



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113924163 A

(43) 申请公布日 2022.01.11

(21) 申请号 202080040883.2

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2020.06.17

代理人 李颖 林柏楠

(30) 优先权数据

19186977.5 2019.07.18 EP

62/863,983 2019.06.20 US

(51) Int.Cl.

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 23/83 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 13/00 (2006.01)

F01N 13/08 (2006.01)

F01N 13/16 (2006.01)

B01J 23/34 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

F01N 3/28 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2020/038035 2020.06.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/257220 EN 2020.12.24

(71) 申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 A·维朱诺夫 M·迪巴

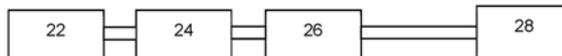
权利要求书3页 说明书16页 附图8页

(54) 发明名称

包含尾管催化剂的汽车三元催化剂系统

(57) 摘要

当前要求保护的发明涉及可用于选择性地减少一氧化碳的汽车催化剂系统。该系统包括与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品、位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品、与该催化制品流体连通地布置在下游并且与其相距1.0到10英尺的尾管催化制品，其位于选自以下的位置：谐振器之前或之后、消声器之前或之后、谐振器和消声器之间、消声器内部、谐振器内部和尾管端。



1. 一种汽车催化剂系统,其包括:

a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述三元转化催化制品包含i) 负载在第一载体上的第一铂族金属,和ii) 第一基材;

b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品,所述催化制品包含i) 负载在第二载体上的第二铂族金属,和ii) 第二基材;

c) 尾管催化制品,其包含i) 第三铂族金属和/或非铂族金属,其负载在二氧化铈-氧化锆、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、氧化镧-氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化铝和二氧化铈的混合物以及氧化铝和二氧化铈-氧化锆的混合物中的一种上;和ii) 第三基材,其中如果存在的话,第三铂族金属的负载量在1.0至10.0g/ft³的范围内,

其中所述尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后、消声器之前或之后、谐振器和消声器之间、消声器内部、谐振器内部和尾管端。

2. 根据权利要求1所述的催化剂系统,其中第三铂族金属的量小于所述催化剂系统中存在的铂族金属的总量的10重量%。

3. 根据权利要求1所述的催化剂系统,其中第一铂族金属的负载量在50至300g/ft³的范围内。

4. 根据权利要求1所述的催化剂系统,其中第二铂族金属的负载量为1.0g/ft³和50.0g/ft³。

5. 根据权利要求1所述的催化剂系统,其中第三铂族金属的负载量为1.0至5.0g/ft³。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的催化剂系统,其中第一铂族金属、第二铂族金属和第三铂族金属中的每一种是铂、钯、铑或其任意组合。

7. 根据权利要求1-6中任一项的催化剂系统,其中第三铂族金属是铂。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的催化剂系统,其中所述汽车催化剂系统包括:

a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品包含50至300g/ft³的负载在第一载体上的第一铂族金属,和第一基材;

b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品,所述制品包含1.0g/ft³至50g/ft³的负载在第二载体上的第二铂族金属,和第二基材;

c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至5.0g/ft³的第三铂族金属和/或非铂族金属,其负载在二氧化铈-氧化锆、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、氧化镧-氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化铝和二氧化铈的混合物以及氧化铝和二氧化铈-氧化锆的混合物中的一种上;和ii) 第三基材,

其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的催化剂系统,其中所述第一载体或第二载体选自氧化铝组分、储氧组分、氧化锆组分和二氧化铈组分。

10. 根据权利要求9所述的催化剂系统,其中所述氧化铝组分选自氧化铝、氧化镧-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-氧化锆-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钨-氧化铝或其组合。

11. 根据权利要求9所述的催化剂系统,其中所述储氧组分选自二氧化铈-氧化锆、二氧

化铈-氧化锆-氧化镧、二氧化铈-氧化锆-氧化钇、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钇、二氧化铈-氧化锆-氧化钆、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钆、二氧化铈-氧化锆-氧化钆、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钆、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钆-氧化钆或其组合。

12. 根据权利要求9所述的催化剂系统,其中所述二氧化铈组分选自二氧化铈或二氧化铈含量为至少85重量%的稳定二氧化铈,所述二氧化铈组分任选地包括选自氧化锆、氧化钇、氧化钆、氧化镧、氧化钆、氧化钇、氧化钆、氧化铝、二氧化钛、氧化钡、氧化锶和其组合的掺杂剂,其中基于所述二氧化铈组分的总重量,所述掺杂剂的量为1.0到20.0重量%。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的催化剂系统,其中所述催化制品 (b) 是底置催化制品或第二紧密偶催化制品。

14. 根据权利要求1至13中任一项所述的催化剂系统,其中第一密偶三元转化催化制品 (a) 和/或催化制品 (b) 是单层或双层催化制品。

15. 根据权利要求14所述的催化剂系统,其中第一密偶三元转化催化制品 (a) 和/或催化制品 (b) 是包含底层和顶层的双层催化制品,其中所述底层和/或顶层包括前区和后区。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的催化剂系统,其中所述尾管催化制品包含负载在载体上的选自镍、铜、铁、锰或其组合的非铂族金属,其中所述载体选自二氧化铈组分、氧化锆组分和储氧组分,其中所述非铂族金属的量为0.1至15重量%。

17. 根据权利要求1至16中任一项所述的催化剂系统,其中所述非铂族金属包括镍和铜的组合,其中镍的量为10重量%,铜的量为5.0重量%。

18. 根据权利要求1所述的催化剂系统,其中第一、第二和第三基材中的每一个是陶瓷基材、金属基材、涂覆的陶瓷泡沫基材、聚合物泡沫基材或编织纤维基材。

19. 根据权利要求1-18中任一项所述的催化剂系统,其中所述汽车催化剂系统包括:

a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品 i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的90至100g/ft³的钨, ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至10g/ft³的铈,和 iii) 第一基材;

b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含 i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和 ii) 第二基材;

c) 尾管催化制品,其包含 i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的铂,和 ii) 第三基材,

其中尾管催化制品 (c) 以流体连通的方式布置在催化制品 (b) 的下游并且距催化制品 (b) 1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

20. 根据权利要求1-18中任一项所述的催化剂系统,其中所述汽车催化剂系统包括:

a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品是双层制品,其包含 i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的90-100g/ft³的钨, ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0-10g/ft³的铈,和 iii) 第一基材;

b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含 i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和 ii) 第二基材;

c) 尾管催化制品,其包含 i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的钨;和 ii) 第三基材,

其中尾管催化制品 (c) 以流体连通的方式布置在催化制品 (b) 的下游并且距催化制品 (b) 1.0至10英尺, 位于选自以下的位置: 谐振器之前或之后; 消声器之前或之后; 谐振器和消声器之间; 消声器内部; 谐振器内部; 和尾管端。

21. 根据权利要求1-18中任一项所述的催化剂系统, 其中所述汽车催化剂系统包括:

a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品, 所述制品 i) 底层, 其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的90至100g/ft³的钨, ii) 顶层, 其包含负载在氧化铝组分上的1.0至10g/ft³的铈, 和iii) 第一基材;

b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品, 所述制品包含 i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈, 和ii) 第二基材;

c) 尾管催化制品, 其包含 i) 负载在二氧化铈和氧化镧-氧化锆上的0.5重量%的CuO和10重量%的NiO, 和ii) 第三基材,

其中尾管催化制品 (c) 以流体连通的方式布置在催化制品 (b) 的下游并且距催化制品 (b) 1.0至10英尺, 位于选自以下的位置: 谐振器之前或之后; 消声器之前或之后; 谐振器和消声器之间; 消声器内部; 谐振器内部; 和尾管端。

22. 一种降低气态排出流中的烃、一氧化碳和氮氧化物水平的方法, 所述方法包括使所述气态排出流与根据权利要求1至21中任一项所述的催化剂系统接触。

23. 一种降低气态排出流中一氧化碳水平的方法, 所述方法包括使所述气态排出流与根据权利要求1至21中任一项所述的催化剂系统接触。

包含尾管催化剂的汽车三元催化剂系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2019年6月20日提交的美国临时申请第62/863983号和2019年7月18日提交的欧洲申请第19186977.5号的全部优先权权益。

技术领域

[0003] 当前要求保护的发明涉及一种可用于处理排出气体以减少其中所含有的污染物的催化剂系统。特别地,当前要求保护的发明涉及含有尾管催化剂的催化剂系统,该尾管催化剂可用于选择性地减少一氧化碳。

背景技术

[0004] 例如三元转化(TWC)催化剂的汽车催化剂多年来一直用于处理内燃机的排出气流。三元转化催化剂通常已知用于氧化未燃烧的烃和二氧化碳并且还原氮氧化物。在各种污染物中,尾管尾气排放中观察到的一氧化碳水平升高仍然是汽车制造商面临的问题,因为近年来,美国等各国政府法规对二氧化碳的排放进行了严格限制,即来自尾管的CO排放量的可接受值正在稳步下降。因此,虽然非甲烷烃(NMHC)和NO_x值通常是催化剂的主要关注点,CO减排功能现在变得越来越突出。

[0005] 在现有技术中,公开了使用包含镍或镍和铜的组合的三元催化剂来减少CO和其他污染物。然而,这种催化剂的实用性仍然存在争议,因为镍和铜都可以与载体(例如氧化铝)反应,形成铝酸镍和铝酸铜,这反过来可能影响此类设计的商业成功。相应铝酸盐的形成通常发生在严重老化条件期间,这可能导致催化剂失活。此外,贱金属的存在可能导致铂族金属(PGM)中毒和/或导致低的热稳定性。此外,欧盟限制镍在汽车催化剂中的使用,因为镍与一氧化碳反应可能形成有毒的四羰基镍。

[0006] 因此,需要一种催化剂系统,它可以在整个排放范围内提供积极的结果,同时选择性地针对CO排放。因此,本发明的一个目的是提供一种汽车催化剂系统,其中优化的附加催化剂远离发动机放置并与密偶催化剂(CC-1)和底置催化剂/密偶催化剂-2(CC-2)一起使用以最大限度地减少老化的影响并保持高PGM分散,从而减少CO排放。

发明内容

[0007] 当前要求保护的发明提供一种汽车催化剂系统,其包括:

[0008] a. 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述三元转化催化制品包含i) 负载在载体上的第一铂族金属,和ii) 第一基材;

[0009] b. 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品,该催化制品包含i) 负载在载体上的第二铂族金属,和ii) 第二基材;

[0010] c. 尾管催化制品,其包含i) 第三铂族金属和/或非铂族金属,其负载在二氧化铈-氧化锆、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、氧化镧-氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化铝和二氧化铈的混合物以及氧化铝和二氧化铈-氧化锆的混合物中的一种上;和ii) 第三基材,

[0011] 其中第三铂族金属的负载量在1.0至20.0g/ft³的范围内，

[0012] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺，位于选自以下的位置：谐振器之前或之后、消声器之前或之后、谐振器和消声器之间、消声器内部、谐振器内部和尾管端。

[0013] 在另一方面，当前要求保护的发明提供了一种处理包含烃、一氧化碳和氮氧化物的气态排出流的方法，其中所述方法包括使所述排出流与根据当前要求保护的发明的催化剂系统接触。

[0014] 在另一方面，当前要求保护的发明提供了一种降低气态排出流中的烃、一氧化碳和氮氧化物水平的方法，其中所述方法包括使所述气态排出流与当前要求保护的发明的催化剂系统接触。

