



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105813745 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201480066490.3

(22)申请日 2014.12.08

(30)优先权数据

61/912,839 2013.12.06 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/069099 2014.12.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/085305 EN 2015.06.11

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 H-Y·陈 R·R·拉什拉姆

F-M·麦肯纳 刘东霞

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王翊钧

(51)Int.Cl.

B01J 37/02(2006.01)

B01J 29/44(2006.01)

B01J 29/74(2006.01)

B01J 29/80(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

包含两种不同贵金属-分子筛催化剂的废气催化剂

(57)摘要

公开了废气催化剂。一种废气催化剂包括贵金属和分子筛,并且具有下述红外光谱,该红外光谱除了该分子筛自身的吸收峰以外还具有 750cm^{-1} 至 1050cm^{-1} 的特征吸收峰。该废气催化剂也包括贵金属和分子筛,该贵金属量的大于5%位于该分子筛的孔隙内。该废气催化剂也包括第一和第二分子筛催化剂。该第一分子筛催化剂包括第一贵金属和第一分子筛,并且该第二分子筛催化剂包括第二贵金属和第二分子筛。该第一和第二分子筛不同。本发明也包括包含该废气催化剂的排气系统和利用该废气催化剂处理废气的方法。

1. 废气催化剂,其对于在某个低温以下吸附NO_x和烃(HC)并且在高于该低温的温度下转化并释放所吸附的NO_x和HC有效,所述废气催化剂包括第一分子筛催化剂和第二分子筛催化剂,其中该第一分子筛催化剂包括第一贵金属和第一分子筛,并且该第二分子筛催化剂包括第二贵金属和第二分子筛,其中该第一分子筛不同于该第二分子筛。

2. 根据权利要求1所述的废气催化剂,其中该第一贵金属的总量的大于5%位于该第一分子筛的孔隙内并且该第二贵金属的总量的大于5%位于该第二分子筛的孔隙内。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的废气催化剂,其中该第一贵金属和该第二贵金属独立地选自:铂、钯、铑、金、银、铈、钇、钨、及其混合物。

4. 根据权利要求3所述的废气催化剂,其中该第一贵金属和该第二贵金属都为钯。

5. 根据权利要求1-4的任一项所述的废气催化剂,其中该第一分子筛为选自以下骨架结构类型的小孔隙分子筛:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG和ZON、及两种或更多种的共生物。

6. 根据权利要求5所述的废气催化剂,其中该小孔隙分子筛选自AEI和CHA的骨架结构类型。

7. 根据权利要求1-6的任一项所述的废气催化剂,其中该第二分子筛为选自BEA和MFI的中或大孔隙分子筛。

8. 根据权利要求1-7的任一项所述的废气催化剂,其中将该废气催化剂涂覆到流通式或过滤式基材上。

9. 根据权利要求1-7的任一项所述的废气催化剂,其中将该废气催化剂挤出以形成流通式或过滤式基材。

10. 根据权利要求1-7的任一项所述的废气催化剂,其中该废气催化剂包括包含该第一分子筛催化剂的第一层和包含该第二分子筛催化剂的第二层。

11. 根据权利要求1-7的任一项所述的废气催化剂,其中该废气催化剂包括包含该第一分子筛催化剂的第一区和包含该第二分子筛催化剂的第二区。

12. 根据权利要求11所述的废气催化剂,其中包含该第一分子筛催化剂的第一区位于与包含该第二分子筛催化剂的第二区分离的砖上。

13. 内燃机用排气系统,其包括根据前述权利要求的任一项所述的废气催化剂和催化剂组分,该催化剂组分选自:选择性催化还原(SCR)催化剂、颗粒过滤器、SCR过滤器、NO_x吸附催化剂、三效催化剂、氧化催化剂、及其组合。

14. 处理来自内燃机的废气的方法,所述方法包括在某个低温以下将NO_x和烃(HC)吸附到根据前述权利要求的任一项所述的废气催化剂上,在高于该低温的温度下将NO_x和HC转化并且从该废气催化剂热脱附,和在该废气催化剂的下游的催化剂组分上将该脱附的NO_x和HC催化去除。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中该低温在200°C-250°C的范围内。

16. 根据权利要求14或权利要求15所述的方法,其中该第二分子筛催化剂位于该第一分子筛催化剂的上游以致该废气在接触该第一分子筛催化剂之前接触该第二分子筛催化剂。

包含两种不同贵金属-分子筛催化剂的废气催化剂

发明领域

[0001] 本发明涉及废气吸附剂和其在用于内燃机的排气系统的用途。

[0002] 发明背景

[0003] 内燃机产生了包含各种污染物的废气,包括氮氧化物(“NO_x”),一氧化碳和未燃烧的烃,这是政府立法的主题。排放控制系统广泛地用于降低排放到大气的这些污染物的量,一旦它们达到其操作温度(通常为200℃和更高),通常获得非常高的效率。然而,这些系统低于其操作温度(“冷启动”期间)是相对低效的。

[0004] 例如,目前为了满足Euro 6b排放而实施的基于尿素的选择性催化还原(SCR)应用要求尿素定量给料位置处的温度大于约180℃,之后尿素可以定量给料和用于转化NO_x。使用目前的系统难以解决低于180℃的NO_x转化,并且未来欧洲和美国立法将强调低温NO_x储存和转化。目前,这是通过加热策略来实现的,但是这具有有害的CO₂排放的效应。

