



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117751011 A

(43) 申请公布日 2024. 03. 22

(21) 申请号 202280051633.8

(22) 申请日 2022.07.28

(30) 优先权数据

21188489.5 2021.07.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/071182 2022.07.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/006870 EN 2023.02.02

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 C·扎贝尔 S·弗里伯 M·朗

E·施耐德

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

专利代理师 丁鑫 黄健

(51) Int.Cl.

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

权利要求书3页 说明书28页 附图17页

(54) 发明名称

用于选择性催化还原NO_x的催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,该催化剂包括壁流式过滤器基底,该壁流式过滤器基底包括由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中该多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;其中该基底的多孔壁包括涂层,该涂层包含沸石材料、铜、含有锆的第一非沸石氧化材料,其中该涂层包含以g/in³计的负载量为L(z)的该沸石材料和以g/in³计的负载量为L1的该第一非沸石氧化材料,负载比L(z) (g/in³):L1 (g/in³) 为至多10:1;并且其中90重量%至100重量%的该第一非沸石氧化材料由以ZrO₂计算的锆组成。

1. 一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,所述催化剂包括

壁流式过滤器基底,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;

其中所述基底的多孔壁包括涂层,所述涂层包含沸石材料、铜、含有锆的第一非沸石氧化材料,

其中所述涂层包含以g/in³计的负载量为L(z)的所述沸石材料和以g/in³计的负载量为L1的所述第一非沸石氧化材料,负载比L(z) (g/in³):L1(g/in³)为至多10:1;并且

其中90重量%至100重量%的所述第一非沸石氧化材料由以ZrO₂计算的锆组成。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中包含在所述涂层中的所述沸石材料的95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%的骨架结构由Si、Al和O组成,其中在所述骨架结构中,以摩尔SiO₂:Al₂O₃计算的Si与Al的摩尔比优选在2:1至30:1的范围内,更优选在5:1至25:1的范围内,更优选在7:1至22:1的范围内,更优选在8:1至20:1的范围内,更优选在9:1至18:1的范围内,更优选在10:1至17:1的范围内,更优选在12:1至16:1的范围内。

3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中包含在所述涂层中的以CuO计算的铜的量,基于所述沸石材料的重量计在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至5.5重量%的范围内,更优选在3重量%至5重量%的范围内。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的催化剂,其中包含在所述涂层中的95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%的所述第一非沸石氧化材料由以ZrO₂计算的锆组成。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的催化剂,其中所述涂层包含以g/in³计的负载量为L(z)的所述沸石材料和以g/in³计的负载量为L1的所述第一非沸石氧化材料,优选氧化锆,其中所述负载比L(z) (g/in³):L1(g/in³)在10:1至1.1:1的范围内,优选在9:1至1.25:1的范围内,更优选在8:1至2:1的范围内,更优选在7.5:1至2.5:1的范围内,更优选在7:1至3.5:1的范围内,更优选在5.5:1至4:1的范围内。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的催化剂,其中所述涂层还包含第二非沸石氧化材料,所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,二氧化铈,包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物,优选选自氧化铝,二氧化硅和二氧化钛,包含Al、Si和Ti中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物,更优选选自氧化铝,二氧化硅,包含Al和Si中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物,更优选氧化铝和二氧化硅的混合物;

其中优选80重量%至99重量%、更优选85重量%至98重量%、更优选90重量%至98重量%的氧化铝和二氧化硅的所述混合物由氧化铝组成,并且1重量%至20重量%、优选2重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的氧化铝和二氧化硅的所述混合物由二氧化硅组成。

7. 根据权利要求6所述的催化剂,其中所述涂层包含以下量的所述第二非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量计在2重量%至20重量%的范围内,优选在5重量%至15重

量%的范围内,更优选在7重量%至13重量%的范围内。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的催化剂,其中所述基底的所述多孔壁中包含90重量%至100重量%、优选95重量%至100重量%、更优选98重量%至100重量%的所述涂层。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的催化剂,其中所述基底是堇青石壁流式过滤器基底、碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,优选碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种。

10.一种制备用于选择性催化还原NO_x的催化剂,优选根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括

(i') 制备包含水、铜源以及含有锆的第一非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

(ii') 将沸石材料与根据(i')获得的所述第一混合物混合,其中所述沸石材料不含铜,获得第二含水混合物,其中在所述第二含水混合物中,以氧化物计算的所述第一非沸石氧化组分的所述前体的量,基于所述沸石材料的重量计为至少10重量%;

(iii') 将所述第二含水混合物设置在壁流式过滤器基底上,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;以及任选地干燥包含所述混合物的所述基底;

(iv') 煅烧(iii')中获得的所述基底。

11.根据权利要求10所述的方法,其中包含在(i')中制备的所述第一含水混合物中的第一非沸石氧化组分的所述前体是锆盐或氧化锆,优选锆盐,更优选乙酸锆。

12.根据权利要求10或11所述的方法,其中(i')包括

(i'.1) 制备包含水和所述铜源的混合物,所述混合物优选地还包含酸,更优选有机酸,更优选乙酸,其中更优选所述混合物包含蔗糖,其中更优选地,以CuO计算的铜相对于蔗糖的重量比在2:1至1:2的范围内,更优选在1.5:1至1:1.5的范围内,更优选在1.2:1至1:1.2的范围内;

(i'.2) 将所述第一非沸石氧化组分的所述前体添加到根据(i'.1)获得的所述混合物中,获得所述第一含水混合物。

13.根据权利要求12所述的方法,其中90重量%至100重量%、优选93重量%至99重量%、更优选96重量%至99重量%的所述铜源以非溶解状态存在于(i'.1)中制备的所述混合物中;其中根据(i'.1)的所述混合物中的铜颗粒具有在0.1微米至15微米范围内、优选在0.5微米至10微米范围内、更优选在1微米至8微米范围内、更优选在3微米至7微米范围内的D_{v90}。

14.根据权利要求10至13中任一项所述的方法,其中(ii')包括

(ii'.1) 将沸石材料与根据(i')获得的所述第一含水混合物混合,其中所述沸石材料优选不含Cu;

(ii'.2) 优选地研磨所获得的混合物(ii'.1),更优选直至所述混合物的颗粒具有在0.5微米至8微米范围内、更优选在1微米至5微米范围内、更优选在1.5微米至4微米范围内的D_{v90};

(ii'.3) 将(ii'.1)中,优选(ii'.2)中获得的所述第二混合物与第二非沸石氧化材料

混合,获得所述第二含水混合物,所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,二氧化铈,包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物。

15. 根据权利要求10至14中任一项所述的方法,其中根据(iii')的设置包括

(iii'.1) 将(ii')中获得的所述第二含水混合物的第一部分设置在壁流式过滤器基底上,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;以及干燥包含所述第二含水混合物的所述第一部分的所述基底;

(iii'.2) 将(ii')中获得的所述第二含水混合物的第二部分设置在包含(iii'.1)中获得的第三含水混合物的第一部分的所述基底上,以及任选地干燥包含所述第二含水混合物的所述第一部分和所述第二部分的所述基底。

16. 一种用于处理离开压缩点火发动机的废气的废气处理系统,所述废气处理系统具有用于将所述废气流引入所述废气处理系统中的上游端,其中所述废气处理系统包括根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂,柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、氨氧化催化剂中的一种或多种,NO_x捕集器和颗粒过滤器;

其中所述系统优选包括根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂,柴油氧化催化剂和选择性催化还原催化剂;

其中所述柴油氧化催化剂更优选位于所述选择性催化还原催化剂的上游,并且所述选择性催化还原催化剂位于根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂的上游;或者

其中所述柴油氧化催化剂更优选位于根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂的上游,并且根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂位于所述选择性催化还原催化剂的上游。

17. 根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂用于选择性催化还原NO_x的用途。

用于选择性催化还原NO_x的催化剂

[0001] 本发明涉及用于选择性催化还原NO_x的催化剂、制备用于选择性催化还原NO_x的催化剂的方法以及通过所述方法可获得和获得的催化剂。此外,本发明涉及包含所述催化剂的废气处理系统和所述催化剂的用途。

[0002] GB2528737B公开了一种用于处理废气的方法,所述方法包括使用含有过渡金属交换的小孔沸石的选择性催化还原催化剂组合物。此外,WO 2020/040944公开了一种包含铂族金属和用金属促进的沸石材料的选择性催化还原催化剂组合物。然而,这些应用不涉及冷流背压或烟灰负载的背压,同时已知对选择性催化还原催化剂技术的要求是在整个温度范围内良好的DeNO_x活性、良好的可生产性、可接受的冷流背压、良好的过滤效率以及烟灰负载的良好背压行为。实际上,不同的因素可能对具有烟灰的过滤器行为具有强烈影响。

[0003] WO 2020/088531 A1公开了一种制备用于选择性催化还原NO_x的催化剂的方法,该催化剂包含交换铜离子的沸石材料。然而,仍然需要寻找用于选择性催化还原NO_x的新型催化剂,该新型催化剂表现出高的NO_x转化率并且表现出降低的背压。此外,仍然需要高度热稳定的催化剂。

[0004] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于选择性催化还原NO_x的新型催化剂,该新型催化剂表现出高的NO_x转化率、改善的热稳定性并且表现出降低的背压。令人惊讶地是,据发现本发明的催化剂允许表现出高的NO_x转化率并且表现出降低的背压。此外,与现有技术相比,所述催化剂具有改善的热稳定性。

[0005] 因此,本发明涉及一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,该催化剂包括

[0006] 壁流式过滤器基底,该壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度以及由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中该多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;

[0007] 其中该基底的多孔壁包括涂层,该涂层包含沸石材料、铜、含有锆的第一非沸石氧化材料,

[0008] 其中该涂层包含以g/in³计的负载量为L(z)的该沸石材料和以g/in³计的负载量为L1的该第一非沸石氧化材料,负载比L(z) (g/in³):L1 (g/in³) 为至多10:1;并且

[0009] 其中90重量%至100重量%的该第一非沸石氧化材料由以ZrO₂计算的锆组成。

[0010] 优选地,包含在涂层中的沸石材料具有选自以下项的骨架类型:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFV、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AVL、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOF、BOG、BOZ、BPH、BRE、BSV、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、-CHI、-CLO、CON、CSV、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EEI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、*-EWT、EZT、FAR、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFO、IFR、-IFU、IFW、IFY、IHW、IMF、IRN、IRR、-IRY、ISV、ITE、ITG、ITH、*-ITN、ITR、ITT、-ITV、ITW、IWR、IWS、IWV、IWW、JBW、JNT、JOZ、JRY、JSN、JSR、JST、JSW、KFI、LAU、LEV、LIO、-LIT、LOS、LOV、LTA、LTF、LTJ、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、*MRE、MSE、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MVY、MWF、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NPT、NSI、OBW、

OFF、OKO、OSI、OSO、OWE、-PAR、PAU、PCR、PHI、PON、POS、PSI、PUN、RHO、-RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAF、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBN、SBS、SBT、SEW、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SFS、*SFV、SFW、SGT、SIV、SOD、SOF、SOS、SSF、*-SSO、SSY、STF、STI、*STO、STT、STW、-SVR、SVV、SZR、TER、THO、TOL、TON、TSC、TUN、UEI、UFI、UOS、UOV、UOZ、USI、UTL、UWY、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、-WEN、YUG、ZON,其中两种或更多种的混合物,以及其中两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX,其中两种或更多种的混合物,以及其中两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX,其中两种或更多种的混合物,以及其中两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA和AEI。更优选地,包含在涂层中的沸石材料具有骨架类型CHA。

[0011] 沸石材料的优选95重量%至100重量%、更优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%骨架结构由Si、Al和O组成。

[0012] 优选地,在包含在涂层中的沸石材料的骨架结构中,以摩尔 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 计算的Si与Al的摩尔比优选在2:1至30:1的范围内,更优选在5:1至25:1的范围内,更优选在7:1至22:1的范围内,更优选在8:1至20:1的范围内,更优选在9:1至18:1的范围内,更优选在10:1至17:1的范围内,更优选在12:1至16:1的范围内。

[0013] 优选地,包含在涂层中的沸石材料,更优选具有骨架类型CHA的沸石材料,具有经由扫描电子显微镜测定的至少0.1微米、更优选在0.1微米至3.0微米范围内、更优选在0.3微米至1.5微米范围内、更优选在0.4微米至1.0微米范围内的平均微晶尺寸。

[0014] 优选地,包含在涂层中的以CuO计算的铜的量,基于沸石材料的重量计在2重量%至10重量%的范围内,更优选在2.5重量%至5.5重量%的范围内,更优选在3重量%至5重量%的范围内。

[0015] 优选地,包含在涂层中的沸石材料含有铜。

[0016] 优选地,涂层包含负载量在 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $5\text{g}/\text{in}^3$ 范围内、更优选在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 范围内、更优选在 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 范围内、更优选在 $1.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2\text{g}/\text{in}^3$ 范围内的沸石材料。

[0017] 包含在涂层中的优选95重量%至100重量%、更优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%的第一非沸石氧化材料由以 ZrO_2 计算的锆组成。第一非沸石氧化材料优选的是氧化锆(ZrO_2)。换句话说,优选的是,包含在涂层中的第一非沸石氧化材料基本上由氧化锆(ZrO_2)组成,更优选由氧化锆组成。

[0018] 优选的是,涂层包含以 g/in^3 计的负载量为L(z)的沸石材料和以 g/in^3 计的负载量为L1的第一非沸石氧化材料,更优选氧化锆,其中负载比L(z) (g/in^3):L1 (g/in^3) 在10:1至1.1:1的范围内,更优选在9:1至1.25:1的范围内,更优选在8:1至2:1的范围内,更优选在7.5:1至2.5:1的范围内,更优选在7:1至3.5:1的范围内,更优选在5.5:1至4:1的范围内。

[0019] 因此,本发明优选涉及一种用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂,该催化剂包括

[0020] 壁流式过滤器基底,该壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度以及由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中该多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;

[0021] 其中该基底的多孔壁包括涂层,该涂层包含具有骨架类型CHA的沸石材料、铜、含

有锆的第一非沸石氧化材料,

[0022] 其中涂层包含以 g/in^3 计的负载量为 $L(z)$ 的沸石材料和以 g/in^3 计的负载量为 $L1$ 的第一非沸石氧化材料,负载比 $L(z)$ (g/in^3): $L1$ (g/in^3) 在9:1至1.25:1的范围内,更优选在8:1至2:1的范围内,更优选在7.5:1至2.5:1的范围内,更优选在7:1至3.5:1的范围内,更优选在5.5:1至4:1的范围内;并且

[0023] 其中90重量%至100重量%、更优选95重量%至100重量%、更优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%的第一非沸石氧化材料由以 ZrO_2 计算的锆组成。

[0024] 在本发明的上下文中,优选的是,涂层还包含第二非沸石氧化材料,该第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,二氧化铈,包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选选自氧化铝,二氧化硅和二氧化钛,包含Al、Si和Ti中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选选自氧化铝,二氧化硅,包含Al和Si中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选氧化铝和二氧化硅的混合物。

[0025] 优选80重量%至99重量%、更优选85重量%至98重量%、更优选90重量%至98重量%的氧化铝和二氧化硅的混合物由氧化铝组成,并且优选1重量%至20重量%、优选2重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的氧化铝和二氧化硅的混合物由二氧化硅组成。

[0026] 优选地,涂层包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于沸石材料的重量计在2重量%至20重量%的范围内,更优选在5重量%至15重量%的范围内,更优选在7重量%至13重量%的范围内。

[0027] 优选0重量%至0.001重量%、更优选0重量%至0.0001重量%、更优选0重量%至0.00001重量%的涂层由铂族金属组成。换句话说,优选的是,涂层基本上不含铂族金属,更优选不含铂族金属。

[0028] 优选地,涂层从基底的入口端朝向出口端或者从基底的出口端朝向入口端延伸超过基底轴向长度的 $x\%$,其中 x 在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0029] 优选90重量%至100重量%、更优选95重量%至100重量%、更优选98重量%至100重量%的涂层被包含在基底的多孔壁中。

[0030] 优选的是,本发明催化剂的涂层基本上仅存在于基底的多孔壁内,更优选仅存在于基底的多孔壁内。还可以想到的是,在基底轴向长度的中间区中,少量的涂层可能存在于内壁的表面上。

[0031] 优选地,涂层沿着基底轴向长度均匀地设置。

[0032] 还可优选的是,与存在于基底的入口端和基底的出口端中的每一者处的量相比,在基底轴向长度的中间区中的涂层量更高。这是由于以下描述的涂覆方法之一,其中优选首先在小于基底轴向长度的范围内,在从入口端朝向出口端或者从出口端朝向入口端的基底轴向长度的约50%至90%、更优选约60%至80%、更优选约65%至75%的范围内涂覆基底;然后在来自入口端或出口端的另一个小于基底轴向长度的范围内,在基底轴向长度的约50%至90%、更优选约60%至80%、更优选约65%至75%的范围内进一步涂覆基底。

[0033] 本发明的上下文中,优选的是,基底是堇青石壁流式过滤器基底、碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,更优选碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种。

[0034] 优选地,基底是碳化硅壁流式过滤器基底或钛酸铝壁流式过滤器基底。

[0035] 优选的是,催化剂由壁流式过滤器基底和涂层组成。

[0036] 本发明还涉及一种制备用于选择性催化还原NO_x的催化剂、优选根据本发明的催化剂的方法,该方法包括

[0037] (i) 制备包含水、铜源以及含有锆的第一非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

[0038] (ii) 制备包含水和沸石材料的第二含水混合物,其中该沸石材料不含铜;

[0039] (iii) 将根据(i)获得的第一含水混合物与根据(ii)获得的第二含水混合物混合,获得第三含水混合物,其中在该第三含水混合物中,以氧化物计算的第一非沸石氧化组分的前体的量,基于沸石材料的重量计为至少10重量%;

[0040] (iv) 将该第三含水混合物设置在壁流式过滤器基底上,该壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度以及由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中该多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;以及任选地干燥包含所述混合物的基底;

[0041] (v) 煅烧(iv)中获得的基底。

[0042] 优选地,包含在(i)中制备的第一含水混合物中的铜源选自乙酸铜、硝酸铜、硫酸铜、甲酸铜、氧化铜以及其中两种或更多种的混合物,更优选选自乙酸铜、氧化铜以及它们的混合物,更优选氧化铜,更优选CuO。

