



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110678250 B

(45) 授权公告日 2022.04.26

(21) 申请号 201880033904.0

D·米卡勒夫 A·纽曼

(22) 申请日 2018.03.29

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110678250 A

代理人 赵方鲜

(43) 申请公布日 2020.01.10

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B01D 53/94 (2006.01)

62/478,813 2017.03.30 US

B01J 37/02 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.11.22

F01N 3/20 (2006.01)

F01N 13/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2018/025116 2018.03.29

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/183658 EN 2018.10.04

US 2016367941 A1, 2016.12.22

US 2016367941 A1, 2016.12.22

(73) 专利权人 庄信万丰股份有限公司  
地址 英国伦敦

US 2014105798 A1, 2014.04.17

US 2008008629 A1, 2008.01.10

CN 102985655 A, 2013.03.20

CN 105555403 A, 2016.05.04

US 2009272099 A1, 2009.11.05

(72) 发明人 陈海鹰 J·范德克 N·格林汉姆  
M·拉尔森 吕竞 P·玛什

审查员 郝敏

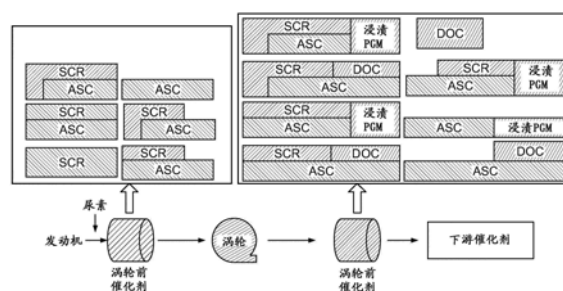
权利要求书3页 说明书15页 附图11页

### (54) 发明名称

配合有涡轮的SCR和ASC/DOC紧密连接的系统

### (57) 摘要

包括具有入口端和出口端的基材、第一区和第二区的催化剂制品,其中所述第一区包括:a) 氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括在载体上的铂族金属;和b) SCR层,其包括第二SCR催化剂,所述SCR层位于所述ASC底层上方;其中所述第二区包括选自自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂(“第二区催化剂”);其中所述ASC底层延伸至所述第二区中;并且其中所述第一区位于所述第二区的上游。所述ASC底层可包括(1)所述在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物。



1. 包括基材、第一区和第二区的催化剂制品,所述基材包括入口端和出口端,其中所述第一区包括:
  - a. 氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的混合物;和
  - b. SCR层,其包括第二SCR催化剂,所述SCR层位于所述ASC底层上方;其中所述第二区包括第二区催化剂,所述第二区催化剂选自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂;  
其中所述ASC底层延伸至所述第二区中;和  
其中所述第一区位于所述第二区的上游,  
其中:  
所述ASC底层从所述入口端延伸小于所述基材的总长;  
所述SCR层从所述入口端延伸小于所述基材的总长,其中所述SCR层位于所述ASC底层的顶部上且与所述ASC底层相比未进一步向所述出口端延伸;和  
将所述第二区催化剂包括在从所述出口端延伸小于所述基材的总长的第二层中,其中所述第二层与所述ASC底层至少部分地重叠。
2. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述第二区催化剂位于所述基材内。
3. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述载体包括选自由以下组成的组的硅质材料:(1)二氧化硅;(2)具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3)具有 $\geq 40\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。
4. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述铂族金属以所述铂族金属和所述载体的总重量的0.1重量%至10重量%的量存在于所述载体上。
5. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中在所述混合物内所述第一SCR催化剂与所述在载体上的铂族金属的重量比为10:1至50:1。
6. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述第一区和所述第二区位于单个基材上,和所述第一区位于所述基材的入口侧上,且所述第二区位于所述基材的出口侧上。
7. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述基材包括第一基材和第二基材,其中所述第一区位于所述第一基材上且所述第二区位于所述第二基材上,和所述第一基材位于所述第二基材的上游。
8. 包括基材、第一区和第二区的催化剂制品,所述基材包括入口端和出口端,其中所述第一区包括:
  - a. 氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的混合物;和
  - b. SCR层,其包括第二SCR催化剂,所述SCR层位于所述ASC底层上方;其中所述第二区包括第二区催化剂,所述第二区催化剂选自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂;  
其中所述ASC底层延伸至所述第二区中;和  
其中所述第一区位于所述第二区的上游,  
其中:  
所述ASC底层从所述入口端延伸小于所述基材的总长;

所述SCR层从所述入口端延伸小于所述基材的总长,其中所述SCR层位于所述ASC底层的顶部上且与所述ASC底层相比进一步向所述出口端延伸;和

将所述第二区催化剂包括在从所述出口端延伸小于所述基材的总长的层中。

9. 根据权利要求8所述的催化剂制品,其中所述第二区催化剂位于所述基材内。

10. 根据权利要求8所述的催化剂制品,其中所述载体包括选自以下组成的组的硅质材料:(1) 二氧化硅;(2) 具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3) 具有 $\geq 40\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。

11. 根据权利要求8所述的催化剂制品,其中所述铂族金属以所述铂族金属和所述载体的总重量的0.1重量%至10重量%的量存在于所述载体上。

12. 根据权利要求8所述的催化剂制品,其中在所述共混物内所述第一SCR催化剂与所述在载体上的铂族金属的重量比为10:1至50:1。

13. 根据权利要求8所述的催化剂制品,其中所述第一区和所述第二区位于单个基材上,和所述第一区位于所述基材的入口侧上,且所述第二区位于所述基材的出口侧上。

14. 根据权利要求8所述的催化剂制品,其中所述基材包括第一基材和第二基材,其中所述第一区位于所述第一基材上且所述第二区位于所述第二基材上,和所述第一基材位于所述第二基材的上游。

15. 包括基材、第一区和第二区的催化剂制品,所述基材包括入口端和出口端,其中所述第一区包括:

a. 氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物;和

b. SCR层,其包括第二SCR催化剂,所述SCR层位于所述ASC底层上方;

其中所述第二区包括第二区催化剂,所述第二区催化剂选自柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂;

其中所述ASC底层延伸至所述第二区中;和

其中所述第一区位于所述第二区的上游,

其中:

所述ASC底层覆盖所述基材的总长;

所述SCR层从所述入口端延伸小于所述基材的总长,其中所述SCR层位于所述ASC底层的顶部上;和

将所述第二区催化剂包括在从所述出口端延伸小于所述基材的总长的第二层中,其中所述第二层位于所述ASC底层的顶部上。

16. 根据权利要求15所述的催化剂制品,其中所述载体包括选自以下组成的组的硅质材料:(1) 二氧化硅;(2) 具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3) 具有 $\geq 40\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。

17. 根据权利要求15所述的催化剂制品,其中所述铂族金属以所述铂族金属和所述载体的总重量的0.1重量%至10重量%的量存在于所述载体上。

18. 根据权利要求15所述的催化剂制品,其中在所述共混物内所述第一SCR催化剂与所述在载体上的铂族金属的重量比为10:1至50:1。

19. 减少废气排放的方法,所述方法包括使所述废气流与根据权利要求1、8或15中任

一项所述的催化剂制品接触。

20. 用于减少废气流排放的废气净化系统,所述系统包括:

- a. 涡轮增压器;
- b. 第三SCR催化剂;和
- c. 根据权利要求1、8或15中任一项所述的催化剂制品。

21. 根据权利要求20所述的系统,其中所述第三SCR催化剂位于所述涡轮增压器的上游。

22. 根据权利要求20所述的系统,其中所述第三SCR催化剂位于所述涡轮增压器的下游。

23. 根据权利要求20所述的系统,其中所述第三SCR催化剂和所述催化剂制品位于单个基材上,其中所述第三SCR催化剂位于所述第一区和所述第二区的上游。

24. 根据权利要求20所述的系统,其中所述第三SCR催化剂位于所述催化剂制品基材的上游的基材上。

25. 根据权利要求20所述的系统,其中所述第三SCR催化剂与所述催化剂制品紧密连接。

26. 根据权利要求20所述的系统,其进一步包括位于所述涡轮增压器的上游的涡轮前SCR催化剂。

## 配合有涡轮的SCR和ASC/DOC紧密连接的系统

### 背景技术

[0001] 柴油发动机、固定式燃气轮机和其他系统中的烃燃烧产生必须受处理以去除氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的废气,氮氧化物( $\text{NO}_x$ )包含 $\text{NO}$ (一氧化氮)和 $\text{NO}_2$ (二氧化氮),其中 $\text{NO}$ 占所形成 $\text{NO}_x$ 的大多数。 $\text{NO}_x$ 已知造成人体的多种健康问题以及引起多种有害的环境效应,包括形成烟雾和酸雨。为了减轻废气中的 $\text{NO}_x$ 对人体和环境的影响,期望的是优选通过不产生其他有害或有毒物质的方法来清除这些不期望的组分。

[0002] 贫燃和柴油发动机中产生的废气通常具有氧化性。 $\text{NO}_x$ 需要在将 $\text{NO}_x$ 转化成单质氮( $\text{N}_2$ )和水、被称为选择性催化还原(SCR)的过程中用催化剂和还原剂选择性还原。在SCR过程中,在废气接触催化剂之前,将气体还原剂、通常为无水氨、氨水或尿素加入废气流。还原剂被吸收至催化剂上,并且 $\text{NO}_x$ 随着气体穿过或经过经催化基材而被还原。为了使 $\text{NO}_x$ 的转化最大化,通常需要将多于化学计量的氨加入气流。然而,过量氨释放入大气将不利于人体健康和环境。另外,氨是苛性的,尤其是其含水形式。废气催化剂下游的废气管线区域中氨和水的冷凝可产生能损坏排气系统的腐蚀性混合物。因此,应消除废气中氨的释放。在许多常规排气系统中,在SCR催化剂的下游安装氨氧化催化剂(也被称为氨泄漏催化剂或“ASC”),以通过将氨转化为氮气而从废气中去除氨。氨泄漏催化剂的使用能允许在典型的柴油行使循环内高于90%的 $\text{NO}_x$ 转化率。

[0003] 将期望具有提供由SCR去除 $\text{NO}_x$ 和选择性将氨转化为氮气的催化剂和包括所述催化剂的系统,其中在车辆行驶循环内氨转化在宽温度范围内发生,并且形成最少的氧化氮和氧化亚氮副产物。

### 发明内容

[0004] 根据本发明的一些实施方案,催化剂制品包括具有入口端和出口端的基材、第一区和第二区,其中第一区包括:a)氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括在载体上的铂族金属;和b)SCR层,其包括第二SCR催化剂,SCR层位于ASC底层上方;其中第二区包括选自柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂(“第二区催化剂”);其中ASC底层延伸至第二区中;并且其中第一区位于第二区的上游。ASC底层可包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物。在一些实施方案中,第一SCR和/或第二SCR催化剂包括Fe、Mn、Cu或它们的组合。

[0005] 在某些实施方案中,ASC底层从基材的出口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,且与ASC底层至少部分地重叠;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于ASC底层的顶部上且长度短于ASC底层。

[0006] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的入口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,其中SCR层位于ASC底层的顶部上且与ASC底层相比未进一步向出口端延伸;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层与ASC底层至少部分地重叠。

[0007] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的入口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,其中SCR层位于ASC底层的顶部上且与ASC底层相比进一步向出口端延伸;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的层中。

[0008] 在一些实施方案中,ASC底层覆盖基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,其中SCR层位于ASC底层的顶部上;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于ASC底层的顶部上。

[0009] 在一些实施方案中,第二区催化剂位于基材内。载体可包括诸如比如选自以下组成的组的材料的硅质材料:(1) 二氧化硅;(2) 具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3) 具有 $\geq 40\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。在一些实施方案中,铂族金属以铂族金属和载体的总重量的约0.1重量%至约10重量%、约0.5重量%至约10重量%、约1重量%至约6重量%、或约1.5重量%至约4重量%的量存在于载体上。在一些实施方案中,铂族金属包括铂、钯,或铂和钯的组合。在一些实施方案中,铂族金属包括铂。

[0010] 在共混物内,第一SCR催化剂与在载体上的铂族金属的重量比可为约3:1至约300:1,约5:1至约100:1,或约10:1至约50:1。在一些实施方案中,第一SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。在一些实施方案中,第一SCR催化剂包括铜。在一些实施方案中,第二SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。

[0011] 在本发明的一些方面中,第一区和第二区位于单个基材上,并且第一区位于基材的入口侧上,且第二区位于基材的出口侧上。在一些实施方案中,基材包括第一基材和第二基材,其中第一区位于第一基材上且第二区位于第二基材上,并且第一基材位于第二基材的上游。

[0012] 根据本发明的一些实施方案,减少废气流排放的方法包括使废气流与包括具有入口端和出口端的基材、第一区和第二区的催化制品接触,其中第一区包括:(a) 氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括在载体上的铂族金属;和(b) SCR层,其包括第二SCR催化剂,SCR层位于ASC底层上方;其中第二区包括选自自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂("第二区催化剂");其中ASC底层延伸至第二区中;并且其中第一区位于第二区的上游。在一些实施方案中,ASC底层包括(1) 在载体上的铂族金属和(2) 第一SCR催化剂的共混物。第一SCR催化剂和/或第二SCR催化剂可包括Fe、Mn、Cu或它们的组合。

