



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104968431 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201380070902. 6 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2013. 11. 27 *B01J 23/66*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *B01D 53/94*(2006. 01)
61/730, 984 2012. 11. 29 US *B01J 37/02*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *B01J 29/70*(2006. 01)
2015. 07. 20 *B01J 35/10*(2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 *F01N 3/10*(2006. 01)
PCT/EP2013/074838 2013. 11. 27
(87) PCT国际申请的公布数据
W02014/083045 EN 2014. 06. 05
(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
申请人 巴斯夫公司
(72) 发明人 M·希尔真多夫 A·彭克
T·穆勒-斯塔奇 G·格鲁贝特
T·纽鲍尔 J·霍克
(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 张双双 刘金辉

权利要求书3页 说明书25页 附图3页

(54) 发明名称

包含钨、金和氧化铈的柴油机氧化催化剂

(57) 摘要

本发明涉及一种柴油机氧化催化剂,其包含:载体基材,和设置于基材上的第一载体涂层,第一载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨、负载于含金属氧化物的载体材料上的金和含氧化铈的复合物;以及一种制备该催化剂的方法。

1. 一种柴油机氧化催化剂,其包含:

载体基材,和

设置于基材上的第一载体涂层,第一载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钯、负载于含金属氧化物的载体材料上的金和含氧化铈的复合物。

2. 根据权利要求 1 的柴油机氧化催化剂,其中第一载体涂层含量为 0.1-200g/ 英尺³,优选 1-100g/ 英尺³,更优选 10-50g/ 英尺³的钯,量为 0.1-100g/ 英尺³,优选 1-80g/ 英尺³,更优选 20-60g/ 英尺³的金,和量为 0.001-10g/ 英寸³的包含在所述含氧化铈的复合物中的氧化铈。

3. 根据权利要求 1 或 2 的柴油机氧化催化剂,其中第一载体涂层包含至多 0.1wt%的铂,以元素计且基于第一载体涂层的重量;至多 0.1wt%的沸石,基于第一载体涂层的重量;和至多 1wt%的钡,以氧化钡计且基于第一载体涂层的重量。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中其上负载有钯的载体材料包含选自如下组的金属氧化物:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合,所述载体材料优选包含氧化铝和/或氧化镧-氧化铝,更优选 γ -氧化铝和/或氧化镧- γ -氧化铝;且其中其上负载有金的载体材料包含选自如下组的金属氧化物:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合,所述载体材料优选包含氧化铝和/或氧化镧-氧化铝,更优选 γ -氧化铝和/或氧化镧- γ -氧化铝。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中所述含氧化铈的复合物含量为至少 90wt%的氧化铈,基于所述复合物的重量;且任选包含至少一种稳定组分,其优选选自锆、钎、锡、锌、铝、硅,除铈之外的稀土金属,及其两种或更多种的组合,其中稀土金属优选选自镧、镨和钕,所述稳定组分更优选选自锆、除铈之外的稀土金属及其两种或更多种的组合。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的柴油机氧化催化剂,不含设置于第一载体涂层上的其他载体涂层。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的柴油机氧化催化剂,包含设置于第一载体涂层上的至少一个其他载体涂层,其中所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含沸石,且所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含至少一种选自铂、钯、铑、铱、钌和钨的贵金属,其中所述贵金属负载在含金属氧化物,优选含选自如下组的金属氧化物的载体材料上:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合;其中所述至少一个其他载体涂层的至少一个优选包含两种不同的贵金属,优选铂和钯;且其中优选地,所述至少一个其他载体涂层全都不含超过 0.1wt%的金,以元素计且基于所述其他载体涂层的重量。

8. 根据权利要求 7 的柴油机氧化催化剂,其中所述金属氧化物为二氧化硅- γ -氧化铝,其优选具有至多 5wt%的二氧化硅含量,基于所述二氧化硅- γ -氧化铝。

9. 根据权利要求 7 或 8 的柴油机氧化催化剂,其包含:

设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,第二载体涂层包含钨,或铂,或钨和铂,且包含沸石,其中钨负载在含金属氧化物的载体材料上,且其中铂负载在含金属氧化物的载体材料上,其中优选地,所述含金属氧化物的载体材料独立地选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合;其中所述柴油机氧化催化剂优选不含设置于第二载体涂层上的其他载体涂层。

10. 根据权利要求 9 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层含量为 0.1-200g/英尺³,优选 0.5-50g/英尺³,更优选 1-20g/英尺³的钨,和/或量为 0.1-200g/英尺³,优选 1-100g/英尺³,更优选 20-80g/英尺³的铂。

11. 根据权利要求 9 或 10 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层包含至多 0.1wt% 的氧化铈,基于第二载体涂层的重量;和/或至多 0.1wt% 的金,以元素计且基于第二载体涂层的重量。

12. 根据权利要求 7 或 8 的柴油机氧化催化剂,其包含:

设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,第二载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨和/或负载于含金属氧化物的载体材料上的铂,第二载体涂层进一步包含沸石,和

设置于第二载体涂层上的第三载体涂层,第三载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨和/或负载于含金属氧化物的载体材料上的铂,

其中优选地,第二和第三载体涂层的含金属氧化物的载体材料独立地选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合;

其中所述柴油机氧化催化剂优选不含设置于第三载体涂层上的其他载体涂层。

13. 根据权利要求 12 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层含量为 0.1-50g/英尺³,更优选 0.5-20g/英尺³,更优选 1-10g/英尺³的钨。

14. 根据权利要求 12 或 13 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层包含至少一种沸石,其中所述至少一种沸石以优选 0.001-10g/英寸³,更优选 0.01-4g/英寸³,更优选 0.05-1.5g/英寸³,更优选 0.25-0.75g/英寸³,更优选 0.4-0.6g/英寸³的量包含在第二载体涂层中。

15. 根据权利要求 12-14 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层包含含氧化铈的复合物,其中第二载体涂层以优选 0.05-4g/英寸³,更优选 0.1-1.0g/英寸³,更优选 0.2-0.7g/英寸³,更优选 0.4-0.6g/英寸³的量包含于所述含氧化铈的复合物中的氧化铈。

16. 根据权利要求 12-15 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第三载体涂层含量为 0.1-200g/英尺³,优选 0.5-50g/英尺³,更优选 1-20g/英尺³的钨和/或量为 0.1-200g/英尺³,优选 10-80g/英尺³,更优选 30-60g/英尺³的铂。

17. 根据权利要求 12-16 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第三载体涂层包含基于

第三载体涂层的重量为至多 0.1wt% 的含氧化铈的复合物, 和 / 或基于第三载体涂层的重量为至多 0.1wt% 的沸石。

18. 根据权利要求 12-17 中任一项的柴油机氧化催化剂, 其中第三载体涂层含量优选为 0.01-3g/ 英寸³, 更优选 0.01-2g/ 英寸³, 更优选 0.01-1g/ 英寸³的钡, 以氧化钡计。

19. 一种制备根据权利要求 1-18 中任一项的柴油机氧化催化剂的方法, 所述方法包括:

a) 提供载体基材;

b) 通过用包含负载于, 优选浸渍于含金属氧化物的载体材料上的钯, 负载于, 优选浸渍于含金属氧化物的载体材料上的金, 和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上, 任选随后煅烧, 优选在 450-700°C 的温度下进行;

c) 任选在由 b) 获得的其上设置有第一载体涂层的基材上施加第二载体涂层, 任选随后煅烧, 优选在 450-700°C 的温度下进行;

d) 任选在由 c) 获得的其上设置有第一载体涂层和设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的基材上施加第三载体涂层, 任选随后煅烧, 优选在 450-700°C 的温度下进行;

e) 任选在由 d) 获得的其上设置有第一载体涂层、设置于第一载体涂层上的第二载体涂层和设置于第二载体载体涂层上的第三载体涂层的基材上施加其他载体涂层, 任选随后煅烧, 优选在 450-700°C 的温度下进行;

其中优选地, 施加仅第一载体涂层, 或者仅第一和第二载体涂层, 或者仅第一和第二和第三载体涂层。

20. 根据权利要求 19 的方法, 包括 c), 或 c) 和 d), 或 c) 和 d) 和 e), 其中第二、第三或其他载体涂层的至少一个包含沸石, 且第二、第三或其他载体涂层的至少一个包含选自铂、钯、铑、铈、钨和钼的贵金属, 其中所述贵金属负载于, 优选浸渍于含金属氧化物的载体材料上。

21. 一种用于处理柴油发动机的气态排出物料流的系统, 所述系统包括:

经由排出歧管与柴油发动机流体连通的排出管,

根据权利要求 1-18 中任一项的柴油机氧化催化剂, 其中载体基材为壁流式基材或通流式基材, 和

一个或多个与所述层状柴油机氧化催化剂复合体流体连通的如下组件: 催化烟灰过滤器 (CSF)、选择性催化还原 (SCR) 制品、NO_x 储存和还原 (NSR) 催化制品。

包含钯、金和氧化铈的柴油机氧化催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含 Pd、Au 和氧化铈的柴油机氧化催化剂,以及一种制备该催化剂的方法。此外,本发明涉及一种用于处理包含该催化剂的柴油发动机的气态排出物流的系统。

[0002] 背景

[0003] 贫燃发动机,例如柴油发动机和贫燃汽油发动机的运行为用户提供了优异的燃料经济且由于其在贫燃料条件下的高空气 / 燃料比下运行而具有极低的气相烃和一氧化碳排放。特别地,柴油发动机相对于汽油发动机给出了就其燃料经济、耐久性及其在低速下产生高扭矩的能力而言的显著优势。然而,就排放角度而言,柴油发动机通常显示出比其火花点火的对应物更严重的问题。排放问题涉及颗粒物、氮氧化物 (NO_x)、未燃烧的烃 (HC) 和一氧化碳 (CO),其中 NO_x 描述了各种氮氧化物化学物质,尤其包括一氧化氮和二氧化氮。

[0004] 包含分散在难熔金属氧化物载体上的贵金属如金、铂、钯、铈、钇、钕和铱的氧化催化剂已知用于处理柴油发动机的排出物,从而通过催化烃和一氧化碳气态污染物二者的氧化而将这些污染物转化成二氧化碳和水。该类催化剂可包含在柴油机氧化催化剂 (DOC) 中,或者更一般地,包含在设置于柴油动力发动机的排出物流道中的催化转化器中以处理排出物流。柴油机氧化催化剂通常在其上沉积一种或多种催化剂涂料组合物的陶瓷或金属载体基材上制备。除气态 HC、CO 和颗粒物的可溶性有机级分的转化之外,包含分散在难熔氧化物载体上的贵金属的氧化催化剂可促进氧化一氮氧化成二氧化氮。

[0005] 正如本领域所公知的那样,用于处理内燃机排出物的催化剂在较低温度下运行期间(例如发动机运行的初始冷起动期间)效率较低,这是因为发动机排出物的温度不够高,从而不能有效催化转化排出物中的有害组分。为此,本领域已知的是包含吸附剂材料(其可为沸石)以作为催化处理系统的一部分,从而吸附气态污染物(通常为烃)且在初始冷起动期间保留它们。由于排出气体温度升高,驱使吸附的烃从吸附剂中离开并在较高温度下催化处理。

[0006] 正如所述的那样,包含分散在难熔金属氧化物载体上的贵金属的氧化催化剂已知用于处理柴油发动机的气体排出物。在于贫燃条件和燃料硫存在下高温陈化之后,铂保持为 DOC 中最有效氧化 CO 和 HC 的铂系金属。然而,使用钯基催化剂的一个主要优点是与铂相比,钯的成本较低。然而,钯基 DOC 通常对 CO 和 HC 的氧化显示出较高的起燃温度(尤其是与 HC 储存材料一起使用时),从而潜在地导致 HC 和 / 或 CO 的起燃延迟。含钯 DOC 可降低铂转化链烷烃和 / 或氧化氧化一氮的活性,且还可使得所述催化剂对硫中毒更为敏感。这些特性通常阻碍了将 Pd 用作贫燃运行中的氧化催化剂,尤其是对其中发动机温度在大多数行驶条件下保持低于 250°C 的轻型柴油机应用而言。

[0007] W02010/083313 公开了一种柴油机氧化催化剂,其包含至少 2 个,尤其是 3 个截然不同的层,其中至少一个层包含氧储存化合物,所述氧储存化合物存在于与大部分贵金属组分如钯和铂隔开的层中。其中所公开的催化剂的目的是改善起燃性能。

[0008] EP1938893A2 公开了一种发动机排出物催化剂,其包含含铂的第一负载型催化剂

以及含钨和金的第二负载型催化剂。所述催化剂用于减少交通工具的 CO 排放。

[0009] 然而,由于排出管制变得更为严格,一个持续目标是开发提供改善的性能,例如起燃性能的柴油机氧化催化剂体系。因此,本发明的目的是提供一种显示出改善的 CO 转化率和起燃温度的柴油机氧化催化剂。