[0015] 在又另一方面，当前要求保护的发明提供了根据当前要求保护的发明的催化剂系统用于净化包括烃、一氧化碳和氮氧化物的气态排出流的用途。

附图说明

[0016] 为了提供对本发明的实施方案的理解，参考附图，其未必按比例绘制，并且其中参考数字是指本发明的示例性实施方案的组分。附图仅为示例性，并且不应理解为限制本发明。结合附图考虑以下详细描述，当前要求保护的发明的上述和其它特征、其性质以及各种优点将变得更加显而易见：

[0017] 图1A是参考催化剂系统设计的示意图，图1B是根据当前要求保护的发明的一个实施方案的示例性构造中的催化剂系统设计的示意图。图1C说明参考密偶催化制品设计，图1D说明底置催化制品设计，图1E说明尾管催化制品设计。

[0018] 图2A和2B说明参考催化剂系统在FTP-72测试中的THC、CO和NO演变。

[0019] 图3说明使用参考系统后在FTP-72测试中测量的λ迹线。

[0020] 图4说明用于评估根据当前要求保护的发明的催化剂系统的性能的两条温度迹线。

[0021] 图5说明各种催化剂系统设计的比较CO排放性能。

[0022] 图6说明比较CO演变抑制。

[0023] 图7说明各种催化剂系统的起燃性能。

[0024] 图8A是蜂窝型基材承载体的透视图，所述蜂窝型基材载体可以包括根据当前要求保护的发明的一个实施方案的催化剂组合物。

[0025] 图8B是相对于图8A放大的局部横截面视图，并且沿着平行于图8A的基材承载体的端面的平面截取，其示出了图8A所示的多个气流通道的放大视图。

[0026] 图9是相对于图8A放大的部分的剖视图，其中图8A中的蜂窝型基材表示壁流式过滤器基材整体。

具体实施方式

[0027] 现在将在下文更充分地描述当前要求保护的发明。当前要求保护的发明可以以许多不同的形式体现并且不应被解释为限制于本文所述的实施方案；而是这些实施方案被提供为使得当前要求保护的发明更完全和完整，并且将本发明的范围完全地转达给所属领域

技术人员。本说明书中的语言不应解释为指示任何未要求保护的元件为本公开的材料和方法的实践所必需的。

[0028] 除非本文中另有指示或明显与上下文相矛盾,否则在描述本文所讨论的材料和方法的上下文中(特别是在以下权利要求的上下文中)使用的术语“一个/种(a/an)”和“所述(the)”以及类似的指代词应被解释为涵盖单数和复数两者。

[0029] 本说明书中使用的术语“约”用于描述和说明小的波动。例如,术语“约”是指小于或等于 $\pm 5\%$,如小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.2\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 或小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。无论是否明确指出,本文中的所有数值都用术语“约”来修饰。由术语“约”修饰的值当然包含具体值。例如,“约5.0”必须包含5.0。

[0030] 除非在本文另外指示或以其它方式与上下文明显相矛盾,否则本文所描述的所有方法可按任何适合的顺序执行。除非另外声明,否则本文提供的任何和所有实例或示例性语言(例如,“如”)的使用仅旨在更好地说明材料和方法并且不对范围构成限制。

[0031] 本发明解决了控制来自汽车的高CO排放的问题并且提供了一种汽车催化剂系统,其中提供了附加的催化制品,该附加的催化制品可以位于第一密偶和底置(CC+UF)催化剂或第一密偶和第二密偶(CC1+CC2)催化剂配置的后面。因此,代替对多个反应竞争活性位点的密偶催化剂进行改性,当前要求保护的发明提供了一种有效的解决方案,其通过将含PGM和/或不含PGM的催化剂放置远离汽车的发动机从而最大限度地减少老化的影响并保持高PGM/非PGM分散来控制CO排放。在本发明的上下文中,这种催化剂被称为尾管催化剂,其布置在催化制品(CC2/UF)下游并远离它的特定位置,例如谐振器之前或之后、消声器之前或之后、谐振器和消声器之间、消声器内部、谐振器内部和尾管端。

[0032] 发现尾管催化制品选择性地转化CO,主要是车辆加速过程中的突破(breakthrough)。在一个实施方案中,尾管催化剂使用非常低的PGM负载量($1-10\text{g}/\text{ft}^3$)制备,即尾管催化剂中PGM的量小于CC1和CC2(或UF)催化剂中总PGM的10%。在一个实施方案中,本催化剂系统虽然包含附加的催化制品(尾管催化制品),但其总PGM负载量可与包含CC1和UF/CC2的常规催化剂系统的PGM负载量相等。尾管催化剂中使用的铂族金属可以是取自CC催化制品的一小部分。PGM重新分配或替代,例如Pd替代Pt,以总系统PGM成本等价方式进行。表明,尾管催化剂对THC和NO排放没有负面影响。尾管(TP)催化剂用作水煤气变换(WGS)催化剂,主要将CO和水转化为CO₂和氢气。WGS催化剂不依赖于氧气,因此可以在消耗氧气的TWC+TWC系统后面运行。

[0033] 当前要求保护的发明的主要焦点是解决典型驾驶循环期间的CO排放。在发动机以富油运行且CC+UF系统效率不足以减轻“热排放”时的快速车辆加速期间,例如,当发动机可能在化学计量或富油模式下运行(即空燃比 ≤ 1)时的车辆加速期间的CO突破,这尤为重要。尾管的放置与在催化剂上发生的WGS反应的最佳操作温度范围相关。因此,该放置可以在底置后面的直接位置和尾管尖端之间的任何位置,取决于床温。此外,尾管催化剂可以放置在消音器之前或甚至在消音器组件内。操作模式和化学性质决定了尾管催化剂的位置。

[0034] 在一个实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0035] (a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述三元转化催化制品包含:i) 负载在载体上的第一铂族金属,和ii) 第一基材;

[0036] (b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品,该催化制

品包含i) 负载在载体上的第二铂族金属,和ii) 第二基材;

[0037] (c) 尾管催化制品,其包含i) 第三铂族金属和/或非铂族金属,其负载在二氧化铈-氧化锆、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、氧化镧-氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化铝和二氧化铈的混合物以及氧化铝和二氧化铈-氧化锆的混合物中的一种上;和ii) 第三基材,

[0038] 其中如果存在的话,第三铂族金属的负载量在1.0至10.0g/ft³的范围内,

[0039] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后、消声器之前或之后、谐振器和消声器之间、消声器内部、谐振器内部和尾管端。

[0040] 在一个实施方案中,第三铂族金属的量小于催化剂系统中存在的铂族金属总量的10重量%。即第三铂族金属的量小于第一、第二和第三铂族金属的总量的10重量%。在一个实施方案中,第三铂族金属的量小于催化剂系统中存在的铂族金属的总量的5.0重量%。

[0041] 术语“催化剂”或“催化制品”或“催化剂制品”是指其中基材涂覆有用于促进期望的反应的催化剂组合物的组分。在一个实施方案中,催化制品是层状催化制品。术语层状催化制品是指其中基材以层状方式涂覆有PGM组合物的催化制品。这些组合物可以被称为活性涂料(washcoat)。

[0042] 铂族金属(PGM)是指包含PGM(Ru、Rh、Os、Ir、Pd和Pt)的任何组分。例如,PGM可以是零价的金属形式,或者PGM可以是氧化物形式。参考“PGM组分”允许PGM以任何价态存在。术语“铂(Pt)组分”、“铑(Rh)组分”、“钯(Pd)组分”、“铱(Ir)组分”、“钌(Ru)组分”等是指各自的铂族金属化合物、络合物等,其在煅烧或使用催化剂时分解或转化为催化活性形式,通常为金属或金属氧化物。

[0043] 术语“NO_x”是指氮氧化物化合物,如NO和/或NO₂。

[0044] 铂族金属负载或浸渍在如氧化铝组分、二氧化铈组分、氧化锆组分和储氧组分等载体材料上。如本文所用,“浸渍的”或“浸渍”是指催化材料渗透到载体材料的多孔结构中。

[0045] 催化材料或催化剂组合物或催化剂活性涂料中的“载体”是指通过沉淀、缔合、分散、浸渍或其它适合的方法接收金属(例如,PGM)、稳定剂、促进剂、粘合剂等的材料。示例性载体包含如本文下文所描述的难熔金属氧化物载体。

[0046] “难熔金属氧化物载体”是金属氧化物,包含例如块状氧化铝、二氧化铈、氧化锆、二氧化钛、二氧化硅、氧化镁、氧化钨和其它已知用于此类用途的材料,以及其物理混合物或化学组合,包含原子掺杂的组合,并且包含高表面积或活性化合物,如活性氧化铝。

[0047] 金属氧化物的示例性组合包含氧化铝-氧化锆、氧化铝-二氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化铝、氧化钡-氧化镧-氧化钨-氧化铝和氧化铝-二氧化铈。示例性氧化铝包含大孔勃姆石、 γ -氧化铝和 δ/θ 氧化铝。在示例性方法中用作起始材料的有用的商业氧化铝包含活性氧化铝,如高堆积密度 γ -氧化铝、低或中等堆积密度大孔 γ -氧化铝和低堆积密度大孔勃姆石和 γ -氧化铝。此类材料通常被认为向所产生的催化剂提供了耐久性。

[0048] “高表面积难熔金属氧化物载体”具体地是指孔大于20 Å并且孔分布宽的载体颗粒。高表面积难熔金属氧化物载体(例如,氧化铝载体材料)也被称为“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”,通常表现出新鲜材料的BET表面积超过60平方米每克(“m²/g”),通常高达约300m²/g或更高。这种活性氧化铝通常是氧化铝的 γ 相和 δ 相的混合物,但也可以含有大量的 η 、 κ 和 θ

氧化铝相。

[0049] 如本文所使用的,术语“储氧组分”(OSC)是指具有多价态并且可以在还原条件下与还原剂如一氧化碳(CO)和/或氢气积极反应然后在氧化条件下与氧化剂如氧气或氮氧化物反应的实体。储氧组分的实例包含任选地掺杂有早期过渡金属氧化物,具体地氧化锆、氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化铈、氧化钇、氧化钪及其混合物的二氧化铈复合物。

[0050] 在一个实施方案中,所述储氧组分包括二氧化铈-氧化锆、二氧化铈-氧化锆-氧化镧、二氧化铈-氧化锆-氧化钪、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钪、二氧化铈-氧化锆-氧化钕、二氧化铈-氧化锆-氧化镨、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钕、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钪、二氧化铈-氧化锆-氧化镧-氧化钕、二氧化铈-氧化锆-氧化镨或其任何组合,其中按所述第一层或所述第二层的总重量计,所述储氧组分的量为20到80重量%。在一个说明实施方案中,所述储氧组分包括二氧化铈-氧化锆。

[0051] 在一个实施方案中,所述氧化铝组分包括氧化铝、氧化镧-氧化铝、二氧化铈-氧化铝、二氧化铈-氧化锆-氧化铝、氧化锆-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钪-氧化铝、氧化钪-氧化镧-氧化铝、氧化钪-氧化镧-氧化钕-氧化铝或其组合。

[0052] 在一个实施方案中,所述储氧组分包括二氧化铈,按所述储氧组分的总重量计,所述二氧化铈的量为5.0到50.0重量%。在一个实施方案中,所述第一层的所述储氧组分包括二氧化铈,按所述储氧组分的总重量计,所述二氧化铈的量为20.0到50.0重量%。在一个实施方案中,所述第二层的所述储氧组分包括二氧化铈,按所述储氧组分的总重量计,所述二氧化铈的量为5.0到15.0重量%。

