



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109789395 A

(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201780059544.7

(22)申请日 2017.08.02

(30)优先权数据

62/371,001 2016.08.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2017/054739 2017.08.02

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/025208 EN 2018.02.08

(71)申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 S·孙 J·A·帕琛特

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 唐秀玲 林柏楠

(51)Int.Cl.

B01J 35/00(2006.01)

B01J 27/04(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

F01N 3/20(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

B01J 21/04(2006.01)

B01J 29/06(2006.01)

B01J 37/00(2006.01)

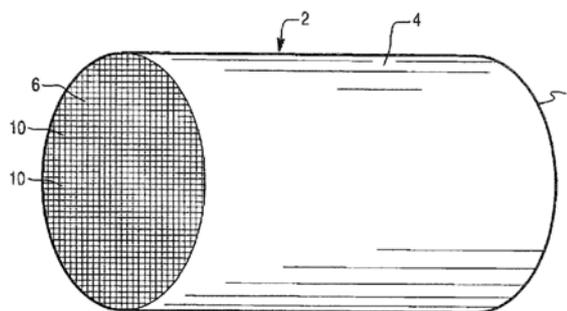
权利要求书2页 说明书16页 附图8页

(54)发明名称

包含硫化合物的氧化催化剂

(57)摘要

提供一种柴油氧化催化剂制品,其包括基质载体和催化剂组合物,基质载体具有多个适于气体流动的通道,催化剂组合物定位成接触传送通过各通道的排气。催化剂组合物包含浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂(Pt)组分和含硫(S)组分,并且有效地减少排气中的烃和一氧化碳,以及将NO氧化为NO₂。还提供了制备和使用该催化剂制品的方法,以及包含该催化剂制品的排放处理系统。



1. 用于减少发动机排气排放物的催化剂制品,包括:
基质载体和催化剂组合物,其中基质载体具有适于气体流动的多个通道,催化剂组合物定位成接触传送通过各通道的排气,
其中催化剂组合物包含浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂(Pt)组分和含硫(S)组分;
和
其中催化剂组合物有效地减少排气中的烃和一氧化碳,并将NO氧化为NO₂。
2. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中Pt组分和含硫组分以约1:1至约1:5的Pt:S摩尔比存在,其中含硫组分以二氧化硫(SO₂)计算。
3. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中催化剂组合物基本上不含钼。
4. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中催化剂组合物还包含沸石。
5. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中以二氧化硫(SO₂)测量的含硫组分以约2g/ft³至约250g/ft³的量存在,Pt组分以约10g/ft³至约200g/ft³的量存在。
6. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中基于最终浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量,以二氧化硫(SO₂)计算,含硫组分以约0.1%至约20重量%存在。
7. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中基于浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量,Pt组分以约0.1%至约10重量%存在。
8. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中催化剂组合物为在基质载体上的涂层的形式,负载量为至少约1.0g/in³。
9. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中基质载体是流通基质或壁流式过滤器基质。
10. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中耐熔金属氧化物载体选自氧化铝、二氧化硅、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛及其组合。
11. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中耐熔金属氧化物载体包含氧化铝或二氧化钛。
12. 根据权利要求1所述的催化剂制品,还包含第二催化剂组合物,其中第二催化剂组合物包含第二耐熔金属氧化物载体和铂族金属(PGM)并且基本上不含沸石,其中第二催化剂组合物与催化剂组合物以分层或分区构型直接设置在基质载体上。
13. 根据权利要求12所述的催化剂制品,其中第二催化剂组合物还包含储氧组分。
14. 用于处理排气流的排放处理系统,所述排放处理系统包括:
产生排气流的发动机;和
根据权利要求1-13中任一项所述的催化剂制品,其位于发动机的下游,与排气流流体连通并适于减少CO和HC以及将NO转化为NO₂。
15. 根据权利要求14所述的排放处理系统,还包括位于催化剂制品的下游并且紧邻催化剂制品的烟灰过滤器组件,其中烟灰过滤器使用通过催化剂制品产生的并释放到经处理的排气流中的NO₂以增强烟灰燃烧。
16. 根据权利要求15所述的排放处理系统,其中烟灰过滤器组件包括设置在不同基质载体上的烟灰过滤器催化剂组合物,其中烟灰过滤器催化剂组合物包含浸渍到耐熔金属氧化物材料或储氧组分中的铂族金属组分。
17. 根据权利要求15所述的排放处理系统,还包括用于减少NO_x的SCR催化剂组件,其中SCR催化剂组件包括金属离子交换的分子筛,其中所述SCR催化剂组件位于催化剂制品和烟

灰过滤器组件的下游。

18. 根据权利要求15所述的排放处理系统,其中烟灰过滤器组件包括在过滤器基质上的SCR催化剂组合物,其中SCR催化剂组合物包含金属离子交换的分子筛。

19. 根据权利要求14所述的排放处理系统,其中发动机是柴油发动机。

20. 制备根据权利要求1-13中任一项的催化剂制品的方法,包括:

用铂组分的盐和含硫组分前体浸渍耐熔金属氧化物载体,形成浸渍的耐熔金属氧化物载体;

煅烧所述浸渍的耐熔金属氧化物载体;

通过将煅烧的浸渍的耐熔金属氧化物载体在水溶液中混合来制备浆料;

将浆料涂覆到基质载体上;和

煅烧经涂覆的基质载体以获得催化剂制品。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中浸渍步骤包括:

使耐熔金属氧化物载体同时与铂组分的盐和含硫组分前体接触;或者

使耐熔金属氧化物载体首先与铂组分的盐接触,然后与含硫组分前体接触;或者

使耐熔金属氧化物载体首先与含硫组分前体接触,然后与铂组分的盐接触。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中耐熔金属氧化物载体是氧化铝,含硫化合物选自硫酸铵、硫酸铁、硫酸锰、硫酸铟、硫化铵、过硫酸铵、硫酸锡及其组合。

包含硫化合物的氧化催化剂

发明领域

[0001] 本发明涉及氧化催化剂组合物,涂覆有这种组合物的催化剂制品,包含这种催化剂制品的排放处理系统,及其使用方法。这种氧化催化剂组合物特别是用于氧化氮氧化物以形成二氧化氮,用于被动烟灰燃烧再生方法中。

背景技术

[0002] 内燃机的排放物包括颗粒物(PM),氮氧化物(NO_x),未燃烧的烃(HC),和一氧化碳(CO)。术语 NO_x 用于描述氮氧化物的各种化学物种,包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。排出的颗粒物质的两个主要成分是可溶性有机部分(SOF)和烟灰部分。SOF以层的形式冷凝在烟灰上,通常来自未燃烧的燃料和润滑油。虽然SOF可以作为蒸气或气溶胶(即液体冷凝物的细小液滴)存在于排气中,但取决于排气的温度,烟灰是主要由碳颗粒组成的固体材料。

[0003] 通常,可以使用称为柴油颗粒过滤器(DPF)的过滤装置从排气流中除去颗粒物(包括SOF和烟灰)。必须定期清除过滤材料,捕集烟灰,从而从排气流中除去烟灰和除去DPF中堆积的烟灰,如果不按照制造商的建议将其除去,它将堵塞DPF并导致严重的发动机损坏。清洁过滤器的过程称为再生。过滤器再生需要暴露于可能高于发动机运行期间通常遭受的温度的温度。

[0004] 长时间暴露于这种高温通常会导致排气处理系统的各种组件中存在的催化剂组合物的结构和催化性能发生变化。通常,高温暴露与催化剂组合物中存在的载体材料的金属附聚和结构转变有关,导致催化表面积减少和失活。因此,非常需要在较低温度下的过滤器再生方案。

[0005] 降低过滤器再生温度的一种方法是将排气中存在的一些NO氧化为 NO_2 。例如,柴油发动机的后处理系统通常包括氧化催化剂,其不仅氧化CO和HC,而且还将NO转化为 NO_2 , NO_2 是燃烧由DPF捕集的烟灰的合适氧化剂。这种基于 NO_2 的再生在 NO_2 浓度增加的情况下通常在低温下进行, NO_2 是经由NO的催化氧化(即,通过增加 NO_x 中的 $\text{NO}_2:\text{NO}$ 比)产生的。这种使用产生的 NO_2 的过滤器再生方法正迅速成为大多数催化排气处理系统中的主要再生机制。

[0006] 通常,这些类型的氧化催化剂包含分散在耐熔金属氧化物载体如氧化铝上的贵金属,例如铂族金属(PGM),已知用于处理柴油发动机的排气以转化HC和CO气态污染物,通过催化这些污染物氧化成二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)并促进NO氧化为 NO_2 。

[0007] 这些观察结果与排放法规变得更加严格一致,推动了开发排放气体处理系统的需求,该系统具有改进的NO至 NO_2 的转化率,允许在较低温度下进行被动烟灰燃烧再生,从而延长这种排放气体处理系统内的组件的催化活性和寿命。

发明内容

[0008] 本发明提供一种柴油氧化催化剂(DOC)组合物,其适于将气态HC和CO排放物至少部分地转化以及将NO部分转化为 NO_2 。 NO_2 是基于二氧化氮的捕集烟灰再生的重要贡献者,其

中NO₂用作氧化剂以在低温(即<600℃)下烧掉烟灰过滤器中的捕集烟灰。需要增加局部NO₂浓度以进行这种基于二氧化氮的再生,其通常通过DOC催化剂组合物产生。本文所述的DOC组合物包含浸渍在相同的耐熔金属氧化物载体上的铂组分和含硫组分,其中含硫组分有助于局部产生NO₂。

[0009] 本发明的一个方面涉及一种用于减少发动机排气排放物的催化剂制品,包括基质载体和催化剂组合物,所述基质载体具有多个适于气体流动的通道,所述催化剂组合物定位成接触传送通过各通道的排气,其中催化剂组合物包含浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂(Pt)组分和含硫(S)组分;其中催化剂组合物有效地减少排气中的烃和一氧化碳,并将NO氧化为NO₂。

[0010] 在一些实施方案中,Pt:S摩尔比为约1:1至约1:5,其中含S组分的量以二氧化硫(SO₂)计算。在一些实施方案中,催化剂组合物基本上不含钡。在一些实施方案中,催化剂组合物还包含沸石。在一些实施方案中,含S组分以约2g/ft³至约250g/ft³的量存在。在一些实施方案中,Pt组分以约2g/ft³至约200g/ft³的量存在。

[0011] 在一些实施方案中,基于浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量,以二氧化硫(SO₂)计算,含S组分以约0.1%至约20重量%存在。

[0012] 在一些实施方案中,基于浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量,Pt组分以约0.1%至约10重量%存在。