[0010] 惊讶地发现,该目的可通过一种柴油机氧化催化剂实现,所述催化剂包含设置于载体基材上的载体涂层,其中该载体涂层中包含钨、金以及额外的含氧化铈的复合物,其中钨负载在含金属氧化物的载体材料上,且金负载在含金属氧化物的载体材料上。

[0011] 简述

[0012] 因此,本发明涉及一种柴油机氧化催化剂,其包含载体基材和设置于所述基材上的第一载体涂层,所述第一载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨和负载于含金属氧化物的载体材料上的金,以及含氧化铈的复合物。

[0013] 此外,本发明涉及一种制备柴油机氧化催化剂,特别是上述柴油机氧化催化剂的方法,其中该方法包括:

[0014] a) 提供载体基材;

[0015] b) 通过用包含负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的钨、负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的金,和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0016] c) 任选在由 b) 获得的其上设置有第一载体涂层的基材上施加第二载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0017] d) 任选在由 c) 获得的其上设置有第一载体涂层和设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的基材上施加第三载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0018] e) 任选在由 d) 获得的其上设置有第一载体涂层、设置于第一载体涂层上的第二载体涂层和设置于第二载体载体涂层上的第三载体涂层的基材上施加其他载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0019] 其中优选地,施加仅第一载体涂层,或者仅第一和第二载体涂层,或者仅第一和第二和第三载体涂层。

[0020] 此外,本发明涉及一种用于处理柴油发动机气态排出物料流的系统,所述系统包括经由排出歧管与所述柴油发动机流体连通的排出管、如上文所定义的柴油机氧化催化剂(其中载体基材为壁流式基材或通流式基材),和一个或多个与所述层状柴油机氧化催化剂复合体流体连通的如下组件:催化烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、NO_x 储存和还原(NSR)催化制品。

[0021] 附图简述

[0022] 图 1 显示了由使用实施例 3 提供的包含 3 个层的 DOC 以及在第一载体涂层中不含氧化铈的复合物的对比催化剂处理柴油机排出物获得的 CO 起燃曲线。该图的标记为“温度/°C”的 x 轴显示了各催化剂的入口温度(°C)且范围为 100-300°C,而标记为“CO 转化率/%”的 y 轴显示了相应的 CO 至 CO₂ 的转化率(%)且范围为 0-100%。

[0023] 图 2 显示了由使用实施例 3 提供的包含 3 个层的 DOC 以及在第一载体涂层中不含氧化铈的复合物的对比催化剂处理柴油机排出物获得的 HC 起燃曲线。该图的标记为“温度/°C”的 x 轴显示了各催化剂的入口温度(°C)且范围为 100-300°C,而标记为“HC 转化

率/%”的 y 轴显示了相应的 HC 至 CO₂和 H₂O 的转化率(%)且范围为 0-100%。

[0024] 图 3 显示了由分别使用实施例 3 提供的包含 3 个载体涂层的 DOC(1) 和在第一载体涂层中不含含氧化铈的复合物的催化剂(2) 的 NEDC(新欧洲驾驶循环)获得的 CO 和 HC 转化率数据。该图左侧标记为“转化率/%”的 y 轴以百分比分别显示了 CO(点状)和 HC(条状)转化率且范围为 0-100%。该图右侧标记为“T ECE/°C”的 y 轴显示了 NEDC 的 ECE(城市)循环中的气体进料的温度(▲)。

[0025] 图 4 显示了由使用实施例 2 提供的包含 2 个载体涂层的 DOC 的 NEDC(新欧洲驾驶循环)获得的 CO 和 HC 转化率数据,其中第二载体涂层分别包含 H-Beta(1) 和 USZ1(2) 作为沸石。该图左侧标记为“CO 和 HC 转化率/%”的 y 轴分别以百分比显示了 CO(点状)和 HC(条状)转化率,且范围为 0-100%。该图右侧标记为“T ECE/°C”的 y 轴显示了 NEDC 的 ECE(城市)循环中的气体进料的温度(▲)。

[0026] 详细描述

[0027] 惊讶地发现本发明的柴油机氧化催化剂提供了就 CO 氧化而言的改善的性能(尤其是在排出物处理工艺的冷起动期间),其中所述催化剂包含载体基材和设置于所述基材上的第一载体涂层,所述第一载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨、负载于含金属氧化物的载体材料上的金和含氧化铈的复合物。

[0028] 就所述载体基材而言,可使用任何材料,条件是其负载所述柴油机氧化催化剂的第一载体涂层和/或更多的载体涂层,且耐受排气处理工艺期间的条件。合适的基材材料包括通常用于制备催化剂的材料且通常包含陶瓷或金属蜂窝结构。

[0029] 所述载体基材可具有任何可设想的形状,条件是其允许与存在于其上的至少一部分载体涂层流体接触。优选地,所述基材为整料,其中更优选所述整料为通流式整料。因此,所述整料型基材优选包含由基材的入口面延伸至出口面,从而使得通道对流体流动开放的细平行气体流动通道。该基材通常称为蜂窝通流式基材。从其流体入口至其流体出口基本上为直的所述通道由其上设置有载体涂层的壁限定,从而使得流经该通道的气体接触所述催化材料。所述整料型基材的流动通道通常为可具有任何合适横截面形状(如梯形、矩形、正方形、正弦状、六边形、椭圆形或圆形)和尺寸的薄壁通道。该类结构优选包含 60-1300 个,优选 60-400 个气体入孔(即,孔格)/平方英寸横截面。

[0030] 所述基材可由本领域公知的材料制成。为此,优选使用多孔材料作为基材材料,尤其是陶瓷或陶瓷状材料如堇青石,氧化铝如 α -或 γ -氧化铝,硅铝酸盐,堇青石-氧化铝,碳化硅,钛酸铝,氮化硅,氧化锆,莫来石,锆石,锆莫来石,锆石硅酸盐,硅线石,硅酸镁,透锂长石,锂辉石,氧化铝-二氧化硅-氧化镁和硅酸锆,以及多孔难熔金属及其氧化物。根据本发明,术语“难熔金属”是指一种或多种选自如下组的金属:钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼、钨和铼。所述基材还可由陶瓷纤维复合材料形成。优选使用硅铝酸盐作为基材材料,更优选使用堇青石。

[0031] 可用于本发明实施方案的催化剂的载体基材也可为金属性的且可由一种或多种金属或金属合金构成。金属基材可以以各种形状,例如波纹板或整料形式使用。合适的金属载体包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢以及其中铁为显著组分或主要组分的其他合金。该类合金可包含镍、铬和/或铝中的一种或多种,且这些金属的总量可有利地占该合金的至少 15wt%,例如 10-25wt%的铬、3-8wt%的铝和至多 20wt%的镍。所述合金还可包

含少量或痕量的一种或多种其他金属,如锰、铜、钒、钛等。所述金属基材的表面可在高温,例如 1000°C 和更高下氧化,从而通过在该基材表面上形成氧化物层而改善该合金的耐腐蚀性。该高温诱导氧化可提高随后的载体涂料组合物与基材的粘合性。

[0032] 尽管可设想在所述载体基材和第一载体涂层之间设置中间层例如以改善第一载体涂层与载体基材之间的粘合性,然而特别优选第一载体涂层直接设置于载体基材上,这意味着特别地,在载体基材和第一载体涂层之间不存在中间层。

[0033] 第一载体涂层

[0034] 一般而言,就本发明第一载体涂层中的钯含量、金含量和含氧化铈的复合物的含量而言,没有特别的限制。优选地,第一载体涂层包含以元素计为 0.1-200g/英尺³,更优选 0.5-150g/英尺³,更优选 1-100g/英尺³,更优选 5-75g/英尺³,更优选 10-50g/英尺³,更优选 20-40g/英尺³,更优选 25-37g/英尺³,更优选 30-34g/英尺³量的钯。优选地,第一载体涂层包含以元素计为 0.1-100g/英尺³,更优选 1-80g/英尺³,更优选 10-70g/英尺³,更优选 20-60g/英尺³,更优选 30-50g/英尺³,更优选 35-45g/英尺³,更优选 38-42g/英尺³量的金。优选地,第一载体涂层包含以 CeO₂计为 0.001-10g/英寸³,更优选 0.01-4g/英寸³,更优选 0.05-1g/英寸³,更优选 0.2-0.6g/英寸³,更优选 0.3-0.5g/英寸³量的氧化铈。

[0035] 优选地,第一载体涂层包含以元素计为 0.1-200g/英尺³量的钯,以元素计为 0.1-100g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.001-10g/英寸³量的氧化铈。更优选地,第一载体涂层包含以元素计为 0.5-150g/英尺³量的钯,以元素计为 1-80g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.01-4g/英寸³量的氧化铈。更优选地,第一载体涂层包含以元素计为 1-100g/英尺³量的钯,以元素计为 10-70g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.05-1g/英寸³量的氧化铈。更优选地,第一载体涂层包含以元素计为 5-75g/英尺³量的钯,以元素计为 20-60g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.2-0.6g/英寸³量的氧化铈。更优选地,第一载体涂层包含以元素计为 10-50g/英尺³量的钯,以元素计为 30-50g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.3-0.5g/英寸³量的氧化铈。更优选地,第一载体涂层包含以元素计为 25-37g/英尺³量的钯,以元素计为 35-45g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.3-0.5g/英寸³量的氧化铈。更优选地,第一载体涂层包含以元素计为 30-34g/英尺³量的钯,以元素计为 38-42g/英尺³量的金和以 CeO₂计为 0.3-0.5g/英寸³量的氧化铈。

[0036] 一般而言,第一载体涂层还可包含除金和钯之外的贵金属,例如铂,其任选负载在含金属氧化物的载体材料上。就这些贵金属相对于第一载体涂层的含量而言,没有特别的限制。优选地,第一载体涂层包含至多 0.1wt% 的除金和钯之外的贵金属,以元素计且基于第一载体涂层的重量。更优选地,第一载体涂层包含至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt% 的除金和钯之外的贵金属,以元素计且基于第一载体涂层的重量。最优选第一载体涂层不含这些贵金属。本发明上下文中所用的术语“不含贵金属”意指完全不含所述贵金属或者仅含作为杂质的痕量贵金属。

[0037] 本发明第一载体涂层中所含的含氧化铈的复合物优选包含至少 90wt% 量的氧化铈,基于所述复合物的总重量。除氧化铈之外,所述含氧化铈的复合物可包含其他组分,例如至少一种稳定组分。一般而言,所述含氧化铈的复合物中可包含任何本领域已知适于作为氧化铈,尤其是柴油机氧化催化剂中所含的氧化铈的稳定组分的稳定组分。优选地,所述至少一种稳定组分包含如下组中的至少一种:锆、钪、锡、锌、铝、硅、除铈之外的稀土金属,

及其两种或更多种的组合,所述稀土金属优选选自镧、镨和钕。更优选地,所述至少一种稳定组分包含如下组中的至少一种:铈,选自镧、镨和钕的稀土金属,及其两种或更多种的组合。更优选地,第一载体涂层中所含的含氧化铈的复合物含量为至少 92wt%,更优选至少 94wt%,更优选至少 96wt%,更优选至少 98wt%,更优选至少 99wt%,更优选至少 99.9wt% 的氧化铈,基于所述复合物的重量。优选地,所述含氧化铈的复合物由氧化铈组成。

[0038] 所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈具有至少 $50\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $100\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。优选地,在 900°C 下处理 5 小时后,所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈的表面积为至少 $20\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $30\text{m}^2/\text{g}$,更优选至少 $35\text{m}^2/\text{g}$ 。所述表面积是指 BET 表面积且根据 DIN 66135 测定。所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈优选具有至少 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$,更优选至少 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$,更优选至少 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 的孔体积。所述孔隙率通过 Hg 孔隙率测定法根据 DIN 66133 测定。所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈的粒度优选为 1-50 微米,优选为 10-25 微米 ($Dv90$)。

[0039] 一般而言,第一载体涂层还可包含沸石。一般而言,就第一载体涂层的沸石含量而言,没有特别的限制。优选地,第一载体涂层包含至多 0.1wt% 的沸石,基于第一载体涂层的重量。更优选地,第一载体涂层包含至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt% 的沸石,基于第一载体涂层的重量。最优选第一载体涂层不含沸石。本发明上下文中所用的术语“不含沸石”意指完全不含沸石或者仅含作为杂质的痕量沸石。

