



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107051574 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201610927292.2

(22) 申请日 2009.11.03

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107051574 A

(43) 申请公布日 2017.08.18

(30) 优先权数据
12/263,864 2008.11.03 US

(62) 分案原申请数据
200980153481.7 2009.11.03

(73) 专利权人 巴斯夫公司
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 M·T·考德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51) Int.Cl.
B01J 29/14 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/58 (2006.01)

审查员 朱婧

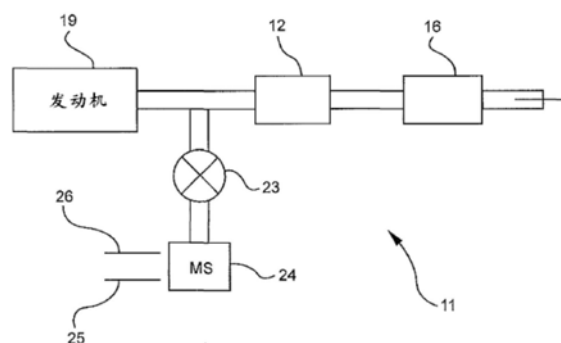
权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54) 发明名称

用于选择性氨氧化的双金属催化剂

(57) 摘要

描述了用于柴油机废气流处理的催化剂、方法和系统。在一个或多个实施例中,所述催化剂包含二氧化硅与氧化铝比率(SAR)小于约30的分子筛,所述分子筛包含离子交换的铜和离子交换的铂。还提供了包含此类催化剂的系统和废气处理的方法。



1. 一种用于将氨氧化为氮气和NO_x的催化剂,所述催化剂包含:

二氧化硅与氧化铝比率小于6的铝硅酸盐分子筛,所述分子筛包含通过离子交换法得到的离子交换的铜和离子交换的铂,所述催化剂进一步包含一定量零价的或金属的铂,其中零价的或金属的铂为尺寸介于10nm与50nm之间的良好多面性颗粒的形式,所述催化剂被涂布于耐火陶瓷支撑体上,所述催化剂对于将氨氧化到氮和NO_x有效。

2. 根据权利要求1所述的催化剂,其中所述离子交换的铂是经阳离子交换法使用铂前体来添加的。

3. 根据权利要求1所述的催化剂,其中所述铝硅酸盐分子筛包含沸石,所述沸石的晶体骨架类型选自FAU、MFI、MOR、BEA、HEU和OFF。

4. 根据权利要求1所述的催化剂,其具有基于活化涂层重量计的至多1重量%的铂和至多5重量%的铜。

5. 根据权利要求1所述的催化剂,其中基于催化剂总体积计在所述耐火陶瓷支撑体上所述分子筛的总负载在0.3g/in³至3.0g/in³的范围内。

6. 一种用于处理产生于柴油或稀燃车辆废气流中的排放物的方法,所述方法包括:

使车辆发动机废气流通过至少一种NO_x减排催化剂;和

使离开所述NO_x减排催化剂和含氨的所述废气流通过根据权利要求1的催化剂。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述NO_x减排催化剂是选自以下催化剂中的一种或多种:SCR催化剂、稀燃NO_x捕集催化剂、或者破坏导致从所述NO_x减排催化剂上泄露氨的NO_x的其它催化剂。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述分子筛包含沸石。

9. 一种用于处理废气流的系统,其包括:

SCR催化剂,其与所述废气流连通;

氨或氨前体注入口,其与所述废气流连通并且位于所述SCR催化剂上游;以及

如权利要求1所述的催化剂,其与所述废气流连通并且位于所述SCR催化剂下游。

10. 根据权利要求1所述的催化剂,其中

(a) 在铝硅酸盐分子筛上离子交换铜,

(b) 煅烧(a)中得到的铝硅酸盐分子筛,

(c) 在步骤(b)中得到的铝硅酸盐分子筛上离子交换铂。

用于选择性氨氧化的双金属催化剂

[0001] 本申请是申请号为200980153481.7的发明专利申请的分案申请,原申请的申请日为2009年11月3日,发明名称为:用于选择性氨氧化的双金属催化剂。

技术领域

[0002] 本发明公开了用于内燃机废气排放处理的催化剂、系统和方法,以及其制造和用于稀燃发动机(包含柴油机和稀燃汽油机)的方法。

背景技术

[0003] 柴油机废气是不均匀混合物,其含有微粒排放物(诸如烟炱)和气体排放物(诸如一氧化碳、未燃烧或部分燃烧的碳氢化合物和氮氧化物(统称为 NO_x))。通常将设置在一个或多个整体基底(monolithic substrate)上的催化剂组合物放置在发动机排气系统内,以将这些废气组分中的某些或全部转化为无毒化合物。

[0004] 氨选择性催化还原(SCR)是一种 NO_x 减排技术,其可用于实现柴油和稀燃发动机严格的 NO_x 排放目标。在氨SCR方法中, NO_x (由 $\text{NO}+\text{NO}_2$ 组成)与氨(或氨前体,诸如尿素)反应,以在通常由贱金属构成的催化剂上方形成双氮(N_2)。该技术能够在典型柴油机行驶工况下实现大于90%的 NO_x 转化率,因此其代表了用于实现积极 NO_x 减排目标的最佳方法之一。

[0005] 某些氨SCR催化剂材料的特有的特征为往往在典型行驶工况的低温部分期间在催化剂表面上的Lewis和**Brønsted**酸部位上保留有大量的氨。随后排气温度的增加可以使氨从氨SCR催化剂表面脱附并离开车辆排气管。使氨过量以提高 NO_x 转化率是另一种可能的情况,其中未反应的氨可从氨SCR催化剂上离开。

[0006] 氨SCR催化剂上的氨泄露带来许多问题。 NH_3 的嗅觉阈值在空气中为20ppm。眼睛和咽喉刺激在100ppm以上时十分明显,400ppm以上时发生皮肤刺激,空气中在500ppm时则为IDLH。 NH_3 是腐蚀性的,特别是其处于水性形式时。在废气催化剂的排气管路下游的较冷区域中冷凝 NH_3 和水将得到腐蚀性混合物。

[0007] 因此,希望在氨能够进入排气管之前将其除去或基本上还原。为此,采用了选择性氨氧化(AMO_x)催化剂,其目的在于将过量的氨转化为 N_2 。用于选择性氨氧化的理想催化剂应能够在车辆行驶工况下发生氨泄露的所有温度下转化氨,并且能产生最少量的氮氧化物副产物。后一项要求尤其关键,因为 AMO_x 催化剂所产生的任何 NO 或 NO_2 降低了废气处理系统的 NO_x 有效转化率。 AMO_x 催化剂还应产生最少量的 N_2O ,其是一种有效的温室气体。

[0008] 由金属氧化物(诸如 γ 氧化铝)上支撑的铂所构成的催化剂是已知最具活性的 NH_3 氧化催化剂,其显示出 NH_3 的起燃温度低于 250°C 。它们在氧化条件下从气流中移除 NH_3 时是非常有效的。然而,对 N_2 的选择性不足以高到适用于车辆排放系统。在 250°C 下, N_2 的选择性小于50%,并且 NH_3 氧化的主要副产物为 N_2O 。随着温度的增加, N_2 的选择性降低。在 450°C 下,支撑的铂催化剂提供小于20%的 N_2 的选择性,并且大部分的产物由 NO 和 NO_2 组成。因此,希望氨氧化催化剂具有可与支撑的铂催化剂相当的活性,而且在 250°C 到 450°C 的整个温度范围内 N_2 的选择性大于60%,该温度范围是柴油车辆行驶工况的相关温度范围。

