



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102946998 A

(43) 申请公布日 2013.02.27

(21) 申请号 201180027328.7

代理人 肖威 刘金辉

(22) 申请日 2011.04.08

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

*B01J 29/80* (2006.01)

10159367.1 2010.04.08 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012.12.03

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/051524 2011.04.08

(87) PCT申请的公布数据

W02011/125049 EN 2011.10.13

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

申请人 巴斯夫公司

(72) 发明人 S·斯蒂贝尔斯 C·文特

T·纽鲍尔 M·迪特勒

J·L·莫哈南

(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 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

Cu-CHA/Fe-MFI 混合沸石催化剂和使用其处理气流中的 NO<sub>x</sub> 的方法

(57) 摘要

提供了一种催化剂,其优选用于选择性催化还原 (SCR) 中。所述催化剂包含一种或多种 MFI 结构类型的沸石和一种或多种 CHA 结构类型的沸石,其中至少一部分所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石含有铁 (Fe) 且至少一部分所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石含有铜 (Cu)。此外,提供了一种包含所述催化剂的废气处理系统以及一种使用所述催化剂处理包含 NO<sub>x</sub> 的气流的方法。

1. 一种催化剂,其优选用于选择性催化还原 (SCR) 中,所述催化剂包含:  
一种或多种 MFI 结构类型的沸石,和  
一种或多种 CHA 结构类型的沸石,  
其中至少一部分所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石含有铁 (Fe),且  
其中至少一部分所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石含有铜 (Cu)。
2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石相对于所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石的重量比为 1:10-10:1,优选为 1:5-5:1,更优选为 1:2-2:1,更优选为 0.7:1-1:0.7,更优选为 0.8:1-1:0.8,甚至更优选为 0.9:1-1:0.9。
3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其中一种或多种沸石,优选所有沸石均在其各自的沸石骨架中包含 Al 和 Si。
4. 根据权利要求 3 的催化剂,其中所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比 (SAR) 为 5-150,优选为 15-100,更优选为 20-50,更优选为 23-30,甚至更优选为 25-27。
5. 根据权利要求 3 或 4 的催化剂,其中所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比 (SAR) 为 5-100,优选为 10-70,更优选为 20-55,更优选为 25-35,甚至更优选为 28-32。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项的催化剂,其中所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石中的 Fe 的量基于所述一种或多种沸石的重量为 0.1-15 重量%,其中优选 Fe 的量为 0.5-10 重量%,更优选为 1.0-7.0 重量%,更优选为 2.5-5.5 重量%,更优选为 3.5-4.2 重量%,甚至更优选为 3.7-4.0 重量%。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的催化剂,其中所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石中的 Cu 的量基于所述一种或多种沸石的重量为 0.05-15 重量%,其中优选 Cu 的量为 0.1-10 重量%,更优选为 0.5-5.0 重量%,更优选为 1.0-4.0 重量%,更优选 1.6-3.4 重量%,甚至更优选 1.8-3.2 重量%。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项的催化剂,其中所述催化剂进一步包含其上提供有所述一种或多种沸石的基材,优选蜂窝状基材。
9. 根据权利要求 8 的催化剂,其中所述基材选自通流式基材和壁流式基材,优选选自堇青石通流式基材和壁流式基材以及碳化硅通流式基材和壁流式基材。
10. 根据权利要求 8 或 9 的催化剂,其中所述催化剂包含提供在所述基材上的一个或多个层,优选载体涂层,所述沸石包含于一个单独的层或两个或更多个分开的层中,其中优选所述沸石包含于一个单独的层中。
11. 根据权利要求 1-10 中任一项的催化剂,其中所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石或所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石或者所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石和所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石二者分别以 0.1-5.0g/in<sup>3</sup>,优选 0.7-2.0g/in<sup>3</sup>,更优选 1.0-1.7g/in<sup>3</sup>,更优选 1.15-1.55g/in<sup>3</sup>,更优选 1.25-1.45g/in<sup>3</sup>,更优选 1.32-1.38g/in<sup>3</sup>,甚至更优选 1.34-1.36g/in<sup>3</sup> 的负载量存在于所述催化剂中。
12. 根据权利要求 1-11 中任一项的催化剂,其包含于废气处理系统中,所述废气处理系统包括内燃机和与所述内燃机流体连通的废气管,其中所述催化剂存在于废气管中,且其中所述内燃机优选为稀燃发动机,更优选为柴油发动机。

13. 一种包括内燃机和与所述内燃机流体连通的废气管的废气处理系统,其中废气管中存在根据权利要求 1-11 中任一项的催化剂,且其中所述内燃机优选为稀燃发动机,更优选为柴油发动机。

14. 根据权利要求 13 的废气处理系统,所述废气处理系统进一步包括氧化催化剂和/或催化滤烟器(CSF),其中所述氧化催化剂和/或CSF 优选位于根据权利要求 1-11 中任一项的催化剂的上游,且其中在所述内燃机为柴油发动机的情况下,所述氧化催化剂为柴油氧化催化剂(DOC)。

15. 一种处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法,包括使所述气流在根据权利要求 1-11 中任一项的催化剂上传输和/或传输通过所述催化剂,其中所述气流优选为废气流,更优选为获自内燃机的废气流,甚至更优选为柴油机废气流。

16. 根据权利要求 15 的处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法,其中所述气流包含氨和/或尿素。

17. 根据权利要求 15 或 16 的处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法,其中在所述催化剂与所述气流接触之前,所述气流的  $\text{NO}_2$  含量基于 100 重量% $\text{NO}_x$  为 80 重量%或更少,其中优选包含 5-70 重量%,更优选 10-60 重量%,更优选 15-55 重量%,甚至更优选 20-50 重量%含量的  $\text{NO}_2$ 。

## Cu-CHA/Fe-MFI 混合沸石催化剂和使用其处理气流中的 NO<sub>x</sub> 的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种优选用于选择性催化还原 (SCR) 中的催化剂以及一种包含所述催化剂的废气处理系统,和一种处理包含 NO<sub>x</sub> 的气流的方法。特别地,本发明涉及一种催化还原氮氧化物的方法,尤其是涉及在氧气存在下借助氨使用金属促进的沸石催化剂选择性还原氮氧化物的方法。

### 背景技术

[0002] 机动车废气中所存在的排放物可分为两类。因此,术语“一次排放”是指通过发动机中燃料的燃烧过程直接形成且在其通过废气处理系统之前就已存在于未处理的排放物中的污染气体。二次排放是指可在废气处理系统中作为副产物形成的污染气体。

[0003] 稀燃发动机的废气除一氧化碳 CO、烃类 HC 和氮氧化物 NO<sub>x</sub> 的常规一次排放物之外,还包含高达 15 体积%的较高含量的氧气。在柴油发动机的情况下,除气态一次排放物之外,还存在主要由烟灰残留物构成(具有或不具有有机附聚物)和由气缸中燃料的部分不完全燃烧所产生的其他颗粒状排放物。

[0004] 在柴油发动机的应用中,不可避免地使用特定柴油机颗粒过滤器以除去颗粒状排放物。此外,为了符合欧洲和美国法规所规定的排放限制,需要将氮氧化物从废气中除去(“脱氮”)。因此,尽管来自稀燃废气的一氧化碳和烃污染气体可容易地通过在合适的氧化催化剂上氧化而无害化,然而由于废气流的高氧含量,将氮氧化物还原成氮更为困难。