[0005] 随着甚至更严格的国家和区域立法降低了可以从柴油或汽油发动机排放的污染物的量,在冷启动期间降低排放成为主要的挑战。因此,用于降低在冷启动条件过程中排放的NO_x的水平的方法持续被探索。

[0006] 例如,美国申请公开No.2012/0308439教导了一种冷启动催化剂,其包括:(1)沸石催化剂,其包含贱金属、贵金属、和沸石,和(2)负载的铂族金属催化剂,其包含一种或多种铂族金属和一种或多种无机氧化物载体。

[0007] PCT国际申请W02008/047170公开了一种系统,其中来自贫燃废气的NO_x在低于200℃的温度吸附和然后在高于200℃热脱附。教导NO_x吸附剂由钇和铈氧化物或混合的氧化物或含铈和至少一种其它过渡金属的混合氧化物或复合氧化物组成。

[0008] 美国申请公开No.2011/0005200教导一种催化剂系统,其通过将氨选择性催化还原(“NH₃-SCR”)催化剂配制物置于贫燃NO_x捕集器的下游来同时除去氨和加强净NO_x转化率。教导NH₃-SCR催化剂来吸附在贫燃NO_x捕集器中富燃脉冲期间产生的氨。然后,储存的氨与从上游贫燃NO_x捕集器排放的NO_x反应,这提高了NO_x转化率,同时消耗了储存的氨。

[0009] PCT国际申请W02004/076829公开了废气纯化系统,其包括设置在SCR催化剂上游的NO_x储存催化剂。NO_x储存催化剂包含用至少一种铂族金属(Pt,Pd,Rh,或Ir)涂覆或活化的至少一种碱金属、碱土金属或稀土金属。教导特别优选的NO_x储存催化剂包含用铂涂覆的氧化铈和此外在基于氧化铝的载体上的铂作为氧化催化剂。EP1027919公开了NO_x吸附剂材料,其包含多孔载体材料,例如氧化铝,沸石,氧化锆,二氧化钛,和/或氧化镧,和至少0.1wt%的贵金属(Pt,Pd,和/或Rh)。例示了在氧化铝上负载的铂。

[0010] 对于任何汽车系统和工艺,希望在废气处理系统中实现进一步的改善,特别是在冷启动的条件下。我们已经发现了能够在低温时段过程中减少冷启动排放的废气催化剂和系统。该新型废气催化剂也显示改善的耐硫性。

发明内容

[0011] 本发明为废气催化剂,其对于在某个低温以下吸附NO_x和烃(HC)并且在高于该低

温的温度下转化并释放所吸附的 NO_x 和HC有效。一种废气催化剂包括贵金属和分子筛,并且具有下述红外光谱,该红外光谱除了该分子筛自身的吸收峰以外还具有 750cm^{-1} 至 1050cm^{-1} 的范围内的特征吸收峰。该废气催化剂也包括贵金属和分子筛,该贵金属量的大于5%位于该分子筛的孔隙内。该废气催化剂也包括第一和第二分子筛催化剂。该第一分子筛催化剂包括第一贵金属和第一分子筛,并且该第二分子筛催化剂包括第二贵金属和第二分子筛,其中该第一和第二分子筛不同。本发明也包括包含该废气催化剂的排气系统和利用该废气催化剂处理废气的方法。

具体实施方式

[0012] 本发明的废气催化剂对于在某个低温以下吸附 NO_x 和烃(HC)并且在高于该低温的温度下转化并释放所吸附的 NO_x 和HC有效。优选地,该低温在约 200°C – 250°C 的范围内,更优选地约 200°C 。

[0013] 本发明的一种废气催化剂包括贵金属和分子筛。该废气催化剂具有下述红外(IR)光谱,该红外光谱在 750cm^{-1} 至 1050cm^{-1} 的范围内、更优选地在 800cm^{-1} 至 1000cm^{-1} 的范围内、或者在 850cm^{-1} 至 975cm^{-1} 的范围内具有特征吸收峰。该特征吸收峰不包括该分子筛自身(即,未改性的分子筛)的IR光谱的吸收峰。

[0014] 在另一实施方案中,本发明的废气催化剂包括贵金属和分子筛,其中该废气催化剂中的一些贵金属(添加的全部贵金属的大于1%)位于该分子筛的孔隙内。优选地,贵金属的总量的大于5%位于该分子筛的孔隙内;更优选地,可以是贵金属的总量的大于10%或大于25%或大于50%位于该分子筛的孔隙内。

[0015] 另一实施方案中,本发明的废气催化剂包括贵金属和分子筛,并且具有下述的红外(IR)光谱,该红外光谱在 750cm^{-1} 至 1050cm^{-1} 的范围内(更优选地在 800cm^{-1} 至 1000cm^{-1} 的范围内、或者在 850cm^{-1} 至 975cm^{-1} 的范围内)具有特征吸收峰,并且该废气催化剂中的一些贵金属(添加的全部贵金属的大于1%、优选地添加的全部贵金属的大于5%)位于该分子筛的孔隙内。更优选地,该贵金属的总量的大于10%或大于25%或大于50%位于该分子筛的孔隙内。