[0013] \* \* \*

[0014] 根据本发明的一些实施方案,用于减少废气流排放的废气净化系统包括:(a) 涡轮增压器;(b) 第三SCR催化剂;和(c) 包括具有入口端和出口端的基材、第一区和第二区的催化制品,其中第一区包括:(i) 氨泄漏催化剂(ASC)底层,其包括在载体上的铂族金属;和(ii) SCR层,其包括第二SCR催化剂,SCR层位于ASC底层上方;其中第二区包括选自自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂("第二区催化剂");其中ASC底层延伸至第二区中;并且其中第一区位于第二区的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于涡轮增压器的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于涡轮增压器的下游。在一些实施方案中,ASC底层包括(1) 在载体上的铂族金属和(2) 第一SCR催化剂的共混物。第一SCR催化剂和/或第二SCR催化剂可包括例如Fe、Mn、Cu或它们的组合。

[0015] 在一些实施方案中,第三SCR催化剂和催化剂制品位于单个基材上,其中第三SCR

催化剂位于第一区和第二区的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于催化剂制品基材上游的基材上。在一些实施方案中,第三SCR催化剂与催化剂制品紧密连接。

[0016] 在一些实施方案中,系统可进一步包括过滤器,位于催化剂制品下游的下游SCR催化剂,位于涡轮增压器上游的涡轮前SCR催化剂,位于第三SCR催化剂上游的还原剂注射器,位于下游SCR催化剂上游的还原剂注射器,和/或位于涡轮前SCR催化剂上游的还原剂注射器。

[0017] 在一些方面中,ASC底层从基材的出口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,且与ASC底层至少部分地重叠;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于ASC底层的顶部上且长度短于ASC底层。

[0018] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的入口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,其中SCR层位于ASC底层的顶部上且与ASC底层相比未进一步向出口端延伸;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层与ASC底层至少部分地重叠。

[0019] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的入口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,其中SCR层位于ASC底层的顶部上且与ASC底层相比进一步向出口端延伸;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的层中。

[0020] 在一些实施方案中,ASC底层覆盖基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,其中SCR层位于ASC底层的顶部上;并且将第二区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于ASC底层的顶部上。

[0021] 在一些实施方案中,第二区催化剂位于基材内。在一些实施方案中,载体包括诸如自由以下组成的组的材料的硅质材料:(1) 二氧化硅;(2) 具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3) 具有 $\geq 40\%$ 的SiO<sub>2</sub>含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。

[0022] 在一些实施方案中,铂族金属以铂族金属和载体的总重量的约0.1重量%至约10重量%、约0.5重量%至约10重量%、约1重量%至约6重量%、或约1.5重量%至约4重量%的量存在于载体上。在一些实施方案中,铂族金属包括铂、钯,或铂和钯的组合。在一些实施方案中,铂族金属包括铂。

[0023] 在共混物内,第一SCR催化剂与在载体上的铂族金属的重量比可为约3:1至约300:1,约5:1至约100:1,或约10:1至约50:1。在一些实施方案中,第一SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。在一些实施方案中,第一SCR催化剂包括铜。在一些实施方案中,第二SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。

[0024] 在本发明的一些方面中,第一区和第二区位于单个基材上,并且第一区位于基材的入口侧上,且第二区位于基材的出口侧上。在一些实施方案中,基材包括第一基材和第二基材,其中第一区位于第一基材上且第二区位于第二基材上,并且第一基材位于第二基材的上游。

[0025] \* \* \*

[0026] 根据本发明的一些实施方案,用于减少废气排放的废气净化系统包括:(a) 涡轮增压器;(b) 第三SCR催化剂;和(c) 包括基材、第一区和第二区的催化剂制品,基材包括入口

端和出口端,其中第一区包括氨泄漏催化剂(ASC),ASC包括在载体上的铂族金属和第一SCR催化剂;其中第二区包括选自自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂;并且其中第一区位于第二区的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于涡轮增压器的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于涡轮增压器的下游。第三SCR催化剂可包括例如V、Fe、Mn、Cu或它们的组合。在一些实施方案中,第三SCR催化剂和催化剂制品位于单个基材上,其中第三SCR催化剂位于第一区和第二区的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于催化剂制品基材上游的基材上。在一些实施方案中,第三SCR催化剂与催化剂制品紧密连接。

[0027] 在一些实施方案中,系统可进一步包括过滤器,位于催化剂制品下游的下游SCR催化剂,位于涡轮增压器上游的涡轮前SCR催化剂,位于第三SCR催化剂上游的还原剂注射器,位于下游SCR催化剂上游的还原剂注射器,和/或位于涡轮前SCR催化剂上游的还原剂注射器。

[0028] 在一些实施方案中,第一区包括:(a)底层,其包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物;和(b)顶层,其包括第二SCR催化剂,顶层位于底层上方。

[0029] 在一些实施方案中,载体包括诸如比如选自自由以下组成的组的材料的硅质材料:(1)二氧化硅;(2)具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3)具有 $\geq 40\%$ 的SiO<sub>2</sub>含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。

[0030] 在一些实施方案中,铂族金属以铂族金属和载体的总重量的约0.1重量%至约10重量%、约0.5重量%至约10重量%、约1重量%至约6重量%、或约1.5重量%至约4重量%的量存在于载体上。在一些实施方案中,铂族金属包括铂、钯,或铂和钯的组合。在一些实施方案中,铂族金属包括铂。

[0031] 在共混物内,第一SCR催化剂与在载体上的铂族金属的重量比可为约3:1至约300:1,约5:1至约100:1,或约10:1至约50:1。在一些实施方案中,第一SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。在一些实施方案中,第一SCR催化剂包括铜。在一些实施方案中,第二SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。

[0032] 在本发明的一些方面中,第一区和第二区位于单个基材上,并且第一区位于基材的入口侧上,且第二区位于基材的出口侧上。在一些实施方案中,基材包括第一基材和第二基材,其中第一区位于第一基材上且第二区位于第二基材上,并且第一基材位于第二基材的上游。

[0033] \*\*\*

[0034] 根据本发明的一些实施方案,用于减少废气排放的废气净化系统包括:(a)涡轮增压器;(b)第三SCR催化剂;和(c)包括基材、第一区、第二区和第三区的催化剂制品,基材包括入口端和出口端,其中第一区包括第二SCR催化剂;其中第二区包括氨泄漏催化剂(ASC),ASC包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物;其中第三区包括选自自由柴油氧化催化剂(DOC)和柴油放热催化剂(DEC)组成的组的催化剂(“第三区催化剂”);并且其中第一区位于第二区的上游,且第二区位于第三区的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于涡轮增压器的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于涡轮增压器的下游。第三SCR催化剂可包括例如V、Fe、Mn、Cu或它们的组合。在一些实施方案中,第三SCR催



化剂和催化剂制品位于单个基材上,其中第三SCR催化剂位于第一区和第二区的上游。在一些实施方案中,第三SCR催化剂位于催化剂制品基材上游的基材上。在一些实施方案中,第三SCR催化剂与催化剂制品紧密连接。

[0035] 在一些实施方案中,系统可进一步包括过滤器,位于催化剂制品下游的下游SCR催化剂,位于涡轮增压器上游的涡轮前SCR催化剂,位于第三SCR催化剂上游的还原剂注射器,位于下游SCR催化剂上游的还原剂注射器,和/或位于涡轮前SCR催化剂上游的还原剂注射器。

[0036] 在一些实施方案中,将ASC包括在第一层中;将第三区催化剂包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于第一层的顶部上且长度短于第一层;并且将第二SCR催化剂包括在从基材的入口端延伸小于基材的总长的层中,且所述层与第一层至少部分地重叠。在一些实施方案中,第一层从基材的出口端延伸小于基材的总长。在一些实施方案中,第一层从基材的入口端延伸小于基材的总长。

[0037] 在一些实施方案中,载体包括诸如比如选自自由以下组成的组的材料的硅质材料:(1)二氧化硅;(2)具有高于200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3)具有 $\geq 40\%$ 的SiO<sub>2</sub>含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。

[0038] 在一些实施方案中,铂族金属以铂族金属和载体的总重量的约0.1重量%至约10重量%、约0.5重量%至约10重量%、约1重量%至约6重量%、或约1.5重量%至约4重量%的量存在于载体上。在一些实施方案中,铂族金属包括铂、钯,或铂和钯的组合。在一些实施方案中,铂族金属包括铂。

[0039] 在共混物内,第一SCR催化剂与在载体上的铂族金属的重量比可为约3:1至约300:1,约5:1至约100:1,或约10:1至约50:1。在一些实施方案中,第一SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。在一些实施方案中,第一SCR催化剂包括铜。在一些实施方案中,第二SCR催化剂是贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、金属交换分子筛或它们的混合物。

[0040] 在一些实施方案中,第一区、第二区和第三区位于单个基材上,并且第一区位于基材的入口侧上,且第三区位于基材的出口侧上。在一些实施方案中,基材包括第一基材和第二基材,其中第一区和第二区位于第一基材上并且第三区位于第二基材上,并且第一基材位于第二基材的上游。在一些实施方案中,基材包括第一基材、第二基材和第三基材,其中第一区位于第一基材上,第二区位于第二基材上,且第三区位于第三基材上,并且第一基材位于第二基材的上游,且第二基材位于第三基材的上游。

## 附图说明

[0041] 图1描绘出包括涡轮前和涡轮后紧密连接的催化剂的本发明的实施方案的系统构造。

[0042] 图2描绘出包括涡轮后紧密连接的SCR/ASC/DOC催化剂的本发明的实施方案的系统构造。

[0043] 图3描绘出包括涡轮后紧密连接的SCR催化剂、之后为ASC/DOC催化剂的本发明的实施方案的系统构造。

[0044] 图4描绘出包括涡轮前紧密连接的SCR催化剂、之后为涡轮后ASC/DOC催化剂的本

发明的实施方案的系统构造。

[0045] 图5描绘出在模拟发动机排出条件下测试的催化剂构造,其具有系统性变化的功能性:(1) 仅SCR, (2) SCR/DOC, (3) ASC/DOC和 (4) SCR/ASC/DOC。

[0046] 图6显示出发明和参比催化剂的 $\text{NH}_3$ 转化率。

[0047] 图7显示出发明和参比催化剂的 $\text{NH}_3$ 泄漏。

[0048] 图8显示出发明和参比催化剂的NO转化率。

[0049] 图9显示出发明和参比催化剂的CO转化率。

[0050] 图10显示出发明和参比催化剂的HC转化率。

[0051] 图11显示出发明和参比催化剂的 $\text{N}_2\text{O}$ 形成。

[0052] 图12显示出发明和参比催化剂的 $\text{N}_2$ 产率。

[0053] 图13显示出发明和参比催化剂的出口温度。

### 具体实施方式

[0054] 本发明的催化剂涉及包括一种或多种SCR催化剂、ASC和DOC或DEC的各种构造的催化剂制品。催化剂和特定构造在下文进一步详述。本发明的系统涉及在具有涡轮增压器的各种系统构造中的这类SCR/ASC/DOC或DEC催化剂。系统和特定构造在下文进一步详述。

#### [0055] 二区构造

[0056] 本发明的实施方案涉及包括具有入口端和出口端的基材、第一区和第二区的催化剂制品,其中第一区位于第二区的上游。第一区可包括具有在载体上的铂族金属的氨泄漏催化剂(ASC)底层;和具有SCR催化剂的SCR层,其中SCR层位于ASC底层上方。第二区可包括柴油氧化催化剂(DOC)或柴油放热催化剂(DEC)。在这类催化剂制品中,ASC底层可延伸至第二区中。在一些实施方案中,ASC底层包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物。

[0057] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的出口端延伸小于基材的总长;SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长,且与ASC底层至少部分地重叠;并且第二区催化剂(DOC或DEC)被包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于ASC底层的顶部上且长度短于ASC底层。

[0058] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的入口端延伸小于基材的总长,并且SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长。在一些实施方案中,SCR层可位于ASC底层的顶部上,并且与ASC底层相比未进一步向出口端延伸。第二区催化剂(DOC或DEC)可被包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层与ASC底层至少部分地重叠。

[0059] 在一些实施方案中,ASC底层从基材的入口端延伸小于基材的总长,并且SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长。在一些实施方案中,SCR层可位于ASC底层的顶部上,并且与ASC底层相比进一步向出口端延伸。第二区催化剂(DOC或DEC)可被包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的层中。

[0060] 在一些实施方案中,ASC底层覆盖基材的总长,并且SCR层从基材的入口端延伸小于基材的总长。SCR层可位于ASC底层的顶部上,并且第二区催化剂(DOC或DEC)可被包括在从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,其中第二层位于ASC底层的顶部上。

