



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111683734 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 201980011612.1

(22)申请日 2019.02.04

(30)优先权数据

18155095.5 2018.02.05 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/052635 2019.02.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/149929 EN 2019.08.08

(71)申请人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 F·华尔兹 A·斯阿尼

T·施密茨 S·西蒙德

D·施莱思 李浩

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 王丹丹 刘金辉

(51)Int.Cl.

*B01D 53/94*(2006.01)

*B01J 23/63*(2006.01)

*F01N 3/035*(2006.01)

*F01N 3/10*(2006.01)

*F01N 3/022*(2006.01)

权利要求书4页 说明书25页 附图12页

(54)发明名称

具有改善的过滤性能的四效转化催化剂

(57)摘要

本发明涉及一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层。

1. 一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含:

多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;

其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;

其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;

其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层。

2. 如权利要求1所述的四效转化催化剂,其包含总负载量 $l$ (总)为 $0.1-5\text{g}/\text{in}^3$ ,优选为 $0.5-4\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为 $0.8-3\text{g}/\text{in}^3$ 的三效转化催化涂层,其中所述总负载量为 $l$ (壁内涂层)和 $l$ (壁上涂层)的总和,其中 $l$ (壁内涂层)为壁内涂层的负载量, $l$ (壁上涂层)为壁上涂层的负载量,优选地,其中在所述催化剂中,负载比定义为壁上涂层的负载量 $l$ (壁上涂层)相对于壁内涂层的负载量 $l$ (壁内涂层),定义为 $l$ (壁上涂层): $l$ (壁内涂层)的所述负载比为1:99至50:50,更优选为2:98至35:65,更优选为5:95至20:80。

3. 如权利要求1或2所述的四效转化催化剂,其中95-100重量%,优选98-100重量%,更优选99-100重量%,更优选99.5-100重量%,更优选99.9-100重量%的四效转化催化剂由多孔壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成,优选四效转化催化剂由壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的四效转化催化剂,其中包含壁内涂层的多孔内壁具有20-99%,优选50-98%,更优选75-97%的相对平均孔隙率,其中相对平均孔隙率定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔隙率相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率,更优选其中不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率为20-75%,优选为30-70%,更优选为40-65%。

5. 如权利要求1-4中任一项所述的四效转化催化剂,其中包含壁内涂层的多孔内壁具有10-21微米,优选12-19.5微米,更优选14-18微米的相对平均孔径,其中相对平均孔径定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔径相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔径,优选其中不含壁内涂层的内壁的平均孔径为9.5-21.5微米,优选为11.5-20微米,更优选为13.5-18.5微米。

6. 如权利要求1-5中任一项所述的四效转化催化剂,其中壁流式过滤器基材在基材轴向长度的 $x\%$ 的入口涂层长度上包含三效转化催化涂层,其中 $0 \leq x \leq 100$ ;并且其中壁流式过滤器基材在基材轴向长度的 $y\%$ 的出口涂层长度上包含三效转化催化涂层,其中 $0 \leq y \leq 100$ ;其中 $x+y > 0$ ,优选其中 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ ,并且其中 $0 \leq y \leq 5$ ,更优选 $y = 0$ ,或

优选地,其中 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ ,并且其中 $0 \leq x \leq 5$ ,更优选 $x = 0$ ,或

优选地,其中 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优

选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,并且其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

7.如权利要求1-6中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含一种或多种铂族金属,优选钨、钼、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选钼、铑和铂中的一种或多种,更优选钼和铑中的一种或多种,更优选钼和铑。

8.如权利要求1-7中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化壁内涂层包含储氧化合物,其中所述储氧化合物优选包含铈,更优选包括氧化铈、包含氧化铈的氧化物混合物和含铈混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铈混合氧化物优选额外包含锆、钇、钆、镧和镨中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧,优选其中储氧化合物具有 $0.05-1.5\text{ml/g}$ ,更优选 $0.1-1.0\text{ml/g}$ ,更优选 $0.15-0.8\text{ml/g}$ 的孔隙率。

9.如权利要求1-8中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含耐熔金属氧化物载体,其中含铝耐熔金属氧化物载体优选包括氧化铝、包含氧化铝的氧化物混合物和含铝混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铝混合氧化物优选额外包含锆、铈、镧、钡和钕中的一种或多种,其中更优选耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,更优选 $\gamma$ -氧化铝,优选其中耐熔金属氧化物载体具有 $0.05-1.5\text{ml/g}$ ,更优选为 $0.1-1.0\text{ml/g}$ ,更优选为 $0.15-0.8\text{ml/g}$ 的孔隙率。

