



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113559877 B

(45) 授权公告日 2024.03.12

(21) 申请号 202110816367.0

B01J 29/78 (2006.01)

(22) 申请日 2015.06.01

B01J 29/70 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 37/08 (2006.01)

申请公布号 CN 113559877 A

B01D 53/58 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.10.29

B01D 53/86 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01D 53/94 (2006.01)

62/007,608 2014.06.04 US

(62) 分案原申请数据

(56) 对比文件

201580029769.9 2015.06.01

CN 101605968 A, 2009.12.16

(73) 专利权人 庄信万丰股份有限公司

US 2008167178 A1, 2008.07.10

地址 英国伦敦

CN 1662293 A, 2005.08.31

(72) 发明人 P·安德森 K·杜拉

CN 102458655 A, 2012.05.16

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

CN 101711185 A, 2010.05.19

有限公司 11038

CN 102562235 A, 2012.07.11

专利代理师 王刚

CN 1230899 A, 1999.10.06

(51) Int. Cl.

FR 2793163 A1, 2000.11.10

B01J 23/889 (2006.01)

US 2001046941 A1, 2001.11.29

B01J 37/02 (2006.01)

US 2009087367 A1, 2009.04.02

US 2010111796 A1, 2010.05.06

审查员 高文

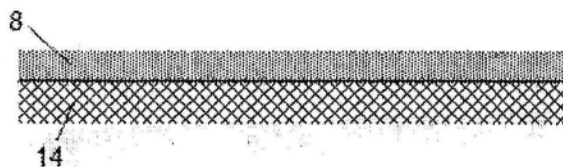
权利要求书1页 说明书17页 附图5页

(54) 发明名称

非PGM氨泄漏催化剂

(57) 摘要

描述了一种氨泄漏催化剂,其具有SCR催化剂、氧化催化剂和基底,该氧化催化剂包含至少两种金属,每种金属都选自具体的组,至少氧化催化剂位于该基底上。氨泄漏催化剂可以具有双层,其中一层含有SCR催化剂,第二层含有氧化催化剂,该氧化催化剂包含至少两种金属,每种金属都选自具体的组,并且该氨泄漏催化剂不含有铂族金属。描述了制备和使用该氨泄漏催化剂来减少氨泄漏的方法。



1. 氨泄漏催化剂,其包含SCR催化剂和氧化催化剂的混合物并且还包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 混合氧化物或Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物,该SCR催化剂包含分子筛或钒/二氧化钛SCR催化剂,该氧化催化剂包含铜和锰,其中该氨泄漏催化剂不包含铂族金属。

2. 制备根据权利要求1所述的氨泄漏催化剂的方法,该方法包括:

(a) 通过向基底施涂包含SCR催化剂和氧化催化剂并且还包含氧化物载体材料的载体涂层以在该基底上形成层,该氧化物载体材料包含氧化铝和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 混合氧化物或Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物,该SCR催化剂包含分子筛或钒/二氧化钛SCR催化剂,该氧化催化剂包含铜和锰,其中该载体涂层不包含铂族金属,

(b) 干燥该基底上的该载体涂层,和

(c) 煅烧该基底上的该载体涂层。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中该氧化物载体材料包含20摩尔%的La稳定的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和80摩尔%的Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。

4. 根据权利要求2-3中任一项所述的方法,其中该SCR催化剂包含分子筛,该分子筛选自由MOR、FER、FAU、MFI、BEA、Fe-BEA、CHA、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。

## 非PGM氨泄漏催化剂

[0001] 本申请是基于申请号为201580029769.9、申请日为2015年6月1日、发明名称为“非PGM氨泄漏催化剂”的中国专利申请的分案申请。

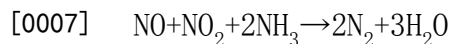
### 技术领域

[0002] 本申请涉及用于从烟气中除去氨的催化剂和方法,该烟气已经经过通过氨注入的氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的选择催化还原(SCR)。更具体地,本发明涉及具有包含SCR催化剂的层和包含氧化催化剂的层的复合催化剂,其中该氧化催化剂包含选自特定的组的至少两种金属,该包含氧化催化剂的层不含有铂族金属(PGM)。

### 背景技术

[0003] 烃类燃料在电站和发动机中的燃烧产生烟气或废气,其包含大部分的是相对无害的氮气( $\text{N}_2$ )、水蒸气( $\text{H}_2\text{O}$ )和二氧化碳( $\text{CO}_2$ )。但是烟气和废气还含有相对小部分的有害和/或有毒物质,例如来自于不完全燃烧的一氧化碳(CO)、来自于未燃烧燃料的烃(HC)、来自于过高燃烧温度的氮氧化物( $\text{NO}_x$ ),和颗粒物(主要是烟灰)。为减轻烟气和废气释放到大气中的环境影响,期望消除或减少不期望的组分的量,优选通过不进而产生其他有害或有毒物质的方法。

[0004] 典型地,贫燃发动机的废气和电站的烟气由于其高比例的氧气而具有净氧化作用,该氧气用于保证烃类燃料充分燃烧。在这些气体中,最难以去除的组分之一是 $\text{NO}_x$ ,其包括一氧化氮(NO)、二氧化氮( $\text{NO}_2$ )和一氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}$ )。将 $\text{NO}_x$ 还原成 $\text{N}_2$ 尤其成问题,因为废气中含有足够的氧气,从而利于氧化反应而不是还原反应。尽管如此,可以通过通常称作选择性催化还原(SCR)的方法来还原 $\text{NO}_x$ 。SCR方法包括在催化剂存在下并借助于含氮还原剂例如氨,将 $\text{NO}_x$ 转化成单质氮( $\text{N}_2$ )和水。在SCR方法中,在使废气与SCR催化剂接触之前,将气态还原剂例如氨添加到废气流中。还原剂吸附到催化剂上,并且当气体经过催化基底之中或之上时,发生 $\text{NO}_x$ 还原反应。使用氨的化学计量的SCR反应的化学方程式是:



[0008] 大部分SCR方法使用化学计量过量的氨来使得 $\text{NO}_x$ 的转化率最大化。经过SCR方法的未反应的氨(也称作“氨泄漏”)是不期望的,因为逸出的氨气会负面地影响大气,并会与其他燃烧物质反应。为减少氨泄漏,SCR系统可以包含SCR催化剂下游的氨氧化催化剂(AMOX)(也称作氨泄漏催化剂(ASC))。

[0009] 用于氧化废气中过量的氨的催化剂是已知的。例如,美国专利7,393,511描述了一种氨氧化催化剂,该氨氧化催化剂含有在二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、氧化锆等载体上的贵金属例如铂、钯、铑或金。其他氨氧化催化剂含有在二氧化钛载体上的氧化钒、氧化钨和氧化钼的第一层,和在二氧化钛载体上的铂的第二层(参见例如美国专利8,202,481和7,410,626)。然而,这些催化剂在转化氨,特别是在相对低温时不是特别有效。大部分用于氧

化过量的氨的已知系统依赖于作为氧化催化剂中的组分的昂贵的贵金属。因此,本领域中仍然需要改进氨泄漏催化剂。本发明尤其满足这种需要。

#### [0010] 发明概述

[0011] 在本发明的一个方面中,一种氨泄漏催化剂包含SCR催化剂和氧化催化剂,其中该氧化催化剂包含选自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属。该SCR催化剂和该氧化催化剂可以作为混合物或以层的形式存在于载体上。

[0012] 在本发明的另一方面中,一种双层氨泄漏催化剂可以含有包含SCR催化剂的层和包含氧化催化剂的层,其中该氧化催化剂包含选自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属。该包含SCR催化剂的层(也被称作SCR层)和包含氧化催化剂的层(也被称作氧化层)可以以各种构造来提供,例如在同一基底上,或在不同的基底上。

[0013] 在本发明的另一方面中,一种用于制备氨泄漏催化剂的方法包括:(a)形成包含SCR催化剂和氧化催化剂的混合物的载体涂层(washcoat),该氧化催化剂包含选自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属,(b)将该载体涂层施涂到基底,(c)干燥该基底上的该载体涂层;和(d)煅烧在该基底上的该载体涂层。

[0014] 在本发明的另一方面中,一种制备双层氨泄漏催化剂的方法包括:(a)通过向基底施涂包含氧化催化剂的氧化层载体涂层以形成氧化层,该氧化催化剂包含选自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该氨泄漏催化剂不包含铂族金属,(b)干燥该基底上的该氧化层载体涂层,(c)煅烧该基底上的该氧化层载体涂层,(d)通过向步骤(c)中形成的基底上煅烧的氧化层之上施涂包含SCR催化剂的SCR层载体涂层,以形成位于该氧化层之上的SCR层,(e)干燥该SCR层载体涂层,和(f)煅烧该基底上该煅烧的氧化层之上的该SCR层载体涂层。

[0015] 在本发明的另一个方面中,一种制备双层氨泄漏催化剂的方法包括:(a)通过在基底上放置氧化层载体涂层以在该基底上形成氧化层,该氧化层载体涂层包含选自铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属,(b)干燥该基底上的该氧化层载体涂层,(c)向步骤(b)中形成的氧化层上涂覆一个包含SCR催化剂的SCR层载体涂层,以构成位于位于氧化层之上的SCR层,(d)干燥所述SCR层载体涂层,

和(e)煅烧在基底上的氧化层载体涂层和SCR层载体涂层。

[0016] 在本发明的另一个方面中,一种制备双层氨泄漏催化剂的方法包括:(a)通过向基底的一部分施涂包含SCR催化剂的载体涂层,以形成基底上的SCR催化剂的SCR层,(b)干燥该基底上的该SCR载体涂层,(c)任选地煅烧该基底上的该SCR载体涂层,(d)通过向基底的一部分施涂包含氧化催化剂的氧化载体涂层,以在该基底的一部分上形成氧化催化剂的氧化层,该氧化催化剂包含选自铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属,(e)干燥该基底上的该氧化层;和(f)煅烧该基底上的至少该氧化催化剂。

