



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108368762 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201680054460.X

(22)申请日 2016.10.05

(30)优先权数据

1517578.9 2015.10.06 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2016/053091 2016.10.05

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/060694 EN 2017.04.13

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 A·F·奇菲 J·考普兹

L·米歇尔-唐尼 F·莫罗

M·奥布赖恩

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王刚

(51)Int.Cl.

F01N 3/08(2006.01)

F01N 13/00(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

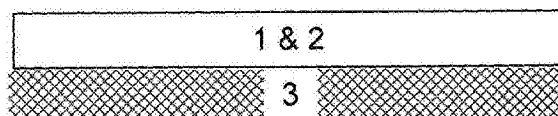
权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

被动NO_x吸附剂

(57)摘要

一种用于处理柴油机废气的NO_x吸收剂催化剂。该NO_x吸收剂催化剂包含含有分子筛催化剂的第一NO_x吸收剂材料,其中该分子筛催化剂包含贵金属和分子筛,和其中该分子筛含有该贵金属;包含负载于铈氧化物上钯(Pd)的第二NO_x吸收剂材料;和具有入口端和出口端的基底。



1. 用于处理柴油机废气的NO_x吸收剂催化剂,其包含:
含有分子筛催化剂的第一NO_x吸收剂材料,其中该分子筛催化剂包含贵金属和分子筛,和其中该分子筛含有该贵金属;
包含负载于铈氧化物上的钯 (Pd) 的第二NO_x吸收剂材料;和
具有入口端和出口端的基底。
2. 根据权利要求1所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该贵金属包括钯。
3. 根据权利要求1或2所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该分子筛具有铝硅酸盐骨架、铝磷酸盐骨架或硅-铝磷酸盐骨架。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该分子筛选自小孔分子筛、中孔分子筛和大孔分子筛。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该分子筛是具有选自以下骨架类型的小孔分子筛: ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG、ZON及其任意两种或更多种的混合物或共生体。
5. 根据权利要求4所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该小孔分子筛的骨架类型是AEI或CHA。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该分子筛具有铝硅酸盐骨架,和10-200的二氧化硅与氧化铝摩尔比。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该铈氧化物是二氧化铈 (CeO₂) 或者二氧化铈与选自氧化铝和氧化锆的第二氧化物的混合或复合氧化物。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该铈氧化物用掺杂剂掺杂,其中该掺杂剂是选自钨 (W)、硅 (Si)、钛 (Ti)、镧 (La)、镨 (Pr)、铪 (Hf)、钇 (Y)、镱 (Yb)、钐 (Sm)、钕 (Nd) 及其两种或更多种的组合的元素,或者其氧化物。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中钯 (Pd) 的浓度≤铈氧化物的浓度的2重量%。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其包含第一NO_x吸收剂材料与第二NO_x吸收剂材料的混合物。
11. 根据权利要求1-9中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该NO_x吸收剂催化剂包含第一带和第二带,其中第一带包含第一NO_x吸收剂材料,第二带包含第二NO_x吸收剂材料。
12. 根据权利要求11所述的NO_x吸收剂催化剂,其中第一带位于第二带上游,或者第一带位于第二带下游。
13. 根据权利要求1-9中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其包含第一区和第二区,其中第一区包含第一NO_x吸收剂材料,第二区包含第二NO_x吸收剂材料,其中第一区叠覆第二区,或者第二区叠覆第一区。
14. 根据权利要求1-9中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其包含第一层和第二层,其中第一层包含第一NO_x吸收剂材料,第二层包含第二NO_x吸收剂材料,其中第一层位于第二层上,或者第二层位于第一层上。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其进一步包含柴油氧化催化剂 (DOC) 区。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,其中该基底是流通式整料或

滤过式整料。

17. 排气系统,其包含根据权利要求1-16中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂,和排放物控制装置。

18. 根据权利要求17所述的排气系统,其中该排放物控制装置是选自以下的排放物控制装置:柴油颗粒过滤器(DPF)、贫NO_x阱(LNT)、贫NO_x催化剂(LNC)、选择性催化还原(SCR)催化剂、柴油氧化催化剂(DOC)、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂、氨泄漏催化剂(ASC)及其两种或更多种的组合。

19. 车辆,其包含贫燃发动机,和根据权利要求1-16中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂或者根据权利要求17或18所述的排气系统。

20. 根据权利要求19所述的车辆,其中该贫燃发动机经配置来用包含≤50ppm的硫的柴油燃料运行。

21. 处理贫燃发动机废气的方法,其包括使该废气与根据权利要求1-16中任一项所述的NO_x吸收剂催化剂接触,或者使该废气经过根据权利要求17或18所述的排气系统。

被动NO_x吸附剂

发明领域

[0001] 本发明涉及一种用于贫燃发动机的NO_x吸收剂催化剂,和涉及用于包含该NO_x吸收剂催化剂的贫燃发动机的排气系统。本发明还涉及一种使用该NO_x吸收剂催化剂来处理贫燃发动机废气的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 贫燃发动机例如柴油机产生废气排放物,其总体上包含至少四类被全球政府间组织立法反对的污染物:一氧化碳(CO),未燃烧的烃(HC),氮氧化物(NO_x)和颗粒物(PM)。

[0004] 存在多种用于处理氮氧化物(NO_x)的排放物控制装置。这些装置包括例如选择性催化还原(SCR)催化剂、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂、贫NO_x催化剂[例如烃(HC) SCR催化剂]、贫NO_x阱(LNT)[也称作NO_x储存催化剂(NSC)或NO_x吸附剂催化剂(NAC)]和被动NO_x吸附剂(PNA)。

[0005] SCR催化剂或SCRTM催化剂一旦已经达到它们的有效运行温度,则典型地通过还原来实现高效率处理NO_x。但是,这些催化剂或装置在低于它们的有效运行温度时,例如当该发动机已经从寒冷开始启动(“冷启动”期间)或者已经长时间空转时,会相对低效。

[0006] 用于减少或防止NO_x排放的另一常用类型的排放物控制装置是贫NO_x阱(LNT)。在正常运行过程中,贫燃发动机产生具有“贫”组成的废气排放物。LNT能够储存或捕集“贫”废气排放物中存在的氮氧化物(NO_x)。LNT通过NO_x与LNT的NO_x储存组分之间的化学反应来形成无机硝酸盐,从而储存或捕集废气排放物中存在的NO_x。能通过LNT储存的NO_x的量受限于存在的NO_x储存组分的量。最后,理想地当下游SCR或SCRTM催化剂已经达到它的有效运行温度时,必需从LNT的NO_x储存组分释放所储存的NO_x。从LNT释放所储存的NO_x典型地通过使贫燃发动机在富条件下运行而产生具有“富”组成的废气排放物来实现。在这些条件下,NO_x储存组分的无机硝酸盐分解以重新形成NO_x。这种在富条件下吹扫LNT的要求是这类排放物控制装置的不足,因为它影响车辆的燃料经济性,并且它因燃烧另外的燃料而使二氧化碳(CO₂)的量增加。LNT还倾向于在低温表现出差的NO_x储存效率。

[0007] 一种用于NO_x的相对新型的排放物控制装置是被动NO_x吸附剂(PNA)。PNA能够在相对低的废气温度(例如低于200℃)储存或吸附NO_x,通常通过吸附来进行,并且在更高的温度释放NO_x。PNA的NO_x储存和释放机理是热控制的,这不同于需要富吹扫来释放所储存的NO_x的LNT。

发明内容

[0008] 本发明涉及一种被动NO_x吸附剂(PNA),其包含两种不同的材料,其中每种材料具有PNA活性。

[0009] 本发明提供了一种用于处理贫燃发动机例如柴油机的废气的NO_x吸收剂催化剂。该NO_x吸收剂催化剂包含第一NO_x吸收剂材料,第二NO_x吸收剂材料,和具有入口端和出口端的基底。第一NO_x吸收剂材料包含分子筛催化剂,其包含贵金属和分子筛,其中该分子筛含有该贵金属。第二NO_x吸收剂材料包含负载于钨氧化物上的钯(Pd)。

[0010] 第一 NO_x 吸收剂材料能够在低温储存 NO_x ，典型地在远低于其他类型PNA或LNT的 NO_x 储存温度的温度。在贫燃发动机已经从寒冷开始起动（“冷起动”期间）或者已经长时间空转时，这样的低温 NO_x 储存是有利的。

[0011] 但是，第一 NO_x 吸收剂材料可以在低于下游SCR或SCRFTM催化剂的有效运行温度的温度释放所储存的 NO_x 。通过将第一 NO_x 吸收剂材料与具有更高 NO_x 释放温度的第二 NO_x 吸收剂材料组合，可以使储存 NO_x 的温度窗口的上限变宽。然后当下游SCR或SCRFTM催化剂已经达到它的有效运行温度时，可以发生 NO_x 释放。另外地或替代地， NO_x 释放温度可以与LNT的 NO_x 储存温度重叠。

