



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105188930 B

(45)授权公告日 2018.04.03

(21)申请号 201480014031.0

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105188930 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(30)优先权数据
61/784,561 2013.03.14 US
14/205,469 2014.03.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/026230 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/151677 EN 2014.09.25

(73)专利权人 巴斯夫公司
地址 美国新泽西州

(72)发明人 M·S·卡齐 F·A·里乌
S·A·罗斯 K·E·福斯

(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 35/00(2006.01)
B01J 23/58(2006.01)
B01J 23/63(2006.01)
B01J 37/02(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)
F01N 3/10(2006.01)
B01J 35/04(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)

(56)对比文件
CN 104780997 A,2015.07.15,
审查员 刘云朋

权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

用于柴油应用的分区的催化剂

(57)摘要

本文描述了用于处理来自柴油引擎的废气排放的氧化催化剂复合物、方法和系统。更具体地,描述了包括有具有Pt/Pd比率小于3:1,并且PGM载量至少是第二涂层区的两倍的第一涂层区的分区的柴油氧化催化剂的氧化催化剂复合物。

1. 一种用于减少来自柴油引擎的废气排放的氧化催化剂复合物,其包括:
具有长度、入口端和出口端的衬底、在所述衬底上的催化剂材料,所述催化剂材料包括第一涂层区和第二涂层区;
所述第一涂层区包含包括铂Pt和钯Pd的PGM组分以及第一难熔金属氧化物载体的第一涂层,所述第一涂层区与所述衬底的所述入口端相邻;并且
所述第二涂层区包含包括铂和钯的PGM组分以及第二难熔金属氧化物载体的第二涂层,所述第二涂层区与所述衬底的所述出口端相邻;
其中所述第一涂层区具有短于所述第二涂层区的长度,其中所述氧化催化剂不包括在所述催化剂的所述入口面上的升高的PGM载量,并且所述第一涂层区具有所述第二涂层区的至少两倍的PGM载量,并且所述第一涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率,所述第二涂层区具有大于3:1的Pt:Pd比率。
2. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中在所述第二涂层区中的所述Pt:Pd比率大于5:1。
3. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中在所述第二涂层区中的所述Pt:Pd比率大于8:1。
4. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中所述难熔金属氧化物载体包括大孔氧化铝。
5. 根据权利要求4所述的氧化催化剂复合物,其中所述氧化铝通过掺杂稳定。
6. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中所述涂层载量在所述第一涂层区和在第二涂层区中相同。
7. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中所述涂层载量在所述第一涂层区与在第二涂层区中不同。
8. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中所述第一涂层区包含在 $40\text{g}/\text{ft}^3$ 到 $60\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的量的Pt/Pd组分。
9. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中所述第二涂层区包含在 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 到 $25\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的量的Pd/Pd组分。
10. 根据权利要求8所述的氧化催化剂复合物,所述第一涂层区还包含在 $60\text{g}/\text{ft}^3$ 到 $70\text{g}/\text{ft}^3$ 范围内的量的碱土金属。
11. 根据权利要求1所述的氧化催化剂复合物,其中所述第二涂层区的所述长度与所述第一涂层区的所述长度的所述比率是1.5:1或更大。
12. 一种用于处理柴油废气流的方法,其包括使所述废气流穿过入口端朝向催化烟尘过滤器的出口端,所述废气首先穿过在包含包括铂Pt和钯Pd组分以及第一难熔金属氧化物载体的第一涂层的催化烟尘过滤器上的所述第一涂层区,并且然后使所述废气流穿过在包含包括铂和钯组分以及第二难熔金属氧化物载体的第二涂层的催化烟尘过滤器上的第二涂层区,其中所述第一涂层区具有短于第二涂层区的长度,其中所述第一涂层区具有所述第二涂层区的至少两倍的PGM载量,并且所述第一涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率,所述第二涂层区具有大于3:1的Pt:Pd比率。
13. 一种用于处理包括碳氢化合物、一氧化碳和其他排气组分的贫燃引擎废气流的系统,所述排放处理系统包括:

经排气歧管与所述贫燃引擎流体连通的排气管道；

权利要求1至11中任一项的所述氧化催化剂复合物，其中所述衬底是流过式衬底或壁流式衬底；以及

位于所述氧化催化剂复合物下游的催化烟尘过滤器和SCR催化剂。

14. 根据权利要求13所述的系统，其中所述SCR催化剂装载到所述催化烟尘过滤器上。

用于柴油应用的分区催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及具有分区的设计的氧化催化剂。更具体地,实施方案涉及包含在难熔金属氧化物载体上的Pt和Pd的分区的催化剂组合物,以及它们用于降低在柴油引擎系统内的一氧化碳和碳氢化合物排放的用途。

[0002] 背景

[0003] 贫燃引擎例如柴油引擎和贫燃汽油引擎的操作,为用户提供了出色的燃料燃烧效率,并且由于在燃料贫乏的条件下,他们的操作处于高的空气/燃料比,因此其具有气相碳氢化合物和一氧化碳的低排放。此外,根据它们的燃料燃烧效率、耐久性以及它们以低速产生高扭矩的能力,柴油引擎提供超过汽油引擎(火花点火)的显著的优点。

[0004] 然而,从排放的角度来看,柴油引擎存在的问题比火花点火的引擎存在的问题严重。因为柴油引擎废气是不均匀的混合物,所以排放问题涉及颗粒物(PM)、氧化氮(NO_x)、未燃的碳氢化合物(HC),以及一氧化碳(CO)。

[0005] NO_x 是用于描述氧化氮的多个化学物类的术语,尤其包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。NO令人关注,因为它被认为通过一系列在日光和碳氢化合物存在下的反应经历通常所说的光化学烟雾形成的过程,并且它是酸雨的显著贡献者。另一方面, NO_2 具有作为氧化剂的高的可能性,并且是强的肺刺激物。

[0006] 有效地减少来自贫燃引擎的 NO_x 是难于实现的,因为高的 NO_x 转化率通常需要富含还原剂的条件。排气流的所述 NO_x 组分的转化成无害的组分需要用于在贫燃条件下操作的专门的 NO_x 减排策略。

[0007] 一个用于在来自贫燃引擎的所述排气流中的 NO_x 的减排此类策略使用 NO_x 存储还原(NSR)催化剂,其还被称为“贫燃 NO_x 捕集”(LNT)。所述贫燃 NO_x 捕集技术可以包括通过对此类氧化有效的催化金属组分的NO到 NO_2 的催化氧化,诸如贵金属。然而,在所述贫燃 NO_x 捕集中,当所述 NO_2 被吸附到催化剂表面时, NO_2 形成之后是硝酸盐的形成。因此 NO_2 以硝酸盐的形式被“捕集”,即储存在催化剂表面上,并且随后通过在实现所释放的 NO_x (硝酸盐)还原成 N_2 的富燃料燃烧条件下定期操作所述系统分解。

[0008] 包含分散在难熔金属氧化物载体上的贵金属的氧化催化剂因在处理柴油引擎的废气以通过将这些污染物催化氧化成二氧化碳和水来转化碳氢化合物和一氧化碳气体污染物的使用而众所周知。此类催化剂通常被包含在被称为柴油氧化催化剂(DOC)的单元内,其被放置在从柴油驱动的引擎至它排到大气之前处理所述废气的废气流路线上。通常,所述柴油氧化催化剂在陶瓷衬底载体或金属衬底载体(诸如,例如,流过式整体载体)上形成,一种或多种催化剂涂层组合物沉积在它上面。除微粒物质的气态HC、CO和可溶的有机部分(SOF)的转化之外,含有铂族金属(其通常分散在难熔氧化物载体上)的氧化催化剂促进一氧化氮(NO)氧化成 NO_2 。

[0009] 用于处理内燃机引擎的所述废气的催化剂在相对低的温度操作期间不太有效,诸如引擎操作的开始冷启动期间,因为引擎废气不处于足以在所述废气中的有害组分的有效催化转化的足够高的温度。

[0010] 包含分散在难熔金属氧化物载体上的铂族金属 (PGM) 的氧化催化剂因在处理柴油引擎的废气排放中使用而众所周知。在DOC中在贫燃条件并且在燃料硫的存在下高温熟化后, 铂Pt是用于氧化CO和HC的有效金属。另一方面, 富钯Pd柴油催化氧化催化剂通常显示更高的用于CO和HC的氧化的点火温度, 特别当用于处理含高含量的硫 (来自高含硫燃料) 或当以HC存储材料的形式使用时。用于特殊组分的“点火”温度是50%的该组分反应的温度。含Pd的DOC可以抑制Pt转化HC和/或氧化NO_x的活性, 并且还可以使催化剂更容易硫中毒。这些特性通常已经阻止富Pd氧化催化剂在贫燃操作中的使用, 特别是对于在大多数驱动条件下引擎温度保持低于250℃的轻型柴油应用。

