



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103945936 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 201280057507.X

(22)申请日 2012.09.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103945936 A

(43)申请公布日 2014.07.23

(30)优先权数据

11182585.7 2011.09.23 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/055030 2012.09.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/042080 EN 2013.03.28

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

专利权人 巴斯夫公司

(72)发明人 G·格鲁贝特 T·纽鲍尔

A·彭克 M·希尔真多夫

T·穆勒-斯塔奇 O·格拉克

X·魏 J·霍克 S·孙 S·罗斯

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

B01J 23/44(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 37/025(2006.01)

(56)对比文件

WO 2010077843 A2, 2010.07.08,

CN 1239903 A, 1999.12.29,

CN 1277892 A, 2000.12.27,

CN 101652174 A, 2010.02.17,

WO 2010083355 A2, 2010.07.22,

审查员 施露

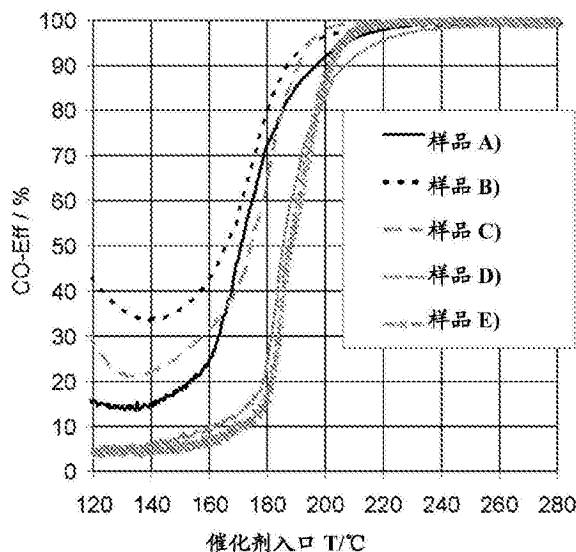
权利要求书3页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

用于增强HC和CO气体转化的具有包含二氧化铈组合物作为钨承载材料的层状结构的柴油机氧化催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种层状的柴油机氧化催化剂(DOC),其包含:a)载体基底;b)柴油机氧化催化材料,其包含b1)位于载体基底上的第一层,所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钨,以及任选包含铂;b2)位于第一层上的第二层,所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的钨和铂;其中所述第一层的铂与钨重量比低于所述第二层的铂与钨重量比。



1. 一种层状的柴油机氧化催化剂(DOC), 其包含:
 - a) 载体基底;
 - b) 柴油机氧化催化材料, 其包含
 - b1) 位于载体基底上的第一层, 所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的铈, 以及任选包含铂;
 - b2) 位于第一层上的第二层, 所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的铈和铂;其中所述第一层的铂与铈重量比低于所述第二层的铂与铈重量比。
2. 根据权利要求1的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层的铂与铈重量比为0:1-1.1:1。
3. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第二层的铂与铈重量比为10:1-1.1:1。
4. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层的铂与铈重量比与所述第二层的铂与铈重量比的比值低于或等于0.9。
5. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层的承载材料基于承载材料的总重量以至少65重量%的量包含二氧化铈。
6. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层的承载材料进一步包含氧化锆和/或氧化铝。
7. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层的承载材料进一步包含选自 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 YbO 、 Nd_2O_3 、 NdO 、 WO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及其两种或更多种的组合的改性剂。
8. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第二层的承载材料包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-氧化锆、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝及其两种或更多种的组合的金属氧化物。
9. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第二层的二氧化铈含量不超过5重量%。
10. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层以6-60g/ft³的量包含铈。
11. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第一层以15-40g/ft³的量包含铂。
12. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第二层以30-180g/ft³的总量包含铂和铈。
13. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述柴油机氧化催化材料以30-240g/ft³的总量包含铂和铈。
14. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第二层进一步包含烃储存化合物。
15. 根据权利要求1的层状柴油机氧化催化剂, 其进一步包含位于载体基底和所述第一层之间的底涂层。
16. 根据权利要求15的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述底涂层包含氧化铝。

17. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述载体基底为流通型基底或壁流型基底。

18. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述载体基底包含选自堇青石、堇青石-氧化铝、氮化硅、碳化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、氧化铝、硅酸铝及其两种或更多种的组合的材料。

19. 根据权利要求1的层状柴油机氧化催化剂, 其进一步包含:

b3) 位于所述第二层上的第三层, 所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的铈, 以及任选包含铂,

其中所述第三层的铂与铈重量比低于所述第二层的铂与铈重量比。

20. 根据权利要求19的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层的铂与铈重量比与所述第二层的铂与铈重量比的比值低于或等于0.9。

21. 根据权利要求19或20的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层的承载材料基于承载材料的总重量以至少65重量%的量包含二氧化铈。

22. 根据权利要求19或20的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层的承载材料进一步包含氧化锆和/或氧化铝。

23. 根据权利要求19或20的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层的承载材料进一步包含选自 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 YbO 、 Nd_2O_3 、 NdO 、 WO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及其两种或更多种的组合的改性剂。

24. 根据权利要求19或20的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层以 $2\text{--}30\text{g}/\text{ft}^3$ 的量包含铈。

25. 根据权利要求19或20的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层优选以 $4\text{--}16\text{g}/\text{ft}^3$ 的量包含铂。

26. 根据权利要求19或20的层状柴油机氧化催化剂, 其中所述第三层进一步包含烃储存化合物。

27. 根据权利要求1或2的层状柴油机氧化催化剂, 其包含在用于处理柴油机废气流的体系中, 其中所述体系进一步包含:

经由废气支管与柴油机流体连通的废气管, 和

一种或多种与层状柴油机氧化催化剂流体连通的如下物件: 催化烟尘过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、 NO_x 储存和还原(NSR)催化制品。

28. 一种制备根据权利要求1-26中任一项的层状柴油机氧化催化剂的方法, 其包括以下步骤:

(i) 提供载体基底;

(ii) 任选在载体基底上施加底涂层;

(iii) 在载体基底或底涂层上施加第一层, 所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的铈, 以及任选包含铂;

(iv) 在第一层上施加第二层, 所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的铈和铂;

其中所述第一层的铂与铈重量比低于所述第二层的铂与铈重量比;

(v) 任选在第二层上施加第三层, 所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少

少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的铈,以及任选包含铂;

其中所述第三层的铂与铈重量比低于所述第二层的铂与铈重量比。

29.一种用于处理柴油机废气流的体系,其中所述体系包含:

经由废气支管与柴油机流体连通的废气管,

根据权利要求1-26中任一项的层状柴油机氧化催化剂,其中所述载体基底为壁流型基底或流通型基底,和

一种或多种与层状柴油机氧化催化剂流体连通的如下物件:催化烟尘过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、NO_x储存和还原(NSR)催化制品。

