



(10) 授权公告号 CN 112916037 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 09

(21) 申请号 202110195803.7
(22) 申请日 2014.03.13
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112916037 A
(43) 申请公布日 2021.06.08
(30) 优先权数据
 61/779,603 2013.03.13 US
 14/205,049 2014.03.11 US
(62) 分案原申请数据
 201480010807.1 2014.03.13
(73) 专利权人 巴斯夫公司
 地址 美国新泽西州

B01J 29/70 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 35/40 (2024.01)
B01J 35/57 (2024.01)
B01J 35/51 (2024.01)
B01J 35/61 (2024.01)
B01J 35/63 (2024.01)

(72) 发明人 O·格拉克 A·桑德曼
 J·B·霍克
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
 11247
 专利代理师 张蓉珺 林柏楠

(56) 对比文件
CN 101610844 A,2009.12.23
CN 102355951 A,2012.02.15
US 2011286900 A1,2011.11.24
US 4791091 A,1988.12.13
WO 2011154913 A1,2011.12.15
CN 1315228 A,2001.10.03
WO 2009075311 A1,2009.06.18
CN 102413904 A,2012.04.11

(51) Int.Cl.
B01J 29/035 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01)
B01J 29/22 (2006.01)
B01J 29/44 (2006.01)

审查员 祝进成
权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称
包含具有特定粒度分布的金属氧化物载体粒子的催化剂组合物

(57) 摘要
本发明描述了催化剂组合物、催化制品、利用所述催化制品的废气处理系统和方法。所述催化剂组合物包括载体涂料,所述载体涂料包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在所述耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属。大于90%的负载PGM的所述耐熔金属氧化物粒子具有大于1 μm的粒度和小于40微米的d₅₀。

CN 112916037 B

1. 一种制备包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在所述耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的催化制品的方法,其中大于90%的负载PGM的所述耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} ,所述方法包括将耐熔金属氧化物载体粒子用铂族金属浸渍,喷雾干燥所述负载PGM的耐熔金属氧化物粒子以增大粒度,形成经喷雾干燥的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子的浆料,将所述沸石加入所述浆料中以形成载体涂料,以及将所述载体涂料涂覆在基底上,其中PGM表示铂族金属,其中在800℃下老化后所述催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在所述耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少3℃或低至少5℃,其中低于90%的对比催化剂组合物的所述耐熔金属氧化物载体粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

2. 通过权利要求1的方法获得的催化制品。

3. 根据权利要求2所述的催化制品,其中大于95%或大于98%的负载PGM的所述耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。

4. 根据权利要求2所述的催化制品,其中所述耐熔金属氧化物载体粒子选自氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-二氧化硅-氧化铝、锰-氧化铝和氧化镧-氧化铝。

5. 根据权利要求3所述的催化制品,其中所述耐熔金属氧化物载体粒子选自氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-二氧化硅-氧化铝、锰-氧化铝和氧化镧-氧化铝。

6. 根据权利要求2至5中任一项所述的催化制品,其中所述耐熔金属氧化物载体粒子选自氧化铝和二氧化硅-氧化铝。

7. 根据权利要求2至5中任一项所述的催化制品,其中在800℃下老化后所述催化剂组合物的所述CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在所述耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少7℃,其中低于90%的所述对比催化剂组合物的所述耐熔金属氧化物载体粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

8. 根据权利要求6所述的催化制品,其中在800℃下老化后所述催化剂组合物的所述CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在所述耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少7℃,其中低于90%的所述对比催化剂组合物的所述耐熔金属氧化物载体粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

9. 根据权利要求2-5和8中任一项所述的催化制品,其中所述铂族金属包括铂、钯或其混合物。

10. 根据权利要求6所述的催化制品,其中所述铂族金属包括铂、钯或其混合物。

11. 根据权利要求7所述的催化制品,其中所述铂族金属包括铂、钯或其混合物。

12. 根据权利要求2-5、8、10和11中任一项所述的催化制品,其中所述沸石选自八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-13、SAPO-5、SAPO-37、菱钾沸石、 β 沸石及其组合。

13. 根据权利要求6所述的催化制品,其中所述沸石选自八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-13、SAPO-5、SAPO-37、菱钾沸石、 β 沸石及其组合。

14. 根据权利要求7所述的催化制品,其中所述沸石选自八面沸石、菱沸石、斜发沸石、

丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-13、SAPO-5、SAPO-37、菱钾沸石、 β 沸石及其组合。

15. 根据权利要求9所述的催化制品,其中所述沸石选自八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-13、SAPO-5、SAPO-37、菱钾沸石、 β 沸石及其组合。

16. 根据权利要求2-5、8、10、11和13-15中任一项所述的催化制品,其中所述沸石为 β 沸石。

17. 根据权利要求6所述的催化制品,其中所述沸石为 β 沸石。

18. 根据权利要求7所述的催化制品,其中所述沸石为 β 沸石。

19. 根据权利要求9所述的催化制品,其中所述沸石为 β 沸石。

20. 根据权利要求12所述的催化制品,其中所述沸石为 β 沸石。

21. 根据权利要求2-5、8、10、11、13-15和17-20中任一项所述的催化制品,其中所述沸石具有为单峰的粒度分布。

22. 根据权利要求6所述的催化制品,其中所述沸石具有为单峰的粒度分布。

23. 根据权利要求7所述的催化制品,其中所述沸石具有为单峰的粒度分布。

24. 根据权利要求9所述的催化制品,其中所述沸石具有为单峰的粒度分布。

25. 根据权利要求12所述的催化制品,其中所述沸石具有为单峰的粒度分布。

26. 根据权利要求16所述的催化制品,其中所述沸石具有为单峰的粒度分布。

27. 根据权利要求2-5、8、10、11、13-15、17-20和22-26中任一项所述的催化制品,其用于处理来自内燃机的包含碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物的废气,所述催化制品包括具有一定长度、入口端和出口端的担体基底,所述担体上的氧化催化剂材料,所述氧化催化剂材料包含氧化催化剂,所述氧化催化剂包括根据权利要求1的方法获得的载体涂料层。

28. 根据权利要求27所述的催化制品,其中所述催化制品使用单一载体涂料层。

29. 根据权利要求27所述的催化制品,其中所述内燃机为稀燃发动机。

30. 根据权利要求28所述的催化制品,其中所述内燃机为稀燃发动机。

31. 一种处理来自稀燃发动机的包含碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物的废气的方法,所述方法包括使所述废气在根据权利要求2至30中任一项所述的催化制品上流动。