[0013] 在一些实施方案中,催化剂组合物为基质载体上的涂层的形式,负载量为至少约0.2g/in³。在一些实施方案中,基质载体是蜂窝状。在一些实施方案中,基质载体包括壁流式过滤器基质。在一些实施方案中,基质载体包括流通基质。

[0014] 在一些实施方案中,耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,二氧化硅,二氧化铈,氧化锆,二氧化钛或其组合。在一些实施方案中,耐熔金属氧化物载体包括氧化铝。在一些实施方案中,耐熔金属氧化物载体包括二氧化钛。

[0015] 在一些实施方案中,催化剂制品还包含第二催化剂组合物,其中第二催化剂组合物包含第二耐熔金属氧化物载体,任选的储氧组分和铂族金属(PGM)并且基本上不含沸石;其中第二催化剂组合物在具有本发明催化剂组合物的基质载体上分层或分区。在一些实施方案中,第二催化剂组合物直接设置在基质载体上。

[0016] 本发明的另一方面涉及一种用于处理排气流的排放处理系统,该排放处理系统包括产生排气流的发动机;催化剂制品位于发动机下游,与排气流流体连通,适于减少CO和HC以及将NO转化为NO₂。

[0017] 在一些实施方案中,排放处理系统还包括位于催化剂制品下游并紧邻催化剂制品的烟灰过滤器,其中烟灰过滤器使用通过氧化催化剂制品产生的并释放到经处理的排气流中的NO₂以增强烟灰燃烧。在一些实施方案中,烟灰过滤器组件包括设置在不同基质载体上的烟灰过滤器催化剂组合物,其中所述催化剂组合物包含浸渍到耐熔金属氧化物材料中的铂族金属组分或储氧组分。

[0018] 在一些实施方案中,排放处理系统还包括用于减少NO_x的SCR催化剂组件,其中SCR催化剂组件包含金属离子交换的分子筛,其中所述SCR催化剂组件位于催化剂制品和烟灰过滤器的下游。在一些实施方案中,烟灰过滤器组件包含在过滤器基质上的SCR催化剂组合物,其中SCR催化剂组合物包含金属离子交换的分子筛。在一些实施方案中,发动机是柴油

发动机。

[0019] 本发明的另一方面涉及制备根据本发明的催化剂制品的方法,包括:用铂组分的盐和含硫组分前体浸渍耐熔金属氧化物载体以形成浸渍的耐熔金属氧化物载体;煅烧该浸渍的耐熔金属氧化物载体;通过在水溶液中混合该煅烧的浸渍的耐熔金属氧化物载体来制备浆料;将浆料涂覆到基质载体上;并煅烧经涂覆的基质载体以获得催化剂制品。

[0020] 在一些实施方案中,浸渍步骤包括使耐熔金属氧化物载体同时与铂组分的盐和含硫组分前体接触。在一些实施方案中,浸渍步骤包括:使耐熔金属氧化物载体首先与铂组分的盐接触,然后与含硫组分前体接触;或者使耐熔金属氧化物载体首先与含硫组分前体接触,然后与铂组分的盐接触。在一些实施方案中,耐熔金属氧化物载体是氧化铝。在一些实施方案中,含硫化合物选自硫酸铵,硫酸铁,硫酸锰,硫酸铟,硫化铵,过硫酸铵,硫酸锡及其组合。

[0021] 本发明包括但不限于以下实施方案。

[0022] 实施方案1:一种用于减少来自发动机的排气排放的催化剂制品,包括:基质载体,其具有适于气体流动的多个通道;和催化剂组合物,其定位成接触传送通过各通道的排气,其中催化剂组合物包含浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂(Pt)组分和含硫(S)组分;其中催化剂组合物有效地减少排气中的烃和一氧化碳,并将NO氧化为NO₂。

[0023] 实施方案2:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中Pt组分和含硫组分以约1:1至约1:5的Pt:S摩尔比存在,其中含硫组分以二氧化硫(SO₂)计算。

[0024] 实施方案3:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中催化剂组合物基本上不含钯。

[0025] 实施方案4:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中催化剂组合物还包含沸石。

[0026] 实施方案5:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中以二氧化硫(SO₂)测量的含硫组分以约2g/ft³至约250g/ft³的量存在,Pt组分以约10g/ft³至约200g/ft³的量存在。

[0027] 实施方案6:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中基于最终浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量,以二氧化硫(SO₂)计算,含硫组分以约0.1%至约20重量%存在。

[0028] 实施方案7:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中基于浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量,Pt组分以约0.1%至约10重量%存在。

[0029] 实施方案8:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中催化剂组合物为基质载体上的涂层的形式,负载量为至少约1.0g/in³。

[0030] 实施方案9:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中基质载体是流通式基质或壁流式过滤器基质。

[0031] 实施方案10:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中耐熔金属氧化物载体选自氧化铝,二氧化硅,二氧化铈,氧化锆,二氧化钛及其组合。

[0032] 实施方案11:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中耐熔金属氧化物载体包括氧化铝或二氧化钛。

[0033] 实施方案12:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,还包含第二催化剂组合物,其中第二催化剂组合物包含第二耐熔金属氧化物载体和铂族金属(PGM)并且基本上不含沸

石;其中第二催化剂组合物与催化剂组合物以分层或分区构型直接设置在基质载体上。

[0034] 实施方案13:任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其中第二催化剂组合物还包含储氧组分。

[0035] 实施方案14:一种用于处理排气流的排放处理系统,该排放处理系统包括:产生排气流的发动机;任何前述或后续权利要求的催化剂制品,其位于发动机下游,与排气流流体连通,适于减少CO和HC以及将NO转化为NO₂。

[0036] 实施方案15:任何前述或后续权利要求的排放处理系统,还包括位于催化剂制品下游并紧邻催化剂制品的烟灰过滤器组件,其中烟灰过滤器使用通过催化剂制品产生的并释放到经处理的排气流中的NO₂以增强烟灰燃烧。

[0037] 实施方案16:任何前述或后续权利要求的排放处理系统,其中烟灰过滤器组件包括设置在不同基质载体上的烟灰过滤器催化剂组合物,其中所述烟灰过滤器催化剂组合物包含浸渍到耐熔金属氧化物材料或储氧组分中的铂族金属组分。

[0038] 实施方案17:任何前述或后续权利要求的排放处理系统,还包括用于减少NO_x的SCR催化剂组件,其中SCR催化剂组件包括金属离子交换的分子筛,其中所述SCR催化剂组件位于催化剂制品和烟灰过滤器组件的下游。

[0039] 实施方案18:任何前述或后续权利要求的排放处理系统,其中烟灰过滤器组件包含在过滤器基质上的SCR催化剂组合物,其中SCR催化剂组合物包含金属离子交换的分子筛。

[0040] 实施方案19:任何前述或后续权利要求的排放处理系统,其中发动机是柴油发动机。

[0041] 实施方案20:制备任何前述或后续权利要求的催化剂制品的方法,包括:用铂组分的盐和含硫组分前体浸渍耐熔金属氧化物载体,以形成浸渍的耐熔金属氧化物载体;煅烧该浸渍的耐熔金属氧化物载体;通过在水溶液中混合该煅烧的浸渍的耐熔金属氧化物载体来制备浆料;将浆料涂覆到基质载体上;并煅烧经涂覆的基质载体以获得催化剂制品。

[0042] 实施方案21:任何前述或后续权利要求的方法,其中浸渍步骤包括:使耐熔金属氧化物载体同时与铂组分的盐和含硫组分前体接触;或者使耐熔金属氧化物载体首先与铂组分的盐接触,然后与含硫组分前体接触;或者使耐熔金属氧化物载体首先与含硫组分前体接触,然后与铂组分的盐接触。

[0043] 实施方案22:任何前述或后续权利要求的方法,其中耐熔金属氧化物载体是氧化铝,含硫化合物选自硫酸铵,硫酸铁,硫酸锰,硫酸铟,硫化铵,过硫酸铵,硫酸锡及其组合。

[0044] 通过阅读以下详细描述以及附图,本公开的这些和其他特征、方面和优点将变得显而易见,附图在下面简要描述。本发明包括上述实施方案中的任何两个、三个、四个或更多个的组合以及本公开中阐述的任何两个、三个、四个或更多个特征或元件的组合,而不管这些特征或元件是否在本文的具体实施方案描述中明确地组合。本公开旨在从整体上阅读,使得在任何其各方面和实施方案中的任何可分离的特征或元件应被视为旨在可组合,除非上下文另有明确说明。从下面的描述,本发明的其他方面和优点将变得显而易见。

[0045] 附图的简要说明

[0046] 为了提供对本发明实施方案的理解,参照附图,附图不一定按比例绘制,其中附图标记指代本发明的示例性实施方案的组件。附图仅是示例性的,不应被解释为限制本发明。

[0047] 图1是蜂窝型基质载体的透视图,其可包含根据本发明的柴油氧化催化剂(DOC)洗涤(washcoat)组合物;

[0048] 图2是相对于图1放大的、沿着与图1的基质载体的端面平行的平面截取的局部截面图,其显示了图1中所示的多个气流通道的放大视图;

[0049] 图3是使用本发明DOC的排放处理系统的实施方案的示意图;

[0050] 图4是显示含有铂组分和含硫组分的新鲜DOC催化剂组合物和含有铂组分且不含含硫组分的组合物的NO转化率的柱状图;

[0051] 图5是显示含有铂组分和不同含硫组分的新鲜DOC催化剂组合物的NO转化率的柱状图;

[0052] 图6是显示由各种含金属的硫酸盐前体制备的DOC催化剂组合物的NO转化率的柱状图;

[0053] 图7A是显示由各种不含金属的硫酸盐前体和含金属的硫酸盐前体制备的新鲜DOC催化剂组合物的NO转化率的柱状图;

[0054] 图7B是显示由各种不含金属的硫酸盐前体和含金属的硫酸盐前体制备的老化DOC催化剂组合物的NO转化率的柱状图;和

[0055] 图8显示了本发明的分区氧化催化剂的截面图。

[0056] 详细说明

[0057] 现在将在下文更全面地描述本发明。然而,本发明可以以许多不同的形式实施,不应该被解释为限于这里阐述的实施方案;相反,提供这些实施方案是为了使本公开充分和完整,并且向本领域技术人员充分传达本发明的范围。如在本说明书和权利要求书中所使用的,单数形式“一种”,“一个”和“该”包括复数,除非上下文另有明确规定。