[0043] 优选地,包含在(i)中制备的第一含水混合物中的第一非沸石氧化组分的前体是锆盐或氧化锆,更优选锆盐,更优选乙酸锆。

[0044] 优选地,(i)中制备的第一含水混合物包含以下量的以CuO计算的铜:基于包含在(ii)中制备的第二含水混合物中的沸石材料的重量计在2重量%至10重量%的范围内,更优选在2.5重量%至5.5重量%的范围内,更优选在3重量%至5重量%的范围内。

[0045] 优选的是,在第一含水混合物中,以氧化物计算的第一非沸石氧化材料的前体的量,基于包含在(ii)中制备的第二含水混合物中的沸石材料的重量计在10重量%至80重量%的范围内,更优选在11重量%至80重量%的范围内,更优选在12.5重量%至50重量%的范围内,更优选在13重量%至40重量%的范围内,更优选在14.3重量%至28.5重量%的范围内,更优选在18重量%至25重量%的范围内。优选的是,在第一含水混合物中,以ZrO₂计算的乙酸锆的量,基于包含在(ii)中制备的第二含水混合物中的沸石材料的重量计在10重量%至80重量%的范围内,更优选在11重量%至80重量%的范围内,更优选在12.5重量%至50重量%的范围内,更优选在13重量%至40重量%的范围内,更优选在14.3重量%至28.5重量%的范围内,更优选在18重量%至25重量%的范围内。

[0046] 关于(i),优选的是,其包括

[0047] (i.1) 制备包含水和铜源的混合物,该混合物更优选地还包含酸,更优选有机酸,更优选乙酸;

[0048] (i.2) 将第一非沸石氧化组分的前体,更优选乙酸锆添加到根据(i.1)获得的混合物中,获得第一含水混合物。

[0049] 优选90重量%至100重量%、更优选93重量%至99重量%、更优选96重量%至99重量%的铜源以非溶解状态存在于(i.1)中制备的混合物中。

[0050] 优选地,根据(i.1)的混合物中的铜颗粒具有在0.1微米至15微米范围内、更优选在0.5微米至10微米范围内、更优选在1微米至8微米范围内、更优选在3微米至7微米范围内的Dv90,该Dv90更优选如参考实施例3所述进行测定。

[0051] 优选地,根据(i.1)的混合物中的铜颗粒具有在0.1微米至5微米范围内、更优选在0.5微米至3微米范围内、更优选在0.75微米至2微米范围内的Dv50,该Dv50更优选如参考实施例3所述进行测定。

[0052] 优选地,(i.1)中获得的混合物具有以下固体含量:基于(i.1)中获得的混合物的重量计在4重量%至30重量%的范围内,更优选在4重量%至21重量%的范围内。

[0053] 优选地,(ii)中获得的第二混合物具有以下固体含量:基于第二混合物的重量计在15重量%至50重量%的范围内,更优选在20重量%至45重量%的范围内,更优选在30重量%至40重量%的范围内。

[0054] 优选地,第二混合物中的沸石材料颗粒具有在1微米至10微米范围内、更优选在2微米至6微米范围内的Dv90,该Dv90更优选如参考实施例3所述进行测定。

[0055] 在(ii)中获得的第二混合物中,沸石材料优选的是其H形式。

[0056] 优选地,第二混合物中的沸石材料颗粒具有在0.5微米至5微米范围内、更优选在0.75微米至3微米范围内的Dv50,Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0057] 关于(iii),优选的是,其包括

[0058] (iii.1)将根据(i)获得的第一含水混合物与根据(ii)获得的第二含水混合物混合;

[0059] (iii.2)更优选地研磨所获得的混合物(iii.1),更优选直至所述混合物颗粒具有在0.5微米至8微米范围内、更优选在1微米至5微米范围内、更优选在1.5微米至4微米范围内的Dv90,该Dv90更优选如参考实施例3所述进行测定

[0060] (iii.3)制备包含水和第二非沸石氧化材料的混合物,该第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,二氧化铈,包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;

[0061] (iii.4)将(iii.3)中获得的混合物与(iii.1)中、更优选(iii.2)中获得的混合物混合,获得第三含水混合物。

[0062] 优选地,(iii.3)中制备的混合物具有以下固体含量:基于所述混合物的重量计在15重量%至60重量%的范围内,更优选在20重量%至45重量%的范围内,更优选在25重量%至40重量%的范围内。

[0063] 优选地,在(iii.3)中制备的混合物中的第二非沸石氧化材料颗粒具有在2微米至12微米范围内、更优选在3微米至7微米范围内的Dv90,该Dv90更优选如参考实施例3所述进行测定。

[0064] 优选地,第二混合物中的沸石材料颗粒具有在0.75微米至6微米范围内、更优选在1.5微米至4微米范围内的Dv50,Dv90更优选如参考实施例3所述进行测定。

[0065] 优选地,包含在(iii.3)中制备的混合物中的第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅和二氧化钛,包含Al、Si和Ti中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选选自氧化铝,二氧化硅,包含Al和Si中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选氧化铝和二氧化硅的混合物。

[0066] 优选80重量%至99重量%、更优选85重量%至98重量%、更优选90重量%至98重量%的氧化铝和二氧化硅的混合物由氧化铝组成,并且更优选1重量%至20重量%、更优选2重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的氧化铝和二氧化硅的混合物由二氧化硅组成。

[0067] 优选地,(iii.3)中制备的混合物包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于沸石材料的重量计在2重量%至20重量%的范围内,更优选在5重量%至15重量%的范围内,更优选在7重量%至13重量%的范围内。

[0068] 关于(iii)中,优选(iii.4)中获得的第三含水混合物,优选地的是,所述混合物具有以下固体含量:基于第三含水混合物的重量计在15重量%至50重量%的范围内,更优选在20重量%至45重量%的范围内,更优选在25重量%至40重量%的范围内。

[0069] (iii)中制备的优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%、更优选99.9重量%至100重量%的第三含水混合物由水、沸石材料、铜源、第一非沸石氧化材料的前体(更优选乙酸锆)和更优选如前文所定义的第二非沸石氧化材料组成。

[0070] 优选地,通过将混合物喷涂到基底上或者通过将基底浸入到混合物中,更优选通过将基底浸入到混合物中,来进行根据(iv)的混合物的设置。

[0071] 优选地,根据(iii)获得的第三含水混合物根据(iv)设置在从基底的入口端到出口端或者从基底的出口端到入口端的基底轴向长度的x%范围内,其中x在95至100的范围内,更优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0072] 关于(iv)中的基底,应当注意,可使用任何基底,只要它是壁流式过滤器基底即可。然而,优选的是,(iv)中的基底是堇青石壁流式过滤器基底、碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,更优选碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,更优选碳化硅壁流式过滤器基底或钛酸铝壁流式过滤器基底。

[0073] 关于根据(iv)的干燥,优选的是,在具有处于60℃至300℃范围内、更优选处于90℃至150℃范围内的温度的气体气氛中进行,该气体气氛更优选包含氧气。

[0074] 关于根据(iv)的干燥,优选的是,在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、更优选在20分钟至2小时范围内的持续时间,该气体气氛更优选包含氧气。

[0075] 关于根据(iv)的设置,存在一种替代的优选方法,根据该方法,根据(iv)的设置优选地包括

[0076] (iv.1)将(iii)中获得的第三含水混合物的第一部分设置在壁流式过滤器基底上,该壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度以及由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中该多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;以及干燥包含第三含水混合物的第一部分的基底;

[0077] (iv.2) 将 (iii) 中获得的第三含水混合物的第二部分设置在包含 (iv.1) 中获得的第三含水混合物的第一部分的基底上, 以及任选地干燥包含第三含水混合物的第一部分和第二部分的基底。

[0078] 优选地, 根据 (iii) 的第三含水混合物的第一部分根据 (iv.1) 设置在从基底的入口端到出口端或者从基底的出口端到入口端的基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内, 其中 x_1 在 95 至 100 的范围内, 更优选在 98 至 100 的范围内, 更优选在 99 至 100 的范围内。

[0079] 优选地, 根据 (iii) 的第三含水混合物的第二部分根据 (iv.2) 设置在从基底的入口端到出口端或者从基底的出口端到入口端的基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内, 其中 x_2 在 95 至 100 的范围内, 更优选在 98 至 100 的范围内, 更优选在 99 至 100 的范围内。更优选的是, x_1 在 95 至 100 的范围内, 更优选在 98 至 100 的范围内, 更优选在 99 至 100 的范围内, 并且 $x_2 = x_1$ 。

[0080] 另选地, 优选的是, 根据 (iii) 的第三含水混合物的第一部分根据 (iv.1) 设置在从基底的入口端到出口端或者从基底的出口端到入口端的基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内, 其中 x_1 在 50 至 90 的范围内, 更优选在 60 至 80 的范围内, 更优选在 65 至 75 的范围内。

[0081] 优选地, 根据 (iii) 的第三含水混合物的第二部分根据 (iv.2) 设置在从基底的入口端到出口端或者从基底的出口端到入口端的基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内, 其中 x_2 在 50 至 90 的范围内, 更优选在 60 至 80 的范围内, 更优选在 65 至 75 的范围内。更优选的是, x_1 在 50 至 90 的范围内, 更优选在 60 至 80 的范围内, 更优选在 65 至 75 的范围内, 并且 $x_2 = x_1$ 。

[0082] 更优选的是, 根据 (iii) 的第三含水混合物的第一部分根据 (iv.1) 设置在从基底的出口端到入口端的基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内, 并且根据 (iii) 的第三含水混合物的第二部分根据 (iv.2) 布置在从基底的入口端到出口端的基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内。也可想到相反的方式。

[0083] 优选地, 根据 (iv.1) 的干燥在具有处于 60°C 至 300°C 范围内、更优选处于 90°C 至 150°C 范围内的温度的气体气氛中进行, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0084] 优选地, 根据 (iv.1) 的干燥在气体气氛中进行在 10 分钟至 4 小时范围内、更优选在 20 分钟至 2 小时范围内的持续时间, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0085] 优选地, 根据 (iv.2) 的干燥在具有处于 60°C 至 300°C 范围内、更优选处于 90°C 至 150°C 范围内的温度的气体气氛中进行, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0086] 优选地, 根据 (iv.2) 的干燥在气体气氛中进行在 10 分钟至 4 小时范围内、更优选在 20 分钟至 2 小时范围内的持续时间, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0087] 关于根据 (v) 的煅烧, 优选的是, 在具有处于 300°C 至 900°C 范围内、更优选处于 400°C 至 650°C 范围内、更优选处于 400°C 至 500°C 范围内的温度的气体气氛中进行, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0088] 关于根据 (v) 的煅烧, 优选的是, 在气体气氛中进行在 0.1 小时至 4 小时范围内、更优选在 0.5 小时至 2.5 小时范围内的持续时间, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0089] 在本发明的上下文中, 优选的是, 该方法由 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 和 (v) 组成。

[0090] 本发明还涉及一种用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂, 该催化剂是可获得的或者通过根据本发明并且如前文所定义的方法获得。该催化剂优选本发明并且如前文所定义的催化剂。

[0091] 本发明还涉及一种用于处理离开压缩点火发动机的废气的废气处理系统, 该废气

处理系统具有用于将所述废气流引入所述废气处理系统中的上游端,其中所述废气处理系统包括根据本发明并且如前文所定义的催化剂,柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、氨氧化催化剂中的一种或多种,NO_x捕集器和颗粒过滤器。优选的是,该压缩点火发动机是柴油发动机。

[0092] 优选地,该系统包括根据本发明的催化剂,柴油氧化催化剂和选择性催化还原催化剂;

[0093] 其中该柴油氧化催化剂更优选位于该选择性催化还原催化剂的上游,并且该选择性催化还原催化剂位于根据本发明的催化剂的上游。

[0094] 另选地,该系统优选地包括根据本发明的催化剂,NO_x捕集器和选择性催化还原催化剂;

[0095] 其中该NO_x捕集器更优选位于该选择性催化还原催化剂的上游,并且该选择性催化还原催化剂位于根据本发明的催化剂的上游。

[0096] 另选地,该系统优选地包括根据本发明的催化剂,柴油氧化催化剂和选择性催化还原催化剂;

[0097] 其中更优选地,该柴油氧化催化剂位于根据本发明的催化剂的上游,并且根据本发明的催化剂位于该选择性催化还原催化剂的上游。

[0098] 另选地,该系统优选地包括根据本发明的催化剂,NO_x捕集器和选择性催化还原催化剂;

[0099] 其中该NO_x捕集器更优选地位于根据本发明的催化剂的上游,并且根据本发明的催化剂位于该选择性催化还原催化剂的上游。更优选地,该系统还包括氨氧化催化剂或选择性催化还原/氨氧化催化剂,更优选地位于选择性催化还原催化剂的下游。

[0100] 本发明还涉及根据本发明并且如前文所定义的催化剂用于选择性催化还原NO_x的用途。

[0101] 本发明还涉及一种用于选择性催化还原NO_x的方法,该方法包括

[0102] (1) 提供废气流,更优选地离开柴油发动机;

[0103] (2) 使(1)中提供的废气流与根据本发明的用于选择性催化还原NO_x的催化剂接触。

[0104] 通过由所指示的依赖性和反向引用中得到的以下一组实施方案和实施方案的组合来进一步说明本发明。具体地,应当注意,在提及实施方案的范围的每种情况下,例如在术语诸如“根据实施方案1至4中任一项所述的催化剂”的上下文中,该范围内的每一个实施方案意味着对技术人员明确公开,即该术语的措辞应被技术人员理解为与“根据实施方案1、2、3和4中任一项所述的催化剂”同义。此外,应当明确指出的是,以下一组实施方案代表针对本发明的优选方面的一般描述的适当结构化的部分,并且因此适当地支持但不代表本发明的权利要求。

[0105] 1. 一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,所述催化剂包括

[0106] 壁流式过滤器基底,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;

[0107] 其中所述基底的多孔壁包括涂层,所述涂层包含沸石材料、铜、含有锆的第一非沸石氧化材料,

[0108] 其中所述涂层包含以 g/in^3 计的负载量为 $L(z)$ 的所述沸石材料和以 g/in^3 计的负载量为 $L1$ 的所述第一非沸石氧化材料,负载比 $L(z) (\text{g/in}^3):L1 (\text{g/in}^3)$ 为至多10:1;并且

[0109] 其中90重量%至100重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 ZrO_2 计算的锆组成。

[0110] 2.根据实施方案1所述的催化体,包含在所述涂层中的所述沸石材料具有选自以下项的骨架类型:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFV、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AVL、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOF、BOG、BOZ、BPH、BRE、BSV、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、-CHI、-CLO、CON、CSV、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EEI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、*-EWT、EZT、FAR、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFO、IFR、-IFU、IFW、IFY、IHW、IMF、IRN、IRR、-IRY、ISV、ITE、ITG、ITH、*-ITN、ITR、ITT、-ITV、ITW、IWR、IWS、IWW、JBW、JNT、JOZ、JRY、JSN、JSR、JST、JSW、KFI、LAU、LEV、LIO、-LIT、LOS、LOV、LTA、LTF、LTJ、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、*MRE、MSE、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MVY、MWF、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NPT、NSI、OBW、OFF、OKO、OSI、OSO、OWE、-PAR、PAU、PCR、PHI、PON、POS、PSI、PUN、RHO、-RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAF、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBN、SBS、SBT、SEW、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SFS、*SFV、SFW、SGT、SIV、SOD、SOF、SOS、SSF、*-SSO、SSY、STF、STI、*STO、STT、STW、-SVR、SVV、SZR、TER、THO、TOL、TON、TSC、TUN、UEI、UFI、UOS、UOV、UOZ、USI、UTL、UWY、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、-WEN、YUG、ZON,其中两种或更多种的混合物,以及其中两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX,其中两种或更多种的混合物,以及其中两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX,其中两种或更多种的混合物,以及其中两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA和AEI。

[0111] 3.根据实施方案1或2所述的催化剂,其中所述沸石材料的95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%的骨架结构由Si、Al和O组成,其中在所述骨架结构中,以摩尔 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 计算的Si与Al的摩尔比优选在2:1至30:1的范围内,更优选在5:1至25:1的范围内,更优选在7:1至22:1的范围内,更优选在8:1至20:1的范围内,更优选在9:1至18:1的范围内,更优选在10:1至17:1的范围内,更优选在12:1至16:1的范围内。

[0112] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的催化剂,其中包含在所述涂层中的所述沸石材料,优选具有骨架类型CHA的所述沸石材料,具有经由扫描电子显微镜测定的至少0.1微米、优选在0.1微米至3.0微米范围内、更优选在0.3微米至1.5微米范围内、更优选在0.4微米至1.0微米范围内的平均微晶尺寸。

[0113] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的催化剂,其中包含在所述涂层中的以CuO计算的铜的量,基于所述沸石材料的重量计在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至5.5重量%的范围内,更优选在3重量%至5重量%的范围内。

[0114] 6.根据实施方案1至5中任一项所述的催化剂,其中所述沸石材料被包含在含有铜的所述涂层中。

[0115] 7.根据实施方案1至6中任一项所述的催化剂,其中所述涂层包含负载量在0.5g/

in^3 至 5g/in^3 范围内、优选在 0.75g/in^3 至 3g/in^3 范围内、更优选在 1g/in^3 至 2.5g/in^3 范围内、更优选在 1.25g/in^3 至 2g/in^3 范围内的所述沸石材料。

[0116] 8. 根据实施方案1至7中任一项所述的催化剂,其中包含在所述涂层中的95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 ZrO_2 计算的锆组成。

[0117] 9. 根据实施方案1至8中任一项所述的催化剂,其中所述涂层包含以 g/in^3 计的负载量为 $L(z)$ 的所述沸石材料和以 g/in^3 计的负载量为 $L1$ 的所述第一非沸石氧化材料,优选氧化锆,其中所述负载比 $L(z)$ (g/in^3): $L1$ (g/in^3) 在10:1至1.1:1的范围内,优选在9:1至1.25:1的范围内,更优选在8:1至2:1的范围内,更优选在7.5:1至2.5:1的范围内,更优选在7:1至3.5:1的范围内,更优选在5.5:1至4:1的范围内。

