



(45) 授权公告日 2023.12.12

权利要求书3页 说明书52页 附图5页

一种用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机(30)产生的废气的复合氧化催化剂(18、20),并且该复合氧化催化剂位于该排气系统中颗粒物过滤器(44、50)的上游,该复合氧化催化剂包括:基底(5),该基底具有总长度L和纵向轴线,并且具有在第一基底端部(I)和第二基底端部(O)之间轴向延伸的基底表面;和在该基底表面上并沿着该基底表面轴向串联布置的三个或更多个催化剂载体涂层区(1、2、3;或1、2、3、4),其中具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区(1)在一个端部处由该第一基底端部(I)限定,其中 $L_1 < L$,并且在第二端部处由具有长度 L_2 的第二催化剂载体涂层区(2)的第一端部(19、21)限定,其中 $L_2 < L$,其中该第一催化剂载体涂层区(1)包含第一难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的两种或更多种铂族金属组分,所述两种或更多种铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 ;该第二催化剂载体涂层区(2)包含第二难



[接上页]

(30) 优先权数据

1914958.2 2019.10.16 GB

2004768.4 2020.03.31 GB

(72) 发明人 大卫·米卡莱夫 F·莫罗

P·菲利普斯 G·普拉特

(51) Int. Cl.

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01)

B01J 23/656 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108472588 A, 2018.08.31

JP 2011000502 A, 2011.01.06

US 2009217652 A1, 2009.09.03

CN 105283241 A, 2016.01.27

CN 106413887 A, 2017.02.15

(57) 摘要

尺基底体积 (g/l) (g/ft³) 限定的总铂族金属负载量大于该第二催化剂载体涂层区 (2) 中的总铂族金属负载量, 其中该第三催化剂载体涂层区 (3) 中的以克铂族金属/立方英尺基底体积 (g/l)

(g/ft³) 限定的总铂族金属负载量小于该第二催化剂载体涂层区 (2) 中的总铂族金属负载量, 并且其中该第一催化剂载体涂层区 (1) 包含负载于该第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属组分。

1. 一种用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机(30)产生的废气的复合氧化催化剂(14、16、18、20),所述复合氧化催化剂位于所述排气系统中颗粒物过滤器(44、50)的上游,所述复合氧化催化剂包括:

基底(5),所述基底具有总长度 L 和纵向轴线,并且具有在第一基底端部(I)和第二基底端部(O)之间轴向延伸的基底表面;和

在所述基底表面上并沿着所述基底表面轴向串联布置的四个催化剂载体涂层区(1、2、3、4),其中具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区(1)在一个端部处由所述第一基底端部(I)限定,其中 $L_1 < L$,并且在第二端部处由具有长度 L_2 的第二催化剂载体涂层区(2)的第一端部(19、21)限定,其中 $L_2 < L$,其中所述第一催化剂载体涂层区(1)包含第一难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,所述两种或多种铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 ;所述第二催化剂载体涂层区(2)包含第二难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分;并且包含第三难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分的第三催化剂载体涂层区(3)在其第二端部处由所述第二基底端部(O)限定,

其中所述第一催化剂载体涂层区(1)中的以克铂族金属/升基底体积(g/L)限定的总铂族金属负载量大于所述第二催化剂载体涂层区(2)中的总铂族金属负载量,其中所述第三催化剂载体涂层区(3)中的以克铂族金属/升基底体积(g/L)限定的总铂族金属负载量小于所述第二催化剂载体涂层区(2)中的总铂族金属负载量,并且其中所述第一催化剂载体涂层区(1)包含负载于所述第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属组分,并且其中第四催化剂载体涂层区(4)位于所述第二催化剂载体涂层区(2)和所述第三催化剂载体涂层区(3)之间,所述第四催化剂载体涂层区(4)包含第四难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,并且在其第一端部(23)处由所述第二催化剂载体涂层区的第二端部限定以及在其第二端部(17)处由所述第三催化剂载体涂层区(3)的第一端部限定,并且其中所述第四催化剂载体涂层区(4)中的以克铂族金属/升基底体积(g/L)限定的总铂族金属负载量大于所述第二催化剂载体涂层区(2)和所述第三催化剂载体涂层区(3)中的每一者中的总铂族金属负载量。

2. 根据权利要求1所述的复合氧化催化剂,所述复合氧化催化剂包括第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7),其中所述第一催化剂载体涂层(6)包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_3 ,其中 $L_3 < L$,并且在一个端部处由所述第一基底端部(I)限定;并且所述第二催化剂载体涂层(7)包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_4 ,其中 $L_4 < L$,并且在第二端部处由所述第二基底端部(O)限定,其中所述第四催化剂载体涂层区(4)包括所述第一催化剂载体涂层(6)和所述第二催化剂载体涂层(7)的双层重叠区域,并且其中所述第三催化剂载体涂层区(3)包括不构成所述重叠区域的单层的所述第二催化剂载体涂层(7)。

3. 根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中以元素金属计算,所述第一催化剂载体涂层区(1)中的总铂族金属负载量 $< 3.53\text{g/L}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中所述第一催化剂载体涂层区(1)中铂与钯的重量比为 $10:1 \geq 1.5:1$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,所述复合氧化催化剂包含以元素金属计

算,作为整体的所述基底(5)上的总铂族金属负载量为0.18至2.19g/L。

6.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中作为整体的所述复合氧化催化剂(14、16、18、20)中的总Pt: Pd重量比为3:2至9:1。

7.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中在所述第一催化剂载体涂层区(1)之后,沿着所述基底长度L串联排列的每个连续催化剂载体涂层区(1、2、3、4)中铂与钯的质量比大于紧接在前面的催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比。

8.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中以元素金属计算,所述第一催化剂载体涂层区(1)中的总碱土金属负载量为0.35至3.53g/L。

9.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中所述第一催化剂载体涂层区(1)中总碱土金属元素与总铂族金属元素的重量比<1:1。

10.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中所述第一催化剂载体涂层区(1)具有通过电子探针显微分析所确定的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在垂直于所述基底(5)的表面的方向上的不均匀分布,其中所述一种或多种铂族金属组分和/或所述第一碱土金属组分的浓度在朝向所述基底的表面的垂直方向上降低。

11.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中至少所述第一难熔金属氧化物载体材料包含掺杂有杂原子的氧化铝。

12.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中至少所述第一难熔金属氧化物载体材料包含掺杂有二氧化硅的氧化铝。

13.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中所述第三催化剂载体涂层区(3)包含锰并且/或者所述第二催化剂载体涂层(7)包含锰。

14.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,所述复合氧化催化剂包括载体涂层覆盖层(G),所述载体涂层覆盖层从所述第一基底端部(I)轴向延伸,用于在使用时保护下面的第一催化剂载体涂层区(1)的至少一部分免受磷和/或锌中毒的影响,所述载体涂层覆盖层(G)包含>48.8g/L的颗粒状金属氧化物负载量。

15.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,所述复合氧化催化剂包括载体涂层覆盖层(G),所述载体涂层覆盖层从所述第一基底端部(I)轴向延伸,用于在使用时保护下面的第一催化剂载体涂层区(1)的至少一部分免受磷和/或锌中毒的影响,所述载体涂层覆盖层(G)包含>48.8g/L的颗粒状金属氧化物负载量,并且负载铂族金属。

16.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中所述复合氧化催化剂用于重型柴油车。

17.根据权利要求1或2所述的复合氧化催化剂,其中所述基底为蜂窝结构流通式基底整料。

18.一种用于重型柴油车的压缩点火内燃机(30),所述压缩点火内燃机包括排气系统(32),所述排气系统包括根据权利要求1至17中任一项所述的复合氧化催化剂(42)和设置在所述氧化催化剂下游的烟尘过滤器基底(44、50),其中所述复合氧化催化剂(14、16、18、20)的所述第一基底端部取向到上游侧。

19.根据权利要求1至17中任一项所述的复合氧化催化剂(14、16、

18、20)用于通过以下方式来加热车辆压缩点火内燃机的排气系统(32)中设置在所述复合氧化催化剂下游的烟尘过滤器(44、50)的用途:通过使所述氧化催化剂与包含增加浓

度的烃燃料的废气接触,由相对于正常运行条件在所述排气系统中流动的废气中所述增加浓度的烃燃料产生放热。

20.一种制备根据权利要求1至17中任一项所述的复合氧化催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 将催化剂载体涂层(6)施加到所述基底表面,长度为从所述基底(5)的一个端部(I、O)延伸到小于所述基底的总长度,所述催化剂载体涂层(6)包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分;以及

(b) 在一个端部处由所述第一基底端部(I)限定的长度为 L_1 的区中,用含有一种或多种铂族金属的溶液浸渍所述催化剂载体涂层(6),

其中所述一种或多种碱土金属组分存在于步骤(a)的催化剂载体涂层(6)和/或步骤(b)中使用的浸渍溶液中,所述方法还包括在步骤(a)之前或步骤(a)之后的步骤(a'),但在任一种情况下均在步骤(b)之前进行,在步骤(b)中,将第二催化剂载体涂层施加到所述基底,长度为从所述第二基底端部延伸到小于所述基底的总长度,使得所述第一催化剂载体涂层部分地与所述第二催化剂载体涂层重叠或所述第二催化剂载体涂层部分地与所述第一催化剂载体涂层重叠,其中所述第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分。

用于压缩点火内燃机的复合分区氧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机产生的废气的复合分区氧化催化剂,该复合分区氧化催化剂优选地用于重型柴油车并且位于排气系统中颗粒物过滤器的上游。本发明还涉及包含复合分区氧化催化剂的排气系统或车辆。本发明还涉及复合分区氧化催化剂用于产生放热以再生下游颗粒物过滤器的用途;以及用于制备复合分区氧化催化剂的方法。

背景技术

[0002] 内燃机产生含有污染物,诸如一氧化碳(CO)、未燃烧的烃(HC)、氮氧化物(NO_x)和颗粒物(PM)的废气。由内燃机产生的废气中的污染物的排放标准,特别是对于车辆发动机,正变得越来越严格。需要提供用于处理和去除此类废气中的污染物的改进的催化剂和排气系统,这些催化剂和排气系统能够满足这些标准并且具有成本效益。

[0003] 来自汽油和柴油发动机的废气通常用催化剂处理,该催化剂可(i)将一氧化碳(CO)氧化成二氧化碳(CO_2);以及(ii)将烃(HC)氧化成水(H_2O)和二氧化碳(CO_2)。三元催化剂(TWC)通常用于通过在氧化反应(i)和(ii)的同时将氮氧化物(NO_x)还原为氮气(N_2)、水(H_2O)和二氧化碳(CO_2)来处理来自汽油发动机的废气。来自压缩点火发动机(诸如柴油发动机)的废气通常用进行氧化反应(i)和(ii)的氧化催化剂(通常称为柴油氧化催化剂(DOC))处理。一些柴油氧化催化剂还能够将一氧化氮(NO)氧化成二氧化氮(NO_2),这可有助于使用额外的下游排放控制设备去除 NO_x 。

[0004] 用于压缩点火内燃机的氧化催化剂通常含有一种或多种铂族金属。被选择用于包含在氧化催化剂中的特定铂族金属将取决于多种因素,诸如对特定污染物的反应性和在不同废气条件下的反应性、成本、高温耐久性、与载体材料和催化剂的任何其他组分的化学相容性以及杂质中毒的敏感性。例如,铂(Pt)和钯(Pd)各自能够氧化来自压缩点火发动机的废气中的一氧化碳(CO)和烃(HC)。与铂相比,钯更易于因燃料中的硫中毒,但具有更大的热耐久性。

[0005] 当内燃机是用于向车辆提供动力的压缩点火发动机(诸如柴油发动机)时,则车辆可以是轻型柴油车或重型柴油车。

[0006] 术语“轻型柴油车(LDV)”在美国或欧盟法规中有定义。在美国,轻型柴油车(LDV)是指总重量 $\leq 8,500$ 磅(US 1bs)的柴油车。

[0007] 在欧洲,轻型柴油车被定义为 M_1 、 M_2 、 N_1 和 N_2 类别中参考质量 $\leq 2610\text{kg}$ (EU5/6)的车辆。

[0008] 在美国,法规中定义的重型柴油车(HDV)是指联邦管辖范围内的车辆总重额定值 $> 8,500$ 磅(US 1bs)并且在加利福尼亚州大于14,000磅的柴油车(1995年及之后的型号)。

[0009] 在欧洲,根据欧盟法规(理事会指令2007/46/EC),重型柴油车是为运送货物而设计和制造的车辆,其最大质量(即“技术上允许的最大装载质量”)超过3.5吨(即,公吨)但不超过12吨(N_2 类别)或者超过12吨(N_3 类别),即卡车;或为运送乘客而设计和制造的车辆,该

车辆除驾驶员座位外还包括多于8个座位,且最大质量不超过5吨 (M_2 类别);或超过5吨 (M_3 类别),即公共汽车和长途汽车。中国广泛遵循欧洲的定义。

[0010] 在日本,HDV是一种重型商用车,定义为车辆总重 $>7500\text{kg}$ 。

[0011] 在俄罗斯和韩国,重型车的排放标准基于欧洲标准,因此上述欧洲的定义适用。

[0012] 在巴西,HDV是用于运送乘客和/或货物的机动车辆,其最大车辆总重高于 $3,856\text{kg}$ 或车辆整备重量高于 $2,720\text{kg}$ 。

[0013] 在印度,HDV是车辆总重 $>3,500\text{kg}$ 的车辆。

[0014] 满足重型柴油发动机当前排放标准的策略通常采用包括一系列催化基底和喷射器的排气系统结构。按照从上游到下游(上游相对于连接到或可连接到排气系统的发动机而言)的顺序,排气系统包括烃燃料喷射器、柴油氧化催化剂(DOC)、催化烟尘过滤器(CSF,即催化柴油颗粒过滤器(DPF))、尿素(氨前体)喷射器、一种或多种选择性催化还原(SCR)催化剂和氨漏失(ASC)催化剂(也称为氨氧化(AMOX))。

[0015] DOC在正常运行期间的功能是控制CO和HC排放,促进NO向 NO_2 的转化以用于下游被动过滤器再生(保持在过滤器上的颗粒物在废气中,在 NO_2 中以比在 O_2 中更低的废气温度燃烧,即所谓的**CRT[®]**效应),以及在经由将烃燃料喷射到废气中而进行的主动CSF再生期间充当放热产生催化剂。为避免疑问,燃料喷射/放热产生事件不会在正常运行期间发生:正常运行被认为是燃料喷射/放热产生事件之间的时间间隔(参见下文讨论的C.Ruehl等人的论文)。CSF控制颗粒物(PM)排放,并促进 $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ 转化以增强SCR性能。将尿素(氨的前体)注入CSF的下游并与废气混合。 NO_x 经由与氨(NH_3)的反应在SCR催化剂上转化,并且未反应的 NH_3 在氨漏失催化剂(ASC)上氧化。

[0016] SCR催化剂被设计成使用含氮还原剂(通常是 NH_3 ,其可衍生自氨前体诸如尿素)选择性地催化 NO_x 的还原,该还原剂以促进以下主要 NO_x 还原反应的量注入SCR催化剂上游的流动废气中:

[0017] (1) $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;

[0018] (2) $4\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$;以及

[0019] (3) $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ (优选的所谓的“快速SCR反应”)。

[0020] 应当理解,反应(1)至(3)中的每一者都可并行发生,但动力学上最快的反应将是有利的。因此,在 $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ 比率为0.5的废气中,动力学上有利的快速SCR反应占主导地位。对于大多数(但不是全部)应用,使用一定程度的废气再循环(EGR)来将发动机排出的 NO_x 降低到一定水平,然后可通过尿素SCR后处理进一步降低该水平。需要DPF来减少因使用EGR而增加的发动机排出的PM排放,以及确保符合欧VI颗粒物数量排放限值。使用高效SCR,一些欧VI发动机可减少EGR的使用(例如,通过部分时间和/或未冷却EGR)或完全消除EGR。这导致了三种主要的欧VI发动机策略:

[0021] 1.冷却的EGR+SCR,

[0022] 2.热(未冷却)EGR+SCR,以及

[0023] 3.仅SCR。

[0024] 使用这些策略,典型的重型发动机排出的排放物为约60ppm CO和约10ppm未燃烧的烃燃料。然而,所有此类系统均包括柴油颗粒过滤器。用于车辆的柴油颗粒过滤器系统涉及过滤材料与再生技术的相互作用。“再生”是燃烧保持在过滤器上的柴油颗粒物的选定方

法。再生不经常进行,但再生事件之间的时间间隔取决于若干因素,包括发动机设计、正常运行期间的过滤效率、正常运行期间的发动机负载等。根据最近的一篇论文,重型柴油卡车的经验再生频率在3至100小时和23至4078英里之间变化(参见C. Ruhl等人, Environ. Sci. Technol, 2018年,第52卷第10期,第5868-5874页)。

[0025] 再生技术可大致分为被动、主动和被动与主动组合的类别。在被动系统中,颗粒物的氧化温度降低到过滤器可在车辆正常运行期间自动再生的水平。此类被动系统的示例包括催化过滤介质;添加催化剂燃料添加剂,使得过滤器上的颗粒物在其组成中包含用于促进烟尘燃烧的催化剂;以及在过滤器上游生成二氧化氮(NO_2),用于燃烧保持在过滤器上的颗粒物:颗粒物在 NO_2 中以比在氧气中更低的温度燃烧。这是所谓的**CRT**[®]效应(参见例如EP0341832)。

[0026] 主动系统通过升高截留在过滤器中的颗粒物的温度来主动触发过滤器再生。在实施过程中,这可通过燃烧车辆上已经携带的烃燃料和/或通过电加热在车辆上进行。用于燃烧燃料的两种方法包括缸内发动机管理方法,诸如额外燃料的后期循环喷射;或者在废气中喷射和燃烧燃料,即在废气已离开发动机气缸本身之后。

[0027] 在被动-主动系统中,与非催化主动系统相比,“被动”过滤器催化剂或上游(**CRT**[®]效应促进的)NO氧化催化剂等允许在较低的废气温度和/或较短的持续时间内进行主动再生。在任一种情况下,与主动再生相关联的燃料经济性损失可被最小化(以增加的催化剂成本)。在较低温度下再生还可降低热应力并增加过滤器的寿命。

[0028] 本发明涉及主动再生系统或主动-被动再生系统。

[0029] 申请人的W0 2013/088152 A1公开了用于柴油机废气的催化后处理系统,该系统包括柴油氧化催化剂(DOC)和位于DOC下游的后处理设备,该后处理设备需要定期热处理,以及用于在该后处理设备内产生温度升高的装置,所述DOC包括长度为0.5至2英寸(12.7至50.81mm)的上游区,该上游区对烃(HC)的氧化活性高于DOC的剩余部分。本公开解释了在过滤器的主动再生期间,即使在初始“点燃”的上游DOC与喷射的烃燃料接触时,在该DOC与喷射的烃燃料接触时产生的放热也可能令人惊讶地消失。

[0030] 美国专利申请公布US 2014/0271429 A1公开了一种氧化催化剂复合物,该氧化催化剂复合物包括基底上的分区涂覆的柴油氧化催化剂,其中邻近该基底的基底入口端部的第一载体涂层区具有小于3:1的Pt/Pd比率和至少两倍于邻近该基底的出口端部的第二载体涂层区的PGM负载量,其中第一载体涂层区具有比第二载体涂层区短的长度。

[0031] 美国专利申请公布US 2009/288402公开了在入口区中含有更高贵金属负载量的分区柴油氧化催化剂,其中描述了出口区和相等或较短长度的入口区。

[0032] EP 2000639 A1公开了一种方法,在该方法中,高浓度烃可燃燃烧的温度窗口被认为是拓宽的,或者高温气体被更快地供应给后段催化剂。用于净化从内燃机排放的废气的方法包括使用催化剂来提高废气的温度以净化废气,并且其特征在于,在废气流中,按甲烷量计,以1,000-40,000vol. ppm的量将烃引入到位于升温催化剂上游侧的内燃机排气通道中。即,如果柴油燃料烃化合物是16个碳原子的链,则根据EP '639A1中所用的定义,该烃链表示甲烷(CH_4)的量的16倍。

[0033] EP '639A1中的催化剂通过将催化活性组分(A)负载在耐火无机氧化物粉末(B)上并将其上负载有该催化活性组分的该无机氧化物粉末负载在耐火三维结构体上而获得,该

催化活性组分由 (a) 铂; (b) 至少一种金属的氧化物, 该金属选自镁、碱土金属和碱金属, 该碱金属任性地选自镁、钙、钡、锶和钾; 以及 (c) 选自钯和铑的至少一种成分组成。

[0034] 申请人的W0 2015/015182公开了一种用于处理来自柴油发动机的废气的氧化催化剂, 该氧化催化剂包括: 基底; 设置在该基底上的第一载体涂层区域, 其中第一载体涂层区域包含第一铂族金属和第一载体材料; 与第一载体涂层区域相邻的第二载体涂层区域, 其中第二载体涂层区域包含第二铂族金属和第二载体材料; 设置在该基底上的第三载体涂层区域, 其中该第三载体涂层区域包含第三铂族金属和第三载体材料; 并且其中: (i) 第三载体涂层区域与第二载体涂层区域相邻; 或者 (ii) 第二载体涂层区域设置在或负载于第三载体涂层区域上。第一载体涂层区域可包含或不包含碱土金属。

[0035] 申请人的W0 2014/132034 A1公开了一种用于处理由内燃机产生的废气的氧化催化剂, 其中该氧化催化剂包括基底和催化剂层, 其中该催化剂层包含: 第一载体材料; 第一铂族金属; 和第二铂族金属; 其中该催化剂层设置在该基底的表面上, 并且该催化剂层在垂直于该基底的该表面的方向上具有不均匀的第一铂族金属分布。氧化催化剂可用于氧化此类废气中的一氧化碳 (CO)、烃 (HC) 和氮氧化物 (NO_x)。

[0036] W0 2009/076574公开了一种用于修复柴油发动机废气流中存在的氮氧化物 (NO_x)、颗粒物和气态烃的排放物处理系统和方法。排放物处理系统具有在NO_x还原催化剂上游的烟尘过滤器上游的氧化催化剂。氧化催化剂包括具有轴向长度的入口区和具有轴向长度的出口区, 该入口区以第一负载量包含铂和钯中的至少一者, 该出口区以第二负载量包含钯, 该出口区基本上不含铂-这意味着铂不是有意地在该区中提供, 而是无意地少于约1重量%的金属可包含铂-第一负载量大于第二负载量, 并且入口区的轴向长度小于或等于出口区的轴向长度。柴油氧化催化剂含有在柴油氧化催化剂操作窗口的约90%内通过柴油氧化催化剂之后有效地在废气流中基本上不产生额外NO₂的催化剂。

[0037] 申请人的W0 2006/056811公开了一种设备, 该设备包括压缩点火发动机及其排气系统, 该排气系统包括用于处理废气的至少一个排气系统部件和用于产生放热以加热所述至少一个排气系统部件的装置, 该放热产生装置基本上由催化剂和用于将烃喷射到废气中以及在催化剂上燃烧的装置组成, 该催化剂基本上由钯 (Pd) 组分和铂 (Pt) 组分两者以及设置在基底整料上的任选载体材料组成。

[0038] 申请人的W0 2014/080200公开了一种用于压缩点火发动机的排气系统, 该排气系统包括用于处理来自压缩点火发动机的废气中的一氧化碳 (CO) 和烃 (HC) 的氧化催化剂, 其中该氧化催化剂包括: 铂族金属 (PGM) 组分, 其选自铂 (Pt) 组分、钯 (Pd) 组分以及它们的组合; 碱土金属组分; 载体材料, 该载体材料包含掺入杂原子组分的改性氧化铝; 和基底, 其中铂族金属 (PGM) 组分、碱土金属组分和载体材料设置在基底上。实施例示出了使用 $\geq 100\text{g}/\text{ft}^3$ 的碱土金属负载量对轻型柴油机废气组合物进行的测试。

[0039] 申请人的W0 2014/080202公开了一种催化烟尘过滤器, 该催化烟尘过滤器包括用于处理来自设置在过滤基底上的压缩点火发动机的废气中的一氧化碳 (CO) 和烃 (HC) 的氧化催化剂, 其中该氧化催化剂包括: 铂族金属 (PGM) 组分, 其选自铂 (Pt) 组分、钯 (Pd) 组分以及它们的组合; 碱土金属组分; 载体材料, 该载体材料包含掺入杂原子组分的改性氧化铝。实施例8示出一氧化氮的氧化受到这种催化剂配方中氧化钡存在的影响。

[0040] W0 2010/118125公开了一种用于氧化未燃烧的烃 (HC) 和一氧化碳 (CO) 以及还原

来自柴油发动机的氮氧化物(NO_x)的氧化催化剂复合物,该氧化催化剂复合物包括至少两个载体涂层,包含钯组分的第一载体涂层和含有铂的第二载体涂层,并且总铂的至少约50%位于催化剂的后部。

[0041] 申请人的W0 2015/110818 A1公开了一种用于处理来自柴油发动机的废气的氧化催化剂以及包含该氧化催化剂的排气系统。该氧化催化剂包括:用于氧化一氧化碳(CO)和烃(HC)的第一载体涂层区域,其中第一载体涂层区域包含第一铂族金属(PGM)和第一载体材料;用于氧化一氧化氮(NO)的第二载体涂层区域,其中第二载体涂层区域包含铂(Pt)、锰(Mn)和第二载体材料;和基底,该基底具有入口端部和出口端部;其中第二载体涂层区域被布置成在基底的出口端部处并且在废气与第一载体涂层区域接触之后接触该废气。

