



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109475816 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(21)申请号 201780043084.9

(22)申请日 2017.05.31

(30)优先权数据

1610160.2 2016.06.10 GB

1704901.6 2017.03.28 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.11

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2017/051545 2017.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/212219 EN 2017.12.14

(71)申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72)发明人 A·阿尔米塔格 D·杜兰马丁

R·马克西莫维茨 P·J·米灵顿

P·R·菲利普 R·R·拉什拉姆

S·D·瑞德 D·斯瓦洛

(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 王长青

(51)Int.Cl.

B01D 53/94(2006.01)

B01J 23/10(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

F01N 3/08(2006.01)

B01J 20/02(2006.01)

B01J 20/32(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

NO_x吸附剂催化剂

(57)摘要

公开了一种NO_x吸附剂催化剂及其在内燃机排放处理系统中的用途。所述NO_x吸附剂催化剂包含主要由载体材料、在载体材料上放置的一种或多种铂族金属和NO_x贮存材料组成的第一层。所述NO_x贮存材料包括镧掺杂的二氧化铈。

1. 一种用于处理贫燃发动机排放气的NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包含第一层,所述第一层主要包含载体材料、在载体材料上放置的一种或多种铂族金属和NO_x贮存材料,其中所述载体材料包括氧化铝或含氧化铝的混合氧化物,所述一种或多种铂族金属包括铂和钯的混合物或合金,和所述NO_x贮存材料包括镧掺杂的二氧化铈。

2. 权利要求1所述的NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x贮存材料包含约0.5-18mol%的镧。

3. 前述权利要求任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x贮存材料包含约1.0-15mol%的镧。

4. 前述权利要求任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x贮存材料包含约2.0-14mol%的镧。

5. 权利要求1-4任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述NO_x贮存材料基本不含钡。

6. 前述权利要求任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述第一层基本不含铈。

7. 前述权利要求任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述第一层基本不含碱金属。

8. 前述权利要求任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述第一层基本不含分子筛。

9. 前述权利要求任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述第一层基本不含镝(Dy)、铒(Er)、铕(Eu)、钆(Gd)、铥(Ho)、镱(Lu)、钕(Nd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钐(Sm)、钪(Sc)、铽(Tb)、铪(Tm)、铱(Yb)和钇(Y)。

10. NO_x吸附剂催化剂,其包含在金属或陶瓷基质上载带的权利要求1-9任一项的NO_x吸附剂催化剂。

11. 权利要求10的NO_x吸附剂催化剂,其中所述基质是流通式整块材料或滤过式整块材料。

12. 包含权利要求1-9任一项的NO_x吸附剂催化剂的NO_x吸附剂催化剂,其中将所述催化剂挤出以形成流通式或滤过式基质。

13. 制备NO_x贮存材料的方法,包括使含镧盐的溶液与二氧化铈颗粒接触、喷雾干燥所述颗粒和加热所喷雾干燥的颗粒。

14. 权利要求13的方法,其中所述颗粒的喷雾干燥在入口温度为250-350℃下实施。

15. 权利要求13或14的方法,其中所述颗粒的喷雾干燥在出口温度为80-150℃下实施。

16. 权利要求13-15任一项的方法,其中将所喷雾干燥的粉末在250-600℃下加热。

17. 权利要求13-16任一项的方法,进一步包括在600-800℃的温度下干燥已加热的所述喷雾干燥粉末的步骤。

18. 用于处理贫燃发动机排放气的NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包含第一层,所述第一层主要包含载体材料、在载体材料上放置的一种或多种铂族金属和NO_x贮存材料,其中所述载体材料包括氧化铝或含氧化铝的混合氧化物,所述一种或多种铂族金属包括铂和钯的混合物或合金,和所述NO_x贮存材料可通过权利要求13-17任一项的方法获得。

19. 用于处理燃烧排放气流的排放处理系统,包括贫燃发动机和权利要求1-12任一项的NO_x吸附剂催化剂,其中所述贫燃发动机与所述NO_x吸附剂催化剂流体连通,和其中所述贫燃发动机为柴油机。

20. 权利要求19的排放处理系统,进一步包括选择性催化还原催化剂系统、颗粒过滤器、选择性催化还原过滤器系统、被动NO_x吸附剂、三效催化剂系统或它们的组合。

21. 处理内燃机排放气的方法,包括使所述排放气与权利要求1-12或18任一项的NO_x吸

附剂催化剂或权利要求19或20的排放处理系统接触。

22. 权利要求21的处理内燃机排放气的方法,其中所述排放气的温度为约180-300℃。

NO_x吸附剂催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及NO_x吸附剂催化剂、制备NO_x贮存材料的方法和包含NO_x吸附剂催化剂的内燃机排放系统。

背景技术

[0002] 内燃机产生包含各种污染物(包括氮氧化物(“NO_x”)、一氧化碳和未燃烧烃)的排放气,该排放气受政府法规调控。越来越严格的国家和地区法规已经降低了可以从柴油或汽油发动机排放的污染物的量。广泛应用排放控制系统来降低排放至大气的这些污染物的量,和一旦达到它们的操作温度(通常为200℃或更高),它们通常表现出非常高的效率。但低于它们的操作温度(“冷启动”期间)时,这些系统则相对效率很低。

[0003] 一种用于清洁排放气的排放气处理组分为NO_x吸附剂催化剂(或“NO_x捕集阱”)。NO_x吸附剂催化剂为在贫排放气条件下吸附NO_x、在富条件下释放所吸附的NO_x和还原所释放的NO_x形成N₂的设备。NO_x吸附剂催化剂通常包括用于贮存NO_x的NO_x吸附剂和氧化/还原催化剂。

[0004] NO_x吸附剂组分通常为碱土金属、碱金属、稀土金属或它们的组合。这些金属通常以氧化物的形式存在。所述氧化/还原催化剂通常为一种或多种贵金属,优选为铂、钯和/或铑。通常包含铂来实施氧化功能和包含铑来实施还原功能。氧化/还原催化剂和NO_x吸附剂通常负荷于在排放气系统中应用的载体材料如无机氧化物上。

[0005] NO_x吸附剂催化剂实施三种功能。首先,一氧化氮在氧化催化剂的存在下与氧反应产生NO₂。其次,NO₂以无机硝酸盐的形式被NO_x吸附剂吸附(例如BaO或BaCO₃在NO_x吸附剂上转化为Ba(NO₃)₂)。最后,当发动机在富条件下运行时,所存贮的无机硝酸盐分解为NO或NO₂,然后它们在还原催化剂的存在下与一氧化碳、氢和/或烃反应而还原(或通过NH_x或NCO中间体)形成N₂。通常,氮氧化物在排放气物流中的热、一氧化碳和烃的存在下转化为氮气、二氧化碳和水。

[0006] 通常,NO_x吸附剂材料包含用至少一种铂族金属涂覆的无机氧化物如氧化铝、二氧化硅、二氧化铈、二氧化锆、二氧化钛或混合氧化物。PCT国际申请W0 2008/047170公开了其中在温度低于200℃下吸附贫排放气中的NO_x并随后在高于200℃下使其热脱附的系统。教导的是NO_x吸附剂包含钯和铈氧化物或含铈的混合氧化物或复合氧化物和至少一种其它过渡金属。

[0007] PCT国际申请W0 2004/076829公开了包含设置在SCR催化剂上游的NO_x贮存催化剂的排放气净化系统。NO_x贮存催化剂包括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、碱土或稀土金属。据教导特别优选的NO_x贮存催化剂包括在基于氧化铝的载体上用铂涂覆的铈氧化物和附加的铂作为氧化催化剂。EP 1027919公开了包含多孔载体材料如氧化铝、沸石、二氧化锆、二氧化钛和/或氧化镧和至少0.1wt%贵金属(Pt、Pd和/或Rh)的NO_x吸附剂材料。例举了在氧化铝上载带的铂。

[0008] 另外,US 5,656,244和US 5,800,793描述了NO_x贮存/释放催化剂与三效催化剂组合的系统。据教导,除了其它金属外,NO_x吸附剂包含载带在氧化铝、莫来石、堇青石或碳化

