



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103201032 B

(45) 授权公告日 2016.03.30

(21) 申请号 201180052449.7

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2011.09.02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01J 23/63(2006.01)

10175035.4 2010.09.02 EP

B01J 37/02(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.04.28

审查员 马剑峰

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2011/053851 2011.09.02

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2012/029051 EN 2012.03.08

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·希尔真多夫

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

具有改进 NH_3 形成活性的汽油稀燃发动机用
催化剂

(57) 摘要

本发明涉及包含基材和催化剂涂层的催化剂，催化剂涂层包含两层或更多层，所述层包含：(a) 在基材上提供的第一层，所述第一层包含 Pd 和 Rh；和 (b) 在第一层上提供的第二层，所述第二层包含 Pt 和 / 或 Pd；第一和第二层各自进一步包含：一种或多种颗粒载体材料；一种或多种储氧组分 (OSC) 材料；以及一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料，其中催化剂中所含一种或多种氮氧化物储存材料中包含的碱和碱土金属的总量以各自的碱金属氧化物 M_2O 和碱土金属氧化物 MO 计为 $0.18\text{--}2.0\text{g/in}^3$ ，以及制备催化剂的方法，还涉及处理气流，特别是处理由内燃机产生的废气流的方法。

1. 包含基材和催化剂涂层的催化剂,所述催化剂涂层包含两层或更多层,所述层包含:

(a) 提供在基材上的第一层,所述第一层包含

(a') 含有 Pd 的层 ;和

(a'') 含有 Rh 的层 ;和

(b) 提供在第一层上的第二层,所述第二层包含 Pt 和 Pd ;

所述层 (a') 和 (a'') 和第二层各自进一步包含 :

一种或多种颗粒载体材料 ;

一种或多种储氧组分 (OSC) 材料 ;和

一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料,

其中第二层包含小于 500ppm 的 Rh,

其中催化剂中所含一种或多种氮氧化物储存材料中包含的碱和碱土金属总量以各自的碱金属氧化物 M_2O 和碱土金属氧化物 MO 计为 $0.18-2.0g/in^3$ 。

2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中第一层中包含的 Pd 和 Rh 至少部分地负载于单独的颗粒载体材料上。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述第二层含有小于 500ppm 的 Ba。

4. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述一种或多种颗粒载体材料包含金属氧化物载体颗粒。

5. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中催化剂中所含的一种或多种 OSC 材料包含一种或多种选自氧化锆、二氧化铈、氧化镧、氧化镨、氧化钕及其混合物的化合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中催化剂中所含的碱和 / 或碱土金属选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 和 Ba。

7. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中催化剂中所含的碱和 / 或碱土金属以其各自的碳酸盐和 / 或氧化物包含在一种或多种储氧材料中。

8. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述催化剂涂层包含 Pt: Pd 重量比为 1:100-10:1 的 Pt 和 Pd。

9. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述催化剂包含负载为 $0.1-10g/ft^3$ 的 Rh。

10. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述催化剂包含负载为 $0.5-50g/ft^3$ 的 Pt。

11. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中所述催化剂包含负载为 $20-200g/ft^3$ 的 Pd。

12. 根据权利要求 1 的催化剂,其中层 (a') 包含小于 500ppm 的 Pt 和 / 或 Rh,

和 / 或,

其中层 (a'') 包含小于 500ppm 的 Pt 和 / 或 Pd,

其中第二层包含小于 500ppm 除 Pt 和 Pd 外的其它铂族金属。

13. 根据权利要求 1 或 12 的催化剂,其中层 (a') 中所含的一种或多种 OSC 材料包含具有 30-85 重量% CeO_2 的二氧化铈 - 氧化锆复合物,

和 / 或,

其中层 (a'') 和 / 或第二层中所含的一种或多种 OSC 材料包含具有 10-39 重量% CeO_2 的二氧化铈 - 氧化锆复合物。

14. 根据权利要求 1 或 12 的催化剂,其中层 (a') 含有 50 重量%或更多的一种或多种

氮氧化物储存材料。

15. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述催化剂包含在废气处理体系中,所述体系包含内燃机和与内燃机流体连通的废气导管,其中催化剂存在于废气导管中。

16. 根据权利要求 15 的催化剂,其中所述废气处理体系进一步包含在废气导管中的选择性催化还原 (SCR) 催化剂。

17. 制备根据权利要求 1 的催化剂的方法,其包括如下步骤:

(i) 提供基材;

(ii) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Pd 料源浸渍;

(iii) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂加入步骤 (ii) 所得产物中以得到淤浆;

(iv) 将步骤 (iii) 所得淤浆研磨;

(v) 将步骤 (iv) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层提供在基材上;

(vi) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Rh 料源浸渍;

(vii) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂加入步骤 (vi) 所得产物中以得到淤浆;

(viii) 将步骤 (vii) 所得淤浆研磨;

(ix) 将步骤 (viii) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层提供于基材上;

(x) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Pt 料源和至少一种 Pd 料源浸渍;

(xi) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂加入步骤 (x) 所得产物中以得到淤浆;

(xii) 将步骤 (xi) 所得淤浆研磨;

(xiii) 将步骤 (xii) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层提供在基材上;

其中催化剂中所含一种或多种氮氧化物储存材料中包含的碱和碱土金属总量以各自的碱金属氧化物 M_2O 和碱土金属氧化物 MO 计为 $0.18-2.0\text{g/in}^3$ 。

18. 处理气流的方法,其包括引导所述气流经过和 / 或通过根据权利要求 1-16 中任一项的催化剂。

19. 根据权利要求 1-16 中任一项的催化剂或根据权利要求 17 的方法得到的催化剂作为三效催化剂的用途。

具有改进 NH_3 形成活性的汽油稀燃发动机用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及具有改进 NH_3 形成活性的催化剂, 以及处理汽车废气的方法和汽车废气流的处理体系。特别是, 本发明涉及可与选择性催化还原 (SCR) 催化剂一起使用的三效催化剂 (TWC)。

背景技术

[0002] 汽车废气, 特别是来自稀燃发动机如柴油废气和稀燃汽油机的废气处理中遭遇的问题之一涉及其中所含氮氧化物的处理。为此, 在稀燃条件下运行的汽车中所用的许多废气处理体系结合了位于 SCR 催化剂上游的 NO_x 储存催化剂组合。特别是, 将废气流中所含氮氧化物在较低温度下储存在 NO_x 储存催化剂中, 以在可在 SCR 装置中实现其有效还原的较高操作温度下释放。至此, 通常需要使用在 NO_x 储存催化剂下游且在 SCR 装置以前将还原剂注入气流中以使氮氧化物 SCR 反应成氮气的工具。为实现最佳 SCR 活性, 即为保持氮氧化物和 / 或还原剂如氨和 / 或脲的排放尽可能低, 提出大量解决方法以配合 NO_x 储存催化剂的各个组分的活性、位于其下游的还原剂注入工具, 和用于使还原剂和氮氧化物取决于入口温度在理想化学计量下反应的 SCR 装置。

[0003] DE100 11 612A1 例如公开了燃机的废气处理体系, 其含有一序列 NO_x 储存催化剂、脲注入装置和提供于废气导管中的 SCR 催化剂, 其中传感器体系取决于废气的氧含量调整脲的注入。另一方面, W02008/022751 公开了具有相同序列的组件的废气处理体系, 其中在 SCR 装置上游的氨侵染取决于废气入口温度而具体控制。

[0004] 这类废气处理体系的主要缺点涉及对用于将还原剂引入废气流中的工具的显著依赖性, 其必然涉及用于容许将适量还原剂在适当时间引入废气中以容许其在 SCR 装置中与氮氧化物转化成氮气的最佳转化率的高精密 设备。特别是, 这类体系需要常规维护以使功能最佳化, 且对气候条件敏感, 尤其是在冬季, 当低温可能个别地妨碍正确操作模式时。因此, 努力提供不显示与前述体系一样明显的依赖性的废气处理体系, 其甚至在很大程度上不依赖于在 SCR 装置中使用还原剂的外部来源处理氮氧化物排放。

[0005] 就这点而言, W02009/134831 公开了用于处理氮氧化物排放的废气处理体系, 其含有位于 SCR 装置上游的三效催化装置组合, 且不包含将还原剂引入处理体系中的外部工具。特别是, 所述体系依赖于氨在三效催化装置中的就地产生, 其中其产生通过控制燃料注射工具使得废气流的组成而适于 SCR 装置的氨需求, 并因此调整三效催化剂上氨制备所需的组分的化学计量。另一方面, DE101 52 187 通过将取决于废气流中氮氧化物含量的氨化学计量控制转向废气体系本身, 通过使用位于其中的氮氧化物和氨捕集器组合, 并通过调整一系列平行通道中的料流的排放体系控制废气流而提供可选路线。

[0006] 不取决于在这类体系中实现就地氨产生的方式, 仍需要用于产生氨的改进三效催化剂。特别是, 鉴于进一步降低总废气排放, 需要具有关于富废气相中氨形成的高活性催化剂以降低所述相的必然性和持续时间。此外, 这类改进催化剂的开发中的挑战性问题涉及这一事实: 氨收率的改进通常与三效催化剂的其它功能, 特别是关于它对烃的氧化能力的

