



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107106982 B

(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201580070171.4

M·E·哈里斯 P·R·菲利浦斯

(22) 申请日 2015.11.18

J·A·威力

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107106982 A

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

(43) 申请公布日 2017.08.29

代理人 王长青

(30) 优先权数据

62/081,894 2014.11.19 US

(51) Int.Cl.

B01D 53/94 (2006.01)

B01D 53/56 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.06.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2015/053498 2015.11.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/079507 EN 2016.05.26

(73) 专利权人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(56) 对比文件

CN 101594925 A, 2009.12.02

US 9044734 B2, 2015.06.02

US 5656244 A, 1997.08.12

US 2004076565 A1, 2004.04.22

CN 103648643 A, 2014.03.19

CN 101325996 A, 2008.12.17

W0 2014125305 A1, 2014.08.21

(72) 发明人 G·A·伯格斯特 G·R·钱德勒

M·加尔 A·N·M·格林

审查员 曹发

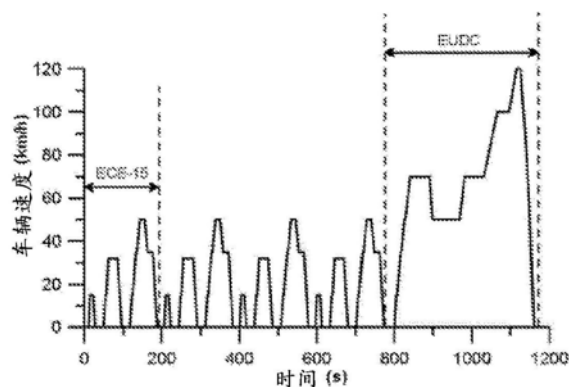
权利要求书10页 说明书19页 附图11页

(54) 发明名称

组合SCR与PNA用于低温排放控制

(57) 摘要

催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中这些催化剂的每种包括金属分子筛,每种具有不同的金属。所述催化剂制品可以与其它部件紧耦合以将来自冷启动的NO_x性能优点赋予组合的DOC和SCR系统。在地板下位置也显示出较高的NO_x转化率,这是由于在SCR起燃之前的NO_x储存和选择性NH₃泄漏控制,允许较高的NH₃填充水平。描述了包括催化剂制品的系统和使用催化剂制品的方法来产生改进的烃和一氧化碳控制以及氨泄漏控制。所述系统可以包括流通式或壁流式整料。



1. 催化剂制品,其包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铬、钴、铜、铁、镧、锰、钼、镍、铌、钯、钨、银、钒和锌,及其混合物。

2. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂包括贱金属、贱金属的氧化物、分子筛、含金属的分子筛、负载在混合氧化物上的金属或其混合物。

3. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述贱金属选自铈、铬、钴、铜、铁、锰、钼、镍、钨和钒,及其混合物。

4. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铬、钴、铜、镓、铟、铋、铁、锰、钼、镍、钯、铂、钨、铪、银、锡和锌。

5. 根据权利要求4所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂中的金属包括铜。

6. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂包括铝硅酸盐分子筛、铝磷酸盐分子筛、硅铝磷酸盐分子筛、含金属的铝硅酸盐分子筛、含金属的铝磷酸盐分子筛或含金属的硅铝磷酸盐分子筛。

7. 根据权利要求6所述的催化剂制品,其中所述分子筛为含金属的分子筛。

8. 根据权利要求6所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂包括分子筛或含金属的分子筛,并且所述分子筛或所述含金属的分子筛中的分子筛包括毛沸石或选自以下的骨架类型:AEI、BEA、CHA、FAU、FER、MFI和MOR。

9. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述负载在混合氧化物上的金属包括由以下组成的至少一种第一催化组分:(i)分散在由铈和锆组成的作为载体材料的混合氧化物或复合氧化物或其混合物上的至少一种过渡金属;或(ii)分散在惰性氧化物载体材料上的作为单一氧化物或其复合氧化物或所述单一氧化物和所述复合氧化物的混合物的氧化铈和氧化锆,其中至少一种过渡金属分散在其上,其中所述至少一种过渡金属选自第VIB族金属、第IB族金属、第IVA族金属、第VB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金属及其任意两种或多种的混合物,条件是至少一种所选择的过渡金属为钨,和所述催化组分中作为氧化物的铈和锆的内含物为 $Ce_xZr_{1-x}O_2$,其中 $x=0.1-0.5$ 。

10. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中所述催化组分中作为氧化物的铈和锆的内含物为 $Ce_xZr_{1-x}O_2$,其中 $x=0.2-0.5$ 。

11. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中所述两种或多种过渡金属选自Cr、Ce、Mn、Fe、Co、Ni、W和Cu。

12. 根据权利要求11所述的催化剂制品,其中所述两种或多种过渡金属选自Fe、W、Ce、Mn和Cu。

13. 根据权利要求12所述的催化剂制品,其中所述两种或多种过渡金属包括铁和锰。

14. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中所述两种或多种过渡金属包括铁和钨。

15. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中存在于所述催化组分中的至少一种过渡金属的总量为0.1至30重量%,基于所述催化组分的总重量计。

16. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中所述催化组分由以下组成:分散在惰性氧化物载体材料上的作为单一氧化物或其复合氧化物或所述单一氧化物和所述复合氧化物的混合物的氧化铈和氧化锆,其中至少一种过渡金属分散在其上,其中所述至少一种过渡金属选自第VIB族金属、第IB族金属、第IVA族金属、第VB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金

属及其任意两种或多种的混合物,条件是至少一种所选择的过渡金属为钨,和所述催化组分中作为氧化物的铈和锆的内含物为 $Ce_xZr_{1-x}O_2$,其中 $x=0.1-0.5$ 和

其中所述惰性氧化物载体选自氧化铝、二氧化钛、非沸石二氧化硅-氧化铝、氧化铈、氧化锆,及其任意两种或多种的混合物、复合氧化物和混合氧化物。

17. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中所述催化组分已在至少600°C的温度活化。

18. 根据权利要求9所述的催化剂制品,其中所述负载在混合氧化物上的金属进一步包括由分散在氧化锆上的铁和钨组成的第二催化组分。

19. 根据权利要求18所述的催化剂制品,其中将所述第一催化组分和所述第二催化组分设置在分别的区或层中。

20. 根据权利要求18所述的催化剂制品,其中所述负载在混合氧化物上的金属为所述第一和第二催化组分的共混物。

21. 根据权利要求2所述的催化剂制品,其中所述SCR包括由以下组成的至少一种催化组分:(i)分散在由铈和锆组成的作为载体材料的混合氧化物或复合氧化物或其混合物上的两种或多种过渡金属;或(ii)分散在惰性氧化物载体材料上的作为单一氧化物或其复合氧化物或所述单一氧化物和所述复合氧化物的混合物的氧化铈和氧化锆,在其上分散至少两种过渡金属,条件是至少一种金属为钨。

22. 根据权利要求21所述的催化剂制品,其中所述两种或多种过渡金属选自第VIB族金属、第IB族金属、第IVA族金属、第VB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金属及其任意两种或多种的混合物。

23. 根据权利要求21所述的催化剂制品,其中催化剂中作为氧化物的铈和锆的内含物为 $Ce_xZr_{1-x}O_2$,其中 $x=0.1-1.0$ 。

24. 根据权利要求23所述的催化剂制品,其中 $x=0.1-0.5$ 。

25. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中 NO_x 吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的所述分子筛包括铝硅酸盐、铝磷酸盐或硅铝磷酸盐。

26. 根据权利要求25所述的催化剂制品,其中 NO_x 吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的所述分子筛包括选自小孔、中孔或大孔分子筛的骨架类型。

27. 根据权利要求26所述的催化剂制品,其中所述小孔分子筛包括选自以下的骨架类型: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,及其混合物或共生体。

28. 根据权利要求26所述的催化剂制品,其中所述中孔分子筛选自以下的骨架类型:AEL、AFO、AHT、BOF、BOZ、CGF、CGS、CHI、DAC、EUO、FER、HEU、IMF、ITH、ITR、JRY、JSR、JST、LAU、LOV、MEL、MFI、MFS、MRE、MTT、MVY、MWW、NAB、NAT、NES、OBW、-PAR、PCR、PON、PUN、RRO、RSN、SFF、SFG、STF、STI、STT、STW、-SVR、SZR、TER、TON、TUN、UOS、VSV、WEI和WEN,及其混合物和/或共生体。

29. 根据权利要求26所述的催化剂制品,其中所述中孔分子筛包括FER、MEL、MFI和STT的至少一种。

30. 根据权利要求26所述的催化剂制品,其中所述大孔分子筛选自以下的骨架类型:AFI、AFR、AFS、AFY、ASV、ATO、ATS、BEA、BEC、BOG、BPH、BSV、CAN、CON、CZP、DFO、EMT、EON、EZT、

FAU、GME、GON、IFR、ISV、ITG、IWR、IWS、IWV、IWW、JSR、LTF、LTL、MAZ、MEI、MOR、MOZ、MSE、MTW、NPO、OFF、OKO、OSI、-RON、RWY、SAF、SAO、SBE、SBS、SBT、SEW、SFE、SFO、SFS、SFV、SOF、SOS、STO、SSF、SSY、USI、UWY和VET,及其混合物和/或共生体。

31. 根据权利要求26所述的催化剂制品,其中所述大孔分子筛包括AFI、BEA、MAZ、MOR和OFF的至少一种。

32. 根据权利要求6所述的催化剂制品,其中SCR催化剂的含金属的分子筛中的所述分子筛是NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的相同分子筛。

33. 根据权利要求6所述的催化剂制品,其中SCR催化剂的含金属的分子筛中的所述分子筛不同于NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛。

34. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中含金属的分子筛中的所述分子筛包括具有包括端点的10至100的SAR的铝硅酸盐,或包含包括端点的介于5%和15%之间的二氧化硅的二氧化硅铝磷酸盐。

35. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中NO_x吸附剂催化剂中的所述金属为钴、锰、钼或锌。

36. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中NO_x吸附剂催化剂中的所述金属包括钼或锌。

37. 根据权利要求36所述的催化剂制品,其中所述分子筛包括具有包括端点的5至100的SAR的铝硅酸盐,或包含包括端点的介于5%和15%之间的二氧化硅的二氧化硅铝磷酸盐。

38. 根据权利要求36所述的催化剂制品,其中包含钼的分子筛为包含钼的硅铝磷酸盐并且所述硅铝磷酸盐包含包括端点的介于5%和15%之间的二氧化硅。

39. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂中的金属为铜和所述NO_x吸附剂催化剂中的金属为钼。

40. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中(a)当所述SCR催化剂包括贱金属或其氧化物时,所述贱金属以0.01至20重量%的浓度存在,基于SCR催化剂的总重量计;或(b)当所述SCR催化剂包括含金属的分子筛时,SCR催化剂中的金属以0.01至10重量%的浓度存在于所述分子筛中,基于分子筛的重量计。

41. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂以0.5至4.0g/in³的负载量存在。

42. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述NO_x吸附剂催化剂中的金属以0.01至20重量%的浓度存在,基于NO_x吸附剂催化剂的总重量计。

43. 根据权利要求16所述的催化剂制品,其中所述NO_x吸附剂催化剂以0.5至4.0g/in³的负载量存在。

44. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述制品包括:

- (a) 包括SCR催化剂的第一层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层,或
- (b) 包括NO_x吸附剂催化剂的第一层和包括SCR催化剂的第二层。

45. 根据权利要求44所述的催化剂制品,其中定位所述第一层以接触穿过催化剂制品的废气,之后所述废气接触第二层。

46. 根据权利要求44所述的催化剂制品,其中所述第一层为位于所述第二层上方的覆

盖层。

47. 根据权利要求45所述的催化剂制品, 其中所述第一层相邻所述第二层。

48. 根据权利要求45所述的催化剂制品, 其中所述第一层和所述第二层均位于同一基材上。

49. 根据权利要求44所述的催化剂制品, 其中将所述第一层定位在第一基材上并且将所述第二层定位在第二基材上。

50. 根据权利要求45所述的催化剂制品, 其中所述第一层包括包含铜的分子筛并且所述第二层包括包含钡或锌的分子筛。

51. 根据权利要求45所述的催化剂制品, 其中所述第一层和第二层的至少一个中的分子筛包括AEI或CHA结构。

52. 根据权利要求45所述的催化剂制品, 其中第一层和第二层中的所述分子筛包括AEI或CHA结构。

53. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 进一步包括具有上游部分和下游部分的流通式基材或壁流式过滤器或具有入口侧和出口侧的过滤器基材。

54. 根据权利要求45所述的催化剂制品, 其中 (a) 所述催化剂制品还包括流通式基材并且所述第一层为在所述基材的上游部分上的涂层和第二层涂覆在所述基材的下游部分上, 或 (b) 所述催化剂制品还包括壁流式过滤器并且所述第一层为在所述过滤器的入口侧上的涂层和第二层为在所述过滤器的出口侧上的涂层。

55. 根据权利要求54所述的催化剂制品, 其中所述SCR催化剂设置在基材的上游部分中的流通式基材上和所述NO_x吸附剂催化剂设置在基材的下游部分中的流通式基材上。

56. 根据权利要求54所述的催化剂制品, 其中所述SCR催化剂设置在基材的入口部分中的壁流式过滤器上并且所述NO_x吸附剂催化剂设置在壁流式过滤器的下游部分中的壁流式过滤器上。

57. 根据权利要求53所述的催化剂制品, 其中所述SCR催化剂和所述NO_x吸附剂催化剂以混合物形式存在于所述基材上。

58. 根据权利要求53所述的催化剂制品, 进一步包括一种或多种另外的催化剂。

59. 根据权利要求53所述的催化剂制品, 其中所述过滤器基材或所述流通式基材包括碳化硅、堇青石或钛酸铝。

60. 根据权利要求2所述的催化剂制品, 其中当所述NO_x吸附剂催化剂中的分子筛与所述SCR催化剂的含金属的分子筛中的分子筛相同时, 所述NO_x吸附剂催化剂中的金属和所述SCR催化剂中的金属与所述分子筛组合。

61. 根据权利要求2所述的催化剂制品, 其中当所述NO_x吸附剂催化剂中的分子筛不同于所述SCR催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛时, 所述NO_x吸附剂催化剂中的金属为与所述NO_x吸附剂催化剂中的分子筛第一组合, 所述SCR催化剂中的金属为与所述SCR催化剂中的分子筛第二组合, 并且第一组合和第二组合以第三组合的形式存在。

62. 根据权利要求61所述的催化剂制品, 其中所述SCR催化剂中的金属为铜和所述NO_x吸附剂催化剂中的金属为钡或锌并且所述分子筛为小孔分子筛。

63. 根据权利要求62所述的催化剂制品, 其中所述小孔分子筛包括CHA或AEI。

64. 根据权利要求61所述的催化剂制品, 其中所述NO_x吸附剂催化剂中的金属为钡。

65. 根据权利要求62所述的催化剂制品, 其中将所述分子筛水热老化。

66. 根据权利要求62所述的催化剂制品, 其中通过喷雾干燥、浸渍或离子交换将所述钼引入所述分子筛。

67. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述制品进一步包括烃-SCR活性。

68. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂通过烃SCR还原储存的NO_x。

69. 根据权利要求39所述的催化剂制品, 其中所述NO_x吸附剂催化剂包括包含钼的分子筛并且满足以下条件的一个或多个:

(a) 铜比铝的比例为0.01至0.5, 包括端点;

(b) 钼比铝的比例为0.01至0.5, 包括端点; 和

(c) (铜+钼) 比铝的比例为0.02至0.5, 包括端点。

70. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品包括挤出的整料基材, 其中:

(a) 所述挤出的基材包括SCR催化剂并且NO_x吸附剂催化剂作为层设置在挤出的基材上; 或

(b) 所述挤出的基材包括NO_x吸附剂催化剂并且SCR催化剂作为层设置在挤出的基材上; 或

(c) 所述挤出的基材包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂。

71. 根据权利要求70所述的催化剂制品, 进一步包括一个或多个另外的层, 其中所述另外的层包括一种或多种催化剂。

72. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低。

73. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低。

74. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低。

75. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

76. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供以下的两者或更多者: (a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (c) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低; 和 (d) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

77. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供以下的三者或更多者: (a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (c) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低; 和 (d) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

78. 根据权利要求1所述的催化剂制品, 其中所述催化剂制品提供: (a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (b) 在MVEG测试中经第一个1100秒

所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(c) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低；和(d) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

79. 催化载体涂料，其包括SCR催化剂、NO_x吸附剂催化剂和至少一种粘结剂，其中所述SCR催化剂包括选自铈、铬、钴、铜、镓、铟、铈、铁、锰、钼、镍、钨、铂、钨、铈、银、锡和锌的金属；所述NO_x吸附剂催化剂包括分子筛和选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铈、钨、银和锌的金属，其中：

(a) SCR催化剂中的金属和NO_x吸附剂催化剂中的金属不同，或

(b) SCR催化剂中的金属和NO_x吸附剂催化剂中的金属相同并且(i) 仅NO_x吸附剂催化剂包括分子筛，或(ii) SCR催化剂中的分子筛不同于NO_x吸附剂催化剂中的分子筛，和所述至少一种粘结剂选自氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅-氧化铝、天然粘土、TiO₂、ZrO₂和SnO₂。

80. 用于制备氨泄漏催化剂的方法，包括：(a) 通过向基材上施加包括NO_x吸附剂催化剂的底层载体涂料在基材上形成底层，所述NO_x吸附剂催化剂包括分散在分子筛上的选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铈、钨、银和锌的金属，(b) 干燥在基材上的底层载体涂层，(c) 煅烧在基材上的底层载体涂层；(d) 通过在步骤(c)中形成的经煅烧的底层上方施加包括SCR催化剂的顶层载体涂料形成位于底层上方的顶层，(e) 干燥在基材上的经煅烧的底层上的顶层载体涂层，和(f) 煅烧在基材上的底层载体涂层上的顶层载体涂层。