硅上的铬、铜、镍、锰、钼或钴的氧化物。

[0009] 在低温(通常低于约200℃)下,这些催化剂的NO_x贮存功能不足和继续成为需要改进的催化剂开发领域。对于催化剂来说,还希望开发在比具体温度更高的温度下具有较少或不具NO_x贮存特性的催化剂,以控制当NO_x释放后例如随后通过更下游催化剂转化。(可能存在于燃料或发动机润滑油中)的硫引起的NO_x吸附剂催化剂失活也是一个问题,特别是在较低温条件下,此时对催化剂热脱硫可能是一个挑战。

[0010] 对于任何汽车系统和过程,希望达到排放气处理系统的更进一步改进。我们发现一种新的NO_x吸附剂催化剂具有改进的低温NO_x贮存特性、改进的NO_x释放性能和改进的脱硫性能。

发明内容

[0011] 在本发明的第一个方面,提供一种用于处理贫燃发动机排放气的NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包含第一层,所述第一层主要包含载体材料、在载体材料上放置的一种或多种铂族金属和NO_x贮存材料,其中所述载体材料包括氧化铝或含氧化铝的混合氧化物,所述一种或多种铂族金属包括铂和钯的混合物或合金,和所述NO_x贮存材料包括铈掺杂的二氧化铈。

[0012] 在本发明的第二个方面,提供一种NO_x吸附剂催化剂,其包含上文定义的在金属或陶瓷基质上载带的NO_x吸附剂催化剂。

[0013] 在本发明的第三个方面,提供一种NO_x吸附剂催化剂,其包含上文定义的NO_x吸附剂催化剂,其中将所述催化剂挤出形成流通式或滤过式基质。

[0014] 在本发明的第四个方面,提供一种制备NO_x贮存材料的方法,包括使含铈盐的溶液与二氧化铈颗粒混合,喷雾干燥所述颗粒,和加热所喷雾干燥的颗粒。

[0015] 在本发明的第五个方面,提供用于处理贫燃发动机排放气的NO_x吸附剂催化剂,所述NO_x吸附剂催化剂包含第一层,所述第一层主要包含载体材料、在载体材料上放置的一种或多种铂族金属和NO_x贮存材料,其中所述载体材料包括氧化铝或含氧化铝的混合氧化物,所述一种或多种铂族金属包括铂和钯的混合物或合金,和所述NO_x贮存材料可通过上文定义的方法获得。

[0016] 在本发明的第六个方面,提供用于处理燃烧排放气流的排放处理系统,包括贫燃发动机和上文定义的NO_x吸附剂催化剂,其中所述贫燃发动机与所述NO_x吸附剂催化剂流体连通,和其中所述贫燃发动机为柴油机。

[0017] 在本发明的第七个方面,提供处理内燃机排放气的方法,包括使所述排放气与上文定义的NO_x吸附剂催化剂接触。

[0018] 定义

[0019] 术语“载体涂层”是本领域公知的,指的是通常在催化剂生产过程中施涂到基质上的粘合涂层。

[0020] 正如此处使用的,首字母缩写“PGM”指的是“铂族金属”。术语“铂族金属”通常指的是选自Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt的金属,优选选自Ru、Rh、Pd、Ir和Pt的金属。通常,术语“PGM”优选指的是选自Rh、Pt和Pd的金属。

[0021] 正如此处使用的,术语“混合氧化物”通常指的是单相氧化物的混合物,如本领域

公知的。正如此处使用的,术语“复合氧化物”通常指的是多相氧化物的复合物,如本领域公知的。

[0022] 正如此处使用的,涉及材料的表述“基本上没有”表示可以存在少量该材料,例如 ≤ 5 重量%,优选 ≤ 2 重量%,更优选 ≤ 1 重量%。表述“基本上没有”包括表述“不包含”。

具体实施方式

[0023] 一种用于处理本发明的贫燃发动机排放气的 NO_x 吸附剂催化剂,所述 NO_x 吸附剂催化剂包含第一层,所述第一层主要包含载体材料、在载体材料上放置的一种或多种铂族金属和 NO_x 贮存材料。所述载体材料包括氧化铝或含氧化铝的混合氧化物。所述一种或多种铂族金属包括铂和钯的混合物或合金。所述 NO_x 贮存材料包括镧掺杂的二氧化铈。

[0024] 所述镧掺杂的二氧化铈包括铈氧化物和含镧组分。除了镧外,所述铈氧化物包含铈、氧,和选自如下的任选一种或多种金属或金属氧化物:氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁、氧化铈、镨、氧化钽、氧化钼、氧化钨、其中任意两种或更多种的混合氧化物或复合氧化物以及它们的混合物。优选的铈氧化物包含二氧化铈以及氧化铝、氧化镁、锆、二氧化钛或它们的混合氧化物或复合氧化物中的一种或多种。特别优选的铈氧化物除了含镧组分外,还包含二氧化铈和二氧化锆、或二氧化铈和氧化铝、或二氧化铈和氧化镁。一种特别优选的镧掺杂的二氧化铈包含二氧化铈和镧,即镧掺杂的二氧化铈。

[0025] 镧掺杂的二氧化铈的含镧组分可以为含镧的任何盐、氧化物、复合物或其它化合物,例如镧(III)的氧化物。它也可以为镧金属。为了避免疑问,可能的含镧组分的列表是非限定性的。

[0026] 含镧组分可以存在于二氧化铈的表面上。附加或替代地,可以将含镧组分包含在载体材料、 NO_x 贮存材料或两者内。将含镧组分包含在二氧化铈中的一个例子为在任一材料的晶格结构中用镧替代二氧化铈的原子。

[0027] 在本发明催化剂中存在的镧掺杂的二氧化铈是有利的,因为它们在高于给定温度如高于180、200、250或300 $^{\circ}\text{C}$,优选高于约300 $^{\circ}\text{C}$ 下不贮存或基本不贮存 NO_x 。这是有利的,因为富排放气物流因此不必在“高速”条件下释放和/或转化 NO_x 。当 NO_x 吸附剂催化剂存在于SCR或SCRTM催化剂上游时,这是特别优选的,因为在这种条件下,SCR或SCRTM催化剂将获得定量的 NO_x 转化。另外,在温度超出180、200、250或300 $^{\circ}\text{C}$ 、优选约300 $^{\circ}\text{C}$ 下 NO_x 贮存较低或不意味着当车辆在相对冷的条件例如在“城市”条件下随后应用时,没有 NO_x 贮存,这具有在这种冷条件下减少 NO_x 逃逸的进一步优点。

[0028] 在一些实施方案中,镧掺杂的二氧化铈相对于不含镧的等价材料含有特征拉曼位移。在一个实施方案中,特征拉曼位移位于463 cm^{-1} 处,相比于未掺杂的二氧化铈材料的465 cm^{-1} 。

[0029] 镧掺杂的二氧化铈的特征可能在于具有由X-射线衍射测量的小于不含镧的等价材料的晶体粒度。相比于未掺杂材料的晶体粒度大于约7.5nm,例如7.5-8.5nm,优选约8.0nm,镧掺杂的二氧化铈的晶体粒度可以小于约6.5nm,例如6.1-6.7nm,优选为约6.3nm。不希望被理论所局限,确信的是镧包含在镧掺杂的二氧化铈的晶格结构中。

[0030] 含镧组分可以以任何量存于镧掺杂的二氧化铈中,但优选为约0.5-18mol%、更优选约1-16mol%镧、仍更优选约2-14mol%镧(所述mol%以La的mol%表示)。例如,含镧组分

可以以约0.5、1、2、4、6、8、10、11、12、14、16或18mol%的量存在。

[0031] 在镧掺杂的二氧化铈中,以La的wt%表示,镧掺杂的二氧化铈优选包含约5-30wt%、更优选约7-20wt%的镧。例如,镧掺杂的二氧化铈可以以约7、10、13、16、19、22或26mol%存在。如果除了第一层外,还存在一个或多个附加层,则该wt%只指第一层中存在的镧量。

[0032] 以NO_x吸附剂催化剂的wt%表示,镧掺杂的二氧化铈优选包含约1.0-15wt%、更优选约2.0-11wt%的镧。如果除了第一层外,还存在一个或多个附加层,则该wt%只指第一层中存在的镧量。