[0061] 在一些实施方案中,第二区催化剂位于基材内。

[0062] 在一些实施方案中,第一和第二区位于单个基材上,其中第一区位于基材的入口侧上且第二区位于基材的出口侧上。在另一个实施方案中,第一区位于第一基材上且第二区位于第二基材上,其中第一基材位于第二基材的上游。第一和第二基材可紧密连接。当第一和第二基材紧密连接时,第二基材可被放置接近于第一基材和/或直接在第一基材下游。

[0063] 本发明的实施方案涉及具有第一区和第二区的催化剂制品,第一区包括氨泄漏催化剂(ASC),ASC包括在载体上的铂族金属和第一SCR催化剂;并且第二区包括柴油氧化催化剂(DOC)或柴油放热催化剂(DEC)。第一区可被配置成包括底层和顶层,底层包括(1)在载体上的铂族金属和(2)第一SCR催化剂的共混物;顶层包括第二SCR催化剂,其中顶层位于底层上方。在一些实施方案中,第一和第二区位于单个基材上,其中第一区位于基材的入口侧上且第二区位于基材的出口侧上。在另一个实施方案中,第一区位于第一基材上且第二区位于第二基材上,其中第一基材位于第二基材的上游。第一和第二基材可紧密连接。当第一和第二基材紧密连接时,第二基材可被放置接近于第一基材和/或直接在第一基材下游。

[0064] 减少废气排放的方法可包括使废气流与如本文所述的催化剂制品接触。

#### [0065] 三区构造

[0066] 本发明的实施方案涉及具有第一区、第二区和第三区的催化剂制品。第一区可包括SCR催化剂。第二区可包括具有在载体上的铂族金属与第一SCR催化剂的共混物的ASC。第三区可包括诸如DOC或DEC的催化剂(“第三区催化剂”)。第一区位于第二区的上游,并且第二区位于第三区的上游。

[0067] 在一些实施方案中,将ASC包括在第一层中。第三区催化剂可位于从基材的出口端延伸小于基材的总长的第二层中,并且第二层位于第一层的顶部上且长度短于第一层。第二SCR催化剂可被包括在从基材的入口端延伸小于基材的总长的层中,并且所述层与第一层至少部分地重叠。在一些实施方案中,第一层从基材的出口端延伸小于基材的总长。在一些实施方案中,第一层从基材的入口端延伸小于基材的总长。

[0068] 在一些实施方案中,第一区、第二区和第三区位于单个基材上,并且第一区位于基材的入口侧上,且第三区位于基材的出口侧上。在一些实施方案中,第一区和第二区位于第一基材上且第三区位于第二基材上,并且第一基材位于第二基材的上游。第一和第二基材可紧密连接。当第一和第二基材紧密连接时,第二基材可被放置接近于第一基材和/或直接在第一基材下游。

[0069] 在一些实施方案中,第一区位于第一基材上,第二区位于第二基材上,且第三区位于第三基材上,其中第一基材位于第二基材的上游且第二基材位于第三基材的上游。第一、第二和/或第三基材可紧密连接。当第一、第二和/或第三基材紧密连接时,第二基材可被放置接近于第一基材和/或直接在第一基材下游,并且第三基材可被放置接近于第二基材和/或直接在第二基材下游。

[0070] 减少废气排放的方法可包括使废气流与如本文所述的催化剂制品接触。

#### [0071] 系统构造

[0072] 本发明的系统构造可包括涡轮增压器,上游SCR催化剂,以及如前段所述、具有二或三区构造的催化制品。上游SCR催化剂可位于如前段所述具有二或三区构造的催化制品的上游;在一些实施方案中,上游SCR催化剂和催化制品可紧密连接。在一些实施方案中,上游SCR催化剂和催化制品位于单个基材上,其中上游SCR催化剂位于催化制品的第一和第二

(和第三,如果存在的话)区的上游。在一些实施方案中,上游SCR催化剂位于涡轮增压器的上游。当上游SCR催化剂位于涡轮增压器的上游时,上游SCR催化剂与ASC组合。在一些实施方案中,上游SCR催化剂位于涡轮增压器的下游。

[0073] 如上述具有二或三个分区构造的催化制品可位于涡轮增压器的下游。在一些实施方案中,系统包括位于如上述具有二或三个分区构造的催化制品的下游的SCR催化剂。在一些实施方案中,系统还可包括过滤器。

[0074] 系统可包括一个或多个还原剂注射器,例如在系统中任何SCR催化剂的上游。在一些实施方案中,系统在SCR催化剂和/或如上述具有二或三区构造的催化制品的上游包括还原剂注射器。在具有下游SCR催化剂的系统中,还原剂注射器可被包括在下游SCR催化剂的上游。

[0075] 参考图1,本发明的系统可包括催化剂组件的多种组合。大体而言,系统可包括涡轮前和涡轮后紧密连接的催化剂,所述催化剂可包括图1中所绘催化剂的任何组合。如图1中所示,系统可包括涡轮前催化剂,所述催化剂可包括各种构造的SCR催化剂、ASC或SCR/ASC。SCR/ASC涡轮前催化剂构造可包括:包括ASC的底层和包括SCR催化剂的顶层。ASC底层可跨基材的全长延伸,或可从出口端向入口端延伸并且覆盖小于基材的全长。顶层SCR催化剂可从基材的入口端向出口端延伸,并且可与ASC底层至少部分地重叠。顶层SCR催化剂可延伸基材的全长,或可从入口端延伸并且覆盖小于基材的全长。

[0076] 如图1中所示,系统可在涡轮前催化剂的上游包括尿素注射器。涡轮后催化剂可包括如本文所述且如图1所绘的SCR催化剂、ASC和/或DOC。涡轮后催化剂可被配置成包括:1) 仅DOC, 2) ASC和DOC, 或3) SCR、ASC和DOC组合。涡轮后催化剂可包括:包括ASC的底层和包括SCR催化剂的顶层。ASC底层可跨基材的全长延伸,或可从出口端向入口端延伸并且覆盖小于基材的全长。顶层SCR催化剂可从基材的入口端向出口端延伸,并且可与ASC底层至少部分地重叠。顶层SCR催化剂可延伸基材的全长,或可从入口端延伸并且覆盖小于基材的全长。DOC可被包括在从基材的出口端向入口端延伸的顶层中,所述顶层覆盖小于基材的全长,并且可位于ASC底层的顶部上。可用硝酸铂或硝酸钼或者硝酸铂和硝酸钼的混合物的溶液浸渍DOC。

[0077] 图1中所示的ASC段可包括如本文所述的共混物。下游催化剂可包括过滤器和/或SCR/ASC,在SCR/ASC前具有另外的尿素/ $\text{NH}_3$ 注入。

[0078] 参考图2,本发明的系统可包括涡轮增压器,和尿素注射器,紧密连接的SCR/ASC/DOC催化剂,过滤器,另外的尿素注射器,和SCR/ASC催化剂。如图2中所示,SCR/ASC/DOC催化剂可包括:ASC底层,其从基材的出口端向入口端延伸,并且覆盖小于基材的全长;DOC层,其从基材的出口端向入口端延伸,并且覆盖小于基材的全长,且位于ASC底层的顶部上;和SCR催化剂层,其从基材的入口端向出口端延伸,并且与ASC底层至少部分地重叠。图2中所示的ASC段可包括如本文所述的共混物。

[0079] 参考图3,本发明的实施方案的系统构造可包括涡轮后紧密连接的SCR催化剂,之后为ASC/DOC催化剂。系统可包括涡轮增压器,尿素注射器,SCR催化剂和ASC/DOC催化剂,过滤器,另外的尿素注射器,和SCR/ASC催化剂。ASC/DOC催化剂可包括从基材的入口端向出口端延伸的ASC底层。在一种构造中,ASC底层跨基材的全长延伸,其中SCR顶层从入口端向出口端延伸且覆盖小于基材的全长,并且DOC顶层从出口端向入口端延伸且覆盖小于基材的

全长,其中SCR顶层和DOC顶层位于ASC底层的顶部上。在另一种构造中,ASC底层从入口端向出口端延伸且覆盖小于基材的全长,其中SCR顶层位于ASC底层的顶部上并从入口端向出口端延伸且覆盖小于基材的全长,并且DOC顶层从出口端向入口端延伸且覆盖小于基材的全长。DOC层可与ASC底层部分地重叠。图3中所示的ASC段可包括如本文所述的共混物。

[0080] 图4描绘出包括涡轮前紧密连接的SCR催化剂、之后为涡轮后ASC/DOC催化剂的本发明的实施方案的系统构造。系统可包括在SCR催化剂上游的尿素注射器,之后为涡轮增压器,ASC/DOC催化剂,过滤器,另外的尿素注射器,和SCR/ASC催化剂。ASC/DOC催化剂可包括从基材的入口端向出口端延伸的ASC底层。在一种构造中,ASC底层跨基材的全长延伸,其中SCR顶层从入口端向出口端延伸且覆盖小于基材的全长,并且DOC顶层从出口端向入口端延伸且覆盖小于基材的全长,其中SCR顶层和DOC顶层位于ASC底层的顶部上。在另一种构造中,ASC底层从入口端向出口端延伸且覆盖小于基材的全长,其中SCR顶层位于ASC底层的顶部上并从入口端向出口端延伸且覆盖小于基材的全长,并且DOC顶层从出口端向入口端延伸且覆盖小于基材的全长。DOC层可与ASC底层部分地重叠。图4中所示的ASC段可包括如本文所述的共混物。

#### [0081] 氨氧化催化剂

[0082] 本发明的催化剂制品可包括一种或多种氨氧化催化剂,也被称为氨泄漏催化剂(“ASC”)。一种或多种ASC可被包括有SCR催化剂或包括在SCR催化剂下游,用来氧化过量氨并阻止其释放至大气。在一些实施方案中,ASC可被包括在与SCR催化剂相同的基材上,或与SCR催化剂共混。在某些实施方案中,可选择氨氧化催化剂材料以有利于氨的氧化而不是形成 $\text{NO}_x$ 或 $\text{N}_2\text{O}$ 。优选的催化剂材料包括铂、钯或它们的组合。氨氧化催化剂可包括负载于金属氧化物上的铂和/或钯。在一些实施方案中,催化剂被设置在包括但不限于氧化铝的高表面积载体上。

[0083] 在一些实施方案中,氨氧化催化剂包括在硅质载体上的铂族金属。硅质材料可包括诸如以下的材料:(1)二氧化硅;(2)具有至少200的二氧化硅与氧化铝比率的沸石;和(3)具有 $\geq 40\%$ 的 $\text{SiO}_2$ 含量的掺杂无定形二氧化硅的氧化铝。在一些实施方案中,硅质材料可包括诸如具有至少200、至少250、至少300、至少400、至少500、至少600、至少750、至少800或至少1000的二氧化硅与氧化铝比率的沸石的材料。在一些实施方案中,铂族金属以铂族金属和载体的总重量的约0.1重量%至约10重量%、铂族金属和载体的总重量的约0.5重量%至约10重量%、铂族金属和载体的总重量的约1重量%至约6重量%、铂族金属和载体的总重量的约1.5重量%至约4重量%、铂族金属和载体的总重量的约10重量%、铂族金属和载体的总重量的约0.1重量%、铂族金属和载体的总重量的约0.5重量%、铂族金属和载体的总重量的约1重量%、铂族金属和载体的总重量的约2重量%、铂族金属和载体的总重量的约3重量%、铂族金属和载体的总重量的约4重量%、铂族金属和载体的总重量的约5重量%、铂族金属和载体的总重量的约6重量%、铂族金属和载体的总重量的约7重量%、铂族金属和载体的总重量的约8重量%、铂族金属和载体的总重量的约9重量%、或铂族金属和载体的总重量的约10重量%的量存在于载体上。

[0084] 在一些实施方案中,硅质载体可包括具有BEA、CDO、CON、FAU、MEL、MFI或MWW骨架类型的分子筛。

#### [0085] SCR催化剂

[0086] 本发明的系统可包括一种或多种SCR催化剂。在一些实施方案中,催化剂制品可包括第一SCR催化剂和第二SCR催化剂。在一些实施方案中,第一SCR催化剂和第二SCR催化剂可包括彼此相同的配方。在一些实施方案中,第一SCR催化剂和第二SCR催化剂可包括彼此不同的配方。

[0087] 本发明的排气系统可包括位于注射器下游的SCR催化剂,所述注射器用于将氨或可分解为氨的化合物引入废气。SCR催化剂可直接置于注射器的下游(例如在注射器与SCR催化剂之间不存在介于其间的催化剂),所述注射器用于注入氨或可分解为氨的化合物。

[0088] SCR催化剂包括基材和催化剂组合物。基材可为流通式基材或过滤式基材。当SCR催化剂具有流通式基材时,基材可包括SCR催化剂组合物(即,通过挤出获得SCR催化剂),或者SCR催化剂组合物可被设置或负载于基材上(即,通过载体涂布法将SCR催化剂组合物施涂于基材上)。