包含具有特定粒度分布的金属氧化物载体粒子的催化剂组合物

[0001] 本申请是由巴斯夫公司于2014年3月13日提交的国际申请号为PCT/US2014/025540的发明名称为“包含具有特定粒度分布的金属氧化物载体粒子的催化剂组合物”的国际申请的分案申请。该国际申请PCT/US2014/025540进入中国国家阶段的日期为2015年8月27日,国家申请号为201480010807.1。

技术领域

[0002] 本发明属于用于减少来自内燃机废气的污染物的催化剂组合物和催化制品领域。具体实施方案涉及用于稀燃发动机的催化组合物,其包含沸石、耐熔金属氧化物载体(support)粒子和负载所述在耐熔金属氧化物粒子上的铂族金属。

[0003] 发明背景

[0004] 稀燃发动机(例如,柴油发动机和稀燃汽油发动机)的运行行为为用户提供优异的燃料经济性,原因是它们在稀燃料条件下以高空气/燃料比运行。尤其是,柴油发动机还提供与汽油发动机相比在其耐用性及其在低速下产生高扭矩的能力方面的显著优点。

[0005] 然而,从排放的观点来看,柴油发动机存在比其对应的火花点火发动机更严重的问题。排放问题涉及颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)、未燃碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)。 NO_x 是用于描述氮氧化物的各种化学物质尤其包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)的术语。

[0006] 包含分散在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属的氧化催化剂已知用于处理柴油发动机的废气,以便通过催化碳氢化合物和一氧化碳气态污染物氧化成二氧化碳和水而使这些污染物均得到转化。此类催化剂一般包含在称为柴油氧化催化剂(DOC)或更简单地称为催化转化器的单元中,所述单元被置于柴油动力发动机的废气流路中,以在废气排至大气之前处理该废气。通常,柴油氧化催化剂在陶瓷或金属基底担体(carrier)(诸如流通式整料担体)上形成,在所述载体上沉积一种或多种催化剂涂料组合物。除了转化气态HC、CO和颗粒物的SOF成分外,包含铂族金属(其通常分散在耐熔氧化物载体上)的氧化催化剂促进一氧化氮(NO)氧化成 NO_2 。

[0007] 用于处理内燃发动机废气的催化剂在温度相对低的运行期间诸如发动机运行的初始冷启动期间不太有效,因为发动机废气的温度不够高,而不能有效地催化废气中有毒组分的转化。为此,吸附剂材料(其可以为分子筛,例如沸石)可以作为催化处理系统的一部分而提供,以便吸附气态污染物,通常为碳氢化合物,并在初始冷启动期间保持它们。随着废气温度的升高,吸附的碳氢化合物被从吸附剂中驱出,并在更高的温度下接受催化处理。

[0008] 一种从稀燃发动机(诸如汽油直喷式和部分稀燃发动机)以及从柴油机的废气中还原 NO_x 的有效方法要求在稀燃发动机运行条件下捕集并储存 NO_x ,并且在化学计量或富燃发动机运行条件或在废气中注入有外部燃料而引发富燃条件的稀燃发动机运行下还原所捕集的 NO_x 。稀燃运行循环通常在1分钟和20分钟之间,而富燃运行循环通常较短(1至10秒)以尽可能多地保存燃料。为提高 NO_x 转化效率,短且频繁的再生优于长但不太频繁的再生。因此,稀燃 NO_x 捕集催化剂通常必须提供 NO_x 捕集功能和三效转化功能。

[0009] 一些稀燃 NO_x 捕集器(LNT)系统包括碱土元素。例如, NO_x 吸附剂组分包括碱土金属氧化物,诸如Mg、Ca、Sr和Ba的氧化物。其它稀燃LNT系统可包括稀土金属氧化物,诸如Ce、La、Pr和Nd的氧化物。 NO_x 吸附剂可与分散在氧化铝载体上的铂族金属催化剂诸如铂相结合用于纯化来自内燃发动机的废气。

[0010] 常规的LNT通常包括用于 NO_x 储存的基本吸附剂组分(如, BaO/BaCO_3 和/或 CeO_2)和用于催化 NO_x 氧化和还原的铂族金属(PGM,即Pt、Pd和Rh)。LNT催化剂在循环稀燃(捕集模式)和富燃(再生模式)排气条件下工作,在此期间发动机排出的NO转化成 N_2 ,如方程1-6中所示:

[0011] 稀燃条件: $2\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{NO}_2$ (1)

[0012] (捕集模式) $4\text{NO}_2+2\text{MCO}_3+\text{O}_2\rightarrow 2\text{M}(\text{NO}_3)_2+2\text{CO}_2$ (2)

[0013] 富燃条件: $\text{M}(\text{NO}_3)_2+2\text{CO}\rightarrow \text{MCO}_3+\text{NO}_2+\text{NO}+\text{CO}_2$ (3)

[0014] (再生模式) $\text{NO}_2+\text{CO}\rightarrow \text{NO}+\text{CO}_2$ (4)

[0015] $2\text{NO}+2\text{CO}\rightarrow \text{N}_2+2\text{CO}_2$ (5)

[0016] $2\text{NO}+2\text{H}_2\rightarrow \text{N}_2+2\text{H}_2\text{O}$ (6)

[0017] 分子筛诸如沸石用在柴油氧化催化剂(DOC)中,并且如上所述,在稀燃 NO_x 捕集器(LNT)应用中,目的是在车辆启动期间当催化剂温度较低且不能将碳氢化合物氧化成 CO_2 时(冷启动)从发动机废气中吸附碳氢化合物(HC)。当废气的温度增大到催化剂中的铂族金属变成具有活性的时候,碳氢化合物从分子筛中释放并随后氧化成 CO_2 。

[0018] 有许多策略和方法用来将沸石和铂族金属组合在DOC或LNT催化剂配方中。例如,分子筛可以与铂族金属组合在同一个层中,或分成不同的层。对于DOC应用,Pt和Pd是氧化存在于柴油发动机废气中的一氧化碳(CO)和碳氢化合物(HC)的常用铂族金属。这些活性金属的选择是由于性能(即,Pt和Pd的混合物与单独的Pt和Pd相比时具有改善的性能)和成本(即,Pd的价格明显低于Pt的价格)的组合。