发明内容

[0009] 本发明的方面涉及用于废气处理的催化剂、方法和系统。

[0010] 用于将氨氧化为氮和 NO_x 的催化剂的第一实施例,该催化剂包含:二氧化硅与氧化铝比率(SAR)小于约30的铝硅酸盐分子筛,该分子筛包含离子交换的铜和离子交换的铂。在具体实施例中,SAR可小于约10或6。在一个或多个实施例中,催化剂进一步包含一定量的零价的或金属的铂。

[0011] 在一个或多个实施例中,通过铂络合物前体的阳离子交换法来将铂加入催化剂。示例性铂前体可选自:四氨合铂(II)盐、四氨合铂(IV)盐、四氯铂(II)盐、六氯铂(IV)盐、氢氧化铂、铂水合物、双(乙酰丙酮)铂(II)及它们的组合。

[0012] 铝硅酸盐分子筛可包含沸石,所述沸石的晶体骨架类型选自FAU、MFI、MOR、BEA、HEU和OFF。

[0013] 在一个或多个实施例中,该催化剂在约250℃下能够催化氨以进行基本上完全转化。在实施例中,该催化剂能够提供大于约60%的选择性以用于在约250℃下将氨氧化为双氮。根据一个或多个实施例,该催化剂能够提供大于约60%的选择性以用于在约400℃下将氨氧化为双氮。

[0014] 本发明的另一方面涉及一种用于处理产生于柴油或稀燃车辆废气流中的排放物的方法,该方法包括:使车辆发动机废气流通过至少一种 NO_x 减排催化剂;和使离开 NO_x 减排催化剂和含氨的废气流通过氧化催化剂,该氧化催化剂包含具有离子交换的铂和离子交换的铜的分子筛,该分子筛的二氧化硅与氧化铝比率(SAR)小于约15。根据一个或多个实施例, NO_x 减排催化剂是选自以下催化剂中的一种或多种:SCR催化剂、稀燃 NO_x 捕集催化剂或者破坏导致从 NO_x 减排催化剂上泄露氨的 NO_x 的其它催化剂。

[0015] 在具体实施例中, NO_x 减排催化剂和氧化催化剂组合物被设置在单独的基底上。或者,在其它实施例中, NO_x 减排催化剂和氧化催化剂被设置在同一基底上。

[0016] 本发明的另一方面涉及一种用于处理废气流的系统,其包括:与废气流连通的SCR催化剂、与废气流连通并且位于SCR催化剂上游的氨或氨前体注入口、和与废气流连通并且位于SCR催化剂下游的如本文所述用于将氨氧化为氮和 NO_x 的催化剂。

附图说明

[0017] 图1示出排放物处理系统的实施例的示意图;

[0018] 图2A示出通过 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的离子交换制备的Pt+β沸石催化剂的放大20,000倍的透射式电子显微图像,并且插图示出铂颗粒的细节;

[0019] 图2B示出通过Pt(IV)的始润浸渍制备的Pt+β沸石催化剂的放大50,000倍的透射式电子显微图像,并且插图示出铂颗粒的细节;

[0020] 图3示出针对比较例1D(圆形)和实例1G(方形),随着温度的变化的 NH_3 转化百分比(实线)和 N_2 选择百分比(虚线)的曲线图;

[0021] 图4示出针对比较例1D(不含铜)以及实例1E(1.12重量%的铜)、实例1F(2.12重量%的铜)、实例1G(3.19重量%的铜),随着温度的变化的 NH_3 在250℃(圆形)下的转化百分比以及 N_2 在250℃(方形)和400℃(三角形)下的选择百分比的曲线图;和

[0022] 图5示出针对实例1E和1H(圆形)以及实例1J和1K(方形),在新制备状态(实线)和

老化状态(虚线)下的NH₃转化百分比的曲线图。

具体实施方式

[0023] 在描述本发明的若干示例性实施例之前,应当理解,本发明并不限于以下具体实施方式中所述的构造或处理步骤的细节。本发明能够具有其它实施例,并且能够以各种方式来进行实践或实施。

[0024] 如在本说明书和所附权利要求书中所用,除非上下文中明确规定,否则单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括多个指代物。因此,例如,提及“一种催化剂”时,其包括两种或两种以上催化剂的混合物等。

[0025] 如本文所用,术语“减排(abate)”意指减少了量,而“减排(abatement)”意指量的减少,所述减少可由任何方式所引起。当出现于本文中时,术语“废气流”和“发动机废气流”是指发动机流出物,以及是指一种或多种其它催化剂系统元件(包括但不限于柴油机氧化催化剂和/或滤烟器)下游的流出物。

[0026] 如本文所用,“离子交换的”或“金属交换的”(例如“铜交换的”)意指金属是被支撑在分子筛材料之上或之内。至少一些金属处于离子形式,并且在一个或多个实施例中,一部分金属可以处于零价的或金属的形式或者可以处于金属氧化物聚合体形式。如本文中所述,催化剂中金属的重量百分比是指特定金属(例如铜或铂)的重量与其中支撑有金属的活化涂层(washcoat)的重量之比。

[0027] 本发明的方面涉及用于废气处理的催化剂、方法和系统。在用于将氨氧化为氮和NO_x的催化剂的一个实施例中,该催化剂包含:二氧化硅与氧化铝比率(SAR)小于约30、如小于约10以及更具体来说小于约6的硅铝酸盐分子筛。在一些实施例中,通过离子交换支撑于分子筛上的具有小于约1重量%的铂和小于约5重量%的铜的催化剂在小于约250℃的温度下提供氨的基本上完全转化。在一个或多个实施例中,该催化剂具有大于约60%的选择性以用于在约250℃和在约400℃下将氨氧化为氮。

[0028] 根据一个或多个实施例,该催化剂可以作为活化涂层被设置在整体基底上。如本文所用以及如在Heck、Ronald和Robert Farrauto在Catalytic Air Pollution Control, New York:Wiley-Interscience,2002,第18-19页中所述,活化涂层包含设置在整体基底表面或另一活化涂层上的组分不同的材料层。催化剂可以含有一个或多个活化涂层,并且各活化涂层可以具有独特的催化功能。在一个或多个实施例中,基于催化剂总体积计在基底上分子筛的总负载在约0.3g/in³至约3.0g/in³的范围内。

[0029] 用于一个或多个实施例中的基底可以包括流通蜂窝基底,其包含沿基底纵轴延伸的多个细小的、大体上平行的气流通路。在其它实施例中,该基底包括壁流基底,并且催化剂可以被设置在壁流过滤器基底的多孔壁内。

[0030] 本发明的其它方面涉及用于处理产生于柴油或稀燃车辆的废气流中的排放物的方法和系统。在一个实施例中,该方法包括:使车辆发动机废气流通过至少一种NO_x减排催化剂,其可以包括SCR催化剂或其它NO_x减排装置;使离开NO_x减排催化剂的废气流(可能含氨)通过选择性氨氧化催化剂。在一个实施例中,选择性氨氧化催化剂具有支撑于分子筛上的约0.2重量%的离子交换的铂和约3.0重量%的离子交换的铜。在一个或多个系统实施例中,NO_x减排催化剂和选择性氨氧化催化剂组合物被设置在单独的基底上。在替代性系统实