[0005] 从废气中除去氮氧化物的已知方法为使用氮氧化物储存催化剂(NSC)的第一方法和在合适催化剂(简称 SCR 催化剂)上借助氨选择性催化还原(SCR)的第二方法。

[0006] 氮氧化物储存催化剂的净化作用基于氮氧化物在发动机的稀燃运行阶段中借助储存催化剂的储存材料且主要以硝酸盐形式储存。当 NSC 的储存容量耗尽时,所述催化剂必须在随后的发动机浓燃(rich operating)运行阶段中再生。这意味着使事先形成的硝酸盐分解并使再次释放出的氮氧化物与还原废气组分在储存催化剂上反应以形成氮气、二氧化碳和水。

[0007] 由于柴油发动机中浓燃运行阶段并非直接实施且浓废气条件的建立需要 NSC 的再生通常必须有辅助措施(如将燃料后喷至废气管中),因此优选使用替代的 SCR 方法以将柴油机动车废气脱氮。在该方法中,根据发动机设计和废气系统的结构,分为“主动”和“被动”SCR 方法,“被动”SCR 方法包括将有意在废气系统中形成的氨二次排放物用作脱氮还原剂。

[0008] 例如,美国专利 6,345,496B1 描述了一种净化发动机废气的方法,其中形成重复交替的稀和浓空气/燃料混合物,并使如此产生的废气通过废气系统,所述废气系统在进气侧包含仅在浓废气条件下将 NO<sub>x</sub> 转化为 NH<sub>3</sub> 的催化剂,而设置于出气侧的另一催化剂吸附或储存稀废气中的 NO<sub>x</sub> 并将其在浓废气条件下释放,从而使得其可与借助进气侧催化剂所产生的 NH<sub>3</sub> 反应以获得氮气。或者,根据美国专利 6,345,496B1,可将 NH<sub>3</sub> 吸附和氧化催化

剂设置于出气侧,所述催化剂在浓废气条件下储存  $\text{NH}_3$ ,在稀废气条件下解吸并用氧气将其氧化以获得氮气和氨。该方法的其他公开内容是已知的。然而,如使用氮氧化物储存催化剂那样,该“被动”SCR 方法所具有的缺点是其一个必要构成要素是提供浓废气条件,这通常需要原位产生作为还原剂的氨。

[0009] 与此相对,在“主动”SCR 方法中,借助喷嘴将还原剂由车辆所携带的添加槽计量加入废气管中。除氨之外,所用的这类还原剂也可为可容易地分解成氨的化合物,如尿素或氨基甲酸铵。氨必须至少以相对于氮氧化物的化学计量比提供至废气中。由于机动车的运行条件相差很大,因此不容易精确计量加入氨的。在一些情况下,这导致大量氨穿过 SCR 催化剂的下游。为了防止二次氨排放,通常将氧化催化剂设置于 SCR 催化剂的下游,其意图是将透过的氨氧化成氮气。这类催化剂在下文中称为氨泄露催化剂。

[0010] 为了从柴油机动车的废气中除去颗粒状排放物,使用特定的柴油机颗粒过滤器,其可具有含氧化催化剂的涂层以改善其性能。这类涂层用于降低氧基颗粒燃烧(烟灰燃烧)的活化能,且因此降低过滤器上的烟灰点燃温度,用于通过将存在于废气中的一氧化氮成为二氧化氮而改善被动再生性能,以及用于抑制烃和一氧化碳排放物的透过。

[0011] 如果遵循法定的排放标准需要脱氮并从柴油机动车的废气中除去颗粒,则将所述用于除去各种污染气体的措施与相应的常规废气系统以串联连接方式组合。例如,WO99/39809 描述了一种排气后处理系统,其中用于将  $\text{NO}_x$  中的  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$  的氧化催化剂,颗粒过滤器、用于还原剂和 SCR 催化剂的计量装置彼此相继连接。为了防止氨透过,通常需要在 SCR 催化剂的下游设置额外的氨泄露催化剂,并使催化剂系列在 SCR 催化剂的出气侧连续。

[0012] 就此而言,合成和天然沸石及其在促进某些反应(包括在氧气存在下用氨选择性催化还原氮氧化物)中的用途是本领域所公知的。沸石是具有相当规整的孔径大小的硅铝酸盐晶体材料,取决于沸石类型和沸石晶格中所含阳离子的类型和量,其可为约 3-10 埃。

[0013] 例如,EP 1961933A1 涉及一种用于处理废气的柴油机颗粒过滤器,其包括其上提供有氧化催化剂涂层、SCR 活性涂层和氨储存材料的过滤体。在可用作 SCR 反应中的催化活性组分的材料中,所述文献提及使用选自  $\beta$  沸石、Y 沸石、八面沸石、丝光沸石和 ZSM-5 的沸石,其可与铁或铜交换。

[0014] 另一方面,EP 1147801A1 涉及一种通过 SCR 使用氨还原存在于来自内燃机的稀废气中的氮氧化物的方法,其中所述还原催化剂优选含有与铜或铁交换的 ZSM-5 沸石。所述文献进一步涉及一种 SCR 催化剂,所述催化剂具有蜂窝状载体和沉积于其上的含有与铁交换的 ZSM-5 沸石的涂层。

[0015] 就 EP 2123614A2 而言,其涉及一种含有沸石和无机粘合剂的蜂窝状结构。特别地,使所述结构中所含的第一沸石与包括 Cu、Mn、Ag 和 V 的金属进行离子交换,所述结构进一步含有与包括 Fe、Ti 和 Co 的金属交换的第二沸石。就用于第一和第二沸石的沸石类型而言,这些包括  $\beta$  沸石、Y 沸石、镁碱沸石、ZSM-5 沸石、丝光沸石、八面沸石、A 沸石和 L 沸石。

[0016] US 7,332,148B2 描述了一种含铜或铁的稳定的硅铝酸盐沸石,其中所述稳定沸石包括 ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、X 沸石、Y 沸石、 $\beta$  沸石、丝光沸石和毛沸石。

[0017] 最后,WO 2008/106519A1 描述了一种具有 CHA 晶体结构且包含铜的沸石。所述文

献还讨论了这种离子交换沸石作为 SCR 催化剂的用途。

[0018] 因此,现有技术已知金属促进的沸石催化剂(其中包括铁促进和铜促进的沸石)尤其是在用氨选择性催化还原氮氧化物中的用途。

[0019] 然而,目前就排放,尤其是就机动车废气排放而言,日益严格的法规需要改进的催化剂和其中将该催化剂用于其处理的废气处理系统。因此,目前废气排放阶段欧 6 的欧盟废气排放法规要求减少柴油发动机驱动的大多数客车的  $\text{NO}_x$  排放。为此,使用欧盟指令 70/220/EEC 中所制定的新欧洲驾驶循环(NEDC)(也称为 MVEG(机动车排放小组)循环)测试废气排放。满足该要求的一种方式包括将 SCR 催化剂技术应用于所述汽车废气系统中。

[0020] 与旧的欧洲驾驶循环(ECE-15)相反,NEDC 的具体特征在于其整合了所谓的特大市区驾驶循环,从而使得测试可更好地反映汽车在欧洲的典型应用以及因此反映与之相关的典型排放模式。更具体地,在 NEDC 中,旧的欧洲驾驶循环 ECE-15 在 0-800 秒的期间内进行,随后在直至 1200 秒的期间内进行特大市区驾驶循环。