81. 用于制备氨泄漏催化剂的方法，包括：(a) 通过向基材上施加包括SCR催化剂的底层载体涂料在基材上形成底层，(b) 干燥在基材上的底层载体涂层，(c) 煅烧在基材上的底层载体涂层；(d) 通过在步骤(c)中形成的经煅烧的底层上方施加包括NO_x吸附剂催化剂的顶层载体涂料形成位于底层上方的顶层，所述NO_x吸附剂催化剂包括分散在分子筛上的选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铈、钨、银和锌的金属，(e) 干燥在基材上的经煅烧的底层上的顶层载体涂层，和(f) 煅烧在基材上的底层载体涂层上的顶层载体涂层。

82. 废气系统，其包括根据权利要求1所述的催化剂制品、被动NO_x吸附剂(PNA)和任选的柴油氧化催化剂(DOC)或催化碳烟过滤器(CSF)，其中所述被动NO_x吸附剂或所述DOC在所述CSF之后并且位于根据权利要求1所述的催化剂制品上游和根据权利要求1所述的制品位于过滤器上。

83. 根据权利要求82所述的废气系统，进一步包括另外的SCR或SCRf催化剂，其中所述另外的SCR或SCRf催化剂位于根据权利要求1所述的催化剂制品上游。

84. 根据权利要求83所述的废气系统，进一步包括将尿素计量添加至在根据权利要求1所述的催化剂制品上游的系统中的第一机构和将尿素计量添加至在根据权利要求1所述的催化剂制品之后的系统中的第二机构。

85. 根据权利要求84所述的废气系统，进一步包括控制第一机构将尿素计量添加至在所述催化剂制品之前的系统中的机构，其中控制第一机构将尿素计量添加至所述系统中的机构在所述催化剂制品的温度低于起燃温度时停止或减少尿素的引入。

86. 废气系统，其包括根据权利要求1所述的催化剂制品和紧耦合的催化碳烟过滤器(CSF)或在过滤器上的SCR(SCRf)，其中所述催化碳烟过滤器位于根据权利要求1所述的催化剂制品下游。

87. 根据权利要求86所述的废气系统，其中所述废气系统提供在MVEG测试中经第一个

250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低。

88. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统提供在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低。

89. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统提供在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低。

90. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统提供在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

91. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统提供以下的两者或更多者:
(a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (c) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低; 和 (d) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

92. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统提供以下的三者或更多者:
(a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (c) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低; 和 (d) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

93. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统提供 (a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低; (c) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低; 和 (d) 在MVEG测试中经第一个1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低。

94. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在低于或等于200℃的温度提供至少50%的NO_x转化率。

95. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在低于或等于200℃的温度提供至少60%的NO_x转化率。

96. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在低于或等于200℃的温度提供至少70%的NO_x转化率。

97. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在低于或等于250℃的温度提供至少90%的NO_x转化率。

98. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在250℃的温度提供至少50%的CO转化率。

99. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在250℃的温度提供至少60%的CO转化率。

100. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在250℃的温度提供至少65%的CO转化率。

101. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在250℃的温度提供至少70%的CO转化率。

102. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在300℃的温度提供至少

70%的CO转化率。

103. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在300℃的温度提供至少75%的CO转化率。

104. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述废气系统在300℃的温度提供至少80%的CO转化率。

105. 根据权利要求86所述的废气系统,其中所述催化剂制品在100℃提供NO_x吸附。

106. 用于处理废气的方法,包括:使具有一定浓度的NO_x的废气流与含氮还原剂在150℃至750℃的温度在催化剂制品存在下接触,所述催化剂制品包括(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料;(b)包括第一层和第二层的组合物,所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x捕集催化剂,所述NO_x捕集催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气,和(c)任选的包括第一层和第二层的第二组合物,所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气;其中将所述第一和第二组合物设置在所述壁流式整料的一部分之内并且沿着所述轴线串联,和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。

107. 根据权利要求106所述的方法,其中根据权利要求1所述的催化剂制品包括第一层和第二层,所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌,和布置所述第一层以在第二层之前接触废气。

108. 根据权利要求106所述的方法,其中根据权利要求1所述的催化剂制品包括第一层和第二层,所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌,和布置所述第二层以在第一层之前接触废气。

109. 用于降低废气流中的氨、NO_x、一氧化碳和烃的一者或多者的浓度的方法,包括使包含氨、NO_x、一氧化碳和/或烃的废气流与包括第一层和第二层的氨泄漏催化剂接触,所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气。

110. 用于减少废气中的氨、NO_x、CO和烃的至少一者的方法,包括使所述废气与催化剂制品接触足以降低所述废气中的氨、NO_x、CO和烃中的至少一者的水平的时间和温度,所述催化剂制品包括:(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料;(b)包括第一SCR催化剂的第一层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层,所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气,和任选地(c)包括第一层和第二层的第二组合物,所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气;其中所述第一和第二组合物设置在所述壁流式整料的一部分之内并且沿着所述轴线串联,和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。

111. 用于还原或氧化废气中的氨、NO_x、CO和烃的至少一者的方法,包括使所述废气与催化剂制品接触足以降低所述废气中的氨、NO_x、CO和烃中的至少一者的水平的的时间和温度,所述催化剂制品包括:(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料;(b)包括第一SCR催化剂的第一层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层,所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,所述金属选自选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌,其中布置所述第二层以在第一层之前接触废气,和任选地(c)包括第一层和第二层的第二组合物,所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气;其中所述第一和第二组合物设置在壁流式整料的壁之上或壁的一部分之内并且沿着所述轴线串联,和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。

112. 用于降低废气流中的氨、NO_x、CO和THC的至少一者的浓度的方法,所述方法包括使包含氨、NO_x、CO和THC的废气流与根据权利要求1所述的催化剂制品接触足以降低所述废气流中的氨、NO_x、CO和THC中的至少一者的水平的的时间和温度。

113. 用于在发动机的冷启动期间降低废气流中的NO_x的浓度的方法,所述方法包括使包含NO_x的废气流与根据权利要求1所述的催化剂制品接触,其中通过烃SCR还原储存的NO_x。

114. 氨泄漏催化剂,其包括入口区和出口区,其中将SCR催化剂定位在所述入口区内并将NO_x吸附剂催化剂定位在所述出口区内,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌,其中所述SCR催化剂和所述NO_x吸附剂催化剂的至少一者位于壁流式过滤器上。

115. 催化剂制品,其包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中所述SCR催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铜、铁和锰及其混合物,和所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钯或银及其混合物,其中所述SCR催化剂和所述NO_x吸附剂催化剂包括相同的分子筛,和所述SCR催化剂的金属和所述NO_x吸附剂催化剂的金属二者在所述分子筛中交换和/或取代。

116. 根据权利要求115所述的催化剂制品,其中所述NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛包括铝硅酸盐、铝磷酸盐或硅铝磷酸盐。

117. 根据权利要求116所述的催化剂制品,其中所述NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛为小孔分子筛。

118. 根据权利要求117所述的催化剂制品,其中所述小孔分子筛包括选自以下的骨架类型: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,及其混合物或共生体。

119. 根据权利要求118所述的催化剂制品,其中所述分子筛包括AEI或CHA骨架类型。

120. 根据权利要求119所述的催化剂制品,其中所述SCR催化剂中的金属的重量比所述NO_x吸附剂催化剂中的金属的重量的比例为0.1至70。

121. 制备根据权利要求117所述的催化剂制品的方法,所述方法包括:

(a) 将选自铈、铜、铁和锰及其混合物的第一金属添加至分子筛以形成包含所述第一金属的分子筛;

(b) 煅烧所述包含所述第一金属的分子筛以形成第一经煅烧的分子筛；

(c) 将选自钯或银及其混合物的第二金属添加至所述第一经煅烧的分子筛以形成包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛；和

(d) 煅烧包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛。

122. 根据权利要求121所述的方法，进一步包括步骤(a1)和(c1)，其中步骤(a1)包括干燥包含所述第一金属的分子筛和步骤(c1)包括干燥包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛。

123. 根据权利要求121所述的方法，其中步骤(a)和(c)包括通过浸渍、吸附、离子交换、初湿含浸或沉淀的一者或多者添加所述第一和第二金属。

124. 用于在发动机冷启动期间降低废气流中的NO_x浓度的方法，所述方法包括使包含NO_x的废气流与根据权利要求115所述的催化剂制品接触，在发动机冷启动期间将NO_x储存在所述催化剂制品中，和通过烃SCR还原储存的NO_x。

组合SCR与PNA用于低温排放控制

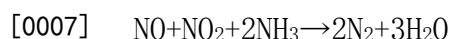
发明领域

[0001] 本发明涉及包括选择性催化还原 (SCR) 催化剂和被动NO_x吸附剂催化剂的催化制品的用途。这些催化剂可以以具有底层和顶层的分层系统的方式布置,所述底层包括在氧化铈上的钨或金属沸石充当NO_x吸附剂催化剂并且也可以提供氨泄漏控制以及烃 (HC) 和一氧化碳 (CO) 转化,所述顶层包含SCR催化剂。替代性地,这些催化剂可以分区或可以在单个载体涂层中组合。

[0002] 发明背景

[0003] 烃基燃料在发动机中的燃烧产生废气,其主要包含相对良性的氮气 (N₂)、水蒸气 (H₂O) 和二氧化碳 (CO₂)。但是废气也相对少地包含有害和/或有毒物质,如来自不完全燃烧的一氧化碳 (CO)、来自未燃烧的燃料的烃 (HC)、来自过度的燃烧温度的氮氧化物 (NO_x) 和颗粒物 (主要为碳烟)。为了缓和释放至大气中的烟道气和废气的环境影响,期望的是优选通过反过来不产生其它有害或有毒物质的方法消除或减少不期望的组分的量。

[0004] 典型地,来自贫燃气体发动机的废气由于提供来确保烃燃料充分燃烧的高份额的氧气而具有净氧化效应。在这样的气体中,要除去的最麻烦的组分之一是NO_x,其包括一氧化氮 (NO) 和二氧化氮 (NO₂)。因为废气包含足够的氧气而有助于氧化反应而不是还原,所以NO_x到N₂的还原是特别成问题的。尽管如此,可以通过通常被称为选择性催化还原 (SCR) 的方法还原NO_x。SCR方法包括将NO_x在催化剂存在下并借助于含氮还原性试剂如氨转化成单质氮 (N₂) 和水。在SCR方法中,将气态还原剂如氨添加至废气流,然后使废气与SCR催化剂接触。将还原剂吸附至催化剂上并随着气体穿过或经过经催化的基材而进行NO_x还原反应。使用氨的化学计量SCR反应的化学方程式为:



[0008] NH₃ SCR排放控制系统一旦达到它们的运行温度 (典型地200℃以上) 时是非常有效的。然而,这些系统在低于它们的运行温度时 (“冷启动”时期) 是相对低效率的。例如,为了满足欧6排放所实施的目前的尿素基选择性催化还原 (SCR) 应用需要在尿素计量添加位置处的温度为高于约180℃,然后可以计量添加尿素并将其用于转化NO_x。低于180℃的NO_x转化难于使用目前的系统解决并且将来欧洲和美国的法规将会对低温NO_x转化施加压力。尽管SCR催化剂由于存在NO₂得以促进,但是在低温下存在有限的NO₂,这是由于DOC的低NO氧化活性,或任何发动机排出的NO₂通过HC或CO在DOC上还原成NO,从而使得在SCR前NO_x主要以NO存在。可以通过加热策略控制低温NO_x排放,但这具有CO₂排放的有害影响。由于甚至更严厉的地区法规降低了可以从柴油发动机排放的污染物的量,冷启动时间期间降低排放变成主要挑战。因此,继续开发用于降低在冷启动条件期间排放的NO_x的水平的方法。本发明通过组合可以在低温捕获NO_x的被动NO_x吸附剂催化剂与NH₃ SCR催化剂解决该问题。PNA可以提供控制NH₃泄漏以及CO和HC排放的额外的益处。

[0009] 发明简述

[0010] 在本发明的一个方面,催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括在氧化铈上的钨或含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铬、钴、铜、铁、镧、锰、钼、镍、铌、钨、银、钨、钒和锌,及其混合物。

[0011] 在本发明的另一个方面,催化剂制品包括(a)包括SCR催化剂的第一层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层,或(b)包括NO_x吸附剂催化剂的第一层和包括SCR催化剂的第二层,其中所述层作为覆盖层和下层或作为两个相邻的层存在并且第一层在第二层之前接触废气流。

[0012] 在本发明的又一方面,催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中NO_x吸附剂催化剂中的分子筛与SCR催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛相同,并且NO_x吸附剂催化剂中的金属和SCR催化剂中的金属与分子筛组合。

[0013] 在本发明的另一方面,催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中NO_x吸附剂催化剂中的分子筛不同于SCR催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛,NO_x吸附剂催化剂中的金属为与NO_x吸附剂催化剂中的分子筛第一组合,SCR催化剂中的金属为与SCR催化剂中的分子筛第二组合,并且所述第一组合和第二组合作为第三组合存在。

[0014] 在本发明的再一方面,包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品可以进一步包括流通式基材或壁流式过滤器。当催化剂制品包括流通式基材并且第一层为在基材的上游部分上的涂层和将第二层涂覆在基材的下游部分上时,可以将SCR催化剂设置在基材的下游部分中的流通式基材上并且可以将NO_x吸附剂催化剂设置在基材的上游部分中的流通式基材上。当所述催化剂制品包括壁流式过滤器时,包括SCR催化剂的第一层可以为在所述过滤器的出口侧上的涂层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层可以为在所述过滤器的入口侧上的涂层。

[0015] 在本发明的再一方面,催化剂制品包括:挤出的整料基材,其中:(a)挤出的基材包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂以层的形式设置在挤出的基材上,或(b)挤出的基材包括NO_x吸附剂催化剂和将SCR催化剂以层的形式设置在挤出的基材上;或(c)挤出的基材包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂。

[0016] 在本发明的另一方面,催化载体涂料包括SCR催化剂、NO_x吸附剂催化剂和至少一种粘结剂,其中所述SCR催化剂包括选自铈、铬、钴、铜、镓、钨、铈、铁、锰、钼、镍、钨、钨、钒、钨、银、锡和锌的金属;所述NO_x吸附剂催化剂包括分子筛和选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌的金属,其中:(a)所述SCR催化剂中的金属和所述NO_x吸附剂催化剂中的金属不同,或(b)SCR催化剂中的金属和NO_x吸附剂催化剂中的金属相同,和(i)仅NO_x吸附剂催化剂包括分子筛或(ii)SCR催化剂中的分子筛不同于NO_x吸附剂催化剂中的分子筛,和所述至少一种粘结剂选自氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅-氧化铝、天然粘土、TiO₂、ZrO₂和SnO₂。

[0017] 在本发明的另一个方面,废气系统包括催化剂制品,所述催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂和紧耦合的催化碳烟过滤器(CSF),其中所述NO_x吸附剂催化剂包括在氧化铈上的钨或分散在分子筛上的选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌的金属。催化碳烟过滤器可以位于废气流动方向的催化剂制品的下游或上游。

[0018] 在本发明的再一方面,用于制备氨泄漏催化剂的方法包括:(a)通过向基材上施加包括NO_x吸附剂催化剂的底层载体涂料(washcoat)在基材上形成底层,所述NO_x吸附剂催化剂包括分散在分子筛上的选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌的金属;(b)干燥在基

材上的底层载体涂层(washcoat)，(c)煅烧在基材上的底层载体涂层；(d)通过在步骤(c)中形成的经煅烧的底层上方施加包括SCR催化剂的顶层载体涂料形成位于底层上方的顶层，(e)干燥在基材上的经煅烧的底层上的顶层载体涂层，和(f)煅烧在基材上的底层载体涂层上的顶层载体涂层。在本发明的另一个方面，用于制备氨泄漏催化剂的方法包括相同的步骤，不同之处在于将SCR催化剂置于底层中并且将NO_x吸附剂催化剂置于顶层中。

[0019] 在本发明的再一方面，用于处理废气的方法包括使具有一定浓度的NO_x的废气流与含氮还原剂在约150℃至约750℃的温度在催化剂制品存在下接触，所述催化剂制品包括：(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料；(b)包括第一层和第二层的组合物，所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x捕集催化剂，所述NO_x捕集催化剂包括在氧化铈上的钨或含金属的分子筛，其中所述金属选自铈、钴、铁、钼、锰、钨、铌、钽、钨、银和锌，其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气，和(c)任选的包括第一层和第二层的第二组合物，所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属，其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气；其中将所述第一和第二组合物设置在壁流式整料的一部分之内并且沿着轴线串联，和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。

[0020] 在本发明的再一方面，用于降低废气流中的氨、NO_x、一氧化碳和烃的一者或多者的浓度的方法包括使包含氨、NO_x、一氧化碳和/或烃的废气流与包括第一层和第二层的氨泄漏催化剂接触，所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂，所述NO_x吸附剂催化剂包括在氧化铈上的钨或含金属的分子筛，其中所述金属选自铈、钴、铁、钼、锰、钨、铌、钽、钨、银和锌，其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气。SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂可以位于流通式基材或壁流式过滤器中。在本发明的又一方面，用于降低废气流中的氨、一氧化碳和烃的一者或多者的浓度的方法包括上述步骤，不同之处在于第一和第二层的取向使得布置所述第二层以在第一层之前接触废气。