[0033] 以NO_x吸附剂催化剂的mol%表示,镧掺杂的二氧化铈优选包含约1.0-15mol%、更优选约2.0-12%的镧。如果除了第一层外,还存在一个或多个附加层,则该mol%只指第一层中存在的镧量。

[0034] 所述载体材料为氧化铝或氧化镁/氧化铝的混合氧化物。优选的载体材料优选具有10-1500m²/g的表面积、0.1-4mL/g的孔体积和约10-1000埃的孔径。表面积大于80m²/g的高表面积载体是特别优选的,例如高表面积的氧化铝。其它优选的载体材料包括氧化镁/氧化铝复合氧化物,任选地还包含含铈组分如二氧化铈。在这些情况中,二氧化铈可以例如作为涂层存在于氧化镁/氧化铝复合氧化物的表面。

[0035] 在本发明的一些实施方案中,所述NO_x贮存材料进一步包含钡。但应该注意的是在本发明的NO_x贮存催化剂的第一层中,不必包含钡作为NO_x贮存材料,即钡是第一层的任选组分。换句话说,本发明的一些催化剂基本不含钡。

[0036] 因此本发明的一些催化剂为包含镧掺杂的二氧化铈的不含钡的NO_x捕集催化剂。在这些催化剂中,镧掺杂的二氧化铈可能用作NO_x贮存材料。

[0037] 基本不含钡或不含钡作为NO_x贮存材料的本发明催化剂(例如不含钡的NO_x捕集催化剂)可能是特别有利的,因为与可比的含钡催化剂相比,在温度高于180、200、250或300℃、优选约300℃时,它们贮存更少量的NO_x。换句话说,基本不含钡或不含钡作为NO_x贮存材料的本发明催化剂与可比的含钡催化剂相比,在温度高于180、200、250或300℃、优选约300℃时,具有改进的NO_x释放性能。相对于等价的含钡催化剂,这些催化剂也可能具有改进的硫耐受性。在本文中,“改进的硫耐受性”指基本不含钡的本发明催化剂相比于等价的含钡催化剂对硫化更有耐受性,或者可以在更低温度下热脱硫,或者两者均可。

[0038] 所述一种或多种铂族金属(PGM)由铂和钯的混合物或合金组成。NO_x吸附剂催化剂优选包含0.1-10wt%的PGM,更优选0.5-5wt%的PGM,和最优选1-3wt%的PGM。

[0039] 在优选的本发明NO_x吸附剂催化剂中,所述第一层基本不含铯。

[0040] 在优选的本发明NO_x吸附剂催化剂中,所述第一层基本不含碱金属如钾(K)和钠(Na)。

[0041] 在优选的本发明NO_x吸附剂催化剂中,所述第一层基本不含分子筛。术语“分子筛”包括沸石和沸石类结构,例如合成的铝磷酸盐分子筛。

[0042] 在优选的本发明NO_x吸附剂催化剂中,所述第一层基本不含镝(Dy)、铒(Er)、铕(Eu)、钆(Gd)、铥(Ho)、镱(Lu)、钕(Nd)、镨(Pr)、钷(Pm)、钐(Sm)、钪(Sc)、铽(Tb)、铪(Tm)、铪(Yb)和钇(Y)。

[0043] 本发明的NO_x吸附剂催化剂可以包含本领域熟练技术人员已知的其它组分。例如,

本发明的催化剂可以进一步包含至少一种粘结剂和/或至少一种表面活性剂。当存在粘结剂时,可分散的氧化铝粘结剂是优选的。

[0044] 本发明的NO_x吸附剂催化剂可以通过任何合适方法制备。优选地,所述一种或多种铂族金属和/或NO_x贮存材料通过任何已知的方法负载于载体上形成NO_x吸附剂催化剂。添加的方式据认为不是特别关键。例如,可以通过浸渍、吸附、离子交换、初始润湿、沉积等或现有技术公知的任何其它方法将铂族金属化合物(如硝酸铂)、钨化合物(如硝酸钨)和铈化合物(如硝酸铈)载带到载体(如氧化铝)上。

[0045] 向载体加入铂族金属(PGM)和/或NO_x贮存组分的顺序据认为不是很关键。例如,可以向载体中同时加入铂族金属和NO_x贮存材料,或以任何顺序先后加入。

[0046] 本发明的另一个方面为包含上文描述的在金属或陶瓷基质上载带的NO_x吸附剂催化剂的NO_x吸附剂催化剂。所述基质可以为流通式基质或滤过式基质,但是优选为流通式整块基质。

[0047] 所述流通式整块基质具有定义其间纵向的第一面和第二面。所述流通式整块基质具有在第一面和第二面之间延伸的多个通道。所述多个通道沿纵向延伸,并提供多个内表面(例如定义每个通道的壁表面)。多个通道中的每一个均具有在第一面处的开口和在第二面处的开口。为了避免疑问,所述流通式整块基质不是壁流式过滤器。

[0048] 所述第一面通常位于基质入口端和所述第二面位于基质出口端。

[0049] 所述通道可以具有恒定宽度和每组多个通道可以具有均一通道宽度。

[0050] 优选在与纵向正交的平面内,整块基质每平方英寸具有100-500个通道,优选为200-400。例如,在第一面上,开放的第一通道和封闭的第二通道的密度为每平方英寸200-400个通道。所述通道可以具有如下形状的横截面:矩形、方形、环形、椭圆形、三角形、六边形或其它多边形。

[0051] 整块基质用作保持催化材料的载体。用于形成整块基质的合适材料包括类陶瓷材料如堇青石、碳化硅、氮化硅、二氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅、氧化镁或硅酸锆或多孔的难熔金属。这些材料和它们在生产多孔整块基质中的应用在本领域中是公知的。

[0052] 应该注意的是这里描述的流通式整块基质是单个组件(即单个整块)。尽管如此,当形成排放处理系统时,如这里所述,可以通过将多个通道粘结在一起或通过多个较小的整块材料粘结在一起形成所应用的整块材料。这种技术在现有技术中是公知的,另外排放处理系统的合适封套和构造也是公知的。

[0053] 在本发明的一个替代的实施方案中,将包含上文描述的NO_x吸附剂催化剂的NO_x吸附剂催化剂挤出形成流通式或滤过式基质。

[0054] 在NO_x吸附剂催化剂包含陶瓷基质的实施方案中,陶瓷基质可以由任何合适的难熔材料制成,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化铈、二氧化锆、氧化镁、沸石、氮化硅、碳化硅、硅酸锆、硅酸镁、铝硅酸盐和金属铝硅酸盐(如堇青石和锂辉石)或其中任意两种或更多种的混合物或混合氧化物。堇青石、铝硅酸镁和碳化硅是特别优选的。

[0055] 在NO_x吸附剂催化剂包含金属类基质的实施方案中,所述金属类基质可以由任何合适金属制成,和特别是耐热金属和金属合金如钛和不锈钢以及除了其它微量金属还含铁、镍、铬和/或铝的铁素体合金。

[0056] 优选地,上文描述的NO_x吸附剂催化剂通过应用载体涂覆程序在基质上沉积上文描述的NO_x吸附剂催化剂而制备。应用载体涂覆程序制备NO_x吸附剂催化剂组件的一种代表性方法在下文进行了描述。理解的是下面的方法可以按本发明的不同实施方案进行改变。

[0057] 载体涂层优选通过首先使NO_x吸附剂催化剂的细分颗粒在合适的溶剂(优选为水)中制浆形成浆液而实施。所述浆液优选包含5-70wt%的固体,更优选为10-50wt%。优选研磨所述颗粒或使其经受其它共研磨过程,从而确保在形成浆液前几乎所有固体颗粒均具有小于20微米平均直径的粒度。在浆液中也可以作为水溶性或水可分散化合物或复合物的混合物加入附加组分如稳定剂或促进剂。

[0058] 然后可以用浆液将所述基质涂覆一次或多次,从而在基质上沉积所需负载量的NO_x吸附剂催化剂。

[0059] 优选地,NO_x吸附剂催化剂包含基质和在基质上的至少一层。在一个实施方案中,所述至少一层包含上文描述的NO_x吸附剂催化剂。这可以通过上文所述的载体涂覆程序生产。可以将一个或多个附加层添加至NO_x吸附剂催化剂层上。