[0058] 本发明提供一种柴油氧化催化剂(DOC)组合物,其适于将气态HC和CO排放物至少部分地转化以及将NO部分转化为NO₂。NO₂是基于二氧化氮的捕集烟灰再生的重要贡献者,其中NO₂用作氧化剂以在低温(即<600℃)下烧掉烟灰过滤器中的捕集烟灰。然而,为了进行这种基于NO₂的再生,需要增加局部NO₂浓度,其通常可以通过DOC催化剂组合物产生。本文所述的DOC组合物包含浸渍在相同的耐熔金属氧化物载体上的铂组分和含硫组分。尽管不打算受理论束缚,但认为含硫组分的存在促进了铂组分对NO氧化为NO₂的催化活性。因此,这些含硫DOC组合物提供增加的局部NO₂浓度,这允许在较低温度下进行被动烟灰燃烧。

[0059] 出于本申请的目的,以下术语应具有下述相应含义。

[0060] 如本文所用,术语“催化剂”或“催化剂组合物”是指促进反应的材料。如本文所用,短语“催化剂体系”是指两种或更多种催化剂的组合,例如,柴油氧化催化剂(DOC)和催化烟灰过滤器(CSF)催化剂的组合。催化剂体系可以是其中两种催化剂混合在一起的洗涤(washcoat)的形式。

[0061] 如本文所用,术语“SCRofF催化剂组件”是指包含沉积在烟灰过滤器上的SCR催化剂组合物的材料。

[0062] 如本文所用,术语“流”广泛地指可包含固体或液体颗粒物质的流动气体的任何组合。术语“气流”或“排气流”是指气体成分流,例如发动机的排气,其可含有夹带的非气态组分,例如液滴、固体颗粒等。发动机的排气流通常还包含燃烧产物,不完全燃烧的产物,氮氧化物,可燃和/或碳质颗粒物(烟灰),以及未反应的氧和氮。

[0063] 如本文所用,术语“基质”是指其上布置催化剂组合物的整料材料。最常见的是,基质采用蜂窝的形式,具有由薄壁隔开的平行通道。然而,其他基质包括用于形成填充床的泡沫或固体形状。蜂窝状基质是足够多孔的,以允许被处理的气流通过。

[0064] 如本文所用,术语“洗涂”具有应用于基质材料如蜂窝型基质的催化或其它材料的薄的粘附涂层领域中的通常含义。通过在液体载体中制备含有一定固体含量(例如,30-90重量%)颗粒的浆料来形成洗涂料,然后将其涂覆到基质上并干燥以提供洗涂层。

[0065] 如本文所用,术语“催化制品”是指用于促进所需反应的元件。例如,催化制品可包括在基质上的含有催化组合物的洗涂层。

[0066] 如本文所用,术语“基本上不含”是指通常小于约1重量%,包括小于约0.75重量%,小于约0.5重量%,小于约0.25重量%,或小于约0.1重量%的所引用组分如金属(例如PGM)或催化剂组合物中的其它材料(例如沸石,含硫化合物)。在一些实施方案中,没有将这种组分有意添加到催化剂或洗涂组合物中。在一些实施方案中,“基本上不含Pd”包括“不含Pd”。同样,“基本上不含含硫化合物”包括“不含含硫化合物”。然而,本领域技术人员将理解,在负载/涂覆期间,痕量的这些组分可以从一个洗涂层迁移到另一个洗涂层,使得痕量的这种组分可以存在于催化剂组合物的洗涂层中。

[0067] 术语动词“减少”意味着将量减少,名词“减少”意味着量的减少,由任何手段引起。

[0068] 如本文所用,“浸渍的”或“浸渍”是指催化材料渗透到载体材料的多孔结构中。例如,可以使用初湿浸渍(incipient wetness impregnation)技术制备DOC组合物,并使用如下面更全面阐述的洗涂技术将其涂覆到催化剂基质上。

[0069] 催化剂组合物

[0070] DOC催化剂组合物包含浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂(Pt)组分和含硫(S)组分。铂组分包括任何含铂金属的化合物、配合物等,其在煅烧或使用催化剂时分解或转化成催化活性形式,通常是金属或金属氧化物。Pt组分的浓度可以变化,但通常为约0.1重量%至约10重量%,相对于浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量。

[0071] 在一些实施方案中,DOC组合物包含选自钯(Pd),钌(Ru),铑(Rh),锇(Os),铱(Ir)及其混合物的另外的铂族金属(PGM)。在一些实施方案中,DOC组合物基本上不含钯。在一些实施方案中,DOC催化剂组合物还包含沸石。

[0072] 含硫组分包括任何含硫化合物、配合物等。含S组分的浓度可以变化,但通常为约0.1重量%至约20重量%,相对于浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量。在一些实施方案中,含硫组分包括但不限于硫酸盐,二硫酸盐,硫化物,过硫酸盐及其组合。

[0073] 在一些实施方案中,Pt组分和含S组分以约1:10至约10:1,优选约1:1至约1:5的摩尔比存在。

[0074] 在一些实施方案中,Pt和含S组分浸渍在相同的耐熔金属氧化物载体上。在一些实施方案中,Pt和含S组分浸渍在不同的耐熔金属氧化物载体上。

[0075] 如本文所用,“耐熔金属氧化物载体”是指在高温下,例如与柴油发动机排气相关的温度下表现出化学和物理稳定性的含金属的氧化物材料。示例性的耐熔金属氧化物包括氧化铝,二氧化硅,氧化锆,二氧化钛,二氧化铈,以及它们的物理混合物或化学组合,包括原子掺杂的组合,包括高表面积或活化的化合物,如活性氧化铝。金属氧化物的示例性组合包括氧化铝-氧化锆,二氧化铈-氧化锆,氧化铝-二氧化铈-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-氧化钨氧化铝和氧化铝-二氧化铈。示例性氧化铝包括大孔勃姆石, γ -氧化铝和 δ/θ 氧化铝。有用的商业氧化铝包括活性氧化铝,例如高堆积密度 γ -氧化铝,低或中等堆积密度大孔 γ -氧化铝,和低堆积密度大孔勃姆石和 γ -氧化铝。

[0076] 高表面积耐熔金属氧化物载体,例如氧化铝载体材料,也称为“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”,通常表现出超过 $60\text{m}^2/\text{g}$ 的BET表面积,通常高达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。这种活性氧化铝通常是氧化铝的 γ 相和 δ 相的混合物,但也可含有大量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。“BET表面积”具有用于通过 N_2 吸附测定表面积的Brunauer, Emmett, Teller方法的通常的含义。理想地,活性氧化铝的比表面积为 $60\text{--}350\text{m}^2/\text{g}$,通常为 $90\text{--}250\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0077] 在一些实施方案中,耐熔金属氧化物可含有硫,独立于于本文所述的催化剂组合物中包含的含S组分。含硫的耐熔金属氧化物载体的实例包括二氧化钛,氧化铝。在其他实例中,不同等级的二氧化钛可含有不同量的硫并且也可以不含硫。耐熔金属氧化物载体中存在的硫的量可以变化,但通常为约0.1重量%至约3重量%,相对于耐熔金属氧化物载体的重量,以 SO_2 、S或其组合测量。

[0078] 在一些实施方案中,存在于耐熔金属氧化物载体中并浸渍到金属耐熔氧化物载体上的硫的总量为约0.1重量%至约20重量%,相对于最终浸渍的耐熔金属氧化物载体的重量。耐熔载体上S的实际形式可以是任何数量的含S化合物,例如 SO_4 , SO_3 , SO_2 , S或其组合。

[0079] 在一些实施方案中,耐熔金属氧化物载体在用含S化合物浸渍之前固有地基本上不含硫。

[0080] 在一些实施方案中,这种催化剂组合物是新鲜的,并且在实施方案中,这种催化剂是老化的。

[0081] 基质

[0082] 根据一个或多个实施方案,DOC组合物的基质可以由通常用于制备汽车催化剂的任何材料构成,通常包含金属或陶瓷蜂窝结构。基质通常提供多个壁表面,DOC洗涂组合物施加并粘附在其上,从而用作催化剂组合物的载体。

[0083] 示例性金属基质包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢以及其中铁是实质或主要组分的其他合金。这种合金可含有镍、铬和/或铝中的一种或多种,这些金属的总量可有利地包含合金的至少15重量%,例如10-25重量%铬,3-8重量%铝,至多20重量%镍。合金还可含有少量或痕量的一种或多种其他金属,例如锰,铜,钒,钛等。金属载体的表面可以在高温(例如 1000°C 和更高)下被氧化,以在基质的表面上形成氧化物层,从而改进合金的耐腐蚀性并促进洗涂层与金属表面的粘附。

[0084] 用于构造基质的陶瓷材料可包括任何合适的耐熔材料,例如堇青石,莫来石,堇青石- α 氧化铝,氮化硅,锆莫来石,锂辉石,氧化铝-二氧化硅氧化镁,硅酸锆,硅线石,硅酸镁,锆石,透锂长石, α 氧化铝,硅铝酸盐等。

[0085] 可以使用任何合适的基质,例如整体式流通基质,其具有多个从基质的入口面到出口面延伸的细的平行气流通道,使得通道对流体流动开放。从入口到出口基本上是直线路径的通道由壁限定,催化材料作为洗涂层涂覆在该壁上,使得流过通道的气体与催化材料接触。整体式基质的流动通道是薄壁通道,其可具有任何合适的截面形状,例如梯形,矩形,正方形,正弦形,六边形,椭圆形,圆形等。这种结构可以包含约60至约1200或更多个气

体入口开孔(即“孔道”)每平方英寸截面积(cps i),更通常约300至600cps i。流通基质的壁厚可以变化,典型的范围在0.002和0.1英寸之间。代表性的市售流通基质是堇青石基质,其具有400cps i和6密耳壁厚,或600cps i和4密耳壁厚。然而,应该理解,本发明不限于特定的基质类型、材料或几何形状。

[0086] 在替代实施方案中,基质可以是壁流式过滤器基质,其中各通道在基质主体的一端用无孔塞子封闭,其中交替的通道在相对的端面处被封闭。这要求气体流过壁流式过滤器基质的多孔壁到达出口。此类基质可含有至多约700或更高的cps i,例如约100至400cps i,更通常约200至约300cps i。孔道的截面形状可以如上所述变化。壁流式过滤器基质通常具有0.002至0.1英寸的壁厚。代表性的市售壁流式基质由多孔堇青石构成,其实例具有200cps i和10密耳壁厚或300cps i,8密耳壁厚,壁孔隙率为45-65%。其他陶瓷材料如钛酸铝、碳化硅和氮化硅也用作壁流式过滤器基质。然而,应该理解,本发明不限于特定的基质类型、材料或几何形状。注意,在基质是壁流式过滤器基质的情况下,除了设置在壁的表面上之外,本文所述的DOC组合物可渗透到多孔壁的孔结构中(即,部分或完全堵塞孔开口)。

