



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111954577 A

(43) 申请公布日 2020.11.17

(21) 申请号 201980024904.9

(22) 申请日 2019.04.10

(30) 优先权数据

62/656,008 2018.04.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.10.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2019/052968 2019.04.10

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/198014 EN 2019.10.17

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 李跃进

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 李颖 林柏楠

(51) Int.Cl.

B01J 29/80 (2006.01)

B01J 29/072 (2006.01)

B01J 29/85 (2006.01)

B01J 29/76 (2006.01)

B01J 37/04 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01)

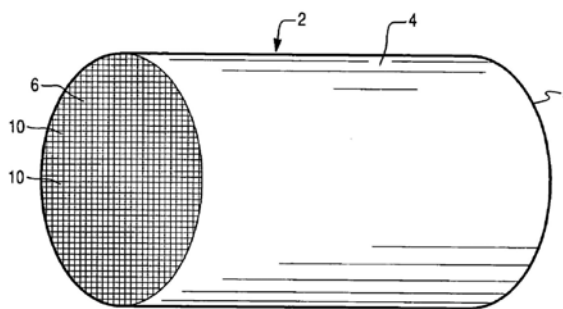
权利要求书3页 说明书21页 附图11页

(54) 发明名称

含有混合沸石的SCR催化剂

(57) 摘要

本公开总体上提供了用于处理发动机废气的选择性催化还原 (SCR) 催化剂组合物、催化剂制品和包含此类催化剂制品的催化剂系统。具体地,所述SCR催化剂组合物包含第一沸石和第二沸石并且未经受高于650°C的温度。所述第一沸石包含促进剂金属并且具有第一骨架结构,并且所述第二沸石的至少一部分呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构:H<sup>+</sup>形式、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合。所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同。



1. 一种新鲜催化剂组合物,其包括:  
第一沸石和第二沸石,  
其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构;  
其中所述第二沸石的至少一部分呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $H^+$ 形式、 $NH_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合;  
其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;并且  
其中所述催化剂组合物未经受过高于 $650^{\circ}C$ 的温度。
2. 一种催化剂组合物,其通过包括以下的方法制备:  
将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,  
其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,  
其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $H^+$ 形式、 $NH_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且  
其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;以及  
在至少约 $650^{\circ}C$ 的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第二沸石呈所述 $H^+$ 形式。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第二沸石基本上不含过渡金属。
5. 一种催化剂组合物,其包括:  
具有第一骨架结构的第一沸石和具有第二骨架结构的第二沸石,  
其中所述第一沸石包括具有第一促进剂金属含量的促进剂金属,并且所述第二沸石包括具有第二促进剂金属含量的所述促进剂金属;  
其中所述第一促进剂金属含量高于所述第二促进剂金属含量;并且  
其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述促进剂金属选自Cu、Co、Ni、La、Mn、Fe、V、Ag、Ce、Nd、Mo、Hf、Y、W和其组合。
7. 根据权利要求5所述的催化剂组合物,其中所述促进剂金属是铜(Cu),并且以金属氧化物计算,所述第二促进剂金属含量为所述催化剂组合物中的总Cu含量的约0.1wt.%到约25wt.%。
8. 根据权利要求5所述的催化剂组合物,其中所述促进剂金属是铁(Fe),并且以金属氧化物计算,所述第二沸石包括约0.01重量%到约10重量%的量的Fe。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中按所述催化剂组合物的总重量计,所述第二沸石以约0.1重量%到约50重量%的量存在。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中按所述催化剂组合物的总重量计,所述第二沸石以约5重量%到约20重量%的量存在。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一沸石和所述第二沸石独立地选自铝硅酸盐沸石、硼硅酸盐沸石、镓硅酸盐沸石、SAPO沸石、AlPO沸石、MeAPSO沸石和MeAPO沸石。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一沸石是铝硅酸盐。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一骨架结构和所述

第二骨架结构独立地选自AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、BEA、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、FAU、FER、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MOR、MWF、MFI、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一骨架结构是CHA或AEI。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第二骨架结构选自FAU、MOR、MFI、BEA和FER。

16. 一种催化制品,其包括具有用于气流的多个通道的基底和安置在所述基底上的根据权利要求1到15中任一项所述的催化剂组合物。

17. 根据权利要求16所述的催化制品,其中所述基底是壁流式过滤器或流通式基底。

18. 根据权利要求16或17所述的催化制品,其中所述催化剂组合物在所述基底上的负载量为至少约 $0.1\text{g}/\text{in}^3$ 。

19. 一种用于降低废气中的 $\text{NO}_x$ 水平的方法,所述方法包括在足以降低所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平的温度下使所述废气与根据权利要求16到18中任一项所述的催化制品接触,持续足以降低所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平的时间。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平降低至少40%。

21. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述温度的范围为约 $150^\circ\text{C}$ 到约 $350^\circ\text{C}$ 。

22. 根据权利要求19或20所述的方法,其中所述温度的范围为约 $450^\circ\text{C}$ 到约 $750^\circ\text{C}$ 。

23. 一种用于处理废气流的排放处理系统,所述排放处理系统包括:

发动机,所述发动机产生废气流;以及

定位于所述发动机下游的与所述废气流流体连通的根据权利要求16到18中任一项所述的催化制品。

24. 根据权利要求23所述的排放处理系统,其进一步包括以下中的一种或多种:柴油氧化催化剂(DOC)、催化烟灰过滤器(CSF)、烟灰过滤器、选择性催化还原(SCR)催化剂、涂覆在过滤器上的SCR催化剂(SCRoF)、氨氧化(AMOX)催化剂、SCR/AMOX催化剂、稀 $\text{NO}_x$ 捕集器(LNT)和含氮还原剂喷射器。

25. 根据权利要求24所述的排放处理系统,其中:

(a) 所述催化剂组合物定位于所述DOC下游和所述烟灰过滤器上游;或者

(b) 所述催化剂组合物定位于所述DOC和所述烟灰过滤器下游;或者

(c) 所述催化剂组合物定位于所述DOC和所述烟灰过滤器上游;或者

(d) 所述催化剂组合物定位于所述LNT下游;或者

(e) 所述催化剂组合物位于所述烟灰过滤器上;或者

(f) 所述催化剂组合物位于所述SCR催化剂或所述SCR/AMOX催化剂上。

26. 一种制备催化剂组合物的方法,所述方法包括:

将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,

其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,

其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $\text{H}^+$ 形式、 $\text{NH}_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且

其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;以及

在至少约650°C的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。  
27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述第二沸石基本上不含过渡金属。

## 含有混合沸石的SCR催化剂

### 技术领域

[0001] 本公开总体上涉及选择性催化还原催化剂领域,以及涉及制备所述催化剂的方法和使用此类催化剂选择性地还原氮氧化物的方法。

### 背景技术

[0002] 随着时间的推移,氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的有害组分造成了大气污染。如来自内燃机(例如,汽车和卡车中)、燃烧装置(例如,由天然气、石油或煤加热的发电站)和硝酸生产设备的废气中含有NO<sub>x</sub>。

[0003] 已经使用各种处理方法来处理含NO<sub>x</sub>的气体混合物以减少大气污染。一种处理涉及氮氧化物的催化还原。有两种方法:(1)非选择性还原方法,其中一氧化碳、氢气或碳氢化合物用作还原剂;以及(2)选择性还原方法,其中氨或氨前体用作还原剂。在选择性还原方法中,可以用少量的还原剂实现高程度的氮氧化物去除。

[0004] 选择性还原方法称为SCR(选择性催化还原)方法。SCR方法在高含氧量的存在下用还原剂(例如氨)选择性地还原氮氧化物,从而导致主要形成氮气和水:

[0005]  $4\text{NO}+4\text{NH}_3+\text{O}_2\rightarrow 4\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$  (标准SCR反应)

[0006]  $2\text{NO}_2+4\text{NH}_3+\text{O}_2\rightarrow 3\text{N}_2+6\text{H}_2\text{O}$  (慢速SCR反应)

[0007]  $\text{NO}+\text{NO}_2+2\text{NH}_3\rightarrow 2\text{N}_2+3\text{H}_2\text{O}$  (快速SCR反应)

[0008] 理想情况下,在水热条件下,SCR方法中采用的催化剂应能够在较大的温度范围,例如200°C到600°C或更高内保持良好的催化活性。SCR催化剂通常暴露于高温水热条件,如在烟灰过滤器的再生期间暴露,所述烟灰过滤器是废气处理系统的用于去除颗粒的组件。

[0009] 如沸石等分子筛已用于在存在氧气的情况下用如氨、尿素或碳氢化合物等还原剂对氮氧化物进行的SCR。沸石是具有相当均匀孔径的结晶材料,取决于沸石的类型和包含在沸石中的阳离子的类型和量,所述孔径的直径范围为约3到约10埃。具有8元环孔开口和双六环二级构造单元的沸石,特别是那些具有笼状结构的沸石,最近被研究用作SCR催化剂。具有这些特性的特殊类型的沸石是菱沸石(CHA),所述菱沸石是具有可通过其3维多孔性进入的8元环孔开口的小孔沸石(约3.8埃)。笼状结构是由4个环连接的双六环构造单元形成的。

[0010] 用于用氨选择性催化还原氮氧化物的金属促进型沸石催化剂(也通常称为离子交换沸石催化剂(例如,铁促进型沸石催化剂和铜促进型沸石催化剂))是已知的。不幸的是,已经发现,在苛刻的水热条件下(例如,如在局部温度超过700°C的烟灰过滤器的再生期间所表现出的),许多金属促进型沸石的活性开始下降。这种下降归因于沸石的脱铝以及由此导致的沸石内含金属活性中心的损失。

[0011] 金属促进型铝硅酸盐沸石,具体地是具有CHA结构类型的铜促进型铝硅酸盐沸石引起了在对使用含氮还原剂的稀燃发动机中将其作为氮氧化物的SCR催化剂的高度兴趣。如Bull等人的美国专利第7,601,662号所述,这些材料在很宽的温度窗口内表现出活性并且表现出优异的水热耐久性。然而,此专利未提及所公开的SCR催化剂在各种温度下的氨储

存容量。通常,每种SCR催化剂都能够在低温下储存氨,氨通常被引入发动机废气流中以促进SCR催化剂的NO<sub>x</sub>转化。当SCR催化剂内的氨量超过所述特定SCR催化剂的最大氨储存容量时,任何未消耗的过量氨通过SCR催化剂并且排出到大气中。此过量称为氨逃逸。因此,氨储存容量是任何SCR催化剂的重要特性。

[0012] 因此,令人非常期望的是开发在高操作温度和低操作温度下表现出催化效率以及在此类操作温度下表现出高氨储存容量的SCR催化剂。

## 发明内容

[0013] 本公开总体上提供了催化剂组合物、催化制品和包括此类催化制品的催化剂体系和其制备和使用方法。具体地,所公开的催化剂组合物以及包含此类组合物的制品适合于选择性催化还原(SCR),从而在低温(例如,约200°C)和高温(例如,约600°C)下提供NO<sub>x</sub>转化,同时保持充足的氨储存容量。本文所描述的SCR催化剂组合物包括具有不同骨架结构的两种沸石,其中所述两种沸石中的至少一种沸石含有促进剂金属(例如,铜)。SCR催化剂组合物可以安置在例如流通式基底上以提供SCR催化剂,或者可以安置在过滤器上以提供SCR催化烟灰过滤器(SCRoF)。

[0014] 本公开的一个方面涉及一种新鲜催化剂组合物,其包括第一沸石和第二沸石,其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,其中所述第二沸石的至少一部分呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构:H<sup>+</sup>形式、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同,并且其中所述催化剂组合物未经受高于650°C的温度。

[0015] 本公开的另一方面涉及一种催化剂组合物,其通过包括以下的方法制备:将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,其中所述第一沸石包含促进剂金属并且具有第一骨架结构,其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构:H<sup>+</sup>形式、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同,以及在至少约650°C的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。在一些实施例中,所述第二沸石采用所述H<sup>+</sup>形式。在一些实施例中,所述第二沸石基本上不含过渡金属。

[0016] 本公开的另一方面涉及一种催化剂组合物,其包含具有第一骨架结构的第一沸石和具有第二骨架结构的第二沸石,所述第二沸石,其中所述第一沸石包含具有第一促进剂金属含量的促进剂金属,并且所述第二沸石包含具有第二促进剂金属含量的所述促进剂金属,其中所述第一促进剂金属含量高于所述第二促进剂金属含量,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同。在一些实施例中,所述促进剂金属选自Cu、Co、Ni、La、Mn、Fe、V、Ag、Ce、Nd、Mo、Hf、Y、W和其组合。在一些实施例中,所述促进剂金属是铜(Cu),并且以金属氧化物计算,所述第二促进剂金属含量为所述催化剂组合物中的总Cu含量的约0.1wt.%到约25wt.%。在一些实施例中,所述促进剂金属是铁(Fe),并且以金属氧化物计算,所述第二沸石包括约0.01重量%到约10重量%的量的Fe。在一些实施例中,按所述催化剂组合物的总重量计,所述第二沸石以约0.1重量%到约50重量%的量存在。在一些实施例中,按所述催化剂组合物的总重量计,所述第二沸石以约5重量%到约20重量%的量存在。在一些实施例中,所述第一沸石和所述第二沸石独立地选自铝硅酸盐沸石、硼硅酸盐沸石、

镓硅酸盐沸石、SAPO沸石、AlPO沸石、MeAPSO沸石和MeAPO沸石。在一些实施例中,所述第一沸石是铝硅酸盐。在一些实施例中,所述第一骨架结构和所述第二骨架结构独立地选自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、AVL、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、EEI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IFY、IHW、IRN、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、MWF、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NPT、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、SFW、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON或其组合。在一些实施例中,所述第一骨架结构和所述第二骨架结构独立地选自AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、BEA、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、FAU、FER、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MOR、MWF、MFI、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI。在一些实施例中,所述第一骨架结构是CHA或AEI。在一些实施例中,所述第二骨架结构选自FAU、MOR、MFI、BEA和FER。

[0017] 本公开的另一方面涉及一种催化制品,其包括具有用于气流的多个通道的基底和安置在所述基底上的所公开的催化剂组合物。在一些实施例中,所述基底是壁流式过滤器或流通式基底。在一些实施例中,所述催化剂组合物在基底上的负载量为至少约 $0.1\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0018] 本公开的另一方面涉及一种用于降低废气中的 $\text{NO}_x$ 水平的方法,所述方法包括在足以降低所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平的温度下使所述废气与所公开的催化制品接触,持续足以降低所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平的时间。在一些实施例中,所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平降低至少40%。在一些实施例中,所述温度的范围为约 $150^\circ\text{C}$ 到约 $350^\circ\text{C}$ 。在一些实施例中,所述温度的范围为约 $450^\circ\text{C}$ 到约 $750^\circ\text{C}$ 。