施例中,NO_x减排催化剂和选择性氨氧化催化剂被设置在同一基底上。

[0031] 根据一个或多个实施例,提供了氨氧化催化剂。氧化为N₂的净氨氧化法是以两个化学上不同的步骤进行。在第一步骤中,NH₃通过与O₂反应转化为NO,如化学计算方程式1所示。

[0032] $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ 方程式1

[0033] 本领域公认的是,NO是在支撑贵金属(PGM)催化剂上的氨氧化的主要产物。双氮是在二级过程中产生的,该二级过程根据化学计算方程式2使未反应的NH₃与NO或NO₂(统称为NO_x)化合。

[0034] $4\text{NO}_x + 4\text{NH}_3 + (3-2x)\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 方程式2

[0035] 两个其它的二级过程在测定氨氧化催化剂的选择性时十分重要。氧化亚氮(N₂O)可以根据方程式3由NO产生,并且NO₂可以根据方程式4产生。

[0036] $2\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2\text{O} + (2x-1)/2\text{O}_2$ 方程式3

[0037] $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 方程式4

[0038] 方程式1-4通常均由支撑铂催化剂进行催化,并且在不同温度下这些过程的相对速率决定氧化产物的分布。方程式2等同于SCR方法,并且将由多种已知SCR催化剂(包含含铜分子筛)中的任一种来催化。包括用于催化方程式2的组分通常能具有增加催化剂净N₂的选择性的作用。在本发明的一些实施例中,用于催化方程式2的其它组分将包含在催化剂活化涂层中。在特定的实施例中,用于催化方程式2的组分将是铜交换的分子筛。在更具体的实施例中,PGM将被直接支撑在铜交换的分子筛之上或之内。

[0039] 基底

[0040] 根据一个或多个实施例,用于氨氧化催化剂的基底可以是通常用于制备汽车催化剂的那些材料中的任一种,并且将通常包含金属或陶瓷蜂窝结构。可以采用任何合适的基底,诸如整体流通基底,其具有从基底的进口延伸至出口面以使得通路对流体流开启的多个细小的、平行的气流通路。这些通路(从其流体进口到其流体出口基本上为直线路径)是由壁体所界定,在所述壁体上涂布有作为活化涂层的催化剂材料,以便气体流动通过这些通路以接触催化剂材料。整体基底的流动通路为薄壁通道,其可以为任何合适的截面形状,诸如梯形、矩形、方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等等。此类结构可以含有以每平方英寸横截面(cps)计约60个到约1200个或更多进气口开孔(即,“单元”)。代表性的市售流通基底是Corning 400/6堇青石材料,该材料是由堇青石构造并且具有400cps以及6密耳的壁厚度。然而,应当理解,本发明并不限于特定的基底类型、材料或者几何形状。

[0041] 在替代性实施例中,基底可以是壁流基底。通常,每个通路在基底体一端由无孔栓塞堵住,并且替代通路在相对端面上堵住。这要求气体流经壁流基底的多孔壁以通过该部分。此类整体基底可以含有以每平方英寸横截面计多达约700或更多的流体通路,虽然也是可使用比较少的流体通路。例如,基底可以以每平方英寸计具有约7至600个(更通常是约100至400个)的单元。这些单元的横截面可以是矩形、方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或者是其它的多边形。壁流基底的壁厚度通常介于0.002与0.1英寸之间。优选的壁流基底的壁厚度介于0.002与0.015英寸之间。代表性的市售壁流基底是Corning CO基底,该基底是由多孔堇青石构造。然而,应当理解,本发明并不限于特定的基底类型、材料或者几何形状。

[0042] 陶瓷基底可以由任何合适的耐火材料制成,例如,堇青石、堇青石-α氧化铝、氮化

硅、锆石莫来石(zircon mullite)、锂辉石、氧化铝-氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、 α 氧化铝、铝硅酸盐等等。

[0043] 可用于本发明的实施例的双金属催化剂复合物的基底本质上还可以为金属,并且可由一种或多种金属或金属合金构成。示例性金属支撑体包括耐热金属和金属合金,诸如钛和不锈钢,以及其中铁为基本或主要组分的其它合金。这些合金可以含有镍、铬和/或铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可以包含至少15重量%的合金,例如10-25重量%的铬、3-8重量%的铝和多达20重量%的镍。这些合金还可含有少量或痕量的一种或多种其它金属,诸如锰、铜、钒、钛等等。金属基底可以采用各种形状,诸如波纹板或整体形式。代表性的市售金属基底是由Emitec制造的。然而,应当理解,本发明并不限于特定的基底类型、材料或者几何形状。金属基底表面可以在高温(例如1000℃和更高)下氧化,以在基底表面上形成氧化物层,从而提高合金的耐腐蚀性并且有助于活化涂层附着于金属表面。

[0044] 催化剂组成和制备

[0045] 虽然本发明不限制于任何具体理论,但是根据以下假设来设计催化剂的一个或多个实施例:(1)NO是根据方程式1的 NH_3 氧化初始产物,并且净 NH_3 转化率是由该过程的速率决定;(2)NO是根据方程式2-4得到的所有其它氮产物种类的共同中间体,并且 N_2 的选择性是由涉及NO中间体的这些二级反应的相对速率决定;(3)其自身为良好SCR催化剂的PGM支撑体的使用开启了增加方程式2净速率的其它化学反应通道,从而有利于形成 N_2 。所有这些假设为选择性氨氧化催化剂设计的一般范例提供了建议,其中PGM是被支撑于SCR组分上,或者是直接与SCR组分缔合。这种方法不同于双功能 NH_3 氧化催化剂设计的替代性途径,在替代性方法中,PGM被放置于化学和物理上独立于SCR组分的支撑体之上。前一种方法比后一种具有若干优点。这简化了催化剂的制造,因为仅需要单个活化涂层。这容易适用于其中不能使用两个催化剂层的情况,诸如在壁流过滤器中。最终,使得所有催化功能在物理上紧密接近(在同一支撑体上),从而能提高对希望的 N_2 产物的选择性。

[0046] 本发明的一个或多个实施例使用分子筛,并且具体来说,使用具有低的二氧化硅与氧化铝比率(SAR)的沸石分子筛支撑体。通过降低SAR,每克沸石的离子交换部位数量有所增加。这降低了铜离子从离子交换部位移开以与铂活性部位形成聚合体的概率。增加SAR的一般接受范例能增加催化的稳定性,从而脱离本发明的方法和催化剂。在一些实施例中采用的第二策略是通过涂覆铂前体之前的高温煅烧将铜固定于分子筛。这也使得未与分子筛上离子交换部位缔合的铜离子(下文称为游离铜)可能迁移至铂活性部位的概率最小化。