[0021] 因此,本发明的目的是提供一种尤其是用于选择性催化还原的经改进的催化剂,其中所述催化剂例如更好地适应机动车使用中所遇到的实际排放条件,例如 NEDC 中所遇到的那些。

[0022] 发明描述

[0023] 就此而言,已令人惊讶地发现根据本发明下文所述,可提供经改进的催化剂。特别地,已出人意料地发现包含 MFI 和 CHA 结构类型的沸石的催化剂,其中 MFI 型沸石含有铁且 CHA 型沸石含有铜,且特别是当用于 SCR 应用中时,清楚显示出改善的催化性能。

[0024] 因此,本发明涉及一种优选用于选择性催化还原(SCR)中的催化剂,所述催化剂包含:

[0025] 一种或多种 MFI 结构类型的沸石,和

[0026] 一种或多种 CHA 结构类型的沸石,

[0027] 其中至少一部分所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石含有铁(Fe),且其中至少一部分所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石含有铜(Cu)。

[0028] 在本发明的含义中,术语“选择性催化还原”(简称为“SCR”)是指包括氮氧化物  $\text{NO}_x$  与还原剂的反应的任何催化方法。特别地,SCR 是指还原反应,其中  $\text{NO}_x$  转化为其还原产物(优选  $\text{N}_2$ )。就术语“还原剂”而言,所述术语是指用于 SCR 方法的任何合适的还原剂,其中优选氨和/或任何氨前体,如优选的尿素和/或氨基甲酸铵,其中氨前体中优选包括尿素。甚至更优选地,术语“还原剂”是指氨。然而,术语“还原剂”可进一步包括烃和/或烃衍生物如含氧烃,例如可在机动车燃料和/或机动车废气,尤其是在柴油机燃料和/或柴油机废气中发现的那些。

[0029] 根据本发明,可分别使用任何可设想的 MFI 或 CHA 结构类型的沸石,条件是其具有该结构类型的典型结构特征。就所述一种或多种 MFI 结构的沸石而言,这些可包含例如一种或多种选自如下组的沸石:ZSM-5、[As-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、硼硅沸石(Boralite)C、Encilite、FZ-1、LZ-105、单斜 H-ZSM-5、穆丁钠石、NU-4、NU-5、Silicalite、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、ZMQ-TB、不含有机物的 ZSM-5 及其两种或更多种的混合物。根据本发明的优选实施方案,所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石包含 ZSM-5。

[0030] 就所述一种或多种 CHA 结构的沸石而言,这些可包含一种或多种选自如下组的沸石:菱沸石、AlP、[Al-As-O]-CHA、[Co-Al-P-O]-CHA、[Mg-Al-P-O]-CHA、[Si-O]-CHA、[Zn-Al-P-O]-CHA、[Zn-As-O]-CHA、|Co|[Be-P-O]-CHA、|Li-Na|[Al-Si-O]-CHA0-34、CoAPO-44、CoAPO-47、DAF-5、脱水 Na 菱沸石、GaPO-34、K 菱沸石、LZ-218、Linde D、Linde R、MeAPO-47、MeAPSO-47、Ni( $\delta$ )<sub>2</sub>-UT-6、Phi、SAPO-34、SAPO-47、SSZ-13、SSZ-62、UiO-21、Willhendersonite、ZK-14、ZYT-6 及其两种或更多种的混合物。根据本发明的优选实施方案,所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石包含一种或多种选自如下组的沸石:菱沸石、SSZ-13、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、ZK-14 和 ZYT-6 及其两种或更多种的混合物,其中更优选所述 CHA 结构类型的沸石含有菱沸石。

[0031] 根据进一步优选的本发明实施方案,所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石包含 ZSM-5,所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石包含一种或多种选自以下组的沸石:菱沸石、SSZ-13、LZ-218、Linde D、Linde R、Phi、ZK-14 和 ZYT-6 及其两种或更多种的混合物,其中甚至更优选所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石含有 ZSM-5,且所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石含有菱沸石。根据特别优选的实施方案,所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石为 ZSM-5,所述 CHA 结构类型的沸石为菱沸石。

[0032] 根据本发明,至少一部分所述一种或多种 MFI 型沸石含有铁,至少一部分所述一种或多种 CHA 型沸石含有铜。

[0033] 就包含于至少一部分所述一种或多种 MFI 型沸石中的铁和包含于至少一部分所述一种或多种 CHA 型沸石中的铜而言,所述金属可分别以任何可设想的方式和以任何可设想的状态包含于其中。因此,根据本发明,对所述催化剂中所含的铁和铜的氧化态没有特别的限制,且对其包含于所述类型沸石(各自)中的方式没有特别的限制。然而,优选铁和/或铜,更优选铁和铜二者分别在各沸石中显示出正氧化态。此外,铁和/或铜可包含于沸石表面上和/或包含于各沸石骨架的孔结构中。作为替代或除负载于沸石表面上和/或其孔结构中之外,铁和/或铜还可例如通过同晶取代包含于沸石骨架中。根据优选的实施方案,铁和/或铜,更优选铁和铜二者负载于各沸石表面上和/或其孔结构中,甚至更优选负载于各沸石表面上和其孔结构中。根据本发明特别优选的实施方案,铁和铜二者以正氧化态分别包含于至少一部分所述一种或多种 MFI 和 CHA 结构类型的沸石中,其中所述铁和铜负载于各沸石的表面上,包括包含于其孔结构中。

[0034] 本发明的催化剂可以以任何可设想的重量比包含所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石和所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石,其中优选所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石相对于所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石的重量比为 1:10-10:1,更优选为 1:5-5:1,更优选为 1:2-2:1,更优选为 0.7:1-1:0.7,更优选为 0.8:1-1:0.8,甚至更优选为 0.9:1-1:0.9。

[0035] 根据本发明特别优选的实施方案,所述 MFI 型沸石与所述 CHA 型沸石的重量比为大约 1:1。

[0036] 根据本发明,优选所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石和/或一种或多种 CHA 结构类型的沸石分别在其骨架中包含 Al 和 Si,其中更优选所述 MFI 结构类型的沸石和所述 CHA 结构类型的沸石二者分别在其骨架中包含 Al 和 Si。因此,根据本发明,优选一种或多种沸石,更优选所有沸石在其沸石骨架中各自包含 Al 和 Si。

[0037] 就其中一种或多种沸石在其骨架中各自包含 Al 和 Si 的本发明实施方案而言,所述沸石原则上可具有任何可能 Al 与 Si 比例。然而,在其中一种或多种 MFI 结构类型的沸石在其骨架中包含 Al 和 Si 二者的本发明实施方案中,所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石中的二氧化硅与氧化铝的摩尔比 (SAR) 优选为 5-150,更优选为 15-100,更优选为 20-50,更优选为 23-30,甚至更优选为 25-27。此外,在其中一种或多种 CHA 结构类型的沸石在其骨架中包含 Al 和 Si 二者的本发明实施方案中,优选所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石中的 SAR 为 5-100,优选为 10-70,更优选为 20-55,更优选为 25-35,甚至更优选为 28-32。根据其中 MFI 和 CHA 结构类型沸石二者中的一种或多种在其骨架中分别包含 Al 和 Si 的本发明特别优选的实施方案,进一步优选所述一种或多种 MFI 型沸石中的 SAR 为 5-150,所述一种或多种 CHA 型沸石中的 SAR 为 5-100;更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中的 SAR 为 15-100,所述一种或多种 CHA 型沸石中的 SAR 为 10-70;更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中的 SAR 为 20-50,所述一种或多种 CHA 型沸石中的 SAR 为 20-55;更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中的 SAR 为 23-30,所述一种或多种 CHA 型沸石中的 SAR 为 25-35;甚至更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中的 SAR 为 25-27,所述一种或多种 CHA 型沸石中的 SAR 为 28-32。