[0012] 本发明进一步提供一种用于贫燃发动机例如柴油机的排气系统。该排气系统包含本发明的 NO_x 吸收剂催化剂，和排放物控制装置。

[0013] 本发明另一方面涉及一种车辆。该车辆包含贫燃发动机，和本发明的 NO_x 吸收剂催化剂或排气系统。

[0014] 本发明还涉及一种处理贫燃发动机废气的方法。该方法包括使该废气与本发明的 NO_x 吸收剂催化剂接触，或者使该废气经过本发明的排气系统。

附图说明

[0015] 图1-5是本发明的 NO_x 吸收剂催化剂的示意图。

[0016] 图1显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有在位于基底(3)上的单个区中的第一 NO_x 吸收剂材料(1)和第二 NO_x 吸收剂材料(2)。

[0017] 图2显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有包含第一 NO_x 吸收剂材料(1)的第一带，和包含第二 NO_x 吸收剂材料(2)的第二带。

[0018] 图3显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有包含第一 NO_x 吸收剂材料(1)的第一区，和包含第二 NO_x 吸收剂材料(2)的第二区/带。在第一区时第二区/带之间存在重叠。第一区的一部分位于第二区/带上。第一区和第二区/带都位于基底(3)上。

[0019] 图4显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有包含第一 NO_x 吸收剂材料(1)的第一区/带，和包含第二 NO_x 吸收剂材料(2)的第二区。在第一区/带与第二区之间存在重叠。第二区的一部分位于第一区/带上。第一区/带和第二区都位于基底(3)上。

[0020] 图5显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有包含第一 NO_x 吸收剂材料(1)的第一层，其位于包含第二 NO_x 吸收剂材料(2)的第二层上。第二层位于基底(3)上。

[0021] 图6显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有位于基底(3)上、包含第一 NO_x 吸收剂材料(1)的第一层。包含第二 NO_x 吸收剂材料(2)的第二层位于第一层上。

[0022] 图7显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有位于第二区/层(4)上、包含柴油氧化催化剂材料的层(5)。第二区/层(4)包含第一 NO_x 吸收剂材料和第二 NO_x 吸收剂材料。第二区/层(4)位于基底(3)上。

[0023] 图8显示了一种 NO_x 吸收剂催化剂，其具有包含柴油氧化催化剂材料(5)的带。第二区/带(4)包含第一 NO_x 吸收剂材料和第二 NO_x 吸收剂材料。

具体实施方式

[0024] 本发明的 NO_x 吸收剂催化剂用作被动 NO_x 吸收剂(PNA)。该 NO_x 吸收剂催化剂包含第

一NO_x吸收剂材料;第二NO_x吸收剂材料;和具有入口端和出口端的基底,或者可以主要由其组成。

[0025] 通常,第一NO_x吸收剂材料是被动NO_x吸收剂(PNA)催化剂(即它具有PNA活性)。

[0026] 第一NO_x吸收剂材料包含分子筛催化剂,或者主要由其组成。该分子筛催化剂包含贵金属和分子筛,或者由其组成。该分子筛含有该贵金属。可以根据W02012/166868中所述的方法制备该分子筛催化剂。

[0027] 贵金属典型地选自钯(Pd)、铂(Pt)、铑(Rh)、金(Au)、银(Ag)、铱(Ir)、钌(Ru)及其两种或更多种的混合物。优选地,贵金属选自钯(Pd)、铂(Pt)和铑(Rh)。更优选地,贵金属选自钯(Pd)、铂(Pt)及其混合物。

[0028] 通常,优选贵金属包含钯(Pd)和任选地第二金属,或者由其组成,第二金属选自铂(Pt)、铑(Rh)、金(Au)、银(Ag)、铱(Ir)和钌(Ru)。优选地,贵金属包含钯(Pd)和任选地第二金属,或者由其组成,第二金属选自铂(Pt)和铑(Rh)。甚至更优选地,贵金属包含钯(Pd)和任选地铂(Pt),或者由其组成。更优选地,分子筛催化剂包含钯作为唯一的贵金属。

[0029] 当贵金属包含钯(Pd)和第二金属,或者由其组成时,则钯(Pd)与第二金属的质量比>1:1。更优选地,钯(Pd)与第二金属的质量比>1:1,钯(Pd)与第二金属的摩尔比>1:1。

[0030] 分子筛催化剂可以进一步包含贱金属。因此,分子筛催化剂可以包含贵金属、分子筛和任选地贱金属,或者主要由其组成。分子筛包含贵金属和任选地贱金属。

[0031] 贱金属可以选自铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、铬(Cr)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)和锡(Sn)及其两种或更多种的混合物。优选贱金属选自铁、铜和钴,更优选铁和铜。甚至更优选地,贱金属是铁。

[0032] 可选地,分子筛催化剂可以基本上不含贱金属,例如选自铁(Fe)、铜(Cu)、锰(Mn)、铬(Cr)、钴(Co)、镍(Ni)、锌(Zn)和锡(Sn)及其两种或更多种的混合物的贱金属。因此,分子筛催化剂可以不含贱金属。

[0033] 通常,优选分子筛催化剂不含贱金属。

[0034] 可以优选分子筛催化剂基本上不含钡(Ba),更优选分子筛催化剂基本上不含碱土金属。因此,分子筛催化剂可以不含钡,优选分子筛催化剂不含碱土金属。

[0035] 分子筛典型地包含铝、硅和/或磷。分子筛通常具有通过共用氧原子来连接的SiO₄、AlO₄和/或PO₄的三维布置(例如骨架)。分子筛可以具有阴离子骨架。阴离子骨架的电荷可以通过阳离子来抗衡,例如碱金属和/或碱土元素(例如Na、K、Mg、Ca、Sr和Ba)的阳离子、铵阳离子和/或质子来抗衡。

[0036] 典型地,分子筛具有铝硅酸盐骨架、铝磷酸盐骨架或硅-铝磷酸盐骨架。分子筛可以具有铝硅酸盐骨架或铝磷酸盐骨架。优选分子筛具有铝硅酸盐骨架或硅-铝磷酸盐骨架。更优选地,分子筛具有铝硅酸盐骨架。

[0037] 当分子筛具有铝硅酸盐骨架时,则分子筛优选是沸石。

[0038] 分子筛包含贵金属。贵金属典型地负载于分子筛上。例如,贵金属可以例如通过离子交换来加载于和负载于分子筛上。因此,分子筛催化剂可以包含贵金属和分子筛,或者主要由其组成,其中分子筛含有贵金属,和其中贵金属通过离子交换来加载于和/或负载于分子筛上。

[0039] 通常,分子筛可以是金属取代的分子筛(例如具有铝硅酸盐或铝磷酸盐骨架的金

属取代的分子筛)。金属取代的分子筛的金属可以是贵金属(例如分子筛是贵金属取代的分子筛)。因此,含有贵金属的分子筛可以是贵金属取代的分子筛。当分子筛催化剂包含贱金属时,则分子筛可以是贵和贱金属取代的分子筛。为了避免疑义,术语“金属取代的”囊括术语“离子交换的”。

[0040] 分子筛催化剂通常具有位于分子筛孔内的贵金属的(即分子筛催化剂的贵金属的量的)至少1重量%,优选至少5重量%,更优选至少10重量%,例如至少25重量%,甚至更优选至少50重量%。

[0041] 分子筛可以选自小孔分子筛(即8个四面体原子的最大环尺寸的分子筛)、中孔分子筛(即10个四面体原子的最大环尺寸的分子筛)和大孔分子筛(即12个四面体原子的最大环尺寸的分子筛)。更优选地,分子筛选自小孔分子筛和中孔分子筛。

[0042] 在第一分子筛催化剂实施方案中,分子筛是小孔分子筛。小孔分子筛优选具有选自以下的骨架类型:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG和ZON及其任意两种或更多种的混合物或共生体。共生体优选选自KFI-SIV、ITE-RTH、AEW-UEI、AEI-CHA和AEI-SAV。更优选地,小孔分子筛具有AEI、CHA或AEI-CHA共生体的骨架类型。甚至更优选地,小孔分子筛具有AEI或CHA,特别是AEI的骨架类型。

[0043] 优选小孔分子筛具有铝硅酸盐骨架或硅-铝磷酸盐骨架。更优选地,小孔分子筛具有铝硅酸盐骨架(即分子筛是沸石),尤其是当小孔分子筛具有AEI、CHA或AEI-CHA共生体,特别是AEI或CHA的骨架类型时。

[0044] 在第二分子筛催化剂实施方案中,分子筛具有选自以下的骨架类型:AEI、MFI、EMT、ERI、MOR、FER、BEA、FAU、CHA、LEV、MWW、CON和EUO及其任意两种或更多种的混合物。

