



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105916580 A

(43)申请公布日 2016.08.31

(21)申请号 201480068399.5

(22)申请日 2014.12.15

(30)优先权数据

14/107,781 2013.12.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/070360 2014.12.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/095058 EN 2015.06.25

(71)申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 S·孙 S·A·罗斯 K·杜穆布亚

S·斯蒂贝尔斯 C·赞贝尔

O·格拉克 A·桑德曼

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51)Int.Cl.

B01J 29/068(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

B01J 23/42(2006.01)

B01J 23/10(2006.01)

B01J 35/04(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

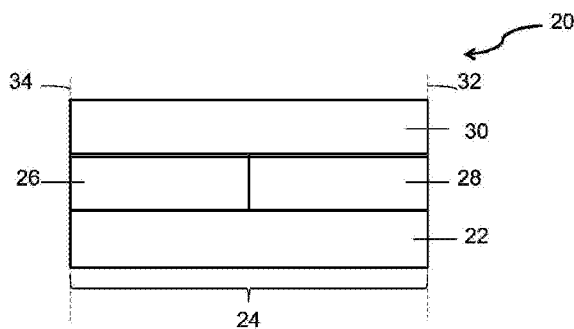
权利要求书2页 说明书20页 附图4页

(54)发明名称

含锰的柴油氧化催化剂

(57)摘要

本发明涉及用于处理来自柴油发动机的废气排放物的氧化催化剂复合材料、方法和体系。更特别是,描述了氧化催化剂复合材料,其包含:第一种载体涂料,其含有沸石、Pt和含锰的第一种耐火金属氧化物载体;第二种载体涂料,其含有第二种耐火金属氧化物载体、Pt组分和Pd组分;和第三种载体涂料,其含有钨和稀土氧化物组分。



1. 一种氧化催化剂复合材料,其用于减少来自稀燃发动机的废气排放物,其包含:
载体基材,其具有长度、入口端和出口端,在载体上的氧化催化剂催化材料,其中氧化催化剂催化材料包含:

第一种载体涂料,其含有沸石、Pt和含Mn的第一种耐火金属氧化物载体;

第二种载体涂料,其含有第二种耐火金属氧化物载体、铂(Pt)组分和钯(Pd)组分,其中Pt:Pd的比率在约10:1至1:10的范围内;和

第三种载体涂料,其含有钯和稀土氧化物组分,第三种载体涂料是基本上不含铂的;

其中氧化催化剂复合材料能有效地减少烃和一氧化碳,并将稀燃发动机排气中的NO氧化成NO₂。

2. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料还含有钯组分,并且第一种载体涂料的Pt:Pd比率在1:0至10:1的范围内。

3. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料是基本上不含钯的。

4. 权利要求2的氧化催化剂复合材料,其中钯组分的存在量是在约0.1-10g/ft³的范围内。

5. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料的Mn含量是在0.1-20重量%的范围内。

6. 权利要求5的氧化催化剂复合材料,其中Mn含量是在3-10重量%的范围内。

7. 权利要求5的氧化催化剂复合材料,其中Mn是以选自以下的形式存在:具有耐火金属氧化物的含Mn的固溶体,通过浸渍在耐火金属氧化物上表面分散的Mn,和在耐火金属氧化物粒子上的离散氧化锰粒子。

8. 权利要求5的氧化催化剂复合材料,其中Mn是来自可溶性Mn物质或本体氧化锰。

9. 权利要求8的氧化催化剂复合材料,其中Mn物质是选自乙酸锰、硝酸锰、硫酸锰或其组合。

10. 权利要求8的氧化催化剂复合材料,其中本体氧化锰是选自MnO、Mn₂O₃、MnO₂或其组合。

11. 权利要求5的氧化催化剂复合材料,其中第一种耐火金属氧化物含有以下氧化物:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,或其组合。

12. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料含有约10-100g/ft³的Pt组分。

13. 权利要求12的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料还含有约0.1-10g/ft³的Pd组分。

14. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料含有具有6-12元环结构的湿热稳定性沸石,其选自ZSM-5,β沸石,丝光沸石,Y沸石,菱沸石,镁碱沸石,或其组合。

15. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第二种耐火金属氧化物载体含有以下氧化物:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,或其组合。

16. 权利要求15的氧化催化剂复合材料,其中第二种载体涂料含有约10-100g/ft³的Pt组分。

17. 权利要求15的氧化催化剂复合材料,其中第二种载体涂料含有约10-100g/ft³的Pd组分。

18. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料基本上不含钡,并且第二种载体涂料基本上不含沸石。

19. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中第三种载体涂料含有选自以下的稀土氧化物组分:Ce,Nd,Y,Pr,Zr,La,或其组合。

20. 权利要求19的氧化催化剂复合材料,其中稀土氧化物组分含有氧化铈,并且存在量是至少80重量%。

21. 权利要求20的氧化催化剂复合材料,其中氧化铈的存在量是至少99重量%。

22. 权利要求21的氧化催化剂复合材料,其中第三种载体涂料含有负载于稀土氧化物组分上的约10-100g/ft³的Pd组分。

23. 权利要求16的氧化催化剂复合材料,其中Mn分散在选自以下的耐火金属氧化物载体上:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,和其组合。

24. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中催化剂的第一种、第二种和第三种载体涂料可以按照任何组合方式作为层或区域存在于流通型整料基材上。

25. 权利要求24的氧化催化剂复合材料,其中第三种载体涂料涂覆在载体基材上,第二种载体涂料涂覆在第三种载体涂料的顶部上,并且第一种载体涂料涂覆在第二种载体涂料的顶部上。

26. 权利要求24的氧化催化剂复合材料,其中第二种载体涂料涂覆在载体基材的入口端上,第三种载体涂料涂覆在载体基材的出口端上,并且第一种载体涂料涂覆在第二种载体涂料和第三种载体涂料的顶部上。

27. 权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中载体基材含有流通型整料。

28. 一种处理柴油发动机废气流的方法,此方法包括使得废气流与权利要求1的氧化催化剂复合材料接触。

29. 权利要求28的方法,还包括使得废气流通入直接位于氧化催化剂下游的SCR催化剂组合物。

30. 权利要求29的方法,其中SCR催化剂组合物布置于壁流式整料上。

31. 一种用于处理包含烃、一氧化碳和其它排气组分的稀燃发动机废气流的体系,此体系包括:

排气管道,其经由排气歧管与稀燃发动机以流体方式连通;

权利要求1的氧化催化剂复合材料,其中载体基材是流通型基材;和

位于氧化催化剂下游的催化烟尘过滤器和SCR催化剂。

32. 权利要求31的体系,其中SCR催化剂涂覆在催化烟尘过滤器上。

33. 权利要求31的体系,其中SCR催化剂是在直接位于氧化催化剂下游的流通型基材上,并且催化烟尘过滤器是位于SCR催化剂的下游。

含锰的柴油氧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及能在低起燃温度下减少CO排放的氧化催化剂。更尤其是,这些实施方案涉及含有三种组分的层状催化剂组合物,以及它们用于减少一氧化碳和烃排放物、用于将一氧化氮氧化成二氧化氮和用于改进在柴油发动机体系中的下游SCR性能用途。

[0002] 背景

[0003] 稀燃发动机例如柴油发动机和稀燃汽油发动机的操作向使用者提供了优异的燃料经济性,并具有气相烃和一氧化碳的低排放,这是由于它们在燃料稀少条件下按照高的空气/燃料比率操作。另外,柴油发动机显示在燃料经济性、耐久性和在低速下产生高力矩的能力方面显著优于汽油(火花点燃)发动机。

[0004] 但是从排放角度考虑,柴油发动机存在比火花点燃式发动机更严重的问题。因为柴油发动机的排气是多相混合物,所以排放问题涉及颗粒物(PM)、氮氧化物(NO_x)、未燃烧的烃(HC)和一氧化碳(CO)。

[0005] NO_x 是用于描述氮氧化物的各种化学物质的术语,其中包括一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。NO受到关注,因为它在上层大气中转化成 NO_2 ,认为在这里通过在日光和烃存在下的一系列反应发生了所谓的光化学烟雾形成过程,并且对酸雨做出显著贡献。另一方面,地表 NO_2 具有作为氧化剂的高潜力,并且对于肺部具有强刺激性。

[0006] 有效地减少来自稀燃发动机的 NO_x 是难以实现的,这是因为高的 NO_x 转化率通常需要富含还原剂的条件。废气流的 NO_x 组分向无害组分的转化通常需要在燃料稀少条件下操作的专门减少 NO_x 的技术。这些技术之一采用 NO_x 的选择性催化还原(SCR),这涉及 NO_x 在还原剂(例如脲)的存在下在SCR催化剂上反应,例如基于氧化钒-氧化钛的催化剂或沸石,其中用贱金属例如Cu、Fe或其它贱金属助催化。当在通向SCR催化剂的进料气体中有充足的 NO_2/NO_x 比率时可以观察到性能的改进,尤其是在低温范围内(即 $<250^\circ\text{C}$)。

[0007] 已经知道含有分散在耐火金属氧化物载体上的贵金属例如铂族金属(PGM)的氧化催化剂用于处理柴油发动机的排气以同时转化烃和一氧化碳气态污染物,其中将这些污染物催化氧化成二氧化碳和水。这种催化剂通常包含在称为柴油氧化催化剂(DOC)的单元中,这些单元布置在来自柴油驱动发动机的排气流动路径中,从而在排气排放到大气之前处理排气。通常,柴油氧化催化剂是在陶瓷或金属载体基材(例如流通型整料载体)上形成的,在载体上沉积一种或多种催化剂涂料组合物。除了气态HC、CO和颗粒物的可溶性有机级分(SOF)的转化之外,含有铂族金属的氧化催化剂(其通常分散在耐火氧化物载体上)能促进一氧化氮(NO)向 NO_2 的氧化反应。

[0008] 用于处理内燃发动机排气的催化剂在较低温度操作期间是不太有效的,例如发动机操作的初始冷启动期间,这是因为发动机排气并不是处于足够高以有效催化转化在排气中的有害组分的温度下。为此,在本领域中已经知道包括吸附剂材料、例如沸石作为催化处理体系的一部分,从而吸附气态污染物,通常是烃,并且在初始冷启动期间保留它们。随着废气温度的升高,被吸附的烃从吸附剂释放出来并在更高的温度下进行催化处理。

[0009] 已经知道含有分散在耐火金属氧化物载体上的铂族金属(PGM)的氧化催化剂用于

处理来自柴油发动机的废气排放物。在贫化条件下和在燃料硫的存在下进行高温老化之后,铂(Pt)仍然是对于氧化在DOC中的CO和HC而言最有效的金属。使用基于钯(Pd)的催化剂的一个主要优点是Pd的成本低于Pt。但是,基于Pd的柴油氧化催化剂通常显示对于CO和HC氧化的较高起燃(light-off)温度,尤其是当用于处理含有高含量硫的排气时(来自高硫含量的燃料)或当使用HC储存材料时。对于具体组分的“起燃”温度是当50%的此组分发生反应时的温度。含Pd的DOC可能钝化Pt用于转化HC和/或氧化NO_x的活性,并且也可以导致催化剂更容易硫中毒。这些特性通常限制了在稀燃操作中使用富含Pd的氧化催化剂,尤其是对于轻型柴油应用而言,其中对于大多数驱动条件而言的发动机温度保持低于250°C。