[0038] 就包含于 MFI 型沸石中的铁和包含于 CHA 型沸石中的铜量而言,本发明对其各自的量没有特别的限制。然而,根据本发明,优选包含于所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石中的铁 (Fe) 的量基于所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石重量为 0.1-15 重量%,其中更优选 Fe 的量为 0.5-10 重量%,更优选为 1.0-7.0 重量%,更优选为 2.5-5.5 重量%,更优选为 3.5-4.2 重量%,甚至更优选为 3.7-4.0 重量%。此外,根据本发明,优选所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石中的铜 (Cu) 的量基于所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石重量为 0.05-15 重量%,其中更优选 Cu 的量为 0.1-10 重量%,更优选为 0.5-5.0 重量%,更优选为 1.0-4.0 重量%,更优选 1.6-3.4 重量%,甚至更优选为 1.8-3.2 重量%。根据本发明特别优选的实施方案,所述一种或多种 MFI 型沸石中铁的量为 0.1-15 重量%,所述一种或多种 CHA 型沸石中铜的量为 0.1-10 重量%;其中更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中的铁的量 1.0-7.0 重量%,所述一种或多种 CHA 型沸石中铜的量为 0.5-5.0 重量%;更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中铁的量为 2.5-5.5 重量%,所述一种或多种 CHA 型沸石中铜的量为 1.0-4.0 重量%;更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中铁的量为 3.5-4.2 重量%,所述一种或多种 CHA 型沸石中铜的量为 1.6-3.4 重量%;甚至更优选所述一种或多种 MFI 型沸石中铁的量为 3.7-4.0 重量%,所述一种或多种 CHA 型沸石中铜的量为 1.8-3.2 重量%。

[0039] 根据本发明,所述催化剂可以以任意可设想的形式提供,例如以呈粉末、颗粒或整料形式提供。就此而言,特别优选所述催化剂进一步包含其上具有一种或多种沸石的基材。所述基材通常可由本领域所公知的材料构成。为此,优选将多孔材料用作基材材料,尤其是陶瓷和陶瓷状材料如堇青石、 $\alpha$ -氧化铝、硅铝酸盐、堇青石-氧化铝、碳化硅、钛酸铝、氮化硅、氧化锆、富铝红柱石、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高温金属及其氧化物。根据本发明,“耐高温金属”是指一种或多种选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 Re 的金属。所述基材还还可由陶瓷纤维复合材料构成。根据本发明,所述基材优选由堇青石、碳化硅和 / 或钛酸铝构成,甚至更优选由堇青石和 / 或碳化硅构成。

[0040] 可用于本发明实施方案催化剂中的基材也可为金属性的且由一种或多种金属或

金属合金构成。金属基材可以以各种形状如波纹板或整料形式使用。合适的金属载体包括耐热金属和金属合金如钛和不锈钢以及其中铁为大部分组分或主要组分的其他合金。这类合金可含有一种或多种镍、铬和 / 或铝, 且这些金属的总量可有利地包含至少 15 重量 % 合金, 如 10-25 重量 % 铬、3-8 重量 % 铝和至多 20 重量 % 镍。所述合金也可含有少量或痕量的一种或多种其他金属, 如锰、铜、钒、钛等。所述金属基材的表面可在高温如 1000° C 和更高的温度下氧化以通过在基材表面上形成氧化物层而改善合金的耐腐蚀性。

[0041] 此外, 本发明的基材可为任何可设想的形状, 条件是其允许与其上所存在的 MFI 和 CHA 结构类型各自的一种或多种沸石的一部分流体接触。优选所述基材为整料, 其中更优选所述整料为通流式整料。合适的基材包括任何通常用于制备催化剂且通常包含陶瓷或金属蜂窝结构的那些。因此, 整料式基材含有由基材入口面延伸至出口面的细平行气流通道, 从而使得该通道对流体流动呈开放状态 (称为蜂窝状通流式基材)。从其流体入口至其流体出口基本为直路的通道由壁所限定, 所述壁上分别设置有一种或多种 MFI 和 BEA 结构类型的沸石, 从而使得流经所述通道的气体可与其接触。整料式基材的流动通道为可具有任何合适横截面形状和尺寸如梯形、矩形、正方形、正弦状、六方形、椭圆形或圆形的薄壁通道。该结构可包含基于每平方英寸横截面为至多 900 个气体入口 (即, 微孔), 其中根据本发明, 所述结构优选每平方英寸具有 50-600 个开孔, 更优选 300-500 个, 甚至更优选 350-400 个开孔。

[0042] 因此, 根据本发明的优选实施方案, 所述催化剂包含为整料, 优选为蜂窝状载体的基材。

[0043] 根据本发明的其他优选实施方案, 所述基材为壁流式整料。对这些实施方案而言, 所述基材优选为蜂窝状壁流式过滤器、缠绕或填充纤维过滤器、开孔泡沫或烧结金属过滤器, 其中特别优选壁流式过滤器。就同样优选的流通式整料而言, 有用的壁流式基材具有多个沿该基材纵轴延伸的细的基本平行的气流通道。每个通道通常在所述基体一端堵塞, 而交替通道在相对端面处堵塞。本发明所用的特别优选的壁流式基材包括细孔壁蜂窝状整料, 其中流体流可通过该整料, 而不导致横跨该催化剂的背压或压力增大过多。本发明中所用的陶瓷壁流式基材优选由孔隙率为至少 40%, 优选 40-70% 且平均孔径为至少 5 微米, 优选 5-30 微米的材料形成。进一步优选孔隙率为至少 50% 且平均孔径为至少 10 微米的基材。

[0044] 因此, 根据本发明, 优选包含于催化剂中的基材优选选自通流式基材和壁流式基材, 更优选选自堇青石通流式基材和壁流式基材以及碳化硅通流式基材和壁流式基材。

[0045] 通常, 根据进一步包含基材的本发明实施方案, 所述沸石可以以任何可设想的方式提供于其上, 其中它们优选以一层或多层 (优选为载体涂层) 的形式提供于其上。在其中所述催化剂包含基材和在其上所提供的两层或更多层的本发明优选实施方案中, 所述沸石可以任何可能的方式在所述两层或更多层中提供。因此, 本发明包括例如其中沸石仅包含于所述两层或更多层的一个单层中的优选实施方案以及其中沸石包含于所述两层或更多层的超过一层中的实施方案。然而, 优选沸石包含于一个单层中, 与所述基材上所存在的层数无关。

[0046] 因此, 根据其中催化剂包含基材的本发明优选实施方案, 进一步优选所述催化剂包含位于基材上的一层或多层 (优选为载体涂层), 所述沸石包含于一个单层中或两个或更多个分开的层中, 其中优选沸石包含于一个单层中。

