



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119156252 A

(43) 申请公布日 2024.12.17

(21) 申请号 202380038024.3

(22) 申请日 2023.04.21

(30) 优先权数据

22169397.1 2022.04.22 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/060456 2023.04.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/203203 EN 2023.10.26

(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·施蒂贝尔斯

A·西伊伯

(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 马爽 臧建明

(51) Int.Cl.

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 35/77 (2024.01)

B01J 35/61 (2024.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/12 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页 附图5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,该催化剂包括基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;和涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以Fe₂O₃计算的铁组成。

1. 一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,所述催化剂包括基底,所述基底具有入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度和由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;
涂层,所述涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的所述第一非沸石氧化材料由以Fe₂O₃计算的铁组成。
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具有选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX、它们中的两者或更多者的混合物和它们中的两者或更多者的混合型,更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX、它们中的两者或更多者的混合物以及它们中的两者或更多者的混合型,更优选选自CHA和AEI的骨架类型,其中包含在所述涂层中的所述沸石材料更优选具有骨架类型CHA。
3. 根据权利要求1或2所述的催化剂,其中基于所述沸石材料的重量,包含在所述涂层中的铜的量以CuO计算在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至8重量%的范围内,更优选在3重量%至7重量%的范围内,更优选在3.5重量%至6重量%的范围内;其中包含在所述涂层中的所述沸石材料优选包含铜。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的催化剂,其中所述沸石材料包含铁,其中基于所述沸石材料的重量,包含在所述沸石材料中的铁的量以Fe₂O₃计算在0.1重量%至1.5重量%的范围内,优选在0.15重量%至1.25重量%的范围内,更优选在0.25重量%至1重量%的范围内,更优选在0.3重量%至0.8重量%的范围内。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的催化剂,其中25重量%至65重量%、优选30重量%至60重量%、更优选40重量%至55重量%、更优选45重量%至55重量%的所述第一非沸石氧化材料由以Fe₂O₃计算的铁组成。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的催化剂,其中所述涂层包含以下量的所述第一非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的催化剂,其中99重量%至100重量%、优选99.5重量%至100重量%、更优选99.9重量%至100重量%的所述第一非沸石氧化材料由Al、Fe和O组成。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的催化剂,其中在所述催化剂中,所述沸石材料相对于所述第一非沸石氧化材料的重量比在4.6:1至10:1的范围内,更优选在6:1至9.3:1的范围内,更优选在7:1至8.75:1的范围内。
9. 根据权利要求1至8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优选包含氧化锆、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅中的一者或多者,以及包含Zr、Al、Ti和Si中的两者或更多者的混合氧化物,更优选包含二氧化硅、氧化铝和氧化锆中的一者或多者,更优选包含氧化铝和氧化锆中的一者或多者,更优选氧化锆;
其中包含在所述涂层中的优选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%的所述第二非沸石氧化材料由以ZrO₂计算的锆组成。
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、铜源以及优选第二非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

(ii) 将根据(i)获得的所述第一含水混合物与水和沸石材料混合,获得第二含水混合物,其中所述沸石材料不含铜,并且其中所述沸石材料任选地包含铁;

(iii) 将包含Al和Fe的第一非沸石氧化材料与根据(ii)制备的所述第二含水混合物混合,其中至少25重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成,优选添加水,获得第三含水混合物;

(iv) 将根据(iii)获得的所述第三含水混合物设置在基底上,所述基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度和由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;

以及任选地干燥包含所述混合物的所述基底;

(v) 煅烧(iv)中获得的所述基底。

11. 根据权利要求10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;

(i.2) 将所述第二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。

12. 根据权利要求11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优选具有在0.1微米至15微米的范围内、更优选在0.5微米至10微米的范围内、更优选在地1微米至8微米的范围内、更优选在3微米至7微米的范围内的 D_{v90} 。

13. 一种用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂,所述催化剂是能够通过根据权利要求10至12中任一项所述的方法获得或者通过根据权利要求10至12中任一项所述的方法获得。

14. 一种用于处理离开压缩点火发动机,优选柴油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和13中任一项所述的催化剂以及柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、氨氧化催化剂中的一者或多者, NO_x 捕集器和颗粒过滤器。

15. 根据权利要求14所述的系统,所述系统包括柴油氧化催化剂,其中根据权利要求1至9和13中任一项所述的催化剂位于所述柴油氧化催化剂的下游。

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、通过所述方法获得的催化剂以及本发明催化剂的用途。

[0002] 基于铜的选择性催化还原催化剂(SCR)和过滤器上的选择性催化还原催化剂(SCRoF)在本领域中是已知的,并且提供良好的NO_x转化率。在这方面,US 9 242 238 B2公开了一种包含铜促进的8环小孔分子筛和铁促进的8环小孔分子筛的混合催化剂。此外,US 9 352 307 B2公开了一种SCR催化剂,其包含Cu-CHA和Fe-MFI的混合物,用于改善NO_x转化率,并且US 9 999 877 B2公开了一种混合沸石催化剂Cu-CHA/Fe-BEA,用于处理气流中的NO_x。

[0003] 然而,考虑到越来越严格的法规,特别是针对Euro 7的法规,良好的NO_x转化率是不够的,并且限制N₂O排放也变得非常重要,因此需要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转化率并减少了一氧化二氮(N₂O)形成。

[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转化率并减少一氧化二氮(N₂O)形成。令人惊讶的是,据发现本发明的催化剂允许在宽的温度范围内表现出高的NO_x转化率并减少N₂O。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] 基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;

[0007] 涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以Fe₂O₃计算的铁组成。

[0008] 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、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,它们中的两种或更多种的混合物,以及它们中的两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX,它们中的两种或更多种的混合物,以及它们中的两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX,它们中的两种

或更多种的混合物,以及它们中的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。

[0009] 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。

[0010] 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的摩尔比在2:1至30:1的范围内,更优选在5:1至28:1的范围内,更优选在8:1至26:1的范围内。更优选地,以摩尔 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 计算的Si与Al的摩尔比在10:1至19:1的范围内,更优选在12:1至18:1的范围内。另选地,更优选地,以摩尔 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 计算的Si与Al的摩尔比在20:1至25:1的范围内。

[0011] 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微米的范围内、更优选在0.3微米至1.5微米的范围内、更优选在0.4微米至1.0微米的范围内的平均微晶尺寸。

[0012] 优选地,基于该沸石材料的重量,包含在该涂层中的铜的量以CuO计算在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至8重量%的范围内,更优选在3重量%至7重量%的范围内,更优选在3.5重量%至6重量%的范围内。

[0013] 优选地,包含在涂层中的沸石材料含有铜。

[0014] 优选地,该沸石材料包含铁,其中基于该沸石材料的重量,包含在该沸石材料中的铁的量以 Fe_2O_3 计算更优选在0.1重量%至1.5重量%的范围内,更优选在0.15重量%至1.25重量%的范围内,更优选在0.25重量%至1重量%的范围内,更优选在0.3重量%至0.8重量%的范围内。

[0015] 优选地,沸石材料包含铜和铁。优选地,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

[0016] 基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;

[0017] 涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成;

[0018] 其中铜包含在沸石材料中,该沸石材料包含铁。

[0019] 另选地,该沸石材料优选基本上不含铁,更优选不含铁。换句话说,优选0重量%至0.001重量%,更优选0重量%至0.0001重量%的该沸石材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成。

[0020] 优选地,涂层包含负载量在 $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内、更优选在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内、更优选在 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内、更优选在 $1.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.2\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内的沸石材料。

[0021] 优选地,包含在涂层中的沸石材料,更优选具有骨架类型CHA,具有如参考实施例1所述进行测定的在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $900\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,更优选在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,更优选在 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET比表面积。

[0022] 优选50重量%至92重量%、更优选65重量%至90重量%、更优选70重量%至85重量%的涂层由沸石材料组成。

[0023] 更优选地,当本发明催化剂的基底是流过式基底时,80重量%至85重量%的涂层由沸石材料组成。另选地,当本发明催化剂的基底是壁流式过滤器基底时,更优选72重量%

至78重量%的涂层由沸石材料组成。

[0024] 优选25重量%至65重量%、更优选30重量%至60重量%、更优选40重量%至55重量%、更优选45重量%至55重量%的该第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成。

[0025] 优选35重量%至75重量%、更优选40重量%至70重量%、更优选45重量%至60重量%、更优选45重量%至55重量%的该第一非沸石氧化材料由以 Al_2O_3 计算的铝组成。

[0026] 优选地,在第一非沸石氧化材料中,以重量 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比计算的铝与铁的重量比在0.5:1至3:1的范围内,优选在2.33:1至1.5:1的范围内,更优选在0.8:1至1.2:1的范围内,更优选在0.9:1至1.1:1的范围内。

[0027] 优选地,第一非沸石氧化材料是包含Al和Fe的氧化物混合物、包含Al和Fe的混合氧化物和用Fe浸渍的Al氧化物中的一者或多者,更优选包含Al和Fe的混合氧化物和用Fe浸渍的Al氧化物中的一者或多者。

[0028] 优选地,第一非沸石氧化材料具有在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,更优选在 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内BET比表面积。

[0029] 优选地,该涂层包含以下量的该第一非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,更优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内。

[0030] 优选地,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

[0031] 基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;

[0032] 涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成;

[0033] 其中该涂层包含以下量的该第一非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,更优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内。

[0034] 优选地,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

[0035] 基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;

[0036] 涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成;

[0037] 其中该涂层包含以下量的该第一非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,更优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内;

[0038] 其中该沸石材料具有选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX、它们中的两者或更多者的混合物和它们中的两者或更多者的混合型,更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX、它们中的两者或更多者的混合物以及它们中的两者或更多者的混合型,更优选选自CHA和AEI的骨架类型,更包含在该涂层中的该沸石材料具有骨架类型CHA。

[0039] 在本发明的上下文中,优选地,在该催化剂中,该沸石材料相对于该第一非沸石氧化材料的重量比在5:1至20:1的范围内,更优选在6.7:1至14.3:1的范围内,更优选在8.3:1至12.5:1的范围内。