[0011] 具有高含量的铂含量的氧化催化剂导致在柴油废气中在NO氧化形成NO₂中的高转化率。具有大量钯的氧化催化剂甚至在低温下可以提供在柴油废气中大量未燃烧的碳氢化合物的几乎完全的转化。然而, 具有高含量的铂含量的熟化的催化剂在高含量的碳氢化合物含量的情况下, 具有淬灭的倾向, 而钯不具有NO氧化活性的足够的含量。因此, 在NO转化性能和较冷的温度性能之间存在矛盾。由于成本的原因, 该冲突不能通过在所述氧化催化剂中添加两种贵金属钯和铂来解决。此外, 当铂和钯组合时, 可以负面地相互影响, 使得累加效应实际上消失。因此, 需要解决此类矛盾的柴油氧化催化剂。如下面所述, NO转化成NO₂可以影响下游的SCR反应, 特别是“快速”SCR反应。

[0012] 随着排放法规变得更严格, 存在提供改进的性能, 例如对于在下游柴油微粒过滤器的活性再生中使用的燃料的较低点火温度的柴油氧化催化剂体系的持续需要。还存在尽可能有效地利用DOC组分, 例如Pd的需要。

[0013] 概述

[0014] 第一实施方案涉及用于减少来自柴油引擎的废气排放的氧化催化剂组合物, 其包括: 具有长度、入口端和出口端的衬底、在所述载体上的催化剂材料, 所述催化剂材料包括第一涂层区和第二涂层区; 所述第一涂层区包含包括铂Pt和钯Pd的铂族金属 (PGM) 组分以及第一难熔金属氧化物载体的第一涂层, 所述第一涂层区与所述衬底的所述入口端相邻; 并且所述第二涂层区包含包括铂和钯的PGM组分以及第二难熔金属氧化物载体的第二涂层, 所述第二涂层与所述衬底的所述出口端相邻; 其中所述第一涂层区具有短于所述第二涂层区的长度, 其中所述氧化催化剂不包括在所述催化剂的所述入口面上的升高的PGM载量, 并且所述第一涂层区具有所述第二涂层区的至少两倍的PGM载量, 并且所述第一涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率。

[0015] 在第二实施方案中, 修改所述第一实施方案的所述氧化催化剂复合物, 其中所述第二涂层区具有大于3:1的Pt: Pd比率。

[0016] 在第三实施方案中, 修改所述第一实施方案或所述第二实施方案, 其中在所述第二涂层区中的所述Pt: Pd比率大于5:1。

[0017] 在第四实施方案中, 修改所述第一实施方案至所述第三实施方案, 其中在所述第二涂层区中的所述Pt: Pd比率大于8:1。

[0018] 在第五实施方案中, 修改所述第一实施方案至所述第四实施方案, 其中所述难熔金属氧化物载体包括大孔氧化铝。

[0019] 在第六实施方案中, 修改所述第五实施方案, 其中所述氧化铝通过掺杂稳定。

[0020] 在第七实施方案中, 修改所述第一实施方案至所述第六实施方案, 其中所述涂层

载量在所述第一涂层区和在第二涂层区中相同。

[0021] 在第八实施方案中,修改所述第一实施方案至所述第六实施方案,其中所述涂层载量在所述第一涂层区与在第二涂层区中不同。

[0022] 在第九实施方案中,修改所述第八实施方案,其中所述第一涂层区包含在约40g/ft³到60g/ft³范围内的量的Pt/Pd组分。

[0023] 在第十实施方案中,修改所述第八实施方案或第九实施方案,其中所述第二涂层区包含在约15g/ft³到25g/ft³范围内的量的Pd/Pd组分。

[0024] 在第十一实施方案中,修改所述第五实施方案到所述第九实施方案中的任一个,其中所述第一涂层区还包含在约60g/ft³到70g/ft³范围内的量的碱土金属。

[0025] 在第十二实施方案中,修改所述第一实施方案到所述第十一实施方案中的任一个,其中所述第二涂层区的所述长度与所述第一涂层区的所述长度的所述比率是1.5:1或更大。

[0026] 本发明的另一个方面涉及方法。在第十三实施方案中,用于处理柴油废气流的方法包括:使所述废气流穿过入口端朝向催化烟尘过滤器的出口端,所述废气首先穿过在包含包括铂Pt和钯Pd组分以及第一难熔金属氧化物载体的第一涂层的催化烟尘过滤器上的所述第一涂层区,并且然后使所述废气流穿过在包含包括铂和钯组分以及第二难熔金属氧化物载体的第二涂层的催化烟尘过滤器上的第二涂层区,其中所述第一涂层区具有短于第二涂层区的长度,其中所述第一涂层区具有所述第二涂层区的至少两倍的PGM载量,并且所述第一涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率。

[0027] 在第十四实施方案中,修改所述第十三实施方案,其中所述第二涂层区具有大于3:1的Pt:Pd比率。

[0028] 在第十五实施方案中,修改所述第十二实施方案至所述第十四实施方案,其中在所述第二涂层区中的所述Pt:Pd比率大于5:1。

[0029] 在第十六实施方案中,所述第十二实施方案至所述第十五实施方案,其中在所述第二涂层区中的所述Pt:Pd比率大于8:1。

[0030] 在第十七实施方案中,可以修改所述第十二实施方案至所述第十六实施方案,其中所述涂层载量在所述第一涂层区和在第二涂层区中相同。

[0031] 在第十八实施方案中,可以修改所述第十二实施方案至所述第十六实施方案,其中所述涂层载量在所述第一涂层区与在第二涂层区中不同。

[0032] 在第十九实施方案中,可以修改所述第十二实施方案至所述第十八实施方案,其中所述氧化催化剂复合物对减少一氧化碳和碳氢化合物有效,并且对从所述废气流将NO氧化成NO₂有效。

[0033] 第二十实施方案涉及用于处理包括碳氢化合物、一氧化碳和其他排气组分的贫燃引擎废气系统的系统,所述排放处理系统包括:经排气歧管与所述贫燃引擎流体连通的排气管道;所述第一实施方案至第十九实施方案中的任一个的所述氧化催化剂复合物,其中所述衬底是流过式衬底或壁流式衬底;以及位于所述氧化催化剂复合物下游的催化烟尘过滤器和SCR催化剂。

[0034] 在第二十一实施方案中,修改所述第二十实施方案,使得所述SCR催化剂装载在所述催化烟尘过滤器上。

[0035] 附图简述

[0036] 图1是可以包含根据一个或多个实施方案的氧化催化剂复合物蜂窝型难熔载体构件的透视图；

[0037] 图2是相对于图1放大的局部剖视图，其示出在图1中示出的所述气体流动通路中的一个的放大视图；

[0038] 图3A和图3B示出根据多个实施方案的氧化催化剂复合物的剖视图；以及

[0039] 图4是根据一个或多个实施方案的引擎排放处理系统的示意图。

[0040] 详述

[0041] 在描述本发明的若干示例性实施方案之前，应当理解，这些实施方案只是说明本发明的原理和应用。因此，应当理解的是，在不脱离公开的本发明的实质和范围的前提下，可以对所述说明实施方案做出很多修改，并且可以设计其他布置。

[0042] 实施方案涉及可以提高在贫燃引擎应用中的Pt/Pd催化剂的所述性能的分區策略的使用。同时，所述催化剂可以在任何贫燃引擎中使用，其包括柴油引擎、贫燃汽油缸内直喷引擎和压缩天然气引擎，在特定的实施方案中，所述催化剂在重型柴油应用中使用。重型柴油应用包括在8,500磅以上的GVWR(车辆总重额定值)的车辆上的引擎。如技术人员理解存在多个重型车辆小组，诸如轻重型柴油引擎、中重型柴油引擎和重重型柴油引擎(33,000GVWR以上，并且包括城市公共汽车)。本发明还可以具有对非道路柴油引擎的适应性，其包括越野使用的引擎，诸如在农场上和在建筑工程中。重型柴油引擎还可以包括以下非道路类别的引擎：火车头；船用引擎；在地下采矿设备中使用的引擎，固定引擎和玩具引擎(hobby engine)。