[0047] 在包含基材和其上所提供的两层或更多层且其中沸石包含于所述层中超过一个中的本发明其他实施方案中,对所述一种或多种 MFI 和 CHA 结构类型的沸石在包含所述沸石的所述超过一层中的分布没有特别的限制。因此,大体上根据本发明,例如 MFI 和 CHA 型沸石分别可包含于含有沸石的各层中,或者所述含有沸石的层仅仅一部分含有 MFI 和 CHA 型沸石二者。此外,根据本发明的所述其他实施方案,可能不存在含有 MFI 和 CHA 型沸石二者的单层,因此所述沸石包含于所述催化剂的单独的层中。然而,根据本发明,优选该实施方案中至少一层包含 MFI 和 CHA 型沸石二者,其中甚至更优选含有沸石的所述实施方案的两层或更多层中每层也包含 MFI 和 CHA 型沸石二者。

[0048] 原则上,所述一种或多种 MFI 和 CHA 结构类型的沸石可分别以任意可设想的量存在于所述催化剂中,条件是可获得本发明的经改进的催化剂。因此,所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石、或所述一种或多种 CHA 结构类型的沸石、或者所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石和所述一种或多种 CHA 结构类型沸石二者可分别以  $0.1\text{--}5.0\text{g}/\text{in}^3$  的负载量存在于所述催化剂中,其中其负载量优选为  $0.7\text{--}2.0\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为  $1.0\text{--}1.7\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为  $1.15\text{--}1.55\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为  $1.25\text{--}1.45\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为  $1.32\text{--}1.38\text{g}/\text{in}^3$ ,甚至更优选为  $1.34\text{--}1.36\text{g}/\text{in}^3$ 。特别地,所述 MFI 和 CHA 型沸石各自的负载量可彼此独立,就此而言,所述优选的负载量范围可适用于 MFI 或 CHA 型沸石,其中对属于另一结构类型的一种或多种沸石的负载量各自没有特别的限制,因此可以以任意负载量存在,或可限制为不同范围的负载量。因此,本发明还包括其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $0.1\text{--}5.0\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $1.34\text{--}1.36\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案,或者其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $0.7\text{--}2.0\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $1.32\text{--}1.38\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案,或者其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $1.0\text{--}1.7\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $1.25\text{--}1.45\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案,或者其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $1.15\text{--}1.55\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $1.15\text{--}1.55\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案,或者其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $1.25\text{--}1.45\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $1.0\text{--}1.7\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案,或者其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $1.32\text{--}1.38\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $0.7\text{--}2.0\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案,或者其中例如所述 MFI 型沸石的负载量为  $1.34\text{--}1.36\text{g}/\text{in}^3$  且所述 CHA 型沸石的负载量为  $0.1\text{--}5.0\text{g}/\text{in}^3$  的实施方案。

[0049] 除上文所述的催化剂之外,本发明还涉及一种用于废气流的处理系统。特别地,本发明的处理系统包括内燃机,优选稀燃发动机,甚至更优选柴油发动机。然而,根据本发明,也可将稀燃汽油发动机用于所述处理系统中。

[0050] 此外,本发明的处理系统包括与内燃机流体连通的废气管。就此而言,可使用任何可设想的管,条件是其可将废气从内燃机中导出且可充分耐受内燃机(尤其是稀燃发动机,如柴油发动机)中所遇到的温度和化学物质。就本发明的含义而言,在废气管与内燃机之间所提供的流体连通意指所述处理系统允许废气从发动机恒定通至所述管。

[0051] 根据本发明的废气处理系统,所述催化剂存在于废气管中。所述催化剂通常可以以任何可设想的方式在废气管中提供,条件是其存在于所述废气管中,就此而言,其可与通过所述管的废气接触。优选所述催化剂在废气管中提供于本申请所述的基材上,尤其是提供于蜂窝状基材(其优选为通流式或壁流式蜂窝状基材)上。

[0052] 因此,本发明还涉及一种包括内燃机和与所述内燃机流体连通的废气管的废气处

理系统,其中本发明催化剂存在于所述废气管中,且其中所述内燃机优选为稀燃发动机,更优选为柴油发动机。

[0053] 在这方面以及与此独立地,本发明还涉及如下实施方案:其中包括内燃机和与所述内燃机流体连通的废气管的废气处理系统包含本发明催化剂,其中所述催化剂存在于所述废气管中,且其中所述内燃机优选为稀燃发动机,更优选为柴油发动机。

[0054] 根据本发明的优选实施方案,所述废气处理系统进一步包括将还原剂引入废气流中的装置,其中所述装置位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游。特别地,优选提供将氨和/或尿素引入废气管中的装置。就此而言,可提供本领域技术人员所已知的任何装置,特别是通常用于以活性 SCR 方法运行且必须直接引入所述还原剂的废气处理系统中的那些装置。根据特别优选的实施方案,借助提供于本发明催化剂上游的废气管中的喷嘴引入优选包含氨和/或尿素的还原剂。

[0055] 就本发明的含义而言,所述废气处理系统可合适地进一步包括任何用于有效处理废气的其他组件。特别地,所述系统优选进一步包括氧化催化剂或催化滤烟器(CSF)或氧化催化剂和 CSF 二者。根据所述实施方案,所述氧化催化剂和/或 CSF 也存在于所述废气管中。

[0056] 在本发明中,可使用任何合适的 CSF,条件是其可有效地氧化可包含于废气中的烟灰。为了该效应,本发明 CSF 优选包含涂覆有载体涂层的基材,所述载体涂层含有一种或多种用于烧除捕集的烟灰和/或氧化废气流排放物的催化剂。烟灰燃烧催化剂通常可为任何已知的用于燃烧烟灰的催化剂。例如,CSF 可涂覆有一种或多种高表面积耐高温氧化物(如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆和氧化锆-氧化铝)和/或氧化催化剂(如氧化铈-氧化锆)以将未燃烧的烃燃烧且在一定程度上燃烧成颗粒物。然而,优选所述烟灰燃烧催化剂为包含一种或多种贵金属催化剂的氧化催化剂,所述一种或多种贵金属催化剂优选包含一种或多种选自铂、钯和铑的金属。

[0057] 就所述废气处理系统中代替或除了 CSF 之外优选包含的氧化催化剂而言,可将任何氧化催化剂用于该效应,其适于氧化废气中所含的未燃烧烃、CO 和/或 NO<sub>x</sub>。特别地,优选包含一种或多种贵金属催化剂,更优选一种或多种选自铂、钯和铑的贵金属的氧化催化剂。根据其中所述废气处理系统的内燃机为柴油发动机的本发明特别优选的实施方案,所述氧化催化剂优选为柴油氧化催化剂。特别地,就本发明的含义而言,“柴油氧化催化剂”是指任何特别好地适于氧化柴油废气(尤其是就其处理中所遇到的温度和柴油废气的组成而言)的氧化催化剂。

[0058] 根据特别优选的实施方案,所述废气处理系统进一步包含 CSF,甚至更优选 CSF 和氧化催化剂二者。甚至更优选所述废气处理系统进一步包含 CSF 和柴油氧化催化剂。

[0059] 原则上,在进一步包含氧化催化剂和/或 CSF 的废气处理系统的实施方案中,所述其他组分可以以任意顺序存在于废气管的任意位置处,条件是可提供废气的有效处理。然而,特别地,所述其他组分的存在和/或顺序和/或位置可取决于待处理废气的类型、状态(特别是就其温度和压力而言)和平均组成。因此,取决于所述废气处理系统的应用场合,本发明包括其中氧化催化剂和/或 CSF 位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游或下游的优选实施方案,以及包含氧化催化剂和 CSF 二者的优选实施方案,其中所述氧化催化剂位于其上游,所述 CSF 位于其下游;或者与此相反,其中所述 CSF 位于其上游,所述氧化催化剂位