[0040] 就本发明上下文中所用的术语“沸石”而言,意指任何天然或合成沸石,其具有任何典型的骨架结构类型,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、LTL、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 或其一种或多种的混合物。包括呈其 H 形式或任何其他形式,以及具有任意二氧化硅:氧化铝比或由本领域已知的典型离子交换程序获得的任何可能的金属掺杂的沸石。

[0041] 一般而言,第一载体涂层还可包含碱土金属如钡。一般而言,就第一载体涂层的钡含量而言,没有特别的限制。就钡含量而言,钡应理解为呈其元素形式以及存在于含钡化合物(例如氧化钡、乙酸钡、氢氧化钡、碳酸钡和碳酸氢钡)中。优选地,第一载体涂层包含至多 1wt% 的钡,以氧化钡计且基于第一载体涂层的重量。更优选地,第一载体涂层包含至多 0.75wt%,更优选至多 0.5wt%,更优选至多 0.25wt%,更优选至多 0.1wt%,更优选至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt% 的钡,以氧化钡计且基于第一载体涂层的重量。最优选第一载体涂层不含钡。本发明上下文中所用的术语“不含钡”意指完全不含钡或者仅含作为杂质的痕量钡。

[0042] 此外,就第一载体涂层的碱土金属含量而言,没有特别的限制。就碱土金属含量而言,碱土金属应理解为呈其元素形式以及存在于碱土金属化合物中。优选地,第一载体涂层包含至多 1.0wt% 的碱土金属,以元素计且基于第一载体涂层的重量。更优选地,第一载体涂层包含至多 0.75wt%,更优选至多 0.5wt%,更优选至多 0.25wt%,更优选至多 0.1wt%,更优选至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt% 的碱土金属,以元素计且基于第一载体涂层的重量。最优选第一载体涂层不含碱土金属。本发明上下文中所用的术语“不含碱土金属”意指完全不含碱土金属或者仅含作为杂质的痕量碱土金属。

[0043] 此外,就第一载体涂层的碱金属含量而言,没有特别的限制。就碱金属含量而言,碱金属应理解为呈其元素形式以及存在于碱金属化合物中。优选地,第一载体涂层包含至多 1.0wt% 的碱金属,以元素计且基于第一载体涂层的重量。更优选地,第一载体涂层包含至多 0.75wt%,更优选至多 0.5wt%,更优选至多 0.25wt%,更优选至多 0.1wt%,更优选至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt% 的碱金属,以元素计且基于第一载体涂层的重量。最优选第一载体涂层不含碱金属。本发明上下文中所用的术语“不含碱金属”意指完全不含碱金属或者仅含作为杂质的痕量碱金属。

[0044] 一般而言,可使用任何含金属氧化物的载体材料,条件是其可经受汽车排气处理期间的条件。优选地,其上负载有金和钯的含金属氧化物的载体材料包含至少一种选自如下组的金属氧化物:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧- γ -氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合,更优选选自 γ -氧化铝、氧化镧- γ -氧化铝及其混合物。

[0045] 所述含金属氧化物的载体材料的表面积优选为 50-300m²/g,更优选为 100-200m²/g,更优选为 120-180m²/g,更优选为 130-170m²/g。

[0046] 所述含金属氧化物的载体材料优选以颗粒形式使用。更优选地,第一载体涂层中所含的含金属氧化物的载体材料的粒度(以相应的 Dv90 值表征)优选为 0.1-50 微米,更优选为 1-20 微米,更优选为 4-15 微米,更优选为 6-10 微米。本发明上下文中所指称的术语“Dv90 值”描述了平均粒度,与该平均粒度相比,90 体积%的含金属氧化物的载体材料颗粒具有更小的尺寸。特别地,本发明上下文中所指称的 Dv90 值应理解为使用参考实施例 1 中所具体描述的装置和相应参数测定。

[0047] 根据本发明,第一载体涂层中所含的金可负载在不同于其上负载有钯的载体材料的载体材料上。优选地,金包含在负载于含金属氧化物的载体材料上的在第一载体涂层中,所述金属氧化物选自如下组:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧- γ -氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合,更优选选自 γ -氧化铝、氧化镧- γ -氧化铝及其混合物;且钯包含在负载于含金属氧化物的载体材料上的第一载体涂层中,所述金属氧化物选自如下组:氧化铝,优选 γ -氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧- γ -氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合,更优选选自 γ -氧化铝、氧化镧- γ -氧化铝

铝及其混合物。优选地,其上负载有金的载体材料和其上负载有钨的载体材料为相同的载体材料。

[0048] 根据本发明的一个实施方案,第一载体涂层由负载于含金属氧化物的载体材料上的金、负载于含金属氧化物的载体材料上的钨和含氧化铈的复合物组成。

[0049] 因此,本发明还涉及一种柴油机氧化催化剂,其包含载体基材和直接设置于所述基材上的第一载体涂层,其中第一载体涂层由负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的钨,负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的金,和含氧化铈的复合物,优选氧化铈组成。此外,本发明涉及一种柴油机氧化催化剂,其包含载体基材和直接设置于所述基材上的第一载体涂层,其中第一载体涂层由负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的钨,负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的金,和含氧化铈的复合物,优选氧化铈组成,其中钨以元素计为 0.1-200g/英尺³,更优选 0.5-150g/英尺³,更优选 1-100g/英尺³,更优选 5-75g/英尺³,更优选 10-50g/英尺³,更优选 20-40g/英尺³,更优选 25-37g/英尺³,更优选 30-34g/英尺³的量包含,其中金以元素计为 0.1-100g/英尺³,更优选 1-80g/英尺³,更优选 10-70g/英尺³,更优选 20-60g/英尺³,更优选 30-50g/英尺³,更优选 35-45g/英尺³,更优选 38-42g/英尺³的量包含,且其中氧化铈以 CeO₂计为 0.001-10g/英寸³,更优选 0.01-4g/英寸³,更优选 0.05-1g/英寸³,更优选 0.2-0.6g/英寸³,更优选 0.3-0.5g/英寸³的量包含。

[0050] 其他载体涂层

[0051] 除第一载体涂层之外,本发明的柴油机氧化催化剂可包含其他载体涂层。一般而言,就本发明柴油机氧化催化剂的载体涂层的数量而言,没有特别的限制。在本发明上下文中,直接设置于载体基材上的载体涂层称为第一载体涂层。

[0052] 根据本发明的一个实施方案,所述柴油机氧化催化剂优选包含第一载体涂层,且不含设置于该第一载体涂层上的其他载体涂层。

[0053] 因此,本发明涉及一种柴油机氧化催化剂,其由载体基材和直接设置于所述基材上的第一载体涂层组成,其中第一载体涂层由负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的钨,负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的金,和含氧化铈的复合物,优选氧化铈组成。此外,本发明涉及一种柴油机氧化催化剂,其由载体基材和直接设置于所述基材上的第一载体涂层组成,其中第一载体涂层由负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的钨,负载于含金属氧化物的载体材料上,优选负载于 γ -氧化铝或氧化镧- γ -氧化铝上的金,和含氧化铈的复合物,优选氧化铈组成,其中钨以元素计为 0.1-200g/英尺³,更优选 0.5-150g/英尺³,更优选 1-100g/英尺³,更优选 5-75g/英尺³,更优选 10-50g/英尺³,更优选 20-40g/英尺³,更优选 25-37g/英尺³,更优选 30-34g/英尺³的量包含,其中金以元素计为 0.1-100g/英尺³,更优选 1-80g/英尺³,更优选 10-70g/英尺³,更优选 20-60g/英尺³,更优选 30-50g/英尺³,更优选 35-45g/英尺³,更优选 38-42g/英尺³的量包含,且其中氧化铈以 CeO₂计为 0.001-10g/英寸³,更优选 0.01-4g/英寸³,更优选 0.05-1g/英寸³,更优选 0.2-0.6g/英寸³,更优选 0.3-0.5g/英寸³的量包含。

[0054] 根据本发明的其他实施方案,所述柴油机氧化催化剂除第一载体涂层之外,包含 1

个、2个、3个、4个、5个或更多个载体涂层,优选1或2个载体涂层,其以彼此叠加的方式设置于第一载体涂层上。根据一个其他优选实施方案,所述柴油机氧化催化剂包含设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,且不含设置于第二载体涂层上的其他载体涂层。根据一个其他优选实施方案,所述柴油机氧化催化剂包含设置于第一载体涂层上的第二载体涂层、设置于第二载体涂层上的第三载体涂层,且不含设置于第三载体涂层上的其他载体涂层。

[0055] 在本发明柴油机氧化催化剂除第一载体涂层之外还包含至少一个载体涂层的情况下,所述至少一个其他载体涂层的至少一个优选包含至少一种沸石,且所述至少一个其他载体涂层的至少一个优选包含至少一种贵金属,其优选选自铂、钯、铑、铱、钇和钼,其中所述贵金属优选负载于优选包含金属氧化物的载体材料上。

[0056] 所述至少一种沸石可为天然或合成沸石。通常可使用任何沸石,例如具有如下骨架结构类型的沸石:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、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,或一种或多种这些骨架结构类型的混合物或混合结构。优选地,所述至少一种沸石具有BEA骨架结构。优选使用 β 沸石。

[0057] 所述至少一种沸石可具有任意合适的二氧化硅:氧化铝比。优选地,二氧化硅:氧化铝的摩尔比为1:1-300:1,更优选为50:1-200:1,更优选为90:1-180:1。还优选二氧化硅:氧化铝比为至少400,更优选至少500,更优选至少600,更优选至少630。优选地,所述沸石以其H形式存在。

[0058] 所述至少一种沸石可以以无关于所述柴油机氧化催化剂的其他载体涂层数量的形式使用。因此,如果本发明的柴油机氧化催化剂包含2个、3个、4个、5个或更多个载体涂层,则所述柴油机氧化催化剂可包含这些沸石。一般而言,就载体涂层中的不同沸石的数量而言,没有特别的限制。因此,载体涂层可包含一种、两种、三种或更多种沸石。

[0059] 一般而言,就存在于所述至少一个其他载体涂层的至少一个中的沸石的量而言,没有特别的限制。优选地,所述至少一种沸石以0.001-10g/英寸³,更优选0.01-4g/英寸³,更优选0.05-1.5g/英寸³,更优选0.25-0.75g/英寸³,更优选0.4-0.6g/英寸³的量包含在优选所述至少一个载体涂层的至少一个中。

[0060] 此外,无关于沸石的存在,所述至少一个其他载体涂层的至少一个优选包含至少一种选自金、铂、钯、铑、铱、钇和钼的贵金属,其中所述贵金属优选负载于优选包含金属氧化物的载体材料上。更优选地,所述贵金属选自铂、钯、铑、铱、钇和钼,其中所述贵金属优选负载在含金属氧化物的载体材料上。优选地,所述金属氧化物选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其

两种或更多种的组合。存在于所述至少一个其他载体涂层的至少一个中的贵金属优选以 0.1-200g/英尺³的量存在。

[0061] 在所述柴油机氧化催化剂包含至少一个其他载体涂层的情况下,优选所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含两种或更多种不同的贵金属,优选两种不同的贵金属。所述至少两种不同的贵金属优选选自铂、钯、铑、铱、钇和钼。在一个或多个其他载体涂层包含两种不同的贵金属的情况下,所述两种不同的贵金属优选为铂和钯。

[0062] 就此而言,所述至少一个其他载体涂层的至少一个优选彼此独立地以 0.1-200g/英尺³的量,更优选以 0.5-150g/英尺³的量包含两种或更多种贵金属。在所述至少一个其他载体涂层的至少一个中存在铂和钯的情况下,铂优选以 10-80g/英尺³,更优选 35-65g/英尺³,更优选 40-50g/英尺³,更优选 43-47g/英尺³的量存在于所述至少一个其他载体涂层的至少一个中,且钯优选以 1-40g/英尺³,更优选 3-20g/英尺³,更优选 5-15g/英尺³,更优选 6-10g/英尺³的量存在于所述至少一个其他载体涂层的至少一个中。

[0063] 所述两种或更多种不同的贵金属,优选所述两种不同的贵金属优选负载于一种或多种含金属氧化物的载体材料上。优选地,所述金属氧化物选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝,氧化锆-氧化铝,优选氧化锆- γ -氧化铝,二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化铝、二氧化钛-氧化铝,优选二氧化钛- γ -氧化铝,氧化镧-氧化铝,优选氧化镧- γ -氧化铝,氧化镧-氧化铝-氧化铝,优选氧化镧-氧化铝- γ -氧化铝及其两种或更多种的组合。

[0064] 在所述柴油机氧化催化剂包含至少一个含至少一种为二氧化硅- γ -氧化铝的金属氧化物的其他载体涂层的情况下,所述二氧化硅- γ -氧化铝的二氧化硅含量优选为至多 50wt%,更优选为至多 25wt%,更优选为至多 10wt%,更优选为至多 5wt%,更优选为至多 3wt%,更优选为至多 1wt%,基于所述二氧化硅- γ -氧化铝。

