



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107371373 A

(43)申请公布日 2017.11.21

(21)申请号 201680018043.X

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

(22)申请日 2016.03.24

11247

(30)优先权数据

62/138,689 2015.03.26 US

代理人 李颖 林柏楠

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.25

(51)Int.Cl.

F01N 3/021(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

F01N 3/035(2006.01)

PCT/US2016/023926 2016.03.24

F01N 3/08(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

F01N 3/20(2006.01)

W02016/154391 EN 2016.09.29

(71)申请人 巴斯夫公司

权利要求书2页 说明书14页 附图5页

地址 美国新泽西州

(72)发明人 杨晓帆 薛文梅 J·K·霍克默思

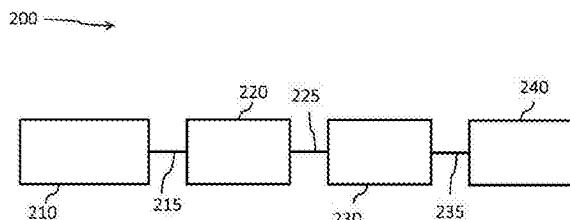
M·J·施拉德 李跃进

(54)发明名称

排气处理系统

(57)摘要

描述了用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气处理系统。该排气处理系统包含：选自三元转化催化剂(TWC)、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的一个或多个催化制品；在所述一个或多个催化制品下游的含铂催化制品；和直接位于所述含铂催化制品下游的一个或多个选择性催化还原(SCR)催化制品，所述一个或多个SCR催化制品包括分子筛。该系统防止SCR催化制品硫中毒。



1. 一种用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气系统，所述系统包含：
选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的至少一个催化制品；
在所述至少一个催化制品下游的含铂催化制品；和
直接位于所述含铂催化制品下游的选择性催化还原(SCR)催化制品，所述SCR催化制品包括分子筛。
2. 权利要求1的排气系统，其中所述至少一个催化制品由TWC催化剂构成。
3. 权利要求1的排气系统，其中所述至少一个催化制品由LNT构成。
4. 权利要求1的排气系统，其中所述至少一个催化制品包括TWC催化剂和LNT。
5. 权利要求4的排气系统，其中所述LNT和TWC催化剂集成在单个基底上。
6. 权利要求1的排气系统，其中所述至少一个催化制品和所述含铂催化制品在单个基底上。
7. 权利要求1的排气系统，其中所述含铂催化剂在微粒过滤器上。
8. 权利要求7的排气系统，其中所述微粒过滤器是壁流式过滤器。
9. 权利要求1的排气系统，其中所述含铂催化剂在流通型基底上。
10. 一种用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气系统，所述系统包含：
三元转化(TWC)催化剂；
在所述TWC催化剂下游的含铂催化烟炱过滤器；
直接位于所述催化烟炱过滤器下游的第一选择性催化还原(SCR)催化剂；和
直接位于第一SCR催化制品下游的第二选择性催化还原(SCR)催化剂；且
其中第一和第二SCR催化制品各自独立地包括分子筛。
11. 权利要求1-9任一项的排气系统，其中所述含铂催化制品进一步包含选自Pd、Rh、Ru、Ir和Os的附加铂族金属(PGM)，并且其中铂以所述含铂催化制品中的总PGM的至少50重量%的量存在。
12. 权利要求11的排气处理系统，其中所述附加铂族金属是钯。
13. 权利要求1-9任一项的排气系统，其进一步包含在所述SCR催化制品下游的氨氧化(AMO_x)催化剂。
14. 权利要求13的排气系统，其中所述SCR催化制品在具有入口和出口的基底上，并且所述AMO_x催化剂在出口处。
15. 权利要求1-10任一项的排气系统，其中所述汽油机是稀燃汽油直接喷射式(GDI)发动机。
16. 权利要求1-9任一项的排气处理系统，其中在汽油机排气料流富燃时所述一个或多个催化制品生成NH₃。
17. 权利要求1的排气处理系统，其中所述分子筛是具有双六环(d6r)单元的分子筛。
18. 权利要求17的排气系统，其中所述分子筛选自骨架类型AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及其组合。
19. 权利要求18的排气处理系统，其中所述分子筛选自骨架类型AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV。
20. 权利要求19的排气处理系统，其中所述分子筛选自骨架类型AEI、CHA和AFX。

21. 权利要求20的排气处理系统,其中所述分子筛是CHA骨架类型。
22. 权利要求21的排气处理系统,其中所述CHA骨架型分子筛选自铝硅酸盐沸石、硼硅酸盐、镓硅酸盐、SAPO、AlPO、MeAPSO和MeAPO。
23. 权利要求22的排气处理系统,其中所述CHA骨架型分子筛选自SSZ-13、SSZ-62、菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47和ZYT-6。
24. 权利要求23的排气处理系统,其中所述分子筛选自SSZ-13和SSZ-62。
25. 权利要求17-24任一项的排气处理系统,其中所述分子筛用选自Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及其组合的金属助催化。
26. 权利要求25的排气处理系统,其中所述分子筛用选自Cu、Fe及其组合的金属助催化。
27. 权利要求25的排气处理系统,其中所述分子筛用Cu助催化。
28. 一种处理稀燃发动机的含有颗粒物、氨、NO_x和硫的发动机排气料流的方法,所述方法包括:
 - 使所述发动机排气料流流经选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的至少一个催化制品;
 - 将离开所述至少一个催化制品的含有颗粒物、NO_x、硫和氨的排气料流传送经过含铂催化制品;和
 - 将离开所述含铂催化制品的排气传送经过包括分子筛和助催化剂金属的选择性催化还原(SCR)制品。
29. 权利要求28的方法,其中所述至少一个催化制品由TWC构成。
30. 权利要求28的方法,其中所述分子筛包含具有双六环(d6r)单元的铝硅酸盐沸石。
31. 权利要求30的方法,其中所述沸石是用铜助催化的CHA骨架型沸石。

排气处理系统

[0001] 发明技术领域

[0002] 本发明大体上涉及汽油机排气后处理系统的领域。

[0003] 发明背景

[0004] 来自汽油机驱动的车辆的排气通常用一种或多种三元转化 (TWC) 汽车催化剂处理,这种催化剂有效消除在等于或接近化学计量空/燃比条件下运行的发动机的排气中的 NO_x、一氧化碳 (CO) 和烃 (HC) 污染物。产生化学计量条件的确切空/燃比随燃料中碳和氢的相对比例而变。14.65:1的空燃比 (A/F) (空气重量/燃料重量) 是与平均化学式为 CH_{1.88} 的烃燃料如汽油的燃烧对应的化学计量比。因此使用符号 λ 代表将特定 A/F 比除以给定燃料的化学计量 A/F 比的结果,因此 $\lambda=1$ 是化学计量混合物, $\lambda>1$ 是稀燃混合物,且 $\lambda<1$ 是富燃混合物。

[0005] 具有电子燃料喷射系统的汽油机提供不断变化的空气-燃料混合物,其在稀燃和富燃排气之间快速不断循环。最近,为了改进燃料经济性,以汽油为燃料的发动机正被设计成在稀燃条件下运行。稀燃条件是指向这样的发动机供应的燃烧混合物中的空燃比保持在高于化学计量比以使所得排气“稀燃”,即该排气的氧含量相对较高。稀燃汽油直接喷射式 (GDI) 发动机提供燃料效率效益,这有助于减少在过量空气中进行燃料燃烧的温室气体排放。稀燃的主要副产物是 NO_x,其后处理仍是一个主要挑战。

[0006] 必须减少氮氧化物 (NO_x) 的排放以符合排放法规标准。当汽油机稀燃运行时,由于排气中的过多氧气,TWC 催化剂无法有效减少 NO_x 排放。在富氧环境下减少 NO_x 的两种最有前景的技术是脲选择性催化还原 (SCR) 和稀燃 NO_x 捕集 (LNT)。

[0007] 脲 SCR 系统需要带有喷射系统的第二流体罐 (secondary fluid tank),以致增加系统复杂性。对脲 SCR 的其它担忧包括脲基础设施、脲溶液可能冻结和需要驾驶员定期填充脲溶液储器。

[0008] 汽油机的排气可以用含有碱金属或碱土金属组分 (Ba、K 等) 的催化剂/NO_x 吸附剂处理,其在稀燃 (富氧) 运行期间储存 NO_x 并在富燃 (富燃料) 运行期间释放储存的 NO_x。在富燃 (或化学计量) 运行期间,催化剂/NO_x 吸附剂的催化剂组分促进 NO_x 通过 NO_x (包括从 NO_x 吸附剂中释放的 NO_x) 与排气中存在的 HC、CO 和/或氢的反应还原成氮气。但是,NO_x 吸附组分也容易与排气中的硫氧化物反应形成更稳定的金属硫酸盐,由此降低 NO_x 储存容量。要求在还原气氛中在高温 (>650°C) 下处理以从 LNT 催化剂中除去硫和恢复 NO_x 储存容量。