[0010] 美国专利申请No.13/624,524作为U.S.2013/0084222公布,提供了层状柴油氧化催化剂,其含有氧化铈作为钯载体材料。虽然在U.S.2013/0084222中所述的催化剂向DOC提供了优异的HC和CO性能,但是希望能提供柴油氧化催化剂(DOC),其能提供在从DOC排出的废气中的提高的NO₂含量。所希望的是,提高的NO₂含量能改进下游NO_x的去除,特别是下游SCR催化剂的性能。另外,还希望提供能进一步降低CO起燃温度的柴油氧化催化剂。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明的第一个方面涉及一种氧化催化剂复合材料,其用于减少来自稀燃发动机的废气排放物。在第一个实施方案中,氧化催化剂复合材料包含:载体基材,其具有长度、入口端和出口端,在载体上的氧化催化剂催化材料,其中氧化催化剂催化材料包含:第一种载体涂料(washcoat),其含有沸石、Pt和含Mn的第一种耐火金属氧化物载体;第二种载体涂料,其含有第二种耐火金属氧化物载体、铂(Pt)组分和钯(Pd)组分,其中Pt:Pd的比率在约10:1至1:10的范围内;和第三种载体涂料,其含有钯和稀土氧化物组分,第三种载体涂料是基本上不含铂的。氧化催化剂复合材料能有效地减少烃和一氧化碳,并将稀燃发动机排气中的NO氧化成NO₂。

[0013] 在第2个实施方案中,改进第一个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料还含有钯组分,并且第一种载体涂料的Pt:Pd比率在1:0至10:1的范围内。

[0014] 在第3个实施方案中,改进第1个和第2个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料是基本上不含钯的。

[0015] 在第4个实施方案中,改进第1-3个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中钯组分的存在量是在约0.1-10g/ft³的范围内。

[0016] 在第5个实施方案中,改进第1-4个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料的Mn含量是在0.1-20重量%的范围内。

[0017] 在第6个实施方案中,改进第5个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中Mn含量是在3-10重量%的范围内。

[0018] 在第7个实施方案中,改进第5和6个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中Mn是以选自以下的形式存在:具有耐火金属氧化物的含Mn的固溶体,通过浸渍在耐火金属氧化物上表面分散的Mn,和在耐火金属氧化物粒子上的离散氧化锰粒子。

[0019] 在第8个实施方案中,改进第5-7个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中Mn是来自可溶性Mn物质或来自本体(bulk)氧化锰。

[0020] 在第9个实施方案中,改进第1-8个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中Mn物质是选自乙酸锰、硝酸锰、硫酸锰或其组合。

[0021] 在第10个实施方案中,改进第1-10个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中本体氧化锰是选自 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 或其组合。

[0022] 在第11个实施方案中,改进第5个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种耐火金属氧化物含有以下氧化物:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,或其组合。

[0023] 在第12个实施方案中,改进第1-11个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料含有约 $10-100g/ft^3$ 的Pt组分。

[0024] 在第13个实施方案中,改进第12个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料还含有约 $0.1-10g/ft^3$ 的Pd组分。

[0025] 在第14个实施方案中,改进第1-13个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料含有具有6-12元环结构的湿热稳定性沸石,其选自ZSM-5, β 沸石,丝光沸石,Y沸石,菱沸石,镁碱沸石,或其组合。

[0026] 在第15个实施方案中,改进第1-14实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第二种耐火金属氧化物载体含有以下氧化物:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,或其组合。

[0027] 在第16个实施方案中,改进第1-15个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第二种载体涂料含有约 $10-100g/ft^3$ 的Pt组分。

[0028] 在第17个实施方案中,改进第15个和第16个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第二种载体涂料含有约 $10-100g/ft^3$ 的Pd组分。

[0029] 在第18个实施方案中,改进第1-17个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第一种载体涂料基本上不含钡,并且第二种载体涂料基本上不含沸石。

[0030] 在第19个实施方案中,改进第1-18个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第三种载体涂料含有选自以下的稀土氧化物组分:Ce,Nd,Y,Pr,Zr,La,或其组合。

[0031] 在第20个实施方案中,改进第19个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中稀土氧化物组分含有氧化铈,并且存在量是至少80重量%。

[0032] 在第21个实施方案中,改进第20个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中氧化铈的存在量是至少99重量%。

[0033] 在第22个实施方案中,改进第21个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第三种载体涂料含有负载于稀土氧化物组分上的约 $10-100g/ft^3$ 的Pd组分。

[0034] 在第23个实施方案中,改进第16个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中Mn分散在选自以下的耐火金属氧化物载体上:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,和其组合。

[0035] 在第24个实施方案中,改进第1-23个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中催化剂的第一种、第二种和第三种载体涂料可以按照任何组合方式作为层或区域存在于流通型整料基材上。

[0036] 在第25个实施方案中,改进第24个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第三种载体涂料涂覆在载体基材上,第二种载体涂料涂覆在第三种载体涂料的顶部上,并且第一种载体涂料涂覆在第二种载体涂料的顶部上。

[0037] 在第26个实施方案中,改进第24个和第25个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中第二种载体涂料涂覆在载体基材的入口端上,第三种载体涂料涂覆在载体基材的出口

端上,并且第一种载体涂料涂覆在第二种载体涂料和第三种载体涂料的顶部上。

[0038] 在第27个实施方案中,改进第1-26个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中载体基材含有流通型整料。

[0039] 本发明的第二方面涉及一种处理柴油发动机废气流的方法。在第28个实施方案中,此包括使得废气流与第1-27个实施方案的氧化催化剂复合材料接触。

[0040] 在第29个实施方案中,改进第28个实施方案的方法,其中此方法还包括使得废气流通入直接位于氧化催化剂下游的SCR催化剂组合物。

[0041] 在第30个实施方案中,改进第29个实施方案的方法,其中SCR催化剂组合物布置于壁流式整料上。

[0042] 本发明的第三方面涉及一种用于处理包含烃、一氧化碳和其它排气组分的稀燃发动机废气流的体系。在第31个实施方案中,此体系包括:排气管道,其经由排气歧管与稀燃发动机以流体方式连通;第1-27个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中载体基材是流通型基材;和位于氧化催化剂下游的催化烟尘过滤器和SCR催化剂。

[0043] 在第32个实施方案中,改进第31个实施方案的体系,其中SCR催化剂被涂覆在催化烟尘过滤器上。

[0044] 在第33个实施方案中,改进第31和32个实施方案的体系,其中SCR催化剂是在直接位于氧化催化剂下游的流通型基材上,并且催化烟尘过滤器是位于SCR催化剂的下游。

[0045] 附图简述

[0046] 图1是可包含根据一个或多个实施方案的氧化催化剂复合材料的蜂窝型耐火载体元件的透视图;

[0047] 图2是相对于图1放大的部分横截面视图,其显示了图1中所示的多个气流通道之一的放大视图;

[0048] 图3显示根据各种实施方案的氧化催化剂复合材料的横截面视图;

[0049] 图4A-4G显示根据各种实施方案的氧化催化剂复合材料的横截面视图;

[0050] 图5是根据一个或多个实施方案的发动机处理体系的示意图;

[0051] 图6是根据一个或多个实施方案的发动机处理体系的示意图;和

[0052] 图7是根据一个或多个实施方案的发动机处理体系的示意图。

[0053] 发明详述

[0054] 在描述本发明的多个示例性实施方案之前,应当理解的是这些实施方案仅仅说明本发明的原理和应用。所以应当理解的是,可以对于这些说明性实施方案进行各种改进,和在不偏离本发明主旨和公开范围的情况下建议其它方案。

[0055] 根据一个或多个实施方案,保持了催化剂的优异HC和CO性能,并且同时提供大量的NO₂以促进在直接位于柴油氧化催化剂下游的SCR催化剂上的SCR反应。在一个或多个实施方案中,氧化催化剂产生足够的NO₂以用于在直接位于柴油氧化催化剂下游的SCR催化剂上的NO_x低温SCR。这里使用的术语“下游”并不排除在氧化催化剂和SCR催化剂之间存在间隔催化剂。当然,还原剂注射器将位于SCR催化剂的上游,和根据一个或多个实施方案,直接位于SCR催化剂上游。还原剂通常是含氮还原剂,例如氨或氨前体,例如脲或脲溶液。根据一个或多个实施方案,柴油氧化催化剂的其它功能得到改进,例如减少CO和HC的起燃。

[0056] 在现有技术中已知的是,NO_x在氨存在下的SCR包括以下反应:

[0057] $4\text{NH}_3+4\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ (标准SCR反应) (1)

[0058] $4\text{NH}_3+2\text{NO}+2\text{NO}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ (快速SCR反应) (2)

[0059] $4\text{NH}_3+3\text{NO}_2\rightarrow 3.5\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$ (缓慢 NO_2 -SCR反应) (3)。

[0060] 反应“(2)”称为快速SCR反应。申请人证实了当SCR催化剂位于柴油氧化催化剂的下游、例如当SCR催化剂位于过滤器上或当SCR催化剂位于直接处于DOC下游的流通型基材上时,烃倾向于抑制快速SCR反应。另外,在低温例如 $150-300^\circ\text{C}$ 或 $150-250^\circ\text{C}$ 时,常规柴油氧化催化剂不能提供足够的 NO_2 以促进 NO_x 在例如低于 300°C 和 250°C 下的SCR反应。根据一个或多个本发明实施方案,柴油氧化催化剂促进 NO_x 在低温例如低于 300°C 和在一些实施方案中低于 250°C 下的SCR反应。在一个或多个实施方案中,柴油氧化催化剂捕捉HC,防止HC抑制在位于柴油氧化催化剂下游的SCR催化剂上的快速SCR反应。

[0061] 根据本发明实施方案,确定将锰引入耐火金属氧化物载体提供了氧化催化剂,其能提高从柴油氧化催化剂(DOC)排出的废气的 NO_2 含量,从而改进下游SCR反应。因此,在一个或多个实施方案中,氧化催化剂复合材料含有:载体基材,其具有长度、入口端和出口端,在载体基材上的氧化催化剂催化材料,所述氧化催化剂催化材料包含:第一种载体涂料,其含有沸石、Pt和含Mn的第一种耐火金属氧化物载体;第二种载体涂料,其含有第二种耐火金属氧化物载体、铂(Pt)组分和钯(Pd)组分,其中Pt:Pd的比率在约10:1至1:10的范围内;和第三种载体涂料,其含有钯和稀土氧化物组分。在一个或多个实施方案中,氧化催化剂复合材料能有效减少烃和一氧化碳,并将稀燃发动机排气中的NO氧化成 NO_2 。

[0062] 关于本文中使用的术语,提供以下定义。

[0063] 这里使用的术语“催化剂复合材料”表示催化制品,其包含载体基材,例如蜂窝型基材,具有一个或多个含有催化组分的载体涂料层,催化组分例如是能有效地催化CO、HC和NO氧化反应的PGM组分。

[0064] 这里使用的术语“载体涂料”具有本领域中的通常含义,即施加于基材材料例如蜂窝型载体元件上的催化剂材料或其他材料的薄的、粘附涂料,其是足够多孔的以允许待处理的气流通过。如本领域中所理解,载体涂料是从粒子在浆液中的分散体得到的,将其施用到基材上,进行干燥和煅烧以提供多孔载体涂料。