[0089] 当SCR催化剂具有过滤式基材时,其为选择性催化还原过滤器催化剂,在本文中被称为缩写“SCRF”。SCRF包括过滤式基材和选择性催化还原(SCR)组合物。贯穿本申请对使用SCR催化剂的引用被理解为也包括在可应用的情况下使用SCRF催化剂。

[0090] 选择性催化还原组合物可包含基于金属氧化物的SCR催化剂配制物、基于分子筛的SCR催化剂配制物或它们的混合物,或者基本上由上述者组成。这类SCR催化剂配制物是本领域已知的。

[0091] 选择性催化还原组合物可包含或基本上由基于金属氧化物的SCR催化剂配制物组成。基于金属氧化物的SCR催化剂配制物包含负载于耐火氧化物上的钒或钨或它们的混合物。耐火氧化物可选自由氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈和它们的组合组成的组。

[0092] 基于金属氧化物的SCR催化剂配制物可包含负载于选自由二氧化钛(例如 $\text{TiO}_2$ )、二氧化铈(例如 $\text{CeO}_2$ )以及铈和锆的混合或复合氧化物(例如 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ ,其中 $x=0.1$ 至 $0.9$ ,优选 $x=0.2$ 至 $0.5$ )组成的组的耐火氧化物上的钒的氧化物(例如 $\text{V}_2\text{O}_5$ )和/或钨的氧化物(例如 $\text{WO}_3$ ),或基本上由上述者组成。

[0093] 当耐火氧化物是二氧化钛(例如 $\text{TiO}_2$ )时,优选钒的氧化物的浓度为(例如基于金属氧化物的SCR配制物的)0.5至6重量%,和/或钨的氧化物(例如 $\text{WO}_3$ )的浓度为5至20重量%。更优选地,钒的氧化物(例如 $\text{V}_2\text{O}_5$ )和钨的氧化物(例如 $\text{WO}_3$ )负载于二氧化钛(例如 $\text{TiO}_2$ )上。

[0094] 当耐火氧化物是二氧化铈(例如 $\text{CeO}_2$ )时,优选钒的氧化物的浓度为(例如基于金属氧化物的SCR配制物的)0.1至9重量%,和/或钨的氧化物(例如 $\text{WO}_3$ )的浓度为0.1至9重量%。

[0095] 基于金属氧化物的SCR催化剂配制物可包含或基本上由负载于二氧化钛(例如 $\text{TiO}_2$ )上的钒的氧化物(例如 $\text{V}_2\text{O}_5$ )和任选的钨的氧化物(例如 $\text{WO}_3$ )组成。

[0096] 选择性催化还原组合物可包含或基本上由基于分子筛的SCR催化剂配制物组成。基于分子筛的SCR催化剂配制物包含分子筛,其任选地为过渡金属交换的分子筛。优选SCR催化剂配制物包含过渡金属交换的分子筛。

[0097] 大体而言,基于分子筛的SCR催化剂配制物可包含具有铝硅酸盐骨架(例如沸石)、铝磷酸盐骨架(例如 $\text{AlPO}$ )、硅铝磷酸盐骨架(例如 $\text{SAPO}$ )、含杂原子的铝硅酸盐骨架、含杂原

子的铝磷酸盐骨架(例如 $\text{MeAlPO}$ , 其中Me为金属)或含杂原子的硅铝磷酸盐骨架(例如 $\text{MeAPSO}$ , 其中Me为金属)的分子筛。杂原子(即, 在含杂原子骨架中)可选自由硼(B)、镓(Ga)、钛(Ti)、锆(Zr)、锌(Zn)、铁(Fe)、钒(V)和它们的任两种或更多种的组合组成的组。优选杂原子为金属(例如上述含杂原子骨架中的每一者可为含金属骨架)。

[0098] 优选基于分子筛的SCR催化剂配制物包含或基本上由具有铝硅酸盐骨架(例如沸石)或硅铝磷酸盐骨架(例如SAPO)的分子筛组成。

[0099] 当分子筛具有铝硅酸盐骨架(例如分子筛为沸石)时, 通常分子筛具有5至200(例如10至200)、10至100(例如10至30或20至80)、诸如12至40或15至30的二氧化硅与氧化铝摩尔比(SAR)。在一些实施方案中, 合适的分子筛具有>200、>600或>1200的SAR。在一些实施方案中, 分子筛具有约1500至约2100的SAR。

[0100] 通常, 分子筛是微孔性的。微孔分子筛具有直径小于2nm的孔(例如根据“微孔性”的IUPAC定义[参见Pure&Appl.Chem., 66(8), (1994), 1739-1758])。

[0101] 基于分子筛的SCR催化剂配制物可包含小孔分子筛(例如具有八个四面体原子的最大环尺寸的分子筛), 中孔分子筛(例如具有十个四面体原子的最大环尺寸的分子筛)或大孔分子筛(例如具有十二个四面体原子的最大环尺寸的分子筛)或者它们的两种或更多种的组合。

[0102] 当分子筛是小孔分子筛时, 小孔分子筛可具有由选自由以下组成的组的骨架类型代码(FTC)表示的骨架结构: ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、LTA、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SFW、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG和ZON, 或者它们的两种或更多种的混合物和/或共生物。优选地, 小孔分子筛具有由选自由CHA、LEV、AEI、AFX、ERI、LTA、SFW、KFI、DDR和ITE组成的组的FTC表示的骨架结构。更优选地, 小孔分子筛具有由选自由CHA和AEI组成的组的FTC表示的骨架结构。小孔分子筛可具有由FTC CHA表示的骨架结构。小孔分子筛可具有由FTC AEI表示的骨架结构。当小孔分子筛是沸石并具有由FTC CHA表示的骨架时, 沸石可为菱沸石。

[0103] 当分子筛是中孔分子筛时, 中孔分子筛可具有由选自由以下组成的组的骨架类型代码(FTC)表示的骨架结构: AEL、AFO、AHT、BOF、BOZ、CGF、CGS、CHI、DAC、EUO、FER、HEU、IMF、ITH、ITR、JRY、JSR、JST、LAU、LOV、MEL、MFI、MFS、MRE、MTT、MVY、MWW、NAB、NAT、NES、OBW、-PAR、PCR、PON、PUN、RRO、RSN、SFF、SFG、STF、STI、STT、STW、-SVR、SZR、TER、TON、TUN、UOS、VSV、WEI和WEN, 或者它们的两种或更多种的混合物和/或共生物。优选地, 中孔分子筛具有由选自由FER、MEL、MFI和STT组成的组的FTC表示的骨架结构。更优选地, 中孔分子筛具有由选自由FER和MFI组成的组、特别是MFI的FTC表示的骨架结构。当中孔分子筛是沸石并具有由FTC FER或MFI表示的骨架时, 沸石可为镁碱沸石、硅沸石或ZSM-5。

[0104] 当分子筛是大孔分子筛时, 大孔分子筛可具有由选自由以下组成的组的骨架类型代码(FTC)表示的骨架结构: AFI、AFR、AFS、AFY、ASV、ATO、ATS、BEA、BEC、BOG、BPH、BSV、CAN、CON、CZP、DFO、EMT、EON、EZT、FAU、GME、GON、IFR、ISV、ITG、IWR、IWS、I WV、IWW、JSR、LTF、LTL、MAZ、MEI、MOR、MOZ、MSE、MTW、NPO、OFF、OKO、OSI、-RON、RWY、SAF、SAO、SBE、SBS、SBT、SEW、SFE、SFO、SFS、SFV、SOF、SOS、STO、SSF、SSY、USI、UWY和VET, 或者它们的两种或更多种的混合物和/或共生物。优选地, 大孔分子筛具有由选自由AFI、BEA、MAZ、MOR和OFF组成的组的FTC表

示的骨架结构。更优选地,大孔分子筛具有由选自自由BEA、MOR和MFI组成的组的FTC表示的骨架结构。当大孔分子筛是沸石并具有由FTC BEA、FAU或MOR表示的骨架时,沸石可为 $\beta$ 沸石、八面沸石、沸石Y、沸石X或丝光沸石。

[0105] 大体而言,优选分子筛为小孔分子筛。

[0106] 基于分子筛的SCR催化剂配制物优选包含过渡金属交换的分子筛。过渡金属可选自自由钴、铜、铁、锰、镍、钨、钼、钨和铈组成的组。

[0107] 过渡金属可为铜。含有铜交换分子筛的SCR催化剂配制物的优点在于,这类配制物具有极佳的低温 $\text{NO}_x$ 还原活性(例如其可优于铁交换分子筛的低温 $\text{NO}_x$ 还原活性)。本发明的系统和方法可包括任何类型的SCR催化剂,但包括铜的SCR催化剂(“Cu-SCR催化剂”)可更显著受益于本发明的系统,因为它们特别易受硫酸化作用的影响。Cu-SCR催化剂配制物可包含例如Cu交换的SAPO-34、Cu交换的CHA沸石、Cu交换的AEI沸石或它们的组合。

[0108] 过渡金属可存在于分子筛的外表面上的骨架外位点上,或者在分子筛的通道、腔或笼内。

[0109] 通常,过渡金属交换的分子筛包含0.10至10重量%的量、优选0.2至5重量%的量的过渡金属交换的分子。

[0110] 大体而言,选择性催化还原催化剂包括 $0.5$ 至 $4.0 \text{ g in}^{-3}$ 、优选 $1.0$ 至 $3.0$   $4.0 \text{ g in}^{-3}$ 的总浓度的选择性催化还原组合物。

[0111] SCR催化剂组合物可包含基于金属氧化物的SCR催化剂配制物和基于分子筛的SCR催化剂配制物的混合物。(a) 基于金属氧化物的SCR催化剂配制物可包含或基本上由负载于二氧化钛(例如 $\text{TiO}_2$ )上的钒的氧化物(例如 $\text{V}_2\text{O}_5$ )和任选的钨的氧化物(例如 $\text{WO}_3$ )组成,并且(b) 基于分子筛的SCR催化剂配制物可包含过渡金属交换的分子筛。

[0112] 当SCR催化剂为SCRf时,过滤式基材可优选为壁流式过滤器基材整料。(例如SCR-DPF的)壁流式过滤器基材整料通常具有每平方英寸60至400个单元(cpsi)的单元密度。优选壁流式过滤器基材整料具有100至350cpsi、更优选200至300cpsi的单元密度。

[0113] 壁流式过滤器基材整料可具有0.20至0.50mm、优选0.25至0.35mm(例如约0.30mm)的壁厚(例如平均内壁厚度)。

[0114] 通常,未涂布的壁流式过滤器基材整料具有50至80%、优选55至75%且更优选60至70%的孔隙率。

[0115] 未涂布的壁流式过滤器基材整料通常具有至少 $5 \mu\text{m}$ 的平均孔径。优选平均孔径为10至 $40 \mu\text{m}$ ,诸如15至 $35 \mu\text{m}$ ,更优选20至 $30 \mu\text{m}$ 。

[0116] 壁流式过滤器基材可具有对称单元设计或不对称单元设计。

[0117] 对于SCRf大体而言,选择性催化还原组合物被设置在壁流式过滤器基材整料的壁内。另外,选择性催化还原组合物可被设置在入口通道的壁上和/或出口通道的壁上。

[0118] 共混物

[0119] 本发明的实施方案可包括(1)在载体上的铂族金属和(2)SCR催化剂的共混物。在一些实施方案中,在共混物内SCR催化剂与在载体上的铂族金属的重量比为约3:1至约300:1,约3:1至约250:1,约3:1至约200:1,约4:1至约150:1,约5:1至约100:1,约6:1至约90:1,约7:1至约80:1,约8:1至约70:1,约9:1至约60:1,约10:1至约50:1,约3:1,约4:1,约5:1,约6:1,约7:1,约8:1,约9:1,约10:1,约15:1,约20:1,约25:1,约30:1,约40:1,约50:1,约75:



1,约100:1,约125:1,约150:1,约175:1,约200:1,约225:1,约250:1,约275:1,或约300:1。

[0120] DOC

[0121] 本发明的催化剂制品和系统可包括一种或多种柴油氧化催化剂。氧化催化剂且特别是柴油氧化催化剂(DOC)是本领域众所周知的。氧化催化剂被设计成将CO氧化为CO<sub>2</sub>并且将气相烃(HC)和柴油颗粒的有机部分(可溶性有机部分)氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。典型的氧化催化剂包括在诸如氧化铝、二氧化硅-氧化铝和沸石的高表面积无机氧化物载体上的铂和还任选的钯。

[0122] 基材

[0123] 本发明的催化剂可各自还包括流通式基材或过滤器基材。在一个实施方案中,催化剂可被涂布于流通式或过滤器基材上,并优选使用载体涂布程序沉积于流通式或过滤器基材上。