[0017] 在本发明的又一个方面中,一种用于降低由燃烧源产生的烟气流中氨浓度的方法包括:使含氨烟气流与在本文记载的氨泄漏催化剂或双层氨泄漏催化剂接触。

[0018] 本发明的实施方案包括:

[0019] 1) 氨泄漏催化剂,其包含SCR催化剂和氧化催化剂,该SCR催化剂包含分子筛或钒/二氧化钛SCR催化剂,该氧化催化剂包含选自铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该氨泄漏催化剂不包含铂族金属。

[0020] 2) 双层氨泄漏催化剂,其包含SCR催化剂层和氧化催化剂层,其中该SCR催化剂层中的SCR催化剂是根据实施方案1所述的SCR催化剂,其中该氧化催化剂层中的氧化催化剂是根据实施方案1所述的氧化催化剂,并且氧化层经布置为靠近基底。

[0021] 3) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化层进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。

[0022] 4) 根据实施方案2或3所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化层包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含稳定的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。

[0023] 5) 根据实施方案2、3或4所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化层包含Cu和Mn。

[0024] 6) 根据实施方案1-5中任一项所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化层进一步包含氧化铝,和CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>混合氧化物或Zr稳定的CeO<sub>2</sub>混合氧化物。

[0025] 7) 根据实施方案6所述的双层氨泄漏催化剂,其中该Zr稳定的CeO<sub>2</sub>混合氧化物包含以约1:1摩尔比存在的Ce和Zr。

[0026] 8) 根据实施方案1-7中任一项所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化物载体材料包含约20摩尔%的La稳定的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和约80摩尔%的Zr稳定的CeO<sub>2</sub>。

[0027] 9) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该分子筛选自MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA(β沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐。

[0028] 10) 根据实施方案9所述的双层氨泄漏催化剂,其中该SCR层包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐。

[0029] 11) 根据实施方案10所述的双层氨泄漏催化剂,其中该SCR层包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐,并且该氧化层包含Cu和Mn。

[0030] 12) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化层包含Cu和Mn,  $\text{NH}_3$ 到 $\text{N}_2$ 的转化比使用基于PGM的氧化层时更具选择性。

[0031] 13) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该氧化层中的催化剂以0.3至 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0032] 14) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该SCR层中的催化剂以0.5至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0033] 15) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该SCR层中的催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )与该氧化层中的催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )之比为0.3至8.3,基于金属在催化剂各层中的总重量计。

[0034] 16) 根据实施方案2所述的双层氨泄漏催化剂,其中该SCR层位于该氧化层之上作为覆盖层,或者该氧化层顺接该SCR层布置。

[0035] 17) 制备根据实施方案1所述的氨泄漏催化剂的方法,该方法包括:(a) 通过向基底施涂包含SCR催化剂和氧化催化剂的载体涂层以在该基底上形成层,该氧化催化剂包含选自自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该载体涂层不包含铂族金属,(b) 干燥该基底上的该载体涂层,和(c) 煅烧该基底上的该载体涂层。

[0036] 18) 根据实施方案17所述的方法,其中该载体涂层进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。

[0037] 19) 根据实施方案17或18所述的方法,其中该载体涂层进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含稳定的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。

[0038] 20) 根据实施方案17、18或19所述的方法,其中该载体涂层包含Cu和Mn。

[0039] 21) 根据实施方案19的方法,其中该载体涂层包含氧化铝,和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 混合氧化物或Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物。

[0040] 22) 根据实施方案21所述的方法,其中该Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物包含以约1:1摩尔比存在的Ce和Zr。

[0041] 23) 根据实施方案19所述的方法,其中该氧化物载体材料包含约20摩尔%的La稳定的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和约80摩尔%的Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。

[0042] 24) 根据实施方案17-23中任一项所述的方法,其中该SCR催化剂包含分子筛,该分子筛选自自由MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA( $\beta$ 沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。

[0043] 25) 根据实施方案17-24中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐。

[0044] 26) 根据实施方案17-25中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐,并且该氧化层包含Cu和Mn。

[0045] 27) 根据实施方案17-26中任一项所述的方法,其中该氧化层载体涂层中的催化剂

以0.3至1.5g/in<sup>3</sup>的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0046] 28) 根据实施方案17-26中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层中的催化剂以0.5至2.5g/in<sup>3</sup>的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0047] 29) 根据实施方案17-26中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层中的催化剂的量(g/in<sup>3</sup>)与该氧化层载体涂层中的催化剂的量(g/in<sup>3</sup>)之比为0.3至8.3,基于金属在催化剂各层中的总重量计。

[0048] 30) 制备根据实施方案2-16中任一项所述的双层氨泄漏催化剂的方法,该方法包括:(a) 通过向基底施涂氧化层载体涂层以在该基底上形成氧化层,该氧化层载体涂层包含选自自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该载体涂层不包含铂族金属;(b) 干燥该基底上的该氧化层载体涂层,(c) 煅烧该基底上的该氧化层载体涂层;(d) 通过向步骤(c)中形成的经煅烧的氧化层上施涂包含分子筛或钒/二氧化钛的SCR层载体涂层,以形成位于该氧化层上的SCR层,(e) 干燥基底上的该经煅烧的氧化层上的该SCR层载体涂层;和(f) 煅烧该基底上的该氧化层载体涂层上的该SCR层载体涂层。

[0049] 31) 根据实施方案30所述的方法,其中该氧化层载体涂层进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。

[0050] 32) 根据实施方案30或31所述的方法,其中该氧化层载体涂层包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含稳定的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。

[0051] 33) 根据实施方案30、31或32所述的方法,其中该氧化层载体涂层包含Cu和Mn。

[0052] 34) 根据实施方案30、31、32或33所述的方法,其中该氧化层载体涂层进一步包含氧化铝,和CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>混合氧化物或Zr稳定的CeO<sub>2</sub>混合氧化物。

[0053] 35) 根据实施方案34所述的方法,其中该Zr稳定的CeO<sub>2</sub>混合氧化物包含以约1:1摩尔比存在的Ce和Zr。

[0054] 36) 根据实施方案32所述的方法,其中该氧化物载体材料包含约20摩尔%的La稳定Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和约80摩尔%的Zr稳定的CeO<sub>2</sub>。

[0055] 37) 根据实施方案30-36中任一项所述的方法,其中该分子筛选自由MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA(β沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。

[0056] 38) 根据实施方案30-37中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐。

[0057] 39) 根据实施方案30-38中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐,并且该氧化层包含Cu和Mn。

[0058] 40) 根据实施方案30-39中任一项所述的方法,其中该氧化层载体涂层中的催化剂以0.3至1.5g/in<sup>3</sup>的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0059] 41) 根据实施方案30-40中任一项所述的方法,其中该SCR层载体涂层中的催化剂以0.5至2.5g/in<sup>3</sup>的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0060] 42) 根据实施方案30-41中任一项所述的方法,其中该SCR涂层中的催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )与该氧化层载体涂层中的催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )之比为0.3至8.3,基于金属在催化剂各层中的总重量计。

[0061] 43) 用于降低由燃烧源产生的烟气流中氨的浓度的方法,该方法包括使含氨的烟气流与根据实施方案1-16中任一项所述的氨泄漏催化剂接触。

[0062] 44) 根据实施方案43所述的方法,其中载体为蜂窝体或平板构造的形式。

[0063] 45) 根据实施方案43或44所述的方法,其中该烟气流在约 $200^\circ\text{C}$ 至约 $450^\circ\text{C}$ 的温度与双层氨泄漏催化剂接触。

[0064] 46) 根据实施方案43、44或45所述的方法,其中该烟气来自煤、天然气或油的燃烧。

## 附图说明

[0065] 结合附图阅读时,可以从随后的详细描述理解本发明。

[0066] 图1A-1L是催化剂制品的构造的图,显示了SCR催化剂和氧化催化剂的位置。

[0067] 图2的图显示了根据本发明的催化剂的一个实施方案的氨泄漏催化剂区中 $\text{NH}_3$ 转化百分比,与使用两种不同的铂族金属类催化剂的 $\text{NH}_3$ 转化率比较。

[0068] 图3的图显示了根据本发明的催化剂的一个实施方案的氨泄漏催化剂区中 $\text{NO}_x$ 选择性,与使用两种不同的铂族金属类催化剂的 $\text{NH}_3$ 转化率比较。

[0069] 图4的图显示了根据本发明的催化剂的一个实施方案的氨泄漏催化剂区中 $\text{NH}_3$ 和 $\text{NO}_x$ 的总排出量(ppm),与使用两种不同的铂族金属类催化剂的 $\text{NH}_3$ 转化率比较。

## 发明内容

[0070] zoww本说明书和所附权利要求书中所用的,单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指代对象,除非上下文另有明确指示。因此,例如提及“一种催化剂”时包括两种或更多种催化剂的混合物等。

[0071] 作为本文使用的,术语“煅烧”表示将材料在空气或氧气中加热。这个定义与IUPAC煅烧定义一致。(IUPAC.Compendium of Chemical Terminology,第2版(“Gold Book”)。由A.D.McNaught和A.Wilkinson编纂,Blackwell Scientific Publications,牛津(1997)。XML在线修正版:<http://goldbook.iupac.org> (2006-),由M.Nic,J.Jirat,B.Kosata创建;由A.Jenkins编纂更新,ISBN 0-9678550-9-8,doi:10.1351/goldbook.)。进行煅烧来分解金属盐和促进催化剂内的金属离子的交换,以及使催化剂粘附到基底。煅烧所用的温度取决于待煅烧材料的组分,通常在约 $400^\circ\text{C}$ 至 $900^\circ\text{C}$ 进行约1至8小时。在一些情况下,煅烧可以在至多约 $1200^\circ\text{C}$ 的温度进行。在包括本文所述方法的应用中,煅烧通常在约 $400^\circ\text{C}$ 至约 $700^\circ\text{C}$ 的温度进行约1至8小时,优选在约 $400^\circ\text{C}$ 至约 $650^\circ\text{C}$ 的温度进行约1至4小时。