[0065] 这里使用的术语“耐火金属氧化物载体”和“载体”表示下层的具有高表面积的材料,在其上负载额外化学化合物或元素。载体粒子具有大于 **20 Å** 的孔和宽的孔分布。如这里所定义,这些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,也称为“ γ -氧化铝”或“活化氧化铝”,其通常显示超过60平方米/克(“ m^2/g ”)的BET表面积,通常高达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。这种活化氧化铝通常是氧化铝的 γ 相和 δ 相的混合物,但是也可以含有显著量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。与活化氧化铝不同的耐火金属氧化物可以作为载体用于在给定催化剂中的至少一部分催化组分。例如已经知道本体的氧化铈、氧化锆、 α -氧化铝、二氧化硅、氧化钛和其它材料用于这种用途。本发明的一个或多个实施方案包括含有选自以下的活化化合物的耐火金属氧化物载体:氧化铝,氧化锆,二氧化硅,氧化钛,氧化铈,二氧化硅-氧化铝,氧化锆-氧化铝,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-氧化钨-氧化铝,氧化锆-二氧化硅,氧化钛-二氧化硅,或者氧化锆-氧化钛,或其组合。虽然许多这些材料的缺点是BET表面积显著低于活化氧化铝,但是此

缺点倾向于通过更高的耐久性或所得催化剂的性能改进来补偿。这里使用的术语“BET表面积”具有对于通过N₂吸附检测表面积的Brunauer, Emmett, Teller方法所具有的常规含义。孔直径和孔体积也可以使用BET型N₂吸附或解吸实验检测。

[0066] 根据一个或多个实施方案,第一种载体涂料组分包含第一种耐火金属氧化物载体,其含有以下氧化物:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,或其组合,并含有氧化锰(Mn)。在一个或多个实施方案中,Mn含量是0.1-20重量%(包括0.1%,0.5%,1.0%,1.5%,2.0%,2.5%,3.0%,4.0%,5.0%,6.0%,7.0%,8.0%,9.0%,10.0%,15.0%,和20.0%),基于耐火金属氧化物载体的重量计。在具体实施方案中,Mn含量是3-10重量%。

[0067] 不受限于任何理论,认为在所述形式的氧化铝上的Mn对于硫中毒而言是中性的。换句话说,Mn将不会改变主体的耐硫性。这里使用的术语“硫老化”或“耐硫性”或“抗硫性”表示氧化催化剂氧化在废气中所含的NO、CO和HC的能力,也在硫氧化物(SO_x)的影响之后。Mn可以以其本体形式或表面形式引入耐火金属氧化物载体中,或作为离散氧化锰的形式引入。在一个或多个实施方案中,Mn是来自可溶性Mn物质,选自乙酸锰、硝酸锰、硫酸锰或其组合。在其它实施方案中,Mn是来自本体氧化锰,选自MnO、Mn₂O₃、MnO₂及其组合。

[0068] 根据一个或多个实施方案,耐火金属氧化物载体被Mn盐浸渍。这里使用的术语“浸渍”表示使得含Mn的溶液进入材料、例如沸石或耐火金属氧化物载体的孔中。在详细实施方案中,金属的浸渍是通过初湿法进行的,其中含Mn的稀溶液的体积大约等于载体的孔体积。初湿浸渍通常导致前体溶液在材料孔体系内的基本上均匀分布。也可以使用本领域公知的加入金属的其它方法。

[0069] 因此,根据一个或多个实施方案,耐火金属氧化物载体用Mn溶液在行星式混合器中滴加处理以用Mn浸渍源物质。在其它实施方案中,含Mn的耐火金属氧化物载体可以从商购得到。在具体实施方案中,第一种载体涂料组分含有Mn/氧化铝耐火金属氧化物载体、沸石和Pt组分。

[0070] 锰可以通过以下方式与耐火氧化物载体一起引入:使得锰和耐火氧化物载体前体共沉淀,然后煅烧已共沉淀的材料,从而耐火氧化物载体材料和锰一起处于固溶体中。因此,根据一个或多个实施方案,可以形成含有锰、铝、铈、硅、锆和钛的氧化物的混合氧化物。

[0071] 锰也可以作为离散氧化锰粒子分散在耐火氧化物载体的表面上。

[0072] 在一个或多个实施方案中,Mn可以用一种或多种选自Fe、Ni、Co、Cu、Ce、Sn、Ir和In的金属掺杂。应当理解的是在Mn用一种或多种金属掺杂的情况下,可以形成混合氧化物。

[0073] 不受限于任何理论,根据一个或多个实施方案,认为锰有利地与铂发生相互作用。在一个或多个实施方案中,锰和铂的组合,其中铂负载于含锰的载体上,实现了协同效果以改进NO的氧化反应。确认了含有锰但不含铂的氧化催化剂具有非常低的NO氧化活性,相比之下现有专利文献暗示Mn本身具有显著活性。但是,在一个或多个实施方案中,发现出人意料的锰促进铂的协同作用,获得了含有锰和铂组合的氧化催化剂复合材料,其能提供比仅仅基于铂的催化剂更有效的催化剂。

[0074] 这里使用的术语“铂族金属”或“PGM”表示在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)、钌(Ru)和它们的混合物。在一个或多个实施方案中,铂族金属是选自铂和钯,和它们的混合物。在其它实施方案中,铑可以加入一种或多种载体涂料中。

[0075] 根据一个或多个实施方案,第一种载体涂料组分任选地含有Pd组分,使得Pt:Pd的比率是1:0至10:1。通常,对于第一种载体涂料组分的总铂含量没有特别的限制。在一个或多个实施方案中,在第一种载体涂料组分中的Pt负载量是约10-100g/ft³,在第一种载体涂料组分中的Pd负载量是约0.1-10g/ft³。在这些实施方案中,Pd以低水平加入含Pt的第一种载体涂料组分,即基于第一种载体涂料组分的PGM计不超过10重量%的Pd。在具体实施方案中,存在小于约10重量%的Pd,包括小于约9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%和1重量%的Pd。

[0076] 在其它实施方案中,第一种载体涂料组分是基本上不含Pd的。这里使用的术语“基本上不含Pd”表示没有特意将Pd加入第一种载体涂料组分,实际上在第一种载体涂料组分中的任何Pd负载量是从其它载体涂料组分迁移过来的。

[0077] 本领域中已经知道包括吸附剂材料作为催化剂复合材料的一部分,其可以沸石,从而吸附气态污染物,通常是烃,并在初始冷启动期间保留它们。随着排气温度升高,被吸附的烃从吸附剂释放出来并在较高温度下进行催化处理。因此,在一个或多个实施方案中,第一种载体涂料含有烃储存化合物,例如沸石。这里使用的术语“分子筛”,例如沸石,表示能以颗粒形式负载催化性贵金属的材料,此材料具有基本上均匀的孔分布,平均孔径不大于**20 Å**。

[0078] 通常,可以使用任何结构类型的沸石/硅铝酸盐,例如结构类型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,LTN,LTN, MAR,MAZ,MEI,MEL,MEP,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。

[0079] 沸石可以是天然或合成的沸石,例如八面沸石,菱沸石,斜发沸石,丝光沸石,硅分子筛(silicalite),沸石X,沸石Y,超稳定沸石Y,ZSM-5,ZSM-12,SSZ-3,SAPO 5,菱钾沸石,或β沸石。沸石材料的具体例子是具有高的二氧化硅:氧化铝比率,沸石可以具有二氧化硅:氧化铝摩尔比率为至少25:1,特别是至少50:1,其中可用的范围例如是25:1至1000:1,50:1至500:1,以及25:1至300:1,100:1至250:1,或者35:1至180:1。沸石的具体例子包括ZSM-5、Y沸石和β沸石。

[0080] 在一个或多个实施方案中,第一种载体涂料含有具有6-12元环结构的湿热稳定性沸石,其选自ZSM-5,β沸石,丝光沸石,Y沸石,菱沸石,镁碱沸石,或其组合。在具体实施方案中,第一种载体涂料含有β沸石。根据一个或多个实施方案,第一种载体涂料含有0.1-1g/in³的沸石总量,包括0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9和1.0g/in³。在具体实施方案中,第一种载体涂料含有约0.5g/in³的沸石总量。

[0081] 根据一个或多个实施方案,第二种载体涂料是基本上不含沸石的。这里使用的术语“基本上不含沸石”表示没有向第二种载体涂料特意加入沸石,和在第二种载体涂料中含

有小于约5重量%的沸石。

[0082] 根据一个或多个实施方案,第二种载体涂料含有第二种耐火金属氧化物载体、铂组分和钨组分。在一个或多个实施方案中,第二种耐火金属氧化物载体是选自以下氧化物:氧化铝,二氧化硅,氧化锆,氧化钛,氧化铈,或其组合。

[0083] 在第二种载体涂料中的铂:钨比率可以在宽范围内变化。通常,对于第二种载体涂料的铂:钨的重量比率没有特别的限制,只要第三种载体涂料的铂:钨重量比率低于第二种载体涂料的铂:钨重量比率即可。

[0084] 对于第二种载体涂料的铂:钨重量比率没有特别的限制,只要第三种载体涂料的铂:钨重量比率低于第二种载体涂料的铂:钨重量比率即可。在一个或多个实施方案中,第二种载体涂料的铂:钨重量比率是在约10:1至1:10的范围内,包括10:1,9:1,8:1,7:1,6:1,5:1,4:1,3:1,2:1,1:1,1:2,1:3,1:4,1:5,1:6,1:7,1:8,1:9,和1:10。在第二种载体涂料中的PGM负载量可以在约10-200g/ft³的范围内。

[0085] 在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料的铂:钨重量比率是在约0:1至1.1:1的范围内,包括0:1,0.1:1,0.2:1,0.3:1,0.4:1,0.5:1,0.6:1,0.7:1,0.8:1,0.9:1,1:1,和1.1:1。在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料是基本上不含铂的。这里使用的术语“基本上不含Pt”表示没有向第三种载体涂料特意加入Pt,和在第三种载体涂料中含有小于约5重量%的Pt。但是本领域技术人员能够理解的是,在负载期间,在第一种和第二种载体涂料中存在的一些Pt可以迁移至第三种载体涂料,使得痕量的Pt金属可以存在于第三种载体涂料中。在具体实施方案中,存在小于约5重量%的Pt,包括小于约5重量%、4重量%、3重量%、2重量%和1重量%的Pt。

[0086] 根据一个或多个实施方案,第三种载体涂料的铂:钨重量比率低于第二种载体涂料的铂:钨重量比率。在具体实施方案中,第三种载体涂料的铂:钨重量比率与第二种载体涂料的铂:钨重量比率之间的比率低于或等于0.9,包括比率为0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2和0.1。

[0087] 通常,对于第二种载体涂料的钨含量没有特别的限制,只要第三种载体涂料的铂:钨重量比率低于第二种载体涂料铂:钨重量比率即可。在一个或多个实施方案中,第二种载体涂料含有铂和钨的总负载量约20-200g/ft³,包括20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190和200g/ft³。对于第二种载体涂料的铂含量没有特别的限制。在具体实施方案中,在第二种载体涂料中的Pt负载量是约10-100g/ft³,和在第二种载体涂料中的Pd负载量是约10-100g/ft³。

[0088] 通常,对于第三种载体涂料的钨含量没有特别的限制,只要第三种载体涂料的铂:钨重量比率低于第二种载体涂料的铂:钨重量比率即可。在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料含有6-100g/ft³的钨。