[0016] 该贵金属优选为钯、铂、铑、金、银、铱、钌、钨、或其混合物;更优选地,钯、铂、铑、或其混合物。特别优选钯。

[0017] 该分子筛可以为任何天然或合成分子筛,包括沸石,和优选由铝、硅和/或磷组成。分子筛通常具有通过氧原子共享而连接的 SiO_4 、 AlO_4 和/或 PO_4 的三维设置,但也可以为二维结构。分子筛骨架通常为阴离子型的,其通过电荷补偿阳离子来平衡,所述阳离子通常为碱和碱土元素(例如,Na,K,Mg,Ca,Sr,和Ba),铵离子以及质子。

[0018] 优选地,该分子筛选自铝硅酸盐分子筛、金属置换的铝硅酸盐分子筛、铝磷酸盐分子筛、或金属置换的铝磷酸盐分子筛。

[0019] 优选地,该分子筛为具有八个四面体原子的最大环尺寸的小孔隙分子筛、具有十个四面体原子的最大环尺寸的中孔隙分子筛、或具有十二个四面体原子的最大环尺寸的大孔隙分子筛。

[0020] 如果该分子筛为小孔隙分子筛,则其优选为具有下述的骨架结构类型的分子筛: ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、

GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG、和ZON、以及任何两种或更多种的混合物或共生物。更优选地，小孔隙沸石为AEI或CHA。特别优选的小孔隙分子筛的共生物包括KFI-SIV、ITE-RTH、AEW-UEI、AEI-CHA、和AEI-SAV。最优选地，小孔隙分子筛为AEI或CHA、或者AEI-CHA共生物。

[0021] 如果该分子筛为中孔隙分子筛，其优选为具有MFI、FER、MWW、或EUO的骨架结构类型的分子筛。如果该分子筛为大孔隙分子筛，则其优选为具有CON、BEA、FAU、MOR、或EMT的骨架结构类型的分子筛。

[0022] 可采用任何已知的方法制备废气催化剂。例如，贵金属可通过任何已知的方式添加至小孔分子筛以形成废气催化剂，添加的方式不认为是特别关键的。例如，贵金属化合物（例如硝酸钯）可通过浸渍、吸附、离子交换、初湿、沉淀等负载在分子筛上。其它金属也可以添加至废气催化剂。

[0023] 优选地，该废气催化剂进一步包括流通式基材或过滤式基材。在一个实施方案中，该废气催化剂涂覆在流通式或过滤式基材上，和优选使用载体涂层程序沉积在流通式或过滤式基材上以产生该废气催化剂系统。

[0024] 流通式或过滤式基材是能够包含催化组分的基材。基材优选为陶瓷基材或金属基材。陶瓷基材可由任何适合的耐火材料组成，例如，氧化铝，二氧化硅，二氧化钛，二氧化铈，氧化锆，氧化镁，沸石，氮化硅，碳化硅，锆硅酸盐，镁硅酸盐，铝硅酸盐，金属铝硅酸盐（例如堇青石和锂辉石），或其任何两种或更多种的混合物或混合的氧化物。堇青石、镁铝硅酸盐和碳化硅是特别优选的。

[0025] 金属基材可由任何适合的金属组成，和特别是耐热的金属和金属合金例如钛和不锈钢以及含有铁、镍、铬和/或铝（除了其它痕量金属以外）的铁素体合金。

[0026] 流通式基材优选为具有蜂窝状结构的流通式整料，所述蜂窝状结构具有多个小、平行的薄壁通道，其轴向穿过基材且从基材的入口或出口贯穿延伸。基材的通道横截面可为任何形状，但是优选正方形、正弦形、三角形、矩形、六边形、梯形、圆形或椭圆形。

[0027] 过滤式基材优选为壁流式整料过滤器。壁流式过滤器的通道交替封闭，这允许废气物流从入口进入通道，然后流过通道壁，和从通向出口的不同通道离开过滤器。因此，废气物流中的颗粒被捕集在过滤器中。

[0028] 废气催化剂可通过任何已知的方式添加至流通式或过滤式基材。使用载体涂层程序制备废气催化剂的代表性方法如下文所述。将理解的是，下文的方法可以根据不同的本发明实施方案而变化。

[0029] 预成型的废气催化剂可通过载体涂覆步骤添加至流通式或过滤式基材。替代地，可通过将未改性分子筛首先载体涂覆在流通式或过滤式基材上以产生分子筛涂覆的基材来在所述基材上形成废气催化剂。然后，可以将贵金属添加至分子筛涂覆的基材，这可通过浸渍程序等完成。

[0030] 优选通过首先在恰当的溶剂（优选水）中浆化细分的废气催化剂（或未改性小孔分子筛）颗粒以形成浆料来进行载体涂覆程序。额外组分例如过渡金属氧化物、粘合剂、稳定剂或助催化剂也可以作为水溶性或水分散性化合物的混合物引入浆料。浆料优选包含10-70重量%的固体，更优选20-50重量%。在形成浆料之前，废气催化剂（或未改性分子筛）颗粒优选经受尺寸减小处理（例如，研磨），使得固体颗粒的平均粒度为直径小于20微米。