[0019] 在柴油应用中用于HC吸附的常用沸石为 β 沸石,这是因为其储存通常存在于柴油废气中的碳氢化合物的高容量。然而,当将可得自大部分商业供应商的 β 沸石与Pt/Pd DOC催化剂在相同的浆料和涂料层中组合时,催化剂的CO氧化性能与不添加沸石时Pt/Pd DOC催化剂的性能相比显著降低。虽然HC性能因沸石的HC储存功能而改善,但是CO性能因Pt/Pd/氧化铝催化剂和沸石之间的负相互作用而降低。一种避免该负相互作用的方法是将Pt/Pd和沸石分成不同的涂料层。然而,希望简化浆料制备并得到整料涂层以将Pt/Pd和沸石组合在单一浆料和/或涂料层中。为了实现这一点,必须找到克服Pt/Pd与沸石之间对CO氧化性能的负相互作用的新方法。

发明概要

[0020] 本发明的第一方面的实施方案涉及催化剂组合物。在一个或多个实施方案中,催化剂组合物包括载体涂料(washcoat),其包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在所述耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属。根据一个或多个实施方案,大于90%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。

[0021] 在具体实施方案中,大于95%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于60微米的 d_{50} 。在一个更具体的实施方案中,大于98%的负载PGM的耐熔金属氧化物

粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。

[0022] 在一个或多个实施方案中,耐熔金属氧化物载体粒子选自氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、二氧化硅-二氧化钛、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-二氧化硅-氧化铝、锰-氧化铝和氧化镧-氧化铝。在具体实施方案中,耐熔金属氧化物载体粒子选自氧化铝和二氧化硅-氧化铝。

[0023] 根据一个或多个实施方案,在 800°C 下老化后催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少 3°C ,其中低于90%的负载PGM的对比催化剂组合物的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

[0024] 在一个或多个实施方案中,在 800°C 下老化后催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少 5°C ,其中低于90%的负载PGM的对比催化剂组合物的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

[0025] 在一个具体实施方案中,在 800°C 下老化后催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少 7°C ,其中低于90%的负载PGM的对比催化剂组合物的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

[0026] 在一个或多个实施方案中,铂族金属元素包括铂、钯或其混合物。

[0027] 在一个或多个实施方案中,沸石选自八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-13、SAPO-5、SAPO-37、菱钾沸石、 β 沸石及其组合。在具体实施方案中,沸石为 β 沸石。在一个非常具体的实施方案中,沸石具有为单峰的粒度分布。

[0028] 本发明的第二方面涉及用于处理来自内燃机的包含碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物的废气的催化制品。在一个或多个实施方案中,催化制品包括具有一定长度、入口端和出口端的担体基底以及担体上的氧化催化剂材料。氧化催化剂材料可包含氧化催化剂,其包括载体涂料层,该载体涂料层可包含根据一个或多个实施方案的催化剂组合物。

[0029] 在一个或多个实施方案中,催化制品使用单个载体涂料层,其包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属。

[0030] 在一个或多个实施方案中,催化制品使用多个载体涂料层,其中所述层中的至少一个包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属。

[0031] 在一个具体实施方案中,内燃机为稀燃发动机。

[0032] 本发明的又一个方面涉及处理来自稀燃发动机的包含碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物的废气的方法。在一个或多个实施方案中,所述方法包括使废气在根据一个或多个实施方案的催化制品上流动。

[0033] 本发明的再一个实施方案涉及制备包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的催化制品的方法,其中大于90%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。在一个或多个实施方案中,所述方法包括将耐熔金属氧化物载体粒子用铂族金属浸渍,喷雾干燥负载PGM的耐熔金属氧化

物粒子以增大粒度,形成经喷雾干燥的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子的浆料,将沸石加入浆料中以形成载体涂料,以及将载体涂料涂覆在基底上。

具体实施方式

[0034] 在描述本发明的若干示例性实施方案之前,应当理解,本发明不限于在以下描述中所述的构造或方法步骤的细节。本发明能够具有其它实施方案并且能够以各种方式实践或执行。

[0035] 在DOC应用中Pt/Pd/氧化铝与沸石之间改善的相容性可通过利用具有大晶粒或团聚物尺寸(例如, $>1\mu\text{m}$)的沸石来实现。较大的沸石粒度降低暴露的外部沸石表面积总量,并因而最大程度减少与催化剂浆料中的贵金属的接触。最大程度减少贵金属与沸石的接触改善针对CO氧化(并在较小程度上,HC和NO氧化)的总体催化剂性能。然而,由于大部分商业沸石具有小于 $1\mu\text{m}$ 的粒度(晶粒和/或团聚物),因此最大程度减少载体涂料中沸石与贵金属的接触是一项挑战。

[0036] 然而,甚在在使用大粒度沸石的情况下,可位于细载体粒子上的贵金属也具有明显增大的与沸石接触的机会。例如,小于 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝粒子或晶粒可容易地涂覆较大的沸石粒子的表面并因而提供贵金属与沸石直接接触以及后续向沸石迁移的途径。如果贵金属具有对这些小载体粒子的强亲和力,则催化剂配方中大比例的贵金属可与沸石密切接触。此类情形可在以下情况中发生:当之前用贵金属在其外表面上浸渍的大粒度催化剂载体接受研磨以减小粒度而为涂在整体式担体上做准备时。载体粒子的外表面在研磨过程期间受到磨蚀,从而形成极细的颗粒(例如, $<1\mu\text{m}$)。甚至可以释放小于100nm的各个氧化铝晶粒。之前位于大载体粒子的外表面上的贵金属同样重新分布到这些小得多的粒子上,在这些粒子中它们自由地紧密接触沸石。因此,当组合在相同的涂料层中时需要最大程度减少沸石与贵金属氧化催化剂之间的接触。

[0037] 因此,本发明的实施方案涉及包含沸石的催化剂组合物和催化制品、废气系统以及使用此类催化制品减少来自废气的污染物的方法。所述催化制品有效消除来自内燃机的HC、CO和NO_x。

[0038] 根据本发明的实施方案,据发现,改变耐熔金属氧化物贵金属载体的粒度可在将沸石和铂族金属氧化催化剂组合在同一涂料层中时实质性降低它们之间的负相互作用。具体地,据发现,使用基本上不含负载PGM的细粒的耐熔金属氧化物载体可改善铂族金属氧化催化剂的性能。

[0039] 在第一方面,一个或多个实施方案涉及包括载体涂料的催化剂组合物,所述载体涂料包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属,其中大于95%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。