[0089] 通常,对于第三种载体涂料的铂含量没有特别的限制,只要第三种载体涂料的铂:钨重量比率低于第二种载体涂料的铂:钨重量比率即可。在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料是基本上不含铂的。在具体实施方案中,第三种载体涂料含有0-15g/ft³的铂。

[0090] 所以,在一个或多个实施方案中,氧化催化剂复合材料包含载体基材,其具有长度、入口端和出口端,在载体基材上的氧化催化剂催化材料,所述氧化催化剂催化材料包括:第一种载体涂料,其含有沸石、Pt和含Mn的第一种耐火金属氧化物载体,第一种载体涂

料是基本上不含钯的；第二种载体涂料，其含有第二种耐火金属氧化物载体、铂(Pt)组分和钯(Pd)组分，其中Pt:Pd的比率是在约10:1至1:10范围内；和第三种载体涂料，其含有钯和稀土氧化物组分，第三种载体涂料是基本上不含铂的。

[0091] 根据一个或多个实施方案，第三种载体涂料组分含有浸渍在含稀土氧化物组分的载体材料上的钯。这里使用的术语“稀土氧化物组分”表示至少一种选自以下的稀土金属的氧化物：Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Yb, 和La, 和它们的混合物。在一个或多个实施方案中，稀土氧化物组分含有氧化铈。

[0092] 在一个或多个实施方案中，第三种载体涂料含有浸渍在载体材料上的钯，载体材料含有基于载体材料总重量计的至少30重量%的氧化铈。在具体实施方案中，第三种载体涂料的载体材料含有至少65重量%的氧化铈，包括至少75重量%，至少85重量%，至少95重量%。在非常特别的实施方案中，第三种载体涂料的载体材料含有基于载体材料总重量计的100重量%的氧化铈。

[0093] 在一个或多个实施方案中，第三种载体涂料组分的载体材料还含有氧化锆和/或氧化铝。在其它实施方案中，第三种载体涂料组分的载体材料还含有改性剂，其选自La₂O₃, Pr₆O₁₁, HfO₂, Y₂O₃, Yb₂O₃, Nd₂O₃, NdO, W₂O₃, SiO₂, TiO₂, MnO₂, Al₂O₃, ZrO₂, 和它们的混合物。在具体实施方案中，稀土氧化物组分与ZrO₂、La₂O₃、Pr₆O₁₁和/或HfO₂混合。例如，在一个或多个具体实施方案中，第三种载体涂料的载体材料含有氧化铈-氧化锆材料，其由45重量%的CeO₂、43.5重量%的ZrO₂、8重量%的La₂O₃、2重量%的Pr₆O₁₁和1.5重量%的HfO₂组成。

[0094] 在一个或多个实施方案中，第二种载体涂料是基本上不含稀土氧化物的。这里使用的术语“基本上不含稀土氧化物”表示没有向第二种载体涂料特意加入稀土氧化物，和在第二种载体涂料中存在小于约5重量%的稀土氧化物(例如氧化铈)。但是，本领域技术人员可以理解的是，在负载期间，在第三种载体涂料中存在的一些稀土氧化物可以迁移至第二种载体涂料，使得少量稀土氧化物可以存在于在第二种载体涂料中。在具体实施方案中，存在小于约5重量%的稀土氧化物，包括小于约5重量%、4重量%、3重量%、2重量%和1重量%的稀土氧化物。

[0095] 本发明氧化催化剂复合材料的每种组分是由含有上述相应载体材料的载体涂料组合物形成。在载体涂料组合物中也可以包括其它添加剂，例如粘合剂和稳定剂。如美国专利No. 4,727,052中所述，多孔的载体材料，例如活化氧化铝，可以进行热稳定以延迟氧化铝相在高温下从 γ 相向 α 相的不利转变。稳定剂可以选自碱土金属组分，其选自镁、钡、钙和锶。若存在的话，稳定剂材料以约0.01-0.2g/in³的量添加到涂料中。

[0096] 在一个或多个实施方案中，第二种载体涂料可以还含有选自Mg、Ca、Sr和Ba的碱土金属。碱土金属的存在量可以是约20-120g/ft³(包括20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110和120g/ft³)。

[0097] 在一个或多个实施方案中，第一种载体涂料是基本上不含碱土金属的。在具体实施方案中，第一种载体涂料是基本上不含钡的。这里使用的术语“基本上不含钡”表示没有向第一种载体涂料特意加入钡，和在第一种载体涂料中存在小于约5重量%的钡。但是，本领域技术人员应当理解的是，在负载期间，在第二种载体涂料中存在的一些钡可以迁移至第一种载体涂料，使得痕量的钡可以存在于第一种载体涂料中。在具体实施方案中，在第一种载体涂料中存在小于约5重量%的钡，包括小于约4重量%、3重量%、2重量%和1重量%

的钼。

[0098] 根据一个或多个实施方案,氧化催化剂复合材料可以还含有位于载体基材和第三种载体涂料层之间的底涂层。在一个或多个实施方案中,底涂层含有氧化铝,特别是 γ -氧化铝。在实施方案中,当存在底涂层时,底涂层涂覆在载体基材上,然后第三种载体涂料层可以涂覆在底涂层上(在顶部上)。

[0099] 在一个或多个实施方案中,包含第一种、第二种和第三种载体涂料的氧化催化剂然后施用到陶瓷或金属流通型整料上,或施用到壁流式过滤器上。这里使用的术语第一种、第二种或第三种“载体涂料”用于表示柴油氧化催化剂在载体基材上的位置。应当理解的是载体涂料的分层或分区没有特定的顺序。在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料涂覆在载体基材上,第二种载体涂料然后涂覆在第三种载体涂料的顶部上(或其上),和第一种载体涂料然后涂覆在第二种载体涂料的顶部上(或其上)。在其它实施方案中,第一种载体涂料涂覆在载体基材上,然后第二种载体涂料涂覆在第一种载体涂料的顶部上(或其上),和然后第三种载体涂料涂覆在第二种载体涂料的顶部上(或其上)。在其它实施方案中,载体涂料涂覆在载体基材上,使得一种载体涂料位于上游,并且其它载体涂料位于下游。例如,在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料涂覆在载体上,然后第二种(入口)和第一种(出口)载体涂料涂覆在第三种载体涂料之上(在顶部上)。在其它实施方案中,第二种载体涂料涂覆在载体上,然后第一种(入口)和第三种(出口)载体涂料涂覆在第二种载体涂料之上(在顶部上)。在其它实施方案中,第一种(入口)和第三种(出口)载体涂料涂覆在载体上,第二种载体涂料然后涂覆在第一种和第三种载体涂料之上(在顶部上)。在其它实施方案中,第二种(入口)和第三种(出口)载体涂料涂覆在载体上,第一种载体涂料然后涂覆在第二种和第三种载体涂料上(在顶部上)。本领域技术人员应当理解的是,这三种载体涂料层/组分的任何排布是可能的,可以是层状或区域结构。

[0100] 这里使用的术语“上游”和“下游”表示根据发动机废气流从发动机向尾气管流动的相对方向,其中发动机位于上游位置,尾气管和任何用于减少污染的制品例如过滤器和催化剂位于发动机的下游。

[0101] 这里使用的术语“流”广泛地指也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“废气流”表示气态组分流,例如稀燃发动机的废气,其也可包含夹带的非气态组分例如液滴、固体颗粒等。稀燃发动机的废气流通常还包含燃烧产物(CO_2 和 H_2O)、不完全燃烧产物(CO 和 HC)、氮氧化物(NO_x)、可燃和/或含碳颗粒物(烟尘)和未反应的氧气和氮气。

[0102] 根据一个或多个实施方案,第二种载体涂料涂覆在载体基材的入口端上,第三种载体涂料涂覆在载体基材的出口端上,和第一种载体涂料涂覆在第二种和第三种载体涂料的顶部上(或其上)。在这些实施方案中,应当理解的是铂被浓缩到顶部载体涂料层中以改进 NO 氧化反应。

[0103] 载体基材

[0104] 这里使用的术语“载体”和“基材”是指在其上布置耐火金属氧化物载体的整料(monolithic material),通常是含有多种在其上负载催化物质的载体的载体涂料的形式。根据一个或多个实施方案,基材可以是通常用于制备DOC催化剂的任何材料,包括金属或陶瓷蜂窝结构。可以使用任何合适的基材,例如具有从基材入口端面或出口端面延伸的多个

精细的平行气流通道的整料基材,使得这些通道对于从中流过的流体是开放的。从其流体入口到其流体出口基本成直线路径的那些通道用壁限定,在壁中,催化材料作为“载体涂料”涂覆,从而使得从通道流过的流体接触催化材料。通过制备在液体介质中含有规定固含量(例如30-50重量%)载体的浆液形成载体涂料,然后将载体涂料涂覆在载体基材上并干燥以提供载体涂料层。

[0105] 整料基材的流动通道是薄壁的通道,其可以具有任何合适的横截面形状和尺寸,例如梯形、长方形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等。这些结构可以含有约60-600个或更多个气体入口开口(即,“小室”)/平方英寸横截面。

[0106] 陶瓷基材可以由任何合适的耐火材料制成,例如堇青石,堇青石- α 氧化铝、氮化硅、碳化硅、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、叶长石、 α -氧化铝、铝硅酸盐等。

[0107] 根据一个或多个实施方案,用于层状氧化催化剂复合材料的基材也可以是金属性质的,可以由一种多种金属或金属合金组成。金属基材可以以各种形状使用,例如波纹片材或整料形式。合适的金属载体包括耐热性金属和金属合金,例如钛和不锈钢,以及其中铁作为基本或主要组分的其它合金。

[0108] 制备催化剂复合材料

[0109] 根据一个或多个实施方案的氧化催化剂复合材料可以作为单层或多层形成。在一些情况下,可以合适地制备一种催化材料的浆液并使用此浆液在基材上形成多层。催化剂复合材料可以通过已知的方法制备,例如初湿法。代表性的方法如下所述。

[0110] 催化剂复合材料可以在整料基材上在层中制备。对于特定载体涂料的第一层,高表面积耐火金属氧化物例如 γ -氧化铝的细分散粒子在合适的介质例如水中形成浆液。然后将基材在这种浆液中浸入一次或多次,或者可以将浆液涂覆在基材上,使得在基材上沉积所需负载量的金属氧化物。为了引入组分例如贵金属(例如钯、铂、铑和/或其组合)和稳定剂和/或促进剂,这些组分可以在作为水溶性或水分散性化合物或络合物的混合物涂覆基材之前引入浆液中。然后,经涂覆的基材通过加热进行煅烧,例如在400-600 $^{\circ}$ C下加热约10分钟至约4小时。当需要铂和/或钯时,铂和钯组分作为化合物或络合物的形式使用,从而实现这些组分在耐火金属氧化物载体例如活化氧化铝上的分散。这里使用的术语“铂组分”和“钯组分”表示任何化合物、络合物等,它们在煅烧或使用能分解或转化成催化活性形式,通常是金属或金属氧化物。通常,使用贵金属的可溶性化合物或络合物的水溶液。合适化合物的非限制性例子包括硝酸钯,四氨合硝酸钯,氯化铂,四氨合乙酸铂,和硝酸铂。在煅烧步骤期间或至少在使用复合材料的初始阶段期间,这些化合物被转化成金属或其化合物的催化活性形式。