[0021] 在本发明的另一个方面，用于减少废气中的氨、NO_x、CO和烃的至少一者的方法包括使气体与催化剂制品接触足以降低气体中的氨、NO_x、CO和烃中的至少一者的水平的时间和温度，所述催化剂制品包括：(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料；(b)包括第一SCR催化剂的第一层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层，所述NO_x吸附剂催化剂包括在氧化铈上的钨或含金属的分子筛，所述金属选自铈、钴、铁、钼、锰、钨、铌、钽、钨、银和锌，其中布置所述第二层以在第一层之前接触废气，和任选地(c)包括第一层和第二层的第二组合物，所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属，其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气；其中所述第一和第二组合物设置在壁流式整料的一部分之内并且沿着轴线串联，和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。

[0022] 在本发明的另一个方面，用于降低废气中的氨、NO_x、CO和THC的至少一者的浓度的方法包括使包含氨、NO_x、CO和THC的废气流与如本文中所述的催化剂制品接触足以降低气体中的氨、NO_x、CO和THC中的至少一者的水平的时间和温度。

[0023] 在本发明的再一方面，用于在发动机的冷启动期间降低废气流中的NO_x的浓度的方法包括使包含NO_x的废气流与如本文中所描述的催化剂制品接触，其中通过烃SCR还原储存的NO_x。

[0024] 在本发明的又一方面,氨泄漏催化剂包括入口区和出口区,其中将SCR催化剂定位在所述入口区内并将NO_x吸附剂催化剂定位在所述出口区内,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钨、钴、铁、钼、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌,其中所述SCR催化剂和所述NO_x吸附剂催化剂的至少一者位于壁流式过滤器上。

[0025] 在本发明的另一个方面,催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中所述SCR催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钨、铜、铁和锰及其混合物,和所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钨或银及其混合物,其中所述SCR催化剂和所述NO_x吸附剂催化剂包括相同的分子筛,和所述SCR催化剂的金属和所述NO_x吸附剂催化剂的金属二者在所述分子筛中交换和/或取代。

[0026] 在本发明的又一方面,制备本文中所描述的包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品的方法包括:(a)将选自钨、铜、铁和锰及其混合物的第一金属添加至分子筛以形成包含所述第一金属的分子筛;(b)煅烧所述包含所述第一金属的分子筛以形成第一经煅烧的分子筛;(c)将选自钨或银及其混合物的第二金属添加至所述第一经煅烧的分子筛以形成包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛;和(d)煅烧包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛。

[0027] 在本发明的再一方面,用于在发动机冷启动期间降低废气流中的NO_x浓度的方法包括使包含NO_x的废气流与本文中所描述的包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品接触,在发动机冷启动期间将NO_x储存在所述催化剂制品中,和通过烃SCR还原储存的NO_x。

[0028] 附图简述

[0029] 在结合附图阅读时由以下详述可以理解本发明。

[0030] 图1是图解MVEG测试规程的图。

[0031] 图2A-2G是显示SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的位置的催化剂制品构造的图。

[0032] 图3是图解使用对比实施例1和2以及实施例3-5的组合物的NO_x转化率的图。

[0033] 图4是显示来自具有分散在CHA上的不同量的铜和1%Pd的催化剂在750℃老化之后在不同温度所吸附的NO₂量(以g/L计)的图。

[0034] 图5是显示来自具有分散在CHA上的不同量的铜和1%Pd的催化剂在750℃老化和在150℃的NO₂储存之后在TPD期间的NO_x释放的图。

[0035] 图6是显示在NH₃ SCR反应期间温度对来自具有分散在CHA上的不同量的铜和1%Pd的催化剂在750℃老化之后的%NO_x转化率的影响的图。

[0036] 图7是显示来自具有分散在CHA上的2.5%Cu和不同量的Pd的催化剂在750℃老化之后的NO_x浓度的图。

[0037] 图8是显示来自具有分散在CHA上的2.5%Cu和不同量的Pd的催化剂在750℃老化之后在不同温度所吸附的NO₂量(以g/L计)的图。

[0038] 图9是显示在NH₃ SCR反应期间温度对来自具有分散在CHA上的2.5%Cu和不同量的Pd的催化剂在750℃老化之后的%NO_x转化率的影响的图。

[0039] 图10是图解在NH₃ SCR反应期间使用对比实施例1和2和实施例3-5的组合物的NO_x转化率的图。

[0040] 图11是图解对比实施例1和2和实施例3-5的组合物的CO转化率的图。

[0041] 图12是图解在MVEG运行期间SCR/PNA→CSF或DOC→SCR系统前的SCR/PNA或SCR之前的温度随时间的图。

[0042] 图13显示了DOC→SCR系统中在MVEG测试期间发动机排出NO₂/NO_x比例(SCR前)。

[0043] 图14显示了SCR/PNA→CSF系统中在MVEG测试期间发动机排出NO₂/NO_x比例(SCR/PNA前)。

[0044] 图15是图解在MVEG运行期间随时间的在从发动机释放(发动机排出)之后和在通过(a)柴油氧化催化剂(DOC)加上Cu SCR或(b)具有钨小孔沸石下层的铜SCR之后测量的所产生的累积总烃(THC)质量(g)的图。

[0045] 图16是图解在MVEG运行期间第一个250秒的在从发动机释放(发动机排出)之后和在通过(a)DOC加上Cu SCR或(b)具有钨小孔沸石下层的铜SCR之后测量的所产生的累积NO_x质量(g)的图。

[0046] 图17是图解在MVEG运行期间随时间的具有尿素计量添加的在从发动机释放(发动机排出)之后和在通过(a)DOC加上Cu SCR或(b)具有钨小孔沸石下层的铜SCR之后测量的所产生的累积NO_x质量(g)的图。

[0047] 图18是图解在MVEG运行期间随时间的具有尿素计量添加的在通过(a)DOC加上Cu SCR;或(b)具有钨小孔沸石下层的铜SCR之后的氨泄漏(ppm)的图。

[0048] 图19是图解在MVEG运行期间随时间的具有尿素计量添加的在从发动机释放(发动机排出)之后和在通过(a)DOC加上Cu SCR或(b)具有钨小孔沸石下层的铜SCR之后测量的所产生的累积一氧化碳(CO)质量(g)的图。

[0049] 发明详述

[0050] 除非上下文另有明确指示,如本说明书和所附的权利要求书中所使用的单数形式“一种”、“一者”和“该”包括复数指示物。因此,例如提及“一种催化剂”包括两种或多种催化剂的混合物等。

[0051] 如本文中所使用的术语“煅烧”(“calcine”或“calcination”)意指在空气或氧气中加热材料。该定义与煅烧的IUPAC定义一致(IUPAC化学术语汇编,第2版(“金色书”),A.D.McNaught和A.Wilkinson编译.Blackwell Scientific Publications,Oxford(1997)。XML在线更正版:<http://goldbook.iupac.org>(2006-),由M.Nic,J.Jirat,B.Kosata创建;由A.Jenkins编译更新,ISBN 0-9678550-9-8.doi:10.1351/goldbook.)。进行煅烧以分解金属盐并促进催化剂内的金属离子交换以及将催化剂粘着至基材。煅烧中使用的温度取决于待煅烧的材料中的组分并且通常为介于约400℃至约900℃进行大约1至8小时。在一些情况下,可以在至多约1200℃的温度进行煅烧。在涉及本文中所描述的方法的应用中,煅烧通常在约400℃至约700℃的温度进行大约1至8小时,优选在约400℃至约650℃的温度进行1至4小时。

[0052] MVEG(发动机车辆排放小组)是使用ECE+EUDC测试循环的用于来自车辆的排放测试的测试规程。该程序如EEC Directive 90/C81/01中所描述进行并且包括四个没有中断地重复的ECE部分,之后是一个EUDC(欧洲城市驾驶循环)部分。在该规程下评价时显示车辆随时间的车速度的图示于图1中。

[0053] 如本文中所使用的术语“约”意指大约并且是指所述术语有关的所述值的任选±25%,优选±10%,更优选±5%或最优选±1%的范围。

[0054] 除非另外指明,当为各种数值要素提供一个或多个范围时,所述一个或多个范围可以包括所述值。

[0055] 本发明涉及这样的发现,在本文中所描述的方向上SCR催化剂与NO_x吸附剂催化剂下层的组合提供了明显的烃和二氧化碳转化并且提供了在发动机冷启动期间NO_x储存的额外的益处,如MVEG测试循环中所示。所述NO_x吸附剂催化剂包括在氧化铈上的钨或含金属的分子筛,其中所述金属选自特定的金属的组。使用紧耦合SCR系统的风险在于,由于较高的热质基材如过滤器上的氧化催化剂的较冷的下游位置,HC/CO转化率将会降低。还需要在开始计量添加/SCR起燃之前的NO_x去除。本文中所描述的发明涉及这样的发现,在冷启动阶段期间,如本文所述通过SCR催化剂与NO_x吸附剂催化剂下层的组合减少了烃。该系统提供了相比于DOC+SCR系统的NO_x性能优势。NO_x吸附剂下层还提供了NH₃泄漏控制,而不影响循环上的NO_x转化率。使用SCR与NO_x吸附剂下层还为DOC/CSF的下游远端地板下位置中的SCR提供了益处,在SCR起燃和还原剂计量添加之前在低温的NO_x储存,和NH₃泄漏控制,使得能够在较高的NH₃填充水平操作而允许最大NO_x转化。

[0056] 也可以将NO_x吸附性下层用于能够过滤器上的SCR (SCRF) 内的一体化的NH₃泄漏控制。涂覆在出口通道中的NO_x吸附剂组分将会提供NH₃泄漏控制以及另外的HC/CO转化, 而不负面地影响NO_x转化率。

[0057] 如本文中所描述的SCR和NO_x吸附剂催化剂的组合除了提供增加的HC、CO和NO_x去除和选择性NH₃泄漏功能以外,还降低了对于下游氧化涂层性能的要求。通过在SCR起燃和还原剂计量添加之前提供NO_x储存,如在低温的NO(接通至~180℃)那样,还将存在对于SCR或DOC/CSF下游的SCR的益处。低温NO_x储存是重要的,因为对于低于CSF NO和HC氧化起燃的温度而言,发动机排出的NO₂与HC在DOC上反应,从而在SCR之前NO_x主要为NO。NO_x吸附剂下层提供了NH₃泄漏控制,使得在较高NH₃填充水平的SCR运行,从而产生较高的NO_x转化率,特别是在低温、低NO₂条件下。

[0058] 催化剂制品包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钕、钴、铁、钼、锰、钨、铈、铈、钨、银和锌,并且当所述SCR催化剂包括金属时,所述NO_x吸附剂催化剂中的金属和所述SCR催化剂中的金属是不同的金属。

[0059] 催化剂

[0060] SCR催化剂

[0061] SCR催化剂可以包括贱金属、贱金属的氧化物、负载在混合氧化物上的金属、分子筛、含金属的分子筛或其混合物。贱金属可以选自铈(Ce)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、铁(Fe)、锰(Mn)、钼(Mo)、镍(Ni)、钨(W)和钒(V)及其混合物。由负载在耐火金属氧化物如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铈及其组合上的钒组成的SCR组合物是公知并且在移动应用中商业上广泛使用的。典型的组合物描述于美国专利号4,010,238和4,085,193中,通过引用将其全部内容并入本文。商业上使用的,特别是在移动应用中的组合物包括TiO₂,向其上已分别以5至20重量%和0.5至6重量%范围的浓度分散有WO₃和V₂O₅。

[0062] SCR催化剂可以包括在氧化铈上掺杂的钒、铌、钽和/或钨。优选地,钒、铌、钽和/或钨以0.1至9重量%存在于氧化铈上并且氧化铈以经钒、铌、钽和/或钨掺杂的氧化铈的至少91重量%存在。

[0063] SCR催化剂可以包括负载在混合氧化物上的金属,其包括由以下组成的至少一种催化组分:(i)分散在由铈和锆组成的作为载体材料的混合氧化物或复合氧化物或其混合物上的至少一种过渡金属;或(ii)分散在惰性氧化物载体材料上的作为单一氧化物或其复合氧化物或所述单一氧化物和所述复合氧化物的混合物的氧化铈和氧化锆,其中至少一种过渡金属分散在其上,其中所述至少一种过渡金属选自第VIB族金属、第IB族金属、第IVA族金属、第VB族金属、第VIIB族金属、第VIII族金属及其任意两种或多种的混合物,条件是至少一种所选择的过渡金属为钨,条件是催化组分中作为氧化物的铈和锆的内含物为 $Ce_xZr_{1-x}O_2$,其中 $x=0.1-0.9$,优选 $x=0.2-0.5$ 。该类型的SCR催化剂描述于美国专利申请号2012/0141347,通过引用将全部内容并入本文。

[0064] SCR催化剂可以包括分子筛或含金属的分子筛。如本文中使用的“含金属的分子筛”意指金属交换的或金属取代的分子筛。SCR催化剂可以包括铝硅酸盐分子筛、铝磷酸盐分子筛、硅铝磷酸盐分子筛、含金属的铝硅酸盐分子筛、含金属的铝磷酸盐分子筛或含金属的硅铝磷酸盐分子筛。优选地,所述分子筛为含金属的分子筛。如本文中所使用的术语“分子筛”包括由以下材料制成的分子筛:铝硅酸盐、含金属的铝硅酸盐、铝磷酸盐($AlPO$)、含金属的铝磷酸盐($MeAlPO$)、硅铝磷酸盐($SAPO$)和含金属的硅铝磷酸盐($MeAPSO$)分子筛。该术语包括传统的沸石类分子筛,其已被限制为具有国际沸石协会(IZA)发表的沸石结构数据库中所列出的任一种骨架结构的微孔铝硅酸盐。本领域普通技术人员会认识到也将上述其它家族视为沸石。

[0065] SCR催化剂可以包括小孔、中孔或大孔分子筛或其组合。小孔分子筛包含由至多八个四面体原子限定的通道。中孔分子筛包含由十元环限定的通道。大孔分子筛包含由十二元环限定的通道。

[0066] SCR催化剂可以包含选自以下的小孔分子筛:铝硅酸盐分子筛、含金属的铝硅酸盐分子筛、铝磷酸盐($AlPO$)分子筛、含金属的铝磷酸盐($MeAlPO$)分子筛、硅铝磷酸盐($SAPO$)分子筛和含金属的硅铝磷酸盐($MeAPSO$)分子筛及其混合物。SCR催化剂可以包括选自以下的骨架类型的小孔分子筛: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及其混合物和/或共生体。优选地,小孔分子筛选自以下的骨架类型:CHA、LEV、AEI、AFX、ERI、SFW、KFI、DDR和ITE。

[0067] SCR催化剂可以包括选自以下的骨架类型的中孔分子筛:AEL、AFO、AHT、BOF、BOZ、CGF、CGS、CHI、DAC、EUO、FER、HEU、IMF、ITH、ITR、JRY、JSR、JST、LAU、LOV、MEL、MFI、MFS、MRE、MTT、MVY、MWW、NAB、NAT、NES、OBW、-PAR、PCR、PON、PUN、RRO、RSN、SFF、SFG、STF、STI、STT、STW、-SVR、SZR、TER、TON、TUN、UOS、VSV、WEI和WEN及其混合物和/或共生体。优选地,中孔分子筛选自以下的骨架类型:FER、MEL、MFI和STT。

[0068] SCR催化剂可以包括选自以下类型的大孔分子筛:AFI、AFR、AFS、AFY、ASV、ATO、ATS、BEA、BEC、BOG、BPH、BSV、CAN、CON、CZP、DFO、EMT、EON、EZT、FAU、GME、GON、IFR、ISV、ITG、IWR、IWS、IWW、JSR、LTF、LTL、MAZ、MEI、MOR、MOZ、MSE、MTW、NPO、OFF、OKO、OSI、-RON、RWY、SAF、SAO、SBE、SBS、SBT、SEW、SFE、SFO、SFS、SFV、SOF、SOS、STO、SSF、SSY、USI、UWY和VET及其混合物和/或共生体。优选地,大孔分子筛选自以下的骨架类型:AFI、BEA、MAZ、MOR和OFF。

[0069] SCR催化剂可以包括分子筛或含金属的分子筛,其中所述分子筛或所述含金属的

分子筛中的分子筛包括选自以下的骨架类型:AEI、BEA (B沸石)、CHA (菱沸石)、FAU (沸石Y)、FER (镁碱沸石)、MFI (ZSM-5) 和MOR (丝光沸石)。骨架结构包括,但不限于CHA、FAU、BEA、MFI、MOR类型的那些。具有这些结构的沸石的非限制性实例包括菱沸石、八面沸石、沸石Y、超稳定沸石Y、β沸石、丝光沸石、硅沸石、沸石X和ZSM-5。铝硅酸盐沸石可以具有至少约5,优选至少约20的定义为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的二氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR),其中有用的范围为约10至200。

[0070] 含金属的分子筛可以具有沉积至分子筛的外表面上或通道、空腔或笼内的骨架外位点上的来自元素周期表第VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB或IIB族之一的至少一种金属。金属可以呈若干种形式之一,包括但不限于,零价金属原子或簇、单独的阳离子、单核或多核氧阳离子或作为扩展的金属氧化物。优选地,所述金属选自铈、铬、钴、铜、镓、铟、铋、铁、锰、钼、镍、钯、铂、钨、铪、银、锡和锌。更优选地,所述金属为铜。

[0071] 含金属的分子筛可以包含在约0.10重量%和约10重量%范围内的位于分子筛的外表面上或通道、空腔或笼内的骨架外位点上第VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB或IIB族金属。优选地,骨架外金属可以在约0.2重量%和约5重量%范围内的量存在。含金属的分子筛中的金属的重量%是金属的重量除以金属和分子筛的总重量乘以100。

[0072] SCR催化剂可以以约0.5至约4.0g/in³的浓度存在于催化剂制品中。存在于催化剂制品中的SCR的量可以取决于制品中的SCR催化剂的类型。当所述SCR催化剂包括贱金属或其氧化物时,所述贱金属可以以基于SCR催化剂总重量的0.01至20重量%的浓度存在。当所述SCR催化剂包括分子筛或含金属的分子筛时,所述分子筛可以以基于SCR催化剂总重量的40至100重量%的浓度存在。