[0053] 在本发明的上下文中,术语氧化锆组分是由氧化镧或氧化钪或二氧化铈稳定或促进的基于氧化锆的载体。实例包含氧化镧-氧化锆和钪-氧化锆。

[0054] 在一个实施方案中,二氧化铈组分包括二氧化铈或二氧化铈含量为至少85重量%的稳定二氧化铈,所述二氧化铈组分任选地包括选自氧化锆、氧化钪、氧化镨、氧化镧、氧化钕、氧化钪、氧化钪、氧化铝、二氧化钛、氧化钪、氧化铈和其组合的掺杂剂,其中基于所述二氧化铈组分的总重量,所述掺杂剂的量为1.0到20.0重量%。

[0055] 在一个实施方案中,第一、第二或第三铂族金属是铂、钯、铑或它们的任意组合。

[0056] 在一个实施方案中,第一铂族金属的负载量在50至300g/ft³的范围内。在一个实施方案中,第二铂族金属的负载量为1.0g/ft³和50.0g/ft³。在一个实施方案中,第三铂族金属的负载量为1.0至10.0g/ft³。在一个实施方案中,第三铂族金属的负载量为1.0至5.0g/ft³。在一个实施方案中,第三铂族金属的负载量为3g/ft³。在一个实施方案中,第三铂族金属是铂。在一个实施方案中,第三铂族金属是钯。在一个实施方案中,第三铂族金属是铑。

[0057] 在一个实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0058] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品包含50至300g/ft³的负载在载体上的第一铂族金属,和第一基材;

[0059] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品,该制品包含1g/ft³至50g/ft³的负载在载体上的第二铂族金属,和第二基材;

[0060] c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至10g/ft³的第三铂族金属,其负载在二氧化铈-氧化锆、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、氧化镧-氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化铝和二氧化铈的

混合物以及氧化铝和二氧化铈-氧化锆的混合物中的一种上;和ii)第三基材,

[0061] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0062] 在一个实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0063] a)与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品包含50至300g/ft³的负载在载体上的第一铂族金属,和第一基材;

[0064] b)位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的催化制品,该制品包含1g/ft³至50g/ft³的负载在载体上的第二铂族金属,和第二基材;

[0065] c)尾管催化制品,其包含i)1.0至10g/ft³的第三铂族金属,其负载在二氧化铈-氧化锆、二氧化铈、二氧化铈-氧化铝、氧化镧-氧化锆、氧化铝-氧化锆、氧化铝和二氧化铈的混合物以及氧化铝和二氧化铈-氧化锆的混合物中的一种上;和ii)第三基材,其中第三铂族金属的量小于催化剂系统中存在的铂族金属的总量的5.0重量%,

[0066] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0067] 在一个实施方案中,二氧化铈-氧化锆包含5.0-60重量%的二氧化铈,二氧化铈氧化铝包含1.0-40重量%的二氧化铈,氧化镧-氧化锆包含70-99重量%的氧化锆和氧化铝氧化锆包括1-40重量%的氧化锆。

[0068] 在一个实施方案中,催化制品(b)是底置催化制品或第二紧密偶催化制品。在一个示例性实施方案中,当前要求保护的发明的汽车催化剂系统示于图1B中,其包括发动机(22)、密偶催化制品(CC1,24)、底置催化制品(26)和布置在底置催化制品(26)下游并远离它的尾管催化制品(28)。参考催化剂系统在图1A中示出,其包括发动机(22)、密偶催化制品(CC1,24)和底置催化制品(26)。

[0069] 在一个实施方案中,第一密偶三元转化催化制品(a)和/或催化制品(b)是单层或双层催化制品。在一个实施方案中,第一密偶三元转化催化制品(a)和/或催化制品(b)是包括前区和后区的单层催化制品。

[0070] 在一个实施方案中,第一密偶三元转化催化制品(a)和/或催化制品(b)是包含底层和顶层的双层催化制品,其中所述底层和/或顶层包括前区和后区。

[0071] 在一个实施方案中,尾管催化制品包含负载在载体上的选自镍、铜、铁、锰、锌、钛、钒、铬或其组合的非铂族金属,所述载体选自二氧化铈组分、氧化锆组分和储氧组分。非铂族金属的负载量或量在0.1至20重量%或10至500g/ft³的范围内。非铂族金属可以单独用于尾管催化剂中作为PGM的替代品,也可以与PGM结合使用。例如,将一种或多种非铂族金属例如镍和/或铜远离发动机放置允许减轻暴露于严重老化条件,从而减少催化剂的失活。在一个实施方案中,使用镍(Ni)和铜(Cu)的组合。在一实施方案中,镍的用量为5.0至15重量%,铜的用量为0.2至1.0重量%。在一优选实施方案中,所使用的镍量为10重量%,所使用的铜量为0.5重量%。此外,除了氧化铝组分或代替氧化铝组分,使用载体如二氧化铈组分、氧化锆组分和储氧组分可以限制或完全防止活性较低的非铂族金属混合氧化物如镍-铝酸盐和铜-铝酸盐的形成。更进一步,可以通过单独放置非铂族金属来避免可能的PGM中

毒。

[0072] 如本文所用,术语“基材”是指整体材料,在其上放置有催化剂组合物,催化剂组合物通常为活性涂料的形式,包含其上含有催化组合物的多个颗粒。

[0073] 对“整体基材”或“蜂窝基材”的提及是指从入口到出口均匀且连续的整体结构。

[0074] 如本文所用,术语“活性涂料”在本领域中的通常含义为施涂到基材材料(如蜂窝型承载体构件)上的催化材料或其它材料的薄的粘附涂层,其足够多孔以允许所处理的气流通过。活性涂料是通过在液体媒剂中制备含有一定固体含量(例如,15-60重量%)的颗粒的浆料、然后将所述浆料涂覆到基材上并且干燥以提供活性涂料层而形成的。

[0075] 如本文所用的和如Heck、Ronald和Farrauto、Robert的《催化空气污染控制(Catalytic Air Pollution Control)》(纽约:Wiley-Interscience出版社,2002)第18-19页所描述的,活性涂料层包含安置在整体基材表面或下面的活性涂料层上的组成不同的材料层。在一个实施方案中,基材含有一个或多个活性涂料层,并且每个活性涂料层以某种方式不同(例如,可以在其物理性质方面不同,例如粒度或微晶相)和/或可以在化学催化功能方面不同。

[0076] 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热或热应力。“新鲜”还可能意指催化剂是最近制备的并且未暴露于任何排出气体或高温中。同样,“老化”的催化剂制品不是新鲜的并且已经长时间段(即,大于3小时)暴露于排出气体和高温(即大于500°C)下。

[0077] 根据一个或多个实施方案,当前要求保护的发明的催化制品的基材可以由通常用于制备汽车催化剂的任何材料构成,并且通常包括陶瓷或金属整体蜂窝结构。在一个实施方案中,所述基材是陶瓷基材、金属基材、陶瓷泡沫基材、聚合物泡沫基材或编织纤维基材。在一实施方案中,基材的密度<400cpsi。

[0078] 基材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上文所描述的催化剂组合物的活性涂料,从而充当催化剂组合物的载体。

[0079] 示例性金属基材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。这样的合金可以含有一种或多种镍、铬和/或铝,并且这些金属的总量可以有利地包括合金的至少15重量%,例如10重量%-25重量%铬、3%-8%铝和至多20重量%镍。合金还可以含有少量或痕量的一种或多种金属,如锰、铜、钒、钛等。金属基材的表面可以在高温(例如,1000°C或更高)下被氧化以在基材的表面上形成氧化层,从而提高合金的耐蚀性并且促进活性涂料层与金属表面的粘附。

[0080] 用于构造基材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-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、氧化铝、硅铝酸盐等。

[0081] 可以采用任何适合的基材,如具有从基材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材。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活性涂料的催化材料,使得流过通道的气体接触所述催化材料。整体基材的流动通道是薄壁沟道,所述薄壁沟道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

900cps。流通式基材的壁厚可以变化,其中典型范围介于0.002英寸与0.1英寸之间。代表性的可商购获得的流通式基材是具有400cps和6密耳壁厚或具有600cps和4密耳壁厚的堇青石基材。然而,应当理解,本发明不限于特定的基材类型、材料或几何形状。在替代性实施方案中,基材可以是壁流式基材,其中在基材主体的一端处用无孔插塞阻塞每个通道,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材的多孔壁以到达出口。这样的整体式基材可以含有高达约700或更高的cps,例如约100到400cps,并且更典型地为约200到约300cps。单元格的横截面形状可以如上文所描述的变化。壁流式基材的壁厚通常介于0.002与0.1英寸之间。代表性的可商购获得的基材由多孔堇青石构成,所述基材的实例为200cps并且壁厚为10密耳或300cps并且壁厚为8密耳,并且壁孔隙率度介于45%-65%之间。如钛酸铝、碳化硅和氮化硅等其它陶瓷材料也用作壁流式过滤器基材。然而,应当理解,本发明不限于特定基材类型、材料或几何形状。要注意,在基材是壁流式基材的情况下,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)。在一个实施方案中,基材具有流通陶瓷蜂窝结构、壁流式陶瓷蜂窝结构或金属蜂窝结构。

[0082] 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。

[0083] 如本文所用,术语“上游”和“下游”是指根据发动机排出气体流从发动机流向排出气体尾管的流动的相对方向,其中发动机位于上游位置,排出气体尾管和如过滤器和催化剂等任何污染物减轻制品位于发动机下游。

[0084] 图8A和8B展示了呈涂覆有如本文所描述的活性涂料组合物的流通式基材形式的示例性基材2。参考图8A,示例性基材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。基材2具有形成在其中的多个细且平行的气流通道10。如图8B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延伸穿过基材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纵向地穿过基材2流动。如在图8B中更容易看到的,壁12的尺寸被设置成并且被配置成使得气流通道10具有基本上规则的多边形形状。如图所示,如果需要,活性涂料组合物可以多层、不同的层施加。在所展示的实施方案中,活性涂料由粘附到基材构件的壁12的离散第一活性涂料层14和涂覆在第一活性涂料层14之上的第二离散第二活性涂料层16组成。在一个实施方案中,当前要求保护的发明还用两个或更多个(例如,3个或4个)活性涂料层来实践并且不限于所展示的两层实施方案。

[0085] 图9展示了呈涂覆有如本文所描述的活性涂料组合物的壁流式过滤器基材形式的示例性基材2。如图9所示,示例性基材2具有多个通道52。通道被过滤器基材的内壁53管状地包围。基材具有入口端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。用于本发明的多孔壁流式过滤器被催化,因为所述元件的壁上具有或包含一种或多种催化材料。催化材料可以单独存在于元件壁的入口侧上,单独存在于出口侧上,入口侧和出口侧两者上,或者壁本身可以全部或部分地由催化材料组成。本发明包含在元件的入口和/或出口壁上使用一层或多层催化材料。

[0086] 在一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0087] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的50至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至50g/ft³的铈,和iii) 第一基材;

[0088] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0089] c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的钨;和ii) 第三基材,

[0090] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0091] 在另一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0092] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的50至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至50g/ft³的铈,和iii) 第一基材;

[0093] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0094] c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的钨;和ii) 第三基材,

[0095] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0096] 在另一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0097] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的50至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至50g/ft³的铈,和第一基材;

[0098] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0099] c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的铈;和ii) 第三基材,

[0100] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0101] 在另一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0102] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的50至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至50g/ft³的铈,和iii) 第一基材;

[0103] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0104] c) 尾管催化制品,其包含i) 负载在二氧化铈和氧化镧-氧化锆上的0.5重量%的CuO和10重量%的NiO,和ii) 第三基材,

[0105] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0106] 在一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0107] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的90至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1-10g/ft³的铈,和iii) 第一基材;