[0111] 制备层状催化剂复合材料的任何层的合适方法是制备所需贵金属化合物(例如铂化合物和/或钯化合物)和至少一种载体的混合物的溶液,载体例如是细分散的高表面积耐火金属氧化物载体,例如 γ -氧化铝,将此溶液充分干燥以吸收基本上全部的溶液,从而形成湿固体,湿固体随后与水组合以形成可涂覆的浆液。在一个或多个实施方案中,浆液是酸性的,具有例如约2至小于约7的pH。浆液的pH可以通过向浆液加入足量的无机酸或有机酸来降低。当需要考虑酸和原料的相容性时,可以同时采取这两种方式。无机酸包括、但不限于硝酸。有机酸包括、但不限于乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、

富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸等。然后,如果需要的话,可以向浆液加入水溶性或水分散性的化合物和/或稳定剂,例如乙酸钡,和促进剂,例如硝酸钡。

[0112] 在一个或多个实施方案中,浆液进行粉碎,得到基本上全部的粒径小于18微米的固体。粉碎可以在球磨机或其它相似设备中进行,浆液的固含量可以例如是约20-60重量%或30-40重量%。

[0113] 可以制备额外层、即第二层,并按照与上文关于在基材上沉积第一层所述相似的方式在第一层上沉积第二层。

[0114] 根据一个或多个实施方案的催化剂复合材料可以参考附图1和2更好地理解。图1和图2显示根据一个或多个实施方案的耐火基材元件2。参见图1,耐火基材元件2是圆柱形的,具有圆柱外表面4、上游端面6、以及与端面6相同的下游端面8。基材元件2中具有多个精细的平行气流通道10。参见图图2,流动通道10是由壁12形成的,并在基材2内从上游端面6向下游端面8延伸,通道10是没有阻碍的,从而允许流体、例如气流在基材2内经由气流通道10沿着纵向流动。从图2更明显可见,壁12的尺寸和结构使得气流通道10具有基本上规则的多边形状,在所示实施方案中具有基本上正方形,但是根据美国专利No. 4,335,023所述也具有圆角。第一种载体涂料14附着或涂覆在基材元件的壁12上。如图2所示,第二种载体涂料16涂覆在第一种载体涂料14之上。在一个或多个实施方案中,第三种载体涂料(未显示)可以施用到第二种载体涂料16的顶部上。

[0115] 如图2所示,基材元件2包括由气流通道10提供的空隙空间,并且这些通道10的横截面积和用于限定通道的壁12的厚度将根据基材元件的类型而变化。相似地,涂覆到这些基材上的载体涂料的重量将根据具体情况而变化。所以,在描述载体涂料或催化金属组分或组合物的其它组分的质量时,方便使用的单位是组分重量/单位体积催化剂基材。所以,这里使用单位“克/立方英寸”(“g/in³”)和“克/立方英尺”(“g/ft³”)表示组分重量/单位体积基材元件,包括基材元件的空隙空间的体积。

[0116] 在另一个实施方案中,可以涂覆载体涂料层,使得载体涂料在基材上涂覆形成单层。在一些情况下,载体涂料层可以按照区域涂覆,使得第二种载体涂料位于基材的上游(入口)末端上,和第三种载体涂料位于基材的下游(出口)末端上,然后将第一种载体涂料涂覆到第二种和第三种载体涂料的顶部上。

[0117] 这些区域涂覆实施方案可以参考图3更容易地理解。图3显示区域氧化催化剂复合材料20用于减少柴油发动机的废气排放物的实施方案。基材22,例如蜂窝整料,具有长度24、以及入口端或上游端34、以及出口或下游端32,其含有三个单独的经涂覆的载体涂料区域。第一种载体涂料区域26是与基材22的上游或入口端34相邻。第二种载体涂料区域28与出口或下游端32相邻。第三种载体涂料区域30位于第一种载体涂料区域26和第二种载体涂料区域28的顶部上。

[0118] 图4A-4G显示区域氧化催化剂复合材料20用于减少柴油发动机的废气排放物的实施方案,其中根据一个或多个本发明实施方案涂覆氧化催化剂复合材料。第一种载体涂料含有沸石、Pt和含Mn的第一种耐火金属氧化物载体。第二种载体涂料含有第二种耐火金属氧化物载体,铂(Pt)组分和钯(Pd)组分,其中Pt:Pd的比率是在约10:1至1:10的范围内。第三种载体涂料含有钯和稀土氧化物组分。

[0119] 参见图4A,第三种载体涂料涂覆在载体基材上,然后第二种载体涂料涂覆在第三

种载体涂料的顶部上(或其上),然后第一种载体涂料涂覆在第二种载体涂料的顶部上(或其上)。参见图4B,在其它实施方案中,第一种载体涂料涂覆在载体基材上,然后第二种载体涂料涂覆在第二种载体涂料的顶部上(或其上),和然后第三种载体涂料涂覆在第二种载体涂料的顶部上(或其上)。

[0120] 在其它实施方案中,多种载体涂料涂覆在载体基材上,使得一种载体涂料位于上游,并且其它载体涂料位于下游。参见图4C,例如,第三种载体涂料涂覆在载体上,然后第二种和第一种载体涂料涂覆在第三种载体涂料之上(在顶部上)。参见图4D,第二种载体涂料涂覆在载体上,然后第一种和第三种载体涂料涂覆在第二种载体涂料之上(在顶部上)。参见图4E,在其它实施方案中,第一种和第三种载体涂料涂覆在载体上,然后第二种载体涂料涂覆在第一种和第三种载体涂料之上(在顶部上)。参见图4F,在其它实施方案中,第一种和第二种载体涂料涂覆在载体上,然后第三种载体涂料涂覆在第一种和第二种载体涂料之上(在顶部上)。参见图4G,第二种和第三种载体涂料涂覆在载体基材上,然后第一种载体涂料涂覆在第二种和第三种载体涂料的顶部上(或其上)。本领域技术人员将能理解的是,这三种载体涂料层/组分的任何排布是可能的,可以是层状或区域结构。

[0121] 氧化催化剂复合材料可以用于一体化排放处理体系中,其中含有一种或多种用于处理柴油废气排放物的额外组分。因此,本发明第二方面的实施方案涉及用于处理来自柴油发动机的气态废气流的体系。此体系含有本发明的层状氧化催化剂复合材料,经由排气歧管与柴油发动机以流体方式连通的排气管道,以及与层状氧化催化剂复合材料以流体方式连通的一种或多种以下装置:催化烟尘过滤器(CSF),选择性催化还原(SCR)制品,NO_x储存和还原(NSR)催化制品。

[0122] 除了通过使用根据一个或多个实施方案的氧化催化剂复合材料处理废气排放物之外,可以使用烟尘过滤器除去颗粒物。烟尘过滤器可以位于氧化催化剂复合材料的上游或下游,但是烟尘过滤器通常位于氧化催化剂复合材料的下游。在一个或多个实施方案中,烟尘过滤器是催化烟尘过滤器(CSF)。CSF可以包含被载体涂料层涂覆的基材,载体涂料层含有一种或多种催化剂用于烧除被捕捉的烟尘和/或氧化废气流排放物。一般而言,烟尘燃烧催化剂可以是用于燃烧烟尘的任何已知催化剂。例如,CSF可以被一种或多种高表面积耐火氧化物(例如氧化铝或氧化铈-氧化锆)涂覆,用于燃烧未燃烧的烃和一定程度的颗粒物。烟尘燃烧催化剂可以是含有一种或多种贵金属(PM)催化剂(铂、钯和/或铑)的氧化催化剂。

[0123] 示例性排放处理体系可以通过图5-7更容易地理解,其中描绘了根据本发明一个或多个实施方案的排放处理体系。在一个或多个实施方案中,此体系包括经由排气歧管与柴油发动机以流体方式连通的排气管道;根据一个或多个实施方案的氧化催化剂复合材料,其中基材是流通型基材或壁流式基材;和任选地位于氧化催化剂复合材料下游的催化烟尘过滤器和SCR催化剂。参见图5,在具体实施方案中,SCR催化剂27直接位于氧化催化剂23的下游,并且在氧化催化剂和SCR催化剂之间没有间隔催化剂材料。在具体实施方案中,任选的催化烟尘过滤器(CSF)33位于SCR催化剂27的下游。

[0124] 一般而言,可以使用任何已知的过滤器基材,包括例如蜂窝壁流式过滤器,缠绕或填充纤维型过滤器,开孔泡沫体,烧结金属过滤器等,其中通常使用壁流式过滤器。用于负载CSF组合物的壁流式基材具有多个精细的基本上平行的气流通道,它们沿着基材的纵轴延伸。通常,每个通道在基材体的一个末端封闭,其它通道在相反的端面处封闭。这些整料

载体可以含有高达约700个或更多个流动通道(或“小室”)/平方英寸横截面,但是也可以含有更少的通道。例如,载体可以具有约7-600个、更通常约100-400个小室/平方英寸(“cps”)。这些小室可以具有长方形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形或其它多边形的横截面。壁流式基材通常具有0.002-0.1英寸的壁厚度。

[0125] 典型的壁流式过滤器基材是由陶瓷材料组成,例如堇青石,α-氧化铝,碳化硅,氮化硅,氧化锆,莫来石,锂辉石,氧化铝-二氧化硅-氧化镁或硅酸锆,或多孔的耐火金属。壁流式基材也可以由陶瓷纤维复合材料形成。

[0126] 在其它实施方案中,可以参考图6更容易地理解一种示例性排放处理体系,其中示意性地描绘了排放处理体系30。参见图6,含有气态污染物(例如未燃烧的烃、一氧化碳和NO_x)和颗粒物的废气流从稀燃发动机32、例如柴油发动机经由排气转移管线40输送到柴油氧化催化剂(DOC)34,后者是本发明一个或多个实施方案的氧化催化剂复合材料的形式。在DOC34中,未燃烧的气态和挥发性烃(即VOF)和一氧化碳大部分燃烧形成二氧化碳和水。另外,NO_x组分中的一部分NO可以在DOC中被氧化成NO₂。废气流然后经由排气管线42输送到催化烟尘过滤器(CSF)36,其捕捉在废气流内存在的颗粒物。CSF36任选地催化用于钝化再生。在除去颗粒物之后,经由CSF36,废气流经由排气管线44输送。氨前体(例如含水的脲)经由管线46注入排气管线44。添加氨的废气流经由管线44输送到下游选择性催化还原(SCR)组分38用于处理和/或转化NO_x。

[0127] 图7显示了另一种示例性排放处理体系,其中示意性地描绘了排放处理体系50。参见图7,含有气态污染物(例如未燃烧的烃、一氧化碳和NO_x)和颗粒物的废气流从稀燃发动机52、例如柴油发动机经由排气转移管线60输送到柴油氧化催化剂(DOC)54,后者是根据本发明实施方案的氧化催化剂复合材料的形式。在DOC54中,未燃烧的气态和挥发性烃(即VOF)和一氧化碳大部分燃烧形成二氧化碳和水。另外,NO_x组分中的一部分NO可以在DOC中被氧化成NO₂。废气流然后经由管线62输送。氨前体(例如含水的脲)经由管线66注入排气管线62。添加氨的废气流经由管线62输送到在催化烟尘过滤器(SCRoF)56内负载的选择性催化还原组分,用于捕捉在废气流内存在的颗粒物并处理和/或转化NO_x。任选地,废气流可以经由管线64输送到下游选择性催化还原(SCR)组分58,用于进一步处理和/或转化NO_x。