恶化密切相关。

[0007] 因此,本发明的目的是提供新的三效催化剂,所述催化剂具有改进的 NH_3 生成活性,仍保持关于烃处理的高转化率,在富烃废气相期间特别如此。

发明内容

[0008] 因此,令人惊讶地发现本发明催化剂提供对 NH_3 形成的高活性而不妨碍催化剂提供高烃氧化活性的能力,在富烃废气相期间特别如此。因此,本发明催化剂可有利地用于缺乏用于引入还原剂以容许将其中所含 SCR 装置的氮氧化物选择性催化还原的外部工具的废气处理体系中,特别是由于提供烃 (HC) 排放的优异处理,在废气处理的富相中特别如此。由于本发明催化剂的这些组合效果,富相的持续时间可降低而不会同时牺牲 HC 排放处理的效率,在稀燃应用如柴油和稀燃汽油机中特别如此。因此,本发明催化剂在用于废气处理体系中时容许总排放的有效降低,其中该结果在处理来自稀燃发动机如来自汽油直接喷射发动机的废气中特别明显。

[0009] 因此,本发明涉及包含基材和催化剂涂层的催化剂,催化剂涂层包含三层或更多层,所述层:

[0010] (a) 提供在基材上的第一层,所述第一层包含 Pd 和 Rh ;和

[0011] (b) 提供在第一层上的第二层,所述第二层包含 Pt 和 / 或 Pd,优选 Pt 和 Pd ;

[0012] 第一和第二层各自进一步包含:

[0013] 一种或多种颗粒载体材料,其中优选一种或多种铂族金属中的至少一部分负载于一种或多种颗粒载体材料;

[0014] 一种或多种储氧组分 (OSC) 材料;和

[0015] 一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料,

[0016] 其中催化剂中所含一种或多种氮氧化物储存材料中包含的碱和碱土金属总量以各自的碱金属氧化物 M_2O 和碱土金属氧化物 MO 计为 $0.18\text{--}2.0\text{g/in}^3$,优选 $0.2\text{--}1.5\text{g/in}^3$,更优选 $0.3\text{--}1.0\text{g/in}^3$,更优选 $0.4\text{--}0.8\text{g/in}^3$,更优选 $0.45\text{--}0.6\text{g/in}^3$,甚至更优选 $0.5\text{--}0.55\text{g/in}^3$ 。

[0017] 在本发明含义内,除非另外说明,术语“氮氧化物储存材料”,特别是“一种或多种氮氧化物储存材料”优选分别指氮氧化物储存材料和一种或多种氮氧化物储存材料,其中所述材料包含根据如本发明所定义的所述氮氧化物储存材料或一种或多种氮氧化物储存材料的实施方案和优选实施方案的一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素。

[0018] 作为基材,可使用任何材料,条件是它可负载催化剂的层且它对废气处理方法期间占优势的条件具有耐受性。本发明基材可以具有任何可能的形状,条件是它容许与其上存在的至少一部分层流体接触。优选基材为单块的,其中更优选单块为流通单块。合适的基材包括常用于制备催化剂的那些材料中的任一种,且通常包含陶瓷或金属蜂窝结构。因此,单块基材含有从基材的入口延伸至出口面的细、平行气流通道,使得通道对流体流动开放(称为蜂窝型流过基材)。从其流体入口至其流体出口基本为直线路径的通道受其上配置层的壁限定,使得流过通道的气流接触催化材料。单块基材的液流通道为薄壁通道,其可以具有任何合适的截面形状和尺寸,例如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六角形、椭圆形或圆形。这类结构可含有至多 900 个气体入口(即孔)/平方英寸横截面,其中根据本发明,

结构优选具有 50-600 个开口 / 平方英寸,更优选 300-500 个开口 / 平方英寸,甚至更优选 350-400 个开口 / 平方英寸。

[0019] 因此,根据本发明的优选实施方案,催化剂包含为单块,优选流通单块,更优选具有蜂窝结构的流通单块的基材。

[0020] 一般而言,基材可由本领域通常已知的材料构成。为此,多孔材料优选用作基材材料,特别是陶瓷和类陶瓷材料,例如堇青石、 α -氧化铝、铝硅酸盐、堇青石-氧化铝、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、莫来石、锆石、锆莫来石、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、透锂长石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁和硅酸锆,以及多孔耐熔金属及其氧化物。根据本发明,“耐熔金属”指一种或多种选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 Re 的金属。基材也可由陶瓷纤维复合材料形成。根据本发明,基材优选由堇青石、碳化硅和 / 或钛酸铝形成。一般而言,优选能够经得住催化剂所暴露的高温的催化剂,当用于处理汽车废气时特别如此。此外,应当理解壁流基材上催化组合物的负载取决于基材性能如孔隙率和壁厚度。

[0021] 用于本发明实施方案的催化剂的基材在性质上也可以为金属,并由一种或多种金属或金属合金组成。金属基材可以以各种形状使用,例如波纹板或单块形式。合适的金属载体包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢,以及其中铁为实质或主要组分的其它合金。这类合金可含有镍、铬和 / 或铝中的一种或多种,且这些金属的总量可有利地包含至少 15 重量 % 合金,例如 10-25 重量 % 铬、3-8 重量 % 铝和至多 20 重量 % 镍。合金还可含有少量或痕量的一种或多种其它金属如锰、铜、钒、钛等。金属基材的表面可在高温,例如 1000°C 和更高下氧化,以通过在基材表面上形成氧化物层而改进合金的耐腐蚀性。这种高温引发的氧化可增强随后组合物在基材上的附着。

[0022] 根据本发明,第一和第二层包含一种或多种储氧组分(OSC)材料。原则上可使用任何储氧组分材料,条件是它可以可逆地储存氧。优选所述储氧组分材料包含一种或多种选自氧化锆、二氧化铈、氧化镧、氧化锆、氧化钕及其混合物的化合物,其中一种或多种 OSC 材料优选包含二氧化铈和 / 或氧化锆。根据特别优选的实施方案,OSC 材料包含二氧化铈-氧化锆复合物和 / 或混合氧化物。

[0023] 在本发明含义内,除非另外说明,以 % 表示的值通常指重量 %。此外,如本发明所用术语“包含”通常表示组分含在特定组分中,然而不排除所述组分中其它材料或化合物的存在。然而,根据本发明的优选含义,术语“包含”以“由...组成”的含义使用,使得排除除具体指定那些外的其它组分的存在。

[0024] 根据本发明,催化剂涂层的第一和第二层中所含一种或多种 OSC 材料可以彼此相同或不同。根据优选实施方案,第一和第二层都含有一种或多种包含二氧化铈-氧化锆复合物和 / 或混合氧化物的 OSC 材料,其中更优选二氧化铈-氧化锆复合物和 / 或混合氧化物含有 30-85 重量 % CeO_2 , 优选 35-70 重量 %, 更优选 40-55 重量 %, 甚至更优选 43-47 重量 % 二氧化铈。根据特别优选的实施方案,第二层包含含有 10-39 重量 % CeO_2 , 优选 15-34 重量 %, 更优选 20-32 重量 %, 甚至更优选 25-30 重量 % 二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合物和 / 或混合氧化物。原则上,可选择催化剂中一种或多种 OSC 材料的任何可能负载,条件是提供足够的储氧水平,且催化剂的储氧能力不妨碍它提供高水平的 NH_3 形成和 HC 氧化活性的能力。一般而言,催化剂中所含一种或多种 OSC 材料的总负载可以为 0.1-5.0g/in³, 优选 0.5-3.0g/in³, 更优选 0.7-2.0g/in³, 更优选 0.8-1.5g/in³, 甚至更优选 0.9-1.4g/in³。

根据本发明,尤其含在第一层中的一种或多种 OSC 材料的负载可以为 $0.05\text{--}3.0\text{g/in}^3$,优选 $0.10\text{--}2.0\text{g/in}^3$,更优选 $0.50\text{--}1.5\text{g/in}^3$,更优选 $0.80\text{--}1.0\text{g/in}^3$,更优选 $0.85\text{--}0.90\text{g/in}^3$,甚至更优选 $0.87\text{--}0.89\text{g/in}^3$ 。此外或者作为选择,尤其含在第二层中的一种或多种 OSC 材料的负载可以为 $0.001\text{--}0.50\text{g/in}^3$,优选 $0.005\text{--}0.10\text{g/in}^3$,更优选 $0.010\text{--}0.050\text{g/in}^3$,更优选 $0.020\text{--}0.035\text{g/in}^3$,甚至更优选 $0.025\text{--}0.030\text{g/in}^3$ 。根据另一优选实施方案,尤其含在第二层中的一种或多种 OSC 材料的负载可以为 $0.01\text{--}5.0\text{g/in}^3$,优选 $0.05\text{--}2.0\text{g/in}^3$,更优选 $0.10\text{--}1.0\text{g/in}^3$,更优选 $0.30\text{--}0.80\text{g/in}^3$,更优选 $0.40\text{--}0.60\text{g/in}^3$,甚至更优选 $0.45\text{--}0.55\text{g/in}^3$ 。

[0025] 根据本发明,催化剂涂层中的第一层包含 Pd 和 Rh。此外,催化剂涂层中的第二层包含 Pt 和 / 或 Pd,优选 Pt 和 Pd。原则上,任何可能负载的这些铂族金属可包含在催化剂涂层,优选其中所含第一和第二层中。因此,催化剂可包含 $20\text{--}200\text{g/ft}^3$,优选 $50\text{--}150\text{g/ft}^3$,更优选 $80\text{--}110\text{g/ft}^3$,甚至更优选负载为 $90\text{--}100\text{g/ft}^3$ 的 Pd。此外或者作为选择,催化剂可包含 $0.5\text{--}50\text{g/ft}^3$,优选 $1\text{--}30\text{g/ft}^3$,更优选 $2\text{--}20\text{g/ft}^3$,更优选 $3\text{--}15\text{g/ft}^3$,更优选 $5\text{--}10\text{g/ft}^3$,甚至更优选负载为 $7\text{--}9\text{g/ft}^3$ 的 Pt。此外或者作为选择,催化剂可包含负载为 $0.1\text{--}10\text{g/ft}^3$,优选 $0.5\text{--}5\text{g/ft}^3$,更优选 $0.75\text{--}4\text{g/ft}^3$,更优选 $1.0\text{--}3.5\text{g/ft}^3$,更优选 $1.25\text{--}3\text{g/ft}^3$,甚至更优选 $1.5\text{--}2.5\text{g/ft}^3$ 的 Rh。