[0072] 作为本文使用的,术语“约”表示大概,并且指的是与该术语相关的值的任选 $\pm 25\%$ ,优选 $\pm 10\%$ ,更优选 $\pm 5\%$ ,或最优选 $\pm 1\%$ 的范围。

[0073] 当提供不同树脂的范围时,该范围可以包括数值,除非另有规定。

[0074] 术语“铂族金属”或PGM表示钨、铼、钼、钨、铱和铂。短语“不包含铂族金属”表示在催化剂形成中不添加铂族金属,但是不排除存在痕量的一种或多种铂族金属,其不具有可测量的催化活性的水平。



[0075] 在本发明的一个方面中,一种氨泄漏催化剂包含SCR催化剂和氧化催化剂的混合物,其中该氧化催化剂包含选自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属。

[0076] 在本发明的另一方面中,一种双层氨泄漏催化剂含有包含SCR催化剂的SCR层和包含氧化催化剂的氧化层,该氧化催化剂包含选自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氧化层不包含铂族金属。包含该SCR催化剂的层(也被称作SCR层)和包含该氧化催化剂的层(也被称作氧化层)可以以各种结构来提供,例如在同一基底上,或者在不同的基底上。

[0077] SCR催化剂

[0078] SCR催化剂可以是贱金属的氧化物、分子筛、金属交换的分子筛或其混合物。贱金属可以选自钒(V)、钼(Mo)和钨(W)、铬(Cr)、铈(Ce)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铜(Cu)及其混合物。由负载在难熔金属氧化物例如氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、氧化铈及其组合上的钒组成的SCR组合物是公知的,并且在商业上广泛用于移动应用。典型的组合物描述在美国专利4,010,238和4,085,193中,其全部内容在此通过参考引入。商业上,特别是移动应用中所用的组合物包含 $TiO_2$ ,在其上已经分别以5至20重量%和0.5至6重量%的浓度分散有 $WO_3$ 和 $V_2O_5$ 。这些催化剂可以含有充当粘结剂和促进剂的其他无机材料,例如 $SiO_2$ 和 $ZrO_2$ 。

[0079] 当SCR催化剂是贱金属时,催化剂制品可以进一步包含至少一种贱金属促进剂。作为本文使用的,“促进剂”被理解为表示当添加到催化剂时增加催化剂活性的物质。贱金属促进剂可以是金属、金属氧化物或其混合物的形式。至少一种贱金属催化剂促进剂可以选自钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)、锶(Sr)及其氧化物。至少一种贱金属催化剂促进剂可以优选是 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、 $CuO$ 、 $CoO$ 、 $CeO_2$ 及其混合物。至少一种贱金属催化剂促进剂可以在水溶液中的盐例如硝酸盐或醋酸盐的形式添加到催化剂中。至少一种贱金属催化剂促进剂和至少一种贱金属催化剂例如铜可以从水溶液浸渍到氧化物载体材料上,可以添加到包含氧化物载体材料的载体涂层中,或者可以浸渍到预先用载体涂层涂覆的载体中。SCR催化剂可以含有从至少约0.1重量%,至少约0.5重量%,至少约1重量%,或至少约2重量%到至多约10重量%,约7重量%,约5重量%的促进剂金属,基于促进剂金属和载体的总重量计。

[0080] SCR催化剂可以包含分子筛或金属交换的分子筛。作为本文使用的,“分子筛”被理解为表示含有精确和均匀尺寸的微孔的亚稳材料,其可以用作气体或液体的吸附剂。足够小以穿过孔的分子被吸附,而较大分子不能。分子筛可以是沸石分子筛、非沸石分子筛或其混合物。

[0081] 沸石分子筛是微孔硅铝酸盐,其具有在国际沸石协会(IZA)出版的沸石结构数据库中所列骨架结构中的任何一种。骨架结构包括但不限于CHA、FAU、BEA、MFI、MOR类型的那些。具有这些结构的沸石的非限定性例子包括菱沸石、八面沸石、沸石Y、超稳定沸石Y、 $\beta$ 沸

石、丝光沸石、硅质岩、沸石X和ZSM-5。硅铝酸盐沸石的二氧化硅/氧化铝摩尔比(SAR,定义为 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )可以是至少约5,优选至少约20,并且有用的范围是约10至200。

[0082] 作为本文使用的,术语“非沸石分子筛”指的是共角四面体骨架,其中四面体位置的至少一部分被非硅或铝的元素占据。非沸石分子筛的具体的非限定性例子包括硅铝磷酸盐,例如SAPO-34、SAPO-37和SAPO-44。硅铝磷酸盐可以具有含有在沸石中发现的骨架元素的骨架结构,例如CHA、FAU、BEA、MFI、MOR和下述的其他类型。

[0083] SCR催化剂可以包括小孔,中孔或大孔分子筛,或者其组合。

[0084] SCR催化剂可以包括选自以下的小孔分子筛:硅铝酸盐分子筛、金属取代的硅铝酸盐分子筛、铝磷酸盐( $\text{AlPO}$ )分子筛、金属取代的铝磷酸盐( $\text{MeAlPO}$ )分子筛、硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛和金属取代的硅铝磷酸盐( $\text{MeAPSO}$ )分子筛及其混合物。SCR催化剂可以包括选自以下骨架类型的小孔分子筛:ACO、AEI、AEN、AFN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、GOO、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、UFI、VNI、YUG和ZON及其混合物和/或共生物。优选小孔分子筛选自以下骨架类型:CHA、LEV、AEI、AFX、ERI、SFW、KFI、DDR和ITE。

[0085] SCR催化剂可以包括选自以下骨架类型的中孔分子筛:AEL、AFO、AHT、BOF、BOZ、CGF、CGS、CHI、DAC、EUO、FER、HEU、IMF、ITH、ITR、JRY、JSR、JST、LAU、LOV、MEL、MFI、MFS、MRE、MTT、MVY、MWW、NAB、NAT、NES、OBW、-PAR、PCR、PON、PUN、RRO、RSN、SFF、SFG、STF、STI、STT、STW、-SVR、SZR、TER、TON、TUN、UOS、VSV、WEI和WEN及其混合物和/或共生物。优选中孔分子筛选自MFI、FER和STT的骨架类型。

[0086] SCR催化剂可以包括选自以下骨架类型的大孔分子筛:AFI、AFR、AFS、AFY、ASV、ATO、ATS、BEA、BEC、BOG、BPH、BSV、CAN、CON、CZP、DFO、EMT、EON、EZT、FAU、GME、GON、IFR、ISV、ITG、IWR、IWS、IWW、IWX、JSR、LTF、LTL、MAZ、MEI、MOR、MOZ、MSE、MTW、NPO、OFF、OKO、OSI、-RON、RWY、SAF、SAO、SBE、SBS、SBT、SEW、SFE、SFO、SFS、SFV、SOF、SOS、STO、SSF、SSY、USI、UWY和VET及其混合物和/或共生物。优选大孔分子筛选自MOR、OFF和BEA的骨架类型。

[0087] 金属交换的分子筛可以具有选自以下的至少一种金属:周期表的第VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB或IIB族之一,其沉积在分子筛的外表面上或通道、腔室或笼内的骨架外位置上。金属可以是几种形式之一,该形式包括但不限于零价金属原子或簇、分离的阳离子、单核或多核氧阳离子(oxycation)或者作为延长的金属氧化物。优选金属可以是铁、铜及其混合物或组合。

[0088] 金属可以使用金属前体的混合物或在适当溶剂中的溶液来与沸石合并。术语“金属前体”表示可以分散在沸石上来产生催化活性金属组分的任何化合物或络合物。优选溶剂是水,这是由于使用其他溶剂的经济性和环境方面二者。当使用优选的金属铜时,合适的络合物或化合物包括但不限于无水和水合硫酸铜、硝酸铜、醋酸铜、乙酰丙酮铜、氧化铜、氢氧化铜和铜胺的盐(例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ )。本发明不限于具体类型、组成或纯度的金属前体。分子筛可以添加到金属组分的溶液中来形成悬浮液,然后使其反应以使得金属组分分布在沸石上。金属可以分布在分子筛的孔通道内以及外表面上。金属可以以离子形式或作为金属氧化物来分布。例如,铜可以作为铜(II)离子、铜(I)离子或者作为氧化铜来分布。含有金属的分子筛可以与悬浮液的液相分离,清洗和干燥。形成的含金属的分子筛然后可以煅烧来将金属固定在分子筛中。

[0089] 金属交换的分子筛可以包含约0.10重量%至约10重量%的第VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB或IIB族金属,其位于分子筛的外表面上或者通道、腔室或笼内的骨架外位置上。优选骨架外金属的存在量可以是约0.2重量%至约5重量%。

[0090] 金属交换的分子筛可以是铜(Cu)负载的小孔分子筛,其具有基于催化剂的总重量计的约0.1至约20.0重量%的铜。优选铜以催化剂总重量的约1重量%至约6重量%,更优选催化剂总重量的约1.8重量%至约4.2重量%存在。

[0091] 金属交换的分子筛可以是铁(Fe)负载的小孔分子筛,其具有基于催化剂的总重量计的约0.1至约20.0重量%的铁。优选铁以催化剂总重量的约1重量%至约6重量%,更优选催化剂总重量的约1.8重量%至约4.2重量%存在。

[0092] 氧化催化剂

[0093] 氧化催化剂包含选自铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且氨泄漏催化剂不包含铂族金属。

[0094] 至少一种第一金属和第二金属每个可以是盐优选硝酸盐、硫酸盐,氯化物或醋酸盐,氧化物,或含有该金属的化合物的形式,其中含有该金属的化合物经煅烧形成该金属的氧化物。优选地,第一金属是Cu和第二金属是Mn。