[0118] 10. 根据实施方案1至9中任一项所述的催化剂,其中所述涂层还包含第二非沸石氧化材料,所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,二氧化铈,包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物,优选选自氧化铝,二氧化硅和二氧化钛,包含Al、Si和Ti中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物,更优选选自氧化铝,二氧化硅,包含Al和Si中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物,更优选氧化铝和二氧化硅的混合物。

[0119] 11. 根据实施方案10所述的催化剂,其中80重量%至99重量%、优选85重量%至98重量%、更优选90重量%至98重量%的氧化铝和二氧化硅的混合物由氧化铝组成,并且1重量%至20重量%、优选2重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的氧化铝和二氧化硅的混合物由二氧化硅组成。

[0120] 12. 根据实施方案10或11所述的催化剂,其中所述涂层包含以下量的所述第二非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量计在2重量%至20重量%的范围内,优选在5重量%至15重量%的范围内,更优选在7重量%至13重量%的范围内。

[0121] 13. 根据实施方案1至12中任一项所述的催化剂,其中0重量%至0.001重量%、优选0重量%至0.0001重量%、更优选0重量%至0.00001重量%的所述涂层由铂族金属组成。

[0122] 14. 根据实施方案1至13中任一项所述的催化剂,其中所述涂层从所述基底的所述入口端朝向所述出口端或者从所述基底的所述出口端朝向所述入口端延伸超过所述基底轴向长度的 $x\%$,其中 x 在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0123] 15. 根据实施方案1至14中任一项所述的催化剂,其中90重量%至100重量%、优选95重量%至100重量%、更优选98重量%至100重量%的所述涂层被包含在所述基底的所述多孔壁中。

[0124] 16. 根据实施方案1至15中任一项所述的催化剂,其中所述涂层沿着所述基底轴向长度均匀地设置,或者其中与存在于所述基底的所述入口端和所述基底的所述出口端中的每一者处的量相比,在所述基底轴向长度的中间区中的涂层量更高。

[0125] 17. 根据实施方案1至16中任一项所述的催化剂,其中所述基底是堇青石壁流式过滤器基底、碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,优选碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种。

[0126] 18. 根据实施方案17所述的催化剂,其中所述基底是碳化硅壁流式过滤器基底或

钛酸铝壁流式过滤器基底。

[0127] 19. 根据实施方案1至18中任一项所述的催化剂, 其中所述催化剂由所述壁流式过滤器基底和所述涂层组成。

[0128] 20. 一种制备用于选择性催化还原NO_x的催化剂, 优选根据实施方案1至19中任一项所述的催化剂的方法, 所述方法包括

[0129] (i) 制备包含水、铜源以及含有锆的第一非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

[0130] (ii) 制备包含水和沸石材料的第二含水混合物, 其中所述沸石材料不含铜;

[0131] (iii) 将根据(i)获得的所述第一含水混合物与根据(ii)获得的所述第二含水混合物混合, 获得第三含水混合物, 其中在所述第三含水混合物中, 以氧化物计算的所述第一非沸石氧化组分的所述前体的量, 基于所述沸石材料的重量计为至少10重量%;

[0132] (iv) 将所述第三含水混合物设置在壁流式过滤器基底上, 所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道, 其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道, 以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道; 以及任选地干燥包含所述混合物的所述基底;

[0133] (v) 煅烧(iv)中获得的所述基底。

[0134] 21. 根据实施方案20所述的方法, 其中包含在(i)中制备的所述第一含水混合物中的所述铜源选自乙酸铜、硝酸铜、硫酸铜、甲酸铜、氧化铜以及其中两种或更多种的混合物, 优选选自乙酸铜、氧化铜以及它们的混合物, 更优选氧化铜, 更优选CuO。

[0135] 22. 根据实施方案20或21所述的方法, 其中包含在(i)中制备的所述第一含水混合物中的第一非沸石氧化组分的所述前体是锆盐或氧化锆, 优选锆盐, 更优选乙酸锆。

[0136] 23. 根据实施方案20至22中任一项所述的方法, 其中(i)中制备的所述第一含水混合物包含以下量的以CuO计算的铜: 基于包含在(ii)中制备的所述第二含水混合物中的所述沸石材料的重量计在2重量%至10重量%的范围内, 优选在2.5重量%至5.5重量%的范围内, 更优选在3重量%至5重量%的范围内。

[0137] 24. 根据实施方案20至23中任一项所述的方法, 其中在所述第一含水混合物中, 以氧化物计算的所述第一非沸石氧化材料的所述前体的量, 基于包含在(ii)中制备的所述第二含水混合物中的所述沸石材料的重量计在10重量%至80重量%的范围内, 优选在11重量%至80重量%的范围内, 更优选在12.5重量%至50重量%的范围内, 更优选在13重量%至40重量%的范围内, 更优选在14.3重量%至28.5重量%的范围内, 更优选在18重量%至25重量%的范围内。

[0138] 25. 根据实施方案20至24中任一项所述的方法, 其中(i)包括

[0139] (i.1) 制备包含水和所述铜源的混合物, 所述混合物优选地还包含酸, 更优选有机酸, 更优选乙酸;

[0140] (i.2) 将所述第一非沸石氧化组分的所述前体添加到根据(i.1)获得的所述混合物中, 获得所述第一含水混合物。

[0141] 26. 根据实施方案25所述的方法, 其中90重量%至100重量%、优选93重量%至99重量%、更优选96重量%至99重量%的所述铜源以非溶解状态存在于(i.1)中制备的所述

混合物中。

[0142] 27. 根据实施方案26所述的方法, 其中根据(i.1)的所述混合物中的铜颗粒具有在0.1微米至15微米范围内、更优选在0.5微米至10微米范围内、更优选在1微米至8微米范围内、更优选在3微米至7微米范围内的Dv90, 所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0143] 28. 根据实施方案25至27中任一项所述的方法, 其中(i.1)中获得的所述混合物具有以下固体含量: 基于(i.1)中获得的所述混合物的重量计在4重量%至30重量%的范围内, 更优选在4重量%至21重量%的范围内。

[0144] 29. 根据实施方案20至28中任一项所述的方法, 其中(ii)中获得的所述第二混合物具有以下固体含量: 基于所述第二混合物的重量计在15重量%至50重量%的范围内, 优选在20重量%至45重量%的范围内, 更优选在30重量%至40重量%的范围内。

[0145] 30. 根据实施方案20至29中任一项所述的方法, 其中所述第二混合物中的所述沸石材料颗粒具有在1微米至10微米范围内、优选在2微米至6微米范围内的Dv90, 所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0146] 31. 根据实施方案20至30中任一项所述的方法, 其中所述第二混合物中的所述沸石材料颗粒具有在0.5微米至5微米范围内、优选在0.75微米至3微米范围内的Dv50, 所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0147] 32. 根据实施方案20至31中任一项所述的方法, 其中(iii)包括

[0148] (iii.1) 将根据(i)获得的所述第一含水混合物与根据(ii)获得的所述第二含水混合物混合;

[0149] (iii.2) 优选地研磨所获得的混合物(iii.1), 更优选直至所述混合物颗粒具有在0.5微米至8微米范围内、更优选在1微米至5微米范围内、更优选在1.5微米至4微米范围内的Dv90, 所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定;

[0150] (iii.3) 制备包含水和第二非沸石氧化材料的混合物, 所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝, 二氧化硅, 二氧化钛, 二氧化铈, 包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;

[0151] (iii.4) 将(iii.3)中获得的所述混合物与(iii.1)中, 优选(iii.2)中获得的所述混合物混合, 获得所述第三含水混合物。

[0152] 33. 根据实施方案32所述的方法, 其中(iii.3)中制备的所述混合物具有以下固体含量: 基于所述混合物的重量计在15重量%至60重量%的范围内, 优选在20重量%至45重量%的范围内, 更优选在25重量%至40重量%的范围内。

[0153] 34. 根据实施方案32或33所述的方法, 其中在(iii.3)中制备的所述混合物中的所述第二非沸石氧化材料颗粒具有在2微米至12微米范围内、优选在3微米至7微米范围内的Dv90, 所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0154] 35. 根据实施方案32至34中任一项所述的方法, 其中所述第二混合物中的所述第二非沸石氧化材料颗粒具有在0.75微米至6微米范围内、优选在1.5微米至4微米范围内的Dv50, 所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0155] 36. 根据实施方案32至35中任一项所述的方法, 其中包含在(iii.3)中制备的所述混合物中的所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝, 二氧化硅和二氧化钛, 包含Al、Si和Ti中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物; 优选选自氧化铝, 二氧化硅,

包含Al和Si中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选氧化铝和二氧化硅的混合物;

[0156] 其中更优选80重量%至99重量%、更优选85重量%至98重量%、更优选90重量%至98重量%的氧化铝和二氧化硅的所述混合物由氧化铝组成,并且更优选1重量%至20重量%、更优选2重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的氧化铝和二氧化硅的所述混合物由二氧化硅组成。

[0157] 37.根据实施方案32至36中任一项所述的方法,其中(iii.3)中制备的所述混合物包含以下量的所述第二非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量计在2重量%至20重量%的范围内,优选在5重量%至15重量%的范围内,更优选在7重量%至13重量%的范围内。

[0158] 38.根据实施方案32至37中任一项所述的方法,其中(iii)中,优选(iii.4)中获得的所述第三含水混合物具有以下固体含量:基于所述第三含水混合物的重量计在15重量%至50重量%的范围内,优选在20重量%至45重量%的范围内,更优选在25重量%至40重量%的范围内。

[0159] 39.根据实施方案20至38中任一项所述的方法,其中(iii)中制备的98重量%至100重量%、优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%、更优选99.9重量%至100重量%的所述第三含水混合物由水、所述沸石材料、所述铜源、所述第一非沸石氧化材料的所述前体以及优选如实施方案32和34至37中任一项所定义的第二非沸石氧化材料组成。

[0160] 40.根据实施方案20至39中任一项所述的方法,其中通过将所述混合物喷涂到所述基底上或者通过将所述基底浸入到所述混合物中,优选通过将所述基底浸入到所述混合物中,来进行根据(iv)的所述混合物的设置。

[0161] 41.根据实施方案20至40中任一项所述的方法,其中根据(iii)获得的所述第三含水混合物根据(iv)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的x%范围内,其中x在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0162] 42.根据实施方案20至41中任一项所述的方法,其中(iv)中的所述基底是堇青石壁流式过滤器基底、碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,优选碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,更优选碳化硅壁流式过滤器基底或钛酸铝壁流式过滤器基底。

[0163] 43.根据实施方案20至42中任一项所述的方法,其中根据(iv)的干燥在具有处于60℃至300℃范围内、优选处于90℃至150℃范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气。

[0164] 44.根据实施方案20至43中任一项所述的方法,其中根据(iv)的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、优选在20分钟至2小时范围内的持续时间,所述气体气氛优选包含氧气。

[0165] 45.根据实施方案20至44中任一项所述的方法,其中根据(iv)的设置包括

[0166] (iv.1)将(iii)中获得的所述第三含水混合物的第一部分设置在壁流式过滤器基底上,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底

轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;以及干燥包含所述第三含水混合物的所述第一部分的所述基底;

[0167] (iv.2) 将(iii)中获得的所述第三含水混合物的第二部分设置在包含(iv.1)中获得的所述第三含水混合物的所述第一部分的所述基底上,以及任选地干燥包含所述第三含水混合物的所述第一部分和所述第二部分的所述基底。

[0168] 46. 根据实施方案45所述的方法,其中根据(iii)的所述第三含水混合物的所述第一部分根据(iv.1)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内,其中 x_1 在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0169] 47. 根据实施方案45或46所述的方法,其中根据(iii)的所述第三含水混合物的所述第二部分根据(iv.2)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内,其中 x_2 在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内,更优选地,就从属于实施方案45的实施方案46而言, $x_2 = x_1$ 。

[0170] 48. 根据实施方案45所述的方法,其中根据(iii)的所述第三含水混合物的所述第一部分根据(iv.1)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内,其中 x_1 在50至90的范围内,优选在60至80的范围内,更优选在65至75的范围内。

[0171] 49. 根据实施方案45或48所述的方法,其中根据(iii)的所述第三含水混合物的第二部分根据(iv.2)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内,其中 x_2 在50至90的范围内,优选在60至80的范围内,更优选在65至75的范围内,更优选地,就从属于实施方案45的实施方案48而言, $x_2 = x_1$ 。

[0172] 50. 根据实施方案45至49中任一项所述的方法,其中根据(iv.1)的干燥在具有处于 60°C 至 300°C 范围内、优选处于 90°C 至 150°C 范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气。

[0173] 51. 根据实施方案45至50中任一项所述的方法,其中根据(iv.1)的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、优选在20分钟至2小时范围内的持续时间,所述气体气氛优选包含氧气。

[0174] 52. 根据实施方案45至51中任一项所述的方法,其中根据(iv.2)的干燥在具有处于 60°C 至 300°C 范围内、优选处于 90°C 至 150°C 范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气。

[0175] 53. 根据实施方案45至52中任一项所述的方法,其中根据(iv.2)的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、优选在20分钟至2小时范围内的持续时间,所述气体气氛优选包含氧气。

[0176] 54. 根据实施方案20至53中任一项所述的方法,其中根据(v)的煅烧在具有处于 300°C 至 900°C 范围内、优选处于 400°C 至 650°C 范围内、更优选处于 400°C 至 500°C 范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气。

[0177] 55. 根据实施方案20至54中任一项所述的方法,其中根据(v)的煅烧在气体气氛中进行在0.1小时至4小时范围内、优选在0.5小时至2.5小时范围内的持续时间,所述气体气氛优选包含氧气。

[0178] 56. 根据实施方案19至54中任一项所述的方法,所述方法由(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)组成。

[0179] 57. 一种制备用于选择性催化还原NO_x的催化剂,优选根据实施方案1至19中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括

[0180] (i') 制备包含水、铜源以及含有锆的第一非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

[0181] (ii') 将沸石材料与根据(i')获得的所述第一混合物混合,其中所述沸石材料不含铜,获得第二含水混合物,其中在所述第二含水混合物中,以氧化物计算的所述第一非沸石氧化组分的所述前体的量,基于所述沸石材料的重量计为至少10重量%;

[0182] (iii') 将所述第二含水混合物设置在壁流式过滤器基底上,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通道;以及任选地干燥包含所述混合物的所述基底;

[0183] (iv') 煅烧(iii')中获得的所述基底。

[0184] 58. 根据实施方案57所述的方法,其中包含在(i')中制备的所述第一含水混合物中的所述铜源选自乙酸铜、硝酸铜、硫酸铜、甲酸铜、氧化铜以及其中两种或更多种的混合物,优选选自乙酸铜、氧化铜以及它们的混合物,更优选氧化铜,更优选CuO。

[0185] 59. 根据实施方案57或58所述的方法,其中包含在(i')中制备的所述第一含水混合物中的第一非沸石氧化组分的所述前体是锆盐或氧化锆,优选锆盐,更优选乙酸锆。

[0186] 60. 根据实施方案57至59中任一项所述的方法,其中(i')中制备的所述第一含水混合物包含以下量的以CuO计算的铜:基于根据(ii')获得的所述第二含水混合物的所述沸石材料的重量计在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至5.5重量%的范围内,更优选在3重量%至5重量%的范围内。

[0187] 61. 根据实施方案57至60中任一项所述的方法,其中在所述第一含水混合物中,以氧化物计算的所述第一非沸石氧化材料的所述前体的量,基于根据(ii')获得的所述第二含水混合物的所述沸石材料的重量计在10重量%至80重量%的范围内,优选在11重量%至80重量%的范围内,更优选在12.5重量%至50重量%的范围内,更优选在13重量%至40重量%的范围内,更优选在14.3重量%至28.5重量%的范围内,更优选在18重量%至25重量%的范围内。

[0188] 62. 根据实施方案57至61中任一项所述的方法,其中(i')包括

[0189] (i'.1) 制备包含水和所述铜源的混合物,所述混合物优选地还包含酸,更优选有机酸,更优选乙酸,其中更优选所述混合物包含蔗糖,其中更优选地,以CuO计算的铜相对于蔗糖的重量比在2:1至1:2的范围内,更优选在1.5:1至1:1.5的范围内,更优选在1.2:1至1:1.2的范围内;

[0190] (i'.2) 将所述第一非沸石氧化组分的所述前体添加到根据(i'.1)获得的所述混

合物中,获得所述第一含水混合物。

[0191] 63.根据实施方案62所述的方法,其中90重量%至100重量%、优选93重量%至99重量%、更优选96重量%至99重量%的所述铜源以非溶解状态存在于(i'.1)中制备的所述混合物中。

[0192] 64.根据实施方案63所述的方法,其中根据(i'.1)的所述混合物中的铜颗粒具有在0.1微米至15微米范围内、更优选在0.5微米至10微米范围内、更优选在1微米至8微米范围内、更优选在3微米至7微米范围内的Dv90,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0193] 65.根据实施方案62至64中任一项所述的方法,其中(i'.1)中获得的所述混合物具有以下固体含量:基于(i'.1)中获得的所述混合物的重量计在4重量%至30重量%的范围内,更优选在4重量%至21重量%的范围内。

[0194] 66.根据实施方案57至65中任一项所述的方法,其中(ii')中获得的所述第二含水混合物具有以下固体含量:基于所述第二混合物的重量计在15重量%至50重量%的范围内,优选在20重量%至45重量%的范围内,更优选在30重量%至40重量%的范围内。

[0195] 67.根据实施方案57至66中任一项所述的方法,其中所述第二含水混合物中的所述沸石材料颗粒具有在1微米至10微米范围内、优选在2微米至6微米范围内的Dv90,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0196] 68.根据实施方案57至67中任一项所述的方法,其中所述第二含水混合物中的所述沸石材料颗粒具有在0.5微米至5微米范围内、优选在0.75微米至3微米范围内的Dv50,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0197] 69.根据实施方案57至68中任一项所述的方法,其中(ii')包括

[0198] (ii'.1)将沸石材料与根据(i')获得的所述第一含水混合物混合,其中所述沸石材料优选不含Cu;