[0026] 一般而言,这些铂族金属的负载指它们在催化剂中的含量,其中这些铂族金属优选包含在其负载含量分别优选涉及的催化剂涂层,更优选所述涂层中所含第一和第二层中。根据其中 Pd 包含在第二层中的本发明优选实施方案,优选除 Pt 外,所述层中 Pd 的负载可以为 $0.1\text{--}150\text{g/ft}^3$,优选 $0.5\text{--}100\text{g/ft}^3$,更优选 $1\text{--}50\text{g/ft}^3$,更优选 $5\text{--}20\text{g/ft}^3$,更优选 $7\text{--}15\text{g/ft}^3$,甚至更优选 $9\text{--}10\text{g/ft}^3$ 。此外或者作为选择,第一层中所含 Pd 的负载可以为 $1\text{--}250\text{g/ft}^3$,优选 $5\text{--}200\text{g/ft}^3$,更优选 $10\text{--}150\text{g/ft}^3$,更优选 $50\text{--}100\text{g/ft}^3$,甚至更优选 $85\text{--}90\text{g/ft}^3$ 。

[0027] 根据本发明,关于催化剂中其它铂族金属的存在,一般不存在限制,条件是所述金属不妨碍催化剂处理废气,特别是提供高水平的 HC 氧化和 NH_3 形成活性的能力。在本发明含义内,除非另外明确指出,术语“铂族金属”指元素 Ru、Rh、Pd、Os、Ir 和 Pt。

[0028] 根据本发明的具体实施方案,优选第一层包含小于 500ppm 的 Pt,更优选小于 500ppm 的除 Rh 和 Pd 外的其它铂族金属。根据所述优选实施方案,进一步优选第一层含有小于 50ppm 所述金属,更优选小于 10ppm ,更优选小于 1ppm ,甚至更优选小于 0.1ppm 所述金属。此外或者作为选择,根据本发明优选第二层包含小于 500ppm 的 Rh,更优选小于 500ppm 的除 Pt 和 / 或 Pd 外的其它铂族金属,甚至更优选小于 500ppm 的除 Pt 和 Pd 外的其它铂族金属。根据所述优选实施方案,还进一步优选第一层含有小于 50ppm 所述金属,更优选小于 10ppm ,更优选小于 1ppm ,甚至更优选小于 0.1ppm 所述金属。

[0029] 一般而言,根据本发明,在包含 Pt 和 Pd 的催化剂的实施方案中,对其中所含 Pt 与 Pd 的重量比不存在具体限制。应当指出,除非另外说明,根据本发明的元素和 / 或化合物的比通常指其重量比。因此,催化剂中的 Pt:Pd 重量比可以为 $1:100\text{--}10:1$,更优选 $1:70\text{--}5:1$,更优选 $1:50\text{--}2:1$,更优选 $1:30\text{--}1:1$,更优选 $1:20\text{--}1:2$,更优选 $1:15\text{--}1:5$,甚至更优选 $1:13\text{--}1:10$ 的任何范围。

[0030] 一般而言,催化剂的铂族金属组分,特别是 Pt、Pd 和 Rh 可以以任何合适的形式和

方式含在其中,条件是催化剂在处理废气中显示出高水平的 HC 氧化和 NH_3 形成活性。因此,铂族金属组分可直接含在其中和 / 或可负载于一种或多种催化剂组分,优选催化剂涂层的第一和第二层中所含一种或多种其它组分上。因此,铂族金属组分可至少部分或完全负载于一种或多种颗粒载体材料、一种或多种 OSC 材料,和 / 或一种或多种氮氧化物储存材料中的任一种上。同此,应当指出,如本发明所用术语“氮氧化物”通常指氮和氧的二元化合物,优选指 NO 、 NO_2 和 N_2O ,甚至更优选指 NO 和 NO_2 。此外,在本发明含义内,术语“ NO_x ”指化合物 NO 和 NO_2 。

[0031] 在本发明催化剂的优选实施方案中,铂族金属,特别是 Pt、Pd 和 / 或 Rh 至少部分,优选完全负载于一种或多种颗粒载体材料上。在其中多于一种铂族金属,特别是 Pd 和 Rh 含在催化剂涂层的第一层中的实施方案中,所述铂族金属优选至少部分地负载于不同的颗粒载体材料上,其中更优选铂族金属分别负载于第一和 / 或第二层中所含一种或多种颗粒载体材料和 / 或一种或多种其它组分上。

[0032] 因此,根据本发明的优选实施方案,第一层中所含 Pd 和 Rh 至少部分地负载于单独的颗粒载体材料上,优选其中 Pd 和 Rh 负载于单独的颗粒载体材料上。

[0033] 一般而言,任何可能的颗粒载体材料可包含在催化剂中,条件是它可经得起废气处理方法中所遭遇的条件,且它可适当地负载一种或多种其它 催化剂组分,特别是一种或多种铂族金属,优选 Pd 和 / 或 Pt。根据优选实施方案,颗粒载体材料包含一种或多种氧化物,更优选一种或多种金属氧化物。优选使用高表面积耐熔金属氧化物载体如氧化铝载体材料,也称为“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”。所述材料通常显示出 $60\text{--}200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的 BET 表面积。这类活性氧化铝通常为 γ 和 δ 相氧化铝的混合物,但还可含有实质量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。不同于活性氧化铝的耐熔金属氧化物可用作至少一些催化组分的载体。例如,已知本体二氧化铈、氧化锆、 α 氧化铝和其它材料用作这种用途。尽管这些材料中许多遭遇具有比活性氧化铝相当更低的 BET 表面积的缺点,该缺点倾向于被所得催化剂的较大耐久性抵消。“BET 表面积”具有其涉及用于通过 N_2 吸附测定表面积的 Brunauer, Emmett, Teller 方法的常用意义。孔径和孔体积也可使用 BET 型 N_2 吸附测定。优选活性氧化铝具有 $60\text{--}350\text{m}^2/\text{g}$,通常 $90\text{--}250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0034] 根据本发明的优选实施方案,金属氧化物,特别是金属氧化物载体颗粒,优选一种或多种颗粒载体材料中所含的,优选包含至少一种选自氧化铝、二氧化钛、二氧化钛 - 氧化铝、氧化锆 - 氧化铝、氧化钡 - 氧化铝、二氧化铈 - 氧化铝、氧化钡 - 二氧化铈 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化锆 - 氧化铝、二氧化钛 - 氧化锆及其混合物的化合物。进一步优选至少一种化合物选自氧化铝、氧化锆 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化锆 - 氧化铝及其混合物,更优选选自氧化锆 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化锆 - 氧化铝及其混合物,其中甚至更优选一种或多种颗粒载体材料包含氧化镧 - 氧化铝和 / 或氧化锆 - 氧化铝。

[0035] 根据特别优选的实施方案,一种或多种金属氧化物,特别是一种或多种颗粒载体材料中所含金属氧化物载体颗粒掺杂有一种或多种化合物。因此,金属氧化物,优选氧化铝可优选掺杂有一种或多种化合物,优选掺杂有镧和 / 或锆。在所述实施方案中,关于金属氧化物颗粒掺杂的一种或多种化合物的量不存在具体限制。因此,金属氧化物,优选氧化铝可掺杂有 30% 或更少的一种或多种化合物,优选 20% 或更少,更优选 10% 或更少,更优选 5% 或

更少,甚至更优选 1% 或更少。根据包含掺杂有镧的氧化铝的特别 优选实施方案,优选氧化铝掺杂有 0.5-25%,优选 1-15%,更优选 2-10%,更优选 3-5%,甚至更优选 3.5-4.5% 镧。此外或者作为选择,根据包含掺杂有氧化锆的氧化铝的特别优选实施方案,优选氧化铝掺杂有 0.5-50%,优选 1-40%,更优选 5-30%,更优选 15-25%,甚至更优选 18-22% 氧化锆。特别优选包含掺杂有氧化镧的氧化铝和掺杂有氧化锆的氧化铝的实施方案,其中氧化铝掺杂有 % 氧化锆,且其中其它氧化铝掺杂有 % 镧。根据其特别优选的实施方案,第一层包含掺杂有镧的氧化铝,且第二层包含掺杂有氧化锆的氧化铝作为各自的颗粒载体材料。

[0036] 一般而言,催化剂可包含任何合适量的一种或多种颗粒载体材料,条件是可提供催化剂的技术特征,特别是高水平的 HC 氧化和 NH_3 形成活性。因此,具有一种或多种颗粒载体材料的催化剂的负载可以为 $0.5\text{-}20\text{g/in}^3$,优选 $1\text{-}10\text{g/in}^3$,更优选 $1.5\text{-}5\text{g/in}^3$,更优选 $2\text{-}3\text{g/in}^3$,甚至更优选 $2.2\text{-}2.7\text{g/in}^3$ 。根据其优选实施方案,催化剂涂层的第一层中一种或多种颗粒载体材料的负载为 $0.05\text{-}10\text{g/in}^3$,优选 $0.1\text{-}5\text{g/in}^3$,更优选 $0.5\text{-}2\text{g/in}^3$,更优选 $1.0\text{-}1.5\text{g/in}^3$,甚至更优选 $1.1\text{-}1.3\text{g/in}^3$ 。此外或者作为选择,第二层中一种或多种颗粒载体材料的负载优选为 $0.05\text{-}10\text{g/in}^3$,优选 $0.1\text{-}5\text{g/in}^3$,更优选 $0.5\text{-}2\text{g/in}^3$,甚至更优选 $1.0\text{-}1.5\text{g/in}^3$ 。