[0042] 申请人的W0 2017/093720公开了一种用于处理由柴油发动机产生的废气的氧化催化剂,其中该氧化催化剂包括:基底;捕获材料,该捕获材料用于捕获由该柴油发动机产生的废气中的至少一种含磷杂质和/或至少一种含硫杂质;和设置在基底上的催化区域;其中该催化区域包含催化材料,该催化材料包含选自铂(Pt)、钯(Pd)以及铂(Pt)和钯(Pd)的組合的铂族金属(PGM)。

[0043] 据信,用于处理来自内燃机的废气的催化剂可能中毒的两种基本机制是:(i)选择性中毒,其中污染物与活性位点或催化剂载体直接反应,导致活性降低或活性灾难性损失;和(ii)非选择性中毒,其通过污染(或掩蔽)载体或活性位点的表面,在空间上阻碍进入催化剂载体中的活性位点或孔,从而导致性能损失。发明人已发现,锌和(低温下的)磷(作为磷酸滴)以及油滴本身(全部来源于燃料或润滑剂)为申请人的W02013/088152A1中所公开的主动或主动-被动系统的氧化催化剂的放热产生功能的非选择性毒物。与催化剂组分(机制(i))发生化学反应的毒物包括(较高温下)的磷,其也可使氧化催化剂的放热产生功能中毒。废气中磷和锌的主要来源可能来自用于矿物基油或合成油二硫代磷酸锌(ZDTP)的添加剂二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。这些添加剂用于保护发动机的运动部件诸如凸轮轴在使用期间免受磨损。重型车发动机油具有比用于轻型车发动机(诸如用于客车的那些发动机)的润滑剂具有更高浓度的添加剂,因此锌和磷失活的问题对于重型车发动机而言是特别有问题的。除了在可能导致排气系统中的氧化催化剂组分和其他催化剂组分热失活(即,非常高的工作温度)之外的条件下,磷和锌沉积物不能从催化剂去除。包括磷和锌在内的毒物和中毒机制的综述可见于例如A.J.J.Wilkins等人,Platinum Metals Review,1990年,第34卷第1期:第16-24页。

[0044] 作为商品的铂族金属是相对于工业贱金属(诸如铜)而言相对稀有的、天然存在的具有高经济价值的金属化学元素。在本说明书的提交日期之前不久,伦敦金属交易所(London Metal Exchange)的铜现货价格为每吨5,463美元,而伦敦金银市场协会(London Bullion Market Association)的铂现货价格为每盎司845美元,相当于每吨29,806,530美元(一公吨为35,274盎司)。然而,钯的对应现货价格为每盎司1,968美元。即,按重量计,钯目前的成本为铂的两倍多。因此,普遍关注相对于铂减少柴油氧化催化剂中钯的量,并且如果可能的话,通过用较便宜的金属元素进行适当促进来减少柴油氧化催化剂中铂族金属的量。

[0045] 本发明基于申请人的W0 2013/088152 A1中公开的主动或主动-被动系统,目的是一般来讲减少柴油氧化催化剂中存在的总铂族金属的量,并且更具体地减少钯相对于铂的

重量,和/或通过使用更少的燃料来实现期望的过滤器入口温度和/或对于在现有技术氧化催化剂上游注入的相同量的燃料实现更高的过滤器入口温度以从其产生放热来改善主动过滤器再生的效率,和/或使得能够从氧化催化剂入口处的较低初始排气温度在氧化催化剂上产生放热。另外,本发明人已开发出复合氧化催化剂,即单个基底上的多功能催化剂布置,其中上述目标中的一个或多个目标可与稳定的 NO_2 生成组合,以用于下游催化剂功能的操作,包括用于在下游过滤器上燃烧颗粒物和/或促进在选择性催化还原(SCR)催化剂上的所谓快速反应的**CRT[®]**效应。优选布置的另一个优点是具有改善的烃漏失控制的多功能催化剂。在优选的布置中,除了上述优点中的一个或多个或全部优点之外,可将保护床特征结合到复合氧化催化剂设计以减少或防止来源于发动机润滑剂添加剂的磷和/或锌的催化剂中毒,从而在较长的时间内基本上保持催化剂性能,即耐久性。

发明内容

[0046] 本发明人惊奇地发现,通过将按重量当量计的或优选富含铂的铂和钯PGM组分与碱土金属组分组合到氧化催化剂的入口端部处的催化剂载体涂层区中,该氧化催化剂设置在车辆压缩点火发动机(尤其是车辆重型柴油发动机)的系统中的过滤器基底上游,获得了一种或多种期望的改善。

[0047] 根据第一方面,本发明提供了用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机产生的废气的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂优选地用于重型柴油车并且位于排气系统中颗粒物过滤器的上游,该复合氧化催化剂包括:

[0048] 基底,该基底具有总长度 L 和纵向轴线,并且具有在第一基底端部和第二基底端部之间轴向延伸的基底表面;和在该基底表面上并沿着该基底表面轴向串联布置的两个或更多个催化剂载体涂层区,其中具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区在一个端部处由第一基底端部限定,其中 $L_1 < L$,并且在第二端部处由具有长度 L_2 的第二催化剂载体涂层区的第一端部限定,其中 $L_2 < L$,其中第一催化剂载体涂层区包含第一难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的两种或更多种铂族金属组分,所述两种或更多种铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 ;并且第二催化剂载体涂层区包含第二难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,其中第一催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量,并且其中第一催化剂载体涂层区包含负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属(优选钡)组分。

[0049] 受权利要求书保护的产品还可标记有以下指示:当按下文所述的第二至第五发明方面中的任一个发明方面安装时,第一基底端部应取向到上游侧。

[0050] 应当理解,确定催化剂载体涂层区的轴向长度的特征是以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)计的铂族金属负载量。通常,沿着催化剂载体涂层区的轴向长度的任何点处的铂族金属负载量与沿着作为整体的区的轴向长度的平均值的变化不超过 $\pm 20\%$,任选地为 $\pm 15\%$,诸如 $\pm 10\%$ 。局部铂族金属负载量可通过X射线荧光(XRF)或电子探针显微分析(EPMA)来确定。

[0051] 根据第二方面,本发明提供了用于车辆压缩点火发动机的排气系统,该排气系统包括根据第一发明方面的复合氧化催化剂和设置在复合氧化催化剂下游的烟尘过滤器基

底,其中该氧化催化剂的第一基底端部取向到上游侧。

[0052] 根据第三方面,本发明提供了一种用于重型柴油车的压缩点火内燃机,该压缩点火内燃机包括根据第二发明方面的排气系统,其中复合氧化催化剂的第一基底端部取向到上游侧。

[0053] 根据第四方面,本发明提供了一种重型柴油车,该重型柴油车包括根据第三发明方面的排气系统,即,如上文本说明书的背景部分中阐述的重型车的任何相关当地定义。因此,例如,如果本申请在美国申请,则应适用上文背景部分中适用于美国的重型车的定义。类似地,如果申请在欧洲专利局申请,则应适用上文背景部分中对欧盟重型车的定义等。

[0054] 根据第五方面,本发明提供了根据第一发明方面的复合氧化催化剂用于通过以下方式来加热车辆压缩点火发动机的排气系统中设置在复合氧化催化剂下游的烟尘过滤器的用途:通过使复合氧化催化剂与包含增加浓度的烃燃料的废气接触,由相对于正常运行条件在排气系统中流动的废气中增加浓度的烃燃料产生放热。

[0055] 根据第六方面,本发明提供了一种制备复合氧化催化剂(任选地,根据第一发明方面的复合氧化催化剂)的方法,该复合氧化催化剂用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机产生的废气,其中该复合氧化催化剂包括:基底,该基底具有总长度 L 和纵向轴线并且具有在第一基底端部和第二基底端部之间轴向延伸的基底表面;和在该基底表面上并沿着该基底表面轴向串联布置的两个或更多个催化剂载体涂层区,其中具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区在一个端部处由第一基底端部限定,其中 $L_1 < L$,并且在第二端部处由具有长度 L_2 的第二催化剂载体涂层区的第一端部限定,其中 $L_2 < L$,其中第一催化剂载体涂层区包含第一难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的两种或更多种铂族金属组分,所述两种或更多种铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 ;并且第二催化剂载体涂层区包含第二难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,其中第一催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量,并且其中第一催化剂载体涂层区包含负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属(优选钡)组分,该方法包括以下步骤:

[0056] (a) 将催化剂载体涂层施加到该基底表面,长度为从该基底的一个端部延伸,该催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分;以及

[0057] (b) 在一个端部处由第一基底端部限定的长度为 L_1 的区中,用含有一种或多种铂族金属的溶液浸渍该催化剂载体涂层,

[0058] 其中所述一种或多种碱土金属组分存在于步骤(a)的催化剂载体涂层和/或步骤(b)中使用的浸渍溶液中。应当理解,步骤(a)的催化剂载体涂层可包含铂组分、钯组分或铂组分和钯组分两者,并且步骤(b)的溶液可包含铂、钯或铂和钯两者。只要步骤(a)和(b)的组合到达具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区,该第一催化剂载体涂层区包含两种或更多种负载型铂族金属组分,所述两种或更多种负载型铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 。

[0059] 在第七方面,根据本发明的复合氧化催化剂可被定义为通过或可通过根据第六发明方面的方法获得的产物。

[0060] 本发明的各方面的更具体特征可改善复合氧化催化剂耐受来源于发动机润滑剂

的磷和/或锌中毒的耐久性,改善对下游工艺(诸如氮氧化物(NO_x)的选择性催化还原)的NO氧化的管理,并通过限制根据本发明的复合氧化催化剂中钯相对于铂的相对量来降低成本。

[0061] 现在将进一步描述本发明。在以下段落中,更详细地定义了本发明的不同方面。除非有明确相反的指示,否则如此定义的每个方面均可以与任何其他一个或多个方面进行组合。具体地,任何被指示为优选或有利的特征可与任何其他被指示为优选或有利的一个或多个特征组合。

附图说明

[0062] 图1示出了根据本发明的复合氧化催化剂(12),该复合氧化催化剂包括设置在具有总长度L的流通式蜂窝结构基底整料(5)的入口端部(I)处的第一催化剂载体涂层区(1),以及设置在基底(5)的出口端部(O)处的与第一催化剂载体涂层区(1)相邻的第二催化剂载体涂层区(2),该第一催化剂载体涂层区和该第二催化剂载体涂层区在该基底的表面上并沿着该基底的表面串联设置。即,当使用时,复合氧化催化剂的基底被取向成使得来自发动机的废气首先经由入口(或上游)端部(I)进入复合氧化催化剂并且经由出口(或下游)端部(O)离开复合氧化催化剂,并且废气流处于由附图标号10处的箭头指示的方向上。复合氧化催化剂与废气接触的该相同取向和顺序适用于图1至图5中公开的和本文描述的所有实施方案。

[0063] 图1的复合氧化催化剂可通过以下方式制备:用包含第一难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属盐的水性溶液的第一催化剂载体涂层沿着基底(5)的整个轴向长度L涂覆该基底,干燥并焙烧经涂覆的部分;然后用相对高浓度的一种或多种铂族金属和任选的一种或多种碱土金属组分的水溶液将涂覆有第一催化剂载体涂层的基底的仅一部分浸渍至长度 L_1 ,其中 $L_1 < L$,以形成第一催化剂载体涂层区(1),其中第二催化剂载体涂层(2)包括未浸渍的第一催化剂载体涂层。另选地,第一催化剂载体涂层本身可包含一种或多种碱土金属组分,而不是存在于浸渍介质中的此类碱土金属组分。当然,碱土金属组分也可存在于浸渍介质和第一催化剂载体涂层两者中。关于“浸渍”技术的解释,参见下文。该布置使得在成品中,具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层的该部分包含两种或更多种含有铂和钯两者的负载型铂族金属组分,铂与钯的重量比 ≥ 1 。

[0064] 另选地,图1所示的复合氧化催化剂可通过从基底(5)的第一端部以如下方式按任一顺序涂覆该基底来获得或可获得:用第一催化剂载体涂层涂覆至轴向长度 L_1 (参见图1中标记为9的项目),该第一催化剂载体涂层用于形成第一载体涂层催化剂区并且包含第一难熔金属氧化物载体材料、包含铂和钯两者的两种或更多种铂族金属组分(例如,铂和钯是仅有的铂族金属组分)以及一种或多种碱土金属组分;以及用包含第二难熔金属氧化物载体材料和一种或多种第二铂族金属以及任选的一种或多种第二碱土金属组分的第二不同的催化剂载体涂层涂覆,以用于形成轴向长度为 L_2 的第二氧化催化剂区(参见标记为11的项目),使得第一催化剂载体涂层(9)的第二端部(13)和第二催化剂载体涂层(11)的第一端部(15)彼此邻接,而在第一载体涂层和第二载体涂层之间基本上不存在任何重叠。在制备图1的实施方案的后一种方法中,应当理解,第一催化剂载体涂层区的轴向长度 L_1 与第一催化剂载体涂层(9)的轴向长度相同或基本上相同;并且第二催化剂载体涂层区的轴向长度 L_2

与第二催化剂载体涂层区的轴向长度 L_2 相同或基本上相同。

[0065] 图1和图2至图5所示的每个实施方案包括覆盖在第一催化剂载体涂层区(1)上面的多孔载体涂层覆盖层作为保护床的优选的可选特征,以减少或防止第一催化剂载体涂层区因来源于润滑剂添加剂诸如ZDDP或ZDTP的磷和/或锌沉积物而中毒。可选的保护床特征(“G”)在图1至图5的每个实施方案中以虚线示出。

[0066] 图2和图3示出了基于相同制造原理的根据本发明的复合氧化催化剂(分别为14、16),即,从基底(5)的对应于出口端部(0)的第二端部施加第二催化剂载体涂层(7),其轴向长度 L_4 小于流通式蜂窝结构基底整料(5)的总轴向长度 L (即, $L_4 < L$)。第二催化剂载体涂层包含第二难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分以及任选的一种或多种第二碱土金属组分。然后,将涂覆有第二催化剂载体涂层(7)的基底自身涂覆第一催化剂载体涂层(6),该第一催化剂载体涂层从基底(5)的相对端部-对应于入口或第一基底端部(I)-一直涂覆到基底(5)上的开始涂覆第二催化剂载体涂层的端部。第一催化剂载体涂层包含第一难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分以及任选的一种或多种第一碱土金属组分。第一催化剂载体涂层(6)的轴向涂覆长度(L_3)小于总轴向基底长度 L ,但足够长以与第二催化剂载体涂层(7)的长度(L_4)重叠,从而形成第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)以两层构造存在的区域:换句话讲,“区”。第一载体涂层和第二载体涂层的重叠区的轴向长度可被定义为“ L_5 ”,并且在图2中示出为“2”,即,第二载体涂层催化剂区;并且在图3中示出为“4”,即,第四载体涂层催化剂区。

[0067] 可以看出,包括第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)的重叠的长度为 L_5 的区包含在重叠区域中的第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)两者中存在的一种或多种铂族金属和任选的一种或多种碱土金属的量的总和。还可以看出,因为第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)的重叠区域表示其自身的区,所以包括单层的第二催化剂载体涂层(7)的该区(在图2和图3中均标记为3)将具有比紧接在前的相邻上游重叠区(图2中的区2;以及图3中的区4)更低的总铂族金属负载量,该区在第一端部(17)处由第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)的重叠区域的第二(下游或出口)端部限定,并且在第二端部处由第二基底端部(或出口端部(0))限定。

[0068] 在图2所示的布置中,第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)的重叠区是第二催化剂载体涂层区(在图2中标记为2)。第一催化剂载体涂层(6)的总长度的一部分包含比第二催化剂载体涂层区(2)更大的总铂族金属负载量(以 g/ft^3 计),该部分是第一催化剂载体涂层区(标记为1)并且在第一端部处由入口/第一基底端部(I)限定,并且在第二端部处由第二催化剂载体涂层区(2)的第一(上游,即最靠近入口端部)端部(19)限定,该点也对应于第二催化剂载体涂层(7)的第一或上游端部。还可以看出,因为图2所示的区2包括第一载体涂层(6)和第二载体涂层(7)的重叠,所以第一催化剂载体涂层(6)的轴向长度 L_3 等于第一催化剂载体涂层区(1)和第二催化剂载体涂层区(2)的轴向长度的总和。另外,存在于第一载体涂层区(1)中的第一催化剂载体涂层(6)的长度是催化剂载体涂层6的总长度减去存在于重叠区2中的第一载体涂层的长度,即 L_5 。

[0069] 在实施过程中,在图2至图5所示的每个实施方案中,第一催化剂载体涂层区(1)中的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区(2)中的总铂族金属负载量的这一特征可通过用相对高浓度的铂族金属盐(例如,在其水溶液中,并且任选地还含有一种或多种碱土

金属的水性盐)浸渍下面的第一催化剂载体涂层(6)的期望长度(8) (L_1) 来获得。“浸渍”是本领域技术人员已知的方法,并且公开于例如“Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology”,第3版,Ronald M.Heck等人,John Wiley&Sons,Inc.(2009年)第2.3段中。在图2中,第一催化剂载体涂层区(标记为1)的轴向长度 L_1 基本上是第一催化剂载体涂层(6)的长度,直到第一催化剂载体涂层(6)在点19处开始与第二催化剂载体涂层(7)重叠的点。

[0070] 在用于形成第一催化剂载体涂层(6)的载体涂层不包含铂和钯中的一者的情况下,例如浸渍介质应含有钯或铂的溶质盐,无论哪种都不存在于第一催化剂载体涂层(6)中,使得下面的第一催化剂载体涂层的期望长度(8) (L_1) 包含两种或更多种负载型铂族金属组分,该负载型铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 。当然,在任何组合中,第一催化剂载体涂层本身可包含铂、钯或铂和钯两者;并且单独地,浸渍介质可包含铂、钯或铂和钯两者,即第一催化剂载体涂层和浸渍介质的PGM含量可相同或不同,只要下面的第一催化剂载体涂层的所得期望长度(8) (L_1) 包含两种或更多种含有铂和钯两者的负载型铂族金属组分,铂与钯的重量比 ≥ 1 。在用于形成第一催化剂载体涂层(6)的载体涂层不包含一种或多种碱土金属组分的情况下,例如浸渍介质应含有一种或多种碱土金属的盐。当然,用于形成第一催化剂载体涂层(6)的载体涂层和浸渍介质两者还可能均含有一种或多种碱土金属,在这种情况下,载体涂层组合物和浸渍介质中的一种或多种碱土金属或每种碱土金属可相同或不同。

[0071] 第三催化剂载体涂层区(标记为3)在其第二(或出口(O))端部处由第二基底端部限定,并且具有轴向长度 L_6 。第三催化剂载体涂层区(3)的第一端部,即最靠近第一基底(或入口(I))端部,在上文中被定义为(17)。

[0072] 从图2所示的布置可以看出,并且如上文所述,每个催化剂载体涂层区可以部分地由催化剂载体涂层的轴向长度的仅一部分构成。因此,下面的难熔金属氧化物载体材料位于催化剂载体涂层是其一部分的催化剂载体涂层区中。因此,在催化剂载体涂层区包括催化剂载体涂层的重叠的情况下,由该重叠形成的催化剂载体涂层区中的难熔金属氧化物载体材料包括存在于该重叠中的每个催化剂载体涂层中的难熔金属氧化物载体。因此,在重叠区中的第一催化剂载体涂层中的难熔金属氧化物载体材料与第二催化剂载体涂层中的难熔金属氧化物载体材料不同的情况下,在作为整体的重叠催化剂载体涂层区中将存在两种(或更多种)难熔金属氧化物载体材料。当然,单个催化剂载体涂层还可能包含两种或更多种不同的难熔金属氧化物载体材料,在这种情况下,由单层的该催化剂载体涂层形成的催化剂载体涂层区将含有两种或更多种不同的难熔金属氧化物载体材料。类似地,如果在通过重叠在基底上形成催化剂涂层区的两个催化剂载体涂层中的每个催化剂载体涂层中的难熔金属氧化物载体材料相同,则在该重叠的催化剂载体涂层区中将只有一种难熔金属氧化物载体材料。

[0073] 图3所示的布置类似于图2所示和上文所述的布置,不同之处在于轴向长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区(标记为1)是形成的较短长度的单层的第一催化剂载体涂层(6),例如,通过用相对高浓度的一种或多种铂族金属盐以及任选的一种或多种碱土金属盐的水溶液浸渍涂覆有第一催化剂载体涂层(6)的较短长度(8)的基底(5)形成的。在该实施方案中,第二催化剂载体涂层区(标记为2)在第一端部(即,最靠近第一基底端部或入口)处由第一

催化剂载体涂层区1的第二端部(21)(例如,第一催化剂载体涂层(6)的浸渍范围(8))限定,并且在第二端部处由第一催化剂载体涂层(6)与下面的第二催化剂载体涂层(7)的重叠区域的第一端部(23)(最靠近入口端部(I))限定。通过例如用相对高浓度的一种或多种铂族金属浸渍下面的第一催化剂载体涂层来满足第一催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量的这一特征,该第一催化剂载体涂层包含一种或多种铂族金属组分。此类浸渍介质还可包含一种或多种碱土金属的水性盐。

[0074] 根据本发明的定义,第三催化剂载体涂层(标记为3)在其第二(或出口(O))端部处由第二基底端部限定。因此,在图3所示的实施方案中,由第一催化剂载体涂层(6)和第二催化剂载体涂层(7)的重叠构成的区-其轴向地位于第二催化剂载体涂层区(2)和第三催化剂载体涂层区(3)之间-被编号为第四催化剂载体涂层区并且在图3中标记为“4”。从图3可以看出,第一载体涂层(6)的轴向长度是第一催化剂载体涂层区(1)、第二催化剂载体涂层区(2)和第四催化剂载体涂层区(4)的轴向长度之和。还可以看出,区2的轴向长度是第一催化剂载体涂层(6)的总轴向长度 L_3 减去重叠区(区4)中的轴向长度(即,等于 L_5)和第一催化剂载体涂层区1的长度 L_1 。区3的轴向长度在其第二(出口(O)或下游)端部处由第二基底端部限定,并且具有轴向长度 L_6 。

[0075] 图4和图5所示的布置(分别为复合氧化催化剂18和20)分别类似于图2和图3所示的那些布置,不同之处在于,在图4和图5所示的实施方案中,首先将包含第一难熔金属氧化物载体材料、一种或多种铂族金属组分和任选的负载于其上的一种或多种第一碱土金属组分的第一载体涂层(6)在流通式蜂窝结构基底整料(5)上从入口端部(I)起涂覆到长度 L_3 。然后,将涂覆有第一催化剂载体涂层(6)的基底自身涂覆第二催化剂载体涂层(7)(即,涂覆到 $L_4 < L_1$ 的长度),该第二催化剂载体涂层从基底(5)的相对端部-对应于出口端部(O)-一直涂覆到基底(5)上的开始涂覆第一催化剂载体涂层(6)的端部。第二催化剂载体涂层(7)的轴向涂覆长度小于总轴向基底长度 L ,但足够长以与第一催化剂载体涂层(6)重叠,从而形成第二催化剂载体涂层(7)和第一催化剂载体涂层(6)以双层区存在的区域。为了避免重复,申请人参考上文给出的关于轴向区长度、区边界定义、总区铂族金属负载量、区难熔金属氧化物载体材料描述等的解释,以此类推。

[0076] 图6是根据本发明实施方案的单层(诸如第一催化剂载体涂层区的层)的示意图,该单层具有均匀或均一分布的第一铂族金属(例如,由 p 表示的铂族金属1)和不均匀(即,不均一)分布的第二铂族金属(例如,由 $\bigcirc$ 表示的铂族金属2)。

[0077] 图7是示出在本发明的单层催化剂载体涂层区的实施方案中两种铂族金属(例如,由 p 表示的铂族金属1和由 $\bigcirc$ 表示的铂族金属2)的均匀分布的示意图。

[0078] 图8A至图8D示出了包括根据本发明的第一方面的复合氧化催化剂的各种系统布置,诸如图1至图5的每个图中所公开的那些复合氧化催化剂中的任一种复合氧化催化剂。

具体实施方式

[0079] 为避免疑问,本文所述的复合氧化催化剂被称为“氧化催化剂”,因为其可在压缩点火发动机的正常贫燃操作期间氧化废气中的污染物,这产生贫废气,主要是一氧化碳和未燃烧的烃。复合氧化催化剂还可将废气中的一氧化氮氧化成二氧化氮以促进下游催化活性诸如CRT[®]效应和/或促进选择性催化还原反应,并且可通过使用所附从属权利要求中

的一项或多项的特征来增强此类NO氧化活性。由于该复合氧化催化剂优选地用于处理由柴油压缩点火发动机产生的废气,因此其也可称为“柴油氧化催化剂”。然而,在很少情况下,根据本发明的复合氧化催化剂旨在从引入废气中的额外烃产生放热,从而加热下游颗粒物过滤器并进而将其再生(即,燃烧其上截留的烟尘(主动再生))。

[0080] 复合氧化催化剂的活性不限于氧化反应,但氧化催化剂应能够在正常贫燃操作期间氧化压缩点火发动机的废气中的一种或多种污染物。例如,假设适当的条件,氧化催化剂另外能够进行还原反应,诸如使用废气中的烃作为还原剂还原氮氧化物(NO_x) (所谓的贫 NO_x 催化、 DeNO_x 催化或烃-SCR) 和/或能够暂时储存一种或多种来自废气的污染物,诸如 NO_x 和/或烃的暂时吸附。为了进一步避免疑问,使用复合氧化催化剂从注入废气中的额外烃燃料产生放热不是“正常使用”的(参见上文背景部分中关于再生频率的讨论)。即,“正常贫燃操作”是放热产生事件之间的时间间隔。

