



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104053870 B

(45)授权公告日 2018.12.14

(21)申请号 201280065003.2

(22)申请日 2012.11.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104053870 A

(43)申请公布日 2014.09.17

(30)优先权数据
13/309,265 2011.12.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/067208 2012.11.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/082367 EN 2013.06.06

(73)专利权人 巴斯夫公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 S·孙 S·A·罗斯
T·W·穆勒-斯塔奇 A·斯阿尼

(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.
F01N 3/10(2006.01)
B01J 23/40(2006.01)
F01N 3/28(2006.01)

(56)对比文件
JP 5-277369 A,1993.10.26,
US 2008/0227627 A1,2008.09.18,
US 2010/0186375 A1,2010.07.29,
审查员 常征

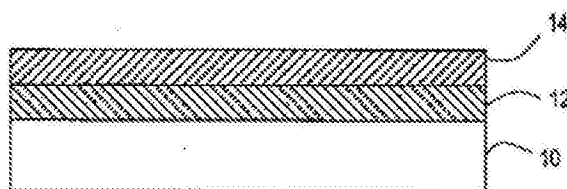
权利要求书1页 说明书12页 附图13页

(54)发明名称

柴油氧化催化剂、系统和处理方法

(57)摘要

本发明描述包含包括浸渍在促进的非沸石载体上的铂族金属的第一洗涂层的柴油氧化催化剂。促进剂是锡、锰、铟、第VIII族金属中的一种或多种。本发明也描述制备和使用柴油氧化催化剂,包括排放物处理系统的方法。



1. 一种包含基材的催化制品,所述基材具有包含浸渍在非沸石载体上的包括铂的第一铂族金属的第一洗涂层,所述载体用选自锡、锰、铟、第VIII族金属及其组合组成的组的促进剂促进,其中所述第VIII族金属为铱,

所述催化制品进一步包含基本上不包含铂族金属的底涂洗涂层,所述底涂洗涂层位于所述基材与所述第一洗涂层之间,其中基本上无铂族金属是指不在大于1 g/ft³的浓度下故意添加铂族金属至底涂洗涂层中。

2. 如权利要求1所述的催化制品,所述催化制品进一步包含在载体上包含第二铂族金属的第二洗涂层。

3. 如权利要求2所述的催化制品,其中小于或等于10%的总铂族金属在所述第二洗涂层中。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的催化制品,其中所述促进剂呈与所述非沸石载体的固溶体形式。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的催化制品,其中所述第一铂族金属包括铂与钯的混合物。

6. 如权利要求4所述的催化制品,其中所述第一铂族金属包括铂与钯的混合物。

7. 如权利要求2或3所述的催化制品,其中所述第一洗涂层和所述第二洗涂层中的一个或多个进一步包含沸石。

8. 如权利要求2或3所述的催化制品,其中所述第一洗涂层与所述第二洗涂层两者均基本上不含沸石,其中基本上不含沸石是指载体中存在的沸石小于5重量%。

9. 一种处理由柴油发动机排放的排气气流的方法,所述方法包括使所述排气气流穿过如权利要求1-8中任一项所述的催化制品。

10. 一种排气处理系统,所述系统包括:

柴油发动机;以及

安置在所述柴油发动机下游且与所述柴油发动机流通的柴油氧化催化剂,所述柴油氧化催化剂包含如权利要求1-8中任一项所述的催化制品。

11. 一种制备根据权利要求1-8中任一项所述的催化制品的方法,所述方法包括:

用包括铂的铂族金属浸渍促进的非沸石载体,所述促进的非沸石载体具有选自锡、锰、铟、第VIII族金属及其组合组成的组的促进剂,其中所述第VIII族金属为铱;

干燥且锻烧以将所述铂族金属固定于所述促进的非沸石载体上,得到锻烧促进的非沸石载体;

形成包含所述锻烧促进的非沸石载体的洗涂浆料;以及

用所述洗涂浆料洗涂基材以形成第一洗涂层,

其中在所述洗涂之前,所述基材已涂有基本上不包含铂族金属的底涂洗涂层,其中基本上无铂族金属是指不在大于1 g/ft³的浓度下故意添加铂族金属至底涂洗涂层中。

12. 如权利要求11所述的方法,其中所述促进剂呈与所述非沸石载体的固溶体形式。

13. 如权利要求11或12所述的方法,其中所述促进剂包含锰、铟和铱。

14. 如权利要求11或12所述的方法,其中所述促进剂包含锡、铟和铱。

柴油氧化催化剂、系统和处理方法

技术领域

[0001] 公开用于柴油发动机排气排放系统的柴油氧化催化剂(DOC)以及它们的制造和使用方法。特定实施方案涉及包含锡和锰的一种或多种作为活性促进剂的柴油氧化催化剂。

[0002] 背景

[0003] 柴油发动机排气是非均质混合物,其不仅含有气态排放物,如一氧化碳(“CO”)、未燃烧烃(“HC”)和氮氧化物(“NO_x”),而且也含有构成所谓颗粒或颗粒物质的冷凝相物质(液体和固体)。通常,在柴油发动机排气系统中提供催化剂组合物和安置所述组合物的基材以便将这些排气组分中的某些或所有组分转化成无害组分。举例而言,柴油机排气系统可含有以下一种或多种:柴油氧化催化剂、烟尘过滤器和用于还原NO_x的催化剂。

[0004] 已知含有铂族金属、碱金属及其组合的氧化催化剂可通过将HC和CO气态污染物与一定比例的颗粒物质两者氧化成二氧化碳和水来转化这些污染物,从而有助于处理柴油发动机排气。所述催化剂已通常含于称为柴油氧化催化剂(DOC)的单元中,所述单元被放置在柴油发动机的排气装置中以在将排气排放至大气之前对其进行处理。除转化气态HC、CO和颗粒物质之外,含有铂族金属(通常分散于耐高温氧化物载体上)的氧化催化剂也促进将一氧化氮(NO)氧化成NO₂。柴油机排气的总颗粒排放物由三种主要组分组成。一种组分是固体,即干燥固体含碳部分或烟尘部分。这种干燥含碳物质构成通常与柴油机排气相关的可见烟尘排放物。颗粒物质的第二组分是可溶性有机部分(“SOF”)。视柴油机排气的温度而定,SOF可以蒸气形式或以气溶胶(液体冷凝物的细微液滴)形式存在于柴油机排气中。它在52°C的标准颗粒收集温度下通常以冷凝液体形式存在于稀释排气中,如由美国重型瞬态联邦测试程序(U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure)的标准测量测试中所指定。这些液体由两个来源产生:(1)每次活塞上下移动时自发动机的汽缸壁上扫除的润滑油;和(2)未燃烧或部分燃烧的柴油机燃料。

[0005] 颗粒物质的第三组分是所谓硫酸盐部分。硫酸盐部分由存在于柴油机燃料中的少量硫组分形成。在柴油机燃烧期间形成小比例的SO₃,其转而快速地与排气中的水结合以形成硫酸。硫酸以凝聚相形式与呈气溶胶形式的颗粒聚集,或吸附到其它颗粒组分上,从而增加TPM的质量。

[0006] 随着排放物法规变得更加严格,存在开发提供改进性能(例如起燃性能)的柴油氧化催化剂(DOC)系统的持续目标。也存在尽可能高效利用DOC的组分(例如沸石和钨)的目标。

[0007] 概述

[0008] 一个方面涉及一种催化剂制品。各种实施方案列于以下。应了解以下所列的实施方案可不仅如下所列进行组合,而且可根据本发明的范围呈其它适合组合形式。

[0009] 在实施方案1中,催化剂制品具有包含浸渍在非沸石载体上的包括铂的第一铂族金属的第一涂层,所述载体用选自锡、锰、钨、第VIII族金属及其组合组成的组的促进剂促进。

[0010] 实施方案2包括实施方案1的催化剂制品的改进形式,所述改进形式进一步包括在

载体上包含第二铂族金属的第二洗涂层。

[0011] 实施方案3包括实施方案1或2的任一实施方案的催化剂制品的改进形式,所述改进形式进一步包括基本上不包含铂族金属的底涂洗涂层,所述底涂洗涂层位于基材与所述第一洗涂层之间。

[0012] 实施方案4包括实施方案1至3中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中小于或等于约10%的总铂族金属在所述第二洗涂层中。

[0013] 实施方案5包括实施方案1至4中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进剂呈与所述非沸石载体的固溶体形式。

[0014] 实施方案6包括实施方案1至5中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述非沸石载体是氧化铝。

[0015] 实施方案7包括实施方案1至6中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述第一铂族金属包括铂与钯的混合物。

[0016] 实施方案8包括实施方案2至7中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述第一洗涂层和所述第二洗涂层中的一个或多个进一步包含沸石。

[0017] 实施方案9包括实施方案2至8中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述第一洗涂层与所述第二洗涂层两者均基本上不含沸石。

[0018] 实施方案10包括实施方案1至9中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进剂是以多达约50重量%的量存在。

[0019] 实施方案11包括实施方案1至10中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进的非沸石载体是用锰、钨和铈促进。

[0020] 实施方案12包括实施方案1至10中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进的非沸石载体是用包含锰和钨的促进剂促进。

[0021] 实施方案13包括实施方案1至10中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进的非沸石载体是用包含锰的促进剂促进。

[0022] 实施方案14包括实施方案1至10中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进的非沸石载体包含锡、锰、钨和铈中的一种或多种。

[0023] 实施方案15包括实施方案1至11中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进剂含量多达约 1g/in^3 的锰、量多达约 0.01g/in^3 的铈和量多达约 0.1g/in^3 的钨。

[0024] 实施方案16包括实施方案1至11中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进剂包含小于或等于约 0.17g/in^3 锰、小于或等于约 0.0035g/in^3 铈和大于或等于约 0.067g/in^3 。

[0025] 实施方案17包括实施方案1至11中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述促进剂含量多达约 0.2g/in^3 的锡、量多达约 0.2g/in^3 的钨和量多达约 0.01g/in^3 的铈。

[0026] 实施方案18包括实施方案1至17中任一实施方案的催化剂制品的改进形式,其中所述基材包含具有多个纵向延伸通道的壁流式整体材料,所述通道由约束并限定所述通道的纵向延伸壁形成。

[0027] 实施方案19涉及一种处理由柴油发动机排放的排气气流的方法,所述方法包括使所述排气气流穿过实施方案1-18中任一实施方案的催化制品。

[0028] 实施方案20包括实施方案19的方法的改进形式,其中所述促进剂呈与所述非沸石载体的固溶体形式。

[0029] 实施方案21包括实施方案19或20的方法的改进形式,其中所述促进的非沸石载体包含锰、铟和铈。

[0030] 实施方案22涉及一种排气处理系统,所述系统包括:柴油发动机;以及安置在所述柴油发动机下游且与所述柴油发动机流通的柴油氧化催化剂,所述柴油氧化催化剂包含基材,在所述基材上安置有第一洗涂层,所述第一洗涂层包含浸渍在促进的非沸石载体上的包括铂的铂族金属,促进剂选自锡、锰、铟、第VIII族金属及其组合组成的组。