30.根据权利要求29的体系,该体系包含催化烟尘过滤器,其中所述层状柴油机氧化催化剂位于催化烟尘过滤器的上游。

31.根据权利要求1-26中任一项的层状柴油机氧化催化剂在处理柴油机废气流中的用途。

用于增强HC和CO气体转化的具有包含 二氧化铈组合物作为 钯承载材料的层状结构的柴油机氧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层状氧化催化剂,其尤其用于处理柴油机废气,含有作为钯承载材料的二氧化铈。

[0002] 发明背景

[0003] 稀燃发动机,如柴油机和稀燃汽油发动机的操作提供用户优异的燃料经济性,且由于其在燃料稀少条件下以高的空气/燃料比操作而具有非常低的气相烃和一氧化碳的逸出量。柴油机尤其还提供了与汽油发动机相比在其燃料经济性、耐用性及其在低速下产生高扭矩的能力方面的显著优点。然而,从逸出量来看,柴油机存在比其火花点燃相应部分更严重的问题。逸出问题涉及颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)、未燃烧的烃(HC)和一氧化碳(CO)。 NO_x 为用于描述氮氧化物的各种化学物种的术语,其中包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。

[0004] 分散在耐熔金属氧化物基底上的包含贵金属,如铂族金属(PGM)的氧化催化剂已知用于处理柴油机的废气,以通过催化烃和一氧化碳气体污染物的氧化而将这些污染物转化为二氧化碳和水。这类催化剂通常含在被称作柴油机氧化催化剂(DOC),或更简单的催化转化器的单元中,将其放在柴油发动机的废气流经途径中以在废气进入大气前处理废气。通常而言,柴油机氧化催化剂在其上沉积一种或多种催化剂涂覆组合物的陶瓷或金属基底载体上形成。除了HC、CO气体和粒状物质的可溶有机分数(SOF)的转化之外,分散在耐熔氧化物基底上的含铂族金属的氧化催化剂促进一氧化氮(NO)氧化为二氧化氮(NO_2)。

[0005] 本领域中众所周知的是,用于处理内燃机废气的催化剂在较低温度操作期间,如发动机操作的初始的冷-启动期间效率较低,因为发动机废气不在高的足以有效催化转化废气中的有害组分的温度下。为此,本领域已知的是,应包括吸附材料作为催化处理体系的一部分以吸附气体污染物,通常为烃,并在初始的冷-启动期间将其保留,其中所述吸附材料可为沸石。随着废气温度升高,所吸附的烃从吸附物中排出并在较高温度下经受催化处理。就此而言,US5,125,231公开了铂族金属掺杂的沸石在低温烃吸附物以及氧化催化剂中的用途。

[0006] 如上文所讨论的,分散在耐熔金属氧化物基底上的包含铂族金属(PGM)的氧化催化剂已知用于处理来自柴油机的废气逸出物。在稀燃条件下以及在燃料硫的存在下,在高温老化之后,铂(Pt)仍为DOC中用于氧化CO和HC的最有效的铂族金属。然而,使用基于钯(Pd)的催化剂的主要优点之一为Pd相对于Pt的较低成本。然而,基于Pd的DOC通常显示较高的起燃温度以氧化CO和HC,特别是当使用HC储存材料时,潜在使HC和/或CO起燃延迟。含Pd的DOC可毒害Pt转化为石蜡烃和/或氧化NO的活性,也可使催化剂更易于硫中毒。这些特征通常抑制了Pd作为氧化催化剂在特别是用于其中发动机温度保持在250℃以下为多数行车条件的小功率柴油机的稀燃操作中的用途。当逸出物调整变得更严苛时,存在开发提供改进性能,如起燃性能的柴油机氧化催化剂(DOC)体系的持续目标。

[0007] W02010/133309公开了富Pd的柴油机氧化催化剂及其作为催化剂在氧化来自压缩

内燃机/柴油机的CO和HC逸出物中的用途。

[0008] W02010/083313公开了包含至少两个,特别是三个不同层的柴油机氧化催化剂,其中至少一个含有储氧化合物(OSC),其存在于与绝大多数铂族金属(PGM)组分,如钯和铂分离的层中。

[0009] US2008/045405公开了用于废气逸出物处理,如未燃烧的烃和一氧化碳的氧化以及氮氧化物的还原的柴油机氧化催化剂。更具体而言,US2008/045405针对包含两个含有两种明显不同的Pt:Pd重量比的不同洗涤层(washcoat)的洗涤层组合物。

[0010] 然而,这些现有技术的DOC仍显示了不令人满意的HC和CO的突破。此外,这些现有技术的DOC的烃储存能力以催化剂的催化活性为代价增强了。

[0011] 因此,本发明针对具有层状结构的柴油机氧化催化剂,以在不牺牲催化剂催化活性下使烃储存能力最大化。额外的是,本发明目的为提供一种连续支持CO和未燃烧的HC氧化和消除并因此允许HC和CO最小突破的DOC。最后,由于通常用于DOC制备的贵金属组分的稀有性以及因此的成本,本发明目的为提供一种在催化剂组合物中含有降低含量的铂以使在不降低催化效率下DOC成本降低的DOC。还存在的目标为尽可能有效地使用DOC的其它组分,如沸石、二氧化铈和钯。

[0012] 发明概述

[0013] 本发明提供一种层状的柴油机氧化催化剂(DOC),其包含:

[0014] a)载体基底;

[0015] b)柴油机氧化催化材料,其包含

[0016] b1)位于载体基底上的第一层,其中所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯,以及任选包含铂;

[0017] b2)位于第一层上的第二层,其中所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的钯和铂;

[0018] 其中所述第一层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。

[0019] 本发明还提供一种制备这类层状的柴油机氧化催化剂的方法,其包括以下步骤:

[0020] (i)提供载体基底;

[0021] (ii)任选在载体基底上施加底涂层;

[0022] (iii)在载体基底或底涂层上施加第一层,其中所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯,以及任选包含铂;

[0023] (iv)在第一层上施加第二层,其中所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的钯和铂;

[0024] 其中所述第一层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比;

[0025] (v)任选在第二层上施加第三层,其中所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯,以及任选包含铂;

[0026] 其中所述第三层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。

[0027] 本发明还进一步提供一种处理柴油机的废气流的体系,其中所述体系包括:

[0028] 经由废气支管与柴油机流体连通的废气管,

[0029] 如上所定义的层状柴油机氧化催化剂,其中所述载体基底为壁流型基底或流通型基底,和

[0030] 一种或多种与层状柴油机氧化催化剂复合物流体连通的如下物件：催化烟尘过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、 NO_x 储存和还原(NSR)催化制品。