- [0040] 优选地,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
- [0041] 基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;
- [0042] 涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以Fe₂O₃计算的铁组成;
- [0043] 其中在该催化剂中,该沸石材料相对于该第一非沸石氧化材料的重量比在5:1至20:1的范围内,更优选在6.7:1至14.3:1的范围内,更优选在8.3:1至12.5:1的范围内。
- [0044] 优选地,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
- [0045] 基底,该基底具有入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;
- [0046] 涂层,该涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以Fe₂O₃计算的铁组成;
- [0047] 其中在该催化剂中,该沸石材料相对于该第一非沸石氧化材料的重量比在5:1至20:1的范围内,更优选在6.7:1至14.3:1的范围内,更优选在8.3:1至12.5:1的范围内;
- [0048] 其中该沸石材料具有选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX、它们中的两者或更多者的混合物和它们中的两者或更多者的混合型,更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX、它们中的两者或更多者的混合物以及它们中的两者或更多者的混合型,更优选选自CHA和AEI的骨架类型,更包含在该涂层中的该沸石材料具有骨架类型CHA。
- [0049] 在本发明的上下文中,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至100重量%的该第一非沸石氧化材料由Al、Fe和O组成。换句话说,该第一非沸石氧化材料优选基本上由Al、Fe和O组成,更优选由Al、Fe和O组成。
- [0050] 优选0重量%至0.01重量%、更优选0重量%至0.001重量%、更优选0重量%至0.0001重量%的该第一非沸石氧化材料由以CeO₂计算的铈组成。换句话说,该非沸石氧化材料优选基本上不含铈,更优选不含铈。
- [0051] 优选地,该涂层还包含第二非沸石氧化材料,该第二非沸石氧化材料更优选包含氧化锆、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅中的一者或多者,以及包含Zr、Al、Ti和Si中的两者或更多者的混合氧化物,更优选包含二氧化硅、氧化铝和氧化锆中的一者或多者,更优选包含氧化铝和氧化锆中的一者或多者,更优选氧化锆。
- [0052] 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%的该第二非沸石氧化材料包含在由以ZrO₂计算的锆组成的该涂层中。换句话说,包含在涂层中的第二非沸石氧化材料优选基本上由氧化锆组成,更优选由氧化锆组成。
- [0053] 优选地,该涂层包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在2重量%至40重量%的范围内,更优选在2.5重量%至30重量%的范围内,更优选在3重量%至25重量%的范围内。更优选地,该涂层包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在3重量%至10重量%的范围内,更优选在3.5重量%至7重量%的范围内;或该涂层更优选包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在15重量%至25重量%的范围内,更优选在17重量%至22重量%的范围内。
- [0054] 更优选地,当本发明催化剂的基底是流过式基底时,该涂层包含以下量的第二非

沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在3重量%至10重量%的范围内,更优选在3.5重量%至7重量%的范围内。另选地,当本发明催化剂的基底是壁流式过滤器基底时,该涂层包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在15重量%至25重量%的范围内,更优选在17重量%至22重量%的范围内。

[0055] 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%的涂层由铜、任选地包含铁的沸石材料、包含Fe和Al的第一非沸石氧化材料和更优选如前文所定义的第二非沸石氧化材料组成。换句话说,优选的是,涂层基本上由铜组成,更优选由铜,任选地包含铁的沸石材料,包含Fe和Al的第一非沸石氧化材料,并且更优选如前文所定义的第二非沸石氧化材料组成。

[0056] 优选地,基底由堇青石、碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成,更优选由堇青石和碳化硅中的一者或多者制成,更优选由堇青石或碳化硅制成。

[0057] 优选地,根据本发明的第一方面,基底是壁流式过滤器基底,其中多个通道包括具有开放入口端和闭合出口端的入口通道,以及具有闭合入口端和开放出口端的出口通道。

[0058] 优选地,壁流式过滤器基底由碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成,更优选由碳化硅制成。

[0059] 优选地,涂层位于壁流式过滤器基底的多孔壁内。

[0060] 优选地,根据本发明的所述第一方面,该涂层沿着该基底轴向长度均匀地设置。另选地,优选地,与存在于该基底的该入口端和该基底的该出口端中的每一者处的量相比,在该基底轴向长度的中间区中的涂层量更高。更优选地,根据本发明的所述第一方面,与存在于该基底的该入口端和该基底的该出口端中的每一者处的量相比,在该基底轴向长度的中间区中的涂层量更高。下文的实施例说明了这一点。

[0061] 优选地,根据所述第一方面,基底包含涂层,负载量在 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,更优选在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,更优选在 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内。

[0062] 优选地,根据本发明的第二方面,基底是流过式基底。更优选地,流过式基底由堇青石制成。

[0063] 优选地,根据所述第二方面,涂层位于基底内壁的表面上。

[0064] 优选地,根据所述第二方面,该涂层沿着该基底轴向长度均匀地设置。

[0065] 优选地,根据所述第二方面,基底包含涂层,负载量在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $5.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,更优选在 $1.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $4.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,更优选在 $2\text{g}/\text{in}^3$ 至 $4\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内。

[0066] 在本发明的上下文中,该涂层优选设置在该基底轴向长度的98%至100%以上,更优选99%至100%以上。

[0067] 优选地,本发明的催化剂由基底和涂层组成。

[0068] 此外,本发明涉及一种制备用于选择性催化还原 NO_x 的催化剂、更优选根据本发明的催化剂的方法,该方法包括

[0069] (i) 制备包含水、铜源以及任选第二非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

[0070] (ii) 将根据(i)获得的该第一含水混合物与水 and 沸石材料混合,获得第二含水混合物,其中该沸石材料不含铜,并且其中该沸石材料任选地包含铁;

[0071] (iii) 将包含Al和Fe的第一非沸石氧化材料与根据(ii)制备的该第二含水混合物混合,其中至少25重量%的该第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成,优选添加水,获

得第三含水混合物；

[0072] (iv) 将根据 (iii) 获得的该第三含水混合物设置在基底上, 该基底包括入口端、出口端、从该入口端延伸到该出口端的基底轴向长度和由该基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道; 以及任选地干燥包含所述混合物的基底;

[0073] (v) 煅烧 (iv) 中获得的基底。

[0074] 优选地, 包含在 (i) 中制备的该第一含水混合物中的该铜源选自乙酸铜、硝酸铜、硫酸铜、甲酸铜、氧化铜以及它们中的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。

[0075] 优选地, 包含在 (i) 中制备的该第一含水混合物中的第二非沸石氧化组分的该前体是锆盐或氧化锆, 更优选锆盐, 更优选乙酸锆。

[0076] 优选地, (i) 中制备的该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) 中制备的该第二含水混合物中的该沸石材料的重量, 在2重量%至10重量%的范围内, 更优选在2.5重量%至8重量%的范围内, 更优选在3重量%至7重量%的范围内, 更优选在3.5重量%至6重量%的范围内。

[0077] 优选地, (i) 包括

[0078] (i.1) 制备包含水和该铜源的混合物, 该混合物更优选还包含酸, 更优选有机酸, 更优选乙酸; 其中该混合物任选地更优选还包含蔗糖; (i.2) 将该第二非沸石氧化组分的该前体添加到根据 (i.1) 获得的该混合物中, 获得该第一含水混合物。

[0079] 关于 (i.1), 当 (iv) 中使用的基底是壁流式过滤器基底时, 根据 (i.1) 制备的该混合物优选包含蔗糖。

[0080] 更优选 (i.1) 中制备的该混合物中存在的蔗糖的量在基于 (ii) 中制备的该第二含水混合物中包含的该沸石材料的重量, 在2重量%至10重量%的范围内, 更优选在2.5重量%至8重量%的范围内, 更优选在3重量%至7重量%的范围内, 更优选在3.5重量%至6重量%的范围内。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 优选地, 根据 (i.1) 的该混合物中的铜颗粒具有在0.1微米至15微米的范围内、更优选在0.5微米至10微米的范围内、更优选在1微米至8微米的范围内、更优选在3微米至7微米的范围内的Dv90, 该Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0084] 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, 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。

[0085] 优选地, 该第二混合物中的该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微米的范围内的Dv50, 该Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0086] 优选地, (ii) 包括

[0087] (ii.1) 将根据 (i) 获得的该第一含水混合物与水 and 沸石材料混合, 其中

[0088] 该沸石材料不含铜, 并且其中该沸石材料任选地包含铁;

[0089] (ii.2) 研磨所获得的混合物(ii.1),更优选直至该混合物颗粒具有在0.5微米至8微米的范围内、更优选在1微米至5微米的范围内、更优选在1.5微米至4微米的范围内的Dv90,该Dv90优选如参考实施例3所述进行测定,获得该第三含水混合物;

[0090] 其中更优选所述混合物的颗粒具有在1.5微米至12微米的范围内、更优选在2微米至10微米的范围内、更优选在3微米至7微米的范围内的Dv99,该Dv99优选如参考实施例3所述进行测定,获得该第二含水混合物。

[0091] 优选地,根据(ii)与该第二含水混合物混合的该第一非沸石氧化材料的该颗粒具有在3微米至15微米的范围内,更优选在6微米至12微米的范围内的Dv50,该Dv50优选如参考实施例3所述进行测定。

[0092] 优选地,根据(ii)与该第二含水混合物混合的该第一非沸石氧化材料的该颗粒具有在8微米至40微米的范围内,更优选在15微米至25微米的范围内的Dv90,该Dv90优选如参考实施例3所述进行测定。

[0093] 优选地,根据(ii)与该第二含水混合物混合的该第一非沸石氧化材料的该颗粒具有在10微米至50微米的范围内,更优选在20微米至30微米的范围内的Dv99,该Dv99优选如参考实施例3所述进行测定。

[0094] 优选地,(iii)中制备的该混合物包含以下量的该第一非沸石氧化材料:基于该沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,更优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内。

[0095] 优选(iii)中获得的该第三含水混合物具有以下固体含量:基于该第三含水混合物的重量,在15重量%至50重量%的范围内,更优选在25重量%至48重量%的范围内,更优选在28重量%至40重量%的范围内。

[0096] 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%的根据(iii)获得的该第三含水混合物由水、任选地包含铁的该沸石材料、该铜源、包含Al和Fe的该第一非沸石氧化材料、以及更优选该第二非沸石氧化材料的该前体组成。换句话说,根据(iii)获得的该第三含水混合物优选基本上由水、任选地包含铁的该沸石材料、该铜源、包含Al和Fe的该第一非沸石氧化材料、并且更优选该第二非沸石氧化材料的该前体组成,更优选由水组成。

[0097] 优选地,通过将该第三混合物喷涂到该基底上或者通过将该基底浸入到该混合物中,更优选通过将该基底浸入到该混合物中,来进行根据(iv)的该混合物的设置。

[0098] 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。

[0099] 优选地,步骤(iv)中的该基底是流过式基底,该基底更优选由堇青石、碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成,更优选由堇青石和碳化硅中的一者或多者制成,更优选由堇青石制成。

[0100] 优选地,(iv)包括

[0101] 将根据(iii)获得的该第三含水混合物设置在从该基底的该入口端朝向该出口端或从该基底的该出口端朝向该入口端、更优选从该入口端朝向该出口端的该基底轴向长度的95%至100%、更优选98%至100%、更优选99%至100%的流过式基底上;以及干燥包含

所述混合物的该基底；

[0102] 优选地, (iv) 中的该基底是壁流式过滤器基底, 其中该多个通道包括具有开放入口端和闭合出口端的入口通道, 以及具有闭合入口端和开放出口端的出口通道, 该基底更优选由堇青石、碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成, 更优选由碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成。

[0103] 优选地, 根据 (iv) 的设置包括

[0104] (iv.1) 将在 (iii) 中获得的该第三含水混合物的第一部分设置在壁流式过滤器基底上, 从该基底的该出口端朝向该入口端的该基底轴向

[0105] 长度为40%至85%, 更优选55%至80%, 更优选65%至75%;

[0106] 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;

[0107] (iv.2) 将在 (iii) 中获得的该第三含水混合物的第二部分设置在包含在

[0108] (iv.1) 中获得的该第三含水混合物的该第一部分的该基底上, 从该基底的该入口端朝向该出口端的该基底轴向长度为40至85%, 更优选55至80%, 更优选65至75%, 并且任选地干燥包含该第三含水混合物的该第一部分和该第二部分的该基底。