[0095] 包含氧化催化剂的层可以进一步包括氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝( $Al_2O_3$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )、氧化锆( $ZrO_2$ )、氧化铈( $CeO_2$ )和二氧化钛( $TiO_2$ )或其混合物。氧化物载体材料可以进一步包含其他氧化物材料,例如钙钛矿、氧化镍(NiO)、二氧化锰( $MnO_2$ )、氧化镨(III)( $Pr_2O_3$ )。氧化物载体材料可以包含其两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物(例如 $CeZrO_2$ 混合氧化物、 $TiZrO_2$ 混合氧化物、 $TiSiO_2$ 混合氧化物和 $TiAlO_x$ 氧化物,其中x依赖于 $TiO_2$ 与 $Al_2O_3$ 之比)。氧化物载体材料,除作为载体之外,也可以用作粘结剂。例如,氧化铝可以在氧化铝和 $CeZrO_2$ 混合氧化物中同时作为载体和粘结剂。第二层可以包含氧化物载体材料,其具有稳定化的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。稳定剂可以选自锆(Zr)、镧(La)、铝(Al)、钇(Y)、镨(Pr)、钕(Nd)、其氧化物,其任意两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物,或者至少一种碱土金属例如钡(Ba)。如果各氧化物载体材料是稳定的,稳定剂可以相同或不同。氧化物载体材料可以是 $Al_2O_3$ 和 $CeO_2$ 。当氧化物载体材料是 $Al_2O_3$ 时,它可以是例如 $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -、 $\Delta$ -或 $\theta$ - $Al_2O_3$ 。载体材料可以是混合氧化物或稳定的混合氧化物的形式。混合氧化物中的金属氧化物以单相的形式存在,而稳定的混合氧化物中以双相存在。优选地,包含氧化催化剂的层包含作为第一和第二金属的铜和锰,氧化铝,和 $CeO_2/ZrO_2$ 或Zr稳定的 $CeO_2$ 混合氧化物。Zr稳定的 $CeO_2$ 混合氧化物可以包含约1:1摩尔比的Ce和Zr。氧化物载体材料可以是La稳定 $Al_2O_3$ 和Zr稳定的 $CeO_2$ 。第二层中的氧化物载体材料可以包含约20摩尔%的La稳定 $Al_2O_3$ 和约80摩尔%的Zr稳定的 $CeO_2$ 。

[0096] 基底

[0097] 术语“基底”指的是本领域中公知的基本上惰性的基底材料。基底可以是任何通常适合的形式。例如,基底可以包括流通式整料例如陶瓷或蜂窝体结构,或者基底可以是泡沫的形式,或者基底可以是粒料、流化床颗粒的形式,或者可以包括例如球形或短挤出段的颗粒。

[0098] 固体基底可以是典型地用于制备废气处理催化剂的那些材料中的任一种,并且优选将包括具有蜂窝体结构的金属或耐火陶瓷。可以使用任何合适的基底,例如具有从载体的入口或出口面延伸穿过的多个细小的平行的气体流动通道的类型的整料基底,以使得通道对穿过其中的流体流动是开放的。从它们的流体入口到它们的流体出口基本上是直线路径的通道通过壁来限定,该壁上涂覆有氨氧化催化剂作为“载体涂层”,以以使流过通道的气体与催化材料接触。整料载体的流动通道是薄壁通道,其可以是任何合适的横截面形状和尺寸,例如梯形、矩形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等。这样的结构可以含有约60至约600或更多的气体入口开口(即“孔隙”)每平方英寸截面。

[0099] 蜂窝体基底包含多个相邻的平行的通道,其通常从基底的入口面延伸到出口面,并且在两端上开口(流通式基底)或者以棋盘类型图案在交替的端部封闭(壁流式过滤器)。这种几何结构产生了高的表面积与体积之比。蜂窝体构造比平板类型更紧凑,但具有更高的压力降和更容易堵塞。但是,对于大部分移动应用来时,优选的基底是蜂窝体。对于某些应用来说,蜂窝体流通式整料具有高孔密度,例如约600至800个孔隙/平方英寸,和/或平均内壁厚度为约0.18至0.35mm,优选约0.20至0.25mm。对于某些其他应用来说,蜂窝体流通式整料具有约150至600个孔隙/平方英寸,更优选约200至400个孔隙/平方英寸的低孔密度。优选地,蜂窝体整料是多孔的。除了堇青石、碳化硅、氮化硅、陶瓷和金属之外,可以用于基底的其他材料包括氮化铝、氮化硅、钛酸铝、 $\alpha$ 氧化铝、莫来石例如针状莫来石、铈榴石、热处理金属陶瓷(thermet)例如 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{ZFe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 或 $\text{B}_4\text{CZFe}$ ,或者包含其任意两种或更多种的片段的复合材料。优选的材料包括堇青石、碳化硅和钛酸铝。在某些实施方案中,基底是惰性的。

[0100] 蜂窝体基底壁优选具有有助于载体涂覆的孔隙率和孔尺寸。孔隙率是多孔基底中的空隙空间的百分比。优选地,多孔基底具有约30至约80%的孔隙率,例如约40至约75%,约40至约65%,或约50至约60%。孔互连性,作为基底的总空隙体积的百分比,是孔、空隙和/或通道结合形成穿过多孔基底,即从过滤器的入口面到出口面的连续路径的程度。优选地,多孔基底具有至少约30%的孔互连性体积,更优选至少约40%。

[0101] 基底壁的平均孔径可以通过任何可接受的手段来测定,包括水银孔率法。优选的多孔基底的平均孔径为约10至约40 $\mu\text{m}$ ,例如约20至约30 $\mu\text{m}$ ,约10至约25 $\mu\text{m}$ ,约10至约20 $\mu\text{m}$ ,约20至约25 $\mu\text{m}$ ,约10至约15 $\mu\text{m}$ ,和约15至约20 $\mu\text{m}$ 。

[0102] 载体涂层

[0103] 术语“载体涂层”是本领域公知的术语,指的是一种或多种催化剂或催化剂前体,载体材料,和任选的其他材料例如粘结剂、促进剂或稳定剂的混合物。

[0104] 本发明的催化剂可以用于非均相催化反应系统(即与气体反应物接触的固体催化剂)。为了改进接触表面积、机械稳定性和流体流动特性,催化剂组分可以位于基底之上和/或之内,例如作为涂层。在某些实施方案中,含有催化剂组分中的一种或多种的载体涂料作为涂层施涂到惰性基底例如波形金属板或蜂窝体堇青石块。载体涂料优选是溶液、悬浮液或浆料。合适的涂层包括覆盖一部分或整个基底的表面涂层,穿过基底的一部分的涂层,渗透基底的涂层,或者其某种组合。除了催化剂组分之外,载体涂层还可以包含组分,例如填料、粘结剂、稳定剂、流变改性剂和其他添加剂,包括氧化铝、二氧化硅、非沸石二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化铈中的一种或多种。在某些实施方案中,载体涂层包含成孔

剂,例如石墨、纤维素、淀粉、聚丙烯酸酯和聚乙烯等。这些另外的组分不必须催化所需反应,而是相反地例如通过增加它的操作温度范围,增大催化剂的接触表面积,增大催化剂对基底的附着性,对流变性改性用于更好的加工等,来改进催化材料的效力。典型地,用作粘结剂的金属氧化物颗粒在粒度方面可以与用作载体的金属氧化物颗粒相区别,并且粘结剂颗粒明显大于载体颗粒。

[0105] 用于将催化剂沉积到基底上的多种沉积方法是本领域已知的。将催化剂沉积到基底上的方法包括,例如将催化剂置于液体媒介中来形成浆料,和通过将基底浸入浆料,将浆料喷涂到基底上等来用浆料润湿基底。载体涂料典型地作为水基浆料施涂到基底。典型地,浆料将含有至少20重量%的总含水量。还有例子是至少30重量%,至少40重量%,至少50重量%或至少60重量%的含水量。浆料涂覆的基底在使用前可以干燥和煅烧(在空气或氧气存在下热处理)。煅烧所用的温度和时间取决于待煅烧的材料组成,通常是约400°C至约900°C。在包括本文所述方法的应用中,煅烧通常在约500°C至约550°C的温度进行约2至约6小时。

[0106] 用于氧化催化剂的载体可以与其他组分例如填充剂、粘结剂和增强剂一起捏合成可挤出的糊,其然后通过模头挤出来形成蜂窝体块。在蜂窝体块干燥和/或煅烧之前或之后,将氧化催化剂的金属组分添加到块的一个或多个部分中或者添加到整个块中,来形成氧化催化剂。在其他实施方案中,含有负载的金属的氧化催化剂可以在挤出之前引入到可挤出的糊中。SCR催化剂然后可以作为涂层施涂到含有氧化催化剂的挤出块上。可用于在本发明的两种基底设计是板和蜂窝体。板型催化剂具有与蜂窝体型相比相对更低的压力降,并且不太容易堵塞和结垢,但是板构造明显更大和更昂贵。板典型地由金属或波形金属构成。

[0107] 在某些实施方案中,在基底之上或之内,用于每个层或两个或更多个层的组合的载体涂层或浸渍负载量为0.1至8g/in<sup>3</sup>,更优选0.5至6g/in<sup>3</sup>,甚至更优选1至4g/in<sup>3</sup>。在某些实施方案中,在基底之上或之内,用于每个层或两个或更多个层的组合的载体涂层或浸渍负载量>1.00g/in<sup>3</sup>,例如>1.2g/in<sup>3</sup>,>1.5g/in<sup>3</sup>,>1.7g/in<sup>3</sup>或>2.00g/in<sup>3</sup>,或者例如1.5至2.5g/in<sup>3</sup>。

[0108] SCR和氧化催化剂的构造

[0109] SCR催化剂和氧化催化剂可以以多种构造存在,例如SCR催化剂和氧化催化剂的混合物,位于基底之中或之上的氧化催化剂底层上的SCR催化剂覆盖层,或者沿着废气的流动顺序放置的SCR催化器和氧化催化剂,其中氧化催化剂在SCR催化剂的下游。

