



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106622352 B

(45) 授权公告日 2020.10.23

(21) 申请号 201611239990.X

(22) 申请日 2012.10.05

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106622352 A

(43) 申请公布日 2017.05.10

(30) 优先权数据  
1200786.0 2012.01.18 GB  
2011-221896 2011.10.06 JP  
61/569,542 2011.12.12 US  
61/623,736 2012.04.13 US

(62) 分案原申请数据  
201280049001.4 2012.10.05

(73) 专利权人 庄信万丰股份有限公司  
地址 英国伦敦  
专利权人 庄信万丰日本合同会社

(72) 发明人 P·布莱克曼 G·M·布朗  
S·查特吉 A·F·希菲

J·加斯特 H·奥亚马达  
P·R·菲利普斯 R·R·拉杰拉姆  
角屋聪 汪利峰 A·沃克

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

代理人 王翊钧

(51) Int.Cl.  
B01J 29/74 (2006.01)  
B01J 29/76 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2010180581 A1, 2010.07.22  
CN 101048578 A, 2007.10.03  
CN 101999035 A, 2011.03.30  
CN 101514650 A, 2009.08.26  
CN 101190410 A, 2008.06.04

审查员 王琳

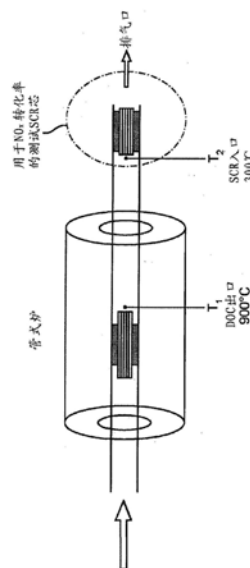
权利要求书1页 说明书26页 附图5页

(54) 发明名称

用于内燃机废气处理的氧化催化剂

(57) 摘要

本发明提供了废气清洁氧化催化剂,特别是用于清洁压缩点火型内燃机(特别是柴油发动机)排出的废气的氧化催化剂。本发明进一步涉及用于处理贫燃内燃机排放的废气的包含在基底整料上的氧化催化剂的催化基底整料。特别地,本发明涉及包括第一活化涂层和第二活化涂层的催化基底整料,其中第二活化涂层位于第一活化涂层之上的层中。



1. 用于氧化处理废气中的烃和一氧化碳的氧化催化剂, 该氧化催化剂包含承载基底和负载在该承载基底上的催化剂层, 其中催化剂层各自包含活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂, 且其中第二催化剂层位于催化剂表面层侧, 第一催化剂层位于比所述第二催化剂层低的一侧上; 其中:

(a) 所述第二催化剂层中烃吸附剂的量大于所述第一催化剂层中烃吸附剂的量, 所述第二催化剂层中活性金属的浓度等于或小于所述第一催化剂层中活性金属的浓度; 或者

(b) 所述第二催化剂层中烃吸附剂的量等于所述第一催化剂层中烃吸附剂的量, 所述第二催化剂层中活性金属的浓度小于所述第一催化剂层中活性金属的浓度; 并且其中:

各活化涂层材料包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 或 $\text{TiO}_2$ ;

各活性金属是贵金属和任选的贱金属, 其中各活性金属是铂和钯的混合物或者铂、钯和金的混合物, 并且其中各任选的贱金属是镍、铜、锰、铁、钴或锌; 和

各烃吸附剂是沸石。

2. 根据权利要求1所述的氧化催化剂, 其由两个催化剂层构成。

3. 根据权利要求1或2所述的氧化催化剂, 其中各任选的贱金属是镍、铜、锰或铁。

4. 根据权利要求1或2所述的氧化催化剂, 其中所述第二催化剂层包含0.05-0.5wt%的活性金属。

5. 根据权利要求1或2所述的氧化催化剂, 其中所述第一催化剂层包含0.5-5wt%的活性金属。

6. 车辆, 其包括内燃机和废气系统, 其中所述废气系统包括根据前述权利要求中任一项所述的氧化催化剂。

7. 根据权利要求6所述的车辆, 其中所述内燃机为柴油发动机。

8. 根据权利要求1-5中任一项所述的氧化催化剂用于柴油发动机的废气系统中的用途。

## 用于内燃机废气处理的氧化催化剂

[0001] 本申请是申请日为2012年10月5日、申请号为201280049001.4、发明名称为“用于内燃机废气处理的氧化催化剂”的发明专利申请的分案申请。

### 发明领域

[0002] 本发明涉及废气清洁氧化催化剂,且特别涉及用于清洁由压缩点火型内燃机(特别是柴油发动机)排出的废气的氧化催化剂。本发明进一步涉及用于处理由贫燃内燃机排放出的废气的包括在基底整料上的氧化催化剂的催化基底整料。特别地,本发明涉及包括第一活化涂层(washcoat coating)和第二活化涂层的催化基底整料,其中第二活化涂层位于第一活化涂层之上的层中。本发明还涉及该催化基底整料在贫燃内燃机(特别是车辆贫燃内燃机)的排气系统中的用途。

[0003] 发明背景

[0004] 通常,有四类污染物被全世界的政府间组织立法限制:一氧化碳(CO)、未燃烧的烃(HC)、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和颗粒物(PM)。

[0005] 氧化催化剂已用于清理由压缩点火型内燃机中燃料燃烧生成的废气中的烃(HC)、一氧化碳(CO)以及可溶性有机成分(SOF)(参见日本专利公开号9-271674)。最近注意力又集中在处理由压缩点火型内燃机中燃料燃烧生成的颗粒物(PM)和能够收集PM的过滤器(柴油颗粒过滤器(DPF))。氧化催化剂已位于DPF的上游部分中以提高对DPF中PM的处理效能(参见日本专利公开号2006-272064)。

[0006] 较重质的燃料包含较多的硫成分。在使用柴油作为燃料的压缩型内燃机中,在燃料燃烧和催化过程中释放出硫氧化物( $\text{SO}_x$ ),氧化催化剂的活性受到 $\text{SO}_x$ 存在的抑制(硫中毒)。为处理这一问题,已经提出了抗硫中毒的氧化催化剂,其具有作为包含特定重量比例的ZSM-5和 $\beta$ -沸石的混合物的沸石(参见日本专利公开号2007-229679)。此外,为了更有效地清洁废气,已经提出了具有双层结构的 $\text{NO}_x$ 清洁催化剂,其包括两个不同的催化剂层,即 $\text{NO}_x$ 氧化催化剂层和 $\text{NO}_x$ 选择性还原催化剂层(参见日本专利公开号2008-279352)。

[0007] 随着对来自车辆发动机的废气中污染物的可容许排放的排放标准越来越严格,提出并开发了发动机管理和多重催化剂废气后处理系统的组合以满足这些排放标准。对于包括颗粒过滤器的排气系统,通常定期(例如每隔500km)进行发动机管理以提高过滤器中的温度以燃烧掉保持在该过滤器上的基本上所有剩余的烟灰,由此将该系统返回基线水平。这些经过发动机管理的烟灰燃烧事件通常称作“过滤器再生”。尽管过滤器再生的主要焦点是燃烧保持在该过滤器上的烟灰,但未曾预期的结果是根据该系统中发动机管理的水平,排气系统中存在的一个或多个催化剂涂层(例如过滤器(所谓的催化烟灰过滤器(CSF))本身的过滤涂层)、位于过滤器上游或下游的氧化催化剂(例如柴油氧化催化剂(DOC))或 $\text{NO}_x$ 吸附催化剂(NAC)(例如第一DOC之后是柴油颗粒过滤器,之后又是第二DOC,最后是SCR催化剂)能够定期暴露于高废气温度。这些条件也可能经历未曾预期的偶然的发动机不正常模式(upset mode)或不受控制或控制较差的再生事件。然而,一些柴油发动机(特别是以高负荷操作的重型柴油发动机)甚至可以在正常操作条件下将催化剂暴露于高温(例如 $>600$

°C)。

[0008] 因为车辆制造商开发其发动机和发动机管理系统以满足排放标准,本申请人/受让人被车辆制造商要求提出催化组分和催化组分的组合以帮助实现满足排放标准的目标。这些组分包括用于氧化CO、HC 且任选也氧化NO的DOC;用于氧化CO、HC、任选也氧化NO并用于捕集颗粒物用于随后燃烧的CSF;用于氧化CO和HC并用于氧化一氧化氮(NO)和将其从贫废气中吸收并解吸吸附的NO<sub>x</sub>并将其在富废气中还原为N<sub>2</sub>的NAC(见下面);和用于在含氮还原剂(例如氨气)存在下将NO<sub>x</sub>还原为N<sub>2</sub>的选择性催化还原(SCR)催化剂(见下面)。

[0009] 在实践中,DOC和CSF中使用的催化剂组合物是非常相似的。然而,通常DOC和CSF的使用之间的主要差异是该催化剂组合物所涂覆的基底整料:在DOC的情况中,该基底整料通常是流通式基底整料,包括具有延伸贯通的细长通道阵列的金属或陶瓷蜂窝状整料,该通道在两端都开口;CSF基底整料是过滤器整料如壁流式过滤器,例如陶瓷多孔过滤器基底,其包括与多个出口通道平行排列的多个入口通道,其中各入口通道和各出口通道部分地由多孔结构的陶瓷壁限定,其中各入口通道与出口通道通过多孔结构的陶瓷壁交替隔开,反之亦然。换言之,壁流式过滤器是蜂窝状布置,限定了多个在上游端堵塞的第一通道和多个在上游端未堵塞但在下游端堵塞的第二通道。与第一通道竖向和横向相邻的通道在下游端堵塞。在从任一端观察时,通道的交替地堵塞和开口的端呈现棋盘的外观。

[0010] 在流通式基底整料上可以涂覆非常复杂的多层催化剂布置,例如 DOC和NAC。尽管可以用多于一层的催化剂组合物涂覆过滤器整料的表面(例如壁流式过滤器的入口通道表面),但涂覆过滤器整料的问题是要避免在使用时通过用催化剂活化涂层过度加载该过滤器整料而不必要地提高背压,由此限制气体流通。因此,尽管用一种或多种不同的催化剂层顺序涂覆过滤器基底整料的表面并不是不可能的,但更通常地将不同的催化剂组合物分隔成区,例如过滤器整料的轴向分隔的前半区和后半区,或者通过用第一催化剂组合物涂覆壁流式过滤器基底整料的入口通道,用第二催化剂组合物涂覆其出口通道。然而,在本发明的具体实施方案中,用一个或多个可以是相同或不同催化剂组合物的层涂覆过滤器入口。还提出了在过滤基底整料上涂覆NAC 组合物(例如参见EP0766993)。

[0011] 在包含多种催化剂组分的排气系统(均包括单独的基底整料)中,通常SCR催化剂位于DOC和/或CSF和/或NAC的下游,因为已知通过将废气中的一些一氧化氮(NO)氧化为二氧化氮(NO<sub>2</sub>),使得离开 DOC和/或CSF和/或NAC的NO:NO<sub>2</sub>比为约1:1,促进了下游的SCR 反应(见下面)。从EP341832(所谓的连续再生捕集器或**CRT**<sup>®</sup>)中还公知,通过将废气中的NO氧化为NO<sub>2</sub>而产生的NO<sub>2</sub>能够用于在下游过滤器上被动地燃烧烟灰。在EP341832的方法重要的排气系统布置中,如果SCR催化剂位于过滤器的上游,那么这将会减少或阻止捕集的烟灰在NO<sub>2</sub>中燃烧的过程,因为用于燃烧烟灰的NO<sub>x</sub>的大部分将很可能在SCR催化剂上除去。

[0012] 然而,轻型柴油车辆优选的系统布置是柴油氧化催化剂(DOC)之后是含氮还原剂喷射器,然后是SCR催化剂,最后是催化烟灰过滤器(CSF)。这种布置的简称为“DOC/SCR/CSF”。这种布置优选用于轻型柴油车辆,因为重要的考虑是在车辆发动机启动之后在排气系统中尽可能快地实现NO<sub>x</sub>转化,以确保(i)将含氮还原剂(例如氨)的前体喷射/分解以释放氨用于NO<sub>x</sub>转化;和(ii)尽可能高的NO<sub>x</sub>转化率。如果将大热质量过滤器放在SCR催化剂上游(即DOC和SCR催化剂之间) (“DOC/CSF/SCR”),(i)和(ii)的过程将会需要长得多的时间实现,且对于整个排放标准驾驶周期的NO<sub>x</sub>转化率将会降低。可以使用氧和采用发动机管理

技术对过滤器的偶尔强制再生来实现颗粒物去除。

[0013] 已经提出将SCR催化剂活化涂层涂覆在过滤基底整料自身(例如参见W02005/016497),在这种情况下,氧化催化剂可以位于涂覆有SCR的过滤基底的上游(无论该氧化催化剂是否DOC、CSF或NAC的组分),以改进NO/NO<sub>2</sub>比用于提高SCR催化剂上的NO<sub>x</sub>还原活性。还已经提出将NAC设置在位于流通式基底整料上的SCR催化剂上游,该NAC能够在NAC的再生过程中原位产生NH<sub>3</sub>(见以下)。GB2375059中公开了一种该提议。

[0014] NAC是例如从US5,473,887已知的,且经设计以从贫废气( $\lambda > 1$ )中吸附NO<sub>x</sub>并在废气中氧浓度降低时解吸该NO<sub>x</sub>。解吸的NO<sub>x</sub>可以用适合的还原剂(例如发动机燃料)还原成N<sub>2</sub>,通过NAC自身或位于NAC下游的催化剂组分(例如铈)进行促进。在实践中,能够间歇地根据计算的NAC剩余的NO<sub>x</sub>吸附容量将对氧浓度的控制调节到所需的氧化还原组成,例如比正常发动机运行操作更富燃(但仍贫于化学计量的或 $\lambda = 1$ 的组成)、化学计量的或富于化学计量的( $\lambda < 1$ )。氧浓度可以通过多种手段调节,例如节流、将另外的烃燃料注入发动机气缸(例如在排气冲程过程中)或将烃燃料直接注入发动机集管下游的废气。

[0015] 典型的NAC配方包含催化氧化组分(例如铂)、显著量(即充分大于作为助剂(例如三效催化剂中的助剂)所需的量)的NO<sub>x</sub>储存组分(例如钡)和还原催化剂(例如铈)。对于该配方来说,用于从贫废气中储存NO<sub>x</sub>通常的机理为:

[0016]  $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  (1); 和

[0017]  $\text{BaO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (2),

[0018] 其中在反应(1)中,一氧化氮与氧气在铂上的活性氧化位上反应生成NO<sub>2</sub>。反应(2)包括由储存材料以无机硝酸盐的形式吸附NO<sub>2</sub>。