[0109] 作为替代方案, 可以想到的是, 从该基底的该入口端或该出口端开始, 在该基底轴向长度的100%上涂覆该第一部分, 并且从该基底的该入口端或该出口端的另一端开始, 在该基底轴向长度的100%上涂覆该第二部分。还可以想到的是, 在 (iv.1) 中, 从该入口端朝向该出口端进行设置, 而在 (iv.2) 中, 从该出口端朝向该入口端进行设置。

[0110] 在本发明的上下文中, 根据 (iv) 的干燥优选在具有处于60°C至300°C的范围内、更优选处于90°C至150°C的范围内的气体的气氛中进行, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0111] 当 (iv) 包括 (iv.1) 和 (iv.2) 时, 优选的是根据 (iv.1) 和/或 (iv.2), 更优选根据 (iv.1) 和 (iv.2) 的干燥在具有在60°C至300°C的范围内, 更优选在90°C至150°C的范围内的气体的气氛中进行。优选地, 根据 (iv) 的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时的范围内、更优选在20分钟至2小时的范围内的持续时间。

[0112] 当 (iv) 包括 (iv.1) 和 (iv.2) 时, 优选的是根据 (iv.1) 和/或 (iv.2), 更优选根据 (iv.1) 和 (iv.2) 的干燥在气体气氛中进行在10分钟至4小时的范围内, 更优选在20分钟至2小时的范围内的持续时间。

[0113] 优选地, 根据 (v) 的煅烧, 在具有处于300°C至900°C的范围内、更优选处于400°C至650°C的范围内、更优选处于400°C至500°C的范围内的气体的气氛中进行, 该气体气氛更优选包含氧气。

[0114] 优选地, 根据 (v) 的煅烧在气体气氛中进行在0.1小时至4小时的范围内、更优选在0.5小时至2.5小时的范围内的持续时间。

[0115] 优选地, 本发明的方法由 (I)、(ii)、(iii)、(iv) 和 (v) 组成。

[0116] 本发明还涉及一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂, 该催化剂能够通过根据本发明的方法获得的或者通过根据本发明的方法获得。所述催化剂优选如前文所定义。

[0117] 本发明还涉及一种废气处理系统, 该废气处理系统用于处理离开压缩点火发动机, 更优选柴油发动机的废气, 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的上游端,

[0118] 其中所述废气处理系统包括:

[0119] 根据本发明的催化剂和

[0120] 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者或多者、NO_x捕集器和颗粒过滤器。优选地,该系统包括柴油氧化催化剂,其中根据本发明的该催化剂位于该柴油氧化催化剂的下游。

[0121] 优选地,该系统包括柴油氧化催化剂、过滤器上的选择性催化还原催化剂和根据本发明的催化剂,

[0122] 其中柴油氧化催化剂在过滤器上的选择性催化还原催化剂(SCRoF)的上游,并且根据本发明的催化剂在SCRoF催化剂的下游;

[0123] 其中该系统在根据本发明的催化剂的下游还包括选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0124] 另选地,优选地,该系统包括柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂和根据本发明的催化剂,其中该柴油氧化催化剂在选择性催化还原(SCR)催化剂的上游,并且根据本发明的催化剂在SCR催化剂的下游;

[0125] 其中该系统在根据本发明的催化剂的下游还包括选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0126] 另选地,优选地,该系统包括柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、根据本发明的催化剂,其中该柴油氧化催化剂在根据本发明的催化剂的上游,并且选择性催化还原(SCR)催化剂在根据本发明的催化剂的下游;

[0127] 其中该系统在该SCR催化剂的下游还包括另外的选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0128] 另选地,优选地,本发明的系统包括柴油氧化催化剂、过滤器上的选择性催化还原催化剂(SCRoF)、根据本发明的催化剂,其中该柴油氧化催化剂在根据本发明的催化剂的上游,并且SCRoF催化剂在根据本发明的催化剂的下游;

[0129] 其中该系统在该SCRoF催化剂的下游还包括选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0130] 本发明还涉及根据本发明的催化剂用于选择性催化还原NO_x的用途。

[0131] 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

[0132] (1) 提供废气流,优选地离开柴油发动机;

[0133] (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。

[0134] 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。

[0135] 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

[0136] 基底,所述基底具有入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向

长度和由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道；

[0137] 涂层,所述涂层包含沸石材料、铜和包含铁和铝的第一非沸石氧化材料,其中至少25重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成。

[0138] 2. 根据实施方案1所述的催化剂,所述催化剂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、I WV、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,它们中的两种或更多种的混合物,以及它们中的两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、LEV、DDR、KFI、ERI、AFX,它们中的两种或更多种的混合物,以及它们中的两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA、AEI、RTH、AFX,它们中的两种或更多种的混合物,以及它们中的两种或更多种的混合类型;更优选选自CHA和AEI。

[0139] 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28:1的范围内,更优选在8:1至26:1的范围内,

[0140] 更优选在10:1至19:1的范围内,更优选在12:1至18:1的范围内;或

[0141] 更优选在20:1至25:1的范围内。

[0142] 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微米的范围内、更优选在0.3微米至1.5微米的范围内、更优选在0.4微米至1.0微米的范围内的平均微晶尺寸。

[0143] 5. 根据实施方案1至4中任一项所述的催化剂,其中基于所述沸石材料的重量,包含在所述涂层中的铜的量以CuO计算在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至8重量%的范围内,更优选在3重量%至7重量%的范围内,更优选在3.5重量%至6重量%的范围内;其中包含在所述涂层中的所述沸石材料优选包含所述铜。

[0144] 6. 根据实施方案1至5中任一项所述的催化剂,其中包含在所述沸石材料铁,其中基于所述沸石材料的重量,所述包含在沸石材料中的铁的量以 Fe_2O_3 计算在0.1重量%至1.5重量%的范围内,优选在0.15重量%至1.25重量%的范围内,更优选在0.25重量%至1重量%的范围内,更优选在0.3重量%至0.8重量%的范围内。

[0145] 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 $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内、优选在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内、更优选在 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内、更优选在 $1.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.2\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内的所述沸石材料。

[0146] 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所述沸石材料,优选具有骨架类型CHA的所述沸石材料,具有如参考实施例1所述进行测定的在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $900\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,优选在 $150\text{m}^2/\text{g}$ 至 $700\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,更优选在 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $650\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET比表面积。

[0147] 9. 根据实施方案1至8中任一项所述的催化剂,其中50重量%至92重量%、优选65重量%至90重量%、更优选70重量%至85重量%的所述涂层由所述沸石材料组成。

[0148] 10. 根据实施方案1至9中任一项所述的催化剂,其中25重量%至65重量%、优选30重量%至60重量%、更优选40重量%至55重量%、更优选45重量%至55重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成。

[0149] 11. 根据实施方案1至10中任一项所述的催化剂,其中35重量%至75重量%、优选40重量%至70重量%、更优选45重量%至60重量%、更优选45重量%至55重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 Al_2O_3 计算的铝组成。

[0150] 12. 根据实施方案1至11中任一项所述的催化剂,其中所述第一非沸石氧化材料是包含Al和Fe的氧化物混合物、包含Al和Fe的混合氧化物和用Fe浸渍的Al氧化物中的一者或多者,优选包含Al和Fe的混合氧化物和用Fe浸渍的Al氧化物中的一者或多者;

[0151] 其中所述第一非沸石氧化材料具有在 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,更优选在 $80\text{m}^2/\text{g}$ 至 $160\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的BET比表面积。

[0152] 13. 根据实施方案1至12中任一项所述的催化剂,其中所述涂层包含以下量的所述第一非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内。

[0153] 14. 根据实施方案1至13中任一项所述的催化剂,其中99重量%至100重量%、优选99.5重量%至100重量%、更优选99.9重量%至100重量%的所述第一非沸石氧化材料由Al、Fe和O组成。

[0154] 15. 根据实施方案1至14中任一项所述的催化剂,其中0重量%至0.01重量%、优选0重量%至0.001重量%、更优选0重量%至0.0001重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 CeO_2 计算的铈组成。

[0155] 16. 根据实施方案1至15中任一项所述的催化剂,其中所述涂层还包含第二非沸石氧化材料,所述第二非沸石氧化材料优选包含氧化锆、氧化铝、二氧化钛、二氧化硅中的一者或多者,以及包含Zr、Al、Ti和Si中的两者或更多者的混合氧化物,更优选包含二氧化硅、氧化铝和氧化锆中的一者或多者,更优选包含氧化铝和氧化锆中的一者或多者,更优选氧化锆;

[0156] 其中包含在所述涂层中的优选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%的所述第二非沸石氧化材料由以 ZrO_2 计算的锆组成。

[0157] 17. 根据实施方案1至16中任一项所述的催化剂,其中所述涂层包含以下量的第二非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量,在2重量%至40重量%的范围内,优选在2.5重

量%至30重量%的范围内,更优选在3重量%至25重量%的范围内。

[0158] 18.根据实施方案1至16中任一项所述的催化剂,其中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%的所述涂层由铜、任选地包含铁的所述沸石材料、包含Fe和Al的所述第一非沸石氧化材料以及优选如实施方案16或17中定义的第二非沸石氧化材料组成。

[0159] 19.根据实施方案1至18中任一项所述的催化剂,其中所述基底由堇青石、碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成,优选由堇青石和碳化硅中的一者或多者制成,更优选由堇青石或碳化硅制成。

[0160] 20.根据实施方案1至19中任一项所述的催化剂,其中所述基底是壁流式过滤器基底,其中所述多个通道包括具有开放入口端和闭合出口端的入口通道,以及具有闭合入口端和开放出口端的出口通道;其中所述壁流式过滤器基底优选由碳化硅、钛酸铝中的一者或多者制成,更优选由碳化硅制成。

[0161] 21.根据实施方案20所述的催化剂,其中所述涂层位于所述壁流式过滤器基底的多孔壁内。

[0162] 22.根据实施方案20或21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,优选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所述中间区中的所述涂层量更高。

[0163] 23.根据实施方案20至22中任一项所述的催化剂,其中所述基底包含所述涂层,负载量在 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,优选在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,优选在 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内。

[0164] 24.根据实施方案1至19中任一项所述的催化剂,其中所述基底为流过式基底;其中所述流过式基底优选由堇青石制成。

[0165] 25.根据实施方案24所述的催化剂,其中所述涂层位于所述基底内壁的表面上。

[0166] 26.根据实施方案24或25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。

[0167] 27.根据实施方案24至26中任一项所述的催化剂,其中所述基底包含所述涂层,负载量在 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 至 $5.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,优选在 $1.25\text{g}/\text{in}^3$ 至 $4.5\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内,更优选在 $2\text{g}/\text{in}^3$ 至 $4\text{g}/\text{in}^3$ 的范围内。

[0168] 28.根据实施方案1至27中任一项所述的催化剂,其中所述涂层设置在所述基底轴向长度的98%至100%以上,优选99%至100%以上。

[0169] 29.根据实施方案1至28中任一项所述的催化剂,所述催化剂由所述基底和所述涂层组成。

[0170] 30.一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29中任一项所述的催化剂的方法,所述方法包括