[0128] 在这些实施方案中,用于排放处理体系中的合适SCR催化剂组分能在低于600°C的温度下有效地催化还原NO_x组分,从而能甚至在通常与较低排气温度相关的低负载量的情况下处理足够水平的NO_x。特别是,催化剂制品能根据加入体系中的还原剂的量将至少50%的NO_x组分转化成N₂。对于组合物所需的另一种特性是其能催化O₂与任何过量的NH₃反应形成N₂和H₂O,从而NH₃不会排放到大气中。可用于排放处理体系中的SCR催化剂组合物也应当具有对于高于650°C的温度的耐热性。这种高温可以在上游催化烟尘过滤器的再生期间遇到。

[0129] 合适的SCR催化剂组合物例如参见美国专利Nos.4,961,917('917专利)和5,516,497,将它们的全部内容引入本文供参考。在'917专利中所述的组合物包含在沸石中存在的铁和铜促进剂之一或两者,其存在量是约0.1-30重量%,尤其是约1-5重量%,基于促进剂和沸石的总重量计。除了它们能催化用NH₃将NO_x还原成N₂的的反应的能力之外,所公开的组合物也可以促进用O₂氧化过量NH₃的反应,尤其是用于具有较高促进剂浓度的组合物。可根据一个或多个本发明实施方案使用的其它特定SCR组合物包括8元环的小孔分子筛,例如具有

选自以下结构类型的那些:AEI,AFT,AFX,CHA,EAB,ERI,KFI,LEV,SAS,SAT,和SAV。在具体实施方案中,8元环的小孔分子筛具有CHA结构,并且是沸石。CHA沸石可以含有铜。示例性CHA沸石具有二氧化硅:氧化铝的比率(SAR)是大于约15,并且铜含量超过约0.2重量%。在更具体的实施方案中,二氧化硅:氧化铝的摩尔比率是约15-256,并且铜含量是约0.2-5重量%。可用于SCR的其它组合物包括非沸石类的具有CHA晶体结构的分子筛。例如,可以根据一个或多个实施方案使用硅铝磷酸盐,例如SAPO-34、SAPO-44和SAPO-18。其它有用的SCR催化剂可以包括包含 V_2O_5 、 WO_3 和 TiO_2 中的一种或多种的混合氧化物。

[0130] 此体系还可以包括 NO_x 储存和释放(NSR)催化制品。在特定实施方案中,在此体系中包括SCR或NSR催化制品之一。

[0131] 本发明的第三方面涉及用于处理含有一氧化碳、烃和 NO_x 的柴油废气流的方法。在一个或多个实施方案中,此方法包括使得废气流与本发明的氧化催化剂复合材料接触。

[0132] 现在参考以下实施例描述本发明的实施方案。在描述这些示例性的本发明实施方案之前,应当理解的是本发明不限于在以下描述中提到的关于结构或工艺步骤的细节。本发明可以按照其它实施方案和按照不同的方式进行或实施。

实施例

[0133] 实施例1:粉末实验

[0134] 制备含有两种组分的催化剂:(1)在含Mn载体上的Pt;和(2)在含Ce载体上的Pd。Pt和Pd经由固定在对于各自最佳的不同载体上而分开。固定是通过加热煅烧进行的。

[0135] 为了制备催化剂,将硝酸钡溶液加入高表面积氧化铈氧化物载体材料。分开地,然后将Pt-胺的溶液加入5重量%的含Mn的氧化铝氧化物载体材料中。各自浸渍的粉末在120°C下干燥和在500°C下在空气中煅烧1小时。将固体粉碎和筛分以得到的250-500 μ m的粒径。催化剂在800°C下在空气中10% H_2O 中老化20小时。

[0136] 样品A:

[0137] 样品A的催化剂含有单种粉末混合物。粉末混合物含有负载于5%Mn/氧化铝上的4%Pt和负载于本体氧化铈上的4%Pd。

[0138] 样品B:

[0139] 样品B的催化剂含有两个粉末层。底层含有负载于本体氧化铈上的4%Pd的物理混合物,顶层含有负载于5%Mn/氧化铝上的4%Pt。

[0140] 样品C:

[0141] 样品C的催化剂是层状的非氧化铈对比样品。底层含有负载于氧化铝上的4%Pd,顶层含有负载于5%Mn/氧化铝上的4%Pt。

[0142] 实验:将200mg的样品(100mg的Pd/载体和100mg的Pt/载体)稀释到样品体积为1mL(用刚砂)。所有样品在800°C下在空气中在10% H_2O 中老化20小时。检测时间:3分钟的平衡时间加上30秒的取样时间。温度(°C):125,135,150,165,180,195,210,225,250,300,350°C在48x HT(48-小室)试验台中;GHSV为45000 h^{-1} ;进料组成为:700ppm CO,80ppm- C_1 丙烯,340ppm- C_1 癸烷/甲苯(2/1),70ppm NO ,10% O_2 ,10% CO_2 ,5% H_2O 。每种催化剂进行两次实验,第一次用于轻微老化,并且第二次实验的数据用于催化剂评级。

[0143] 表1列出了对于催化剂的CO起燃、HC起燃以及 NO_2 产率。

[0144] 表1:

[0145]

| 样品 | 对于 CO@50%转化的温度(°C) | 对于 HC@70%转化的温度(°C) | 在 250°C 下的 NO ₂ 产率(%) |
|----------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
| 样品 A | 136 | 191 | 79 |
| 样品 B | 138 | 183 | 84 |
| 样品 C(对比) | 158 | 182 | 70 |

[0146] 表1显示如果使用对于每种PGM而言最佳的载体的话,Pt和Pd的物理分离对于总体性能有积极影响。与对比样品相比,在Pt和Pd层之间的协同作用改进了CO转化率。这两种组分的最佳功能完全用于结构化层设计中(对于物理共混物观察到对于NO₂产率和HC活性的益处较少)。分离组分的优化层状设计实现了低温CO和HC氧化和高的NO₂形成率。

[0147] 实施例2:三种组分的组合在芯涂覆的整料上的层状结构中

[0148] 制备含有三种组分的催化剂:(1)在含Mn载体上的Pt;(2)在含Ce载体上的Pd;和(3)在氧化铝载体上的Pt/Pd。

[0149] 催化剂含有三个载体涂料层:在氧化铈上Pd的底涂层,在氧化铝上Pt/Pd的中间涂层,以及在5%Mn/氧化铝上Pt的顶涂层。

[0150] 为了制备催化剂:

[0151] 底部载体涂料:在本体氧化铈上浸渍硝酸钡,然后在500°C煅烧1小时。Pd/氧化铈与氧化铝混合,然后用去离子水稀释。浆液进行研磨以达到15μm的粒径和42%的固含量。将催化剂层按负载量为0.6g/in³和Pd负载量为5.9g/ft³涂覆在整料上。

[0152] 中间载体涂料:在5%SiO₂/氧化铝载体上浸渍硝酸钡。加入Pt-胺的溶液,然后混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4.5。浆液进行研磨以达到8μm的粒径并达到39%的固含量。将中间催化剂层按照载体涂料负载量为1.6g/in³、Pt负载量为22.5g/ft³且Pd负载量为5.6g/ft³涂覆在底涂层的顶部上。

[0153] 顶部载体涂料:在氧化铝上5%Mn的载体上浸渍硝酸钡。滴加Pt-胺的溶液,然后混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4.3。浆液进行研磨以达到18μm的粒径。然后加入沸石,然后混合。固含量为34%。将顶部催化剂层按照载体涂料负载量为0.9g/in³、Pt负载量为15.0g/ft³且Pd负载量为1.0g/ft³涂覆在中间涂层的顶部上。

[0154] 实施例3:三种组分的组合在芯涂覆的整料上的区域化结构中

[0155] 制备含有三种组分的催化剂:(1)在含Mn载体上的Pt;(2)在含Ce载体上的Pd;和(3)在氧化铝载体上的Pt/Pd。

[0156] 催化剂处于区域化结构中:在氧化铈上Pd的底涂层作为后部区域,在氧化铝上的Pt/Pd作为前部区域,以及在5%Mn/氧化铝上Pt的顶涂层 处于整个整料上。

[0157] 为了制备催化剂:

[0158] 入口底部载体涂料:在SiO₂/氧化铝上浸渍硝酸钡,然后用去离子水稀释。浆液进行充分混合。向浆液滴加Pt-胺,然后混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4。然后研磨浆液以达到17μm的粒径和34%的固含量。将催化剂按照载体涂料负载量为1.7g/in³、Pt负载量为56.3g/ft³且Pd负载量为18.8g/ft³涂覆到整料的入口1英寸区域上。

[0159] 出口底部载体涂料：在本体氧化铈上浸渍硝酸钯，然后于500℃煅烧1小时。Pd/氧化铈与氧化铝混合，然后用去离子水稀释。浆液进行研磨以达到13 μm 的粒径和42%的固含量。将催化剂按照载体涂料负载量为1.2g/in³且Pd负载量为9.4g/ft³涂覆到整料的出口2英寸区域上。

[0160] 顶部载体涂料：在氧化铝上5%Mn载体上浸渍胺，然后用去离子水稀释和混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4.6。浆液进行研磨以达到19 μm 的粒径。然后加入沸石，然后混合。将固含量调节到35%。顶部催化剂层按照载体涂料负载量为1.0g/in³且Pt负载量为18.8g/ft³涂覆到入口和出口区域的顶部上。

[0161] 实施例4：三种组分的组合在芯涂覆的整料上的区域化结构中

[0162] 制备含有三种组分的催化剂：(1)在含Mn载体上的Pt；(2)在含Ce载体上的Pd；和(3)在氧化铝载体上的Pt/Pd。

[0163] 催化剂处于区域化结构中：在氧化铈上Pd的底涂层作为后部区域，在氧化铝上的Pt/Pd作为前部区域，以及在5%Mn/氧化铝上Pt的顶涂层处于整个整料上。

[0164] 为了制备催化剂：

[0165] 入口底部载体涂料：在SiO₂/氧化铝上浸渍硝酸钯，然后用去离子水稀释。浆液进行充分混合。向浆液滴加Pt-胺，然后混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4。然后研磨浆液以达到20 μm 的粒径和34%的固含量。将催化剂按照载体涂料负载量为1.7g/in³、Pt负载量为45.0g/ft³且Pd负载量为15.0g/ft³涂覆到整料的入口1英寸区域上。

[0166] 出口底部载体涂料：在本体氧化铈上浸渍硝酸钯，然后于500℃煅烧1小时。Pd/氧化铈与氧化铝混合，然后用去离子水稀释。浆液进行研磨以达到16 μm 的粒径和38%的固含量。

[0167] 将催化剂按照载体涂料负载量为1.4g/in³且Pd负载量为37.5g/ft³涂覆到整料的出口2英寸区域上。

[0168] 顶部载体涂料：在5%Mn/氧化铝载体上浸渍Pt-胺，湿粉末用去离子水稀释，然后混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4.6。浆液进行研磨以达到19 μm 的粒径。然后加入沸石，然后混合。将固含量调节到35%。顶部催化剂层按照载体涂料负载量为1.0g/in³且Pt负载量为15.0g/ft³涂覆到入口和出口区域的顶部上。