[0019] 在较低的氧浓度和/或升高的温度时,该硝酸盐物类变得热力学不稳定并分解,依照下面的反应(3)生成NO或NO<sub>2</sub>。在适合的还原剂存在下,这些氮氧化物随后被一氧化碳、氢和烃还原为N<sub>2</sub>,这可以在还原催化剂上发生(参见反应(4))。

[0020]  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO} + 3/2\text{O}_2$  或  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$  (3); 和

[0021]  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$  (4);

[0022] (其他反应包括 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , 然后

[0023]  $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y\text{H}_2\text{O}$  或  $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  等)。

[0024] 在本文上面包括的反应(1)-(4)中,活性钡物类作为氧化物提供。然而,应当理解在空气存在下,大部分钡为碳酸盐或者可能为氢氧化盐的形式。技术人员能够调整由此对于除氧化物之外的其他钡物类的上述反应方案和废气流中催化涂层的顺序。

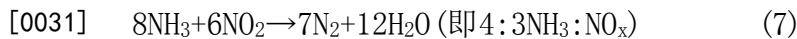
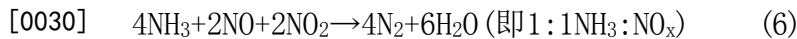
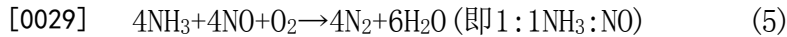
[0025] 氧化催化剂促进CO氧化为CO<sub>2</sub>和未燃烧的HC氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。典型的氧化催化剂包括在高表面积载体上的铂和/或钯。

[0026] SCR技术用于处理车辆内燃(IC)发动机(特别是贫燃IC发动机)的NO<sub>x</sub>排放的应用是公知的。可以用于SCR反应中的含氮还原剂的实例包括化合物例如氮氢化物,例如氨(NH<sub>3</sub>)或肼或NH<sub>3</sub>前体。

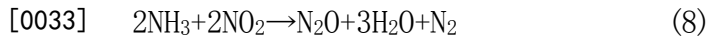
[0027] NH<sub>3</sub>前体是能够例如通过水解得到NH<sub>3</sub>的一种或多种化合物。前体分解为氨和其他副产物能够通过水热或催化水解进行。NH<sub>3</sub>前体包括作为水溶液或作为固体的脲(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)或者氨基甲酸铵(NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>)。如果使用作为水溶液的脲,优选低共熔混合物,例如32.5% NH<sub>3</sub>(含水)。在该水溶液中可以包括添加剂以降低结晶温度。目前,脲是用于移动应用的优

选NH<sub>3</sub>源,因为它毒性比NH<sub>3</sub>低,它易于运输和处理,它廉价且通常可获得。在为满足相关的排放试验循环的试验中,脲的不完全水解可以导致PM排放提高,因为部分水解的脲固体或液滴将被PM的立法机关测试所用的滤纸捕获并计入PM质量。进一步地,不完全的脲水解的某些产物(例如氰尿酸)的释放在环境上是不适宜的。

[0028] SCR具有三个主要反应(示于下面包括的反应(5)-(7)中),其将NO<sub>x</sub>还原为单质氮。

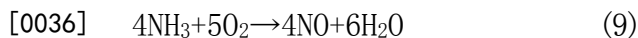


[0032] 相关不适宜的非选择性副反应为:



[0034] 实践中,反应(7)与反应(5)相比比较慢,反应(6)是所有中最快的。因此,当技术人员设计车辆废气后处理系统时,他们通常优先将氧化催化剂元件(例如DOC和/或CSF和/或NAC)设置在SCR催化剂的上游。

[0035] 用户已经使申请人/受让人注意到,在某些DOC和/或NAC和/或CSF暴露于遇到的高温(例如在过滤器再生和/或发动机不正常情况和/或在某些重型柴油应用中)正常的高温废气时,可以提供在高温的足够时间使低含量的铂族金属组分(特别是Pt)从DOC和/或NAC和/或CSF组分中挥发出来,并随后使该铂族金属捕集在下游的SCR催化剂上。这会对SCR催化剂的性能具有高度有害的影响,因为Pt的存在导致对竞争性的非选择性氨氧化如反应(9)中的氨氧化(其显示了NH<sub>3</sub>的完全氧化)具有高活性,由此产生二次排放和/或无谓消耗NH<sub>3</sub>。



[0037] 一个车辆制造商在SAE paper 2009-01-0627中报道了对该现象的观察,其名称为“Impact and Prevention of Ultra-Low Contamination of Platinum Group Metals on SCR catalysts Due to DOC Design”且包括了串联位于四个供应商的含铂族金属(PGM)的DOC之后的Fe/沸石SCR催化剂在与流动模型废气在850℃接触16小时的NO<sub>x</sub>转化活性随时间的比较数据。所呈现的数据显示设置在总PGM为70g ft<sup>-3</sup>的20Pt: Pd DOC之后的Fe/沸石SCR催化剂的NO<sub>x</sub>转化活性在较高的评价温度时与较低的评价温度相比有不利的改变,这是由Pt污染所导致的。还测试了总PGM为105g ft<sup>-3</sup>的来自不同供应商的两种2Pt: Pd DOC。在第一种2Pt: Pd DOC中,对SCR催化活性的影响程度与对20Pt: Pd DOC测试的程度相似,而对于第二种测试的2Pt: Pd DOC, SCR催化剂活性污染程度较低,不过第二种2Pt: Pd DOC与空白对照样(无DOC,仅为裸露的基底)相比还是显示出降低的NO<sub>x</sub>转化活性。作者总结道,显示出更缓和的NO<sub>x</sub>转化率降低的第二种2Pt: Pd DOC的供应商在用35g ft<sup>-3</sup> Pd来稳定所存在的70g ft<sup>-3</sup> Pt方面更成功。150g ft<sup>-3</sup>的仅含Pd的DOC证实与空白对照样相比对下游的SCR没有影响。SAE 2009-01-0627作者的早期工作公开在SAE paper no. 2008-01-2488中。

[0038] 车辆制造商已经开始要求申请人/受让人寻求手段来解决相对低含量的PGM从SCR催化剂上游的组件中挥发的问题。非常希望研发策略来防止这种PGM在高温向下游SCR催化剂的移动。本发明人已经研发了多个策略以满足这一需求。

[0039] US7,576,031公开了具有CO/HC点火(light-off)和HC储存功能的Pt-Pd柴油氧化催化剂。特别地,该柴油氧化催化剂含活化涂层组合物,该活化涂层组合物包括两个不同的

活化涂层。第一(或上)活化涂层包含高表面积载体材料、一种或多种烃储存组分和含有铂(Pt)和钯(Pd)的贵金属催化剂。第二(或下)活化涂层包含高表面积载体材料和含有铂(Pt)和钯(Pd)的贵金属催化剂,其中该载体材料是基本上不含二氧化硅的载体材料,且不含烃储存组分。

[0040] US7,576,031中公开的两层柴油氧化催化剂具有两种彼此显著不同的Pt: Pd重量比,其中第一层(第一或上活化涂层)中的Pt: Pd重量比大于第二层(第二或下活化涂层)中的Pt: Pd重量比。例如,第一或上活化涂层可以包含至少2:1的Pt: Pd重量比。还例举了从至少约2:1到约10:1、从约3:1到约5:1或从约3:1到约4:1的Pt: Pd重量比。据解释,在第一或上活化涂层中使用高含量的Pt是重要的,从而在保持金属相针对烧结比较稳定的同时增强硫耐受性。第一和上活化涂层包含烃(HC)储存组分(例如沸石),以在驾驶周期的冷启动时期过程中储存HC。在催化剂热起来之后,该烃(HC)储存组分将释放出储存的HC,其随后在催化剂上转化。继续描述了将烃(HC)储存组分(例如沸石)掺入具有较高Pt: Pd重量比的层中是重要的,以确保所释放的链烷烃的有效转化。

[0041] US7,576,031中公开的柴油氧化催化剂的第二或下层包含较低的Pt: Pd重量比,以出于最大程度的成本节省原因用Pd代替最大量的Pt。该第二或下活化涂层具有小于约2:1的Pt: Pd重量比。而且,例举了从小于约2:1到约1:2或从小于约2:1到约1.4:1(7:5)的Pt: Pd重量比。然而,优选最小比值为1.4:1(7:5),以确保热老化之后足够的CO/烯烃点火活性。

[0042] 发明概述

[0043] 因此,研发用于内燃机(特别是压缩点火内燃机)的氧化催化剂,由此能够连续地和有效地清除SO<sub>F</sub>、HC和CO并优选其中还能极大地避免硫中毒,现在已经成为当务之急。近年来,产生了需求来研发减少迄今为止昂贵和稀有的贵金属的用量,同时具有与现有的废气清洁催化剂相同的处理能力的催化剂。

[0044] 本发明人惊奇地发现催化剂层中贵金属和烃吸附剂的量(负载量)的差异可以产生有利的催化剂活性,特别是用于通过将排气中的HC和CO(特别是CO)转化为水和二氧化碳而对它们进行处理。

[0045] 在第一方面中,本发明提供了用于氧化处理废气中的烃(HC)和一氧化碳(CO)的氧化催化剂,该氧化催化剂包含承载基底和负载在该承载基底上的多个催化剂层,其中该多个催化剂层包含活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂,且其中一个催化剂层位于催化剂表面层侧,一个或多个其他催化剂层位于比所述一个催化剂层低的一侧上,其中:

[0046] (a) 所述一个催化剂层中烃吸附剂的量大于所述一个或多个其他催化剂层中烃吸附剂的量,所述一个催化剂层中活性金属的浓度等于或小于所述一个或多个其他催化剂层中活性金属的浓度;或者

[0047] (b) 所述一个催化剂层中烃吸附剂的量等于所述一个或多个其他催化剂层中烃吸附剂的量,所述一个催化剂层中活性金属的浓度小于所述一个或多个其他催化剂层中活性金属的浓度。

[0048] 通过利用烃(HC)吸附和储存功能,本发明的氧化催化剂能够甚至在较低的温度有效处理一氧化碳(CO)。当排气温度升高时,储存的烃(HC)释放出来,由于温度高,因此变得可用该催化剂进行氧化处理。本发明的催化剂有利的废气清洁作用与层之间的烃吸附剂和

活性金属的分布有关。据信,通过将HC吸附和储存功能赋予废气催化剂侧上表面层的“一个催化剂层”,抑制了对临近基底载体的催化剂表面层侧上的“其他催化剂层”中的CO氧化反应的阻塞作用,当催化剂表面层侧上的“一个催化剂层”中贵金属的浓度低时,在将吸附和储存的烃释放时,由于烃的部分氧化,CO的生成受到抑制。

[0049] 通常,本发明的第一方面中的氧化催化剂是催化基底整料,承载基底是基底整料。该一个催化剂层可以是本文定义的第一活化涂层,该其他催化剂层之一可以是本文定义的第二活化涂层。

[0050] 因此,本发明的第一方面进一步涉及用于氧化处理废气中的烃(HC)和一氧化碳(CO)的催化基底整料,该催化基底整料包括基底整料、第一活化涂层和第二活化涂层,其中第二活化涂层位于第一活化涂层之上的层中,其中第一活化涂层包含含有活性金属和用于该活性金属的至少一种载体材料的催化剂组合物,第二活化涂层包含烃吸附剂,其中:

[0051] (a) 第二活化涂层中烃吸附剂的量大于第一活化涂层中烃吸附剂的量,第二活化涂层中活性金属的浓度等于或小于第一活化涂层中活性金属的浓度;或者

[0052] (b) 第二活化涂层中烃吸附剂的量等于第一活化涂层中烃吸附剂的量,第二活化涂层中活性金属的浓度小于第二活化涂层中活性金属的浓度。

[0053] 本发明人还发现,在Pt: Pd重量比等于或大于约2:1时,在极端温度条件也能够发生铂从包含铂和钯的含PGM的催化剂中挥发。还据信,在PGM(铂族金属)由铂构成是情况下,也可以观察到铂的挥发。本发明人设计了层状PGM催化剂组合物,用于与下游SCR催化剂相结合,这样避免或减少了PGM(特别是Pt)从上游相对高负载的Pt催化剂迁移到下游SCR催化剂的问题。

[0054] 本发明的第二方面提供了用于处理从贫燃内燃机排放出的废气的催化基底整料,其包括在基底整料上的氧化催化剂,该催化基底整料包括第一活化涂层(通常具有长度L)和第二活化涂层,其中第二活化涂层位于第一活化涂层之上的层中(通常为长度L的至少一些),其中第一活化涂层包含含有铂和用于铂的至少一种载体材料的催化剂组合物,其中第二活化涂层包含含有铂和钯和用于铂和钯的至少一种载体材料的催化剂组合物,其中第二活化涂层中铂与钯的重量比为 $\leq 2$ ,例如1.5:1或约1:1,例如 $\leq 1:1$ 。后一特征的重要性显示在一些实施例中:本发明人通过经验测试发现,优选的Pt: Pd重量比挥发比Pt: Pd重量比为4:1的类似催化剂少。

[0055] 本发明的第三方面提供了用于贫燃内燃机的排气系统,该系统包括依照本发明的第一催化基底整料,特别是依照本发明的第二方面的催化基底整料。

[0056] 本发明的第四方面提供了包括依照本发明的排气系统的贫燃内燃机,特别是用于车辆的。该贫燃内燃机可以是强制点火(例如火花点火)发动机,其通常用汽油或汽油与其他组分(例如乙醇)的共混物运行,但优选是压缩点火(例如柴油型发动机)。贫燃内燃机包括均质充量压缩点火(HCCI)发动机,由汽油等燃料或柴油燃料提供动力。

[0057] 本发明的第五方面提供了减少或防止贫燃内燃机的排气系统中选择性催化还原(SCR)催化剂变得铂中毒的方法,该铂可以在包含铂的催化剂组合物暴露于相对极端的条件时从包含含有铂和至少一种用于铂的载体材料的催化剂组合物的第一活化涂层(通常具有长度L)挥发出来,该第一活化涂层位于SCR催化剂上游的基底整料上,该相对极端的条件包括较高的温度,该方法包括将挥发的铂捕集在位于第一活化涂层之上的层(通常为长度L



的至少一些)中的第二活化涂层中,该第二活化涂层包含含有铂和钯和用于铂和钯的至少一种载体材料的催化剂组合物,其中第二活化涂层中铂与钯的重量比为 $\leq 2$ 。