[0081] 关于NO氧化活性,优选地,复合氧化催化剂作为整体在正常使用期间在氧化催化剂操作窗口的>10% (诸如>20%、>30%、>40%或>50%) 内促进NO氧化。这与上文所讨论的WO 2009/076574中公开的氧化催化剂形成鲜明对比,其中柴油氧化催化剂在柴油氧化催化剂操作窗口的约90%内通过柴油氧化催化剂之后有效地在废气流中基本上不产生额外 NO_2 。根据本发明的复合氧化催化剂通过在氧化催化剂中包括至少一个区来做到这一点,所述至少一个区具有>1 (诸如>1.5:1或>2:1) 的铂与钯的重量比,任选地仅铂作为该特定区中存在的唯一铂族金属,即铂与钯的重量比为1:0 (或“无穷大”(∞))。任选地,对于除第一催化剂载体涂层区之外的催化剂载体涂层区,此类其他区可显示出在除第一催化剂载体涂层区之外的一个或多个区中存在较低碱土金属负载量或基本上不存在碱土金属的情况下增加的NO氧化。

[0082] 根据第一方面,第二催化剂载体涂层区可在其第二端部处由第二基底端部限定。即,复合氧化催化剂作为整体包括两个催化剂载体涂层区(参见,例如图1所示的布置)。

[0083] 制备具有两个催化剂载体涂层区的此类催化剂的方法包括根据第六发明方面的方法,其中在步骤(a)中,催化剂载体涂层沿着基底的总长度L延伸。应当理解,在该方法中,第一难熔金属氧化物载体材料与第二难熔金属氧化物载体材料相同。另选地,图1所示的复合氧化催化剂可通过从基底(5)的第一端部以如下方式按任一顺序涂覆该基底来获得或可获得:用第一催化剂载体涂层涂覆至轴向长度 L_1 (参见图1中标记为9的项目),该第一催化剂载体涂层用于形成第一载体涂层催化剂区并且包含第一难熔金属氧化物载体材料、包含铂和钯两者的两种或更多种铂族金属组分以及一种或多种碱土金属组分;以及用包含第二难熔金属氧化物载体材料和一种或多种第二铂族金属以及任选的一种或多种第二碱土金属组分的第二不同的催化剂载体涂层涂覆,以用于形成轴向长度为 L_2 的第二氧化催化剂区(参见标记为11的项目),使得第一催化剂载体涂层(9)的第二端部(13)和第二催化剂载体涂层(11)的第一端部(15)彼此邻接,而在第一载体涂层和第二载体涂层之间基本上不存在任何重叠。在制备图1的实施方案的后一种方法中,应当理解,第一催化剂载体涂层区的轴向长度 L_1 与第一催化剂载体涂层(9)的轴向长度相同或基本上相同;并且第二催化剂载体涂层区的轴向长度 L_2 与第二催化剂载体涂层区的轴向长度 L_2 相同或基本上相同。制备根据第一发明方面的双区复合氧化催化剂的方法的更多细节在上文中结合图1进行了描述。

[0084] 另选地,根据第一方面,复合氧化催化剂可包括三个或更多个催化剂载体涂层区,

其中包含第三难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分的第三催化剂载体涂层区在其第二端部处由第二基底端部限定,并且其中第三催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量小于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量。

[0085] 根据本发明的第一方面的复合氧化催化剂可包括四个催化剂载体涂层区,其中第四催化剂载体涂层区位于第二催化剂载体涂层区和第三催化剂载体涂层区之间,该第四催化剂载体涂层区包含第四难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,并且在其第一端部处由第二催化剂载体涂层区的第二端部限定以及在其第二端部处由第三催化剂载体涂层区的第一端部限定,并且其中第四催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区和第三催化剂载体涂层区中的每一者中的总铂族金属负载量。

[0086] 优选地,在根据本发明的第一方面的包括四个催化剂载体涂层区的复合氧化催化剂中,该复合氧化催化剂包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层,其中该第一催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_3 ,其中 $L_3 < L$,并且在一个端部处由第一基底端部限定;并且该第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_4 ,其中 $L_4 < L$,并且在第二端部处由第二基底端部限定,其中第四催化剂载体涂层区包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的双层重叠区域,并且其中第三催化剂载体涂层区包括不构成该重叠区域的单层的第二催化剂载体涂层。制备此类复合氧化催化剂的方法在上文中参考图3和图5所示的实施方案并进一步参考图2和图4所示的实施方案及其相关描述进行描述。

[0087] 包括三个催化剂载体涂层区的复合氧化催化剂可包括第三催化剂载体涂层区,该第三催化剂载体涂层区在其第一端部处由第二催化剂载体涂层区的第二端部限定(参见例如图2和图4所示的布置)。

[0088] 此类复合氧化催化剂可包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层,其中该第一催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_3 ,其中 $L_3 < L$,并且在一个端部处由第一基底端部限定;并且该第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_4 ,其中 $L_4 < L$,并且在第二端部处由第二基底端部限定,其中第二催化剂载体涂层区包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的双层重叠区域,并且其中第三催化剂载体涂层区包括不构成该重叠区域的单层的第二催化剂载体涂层。

[0089] 在上文所述的三区 and 四区布置中,优选地,第三催化剂载体涂层区中的一种或多种铂族金属组分基本上由铂组成。应当理解,在第三催化剂载体涂层区中的一种或多种铂族金属基本上由铂组成的情况下,在以第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠为特征的布置中,形成第三催化剂载体涂层区的第二催化剂载体涂层也基本上由铂组成。

[0090] 还应当理解,在如本文所述的具有两个区的复合氧化催化剂中,第二催化剂载体涂层区可包含一种或多种碱土金属,诸如钡和/或锶,优选钡。

[0091] 还应当理解,在如本文所述的具有三个区的复合氧化催化剂中,第二催化剂载体涂层区、第三催化剂载体涂层区或第二催化剂载体涂层区和第三催化剂载体涂层区两者可

各自包含一种或多种碱土金属,诸如钡和/或锶,优选钡。

[0092] 还应当理解,在如本文所述的具有四个区的复合氧化催化剂中,第二催化剂载体涂层区、第三催化剂载体涂层区和/或第四催化剂载体涂层区可各自包含一种或多种碱土金属,诸如钡和/或锶,优选钡。

[0093] 还应当理解,在如本文所述的具有三个区或四个区的复合氧化催化剂中,第一催化剂载体涂层、第二催化剂载体涂层和/或第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层两者可各自包含一种或多种碱土金属,诸如钡和/或锶,优选钡。

[0094] 制备根据本发明的三区或四区复合氧化催化剂的方法包括根据第六发明方面的方法,其中在步骤(a)中,催化剂载体涂层为第一催化剂载体涂层,该第一催化剂载体涂层从第一基底端部延伸到小于基底的总长度,该方法还包括在步骤(a)之前或步骤(a)之后的步骤(a'),但在任一种情况下均在步骤(b)之前进行,在步骤(b)中,将第二催化剂载体涂层施加到基底,长度为从第二基底端部延伸到小于基底的总长度,使得第一催化剂载体涂层部分地与第二催化剂载体涂层重叠或第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠,其中第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分,应当理解,包括两个重叠层的载体涂层催化剂区的铂族金属组合物包含存在于该区的两个重叠层的每个层中的总铂族金属。

[0095] 在上述方法用于制备根据本发明的具有三个或更多个区的复合氧化催化剂的情况下,应当理解,浸渍步骤的轴向长度 L_1 可确定沿轴向基底长度存在的催化剂载体涂层区的数量。这参考本文的图2、图3、图4和图5进一步解释。

[0096] 其中 L_1 小于第一基底端部与第二催化剂载体涂层的第一端部之间的轴向长度,表示第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠区域的最靠近第一基底端部的端部,该第二催化剂载体涂层区包括单层的第一催化剂载体涂层,该第二催化剂载体涂层区在一个端部处由第一催化剂载体涂层区 L_1 的第二端部限定,并且在第二端部处由第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠区域的与第一基底端部最靠近的第一端部限定。在这种情况下,第四催化剂载体涂层区由第一载体涂层和第二载体涂层的重叠区域的与第一基底端部最靠近的第一端部限定,其中就所含的铂族金属负载量(g/ft^3)而言,第一催化剂载体涂层区>第四催化剂载体涂层区>第二催化剂载体涂层区。第三催化剂载体涂层区在第二端部处由与第一催化剂载体涂层延伸自的基底端部相对的基底端部限定,并且在第一端部处由第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠区域的与第二催化剂载体涂层延伸自的端部最靠近的端部(即,也对应于第四催化剂载体涂层区的第二端部)限定。这种布置在本文的图3和图5中示出。

[0097] 其中 L_1 为与第一催化剂载体涂层的单层的轴向长度相同的长度,该长度从第一基底端部延伸直到第一催化剂载体涂层进入第二催化剂载体涂层区的重叠区域,氧化催化剂作为整体包括三个轴向布置的催化剂载体涂层区,这些催化剂载体涂层区可从第一基底端部开始依次编号为第一催化剂载体涂层区、第二催化剂载体涂层区和第三催化剂载体涂层区。

[0098] 另选地,根据本发明的具有三个或更多个催化剂载体涂层区的氧化催化剂可对用于根据第六发明方面制备氧化催化剂的方法进行如下改进来制备,该氧化催化剂具有上文所述的两个催化剂载体涂层区。第一,用第一催化剂载体涂层将基底沿着其总长度 L 涂覆。

第二,可将包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分的第二催化剂载体涂层从第一催化剂载体涂层顶部上的第一基底端部涂覆至小于总基底长度 L 的轴向长度,或者第一催化剂载体涂层可用包含一种或多种铂族金属盐和任选的一种或多种碱土金属盐的浸渍溶液从第一基底端部浸渍至小于总基底长度 L 的长度。第二催化剂载体涂层或浸渍的第一催化剂载体涂层将部分地形成沿着基底轴向布置的三个催化剂载体涂层区中的中间或第二区。第三,作为第一催化剂载体涂层区 L_1 的包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分的第三催化剂载体涂层可从第二催化剂载体涂层顶部上的第一基底端部涂覆(或者在区长度 L_1 对应于第一催化剂载体涂层区的浸渍第一载体涂层上浸渍)至小于第二催化剂载体涂层的轴向长度或上述第二步骤的第一浸渍的轴向长度。应当理解,只要在 L_1 中作为整体的层和浸渍溶液的组合包含重量比 ≥ 1 的铂和钯两者,那么第一催化剂载体涂层区 L_1 的铂族金属含量就包括下面的第一催化剂载体涂层、第二催化剂载体涂层或浸渍溶液以及第三催化剂载体涂层或浸渍溶液的铂族金属组合物的组合。一种或多种碱土金属组分可存在于第一施加步骤、第二施加步骤和/或第三施加步骤的载体涂层或浸渍步骤中。

[0099] 优选的是,至少第三步骤作为浸渍进行至对应于第六发明方面的步骤(b)的长度 L_1 。这是因为多层叠层涂层减小了用于允许气体通过的基底开放正面区域的横截面积,从而不期望地增加了系统中的背压。因此,复合氧化催化剂是优选的,其中至少一个催化剂载体涂层区由下面的催化剂载体涂层的浸渍步骤形成,优选地第三步骤对应于形成第一催化剂载体涂层区。

[0100] 在用于车辆压缩点火发动机的排气系统中时,包括第一催化剂载体涂层区的根据本发明第一方面的氧化催化剂的第一基底端部取向到上游侧,即最靠近发动机。即,第一基底端部可被限定为第一上游入口基底端部,并且第二基底端部可被限定为第二下游基底(或出口)端部。

[0101] 铂族金属负载量

[0102] 一般来讲,根据本发明的复合氧化催化剂中的每个催化剂载体涂层区包含选自铂、钯、铑、铱、钌以及它们中任何两种或更多种的混合物或合金的一种或多种、或两种或更多种铂族金属组分,但是第一催化剂载体涂层区的情况除外,该第一催化剂载体涂层区根据本发明的第一方面包含铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 。其中催化剂载体涂层区-除第一催化剂载体涂层区之外-仅包含一种铂族金属,优选地其为铂,即,一种或多种铂族金属组分基本上由铂组成或由铂组成。

[0103] 具体地讲,第一催化剂载体涂层区和/或第一催化剂载体涂层中的两种或更多种铂族金属组分包括铂和钯两者,例如,两种或更多种铂族金属组分基本上由铂和钯组成或由铂和钯组成。优选地,存在于第一催化剂载体涂层区和/或第一催化剂载体涂层中的仅有的铂族金属是铂和钯。应当理解,在第一催化剂载体涂层包含铂和钯两者的情况下,包括第一催化剂载体涂层的任何催化剂载体涂层区也将包含铂和钯。

[0104] 进一步优选的是,第二催化剂载体涂层区中的一种或多种铂族金属组分包括(即有意地包括)铂,诸如铂和钯两者,或者铂可以是存在于第二催化剂载体涂层区中的仅有铂族金属,例如,第二催化剂载体涂层区中的一种或多种铂族金属组分由铂组成;或者第二催化剂载体涂层区中的多于一种铂族金属组分由铂和钯两者组成。任选地,第二催化剂载体

涂层区中铂的含量大于该区中负载于难熔金属氧化物载体材料上的总金属的1重量%,该总金属包括铂族金属和贱金属(例如碱土金属)。该特征旨在区分在上文背景技术部分中公认的W0 2009/076574的公开内容。

[0105] 优选地,在基底包括三个或更多个催化剂载体涂层区的情况下,第三催化剂载体涂层区或第二催化剂载体涂层包含铂,即有意地包含铂,诸如铂和钯两者,或者铂可以是存在于第三催化剂载体涂层区或第二催化剂载体涂层中的仅有铂族金属。任选地,第三催化剂载体涂层区中铂的含量大于该区中负载于难熔金属氧化物载体材料上的总金属的1重量%,该总金属包括铂族金属和贱金属(例如碱土金属)。该特征旨在区分在上文背景技术部分中公认的W0 2009/076574的公开内容。

[0106] 在优选的布置中,铂是第二催化剂载体涂层中仅有的铂族金属,即,第二催化剂载体涂层中的一种或多种铂族金属组分由铂组成(Pt:Pd重量比为1:0),因为该特征为下游催化剂功能的操作提供了更稳定的NO₂生成,特别是在其中第二催化剂载体涂层与第一催化剂载体涂层重叠的布置中,如图4和图5所示。因此,对于稳定的NO₂生成,其中第二催化剂载体涂层中的一种或多种铂族金属组分由铂组成的布置是优选的,其中第二催化剂载体涂层与第一催化剂载体涂层重叠。在其中铂是存在于第三催化剂载体涂层区或第二催化剂载体涂层中的仅有铂族金属(即,Pt:Pd重量比为1:0)的优选布置中,第三催化剂载体涂层区或第二催化剂载体涂层包含铂(参见下文)。

[0107] 优选地,第二催化剂载体涂层区包含铂和钯两者,例如,第二催化剂载体涂层区中的多于一种铂族金属组分由铂和钯组成,因为该特征改善了烃漏失控制。

[0108] 因此,一般来讲,为了区分上文背景技术部分中公认的W02009/076574的公开内容,在催化剂载体涂层区的第二端部处由基底的第二(出口)端部限定的任何催化剂载体涂层区有意地包含铂,其中,任选地,该催化剂载体涂层区中铂的含量大于该区中负载于难熔金属氧化物载体材料上的总金属的1重量%,该总金属包括铂族金属和贱金属(例如碱土金属)。

[0109] 通常,作为整体的基底上的总铂族金属负载量(以元素金属计算)为5至60g/ft³,优选地为8至50g/ft³,以应用于重型柴油发动机排气系统。

[0110] 作为整体的基底上的Pt:Pd的重量比(以元素金属计算)优选地为3:2至9:1,优选地2:1至7:1,最优选地3:1至5:1。

[0111] 第一催化剂载体涂层区中的铂族金属负载量(以元素金属计算)优选地小于100g/ft³,优选地25-75g/ft³,以及最优选地35-65g/ft³。应当理解,第一催化剂载体涂层区可包含第一催化剂载体涂层(通常为单层的第一催化剂载体涂层)中的“下面的”铂族金属负载量,该第一催化剂载体涂层随后在干燥和煅烧之前用铂族金属盐的高浓度溶液浸渍。因此,第一催化剂载体涂层区是来自第一催化剂载体涂层和浸渍溶液两者的铂族金属负载量的组合。

[0112] 作为整体的第二催化剂载体涂层区和后续催化剂载体涂层区中的铂族金属负载量,即除第一催化剂载体涂层区之外的催化剂载体涂层区中的总铂族金属(以元素金属计算),可取决于所使用的实施方案。因此,例如,在仅包括总共两个区的实施方案中,诸如图1所示,第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量优选地为1至10g/ft³。

[0113] 然而,在包括三个催化剂载体涂层区的实施方案中,其中第二催化剂载体涂层区

包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠区域(例如,参见图2和图4中的实施方案)-或包括四个催化剂载体涂层区的实施方案,其中第四催化剂载体涂层区包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠区域(例如,参见图3和图5中的实施方案)-第二(或第四)催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量可为10至40g/ft³,优选地15至35g/ft³。

[0114] 在包括三个或四个催化剂载体涂层区(诸如图2至图5的任一个图中所示的那些)的实施方案中,第三催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量可为1至30g/ft³,优选地5至20g/ft³。

[0115] 在包括四个催化剂载体涂层区的实施方案中,诸如图3或图5中所示的那些,第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量可为1至30g/ft³,优选地5至20g/ft³。然而,第二催化剂载体涂层区中的总载体涂层负载量总是大于第三催化剂载体涂层区中的总载体涂层负载量。

[0116] 一种或多种碱土金属组分和/或负载于难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种铂族金属组分可在与难熔金属氧化物载体材料形成载体涂层之前预固定到难熔金属氧化物载体材料,并且因此将存在于整个涂覆有此类载体涂层的任何载体涂层中。然而,在一个优选的方法中,一种或多种铂族金属组分的溶质盐和任选的一种或多种第一碱土金属组分的溶质盐存在于例如水性载体涂料浆液中,该水性载体涂料浆液还含有“新制”难熔金属氧化物材料并且被施用到基底,并且在将该载体涂料浆液涂覆到基底上之后,通过干燥和煅烧过程将一种或多种铂族金属组分和一种或多种第一碱土金属组分固定到难熔金属氧化物载体材料。所谓“新制难熔金属氧化物材料”是指尚没有铂族金属组分和/或碱土金属组分被预固定到难熔金属氧化物组分。该方法优选的,因为它的能量密集度较低,即,它避免了首先制备负载型预固定难熔金属氧化物产品,然后使用该预固定产品制备用于涂覆的载体涂料浆液的两步过程。此外,发明人已发现,对于放热产生可能有利的是,至少第一催化剂载体涂层在其整个厚度(即,垂直于基底表面的方向代表催化剂层的厚度)具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种碱土金属组分的不均匀分布。该有利特征是不能获得的或不能获得与实现在铂族金属或碱土金属预固定到难熔金属氧化物载体材料情况下的期望效果相同的程度。

[0117] 关于申请人的发明的这一方面的解释,参见下文。

[0118] 根据第六发明方面,也在下文讨论,第一催化剂载体涂层区通过以下步骤获得或可部分地通过以下步骤获得:

[0119] (a) 将催化剂载体涂层施加到该基底表面,长度为从该基底的一个端部延伸,该催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分;以及

[0120] (b) 在一个端部处由第一基底端部限定的长度为L₁的区中,用含有一种或多种铂族金属的溶液浸渍该催化剂载体涂层。

[0121] 因此,应当理解,在催化剂载体涂层(例如,包含负载于难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种铂族金属组分的第一催化剂载体涂层)自身浸渍有包含一种或多种铂族金属组分的溶液的情况下,所得区的铂族金属组合物为下面的催化剂载体涂层与浸渍溶液的组合物。因此,例如,作为整体的第一催化剂载体涂层区中的铂与钨质量(即,重量)比由来源于催化剂载体涂层(即,第一催化剂载体涂层)和浸渍溶液两者的总铂和钨得出。

[0122] 还应当理解,根据第六发明方面,在步骤(a)中,催化剂载体涂层为第一催化剂载体涂层,该第一催化剂载体涂层从第一基底端部延伸到小于基底的总长度,该方法还包括在步骤(a)之前的步骤(a'),但在任一种情况下均在步骤(b)之前进行,在步骤(b)中,将第二催化剂载体涂层施加到基底,长度为从第二基底端部延伸到小于基底的总长度,使得第一催化剂载体涂层部分地与第二催化剂载体涂层重叠或第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠,其中第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分。

[0123] 如上文关于图4和图5所讨论的,优选地,第一催化剂载体涂层从第一基底端部延伸,并且第二催化剂载体涂层从第二基底端部延伸,由此第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠。

[0124] 根据本发明,第一催化剂载体涂层区包含铂(Pt)和钯(Pd)两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 。尽管通常期望相对于铂减少复合氧化催化剂中钯的量以降低催化剂中铂族金属的总成本,如可从下文实施例9中的样品9.5看出,但申请人的实验数据表明,从第一催化剂载体涂层区中完全除去钯而不会不利地影响催化剂老化时的放热产生功能是不可取的。就这一点而言,实施例9中的样品9.5表明,在Pt: Pd重量比为2:1的下面的载体涂层用不含钯(即, Pt: Pd重量比为1:0)的浸渍介质浸渍以形成Pt: Pd重量比大致为47:1的第一催化剂载体涂层区的情况下,所得催化剂促进放热的能力受到损害,即,第一催化剂载体涂层区对老化不太稳定。然而,尽管不太优选,但实施例9中的样品9.5仍然是用于本发明目的的有效复合氧化催化剂。

[0125] 然而,通常优选的是,第一催化剂载体涂层区中铂(Pt)与钯(Pd)的重量比为10:1 $\geq 1:1$,优选地10:1 $\geq 1.5:1$ 或6:1 $\geq 1.5:1$,更优选地4:1 $\geq 1.5:1$,例如6:1 $\geq 2:1$ 、4:1 $\geq 1.5:1$ 或2:1 $\geq 1:1$,这是因为实施例9还表明,对于具有第一催化剂载体涂层区的老化复合氧化催化剂,在 $<500^{\circ}\text{C}$ 的入口温度下的放热失败温度($^{\circ}\text{C}$)测试是类似的,该第一催化剂载体涂层区通过用Pt: Pd重量比为1:1、2:1、3:1和4:1的浸渍介质浸渍Pt: Pd重量比为2:1的下面的催化剂载体涂层得到。还发现,与碱土金属组分结合, Pt: Pd $\geq 1:1$ 重量比特征改善了放热起燃温度(起燃温度降低),从而允许在主动和主动-被动再生系统中来自较低废气温度的放热产生增加。

[0126] 应当理解,在第一催化剂载体涂层区包含更高的Pt: Pd重量比(例如, $\geq 1.5:1$,诸如优选的10:1 $\geq 1.5:1$ 范围,或与出口区(例如,第三催化剂载体涂层区)结合时 $\geq 2:1$)的情况下,可获得用于等同功能的根据本发明的复合氧化催化剂中总铂族金属成本进一步降低(因为钯的按重量计当前成本显著大于铂的按重量计当前成本),该出口区在一个端部处由包含预形成的、掺杂有锰的混合镁铝金属氧化物的复合氧化催化剂基底的出口端部限定。具有包含该组合物的出口区的复合氧化催化剂已在实施例8中示出以改善放热性能,并且可使得能够在出口区或部分地形成出口(第三催化剂载体涂层)区的第二催化剂载体涂层中使用较少量的铂族金属。

[0127] 优选地,特别是在包括三个或更多个催化剂载体涂层区的实施方案中,第二催化剂载体涂层区中的一种或多种铂族金属包含铂和钯两者。在特别优选的特征中,第二催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比大于第一催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比。与第二催化剂载体涂层区中的铂族金属负载量结合,第二催化剂载体涂层区中的该Pt: Pd质量比的

优点在于,催化剂改善了烃漏失控制、CO氧化和NO氧化。

[0128] 就这一点而言,在由两个区组成的实施方案中,例如,如图1所示-允许与生产方法(参见下文“定义”部分)的任何重叠-优选地,第二催化剂载体涂层区包含富含Pt的PGM组合物,该PGM组合物包含钯,优选地重量比 $\geq 10:1$ 、 $\geq 5:1$ 、 $\geq 3:1$ 或 $\geq 2:1$ 。与Pt:Pd $\geq 1:1$ 的第一催化剂载体涂层区结合,已发现该特征是有利的,因为已发现纯Pt(即,Pt:Pd重量比为1:0)的第二催化剂载体涂层区对老化催化剂中的放热起燃和HC漏失是有害的。就这一点而言,在第二催化剂载体涂层区中除Pt之外还存在Pd可改善第二催化剂载体涂层区的老化稳定性,即通过老化保持氧化活性。然而,与锰结合,已发现第二催化剂载体涂层区中1:0的Pt:Pd重量比有利于NO氧化(参见实施例8和下文)。