[0171] (i) 制备包含水、铜源以及任选第二非沸石氧化组分的前体的第一含水混合物;

[0172] (ii) 将根据(i)获得的所述第一含水混合物与水和沸石材料混合,获得第二含水混合物,其中所述沸石材料不含铜,并且其中所述沸石材料任选地包含铁;

[0173] (iii) 将包含Al和Fe的第一非沸石氧化材料与根据(ii)制备的所述第二含水混合物混合,其中至少25重量%的所述第一非沸石氧化材料由以 Fe_2O_3 计算的铁组成,优选添加水,获得第三含水混合物;

[0174] (iv) 将根据(iii)获得的所述第三含水混合物设置在基底上,所述基底包括入口端、出口端、从所述入口端延伸到所述出口端的基底轴向长度和由所述基底的内壁限定的延伸穿过其中的多个通道;以及任选地干燥包含所述混合物的所述基底;

[0175] (v) 煅烧(iv)中获得的所述基底。

[0176] 31. 根据实施方案30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、氧化铜以及它们中的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。

[0177] 32. 根据实施方案30或31所述的方法,其中包含在(i)中制备的第一含水混合物中的第二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。

[0178] 33. 根据实施方案30至32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,在2重量%至10重量%的范围内,优选在2.5重量%至8重量%的范围内,更优选在3重量%至7重量%的范围内,更优选在3.5重量%至6重量%的范围内。

[0179] 34. 根据实施方案30至33中任一项所述的方法,其中(i)包括

[0180] (i.1) 制备包含水和所述铜源的混合物,所述混合物优选还包含酸,更优选有机酸,更优选乙酸,其中所述混合物任选地优选还包含蔗糖;

[0181] (i.2) 将所述第二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。

[0182] 35. 根据实施方案34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。

[0183] 36. 根据实施方案35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微米的范围内、优选在0.5微米至10微米的范围内、更优选在1微米至8微米的范围内、更优选在3微米至7微米的范围内的 Dv_{90} ,所述 Dv_{90} 优选如参考实施例3所述进行测定。

[0184] 37. 根据实施方案30至36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,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。

[0185] 38. 根据实施方案30至37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微米的范围内、优选在0.75微米至3微米的范围内的 Dv_{50} ,所述 Dv_{90} 优选如参考实施例3所述进行测定。

[0186] 39. 根据实施方案30至38中任一项所述的方法,其中(ii)包括

[0187] (ii.1) 将根据(i)获得的所述第一含水混合物与水和沸石材料混合,其中所述沸石材料不含铜,并且其中所述沸石材料任选地包含铁;

[0188] (ii.2) 研磨所获得的混合物(ii.1),优选直至所述混合物颗粒具有在0.5微米至8微米的范围内、更优选在1微米至5微米的范围内、更优选在1.5微米至4微米的范围内的

Dv90,所述Dv90优选如参考实施例3所述进行测定,获得所述第三含水混合物;

[0189] 其中更优选所述混合物的颗粒具有在1.5微米至12微米的范围内、更优选在2微米至10微米的范围内、更优选在3微米至7微米的范围内的Dv99,所述Dv99优选如参考实施例3所述进行测定,获得所述第二含水混合物。

[0190] 40.根据实施方案30至39中任一项所述的方法,其中根据(ii)与所述第二含水混合物混合的所述第一非沸石氧化材料的所述颗粒具有在8微米至40微米范围内、优选在15微米至25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。

[0191] 41.根据实施方案30至40中任一项所述的方法,其中根据(ii)与所述第二含水混合物混合的所述第一非沸石氧化材料的所述颗粒具有在10微米至50微米范围内、优选在20微米至30微米范围内的Dv99,所述Dv99优选如参考实施例3所述进行测定。

[0192] 42.根据实施方案30至41中任一项所述的方法,其中根据(ii)与所述第二含水混合物混合的所述第一非沸石氧化材料的所述颗粒具有在3

[0193] 微米至15微米范围内、优选在6微米至12微米范围内的Dv50,所述Dv50优选如参考实施例3所述进行测定。

[0194] 43.根据实施方案30至42中任一项所述的方法,其中(iii)中制备的所述混合物包含以下量的所述第一非沸石氧化材料:基于所述沸石材料的重量,在5重量%至20重量%的范围内,优选在7重量%至15重量%的范围内,更优选在8重量%至12重量%的范围内。

[0195] 44.根据实施方案30至43中任一项所述的方法,其中(iii)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,在15重量%至50重量%的范围内,优选在25重量%至48重量%的范围内,更优选在28重量%至40重量%的范围内。

[0196] 45.根据实施方案30至44中任一项所述的方法,其中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%的根据(iii)获得的所述第三含水混合物由水、任选地包含铁的所述沸石材料、所述铜源、包含Al和Fe的所述第一非沸石氧化材料、以及更优选所述第二非沸石氧化材料的所述前体组成。

[0197] 46.根据实施方案30至45中任一项所述的方法,其中通过将所述第三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。

[0198] 47.根据实施方案30至46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。

[0199] 48.根据实施方案30至47中任一项所述的方法,其中(iv)中的所述基底是流过式基底,所述基底优选由堇青石、碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成,优选由堇青石和碳化硅中的一者或多者制成,更优选由堇青石制成。

[0200] 49.根据实施方案48所述的方法,其中(iv)包括

[0201] 将根据(iii)获得的所述第三含水混合物设置在从所述基底的所述入口端朝向所述出口端或从所述基底的所述出口端朝向所述入口端、优选从所述入口端朝向所述出口端的所述基底轴向长度的95%至100%、优选98%至100%、更优选99%至100%的流过式基底

上;以及干燥包含所述混合物的所述基底。

[0202] 50. 根据实施方案30至47中任一项所述的方法,其中(iv)中的所述基底是壁流式过滤器基底,其中所述多个通道包括具有开放入口端和闭合出口端的入口通道,以及具有闭合入口端和开放出口端的出口通道,所述基底优选由堇青石、碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成,更优选由碳化硅和钛酸铝中的一者或多者制成。

[0203] 51. 根据实施方案50所述的方法,其中根据(iv)的设置包括

[0204] (iv.1) 将在(iii)中获得的所述第三含水混合物的第一部分设置在所述壁流式过滤器基底上,从所述基底的所述出口端朝向所述入口端的所述基底轴向长度为40%至85%,优选55%至80%,更优选65%至75%;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;

[0205] (iv.2) 将在(iii)中获得的所述第三含水混合物的第二部分设置在包含在(iv.1)中获得的所述第三含水混合物的所述第一部分的基底上,所述基底轴向长度从所述基底的入口端朝向所述出口端为40%至85%,优选55%至80%,更优选65%至75%,并且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。

[0206] 52. 根据实施方案30至51中任一项所述的方法,其中根据(iv)的干燥在具有处于60°C至300°C的范围内、优选处于90°C至150°C的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;

[0207] 其中根据(iv)的干燥优选在气体气氛中进行在10分钟至4小时的范围内、更优选在20分钟至2小时的范围内的持续时间。

[0208] 53. 根据实施方案30至52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的范围内、优选处于400°C至650°C的范围内、更优选处于400°C至500°C的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;

[0209] 其中根据(v)的煅烧优选在气体气氛中进行在0.1小时至4小时的范围内、更优选在0.5小时至2.5小时的范围内的持续时间。

[0210] 54. 根据实施方案19至53中任一项所述的方法,所述方法由(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)组成。

[0211] 55. 一种用于选择性催化还原NO_x的催化剂,所述催化剂能够通过根据实施方案30至54中任一项所述的方法获得的或者通过根据实施方案30至54中任一项所述的方法获得。

[0212] 56. 一种用于处理离开压缩点火发动机,优选柴油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29和55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者或多者,NO_x捕集器和颗粒过滤器。

[0213] 57. 根据实施方案56所述的系统,所述系统包括柴油氧化催化剂,其中根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂位于所述柴油氧化催化剂的下游。

[0214] 58. 根据实施方案56或57所述的系统,所述系统包括柴油氧化催化剂、过滤器上的选择性催化还原催化剂、根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂,其中所述柴油氧化催化剂在过滤器上的选择性催化还原催化剂(SCRoF)的上游,并且根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂在所述SCRoF催化剂的下游;

[0215] 其中所述系统在根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂的下游还包括选

择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0216] 59. 根据实施方案56或57所述的系统,所述系统包括柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、根据实施例1至29和55中任一项所述的催化剂,其中所述柴油氧化催化剂在所述选择性催化还原(SCR)催化剂的上游,并且根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂在所述SCR催化剂的下游;

[0217] 其中所述系统在根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂的下游还包括选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0218] 60. 根据实施方案56或57所述的系统,所述系统包括柴油氧化催化剂、选择性催化还原催化剂、根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂,其中所述柴油氧化催化剂在根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂的上游,并且所述选择性催化还原(SCR)催化剂在根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂的下游;

[0219] 其中所述系统在所述SCR催化剂的下游还包括另外的选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0220] 61. 根据实施方案56或57所述的系统,所述系统包括柴油氧化催化剂、过滤器上的选择性催化还原催化剂(SCRoF)、根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂,其中所述柴油氧化催化剂在根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂的上游,并且所述SCRoF催化剂在根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂的下游;

[0221] 其中所述系统在所述SCRoF催化剂的下游还包括选择性催化还原催化剂或氨氧化催化剂。

[0222] 62. 根据实施方案1至29和55中任一项所述的催化剂用于选择性催化还原NO_x的用途。

[0223] 63. 一种用于选择性催化还原NO_x的方法,所述方法包括

[0224] (1) 提供废气流,优选地离开柴油发动机;

[0225] (2) 使(1)中提供的所述废气流与根据实施方案1至29和55中任一项所述的用于选择性催化还原NO_x的催化剂接触。

[0226] 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。

[0227] 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	SCRoF	计算为SCR	SCR或AMOX
2	DOC	SCR	计算为SCRoF	SCR或AMOX
3	DOC	计算为SCRoF	SCR	SCR或AMOX
4	DOC	计算为SCR	SCRoF	SCR或AMOX

[0229] 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,“计算”表示根据本发明的催化剂。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。“计算为SCR”是指根据本发明的催化剂是流过式基底上的SCR催化剂并且“计算为SCRoF”是指根据本发明的催化剂是在壁流式过滤器基底上的SCR催化剂。

[0230] 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。

[0231] 在本发明的上下文中,优选的是本发明的催化剂位于柴油发动机的下游。

[0232] 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 $X \text{ g}/\text{in}^3$ 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。

[0233] 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。

[0234] 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。

[0235] 通过以下实施例进一步说明本发明。

实施例

[0236] 参考实施例1对BET比表面积和微孔表面积(ZSA)的测量

[0237] 根据DIN 66131或DIN-ISO 9277使用液氮测定BET比表面积和ZSA。

[0238] 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

[0239] 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。

[0240] 参考实施例3对基于体积的粒度分布的测定

[0241] 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。

[0242] 参考实施例4:Fe-CHA的制备

[0243] H-菱沸石(具有1.548微米的 D_{v50} 、15.7:1的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比、 $590\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和 $570\text{m}^2/\text{g}$ 的微孔表面积(ZSA))经由初始润湿浸渍用铁(铁源:Fe-(III)-硝酸盐-9水合物)浸渍,使得以 Fe_2O_3 计算铁的量基于菱沸石的重量为0.6重量%Fe。