[0045] 在第三分子筛催化剂实施方案中,分子筛是中孔分子筛。中孔分子筛优选具有选自MFI、FER、MWW和EUO,更优选MFI的骨架类型。

[0046] 在第四分子筛催化剂实施方案中,分子筛是大孔分子筛。大孔分子筛优选具有选自CON、BEA、FAU、MOR和EMT,更优选BEA的骨架类型。

[0047] 在第一至第四分子筛催化剂实施方案的每个中,分子筛优选具有铝硅酸盐骨架(例如分子筛是沸石)。前述三字母代码每个表示根据“IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature”和/或“Structure Commission of the International Zeolite Association”的骨架类型。

[0048] 在第一至第四分子筛催化剂实施方案的每个中,通常会优选骨架不是至少两种不同骨架类型的共生体的分子筛(例如大孔、中孔或小孔)。

[0049] 分子筛典型地具有10-200(例如10-40),例如10-100,更优选15-80(例如15-30)的二氧化硅与氧化铝摩尔比(SAR)。SAR通常与具有铝硅酸盐骨架(例如沸石)或硅-铝磷酸盐骨架,优选铝硅酸盐骨架(例如沸石)的分子有关。

[0050] 第一、第三和第四分子筛催化剂实施方案的分子筛催化剂(以及对于第二分子筛催化剂实施方案的一些骨架类型),特别是当分子筛是沸石时,可以具有在 750cm^{-1} 至 1050cm^{-1} 具有特征吸收峰的红外光谱(除了分子筛本身的吸收峰之外)。优选地,特征吸收峰是 800cm^{-1} 至 1000cm^{-1} ,更优选 850cm^{-1} 至 975cm^{-1} 。

[0051] 已经发现,第一分子筛催化剂实施方案的分子筛催化剂具有有利的被动NO_x吸收剂(PNA)活性。当废气温度相当低时,例如在贫燃发动机启动后不久,分子筛催化剂可以用于储存NO_x。分子筛催化剂的NO_x储存在低温(例如低于200℃)进行。随着贫燃发动机升温,废气温度增加,分子筛催化剂的温度也将增加。分子筛催化剂将在这些较高的温度(例如200℃或更高)释放所吸附的NO_x。

[0052] 还出人意料地发现,该分子筛催化剂,特别是第二分子筛催化剂实施方案的分子筛催化剂具有冷启动催化剂活性。在冷启动期间,这样的活性会通过相对低的废气温度(例如低于200℃)吸附NO_x和烃(HC)而减少排放物。当分子筛催化剂的温度接近或高于用于氧化NO和/或HC的其他催化剂组分或排放物控制装置的有效温度时,可以释放所吸附的NO_x和/或HC。

[0053] 本发明的NO_x吸收剂催化剂还包含第二NO_x吸收剂材料。

[0054] 通常,第二NO_x吸收剂材料是被动NO_x吸收剂(PNA)催化剂(即它具有PNA活性)。

[0055] 典型地,第二NO_x吸收剂材料的NO_x释放温度高于第一NO_x吸收剂材料的NO_x释放温度。更优选地,第二NO_x吸收剂材料的NO_x储存温度高于第一NO_x吸收剂材料的NO_x储存温度。

[0056] 第二NO_x吸收剂材料包含负载于铈氧化物上的钯(Pd),或者主要由其组成。

[0057] 钯通常直接位于或直接负载于铈氧化物上(例如在钯与铈氧化物之间没有插入的载体材料)。优选钯与铈氧化物直接接触。

[0058] 铈氧化物优选是二氧化铈(CeO₂)。可选地,铈氧化物可以是二氧化铈与第二氧化物的混合或复合氧化物。第二氧化物可以选自氧化锆、氧化铝、镧及其两种或更多种的组合。可以优选第二氧化物是氧化锆或者氧化锆与氧化铝的组合。

[0059] 混合或复合氧化物典型地包含至少45重量%的二氧化铈,优选至少50重量%的二氧化铈,更优选至少55重量%的二氧化铈,例如至少70重量%的二氧化铈。

[0060] 典型地,混合或复合氧化物主要由以下组成:20-95重量%的二氧化铈和5-80重量%的第二氧化物(例如50-95重量%的二氧化铈和5-50重量%的第二氧化物),优选35-80重量%的二氧化铈和20-65重量%的第二氧化物(例如55-80重量%二氧化铈和20-45重量%的第二氧化物),甚至更优选45-75重量%的二氧化铈和25-55重量%的第二氧化物。

[0061] 除了第二氧化物之外,混合或复合氧化物可以进一步包含总共1-15重量%,优选2-12.5重量%(例如5-10重量%)的第二稀土金属的氧化物(例如第二稀土金属不是铈)。第二稀土金属典型地选自镧(La)、镨(Pr)及其组合。当混合或复合氧化物包含第二稀土金属时,则二氧化铈的重量%,第二氧化物的重量%和第二稀土金属的重量%总计≤100%。

[0062] 铈氧化物、二氧化铈或者混合或复合氧化物可以用掺杂剂掺杂。

[0063] 掺杂剂的总量典型地是0.1-5重量%(即基于铈氧化物、二氧化铈或二氧化铈-氧化锆),优选0.25-3重量%,例如0.25-2.5重量%,更优选0.5-1.5重量%(例如约1重量%)。包含掺杂剂可以赋予热稳定性。

[0064] 掺杂剂可以是单质或其氧化物,其中该单质选自钨(W)、硅(Si)、钛(Ti)、镧(La)、镨(Pr)、铪(Hf)、钇(Y)、铽(Yb)、钐(Sm)、钕(Nd)及其两种或更多种的组合。

[0065] 可以优选铈氧化物、二氧化铈或混合或复合氧化物不用掺杂剂掺杂。

[0066] 典型地,铈氧化物、二氧化铈或混合或复合氧化物具有高表面积,例如30-300m²/g,优选60-200m²/g。使用常规氮物理吸附技术测量表面积。

[0067] 第二NO_x吸收剂材料典型地包含浓度(例如g ft⁻³)是0.25-10重量%(例如0.25-4重量%,或0.4-3.5重量%)的钯(Pd)。优选钯(Pd)的浓度是0.5-7.5重量%,更优选0.75-5重量%。钯(Pd)的浓度作为铈氧化物的浓度的重量%给出。

[0068] 可以优选钯(Pd)的浓度≤铈氧化物的浓度的2重量%。更优选地,钯(Pd)的浓度是铈氧化物的浓度的0.25-1.9重量%,更优选0.4-1.8重量%,例如0.5-1.75重量%,甚至更优选0.75-1.5重量%。当钯的浓度小于铈氧化物的2重量%时,可以获得有利的PNA活性。

[0069] 通常,第二NO_x吸收剂材料包含1:1000至1:10,优选1:500至1:15,更优选1:200至1:20的钯(Pd)与铈(Ce)重量比。可以优选第二NO_x吸收剂材料的铈(Ce)与钯(Pd)重量比≥20:1,更优选≥25:1,例如≥30:1,甚至更优选≥40:1。

[0070] 优选第二NO_x吸收剂材料包含二氧化铈(即不是二氧化铈与第二氧化物的混合或复合氧化物的二氧化铈),或者主要由其组成。

[0071] 第二NO_x吸收剂材料可以进一步包含铂。铂可以直接位于或直接负载于铈氧化物上(例如在铂与铈氧化物之间没有插入的载体材料)。优选铂与铈氧化物直接接触。

[0072] 当第二NO_x吸收剂材料进一步包含铂时,则优选第二NO_x吸收剂材料的钯(Pd)与铂(Pt)质量比>1:1,例如>1.25:1,优选>2:1,更优选>3:1(例如>4:1),甚至更优选>5:1。

[0073] 可选地,第二NO_x吸收剂材料可以基本上不含铂(Pt)。更优选地,第二NO_x吸收剂材料不含铂(Pt)。

[0074] 本发明的NO_x吸收剂催化剂可以具有几种布置之一,这些布置有利于储存和释放NO_x,并且可以提供用于NO_x储存和释放的更宽的温度窗口。

[0075] 在第一布置中,NO_x吸收剂催化剂包含第一NO_x吸收剂材料与第二NO_x吸收剂材料的混合物,或者主要由其组成。NO_x吸收剂催化剂可以包含区,或者主要由其组成,所述区包含第一NO_x吸收剂材料和第二NO_x吸收剂材料(即第一NO_x吸收剂材料和第二NO_x吸收剂材料存在于同一区中),或者主要由其组成。

[0076] NO_x吸收剂催化剂第一布置的例子显示在图1中。

[0077] 区可以位于或负载于基底上。优选区直接位于或直接负载于基底上(即区与基底的表面直接接触)。

[0078] 在第一布置中,区可以是带。带典型的长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-70%(例如30-65%,例如25-45%),仍然更优选25-65%(例如35-50%)。