[0058] 本发明的第六方面提供了用于内燃机(特别是压缩点火内燃机,例如柴油发动机)的排气系统,该系统包括依照本发明的第一方面的氧化催化剂或催化基底整料。

[0059] 本发明的第七方面提供了包括依照本发明的第六方面的排气系统的内燃机,特别是用于车辆的。该内燃机可以是强制点火(例如火花点火)发动机,其通常用汽油或汽油与其他组分(例如乙醇)的共混物运行,但优选是压缩点火(例如柴油型发动机)。

[0060] 本发明的第七方面提供了包括依照本发明的发动机的车辆。

[0061] 附图简述

[0062] 图1是用于测试实施例2的在Cu/CHA沸石SCR催化剂或实施例6的Fe/ $\beta$ 沸石SCR催化剂上的铂污染的实验室反应器的示意图。

[0063] 图2是比较两种经老化的SCR催化剂芯在500°C ( $\alpha 0.8$ , 即  $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ ) 的 $\text{NO}_x$ 转化活性的柱状图,两种均在包含对比例6和实施例4的柴油氧化催化剂芯样品的图1中所示的实验室规模的排气系统中老化,其在管式炉中在流动的合成废气中在900°C加热2小时,保持在300°C的Cu/CHA沸石SCR催化剂核位于下游;

[0064] 图3是绘制了新鲜Fe/ $\beta$ 沸石SCR催化剂的 $\text{NO}_x$ 转化活性作为温度的函数的图,与包含对比例7和实施例7和8的催化烟灰过滤芯的图1中所示的实验室规模的排气系统中老化过的Fe/ $\beta$ 沸石SCR催化剂的活性进行比较。

[0065] 图4是显示两种不同的Cu/CHA SCR催化剂的 $\text{NO}_x$ 转化活性的柱状图,两种均在实施例10的柴油氧化催化剂下游进行老化,且相对于SCR催化剂的对照样品具有4:1和2:1的总Pt: Pd重量比。

[0066] 图5是依照依照本发明的第三方面的第一最优选实施方案的排气系统的示意图。

[0067] 图6是依照依照本发明的第三方面的第二最优选实施方案的排气系统的示意图。

[0068] 图7是依照依照本发明的第三方面的第三最优选实施方案的排气系统的示意图。

[0069] 发明详述

[0070] 氧化催化剂和催化基底整料

[0071] 通常,各催化剂层或活化涂层具有25-200 $\mu\text{m}$ 的平均厚度,特别地为50-150 $\mu\text{m}$ ,更特别地为75-125 $\mu\text{m}$ (例如100 $\mu\text{m}$ )。层厚度可以使用电子探针微量分析仪测定。

[0072] 各催化剂层或活化涂层的平均厚度可以相同或不同。在本发明的一种实施方案中,一个催化剂层(例如第二活化涂层)和至少一个其他催化剂层(例如第一活化涂层)的平均厚度大致相同。

[0073] 本发明的氧化催化剂或催化基底整料包括多个催化剂层或活化涂层。通常,氧化催化剂或催化基底整料由2、3、4或5个催化剂层或活化涂层构成。优选氧化催化剂或催化基底整料由两个催化剂层或活化涂层构成。在本发明的第一方面的上下文中,“一个催化剂层”和一个或多个“其他催化剂层”在多个催化剂层中,本发明将多个催化剂层中的“一个催化剂层”位于催化剂表面层侧上,将“其他催化剂层”位于比“一个催化剂层”低的一侧(在承载基底侧)。

[0074] 通常,吸附烃的组分(例如烃吸附剂)具有用于与废气接触的高比表面积。通常,烃吸附剂具有50-1500 $\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积,优选 200-1000 $\text{m}^2/\text{g}$ ,更优选200-900 $\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积通

过BET氮吸附方法使用氮气作为吸附-解吸气体测定。

[0075] 通常,烃吸附剂选自沸石、二氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化钽、氧化铌、活性焦、多孔石墨及其两种或更多种的组合。优选地,烃吸附剂是沸石。适合的沸石的例子包括:天然沸石,例如方沸石、菱沸石、毛沸石、钠沸石、丝光沸石、片沸石、辉沸石和浊沸石;和合成沸石,例如A型沸石、Y型沸石、X型沸石、L型沸石、毛沸石、丝光沸石、β沸石和ZSM-5。

[0076] 所述一个催化剂层或第二活化涂层中烃吸附剂的含量与所述一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层中的含量之比通常为10:1-1.1:1,特别地为7.5:1-1.2:1,更特别地为5:1-1.3:1,甚至更特别地为4:1-1.4:1,仍然更特别地为3:1-1.5:1。

[0077] 通常,该一个催化剂层或第二活化涂层具有 $0.05-3.00\text{g in}^{-3}$ 的烃吸附剂的浓度,特别地为 $0.10-2.00\text{g in}^{-3}$ ,更特别地为 $0.25-0.75\text{g in}^{-3}$ 。一个或全部层中烃吸附剂的存在量与氧化催化剂或催化基底整料的捕集容量有关。

[0078] “一个催化剂层”中烃吸附剂的存在量的特征为大于“其他催化剂层”中烃吸附剂的存在量,且“一个催化剂层”中前述活性金属的存在浓度小于“其他催化剂层”中前述活性金属的存在浓度;而且,催化剂层可以堆叠为使“一个催化剂层”与“其他催化剂层”相邻,且在其间可以介入中间催化剂层(或其他层,其是具有相同或不同的组成的层)。此外,本发明在多个催化剂层中选择任意适合的两个催化剂层并将它们定位以使得“一个催化剂层”位于催化剂表面层侧且“其他催化剂层”位于比前述催化剂层低的一侧(承载基底侧);其中,如果定义了“一个催化剂层”,那么另外的就自动定义为“其他催化剂层”。

[0079] 一个催化剂层或第二活化涂层通常具有该层或活化涂层的10-50wt%的烃吸附剂的浓度,特别地为15-40wt%,更特别地为20-30wt%。

[0080] 活性金属用作氧化催化剂或催化基底整料的催化活性组分。活性金属是贵金属、贱金属或铂族金属(PGM)。

[0081] 适合的贵金属的例子包括铂、钯、铑、钌、铱、钇、钕、金和银。当活性金属是贵金属时,那么优选该活性金属是铂、钯或金。贵金属可以单独或作为两种或更多种的混合物使用,例如铂和钯的混合物或者铂、钯和金的混合物。

[0082] 贱金属的例子包括镍、铜、锰、铁、钴和锌。当活性金属是贱金属时,那么优选该活性金属是镍、铜、锰或铁。贱金属也可以单独或作为两种或更多种的混合物使用。

[0083] 该一个催化剂层或第二活化涂层中的活性金属可以与一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层中的活性金属相同或不同。

[0084] 优选活性金属是铂族金属。更优选活性金属是铂、钯或其混合物。

[0085] 当该一个催化剂层或第二活化涂层和该一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层二者中均存在活性金属时,那么活性金属可以相同或不同。

[0086] 通常,所述一个催化剂层(或第二活化涂层)中活性金属(例如铂族金属(PGM))的浓度与所述一个或多个其他催化剂层(或第一活化涂层)中的浓度之比为1:50-1:1.1,特别地为1:35-1:1.2,更特别地为1:20-1:1.3,甚至更特别地为1:15-1:1.4,仍然更特别地为1:10-1:1.5(例如1:5-1:1.5)。

[0087] 通常,该一个或多个其他催化剂层(或第一活化涂层)具有 $0.05-3.5\text{g in}^{-3}$ 的活性金属(例如PGM)浓度,特别地为 $0.1-1.5\text{g in}^{-3}$ ,更特别地为 $0.25-0.75\text{g in}^{-3}$ ,例如0.1-

0.75g in<sup>-3</sup>。活性金属的存在量决定了可用于催化的活性位的数量。

[0088] 通常,该一个或多个其他催化剂层(或第一活化涂层)具有 0.05-7.5wt% 的活性金属(例如PGM)的浓度,特别地为0.5-5wt%,更特别地为1-3wt%。

[0089] 该一个催化剂层(或第二活化涂层)通常具有0.01-5wt%的活性金属(例如PGM)的浓度,特别地为0.05-0.5wt%,更特别地为 0.1-0.3wt%。

[0090] 在本发明的一种实施方案中,在该一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层中没有烃吸附剂。与本发明的第一方面相关,当该一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层中没有烃吸附剂时,那么在该一个催化剂层或第二活化涂层中可以没有活性金属,或者活性金属以如上定义的浓度或比例存在。

[0091] 当该一个催化剂层或第二活化涂层和该一个或多个催化剂层或第一活化涂层中均存在烃吸附剂时,那么烃吸附剂可以相同或不同。优选地,各催化剂层或活化涂层中的烃吸附剂相同。

[0092] 当所述一个催化剂层或第二活化涂层中的烃吸附剂的量大于所述一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层中烃吸附剂的量时,那么该一个催化剂层或第二活化涂层中催化剂的重量通常小于或约等于该一个或多个催化剂层或第一活化涂层中催化剂的重量。

[0093] 通常,活化涂层材料是用于活性金属的载体材料。该载体材料例如是:金属氧化物,选自Mg、Si、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Sn、过渡金属元素、镧系元素的氧化物,其复合氧化物及其两种或更多种的混合物。优选地,该载体材料选自SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>或者是具有SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>或TiO<sub>2</sub>作为其主要成分的复合氧化物。

[0094] 氧化催化剂或催化基底整料可以进一步包含助催化剂,例如氧化铈、氧化锆或氧化钛。

[0095] 通常,承载基底负载催化剂(例如活性金属、烃吸附剂、活化涂层材料、助催化剂等)。该承载基底可以是不会通过与压力损失等问题降低发动机的燃烧效率且同时具有耐久性和可靠性的任何承载基底。

[0096] 通常,承载基底是陶瓷或金属材料。例如,其可以是管状、纤维或颗粒的形式。适合的承载基底的例子包括整料蜂窝状堇青石型的基底、整料蜂窝状SiC型的基底、分层纤维或针织物型的基底、泡沫体型的基底、交叉流动型的基底、金属丝网型的基底、金属多孔体型的基底和陶瓷颗粒型的基底。该承载基底可以选自堇青石(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO)、碳化硅(SiC)、Fe-Cr-Al合金、Ni-Cr-Al合金和不锈钢合金。

[0097] 优选地,承载基底是基底整料。

[0098] 通常,本发明(特别是本发明的第二方面)中所用的基底整料可以是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,其中入口表面与出口表面通过多孔结构体分隔开。特别优选的过滤基底整料是壁流式过滤器。然而,在特别优选的实施方案中,该基底整料是流通式基底整料。

[0099] 第一活化涂层或第二活化涂层的至少一种载体材料(即活化涂层材料)可以包含选自自由以下构成的组的金属氧化物:任选稳定化的氧化铝、无定形二氧化硅-氧化铝、任选稳定化的氧化锆、氧化铈、氧化钛和任选稳定化的氧化铈-氧化锆混合氧化物或分子筛或其任意两种或更多种的混合物。

[0100] 第一活化涂层可以延伸基底整料中通道的基本上整个长度。在第一特别实施方案

中,第二活化涂层基本上覆盖第一活化涂层。在第二实施方案中,第二活化涂层布置在基底整料的下游端处的长度基本上均匀的区中,该区在下游端由基底整料本身的出口端限定,且在上游端由比第一活化涂层的整个长度短的某点限定。即,在第二实施方案中,第二活化涂层不覆盖第一活化涂层的全部。制备不同长度的分层涂层的方法是本领域中已知的,例如参见W099/47260和本文下面所述。

[0101] 在依照本发明的催化基底整料的第一、第二和第三最优选实施方案的任一种中,第一活化涂层可以包含第一活化涂层和第二活化涂层总计的存在的总铂族金属的25-75wt%,例如其35-65wt%。即,第二活化涂层可以包含第一活化涂层和第二活化涂层总计的存在的总铂族金属的75-25wt%,例如65-35wt%。本发明人发现,PGM挥发宽泛地来讲不取决于活化涂层中的PGM负载量,而更取决于如上所述的Pt:Pd的重量比。然而,优选将总PGM量中更多的量放在第二活化涂层中,因为其更容易进行传质。因此,优选在第二活化涂层中存在第一活化涂层和第二活化涂层总计的存在的总铂族金属的>50wt%。

[0102] 涉及总铂族金属重量在第一活化涂层和第二活化涂层之间的分配的催化剂设计的方面是第一活化涂层和第二活化涂层各自中的活化涂层负载量。在实施方案中,第一活化涂层和第二活化涂层各自中的活化涂层负载量独立地选自 $0.1-3.5\text{ g in}^{-3}$ 的范围,例如 $0.5-2.5\text{ g in}^{-3}$ ,例如 $\geq 1.5\text{ g in}^{-3}$ 、 $\geq 2.0\text{ g in}^{-3}$ 或 $\leq 2.0\text{ g in}^{-3}$ 。对于例如 $\text{NO}_x$ 吸附剂催化剂,优选更高的负载量。然而,通过在第二活化涂层中使用比第一活化涂层中更低的活化涂层负载量,可以在更容易传质的第一活化涂层中制备更不“易接触的”PGM。即,在实施方案中,第一活化涂层中的活化涂层负载量大于第二活化涂层中的活化涂层负载量。

[0103] 在本发明的第二方面中,至少一种载体材料(或活化涂层)可以包括一种或多种分子筛,例如硅铝酸盐沸石。本发明的第一方面的催化基底中的分子筛的主要作用是用于通过在冷启动之后或在工作周期的冷阶段过程中储存烃,并且当相关的铂族金属催化剂组分对HC转化更具活性时在更高的温度释放出储存的烃,而在工作周期上提高烃转化率。例如参见EP0830201。分子筛通常用于轻型柴油车辆的依照本发明的催化剂组合物中,而其很少用于重型柴油应用的催化剂组合物中,因为重型柴油发动机中的废气温度意味着通常不需要烃捕集功能。然而,在依照本发明的催化基底整料中存在分子筛的情况下,非常优选第一活化涂层和第二活化涂层中的至少一个包含分子筛。更优选地,第一活化涂层和第二活化涂层都包括分子筛。

[0104] 然而,分子筛(例如硅铝酸盐沸石)并不是特别好的用于铂族金属的载体材料,因为其主要是二氧化硅,是二氧化硅:氧化铝比特别地相对较高的分子筛,这有利于提高其耐热性:其在老化过程中可能发生热降解,使得分子筛的结构可能坍塌和/或PGM可能烧结,产生较低的分散度并因此降低HC和/或CO转化活性。因此,在优选实施方案中,第一活化涂层和第二活化涂层包括各活化涂层的 $\leq 30\text{ wt}\%$ 的分子筛(如 $\leq 25\text{ wt}\%$ 、 $\leq 20\text{ wt}\%$ ,例如 $\leq 15\text{ wt}\%$ )。第一活化涂层或第二活化涂层的剩余的至少一种载体材料可以包括选自自由以下构成的组的金属氧化物:任选稳定化的氧化铝、无定形二氧化硅-氧化铝、任选稳定化的氧化锆、氧化铈、氧化钛和任选稳定化的氧化铈-氧化锆混合物氧化物及其任意两种或更多种的混合物。