[0108] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0109] c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的铂;和ii) 第三基材,

[0110] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0111] 在一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0112] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的90至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至10g/ft³的铈,和iii) 第一基材;

[0113] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0114] c) 尾管催化制品,其包含i) 1.0至5.0g/ft³的负载在二氧化铈-氧化铝上的钨;和ii) 第三基材,

[0115] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0116] 在另一个示例性实施方案中,汽车催化剂系统包括:

[0117] a) 与发动机排气出口流体连通的第一密偶三元转化催化制品,所述制品i) 底层,其包含负载在氧化铝组分和储氧组分上的90至100g/ft³的钨,ii) 顶层,其包含负载在氧化铝组分上的1.0至10g/ft³的铈,和iii) 第一基材;

[0118] b) 位于第一密偶三元转化催化制品下游并与其流体连通的底置催化制品,所述制品包含i) 1.0g/ft³至5.0g/ft³的负载在氧化铝组分和储氧组分上的铈,和ii) 第二基材;

[0119] c) 尾管催化制品,其包含i) 负载在二氧化铈和氧化镧-氧化锆上的0.5重量%的CuO和10重量%的NiO,和ii) 第三基材,

[0120] 其中尾管催化制品(c)以流体连通的方式布置在催化制品(b)的下游并且距催化制品(b)1.0至10英尺,位于选自以下的位置:谐振器之前或之后;消声器之前或之后;谐振器和消声器之间;消声器内部;谐振器内部;和尾管端。

[0121] 还提供了一种制备第一密偶三元转化催化制品的方法。在一个实施方案中,所述

方法包括：制备第一层浆料；将所述第一层浆料沉积在基材上以获得第一层；制备第二层浆料；以及将所述第二层浆料沉积在所述第一层上以获得第二层，随后在400°C到700°C的范围内的温度下进行煅烧，其中制备所述第一层浆料或所述第二层浆料的步骤包括选自初湿浸渍、初湿共浸渍和后添加的技术。在一个实施方案中，所述方法涉及将铂或钯或两者热固定或化学固定在载体上的预步骤。

[0122] 热固定涉及例如通过初湿浸渍法将PGM沉积到载体上，随后对所产生的PGM/载体混合物进行热煅烧。例如，将混合物在400-700°C下煅烧1.0-3.0小时，升温速率为1.0-25°C/分钟。

[0123] 化学固定涉及将PGM沉积到载体上，然后使用另外的试剂进行固定以化学转化PGM。作为实例，将硝酸钯水溶液浸渍到氧化铝上。没有对经过浸渍的粉末进行干燥或煅烧，而是将其添加到氢氧化钡的水溶液。作为添加的结果，酸性硝酸钯与碱性氢氧化钡反应产生不溶于水的氢氧化钯和硝酸钡。因此，Pd作为不溶性成分被化学固定在氧化铝载体的孔中和表面上。可替代地，可以将载体用第一种酸性组分浸渍，随后用第二种碱性组分浸渍。沉积到载体（例如，氧化铝）上的两种试剂之间的化学反应导致不溶性或难溶性化合物的形成，这些化合物也沉积在载体孔中和表面上。

[0124] 初湿浸渍技术，也被称为毛细管浸渍或干浸渍，通常用于合成非均相材料，即催化剂。典型地，活性金属前体溶解在水溶液或有机溶液中，并且然后将含金属的溶液添加到催化剂载体中，所述催化剂载体含有与添加的溶液体积相同的孔体积。毛细管作用将溶液吸入载体的孔中。添加的溶液超过载体孔的体积导致溶液的传输从毛细管作用过程转变为慢得多的扩散过程。催化剂被干燥和煅烧以去除溶液内的挥发性组分，将金属沉积在催化剂载体的表面上。浸渍材料的浓度分布取决于在浸渍和干燥期间孔内的传质条件。多种活性金属前体在适当稀释之后可以共浸渍到催化剂载体上。可替代地，在浆料制备过程期间，在搅拌下通过后添加将活性金属前体引入浆料中。

[0125] 载体颗粒通常干燥到足以吸附基本上所有的溶液以形成潮湿固体。通常利用活性金属的水溶性化合物或络合物的水溶液，如氯化铈、硝酸铈、乙酸铈或其组合，其中铈是活性金属并且硝酸钯、四胺钯、乙酸钯或其组合，其中钯是活性金属。用活性金属溶液处理载体颗粒之后，如通过在升高的温度（例如，100°C-150°C）下热处理颗粒一段时间（例如，1.0-3.0小时）来对颗粒进行干燥，并且然后进行煅烧以将活性金属转化成更具催化活性的形式。示例性煅烧工艺涉及在空气中在约400-550°C的温度下热处理10分钟到3.0小时。可根据需要重复上述工艺，以通过浸渍达到期望的活性金属的负载水平。

[0126] 如上所述的催化剂组合物通常以如上所述的催化剂颗粒的形式制备。这些催化剂颗粒与水混合以形成浆料来涂覆如蜂窝型基材等催化剂基材。除了催化剂颗粒之外，浆料可以任选地含有呈氧化铝、二氧化硅、乙酸锆、氧化锆或氢氧化锆形式的粘合剂、缔合增稠剂和/或表面活性剂（包含阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂）。其它示例性粘合剂包含勃姆石、 γ -氧化铝或 δ/θ 氧化铝以及硅溶胶。当存在时，粘合剂的用量通常为总活性涂剂负载量的约1.0-5.0重量%。向浆料中添加酸性或碱性物质以相应地调节pH。例如，在一些实施方案中，通过添加氢氧化铵、硝酸水溶液或乙酸来调节浆料的pH。浆料的典型pH范围为约3到12。

[0127] 可以将浆料研磨以减小粒度并且增强颗粒混合。研磨在球磨机、连续研磨机或其

它类似设备中完成,并且浆料的固体含量可以为例如约20重量%-60重量%,更具体地为约20重量%-40重量%。在一个实施方案中,研磨后浆料的特征在于 D_{90} 粒度为约3到约40微米,优选地10到约30微米,更优选地约10到约15微米。 D_{90} 使用专用的粒度分析仪来测定。此实例中采用的设备使用激光衍射来测量小体积浆料中的粒度。典型地, D_{90} 以微米为单位,意指按数量计,90%的颗粒具有小于所述值的直径。

[0128] 使用任何本领域已知的涂层技术将浆料涂覆在催化剂基材上。在一个实施方案中,催化剂基材在浆料中浸涂一次或多次或以其它方式用浆料涂覆。此后,经过涂覆的基材在高温(例如,100-150°C)下干燥一段时间(例如,10分钟-3.0小时),并且然后通过例如在400-700°C下加热煅烧,通常持续约10分钟到约3小时。在干燥和煅烧之后,最终的活性涂料涂层被视为基本上不含溶剂。煅烧之后,可通过计算基材的涂覆和未涂覆重量的差异来测定通过上述涂层技术获得的催化剂装载量。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装载量。另外,可以根据需要重复产生活性涂料的涂覆/干燥/煅烧工艺,以将活性涂料构造到期望的装载量水平或厚度,这意味着可能施涂多于一个涂层。

[0129] 在某些实施方案中,通过使经过涂覆的基材经受热处理来老化经过涂覆的基材。在一个实施方案中,老化是在约850°C到约1050°C的温度下在10vol.%含水的替代性烃/空气进料的环境中进行持续50-75小时。因此在某些实施方案中提供了老化的催化剂制品。在某些实施方案中,具体地有效的材料包括基于金属氧化物的载体(包括但不限于基本上100%的二氧化铈载体),其在老化(例如,在约850°C到约1050°C下,10vol.%含水的替代性烃/空气进料,50-75小时老化)时保持高百分比(例如,约95-100%)的其孔体积。

[0130] 还提供了一种制备底置催化制品的方法。在一个实施方案中,该方法包括使用诸如氧化铝和OSC的载体制备浆液并将PGM加入浆液中以形成涂料。在一个实施方案中,在添加所有组分之后研磨浆料并涂覆在堇青石基材上作为层。

[0131] 还提供了一种制备尾管催化制品的方法。在一个实施方案中,该方法包括使用一种或多种载体例如氧化铝和OSC制备浆液,将PGM加入浆液中以形成涂料并将涂料沉积在基材上。

[0132] 一方面,当前要求保护的发明还提供了一种处理包括烃、一氧化碳和氮氧化物的气态排出流的方法。所述方法涉及使排出流与根据当前要求保护的发明的催化剂系统或排出系统接触。术语“排出流”、“发动机排出流”、“排出气体流”等是指流动的发动机排出气体的任何组合,其还可以包含固体或液体颗粒物。所述流包括气态组分,并且例如是稀燃发动机的排出,其可以含有某些非气态组分,如液滴、固体颗粒等。稀燃发动机的排出流通常包括燃烧产物、不完全燃烧的产物、氮氧化物、可燃和/或含碳颗粒物(烟灰)以及未反应的氧和/或氮。此类术语也指如本文所描述的一种或多种其它催化剂系统组分下游的流出物。在一个实施方案中,提供了一种处理含有一氧化碳的排出流的方法。

[0133] 另一方面,当前要求保护的发明还提供了一种降低气态排出流中的烃、一氧化碳和氮氧化物水平的方法。所述方法涉及使所述气态排出流与根据当前要求保护的发明的催化剂系统或排出系统接触以降低所述排出气体中的所述烃、一氧化碳和氮氧化物水平。在一个实施方案中,提供了一种减少气态排出流中的一氧化碳水平的方法,其包括使气态排出流与根据当前要求保护的发明的催化剂系统或排出系统接触。

[0134] 在又另一方面,当前要求保护的发明还提供了当前要求保护的发明的催化剂系统用于净化包括烃、一氧化碳和氮氧化物的气态排出流的用途。

[0135] 在一些实施方案中,催化剂系统转化了在与催化剂系统接触之前存在于排出气体流中的一氧化碳、烃和一氧化二氮的量的至少约60%或至少约70%或至少约75%或至少约80%或至少约90%或至少约95%。在一些实施方案中,催化剂系统将烃转化为二氧化碳和水。在一些实施方案中,催化剂系统转化了在与催化剂系统接触之前存在于排出气体流中烃的量的至少约60%或至少约70%或至少约75%或至少约80%或至少约90%或至少约95%。在一些实施方案中,催化制品将一氧化碳转化为二氧化碳。在一些实施方案中,催化剂系统将氮氧化物转化为氮。

[0136] 在一些实施方案中,催化制品转化了在与催化制品接触之前存在于排出气体流中的氮氧化物的量的至少约60%或至少约70%或至少约75%或至少约80%或至少约90%或至少约95%。在一些实施方案中,催化制品转化了在与催化制品接触之前组合存在于排出气体流中的烃、二氧化碳和氮氧化物的总量的至少约50%或至少约60%或至少约70%或至少约80%或至少约90%或至少约95%。

[0137] 在又另一方面,提供了根据当前要求保护的发明的催化剂系统用于净化包括烃、一氧化碳和氮氧化物的气态排出流的用途。

[0138] 实施例

[0139] 以下实施例更全面地说明了当前要求保护的发明的各方面,所述实施例是为了说明本发明的某些方面而阐述的并且不应被解释为对本发明的限制。

[0140] 实施例1(参考催化剂系统:CC1+UF)

[0141] A. CC1催化制品的制备:

[0142] 制备了基于Pd/Rh的CC1 TWC催化制品,并将其用作密偶参考催化制品。总PGM负载量(Pt/Pd/Rh)为0/96/4。底涂层含有96g/ft³ Pd或催化制品中的总Pd的100%。顶涂层含有4g/ft³的Rh,或催化制品中总Rh的100%。底涂层的活性涂料负载量为2.583g/英寸³,并且顶涂层的活性涂料负载量为1.002g/英寸³。