[0031] 然后,流通式或过滤式基材可一次或多次浸入浆料或浆料可涂覆在基材上,使得希望负载量的催化材料沉积在基材上。如果贵金属没有在载体涂覆流通式或过滤式基材之前引入分子筛,分子筛涂覆的基材通常干燥和煅烧,然后贵金属可通过任何已知的方式添加至分子筛涂覆的基材,包括浸渍、吸附或离子交换,例如,利用贵金属化合物(例如硝酸钯)。优选地,流通式或过滤式基材的整个长度用浆料涂覆,使得废气催化剂载体涂层覆盖基材整个表面。

[0032] 在流通式或过滤式基材用废气催化剂涂覆和用贵金属浸渍(如果需要)之后,经涂覆的基材优选干燥和然后通过升高的温度加热而煅烧以形成废气催化剂涂覆的基材。优选地,煅烧在400-600℃进行大约1-8小时。

[0033] 在替代的实施方案中,流通式或过滤器基材包含废气催化剂。在这种情况下,废气催化剂挤出以形成流通式或过滤器基材。废气催化剂挤出的基材优选为蜂窝状流通式整料。

[0034] 挤出的分子筛基材和蜂窝状体以及制备它们的方法在本领域中是已知的。参见例如,美国专利号5,492,883,5,565,394,和5,633,217和美国专利No.Re.34,804。通常,分子筛材料与持久粘合剂如有机硅树脂和临时粘合剂如甲基纤维素混合,和混合物挤出以形成蜂窝状生坯体,其然后煅烧和烧结以形成最终的分子筛流通式整料。分子筛可以在挤出之前包含贵金属,使得废气催化剂整料通过挤出程序而产生。替代地,贵金属可添加至预成型的分子筛整料以产生废气催化剂整料。

[0035] 在另一实施方案中,该废气催化剂包括第一分子筛催化剂和第二分子筛催化剂。该第一分子筛催化剂包括第一贵金属和第一分子筛。该第二分子筛催化剂包括第二贵金属和第二分子筛。该第一和第二分子筛不同。本实施方案中,该废气催化剂可包括一种或多种的另外的分子筛催化剂(例如,第三分子筛催化剂和/或第四分子筛催化剂),条件是该另外的分子筛(一种或多种)不同于该第一和第二分子筛。

[0036] 该第一贵金属和该第二贵金属独立地选自铂、钯、铑、金、银、铱、钇、钼、或其混合物;优选地,它们独立地选自钯、铂、铑、或其混合物。更优选地,该第一贵金属和该第二贵金属都为钯。

[0037] 该第一分子筛优选为具有下述的骨架结构类型的小孔隙分子筛:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG、和ZON、以及任何两种或更多种的混合物或共生物。更优选地,小孔隙沸石为AEI或CHA。特别优选的小孔隙分子筛的共生物包括KFI-SIV、ITE-RTH、AEW-UEI、AEI-CHA、和AEI-SAV。最优选地,小孔隙分子筛为AEI或CHA、或者AEI-CHA共生物。

[0038] 该第二分子筛优选为中或大孔隙分子筛。该中孔隙分子筛优选为具有MFI、FER、MWW、或EUO的骨架结构类型的分子筛。该大孔隙分子筛优选为具有CON、BEA、FAU、MOR、或EMT的骨架结构类型的分子筛。更优选地,该中或大孔隙分子筛为MFI或BEA。

[0039] 可通过现有技术中公知的方法制备该废气催化剂。可将该第一分子筛催化剂和该第二分子筛催化剂物理地混合以制备该废气催化剂。优选地,该废气催化剂还包括流通式基材或过滤式基材。一个实施方案中,采用载体涂覆程序将该第一分子筛催化剂和该第二分子筛催化剂涂覆到该流通式或过滤式基材上,优选地沉积到该流通式或过滤式基材上以

制备该废气催化剂系统。

[0040] 适合的流通式或过滤式基材如上所述。

[0041] 可通过任何已知的方法将该第一分子筛催化剂和该第二分子筛催化剂添加到该流通式或过滤式基材中。以下给出采用载体涂覆程序制备该废气催化剂的代表性方法。可理解下述的方法能够根据本发明的不同的实施方案而改变。而且,认为将该第一分子筛催化剂和该第二分子筛催化剂添加到该流通式或过滤式基材上的顺序并不关键。因此,可在该第二分子筛催化剂之前将该第一分子筛催化剂载体涂覆到该基材上或者可在该第一分子筛催化剂之前将该第二分子筛催化剂载体涂覆到该基材上或者将该第一分子筛催化剂和该第二分子筛催化剂同时载体涂覆到该基材上。

[0042] 可通过载体涂覆步骤将该预成型的第一分子筛催化剂添加到该流通式或过滤式基材中。或者,可通过首先将未改性的分子筛载体涂覆到该基材上以制备分子筛涂覆的基材,从而在该流通式或过滤式基材上形成该第一分子筛催化剂。然后,可将贵金属添加到该分子筛涂覆的基材中,这可通过浸渍程序等而实现。

[0043] 优选如上所述进行该载体涂覆程序。优选地,用该第一分子筛催化剂浆料涂覆该流通式或过滤式基材的整个长度以致该第一分子筛催化剂的载体涂层覆盖该基材的整个表面。

[0044] 已用该第一分子筛催化剂浆料涂覆该流通式或过滤式基材,并且(如果需要)用贵金属浸渍后,优选将该涂覆的基材干燥,然后通过升高的温度下加热从而煅烧以形成分子筛催化剂涂覆的基材。优选地,煅烧在400-600℃下进行约1-8小时。