[0079] 可选地,区可以是层。层可以延伸基底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0080] 优选在第一布置中,第二NO_x吸收剂材料包含负载于铈氧化物上的铂和/或钯,或者主要由其组成。更优选地,第二NO_x吸收剂材料包含负载于铈氧化物上的钯,或者主要由其组成。

[0081] 在第一布置中,区优选基本上不含铈和/或NO_x储存组分,所述NO_x储存组分包含碱金属、碱土金属和/或稀土金属的氧化物、碳酸盐或氢氧化物(除了铈氧化物(即来自第二NO_x吸收剂材料)),或者主要由其组成。

[0082] 除了提供用于NO_x储存和释放的更宽的温度窗口之外,第一布置可以防止第一NO_x吸收剂材料当暴露于具有富组成的废气时变得失活(例如对于NO_x储存)。第二NO_x吸收剂材

料可以防止第一NO_x吸收剂材料失活,特别是当它与第一NO_x吸收剂材料混合时,例如在第一布置中。

[0083] 在第二布置中,NO_x吸收剂催化剂包含第一带和第二带。第一带包含第一NO_x吸收剂材料,或者主要由其组成。第二带包含第二NO_x吸收剂材料,或者主要由其组成。NO_x吸收剂催化剂的第二布置的例子显示在图2中。

[0084] 第一带可以位于第二带上游。可选地,第一带可以位于第二带下游。优选第一带位于第二带上游。

[0085] 当第一带位于第二带上游时,则第一带可以位于基底的入口端和/或第二带可以位于基底的出口端。

[0086] 当第一带位于第二带下游时,则第一带可以位于基底的出口端和/或第二带可以位于基底的入口端。

[0087] 第一带可以与第二带相邻。优选地,第一带与第二带接触。

[0088] 当第一带与第二带相邻和/或接触时,则第一带与第二带的组合可以作为层(例如单个层)位于或负载于基底上。因此,当第一和第二带相邻或彼此接触时,会在基底上形成层(例如单个层)。这样的布置中可以避免背压问题。

[0089] 典型地,第一带和/或第二带位于或负载于基底上。优选地,第一带和/或第二带直接位于基底上(即第一带和/或第二带与基底的表面接触)。

[0090] 在第三布置中,NO_x吸收剂催化剂包含第一区和第二区。第一区包含第一NO_x吸收剂材料,或者主要由其组成。第二区包含第二NO_x吸收剂材料,或者主要由其组成。在第三布置中,第一区叠覆第二区(参见例如图3),或者第二区叠覆第一区(参见例如图4)。

[0091] 第二区可以直接位于基底上(即第二区与基底的表面接触)。第一区可以:

[0092] (a) 位于或负载于第二区上;和/或

[0093] (b) 直接位于基底上[即第一区与基底的表面接触];和/或

[0094] (c) 与第二区接触[即第一区与第二区相邻或邻接]。

[0095] 第一区的一部分或一段可以位于或负载于第二区上(例如第一区可以叠覆第二区)。参见例如图3中所示的布置。第二区可以是第二带,第一区可以是第一层或第一带。

[0096] 当第一区的一部分或一段位于或负载于第二区上时,则优选第一区的一部分或一段直接位于第二区上(即第一区与第二区的表面接触)。

[0097] 可选地,第二区的一部分或一段可以位于或负载于第一区上(例如第二区可以叠覆第一区)。参见例如图4中所示的布置。第一区可以是第一带,第二区可以是第二层或第二带。

[0098] 当第二区的一部分或一段位于或负载于第一区上时,则优选第二区的一部分或一段直接位于第一区上(即第二区与第一区的表面接触)。

[0099] 在第三布置中,第一区可以位于第二区上游。例如,第一区可以位于基底的入口端,第二区可以位于基底的出口端。

[0100] 可选地,第一区可以位于第二区下游。例如,第一区可以位于基底的出口端,第二区可以位于基底的入口端。

[0101] 在第三布置中,第二区可以是第二层,第一区可以是第一带,其中第一带位于第二层上。优选地,第一带直接位于第二层上(即第一带与第二层的表面接触)。可选地,第一区

可以是第一层,第二区可以是第二带,其中第二带位于第一层上。优选地,第二带直接位于第一层上(即第二带与第一层的表面接触)。

[0102] 当第一带位于或负载于第二层上时,优选第一带的整个长度位于或负载于第二层上。第一带的长度小于第二层的长度。优选第一带在基底的出口端位于第二层上。

[0103] 当第二带位于或负载于第一层上时,优选第二带的整个长度位于或负载于第一层上。第二带的长度小于第一层的长度。优选第二带在基底的入口端位于第一层上。

[0104] 在第四布置中,NO_x吸收剂催化剂包含第一层和第二层。第一层包含第一NO_x吸收剂材料,或者主要由其组成。第二层包含第二NO_x吸收剂材料,或者主要由其组成。

[0105] 第一层可以位于,优选直接位于第二层上(参见例如图5中所示布置)。第二层可以位于基底上。优选地,第二层直接位于基底上。

[0106] 可选地,第二层可以位于,优选直接位于第一层上(参见例如图6中所示的布置)。第一层可以位于基底上。优选地,第一层直接位于基底上。

[0107] 当第二NO_x吸收剂材料经布置来在第一NO_x吸收剂材料之前与任何入口废气的全部或大部分接触时(例如当第二NO_x吸收剂材料在第一NO_x吸收剂材料上游和/或在第一NO_x吸收剂材料上的层中时),则本发明的NO_x吸收剂催化剂的第二至第四布置会是有利的。当废气具有富组成时,这些布置降低分子筛催化剂失活的可能性。

[0108] 为了避免疑义,第一区不同于(即组成不同于)第二区。

[0109] 通常,关于第二和第三布置,当第一区是第一带时,则第一带典型的长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-70%(例如30-65%,例如25-45%),仍然更优选25-65%(例如35-50%)。

[0110] 当第二区是第二带时,则通常第二带的长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-70%(例如30-65%,例如25-45%),仍然更优选25-65%(例如35-50%)。

[0111] 在第二至第四布置中,当第一区是第一层时,则典型地第一层延伸基底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0112] 通常,当第二区是第二层时,则典型地第二层延伸基底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0113] 在第二至第四布置中,第一区优选基本上不含铈和/或NO_x储存组分,所述包含NO_x储存组分碱金属、碱土金属和/或稀土金属的氧化物、碳酸盐或氢氧化物,或者主要由其组成。更优选地,第一区不含铈和/或NO_x储存组分,该NO_x储存组分包含碱金属、碱土金属和/或稀土金属的氧化物、碳酸盐或氢氧化物,或者主要由其组成。因此,第一区优选不是贫NO_x阱(LNT)区(即具有贫NO_x阱活性的区)。

[0114] 在第二至第四布置中,可以优选第一区基本上不含铂。更优选地,第一区不含铂。

[0115] 另外地或替代地,在第二至第四布置中,第二区优选基本上不含铈和/或NO_x储存组分,该NO_x储存组分包含碱金属、碱土金属和/或稀土金属的氧化物、碳酸盐或氢氧化物(除了铈氧化物(即来自第二NO_x吸收剂材料)),或者主要由其组成。更优选地,第二区不含铈和/或NO_x储存组分,该NO_x储存组分包含碱金属、碱土金属和/或稀土金属的氧化物、碳酸盐或氢氧化物(除了铈氧化物(即第二NO_x吸收剂材料)),或者主要由其组成。因此,第二区优选不是贫NO_x阱(LNT)区(即具有贫NO_x阱活性的区)。

[0116] 通常,在第二至第四布置中,可以优选第一区基本上不含铈氧化物例如二氧化铈。因此,第一区可以不含铈氧化物例如二氧化铈。

[0117] 在本发明的第五布置中,NO_x吸收剂催化剂具有上述第一至第四布置中任一个所定义的布置,并且进一步包含柴油氧化催化剂(DOC)区。DOC区具有柴油氧化催化剂活性。因此,DOC区能够氧化一氧化碳(CO)和/或烃(HC)和任选地一氧化氮(NO)。

[0118] DOC区可以是DOC带。DOC带典型的长度是基底长度的10-90%(例如10-45%),优选基底长度的15-75%(例如15-40%),更优选基底长度的20-60%(例如30-55%或25-45%),仍然更优选25-50%(例如25-40%)。

[0119] DOC区优选位于第一NO_x吸收剂材料和第二NO_x吸收剂材料的上游。优选DOC区位于基底的入口端。更优选地,DOC区是位于基底的入口端的DOC带。

[0120] 可选地,DOC区可以是DOC层。DOC层可以延伸基底的整个长度(即基本上整个长度),特别是基底整料通道的整个长度。

[0121] DOC层优选位于第一NO_x吸收剂材料和第二NO_x吸收剂材料上。因此,DOC层将在第一NO_x吸收剂材料和第二NO_x吸收剂材料之前接触入口废气。