[0105] 用作载体材料/烃吸附剂的优选的分子筛是:中孔沸石,优选是硅铝酸盐沸石,即具有八个四面体原子的最大环尺寸的那些;和大孔沸石(最多十个四面体原子),优选是硅

铝酸盐沸石,包括天然或合成沸石,例如八面沸石、斜发沸石、丝光沸石、硅质岩、镁碱沸石、沸石 X、沸石Y、超稳定沸石Y、ZSM-5沸石、ZSM-12沸石、SSZ-3沸石、SAPO-5沸石、钾沸石或β沸石,优选ZSM-5、β和Y沸石。优选的沸石吸附剂材料具有高二氧化硅:氧化铝比,用于提高水热稳定性。该沸石可以具有至少约25/1的二氧化硅/氧化铝摩尔比,优选至少约 50/1,有用的范围为约25/1-1000/1、50/1-500/1以及约25/1-100/1、25/1-300/1、约100/1-250/1。

[0106] 本发明的第一方面的氧化催化剂或本发明的第二方面的催化基底整料中的氧化催化剂可以是柴油氧化催化剂或NO<sub>x</sub>吸附剂催化剂,具有在本文上面的发明背景中描述的作用。与氧化催化剂相比,NAC包含显著量的碱土金属和/或碱金属。该NAC通常还包含氧化铈或含氧化铈的混合氧化物,例如铈和锆的混合氧化物,该混合氧化物任选地进一步包含一种或多种另外的镧系元素或稀土元素。

[0107] 包括单层活化涂层和双层布置(一个活化涂层在另一活化涂层之上)的催化基底整料的制备方法是本领域中已知的,且包括 W099/47260,即包括以下步骤:(a)将容纳工具置于基底整料的顶部第一端;(b)将预定量的第一活化涂层组分加入所述容纳工具中,以先(a)后(b)或先(b)后(a)的顺序;和(c)通过实施压力或真空,将第一活化涂层组分抽取到基底整料的至少一部分中,并将所述量的几乎全部保持在该基底整料中。在第一步中,可以将施加第一端得到的涂层干燥,且可以将经干燥的基底整料翻转180度,对于基底整料的顶部第二端也可以进行相同的工序,在从该基底整料的第一和第二端的施加之间基本上没有层的重叠。然后将所得到的涂层产物干燥,然后煅烧。用第二活化涂层组分重复该工艺,以提供依照本发明的催化(双层)基底整料。

[0108] 在本发明的第一或第二方面中使用的过滤基底整料优选是壁流式过滤器,即包括与多个出口通道平行布置的多个入口通道的陶瓷多孔过滤基底,其中各入口通道和各出口通道部分地由多孔结构体的陶瓷壁限定,其中各入口通道与出口通道通过多孔结构体的陶瓷壁交替隔开,反之亦然。换言之,壁流式过滤器是蜂窝状布置,限定了多个在上游端堵塞的第一通道和多个在上游端未堵塞但在下游端堵塞的第二通道。与第一通道竖向和横向相邻的通道在下游端堵塞。在从任一端观察时,通道的交替地堵塞和开口的端呈现棋盘的外观。

[0109] 催化过滤器(优选壁流式过滤器)可以使用W02011/080525中公开的方法涂覆。即,涂覆包括多个通道的蜂窝状整料基底的方法,该多个通道具有包含催化剂组分的液体,该方法包括以下步骤:(i)将蜂窝状整料基底基本上保持竖直;(ii)将预定体积的该液体经由该基底下端的通道的开口端引入该基底中;(iii)将引入的液体密封保持在该基底内;(iv)将包含所保持的液体的基底倒置;和(v)在该基底的倒置的下端对该基底的通道的开口端施加真空,以沿该基底的通道抽取该液体。催化剂组合物可以从第一端涂覆在过滤器通道上,然后可以干燥经涂覆的过滤器。使用该方法能够使用例如真空强度、真空时间、活化涂层粘度、活化涂层固体、涂料颗粒或聚集物尺寸和表面张力进行控制,以使催化剂主要涂覆在入口表面上,而且任选地涂覆在接近入口表面的多孔结构体内。替代地,可以将活化涂层组分研磨到一定尺寸(例如  $D_{90} < 5\mu\text{m}$ ),以使其“渗透”过滤器的多孔结构(参见W02005/016497)。第二基底整料的SCR催化剂可以包括过滤基底整料,优选是壁流式整料或流通式基底整料。流通式基底整料可以是挤出SCR催化剂或活化涂覆到惰性基底整料上的SCR催化剂。还可以由挤出SCR催化剂制备壁流式过滤器(参见W02009/093071和W02011/092521)。

SCR催化剂可以选自由以下中的至少一种构成的组:Cu、Hf、La、Au、In、V、镧系元素和第VIII族过渡金属(例如Fe),其负载在难熔氧化物或分子筛上。适合的难熔氧化物包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>和包含其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V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>。特别关心的优选金属选自由Ce、Fe和Cu构成的组。可以用任意上述金属对分子筛进行离子交换。

[0110] 在具体实施方案中,该至少一种分子筛是硅铝酸盐沸石或SAPO。该至少一种分子筛可以是例如小孔、中孔或大孔分子筛。此处的“小孔分子筛”表示包含8个四面体原子的最大环尺寸的分子筛,例如CHA;此处的“中孔分子筛”表示包含10个四面体原子的最大环尺寸的分子筛,例如ZSM-5;此处的“大孔分子筛”表示包含12个四面体原子的最大环尺寸的分子筛,例如β沸石。小孔分子筛对于在SCR催化剂中使用是潜在有利的,例如参见W02008/132452。依照本发明的SCR催化剂中所用的分子筛包括掺入分子筛骨架中的一种或多种金属,例如Fe在“骨架内”的β沸石和Cu在“骨架内”的CHA。

[0111] 可用于本发明中的具体分子筛选自由以下构成的组: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,目前优选CHA分子筛,特别是与作为助剂的Cu例如通过离子交换相结合。

[0112] 在本发明的第一方面的实施方案中,该一个催化剂层或第二活化涂层中没有活性金属,例如PGM。当该其他催化剂层或第二活化涂层中没有活性金属时,那么该一个或多个其他催化剂层或第一活化涂层中可以没有烃吸附剂,或者该烃吸附剂可以以如上定义的浓度或比例存在。

[0113] 在本发明的第一方面的另外的实施方案中,第一活化涂层包含含有铂和至少一种用于铂的载体材料的催化剂组合物,第二活化涂层包含含有铂和钯和至少一种用于铂和钯的载体材料的催化剂组合物,其中第二活化涂层中铂与钯的重量比为≤2,例如1.5:1或约1:1,例如≤1:1。

[0114] 在本发明的第二方面的实施方案中,第二活化涂层中烃吸附剂(例如沸石)的量大于第一活化涂层中烃吸附剂的量。优选地,第二基底涂层中活性金属(例如铂和钯)的浓度等于或低于第一基底涂层中活性金属(例如铂)的浓度,优选低于。烃吸附剂的量如上定义。

[0115] 在本发明的第二方面的另外的实施方案中,第二活化涂层中烃吸附剂(例如沸石)的量与第一活化涂层中烃吸附剂的量相同。优选地,第二基底涂层中活性金属(例如铂和钯)的浓度低于第一基底涂层中活性金属(例如铂)的浓度。

[0116] 排气系统

[0117] 依照第三和第六方面,本发明人提供了用于贫燃内燃机的排气系统,该系统包括依照本发明的第一催化基底整料。

[0118] 在优选实施方案中,依照本发明(特别是本发明的第三方面)的排气系统包括第二催化基底整料,该第二催化基底整料包含选择性催化还原(SCR)催化剂,该第二催化基底整料位于第一催化基底整料的下游。在优选实施方案中,本发明(特别是本发明的第三方面)的排气系统包括喷射器,其用于将含氮还原剂在第一催化基底整料和第二催化基底整料之间注入废气。替代地(即在第一催化基底整料和第二催化基底整料之间不设置用于将氨或其前体(例如脲)注入的工具),或者除了用于注入氨或其前体的工具之外,在另一实施方案中,提供发动机管理工具用于富集排气,以使在第一催化基底整料的催化剂组合物上通过

还原NO<sub>x</sub>原位生成氨气。

[0119] 用于本发明中的含氮还原剂及其前体包括本文上面与背景技术部分相关提及的那些,例如氨和脲。

[0120] 与适当设计和管理的柴油压缩点火发动机相结合,富化的废气(即与正常贫燃运行模式相比包含更大量的一氧化碳和烃的废气)与第一基底整料的催化剂组合物接触。NAC内的组分(例如用PGM促进的氧化铈或氧化铈-氧化锆)能够促进水煤气变换反应,即 $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$ ,排放出H<sub>2</sub>。从本文上面所述的反应(3)和(4)脚注的副反应(例如 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ )可知,可以原位生成NH<sub>3</sub>,并将其存储用于下游SCR催化剂上的NO<sub>x</sub>还原。

[0121] 在第一最优选实施方案中,本发明(特别是本发明的第三方面)的排气系统包括第三催化基底整料,其中第一催化基底整料的基底整料是流通式基底整料,其中第三催化基底整料是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,且其中入口表面与出口表面由多孔结构体分隔开,该第三催化基底整料包含氧化催化剂且位于第一催化基底整料和第二催化基底整料之间,且优选在第一催化基底整料与用于将含氮还原剂在第一催化基底整料和第二催化基底整料之间注入废气的任何喷射器之间。

[0122] 在第二最优选实施方案中,本发明(特别是本发明的第三方面)的排气系统的第二催化基底整料是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,其中入口表面与出口表面由多孔结构体分隔开。

[0123] 在第三最优选实施方案中,本发明(特别是本发明的第三方面)的排气系统包括第三基底整料,其中该第三基底整料是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,其中入口表面与出口表面由多孔结构体分隔开,该第三基底整料位于第二催化基底整料的下游。在具体实施方案中,第三基底整料包含氧化催化剂。即,在一种实施方案中,第三基底整料不含任何涂层。

[0124] 在本发明(特别是本发明的第三方面)的排气系统的第一、第二和第三最优选实施方案中,优选该过滤基底整料或各过滤基底整料是壁流式过滤器。

[0125] 本发明(特别是本发明的第三方面)的第二和第三最优选实施方案中的第一催化基底的优选作用与第一最优选实施方案中的不同。在第二和第三最优选实施方案中,紧接着在第一催化基底整料下游的催化基底整料是包含SCR催化剂的第二基底整料。为了促进反应(6),优选第一催化基底整料促进NO氧化,然而同时也避免了PGM挥发及其随后向直接位于下游的SCR催化剂迁移由此降低总的NO<sub>x</sub>转化活性。

[0126] 为了该作用,优选第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt: Pd重量比为 $\geq 2:1$ 。为了避免挥发发生,优选第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt: Pd重量比为 $\leq 10:1$ ,例如 $\leq 8:1$ 、 $\leq 6:1$ 或 $\leq 4:1$ 。在具体实施方案中,优选第一活化涂层中的PGM仅为Pt,即其基本不含钯。为了捕集可能从第一活化涂层挥发出的任何铂,优选第二活化涂层中的铂与钯的重量比为 $\leq 2$ ,例如1.5:1或约1:1,例如 $\leq 1:1$ 。

[0127] “基本上不含钯”表示在相关层不有意提供钯。然而,应当认识到,该物质可能以被认为是非实质的少量(即 $<10\%$ 该物质、 $<9\%$ 、 $<8\%$ 、 $<7\%$ 、 $<6\%$ 、 $<5\%$ 、 $<4\%$ 、 $<3\%$ 、 $<2\%$ 或甚至 $<1\%$ )从第二活化涂层迁移或扩散到第一活化涂层中。

[0128] 在本发明的第三和第六方面(优选本发明的第三方面)的本发明的第一最优选实

实施方案中,第一催化基底的优选作用与第二和第三最优选实施方案的不同,因为在第一基底整料和第二基底整料之间设置有催化烟灰过滤器(第三催化基底整料)。因此,尽管可以减少或防止 PGM从第一催化基底整料挥发及其随后迁移到下游的组件中,然而在第一基底整料的下游存在催化烟灰过滤器的事实,该催化烟灰过滤器优选促进了包含SCR催化剂的第二基底整料上游的NO氧化用于促进反应(6),且因此将同样包含相对高的铂含量,用于捕集挥发的PGM 的手段可以更有效地使用在第一催化基底整料下游。例如,用于捕集挥发的PGM的手段可以应用于催化烟灰过滤器的设计方面,例如在催化烟灰过滤器和第二催化基底整料之间或者在第二催化基底整料自身的入口区中可以设置保护床(guard bed)。这些手段公开于申请人/受让人的同系列申请(sister applications)中:发明名称为“Catalysed Substrate Monolith”;“Exhaust System for a Lean Burn IC Engine comprising a PGM Component and a SCR Catalyst”和“Exhaust System for a Lean-Burn Internal Combustion Engine including SCR Catalyst”,分别以参考编号70050、70051和70053提交。

[0129] 因此,在本发明的第三和第六方面(特别是本发明的第三方面)的第一最优选实施方案的情况下,第一催化基底整料的优选作用是氧化一氧化碳和未燃烧的烃(挥发性有机部分(VOF),也称作可溶有机部分(SOF)),不必要将NO氧化为NO<sub>2</sub>以促进反应(6)。

[0130] 优选地,在本发明的第三和第六方面(特别是本发明的第三方面)的第一最优选实施方案中所用的催化基底整料中,第二活化涂层包含铂和钯,第一活化涂层包含Pt:Pd重量比高于第二活化涂层中的铂和钯。即,在第二活化涂层中的铂与钯的重量比 $\leq 2$ (如1.5:1或约1:1,例如 $\leq 1:1$ )的情况下,第一活化涂层中的该重量比优选 $\geq 1:2$ ,最优选约2:1。在具体实施方案中,第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt:Pd重量比为 $\geq 1:1$ 。