[0060] 在存在一个或多个附加层(即除了含NO_x吸附剂催化剂的第一层外)的实施方案中,所述一个或多个附加层具与含NO_x吸附剂催化剂的第一层不同的组成。

[0061] 所述一个或多个附加层可以包含一个区或多个区,例如两个或更多个区。当所述一个或多个附加层包含多个区时,所述区优选为纵向区。所述多个区或每个单独的区也可以存在梯度,即一个区沿其整个长度可能具有不均匀的厚度,从而形成梯度。替代地,一个区沿其整个长度可以具有均匀的厚度。

[0062] 在一些优选的实施方案中,存在一个附加层即第二层。

[0063] 通常,所述第二层包含铂族金属(PGM)(下文称作“第二铂族金属”)。通常优选所述第二层包含第二铂族金属(PGM)作为仅有的铂族金属(即如果不特别指出,在催化材料中没有其它PGM组分存在)。

[0064] 第二PGM可以选自铂、钯及铂(Pt)和钯(Pd)的组合物或混合物。优选地,所述铂族金属选自钯(Pd)及铂(Pt)和钯(Pd)的组合物或混合物。更优选地,所述铂族金属选自铂(Pt)和钯(Pd)的组合物或混合物。

[0065] 通常优选的是所述第二层用于(即配制用于)一氧化碳(CO)和/或烃(HCs)的氧化。

[0066] 优选地,第二层以1:0(例如只有Pd)-1:4的重量比包含钯(Pd)和任选的铂(Pt)(这相当于Pt:Pd的重量比为4:1-0:1)。更优选地,第二层以<4:1如≤3.5:1的重量比包含铂(Pt)和钯(Pd)。

[0067] 当铂族金属为铂和钯的组合物或混合物时,则第二层包含重量比为5:1-3.5:1、优选2.5:1-1:2.5、更优选1:1-2:1的铂(Pt)和钯(Pd)。

[0068] 第二层通常还包含载体材料(下文称作“第二载体材料”)。第二PGM通常放置或载带于第二载体材料上。

[0069] 所述第二载体材料优选为难熔氧化物。优选的是所述难熔氧化物选自氧化铝、二氧化硅、二氧化铈、二氧化硅-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-二氧化锆和氧化铝-氧化镁。所述难熔氧化物更优选选自氧化铝、二氧化铈、二氧化硅-氧化铝和二氧化铈-二氧化锆。所述难熔氧化物甚至更优选为氧化铝或二氧化硅-氧化铝,特别是二氧化硅-氧化铝。

[0070] 特别优选的第二层包括二氧化硅-氧化铝载体、铂、钯、钼、分子筛和在氧化铝载体

上的铂族金属(PGM),如稀土稳定的氧化铝。特别优选地,该优选的第二层包括含二氧化硅-氧化铝载体、铂、钯、钼、分子筛的第一区和含在氧化铝载体上的铂族金属(PGM)(如稀土稳定的氧化铝)的第二区。该优选的第二层可以作为氧化催化剂如柴油氧化催化剂(DOC)具有活性。

[0071] 还优选的第二层包括在氧化铝上的铂族金属、由其组成或基本由其组成。该优选的第二层可以作为氧化催化剂例如产生NO₂的催化剂具有活性。

[0072] 还优选的第二层包含铂族金属、铈和含铈组分。

[0073] 在其它优选的实施方案中,除了含NO_x吸附剂催化剂的第一层,还存在多个上文所述的优选第二层。在这种实施方案中,所述一个或多个附加层可以以任何构造存在,包括分区构造。

[0074] 所述包含NO_x吸附剂催化剂的第一层可以位于或载带于第二层或基质(例如流通式整块基质的多个内表面)上,所述第二层优选位于或载带于含NO_x吸附剂催化剂的第一层上。

[0075] 所述第二层可以位于或载带于基质(例如流通式整块基质的多个内表面)上。

[0076] 所述第二层可以位于或载带于基质的整个长度上或含NO_x吸附剂催化剂的第一层上。替代地,所述第二层可以位于或载带于所述基质或含NO_x吸附剂催化剂的第一层的一部分上,例如5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或95%上。

[0077] 优选地,所述基质的整个长度用包含NO_x吸附剂催化剂的第一层涂覆。

[0078] 本发明的另一个方面是制备上文描述的NO_x吸附剂催化剂的方法,包括向载体材料中添加一种或多种贵金属或贵金属盐以形成PGM-载体混合物,和向PGM-载体混合物中添加NO_x贮存材料。优选的方法还包括形成含铈的NO_x贮存材料即铈掺杂的二氧化铈的步骤。在一些优选的方法中,所述铈掺杂的二氧化铈(即NO_x贮存材料)通过初始润湿浸渍形成。

[0079] 铈掺杂的二氧化铈可以通过喷雾干燥形成。本发明的另一个方面是制备NO_x贮存材料的方法,包括使含铈盐的溶液与二氧化铈颗粒混合、喷雾干燥所述颗粒和加热所述喷雾干燥的颗粒。

[0080] 在本发明的优选方法中,含铈盐与二氧化铈颗粒的混合在溶剂如水中实施。

[0081] 在一些优选的方法中,所述颗粒的喷雾干燥在250-350°C的入口温度下实施,优选为280-320°C,特别优选约300°C。

[0082] 在一些优选的方法中,所述颗粒的喷雾干燥在80-150°C的出口温度下实施,优选为100-130°C,特别优选为约110°C。

[0083] 在一些优选的方法中,所喷雾干燥的粉末在温度250-600°C下加热,优选为400-550°C,特别优选为约500°C。

[0084] 一些优选的方法包括在温度600-800°C、优选620-680°C、特别优选约650°C的温度下干燥所述加热的喷雾干燥粉末的附加步骤。

[0085] 本发明的更优选的方法进一步包括一个或多个附加步骤,如添加至少一种粘结剂和/或添加至少一种表面活性剂。

[0086] 本发明的另一个方面是用于处理贫燃发动机排放气的NO_x吸附剂催化剂,NO_x吸附剂催化剂包含第一层,所述第一层主要包含载体材料、位于载体材料上的一种或多种铂族金属和NO_x贮存材料,其中所述载体材料包含氧化铝和含氧化铝的混合氧化物,所述一种或

多种铂族金属包括铂和钯的混合物或合金,和所述NO_x贮存材料可按上文描述的方法获得。换句话说,所述NO_x贮存材料可通过使含钨盐的溶液与二氧化铈颗粒混合、喷雾干燥所述颗粒和加热所述喷雾干燥的颗粒获得。

[0087] 本发明的另一个方面是处理燃烧排放气流的排放处理系统,其包括贫燃发动机和上文描述的NO_x吸附剂催化剂。在优选的系统中,所述贫燃发动机为柴油机,优选为轻负载柴油机。NO_x吸附剂催化剂可以放置在封闭偶合的位置或底板位置处。

[0088] 所述排放处理系统通常还包括排放控制装置。

[0089] 所述排放控制装置优选位于NO_x吸附剂催化剂的下游。

[0090] 排放控制装置的例子包括柴油颗粒过滤器(DPF)、贫NO_x阱(LNT)、贫NO_x催化剂(LNC)、选择性催化还原(SCR)催化剂、柴油氧化催化剂(DOC)、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂、氨逃逸催化剂(ASC)及其中两种或更多种的组合。这样的排放控制装置全部是本领域公知的。

[0091] 前述排放控制装置中的一些具有滤过性基质。具有滤过性基质的排放控制装置可以选自柴油颗粒过滤器(DPF)、催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。

[0092] 优选排放处理系统包括选自以下的排放控制装置:贫NO_x阱(LNT)、氨逃逸催化剂(ASC)、柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂及其中两种或更多种的组合。更优选排放控制装置选自柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化型烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂及其中两种或更多种的组合。甚至更优选该排放控制装置是选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。

[0093] 当本发明的排放处理系统包括SCR催化剂或SCRTM催化剂时,则该排放处理系统可以进一步包括注射器,用于将含氮还原剂例如氨或氨前体例如尿素或甲酸铵(优选尿素)注入NO_x吸附剂催化剂下游和SCR催化剂或SCRTM催化剂上游的排放气中。