[0065] 优选地,所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含二氧化硅,其原样或者作为包含在贵金属的载体材料中的金属氧化物包含。发现二氧化硅的存在可改善所述柴油机氧化催化剂对含硫化合物,例如硫氧化物如 SO₂和 SO₃的耐受性。

[0066] 一般而言,就所述至少一个其他载体涂层的一个或多个的金含量而言,没有特别的限制。优选地,所述至少一个其他载体涂层均不含大于 0.1wt%,优选大于 0.075wt%,更优选大于 0.05wt%,更优选大于 0.025wt%,更优选大于 0.01wt%的金,以元素计且基于相应其他载体涂层的重量。甚至更优选所有所述至少一个其他载体涂层全都不含金。本发明上下文中所用的术语“不含金”意指完全不含金或者仅含作为杂质的痕量金。

[0067] 两个载体涂层

[0068] 根据本发明的优选实施方案,所述柴油机氧化催化剂包含设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,且不含设置于第二载体涂层上的其他载体涂层。

[0069] 根据该实施方案,第二载体涂层包含至少一种选自如下组的贵金属:金、铂、钯、铑、铱、钇和钼,优选铂、钯、铑、铱、钇和钼,其中优选钯,或铂,或钯和铂。优选地,钯负载在含金属氧化物的载体材料上且铂负载在含金属氧化物的载体材料上。优选地,所述含金属氧化物的载体材料独立地选自如下组:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝,氧化锆-氧化铝,优选氧化锆- γ -氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化铝、二氧化钛-氧化铝,优选二氧化钛- γ -氧化

铝,氧化镧-氧化铝,优选氧化镧- γ -氧化铝,氧化镧-氧化锆-氧化铝,优选氧化镧-氧化锆- γ -氧化铝及其两种或更多种的组合。更优选地,所述含金属氧化物的载体材料独立地选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,和二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝。

[0070] 根据其中所述柴油机氧化催化剂包含设置于第一载体涂层上的第二载体涂层且不含设置于第二载体涂层上的其他载体涂层的所述本发明实施方案中,就第二载体涂层中的钨和/或铂含量而言,通常没有特别的限制。优选地,第二载体涂层包含量为0.1-200g/英尺³,更优选0.5-50g/英尺³,更优选1-20g/英尺³,更优选5-15g/英尺³的钨。优选地,第二载体涂层包含量为0.1-200g/英尺³,更优选1-100g/英尺³,更优选20-80g/英尺³,更优选30-60g/英尺³的铂。更优选地,第二载体涂层包含量为0.1-200g/英尺³的钨和量为0.1-200g/英尺³的铂。更优选地,第二载体涂层包含量为0.5-50g/英尺³的钨和量为1-100g/英尺³的铂。更优选地,第二载体涂层包含量为1-20g/英尺³的钨和量为20-80g/英尺³的铂。更优选地,第二载体涂层包含量为5-15g/英尺³的钨和量为30-60g/英尺³的铂。

[0071] 在所述实施方案中,第二载体涂层进一步包含至少一种沸石。所述至少一种沸石可为天然或合成沸石。通常可使用任何沸石,例如具有如下骨架结构类型的沸石:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、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,或一种或多种这些骨架结构类型的混合物或混合骨架。优选地,所述至少一种沸石具有BEA骨架结构或FAU骨架结构,例如沸石USZ,如USZ-1。优选使用 β 沸石或USZ-1沸石。所述沸石可包含任意合适的二氧化硅:氧化铝比。优选地,二氧化硅:氧化铝比为1:1-300:1,更优选为50:1-200:1,更优选为80:1-180:1。还优选二氧化硅:氧化铝比为至少400:1,更优选为至少500:1,更优选为至少600:1,更优选为至少630:1。优选地,所述沸石以其H形式存在。

[0072] 一般而言,就存在于所述至少一个其他载体涂层的至少一个中的沸石的量而言,没有特别的限制。优选地,所述至少一种沸石优选以0.001-10g/英寸³,更优选0.01-4g/英寸³,更优选0.05-1.5g/英寸³,更优选0.25-0.75g/英寸³,更优选0.4-0.6g/英寸³的量包含在第二载体涂层中。

[0073] 在所述实施方案中,第二载体涂层优选包含至多0.1wt%,更优选至多0.075wt%,更优选至多0.05wt%,更优选至多0.025wt%,更优选至多0.001wt%的氧化铈,以CeO₂计且基于第二载体涂层的重量。

[0074] 在所述实施方案中,第二载体涂层优选包含至多0.1wt%,更优选至多0.075wt%,更优选至多0.05wt%,更优选至多0.025wt%,更优选至多0.01wt%的金,以元

素计且基于第二载体涂层的重量。最优选第二载体涂层不含金。本发明上下文中所用的术语“不含金”意指完全不含金或者仅包含作为杂质的痕量金。

[0075] 一般而言,第二载体涂层还可包含碱土金属如钡。一般而言,就第二载体涂层的钡含量而言,没有特别的限制。就钡含量而言,钡应理解为呈其元素形式以及存在于含钡化合物(例如氧化钡、乙酸钡、氢氧化钡、碳酸钡和碳酸氢钡)中。优选地,第二载体涂层包含量为0.01-3g/英寸³,更优选0.01-2g/英寸³,更优选0.01-1g/英寸³,更优选0.01-0.5g/英寸³,更优选0.01-0.1g/英寸³的钡,以氧化钡计。

[0076] 一般而言,第二载体涂层还可包含一种或多种粘合剂。就本发明而言,可使用任何合适的粘合剂。优选使用无机粘合剂,更优选金属氢氧化物,更优选氧化铝氢氧化物,更优选勃姆石。优选地,所述至少一种粘合剂以0.001-5g/英寸³,更优选0.01-0.1g/英寸³,更优选0.02-0.08g/英寸³,更优选0.04-0.06g/英寸³的量包含在第二载体涂层中。

[0077] 三个载体涂层

[0078] 根据本发明的优选实施方案,所述柴油机氧化催化剂包含设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,设置于第二载体涂层上的第三载体涂层,且不含设置于第三载体涂层上的其他载体涂层。

[0079] 根据该实施方案,第二载体涂层包含至少一种选自如下组的贵金属:金、铂、钯、铑、铱、钌和钇,优选铂、钯、铑、铱、钌和钇,其中优选钯,或铂,或钯和铂。尤其优选钯。优选地,所述至少一种贵金属,最优选钯负载在含金属氧化物的载体材料上。优选地,所述含金属氧化物的载体材料选自如下组:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝,氧化锆-氧化铝,优选氧化锆- γ -氧化铝,二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝,优选二氧化钛- γ -氧化铝,氧化镧-氧化铝,优选氧化镧- γ -氧化铝,氧化镧-氧化锆-氧化铝,优选氧化镧-氧化锆- γ -氧化铝及其两种或更多种的组合。更优选地,所述含金属氧化物的载体材料选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,和二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝。最优选地,所述含金属氧化物的载体材料为 γ -氧化铝。

[0080] 根据所述实施方案,就第二载体涂层中的钯含量而言,通常没有特别的限制。优选地,第二载体涂层包含量为0.1-50g/英尺³,更优选0.5-20g/英尺³,更优选1-10g/英尺³的钯。

[0081] 根据所述实施方案,第二载体涂层优选包含至少一种沸石。所述至少一种沸石可为天然或合成沸石。通常可使用任何沸石,例如具有如下骨架结构类型的沸石:ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、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,或一种或多种这些骨架结构类型的混合物或混合骨架。优选地,所述至少一种沸石具有BEA骨架结构。优选使用 β 沸石。所述沸石可包含任意合适的二氧化硅:氧化铝比。优选地,二氧化硅:氧化铝比为1:1-300:1,更优选为50:1-200:1,更优选为80:1-180:1。还可设想二氧化硅:氧化铝比为至少400:1,更优选为至少500:1,更优选为至少600:1,更优选为至少630:1。优选地,所述沸石以其H形式存在。

[0082] 一般而言,就所述至少一个其他载体涂层中的至少一个中所存在的沸石量而言,没有特别的限制。优选地,所述至少一种沸石优选以0.001-10g/英寸³,更优选0.01-4g/英寸³,更优选0.05-1.5g/英寸³,更优选0.25-0.75g/英寸³,更优选0.4-0.6g/英寸³的量包含在第二载体涂层中。

[0083] 此外,根据该实施方案,第二载体涂层优选包含含氧化铈的复合物。第二载体涂层中所含的含氧化铈的复合物优选包含量优选为至少90wt%的氧化铈,基于该复合物的总重量。除氧化铈之外,所述含氧化铈的复合物可包含其他组分如至少一种稳定组分。一般而言,所述含氧化铈的复合物中可包含任何本领域已知作为氧化铈,特别是作为柴油机氧化催化剂中所含氧化铈的合适稳定组分的稳定组分。优选地,所述至少一种稳定组分包含如下组中的至少一种:锆、钆、锡、锌、铝、硅,除铈之外的稀土金属,及其两种或更多种的组合,所述稀土金属优选选自镧、镨和钕。更优选地,所述至少一种稳定组分包含如下组中的至少一种:锆,选自镧、镨和钕的稀土金属,及其两种或更多种的组合。更优选地,第一载体涂层中所含的含氧化铈的复合物包含量为至少92wt%,更优选至少94wt%,更优选至少96wt%,更优选至少98wt%,更优选至少99wt%,更优选至少99.9wt%的氧化铈,基于所述复合物的重量。优选地,所述含氧化铈的复合物由氧化铈组成。

[0084] 所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈优选具有至少50m²/g,更优选至少100m²/g,更优选120m²/g的表面积。优选地,在900°C下处理5小时后,所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈的表面积为至少20m²/g,更优选至少30m²/g,更优选至少35m²/g。所述表面积是指BET表面积,且根据DIN66135测定。所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈优选具有至少0.1cm³/g,更优选至少0.2cm³/g,更优选至少0.3m³/g的孔体积。孔隙率通过Hg孔隙率测定法根据DIN 66133测定。所述含氧化铈的复合物中所含的氧化铈的粒度优选为1-50微米,优选为10-25微米(Dv90)。

[0085] 优选地,第二载体涂层包含量为0.05-4g/英寸³,更优选0.1-1.0g/英寸³,更优选0.2-0.7g/英寸³,更优选0.4-0.6g/英寸³的氧化铈,其包含于含氧化铈的复合物中。

[0086] 在所述实施方案中,第二载体涂层优选包含至多0.1wt%,更优选至多0.075wt%,更优选至多0.05wt%,更优选至多0.025wt%,更优选至多0.01wt%的金,以元素计且基于第二载体涂层的重量。最优选第二载体涂层不含金。本发明上下文中所用的术语“不含金”意指完全不含金或者仅含作为杂质的痕量金。

[0087] 在所述实施方案中,第二载体涂层优选包含至多0.1wt%,更优选至多0.075wt%,更优选至多0.05wt%,更优选至多0.025wt%,更优选至多0.01wt%的铂,以元素计为且基于第二载体涂层的重量。最优选第二载体涂层不含铂。本发明上下文中所用的术语“不含铂”意指完全不含铂或者仅含作为杂质的痕量铂。

[0088] 优选地,第二载体涂层包含量为0.01-3g/英寸³,更优选0.01-2g/英寸³,更优选0.01-1g/英寸³,更优选0.01-0.5g/英寸³,更优选0.01-0.1g/英寸³的钡,以氧化钡计。

[0089] 一般而言,第二载体涂层还可包含一种或多种粘合剂。就本发明而言,可使用任何合适的粘合剂。优选使用无机粘合剂,更优选金属氢氧化物,更优选氧化铝氢氧化物,更优选勃姆石。优选地,所述至少一种粘合剂以 0.001-5g/英寸³,更优选 0.01-0.1g/英寸³,更优选 0.02-0.08g/英寸³,更优选 0.04-0.06g/英寸³的量包含在第二载体涂层中。

[0090] 根据该实施方案,第三载体涂层包含至少一种选自如下组的贵金属:金、铂、钯、铑、铱、钇和钼,优选铂、钯、铑、铱、钇和钼,其中优选钯,或铂,或钯和铂。优选地,钯负载在含金属氧化物的载体材料上,且铂负载在含金属氧化物的载体材料上。优选地,所述含金属氧化物的载体材料独立地选自如下组:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝,氧化锆-氧化铝,优选氧化锆- γ -氧化铝,二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝,优选二氧化钛- γ -氧化铝,氧化镧-氧化铝,优选氧化镧- γ -氧化铝,氧化镧-氧化锆-氧化铝,优选氧化镧-氧化锆- γ -氧化铝及其两种或更多种的组合。更优选地,所述含金属氧化物的载体材料独立地选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,和二氧化硅-氧化铝,优选二氧化硅- γ -氧化铝。