[0031] 本发明又进一步提供了一种处理柴油机废气流的方法，其中所述方法包括使废气流与如上所定义的层状柴油机氧化催化剂接触。

[0032] 附图的简要说明

[0033] 附图1显示了由使用样品A)、B)、C)、D)和E)的DOC处理柴油机废气获得的CO起燃曲线。标为“催化剂入口T/°C”图的x轴显示各催化剂入口温度(°C)以及120–280°C的范围，而标为“CO-Eff/%”的y轴显示CO氧化为 CO_2 的相应功效(%)以及0–100%的范围。本发明样品A)的值以实线加黑表示，本发明样品B)的值以虚线表示，本发明样品C)的值以短划线表示，非根据本发明的样品D)的值以实线表示，以及非根据本发明的样品E)的值以实线加叉号表示。

[0034] 附图2显示了由使用样品A)、B)、C)、D)和E)的DOC处理柴油机废气获得的HC起燃曲线。标为“催化剂入口T/°C”图的x轴显示各催化剂入口温度(°C)以及120–280°C的范围，而标为“HC-Eff/%”的y轴显示HC氧化为 CO_2 的相应功效(%)以及0–100%的范围。本发明样品A)的值以实线加黑表示，本发明样品B)的值以虚线表示，本发明样品C)的值以短划线表示，非根据本发明的样品D)的值以实线表示，以及非根据本发明的样品E)的值以实线加叉号表示。

[0035] 附图3显示了在50%转化率(CO)和70%转化率(HC)下，由使用样品A)、B)、C)、D)和E)的DOC处理柴油机废气获得的HC和CO的起燃温度。图的x轴显示各样品A)–E)，而标为“CO起燃@50%转化率/°C”和“HC起燃@70%转化率/°C”的y轴显示了50%CO被氧化为 CO_2 以及70%HC被氧化为 CO_2 的各相应温度以及100–260°C的范围。CO转化率的值以横条方格表示，以及HC转化率的值以短划条表示。

发明内容

[0036] 本发明涉及一种层状柴油机氧化催化剂(DOC)，其包含：

[0037] a)载体基底；

[0038] b)柴油机氧化催化材料，其包含：

[0039] b1)位于载体基底上的第一层，其中所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯，以及任选包含铂；

[0040] b2)位于第一层上的第二层，其中所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的钯和铂；

[0041] 其中所述第一层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。

[0042] 通常而言，就所述第一层的铂与钯重量比而言，不存在特定限制，其条件是所述第一层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。所述第一层的铂与钯重量比优选为0:1–1.1:1。

[0043] 因此，本发明还涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂，其中所述第一层的铂与钯重量比为0:1–1.1:1。

[0044] 同样，就所述第二层的铂与钯重量比而言，不存在特定限制，其条件是所述第一层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。所述第二层的铂与钯重量比优选为1:0–

1.1:1,更优选10:1-1.5:1,甚至更优选5:1-2:1,最优选2:1的比值,其条件是所述第一层的铂与钨重量比低于所述第二层的铂与钨重量比。

[0045] 因此,本发明还涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第二层的铂与钨重量比为1:0-1.1:1,优选10:1-1.5:1,更优选5:1-2:1,最优选2:1。

[0046] 根据本发明,所述第一层的铂与钨重量比低于所述第二层的铂与钨重量比。所述第一层的铂与钨重量比与所述第二层的铂与钨重量比的比值低于或等于0.9。

[0047] 因此,本发明还涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第一层的铂与钨重量比与所述第二层的铂与钨重量比的比值低于或等于0.9。

[0048] 根据本发明,所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钨。所述第一层的承载材料优选基于承载材料的总重量以至少65重量%,更优选至少85重量%,甚至更优选至少95重量%,最优选100重量%的量包含二氧化铈。

[0049] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第一层的承载材料基于承载材料的总重量以至少65重量%,优选至少85重量%,更优选至少95重量%,最优选100重量%的量包含二氧化铈。

[0050] 所述第一层的承载材料优选进一步包含氧化锆和/或氧化铝。

[0051] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第一层的载体材料进一步包含氧化锆和/或氧化铝。

[0052] 所述第一层的承载材料优选进一步包含选自 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 YbO 、 Nd_2O_3 、 NdO 、 WO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及其两种或更多种的组合的改性剂。

[0053] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第一层的承载材料进一步包含选自 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 YbO 、 Nd_2O_3 、 NdO 、 WO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及其两种或更多种的组合的改性剂。

[0054] 最优选的是,所述第一层的承载材料包含含 CeO_2 :45重量%, ZrO_2 :43.5重量%, La_2O_3 :8重量%, Pr_6O_{11} :2重量%和 HfO_2 :1.5重量%的二氧化铈-氧化锆材料。

[0055] 根据本发明,所述第二层的承载材料可包含金属氧化物。所述第二层的承载材料优选包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-氧化锆、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝及其两种或更多种的组合的金属氧化物。

[0056] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第二层的承载材料包含选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-氧化锆、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝及其两种或更多种的组合的金属氧化物。

[0057] 根据本发明,进一步优选的是,所述第二层的金属氧化物包括氧化铝,更优选 γ -氧化铝或活化氧化铝,如 γ 或 η 氧化铝。根据BET表面积测量法测定,活化氧化铝优选具有 $60\text{--}300\text{m}^2/\text{g}$,优选 $90\text{--}200\text{m}^2/\text{g}$,最优选 $100\text{--}180\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0058] 进一步优选的是,所述第二层的二氧化铈含量不超过5重量%,优选不超过1重量%,更优选不超过0.1重量%。

[0059] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第二层的二氧化铈

含量不超过5重量%，优选不超过1重量%，更优选不超过0.1重量%。

[0060] 通常而言，就所述第一层的钨含量而言，不存在特定限制，其条件是所述第一层的铂与钨重量比低于所述第二层的铂与钨重量比。所述第一层优选以6-60g/ft³的量包含钨。

[0061] 因此，本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂，其中所述第一层以6-60g/ft³的量包含钨。

[0062] 通常而言，就所述第一层的铂含量而言，不存在特定限制，其条件是所述第一层的铂与钨重量比低于所述第二层的铂与钨重量比。所述第一层优选以15-40g/ft³的量包含铂。

[0063] 因此，本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂，其中所述第一层优选以15-40g/ft³的量包含铂。

[0064] 通常而言，就所述第二层的铂和钨的总含量而言，不存在特定限制，其条件是所述第一层的铂与钨重量比低于所述第二层的铂与钨重量比。所述第二层优选以30-180g/ft³的总量包含铂和钨。