[0143] 通过将50%的硝酸钼溶液(35.65克,27%硝酸钼水溶液)浸渍在321克氧化铝上并将50%的硝酸钼溶液(35.65克,27%硝酸钼水溶液)浸渍在454克二氧化铈-氧化锆上来制备底涂层。

[0144] 通过将Pd/氧化铝混合物添加到173克乙酸钼于水中的水溶液来化学固定氧化铝部分。然后,将这个组分研磨到D₉₀小于16μm。如果需要,通过添加硝酸将pH控制在4.0-5.0左右。将二氧化铈-氧化锆部分添加到水并研磨到D₉₀小于16μm。如果需要,通过添加硝酸将pH控制在4-5左右。然后将两种浆液组分混合。

[0145] 通过将20.7克硝酸铈(铈含量10%)于720克水中的混合物浸渍在779克氧化铝上来制备顶涂层。然后将所产生的粉末与水混合并研磨到D₉₀小于16μm。如果需要,通过添加硝酸将pH控制在4.0-5.0左右。

[0146] 通过首先将底涂层浆料涂覆到陶瓷基材上来制备催化制品。然后将获得的经过涂覆的基材干燥并在500℃下煅烧2小时。然后,施加顶涂层浆料。将所产生的产物再次在500℃下煅烧2小时。图1C中示出了参考催化制品(RC-CC1)。

[0147] B. 参考UF催化制品的制备

[0148] 参考UF催化制品是基于铑的单层催化剂。Pt/Pd/Rh的PGM负载量分别为0/0/3g/ft³。活性涂料负载量为2.8克/英寸³。使用比率为1:2的OSC(40%二氧化铈)和氧化铝制备浆料。将25.7克醋酸钡、30克醋酸锶和8克醋酸锆与水及1000克载体混合。将具有9.8%铑(按重量计)和25克乙酸钡的6.3克硝酸铑溶液添加到浆料中以形成活性涂料。PGM没有浸渍或预煅烧。添加所有组分之后研磨浆料。研磨的浆料(D₉₀小于16μm)作为层涂覆在堇青石基材上。催化制品(UF)如图1D所示。

[0149] 实施例2(本发明催化剂系统A:CC1+UF+Pt基尾管催化制品A)

[0150] 铂基尾管催化制品的制备

[0151] 通过将4.25克14.3%硝酸铂溶液与606克二氧化铈、71.4克氧化铝、176.61克19.8%氧化铝粘合剂溶液和696克水混合来制备尾管催化制品A。如果需要,用硝酸将所得混合物的pH值降低至4-5。然后,将混合物研磨到D₉₀小于16μm。将所得浆液涂到陶瓷基材上。该尾管催化制品与按照实施例1制备的CC1和UF组合使用。尾管催化制品如图1E所示。Pt/Pd/Rh的PGM负载量分别为3/0/0g/ft³。活性涂料负载量为2.0克/英寸³。

[0152] 实施例3(本发明系统B:CC1+UF+Pd基尾管催化制品B)

[0153] Pd基尾管催化制品的制备

[0154] 通过将2.16克28.1%硝酸钯溶液与339克OSC(40%二氧化铈含量)、339克氧化镧稳定氧化铝、176.61克19.8%氧化铝粘合剂溶液和696克水混合来制备尾管催化制品B。如果需要,用硝酸将所得混合物的pH值降低至4-5。然后,将混合物研磨到D₉₀小于16μm。将所得浆液涂到陶瓷基材上。Pt/Pd/Rh的PGM负载量分别为0/3/0g/ft³。活性涂料负载量为2.0克/英寸³。

[0155] 实施例4(本发明系统C:CC1+UF+Pd基尾管催化制品C)

[0156] Rh基尾管催化制品C的制备

[0157] 通过将6.12克9.9%硝酸铑溶液与606克OSC(10%二氧化铈含量)、71克氧化镧稳定氧化铝、176.61克19.8%氧化铝粘合剂溶液和696克水混合来制备尾管催化制品C。如果需要,用硝酸将所得混合物的pH值降低至4-5。然后,将混合物研磨到D₉₀小于16μm。将所得浆液涂到陶瓷基材上。Pt/Pd/Rh的PGM负载量分别为0/0/3g/ft³。活性涂料负载量为2.0克/英寸³。

[0158] 实施例5(本发明系统D:CC1+UF+Cu/Ni基尾管催化制品D)

[0159] 0.5%CuO和10%NiO基尾管催化剂的制备

[0160] 通过混合761.9克二氧化铈、13.1克硝酸铜(34.2%CuO)、127克氧化镧-氧化锆、127克19.5%氧化铝粘合剂溶液、395.5克硝酸镍(25.17%NiO)和1075克水,制备无PGM的尾管催化剂。如果需要,使用硝酸将所得混合物的pH值降低至4-5。将混合物研磨至D₉₀低于16μm,然后将所得浆料涂覆到陶瓷基材上。Pt/Pd/Rh的PGM负载量分别为0/0/0g/ft³。活性涂料负载量为4.0克/英寸³。

[0161] 实施例6(老化和测试)

[0162] 将所有催化制品都涂覆在4.16×1.5”600/3.5堇青石基材上。CC1和UF催化制品使用反应器进行老化,该反应器运行为使得样品在950°C的入口温度下暴露于交替的贫/富气体进料中12小时。尾管催化剂使用相同的方案进行老化,但入口温度为600°C。后一温度是通过实验确定的,这是由于发动机台架老化期间车辆排气系统内的温度下降。经测定,将CC

催化剂(在现有的2016SULEV-30车辆中)暴露于950°C的老化入口温度导致所述排放系统的尾管区域的温度为550-580°C。温度下降是在每英尺歧管50°C下确定的。因此,尾管催化剂的反应器老化入口温度设置为600°C(入口)。

[0163] 随后,催化制品在反应器上作为CC1+UF+尾管催化剂系统进行测试,该反应器运行使得可以重现配备四缸汽油发动机的2016SULEV-30车辆的排放和温度迹线。移除尾管催化剂用于参考测量。所有测试均使用FTP-72测试方案进行。每个测试重复至少3次以确保数据的再现性。在所有情况下都使用相同的CC1和UF催化制品并且仅改变尾管催化制品,以允许直接比较尾管催化制品对系统性能的影响。

[0164] 实施例7:测试结果

[0165] 在FTP-72测试中CC+UF参考系统的THC、CO和NO排放演变如图2A和图2B所示。

[0166] 有两种主要排放类型:1) 催化剂完全点火前的冷启动排放(FTP-72测试中的约0-100秒)和2)“热排放”,在冷启动后,其中还包括当车辆加速时发生的排放,以及在发动机正富运行($\lambda \leq 1$)(FTP-72测试的约150-1200秒)。由于CC+UF系统由于显著的OSC容量而在 λ 振荡缓解方面通常非常有效,因此典型的尾管废气成分 λ 通常接近1。然而,有几个富油(加速)和稀油(燃料切断)事件可能会影响催化剂系统性能的有效性。在CC+UF系统之后测量的这些 λ 迹线报告在图3中。

[0167] 尾管催化剂的工作温度是变化的,以证明在排气系统中正确放置催化剂的重要性,这是特定于车辆和应用的。对于所呈现的实施例,改变车辆排气温度轨迹以探索操作范围,随后选择了两个具有代表性的温度。这些在图4中呈现。迹线起始温度高于室温,以便在约200秒的高速加速期间使反应器升温与车辆尾气相匹配。在所述起始温度下,对总排放结果没有显著的活性贡献。

[0168] 图5显示了使用尾管催化剂设计以及用作参考的空白基材的CC+UF系统的累积CO排放图。使用尾管催化制品观察到的THC、CO和NO的转化水平总结在表1中。图6显示了CO排放改善的区域。

[0169] 表1:在FTP-72测试中使用高和低T迹线对尾管催化剂进行评估时观察到的THC、CO和NO的转化水平。

样品(催化制品)	转化率(%)					
	低T迹线			高T迹线		
	THC	CO	NO	THC	CO	NO
[0170] 催化剂A	5	29.5	0	9.2	38.5	2
催化剂B	4.8	21.4	0.2	3	23.1	1.8
催化剂C	2.4	20.5	2.3	3.1	27.9	4.7
催化剂D	5.2	24.6	0	3.3	36.1	1

[0171] 所提出的尾管催化制品设计在选定的实验条件下实现了高达40%的转化率,从而证明了所提出的方法在减轻突破性排放方面的有效性。本发明系统的关键方面是它能够有效地处理在富发动机运行期间发生的CO排放,例如当车辆快速加速时。

[0172] 在高温排放迹线条件下,Pt基制剂(尾管催化制品)特别有效,因为它可以减少约

39%的CO和约9%的THC排放。Cu/Ni贱金属氧化物(BMO)制剂(尾管催化制品)也高效,可实现高达36%的CO和3%的THC转化率。Pd和Rh基催化制品分别实现了约23%和约28%的CO转化率,每种情况下都有约3%的THC转化率。使用Rh时NO值最好。然而,在所选系统的FTP-72测试中,NO排放通常非常低(150秒),见图6。由于活性受排气温度的影响,因此可以通过调整催化制品在系统中的位置来进一步显著提高转化水平。因此,可以评估最佳位置。最佳位置是在正常操作期间提供适度老化温度和最高相应的、位置相关的排气温度之间的平衡的位置。

[0173] 较低温度迹线的总体趋势也非常相似。Pt基尾管催化制品表现出相对较高的性能。如图7所示,与Rh催化制品(Pt/Pd/Rh:0/0/3,I)和Pd催化制品(Pt/Pd/Rh:0/3/0,II)相比,Pt催化制品(Pt/Pd/Rh:3/0/0,III)也表现出最好的起燃性能,并且因此在排放迹线的冷启动部分中排放减少量最高。这在CO排放的情况下尤其明显,其中Pt基尾管催化制品设计实现了比Pd和Rh基尾管催化制品设计低约50°C的起燃 T_{50} 值。

[0174] 贯穿本说明书,对“一个实施方案”、“某些实施方案”、“一个或多个实施方案”或“实施方案”的引用意味着结合所述实施方案描述的特定特征、结构、材料或特性被包含在当前要求保护的发明的至少一个实施方案中。因此,在整个说明书的不同地方出现的词语,如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”,不一定指当前要求保护的发明的相同实施方案。此外,在一个或多个实施方案中,特定特征、结构、材料或特性可以任何合适的方式组合。本文所公开的所有各个实施方案、方面和选项可以在所有变型中组合,而不管此类特征或元素是否在本文的特定实施方案描述中被明确组合。当前要求保护的发明旨在整体地阅读,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方案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。

[0175] 尽管已经参考特定实施方案描述了本文所公开的实施方案,但是应当理解,这些实施方案仅仅是对当前要求保护的发明的原理和应用的说明。对于本领域技术人员将显而易见的是,在不脱离当前要求保护的发明的精神和范围的情况下,可对当前要求保护的发明的方法和设备进行各种修改和变型。因此,当前要求保护的发明旨在包含在所附权利要求及其等同物的范围内的修改和变化,并且上文所描述的实施方案是出于说明而非限制的目的而呈现的。本文引用的所有专利和公开案以引用的方式并入本文中用于如所提到的其特定教导,除非具体提供了其它并入声明。