[0045] 该第二分子筛催化剂的载体涂层添加优选通过上述的程序实现。优选地,用负载PGM催化剂浆料涂覆该流通式或过滤式基材的整个长度以致该负载PGM催化剂的载体涂层覆盖该基材的整个表面。

[0046] 已用该第一和第二分子筛催化剂浆料两者涂覆流通式或过滤式基材后,优选对其进行干燥,然后通过升高的温度下加热而将其煅烧以制备该废气催化剂。优选地,煅烧在400-600℃下进行约1-8小时。

[0047] 在备选的实施方案中,该流通式或过滤式基材包括该第一分子筛催化剂、该第二分子筛催化剂、或者该第一和第二分子筛催化剂两者。这种情况下,将该第一分子筛催化剂、第二分子筛催化剂、或者两种分子筛催化剂挤出以形成流通式或过滤式基材。如果没有包括在该挤出的基材中,则将该第一或第二分子筛催化剂涂覆到该挤出的流通式或过滤式基材上。该挤出的基材优选为蜂窝状流通式整块。

[0048] 优选地,该废气催化剂包括包含该第一分子筛催化剂的第一层和包含该第二分子筛催化剂的第二层。典型地,可将该第一层设置在基材上并且将该第二层设置在该第一层上。或者,可将该第二层设置在基材上并且将该第一层设置在该第二层上。

[0049] 在另一实施方案中,该废气催化剂包括包含该第一分子筛催化剂的第一区和包含该第二分子筛催化剂的第二区。该第一区可在该第二区的上游以致该第一区在该第二区之前接触该废气,或者该第二区可在该第一区的上游以致该第二区在该第一区之前接触该废气。优选地,该第二区位于该第一区的上游以致该废气在接触该第一分子筛催化剂之前接触该第二分子筛催化剂。这两个区可在相同的催化剂部件(或催化剂砖)上,或者包含该第一分子筛催化剂的第一区可位于与包含该第二分子筛催化剂的第二区的单独的砖(或催化

剂组分)上。

[0050] 本发明还包括用于包括废气催化剂的内燃机的排气系统。排气系统优选包括一个或多个另外的能够在正常操作温度从内燃机的废气除去污染物的后处理装置。优选地,排气系统包括废气催化剂和一种或多种选自以下的其它催化剂部件:(1)选择性催化还原(SCR)催化剂,(2)颗粒过滤器,(3)SCR过滤器,(4)NO_x吸附催化剂,(5)三元催化剂,(6)氧化催化剂,或任何其组合。废气催化剂优选为独立于任何上述后处理装置的部件。替代地,废气催化剂可以作为部件引入任何上述后处理装置。

[0051] 这些后处理装置在本领域是公知的。选择性催化还原(SCR)催化剂为通过与氮化合物(例如氨或尿素)或烃(贫燃NO_x还原)反应将NO_x还原为N₂的催化剂。典型的SCR催化剂包含氧化钒-二氧化钛催化剂,氧化钒-钨氧化物-二氧化钛催化剂,或金属/沸石催化剂,例如铁/β沸石,铜/β沸石,铜/SSZ-13,铜/SAPO-34,Fe/ZSM-5,或铜/ZSM-5。

[0052] 颗粒过滤器为减少来自内燃机的排气的颗粒的装置。颗粒过滤器包括催化颗粒过滤器和裸(非催化)颗粒过滤器。催化颗粒过滤器(用于柴油和汽油应用)包括金属和金属氧化物组分(例如Pt,Pd,Fe,Mn,Cu,和二氧化铈)以氧化烃和一氧化碳(除了破坏由过滤器捕集的烟灰之外)。

[0053] 选择性催化还原过滤器(SCR)是组合SCR和颗粒过滤器的功能的单一基材装置。它们用于降低来自内燃机的NO_x和颗粒排放。除了SCR催化剂涂覆,颗粒过滤器也可以包括其它金属和金属氧化物组分(例如Pt,Pd,Fe,Mn,Cu和二氧化铈)以氧化烃和一氧化碳(除了破坏由过滤器捕集的烟灰之外)。

[0054] NO_x吸附催化剂(NAC)设计以在贫燃排气条件下吸附NO_x,在富燃条件下释放吸附的NO_x,和还原释放的NO_x以形成N₂。NAC通常包括NO_x-储存组分(例如,Ba,Ca,Sr,Mg,K,Na,Li,Cs,La,Y,Pr和Nd),氧化组分(优选Pt)和还原组分(优选Rh)。这些组分包含在一种或多种载体上。

[0055] 三元催化剂(TWC)通常在化学计量条件下用于汽油发动机以在单一装置上将NO_x转化为N₂,将一氧化碳转化为CO₂,以及将烃转化为CO₂和H₂O。

[0056] 氧化催化剂和特别是柴油氧化催化剂(DOC)在本领域是公知的。氧化催化剂设计以将CO氧化为CO₂以及将气相烃(HC)和柴油颗粒的有机馏分(可溶的有机馏分)氧化为CO₂和H₂O。典型的氧化催化剂包括在高表面积无机氧化物载体如氧化铝、二氧化硅-氧化铝和沸石上的铂以及任选的钨。