[0040] 对于本公开中所用的术语,提供以下定义。

[0041] 如本文所用,术语“催化剂”是指促进反应的材料。如本文所用,短语“催化剂组合物”是指促进反应的两种或更多种材料的组合,例如,载体上的铂族金属与沸石的组合。

[0042] 如本文所用,术语“分子筛”是指基于氧离子的广泛三维网络的材料,其包含大致四面体类型的位点并具有一定的孔分布。沸石是进一步包含硅并通常包含铝的分子筛的具

体实例。虽然本发明的具体实施方案涉及 β 沸石的使用,但是该概念对于其它沸石或微孔结晶固体组合物特别是具有大孔开口的那些(例如,ZSM-12、SAPO-37等)也有效。

[0043] 在一个或多个实施方案中,沸石选自八面沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、沸石X、沸石Y、超稳沸石Y、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-13、SAPO-5、SAPO-37、菱钾沸石、 β 沸石及其组合。在具体实施方案中,沸石包括 β 沸石。根据一个具体实施方案,沸石可具有为单峰的粒度分布。在其它具体实施方案中,沸石具有小于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。在另外其它具体实施方案中,沸石具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度。

[0044] 如本文所用,术语“催化剂担体”是指承载具体组合物和/或催化物质的复合载体。例如,耐熔金属氧化物粒子可以是铂族金属催化物质的担体。术语“载体”和“耐熔金属氧化物载体”是指在其上承载另外的化学化合物或元素的下层高表面积材料(例如,氧化铝、二氧化硅-氧化铝等)。因此,载体可包括二氧化硅-氧化铝粒子,并且催化剂担体可包括具有分散在载体上的铂及任选钯的二氧化硅-氧化铝载体粒子。

[0045] 更具体地讲,催化剂担体中的“载体”是指通过缔合、分散、浸渍或其它合适的方法接纳贵金属、稳定剂、促进剂、粘结剂等。可用的高表面积载体包括一种或多种耐熔氧化物。这些氧化物包括例如二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化锆、二氧化铈及其混合氧化物形式,诸如二氧化硅-氧化铝、铝硅酸盐(其可以为非晶态或晶态的)、氧化铝-氧化锆、氧化铝-二氧化铈、钛-氧化铝和锆-硅酸盐。在一个实施方案中,载体由氧化铝构成。氧化铝包括 γ 、 δ 、 θ 或过渡氧化铝成员(诸如 γ 和 β 氧化铝)和(若存在)微量其它耐熔氧化物,例如,约最高20重量%。高表面积耐熔金属氧化物载体是指具有高外表面积、大于 20 Å 的孔和宽孔分布的载体粒子。与氧化催化剂一起使用的高表面积耐熔金属氧化物载体(例如,“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”)通常表现出超过60平方米/克(“ m^2/g ”)通常高达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的BET表面积。“BET表面积”是指通过 N_2 吸附来测定表面积的Brunauer-Emmett-Teller法。如本文所用,术语“活性氧化铝”是指氧化铝的高表面积相,诸如但不限于 γ -氧化铝。此类活性氧化铝通常为氧化铝的 γ 和 δ 相的混合物,但也可以包含大量的 η 、 k 和 θ 氧化铝相。活性氧化铝之外的耐熔金属氧化物可用作给定催化剂中至少一些催化组分的担体。例如,散装的二氧化铈、氧化锆、 α -氧化铝和其它材料已知可用于此类用途。尽管这些材料中的许多具有比活化氧化铝更低的BET表面积,但该缺陷往往通过所得催化剂更大的耐用性或与沉积在载体上的贵金属的有益相互作用而弥补。

[0046] 有利地,载体具有 60 至 $350\text{m}^2/\text{g}$ 且通常 90 至 $250\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

[0047] 在一个或多个实施方案中,耐熔金属氧化物载体选自氧化铝、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化钛-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-二氧化硅-氧化铝、锰-氧化铝、氧化镧-氧化铝和二氧化硅-二氧化钛。在一个具体实施方案中,耐熔金属氧化物载体粒子选自氧化铝和二氧化硅-氧化铝。

[0048] 根据一个或多个实施方案,负载PGM的耐熔金属氧化物基本上不含细粒。如本文所用,短语“基本上不含细粒”意指10%的存在于浆料中且随后载体涂覆到整体式基底担体上的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子小于 $1\mu\text{m}$ 。在一个或多个实施方案中,5%的耐熔金属氧化物载体粒子 $<1\mu\text{m}$ 。在一个具体实施方案中,2%的耐熔金属氧化物载体粒子 $<1\mu\text{m}$ 。在一个更具体的实施方案中,1%的耐熔金属氧化物载体粒子 $<1\mu\text{m}$ 。根据一个或多个实施方案,负载PGM的耐熔金属氧化物粒子在制备浆料(其可包括研磨)后的粒度具有极少的小于 $1\mu\text{m}$ 的细

末。

[0049] 在一个或多个实施方案中,大于90%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于1 μm 的粒度。在具体实施方案中,大于95%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于1 μm 的粒度,并且在更具体的实施方案中,大于98%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于1 μm 的粒度。因此,在一个或多个实施方案中,大于90%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于1 μm 的粒度,包括90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%或100%。

[0050] 根据一个或多个实施方案,负载PGM的耐熔金属氧化物的粒度具有小于40微米的 d_{50} 。在具体实施方案中,负载PGM的耐熔金属氧化物的粒度具有小于30微米的 d_{50} 。在一个或多个实施方案中,负载PGM的耐熔金属氧化物的粒子具有小于40、30、20或10微米的 d_{50} 。

[0051] 如本文所用,术语“粒度”是指粒子在其最大横截面中的直径。粒度测量通常使用激光散射技术在稀含水浆料中用本领域熟知的设备(例如,Sympatec Quixel型号HD23)进行。本领域技术人员可以使用的其它方法为直接合成和分馏。根据一个或多个实施方案,载体的粒度或耐熔金属氧化物粒子的粒度是指包含或负载PGM的载体粒子的粒度。