[0037] 在本发明中,催化剂涂层的第一和第二层包含一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料。原则上,选自碱和 / 或碱土金属的任何元素或元素组合可含在本发明催化剂中,条件是本发明的技术效果,特别是高水平的 HC 氧化和 NH_3 形成活性由催化剂提供。根据本发明,氮氧化物储存材料中所含一种或多种碱和 / 或碱土金属优选选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr 和 Ba,更优选选自 K、Mg、Sr 和 Ba。根据特别优选的实施方案,一种或多种碱和 / 或碱土金属选自 K、Mg 和 Ba,其中更优选一种或多种氮氧化物储存材料包含 Mg 和 / 或 Ba,甚至更优选 Ba。

[0038] 一般而言,氮氧化物储存材料中所含一种或多种碱和 / 或碱土金属可以以任何合适形式包含在内,条件是催化剂能够可逆地固定氮氧化物。优选,一种或多种碱和 / 或碱土金属作为其各自的氧化物和 / 或作为它们各自的碳酸盐包含在内。根据特别优选的实施方案,一种或多种碱和 / 或碱土金属作为其各自的碳酸盐至少部分地包含在内,优选完全包含在内。

[0039] 关于催化剂涂层的第一和第二层中所含氮氧化物储存材料,除所述一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素外,还可使用任何可能的元素或化合物,条件是所述元素或化合物能够可逆地固定氮氧化物。特别是,选择氮氧化物储存材料使得它能够在较低温度下结合氮氧化物,随后在较高温度,特别是在可实现其有效催化转化的温度下释放它。更尤其是,如本文所用较低温度指在冷启动条件期间汽车废气净化所遭遇的那些,在此之前发动机至多在环境温度下。另一方面,较高温度指当废气体系达到它关于废气处理,特别是关于氮氧化物排放的转化效率完全操作的温度时遭遇的那些温度。

[0040] 在本发明含义内,应当指出术语“转化”以这样的意义使用:它包括排放物向其它化合物的化学转化,以及排放物通过化学和 / 或吸附粘合被俘获在合适俘获材料上。这特别适用于汽车废气处理中的冷启动阶段,因为排放物的有效俘获理想地具有临时储存它们直至废气处理的较热阶段中可实现其有效转化的作用。如本发明上下文中所用“排放”优选指废气排放,更优选指包含 NO_x 、CO 和烃的废气排放,甚至更优选指汽车废气中所含 NO_x 、

CO 和烃。

[0041] 根据本发明,优选氮氧化物储存材料,其除一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素外还包含至少一种选自如下的金属化合物:稀土金属化合物,特别是其各自的氧化物,优选 Ce、La、Pr、Nd 及其混合物,其中另外包含在一种或多种氮氧化物储存材料中的其它元素优选为 Ce,优选作为二氧化铈。

[0042] 原则上,可选择任何可能的氮氧化物储存材料负载,条件是可储存足量的氮氧化物,且不削弱 NO_x 储存催化剂中所含其余组分的作用。一般而言,催化剂中氮氧化物储存材料的总负载可以为 0.2-5.0g/in³,优选 0.5-3.5g/in³,更优选 1.0-2.5g/in³,更优选 1.2-2.0g/in³,甚至更优选 1.3-1.8g/in³。根据其优选实施方案,第一层中氮氧化物储存材料的负载为 0.1-5.0g/in³,优选 0.2-3.5g/in³,更优选 0.5-2.5g/in³,更优选 1.0-2.0g/in³,甚至更优选 1.2-1.4g/in³。此外或者作为选择,第二层中氮氧化物储存材料的负载优选为 0.05-3.0g/in³,更优选 0.1-1.5g/in³,更优选 0.5-1.0g/in³,更优选 0.2-0.7g/in³,甚至更优选 0.45-0.55g/in³。

[0043] 关于其中 Ba 包含在一种或多种氮氧化物储存材料中的本发明特别优选实施方案,Ba 优选以作为 BaO 计算 0.18-5g/in³,更优选 0.20-2g/in³,更优选 0.30-1g/in³,更优选 0.40-0.70g/in³,甚至更优选作为 BaO 计算 0.50-0.55g/in³的量包含在催化剂中。

[0044] 根据本发明,还特别优选第二层含有小于 500ppm 的 Ba,其中更优选第二层含有小于 50ppm 的 Ba,更优选小于 10ppm,更优选小于 1ppm,甚至更优选小于 0.1ppm 的 Ba。根据进一步优选的实施方案,第二层含有小于 500ppm 的碱和 / 或碱土金属,优选碱土金属,其中更优选第二层含有小于 50ppm 所述金属,更优选小于 10ppm,更优选小于 1ppm,甚至更优选小于 0.1ppm 所述金属。根据优选的本发明其它实施方案,第二层含有小于 500ppm 氮氧化物储存材料,优选小于 50ppm,更优选小于 10ppm,更优选小于 1ppm,甚至更优选小于 0.1ppm。

[0045] 在本发明中,催化剂涂层,特别是其中所含第一和第二层可以以任何可能的方式提供,条件是可实现本发明的技术效果,特别是高水平的 HC 氧化和 NH₃形成活性。然而,优选第一和第二层,优选含有所述层的催化剂涂层作为罩面层包含在催化剂中。如本文所用,术语“罩面层”具有其在应用于基材载体材料如蜂窝型载体成员上的催化或其它材料的薄附着涂层领域中的常用含义,其优选为充分多孔的以容许待处理气流从那里通过。

[0046] 此外,根据本发明,除第一和第二层外,一层或多层其它层可包含在催化剂涂层中。根据本发明的特别优选实施方案,第一层本身包含两层或更多单独层,其中更优选两层单独层包含于其中。所述层可具有相同的化学组成,特别是关于其中所含的 Pd 和 Rh,以及关于本发明催化剂的第一层中所含所述两层或更多单独层中分别含有的一种或多种颗粒载体材料、一种或多种 OSC 材料和一种或多种氮氧化物储存材料,或者作为选择,可在所述两层或更多单独层中分别所含所述组分中的一种或多种方面不同。特别是,在本发明含义内,催化剂的第一层中所含两层或更多单独层指提供在彼此上的单独层,且其中所述单独层各自的化学组成为根据本发明催化剂的第一层的实施方案和优选实施方案的化学组成。

[0047] 因此,根据本发明催化剂的优选实施方案,第一层包含两层或更多层单独层,所述单独层在彼此上提供。

[0048] 根据本发明的特别优选实施方案,第一层包含:

[0049] (a') 含有 Pd 的层;和

[0050] (a'') 含有 Rh 的层；

[0051] 层(a')和(a'')各自进一步包含：

[0052] 一种或多种颗粒载体材料，其中优选至少一部分铂族金属负载于一种或多种颗粒载体材料上；

[0053] 一种或多种储氧组分(OSC)材料；和

[0054] 一种或多种包含一种或多种选自碱和/或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料，且

[0055] 其中优选层(a')提供在基材上，且层(a'')提供在层(a')上。

[0056] 关于层(a')和(a'')的各个组分，特别是关于其中所含一种或多种颗粒载体材料、一种或多种储氧组分(OSC)材料和一种或多种氮氧化物储存材料，关于催化剂的第一层的实施方案和优选实施方案的组分，以及关于如前文中一般公开和定义的本发明催化剂的实施方案和优选实施方案因此同样适用。

[0057] 根据本发明的具体实施方案，优选层(a')包含小于500ppm Pt和/或Rh，优选Pt和Rh，优选小于500ppm的除Pd外的其它铂族金属。根据所述优选实施方案，进一步优选第一层含有小于50ppm所述金属，更优选小于10ppm，更优选小于1ppm，甚至更优选小于0.1ppm所述金属。此外或者作为选择，根据本发明优选层(a'')包含小于500ppm的Pt和/或Pd，优选Pt和Pd，和优选小于500ppm的除Rh外的其它铂族金属。根据所述优选实施方案，也进一步优选第一层含有小于50ppm所述金属，更优选小于10ppm，更优选小于1ppm，甚至更优选小于0.1ppm所述金属。

[0058] 因此，进一步优选本发明实施方案，其中层(a')包含小于500ppm的Pt和/或Rh，优选Pt和Rh，和优选小于500ppm的除Pd外的其它铂族金属，

[0059] 和/或，优选和，

[0060] 其中层(a'')包含小于500ppm的Pt和/或Pd，优选Pt和Pd，和优选小于500ppm的除Rh外的其它铂族金属，

[0061] 和/或，优选和，

[0062] 其中第二层包含小于500ppm的Rh，更优选小于500ppm的除Pt和/或Pd，优选Pt和Pd外的其它铂族金属。

[0063] 此外，根据另一优选实施方案，第一层的层(a')和(a'')中所含一种或多种OSC材料可以为彼此相同或不同的。根据特别优选的实施方案，层(a')和(a'')都含有一种或多种包含二氧化铈-氧化锆复合物和/或混合氧化物的OSC材料，其中更优选层(a')含有一种或多种OSC材料，所述OSC材料包含含有30-85重量%CeO₂，优选具有35-70重量%，更优选具有40-55重量%，甚至更优选具有43-47重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合物和/或混合氧化物。此外或者作为选择，层(a'')优选含有一种或多种OSC材料，所述OSC材料包含含有10-39重量%CeO₂，优选具有15-34重量%，更优选具有20-32重量%，甚至更优选具有25-30重量%二氧化铈的二氧化铈-氧化锆复合物和/或混合氧化物。