[0057] 可以构造排气系统,使得废气催化剂设置成接近于发动机和额外的后处理装置设置在废气催化剂的下游。因此,在正常操作条件下,发动机废气首先流过废气催化剂,之后接触后处理装置。替代地,排气系统可以包含阀门或其它气体导向装置,使得在低温期间(通常低于约150-250°C,优选约200°C的温度,如在后处理装置处测量)引导废气接触后处理装置,之后流至废气催化剂。一旦后处理装置达到操作温度(约150-250°C,优选200°C,如在后处理装置处测量),然后再引导废气流接触废气催化剂,之后接触后处理装置。这确保废气催化剂的温度保持低,持续更长的时间,因此改善了废气催化剂的效率,同时允许后处理装置更快地达到操作温度。美国专利No.5,656,244例如教导了在冷启动和正常操作条件期间控制废气流的装置,该专利的教导通过参考引入本文。

[0058] 本发明还包括一种处理来自内燃机的废气的方法。该方法包括在某个低温或低于

该低温的温度将NO_x和烃(HC)吸附在废气催化剂上,在高于所述低温的温度热脱附来自废气催化剂的NO_x和HC,和在废气催化剂的下游的催化剂部件上催化除去脱附的NO_x和HC。优选地,低温为约200°C-250°C,更优选约200°C。

[0059] 废气催化剂的下游的催化剂部件为SCR催化剂、颗粒过滤器、SCR过滤器、NO_x吸附催化剂、三元催化剂、氧化催化剂或其组合。

[0060] 以下的实施例仅描述本发明。本领域技术人员将认识到在本发明精神和权利要求范围内的多个变型。

[0061] 实施例1:贵金属分子筛催化剂的制备

[0062] 根据下述通常的程序将钯添加到各种不同的分子筛中:通过使用硝酸钯作为前体对分子筛进行湿浸渍来制备粉末催化剂。在100°C下干燥后,将该样品在500°C下煅烧。然后在含有10% H₂O的空气气氛中在750°C下将该样品水热老化。全部样品的Pd负载量为1wt.%。将分子筛负载Pd催化剂的实施例列于表1中。

[0063] 实施例2:比较催化剂的制备

[0064] 通过将Pd浸渍到CeO₂载体上,并且在含有10% H₂O的空气气氛中在750°C下水热老化,按照WO 2008/047170中报道的程序制备比较催化剂2A(Pd/CeO₂)。Pd负载量为1wt.%。

[0065] 实施例3:NO_x储存能力测试程序

[0066] 将该催化剂(0.4g)在以300L*hr⁻¹*g⁻¹的MHSV以2升/分流动的含有NO的气体混合物中在约80°C的吸附温度下保持2分钟。该吸附阶段后,在含有NO的气体的存在下以10°C/分钟的变温速率进行程序升温脱附(TPD)直至床温度达到约400°C以对所有储存的NO_x的催化剂进行吹扫以进一步测试。然后从100°C的温度而不是80°C开始重复该试验;从150°C的温度开始再次重复该试验;并且从170°C的温度开始再次重复该试验。

[0067] 在吸附和脱附两者的过程中含有NO的气体混合物包括12体积% O₂、200ppm NO、5体积% CO₂、200ppm CO、50ppm C₁₀H₂₂、和5体积% H₂O。

[0068] 将NO_x储存计算为每升催化剂储存的NO₂的量,针对于含有约3g/in³的催化剂负载量的整块。将不同温度下的结果示于表1中。

[0069] 表1的结果表明所有分子筛负载催化剂,类似于比较催化剂2A,能够在低温下储存NO_x。通常,小孔隙分子筛负载催化剂在高于150°C的温度下具有较高的NO_x储存能力;而大孔隙分子筛负载催化剂在低于100°C的温度下具有较高的NO_x储存能力。

[0070] 实施例4:硫暴露测试程序后的NO_x储存能力

[0071] 通过在300°C下使废气催化剂1E、1H、和1K以及比较催化剂2A与含有SO₂的气体(100ppm SO₂、10% O₂、5% CO₂和H₂O、余量N₂)接触来对它们进行高水平的硫酸化以添加约64mg S每克催化剂。按照实施例3的程序,在100°C下测定硫酸化前后的催化剂的NO_x储存能力。将结果列于表2中。

[0072] 表2中所示的结果表明,本发明的废气催化剂即使在高水平的硫暴露后也保持显著量的NO_x储存能力。相比之下,比较催化剂2A(Pd/CeO₂)在相同的硫酸化条件下失去了其几乎全部NO_x吸附能力。本发明的废气催化剂显示出显著改善的耐硫性。

[0073] 实施例5:具有不同钯负载量的分子筛负载催化剂的制备和评价

[0074] 按照实施例1的程序将钯添加到不同的分子筛中。使Pd负载量从0.25至2wt.%变动。在含有10% H₂O的空气气氛中在750°C下对该样品进行水热老化。然后按照实施例3的程

序对老化的样品测试它们的NO_x储存能力。将在各个温度下的样品的NO_x储存能力列于表3中。

[0075] 表3中的结果表明增加的Pd负载量使NO_x储存能力增大。

[0076] 实施例6:混合分子筛负载钯催化剂的制备

[0077] 首先按照实施例1的程序各自制备分子筛负载钯催化剂。随后以基于它们重量的当量比将这些催化剂彼此混合。然后在含有10% H₂O的空气气氛中在750℃下将混合的催化剂水热老化。将混合的催化剂的实施例列于表4中。