[0122] 本发明的NO_x吸收剂催化剂,包括第一至第五布置中的任一个,优选不含SCR催化剂(例如包含SCR催化剂的区),特别是包含选自以下金属的SCR催化剂:铈(Ce)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、钨(W)、钒(V)或其任意两种或更多种的组合。

[0123] 上文所述的区、带和层可以使用常规制造方法来制备,在基底上施涂载体涂层(washcoat)也是本领域已知的(参见例如申请人的W099/47260、W02007/077462和W02011/080525)。

[0124] 第一布置的区和第二至第四布置的第一区典型地包含总负载量 $\geq 1\text{g ft}^{-3}$,优选 $> 1\text{g ft}^{-3}$,更优选 $> 2\text{g ft}^{-3}$ 的贵金属(即基于第一区中的第一NO_x吸收剂材料,特别是分子筛催化剂)。

[0125] 通常,第一布置的区包含总负载量 $5\text{--}550\text{g ft}^{-3}$,优选 $15\text{--}400\text{g ft}^{-3}$ (例如 $75\text{--}350\text{g ft}^{-3}$),更优选 $25\text{--}300\text{g ft}^{-3}$ (例如 $50\text{--}250\text{g ft}^{-3}$),仍然更优选 $30\text{--}150\text{g ft}^{-3}$ 的贵金属(例如包括第一NO_x吸收剂材料和第二NO_x吸收剂材料二者)。

[0126] 对于第二至第四布置,第一区典型地包含总负载量 $1\text{--}250\text{g ft}^{-3}$,优选 $5\text{--}150\text{g ft}^{-3}$,更优选 $10\text{--}100\text{g ft}^{-3}$ 的贵金属(即基于第一区中的第一NO_x吸收剂材料,特别是分子筛催化剂)。

[0127] 在第二至第四布置中,第二区典型的铂族金属(例如第二NO_x吸收剂材料的钯)的总负载量是 $5\text{--}300\text{g ft}^{-3}$ 。优选第二区的PGM总负载量是 $10\text{--}250\text{g ft}^{-3}$ (例如 $75\text{--}175\text{g ft}^{-3}$),更优选 $15\text{--}200\text{g ft}^{-3}$ (例如 $50\text{--}150\text{g ft}^{-3}$),仍然更优选 $20\text{--}150\text{g ft}^{-3}$ 。

[0128] 第一布置的区或者第二至第四布置的第二区可以包含铈氧化物的量(例如第二NO_x吸收剂材料的铈氧化物的量)是 $0.1\text{--}4.5\text{g in}^{-3}$ (例如 $0.25\text{--}4.2\text{g in}^{-3}$),优选 $0.3\text{--}3.8\text{g in}^{-3}$,仍然更优选 $0.5\text{--}3.0\text{g in}^{-3}$ ($1\text{--}2.75\text{g in}^{-3}$,或 $0.75\text{--}1.5\text{g in}^{-3}$),甚至更优选 $0.6\text{--}2.5\text{g in}^{-3}$ (例如 $0.75\text{--}2.3\text{g in}^{-3}$)。

[0129] 在第一布置中,包含第一NO_x吸收剂材料与第二NO_x吸收剂材料的混合物的区可以进一步包含烃吸附剂材料。在第二至第四布置中,第二区可以进一步包含烃吸附剂材料。

[0130] 烃吸附剂材料典型地是沸石,优选不含贵金属和/或贱金属的沸石。优选沸石是中孔沸石(例如10个四面体原子的最大环尺寸的沸石)或大孔沸石(例如12个四面体原子的最大环尺寸的沸石)。可以优选沸石不是小孔沸石(例如8个四面体原子的最大环尺寸的沸石)。

[0131] 合适的沸石或沸石类型的例子包括八面沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、镁碱沸石、X沸石、Y沸石、超稳定Y沸石、AEI沸石、ZSM-5沸石、ZSM-12沸石、ZSM-20沸石、ZSM-34沸石、CHA沸石、SSZ-3沸石、SAPO-5沸石、钾沸石、β沸石或铜CHA沸石。沸石优选是ZSM-5、β沸石或Y沸石。

[0132] 当第二区包含烃吸附剂时,则烃吸附剂的总量是 $0.05-3.00\text{ g in}^{-3}$,特别是 $0.10-2.00\text{ g in}^{-3}$,更特别是 $0.2-1.0\text{ g in}^{-3}$ 。例如,烃吸附剂的总量可以是 $0.8-1.75\text{ g in}^{-3}$,例如 $1.0-1.5\text{ g in}^{-3}$ 。

[0133] 通常会优选第一布置的区或者第二至第四布置的第二区基本上不含烃吸附剂材料,特别是沸石。因此,第一布置的区或者第二至第四布置的第二区可以不含烃吸附剂材料。

[0134] 在第二至第四布置中,可以进一步优选第二区基本上不含分子筛催化剂,例如上文所述的分子筛催化剂。因此,第二区可以不含分子筛催化剂。

[0135] 本发明的 NO_x 吸收剂催化剂包含具有入口端和出口端的基底。

[0136] 基底典型地具有多个通道(例如用于废气流过)。通常,基底是陶瓷材料或金属材料。

[0137] 优选基底由堇青石($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)、碳化硅(SiC)、Fe-Cr-Al合金、Ni-Cr-Al合金或不锈钢合金制成或组成。

[0138] 典型地,基底是整料(在此也称作基底整料)。这样的整料是本领域公知的。基底整料可以是流通式整料。

[0139] 流通式整料典型地包括具有多个延伸过其中的通道的蜂窝体整料(例如金属或陶瓷蜂窝体整料),每个通道在入口端和出口端开口。

[0140] 滤过式整料通常包含多个入口通道和多个出口通道,其中入口通道在上游端(即废气入口侧)开口,在下游端(即废气出口侧)堵塞或密封,出口通道在上游端堵塞或密封和在下游端开口,和其中每个入口通道通过多孔结构与出口通道分隔。

[0141] 当整料是滤过式整料时,优选该滤过式整料是壁流式过滤器。在壁流式过滤器中,每个入口通道通过多孔结构的壁与出口通道交替分隔,反之亦然。优选入口通道和出口通道以蜂窝体布置来排列。当存在蜂窝体布置时,优选与入口通道垂直和横向相邻的通道在上游端堵塞,反之亦然(即与出口通道垂直和横向相邻的通道在下游端堵塞)。当从任一端观察时,交替堵塞和开口的通道端呈现棋盘外观。

[0142] 原则上,基底可以是任何形状或尺寸。但是,通常选择基底的形状和尺寸,来优化催化剂中的催化活性材料向废气的暴露。基底可以例如具有管状、纤维或颗粒形式。合适的负载基底的例子包括整料蜂窝堇青石型基底、整料蜂窝体SiC型基底、分层纤维或编织织物型基底、发泡体型基底、交叉流型基底、金属丝网型基底、金属多孔体型基底和陶瓷颗粒型基底。

[0143] 基底可以是可电加热基底(即该可电加热基底在使用中是电加热基底)。当基底是

可电加热基底时,本发明的 NO_x 吸收剂催化剂包含电功率连接件,优选至少两个电功率连接件,更优选仅两个电功率连接件。每个电功率连接件可以电连接到可电加热基底和电功率源。 NO_x 吸收剂催化剂可以通过焦耳热来加热,其中穿过电阻器的电流将电能转化成热能。

[0144] 可电加热基底可以用于从第一区释放任何储存的 NO_x 。因此,当可电加热基底接通时, NO_x 吸收剂催化剂将受热,分子筛催化剂的温度能够升高到它的 NO_x 释放温度。合适的可电加热基底的例子描述在US4,300,956、US5,146,743和US6,513,324中。

[0145] 通常,可电加热基底包含金属。金属可以电连接到电功率连接件。

[0146] 典型地,可电加热基底是可电加热蜂窝体基底。可电加热基底可以在使用中是电加热蜂窝体基底。

[0147] 可电加热基底可以包含可电加热基底整料(例如金属整料)。整料可以包含波纹金属片或箔。波纹金属片或箔可以卷起、缠绕或堆叠。当波纹金属片卷起或缠绕时,则它可以卷起或缠绕成线圈、螺旋形或同心图案。

[0148] 可电加热基底、金属整料和/或波纹金属片或箔的金属可以包含铝铁素体钢,例如FecralloyTM。

[0149] 本发明还提供一种排气系统,其包含 NO_x 吸收剂催化剂和排放物控制装置。排放物控制装置的例子包括柴油颗粒过滤器(DPF)、贫 NO_x 阱(LNT)、贫 NO_x 催化剂(LNC)、选择性催化还原(SCR)催化剂、柴油氧化催化剂(DOC)、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂、氨泄漏催化剂(ASC)及其两种或更多种的组合。这样的排放物控制装置全部是本领域公知的。