[0065] 因此，本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂，其中所述第二层以30-180g/ft³的总量包含铂和钨。

[0066] 当在所述第一层的铂与钨重量比小于所述第二层的铂与钨重量比的条件下，就柴油机的氧化催化材料的铂和钨的总量而言不存在特定限制时，优选柴油机的氧化催化材料以30-240g/ft³的总量包含铂和钨。

[0067] 因此，本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂，其中所述柴油机氧化催化材料以30-240g/ft³的总量包含铂和钨。

[0068] 所述第二层优选进一步包含烃储存化合物，优选沸石。如果存在的话，则所述第二层以0.1-1g/ft³，优选0.3-0.8g/ft³，更优选0.5g/ft³的总量包含烃储存化合物。

[0069] 因此，本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂，其中所述第二层进一步包含烃储存化合物，优选沸石。

[0070] 通常而言，可使用任何结构类型的沸石/铝硅酸盐，如以下结构类型：ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON或其一种或多种的混合物。

[0071] 沸石可为天然或合成的沸石，如八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅沸石、沸石X、沸石Y、超稳定的沸石Y、ZSM-5沸石、ZSM-12沸石、SSZ-3沸石、SAP05沸石、硅铝钾沸石或β-沸石。优选的沸石材料具有高的二氧化硅与氧化铝比。沸石的二氧化硅：氧化铝摩尔比可为至少 25:1，优选至少50:1，其有用范围还例如为25:1至1000:1，50:1至500:1以及25:1至300:1，100:1至250:1或35:1至180:1。优选沸石包括ZSM、Y和β沸石。特别优选的β沸石为

在US6,171,556中公开的类型。沸石可以其H-型和/或其Na-型存在。沸石还可为金属掺杂的。

[0072] 进一步优选的是,柴油机氧化催化剂进一步包含位于载体基底和所述第一层之间的底涂层,其中所述底涂层优选包含氧化铝,更优选 γ -氧化铝。

[0073] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其包含位于载体基底和所述第一层之间的底涂层,其中所述底涂层优选包含氧化铝,更优选 γ -氧化铝。

[0074] 根据本发明,所述载体基底可为流通型基底或壁流型基底。

[0075] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述载体基底为流通型基底或壁流型基底。

[0076] 用于本发明的柴油机氧化催化剂的壁流型基底具有多个沿着基底纵轴延伸的细的明显平行的流道。各流道在基底本体的一端堵塞,并且交替流道在相对端面处堵塞。这类单块载体每平方英寸($(2.54\text{cm})^2$)横截面可含有至多约400个流道(或“泡孔”),尽管可能只使用很少。载体例如每平方英寸(“cpsi”)可具有7-400,优选100-400个泡孔。泡孔可具有矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或具有其它多边形的横截面。

[0077] 优选的壁流型基底由陶瓷类材料,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-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆,或难熔金属,如不锈钢组成。优选的壁流型基底由堇青石和碳化硅形成。这类材料能耐受处理废气流中所遇到的环境,特别是高温。陶瓷壁流型基底通常由孔隙率为约40-70的材料形成。用于该上下文的术语“孔隙率”应理解为是根据DIN66133,根据汞孔隙率测量法测定的。根据本发明,壁流型基底的孔隙率优选为38-75。

[0078] 进一步优选的是,载体基底包含选自堇青石、堇青石-氧化铝、氮化硅、碳化硅、锆莫来石(zircon mullite)、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、氧化铝、硅酸铝及其两种或更多种的组合的材料。

[0079] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述载体基底包含选自堇青石、堇青石-氧化铝、氮化硅、碳化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、氧化铝、硅酸铝及其两种或更多种的组合的材料。

[0080] 通常而言,就层状的柴油机氧化催化剂的层数而言,不存在特定限制。其前提是所述柴油机氧化催化材料至少包含:

[0081] b1)位于载体基底上的第一层,其中所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的铈,以及任选包含铂;和

[0082] b2)位于第一层上的第二层,其中所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的铈和铂;

[0083] 其中所述第一层的铂与铈重量比低于所述第二层的铂与铈重量比,层状的柴油机氧化催化剂的层数可改变。层状的柴油机氧化催化剂进一步包含:

[0084] b3)位于所述第二层上的第三层,其中所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的铈,以及任选包含铂,

[0085] 其中所述第三层的铂与铈重量比低于所述第二层的铂与铈重量比。

[0086] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其进一步包含

[0087] b3)位于所述第二层上的第三层,其中所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总

重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯,以及任选包含铂,

[0088] 其中所述第三层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。

[0089] 根据本发明,如果第三层存在,则所述第三层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。所述第三层的铂与钯重量比与所述第二层的铂与钯重量比的比值低于或等于0.9。

[0090] 因此,本发明还涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层的铂与钯重量比与所述第二层的铂与钯重量比的比值低于或等于0.9。

[0091] 根据本发明,如果第三层存在,则所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯。所述第三层的承载材料优选基于承载材料的总重量以至少65重量%,更优选至少85重量%,最优选至少95重量%的量包含二氧化铈。

[0092] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层的承载材料基于承载材料的总重量以至少65重量%,优选至少85重量%,更优选至少95重量%的量包含二氧化铈。

[0093] 所述第三层的承载材料进一步包含氧化锆和/或氧化铝。

[0094] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层的承载材料进一步包含氧化锆和/或氧化铝。

[0095] 所述第三层的承载材料进一步包含选自 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 YbO 、 Nd_2O_3 、 NdO 、 WO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及其两种或更多种的组合的改性剂。

[0096] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层的承载材料进一步包含选自 La_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 HfO_2 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 YbO 、 Nd_2O_3 、 NdO 、 WO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 及其两种或更多种的组合的改性剂。

[0097] 所述第三层的承载材料最优选包含含 CeO_2 :45重量%, ZrO_2 :43.5重量%, La_2O_3 :8重量%, Pr_6O_{11} :2重量%和 HfO_2 :1.5重量%的二氧化铈-氧化锆材料。

[0098] 通常而言,就所述第三层的钯含量而言,不存在特定限制,其条件是所述第三层的铂与钯重量比小于所述第二层的铂与钯重量比。所述第三层优选以 $2\text{--}30\text{g}/\text{ft}^3$ 的量包含钯。

[0099] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层以 $2\text{--}30\text{g}/\text{ft}^3$ 的量包含钯。

[0100] 通常而言,就所述第三层的铂含量而言,不存在特定限制,其条件是所述第三层的铂与钯重量比小于所述第二层的铂与钯重量比。所述第三层优选以 $4\text{--}16\text{g}/\text{ft}^3$ 的量包含铂。

[0101] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层以 $4\text{--}16\text{g}/\text{ft}^3$ 的量包含铂。