[0019] 本公开的另一方面涉及一种用于处理废气流的排放处理系统,所述排放处理系统包括:发动机,所述发动机产生废气流;以及定位于所述发动机下游的与所述废气流流体连通的所公开的催化制品。在一些实施例中,所述排放处理系统进一步包括以下中的一种或多种:柴油氧化催化剂(DOC)、催化烟灰过滤器(CSF)、烟灰过滤器、选择性催化还原(SCR)催化剂、涂覆在过滤器上的SCR催化剂(SCRoF)、氨氧化( $\text{AMO}_x$ )催化剂、SCR/ $\text{AMO}_x$ 催化剂、稀 $\text{NO}_x$ 捕集器(LNT)和含氮还原剂喷射器。在一些实施例中,所公开的排放处理系统包括:(a)所述催化剂组合物定位于所述DOC下游和所述烟灰过滤器上游;或者(b)所述催化剂组合物定位于所述DOC和所述烟灰过滤器下游;或者(c)所述催化剂组合物定位于所述DOC和所述烟灰过滤器上游;或者(d)所述催化剂组合物定位于所述LNT下游;或者(e)所述催化剂组合物位于所述烟灰过滤器上;或者(f)所述催化剂组合物位于所述SCR催化剂或所述SCR/ $\text{AMO}_x$ 催化剂上。

[0020] 本公开的另一方面涉及一种制备催化剂组合物的方法,所述方法包括:将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $\text{H}^+$ 形式、 $\text{NH}_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同,以及

在至少约650℃的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。在一些实施例中,所述第二沸石基本上不含过渡金属。

[0021] 本公开包含但不限于以下实施例:

[0022] 实施例1:一种新鲜催化剂组合物,其包括:第一沸石和第二沸石,其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构;其中所述第二沸石的至少一部分呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $H^+$ 形式、 $NH_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合;其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;并且其中所述催化剂组合物未经受过高于650℃的温度。

[0023] 实施例2:一种催化剂组合物,其通过包括以下的方法制备:将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $H^+$ 形式、 $NH_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;以及在至少约650℃的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。

[0024] 实施例3:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第二沸石采用所述 $H^+$ 形式。

[0025] 实施例4:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第二沸石基本上不含过渡金属。

[0026] 实施例5:一种催化剂组合物,其包括:具有第一骨架结构的第一沸石和具有第二骨架结构的第二沸石,其中所述第一沸石包括具有第一促进剂金属含量的促进剂金属,并且所述第二沸石包括具有第二促进剂金属含量的促进剂金属;其中所述第一促进剂金属含量高于所述第二促进剂金属含量;并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同。

[0027] 实施例6:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述促进剂金属选自Cu、Co、Ni、La、Mn、Fe、V、Ag、Ce、Nd、Mo、Hf、Y、W和其组合。

[0028] 实施例7:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述促进剂金属是铜(Cu),并且以金属氧化物计算,所述第二促进剂金属含量为所述催化剂组合物中的总Cu含量的约0.1wt.%到约25wt.%。

[0029] 实施例8:根据实施例5或6所述的催化剂组合物,其中所述促进剂金属是铁(Fe),并且以金属氧化物计算,所述第二沸石包括约0.01重量%到约10重量%的量的Fe。

[0030] 实施例9:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中按所述催化剂组合物的总重量计,所述第二沸石以约0.1重量%到约50重量%的量存在。

[0031] 实施例10:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中按所述催化剂组合物的总重量计,所述第二沸石以约5重量%到约20重量%的量存在。

[0032] 实施例11:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一沸石和所述第二沸石独立地选自铝硅酸盐沸石、硼硅酸盐沸石、镓硅酸盐沸石、SAPO沸石、AlPO沸石、MeAPSO沸石和MeAPO沸石。

[0033] 实施例12:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一沸石为铝硅酸盐。

[0034] 实施例13:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一骨架结构和所述第二骨架结构独立地选自AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、BEA、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、



FAU、FER、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MOR、MWF、MFI、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI。

[0035] 实施例14:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第一骨架结构为CHA或AEI。

[0036] 实施例15:根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物,其中所述第二骨架结构选自FAU、MOR、MFI、BEA和FER。

[0037] 实施例16:一种催化制品,其包括具有用于气流的多个通道的基底和安置在所述基底上的根据前述实施例中任一项所述的催化剂组合物。

[0038] 实施例17:根据前述实施例所述的催化制品,其中所述基底是壁流式过滤器或流通式基底。

[0039] 实施例18:根据前述实施例中任一项所述的催化制品,其中所述催化剂组合物在所述基底上的负载量为至少约 $0.1\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0040] 实施例19:一种用于降低废气中的 $\text{NO}_x$ 水平的方法,所述方法包括在足以降低所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平的温度下使所述废气与根据前述实施例中任一项所述的催化制品接触,持续足以降低所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平的时间。

[0041] 实施例20:根据前述实施例所述的方法,其中所述废气中的所述 $\text{NO}_x$ 水平降低至少40%。

[0042] 实施例21:根据前述实施例中任一项所述的方法,其中所述温度的范围为约 $150^\circ\text{C}$ 到约 $350^\circ\text{C}$ 。

[0043] 实施例22:根据前述实施例中任一项所述的方法,其中所述温度的范围为约 $450^\circ\text{C}$ 到约 $750^\circ\text{C}$ 。

[0044] 实施例23:一种用于处理废气流的排放处理系统,所述排放处理系统包括:发动机,所述发动机产生废气流;以及定位于所述发动机下游的与所述废气流流体连通的根据前述实施例中任一项所述的催化制品。

[0045] 实施例24:根据前述实施例所述的排放处理系统,其进一步包括以下中的一种或多种:柴油氧化催化剂(DOC)、催化烟灰过滤器(CSF)、烟灰过滤器、选择性催化还原(SCR)催化剂、涂覆在过滤器上的SCR催化剂(SCRoF)、氨氧化(AMOX)催化剂、SCR/AMOX催化剂、稀 $\text{NO}_x$ 捕集器(LNT)和含氮还原剂喷射器。

[0046] 实施例25:根据前述实施例中任一项所述的排放处理系统,其中:所述催化剂组合物定位于所述DOC下游和所述烟灰过滤器上游;或者所述催化剂组合物定位于所述DOC和所述烟灰过滤器下游;或者所述催化剂组合物定位于所述DOC和所述烟灰过滤器上游;或者所述催化剂组合物定位于所述LNT下游;或者所述催化剂组合物位于所述烟灰过滤器上;或者所述催化剂组合物位于所述SCR催化剂或所述SCR/AMOX催化剂上。

[0047] 实施例26:一种用于制备根据实施例1到15中任一项所述的催化剂组合物的方法,所述方法包括:将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $\text{H}^+$ 形式、 $\text{NH}_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;以及在至少约 $650^\circ\text{C}$ 的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。

[0048] 实施例27:一种制备催化剂组合物的方法,所述方法包括:将第一沸石与第二沸石混合以获得共混物,其中所述第一沸石包括促进剂金属并且具有第一骨架结构,其中所述第二沸石呈选自以下的形式并且具有第二骨架结构: $H^+$ 形式、 $NH_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同;以及在至少约650 $^{\circ}C$ 的温度下对所述共混物进行陈化或煅烧以获得所述催化剂组合物。

[0049] 实施例28:根据实施例26或27所述的方法,其中所述第二沸石基本上不含过渡金属。

[0050] 通过阅读以下详细描述以及下文简要描述的附图,本公开的这些和其它特征、方面和优点将变得显而易见。本发明包含上述实施例中的两个、三个、四个或更多个的任何组合以及本公开中所阐述的任何两个、三个、四个或更多个特征或元素的组合,不管此类特征或元素是否在本文的具体实施例描述中明确组合。本公开旨在整体地阅读,使得所公开的发明的任何可分离特征或要素在其各个方面和实施例的任一个中都应当被视为旨在是可以组合的,除非上下文另外明确指示。本发明的其它方面和优点将根据以下而变得显而易见。

#### 附图说明

[0051] 为了提供对本公开的实施例的理解,参考附图,其未必按比例绘制,并且其中附图标记是指本公开的示例性实施例的组件。附图仅为示例性的,并且不应当被解释为限制本公开。

[0052] 图1是蜂窝型基底的透视图,所述蜂窝型基底可以包括根据本公开的催化剂组合物(即,SCR催化剂洗涂层组合物);

[0053] 图2是相对于图1放大并且在其中基底是整体流通式基底的实施例中沿与图1的基底载体的端面平行的平面截取的局部横截面视图,所述图示出了图1所示的多个气流通道的放大视图;

[0054] 图3是相对于图1放大的部分的剖视图,其中图1中的蜂窝型基底表示壁流式过滤器基底整体;

[0055] 图4是具有部分重叠层的分区催化制品的实施例的横截面视图;

[0056] 图5是具有部分重叠层的分区催化制品的不同实施例的横截面视图;

[0057] 图6是没有重叠层的分区催化制品的实施例的横截面视图;

[0058] 图7是分层催化制品的实施例的横截面视图;

[0059] 图8是不同分层催化制品的实施例的横截面视图;

[0060] 图9示出了包括如本文所公开的SCR催化制品的排放处理系统的各个实施例的示意性描绘;

[0061] 图10是示出了测试样品1-8的累积 $NH_3$ 脱附的图;

[0062] 图11是示出了测试样品1-8的程序升温脱附(TPD)曲线的图;

[0063] 图12是测试样品1-8的 $NO_x$ 转化与 $NH_3$ 吸附之间的相关性的绘图;

[0064] 图13是示出了在测试样品1-8的动态 $NH_3$ 吸附-脱附期间 $NH_3$ 逃逸曲线的线形图;

[0065] 图14是示出了基于样品1-8的点火数据在200 $^{\circ}C$ 和600 $^{\circ}C$ 下的 $NO_x$ 转化率的条形图;

[0066] 图15是示出了点火测试期间在低温(230-240 $^{\circ}C$ )和高温(550-580 $^{\circ}C$ )下 $N_2O$ 形成的

条形图;并且

[0067] 图16是20ppm NH<sub>3</sub>逃逸时的NO<sub>x</sub>转化率对200℃下的NH<sub>3</sub>储存容量的绘图。

### 具体实施方式

[0068] 现在将参考本公开的示例性实施例在下文中更全面地描述本公开。描述这些示例性实施例是为了使得本公开将是详尽且完整的,并且将向本领域的技术人员充分传达本公开的范围。事实上,本公开可以以许多不同的形式体现并且不应被解释为受限于本文所阐述的实施例;相反,提供这些实施例是为了使得本公开将满足适用的法律要求。在说明书和所附权利要求中所用的单数形式“一个/种(a/an)”、“所述”,包含复数指示物,除非上下文另外清楚地指明。

[0069] 本公开总体上提供了催化剂组合物、催化制品和包括此类催化制品的催化剂体系,以及制备和使用此类催化剂组合物、催化制品和体系的方法。所公开的组合物特别适合于氮氧化物(NO<sub>x</sub>)的选择性催化还原(SCR),并且能够在操作温度的范围内保持足够的氨储存容量。本文所提供的SCR催化剂组合物包括具有不同骨架结构的两种沸石,其中所述两种沸石中的至少一种沸石含有促进剂金属(例如,铜)。具体地,可以通过将第一沸石与第二沸石混合并且使所述混合物水热陈化来制备此类催化剂组合物。混合物的第一沸石包括促进剂金属(例如,铜),所述促进剂金属例如通过常规的离子交换过程引入沸石中。混合物中的第二沸石未提供有意添加到其中的促进剂金属。在不旨在受理论约束的情况下,据认为在所得组合物的高温处理期间(例如,如通常与陈化过程和某些高温煅烧过程相关联),促进剂金属的最初与第一沸石相关联的至少一部分变为与第二沸石相关联。因此,在一些实施例中,最初仅与混合物中的第一沸石相关联的促进剂金属分布在经过此类高温处理后的第一沸石与第二沸石之间。在暴露于高温之后,促进剂金属在所述两种沸石类型之间的分布可以变化。在一些实施例中,在暴露于高温之后,第一沸石的促进剂金属量可以大于第一沸石的促进剂金属量。例如,在一些实施例中,在此类暴露之后,以金属氧化物计算,第二沸石可以含有催化剂组合物中的总促进剂金属含量(即,CuO)的高达25wt.%。在一些实施例中,在高温暴露之后,第二沸石的促进剂金属量可以大于第一沸石的促进剂金属量。

[0070] 令人惊讶的是,在一些实施例中,与具有呈单个骨架结构的金属促进型沸石的SCR催化剂组合物(例如,以金属促进型形式的仅包括第一沸石或第二沸石的比较组合物)相比,所公开的SCR催化剂组合物在高温暴露之后展现出更高的NO<sub>x</sub>转化率。事实上,已知某些沸石不能有效地承受典型的高温暴露,例如陈化条件(例如,在暴露于此类条件之后不能保持其结构完整性和/或催化活性)。因此,出乎意料的是,在一些实施例中,与仅含有被视为在此类条件下稳定的沸石骨架结构的对应组合物相比,包括此类沸石的催化剂组合物展现出增强的NO<sub>x</sub>转化特性。例如,在一些实施例中,与仅含有具有CHA骨架的沸石的比较组合物相比,含有如本文所公开的具有CHA骨架的第一沸石与具有通常被理解为在水热陈化条件下不稳定的骨架的第二沸石的组合物在高温暴露之后令人惊讶地展现出更高的NO<sub>x</sub>转化率。

[0071] 与具有呈单个骨架结构的金属促进型沸石的SCR催化剂组合物(例如,以金属促进型形式的仅包括第一沸石或第二沸石的比较组合物)相比,本文所公开的SCR催化剂组合物在高温暴露之后还展现出更高的氨储存容量。在高温暴露之后,所公开的SCR催化剂组合物

的氨储存容量在低反应温度例如200℃下与其NO<sub>x</sub>转化率成线性比例。因此,与仅含有被理解为在陈化之后稳定的沸石骨架结构(例如,包含但不限于CHA骨架)的对应组合物相比,展现出高NO<sub>x</sub>转化率的所公开的SCR催化剂组合物还展现出高氨储存容量。例如,在一些实施例中,与仅含有具有CHA骨架的沸石的比较组合物相比,所公开的组合物,例如含有具有CHA骨架的第一沸石与具有通常被理解为在水热陈化条件下不稳定的骨架的第二沸石的组合物在高温暴露之后令人惊讶地展现出更高的氨储存容量。此类催化剂组合物、制品、系统和其制备和使用方法将在下文中更全面地描述。

[0072] 如本文所用,术语“选择性催化还原”(SCR)是指使用含氮还原剂(例如,氨、尿素等)将氮氧化物还原成双氮(N<sub>2</sub>)的催化过程。

[0073] 如本文所用,术语“催化剂”或“催化剂组合物”是指促进反应的材料。

[0074] 如本文所用,术语“上游”和“下游”是指根据发动机废气流从发动机流向尾管的相对方向,其中发动机在上游位置,并且尾管和任何污染减轻制品(如过滤器和催化剂)在发动机下游。

[0075] 如本文所用,术语“流”广义地指可能含有固体或液体微粒物质的流动气体的任何组合。术语“气流”或“废气流”意指气态成分流(如稀燃发动机的排气),其可含有夹带的非气态组分,如液滴、固体微粒等。稀燃发动机的废气流通常进一步包括燃烧产物(CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O)、不完全燃烧的产物(CO和碳氢化合物)、氮氧化物(NO和NO<sub>2</sub>)、可燃和/或含碳微粒物质(烟灰)以及未反应的氧气(O<sub>2</sub>)和氮气(N<sub>2</sub>)。