[0199] (ii'.2)优选地研磨所获得的混合物(ii'.1),更优选直至所述混合物颗粒具有在0.5微米至8微米范围内、更优选在1微米至5微米范围内、更优选在1.5微米至4微米范围内的Dv90,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定;

[0200] (ii'.3)将(ii'.1)中,优选(ii'.2)中获得的所述第二混合物与第二非沸石氧化材料混合,获得所述第二含水混合物,所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅,二氧化钛,二氧化铈,包含Al、Si、Ti和Ce中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物。

[0201] 70.根据实施方案69所述的方法,其中(ii'.3)中制备的所述混合物具有以下固体含量:基于所述混合物的重量计在15重量%至60重量%的范围内,优选在20重量%至45重量%的范围内,更优选在25重量%至40重量%的范围内。

[0202] 71.根据实施方案69或70所述的方法,其中在(ii'.3)中制备的所述混合物中的所述第二非沸石氧化材料颗粒具有在2微米至12微米范围内、优选在3微米至7微米范围内的Dv90,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0203] 72.根据实施方案69至71中任一项所述的方法,其中在(ii'.3)中制备的所述混合物中的所述第二非沸石氧化材料颗粒具有在0.75微米至6微米范围内、优选在1.5微米至4微米范围内的Dv50,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0204] 73.根据实施方案69至72中任一项所述的方法,其中包含在(ii'.3)中制备的所述

混合物中的所述第二非沸石氧化材料选自氧化铝,二氧化硅和二氧化钛,包含Al、Si和Ti中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;优选选自氧化铝,二氧化硅,包含Al和Si中的一种或多种的混合氧化物以及其中两种或更多种的混合物;更优选氧化铝和二氧化硅的混合物;

[0205] 其中更优选80重量%至99重量%、更优选85重量%至98重量%、更优选90重量%至98重量%的氧化铝和二氧化硅的所述混合物由氧化铝组成,并且更优选1重量%至20重量%、更优选2重量%至15重量%、更优选2重量%至10重量%的氧化铝和二氧化硅的所述混合物由二氧化硅组成。

[0206] 74.根据实施方案69至73中任一项所述的方法,其中(ii'.2)中制备的所述混合物包含以下量的所述第二非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量计在2重量%至20重量%的范围内,优选在5重量%至15重量%的范围内,更优选在7重量%至13重量%的范围内。

[0207] 75.根据实施方案57至74中任一项所述的方法,其中(ii')中制备的98重量%至100重量%、优选99重量%至100重量%、更优选99.5重量%至100重量%、更优选99.9重量%至100重量%的所述第二含水混合物由水、所述沸石材料、所述铜源、所述第一非沸石氧化材料的所述前体以及优选如实施方案69和71至74中任一项所定义的第二非沸石氧化材料组成。

[0208] 76.根据实施方案57至77中任一项所述的方法,其中通过将所述混合物喷涂到所述基底上或者通过将所述基底浸入到所述混合物中,优选通过将所述基底浸入到所述混合物中,来进行根据(iii')的所述混合物的设置。

[0209] 77.根据实施方案57至76中任一项所述的方法,其中根据(ii')获得的所述第二含水混合物根据(iii')设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的x%范围内,其中x在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0210] 78.根据实施方案57至77中任一项所述的方法,其中(iii')中的所述基底是堇青石壁流式过滤器基底、碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,优选碳化硅壁流式过滤器基底和钛酸铝壁流式过滤器基底中的一种或多种,更优选碳化硅壁流式过滤器基底或钛酸铝壁流式过滤器基底。

[0211] 79.根据实施方案57至78中任一项所述的方法,其中根据(iii')的干燥在具有处于60℃至300℃范围内、优选处于90℃至150℃范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气。

[0212] 80.根据实施方案57至79中任一项所述的方法,其中根据(iii')的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、优选在20分钟至2小时范围内的持续时间,所述气体气氛优选包含氧气。

[0213] 81.根据实施方案57至80中任一项所述的方法,其中根据(iii')的设置包括

[0214] (iii'.1)将(ii')中获得的所述第二含水混合物的第一部分设置在壁流式过滤器基底上,所述壁流式过滤器基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度以及由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,以及具有封闭入口端和开放出口端的出口通

道;以及干燥包含所述第二含水混合物的所述第一部分的所述基底;

[0215] (iii'.2) 将(ii')中获得的所述第二含水混合物的第二部分设置在包含(iii'.1)中获得的第三含水混合物的第一部分的所述基底上,以及任选地干燥包含所述第二含水混合物的所述第一部分和所述第二部分的所述基底。

[0216] 82. 根据实施方案81所述的方法,其中根据(ii')的所述第二含水混合物的所述第一部分根据(iii'.1)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内,其中 x_1 在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内。

[0217] 83. 根据实施方案81或82所述的方法,其中根据(ii')的所述第二含水混合物的所述第二部分根据(iii'.2)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内,其中 x_2 在95至100的范围内,优选在98至100的范围内,更优选在99至100的范围内,更优选地, $x_2 = x_1$ 。

[0218] 84. 根据实施方案81所述的方法,其中根据(ii')的所述第二含水混合物的所述第一部分根据(iii'.1)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_1\%$ 范围内,其中 x_1 在50至90的范围内,优选在60至80的范围内,更优选在65至75的范围内。

[0219] 85. 根据实施方案81或84所述的方法,其中根据(ii')的所述第二含水混合物的所述第二部分根据(iii'.2)设置在从所述基底的所述入口端到所述出口端或者从所述基底的所述出口端到所述入口端的所述基底轴向长度的 $x_2\%$ 范围内,其中 x_2 在50至90的范围内,优选在60至80的范围内,更优选在65至75的范围内,更优选地, $x_2 = x_1$ 。

[0220] 86. 根据实施方案81至85中任一项所述的方法,其中根据(iii'.1)的干燥在具有处于60℃至300℃范围内、优选处于90℃至150℃范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气;

[0221] 其中优选地,根据(iii'.1)的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、更优选在20分钟至2小时范围内的持续时间。

[0222] 87. 根据实施方案81至86中任一项所述的方法,其中根据(iii'.2)的干燥在具有处于60℃至300℃范围内、优选处于90℃至150℃范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气;

[0223] 其中优选地,根据(iii'.2)的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时范围内、更优选在20分钟至2小时范围内的持续时间。

[0224] 88. 根据实施方案57至87中任一项所述的方法,其中根据(iv')的煅烧在具有处于300℃至900℃范围内、优选处于400℃至650℃范围内、更优选处于400℃至500℃范围内的温度的气体气氛中进行,所述气体气氛优选包含氧气;

[0225] 其中优选地,根据(iv')的煅烧在气体气氛中进行在0.1小时至4小时范围内、更优选在0.5小时至2.5小时范围内的持续时间。

[0226] 89. 根据实施方案57至88中任一项所述的方法,所述方法由(i')、(ii')、(iii')和(iv')组成。

[0227] 90. 一种用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂,所述催化剂是可获得的或者通过根据实施方案20至56或57至89中任一项所述的方法获得。

[0228] 91. 一种用于处理离开压缩点火发动机的废气的废气处理系统, 所述废气处理系统具有用于将所述废气流引入所述废气处理系统中的上游端, 其中所述废气处理系统包括根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂, 柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、氨氧化催化剂中的一种或多种, NO_x捕集器和颗粒过滤器。

[0229] 92. 根据实施方案91所述的系统, 所述系统包含根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂, 柴油氧化催化剂和选择性催化还原催化剂;

[0230] 其中所述柴油氧化催化剂优选位于所述选择性催化还原催化剂的上游, 并且所述选择性催化还原催化剂位于根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂的上游。

[0231] 93. 根据实施方案91所述的系统, 所述系统包含根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂, NO_x捕集器和选择性催化还原催化剂;

[0232] 其中所述NO_x捕集器优选位于所述选择性催化还原催化剂的上游, 并且所述选择性催化还原催化剂位于根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂的上游。

[0233] 94. 根据实施方案91所述的系统, 所述系统包含根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂, 柴油氧化催化剂和选择性催化还原催化剂;

[0234] 其中所述柴油氧化催化剂优选位于根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂的上游, 并且根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂位于所述选择性催化还原催化剂的上游。

[0235] 95. 根据实施方案91所述的系统, 所述系统包含根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂, NO_x捕集器和选择性催化还原催化剂;

[0236] 其中所述NO_x捕集器优选位于根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂的上游, 并且根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂位于所述选择性催化还原催化剂的上游。

[0237] 96. 根据实施方案95所述的系统, 所述系统还包括氨氧化催化剂或选择性催化还原/氨氧化催化剂, 优选地位于所述选择性催化还原催化剂的下游。

[0238] 97. 根据实施方案1至19和90中任一项所述的催化剂用于选择性催化还原NO_x的用途。

[0239] 98. 一种用于选择性催化还原NO_x的方法, 所述方法包括

[0240] (1) 提供废气流, 优选地离开柴油发动机;

[0241] (2) 使(1)中提供的所述废气流与根据实施方案1至19和90中任一项所述的用于选择性催化还原NO_x的催化剂接触。

[0242] 此外, 应当明确指出的是, 以上一组实施方案代表针对本发明的优选方面的一般描述的适当结构化的部分, 并且因此适当地支持但不代表本发明的权利要求。

[0243] 根据本发明的系统列于下表中。

系统	催化剂 1	催化剂 2	催化剂 3	催化剂 4
1	DOC	SCR	催化剂	-
2	NO _x 捕集器	SCR	催化剂	-
3	DOC	催化剂	SCR	-
4	NO _x 捕集器	催化剂	SCR	(AMO _x 或 SCR/AMO _x)

[0245] 催化剂1位于催化剂2的上游, 催化剂2位于催化剂3的上游, 并且催化剂3位于催化

剂4的上游。在上表中,“Cat.”表示根据本发明的催化剂,优选地,其中基底是壁流式过滤器基底。此外,“DOC”表示柴油氧化催化剂,“SCR”表示选择性催化还原催化剂,并且“AMOX”表示氨氧化催化剂。“Cat.”是过滤器“SCRoF”上的选择性催化还原催化剂。在本发明的上下文中,系统1和3是优选的。

[0246] 在本发明的上下文中,术语“SCR”表示选择性催化还原催化剂,并且术语“SCRoF”表示在壁流式过滤器基底上的选择性催化还原催化剂。

[0247] 在本发明的上下文中,术语“其中基底的多孔壁包括涂层”意指至少一部分涂层位于壁流式过滤器基底的壁的孔内。

[0248] 此外,在本发明的上下文中,术语“给定组分/涂层的负载量”(以 g/in^3 或 g/ft^3 为单位)是指每单位体积基底的所述组分/涂层的质量,其中基底的体积是由基底的横截面乘以其上存在所述组分/涂层的基底的轴向长度所限定的体积。例如,如果提及延伸超过基底的轴向长度的 $x\%$ 并且具有 $X\text{g/in}^3$ 的负载量的第一涂层的负载量,则所述负载量将指整个基底的体积(以 in^3 为单位)的每 $x\%$ 的 X 克第一涂层。

[0249] 此外,在本发明的上下文中,术语“基于沸石材料的重量”是指仅沸石材料的重量,意味着不含铜。此外,在本发明的上下文中,术语“基于菱沸石的重量”是指仅菱沸石的重量,意味着不含铜。

[0250] 此外,在本发明的上下文中,术语“X为A、B和C中的一者或多者”,其中X为给定特征并且A、B和C中的每一者代表所述特征的具体实现,应当理解为公开X为A、或B、或C、或A和B、或A和C、或B和C、或A和B和C。就这一点而言,应注意,技术人员能够将上述抽象术语转化成具体示例,例如其中X为化学元素并且A、B和C为诸如Li、Na和K的具体元素,或者X为温度并且A、B和C为诸如 10°C 、 20°C 和 30°C 的具体温度。就这一点而言,还应当注意,技术人员能够将上述术语扩展到所述特征的不太具体的实现,例如“X为A和B中的一者或多者”公开了X为A、或B、或A和B,或者扩展到所述特征的更具体实现,例如“X为A、B、C和D中的一者或多者”公开了X为A、或B、或C、或D、或A和B、或A和C、或A和D、或B和C、或B和D、或C和D、或A和B和C、或A和B和D、或B和C和D、或A和B和C和D中的一者或多者。

[0251] 通过以下实施例进一步说明本发明。

实施例

[0252] 参考实施例1对BET比表面积和微孔表面积(ZSA)的测量

[0253] 根据DIN 66131或DIN-ISO 9277使用液氮测定BET比表面积和ZSA。

[0254] 参考实施例2对多孔壁流式基底的平均孔隙率和平均孔径的测量

[0255] 多孔壁流式基底的平均孔隙率根据DIN 66133和ISO 15901-1使用压汞法通过汞孔隙率测定。

[0256] 参考实施例3对基于体积的粒度分布的测定

[0257] 使用Sympatec HELOS (3200) & QUIXEL设备通过静态光散射法测定粒度分布,其中样品的光学浓度在6%至10%的范围内。

[0258] 参考实施例4:制备包含并非根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0259] 将 D_{v50} 为1.1微米并且 D_{v90} 为5.8微米的CuO粉末添加到水中。计算CuO的量,使得基于菱沸石的重量计,煅烧后的涂层中以CuO计算的铜的总量为4.15重量%。将蔗糖进一步

添加到Cu混合物中,计算蔗糖的量,使得其基于菱沸石的重量计为4.15重量%。向所获得的浆料中添加到乙酸。计算乙酸的量,使得其基于Cu-菱沸石的重量计为1.7重量%。基于所述浆料的重量计,所得浆料具有5重量%的固体含量。将乙酸锆水溶液添加到含CuO的混合物中形成浆料。计算乙酸锆的量,使得涂层中以 ZrO_2 计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为5重量%。将H-菱沸石(Dv10为0.7微米、Dv50为1.5微米并且Dv90为3.9微米、 $SiO_2:Al_2O_3$ 为15.7:1、BET比表面积为 $590m^2/g$ 并且微孔表面积(ZSA)为 $580m^2/g$)添加到含铜浆料中,以形成具有基于所述混合物的重量计为37重量%的固体含量的混合物。计算菱沸石的量,使得煅烧后的菱沸石的负载量为煅烧后催化剂中涂层的负载量的85%。使用连续研磨设备研磨所得浆料,使得颗粒的Dv90值为约2.5微米并且颗粒的Dv50值为约1.35微米。

[0260] 将氧化铝粉末(BET比表面积为 $178m^2/g$ 、Dv10为1.1微米的、Dv50为2.5微米并且Dv90为约5.2微米的94重量%的 Al_2O_3 和6重量%的 SiO_2)添加到含Cu/CHA的浆料中。计算氧化铝+二氧化硅的量,使得基于最终催化剂中煅烧后的菱沸石的重量计,煅烧后的氧化铝+二氧化硅的量为10重量%。

[0261] 此外,通过添加水将最终浆料的固体含量调节至基于所述浆料的重量计为34重量%。

[0262] 将多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:0.428L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:2.3英寸*长度:6.4英寸)在基底轴向长度的100%范围内用最终浆料从入口端到出口端涂覆两次。为此,将基底从入口端浸入最终浆料中,直至浆料到达基底的顶部。此外,在入口端施加压力脉冲以将浆料均匀地分布在基底中。此外,使经涂覆的基底在 $140^\circ C$ 下干燥30分钟并在 $450^\circ C$ 下煅烧1小时。将上述步骤重复一次。

[0263] 煅烧后的最终涂层负载量为约 $2.0g/in^3$,包括约 $1.7g/in^3$ 的菱沸石、 $0.17g/in^3$ 的氧化铝+二氧化硅、 $0.085g/in^3$ 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为20:1。

[0264] 参考实施例5:制备包含并非根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0265] 如参考实施例4的催化剂那样制备参考实施例5的催化剂,不同之处计算乙酸锆的量,使得涂层中以 ZrO_2 计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为2.5重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约 $2.05g/in^3$,包括约 $1.75g/in^3$ 的菱沸石、 $0.175g/in^3$ 的氧化铝+二氧化硅、 $0.044g/in^3$ 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为40:1。

[0266] 实施例1:制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0267] 如参考实施例4的催化剂那样制备实施例1的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以 ZrO_2 计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为10重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约 $2.0g/in^3$,包括约 $1.65g/in^3$ 的菱沸石、 $0.165g/in^3$ 的氧化铝+二氧化硅、 $0.165g/in^3$ 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为10:1。

[0268] 实施例2:对由参考实施例4、5和实施例1制备的催化剂的性能的测试

[0269] 对所测试的催化剂进行冷流背压测量,并且在具有新鲜催化剂的发动机台架上对烟灰进行背压测量。为了分析DeNO_x活性技术,将所测试的催化剂在 $850^\circ C$ 的烘箱中用10%

H₂O和20%O₂老化16小时。为了进行评估,在稳态条件下进行发动机台架测试。所测试的催化剂列于表1中。

[0270] 表1

催化剂	对催化剂的简要说明	最终涂层负载量 (g/in ³)	冷流 Δp (mbar)
参考实施例 4	CHA 为 1.7g/n ³ 二氧化硅/氧化铝为 0.17 氧化锆为 5 重量%*	2	53
参考实施例 5	CHA 为 1.75g/n ³ 二氧化硅/氧化铝为 0.175 氧化锆为 2.5 重量%*	2.05	55
实施例 1	CHA 为 1.65g/n ³ 二氧化硅/氧化铝为 0.165 氧化锆为 10 重量%*	2.05	50

[0272] *基于菱沸石的重量计

[0273] 图1和图2示出了对NO_x性能 (1a)、在20ppm NH₃穿透时的NO_x性能 (1b) 的测试结果以及稳态条件下的背压行为。

[0274] 与参考实施例4和5相比,实施例1表现出相当的DeNO_x活性和降低的背压。因此,本发明的催化剂允许保持高催化性能诸如DeNO_x同时降低背压。

[0275] 图3示出了在来自发动机台架的条件下对烟灰的背压测试结果。实施例1 (ZrO₂为10重量%) 示出了最有希望的结果,特别是在烟灰的背压行为方面。结果显示,与参考实施例1相比,烟灰的背压降低了接近25%。