于其下游。根据本发明特别优选的实施方案,所述氧化催化剂和 / 或 CSF 位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游,其中甚至更优选所述废气处理系统包含位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂上游的氧化催化剂和 CSF。就本发明的含义而言,“上游”和“下游”相对于流经与内燃机流体连通的废气管的废气流动方向。

[0060] 因此,本发明还涉及上文所定义的废气处理系统,所述废气处理系统进一步包含氧化催化剂和 / 或催化滤烟器 (CSF),其中所述氧化催化剂和 / 或所述 CSF 优选位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游,且其中所述氧化催化剂在所述内燃机为柴油发动机的情况下为柴油氧化催化剂 (DOC)。

[0061] 此外,如上文所述,所述废气处理系统优选进一步包括将还原剂引入废气管中的装置,所述装置位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游。特别地,所述装置能将包含氨和 / 或尿素的还原剂引入所述废气管中。因此,本发明还涉及一种废气处理系统,其中除了或代替各自优选位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游的进一步包含的氧化催化剂和 / 或催化滤烟器 (CSF) (所述氧化催化剂在内燃机为柴油发动机的情况下为柴油氧化催化剂 (DOC)),所述系统进一步包括将优选包含氨和 / 或尿素的还原剂引入所述废气管中的装置,其中所述装置位于本发明 MFI/CHA 沸石催化剂的上游。

[0062] 根据本发明的其他优选实施方案,所述废气处理系统进一步包含位于所述 MFI/CHA 沸石催化剂下游的氨泄露催化剂以氧化在所述 SCR 中未反应的过量氨和 / 或尿素。就所述优选的氨泄露催化剂而言,所述催化剂可以以本领域所公知的任何方式提供在所述废气管中,条件是其可有效氧化所述过量的氨和 / 或尿素。特别地,所述优选实施方案涉及一种本发明的废气处理系统,其包括上文所定义的将还原剂引入废气管中的装置。

[0063] 除催化剂和包含所述催化剂的废气处理系统之外,本发明进一步涉及一种处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法。在本发明的方法中,通常可使用包含  $\text{NO}_x$  的任何合适的气流,条件是当与本发明的 MFI/CHA 沸石催化剂接触时,其状态和组成适于处理,其中优选所述处理至少部分包括选择性催化还原所述气体中所含的至少一部分  $\text{NO}_x$ 。为此,本发明方法中所用的气流优选含有至少一种还原剂,其优选为氨和 / 或任何氨前体如尿素和 / 或氨基甲酸铵,所述胺前体中优选包含尿素。然而,根据本发明方法的其他实施方案,所用的气流也可含有烃和 / 或烃衍生物如含氧烃,例如可见于机动车燃料和 / 或机动车废气,尤其是柴油燃料和 / 或废气中的那些。所述其他还原剂可包含于在本发明方法中所处理的气体 (除氨之外),或者根据其他实施方案,其中也可含有所述其他物质以代替氨。然而,根据本发明,特别优选所述气体包含作为还原剂的氨和 / 或尿素以用于处理废气排放物 (特别是经由 SCR 处理)。

[0064] 因此,本发明还涉及一种本申请所定义的处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法,其中所述气流包含氨和 / 或尿素。

[0065] 就所述气流中的还原剂 (所述还原剂优选包含氨和 / 或尿素) 含量而言,对此没有特别的限制,条件是当与本发明 MFI/CHA 沸石催化剂接触时,所述气体中的至少一部分  $\text{NO}_x$  可通过 SCR 还原。然而,优选所述含量并非大部分衍生自借助所述催化剂使  $\text{NO}_x$  达到最大转化率所需的还原剂量。就此而言,最大转化率反映了可借助 SCR 在本发明方法的给定时间点转化的  $\text{NO}_x$  的最大量,即于所述催化剂和待处理气体在其接触时的实际状态和条件有关,尤其取决于还原剂的含量,优选取决于其中所含的氨和 / 或尿素的量。因此,  $\text{NO}_x$  的最大转化率直接反映了在 SCR 方法的给定时间点可与  $\text{NO}_x$  反应的还原剂 (优选氨和 / 或尿

素)的最大量。

[0066] 根据本发明的优选实施方案,本发明方法中所用的气流优选为包含  $\text{NO}_x$  的废气流。就此而言,对获得该废气流的方法没有特别的限制,条件是其适于用本发明 MFI/CHA 沸石催化剂处理或者可对其进行处理以适于用该催化剂处理。根据本发明的方法,进一步优选废气流为获自内燃机,甚至更优选稀燃发动机的废气流。根据特别优选的实施方案,废气流为柴油发动机废气流。

[0067] 在本发明的方法中,使所述气流与用于其处理的本发明 MFI/CHA 沸石催化剂接触,其中所述接触通过使气流在催化剂上传输或使气流传输通过催化剂而实现。然而,所述接触也可通过使气流在本发明催化剂上传输和传输通过本发明催化剂二者而实现。根据优选的实施方案,使所述气流在催化剂上传输,其中所述催化剂优选包含用于该目的的通流式基材;或者使所述气流传输通过催化剂,其中在这种情况下,所述催化剂优选包含壁流式基材。然而,当使用壁流式基材时,存在其中取决于所述催化剂的工艺条件和具体形式和尺寸,也可使至少一部分气流在所述催化剂上传输的情况。根据本发明方法特别优选的实施方案,本发明方法中所用的催化剂包含壁流式蜂窝状基材或通流式蜂窝状基材。

[0068] 因此,本发明还涉及一种处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法,其包括使所述气流在本发明 MFI/CHA 沸石催化剂上传输和/或传输通过本发明 MFI/CHA 沸石催化剂,其中所述气流优选为废气流,更优选为获自内燃机的废气流,甚至更优选为柴油机废气流。

[0069] 在本发明方法中,对所述气流中所含的  $\text{NO}_x$  量没有特别的限制,其中其在用于本发明方法的气流中的量基于所述废气的总重量优选为不超过 10 重量%,更优选不超过 1 重量%,更优选 0.5 重量%,更优选 0.1 重量%,更优选 0.05 重量%,更优选 0.03 重量%,甚至更优选不超过 0.01 重量%。

[0070] 就本发明方法所处理的气流中所含的  $\text{NO}_x$  级分的特定组成而言,对其中所含的特定氮氧化物气体  $\text{NO}_x$  的种类和含量没有任何限制。然而,根据本发明的特定实施方案,优选相对于  $\text{NO}_x$  总含量,  $\text{NO}_2$  含量基于 100 重量%  $\text{NO}_x$  为 80 重量%或更少,其中更优选所含的  $\text{NO}_2$  含量为 5-70 重量%,更优选为 10-60 重量%,更优选为 15-55 重量%,甚至更优选为 20-50 重量%。

[0071] 通常,本申请所定义的用于本发明方法中的气流组成是指将其用于本发明方法之前,特别是其与所述催化剂接触之前的气流。然而,优选所述组成是指紧临与催化剂接触时(即紧临通过其催化化学转化而开始处理时)的气流组成。