[0169] 表2显示区域化催化剂的配方。

[0170] 表2：

[0171]

| | 底涂层 | | | | | | 顶涂层 | | |
|------|-----------|------|------|-----------|----|------|-----------|------|----|
| | 前部区域 | | | 后部区域 | | | PGM 总量 | Pt | Pd |
| | PGM 总量 | Pt | Pd | PGM 总量 | Pt | Pd | | | |
| 实施例3 | 75.1 | 56.3 | 18.8 | 9.4 | 0 | 9.4 | 18.8 | 18.8 | 0 |
| 实施例4 | 60 | 45.0 | 15.0 | 37.5 | 0 | 37.5 | 15.0 | 15.0 | 0 |

[0172] 制备参比A：

[0173] 通过将两层的含有Pt和/或Pd的含水浆液涂覆到堇青石蜂窝整料基材上制备氧化

催化剂复合材料。

[0174] 底部载体涂料：如下制备底部载体涂料：用硝酸钡溶液浸渍含有5%SiO₂/Al₂O₃的载体材料，并充分混合。浆液用去离子水稀释，然后用Pt-胺浸渍。使用HNO₃将pH调节到pH 4.7。浆液进行研磨以达到21μm的粒径，然后加入去离子水以得到38%的固含量。将浆液涂覆在蜂窝整料上。经涂覆的整料进行干燥，然后在400-550℃煅烧2-4小时。对于总PGM负载量是21.9g/ft³，Pt的负载量是9.4g/ft³，和Pd的负载量是12.5g/ft³，底涂层的载体涂料负载量是约1.6g/in³。

[0175] 顶部载体涂料：如下制备顶部载体涂料：用Pt-胺浸渍含有5%SiO₂/Al₂O₃的载体材料，并充分混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4.8。浆液进行研磨以达到19.6μm的粒径。加入沸石，并充分混合浆液。加入氧化铝粘合剂以得到30.7%的固含量。将浆液涂覆在堇青石基材上的底涂层的顶部上。经涂覆的整料进行干燥，然后在400-550℃煅烧2-4小时。对于Pt的负载量是28.1g/ft³，顶涂层的载体涂料负载量是约1.2g/in³。

[0176] 样品检测：

[0177] 检测：

[0178] 实施例2-4的催化剂在800℃下在N₂中10%H₂O、10%O₂中老化25小时，并在临时实验室反应器条件下使用NEDC工序检测。

[0179] 表3显示CO转化率和形成NO₂的结果。

[0180] 表3：

[0181]

| 样品 | CO转化率(%) | NO向NO ₂ 的转化率% |
|------|----------|--------------------------|
| 参比 | 59.8 | 18.8 |
| 实施例2 | 67.3 | 26.6 |
| 实施例3 | 68.1 | 22.5 |
| 实施例4 | 79.6 | 24.8 |

[0182] 如表3所示，这三层的任何组合在CO性能和形成NO₂方面是优异的。

[0183] 实施例5：三种组分的组合在层状结构中

[0184] 制备含有三种组分的催化剂：(1)在含Mn载体上的Pt；(2)在含Ce载体上的Pd；和(3)在氧化铝载体上的Pt/Pd。

[0185] 催化剂含有三个载体涂料层：在氧化铈上Pd的底涂层，在氧化铝上Pt/Pd的中间涂层，以及在5%Mn/氧化铝上Pt的顶涂层。

[0186] 为了制备催化剂：

[0187] 底部载体涂料：在本体氧化铈上浸渍硝酸钡，然后在500℃煅烧1小时。Pd/氧化铈与氧化铝混合，然后用去离子水稀释。浆液进行研磨以达到15μm的粒径和42%的固含量。将催化剂层按照1.6g/in³负载量和Pd的负载量为44.5g/ft³涂覆在整料上。

[0188] 中间载体涂料：在5重量%SiO₂/氧化铝载体上浸渍硝酸钡。滴加Pt-胺的溶液，然后混合。使用HNO₃将pH调节到pH 4.5。浆液进行研磨以达到8μm的粒径并达到39%的固含量。将中间催化剂层按照载体涂料负载量为1.5g/in³、Pt负载量为50.0g/ft³且Pd负载量为12.5g/ft³涂覆在底涂层的顶部上。

[0189] 顶部载体涂料：在5%Mn/氧化铝载体上浸渍硝酸钡。滴加Pt-胺的溶液，然后混合。

使用 HNO_3 将pH调节到pH 4.3。浆液进行研磨以达到 $18\mu\text{m}$ 的粒径。然后加入沸石,然后混合。固含量为34%。将顶部催化剂层按照载体涂料负载量为 $0.9\text{g}/\text{in}^3$ 、Pt负载量为 $40.0\text{g}/\text{ft}^3$ 且Pd负载量为 $3.0\text{g}/\text{ft}^3$ 涂覆在中间涂层的顶部上。

[0190] 制备参比B:

[0191] 通过将两层的含有Pt和/或Pd的含水浆液涂覆到堇青石蜂窝整料基材上制备氧化催化剂复合材料。

[0192] 底部载体涂料:如下制备底部载体涂料:用硝酸钡溶液浸渍含有5% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的载体材料。随后,浆液用去离子水稀释,并用Pt-胺浸渍。使用 HNO_3 将pH调节到pH 4.7。浆液进行研磨以达到 $21\mu\text{m}$ 的粒径。固含量为38%。将浆液涂覆在蜂窝整料上。经涂覆的整料进行干燥,然后在 $400\text{--}550^\circ\text{C}$ 煅烧2-4小时。对于Pt的负载量是 $67.5\text{g}/\text{ft}^3$ 和Pd的负载量是 $27.0\text{g}/\text{ft}^3$,底涂层的载体涂料负载量是约 $1.6\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0193] 顶部载体涂料:如下制备顶部载体涂料:用Pt-胺浸渍含有5% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的载体材料并充分混合。使用 HNO_3 将pH调节到pH 4.8。浆液进行研磨以达到 $19.6\mu\text{m}$ 的粒径。加入沸石,并充分混合浆液。加入氧化铝粘合剂以得到30.7%的固含量。将浆液涂覆在堇青石基材上的底涂层的顶部上。经涂覆的整料进行干燥,然后在 $400\text{--}550^\circ\text{C}$ 煅烧2-4小时。对于Pt的负载量是 $40.0\text{g}/\text{ft}^3$,顶涂层的载体涂料负载量是约 $1.2\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0194] 将实施例5和参比B的催化剂涂覆到全尺寸的整料($5.66''\times 3.82''$,400/4)上,并在烘箱中在 800°C 下用在 N_2 中10%水蒸气、10% O_2 老化16小时。使用NEDC试验工序在3L柴油发动机上评估这些样品。

[0195] 对于起燃评价,将每种催化剂置于6缸3L轻型柴油发动机的排气管线的下游。起燃工序包括两个阶段:(1) NO_2/NO_x 比率试验,和(2)CO和HC起燃试验。在阶段(1)中,发动机在没有使用EGR的情况下操作,并且在废气流中的 NO_x 、CO和HC浓度分别是600、200和50ppm。在标准条件下的加热速率和气体流速是 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $115\text{m}^3/\text{h}$ 。阶段(2)将稳态起燃在 $22.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温下与EGR应用合并。升温起燃需要在升温之前进行HC预先吸附(约0.5g)。在废气流中的CO和HC浓度分别恒定为1200ppm和150ppm(C_3 基础)。在此阶段期间的气体流速是 $50\text{m}^3/\text{h}$ 。

[0196] 较低的起燃温度代表较好的气体活性。

[0197] 表4显示HC和CO起燃以及 NO_2/NO_x 比率的结果。

[0198] 表4:

[0199]

| | 实施例5 | 参比B |
|---|------|-----|
| 对于CO@50%转化的温度($^\circ\text{C}$) | 185 | 207 |
| 对于HC@70%转化的温度($^\circ\text{C}$) | 191 | 248 |
| 于 300°C 的 NO_2/NO_x | 18 | 13 |

[0200] 如表4所示,三层催化剂在HC和CO起燃和 NO_2/NO_x 性能方面优于参比样品。

[0201] 在本说明书中提到的“一个实施方案”、“特定实施方案”、“一个或多个实施方案”或“一种实施方案”表示在至少一个本发明实施方案中包括与此实施方案相关描述的具体特征、结构、材料或特性。因此,在说明书中各处出现的用语例如“在一个或多个实施方案中”、“在特定实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在一种实施方案中”不是必须指代相同的本发明实施方案。另外,具体的特征、结构、材料或特性可以在一个或多个实施方案中按

照任何合适的方式组合。

[0202] 虽然本文中已经参照具体实施方案描述本发明,但是应理解的是,这些实施方案仅仅说明本发明的原理和应用。对于本领域技术人员显而易见的是,可在不脱离本发明的精神和范围下,对本发明的方法和设备进行各种修改和变化。因此,预期本发明包括属于随附权利要求范围及其等同形式的范围内的修改和变化。