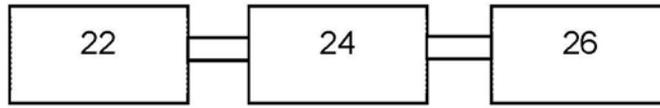


图1A

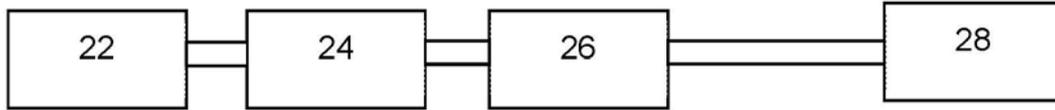


图1B



图1C



图1D

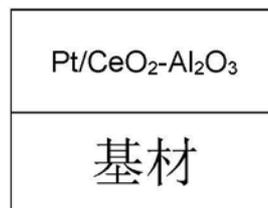


图1E

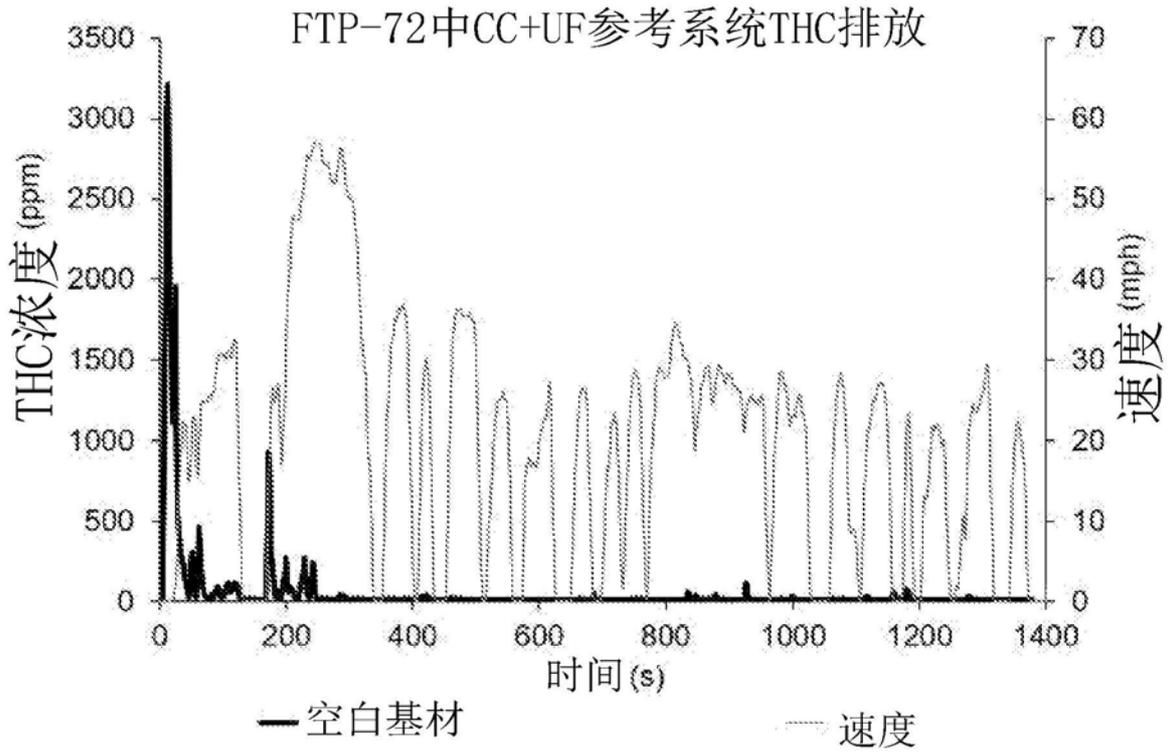


图2A

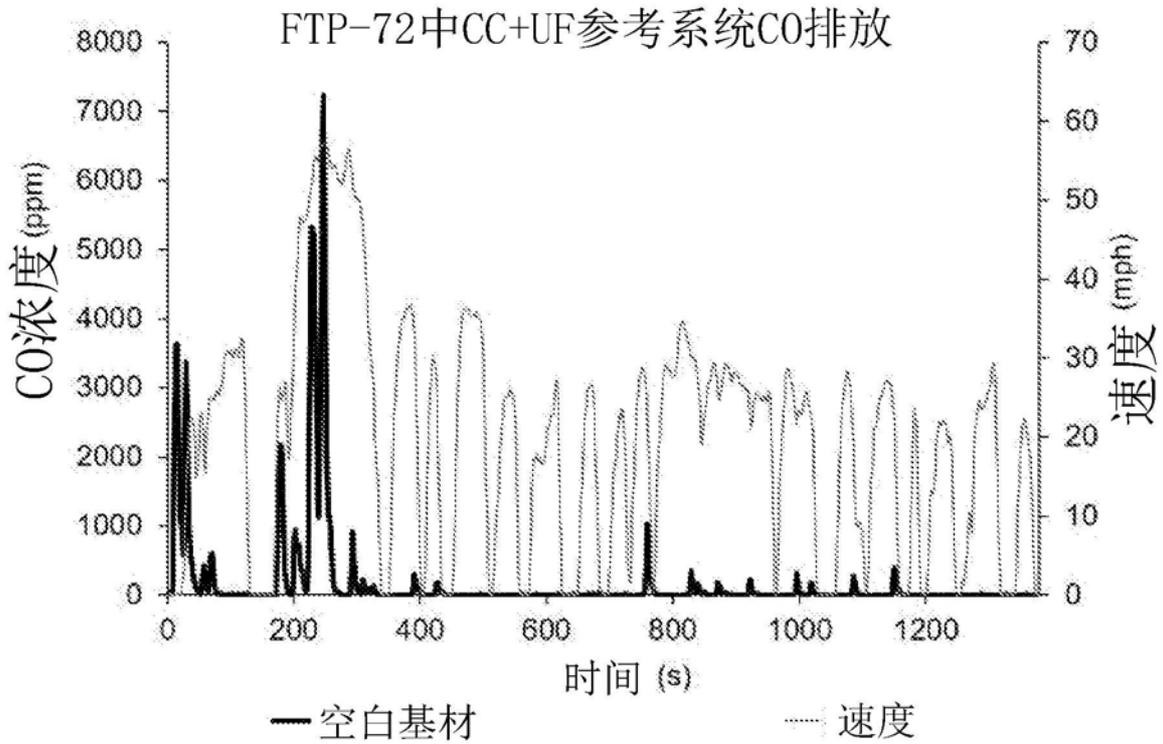


