



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118302245 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 05

(21) 申请号 202280077762.4

(22) 申请日 2022.11.30

(30) 优先权数据

21217681.2 2021.12.24 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/080613 2022.11.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/122414 EN 2023.06.29

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 J·B·霍克 宋祥

(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 黄清 黄健

(51) Int.Cl.

B01J 23/40 (2006.01)

B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)

B01J 29/072 (2006.01)

B01J 29/65 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

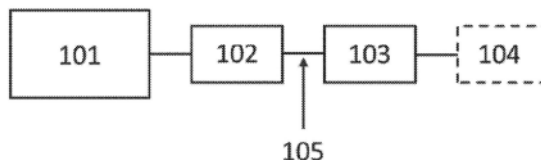
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

含锰催化制品、废气处理系统和方法

(57) 摘要

本文公开了包括第一载体涂料和第二载体涂料的催化制品,该第一载体涂料包含第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石,该第二载体涂料包含第二难熔金属氧化物载体、铂和锰。还公开了废气处理系统和包括该废气处理系统的用于处理废气流的方法。

100

1. 一种催化制品,所述催化制品包括:
基底,所述基底具有一长度并且包括入口端和出口端,
第一区,所述第一区包括沉积在所述基底的至少一部分上的第一载体涂料,和
第二区,所述第二区至少部分地位于所述第一区的下游并包括沉积在所述基底的至少一部分上的第二载体涂料;
其中:
所述第一区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量;
所述第一载体涂料包含:第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石;
所述第二区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量,并且
所述第二载体涂料包含:第二难熔金属氧化物载体、量在按所述第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%范围内的铂、量在0.5重量%至30重量%范围内的锰,并且铂与锰的重量比在1:10至20:1范围内。
2. 根据权利要求1所述的催化制品,其中所述第一难熔金属氧化物载体和所述第二难熔金属氧化物载体各自独立地包含至少一种选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锆以及它们的组合的金属氧化物。
3. 根据权利要求1或2所述的催化制品,其中所述第二载体涂料基本上不包含除铂以外的铂族金属,并且/或者其中所述第二载体涂料基本上不包含除铂、锰、任选的钛和任选的锆以外的过渡金属。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料和/或所述第二载体涂料包含铂纳米颗粒。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的催化制品,其中所述第一难熔金属氧化物载体包含钯。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料包含按所述第一载体涂料的总重量计0.5重量%至20重量%的总铂族金属含量,并且/或者其中所述第二载体涂料包含按所述第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%的铂,并且/或者其中所述第二载体涂料包含按所述第二载体涂料的总重量计0.5重量%至10重量%的锰。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料具有1:1至10:1的铂与钯的重量比,并且/或者其中所述第一载体涂料中的铂与所述第二载体涂料中的铂的重量比在15:1至1:5的范围内。
8. 一种废气处理系统,所述废气处理系统包括根据权利要求1至11中任一项所述的催化制品,任选地包括催化烟灰过滤器和选择性催化还原催化剂,其中所述催化烟灰过滤器和所述选择性催化还原催化剂位于所述催化制品的下游。
9. 一种用于处理柴油发动机废气流的方法,所述方法包括使所述废气流与根据权利要求1至7中任一项所述的催化制品接触。
10. 根据权利要求1至4中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料还包含钯。
11. 根据权利要求1至6中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料包含按所述第二载体涂料的总重量计0.5重量%至25重量%的锰。
12. 根据权利要求1至6中任一项所述的催化制品,其中所述催化制品包含所述沸石,并且所述沸石包含10元环和/或12元环,任选地其中所述沸石选自 β 沸石(BEA)、镁碱沸石

(FER)、Zeolite SoconyMobil-5沸石(ZSM-5)和八面沸石(FAU)。

13.根据权利要求1至5中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料包含按所述第一载体涂料的总重量计0.5重量%至10重量%或0.5重量%至5重量%的总铂族金属含量。

14.根据权利要求1至6中任一项所述的催化制品,其中所述催化制品包括第三区,其中所述第一载体涂料的一部分和所述第二载体涂料的一部分重叠,任选地其中在所述第三区处,所述第一载体涂料的所述部分位于所述基底与所述第二载体涂料的所述部分之间。

15.根据权利要求1至6和14中任一项所述的催化制品,其中:

将所述第一载体涂料直接或间接地涂覆在所述基底的轴向长度的x%上;

将所述第二载体涂料直接或间接地涂覆在所述基底的轴向长度的y%上;

x从所涂覆的结构入口面起在大于0%至小于100%的范围内;y从所涂覆的结构出口面起在大于0%至小于100%的范围内;并且

x%+y%在80%至180%的范围内。

16.根据权利要求1至7和10至15中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料具有按所述第二载体涂料的总重量计5重量%至10重量%范围内的铂量。

17.根据权利要求1至7和10至16中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料以小于或等于0.5g/in³的载体涂料负载量存在。

含锰催化制品、废气处理系统和方法

[0001] 本申请要求于2021年12月24日提交的欧洲申请21217681.2号的优先权权益,其内容全文以引用方式并入本文。

[0002] 本文公开了包括第一载体涂料(washcoat)和第二载体涂料的催化制品,该第一载体涂料包含第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石,该第二载体涂料包含第二难熔金属氧化物载体、铂和锰。还公开了废气处理系统和包括该废气处理系统的用于处理废气流的方法。

[0003] 内燃机(诸如例如,柴油发动机)具有包含污染物(诸如例如,颗粒物、氮氧化物、未燃烧的烃和/或一氧化碳)的废气流。

[0004] 废气处理系统和催化制品是用于减少来自内燃机的污染的示例性手段。例如,一些废气处理系统包括选择性催化还原催化剂上游的柴油机氧化催化剂。示例性柴油机氧化催化剂可用于减少污染物,诸如例如未燃烧的烃和/或一氧化碳。示例性选择性催化还原催化剂可用于减少例如氮氧化物(NO_x)。然而,污染物的有效减少在实践中可能难以实现。例如,在各种污染物的减少之间可存在权衡,在燃烧发动机的不同操作条件下的污染物的减少之间可存在权衡,和/或在废气处理系统内的各种催化制品的性能之间可存在权衡。

[0005] 因此,需要改进的催化制品、废气处理系统和用于处理废气流的方法。例如,需要具有增强的污染减少的催化制品,诸如柴油机氧化催化剂。此外,需要能够增强废气处理系统内的下游催化制品的性能的催化制品,诸如柴油机氧化催化剂。例如,需要能够提高废气流中 NO_2 与总 NO_x 的比率以增强下游选择性催化还原催化剂的性能的柴油机氧化催化剂,需要能够加热下游烟灰过滤器以燃烧捕集在其中的烟灰的柴油机氧化催化剂,以及需要能够增强未燃烧的烃和一氧化碳的减少的柴油机氧化催化剂。

[0006] 本公开的一些实施方案涉及包括第一载体涂料和第二载体涂料的催化制品,该第一载体涂料包含第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石,该第二载体涂料包含第二难熔金属氧化物载体、铂和锰。

[0007] 在一些实施方案中,催化制品包括:基底,该基底具有一长度并且包括入口端和出口端;第一区,该第一区包括沉积在该基底的至少一部分上的第一载体涂料;和第二区,该第二区至少部分地位于该第一区的下游并包括沉积在该基底的至少一部分上的第二载体涂料;其中:该第一区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量,并且该第一载体涂料包含:第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石;并且该第二区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量,并且该第二载体涂料包含:第二难熔金属氧化物载体、量在按该第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%范围内的铂、量在0.5重量%至30重量%范围内的锰,并且铂与锰的重量比在1:10至20:1范围内。

[0008] 在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体和该第二难熔金属氧化物载体各自独立地包含至少一种选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、氧化锆以及它们的组合的金属氧化物。

[0009] 在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂以外的铂族金属。

[0010] 在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂、锰、任选的钛和任选的锆

以外的过渡金属。

[0011] 在一些实施方案中,该第一载体涂料和/或该第二载体涂料包含铂纳米颗粒。

[0012] 在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体包含钨。

[0013] 在一些实施方案中,该第一载体涂料包含按该第一载体涂料的总重量计0.5重量%至10重量%的总铂族金属含量。

[0014] 在一些实施方案中,该第二载体涂料包含按该第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%的铂。