[0124] SCR催化剂和过滤器的组合被称为选择性催化还原过滤器(SCR催化剂)。SCR催化剂是组合了SCR和颗粒过滤器的功能性的单一基材器件,并且根据需要适合于本发明的实施方案。贯穿本申请对SCR催化剂的描述和引用被理解为在可应用的情况下还包括SCR催化剂。

[0125] 流通式或过滤器基材是能够包含催化剂/吸附剂组分的基材。基材优选为陶瓷基材或金属基材。陶瓷基材可由任何合适的耐火材料构成,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆、氧化镁、沸石、氮化硅、碳化硅、硅酸锆、硅酸镁、铝硅酸盐、金属铝硅酸盐(诸如堇青石和锂辉石),或者它们的任两种或更多种的混合物或混合氧化物。特别优选堇青石(一种镁铝硅酸盐)和碳化硅。

[0126] 金属基材可由任何合适的金属构成,且具体而言耐热金属和金属合金,诸如钛和不锈钢以及除其他痕量金属以外含有铁、镍、铬和/或铝的铁素体合金。

[0127] 流通式基材优选为具有蜂窝体结构的流通式整料,该结构具有轴向穿过基材并从基材的入口或出口延伸贯穿的多个小的平行薄壁通道。基材的通道截面可为任意形状,但优选正方形、正弦形、三角形、矩形、六方形、梯形、圆形或卵形。流通式基材还可为高孔隙率的,这允许催化剂透入基材壁。

[0128] 过滤器基材优选为壁流式整料过滤器。壁流式过滤器的通道是交替阻塞的,这允许废气流从入口进入通道,然后流经通道壁,并从通向出口的不同通道离开过滤器。因此,废气流中的颗粒被捕集在过滤器中。

[0129] 可由任何已知方式、诸如载体涂布程序将催化剂/吸附剂加入流通式或过滤器基材。

[0130] 还原剂/尿素注射器

[0131] 系统可包括用于在SCR和/或SCR催化剂上游将含氮还原剂引入排气系统的构件。可优选用于将含氮还原剂引入排气系统的构件直接在SCR或SCR催化剂的上游(例如在引入含氮还原剂的构件与SCR或SCR催化剂之间不存在介于其间的催化剂)。

[0132] 通过任何适合于将还原剂引入废气的方式将还原剂加入流动废气。合适的构件包括注射器、喷雾器或进料器。这类构件是本领域众所周知的。

[0133] 用于系统的含氮还原剂可为氨本身,肼或选自由尿素、碳酸铵、氨基甲酸铵、碳酸氢铵和甲酸铵组成的组的氨前体。特别优选尿素。

[0134] 排气系统还可包括用于控制还原剂引入废气以使废气中的NO<sub>x</sub>还原的构件。优选的控制构件可包括电子控制单元、任选的发动机控制单元,并且可另外包括位于NO还原催化剂下游的NO<sub>x</sub>传感器。

[0135] 益处

[0136] 本发明的催化剂制品可提供更高的催化活性和选择性。另外,在一些实施方案中,HC氧化和放热产生可集中于后部区域,从而保护前部ASC区免受水热降解。

[0137] 在一些实施方案中,与除了底层中不包括SCR之外等等的催化剂制品相比,本发明的催化剂制品可具有等同或提高的NO<sub>x</sub>转化率。在一些实施方案中,与除了不包括第一SCR催化剂以外等等的催化剂制品相比,本发明的催化剂制品可具有提高的NO<sub>x</sub>转化率,本发明的催化剂制品显示出约40%至约50%的NO<sub>x</sub>转化的改进。

[0138] 在一些实施方案中,与除了ASC底层中不包括SCR以外等等的催化剂制品相比,本发明的催化剂制品在低于约350℃的温度可具有降低的N<sub>2</sub>O形成活性。在一些实施方案中,与除了不包括第一SCR催化剂以外等等的催化剂制品相比,本发明的催化剂制品在低于约350℃的温度可具有降低的N<sub>2</sub>O形成活性,本发明的催化剂制品显示出高于约60%的N<sub>2</sub>O形成的减少。

[0139] 除非上下文另有明确指示,如本说明书和随附权利要求书中所使用的单数形式“一种”、“一个”和“所述”包括复数指示物。因此,例如提及“一种催化剂”包括两种或更多种催化剂的混合物和类似物。

[0140] 术语“氨泄漏”意指穿过SCR催化剂的未反应氨的量。

[0141] 术语“载体”意指催化剂所固定的材料。

[0142] 术语“煅烧”意指在空气或氧气中加热材料。该定义与煅烧的IUPAC定义一致。(IUPAC化学术语汇编第二版(“金典”),由A.D.McNaught和A.Wilkinson汇编,Blackwell Scientific Publications,Oxford(1997)。XML在线更正版:由M.Nic、J.Jirat、B.Kosata创建,<http://goldbook.iupac.org> (2006-),由A.Jenkins更新汇编,ISBN0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook.)进行煅烧以分解金属盐并促进催化剂内的金属离子交换以及将催化剂粘附于基材。煅烧中使用的温度取决于待煅烧材料中的组分,并且通常介于约400℃至约900℃之间,进行大约1至8小时。在一些情况下,可在至多约1200℃的温度下进行煅烧。在涉及本文所述方法的应用中,煅烧通常在约400℃至约700℃的温度下进行大约1至8小时,优选在约400℃至约650℃的温度下进行大约1至4小时。

[0143] 除非另外指定,当为各种数值要素提供一个或多个范围时,所述一个或多个范围可包括所述值。

[0144] 术语“N<sub>2</sub>选择性”意指氨转化成氮气的百分率。

[0145] 术语“柴油氧化催化剂”(DOC)、“柴油放热催化剂”(DEC)、“NO<sub>x</sub>吸收器”、“SCR/PNA”(选择性催化还原/被动NO<sub>x</sub>吸附剂)、“冷启动催化剂”(CSC)和“三效催化剂”(TWC)是本领域众所周知的术语,用来描述用于处理来自燃烧过程的废气的各种类型的催化剂。

[0146] 术语“铂族金属”或“PGM”指的是铂、钯、钌、铑、铱和铱。铂族金属优选铂、钯、钌或铑。

[0147] 术语“下游”和“上游”描述在废气从基材或制品的入口端流向出口端的情况下催化剂或基材的定向。

[0148] 以下实施例仅例示本发明,技术人员将认识到在本发明的精神和权利要求的范围内的许多变型。

#### [0149] 实施例

[0150] 在该实施例中,在模拟发动机排出条件下测试了三种紧密连接的催化剂构造,其具有系统性变化的功能性:(1) 仅SCR, (2) SCR/DOC, (3) ASC/DOC和 (4) SCR/ASC/DOC。另外,以 $ANR < 1$ 和 $ANR > 1$ 两者进行试验,以理解 $NH_3$ 泄漏和ASC功能性在系统整体性能中的影响。

[0151] 所测试的构造描绘于图5中。试验条件:600/1200ppm  $NH_3$ , 1000ppm NO, 500ppm (C1基)  $C_{10}H_{22}$ , 200ppm CO, 10%  $O_2$ , 4.5%  $CO_2$ , 4.5%  $H_2O$ , 对于SCR/DOC、SCR/ASC/DOC和SCR催化剂的总SV分别地=30,000h<sup>-1</sup>、40,000h<sup>-1</sup>和50,000h<sup>-1</sup>。结果示于图6-13中。

[0152] 在仅具有SCR催化剂的构造(1)中,系统具有最高的NO<sub>x</sub>转化率和最低的N<sub>2</sub>O形成,但具有非常差的HC/CO转化率且缺乏 $NH_3$ 泄漏控制,尤其是当 $ANR > 1$ 时。如构造(2)中所示,从SCR催化剂泄漏的 $NH_3$ 在后部DOC区上被氧化,在低温( $T \leq 350^\circ C$ )下具有非常高N<sub>2</sub>O选择性;此外,在更高温度( $T \geq 350^\circ C$ )下,DOC上的 $NH_3$ 氧化具有朝向NO<sub>x</sub>形成的高选择性,这降低了系统的总NO<sub>x</sub>转化率。

[0153] 为了使到下游DOC的 $NH_3$ 泄漏减到最少,以3g/ft<sup>3</sup> Pt负载量,评估了具有共混ASC或传统Pt/氧化铝型ASC的ASC/DOC的构造(3)。如图11中所示,与构造(2)中的相比,对于在前部区中具有传统ASC的构造(3),系统产生甚至更多量的N<sub>2</sub>O,这是由于不足的SCR功能性和在ASC的Pt上非选择性NO+ $NH_3$ 反应。相比之下,当测试具有共混ASC的构造(3)时,在低于350℃的温度下N<sub>2</sub>O形成减少>60%。实际上,在介于250℃与350℃之间的最相关温度下,来自该系统的N<sub>2</sub>O甚至比构造(2)中的低30-50%。类似地,与具有传统ASC的构造相比,在更高温度下具有共混ASC的构造(3)也显示出高选择性,导致总NO<sub>x</sub>转化率提高40-50%。(参见图8)。那些结果表明本发明的ASC优选促进由Cu-SCR催化剂催化的选择性NO+ $NH_3$ 反应,同时使由Pt催化的非选择性NO+ $NH_3$ 反应和 $NH_3$ 氧化降到最低,使其高度适合于紧密连接的应用。

[0154] 为了进一步改进系统性能,评估了具有另外的前部SCR区的三分区构造(构造(4))。如图8和12中所示,与在前部中具有共混ASC的二分区构造相比,在中部区中具有共混ASC的三分区构造显示出进一步改进的NO转化率和N<sub>2</sub>O选择性。构造(4)的整体性能具有与构造(1)(即,仅SCR)类似的NO<sub>x</sub>转化率和N<sub>2</sub>O形成,以及与构造(2)和(3)(即,SCR/DOC和ASC/DOC)类似的 $NH_3$ 、HC和CO转化率。(参见图8、11、6、10和9)。