[0244] 比较例1不根据本发明的SCR催化剂

[0245] 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,以CuO计算的煅烧后的涂层中铜的总量为5重量%。将乙酸和乙酸锆水溶液加入到含CuO的混合物中形成浆料。乙酸的量计算为菱沸石的1.7重量%,并且乙酸锆的量计算为使得涂层中氧化锆的量(以 ZrO_2 计算)基于菱沸石重量为5重量%。将H-菱沸石(D_{v50} 为1.548微米, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 为15.7:1,BET比表面积为 $590\text{m}^2/\text{g}$,并且微孔表面积ZSA为

570m²/g) 添加到含铜浆料中,以形成具有基于所述混合物的重量为41重量%的固体含量的混合物。使用连续研磨设备研磨所得浆料,使得颗粒的Dv50值为约1.35微米,颗粒的Dv90值为约2.5微米,并且颗粒的Dv90值为约7微米。

[0246] 将氧化铝粉末(BET比表面积为185m²/g、Dv50为6.3微米的并且Dv90为16.3微米的80重量%的Al₂O₃和20重量%的SiO₂)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,煅烧后的氧化铝+二氧化硅的量为5重量%。基于所述混合物的重量,向所得混合物中添加水以获得固体含量为42重量%的混合物。

[0247] 将多孔未涂覆的流过式基底堇青石(体积:2L,400cpsi,3.5密耳壁厚,直径:5.66英寸×长度:5英寸)从入口端到出口端涂覆一层,最终浆料超过基底轴向长度的100%。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,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。煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为2.75g/in³,包括基于菱沸石重量约2.39g/in³的菱沸石、0.12g/in³的氧化锆、0.12g/in³的氧化铝和5重量%的Cu。

[0248] 实施例1根据本发明的CR催化剂

[0249] 制备实施例1的催化剂作为比较例1的催化剂,除了用根据参考实施例4制备的Fe-菱沸石(Fe含量:0.6重量%,基于菱沸石的重量以Fe₂O₃计算,Dv50为1.548微米,SiO₂:Al₂O₃为15.7:1,BET比表面积为590m²/g,并且微孔表面积ZSA为570m²/g)代替H型菱沸石,氧化铝粉末(80重量%的Al₂O₃和20重量%的SiO₂,具有185m²/g的BET比表面积、6.3微米的Dv50和16.3微米的Dv90)被包含Fe和Al的非沸石氧化材料的粉末(50重量%的Fe₂O₃和50重量%的Al₂O₃,该材料的BET比表面积为112.85m²/g,Dv50为9.6微米,Dv90为20.5微米,Dv99为28.2微米)代替并且计算氧化铝+铁的量,使得煅烧后氧化铝+铁的量煅烧后基于菱沸石重量为10重量%。

[0250] 煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为2.4g/in³,包括约2.0g/in³的菱沸石、0.1g/in³的氧化锆、0.2g/in³的非沸石氧化材料、基于菱沸石重量以Fe₂O₃计算的0.6重量%的Fe和基于菱沸石重量以CuO计算的5重量%的Cu。其他成分被烧尽并且对最终的涂层负载量没有贡献。

[0251] 实施例2对比较例1和实施例1制备的催化剂的性能的测试

[0252] 在测试之前,将比较例1和实施例1的催化剂在具有10% H₂O和20% O₂的烘箱中在N₂中于800°C水热老化16小时。在稳态条件下进行发动机台架测试,测量DeNO_x活性和N₂O形成。结果示于图1和图2中。

[0253] 表1发动机台架条件

[0254]

温度[°C]	体积流量[m ³ /h]	NO _x 发动机排放[ppm]	NSR
200	144	273	1.5
230	165	381	1.5
600	112	351	2
650	118	410	2

[0255] 如从图1中可以看出,就NO_x转化率而言,两种催化剂的催化活性类型,即其在低温下以及在约80%至100%的高温下均表现出良好的NO_x转化率。然而,如从图2中可以看出,

虽然在低温(200°C和230°C)下结果类似,但是与比较例1的催化剂相比,本发明的SCR催化剂允许减少N₂O的形成超过50%,同时在高温下,即在601°C和650°C下保持约90%至98%的类似的NO_x转化率。

[0256] 因此,在其涂层中包含与氧化铝结合的铁的本发明的催化剂允许显著减少N₂O的形成,同时高温下保持非常好的NO_x转化率。

[0257] 比较例2不根据本发明的过滤器上的SCR(SCRoF)催化剂

[0258] 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,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,使得其基于菱沸石的重量为1.7重量%。基于所述浆料的重量,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ZrO₂计算的氧化锆的量基于菱沸石的重量为20重量%。将H-菱沸石(D_v50为1.548微米, SiO₂:Al₂O₃为15.7:1, BET比表面积为590m²/g, 并且微孔表面积(ZSA)为570m²/g)添加到具有基于所述混合物的重量为37重量%的固体含量的含铜浆料中。使用连续研磨设备研磨所得浆料,使得颗粒的D_v99值为约9微米,颗粒的D_v90值为约2.5微米,并且颗粒的D_v50值为约1.35微米。

[0259] 将氧化铝粉末(BET比表面积为178m²/g、D_v50为2.6微米、D_v90为约5.3微米并且D_v99为约8.5微米的100重量%的Al₂O₃)添加到含Cu/CHA的浆料中。计算氧化铝的量,使得基于最终催化剂中煅烧后的菱沸石的重量,煅烧后的氧化铝+二氧化硅的量为10重量%。基于所述混合物的重量,向所得混合物中添加水以获得固体含量为37重量%的混合物。

[0260] 在优化设计中,用所获得的混合物对多孔未涂覆的壁流式过滤器基底碳化硅(体积:3.4L,平均孔隙率为59%,平均孔径为17.5微米和350psi和12密耳壁厚,直径:6.43英寸×长度:6.39英寸)涂覆两次,其中第一涂层覆盖从出口端到入口端的基底长度的70%,并且第二涂层覆盖从入口端到出口端的基底长度的70%,形成沿着基底整个长度延伸的单一涂层。为此,将基底从出口端开始浸入相应的浆料中,直至浆料到达基底长度的70%。从出口端浸渍后,从入口端施加压力脉冲以吹出过量的浆料。此外,从入口端开始将基底浸入相应的浆料中,直至浆料到达基底长度的70%。从入口端浸渍后,从出口端施加压力脉冲以吹出过量的浆料。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。煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为1.75g/in³,包括基于菱沸石重量约1.31g/in³的菱沸石、0.26g/in³的氧化锆、0.13g/in³的氧化铝和4.15重量%的Cu。

[0261] 实施例3根据本发明的过滤器上的SCR(SCRoF)催化剂

[0262] 制备实施例3的催化剂作为比较例2的催化剂,除了用如参考实施例4中所述进行制备的Fe-菱沸石(Fe含量:0.6重量%,基于菱沸石的重量以Fe₂O₃计算, D_v50为1.548微米, SiO₂:Al₂O₃为15.7:1, BET比表面积为590m²/g, 并且微孔表面积ZSA为570m²/g)代替H型菱沸石,并且氧化铝粉末(Al₂O₃ 100重量%)被包含Fe和Al的非沸石氧化材料的粉末(Fe₂O₃ 50重量%和Al₂O₃ 50重量%,该材料的D_v50为10.15微米, D_v90为100.13微米)代替。

[0263] 煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为1.75g/in³,包括约1.31g/in³的菱沸石、0.26g/in³的氧化锆、0.13g/in³的非沸石氧化材料、基于菱沸石重量以Fe₂O₃计算的0.6重量%的Fe和基于菱沸石重量以CuO计算的4.15重量%的Cu。其他成分被烧尽并且对最终的

涂层负载量没有贡献。

[0264] 比较例3不根据本发明的过滤器上的SCR (SCRoF) 催化剂出口浆料:

[0265] 将H-菱沸石 (Dv50为1.548微米, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 为15.7:1, BET比表面积为 $590\text{m}^2/\text{g}$, 并且微孔表面积 (ZSA) 为 $570\text{m}^2/\text{g}$) 用Fe浸渍 (0.6重量%Fe, 基于菱沸石的重量以 Fe_2O_3 计算, Fe源:Fe-(III)-硝酸盐-9水合物)。分别地, 将Dv50为1.1微米并且Dv90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, 煅烧后的涂层中以CuO计算的铜的总量为3.5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为3.5重量%。随后向所获得的浆料中添加到乙酸。计算乙酸的量, 使得其基于菱沸石的重量为1.7重量%。基于所述浆料的重量, 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为20重量%。此外, 将先前获得的Fe菱沸石添加到水中, 并与含铜浆料混合。使用连续研磨设备研磨所得浆料, 使得颗粒的Dv99值为约9微米, 颗粒的Dv90值为约2.5微米, 并且颗粒的Dv50值为约1.35微米。

[0266] 将氧化铝粉末 (BET比表面积为 $178\text{m}^2/\text{g}$ 、Dv50为2.6微米、Dv90为约5.3微米并且Dv99为约8.5微米的100重量%的 Al_2O_3) 添加到含菱沸石的浆料中。计算氧化铝的量, 使得基于煅烧后的菱沸石的重量, 煅烧后的氧化铝的量为10重量%。基于所述混合物的重量, 向所得混合物中添加水以获得固体含量为37重量%的混合物。

[0267] 入口浆料:

[0268] 用乙酸氧化锆分散Fe BEA沸石 (基于BEA的重量Fe量为6.5重量%, 以 Fe_2O_3 计算, Dv50为2.1微米, $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 为9.6:1, BET比表面积为 $476\text{m}^2/\text{g}$)。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BEA沸石的重量为20重量%。使用连续研磨设备研磨所得混合物, 使得颗粒的Dv99值为约9微米, 颗粒的Dv90值为约3微米, 并且颗粒的Dv50值为约1.5微米。此外, 将氧化铝粉末 (BET比表面积为 $178\text{m}^2/\text{g}$ 、Dv50为2.6微米、Dv90为约5.3微米并且Dv99为约8.5微米的100重量%的 Al_2O_3) 添加到含BEA的浆料中。计算氧化铝的量, 使得基于煅烧后BEA的重量, 煅烧后氧化铝的量为10重量%。基于所述混合物的重量, 向所得混合物中添加水以获得固体含量为37重量%的混合物。

[0269] 在优化设计中, 多孔未涂覆的壁流式过滤器基底, 碳化硅, (体积:3.4L, 平均孔隙率为59%, 平均孔径为17.5微米和350cpsi和12密耳壁厚, 直径:6.43英寸×长度:6.39英寸) 被涂覆两次, 其中使用出口浆料从出口端到入口端涂覆第一涂层超过基底长度的80%, 随后使用入口浆料从入口端到出口端涂覆第二涂层也超过基底长度的80%。为此, 将基底从出口端开始浸入相应的浆料中, 直至浆料到达基底长度的80%。从出口端浸渍后, 从入口端施加压力脉冲以吹出过量的浆料。此外, 从入口端开始将基底浸入相应的浆料中, 直至浆料到达基底长度的80%。从入口端浸渍后, 从出口端施加压力脉冲以吹出过量的浆料。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。