[0009] 图1显示现有技术的汽油机中常用的示例性发动机排气系统配置。具体而言,图1显示发动机排气系统 100,其包含经由排气管道 115 位于汽油机 110 下游的 TWC 催化剂 120、经由排气管道 125 位于 TWC 催化剂 120 下游的任选汽油微粒过滤器 130 和经由排气管道 135 位于 TWC 催化剂 120 和任选汽油微粒过滤器 130 下游的 SCR 催化制品 140。汽油微粒过滤器 130 可以用一种或多种铂族金属,尤其是钯和铑催化。

[0010] 为了符合现行政府排放法规,在汽油机用途中需要解决 NO_x 排放和 SCR 催化剂的硫中毒的技术。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的第一方面涉及一种用于处理汽油机排气料流的排气处理系统。在第一实

施方案中,一种用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气系统包含:选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的至少一个催化制品;在所述至少一个催化制品下游的含铂催化制品;和直接位于所述含铂催化制品下游的选择性催化还原(SCR)催化制品,所述SCR催化制品包括分子筛。

[0013] 在第二实施方案中,改进了第一实施方案的排气系统,其中所述至少一个催化制品由TWC催化剂构成。

[0014] 在第三实施方案中,改进了第一实施方案的排气系统,其中所述至少一个催化制品由LNT构成。

[0015] 在第四实施方案中,改进了第一实施方案的排气系统,其中所述至少一个催化制品包括TWC催化剂和LNT。

[0016] 在第五实施方案中,改进了第四实施方案的排气系统,其中所述LNT和TWC集成在单个基底上。

[0017] 在第六实施方案中,改进了第一至第五实施方案任一项的排气系统,其中所述至少一个催化制品和所述含铂催化制品在单个基底上。

[0018] 在第七实施方案中,改进了第一至第五实施方案任一项的排气系统,其中所述含铂催化剂在微粒过滤器上。

[0019] 在第八实施方案中,改进了第七实施方案的排气系统,其中所述微粒过滤器是壁流式过滤器。

[0020] 在第九实施方案中,改进了第一至第五实施方案任一项的排气系统,其中所述含铂催化剂在流通型基底上。

[0021] 本发明的第二方面涉及一种用于处理汽油机排气料流的排气系统。在第十实施方案中,一种用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气系统包含:三元转化(TWC)催化剂;在所述TWC催化剂下游的含铂催化烟炱过滤器;直接位于所述催化烟炱过滤器下游的第一选择性催化还原(SCR)催化制品;和直接位于第一SCR催化制品下游的第二选择性催化还原催化剂(SCR);其中第一和第二SCR催化制品各自独立地包括分子筛。

[0022] 在第十一实施方案中,改进了第一至第八实施方案任一项的排气系统,其中所述含铂催化制品进一步包含选自Pd、Rh、Ru、Ir和Os的附加铂族金属(PGM),并且其中铂以所述含铂催化制品中的总PGM的至少50重量%的量存在。

[0023] 在第十二实施方案中,改进了第一至第八实施方案任一项的排气系统,其进一步包含在所述SCR催化制品下游的氨氧化(AMOx)催化剂。

[0024] 在第十三实施方案中,改进了第一实施方案的排气系统,其中所述SCR催化制品在具有入口和出口的基底上,并在出口处包括氨氧化催化剂(AMOx)。

[0025] 在第十四实施方案中,改进了第一至第十三实施方案任一项的排气系统,其中所述汽油机是稀燃汽油直接喷射式(GDI)发动机。

[0026] 在第十五实施方案中,改进了第一至第八实施方案任一项的排气处理系统,其中在排气富燃时所述至少一个催化制品生成NH₃。

[0027] 在第十六实施方案中,改进了第十一实施方案的排气处理系统,其中所述附加铂族金属是钯。

[0028] 在第十七实施方案中,改进了第一至第十实施方案任一项的排气处理系统,其中

所述分子筛是具有双六环(d6r)单元的分子筛。

[0029] 在第十八实施方案中,改进了第一至第十七实施方案任一项的排气系统,其中所述分子筛选自骨架类型AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及其组合。

[0030] 在第十九实施方案中,改进了第一至第十八实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛选自骨架类型AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT和SAV。

[0031] 在第二十实施方案中,改进了第一至第十九实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛选自骨架类型AEI、CHA和AFX。

[0032] 在第二十一实施方案中,改进了第一至第二十实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛是CHA骨架类型。

[0033] 在第二十二实施方案中,改进了第二十一实施方案的排气处理系统,其中所述CHA骨架型分子筛选自铝硅酸盐沸石、硼硅酸盐、镓硅酸盐、SAPO、AlPO、MeAPSO和MeAPO。

[0034] 在第二十三实施方案中,改进了第二十一和第二十二实施方案任一项的排气处理系统,其中所述CHA骨架型分子筛选自SSZ-13、SSZ-62、菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47和ZYT-6。

[0035] 在第二十四实施方案中,改进了第一至第二十一实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛选自SSZ-13和SSZ-62。

[0036] 在第二十五实施方案中,改进了第一至第二十四实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛用选自Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag及其组合的金属助催化。

[0037] 在第二十六实施方案中,改进了第一至第二十五实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛用选自Cu、Fe及其组合的金属助催化。

[0038] 在第二十七实施方案中,改进了第一至第二十六实施方案任一项的排气处理系统,其中所述分子筛用Cu助催化。

[0039] 本发明的第三方面涉及一种处理稀燃发动机的发动机排气料流的方法。在第二十八实施方案中,提供一种处理稀燃发动机的含有颗粒物、氨、NO_x和硫的发动机排气料流的方法,其中所述方法包括:使所述发动机排气料流流经选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的至少一个催化制品;将离开所述至少一个催化制品的含有颗粒物、NO_x、硫和氨的排气料流传送经过含铂催化制品;和将离开所述含铂催化制品的排气流传送经过包括分子筛和助催化剂金属的选择性催化还原(SCR)制品。

[0040] 在第二十九实施方案中,改进了第二十八实施方案的方法,其中所述至少一个催化制品由TWC催化剂构成。

[0041] 在第三十实施方案中,改进了第二十八和第二十九实施方案任一项的方法,其中所述分子筛包含具有双六环(d6r)单元的铝硅酸盐沸石。

[0042] 在第三十一实施方案中,改进了第三十实施方案的方法,其中所述沸石是用铜助催化的CHA骨架型沸石。

[0043] 附图简述

[0044] 图1是根据现有技术的汽油机中所用的排气系统配置的图;

[0045] 图2是根据一个或多个实施方案的汽油机中所用的示例性排气系统配置的图;

[0046] 图3显示一段壁流式过滤器基底的截面图;

[0047] 图4显示根据一个或多个实施方案的催化制品系统的局部截面图；且

[0048] 图5显示根据一个或多个实施方案的催化制品系统的局部截面图。

[0049] 发明详述

[0050] 在描述本发明的几个示例性实施方案之前，要理解的是，本发明不限于下列描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明能有其它实施方案并且能以各种方式实施或进行。

[0051] 在汽油排气处理系统，如图1中所示的那些中，SCR催化制品140的表现取决于燃料的构成。汽油含有高硫量，尤其是与柴油燃料的硫含量相比，SCR催化剂对硫特别敏感，这限制了其表现。硫式SCR催化剂中毒，降低催化剂的NO_x脱除性能。

[0052] 硫化SCR催化剂的再生需要大约500℃的温度。对于汽油机，这样的高温只能在富燃循环中实现。由于运行富燃循环不利地影响车辆的燃料经济性，原始设备制造商(OEM)客户更喜欢不长时间富燃运行的系统。稀燃运行改进燃料经济性。因此，尤其对于仅在大约250℃的温度下稀燃运行的稀燃GDI发动机用途而言，排气温度通常抑制硫化SCR催化剂的热再生。因此，随着时间，此类系统中的SCR催化剂的NO_x消除性能显著降低。

[0053] 令人惊讶地发现，直接在一个或多个选择性催化还原(SCR)制品的上游使用含铂催化制品防止SCR催化制品受到燃料和排气料流中的硫的有害影响，并同时能使SCR催化制品有效减少NO_x排放。因此，根据本发明的实施方案，提供一种用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气系统，其包含：选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的一个或多个催化制品；在所述一个或多个催化制品下游的含铂催化制品；和直接位于所述含铂催化制品下游的一个或多个选择性催化还原(SCR)催化制品，所述一个或多个SCR催化制品包括分子筛。