[0073] NO_x吸附剂

[0074] NO_x吸附剂包括在氧化铈上的钯或含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铬、钴、铜、铁、镧、锰、钼、镍、铋、钨、银、钒和锌及其混合物。优选地,所述金属为钴、锰、钯或锌。更优选地,所述金属为钯或锌。最优选地,SCR催化剂中的金属为铜和NO_x吸附剂催化剂中的金属为钯。NO_x吸附剂催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛可以包括铝硅酸盐、铝磷酸盐、硅铝磷酸盐,如上文在SCR催化剂中的分子筛的描述中所述。当SCR催化剂包括含金属的分子筛时,SCR催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛可以为NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中相同的分子筛,或SCR催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛可以不同于NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛。

[0075] NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛可以为小孔、中孔或大孔分子筛,如在SCR催化剂中所描述。NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛优选为小孔分子筛,如上文在SCR催化剂中所描述。小孔分子筛可以包括选自以下的骨架类型: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及其混合物或共生体。优选地,小孔分子筛为菱沸石(CHA)或AEI。优选的中孔分子筛包括FER、MEL、MFI和STT。优选的大孔分子筛包括AFI、BEA、MAZ、MOR和OFF。优选地,含金属的分子筛中的分子筛包括铝硅酸盐或铝磷酸盐,其具有包括端点的5至100的SAR。当含钯的分子筛为含钯的硅铝磷酸盐时,优选所述硅铝磷酸盐包括介于5%和15%之间(包括端点)的二氧化硅。

[0076] NO_x吸附剂催化剂中的金属可以以0.01至20重量%的浓度存在。含金属的分子筛可以以约0.5至约4.0g/in³的浓度存在于催化剂制品中。

[0077] SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的混合物

[0078] 催化剂制品可以包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中所述SCR催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铜、铁和锰及其混合物,和所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钯或银及其混合物,其中SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂包括相同的分子筛并且SCR催化剂的金属和NO_x吸附剂催化剂的金属二者在所述分子筛中交换和/或取代。

[0079] SCR和NO_x吸附剂催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛可以包括铝硅酸盐、铝磷酸盐或硅铝磷酸盐。NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛优选为小孔分子筛。优选地,NO_x吸附剂催化剂的含金属的分子筛中的分子筛包括选自以下的骨架类型: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,及其混合物或共生体。更优选地,所述分子筛包括AEI或CHA骨架类型。

[0080] 描述了制备包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品的方法,其中所述SCR催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铜、铁和锰及其混合物,和所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钯或银及其混合物,其中所述SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂包括相同的分子筛并且SCR催化剂的金属和NO_x吸附剂催化剂的金属二者在所述分子筛中交换和/或取代。所述方法包括:(a)将选自铈、铜、铁和锰及其混合物的第一金属添加至分子筛以形成包含所述第一金属的分子筛;(b)煅烧所述包含所述第一金属的分子筛以形成第一经煅烧的分子筛;(c)将选自钯或银及其混合物的第二金属添加至所述第一经煅烧的分子筛以形成包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛;和(d)煅烧包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛。所述方法可以进一步包括步骤(a1)和(c1),其中步骤(a1)包括干燥包含所述第一金属的分子筛和步骤(c1)包括干燥包含所述第一金属和所述第二金属的分子筛。添加第一和第二金属的步骤(a)和(c)可以通过浸渍、吸附、离子交换、初湿含浸、沉淀、喷雾干燥等的一者或多者进行。

[0081] 催化剂制品可以包括具有上述组成的SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂,其中:(a)当NO_x吸附剂催化剂中的分子筛与SCR催化剂的含金属的分子筛中的分子筛相同时,NO_x吸附剂催化剂中的金属和SCR催化剂中的金属与分子筛组合,或(b)当NO_x吸附剂催化剂中的分子筛不同于SCR催化剂中的含金属的分子筛中的分子筛时,NO_x吸附剂催化剂中的金属为与NO_x吸附剂催化剂中的分子筛第一组合,SCR催化剂中的金属为与SCR催化剂中的分子筛第二组合,并且所述第一组合和第二组分作为第三组合存在。优选地,NO_x吸附剂催化剂中的金属为钯。更优选地,SCR催化剂中的金属为铜,NO_x吸附剂催化剂中的金属为钯和分子筛为菱沸石或AEI。可以通过喷雾干燥或通过用硝酸Pd浸渍将钯引入分子筛。可以将分子筛水热老化。催化剂制品可以进一步包括烃-SCR活性。催化剂制品可以通过烃SCR还原储存的NO_x。优选地,铜负载量介于0.1和10.0重量%之间,基于制品的总重量计。优选地,钯负载量介于0.01和20.0重量%之间,基于制品的总重量计。

[0082] 基材

[0083] 术语“基材”是指基本上惰性的材料,可以将催化剂和任选的载体置于其上,如本

领域通常已知那样。基材可以具有任意通常合适的形式。例如，基材可以包括过滤器、流通式整料如陶瓷、蜂窝体或各种挤出的结构。

[0084] 固体基材可以为任意典型地用于制备废气处理催化剂的那些材料并且将优选包括具有蜂窝体结构的金属或耐火陶瓷。可以使用任意合适的基材如这样的类型的整料基材，其具有多个从载体的入口或出口面延伸穿过其中的细的平行气体流动通路，从而通路对流动穿过其中的流体开放。从它们的流体入口至它们的流体出口基本上直的路径的通路由壁限定，在所述壁上将催化剂涂覆为“载体涂层”，从而流过所述通路的气体接触催化性材料。整料式载体的流动通路是可以具有任意合适横截面形状和尺寸如梯形、矩形、正方形、正弦、六边形、椭圆形、圆形等的薄壁通道。这样的结构可以每平方英寸横截面积包含约60至约600以上的气体入口开口（即“泡孔”）。

[0085] 蜂窝体基材包括多个相邻的平行的通道，其通常从基材的入口面延伸至出口面并且在两端开口（流通式基材）或在棋盘类模式中在交替的端封闭（壁流式过滤器）。该几何结构导致高表面积比体积比。蜂窝体构造比板类型更密实，但是具有更高的压降并且更容易堵塞。然而，对于大多数移动应用，优选的基材是蜂窝体。对于某些应用，蜂窝体流通式整料具有高的泡孔密度，例如约600至800泡孔/平方英寸和/或约0.18-0.35mm，优选约0.20mm至约0.25mm的平均内壁厚度。对于某些其它应用，蜂窝体流通式整料优选具有约150泡孔至约600泡孔/平方英寸，更优选约200孔至约400泡孔/平方英寸的低泡孔密度。优选地，蜂窝体整料是多孔的。除了堇青石、碳化硅、氮化硅、陶瓷和金属以外，可以用于基材的其它材料包括氮化铝、氮化硅、钛酸铝、 α -氧化铝、莫来石例如针状莫来石、锆榴石、thermet如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZrFe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 或 B_4CZrFe 或包括其两种或更多种的部分的复合材料。优选的材料包括堇青石、碳化硅和氧化铝钛酸盐。在某些实施方案中，基材是惰性的。

[0086] 蜂窝体的基材壁优选具有有益于载体涂覆的孔尺寸和孔隙率。孔隙率是多孔基材中空隙空间的百分比的量度。优选的，多孔基材具有约10%至约80%，例如约15%至约75%，约40%至约65%或约50%至约60%的孔隙率。以基材的总空隙体积的百分比形式测量的孔互联性为孔、空隙和/或通道连接形成穿过多孔基材，即从过滤器的入口面至出口面的连续路径的程度。优选地，多孔基材具有至少约30%，更优选至少约40%的孔互联性体积。

[0087] 基材壁的平均孔尺寸可以通过任意合适的手段测定，包括通过水银孔隙率法。优选的多孔基材具有约10 μm 至约40 μm ，例如约20 μm 至约30 μm ，约10 μm 至约25 μm ，约10 μm 至约20 μm ，约20 μm 至约25 μm ，约10 μm 至约15 μm 和约15 μm 至约20 μm 的平均孔尺寸。

[0088] 流通式整料

[0089] 催化剂制品可以进一步包括流通式整料基材，其中将SCR催化剂设置在流通式整料基材上作为第一层并且将 NO_x 吸附剂催化剂设置在流通式整料基材上作为第二层。可以构造催化剂制品，使得第一层在废气流过制品的方向上位于第二层的上游。催化剂制品可以包括催化组合物，所述催化剂组合物为SCR催化剂和 NO_x 吸附剂催化剂的混合物。

[0090] 过滤器

[0091] 催化剂制品可以进一步包括过滤器。所述过滤器可以优选包括碳化硅、堇青石或钛酸铝。将SCR催化剂设置在过滤器上作为第一层并且将 NO_x 吸附剂催化剂设置在过滤器上作为第二层。可以构造催化剂制品，使得第一层在废气流过制品的方向上位于第二层的上

游。还可以构造催化剂制品,使得第二层在废气流过制品的方向上位于第一层的上游。催化剂制品可以包括一个或多个另外的层,其中所述另外的层包括一种或多种另外的催化剂。SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂可以作为混合物存在于过滤器上。SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂可以以分区构造存在于过滤器上。

[0092] 挤出的基材

[0093] 催化剂制品可以包括挤出的基材,其中(a)挤出的基材包括SCR催化剂并且将NO_x吸附剂催化剂以层的形式设置在挤出的基材上;或(b)挤出的基材包括NO_x吸附剂催化剂并且将SCR催化剂以层的形式设置在挤出的基材上;或(c)挤出的基材包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂。挤出的催化剂制品可以进一步包括一个或多个另外的层,其中所述另外的层包括一种或多种催化剂。

[0094] 载体涂层/载体涂料

[0095] 术语“载体涂层/载体涂料”是本领域中得到广泛认可的术语并且是指一种或多种催化剂或催化剂前体、载体材料和任选的其它材料如粘结剂、促进剂或稳定剂的混合物。

[0096] 可以将本发明的催化剂用于非均相催化反应体系(即,固体催化剂与气体反应物接触)。为了改进接触表面积、机械稳定性和流体流动特性,可以将催化剂组分设置在基材之上和/或之内,例如作为涂层。在某些实施方案中,将包含一种或多种催化剂组分的载体涂料作为涂层施加至惰性基材,如过滤器、蜂窝体堇青石砖或另一种挤出的形式。载体涂料优选为溶液、悬浮液或浆料。合适的涂层包括覆盖基材的一部分或全部的表面涂层、渗透基材的一部分的涂层、渗透基材的涂层或其组合。除了催化剂组分以外,载体涂料还可以包括组分如填料、粘结剂、稳定剂、流变改性剂和其它添加剂,包括氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈的一种或多种。在某些实施方案中,载体涂料包括成孔剂如石墨、纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯和聚乙烯等。这些另外的组分并不必然催化期望的反应,而是改进催化材料的效率,例如通过增加其运行温度范围、增加催化剂的接触表面积、增加催化剂对基材的粘合、改变流变性用于更好的加工等。典型地,用作粘结剂的金属氧化物颗粒基于粒度可区别于用作载体的金属氧化物颗粒,其中粘结剂颗粒明显大于载体颗粒。

[0097] 对于将催化剂沉积至基材上,许多沉积方法是本领域中已知的。用于将催化剂沉积至基材上的方法例如包括将催化剂设置在液体媒介中以形成浆料并且通过将基材浸入所述浆料、将所述浆料喷射至基材上等等而将基材用所述浆料润湿。通常将载体涂料以水基浆料的形式施加至基材。典型地,所述浆料将包含至少20重量%的总水含量。也可以使用至少30重量%,至少40重量%,至少50重量%或至少60重量%的水含量。在使用前可以干燥和煅烧经浆料涂覆的基材。煅烧中所使用的温度和时间取决于待煅烧的材料中的组分并且通常介于约400℃至约900℃之间。在涉及本文中所描述的方法的应用中,煅烧通常在约500℃至约700℃的温度进行约2至约6小时。

[0098] 可以将用于催化剂的载体连同其它组分如填料、粘结剂和增强剂一起捏合成可挤出的糊剂,然后将所述糊剂通过模头挤出以形成蜂窝体砖。在干燥和/或煅烧所述蜂窝体砖之前或之后,可以将SCR催化剂和/或NO_x吸附剂催化剂的金属组分添加至所述砖的一个或多个部分或添加至整个砖以形成催化剂。在其它实施方案中,可以将SCR催化剂和/或NO_x吸附剂催化剂引入可挤出的糊剂,然后挤出。当挤出的材料包括NO_x吸附剂催化剂时,然后可

以将SCR催化剂作为涂层施加在包含NO_x吸附剂催化剂的挤出的砖上,优选其中SCR催化剂在气流的上游位于挤出的砖上。当挤出的材料包括SCR催化剂时,然后可以将NO_x吸附剂催化剂作为涂层施加在包含NO_x吸附剂催化剂的挤出的砖上,优选其中NO_x吸附剂催化剂在气流的下游位于挤出的砖上。可以将SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂二者在挤出的砖内混合在一起。

[0099] 在某些实施方案中,每个层或两个或多个层的组合的基材之上和/或之内的载体涂层或浸渍负载量为约0.1g/in³至约8g/in³,更优选约0.5g/in³至约6g/in³,且甚至更优选约1g/in³至约4g/in³。在某些实施方案中,每个层或两个或多个层的组合的基材之上和/或之内的载体涂层或浸渍负载量为 $\geq 1.00\text{g/in}^3$,如 $\geq 1.2\text{g/in}^3$ 、 $\geq 1.5\text{g/in}^3$ 、 $\geq 1.7\text{g/in}^3$ 或 $\geq 2.00\text{g/in}^3$ 或例如约1.5g/in³至约2.5g/in³。

[0100] 催化载体涂料包括SCR催化剂、NO_x吸附剂催化剂和至少一种粘结剂,其中所述SCR催化剂包括选自铈、铬、钴、铜、镓、铟、铋、铁、锰、钼、镍、钨、钽、钇、镧、银、锡和锌的金属;所述NO_x吸附剂催化剂包括分子筛和选自铈、钴、铁、钼、锰、钼、铋、钨、银和锌的金属,所述SCR催化剂中的金属和NO_x吸附剂催化剂中的金属是不同的金属,并且所述至少一种粘结剂选自氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅-氧化铝、天然粘土、TiO₂、ZrO₂和SnO₂。

[0101] 氨泄漏催化剂可以包括入口区和出口区,其中如上文所描述的SCR催化剂位于所述入口区内和如上文所描述的包括含金属的分子筛的NO_x吸附剂催化剂位于所述出口区内。

[0102] 可以通过包括以下的方法制备氨泄漏催化剂:(a)通过向基材上施加包括NO_x吸附剂催化剂的底层载体涂料在基材上形成底层,所述NO_x吸附剂催化剂包括选自铈、钴、铁、钼、锰、钼、铋、钨、银和锌的金属;(b)干燥在基材上的底层载体涂层,(c)煅烧在基材上的底层载体涂层;(d)通过在步骤(c)中形成的经煅烧的底层上方施加包括SCR催化剂的顶层载体涂料形成位于底层上方的顶层,(e)干燥在基材上的经煅烧的底层上的顶层载体涂层,和(f)煅烧在基材上的底层载体涂层上的顶层载体涂层。

[0103] 也可以通过包括以下的方法制备氨泄漏催化剂:(a)通过向基材上施加包括SCR催化剂的底层载体涂料在基材上形成底层,(b)干燥在基材上的底层载体涂层,(c)煅烧在基材上的底层载体涂层;(d)通过在步骤(c)中形成的经煅烧的底层上方施加包括NO_x吸附剂催化剂的顶层载体涂料形成位于底层上方的顶层,所述NO_x吸附剂催化剂包括选自铈、钴、铁、钼、锰、钼、铋、钨、银和锌的金属,(e)干燥在基材上的经煅烧的底层上的顶层载体涂层,和(f)煅烧在基材上的底层载体涂层上的顶层载体涂层。

[0104] 废气系统

[0105] 废气系统可以包括(a)包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品,其中所述SCR催化剂包括选自铈、铬、钴、铜、镓、铟、铋、铁、锰、钼、镍、钨、钽、钇、镧、银、锡和锌的第一金属;所述NO_x吸附剂催化剂包括选自铈、钴、铁、钼、锰、钼、铋、钨、银和锌的第二金属,所述第一金属和第二金属是不同的金属,并且所述SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的至少一者包括分子筛,和(b)紧耦合的催化碳烟过滤器(CSF)。废气系统进一步包括将尿素计量添加至在所述催化剂制品之前的系统中的第一机构和将尿素计量添加至在所述催化剂制品之后的系统中的第二机构。包括计量添加第一和第二机构的废气系统可以进一步包括控制第一机构将尿素计量添加至在催化剂制品之前的系统中的机构,其中控制第一机构将

尿素计量添加至所述系统中的机构在催化剂制品的温度处于起燃温度时停止或减少尿素的引入。

[0106] 废气系统可以包括如上文所描述的催化剂制品、被动NO_x吸附剂阱(PNA)和任选的柴油氧化催化剂(DOC),其中所述被动NO_x吸附剂阱和任选的DOC位于催化剂制品上游。废气系统可以进一步包括另外的SCR或SCRF催化剂,其中所述另外的SCR或SCRF催化剂位于催化剂制品的下游。

[0107] 废气系统可以包括如本文中所描述的催化剂制品和另外的SCR或SCRF催化剂,其中所述另外的SCR或SCRF催化剂位于催化剂制品的下游。

[0108] 废气系统可以包括如上文所描述的催化剂制品和紧耦合的催化碳烟过滤器(CSF),其中所述催化碳烟过滤器位于催化剂制品的下游。

[0109] 处理废气的方法

[0110] 用于处理废气的方法包括使具有一定浓度的NO_x的废气流与含氮还原剂在约150℃至约750℃的温度在催化剂制品存在下接触,所述催化剂制品包括:(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料;(b)包括第一层和第二层的组合物,所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包括选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌的金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气,和(c)任选的包括第一层和第二层的第二组合物,所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气;其中将所述第一和第二组合物设置在壁流式整料的一部分之内并且沿着轴线串联,和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。