10.如权利要求1-9中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含促进剂,其中所述促进剂优选包含锆、钡、锶、镧、钇和镨中的一种或多种,其中更优选所述促进剂包含锆和钡中的一种或多种,其中更优选所述促进剂包括,更优选为氧化钡和氧化锶的混合物以及钡和锶的混合氧化物中的一种或多种。

11.如权利要求1-10中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含负载在如权利要求9所述的耐熔金属氧化物上的铂族金属,优选铑;负载在如权利要求8所述的储氧化合物上的铂族金属,优选钼;和如权利要求10所述的促进剂,

优选地,其中95-100重量%,更优选98-100重量%,更优选99-100重量%,更优选99.5-100重量%,更优选99.9-100重量%的三效转化催化涂层由如下组成:负载在如权利要求9所述的耐熔金属氧化物上的铂族金属,优选铑;负载在如权利要求8所述的储氧化合物上的铂族金属,优选钼;和如权利要求10所述的促进剂,

更优选地,其中三效转化催化涂层包含负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属,其负载量为 $1-200\text{g/ft}^3$ ,更优选为 $3-180\text{g/ft}^3$ ,更优选为 $4-150\text{g/ft}^3$ ,和所述耐熔金属氧化物载体,其负载量为 $0.1-3\text{g/in}^3$ ,更优选为 $0.15-2.5\text{g/in}^3$ ,更优选为 $0.2-2\text{g/in}^3$ ;其中三效转化催化涂层进一步包含负载在储氧化合物上的铂族金属,其负载量为 $1-200\text{g/ft}^3$ ,更优选为 $3-180\text{g/ft}^3$ ,更优选为 $4-150\text{g/ft}^3$ ,和所述储氧化合物,其负载量为 $0.1-3\text{g/in}^3$ ,更优选为 $0.15-2.5\text{g/in}^3$ ,更优选为 $0.2-2\text{g/in}^3$ ;其中三效转化催化涂层进一步包含促进剂,其负载量为 $0.001-1.0\text{g/in}^3$ ,更优选为 $0.005-0.5\text{g/in}^3$ ,更优选为 $0.005-0.2\text{g/in}^3$ 。

12.一种制备如权利要求1-11中任一项所述的四效转化催化剂的方法,其包括:

(i)提供多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端

的出口通道,其中内壁具有9-22微米的平均孔径,并且其中内壁的平均孔隙率为20-75%;

(ii) 提供包含三效转化催化涂层料源颗粒的洗涤浆料,所述颗粒具有11-21微米的基于体积的粒度分布Dv90,(ii) 优选包括:

(ii.1) 将铂族金属料源浸渍到耐熔金属氧化物载体上;

将负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料,所述颗粒具有大于21微米的基于体积的粒度分布Dv90;和

研磨所述浆料,从而获得其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90的浆料;

(ii.2) 将铂族金属料源浸渍到储氧化合物上;

将负载在储氧化合物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合,从而获得包括三效转化催化涂层料源颗粒的浆料,所述颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90;和

研磨所述浆料,从而获得其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90的浆料;

(ii.3) 将由(ii.1)获得的浆料与由(ii.2)获得的浆料混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的洗涤浆料;

(iii) 用(ii)中提供的洗涤浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁。

13. 如权利要求12所述的方法,其中根据(ii.1)的研磨所述浆料包括,优选由如下组成:研磨40-60重量%,优选45-55重量%的所述浆料以获得第一浆料,其中第一浆料中所含的颗粒具有16-21微米,优选17-21微米,更优选18-21微米的基于体积的粒度分布Dv90,研磨所述浆料的剩余部分以获得第二浆料,其中第二浆料中所含的颗粒具有4-8微米,优选4.5-7微米,更优选5-6微米的基于体积的粒度分布Dv90,和将所述第一浆料和所述第二浆料合并,和/或

其中根据(ii.2)的研磨所述浆料包括,优选由如下组成:研磨40-60重量%,优选45-55重量%的所述浆料以获得第一浆料,其中第一浆料中所含的颗粒具有16-21微米,优选17-21微米,更优选18-21微米的基于体积的粒度分布Dv90,研磨所述浆料的剩余部分以获得第二浆料,其中第二浆料中所含的颗粒具有4-8微米,优选4.5-7微米,更优选5-6微米的基于体积的粒度分布Dv90,并将所述第一浆料和所述第二浆料合并。

14. 如权利要求12或13所述的方法,其中根据(iii),用(ii)中提供的洗涤浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁包括:将多孔壁流式过滤器基材浸入洗涤浆料中,将多孔壁流式过滤器基材暴露于洗涤浆料中一段时间,优选0.5-10秒,更优选1-6秒,并将多孔壁流式过滤器基材从洗涤浆料中取出,优选其中多孔壁流式过滤器基材的入口通道暴露于洗涤浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的出口通道不暴露于洗涤浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的x%上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ ,或