[0052] 虽然载体粒子粒度的测量通常在浆料中在载体涂覆整体式基底之前完成,但是也可以使用本领域技术人员已知的各种显微镜法、化学和图像分析技术来完成分散在经涂覆的催化剂组合物中的载体粒子的鉴定。例如,经涂覆制品(如,经涂覆的整料)的横截面可通过SEM(扫描电子显微镜法)以适当的放大倍数成像以显露出分散在涂层内的载体粒子。取决于用于分析的放大倍数,也可以观察分散在载体粒子上的贵金属粒子。各个载体和PGM粒子的组成可通过焦斑分析技术诸如EDS(能量色散光谱法)或通过熟知的整体分析技术诸如XRD(X射线衍射)来确认。载体粒度和数量的量化可通过直接测量和计数而完成。然而,为了简化该过程,特别是当粒子较小时,可利用复杂的图像分析计算机软件程序来计算涂层内的载体粒子在不同粒度下的数量分布。虽然这些只是可用于对催化剂载体涂料内的载体粒子的粒度分布进行量化的几种技术,但是本领域已知的但未在这里描述的其它技术可同样适合并可根据需要使用。

[0053] 在一个或多个实施方案中,可以通过包括但不限于喷雾干燥的多种方法使具有大量细末的载体团聚成较大的粒子。

[0054] 在一个或多个实施方案中,耐熔金属氧化物载体包含基本上不含细粒的氧化铝。大于90%的负载PGM的氧化铝粒子具有大于1 μm 的粒度,并且氧化铝载体粒度具有小于40微米的 d_{50} 。

[0055] 在一个或多个实施方案中,耐熔金属氧化物载体包含基本上不含细粒的二氧化硅-氧化铝。大于90%的负载PGM的二氧化硅-氧化铝粒子具有大于1 μm 的粒度,并且二氧化硅-氧化铝载体粒度具有小于40微米的 d_{50} 。

[0056] 如本文所用,术语“铂族金属”或“PGM”是指一种或多种在元素周期表中定义的第VIII族化学元素,包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、铱(Ir)和钌(Ru)及其混合物。在一个或多个实施方案中,铂族金属元素包括铂、钯或其混合物。在具体实施方案中,铂族金属基本上由铂、钯及其混合物组成。

[0057] 根据一个或多个实施方案,铂族金属负载在耐熔金属氧化物载体上。在一个或多个实施方案中,PGM不有意地分散在沸石上;然而,如技术人员将理解的是,在加工浆料以形成将在催化制品制造期间施加到基底上的载体涂料的过程中,一定量的PGM将负载在沸石

粒子上。

[0058] 在一个或多个实施方案中,催化剂组合物可包含约5至400g/ft³例如20-150g/ft³的PGM催化物质。沉积在基底上的催化剂组合物通常在所接触的基底的大部分表面(即便不是全部)上形成涂覆层。在具体实施方案中,耐熔金属氧化物载体上的负载量为约0.5至约6g/in³,更具体地讲约2至约5g/in³,且最具体地讲约2至约4g/in³。

[0059] 无意受理论的束缚,据认为,基本上不含细粒的耐熔金属氧化物载体粒子防止其上负载的铂族金属与沸石发生负相互作用,因为贵金属不太可能紧密接触沸石。大于1μm的载体粒子或晶粒无法容易地涂覆较大的沸石粒子的表面。因此,贵金属与沸石直接接触以及后续向沸石的迁移的途径得到最大程度的降低。

[0060] 具体实施方案涉及基本上不含细粒的耐熔金属氧化物在DOC、CSF或LNT催化制品的制造中用于在与沸石和负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属组合时改善性能。

[0061] 在一个具体实施方案中,铂和钯负载在氧化铝载体上,其中大于90%的氧化铝载体粒子具有大于1μm的粒度和小于40微米的d₅₀。

[0062] 本发明的具体实施方案涉及当通过使用氧化铝和/或二氧化硅-氧化铝载体粒子将大孔分子筛例如β沸石与Pt/Pd氧化催化剂组合在同一涂料层中时消除它们之间的负相互作用,其中大于90%的载体粒子具有大于1μm的粒度和小于40微米的d₅₀。

[0063] 为了提供包括载体涂料的催化剂组合物,所述载体涂料包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属,其中大于90%的耐熔金属氧化物粒子具有大于1μm的粒度和小于40微米的d₅₀,首先将载体用贵金属溶液浸渍。在将浸渍后的载体在水中制成浆料并任选地研磨后,使所得的浆料进一步接受喷雾干燥以增大载体粒度。在将经喷雾干燥的粉末重新分散在水中后,将沸石加入催化剂浆料。

[0064] 如本文所用,“催化制品”是指在其上具有多个催化剂担体或载体的基底,在所述担体或载体上具有催化物质。催化制品是废气处理系统中用于促进所需反应的元件。例如,催化制品可包括在基底上的含催化物质的载体涂料。根据一个或多个实施方案,催化制品包括:具有一定长度、入口端和出口端的基底,基底上的氧化催化剂材料,该氧化催化剂材料包含如上所述的催化剂组合物。通常,该组合物为载体涂料的形式。催化制品可在基底上包括一个或多个载体涂层。在一个或多个实施方案中,催化制品使用单个载体涂料层。

[0065] 通常,可将催化剂材料或催化剂组合物沉积在基底上以在基底上提供所需量的催化物质并形成催化制品。术语“基底”是指在其上设置催化剂担体(通常以包含多个在其上具有催化物质的载体粒子的载体涂料的形式)的整体式材料。载体涂料通过以下方式形成:在液体媒介物中制备含有规定固含量(例如,20-50重量%)的载体粒子的浆料,然后将该浆料涂覆到基底上并干燥以提供载体涂料层。

[0066] 如本文所用,术语“载体涂料”具有施加到基底担体材料诸如蜂窝型担体构件上的催化材料或其它材料的薄粘附涂层的本领域的通常含义,所述担体材料具有足够多的孔,以允许进行处理的气流通过到达活性催化组分。载体涂料通过向基底施加浆料以形成载体涂层而设置在基底上,所述浆料为固体粒子与液体媒介物(通常为水性媒介物)的混合物。一旦施加后,即通常对载体涂料进行干燥并任选地煅烧。

[0067] 在一个或多个实施方案中,基底为具有蜂窝结构的陶瓷或金属。可以采用任何合适的基底,诸如这样的类型的整体式基底,其具有从基底的入口面或出口面贯穿延伸的细