[0150] 优选排气系统包含选自以下的排放物控制装置:贫 NO_x 阱(LNT)、氨泄漏催化剂(ASC)、柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂及其两种或更多种的组合。更优选地,排放物控制装置选自贫 NO_x 阱(LNT)、选择性催化还原(SCR)催化剂、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂及其两种或更多种的组合。

[0151] 在本发明的一种优选的排气系统中,排放物控制装置是LNT。本发明的 NO_x 吸收剂催化剂的 NO_x 释放温度可以与LNT的 NO_x 储存温度重叠。本发明的 NO_x 吸收剂催化剂可以与LNT和SCR或SCRTM催化剂联合使用(例如按顺序包含PNA+LNT+SCR或SCRTM的排气系统)来提供用于储存和处理 NO_x 的宽温度窗口。

[0152] 通常,本发明的排气系统可以进一步包含用于将烃引入废气中的装置。

[0153] 用于将烃引入废气中的装置可以包含烃供给设备(例如用于产生富废气),或者由其组成。烃供给设备可以电连接到发动机管理系统,其经配置来将烃注入到废气中,典型地用于从LNT释放 NO_x (例如储存的 NO_x)。

[0154] 烃供给设备可以是注射器。烃供给设备或注射器适于将燃料注入废气中。烃供给设备典型地位于贫燃发动机的排气出口下游。烃供给设备可以在本发明的 NO_x 吸收剂催化剂的上游或下游。

[0155] 对于烃供给设备替代地或另外地,贫燃发动机可以包含发动机管理系统(例如发动机控制单元[ECU])。发动机管理系统经配置来汽缸内注入烃(例如燃料),典型地用于从LNT释放 NO_x (例如储存的 NO_x)。

[0156] 通常,发动机管理系统连接到排气系统中的传感器,其监测LNT的状态。这样的传

感器可以位于LNT下游。传感器可以监测LNT出口的废气的NO_x组成。

[0157] 通常,烃是燃料,优选柴油燃料。当烃是燃料例如柴油燃料时,优选该燃料包含 ≤ 50 ppm的硫,更优选 ≤ 15 ppm的硫,例如 ≤ 10 ppm的硫,甚至更优选 ≤ 5 ppm的硫。

[0158] 在本发明的NO_x吸收剂催化剂的第一至第四布置中,烃供给设备可以位于本发明的NO_x吸收剂催化剂的上游。

[0159] 当本发明的排气系统包含SCR催化剂或SCRTM催化剂时,则排气系统可以进一步包含注射器,其用于将含氮还原剂例如氨或者氨前体如尿素或甲酸铵,优选尿素,注入到氧化催化剂下游和SCR催化剂或SCRTM催化剂上游的废气中。这样的注射器可以流动连接到含氮还原剂前体的源(例如槽)。将前体阀控制加料到废气中可以通过合适地编程发动机管理装置和监测废气组成的传感器提供的闭路或开路反馈来调控。氨也可以通过加热氨基甲酸铵(固体)来产生,产生的氨可以注入废气中。

[0160] 对于用于注入含氮还原剂的注射器替代地或另外地,氨可以原位产生(例如在位于SCR催化剂或SCRTM催化剂上游的LNT的富再生过程中),例如当排气系统进一步包含烃供给设备,例如发动机管理系统,其经配置来用于汽缸内注入烃以从LNT释放NO_x(例如储存的NO_x)时。

[0161] SCR催化剂或SCRTM催化剂可以包含选自Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和第VIII族过渡金属(例如Fe)的至少一种金属,其中该金属负载在难熔氧化物或分子筛上。该金属优选选自Ce、Fe、Cu及其任意两种或更多种的组合,更优选该金属是Fe或Cu。

[0162] 用于SCR催化剂或SCRTM催化剂的难熔氧化物可以选自Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、SiO₂、ZrO₂和含有其两种或更多种的混合氧化物。非沸石催化剂还可以包括钨氧化物(例如V₂O₅/WO₃/TiO₂、WO_x/CeZrO₂、WO_x/ZrO₂或Fe/WO_x/ZrO₂)。

[0163] 当SCR催化剂、SCRTM催化剂或其载体涂层包含至少一种分子筛例如铝硅酸盐沸石或SAPO时,则它是特别优选的。该至少一种分子筛可以是小孔、中孔或大孔分子筛。本文中“小孔分子筛”表示含有最大环尺寸为8的分子筛,例如CHA;本文中“中孔分子筛”表示含有最大环尺寸为10的分子筛,例如ZSM-5;和本文中“大孔分子筛”表示具有最大环尺寸为12的分子筛,例如β分子筛。小孔分子筛对于用于SCR催化剂来说是潜在有利的。

[0164] 用于SCR催化剂或SCRTM催化剂的优选的分子筛是合成铝硅酸盐沸石分子筛,其选自AEI、ZSM-5、ZSM-20、ERI(包括ZSM-34)、丝光沸石、镁碱沸石、BEA(包括β)、Y、CHA、LEV(包括Nu-3)、MCM-22和EU-1,优选AEI或CHA,和具有约10-约50,例如约15-约40的二氧化硅与氧化铝之比。

[0165] 在本发明的第一排气系统实施方案中,排气系统包含本发明的NO_x吸收剂催化剂(包括NO_x吸收剂催化剂的第一至第五布置中的任一个)和贫NO_x阱(LNT)[即与NO_x吸收剂催化剂独立的基底上的LNT]。这样的布置可以称作PNA/LNT。NO_x吸收剂催化剂典型地随后是(例如在其上游)贫NO_x阱(LNT)。因此,例如NO_x吸收剂催化剂的出口连接到,优选直接连接(例如没有插入的排放物控制装置)到贫NO_x阱(LNT)的入口。在NO_x吸收剂催化剂与LNT之间可以存在烃供给设备。

[0166] 第二排气系统实施方案涉及一种排气系统,其包含本发明的NO_x吸收剂催化剂(包括NO_x吸收剂催化剂的第一至第五布置中的任一个)和选择性催化还原(SCR)催化剂。这样的布置可以称作PNA/SCR。NO_x吸收剂催化剂典型地随后是(例如在其上游)选择性催化还原

(SCR) 催化剂。因此,例如NO_x吸收剂催化剂的出口连接到,优选直接连接(例如没有插入的排放物控制装置)到SCR催化剂的入口。

[0167] 含氮还原剂注射器可以布置在NO_x吸收剂催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,NO_x吸收剂催化剂可以随后是(例如在其上游)含氮还原剂注射器,和含氮还原剂注射器可以随后是(例如在其上游)选择性催化还原(SCR)催化剂。

[0168] 在第二排气系统实施方案中,可以优选基底(例如NO_x吸收剂催化剂的基底)是滤过式整料。当NO_x吸收剂催化剂包含DOC区时,特别优选基底(例如NO_x吸收剂催化剂的基底)是滤过式整料。

[0169] 第三排气系统实施方案包含本发明的NO_x吸收剂催化剂(包括NO_x吸收剂催化剂的第一至第五布置中的任一个)和选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。这样的布置可以称作PNA/SCRTM。NO_x吸收剂催化剂典型地随后是(例如在其上游)选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。因此,例如NO_x吸收剂催化剂的出口连接到,优选直接连接(例如没有插入的排放物控制装置)到选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂的入口。

[0170] 含氮还原剂注射器可以布置在NO_x吸收剂催化剂与选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂之间。因此,NO_x吸收剂催化剂可以随后是(例如在其上游)含氮还原剂注射器,和含氮还原剂注射器可以随后是(例如在其上游)选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。

[0171] 第四排气系统实施方案涉及一种排气系统,其包含本发明的NO_x吸收剂催化剂(包括NO_x吸收剂催化剂的第一至第五布置中的任一个)、贫NO_x阱(LNT)和选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。这些布置可以称作PNA/LNT/SCR布置或PNA/LNT/SCRTM布置。NO_x吸收剂催化剂典型地随后是(例如在其上游)贫NO_x阱(LNT)。贫NO_x阱(LNT)典型地随后是(例如在其上游)选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。在NO_x吸收剂催化剂与LNT之间可以存在烃供给设备。

[0172] 含氮还原剂注射器可以布置在贫NO_x阱(LNT)与选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂之间。因此,贫NO_x阱(LNT)可以随后是(例如在其上游)含氮还原剂注射器,和含氮还原剂注射器可以随后是(例如在其上游)选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。

[0173] 第五排气系统实施方案涉及一种排气系统,其包含本发明的NO_x吸收剂催化剂(包括NO_x吸收剂催化剂的第一至第五布置中的任一个)、催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂。这样的布置可以称作PNA/CSF/SCR。NO_x吸收剂催化剂典型地随后是(例如在其上游)催化型烟灰过滤器(CSF)。催化型烟灰过滤器典型地随后是(例如在其上游)选择性催化还原(SCR)催化剂。