[0031] 实施方案23包括实施方案22的排气处理系统的改进形式,其中所述促进剂呈与所述非沸石载体的固溶体形式。

[0032] 实施方案24包括实施方案22或23的排气处理系统的改进形式,其中所述促进的非沸石载体包含锰、铟和铈。

[0033] 实施方案25包括实施方案22-24中任一实施方案的排气处理系统的改进形式,其中所述促进的非沸石载体包含锰。

[0034] 实施方案26包括实施方案22-25中任一实施方案的排气处理系统的改进形式,所述改进形式进一步包括至少一种位于所述发动机的下游、所述柴油氧化催化剂的上游且与两者流通的其它催化剂。

[0035] 实施方案27包括实施方案22-26中任一实施方案的排气处理系统的改进形式,所述改进形式进一步包括至少一种位于所述柴油氧化催化剂的下游且与所述柴油氧化催化剂流通的其它催化剂。

[0036] 实施方案28涉及一种制备催化制品的方法,所述方法包括:用包括铂的铂族金属浸渍促进的非沸石载体,所述促进的非沸石载体具有选自锡、锰、铟、第VIII族金属及其组合组成的组的促进剂;干燥且煅烧以将所述铂族金属固定于所述促进的非沸石载体上;形成包含所述煅烧促进的非沸石载体的洗涤浆料;以及用所述洗涤浆料洗涤基材。

[0037] 实施方案29包括实施方案28的方法的改进形式,其中所述促进剂呈与所述非沸石载体的固溶体形式。

[0038] 实施方案30包括实施方案28或29的方法的改进形式,其中所述促进剂包含锰、铟和铈。

[0039] 实施方案31包括实施方案28-30中任一实施方案的方法的改进形式,其中所述促进剂包含锡、铟和铈。

[0040] 附图简述

[0041] 图1显示根据本发明的一个或多个实施方案的催化制品的横截面;

[0042] 图2显示根据本发明的一个或多个实施方案的催化制品的横截面;

[0043] 图3显示壁流式过滤器基材的透视图;以及

[0044] 图4显示壁流式过滤器基材的截面的剖视图;

[0045] 图5显示排放物处理系统的一实施方案的示意描绘;

[0046] 图6显示排放物处理系统的一实施方案的示意描绘;

[0047] 图7显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括锰、铈和铟中的一种或多种的各种样品的烃起燃温度;

[0048] 图8显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括锰、铈和铟的一种或多种的各种样品的CO起燃温度；

[0049] 图9显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括锰、铈和铟的一种或多种的各种样品的NO起燃温度；

[0050] 图10显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括锰、铈和铟的一种或多种的各种样品的在200℃下的NO转化率百分比；

[0051] 图11显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括锰、铈和铟的一种或多种的各种样品的在350℃下的NO转化率百分比；

[0052] 图12显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括铈、铟和锡的一种或多种的新鲜制备样品的随温度而变的烃转化率百分比；

[0053] 图13显示根据本发明的一个或多个实施方案，图12的样品在老化之后的随温度而变的烃转化率百分比；

[0054] 图14显示根据本发明的一个或多个实施方案的包括铈、铟和锡的一种或多种的老化样品的随温度而变的NO转化率百分比；

[0055] 图15显示根据本发明的一个或多个实施方案制备的样品的一氧化碳和烃的发动机起燃温度；以及

[0056] 图16显示根据本发明的一个或多个实施方案制备的样品的随温度而变的NO₂/NO_x比率。

[0057] 详述

[0058] 在描述本发明的若干示例性实施方案之前，应了解本发明不限于以下描述中阐述的构建或工艺步骤的细节。本发明能够具有其它实施方案且能够以各种方式实施或进行。

[0059] 如本说明书和随附权利要求中所用，除非上下文另外明确指示，否则单数形式“一个”和“所述”包括复数个指示物。因此，举例而言，提及“一种催化剂”包括两种或更多种催化剂的混合物等。

[0060] 出于本申请的目的，以下术语将具有以下阐述的相应含义。

[0061] 包括贫乏排气流的“贫乏气流”是指 $\lambda > 1.0$ 的气流。

[0062] “贫乏时期”是指排气组成贫乏，即 $\lambda > 1.0$ 的排气处理时期。

[0063] “铂族金属组分”是指铂族金属或它们的一种氧化物。

[0064] “稀土金属组分”是指元素周期表中定义的镧系（包括镧、铈、镨和钕）的一种或多种氧化物。

[0065] 包括富裕排气流的“富裕气流”是指 $\lambda < 1.0$ 的气流。

[0066] “富裕时期”是指排气组成富裕，即 $\lambda < 1.0$ 的排气处理时期。

[0067] “洗涤层”具有它在本领域中的常用含义：涂覆于足够多孔以允许所处理的气流穿过其通过的耐高温基材的催化材料或其它材料的薄粘着涂层，所述基材如蜂窝流通式整体基材或过滤器基材。

[0068] “第VIII族金属”是铁、钴、镍、钌、铑、钯、铱和铂。

[0069] 在一氧化催化剂中，主要燃烧未燃烧的气态和非挥发性烃（即SOF）以及一氧化碳以形成二氧化碳和水。此外，NO_x组分中的大比例的NO在氧化催化剂中被氧化成NO₂。相较于在NO_x组分中含有较小比例的NO₂的排气流，归因于氧化催化剂的催化作用的NO₂在NO_x中的

比例增加有助于在DOC之后的催化组件(如CSF和SCR)还原 NO_x 。

[0070] 氧化催化剂可由提供未燃烧的气态和非挥发性烃(即SOF)和一氧化碳的有效燃烧的任何组合物形成。此外,氧化催化剂应有效使 NO_x 组分中大比例的NO转化成 NO_2 。如本文所用,术语“ NO_x 组分中的NO实质性转化成 NO_2 ”是指历经行驶循环,NO向 NO_2 的转化率是至少约5%或至少约10%或至少约20%,且特定来说至少约30%。催化剂组合物可涂布于由耐高温金属或陶瓷(例如堇青石(cordierite))材料形成的蜂窝流通式整体基材上。或者,氧化催化剂可形成于本领域中熟知的金属或陶瓷泡沫基材上。借助于其上涂布这些氧化催化剂的基材(例如开孔陶瓷泡沫),和/或借助于这些氧化催化剂的固有氧化催化活性,这些氧化催化剂提供某一程度的颗粒移除。

[0071] 基于实验室起燃反应器和发动机动态测试,相较于参照催化剂的那些起燃性质,并入柴油氧化催化剂的锡和锰提供优越起燃性质。图1和2显示根据本发明的各种实施方案的催化制品的横截面实例。本发明的一个或多个实施方案涉及包含具有第一洗涂层12的基材10的催化制品,所述第一洗涂层包含浸渍在促进的非沸石载体上的第一铂族金属。在详述实施方案中,非沸石载体用选自由锡、锰、第VIII族金属及其组合组成的组的促进剂促进。

[0072] 非沸石载体中的促进剂可在适合浓度下存在。在详述实施方案中,促进剂是以多达载体的约10重量%的量存在。在特定实施方案中,促进剂是以多达且包括载体的约50重量%的量存在。在各种实施方案中,促进剂是以多达且包括约1%、2%、3%、4%、6%、7%、8%、9%、11%、12%、13%、14%、15%、20%、25%、30%、35%、40%或45%的量存在。在特定实施方案中,促进剂呈与非沸石载体的固溶体形式。

[0073] 第一洗涂层12载体可为如以下进一步所述的任何适合载体。在特定实施方案中,促进的载体是非沸石材料。在详述实施方案中,非沸石材料选自由以下组成的组:铝化合物(例如氧化铝)、锆化合物(例如氧化锆)、铈化合物(例如氧化铈)、沸石、硅化合物(例如二氧化硅)、钛化合物(例如二氧化钛)、碱金属氧化物及其组合。在特定实施方案中,第一洗涂层12载体是氧化铝。在一些实施方案中,第一洗涂层12载体进一步包含沸石。在详述实施方案中,沸石是 β -沸石。在其它实施方案中,第一洗涂层12基本上不含沸石。如本说明书和随附权利要求中所用,术语“基本上不含沸石”是指载体中存在的沸石小于约5重量%。

[0074] 根据一些实施方案,第一洗涂层12载体用降低CO和烃起燃温度,且增加 NO_2 产生的材料促进。在详述实施方案中,载体用锡、锰和铟的一种或多种促进。在特定实施方案中,载体用锡促进。在其它特定实施方案中,载体用锰促进。在第三特定实施方案中,载体用铟和锡促进。在另一特定实施方案中,载体用铟和锰促进。

[0075] 在详述实施方案中,铂族金属包括铂。在特定实施方案中,铂族金属包括铂与钯的混合物。在一些实施方案中,第一洗涂层12具有的第一铂族金属装载量在约 $5\text{g}/\text{ft}^3$ 至约 $150\text{g}/\text{ft}^3$ 的范围内。在各种实施方案中,第一铂族金属的装载量在约 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 至约 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 的范围内,或在约 $70\text{g}/\text{ft}^3$ 至约 $80\text{g}/\text{ft}^3$ 的范围内,或为约 $72\text{g}/\text{ft}^3$ 。在特定实施方案中,第一铂族金属不仅是钯。

[0076] 适用于形成氧化催化剂的铂族金属基组合物也描述于美国专利号5,100,632('632专利)中,所述专利据此以引用的方式并入本文。'632专利描述具有铂、钯、铑和钇与碱土金属氧化物(如氧化镁、氧化钙、氧化锶或氧化钡)的混合物的组合物,其中铂族金属与碱

土金属之间的原子比是约1:250至约1:1,且优选是约1:60至约1:6。

[0077] 适于氧化催化剂的催化剂组合物也可使用碱金属作为催化剂来形成。举例而言,美国专利号5,491,120(其公开内容据此以引用的方式并入本文)公开的氧化催化剂组合物包括具有至少约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积催化材料,且基本上由可为二氧化钛、氧化锆、氧化铈-氧化锆、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅、和 α -氧化铝中的一种或多种的大量第二金属氧化物组成。

[0078] 一些实施方案进一步包括在载体上包含第二铂族金属的第二洗涂层14。在特定实施方案中,第二洗涂层具有的铂族金属装载量在约 $25\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $150\text{g}/\text{ft}^3$ 的范围内。在更特定实施方案中,铂族金属的装载量在约 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 至约 $110\text{g}/\text{ft}^3$ 的范围内,或在约 $70\text{g}/\text{ft}^3$ 至约 $90\text{g}/\text{ft}^3$ 的范围内,或为约 $80\text{g}/\text{ft}^3$ 。特定实施方案的第二铂族金属包括铂、钯或铂与钯的混合物。