[0064] 因此，进一步优选本发明催化剂的实施方案，其中层(a')所含二氧化铈-氧化锆复合物为具有30-85重量%CeO₂，优选具有35-70重量%，更优选具有40-55重量%，甚至更优选具有43-47重量%CeO₂的二氧化铈-氧化锆复合物，

[0065] 和/或，优选和，

[0066] 其中层(a'')和/或第二层,优选层(a'')和第二层中所含二氧化铈-氧化锆复合物为具有10-39重量%CeO₂,优选具有15-34重量%,更优选具有20-32重量%,甚至更优选具有25-30重量%的二氧化铈-氧化锆复合物。

[0067] 原则上,一种或多种OSC材料的任何可能负载可选择在层(a')和(a'')中,条件是提供足够的储氧水平,且催化剂的储氧能力不妨碍它提供高水平NH₃形成和HC氧化活性的能力。根据本发明,尤其含在层(a')中的一种或多种OSC材料的负载可以为0.01-5.0g/in³,优选0.05-3.0g/in³,更优选0.1-1.0g/in³,更优选0.2-0.5g/in³,甚至更优选0.25-0.35g/in³。此外或者作为选择,尤其含在层(a'')中的一种或多种OSC材料的负载可以为0.01-7.0g/in³,优选0.05-5.0g/in³,更优选0.10-2.0g/in³,更优选0.30-1.0g/in³,更优选0.40-0.70g/in³,甚至更优选0.45-0.55g/in³。

[0068] 根据本发明的特别优选实施方案,层(a')含有50重量%或更多的一种或多种氮氧化物储存材料,优选70重量%或更多,更优选80重量%或更多,更优选90重量%或更多,更优选95重量%或更多,更优选98重量%或更多,更优选99重量%或更多,更优选99.9重量%或更多,甚至更优选其中催化剂涂层的99.99重量%的一种或多种氮氧化物储存材料含在其层(a')中。

[0069] 催化剂涂层,特别是其中所含第一和第二层可进一步包含本领域中常用于提供催化剂涂层的添加剂,例如一种或多种促进剂、一种或多种稳定剂或一种或多种粘合剂。根据优选实施方案,催化剂涂层包含一种或多种粘合剂,其中粘合剂优选包含氢氧化铝,优选为纳米颗粒形式,甚至更优选其中粘合剂包含勃姆石。

[0070] 根据本发明的优选实施方案,催化剂包含在废气处理体系中。特别是,本发明处理体系包含内燃机、与发动机流体连通的废气导管,其中如本文所述催化剂提供于废气导管中。原则上,任何可能的燃机可用于本发明处理体系中,其中优选使用稀燃发动机如柴油机或稀燃汽油机,更优选稀燃汽油机,甚至更优选汽油直接注射发动机。

[0071] 因此,本发明还涉及废气处理体系,其包含内燃机和与内燃机流体连通的废气导管,其中催化剂存在于废气导管中,其中内燃机优选为汽油机,更优选汽油直接注射发动机。

[0072] 根据特别优选的实施方案,其中包含催化剂的废气处理体系含有一种或多种其它组分。特别是,废气处理体系优选另外含有位于废气导管中的选择性催化还原(SCR)催化剂,SCR催化剂优选位于催化剂下游。更优选,废气处理体系不另外包含将还原剂供入废气导管中的工具,特别是位于催化剂与SCR催化剂之间的供入还原剂的工具。在本发明含义内,“还原剂”指可用于该功能的任何可能的化合物,条件是它适于将氮氧化物还原,特别是在SCR催化剂中,其中所述还原剂优选指氨和/或脲,特别是氨。

[0073] 适用于废气处理体系中的SCR催化剂组分为能够在600℃以下的温度下有效地催化NO_x组分还原使得甚至在通常与较低废气温度有关的低负载条件下可以处理足够的NO_x水平的组分。优选,催化剂颗粒取决于优选加入体系中的还原剂如NH₃的量,能够将至少50%的NO_x组分转化成N₂。就这点而言,组合物的另一理想属性是它具有催化O₂与任何过量NH₃反应成N₂和H₂O的能力,使得NH₃不排放到大气中。用于排放处理体系中的有用SCR催化剂组合物还应对大于650℃的温度具有耐热性。

[0074] 合适的SCR催化剂组合物例如描述于US4,961,917和US5,516,497中。合适的组

合物包括如下中的一种或两种：以促进剂加沸石的总重量的约 0.1-30 重量%，优选约 1-5 重量%的量存在于沸石中的铁和铜促进剂。除它们催化将 NO_x 用 NH_3 还原成 N_2 的能力外，所公开的组合物还可促进过量 NH_3 与 O_2 的氧化，尤其是对于具有较高促进剂浓度的那些组合物。根据本发明，特别优选含 Cu 的 SCR 催化剂用于废气处理体系中，所述废气处理体系优选包含催化剂，更优选除 Cu 外，含有 Fe 的 SCR 催化剂。

[0075] 因此，根据本发明的特别优选实施方案，催化剂包含在废气处理体系中，所述废气处理体系进一步含有在废气导管中的选择性催化还原 (SCR) 催化剂，优选含铜 SCR 催化剂，更优选含有 Cu 和 Fe 的 SCR 催化剂，SCR 催化剂优选位于催化剂下游。

[0076] 本发明催化剂可容易地通过现有技术熟知的方法制备。特别是，可将催化剂材料的几种组分作为一种或多种组分的混合物在顺序步骤中以催化剂生产领域的技术人员容易了解的方式施涂于基材上。生产本发明催化剂的典型方法是分别将一种或多种铂族金属、一种或多种颗粒载体材料、一种或多种储氧组分 (OSC) 材料和一种或多种氮氧化物储存材料作为涂层或罩面层提供在合适载体成员的气流通道壁上，其中催化剂涂层中所含第一和第二层的各自组分作为两层或更多层罩面层提供在基材上。

[0077] 根据本发明，可将各罩面层的组分分别加工成淤浆，优选含水淤浆。然后可将基材顺序地浸入用于各罩面层的各自淤浆中，其后除去过量淤浆以在基材的气流通道壁上提供两种或更多种淤浆的薄涂层。然后将涂覆基材干燥并煅烧以提供各自组分在通道壁上的附着涂层。因此，在基材上提供第一罩面层以后，然后可将涂覆基材浸入另一淤浆中以形成沉积于第一罩面层上的第二罩面层。然后将基材干燥和 / 或煅烧，其中干燥和 / 或煅烧步骤优选在基材上提供罩面层或在催化剂上提供第二或其它罩面层的各个步骤以后进行。

[0078] 因此，本发明还涉及制备催化剂的方法，其包括如下步骤：

[0079] (i) 提供基材；

[0080] (ii) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Pd 料源浸渍，其中浸渍优选通过初始润湿实现；

[0081] (iii) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Rh 料源浸渍，其中浸渍优选通过初始润湿实现；

[0082] (iv) 将步骤 (ii) 和 (iii) 中所得产物结合，优选通过混合；

[0083] (v) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂，优选水，更优选蒸馏水加入步骤 (iv) 所得产物中以得到淤浆，优选通过将所得混合物混合；

[0084] (vi) 将步骤 (v) 所得淤浆研磨，优选至 $50\ \mu\text{m}$ 或更小，更优选 $30\ \mu\text{m}$ 或更小，更优选 $20\ \mu\text{m}$ 或更小，甚至更优选 $10\ \mu\text{m}$ 或更小的粒度 d_{90} ；

[0085] (vii) 将步骤 (vi) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层，优选作为罩面层提供在基材上；

[0086] (viii) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Pt 料源和 / 或至少一种 Pd 料源，优选 Pt 料源和 Pd 料源浸渍，其中浸渍优选通过初始润湿实现；

[0087] (ix) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂，优选水，更优选蒸馏水加入步骤 (viii) 所得产物中以得到淤浆，优选通过将所得混合物混合；

[0088] (x) 将步骤 (ix) 所得淤浆研磨, 优选至 $50\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $30\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $20\ \mu\text{m}$ 或更小, 甚至更优选 $10\ \mu\text{m}$ 或更小的粒度 d_{90} ;

[0089] (xi) 将步骤 (x) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层, 优选作为单层提供在基材上;

[0090] 其中干燥步骤和 / 或煅烧步骤优选在步骤 (vii) 和 / 或步骤 (xi) 以后进行, 更优选干燥步骤后接煅烧步骤, 其中甚至更优选干燥步骤和 / 或煅烧步骤, 优选干燥步骤后接煅烧步骤在各个步骤 (vii) 和 (xi) 以后进行,

[0091] 其中催化剂所含一种或多种氮氧化物储存材料中包含的碱和碱土金属总量以各自的碱金属氧化物 M_2O 和碱土金属氧化物 MO 计为 $0.18\text{--}2.0\text{g/in}^3$, 优选 $0.2\text{--}1.5\text{g/in}^3$, 更优选 $0.3\text{--}1.0\text{g/in}^3$, 更优选 $0.4\text{--}0.8\text{g/in}^3$, 更优选 $0.45\text{--}0.6\text{g/in}^3$, 甚至更优选 $0.5\text{--}0.55\text{g/in}^3$ 。

[0092] 在本发明方法中, 步骤 (ii) 的一种或多种颗粒载体材料不是步骤 (iii) 中所用相同的颗粒载体材料, 使得根据本发明方法, Pd 和 Rh 在所述步骤中不负载于相同颗粒载体材料上。

[0093] 根据本发明方法的优选实施方案, 步骤 (xi) 中提供的催化剂层含有小于 50ppm, 更优选小于 10ppm, 更优选小于 1ppm, 甚至更优选小于 0.1ppm 的 Ba。