[0015] 在一些实施方案中,该第二载体涂料包含按该第二载体涂料的总重量计0.5重量%至10重量%的锰。

[0016] 在一些实施方案中,其中该第一载体涂料具有1:1至10:1的铂与钨的重量比。

[0017] 在一些实施方案中,该第一载体涂料中的铂与该第二载体涂料中的铂的重量比在15:1至1:5的范围内。

[0018] 还公开了包括本文所公开的催化制品的废气处理系统。

[0019] 在一些实施方案中,废气处理系统包括本文所公开的催化制品、催化烟灰过滤器和选择性催化还原催化剂;其中该催化烟灰过滤器和该选择性催化还原催化剂位于该催化制品的下游。

[0020] 还公开了用于处理柴油发动机废气流的方法。

[0021] 在一些实施方案中,用于处理柴油发动机废气流的方法包括使该废气流与本文所公开的催化制品接触。

[0022] 在一些实施方案中,用于处理柴油发动机废气流的方法包括使该废气流与本文所公开的废气处理系统接触。

附图说明

[0023] 图1描绘了与本公开的一些实施方案一致的示例性废气处理系统。

[0024] 图2描绘了与本公开的一些实施方案一致的示例性废气处理系统。

[0025] 图3描绘了本公开的一些实施方案的NO₂生成。

[0026] 图4描绘了本公开的一些实施方案的NO₂生成。

[0027] 图5描绘了本公开的一些实施方案的起燃结果。

[0028] 图6描绘了本公开的一些实施方案的烃转化。

[0029] 定义:

[0030] 如本文所用,除非另有说明,否则“一”或“一个”实体是指一个或多个该实体,例如,“一种化合物”是指一种或多种化合物或至少一种化合物。因此,术语“一”(或“一个”)、“一个或多个”和“至少一个”在本文中可互换使用。

[0031] 如本文所用,术语“材料”是指构成某物或可制成某物的元素、成分和/或物质。

[0032] 如本文所用,术语“约”是指所述数量的±5%的范围。例如,“约100”是指95至105范围内的数字,包括例如95、100和105。除非另有说明,否则所有数字都被假设为用“约”修饰。

[0033] 如本文所用,术语“铂族金属”(缩写为“PGM”)是指钌、铑、钨、钼、铱、铂以及它们的组合。

[0034] 如本文所用,“催化烟灰过滤器”包括用于从废气中捕集烟灰颗粒的过滤器和用于氧化截留的烟灰颗粒的催化剂组合物。

[0035] 如本文所用,基底上的材料(诸如例如,载体涂料或金属)的“负载量”是指每单位体积基底上涂覆在基底上的材料的干质量。例如,基底上 1g/in^3 的载体涂料负载量是指每立方英寸基底的载体涂料的总干质量为1克。此外,例如,基底上 1g/ft^3 的铂族金属负载量意指每立方英尺基底的铂族金属总质量为1克。材料的负载量可以是基底的子体积的局部。此类负载量被报告为每单位体积基底子体积的基底子体积上涂覆的材料的总干质量。例如,基底可具有体积为X立方英寸的第一区和体积为Y立方英寸的第二区,该第一区具有沉积在其上的Ag总干载体涂料质量,该第二区具有沉积在其上的Bg总干载体涂料质量。在该示例中,第一区具有 $(A/X)\text{g/in}^3$ 的载体涂料负载量,第二区具有 $(B/Y)\text{g/in}^3$ 的载体涂料负载量。

[0036] 如本文所用,“HC的T80”是指在起燃测试期间转化存在于气流中的80%的烃所需的温度。

[0037] 如本文所用,“CO的T50”是指在起燃测试期间转化存在于气流中的50%的一氧化碳所需的温度。

[0038] 如本文所用,术语“柴油机氧化催化剂”是指当与来自柴油发动机的废气接触时能够氧化一氧化碳和烃的包含铂族金属的催化剂。

[0039] 如本文所用,术语“ NO_x ”是指氮氧化物及其混合物。示例性氮氧化物包括但不限于 NO 、 N_2O 、 NO_2 和 N_2O_2 。

[0040] 如本文所用,术语“选择性催化还原催化剂”是指任选地在还原剂诸如 NH_3 的存在下,能够选择性地将 NO_x 还原成 N_2 和水的催化剂。

[0041] 如本文所用,“粒度DX”(其中X为0至100范围内的数字)是指约X%的颗粒具有较小粒度时的粒度。例如,“粒度D90”是指约90%的颗粒具有较小粒度时的粒度。

[0042] 如本文所用,术语“载体涂料”是指施涂到基底上的涂层。

[0043] 如本文所用,如果两个实体流体连通并且流体(诸如废气)从第一实体流向第二实体,则第二实体位于第一实体的“下游”;在第一实体与第二实体之间可存在或可不存在流体连通的一个或多个附加实体。

[0044] 如本文所用,如果第二实体位于第一实体的下游,则第一实体位于第二实体的“上游”。

[0045] 如本文所用,沸石骨架类型由国际沸石协会的结构委员会根据IUPAC委员会关于沸石命名的规则分类。根据该分类,沸石骨架类型被指定三字母代码并描述于Atlas of Zeolite Framework Types,第5版,Elsevier,London,England(2001年)中。

[0046] 如本文所用,基底上的区可至少部分地或可不至少部分地与基底上的另一区重叠。

[0047] 如本文所用,基底上的层可至少部分地或可不至少部分地与基底上的另一层重叠。

[0048] 催化制品:

[0049] 在一些实施方案中,催化制品包括:基底,该基底具有一长度并且包括入口端和出口端;第一区,该第一区包括沉积在该基底的至少一部分上的第一载体涂料;和第二区,该

第二区至少部分地位于该第一区的下游并包括沉积在该基底的至少一部分上的第二载体涂料;其中:该第一区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量;并且该第一载体涂料包含:第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石;并且该第二区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量,并且该第二载体涂料包含:第二难熔金属氧化物载体、量在按该第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%范围内的铂、量在0.5重量%至30重量%范围内的锰,并且铂与锰的重量比在1:10至20:1范围内。

[0050] 在一些实施方案中,催化制品包括:基底,该基底具有一长度并且包括入口端和出口端;第一区,该第一区包括沉积在该基底的至少一部分上的第一载体涂料;和第二区,该第二区至少部分地位于该第一区的下游并包括沉积在该基底的至少一部分上的第二载体涂料;其中:该第一区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量;并且该第一载体涂料包含:第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和沸石;并且该第二区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量,并且该第二载体涂料包含:第二难熔金属氧化物载体、量在按该第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%范围内的铂、量在0.5重量%至30重量%范围内的锰,并且铂与锰的重量比在1:10至20:1范围内。

[0051] 在一些实施方案中,该第二区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量。在一些实施方案中,该第二区具有 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $150\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量。在一些实施方案中,该第二区具有 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量。

[0052] 在一些实施方案中,该第一区具有 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量。在一些实施方案中,该第一区具有 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量。在一些实施方案中,该第一区具有 $80\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $150\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量。

[0053] 在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体和该第二难熔金属氧化物载体各自独立地包含至少一种选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锆以及它们的组合的金属氧化物。

[0054] 在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体和该第二难熔金属氧化物载体各自独立地具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积。在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体和该第二难熔金属氧化物载体各自独立地具有 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积。在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体和该第二难熔金属氧化物载体各自独立地具有 $70\text{m}^2/\text{g}$ 至 $150\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的BET表面积。

[0055] 在一些实施方案中,该第二载体涂料还包含钯。

[0056] 在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂和钯以外的铂族金属。在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂以外的铂族金属。

[0057] 在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂、锰、任选的钛和任选的锆以外的过渡金属。在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂和锰以外的过渡金属。在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂、锰和钛以外的过渡金属。在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂、锰、钛和锆以外的过渡金属。在一些实施方案中,该第二载体涂料基本上不包含除铂、锰和锆以外的过渡金属。

[0058] 在一些实施方案中,该第一载体涂料基本上不包含除铂和钯以外的过渡金属。

[0059] 在一些实施方案中,该沸石是 β 沸石。在一些实施方案中,该第一区具有 $0.1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $1\text{g}/\text{in}^3$ 范围内的 β 沸石负载量。

[0060] 在一些实施方案中,该第一载体涂料包含至少一种选自氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化镓、氧化铟、氧化锗、氧化铋以及它们的组合的功能添加剂。

[0061] 在一些实施方案中,该第一载体涂料和/或该第二载体涂料包含铂纳米颗粒。

[0062] 在一些实施方案中,该第一难熔金属氧化物载体包含钨。

[0063] 在一些实施方案中,该第一载体涂料包含按该第一载体涂料的总重量计0.5重量%至20重量%的总铂族金属含量。

[0064] 在一些实施方案中,该第二载体涂料包含按该第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%的铂。