[0129] 在根据本发明的包括三个催化剂载体涂层区的复合氧化催化剂中,铂与钯的质量比优选地从第一催化剂载体涂层区到第二催化剂载体涂层区再到第三催化剂载体涂层区是增加的。这可例如在图2和图4所示的实施方案中实现,其中第二催化剂载体涂层(7)具有比第一催化剂载体涂层更高的Pt:Pd质量比,优选地1:0的质量比,即仅Pt并且基本上不含Pd,使得第三催化剂载体涂层区(3)中的单层的第二催化剂载体涂层具有布置在基底上的任何催化剂载体涂层区的最高Pt:Pd比率。然而,与仅包括两个催化剂载体涂层区的复合氧化催化剂结合所述的那些注释相同的注释也适用,即,第三催化剂载体涂层区的老化稳定性可通过包含一些钯(例如, $\geq 10:1$ 、 $\geq 5:1$ 、 $\geq 3:1$ 或 $\geq 2:1$)来改善,同时仍然保持从第一催化剂载体涂层区到第二催化剂载体涂层区再到第三催化剂载体涂层区增加的铂与钯质量比的优选布置。在三区复合氧化催化剂的上下文中,还提到在第三催化剂载体涂层区(3)中还包含锰的益处(参见实施例8和下文)。

[0130] 此外,在具有四个催化剂载体涂层区的复合氧化催化剂中,在第一催化剂载体涂层区之后的入口端部处、沿着基底长度L串联排列的每个连续催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比大于在紧接在前面的催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比。这可例如在图3和图5所示的实施方案中再次实现,其中第二催化剂载体涂层(7)具有比第一催化剂载体涂层更高的Pt:Pd质量比,优选地1:0的质量比,即仅Pt并且基本上不含Pd,使得第三催化剂载体涂层区(3)中的单层的第二催化剂载体涂层具有任何催化剂载体涂层区的最高Pt:Pd比率。然而,与仅包括两个催化剂载体涂层区的复合氧化催化剂结合所述的那些注释相同的注释也适用,即,第三催化剂载体涂层区的老化稳定性可通过包含一些钯(例如, $\geq 10:1$ 、 $\geq 5:1$ 、 $\geq 3:1$ 或 $\geq 2:1$)来改善,同时仍然保持从第一催化剂载体涂层区到第二催化剂载体涂层区再到第三催化剂载体涂层区增加的铂与钯质量比的优选布置。在四区复合氧化催化剂的上下文中,还提到在第三催化剂载体涂层区(3)中还包含锰的益处(参见实施例8和下文)。

[0131] 应当理解-在根据本发明的四区复合氧化催化剂的上下文中-“在第一催化剂载体涂层区之后的入口端部处、沿着基底长度L串联排列的每个连续催化剂载体涂层区中的特征大于在紧接在前面的催化剂载体涂层区中的特征”是与图3和图5中的催化剂载体涂层区的编号不同的顺序。即,在图3和图5中,从第一催化剂载体涂层区(1)起的载体涂层催化剂区编号顺序为1 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 4 $\rightarrow$ 3。这是因为第三催化剂载体涂层区(3)在第二端部处由第二基底端部(或出口端部)限定。然而,“在第一催化剂载体涂层区之后的入口端部处、沿着基底长度L串联排列的每个连续催化剂载体涂层区中的特征大于在紧接在前面的催化剂载体涂层区中的特征”要求,例如,在第四催化剂载体涂层区中Pt:Pd的质量比大于在紧接在前面的

第二催化剂载体涂层区 (2) 中Pt: Pd的质量比, 并且在第三催化剂载体涂层区 (3) 中Pt: Pd的质量比大于在紧接在前面的第四催化剂载体涂层区 (4) 中Pt: Pd的质量比。

[0132] 优选地, 第二催化剂载体涂层区中的一种或多种铂族金属包含铂和钯两者, 其中铂与钯的质量比 $>1:1$, 优选地 $10:1 > 3:2$, 诸如 $5:1 > 3:2$ 。

[0133] 通常, 第一催化剂载体涂层区或第一催化剂载体涂层不包含铈。

[0134] 可以优选的是, 第二催化剂载体涂层区或第二催化剂载体涂层不包含铈。

[0135] 第三催化剂载体涂层区或第四催化剂载体涂层区可不包含铈。

[0136] 还可以优选的是, 根据本发明的复合氧化催化剂基本上完全不含铈。

[0137] 发明人还发现, 在一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上不均匀分布的情况下, 可存在改善放热产生的优点。这将在下面的标题下更详细地讨论。

[0138] 碱土金属组分

[0139] 应当理解, 根据本发明的复合氧化催化剂中的碱土金属的目的不是储存 NO_x 以供稍后通过上述贫 NO_x 催化过程释放和还原。这是特别设计的催化剂的称为贫 NO_x 捕集器 (LNT) 的目的, 该催化剂还可包括碱土金属、铂族金属和任选的二氧化铈、掺杂的二氧化铈或二氧化铈混合氧化物组分, 但该LNT必须与特别编程的发动机控制单元联合使用。该发动机控制以其中 NO_x 被吸收在LNT上的贫化学计量运行模式和其中含有额外还原物质 (诸如CO和/或烃) 的富废气脉冲与LNT接触从而解吸所吸收的 NO_x 并通过铂族金属上的贫 NO_x 催化反应将其还原的运行模式运行。在LNT的使用中, 贫/富循环的频率为大约60秒贫和5秒富。LNT的脱硫不太频繁, 但富集期可能更长。然而, 脱硫事件的控制也需要特别编程的发动机控制单元。

[0140] 本发明的复合氧化催化剂可以在至少两个重要方面与LNT区分开来。首先, LNT不用于处理来自重型柴油发动机的废气, 而该废气使用SCR催化剂。这主要是因为用于重型柴油车的LNT催化剂将需要非常大, 以至于所需铂族金属的成本会使催化剂的成本高得令人望而却步。其次, 优选地, 本发明的复合氧化催化剂基本上不含二氧化铈、掺杂的二氧化铈或二氧化铈混合氧化物或复合氧化物组分。

[0141] 根据第一发明方面, 第一催化剂载体涂层区包含负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属组分。发明人已经发现, 出于从烃燃料产生放热的目的, 碱土金属组分 (优选地包括钡) 的存在将HC转化率改善到这样的程度, 该程度使得第一催化剂载体涂层区中一种或多种铂族金属的量可减少大约 $7\text{g}/\text{ft}^3$ 并且仍然具有相同的活性。据信, 第一催化剂载体涂层区中相对高的铂族金属负载快速开始并加速放热反应, 而一种或多种碱土金属的存在例如通过减少烧结并改善热耐久性来稳定PGM。

[0142] 第一催化剂载体涂层区中的一种或多种碱土金属组分优选地为钡 (Ba) 或锶 (Sr), 优选地为Ba, 例如第一催化剂载体涂层区中的一种或多种第一碱土金属组分由钡组成。

[0143] 钡优于其他碱土金属的原因在下文标题“碱土金属组分和/或铂族金属组分在载体涂层中的不均匀分布”下解释。

[0144] 第一催化剂载体涂层区中的总碱土金属组分负载量可为以元素金属计算的 $10\text{--}100\text{g}/\text{ft}^3$, 优选地 $20\text{--}80\text{g}/\text{ft}^3$ 。过多的碱土金属组分可能对放热产生有害。就这一点而言, 碱土金属组分的总质量与铂族金属 (PGM) 组分的总质量的比率可为 $1:1$ 至 $1:2$, 优选地 $1:1$ 至 $50:80$ 。

[0145] 根据第六发明方面的方法,一种或多种第一碱土金属组分可存在于步骤(a)中施加的催化剂载体涂层中和/或步骤(b)的浸渍溶液中,但优选存在于第六发明方面的步骤(a)的催化剂载体涂层(例如,第一催化剂载体涂层)中。这是因为,在碱土金属(例如,钡)盐存在于步骤(b)的浸渍介质中的情况下,使用优选的pH范围控制浸渍介质中铂族金属盐的使用可能更难控制它们,因此许多碱土金属盐通过芯吸而从目标第一催化剂载体涂层区迁移出来。由于可以更好地控制最终碱土金属在成品中的位置,其中碱土金属组分存在于载体涂层中,然后在涂覆后被干燥并煅烧,因此该替代方案是优选的。

[0146] 应当理解,在第六发明方面的步骤(a)中施加包含一种或多种碱土金属的催化剂载体涂层(例如,第一催化剂载体涂层),并且在第六发明方面的步骤(b)中用包含一种或多种碱土金属组分的溶液浸渍催化剂载体涂层本身的情况下,所得浸渍区的组成为在下面的催化剂载体涂层和浸渍溶液中的碱土金属组分的含量的组合。

[0147] 第二催化剂载体涂层区还可包含一种或多种碱土金属组分,优选地包含钡。这可来源于存在于步骤(a)的第六发明方面的催化剂载体涂层(例如,第一催化剂载体涂层)中的一种或多种第一碱土金属组分(优选钡),或者其中复合氧化催化剂包括第三或第四催化剂载体涂层区、第二催化剂载体涂层。存在于第二催化剂载体涂层中的一种或多种碱土金属组分在本文中可称为一种或多种第二碱土金属组分。第三和第四催化剂载体涂层还可包含一种或多种第二碱土金属组分,优选钡。

[0148] 发明人还发现,在一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上不均匀分布的情况下,可存在改善至少来自第一催化剂涂层区的放热产生的优点。这将在下面的标题下更详细地讨论。

[0149] 难熔金属氧化物载体材料

[0150] 第一和/或第二催化剂载体涂层的第一、第二、第三或第四难熔金属氧化物载体材料各自通常选自氧化铝、氧化镁、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈以及它们中的两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物。原则上,任何合适的难熔金属氧化物载体材料均可用作第一难熔金属氧化物载体材料。第一或第二催化剂载体涂层的第一、第二、第三或第四难熔金属氧化物载体材料中的每一者或该难熔金属氧化物载体材料的载体材料可彼此相同或彼此不同。然而,应当理解,在图1所示的复合氧化催化剂可为在第一端部处浸渍到轴向长度 L_1 以限定第一催化剂载体涂层区(1)和第二催化剂载体涂层区(2)的长度为 L 的单个载体涂层的情况下,第一催化剂载体涂层区和第二催化剂载体涂层区中的难熔金属氧化物载体材料将是相同的。

[0151] 此外,在图2至图5所示的包括三个和四个催化剂载体涂层区的实施方案中,如果在第一催化剂载体涂层(6)中使用的难熔金属氧化物载体材料是“X”,则因为第一、第二和(如果存在)第四催化剂载体涂层区仅包括第一催化剂载体涂层(6)的整个长度 L_3 的一部分,第一、第二和(如果存在)第四催化剂载体涂层区中的每一者将各自包含难熔金属氧化物载体材料“X”,即,第一、第二和(如果存在)第四难熔金属氧化物载体材料将是相同的。类似地,在图2至图5所示实施方案中的第二催化剂载体涂层(7)包含难熔金属氧化物载体材料“Y”的情况下,第三催化剂载体涂层区和(如果存在)包括重叠区域的第二或第四催化剂载体涂层区仅包括第二催化剂载体涂层(7)的整个长度 L_4 的一部分,因此这些区中的每个区将包含难熔金属氧化物载体材料“Y”。

[0152] 优选的是,难熔金属氧化物载体材料选自氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈以及它们中的两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物,最优选地选自氧化铝、二氧化硅和氧化锆以及它们中的两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物。混合氧化物或复合氧化物包括二氧化硅-氧化铝和二氧化铈-氧化锆,最优选地二氧化硅-氧化铝。优选地,难熔金属氧化物载体材料不包含二氧化铈或混合氧化物或包含二氧化铈的复合氧化物。更优选地,难熔氧化物选自氧化铝、二氧化硅和二氧化硅-氧化铝。难熔氧化物可为氧化铝。难熔氧化物可为二氧化硅。难熔氧化物可为二氧化硅-氧化铝。

[0153] 因为第一催化剂载体涂层区包含负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属组分,优选地,第一催化剂载体涂层区或下面的催化剂载体涂层(例如,第一催化剂载体涂层)的第一难熔金属氧化物载体材料包含掺杂有杂原子组分的氧化铝或基本上由掺杂有杂原子组分的氧化铝组成。杂原子组分通常包含硅、锰(参见下文)、镁、钡、镧、铈、钛或锆或它们中的两种或更多种的组合。杂原子组分可包含或基本上由以下组成,或由以下组成:硅的氧化物、锰的氧化物、镁的氧化物、钡的氧化物、镧的氧化物、铈的氧化物、钛的氧化物或锆的氧化物。更优选地,掺杂有杂原子组分的氧化铝为掺杂有二氧化硅的氧化铝或掺杂有氧化镁的氧化铝或掺杂有氧化锰的氧化铝。甚至更优选地,掺杂有杂原子组分的氧化铝为掺杂有二氧化硅的氧化铝。掺杂有杂原子组分的氧化铝可使用本领域已知的方法或例如通过US 5,045,519中所述的方法来制备。

[0154] 包含掺杂剂可稳定难熔金属氧化物载体材料或促进负载型铂族金属的催化反应。通常,该掺杂剂可选自锆(Zr)、钛(Ti)、硅(Si)、钇(Y)、镧(La)、铈(Pr)、钐(Sm)、钕(Nd)、钡(Ba)以及它们的氧化物。一般来讲,掺杂剂不同于难熔金属氧化物(即,难熔金属氧化物的阳离子)。因此,例如,当难熔金属氧化物为二氧化钛时,则掺杂剂不是钛或其氧化物。

[0155] 当难熔金属氧化物载体材料掺杂有掺杂剂时,则通常难熔金属氧化物载体材料包含总量为0.1重量%至10重量%的掺杂剂。掺杂剂的总量优选地为0.25重量%至7重量%,更优选地为2.5重量%至6.0重量%。优选地,掺杂剂为二氧化硅,因为包含与铂族金属和碱土金属结合的此类载体材料的氧化催化剂促进氧化反应,诸如CO和烃氧化。

[0156] 当难熔金属氧化物载体材料为二氧化硅-氧化铝时,则通常该难熔氧化物基本上由下列组成:20重量%至95重量%的氧化铝和5重量%至80重量%的二氧化硅(例如,50重量%至95重量%的氧化铝和5重量%至50重量%的二氧化硅),优选地35重量%至80重量%的氧化铝和20重量%至65重量%的二氧化硅(例如,55重量%至80重量%的氧化铝和20重量%至45重量%的二氧化硅),甚至更优选地45重量%至75重量%的氧化铝和25重量%至55重量%的二氧化硅。具有较高二氧化硅含量(例如,大约30重量%的二氧化硅含量)的二氧化硅-氧化铝可为作为整体的复合氧化催化剂提供更大的硫耐受性。

[0157] 当难熔氧化物为二氧化铈-氧化锆,则通常二氧化铈-氧化锆基本上由下列组成:20重量%至95重量%的二氧化铈和5重量%至80重量%的氧化锆(例如,50重量%至95重量%的二氧化铈和5重量%至50重量%的氧化锆),优选地35重量%至80重量%的二氧化铈和20重量%至65重量%的氧化锆(例如,55重量%至80重量%的二氧化铈和20重量%至45重量%的氧化锆),甚至更优选地45重量%至75重量%的二氧化铈和25重量%至55重量%的氧化锆。

[0158] 通常,第一和第二催化剂载体涂层包含0.1至3.5g in⁻³(例如,0.25至3.0g in⁻³),

优选地 0.3 至 2.5g in^{-3} ,还更优选地 0.5 至 2.0g in^{-3} ,并且甚至更优选地 0.6 至 1.75g in^{-3} (例如, 0.75 至 1.5g in^{-3})的第一难熔金属氧化物载体材料量。

[0159] 一般来讲,用于本发明的难熔金属氧化物载体材料为颗粒形式。第一载体材料可具有 $\leq 50\mu\text{m}$,优选地 $\leq 30\mu\text{m}$,并且更优选地 $\leq 20\mu\text{m}$ 的 D_{90} 粒度(如通过常规激光衍射技术所确定的)。选择难熔金属氧化物载体材料的粒度分布以有助于粘附至基底。颗粒通常通过研磨获得。

[0160] 另外,第一或第二催化剂载体涂层的第一、第二、第三或第四难熔金属氧化物载体材料中的每一者或该难熔金属氧化物载体材料中的该载体材料或每种载体材料可包含或可不包含烃吸附剂或基本上由烃吸附剂组成。烃吸附剂可选自沸石、活性炭、多孔石墨以及它们中的两种或更多种的组合。如果存在,优选的是,烃吸附剂为沸石,最优选地为硅铝酸盐沸石。

[0161] 当载体材料包含烃吸附剂时,则通常烃吸附剂的总量为 0.05 至 3.00g in^{-3} ,具体地讲 0.10 至 2.00g in^{-3} (例如, 0.2 至 0.8g in^{-3})。

[0162] 当烃吸附剂为沸石时,则优选地每种沸石为中孔沸石(例如,具有十个四面体原子的最大环尺寸的沸石)或大孔沸石(例如,具有十二个四面体原子的最大环尺寸的沸石)。

[0163] 合适的沸石或沸石类型的示例包括八面沸石(FAU)、斜发沸石、丝光沸石、硅沸石(MFI)、镁碱沸石、沸石X(FAU)、沸石Y(FAU)、超稳定沸石Y(FAU)、AEI沸石、ZSM-5沸石、ZSM-12沸石(MTW)、ZSM-20沸石、ZSM-34沸石、CHA沸石、SSZ-13沸石、SAPO-5沸石(AFI)、钾沸石、 β 沸石或铜CHA沸石。如果存在,沸石优选地为ZSM-5(中孔沸石)、 β 沸石(大孔沸石)或Y沸石(大孔沸石)。如果存在,Y沸石或 β 沸石是优选的,其中 β 沸石是最优选的。

[0164] 然而,根据本发明,优选的是氧化催化剂(不包括任何磷和/或锌保护床层,有关其特征的解释,参见下文)根本不包含烃吸附剂,特别是沸石,因为沸石可在放热产生事件期间发生水热降解,使得它们的加入不太理想。在用于重型车的氧化催化剂中包含烃吸附剂也是不太必要的,因为从重型柴油发动机排放的废气温度在使用中很少波动到低于期望烃吸附以改善总体循环烃转化的温度。

[0165] 催化剂载体涂层区长度

[0166] 在仅包括两个催化剂载体涂层区的实施方案中,诸如图1所示,第一催化剂载体涂层区的长度可为总基底长度的 $<50\%$,优选地 20% 至 40% 。

[0167] 然而,在包括三个或四个催化剂载体涂层区(例如,图2至图5的任一个图中所示的那些)的实施方案中,第一载体涂层区的长度可为总基底长度(L)的 15% 至 35% 。

[0168] 在包括三个或四个催化剂载体涂层区(例如,图2至图5的任一个图中所示的那些)的实施方案中,第一和第二催化剂载体涂层(6、7)的重叠区域的长度,即,图2和图4中的第二催化剂载体涂层区的长度或图3和图5中的第四催化剂载体涂层区的长度可为总基底长度(L)的 10% 至 40% ,优选地 10% 至 30% 。

[0169] 在包括三个或四个催化剂载体涂层区(例如,图2至图5的任一个图中所示的那些)的实施方案中,第三催化剂载体涂层区的长度可为总基底长度(L)的 10% 至 40% ,更优选地为总基底长度(L)的 15% 至 35% ,诸如 20% 至 30% 。

[0170] 在包括四个催化剂载体涂层区(例如,图3和图5所示的那些)的实施方案中,图3和图5中的第二催化剂载体涂层区可为总基底长度(L)的 1% 至 40% ,优选 5% 至 30% 。

[0171] 在特别优选的实施方案中,首先将入口催化剂载体涂层6涂覆在基底上至大约80%L的长度,然后将出口催化剂载体涂层7涂覆在基底上至大约50%L的长度,即与催化剂载体涂层6重叠30%L。第一载体涂层区的长度可以是总基底长度(L)的15%至35%。

[0172] 由于基底长度可变化,因此通常更有用的是通过其相对于总轴向基底长度的轴向长度(即,作为百分比或分数)来指代第一、第二以及(如果存在)第三和第四催化剂载体涂层区的长度。一般来讲,应用于本发明的基底的长度为3至6英寸(包括3和6英寸),更典型地为4至6英寸。因此,可通过参考百分比区长度 $\times$ 总基底长度(L)来指代载体涂层长度或载体涂层区长度。

[0173] 碱土金属组分和/或铂族金属组分在载体涂层中的不均匀分布

[0174] 该方面在图6和图7中示出,并且在上文对附图的描述中进行了简要描述。

[0175] 在第一发明方面,第一催化剂载体涂层区可具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布,如通过电子探针显微分析(EPMA)所确定的,其中所述一种或多种铂族金属组分和/或第一碱土金属组分的浓度在朝向该基底表面的垂直方向上减小,如通过EPMA所确定的。

[0176] 已发现,可在单个层内实现一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的不均匀垂直分布。因此,可通过使用单层或较少的层来获得与分层相关的有益效果,以实现这些组分通过催化剂层的不均匀垂直分布。

[0177] 在本发明的复合氧化催化剂中,第一催化剂载体涂层区可在垂直于基底表面的方向上具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的不均匀分布,任选地存在于单层中,例如催化剂载体涂层,诸如第一催化剂载体涂层(即,催化剂层不包括多个层)。

[0178] 优选地,催化剂载体涂层具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种碱土金属组分在其整个厚度(即,垂直于基底表面的方向表示催化剂层的厚度)上的不均匀分布,最优选地具有一种或多种铂族金属组分和一种或多种碱土金属组分两者的不均匀分布。

[0179] 通常,催化剂载体涂层具有第一表面和第二表面。一般来讲,第一表面与第二表面平行(例如,基本上平行)(即,包含第一表面的平面与包含第二表面的平面平行)。第一表面和第二表面通常平行于基底的表面。因此,垂直于基底表面的方向也垂直于第一表面和/或第二表面。

[0180] 第一表面与第二表面之间的垂直距离通常为催化剂载体涂层的厚度。

[0181] 第一表面可以是催化剂层的暴露表面,或者附加层(例如,第二层)可设置在或负载于第一表面上。第一表面通常在催化剂层的上侧(即,其为顶部表面)上。所谓暴露,意指第一表面未被另一种材料完全或基本上覆盖,并且通常穿过催化剂的废气在第二表面之前与第一表面接触。

[0182] 第二表面不是催化剂载体涂层的暴露表面。一般来讲,第二表面与基底的表面和/或另一层的表面直接接触。因此,第二表面通常为催化剂载体涂层的下侧(即,其为底部或最低表面)。

[0183] 优选地,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的量在朝向基底表面的垂直方向上减少(即,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的量从第一表面到第二表面减少)。一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一

碱土金属组分的量可沿朝向基底表面的垂直方向连续减少或不连续减少,优选地连续减少。因此,当例如第一催化剂载体涂层区包括单层(其为催化剂载体涂层)时,则一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的量从催化剂载体涂层的暴露表面朝向基底表面减少。

[0184] 催化剂载体涂层可具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的量在朝向基底表面的垂直方向上的线性或非线性下降速率(即,第一铂族金属的量在从第一表面到第二表面的垂直方向上的线性或非线性下降速率)。

[0185] 通常,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分(例如,催化剂载体涂层的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分)的总量的至少60%可分布在第一表面与催化剂载体涂层中位于第一表面与第二表面中间(例如,在第一表面与第二表面之间的垂直距离的50%处)的点或平面之间。该平面通常平行于第一表面。在该上下文中对“中间”的提及通常是指第一表面与第二表面之间的平均中间距离。优选的是,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分(例如,催化剂载体涂层的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分)的总量的至少70%,更优选地至少75%(诸如至少80%),还更优选地至少90%可分布在第一表面与催化剂载体涂层中位于第一表面与第二表面中间点或平面之间。

[0186] 一般来讲,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分(例如,催化剂载体涂层的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分)的总量的至少60%可分布在第一表面与催化剂载体涂层中从第一表面到第二表面的垂直距离的25%处的点或平面之间。该平面通常平行于第一表面。优选的是,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分(例如,催化剂载体涂层的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分)的总量的至少70%,更优选地至少75%(诸如至少80%),还更优选地至少90%可分布在第一表面与催化剂载体涂层中位于从第一表面到第二表面的垂直距离的25%处的点或平面之间。

[0187] 一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分(例如,催化剂载体涂层的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分)的总量的至少60%可分布在第一表面与催化剂载体涂层中从第一表面到第二表面的垂直距离的10%处的点或平面之间。该平面通常平行于第一表面。优选的是,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分(例如,催化剂载体涂层的一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分)的总量的至少70%,更优选地至少75%(诸如至少80%),还更优选地至少90%可分布在第一表面与催化剂载体涂层中位于从第一表面到第二表面的垂直距离的10%处的点或平面之间。

[0188] 一般来讲,第一铂族金属在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布可以是一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的渐变分布。另选地,第一铂族金属在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布可以是一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的阶梯式分布。

[0189] 催化剂载体涂层可具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分的均匀水平分布或不均匀水平分布。

[0190] 通常,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在平行于基

底表面的方向(即,纵向平面)和垂直于基底的中心纵向轴线的方向(即,平行于基底的入口端面 and/或出口端面的方向)上的分布是均匀的或不均匀的。优选的是,第一铂族金属在平行于基底表面且垂直于基底的中心纵向轴线的方向上的分布是均匀的。

[0191] 一般来讲,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在平行于基底表面的方向(即,纵向平面)和平行于基底的中心纵向轴线的方向(即,垂直于基底的入口端面 and/或出口端面的方向)上的分布可以是均匀的或不均匀的。优选的是,一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在平行于基底表面且平行于基底的中心纵向轴线的方向上的分布是均匀的。