[0076] 如本文所用,术语“基底”是指通常为含有其上含有催化组合物的多个颗粒的洗涂层的形式在其上放置有催化剂组合物的整体材料。洗涂层是通过在液体媒剂中制备含有某种固体含量(例如,10-50重量%)的颗粒的浆料,然后将浆料涂覆到基底上并且干燥以提供洗涂层来形成。

[0077] 如本文所用,术语“洗涂层”在本领域中的通常含义为施涂到基底材料(如蜂窝型载体构件)上的催化材料或其它材料的薄的粘附涂层,所述薄的粘附涂层足够多孔以允许所处理的气流通过。

[0078] 如本文所用,术语“催化制品”是指用于促进期望反应的要素。例如,催化制品可以包括在基底上的含有催化组合物的洗涂层。催化制品可以是“新鲜的”,这意味着其是新的并且未长时间段暴露于任何过热(例如,>500℃)或热应力。“新鲜”还可能意指催化剂是最近制备的并且未暴露于任何废气中。同样,“陈化”的催化制品不是新的并且已经长时间段(即,大于2小时)暴露于废气和高温(即大于500℃)下。

[0079] 术语“减少”意指量的减少,并且“减少”意指通过任何方式引起的量的减少。

[0080] 术语“促进剂金属”是指一种或多种添加到分子筛中的金属,例如使用离子交换过程的沸石;也就是说,促进剂金属与例如定位于分子筛孔内的氢或铵或钠离子进行交换。与不含促进剂金属的分子筛相比,将促进剂金属添加到分子筛中以增强分子筛的催化活性。促进剂金属积极参与促进化学反应,例如铜参与氮氧化物的转化,并且因此通常被称为活性金属。促进剂金属可以通过液相交换过程交换到沸石中,其中可溶性金属离子与和沸石缔合的质子或铵离子或钠离子交换。所述交换也可以通过固态方法进行,其中促进剂金属氧化物或金属盐固体颗粒与沸石粉末混合,并在可能含有或不含有蒸汽的特定温度和气体环境下进行处理。交换过程还可以通过浆料制备期间的原位过程来完成,其中细金属氧化

物颗粒在适合于固-液相互作用的条件下被悬浮在沸石浆料中。

[0081] 催化剂组合物

[0082] 本文所公开的催化剂组合物通常包括分子筛,并且具体地包括两种或多种具有不同骨架结构的分子筛。术语“分子筛”通常是指如沸石和其它骨架材料(例如,同晶取代的材料)等骨架材料。分子筛是通常含有四面体型位点并且具有基本上均匀的孔分布的基于氧离子的广泛三维网络的材料,所述材料的平均孔径不大于  $20 \text{ \AA}$ 。孔径由环大小限定。根据一个或多个实施例,应当理解的是,通过按照分子筛的骨架类型定义分子筛,所述分子筛旨在包含任何和所有沸石或同型骨架材料,如SAPO、AlPO和MeAPO、Ge硅酸盐、全二氧化硅和具有相同骨架类型的类似材料。

[0083] 通常,分子筛被定义为具有由角共享的 $\text{TO}_4$ 四面体构成的开放3维骨架结构的铝硅酸盐,其中T是Al或Si,或者任选地是P。平衡阴离子骨架的电荷的阳离子与骨架氧松散地缔合,并且剩余的孔体积填充有水分子。非骨架阳离子通常是可交换的,并且水分子是可去除的。

[0084] 在更具体的实施例中,提及铝硅酸盐沸石骨架类型将材料限制为不包含磷或骨架中取代的其它金属的分子筛。然而,清楚地,如本文所用,“铝硅酸盐”不包含磷酸铝盐材料,如SAPO、AlPO、MeAPSO和MeAPO材料,并且更宽泛的术语“沸石”旨在包含铝硅酸盐和铝磷酸盐。术语“磷酸铝”是指分子筛的另一个具体实例,包含铝原子和磷酸盐原子。

[0085] 在一个或多个实施例中,分子筛选自铝硅酸盐组合物、硼硅酸盐组合物、镓硅酸盐组合物、MeAPSO组合物和MeAPO组合物。这些组合物包含但不限于SSZ-13、SSZ-62、天然菱沸石、沸石K-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、ZYT-6、CuSAPO-34、CuSAPO-44、Ti-SAPO-34和CuSAPO-47。

[0086] 在一个或多个实施例中,本文所指的分子筛包括由常见氧原子连接的 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 四面体,以形成三维网络。在其它实施例中,分子筛包括 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$ 四面体。可以主要根据由 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4$ 或 $\text{SiO}_4/\text{AlO}_4/\text{PO}_4$ 四面体的刚性网络形成的空隙的几何形状来区分分子筛。相对于形成入口开口的原子,空隙的入口是由6个环原子、8个环原子、10个环原子或12个环原子形成的。在一个或多个实施例中,分子筛包括不大于12(包含6、8、10和12)的环大小。

[0087] 在一个或多个实施例中,分子筛包括8环小孔铝硅酸盐沸石。如本文所用,术语“小孔”是指小于约5埃例如大约3.8埃的孔开口。例如,CHA结构是具有8环孔开口和双六环二级构造单元并且具有由双六环构造单元通过4环连接产生的笼状结构的“8环”沸石。在一个或多个实施例中,分子筛是最大环尺寸为八个四面体原子的小孔分子筛。

[0088] 本文所公开的催化剂组合物包括两种或多种具有不同骨架结构的沸石。如本文所用,术语“沸石”是指分子筛的具体实例,包含硅原子和铝原子。沸石是具有相当均匀孔径的结晶材料,根据沸石的类型和沸石晶格中包含的阳离子的类型和量,其直径范围为约3到10埃。

[0089] 一种根据本公开的催化剂组合物的示例性实施例包括第一沸石和第二沸石,其中所述第一沸石具有第一骨架结构,并且所述第二沸石具有第二骨架结构,并且其中所述第一骨架结构与所述第二骨架结构不同。催化剂组合物中的第一沸石和第二沸石的量(即,重量)可以变化。在一些实施例中,第一沸石的量高于第二沸石的量。在一些实施例中,第二沸石的量高于第一沸石的量。在一些实施例中,第一沸石的量与第二沸石的量相同。在一些实

施例中,第一沸石和第二沸石以一定量存在,使得第一沸石:第二沸石的重量比的范围为:约1:10到约20:1、约1:1到约20:1、约1:1到约19:1、约1:1到约18:1、约1:1到约17:1、约1:1到约16:1、约1:1到约15:1、约1:1到约14:1、约1:1到约13:1、约1:1到约12:1、约1:1到约11:1、约1:1到约10:1、约1:1到约9:1、约1:1到约8:1、约1:1到约7:1、约1:1到约6:1、约1:1到约5:1、约1:1到约4:1、约1:1到约3:1,或约1:1到约2:1。

[0090] 铝硅酸盐沸石通常包括包含二氧化硅(Si)和氧化铝(Al)的骨架结构,其中骨架内的二氧化硅与氧化铝摩尔比(SAR)可以在广泛范围内变化,但通常为2或更大。在一些实施例中,第一沸石和第二沸石独立地具有范围在约2到约300的SAR,所述范围包含约5到约250、约5到约200、约5到约100以及约5到约50。在一些实施例中,第一沸石与第二沸石的SAR范围独立地为约10到约200、约10到约100、约10到约75、约10到约60和约10到约50、约15到约100、约15到约75、约15到约60和约15到约50、约20到约100、约20到约75、约20到约60以及约20到约50。在一些实施例中,第一沸石的SAR和第二沸石的SAR相同。在一些实施例中,第一沸石的SAR和第二沸石的SAR不同。

[0091] 通常通过沸石的骨架拓扑来标识沸石。例如,第一沸石(即,第一骨架)和第二沸石(即,第二骨架)的骨架结构类型可以独立地选自以下骨架类型: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、AVL、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、EEI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IFY、IHW、IRN、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、MWF、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NPT、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、SFW、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON或其组合。在一些实施例中,第一沸石和第二沸石的骨架独立地选自AEI、AFT、AFV、AFX、AVL、CHA、DDR、EAB、EEI、ERI、IFY、IRN、KFI、LEV、LTA、LTN、MER、MWF、NPT、PAU、RHO、RTE、RTH、SAS、SAT、SAV、SFW、TSC和UFI。在一些实施例中,第一骨架是CHA,并且第二骨架选自FAU、MOR、MFI、BEA和FER。

[0092] 所公开的沸石通常以碱金属形式制备,其中“碱金属形式”是指具有驻留在沸石离子交换位点内的碱金属离子的沸石。碱金属形式的沸石与如 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$ 或碱土金属离子等可交换阳离子的离子交换在沸石骨架结构内引入可交换离子,从而改变了沸石的形式。例如,碱金属形式的沸石与 $\text{NH}_4^+$ 离子的离子交换得到了 $\text{NH}_4^+$ 形式的沸石。制备以供用于本文所公开的催化剂组合物的沸石可以采用 $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、碱金属形式、碱土金属形式或其组合。在一些实施例中,本文所公开的催化剂组合物包括至少一种部分或全部采用 $\text{H}^+$ 形式的沸石。

[0093] 在某些实施例中,本文所描述的催化剂组合物包括至少一种促进剂沸石。如本文所用,与包括沸石中可能固有的杂质的沸石相反,“促进型”是指包括有意添加的一种或多种促进剂金属的沸石。

[0094] 在一些实施例中,所公开的沸石用选自由以下组成的组的促进剂金属促进:碱金属、碱土金属、IIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIB族、VIIIB族、IB族和IIB族中的过渡金属、

IIIA族元素、IVA族元素、镧系元素、铜系元素和其组合。在一些实施例中,可以用于制备所公开的催化剂组合物的促进型沸石的另外的促进剂金属包含但不限于铜(Cu)、钴(Co)、镍(Ni)、镧(La)、锰(Mn)、铁(Fe)、钒(V)、银(Ag)、铈(Ce)、钕(Nd)、镨(Pr)、钛(Ti)、铬(Cr)、锌(Zn)、锡(Sn)、铌(Nb)、钼(Mo)、铪(Hf)、钇(Y)、钨(W)和及其组合。在一些实施例中,第一沸石的促进剂金属是Cu。如本文将详述的,在一些实施例中,本文中第二沸石还可以包含促进剂金属,所述促进剂金属与第一沸石的促进剂金属相同或不同。在一个或多个实施例中,按对应经煅烧沸石(包含促进剂金属)的总重量计并且在无挥发性的前提下,金属氧化物计算,所公开的催化剂组合物中的至少一种金属促进型沸石的促进剂金属含量独立地为约0.01wt.%到约15wt.%、约0.1wt.%到约10wt.%或约0.1wt.%到约5wt.%。在一些实施例中,所述促进剂金属是铜或铁。

[0095] 如本文所公开的,铜参与氮氧化物的转化,并且因此在一些实施例中可以是用于交换到沸石中的特别有用的金属。因此,在特定实施例中,提供了一种催化剂组合物,其包括用铜(例如Cu-CHA)促进的例如作为所公开组合物中的第一种沸石的沸石。然而,本公开并不旨在限制于此,并且本文中还包括了包括具有其它促进剂金属的其它沸石的催化剂组合物。

[0096] 在一些实施例中,第一沸石包括促进剂金属,并且第二沸石呈选自以下的形式: $H^+$ 形式、 $NH_4^+$ 形式、碱金属形式、碱土金属形式和其组合。在一些实施例中,第二沸石呈 $H^+$ 形式,并且在一些此类实施例中可以基本上不含金属,例如过渡金属。在一些实施例中,第二沸石基本上不含促进剂金属。如本文所用,术语“基本上不含过渡金属”或“基本上不含促进剂金属”意味着不存在有意添加到第二沸石中的另外的金属,例如过渡金属或促进剂金属,并且在一些实施例中,当第二沸石掺入到催化剂组合物内时(即,在陈化或煅烧之前),按重量计,第二沸石中存在少于约0.01wt.%的任何另外的金属,例如过渡金属或促进剂金属。在一些实施例中,“基本上不含”过渡金属或促进剂金属包含“不含”过渡金属或促进剂金属。如本文进一步详细描述,在未经受过高温处理/暴露的催化剂组合物的上下文中,此类实施例是相关的,如常见地与例如陈化和某些煅烧过程相关联。如本文所参考,在此类高温暴露期间,沸石之间可能存在某种金属(例如,促进剂金属)的重新分布,并且如此,在一些实施例中,第二沸石在此类煅烧和/或陈化之后可能不再表征为“基本上不含”过渡金属或促进剂金属。

[0097] 如本文所参考,促进剂金属通常不是有意添加到第二沸石中,而是被认为是在高温下,例如在催化剂组合物的煅烧和/或陈化期间引入到第二沸石中的。在不旨在受理论约束的情况下,据认为在暴露于此类条件时,最初与第一沸石缔合的一些促进剂金属迁移(例如,在煅烧和/或陈化过程期间或在使用期间)到第二沸石。例如,催化剂组合物可能发生活性Cu位点的转移,其中第一沸石用铜促进,并且第二沸石(例如,呈 $H^+$ 形式)不含不含促进剂金属。在此类条件下,第一沸石(例如,采用浓缩的活性Cu位点和Cu簇的形式)中存在的Cu至少部分转移到第二沸石(其基本上不含促进剂金属),从而降低了第一沸石中Cu的浓度,并且增加了整个催化剂组合物中经过交换的Cu位点的数量。

[0098] 在暴露于这些条件之后,每种沸石的促进剂金属含量可以变化。在一些实施例中,大部分促进剂金属与暴露于所参考条件之后的第一沸石保持缔合。在其它实施例中,暴露于这些条件导致促进剂金属的最初与第一沸石缔合的一半以上转移到第二沸石。在一些实

施例中,促进剂金属含量分布在两种沸石之间,以获得以下与第一种沸石缔合的金属和与第二种沸石缔合的金属的最终重量比:约0.1:10到约20:0.1、约20:1到约1:1、约19:1到约1:1、约18:1到约1:1、约17:1到约1:1、约16:1到约1:1、约15:1到约1:1、约14:1到约1:1、约13:1到约1:1、约12:1到约1:1、11:1到约1:1、10:1到约1:1、约9:1到约1:1、约8:1到约1:1、约7:1到约1:1、约6:1到约1:1、约5:1到约1:1、约4:1到约1:1、约3:1到约1:1、约2:1到约1:1、约1:2到约1:1、约1:3到约1:1、约1:4到约1:1、约1:5到约1:1、约1:6到约1:1、约1:7到约1:1、约1:8到约1:1、约1:9到约1:1或约1:10到约1:1。

[0099] 在一些实施例中,以金属氧化物计算,第一促进剂金属含量为催化剂组合物中的总促进剂金属含量的约0.1wt.%到约50wt.%、约0.1wt.%到约40wt.%,约0.1wt.%到约30wt.%,约0.1wt.%到约20wt.%,或约0.1wt.%到约10wt.%(或至少0.1wt.%、至少10wt.%、至少20wt.%、至少30wt.%、至少40wt.%,上边界为50wt.%)。在一些实施例中,以金属氧化物计算,第二促进剂金属含量为催化剂组合物中的总促进剂金属含量的约0.1wt.%到约50wt.%、约0.1wt.%到约40wt.%,约0.1wt.%到约30wt.%,约0.1wt.%到约20wt.%,约0.1wt.%到约25wt.%或约0.1wt.%到约10wt.%(或至少0.1wt.%、至少10wt.%、至少20wt.%、至少30wt.%、至少40wt.%,上边界为50wt.%)。在一些实施例中,所述促进剂金属是铜或铁。