[0065] 在一些实施方案中,该第二载体涂料包含按该第二载体涂料的总重量计0.5重量%至10重量%的锰。

[0066] 在一些实施方案中,该第一载体涂料具有1:1至10:1的铂与钨的重量比。在一些实施方案中,该第一载体涂料具有1:1至5:1的铂与钨的重量比。

[0067] 在一些实施方案中,该第一载体涂料中的铂与该第二载体涂料中的铂的重量比在15:1至1:5的范围内。

[0068] 在一些实施方案中,该第一区具有 1g/in^3 至 5g/in^3 范围内的载体涂料负载量。在一些实施方案中,该第一区具有 0.5g/in^3 至 5g/in^3 范围内的载体涂料负载量。在一些实施方案中,该第一区具有比该第二区高的载体涂料负载量。

[0069] 在一些实施方案中,该第一载体涂料具有按该第一载体涂料的总重量计0.5重量%至5重量%范围内的铂浓度。在一些实施方案中,该第一载体涂料具有按该第一载体涂料的总重量计0.1重量%至2重量%范围内的钨浓度。在一些实施方案中,该第二载体涂料具有按该第二载体涂料的总重量计2重量%至6重量%范围内的铂浓度。在一些实施方案中,该第二载体涂料具有按该第二载体涂料的总重量计0重量%至0.5重量%范围内的钨浓度。

[0070] 在一些实施方案中,该催化制品具有 10g/ft^3 至 150g/ft^3 范围内的总铂族金属负载量。在一些实施方案中,该催化制品具有 10g/ft^3 至 50g/ft^3 范围内的总铂族金属负载量。在一些实施方案中,该催化制品具有 50g/ft^3 至 150g/ft^3 范围内的总铂族金属负载量。

[0071] 基底:

[0072] 在一些实施方案中,将一种或多种载体涂料设置在一种或多种基底上以形成例如催化制品。在一些实施方案中,该一个或多个基底是三维的并且具有长度、直径和体积。在一些实施方案中,该一个或多个基底是圆柱形的。在一些实施方案中,该一个或多个基底不是圆柱形的。在一些实施方案中,该一个或多个基底具有从入口端到出口端的轴向长度。

[0073] 在一些实施方案中,该一个或多个基底是陶瓷基底。在一些实施方案中,这些陶瓷基底由任何合适的耐火材料制成,例如,堇青石、堇青石- α -氧化铝、钛酸铝、钛酸硅、碳化硅、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、 α -氧化铝、硅铝酸盐等。

[0074] 在一些实施方案中,这些基底包含一种或多种金属或金属合金。在一些实施方案中,金属基底可包括任何金属基底,诸如在通道壁中具有开口或“冲孔”的那些金属基底。在一些实施方案中,这些金属基底可以各种形状使用,诸如粒料、压缩金属纤维、波纹片材或整体式泡沫。在一些实施方案中,金属基底包括耐热碱金属合金,特别是其中铁是基本或主

要组分的那些金属基底。此类合金可含有镍、铬和铝中的一者或多者,并且这些金属的总量在每种情况下基于基底的重量可占该合金的至少约15重量%(重量百分比),例如,约10重量%至约25重量%的铬、约1重量%至约8重量%的铝、和约0重量%至约20重量%的镍。在一些实施方案中,金属基底包括具有直通道的那些金属基底;具有沿着轴向通道的突出叶片以中断气体流动并打开通道之间的气体流动的连通的那些金属基底;以及具有叶片和孔以增强通道之间的气体传输从而允许在整个整体中径向气体传输的那些金属基底。

[0075] 在一些实施方案中,可使用任何合适的基底,诸如具有从基底的入口面延伸穿过其中至出口面的细的、平行的气体流动通道的类型的整体式基底,使得通道对通过其中的流体流动是开放的(“流通式基底”)。在一些实施方案中,基底具有沿着基底的纵向轴线延伸的多个细的、基本上平行的气体流动通道,其中例如,每个通道在基底主体的一端处被阻塞,而交替的通道在相对端面处被阻塞(“壁流式过滤器”)。

[0076] 在一些实施方案中,该基底包括壁流式过滤器形式的蜂窝式基底或流通式基底。在一些实施方案中,该基底是壁流式过滤器。在一些实施方案中,该基底是流通式基底。

[0077] 在一些实施方案中,该基底是流通式基底(例如,整体式基底,包括流通式蜂窝整体式基底)。在一些实施方案中,流通式基底具有从基底的入口端延伸至出口端的细的、平行的气体流动通道,使得通道对流体流动开放。在一些实施方案中,作为从入口到出口的路径的通道具有壁,涂层设置在壁上或壁中,使得流经通道的气体接触涂覆的材料。在一些实施方案中,流通式基底的流动通道是薄壁通道,其可具有任何合适的横截面形状和尺寸,诸如梯形、矩形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等。如上所述,流通式基底可以是陶瓷的或金属的。

[0078] 在一些实施方案中,流通式基底具有约 50in^3 至约 1200in^3 的体积,约60个孔每平方英寸(cpsi)至约500cpsi或至多约900cpsi(例如,约200cpsi至约400cpsi)的孔密度(入口开口),和约50微米至约200微米或约400微米的壁厚度。

[0079] 在一些实施方案中,基底是具有沿着基底的纵向轴线延伸的多个细通道的壁流式过滤器。在一些实施方案中,每个通道在基底主体的一端处被阻塞,交替通道在相对的端面被阻塞。在一些实施方案中,整体式壁流式过滤器基底每平方英寸横截面可含有至多约900个或更多个流动通道(或“孔”),尽管可使用较少的流动通道。例如,基底可具有约7个孔每平方英寸至600个孔每平方英寸,例如约100个孔每平方英寸至400个孔每平方英寸(“cps”)。在一些实施方案中,孔具有矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或其他多边形形状的横截面。在一些实施方案中,壁流式过滤器基底是如上所述的陶瓷的或金属的。

[0080] 在一些实施方案中,壁流式过滤器制品基底具有例如约 50cm^3 、约100英寸³、约 200in^3 、约 300in^3 、约 400in^3 、约 500in^3 、约 600in^3 、约 700in^3 、约 800in^3 、约 900in^3 或约 1000in^3 至约 1500in^3 、约 2000in^3 、约 2500in^3 、约 3000in^3 、约 3500in^3 、约 4000in^3 、约 4500in^3 或约 5000in^3 的体积。在一些实施方案中,壁流式过滤器基底具有约50微米至约2000微米、例如约50微米至约450微米或约150微米至约400微米的壁厚度。

[0081] 在一些实施方案中,壁流式过滤器的壁是多孔的,并且在设置功能性涂层之前,具有至少约40%或至少约50%的壁孔隙率以及至少约10微米的平均孔径。例如,在一些实施方案中,壁流式过滤器制品基底具有 $\geq 40\%$ 、 $\geq 50\%$ 、 $\geq 60\%$ 、 $\geq 65\%$ 或 $\geq 70\%$ 的孔隙率。在一些实施方案中,在设置催化涂层之前,壁流式过滤器制品基底具有约50%、约60%、约

65%或约70%至约75%的壁孔隙率以及约10微米或约20微米至约30微米或约40微米的平均孔径。术语“壁孔隙率”和“基底孔隙率”意指相同的事物并且在本文中可互换使用。孔隙率是空隙体积(或孔体积)除以基底材料的总体积的比率。孔尺寸和孔尺寸分布可通过例如Hg孔隙度测量法测量来确定。

[0082] 载体涂料:

[0083] 在一些实施方案中,使用本领域已知的载体涂料技术将浆料涂覆在基底上。载体涂料描述于例如Heck,Ronald和Farrauto,Robert,Catalytic Air Pollution Control, New York:Wiley-Interscience,2002年,第18-19页中,作为设置在整体式基底的表面上的组成不同的材料层或下面的载体涂料层。在一些实施方案中,基底含有一个或多个载体涂料层,并且每个载体涂料层可具有不同的组成。

[0084] 在一些实施方案中,将基底在浆料中浸渍一次或多次或以其他方式用浆料涂覆,例如,喷涂。在一些实施方案中,将涂覆的基底在升高的温度(例如,100°C至150°C)下在静态空气中或在空气流或空气射流下干燥约2分钟至约3小时,然后通过加热(例如,在400°C至600°C下)煅烧约10分钟至约3小时。在一些实施方案中,在干燥和煅烧之后,最终载体涂料涂覆层基本上不含溶剂。