[0047] 还希望控制铜的形态。存在于铂离子交换过程或催化剂涂布过程期间的游离 Cu^{2+} 导致催化剂活性较低和/或热液稳定性较差。根据一个或多个实施例,催化剂的稳定性相对于 NH_3 转化率是通过支撑体上高密度的 H^+ 部位来增加,这有利于铜作为分离的 Cu^{2+} 部位而不是作为氧化物聚合体来分散。这可防止形成非活性 $\text{Pt}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}$ 系综。

[0048] 根据以上的设计标准,根据本发明的一个或多个实施例的催化剂可以通过以下方式制备:在低SAR的分子筛上离子交换水性金属前体,然后离子交换水性铂前体。在第一步骤中,可将来自周期表的VB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族、IB族或HIB族中的一个族的金属溶于合适的溶剂,例如水。通常,从经济和环境方面来看,优选的是金属可溶性化合物或络合物的水溶液。示例性金属包含铜(IB族)和铁(VIIB族)。对于本发明来说,术语“金属前体”意指可以分散于分子筛支撑体上以提供催化活性的金属组分的任何化合物、络合物等等。对于

示例性IB族金属铜,适合的络合物或化合物包括但不限于无水和水合硫酸铜、硝酸铜、乙酸铜、乙酰丙酮铜、氧化铜、氢氧化铜和铜氨络物的盐(例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$)。代表性的市售铜源是来自Strem Chemicals公司的97%乙酸铜,其可以含有痕量的其它金属,尤其是铁和镍。然而,应当理解,本发明不限于具体类型、组成或纯度的金属前体。然后,可以将所需的分子筛加入该金属组分的溶液中以形成悬浮液。示例性分子筛包括但不限于具有一种以下晶体结构的沸石:CHA、BEA、FAU、MOR、MFI。

[0049] 可以允许该悬浮液反应,以便铜组分被分布到分子筛上。在一些情况下,可以加热悬浮液以增加离子交换速率并且更有效地分布铜离子。这可以使铜离子优先地分布于分子筛的孔隙通道中,以及分布于分子筛的外表面上。铜可以铜(II)离子、铜(I)离子、或氧化铜的形式来分布。在铜分布于分子筛上之后,分子筛可以从悬浮液的液相中分离,洗涤并且干燥。分子筛还可在高温下煅烧以固定铜,这增加了如先前所述的成品催化剂的 NH_3 活性。

[0050] 在第二制备步骤中,将铂前体溶于合适的溶剂,例如水。通常,从经济和环境方面来看,优选的是铂可溶性化合物或络合物的水溶液。一般而言,使用化合物或络合物形式的铂前体以实现前体在支撑体上的分散。对本发明来说,术语“铂前体”意指在煅烧或使用初始相之后离解或者转化为催化活性形式的任何化合物、络合物等等。铂络合物或化合物包括但不限于氯化铂(例如 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 的盐)、氢氧化铂(例如 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ 的盐)、铂氨络物(例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ 的盐)、铂水合物(例如 $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ 的盐)、双(乙酰丙酮)铂以及混合的化合物或络合物(例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$)。优选阳离子铂络合物,以便有效地交换与分子筛缔合的活动阳离子。代表性的市售阳离子铂源是来自Strem Chemicals公司的99%的六氯铂酸铵,其可以含有痕量的其它贵金属。然而,应当理解,本发明不限于具体类型、组成或纯度的铂前体。分子筛可以悬浮于适合载剂(例如水)中并且与溶液中的铂前体反应。示例性分子筛包括但不限于具有一种以下晶体结构的沸石:CHA、BEA、FAU、MOR、MFI。附加的处理步骤可以包括通过酸性组分(例如乙酸)或碱性组分(例如氢氧化铵)来固定、化学还原(例如通过氢)或煅烧。两个步骤一起提供了含铜和铂的分子筛,铜和铂根据先前所述的设计范例应该在分子筛上物理分离。

[0051] 活化涂层

[0052] 根据一个或多个实施例,催化剂是作为沉积于(即,涂布于和附着于)基底上的活化涂层来涂覆。为向基底涂覆催化剂层,将催化剂的磨碎颗粒(包含铂组分金属沸石组分)悬浮于适当的载剂(例如水)中以形成浆液。可以将其它促进剂和/或稳定剂和/或表面活性剂以混合物、在水中的溶液或水溶性载剂来加入浆液中。在一个或多个实施例中,将浆液研细以使得基本上所有固体均具有平均直径小于约10微米(即,介于约0.1–8微米之间)的粒径。研细可以在球磨机、连续艾格尔磨机(Eiger mill)或其它类似设备中完成。在一个或多个实施例中,悬浮液或浆液的pH为约2至小于约7。如有必要,可以通过向浆液添加足量的无机或有机酸来调节浆液的pH。应注意,没有向浆液添加可能配位至铜和转移铜的物类。浆液的固体含量可能为例如约20–60重量%,并且更具体来说约35–45重量%。然后,可以将基底浸入浆液中,或者可以将浆液涂布于基底上,使得在基底上沉积所需的催化剂层负载。此后,涂布的基底在约100℃下干燥并且通过在例如300–650℃下加热煅烧约1小时至约3小时。干燥和煅烧通常是在空气中进行。如有必要,可以重复涂布、干燥和煅烧过程,以在支撑体上得到最终所需的催化剂负载。在一些情况下,不可能完全移除液体和其它挥发性组分,

直到催化剂进入使用并在操作期间遇到高温为止。

[0053] 煅烧后,通过计算涂布基底重量与未涂布基底重量之差来测定催化剂负载。如对本领域的技术人员显而易见,通过改变涂布浆液的固体含量和浆液黏度,可以改变催化剂负载。或者,可以反复将基底浸没于涂布浆液中,然后如上所述那样移除过量浆液。在具体实施例中,基底上的活化涂层负载是介于约 0.2g/in^3 至约 3.0g/in^3 之间,或者通常约 1.0g/in^3 至 2.5g/in^3 。

[0054] 用于处理排放物的方法

[0055] 根据本发明的一个或多个实施例,提供了用于处理产生于稀燃或柴油车辆的废气流中的排放物的方法。一个或多个实施例的 NO_x 减排催化剂包含选择性催化还原(SCR)催化剂、或破坏导致 NO_x 减排催化剂的可能氨排放或氨泄露的 NO_x 的其它催化剂。

[0056] NO_x 减排催化剂和氧化催化剂组合物可以作为活化涂层设置在同一或单独的基底上。此外,SCR催化剂和选择性氨氧化催化剂可以位于同一催化剂外壳内,或者可以位于不同催化剂外壳内。

[0057] 根据一个或多个实施例的发动机处理系统包括测量系统,其用于测量连续地或以周期性间隔进入废气流的氨或氨前体或不同氨前体的混合物。

[0058] 在图1中示意性绘制了发明的排放物处理系统的一个实施例。如在图1中可见,含气体污染物(包括未燃烧的碳氢化合物、一氧化碳和 NO_x)和颗粒物质的废气是通过表示为11的排放物处理系统传送。含气体污染物(包括未燃烧的碳氢化合物、一氧化碳和 NO_x)和颗粒物质的废气从发动机19传送到废气系统中的下游位置,其中还原剂(即,氨或氨前体)加入废气流。通过喷嘴(未示出)将还原剂作为喷雾注入废气流。在一条管路25上所示的含水尿素可以用作氨前体,其可以与另一管路26上的空气在混合站24内混合。可以使用阀门23来测量废气流中转化为氨的含水尿素的精确量。