[0054] 参照图2至5可更容易地理解本发明的实施方案的排气处理系统。参照图2，发动机排气系统200的一个示例性实施方案包含经由排气管道215位于汽油机210下游的选自TWC催化剂、LNT或集成LNT-TWC催化剂的一个或多个催化制品220、经由排气管道225位于所述一个或多个催化制品220下游的含铂催化制品230和经由排气管道235直接位于含铂催化制品230下游的一种或多种SCR催化制品240。现在详细描述各组件的细节，包括示例性配置和材料。尽管图2显示含铂制品230作为在所述一个或多个催化制品220下游的单独制品，但本发明的实施方案包括其中含铂催化剂可以与所述一个或多个催化制品220在同一模块(brick)上并靠近出口端的实施方案。因此，如本说明书中提到，“下游”是指含铂催化剂距发动机更远这一事实。

[0055] 关于本公开中所用的术语，提供下列定义。

[0056] 本文所用的术语“催化剂”或“催化剂材料”或“催化材料”是指促进反应的材料。

[0057] 本文所用的术语“催化制品”是指用于促进所需反应的元件。例如，催化制品可包含在基底(例如蜂窝基底)上的洗涂层，该洗涂层含有催化物类，例如催化剂组合物。

[0058] 本文所用的术语“层”和“分层”是指负载在表面，例如基底上的结构。

[0059] 本文所用的术语“汽油机”是指设计成依靠汽油运行的任何具有火花点火的内燃机。在一个或多个具体实施方案中，该发动机是稀燃汽油直接喷射式发动机。汽油直接喷射式(GDI)发动机可具有稀燃条件和分层燃烧，以致生成微粒。与柴油稀燃发动机生成的微粒相比，GDI发动机生成的微粒往往更细并且量更少。

[0060] 本文所用的术语“洗涂层”具有其在本领域中的普通含义，即施加到足够多孔以允许处理的气体料流经过的支承基底材料(如蜂窝型支承元件)上的催化材料或其它材料的薄粘附涂层。如本领域中理解，洗涂层获自浆料形式的粒子分散体，浆料施加到基底上，干燥并煅烧以提供多孔洗涂层。

[0061] 本文所用的术语“料流”广义地指可能含有固体或液体颗粒物的流动气体的任何组合。术语“气态料流”或“排气料流”是指气态成分的料流，如发动机的排气，其可能含有夹带的非气态组分，如液滴、固体微粒等。发动机的排气料流通常进一步包含燃烧产物、不完全燃烧的产物、氮氧化物、可燃和/或碳质颗粒物(烟炱)和未反应的氧气和氮气。

[0062] 选自TWC催化剂、LNT、集成LNT-TWC的一个或多个催化制品：

[0063] 在一个或多个实施方案中，排气处理系统包含选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的一个或多个催化制品220(在图2中)。

[0064] 在一个或多个实施方案中，所述一个或多个催化制品由TWC构成。对TWC催化剂没有具体要求；可以使用本领域中已知的任何TWC催化剂。在一个或多个实施方案中，TWC催化剂包含负载在储氧组分和/或耐火金属氧化物载体上的铂族金属和任选包含负载在第二耐火金属氧化物载体或第二储氧组分上的附加铂族金属组分。

[0065] 本文所用的术语“耐火金属氧化物载体”和“载体”是指在其上承载附加化学化合物或元素的下方高表面积材料。载体粒子具有大于**20Å**的孔隙和宽孔隙分布。如本文定义，这样的金属氧化物载体不包括分子筛，尤其是沸石。在特定实施方案中，可以使用高表面积耐火金属氧化物载体，例如氧化铝载体材料，也称作“γ氧化铝”或“活性氧化铝”，其通常表现出超过60平方米/克(“m²/g”)，通常高达大约200平方米/克或更高的BET表面积。这样的活性氧化铝通常是氧化铝的γ和δ相的混合物，但也可能含有显著量的η、κ和θ氧化铝相。可以使用活性氧化铝以外的耐火金属氧化物作为给定催化剂中的至少一些催化组分的载体。例如，散装二氧化铈、氧化锆、α氧化铝、二氧化硅、二氧化钛和其它材料已知用于此类用途。

[0066] 本发明的一个或多个实施方案包括包含活化化合物的耐火金属氧化物载体，所述活化化合物选自氧化铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钕-氧化铝、氧化铝-氧化铬、二氧化铈、氧化铝-二氧化铈及其组合。尽管许多这些材料具有BET表面积明显低于活性氧化铝的缺点，但该缺点往往由所得催化剂的更高耐久性或性能增强弥补。本文所用的术语“BET表面积”具有其普通含义，是指通过N₂吸附测定表面积的Brunauer, Emmett, Teller法。也可以使用BET型N₂吸附或解吸实验测定孔径和孔隙体积。

[0067] 在一个或多个实施方案中，耐火金属氧化物载体独立地包含活化、稳定化或活化且稳定化的化合物，所述化合物选自氧化铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钕-氧化铝、氧化铝-氧化铬、二氧化铈、氧化铝-二氧化铈及其组合。

[0068] 本文所用的术语“储氧组分”(OSC)是指具有多价态并可在还原条件下活跃地与还原剂，如一氧化碳(CO)或氢气反应，然后在氧化条件下与氧化剂，如氧气或一氧化二氮反应的实体。合适的储氧组分的实例包含稀土氧化物，特别是二氧化铈。OSCs除二氧化铈外还可包含氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化铌、氧化铕、氧化钐、氧化镱、氧化钇、氧化镥及其混合物

的一种或多种。稀土氧化物可以是散装(例如微粒)形式。储氧组分可包括表现出储氧性质的形式的氧化铈(二氧化铈,CeO₂)。二氧化铈的晶格氧可在富A/F条件下与一氧化碳、氢气或烃反应。在稀燃暴露下,还原的二氧化铈具有从空气和/或NO_x物类中再捕获氧由此促进NO_x转化的能力。

[0069] 在一个或多个实施方案中,储氧组分包含二氧化铈-氧化锆复合材料或稀土元素稳定化的二氧化铈-氧化锆。

[0070] 本文所用的术语“铂族金属”或“PGM”是指元素周期表中定义的一种或多种化学元素,包括铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、锇(Os)、铱(Ir)和钌(Ru)及其混合物。在一个或多个实施方案中,TWC催化剂包含负载在储氧组分(OSC)和/耐火金属氧化物载体上的至少一种铂族金属和任选地,负载在第二耐火金属氧化物载体或第二储氧组分上的附加铂族金属。在一个或多个实施方案中,铂族金属组分选自铂、钯、铑或其混合物。在具体实施方案中,铂族金属组分包含钯。通常,对TWC催化剂的钯含量没有具体限制。

[0071] 在一个或多个实施方案中,TWC催化剂不包含附加铂族金属。在另一些实施方案中,TWC催化剂包含附加铂族金属。在一个或多个实施方案中,当存在时,附加铂族金属选自铂、铑及其混合物。在具体实施方案中,附加铂族金属组分包含铑。通常,对TWC催化剂的铑含量没有具体限制。在一个或多个具体实施方案中,TWC催化剂包含钯和铑的混合物。在另一些实施方案中,TWC催化剂包含铂、钯和铑的混合物。

[0072] 在一个或多个实施方案中,所述一个或多个催化制品220(在图2中)由LNT构成。对LNT没有具体要求;可以使用本领域中已知的任何LNT。在还原环境中,稀燃NO_x捕集器(LNT)通过促进烃的蒸汽重整反应和水煤气变换(WGS)反应而活化反应以提供H₂作为还原剂以消除NO_x。水煤气变换反应是其中一氧化碳与水蒸气反应形成二氧化碳和氢气的化学反应。LNT中的二氧化铈的存在催化WGS反应,改进LNT对SO₂减活化作用的耐受性并稳定PGM。在内燃机排气的净化中可使用与铂族金属催化剂如分散在氧化铝载体上的铂组合的NO_x储存(吸附)组分,包括碱土金属氧化物,如Mg、Ca、Sr和Ba的氧化物,碱金属氧化物,如Li、Na、K、Rb和Cs的氧化物和稀土金属氧化物,如Ce、La、Pr和Nd的氧化物。对于NO_x储存,通常优选氧化钡,因为其在稀燃发动机运行下形成硝酸盐并在富燃条件下相对容易释放硝酸盐。

[0073] 在一个或多个实施方案中,LNT包含至少一种铂族金属组分,和负载在稀土氧化物上的碱土金属。在一个或多个实施方案中,稀土氧化物选自至少一种选自Ce、Pr、Nd、Eu、Sm、Yb和La及其混合物的稀土金属的氧化物。在一些实施方案中,稀土氧化物可以与一种或多种其它组分,如镧、镨、钕、铌、铂、钯、铑、铱、锇、钌、钽、锆、钇、镍、镁、锰、铁、铜、银、金、钆及其组合混合。

[0074] 在一个或多个实施方案中,LNT包含至少一种铂族金属,和负载在高表面积耐火金属上的碱土金属。在一个或多个实施方案中,高表面积耐火金属氧化物包含本领域中已知的任何高表面积耐火金属氧化物。例如,高表面积耐火金属氧化物可包含氧化铝、氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钕-氧化铝、氧化铝-氧化铬、二氧化铈和氧化铝-二氧化铈的一种或多种。