[0270] 煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为 $1.76\text{g}/\text{in}^3$, 包括约 $1.6\text{g}/\text{in}^3$ 的菱沸石基涂层和 $0.6\text{g}/\text{in}^3$ 的Fe-BEA基涂层。

[0271] 实施例4对由比较例2和3和实施例3制备的催化剂的性能的测试

[0272] 在测试之前, 将比较例2和3和实施例3的催化剂在 850°C 下的烘箱中在高流速25L、 $2.422\text{ml}/\text{min}$ H_2O 和20% O_2 (剩余 N_2) 下水热老化16小时。发动机台架测试在稳态条件下进

行(Daimler-OM651, 2.2L, 4Zy1.150kW), 测量了DeNO_x活性以及N₂O形成。结果示于图3至图6中。

[0273] 表2发动机台架条件

温度[°C]	体积流量[m ³ /h]	NO _x 发动机排放[ppm]	NSR
195	137	244	1.50
231	160	356	1.50
598	112	368	2.00
650	119	416	2.00

[0275] 如从图3可以看出, 根据本发明的催化剂在低温以及高温下都表现出良好的NO_x转化率, 即在231°C下约为95%, 在599°C下为90%, 在650°C下为约75%, 这非常类似于用比较例2的催化剂获得的NO_x转化率。然而, 如从图4可以看出, 与比较例2的催化剂相比, 本发明的SCR催化剂在195°C至650°C的非常宽的温度范围内允许减少N₂O形成高达约50%。此外, 与比较例3的催化剂相比, 根据本发明的实施例2的催化剂在良好的NO_x转化率和可接受的N₂O形成之间的平衡方面表现出最佳的折衷。事实上, 与比较例的催化剂相比, 实施例2的催化剂表现出约20% - 30%的改善的NO_x转化率。实施例3中, 与在低温下比较例3的催化剂相比, 实施例2的催化剂的N₂O形成仅增加0.5%。这由图5和图6示出。

[0276] 因此, 在其涂层中包含与氧化铝结合的铁的本发明的催化剂允许显著减少N₂O的形成, 同时, 在高温下保持非常好的NO_x转化率。

[0277] 比较例4不根据本发明的过滤器上的SCR(SCRoF)催化剂

[0278] 制备比较例4的催化剂作为比较例2的催化剂, 除了通过Fe-CHA代替H-CHA, 其中CHA具有1.548微米的D_{v50}、15.7:1的SiO₂:Al₂O₃、590m²/g的BET比表面积和570m²/g的微孔表面积ZSA, Fe含量为0.6重量%, 基于菱沸石的重量以Fe₂O₃计算, 根据本文参考实施例4制备的Fe-CHA。煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为1.75g/in³, 包括约1.31g/in³的菱沸石、0.26g/in³的氧化锆、0.13g/in³的氧化铝、基于菱沸石重量以Fe₂O₃计算的0.6重量%的Fe和基于菱沸石重量以CuO计算的4.15重量%的Cu。

[0279] 参考实施例5比较比较例2和4的性能

[0280] 在测试之前, 比较例2和4的催化剂在850°C下的烘箱中在25L高流速、20% O₂、2.422ml/min H₂O(剩余N₂)下水热老化16小时。发动机台架测试在稳态条件下进行(Daimler-OM651, 2.2L, 4Zy1.150kW), 测量了DeNO_x活性以及N₂O形成。结果显示于图7至图8中。

[0281] 表3发动机台架条件

温度[°C]	体积流量[m ³ /h]	NO _x 发动机排放[ppm]	NSR
200	133	269	1.5
230	152	334	1.5
350	159	303	1.2
600	106	373	2
650	114	419	2

[0283] 如从图7可以看出, 两个比较例的NO_x转化率性能约相同。此外, 如从图8可以看出, 与使用Cu-CHA(起始沸石为H-CHA)的比较例2的催化剂相比, 使用Cu/Fe-CHA(起始沸石为浸

渍了Fe的CHA) 的比较例4的催化剂,一氧化二氮形成减少了高达0.5%以上。因此,从所述实施例可以推断,与在此类催化剂中使用Cu-CHA相比,在催化剂中使用Fe/Cu-CHA可减少一氧化二氮的形成。然而,用比较例4的催化剂获得的一氧化二氮形成高于用根据本发明的实施例1的催化剂获得的一氧化二氮形成。事实上,使用本发明的催化剂,在低温在以及在高温下均可观察到一氧化二氮的明显减少,其中与比较例2相比,在650°C下一氧化二氮减少了约2%。

[0284] 因此,从本发明的实验部分可以清楚地看出,根据本发明的在其涂层中包含与氧化铝结合的铁的催化剂可以显著减少 N_2O 的形成,同时保持非常好的 NO_x 转化率。

[0285] 实施例5根据本发明的过滤器上的SCR (SCRoF) 催化剂

[0286] 制备实施例5的催化剂作为比较例2的催化剂,除了

[0287] -通过 Dv_{50} 为1微米、 $SiO_2:Al_2O_3$ 为18:1、BET比表面积为 $550m^2/g$ 和微孔表面积ZSA为 $520m^2/g$ 的H型菱沸石代替H型菱沸石),

[0288] -氧化铝粉末(80重量%的 Al_2O_3 和20重量%的 SiO_2 ,BET比表面积为 $185m^2/g$, Dv_{50} 为6.3微米并且 Dv_{90} 为16.3微米)被包含Fe和Al的非沸石氧化材料粉末(Fe_2O_3 50重量%和50重量%的 Al_2O_3 ,该材料的BET比表面积为 $112.85m^2/g$, Dv_{50} 为9.6微米, Dv_{90} 为20.5微米, Dv_{99} 为28.2微米)代替;以及

[0289] -用多孔未涂覆的壁流式过滤器基底碳化硅,其体积为3.4L,平均孔隙率为59%,平均孔径为17.5微米和350cpsi和12密耳壁厚,直径:6.43英寸x长度:6.39英寸代替多孔未涂覆壁流式过滤器基底碳化硅,其体积为0.428L,平均孔隙率为59%,平均孔径为17.5微米和350cpsi和12密耳壁厚,直径:2.3英寸x长度为6.39英寸。

[0290] 煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为 $1.97g/in^3$,包括约 $1.469g/in^3$ 的菱沸石、 $0.29g/in^3$ 的氧化锆、 $0.15g/in^3$ 的包含Fe和Al的非沸石氧化材料和4.15重量%的铜,基于菱沸石的重量以CuO计算。其他成分被烧尽并且对最终的涂层负载量没有贡献。

[0291] 比较例5不根据本发明的过滤器上的SCR (SCRoF) 催化剂

[0292] 制备比较例5的催化剂作为比较例2的催化剂,除了用H-菱沸石代替H-菱沸石之外,具有1微米的 Dv_{50} 、18:1的 $SiO_2:Al_2O_3$ 、 $550m^2/g$ 的BET比表面积和 $520m^2/g$ 的微孔表面积ZSA),并且多孔未涂覆的壁流式过滤器基底碳化硅,体积:3.4L,平均孔隙率59%,平均孔径17.5微米和350cpsi和12密耳壁厚,直径:6.43英寸x长度:6.39英寸,被多孔未涂覆的壁流式过滤器基底碳化硅代替,体积:0.428L,平均孔隙率59%,平均孔径17.5微米和350cpsi和12密耳壁厚,直径:2.3英寸x长度:6.39英寸。

[0293] 煅烧后催化剂中的最终涂层负载量为 $1.97g/in^3$,包括约 $1.469g/in^3$ 的菱沸石、 $0.29g/in^3$ 的氧化锆、 $0.15g/in^3$ 的包含Fe和Al的非沸石氧化材料和4.15重量%的铜,基于菱沸石的重量以CuO计算。其他成分被烧尽并且对最终的涂层负载量没有贡献。

[0294] 实施例6对比较例5和实施例5制备的催化剂的性能的测试

[0295] 比较例5和实施例5的催化剂在测试前在850°C下的烘箱中用10% H_2O 和20% O_2 (剩余为 N_2) 水热老化16小时。发动机台架测试在稳态条件下进行(Daimler-OM651,2.2L,4Zy1.150kW)。测量了 $DeNO_x$ 活性以及 N_2O 形成。结果显示于图9至图10中。

[0296] 表4发动机台架条件

[0297]

温度[°C]	体积流量[m ³ /h]	NO_x 发动机排放[ppm]	NSR
--------	-------------------------	-------------------	-----

578	10	470	4
630	10	380	4

[0298] 如从图9可以看出,根据本发明的催化剂(实施例5)在高温下表现出良好的NO_x转化率,即在578°C下约95%,在630°C下约80%,这非常类似于用比较例5的催化剂获得的NO_x转化率。然而,如从图10中可以看出,与比较例5的催化剂相比,本发明的SCR催化剂在578°C下允许减少超过7%的N₂O生成,在630°C下允许减少高达16%。此外,与比较例5的催化剂相比,根据本发明的实施例5的催化剂在良好的NO_x转化率和可接受的N₂O形成之间的平衡方面表现出最佳的折衷。

[0299] 因此,在其涂层中包含与氧化铝结合的铁的本发明的催化剂允许显著减少N₂O的形成,同时高温下保持非常好的NO_x转化率。

附图说明

[0300] 图1示出了实施例1和比较例1的催化剂在不同温度下获得的NO_x转化率。

[0301] 图2示出了在不同温度下使用实施例1和比较例1的催化剂时形成的N₂O。相对N₂O的计算公式为相对N₂O[%] = N₂O[ppm] / (NO_x发动机输出[ppm] * NO_x转化率[%] / 100) * 100

[0302] 图3示出了实施例3和比较例2的催化剂在宽温度范围内(195°C至650°C)获得的NO_x转化率。

[0303] 图4示出了在宽温度范围内(195°C至650°C)使用实施例3和比较例2的催化剂时形成的N₂O。相对N₂O的计算公式为相对N₂O[%] = N₂O[ppm] / (NO_x发动机输出[ppm] * NO_x转化率[%] / 100) * 100

[0304] 图5示出了实施例3和比较例2和3的催化剂在低温(198°C和231°C)下获得的NO_x转化率。

[0305] 图6示出了在低温下(198°C和231°C)使用实施例3和比较例2和3的催化剂时形成的N₂O。相对N₂O的计算公式为相对N₂O[%] = N₂O[ppm] / (NO_x发动机输出[ppm] * NO_x转化率[%] / 100) * 100

[0306] 图7示出了比较例2和4的催化剂获得的NO_x转化率。

[0307] 图8示出了当使用比较例2和4的催化剂时形成的N₂O。相对N₂O的计算公式为相对N₂O[%] = N₂O[ppm] / (NO_x发动机输出[ppm] * NO_x转化率[%] / 100) * 100