[0111] 用于在发动机的冷启动期间降低废气流中的NO_x的浓度的方法,所述方法包括使包含NO_x的废气流与包含SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品接触,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括在氧化铈上的钨或含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铬、钴、铜、铁、镧、锰、钼、镍、铌、钽、钨、银、钒和锌及其混合物,其中通过烃SCR还原储存的NO_x。

[0112] 用于在发动机冷启动期间降低废气流中的NO_x浓度的方法,所述方法(a)使包含NO_x的废气流与包括SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂的催化剂制品接触,其中所述SCR催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、铜、铁和锰及其混合物,和所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自钨或银及其混合物,其中所述SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂包括相同的分子筛并且SCR催化剂的金属和NO_x吸附剂催化剂的金属二者在分子筛中被交换和/或取代,(b)在发动机冷启动期间将NO_x储存在催化剂制品中,和(c)通过烃SCR还原储存的NO_x。

[0113] 用于降低废气流中的氨、一氧化碳和烃的一者或多者的浓度的方法,包括使包含氨、一氧化碳和/或烃的废气流与包括第一层和第二层的氨泄漏催化剂接触,所述第一层包括SCR催化剂并且所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包括选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钽、钨、银和锌的金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气。在本发明的还另一方面,用于降低废气流中的氨、一氧化碳和烃的一者或多者的浓度的方法,包括上文所描述的步骤,不同之处在于第一和第二层的取向使得布置所述第二层以在第一层之前接触废气。

[0114] 用于减少废气中的氨、NO_x、CO和烃的至少一者的方法,包括使气体与催化剂制品接触足以降低气体中的NO_x、CO和烃中的至少一者的水平的时间和温度,所述催化剂制品包括:(a)具有入口面端和出口面和从所述入口面至所述出口面的气体流的轴线的壁流式整料;(b)包括第一SCR催化剂的第一层和包括NO_x吸附剂催化剂的第二层,所述NO_x吸附剂催化剂包括选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌的金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气,和任选地(c)包括第一层和第二层的第二组合物,所述第一层包括第二SCR催化剂并且所述第二层包括贵金属,其中布置所述第一层以在第二层之前接触废气;其中所述第一和第二组合物设置在壁流式整料的一部分之内并且沿着轴线串联,和其中将所述第一组合物设置成邻近所述入口面并且将第二区设置成邻近所述出口面。在本发明的又一方面,用于降低废气流中的氨、一氧化碳和烃的一者或多者的浓度的方法,包括上文所描述的步骤,不同之处在于所述第一和第二层的取向使得布置所述第二层以在第一层之前接触废气。

[0115] 用于降低通过燃烧源产生废气流中的氨、NO_x、CO和THC的至少一者的浓度的方法,包括使包含氨、NO_x、CO和THC的废气流与上文所描述的催化剂制品接触足以降低气体中的氨、NO_x、CO和THC的至少一者的水平的时间和温度。优选地,催化剂制品包括第一层和第二层,所述第一层包括SCR催化剂和所述第二层包括NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂包括含金属的分子筛,其中所述金属选自铈、钴、铁、镧、锰、钼、铌、钨、银和锌,和布置所述第一层以在第二层之前接触废气。

[0116] 用于在发动机冷启动期间降低通过燃烧源产生废气流中的NO_x浓度的方法,包括使包含NO_x的废气流与如上文所描述的催化剂制品接触,其中通过烃SCR还原储存的NO_x。

[0117] SCR和NO_x吸附剂催化剂的构造

[0118] SCR催化剂和NO_x吸附剂催化剂可以以各种构造存在。图2A-G显示了各种构造并且不是成比例的。图2A显示了一种制品的构造,其中SCR催化剂存在于位于底层(下层)12中的NO_x吸附剂催化剂上方的顶层(覆盖层)10中,其中下层12位于固体载体14上。在该构造的变型中,NO_x吸附剂催化剂存在于位于底层(下层)12中的SCR催化剂上方的顶层(覆盖层)10中。

[0119] 图2B显示了一种构造,其中SCR催化剂存在于在两个相邻的下层12和13上方的覆盖层10中,其中至少一个下层包括NO_x吸附剂催化剂。另一个下层可以包括SCR催化剂、NO_x吸附剂催化剂、另一类型的催化剂或包含载体的载体涂层。两个下层都可以包括NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x吸附剂催化剂优选不同。废气流动的方向示于项目50中。下层12和13位于固体载体14上。在该构造的变型中,NO_x吸附剂催化剂存在于位于底层(下层)12和/或13中的SCR催化剂上方的顶层(覆盖层)10中。

[0120] 图2C显示了一种构造,其中第一SCR催化剂存在于在包括第一NO_x吸附剂催化剂的第一下层12上方的第一覆盖层10中,并且第二SCR催化剂存在于在包括第二NO_x吸附剂催化剂的第二下层(13)上方的第二覆盖层11中,并且第一SCR催化剂位于第二SCR催化剂的上游。废气流动的方向示于项目50中。下层12和13位于固体载体14上。

[0121] 图2D显示了一种构造,其中包括SCR催化剂的SCR层10位于包括NO_x吸附剂催化剂的下层12上方,并且所述下层12位于固体基材14上方。在图2A中,SCR层和包括NO_x吸附剂催化剂的下层二者位于基材的整个轴长度上。SCR层10和包括NO_x吸附剂催化剂的下层12可以

位于基材的轴长度的一部分上方,如图2D和2E中所示。在将SCR层置于包括NO_x吸附剂催化剂的下层12上方时,SCR载体涂层的一部分可以占据相邻的下层之间的空间的一些或全部。图2F显示了在何处相邻的下层之间的空间的全部包括一种或多种SCR催化剂。相邻的下层之间的空间可以被SCR覆盖层完全填充,所述覆盖层还填充下层之间的空间,如图2G中所示。通常,本发明的催化剂层渗透基材;穿透基材的一部分,例如主要部分;涂覆基材的表面;或其组合。作为涂覆在基材壁上的替代,可以将催化剂引入高孔隙率基材,例如作为渗透所述壁的内涂层或可以引入形成基材的可挤出的糊剂。

[0122] 以下实施例仅阐释本发明;本领域技术人员将会认识到在本发明的主旨和权利要求范围以内的许多变型。

实施例

[0123] 实施例1.具有在CHA上的1重量%固定的Pd和不同的Cu负载量的粉末样品

[0124] 通过初湿含浸浸渍使用乙酸铜和硝酸钼溶液制备一系列包括含铜和/或钼的铝硅酸盐菱沸石(CHA,具有25的SAR比)的催化剂,其中铜和钼负载量示于下表中。对比催化剂6和7各自为仅分别包括Pd CHA或Cu CHA的单一组分。

[0125]	一种组分
对比催化剂6:	1重量%Pd CHA
对比催化剂7:	2.5重量%Cu CHA

[0126] 以下催化剂8-12的每一种具有两种组分,其中第一组分包括如下指明的量的Cu CHA并且第二组分包括1重量%Pd。Cu组分为首先浸渍在菱沸石上并煅烧,然后浸渍给定浓度的Pd组分。在100℃干燥之后,将样品在500℃煅烧。然后将样品在750℃在包含10%H₂O的空气气氛中水热老化。

[0127]	具有1重量%固定的Pd的第一组分
催化剂8	0.5重量%Cu CHA
催化剂9	1.0重量%Cu CHA
催化剂10	1.5重量%Cu CHA
催化剂11	2.5重量%Cu CHA
催化剂12	3.3重量%Cu CHA

[0128] 使用0.4克在250<d<355微米之间筛分的粉末催化剂和300L*hr⁻¹*g⁻¹的MHSV下2升/分的体积气体流量,在气体混合物中评价这些催化剂的被动NO_x吸附(PNA)活性,所述气体混合物包含200ppm NO、200ppm CO、50ppm C₁₀H₂₂、12%O₂、5%CO₂和5%H₂O,气体的其余部分为氮气。系统处于100℃的初始温度。在测试期间,将气体混合物从催化剂转移第一分钟,然后在所述温度转换通过样品2分钟。该吸附阶段之后为在含NO的气体存在下的上升速率为10℃/分钟的程序升温脱附(TPD),直至床温达到约400℃,从而吹扫所有储存NO_x的催化剂用于进一步测试。使用傅里叶变换红外(FTIR)光谱定量存在于气体中的NO_x的量。

[0129] 图3显示了存在于气体中的NO_x的量与时间的函数。所述图显示了约1分钟至约2至3分钟的NO_x浓度方面的降低。NO_x浓度方面降低和时间长度缩短越大,吸附的NO_x量越大。没有Pd的催化剂具有最少的NO_x吸附。包含1%Pd催化剂中的NO_x吸附的量随着Cu的量降低而增加。仅具有1%Pd而没有任何Cu的催化剂经第一个约2分钟提供了最多的NO_x吸附。然而,

具有少于3.3重量%Cu的Cu负载量的大多数Pd-Cu/CHA催化剂显示出对吸附NO_x的高亲和力。在80℃、150℃和170℃的温度重复NO_x吸附测量并且计算在这些温度的NO_x容量。关于包含3g/in³的催化剂负载量的整料以每升催化剂储存的NO₂的量的形式计算NO_x储存。图4显示了温度对吸附的NO₂的量的影响,以g/升计。所吸附的NO₂的量从100℃至170℃相对恒定。具有仅一种包含1重量%Pd CHA的组分的对比催化剂6在80℃至170℃的温度提供了最大量的NO₂吸附(0.4至0.45g/升)。在包含1%Pd的催化剂中,吸附的NO₂的量随着铜的量增加而降低,但是大部分这些混合的组分催化剂具有高的NO_x储存容量,其中Cu负载量小于3.3重量%。然而,具有仅一种包含2.5重量%Cu CHA的组分的对比催化剂7提供最少量的NO₂吸附(≤0.01g/升)。结果显示,Pd对于NO_x储存功能是重要的。

[0130] 在150℃的初始温度储存,然后以10℃/分钟的速率温度上升之后的对比催化剂6和催化剂8、11和12的在TPD期间的NO_x释放曲线示于图5中。也使用相同的气体混合物在储存阶段期间但在TPD期间没有任何烃存在下评价催化剂12。

[0131] 仅具有包含1重量%Pd CHA的一个层的对比催化剂6提供最大量的NO_x释放。所释放的NO_x的量随着包含1%Pd的这些催化剂中的铜的量增加而降低,这与在储存阶段储存的NO_x的量部分地一致,如图4中所示。看起来在Cu存在下,所释放的NO_x的量低于储存量。这可能是由于一些释放的NO_x在Cu存在下通过HC-SCR还原。这对于包含2.5%Cu的1%Pd-CHA催化剂得以证实,其也在TPD期间气体混合物中没有烃的情况下评价。在HC不存在下释放明显更多的NO_x,在具有或不具有HC的情况下分别具有约220和235ppm的最大浓度。

[0132] 也以300L*hr⁻¹*g⁻¹的MHSV在以2升/分钟流动的气体混合物中评价包含1重量%Pd和不同量的Cu的这些经水热老化的催化剂的NH₃SCR活性,所述气体混合物包含500ppm NO、500ppm NH₃、5%CO₂、5%H₂O、300ppm CO、200ppm C₃H₆和12%O₂。在气体混合物中将样品温度以5℃/分钟从150℃倾斜升温至550℃。图6显示了温度对具有不同的Cu负载量的催化剂的%NO_x转化率的影响。不存在Cu的仅具有Pd的催化剂具有对于SCR反应的低活性。这些催化剂对于通过NH₃选择性还原NO_x的反应性随着Cu负载量增加并且包含大于1重量%Cu的催化剂显示出高SCR活性。这些结果证实Cu作为活性SCR催化剂的重要性。

[0133] 这些测试证实了Cu CHA组分与Pd组分的组合不仅对于在低温的被动NO_x吸附是活性的而且对于通过NH₃ SCR反应的NO_x转化也是活性和选择性的。这样的混合系统的另一有利之处在于,可以将废气中的HC用于NO_x转化过程。包含2.5重量%Cu和1重量%Pd的催化剂具有对于NO_x的最优的活性并且具有高NH₃ SCR活性。

[0134] 实施例2. 具有固定Cu负载量和不同的Pd地粉末样品

[0135] 如实施例2中所描述制备一系列包括含铜和/或钯的铝硅酸盐菱沸石(CHA SAR)的催化剂,其具有2.5重量%铜的固定Cu负载量和示于下表中的在0.2重量%至1重量%之间的不同的钯负载量。如上文所描述的对比催化剂7为包括2.5%Cu CHA的单个层。以下催化剂13-15的每一种具有两种组分,包括2.5%Cu CHA与以下指明的量的Pd。

[0136]		具有2.5重量%的固定的Cu的第二组分
	催化剂13	0.2重量%Pd
	催化剂14	0.5重量%Pd
	催化剂15	1.0重量%Pd

[0137] 分析样品的PNA和SCR活性,如上文实施例1所述。图7显示了存在于气体中的NO_x随

时间变化的量。所述图显示了从约1分钟至约2分钟的NO_x的浓度的降低。NO_x浓度方面的降低和时间长度的缩短越大,则吸附的NO_x的量越高。没有Pd的催化剂具有最少的NO_x吸附。包含2.5%Cu的催化剂中的NO_x吸附的量随着Pd的量增加而增加。该测试证实了可以通过调节催化剂中的Pd负载量来控制NO_x吸附。

[0138] 图8显示了温度对吸附的NO₂的量的影响(以g/升计)。吸附的NO₂的量从100℃至170℃相对恒定。具有0.5%或1%Pd的催化剂上的NO₂吸附是相当的,其量为约0.25至0.3g/升。具有0.2%Pd的催化剂提供较少的NO₂吸附,其量为约0.1至0.15g/升。具有仅一种包含2.5重量%Cu CHA的组分的对比催化剂7提供最少量的NO₂吸附(≤0.01g/升)。结果再次证实Pd作为NO_x储存组分的作用。

[0139] 也以300L*hr⁻¹*g⁻¹的MHSV在以2升/分钟流动的气体混合物中评价包含2.5重量%Cu和不同量的Pd的这些经水热老化的催化剂的NH₃SCR活性,所述气体混合物包含500ppm NO、500ppm NH₃、5%CO₂、5%H₂O、300ppm CO、200ppm C₃H₆和12%O₂。将样品在气体混合物中以5℃/分钟从150℃倾斜升温至550℃。图9显示了温度对具有不同Pd负载量和2.5重量%的固定量的Cu的催化剂的%NO_x转化率的影响。这些催化剂显示出高SCR活性,尽管具有1重量%的最高Pd负载量的催化剂显示出在高反应温度时选择性方面的轻微下降。这些结果表明所描述浓度的Pd NO_x储存组分可以与Cu SCR催化剂组合而不明显影响其活性和选择性。

[0140] 实施例3.涂覆的整料

[0141] 制备一系列包括含铜或钼的具有25的SAR的铝硅酸盐菱沸石(CHA)的催化剂。Cu负载量为2.5重量%并且Pd负载量为1重量%。将每种催化剂在500℃煅烧,然后研磨至约5μm的D₉₀。然后将研磨的样品制浆成载体涂料,然后以下表中对于催化剂3-5所示的载体涂料负载量涂覆在整料基材上,其中Pd CHA作为底层和Cu菱沸石作为顶层。对比催化剂1为包括负载量为2.5重量%的Cu CHA和载体涂料负载量为2.5g/in³的单个层。对比催化剂2为两层催化剂,其具有包括载体涂层负载量为2.5g/in³的Cu CHA的上层和包括负载量为2g/in³的ZnO的下层。

[0142] 然后将样品在空气中在500℃煅烧。

	顶层	底层
催化剂3	2.5g/in ³ Cu CHA	1.5g/in ³ Pd CHA
催化剂4	1.5g/in ³ Cu CHA	1.5g/in ³ Pd CHA
催化剂5	1.5g/in ³ Cu CHA	2.5g/in ³ Pd CHA

[0144] 在150℃和600℃之间如下测量这些催化剂的NH₃ SCR活性:使包括500ppm NO、750ppm氨、350ppm CO、10%氧气、8%CO₂和5%H₂O和剩余为氮气的气体经过所述催化剂(60K SV, ANR 1.5)并测量在暴露至催化剂之前和之后所存在的NO_x和氨的量。使用傅里叶变换红外(FTIR)光谱法定量存在于气体中的NO_x和氨的量。图10显示了每种催化剂在150℃至600℃的温度的%NO_x转化率。所述%NO_x转化率对于全部五种催化剂而言是类似的,再次证实Pd底层的存在并不是不利于Cu-沸石催化剂的SCR活性。

[0145] 图11显示了CO的%转化率。实施例3-5的催化剂的每一种从约150℃至约600℃提供了高得多的水平的CO转化率。例如在约220℃,实施例3-5的催化剂的每一种提供约50%的CO转化率,而对比实施例1和2提供了小于约2%的转化率。实施例3-5在介于约320℃和400℃之间提供至少90%的CO转化率,而对比实施例1和2在该温度范围内提供仅约10-20%