[0059] 具有加入氨的废气流被传送到SCR催化剂基底12。在通过第一基底12时,废气流的 NO_x 组分通过用 NH_3 对 NO_x 的选择性催化还原来转化为 N_2 和 H_2O 。另外,出现于进口区的过量 NH_3 可以通过下游氨氧化催化剂16进行氧化来转化为 N_2 和 H_2O 。

[0060] 将通过以下实例来更全面的描述本发明的实施例,而并不旨在以任何方式来限制本发明。

[0061] 实例1A-1T催化剂的制备

[0062] 一般沸石催化剂上Pt+Cu的制备是通过顺序地离子交换 Cu^{2+} 随后离子交换阳离子铂络合物来完成。在一个实例中,铜交换的Y沸石是通过首先在1250mL去离子水中溶解75g(375mmol)乙酸铜水合物来制备,确保所有乙酸铜已溶解。向所得蓝色溶液缓慢添加500g(挥发性游离固体碱)Zeolyst CBV500Y型沸石,从而得到悬浮液中约30重量%的固体含量。pH调节到4.5(± 0.1)并且悬浮液在室温下搅拌24小时。将pH重新调节到4.5(± 0.1),将样本搅拌一个多小时。固体通过过滤收集,再悬浮,搅拌10分钟,然后通过过滤再收集。所得滤饼用去离子水洗涤三次。湿粉在 130°C 下干燥过夜,然后在 640°C 下煅烧一小时。煅烧固体的组成分析显示3.0%的铜含量(挥发性游离铜金属碱)。

[0063] 在100mL去离子水中制备含0.37g(1.9mmol)Pt(如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OH}]_2$)的溶液。使用氢氧化物前体的优点在于,铂交换过程的副产物仅为水。向375mL去离子水加入195g煅烧的铜交换沸石。经过至少一个小时,将含铂溶液逐滴加入沸石悬浮液中。加入两滴浓硝酸以将

pH降低到5.0。固体通过过滤收集,再悬浮于500mL去离子水中,并且搅拌10分钟。再收集固体之后,粉末在130℃下干燥过夜。组成分析显示3.0%的铜和0.23%的铂(挥发性游离金属碱)。铂交换过程使得在初始的铜交换沸石样本中没有可测得到的铜损失。此外,如果所有加入的铂均与沸石缔合,则最终的沸石铂含量正是所希望的。对来自铂交换过程的母液的组成分析显示没有可溶性铂存在的证据,表明十分良好地控制了铂形态。

[0064] 为制备用于反应器测试的催化剂,将催化剂粉末悬浮于去离子水中并研磨,以提供通常在 $x_{90}=5-10\mu\text{m}$ 范围内的目标粒径。为提高催化剂粉末对基底的附着,通常向浆液加入胶态氧化锆粘合剂。胶态氧化锆具有降低黏度和使催化剂涂层能够有较高固体含量的附加作用。对浆液中铜形态的控制是希望防止铜的再增溶,因为不稳定的铜会导致较差的活性。通过保持pH高于4并且确保没有能络合 Cu^{2+} 的诸如乙酸盐的物类存在,可实现可溶性 Cu^{2+} 的最少化。然后,将外径(OD)1.0英寸和长3.0英寸的尺寸以及400/6.5的单元几何形状的陶瓷整体浸入浆液若干秒,移除,并且排水。使用压缩空气流来移除过量的浆液。湿催化剂样本首先在130℃下干燥,然后在空气中约600℃下灼烧。

[0065] 除非另外指明,否则以单元尺寸400cpsi且壁厚度6.5密耳的完全成型的整体来测试所有催化剂。测试前,将整体刮削成具有大约144个完整通道的方形截面。将催化剂样本放置于四室型气体反应器中。标准进气条件如下: $\text{NH}_3=500\text{ppm}$, $\text{NO}=0$, $\text{O}_2=10\%$ (以空气输送), $\text{H}_2\text{O}=5\%$,平衡物= N_2 。针对每个样本调节总气流,以提供100,000/小时的气体每小时空间速度(GHSV)。标准温度条件是200℃、215℃、230℃、245℃和400℃。催化剂是以新制备状态以及在750℃下5小时的老化程序之后在空气中用含10%的水的馈送流来测试。老化程序被设计成模拟车辆上在大部分催化剂寿命之后的热液热应力。

[0066] 根据本发明的一个或多个实施例设计的催化剂已显示出在新制备状态下较高的 NH_3 转化率和较高的 N_2 的选择性。此类催化剂的热液稳定性更难以确定,尤其是在分布有铂的SCR组分含有铜的情况下。先前的经验已显示,向铂浸渍的铁-β沸石添加外源铜提供了具有在新制备状态下极高的 N_2 的选择性和介于250℃与300℃之间的 NH_3 起燃温度 T_{50} 的催化剂。在低至650℃下热液老化后, T_{50} 移动到高于350℃,并且在750℃的更真实温度下老化后, T_{50} 高于400℃。组分更简单的催化剂1Q(包含通过离子交换用铂后处理的铜交换β沸石)提供在250℃下95%的新制备的 NH_3 转化率,但在老化之后转化率为零(1R)。老化后的活性损失归因于铜的存在,因为不含铜的比较性催化剂1N、10和1P清楚表明氢型β沸石上的铂活性很高并且稳定至800℃。这表示,铜能与铂互相作用以形成局部聚合体,与单独的铂相比对 NH_3 氧化的活性更低。因此,设计支撑于含铜材料上的铂催化剂时的一个重要因素在于,主要通过确保铂和铜活性部位保持物理分离来使这些不利的相互作用最小化。

[0067] 表1显示支撑于β沸石上的0.2重量%的铂(金属碱)的 NH_3 活性数据,其是通过直接始润浸渍阴离子铂(IV)前体(比较例1L和1M)或使用 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{OH}]_2$ 在pH4-5下溶液离子交换(比较例1N、10和1P)来制备的。在新制备状态下,浸渍催化剂1L在250℃下的 NH_3 转化率仅为64%,而离子交换催化剂1N的 NH_3 转化率则为93%。在进行了设计用于模拟大部分车辆寿命的750℃下热液老化程序之后,浸渍催化剂1M在250℃下仅转换7%的 NH_3 ,而离子交换催化剂10仍能转换95%的 NH_3 (10)。在800℃下热液老化(1P)之后,离子交换催化剂仍能转化大于90%的 NH_3 。