[0079] 在一个或多个实施方案中,第二铂族金属的量是以小于或等于总铂族金属浓度的约25%的量存在。在详述实施方案中,第二铂族金属是以小于或等于约20%的量存在。在特定实施方案中,第二铂族金属的量是以小于或等于总铂族金属浓度的约10%的量存在。

[0080] 一些实施方案具有进一步包含沸石的第二洗涂层14。在详述实施方案中,第一洗涂层12和第二洗涂层14的一个或多个进一步包含沸石。在特定实施方案中,第二洗涂层14基本上不含沸石。在一个或多个实施方案中,第一洗涂层12与第二洗涂层14两者均基本上不含沸石。

[0081] 在图2中所示的实施方案中,催化制品进一步包含底涂洗涂层16。底涂洗涂层16可包括沸石或非沸石材料。特定实施方案的底涂洗涂层16的装载量在约 $0.2\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内。在更特定实施方案中,装载量在约 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $4\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,或在约 $0.7\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $3\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,或在约 $0.8\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $2\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,或在约 $0.9\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,或为约 $1\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0082] 在详述实施方案中,底涂洗涂层16基本上不包括铂族金属且位于基材10与第一洗涂层12之间。如本说明书和随附权利要求中所用,术语“基本上无铂族金属”是指不在大于约 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 的浓度下故意添加铂族金属至底涂洗涂层16中。另外,“基本上无铂族金属”排除可通过扩散过程自邻近材料或层迁移至所述层中的铂族金属。

[0083] 其它实施方案具有促进的非沸石载体,所述载体进一步用铟和铈促进。在详述实施方案中,促进剂含量多达约 $1\text{g}/\text{in}^3$ 的铈、量多达约 $0.01\text{g}/\text{in}^3$ 的铈和量多达约 $0.2\text{g}/\text{in}^3$ 的铟。在特定实施方案中,促进剂包含小于或等于约 $0.17\text{g}/\text{in}^3$ 铈、小于或等于约 $0.0035\text{g}/\text{in}^3$ 铈和大于等于约 $0.067\text{g}/\text{in}^3$ 。在一些实施方案中,促进剂含量多达约 $0.2\text{g}/\text{in}^3$ 的铈、量多达约 $0.2\text{g}/\text{in}^3$ 的铟和量多达约 $0.01\text{g}/\text{in}^3$ 的铈。

[0084] 基材

[0085] 基材可为通常用于制备催化剂的那些材料的任一种,且将优选包含陶瓷或金属蜂窝结构。可采用任何适合基材,如以下类型的整体基材:所述基材具有穿过其自基材的进口或出口面延伸,以使通道对穿过其的流体流开放的精细平行气流通道的(称为蜂窝流通式基材)。自通道的液体进口至通道的液体出口基本上是直线轨迹的通道由其上涂布催化材料作为洗涂层的壁限定以使流过通道的气体接触催化材料。整体基材的流动通道是薄壁通道,其可具有任何适合横截面形状和尺寸,如梯形、矩形、正方形、正弦形、六角形、椭圆形、

圆形等。所述结构可含有每平方英寸横截面约60个至约600个或更多个气体进口开口(即孔)。

[0086] 图3和4说明具有多个通道32的壁流式过滤器基材30。通道由过滤器基材的内壁33呈管状进行封闭。基材具有进口端34和出口端36。交替通道在进口端用进口塞38堵塞,且在出口端用出口塞40堵塞以在进口34和出口36处形成相对棋盘图案。气流42通过未堵塞的通道进口44进入,由出口塞46阻挡且通过通道壁33(其为多孔的)扩散至出口侧48。气体由于进口塞38而不能传回至壁的进口侧。

[0087] 用于本发明系统中的壁流式基材可包括多孔薄壁蜂窝(整体材料),流体流可穿过其而不会造成背压或跨越制品的压力太大增加。用于系统中的陶瓷壁流式基材可由具有孔隙率至少40%(例如40%至75%)且具有平均孔尺寸至少10微米(例如10至30微米)的材料形成。

[0088] 在施加额外功能性的特定实施方案中,基材可具有孔隙率至少59%且具有平均孔尺寸在10微米与20微米之间。当具有这些孔隙率和这些平均孔尺寸的基材用下述技术涂布时,足够量的所需催化剂组合物可装载于基材上。不管催化剂装载量如何,这些基材仍然能够保留充分排气流动特征,即背压可接受。美国专利号4,329,162就适合壁流式基材的公开内容而言以引用的方式并入本文。

[0089] 典型商用壁流式过滤器是通常在较低壁孔隙率(例如约42%至50%)下形成。一般而言,商业壁流式过滤器的孔尺寸分布通常极其广泛,其中平均孔尺寸小于25微米。

[0090] 多孔壁流式过滤器可被催化,因为元件壁在其上具有或在其中含有一种或多种催化材料。催化材料可存在于单独元件壁进口侧、单独出口侧、进口侧与出口侧两者上,或壁本身可全部或部分由催化材料组成。本发明包括在元件进口壁和/或出口壁上使用一个或多个催化材料洗涂层以及一个或多个催化材料洗涂层的组合。可通过为本领域所熟知的多种手段的任一手段来涂布过滤器。

[0091] 适用于本发明的催化剂的基材在性质上也可为金属性的且主要由一种或多种金属或金属合金组成。金属基材可以如波纹片或整体形式的各种形状加以采用。优选金属载体包括耐热金属和金属合金,如钛和不锈钢以及铁是实质性或主要组分的其它合金。所述合金可含有镍、铬和/或铝的一种或多种,且这些金属的总量可有利地占合金的至少15重量%,例如10-25重量%铬、3-8重量%铝以及多达20重量%镍。合金也可含有少量或痕量的一种或多种其它金属,如锰、铜、钒、钛等。表面或金属基材可在高温1000℃以及更高温度下氧化以通过在基材的表面上形成氧化层来改进合金的耐腐蚀性。所述高温诱导氧化可增强耐高温金属氧化物载体的粘着且催化促进金属组分结合于基材。

[0092] 壁流式过滤器基材(也称为壁流式整体材料)和壁流式基材主要由陶瓷样材料,如堇青石、 α -氧化铝、碳化硅、氮化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、莫来石(mullite)、锂辉石(spodumene)、氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆组成,或主要由多孔耐高温金属组成。壁流式基材也可由陶瓷纤维复合材料形成。其它实施方案的壁流式整体材料是钛酸铝、堇青石、碳化硅、金属氧化物和陶瓷的一种或多种。特定壁流式基材由堇青石、碳化硅和钛酸铝形成。所述材料能够承受在处理排气流时遭遇的环境,特别是高温。

[0093] 在替代实施方案中,催化剂组合物之一或全部可沉积在开孔泡沫基材上。所述基材在本领域中是熟知的,且通常由耐高温陶瓷或金属材料形成。

[0094] 用催化剂组合物涂布壁流式基材是通过将基材垂直浸渍于一部分催化剂浆料中以使基材的第二部分正好位于浆料表面上方来达成。以此方式,浆料接触各蜂窝壁的进口面,但被防止接触各壁的出口面。样品留置于浆料中约30秒。自浆料移除基材,且首先通过使过量浆料自通道排出,接着通过用压缩空气吹拂(与浆料渗透方向相反),且随后通过自浆料渗透方向拉真空来自壁流式基材移除过量浆料。通过使用这个技术,催化剂浆料渗透基材壁,但各孔并未闭塞至将在成品基材中形成不当背压的程度。如本文所使用,术语“渗透”在用于描述催化剂浆料在基材上的分散时,是指催化剂组合物分散于整个基材壁中。

[0095] 涂布的基材通常在约100℃下干燥且在更高温度(例如300℃到450℃)下煅烧。在煅烧之后,催化剂装载量可通过计算基材的涂布和未涂布重量来确定。如将为本领域技术人员显而易见,催化剂装载量可通过改变涂布浆料的固体含量来改变。或者,可将基材反复浸渍于涂布浆料中,随后如上所述移除过量浆料。

[0096] 将催化剂分散在适合载体材料,如具有高表面积和良好热稳定性的耐高温氧化物,如高表面积氧化铝上。此外,用第二氧化物稳定的氧化铝是适合载体。用氧化镧使氧化铝稳定提供适用于贵重组金属催化剂的载体。此外,氧化铝的混合物是适合载体。也可利用用如SiO₂、ZrO₂、TiO₂等的氧化物掺杂或处理以提供稳定化或表面化学性质改进的其它氧化铝。可使用其它适合载体材料,包括但不限于ZrO₂和TiO₂。除以上论述的载体氧化物之外,可能证明适用的是包括其它催化功能性氧化物来并入催化区中。这些氧化物的实例包括CeO₂、Pr₆O₁₁、V₂O₅和MnO₂及其组合以及固溶体氧化物混合物等。这些氧化物可有助于烃(尤其重质燃料获得的烃)以及由注入燃料的歧化(即脱氢或氧化脱氢)获得的沉积焦炭/烟尘的燃烧,且以这个方式给与催化区额外燃烧活性,外加防止由沉积烃获得的焦炭使PGM失活。

[0097] 排放物处理方法和系统

[0098] 本发明的其它实施方案涉及处理由柴油发动机排放的排气气流的方法,其中所述排气气流包括烟尘、一氧化碳和烃。所述方法包括使排气气流穿过如本文所述的催化制品。

[0099] 排放物处理系统50的一个实施方案示意性描绘于图5中。使含有气态污染物(包括未燃烧烃、一氧化碳和NO_x)和颗粒物质的排气自发动机51输送至具有如本文所述的结构氧化催化剂52。在氧化催化剂52中,主要燃烧未燃烧的气态和非挥发性烃(即SOF)以及一氧化碳以形成二氧化碳和水。

[0100] 排放物处理系统的其它实施方案显示于图6中。在一个或多个实施方案中,排放物处理系统进一步包括至少一种位于发动机的下游以及柴油氧化催化剂52的上游且与两者流通的其它催化剂53。其它催化剂可为烟尘过滤器(催化或未催化)、氨氧化催化剂、SCR催化剂的一个或多个部分。

[0101] 在各种实施方案中,系统可进一步包括位于柴油氧化催化剂52的下游且与柴油氧化催化剂52流通的一种或多种其它催化剂54。其它催化剂可为任何适合催化剂。在特定实施方案中,其它催化剂54是烟尘过滤器。在这些实施方案中,使用氧化催化剂52移除大比例的SOF特别会有助于防止颗粒物过多沉积于在一些实施方案中可在系统中位于下游的烟尘过滤器上(即堵塞)。此外,NO_x组分中的大比例的NO在氧化催化剂52中被氧化成NO₂。