[0100] 在一些实施例中,本文所描述的催化剂组合物提供了有效的氨储存容量。通常,SCR催化剂组合物能够储存氨,氨通常被引入废气流中以在适合的操作温度下促进NO<sub>x</sub>转化。当NO<sub>x</sub>转化的催化活性很低时,SCR催化剂组合物通常在低操作温度(例如,低于250℃)下储存氨,并且当NO<sub>x</sub>转化的催化活性很高时,SCR催化剂组合物在较高操作温度(例如,高于3000℃)下释放氨。可以储存在SCR催化剂组合物内的氨的量(即,氨储存容量)可以变化并且通常取决于组合物中存在的一种或多种沸石以及所述一种或多种沸石(例如,在长时间段暴露于高温之后)的化学稳定性和结构稳定性。具有高氨储存容量的SCR催化剂组合物是沸石中高浓度交换金属离子的结果,并且通常被发现在低温下具有很高的NO<sub>x</sub>转化率。

[0101] 与包括具有单个骨架的金属促进型沸石的SCR催化剂组合物相比,本文公开的SCR催化剂组合物在高温处理/暴露之后展现出更高的氨储存容量,并且因此具有更高的NO<sub>x</sub>转化活性。如上文关于NO<sub>x</sub>转化活性所参考的,出乎意料的是,与具有仅包括被理解为在此类温度下稳定的沸石的相当组合物的催化剂相比,包括沸石骨架的通常不耐受高温(例如,与水热陈化条件相关联的那些温度)的组合物展现出增强的氨储存容量。

#### [0102] 基底

[0103] 本公开的催化制品的基底可以由通常用于制备汽车催化剂的任何材料构成并且将通常包括金属蜂窝型结构或陶瓷蜂窝型结构。基底通常提供多个壁表面,在所述多个壁表面上施涂和粘附包括本文公开的催化剂组合物的洗涂层组合物,从而充当一种或多种催化剂组合物的载体。

[0104] 示例性金属基底包含耐热金属和金属合金,如钛和不锈钢以及其中铁是实质组分或主要组分的其它合金。这样的合金可以包含镍、铬和/或铝中的一种或多种,并且这些金属的总量可以有利地占合金的至少15wt.%,例如10-25wt.%铬、3-8wt.%铝和至多20wt.%镍。合金还可以含有少量或痕量的一种或多种其它金属,如锰、铜、钒、钛等。金属基底的表面可以在高温(例如,1000℃或更高)下被氧化以在基底的表面上形成氧化铝层,从



而提高合金的耐蚀性并且促进洗涂层与金属表面的粘附。用于构造基底的陶瓷材料可以包含任何适合的难熔材料,例如,堇青石、莫来石、堇青石- $\alpha$ 氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、硅酸镁、锆石、透锂长石、 $\alpha$ 氧化铝、铝硅酸盐等。如钛酸铝、碳化硅和氮化硅等其它陶瓷材料还用于壁流式过滤器基底。

[0105] 可以采用任何适合的基底,如具有从基底的入口延伸到出口面使得通道打开以使流体流动的多个精细的平行气流通道的整体流通式基底。从入口到出口基本上是直线路径的通道由壁限定,所述壁上涂覆有作为洗涂层的催化材料,使得流过通道的气体接触催化材料。整体基底的流动通道是薄壁沟道,所述薄壁沟道可以呈任何适合的横截面形状,如梯形、矩形、正方形、正弦曲线形、六边形、椭圆形、圆形等。此类结构可以含有每平方英寸横截面约60个到约1200个或更多的气体入口开口(即,“单元格”(cpsi),更通常地为约300到600cpsi。流通式基底的壁厚可以变化,其中典型范围介于0.002与0.1英寸之间。代表性的可商购获得的流通式基底是具有400cpsi和6密耳壁厚或具有600cpsi和4密耳壁厚的堇青石基底。然而,应当理解的是,本公开不限于特定基底类型、材料或几何形状。

[0106] 在替代性实施例中,基底可以是壁流式基底,其中在基底主体的一端处用无孔堵塞阻塞每个通道,其中在相对的端面处阻塞交替通道。这需要气体流过壁流式基底的多孔壁以到达出口。这样的整体式基底可包含高达约700或更高的cpsi,例如约100至400cpsi,并且更典型地为约200至约300cpsi。单元格的横截面形状可以如上所述那样发生变化。壁流式基底的壁厚通常介于0.002与0.1英寸之间。代表性的可商购获得的基底由多孔堇青石构成,所述基底的实例为200cpsi并且壁厚为10密耳或300cpsi并且壁厚为8密耳,并且壁孔隙率度介于45-65%之间。要注意,在基底是壁流式基底的情况下,催化剂组合物除了安置在壁的表面上之外还可以渗透到多孔壁的孔结构中(即,部分地或完全地使孔开口闭塞)。

[0107] 图1和2展示了呈涂覆有如本文所描述的洗涂层组合物的流通式基底形式的示例性基底2。参考图1,示例性基底2具有圆柱形形状和圆柱形外表面4、上游端面6和对应的下游端面8,下游端面与上游端面6相同。基底2具有形成在其中的多个平行的细气体流动通道10。如图2所示,流动通道10由壁12形成,并且从上游端面6延伸到下游端面8延伸穿过基底2,通道10畅通无阻,以允许流体(例如气流)经由其气流通道10纵向地穿过基底2流动。如在图2中更容易看到的,壁12的尺寸和构造使得气体流动通道10具有基本规则的多边形形状。如图所示,如果需要,涂层组合物可以多层、不同的层施加。在所展示的实施例中,洗涂层由粘附到基底构件的壁12的离散底部洗涂层14和涂覆在底部洗涂层14之上的第二离散顶部洗涂层16组成。本公开可以用一个或多个(例如,2个、3个或4个)洗涂层来实践并且不限于所展示的两层实施例。

[0108] 例如,在一个实施例中,催化制品包括具有多层的催化材料,其中每层具有不同的催化剂组合物。例如,底层(例如,图2的层14)可以包括 $AMO_x$ 催化剂组合物(例如,安置在载体材料上的PGM组分,如铂),并且顶层(例如,图2的层16)可以包括本公开的含沸石的催化剂组合物。在其它实施例中,催化制品包括具有多层的催化材料,其中每层具有相同催化剂组合物的一种或多种不同的催化剂组分。例如,在一些实施例中,底层(例如,图2的层14)包括第一沸石,并且顶层(例如,图2的层16)包括所公开的催化剂组合物的第二沸石。在一些实施例中,底层(例如,图2的层14)包括第二沸石,并且顶层(例如,图2的层16)包括第一沸石。

[0109] 在一些实施例中,一层可以包括一种沸石的全部和另一种沸石的一部分,并且一层包括所述沸石的剩余部分。在一些实施例中,例如,底层(例如,图2的层14)包括第一沸石的第一部分,并且顶层(例如,图2的层16)包括第二沸石以及第一沸石的第二部分。在一些实施例中,底层(例如,图2的层14)包括第二沸石和第一沸石的第一部分,并且顶层(例如,图2的层16)包括第一沸石的第二部分。

[0110] 图3展示了呈涂覆有如本文所描述的洗涂层组合物的壁流式过滤器基底形式的示例性基底2。如图3所示,示例性基底2具有多个通道52。通道被过滤器基底的内壁53管状地包围。基底具有入口端54和出口端56。交替的通道在入口端用入口塞子58塞住,并且在出口端用出口塞子60塞住,以在入口54和出口56处形成相对的棋盘图案。气流62通过未堵塞的通道入口64进入,被出口塞60阻止,并通过通道壁53(其是多孔的)扩散到出口侧66。气体由于入口塞子58不能返回壁的入口侧。本公开中所使用的多孔壁流式过滤器被催化,因为所述基底的壁上具有或其中含有一种或多种催化材料。催化材料可以单独存在于基底壁的入口侧、单独存在于出口侧或存在于入口侧和出口侧两者。本公开包含在壁内以及在基底的入口壁和/或出口壁上使用一层或多层催化材料。

[0111] 在一些实施例中,基底可以以轴向分区配置用两种单独的洗涂层浆料涂覆至少两次。例如,同一基底可以用一种洗涂层浆料涂覆一次并且用另一种浆料涂覆第二次,其中每个洗涂层是不同的。在一些实施例中,所述两个单独的洗涂层可以含有单独的催化剂组合(即,第一催化剂组合物和第二催化剂组合物)或同一催化剂组合物的催化剂组分。例如,在一些实施例中,第一催化剂组合物包括本公开的催化剂组合物,并且第二催化剂组合物包括 $AMOX$ 催化剂组合物(例如,安置在载体材料上的PGM组分,如铂组分)。在另一个实例中,所公开的催化剂组合物的第一沸石包含在一个涂层中,并且所公开的催化剂组合物的第二沸石包含在另一个涂层中。在一个实施例中,首先可以从过滤器入口端涂覆一种催化剂组分,并且然后可以从过滤器出口端涂覆另一种催化剂组分。在又一个实施例中,首先可以从过滤器出口端涂覆一种催化剂组分,并且然后可以从过滤器入口端涂覆另一种催化剂组分。

[0112] 图4-8中示出了涂覆有洗涂层(如上述洗涂层)的示例性分区基底,其中第一洗涂层位于洗涂层覆盖率小于过滤器长度的95%的入口端上,并且第二洗涂层位于洗涂层覆盖率小于过滤器长度的95%的出口端上。例如,参考图4,具有入口端25、出口端27和在入口端25与出口端27之间延伸的轴向长度的基底22含有两个分离的洗涂层区。将第一洗涂层区24和第二洗涂层区26施涂到基底22上。第一洗涂层区24从入口端25延伸并且包括第一催化剂组合物或第一催化剂组分,并且第二洗涂层区26从出口端27延伸并且包括第二催化剂组合物或第二催化剂组分。在一些实施例中,第一洗涂层区24包括第二催化剂组合物或第二催化剂组分,并且第二洗涂层区26包括第一催化剂组合物或第一催化剂组分。具体实施例的第一洗涂层区24从基底22的前端或入口端25延伸穿过基底22的长度范围为约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。第二洗涂层区26从基底的出口端27的后部延伸的长度为基底22的总轴向长度的约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。在图4所示的实施例中,第二洗涂层区26与第一洗涂层区24至少部分地重叠。

[0113] 在另一个实施例中,如图5所示,第一洗涂层区24从入口端25朝向出口端27延伸。

第二洗涂层区26定位于第一洗涂层区24附近和下游。第一洗涂层区24可以与第二洗涂层区26至少部分地重叠。在一个实施例中,第一洗涂层区24包括第一催化剂组合物或第一催化剂组分,并且第二洗涂层区26包括第二催化剂组合物或第二催化剂组分。在一些实施例中,第一洗涂层区24包括第二催化剂组合物或第二催化剂组分,并且第二洗涂层区26包括第一催化剂组合物或第一催化剂组分。具体实施例的第一洗涂层区24从基底的前端或入口端25延伸穿过基底22的长度范围为约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。第二洗涂层区26从基底22的出口端27的后部延伸的长度为基底22的总轴向长度的约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。

[0114] 在另一个实施例中,参考图6,可以在两个单独的区中用两种类型的洗涂层浆料对同一基底进行涂覆,其中包含第一催化剂组合物或第一催化剂组分的洗涂层的第一洗涂层区24和包含第二催化剂组合物或第二催化剂组分的洗涂层的第二洗涂层区26沿基底22的长度并排定位,其中不存在所述区的重叠。在一些实施例中,第一洗涂层区24包括第二催化剂组合物或第二催化剂组分,并且第二洗涂层区26包括第一催化剂组合物或第一催化剂组分。具体实施例的第一洗涂层区24从基底22的前端或入口端25延伸穿过基底22的长度范围为约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。第二洗涂层26从基底22的出口端27的后部延伸的长度为基底22的总轴向长度的约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。

[0115] 在另一个实施例中,如图7所示,基底22可以涂覆有第一洗涂层区24和第二洗涂层区26,所述第一洗涂层区从基底22的前端或入口端25延伸到基底22的后端或出口端27,所述第二洗涂层区涂覆在第一洗涂层区24之上,靠近基底22的前端或入口端25并且仅延伸跨过基底22的部分长度(也就是说,在到达基底22的后端或出口端27之前终止)。在具体实施例中,第二洗涂层区26从基底22的入口端25的前端延伸的长度为基底22的总轴向长度的约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。

[0116] 在另一个实施例中,如图8所示,基底22可以涂覆有第一洗涂层区24,所述第一洗涂层区靠近基底22的后端或出口端25并且仅沿基底22的长度部分延伸(也就是说,在到达基底22的前端或入口端25之前终止)。基底22可以涂覆有第二洗涂层区26。如图8所示,第二洗涂层区26从基底22的前端或入口端25延伸到基底22的后端或出口端27(并且因此完全涂覆在第一洗涂层区26之上)。在具体实施例中,第一洗涂层区24从基底22的出口端27的后部延伸的长度为基底22的总轴向长度的约5%到约95%、约5%到约75%、约5%到约50%或约10%到约35%。

[0117] 在描述组合物的洗涂层或催化金属组分或其它组分的量时,使用每单位体积催化剂基底的组分的重量单位是方便的。因此,本文使用单位克每立方英寸(“g/in<sup>3</sup>”)和克每立方英尺(“g/ft<sup>3</sup>”)来意指每体积基底(包含基底的空隙空间的体积)的组分重量。有时也使用其它每体积重量单位,如g/L。本公开的催化剂组合物在基底上的总负载量通常为约0.1到约6g/in<sup>3</sup>,更通常地为约1到约5g/in<sup>3</sup>或者约1到约3g/in<sup>3</sup>。第一(金属促进型)沸石在基底上的总负载量通常为约0.1到约6g/in<sup>3</sup>,或者更通常地为约1到约3g/in<sup>3</sup>。第一沸石在基底上的总负载量通常为约0.05到约1g/in<sup>3</sup>。要注意,这些每单位体积重量通常通过在使用催化剂洗涂层组合物处理之前和之后称重基底来计算,并且由于处理工艺涉及在高温下干燥并煅烧基底,因此这些重量表示基本上无溶剂的催化剂涂层,因为已经去除了洗涂层浆料的基

本上所有的水。

#### [0118] 制备催化剂组合物的方法

[0119] 如上所述,制备本文所公开的催化剂组合物以便最初包括第一(金属促进型)沸石和第二(非金属促进型)沸石(即,基本上不含促进剂金属的沸石)。沸石通常以碱金属形式、 $H^+$ 形式或 $NH_4^+$ 形式提供。为了提供第二(非金属促进型)沸石,在一些实施例中,不进行另外的处理(即,第二种沸石不经化学修饰直接掺入到催化剂组合物中)。根据形式,可以在掺入之前对沸石进行进一步修饰。例如,碱金属形式的沸石可以与溶液中的 $NH_4^+$ 离子交换,以得到 $NH_4^+$ 形式的沸石。类似地, $H^+$ 或 $NH_4^+$ 形式的沸石可以与碱金属离子交换,以得到碱金属形式的沸石。