[0110] 图1A显示了一种构造,其中SCR催化剂和氧化催化剂存在于基底14上的单层8中。

[0111] 图1B显示了一种构造,其中包含SCR催化剂的SCR层10位于包含氧化催化剂的氧化层12之上,并且氧化层12位于固体基底之上。图1B中,SCR层和氧化层都位于基底的整个轴向长度上。SCR层和氧化层可以位于基底的轴向长度的一部分上,如图1C和1D所示。在将SCR层置于氧化层上时,SCR涂层的一部分可以占据相邻的氧化层之间的一些或全部空间。图1E显示了相邻的氧化层之间的全部空间都包含SCR催化剂。相邻的氧化层之间的空间可以用SCR覆盖层完全填充,该SCR覆盖层还填充了氧化层之间的空间,如图1F所示。通常,本发明的催化剂层渗透基底;渗透基底的一部分,例如主要部分;涂覆基底的表面;或者其组合。对涂覆在基底壁上来说替代地,氧化催化剂可以掺入高孔隙率基底中,例如作为渗透壁的内

部涂层,或者可以掺入形成基底的可挤出的糊中。图1G显示了一种结构,其中SCR催化剂存在于基底14之上的层中,氧化催化剂存在于基底14中。催化剂层中的一个或多个可以覆盖基底的仅一部分。例如,催化剂层可以从基底前面46或基底后面48涂覆至相对于废气流50穿过基底的总方向基底长度的约10%。氧化剂层可以涂覆在基底后面48的一部分上。催化剂层可以优选从基底的后面48或前面46,覆盖基底的约25%,约50%或约75%。催化剂涂层可以施涂到基底的相同或不同部分,但是优选SCR催化剂层完全覆盖氧化催化剂层,以使得所有待催化剂层处理的废气在达到氧化催化剂层之前先经过SCR层。

[0112] SCR层和氧化层可以在废气流动的方向上彼此顺序接续布置。作为本文使用的,术语“顺序”对于层意味着每个层与基底接触,并且层作为整体在一个或多个基底上彼此接续布置。图1H显示了包含SCR催化剂的SCR层10和包含氧化催化剂的氧化层12在固体载体14上的顺序位置。废气具有沿箭头方向从左至右的大致流向。载体具有前端46和后端48。

[0113] 图1I显示了包含SCR催化剂的SCR层10和包含氧化催化剂的氧化层12在固体载体14上的顺序位置。SCR层10的一部分也是氧化层12上面的覆盖层。覆盖层可以位于在整个氧化层之上,如图1I所示,或者位于氧化层的一部分之上,如图1J所示。

[0114] SCR层和氧化层可以存在于两个不同的载体上。如图1K所示,包含SCR催化剂的SCR层10可以置于载体14上,并且相邻的下游的载体15具有该载体上的包含氧化催化剂的氧化层12。包含SCR催化剂的SCR层10可以置于载体14上,并且相对的载体15具有该载体上的包含氧化催化剂的氧化层12,如图1L所示。

[0115] 优选地,氧化层12和SCR层10在物理上是不同的和分开的,但是是相继的(consecutive)层。术语“相继的层”用来描述相对于穿过、经过和/或越过催化剂制品的废气流动的正常方向,催化剂制品中催化剂层的相对位置。在正常的废气流动的条件下,废气接触并至少部分地穿过第二层,然后接触第一层,并且随后穿过第二层返回,以离开催化剂组分。

[0116] 重要的是,SCR催化剂位于氧化催化剂层之上和/或上游。SCR层优选覆盖整个氧化催化剂层,以防止经由氧化层中的氨氧化反应形成的未经处理的二次 $\text{NO}_x$ 未接触SCR催化剂而离开系统。

[0117] 在本发明的另一方面中,一种制备氨泄漏催化剂的方法包括:(a)通过向基底施涂包含SCR催化剂和氧化催化剂的载体涂层以在该基底上形成层,该氧化催化剂包含选自自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和从钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该载体涂层不包含铂族金属;(b)干燥该基底上的该载体涂层,和(c)煅烧该基底上的该载体涂层。至少一种第一金属和第二金属每个可以以盐优选硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐,氧化物,或含有该金属的化合物的形式存在于氧化层载体涂层中,其中含有该金属的化合物经煅烧形成该金属的氧化物。优选地,第一金属是Cu和第二金属是Mn。载体涂层可以进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氧化铈( $\text{CeO}_2$ )和二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )或其混合物。载体涂层可以进一步包含其他氧化物材料,例如钙钛矿、氧化镍( $\text{NiO}$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、氧化镨(III)( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )。氧化物载体材料可以包含其两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物(例如 $\text{CeZrO}_2$ 混合氧化物、 $\text{TiZrO}_2$ 混合氧化物、 $\text{TiSiO}_2$ 混合氧化物

和 $TiAlO_x$ 氧化物,其中 $x$ 依赖于 $TiO_2$ 与 $Al_2O_3$ 之比)。氧化物载体材料,除作为载体之外,也可以用作粘结剂。例如,氧化铝可以在氧化铝和 $CeZrO_2$ 混合氧化物中同时作为载体和粘结剂。氧化层载体涂层可以包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含稳定化的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。稳定剂可以选自锆(Zr)、镧(La)、铝(Al)、钇(Y)、镨(Pr)、钕(Nd)、其氧化物,其任意两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物,或者至少一种碱土金属例如钡(Ba)。如果各氧化物载体材料是稳定的,稳定剂可以相同或不同。氧化物载体材料可以是 $Al_2O_3$ 和 $CeO_2$ 。当氧化物载体材料是 $Al_2O_3$ 时,它可以是 $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -、 $\Delta$ -或 $\theta$ - $Al_2O_3$ 。载体材料可以是混合氧化物或稳定的混合氧化物的形式。混合氧化物中的金属氧化物以单相的形式存在,而稳定的混合氧化物中以双相存在。优选地,载体涂层包含作为第一和第二金属的铜和锰,氧化铝,和 $CeO_2/ZrO_2$ 或Zr稳定的 $CeO_2$ 混合氧化物。Zr稳定的 $CeO_2$ 混合氧化物可以包含约1:1摩尔比的Ce和Zr。氧化物载体材料可以是La稳定 $Al_2O_3$ 和Zr稳定的 $CeO_2$ 。氧化载体涂层中的氧化物载体材料可以包含约20摩尔%的La稳定 $Al_2O_3$ 和约80摩尔%的Zr稳定的 $CeO_2$ 。载体涂层可以包含分子筛,该分子筛选自自由MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA( $\beta$ 沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。载体涂层可以优选包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐。优选地,载体涂层可以包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐,并且还包含Cu和Mn。载体涂层中的氧化催化剂可以以0.3至1.5g/in<sup>3</sup>的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。载体涂层中的SCR催化剂可以以0.5至2.5g/in<sup>3</sup>的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。载体涂层中SCR催化剂的量(g/in<sup>3</sup>)与载体涂层中氧化催化剂的量(g/in<sup>3</sup>)之比可以为0.3至8.3。

[0118] 在本发明的另一个方面中,一种制备双层氨泄漏催化剂的方法包括:(a)通过向基底施涂氧化层载体涂层以在基底上形成氧化层,该氧化层载体涂层包含选自自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该载体涂层不包含铂族金属;(b)干燥该基底上的该氧化层载体涂层,(c)煅烧该基底上的该氧化层载体涂层;(d)通过向步骤(c)中形成的经煅烧的氧化层上施涂包含分子筛的SCR层载体涂层来形成氧化层上的SCR层,该分子筛优选具有取代的金属和/或骨架外金属,或钒/二氧化钛;(e)干燥基底上的经煅烧的氧化层上的该SCR层载体涂层;和(f)煅烧该基底上的该氧化层载体涂层上的该SCR层载体涂层。至少一种第一金属和第二金属每个可以以盐优选硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐,氧化物,或含有该金属的化合物的形式存在于氧化层载体涂层中,其中含有该金属的化合物经煅烧形成该金属的氧化物。优选地,第一金属是Cu和第二金属是Mn。氧化层载体涂层可以进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝( $Al_2O_3$ )、二氧化硅( $SiO_2$ )、氧化锆( $ZrO_2$ )、氧化铈( $CeO_2$ )和二氧化钛( $TiO_2$ )或其混合物。氧化物载体材料可以进一步包含其他氧化物材料,例如钙钛矿、氧化镍(NiO)、二氧化锰( $MnO_2$ )、氧化镨(III)( $Pr_2O_3$ )。氧化物载体材料可以包含其两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物(例如 $CeZrO_2$ 混合氧化物、 $TiZrO_2$ 混合氧化物、 $TiSiO_2$ 混合氧化物和 $TiAlO_x$ 氧化物,其中 $x$ 依赖于 $TiO_2$ 与 $Al_2O_3$ 之比)。氧化物载体材料,除作为载体之外,也可以用作粘结剂。例如,氧化铝可以在氧化铝和 $CeZrO_2$ 混合氧化物中同时作为载体和粘结剂。氧化层载体涂层可以包含氧化物载体材料,该氧化

物载体材料包含稳定化的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。稳定剂可以选自锆 (Zr)、镧 (La)、铝 (Al)、钇 (Y)、镨 (Pr)、钕 (Nd)、其氧化物,其任意两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物,或者至少一种碱土金属例如钡 (Ba)。如果各氧化物载体材料是稳定的,稳定剂可以相同或不同。氧化物载体材料可以是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 。当氧化物载体材料是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,它可以是 $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -、 $\Delta$ -或 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。载体材料可以是混合氧化物或稳定的混合氧化物的形式。混合氧化物中的金属氧化物以单相的形式存在,而稳定的混合氧化物中以双相存在。优选地,氧化层载体涂层包含作为第一和第二金属的铜和锰,氧化铝,和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 或Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物。Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物可以包含约1:1摩尔比的Ce和Zr。氧化物载体材料可以是La稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。氧化层载体涂层中的氧化物载体材料可以包含约20摩尔%的La稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和约80摩尔%的Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。SCR层载体涂层可以包含分子筛,该分子筛选自自由MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA( $\beta$ 沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。SCR层载体涂层可以优选包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂或具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐。优选地,SCR层载体涂层可以包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂,并且氧化层载体涂层可以包含Cu和Mn。氧化层载体涂层中的催化剂可以以 $0.3$ 至 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。SCR层载体涂层中的催化剂可以以 $0.5$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。SCR层载体涂层中催化剂量( $\text{g}/\text{in}^3$ )与氧化层载体涂层中催化剂量( $\text{g}/\text{in}^3$ )之比可以为 $0.3$ 至 $8.3$ ,基于金属在催化剂各层中的总重量计。