[0068] 离子交换催化剂的较高活性和较高稳定性是与不同于浸渍催化剂的铂形态有关。

图2A示出在450℃下制备煅烧后 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子交换催化剂的200keV透射式电子显微(TEM)图像(放大20,000倍)。该样本等同于表1中的比较例1N。图2A的插图示出铂颗粒的细节。铂以尺寸介于10nm与50nm之间的较大良好多面性颗粒存在。图2B中,图像是 β 沸石上0.2重量%的铂(金属碱)的200keV透射式电子显微图(放大50,000倍),其是通过始润浸渍 $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ 然后在450℃下煅烧来制备。该样本等同于比较例1L。图2B的插图示出铂颗粒的细节。对比离子交换催化剂,图2B中所示浸渍催化剂中的铂颗粒要小很多并且更缺乏规则多面性,并且平均尺寸范围是5-10nm。对具有较大铂粒径的样本所观察到的较高活性和催化稳定性与通常接受的理解相反,即,高的铂分散性增加催化剂活性,并且在操作期间的铂烧结和颗粒生长以及老化是催化剂失活的主要机制。在不以任何具体理论限制本发明的情况下,建议的是,在支撑铂催化剂上的 NH_3 氧化反应对结构十分敏感,并且优先发生于特殊铂晶体面上,而不是边缘或台阶上。通过优先以高产量形成活性铂晶体面,与通过浸渍法制备的组分相同的催化剂相比, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子交换法产生活性更高并且更稳定的 NH_3 氧化催化剂。因此,一种或多种实施例的设计纳入了新的认识:(1)较大良好多面性铂颗粒是用于提供高活性 NH_3 氧化催化剂的所需形态;(2)相对于标准浸渍法,通过离子交换铂前体可更有效地产生分子筛支撑体上的较大良好多面性铂颗粒。

[0069] 图3比较两种催化剂的 NH_3 氧化分布特征。比较例1D包含分布在低二氧化硅Y沸石上的铂,并且示出与单独铂 NH_3 氧化催化剂一致的活性和选择性分布特征。 NH_3 起燃温度低于250℃,并且 N_2 的选择性随着温度增加而单调降低。催化剂1G包含分布在低二氧化硅Y沸石上的铂,在该低二氧化硅Y沸石上已预先通过离子交换设置了铜,如上所述。因此,1G具有与比较例1D等同的铂负载,但另外含有2.5%的铜。实例1G的催化剂提供与比较例1D相同的 NH_3 转化分布特征,但由于铜的存在, N_2 的选择性相对于单独铂催化剂大致有所增加。这是由于1A中铜离子能够催化方程式2的结果,以便 N_2 的产生在动力学上与 N_2O 产生或 NO_x 解吸竞争。因此,这些数据证实了使用SCR催化剂作为支撑体来设计选择性 NH_3 氧化催化剂的一般范例的有效性。

[0070]

表 1: 与组成、结构和制备方法有关的在沸石和金属交换沸石上所支撑的铂的活性。

实例	沸石结构类型 ^a	SAR ^b	铂方法	铂 ppm ^c	铜 % ^d	活化涂层负载 g/in ³	老化温度/时间/ H ₂ O ^e	NH ₃ 转化率% 250°C	N ₂ 选择性% 250°C	NH ₃ 转化率% 400°C	N ₂ 选择性% 400°C
1A	FAU	5.2	EX ^f	1925	2.02	1.493	新制备	98	73	98	67
1B	FAU	5.2	EX	1925	2.02	1.493	750/25/10	98	71	98	48
1C	FAU	5.2	EX	1925	2.02	1.479	750/25/0	94	74	98	62
1D	FAU	5.2	EX	2239	0	1.441	750/25/10	94	57	98	23
1E	FAU	5.2	EX	2107	1.12	1.525	750/25/10	95	62	99	40
1F	FAU	5.2	EX	1916	2.12	1.424	750/25/10	93	78	97	53
1G	FAU	5.2	EX	2003	3.19	1.483	750/25/10	94	81	98	50
1H	FAU	5.2	EX	2107	1.12	1.525	新制备	95	60	98	53
1I	FAU	5.2	EX	2328	1.19	1.398	新制备	0	-	19	95
1J	FAU	30	EX	1799	0.54	1.61	新制备	58	80	98	46
1K	FAU	30	EX	1799	0.54	1.61	750/5/10	7	91	97	58
1L	BEA	30	IM ^g	2000	-	1.487	新制备	64	66	98	42
1M	BEA	30	IM	2000	-	1.449	750/25/10	7	74	96	48
1N	BEA	30	EX	2340	-	1.695	新制备	93	56	99	47
1O	BEA	30	EX	2340	-	1.695	750/25/10	95	54	99	33
1P	BEA	30	EX	2340	-	1.695	800/25/10	90	55	98	34
1Q	BEA	30	EX	2030	1.42	1.653	新制备	95	95	99	80
1R	BEA	30	EX	2030	1.42	1.771	750/25/10	0	-	42	92
1S	CHA	30	EX	2271	2.01	1.466	新制备	20	97	98	89
1T	CHA	30	EX	2271	2.01	1.446	750/25/10	3	97	87	97

^a 按照国际沸石协会的名称; ^b 二氧化硅与氧化铝的比率, 定义为 SiO₂/Al₂O₃; ^c 克铂/克活化涂层; ^d 克铜/克活化涂层; ^e °C/小时/百分比(空气中); ^f 使用 Pt(NH₃)₄²⁺ 的离子交换; ^g 始润浸渍。

[0071] 表1中的催化剂1A、1B和1C按如上所述进行制备。这些样本的评估数据说明低二氧化硅Y沸石上Pt+Cu催化剂的较高的热和热液稳定性。在存在或不存在水蒸汽的情况下于

750℃下进行25小时的老化未影响250℃下的NH₃转化率和N₂的选择性。在10%水蒸汽中热液老化后,在400℃下N₂的选择性损失较小,而选择性则从如所制备的样本1a中的69%降低到了热液老化样本1b中的48%。这可能与在热液条件下受到SAR降低不利影响的Y沸石的物理稳定性有关。因此存在针对催化稳定性的最佳折衷:(1)通过降低SAR最大化离子交换部位的数量。(2)通过增加SAR最小化热液脱铝。针对各给定应用,最佳催化剂必须平衡这两种考虑。

[0072] 催化剂1D、1E、1F和1G为Pt+Cu,并且具有介于1916ppm与2150ppm之间共有的铂负载和0到3.0重量%的铜负载范围。图4示出相对于铜含量绘制的NH₃转化率和N₂的选择性结果。所有四种催化剂均在250℃下提供大于93%的NH₃选择性。在250℃和400℃下的N₂的选择性通常随铜含量的增加而增加,但N₂的选择性在接近3.0重量%的铜处到达稳定水平。通过氢来进行的程序控温还原表明:当大于约3.5%的铜时,铜交换Y沸石中开始存在一种以上的铜种类,产生能与铂互相作用的活动铜离子,从而降低了活性。因此,观察到NH₃转化率在高铜负载时受损。因此,铜负载的最佳窗口是介于2.5重量%的铜与3.5重量%的铜之间,这将提供最大选择性,同时最小化与铂的不利的相互作用。

[0073] 铜形态是决定催化剂活性的重要因素。实例1E按如上所述进行制备。实例1I在组分上相似,但在与乙酸铜离子交换之后未在640℃下煅烧Y沸石粉末。评估数据表明,煅烧步骤对于获得活性催化剂十分重要。对于在涂覆铂前体之前被煅烧的催化剂1E来说,NH₃转化率在250℃下为95%。另一方面,实例1T的NH₃转化率在250℃下为零,其制备时在涂覆铂前体之前并未煅烧。通过氢来进行的程序控温还原表明这与铜形态差异有关。在未经煅烧的低二氧化硅Y沸石中,H₂还原分布特征未示出明显的H₂摄取峰,而仅示出广泛和难辨别的H₂摄取分布特征,其指示在高度可变的局部环境中的铜。这种活动铜在随后的铂交换和涂布步骤期间不利地与铂相互作用,因而,用于NH₃氧化的铂活性降低。通过对比,在640℃下煅烧之后低二氧化硅Y沸石上的铜的相同样本在接近300℃处示出清晰的H₂摄取峰,以及0.5的H₂/Cu化学计量,表明铜在严格定义的离子交换部位中清晰的单电子还原。这种铜被很好地固定并且不活动,如观察到铂交换后母液中没有铜所表明的那样。这防止了铜与铂组分的相互作用,并且得到较高的NH₃氧化活性。