优选地,其中多孔壁流式过滤器基材的出口通道暴露于洗涤浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的入口通道不暴露于洗涤浆料中,其中出口通道在基材轴向长度的y%上暴露

于洗涤浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ ,或

优选地,其中多孔壁流式过滤器基材的入口通道和出口通道暴露于洗涤浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的 $x\%$ 上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,其中出口通道在基材轴向长度的 $y\%$ 上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

15. 一种位于汽油发动机的下游且与其流体连通的废气处理系统,所述系统包含如权利要求1-11中任一项所述的四效转化催化剂,其中所述汽油发动机优选为汽油直喷发动机。

16. 如权利要求1-11中任一项所述的四效转化催化剂用于处理汽油发动机的废气流的用途,其中所述汽油发动机优选为汽油直喷发动机。

## 具有改善的过滤性能的四效转化催化剂

[0001] 本发明涉及一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,其中所述催化剂包含多孔壁流式过滤器基材,所述基材包含壁内涂层和壁上涂层。此外,本发明涉及一种制备所述催化剂的方法。此外,本发明涉及一种包含所述催化剂的废气处理系统。

[0002] 四效转化(FWC)催化剂可用于汽油应用中以过滤由相应发动机排放的颗粒,以便符合未来严格的排放排放颗粒数法规(Euro6c)。在目前的现有技术FWC催化剂中,将催化洗涂层(washcoat)施加至过滤器壁中(全壁内涂层),以便使相对于原始基材的背压增加最小化。US 2012/124974A1公开了一种催化剂,其包含壁流式基材,该壁流式基材又包含渗透基材壁的涂层和位于基材壁上的涂层。然而,如上所述,US 2012/124974A1中描述了在过滤器壁中具有催化洗涂层的催化剂的唯一实施例是(对比)实施例1,其显示出单洗涂层构造。为了实现所需的颗粒过滤效率,施加在颗粒过滤器上的催化剂负载量通常是变化的,特别地,使用较高的催化剂负载量来实现较高的过滤效率。此外,必须在过滤器的新鲜状态下实现所需的过滤效率,因此在车辆上使用期间没有任何灰烬或烟灰会积聚在过滤器上。然而,较高的催化剂负载量会导致后处理系统中的背压增加,并导致在FWC寿命期间车辆中产生的背压增加更急剧。对于车辆动力和燃料经济性的缺点,需要避免这种急剧的背压增加。

[0003] 因此,本发明的目的是提供一种四效转化催化剂,其显示出改善的颗粒过滤效率,同时背压没有或仅有适度的增加。

[0004] 令人惊讶地发现,本发明的用于处理汽油发动机的废气流的四效催化剂允许改善颗粒过滤效率,同时不表现出背压增加或仅表现出中等的背压增加。

[0005] 因此,本发明涉及一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含:

[0006] 多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;

[0007] 其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;

[0008] 其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;

[0009] 其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层,并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层。

[0010] 在本发明的上下文中,术语“多孔内壁的表面”应理解为该壁的“裸露”或“空白”表面,即,处于未处理状态的壁的表面,除了可能污染表面的任何不可避免的杂质之外,其由壁的材料组成。

[0011] 特别地,本发明的四效转化催化剂是新鲜催化剂,即未暴露于汽油发动机的废气流的处理的催化剂。

[0012] 优选地,四效转化催化剂中所含的三效转化催化涂层以 $0.1-5\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选 $0.5-4\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选 $0.8-3\text{g}/\text{in}^3$ 的总负载量 $l$ (总)存在,其中总负载量为 $l$ (壁内涂层)和 $l$ (壁上涂层)的总和,其中 $l$ (壁内涂层)为壁内涂层的负载量, $l$ (壁上涂层)为壁上涂层的负载量。

[0013] 优选地,在所述催化剂中,负载比定义为壁上涂层的负载量 $l$ (壁上涂层)相对于壁内涂层的负载量 $l$ (壁内涂层),定义为 $l$ (壁上涂层): $l$ (壁内涂层)的所述负载比为 $1:99$ 至 $50:50$ ,更优选为 $2:98$ 至 $35:65$ ,更优选为 $5:95$ 至 $20:80$ 。

[0014] 优选地, $95-100$ 重量%,更优选 $98-100$ 重量%,更优选 $99-100$ 重量%,更优选 $99.5-100$ 重量%,更优选 $99.9-100$ 重量%的四效转化催化剂由多孔壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成。