[0094] 这样的注射器可以流体连接到含氮还原剂前体的源头(例如贮罐)上。阀控制的前体到排放气中的计量进料可以通过适当编程的发动机管理装置和闭路或开路反馈来调节,所述反馈由监控排放气组成的传感器提供。

[0095] 氨也可以通过加热氨基甲酸铵(固体)来产生和所产生的氨可以注入排放气中。

[0096] 替代或附加于所述注射器,氨可以原位产生(例如在位于SCR催化剂或SCRTM催化剂上游的LNT的富再生过程中),例如包含本发明的NO_x吸附剂催化剂的NO_x吸附剂催化剂。因此,排放处理系统可以进一步包括发动机管理装置,以使排放气富含烃。

[0097] SCR催化剂或SCRTM催化剂可以包含选自下面至少之一的金属:Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和第VIII族过渡金属(例如Fe),其中该金属负载于难熔氧化物或分子筛上。该金属优选选自Ce、Fe、Cu及其中任何两种或更多种的组合,更优选该金属是Fe或Cu。

[0098] 用于SCR催化剂或SCRTM催化剂的难熔氧化物可以选自Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、SiO₂、ZrO₂和含有其中两种或更多种的混合氧化物。非沸石催化剂还可以包括氧化钨(例如V₂O₅/WO₃/TiO₂、WO_x/CeZrO₂、WO_x/ZrO₂或Fe/WO_x/ZrO₂)。

[0099] 当SCR催化剂、SCRTM催化剂或其载体涂层包含至少一种分子筛例如铝硅酸盐沸石或SAPO时,特别优选。至少一种分子筛可以是小、中或大孔分子筛。在这里用“小孔分子筛”

表示含有最大环尺寸8的分子筛例如CHA;在这里用“中孔分子筛”表示含有最大环尺寸10的分子筛例如ZSM-5;和在这里用“大孔分子筛”表示具有最大环尺寸12的分子筛例如 β 。小孔分子筛潜在有利地用于SCR催化剂中。

[0100] 在本发明的排放处理系统中,用于SCR催化剂或SCRFTM催化剂的优选分子筛是合成铝硅酸盐沸石分子筛,其选自AEI、ZSM-5、ZSM-20、ERI(包括ZSM-34)、丝光沸石、镁碱沸石、BEA(包括 β)、Y、CHA、LEV(包括Nu-3)、MCM-22和EU-1,优选AEI或CHA,并且其二氧化硅-氧化铝之比是约10-约50,例如约15-约40。

[0101] 在第一排放处理系统实施方案中,所述排放处理系统包括本发明的NO_x吸附剂催化剂和催化型烟灰过滤器(CSF)。NO_x吸附剂催化剂通常随后是催化型烟灰过滤器(CSF)(例如在其上游)。因此,例如NO_x吸附剂催化剂的出口连接到催化型烟灰过滤器的入口。

[0102] 第二排放处理系统实施方案涉及一种排放处理放处理系统,其包含本发明的NO_x吸附剂催化剂、催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂。

[0103] NO_x吸附剂催化剂通常随后是催化型烟灰过滤器(CSF)(例如在其上游)。催化型烟灰过滤器通常随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在催化型烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,催化型烟灰过滤器(CSF)可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。

[0104] 在第三排放处理系统实施方案中,所述排放处理系统包括本发明的NO_x吸附剂催化剂、选择性催化还原(SCR)催化剂和催化型烟灰过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)。

[0105] 在第三排放处理系统实施方案中,本发明的NO_x吸附剂催化剂通常随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在氧化催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,催化的整块基质可以在含氮还原剂注射器之前(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以在选择性催化还原(SCR)催化剂之前(例如在其上游)。选择性催化还原(SCR)催化剂在催化烟灰过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)之前(例如在其上游)。

[0106] 第四排放处理系统实施方案包括本发明的NO_x吸附剂催化剂和选择性催化还原过滤器(SCRFTM)催化剂。本发明的NO_x吸附剂催化剂通常随后是选择性催化还原过滤器(SCRFTM)催化剂(例如在其上游)。

[0107] 含氮还原剂注射器可以布置在NO_x吸附剂催化剂和选择性催化还原过滤器(SCRFTM)催化剂之间。因此,NO_x吸附剂催化剂可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原过滤器(SCRFTM)催化剂(例如在其上游)。

[0108] 当排放处理系统包括选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRFTM)催化剂时,如在上文所述的第二到第四排气系统实施方案中,ASC可以位于SCR催化剂或SCRFTM催化剂的下游(即作为单独的整块基质),或者更优选在包含SCR催化剂的整块基质的下游或尾端的区域可以用作ASC的载体。

[0109] 本发明另一方面涉及一种车辆。所述车辆包括内燃机,优选为柴油机。所述内燃机优选为与本发明的排放处理系统连接的内燃机。

[0110] 优选的是柴油机设计或适合于用燃料运行,优选为含 ≤ 50 ppm硫、更优选 ≤ 15 ppm

(硫如 ≤ 10 ppm硫)和甚至更优选 ≤ 5 ppm硫的柴油燃料。

[0111] 所述车辆可以是轻型柴油车辆(LDV),例如美国或欧洲法规所定义的。轻型柴油车辆典型的重量 < 2840 kg,更优选重量 < 2610 kg。在美国,轻型柴油车辆(LDV)指的是毛重 ≤ 8500 磅(US lbs)的柴油车辆。在欧洲,术语轻型柴油车辆(LDV)指的是:(i)客车,除了驾驶员座位之外,其包含不多于8个座位,并且最大质量不超过5吨,和(ii)载货车辆,其最大质量不超过12吨。

[0112] 替代地,所述车辆可以是重型柴油车辆(HDV),例如毛重 > 8500 磅(US lbs)的柴油车辆,如美国法规中定义的。

[0113] 本发明的另一个方面是处理内燃机排放气的方法,包括使排放气与上文描述的 NO_x 吸附剂催化剂接触。在优选的方法中,所述排放气为富气混合物。在进一步优选的方法中,所述排放气在富气混合物和贫气混合物间循环。

[0114] 在处理内燃机的排放气的一些优选方法中,所述排放气的温度为约 $180-300^\circ\text{C}$ 。

[0115] 在处理内燃机的排放气的进一步优选方法中,除了上文描述的 NO_x 吸附剂催化剂外,所述排放气与一种或多种进一步的排放控制装置接触。所述排放控制装置优选位于 NO_x 吸附剂催化剂的下游。

[0116] 进一步的排放控制装置的例子包括柴油颗粒过滤器(DPF)、贫 NO_x 捕集阱(LNT)、贫 NO_x 催化剂(LNC)、选择性催化还原(SCR)催化剂、柴油氧化催化剂(DOC)、催化的烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂、氨逃逸催化剂(ASC)和它们中两种或更多种的组合。这种排放控制装置在现有技术中是公知的。

[0117] 一些前述排放控制装置具有过滤基质。具有过滤基质的排放控制装置可以选自柴油颗粒过滤器(DPF)、催化的烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。

[0118] 优选的是所述方法包括使排放气与选自如下的排放控制装置接触:贫气 NO_x 捕集阱(LNT)、氨逃逸催化剂(ASC)、柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化的烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂和它们中两种或更多种的组合。更优选地,所述排放控制装置选自柴油颗粒过滤器(DPF)、选择性催化还原(SCR)催化剂、催化的烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂和它们中两种或更多种的组合。甚至更优选地,所述排放控制装置为选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。

[0119] 当本发明的方法包括排放气与SCR催化剂或SCRTM催化剂接触时,则所述方法可以进一步包括在 NO_x 吸附剂催化剂的下游和SCR催化剂或SCRTM催化剂的上游向排放气中注入含氮还原剂如氨或氨前体如尿素或甲酸铵,优选为尿素。

[0120] 这种注射可以通过注射器实施。所述注射器可以与含氮还原剂前体的源头(如贮罐)流体连接。阀控制的向排放气中计量加入所述前体可以通过适当编程的发动机管理装置和闭路或开路反馈来调节,所述反馈由监控排放气组成的传感器提供。