[0102] 一些实施方案也可包括能够添加燃料或氧气至排气气流中的还原剂或空气注入器56。注入器56也可包括允许控制注入的还原剂或空气的量的计量装置55。

实施例

[0103] 以下制备以一般方式显示用于制备本发明的各种实施方案的样品的程序。本领域技术人员应了解可调整个别成分的量以产生具有不同性能特征的催化制品。

[0104] 制备底层涂料

[0105] 添加低表面积氧化铝(表面积小于约 $100\text{m}^2/\text{g}$)至恰好量的水和乙酸中以获得固体含量约44%且pH小于3.2的溶液。接着在约 15°C 与约 25°C 之间的恒温下研磨混合物以获得 D_{90} 约 $14\mu\text{m}$ 的最终浆料。添加水以达成浆料中的最终固体含量约43重量%。整体基材用浆料涂布以在干燥之后获得约 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 的装载量。在约 450°C 下锻烧涂布的整体材料。

[0106] 制备第一层涂料

[0107] 约80%的氧化铝孔体积用Pd溶液浸渍且搅拌约15分钟。选择Pd量以在涂布之后具有最终浓度约 $40\text{g}/\text{ft}^3$ 。使氢氧化钡粉末与浸渍的氧化铝载体混合。添加水以填充剩余20%的孔体积且搅拌所得粉末约15分钟。

[0108] 使浸渍的氧化铝粉末与一定量的水混合且添加Pt溶液至混合物中。选择Pt的量以在涂布之后具有最终浓度约 $72\text{g}/\text{ft}^3$ 。用酒石酸和硝酸调整pH以获得总固体含量约37重量%且pH约4的溶液。接着在约 15°C 与约 25°C 之间的恒温下研磨浆料以使粒子尺寸降低至 D_{90} 约 $16\mu\text{m}$ 。添加水至研磨的浆料中以降低固体含量至约35重量%且添加等于氧化铝的量的约6%的糖。

[0109] 先前用底层涂料涂布的整体材料用第一涂层浆料涂布以在干燥之后获得约 $2.6\text{g}/\text{in}^3$ 的总装载量。在约 450°C 下锻烧涂布的整体材料。

[0110] 为制备锡和锰掺杂的第一涂层浆料,使用含有约5重量%锡或锰的氧化铝替代氧化铝。不改变其它工艺参数。

[0111] 制备第二层涂料

[0112] 使表面积在约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的多孔氧化铝和乙酸与水混合以产生固体含量约40重量%、pH在约3.8与约4.5之间且粘度低于约200cP的溶液。在约 15°C 与约 25°C 之间的恒温下研磨溶液以降低粒子尺寸至 D_{90} 约 $20\mu\text{m}$ 。

[0113] 添加水和含Pt溶液至预研磨的H- β 沸石中且混合30分钟。选择Pt的量以在涂布之后具有总体Pt浓度约 $80\text{g}/\text{ft}^3$ 。所述沸石预浆料的靶标固体含量是约40重量%。

[0114] 将氧化铝熔块和沸石预浆料混合在一起且用乙酸调整pH至约3.8与约4.2之间的值。添加水和胶体氧化铝粘合剂至混合物中以获得固体含量约35%且pH在约3.0与约4.2之间的浆料。接着在约 15°C 与约 25°C 之间的恒温下研磨浆料以降低粒子尺寸至 D_{90} 约 $15\mu\text{m}$ 。添加水和等于干燥固体含量的约3%的恰好量的糖至研磨的浆料中以获得固体含量约32重量%的最终溶液。

[0115] 先前用底层涂料和第一层涂料涂布的整体材料用第二涂层浆料涂布以在干燥之后具有约 $3.3\text{g}/\text{in}^3$ 的总装载量。接着在约 450°C 下锻烧涂布的整体材料。

[0116] 促进的样品制备

[0117] 类似于以上一般描述,用不同量的铟、铈、锰和锡的一种或多种制备样品。在实验室反应器中测试样品。

[0118] 表1包括一系列样品,所述样品包括各种量的铟、铈和锰。样品是根据所述一般制备

加以制备。各样品包括铂族金属装载量约 $30\text{g}/\text{ft}^3$ ，其中铂与钯比率是10:1。

[0119] 表1.

样品	In	Ir	Mn	总装载量
参照	0	0	0	2.079
1	0.100	0.000	0.000	2.179
2	0.000	0.010	0.000	2.089
3	0.000	0.000	1.000	3.079
4	0.050	0.005	0.000	2.134
5	0.050	0.000	0.500	2.629
6	0.000	0.005	0.500	2.584
7	0.033	0.003	0.333	2.449
8	0.067	0.002	0.167	2.314
9	0.017	0.007	0.167	2.269
10	0.017	0.002	0.667	2.764
11	0.100	0.000	0.000	2.179
12	0.000	0.000	1.000	3.079
13	0.000	0.010	0.000	2.089
14	0.000	0.005	0.500	2.584

[0121] 用来自表1中的各组合物的1.5英寸乘3.0英寸样品进行实验室反应器研究。馈入气体组成是14% O_2 、4% CO_2 、5% H_2O 、1060vppm CO 、33vppm丙烯、30vppm decane; 100vppm NO 。空间速度是 $50,000\text{h}^{-1}$ 。温度扫描包括在约 10°C /分钟下自约 80°C 加热至约 380°C ；在约 380°C 下保持10分钟；以及在约 10°C /分钟下自约 380°C 冷却至约 80°C 。

[0122] 图7显示来自表1的各种样品的烃的起燃温度。样品12显示起燃温度大致与参照样品相同，其中各其余样品在参照样品的约 27°C 内。图8显示来自表1的各种样品的一氧化碳的起燃温度。大多数所示样品的起燃温度低于参照样品的起燃温度。

[0123] 图9至11显示来自表1的各种样品的起燃和转化率百分比。图9显示图7和8中所示的样品的起燃温度。图10和11分别显示在 200°C 和 350°C 下的 NO 转化率百分比。使图10和11中所示的样品在约 800°C 下在10%蒸汽中老化12小时。

[0124] 表2包括一系列样品，所述样品包括各种量的铟、铱和锡。样品是根据上述一般制备加以制备。各样品包括铂族金属装载量约 $30\text{g}/\text{ft}^3$ ，其中铂与钯比率是10:1。

[0125] 表2.

样品	In	Ir	Sn	总装载量
参照	0	0	0	2.079
15	0.200	0.000	0.000	2.279
16	0.100	0.005	0.000	2.184
17	0.100	0.000	0.010	2.189
18	0.033	0.007	0.003	2.122

[0127] 根据针对表1的样品的研究,对表2中所列的样品进行实验室反应器研究。结果呈现于图12至14中。图12显示来自表2的新鲜样品的烃随温度而变的转化率百分比。各促进的样品显示相较于参照样品,烃的起燃温度(达成50%转化率所处的温度)降低。图13显示在约700℃下在含10%蒸汽的空气中使样品老化约10小时之后的烃转化率百分比。促进的样品继续显示起燃温度低于参照样品的起燃温度。

[0128] 图14显示来自表2的老化样品的NO的转化率百分比图。在约700℃下在含10%蒸汽的空气中使样品老化约10小时。由这个图可见促进的样品的转化率百分比显著高于参照样品。

[0129] 发动机样品19-21

[0130] 类似于先前样品制备用于发动机测试的样品。根据以上描述制备底涂层和第一层涂料的制剂。与这些样品一起使用的整体材料通常是直径约5.66英寸且长度约3英寸的圆柱形。整体材料的孔密度是每平方英寸约400个孔。各整体材料如上所述首先用底涂层涂布且接着用第一层涂布。

[0131] 通过混合表面积在约100m²/g至约150m²/g的范围内的多孔氧化铝制备第二层涂料且使乙酸与水混合以产生固体含量约44重量%且pH在约3.8与约4.5之间的溶液。在约15℃与约25℃之间的恒温下研磨溶液以降低粒子尺寸至D₉₀约20μm。

[0132] 添加水和含Pt溶液至预研磨的H-β沸石中且混合30分钟。选择Pt的量以在涂布之后具有总体Pt浓度约120g/ft³,其中Pt: Pd比率是约2:1。所述沸石预浆料的靶标固体含量是约40重量%且靶标pH在约3.8至约4.2的范围内。

[0133] 将氧化铝熔块和沸石预浆料混合在一起且用乙酸调整pH至约3.0与约4.2之间的值。添加水和胶体氧化铝粘合剂至混合物中以获得固体含量约35%的浆料。接着在约15℃与约25℃之间的恒温下研磨浆料以降低粒子尺寸至D₉₀约15μm。添加水和恰好量的糖至研磨的浆料中以获得固体含量约32重量%且目标pH在约3.0与约4.2的范围内的最终溶液。

[0134] 先前用底层涂料和第一层涂料涂布的整体材料用第二涂层浆料涂布以在干燥之后具有约3.28g/in³的总装载量。接着在约450℃下锻烧涂布的整体材料。

[0135] 促进的样品制备

[0136] 类似于以上一般描述制备具有约5重量%锡或锰的样品。表3概述在2.0L发动机上测试的样品。

[0137] 表3

	样品	Sn	Mn
[0138]	19(参照)	0	0
	20	5	0
	21	0	5

[0139] 图15显示一氧化碳(在50%程度下测量)和烃(在70%程度下测量)的起燃温度。将样品20和21的起燃温度与参照样品19进行比较。负值指示相对于参照样品19,起燃温度降低。

[0140] 图16显示参照样品19和样品21随温度而变的NO₂/NO_x比率(测量为百分比)的图。图

中所示的较高 NO_2/NO_x 比率有利于SCR性能。

[0141] 根据一些详述实施方案,在 800°C 下在10%蒸汽中老化12小时之后,催化制品比类似制备的无促进剂的催化制品具有更低CO起燃温度和烃起燃温度。

[0142] 在整个本说明书中提及“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“一实施方案”是指与实施方案关联描述的特定特点、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,在整个本说明书中的各种地方出现如“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“在一实施方案中”的短语未必指本发明的同一实施方案。此外,特定特点、结构、材料或特征可以任何适合方式在一个或多个实施方案中加以组合。

[0143] 尽管本发明在本文中已参照特定实施方案加以描述,但应了解这些实施方案仅说明本发明的原理和应用。将为本领域技术人员显而易见的是可在不脱离本发明的精神和范围下对本发明的方法和器具做出各种修改和变化。因此,意图本发明包括在随附权利要求和它们的等效物的范围内的修改和变化。