[0091] 根据所述实施方案,就第三载体涂层中的钯和/或铂含量而言,通常没有特别的限制。优选地,第三载体涂层包含量为 0.1-200g/英尺³,更优选 0.5-50g/英尺³,更优选 1-20g/英尺³,更优选 5-15g/英尺³的钯。优选地,第三载体涂层包含量为 0.1-200g/英尺³,更优选 1-100g/英尺³,更优选 20-80g/英尺³,更优选 30-60g/英尺³的铂。更优选地,第三载体涂层包含量为 0.1-200g/英尺³的钯和量为 0.1-200g/英尺³的铂。更优选地,第三载体涂层包含量为 0.5-50g/英尺³的钯和量为 1-100g/英尺³的铂。更优选地,第三载体涂层包含量为 1-20g/英尺³的钯和量为 20-80g/英尺³的铂。更优选地,第三载体涂层包含量为 5-15g/英尺³的钯和量为 30-60g/英尺³的铂。

[0092] 在所述实施方案中,第三载体涂层优选包含至多 0.1wt%,更优选至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt%的金,以元素计且基于第二载体涂层的重量。最优选第二载体涂层不含金。本发明上下文中所用的术语“不含金”意指完全不含金或者仅含作为杂质的痕量金。

[0093] 优选地,第三载体涂层包含碱土金属,优选钡。更优选地,第三载体涂层包含量为 0.01-3g/英寸³,更优选 0.01-2g/英寸³,更优选 0.01-1g/英寸³,更优选 0.01-0.1g/英寸³的钡,以氧化钡计。

[0094] 优选地,所述催化剂中所含的载体涂层包含总计为至多 7wt%,更优选至多 6wt%,更优选至多 5wt%,更优选至多 4wt%,更优选至多 3wt%量的钡,以氧化钡计且基于载体涂层的总重量。

[0095] 此外,根据该实施方案,第三载体涂层包含至多 0.1wt%的氧化铈,基于第三载体涂层的重量。更优选地,第三载体涂层包含至多 0.1wt%,优选至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,更优选至多 0.01wt%的氧化铈,以 CeO₂计且基于第三载体涂层的重量。最优选第三载体涂层不含氧化铈。本发明上下文中所用的术语“不含氧化铈”意指完全不含氧化铈或者仅含作为杂质的痕量氧化铈。

[0096] 此外,根据该实施方案,第三载体涂层包含至多 0.1wt%,优选至多 0.075wt%,更优选至多 0.05wt%,更优选至多 0.025wt%,甚至更优选至多 0.01wt%的沸石。最优选第三载体涂层不含沸石。本发明上下文中所用的术语“不含沸石”意指完全不含沸石或者仅含

作为杂质的痕量沸石。

[0097] 制备方法

[0098] 本发明进一步涉及一种制备柴油机氧化催化剂的方法,包括:

[0099] a) 提供载体基材,

[0100] b) 通过用包含负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的钨、负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的金,和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0101] c) 任选在由 b) 获得的其上设置有第一载体涂层的基材上施加第二载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0102] d) 任选在由 c) 获得的其上设置有第一载体涂层和设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的基材上施加第三载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0103] e) 任选在由 d) 获得的其上设置有第一载体涂层、设置于第一载体涂层上的第二载体涂层和设置于第二载体载体涂层上的第三载体涂层的基材上施加其他载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0104] 其中优选地,施加仅第一载体涂层,或者仅第一和第二载体涂层,或者仅第一和第二和第三载体涂层。

[0105] 就通常可设想且优选的载体基材和通常可设想且优选的各载体涂层的组分而言,参见前文就催化剂本身的相应公开内容和论述。

[0106] 根据本发明的方法,可通过本领域通常所用的任何方式将载体涂层施加至载体基材上,或者施加至其上设置有一个或多个载体涂层的载体基材上,其中优选通过浸涂程序施加载体涂层。一般而言,可实施该优选的浸涂程序一次以施加载体涂层,且可根据需要重复多次以获得所述载体涂层的所需负载量。

[0107] 优选地,在将载体涂层施加至基材之后,实施干燥步骤。就干燥步骤而言,所述程序的温度和时间通常以使得所得干燥产物基本上不含任何涂覆程序中所用的溶剂的方式选择。优选地,干燥温度为 80-400°C。如果在实验室条件下实施干燥步骤,则干燥温度优选为 80-130°C,更优选为 90-120°C,其中干燥步骤优选实施 10-60 分钟,更优选 20-40 分钟,更优选 25-35 分钟。如果在工业条件下进行,则干燥温度优选为 90-420°C,更优选为 200-410°C,更优选为 250-400°C,更优选为 300-350°C,其中干燥步骤优选实施 0.1-10 分钟,更优选 0.5-5 分钟,更优选 1-3 分钟。

[0108] 在干燥后,任选实施煅烧步骤。优选实施煅烧。就本发明方法的步骤 b)、c)、d) 和/或 e) 中的煅烧程序而言,所述程序的温度和时间通常以使得获得显示出煅烧方法所特有的化学和物理转变的产物的方式选择。优选地,实施煅烧程序时的温度为 450-700°C,更优选为 500-670°C,更优选为 550-630°C,更优选为 575-605°C,更优选为 585-595°C。煅烧优选在氧气、氮气、空气或稀空气或其混合物的气氛下进行。

[0109] 根据本发明的优选实施方案,本发明的方法包括:

[0110] a) 提供载体基材,

[0111] b) 通过用包含负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的钨、负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的金,和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0112] c) 在由 b) 获得的其上设置有第一载体涂层的基材上施加第二载体涂层, 任选随后煅烧 (优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0113] 其中在 c) 之后, 不施加其他载体涂层。

[0114] 根据本发明的另一优选实施方案, 本发明的方法包括:

[0115] a) 提供载体基材,

[0116] b) 通过用包含负载于 (优选浸渍于) 含金属氧化物的载体材料上的钯、负载于 (优选浸渍于) 含金属氧化物的载体材料上的金, 和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上, 任选随后煅烧 (优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0117] 其中在 b) 之后, 不施加其他载体涂层。

[0118] 根据本发明的另一优选实施方案, 本发明的方法包括:

[0119] a) 提供载体基材,

[0120] b) 通过用包含负载于 (优选浸渍于) 含金属氧化物的载体材料上的钯、负载于 (优选浸渍于) 含金属氧化物的载体材料上的金, 和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上, 任选随后煅烧 (优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0121] c) 任选在由 b) 获得的其上设置有第一载体涂层的基材上施加第二载体涂层, 任选随后煅烧 (优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0122] d) 任选在由 c) 获得的其上设置有第一载体涂层和设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的基材上施加第三载体涂层, 任选随后煅烧 (优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0123] 其中在 d) 之后, 不施加其他载体涂层。

[0124] 优选地, 本发明的载体涂层通过将淤浆浸渍至任选其上设置有至少一个载体涂层的载体基材上而施加, 其中所述淤浆包含待施加的载体涂层的所有组分。

[0125] 在施加之前, 可对所述淤浆进行研磨以使得该淤浆中所含的颗粒具有合适的尺寸。如果希望如此的话, 可在施加前将给定的淤浆分成两个或更多个批料, 并对各批料进行研磨。如果对不同批料实施不同的研磨步骤, 则可例如提供具有不同尺寸的颗粒的批料。优选将不同批料合并, 并获得具有不同尺寸颗粒的待施加淤浆。

[0126] 优选地, 根据 b) 的混合物以及在将该混合物施加至载体基材上之后的第一载体涂层中的所含的固体具有 0.1-50 微米, 更优选 1-20 微米, 更优选 4-15 微米, 更优选 6-10 微米的 Dv90 粒度。

[0127] 优选地, 根据 c)、d) 和 e) 的混合物以及第二、第三或其他载体涂层中所含的固体具有优选大于根据 b) 的混合物和第一载体涂层中的颗粒粒度的 Dv90 粒度, 更优选为 1-50 微米, 更优选为 5-35 微米, 更优选为 10-20 微米。

[0128] 优选地, 给定的待施加淤浆包含至少一种优选也含于所述淤浆中的贵金属盐如铂盐、钯盐和 / 或金盐的还原剂。特别地, 对制备根据 b) 的混合物而言, 即对制备第一载体涂层的淤浆而言, 优选使用还原剂。可使用各种合适的还原剂。优选使用氢硼化物, 例如氢硼化钠。此外, 还原剂可包含一种或多种合适的组分。就优选的氢硼化钠而言, 所述还原剂可额外包含 N_2H_4 和 / 或碱, 例如氢氧化物如氢氧化钠。

[0129] 优选地, 将用于第一载体涂层的含金属氧化物的载体材料如氧化镧 - γ - 氧化铝先后或者同时, 优选同时用含钯的盐如氯化钯或硝酸钯, 以及含金的盐如氯金酸 ($HAuCl_4$) 浸渍。优选金属的总量为至多 5wt%, 更优选至多 4wt%, 更优选至多 3wt%, 更优选至多

2wt%，基于所述含金属氧化物的载体材料的重量。随后，对经浸渍的载体材料实施上述还原步骤。优选随后将所述淤浆过滤，将滤饼用去离子水洗涤直至滤液基本上不含阴离子。然后，优选使所得材料与含氧化铈的复合物接触，从而形成适用于本发明催化剂的第一载体涂层的淤浆。因此，优选将用于第一载体涂层的含金属氧化物的载体材料 i) 同时用含钡的盐和含金的盐浸渍，其中金属总量优选为至多 2wt%，基于所述含金属氧化物的载体材料的重量，和对产物 ii) 实施还原步骤，和 iii) 用去离子水充分洗涤。

[0130] 在本发明制备柴油机氧化催化剂的方法的另一实施方案中，对根据 b) 的混合物制备而言，优选不使用氢氧化钡，特别是碱土金属氢氧化物以沉淀钡。因此，优选不使用氢氧化钡，优选碱土金属氢氧化物来沉淀根据 b) 的混合物中所含的钡。

[0131] 还可设想的是额外向所述混合物中添加粘合剂。就本发明而言，可添加任何合适的粘合剂。优选使用无机粘合剂，更优选金属氢氧化物，更优选氧化铝氢氧化物，更优选勃姆石。

[0132] 处理系统

[0133] 此外，本发明还涉及一种用于处理柴油发动机的气态排出物料流的系统。特别地，本发明的系统包括：

[0134] 经由排出歧管与柴油发动机流体连通的排出管，

[0135] 本发明的柴油机氧化催化剂或获得的或通过本发明方法获得的柴油机氧化催化剂，其中载体基材为壁流式基材或通流式基材，和

[0136] 一个或多个与所述层状柴油机氧化催化剂复合体流体连通的下列组件：催化烟灰过滤器 (CSF)、选择性催化还原 (SCR) 制品、NO_x 储存和还原 (NSR) 催化制品。

[0137] 除通过使用柴油机氧化催化剂处理气体排放物之外，本发明的系统可包含烟灰过滤器以除去颗粒物。烟灰过滤器可设置于柴油机氧化催化剂的上游或下游。优选地，其设置于柴油机氧化催化剂的下游。在优选实施方案中，烟灰过滤器为催化烟灰过滤器 (CSF)。根据本发明，可使用任何合适的 CSF。

[0138] 优选地，所述 CSF 包括涂覆有载体涂层的基材，所述载体涂层包含一种或多种催化剂以烧掉捕集的烟灰和 / 或氧化气体排放物料流。一般而言，烟灰燃烧催化剂可为任何已知用于燃烧烟灰的催化剂。例如，CSF 可涂覆有一种或多种高表面积为难熔氧化物（例如氧化铝、二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝、氧化锆和氧化锆 - 氧化铝）和 / 或氧化催化剂（例如氧化铈 - 氧化锆）以燃烧掉未燃烧的烃和一定程度的颗粒物。然而，优选所述烟灰燃烧催化剂为包含一种或多种贵金属催化剂（铂、钯和 / 或铑）的氧化催化剂。

[0139] 本发明的气体排出物处理系统可进一步包括选择性催化还原 (SCR) 组件。SCR 组件可设置于 DOC 和 / 或 CSF 的上游或下游。适用于排出物处理系统中的 SCR 催化剂组件能在低于 600°C 的温度下有效催化 NO_x 组分的还原，从而使得即使在通常与较低排出物温度相关的低负载下也能处理适当水平的 NO_x。优选地，取决于加入该系统中的还原剂的量，所述催化剂制品能将至少 50% 的 NO_x 组分转化成 N₂。所述组合物的另一所需性质是其具有催化 O₂ 与过量 NH₃ 反应以形成 N₂ 和 H₂O 的能力，从而不将 NH₃ 排放至大气中。用于排放物处理系统中的有用 SCR 催化剂组合物还应具有耐受高于 650°C 温度的耐热性。该高温可在上游 CSF 的再生期间遇到。