[0087] 图1和2示出了涂有本文所述的DOC洗涤组合物的流通基质形式的示例性基质2。参照图1,示例性基质2具有圆柱形状和圆柱形外表面4,上游端面6和相应的下游端面8,其与端面6相同。基质2在其中形成有多个细的平行的气流通道10。如图2所示,流动通道10由壁12形成并从上游端面6到下游端面8延伸通过载体2,通道10不受阻碍,以允许流体(例如气流)经由其气流通道10纵向流过载体2。如在图2中更容易看到的那样,壁12的尺寸和构造使得气流通道10具有基本规则的多边形形状。如所示,如果需要,可以将洗涤组合物以多个不同的层应用。在所示的实施方案中,洗涤层由粘附到载体构件的壁12的独立的底部洗涤层14和涂覆在底部洗涤层14上的第二独立的顶部洗涤层16组成。本发明可以实践为一个或多个(例如,2、3或4个)洗涤层而限于所示的双层实施方案,其中DOC催化剂组合物可以存在于顶层和/或底层中。

[0088] 例如,在一个实施方案中,催化剂制品包含多个层,各层具有不同的组成。底层(例如,图2的层14)可包含DOC催化剂组合物,其包含PGM组分,基本上不存在含硫组分,顶层(例如,图2的层16)可包含本发明DOC催化剂组合物,其包含铂组分和含硫组分,与一种或多种氧化铝粘合剂和沸石混合。各层中DOC催化剂组合物的相对量可以变化,示例性双层涂层包含在底层(邻近基质表面)中约40-90重量%的含有PGM组分的DOC催化剂组合物的总重量,和在顶层中约10-60重量%的含有PGM组分和含S组分的所公开DOC催化剂组合物的总重量。

[0089] 在一些实施方案中,相同的基质以轴向分区构型用包含在独立的洗涤浆料中的至少两种催化剂组合物涂覆(例如,在相同的载体基质上分区)。例如,用一种催化剂组合物的洗涤浆料和另一种催化剂组合物的洗涤浆料涂覆相同的基质,其中每种催化剂组合物是不同的。参照图8,这可以更容易理解,其示出了第一洗涤区域24和第二洗涤区域26沿着载体基质22的长度并排设置的实施方案。具体实施方案的第一洗涤区域24从载体基质22的入口端25延伸至载体基质22的长度的约5%至约95%。第二洗涤区域26从载体基质22的出口27延伸至载体基质22的总轴向长度的约5%至约95%。

[0090] 在一些实施方案中,将DOC和CSF催化剂组合物分区到相同的载体基质上。例如,返回参照图8,第一洗涤区域24代表本文公开的DOC组合物的催化剂组合物。在这样的实施方

案中,第二洗涤区域26包括与区域24并排设置的从载体基质22的出口27延伸的CSF组件。

[0091] 在其他实施方案中,将两种不同的DOC催化剂组合物分区在同一基质上。例如,第一DOC催化剂组合物是根据本发明的DOC组合物,第二DOC催化剂组合物包含第二耐熔金属氧化物载体、PGM并且基本上不含沸石和含硫组分,如图8所示。在另外的实施方案中,使用三种或更多种不同的催化剂组合物对相同的基质进行分区。

[0092] 在描述洗涤或催化金属组分或组合物的其它组分的量时,使用单位-组分重量每单位体积载体基质是方便的。因此,单位,克/立方英寸(“g/in³”)和克/立方英尺(“g/ft³”)在本文中用于表示组分重量每体积基质,包括基质的空隙空间的体积。有时也使用其他单位-重量每体积,例如g/L。DOC组合物(包括浸渍的含硫组分、浸渍的Pt组分和载体材料)在载体基质如整体式流通基质上的总负载量通常为约0.5至约6g/in³,更通常为约1至约5g/in³。不含载体材料的Pt组分(即仅铂组分)的总负载量通常为约2至约200g/ft³。不含载体材料的含硫组分的总负载量(例如,仅以SO₂测量)通常为约2至约250g/ft³。应注意,这些重量每单位体积通常通过在使用催化剂洗涤组合物处理之前和之后称量催化剂基质来计算,由于处理过程涉及在高温下干燥和煅烧催化剂基质,因此这些重量代表基本上不含溶剂的催化剂涂层,因为洗涤浆料的基本上所有水都被除去了。

[0093] 制备DOC组合物的方法

[0094] 双组分浸渍的耐熔金属氧化物材料的制备通常包括用溶液形式的Pt组分前体和含硫组分前体浸渍颗粒形式的耐熔金属氧化物载体材料,其中两种前体在相同的溶液或单独的溶液中。铂组分和含硫组分可以同时或分别浸渍,并且可以使用初湿技术浸渍在相同的载体颗粒或单独的载体颗粒上。

[0095] 通常用于合成非均相材料的初湿浸渍技术,也称为毛细管浸渍或干浸渍。通常,将金属前体溶解在水溶液或有机溶液中,然后将含金属的溶液加入到含有与添加的溶液体积相同的孔体积的催化剂载体中。毛细管作用将溶液吸入载体的孔中。添加超过载体孔体积的溶液导致溶液转移从毛细管作用过程变为扩散过程,这慢得多。然后可以将催化剂干燥并煅烧以除去溶液中的挥发性组分,将金属沉积在催化剂表面上。

[0096] 在铂组分前体的水溶液的制备中,使用铂组分的铂组分盐,例如硝酸铂,四氨合铂(tetraamine platinum),氯化铂,乙酸铂或其组合。

[0097] 在含硫组分的水溶液的制备中,使用含硫前体如硫酸铵,硫酸铁,硫酸锰,硫酸钡,硫化铵,过硫酸铵,硫酸锡,硫酸铜,硫酸镁或其组合。在一些实施方案中,测得的含硫组分前体的水溶解度为至少50g/100mL水。

[0098] 在一些实施方案中,浸渍的耐熔金属氧化物载体的制备需要含有铂组分前体、含硫组分前体和耐熔金属氧化物载体的含水混合物。在这样的实施方案中,两种前体同时与耐熔金属氧化物载体颗粒接触。

[0099] 在进一步的实施方案中,含有铂组分前体和含硫组分前体的水溶液在与耐熔金属氧化物载体接触之前预先制备(例如通过预混两种组分)以进行浸渍。

[0100] 在其他实施方案中,将铂组分和含硫组分分别浸渍在相同的耐熔金属氧化物载体上。例如,在一个实施方案中,首先将铂组分浸渍到耐熔金属氧化物载体上以形成铂浸渍的耐熔金属氧化物载体。当暴露于含硫前体组分的溶液时,可以进一步改性这种载体,以允许含硫组分另外浸渍到已经浸渍的耐熔金属氧化物载体上,以产生本文所述的双组分浸渍的

耐熔金属氧化物材料。

[0101] 在另一个实施方案中,首先将含硫组分浸渍到耐熔金属氧化物载体上以形成含硫组分浸渍的耐熔金属氧化物载体。在暴露于铂组分前体的溶液时进一步改性该载体,以允许铂组分另外浸渍到已浸渍的耐熔金属氧化物载体上,以产生本文所述的双组分浸渍的耐熔氧化物材料。

[0102] 在用铂组分前体溶液和含硫组分前体溶液或两种溶液处理载体颗粒之后,将浸渍的载体颗粒干燥,例如通过在升高的温度(例如,100-150°C)下热处理颗粒一段时间(例如1-3小时),然后煅烧以将铂组分和含硫组分转化为更具催化活性的形式。示例性的煅烧方法包括在空气中在约400-550°C的温度下热处理1-3小时。可以根据需要重复上述过程以达到所需的铂组分和含硫组分浸渍水平。所得材料可以干粉或浆料形式储存。

[0103] 基质涂覆方法

[0104] 上述催化剂组合是含有浸渍在其中的铂组分和含硫组分的载体颗粒的形式,并且通常与水混合形成浆料,用于涂覆催化剂基质,例如蜂窝型基质。除催化剂颗粒外,浆料可任选地含有粘合剂(例如氧化铝),储烃(HC)组分(例如沸石),水溶性或水分散性稳定剂(例如乙酸钡),促进剂(例如硝酸镧),缔合增稠剂和/或表面活性剂(包括阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂)。有利的是避免向浆料中添加酸以避免形成离解的铂离子或相关金属物种,其可能导致催化剂材料内的合金化。因此,在某些实施方案中,用于涂覆基质的浆料可以基本上或完全不含酸。浆料的典型pH范围为约2至约4。

[0105] 任选地,如上所述,浆料可含有一种或多种储烃(HC)组分,用于吸附烃(HC)。可以使用任何已知的储烃材料,例如微孔材料如沸石或类沸石材料。优选地,储烃材料是沸石。沸石可以是天然或合成沸石,例如八面沸石,菱沸石,斜发沸石,丝光沸石,硅沸石(silicalite),沸石X,沸石Y,超稳定沸石Y,ZSM-5沸石,钾沸石或β沸石。优选的沸石吸附剂材料具有高的二氧化硅与氧化铝比。沸石的二氧化硅/氧化铝摩尔比可以为至少约25:1,优选至少约50:1,有用范围为约25:1至1000:1,50:1至500:1,和25:1至300:1。优选的沸石包括ZSM,Y和β沸石。特别优选的吸附剂可以包括美国专利No.6,171,556中公开的类型β沸石,其全部内容通过引用并入本文。当存在时,沸石或其他储烃组分通常以约0.05g/in³至约1g/in³的量使用。

[0106] 当存在时,氧化铝粘合剂通常以约0.05g/in³至约1g/in³的量使用。氧化铝粘合剂可以是例如勃姆石,γ-氧化铝或δ/θ氧化铝。

[0107] 可以研磨浆料以增强颗粒的混合和形成均匀的材料。研磨可以在球磨机、连续研磨机或其他类似设备中完成,浆料的固体含量可以是例如约20-60重量%,更特别是约30-40重量%。在一个实施方案中,研磨后浆料的特征在于D₉₀粒径为约20至约30微米。D₉₀定义为颗粒直径或非球形颗粒的等效直径,其中约90%的颗粒具有较细的颗粒直径,通常通过激光衍射测量。

[0108] 然后使用本领域已知的洗涂技术将浆料涂覆在载体基质上。在一个实施方案中,将载体基质在浆料中浸渍一次或多次或用浆料涂覆。此后,将涂覆的基质在升高的温度(例如,100-150°C)下干燥一段时间(例如1-3小时),然后通过加热,例如在400-600°C下,通常大约10分钟至大约3个小时而煅烧。在干燥和煅烧之后,最终的洗涂层可以被视为基本上无溶剂。