[0075] 在一个或多个具体实施方案中,LNT包含负载在稀土氧化物-高表面积耐火金属氧化物上的至少一种铂族金属。在一个或多个实施方案中,稀土氧化物-高表面积耐火金属氧

化物包含二氧化铈-氧化铝。

[0076] 在一个或多个实施方案中,所述一个或多个催化制品220(在图2中)包括TWC催化剂和LNT。在这样的实施方案中,TWC催化剂可以在LNT上游,或在另一些实施方案中,LNT可以在TWC上游。在一个或多个具体实施方案中,LNT在TWC催化剂上游。

[0077] 本文所用的术语“上游”和“下游”是指根据发动机排气料流从发动机到排气管的流动的相对方向,发动机在上游位置,排气管和所有污染消除制品如过滤器和催化剂在发动机的下游。当催化剂或催化剂区在另一催化剂或区域的“下游”或“上游”时,其可以在不同基底或模块(brick)上或在相同基底或模块(brick)的不同区域上。

[0078] 在一个或多个实施方案中,所述一个或多个催化制品220(在图2中)包含集成LNT-TWC。根据一个或多个实施方案,集成LNT-TWC是平衡TWC活性和LNT功能的分层催化剂复合材料。在稀燃运行中,集成LNT-TWC催化剂复合材料能够转化一氧化碳(CO)和烃(HC)并储存NO_x。在富燃运行中,集成LNT-TWC催化剂复合材料有效地转化CO和HC并释放和还原NO_x。在化学计量运行中,集成LNT-TWC催化剂复合材料能够同时转化CO、HC和NO_x。

[0079] 在一个或多个实施方案中,选自TWC催化剂、LNT或集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品220(在图2中)在排气富燃时生成氨(NH₃)。

[0080] 含铂催化制品:

[0081] 参照图2,在一个或多个实施方案中,排气系统包含在所述一个或多个催化制品220下游和直接位于所述一个或多个选择性催化还原制品240上游的含铂催化制品230。无意受制于理论,但认为,将含铂催化制品布置在TWC催化剂、LNT或集成LNT-TWC的一种或多种的下游和直接位于一个或多个SCR催化制品的上游能调节NO₂的量并产生更耐受汽油中的硫的系统。含铂催化制品被认为防止所述一个或多个SCR催化制品的NO_x还原性能的裂化,因此能使SCR催化制品有效地消除NO_x排放。

[0082] 本文所用的术语“直接位于...上游”是指根据发动机排气料流从发动机到排气管的流动的相对方向。“直接位于...上游”是指在所述含铂催化制品和所述一个或多个SCR催化制品之间没有任何其它催化材料。

[0083] 在一个或多个实施方案中,含铂催化制品230(在图2中)包含分散在高表面积耐火金属氧化物载体上的铂。在一个或多个实施方案中,高表面积耐火金属氧化物载体包含本领域中已知的任何高表面积耐火金属氧化物载体。例如,高表面积耐火金属氧化物载体可包含氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钕-氧化铝、氧化锆-二氧化硅、二氧化钛-二氧化硅或氧化锆-二氧化钛或其组合的一种或多种。

[0084] 通常,对含铂催化制品的铂含量没有具体限制。在一个或多个实施方案中,铂载量为大约1g/ft³至大约100g/ft³。

[0085] 在一个或多个实施方案中,含铂催化制品230(在图2中)进一步包含选自Pd、Rh、Ru、Ir和Os的附加铂族金属(PGM)。在存在附加PGM的此类实施方案中,铂以所述含铂催化制品中的总PGM的至少50重量%的量存在,包括至少55重量%、至少60重量%、至少65重量%、至少70重量%、至少75重量%、至少80重量%、至少85重量%、至少90重量%和至少95重量%(例如大约50重量%和大约95重量%)。

[0086] 在一个或多个实施方案中，附加PGM包含钯。在这样的实施方案中，铂以所述含铂催化制品中的铂和钯总量的至少50重量%的量存在，包括至少55重量%、至少60重量%、至少65重量%、至少70重量%、至少75重量%、至少80重量%、至少85重量%、至少90重量%和至少95重量%（例如大约55重量%至大约95重量%）。在一个或多个实施方案中，含铂催化制品中的Pt:Pd比在大约100:1至大约1:0的范围内，包括大约50:1至大约5:1的范围，和大约20:1至大约2:1的范围。在具体实施方案中，含铂催化制品中的Pt:Pd比为大约10:1。

[0087] 在一个或多个实施方案中，含铂催化制品230（在图2中）在流通型基底上。在另一些实施方案中，含铂催化制品230（在图2中）涂布在微粒过滤器上。微粒过滤器可选自汽油微粒过滤器或烟炱过滤器。本文所用的术语“微粒过滤器”或“烟炱过滤器”是指设计成从排气料流中除去颗粒物如烟炱的过滤器。微粒过滤器包括，但不限于蜂窝壁流式过滤器、部分过滤式过滤器、丝网过滤器、缠绕纤维过滤器、烧结金属过滤器和泡沫过滤器。

[0088] 在一个具体实施方案中，微粒过滤器是含铂催化烟炱过滤器（CSF）。含铂CSF包含被含有铂的洗涂层涂布的基底以用于烧除捕集的烟炱和/或氧化NO₂。含铂CSF被铂和一种或多种高表面积耐火金属氧化物载体（例如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅氧化铝、氧化锆、氧化锆氧化铝和二氧化铈-氧化锆）涂布以用于未燃烃和在一定程度上颗粒物的燃烧。

[0089] 可用于负载含铂CSF组合物的壁流式基底具有多个沿基底的纵轴延伸的细的基本平行的气流通道。通常，各通道在基底主体的一端封闭，相邻通道在相反端面封闭。此类整料基底可含有多达大约900个或更多流道（或“室”）/平方英寸横截面，尽管可以使用远远更少的量。例如，基底可具有大约7至600，更通常大约100至400个室/平方英寸（“cpsi”）。本发明的实施方案中所用的多孔壁流式过滤器可以是催化的，即所述元件的壁在其上具有或在其内含有铂，上文描述了这样的含铂CSF催化剂组合物。含铂催化材料可存在于元件壁的仅入口侧、仅出口侧、入口和出口侧上，或壁本身可以完全或部分由含铂催化材料构成。在另一实施方案中，本发明可包括在该元件的入口和/或出口壁上使用一个或多个含铂催化材料洗涂层和一个或多个含铂催化材料洗涂层的组合。

[0090] 图3示出了具有多个通道52的壁流式过滤器基底50。这些通道被过滤器基底的通道壁53呈管状围住。基底具有入口端54和出口端56。交替在入口端用入口塞58和在出口端用出口塞60堵塞通道，从而在入口端54和出口端56处形成相反的棋盘图案。气流62经未堵塞的通道入口64进入，被出口塞60堵住，并经由通道壁53（其是多孔的）扩散到出口侧66。由于入口塞58，气体无法返回壁的入口侧。

[0091] 参照图2，在一个或多个实施方案中，选自TWC催化剂、LNT和集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品220和含铂催化制品230在分开的基底上。其中所述一个或多个催化制品220和含铂催化制品230在分开的基底上的实施方案更具体显示在图4中。参照图4，所示排气系统300部分是轴向分区布置，其中选自TWC催化剂、LNT或集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品320位于含铂催化制品330的上游，并且催化制品320和含铂催化制品330在分开的基底，即第一基底305和第二基底315上。将选自TWC催化剂、LNT或集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品320布置在第一基底305上，并将含铂催化制品330布置在分开的第二基底315上。第一和第二基底305和315可由相同材料或不同材料构成。第一基底305具有界定轴向长度L1的入口端325和出口端330。第二基底315具有界定轴向长度L2的入口端335和出口端340。在一个或多个实施方案中，第一和第二基底305和315通常包含蜂窝基底的多个通

道350，为清楚起见在截面中仅显示一个通道。选自TWC催化剂、LNT或集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品320从第一基底305的入口端325经第一基底305的整个轴向长度L1延伸到出口端325。所述一个或多个催化制品320的长度在图4中标作第一区域长度305a。含铂催化制品330从第二基底315的出口端335经第二基底315的整个轴向长度L2延伸到入口端340。含铂催化制品330在图4中划定第二区域长度315a。会认识到，基底305a的长度和基底315a的长度可不同。

[0092] 参照图2，在一个或多个实施方案中，选自TWC催化剂、LNT和集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品220和含铂催化制品230在单个基底上。在单个基底上，设计可包括分区和分层系统。在所述一个或多个催化制品220和含铂催化制品230以分层关系在单个基底上的实施方案中，将含铂催化制品涂布在基底上以形成第一层(或底涂层)，并在第一层上洗涤(washcoated)所述一个或多个催化制品220以形成第二层(或顶涂层)。本领域技术人员会认识到，所述一个或多个催化制品的顶涂层/第二层在含铂催化制品的底涂层/第一层的上游。