[0140] 合适的 SCR 催化剂组合物例如描述于 US4, 961, 917 和 US5, 516, 497 中。合适的组

合物包含以 0.1-30wt%，优选 1-5wt% 的量存在于沸石中的铁和铜助催化剂中的一种或二者，基于助催化剂加沸石的总重量。除其催化用 NH_3 将 NO_x 还原成 N_2 的能力之外，所公开的组合物也可促进将过量 NH_3 用 O_2 氧化，尤其对具有较高助催化剂浓度的那些组合物而言。

[0141] 本发明的气体排出物处理系统可进一步包含 NO_x 捕集器。 NO_x 捕集器可设置于 DOC 和 / 或 CSF 的上游或下游。优选地， NO_x 捕集器设置于 CSF 的下游。根据本发明，可使用任何合适的 NO_x 捕集器。

[0142] 本发明的特征进一步在于下列实施方案和相应引用关系所指示的实施方案组合：

[0143] 1. 一种柴油机氧化催化剂，其包含：

[0144] 载体基材，和

[0145] 设置于所述基材上的第一载体涂层，所述第一载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨、负载于含金属氧化物的载体材料上的金，和含氧化铈的复合物。

[0146] 2. 根据实施方案 1 的柴油机氧化催化剂，其中第一载体涂层含量为 0.1-200g/英尺³，优选 1-100g/英尺³，更优选 10-50g/英尺³的钨，量为 0.1-100g/英尺³，优选 1-80g/英尺³，更优选 20-60g/英尺³的金，和量为 0.001-10g/英寸³的包含在含氧化铈的复合物中的氧化铈。

[0147] 3. 根据实施方案 1 或 2 的柴油机氧化催化剂，其中第一载体涂层包含至多 0.1wt% 的铂，以元素计且基于第一载体涂层的重量。

[0148] 4. 根据实施方案 1-3 中任一项的柴油机氧化催化剂，其中第一载体涂层包含至多 0.1wt% 的沸石，基于第一载体涂层的重量。

[0149] 5. 根据实施方案 1-4 中任一项的柴油机氧化催化剂，其中第一载体涂层包含至多 1wt% 的钡，以氧化钡计且基于第一载体涂层的重量。

[0150] 6. 根据实施方案 1-5 中任一项的柴油机氧化催化剂，其中其上负载有钨的载体材料包含选自如下组的金属氧化物：氧化铝，优选 γ -氧化铝，氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合，所述载体材料优选包含氧化铝和 / 或氧化镧-氧化铝，更优选 γ -氧化铝和 / 或氧化镧- γ -氧化铝；且其中其上负载有金的载体材料包含选自如下组的金属氧化物：氧化铝，优选 γ -氧化铝，氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合，所述载体材料优选包含氧化铝和 / 或氧化镧-氧化铝，更优选 γ -氧化铝和 / 或氧化镧- γ -氧化铝。

[0151] 7. 根据实施方案 1-6 中任一项的柴油机氧化催化剂，其中所述含氧化铈的复合物含量为至少 90wt% 的氧化铈，基于该复合物的重量，且任选包含至少一种稳定组分，所述稳定组分优选选自如下组：锆、钪、锡、锌、铝、硅，除铈之外的稀土金属，所述稀土金属优选选自镧、镨和钕，及其两种或更多种的组合，更优选选自锆，除铈之外的稀土金属，及其两种或更多种的组合。

[0152] 8. 根据实施方案 1-7 中任一项的柴油机氧化催化剂，其不含设置于第一载体涂层上的其他载体涂层。

[0153] 9. 根据实施方案 1-7 中任一项的柴油机氧化催化剂,其包含至少一个设置于第一载体涂层上的其他载体涂层,其中所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含沸石,且所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含至少一种选自铂、钨、铈、铈、钨和钨的贵金属,其中所述贵金属负载在含金属氧化物的载体材料上,优选含选自如下组的金属氧化物的载体材料上:氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合。

[0154] 10. 根据实施方案 9 的柴油机氧化催化剂,其中所述至少一个其他载体涂层的至少一个包含两种不同的贵金属,优选铂和钨。

[0155] 11. 根据实施方案 9 或 10 的柴油机氧化催化剂,其中所述金属氧化物为二氧化硅- γ -氧化铝,其优选具有至多 5wt% 的二氧化硅含量,基于该二氧化硅- γ -氧化铝。

[0156] 12. 根据实施方案 9-11 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中所述至少一个其他载体涂层全都不含大于 0.1wt% 的金,以元素计且基于所述其他载体涂层的重量。

[0157] 13. 根据实施方案 9-12 中任一项的柴油机氧化催化剂,其包含:

[0158] 设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,所述第二载体涂层包含钨,或铂,或钨和铂,且包含沸石,其中钨负载在含金属氧化物的载体材料上,且其中铂负载在含金属氧化物的载体材料上,其中优选地,所述含金属氧化物的载体材料独立地选自氧化铝,优选 γ -氧化铝,氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合,

[0159] 其中所述柴油机氧化催化剂优选不含设置于第二载体涂层上的其他载体涂层。

[0160] 14. 根据实施方案 13 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层含量为 0.1-200g/英尺³,优选 0.5-50g/英尺³,更优选 1-20g/英尺³的钨和/或量为 0.1-200g/英尺³,优选 1-100g/英尺³,更优选 20-80g/英尺³的铂。

[0161] 15. 根据实施方案 13 或 14 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层包含基于第二载体涂层为至多 0.1wt% 的氧化铈,和/或基于第二载体涂层为至多 0.1wt% 的金(以元素计)。

[0162] 16. 根据实施方案 9-12 中任一项的柴油机氧化催化剂,其包含:

[0163] 设置于第一载体涂层上的第二载体涂层,所述第二载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨和/或负载于含金属氧化物的载体材料上的铂,所述第二载体涂层进一步包含沸石,和

[0164] 设置于第二载体涂层上的第三载体涂层,所述第三载体涂层包含负载于含金属氧化物的载体材料上的钨和/或负载于含金属氧化物的载体材料上的铂;

[0165] 其中优选地,所述第二和第三载体涂层的含金属氧化物的载体材料独立地选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、氧化锆-氧化铝、二氧化钛-二氧化硅、二氧化钛-氧化锆、二氧化钛-氧化铝、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝及其两种或更多种的组合;

[0166] 其中所述柴油机氧化催化剂优选不含设置于第三载体涂层上的其他载体涂层。

[0167] 17. 根据实施方案 16 的柴油机氧化催化剂。其中第二载体涂层含量为 0.1-50g/

英尺³,更优选 0.5-20g/英尺³,更优选 1-10g/英尺³的钇。

[0168] 18. 根据实施方案 16 或 17 的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层包含至少一种沸石,其中所述至少一种沸石优选以 0.001-10g/英寸³,更优选 0.01-4g/英寸³,更优选 0.05-1.5g/英寸³,更优选 0.25-0.75g/英寸³,更优选 0.4-0.6g/英寸³的量包含在第二载体涂层中。

[0169] 19. 根据实施方案 16-18 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第二载体涂层包含含氧化铈的复合物,其中第二载体涂层含量优选为 0.05-4g/英寸³,更优选 0.1-1.0g/英寸³,更优选 0.2-0.7g/英寸³,更优选 0.4-0.6g/英寸³的包含于所述含氧化铈的复合物中的氧化铈。

[0170] 20. 根据实施方案 16-19 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第三载体涂层含量为 0.1-200g/英尺³,优选 0.5-50g/英尺³,更优选 1-20g/英尺³的钇和/或量为 0.1-200g/英尺³,优选 10-80g/英尺³,更优选 30-60g/英尺³的铂。

[0171] 21. 根据实施方案 16-20 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第三载体涂层包含至多 0.1wt%的含氧化铈的复合物,基于第三载体涂层的重量。

[0172] 22. 根据实施方案 16-21 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第三载体涂层包含至多 0.1wt%的沸石,基于第三载体涂层的重量。

[0173] 23. 根据实施方案 16-22 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中第三载体涂层包含钡,量优选为 0.01-3g/英寸³,更优选 0.01-2g/英寸³,更优选 0.01-1g/英寸³,以氧化钡计。

[0174] 24. 一种制备根据实施方案 1-23 中任一项的柴油机氧化催化剂的方法,所述方法包括:

[0175] a) 提供载体基材,

[0176] b) 通过用包含负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的钇、负载于(优选浸渍于)含金属氧化物的载体材料上的金,和含氧化铈的复合物的混合物浸渍基材而将第一载体涂层施加至基材上,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0177] c) 任选在由 b) 获得的其上设置有第一载体涂层的基材上施加第二载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0178] d) 任选在由 c) 获得的其上设置有第一载体涂层和设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的基材上施加第三载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0179] e) 任选在由 d) 获得的其上设置有第一载体涂层、设置于第一载体涂层上的第二载体涂层和设置于第二载体载体涂层上的第三载体涂层的基材上施加其他载体涂层,任选随后煅烧(优选在 450-700°C 的温度下进行);

[0180] 其中优选地,施加仅第一载体涂层,或者仅第一和第二载体涂层,或者仅第一和第二和第三载体涂层。

[0181] 25. 根据实施方案 24 的方法,其中不必使用氢氧化钡来沉淀 b) 的混合物中所含的钇。

[0182] 26. 根据实施方案 24 或 25 的方法,包括 c),或 c) 和 d),或 c) 和 d) 和 e),其中第二、第三或其他载体涂层中的至少一个包含沸石,且第二、第三或其他载体涂层中的至少一个包含选自铂、钇、铈、铈、钇和钇的贵金属,其中所述贵金属负载于(优选浸渍于)含金属

氧化物的载体材料上。

[0183] 27. 根据实施方案 26 的方法,其中第二、第三和其他载体涂层全都不含大于 0.1wt%的金,以元素计且基于相应载体涂层的重量。

[0184] 28. 根据实施方案 24-27 中任一项的方法,其中第二、第三或其他载体涂层中所含的固体具有 1-50 微米,优选 10-20 微米的粒度。

[0185] 29. 一种用于处理柴油发动机的气态排出物料流的系统,所述系统包括:

[0186] 经由排出歧管与柴油发动机流体连通的排出管,

[0187] 根据实施方案 1-23 中任一项的柴油机氧化催化剂,其中所述载体基材为壁流式基材或通流式基材,和

[0188] 一个或多个与所述层状柴油机氧化催化剂复合体流体连通的如下组件:催化烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)制品、NO_x 储存和还原(NSR)催化制品。

[0189] 借助下文实施例和对比实施例进一步阐述本发明。根据本发明,缩写“wt%”表示“重量%”。

实施例

[0190] 实施例 1:包含一个载体涂层的柴油机氧化催化剂

[0191] 1.1 制备淤浆

[0192] 根据 EP1938893A2 第 7 页第 6-24 行,第 [0041] 段所述的方法制备包含 1.7wt% 钯和 2wt% 金的高表面积 γ -氧化铝(1.16g/英寸³;BET 表面积:约 150m²/g;孔体积:约 1.2cm³/g)。

[0193] 将如此获得的所得 Pd/Au/氧化铝材料与去离子水混合以获得具有 45wt%固体的淤浆。随后添加 0.4g/英寸³氧化铈(HSA20,获自 **Rhodia®**的市售 CeO₂),用乙酸将 pH 调节至 4-4.5 的值。将该获得的淤浆研磨,从而获得其 90%具有小于 8 微米的粒度(Dv90)的颗粒。

[0194] 1.2 涂覆

[0195] 经由浸涂将该淤浆涂覆至堇青石载体基材(体积为 75.5 英寸³(1.24L),孔密度为 400 孔/平方英寸,壁厚为约 150 微米,购自 NGK)上。在涂覆后,将经涂覆的基材在 110°C 的温度下干燥 30 分钟,然后在 500°C 的温度下煅烧 1 小时。

[0196] 实施例 2:包含两个载体涂层的柴油机氧化催化剂

[0197] 第一载体涂层

[0198] 如实施例 1.1 所述制备第一载体涂层的淤浆。

[0199] 第二载体涂层

[0200] 如下所述用 2.4wt%铂和 0.6wt%钯负载掺杂有 5wt%二氧化硅的高表面积 γ -氧化铝(1.1g/英寸³;BET 表面积:约 150m²/g;孔体积:约 1.2cm³/g,购自 SASOL)。