[0102] 所述第三层优选进一步包含烃储存化合物,优选沸石。如果存在的话,则所述第三层以 $0.1\text{--}1\text{g}/\text{ft}^3$,优选 $0.3\text{--}0.8\text{g}/\text{ft}^3$,更优选 $0.5\text{g}/\text{ft}^3$ 的总量包含烃储存化合物。

[0103] 因此,本发明涉及如上所定义的柴油机氧化催化剂,其中所述第三层进一步包含烃储存化合物,优选沸石。

[0104] 通常而言,可使用沸石/硅酸铝的任何结构类型。就此而言,参考所提及的用于第二层的结构类型。

[0105] 本发明的层状柴油机氧化催化剂可用于处理柴油机废气流的集成体系中。

[0106] 因此,本发明还涉及如上所定义的,含在用于处理柴油机废气流的体系中的层状柴油机氧化催化剂,其中所述体系进一步包含:

[0107] 经由废气支管与柴油机流体连通的废气管,和

[0108] 一种或多种与层状柴油机氧化催化剂复合物流体连通的如下物件:催化烟尘过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、NO_x储存和还原(NSR)催化制品。

[0109] 本发明柴油机催化材料的各层由含有上述各载体材料的洗涂层组合物形成。其它添加剂,如粘合剂和稳定剂也可包含在洗涂层组合物中。如美国专利号4,727,052所公开,多孔的承载材料,如活化的氧化铝可在升高的温度下热稳定以阻止不希望的由 γ 至 α 的氧化铝相转变。稳定剂可选自碱土金属,其选自镁、钡、钙和锶,优选锶和钡。如果存在的话,稳定剂材料以在涂层中约 $0.01\text{g/in}^3(\text{g}/(2.54\text{cm})^3)$ – $0.15\text{g/in}^3(\text{g}/(2.54\text{cm})^3)$ 加入。

[0110] 将第一层放置在载体基底或底涂层表面上。将第二层放置在已施加至载体基底或底涂层表面上的第一层上。另外,可以想象的是,将第三层放置在第二层上。应理解的是给定层可部分渗透其所施加其上的基底或层。

[0111] 就上文提及的洗涂层组合物的制备而言,优选将合适的Pt和/或Pd组分前体分散在上文所述的合适承载材料上。更优选的是,将水溶性或水分散性的Pt和/或Pd组分前体浸渍在合适的承载材料上,随后为干燥和固定步骤。合适的Pt和/或Pd组分前体例如包括氯化钾铂、硫氰酸铝铂、胺-溶解的氢氧化铂、氯铂酸、硝酸钯等。其它合适的前体为本领域熟练技术人员所显而易见的。优选将浸渍的承载材料干燥并使Pt和/或Pd组分固定其上。通常而言,干燥温度为60–250℃,优选90–210℃,更优选100–150℃。干燥可在任何合适气氛中进行,其中优选N₂或空气。干燥之后,优选通过合适的煅烧和/或其它合适方法,如用乙酸处理而最后将Pt和/或Pd组分固定在承载材料上。通常而言,导致Pt和/或Pd组分呈水不溶性形式的任何方法都是合适的。通常而言,煅烧温度为250–800℃,优选350–700℃,更优选400–600℃。煅烧可在任何合适气氛中进行,其中优选N₂或空气。例如通过煅烧,获得催化活性元素Pt和/或Pd或各自的氧化物。应理解的是,在本发明上下文中所使用的存在于最后获得的层状柴油机氧化催化剂中的术语“铂”或“钯”涉及呈催化活性元素Pt和/或Pd,或其氧化物,或元素Pt和/或Pd与其氧化物的混合物形式的Pt和/或Pd组分。

[0112] 因此,本发明还涉及一种制备如上所定义的层状柴油机氧化催化剂的方法,其包括以下步骤:

[0113] (i)提供载体基底;

[0114] (ii)任选在载体基底上施加底涂层;

[0115] (iii)在载体基底或底涂层上施加第一层,其中所述第一层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯,以及任选包含铂;

[0116] (iv)在第一层上施加第二层,其中所述第二层包含各自浸渍在包含金属氧化物的承载材料上的钯和铂;

[0117] 其中所述第一层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比;

[0118] (v)任选在第二层上施加第三层,其中所述第三层包含浸渍在基于承载材料的总重量以至少45重量%的量包含二氧化铈的承载材料上的钯,以及任选包含铂;

[0119] 其中所述第三层的铂与钯重量比低于所述第二层的铂与钯重量比。

[0120] 另外,本发明涉及一种用于处理柴油机废气流的体系,其中所述体系包含:

- [0121] 经由废气支管与柴油机流体连通的废气管，
- [0122] 如上所定义的层状柴油机氧化催化剂，其中所述载体基底为壁流型基底或流通型基底，和
- [0123] 一种或多种与层状柴油机氧化催化剂复合物流体连通的如下物件：催化烟尘过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、 NO_x 储存和还原(NSR)催化制品。
- [0124] 在该体系中，如果存在的话，层状柴油机氧化催化剂优选位于催化烟尘过滤器的上游。
- [0125] 因此，本发明涉及一种如上所定义的，包含催化烟尘过滤器的用于处理柴油机废气流的体系，其中所述层状柴油机氧化催化剂位于催化烟尘过滤器的上游。
- [0126] 适用于废气管的SCR物通常能催化 O_2 与任何过量的 NH_3 反应以产生 N_2 和 H_2O ，以使 NH_3 不散发至大气中。合适的SCR物例如描述在US4,961,917和US5,516,497中。合适的SCR物包括通常以基于促进剂加沸石的总重量约0.1-30重量%，优选约1-5重量%的量存在于沸石中的铁和铜促进剂中的一种或两种。典型的沸石可显示CHA框架结构。
- [0127] 最后，本发明涉及一种处理柴油机废气流的方法，其中所述方法包括使废气流与如上所定义的层状柴油机氧化催化剂接触。
- [0128] 在下文中，提供以下实施例进一步说明本发明。

实施例

[0129] 1. 催化剂制备

[0130] 本发明样品A)

[0131] 就第一(底)层而言，将硝酸钯溶液加入 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝中，得到 $22\text{g}/\text{ft}^3\text{Pd}$ 。将所得玻璃料(frit)分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为25微米。将 $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 含 ZrO_2 :43.5重量%， CeO_2 :45重量%， La_2O_3 :8重量%， Pr_6O_{11} :2重量%和 HfO_2 :1.5%的材料分散入该浆料中并研磨至粒度 d_{90} 为7微米。将最终的浆料涂覆至单块上，在 110°C 下在空气中干燥并在 450°C 下在空气中煅烧。