[0276] 参考实施例6:制备包含并非根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0277] 如参考实施例4的催化剂那样制备参考实施例6的催化剂,不同之处在于已经添加了全尺寸基底。具体地,所使用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:3L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:6.43英寸*长度:6.387英寸)。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.71g/in³的菱沸石、0.171g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.085g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为20:1。

[0278] 实施例3:制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0279] 如实施例1的催化剂那样制备实施例3的催化剂,不同之处在于已经添加了全尺寸基底。具体地,所使用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:3L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:6.43英寸*长度:6.387英寸)。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.63g/in³的菱沸石、0.163g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.163g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为10:1。

[0280] 实施例4:制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0281] 如实施例3的催化剂那样制备实施例4的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以ZrO₂计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为20重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.51g/in³的菱沸石、0.151g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.302g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%

的Cu (以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0282] 实施例5:对由参考实施例6以及实施例3和4制备的催化剂的性能的测试

[0283] 在实验室条件下用新鲜催化剂(未老化)对烟灰负载进行背压测量。为了分析DeNO_x活性和NH₃储存容量,将催化剂在850℃的烘箱用10% H₂O和20% O₂老化16小时(图6),并且将催化剂在850℃的烘箱老化16小时,然后在800℃下老化16小时,最后在850℃下用10% H₂O和20% O₂老化16小时(图7)。为了进行评估,在稳态条件下进行发动机台架测试。所测试的催化剂列于表2中。

[0284] 表2

	催化剂	对催化剂的简要说明	最终涂层负载量 (g/in ³)
[0285]	参考实施例 6	CHA 为 1.71g/n ³ 二氧化硅/氧化铝为 0.171 氧化锆为 5 重量%*	2
[0286]	实施例 3	CHA 为 1.63g/n ³ 二氧化硅/氧化铝为 0.163 氧化锆为 10 重量%*	2
	实施例 4	CHA 为 1.51g/n ³ 二氧化硅/氧化铝为 0.151 氧化锆为 20 重量%*	2

[0287] *基于菱沸石的重量计

[0288] 图4示出了冷流条件下的测试结果以及来自实验室反应器的烟灰负载的背压行为。应当注意,与参考实施例6的催化剂相比,当使用包含更高比例氧化锆的本发明催化剂时,烟灰负载的背压显著降低。具体地,与参考实施例6相比,具有20重量% ZrO₂的催化剂在4g/L烟灰下示出了出降低的冷流背压(-15%)和降低约44%的烟灰负载背压。

[0289] 在850℃下老化16小时后,发动机台架评估示出了本发明实施例3和4与参考实施例6相当的DeNO_x活性(图5a至图5b)。在图6中可见的NH₃储存容量减少是沸石材料量减少的结果,但不损害DeNO_x活性。不希望受任何理论束缚,据信当将热老化条件增加至更长时间(如上所述的3个老化步骤)并且条件更苛刻(在老化步骤期间流量从5l/h升高至25l/h,更多H₂O)时,通过增加氧化锆的量使沸石材料变得稳定。这表明,在强烈的水热老化之后具有更好的SCR活性和更高NH₃储存容量(参见图6至图7)。

[0290] 实施例6

[0291] -A) 制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0292] 如实施例4的催化剂那样制备实施例6A的催化剂,不同之处在于所使用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:3.4L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cps,并且壁厚为12.5密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.51g/in³的菱沸石、0.151g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.302g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0293] -B) 制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0294] 如实施例6A的催化剂那样制备实施例6B的催化剂,不同之处在于计算CuO的量,使得煅烧后的涂层中以CuO计算的铜的总量基于菱沸石的重量计为4.5重量%。煅烧后的最终

涂层负载量为约 2g/in^3 ,包括约 1.51g/in^3 的菱沸石、 0.151g/in^3 的氧化铝+二氧化硅、 0.302g/in^3 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.5重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0295] 参考实施例7

[0296] -A) 制备包含并非根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0297] 如参考实施例6那样制备参考实施例7A的催化剂,不同之处在于所用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(NGK)(体积:3.4L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cpsi,并且壁厚为12.5密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)。煅烧后的最终涂层负载量为约 2g/in^3 ,包括约 1.71g/in^3 的菱沸石、 0.171g/in^3 的氧化铝+二氧化硅、 0.085g/in^3 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为20:1。

[0298] -B) 制备包含并非根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0299] 如参考实施例6那样制备参考实施例7B的催化剂,不同之处在于所用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即钛酸铝(体积:3.6L,平均孔隙率为59%,平均孔径为18微米和350cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)。煅烧后的最终涂层负载量为约 2g/in^3 ,包括约 1.71g/in^3 的菱沸石、 0.171g/in^3 的氧化铝+二氧化硅、 0.085g/in^3 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为20:1。

[0300] 实施例7

[0301] -A) 制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0302] 如实施例4那样制备实施例7A的最终浆料。此外,将多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:3.4L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cpsi,并且壁厚为12.5密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)在基底轴向长度的70%范围内用最终浆料从入口端到出口端涂覆。为此,将基底从出口端浸入最终浆料中,直至浆料到达基底轴向长度的70%。此外,在入口端施加压力脉冲以将浆料均匀地分布在基底中。此外,使经涂覆的基底在 140°C 下干燥30分钟并在 450°C 下煅烧1小时,以 1.43g/in^3 的负载量形成第一涂层(入口涂层)。此外,在基底轴向长度的70%范围内用最终浆料从入口端到出口端涂覆经涂覆的基底。为此,将基底从入口端浸入最终浆料中,直至浆料到达基底轴向长度的70%。此外,在出口端施加压力脉冲以将浆料均匀地分布在基底中。此外,使经涂覆的基底在 140°C 下干燥30分钟并在 450°C 下煅烧1小时,以 1.43g/in^3 的负载量形成第二涂层(出口涂层)。

[0303] 煅烧后的最终涂层负载量(入口涂层+出口涂层)为约 2g/in^3 ,包括约 1.51g/in^3 的菱沸石、 0.151g/in^3 的氧化铝+二氧化硅、 0.302g/in^3 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0304] -B) 制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0305] 如实施例7A的催化剂那样制备实施例7B的催化剂,不同之处在于所使用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即钛酸铝(体积:3.6L,平均孔隙率为59%,平均孔径为18微米和350cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)。煅烧后的最终涂层负载量(入口涂层+出口涂层)为约 2g/in^3 ,包括约 1.51g/in^3 的菱沸石、 0.151g/in^3 的氧化铝+二氧化硅、 0.302g/in^3 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计

算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0306] 实施例8

[0307] -A) 制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0308] 如实施例4那样制备实施例8的最终浆料,不同之处在于计算CuO的量,使得煅烧后的涂层中以CuO计算的铜的总量基于菱沸石的重量计为4.5重量%。此外,将多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:3.4L,平均孔隙率为59%,平均孔径为18微米和350cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)在基底轴向长度的100%范围内用最终浆料从入口端到出口端涂覆一次。为此,将基底从入口端浸入最终浆料中,直至浆料到达基底的顶部。此外,在入口端施加压力脉冲以将浆料均匀地分布在基底中。此外,使经涂覆的基底在140℃下干燥30分钟并在450℃下煅烧1小时。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.51g/in³的菱沸石、0.151g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.302g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.5重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0309] -B) 制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法:

[0310] 如实施例8A的催化剂那样制备实施例8B的催化剂,不同之处在于所使用的基底是多孔的未经涂覆的壁流式过滤器基底,即碳化硅(体积:3.4L,平均孔隙率为63%,平均孔径为20微米和300cpsi,并且壁厚为12密耳,直径:163.4mm*长度:162.1mm)。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.51g/in³的菱沸石、0.151g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.302g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.5重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为5:1。

[0311] 实施例9:对由参考实施例7A-B以及实施例6A-B、7A-B和8制备的催化剂的性能的测试

[0312] 在实验室条件下用参考实施例7A和7B以及实施例6A、7A、7B和8A的新鲜催化剂(未老化)进行冷流背压测量。结果如下表3所示。为了分析DeNO_x活性,将参考实施例7A以及实施例6A、6B和8B的催化剂在850℃的烘箱中用10%H₂O和20%O₂老化16小时(图8和图9)。为了进行评估,在稳态条件下进行发动机台架测试。

[0313] 表3冷流背压

[0314]	催化剂	基底/涂层/ZrO ₂ 含量(重量%)	冷流背压 (mbar)
	参考实施例 7A	SiC/2 个入口涂层(100%)/5	60
	实施例 6A	SiC/2 个入口涂层(100%)/20	50
	实施例 7A	SiC/出口涂层(70%)+入口涂层(70%)/20	46
	参考实施例 7B	Al ₂ TiO ₅ /2 个入口涂层(100%)/5	45
	实施例 8A	Al ₂ TiO ₅ /1 个入口涂层(100%)/20	42.5
	实施例 7B	Al ₂ TiO ₅ /出口涂层(70%)+入口涂层(70%)/20	35

[0315] 图8和图9示出了发动机台架评估的结果。与参考实施例7A相比,实施例6A在整个温度窗口内示出了相当的最大DeNO_x活性和在20ppm NH₃穿透时的DeNO_x活性,同时实施例6A的催化剂的冷流背压降低。因此,不希望受任何理论束缚,据信通过增加Zr量而减少的沸石量不会损害DeNO_x活性,并且甚至允许降低背压。由于较高的CuO负载量,实施例6B和实施例8B示出了略高的低温DeNO_x活性和在20ppm NH₃穿透时略高的DeNO_x活性。高温性能与参

考实施例7A和实施例6A相当。

[0316] 实施例10:制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0317] -制备以下催化剂:

[0318] 如实施例1的催化剂那样制备实施例10.1的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以 ZrO_2 计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为20重量%,并且CuO的量被计算为使得煅烧后的涂层中以CuO计算的铜的总量基于菱沸石的重量计为4.5重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约 $2g/in^3$,包括约 $1.49g/in^3$ 的菱沸石、 $0.149g/in^3$ 的氧化铝+二氧化硅、 $0.3g/in^3$ 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.5重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为4.9:1。

[0319] 如实施例1的催化剂那样制备实施例10.2的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以 ZrO_2 计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为25重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约 $2g/in^3$,包括约 $1.44g/in^3$ 的菱沸石、 $0.144g/in^3$ 的氧化铝+二氧化硅、 $0.36g/in^3$ 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为4:1。

[0320] 如实施例1的催化剂那样制备实施例10.3的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以 ZrO_2 计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为40重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约 $2g/in^3$,包括约 $1.3g/in^3$ 的菱沸石、 $0.13g/in^3$ 的氧化铝+二氧化硅、 $0.52g/in^3$ 的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为2.5:1。

[0321] 表4

	催化剂	对催化剂的简要说明	最终涂层负载量 (g/in^3)
[0322]	参考实施例 4	CHA CuO 为 4.15 重量%* 氧化锆为 5 重量%*	2
	参考实施例 4'	CHA CuO 为 4.5 重量%*	2
[0323]		氧化锆为 5 重量%*	
	实施例 10.1	CHA CuO 为 4.5 重量%* 氧化锆为 20 重量%*	2
	实施例 10.2	CHA CuO 为 4.15 重量%* 氧化锆为 25 重量%*	2
	实施例 10.3	CHA CuO 为 4.15 重量%* 氧化锆为 40 重量%*	2

[0324] *基于菱沸石的重量计

[0325] -测试所制备的催化剂的催化性能:

[0326] 在实验室条件下用实施例10.1、10.2和10.3的新鲜催化剂(未老化)进行背压测量。还测量了如参考实施例4那样制备的并非根据本发明的参考催化剂(参考实施例4')的背压,不同之处在于Cu量基于沸石材料的重量计为4.5重量%。结果如图12所示。

[0327] 为了分析DeNO_x活性,将参考实施例4以及实施例10.1、10.2和10.3的催化剂在850℃的烘箱中用10% H₂O和20% O₂老化16小时(参见图13和图14)。为了进行评估,在稳态条件下进行发动机台架测试。

[0328] 从图12、图13和图14中可以看出,与参考实施例4'相比,实施例10.1示出了烟灰的显著降低的背压行为。实施例10.1的额外的沸石还原导致了背压的进一步降低。尽管由于较低的NH₃储存容量,降低的沸石负载量(特别是实施例10.3的降低的沸石负载量)影响了最大DeNO_x活性和在20ppm NH₃穿透时的DeNO_x活性,但仍保持与所使用的沸石量相关的可接受的良好性能。

[0329] 实施例11:制备包含根据本发明的含铜沸石材料的催化剂的方法

[0330] -制备以下催化剂:

[0331] 如实施例1的催化剂那样制备实施例11.1的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以ZrO₂计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为20重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.49g/in³的菱沸石、0.149g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.3g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为4.9:1。

[0332] 如实施例1的催化剂那样制备实施例11.2的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以ZrO₂计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为50重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.22g/in³的菱沸石、0.122g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.61g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为2:1。

[0333] 如实施例1的催化剂那样制备实施例11.3的催化剂,不同之处在于乙酸锆的量在本方法中有所增加,使得乙酸锆的量被计算为使得涂层中以ZrO₂计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量计为80重量%。煅烧后的最终涂层负载量为约2g/in³,包括约1.09g/in³的菱沸石、0.109g/in³的氧化铝+二氧化硅、0.872g/in³的氧化锆和基于菱沸石的重量计为4.15重量%的Cu(以CuO计算)。涂层中沸石材料与氧化锆的重量比为1.25:1。

[0334] 表5

[0335]	催化剂	对催化剂的简要说明	最终涂层负载量 (g/in ³)
	实施例 11.1	CHA CuO 为 4.15 重量%* 氧化锆为 20 重量%*	2
	实施例 11.2	CHA CuO 为 4.15 重量%* 氧化锆为 50 重量%*	2
	实施例 11.3	CHA CuO 为 4.15 重量%* 氧化锆为 80 重量%*	2

[0336] *基于菱沸石的重量计

[0337] -测试所制备的催化剂的催化性能:

[0338] 在实验室条件下用实施例11.1、11.2和11.3的新鲜催化剂(未老化)进行背压测量。结果如图17(a)所示。为了分析DeNO_x活性,将实施例11.1、11.2和11.3的催化剂在850℃、25L流量的烘箱中用20% O₂和2.42ml/min的H₂O老化16小时(参见图15和图16)。还在新鲜

条件下用催化剂测量背压(参见图17(b))。为了进行评估,在稳态条件下进行发动机台架测试。从图15至图17可以看出,与参考实施例4'的催化剂相比,对实施例11.1、11.2和11.3的催化剂测量的背压是降低的,并且实施例11.1、11.2和11.3的催化剂表现出高NO_x转化率。

附图说明

[0339] 图1示出了参考实施例1、2和实施例1的老化催化剂在不同温度下获得的最大NO_x转化率(a)和在20ppm氨逃逸时的NO_x转化率(b)。

[0340] 图2示出了参考实施例1、2和实施例1的老化催化剂在不同温度下获得的NH₃储存容量(a)和背压(b)。

[0341] 图3示出了用参考实施例1和实施例1的新鲜催化剂获得的0g/L至2g/L范围内的烟灰负载的背压。

[0342] 图4示出了冷流背压和用参考实施例6以及实施例3和4的新鲜催化剂获得的2g/L、4g/L和6g/L的烟灰负载的背压。

[0343] 图5示出了参考实施例6以及实施例3和4的老化催化剂在不同温度下获得的最大NO_x转化率(a)和在20ppm氨逃逸时的NO_x转化率(b)。

[0344] 图6示出了参考实施例6以及实施例3和4的老化催化剂(老化三次)在不同温度下获得的最大NO_x转化率(a)和在20ppm氨逃逸时的NO_x转化率(b)。

[0345] 图7示出了参考实施例6以及实施例3和4的老化催化剂(老化三次)获得的NH₃储存容量。

[0346] 图8示出了参考实施例7A以及实施例6A、6B和8B的老化催化剂在不同温度下获得的NO_x转化率(最大值)。

[0347] 图9示出了参考实施例7A以及实施例6A、6B和8B的老化催化剂在不同温度下获得的在20ppm氨逃逸时的NO_x转化率。

[0348] 图10示出了参考实施例4的催化剂的SEM图像(a)和(b)。

[0349] 图11示出了实施例6A的催化剂的SEM图像(a)和(b)。

[0350] 图12示出了对参考实施例4'、实施例10.1、10.2和10.3的新鲜催化剂测量的背压。

[0351] 图13示出了参考实施例4以及实施例10.1、10.2和10.3的老化催化剂在不同温度下获得的最大NO_x转化率(a)和在20ppm氨逃逸时的NO_x转化率(b)。

[0352] 图14示出了参考实施例4以及实施例10.1、10.2和10.3的老化催化剂获得的NH₃储存容量。

[0353] 图15示出了实施例11.1、11.2和11.3的老化催化剂获得的最大NO_x转化率(a)和在20ppm氨逃逸时的NO_x转化率(b)。

[0354] 图16示出了实施例11.1、11.2和11.3的老化催化剂获得的NH₃储存容量。

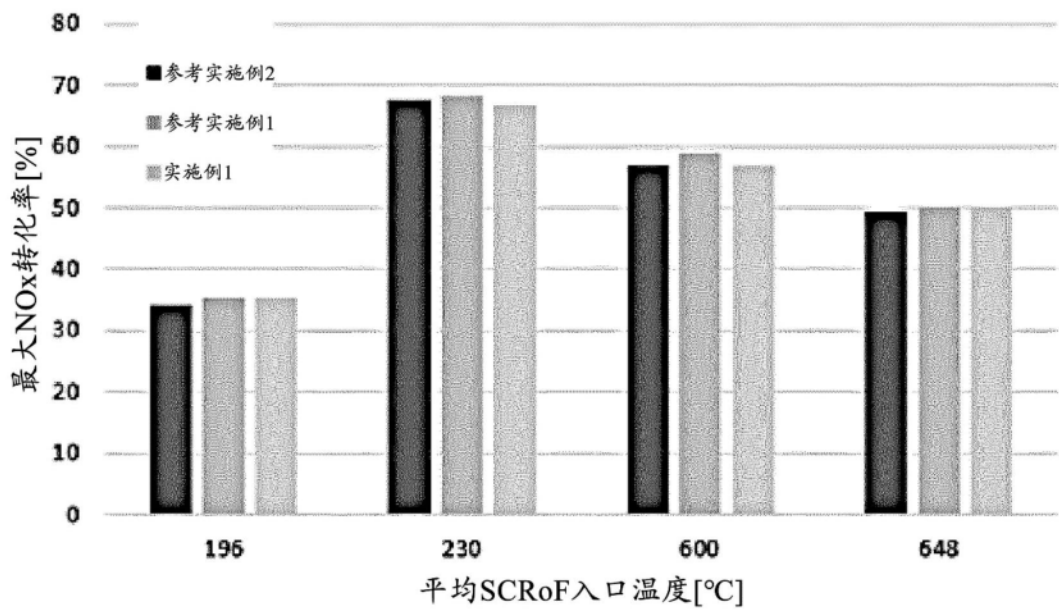
[0355] 图17示出了对参考实施例4'、实施例11.1、11.2和11.3(a)的新鲜催化剂测量的背压以及对实施例11.1、11.2和11.3的老化催化剂(b)测量的背压。