[0201] 使用行星式混合器(P-mixer)将呈硝酸钯水溶液形式的钯(11.25g/英尺³)浸渍至所述掺杂的 γ -氧化铝上,从而形成湿粉末(初湿法)。随后,添加氢氧化钡(相对于硝酸钯为 2 摩尔当量)和去离子水,从而获得具有 28wt%固体且 pH 高于 8 的淤浆。在单乙醇胺存在下在 5 分钟内向该淤浆中添加呈六羟基铂酸 H₂Pt(OH)₆(15wt%铂,以所述元素计)水溶液形式的铂(45g/英尺³)。然后,向所述淤浆中添加沸石(0.50g/英尺³;分别为

H-Beta(SAR(二氧化硅:氧化铝摩尔比)100-170)和USZ1:参见表1),从而获得0.5g/英寸³的浓度。

[0202] 随后,用酒石酸将pH调节至4。然后,将65%的淤浆研磨,从而获得具有其50%的粒度为小于11微米的颗粒的淤浆(淤浆1)。将剩余的淤浆(35%)研磨,从而获得具有其90%的粒度小于12微米的颗粒的淤浆(淤浆2)。然后,将淤浆1与淤浆2合并。

[0203] 沉积载体涂层

[0204] 为了制备包含两个载体涂层的柴油机氧化催化剂,经由浸涂将第一载体涂层涂覆至堇青石载体基材(体积为75.5英寸³(1.24L),孔密度为400孔/平方英寸,壁厚为约150微米,购自NGK)上。在涂覆后,将经涂覆的基材在110°C的温度下干燥30分钟,然后在500°C的温度下煅烧1小时,从而获得其上设置有第一载体涂层的载体基材。

[0205] 随后,经由浸涂将合并的淤浆(上文所述的淤浆1和淤浆2)涂覆至其上设置有第一载体涂层的载体基材上。在涂覆后,将经涂覆的基材在110°C的温度下干燥30分钟,然后在500°C的温度下煅烧1小时,从而获得具有设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的载体基材。

[0206] 所述2层催化剂具有如下组成:

[0207] 表1.2层催化剂的组成

[0208]

	g/英尺 ³	g/英寸 ³		g/英尺 ³	g/英寸 ³
第二载体涂层			第二载体涂层		
Pt	45.00	0.03	Pt	45.00	0.03
Pd	11.25	0.01	Pd	11.25	0.01
Au	0.00	0.00	Au	0.00	0.00

[0209]

沸石USZ1¹⁾		0.50	沸石H-Beta		0.50
Siralox® 5/180²⁾		1.10	Siralox® 5/180²⁾		1.10
Dispal®³⁾		0.05	Dispal®³⁾		0.05
第一载体涂层			第一载体涂层		
Pt	0.00	0.00	Pt	0.00	0.00
Pd	33.37	0.02	Pd	33.37	0.02
Au	40.00	0.02	Au	40.00	0.02
Alu NS⁴⁾		1.16	Alu NS⁴⁾		1.16
HSA 20⁵⁾		0.40	HSA 20⁵⁾		0.40

[0210] ¹⁾购自Zeolyst;

[0211] ²⁾具有5wt% SiO₂和180m²/g BET面积的氧化铝(获自SASOL);

[0212] ³⁾ **Disperal®** Alumina 23N4-80(获自Sasol);

[0213] ⁴⁾其上浸渍有2wt% Pd和2wt% Au的TM100/150(获自Sasol的γ-氧化铝); ⁵⁾高面积的氧化铈(获自Rhodia)。

[0214] 所述层状催化剂复合体以 130g/ 英尺³的总贵金属负载量和 45/45/40 的 Pt/Pd/Au 比包含铂、钯和金。

[0215] 实施例 3 :包含三个载体涂层的柴油机氧化催化剂

[0216] 第一载体涂层淤浆

[0217] 如实施例 1.1 所述制备第一载体涂层的淤浆。根据不含氧化铈的该配方制备另一淤浆 (对比实施例)。

[0218] 第二载体涂层淤浆

[0219] 将 0.25g/ 英寸³ γ -氧化铝 (以 TM100/150 购自 Sasol) 与 0.5g/ 英寸³氧化铈 (HSA20, 以 CeO₂ 购自 **Rhodia**®) 混合, 并添加去离子水, 从而获得具有 40wt% 固含量的淤浆。向该淤浆中添加硝酸钡水溶液, 从而在最终催化剂中获得 8g/ 英尺³的浓度。随后, 用酒石酸将 pH 调节至 4 的值。

[0220] 在第二批料中, 将 0.5g/ 英寸³ H-Beta 沸石 (SAR (二氧化硅 : 氧化铝摩尔比) 100-170) 与去离子水混合, 从而获得具有 40wt% 固含量的淤浆。将所述淤浆搅拌 30 分钟。将该淤浆添加至上文所述的 Pd/ 氧化铝 / 氧化铈淤浆中, 并添加 0.05g/ 英寸³勃姆石粘合剂 (以 **Disperal**® Alumina 23N4-80 购得)。将所得淤浆研磨, 从而获得其 90% 的粒度为 14-16 微米的颗粒。

[0221] 第三载体涂层淤浆

[0222] 使用 1.1g/ 英寸³高表面积 γ -氧化铝 (BET 表面积 : 约 150m²/g ; 孔体积 : 约 1.2cm³/g ; 掺杂有 5wt% 二氧化硅, 以 **Siralox**® 5/180 购自 Sasol) 作为载体材料并如下所述负载 2.4wt% 铂和 0.6wt% 钯 :

[0223] 使用行星式混合器 (P-mixer) 将呈硝酸钡溶液形式的钡 (11.25g/ 英尺³) 浸渍至所述 γ -氧化铝上, 从而形成湿粉末 (初湿法)。随后, 添加两倍量的氢氧化钡和去离子水, 从而获得具有 28wt% 固体且高于 8 的 pH 的淤浆。在单乙醇胺存在下在 5 分钟内向该淤浆中添加呈六羟基铂酸 H₂Pt(OH)₆ (15wt% 铂, 以所述元素计) 水溶液形式的铂 (45g/ 英尺³)。

[0224] 沉积载体涂层

[0225] 为了制备包含两个载体涂层的柴油机氧化催化剂, 经由浸涂将第一载体涂层涂覆至堇青石载体基材 (体积为 75.5 英寸³ (1.24L), 孔密度为 400 孔 / 平方英寸, 壁厚为约 150 微米, 购自 NGK) 上。在涂覆后, 将经涂覆的基材在 110°C 的温度下干燥 30 分钟, 然后在 500°C 的温度下煅烧 1 小时, 从而获得其上设置有第一载体涂层的载体基材。

[0226] 随后, 经由浸涂将第二载体涂层的淤浆涂覆至其上设置有第一载体涂层的载体基材上。在涂覆后, 将经涂覆的基材在 110°C 的温度下干燥 30 分钟, 然后在 590°C 的温度下煅烧 1 小时, 从而获得具有设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的载体基材。

[0227] 随后, 经由浸涂将第三载体涂层的淤浆涂覆至具有设置于第一载体涂层上的第二载体涂层和设置于基材上的第一载体涂层的载体上。在涂覆后, 将经涂覆的基材在 110°C 的温度下干燥 30 分钟, 然后在 590°C 的温度下煅烧 1 小时, 从而获得具有设置于第二载体涂层上的第三载体涂层和设置于第一载体涂层上的第二载体涂层的载体基材。

[0228] 如此获得的 3 层催化剂具有如下组成 :

[0229] 表 2.3 层催化剂的组成

[0230]

对比			本发明		
	g/英尺 ³	g/英寸 ³		g/英尺 ³	g/英寸 ³
第三载体涂层					
Pt	45.00	0.03	Pt	45.00	0.03
Pd	11.25	0.01	Pd	11.25	0.01

[0231]

Au	0.00	0.00	Au	0.00	0.00
Siralox 5/180¹⁾		1.50	Siralox 5/180¹⁾		1.50
Ba(OH)₂		0.05	Ba(OH)₂		0.05
第二载体涂层					
Pt	0.00	0.00	Pt	0.00	0.00
Pd	8.00	0.00	Pd	8.00	0.00
Au	0.00	0.00	Au	0.00	0.00
TM 100/150⁵⁾		0.25	TM 100/150⁵⁾		0.25
沸石 H-Beta⁶⁾		0.50	沸石 H-Beta⁶⁾		0.50
HSA20⁴⁾		0.50	HSA20⁴⁾		0.50
Dispal²⁾		0.05	Dispal²⁾		0.05
第一载体涂层					
Pt	0.00	0.00	Pt	0.00	0.00
Pd	32.00	0.02	Pd	32.00	0.02
Au	40.00	0.02	Au	40.00	0.02
Alu NS³⁾		1.16	Alu NS³⁾		1.16
HSA20⁴⁾		0.00	HSA20⁴⁾		0.40

[0232] ¹⁾具有 5wt% SiO₂和 180m²/g BET 面积的氧化铝 (获自 SASOL) ;

[0233] ²⁾ **Disperal®** Alumina 23N4-80 (获自 Sasol) ;

[0234] ³⁾其上浸渍有 2wt% Pd 和 2wt% Au 的 TM100/150 (获自 Sasol 的 γ-氧化铝) ; ⁴⁾高面积的氧化铈 (获自 Rhodia) ;

[0235] ⁵⁾ γ-氧化铝, 购自 Sasol ;

[0236] ⁶⁾呈 H 形式的沸石 β, 获自 BASF。

[0237] 实施例 4 : 催化测试

[0238] 在管式反应器中测试所述催化剂, 其中所述反应器管包含直径为 1 英寸且长度为 3 英寸的经涂覆的堇青石芯试样。将气体混合并电加热至相应的温度, 并导入该绝热管中。在反应器前后 1 英寸 (2.54cm) 处使用热电偶以控制催化剂温度。用 FTIR 测量并分析反应气体。

[0239] 包含一个载体涂层的柴油机氧化催化剂

[0240] 将实施例 1 的催化剂在 750°C 下用 10 体积%蒸汽和 90 体积%氮气的混合物蒸汽

陈化 20 小时。然后将其加热至 300℃达 10 分钟,然后开始各轮次并冷却至 140℃。随后,在包含 1,600 体积 ppm CO、100 体积 ppm NO、4 体积% H₂O 和 550 体积 ppm THC(总烃;其中:45 体积%丙烯、27.5 体积%甲苯和 27.5 体积%癸烷)的氮气流(GHSV = 70,000/h)下测试催化剂。将温度以 15K/分钟由 140℃升至 400℃。

[0241] 所述气时空速(GHSV)表示进入相应反应器中的反应物体积流速与反应器自身体积之比。

[0242] 获得下述结果:

[0243] 表 3. 催化测试结果(1 层催化剂)

[0244]

试样	CO T50 ppm 基准(°C)	丙烯 T50(°C)	甲苯 T50(°C)
Pd/Au	185	194	192
Pd/Au/氧化铈	180	194	191

[0245] 所述结果清楚显示,对本发明的催化剂而言,CO 的 T50 温度显著降低且甲苯的 T50 温度降低,而丙烯的值保持恒定。术语“T50”表示相应化合物的转化率具有 50%值时的温度。烃通过火焰电离检测器检测,而 CO 通过红外光谱法检测。

[0246] 包含两个和三个载体涂层的柴油机氧化催化剂

[0247] 对实施例 2 以及实施例 3(本发明的实施例和对比实施例)的催化剂进行如下测试。

[0248] 在测试前,将试样在具有 2.7L 发动机排量的 4 缸轻型柴油发动机排出物料流中陈化 25 小时。将所述发动机安装在现有技术的发动机台架上。使用上游燃烧器 -DOC 提升排出物料流的温度,从而使得所述催化剂陈化至 750℃的稳态。空速为 80,000/h。

[0249] 在现有技术的发动机台架上运行欧盟测试循环(NEDC)。

[0250] 对起燃测试而言,将各试样置于具有 3L 排量的 6 缸轻型柴油发动机的排出管中。将所述发动机安装在现有技术的发动机台架上。排出物料流中的 CO 和 HC 浓度分别恒定在 1,500ppm 和 350ppm(C₃基)下。空速设定为 50,000/h。通过控制恒定排出气流下的燃烧过程而以 2K/分钟提高温度。

[0251] 图 1 显示了包含三个载体涂层的本发明催化剂(虚线,实施例 3)和作为对比实施例的在第一载体涂层中不含含氧化铈的复合物的催化剂(点线)的 CO 起燃测试结果。本发明的催化剂在相同温度下提供了比对比实施例显著更高的 CO 转化率。此外,在显著更低的温度下达到 100%的 CO 转化率。因此,本发明的催化剂提供了就 CO 氧化和 CO 起燃行为而言的改善的性能。