小、平行的气流通道,以使得通道敞开以供流体从中流过。通道(其为从其流体入口到其流体出口的基本上笔直的路径)由在其上以载体涂料的形式涂覆催化材料的壁限定,以使得流经通道的气体接触催化材料。整体式基底的流动通道是可具有任何合适的横截面形状和尺寸诸如梯形、矩形、方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等的薄壁式通道。此类整体式结构可每平方英寸横截面包含约60至约900个或更多个进气开口(即,孔室)。

[0068] 例如,担体可具有约7至600,更通常约100至400个孔室/平方英寸("cpsi")。孔室可具有为矩形、方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形的横截面,或具有其它多边形形状。陶瓷基底可由任何合适的耐熔材料制成,例如堇青石、堇青石- α -氧化铝、氮化硅、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、 α -氧化铝、铝硅酸盐等。

[0069] 可用于本发明的实施方案的催化剂担体的基底也可以在性质上为金属的并由一种或多种金属或金属合金构成。金属基底可以各种形状使用,诸如球丸、波纹板或整体式形式。金属基底的具体实例包括耐热的贱金属合金,尤其是其中铁为基本或主要组分的那些合金。此类合金可包含镍、铬和铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可有利地占合金的至少约15重量%,例如,约10至25重量%的铬、约1至8重量%的铝和约0至20重量%的镍。

[0070] 根据本发明的实施方案的催化剂材料可通过本领域任何已知的手段施加到基底上。例如,可将催化剂材料形成载体涂料,其可通过喷涂、粉末涂覆或刷涂或将表面浸入催化剂材料中而施加。

[0071] 在一个或多个实施方案中,将催化剂材料设置在蜂窝基底上。

[0072] 根据一个或多个实施方案,在800℃下老化后催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少3℃,其中低于90%的负载PGM的对比催化剂组合物的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于1 μ m的粒度。

[0073] 在一个或多个实施方案中,在800℃下老化后催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少5℃,其中低于90%的负载PGM的对比催化剂组合物的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于1 μ m的粒度。在具体实施方案中,在750℃下老化后催化剂组合物的CO起燃温度比包含耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属的对比催化剂组合物的起燃温度低至少7℃,其中低于90%的负载PGM的对比催化剂组合物的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于1 μ m的粒度。

[0074] 因此,根据本发明的实施方案,当通过使用耐熔金属氧化物载体粒子将沸石和铂族金属组合在同一涂料层中时沸石与铂族金属之间的负相互作用得到最大程度的降低,其中大于90%的负载PGM的耐熔金属氧化物载体粒子具有大于1 μ m的粒度和小于40微米的 d_{50} 。以此方式,沸石不与粘附到用来制备经载体涂覆的DOC或LNT催化剂的浆料中所含的小载体粒子的铂族金属组分发生负相互作用。

[0075] 在本发明的第二方面,可将本文所述的催化制品用作废气处理系统的一部分。因此,如果将基本上不含细粒的耐熔金属氧化物载体粒子用作LNT、DOC或整合式LNTDOC催化制品的一部分,则可将催化制品用于整合式排放处理系统,该系统包括用于处理柴油废气排放物的一个或多个另外的组件。例如,排放处理系统可进一步包括烟尘过滤器组件。可针

对具体的功能而催化烟尘过滤器。如果催化制品为DOC,则过滤器通常位于DOC的下游。LNT催化制品可位于过滤器上游或下游。

[0076] 在一个具体实施方案中,烟尘过滤器为催化烟尘过滤器(CSF)。CSF可包括涂有载体涂料层的基底,载体涂料层包含一种或多种用于烧掉捕集的烟尘和或使废气流排放物发生氧化的催化剂。一般来讲,烟尘燃烧催化剂可以是用于焚烧烟尘的任何已知的催化剂。例如,CSF可涂有一种或多种高表面积耐熔氧化物(例如,氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆和氧化锆-氧化铝)和/或氧化催化剂(例如,二氧化铈-氧化锆)以焚烧未燃碳氢化合物以及在一定程度上焚烧颗粒物。然而,优选地,烟尘燃烧催化剂是包含一种或多种铂族金属(PGM)催化剂(铂、钯和/或铑)的氧化催化剂。在一个或多个实施方案中,将基本上不含负载PGM的细粒的耐熔金属氧化物载体粒子用于形成其中使用PGM和沸石的CSF。

[0077] 一般来讲,可以使用本领域中任何已知的过滤器基底,包括例如蜂窝壁流式过滤器、缠绕或填充式纤维过滤器、开孔泡沫、烧结金属过滤器等,而具体示例为壁流式过滤器。可用于负载CSF组合物的壁流式基底具有多个沿着基底的纵向轴线延伸的细小、基本上平行的气体流动通道。通常,每个通道在基底主体的一端封闭,而另选的通道在两个相对的端面封闭。此类整体式担体可每平方英寸横截面包含多达约700个或更多个流动通道(或“孔室”),但也可以使用少得多的通道。例如,担体可具有约7至600,更通常约100至400个孔室/平方英寸(“cpsi”)。孔室可具有为矩形、方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形的横截面,或具有其它多边形形状。壁流式基底通常具有0.002与0.1英寸之间的壁厚。具体的壁流式基底具有0.002与0.015英寸之间的壁厚。

[0078] 任选地对用于本发明实施方案的多孔壁流式过滤器进行催化,因为所述元件的壁在其上具有或在其中含有一种或多种催化材料,诸如上文所述的CSF催化剂组合物。催化材料可仅存在于元件壁的入口侧上、仅存在于出口侧上、存在于入口和出口侧两者上,或壁本身可完全或部分地由催化材料组成。在另一个实施方案中,本发明可包括在元件的入口和/或出口壁上使用催化材料的一个或多个载体涂料层,以及催化材料的一个或多个载体涂料层的组合。

[0079] 将认识到,LNT还将包含除了耐熔金属氧化物粒子上的铂族金属以及沸石之外的组分。通常,LNT将进一步包含具有碱土金属的二氧化铈粒子,诸如负载在铈上的钡。

[0080] 本发明的又一个方面的实施方案涉及处理废气的方法。废气可包含 NO_x 、氨和/或脲。所述方法包括使废气与包括载体涂料的催化剂组合物接触,所述载体涂料包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属,其中大于90%的耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。在具体实施方案中,内燃机为如上所定义的稀燃发动机。

[0081] 为了处理发动机的气态废气流,使包含碳氢化合物、一氧化碳、氮氧化物和其它气体组分的废气流与本发明的催化制品接触。催化制品可同时催化存在于气态废气流中的碳氢化合物和/或一氧化碳的氧化和氮氧化物的还原。