[0094] 在本发明含义内, 术语“浸渍”指方法的结果, 其中将含有一种或多种组分, 特别是含有 Pt 和 / 或 Pd 的溶液放入给定载体材料, 特别是颗粒载体材料的孔中。在优选实施方案中, 所述组分的浸渍通过初始润湿实现, 其中例如含 Pt 和 / 或 Pd 的稀溶液的体积近似地等于载体的孔体积。初始润湿浸渍通常导致一种或多种组分的溶液在载体的整个孔体系中基本均匀地分布。

[0095] 在本发明中, 进一步优选提供包含 Pd 的单独层 (a') 和包含 Rh 的 (a''), 使得本发明进一步涉及制备催化剂的方法, 所述方法包括如下步骤:

[0096] (i) 提供基材;

[0097] (ii) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Pd 料源浸渍, 其中浸渍优选通过初始润湿实现;

[0098] (iii) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂, 优选水, 更优选蒸馏水加入步骤 (ii) 所得产物中以得到淤浆, 优选通过将所得混合物混合;

[0099] (iv) 将步骤 (iii) 所得淤浆研磨, 优选至 $50\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $30\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $20\ \mu\text{m}$ 或更小, 甚至更优选 $10\ \mu\text{m}$ 或更小的粒度 d_{90} ;

[0100] (v) 将步骤 (iv) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层, 优选作为单层提供在基材上;

[0101] (vi) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Rh 料源浸渍, 其中浸渍优选通过初始润湿实现;

[0102] (vii) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂, 优选水, 更优选蒸馏水加入步骤 (vi) 所得产物中以得到淤浆, 优选通过将所得混合物混合;

[0103] (viii) 将步骤 (vii) 所得淤浆研磨, 优选至 $50\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $30\ \mu\text{m}$ 或更

[0104] 小, 更优选 $20\ \mu\text{m}$ 或更小, 甚至更优选 $10\ \mu\text{m}$ 或更小的粒度 d_{90} ;

[0105] (ix) 将步骤 (viii) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层, 优选作为单层面提供于基材上;

[0106] (x) 将一种或多种颗粒载体材料用至少一种 Pt 料源和 / 或至少一种 Pd 料源, 优选用 Pt 料源和 Pd 料源浸渍, 其中浸渍优选通过初始润湿实现;

[0107] (xi) 将一种或多种储氧组分 (OSC) 材料、一种或多种包含一种或多种选自碱和 / 或碱土金属的元素的氮氧化物储存材料和溶剂, 优选水, 更优选蒸馏水加入步骤 (x) 所得产物中以得到淤浆, 优选通过将所得混合物混合;

[0108] (xii) 将步骤 (xi) 所得淤浆研磨, 优选至 $50\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $30\ \mu\text{m}$ 或更小, 更优选 $20\ \mu\text{m}$ 或更小, 甚至更优选 $10\ \mu\text{m}$ 或更小的粒度 d_{90} ;

[0109] (xiii) 将步骤 (xii) 的所得淤浆在一个或多个涂覆步骤中作为层, 优选作为单层面提供在基材上;

[0110] 其中干燥步骤和 / 或煅烧步骤优选在步骤 (v) 和 / 或步骤 (ix) 和 / 或步骤 (xiii) 以后进行, 更优选干燥步骤后接煅烧步骤, 其中甚至更优选干燥步骤和 / 或煅烧步骤, 优选干燥步骤后接煅烧步骤在各个步骤 (v)、(ix) 和 (xiii) 以后进行, 其中催化剂中所含一种或多种氮氧化物储存材料中包含的碱和碱土金属总量以各自的碱金属氧化物 M_2O 和碱土金属氧化物 MO 计为 $0.18\text{--}2.0\text{g/in}^3$, 优选 $0.2\text{--}1.5\text{g/in}^3$, 更优选 $0.3\text{--}1.0\text{g/in}^3$, 更优选 $0.4\text{--}0.8\text{g/in}^3$, 更优选 $0.45\text{--}0.6\text{g/in}^3$, 甚至更优选 $0.5\text{--}0.55\text{g/in}^3$ 。

[0111] 根据所述其它本发明方法的优选实施方案, 步骤 (xiii) 中提供的催化剂层优选含有小于 500ppm 的 Ba, 更优选小于 500ppm 氮氧化物储存材料, 其中甚至更优选步骤 (ix) 和 (xiii) 中提供的所得催化剂层优选含有小于 500ppm 的 Ba, 更优选小于 500ppm 氮氧化物储存材料。

[0112] 根据优选的本发明其它实施方案, 催化剂根据用于制备催化剂, 特别是制备根据本发明催化剂的实施方案和优选实施方案中任一项的催化剂的本发明方法得到或可得到。因此, 根据本发明, 制备催化剂的方法优选为制备催化剂的方法, 其中催化剂为根据本发明实施方案和优选实施方案的催化剂。

[0113] 除这些实施方案中, 本发明还涉及使用本发明催化剂处理含有氮氧化物的气流的方法。更具体而言, 本发明方法包括引导氮氧化物气流经过和 / 或通过本发明催化剂。根据本发明方法的优选实施方案, 气流优选为由内燃机, 更优选汽油机产生的废气流, 其中更优选废气由在稀燃汽油机中, 甚至更优选在汽油直接注射发动机中的燃烧产生的废气。

[0114] 因此, 本发明还涉及处理包含氮氧化物的气流的方法, 其包括引导所述气流经过和 / 或通过本发明催化剂, 其中气流优选为由内燃机, 更优选汽油机, 更优选稀燃汽油机, 甚至更优选汽油直接注射发动机产生的废气流。根据本发明方法的优选实施方案, 废气流在贫与富相之间, 优选在 $0.50\text{--}2.3$, 更优选 $0.75\text{--}2.1$, 更优选 $0.85\text{--}2.0$, 更优选 $0.90\text{--}1.95$, 更优选 $0.93\text{--}1.9$, 更优选 $0.96\text{--}1.9$, 甚至更优选 $0.97\text{--}1.9$ 的 λ 值之间定期交替变化。

[0115] 最后, 本发明还涉及本发明催化剂作为三效催化剂, 特别是在处理汽车废气, 更优选处理汽油机废气, 甚至更优选处理来自汽油直接注射发动机的废气中的用途, 所述废气在贫与富相之间定期交替变化。特别是, 优选使用本发明催化剂处理汽车废气, 其中所述废气优选在 $0.50\text{--}2.3$, 更优选 $0.75\text{--}2.1$, 更优选 $0.85\text{--}2.0$, 更优选 $0.90\text{--}1.95$, 更优选 $0.93\text{--}1.9$, 更优选 $0.96\text{--}1.9$, 甚至更优选 $0.97\text{--}1.9$ 的 λ 值之间定期交替变化。

附图说明

[0116] 图 1 显示实施例 2 和对比例 1 的催化剂关于 NH_3 形成活性的试验结果, 其中 NH_3 形成用二次离子质谱仪 (来自 Villinger&Federer 的 Twin MS) 侧脸。结果分别由在 300°C 的催化剂床温度和对于 0.93、0.96、0.97 和 0.98 的富 λ 变化范围, 1.9 的贫 λ 下试验得到。“ NH_3 收率 / %” 值表示在富燃发动机操作期间以 % 表示的各自的 NH_3 收率。

[0117] 图 2 显示使用火焰离子化检测器, 实施例 2 和对比例 1 的催化剂关于汽车废气中所含烃排放的转化率的试验结果。如同关于图 1 的, 结果分别由在 300°C 的催化剂床温度和对于 0.93、0.96、0.97 和 0.98 的富 λ 变化范围, 1.9 的贫 λ 下试验得到。“HC 转化率 / %” 值表示在废气通过根据所述实施例的催化剂以后转化的汽车废气中起初所含烃的百分数。

[0118] 图 3 显示实施例 1 和 2 以及对比例 2 的催化剂关于 NH_3 形成活性和汽车废气中所含烃排放的转化率的试验结果。结果由在 300°C 的床温度和 1.9 的贫 λ 下试验得到。“ NH_3 收率 / %” 的值表示富燃发动机操作期间以 % 表示的各自的 NH_3 收率。“富 HC %” 和 “贫 HC %” 值分别表示在废气通过根据所述实施例的催化剂以后转化的汽车废气中起初所含烃的 %, 其中 “贫 HC” 表示 1.9 的贫 λ 期间的烃转化率, “富 HC” 表示 0.93、0.96、0.97 和 0.98 的富 λ 变化范围期间的平均烃转化率。

实施例

[0119] 实施例 1

[0120] (内层)

[0121] 将硝酸钯溶液形式的钯通过行星式混合机 (P- 混合机) 浸渍在掺杂有 4% 钨的高表面积 γ 氧化铝上以形成湿粉末, 同时实现初始润湿。选择 Pd 的量以实现催化剂层中 $85.5\text{g}/\text{ft}^3\text{Pd}$ 的最终浓度。

[0122] 然后将 Pd 负载型高表面积 γ 氧化铝、具有 45% CeO_2 、2% Pr_6O_{11} 、8% La_2O_3 和 45 重量 % ZrO_2 的二氧化铈 - 氧化锆复合物、氧化锆、氧化钡和粘合剂以基于催化剂的煅烧重量分别约 67%、18%、3%、6% 和 3% 的浓度结合而用水形成含水淤浆。氧化锆作为乙酸盐胶体溶液引入, 氧化钡作为乙酸钡溶液引入。然后将所得淤浆研磨至小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 90% 粒度。