[0155] 在上述构造中,每个区/功能性可被涂布在单个基材或分开的基材上;并且在配备有涡轮增压器的发动机系统中,那些功能性可被分成涡轮前和涡轮后催化剂。

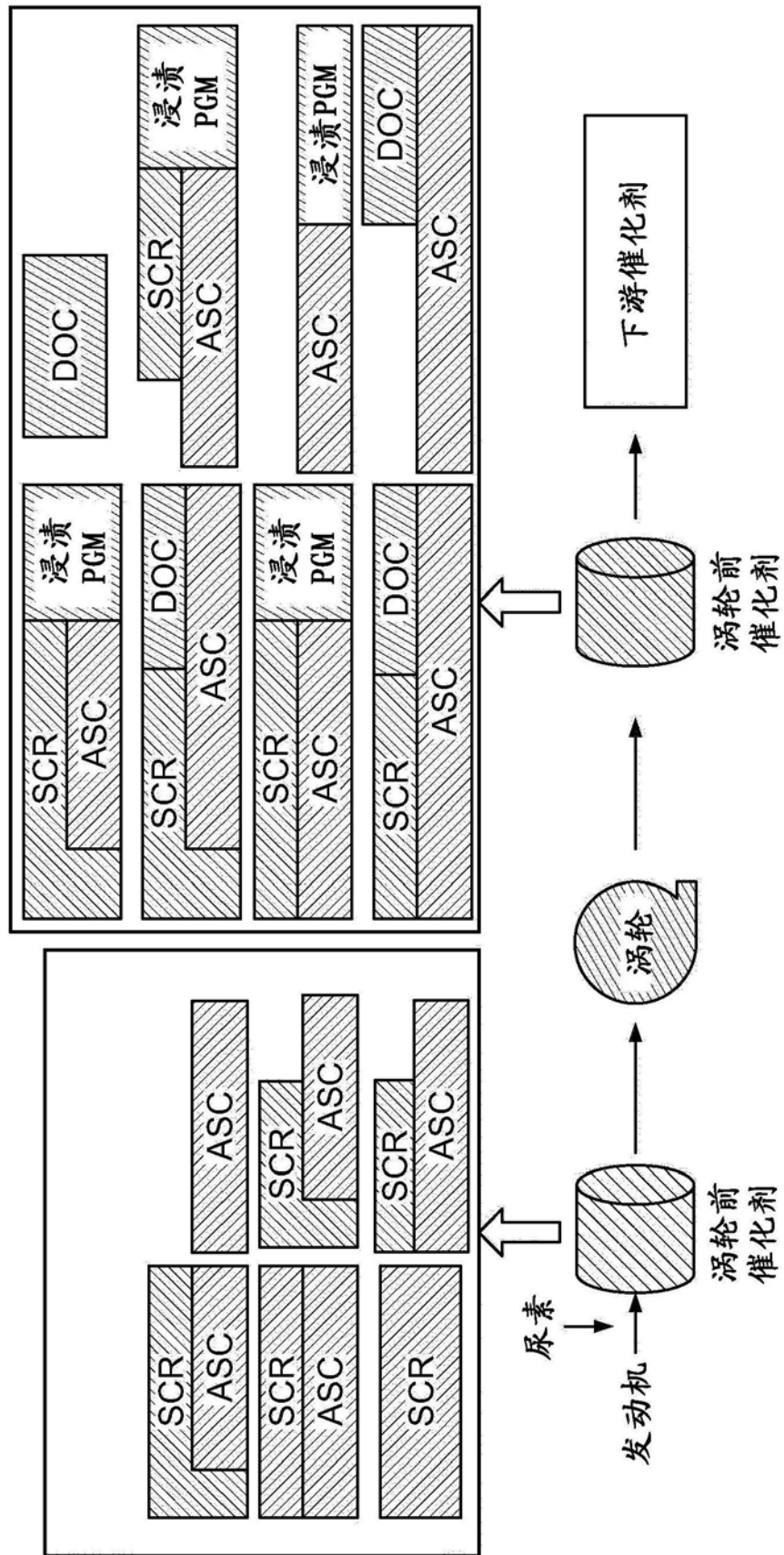


图1

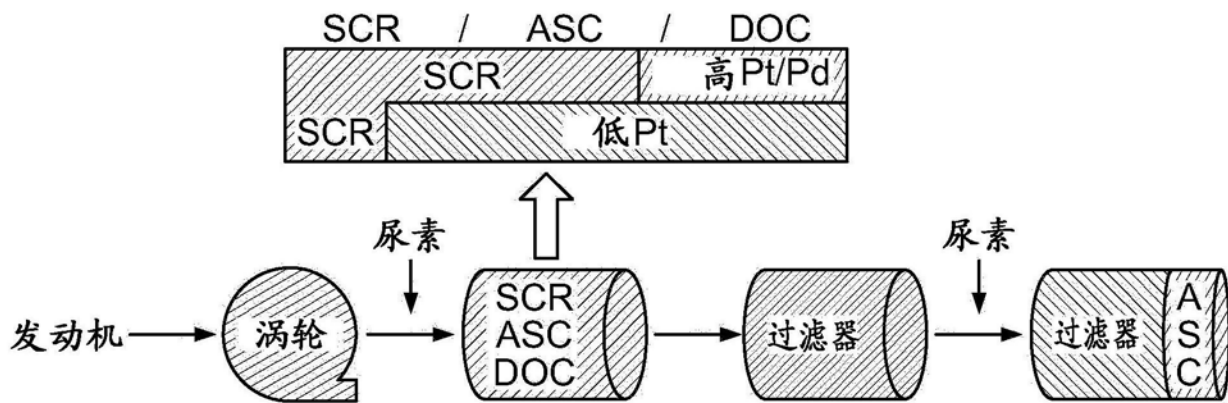


图2

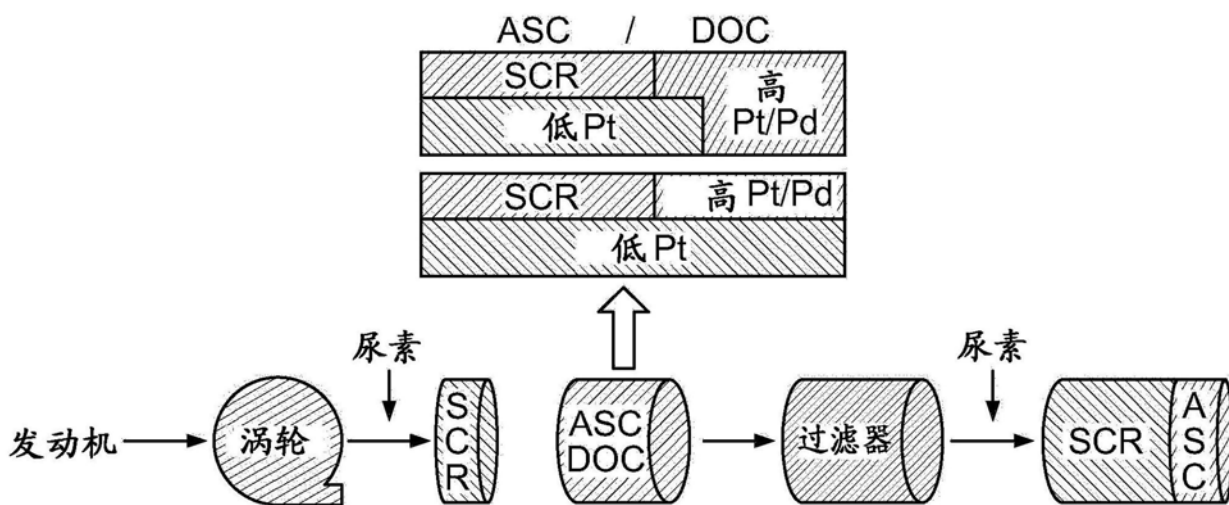


图3