[0192] 获得一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在第一催化剂载体涂层区中在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布的方法是:对浸渍到包含一种或多种铂族金属和第一难熔金属氧化物载体材料的载体涂料中的一种或多种铂族金属组分的溶质盐进行常规热干燥,其中所述一种或多种第一碱土金属组分存在于该载体涂料中和/或作为溶质盐存在于具有一种或多种铂族金属组分的溶质盐的浸渍介质中。优选地,第一碱土金属组分存在于其上浸渍有一种或多种铂族金属组分的载体涂料中。浸渍是一种常见的常识技术,例如在Heck等人的第2.3章,“Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology”,第三版(2009),John Wiley&Sons,Inc.中所讨论。该参考文献章节还讨论了热干燥和煅烧。发明人发现,在垂直于基底表面的方向上形成良好分散的碱土金属颗粒的另选干燥方法即冷冻干燥(参见例如WO 2009/080155)产生较少可用的放热。进一步的解释可见于下文“制备方法”标题下。

[0193] 优选的是碱土金属为钡。我们已发现,使用非钡碱土金属(例如,作为其乙酸盐)时,非钡碱土金属盐在干燥步骤中流动性较低,因此往往不会像碱土金属盐(诸如锶、钙或镁)那样形成不均匀分布。申请人认为,在催化剂载体涂层的上表面处(例如,在所谓的“外壳”中)存在铂族金属(特别是钯和钼)对于放热产生功能是有利的,该放热产生功能是本发明的复合氧化催化剂的主要目的。因此,优选的是,除了如通过EPMA所确定的钡组分在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布之外,其中如果钡组分浓度在朝向基底表面的垂直方向上降低,则钯的浓度也在朝向基底表面的垂直方向上降低。

[0194] 磷和/或锌保护床

[0195] 如在对本说明书的介绍中所解释的,用于重型车的润滑剂具有相对高含量的包含锌和/或磷的添加剂。因此,当使用时,在车辆使用的寿命内,重型车的排气系统中的催化剂暴露于相对大量的锌和/或磷化合物。申请人的发明人分析了氧化催化剂,该氧化催化剂是在车辆寿命末期(约100万公里)设置在车辆欧6重型柴油发动机下游的排气系统中的第一催化基底,并且发现在从基底入口端部测量的经涂覆基底的第一四分之一中的氧化催化剂上存在1.0重量%至1.5重量%的磷。

[0196] 在本发明中,第一催化剂载体涂层区在基底上具有最高负载量的铂族金属,并且存在于限定在第一基底端部处的区中,该第一基底端部对应于使用时的入口端部。根据本发明,铂和钯的富铂组合中铂族金属的最高负载量是用于从废气中存在的增加量的烃产生放热的复合氧化催化剂的关键特征。因此,催化剂的存在使进入复合氧化催化剂的入口端部的废气中的锌和/或磷中毒可在如下方面对降低催化剂从烃产生放热的活性具有不成比例的影响:需要额外的烃来实现期望的放热温度,从而间接降低车辆燃料经济性;并且/或

者提高烃起燃温度,即催化剂具有活性以开始氧化烃并因此相对于均匀涂覆有相同载体涂层组合物的氧化催化剂产生放热的温度(还可参见下文实施例4、5和6)。因此,在通常预期将产生特定放热的相对较低温度下引入废气中的烃可导致较低的放热和增加的烃漏失,从而导致更高的向大气中的烃排放和/或下游排气系统部件或过程的烃污染和/或车载诊断(OBD)故障模式。

[0197] 申请人的发明人已研究了减少或防止磷和/或锌化合物对复合氧化催化剂功能的中毒效应的方法,并且已发现,通过以足够的负载量(与载体涂层厚度相关)将载体涂层作为覆盖层设置在第一催化剂载体涂层区上,任选地其中该载体涂层包含足够平均孔径直径的颗粒状金属氧化物和/或所得载体涂层具有足够的平均颗粒间孔径,可防止或减少磷和/或锌化合物与下面的第一催化剂载体涂层区接触,并且与不使用此类附加特征的催化剂相比,在催化剂使用时保持更高比例的新制催化剂活性,同时保持废气到下面的第一催化剂涂层区的传质通道。

[0198] 因此,在优选的布置中,根据本发明的第一方面的复合氧化催化剂包括载体涂层覆盖层,该载体涂层覆盖层从第一基底端部轴向延伸,用于在使用时保护下面的第一催化剂载体涂层区的至少一部分免受磷和/或锌中毒的影响,该载体涂层覆盖层包含 $\geq 0.8\text{g/in}^3$ 的颗粒状金属氧化物负载量。

[0199] 申请人的研究已发现,载体涂层覆盖层的深度对于实现作为磷和/或锌化合物的保护床的期望功能似乎是重要的,因为发现 0.5g/in^3 的载体涂层覆盖层的相对低负载量不像 1.0g/in^3 的载体涂层覆盖层负载量那样有效(参见下文的实施例4、5和6)。

[0200] 载体涂层覆盖层可基本上由颗粒状金属氧化物组成,其中载体涂层覆盖层可包含某些粘结剂或添加剂以用于辅助加工(例如,粉末流动)、载体涂层流变改性剂等。即,虽然催化剂组分(诸如钨或一种或多种铂族金属)可在复合氧化催化剂的制造期间从底层芯吸或迁移到载体涂层中,但颗粒状金属氧化物被涂覆在例如不包含此类金属的载体涂层中,并且此类金属不应进入载体涂层覆盖层中。在该上下文中,上文所用的术语“基本上由...组成”旨在涵盖最终产品,其中任何此类金属非预期地迁移到载体涂层覆盖层中。

[0201] 通常,载体涂层覆盖层具有 0.8 至 3.5g in^{-3} ,优选地 0.9 至 2.5g in^{-3} ,还更优选地 1.0 至 2.0g in^{-3} ,诸如 1.1 至 1.75g in^{-3} 的颗粒状金属氧化物负载量。

[0202] 优选地,载体涂层覆盖层直接涂覆在第一催化剂载体涂层区的载体涂层上。然而,在优选布置的第一催化剂载体涂层区和载体涂层覆盖层之间存在一个或多个载体涂层也在本发明的范围内。

[0203] 应当理解,保护床特征的应用一般适用于本发明的所有实施方案,因此可容易地与本发明的每个实施方案组合,如图1至图5所公开的实施方案中具体所示,如可选的虚线特征“G”所示。

[0204] 载体涂层覆盖层可包括一个或多个以下附加可选特征:

[0205] (a) 该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径,并且/或者该载体涂层覆盖层具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均颗粒间孔径;

[0206] (b) 该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈以及它们中的任何两种或更多种的混合氧化物或复合氧化物或硅铝酸盐沸石。优选地,颗粒状金属氧化物为掺杂有二氧化硅的氧化铝或平均孔径 $\geq 15\text{nm}$ 的氧化铝;

[0207] (c) 该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物具有 $>100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;

[0208] (d) 该载体涂层覆盖层从第一基底端部起轴向延伸到下面的第一催化剂载体涂层的轴向长度的至多150%,从而在用于重型柴油发动机的排气系统中时保护其免受磷和/或锌中毒,优选地为下面的第一催化剂载体涂层区的轴向长度的 $>50\%$,诸如其轴向长度的 $>60\%$ 、 $>70\%$ 、 $>80\%$ 、 $>90\%$ 或 $>100\%$ 或至多120%;以及

[0209] (e) 该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物负载铂族金属,该铂族金属是铂或Pt: Pd重量比 $\geq 1:1$ 的铂和钯的组合,任选地其中该载体涂层覆盖层中的铂族金属负载量为 $1\text{-}35\text{gft}^{-3}$ 。铂族金属被有意地引入载体涂层覆盖层中。

[0210] 颗粒状金属氧化物可具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径和颗粒间孔径中的一者或两者。优选地,平均孔径或颗粒间孔径 $\geq 12\text{nm}$ 或 $\geq 15\text{nm}$ 。申请人已发现,颗粒金属氧化物的某些参数可能不期望地降低下面的第一催化剂载体涂层区的烃氧化活性。因此,当申请人测试胶态二氧化硅(LudoxTM)作为用于载体涂层覆盖层的可能的颗粒状金属氧化物时,发现载体涂层的多孔性和渗透性不足以维持下面的第一催化剂载体涂层的氧化功能。即,包含胶态二氧化硅作为颗粒状金属氧化物的复合氧化催化剂中的烃氧化是气体传质受限的。虽然较低的胶态二氧化硅负载量可改善传质,但是预计载体涂层覆盖层的保护效果是不足的(参考如上文所讨论的载体涂层负载量限制 $\geq 0.8\text{g/in}^3$)。因此,为了更好地保持复合氧化催化剂的主要烃氧化功能,颗粒状金属氧化物具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径并且/或者载体涂层覆盖层具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均颗粒间孔径。

[0211] 在特征在于不具有负载型铂族金属的载体涂层覆盖层的实施方案中,申请人的发明人已发现具有相对较低平均孔径的某些颗粒金属氧化物(例如,具有 8nm 的新平均孔径的颗粒二氧化铈)在本发明中可为有效的。然而,优选地,该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径,并且/或者该载体涂层覆盖层具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均颗粒间孔径,优选地 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径。即,具有固有低平均孔径的颗粒状金属氧化物(例如,二氧化铈材料)可通过适当的粒度分布选择(也参见下文)而应用于本发明中,使得载体涂层中的平均颗粒间孔径 $\geq 10\text{nm}$ 。

[0212] 载体涂层覆盖层的平均颗粒间孔径可通过压汞法确定。

[0213] 颗粒状金属氧化物的平均孔径可使用Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法通过 N_2 吸附-解吸等温线确定。

[0214] 当颗粒状金属氧化物具有双峰孔径时,在两种模式中的至少一种模式处于高于 $\geq 10\text{nm}$ 的粒径的情况下满足要求。为避免疑问,掺杂有二氧化硅的优选的颗粒难熔金属氧化物氧化铝满足本段中的至少一般定义。

[0215] 硅铝酸盐沸石通常不满足 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径的要求。可通过适当选择粒度(即,粒度分布)来获得 $\geq 10\text{nm}$ 的颗粒间孔径的特征。如上文结合胶态二氧化硅所解释的,在载体涂层的颗粒太细的情况下,颗粒间孔太小而无法维持废气与下面的第一催化剂载体涂层的传质。通过适当选择粒度,可以在适当尺寸的颗粒之间获得颗粒间孔,以满足 $\geq 10\text{nm}$ 的颗粒间孔径的优选条件。

[0216] 例如,颗粒状金属氧化物的颗粒可具有 <100 微米的D90。颗粒状金属氧化物的颗粒可优选地具有 <75 微米,诸如 <50 微米(例如, <30 微米),并且更优选地 <20 微米,诸如 <15 微米的D90。当难熔氧化物具有较小的D90时,可获得更好的填充和粘附。

[0217] 如本领域中已知的,D90是分布中90%的颗粒具有低于该值的粒度时的粒度值。为避免疑问,d90测量值可使用Malvern Mastersizer 2000TM通过激光衍射粒度分析而获得,这是基于体积的技术(即,D90也可以称为 $D_v,90$ (或 $D(v,0.90)$)并且应用数学米氏(Mie)理论模型来确定粒度分布。

[0218] 通常,颗粒状金属氧化物的颗粒具有>0.1微米的D90。优选的是,颗粒状金属氧化物的颗粒具有>1.0微米,诸如>5.0微米的D90。

[0219] 满足用于根据优选布置的保护床载体涂层覆盖层的所需条件并且在本发明中具有应用的颗粒状金属氧化物包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈以及它们中的任何两种或更多种的混合氧化物或复合氧化物(诸如掺杂有二氧化硅的二氧化钛、二氧化铈-氧化锆混合氧化物、优选的掺杂有二氧化硅的氧化铝)或硅铝酸盐沸石。例如,颗粒状金属氧化物可选自氧化铝、二氧化铈、掺杂有二氧化硅的氧化铝、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-氧化锆-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化锆-二氧化钛、二氧化铈-氧化锆和氧化铝-氧化镁。优选地,颗粒状金属氧化物选自氧化铝、掺杂有二氧化硅的氧化铝、二氧化钛-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化硅-氧化锆、氧化锆-二氧化钛和氧化铝-氧化镁,即颗粒状金属氧化物不包含铈,如上文所讨论的。

[0220] 颗粒状金属氧化物可任选地被掺杂(例如,掺杂有掺杂剂)。掺杂剂可选自锆(Zr)、钛(Ti)、硅(Si)、钇(Y)、镧(La)、镨(Pr)、钐(Sm)、钕(Nd)以及它们的氧化物。掺杂剂的包含可使颗粒状金属氧化物热稳定。应当理解,在此上下文中对“掺杂”的任何提及是指其中颗粒状金属氧化物的体晶格或主晶格被替代掺杂或间隙掺杂有掺杂剂的材料。在一些情况下,少量掺杂剂可存在于颗粒状金属氧化物的表面处。然而,大多数掺杂剂一般将存在于颗粒状金属氧化物的主体中。

[0221] 当掺杂颗粒状金属氧化物时,掺杂剂的总量为颗粒状金属氧化物的0.5重量%至15重量%,优选地1重量%至10重量%(例如,约5重量%)。优选的颗粒状金属氧化物为掺杂有二氧化硅的难熔金属氧化物氧化铝,其可满足平均孔径 $\geq 10\text{nm}$ 的要求并且还可具有 $\geq$ 约 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(参见下文)。

[0222] 在颗粒状金属氧化物包括硅铝酸盐沸石的实施方案中,合适的沸石或沸石骨架类型的示例包括八面沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅沸石、镁碱沸石、沸石X、沸石Y、超稳定沸石Y、AEI沸石、ZSM-5沸石、ZSM-12沸石、ZSM-20沸石、ZSM-34沸石、CHA沸石、SSZ-13沸石、钾沸石、 β 沸石或铜CHA沸石。沸石优选为ZSM-5、 β 沸石或Y沸石。硅铝酸盐沸石可包括一种或多种贱金属,诸如铜、铁或锰中的至少一种。例如,在硅铝酸盐沸石具有CHA骨架类型代码的情况下,CHA可用铜促进。另选地,硅铝酸盐沸石可旨在不含贱金属。

[0223] 颗粒状金属氧化物可为难熔金属氧化物,根据本申请中所用的定义,该术语不包括硅铝酸盐沸石。

[0224] 用于本发明的特别优选的颗粒状金属氧化物为在上文公开的二氧化硅掺杂剂的总量内的掺杂有氧化铝的难熔金属氧化物二氧化硅,该难熔金属氧化物二氧化硅不包含预期的贵金属,包括铂族金属。平均孔径 $\geq 15\text{nm}$ 的氧化铝也是优选的。此类材料在本文中称为“宽孔氧化铝”并且例如从EP1077769 A1已知。

[0225] 颗粒状金属氧化物的比表面积也被认为是重要的,因为颗粒状金属氧化物组分的

比表面积越高,载体涂层覆盖层吸附例如源自润滑剂添加剂的玻璃状磷酸锌化合物的预期容量就越大。

[0226] 用于根据本发明的新制复合氧化催化剂的载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物的颗粒具有 $\geq$ 约 $100\text{m}^2/\text{g}$ ($>$ 约 $100\text{m}^2/\text{g}$),优选地 $\geq$ 约 $120\text{m}^2/\text{g}$ ($>$ 约 $120\text{m}^2/\text{g}$),诸如 $\geq$ 约 $150\text{m}^2/\text{g}$ ($>$ 约 $150\text{m}^2/\text{g}$)、 $\geq$ 约 $180\text{m}^2/\text{g}$ ($>$ 约 $180\text{m}^2/\text{g}$)或 $\geq$ 约 $200\text{m}^2/\text{g}$ ($>$ 约 $200\text{m}^2/\text{g}$)的平均比表面积(SSA)。一般来讲,硅铝酸盐沸石具有 $\geq$ 约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的SA。

[0227] 难熔氧化物的颗粒的平均比表面积(SSA)可使用体积法在 -196°C 下通过氮物理吸附来确定。使用BET吸附等温线方程确定平均SSA。

[0228] 在优选的实施方案中,载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物负载铂族金属,该铂族金属是铂或Pt:Pd重量比 $\geq 1:1$ 的铂和钯的组合。应当理解,Pt:Pd重量比为 $1:0$ (即仅Pt)落在“ $\geq 1:1$ ”的范围内。

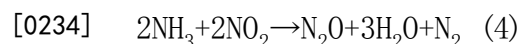
[0229] 优选地,载体涂层覆盖层中的铂族金属负载量为 1 至 35gft^{-3} ,优选地 2.5 至 25gft^{-3} ,诸如 5 至 17.5gft^{-3} 。

[0230] 向出口催化剂载体涂层添加锰以改善 NO_2 管理和放热行为

[0231] 在对开发图5所示的四区复合氧化催化剂进行研究期间,申请人已发现添加到在第三催化剂载体涂层区的第二端部处由第二(即,出口)基底端部限定的作为从第二(出口)基底端部施加的第二催化剂载体涂层(7)的一部分的第三催化剂载体涂层区中的锰可有利地促进放热产生和/或避免在主动过滤器再生期间产生的放热消退,增强下游SCR催化剂的活性以将氮氧化物(NO_x)还原为 N_2 和/或改进用于下游SCR催化剂的含氮还原剂喷射管理。这些观察结果尤其可同样地应用于根据本发明的两区、三区 and 四区复合氧化催化剂。

[0232] 关于增强下游SCR催化剂将 NO_x 还原成 N_2 的活性,如上文所述,已知在包含一氧化氮和二氧化氮的废气中,SCR催化经由SCR反应的组合进行,SCR反应包括反应(1)-(3)(包括端值在内),所有这些反应将 NO_x 还原成元素氮(N_2)。

[0233] 相关的不期望的非选择性副反应根据反应(4):



[0235] 在实施过程中,反应(1)-(3)同时发生,其中主要反应是根据反应的动力学和反应物的相对浓度尤其有利的主要反应。在动力学上,与反应(1)相比,反应(2)相对较慢,并且反应(3)是最快的。因此,根据该化学过程,SCR催化最有效地作用,其中根据反应(3),进入下游SCR催化剂的废气中 NO_2/NO_x 比率为大约 0.5 ,即 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 的比率为 $1:1$ 。

[0236] 申请人的研究人员已发现,通过将锰包含在图5所示的复合氧化催化剂的第三催化剂载体涂层区中作为第二催化剂载体涂层(7)的一部分,可抑制峰值被动NO氧化活性,即在主动放热/再生事件之间发生的NO氧化活性。“峰值被动NO氧化活性”由表7和表8的“ 300°C 下的新制 $\text{NO}_2/\text{NO}_x(\%)$ ”列中的值示出。

[0237] 通过使用锰抑制峰值氧化活性,申请人的研究人员发现,“新制”和“老化”的复合氧化催化剂的 NO_2/NO_x 可在车辆使用寿命的很大一部分时间内缓和至更稳定的 0.55 至 0.45 ,即用于在下游SCR催化剂上进行反应(3)的“最有效点”,而不是动力学上较慢、效率较低的 NO_x 还原反应(2)。如果新制催化剂被动氧化NO的活性太高,则废气中的峰值 NO_2/NO_x 含量可增加到超过 0.65 ,这不仅将废气组成推离用于促进下游SCR催化剂中的反应(3)的优选 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 比率 $1:1$,而且其次还促进最慢的反应(2)。此外,过量的 NO_2 可根据反应(4)不期望地导致

N₂O的形成。

[0238] 在改进用于下游SCR催化剂的含氮还原剂喷射管理时,申请人的研究人员还发现,在第三区包含锰的情况下,作为整体的复合氧化催化剂的新制的与老化的被动NO氧化活性之间的差值(δ)减小(参见表7和表8中给出的结果)。即,复合氧化催化剂下游的废气中的所得NO₂/NO_x值在车辆排气系统的寿命期间更可预测,因为催化剂开始是新制的并在使用过程中稳定地老化。在实施过程中,该观察结果很重要,因为SCR催化反应通常需要提供含氮还原剂(参见上文的反应(1)至(3))。通常,该含氮还原剂为氨(NH₃),其以前体尿素的形式被携带在车辆上,以用于经由喷射器递送到流动废气中。与热废气接触时,尿素分解成氨和水蒸汽。从反应(1)至(3)可以看出,根据在任何特定时间哪个反应占主导地位,如果要避免NH₃漏失,需要略微不同量的氨含氮还原剂来实现总NO_x的最有效还原。

[0239] 另一层面的复杂性是氧化催化剂将NO氧化成NO₂的能力通常随着使用时间的推移而减弱;所谓的“老化”。这种随时间推移的活性损失导致设计用于递送含氮还原剂的控制系统的负担增加,因为活性的逐渐损失将需要在系统程序算法中进行补偿。然而,通过降低新制的和老化的NO氧化活性之间的 δ ,除了抑制较高的NO氧化活性从而如上文所述将NO₂/NO_x“集中”到0.5左右之外,对于重型柴油车制造商而言,在车辆的寿命期间管理含氮还原剂喷射的系统编程控制应当不太复杂。

[0240] 第三,非常令人惊讶的是,如下文实施例9所示,申请人的研究人员发现,在第三载体涂层区/第二载体涂层中包含锰可有益地促进放热产生和/或避免在主动过滤器再生期间产生的放热消退。该观察结果可允许在用较低成本的贱金属(即锰)替换显著较高成本的铂族金属的同时保持复合氧化催化剂的功能。

[0241] 在排气系统后处理中,锰可受到硫中毒的影响。还已知钯也会经受钯中毒。为此,可能优选的是,在含锰催化剂载体涂层和/或区中除避免包含锰之外还避免包含钯。然而,如上文所述,相对低含量的钯可改善铂组分在区中的稳定性。就这一点而言,含锰催化剂载体涂层和/或区优选地包含Pt:Pd的富铂重量比(例如, $\geq 10:1$),或者含锰催化剂载体涂层和/或区中的一种或多种铂族金属可基本上由铂组成或由铂组成(例如,Pt:Pd重量比为1:0)。

[0242] 为了受益于包含锰的所述技术效果,含锰催化剂载体涂层和/或区中的铂族金属负载量优选地 $\geq 2\text{gft}^{-3}$,优选地为5至 15gft^{-3} ,诸如7至 13gft^{-3} 。

[0243] 另外,申请人已发现,可通过适当选择在催化剂载体涂层区的第二端部处由第二基底端部(例如,第三催化剂载体涂层区)限定的催化剂载体涂层区中和/或第二催化剂载体涂层中的难熔金属氧化物载体材料来增强锰还原的新制的和老化的NO至NO₂氧化之间的“ δ ”的技术效果。

[0244] 就这一点而言,申请人注意到掺杂有杂原子载体材料的氧化铝的有益效果,其中优选地杂原子为硅和/或锰;或为混合镁铝金属氧化物。锰可本身作为杂原子存在和/或作为可溶性盐与载体涂层难熔金属氧化物载体材料组合(诸如混合镁铝金属氧化物或掺杂有二氧化硅的氧化铝载体材料,例如作为硝酸锰)引入,然后使用还原剂(诸如使用柠檬酸、氢氧化四丁基铵、甲酸、抗坏血酸等)沉淀到载体材料上。包含掺杂的锰的难熔金属氧化物载体可继而用额外的锰浸渍。

[0245] 因此,含锰区或层中的难熔金属氧化物载体材料可包含掺杂有二氧化硅的氧化

铝、掺杂有锰的氧化铝、掺杂有二氧化硅和锰两者的氧化铝、混合镁铝金属氧化物或掺杂有锰的“预形成的”混合镁铝金属氧化物。浸渍的锰组分可负载于难熔金属氧化物载体材料上。

[0246] 按Mg计算,混合镁铝金属氧化物可具有小于或等于15重量%,例如0.1重量%至12重量%或2.0重量%至10重量%的预煅烧镁含量。包含混合镁铝金属氧化物的经煅烧载体材料可包含缺镁(即,非化学计量)的尖晶石。最优选地,含锰难熔金属氧化物载体材料为掺杂有锰的“预形成的”混合镁铝金属氧化物。掺杂有锰的镁铝金属氧化物中锰掺杂物的量按 MnO_2 计算可为1重量%至15重量%。实施例8显示,除了新制催化剂和老化催化剂之间 NO_2/NO_x “δ”降低之外,包含锰掺杂的镁铝金属氧化物的样品显示出从较低温度产生放热的令人惊讶的改善,如通过“连续放热”测试所证实的。

[0247] 底物

[0248] 用于承载本发明的复合氧化催化剂的催化剂载体涂层和催化剂载体涂层区组分的基底是本领域熟知的。一般来讲,基底由陶瓷材料或金属材料制成。

[0249] 优选的是,基底由堇青石($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)、碳化硅(SiC)、钛酸铝(AT)、Fe-Cr-Al合金、Ni-Cr-Al合金或不锈钢合金制成或由其组成。

[0250] 通常,基底为整料,即整料基底。优选的是,整料为流通式蜂窝结构整料基底或过滤整料基底,最优选为蜂窝结构流通式整料基底。

[0251] 优选的是,本发明的复合氧化催化剂用作柴油氧化催化剂(DOC)或催化烟尘过滤器(CSF)。在实施过程中,DOC和CSF中采用的催化剂配方是类似的。然而,一般来讲,DOC和CSF之间的主要差异是其上涂覆有催化剂配方的基底和涂层中铂族金属的量。

[0252] 流通式整料通常包括具有延伸穿过其中的多个通道的蜂窝结构整料(例如,金属或陶瓷蜂窝结构整料),所述通道在这两端处开口。当基底为流通式整料时,则本发明的复合氧化催化剂通常称为柴油氧化催化剂(DOC)或用作柴油氧化催化剂(DOC)。