[0093] 在一个或多个实施方案中，基底包含流通型蜂窝整料，催化材料作为洗涂层施加到基底上。本文所用的术语“基底”是指将催化剂材料通常以洗涂层形式置于其上的整料。通过制备在液体载体中含有指定固含量(例如大约30–90重量%)的催化剂的浆料形成洗涂料，然后将其涂布到基底上并干燥以提供洗涂层。本文所用的术语“洗涂层”具有其在本领域中的普通含义，即施加到足够多孔以允许处理的气体料流经过的基底材料(如蜂窝型支撑元件)上的催化材料或其它材料的薄粘附涂层。

[0094] 在一个或多个实施方案中，基底是具有蜂窝结构的陶瓷或金属。可以使用任何合适的基底，如具有从基底入口或出口面贯穿其中的细平行气流通道的类型的整料基底，以使通道对流过其中的流体开放。从它们的流体入口到它们的流体出口基本为直线路径的通道由壁划定，催化材料作为洗涂层涂布在壁上以使流过通道的气体接触催化材料。整料基底的流道是薄壁通道，其可具有任何合适的截面形状和尺寸，如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六角形、椭圆形、圆形等。此类结构可含有大约60至大约900或更多个气体入口(即室)/平方英寸横截面。

[0095] 金属基底可包括任何金属基底，如在通道壁中具有开孔或“冲孔”的那些。

[0096] 陶瓷基底可以由任何合适的耐火材料，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、透锂长石、 α -氧化铝、铝硅酸盐等制成。

[0097] 可用于本发明的实施方案的催化剂材料的基底也可以是金属性质的并由一种或多种金属或金属合金构成。金属基底可以以各种形状如丸粒、波纹片或整料形式使用。金属基底的具体实例包括耐热的贱金属合金，尤其是以铁为基本或主要组分的那些。这样的合金可含有镍、铬和铝的一种或多种，且这些金属的总量可以有利地构成合金的至少大约15重量%，例如大约10至25重量%铬、大约1至8重量%铝和大约0至20重量%镍。

[0098] 在一个或多个实施方案中，选自TWC催化剂、LNT和集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品和含铂催化制品以轴向分区配置排列。本文所用的术语“轴向分区”是指上游区和下游区相对于彼此的位置。轴向是指并排，因此上游区和下游区一个位于另一个旁边。

[0099] 参照图2，在一个或多个实施方案中，选自TWC催化剂、LNT和集成LNT-TWC的所述一

一个或多个催化制品220和含铂催化制品230在轴向分区配置中共用基底上，其中所述一个或多个催化制品220在含铂催化制品230的上游。参照图5更容易理解这样的实施方案。参照图5，显示轴向分区系统400的一个示例性实施方案。选自TWC催化剂、LNT和集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品420在共用基底405上位于含铂催化制品430上游。基底405具有界定轴向长度L的入口端425和出口端435。在一个或多个实施方案中，基底405通常包含蜂窝基底的多个通道450，为清楚起见在横截面中仅显示一个通道。选自TWC催化剂、LNT和集成LNT-TWC的所述一个或多个催化制品420从基底405的入口端425延伸小于基底405的整个轴向长度L。所述一个或多个催化制品420的长度在图5中标作第一区域长度420a。含铂催化制品430从基底405的出口端435延伸小于基底405的整个轴向长度L。含铂催化制品430的长度在图5中标作第二区域长度430a。

[0100] 在一个或多个实施方案中，如图5中所示，所述一个或多个催化制品420直接邻接含铂催化制品430。在再一实施方案中，在所述一个或多个催化制品420和含铂催化制品420之间可能存在间隙(未显示)。本领域技术人员会认识到，所述一个或多个催化制品420和含铂催化制品430可以至少部分搭接(未显示)。在一个或多个实施方案中，所述一个或多个催化制品420至少部分搭接含铂催化制品430。在另一些实施方案中，含铂催化制品430至少部分搭接所述一个或多个催化制品420。

[0101] 选择性催化还原(SCR)催化制品：

[0102] 在一个或多个实施方案中，排气系统包含直接位于含铂催化制品230下游的一个或多个选择性催化还原(SCR)催化制品240(在图2中)，所述一个或多个SCR催化制品240包括分子筛。

[0103] 本文所用的术语“选择性催化还原”(SCR)是指使用含氮还原剂将氮氧化物还原成双氮(N_2)的催化方法。本文所用的术语“氮氧化物”和“ NO_x ”是指氮的氧化物，尤其是一氧化二氮(N_2O)、一氧化氮(NO)、三氧化二氮(N_2O_3)、二氧化氮(NO_2)、四氧化二氮(N_2O_4)、五氧化二氮(N_2O_5)和过氧化氮(NO_3)。

[0104] 本文所用的术语“直接位于...下游”是指根据发动机排气料流从发动机到排气管的流动的相对方向。“直接位于...下游”是指在所述含铂催化制品和所述一个或多个SCR催化制品之间没有任何其它催化材料。

[0105] 本文所用的术语“分子筛”是指骨架材料，如沸石和其它骨架材料(例如同晶取代材料)，其可以以微粒形式与一种或多种助催化剂金属组合用作催化剂。分子筛是基于含有通常四面体型位点并具有基本均匀的孔隙分布的氧离子大三维网络的材料，平均孔径不大于**20Å**。孔径由环尺寸限定。本文所用的术语“沸石”是指包括硅和铝原子的分子筛的一个具体实例。根据一个或多个实施方案，要认识到，通过由骨架类型定义分子筛，意在包括该骨架类型和具有与该沸石材料相同的骨架类型的任何和所有同型骨架材料，如SAPO、ALPO和MeAPO材料。

[0106] 在更具体的实施方案中，提到铝硅酸盐沸石骨架类型是将该材料限制为不包括取代在骨架中的磷或其它金属的分子筛。但是，为清楚起见，本文所用的“铝硅酸盐沸石”不包括铝磷酸盐材料，如SAPO、ALPO和MeAPO材料，且更广义的术语“沸石”意在包括铝硅酸盐和铝磷酸盐。沸石是具有相当均匀的孔径的结晶材料，根据沸石的类型和包含在沸石晶格中的阳离子的类型和量，孔径为大约3至10埃直径。沸石通常包含2或更大的氧化硅/氧化铝

(SAR) 摩尔比。

[0107] 术语“铝磷酸盐”是指分子筛的另一具体实例，包括铝和磷酸根原子。铝磷酸盐是具有相当均匀的孔径的结晶材料。

[0108] 通常，分子筛，例如沸石，被定义为具有由共角TO₄四面体构成的开放三维骨架结构的铝硅酸盐，其中T是Al或Si，或任选P。平衡阴离子骨架的电荷的阳离子与骨架氧松散缔合，并且剩余孔隙体积被水分子填充。非骨架阳离子通常可交换，并且水分子可除去。

[0109] 在一个或多个实施方案中，分子筛材料独立地包含SiO₄/AlO₄四面体并通过共用的氧原子连接以形成三维网络。在另一些实施方案中，分子筛材料包含SiO₄/AlO₄/PO₄四面体。一个或多个实施方案的分子筛材料可以主要根据由(SiO₄)_n/AlO₄或SiO₄/AlO₄/PO₄四面体的刚性网络形成的空隙的几何区分。就形成入口开口的原子而言，空隙的入口由6、8、10或12环原子形成。在一个或多个实施方案中，分子筛材料包含不大于12的环尺寸，包括6、8、10和12。

[0110] 根据一个或多个实施方案，分子筛材料可基于用于识别结构的骨架拓扑。通常，可以使用任何骨架类型的沸石，如骨架类型ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON或其组合。

[0111] 在一个或多个实施方案中，分子筛材料包含8-环小孔铝硅酸盐沸石。本文所用的术语“小孔”是指小于大约5埃，例如大约~3.8埃的孔隙开口。术语“8环”沸石是指具有8环孔隙开口和双六环次级结构单元并具有通过4个环连接双六环结构单元而得的笼状结构的沸石。沸石由次级结构单元(SBU)和复合结构单元(CBU)构成，并且表现为许多不同的骨架结构。次级结构单元含有最多16个四面体原子并且是非手性的。复合结构单元不需要是非手性的，并且不是必须用于构造整个骨架。例如，一类沸石在其骨架结构中具有单4环(s4r)复合结构单元。在该4环中，“4”是指四面体硅和铝原子的位置，并且氧原子位于四面体原子之间。其它复合结构单元包括例如单6环(s6r)单元、双4环(d4r)单元和双6环(d6r)单元。d4r单元通过连接两个s4r单元产生。d6r单元通过连接两个s6r单元产生。在d6r单元中，存在12个四面体原子。具有d6r次级结构单元的沸石骨架类型包括AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC和WEN。