[0121] 氨也可以通过加热氨基甲酸铵(固体)来产生和可以将所产生的氨注入排放气中。

[0122] 替代或附加于所述注射器,氨可以原位产生(例如在位于SCR催化剂或SCRTM催化剂上游的LNT富再生过程中)。因此,所述方法可以进一步包括使排放气富含烃。

[0123] SCR催化剂或SCRTM催化剂可以包含选自如下至少一种的金属:Cu、Hf、La、Au、In、V、镧和第VIII族过渡金属(如Fe),其中所述金属载带于难熔氧化物或分子筛上。所述金属

优选选自Ce、Fe、Cu和其中任意两种或更多种的组合,所述金属更优选为Fe或Cu。

[0124] 用于SCR催化剂或SCRTM催化剂的难熔氧化物可以选自:Al₂O₃、TiO₂、CeO₂、SiO₂、ZrO₂和包含它们中两种或更多种的混合氧化物。非沸石类催化剂也可以包括钨氧化物(如V₂O₅/WO₃/TiO₂、WO_x/CeZrO₂、WO_x/ZrO₂或Fe/WO_x/ZrO₂)。

[0125] 当SCR催化剂、SCRTM催化剂或其载体涂层包含至少一种分子筛如铝硅酸盐沸石或SAPO时,是特别优选的。所述至少一种分子筛可以为小孔、中孔或大孔分子筛。在这里“小孔分子筛”指含最大环尺寸8的分子筛如CHA;在这里“中孔分子筛”指含最大环尺寸10的分子筛如ZSM-5;和在这里“大孔分子筛”指含最大环尺寸12的分子筛如β。当在SCR催化剂中应用时,小孔分子筛可能是有利的。

[0126] 在本发明的处理排放气的方法中,用于SCR催化剂或SCRTM催化剂的优选分子筛为选自如下的合成铝硅酸盐沸石分子筛:AEI、ZSM-5、ZSM-20、包括ZSM-34的ERI、发光沸石、镁碱沸石、包括β的BEA、Y、CHA、包括Nu-3的LEV、MCM-22和EU-1,优选为AEI或CHA,且具有约10-50的二氧化硅-氧化铝之比,如约15-40。

[0127] 在第一个实施方案中,所述方法包括使排放气与本发明的NO_x吸附剂催化剂和催化的烟灰过滤器(CSF)接触。NO_x吸附剂催化剂通常随后是催化的烟灰过滤器(CSF)(例如在其上游)。因此,例如NO_x吸附剂催化剂的出口连接至催化的烟灰过滤器的入口。

[0128] 处理排放气的方法的第二个实施方案涉及的方法包括使排放气与本发明的NO_x吸附剂催化剂、催化的烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂接触。

[0129] NO_x吸附剂催化剂通常随后是催化的烟灰过滤器(CSF)(例如在其上游)。催化的烟灰过滤器通常随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置在催化的烟灰过滤器(CSF)和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,催化的烟灰过滤器(CSF)可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。

[0130] 在处理排放气的方法的第三个实施方案中,所述方法包括使排放气与本发明的NO_x吸附剂催化剂、选择性催化还原(SCR)催化剂和催化的烟灰过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)接触。

[0131] 在处理排放气的方法的第三个实施方案中,本发明的NO_x吸附剂催化剂通常随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。含氮还原剂注射器可以布置于氧化催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂之间。因此,NO_x吸附剂催化剂可以随后是含氮还原剂注射器(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以随后是选择性催化还原(SCR)催化剂(例如在其上游)。选择性催化还原(SCR)催化剂随后是催化的烟灰过滤器(CSF)或柴油颗粒过滤器(DPF)(例如在其上游)。

[0132] 处理排放气的方法的第四个实施方案包括本发明的NO_x吸附剂催化剂和选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂。本发明的NO_x吸附剂催化剂通常随后是选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂(例如在其上游)。

[0133] 含氮还原剂注射器可以布置在NO_x吸附剂催化剂和选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂之间。因此,NO_x吸附剂催化剂可以在含氮还原剂注射器之前(例如在其上游),和含氮还原剂注射器可以在选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂之前(例如在其上游)。

[0134] 当排放处理系统包括选择性催化还原(SCR)催化剂或选择性催化还原过滤器(SCRTM)催化剂时,例如在下文描述的第二至第四个方法的实施方案中,可以将ASC放置于SCR催化剂或SCRTM催化剂的下游(即作为单独的整块基质),或更优选地,含SCR催化剂的整块基质的下游或尾端的区域可以用作ASC的载体。

[0135] 本发明的另一个方面是应用含镧材料,以相对于不包括含镧材料的等价NO_x吸附剂材料提高NO_x吸附剂材料的低温NO_x贮存能力。

[0136] 本发明另一个方面是应用含镧材料,以相对于不包括含镧材料的等价NO_x吸附剂材料降低NO_x吸附剂材料在给定温度下的NO_x贮存能力。所述给定温度优选为约200°C、更优选为约250°C、仍更优选为约280°C、特别优选为约300°C。

[0137] 本发明的另一个方面是应用含镧材料,以相对于不包括含镧材料的等价NO_x吸附剂材料提高NO_x吸附剂材料的硫耐受性。

[0138] 实施例

[0139] 下面通过如下非限定性实施例描述本发明。

[0140] 方法

[0141] 应用Bruker AXS D8衍射计和Lynxeye PSD检测器确定X-射线衍射数据。在环境温度下,在试管电压40kV和电流40mA下,以 θ/θ 偶合扫描模式应用Cu K α 辐射,扫描范围为10-130°2 θ ,步长为0.02°。

[0142] 材料

[0143] 如果不另外说明,所有材料均可商购和由已知供应商处获得。

[0144] 通用制备(1)-[Ce.La]

[0145] 用硝酸镧(III)的水溶液浸渍CeO₂粉末。然后在110°C使受浸渍的粉末干燥过夜,随后在650°C下煅烧1小时。

[0146] 通用制备(2)-[Al₂O₃.La]

[0147] 用硝酸镧(III)的水溶液浸渍Al₂O₃(勃母石)粉末。然后在110°C使受浸渍的粉末干燥过夜,随后在650°C下煅烧1小时。

[0148] 通用制备(3)-[Ce.Nd]

[0149] 用硝酸钕(III)的水溶液浸渍CeO₂粉末。然后在110°C使受浸渍的粉末干燥过夜,随后在650°C下煅烧1小时。

[0150] 通用制备(4)-喷雾干燥[Ce.La]

[0151] 将903g La(NO₃)₃溶解于3583g脱矿物水中。以粉末形式加入1850g高表面积CeO₂,并搅拌混合物60分钟。以逆流模式在喷雾干燥器上喷雾干燥所得浆液(两流体、喷泉喷嘴、进口温度设定为300°C和出口温度设定为110°C)。由旋风分离器收集所得的粉末。

[0152] 在静态烤箱中在650°C下煅烧所述粉末1小时。

[0153] 实施例1

[0154] Al₂O₃ PGM Ce的制备

[0155] 用蒸馏水将1.5g/in³的Al₂O₃制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15 μ m。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钯溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至Al₂O₃载体上。

[0156] 然后向其中加入3g/in³的高表面积Ce和0.2g/in³的氧化铝粘结剂,和搅拌直到均

匀以形成载体涂层。

[0157] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100℃下干燥和在500℃下煅烧45分钟。

[0158] Ce以约51.9wt% (51.1mol%)的负载量存在。

[0159] 实施例2

[0160] [Al₂O₃.La (13.0wt%)]PGM Ce (10.7mol%Al₂O₃.La)的制备

[0161] 按实施例1制备,只是应用[Al₂O₃.La] (按上述通用制备(2)制备)。

[0162] Ce以约49.1wt% (49.9mol%)的负载量存在。La以约4.6% (4.8mol%)的负载量存在。

[0163] 实施例3

[0164] [Al₂O₃.La (26.6wt%)]PGM Ce (24.9mol%Al₂O₃.La)的制备

[0165] 按实施例1制备,只是应用[Al₂O₃.La] (按上述通用制备(2)制备)。

[0166] Ce以约45.4wt% (48.1mol%)的负载量存在。La以约10.8wt% (11.5mol%)的负载量存在。

[0167] 试验结果

[0168] 应用合成气试验台试验确定催化活性。应用表1所示的入口气体混合物在模拟的催化剂活性试验(SCAT)气体装置中测试所述芯。试验包括在空速(SV) 40,000h⁻¹下300秒贫/16秒富的五个循环。