[0131] 图5是依照本发明的第三方面的第二最优选实施方案的排气系统10的示意图,其在按照从上游到下游的顺序布置中包括:依照本发明的流通式基底整料2,其涂覆有两层DOC组合物;下游催化壁流过滤器基底整料4,在其入口通道的100%上涂覆有5g ft<sup>-3</sup>负载在颗粒氧化铝上的铂,且在其出口通道总长度的35%上涂覆有1.75g ft<sup>-3</sup>负载在颗粒氧化铝上的钯;氨源6,其包括用于氨前体脉的喷射器;和流通式基底整料8,其涂覆有Fe/BSCR催化剂。各基底整料2、4、8位于包括锥形扩散器的金属容器或“罐”中,且通过一系列横截面积比任一基底整料2、4、8的横截面积小的管道3连接。锥形扩散器用于将进入“罐装”基底整料的外壳的废气流散布,以使得将废气整体上基本横跨各基底整料的整个前“面”。离开基底整料8的废气在“尾管”5处排放到大气中。

[0132] 涂覆有双层DOC的流通式基底整料2经设计以促进烃、一氧化碳和一氧化氮的氧化,且在顶层中具有2:1的Pt:Pd重量比和6:1的总Pt:Pd重量比。催化壁流式基底整料4描述于申请人/受让人在与本申请相同的日期以参考编号70050提交的发明名称为“Catalysed Substrate Monolith”的同系列专利申请中,该发明的发明人发现,壁流式过滤器的出口通道的下游端上设置的钯能够减少或防止从该壁流式过滤器和/或包含含铂催化剂的基底整料(例如该壁流式过滤器上游的DOC)的上游入口通道挥发出的铂向下游通往SCR催化剂,由此毒害SCR催化剂上的NO<sub>x</sub>转化,这可能是通过将挥发出的Pt与钯合金化来实现的。同样地,双层DOC的总Pt:Pd重量比可以相对高,而不用担心铂从DOC挥发并直接通向SCR催化剂。然而,对第二活化涂层的 $\leq 2:1$ 的限制尽可能限制了可能从DOC挥发的铂的量。



[0133] 参照图6,显示了依照本发明的第三方面的第二最优选实施方案的排气系统20,按照从上游到下游的顺次顺序包括:流通基底整料22,其均匀涂覆有层状NAC组合物;和下游壁流式过滤器基底整料24,在其入口通道和出口通道上涂覆有CuCHA SCR催化剂。各基底整料22、24位于包括锥形扩散器的金属容器或“罐”中,且通过一系列横截面积比任一基底整料22、24的横截面积小的管道3连接。

[0134] 与适当设计和管理的柴油压缩引燃发动机(基底整料的上游,未示出)相结合,富化的废气(即与正常贫燃运行模式相比包含更大量的一氧化碳和烃的废气)与NAC接触。NAC内的组分(例如用PGM促进的氧化铈或氧化铈-氧化锆)能够促进水煤气变换反应,即 $\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_2_{(g)} + \text{H}_2_{(g)}$ ,排放出 $\text{H}_2$ 。从本文上面所述的反应(3)和(4)脚注的副反应(例如 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ )可知,可以原位生成 $\text{NH}_3$ ,并将其存储用于下游壁流式基底整料24的SCR催化剂上的 $\text{NO}_x$ 还原。离开基底整料24的废气在“尾管”5处排放到大气中。层状NAC组合物的上层包含重量比为2:1的铂和钯,但NAC组合物整体上的总Pt:Pd重量比为4:1,以促进SCR催化剂上游的NO氧化。

[0135] 图7是依照本发明的第三方面的第三最优选实施方案的排气系统30的示意图,按照从上游到下游的顺次顺序包括:流通基底整料32,其均匀涂覆有双层DOC组合物;氨源6,其包括用于氨前体脲的喷射器;下游流通式整料基底34,其涂覆有CuCHA SCR催化剂的;和基于壁流式过滤器基底36的下游催化烟灰过滤器。各基底整料32、34、36位于包括锥形扩散器的金属容器或“罐”中,且通过一系列横截面积比任一基底整料32、34、36的横截面积小的管道3连接。

[0136] 在该实施方案中,涂覆有SCR催化剂的流通式基底整料34与包含DOC的流通式基底整料32直接流体连通。为了减少或防止铂族金属从DOC挥发并向SCR催化剂迁移,该双层DOC组合物经设计以在第二活化涂层中以2:1的Pt:Pd重量比包括铂和钯。为了促进NO氧化由此促进反应(1)和(6),总Pt:Pd重量比为4:1。

[0137] 如本文上面所解释的那样,图7的系统是用于重型柴油的优选系统布置,因为重要的考虑因素是在车辆发动机启动之后尽可能快速地实现排气系统中的 $\text{NO}_x$ 转化,以使得(i)将含氮还原剂(例如氨)的前体注入/分解以释放氨用于 $\text{NO}_x$ 转化;和(ii)实现尽可能高的 $\text{NO}_x$ 转化率。

[0138] 车辆

[0139] 本发明用于配备有内燃机的车辆的排气系统中。使用内燃机的车辆的具体例子可以列举为:轿车、公共汽车、货车、机车、摩托车、机动自行车和重型施工机械等;运输装置,例如飞行器;森林和农业机械,例如犁、拖拉机、联合收割机、链锯卡车(chainsaw truck)和木材运输机;船舶,例如船只、渔船和汽艇;民用工程机械,例如起重机、压路机和挖掘机;和发电机。然而,应用并不限于此。

[0140] 定义

[0141] 本文所用的表述方式“氧化催化剂”,特别是参照本发明的第一方面,通常表示基底和氧化催化剂(例如本发明的第二方面中的氧化催化剂)的组合。

[0142] 本文所用的表述方式“多个催化剂层”,特别是参照本发明的第一方面,包括“一个催化剂层”和一个或多个“其他催化剂层”。“一个催化剂层”可以直接位于一个或多个“其他催化剂层”之上或将其设置在一个或多个“其他催化剂层”上(例如“其他催化剂层”的最上

层),或者可以在“一个催化剂层”和一个或多个“其他催化剂层”之间设置一个或多个中间层(例如非“催化剂层”的层)。

[0143] 本文所用的表述方式“催化剂表面层侧”,特别是参照本发明的第一方面,表示首先暴露于废气的氧化催化剂的一侧,其通常是最外催化剂层。

[0144] 本文所用的表述方式“低于所述一个催化剂层的一侧”,特别是参照本发明的第一方面,表示氧化催化剂在“一个催化剂层”和“承载基底”之间的部分或区域。

[0145] 本文所用的表述方式“多个催化剂层包含活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂”,特别是参照本发明的第一方面,表示两个或更多个催化剂层,其中所有催化剂层的组合(即层的全体)包含活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂。因此,活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂不必存在于每个催化剂层中。然而,通常各催化剂层包括活化涂层材料和至少一种活性金属或烃吸附剂,基本上由其构成,或者由其构成。因此,“一个催化剂层”可以包含活化涂层材料和烃吸附剂,基本上由其构成,或者由其构成。“一个或多个其他催化剂层”可以包含活化涂层材料和至少一种活性金属,基本上由其构成,或者由其构成。然而,总体上,各催化剂包含活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂,基本上由其构成,或者由其构成。

[0146] 本文所用的表述方式“烃吸附剂的量”,特别是参照本发明的第一方面,表示存在的烃吸附剂的总量。因此,“该一个催化剂层中的烃吸附剂的量”表示“一个催化剂层”中的烃吸附剂的总量。“该一个或多个其他催化剂层中烃吸附剂的量”表示所有“其他催化剂层”中存在的烃吸附剂的总量。通常,“烃吸附剂的量”作为“烃吸附剂的质量”(例如烃吸附剂的重量)来测定。如果存在多于一种类的烃吸附剂,那么该“量”表示存在的所有种类的烃吸附剂的总量。

[0147] 本文所用的表述方式“活性金属的浓度”,特别是参照本发明的第一方面,表示活性金属的重量占各催化剂层的总重量的比例,表示为重量百分比。“该一个催化剂层中活性金属的浓度”表示“一个催化剂层”中一种或多种活性金属的总浓度。“该一个或多个其他催化剂层中活性金属的浓度”表示所有“其他催化剂层”中一种或多种活性金属的总浓度。

[0148] 本文所用的表述方式“所述一个催化剂层中活性金属的浓度等于所述一个或多个其他催化剂层中活性金属的浓度”,特别是关于本发明的第一方面,表示浓度与其平均值仅差1%,优选与其平均值仅差0.1%,或者更优选与其平均值仅差0.01%。通常,为了所有意图和目的,该浓度在通过标准常规的浓度测定方法测定时是相同的。

[0149] 本文所用的表述方式“所述一个催化剂层中烃吸附剂的量等于所述一个或多个其他催化剂层中烃吸附剂的量”,特别是关于本发明的第一方面,表示量与其平均值仅差1%,优选与其平均值仅差0.1%,或者更优选与其平均值仅差0.01%。通常,为了所有意图和目的,该量在通过标准常规的量测定方法测定时是相同的。

[0150] 本文所用的表述方式“所述一个催化剂层中活性金属的重量等于所述一个或多个其他催化剂层中活性金属的重量”,特别是关于本发明的第一方面,表示重量与其平均值仅差1%,优选与其平均值仅差0.1%,或者更优选与其平均值仅差0.01%。通常,为了所有意图和目的,该重量在通过标准常规的重量测定方法测定时是相同的。

[0151] 本文所用的任何对“催化剂的重量”的提及,特别是参照本发明的第一方面,涉及施加到载体基底上的活化涂层(例如包含活性金属、烃吸附剂和活化涂层材料的活化涂层)的重量。通常,本文所用的表述方式“一个催化剂层”,特别是参照本发明的第一方面,与在

本发明的其他方面中所用的表述方式“第二活化涂层”具有相同的含义。类似地,本文所用的表述方式“其他催化剂层”,特别是参照本发明的第一方面,与在本发明的其他方面中所用的表述方式“第一活化涂层”具有相同的含义。

[0152] 为了避免造成不清楚,术语“第二活化涂层,其中该第二活化涂层设置在第一活化涂层之上的层中”表示该第二活化涂层可以直接位于第一活化涂层之上,或者可以在第一活化涂层和第二活化涂层之间设置一个或多个中间层。在DOC和NAC领域中,三层催化剂组合都是已知的(参见分别以该申请人/受让人的名义在2010年12月21日提交的英国专利申请号1021649.7)。

[0153] 本文所用的表述方式“基本上由……构成”将权利要求或权利要求中的特征的范围限定为所指出的材料或步骤,以及不会实质影响所要求保护的发明的基本特征的任意其他材料或步骤。其具有在表述方式“由……构成”和“包括”之间的含义。

## 实施例

[0154] 现在将通过以下非限制性实施例说明本发明。

### [0155] 对比例1

[0156] 1) 制备一个催化剂层(表面层侧)

[0157] 将作为活性金属的Pt和Pd(2:1)与作为活化涂层材料的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“一个催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为12g/升载体,活性金属的浓度为0.4wt%。每升载体的催化剂重量为50g(活性金属0.2g)。

[0158] 2) 制备其他催化剂层(载体侧)

[0159] 将作为活性金属的Pt和Pd(2:1)与作为活化涂层材料的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“其他催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为30g/升载体,活性金属的浓度为1.7wt%。每升载体的催化剂重量为105g(活性金属1.785g)。

[0160] 3) 涂覆到承载基底上

[0161] 首先,用用于“其他催化剂层”的浆料涂覆NGK 1.3升蜂窝状承载基底。然后进行煅烧。然后,将用于“一个催化剂层”的浆料涂覆在“其他催化剂层”上。然后进行煅烧,提供对比例1。

### [0162] 对比例2

[0163] 1) 制备一个催化剂层(表面层侧)

[0164] 将作为活性金属的Pt和Pd(2:1)与作为活化涂层材料的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“一个催化剂层”的浆料。烃吸附剂的含量为12g/升载体,活性金属的浓度为2wt%。每升载体的催化剂重量设定为90g(活性金属1.8g)。

[0165] 2) 制备其他催化剂层(载体侧)

[0166] 将作为活性金属的Pt和Pd(2:1)与作为活化涂层材料的氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“其他催化剂层”的浆料。烃吸附剂的含量为30g/升载体,活性金属的浓度为0.3wt%。每升载体的催化剂重量设定为65g(活性金属0.195g)。

[0167] 3) 涂覆到承载基底上

[0168] 如对比例1中那样得到对比例2。

### [0169] 评价测试1

[0170] 将最后得到的催化剂在炉中在800℃热处理20小时,然后安装在四缸直列(4-in-line)柴油发动机的排气管中。使用商业柴油(JIS 2),用实际废气运行瞬时活性测试,评价催化剂性能。

[0171] 测试结果1

[0172] 表1中给出了结果。对比例2的 $T_{50}$ (当转化率达到50%时的催化剂入口温度, $T_{50}$ 的数值越低表示催化剂性能越高)低,这表明对比例1的催化剂活性高于对比例2。

[0173] 表1

	$CO_{T_{50}}$ : °C
对比例1	188
对比例2	202

[0175] 对比例3

[0176] 1) 制备一个催化剂层(表面层侧)

[0177] 将作为活性金属的Pt和Pd(2:1)与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“一个催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为30g/升载体,活性金属的浓度为1.7wt%。每升载体的催化剂重量为105g(活性金属1.785g)。

[0178] 2) 制备其他催化剂层(载体侧)

[0179] 将作为活性金属的Pt和Pd(2:1)与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“其他催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为12g/升载体,活性金属的浓度为0.4wt%。每升载体的催化剂重量设定为50g(活性金属0.2g)。

[0180] 3) 涂覆到承载基底上

[0181] 如对比比例1中那样得到对比比例3。

[0182] 评价测试2

[0183] 将最后得到的催化剂在炉中在800℃热处理20小时,然后安装在四缸直列柴油发动机中。使用商业柴油(JIS 2),用实际废气运行瞬时活性测试,评价催化剂性能。

[0184] 测试结果2

[0185] 表2中给出了结果,表明对比比例3的催化剂活性高于对比比例2。

[0186] 表2

	$CO_{T_{50}}$ : °C
对比比例3	193
对比比例2	202

[0188] 实施例1

[0189] 1) 制备一个催化剂层(表面层侧)

[0190] 将作为活性金属的Pt与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“一个催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为24g/升载体,活性金属的浓度为0.2wt%。每升载体的催化剂重量为90g(活性金属0.18g)。

[0191] 2) 制备其他催化剂层(载体材料侧)

[0192] 将作为活性金属的Pt与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“其他催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为6g/升载体,活性金属的浓度为2.2wt%。每升载体的催化剂重量设定为90g(活性金属1.98g)。

[0193] 3) 涂覆到承载基底上

[0194] 使用与对比例1中所述相同的方法得到实施例1。

[0195] 对比例4

[0196] 1) 制备一个催化剂层(表面层侧)