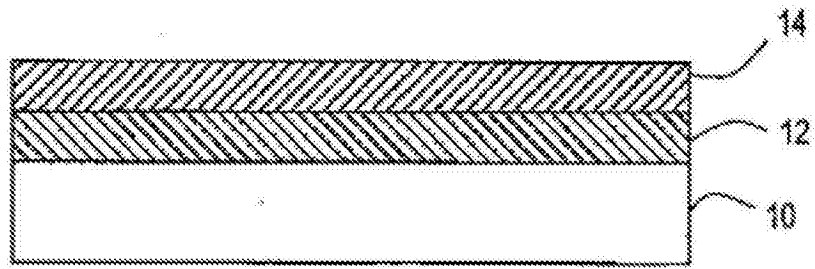


图1

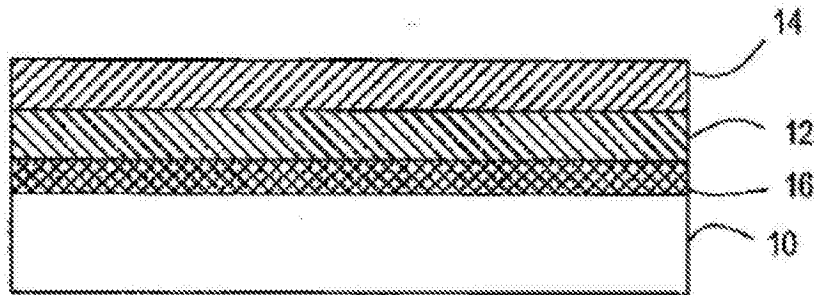


图2

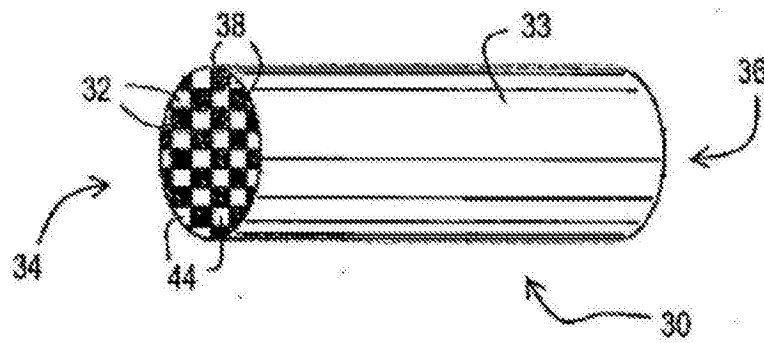


图3

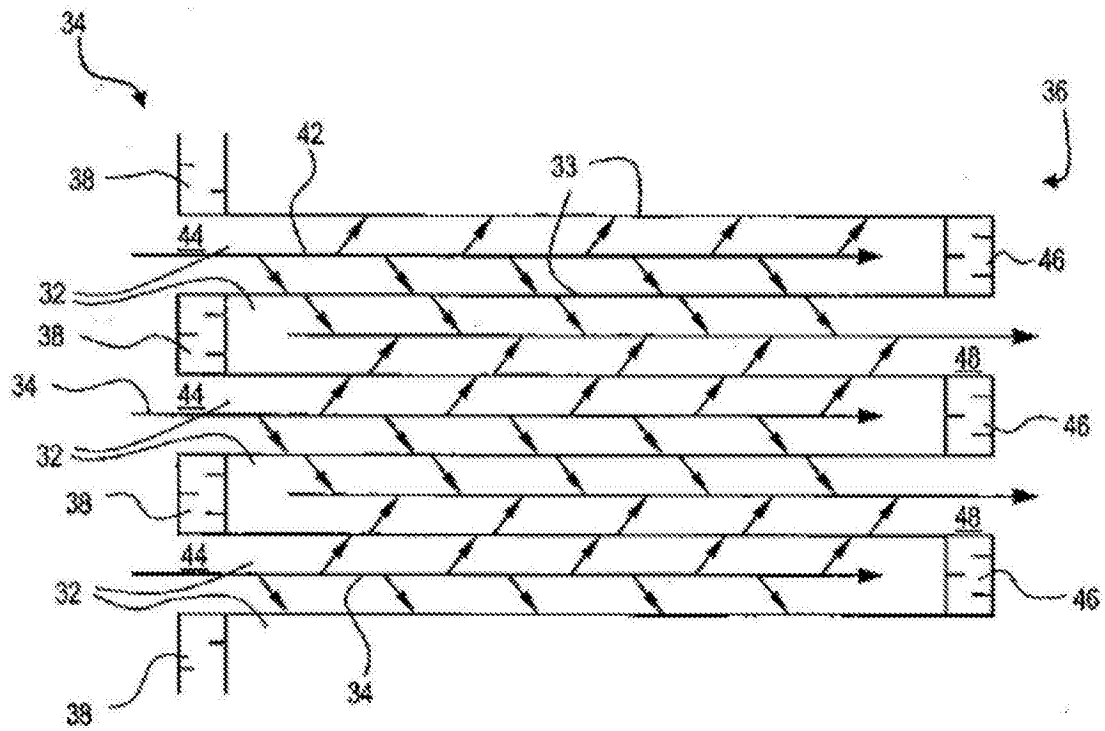


图4