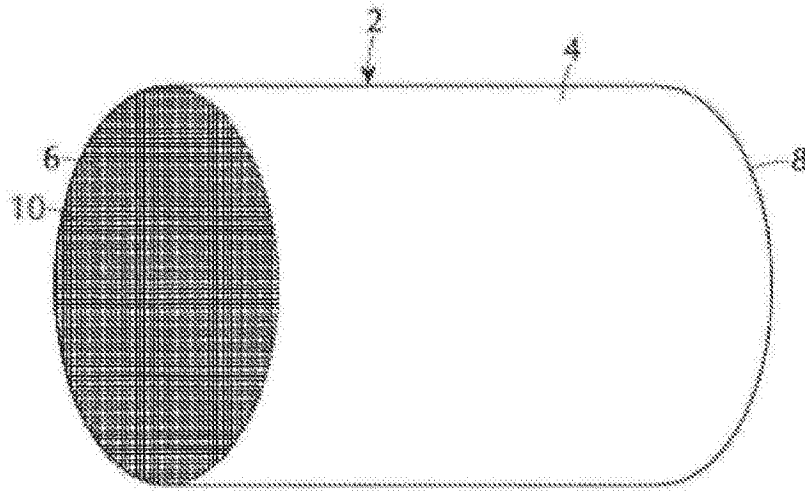


图1

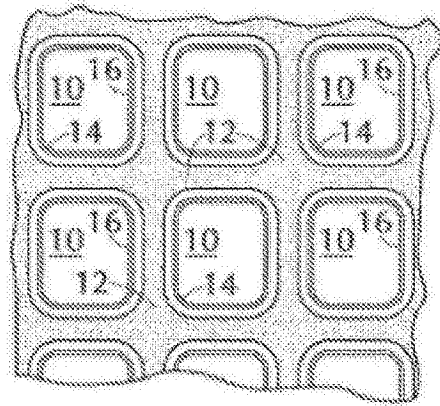


图2

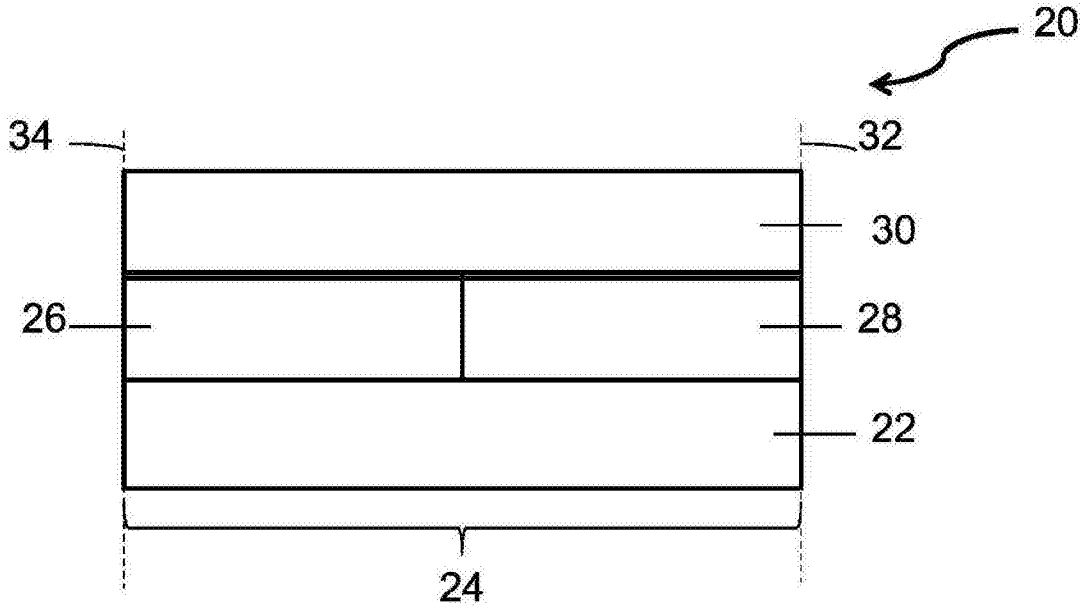


图3

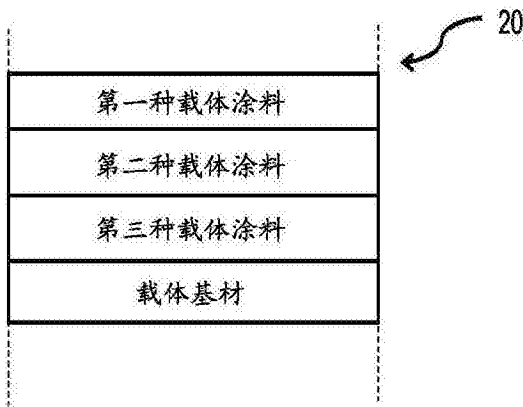


图4A

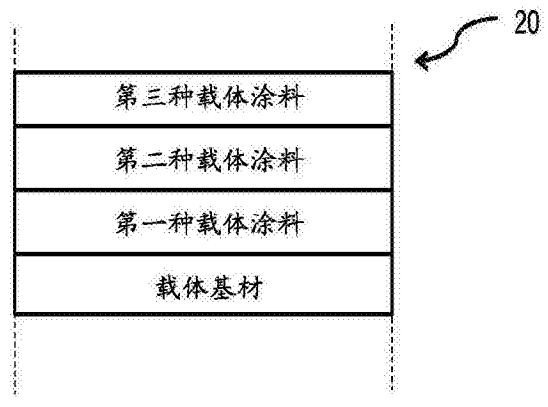


图4B

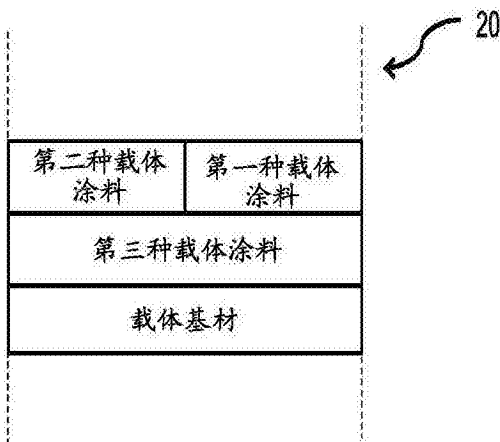


图4C

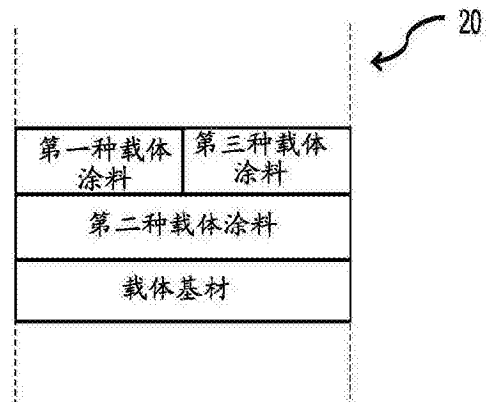


图4D

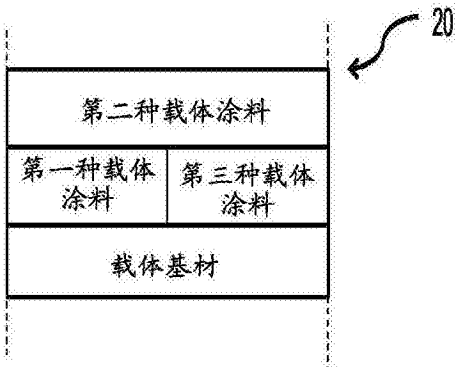


图4E

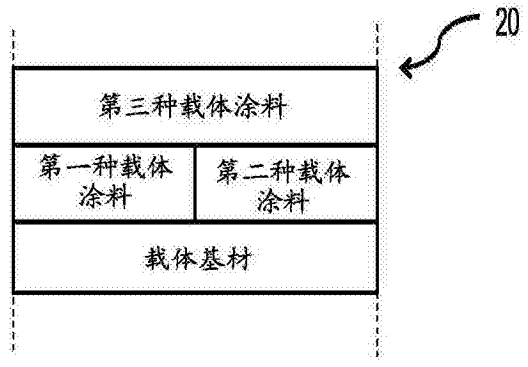


图4F

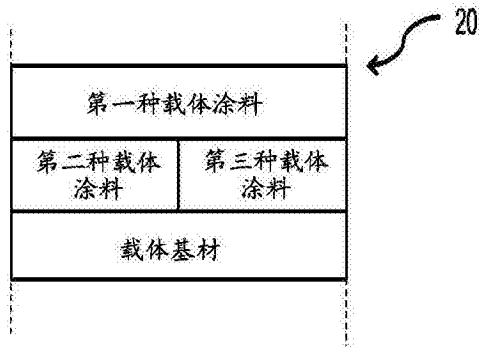


图4G

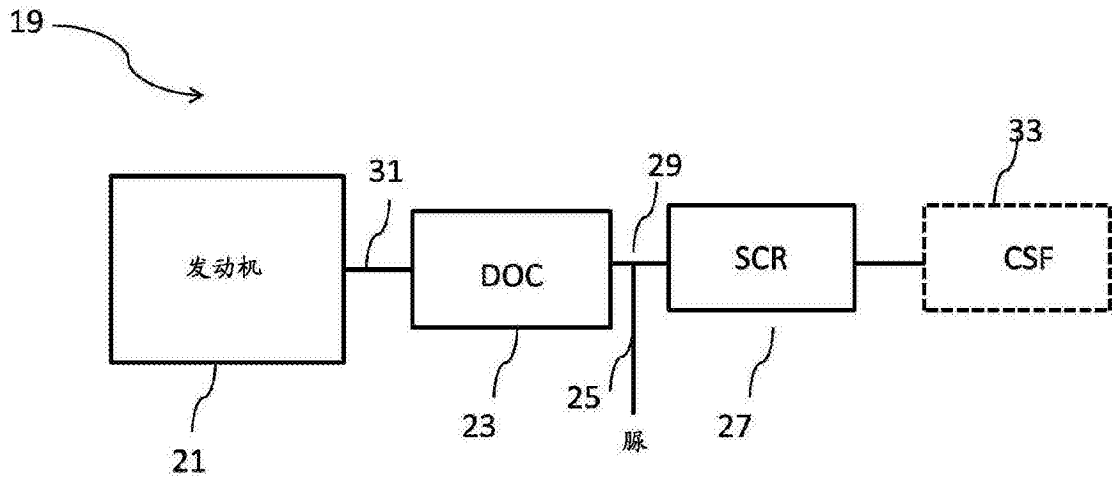


图5

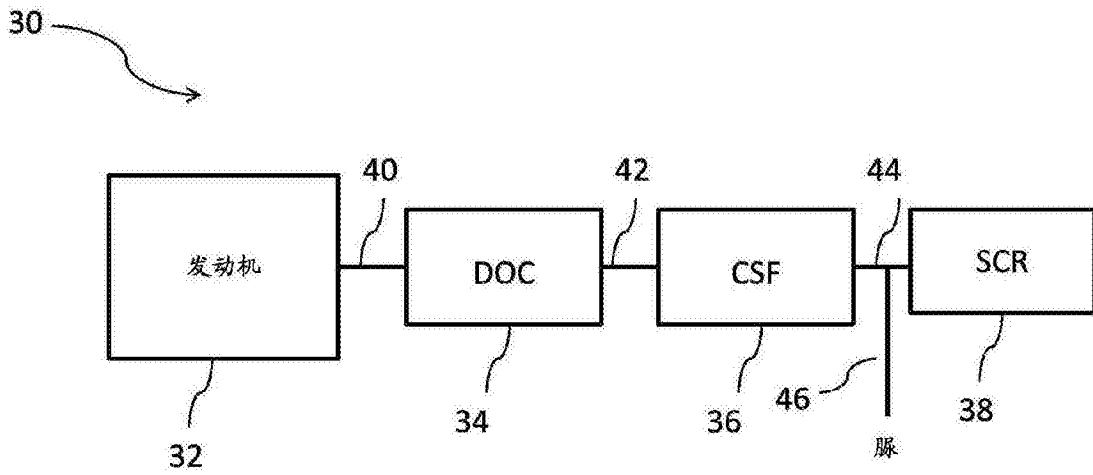


图6

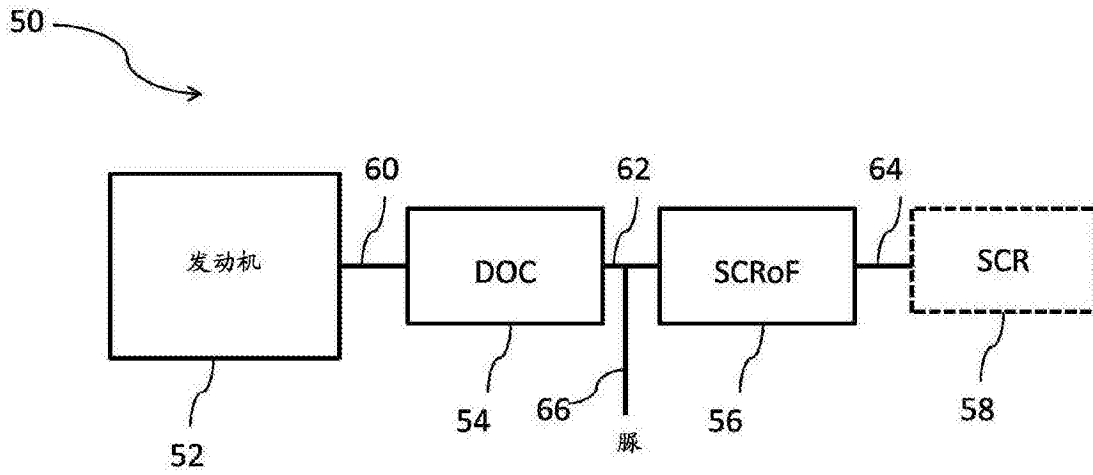


图7