[0197] 将作为活性金属的Pt与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“一个催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为15g/升载体,活性金属的浓度为1.2wt%。每升载体的催化剂重量为90g(活性金属1.08g)。

[0198] 2) 制备其他催化剂层(载体材料侧)

[0199] 将作为活性金属的Pt与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“其他催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为15g/升载体材料,活性金属的浓度为1.2wt%。每升载体的催化剂重量设定为90g(活性金属1.08g)。

[0200] 3) 涂覆到承载基底上

[0201] 如对比比例1中所述那样得到对比比例4。

[0202] 对比例5

[0203] 1) 制备一个催化剂层(表面层侧)

[0204] 将作为活性金属的Pt与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“一个催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为6g/升载体,活性金属的浓度为2.2wt%。每升载体的催化剂重量为90g(活性金属1.98g)。

[0205] 2) 制备其他催化剂层(载体材料侧)

[0206] 将作为活性金属的Pt与作为活化涂层材料的氧化铝( $Al_2O_3$ )和作为烃吸附剂的沸石进行混合,制备“其他催化剂层”的浆料。烃吸附剂的量为24g/升载体,活性金属的浓度为0.2wt%。每升载体的催化剂重量设定为90g(活性金属0.18g)。

[0207] 3) 涂覆到承载基底上

[0208] 使用与对比比例1中所述相同的方法得到对比比例5。

[0209] 评价测试3

[0210] 将最后得到的催化剂在炉中在800°C热处理20小时,然后安装在四缸直列柴油发动机中。使用商业柴油(JIS 2),用实际废气运行瞬时活性测试,评价催化剂性能。

[0211] 测试结果3

[0212] 表3中给出了结果,表明实施例1中的催化剂活性对比比例4和 5显著更高。因此该结果表明,在该一个催化剂层和该其他催化剂层中均匀催化剂重量的比较中,由于催化剂结构而改进了CO氧化活性,其中该一个催化剂层中烃吸附剂的存在量高于在该其他催化剂层中的存在浓度,且该一个催化剂层中活性金属的浓度低于该其他催化剂层中前述活性金属的浓度。

[0213] 表3

	CO <sub>T50</sub> : °C
实施例1	180
对比比例4	199
对比比例5	198

[0215] 实施例2

[0216] 制备涂覆有3wt% Cu/CHA沸石的基底整料

[0217] 将可商购的硅铝酸盐CHA沸石在搅拌下添加到 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的水溶液中。将浆料过滤，然后洗涤并干燥。可以重复该程序以得到所需的金属负载量。将最终的产物干燥。在混合之后，添加粘合剂和流变改性剂以形成活化涂层组合物。

[0218] 使用申请人/受让人的W099/47260中公开的方法，用3wt% Cu/CHA沸石样品的含水浆料涂覆400cpsi堇青石流通式基底整料，该方法包括以下步骤：(a) 将容纳工具置于载体顶部；(b) 将预定量的液体组分计量加入所述容纳工具中，以先(a)后(b)或先(b)后(a)的顺序；和(c)通过实施压力或真空，将所述液体组分抽取到载体的至少一部分中，并将所述量的几乎全部保持在该载体中。将该涂覆的产物(仅从一端涂覆)干燥并随后煅烧，从另一端重复该工艺，使得基本上全部基底整料都被涂覆，在两个涂层之间的连接处在轴向上具有微小的重叠。将该经涂覆的基底整料在炉中在空气中于 $500^\circ\text{C}$ 老化5小时。从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸(7.62cm)长度的芯。

[0219] 实施例3

[0220] 制备柴油氧化催化剂A

[0221] 将硝酸铂和硝酸钯添加到颗粒二氧化硅-氧化铝的含水浆料中。将 $\beta$ 沸石添加到该浆料中，使其包含 $<30$ 质量%的沸石固含量以产生活化涂层浆料。使用W099/47260中公开的方法将该活化涂层浆料加入到400cpsi流通式基底整料上。将该加入的部分干燥，然后在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧。第一活化涂层中的Pt: Pd重量比为2:1。

[0222] 如上所述制备第二含水活化涂层浆料，但使用不同量的硝酸铂和硝酸钯。使用与施加第一活化涂层所用的相同方法将该第二活化涂层浆料加入到之前涂覆的第一层顶部。将该第二涂层干燥，然后在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧。第二活化涂层中的Pt: Pd重量比为1:1.6，第一活化涂层和第二活化涂层总计的总PGM负载量为1:1。第一和第二活化涂层总计的总活化涂层负载量为 $3.0\text{g in}^{-3}$ ，第一活化涂层和第二活化涂层总计的总铂族金属负载量为 $120\text{g ft}^{-3}$ 。

[0223] 从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸(7.62cm)长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”，即未老化的。

[0224] 对比例6

[0225] 制备柴油氧化催化剂B

[0226] 将硝酸铂和硝酸钯添加到颗粒稳定化的氧化铝的含水浆料中。将 $\beta$ 沸石添加到该浆料中，使其包含 $<30$ 质量%的沸石固含量。使用与实施例3相同的方法将该活化涂层浆料加入到400cpsi流通式基底整料上。将该经涂覆的部分干燥，然后在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧。第一活化涂层中的Pt: Pd重量比为2:1。

[0227] 通过将硝酸铂添加到颗粒氧化铝浆料中来制备第二含水基底涂层浆料。将 $\beta$ 沸石添加到该浆料中，使其包含 $<30$ 质量%的沸石固含量。使用与前面相同的方法将该活化涂层加入到之前涂覆的第一层顶部。然后将该第二活化涂层干燥，并将该部分在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧。第二活化涂层中的Pt: Pd重量比为1:0，第一活化涂层和第二活化涂层总计的总活化涂层负载量 $3.0\text{g in}^{-3}$ ，活化涂层负载量的大部分在下层中。第一和第二活化涂层总计的总铂族金属负载量为 $85\text{g ft}^{-3}$ 。第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt: Pd重量比为4:1。从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸(7.62cm)长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”，即未老化的。

[0228] 实施例4

[0229] 制备柴油氧化催化剂C

[0230] 将硝酸铂添加到氧化铝的含水浆料中。将β沸石添加到该浆料中,使其包含<30质量%的沸石固含量。使用与实施例2相同的方法将该活化涂层浆料加入到400cpsi流通式基底整料上。将该加入的部分干燥,然后在500℃煅烧。第一活化涂层具有1:0的Pt:Pd重量比。

[0231] 通过将硝酸铂和硝酸钯添加到颗粒氧化铝浆料中制备第二含水活化涂层浆料。将β沸石添加到该浆料中,使其包含<30质量%的沸石固含量。将该第二活化涂层浆料加入到之前涂覆的第一层顶部。将该第二活化涂层干燥,并在500℃煅烧。第二活化涂层具有2:1的Pt:Pd比。第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt:Pd重量比为4:1,两层总计的总铂族金属负载量为 $85\text{g ft}^{-3}$ 。第一和第二层总计的总活化涂层负载量为 $3.0\text{g in}^{-3}$ ,活化涂层负载量的大部分在第二活化涂层中。

[0232] 从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径×3英寸(7.62cm)长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”,即未老化的。

[0233] 实施例5

[0234] 系统测试

[0235] 该测试在图1中所示的第一合成催化剂活性测试(SCAT)实验室反应器中进行,其中将实施例1的经涂覆的Cu/CHA沸石SCR催化剂的老化芯设置在柴油氧化催化剂(DOC)B(依照对比例6)或C(依照实施例4)的芯下游的管道中。使合成气混合物以6升/分钟的速率经过该管道。使用炉在稳态温度以900℃的催化剂出口温度将该DOC样品加热(或“老化”)2小时。将该SCR催化剂设置在DOC样品的下游,并在老化工艺过程中通过调节炉出口和SCR入口之间的管长度将其保持在300℃的催化剂温度,不过也可以视情况使用水冷热交换器夹套。使用适合定位的热电偶测定温度( $T_1$ 和 $T_2$ )。在老化过程中使用的气体混合物是40%空气、50% $\text{N}_2$ 、10% $\text{H}_2\text{O}$ 。

[0236] 在DOC老化之后,从该第一SCAT反应器中移出该SCR催化剂,并将其插入第二SCAT反应器中,特别用于测试该老化样品的 $\text{NH}_3$ -SCR活性。然后使用合成气混合物( $\text{O}_2=10\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}=5\%$ ;  $\text{CO}_2=7.5\%$ ;  $\text{CO}=330\text{ppm}$ ;  $\text{NH}_3=400\text{ppm}$ ;  $\text{NO}=500\text{ppm}$ ;  $\text{NO}_2=0\text{ppm}$ ;  $\text{N}_2$ =余量,即使用0.8的 $\alpha$ 值( $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ 之比),使得能够得到的最大可能的 $\text{NO}_x$ 转化率为80%)测试SCR催化剂在500℃的SCR活性,将所得到的 $\text{NO}_x$ 转化率相对于温度描绘在附图2中的柱状图上。该图基本上衡量了反应(9)和反应(5)之间的竞争,且因此衡量了反应(9)通过消耗SCR反应(反应(5))所需的可获得 $\text{NH}_3$ 对 $\text{NO}_x$ 转化率的影响程度。

[0237] 从图2中呈现的结果能够看出,DOC C(依照实施例4)保持了比DOC B(依照对比例6)更高比例的 $\text{NO}_x$ 转化活性。本发明人将这一结论解释为,这表明在测试所用的条件下,与外层具有2:1的Pt:Pd重量比的相反布置的DOC C相比,Pt更容易从具有1:0的Pt:Pd重量比的DOC B外层挥发,然而在两种情况中两层总计的总Pt:Pd重量比相等,即为4:1。

[0238] 实施例6

[0239] 制备涂覆有5wt%Fe/β沸石的基底整料

[0240] 将可商购的β沸石在搅拌下添加到 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液中。在混合之后,添加粘合剂和流变改性剂以形成活化涂层组合物。

[0241] 使用申请人/受让人的W099/47260中公开的方法,如本文上面实施例2中所述,用

5wt%Fe/ $\beta$ 沸石样品的含水浆料涂覆400cpsi堇青石流通式基底整料。将该涂覆产物(仅从一端涂覆)干燥并随后煅烧,从另一端重复该工艺,使得基本上全部基底整料都被涂覆,在两个涂层之间的连接处在轴向上具有微小的重叠。从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸(7.62cm)长度的芯体。

[0242] 对比例7

[0243] 制备仅Pt的催化壁流式过滤器

[0244] 制备在去离子水中的包含研磨到相对高粒度分布的氧化铝颗粒、硝酸铂、粘合剂和流变改性剂的混合物的活化涂层组合物。使用申请人/受让人的W02011/080525中公开的方法和装置,用催化剂组合物以 $0.2\text{g}/\text{in}^3$ 的活化涂层负载量涂覆钛酸铝壁流式过滤器到 $5\text{g}/\text{ft}^3$ 的最终总Pt负载量,其中将在第一端并有意取向到上游侧的通道用包含硝酸铂和颗粒氧化铝的活化涂层从其有意的上游端涂覆其总长度的75%;将在相反段并有意取向到下游侧的通道用与入口通道相同的活化涂层涂覆其总长度的25%。即,该方法包括以下步骤:(i)将蜂窝状整料基底基本上保持竖直;(ii)将预定体积的液体通过该基底下端的通道的开口端引入该基底中;(iii)将引入的液体密封保持在该基底内;(iv)将包含所保持的液体的基底倒置;和(v)在该基底的倒置的下端对该基底的通道的开口端施加真空,以沿该基底的通道抽取该液体。将该催化剂组合物从第一端涂覆在过滤器通道上,然后将经涂覆的过滤器干燥。然后将从第一端涂覆过的经干燥的过滤器颠倒,重复该方法以从第二端涂覆相同的催化剂到过滤器通道上,然后干燥并煅烧。

[0245] 从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸(7.62cm)长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”,即未老化的。

[0246] 实施例7

[0247] 制备包含1:1wt%Pt:Pd的催化壁流式过滤器

[0248] 使用与对比例7中相同的方法制备涂覆的过滤器,只是施加到该过滤器的入口通道和出口通道的活化涂层除硝酸铂之外还包含硝酸钯。入口和出口通道中的活化涂层负载以在内表面和外表面上达到 $5\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 、 $5\text{g}/\text{ft}^3\text{Pd}$ 的方式进行,即总PGM负载量为 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0249] 从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”,即未老化的。

[0250] 实施例8

[0251] 制备包含5:1wt%Pt:Pd的催化壁流式过滤器

[0252] 使用与对比例7中相同的方法制备涂覆的过滤器,只是施加到该过滤器的入口通道和出口通道的活化涂层除硝酸铂之外还包含硝酸钯。入口和出口通道的活化涂层负载以在内表面和外表面上达到 $5\text{g}/\text{ft}^3\text{Pt}$ 、 $1\text{g}/\text{ft}^3\text{Pd}$ 的方式进行,即总PGM负载量为 $6\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0253] 从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径 $\times$ 3英寸长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”,即未老化的。

[0254] 实施例9

[0255] 系统测试

[0256] 该测试在图1中所示的第一合成催化剂活性测试(SCAT)实验室反应器中进行,其中将实施例2的经涂覆的Fe/ $\beta$ 沸石SCR催化剂的新鲜芯设置在对比例7或者实施例7或8的催化壁流式过滤器的芯下游的管道中。使合成气混合物以 $30,000\text{hr}^{-1}$ 的催化剂活塞排量



(swept volume) 经过该管道。使用炉在稳态温度以900℃的过滤器入口温度将该催化壁流式过滤器样品加热(或“老化”)60分钟,在此期间入口SCR 催化剂温度为300℃。使用空气(热交换器)或水冷机构在过滤器和SCR 催化剂之间实现温度降低。在老化过程中的气体混合物为10%O<sub>2</sub>、6%H<sub>2</sub>O、6%CO<sub>2</sub>、100ppm CO、400ppm NO、100ppm作为C1计的HC,余量为N<sub>2</sub>。

[0257] 在老化之后,从该第一SCAT反应器中取出该SCR催化剂,并将其插入第二SCAT反应器中,特别用于测试该老化样品的NH<sub>3</sub>-SCR 活性。然后使用合成气混合物(O<sub>2</sub>=14%;H<sub>2</sub>O=7%;CO<sub>2</sub>=5%;NH<sub>3</sub>=250ppm;NO=250ppm;NO<sub>2</sub>=0ppm;N<sub>2</sub>=余量)测定SCR催化剂在150、200、250、300、350、450、550和650℃的SCR活性,将所得到的对于各温度数据点的NO<sub>x</sub>转化率相对于温度描绘在附图2中。该图基本上衡量了反应(9)和反应(5)之间的竞争,且因此衡量了反应(9)通过消耗SCR反应(反应(5))所需的可获得NH<sub>3</sub>对NO<sub>x</sub>转化率的影响程度。