[0120] 为了提供第一(金属促进型沸石),在一些实施例中,通常使呈碱形式的沸石与一种或多种金属(例如,铜)进行离子交换。离子交换过程通常包括使驻留在多孔载体中的离子与所关注的外部质子离子或金属离子交换。例如,用驻留在孔中的钠离子制备的沸石可以与不同的离子交换以形成经过离子交换的沸石。这是通过在含有期望促进剂金属的溶液(即,金属前体溶液)中制备沸石浆料来实现的。通常利用水溶性化合物或金属前体络合物的水性溶液,如金属前体的金属盐(例如,磷酸盐、硝酸盐或醋酸盐),具体实例包含硝酸铜(II)、醋酸铜(II)、硝酸铁(II)、醋酸铁(III)和其组合。用于浸渍沸石的金属前体的浓度范围相对于经过金属离子交换的沸石重量可以为约0.1wt.%到约50wt.%。在此过程期间,可以任选地施加热。促进剂金属离子可以扩散到沸石的孔中并且与驻留离子(即,钠)进行交换以形成经过金属离子交换的沸石。例如,由铜盐制成的铜金属前体溶液可以用于将铜离子交换成微粒形式的沸石。

[0121] 沸石通常干燥到足以吸附基本上所有溶液以形成潮湿固体。在用金属前体溶液处理沸石颗粒之后,如通过高温(例如,100-150°C)下热处理沸石颗粒一段时间(例如,1-3小时)来对沸石颗粒进行干燥,并且然后进行煅烧以将金属组分转化成更具催化活性氧化的形式(例如,经过离子交换的金属)。示范性煅烧工艺涉及在空气或蒸汽/空气中在约500-800°C的温度下热处理约1-3小时。蒸汽的量可以变化,但是变化的范围通常为约0.5%到约15%(或至少0.5%、至少1%、至少2%、至少3%、至少4%、至少5%、至少6%、至少7%、至少8%、至少9%、至少10%,上边界为约15%)。可以根据需要重复以上工艺以达到期望的促进剂金属浸渍水平。所产生的材料可以作为干粉末或以浆料形式储存。

[0122] 对于包括两种或更多种金属的金属促进型沸石,可以同时或单独进行金属到沸石中的离子交换。例如,可以采用铜前体结合一种或多种其它金属前体。在某些实施例中,所述方法包括将第二金属交换到已经首先用第一金属促进的沸石(例如,将第二金属交换到铜促进型沸石中)。关于铜和/或铁促进型菱沸石的制备的实例,参见以下:Stiebels等人的美国专利第9,352,307号;Bull等人的美国专利第9,162,218号;Seyler等人的美国专利第8,821,820号;Bull等人的美国专利第8,404,203号;Beutel等人的美国专利第8,293,199号;Bull等人的美国专利第7,601,662号;Beutel等人的美国专利第5,293,198号;Montreuil等人的美国专利申请公开第2015/0231620号;Li等人的美国专利申请公开第2010/0092362号;Bull等人的国际申请公开第W02010/054034号;和Turkhan等人的国际申请公开第W02009/141324号,所有所述专利通过引用以其整体并入本文。

#### [0123] 基底涂覆工艺

[0124] 所公开的含有第一沸石和第二沸石的组合的催化剂组合物与水混合以形成浆料来涂覆如蜂窝型基底等催化剂基底。如上所述,在一些实施例中,第一沸石和第二沸石可以位于单独的洗涂层浆料中,但是在某些实施例优选实施例中,第一沸石和第二沸石包含在同一种洗涂层浆料中。除了第一沸石和/或第二沸石之外,浆料可以任选地含有氧化铝或锆盐(如乙酸锆)作为洗涂层粘合剂、水溶性或水分散性稳定剂(例如,乙酸钡)、促进剂(例如,硝酸镧)、缩合增稠剂和/或表面活性剂(包含阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂或两性表面活性剂)。当存在时,洗涂层粘合剂通常以约0.05g/in<sup>3</sup>到约1g/in<sup>3</sup>的量使用。氧化铝粘合剂可以是例如勃姆石、 $\gamma$ -氧化铝或 $\delta/\theta$ 氧化铝。

[0125] 可以研磨浆料以增强颗粒的混合和均质材料的形成。研磨可以在球磨机、连续研磨机、喷射研磨机或其它类似设备中完成,并且浆料的固体含量可以为例如约10-60wt.%,更具体地为约20-40wt.%。在一个实施例中,为了涂覆流通式整体基底,研磨后浆料的特征在于D90粒径为约10到约40微米,优选地约10到约30微米,更优选地约10到约15微米。D90被定义为90%的颗粒具有更精细的粒径的粒径。在另一个实施例中,为了涂覆壁流式过滤器,研磨后浆料的特征在于D90粒径为约2到约10微米,优选地约3到约6微米,更优选地约4到约5微米。

[0126] 然后使用本领域已知的洗涂层技术将一种或多种浆料涂覆在基底上。在一个实施例中,基底在相同浆料或不同浆料中浸涂一次或多次或者以其它方式用相同浆料或不同浆料涂覆。此后,经过涂覆的基底在高温(例如,100-200°C)下干燥一段时间(例如,10分钟到3小时),并且然后通过例如在400-850°C下加热煅烧,通常持续约10分钟到约3小时。在一些实施例中,在以下温度下煅烧经过涂覆的基底:约至少400°C、至少450°C、至少500°C、至少550°C、至少600°C、至少650°C、至少700°C、至少750°C或约至少800°C,上边界为约850°C。在干燥和煅烧之后,最终的洗涂层可以被视为基本上不含溶剂。

[0127] 此类煅烧可能或可能不影响促进剂金属在本文中的第一沸石与第二沸石之间的重新分布。例如,在一些实施例中,在相对低的煅烧温度(例如,最高约500°C或最高约600°C或最高约650°C)下,煅烧后可以观察到很少或未观察到促进剂金属的重新分布(即,所有或基本上所有的促进剂金属保持仅与第一沸石缔合)。在较高温度(例如,至少650°C、至少700°C、至少750°C、至少800°C或至少850°C)下,促进剂金属的一部分在第一沸石与第二沸石之间重新分布,其中促进剂金属进行重新分布的量取决于温度。例如,较高煅烧温度通常会导致较大的促进剂金属从第一沸石重新分布到第二沸石,而在较低煅烧温度下,少量的促进剂金属通常从第一沸石重新分布到第二沸石。

[0128] 煅烧之后,可以通过计算基底的涂覆重量与未涂覆重量之差来确定通过上述洗涂层技术获得的催化剂负载量。如对本领域技术人员显而易见的是,可通过更改浆料流变性来修改催化剂负载量。另外,可以根据需要重复产生洗涂层的涂覆/干燥/煅烧过程,以将涂层构造到期望的负载量水平或厚度,这意味着可能施涂多于一个洗涂层。

[0129] 在一些实施例中,对经过煅烧的涂覆基底进行陈化。陈化可以在各种条件下进行,如本文所用,“陈化”被理解为涵盖一系列条件(例如,温度、时间和气氛)。示例性的陈化方案涉及使经过煅烧的涂覆基底在10%蒸汽中在650°C的温度下处理约50小时,在10%蒸汽中在750°C的温度下处理约20小时,或者在10%蒸汽中在800°C的温度下处理约16小时,或者在10%蒸汽中在850°C的温度下处理5小时。然而,这些方案并不是限制性的,并且温度可

以更低或更高(例如,包含但不限于约400°C和更高的温度,例如约400°C到约900°C、约600°C到约900°C或约650°C到约900°C);所述时间可以更短或更长(例如,包含但不限于约1小时到约200小时或约2小时到约25小时的时间);并且可以修改气氛(例如,其中存在不同量的蒸汽和/或其它成分)。在一些实施例中,气氛的蒸汽量为约1%到约15%或约5%到约10%的蒸汽(或不超过约10%、不超过约9%、不超过约8%、不超过约7%、不超过约6%、不超过约5%、不超过约4%、不超过约3%、不超过约2%或不超过约1%)。在一些实施例中,温度为至少400°C、至少450°C、至少500°C、至少550°C、至少600°C、至少650°C、至少700°C、至少750°C、至少800°C、至少850°C,上边界约为900°C。在某些实施例中,催化剂在至少约450°C到约900°C的温度下陈化至少约1到约200小时(例如,至少约500°C到约850°C,至少约600°C到约850°C,或至少约700°C到约850°C;持续至少约5到约50小时或约5到约20小时)。

[0130] 陈化通常不是总会影响促进剂金属第一沸石与第二沸石之间的重新分布。例如,如上文关于在不同煅烧温度下发生的不同量的重新分布所参考的,陈化温度可能影响促进剂金属重新分布的程度(如果有的话)。进一步地,应当理解,当在特定煅烧温度下已经发生了一些重新分布时,陈化时可能发生或可能不发生另外的重新分布(取决于例如煅烧期间发生的重新分布的量和陈化的特定条件)。

#### [0131] 排放处理系统

[0132] 本公开还提供了一种排放处理系统,其结合了如本文所述的催化制品。通常,结合的排放处理系统包括一个或多个用于处理废气排放物的催化制品/组分,例如来自柴油发动机的废气排放物。例如,除了本文所述的催化制品之外,排放处理系统还可以进一步包括以下中的一种或多种:柴油氧化(DOC)催化剂、催化烟灰过滤器(CSF)、选择性催化还原(SCR)催化剂和选择性催化还原/氨氧化(SCR/AMOX)催化剂。一些排放处理系统包含稀NO<sub>x</sub>捕集器、CSF催化剂、SCR催化剂和/或SCR/AMOX催化剂。尽管排放处理系统各种组件的相对放置可以变化,但是负载有用于CO/HC转化或NO氧化的含PGM催化剂或者负载有用于SCR反应(SCRoF)的SCR催化剂的CSF通常定位于DOC或LNT催化剂下游。DOC可以是常规用于燃烧未燃尽的气态和非挥发性碳氢化合物(即,SOF)和一氧化碳以形成二氧化碳和水的任何催化剂,并且通常包括负载在氧储存组分(例如,二氧化铈)和/或难熔金属氧化物载体(例如,氧化铝)上的铂族金属。SCR催化剂可以是常规用于减少发动机排气中存在的NO<sub>x</sub>的任何催化剂,并且通常包括混合金属氧化物组合物(例如,氧化钒/二氧化钛)或经过金属离子交换的分子筛组合物(例如,Cu和/或Fe促进型分子筛)。催化烟灰过滤器(CSF)被设计为捕集和燃烧烟灰并且涂覆有洗涂层,所述洗涂层含有用于燃烧捕集的烟灰和/或氧化废气排放物的一种或多种催化剂(例如,一种或多种贵金属催化剂,例如铂、钨和/或铈)。SCR/AMOX催化剂是指用于从废气处理系统中去除任何逃逸氨的氨氧化催化剂结合SCR催化剂(例如,底部涂层中的AMOX催化剂,其中PGM用具有SCR功能的催化剂的顶部涂层分层)。排放处理系统可以进一步包含各组件,如氨前体的还原剂喷射器、柴油燃料的碳氢化合物喷射器、另外的微粒过滤组件和/或NO<sub>x</sub>储存和/或捕集组件。先前的组件列表仅仅是说明性的并且不应被视为限制本公开的范围。

[0133] 图9展示了一个示例性排放处理系统,其是排放处理系统100的示意图。如图所示,通过排气管101将含有气态污染物和微粒物质的废气流从发动机传送到催化剂组分A。排气管102将离开催化剂组分A的经过处理的废气流引导到催化剂组分B。接下来,排气管103将

离开催化剂组分B的经过处理的废气引导到定位于催化剂组分D上游的催化剂组分C。非限制性地,表1呈现了一个或多个实施例的各种废气处理系统配置。

[0134] 表1:示例性废气处理系统配置

催化剂组分A	催化剂组分B	催化剂组分C	催化剂组分D
DOC	SCR*	CSF	-
SCR*	DOC	CSF	SCR*/AMOX
DOC	SCR*	AMOX	-
DOC	CSF	SCR*	AMOX
DOC	SCRoF*	SCR/AMOX	-
DOC	SCRoF*	AMOX	-
DOC	SCRoF*	SCR	-
LNT	CSF	SCR*	AMOX
LNT	SCRoF*	SCR*	AMOX

[0136] \*包括所公开的(含沸石的)催化剂组合物

[0137] 关于SCR过程,本文提供了一种用于降低废气中的NO<sub>x</sub>的方法,所述方法包括在足以降低废气流中的NO<sub>x</sub>水平的温度下使所述废气与本文所公开的催化剂组合物接触,持续足以降低废气流中的NO<sub>x</sub>水平的时间。在一些实施例中,所述催化剂组合物在接触废气流之前已经暴露于高温下。在一些实施例中,所述催化剂组合物是新鲜的。在一些实施例中,温度范围为约150°C到约600°C。在一些实施例中,温度范围为约150°C到约350°C或者约450°C到约750°C。在一些实施例中,催化剂组合物在约150°C到约350°C的温度范围内将废气流中的NO<sub>x</sub>降低约30%到约99%、或约40%到约60%(或至少约40%、至少约50%、至少约60%、至少约70%、至少约80%或至少约90%)的量。例如,在约200°C的温度下,本公开的经过高温处理的催化剂组合物将废气中的NO<sub>x</sub>水平降低约40%到约60%(或至少约40%或至少约50%)的量。在一些实施例中,催化剂组合物在约450°C到约750°C的温度范围内将废气流中的NO<sub>x</sub>降低约30%到约99%、或约40%到约60%(或至少约40%、至少约50%、至少约60%、至少约70%、至少约80%或至少约90%)的量。例如,在一些实施例中,在约600°C的温度下,本公开的催化剂组合物在600°C的温度下将废气中的NO<sub>x</sub>水平降低约40%到约60%(或至少约40%或至少约50%)的量。在一些实施例中,催化剂组合物在第一温度和第二温度下将NO<sub>x</sub>降低约40%到约60%的量,其中第一温度的范围为约150°C到约350°C,并且第二温度的范围为约450°C到约750°C。如本文所参考的,此类值在所公开的(含沸石的)催化形式的催化剂组合物的上下文中尤其相关。

[0138] 实验

[0139] 以下实例更全面地说明了本公开的各方面,所述实例是为了说明本公开的某些方面而阐述的并且不应被解释为对本公开的限制。

[0140] 实例1-催化制品的制备和测试

[0141] 通过在壁流式过滤器基底上涂覆催化剂浆料涂层来制备SCRoF样品。通过将Cu-CHA组分与单独研磨到D<sub>90</sub><5·m(90%颗粒小于5 μm)的H沸石组分混合来制备催化剂浆料。在过滤器基底上涂覆所得浆料两次以获得目标涂层负载量,第一次从入口涂覆,并且

然后从出口涂覆,其中在第一次和第二次催化剂两者施涂之后进行煅烧(450°C/1小时)。基底是孔隙率为63%,平均孔径为23  $\mu\text{m}$ ,细胞密度为300个细胞/ $\text{in}^2$ 并且壁厚为0.3mm的SiC流通式过滤器段(34mm x 34mm x 153mm)。