[0119] 在本发明的另一个方面中,一种制备双层氨泄漏催化剂的方法包括:(a) 通过向基底施涂氧化层载体涂层以在基底上形成氧化层,该氧化物涂层包含选自自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,其中该载体涂层不包含铂族金属;(b) 在该基底上形成干燥的氧化层载体涂层,(c) 通过向步骤(b)中形成的干燥的氧化层载体涂层上施涂包含分子筛的SCR层载体涂层来形成位于该氧化层上的SCR层,该分子筛优选具有取代的金属和/或骨架外金属,或钒/二氧化钛;(d) 干燥基底上的经煅烧的氧化层上的该SCR层载体涂层;和(e) 煅烧该基底上的该经煅烧的氧化层载体涂层上的该SCR层载体涂层。至少一种第一金属和第二金属每个可以以盐优选硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐,氧化物,或含有该金属的化合物的形式存在于氧化层载体涂层中,其中含有该金属的化合物经煅烧形成该金属的氧化物。优选地,第一金属是Cu和第二金属是Mn。氧化物层涂层可以进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氧化铈( $\text{CeO}_2$ )和二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )或其混合物。氧化物载体材料可以进一步包含其他氧化物材料,例如钙钛矿、氧化镍( $\text{NiO}$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、氧化镨(III)( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )。氧化物载体材料可以包含两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物(例如 $\text{CeZrO}_2$ 混合氧化物、 $\text{TiZrO}_2$ 混合氧化物、 $\text{TiSiO}_2$ 混合氧化物和 $\text{TiAlO}_x$ 氧化物,其中x依赖于 $\text{TiO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比)。氧化物载体材料,除作为载体之外,也可以用作粘结剂。例如,氧化铝可以在氧化铝和 $\text{CeZrO}_2$ 混合氧化物中同时作为载体和粘结剂。氧化层载体涂层可以包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含稳定化的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。稳定剂可以选自锆(Zr)、镧(La)、铝(Al)、钇(Y)、镨(Pr)、钕(Nd)、其氧化物,其任意两种或更多种的复合氧化



物或混合氧化物,或者至少一种碱土金属例如钡(Ba)。如果各氧化物载体材料是稳定的,稳定剂可以相同或不同。氧化物载体材料可以是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 。当氧化物载体材料是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,它可以是 $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -、 $\Delta$ -或 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。载体材料可以是混合氧化物或稳定的混合氧化物的形式。混合氧化物中的金属氧化物以单相的形式存在,而稳定的混合氧化物中以双相存在。优选地,氧化层载体涂层包含作为第一和第二金属的铜和锰,氧化铝,和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 或Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物。Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物可以包含约1:1摩尔比的Ce和Zr。氧化物载体材料可以是La稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。氧化载体涂层中的氧化物载体材料可以包含约20摩尔%的La稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和约80摩尔%的Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。SCR层载体涂层可以包含分子筛,该分子筛选自自由MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA( $\beta$ 沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。SCR层载体涂层可以优选包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂。优选地,SCR层载体涂层可以包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂,并且氧化层载体涂层可以包含Cu和Mn。氧化层载体涂层中的催化剂可以以0.3至 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。SCR层载体涂层中的催化剂可以以0.5至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。SCR层载体涂层中催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )与氧化层载体涂层中催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )之比可以为0.3至8.3,基于金属在催化剂中的总重量计。

[0120] 在本发明的又一个方面中,一种用于降低由燃烧源产生的烟气流中氨浓度的方法包括:使含氨的烟气流与(1)氨泄漏催化剂或(2)双层氨泄漏催化剂接触,该氨泄漏催化剂包含如上所述的SCR催化剂和氧化催化剂的混合物,该氧化催化剂包含选自自由铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且该氨泄漏催化剂不包含铂族金属;该双层氨泄漏催化剂包含含有分子筛的SCR层和含有氧化催化剂的氧化层,该分子筛优选具有取代的金属和/或骨架外金属、或钒/二氧化钛,该氧化催化剂包含选自铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)和铬(Cr)构成的组的至少一种第一金属,和选自自由钕(Nd)、钡(Ba)、铈(Ce)、镧(La)、镨(Pr)、镁(Mg)、钙(Ca)、锰(Mn)、锌(Zn)、铌(Nb)、锆(Zr)、钼(Mo)、锡(Sn)、钽(Ta)和锶(Sr)构成的组的至少一种第二金属,并且第二层不包含铂族金属。至少一种第一金属和第二金属每个可以是盐优选硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐,氧化物,或含有该金属的化合物的形式,其中含有该金属的化合物经煅烧形成该金属的氧化物。优选地,第一金属是Cu和第二金属是Mn。第二层可以进一步包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )、氧化铈( $\text{CeO}_2$ )和二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )或其混合物。氧化物载体材料可以进一步包含其他氧化物材料,例如钙钛矿、氧化镍( $\text{NiO}$ )、二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )、氧化镨(III)( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ )。氧化物载体材料可以包含其两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物(例如 $\text{CeZrO}_2$ 混合氧化物、 $\text{TiZrO}_2$ 混合氧化物、 $\text{TiSiO}_2$ 混合氧化物和 $\text{TiAlO}_x$ 氧化物,其中x依赖于 $\text{TiO}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之比)。氧化物载体材料,除作为载体之外,也可以用作粘结剂。例如,氧化铝可以在氧化铝和 $\text{CeZrO}_2$ 混合氧化物中同时作为载体和粘结剂。第二层可以包含氧化物载体材料,该氧化物载体材料包含稳定化的氧化铝、二氧化硅、氧化锆、氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。稳定剂可以选自自由锆(Zr)、镧(La)、铝(Al)、钇(Y)、镨(Pr)、钕(Nd)、其氧化物,其任意两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物,或者至少一种碱土金属例如钡(Ba)。

如果各氧化物载体材料是稳定的,稳定剂可以相同或不同。氧化物载体材料可以是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2$ 。当氧化物载体材料是 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,它可以是 $\alpha$ -、 $\gamma$ -、 $\beta$ -、 $\Delta$ -或 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。载体材料可以是混合氧化物或稳定的混合氧化物的形式。混合氧化物中的金属氧化物以单相的形式存在,而稳定的混合氧化物中以双相存在。优选地,第二层包含作为第一和第二金属的Cu和Mn,氧化铝,和 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 或Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物。Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 混合氧化物可以包含约1:1摩尔比的Ce和Zr。氧化物载体材料可以是La稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。第二层中的氧化物载体材料可以包含约20摩尔%的La稳定 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和约80摩尔%的Zr稳定的 $\text{CeO}_2$ 。第一层可以包含分子筛,该分子筛选自MOR(丝光沸石)、FER(镁碱沸石)、FAU(沸石Y)、MFI(ZSM-5)、BEA( $\beta$ 沸石)、Fe-BEA、CHA(菱沸石)、Cu-CHA和具有结构上相似的骨架的硅铝磷酸盐组成的组。第一层载体涂层可以优选包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂。优选地,第一层可以包含Fe-BEA或Cu-CHA沸石催化剂,并且第二层可以包含Cu和Mn。当第二层包含Cu和Mn时, $\text{NH}_3$ 到 $\text{N}_2$ 的转化可以比使用基于PGM的第二层时更具选择性。第二层中的催化剂可以以 $0.3$ 至 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。第一层中的催化剂可以以 $0.5$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 的浓度存在,基于金属在催化剂中的总重量计。第一层中催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )与第二层中催化剂的量( $\text{g}/\text{in}^3$ )之比可以为 $0.3$ 至 $8.3$ ,基于金属在催化剂各层中的总重量计。

[0121] 烟气可以在约 $300^\circ\text{C}$ 至约 $500^\circ\text{C}$ 的温度接触双层氨泄漏催化剂。

[0122] 使用包含氧化催化剂的氧化层消除了在使用铂族金属(PGM)的需求,该氧化催化剂包含以上列出的金属组中的至少一种第一金属和至少一种第二金属。这将显著降低复合催化剂的成本。

## 实施例

[0123] 尽管本文中参照具体实施例描述了本发明,但并不意味着本发明局限于所示的细节。相反,可以在权利要求书的等价物的范围和范畴内的细节中做出多种修改,而不背离本发明。

[0124] 制备三种催化剂,每一种都具有第一层和第二层。每种催化剂均具有包含Fe $\beta$ 沸石SCR催化剂的SCR层。实施例1在氧化层中含有Cu、Mn、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 和氧化铝。比较例1在氧化层中含有 $5\text{g}/\text{ft}^3$ 的Pt,比较例2在氧化层中含有 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 的Pd。现有技术中,具有沸石覆盖层的层状氨泄漏催化剂含有具有贵金属成分的底层,该贵金属成分在此用于氧化进入的氨。

[0125] 实施例1:贱金属氨泄漏催化剂(ASC)