[0258] 结果绘制在图3中。参照图3,能够看到在具有1:0的Pt:Pd重量比的催化烟灰过滤器(即对比例7)之后老化的Fe/β沸石SCR催化剂与新鲜样品相比具有显著降低的总NO<sub>x</sub>转化活性。实施例8的具有5:1的Pt:Pd重量比的催化烟灰过滤器与对比例7相比具有提高的NO<sub>x</sub>转化活性。然而,具有1:1的Pt:Pd重量比的实施例7具有与未老化的SCR催化剂明确类似的性能。在上游不存在任何催化剂的情况下,在新鲜Fe/β催化剂和在300℃老化1小时后的Fe/β催化剂之间基本上没有看到活性降低(结果未示出)。

[0259] 实施例10

[0260] 进一步的Pt:Pd重量比研究

[0261] 如下进一步制备两种柴油氧化催化剂:

[0262] 柴油氧化催化剂D

[0263] 如下制备单层DOC。将硝酸铂和硝酸钯添加到二氧化硅-氧化铝的浆料中。在该浆料中添加β沸石,使其包含<30质量%的沸石固体含量。使用实施例3的方法将该活化涂层浆料加入到400cpsi流通式基底上。将该加入的部分干燥,然后在500℃煅烧。该活化涂层中的总铂族金属负载量为60g ft<sup>-3</sup>,总Pt:Pd重量比为4:1。

[0264] 从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径×3英寸(7.62cm)长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”,即未老化的。

[0265] 柴油氧化催化剂E

[0266] 如下制备单层DOC。将硝酸铂和硝酸钯添加到二氧化硅-氧化铝的浆料中。在该浆料中添加β沸石,使其包含<30质量%的沸石固体含量。使用与DOC D所用的相同方法将该活化涂层浆料加入到400cpsi流通式基底上。将该加入的部分干燥,然后在500℃煅烧。该单层DOC中的总PGM负载量为120g ft<sup>-3</sup>,总Pt:Pd重量比为2:1。从完成的制品上切下1英寸(2.54cm)直径×3英寸(7.62cm)长度的芯。所得到的部分描述为“新鲜的”,即未老化的。

[0267] 依照实施例5中列出的程序测试两种催化剂。参照对试样(未在DOC D或DOC E下游进一步老化的经老化的SCR催化剂)的结果示于图4。

[0268] 结论

[0269] 总体来看,图3中所示的实施例9连同实施例7和8和对比例7的结果表明,在1:1和5:1之间的Pt:Pd重量比有利于降低通过铂族金属(主要是铂)从包含铂族金属的催化剂挥发到下游SCR催化剂所造成的NO<sub>x</sub>转化活性损失的问题。

[0270] 图4中所示的实施例5和10连同柴油氧化催化剂D和E的结果显示,对于具有2:1的

Pt:Pd总重量比的在DOC下游老化的SCR催化剂,与对照样的72%NO<sub>x</sub>转化活性(在使用相同程序在1:1Pt:Pd总重量比的DOC(本文未描述)之后老化的SCR催化剂具有69%的NO<sub>x</sub>转化活性)相比,NO<sub>x</sub>转化活性的损失相对较小,为67%NO<sub>x</sub>转化活性。然而,当总Pt:Pd重量比提高到4:1时,SCR活性显著降低到48%。

[0271] 因此本发明人总结,在约2:1Pt:Pd总重量比处存在边界,在超过其的情况下更容易发生Pt挥发。因此,通过限定到DOC中整体2:1的总Pt:Pd重量以及限定到第二活化涂层中≤2:1的Pt:Pd重量比,DOC中的Pt较不容易挥发和迁移到下游的SCR催化剂。

[0272] 为避免任何不确定,本文引用的任意和所有文件的全部内容都通过参考引入本申请中。

[0273] 本申请还包括以下技术方案:

[0274] 1.用于氧化处理废气中的烃(HC)和一氧化碳(CO)的氧化催化剂,该氧化催化剂包含承载基底和负载在该承载基底上的多个催化剂层,其中该多个催化剂层包含活化涂层材料、活性金属和烃吸附剂,且其中一个催化剂层位于催化剂表面层侧,一个或多个其他催化剂层位于比所述一个催化剂层低的一侧上;其中:

[0275] (a)所述一个催化剂层中烃吸附剂的量大于所述一个或多个其他催化剂层中烃吸附剂的量,所述一个催化剂层中活性金属的浓度等于或小于所述一个或多个其他催化剂层中活性金属的浓度;或者

[0276] (b)所述一个催化剂层中烃吸附剂的量等于所述一个或多个其他催化剂层中烃吸附剂的量,所述一个催化剂层中活性金属的浓度小于所述一个或多个其他催化剂层中活性金属的浓度。

[0277] 2.根据项目1所述的氧化催化剂,其由两个催化剂层构成。

[0278] 3.根据项目1或2的氧化催化剂,其中烃吸附剂是沸石。

[0279] 4.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中该一个催化剂层具有0.05-3.00g in<sup>-3</sup>的烃吸附剂浓度。

[0280] 5.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中烃吸附剂在所述一个催化剂层中与在所述一个或多个其他催化剂层中的量之比为10:1-1.1:1。

[0281] 6.根据项目1-4中任一项所述的氧化催化剂,其中所述一个或多个其他催化剂层中没有烃吸附剂。

[0282] 7.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中一个催化剂层或第二活化涂层具有该层的10-50wt%的烃吸附剂浓度。

[0283] 8.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中活性金属是铂、钯或其混合物。

[0284] 9.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中该一个或多个其他催化剂层具有0.05-3.5g in<sup>-3</sup>的活性金属浓度。

[0285] 10.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中活性金属在所述一个催化剂层中与在所述一个或多个其他催化剂层中的浓度之比为1:50-1:1.1。

[0286] 11.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中该一个催化剂层具有0.01-5wt%的活性金属浓度。

[0287] 12.根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其中活化涂层材料是选自SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>的载体材料。

[0288] 13. 根据前述项目中任一项所述的氧化催化剂,其是催化基底整料,其中该承载基底是基底整料,所述一个催化剂层是第一活化涂层,所述其他催化剂层之一是第二活化涂层。

[0289] 14. 根据项目13所述的氧化催化剂,其中第一活化涂层包含含有铂和用于铂的至少一种载体材料的催化剂组合物,第二活化涂层包含含有铂和钯和用于铂和钯的至少一种载体材料的催化剂组合物,且其中第二活化涂层中铂与钯的重量比为 $\leq 2$ 。

[0290] 15. 用于处理从贫燃内燃机排放的废气的催化基底整料,其包含在基底整料上的氧化催化剂,该催化基底整料包括第一活化涂层和第二活化涂层,其中第二活化涂层位于第一活化涂层之上的层中,其中第一活化涂层包含含有铂和用于铂的至少一种载体材料的催化剂组合物,其中第二活化涂层包含含有铂和钯和用于铂和钯的至少一种载体材料的催化剂组合物,且其中第二活化涂层中铂与钯的重量比为 $\leq 2$ 。

[0291] 16. 根据项目13-15中任一项所述的催化基底整料,其中该基底整料是流通式基底整料。

[0292] 17. 根据项目13-16中任一项所述的催化基底整料,其中第二活化涂层包含铂和钯,且其中第一活化涂层包含比第二活化涂层中的 Pt: Pd重量比更高的铂和钯。

[0293] 18. 根据项目13-17中任一项所述的催化基底整料,其中第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt: Pd重量比为 $\geq 1:1$ 。

[0294] 19. 根据项目18所述的催化基底整料,其中第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt: Pd重量比为 $\geq 2:1$ 。

[0295] 20. 根据项目13-19中任一项所述的催化基底整料,其中第一活化涂层和第二活化涂层总计的Pt: Pd重量比为 $\leq 10:1$ 。

[0296] 21. 根据项目13-20中任一项所述的催化基底整料,其中第一活化涂层包含第一活化涂层和第二活化涂层中总计存在的总铂族金属的 25-75wt%。

[0297] 22. 根据项目13-21中任一项所述的催化基底整料,其中第一活化涂层或第二活化涂层的至少一种载体材料包含选自由以下构成的组的金属氧化物:任选稳定化的氧化铝、无定形二氧化硅-氧化铝、任选稳定化的氧化锆、氧化铈、氧化钛和任选稳定化的氧化铈-氧化锆混合氧化物或分子筛或者其任意两种或更多种的混合物。

[0298] 23. 根据项目13-22中任一项所述的催化基底整料,其中第一活化涂层和第二活化涂层中的至少之一包含各活化涂层的 $\leq 30\text{wt}\%$ 的分子筛。

[0299] 24. 根据项目13-23中任一项所述的催化基底整料,其中第一活化涂层和第二活化涂层各自中的活化涂层负载量单独地选自 $0.1-3.5\text{g in}^{-3}$ 的范围。

[0300] 25. 根据项目13-24中任一项所述的催化基底整料,其中该氧化催化剂是柴油氧化催化剂或 $\text{NO}_x$ 吸附催化剂。

[0301] 26. 用于贫燃内燃机的排气系统,该系统包括根据项目13-25中任一项所述的第一催化基底整料。

[0302] 27. 根据项目26所述的排气系统,其包括包含选择性催化还原 (SCR) 催化剂的第二催化基底整料,该第二催化基底整料设置在第一催化基底整料的下游。

[0303] 28. 根据项目27所述的排气系统,其包括在第一催化基底整料和第二催化基底整料之间用于将含氮还原剂注入废气的喷射器。

[0304] 29. 根据项目27或28所述的排气系统,其包括第三催化基底整料,其中第一催化基底整料的基底整料是流通式基底整料,其中第三催化基底整料是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,且其中入口表面与出口表面由多孔结构体分隔开,该第三催化基底整料包含氧化催化剂且位于第一催化基底整料和第二催化基底整料之间。

[0305] 30. 根据项目29所述的排气系统,其包括在第一催化基底整料和第二催化基底整料之间用于将含氮还原剂注入废气的喷射器,其中该用于将含氮还原剂注入废气的喷射器经布置以在第三催化基底整料和第二催化基底整料之间将含氮还原剂注入废气中。

[0306] 31. 根据项目27或28所述的排气系统,其包括第三基底整料,其中该第三基底整料是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,其中入口表面与出口表面由多孔结构体分隔开,该第三基底整料位于第二催化基底整料的下游。

[0307] 32. 根据项目31所述的排气系统,其中第三基底整料包含氧化催化剂。

[0308] 33. 根据项目27-32中任一项所述的排气系统,其中第二催化基底整料是具有入口表面和出口表面的过滤基底整料,其中入口表面与出口表面由多孔结构体分隔开。

[0309] 34. 根据项目29-33中任一项所述的排气系统,其中过滤基底整料是壁流式过滤器。

[0310] 35. 贫燃内燃机,特别用于车辆,其包括根据项目26-34中任一项所述的排气系统。

[0311] 36. 减少或防止贫燃内燃机的排气系统中选择性催化还原(SCR) 催化剂变得铂中毒的方法,该铂可以从包含含有铂和至少一种用于铂的载体材料的催化剂组合物的第一活化涂层在该包含铂的催化剂组合物暴露于相对极端的条件时挥发出来,该第一活化涂层位于SCR催化剂上游的基底整料上,该相对极端的条件包括较高的温度,该方法包括将挥发的铂捕集在位于第一活化涂层之上的层中的第二活化涂层中,该第二活化涂层包含含有铂和钨和用于铂和钨的至少一种载体材料的催化剂组合物,且其中第二活化涂层中铂与钨的重量比为 $\leq 2$ 。