[0043] 虽然铂具有对于CO和HC的良好点火特性，并且已经是用于减少柴油引擎废气的催化剂组合物的优选贵金属，但是钯由于其较低的成本已经成为感兴趣的。

[0044] 催化剂涂层的分区涂覆是用于改善在瞬时引擎操作下的催化剂性能的技术。分区涂覆通常通过将所述贵金属组合物和/或贵金属的所述量分离成遍及衬底的特定位置(或区)(例如，整体的催化剂蜂巢载体)来完成。分区涂覆允许用于将金属氧化物涂层材料和其他涂层添加剂放置在特定位置，其最好地提高所支撑的贵金属的所述性能。通常，贵金属(尤其是Pt)的增加的量集中在实现对于燃料的较快点火的载体的所述前面(入口)部分上。钯可以集中在所述载体的所述后面(出口)部分，因为所述载体的出口由于催化剂点火通常更热，并且Pd比Pt具有更好的抵抗热烧结能力。

[0045] 根据本发明的一个或多个实施方案，已经确定其中存在具有在长度上比所述后面区中的钯更高量的铂的下游区短的上游区中的PGM的提高了的载量的分区构造提供优异的燃料点火。本发明的实施方案使用催化剂分区策略，可以通过定位在所述载体的所述前面或第一涂层区的Pd的更高百分比，其中在所述载体的所述后面或第二涂层区的Pt的对应更高的百分比，提高在柴油应用中的Pt/Pd的所述性能。该分区策略可以对燃料燃烧特别有用。

[0046] 本发明的另一个方面涉及利用高孔隙率载体的柴油氧化催化剂。如本文所用，“用高孔隙率载体”是指具有至少100埃，例如在100埃至150埃的范围内的平均值的平均孔隙半径的难熔金属氧化物载体。在特定的实施方案中，高孔隙率难熔金属氧化物载体具有120埃的平均空隙半径。如下面所示，具有高空隙率载体的氧化物催化剂与具有较低孔隙率的载体相比示出改进的燃料燃烧性质和提高的NO₂生产。

[0047] 如在本文中使用,所述术语“第一”用于代表在所述排气流的所述流动方向上的所述柴油氧化催化剂的所述位置。等同的术语可以是“前面的”或“上游”或“前面”或“入口”。

[0048] 如在本文中使用,所述术语“第二”用于代表在所述排气流的所述流动方向上的所述柴油氧化催化剂的所述位置。等同的术语可以是“后面的”或“下游”或“后面”或“出口”。

[0049] 所述第一涂层区和所述第二涂层区可以在两个形成两个不同且分开的区的两个衬底上的两个分开部件的形式存在。另选地,所述第一涂层区可以在所述衬底的所述上游侧,同时所述第二涂层区可以位于所述相同衬底的所述下游部分上。

[0050] 所述分区的催化剂设计提供了连同有效的加热性能的热耐久 NO_2 产生,以及低温燃料点火活性。显著地,所述分区的催化剂提供两种功能,然而,同时,最小化PGM利用和它对催化剂成本的相关影响。后面是具有高Pt/Pd比率的较低载量的第一涂层的具有低Pt/Pd比率的较高载量的第一涂层提供具有均衡性能的催化剂。

[0051] 本发明的所述分区策略与传统观念相反,其通过在所述载体的最热的部分(即,所述后面或第二涂层区)内提供氧化催化剂,其中它可以更容易烧结。所述钯和铂的所述分区放置提供了甚至在熟化之后具有显著良好燃料点火的柴油氧化催化剂。此类柴油氧化催化剂对重型柴油应用,诸如在卡车、公共汽车和重型设备(拖拉机、推土机等)特别有用。

[0052] 在一个或多个实施方案中,所述氧化催化剂复合物包括具有长度、入口端和出口端的衬底、在所述载体上的催化材料。所述催化材料包括第一涂层区和第二涂层区。所述第一涂层区包含包括铂Pt和钯Pd组分以及第一金属氧化物载体的第一涂层,所述第一涂层区与所述衬底的所述入口端相邻。所述第二涂层区包含包括铂Pt和钯Pd组分以及第二难熔金属氧化物载体的第二涂层,所述第二涂层区与所述衬底的所述出口端相邻。所述第一涂层区具有短于所述第二涂层区的长度。所述氧化催化剂催化材料不包括在所述催化剂的所述入口面上的升高的PGM载量,并且所述第一涂层区具有所述第二涂层区的至少两倍的PGM载量。所述第一涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率。换句话说,在所述第一(前面)涂层区中的Pt/Pd的所述载量相对高,并且在所述第二(后面)涂层区中的Pt/Pd的所述载量相对低。

[0053] 在一个或多个实施方案中,所述氧化催化剂复合物不包括在所述催化剂的所述入口面上的PGM的升高的载量。

[0054] 在一个或多个实施方案中,大于50%的所述总PGM载量被应用到所述衬底的所述前面(入口)或第一涂层区。在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区具有所述第二涂层区的至少两倍的PGM载量。所述第一涂层区的所述载量与所述第二涂层区的所述载量的所述比率可以大于2:1并且直到15:1(包括2:1、3:1、4:1、5:1、10:1以及15:1)。

[0055] 所述第一和第二涂层区可以由催化活性地含涂覆在陶瓷或金属流过式蜂窝状体上的铂和钯组成。在一个或多个实施方案中,所述衬底是由包括但不限于碳化硅、堇青石、钛酸铝和莫来石的陶瓷材料组成的流过式衬底。在一个或多个实施方案中,金属流过式衬底可以被用作所述衬底。陶瓷流过式衬底,诸如陶瓷蜂窝状体可以被用作所述衬底。可以使用具有15至150单元每平方厘米或60至100单元每平方厘米的单元密度的陶瓷蜂窝状体。

[0056] 在所述第一涂层区中的铂和钯的所述比率可以在宽的范围上变化。由于在所述第一涂层区中的Pt/Pd的所述比率的变化,可以提供用于柴油引擎的成本优化的排气系统。在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区具有小于3:1的Pt:Pd比率。在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区具有2:1或1或1:2,或甚至只有钯(0:1)的Pt:Pd比率。在特定的实施

方案中,所述第一涂层区具有1:2的Pt:Pd比率。在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区可以只包含Pd。用于所述第一涂层区的所述载量可以是30g/ft³至110g/ft³,更具体地,30g/ft³至80g/ft³,或更具体地,40g/ft³至60g/ft³的PGM。

[0057] 在所述第二涂层区中的铂和钯的所述比率可以在宽的范围上变化。在一个或多个实施方案中,所述第二涂层区具有大于3:1的Pt:Pd比率。在一个或多个实施方案中,所述第二涂层区具有5:1或8:1或10:1的Pt:Pd比率。在特定的实施方案中,所述第二涂层区具有大于8:1的Pt:Pd比率。在非常特定的实施方案中,所述第二涂层区具有10:1的Pt:Pd比率。在一个或多个实施方案中,所述第二涂层区可以只包含Pt (1:0的Pt/Pd比率)。

[0058] 提及的催化剂复合物或催化制品意指包括衬底,例如蜂窝状衬底,具有含催化组分,例如对催化燃料的所述燃烧有效的PGM组分的一个或多个涂层的催化制品。

[0059] 如本文所用,术语“难熔金属氧化物载体”和“载体”是指所述下面的高表面积材料,在它上面携带另外的化学化合物或元素。所述载体颗粒具有大于20 Å的空隙和宽的空隙分布。如本文定义,此类金属氧化物载体排除分子筛,具体地,沸石。在具体的实施方案中,可以利用高表面积难熔金属氧化物载体,例如,氧化铝载体材料,也被称为“γ氧化铝”或“活性氧化铝”,其通常表现出60平方米每克(“m²/g”)的BEI表面积,通常高达200m²/g或更高。此类活性氧化铝通常是氧化铝的γ相和δ相的混合物,但是还可以含有大量的η、κ、θ氧化铝相。除活性氧化铝之外的难熔金属氧化物可以被用于在给定的催化剂中所述催化组分中的至少一些的载体。例如,散态二氧化铈、氧化锆、α氧化铝和其他材料是已知的此类使用。虽然许多这些材料受到具有比活性氧化铝显著低的BEI表面积的所述缺点的影响,但是该缺点趋于被所得催化剂的更好的耐用性或性能增强抵消。“BET表面积”具有提及的用于通过N₂吸附确定表面积的布鲁诺尔、埃米特、泰勒法的通常含义。孔隙直径和孔隙体积也可以使用BET型N₂吸附或解吸附实验确定。