图2B

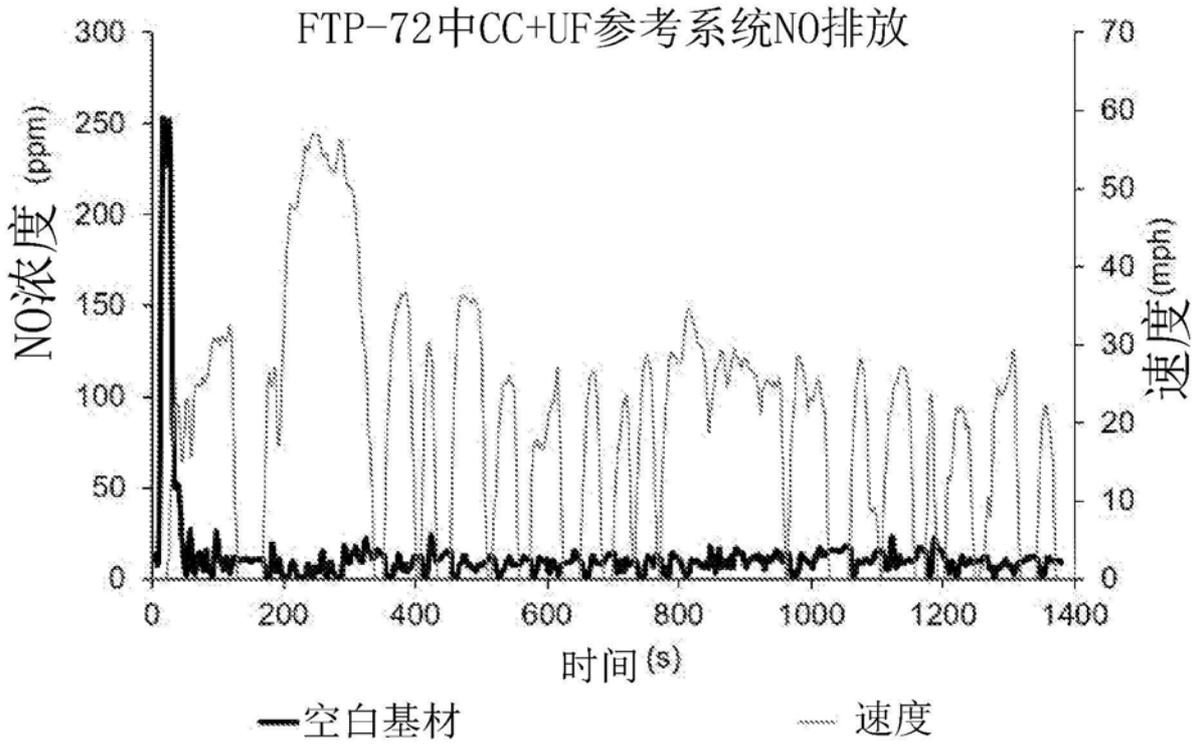


图2C

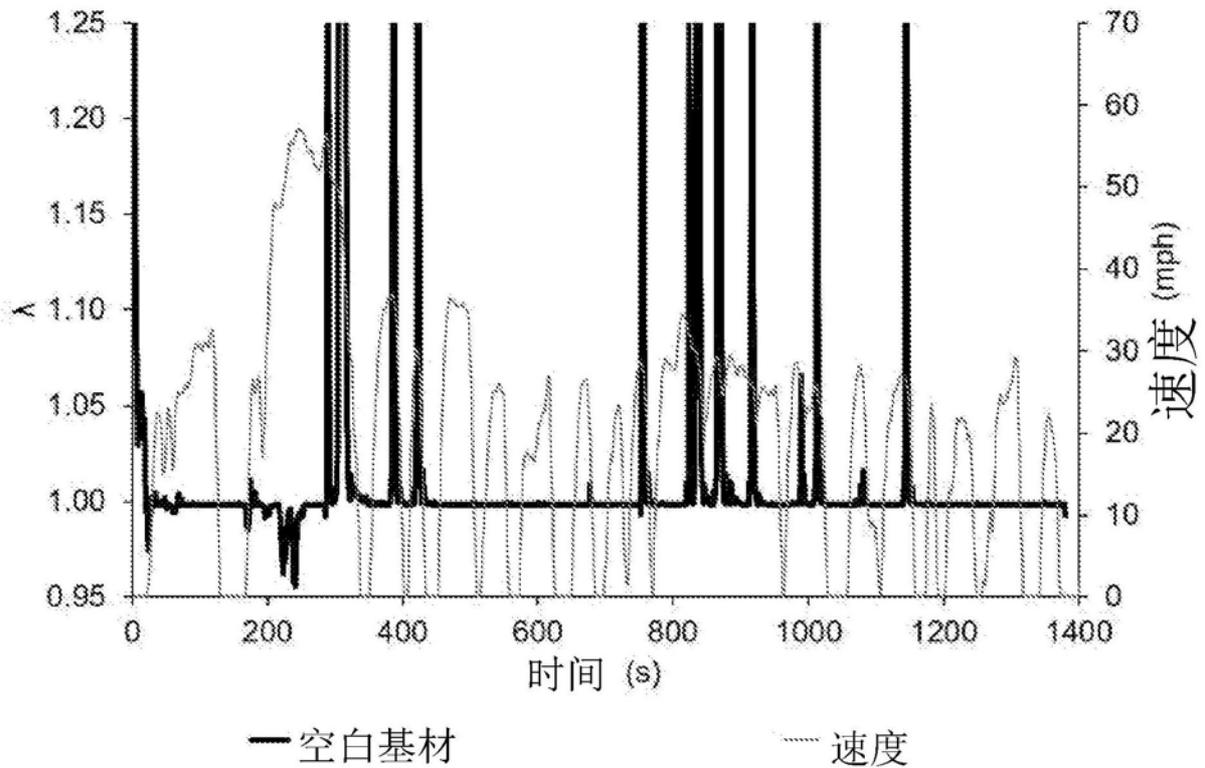


图3

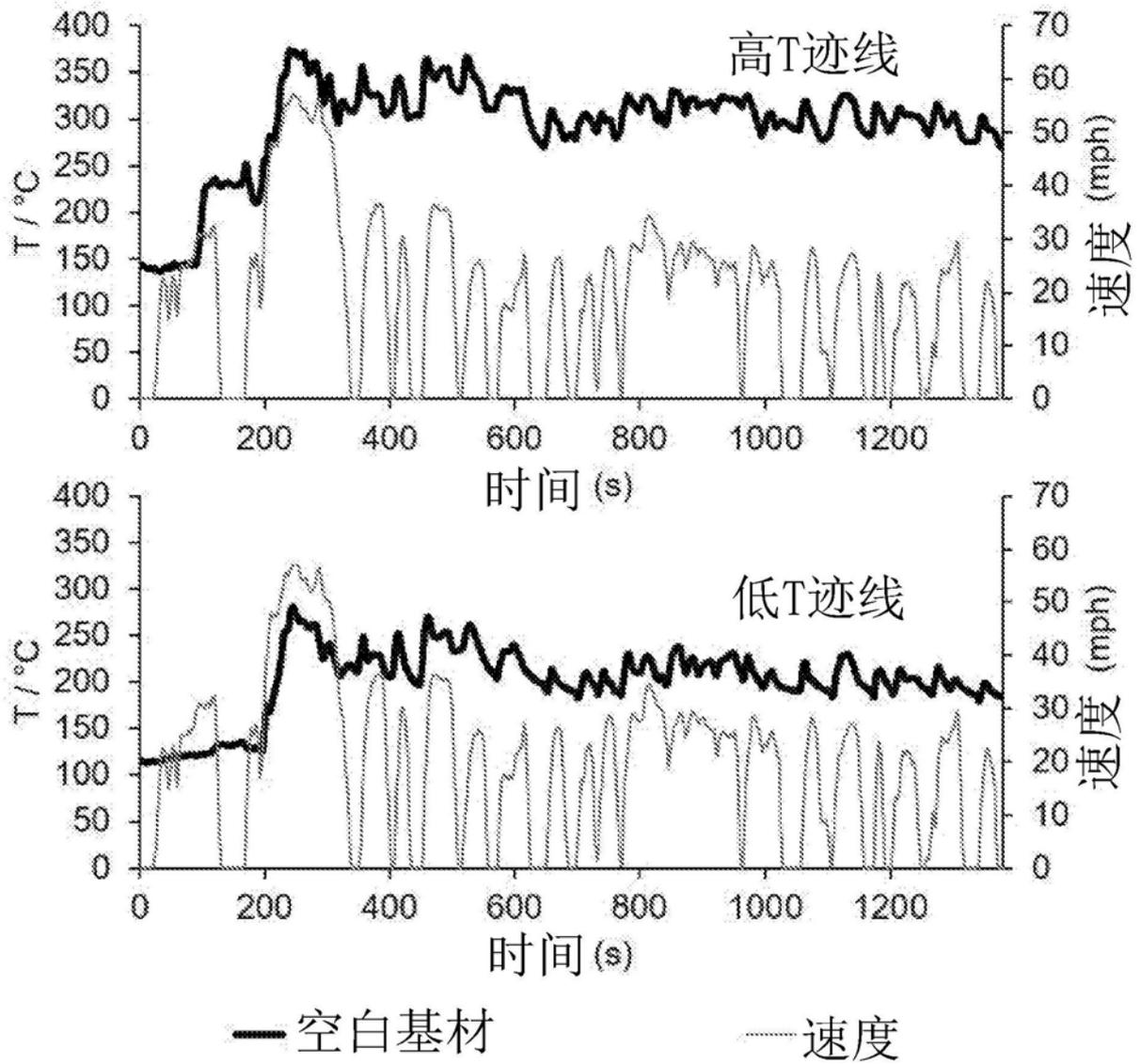


图4

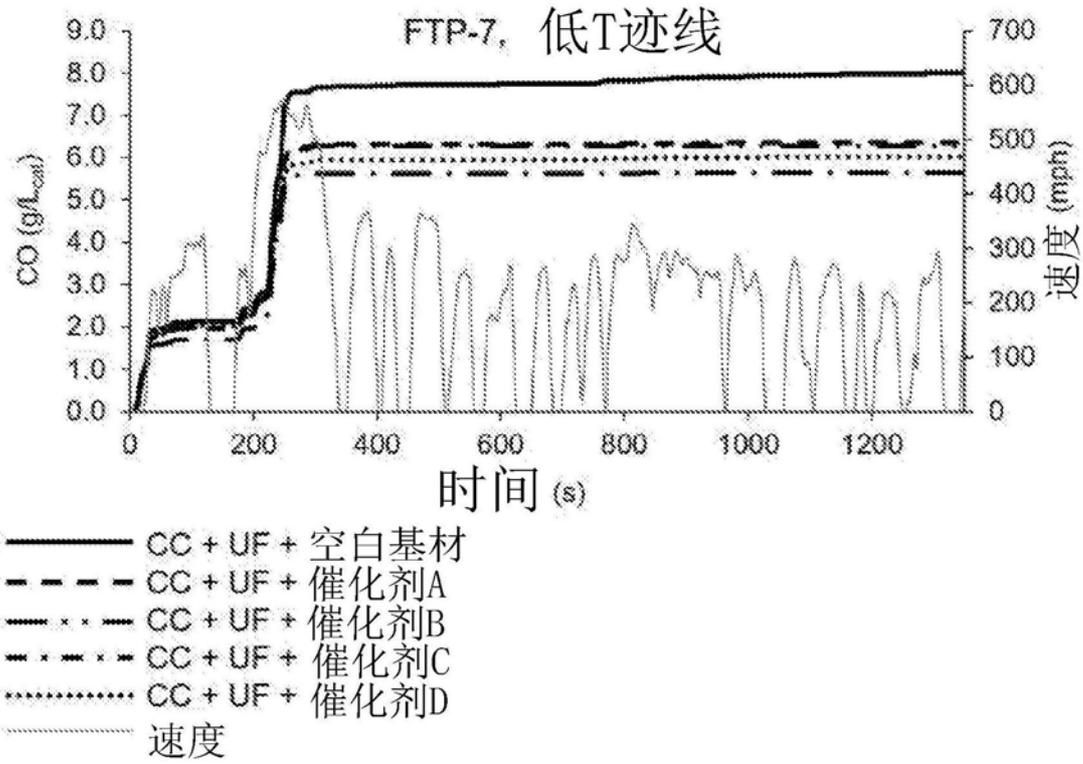
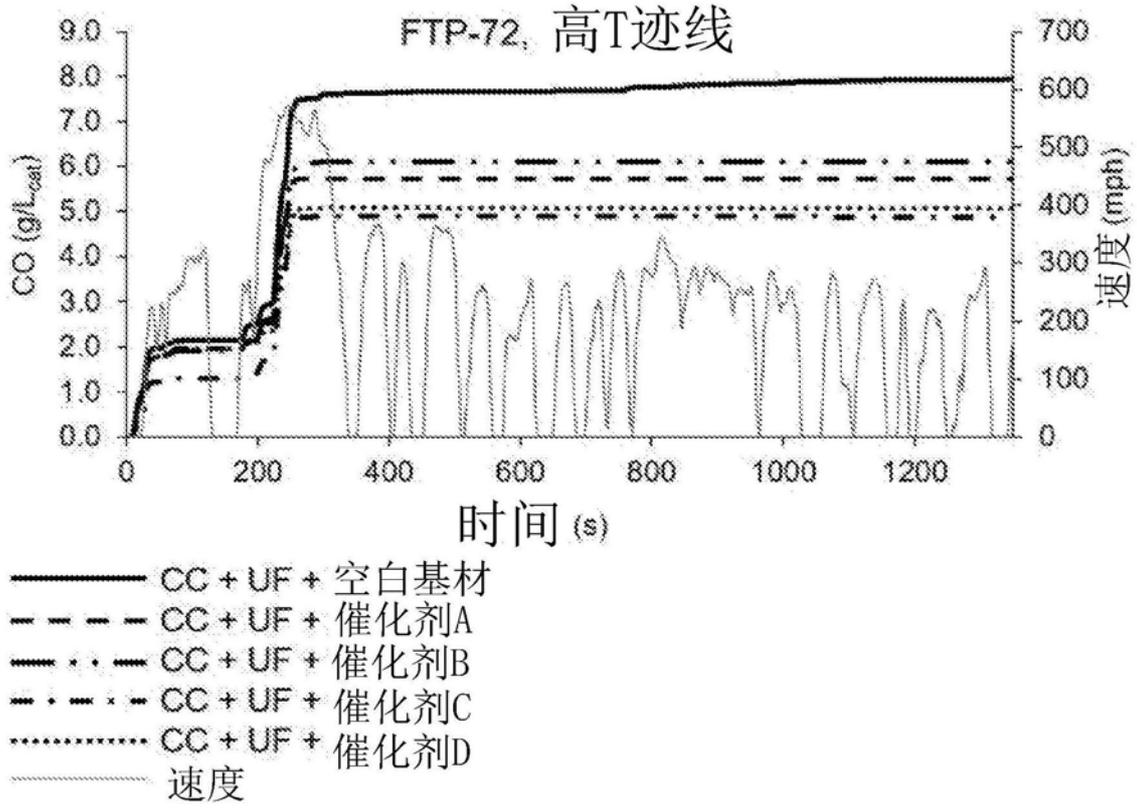