[0174] 含氮还原剂注射器可以布置在催化型烟灰过滤器(CSF)与选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,催化型烟灰过滤器(CSF)可以随后是(例如在其上游)含氮还原剂注射器,和含氮还原剂注射器可以随后是(例如在其上游)选择性催化还原(SCR)催化剂。

[0175] 在上文所述的第二至第五排气系统实施方案的每个中,ASC催化剂可以位于SCR催化剂或SCRTM催化剂的下游(即作为独立的基底整料),或者更优选包含SCR催化剂的基底整料的下游或尾端上的带可以用作ASC的载体。

[0176] 本发明的排气系统(包括第一至第五排气系统实施方案)可以进一步包含用于将

烃(例如燃料)引入废气的装置。当用于将烃引入废气的装置是烃供给设备时,通常优选该烃供给设备在本发明的 NO_x 吸收剂催化剂下游(除非上面另有规定)。

[0177] 可以优选本发明的排气系统不含贫 NO_x 阱(LNT),特别是在 NO_x 吸收剂催化剂上游的贫 NO_x 阱(LNT),例如在 NO_x 吸收剂催化剂的直接上游(例如没有插入的排放物控制装置)。

[0178] 本发明的 NO_x 吸收剂催化剂的PNA活性允许在低排气温度储存 NO_x ,特别是 NO 。在更高的废气温度, NO_x 吸收剂催化剂能够将 NO 氧化成 NO_2 。所以,将本发明的 NO_x 吸收剂催化剂与某些类型的排放物控制装置组合作为排气系统一部分是有利的。

[0179] 本发明另一方面涉及一种车辆或设备。该车辆或设备包含贫燃发动机。优选地,该贫燃发动机是柴油机。

[0180] 柴油机可以是均质充量压燃(HCCI)发动机、预混充量压燃(PCCI)发动机或低温燃烧(LTC)发动机。优选该柴油机是常规的(即传统的)柴油机。

[0181] 优选贫燃发动机经配置或调适来用燃料,优选柴油燃料运行,该燃料包含 $\leq 50\text{ppm}$ 的硫,更优选 $\leq 15\text{ppm}$ 的硫,例如 $\leq 10\text{ppm}$ 的硫,甚至更优选 $\leq 5\text{ppm}$ 的硫。

[0182] 车辆可以是轻型柴油机车车辆(LDV),例如美国或欧洲法律所定义的。轻型柴油机车车辆典型地重量 $<2840\text{kg}$,更优选重量 $<2610\text{kg}$ 。

[0183] 在美国,轻型柴油机车车辆(LDV)指的是毛重 $\leq 8,500$ 磅(US 1bs)的柴油车辆。在欧洲,术语轻型柴油机车车辆(LDV)指的是(i)客车,其包含除了驾驶员座位之外不多于8个座位,并且具有不超过5吨的最大质量,和(ii)载货车辆,其具有不超过12吨的最大质量。

[0184] 可选地,车辆可以是重型柴油机车车辆(HDV),例如毛重 $>8,500$ 磅(US 1bs)的柴油机车车辆,如美国法律所定义的。

[0185] 本发明还涉及一种处理贫燃发动机废气的方法。该方法包括步骤:

[0186] (a) 使该废气与本发明的 NO_x 吸收剂催化剂在第一温度范围接触来储存 NO_x ;和

[0187] (b) 在第二温度范围从该 NO_x 吸收剂催化剂释放 NO_x ;

[0188] 其中第二温度范围高于第一温度范围(例如第二温度范围的中点高于第一温度范围的中点)。

[0189] 优选第二温度范围与第一温度范围不重叠。在第一温度范围的上限与第二温度范围的下限之间可以存在间隔。

[0190] 典型地, NO_x 吸收剂催化剂在高于 200°C 的温度释放 NO_x 。这是第二温度范围的下限。优选地, NO_x 吸收剂催化剂在 220°C 或更高,例如 230°C 或更高, 240°C 或更高, 250°C 或更高,或者 260°C 或更高的温度释放 NO_x 。

[0191] NO_x 吸收剂催化剂典型地在 250°C 或更低的温度吸收或储存 NO_x 。这是第一温度范围的上限。优选地, NO_x 吸收剂催化剂在 220°C 或更低,例如 200°C 或更低, 190°C 或更低, 180°C 或更低,或者 175°C 或更低的温度吸收或储存 NO_x 。

[0192] NO_x 吸收剂催化剂会优先吸收或储存一氧化氮(NO)。因此,在本文上下文中,任何提及吸收、储存或释放 NO_x 可以指吸收、储存或释放一氧化氮(NO)。优先吸收或储存 NO 将降低废气中 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 的比率。

[0193] 定义

[0194] 作为本文使用的,术语“区”指的是基底上的载体涂层的范围。“区”可以例如作为“层”或“带”位于或负载于基底上。通常在将载体涂层施涂到基底的方法过程中控制基底上

的载体涂层的范围或布置。“区”典型地具有明显的边界或边缘(即使用常规分析技术可以将一个区与另一区进行区分)。

[0195] 术语“载体涂层”是本领域公知的,指的是通常在催化剂生产过程中施用到基底的附着涂层。

[0196] 典型地,“区”具有基本上均匀的长度。在本文上下文中,提及“基本上均匀的长度”指的是这样的长度,其与它的平均值的偏差(例如最大与最小长度之间的差值)不大于10%,优选偏差不大于5%,更优选偏差不大于1%。

[0197] 优选每个“区”具有基本均匀的组成(即当区的一部分与该区的另一部分相比时,在载体涂层的组成上不存在明显的差异)。在本文上下文中,基本上均匀的组成指的是这样的材料(例如区),其中当区的一部分与该区的另一部分相比时,组成相差5%或更小,通常2.5%或更小,最通常是1%或更小。

[0198] 作为本文使用的,术语“带”指的是长度小于基底的总长度,例如 $\leq$ 基底的总长度的75%的区。“带”典型地长度(即基本上均匀的长度)是基底的总长度的至少5%(例如 $\geq 5\%$)。

[0199] 基底的总长度是它的入口端和它的出口端(例如基底的相对端)之间的距离。

[0200] 作为本文使用的,任何提及“位于基底的入口端的带”指的是位于或负载于基底上的带,这里与该带到基底的出口端相比,该带更接近于基底的入口端。因此,与该带的中点(即在它长度的一半处)到基底的出口端相比,该中点更接近于基底的入口端。类似地,作为本文使用的,任何提及“位于基底的出口端的带”指的是位于或负载于基底上的带,其中与该带到基底的入口端相比,该带更接近于基底的出口端。因此,与该带的中点(即在它长度的一半处)到基底的入口端相比,该中点更接近于基底的出口端。

[0201] 当基底是壁流式过滤器时,则通常任何提及“位于基底的入口端的带”指的是位于或负载于该基底上的带,其:

[0202] (a) 与该带到基底的入口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞的端)相比,更接近于该入口通道的入口端(例如开口端),和/或

[0203] (b) 与该带到基底的出口通道的出口端(例如开口端)相比,更接近于该出口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞的端)。

[0204] 因此,带的中点(即它长度的一半处)(a)与该中点到基底的入口通道的封闭端相比,更接近于该入口通道的入口端,和/或(b)与该中点到基底的出口通道的出口端相比,更接近于该出口通道的封闭端。

[0205] 类似地,任何提及“位于基底的出口端的带”指的是当基底是壁流式过滤器时,位于或负载于该基底上的带,其:

[0206] (a) 与该带到基底的入口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞的端)相比,更接近于该出口通道的出口端(例如开口端),和/或

[0207] (b) 与它到基底的入口通道的入口端(例如开口端)相比,更接近于该入口通道的封闭端(例如闭塞或堵塞的端)。

[0208] 因此,带的中点(即它长度的一半处)(a)与该中点到基底的出口通道的封闭端相比,更接近于该出口通道的出口端,和/或(b)与该中点到基底的入口通道的入口端相比,更接近于该入口通道的封闭端。

[0209] 当壁流式过滤器的壁中存在载体涂层(即带处于壁内)时,带可以满足(a)和(b)二者。

[0210] 作为本文使用的,首字母缩写词“PGM”指的是“铂族金属”。术语“铂族金属”通常指的是选自Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt的金属,优选选自Ru、Rh、Pd、Ir和Pt的金属。通常,术语“PGM”优选指的是选自Rh、Pt和Pd的金属。

[0211] 作为本文使用的,特别是在NO_x吸附剂上下文使用的,术语“吸附剂”不应当解释为局限于仅依靠吸附来储存或捕集化学实体(例如NO_x)。本文所用的术语“吸附剂”与“吸收剂”同义。

[0212] 作为本文使用的,术语“混合氧化物”通常指的是单相的氧化物的混合物,如本领域公知的。作为本文使用的,术语“复合氧化物”通常指的是具有多于一相的氧化物的组合物,如本领域公知的。