[0112] 在一个或多个实施方案中，分子筛材料包含d6r单元。因此，在一个或多个实施方案中，分子筛材料具有选自AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN及其组合的骨架类型。在另一些具体实施方案中，分子筛材料具有选自CHA、AEI、AFX、ERI、KFI、LEV及其组合的

骨架类型。在再一些具体实施方案中，分子筛材料具有选自CHA、AEI和AFX的骨架类型。在一个或多个非常具体的实施方案中，分子筛材料具有CHA骨架类型。

[0113] 沸石CHA骨架型分子筛包括具有近似式： $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg}) \text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的沸石类的天然存在的架状硅酸盐矿物(例如水合硅酸钙铝)。在D.W.Breck著, John Wiley&Sons在1973年出版的"Zeolite Molecular Sieves"中描述了沸石CHA骨架型分子筛的三种合成形式，其经此引用并入本文。Breck报道的三种合成形式是J.Chem.Soc., 第2822页(1956)，Barrer等人中描述的沸石K-G；英国专利No. 868,846 (1961) 中描述的沸石D；和美国专利No.3,030,181中描述的沸石R，它们经此引用并入本文。沸石CHA骨架类型的另一合成形式SSZ-13的合成描述在美国专利No.4,544,538中，其经此引用并入本文。具有CHA骨架类型的分子筛的一种合成形式，硅铝磷酸盐34(SAPO-34)的合成描述在美国专利4,440,871和No.7,264,789中，其经此引用并入本文。制造具有CHA骨架类型的另一合成分子筛SAPO-44的方法描述在美国专利No.6,162,415中，其经此引用并入本文。

[0114] 在一个或多个实施方案中，分子筛材料可包括所有铝硅酸盐、硼硅酸盐、镓硅酸盐、MeAPS0和MeAPO组合物。这些包括，但不限于SSZ-13、SSZ-62、天然菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44和CuSAPO-47。

[0115] 铝硅酸盐分子筛组分的氧化硅/氧化铝比可以在宽范围内变化。在一个或多个实施方案中，分子筛材料具有2至300的氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR)，包括5至250；5至200；5至100；和5至50的。在一个或多个具体实施方案中，分子筛材料具有10至200、10至100、10至75、10至60、和10至50；15至100、15至75、15至60、和15至50；20至100、20至75、20至60、和20至50的氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR)。

[0116] 本文所用的术语“助催化的”是指有意添加到分子筛材料中的组分，而非该分子筛中固有的杂质。因此，有意添加助催化剂以与没有有意添加的助催化剂的催化剂相比提高催化剂的活性。为了促进氮氧化物的SCR，在一个或多个实施方案中，将合适的金属独立地交换到分子筛中。根据一个或多个实施方案，分子筛用铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、镧(La)、铈(Ce)、锰(Mn)、钒(V)或银(Ag)的一种或多种助催化。在具体实施方案中，分子筛用铜(Cu)或铁(Fe)的一种或多种助催化。在非常具体的实施方案中，分子筛用Cu助催化。

[0117] 催化剂的助催化剂金属含量，按氧化物计算，在一个或多个实施方案中为至少大约0.1重量%，在无挥发物基础上报道。在具体实施方案中，助催化剂金属含量，按氧化物计算，为大约0.1重量%至大约10重量%，包括9、8、7、6、5、4、3、2、1、0.5、0.25和0.1重量%，在每种情况下基于在无挥发物基础上报道的煅烧分子筛的总重量。

[0118] 在具体实施方案中，助催化剂金属包含Cu，且按Cu0计算的Cu含量为大约0.1重量%至大约5重量%，包括5、4、3、2、1、0.5、0.25和0.1重量%，在每种情况下基于在无挥发物基础上报道的煅烧分子筛的总重量计。在具体实施方案中，按Cu0计算的该分子筛的Cu含量为大约2至大约5重量%。

[0119] 在一个或多个实施方案中，排气系统进一步包含在所述一个或多个SCR催化制品240(在图2中)下游的氨氧化(AM0x)催化剂。可以在SCR催化制品240的下游提供氨氧化催化剂以除去任何从该排气处理系统中逸出的氨。在一个或多个实施方案中，所述一个或多个SCR催化制品在具有入口和出口的基底上，并在出口处包括氨氧化(AM0x)催化剂。在具体实

施方案中,AMO_x催化剂可包含铂族金属,如铂、钯、铑或其组合。在一个或多个实施方案中,AMO_x催化剂可包含含PGM的底涂层和具有SCR功能的顶涂层。

[0120] 这样的AMO_x催化剂可用于包括SCR催化剂的排气处理系统中。如共同转让的美国专利No.5,516,497(其整个内容经此引用并入本文)中论述,可以使含有氧气、氮氧化物和氨的气态料流顺序经过第一和第二催化剂,第一催化剂促进氮氧化物的还原,第二催化剂促进过量氨的氧化或其它分解。因此,第一催化剂可以是SCR催化制品,第二催化剂可以是任选包含沸石的AMO_x催化剂和/或SCR+AMO_x集成催化剂。

[0121] AMO_x催化剂组合物可以涂布在流通式或壁流式过滤器上。如果使用壁流式基底,所得系统能够与气态污染物一起除去颗粒物。壁流式过滤器基底可以由本领域中公知的材料,如堇青石、钛酸铝或碳化硅制成。要理解的是,催化组合物在壁流式基底上的载量取决于基底性质,如孔隙率和壁厚度,并通常低于在流通型基底上的载量。

[0122] 因此,在一个或多个具体实施方案中,提供一种用于处理含有NO_x、颗粒物和硫的汽油机排气料流的排气系统,所述系统包含:三元转化(TWC)催化剂;在三元催化剂下游的含铂催化烟炱过滤器;直接位于所述催化烟炱过滤器下游的第一选择性催化还原(SCR)催化制品;和直接位于所述催化烟炱过滤器下游的第二选择性催化还原催化剂(SCR);其中第一和第二SCR催化制品独立地包括分子筛。在一个或多个实施方案中,排气系统可进一步包含在TWC上游的LNT。在另一些实施方案中,排气系统可进一步包含在TWC下游的LNT。

[0123] 处理发动机排气的方法:

[0124] 本发明的另一方面涉及一种处理发动机排气料流的方法。在一个或多个实施方案中,一种处理含有颗粒物、氨、NO_x和硫的汽油机的发动机排气料流的方法包括使所述发动机排气料流经选自三元转化(TWC)催化剂、稀燃NO_x捕集器(LNT)和集成LNT-TWC的一个或多个催化制品;将含有颗粒物、NO_x、硫和氨的排气料流传送经过含铂催化制品;和将已经过所述含铂催化制品的排气传送经过一个或多个包括分子筛和助催化剂金属的选择性催化还原制品。

[0125] 现在参照下列实施例描述本发明。在描述本发明的几个示例性实施方案之前,要理解的是,本发明不限于下列描述中阐述的构造或工艺步骤的细节。本发明能有其它实施方案并且能以各种方式实施或进行。

实施例

[0126] 实施例1-含铂CSF的制备

[0127] 使用入口涂层和出口涂层制备具有铂的催化烟炱过滤器。含铂催化材料含有10:1比率的铂和钯和25g/ft³的总铂族金属载量。

[0128] 实施例2-SCR催化剂

[0129] 获得两种SCR催化剂。第一SCR催化剂是在流通型基底上的市售新鲜CuCHA SCR催化剂。第二SCR催化剂与第一SCR催化剂相同,不同的是这种催化剂以大约1重量%SO₃的硫载量(包括基底重量)硫化。

[0130] 实施例3-具有新鲜SCR催化剂的排气系统的测试

[0131] 将在流通型基底上的仅含Pd的三元催化剂置于在流通型基底上的Pd-Rh TWC催化剂上游,并将这些TWC催化剂置于实施例2催化剂上游。将新鲜CuCHA SCR催化剂置于实施例

1催化剂下游。这是根据Federal Test Protocol 72在汽油机模拟器上测试的系统。

[0132] 实施例4-具有硫化SCR催化剂的排气系统的测试

[0133] 将在流通型基底上的仅含Pd的三元催化剂置于在流通型基底上的Pd-Rh TWC催化剂上游，并将这些TWC催化剂置于实施例2催化剂上游。将硫化CuCHA SCR催化剂置于实施例1催化剂下游。这是根据Federal Test Protocol 72在汽油机模拟器上测试的系统。

[0134] 对比例5-具有新鲜SCR催化剂的无含铂催化剂的排气系统的测试

[0135] 重复实施例3,不同的是将实施例2催化剂换成裸的无催化的过滤器。这是根据Federal Test Protocol 72在汽油机模拟器上测试的系统。

[0136] 对比例6-具有硫化SCR催化剂的无含铂催化剂的排气系统的测试

[0137] 重复实施例4,不同的是将实施例2催化剂换成裸的无催化的过滤器。这是根据Federal Test Protocol 72在汽油机模拟器上测试的系统。

[0138] 获得整个系统上的NO_x转化数据。下表1显示实施例3-6的结果。如下表1中所示,在硫化SCR催化剂上游具有含铂催化剂的系统具有最佳NO_x转化性能。但是,不包括含铂催化剂的实施例5和6显示,与实施例5相比,实施例6的NO_x转化性能变差。