[0085] 在一些实施方案中,在煅烧之后,可通过计算基底的涂覆的和未涂覆的重量的差异来确定载体涂料负载量。对本领域技术人员显而易见的是,可通过改变浆料流变学、固体含量或涂覆操作次数来改变载体涂料负载量。在一些实施方案中,根据需要重复涂覆/干燥/煅烧过程以将涂层构建至期望的负载量水平或厚度。

[0086] 在一些实施方案中,组合物作为单层或多层施涂。在一些实施方案中,由对相同材料重复洗涂以建立负载量水平所产生的层是单层。在一些实施方案中,组合物可以是区涂覆的,意味着单个基底可在沿着轴向气体流出物流动路径的不同区域中涂覆有不同的催化剂组合物。

[0087] 在一些实施方案中,将组合物与水混合以形成用于涂覆基底的浆料。在一些实施方案中,浆料还包含无机粘结剂、缔合增稠剂或表面活性剂(例如一种或多种阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂)。添加的顺序可以是变化的;在一些实施方案中,将所有组分简单地组合在一起以形成浆料,并且在一些实施方案中,将某些组分组合并且然后将剩余组分与它们组合。在一些实施方案中,可将浆料的pH调节至例如约3至约5的酸性pH。

[0088] 在一些实施方案中,研磨浆料。在一些实施方案中,研磨在球磨机、连续磨机或其他类似设备中完成,并且浆料的固体含量可以是例如约20重量%至约60重量%、约30重量%至约40重量%。在一些实施方案中,研磨后浆料的特征在于约10微米至约50微米(例如,约10微米至约20微米)的D90粒度。

[0089] 在一些实施方案中,第一载体涂料和第二载体涂料为分层关系。在一些实施方案中,第一载体涂料和第二载体涂料为分层关系,并且第一载体涂料层叠在第二载体涂料的顶部上,第二载体涂料直接层叠在基底上。在一些实施方案中,第一载体涂料和第二载体涂料为分层关系,并且第二载体涂料层叠在第一载体涂料的顶部上,第一载体涂料直接层叠在基底上。

[0090] 在一些实施方案中,第一载体涂料和第二载体涂料为分区关系。在一些实施方案中,第一载体涂料在上游区中,第二载体涂料在下游区中。在一些实施方案中,第一载体涂

料涂覆在基底的轴向长度的 $x\%$ 上;其中 x 从所涂覆的结构的人口面起在大于 0% 至小于 100% 的范围内。在一些实施方案中,第二载体涂料涂覆在基底的轴向长度的 $y\%$ 上;其中 y 从所涂覆的结构的人口面起在大于 0% 至小于 100% 的范围内。在一些实施方案中, $x\%$ 为 10% 并且 $y\%$ 为 90% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 20% 并且 $y\%$ 为 80% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 30% 并且 $y\%$ 为 70% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 40% 并且 $y\%$ 为 60% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 50% 并且 $y\%$ 为 50% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 60% 并且 $y\%$ 为 40% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 70% 并且 $y\%$ 为 30% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 80% 并且 $y\%$ 为 20% 。在一些实施方案中, $x\%$ 为 90% 并且 $y\%$ 为 10% 。

[0091] 在一些实施方案中,第一载体涂料和第二载体涂料为分区且分层关系,其中第一载体涂料的一部分与第二载体涂料的一部分重叠。在一些实施方案中,将第一载体涂料直接或间接地涂覆在基底的轴向长度的 $x\%$ 上;其中 x 从所涂覆的结构的人口面起在大于 0% 至小于 100% 的范围内。在一些实施方案中,将第二载体涂料直接或间接地涂覆在基底的轴向长度的 $y\%$ 上;其中 y 从所涂覆的结构的人口面起在大于 0% 至小于 100% 的范围内。在一些实施方案中, $x\%+y\%$ 在 100% 至 180% 的范围内。在一些实施方案中, $x\%+y\%$ 在 100% 至 150% 的范围内。在一些实施方案中, $x\%+y\%$ 在 100% 至 120% 的范围内。在一些实施方案中, $x\%+y\%$ 在 100% 至 110% 的范围内。在一些实施方案中, $x\%+y\%$ 在 100% 至 105% 的范围内。在一些实施方案中,第一载体涂料的一部分和第二载体涂料的一部分重叠,使得 $x\%+y\%$ 大于 100% 。在一些实施方案中,第一载体涂料与第二载体涂料重叠。在一些实施方案中,第二载体涂料与第一载体涂料重叠。

[0092] 在一些实施方案中,第二载体涂料至少部分地层叠在第一载体涂料的顶部上,并且第二载体涂料包含Pt、Mn、Zr和任选的Pd。

[0093] 沸石:

[0094] 在一些实施方案中,该第一载体涂料包含沸石。在一些实施方案中,该沸石具有选自以下的骨架类型: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、IVW、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、SW、SZR、TER、THO、TOL、TON、TSC、TUN、UEI、UFI、UOS、UOV、UOZ、USI、UTL、UWY、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、-WEN、YUG、ZON以及它们的组合。在一些实施方案中,该沸石包含10元环和/或12元环。在一些实施方案中,该沸石选自 β 沸石(BEA)、镁碱沸石(ferrierite zeolite)(FER)、Zeolite Socony Mobil-5沸石(ZSM-5)和八面沸石(FAU)。

[0095] 废气处理系统:

[0096] 在一些实施方案中,废气处理系统包括发动机和本文所公开的催化制品。

[0097] 在一些实施方案中,废气处理系统包括在催化组合物的上游的本文所公开的催化制品,该催化组合物包含与铜和/或铁进行离子交换的沸石,并且该催化制品和该催化组合物位于不同的基底上。在一些实施方案中,废气处理系统包括在催化组合物的上游的本文所公开的催化制品,该催化组合物包含与铜和/或铁进行离子交换的沸石,并且该催化制品和该催化组合物位于相同的基底上。

[0098] 在一些实施方案中,废气处理系统包括选择性催化还原催化剂的上游的本文所公开的催化制品。在一些实施方案中,废气处理系统包括催化烟灰过滤器的上游的本文所公开的催化制品。

[0099] 图1描绘了示例性废气处理系统(100),其包括发动机(101)、柴油机氧化催化剂(102)、用于注入还原剂(诸如例如,尿素或氨)的还原剂注射器(105)、选择性催化还原催化剂(103)和任选的催化烟灰过滤器(104)。

[0100] 图2描绘了示例性废气处理系统(200),其包括发动机(201)、柴油机氧化催化剂(202)、用于注入还原剂(诸如例如,尿素或氨)的还原剂注射器(205)、催化烟灰过滤器(203)和选择性催化还原催化剂(204)。

[0101] 处理废气的方法:

[0102] 在一些实施方案中,处理废气的方法包括:使废气与本文所公开的催化制品接触。在一些实施方案中,处理废气的方法包括:使废气与本文所公开的废气处理系统接触。

[0103] 催化烟灰过滤器:

[0104] 催化烟灰过滤器提供用于捕集和氧化发动机废气流中夹带的烟灰颗粒的示例性手段。非限制性示例性催化烟灰过滤器包括包含铂族金属的催化剂组合物,其中该催化剂组合物沉积在壁流式基底过滤器上。非限制性示例性催化烟灰过滤器公开于以下文件中:2004年7月30日提交的国际申请PCT/US2004/024864号;2006年11月8日提交的国际申请PCT/US2006/043574号;2007年11月30日提交的国际申请PCT/US2007/086095号;2016年3月30日提交的国际申请PCT/US2016/024889号;和2011年11月21日提交的国际申请PCT/US2011/061681号;这些文件中的每个文件的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0105] 选择性催化还原催化剂:

[0106] 选择性催化还原催化剂提供用于选择性还原发动机废气流中夹带的氮氧化物的示例性手段。非限制性示例性选择性催化还原催化剂包括与铜和/或铁进行离子交换的沸石。非限制性示例性选择性催化还原催化剂公开于以下文件中:2011年4月8日提交的国际申请PCT/IB2011/051526号;2013年10月17日提交的国际申请PCT/US2013/065498号;2019年7月24日提交的国际申请PCT/EP2019/069878号;2019年10月24日提交的国际申请PCT/EP2019/079081号;和2016年2月26日提交的国际申请PCT/US2016/019842号;这些文件中的每个文件的公开内容全文以引用方式并入本文。

[0107] 非限制性示例性实施方案:

[0108] 非限制性地,本公开的一些实施方案包括:

[0109] 1.一种催化制品,所述催化制品包括:基底,所述基底具有一长度并且包括入口端和出口端;第一区,所述第一区包括沉积在所述基底的至少一部分上的第一载体涂料;和第二区,所述第二区至少部分地位于所述第一区的下游并包括沉积在所述基底的至少一部分

上的第二载体涂料;其中:所述第一区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量;并且所述第一载体涂料包含:第一难熔金属氧化物载体、铂、钯和任选的沸石;并且该第二区具有 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的总铂族金属负载量,并且该第二载体涂料包含:第二难熔金属氧化物载体、量在按该第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%范围内的铂、量在0.5重量%至30重量%范围内的锰,并且铂与锰的重量比在1:10至20:1范围内。

[0110] 2.根据实施方案1所述的催化制品,其中所述第一难熔金属氧化物载体和所述第二难熔金属氧化物载体各自独立地包含至少一种选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化锆以及它们的组合的金属氧化物。

[0111] 3.根据实施方案1或2所述的催化制品,其中所述第二载体涂料基本上不包含除铂以外的铂族金属。

[0112] 4.根据实施方案1至3中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料基本上不包含除铂、锰、任选的钛和任选的锆以外的过渡金属。

[0113] 5.根据实施方案1至4中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料和/或所述第二载体涂料包含铂纳米颗粒。

[0114] 6.根据实施方案1至5中任一项所述的催化制品,其中所述第一难熔金属氧化物载体还包含钯。

[0115] 7.根据实施方案1至6中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料包含按所述第一载体涂料的总重量计0.5重量%至10重量%

[0116] 的总铂族金属含量。

[0117] 8.根据实施方案1至7中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料包含按所述第二载体涂料的总重量计2重量%至10重量%

[0118] 的铂。

[0119] 9.根据实施方案1至8中任一项所述的催化制品,其中所述第二载体涂料包含按所述第二载体涂料的总重量计0.5重量%至30重量%

[0120] 的锰。

[0121] 10.根据实施方案1至9中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料具有1:1至10:1的铂与钯的重量比。

[0122] 11.根据实施方案1至10中任一项所述的催化制品,其中所述第一载体涂料中的铂与所述第二载体涂料中的铂的重量比在15:1至1:5的范围内。

[0123] 12.一种废气处理系统,所述废气处理系统包括根据实施方案1至11中任一项所述的催化制品。

[0124] 13.一种废气处理系统,所述废气处理系统包括根据实施方案1至11中任一项所述的催化制品、催化烟灰过滤器和选择性催化还原催化剂,其中所述催化烟灰过滤器和所述选择性催化还原催化剂位于所述催化制品的下游。

[0125] 14.一种用于处理柴油发动机废气流的方法,所述方法包括使所述废气流与根据实施方案1至11中任一项所述的催化制品接触。

实施例

[0126] 以下实施例旨在是说明性的,并且不意味着以任何方式限制本公开的范围。

[0127] 通过如下制备实施例1:在1"直径×1.5"长的堇青石蜂窝式基底上分别涂覆前区片段和后区片段,然后将涂覆的芯按顺序组合用于随后的老化和测试。使用本领域已知的初始润湿浸渍技术,通过首先将硝酸Pd溶液浸渍到包含5%二氧化硅并且具有大约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积和大约 $0.6\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的商业氧化铝载体粉末上来制备前区片段。在以Pd的重量百分比的两倍添加氢氧化钡之后,将浸渍的粉末与包含分散在水中的Pt纳米颗粒的溶液组合。将所得混合物研磨至适于涂覆的粒度后,添加 β 沸石和勃姆石氧化铝粘结剂。然后将所得浆料涂覆到堇青石基底上,将其干燥并随后在 590°C 下煅烧1小时。通过首先将包含5%二氧化锰并且具有大约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积和大约 $0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积的商业氧化铝载体粉末与包含分散在水中的Pt纳米颗粒的溶液组合来制备后区片段。将所得混合物研磨至适于涂覆的粒度后,添加勃姆石氧化铝粘结剂。然后将所得浆料涂覆到堇青石基底上,将其干燥并随后在 590°C 下煅烧1小时。

[0128] 前区具有 $2.08\text{g}/\text{in}^3$ 的载体涂料负载量,其包含负载在5% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的重量比为4:1的Pt-Pd、 $0.45\text{g}/\text{in}^3$ 的 β 沸石和 $0.10\text{g}/\text{in}^3$ 的勃姆石粘结剂。仅基于前区芯的体积,Pt负载量为 $30.3\text{g}/\text{ft}^3$,并且Pd负载量为 $7.6\text{g}/\text{ft}^3$ 。后区具有 $0.3\text{g}/\text{in}^3$ 的载体涂料负载量,其包含负载在5% $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的Pt和 $0.02\text{g}/\text{in}^3$ 的勃姆石粘结剂。仅基于后区芯的体积,Pt负载量为 $32.1\text{g}/\text{ft}^3$ 。基于组合的前区和后区的体积,前区+后区组件的总Pt-Pd负载量为 $35\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0129] 类似于实施例1制备实施例2,不同之处在于用于后区中的Pt载体包含 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的5% $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。仅基于后区芯的体积,Pt负载量为 $32.1\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0130] 类似于实施例1制备实施例3,不同之处在于用于后区的Pt载体包含 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的5% $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。仅基于后区芯的体积,Pt负载量为 $32.1\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0131] 类似于实施例1制备实施例4,不同之处在于用于后区的Pt载体包含 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的氧化锆载体粉末,该氧化锆载体粉末包含约20%的二氧化锰并且具有约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积和约 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。仅基于后区芯的体积,Pt负载量为 $32.1\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0132] 类似于实施例4制备实施例5,不同之处在于后区中的PGM包含9:1重量比的Pt-Pd而不是Pt。仅基于后区芯的体积,Pt负载量为 $28.8\text{g}/\text{ft}^3$ 并且Pd负载量为 $3.2\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0133] 另外的实施例根据上述程序制备,并具有表1、表2、表3中公开的性质。通过使用本领域公知的方法用硝酸Y溶液浸渍实施例1至实施例5的5% $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体来制备实施例6、实施例7、实施例8、实施例10和实施例12中使用的包含1% Y的载体。实施例15、实施例17和实施例18的氧化铝载体具有约 $70\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积和约 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。

[0134] 表1,前区性质:

[0135]

实施 例	PGM 负载量 (g/ft ³)	Pt-Pd 比率	载体涂料 负载量 (g/in ³)	Pt (重量%)	Pd (重量%)	前区载体
6	130	4	2.0	3.1	0.8	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 载 1% Y (1.5g/in ³) + 沸石 (0.3g/in ³)
7	130	2	2.0	2.5	1.3	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 载 1% Y (1.5g/in ³) + 沸石 (0.3g/in ³)
8	130	4	2.0	3.1	0.8	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 载 1% Y (1.5g/in ³) + 沸石 (0.3g/in ³)
9	130	4	2.1	2.8	0.7	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³) + 沸石 (0.45g/in ³)
10	97.2	4	2.1	2.1	0.5	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 载 1% Y (1.5g/in ³) + 沸石 (0.45g/in ³)

[0136]

11	130	1.5	3.95	2.1	1.4	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (3.0g/in ³) + 沸石 (0.8g/in ³)
12	111.2	4	2.1	2.4	0.6	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 载 1% Y (1.5g/in ³) + 沸石 (0.45g/in ³)
13	27	4	1.6	0.8	0.2	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
14	27	4	1.6	0.8	0.2	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
15	27	4	1.6	0.8	0.2	Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³) + 沸石 (0.45g/in ³)
16	27	4	1.6	0.8	0.2	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
17	27	4	1.6	0.8	0.2	Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
18	27	4	1.6	0.8	0.2	Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)

[0137] 表2,后区性质:

[0138]

实施 例	PGM 负载量 (g/ft ³)	Pt-Pd 比率	载体涂 料负载 量(g/in ³)	Pt (重量%)	Pd (重量%)	后区载体
6	50	仅含 Pt	0.5	5.6	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.47g/in ³)
7	50	仅含 Pt	0.5	5.6	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.47g/in ³)
8	50	仅含 Pt	0.5	5.6	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.47g/in ³)
9	110	仅含 Pt	1.6	4.0	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
10	82.8	仅含 Pt	1.6	3.0	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
11	88	15	1.6	3.0	0.2	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
12	47	仅含 Pt	1.6	1.7	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
13	23	仅含 Pt	1.6	0.8	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (1.5g/in ³)
14	23	仅含 Pt	0.3	4.1	0	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.3g/in ³)
15	23	10	0.5	2.3	0.2	5% MnO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.5g/in ³)
16	23	仅含 Pt	0.3	4.1	0	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.3g/in ³)
17	23	仅含 Pt	0.8	1.6	0	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.8g/in ³)
18	23	10	0.5	2.3	0.2	5% SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (0.5g/in ³)