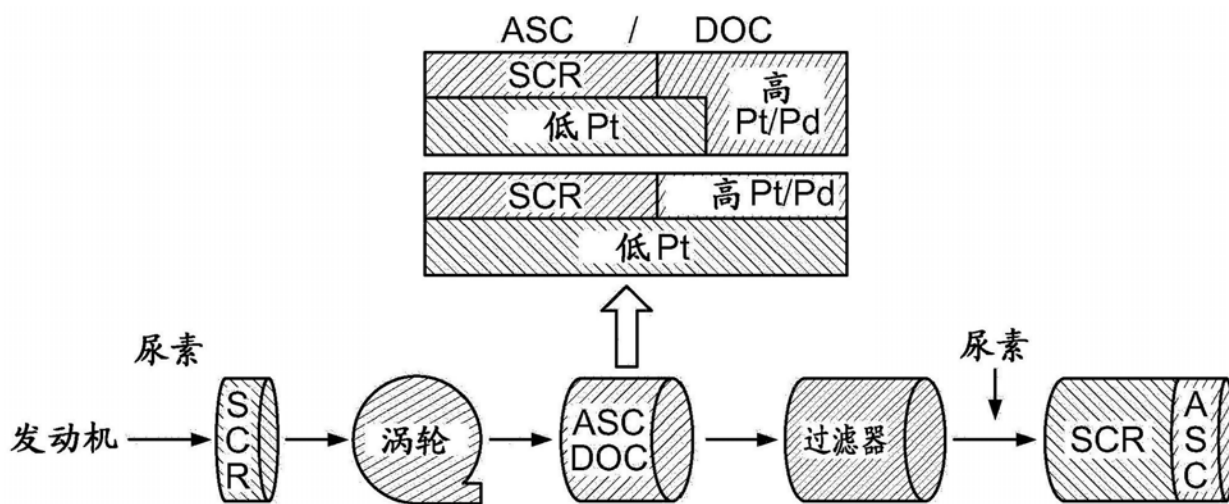


图4

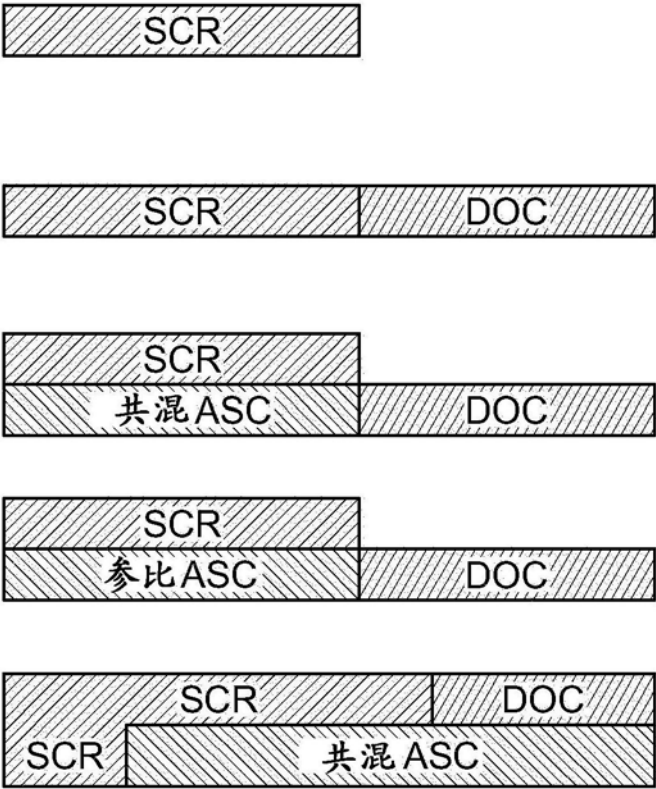


图5

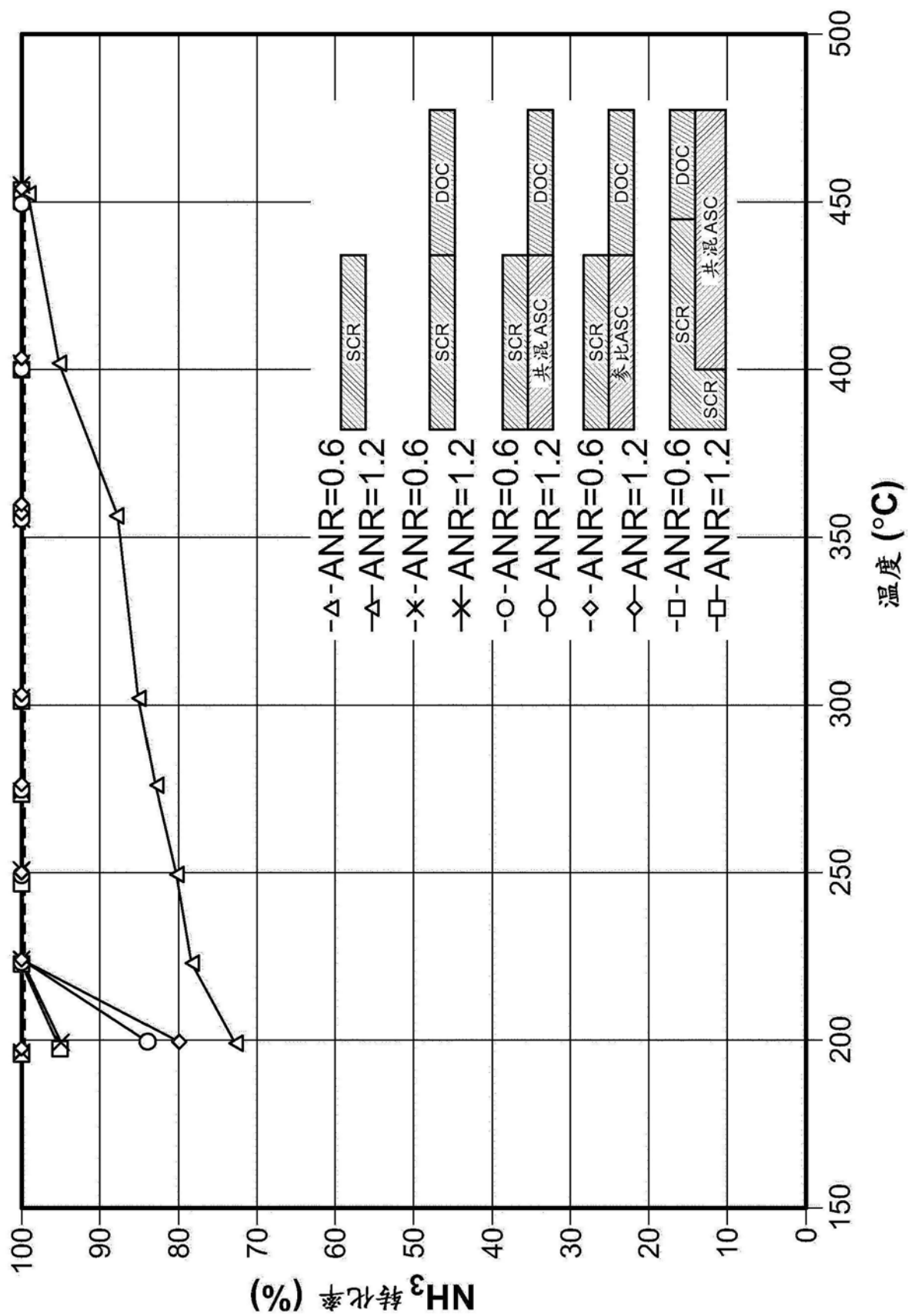


图6

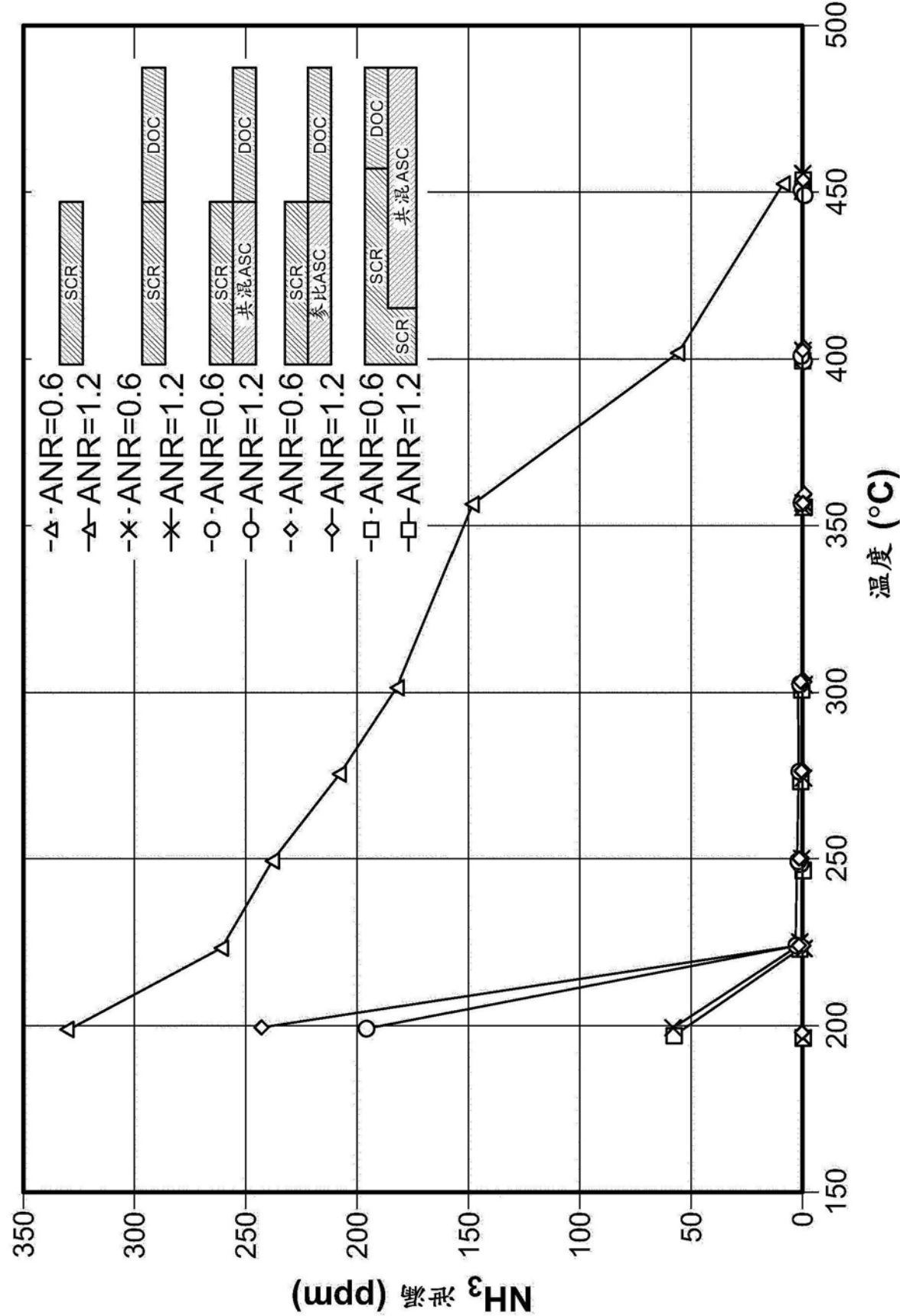


图7



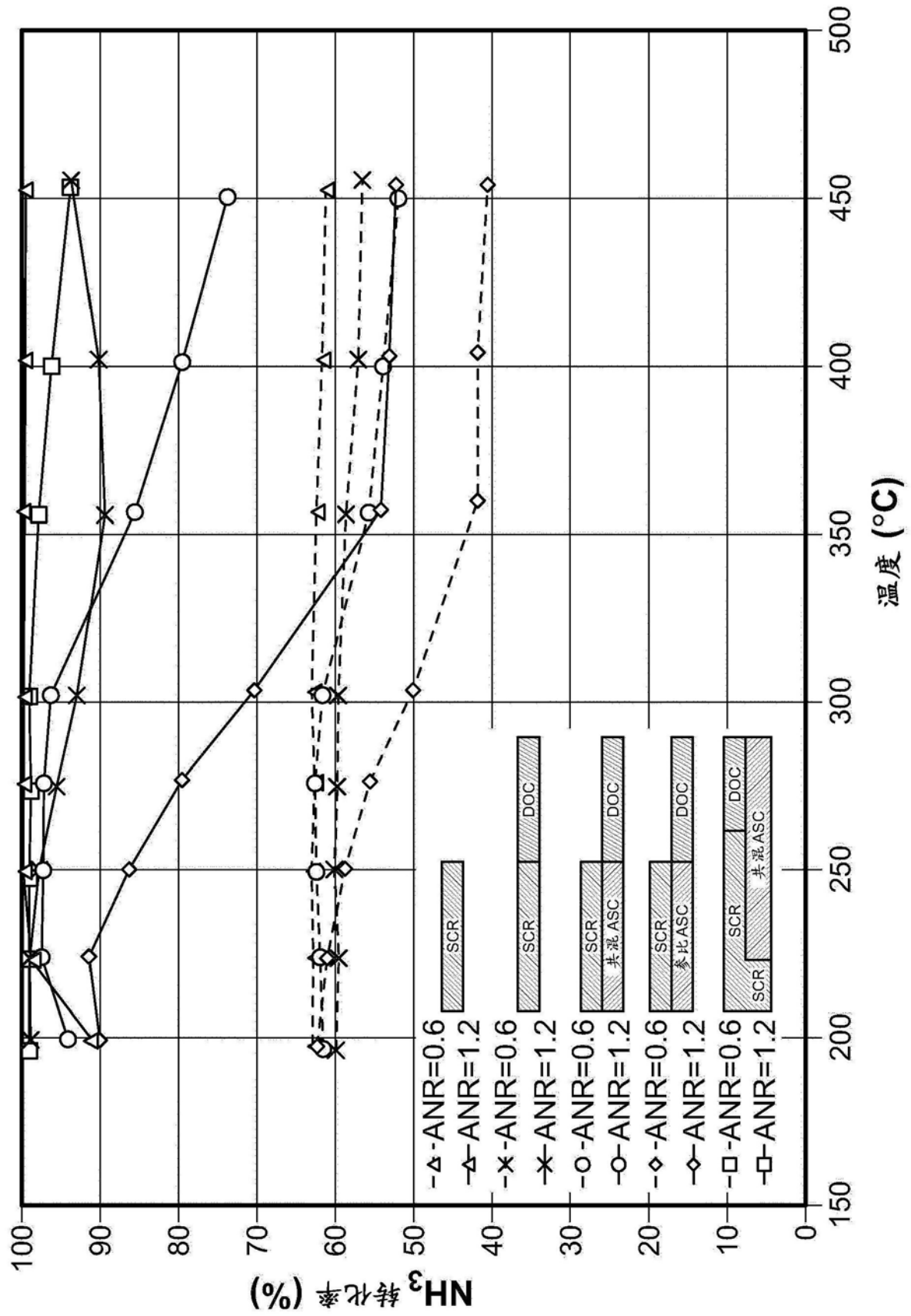


图8