[0139] 表1

实施例#	NO _x 转化率
3	93.5
4	94.3
5	91.6
6	83.2

[0141] 本说明书通篇中提到“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“一实施方案”是指联系该实施方案描述的特定要素、结构、材料或特征包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,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“在一实施方案中”之类的术语在本说明书通篇各处的出现不一定是指本发明的同一实施方案。此外,特定要素、结构、材料或特征可以以任何合适的方式组合在一个或多个实施方案中。

[0142] 尽管在本文中已参照特定实施方案描述了本发明,但要理解的是,这些实施方案仅例示本发明的原理和应用。本领域技术人员显而易见的是,可以对本发明的方法和装置作出各种修改和变动而不背离本发明的精神和范围。因此,本发明旨在包括在所附权利要求和它们的等同物的范围内的修改和变动。

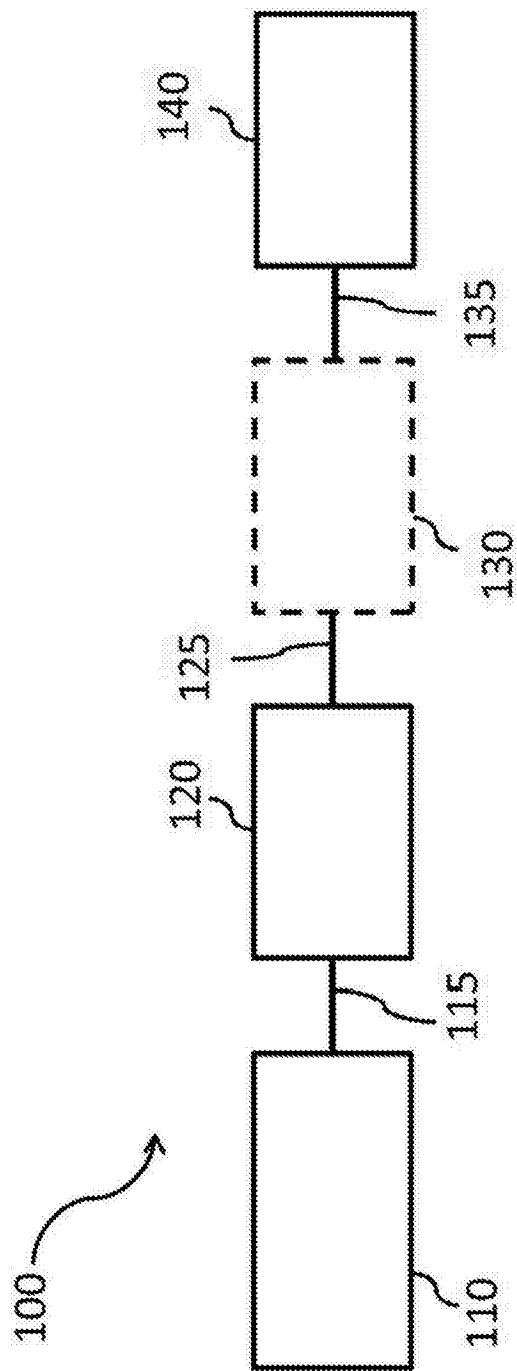


图1现有技术

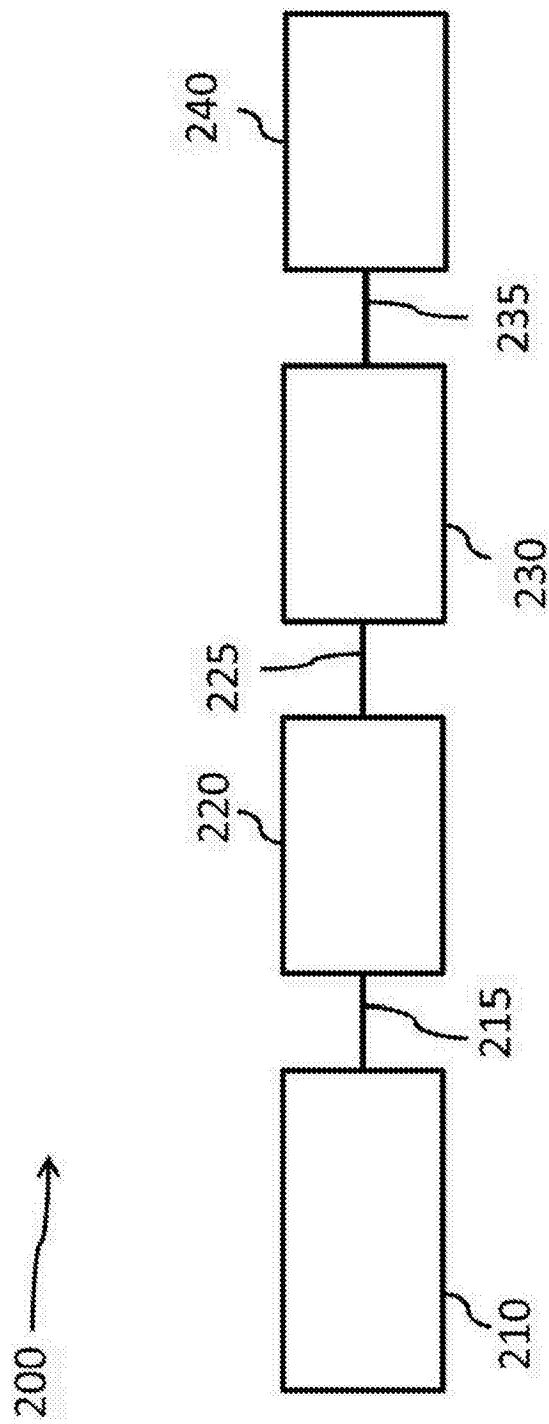


图2

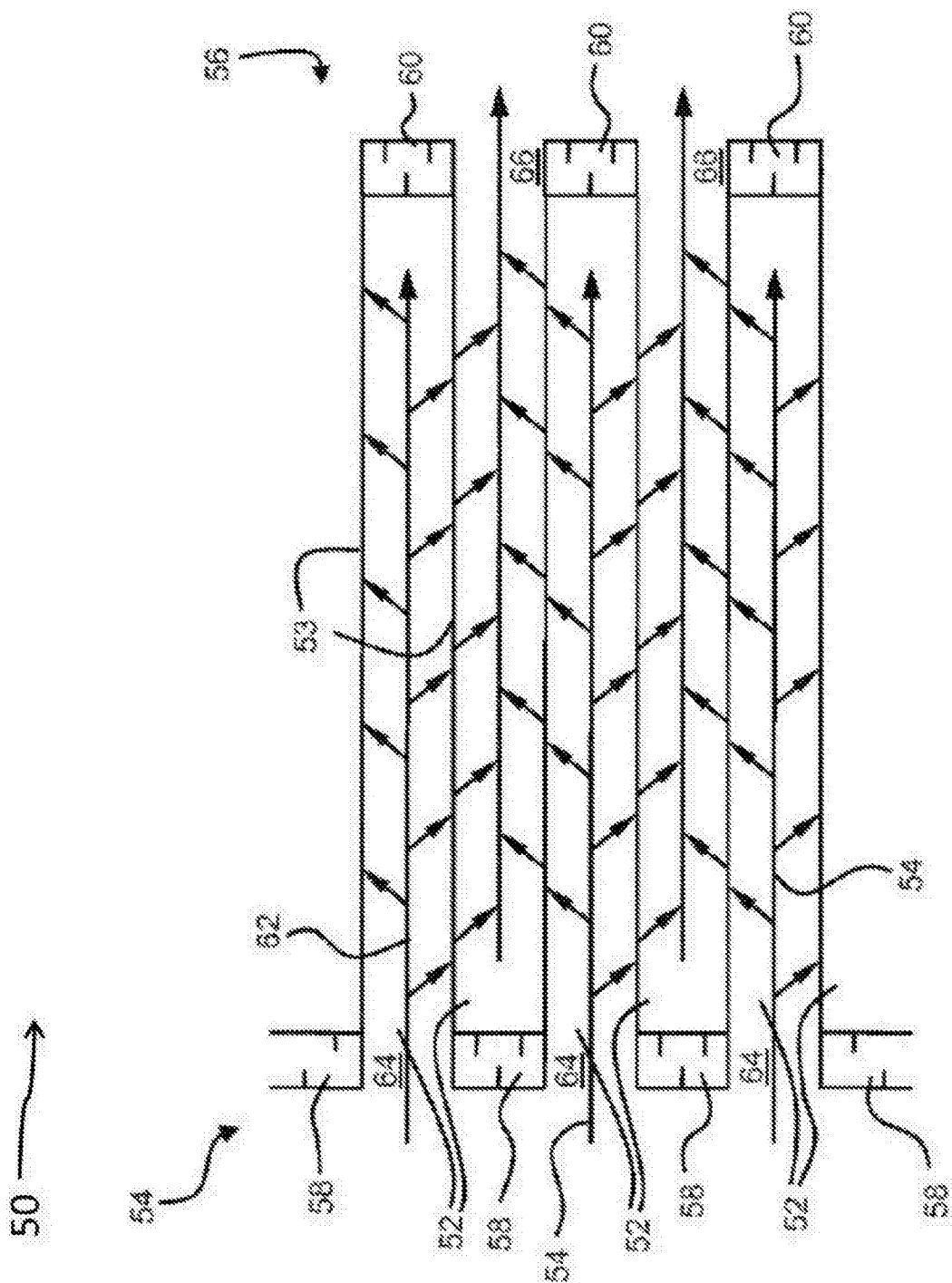


图3

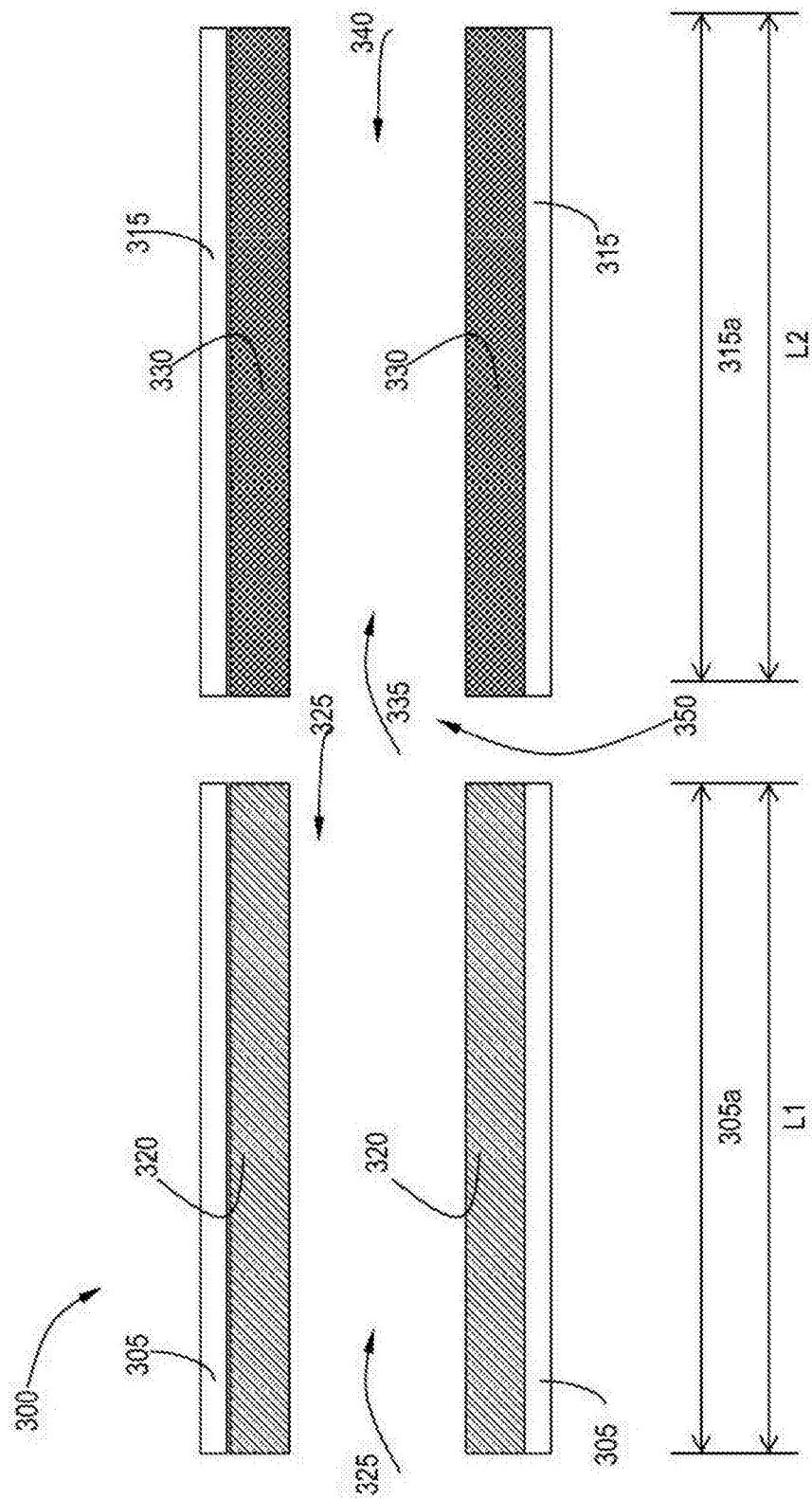


图4

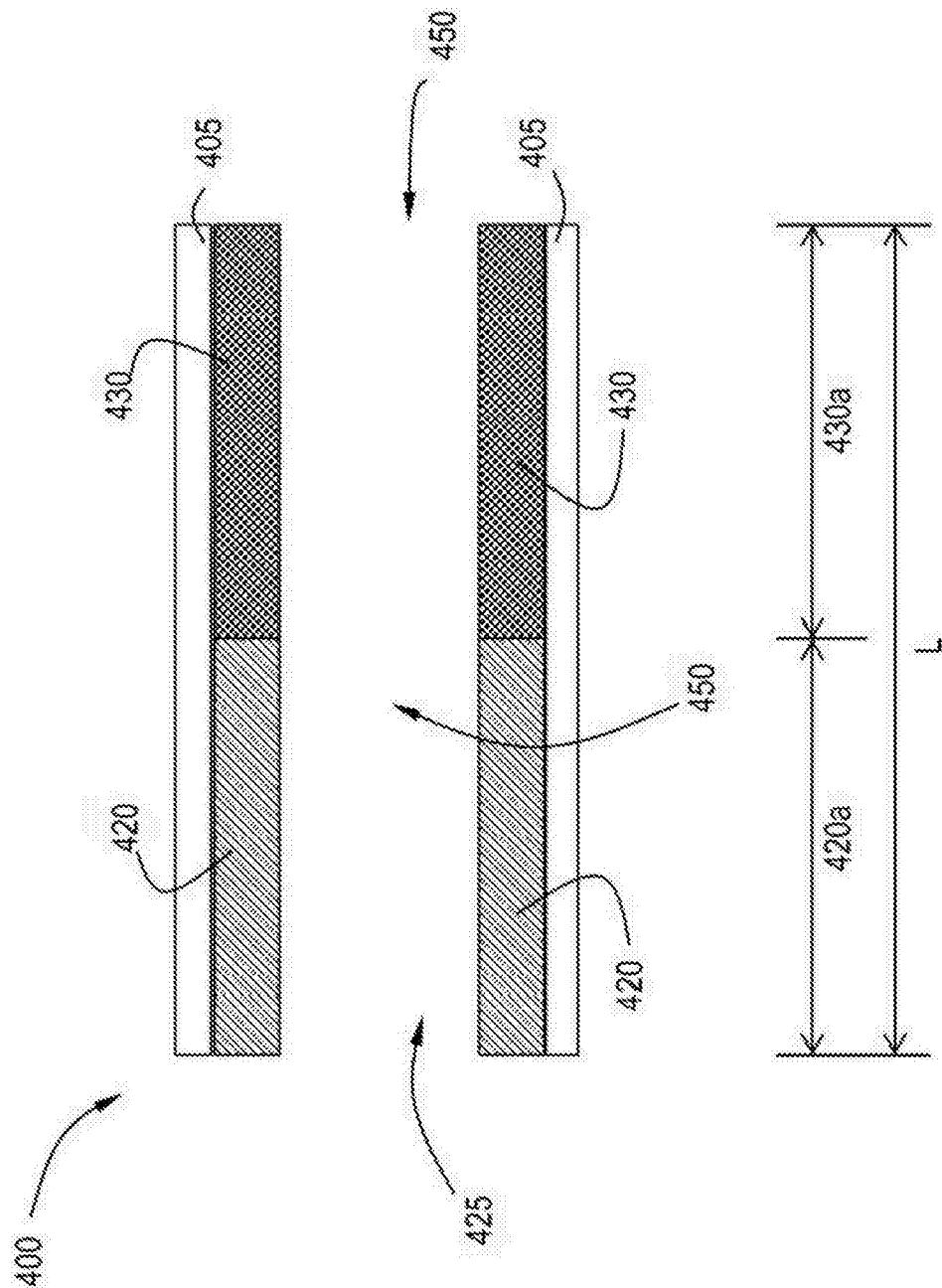


图5