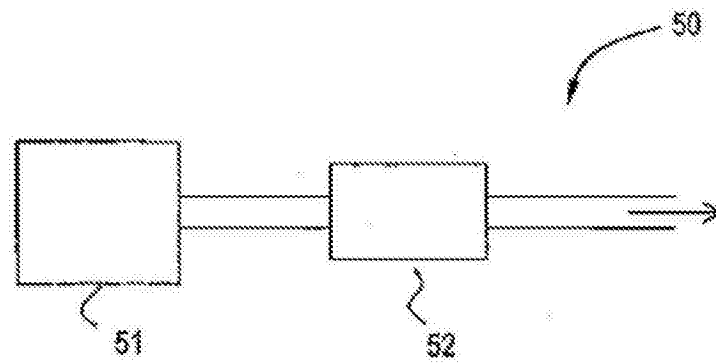


图5

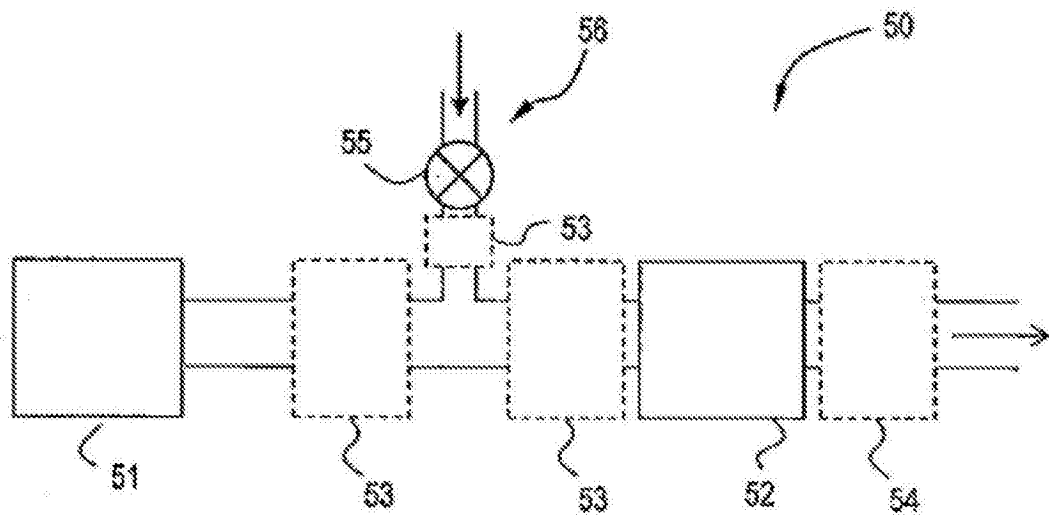


图6

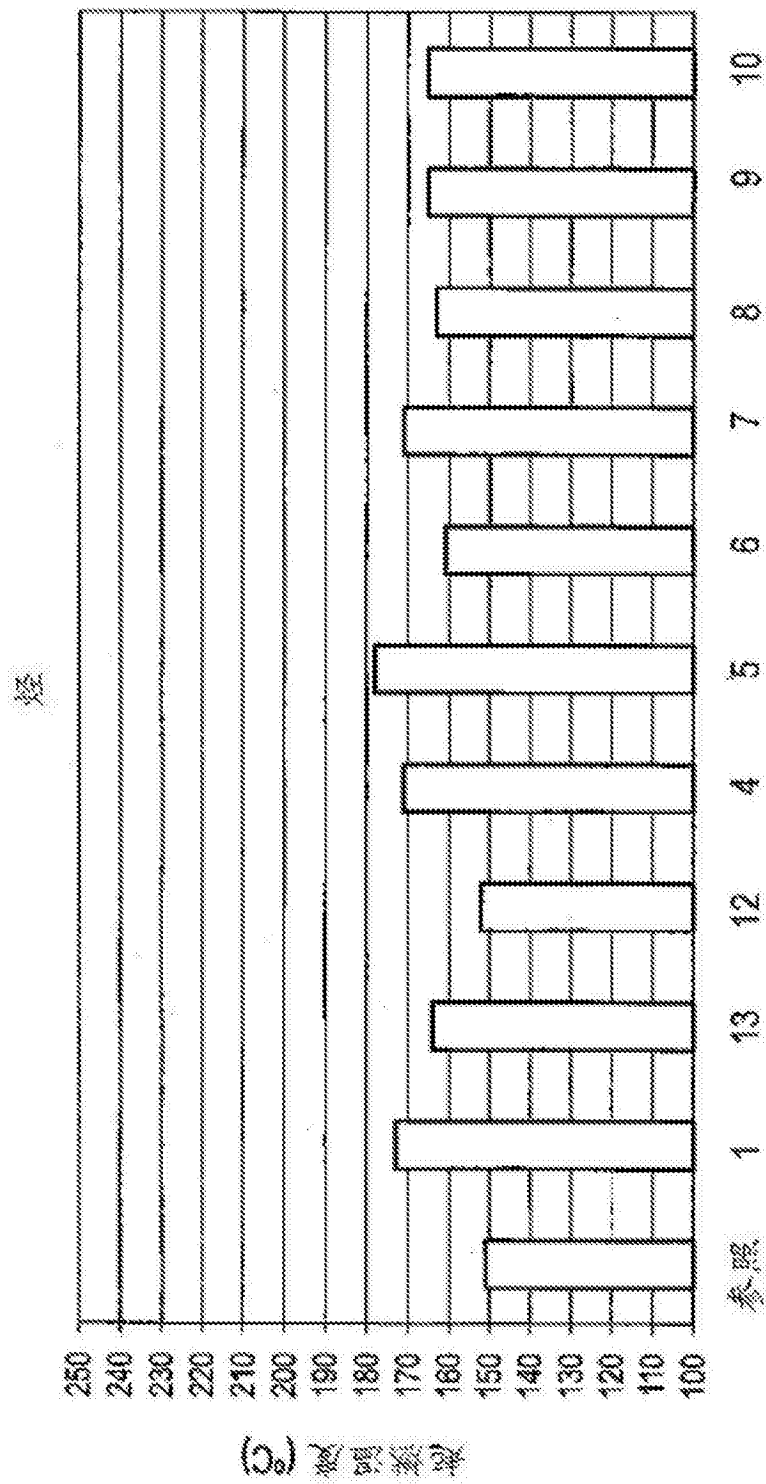


图7

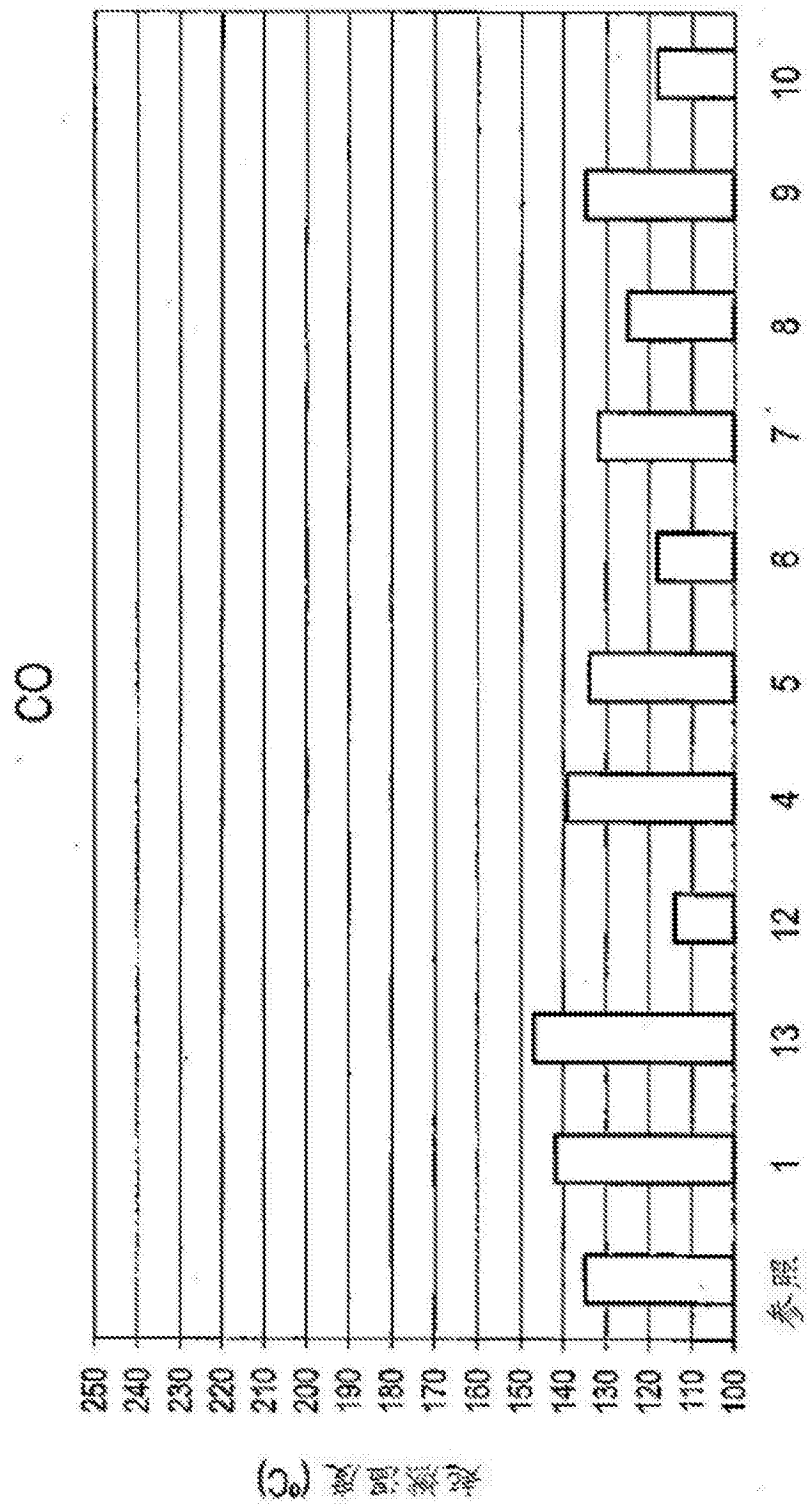


图8