[0308] 图9示出了比较例5和实施例5的催化剂获得的NO_x转化率。

[0309] 图10示出了与比较例5的催化剂相比,使用实施例5的催化剂时形成的相对N₂O优势。

[0310] 引用文献

[0311] -US 9 242 238 B2

[0312] -US 9 352 307 B2

[0313] -US 9 999 877 B2

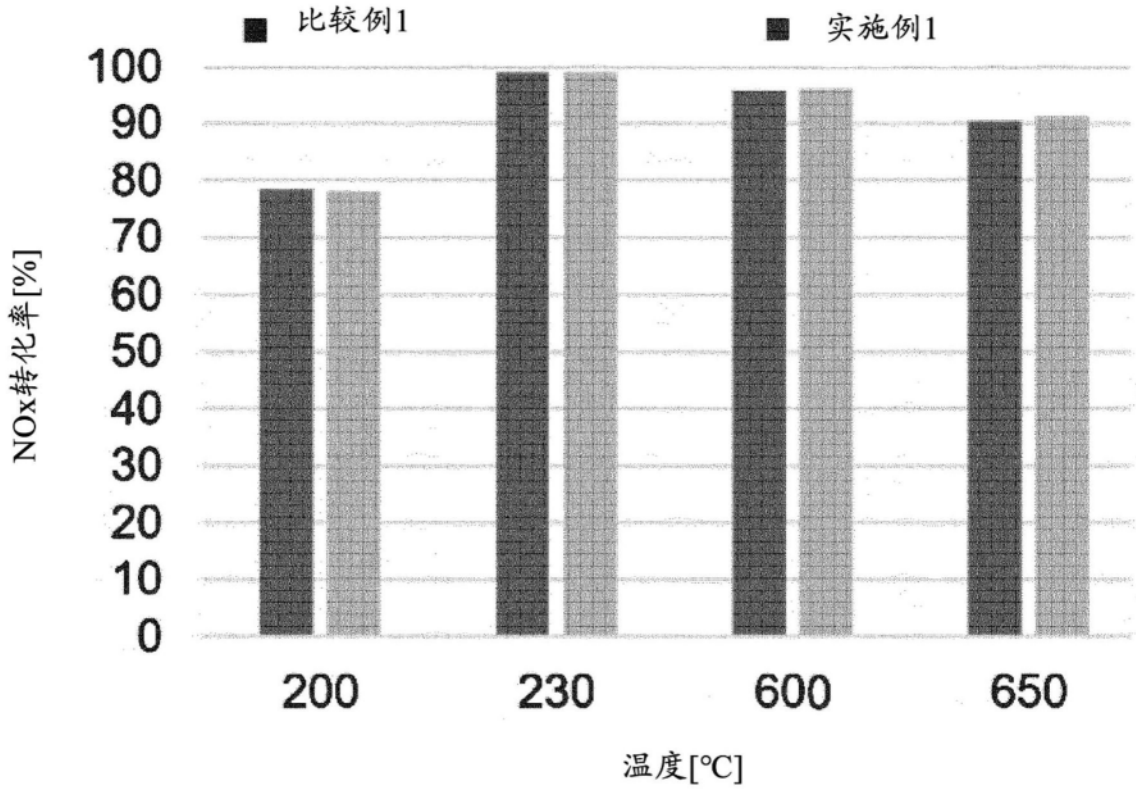


图1

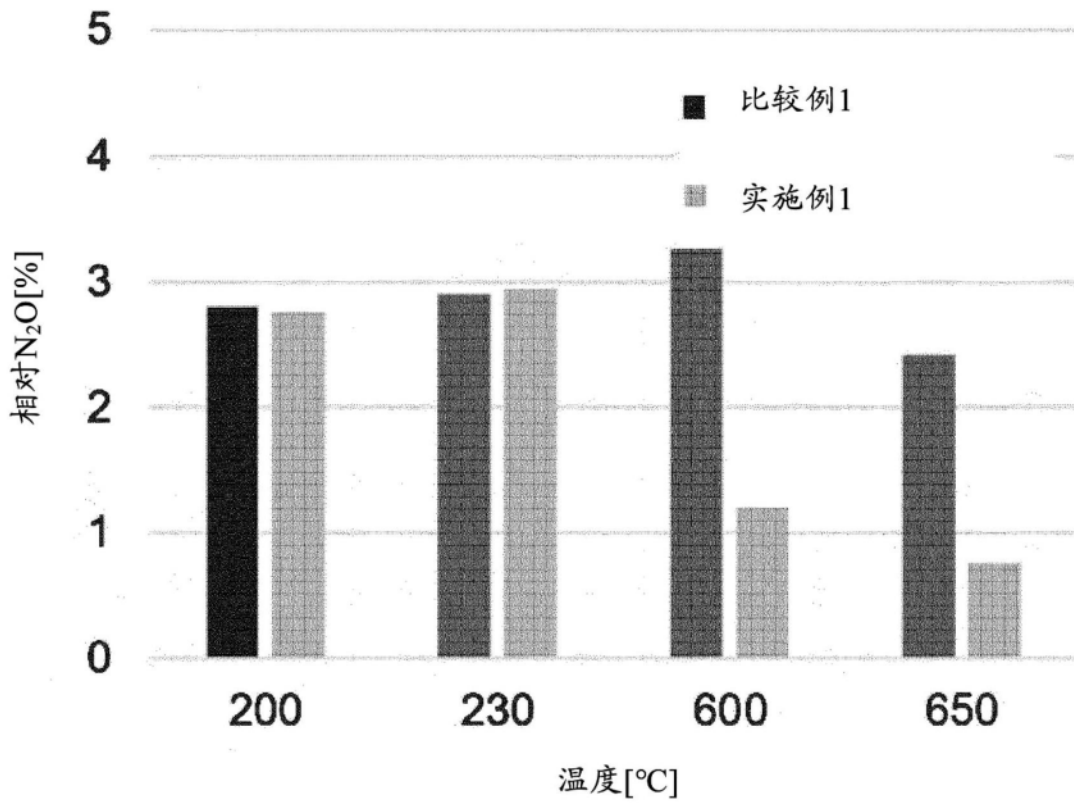


图2

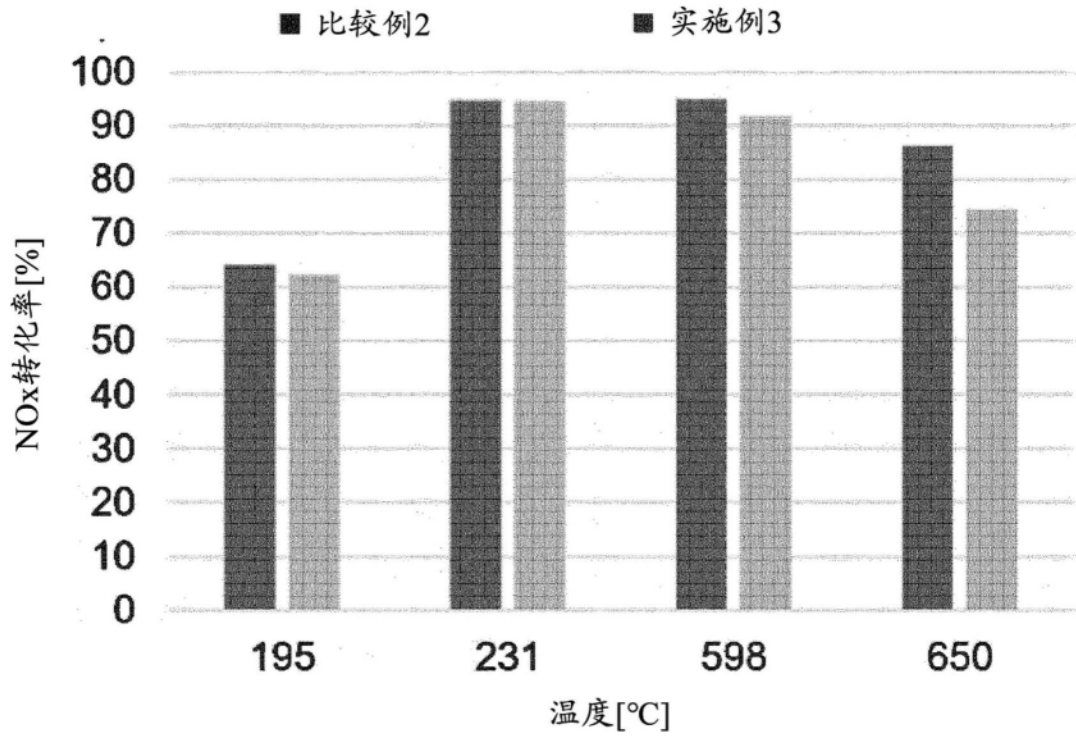


图3