[0213] 作为本文使用的,表述“主要由……组成”限制特征的范围包括规定的材料,和不实质性影响该特征的基本特性的任何其他材料或步骤,例如少量杂质。表述“主要由……组成”囊括表述“由……组成”。

[0214] 作为本文使用的,涉及材料的表述“基本上不含”,典型地在区、层或带的含量上下文中,表示少量的该材料,例如≤5重量%,优选≤2重量%,更优选≤1重量%。表述“基本上不含”囊括表述“不含”。

[0215] 作为本文使用的,任何提及掺杂剂的量,特别是总量,表述为重量%,指的是载体材料或其难熔氧化物的重量。

[0216] 实施例

[0217] 现在将通过下面的非限定性实施例来说明本发明。

[0218] 实施例1

[0219] 将硝酸Pd添加到具有CHA结构的小孔沸石的浆料中,并且搅拌。添加氧化铝粘结剂,然后使用公知的涂覆技术将该浆料施涂到具有400个孔隙/平方英寸结构的堇青石流通式整料。将涂层干燥和在500℃煅烧。获得含有Pd交换的沸石的涂层。这个涂层的Pd负载量是72g ft⁻³。

[0220] 通过使用研磨到d₉₀<20微米的氧化铝粉未来制备第二浆料。添加适量可溶性铂和钯盐,随后添加β沸石,以使得该浆料包含72质量%的二氧化硅-氧化铝和28质量%的沸石。然后将该浆料搅拌均化。将形成的载体涂料使用公知的涂覆技术施涂到流通式整料的入口端的通道。然后将该部件干燥。这个涂层的Pt负载量是35g ft⁻³和Pd负载量是17.5g ft⁻³。

[0221] 使用研磨到d₉₀<20微米的Mn掺杂的二氧化硅-氧化铝粉未来制备第三浆料。添加可溶性铂盐,并且将混合物搅拌均化。使用公知的涂覆技术将该浆料施涂到流通式整料的出口端的通道。然后将涂层干燥和在500℃煅烧。这个涂层的Pt负载量是17.5g ft⁻³。

[0222] 实施例2

[0223] 制备氧化钨和具有CHA结构的小孔沸石的浆料。该浆料的组成是50重量%的氧化钨和50重量%的小孔沸石。将硝酸Pa添加到该浆料,随后添加氧化铝粘结剂。将载体涂料搅拌和使用公知的涂覆技术施涂到具有400个孔隙/平方英寸的堇青石流通式整料。将涂层干燥和在500℃煅烧。获得含有Pd交换的沸石的涂层。这个涂层的Pd负载量是72g ft⁻³。

[0224] 使用研磨到d₉₀<20微米的氧化铝粉未来制备第二浆料。将适量的可溶性铂和钯盐

添加到该浆料中,随后添加 β 沸石,以使得该浆料包含72质量%的二氧化硅-氧化铝和28质量%的沸石。然后将该浆料搅拌均匀化。将形成的载体涂料使用公知的涂覆技术施涂到流通式整料的入口端的通道。然后将该部件干燥。这个涂层的Pt负载量是 35g ft^{-3} 和Pd负载量是 17.5g ft^{-3} 。

[0225] 使用研磨到 $d_{90}<20$ 微米的Mn掺杂的二氧化硅-氧化铝粉末来制备第三浆料。添加可溶性铂盐,并且将混合物搅拌均匀化。使用公知的涂覆技术将该浆料施涂到流通式整料的出口端的通道。然后将涂层干燥和在 500°C 煅烧。这个涂层的Pt负载量是 17.5g ft^{-3} 。

[0226] 实验结果

[0227] 将实施例1和2的催化剂在 800°C 使用10%水进行水热老化16小时。使用2.0L台架安装的柴油机,在模拟MVEG-B排放物循环上测试它们的性能。在催化剂前和后位置处测量排放。作为催化剂前的累积 NO_x 排放与催化后的累积 NO_x 排放相比的差值来测定每个催化剂的 NO_x 吸收性能。催化剂前和催化剂后累积 NO_x 排放的差值归因于催化剂吸收的 NO_x 。

[0228] 下表1显示了实施例1和2的催化剂在进入MVEG-B测试500秒的 NO_x 吸收性能。

[0229] 表1

[0230]

实施例No.	在500秒吸收的 NO_x (mg)
1	253
2	323

[0231] 与实施例1的催化剂相比,实施例2的催化剂表现出在进入MVEG-B测试500秒更大量的吸收的 NO_x 。实施例2的催化剂包含第一 NO_x 吸收剂材料和第二 NO_x 吸收剂材料。实施例1的催化剂包含第一 NO_x 吸收剂,但是不含二氧化铈。实施例2的催化剂具有增加的 NO_x 吸收能力。

[0232] 为了避免任何疑义,本文所引用的任何和所有文献的全部内容通过参考引入本申请中。

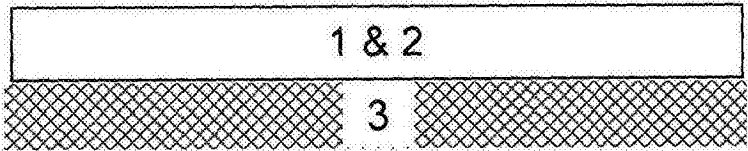


图1

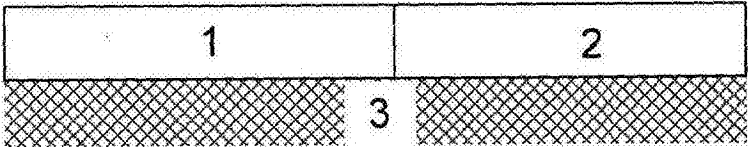


图2

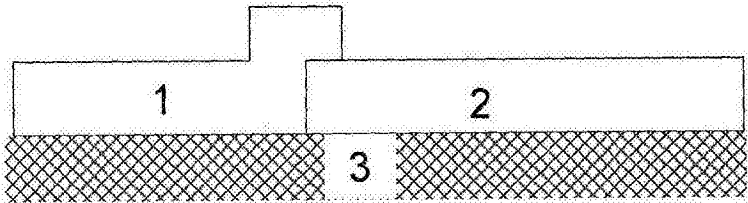


图3

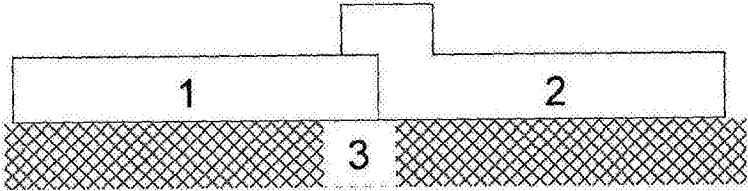


图4

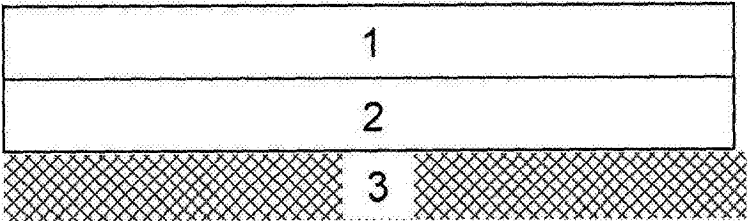


图5

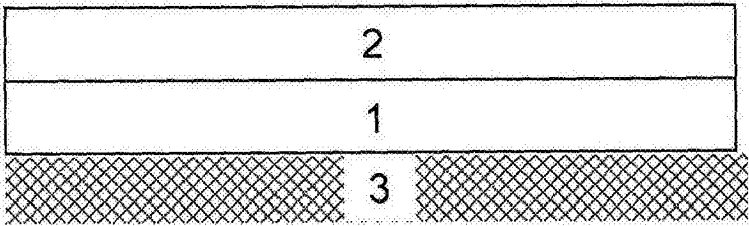


图6

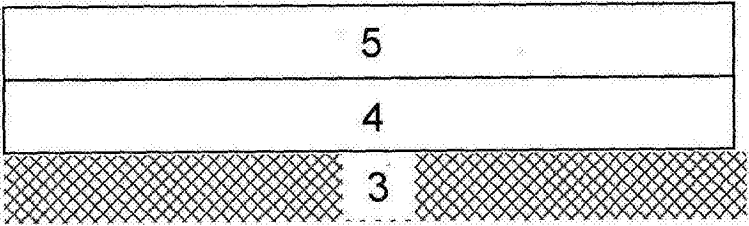


图7

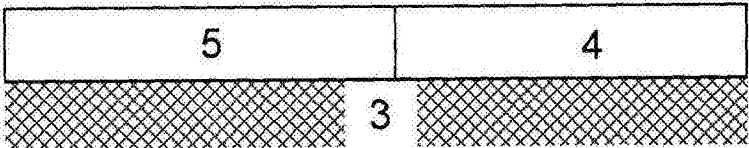


图8