[0078] 实施例7:混合催化剂的评价

[0079] 将个体催化剂(0.2g)和它们的混合物(0.4g)在以300L*hr⁻¹*g⁻¹的MHSV以2升/分流动的含有NO的气体混合物中在80℃的吸附温度下保持1分钟。该吸附阶段后,在含有NO的气体的存在下以100℃/分钟的变温速率进行程序升温脱附(TPD)直至床温度达到约400℃。吸附和脱附两者过程中含有NO的气体混合物包括12体积% O₂、200ppm NO、5体积% CO₂、200ppm CO、50ppm C₁₀H₂₂、和5体积% H₂O。

[0080] 在80℃下保持1分钟的过程中以及随后的从80至200℃的变温过程中计算NO_x储存能力。将结果汇总于表4中。

[0081] 表4中的结果表明通过将不同类型的分子筛负载贵金属催化剂组合,能够使不同温度下的NO_x储存能力最优化。

[0082] 实施例8:载体涂覆分子筛负载钯催化剂

[0083] 按照实施例1的程序制备分子筛负载钯催化剂粉末。对于所有样品,Pd负载量为1.4wt.%。然后将每个粉末样品制成浆料并混合氧化铝粘结剂。将该混合物涂覆到流通式堇青石基材上以实现50g/ft³的Pd负载量。将涂覆的催化剂干燥,然后通过500℃下加热4小时而将其煅烧。将催化剂的实施例列于表5中。

[0084] 实施例9:与铂组分一起载体涂覆分子筛负载钯催化剂

[0085] 进一步用氧化铝负载Pt催化剂的第二层涂覆实施例8中的载体涂覆的催化剂。将硝酸铂添加到氧化铝颗粒(研磨到直径小于10微米的平均粒径)的水浆中以形成Pt/氧化铝催化剂浆料。然后将该Pt/氧化铝催化剂浆料涂覆到Pd/分子筛涂覆的基材上以实现25g/ft³的Pt负载量,并且将最终的涂覆基材干燥,然后通过500℃下加热4小时而将其煅烧。将含有Pt的催化剂的实施例也列于表5中。

[0086] 实施例10:载体涂覆混合分子筛负载钯催化剂

[0087] 按照实施例1的程序制备分子筛负载钯催化剂粉末。对于所有样品,Pd负载量为1.4wt.%。然后将两个选择的粉末样品制成浆料并以1:1的重量比混合,然后将氧化铝粘结剂添加到该混合的浆料中。将该混合物涂覆到流通式堇青石基材上以实现50g/ft³的Pd负载量。将涂覆的催化剂干燥,然后通过500℃下加热4小时而将其煅烧。将催化剂的实施例列于表5中。

[0088] 实施例11:与铂组分一起载体涂覆混合分子筛负载钯催化剂

[0089] 进一步用氧化铝负载Pt催化剂的第二层涂覆实施例10中的载体涂覆的催化剂。将硝酸铂添加到氧化铝颗粒(研磨到直径小于10微米的平均粒径)的水浆中以形成Pt/氧化铝催化剂浆料。然后将该Pt/氧化铝催化剂浆料涂覆到Pd/分子筛涂覆的基材上以实现25g/ft³的Pt负载量,并且将最终的涂覆基材干燥,然后通过500℃下加热4小时而将其煅烧。

将含有Pt的催化剂的实例也列于表5中。

[0090] 实施例12:载体涂覆的催化剂的评价

[0091] 在流通式催化剂涂覆的堇青石基材的芯样品(直径2.54cm x长度7.62cm)上对所有载体涂覆的催化剂进行测试。首先在流通条件下在水热条件(5% H_2O ,余量空气)下750°C下的炉中将该催化剂芯老化16小时。然后使用通过调节各个废气组分的质量流量而制备的进料气体流,在实验室用反应器中对该芯测试催化活性。将该气体流量保持在 $21.2L\ min^{-1}$,产生 $30,000h^{-1}$ 的气时空速($GHSV=30,000h^{-1}$)。

[0092] 使用由200ppm NO 、200ppm CO 、50ppm癸烷、10% O_2 、5% CO_2 、5% H_2O 和余量氮(体积%)组成的合成废气进料流,在贫燃条件下对该催化剂进行测试。将该催化剂暴露于该进料气体流,首先在80°C的等温入口气体温度下100秒,然后以100°C/min的变温速率将该入口气体温度升高到650°C。

[0093] 将80°C下100秒期间和随后的从80至200°C的变温过程中的催化剂的 NO_x 储存能力汇总于表5中。将低于200°C的温度下催化剂的累积HC储存和转化效率以及累积CO转化效率也汇总于表5中。

[0094] 表5中的结果表明,大孔隙分子筛负载催化剂在低温下具有较高的 NO_x 储存能力,而小孔隙分子筛负载催化剂在较高温度下具有较高的 NO_x 储存能力。大孔隙分子筛负载催化剂也显示较高的HC储存和转化效率。将混合催化剂相对于具有对应的单一类型的分子筛组分的催化剂的结果进行比较,混合催化剂整体上在较宽的温度窗中保持高的 NO_x 储存能力。