[0060] 在一个或多个实施方案中,所述难熔金属氧化物载体是大孔隙氧化铝或氧化硅-氧化铝。所述载体具有大于90Å的孔隙。所述大孔隙氧化铝是具有窄的孔隙分布的高度多孔的。

[0061] 如本文所述使用,分子筛,诸如沸石是指以微粒形式支撑催化贵金属族金属的材料,所述材料具有基本上均匀的孔隙分布,具有不大于20 Å的平均孔隙尺寸。提及的在催化剂层中的“非沸石载体”是指不是分子筛或沸石,并且通过缔合、分散、浸渍或其他合适的方法接收贵金属、稳定剂、促进剂、粘合剂等。此类载体的实例包括但不限于高表面积的难熔金属氧化物。本发明的一个或多个实施方案包括高表面积难熔金属氧化物载体,其包括选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钼-氧化铝、氧化锆-氧化硅、氧化钛-氧化硅或氧化锆-氧化钛的活性化合物。

[0062] 提及的“浸渍”意指将含贵金属的溶液放入材料,诸如沸石载体或非沸石载体的孔中。在详细的实施方案中,贵金属的浸渍通过初湿含浸法实现,其中稀释的含贵金属溶液的体积大约等于所述载体主体的所述空隙体积。初湿含浸通常导致贯穿所述材料的所述空隙系统的所述前体的所述溶液的基本均匀分布。添加贵金属的其他方法在本领域中也是已知

的,并且可以使用。

[0063] 在一个或多个实施方案中,所述柴油氧化催化剂被应用到一个或多个选自的氧化铝、氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化硅、二氧化钛、氧化铈、铈-锆混合氧化物、稀土金属倍半氧化物、沸石,以及它们的混合物的氧化载体材料。在一个或多个实施方案中,氧化铝、氧化镧稳定的氧化铝、铝硅酸盐、二氧化钛以及沸石被用作难熔金属氧化物载体材料。在实施方案中,所述第一涂层区和第二涂层区被应用到氧化铝和/或铝硅酸盐载体材料。然后所述柴油氧化催化剂加所述难熔金属氧化载体或涂层被应用到流过式衬底。

[0064] 在下面提供根据本发明的实施方案的气体处理制品和系统的组分的细节。

[0065] 衬底

[0066] 如本文所使用,所述术语“衬底”是指所述难熔金属氧化物载体放置在其上的整体材料,通常是含具有催化物类在其上的多个载体的涂层的形式。根据一个或多个实施方案,所述衬底可以是通常用于制备DOC催化剂的那些材料中的任一种,并且将优选包括金属或陶瓷蜂窝结构。可以采用任何合适的衬底,诸如具有多个从所述衬底的入口面或出口面延伸的精细平行气体流动通路的所述类型的整体衬底,使得通路对流经那里的流体打开。所述通路,其从它们的流体入口到它们的流体出口基本上是直线路径,由其中所述催化材料被涂覆为“涂层”的壁限定,以便流经所述通路的所述气体接触所述催化材料。涂层通过在液体媒介物中制备含载体的指定固体含量(例如,按重量计30%-50%)的浆料,然后将其涂覆到衬底上并干燥以提供涂层形成。

[0067] 所述整体衬底的所述流动通路是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、圆形等的薄壁通道。此类结构可以每横截面的平方英寸含有约60至约600或更多气体入口孔(即,“单元”)。

[0068] 所述陶瓷衬底可以由任何难熔材料,例如堇青石、堇青石- α 氧化铝、氮化硅、碳化硅、锆石莫来石、锂辉石、氧化铝-氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、镁硅酸盐、锆石、透锂长石、 α 氧化铝、铝硅酸盐等制成。

[0069] 对于根据一个或多个实施方案的所述层状氧化催化剂复合物有用的所述衬底实际上还可以是金属的,并且可以由一种或多种金属或金属合金组成。所述金属衬底可以多种形状,诸如波纹板或整体形式使用。合适的金属载体包括所述耐热金属和金属合金,诸如钛和不锈钢以及其中铁是基本组分或主要组分的或其他合金。此类合金可以含有镍、铬和/或铝中的一种或多种,并且这些金属中的所述总量可以有利地包含至少15重量%的所述合金,例如,10-25重量%的铬、3-8重量%的铝,以及高达20重量%的镍。所述合金还可以含有少量或微量的一种或多种其他金属,诸如锰、铜、钒、钛等。所述表面或所述金属衬底可在高温例如,1000℃和更高的温度下通过在所述衬底的所述表面上形成氧化层氧化以改善所述合金的耐腐蚀性。此类高温诱导的氧化可以增强所述难熔金属氧化物载体和促进催化金属组分与所述衬底的所述附着性。

[0070] 催化剂复合物的制备

[0071] 根据一个或多个实施方案的所述催化剂复合物可以形成单层或多层。在一些情况下,它适于制备催化金属的一种浆料,并且使用该浆料在所述衬底上形成多层。所述催化剂复合物可以通过已知的方法,例如初湿含浸法制备。典型的方法在下面阐明。如本文所述使用,所述术语“涂层”具有施加到衬底材料,诸如蜂窝型衬底构件的催化或其他材料的薄、粘

附涂覆的通常含义,其是充分多孔的以允许所述通路穿过被处理的气体流。

[0072] 所述催化剂复合物可以在整体衬底上制备成层。对于具体涂层的第一层,高表面积难熔金属氧化物的细微磨碎的颗粒,诸如 γ 氧化铝是在适当的媒介物,例如水中制浆。然后,所述衬底在此类浆料中浸泡一次或多次,或者所述浆料涂覆在所述衬底上,使得将在所述衬底上沉积所述金属氧化物的所述期望的载量。掺入组分,诸如贵金属(例如,钯、铂、铑和/或组合)以及稳定剂和/或促进剂,此类组分可以在衬底涂覆为水溶性或水分散性化合物或络合物的混合物之前掺入所述浆料。其后,所涂覆的衬底通过加热煅烧,例如在400-600℃煅烧约10分钟至约4小时。当需要钯时,所述钯组分以化合物或络合物的形式使用,以实现所述组分在所述难熔金属氧化物载体,例如活性氧化铝上的沉积。如本文所使用,所述术语“钯组分”是指任何化合物、络合物等,其在煅烧或使用它们时,分解否则转化成催化活性形式,通常是所述金属或金属氧化物。只要所述液体介质使用浸渍或沉积所述金属化合物到所述难熔金属氧化物载体颗粒上不与可以存在于所述催化剂组合物中并且能够通过加热或真空应用时挥发或分解从所述金属组分移除的所述金属或它的化合物或它的络合物或其他组分不利地反应,可以使用所述金属组分的水溶的化合物或水分散的化合物或络合物。在一些情况下,直到将所述催化剂被放置进入使用并且经受在操作期间遇到的所述高温,所述液体的移除才完成。通常使用所述贵金属的可溶化合物或络合物的水溶液。合适的化合物的非限制实例包括硝酸钯、四氨基硝酸钯、氯化铂以及硝酸铂。在所述煅烧步骤期间,或至少在所述复合物的使用的所述初始相期间,此类化合物被转化成所述金属或它们的化合物的催化活性形式。

[0073] 制备本发明的所述层状催化剂复合物的任一层的合适的方法是制备需要的贵金属化合物(例如,钯化合物)的溶液和至少一种载体的混合物,所述载体诸如磨碎的高表面后难熔金属氧化物载体,例如 γ 氧化铝,其充分干燥以基本上吸收全部所述溶液以形成湿固体,该固体随后与水组合以形成可涂覆的浆料。在一个或多个实施方案中,所述浆料是酸性的,其具有,例如约2到小于约7的pH。所述浆料的所述pH可以通过将足够量的无机酸或有机酸添加到所述浆料而降低。当考虑酸和原料的相容性时,可以使用两者的组合。无机酸包括但不限于硝酸。有机酸包括但不限于乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、谷氨酸、己二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸等。其后,如果需要,那么可以将水溶或水分散的化合物和/或稳定剂,例如乙酸钡,和促进剂,例如硝酸钡添加到所述浆料。

[0074] 制备所述层状催化剂复合物的任一层的合适的方法是制备需要的贵金属化合物(例如,钯化合物)的溶液和至少一种载体的混合物,所述载体诸如细微磨碎的高表面后难熔金属氧化物载体,例如 γ 氧化铝,其充分干燥以基本上吸收全部所述溶液以形成湿固体,该固体随后与水组合以形成可涂覆的浆料。在一个或多个实施方案中,所述浆料是酸性的,其具有,例如约2到小于7的pH。