[0142] 表2描述了样品1到8的涂料组合物和其实验测定的洗涂层负载量。参考样品(样品1)是含有 $1.5\text{g}/\text{in}^3$  Cu-CHA, SAR为27并且CuO负载量为3.2重量%的单组分催化剂。样品2到8是双组分催化剂,除了 $1.5\text{g}/\text{in}^3$  Cu-CHA之外,双组分催化剂还包含 $0.15\text{g}/\text{in}^3$  H沸石。因此,所有样品都含有大致相同量的Cu-CHA。

[0143] 表2:样品设计和实际洗涂层负载量

样品 ID	涂层组合物		实验洗涂层负载量 ( $\text{g}/\text{in}^3$ )		
	Cu-CHA ( $\text{g}/\text{in}^3$ )	第二沸石/ $0.15\text{g}/\text{in}^3$	Cu-CHA	第二沸石	总计
1	1.5	无	1.51	无	1.51
2	1.5	H-Y (SAR = 30)	1.52	0.15	1.67
3	1.5	H-丝光沸石 (SAR = 20)	1.54	0.15	1.69
4	1.5	H-ZSM-5 (SAR = 30)	1.48	0.15	1.63
5	1.5	H- $\beta$ (SAR = 25)	1.55	0.15	1.70
6	1.5	H-镁碱沸石 (SAR = 20)	1.50	0.15	1.65
7	1.5	H-CHA (SAR = 27)	1.52	0.15	1.67
8	1.5	H- $\beta$ (SAR > 100)	1.48	0.15	1.63

[0144] 催化剂测试:

[0146] 测试前,催化剂在空气中于850°C用10% $\text{H}_2\text{O}$ 进行陈化5小时。然后评估催化剂的 $\text{NH}_3$ 吸附和脱附以及稳态SCR性能。 $\text{NH}_3$ 吸附在GHSV=60,000 $\text{小时}^{-1}$ 时在标准SCR条件下(500ppm NO、500ppm  $\text{NH}_3$ 、10% $\text{O}_2$ 、5% $\text{H}_2\text{O}$ 、5% $\text{CO}_2$ 和余量 $\text{N}_2$ )于200°C下进行。NO首先与非反应性气体一起被引入系统。当NO流稳定时,将 $\text{NH}_3$ 引入系统,这同时触发了SCR反应和 $\text{NH}_3$ 吸附。吸附在催化剂上的 $\text{NH}_3$ 的量通过 $\text{NH}_3$ 余量来计算( $\text{NH}_3$ 输入- $\text{NH}_3$ 输出-由SCR消耗的 $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_3$ 氧化)。 $\text{NO}_x$ 转化率和 $\text{NH}_3$ 吸附两者作为时间的函数连续测量和计算。在催化剂达到稳态之后,即 $\text{NO}_x$ 转化率稳定之后,在GHSV=60,000 $\text{小时}^{-1}$ 时,在200°C下用非反应性气体流(10% $\text{O}_2$ 、5% $\text{H}_2\text{O}$ 、5% $\text{CO}_2$ 和余量 $\text{N}_2$ )吹扫催化剂1小时,并且温度升到550°C以允许 $\text{NH}_3$ 从催化剂上脱附(程序升温脱附或TPD)。通过结合在等温周期(200°C下)和TPD(200-550°C)期间脱附的 $\text{NH}_3$ 的量来获得累积的 $\text{NH}_3$ 脱附。

[0147] 稳态SCR反应在GHSV=60,000 $\text{小时}^{-1}$ 时于200到600°C下用含有500ppm NO、500ppm  $\text{NH}_3$ 、10% $\text{O}_2$ 、5% $\text{H}_2\text{O}$ 、5% $\text{CO}_2$ 和余量 $\text{N}_2$ 的进料进行。温度上升速率为2.5°C/分钟。在温度运行实验期间,持续监测并记录 $\text{NO}_x$ 转化和 $\text{N}_2\text{O}$ 形成。

[0148] 测试结果:

[0149] 图10示出了样品1到8的累积 $\text{NH}_3$ 脱附(等温+TPD)。参考SCRoF(样品1)示出了最低 $\text{NH}_3$ 容量(0.72g/L),而样品6(Cu-CHA+H-FER)的容量最高(1.06g/L),相对于参考物(样品1)增加47%。其它SCRoF样品还示出了 $\text{NH}_3$ 容量的可变的增加程度。样品8(Cu-CHA+H- $\beta$ ,其中SAR>100)示出了与参考物(样品1)相当但仍更佳的 $\text{NH}_3$ 容量。

[0150] 图11示出了这些样品的TPD曲线。 $\text{NH}_3$ 脱附强度的顺序与累积 $\text{NH}_3$ 脱附的顺序完全一致。如TPD曲线所示,所有SCRoF样品都示出单个脱附峰,这归因于经过交换的Cu位点上的



NH<sub>3</sub>脱附。许多H沸石在850℃水热陈化之后都不稳定。因此,本公开的混合物样品的NH<sub>3</sub>储存容量的显著增加表明在高温陈化期间发生了意外的协同效应,从而相对于Cu-CHA参考物增加了经过交换的Cu位点的数量。

[0151] 图12提供了在20ppm NH<sub>3</sub>逃逸下的NO<sub>x</sub>转化率与至多到此点所吸附的NH<sub>3</sub>之间的相关性。NO<sub>x</sub>转化率与所吸附的NH<sub>3</sub>成线性比例。与样品1相比,样品6示出了在200℃下高出109%的NH<sub>3</sub>吸附容量和高出16%的NO<sub>x</sub>转化率。

[0152] 图13示出了在200℃下在动态NH<sub>3</sub>吸附-脱附测试期间的NH<sub>3</sub>逃逸曲线。在20ppm NH<sub>3</sub>逃逸水平下测量的样品6示出相对于样品1具有最长延迟(109秒)的NH<sub>3</sub>逃逸,其次是样品3(90秒)、样品7(85秒)、样品2(60秒)、样品4(54秒)、样品5(34秒)和样品8(23秒)。

[0153] 图14示出了在200℃和600℃下从点火数据获得的NO<sub>x</sub>转化率。与参考物(样品1)相比,所有样品2-7在200℃下示出增加的NO<sub>x</sub>转化率。其中,样品6示出最高的NO<sub>x</sub>转化率增加( $\Delta$ NO<sub>x</sub>转化率=12%),其次是样品3(10%)、5(9%)、7(7%)、3(5%)和4(5%)。一些样品还示出在600℃下NO<sub>x</sub>转化率的增加(例如,样品6、2和3分别增加12%、7%和7%)。有趣的是,与参考物(样品1)相比,样品6示出了在200℃和600℃两者下的最高NO<sub>x</sub>转化率增加。

[0154] 图15示出了在点火测试期间在低温(230-240℃)和高温(550-580℃)下的峰值N<sub>2</sub>O形成。尽管NO<sub>x</sub>转化率较高,但是样品6的峰值N<sub>2</sub>O形成在低温下与参考物(样品1)的峰N<sub>2</sub>O形成相同,并且在高温下略低于后者。

[0155] 实例2

[0156] 用与样品1的方法类似的方法制备另一组样品。样品9和10含有的降低的CuO水平为2.5%和1.7%。样品11和12通过将样品1(3.2%CuO)与H-CHA沸石分别以1:2和2:1的Cu-CHA/H-CHA比率混合而制备,使得这些催化剂中总CuO浓度分别为2.1%和1.1%。所有样品中的CHA沸石都来自相同的母沸石材料,并且所有样品具有相同的洗涂层负载量(1.6g/in<sup>3</sup>)。这些样品在200℃下测试NH<sub>3</sub>吸附和脱附以及SCR活性。图16绘制了在200℃时在20ppm NH<sub>3</sub>逃逸下的NO<sub>x</sub>转化率与至多到所述点的NH<sub>3</sub>储存容量。NO<sub>x</sub>转化率和NH<sub>3</sub>储存容量两者均遵循催化剂上总CuO负载量,无论样品是否是通过使Cu-CHA/H-CHA共混或仅单独混合Cu-CHA而制备的。尽管不旨在受理论限制,但H-CHA似乎对Cu-CHA催化剂起稀释作用。

[0157] 表3:样品9到12的催化剂组合物

样品 ID	沸石	总 CuO 负载量 (重量%)
1	Cu-CHA (3.2% CuO)	3.2
9	Cu-CHA (2.5% CuO)	2.5
10	Cu-CHA (1.7% CuO)	1.7
11	Cu-CHA (3.2% CuO) + H-CHA; Cu-CHA/H-CHA=2:1	2.1
12	Cu-CHA (3.2% CuO) + H-CHA; Cu-CHA/H-CHA=1:2	1.1

[0159] 虽然已经借助于具体实施例和其应用描述了本文所公开的本发明,但是本领域的技术人员可以在不脱离权利要求中阐述的本公开的范围的情况下对其进行多种修改和变化。此外,本公开的各个方面可以用于除了本文具体描述的应用之外的其它应用中。