[0082] 本发明的再一个方面的实施方案涉及制备包含沸石、耐熔金属氧化物载体粒子和负载在耐熔金属氧化物载体粒子上的铂族金属的催化制品的方法,其中大于90%的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子具有大于 $1\mu\text{m}$ 的粒度和小于40微米的 d_{50} 。根据一个或多个实施方案,所述方法包括将耐熔金属氧化物载体粒子用铂族金属浸渍,喷雾干燥负载PGM的耐熔金

属氧化物粒子以增大粒度,形成经喷雾干燥的负载PGM的耐熔金属氧化物粒子的浆料,将沸石加入浆料中以形成载体涂料,以及将载体涂料涂覆在基底上。无意受理论的束缚,据认为,喷雾干燥导致形成基本上不含细粒的负载PGM的大粒子。如本文所用,术语“喷雾干燥”是指通过用热空气快速干燥而从液体或浆料产生干燥粉末的方法。

[0083] 在描述本文所讨论的材料和方法的上下文中(尤其是在以下权利要求书的上下文中),术语“一个/种(a/an)”以及“该/所述”及类似提法的使用应解释为既涵盖单数也涵盖复数形式,除非在本文中另外指明或明显与上下文相矛盾。除非在本文中另外指明,否则本文中对数值范围的列举仅旨在用作单独提及落在该范围内的各单个数值的便捷方法,并且各单个数值可并入说明书中,如同其在本文中单独列举一样。本文所述的全部方法都能以任何合适的顺序进行,除非本文中另外指明或明显与上下文相矛盾。本文所提供的任何和全部实例或示例性语言(例如,“诸如”)的使用仅旨在更好地举例说明材料和方法,而并非对本发明的范围进行限制,除非另有要求。不应将本说明书中的任何语言解释为将任何未要求的要素指定为对于实施所公开的材料和方法是必不可少的。

[0084] 在此整个说明书中提及术语“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”意指结合该实施方案描述的特定特征、结构、材料或特点包含在本发明的至少一个实施方案中。因此,在此整个说明书中的各个地方出现诸如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”的短语不一定涉及本发明的同一实施方案。此外,所述特定的特征、结构、材料或特点可以在一个或多个实施方案中以任何合适的方式加以组合。以上方法的描述顺序不应视为限制性的,并且方法可使用次序发生颠倒或有省略或添加的所述操作。

[0085] 现在将参考以下实施例来描述本发明。在描述本发明的若干示例性实施方案之前,应当理解,本发明不限于在以下描述中所述的构造或方法步骤的细节。本发明能够具有其它实施方案并且能够以各种方式实践或执行。

[0086] 实施例

[0087] 以下非限制性实施例基于示例性沸石材料 β 沸石举例说明本发明的实施方案的原理。

[0088] 实施例1-对比催化剂A

[0089] 将得自商业供应商的二氧化硅-氧化铝载体使用标准初始含浸技术通过硝酸钼溶液浸渍,该载体名义上包含5%的二氧化硅并具有 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 0.70cc/g 的内部孔体积和一定的粒度分布,其中11%的粒子 $<1\mu\text{m}$ ($d_{10}=0.95\mu\text{m}$, $d_{50}=2\mu\text{m}$ 且 $d_{90}=4\mu\text{m}$)。将浸渍后的粉末分散在去离子水中之后,添加Pt“A”溶液。随后,将所得浆料的pH通过添加酸而调节到4。将浆料在旋转蒸发仪上干燥,并将所得的粉末在 590°C 下在空气中煅烧30分钟。将煅烧后的粉末分散在水中,添加酸以调节 $\text{pH}=4$ 并将所得的浆料使用本领域已知的方法研磨到90%小于约 $20\mu\text{m}$ 的粒度。然后添加具有约100:1的二氧化硅/氧化铝比率(SAR)的H- β 沸石。在搅拌3天后,将浆料在搅拌下干燥并将所得的粉末在 450°C 下在空气中煅烧2h。二氧化硅-氧化铝载体上的总Pt负载量为2.4%并且总Pd负载量为1.2%(Pt/Pd重量比=2:1)。二氧化硅-氧化铝与沸石的重量比为3:1。

[0090] 实施例2-对比催化剂B

[0091] 将得自商业供应商的二氧化硅-氧化铝载体使用标准初始含浸技术通过硝酸钼溶

液浸渍,该载体名义上包含5%的二氧化硅并具有 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 0.70cc/g 的内部孔体积和一定的粒度分布,其中11%的粒子 $<1\mu\text{m}$ ($d_{10}=0.95\mu\text{m}$, $d_{50}=2\mu\text{m}$ 且 $d_{90}=4\mu\text{m}$)。在添加氢氧化钡(按载体固体计,1%的钡)后,将浸渍后的粉末分散在去离子水中并添加Pt“A”溶液。随后,将所得浆料的pH通过添加酸而调节到4。将浆料在旋转蒸发仪上干燥,并将所得的粉末在 590°C 下在空气中煅烧30分钟。将煅烧后的粉末分散在水中,添加酸以调节 $\text{pH}=4$ 并将所得的浆料使用本领域已知的方法研磨到90%小于约 $20\mu\text{m}$ 的粒度。然后添加具有约100:1的二氧化硅/氧化铝比率(SAR)的H- β 沸石。在搅拌3天后,将浆料在搅拌下干燥并将所得的粉末在 450°C 下在空气中煅烧2h。二氧化硅-氧化铝载体上的总Pt负载量为2.4%并且总Pd负载量为1.2% (Pt/Pd重量比=2:1)。二氧化硅-氧化铝与沸石的重量比为3:1。

[0092] 实施例3-催化剂C

[0093] 将得自商业供应商的二氧化硅-氧化铝载体使用标准初始含浸技术通过硝酸钯溶液浸渍,该载体名义上包含5%的二氧化硅并具有 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 0.70cc/g 的内部孔体积和一定的粒度分布,其中11%的粒子 $<1\mu\text{m}$ ($d_{10}=0.95\mu\text{m}$, $d_{50}=2\mu\text{m}$ 且 $d_{90}=4\mu\text{m}$)。将浸渍后的粉末分散在去离子水中之后,添加Pt“A”溶液。使所得的混合物接受喷雾干燥以增大氧化铝载体粒度。在 590°C 下在空气中煅烧30分钟后,所得的粉末具有一定的粒度分布,其中2.5%的粒子 $<1\mu\text{m}$ ($d_{10}=2.0\mu\text{m}$, $d_{50}=7.8\mu\text{m}$ 且 $d_{90}=25.0$)。将该粉末加到水中并在不存在酸的情况下接受轻研磨,以便破碎任何大的经喷雾干燥的团聚物而不实质性减小粒度。通过添加酸将浆料pH降到4,并添加具有约100:1的SAR的H- β 沸石。在搅拌3天后,将浆料在搅拌下干燥并将所得的粉末在 450°C 下在空气中煅烧2h。二氧化硅-氧化铝载体上的总Pt负载量为2.4%并且总Pd负载量为1.2% (Pt/Pd重量比=2:1)。二氧化硅-氧化铝与沸石的重量比为3:1。