[0075] 在一个或多个实施方案中,所述浆料是粉状的以导致基本上所有的所述固体具有小于18微米的颗粒尺寸。所述粉碎可以在球磨机或其他类似的设备中完成,并且所述浆料的所述固体含量可以是,例如与20-60重量%或30-40重量%。

[0076] 另外的层,即第二层和第三层可以如所描述的用于所述第一层沉积到所述衬底上的所述相同的方式制备并沉积到所述第一层上。

[0077] 钯由于其相对较低的成本已成为在DOC中使用的更大的兴趣。然而,成本不是在氧

化催化剂组合物的所述设计中仅考虑的因素。不计成本,如果特定的催化剂在特定的引擎排气环境中容易中毒或降解,那么该特定材料将不在催化剂组合物中使用。钯在柴油引擎中,特别重型柴油引擎中可以具有性能优点。例如,铂容易被高浓度CO抑制(即,中毒),并且铂具有用于甲烷的氧化的不良性能。另一方面,钯不被CO自抑制,并且已知比铂用于甲烷氧化更有效。因为预期从一些柴油引擎排放增加的CO和甲烷,所以钯的使用可以具有显著的益处。

[0078] 根据一个或多个实施方案的所述催化剂复合物可以通过参考图1和图2更容易认识。图1和图2根据一个或多个实施方案示出难熔衬底构件2。参考图1,所述难熔衬底构件2是具有圆柱外表面4、上游端面6和与端面6相同的下游端面8的圆柱形。衬底构件2具有在其内形成的多个细微的平行气体流动通路10。如在图2看到,流动通路10由壁12形成,并且从上游端面6延伸穿过衬底2到下游端面8,所述通路10是通畅的,以便允许流体,例如气体流的所述流动经它的气体流动通路10径向上穿过衬底2。如在图2中更容易看到,壁12尺寸设定并配置成气体流动通路10具有基本上规则的多边形形状,在示出的实施方案中基本上是正方形,但是具有与美国专利4,335,023一致的圆角。第一涂层14被粘附到或涂覆到所述衬底构件的所述壁12上。如图2所示,第二涂层16涂覆在第一涂层14上。在一个或多个实施方案中,下层(未示出)可以被施涂到所述第一涂层14下面的所述衬底。

[0079] 如图2所示,所述衬底构件2包括由所述气流通路10提供的空隙空间,并且由所述通路限定的这些通路10的所述横截面积和所述壁12的所述厚度在衬底构件的一种类型与另一种中是不同的。类似的,施涂到此类衬底的涂层的所述重量在不同的情况下是不同的。因此,在涂层或催化金属组分或组合物的其他组分的所述数量的描述中,使用组分的重量每催化剂衬底的单位体积的单位是方便的。因此,在本文使用所述单位克每立方英寸(“g/in³”)和克每立方英尺(“g/ft³”)意指每衬底体积的组分的所述重量,其包括所述衬底构件的空隙空间的所述体积。

[0080] 在另外的实施方案中,所述涂层可以分区涂覆,使得所述第一涂层区在所述上游端上,并且所述第二涂层区在所述衬底的所述下游端上。例如,上游或第一涂层区可以被涂覆在所述衬底的所述上游区域的一部分上,并且下游或第二涂层区可以被涂覆在所述衬底的所述下游区域的一部分上。在实施方案中,所述第一涂层区的所述长度比所述第二涂层区的所述长度短。

[0081] 包括所述第一涂层区和第二涂层区的所述催化剂复合物实施方案可以通过参考图3A和图3B更容易理解。图3A示出用于减少来自柴油引擎的废气排放的分区的催化剂复合物20的实施方案。具有长度23和入口或上游端28和出口或下游端29的衬底22,例如蜂窝状整体,含有两个分开的涂覆的涂层区。所述第一涂层区24位于邻近所述衬底22的所述上游或入口端28,并且包括包含Pt和Pd组分和第一难熔金属氧化物载体的第一涂层。所述第二涂层区27位于邻近所述出口端或下游端29,并且包括Pt和Pd组分和第二难熔金属氧化物载体。在所述上游或入口端28上的所述第一涂层区24具有比在所述衬底22的所述下游或出口端29上的所述第二涂层区27的所述长度26短的长度25。所述氧化催化剂复合物20不包括在所述催化剂的所述入口面28上的升高载量的铂族金属(PGM)。所述第一涂层区24具有至少所述第二涂层区27的两倍的PGM载量,并且所述第一涂层区24具有小于3:1的Pt:Pd比率。

[0082] 在一个或多个实施方案中,所述第二涂层区27具有大于3:1的Pt:Pd比率。在特定

的实施方案中,在所述第二涂层区27中的所述Pt:Pd比率大于5:1。在更特定的实施方案中,在所述第二涂层区27中的所述Pt:Pd比率大于1:1。在一个或多个实施方案中,所述第二涂层区27可以仅包含Pt。

[0083] 所述第一涂层区24从所述衬底22的所述入口端28延伸,并且具有延伸通过所述衬底22的所述长度23的约5%至约49%的长度25。所述第二涂层区27从所述衬底22的所述出口端29延伸,并且具有比所述第一涂层区24的所述长度25长的长度26。所述第二涂层区27的所述长度29延伸所述衬底22的所述长度23约51%至约95%。在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区24的所述长度25是所述衬底22的所述长度23的25%,并且所述第二涂层区27的所述长度29是所述衬底22的所述长度23的约75%。在一个实施方案中,所述第一区在所述衬底的所述长度的20%至40%的范围内,并且更具体地,所述衬底的25%至35%。根据一个或多个实施方案,所述第一涂层区促进有效燃烧柴油燃料以产生放热曲线以再生下游微粒过滤器,并且所述第二涂层促进NO氧化成NO₂,这可以促进在下游SCR催化剂中的所述快速SCR反应。

[0084] 根据一个或多个实施方案,如图3B所示,无论哪一层先施涂,底漆层30可以在所述第一涂层区24或所述第二涂层区27之前施涂到所述衬底22。在特定的实施方案中,所述底漆层30不含有有意地添加到所述底漆组合物中的贵金属组分。例如,所述底漆可以包含难熔氧化物载体。然而,通过扩散或迁移,一些来自所述第一涂层区24或所述第二涂层区27的Pd或Pt可以存在于所述底漆层30中。所述第一涂层区24和第二涂层区26的所述组合物可以如上面关于图3A的描述。

[0085] 在一个或多个实施方案中,所述涂层载量在所述第一涂层中和所述第二涂层中相同。在其他实施方案中,所述涂层载量在所述第一涂层区中和在所述第二涂层区中不同。在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区具有所述第二涂层区的两倍的PGM载量。对于在所述第一和第二涂层中的所述组分的合适的载量如下。

[0086] 在一个或多个实施方案中,所述第一涂层区还包含选自Ba、Be、Mg、Ca、Sr和Ra的碱土金属。在特定的实施方案中,所述第一涂层区还包含Ba。所述碱土金属可以从约20g/ft³至约120g/ft³的量(包括20g/ft³、30g/ft³、40g/ft³、50g/ft³、60g/ft³、70g/ft³、80g/ft³、90g/ft³、100g/ft³、110g/ft³和120g/ft³)存在。

[0087] 所述氧化催化剂复合物可以在包括用于处理柴油废气排放的一个或多个另外的部件的集成的排放处理系统中使用。例如,所述排放处理系统可以包括烟尘过滤器部件和/或选择性催化还原(SCR)催化制品。

[0088] 除了经使用根据一个或多个实施方案的所述氧化催化剂复合物处理所述废气排放,可以使用用于除去微粒物质的烟尘过滤器。所述烟尘过滤器可以位于所述氧化催化剂复合物的上游或下游,但是,通常所述烟尘过滤器将位于所述氧化催化剂复合物的下游。在一个或多个实施方案中,所述烟尘过滤器是催化的烟尘过滤器(CSF)。所述CSF包括涂覆有含有用于烧除捕捉的烟尘和/或氧化废气系统排放的一种或多种催化剂的涂层的衬底。通常,所述烟尘燃烧催化剂可以是任何已知的用于烟尘燃烧的催化剂。例如,所述CSF可涂覆有一种或多种用于将未燃的碳氢化合物燃烧成一定程度的微粒物质的高表面积难熔氧化物(例如,氧化铝或二氧化铈-氧化锆)。所述烟尘燃烧催化剂可以是包含一种或多种贵金属(PM)催化剂(铂、钯和/或铑)的氧化催化剂。