图5

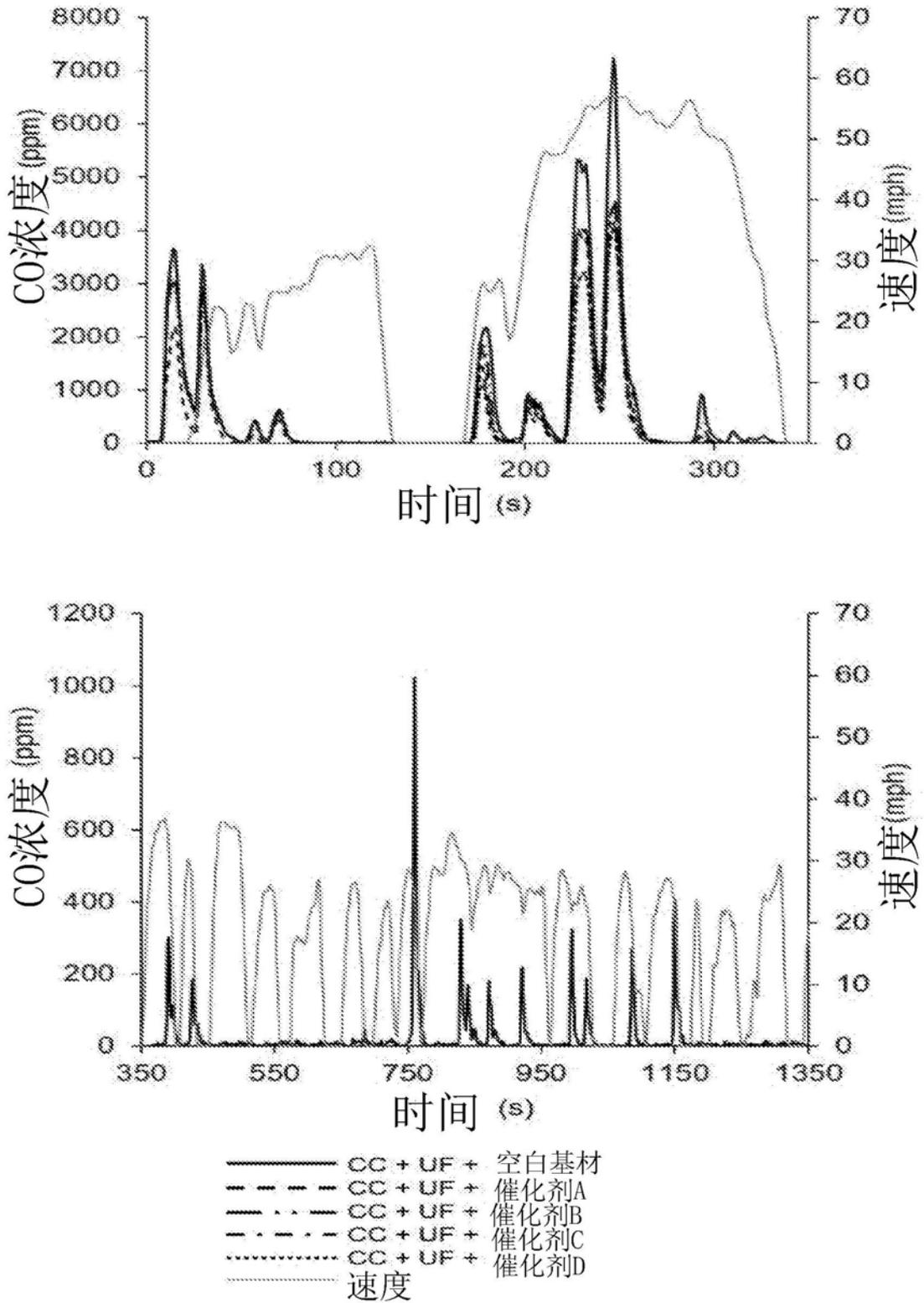


图6

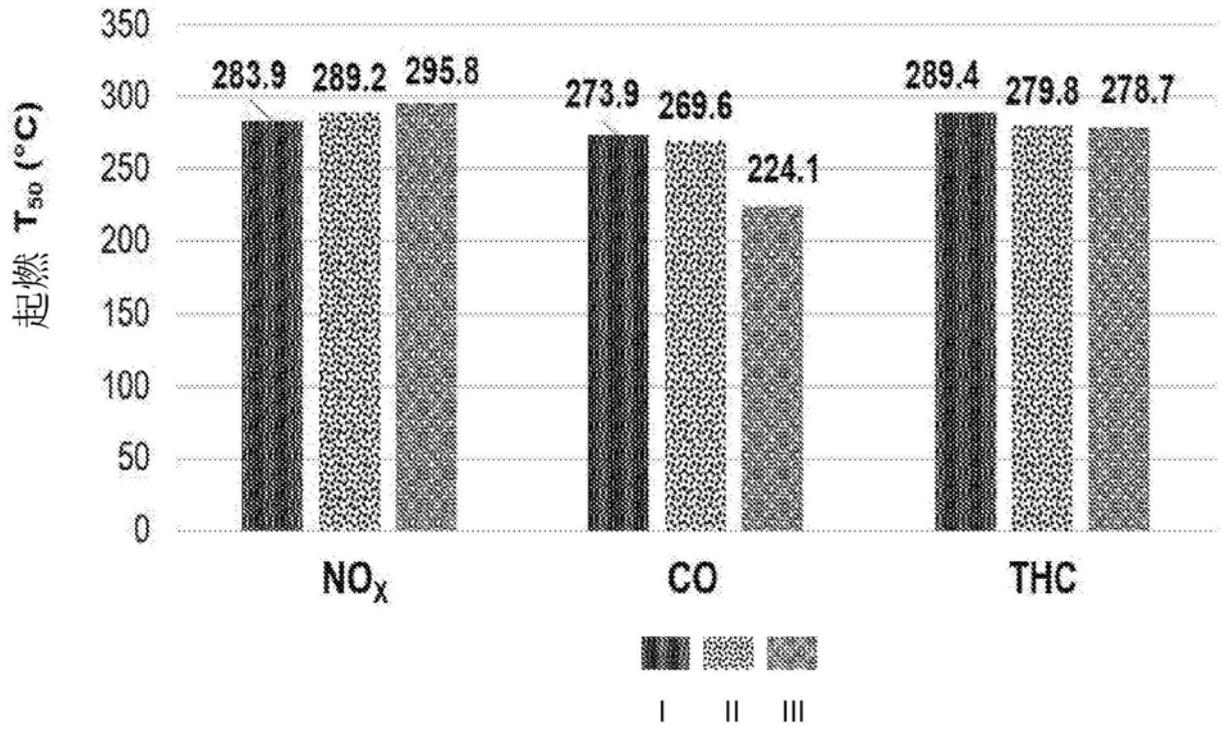


图7

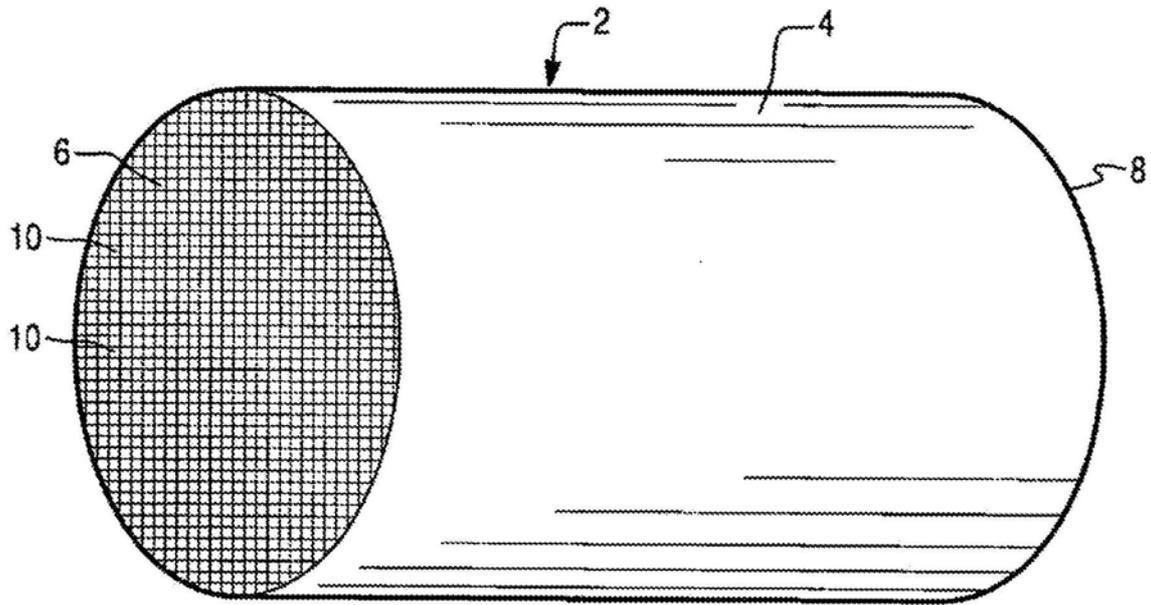


图8A

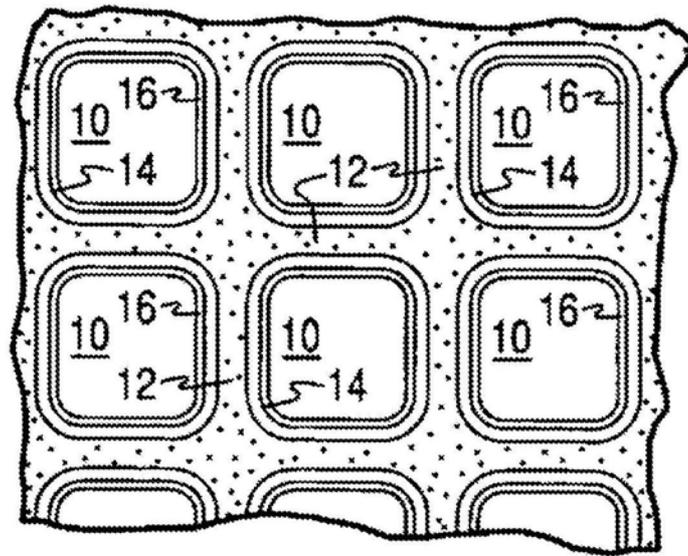


图8B

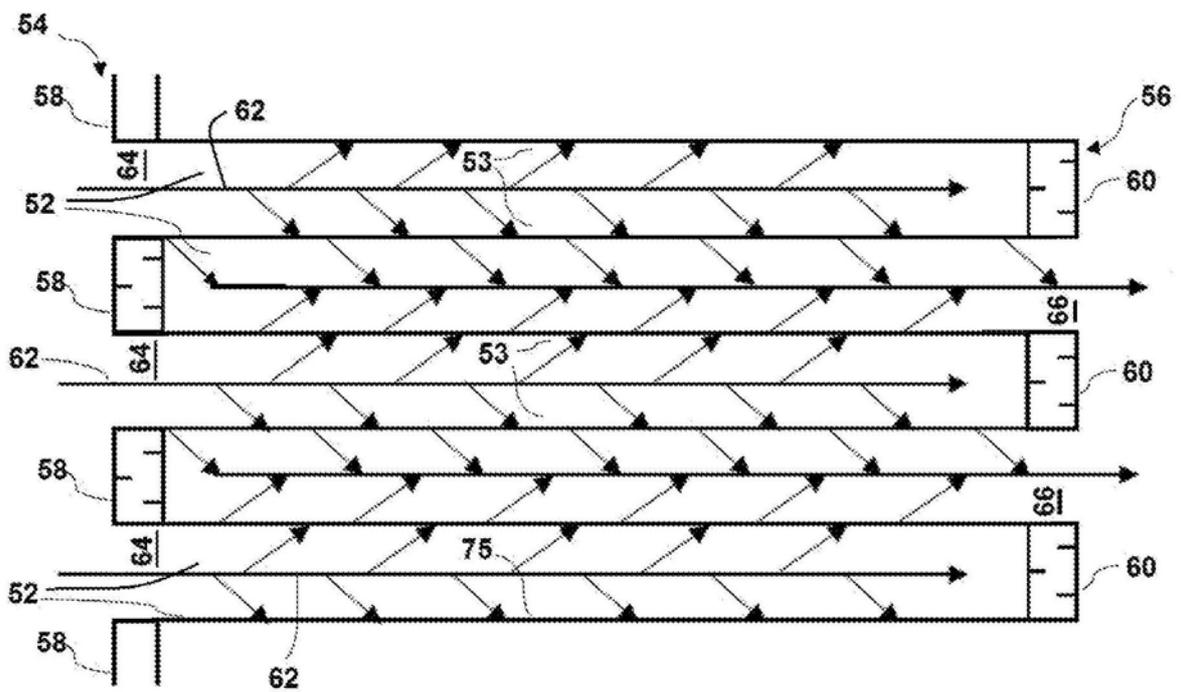


图9