[0356] 参考文献

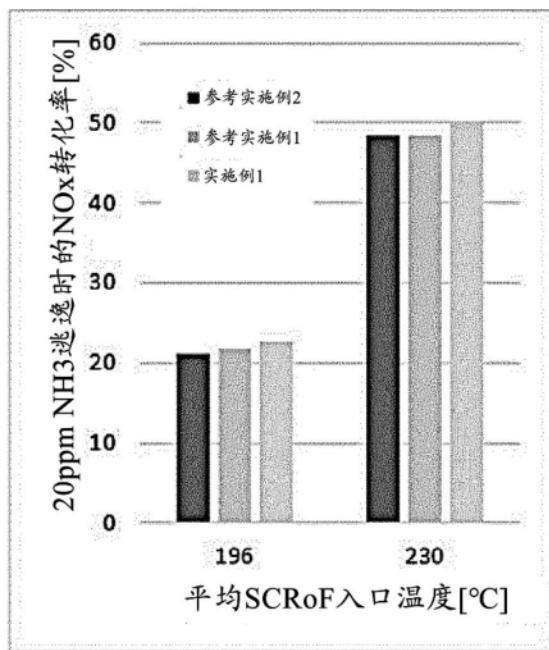
[0357] -W02020/040944A1

[0358] -GB2528737B

[0359] -WO 2020/088531 A1



a



b

图1

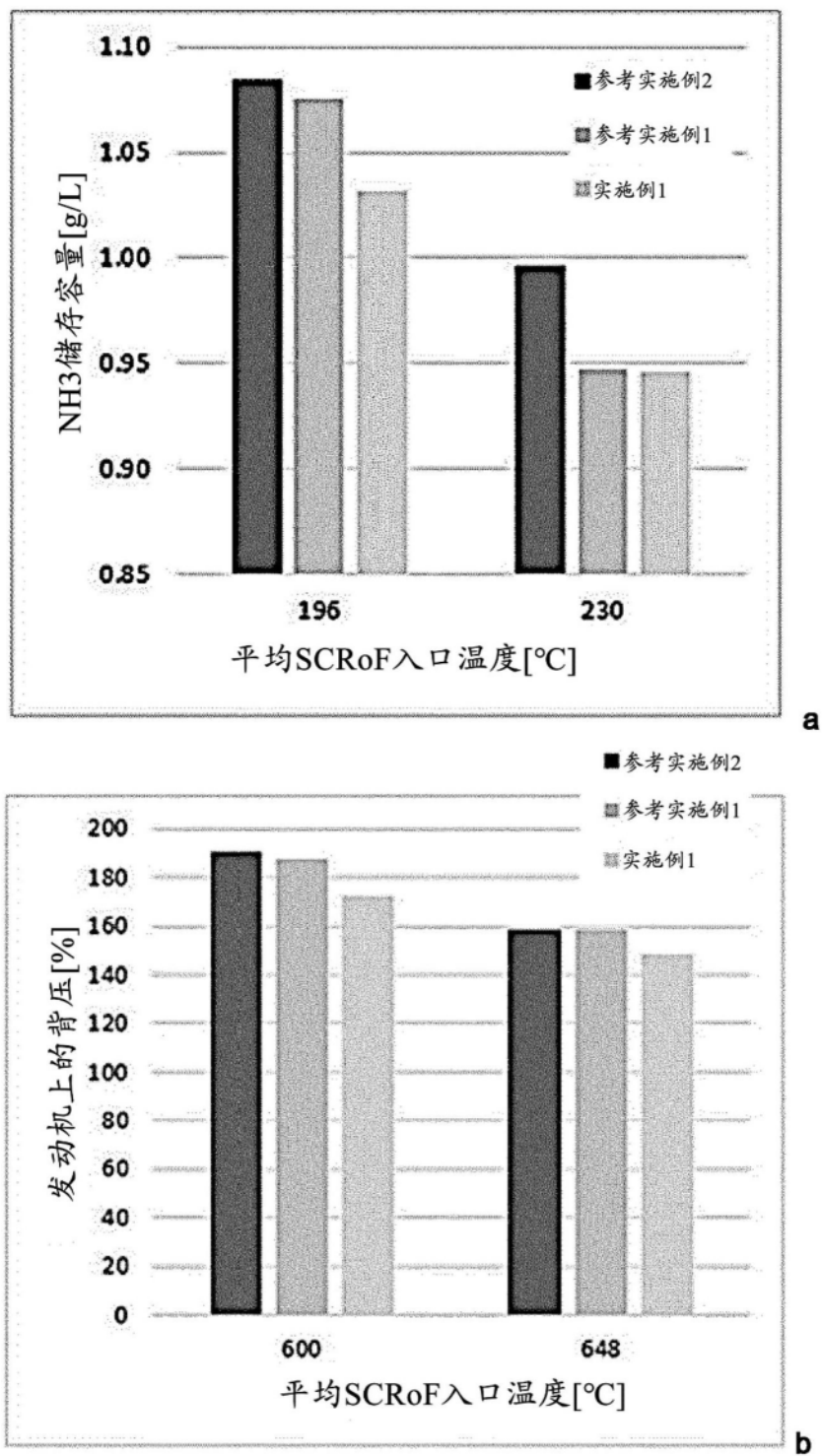


图2

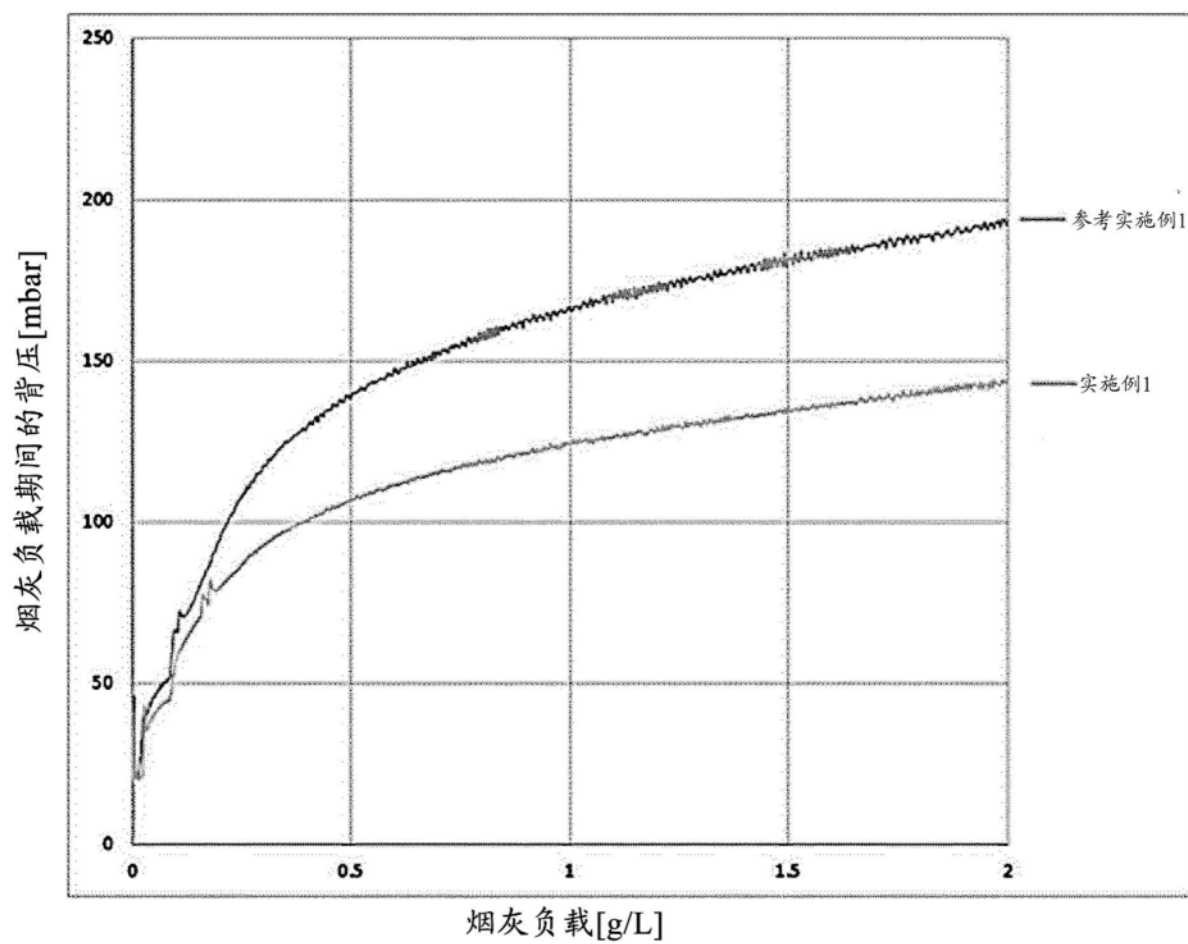


图3

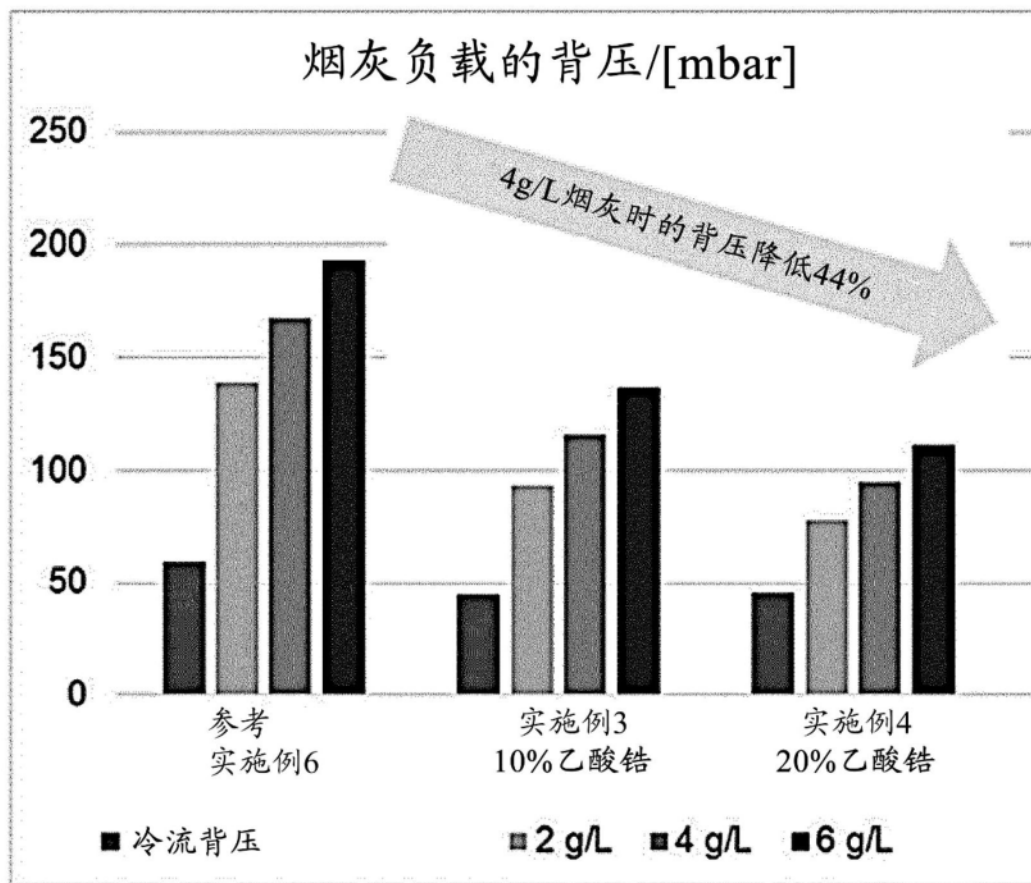
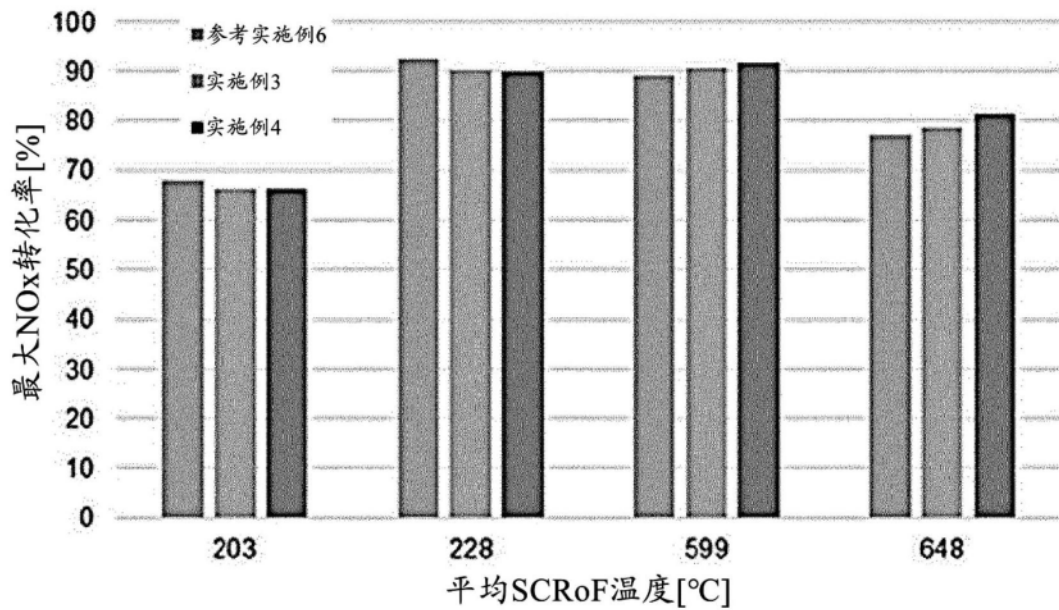
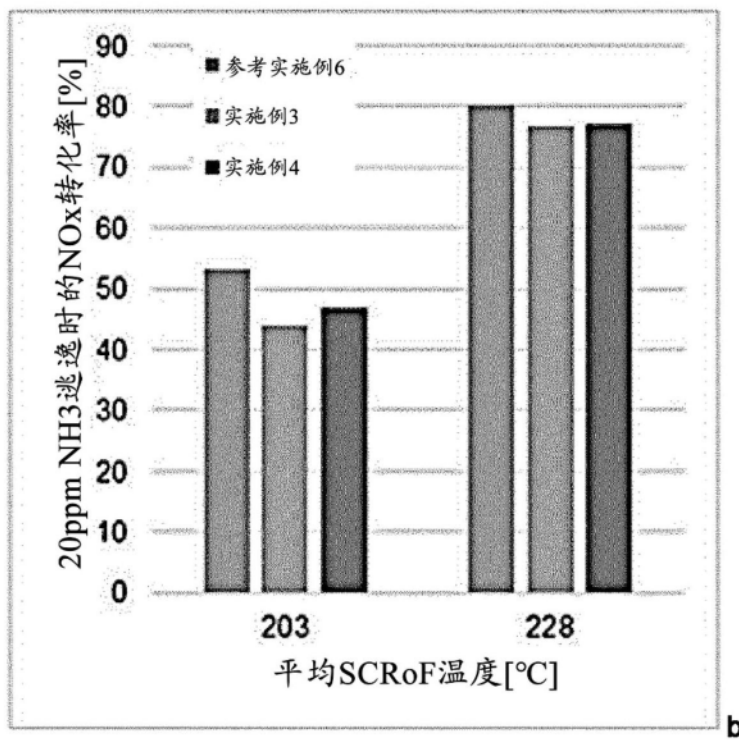