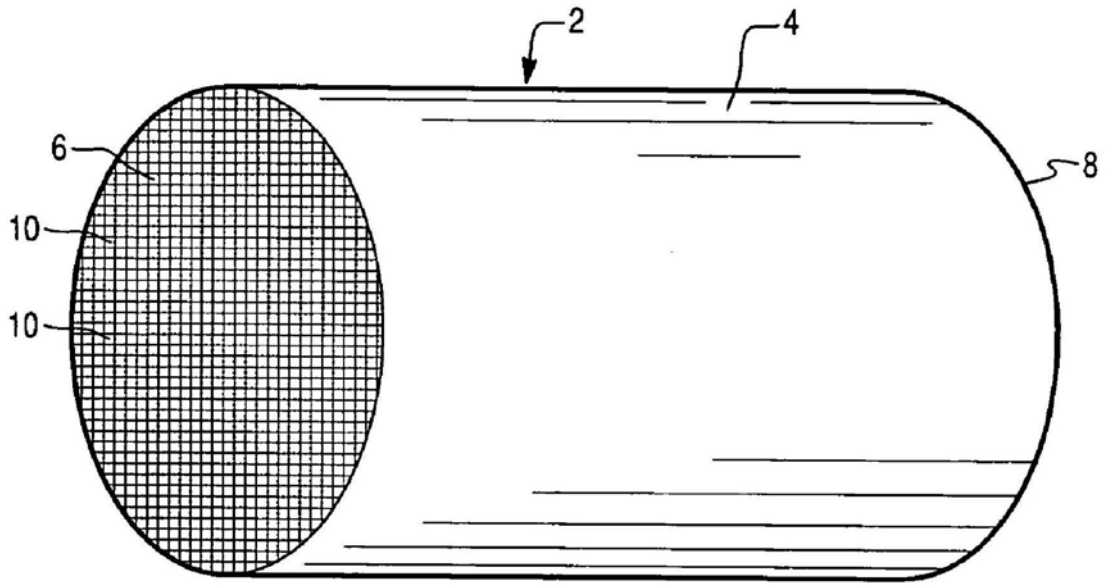


图1

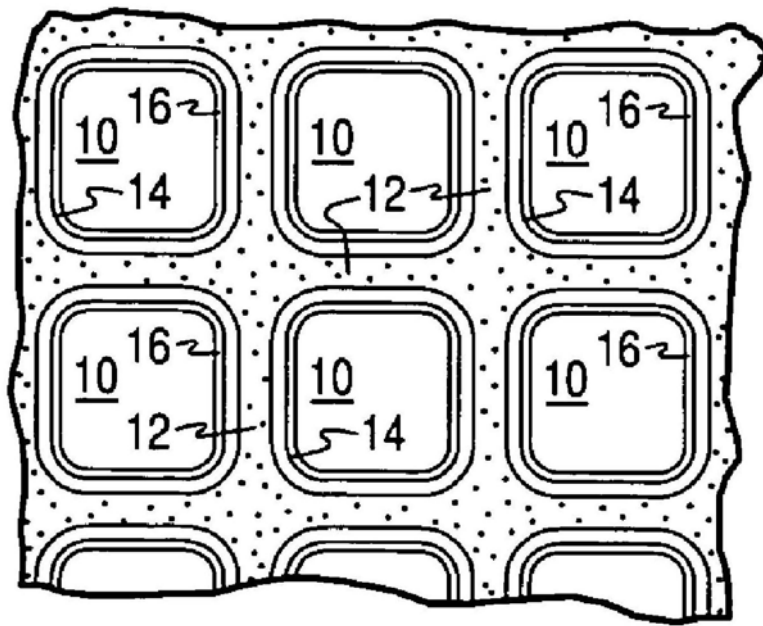


图2

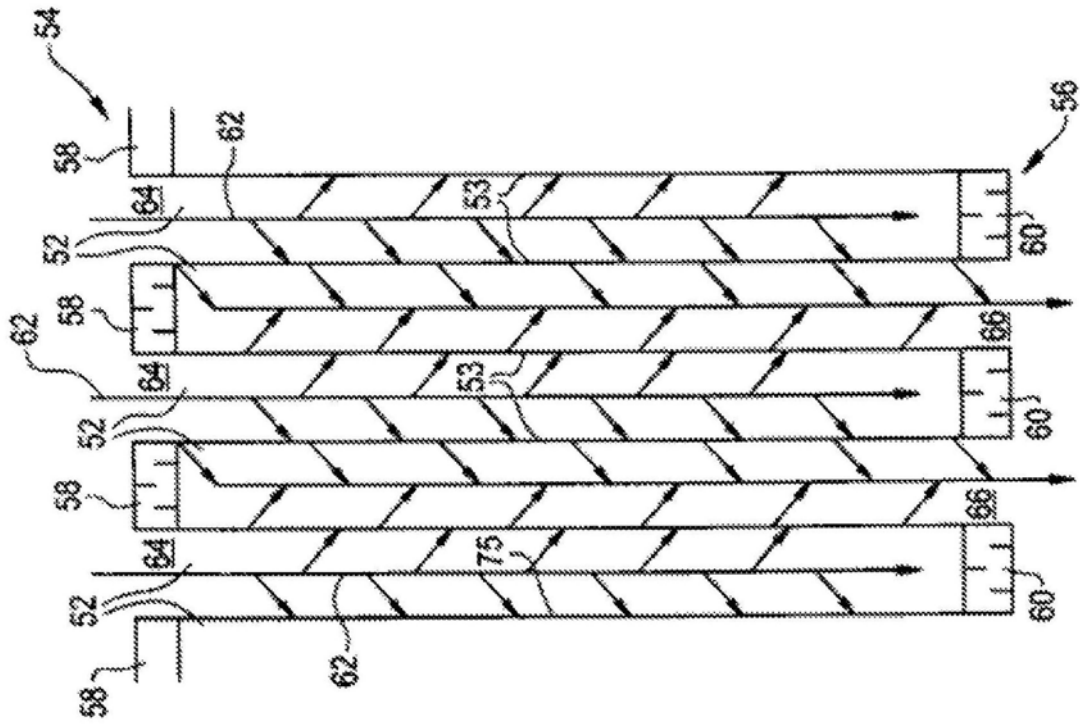


图3

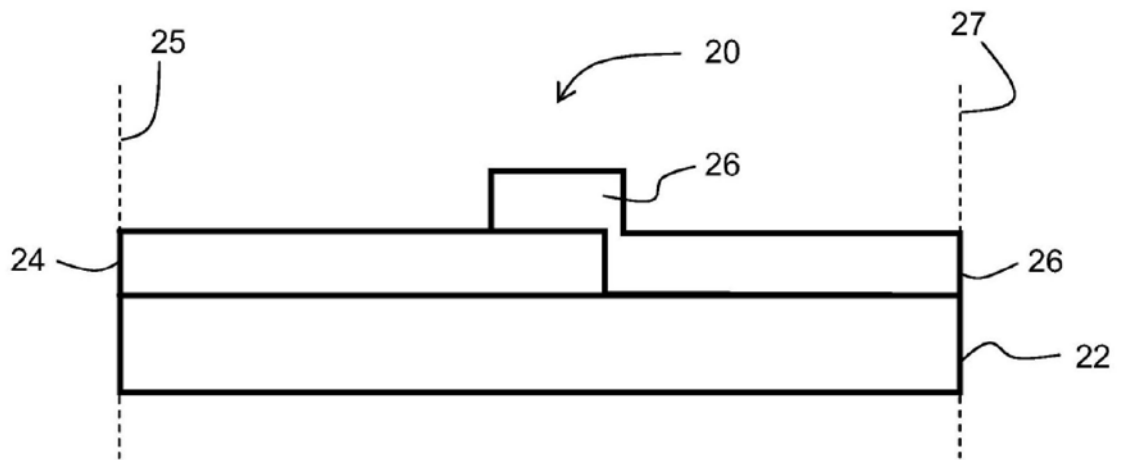


图4

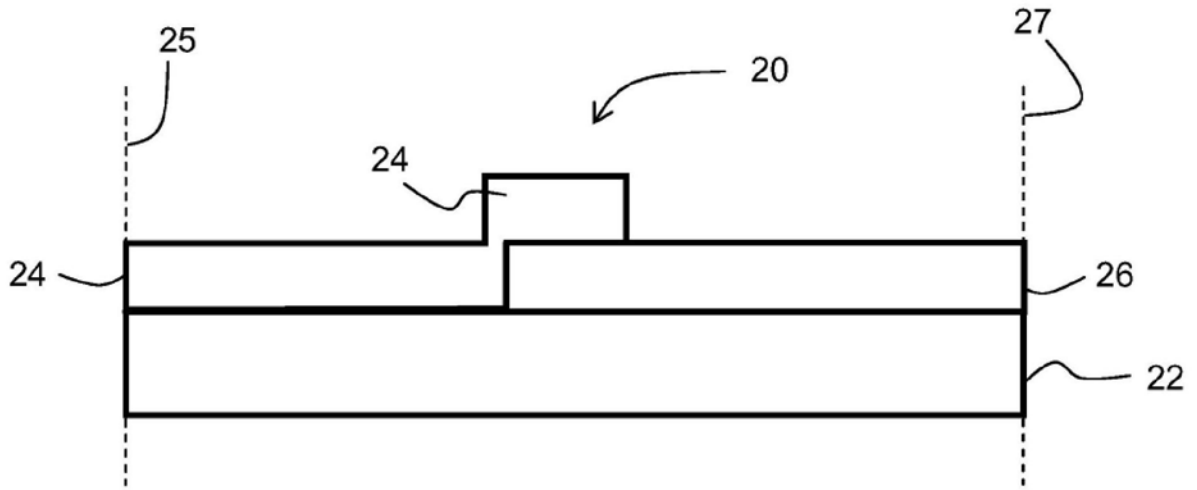


图5

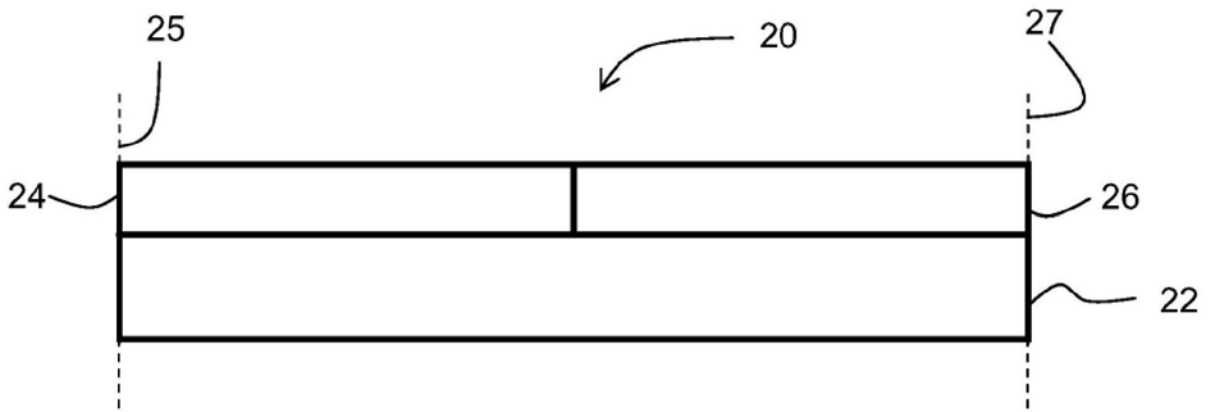


图6

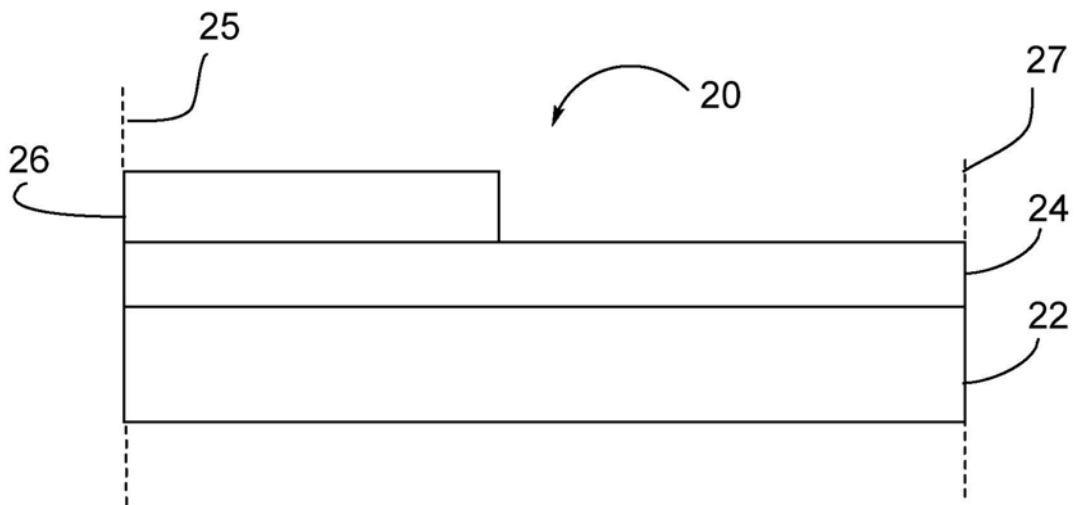


图7

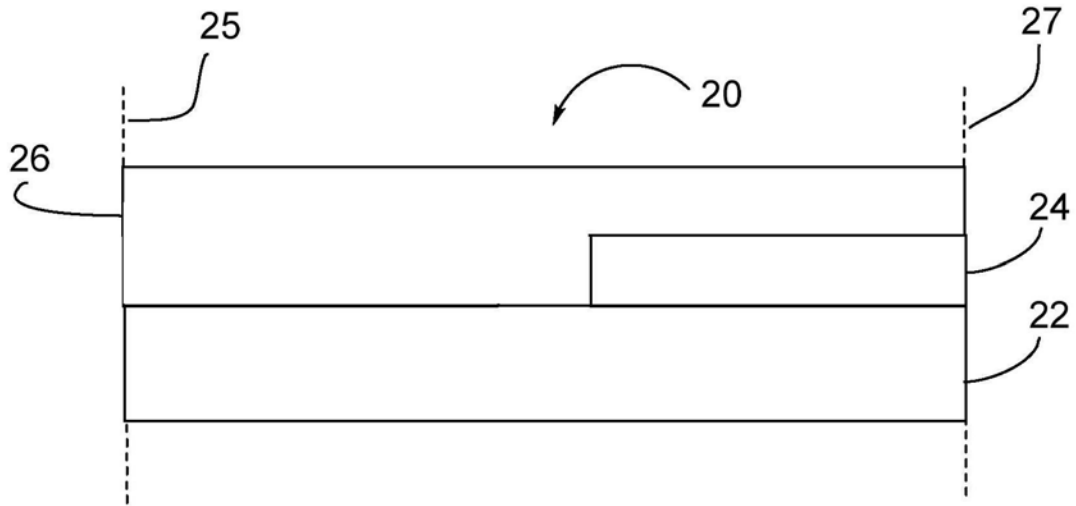


图8