[0095] 实施例13:分区催化剂的评价

[0096] 通过将实施例9C中制备的Pd/BEA底部和Pt/ Al_2O_3 顶部催化剂的芯长度的一半与实施例9A中制备的Pd/CHA底部和Pt/ Al_2O_3 顶部催化剂的芯长度的一半组合来对分区的催化剂系统进行评价。实施例13A系统将实施例9C的芯的一半放置在实施例9A的芯的一半之前;而实施例13B系统将实施例9A的芯的一半放置在实施例9C的芯的一半之前。按照与实施例12中概述的程序相同的程序对这些系统进行评价。将评价结果汇总于表5中。

[0097] 表5中的结果表明,分区的系统,特别是实施例11A,在比对应的个体催化剂宽得多的温度范围内显示高的 NO_x 储存能力。

[0098] 表1: NO_x 储存能力(g NO_2/L)

[0099]

催化剂	分子筛	不同温度下的 NO _x 储存能力(g NO ₂ /L)			
		80 °C	100 °C	150 °C	170 °C
1A	CHA (SAR=12)	0.42	0.50	0.62	0.60
1B	CHA (SAR=13)	0.34	0.43	0.52	0.51
1C	CHA (SAR=17)	0.20	0.36	0.42	0.42
1D	CHA (SAR=22)	0.28	0.39	0.43	0.42
1E	CHA (SAR=26)	0.28	0.41	0.43	0.45
1F	AEI (SAR=20)	0.33	0.46	0.60	0.57
1G	ERI (SAR=12)	0.08	0.21	0.22	0.20
1H	MFI (SAR=23)	0.35	0.49	0.41	0.28
1J	FER (SAR=18)	0.16	0.19	0.08	0.07
1K	BEA (SAR=28)	0.68	0.53	0.14	0.07
1L	BEA (SAR=37)	0.33	0.38	0.01	NM*
1M	FAU (SAR=30)	0.11	0.10	0.12	0.14
1N	MOR (SAR=30)	0.07	0.06	NM*	NM*
1P	CHA (SAPO-34)	0.29	0.34	0.40	0.41
1Q	AEI-CHA (SAPO)	0.22	0.22	0.25	0.23
2A**	-- (Pd/ CeO ₂)	0.29	0.31	0.41	0.38

[0100] *NM: 未测定

[0101] **比较例

[0102] 表2: NO_x 储存能力(g NO₂/L)

[0103]

催化剂	硫酸化之前 100 °C 下的 NO _x 储存能力	硫酸化后 100 °C 下的 NO _x 储存能力
1E	0.41	0.28
1H	0.49	0.40
1K	0.53	0.47
2A*	0.31	0.01

[0104] *比较例

[0105] 表3: NO_x 储存能力(g NO₂/L)

[0106]

催化剂	分子筛	Pd 负载量 (wt.%)	不同温度下的 NO _x 储存能力(g NO ₂ /L)			
			80 °C	100 °C	150 °C	170 °C
1E	CHA (SAR=26)	1	0.28	0.41	0.43	0.45
5A	CHA (SAR=26)	2	0.43	0.60	0.67	0.66
1K	BEA (SAR=28)	1	0.68	0.53	0.14	0.07
5B	BEA (SAR=28)	0.75	0.63	NM*	NM*	NM*
5C	BEA (SAR=28)	0.50	0.50	NM*	NM*	NM*
5D	BEA (SAR=28)	0.25	0.31	NM*	NM*	NM*

[0107] *NM: 未测定

[0108] 表4: NO_x 储存能力(g NO₂/L)

[0109]

催化剂	分子筛	NO _x 储存能力 (g NO ₂ /L)	
		80℃下 1 分钟	从 80 至 200℃的变温过程中
1E	CHA (SAR=26)	0.23	0.09
1F	AEI (SAR=20)	0.29	0.13
1H	MFI (SAR=23)	0.25	0.07
1K	BEA (SAR=28)	0.38	-0.08
6A	1E + 1H	0.17	0.13
6B	1F + 1H	0.18	0.21
6C	1E + 1K	0.17	0.17
6D	1F + 1K	0.17	0.20
6E	1H + 1K	0.18	0.16

[0110] 表5:载体涂覆催化剂的评价

[0111]

催化剂	分子筛	80℃下 NO _x 储存 能力 (g NO ₂ /L)	从 80 至 200℃ 的变温过程中 NO _x 储存能力(g NO ₂ /L)	低于 200℃下 的累积 HC 储存和转化 效率(%)	低于 200℃ 下的累积 CO 转化效 率(%)
8A	Pd/CHA	0.21	0.33	26	46
8B	Pd/MFI	0.19	0.26	95	28
8C	Pd/BEA	0.33	0.29	96	39
9A	Pd/CHA+Pt/Al ₂ O ₃	0.19	0.28	46	47
9B	Pd/MFI+Pt/Al ₂ O ₃	0.18	0.12	97	29
9C	Pd/BEA+Pt/Al ₂ O ₃	0.33	-0.02	98	50
10A	Pd/BEA+Pd/MFI	0.27	0.16	96	35
10B	Pd/BEA+Pd/CHA	0.29	0.22	97	42
11A	(Pd/BEA+Pd/MFI) w/Pt/Al ₂ O ₃	0.28	-0.01	98	46
11B	(Pd/BEA+Pd/CHA) w/ Pt/Al ₂ O ₃	0.27	0.10	97	46
13A	½ 9C+½ 9A	0.30	0.12	89	54
13B	½ 9A+½ 9C	0.23	0.07	88	44