图4

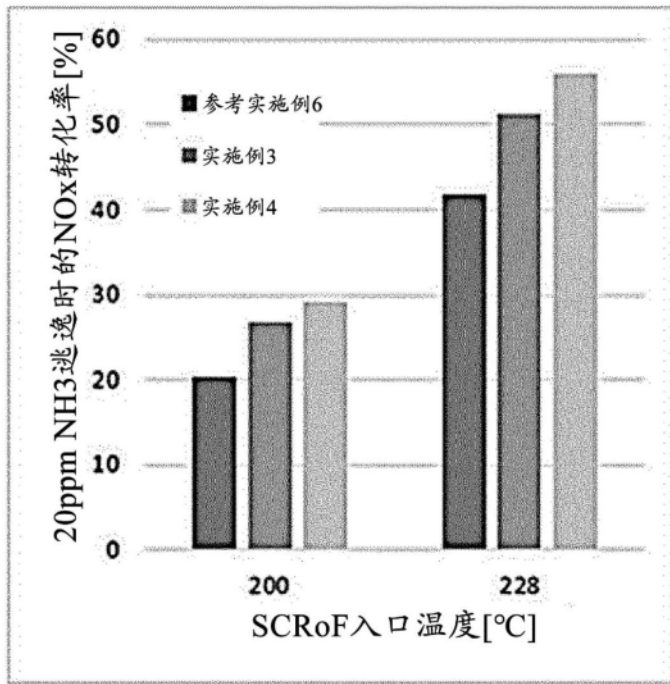


a

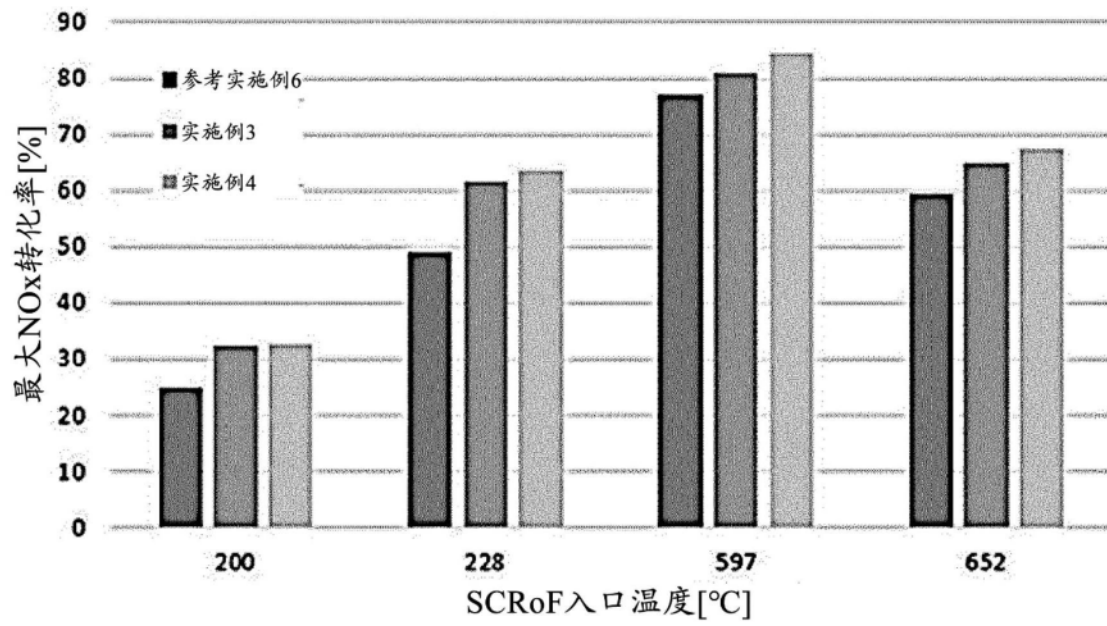


b

图5



a



b

图6

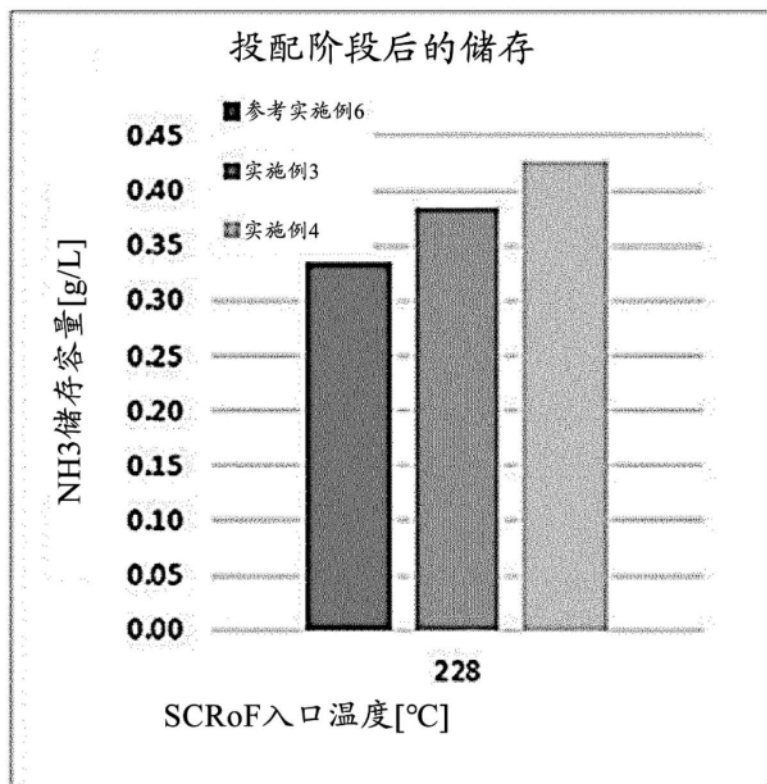


图7

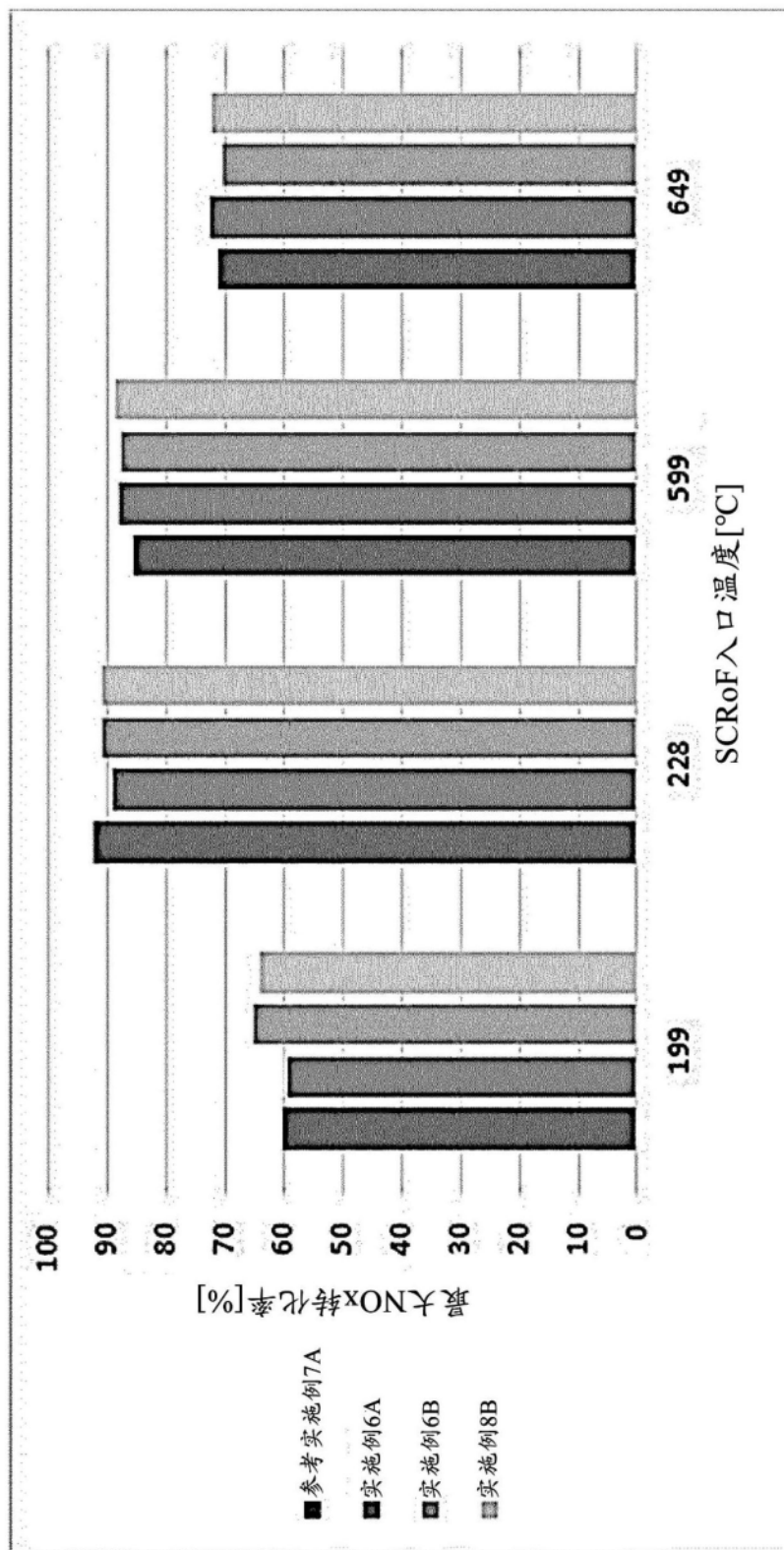


图8

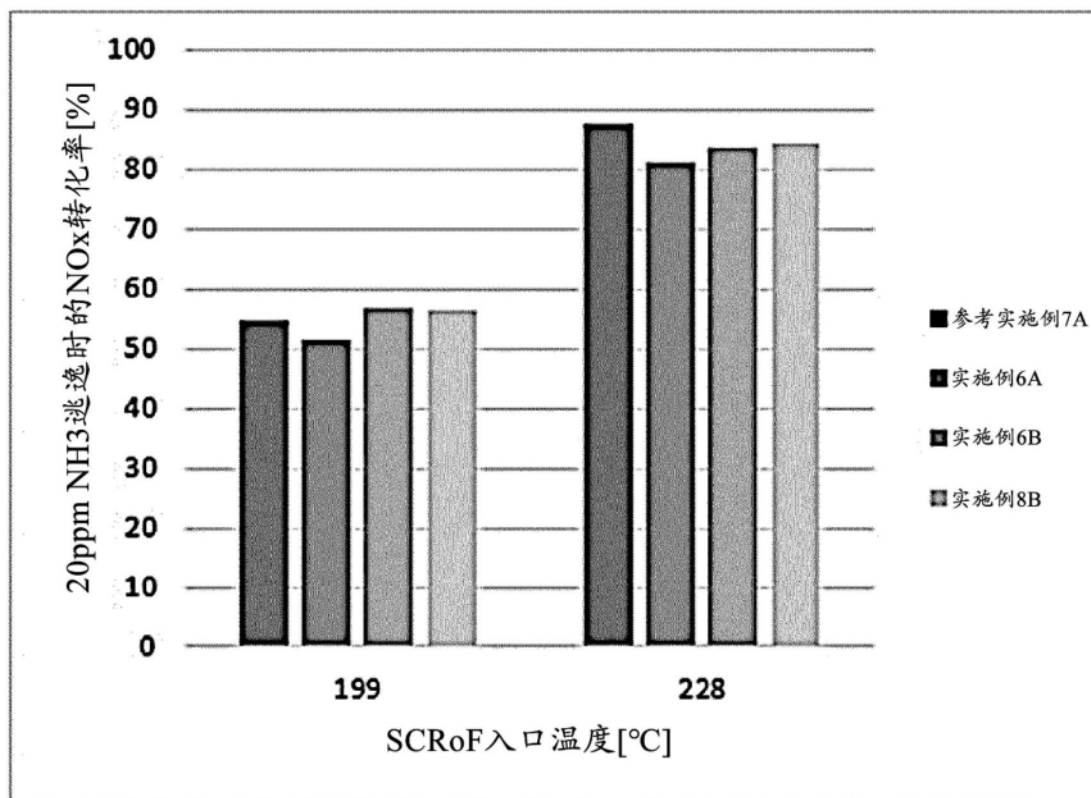


图9

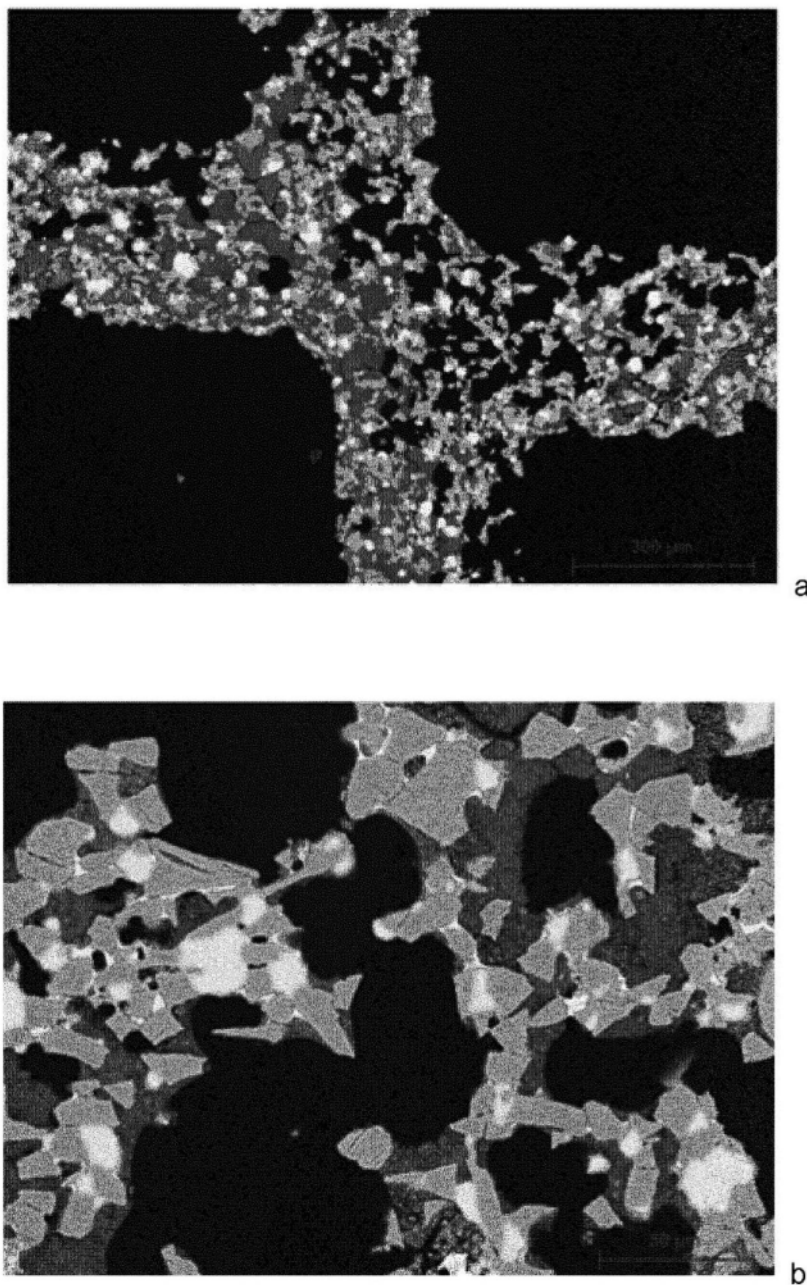


图10

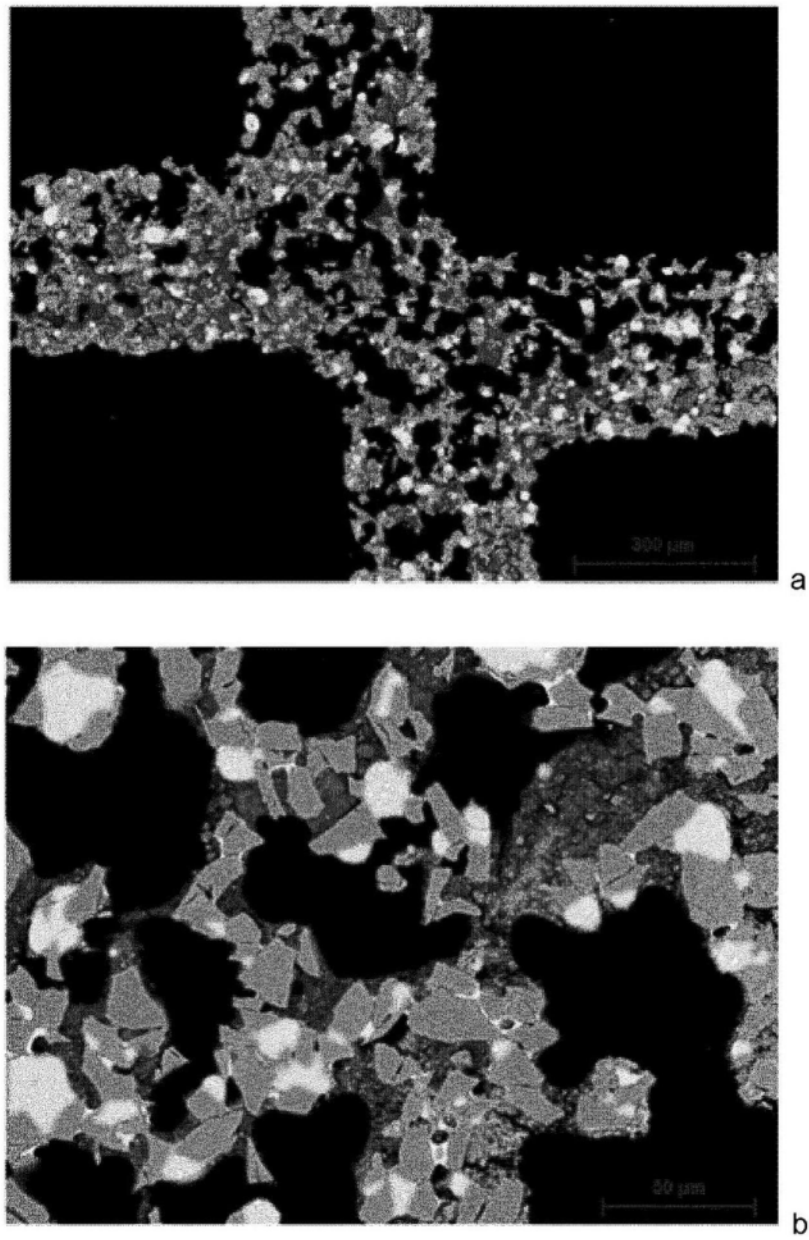


图11

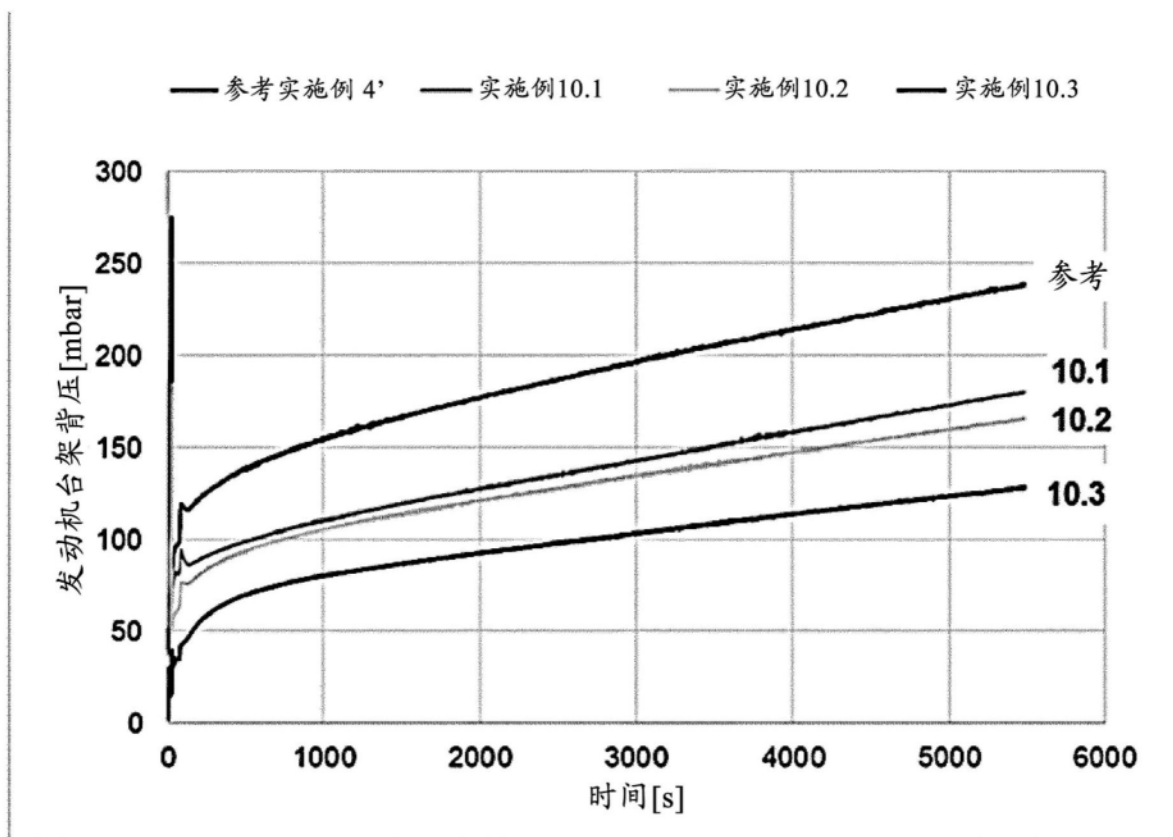