[0139] 水热老化:在测试催化活性之前,使用与轻型柴油机应用(即,客车、货车等)相关的条件在高温下在蒸汽的存在下老化实施例1至实施例12。将样品在800℃下暴露于包含空气中的10%蒸汽(H₂O)的流动气体16小时。使用与重型柴油机应用(即卡车、公共汽车等)相关的条件在高温下在蒸汽的存在下老化实施例13至实施例18。将样品在650℃下暴露于包

含空气中的10%蒸汽(H_2O)的流动气体50小时。所有水热老化条件汇总于表3中。

[0140] 表3,总PGM负载量和老化条件:

实施例	总PGM负载量(g/ft^3)	老化条件
1	35	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
2	35	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
3	35	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
4	35	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
5	35	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
6	90	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
7	90	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
8	90	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
9	120	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
10	90	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
11	90	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
12	90	16小时(800°C, 10%蒸汽/空气)
13	25	50小时(650°C, 10%蒸汽/空气)
14	25	50小时(650°C, 10%蒸汽/空气)
15	25	50小时(650°C, 10%蒸汽/空气)
16	25	50小时(650°C, 10%蒸汽/空气)
17	25	50小时(650°C, 10%蒸汽/空气)
18	25	50小时(650°C, 10%蒸汽/空气)

[0142] 测试:老化之后,使用与轻型柴油机应用(即,客车、货车等)相关的条件在实验室反应器上测试实施例1至实施例12。反应物气体组合物由1450ppm CO 、30ppm- C_1 CH_4 、120ppm- C_1 C_3H_6 、216ppm- C_1 癸烷、84ppm- C_1 甲苯、120ppm NO 、15% O_2 、5% CO_2 、10% H_2O 和余量的 N_2 组成。催化剂的温度以20°C/分钟从80°C升温至400°C。以空速表示的通过催化剂的流量为56,000/小时。在测试过程中,在反应器出口处测量 CO 、 HC 和 NO_x (NO 、 NO_2 和 N_2O)的浓度作为温度的函数。通过比较入口浓度和出口浓度来计算 CO 和 HC 的转化率。通过将 NO_2 的量除以入口气流中的 NO 的量来计算 NO_2 与总 NO_x 的比率。对于ppm- C_1 值,计算是基于特定组分中的碳原子数,而不是分子数。例如,由于甲烷仅具有一个碳,因此ppm- C_1 与以分子计的ppm值相同;然而,由于丙烯每分子具有三个碳原子(C_3H_6),因此以分子计120ppm- C_1 =40ppm丙烯。

[0143] 老化之后,使用与重型柴油机应用(即卡车、公共汽车等)相关的条件在实验室反应器上测试实施例14至实施例19。反应物气体组合物由100ppm CO 、33ppm- C_1 C_3H_6 、33ppm- C_1 癸烷、33ppm- C_1 甲苯、600ppm NO 、10% O_2 、7% CO_2 、5% H_2O 和余量的 N_2 组成。催化剂的温度以12°C/分钟从100°C升温至500°C。以空速表示的通过催化剂的流量为60,000/小时。在测试过程中,在反应器出口处测量 CO 、 HC 和 NO_x 、 NO 、 NO_2 和 N_2O 的浓度作为温度的函数。通过比较入口浓度和出口浓度来计算 CO 和 HC 的转化率。通过将 NO_2 的量除以入口气流中的 NO 的量来计算 NO_2 与总 NO_x 的比率。

[0144] 实施例1至实施例3在800°C水热老化之前和之后的出口 NO_2/NO_x 结果作为温度的函

数提供在图3中。实施例2、实施例4和实施例5在800°C水热老化之后的出口 NO_2/NO_x 结果作为温度的函数提供在图4中。实施例2、实施例4和实施例5在800°C水热老化之后的CO和HC起燃结果以及在200°C下的 NO_2/NO_x 结果提供在图5中。实施例2、实施例4和实施例5在800°C水热老化之后的烃转化结果作为温度的函数提供在图6中。实施例6至实施例18在650°C或800°C水热老化之后的在200°C下的 NO_2/NO_x 结果提供于表4中。

[0145] 表4, 实施例7至实施例22的 NO_2/NO_x 比率:

实施 例	使用轻负荷相关测试条件在 800°C 蒸汽老化之后的起燃测试		使用重负荷相关测试条件在 650°C 蒸汽老化之后的起燃测试	
	在 200°C 下的 NO_2/NO_x	在 250°C 下的 NO_2/NO_x	在 200°C 下的 NO_2/NO_x	在 250°C 下的 NO_2/NO_x
6	24.6	64.9		
7	27.5	66.6		
8	32.6	66.8		
9	30.2	74		
10	25.5	73		
11	25.7	60.1		
12	21.1	55.8		
13			18.1	41.8
14			19.4	46.7
15			20.2	48.5
16			18.5	43.6
17			14.1	37.9
18			15.0	43.0

[0147] 比较使用与轻型柴油机应用相关的条件测试的实施例1至实施例3, 对于后区Pt浓度为5.8%的实施例1, 以产生的 NO_2 与入口 NO_x 浓度的比率表示的NO氧化性能是最高的。对于新鲜的和800°C蒸汽老化的催化剂都是如此。此外, 对于实施例1, 从新鲜到老化的性能变化最小。虽然后区Pt浓度为0.7%的实施例3具有最低的新鲜性能, 但老化之后的性能与实施例2和实施例3基本相同。总之, 当Mn-氧化铝载体与高浓度的Pt在后区中组合时, 实现了显著改善的NO氧化性能。

[0148] 比较使用与轻型柴油机应用相关的条件测试的实施例6至实施例12, 对于后区Pt浓度仅为1.7%的实施例12, 以产生的 NO_2 与入口 NO_x 浓度的比率表示的NO氧化性能是最低的。比较使用与重型柴油机应用相关的条件测试的实施例13至实施例18, 对于后区Pt浓度小于1.6%的实施例14和实施例18, 以产生的 NO_2 与入口 NO_x 浓度的比率表示的NO氧化性能是最低的。总之, 当Mn-氧化铝载体与高浓度的Pt在后区中组合时, 实现了显著改善的NO氧化性能。

[0149] 比较使用与轻型柴油机应用相关的条件测试的实施例2、实施例4和实施例5, 相对于在后区中包含约5% $\text{MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的实施例2, 对于在后区中包含约20% $\text{MnO}_2\text{-ZrO}_2$ 的实施例4和实施例5, 一氧化碳T50起燃温度降低约5°C。HC T80降低约10°C。此外, 对于实施例4和实施例5, 产生的 NO_2 与入口总 NO_x 浓度的比率是最高的。当在实施例4和实施例5中使用Mn-氧化锆载体以相对于实施例2中的Mn-氧化铝材料载体负载Pt或Pt-Pd时, 实现了显著改善的一氧化碳、烃和NO氧化性能。

[0150] 不受理论的束缚, 据信本领域普通技术人员不会制备具有高铂负载量(例如, 其中第二载体涂料具有按第二载体涂料的总重量计5重量%至10重量%范围内的铂量)和/或具

有低载体涂料负载量(例如,其中第二载体涂料以小于或等于 0.5g/in^3 的载体涂料负载量存在)的催化制品。例如,更高的铂负载量(例如,大于或等于5重量%)可能更昂贵,并且没有根据可以得出结论说,本领域普通技术人员将被鼓励使用更大量的铂。类似地,例如,低的载体涂料负载量(例如,小于或等于 0.5g/in^3)提供较少的催化材料,并且在合理预期这样低的载体涂料负载量会使催化制品无法满足其预期目的的情况下,没有根据可以得出结论说,本领域普通技术人员将被鼓励使用这样低的载体涂料负载量。因此,申请人的实施例令人惊讶地表明,特征(例如,铂和锰的量以及载体涂料负载量)的组合提供了增强的催化性能。

[0151] 如果一个、多于一个或所有组成员存在于给定产品或方法中、用于给定产品或方法中或以其他方式与给定产品或方法相关,则认为在组的至少一个成员之间包括“或”或“和/或”的权利要求或具体实施方式是满足的,除非相反地指示或以其他方式在上下文显而易见。本公开包括这样的实施方案:其中组中恰好一个成员存在于给定产品或方法中、用于给定产品或方法中或以其他方式与给定产品或方法相关。本公开包括这样的实施方案:其中多于一个或所有组成员存在于给定产品或方法中、用于给定产品或方法中或以其他方式与给定产品或方法相关。