[0109] 在煅烧之后,可以通过计算基质的涂覆和未涂覆重量的差异来确定催化剂负载量。对于本领域技术人员显而易见的是,可以通过改变浆料流变性来改变催化剂负载量。此外,可以根据需要重复涂覆/干燥/煅烧过程以将涂层构建成所需的负载水平或厚度。

[0110] 排放处理系统

[0111] 本发明还提供了一种排放处理系统,其包含本文所述的DOC组合物。本发明的DOC组合物通常用于综合排放处理系统中,其包括一种或多种用于处理柴油机排气排放的另外的组件。例如,排放处理系统可进一步包括催化烟灰过滤器(CSF)组件和/或选择性催化还原(SCR)组件。本发明的柴油氧化催化剂通常位于烟灰过滤器和/或选择性催化还原组件的上游,但是可以改变排放处理系统的各种组件的相对位置。处理系统可以包括其他组件,例如氨氧化材料,另外的微粒过滤组件,NO_x存储和/或捕集组件,以及还原剂注入器。前面列举的组件仅仅是说明性的,不应视为限制本发明的范围。

[0112] CSF可包括涂有洗涂层的基质,该洗涂层含有一种或多种催化剂,用于燃烧捕集烟灰和/或氧化排放的排气流。通常,烟灰燃烧催化剂可以是用于燃烧烟灰的任何已知催化剂。例如,CSF可以用一种或多种高表面积耐熔金属氧化物(例如氧化铝或氧化锆氧化物)催化和/或氧化催化剂(例如氧化铈-氧化锆)复合物用于燃烧未燃烧的烃和在某种程度上颗粒物。烟灰燃烧催化剂可以是包含一种或多种贵金属催化剂(例如铂,钯和/或铑)的氧化催化剂。

[0113] 图3中示出了一种示例性排放处理系统。如所示,含有气态污染物和颗粒物质的排气流经由排气管36从发动机34输送到柴油氧化催化剂(DOC)38,柴油氧化催化剂(DOC)38包括本发明的洗涂组合物。在DOC38中,未燃烧的气态和非挥发性烃(即SOF)和一氧化碳大部分燃烧形成二氧化碳和水。另外,排气流中的NO_x的一部分NO可以在DOC中被氧化成NO₂。接下来,排气流经由排气管40输送到催化烟灰过滤器(CSF)42,其捕集排气流中存在的颗粒物。CSF 42任选地被催化用于被动或主动烟灰再生。在通过CSF 42除去颗粒物之后,排气流经由排气管44输送到下游选择性催化还原(SCR)催化剂组件46,用于进一步处理和/或转化NO_x。

[0114] DOC 38不需要作为分开的组件存在(例如DOC和CSF),而是可以与另一系统组件如CSF 42相关联,其中催化组合物以分区或分层构型应用于单个载体基质。

[0115] DOC 38可以放置在紧密连结(close-coupled)的位置。紧密连结的催化剂靠近发动机放置,使它们能够尽快达到反应温度。在具体的实施方案中,紧密连结的催化剂放置在发动机的三英尺内,更具体地,发动机的一英尺内,甚至更具体地,距发动机小于六英寸。紧密连结的催化剂通常直接与排气歧管连接。由于它们非常靠近发动机,因此紧密连结的催化剂优选在高温下稳定。

[0116] 实验

[0117] 通过以下实施例更全面地说明本发明的各方面,所述实施例用于说明本发明的某些方面,而不应解释为对其的限制。

[0118] 实施例1:催化剂参比样品1的制备

[0119] 使用标准的初湿程序,用Pt-胺溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅-氧化铝载体,其BET表面积为约160至200m²/g,孔体积为0.8至0.9cc/g,目标Pt浓度为1.1重量%。二氧化硅-氧化铝载体具有约95%的氧化铝和5%的二氧化硅,并且没有硫(S)(即<

0.1重量%)。将Pt浸渍的粉末置于去离子水(固体含量30重量%)中,如果需要,通过加入乙酸将pH降至2至4。使用球磨机将浆料研磨至 D_{90} 小于 $10\mu\text{m}$ 的粒径。将二氧化硅粘合剂加入浆料中并充分混合。

[0120] 接下来,将研磨的浆料涂覆到1”Dx3”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的 H_2O 吸附确定)。将芯在 120°C 下干燥4小时,然后放入烘箱中在空气中在 500°C 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0121] 必要时重复该涂覆过程以获得 $20\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 的所需负载量。

[0122] 实施例2:催化剂样品3的制备

[0123] 使用标准初湿程序,用硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅-氧化铝载体,其BET表面积为约 160 至 $200\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 0.8 至 $0.9\text{cc}/\text{g}$,目标硫浓度为 1.4 重量%。二氧化硅-氧化铝载体具有 95% 的氧化铝和 5% 的二氧化硅,并且没有硫(即 <0.1 重量%)。将硫浸渍的粉末在 120°C 下干燥8小时。接下来,使用标准初湿程序,用Pt-胺溶液浸渍上述干燥粉末,目标Pt浓度为 1.1 重量%。

[0124] 将Pt/硫浸渍的粉末置于去离子水(固体含量30重量%)中,如果需要,通过加入乙酸将pH降至约2至4。使用球磨机将浆料研磨至 D_{90} 小于 $10\mu\text{m}$ 的粒径。将二氧化硅粘合剂加入浆料中并充分混合。

[0125] 将研磨的浆料涂覆到1”Dx3”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的 H_2O 吸附确定)。将芯在 120°C 下干燥4小时,然后放入烘箱中在空气中在 500°C 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0126] 必要时重复该涂覆过程以获得 $20\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 的所需负载量。

[0127] 实施例3:催化剂参比样品2的制备

[0128] 用Pt-胺溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅(Si)涂覆的钛(Ti)载体,其BET表面积为约 70 至 $90\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 0.8 至 $0.9\text{cc}/\text{g}$ 。Si-Ti载体具有 $>80\%$ 的氧化钛和 $>15\%$ 的二氧化硅,并且没有S(即 $<0.1\%$)。将粉末在 120°C 下干燥4小时,然后放入烘箱中在空气中在 500°C 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0129] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约40重量%)。使用球磨机将浆料研磨至 D_{90} 小于 $15\mu\text{m}$ 的粒径。将Al-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1”Dx3”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的 H_2O 吸附确定)。将芯在 120°C 下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在 500°C 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0130] 必要时重复该涂覆过程以获得 $20\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 的所需负载量。

[0131] 实施例4:催化剂样品4的制备

[0132] 使用标准的初湿程序,用硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅涂覆的钛载体,其BET表面积为约70至90 m^2/g ,孔体积为0.8至0.9 cc/g ,目标硫浓度为约1重量%。将粉末在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥8小时。将干燥的硫/Si-Ti粉末用Pt-胺溶液浸渍。将Pt浸渍的粉末在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0133] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约30重量%)。使用球磨机将浆料研磨至 D_{90} 小于15 μm 的粒径。将Si-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1” $\text{Dx}3$ ”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的 H_2O 吸附确定)。将芯在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0134] 必要时重复该涂覆过程以获得20 $\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 的所需负载量。

[0135] 实施例5:催化剂样品5的制备

[0136] 使用标准的初湿程序,用过二硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅涂覆的钛载体,其BET表面积为约70至90 m^2/g ,孔体积为0.8至0.9 cc/g ,目标硫浓度为约1重量%。将样品在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥8小时。将干燥的S/Si-Ti粉末用Pt-胺溶液浸渍。将所得粉末在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0137] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约30重量%)。使用球磨机将浆料研磨至 D_{90} 小于15 μm 的粒径。将Si-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1” $\text{Dx}3$ ”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的 H_2O 吸附确定)。将芯在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0138] 必要时重复该涂覆过程以获得20 $\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 的所需负载量。

[0139] 实施例6:催化剂样品6的制备

[0140] 使用标准的初湿程序,用硫化铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅涂覆的钛载体,其BET表面积为约70至90 m^2/g ,孔体积为0.8至0.9 cc/g ,目标硫浓度为约1重量%。将所得样品在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥8小时。接下来,将干燥的S/Si-Ti粉末用Pt-胺溶液浸渍。将粉末在120 $^\circ\text{C}$ 下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0141] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约30重量%)。使用球磨机将浆料研磨至 D_{90} 小于15 μm 的粒径。将Si-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1” $\text{Dx}3$ ”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固

体浓度和基质的H₂O吸附确定)。将芯在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0142] 可以根据需要重复该涂覆过程以实现20g/ft³Pt的所需负载。

[0143] 实施例7:催化剂样品7的制备

[0144] 使用标准的初湿程序,用硫酸铵和硫酸锰((NH₄)₂SO₄(MnSO₄))1:1重量%比的溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅涂覆的钛载体,其BET表面积为约70至90m²/g,孔体积为0.8至0.9cc/g,目标硫浓度为约1重量%。将样品在120℃下干燥8小时。将干燥的S/Si-Ti粉末用Pt-胺溶液浸渍。将所得粉末在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0145] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约30重量%)。使用球磨机将浆料研磨至D₉₀小于15μm的粒径。将Si-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1”Dx3”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的H₂O吸附确定)。将芯在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0146] 可以根据需要重复该涂覆过程以实现20g/ft³Pt的所需负载。

[0147] 实施例8:催化剂样品8的制备

[0148] 使用标准的初湿程序,用硫酸铁铵((NH₄)₂Fe(SO₄)₂)溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅涂覆的钛载体,其BET表面积为约70至90m²/g,孔体积为0.8至0.9cc/g,目标S浓度为约1重量%。将样品在120℃下干燥8小时。将干燥的S/Si-Ti粉末用Pt-胺溶液浸渍。将粉末在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0149] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约30重量%)。使用球磨机将浆料研磨至D₉₀小于15μm的粒径。将Si-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1”Dx3”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的H₂O吸附确定)。将芯在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0150] 可以根据需要重复该涂覆过程以实现20g/ft³Pt的所需负载。

[0151] 实施例9:催化剂样品9的制备

[0152] 使用标准的初湿程序,用硫酸铟(In₂(SO₄)₃)溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅涂覆的钛载体,其BET表面积为约70至90m²/g,孔体积为0.8至0.9cc/g,目标硫浓度为约1重量%。将样品在120℃下干燥8小时。将干燥的S/Si-Ti粉末用Pt-胺溶液浸渍。将粉末在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0153] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水中(固体含量为约30重量%)。使用球磨机将浆料研磨至D₉₀小于15μm的粒径。将Si-粘合剂加入研磨的浆料中。将最终的浆料涂覆到1”Dx3”L陶

瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的H₂O吸附确定)。将芯在120℃下干燥1小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0154] 可以根据需要重复该涂覆过程以实现20g/ft³Pt的所需负载。

[0155] 实施例10:催化剂参比样品10的制备

[0156] 使用标准的初湿程序,用Pt-胺溶液浸渍来自商业供应商的高表面积二氧化硅-氧化铝载体,其BET表面积为约160至200m²/g,孔体积为0.8至0.9cc/g,目标Pt浓度为0.6重量%。二氧化硅-氧化铝载体具有>98%的氧化铝和>1%的二氧化硅,并且没有硫(即<0.1%)。将Pt浸渍的粉末在120℃下干燥,然后在500℃下煅烧1小时。

[0157] 将Pt浸渍的粉末置于去离子水(固体含量40重量%)中,并通过加入乙酸将pH降至4至4.5。使用球磨机将浆料研磨至D₉₀小于10μm的粒径。将氧化铝粘合剂加入浆料中并充分混合。

[0158] 将研磨的浆料涂覆到1”Dx3”L陶瓷蜂窝芯上,其孔道密度为400个孔道每平方英寸。将整个陶瓷芯浸入浆料中,直到基质通道中没有气泡残留。然后将芯从浆料中取出并摇动以从芯中除去过量浆料。使用气刀将剩余的过量浆料从通道中吹出,直到所有通道都是清洁的并且芯为所需的重量(由浆料的固体浓度和基质的H₂O吸附确定)。

[0159] 将芯在120℃下干燥4小时,然后放入烘箱中在空气中在500℃下煅烧1小时。将样品在空气中冷却直至达到室温。

[0160] 必要时重复该涂覆过程以获得20g/ft³Pt的所需负载量。

[0161] 实施例11:催化剂样品1-10在反应器中的性能测试

[0162] 试样是新鲜的或老化的,其中新鲜样品按原样测试,无需进一步处理;老化样品经历老化过程,其中样品在550℃的入口温度下放置在发动机中100小时,以模拟车辆上催化剂的寿命。

[0163] 进行性能评价,其中活性测量在反应器中以模拟的世界协调瞬态循环(World Harmonized Transient Cycles,WHTC)进行,温度曲线类似于Euro-5重型柴油车辆。

[0164] 图4显示了一些结果,其中呈现的数据显示Pt在二氧化硅-氧化铝上和Pt在具有(NH₄)₂SO₄的二氧化硅-氧化铝上的新鲜样品的比较,这说明了将(NH₄)₂SO₄添加到Si-Al载体上的益处。

[0165] 图5中对Pt在二氧化硅-钛上和Pt在具有各种硫化合物的二氧化硅-钛上的催化剂样品的另外的比较研究表明,最好的硫化合物是(NH₄)₂S。

[0166] 接下来的实施例说明了将金属硫酸盐添加到催化剂中的益处,以实现有效的NO₂性能提高。例如,图6显示了Pt在二氧化硅-钛上和Pt在具有Mn、Fe、In-硫酸盐化合物的二氧化硅-钛上的新催化剂样品的比较研究。结果表明仅具有Mn-硫酸盐的催化剂样品具有提高NO₂性能的潜力。

[0167] 还研究了190℃下的NO₂值作为催化剂筛选标准,图7A-8显示了使用一些S-化合物的在190℃下的NO₂性能提高的益处。

[0168] 图7A显示了Pt在二氧化硅-钛上和Pt在具有各种S-化合物的二氧化硅-钛上的催

化剂样品的比较研究的数据,而图7B显示了Pt在二氧化硅-钛上和Pt在具有各种S-化合物的二氧化硅-钛上的老化催化剂样品的比较数据。在发动机测功机中将样品在550℃下老化100小时后,结果与新鲜样品的观察结果相似,尽管益处较小。