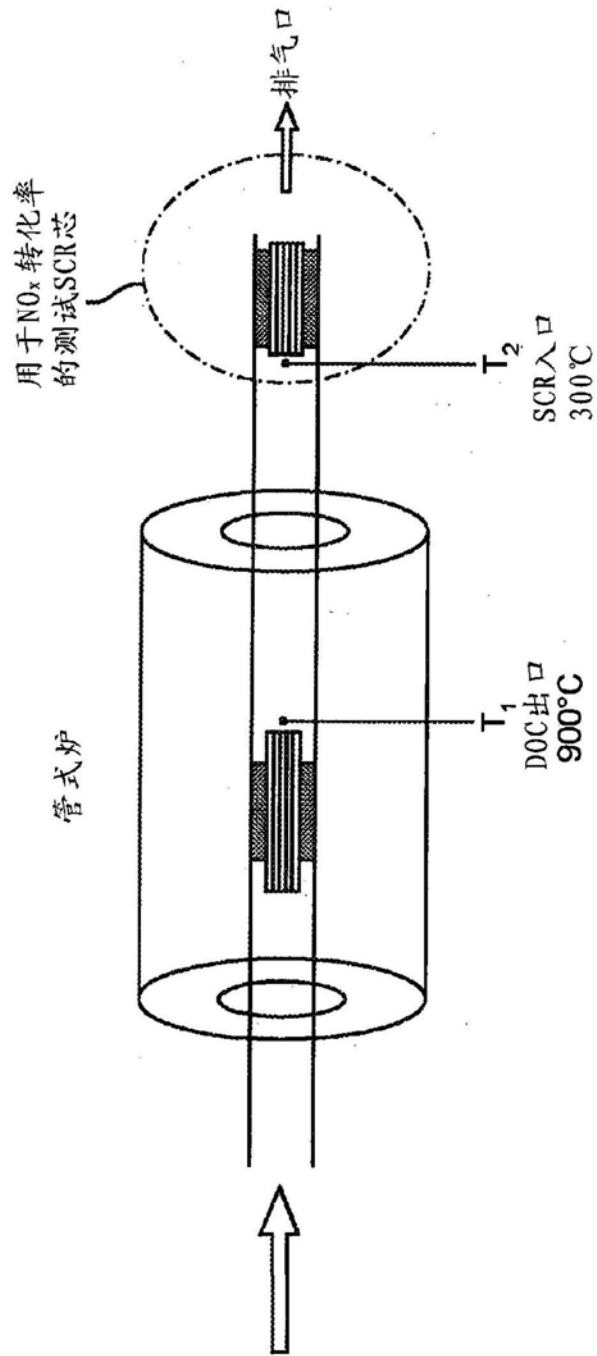


图1

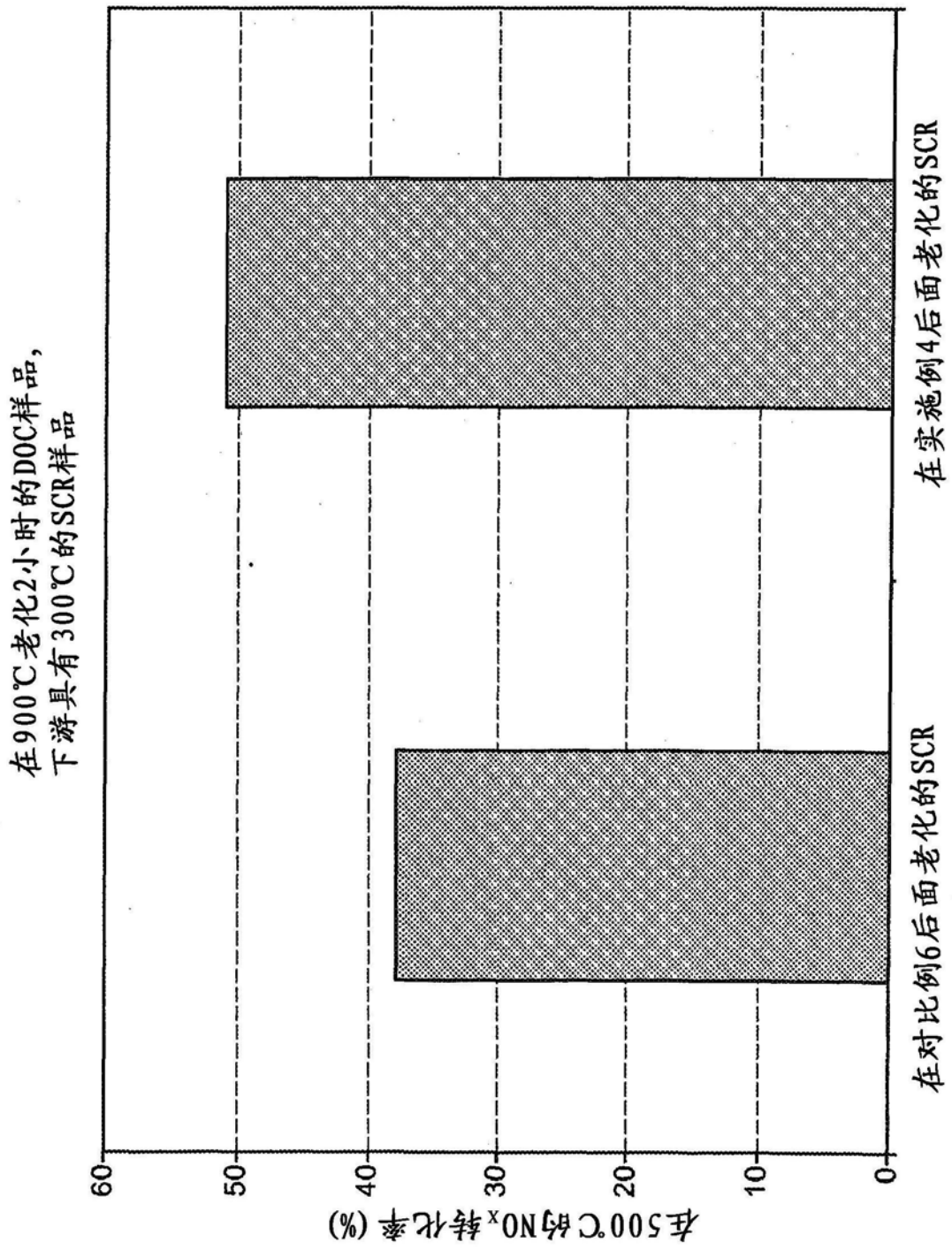


图2

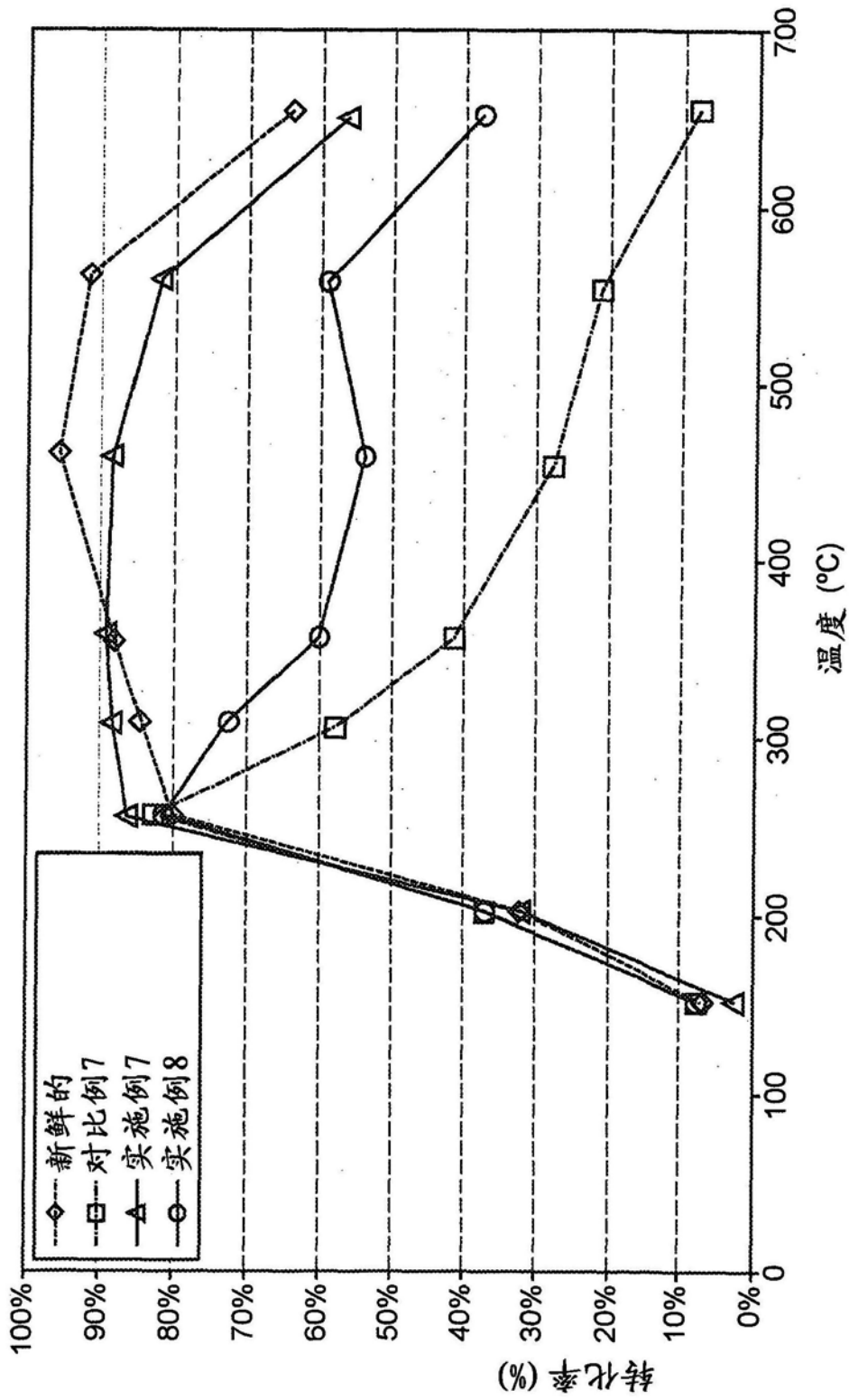


图3

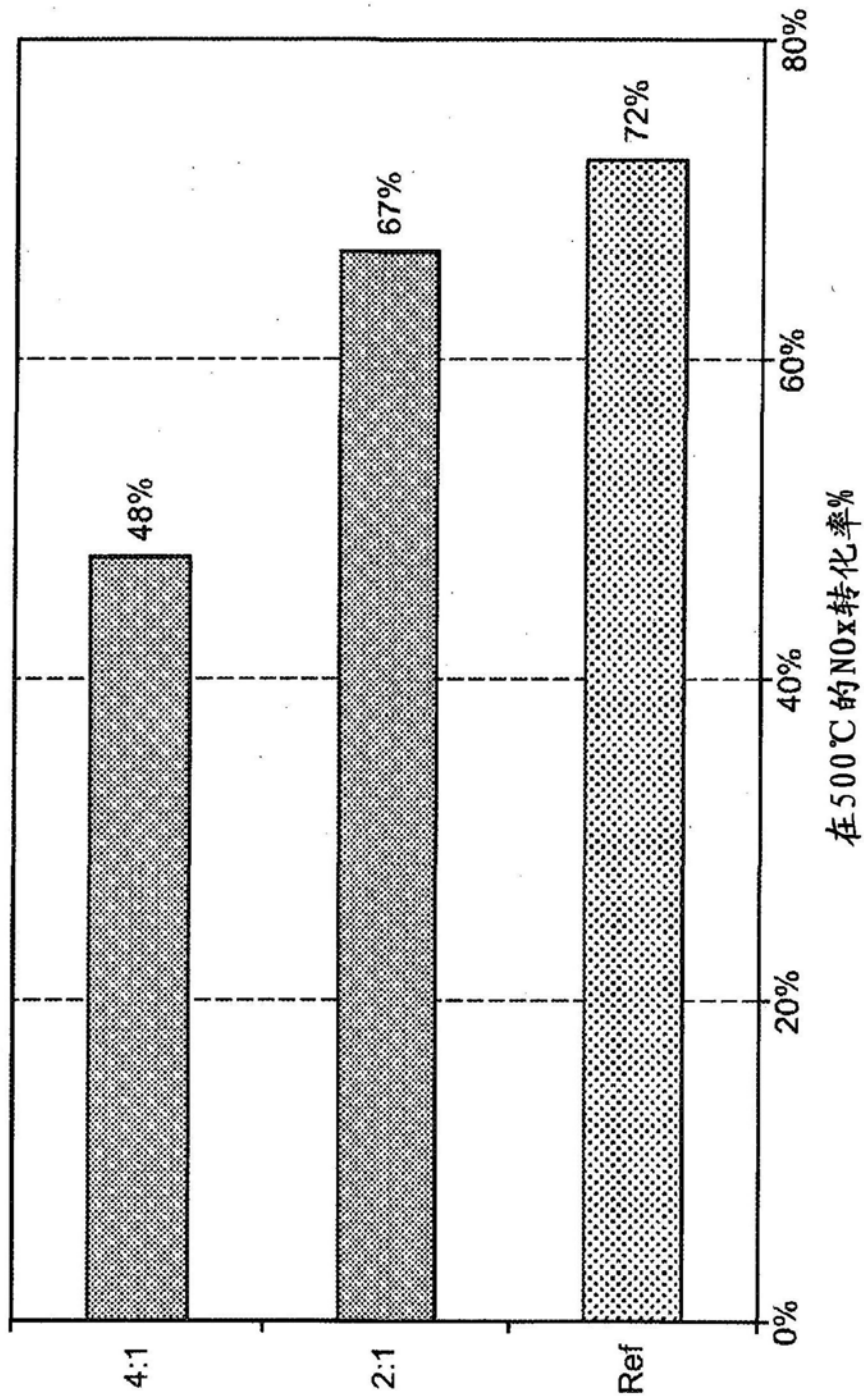


图4



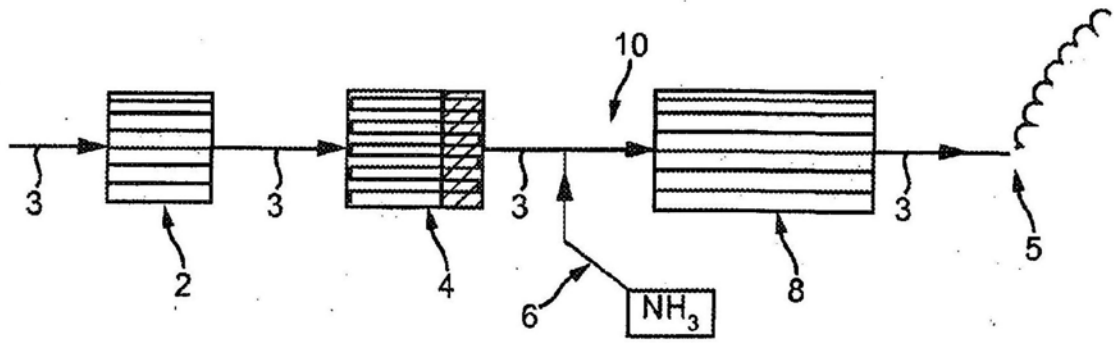


图5

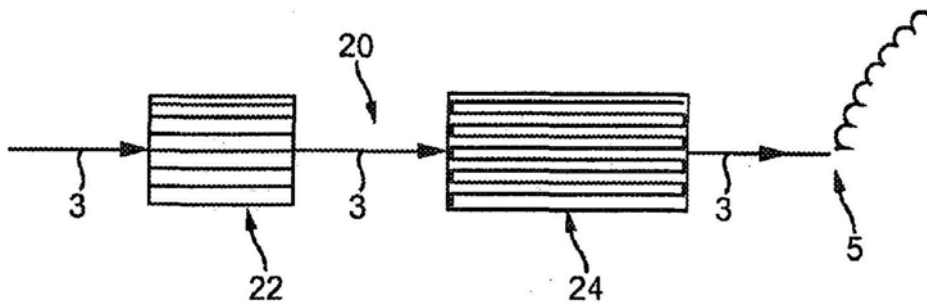


图6

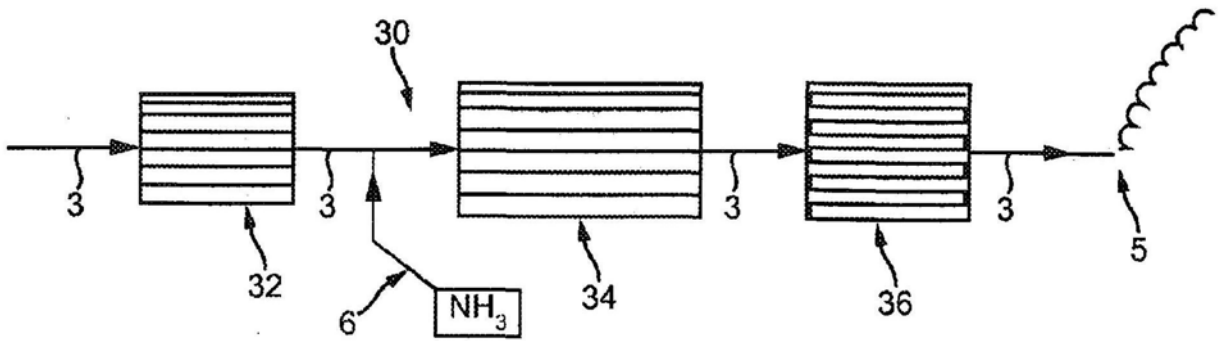


图7