[0089] 在一个或多个实施方案中,所述系统包括与柴油引擎经废气管汇流体连通的排气管道、根据一个或多个实施方案的所述氧化催化剂复合物,其中所述衬底是流过式衬底或壁流式衬底,并且催化的烟尘过滤器和SCR催化剂位于所述氧化催化剂复合物的。

[0090] 通常,可以使用任何已知的过滤器衬底,其包括例如蜂窝状壁流过滤器、缠绕或填充纤维过滤器、开孔泡沫、烧结金属过滤器等,其中优选壁流过滤器。对支撑所述CSF组合物有用的壁流式衬底具有多个细微的基本上平行的气体流动通路沿所述衬底的纵轴延伸。通常,每一个通路在所述衬底主体的一端封闭,其中在另一端面处另选封闭的通路。尽管少得多的被使用,但是此类整体载体可以每横截面的平方英寸含有多达约700或更多的流动通路(或“单元”)。例如,所述载体可以具有从约7到600,更通常从约100至400单元每平方英寸(‘cps’)。所述单元可以具有矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或多边形形状的横截面。壁流式衬底通常具有在0.002至0.1英寸之间的壁厚。优选的壁流式衬底具有在0.002至0.015英寸之间的壁厚。

[0091] 通常壁流过滤器衬底由像陶瓷的材料,诸如堇青石、 α -氧化铝、碳化硅、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-氧化硅氧化镁或硅酸锆或多孔的难熔金属组成。壁流式衬底还可以由陶瓷纤维复合材料形成。优选的壁流式衬底是由堇青石和碳化硅形成的。此类材料可以抵抗在处理所述排气流中遇到的环境,特别是高温环境。

[0092] 所述废气处理系统还可以包含选择催化还原(SCR)组分。所述SCR组分可以位于所述DOC和/或烟尘过滤器的上游或下游。优选地,所述SCR组分位于烟尘过滤器部件的下游。合适的用于在所述排放处理系统中使用的SCR催化剂组分能够在低于600°C的温度下有效地催化所述NO_x组分的还原,以便甚至在通常与较低的废气温度有关的低载量的条件下可以处理充足的NO_x含量。优选地,所述催化剂制品根据添加到所述系统中的还原剂的量能够将至少50%的所述NO_x组分转化成N₂。对于所述组合物的另一个期望的属性是它具有催化O₂与任何过量的NH₃反应成N₂和H₂O的所述能力,以便NH₃不被排放到大气。在所述排放处理系统中使用的有用的SCR催化剂组合物还可以具有温度高于650°C的热敏电阻。此类高温可以在所述上游催化烟尘过滤器的再生期间遇到。

[0093] 例如在美国专利4,961,917(所述’917专利)和5,516,497中描述了合适的SCR催化剂组合物,所述两个专利都在此以引用的方式并入本文。在所述’917专利中公开的组合物包括以从按重量计促进剂加沸石总重量的约0.1%至约30%,优选按重量计从约1%至5%的量存在于沸石中的铁和铜促进剂中的一种或两种。除了催化NO_x与NH₃还原成N₂的能力之外,所公开的组合物还可以促进过量NH₃与O₂的氧化,尤其对于那些具有更高促进剂含量的组合物。可以根据本发明的一个或多个实施方案使用的其他特定的SCR组合物包括8-环、小孔隙分子筛,例如具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV的结构式的那些组分。在特定的实施方案中,所述8-环小孔隙分子筛具有所述CHA结构并且是沸石。所述CHA沸石可以含有铜。例示性CHA沸石具有大于约15的二氧化硅与氧化铝的比率(SAR),并且铜含量超过约0.2重量%。在更特定的实施方案中,所述二氧化硅与氧化铝的所述摩尔比率约从15至约256,并且铜含量从约0.2重量%至约5重量%。用于SCR的其他有用的组合物包括具有所述CHA催化结构的非分子筛。例如,硅磷酸铝,诸如SAPO-34、SAPO-44和SAPO-18可以根据一个或多个实施方案使用。其他有用的SCR催化剂可包括包括V₂O₅、WO₃和TiO₂中一种或多种的混合的氧化物。

[0094] 对于SCR反应,根据所述NO₂/NO比率可以理解存在三个反应条件:

[0095] (1) 标准:

[0096] $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0097] (2) “快速”:

[0098] $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0099] (3) “慢速”

[0100] $4\text{NH}_3 + 3\text{NO}_2 \rightarrow 3.5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

[0101] 根据本发明的实施方案,在所述柴油氧化催化剂上的所述PGM可以有助于促进所述快速SCR反应,并且这可以通过修改所述PGM载量和比率实现。根据本发明的实施方案,所述氧化催化剂在所述废气中提供用于促进所述SCR反应,尤其被认为是“快速”SCR反应的最佳的NO₂/NO_x比率。

[0102] 所述系统还可以包括NO_x储存和释放(NSR)催化制品。在某些实施方案中,SCR或NSR催化制品中的一种或其他的包括在所述系统内。

[0103] 在一个或多个实施方案中,所述排放处理系统包含用于柴油其他排放的所述处理的一个或多个另外的组分。通过参考图4可以更易于理解例示性排放处理系统,图4描述了根据一个或多个实施方案的排放处理系统40的示意图。参考图4,含气体污染物(例如,未燃的碳氢化合物、一氧化碳和NO_x)和微粒物质的废气流经管道线44从引擎42输送到柴油氧化催化剂(DOC)46,其涂覆有根据多个实施方案的所述分区的氧化催化剂复合物。在所述DOC 46中,未燃的气体和不可挥发的碳氢化合物(例如,所述可溶的有机部分或SOF)和一氧化碳可以被大量燃烧以形成二氧化碳和水。此外,所述NO_x组分中的一部分NO可以在所述DOC 46中被氧化成NO₂。然后所述排气流经管道线48被输送到催化烟尘过滤器(CSF)50,其捕捉存在于所述废气流中的微粒物质。所述CSF 50任选地催化被动再生。经CSF50除去微粒物质之后,所述废气流经管道线52运输到用于NO_x的处理和/或转化的选择催化还原(SCR)组分54的下游。应注意,所述DOC 46可以被放置在紧密耦合的位置中。

[0104] 一个或多个实施方案涉及用于处理包含一氧化碳、碳氢化合物和NO_x的柴油废气流的方法。所述废气流穿过入口端朝向催化粉尘过滤器的出口端,所述废气首先穿过在包括包含Pt和Pd组分和第一难熔金属氧化物载体的第一涂层的所述催化粉尘过滤器上的第一涂层区,并然后穿过在包括包含铂和钯组分和第二难熔金属氧化物载体的第二涂层的所述催化粉尘过滤器上的第二涂层区。所述第一涂层区具有短于所述第二涂层区的长度。所述第一涂层区具有至少所述第二涂层区的两倍的PGM载量。所述第一涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率。

[0105] 在其他实施方案中,在接触所述CSF之后的所述柴油废气流涉及位于所述CSF下游的选择催化还原组分。

[0106] 现在本发明描述关于以下实施例。在描述本发明的若干示例性实施方案之前,应理解,本发明不限于在以下描述中提出的构造或方法步骤的细节。本发明可以包括其他实施方案,并且可以多种方式实践或实施。

实施例

[0107] 比较例1:样品A(均匀涂层)

[0108] 在拟薄水铝石氧化铝的50/50混合物的载体和4%氧化钨稳定的氧化铝载体上,涂层的Pt/Pd组合物用均匀的Pt和Pd混合物通过将含Pt-和Pd-的水性浆料涂覆到堇青石蜂窝状整体衬底上制备。所述总贵金属载量是40g/ft³,并且所述Pt/Pd比率是10:1。所述含Pt-和Pd-的水性浆料如下制备:

[0109] 通过施涂磨成颗粒大小为90%小于10μm和1g/in³的载量的拟薄水铝石氧化铝的涂层,将底漆施涂到300cpsi堇青石蜂窝状衬底核1“DX3”L上。

[0110] 面漆如下制备。包含拟薄水铝石氧化铝的50/50混合物和具有在10-12微米范围内的D₉₀颗粒的4%氧化钨稳定的氧化铝的载体材料使用初湿含浸技术用水溶的铂Pt盐浸渍。随后,所述相同的载体材料使用初湿含浸技术用水溶的钯盐浸渍。将所得的浸渍Pd和Pt-的粉剂放入具有醋酸锆的去离子水(按重量计总浆料固体的5%的ZrO₂)中,并且所得水性浆料的所述pH通过添加有机酸降低pH。通过碾磨将所述颗粒尺寸降低至90%小于10μm之后,所述浆料被涂覆到含所述底漆的所述堇青石衬底上。所涂覆的整体被干燥,并且然后在400-550℃范围内煅烧2-4小时。所述面漆的所述总涂层载量对于40g/ft³的PGM载量为大约2.1g/in³。