[0094] 实施例4-催化剂D

[0095] 将得自商业供应商的二氧化硅-氧化铝载体使用标准初始含浸技术通过硝酸钯溶液浸渍,该载体名义上包含5%的二氧化硅并具有 $180\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积、 0.70cc/g 的内部孔体积和一定的粒度分布,其中11%的粒子 $<1\mu\text{m}$ ($d_{10}=0.95\mu\text{m}$, $d_{50}=2\mu\text{m}$ 且 $d_{90}=4\mu\text{m}$)。在添加氢氧化钡(按载体固体计,1%的钡)后,将浸渍后的粉末分散在去离子水中并添加Pt“A”溶液。如实施例3中所述,使所得的混合物接受喷雾干燥以增大氧化铝载体粒度。在 590°C 下在空气中煅烧30分钟后,将所得的粉末加到水中并在不存在酸的情况下接受轻研磨,以便破碎任何大的经喷雾干燥的团聚物而不实质性减小粒度。通过添加酸将浆料pH降到4,并添加具有约100:1的SAR的H- β 沸石。在搅拌3天后,将浆料在旋转蒸发仪上干燥并将所得的粉末在 450°C 下在空气中煅烧2h。二氧化硅-氧化铝载体上的总Pt负载量为2.4%并且总Pd负载量为1.2% (Pt/Pd重量比=2:1)。二氧化硅-氧化铝与沸石的重量比为3:1。

[0096] 实施例5-对比催化剂E

[0097] 除了以下方面外与实施例1相同地制备了催化剂E:使用得自商业供应商并具有至少400:1的二氧化硅/氧化铝比率的H- β 沸石,而不是实施例1-4中所用的较低SAR的 β 沸石。

[0098] 实施例6-对比催化剂F

[0099] 除了以下方面外与实施例2相同地制备了催化剂F:使用得自商业供应商并具有至少400:1的二氧化硅/氧化铝比率的H- β 沸石,而不是实施例1-4中所用的较低SAR的 β 沸石。

[0100] 实施例7-催化剂G

[0101] 除了以下方面外与实施例3相同地制备了催化剂G:使用得自商业供应商并具有至少400:1的二氧化硅/氧化铝比率的H- β 沸石,而不是实施例1-4中所用的较低SAR的 β 沸石。

[0102] 实施例8-催化剂H

[0103] 除了以下方面外与实施例4相同地制备了催化剂H:使用得自商业供应商并具有至少400:1的二氧化硅/氧化铝比率的H- β 沸石,而不是实施例1-4中所用的较低SAR的 β 沸石。

[0104] 结果

[0105] 将实施例1-8的催化剂粉末磨碎并过筛得到250-500 μ m的目标部分。然后将催化剂在800℃下在空气中含10%H₂O的氛围中老化20小时。然后使用全自动化试验台测试了经老化的催化剂粉末(各133mg)的CO、HC和NO氧化性能,该试验台具有48个由不锈钢制成的平行固定床反应器,每一个反应器的内径为7mm。在稳态操作下在120、140、160、180、200、220、250和300℃通过使模拟柴油废气的气体混合物(含1,500ppm CO、500ppm C₁ HC、100ppm NO、13%O₂、10%CO₂、5%H₂O的N₂)在各温度下以45L/h的总流量经4分钟通过每个反应器而测试催化剂。较低二氧化硅/氧化铝比率的H- β 沸石的结果在表1中汇总。

[0106] 表1:

[0107]	以约 100:1 SAR 的 β 沸石制备的 Pt/Pd 催化剂的 CO 起燃温度 (T50) (°C)		
	实施例 1 (对比催化剂 A)	无 Ba	180
	实施例 2 (对比催化剂 B)	具有 Ba	183
	实施例 3 (催化剂 C)	无 Ba, 经喷雾干燥	177
	实施例 4 (催化剂 D)	具有 Ba, 经喷雾干燥	176

[0108] 较高二氧化硅/氧化铝比率的H- β 沸石的结果在表2中汇总。

[0109] 表2:

[0110]

以>400:1 SAR 的 β 沸石制备的 Pt/Pd 催化剂的 CO 起燃温度 (T50) (°C)		
---	--	--

[0111]	实施例 5 (对比催化剂 E)	无 Ba	176
	实施例 6 (对比催化剂 F)	具有 Ba	175
	实施例 7 (催化剂 G)	无 Ba, 经喷雾干燥	172
	实施例 8 (催化剂 H)	具有 Ba, 经喷雾干燥	171

[0112] 结果表明通过喷雾干燥增大催化剂载体的粒度削弱了沸石对贵金属的负面影响并改善了载体涂料粉末的CO氧化性能。对于以较低SAR的 β 沸石制备的催化剂载体涂料粉末,在不含钡的情况下制备的对比催化剂粉末A的CO起燃温度比经喷雾干燥的催化剂粉末C高3℃。此外,在含钡的情况下制备的对比催化剂粉末B的CO起燃温度比经喷雾干燥的催化剂粉末D高6℃。对于以高SAR的 β 沸石制备的催化剂粉末,根据本发明实施方案制备的粉末

的CO起燃温度与对比催化剂相比低4℃。对于高和低SAR的 β 沸石,通过使用经喷雾干燥的二氧化硅-氧化铝载体均观察到了CO起燃性能的改善。

[0113] 尽管已参考特定实施方案描述了本文的发明,但是应当理解这些实施方案仅举例说明本发明的原理和应用。因此应当理解的是,可在不背离所公开的本发明的精神和范围的情况下对示例性实施方案进行各种修改并可设计出其它布置。因而,预计本发明包括在所附权利要求书及其等同物的范围内的修改和变更。