[0252] 图 2 显示了包含三个载体涂层的本发明催化剂(虚线,实施例 3)和作为对比实施例的在第一载体涂层中不含含氧化铈的复合物的催化剂(点线)的 HC 起燃测试结果。本发明的催化剂在相同温度下提供了比对比实施例显著更高的 HC 转化率。此外,在显著更低的温度下达到最高 HC 转化率。因此,本发明的催化剂提供了就 HC 氧化和 HC 起燃行为而言的改善的性能。

[0253] 图 3 描绘了分别由包含三个载体涂层的本发明催化剂(1)和作为对比实施例的在第一载体涂层中不含含氧化铈的复合物的催化剂(2)的 NEDC(新欧洲驾驶循环)获得的

CO(点状)和HC(条状)转化率。其显示与对比催化剂相比,实施例3中的本发明催化剂对相应化合物显示出显著更高的转化率。

[0254] 图4描绘了分别由包含两个载体涂层且其中第二载体涂层包含作为沸石的H-Beta(1)和USZ1(2)的本发明催化剂的NEDC(新欧洲驾驶循环)获得的CO(点状)和HC(条状)转化率。这两种催化剂均显示出对CO和HC二者的高转化率。

[0255] 参考实施例1:测定Dv90值

[0256] 1. 试样制备

[0257] 将1.0g待测定其粒度的材料悬浮于100g去离子水中并搅拌1分钟。

[0258] 2. 所用的装置和相应的参数

[0259] -Mastersizer S long bed version 2.15, 序列号33544-325; 供应商: Malvern Instruments GmbH, 德国 Herrenberg

[0260] - 聚焦宽度: 300RF mm

[0261] - 射束宽度: 10.00mm

[0262] - 组件: MS17

[0263] - 遮蔽: 16.9%

[0264] - 分散模型: 3\$\$D

[0265] - 分析模型: 多分散

[0266] - 校正: 无

[0267] 参考文献

[0268] -W02010/083313

[0269] -EP1938893A2

[0270] -US4,961,917

[0271] -US5,516,497

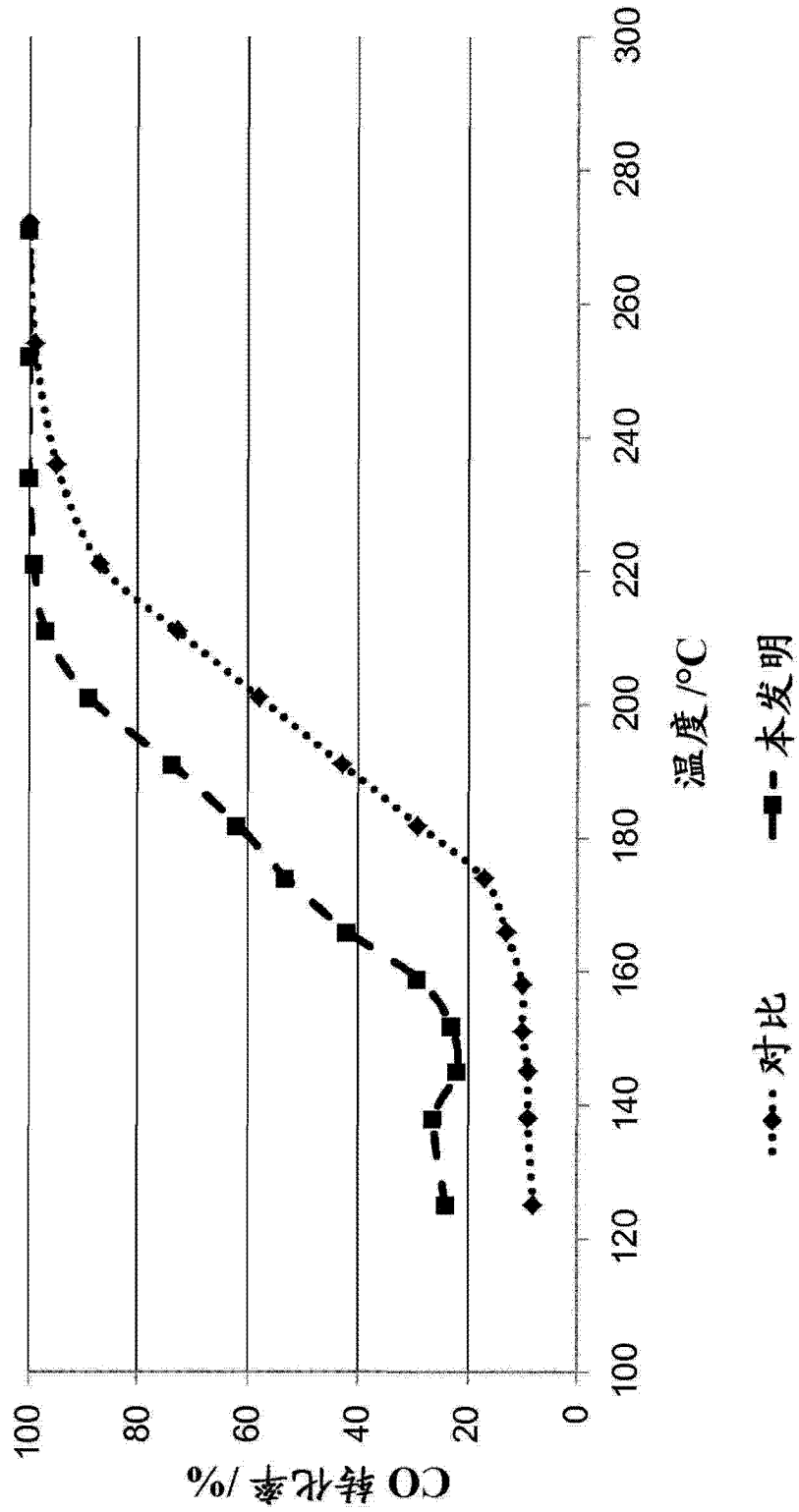


图 1

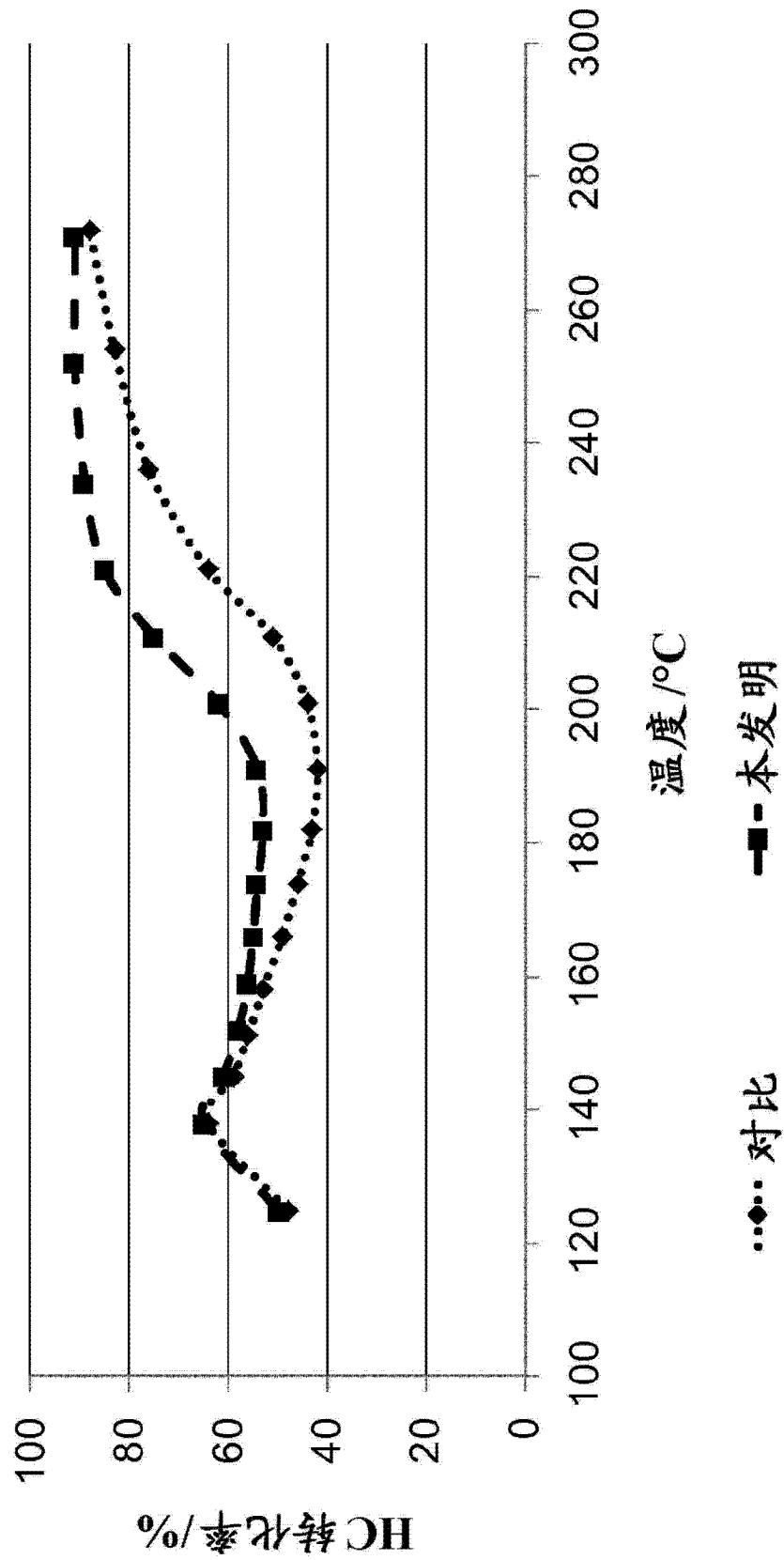


图 2

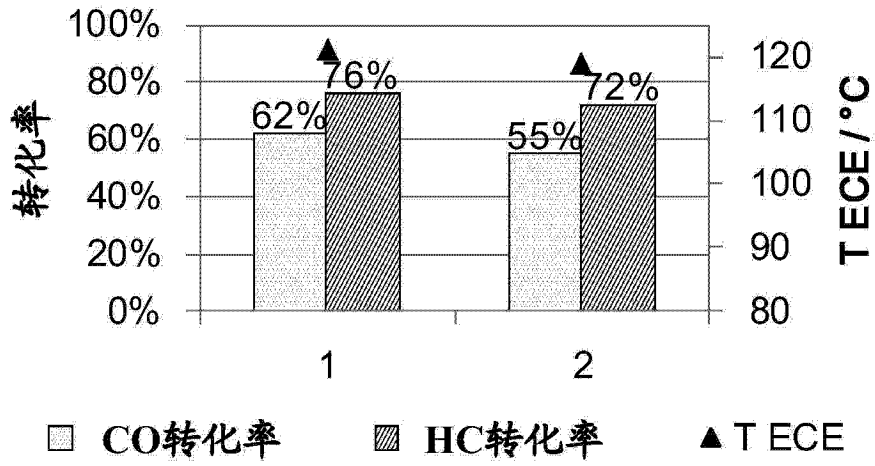


图 3

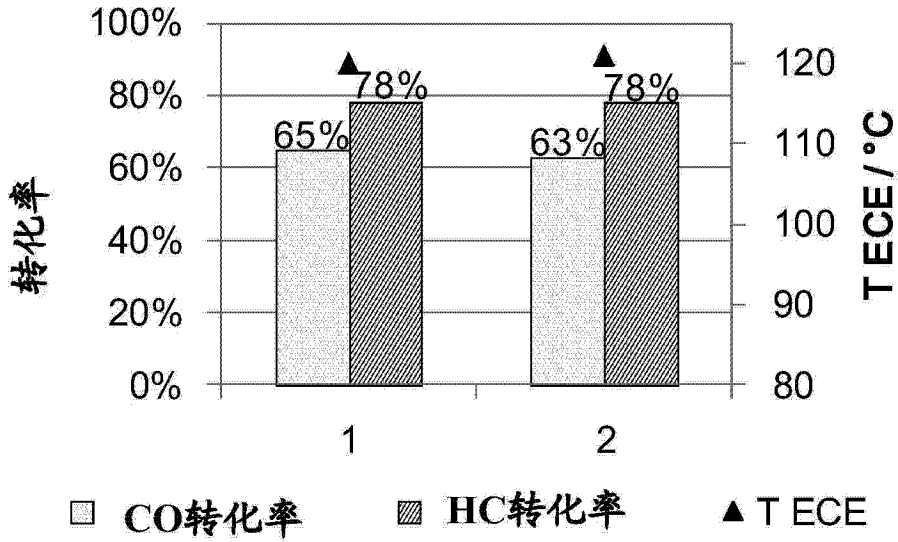


图 4