[0126] 通过混合所需量的未研磨的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 和去离子水,形成浆料,来制备氧化层。然后研磨 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 浆料至 $d_{50}$ 为 $1.5$ 至 $2.5\mu\text{m}$ 。将经研磨的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 与氧化铝浆料混合,然后添加所需量的醋酸锰晶体,经混合物混合4小时。添加所需量的硝酸铜,将浆料混合30分钟。然后缓慢添加Actigum以增稠浆料。将浆料涂覆到230cpsi的堇青石基底上,干燥后,在 $500^\circ\text{C}$ 煅烧约3小时。这样得到 $375\text{g}/\text{ft}^3$ 的Cu负载量, $600\text{g}/\text{ft}^3$ 的Mn负载量, $0.55\text{g}/\text{in}^3$ 的氧化铝负载量,和 $2.2\text{g}/\text{in}^3$ 的 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 负载量。

[0127] 通过将BEA沸石添加到硝酸铁的溶液中,并使用分散混合器混合浆料,来制备SCR层。将 $d_{50}$ 为 $3.4$ 至 $4.2\mu\text{m}$ 的经研磨的氧化铝的浆料和去离子水添加到含有BEA沸石的浆料中,将所得的浆料混合。向浆料中添加所需量的粘结剂、Disperal,将浆料混合,然后涂覆氧化层。

[0128] 将浆料涂覆到230cpsi的堇青石基底上,干燥后,在500℃煅烧约3小时。这样得到190g/ft<sup>3</sup>的铁负载量,1.90g/in<sup>3</sup>的BEA沸石负载量,和0.16g/in<sup>3</sup>的氧化铝负载量。

[0129] 比较例1:Pt ASC

[0130] 通过使用高剪切混合器混合所需量的d<sub>50</sub>为约3.4至4.2μm的氧化铝载体涂料和去离子水,形成浆料,来制备第一催化剂层。向氧化铝浆料中缓慢添加琥珀酸,直到最后浓度为约100g/ft<sup>3</sup>,然后连续搅拌混合物至少30分钟。添加所需量的硝酸铂,并将所得的混合物再搅拌60分钟。添加羟乙基纤维素(Natrasol),并将浆料混合24小时。将浆料涂覆到230cpsi的堇青石基底上,干燥后,在500℃煅烧约3小时。这样得到5g/ft<sup>3</sup>的Pt负载量,和0.35g/in<sup>3</sup>的氧化铝负载量。

[0131] 如上面实施例1中所述,制备SCR层并涂覆在氧化层上。

[0132] 比较例2:Pd ASC

[0133] 通过使用高剪切混合器混合所需量的d<sub>50</sub>为约3.4至4.2μm的氧化铝载体涂料和去离子水,形成浆料,来制备第一催化剂层。向氧化铝浆料中缓慢添加琥珀酸,直到最后浓度为约100g/ft<sup>3</sup>,然后连续搅拌混合物至少30分钟。添加所需量的硝酸钯,并将所得的混合物再搅拌60分钟。添加羟乙基纤维素(Natrasol),并将浆料混合24小时。将浆料涂覆到230cpsi的堇青石基底上,干燥后,在500℃煅烧约3小时。这样得到20g/ft<sup>3</sup>的Pd负载量,和0.35g/in<sup>3</sup>的氧化铝负载量。

[0134] 如上面实施例1中所述,制备SCR层并涂覆在氧化层上。

[0135] 使用双区体系评价催化剂的催化活性,该双区体系具有在前区的SCR催化剂和随后在后区的不同的氨泄漏催化剂。气体进料的主要成分含有40ppm的NH<sub>3</sub>和30ppm的NO<sub>x</sub>的混合物,余下气体组分由O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、丙烷、丙烯和N<sub>2</sub>组成。稳态测试在250℃至500℃、20,000的体系GHSV(通过每个区为40,000)进行。

[0136] 图2显示,在250℃至500℃的NH<sub>3</sub>转化中,实施例1的催化剂(本发明的催化剂)与含有20g/ft<sup>3</sup>的Pd的比较例2的催化剂相比更有效。在约250℃至约350℃的温度,实施例1的催化剂与比较例2的催化剂相比尤其更有效。在这个温度范围内,实施例1的催化剂与含有5g/ft<sup>3</sup>的Pt的对比例1的催化剂相比,在NH<sub>3</sub>转化率方面不够有效。

[0137] 图3显示,在约250℃至约300℃的转化CO中,实施例1的催化剂(本发明的催化剂)与含有20g/ft<sup>3</sup>的Pd的比较例2的催化剂相比更有效。在约350℃至约500℃,实施例1的催化剂(本发明的催化剂)与对比例1和2的催化剂相比,在转化CO方面稍微不够有效。

[0138] 图4显示,在约300℃至约500℃的温度,在降低离开系统的NH<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>总量方面,实施例1的催化剂(本发明的催化剂)与分别含有5g/ft<sup>3</sup>的Pt和20g/ft<sup>3</sup>的Pd的比较例1和2的催化剂相比更有效。在约400℃至约500℃的温度,实施例1产生的NH<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>是含有5g/ft<sup>3</sup>的Pt的比较例1产生的NH<sub>3</sub>和NO<sub>x</sub>的约60%至约75%的水平。