[0253] 当整料为过滤式整料时,优选过滤式整料为壁流式过滤器。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地分开,反之亦然。优选入口通道和出口通道具有蜂窝结构布置。当存在蜂窝结构布置时,优选垂直且横向地邻近入口通道的通道在上游端处被堵塞,反之亦然(即,垂直且横向地邻近出口通道的通道在下游端处被堵塞)。当从任一端观察时,通道的交替堵塞端和开口端呈现棋盘的外观。当基底为过滤整料时,则本发明的氧化催化剂通常为催化烟尘过滤器(CSF)或用作催化烟尘过滤器(CSF)。

[0254] 原则上,基底可具有任何形状或尺寸。然而,通常选择基底的形状和尺寸以优化催化剂中催化活性材料对废气的暴露。基底可例如具有管状、纤维状或颗粒形式。合适的承载基底的示例包括整体式蜂窝结构堇青石型基底、整体式蜂窝结构SiC型基底、层状纤维或针织物型基底、泡沫型基底、横流型基底、金属丝网型基底、金属多孔体型基底和陶瓷颗粒型基底。

[0255] 重型发动机

[0256] 为避免疑问,根据本发明的第三方面的重型发动机可使用上文“背景技术”部分中阐述的任何定义。因此,例如,如果专利申请是针对日本的,那么日本排放标准要求的重型柴油车限制可并入车辆权利要求中。对于欧洲或美国等的法规也是如此。为了进一步避免疑问,用于本发明的重型发动机不支持运行适用于LNT催化剂的正常运行或脱硫的贫/富循

环。在优选的布置中,根据本发明的排气系统不包括LNT。

[0257] 根据本发明的第三方面的重型压缩点火发动机优选地为柴油发动机,任选地为压缩天然气(CNG)发动机。重型柴油发动机可以是均质电荷压缩点火(HCCI)发动机、预混电荷压缩点火(PCCI)发动机或低温燃烧(LTC)发动机。优选的是,柴油发动机是常规的(即传统的)柴油发动机。

[0258] 制备方法

[0259] 用于制备本发明的氧化催化剂的方法是本领域已知的。参见例如我们的WO 99/47260、WO 2007/077462和WO 2011/080525。类似地,用于干燥和煅烧载体涂层的条件也是熟知的。

[0260] 如上所述,另选地,根据第一发明方面,氧化催化剂可包括三个或更多个催化剂载体涂层区,优选地四个催化剂载体涂层区。

[0261] 制备此类催化剂的方法根据第六发明方面,其中在步骤(a)中,催化剂载体涂层为第一催化剂载体涂层,该第一催化剂载体涂层从第一基底端部延伸到小于基底的总长度,该方法还包括在步骤(a)之前或步骤(a)之后的步骤(a'),但在任一种情况下均在步骤(b)之前进行,在步骤(b)中,将第二催化剂载体涂层施加到基底,长度为从第二基底端部延伸到小于基底的总长度,使得第一催化剂载体涂层部分地与第二催化剂载体涂层重叠或第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠,其中第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分。

[0262] 就这一点而言,优选地,第一催化剂载体涂层可从第一基底端部延伸,并且第二催化剂载体涂层从第二基底端部延伸,由此第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠。

[0263] 在实施方案中,该优选的方法可产生诸如图4和图5所示的那些布置,即取决于步骤(a')中施加第二催化剂载体涂层的轴向长度,并且因此取决于第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的重叠的轴向长度,第一催化剂载体涂层区包括负载于基底表面上的单层的第一催化剂载体涂层。根据步骤(b)中施加 L_1 的轴向长度,第二或第四催化剂载体涂层区可包括第一催化剂载体涂层与第二催化剂载体涂层的重叠。第三催化剂载体涂层区包括负载于基底表面上的单个载体涂层,在其第二端部处由第二基底端部限定,并且在其第一端部处由第一催化剂载体涂层的第二端部(即,在从第二基底端部沿第一基底端部的方向延伸的第二层开始与第一催化剂载体涂层重叠的点处)限定。一般来讲,第三催化剂载体涂层区的第一端部为第二或第四催化剂载体涂层区的第二端部。

[0264] 这种布置是优选的,因为在第一入口基底端部处进入本发明的氧化催化剂的废气通常在第三催化剂载体涂层区之前与重叠区域催化剂载体涂层区接触。重叠催化剂载体涂层区(取决于实施方案,第二或第四催化剂载体涂层区)用作第一催化剂载体涂层区的“稳定剂”。重叠区域催化剂载体涂层区在其执行第一催化剂载体涂层区的氧化反应中的一些或全部的意义上充当“稳定剂”,但是重叠区域催化剂载体涂层区可具有比第一催化剂载体涂层区更高的HC和/或CO的起燃温度。

[0265] 应当理解,在本发明的第六方面,因为第一催化剂载体涂层区通过浸渍步骤(a)中施加的催化剂载体涂层而在步骤(b)中获得,所以第一催化剂载体涂层区中的难熔金属氧化物载体材料可与步骤(a)中施加的催化剂载体涂层(例如,第一催化剂载体涂层)中的难

熔金属氧化物载体材料相同。

[0266] 一般来讲,可通过其中一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分不快速固定到难熔金属氧化物载体材料并且在干燥载体涂料内移动的方法来获得第一催化剂载体涂层区,该第一催化剂载体涂层区具有一种或多种铂族金属组分和任选的一种或多种第一碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布,如通过电子探针显微分析(EPMA)所确定的,其中一种或多种铂族金属组分和任选的第一碱土金属组分的浓度在朝向基底表面的垂直方向上降低,如通过EPMA所确定的。可将含有一种或多种铂族金属组分的载体涂料施加到基底上,然后使用允许一种或多种铂族金属组分和任选的一种或多种第一碱土金属组分在涂料固定就位之前在涂料内移动的条件进行热干燥步骤和煅烧步骤。此类条件在本领域中是已知的,特别是因为通常选择现有技术中的条件来快速固定涂料(即,载体涂料)的组分以防止它们在涂料内移动。即,如果意识到快速固定条件以避免铂族金属盐在干燥载体涂料内移动,则意味着认识到允许这种移动的条件。

[0267] 在蒸发过程中将溶质转移到湿表面或转移离开湿表面是其他技术领域中的已知效果。第一铂族金属(即,铂族金属盐和/或碱土金属盐)在湿涂层内的转移可由Richards方程表示:

$$[0268] \quad \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) + 1 \right]$$

[0269] 其中:

[0270] t 为时间(例如,溶剂(即,水)的基本或完全蒸发之前的时间); θ 为溶剂(即,水)含量,通常是占涂层的含量; K 为水力传导率; z 为高度;并且 ψ 为压头。水力传导率可通过第一载体材料和/或可能存在的任何其他载体材料的水力传导率来近似估计。

[0271] 一种获得具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布的催化剂载体涂层区的方法,该方法包括:

[0272] (a) 提供含水浆液,该含水浆液包含难熔金属氧化物载体材料、一种或多种铂族金属组分以及任选的一种或多种碱土金属组分;

[0273] (b) 将该含水浆液施加到基底上以形成载体涂层;以及

[0274] (c) 干燥并煅烧该载体涂层,其中干燥条件至少允许所述一种或多种铂族金属组分和任选的一种或多种碱土金属组分朝向或远离基底流动,从而获得所述一种或多种铂族金属和任选的一种或多种碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布。

[0275] 载体涂层可包含两种或更多种铂族金属组分,其中第一铂族金属组分可称为第一铂族金属组分,并且第二铂族金属组分可称为第二铂族金属组分。

[0276] 通常,难熔金属氧化物载体材料、第一铂族金属组分和第二铂族金属组分中的至少一者是不溶的。然而,应当理解,浆液可包含溶液,诸如当难熔金属氧化物载体材料的一种或多种前体、第一铂族金属组分和第二铂族金属组分均可溶(即,溶解)时。

[0277] 通常,难熔金属氧化物载体材料前体为在干燥和/或煅烧涂层之后经历向难熔金属氧化物载体材料的转化的化合物。此类难熔金属氧化物载体材料前体是本领域熟知的,并且包括例如勃姆石作为 γ -氧化铝的前体。

[0278] 一般来讲,第一铂族金属组分为第一铂族金属的盐或为第一铂族金属(即,其为第一铂族金属本身)。优选地,第一铂族金属组分为第一铂族金属的盐。第一铂族金属的盐可

为第一铂族金属的硝酸盐、第一铂族金属的乙酸盐或第一铂族金属的羧酸盐(例如,柠檬酸盐)。

[0279] 第二铂族金属组分通常为第二铂族金属的盐或者为第二铂族金属(即,其为第二铂族金属本身)。优选的是,第二铂族金属组分为第二铂族金属的盐。第二铂族金属的盐可为第二铂族金属的硝酸盐、第二铂族金属的乙酸盐或第二铂族金属的羧酸盐(例如,柠檬酸盐)。

[0280] 当使用两种或更多种不同的铂族金属时(例如,第一铂族金属不同于第二铂族金属),则可能存在第一铂族金属组分与第二铂族金属组分相比的迁移率差异,这是由存在的金属间差异引起的,该差异导致载体涂层中的每种铂族金属相对于(或每种)其他铂族金属的不同分布曲线(参见图6)。这同样适用于碱土金属相对于催化剂载体涂层中存在的一种或多种铂族金属组分的不同迁移率。当铂族金属组分为铂族金属的盐时,可以通过选择适当的阴离子来改变铂族金属组分在催化剂载体涂层内的迁移率以及优选的垂直流动方向。铂族金属组分也可与难熔金属氧化物载体材料不同地相互作用,并且可在此基础上进行选择。类似地,可以通过适当选择碱土金属组分的溶质盐来改变其在催化剂载体涂层内的迁移率。

[0281] 优选的是,第一铂族金属的盐的抗衡阴离子不同于第二铂族金属的盐的抗衡阴离子。例如,第一铂族金属组分可为硝酸钯,而第二铂族金属组分可为羧酸铂盐。硝酸根阴离子不同于羧酸根阴离子。

[0282] 铂族金属组分中的至少一种的迁移率可通过在与另一铂族金属组分混合之前将其承载在载体材料上(即,预固定铂族金属组分)来改变。例如,预固定的第一铂族金属/第一难熔金属氧化物载体材料可与第二难熔金属氧化物载体材料以及含水的第二铂族金属盐和任选的一种或多种碱土金属的含水盐混合。

[0283] 第一铂族金属组分可负载于第一难熔金属氧化物载体材料前体上的一种方式:(i) 将第一难熔金属氧化物载体材料前体与第一铂族金属组分在溶液中混合,优选地浸渍最终第一难熔金属氧化物载体材料或填充最终第一难熔金属氧化物载体材料的孔;以及(ii) 干燥和/或煅烧水溶液,以提供负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的第一铂族金属组分(例如,第一铂族金属)。步骤(i)之后可以是添加还原剂以还原第一铂族金属组分,优选地浸渍第一载体材料或填充第一载体材料的孔的步骤(i)(a)。在步骤(i)和/或(i)(a)中,优选存在的唯一铂族金属组分为第一铂族金属组分。

[0284] 因此,上述方法的步骤(a)可以是以下步骤:(a) 提供包含第二铂族金属组分和负载于第一载体材料前体上的第一铂族金属组分的含水浆液。

[0285] 关于步骤(b),将浆液或载体涂料施用到基底上的方法是本领域熟知的(参见例如,申请人的W0 99/47260)。

[0286] 在一个实施方案中,步骤(c)涉及使用至少允许第一铂族金属组分和第二铂族金属组分在垂直于代表基底表面的平面的方向上以彼此不同的速率流动的干燥条件来干燥涂层。在另一个实施方案中,步骤(c)涉及使用仅允许第一铂族金属组分朝向或远离基底流动的干燥条件来干燥涂层。

[0287] 步骤(c)确定铂族金属组分通常固定到基底或难熔金属氧化物载体材料上的点。所使用的干燥条件将取决于存在于涂层中的材料的种类(例如,铂族金属组分、碱土金属组

分、难熔金属氧化物载体材料等)和氧化催化剂的尺寸(例如,基底的尺寸,其将根据催化剂的应用而变化)。

[0288] 通常,干燥条件涉及将涂层干燥至少15分钟,优选至少20分钟。可使用此类条件获得第一铂族金属和任选的碱土金属的不均匀分布。当干燥时间为约5分钟或更短时,趋于获得均匀的分布。

[0289] 然后可将涂层在400℃至800℃、优选450℃至600℃的温度下,更优选至少500℃的温度下煅烧。

[0290] 例如,已经发现,当第一催化剂载体涂层包含第一负载量和重量比的作为两种或更多种铂族金属组分的铂与钯并且一种或多种碱土金属组分为钡时,其中铂族金属和钡均负载于难熔金属氧化物载体材料上,该难熔金属氧化物载体材料为以优选的二氧化硅含量掺杂有二氧化硅的氧化铝,并且在施加上述干燥方法之后用相对高浓度的铂盐和钯盐的水溶液浸渍此类第一催化剂载体涂层以形成第一催化剂载体涂层区时,钯和钡更容易迁移到暴露的催化剂载体涂层表面,并且在EPMA下观察为“外壳”。在没有预固定到下面的难熔金属氧化物载体材料的情况下,铂组分显示出朝向第一催化剂载体涂层的横截面内的相同暴露表面的一些移动,在第一催化剂载体涂层的横截面上保持比钯和钡相对更均匀地分布。已发现,成品表现出对放热产生的有益活性。该效果还部分地显示在下文的实施例2中。

[0291] 排气系统

[0292] 根据本发明的第二方面的排气系统包括根据本发明的复合氧化催化剂和设置在其下游的烟尘过滤器基底,其中复合氧化催化剂的第一基底端部取向到上游侧。

[0293] 烟尘过滤器基底可以-并且通常-涂覆有催化剂配方。

[0294] 烟尘过滤器的催化剂配方可适用于氧化: (i) 颗粒物(PM)和/或(ii)一氧化碳(CO)和烃(HC)。当催化剂配方适用于氧化PM时,则所得的排放控制设备被称为催化烟尘过滤器(CSF)。通常,CSF的催化剂配方包含铂族金属,诸如如上所定义的第一铂族金属和/或第二铂族金属。

[0295] SCR催化剂也是本领域熟知的,并且可涂覆在流通式基底或过滤基底(诸如壁流式过滤器基底)上。当本发明的排气系统包含SCR催化剂(例如,涂覆在流通式基底整料上)时,则排气系统还可包括喷射器,该喷射器用于将含氮还原剂(诸如氨或尿素)喷射到用于氧化一氧化碳(CO)和烃(HC)的催化剂-为根据本发明的复合氧化催化剂或设置在根据本发明的复合氧化催化剂下游的CSF-的下游以及SCR催化剂上游的废气中。排气系统还可包括发动机管理装置,该发动机管理装置用于使废气富含烃,以便使复合氧化催化剂与烃接触以产生放热,从而再生下游烟尘过滤器。另选地或除此之外,可经由独立的烃喷射器促进烃喷射,该独立的烃喷射器用于将烃燃料喷射到在发动机歧管下游但在复合氧化催化剂上游的废气中。

[0296] 在CSF催化剂配方的替代方案中,烟尘过滤器基底(优选壁流式过滤器)可涂覆有SCR催化剂,在这种情况下它被称为SCR/CSF催化剂。

[0297] 一般来讲,由于废气温度(以及催化剂的温度)太低,SCR催化剂不能在压缩点火发动机启动后不久减少废气中的大量 NO_x 。例如,已在SCR催化剂的上游采用贫 NO_x 捕集催化剂(例如, NO_x 吸附剂催化剂),以便可储存 NO_x ,直到SCR催化剂在较高废气温度下变得具有活性。然而,当存在大质量流量的废气时(例如,当发动机以高速循环运行时),贫 NO_x 捕集催化

剂通常不能充分储存 NO_x 。

[0298] 根据本发明的第二方面,应用于本发明的排气系统在附图8A至图8D中示出。在第一排气系统实施方案(参见图8A)中,包括在流通式蜂窝结构基底整料(参见图8A中的项目42)上的本发明的复合氧化催化剂,以及选择性催化还原过滤器(SCR)催化剂。此类布置可被称为DOC/SCR。该实施方案还涉及将复合氧化催化剂与选择性催化还原过滤器(SCR)催化剂的组合用于处理来自内燃机(特别是压缩点火发动机)的废气的用途。优选地,复合氧化催化剂为或用作柴油氧化催化剂。本发明的复合氧化催化剂之后通常为选择性催化还原过滤器(SCR)催化剂(例如,在其上游)。含氮还原剂喷射器可布置在复合氧化催化剂和选择性催化还原过滤器(SCR)催化剂之间。因此,复合氧化催化剂之后可以为含氮还原剂喷射器(例如,在其上游),并且含氮还原剂喷射器之后可以为选择性催化还原过滤器(SCR)催化剂(例如,在其上游)。

[0299] 在第二排气系统实施方案(参见图8B)中,排气系统包括在流通式蜂窝结构基底整料上的本发明的复合氧化催化剂以及(未催化的)柴油颗粒过滤器(DPF)或催化的烟尘过滤器(CSF)。此类布置可被称为DOC/DPF或DOC/CSF。该实施方案还涉及将复合氧化催化剂与柴油颗粒过滤器或催化烟尘过滤器的组合用于处理来自内燃机(特别是压缩点火发动机)的废气的用途。优选地,复合氧化催化剂为或用作柴油氧化催化剂。复合氧化催化剂之后通常是柴油颗粒过滤器或催化烟尘过滤器(CSF)(例如,在其上游)。因此,例如,复合氧化催化剂的出口连接到柴油颗粒过滤器或催化烟尘过滤器的入口。

[0300] 第三排气系统实施方案(参见图8C)涉及排气系统,该排气系统包括在流通式蜂窝结构基底整料上的本发明的复合氧化催化剂、柴油颗粒过滤器或催化烟尘过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂。此类布置可被称为DOC/DPF/SCR或DOC/CSF/SCR。该实施方案还涉及将复合氧化催化剂与柴油颗粒过滤器或催化烟尘过滤器(CSF)以及选择性催化还原(SCR)催化剂的组合用于处理来自内燃机(特别是压缩点火发动机)的废气的用途,优选地其中该氧化催化剂为或用作柴油氧化催化剂。复合氧化催化剂之后通常是柴油颗粒过滤器或催化烟尘过滤器(CSF)(例如,在其上游)。DPF或CSF之后通常是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如,在其上游)。含氮还原剂喷射器可布置在DPF或CSF和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,DPF或CSF之后可以为含氮还原剂喷射器(例如,在其上游),并且含氮还原剂喷射器之后可以为选择性催化还原(SCR)催化剂(例如,在其上游)。

[0301] 第四排气系统实施方案(参见图8A)涉及排气系统,该排气系统包括壁流式基底整料(CSF-参见图8A中的项目42)上的本发明的复合氧化催化剂,以及选择性催化还原(SCR)催化剂。这也是CSF/SCR布置。该实施方案的另一方面涉及复合氧化催化剂与柴油氧化催化剂(DOC)和选择性催化还原(SCR)催化剂的组合用于处理来自压缩点火发动机的废气的用途,优选地其中该复合氧化催化剂为或用作催化烟尘过滤器(CSF)。柴油氧化催化剂(DOC)之后通常为本发明的复合氧化催化剂(例如,在其上游)。本发明的复合氧化催化剂之后通常为选择性催化还原(SCR)催化剂(例如,在其上游)。含氮还原剂喷射器可布置在复合氧化催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,复合氧化催化剂之后可以为含氮还原剂喷射器(例如,在其上游),并且含氮还原剂喷射器之后可以为选择性催化还原(SCR)催化剂(例如,在其上游)。

[0302] 在第五排气系统实施方案(参见图8D)中,排气系统包括本发明的复合氧化催化剂

(优选为DOC)、选择性催化还原(SCR)催化剂以及催化烟尘过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)。该布置是DOC/SCR/CSF或DOC/SCR/DPF。该实施方案还涉及将复合氧化催化剂与选择性催化还原(SCR)催化剂以及催化烟尘过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)的组合用于处理来自内燃机(特别是压缩点火发动机)的废气的用途,,优选地其中该复合氧化催化剂为或用作柴油氧化催化剂。

[0303] 此类布置分别在图8A至图8D中示出,其中项目30是重型柴油发动机;项目32是用于重型柴油发动机的排气系统;项目34是用于将来自重型柴油发动机的废气输送到排气系统的部件(42、44、50)或从这些部件输送到大气36的管道;项目38是用于将烃燃料喷射到发动机歧管40下游和根据本发明的复合氧化催化剂42上游的废气中的喷射器,该复合氧化催化剂例如图1至图5所示的那些复合氧化催化剂中的任一种,其中第一催化剂载体涂层区1取向到上游侧-该复合氧化催化剂的基底可以是流通式基底整料或壁流式过滤器基底整料;项目44是柴油颗粒过滤器(DPF)或催化烟尘过滤器(CSF);项目46是用于将保存在贮存器48中的含氮还原剂前体流体(例如,尿素)喷射到流动废气中的喷射器;项目50是涂覆在流通式基底整料或壁流式过滤器基底整料(SCR)上的选择性催化还原催化剂(SCR)。

[0304] 除了所附权利要求之外,本发明还可根据以下定义中的一个或多个来定义:

[0305] 1.一种用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机产生的废气的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂优选地用于重型柴油车并且位于排气系统中颗粒物过滤器的上游,该复合氧化催化剂包括:

[0306] 基底,该基底具有总长度L和纵向轴线,并且具有在第一基底端部和第二基底端部之间轴向延伸的基底表面;和

[0307] 在该基底表面上并沿着该基底表面轴向串联布置的两个或更多个催化剂载体涂层区,其中具有长度L1的第一催化剂载体涂层区在一个端部处由第一基底端部限定,其中 $L1 < L$,并且在第二端部处由具有长度L2的第二催化剂载体涂层区的第一端部限定,其中 $L2 < L$,其中第一催化剂载体涂层区包含第一难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的两种或更多种铂族金属组分,所述两种或更多种铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 ;并且第二催化剂载体涂层区包含第二难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,

[0308] 其中第一催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量,并且其中第一催化剂载体涂层区包含负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属组分。

[0309] 2.根据1所述的复合氧化催化剂,其中第二催化剂载体涂层区在其第二端部处由第二基底端部限定。

[0310] 3.根据1所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括三个或更多个催化剂载体涂层区,其中包含第三难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分的第三催化剂载体涂层区在其第二端部处由第二基底端部限定,并且其中第三催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量小于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量。

[0311] 4.根据3所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括四个催化剂载体涂层区,

其中第四催化剂载体涂层区位于第二催化剂载体涂层区和第三催化剂载体涂层区之间,该第四催化剂载体涂层区包含第四难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,并且在其第一端部处由第二催化剂载体涂层区的第二端部限定以及在其第二端部处由第三催化剂载体涂层区的第一端部限定,并且其中第四催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区和第三催化剂载体涂层区中的每一者中的总铂族金属负载量。

[0312] 5. 根据4所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层,其中该第一催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_3 ,其中 $L_3 < L$,并且在一个端部处由第一基底端部限定;并且该第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_4 ,其中 $L_4 < L$,并且在第二端部处由第二基底端部限定,其中第四催化剂载体涂层区包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的双层重叠区域,并且其中第三催化剂载体涂层区包括不构成该重叠区域的单层的第二催化剂载体涂层。

[0313] 6. 根据3所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括三个催化剂载体涂层区,其中第三催化剂载体涂层区在其第一端部处由第二催化剂载体涂层区的第二端部限定。

[0314] 7. 根据6所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层,其中该第一催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_3 ,其中 $L_3 < L$,并且在一个端部处由第一基底端部限定;并且该第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,具有长度 L_4 ,其中 $L_4 < L$,并且在第二端部处由第二基底端部限定,其中第二催化剂载体涂层区包括第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层的双层重叠区域,并且其中第三催化剂载体涂层区包括不构成该重叠区域的单层的第二催化剂载体涂层。

[0315] 8. 根据1至7中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第一催化剂载体涂层区中铂与钯的重量比为 $10:1 \geq 1.5:1$ 。

[0316] 9. 根据2至7中任一项所述的复合氧化催化剂,其中在催化剂载体涂层区的第二端部处由第二基底端部限定的催化剂载体涂层区包含锰并且/或者第二催化剂载体涂层包含锰。

[0317] 10. 根据9所述的复合氧化催化剂,其中含锰区或层中的难熔金属氧化物载体材料包含掺杂有二氧化硅的氧化铝、掺杂有锰的氧化铝、掺杂有二氧化硅和锰两者的氧化铝、混合镁铝金属氧化物或掺杂有锰的混合镁铝金属氧化物。

[0318] 11. 根据9或10所述的复合氧化催化剂,其中浸渍的锰组分负载于难熔金属氧化物载体材料上。

[0319] 12. 根据3至11中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第二载体涂层或第三催化剂载体涂层区中的所述一种或多种铂族金属组分基本上由铂组成。

[0320] 13. 根据5至12中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第一催化剂载体涂层中的所述两种或更多种铂族金属组分由铂和钯两者组成。

[0321] 14. 根据1至13中任一项所述的复合氧化催化剂,其中以元素金属计算,第一催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量 $< 100\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0322] 15. 根据1至14中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第二催化剂载体涂层区中的

所述一种或多种铂族金属组分包括铂和钯两者。

[0323] 16. 根据15所述的复合氧化催化剂,其中第二催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比大于第一催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比。

[0324] 17. 根据4至16中任一项所述的复合氧化催化剂,其中在第一催化剂载体涂层区之后,沿着基底长度L串联排列的每个连续催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比大于紧接在前面的催化剂载体涂层区中铂与钯的质量比。

[0325] 18. 根据1至17中任一项所述的复合氧化催化剂,其中 $L_1 < 50\%L$ 。

[0326] 19. 根据1至18中任一项所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包含以元素金属计算,作为整体的基底上的总铂族金属负载量为5至60g/ft³。