[0111] 比较例2:样品B(在分区中具有Pt/Pd比率10:1的分区的催化剂) 涂层以类似于比较例1的方式制备,并且将底漆施涂到所述蜂窝状衬底。入口(前面)区涂层以40g/ft³的PGM载量施涂,并且出口(后面)区以20g/ft³的PGM载量施涂。每一个区具有10:1的Pt/Pd比率。每一个区具有大约所述相同的长度。

[0112] 实施例3:样品C

[0113] 涂层Pt/Pd组合物与上面的比较例2相同制备,其中所述入口区贵金属载量是40g/ft³,并且所述Pt/Pd比率是2:1;所述后面区具有20g/ft³的PGM载量,并且所述Pt/Pd比率是10:1。

[0114] 实施例4:样品催化剂D

[0115] 除了所述载体颗粒是具有大孔隙体积(平均空隙半径120埃)的磨成D₉₀为18-20微米的颗粒尺寸的纯氧化铝载体之外,涂层以类似于实施例3的方式制备和施涂。

[0116] 实施例5:样品催化剂E

[0117] 除了所述入口区具有是1:1的Pt/Pd比率之外,催化制品类似于实施例4制备。在所述入口区和所述出口区中,所述载量相同,并且在所述出口区中的所述Pt/Pd比率是10:1。

[0118] 实施例6:分区的催化剂F

[0119] 除了所述入口区全部是钯Pd(Pt/Pd=0:1)之外,在该实施例中描述的所述分区的催化剂按照实施例5所述的相同的过程进行。

[0120] 实施例7:分区的催化剂G

[0121] 除了所述出口涂层区包含3:1的比率的Pt/Pd,并且所述载体是具有大孔隙体积的二氧化硅-氧化铝(5%二氧化硅)之外,在该实施例中描述的所述分区的催化剂按照实施例5所述的相同的过程进行。

[0122] 实施例8:分区的催化剂H

[0123] 除了所述出口涂层区包含5:1的比率的Pt/Pd之外,在该实施例中描述的所述分区的催化剂按照实施例7所述的相同的过程进行。

[0124] 实施例9:分区的催化剂I

[0125] 除了所述出口涂层区包含10:1的比率的Pt/Pd之外,在该实施例中描述的所述分区的催化剂按照实施例7所述的相同的过程进行。

[0126] 实施例10:分区的催化剂J

[0127] 除了所述出口涂层区包含全部Pt (Pt:Pd=1:0) 之外,在该实施例中描述的所述分区的催化剂按照实施例7所述的相同的过程进行。

[0128] 实施例11:分区的催化剂K

[0129] 实施例11包括类似于上面比较例2的全部尺寸的蜂窝状衬底300cpsi 10.5“DX6” L,其中所述入口区和出口区在长度上相等。总PGM载量是10:1,并且所述入口区具有60g/ft³的PGM并且所述出口区具有20g/ft³的后面PGM载量。

[0130] 实施例12:分区的催化剂L

[0131] 除了所述载体颗粒是具有大孔隙体积的(平均空隙半径120埃)的磨成D₉₀为18-20微米的颗粒尺寸的纯氧化铝载体之外,实施例12类似于实施例11制备。所述总PGM载量是40g/ft³。所述入口区是所述衬底的所述总长度的33%,并且所述出口区是所述总长度的67%。所述入口区PGM载量是57.5g/ft³,其中Pt/Pd的比率是1:2,并且所述出口区PGM载量是20g/ft³,其中Pt/Pd的比率是10:1。

[0132] 实施例13:分区的催化剂M

[0133] 除了所述载体颗粒是具有6微米的颗粒尺寸D₅₀的约5%二氧化硅-氧化铝之外,实施例13类似于实施例12。

[0134] 实施例14:分区的催化剂N

[0135] 除了不存在底漆之外,实施例14类似于实施例13。

[0136] 样品测试

[0137] 实施例1-10燃料点火

[0138] 实施例1-10在300CPSI/5毫升蜂窝状衬底核样品上的1”DX3”L核样品上测试。来自实施例1-10的所述样品在模拟重型柴油条件下的实验室反应器中测试。样品中的每一个在700℃空气和10%蒸汽中熟化5小时。所述空速是100,000/h。所述气体组合是8%O₂,剩余的是N₂。所述模拟的废气维持在开始300℃,然后275℃和250℃的范围内,以用于燃料点火测试。将柴油燃料注入所述气流以模拟活性再生循环,并且所述注入速率随所述入口气体温度下降而升高。离开所述DOC的所述气体的所述目标温度是600℃。

[0139] 实施例1-10的NO氧化

[0140] 从实施例1-10中选择的核样品也用于在以下条件下的NO氧化的测试。所述气体组合在50,000/h的空速下是CO 500ppm、总HC 400ppm、O₂ 10%、NO 300ppm、CO₂ 5%,以及H₂O 5%。

[0141] 实施例11-14引擎测试

[0142] 所涂覆的在实施例11-14中制备的催化剂组合物以以下方式测试。首先,所涂覆的整体被安装在柴油测试引擎的所述排气流中,并且然后经历高温后-注射熟化。这通过将所述催化剂的所述入口(前面)面的所述温度维持在400℃,然后在所述催化剂之前周期性地 将燃料注射进入所述废气流。所述注射的燃料进入所述催化剂,并且燃烧,从而提高了在所述催化剂的所述出口(后面)面测量的所述温度。在所述催化剂的所述出口(后面)面的所述温度可以通过控制注射入所述排气流的燃料的所述量来控制。使用该方法,在所述催化剂

的所述后面的所述温度是在650℃持续50小时。所述燃料燃烧能量在变化的温度和空速下测试,以确定所述催化剂用于维持燃料燃烧的活性的所述最低温度。在所述运行期间,从所述DOC出来的NO_x被测量。

[0143] 熟化之后,所涂覆的整体被用于在测试引擎上评估柴油燃料燃烧和NO氧化性能。所述整体被单独地安装在通常具有引擎排出的NO_x和烟尘排放的柴油引擎的所述排气流中。

[0144] 对于在实施例1-14中制备的所涂覆的整体的测试结果提供在下面的表1中。

[0145] 表1

[0146]

实施例	入口温度(℃)	出口温度(℃)
比较例1	250	334
比较例2	250	410
3	250	574
4	250	600
5	250	608
6	250	612

[0147] 实施例3-6示出根据本发明的实施例制备的催化剂的所述益处。所述更高的出口温度示出用于燃料燃烧的更活性的催化剂。实施例4示出使用具有大孔隙体积的氧化铝载体的所述益处。

[0148] 实施例7-10的NO氧化数据在表2中示出。

[0149] 表2

[0150]		NO ₂ /NO _x %		
	温度 (℃)	250	300	350
	实施例 7	23.2	34.7	43.8
	实施例 8	21.3	32.4	41.1
	实施例 9	59.1	73.5	65.8
	实施例 10	78.7	82.1	68.8

[0151] 表2示出可以根据具体应用或引擎策略修改所述NO₂/NO_x。

[0152] 进行另外的实验以优化在所述入口/前面涂层区的所述PGM载量。随着基于上面的实施例6的样品上的在所述前面区所述总PGM载量增加(30g/ft³、40g/ft³、50g/ft³、65g/ft³),它示出增加的PGM载量导致更高的出口温度。

[0153] 表3示出对于实施例11和实施例12的数据。

[0154] 表3

[0155]

	入口/出口温度 (°C)	NO ₂ /NO _x %		
		250°C	275°C	350°C
实施例 11	280/580	X	X	X
实施例 11	250/不稳定	X	X	X
实施例 11	240/不点火	X	X	X
实施例 12	280/580	X	X	X
实施例 12	250/575	X	X	X
实施例 12	240/565	X	X	X
实施例 12		23	36	38

[0156] 与实施例11相比,实施例12示出改善的燃料点火,其在240°C不点火,并且在250°C不稳定。

[0157] 测试实施例13,并且所述结果在表4中示出。

[0158] 表4

	出口/入口温度 (°C)	NO ₂ /NO _x %		
		250°C	275°C	350°C
[0159] 实施例 13	280/550	X	X	X
实施例 13	270/550	X	X	X
实施例 13	250/550	X	X	X
实施例 13		15	15	23