[0169] 表1

[0170]

	贫	富
O ₂ (%)	12	0.9
CO ₂ (%)	6	10
H ₂ O (%)	6	12
NO (ppm)	200	100
C ₃ H ₆ (ppm以C ₁ 计)	500	3000
CO (ppm)	1500	21000
H ₂ (ppm)	-	7500

[0171] 结果

[0172] SCAT试验的一个代表性循环的结果示于下表2。

[0173] 表2

温度 (°C)	NO _x 转化率 (%)		
	实施例 1	实施例 2	实施例 3
150	0	0	0
175	0	16	18
200	15	37	25
250	46	64	48

[0174] 从表2可以看出,相比于不包括含镧组分的实施例1,包含400g/ft³La的实施例2在150-250℃范围内表现出NO_x转化率的增加。也可以看出,虽然相对于实施例1,类似地表现出了NO_x转化率的增加,但包含1000g/ft³La的实施例3在该温度范围内相比于实施例2在NO_x转化方面不够有效,尽管实施例3的La的负载量更高(即1000g/ft³La相比于400g/ft³La)。这表明太高的含镧组分负载量可能会损害NO_x吸附剂催化剂的性能。

[0175] 实施例4

[0176] “Ce参比”的制备

[0177] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³ 10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钯溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至CeO₂载体上。

[0178] 然后向其中加入3g/in³的高表面积Ce和0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0179] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100℃下干燥和在500℃下煅烧45分钟。

[0180] Ce以约54.2wt% (49.0mol%)的负载量存在。

[0181] 实施例5

[0182] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上10%Ce PGM[Ce.La(7.0wt%)](9.1mol% Ce.La)的制备

[0183] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³ 10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钯溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至20%MgO/Al₂O₃尖晶石载体上的10%Ce上。

[0184] 然后向其中加入3.27g/in³的[Ce.La](按上述通用程序(1)制备),随后加入0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0185] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100℃下干燥和在500℃下煅烧45分钟。

[0186] Ce以约51.8wt% (48.0mol%)的负载量存在。La以约4.6wt% (4.3mol%)的负载量存在。

[0187] 实施例6

[0188] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上10%Ce PGM[CeO₂.La(10.3wt%)]13.5mol%Ce.La的制备

[0190] 按实施例5制备,只是应用[CeO₂.La] (按上述的通用制备(1)制备)。

[0191] Ce以约50.4wt% (47.5mol%) 的负载量存在。La以约6.8wt% (6.5mol%) 的负载量存在。

[0192] 实施例7

[0193] 20% MgO/Al₂O₃尖晶石 (10.1wt% Ce) 上10% Ce PGM [CeO₂.La (13.0wt%)] (17.3mol% CeO₂.La) 的制备

[0194] 按实施例5制备,只是应用[CeO₂.La] (按上述的通用制备(1)制备)。

[0195] Ce以约49.1wt% (47.0mol%) 的负载量存在。La以约8.7wt% (8.4mol%) 的负载量存在。

[0196] 实施例8

[0197] 20% MgO/Al₂O₃尖晶石 (10.1wt% Ce) 上10% Ce PGM [CeO₂.La (15.8wt%)] (21.4mol% CeO₂.La) 的制备

[0198] 按实施例5制备,只是应用[CeO₂.La] (按上述的通用制备(1)制备)。

[0199] Ce以约47.8wt% (46.5mol%) 的负载量存在。La以约10.7wt% (10.5mol%) 的负载量存在。

[0200] 试验结果

[0201] 从实施例4-8的各催化剂中取出芯样品。在含6% CO₂、12% O₂、6% H₂O和余量N₂的气体混合物中通过加热缓升温度至600℃而预调节所述芯。

[0202] 应用合成气试验台试验确定催化活性。应用表3所示的入口气体混合物在模拟的催化剂活性试验 (SCAT) 气体装置中测试所述芯。试验包括在空速 (SV) 40,000h⁻¹下300秒贫/16秒富的五个循环。

[0203] 表3

[0204]

	贫	富
O ₂ (%)	12	0.9
CO ₂ (%)	6	10
H ₂ O (%)	6	12
NO (ppm)	200	200
C ₃ H ₆ (ppm以C ₁ 计)	500	3000
CO (ppm)	1500	21000
H ₂ (ppm)	-	7500

[0205] 结果

[0206] 250℃下SCAT试验的一个代表性循环的结果示于下表4。

[0207] 表4

[0208]

时间 (秒)	NO _x 浓度 (ppm)				
	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
825	128	68	21	10	12
875	141	100	40	19	25
925	151	128	66	36	45
975*	19	7	5	5	4

[0209] *富事件后

[0210] 从表4可以看出,相比于不包含La的实施例4,包含400-1000g/ft³La的各实施例5-8在催化剂出口均导致更低的NO_x浓度。但是可以看出,相比于实施例5、6和7中的任一个,包含1000g/ft³La的实施例8表现出边缘更多的NO_x逃逸(即更高的催化剂出口NO_x浓度),这表明太高的La负载量在NO_x吸附剂性能方面可能导致降低了的回报。

[0211] 实施例9

[0212] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上10%Ce PGM[CeO₂.Nd(3.7wt%)]4.5mol% Ce.Nd的制备

[0213] 按实施例5制备,只是应用[CeO₂.Nd](按上述的通用制备(3)制备)。

[0214] Ce以约53.2wt%(48.9mol%)的负载量存在。Nd以约2.4wt%(2.1mol%)的负载量存在。

[0215] 实施例10

[0216] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上10%Ce PGM[CeO₂Nd(7.0wt%)](8.72mol% CeO₂.Nd)的制备

[0217] 按实施例5制备,只是应用[CeO₂.Nd](按上述的通用制备(3)制备)。

[0218] Ce以约51.8wt%(48.1mol%)的负载量存在。Nd以约4.6wt%(4.1mol%)的负载量存在。

[0219] 实施例11

[0220] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上10%Ce PGM[CeO₂.Nd(10.2wt%)](12.9mol%CeO₂.Nd)的制备

[0221] 按实施例5制备,只是应用[CeO₂.Nd](按上述的通用制备(3)制备)。

[0222] Ce以约50.4wt%(47.6mol%)的负载量存在。Nd以约6.7wt%(6.2mol%)的负载量存在。

[0223] 试验结果

[0224] 从实施例4-7和9-11的各催化剂中取出芯样品。

[0225] 在含6%CO₂、12%O₂、6%H₂O和余量N₂的气体混合物中通过加热缓升温度至600℃而预调节所述芯。

[0226] 应用合成气试验台试验确定催化活性。应用表5所示的入口气体混合物在模拟的催化剂活性试验(SCAT)气体装置中测试所述芯。试验包括在空速(SV)40,000h⁻¹下300秒贫/

16秒富的五个循环。

[0227] 表5

[0228]

	贫	富
O ₂ (%)	12	0.9
CO ₂ (%)	6	10
H ₂ O (%)	6	12
NO (ppm)	200	200
C ₃ H ₆ (ppm以C ₁ 计)	500	3000
CO (ppm)	1500	21000
H ₂ (ppm)	-	7500

[0229] 结果

[0230] 200℃下SCAT试验的一个代表性循环的结果示于下表6。

[0231] 表6

[0232]

时间 (s)	NO _x 浓度 (ppm)						
	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 9	实施例 10	实施例 11
825	176	81	34	21	86	57	42
875	176	94	47	30	96	73	56
925	177	106	60	41	104	88	70
975*	141	8	5	5	8	9	10

[0233] *富事件后

[0234] 在表6中,实施例4为参考例,即未掺杂例。实施例5、6和7分别包含400、600和800g/ft³La。实施例9、10和11分别包含400、600和800g/ft³Nd。