图12

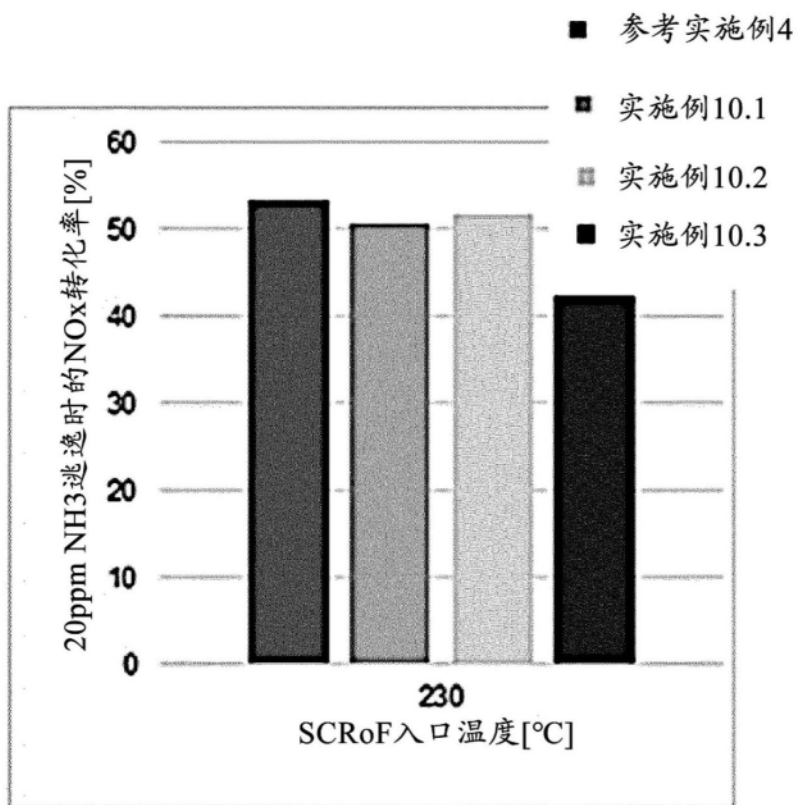
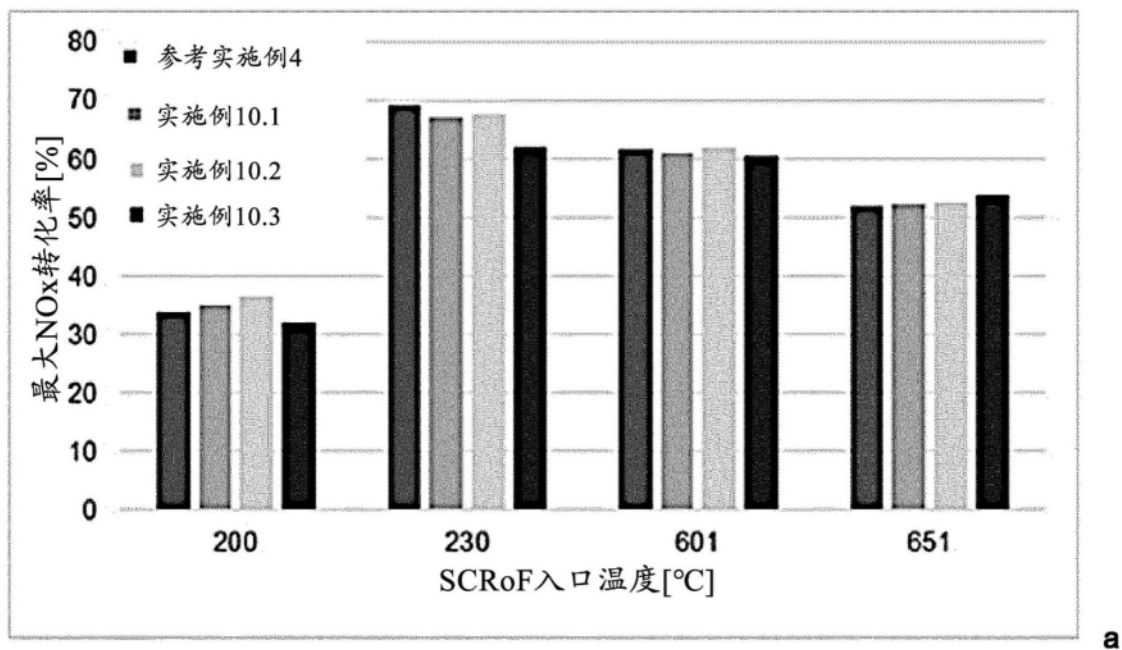


图13

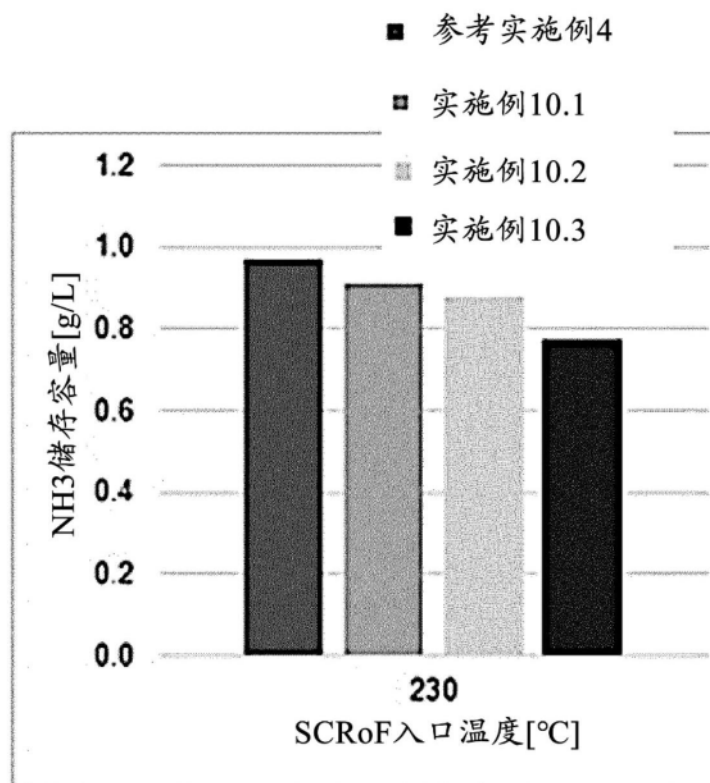
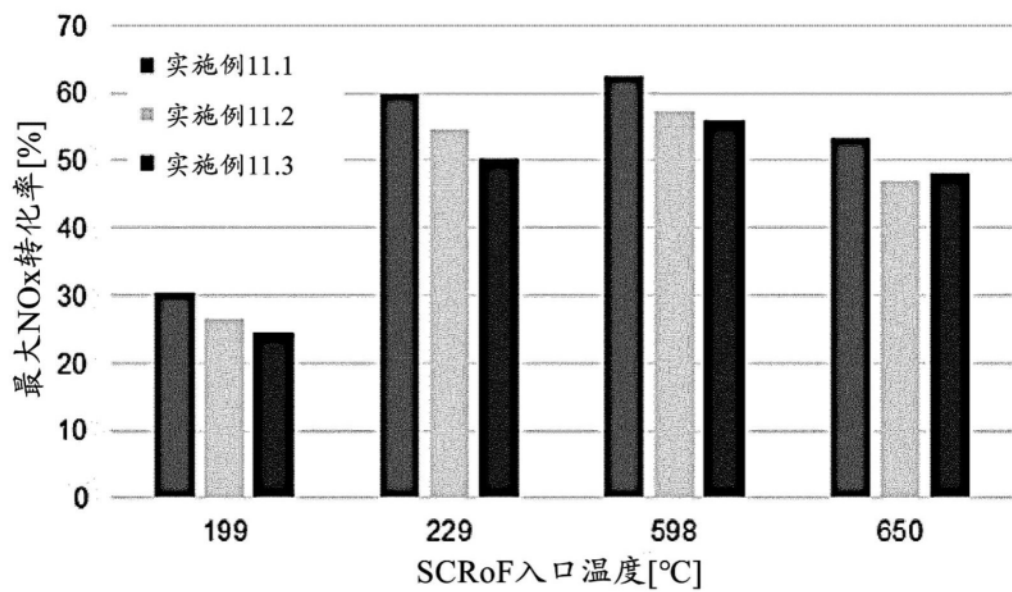
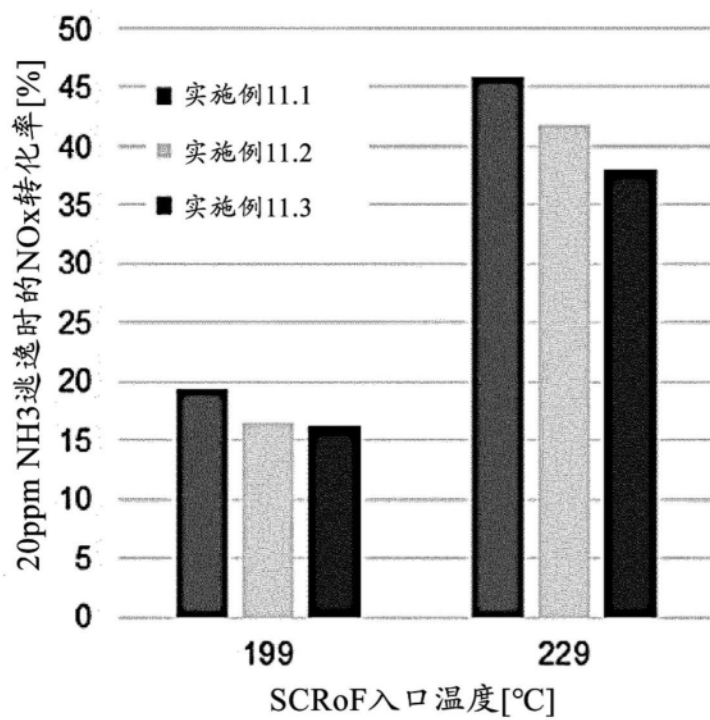


图14



a



b

图15

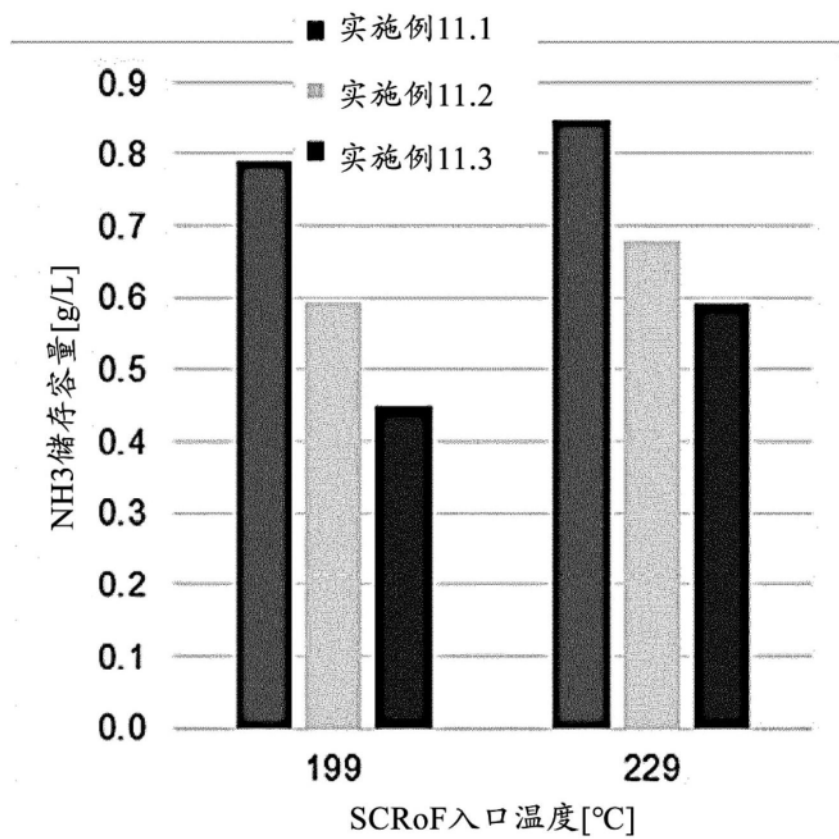
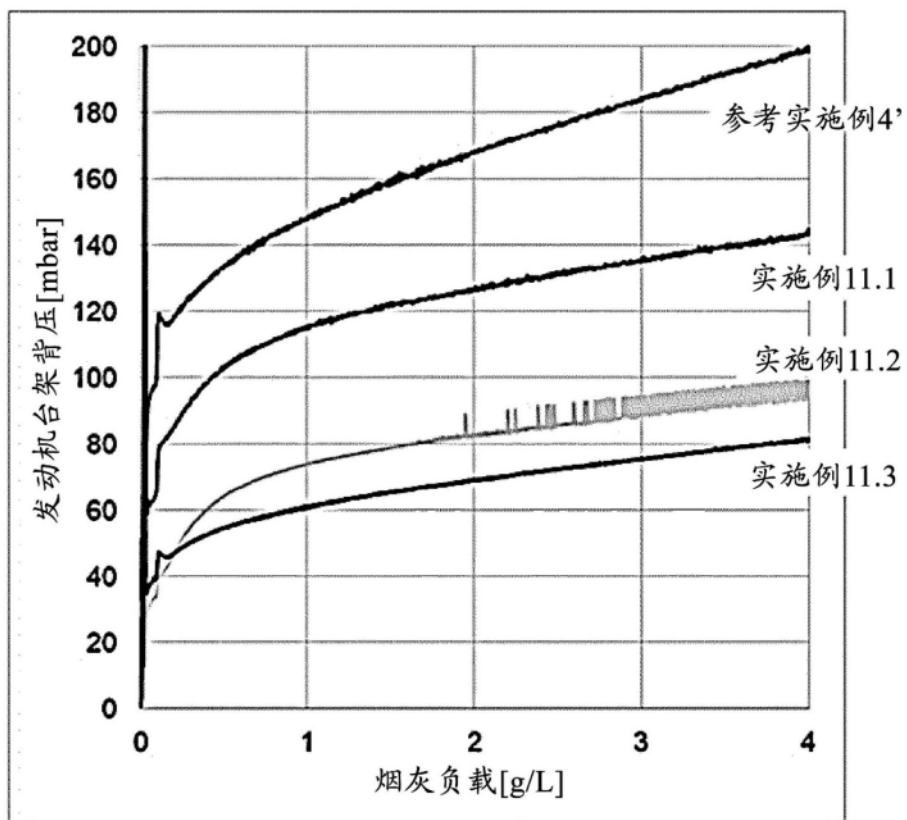
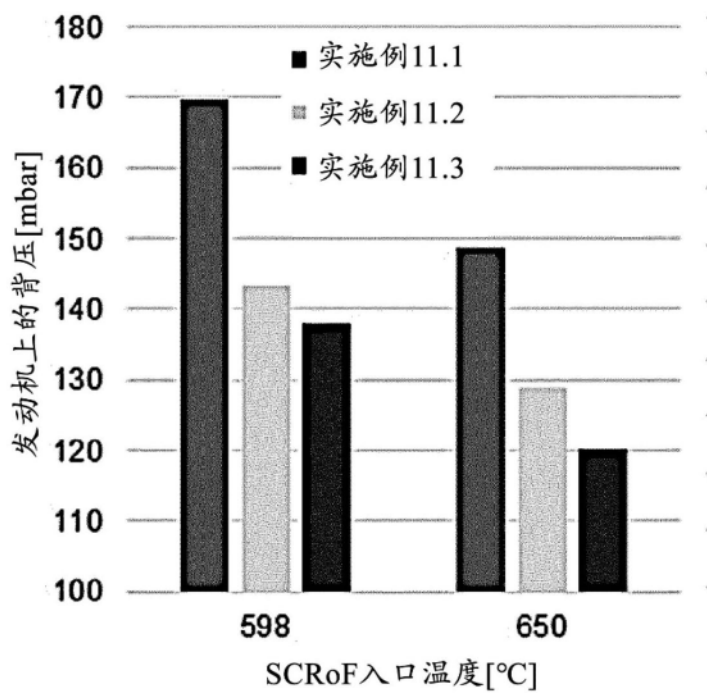


图16



a



b

图17