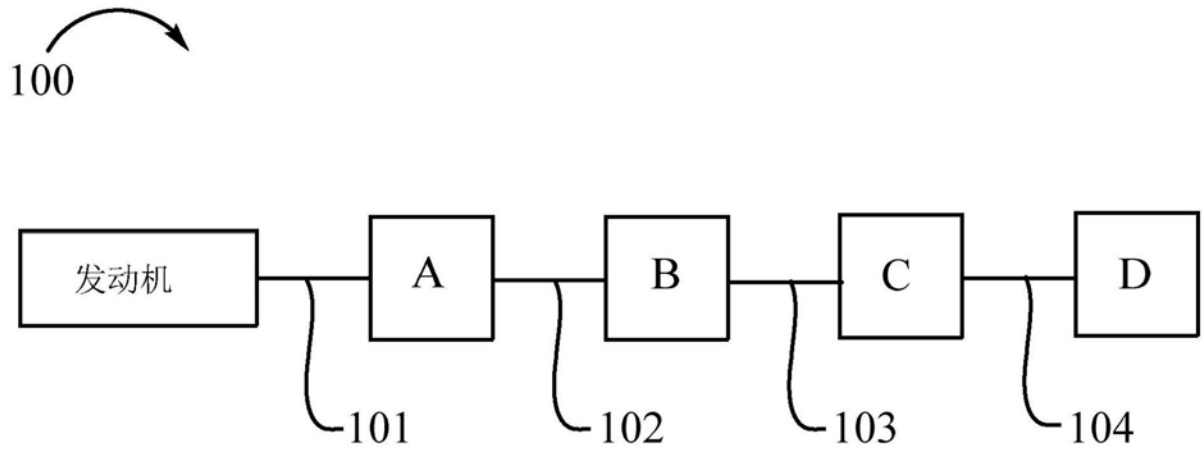


图9

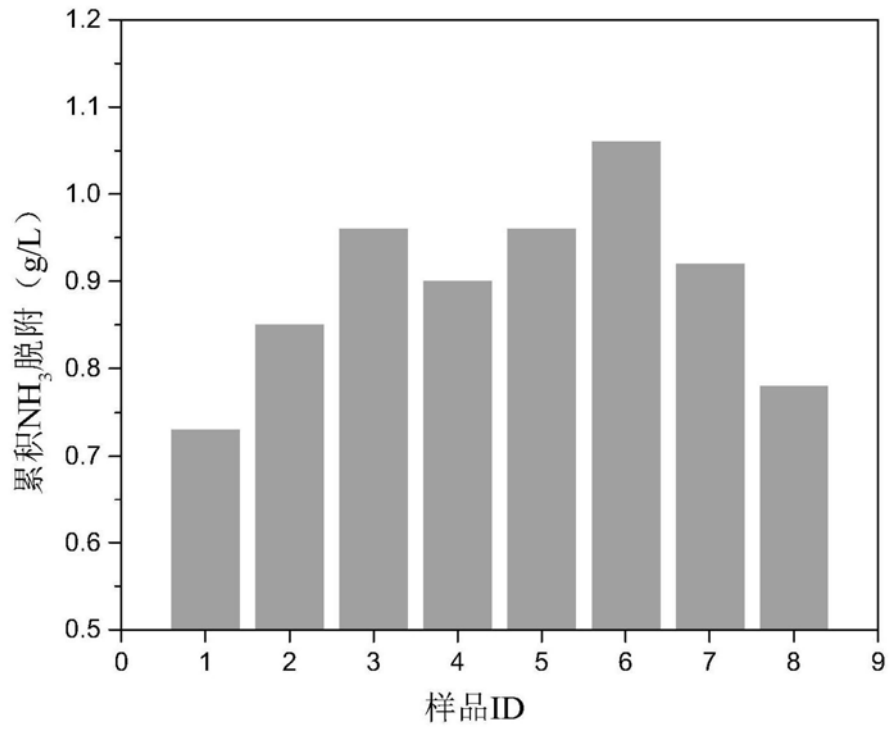


图10

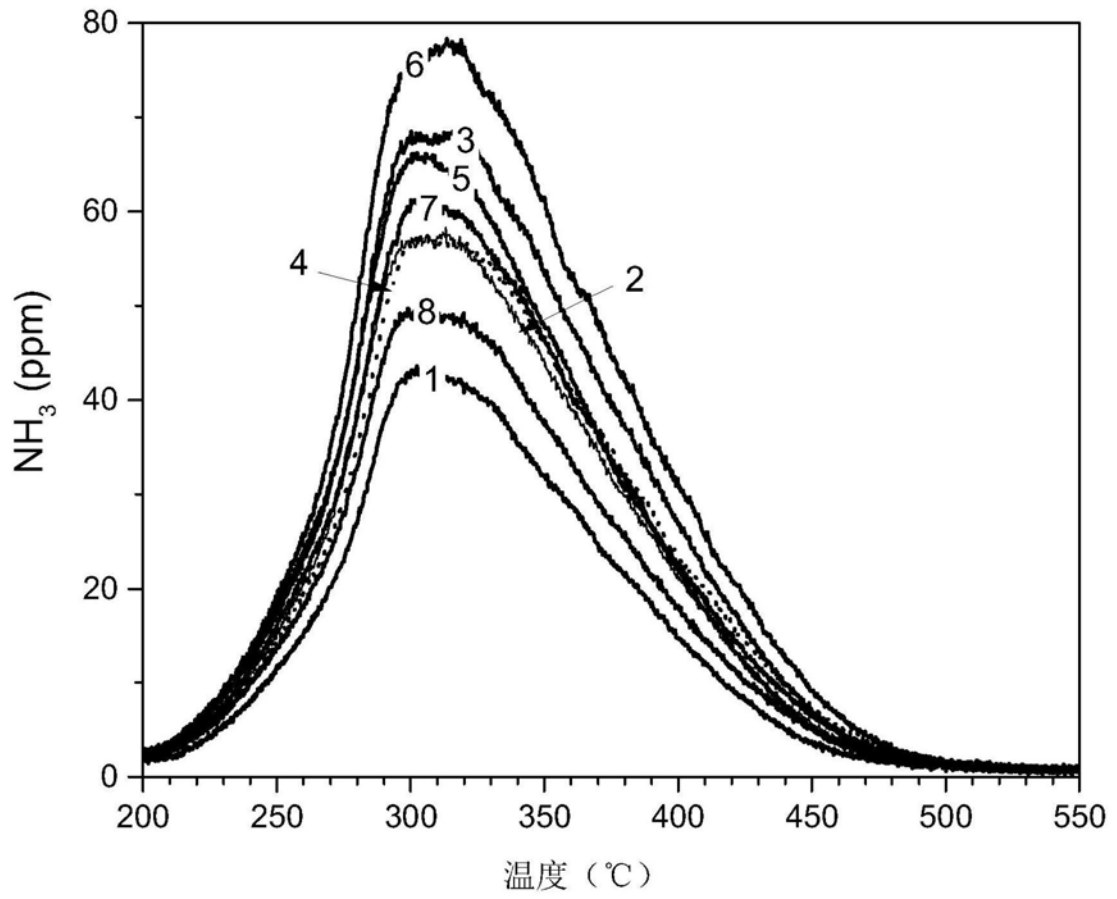


图11

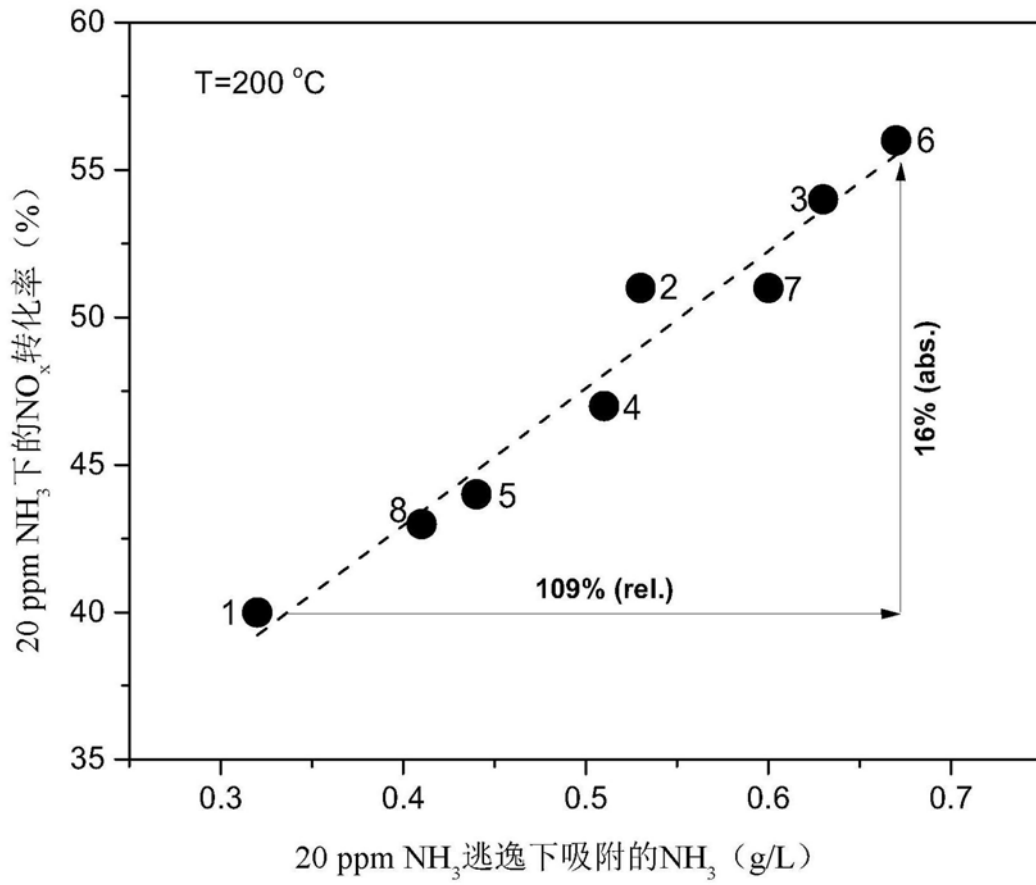


图12



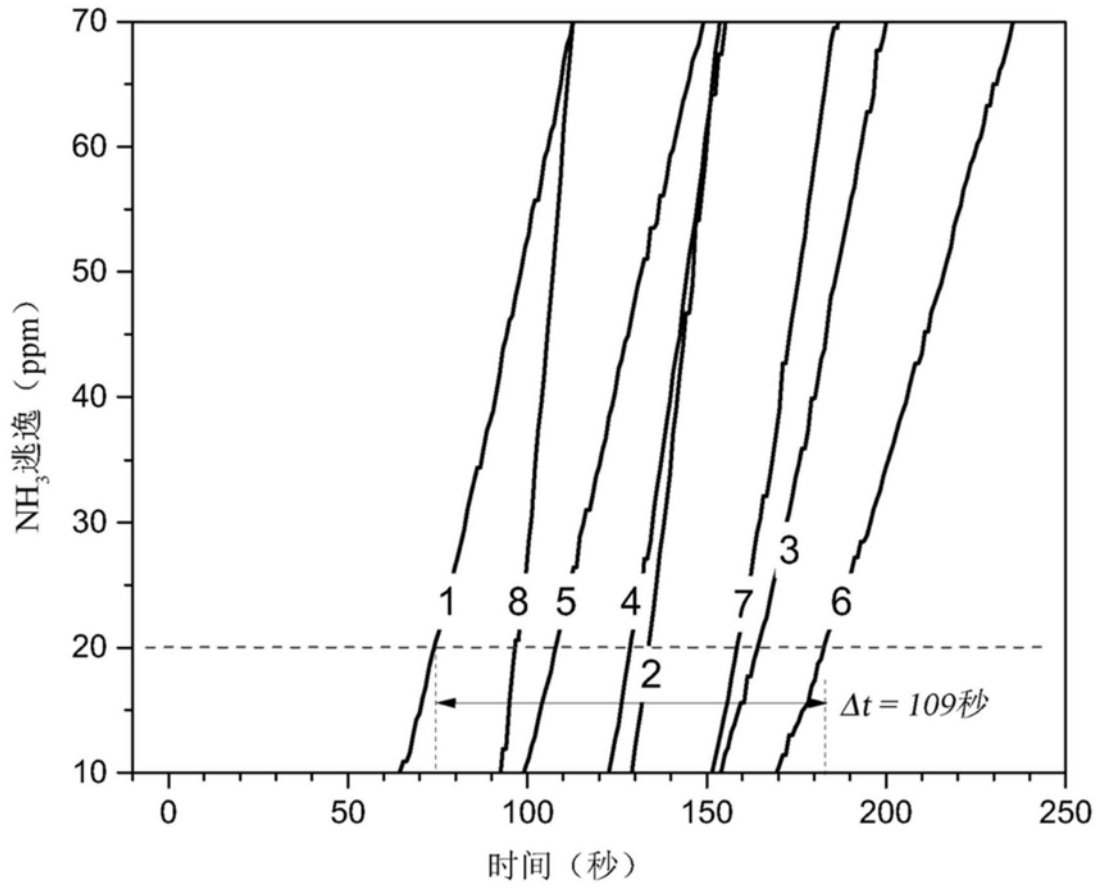


图13

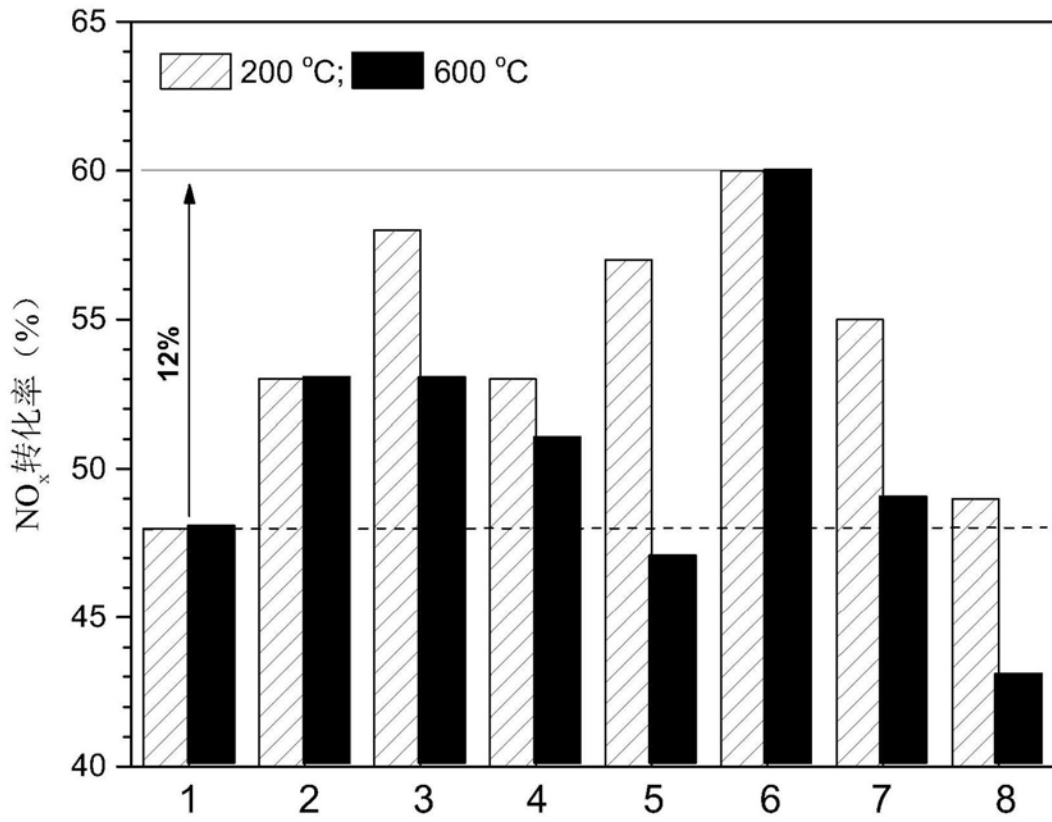


图14

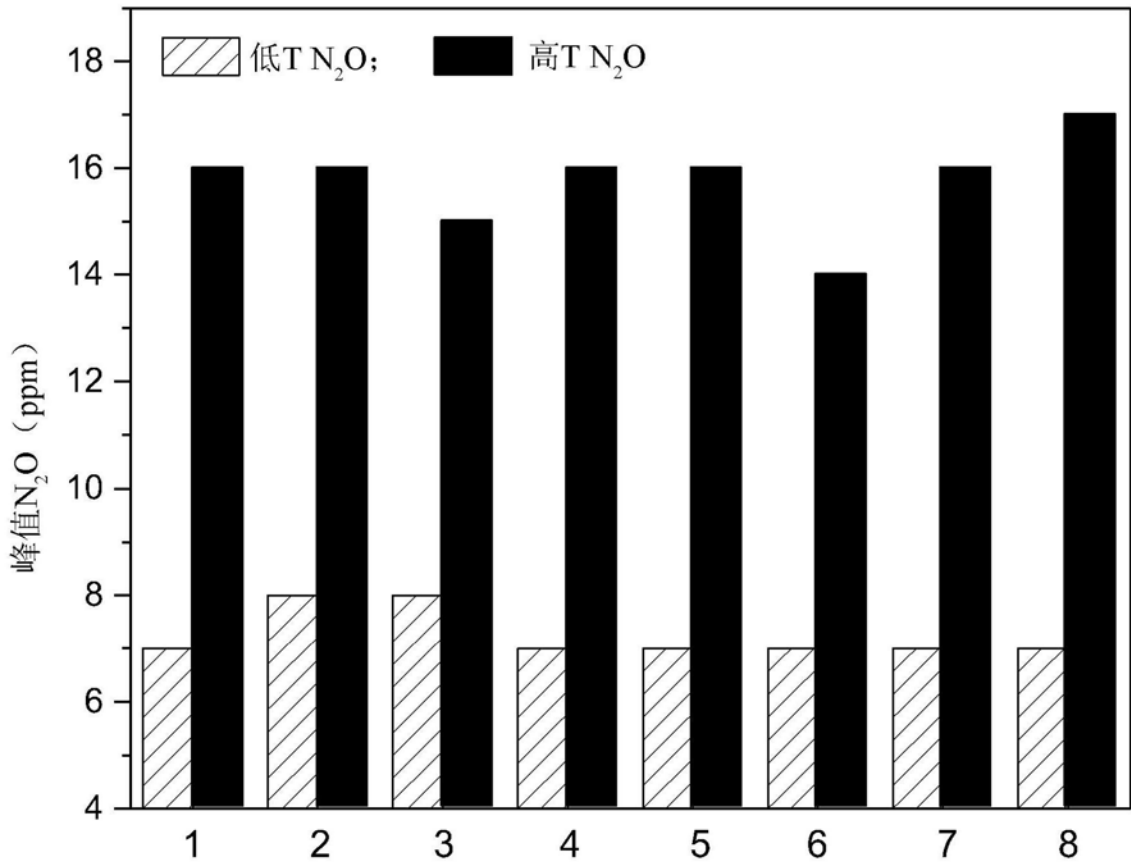


图15

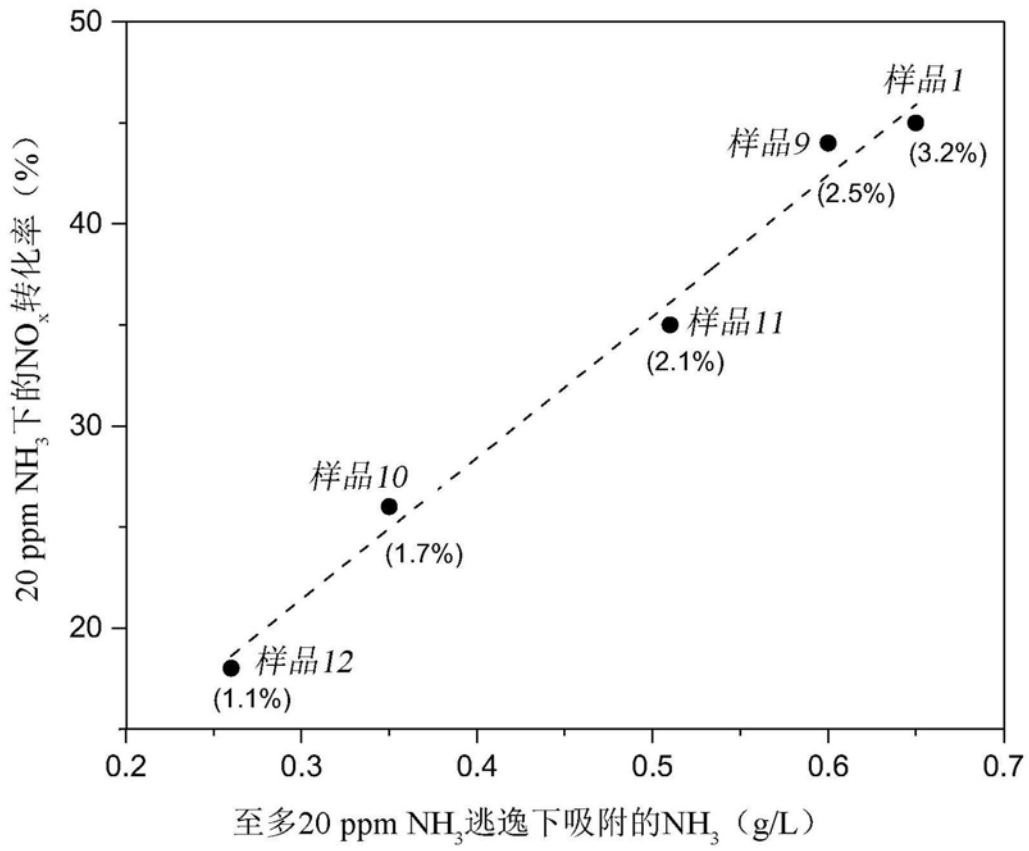


图16