的转化率。

[0146] 因此,实施例3-5的催化剂在宽得多的温度范围内提供比使用对比实施例1和2的催化剂所观察的大大增加的CO转化率。

[0147] 实施例4-MVEG测试

[0148] 将使用2.2L LDD欧5发动机的MVEG测试用于将目前使用的DOC+SCR系统与使用上文所描述的催化剂制品的SCR/PNA+CSF进行比较。在这些系统中,DOC为标准Pt-Pd催化剂,PGM负载量为80 2:1g/ft³和载体涂层负载量为2.3g/in³,并且SCR为Cu-CHA催化剂,Cu负载量为88.6g/ft³和载体涂层负载量为1.9g/in³。SCR/PNA系统为类似于上文实施例3的层状催化剂,其中下层PGM负载量为60g/ft³和载体涂层负载量为1.0g/in³和上层Cu负载量为120g/ft³和载体涂层负载量为2.4g/in³。CSF包含负载量为20 10:1g/ft³的Pt-Pd PGM并且具有1.5g/in³的载体涂层负载量。以下几个图显示了在两个位置完成的各种参数的测量:离开发动机(发动机排出)和它们离开催化剂系统特别是SCR/PNA之后或SCR之后。

[0149] 图12显示了在整个测试期间在不同时间的SCR或SCR之前的温度。SCR/PNA+CSF系统中的SCR/PNA处的温度高于DOC/SCR系统中的SCR处的温度。SCR/CSF系统中的SCR处的升高的温度允许与DOC/SCR系统相比更早的还原剂计量添加。

[0150] 图13和14显示了在MVEG测试期间SCR前和SCR/PNA前的NO₂/NO_x比例。SCR/PNA系统具有比在DOC+SCR系统中更高的NO₂/NO_x比例,特别是在低温在测试循环的第一部分中。这可能是由于将发动机排出的NO₂经DOC+SCR系统中的DOC通过HC或CO还原至NO。

[0151] 图15显示了通过SCR/PNA之后和DOC-SCR之后的两个系统的总烃去除的累积量。在MVEG测试期间,发动机产生约2.2g的THC,其中DOC+Cu SCR系统排出约(0.25g)的THC并且SCR/PNA系统排出小于约1.3g的THC。如期望地,DOC+SCR由于DOC的高活性而具有比SCR/PNA更低的HC排放,但是在该实施例中单独的PNA/SCR系统可以去除发动机排出HC的约80%。可以在CSF之后的完整系统上实现HC排放方面的进一步降低。

[0152] 图16显示了在任何尿素注入之前在MVEG测试中经第一个250秒通过发动机产生的NO_x以及PNA/SCR和DOC+Cu SCR处理系统之后的NO_x排放的累积质量。DOC+Cu SCR系统对测试循环的冷部分期间产生的NO_x的累积质量影响不大。然而,具有Pd沸石下层的PNA/Cu SCR系统提供在MVEG测试中经第一个250秒产生的NO_x的累积质量方面大于60%减少。图18显示了在250秒之后在具有尿素注入的整个测试循环内的PNA/SCR和DOC+Cu SCR处理系统之后的NO_x排放。

[0153] 图17显示了在MVEG运行期间随着时间的具有尿素计量添加的在从发动机释放(发动机排出)之后和在通过(a) DOC加上Cu SCR;或(b) 具有钼小孔沸石下层的铜SCR之后测量的所产生的累积NO_x质量(g)。

[0154] 图18显示了使用两种不同催化剂系统的氨泄漏的量。使用DOC+SCR提供了最大浓度为约100ppm的氨泄漏。Cu SCR与Pd小孔沸石下层的组合将氨泄漏的最大量降低至小于5ppm。

[0155] 图19显示了PNA/SCR和DOC+Cu SCR处理系统之后的CO排放的累积质量。PNA/SCR系统可以减少大部分CO排放,但是比DOC+Cu SCR效率低。在CSF之后的完整系统上可以实现CO排放的进一步减少。

[0156] 上述附图证实了本文中所描述的催化剂制品和包含废气制品的废气系统可以在

使用2.2L LDD欧5发动机测试时：

[0157] 提供以下的两者或更多者：(a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(c) 在MVEG测试中经1200秒所产生的CO累积量方面提供至少75%的降低；和(d) 在MVEG测试中经1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低；

[0158] 提供以下的三者或更多者：(a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(c) 在MVEG测试中经1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低；和(d) 在MVEG测试中经1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低；

[0159] 提供：(a) 在MVEG测试中经第一个250秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(b) 在MVEG测试中经第一个1100秒所产生的NO_x累积量方面至少50%的降低；(c) 在MVEG测试中经1200秒所产生的CO累积量方面至少75%的降低；和(d) 在MVEG测试中经1200秒所产生的THC累积量方面至少75%的降低；

[0160] 提供以下的两者或更多者：(a) 在MVEG测试中经第一个250秒累积产生的小于约0.35g的NO_x；(b) 在MVEG测试中经第一个1100秒累积产生的小于约1.3g的NO_x；(c) 在MVEG测试中经1200秒累积产生的小于约7.5g的CO；和(d) 在MVEG测试中经1200秒累积产生的小于约0.6g的THC；

[0161] 提供以下的三者或更多者：(a) 在MVEG测试中经第一个250秒累积产生的小于约0.35g的NO_x；(b) 在MVEG测试中经第一个1100秒累积产生的小于约1.3g的NO_x；(c) 在MVEG测试中经1200秒累积产生的小于约7.5g的CO；和(d) 在MVEG测试中经1200秒累积产生的小于约0.6g的THC；

[0162] 提供：(a) 在MVEG测试中经第一个250秒累积产生的小于约0.35g的NO_x；(b) 在MVEG测试中经第一个1100秒累积产生的小于约1.3g的NO_x；(c) 在MVEG测试中经1200秒累积产生的小于约7.5g的CO；和(d) 在MVEG测试中经1200秒累积产生的小于约0.6g的THC；

[0163] 转化的NO_x、HC和CO的量可以取决于发动机排放条件。

[0164] 尽管参考具体实施方案在本文中阐释和描述了本发明，但是将本发明并不意在被限制至所示的细节。相反，在权利要求的等价物的范围和幅度之内在细节上可以进行各种修改并且不脱离本发明。