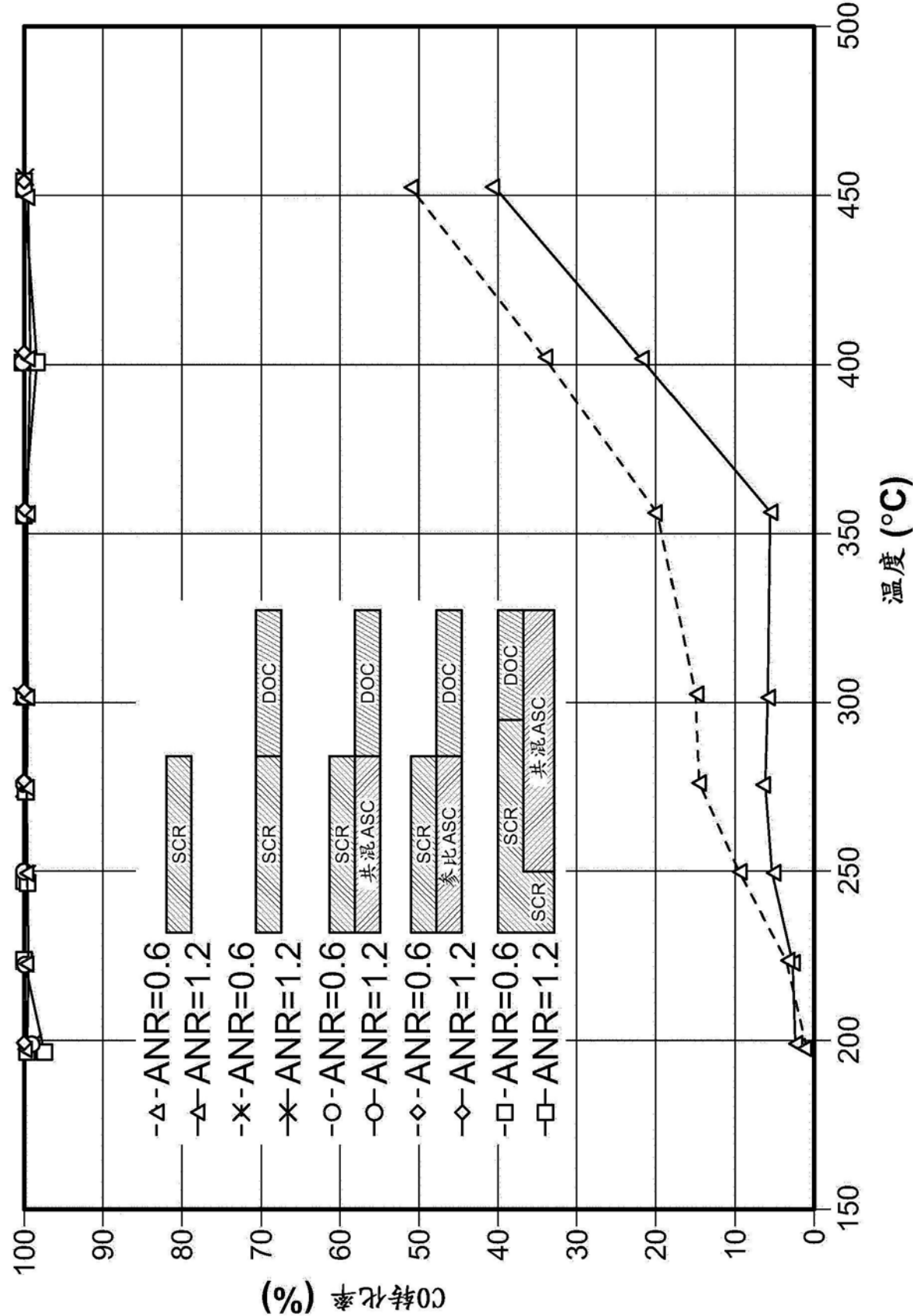


图9

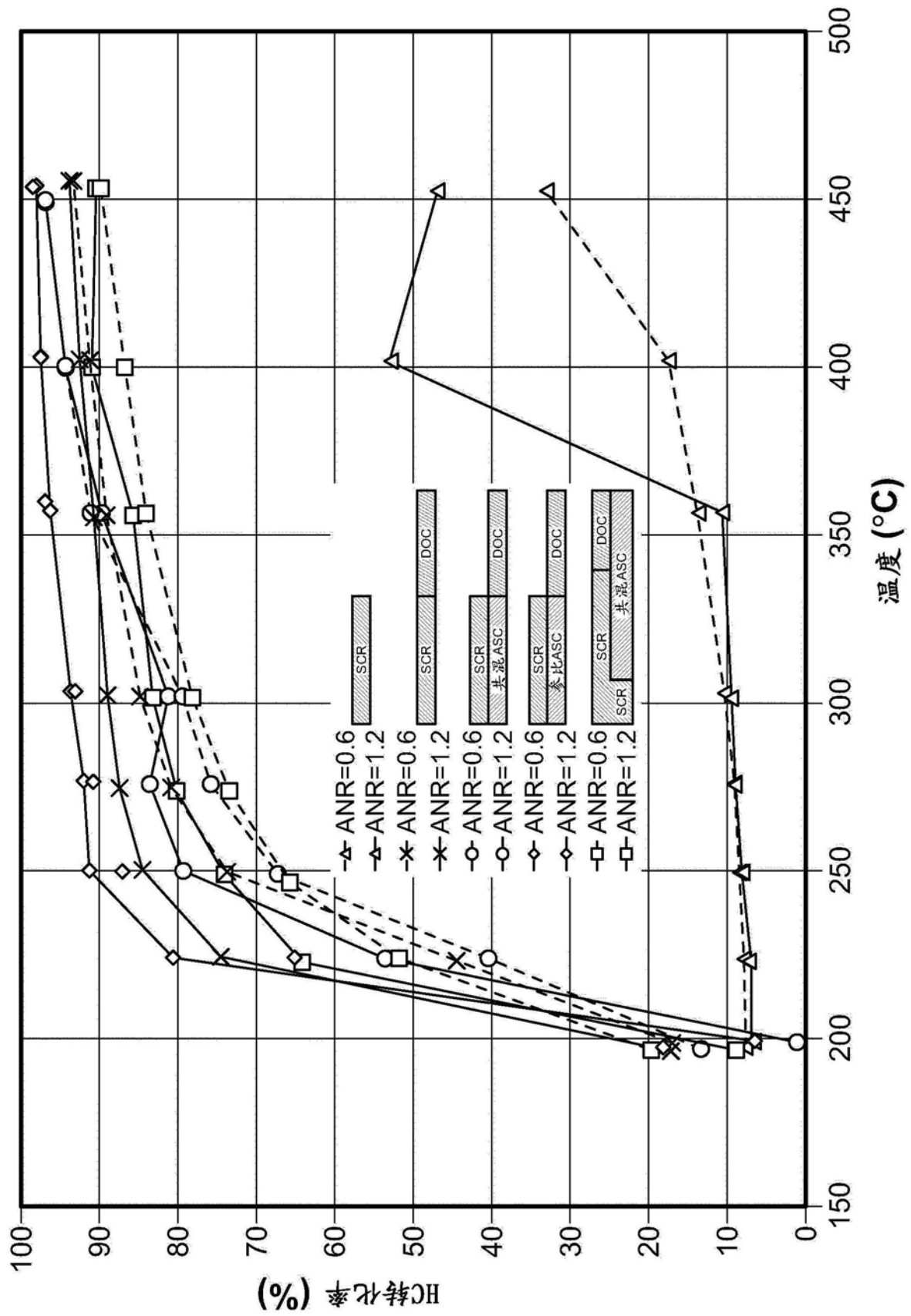


图10

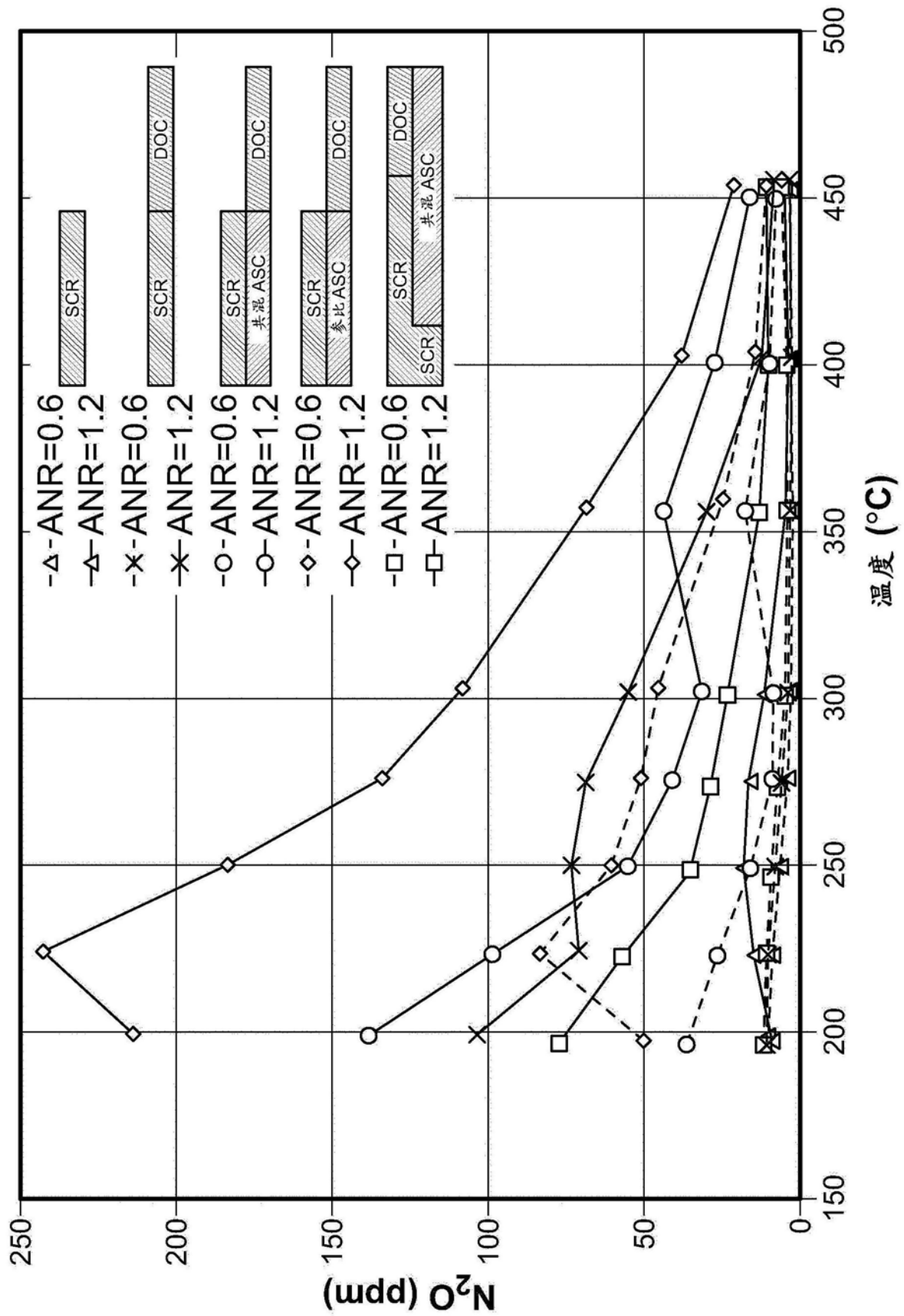


图11

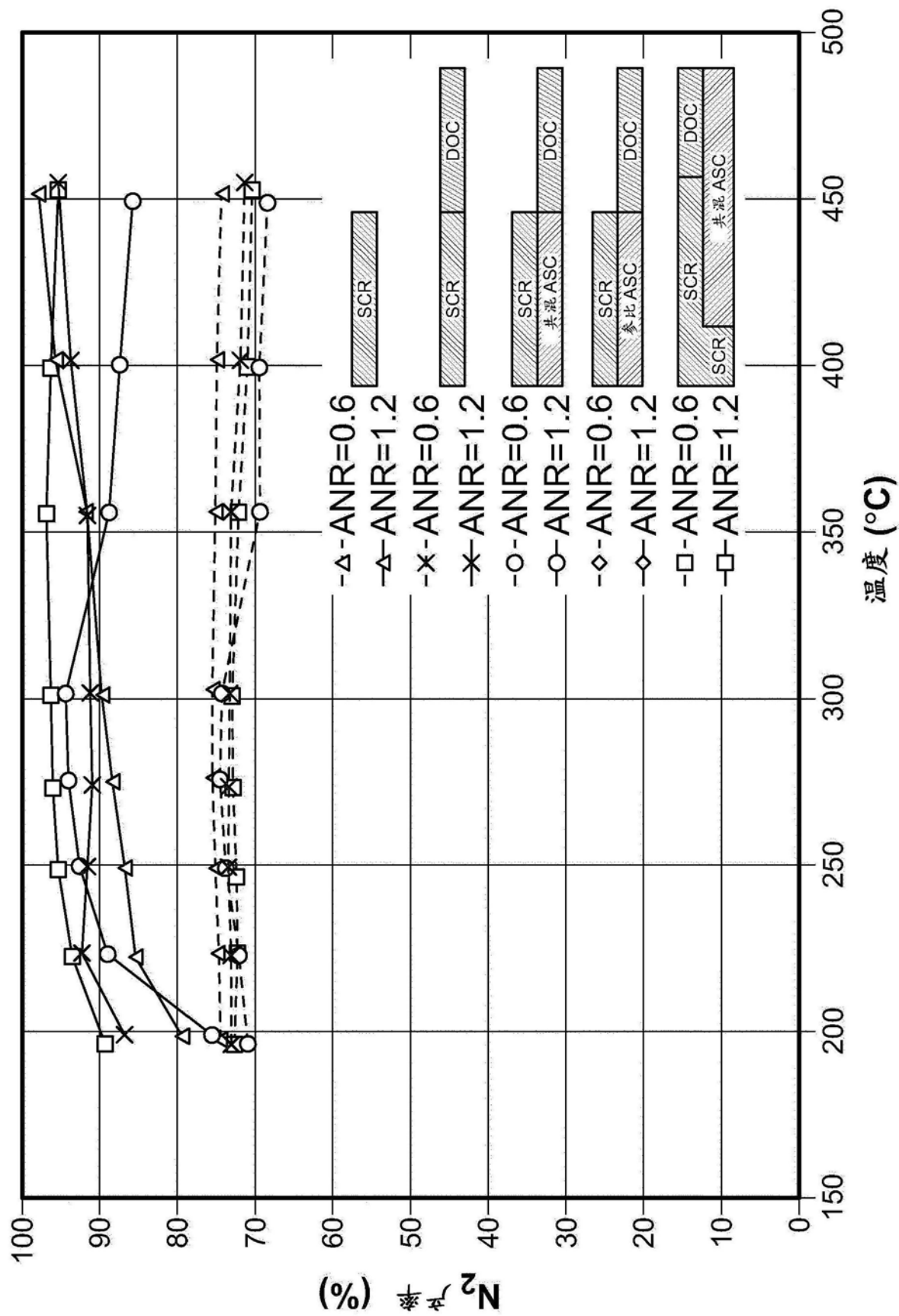


图12

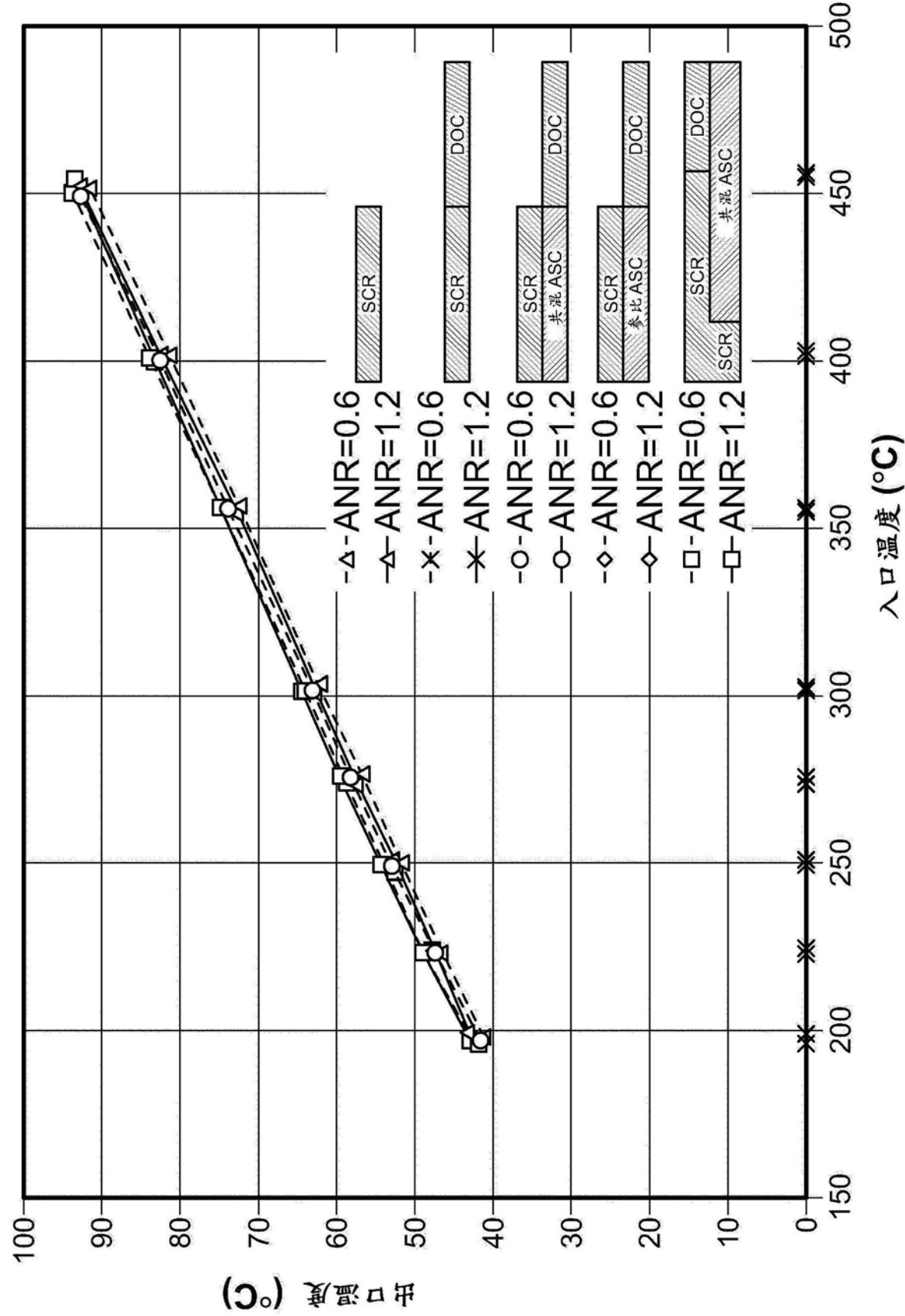


图13