[0132] 就第二(中间)层而言，将 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝用硝酸钯水溶液浸渍，产生 $30\text{g}/\text{ft}^3$ 的最后干燥的Pd含量。将所得粉末分散在水中。将以铂作为胺稳定的Pt IV羟配合物的铂溶液加入以产生 $60\text{g}/\text{ft}^3$ 的干燥的Pt含量。在将浆料pH调节至4.5之后，将浆料研磨至粒度 d_{90} 为 $16\mu\text{m}$ 。随后将浆料涂覆至第一层上，在 110°C 下在空气中干燥并在 450°C 下在空气中煅烧。

[0133] 就第三(顶)层而言，将 $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝与 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 包含 ZrO_2 :43.5重量%， CeO_2 :45重量%， La_2O_3 :8重量%， Pr_6O_{11} :2重量%和 HfO_2 :1.5%的材料混合并用硝酸钯水溶液浸渍，产生 $8\text{g}/\text{ft}^3$ 的最后干燥的Pd含量。随后将浸渍的材料分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为20微米。将 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石浸渍在水中至固体含量为45%。将含贵金属的浆料与含H- β 沸石的浆料混合，研磨至粒度 d_{90} 为15微米并随后涂覆至第二层上，在 110°C 下在空气中干燥并在 450°C 下在空气中煅烧。

[0134] 本发明样品B)

[0135] 就第一(底)层而言，将硝酸钯溶液加入高度多孔的 γ -氧化铝($0.75\text{g}/\text{in}^3$)和100%二氧化铈材料($0.75\text{g}/\text{in}^3$)的混合物中，得到 $36\text{g}/\text{ft}^3\text{Pd}$ 。将所得玻璃料分散在水和乙

酸中并研磨至粒度 d_{90} 为7微米。将最终的浆料涂覆至单块上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0136] 就第二(中间)层而言,将1.5g/in³高度多孔的 γ -氧化铝用硝酸钯水溶液浸渍,产生26g/ft³的最后干燥的Pd含量。将所得粉末分散在水中。将以铂作为胺稳定的Pt IV羧配合物的铂溶液加入以产生52g/ft³的干燥的Pt含量。在将浆料pH调节至4.5之后,将浆料研磨至粒度 d_{90} 为16 μ m。随后将浆料涂覆至第一层上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0137] 就第三(顶)层而言,将高度多孔的 γ -氧化铝(0.25g/in³)与100%二氧化铈材料(0.5g/in³)混合并用硝酸钯水溶液浸渍,产生8g/ft³的最后干燥的Pd含量。随后将浸渍的材料分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为20微米。将0.5g/in³H- β 沸石浸渍在水中至固体含量为45%。将含贵金属的浆料与含H- β 沸石的浆料混合,研磨至粒度 d_{90} 为15微米并随后涂覆至第二层上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0138] 本发明样品C)

[0139] 就第一(底)层而言,将硝酸钯溶液加入高度多孔的 γ -氧化铝(0.75g/in³)和100%二氧化铈材料(0.75g/in³)的混合物中。将所得玻璃料分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为7微米。将最终的浆料涂覆至单块上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0140] 就第二(顶)层而言,将1g/in³高度多孔的 γ -氧化铝用硝酸钯水溶液浸渍,产生30g/ft³的最后干燥的Pd含量。将所得粉末分散在水中。将以铂作为胺稳定的Pt IV羧配合物的铂溶液加入以产生60g/ft³的干燥的Pt含量。在将浆料pH调节至4.5之后,将浆料研磨至粒度 d_{90} 为16 μ m。将H- β 沸石浸渍在水中至固体含量为45%。随后将含贵金属的浆料与含H- β 沸石的浆料混合,研磨至粒度 d_{90} 为15微米并随后涂覆至第一层上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0141] 非根据本发明的样品D)

[0142] 就第一(底)层而言,将硝酸钯溶液加入0.75g/in³高度多孔的 γ -氧化铝中,得到22g/ft³Pd。将所得玻璃料分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为25微米。将0.75g/in³高度多孔的 γ -氧化铝分散入该浆料中并研磨至粒度 d_{90} 为7微米。将最终的浆料涂覆至单块上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0143] 就第二(中间)层而言,将1.5g/in³高度多孔的 γ -氧化铝用硝酸钯水溶液浸渍,产生30g/ft³的最后干燥的Pd含量。将所得粉末分散在水中。将以铂作为胺稳定的Pt IV羧配合物的铂溶液加入以产生60g/ft³的干燥的Pt含量。在将浆料pH调节至4.5之后,将浆料研磨至粒度 d_{90} 为16 μ m。随后将浆料涂覆至第一层上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0144] 就第三(顶)层而言,将0.75g/in³高度多孔的 γ -氧化铝用硝酸钯水溶液浸渍,产生8g/ft³的最后干燥的Pd含量。随后将浸渍的材料分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为20微米。将0.5g/in³H- β 沸石浸渍在水中至固体含量为45%。将含贵金属的浆料与含H- β 沸石的浆料混合,研磨至粒度 d_{90} 为15微米并随后涂覆至第二层上,在110℃下在空气中干燥并在450℃下在空气中煅烧。

[0145] 非根据本发明的样品E)

[0146] 就第一(底)层而言,将 $1\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为15微米。将最终的浆料涂覆至单块上,在 110°C 下在空气中干燥并在 450°C 下在空气中煅烧。

[0147] 就第二(中间)层而言,将 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝用硝酸钯水溶液浸渍,产生 $28\text{g}/\text{ft}^3$ 的最后干燥的Pd含量。将所得粉末分散在水中。将以铂作为胺稳定的Pt IV羟配合物的铂溶液加入以产生 $52\text{g}/\text{ft}^3$ 的干燥的Pt含量。在将浆料pH调节至4.5之后,将浆料研磨至粒度 d_{90} 为 $16\mu\text{m}$ 。随后将浆料涂覆至第一层上,在 110°C 下在空气中干燥并在 450°C 下在空气中煅烧。

[0148] 就第三(顶)层而言,将 $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝分散在水和乙酸中并研磨至粒度 d_{90} 为20微米。将 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石浸渍在水中至固体含量为45%。将以铂作为胺稳定的Pt IV羟配合物的铂前体溶液加入该浆料中以产生 $8\text{g}/\text{ft}^3$ 的Pt含量。将含贵金属的浆料与含氧化铝的浆料混合,研磨至粒度 d_{90} 为15微米并随后涂覆至第二层上,在 110°C 下在空气中干燥并在 450°C 下在空气中煅烧。

[0149] 2.HC/CO气体活性性能的测试

[0150] 本发明样品A)