[0123] 然后将淤浆涂在堇青石载体上以在其上提供作为内层的第一罩面层, 其中堇青石基材具有 51.2in^3 (0.84L) 的体积、600 的孔 / 平方英寸的孔密度和约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的壁厚度。在涂覆以后, 将具有内层的载体干燥, 然后在 550°C 的温度下煅烧 1 小时。内层的总负载为 $1.65\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0124] (中间层)

[0125] 将硝酸铑溶液形式的铑通过行星式混合机 (P- 混合机) 浸渍在掺杂有 4% 钨的高表面积 γ 氧化铝上以形成湿粉末, 同时实现初始润湿。选择 Rh 的量以实现催化剂层中 $2\text{g}/\text{ft}^3\text{Rh}$ 的最终浓度。

[0126] 然后将 Rh 负载型高表面积 γ 氧化铝、具有 28% CeO_2 、7% Pr_6O_{11} 、7% Nd_2O_3 、58 重量 % ZrO_2 的二氧化铈 - 氧化锆复合物、氧化锆和氧化钡以基于催化剂的煅烧重量分别约 49%、49%、2, 4% 和 2, 4% 的浓度结合而用水形成含水淤浆。氧化钡作为乙酸钡溶液引入。然后将所得淤浆研磨至小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的 90% 粒度。

[0127] 然后将淤浆涂覆在内层上以在其上提供作为中间层的第二罩面层。在涂覆以后,将具有内层和中间层的载体干燥,然后在 550℃ 的温度下煅烧 1 小时。中间层的总负载为 1.1g/in³。

[0128] (外层)

[0129] 通过行星式混合机(P-混合机)将铂四甲基氢氧化铵配合物溶液形式的铂,随后将硝酸钯溶液形式的钯浸渍在掺杂有 20% 氧化锆的高表面积 γ 氧化铝上以形成湿粉末,同时实现初始润湿。选择 Pt 和 Pd 的量以实现催化剂层中 8g/ft³Pt 和 9.5g/ft³Pd 的最终浓度。

[0130] 然后通过将 Pt 和 Pd 负载型高表面积 γ 氧化铝、氧化锆和粘合剂以基于催化剂的煅烧重量分别约 97%、1.6% 和 1.6% 的浓度结合而用水形成含水淤浆。氧化锆作为乙酸盐胶体溶液引入,氧化钡作为乙酸钡溶液引入。然后将所得淤浆研磨至小于 10 μ m 的 90% 粒度。

[0131] 然后将淤浆涂覆在中间层上以提供作为催化剂外层的第三罩面层。在涂覆以后,将具有内层、中间层和外层的载体干燥,然后在 550℃ 的温度下煅烧 1 小时。外层的总负载为 1.6g/in³。

[0132] 实施例 2

[0133] 实施例 2 的催化剂根据实施例 1 的程序制备,其中为制备外层,使掺杂有 20% 氧化锆的高表面积 γ 氧化铝负载 Pt 和 Pd 以实现催化剂外层中 8g/ft³Pt 和 9.5g/ft³Pd 的最终浓度。外层中存在的组分为以基于催化剂的煅烧重量分别约 65%、32%、1.6% 和 1.6% 的 Pt 和 Pd 负载型高表面积 γ 氧化铝、具有 28%CeO₂、7%Pr₆O₁₁、7%Nd₂O₃、58% 重量 ZrO₂ 的二氧化铈-氧化锆复合物、氧化锆和粘合剂。外层的总负载为 1.6g/in³。

[0134] 对比例 1

[0135] (内层)

[0136] 通过将高表面积 γ 氧化铝、具有 28%CeO₂、7%Pr₆O₁₁、7%Nd₂O₃、58 重量 %ZrO₂ 的二氧化铈-氧化锆复合物、氧化锆和粘合剂以基于催化剂的煅烧重量约 23%、70%、0.5% 和 0.3% 的浓度结合而用水形成含水淤浆。氧化锆作为乙酸盐胶体溶液引入。然后将所得淤浆研磨至小于 10 μ m 的 90% 粒度。

[0137] 然后将淤浆涂在堇青石载体上以在其上提供作为内层的第一罩面层,其中堇青石基材具有 51.2in³(0.84L) 的体积、600 的孔/平方英寸的孔密度和约 100 μ m 的壁厚度。在涂覆以后,将具有内层的载体干燥,然后在 550℃ 的温度下煅烧 1 小时。内层的总负载为 1.08g/in³。

[0138] (中间层)

[0139] 将硝酸钯溶液形式的钯通过行星式混合机(P-混合机)浸渍在掺杂有 4% 钌的高表面积 γ 氧化铝上以形成湿粉末,同时实现初始润湿。选择 Rh 的量以实现催化剂层中 95g/ft³Pd 的最终浓度。

[0140] 然后通过将 Rh 负载型高表面积 γ 氧化铝、具有 28%CeO₂、7%Pr₆O₁₁、7%Nd₂O₃、58 重量 %ZrO₂ 的二氧化铈-氧化锆复合物和氧化钡以基于催化剂的煅烧重量分别约 59%、36% 和 5% 的浓度结合而用水形成含水淤浆。氧化钡作为乙酸钡溶液引入。然后将所得淤浆研磨至小于 10 μ m 的 90% 粒度。

[0141] 然后将淤浆涂覆在内层上以在其上提供作为中间层的第二罩面层。在涂覆以后,

将具有内层和中间层的载体干燥,然后在 550℃ 的温度下煅烧 1 小时。中间层的总负载为 2.05g/in³。

[0142] (外层)

[0143] 通过行星式混合机(P-混合机)将硝酸铈溶液形式的铈,随后将铂四甲基氢氧化铵配合物溶液形式的铂浸渍在高表面积 γ 氧化铝上以形成湿粉末,同时实现初始润湿。选择 Rh 和 Pt 的量以实现催化剂层中 2g/ft³Rh 和 8g/ft³Pt 的最终浓度。

[0144] 然后通过将 Rh 和 Pt 负载型高表面积 γ 氧化铝、具有 28%CeO₂、7%Pr₆O₁₁、7%Nd₂O₃、58%重量 ZrO₂的二氧化铈-氧化锆复合物、氧化锆、氧化钡和粘合剂以基于催化剂的煅烧重量分别约 78%、16%、3%、3% 和 3% 的浓度结合而用水形成含水淤浆。氧化锆作为乙酸盐胶体溶液引入,氧化钡作为乙酸钡溶液引入。然后将所得淤浆研磨至小于 10 μ m 的 90% 粒度。

[0145] 然后将淤浆涂覆在中间层上以提供作为催化剂外层的第三罩面层。在涂覆以后,将具有内层、中间层和外层的载体干燥,然后在 550℃ 的温度下煅烧 1 小时。外层的总负载为 1.6g/in³。

[0146] 对比例 2

[0147] 对比例 2 的催化剂根据对比例 1 的程序制备,其中为制备中间层,使掺杂有 4% 钨的高表面积 γ 氧化铝负载 Pd 以实现催化剂中间层中 102g/ft³Pd 的最终浓度。为制备外层,将高表面积 γ 氧化铝负载 Rh 以实现催化剂外层中 6g/ft³Rh 的最终浓度。

[0148] 试验描述 NH₃形成和 HC氧化:

[0149] 根据以下程序测试由实施例 1 和 2 和对比例 1 和 2 得到的催化剂的烃氧化和 NH₃形成效率。

[0150] 设置六缸稀燃汽油机以 3000rpm 操作以产生出口处温度为 500℃ 的废气。发动机的空气燃料比设置为相当于 2 的 λ 值。催化剂床温度在这些条件下为 450℃。发动机在这些条件下操作 60 秒,随后切换至相当于 0.98 的 λ 的空气燃料比。该周期重复 14 次。随后降低发动机负载以降低废气温度约 50℃,并以重复 14 个具有交替 λ 的周期。重复该操作直至实现~ 200℃ 的废气温度。

[0151] NH₃形成率用二次离子质谱仪(来自 Villinger&Federer 的 Twin MS)测量。富燃发动机操作期间以 % 表示的 NH₃收率如下计算:

[0152]

$$A_{NH_3} = \frac{\left(\sum NH_3^{\text{质量出口}} / 17 \right)}{\left(\sum NO_x^{\text{质量入口}} / 46 \right)} \cdot 100$$

[0153] 总烃浓度在催化剂以前和以后使用当前技术的火焰离子化检测器测量。以 % 表示的氧化成 CO₂的总烃量 (THC) 如下计算:

[0154]

$$U_{THC} = \left(1 - \left(\frac{THC^{\text{质量出口}}}{THC^{\text{质量入口}}} \right) \right) \cdot 100$$

[0155] 在另一试验程序中,将温度和贫 λ 保持在~ 300℃ 下恒定,并改变富 λ 。

[0156] 图 1 和 2 分别显示在 300℃ 的床温度和对于 0.93、0.96、0.97 和 0.98 的富 λ 变化范围,1.9 的贫 λ 下催化剂试验结果。如从试验数据可见,与对比例 1 相比,由实施例 2 得

到的催化剂试样显示出在 0.93、0.96 和 0.97 的富 λ 值下明显优秀的 NH_3 形成率（参见图 1）。关于 HC 转化效率，从图 2 中可获悉实施例 2 的本发明催化剂在测试的所有富 λ 值下明显优于对比例 1。

[0157] 另一方面，图 3 显示与对比例 2 相比，本发明催化剂的平均性能，其中试验在 350℃ 的床温度下进行。如从试验结果可见，由实施例 1 和 2 得到的本发明试样和来自对比例 2 的试样显示出在贫和富 λ 值下关于 HC 转化率的可比活性。然而，使用本发明催化剂得到的平均 NH_3 收率明显超过使用来自对比例 2 的催化剂试样实现的平均 NH_3 收率。