[0327] 20. 根据1至19中任一项所述的复合氧化催化剂,其中作为整体的该复合氧化催化剂中的总Pt: Pd重量比为3:2至9:1。

[0328] 21. 根据1至20中任一项所述的复合氧化催化剂,其中以元素金属计算,第一催化剂载体涂层区中的总碱土金属负载量为10至100g/ft³。

[0329] 22. 根据1至21中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第一催化剂载体涂层区中总碱土金属元素与总铂族金属元素的重量比 $< 1:1$ 。

[0330] 23. 根据1至22中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第一催化剂载体涂层区中的碱土金属包括钡(Ba)或锶(Sr),优选Ba。

[0331] 24. 根据1至23中任一项所述的复合氧化催化剂,其中第一催化剂载体涂层区具有一种或多种铂族金属组分和/或一种或多种第一碱土金属组分在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布,如通过电子探针显微分析(EPMA)所确定的,其中所述一种或多种铂族金属组分和/或该第一碱土金属组分的浓度在朝向基底表面的垂直方向上降低。

[0332] 25. 根据1至24中任一项所述的复合氧化催化剂,其中至少第一难熔金属氧化物载体材料包含掺杂有杂原子的氧化铝,优选二氧化硅。

[0333] 26. 根据1至25中任一项所述的复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括载体涂层覆盖层,该载体涂层覆盖层从第一基底端部轴向延伸,用于在使用时保护下面的第一催化剂载体涂层区的至少一部分免受磷和/或锌中毒的影响,该载体涂层覆盖层包含 $> 0.8\text{g/in}^3$ 的颗粒状金属氧化物负载量。

[0334] 27. 根据26所述的复合氧化催化剂,其中该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均孔径,并且/或者该载体涂层覆盖层具有 $\geq 10\text{nm}$ 的平均颗粒间孔径。

[0335] 28. 根据26或27所述的复合氧化催化剂,其中该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈以及它们中的任何两种或更多种的混合氧化物或复合氧化物或硅铝酸盐沸石。

[0336] 29. 根据26、27或28所述的复合氧化催化剂,其中该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物具有 $> 100\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积;

[0337] 30. 根据26至29中任一项所述的复合氧化催化剂,其中该载体涂层覆盖层中的颗粒状金属氧化物负载铂族金属,该铂族金属是铂或Pt: Pd重量比 $\geq 1:1$ 的铂和钯的组合。

[0338] 31. 根据30所述的复合氧化催化剂,其中该载体涂层覆盖层中的铂族金属负载量为1-35gft⁻³。

[0339] 32. 根据1至31中任一项所述的复合氧化催化剂,其中该基底为蜂窝结构流通式基

底整料。

[0340] 33.一种用于车辆压缩点火发动机的排气系统,该排气系统包括根据1至32中任一项所述的复合氧化催化剂和设置在该氧化催化剂下游的烟尘过滤器基底,其中该复合氧化催化剂的第一基底端部取向到上游侧。

[0341] 34.根据33所述的排气系统,其中该烟尘过滤器基底是用铂族金属催化剂或选择性催化还原催化剂催化的经催化烟尘过滤器基底。

[0342] 35.根据33或34所述的排气系统,该排气系统包括用于液态烃的连接到液态烃源的喷射器,该喷射器被布置成将液态烃喷射到在发动机下游的排气系统中流动的废气中。

[0343] 36.根据33、34或35所述的排气系统,该排气系统包括设置在用选择性催化还原催化剂催化的烟尘过滤器基底下流的基底。

[0344] 37.根据34、35或36所述的排气系统,该排气系统包括选择性催化还原催化剂,该系统包括用于含氮还原剂或其前体的喷射器,该喷射器连接到含氮还原剂或含氮还原剂前体的源,该喷射器被布置成将含氮还原剂或含氮还原剂前体喷射到复合氧化催化剂下游和包括选择性催化还原催化剂的基底上游的流动废气中。

[0345] 38.一种用于重型柴油车的压缩点火内燃机,该压缩点火内燃机包括根据33至37中任一项所述的排气系统,其中复合氧化催化剂的第一基底端部取向到上游侧。

[0346] 39.一种重型柴油车,该重型柴油车包括根据38所述的压缩点火内燃机。

[0347] 40.根据1至32中任一项所述的复合氧化催化剂用于通过以下方式来加热车辆压缩点火内燃机的排气系统中设置在该复合氧化催化剂下游的烟尘过滤器的用途:通过使该氧化催化剂与包含增加浓度的烃燃料的废气接触,由相对于正常运行条件在排气系统中流动的废气中增加浓度的烃燃料产生放热。

[0348] 41.一种制备用于在排气系统中处理由车辆压缩点火内燃机产生的废气的复合氧化催化剂的方法,其中该复合氧化催化剂包括:

[0349] 基底,该基底具有总长度 L 和纵向轴线,并且具有在第一基底端部和第二基底端部之间轴向延伸的基底表面;以及

[0350] 在该基底表面上并沿着该基底表面轴向串联布置的两个或更多个催化剂载体涂层区,其中具有长度 L_1 的第一催化剂载体涂层区在一个端部处由第一基底端部限定,其中 $L_1 < L$,并且在第二端部处由具有长度 L_2 的第二催化剂载体涂层区的第一端部限定,其中 $L_2 < L$,其中第一催化剂载体涂层区包含第一难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的两种或更多种铂族金属组分,所述两种或更多种铂族金属组分包括铂和钯两者,铂与钯的重量比 ≥ 1 ;并且第二催化剂载体涂层区包含第二难熔金属氧化物载体材料和负载于其上的一种或多种铂族金属组分,

[0351] 其中第一催化剂载体涂层区中的以克铂族金属/立方英尺基底体积(g/ft^3)限定的总铂族金属负载量大于第二催化剂载体涂层区中的总铂族金属负载量,并且其中第一催化剂载体涂层区包含负载于第一难熔金属氧化物载体材料上的一种或多种第一碱土金属组分,该方法包括以下步骤:

[0352] (a) 将催化剂载体涂层施加到该基底表面,长度为从该基底的一个端部延伸,该催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分;以及

[0353] (b) 在一个端部处由第一基底端部限定的长度为 L_1 的区中,用含有一种或多种铂

族金属的溶液浸渍该催化剂载体涂层,

[0354] 其中所述一种或多种碱土金属组分存在于步骤(a)的催化剂载体涂层和/或步骤(b)中使用的浸渍溶液中。

[0355] 42.根据41所述的方法,其中在步骤(a)中,该催化剂载体涂层沿着该基底的总长度L延伸。

[0356] 43.根据41所述的方法,其中在步骤(a)中,该催化剂载体涂层为第一催化剂载体涂层,该第一催化剂载体涂层从第一基底端部延伸到小于基底的总长度,该方法还包括在步骤(a)之前或步骤(a)之后的步骤(a'),但在任一种情况下均在步骤(b)之前进行,在步骤(b)中,将第二催化剂载体涂层施加到基底,长度为从第二基底端部延伸到小于基底的总长度,使得第一催化剂载体涂层部分地与第二催化剂载体涂层重叠或第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠,其中第二催化剂载体涂层包含难熔金属氧化物载体材料和一种或多种铂族金属组分。

[0357] 44.根据43所述的方法,其中第一催化剂载体涂层从第一基底端部延伸,并且第二催化剂载体涂层从第二基底端部延伸,由此第二催化剂载体涂层部分地与第一催化剂载体涂层重叠。

[0358] 定义

[0359] 关于铂族金属(例如,第一铂族金属或第二铂族金属)在垂直于基底表面的方向(例如,直线)上的分布的任何提及通常是指垂直于其上设置有催化剂层的基底的同一表面的方向。出于参考目的,基底的表面通常在水平(即,纵向)平面中。垂直于基底表面的方向通常是垂直于基底表面的穿过催化剂层的横截面平面(即,暴露催化剂层厚度的横截面平面)的方向。横截面平面通常在垂直(即,横向)平面内。横截面平面垂直于其上设置有催化剂层的表面。更通常地,横截面平面基本上平行于基底的入口端面 and/或基底的出口端面(即,包含入口端面的平面和/或包含出口端面的平面)。在此上下文中对“基本上平行”的任何提及是指横截面平面与基底的入口端面或出口端面之间小于 5° 、优选小于 2.5° 、更优选小于 1° (例如,小于 0.5°)的角度。

[0360] 对“基底的表面”的任何提及通常是指穿过基底的通道的壁的表面。

[0361] 如本文所用,术语“层”(例如,催化剂层)是指铺展在表面(诸如基底的表面或另一层的表面)上的材料的厚度,其通常具有不同的边界或边缘(即,可以使用常规分析技术(例如,透射电子显微镜)将第一层与组成上不同的第二层区分开)。

[0362] 如本文所用,关于铂族金属的分布的术语“均匀的”通常是指这样的组合物(例如,层),其中组合物中任何点处的铂族金属的量在整个组合物(例如,层)中铂族金属的平均量的 $\pm 20\%$ 内。优选的是,组合物中任何点处的铂族金属的量在整个组合物(例如,层)中铂族金属的平均量的 $\pm 10\%$ 内,更优选地在 $\pm 5\%$ 内,并且甚至更优选地在 $\pm 1\%$ 内。铂族金属的平均量应对应于在该组合物的制备过程中测得的铂族金属的量。组合物中任何点处的铂族金属的量可使用常规分析技术来确定,诸如使用透射电子显微镜通过EDX分析来确定。

[0363] 如本文所用,术语“混合氧化物”一般是指呈单相形式的氧化物混合物,如本领域通常已知的那样。

[0364] 如本文所用,术语“复合氧化物”一般是指具有多于一个相的氧化物的组合物,如本领域通常已知的那样。

[0365] 术语“负载量”用于定义组分的浓度量,该组分诸如铂族金属组分、碱土金属组分或包含负载于耐火金属氧化物载体材料上的一种或多种铂族金属组分和一种或多种碱土金属组分两者的载体涂层配方,该耐火金属氧化物载体材料存在于催化剂载体涂层区、催化剂载体涂层中或作为整体存在于基底上。可以通过EPMA或XRF技术确定该铂族金属组分或每种铂族金属组分或该碱土金属组分或每种碱土金属组分的局部浓度。本文和现有技术中所用的负载量的单位一般以 g ft^{-3} 或 g in^{-3} 表示,或者它们的SI单位当量克/升一般涉及所用基底的体积。体积分量涉及其上施加有例如载体涂层的基底的体积分量。通常,相对较低浓度的组分以“ g ft^{-3} ”给出,以使该量有意义而无需指代量的100分之一或1000分之一,而较高浓度的组分以“ g in^{-3} ”给出,诸如对于总载体涂层施加的量而言。按照常识中的惯例,负载量的单位的“体积”分量假定基底为固体,例如圆柱体的总体积,并且忽略以下事实:基底具有由基底组合物制成的壁限定的延伸穿过其中的通道,或者基底组合物本身是多孔的。

[0366] 术语“包含”旨在表示所述元件是必要的,但可添加其他元件并且仍形成权利要求范围内的构造。

[0367] 如本文所用,表述“基本上由…组成”可换成更广泛的定义“包括”,并且将特征的范围限制为包括指定的材料或步骤,以及实质上不影响该特征或该特征与其他权利要求特征结合的基本和新颖特性和功能的任何其他材料或步骤。在催化剂载体涂层区基本上由铂组成的情况下,这意味着其旨在由铂组成,但例如由于钯在制造期间迁移到催化剂载体涂层区中,其他铂族金属(例如,钯)可意外存在于成品的催化剂载体涂层区中。在该上下文中,“基本上由…组成”不排除在被定义为基本上由铂组成的催化剂载体涂层区中钯的意外存在。术语“基本上由…组成”涵盖表述“由…组成”,并且可与“包含”或“由…组成”互换。术语“由…组成”将权利要求限定为不包括除所列举的那些材料以外的材料,通常与之相关的杂质除外。

[0368] 关于根据本发明的复合氧化催化剂,本发明的基本和新颖特性是在该基底表面上并沿着该基底表面轴向串联布置的至少两个催化剂载体涂层区,其中在一个端部处由基底入口端部限定的第一催化剂载体涂层区包含难熔金属氧化物载体材料、Pt: Pd重量比 ≥ 1 的铂和钯两者以及钽,并且第二催化剂载体涂层区包含难熔金属氧化物载体材料,以及作为唯一存在的铂族金属的铂,或者Pt: Pd重量比大于在第一催化剂载体涂层区中的铂和钯两者。

[0369] 在表述“铂族金属”(例如,第一铂族金属或第二铂族金属)的上下文中,应当理解,通常难以表征催化剂中的确切催化物质,并且铂族金属可能不以元素金属形式存在。对“基本上由铂族金属…组成”的任何提及涵盖铂族金属、包含铂族金属的合金或包含铂族金属的化合物(例如,铂族金属的氧化物)的元素形式的“铂族金属部分”。优选地,任何此类“铂族金属部分”为铂族金属或包含铂族金属的合金的元素形式,更优选地为铂族金属的元素形式。

[0370] 参考权利要求2和图1的实施方案,其中第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层彼此邻接而“在第一载体涂层和第二载体涂层之间基本上没有任何重叠”,术语“基本上任何重叠”旨在涵盖其中在第一催化剂载体涂层和第二催化剂载体涂层之间没有间隙的产品。在实施过程中,实际上非常难以在两个复合载体涂层之间的接合处也没有一些重叠的

情况下获得完美的“无间隙”涂层。因此,在实施过程中,通过本发明的第六方面所涵盖的方法制成的产品可具有从1-2mm到至多15%轴向长度(诸如至多14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%或1%)的非预期重叠。因此,根据第一方面的复合氧化催化剂延伸到具有高达该尺寸的非预期重叠的产品。

[0371] 实施例

[0372] 现在将通过以下非限制性实施例来说明本发明。为避免疑问,使用在申请人的W0 99/47260中公开的方法和设备进行所有涂覆步骤,即该方法包括以下步骤:(a) 将容纳装置定位在基底的顶部上,(b) 将预定量的液体组分以(a)然后(b)或(b)然后(a)的顺序定量添加到所述容纳装置中,以及(c)通过施加真空,将全部所述量的液体组分抽吸到基底的至少一部分中,并且将基本上全部所述量保留在基底内,而不进行再循环。

[0373] 实施例1(比较)

[0374] 以如下分区布置用催化剂载体涂层涂覆每平方英寸400个孔、壁厚为千分之六英寸(6密耳)和总长度为4英寸的裸露堇青石蜂窝结构流通式基底整料。将包含铂和钯的含水盐(作为硝酸盐)和掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝载体的第一催化剂载体涂料浆液从标记为入口端部的一个端部涂覆到基底整料上至总基底整料长度的75%的轴向长度。选择铂盐和钯盐的浓度以在第一催化剂载体涂层中以2:1的铂与钯的重量比实现涂层中6.67Pt:3.33Pd gft⁻³的负载量。然后将该入口涂层在100℃下的常规烘箱中干燥1小时,以除去过量的水和其他挥发性物质。

[0375] 将包含硝酸铂盐水溶液作为唯一存在的铂族金属和5重量%的掺杂有二氧化硅的氧化铝载体的第二催化剂载体涂料浆液从基底整料的与施加第一涂层的端部相对的端部(即,出口端部)涂覆到基底上。第二催化剂载体涂层的涂层的轴向长度为总基底长度的50%,即,第二载体涂料催化剂涂层的25%与第一载体涂料催化剂涂层重叠。选择所用铂盐的浓度,以在涂覆的50%轴向基底长度中实现2gft⁻³Pt负载量。将涂覆有第一载体涂层和第二载体涂层两者的基底在100℃下的常规烘箱中干燥1小时,然后将干燥的部分在500℃下煅烧1小时,以分解铂盐和钯盐并将铂和钯固定到掺杂有二氧化硅的氧化铝载体。

[0376] 然后将包含1:1重量比的硝酸铂和硝酸钯二者的盐的水性介质浸渍到第一催化剂载体涂层的涂层上,至从基底入口端部起测量的25%的基底轴向长度。选择盐的浓度以在浸渍长度的基底中的铂和钯的每一者达到25gft⁻³的重量。这在入口端部处的区中提供高PGM负载量,具有超过且高于下面的第一催化剂载体涂层的负载量的额外负载量50gft⁻³。如上所述,将浸渍的部分烘箱干燥并煅烧。

[0377] 所有载体涂料和浸渍溶液均为天然酸性的,并且没有对其进行pH调节。

[0378] 成品包括基底整料,该基底整料包括串联轴向布置的三个催化剂载体涂层区:第一高负载前区,其被限定为从入口端部起测量的基底整料的约25%的轴向长度并且具有总铂族金属负载量,该总铂族金属负载量是下面的2Pt:1Pd第一催化剂载体涂层和浸渍的1:1Pt:1Pd的组合;接着是轴向串联的由占基底整料的大约50%的轴向长度的2Pt:1Pd第一催化剂载体涂层构成的第二催化剂载体涂层区,该第二催化剂载体涂层区具有比第一催化剂载体涂层区低的总铂族金属负载量;最后是出口端部处的第三纯Pt区,该第三纯Pt区由占基底整料的大约25%的轴向长度的第二催化剂载体涂层构成,该第三纯Pt区具有比第一或第二催化剂载体涂层区低的总铂族金属负载量。作为整体的基底整料上的总铂族金属负载

量为 20gft^{-3} ,总Pt: Pd重量比为11.8:4,等同于2.95:1。

[0379] 使用EPMA-WDX(电子微探针分析-波长色散X射线)图像分析,发现以这种方式制备的包含高浓度铂和钯两者的第一催化剂载体涂层区在垂直于基底表面的方向上具有不均匀的Pd分布,即,在朝向基底表面的垂直方向上Pd的量减少。换句话说讲,与进入基底入口端部的气体接触的载体涂层的上表面处的Pd浓度高于基底表面处的载体涂层中的Pd浓度。在较小程度上,还发现铂遵循与钯相同的趋势。然而,在第一催化剂载体涂层区中,Pd在垂直于基底表面的方向上的不均匀分布最为明显。该效应在本文中被称为在第一催化剂载体涂层区中形成所谓的Pd“外壳”。

[0380] 实施例2

[0381] 制备与比较例1中公开的产品相同的产品,不同之处在于,除了铂和钯的含水盐之外,第一催化剂载体涂料浆液还包含根据本发明的含水乙酸钡盐。选择乙酸钡的浓度,使得对于第一催化剂载体涂层的75%轴向长度,第一催化剂载体涂层中的钡负载量为 80gft^{-3} 。即,第一催化剂载体涂层区和第二催化剂载体涂层区包含 80gft^{-3} 负载量的钡。作为整体的基底整料上的总铂族金属负载量和Pt: Pd重量比与实施例1中相同,即 20gft^{-3} 。

[0382] 使用EPMA-WDX图像分析,发现以这种方式制备的第一催化剂载体涂层区具有在朝向基底表面的垂直方向上减少的Pd的量,并且在较小程度上与Pt相同,但也具有在朝向基底表面的垂直方向上减少的钡的相对强的不均匀分布。换句话说讲,Pd和Ba(以及在较小程度上Pt)在与进入基底入口端部的气体接触的载体涂层的表面处形成“外壳”。

[0383] 实施例3-用于对入口区中存在钡和不存在钡进行比较的测试方法和结果

[0384] 使用实验室工作台安装的柴油发动机对根据实施例1和2制备的每种复合氧化催化剂进行热分析。发动机以EUVI B7燃料(7%生物燃料)作为用于发动机运行和废气烃富集(放热产生)的燃料,以2200rpm运行并且配有排气系统,该排气系统包括排气管和可拆卸的罐,每种复合氧化催化剂可插入该罐中以用于测试,其中入口端部/第一催化剂、高负载载体涂层区取向到上游侧。发动机是7升容量的EUV 6缸发动机,以2500rpm产生235kW,并且排气系统包括“第7喷射器”,该喷射器设置用于将烃燃料直接喷射到排气管中,该排气管在发动机歧管的下游和待测试的复合氧化催化剂的上游。该喷射器被称为“第7喷射器”,因为它是对与发动机气缸相关联的六个燃料喷射器的补充。热电偶位于复合氧化催化剂的入口处,并且在沿着每种复合氧化催化剂的基底整料的中心线的各种轴向位置处插入。

[0385] 将每种催化剂在 490°C 的入口废气温度下以1000千克/小时的废气流速调理10分钟,之后进行快速冷却步骤。然后将废气流速设置为720千克/小时(对应于 $120,000\text{hr}^{-1}$ 的所测试基底的尺寸和体积的空速),同时控制发动机负载使得在约1800秒达到约 270°C 的稳定设置的入口废气温度。

[0386] 然后通过经由第7喷射器喷射烃燃料来测试复合氧化催化剂在每个稳定设置温度下产生放热的能力,该喷射器的目标温度为 600°C ,并且经由下游热电偶和烃传感器在复合氧化催化剂基底的出口处产生稳定烃“漏失”。如果在复合氧化催化剂下游测量的烃漏失超过1000ppm C_3 ,即无论检测到的烃中的烃链长度-典型柴油燃料中的模态碳链长度为 C_{16} -如何,均停止测试,如果检测到等同于1000ppm C_3 ,则停止测试。因此,如果检测到187.5ppm C_{16} ,则这等同于1000ppm C_3 (C_{16} 等同于 $51/3 \times \text{C}_3$ 烃)。

[0387] 在约 270°C 的设置入口温度下测试之后,系统在 490°C 的入口废气温度下以1000千

克/小时的流速再次进行预调理10分钟,然后在第二设置温度(例如,约260℃)下进行快速冷却和放热测试。重复该循环以测试在约250℃、240℃和230℃的设置温度下的放热产生。当复合氧化催化剂不能在复合氧化催化剂出口端部处产生600℃的稳定放热或者在复合氧化催化剂出口处测量的烃漏失超过1000ppm(C₃)时,停止测试。

[0388] 对实施例1和2进行的这些测试的结果在下表1中列出。应当理解,在可接受的烃漏失下可实现稳定放热的入口温度越低,越有利。这是因为系统中的设计灵活性增加,因为过滤器再生事件可从较低的入口废气温度开始,即,不需要等待直到正常运行条件下的废气温度足够高以引发过滤器再生,这在普通运行中可能较少发生。此外,它提高了整体燃料经济性,因为无需喷射那么多的烃以便在复合氧化催化剂的出口处达到期望的废气温度。

[0389] 表1

	入口温度 (°C)	比较例 1 (不含钨)	实施例 2 (含钨)
		HC 漏失 (C ₃)	
[0390]	270	550	425
	260	550	450
	250	1000	440
	240	1000	320
	230	n/a	1000

[0391] 表1表明,常规氧化催化剂(实施例1)在250℃或更低的入口温度下不能实现稳定放热,而根据本发明的复合氧化催化剂可实现低至230℃的稳定放热。

[0392] 实施例4-评估保护床以防止催化剂的磷和/或锌中毒-样品的制备

[0393] 具有图5所示构造的根据本发明的催化剂用于说明保护床特征的功能原理。尺寸为10.5英寸长度×4英寸直径的圆柱形堇青石流通式蜂窝结构整料基底涂覆有第一催化剂载体涂层(6)和第二载体涂层(7),该第一催化剂载体涂层涂覆在基底上并且包含负载于掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝颗粒状载体上的2:1重量比的Pt和Pd以及80gft⁻³的钨,该第一催化剂载体涂层具有从入口端部(I)起75%的轴向涂覆长度,该第二载体涂层仅包含负载于掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝颗粒状载体(无钨)上的Pt,该第二载体涂层从出口端部(O)起涂覆50%的基底轴向长度。通过用铂盐和钨盐溶液浸渍第一催化剂载体涂层(6)来获得第一催化剂载体涂层区,该铂盐和钨盐溶液足以在50gft⁻³的额外总PGM负载量下,在基底的超过25%的轴向长度上实现1:1的Pt和Pd重量比。作为整体的复合氧化催化剂具有21gft⁻³的总铂族金属负载量和7:5(等同于1.4:1)的Pt:Pd重量比。即,该实施例4中的第一催化剂载体涂层区具有>1:1的Pt:Pd重量比。

[0394] 制备三个样品。将第一样品用作对照,没有使用任何保护床。第二样品具有掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝(无铂族金属)的载体涂层-与第一(6)和第二(7)催化剂载体涂层中所用的相同的掺杂有二氧化硅的氧化铝-以0.5gin⁻³的载体涂层负载量涂覆在第一催化剂载体涂层区(1)上,并且从基底(I)的入口端部起总共涂覆基底轴向长度的30%,即第一催化剂载体涂层区的轴向长度的25%被掺杂有二氧化硅的氧化铝“保护床”的载体涂层覆盖层完全覆盖,即第一催化剂载体涂层区的轴向长度的120%涂覆有载体涂层覆盖层。所用的掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝的平均孔径为约19nm。

[0395] 以与第二样品相同的方式制备第三样品,不同的是掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝“保护床”的载体涂层负载量为1.0gin⁻³。

[0396] 将三个样品各自在650℃的空气中烘箱老化50小时。

[0397] 实施例5-评估保护床以防止催化剂的磷和/或锌中毒-样品测试

[0398] 将根据实施例4制备的三个经涂覆的基底样品以专有的罐装布置平行罐装在一起,并且将罐装的基底插入到实验室工作台安装的16升重型柴油发动机的排气系统中,该发动机经认证为符合欧2排放标准,采用MK1燃料,该燃料中已混合了浓度达1750ppm的ZDTP燃料添加剂。然后使用以下循环对基底进行发动机老化,计算得出每个循环将罐装基底作为整体暴露于0.5g ZDTP/升催化剂基底:

[0399] (i) 在产生470℃基底入口温度的稳态的发动机负载下“浸泡”30分钟;

[0400] (ii) 在产生210℃基底入口温度的稳态的发动机负载下“浸泡”15分钟,然后在250℃的入口温度下“浸泡”15分钟,最后在325℃的入口温度下“浸泡”10分钟;以及

[0401] (iii) 将步骤(i)和(ii)重复六(6)次。

[0402] 然后将样品脱罐(decan),并且依次使用实施例3中所述的发动机根据以下程序对每个样品进行测试。

[0403] 如下进行“连续放热”测试。将每种催化剂在490℃的入口温度下调理20分钟,然后快速冷却至320℃的入口温度,在该温度下将催化剂保持10分钟。然后以一定的速率开始经由第7喷射器喷射烃,以在基底出口处实现产生600℃的放热。将该放热在稳态下保持5分钟。然后通过连续调节发动机负载以在720kg/h的流速下实现每分钟1℃的入口温度下降,开始烃氧化催化剂起燃温度斜降。当下游催化烟尘过滤器入口处的温度低于425℃或达到1500ppm C₃的烃漏失分析仪限值时,停止运行。

[0404] 使用X射线荧光(XRF)分析从每个基底样品的入口端部起测量的基底的前四分之一中的载体涂层,以表征载体涂层的元素组成以及磷和锌的中毒。检测到的中毒程度根据Omnian多元素参考标准扫描归零。结果在下表2中示出。

[0405] 表2

样品	磷(重量%)	锌(重量%)
参考例	2.41	0.10
0.5g/in ³ 保护床样品	2.23	0.11
1.0g/in ³ 保护床样品	2.29	0.09

[0407] 磷中毒在所有三个部分中是一致的,在任何两个样品之间的差异最大约为8.0%。

[0408] 技术人员将会知道,使用该实施例中所用的程序实现的磷中毒实现了超过在该领域中已报道的通过正常使用的磷中毒(参见上文,其中发现事后催化剂样品在车辆寿命结束时具有1.0重量%至1.5重量%磷的磷中毒)。然而,使用该实施例5中所述的程序获得的磷中毒水平与车辆寿命结束时在正常运行中凭经验观察到的磷中毒水平相当。

[0409] 连续放热测试的结果在下表3中列出。

[0410] 表3

样品	在<500℃的入口温度下的放热失败温度(℃)	
	650℃/50h 老化	加上附加的 ZDTP 老化
参考例	232.4	302.8
0.5g/in ³ 保护床样品	237.2	301.9
1.0g/in ³ 保护床样品	237.6	270.6

[0412] 从这些结果可以看出,与没有保护床特征的参考催化剂相比,对于包括保护床特征的两个样品,获得 $\geq 500^{\circ}\text{C}$ 放热所需的入口温度略微增加 5.2°C (2.2%)。这表明,入口温度存在微小且实际上不显著的增加,在该入口温度下,发动机管理可开始放热产生事件以再生根据本发明的排气系统中的下游过滤器部件,该排气系统包括复合氧化催化剂,该复合氧化催化剂包括保护床特征。

[0413] 还可以看出,相对于参照物,包括 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 负载的保护床的样品保留了明显更多的烃氧化活性(实现 500°C 放热所需的入口温度仅损失13.9%,相比之下,参照物的入口温度损失30.3%),尽管参照物和根据本发明的样品中的氧化催化剂的相同部分具有相似量的中毒磷存在(参见表3)。然而,还可以看出,在载体涂层覆盖层中包含 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 的样品的活性损失与参照物相似。

[0414] 实施例6-进一步评估保护床以防止催化剂的磷和/或锌中毒

[0415] 制备具有与实施例4中所述的催化剂相似配方和设计的催化剂,不同之处在于复合氧化催化剂作为整体具有 15gft^{-3} 的总铂族金属负载量和7.24:5(等同于1.45:1)的Pt:Pd重量比,但是其中第一催化剂载体涂层区仍具有 $>1:1$ 的Pt:Pd重量比。

[0416] 制备以下样品。

[0417] 表4

[0418]

实施例编号	保护床颗粒状金属氧化物材料	保护床载体涂层负载量 (g/in^3)	保护床 Pt:Pd 负载量 (g/ft^3)
6.1	无 (参照物)	-	-
6.2	γ 氧化铝	1.0	-
6.3	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1.0	-
6.4	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1.5	-
6.5	掺杂有 30 重量%二氧化硅的氧化铝	1.0	-
6.6	“宽孔氧化铝”	1.0	-
6.7	AEI 硅铝酸盐沸石	1.0	-
6.8	铜离子交换的 AEI 硅铝酸盐沸石	1.0	-
6.9	二氧化铈	1.5	-
6.10	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1.0	5.0
6.11	γ 氧化铝	1.5	5.0
6.12	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1.5	5.0
6.13	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1.5	10.0
6.14	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1.5	15.0

[0419] 实施例6.2和6.11中的新制“ γ 氧化铝”具有约13nm的固有平均孔径。实施例6.3、

6.4和6.10以及6.12-6.14(包括端值在内)的新制的“掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝”具有15nm的固有平均孔径。新制“宽孔氧化铝”具有约20nm的固有平均孔径。实施例6.9的新制二氧化铈具有约8nm的固有平均孔径。实施例6.7和6.8的AEI硅铝酸盐沸石具有约20的二氧化硅与氧化铝比率。实施例6.8的Cu离子交换的AEI硅铝酸盐沸石中的铜负载量为约3.8重量%。用于该实施例中的所有颗粒状金属氧化物材料具有 $>100\text{m}^2/\text{g}$ 的新比表面积。

[0420] 将每个保护床实施例中所用的颗粒状金属氧化物研磨成 $D_{90}<20\mu\text{m}$, D_{50} (平均粒度) $<8\mu\text{m}$, 申请人相信该组合在保护床层中产生 $\geq 10\text{nm}$ 的平均颗粒间孔径。

[0421] 将所有样品各自在 650°C 的空气中烘箱老化50小时。以与上文实施例5中所述相同的方式测试实施例。结果在下表5中列出。

[0422] 表5

样品	在 $<500^\circ\text{C}$ 的入口温度下的放热失败温度 ($^\circ\text{C}$)	
	650 $^\circ\text{C}$ /50h 老化	加上附加的 ZDTP 老化
6.1	239.3	285.9
6.2	256.0	269.3
6.3	250.7	272.8
6.4	251.2	265.3
6.5	254.6	271.6
6.6	247.7	266.1
6.7	252.6	272.4
6.8	257.0	276.7
6.9	245.3	273.9
6.10	250.2	262.5
6.11	246.2	265.9
6.12	247.8	263.0
6.13	247.1	260.8
6.14	242.5	254.9

[0424] 从表5所示的结果可以看出,相对于放热失败温度为 239.0°C 的对照(参考)实施例6.1,涂覆有保护床的所有实施例在磷老化前均具有降低的放热活性。然而,包括保护床在内的所有实施例6.2-6.14的表现均优于磷老化后参考例(285.9°C)。表现最好的实施例是在磷老化前性能(例如, $<252.0^\circ\text{C}$)和磷老化后性能(例如, $<273.0^\circ\text{C}$)之间具有合理平衡的那些实施例。

[0425] 还可以看出,较高载体涂层负载量的样品(例如,将实施例6.4与6.3进行比较)表现更好,其中PGM负载于保护床的颗粒状氧化物材料上的实施例也是如此。

[0426] 实施例7-通过对出口催化剂载体涂层区的组成变化研究新制与老化之间的NO氧化催化剂活性“8”

[0427] 制备类似于实施例4所述的那些催化剂-但没有保护床-并且具有图5所示的构造的一系列催化剂。与实施例4的催化剂样品的唯一其他区别在于复合氧化催化剂作为整体具有 30gft^{-3} 的总铂族金属负载量;并且修改第二载体涂层(7)的配方以研究出口区的NO氧化活性,其细节在下表7中列出。在该实施例7中,第二载体涂层中所有样品的总铂族金属负载量为 12.5gft^{-3} ,第二载体涂层在所有测试样品中的载体涂层负载量相等,并且所测试的第二载体涂层均不包含钼。作为整体的复合氧化催化剂中的总Pt: Pd重量比不同于实施例4样品的总Pt: Pd重量比。

[0428] 将每种新制催化剂插入实施例3所述的实验室工作台安装的柴油发动机的测试排气系统中。新制催化剂首先在发动机负载和转速下“调理”30分钟,以产生550℃的催化剂床温度。然后使所得的“经调理”催化剂冷却到室温。然后在恒定的1400rpm发动机转速和增加的空速下在负载斜坡瞬态测试循环中测试经调理的新制催化剂,以确定复合氧化催化剂的NO氧化活性。相对于基底入口温度记录在复合氧化催化剂下游的废气中检测到的NO₂/NO_x。然后将测试的催化剂冷却、脱罐并在600℃下在空气/10%H₂O(蒸汽)中水热烘箱老化140小时,以模拟车辆寿命结束时的氧化活性。然后将老化催化剂重新安装到实验室工作台安装的柴油发动机的排气系统中,并且使用与针对新制催化剂所述相同的方案进行重新调理和重新测试。

[0429] 表7

样品	难熔金属氧化物载体材料	Pt:Pd 重量比 (总 PGM 12.5g/ft ³)	300℃下的新 制的 NO ₂ /NO _x (%)	300℃下的经水 热老化 (600℃ /140 小时) 的 NO ₂ /NO _x (%)	新制与老化 之间的 NO ₂ /NO _x “δ” (%)
[0430]	7.1 掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1:0	64.7	47.6	17.1
	7.2 掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	2:1	54.8	40.4	14.4
	7.3 “预形成的” 3.2 重量%锰 [†] -/掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	1:0	49.1	42.8	6.3
	7.4 掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝+ 3.2 重量%锰 [†] (来自浸渍) *	1:0	50.1	40.3	9.8

[0431] [†] 等同于煅烧材料中5.0重量%的MnO₂。

[0432] *用硝酸锰溶液浸渍掺杂有5重量%二氧化硅的氧化铝,该硝酸锰溶液的浓度足以获得所需煅烧重量的锰。

[0433] 实施例8-通过对出口催化剂载体涂层区的组成变化进一步研究新制与老化之间的NO氧化催化剂活性“δ”

[0434] 制备类似于实施例7所述的那些催化剂并且具有图5所示的构造的一系列催化剂。与实施例7催化剂样品的唯一区别是,通过用足以浸渍基底的25%的轴向长度的铂盐和钯盐的溶液浸渍第一催化剂载体涂层(6)来获得第一催化剂载体涂层区,其中额外添加35gft⁻³量的Pt和Pd(重量比为1:1),使得复合氧化催化剂作为整体具有20gft⁻³的总铂族金属负载量;并且该实施例8中的第二载体涂层中所有样品的总铂族金属负载量为7.5gft⁻³。复合氧化催化剂中的总Pt:Pd重量比为1.9:1。

[0435] 以与上文实施例7中所述相同的方式进行测试,不同的是催化剂的老化不同。在该实施例8中,将新制的“经调理”催化剂在650℃的空气中烘箱老化50小时。

[0436] 表8

[0437]	样品	难熔金属氧化物载体材料	300°C下的新制的 NO ₂ /NO _x (%)	300°C下的经老化 (650°C/50 小时) 的 NO ₂ /NO _x (%)	新制与老化之间的 NO ₂ /NO _x “δ” (%)
	8.1	掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	60.2	41.4	18.8
	8.2	“预形成的” 3.2 重量%锰-/掺杂有 5 重量%二氧化硅的氧化铝	52.1	32.8	19.3
	8.3	包含 3.5 重量% Mg [†] 的混合镁铝金属氧化物	56.9	39.2	17.7
	8.4	“预形成的” 掺杂有 0.64 重量%锰* ¹ 的包含 3.5 重量% Mg [†] 的混合镁铝金属氧化物	51.9	37.8	14.0
	8.5	“预形成的” 掺杂有 1.9 重量%锰* ² 的包含 3.5 重量% Mg [†] 的混合镁铝金属氧化物	51.3	36.4	14.9
	8.6	“预形成的” 掺杂有 3.2 重量%锰* ³ 的包含 3.5 重量% Mg [†] 的混合镁铝金属氧化物	47.1	34.7	12.4

[0438] † 等同于 5.7 重量% MgO/94.3 重量% Al₂O₃。该材料主要是由 X 射线衍射 (XRD) 确定的单立方相尖晶石。可存在一些过量的 Al₂O₃。

[0439] *¹ 等同于 1.0 重量% MnO₂。

[0440] *² 等同于 3.0 重量% MnO₂。

[0441] *³ 等同于 5.0 重量% MnO₂。

[0442] 另外,根据实施例 5 所述的“连续放热”测试,但不使用 ZDTP 老化,测试该实施例 8 的复合氧化催化剂。结果在下表 9 中列出。

[0443] 表 9

[0444]	样品	经 650°C/50 小时老化的催化剂在 <500°C 的入口温度下的放热失败温度 (°C)
	8.1	246.2
	8.2	240.6
	8.3	235.7
	8.4	238.4
	8.5	238.7
	8.6	237.0

[0445] 从表 8 和表 9 所示的结果可以看出,包含预形成的掺杂有锰的混合亚化学计量的镁铝金属氧化物的样品 8.4、8.5 和 8.6,表现出较低的新制与老化之间的 NO 氧化活性和改善的放热产生的令人惊讶且有益的组合。

[0446] 实施例 9-第一催化剂载体涂层区 Pt: Pd 重量比研究

[0447] 目前钯按重量计的成本是铂成本的两倍多。在该实施例 9 中,申请人进行了一系列实验以减少根据本发明的复合氧化催化剂中钯的总量。

[0448] 制备类似于实施例 8 所述的那些催化剂并且具有图 5 所示的构造的一系列催化剂。与实施例 8 催化剂样品的唯一区别在于,第一催化剂载体涂层区的浸渍溶液的组成变化足以在 35 g ft⁻³ 的额外总 PGM 负载量下,,在从入口基底端部起的基底的超过 25% 的轴向长度上

实现如下表10中所列出的Pt: Pd重量比范围, 并且复合氧化催化剂整体具有 15gft^{-3} 的总铂族金属负载量; 并且第二载体涂层中唯一的铂族金属为铂, 即在 2.0gft^{-3} 的载体涂层负载量下, Pt: Pd重量比为1:0。

[0449] 表10列出了如实施例8所述老化和测试的催化剂样品的“连续放热”测试的结果。

[0450] 表10

[0451]	样品	第一催化剂载体涂层区中的 Pt: Pd 重量比	总复合氧化催化剂 Pt: Pd 比率	经 $650^{\circ}\text{C}/50$ 小时老化后, 在 $<500^{\circ}\text{C}$ 的入口温度下的放热失败温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	9.1	1:1	1.45:1	258
	9.2	2:1	2.21:1	256
	9.3	3:1	2.8:1	260
	9.4	4:1	3.28:1	262
	9.5	1:0	7.55:1	280

[0452] 从表10所示的结果可以看出, 可增加第一催化剂载体涂层区中铂与钯的重量比, 而不会不适当地影响复合氧化催化剂产生和维持其放热的能力。然而, 在用于获得第一催化剂载体涂层区的浸渍介质不含钯的情况下 (实施例9.5), 放热失败的程度较高, 因此这种布置是次优选的。因此, 优选的是浸渍介质和下面的浸渍催化剂载体涂层的组合Pt: Pd重量比包含一些钯以稳定铂, 例如 $10:1 \geq 1:1$ 。

[0453] 为了避免任何疑问, 将本文引用的任何和所有文献的全部内容以引用方式并入本申请中。

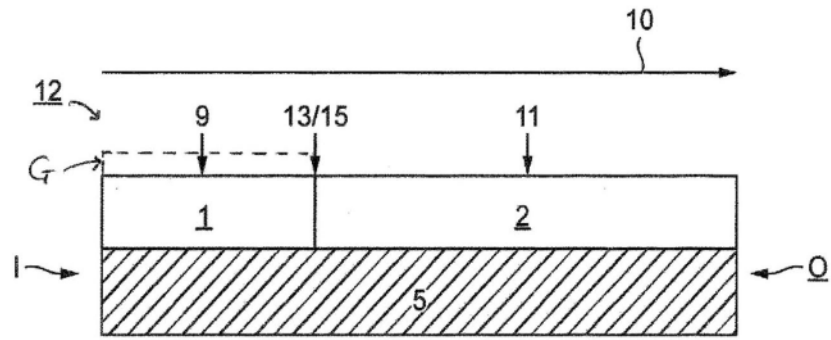


图1

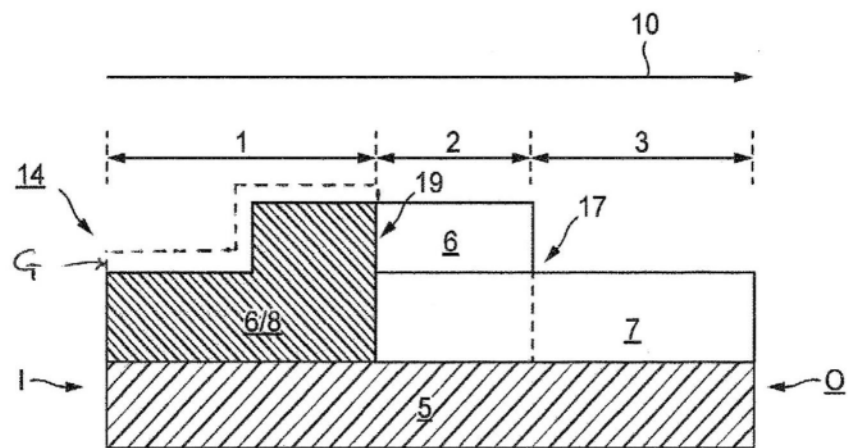


图2

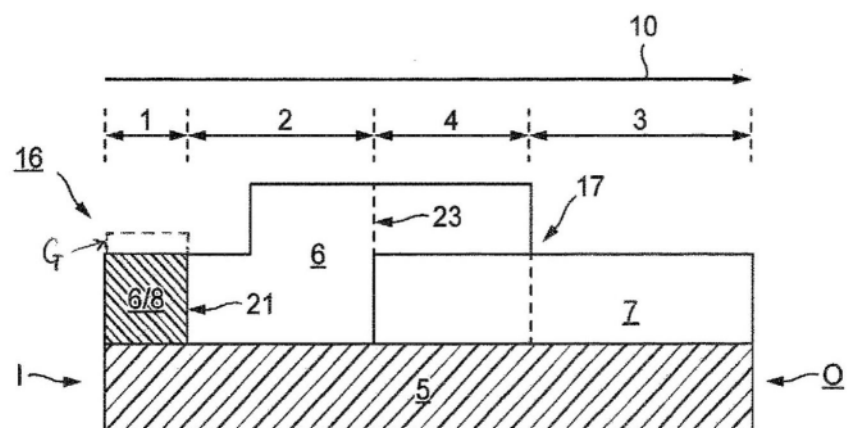


图3

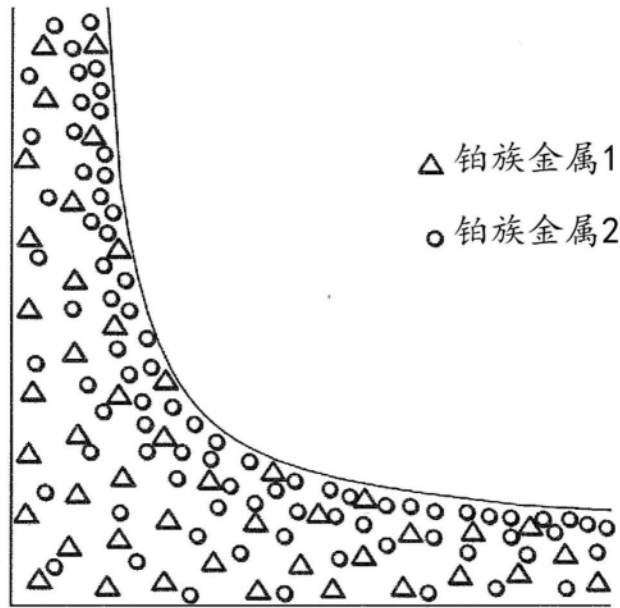


图6

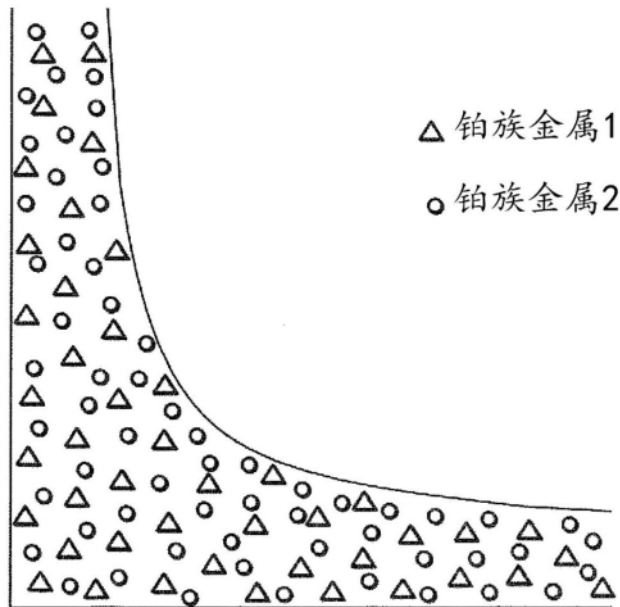


图7

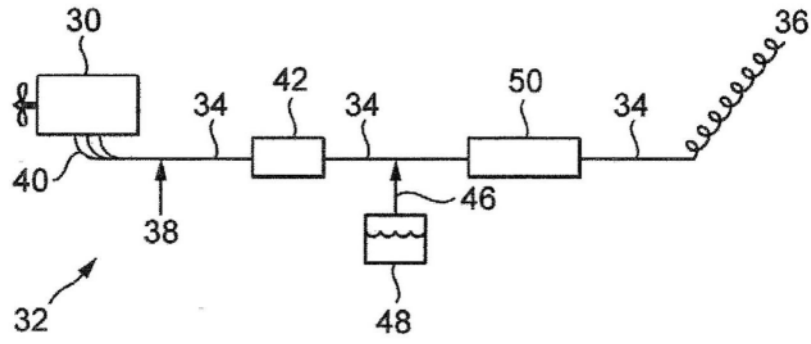


图8A

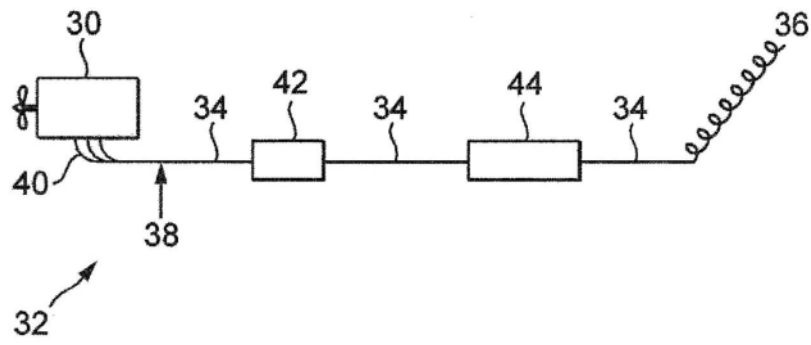


图8B

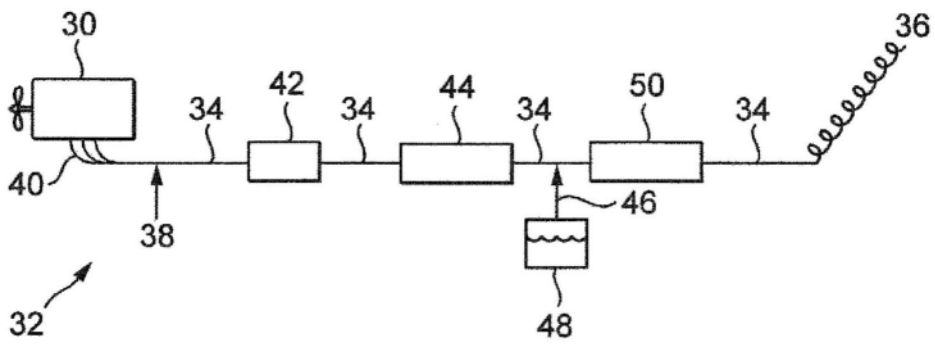


图8C

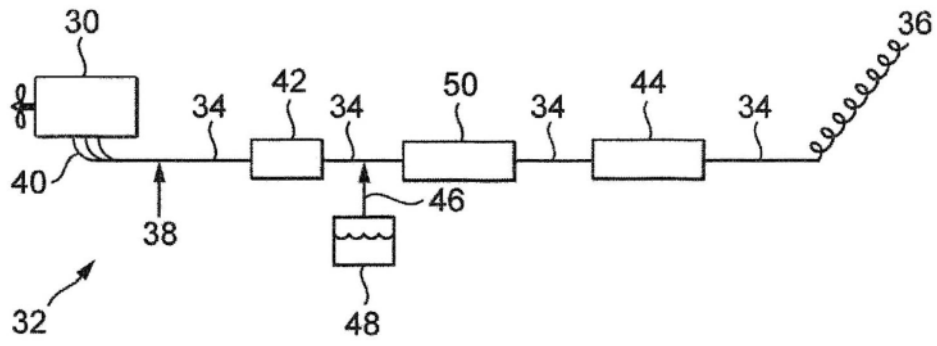


图8D