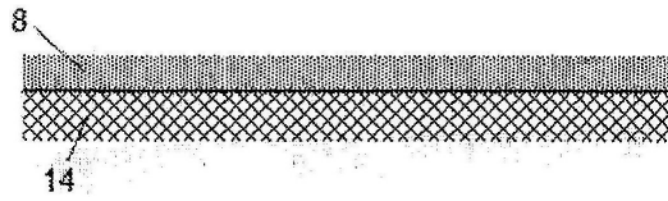


图1A

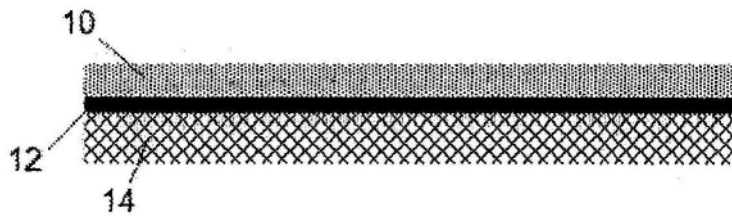


图1B

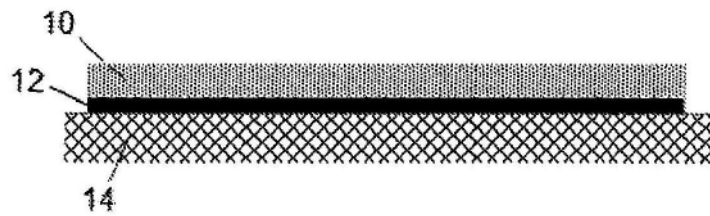


图1C

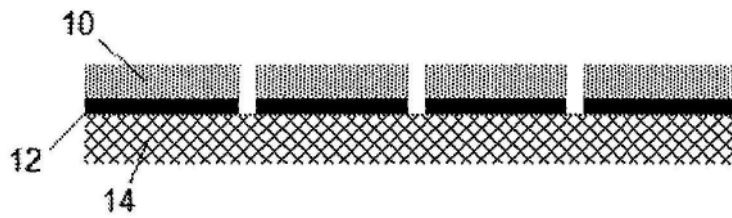


图1D

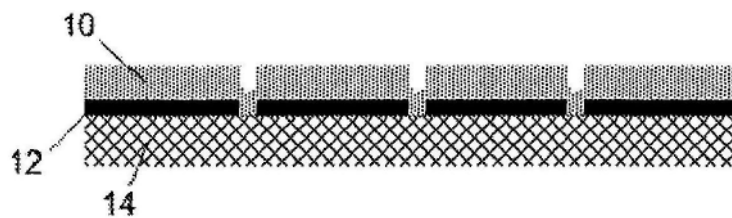


图1E

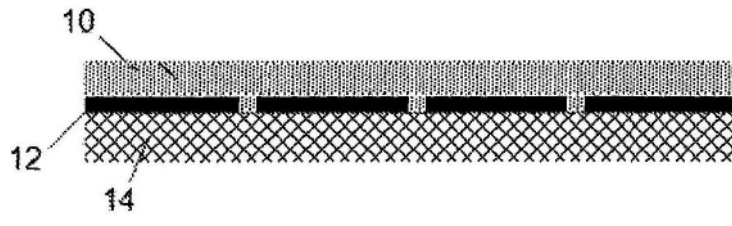


图1F

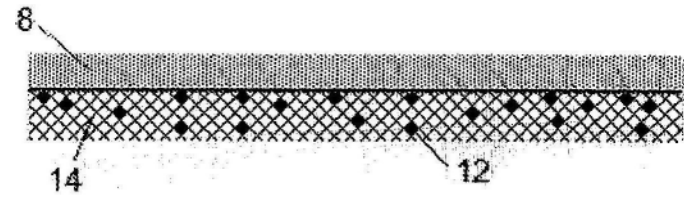


图1G

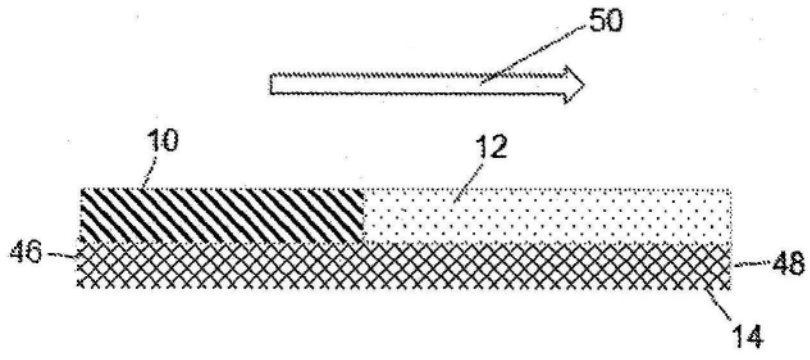


图1H

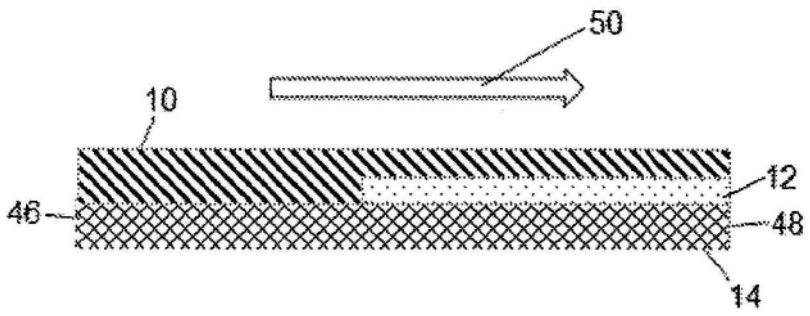


图1I

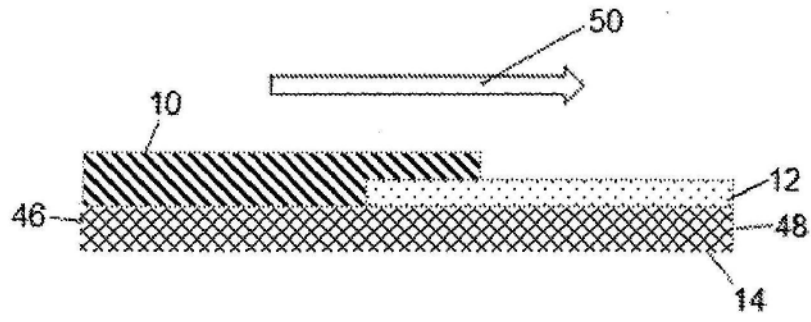


图1J

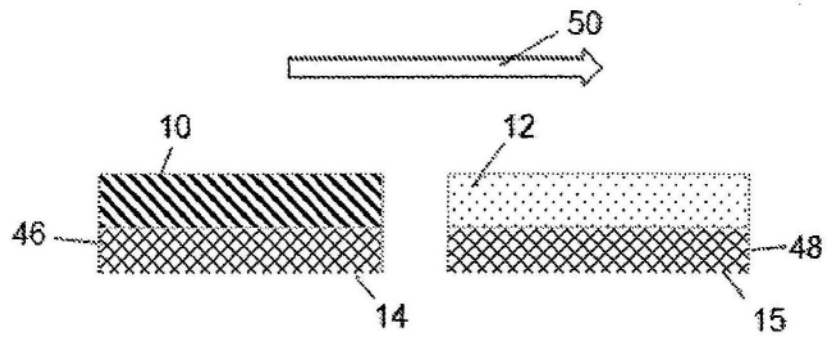


图1K

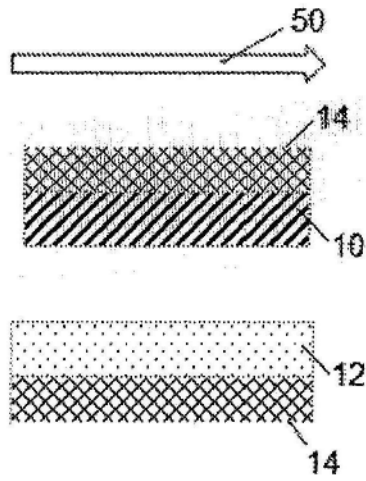


图1L

氨泄漏催化剂区中的NH<sub>3</sub>转化率

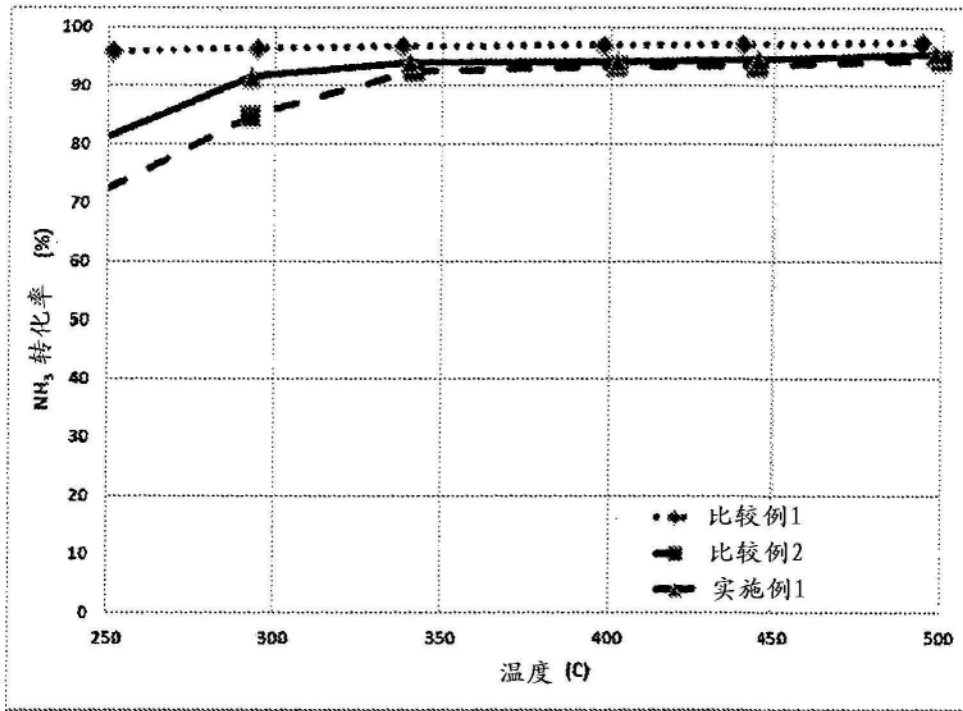


图2

氨泄漏催化剂区中的CO转化率

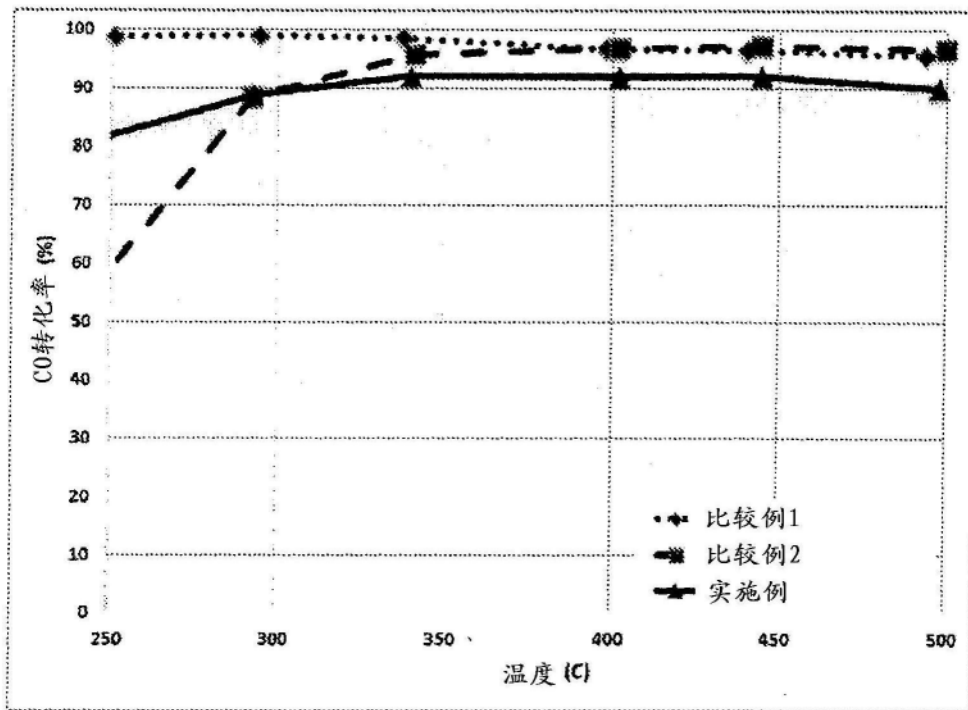


图3

总系统  $\text{NH}_3 + \text{NO}_x$  排出量

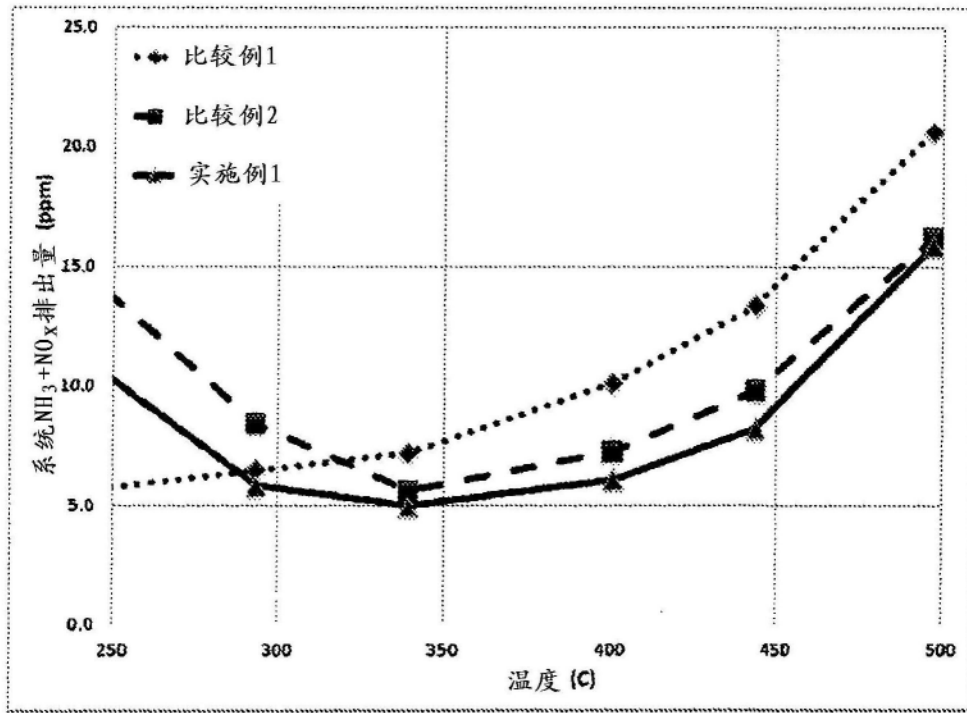


图4