[0235] 从表6可以看出,相比于不包含La的实施例4,包含400-800g/ft³La的各实施例5-7均在催化剂出口导致更低的NO_x浓度。也可以看出,相比含钨的实施例9-11,含镧的实施例5-7通常表现出较低的NO_x逃逸(即较低的催化剂出口NO_x浓度)。特别是600-800g/ft³负载的情况,分别相比于实施例10和11见实施例6和7。

[0236] 这些结果表明,相比于可比较的不包含掺杂剂的组合物以及包含其它掺杂剂即钨的组合物,包括含镧组分的组合物具有更好的NO_x吸附剂性能。

[0237] 实施例12

[0238] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上的10%Ce PGM Ce的制备

[0239] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钨溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至20%MgO/Al₂O₃尖晶石载体上的10%Ce上。

[0240] 然后向其中加入3g/in³的二氧化铈,随后加入0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0241] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100℃下干燥和在500℃下煅烧45分钟。

[0242] Ce以约54.1wt% (49.0mol%)的负载量存在。

[0243] 实施例13

[0244] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上的10%Ce PGM[Ce.Ba(2.8wt%)](3.5mol%Ce.Ba)的制备

[0245] 由乙酸钡和高表面积的二氧化铈形成CeO₂-BaCO₃复合材料,随后在650℃下煅烧1小时。

[0246] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³ 10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钡溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至20%MgO/Al₂O₃尖晶石载体上的10%Ce上。

[0247] 然后向其中加入3.13g/in³的CeO₂-BaCO₃复合材料,随后加入0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0248] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100℃下干燥和在500℃下煅烧45分钟。

[0249] Ce以约53.3wt% (48.3mol%)的负载量存在。Ba以约1.8wt% (1.6mol%)的负载量存在。

[0250] 实施例14

[0251] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上的10%Ce PGM[Ce.Ba(7wt%)](8.7mol%Ce.Ba)的制备

[0252] 由乙酸钡和高表面积的二氧化铈形成CeO₂-BaCO₃复合材料,随后在650℃下煅烧1小时。

[0253] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³ 10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钡溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至20%MgO/Al₂O₃尖晶石载体上的10%Ce上。

[0254] 然后向其中加入3.33g/in³的CeO₂-BaCO₃复合材料,随后加入0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0255] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100℃下干燥和在500℃下煅烧45分钟。

[0256] Ce以约51.2wt% (47mol%)的负载量存在。Ba以约4.5wt% (4.2mol%)的负载量存在。

[0257] 实施例15

[0258] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石(10.1wt%Ce)上的10%Ce PGM[Ce.Nd(7wt%)](9.1mol%Ce.Nd)的制备

[0259] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³ 10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钡溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至20%MgO/Al₂O₃尖晶石载体上的10%Ce上。

[0260] 然后向其中加入3.27g/in³的[Ce.Nd](按上述通用程序(3)制备),随后加入0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0261] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100°C下干燥和在500°C下煅烧45分钟。

[0262] Ce以约51.8wt% (48.3mol%)的负载量存在。Nd以约4.6wt% (4.1mol%)的负载量存在。

[0263] 实施例16

[0264] 20%MgO/Al₂O₃尖晶石 (10.1wt%Ce) 上的10%Ce PGM[Ce.La (7.0wt%)] (9.1mol% Ce.La) 的制备

[0265] 用蒸馏水将在20%MgO/Al₂O₃尖晶石上的1.54g/in³ 10%Ce制为浆液,然后研磨至d₉₀为13-15μm。然后向该浆液中加入94g/ft³丙二酸铂和19g/ft³硝酸钯溶液并搅拌均匀。在1小时内将Pt/Pd吸附至20%MgO/Al₂O₃尖晶石载体上的10%Ce上。

[0266] 然后向其中加入3.27g/in³的[Ce.La] (按上述通用程序(1)制备),随后加入0.2g/in³的氧化铝粘结剂,搅拌均匀形成载体涂层。

[0267] 然后应用标准程序将载体涂层涂覆于陶瓷或金属整块上,在100°C下干燥和在500°C下煅烧45分钟。

[0268] Ce以约51.8wt% (48.0mol%)的负载量存在。La以约4.6wt% (4.3mol%)的负载量存在。

[0269] 试验结果

[0270] 从实施例12-16的各催化剂中取出芯样品。在含8%H₂O、14%O₂、35ppm SO₂和余量N₂的气体混合物中在45,000h⁻¹的空速(SV)下通过在350°C加热而使所述芯硫化至2g/L硫。

[0271] 应用合成气试验台试验确定脱硫活性。应用表7所示的入口气体混合物,在45,000h⁻¹的空速(SV)下,以20°C/min的温升由120至650°C在模拟的催化剂活性试验(SCAT)气体装置中测试所述芯。用质谱测量H₂S和SO₂排放,和结果示于下表8。

[0272] 表7

[0273]

O ₂ (%)	0.98
CO ₂ (%)	13.24
H ₂ O (%)	10
C ₃ H ₆ (ppm以C ₁ 计)	3373
CO (ppm)	21200
H ₂ (%)	0.64

[0274] 表8

温度(°C)	DeSO ₂ 效率(%)*				
	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
400	15	20	18	19	22
450	54	56	49	59	66
500	81	76	69	84	90
550	89	82	76	91	95
600	92	84	81	93	97

[0275]

[0276] *归一化为2.3g/L的负载量

[0277] 由表8可以看出,相比不包括含镧组分的实施例12-15中的任一个,含400g/ft³La的实施例16在给定温度下经历更有效的脱硫。很明显,相对于包含未掺杂铈的实施例12和分别包含150和400g/ft³Ba的实施例13和14,实施例16表现出改进了的脱硫效率。另外,相对于包含400g/ft³Nd的实施例15,实施例16也表现出改进的脱硫效率。这在上表8所示450和500℃的数据点处特别明显。

[0278] 按上述获得的DeSO_x效率数据的另一代表性实例在表9中给出。

[0279] 表9

DeSO _x 效率 (%)	实现 DeSO _x 效率的温度(℃)				
	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16
50	440	437	448	436	429
60	455	451	466	448	440
70	470	472	495	461	452
80	488	506	562	478	466
90	531	n/a*	n/a*	516	489

[0281] *没有达到90%的硫脱除

[0282] 由表9可以看出,相比不包括含镧组分的各实施例12-15,包含400g/ft³La的实施例16可在更低温度下达到给定%的DeSO_x效率。分别包含150和400g/ft³Ba的实施例13或14均没有达到90%的硫脱除,而实施例16在489℃达到了90%的硫脱除-该温度低于含未掺杂二氧化铈的实施例12,和低于含400g/ft³Nd的实施例15。

[0283] 因此由表8和表9可以看出包括含镧组分的催化剂可能比不包括含镧组分(包括包含钆的那些)的催化剂更易于脱硫,即在更低温度下(或在给定温度具有更高效率)。

[0284] X-射线衍射数据

[0285] 表10

[0286]

样品	相	晶体系统	表面集团	晶体粒度 LVo1-IB(nm)	晶格参数 a (Å)
Pt/CeO ₂	CeO ₂	FCC	Fm-3m (225)	8.0 (1)	5.4106 (2)
Pt/10Nd/CeO ₂	'CeO ₂ '	FCC	Fm-3m (225)	6.4 (1)	5.4176 (4)
Pt/10La/CeO ₂	'CeO ₂ '	FCC	Fm-3m (225)	6.3 (1)	5.4262 (4)
Pt/10Mg/CeO ₂	'CeO ₂ '	FCC	Fm-3m (225)	9.8 (1)	5.4092 (4)

[0287] 按上述收集X-射线衍射数据。由表10可以看出包含镧的组合物的晶体粒度小于不含镧的等价材料即在Pt/CeO₂实施例中未掺杂的二氧化铈的晶体粒度。还可注意到晶体粒度也小于含钆实施例和含镁实施例的晶体粒度,这表明对于所有掺杂物来说,这种效果不具一般性。不希望被理论所局限,确信的是镧结合到含镧组分(如镧掺杂的二氧化铈)的晶格结构中。

[0288] 也可以看出相对于不含镧的样品以及含钆的实施例和含镁的实施例,含镧样品中

的晶格参数增加。