[0151] 第一层: $22\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $0.75\text{g}/\text{in}^3$ (ZrO_2 :43.5重量%, CeO_2 :45重量%, La_2O_3 :8重量%, Pr_6O_{11} :2重量%和 HfO_2 :1.5%), $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0152] 第二层: $60\text{g}/\text{ft}^3$ Pt, $30\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0153] 第三层: $8\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ (ZrO_2 :43.5重量%, CeO_2 :45重量%, La_2O_3 :8重量%, Pr_6O_{11} :2重量%和 HfO_2 :1.5%)

[0154] 本发明样品B)

[0155] 第一层: $36\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 二氧化铈, $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0156] 第二层: $52\text{g}/\text{ft}^3$ Pt, $26\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0157] 第三层: $16\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 100%二氧化铈

[0158] 本发明样品C)

[0159] 第一层: $36\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 二氧化铈, $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0160] 第二层: $60\text{g}/\text{ft}^3$ Pt, $30\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $1\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石

[0161] 非根据本发明的样品D)

[0162] 第一层: $22\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0163] 第二层: $60\text{g}/\text{ft}^3$ Pt, $30\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0164] 第三层: $8\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $0.75\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石非根据本发明的样品E)

[0165] 第一层: $1\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0166] 第二层: $72\text{g}/\text{ft}^3$ Pt, $40\text{g}/\text{ft}^3$ Pd, $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝

[0167] 第三层: $8\text{g}/\text{ft}^3$ Pt, $0.25\text{g}/\text{in}^3$ 高度多孔的 γ -氧化铝, $0.5\text{g}/\text{in}^3$ H- β 沸石

[0168] 3.起燃性能测试

[0169] 将样品A)、B)、C)、D)和E)用于CO和HC起燃性能的试验。在试验之前,将样品在具有2.7L发动机排量的4缸小功率柴油机的废气流中老化25小时。废气流的温度通过上游燃烧

器DOC升至750℃稳定状态。

[0170] 就起燃试验而言,将各样品放在具有3L发动机排量的6缸小功率柴油机的废气管线的下游。废气流中CO和HC浓度分别在1500ppm和300ppm(主要成分C₃)下恒定。在标准条件下的气流为约60m³/h。温度斜坡为40℃/分钟。

[0171] 较低的起燃温度以较好的气体活性为特征。

[0172] 如显示样品A)、B)、C)、D)和E)的CO起燃曲线的附图1所示,本发明样品A)、B)和C)在较低温度下显示比非根据本发明的样品D)和E)较高的CO转化率。

[0173] 如显示样品A)、B)、C)、D)和E)的HC起燃曲线的附图2所示,本发明样品A)和B)在较低温度下显示比非根据本发明的样品D)和E)较高的HC转化率。本发明样品C)在约70%转化率下显示比非根据本发明的样品D)和E)较低的起燃温度。