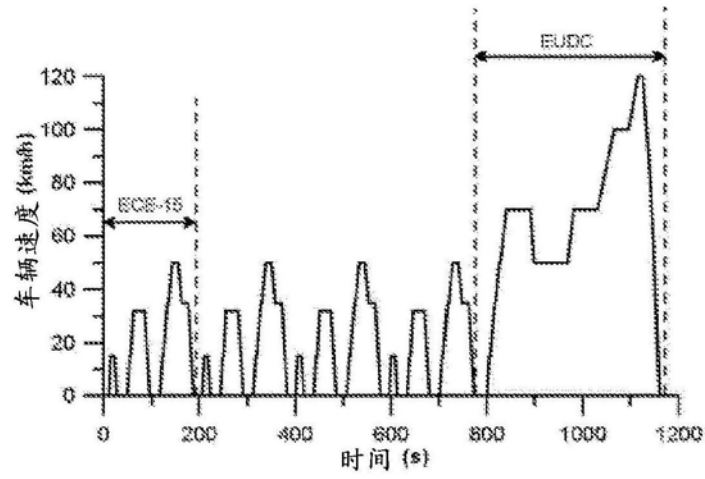


图1

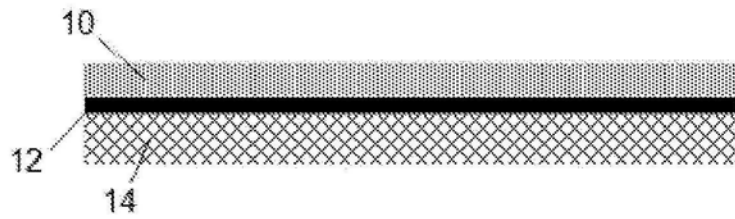


图2A

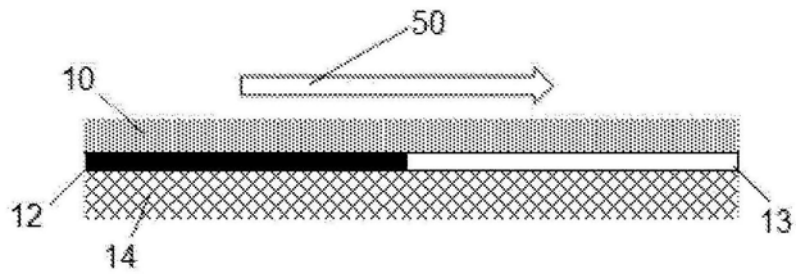


图2B

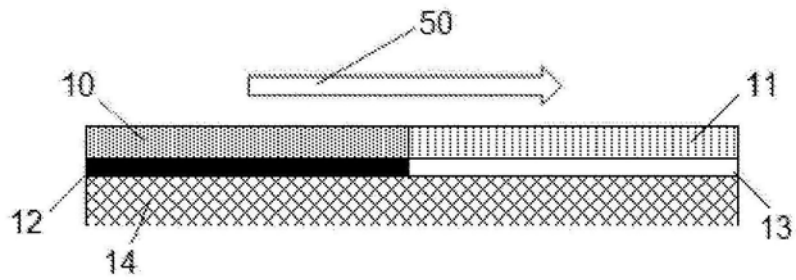


图2C

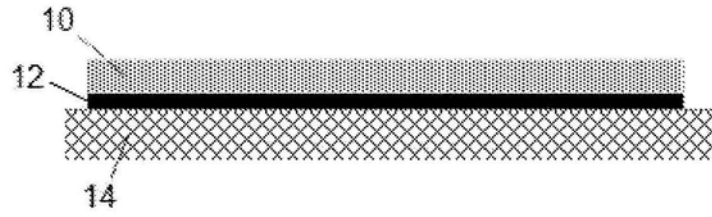


图2D

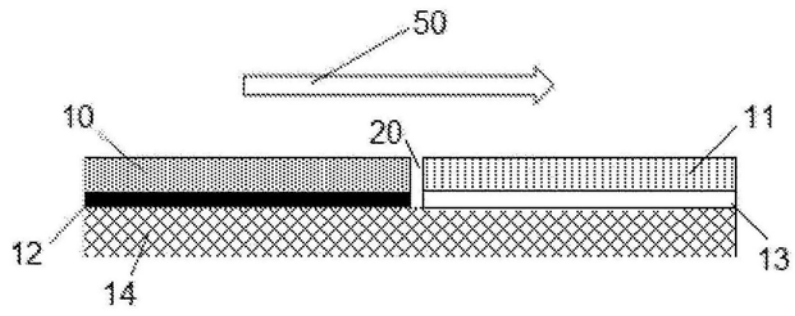


图2E

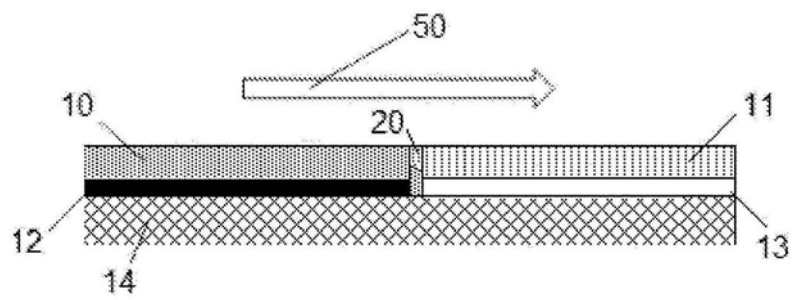


图2F

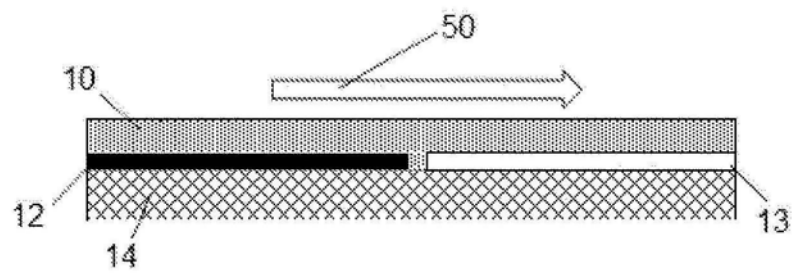


图2G

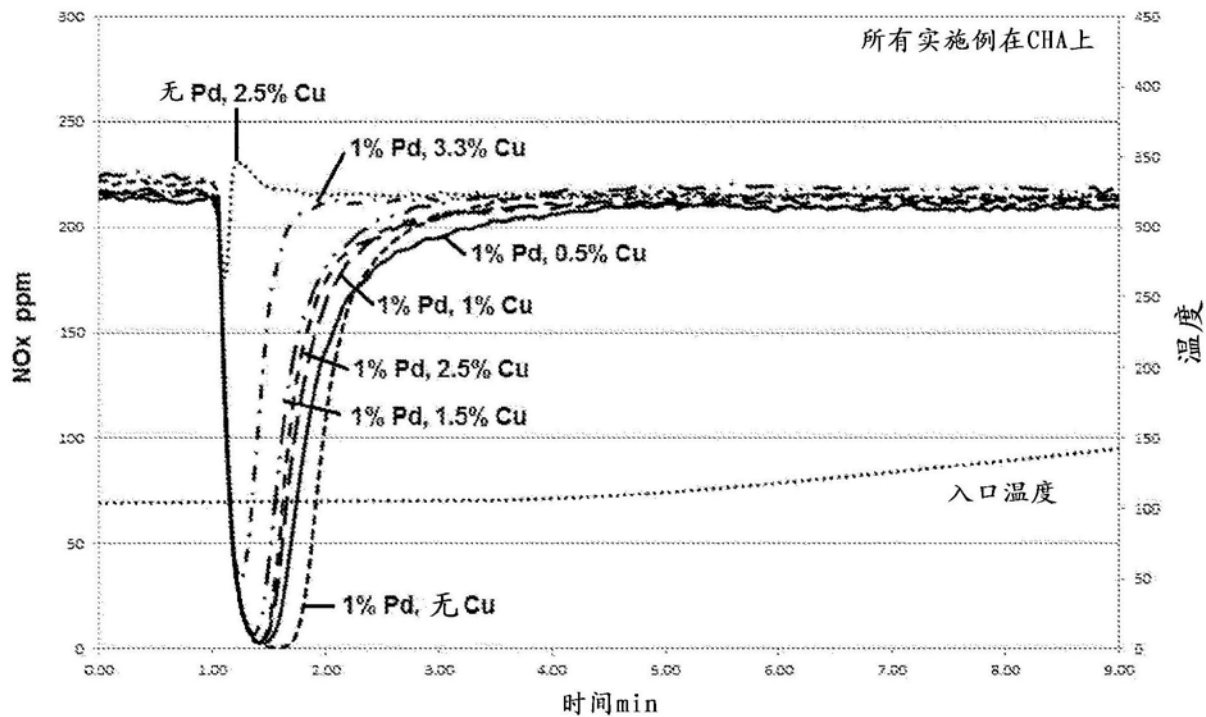


图3

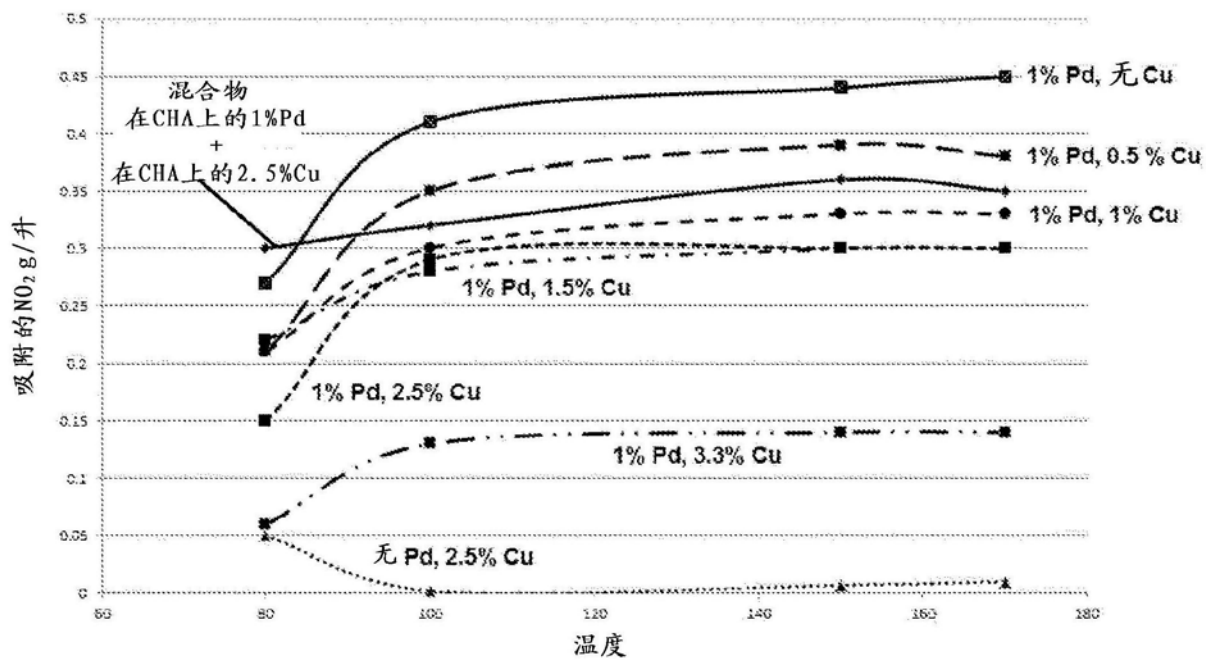


图4

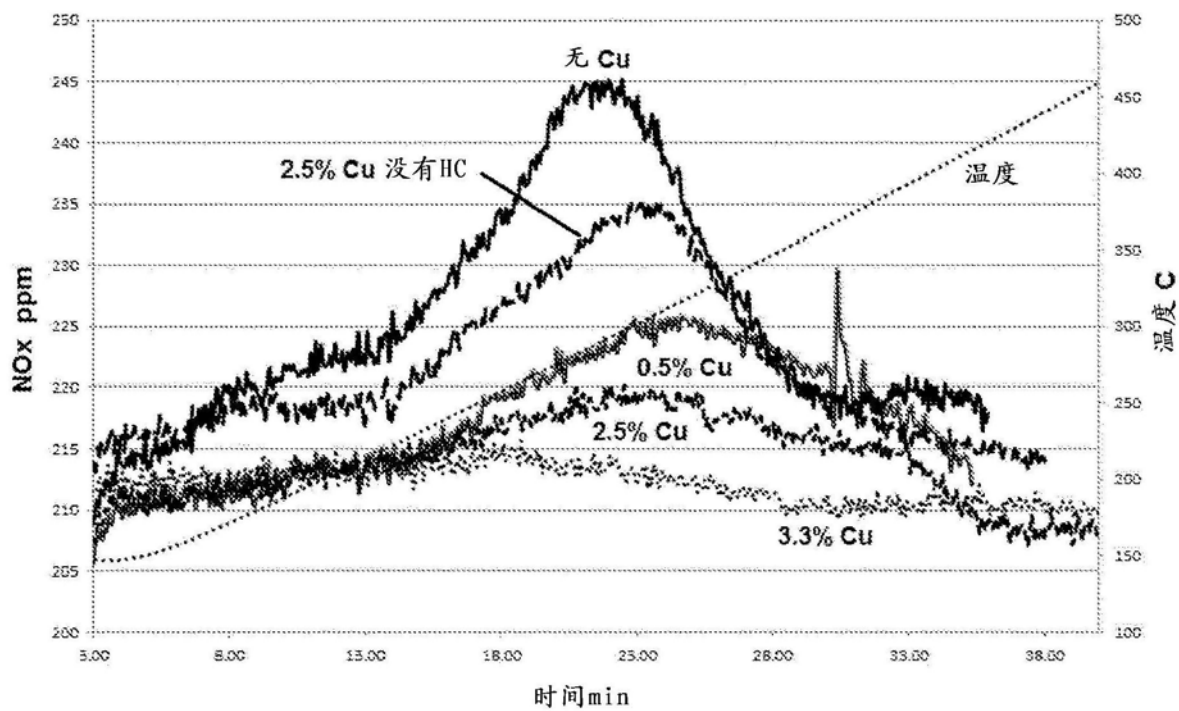


图5

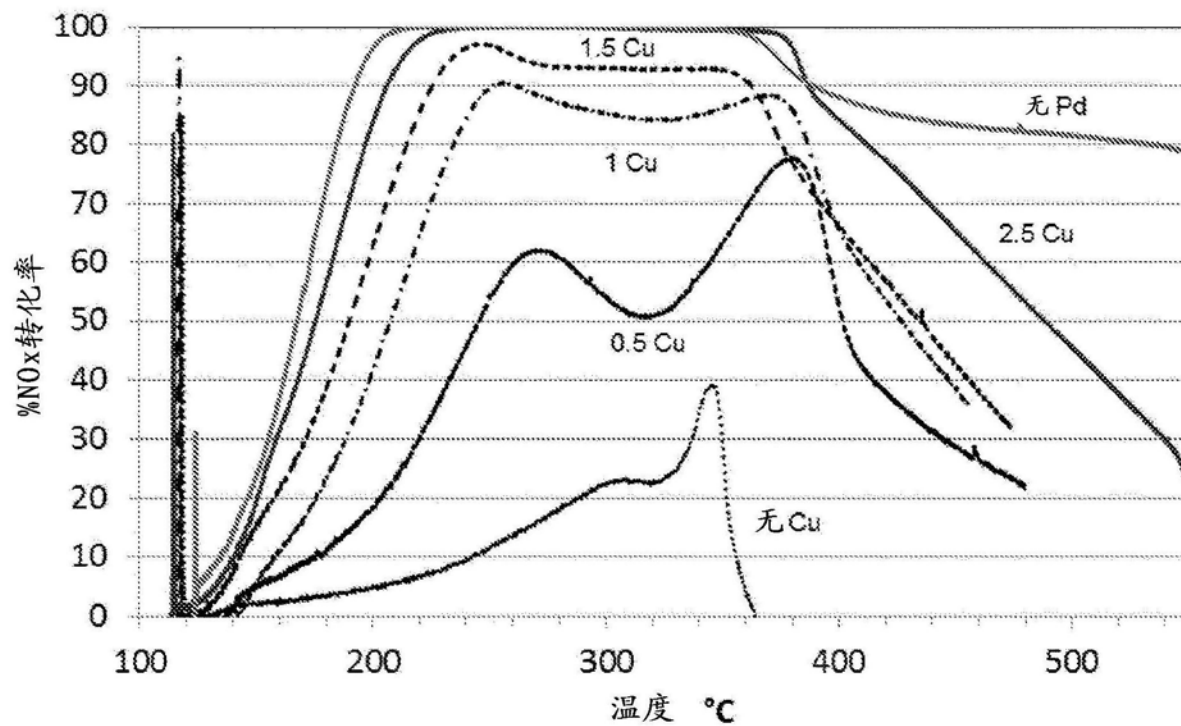


图6

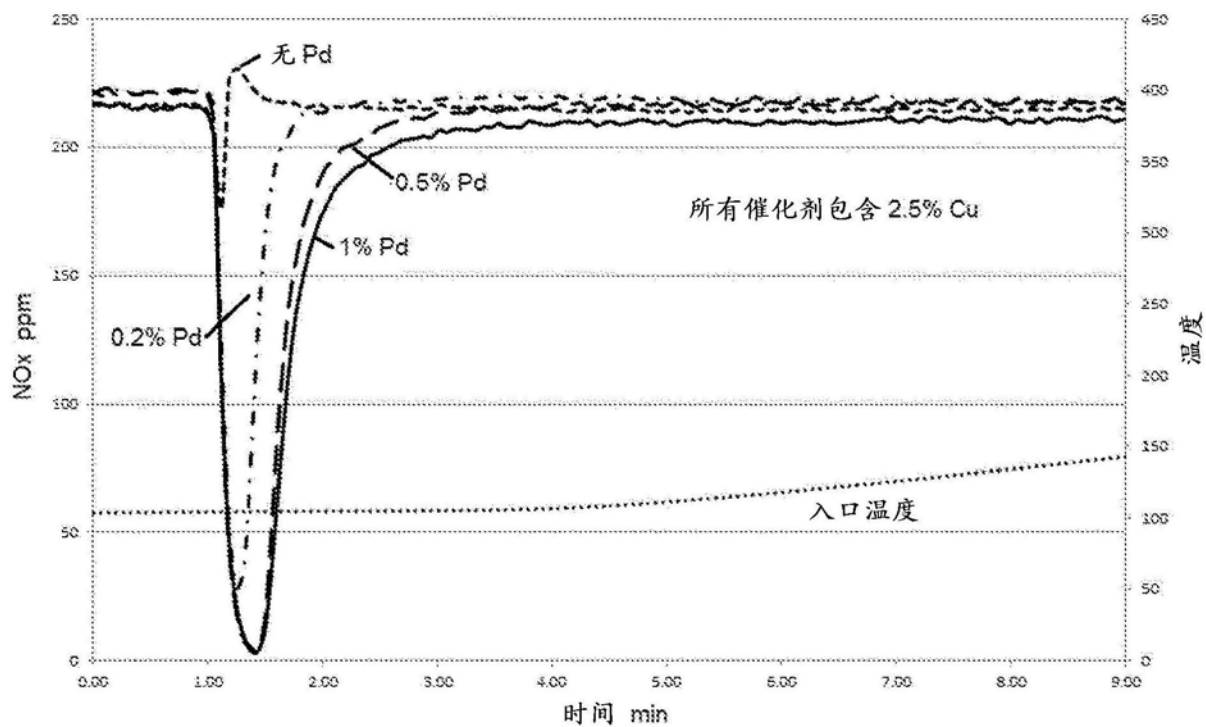