[0074] 实例1H和1J(包含Pt+Cu+Y沸石)按如上所述进行制备。它们具有相同的铜和铂负载,但两种催化剂的SAR不同。实例1H具有5.2的低SAR,而实例1J具有30的SAR。两种催化剂在新制备状态下均提供较高的活性和良好的N₂的选择性,如图5中通过实线所示。热液老化实例1J的高二氧化硅催化剂以提供实例1K导致在250℃下活性大大降低,并且NH₃转化率仅为7%。通过对比,热液老化低二氧化硅催化剂实例1H以提供实例1G产量仍然提供250℃下95%的转化率。两种组分和结构相同的Pt+Cu+Y沸石催化剂的这些数据表明,对于氨氧化来说,较低的SAR是增加催化剂稳定性的因素。这脱离了基于沸石催化剂催化的其它反应的普遍认识,其认为高SAR增加稳定性。

[0075] 对实例1J、1Q和1S的活性和N₂的选择性数据的比较示出,在Pt+Cu+沸石NH₃氧化催化剂中分别将沸石结构从FAU变为BEA再变为CHA的结果。基于高二氧化硅BEA沸石的实例1Q提供250℃下95%的NH₃转化率,并且实例1J的高二氧化硅FAU提供58%的NH₃转化率。基于CHA沸石的实例1S在新制备状态下仅提供20%的NH₃转化率。基于CHA的催化剂在新制备状态下的较低活性与CHA骨架中较小的孔隙开孔半径(3.8Å)相关,该半径仅略大于[Pt

$(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 前体的计算回转半径(**2.6Å**)。在不将本发明限制于具体假设的情况下,建议的是,铂前体不能进入CHA沸石的孔隙结构,并且限制其在CHA微晶的外表面上静电结合。通过对比,BEA的孔隙开孔半径(**6.6-7.7Å**)和FAU的孔隙开孔半径(**7.4Å**)足够大,以允许铂前体进入沸石的孔隙内部体积,前提是这有助于在成品催化剂中获得高活性。因此,沸石结构似乎在影响催化剂活性上仅起到次要作用,虽然其对初始铂前体的形态有所影响。在热液老化以提供相应实例1K (FAU)、1R (BEA) 和1T (CHA) 之后,没有样本提供250°C下大于7%的 NH_3 转化率。老化结果加强了SAR相对于结构因素所起到的作用,并且强调了需要最小化SAR以维持催化剂的稳定性。

[0076] 本说明书中提到的“一个实施例”、“某些实施例”、“一个或多个实施例”或“实施例”意指结合实施例描述的具体特征、结构、材料或特性包括在至少一个本发明的实施例内。因此,在本说明书中各种地方出现的短语,诸如“在一个或多个实施例中”、“在某些实施例中”、“在一个实施例中”或“在实施例中”,并不一定是指本发明的同一个实施例。此外,具体特征、结构、材料或特性可以在一个或多个实施例中以任何合适的方式组合。

[0077] 虽然本文已结合具体实施例描述了本发明,但应当理解,这些实施例对本发明的原理和应用仅仅是示例性的。对本领域的技术人员将显而易见的是,在不脱离本发明的范围和精神的情况下,可以对本发明的方法和装置进行各种修改和变化。因此,意味着,本发明包括在所附权利要求书及其等同物范围内的修改和变化。