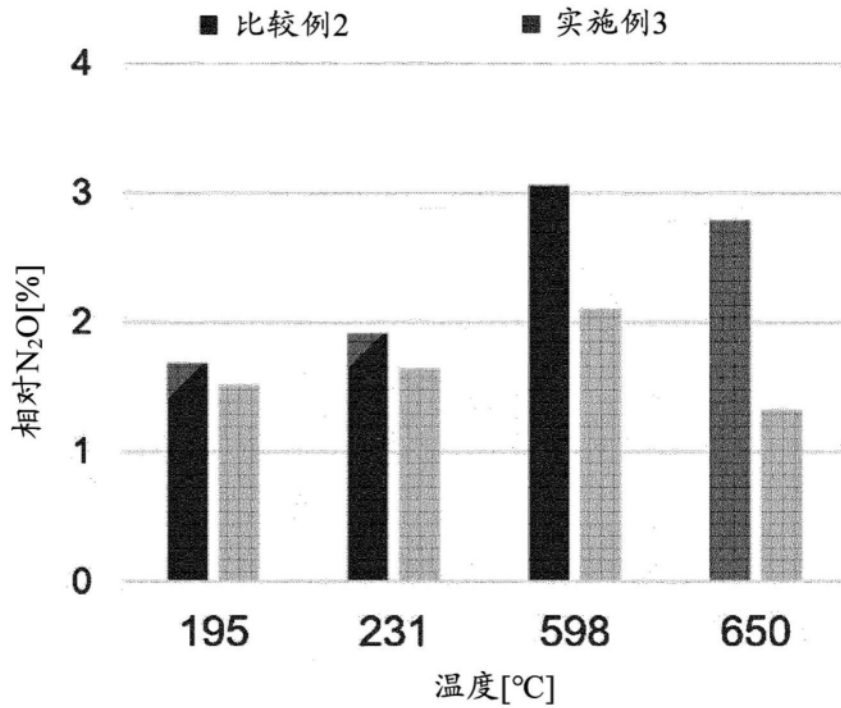


图4

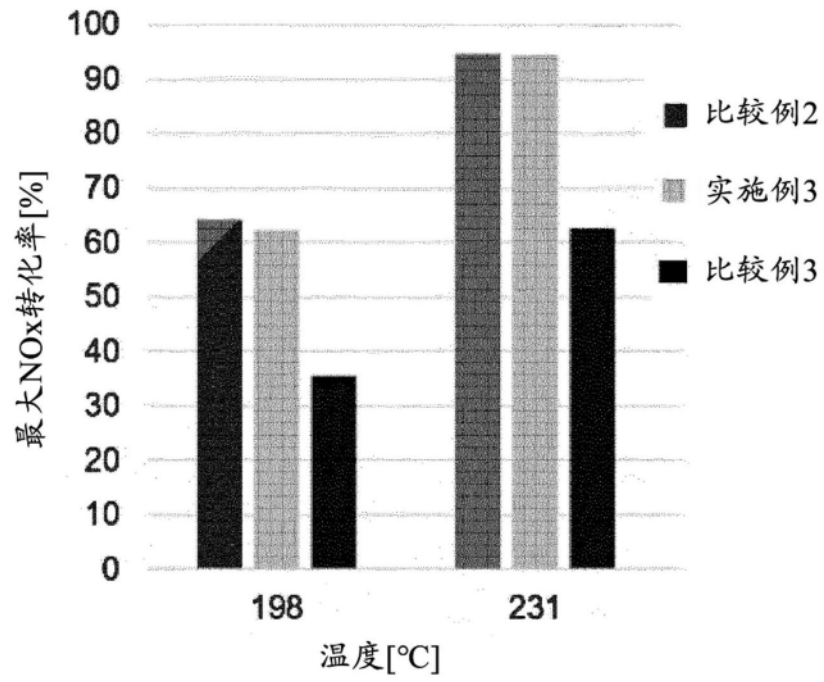


图5

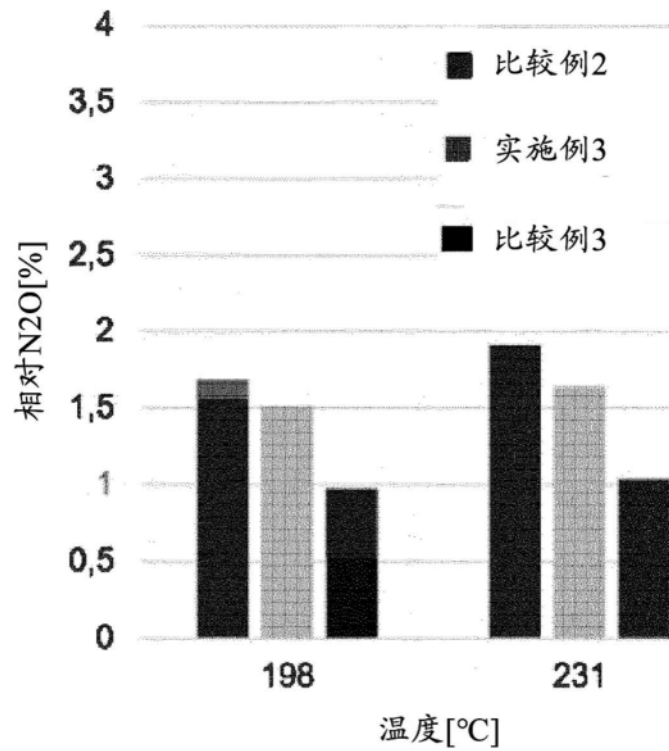


图6

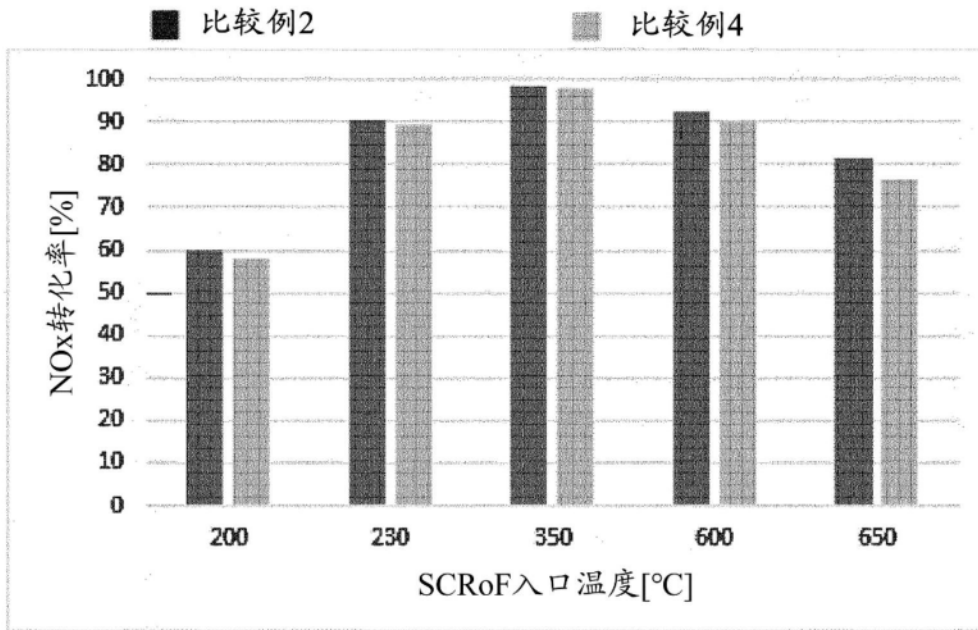


图7

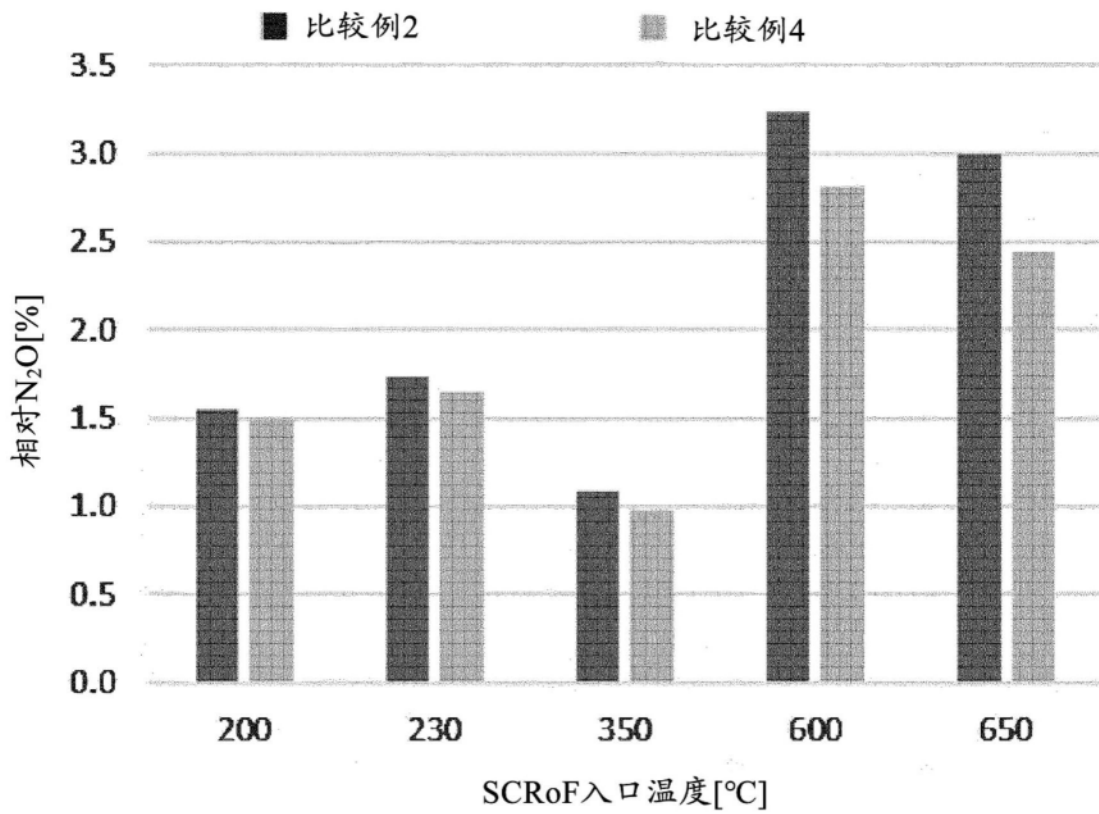


图8

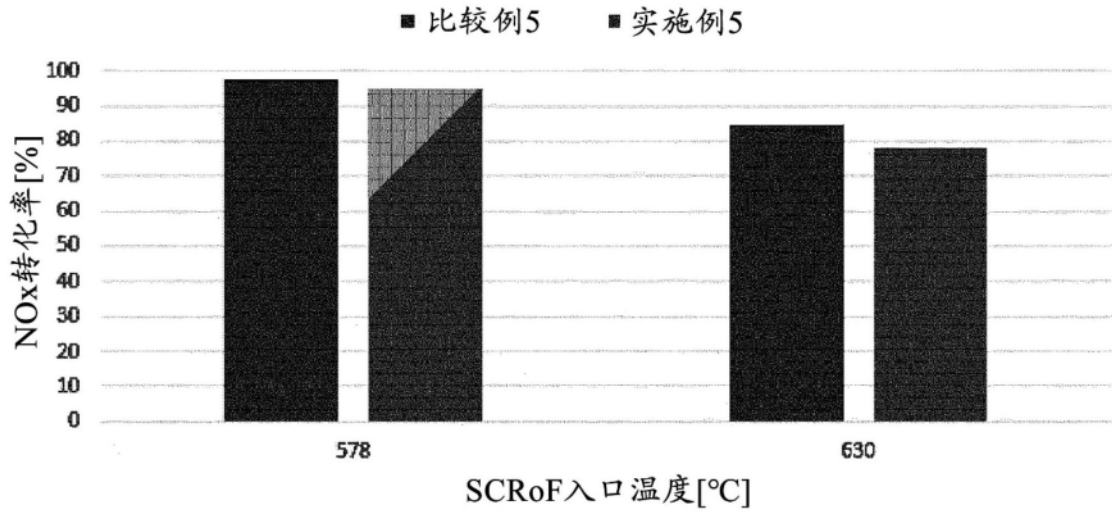


图9

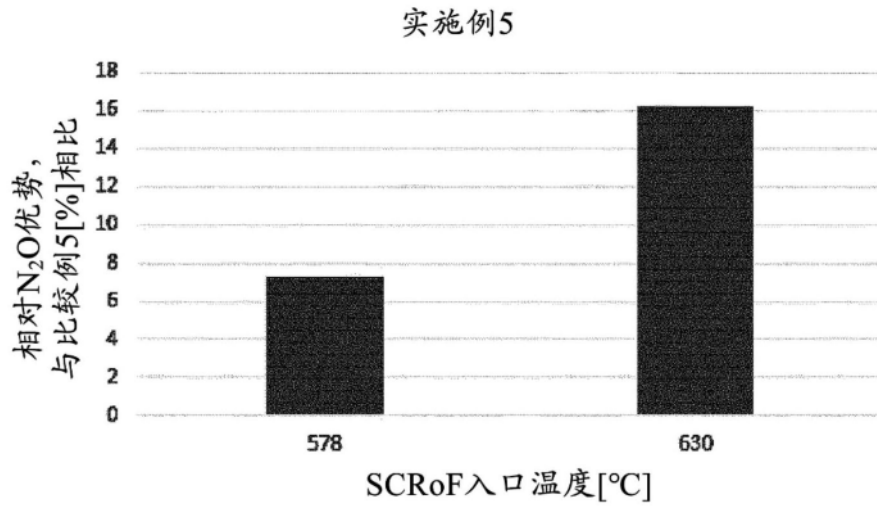


图10