图7

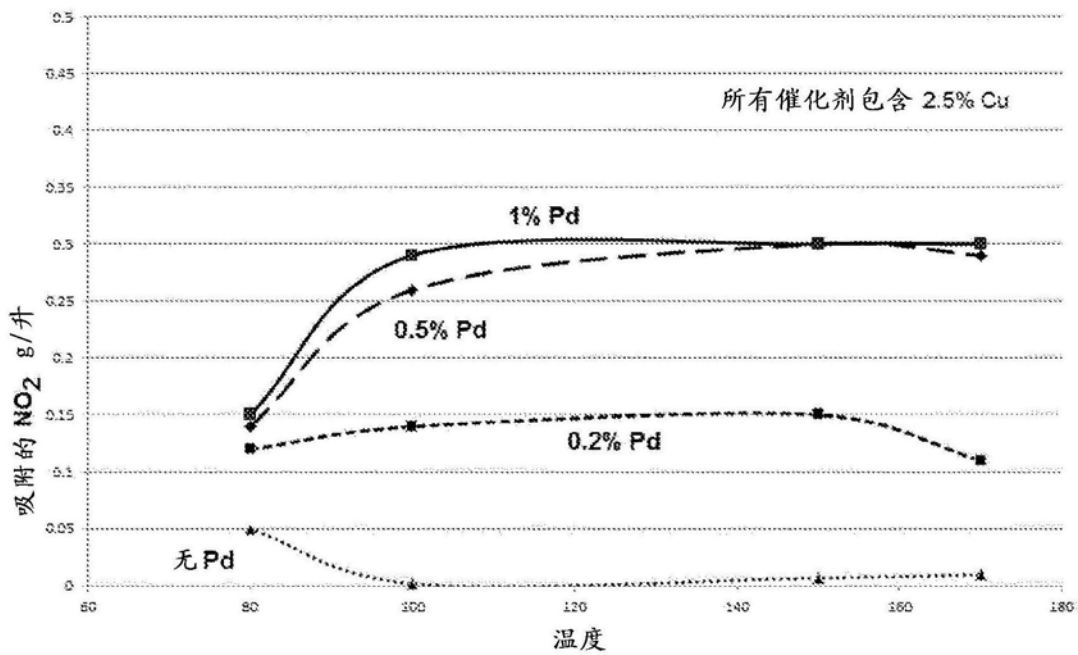


图8

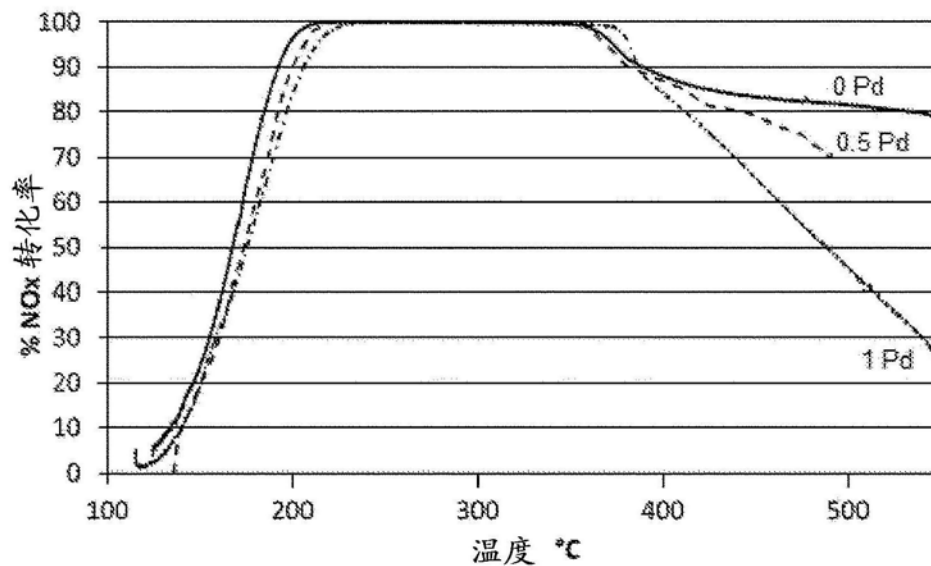


图9

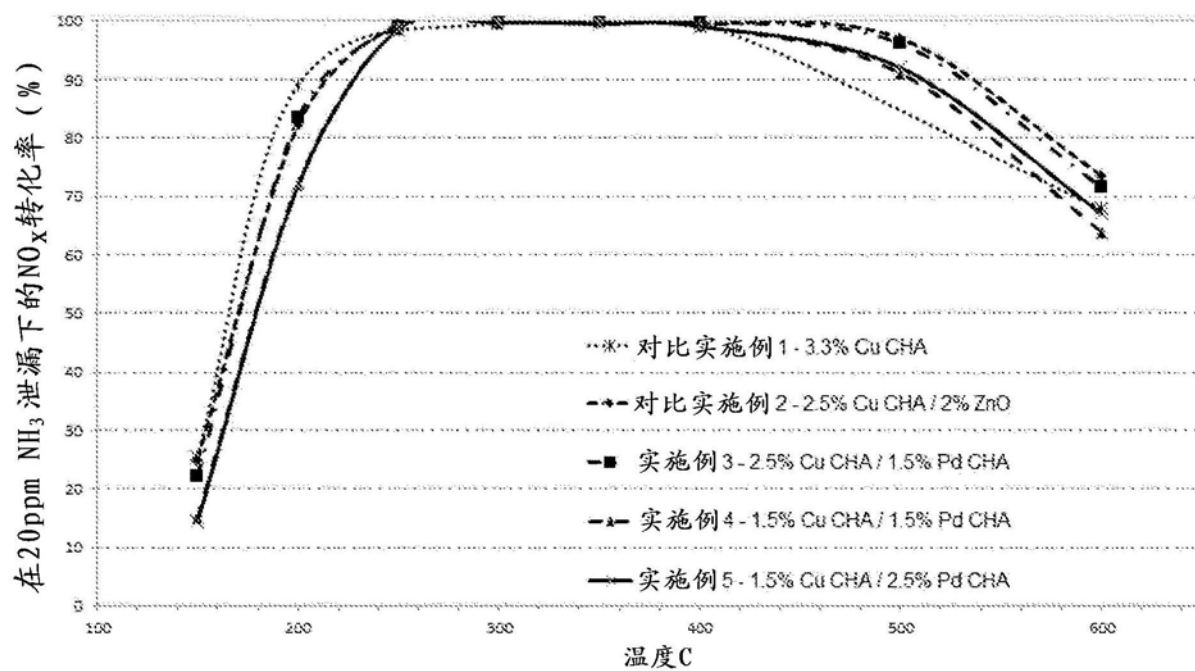


图10

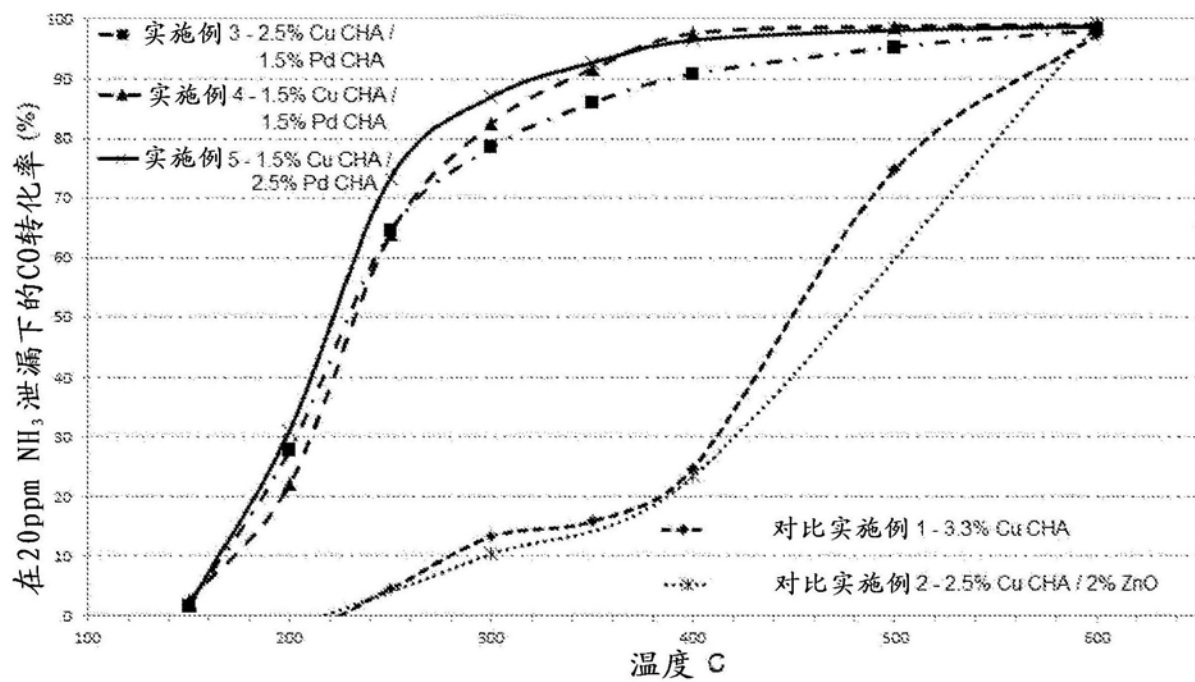


图11

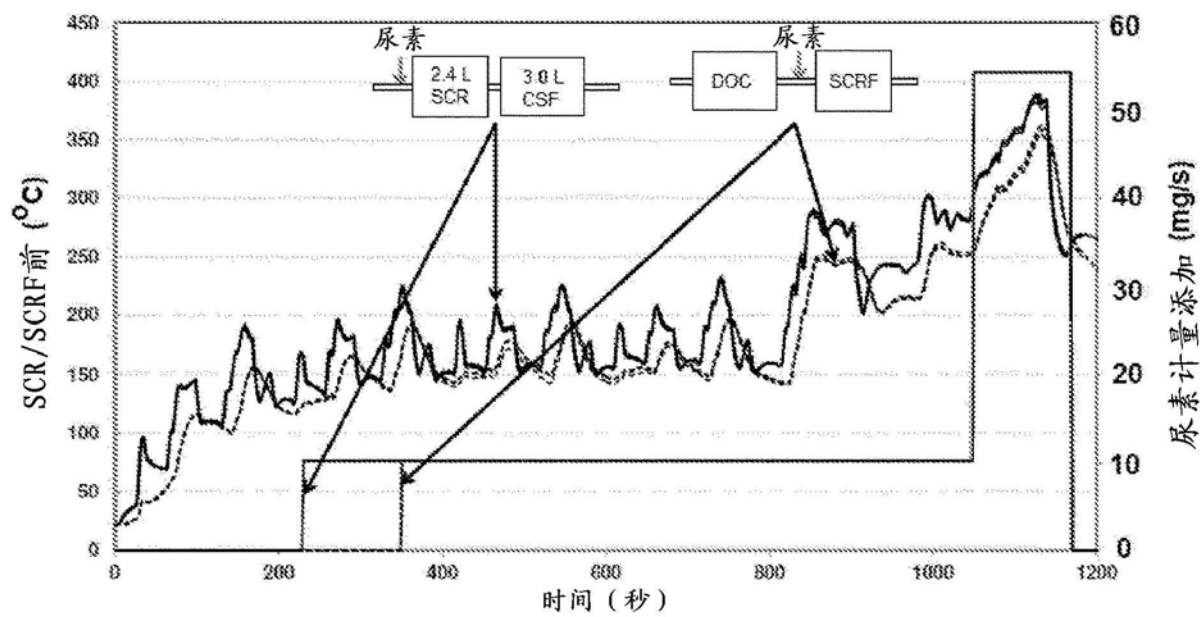


图12

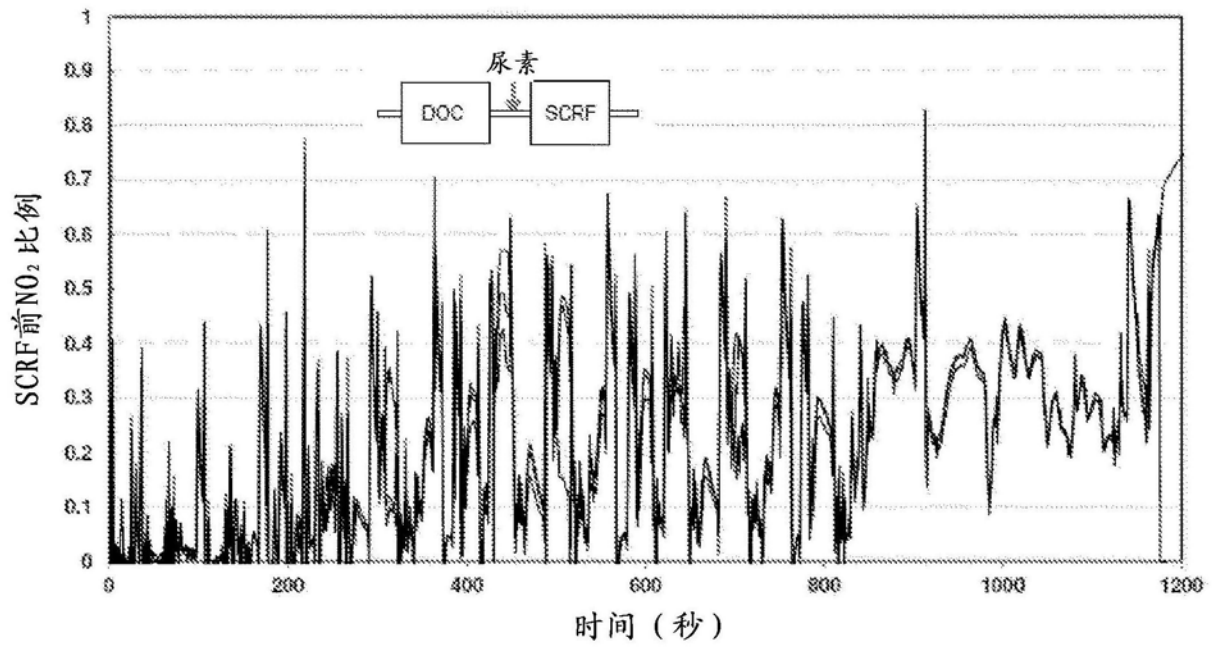


图13

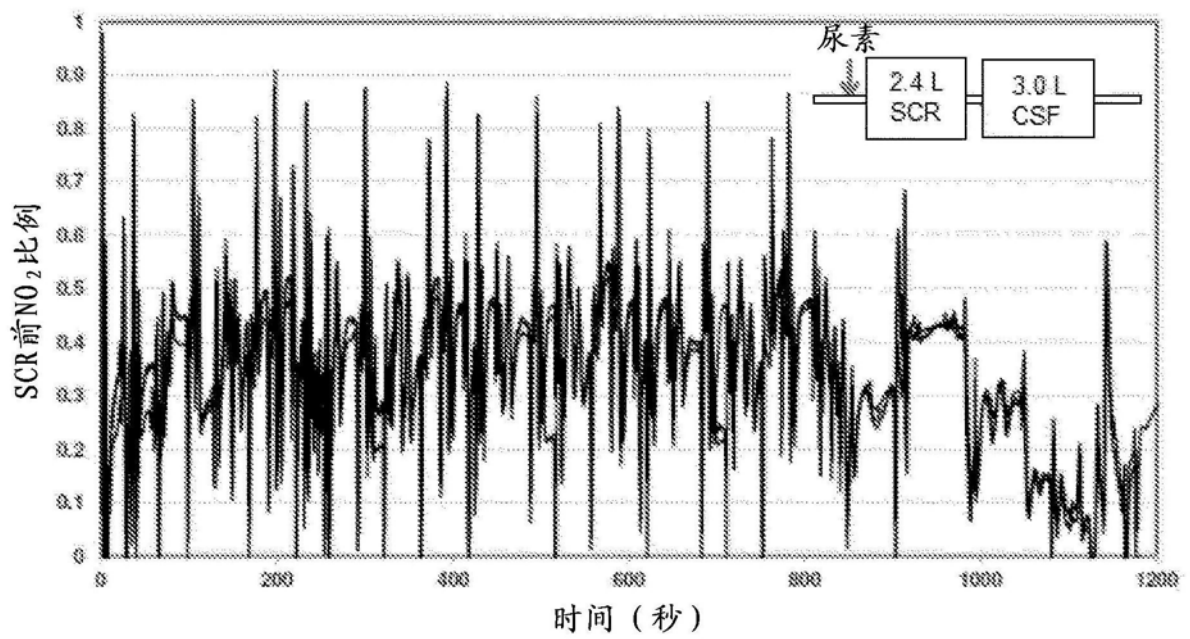


图14

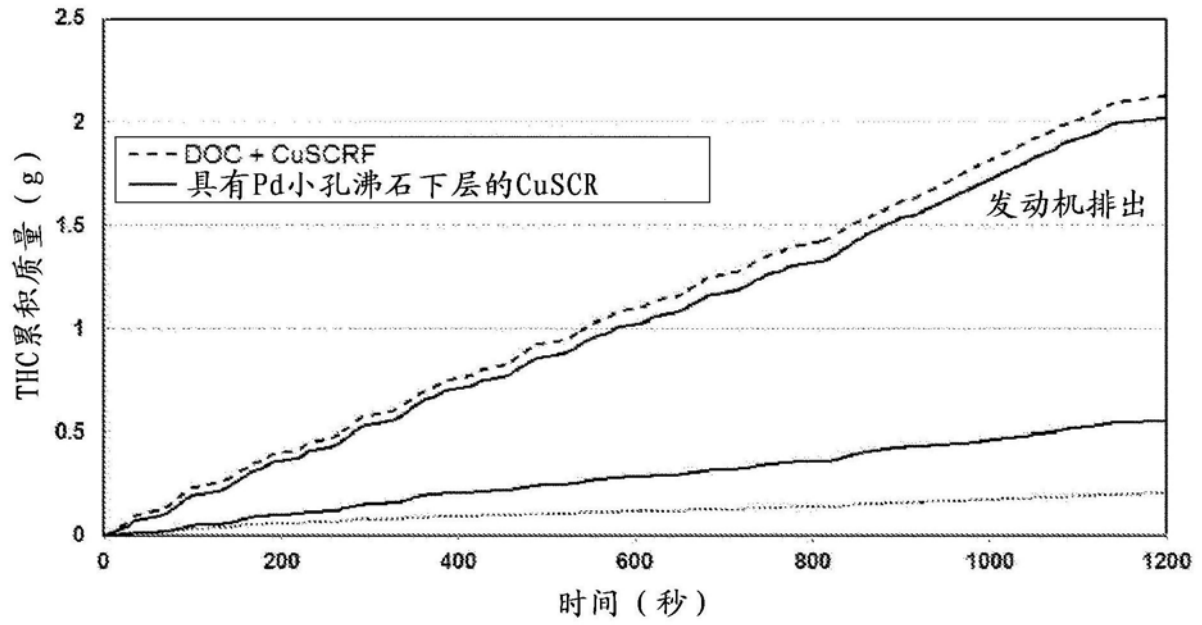


图15

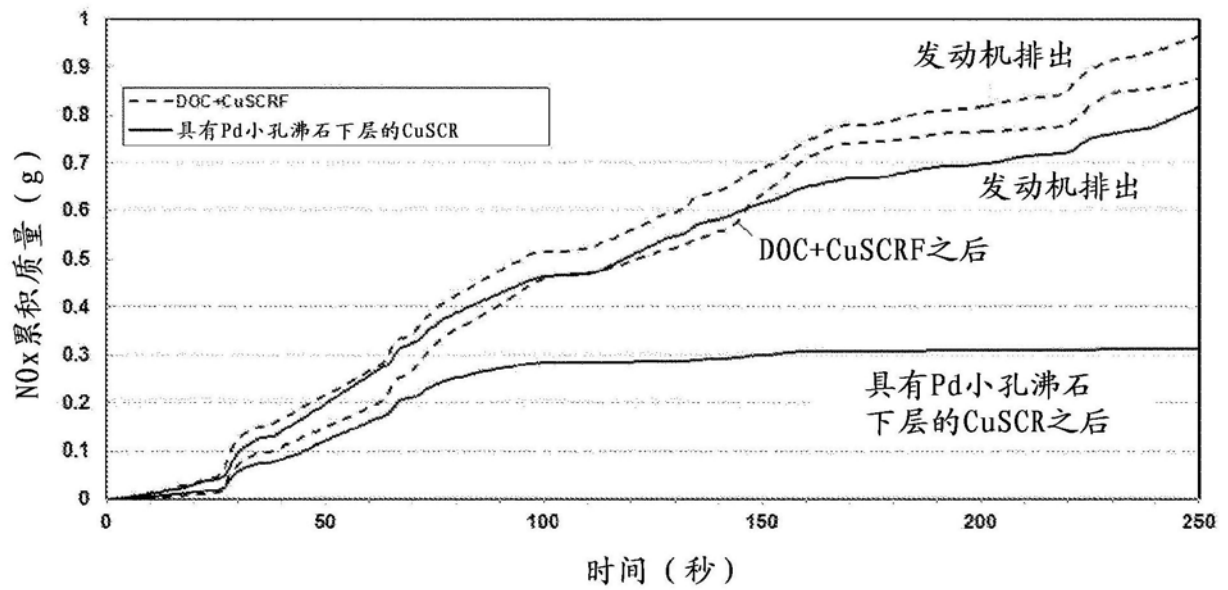


图16

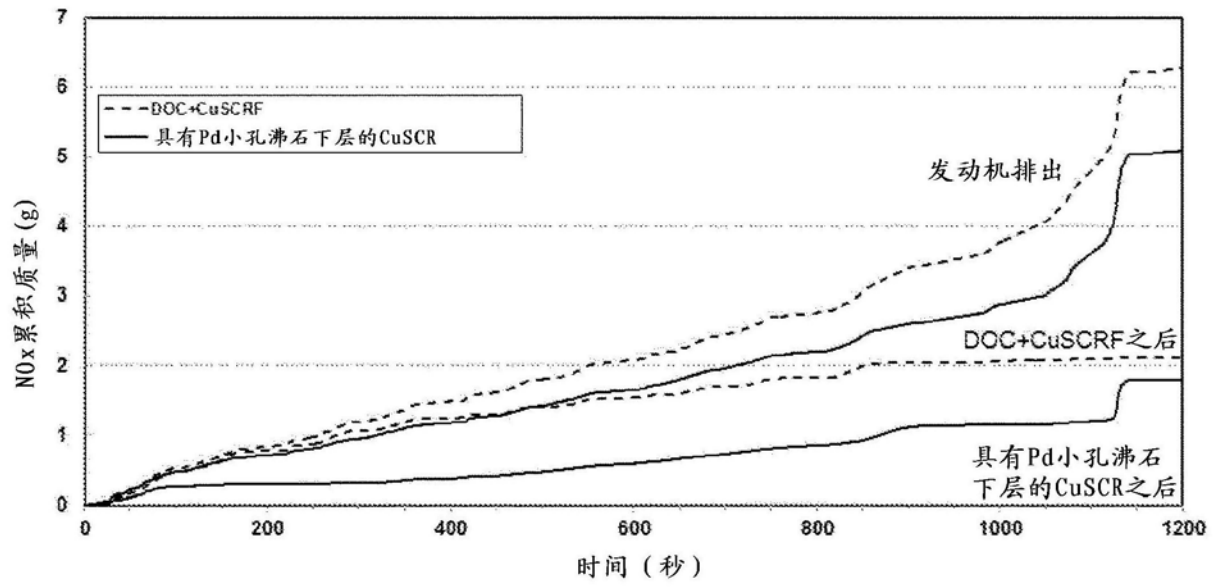


图17

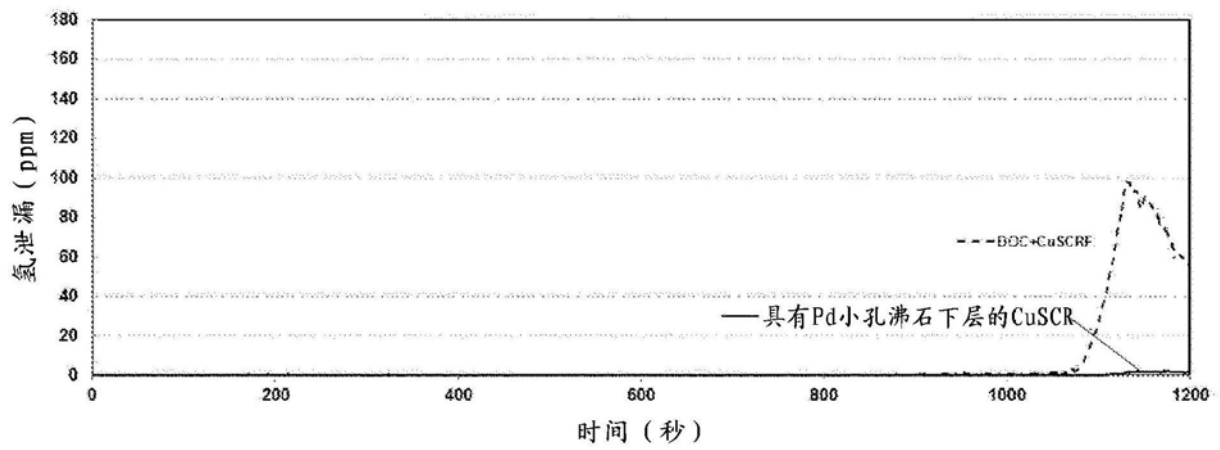


图18

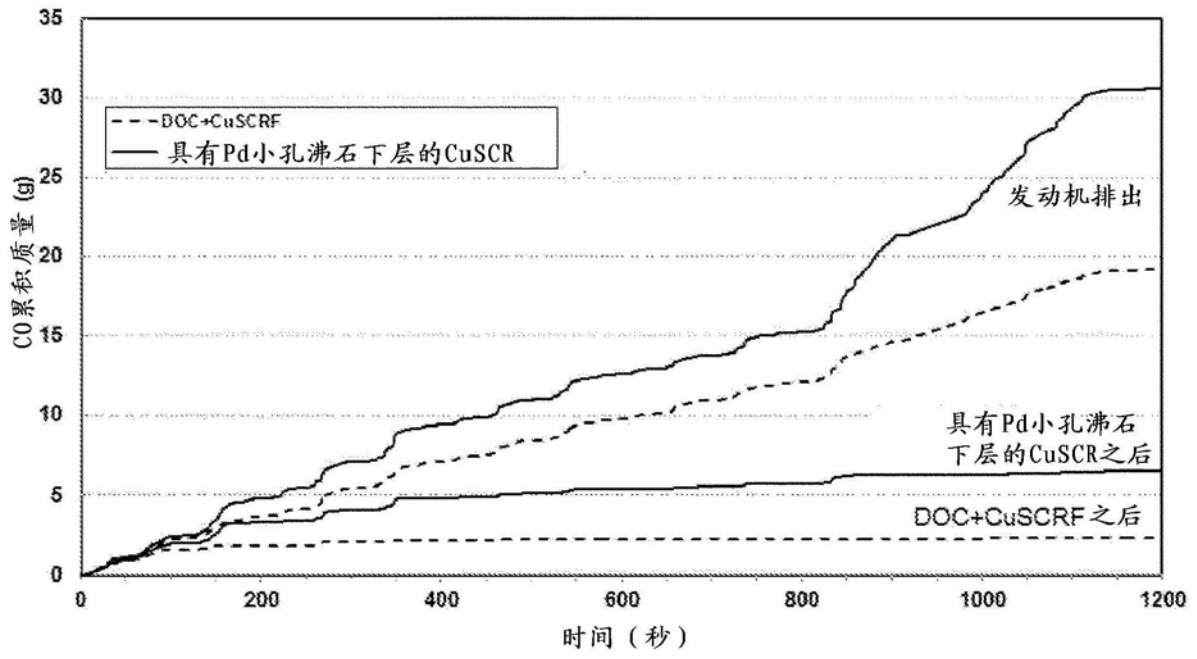


图19