[0152] 此外,本公开涵盖了所有变型、组合和排列,其中来自所列权利要求中的至少一项的至少一个限制、元素、条款和描述性术语被引入到另一项权利要求中。例如,从属于另一项权利要求的任何权利要求可以被修改为包括在从属于相同基本权利要求的任何其他权利要求中发现的至少一个限制。在元素以列表(诸如例如,以马库什(Markush)组格式)存在的情况下,还公开了元素的每个亚组,并且可以从该组中去除任何元素。应当理解,一般来讲,在本公开或本公开的各方面被称为包括特定元素和/或特征的情况下,本公开或本公开的各方面的实施方案由或基本上由此类元素和/或特征组成。为了简单起见,这些实施方案在本文中没有具体阐述。当给出范围时,端点也包括在内。此外,除非另有说明或从上下文和本领域普通技术人员的理解中明显看出,否则在本公开的不同实施方案中,表达为范围的值可以假设为在所述范围内的任何具体值或子范围,除非上下文另外清楚地指出。

[0153] 仅使用常规实验,本领域普通技术人员将认识到或能够确定本文所述的公开内容的具体实施方案的许多等效方案。此类等效方案旨在由以下权利要求书涵盖。

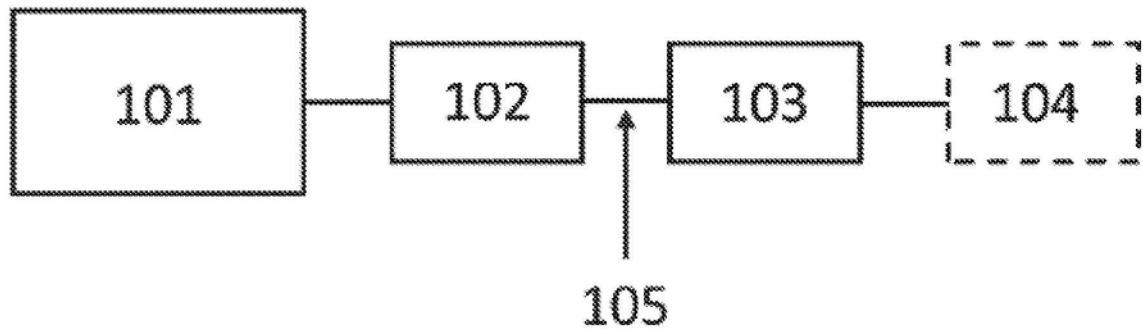
100

图1

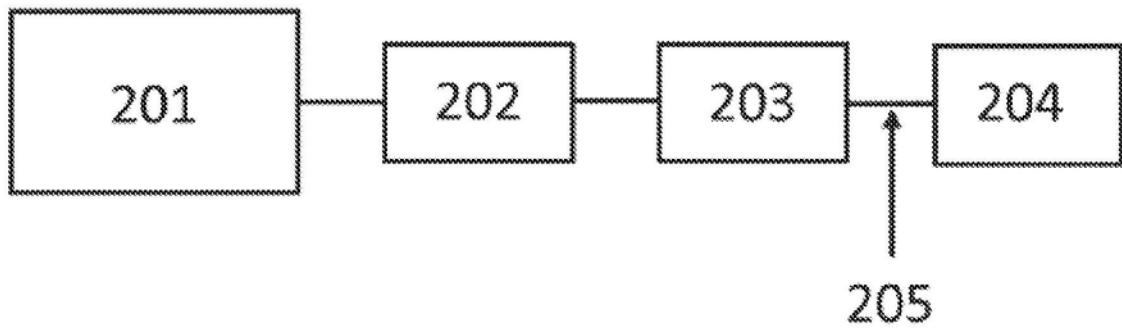
200

图2

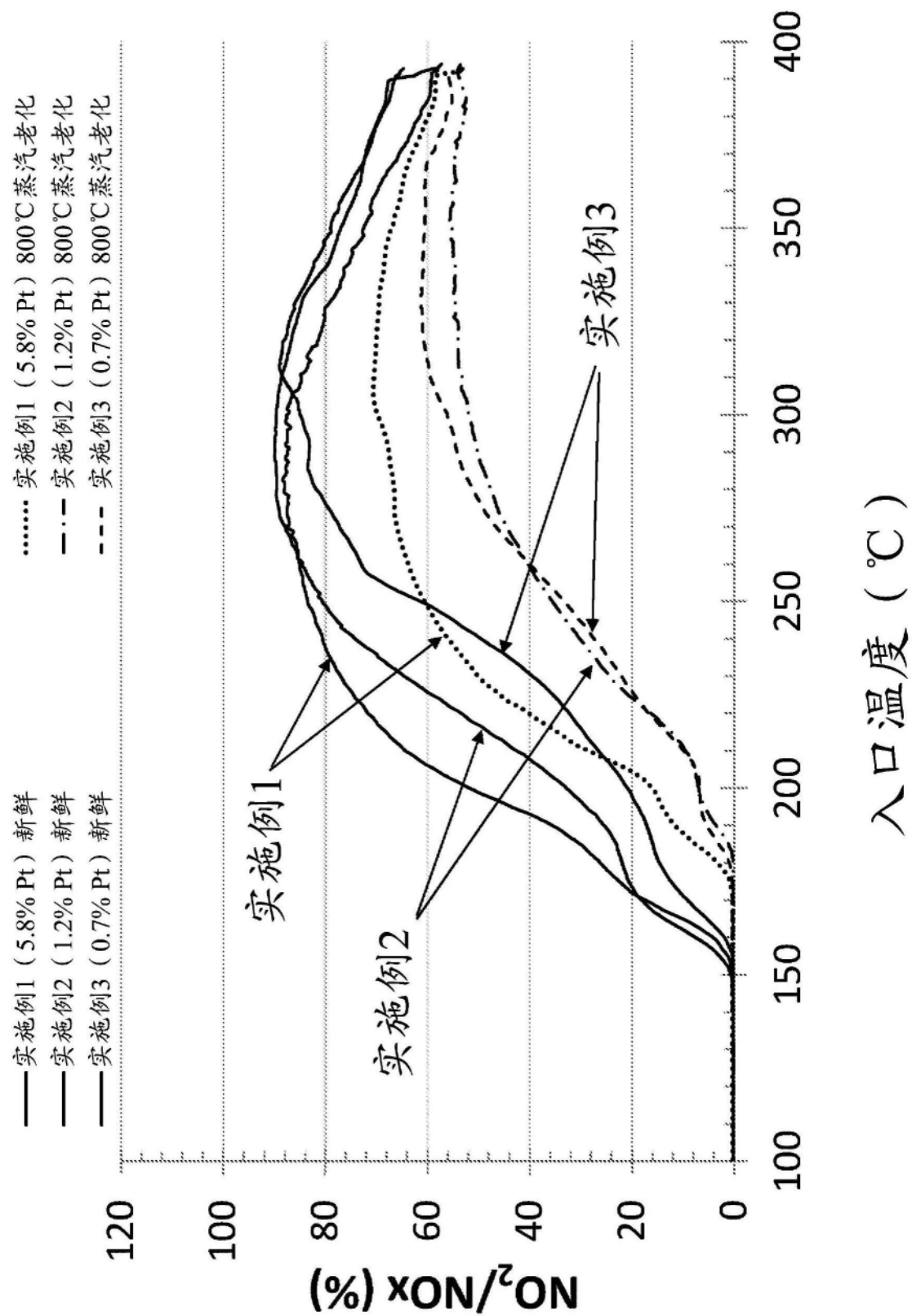


图3

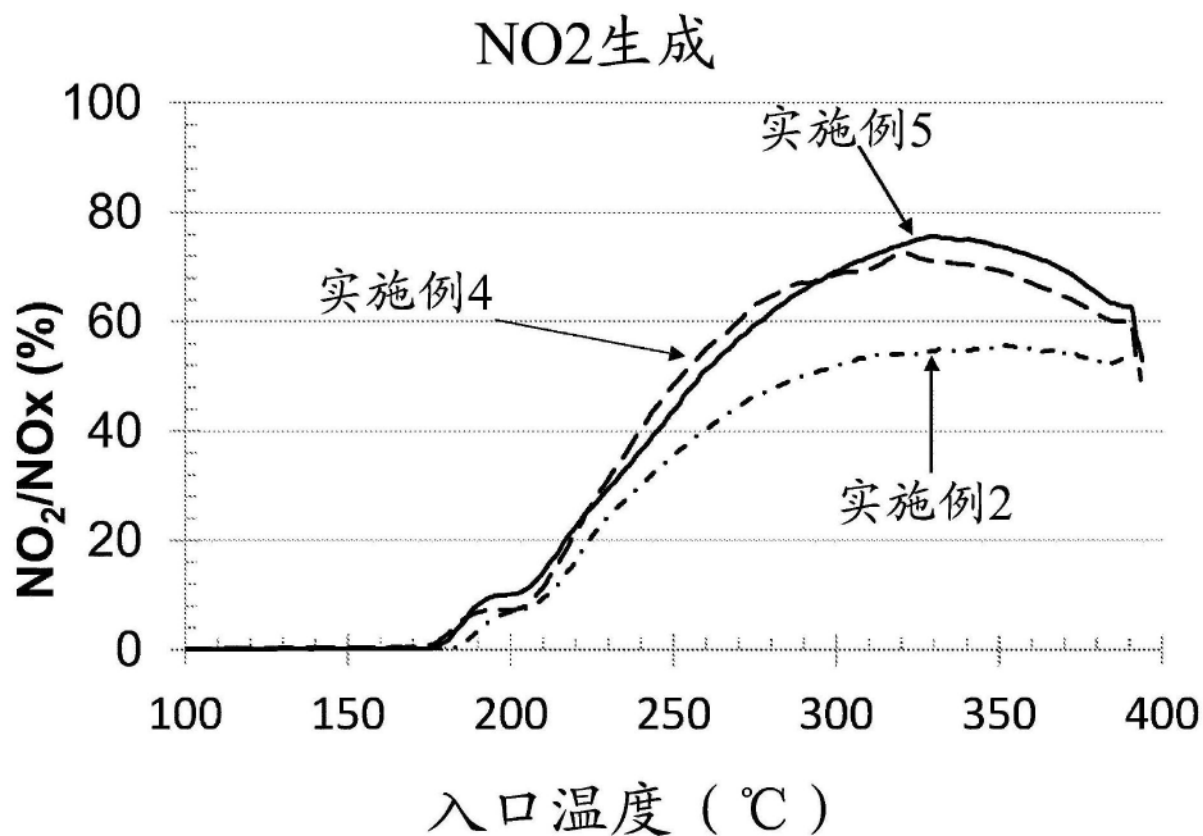


图4

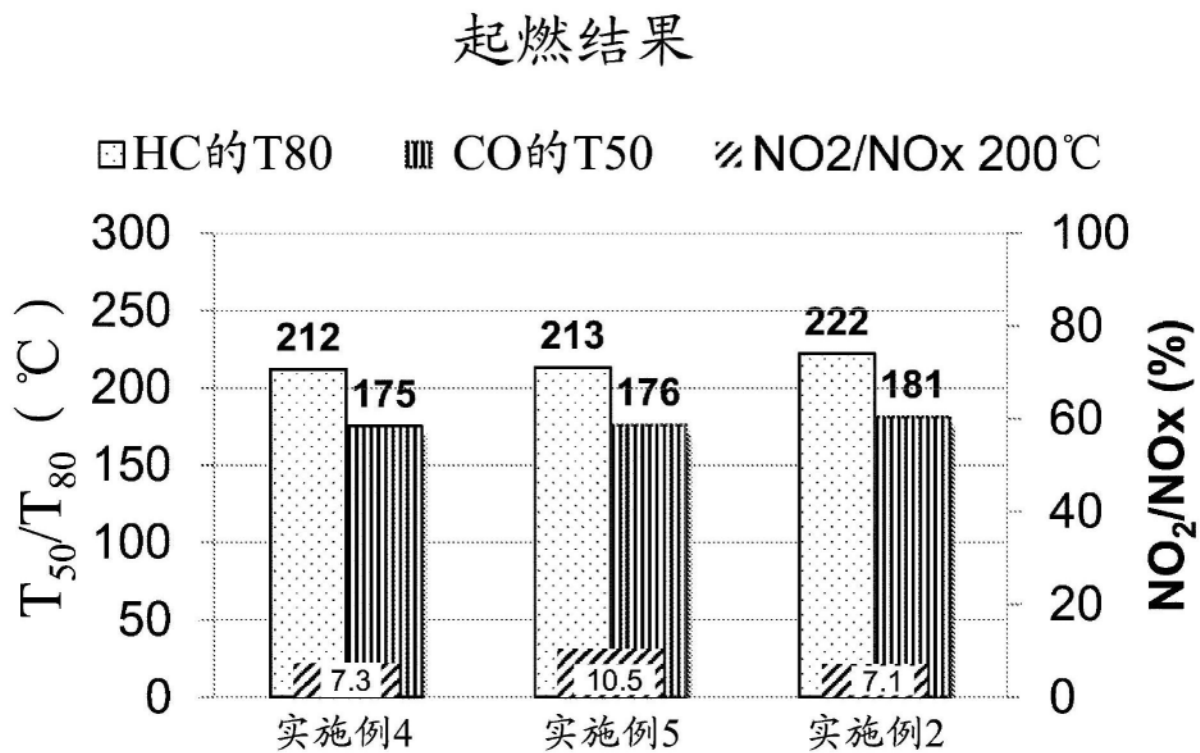


图5

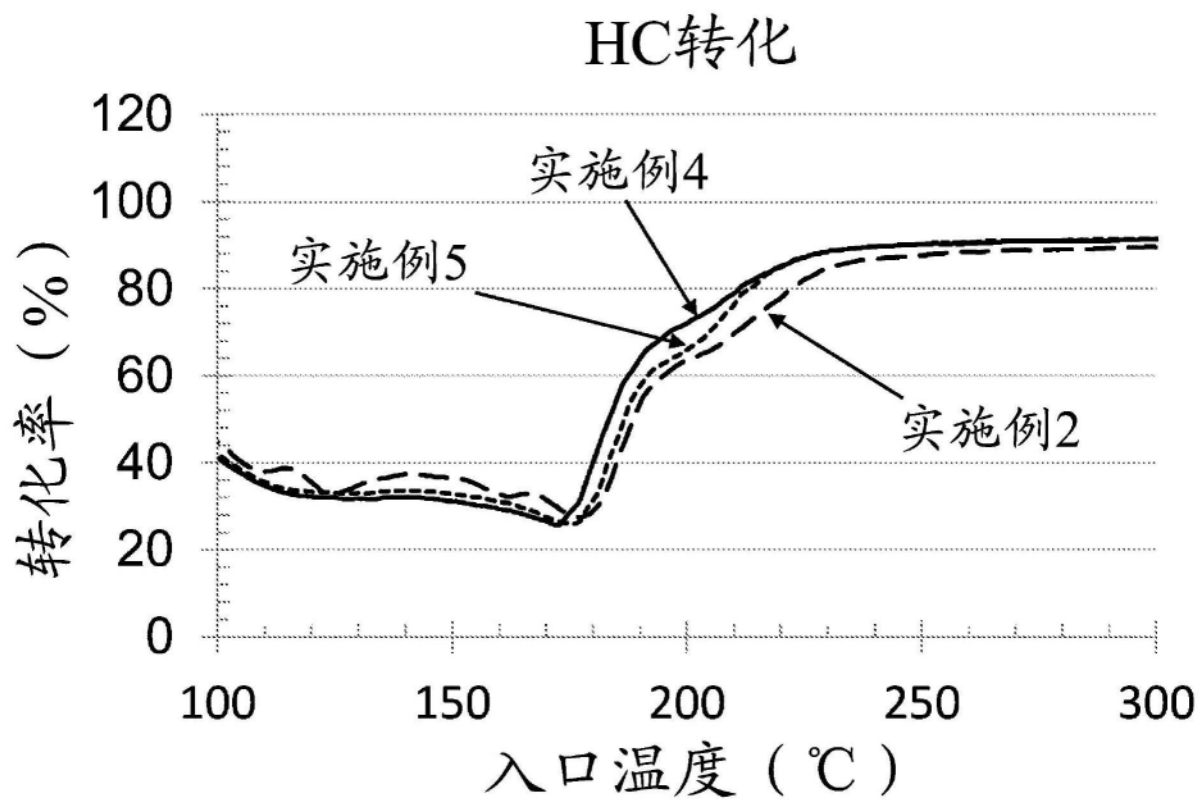


图6