[0158] 因此，如对比试验中所示，当用于交替富和贫相的废气处理中时，本发明催化剂显示出极大改进的 NH_3 形成活性，同时仍提供关于烃馏分转化率的高氧化活性。因此，根据本发明提供一种催化剂，其可提供显著的 NH_3 收率，而不危及催化剂在废气排放的贫和富相下处理烃排放的催化剂能力。

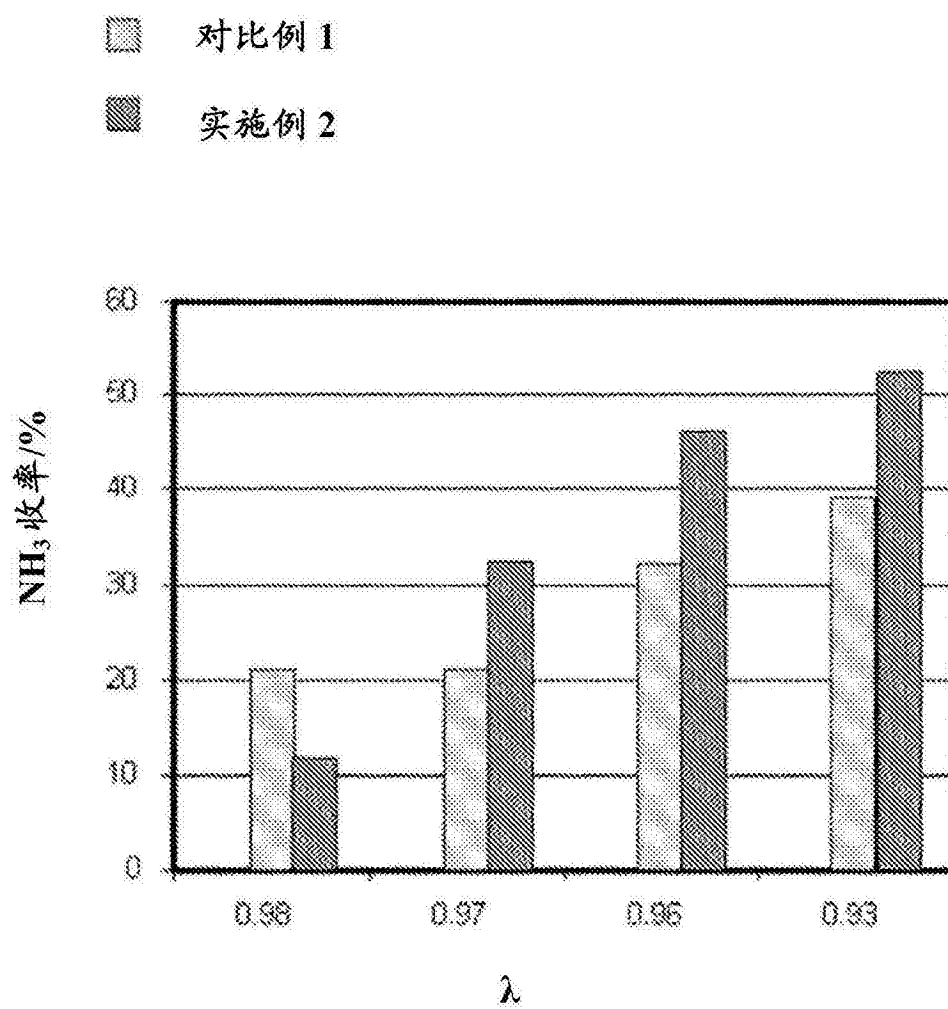


图 1

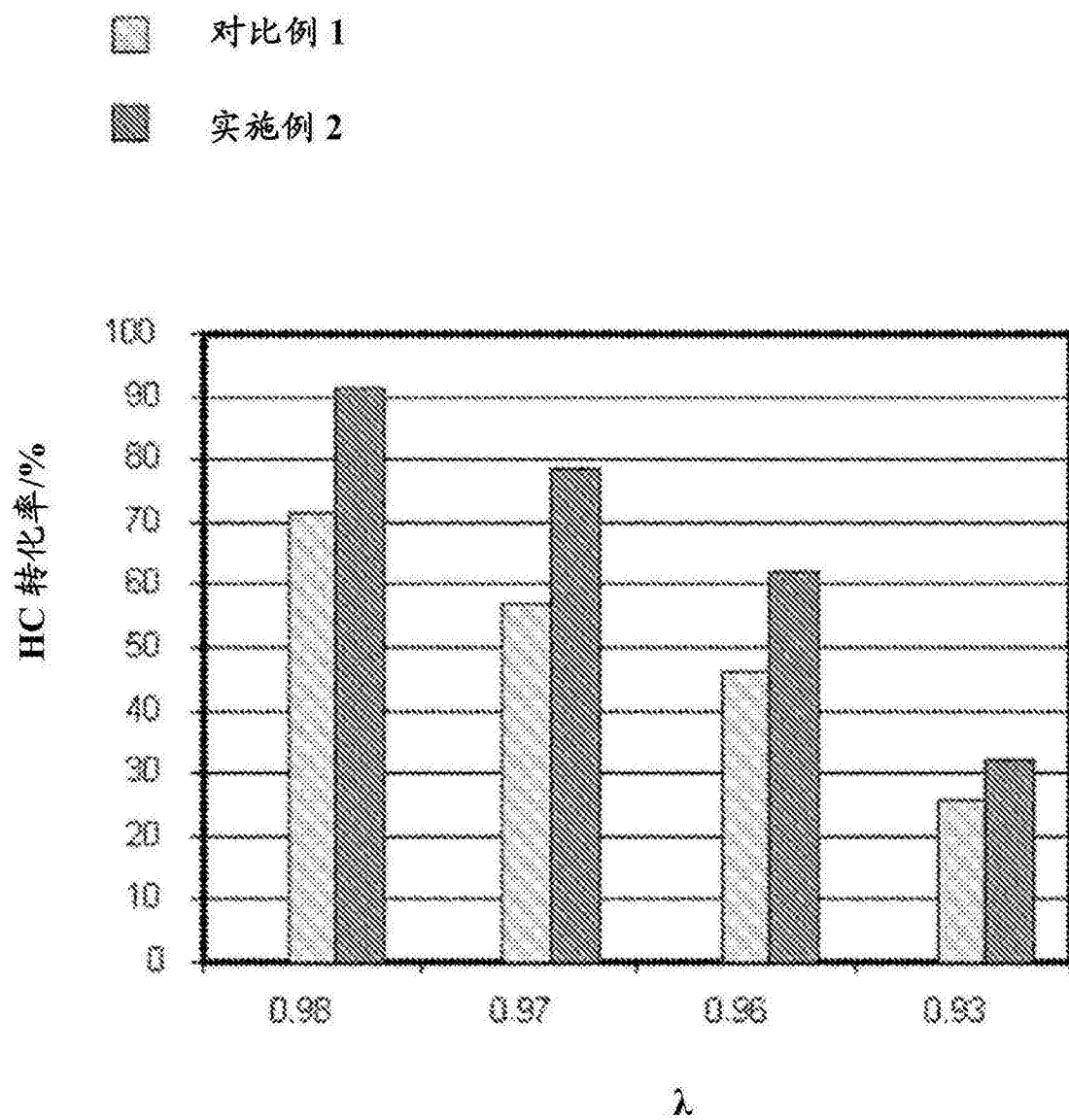


图 2

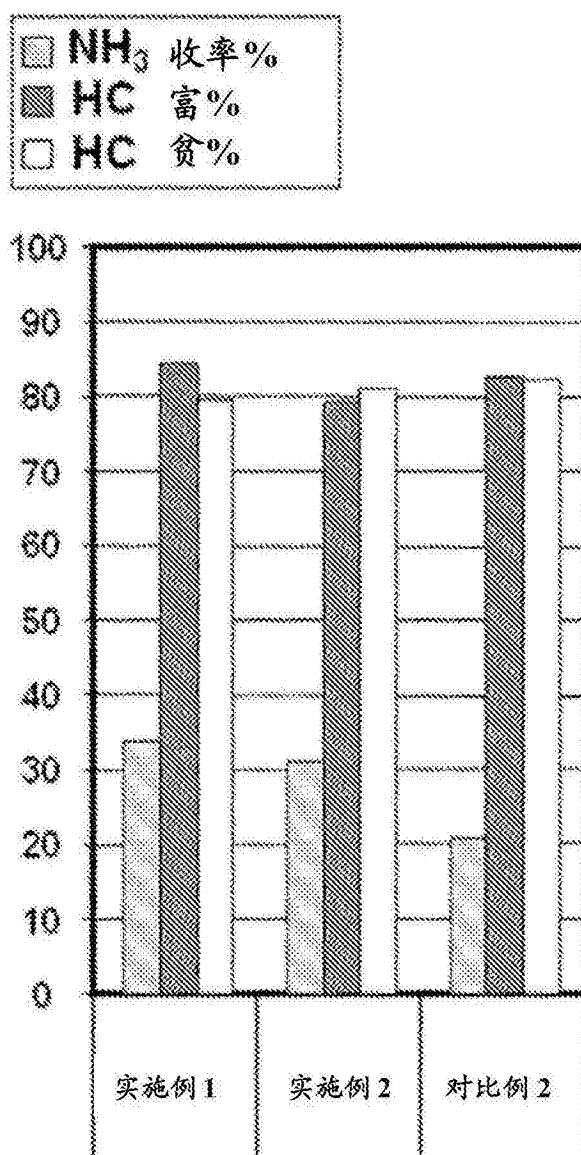


图 3