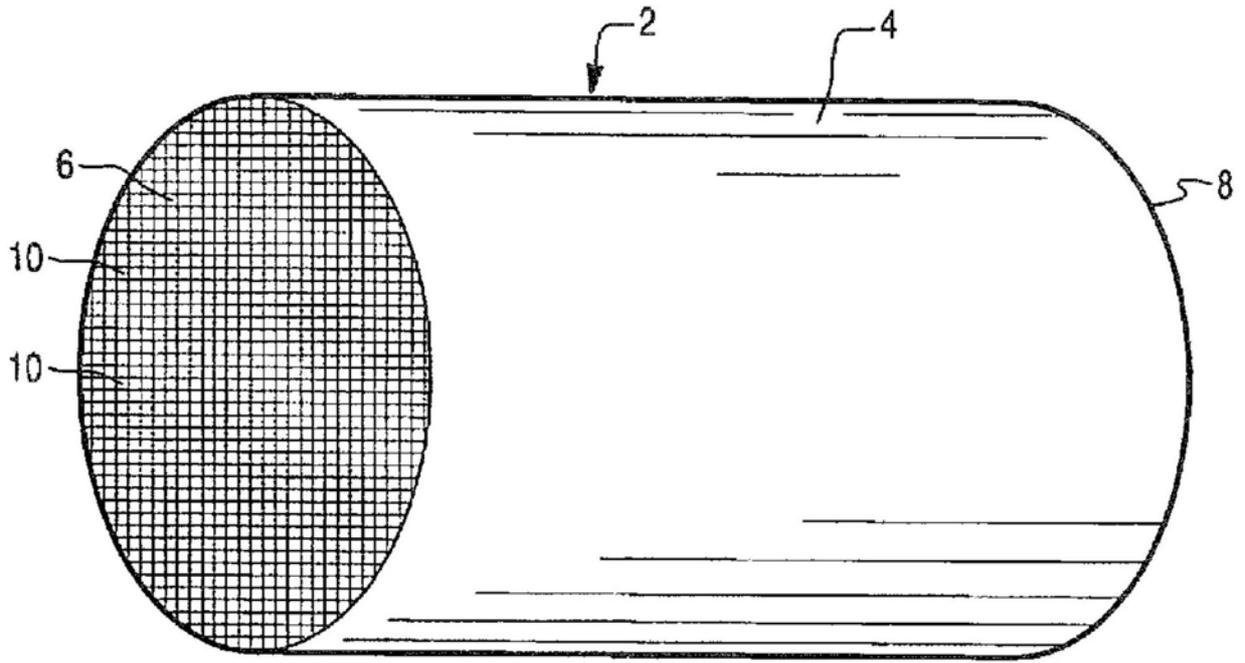


图1

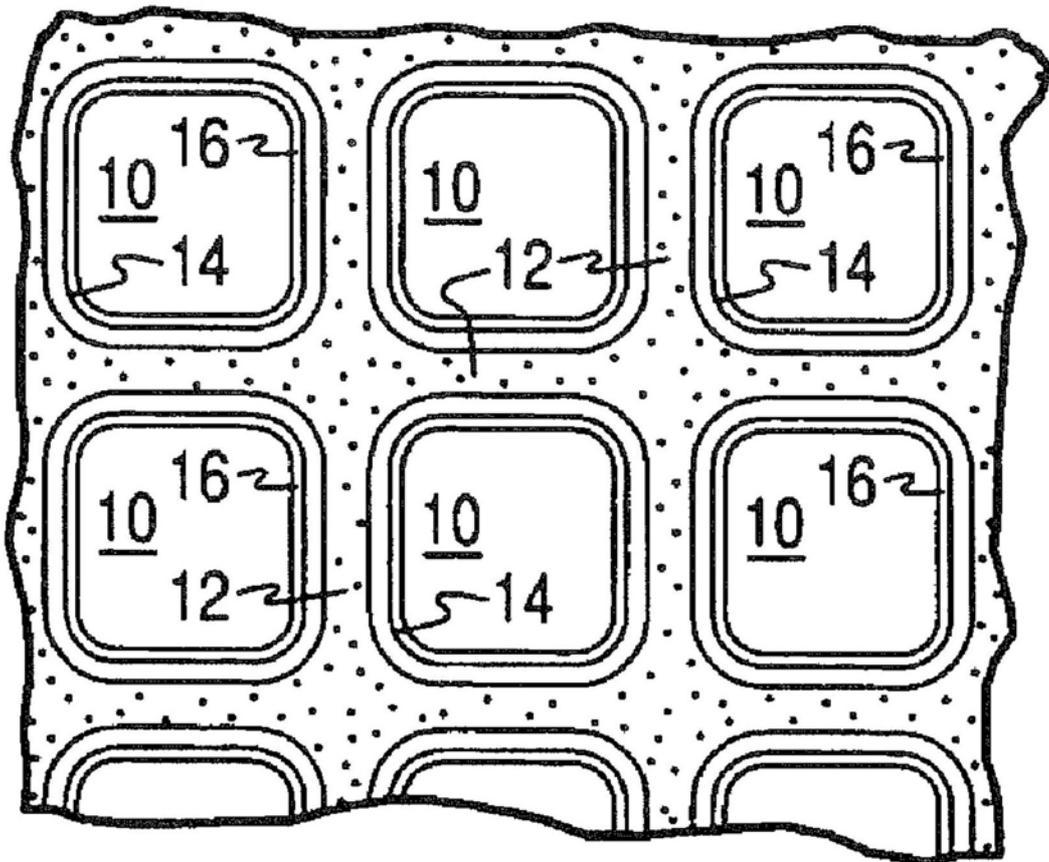


图2

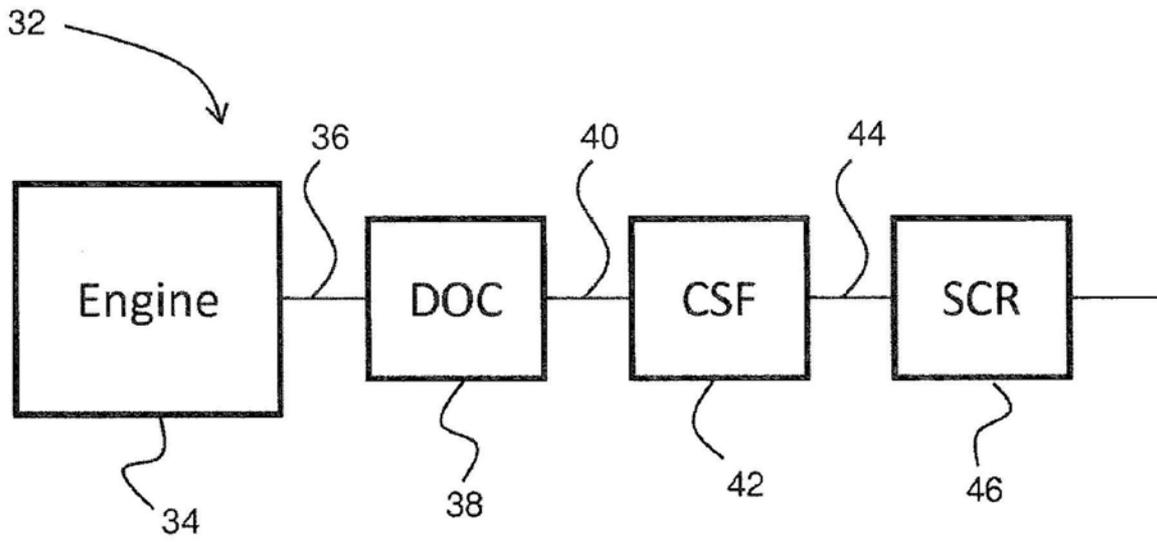


图3

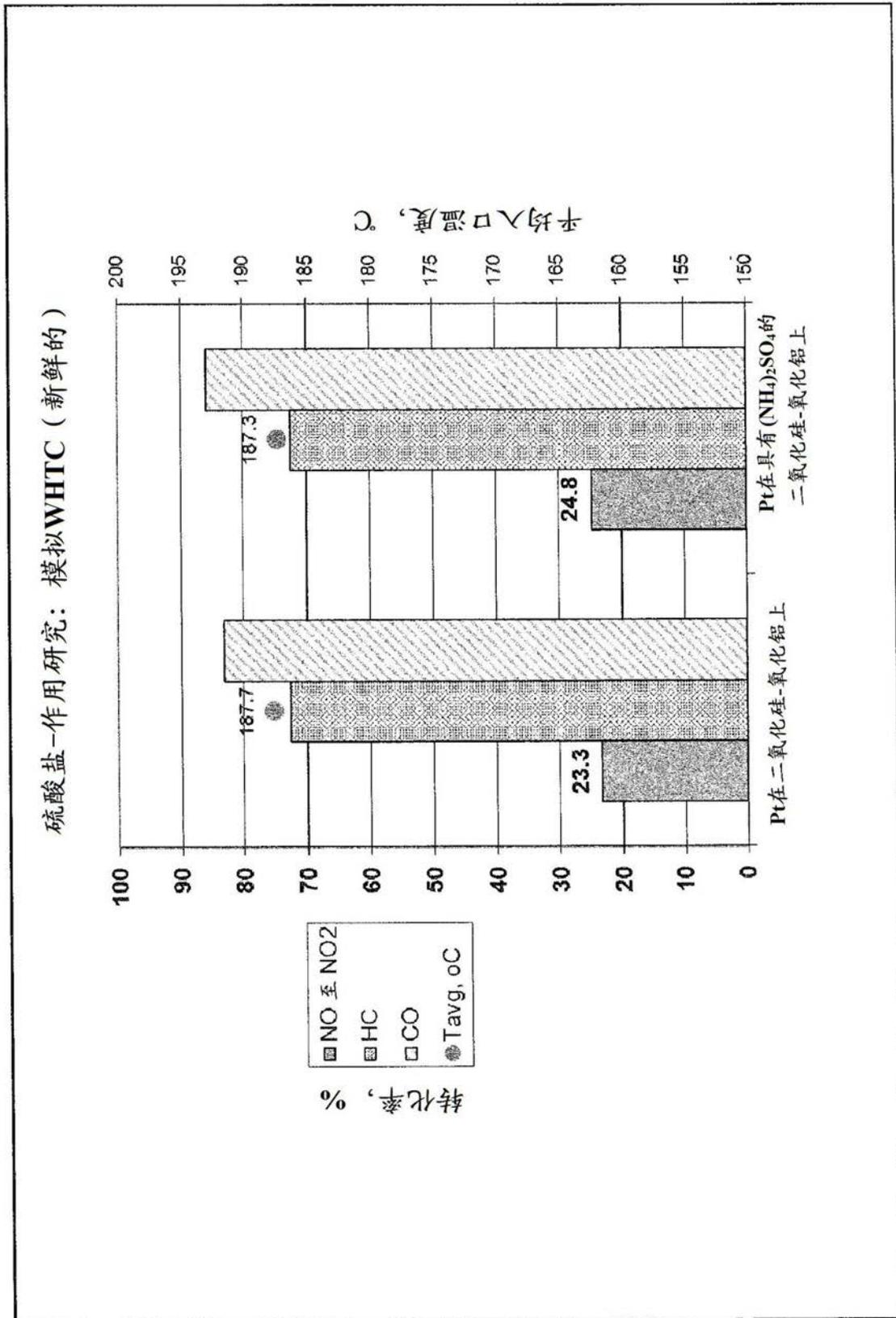


图4

S-作用研究：模拟WHTC（新鲜的）

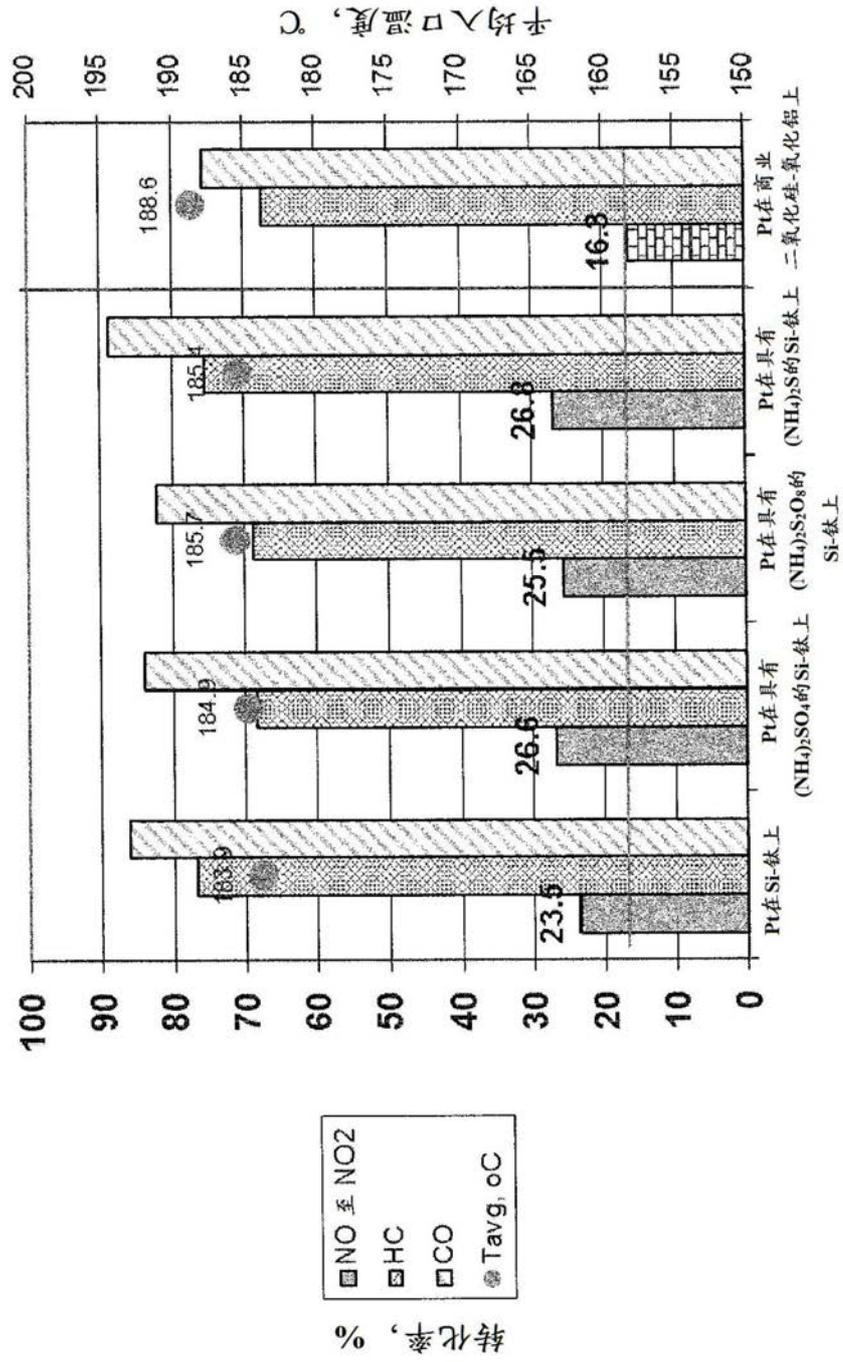


图5

硫酸盐-作用研究：模拟WHTC（新鲜的）

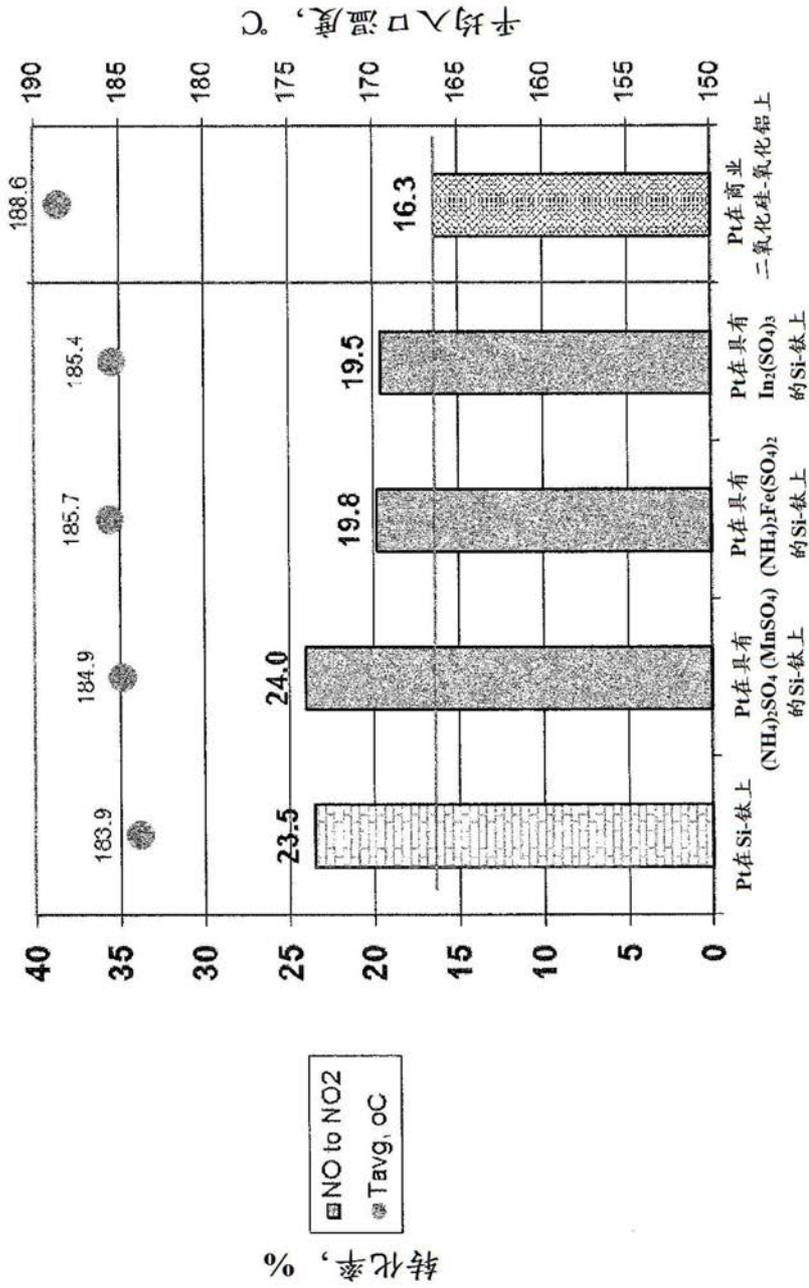


图6

S-作用: NO₂ @190°C (新鲜的)