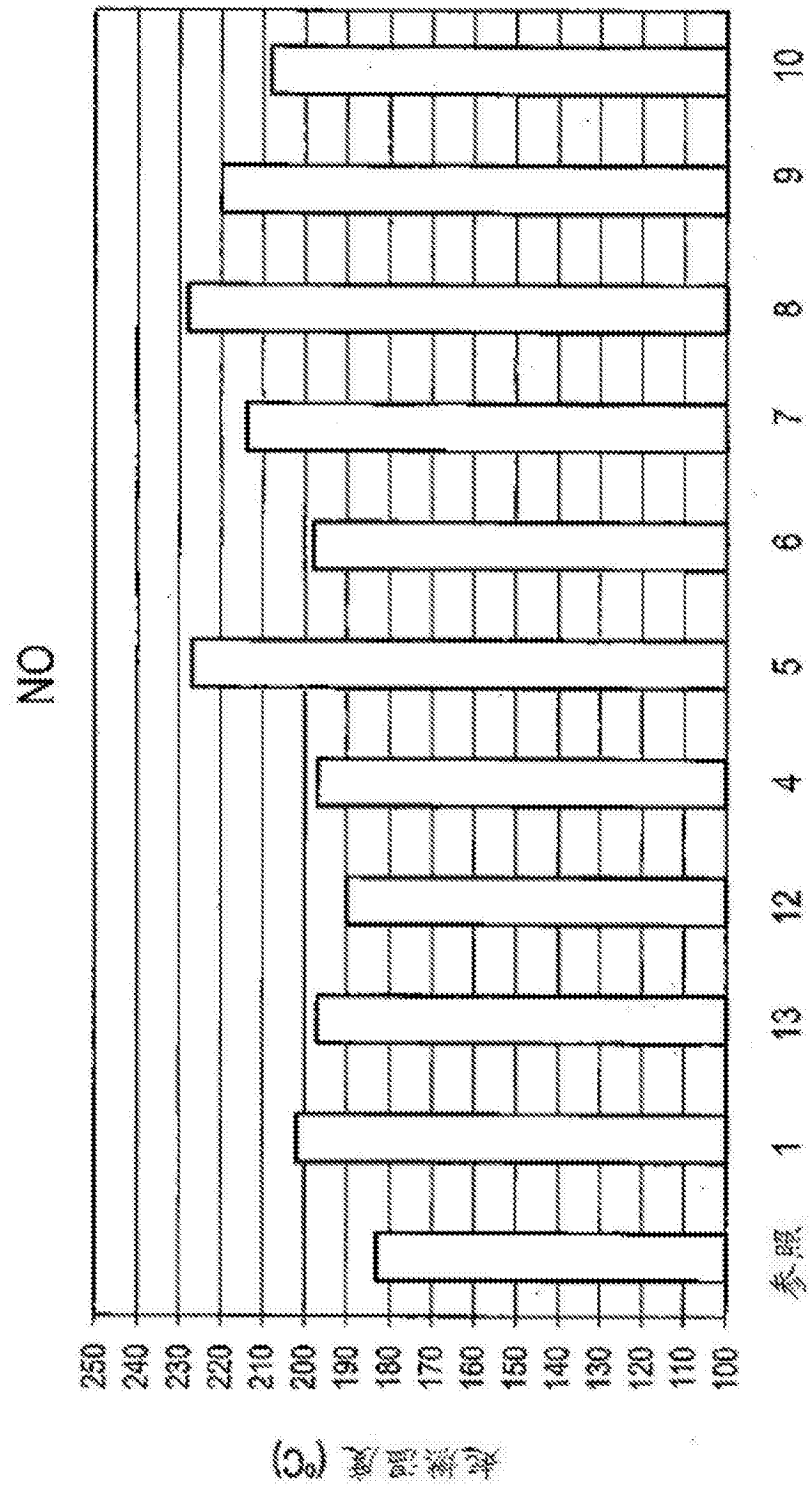


图9

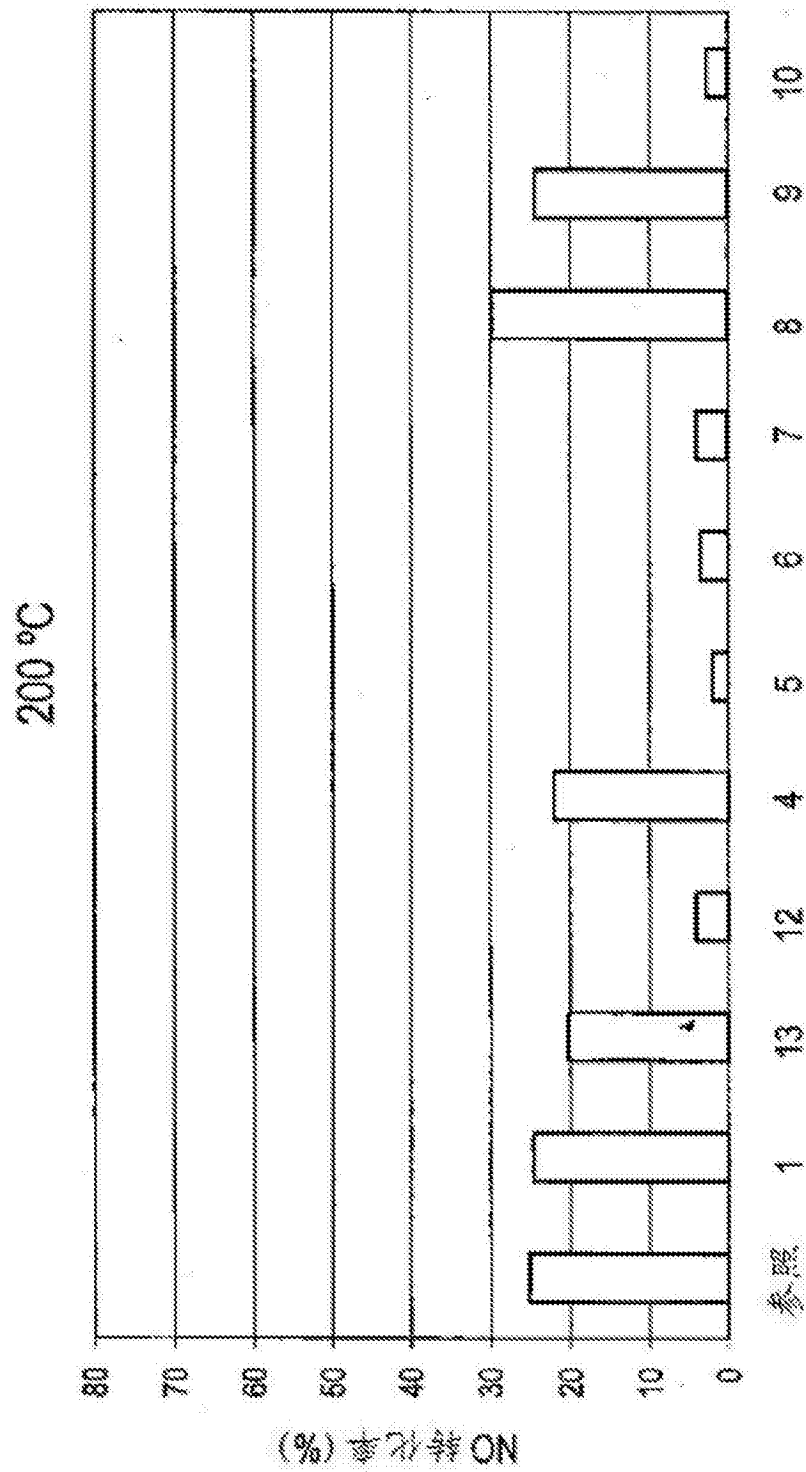


图10

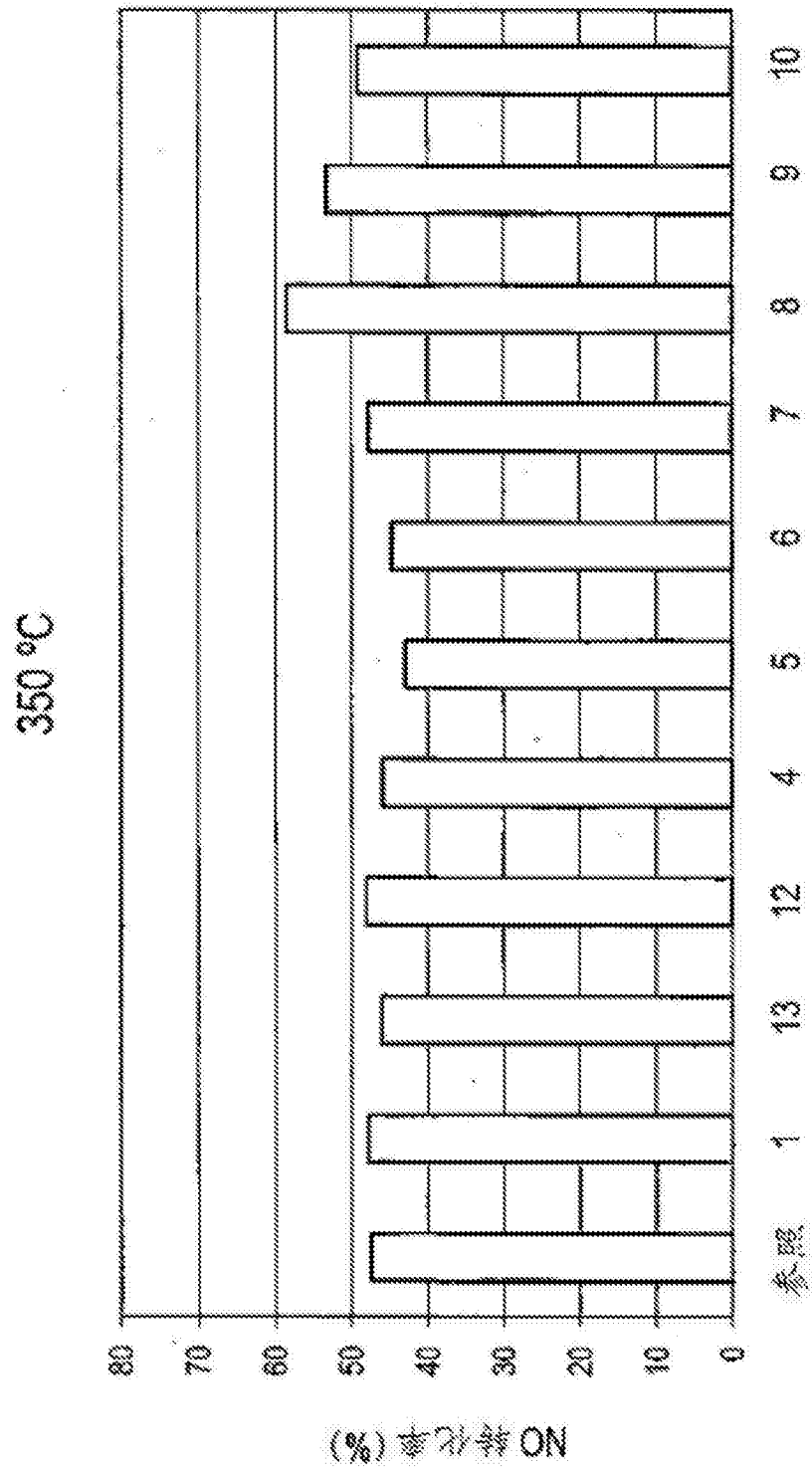


图11

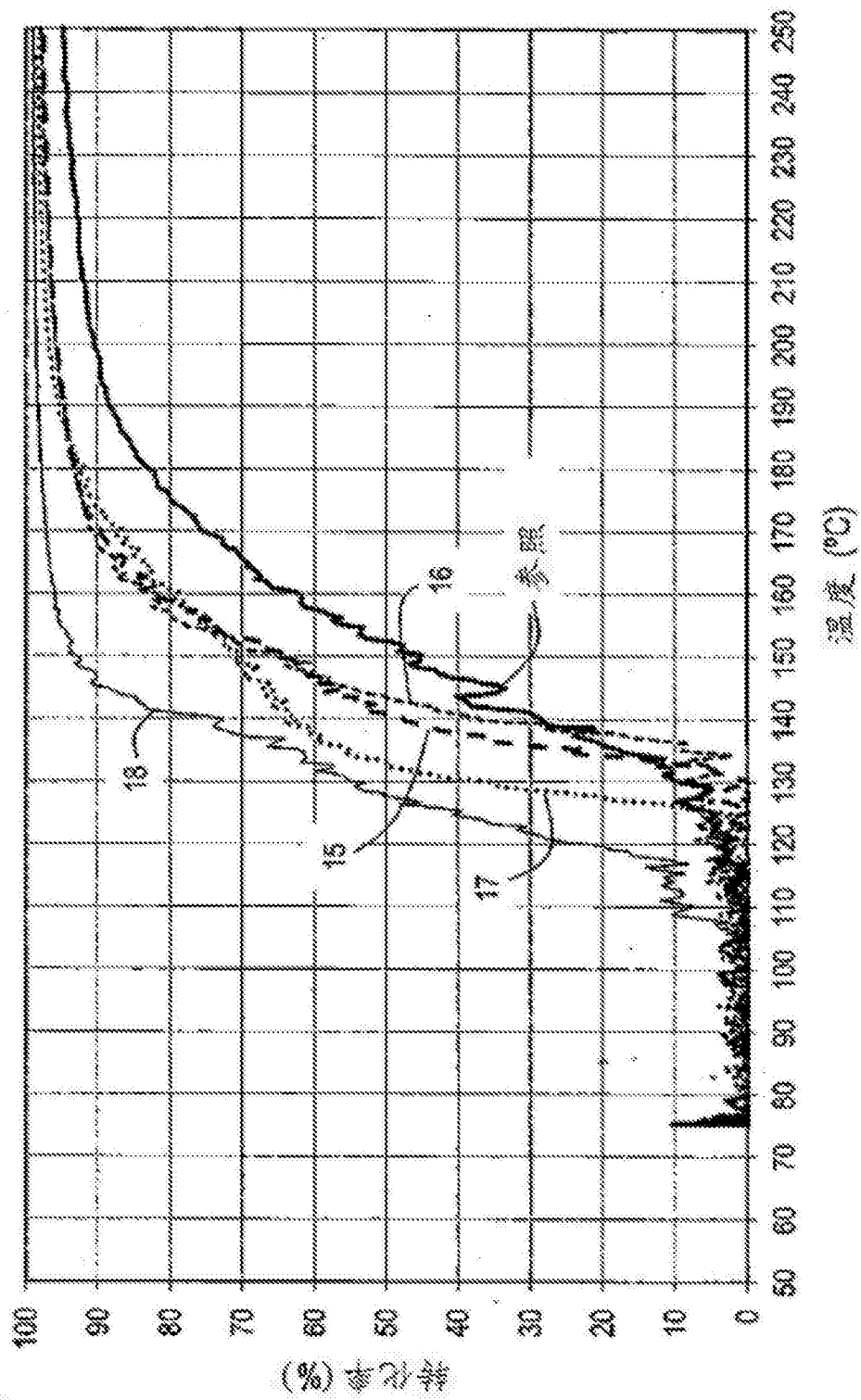


图12