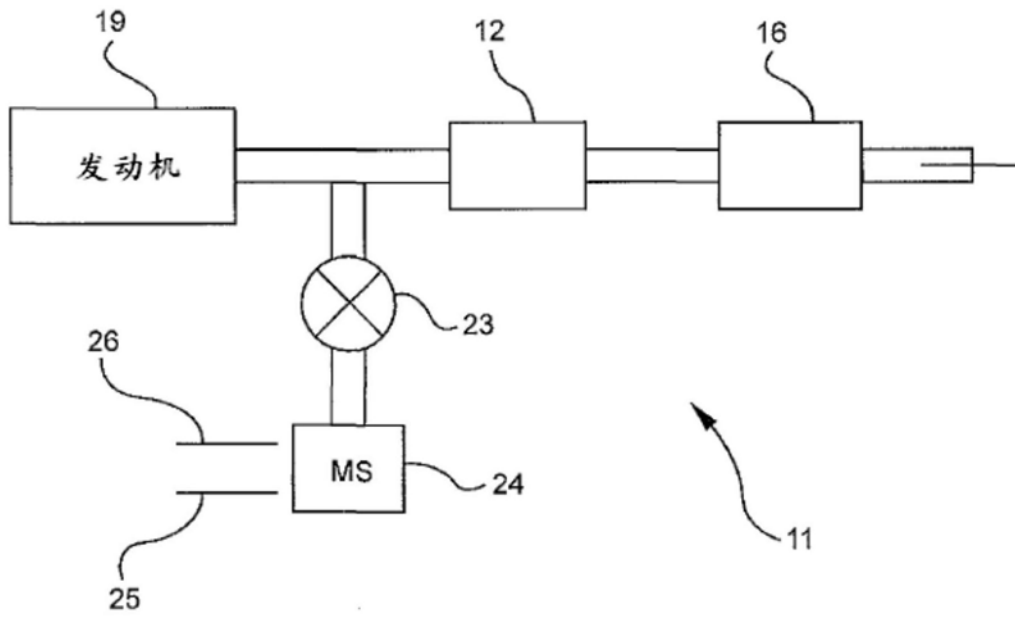


图1

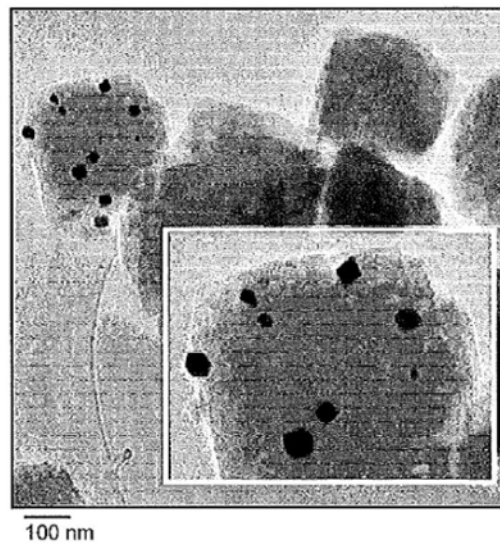


图2A

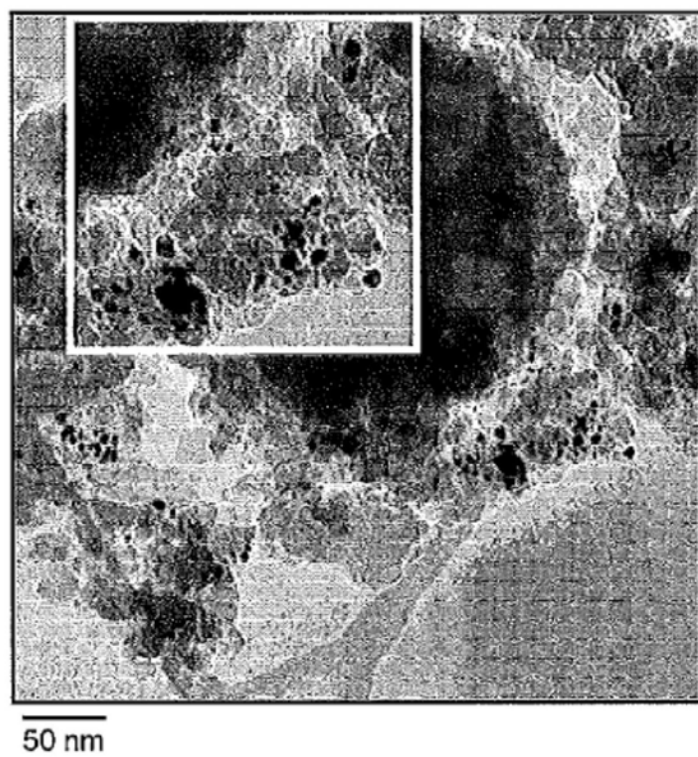


图2B

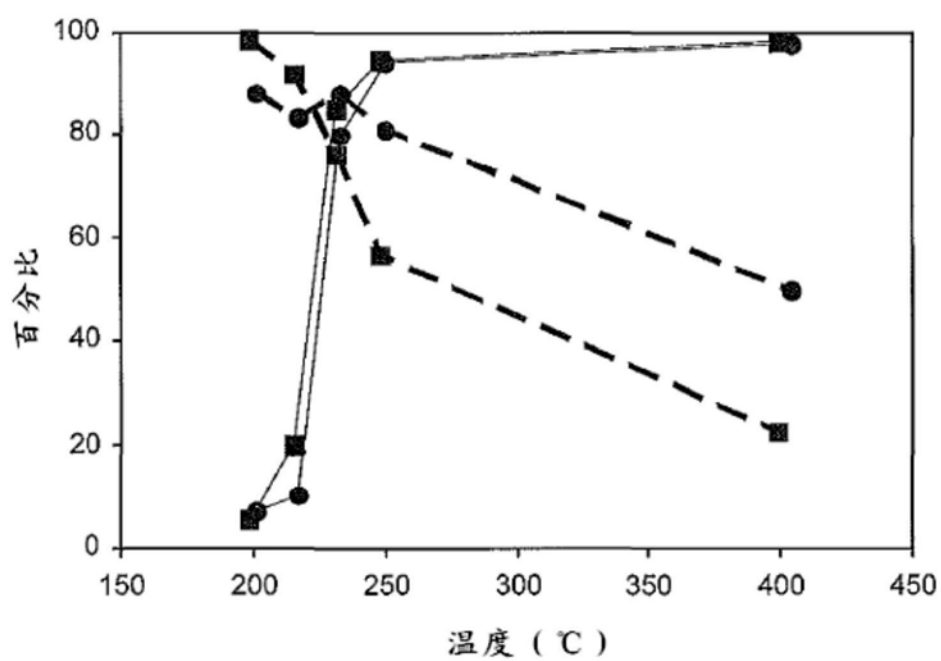


图3

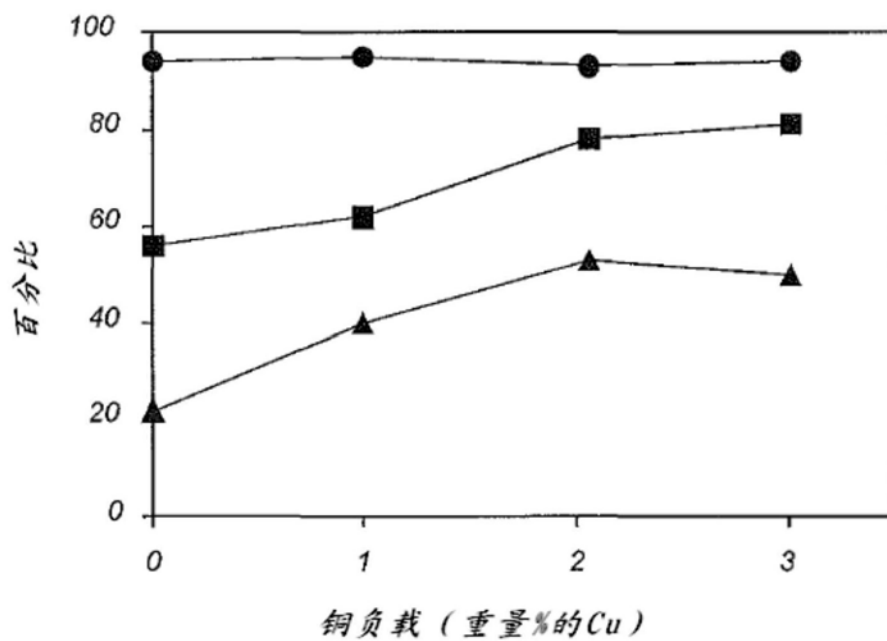


图4

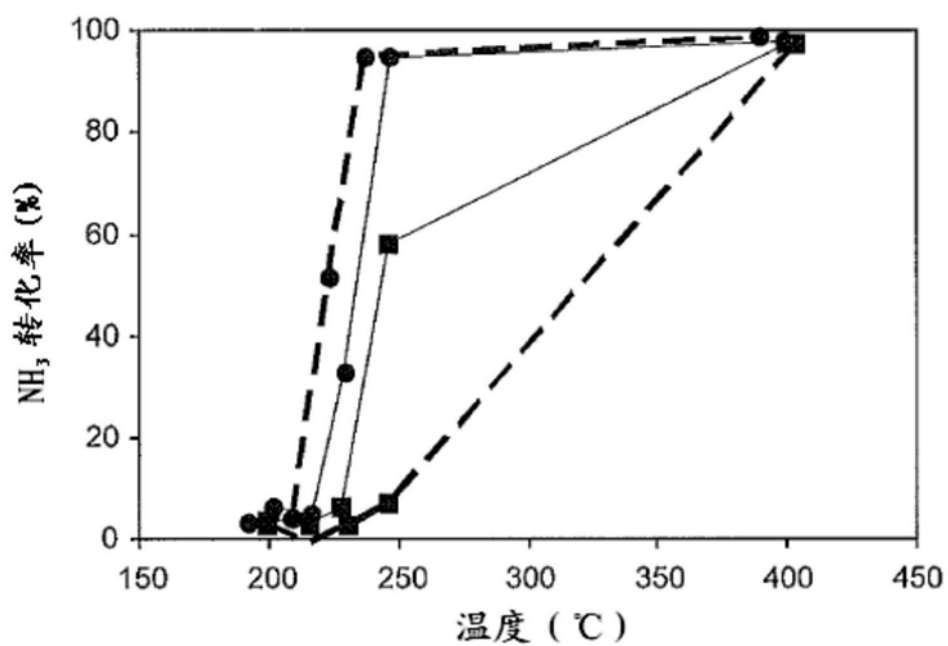


图5