[0015] 优选地,本发明的四效转化催化剂由壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成。

[0016] 优选地,三效转化催化涂层由壁内涂层和壁上涂层组成。

[0017] 因此,本发明优选涉及一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含:

[0018] 多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;

[0019] 其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;

[0020] 其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;

[0021] 其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层,

[0022] 其中所述四效转化催化剂包含总负载量 $l$ (总)为 $0.1-5\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为 $0.5-4\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为 $0.8-3\text{g}/\text{in}^3$ 的三效转化催化涂层,其中总负载量为 $l$ (壁内涂层)和 $l$ (壁上涂层)的总和,其中 $l$ (壁内涂层)为壁内涂层的负载量, $l$ (壁上涂层)为壁上涂层的负载量,

[0023] 其中在所述催化剂中,负载比定义为壁上涂层的负载量 $l$ (壁上涂层)相对于壁内涂层的负载量 $l$ (壁内涂层),定义为 $l$ (壁上涂层): $l$ (壁内涂层)的所述负载比为 $1:99$ 至 $50:50$ ,更优选为 $2:98$ 至 $35:65$ ,更优选为 $5:95$ 至 $20:80$ ,

[0024] 其中 $95-100$ 重量%,更优选 $98-100$ 重量%,更优选 $99-100$ 重量%,更优选 $99.5-100$ 重量%,更优选 $99.9-100$ 重量%的四效转化催化剂由多孔壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成。

[0025] 在本发明的上下文中,包含壁内涂层的多孔内壁优选具有 $20-99\%$ ,更优选 $50-98\%$ ,更优选 $75-97\%$ 的相对平均孔隙率,其中相对平均孔隙率定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔隙率相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定。更优选地,不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率为 $20-75\%$ ,更优选为 $30-70\%$ ,更优选为 $40-65\%$ ,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3确定。

[0026] 优选地,包含壁内涂层的多孔内壁具有10-21微米,更优选12-19.5微米,更优选14-18微米的相对平均孔径,其中相对平均孔径定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔径相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。更优选地,不含壁内涂层的内壁的平均孔径为9.5-21.5微米,更优选为11.5-20微米,更优选为13.5-18.5微米,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。

[0027] 根据本发明,优选壁流式过滤器基材包含位于基材轴向长度的x%的入口涂层长度上的三效转化催化涂层,其中 $0 \leq x \leq 100$ ;并且壁流式过滤器基材包含位于基材轴向长度的y%的出口涂层长度上的三效转化催化涂层,其中 $0 \leq y \leq 100$ ;其中 $x+y > 0$ 。

[0028] 更优选 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ ,且 $0 \leq y \leq 5$ ,更优选 $y = 0$ 。或者,更优选 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ ,且 $0 \leq x \leq 5$ ,更优选 $x = 0$ 。作为另一选择,更优选 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,且 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

[0029] 因此,本发明优选涉及一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含:

[0030] 多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;

[0031] 其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;

[0032] 其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;

[0033] 其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层,

[0034] 其中包含壁内涂层的多孔内壁具有20-99%,更优选为50-98%,更优选为75-97%的相对平均孔隙率,其中相对平均孔隙率定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔隙率相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定,

[0035] 其中包含壁内涂层的多孔内壁具有10-21微米,更优选为12-19.5微米,更优选为14-18微米的相对平均孔径,其中相对平均孔径定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔径相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定,

[0036] 其中壁流式过滤器基材在基材轴向长度的x%的入口涂层长度上包含三效转化催化涂层,其中 $0 \leq x \leq 100$ ;并且壁流式过滤器基材在基材轴向长度的y%的出口涂层长度上包含三效转化催化涂层,其中 $0 \leq y \leq 100$ ;其中 $x+y > 0$ 。

[0037] 关于壁流式基材的材料,不存在特别的限制,条件是材料适于催化剂的预期用途。优选地,壁流式基材包含,更优选由堇青石、碳化硅或钛酸铝组成。

[0038] 优选地,所述三效转化催化涂层包含烃(HC)氧化组分、一氧化碳(CO)氧化组分和

氮氧化物(NO<sub>x</sub>)还原组分。

[0039] 优选地,所述三效转化催化涂层包含一种或多种铂族金属,更优选钨、钼、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选钼、铑和铂中的一种或多种,更优选钼和铑中的一种或多种,更优选钼和铑。

[0040] 优选地,所述三效转化催化壁内涂层包含储氧化合物。

[0041] 更优选地,储氧化合物包含铈,更优选包括氧化铈、包含氧化铈的氧化物混合物和含铈混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铈混合氧化物优选额外包含锆、钇、钆、镧和镨中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧。此外,包含铈的储氧化合物可由两种或更多种不同的混合氧化物组成,其中这些混合氧化物中的每一种可包含铈以及锆、钇、钆、镧和镨中的一种或多种。