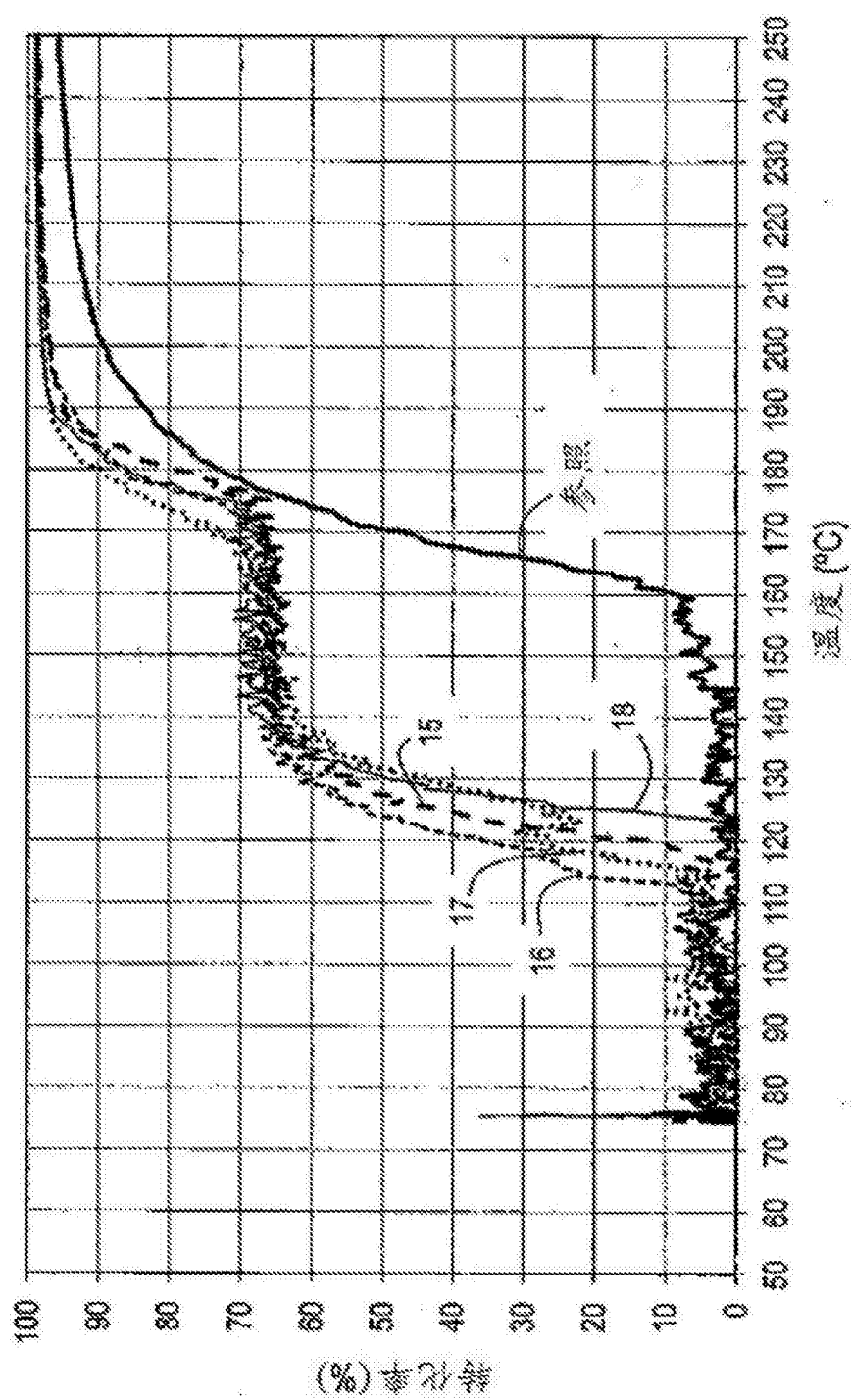


图13

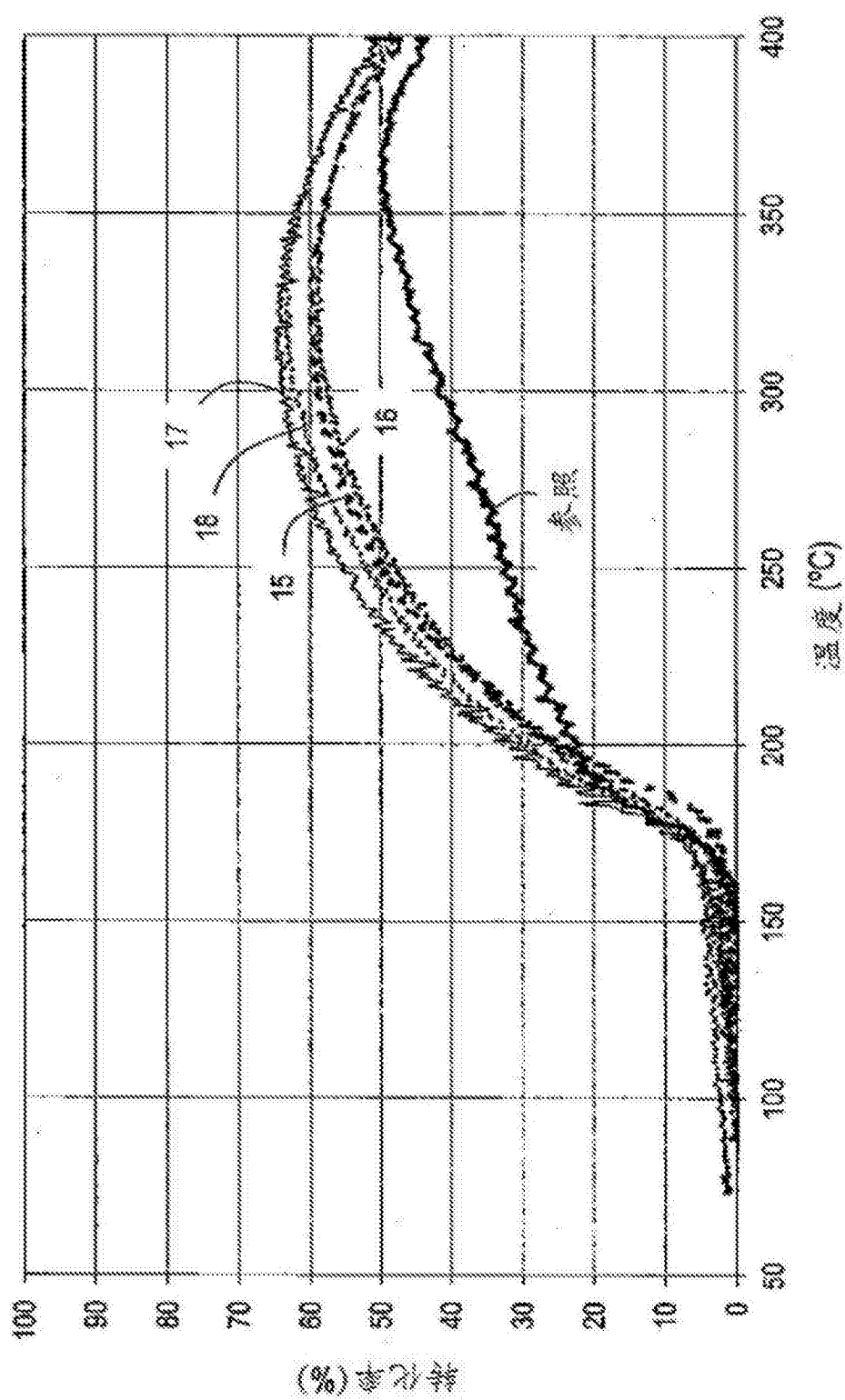


图14

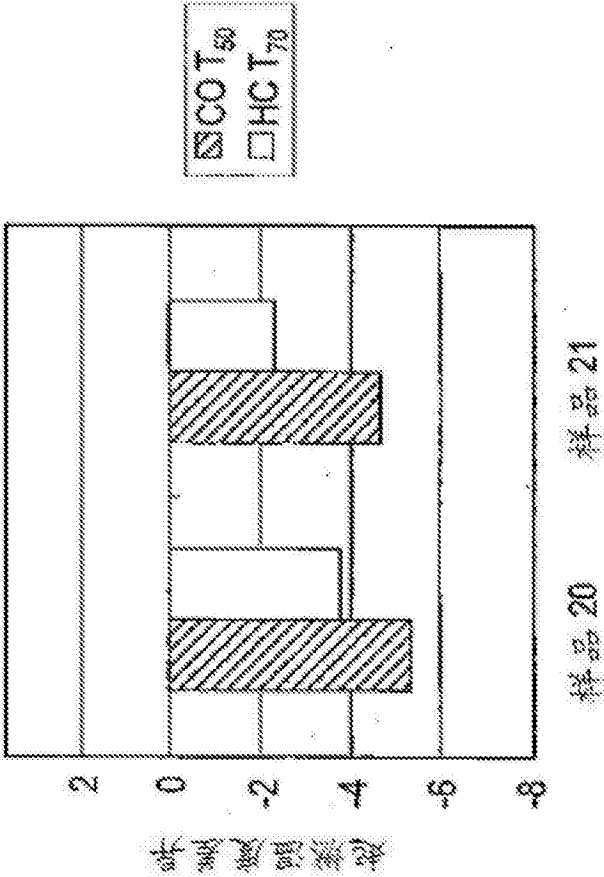


图15

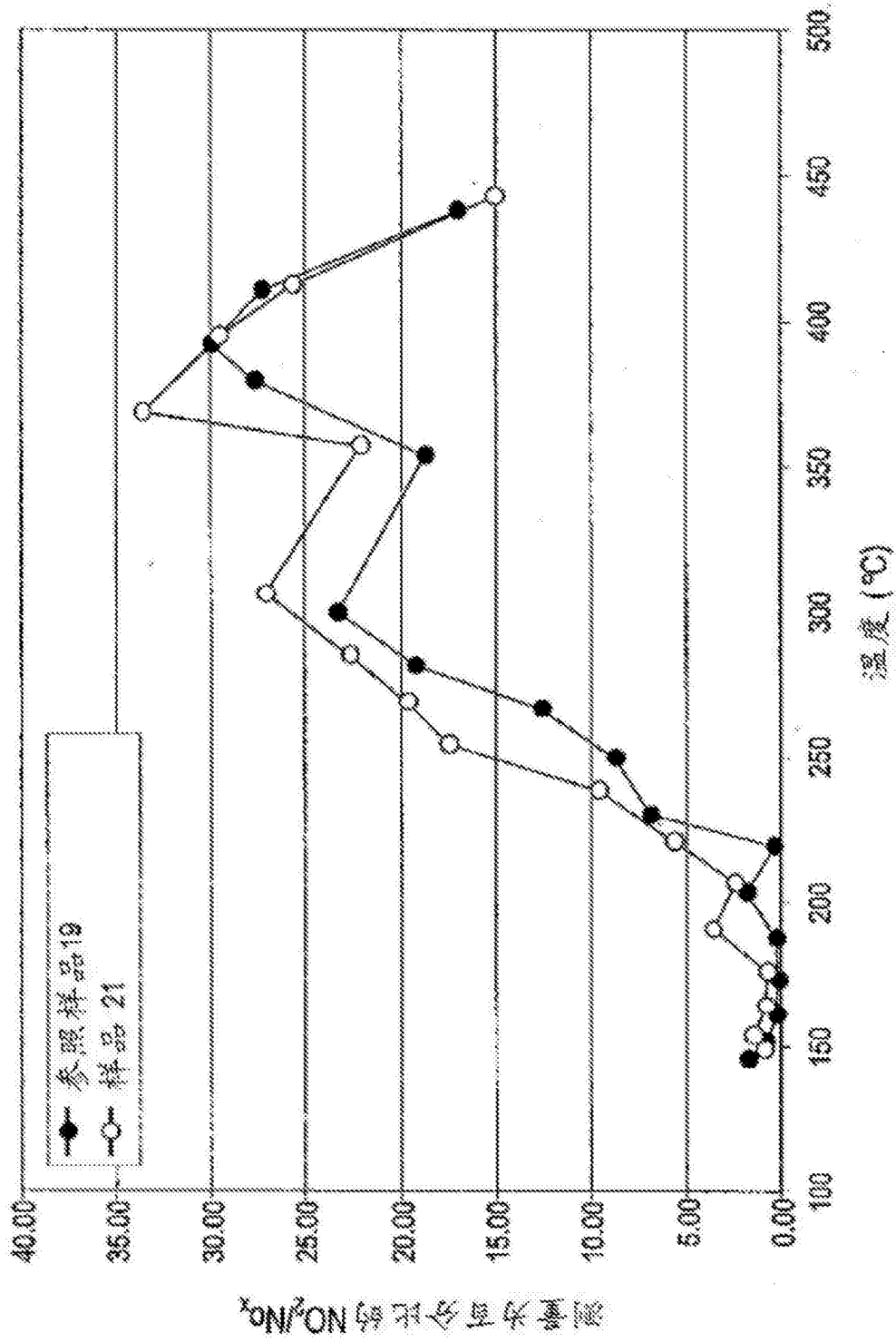


图16