[0174] 如显示样品A)、B)、C)、D)和E)的HC和CO起燃温度的附图3所示,贵金属成本降低的本发明样品A)、B)和C)在50%CO转化率和70%HC

[0175] 转化率下显示比非根据本发明的样品D)和E)较低的起燃温度。

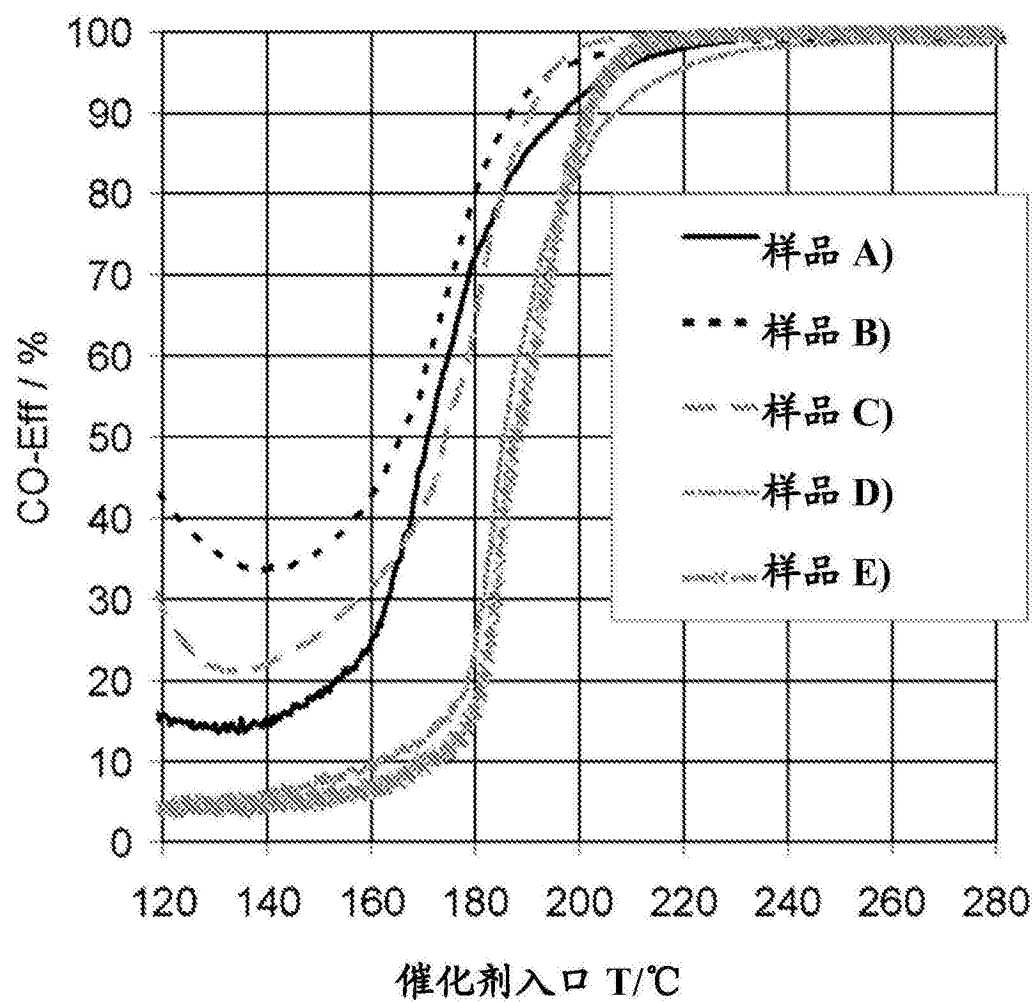


图1

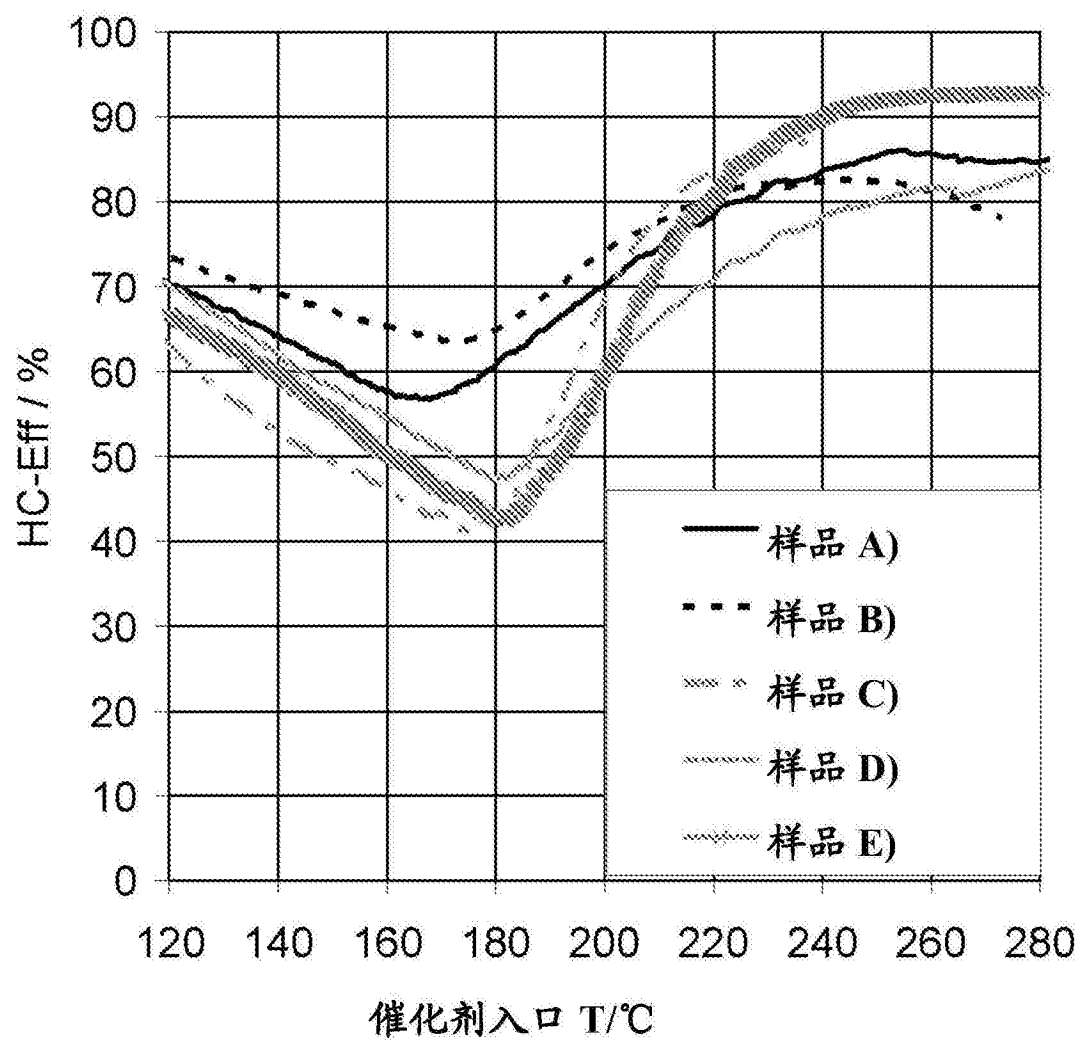


图2

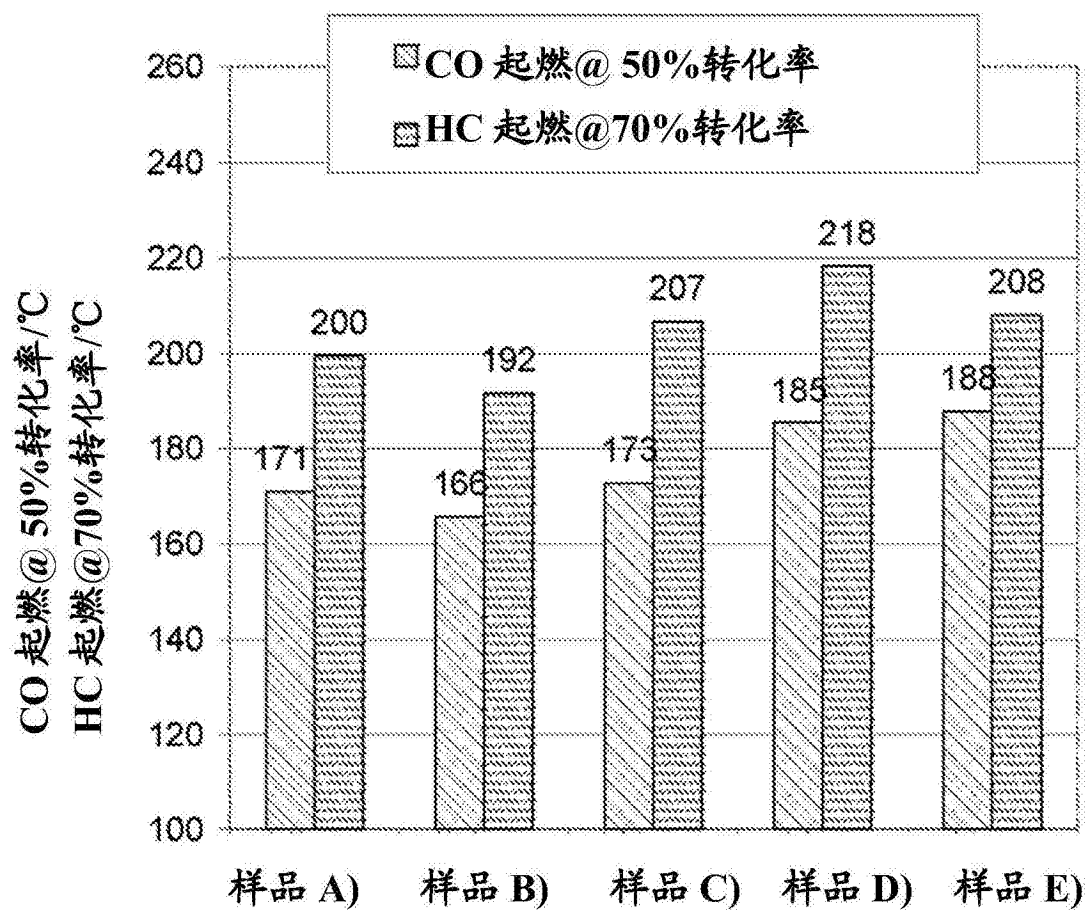


图3