[0072] 因此,本发明还涉及一种如本申请所定义的处理包含  $\text{NO}_x$  的气流的方法,其中在所述催化剂与所述气流接触之前,其  $\text{NO}_2$  含量基于 100 重量%  $\text{NO}_x$  为 80 重量%或更少,其中优选所含的  $\text{NO}_2$  含量为 5-70 重量%,更优选为 10-60 重量%,更优选为 15-55 重量%,甚至更优选为 20-50 重量%。

[0073] 本发明催化剂可容易地通过现有技术所公知的方法制备。典型的方法如下文所述。本文所用的术语“载体涂层”具有施加至基材载体材料如蜂窝型载体元件上的催化材料或其他材料的薄粘附涂层的本领域的通常含义,所述载体材料优选为多孔性的,足以允许处理气流通过其中的通道。

[0074] 可将所述催化剂的若干沸石组分以一种或多种组分的混合物形式在相继步骤中通过对催化剂制备领域的技术人员而言显而易见的方式施加至所述基材上。制备本发明催

化剂的典型方法为将所述至少一种 MFI 结构类型的沸石和所述至少一种其他 CHA 结构类型的沸石作为涂层或载体涂层分别提供至特别优选的通流式或壁流式蜂窝状基材的壁上。根据本发明的某些优选实施方案,将所述沸石以单一载体涂层的形式提供至所述基材上。

[0075] 然而,本发明催化剂优选通过进一步使用至少一种粘合剂制备,其中可使用用于催化剂制备领域,尤其是汽车 SCR 催化剂制备领域中所用的任何可设想的粘合剂。就此而言,例如优选将二氧化硅-氧化铝粘合剂用于制备本发明的催化剂,其中可将所述粘合剂与一种或多种沸石组分一起,优选与沸石组分一起以一个或多个涂层的形式,更优选以一个或多个载体涂层的形式提供至基材上。

[0076] 为了制备本发明的催化剂,可将一个或可能的话多个载体涂层的组分分别加工成淤浆,优选加工成含水淤浆。然后,可将所述基材依次浸入各淤浆中以施加各载体涂层,其后除去过量淤浆以在所述基材的壁上提供两种或更多种淤浆的薄涂层。然后将涂覆的基材干燥(优选煅烧)以将各组分的粘附涂层提供至所述基材的壁上。因此,例如在将第一载体涂层提供至所述基材上并优选干燥和/或煅烧涂覆的基材之后,然后可将所得涂覆基材浸入另一淤浆中以形成沉积在第一载体涂层上的第二载体涂层。然后可再次干燥和/或煅烧所述基材,最后用第三载体涂层涂覆,随后可再次将其干燥和/或煅烧以提供本发明的一个实施方案的成品催化剂。就以该方式涂覆的催化剂的干燥、清洗和煅烧步骤而言,这些可分别以催化剂制备领域的技术人员所公知的方式进行(尤其是就用于清洗经涂覆的催化剂的溶剂和/或溶液而言,以及就干燥和煅烧步骤中各自所使用的温度、持续时间和气氛而言)。就煅烧步骤而言,其中可使用任何可能的温度,条件是所述方法导致在所述催化剂中发生所需转变,而不导致所述催化剂稳定性发生任何显著或相当大的劣化,尤其就其在 SCR 中的用途而言。因此,在某些情况下,煅烧温度不超过 700° C,优选 650° C,更优选 600° C,甚至更优选不超过 550° C。因此,煅烧可例如在 500-650° C,优选 550-600° C,更优选 570-590° C 的温度,更优选地,甚至更优选在 575-585° C 的温度下进行。

[0077] 然而,当以上述方式制备本发明的催化剂时,优选在其施加和任选的干燥之后,不对所述载体涂层进行清洗。

[0078] 因此,本发明催化剂可根据如下方法制备,其包括:

[0079] (a) 提供至少一种 MFI 结构类型的沸石和至少一种选自 CHA 结构类型沸石的其他沸石,其中至少一部分所述一种或多种 MFI 结构类型的沸石含有铁,且其中所述至少一部分所述一种或多种其他 CHA 结构类型的沸石含有铜;

[0080] (b) 制备一种或多种各自包含一种或多种沸石的载体涂层组合物;

[0081] (c) 将所述一种或多种载体涂层组合物各自以一个或多个层的形式施加至所述基材上,其中在各个施加一个或多个单独层之后,任选进行干燥步骤;

[0082] (d) 任选清洗和/或干燥经涂覆的基材,其中优选不对经涂覆的基材进行清洗;和

[0083] (e) 任选对所述经涂覆的基材实施煅烧工艺。

[0084] 附图

[0085] 图 1 分别显示了实施例 1 和对照实施例 2 和 3 的催化剂组合物的 NEDC 测试结果,其中以秒计的测试期间绘于 x 轴,以克 NO<sub>x</sub> 计的 NO<sub>x</sub> 排放量绘于 y 轴,且其中背景显示就欧盟指令 70/220/EEC 中所制定的机动车速度变化而言, NEDC 测试随时间变化的法定曲线。

[0086] 图 2 分别显示了实施例 1 以及对照实施例 2 和 3 试样在 NEDC 测试中所获得的以 %

计的  $\text{NO}_x$  总转化率。

## 实施例

### [0087] 实施例 1

[0088] 制备包含  $1.35\text{g}/\text{in}^3$  CHA 结构类型的沸石、 $1.35\text{g}/\text{in}^3$  MFI 结构类型的沸石和  $0.3\text{g}/\text{in}^3$  二氧化硅 - 氧化铝粘合剂的催化剂组合物, 所述 CHA 结构类型的沸石的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR) 为约 30 且含有基于该 CHA 型沸石的总重量为 3 重量 % 的铜, 所述 MFI 型沸石的二氧化硅与氧化铝之比为约 26 且含有基于该 MFI 型沸石的总重量为 3.8 重量 % 的铁。

### [0089] 对照实施例 2

[0090] 制备包含  $1.9\text{g}/\text{in}^3$  CHA 结构类型的沸石和  $0.1\text{g}/\text{in}^3$  氧锆粘合剂的催化剂组合物, 所述 CHA 结构类型的沸石的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR) 为约 30 且含有基于所述 CHA 型沸石的总重量为 3 重量 % 的铜。

### [0091] 对照实施例 3

[0092] 制备包含  $1.35\text{g}/\text{in}^3$  BEA 结构类型的沸石、 $1.35\text{g}/\text{in}^3$  MFI 结构类型的沸石和  $0.3\text{g}/\text{in}^3$  二氧化硅 - 氧化铝粘合剂的催化剂组合物, 所述 BEA 型沸石的二氧化硅与氧化铝之比 (SAR) 为约 40 且含有基于该 BEA 型沸石的总重量为 1.3 重量 % 的铁, 所述 MFI 型沸石的二氧化硅与氧化铝之比为约 26 且含有基于该 MFI 型沸石的总重量为 3.8 重量 % 的铁。

### [0093] SCR 性能测试

[0094] 在过渡工况下使用新欧洲驾驶循环 (也称为 MVEG (机动车排放小组) 循环) 评估 SCR 催化剂的脱  $\text{NO}_x$  性能。特别地, 测试条件应使得废气流的  $\text{NO}_x$  级分含有基于总  $\text{NO}_x$  含量为小于 30 重量 % 的  $\text{NO}_2$ 。