[0160] 测试实施例13以确定所述最低入口温度,在该温度下,在持续的燃烧中所述DOC出口温度可以到达550°C。

[0161] 测试实施例14,并且所述结果在表5中示出。

[0162] 表5

	入口/出口温度 (°C)	NO ₂ /NO _x %	
		250°C	300°C
[0163] 实施例 14	250/520	X	X
实施例 14	225/490	X	X
实施例 14		27	52

[0164] 表5示出与实施例13相比用于燃料点火的轻微减弱的活性。

[0165] 在整个说明书中提及的“一个实施例”、“某些实施例”、“一个或多个实施例”或“实施例”意指与该实施例有关的描述的具体特征、结构、材料或特性包括在本发明的至少一个实施例中。因此,在整个说明书的不同位置的所述短语,诸如“在一个或多个实施例中”、“在某些实施例中”或“在实施例中”的表现不一定指本发明的所述相同实施例。此外,所述具体的特征、结构、材料或特性可以在一个或多个实施例中以任何形式组合。

[0166] 虽然本发明在本文以及关于具体实施例描述,但是应当理解,这些实施例仅仅说

明本发明的原理和应用。对于本领域的技术人员对本发明的所述方法和设备进行各种修改和变化而不脱离本发明是实质和范围是显而易见的。因此,意图是本发明包括在所附权利要求书及其等同物的范围内的修改和变化。

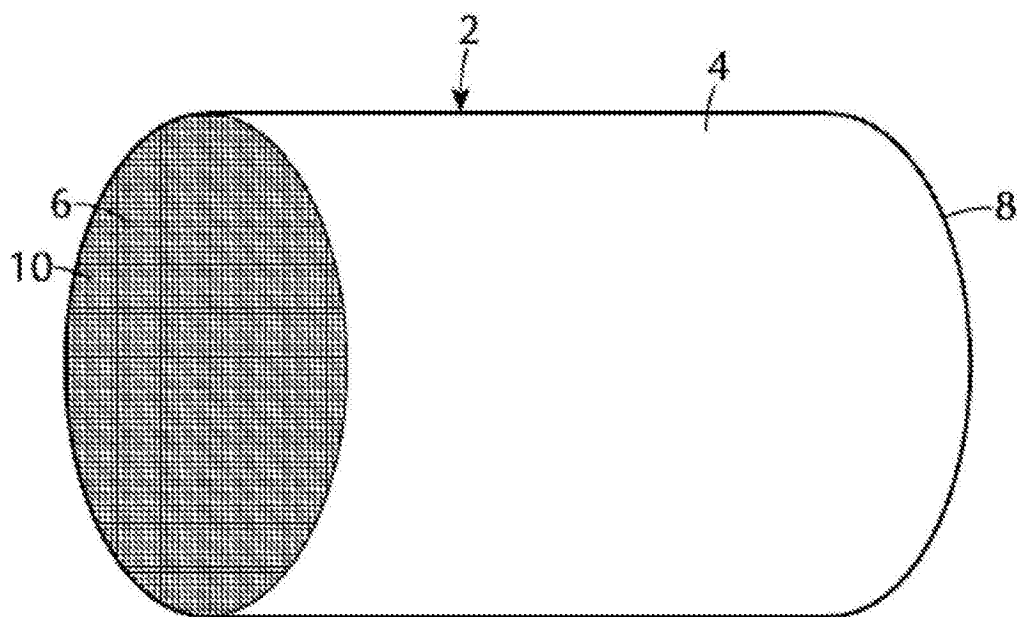


图1

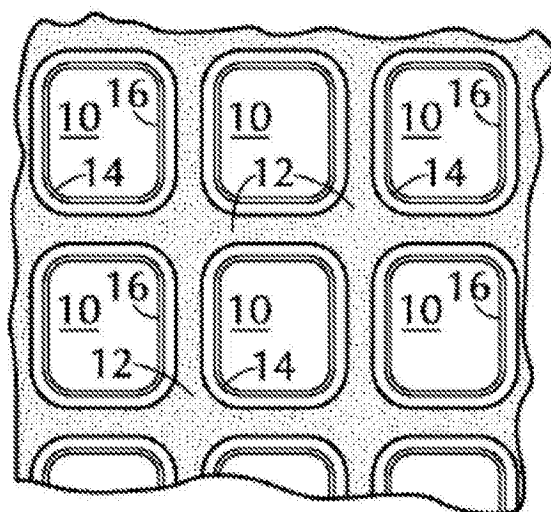


图2

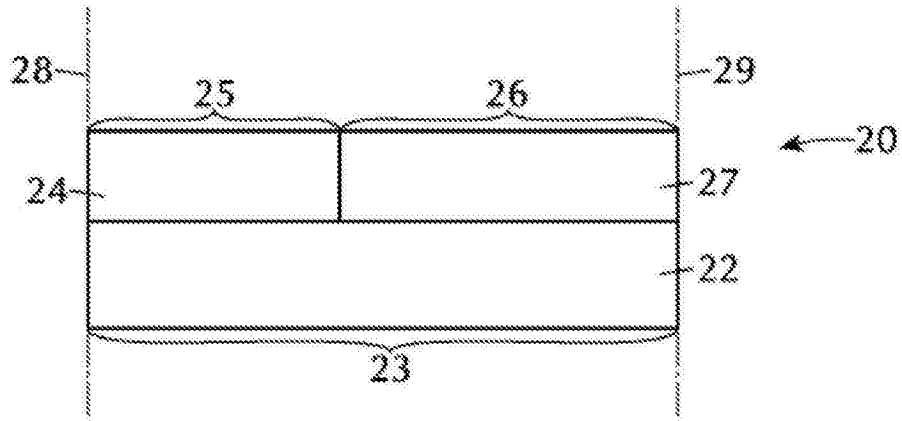


图3A

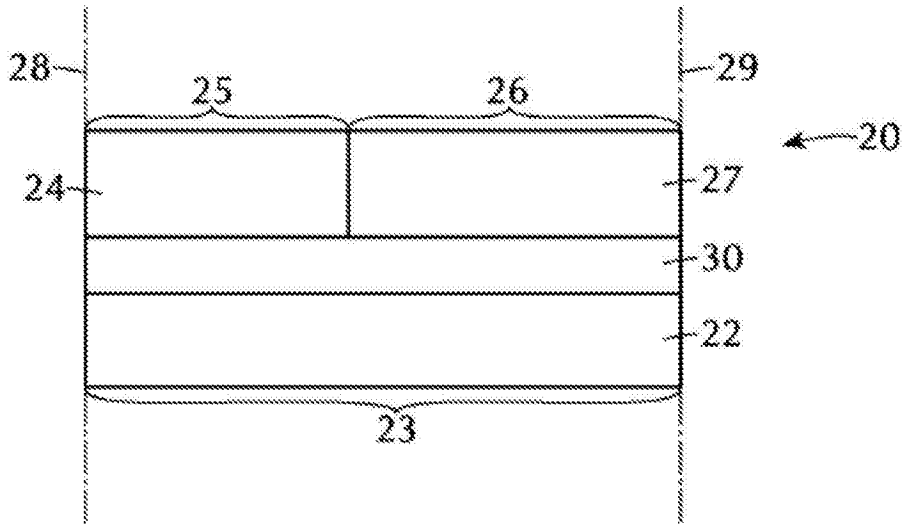


图3B

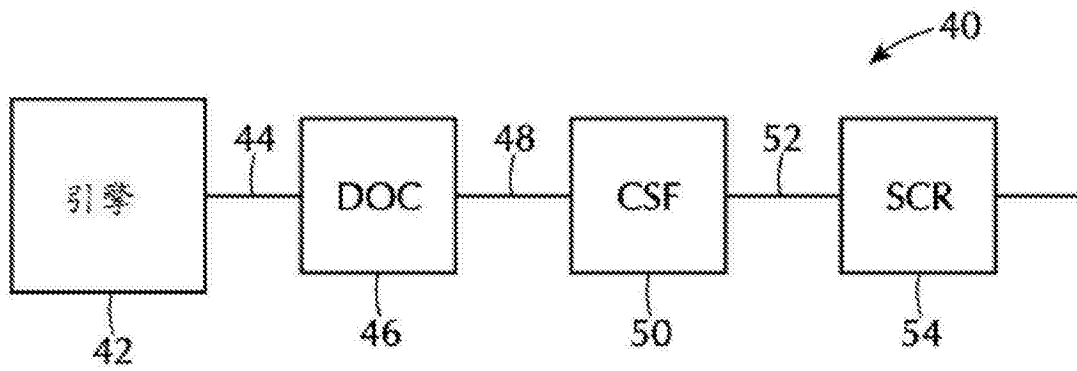


图4