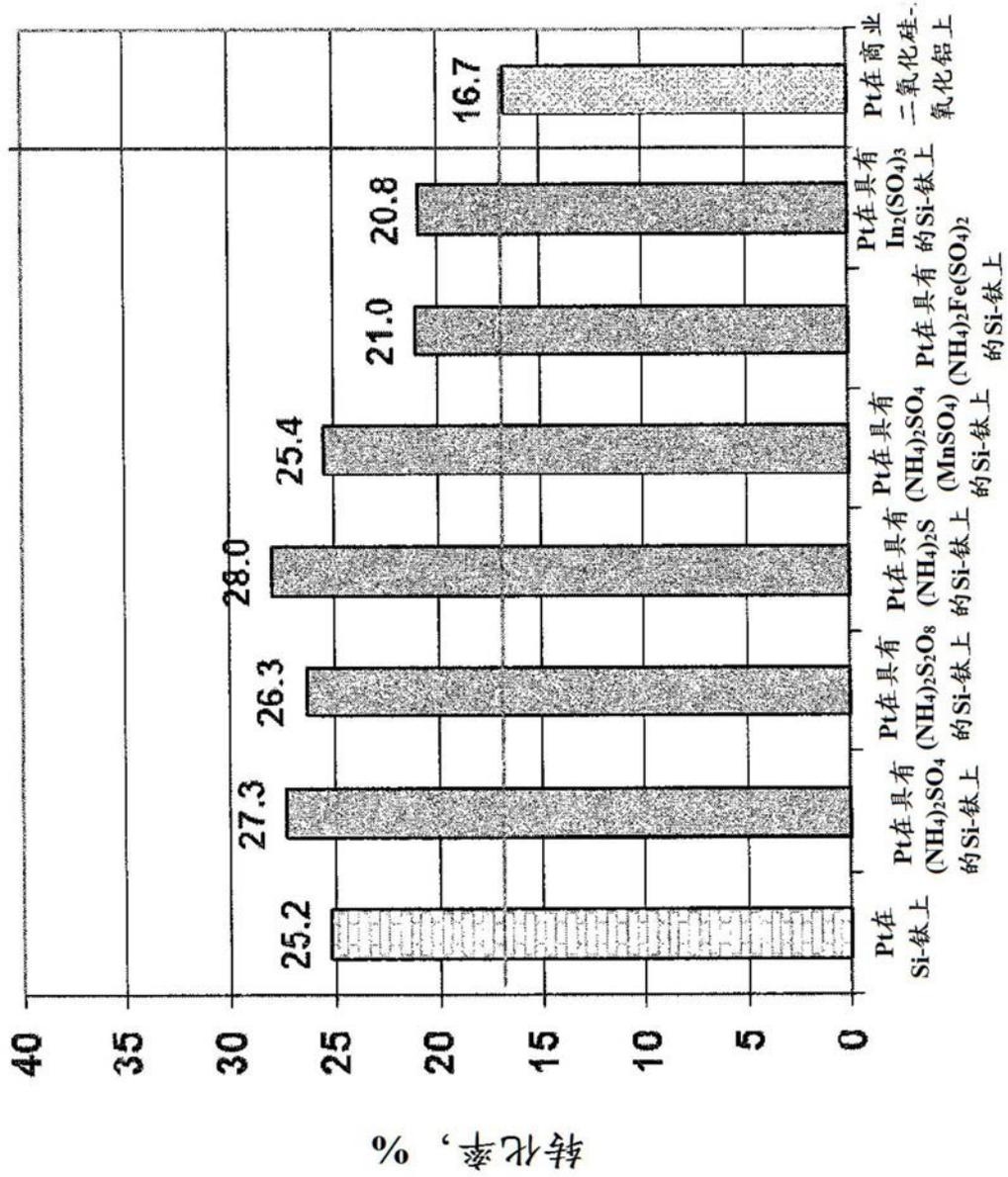


图7A

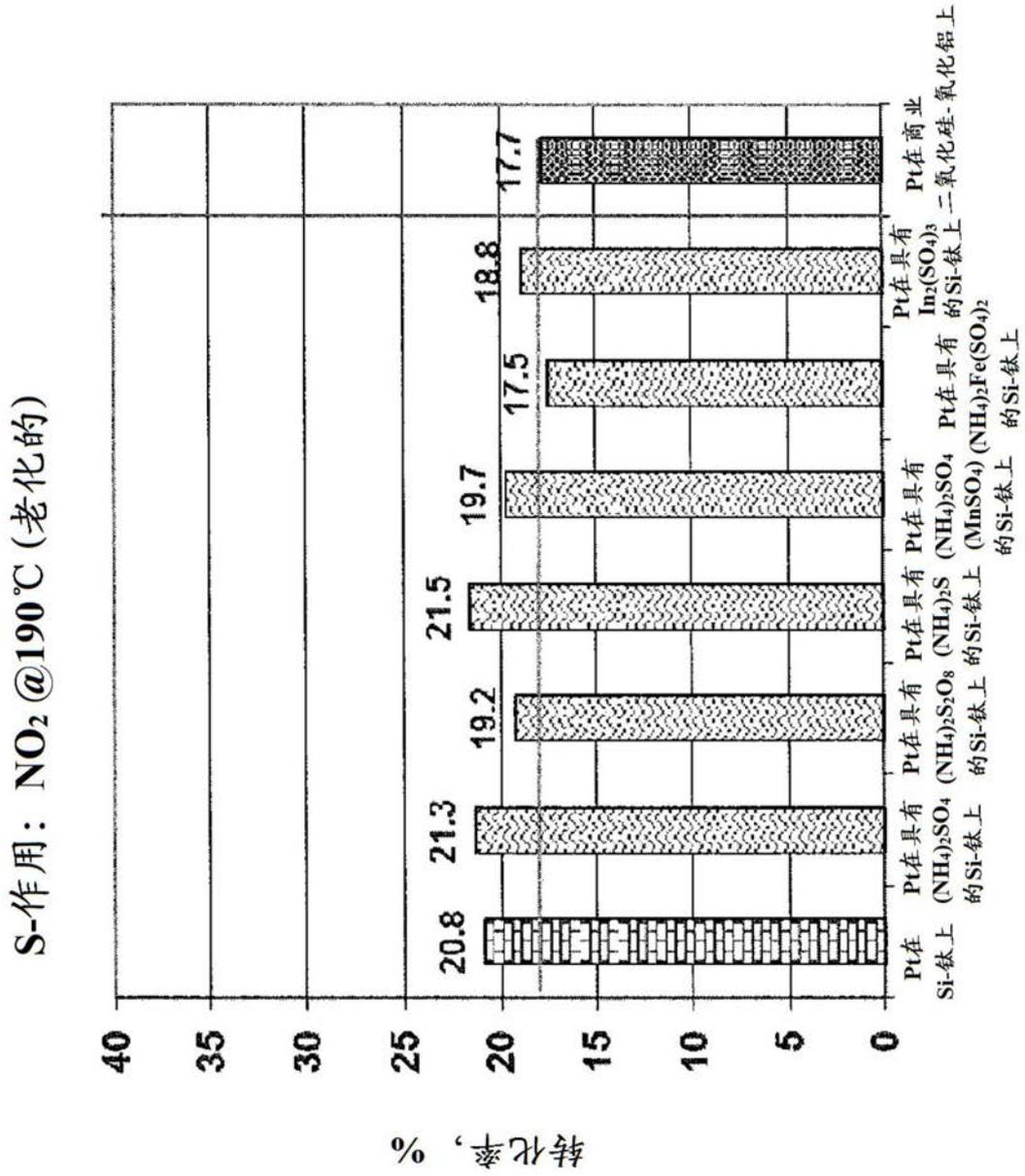


图7B

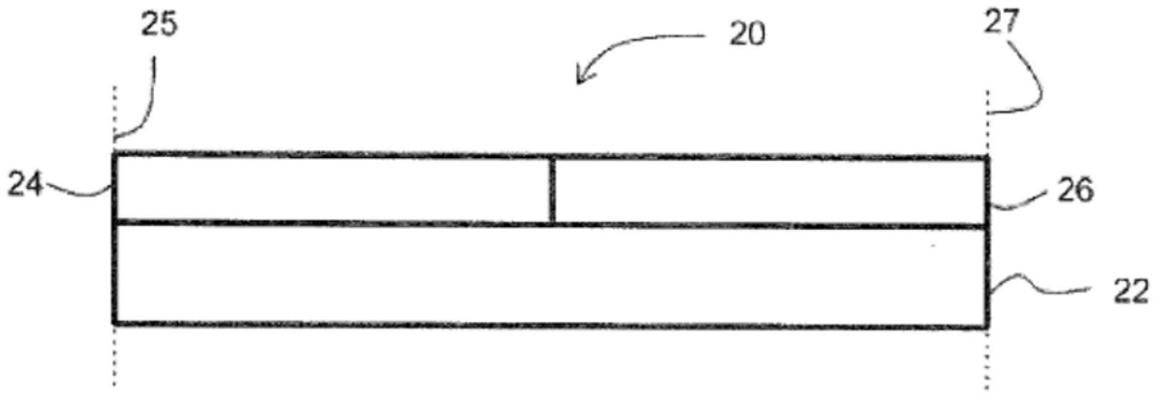


图8