[0095] 为了进行测试, 将实施例 1 以及对照实施例 2 和 3 的催化剂组合物分别涂覆至具有 2.5L 容积、400 个孔 / 平方英寸的孔密度和约  $100\ \mu\text{m}$  (4 密耳) 壁厚的  $5.66'' \times 5.66'' \times 6''$  通流式蜂窝状载体上。然后在具有分别位于所测试的催化剂上游的柴油氧化催化剂 (DOC) 和催化滤烟器 (CSF) 的废气处理系统中, 对以此方式制备的催化剂试样进行测试。

[0096] NEDC 催化剂的测试结果分别示于图 1 和 2 中。因此, 从所述图可以看出, 与仅含有 CHA 型沸石的对照实施例 2 的催化剂试样相比, 含有 CHA 和 MFI 型沸石组合的实施例 1 的本发明催化剂清楚显示出改善的性能。特别地, 从图 2 可以看出, 与对照实施例 2 的催化剂相比, 本发明催化剂导致显著更高水平的  $\text{NO}_x$  排放物转化率。此外, 当考虑到图 1 (其中将  $\text{NO}_x$  排放水平作为 NEDC 测试期间的函数作图) 中所示的结果时, 与对照实施例 2 相比, 本发明催化剂在对应于旧的欧洲驾驶循环 (ECE-15) 的 0-800 秒期间内以及在 800-1200 秒的测试期间时 (这对应于更高空速和更高  $\text{NO}_x$  质量流量的驾驶循环的特大城市部分) 显示出优异的转化性能。

[0097] 与图 1 中的相对于含有离子交换沸石或 MFI 和 BEA 结构类型的混合物的本发明实施例的对照实施例 3 的特定 MFI/CHA 沸石混合物的测试结果相比, 本发明催化剂在 NEDC 测试部分的低温和中等空速 (参见图 1) 期间显示出稍差的性能。然而, 所述初始性能由在更高空速和更高  $\text{NO}_x$  质量流量下的优异转化率很好地补偿。因此, 从图 2 中所示的整体性能

结果可以看出,本发明催化剂也优于对照实施例 3 的催化剂。特别地,尽管对照实施例 3 的催化剂性能可稍好地适应 NEDC 的 0-800 秒期间内所遇到的典型城市驾驶条件,但本发明催化剂由于在 800-1200 秒的市区外循环部分中的优异性能而在整个循环期间明显更好。因此,当考虑到整体催化剂性能且当考虑到 NEDC 测试中所反映的平均客车的实际驾驶行为时,本发明催化剂随时间的流逝更好地适应汽车的实际废气排放模式。

[0098] 因此,与对照实施例 2 所代表的现有技术催化剂相比,本发明催化剂清楚显示出在 SCR 中具有更好的性能,此外如 NEDC 测试中所反映的那样,其特别好地适应机动车使用中所遇到的实际驾驶条件。特别地,这些优异的结果可归因于使用了本发明催化剂所定义的沸石材料的特定组合。

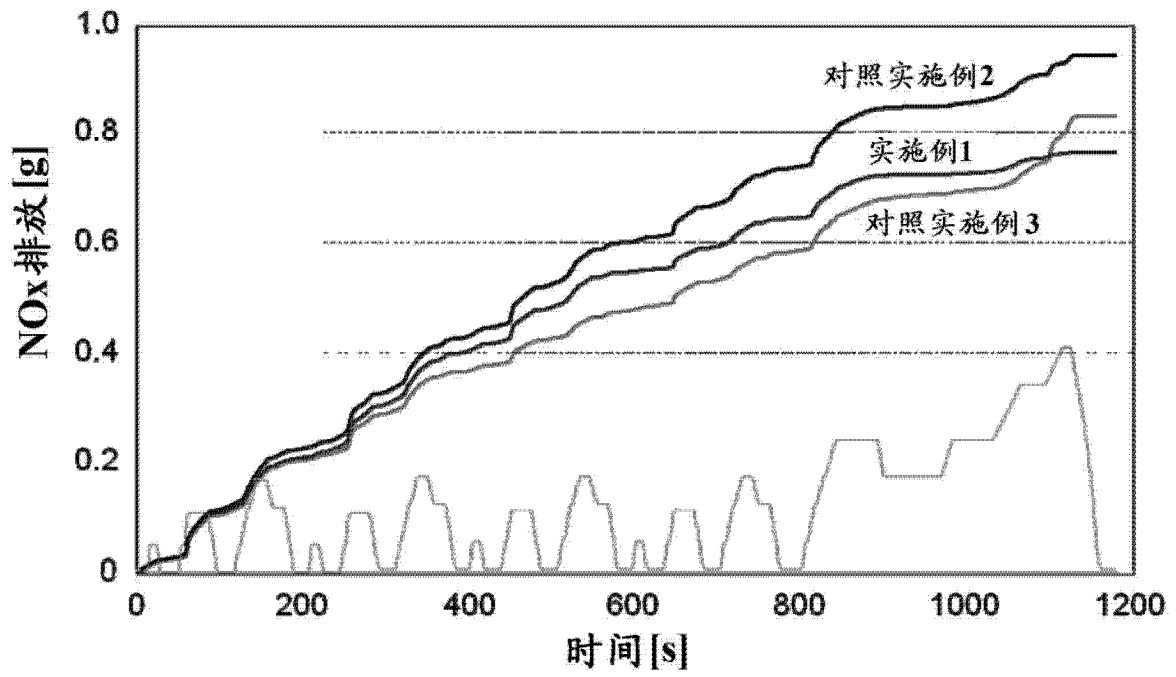


图 1

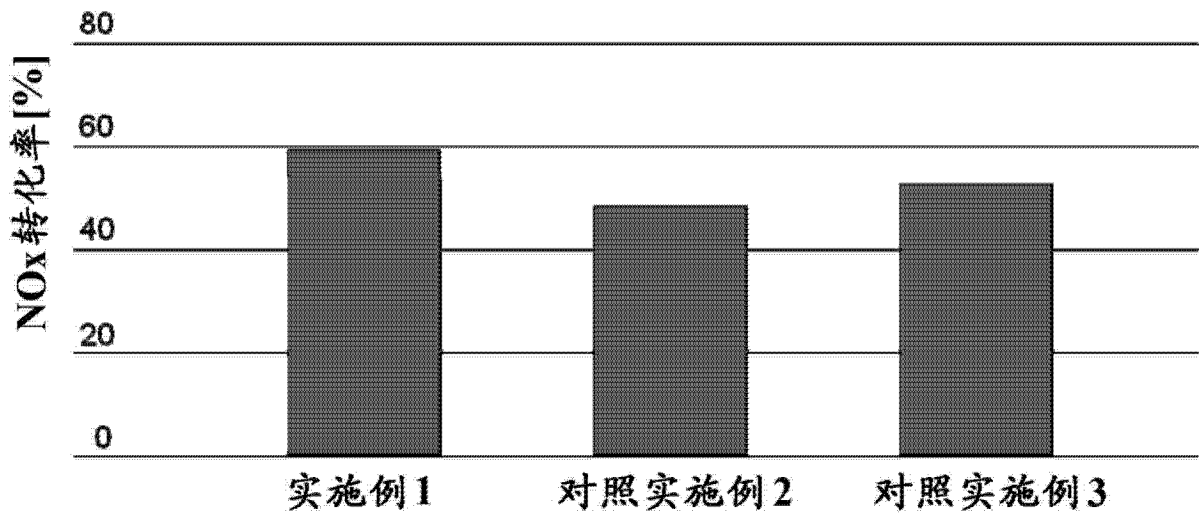


图 2