[0042] 更优选地,储氧化合物具有0.05-1.5ml/g,更优选0.1-1.0ml/g,更优选0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0043] 优选地,所述三效转化催化涂层包含耐熔金属氧化物载体。

[0044] 更优选地,耐熔金属氧化物载体包含铝,更优选包括氧化铝、包含铝氧化物的氧化物混合物和含铝混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铝混合氧化物更优选额外包含锆、铈、镧、钡和钆中的一种或多种,其中更优选地,耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,更优选 $\gamma$ -氧化铝。

[0045] 更优选地,耐熔金属氧化物载体具有0.05-1.5ml/g,更优选0.1-1.0ml/g,更优选0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0046] 优选地,所述三效转化催化涂层包含促进剂。本发明上下文中使用的术语“促进剂”涉及促进总体催化活性的化合物。更优选地,促进剂包含锆、钡、锶、镧、钆、钇和镨中的一种或多种,其中更优选地,促进剂包含锆和钡中的一种或多种。更优选地,促进剂包括,更优选为氧化钡和氧化锶的混合物以及钡和锶的混合氧化物中的一种或多种。

[0047] 因此,本发明优选涉及一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含:

[0048] 多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;

[0049] 其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;

[0050] 其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;

[0051] 其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层,

[0052] 其中所述三效转化催化涂层包含一种或多种铂族金属,更优选钨、钼、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选钼、铑和铂中的一种或多种,更优选钼和铑中的一种或多种,更优选钼和铑,

[0053] 其中所述三效转化催化壁内涂层包含储氧化合物,其中更优选所述储氧化合物包含铈,更优选包括氧化铈、包含氧化铈的氧化物混合物和含铈混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铈混合氧化物优选额外包含锆、钇、钆、镧和镨中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧,

[0054] 其中三效转化催化涂层包含耐熔金属氧化物载体,其中更优选耐熔金属氧化物载体包含铝,更优选包括氧化铝、包含氧化铝的氧化物混合物和含铝混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铝混合氧化物更优选额外包含锆、铈、镧、钡和钕中的一种或多种,其中更优选耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,更优选 $\gamma$ -氧化铝,

[0055] 其中所述三效转化催化涂层包含促进剂,

[0056] 更优选地,其中包含壁内涂层的多孔内壁具有20-99%,更优选50-98%,更优选75-97%的相对平均孔隙率,其中相对平均孔隙率定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔隙率相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定,

[0057] 更优选地,其中包含壁内涂层的多孔内壁具有10-21微米,更优选12-19.5微米,更优选14-18微米的相对平均孔径,其中相对平均孔径定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔径相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。

[0058] 优选地,所述三效转化催化涂层包含负载在如上所定义的耐熔金属氧化物载体上的铂族金属,更优选铈;负载在如上所定义的储氧化合物上的铂族金属,更优选钡;和如上所定义的促进剂。

[0059] 优选地,95-100重量%,更优选98-100重量%,更优选99-100重量%,更优选99.5-100重量%,更优选99.9-100重量%的三效转化催化涂层由如下组成:负载在如上所定义的耐熔金属氧化物载体上的铂族金属,优选铈;负载在如上所定义的储氧化合物上的铂族金属,优选钡;和如上所定义的促进剂。

[0060] 更优选地,所述三效转化催化涂层包含负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属,其负载量为1-200g/ft<sup>3</sup>,更优选为3-180g/ft<sup>3</sup>,更优选为4-150g/ft<sup>3</sup>,和所述耐熔金属氧化物载体,其负载量为0.1-3g/in<sup>3</sup>,更优选为0.15-2.5g/in<sup>3</sup>,更优选为0.2-2g/in<sup>3</sup>;其中所述三效转化催化涂层进一步包含负载在储氧化合物上的铂族金属,其负载量为1-200g/ft<sup>3</sup>,更优选为3-180g/ft<sup>3</sup>,更优选为4-150g/ft<sup>3</sup>,和所述储氧化合物,其负载量为0.1-3g/in<sup>3</sup>,更优选为0.15-2.5g/in<sup>3</sup>,更优选为0.2-2g/in<sup>3</sup>;其中所述三效转化催化涂层进一步包含促进剂,其负载量为0.001-1.0g/in<sup>3</sup>,更优选为0.005-0.5g/in<sup>3</sup>,更优选为0.005-0.2g/in<sup>3</sup>。

[0061] 根据本发明,优选地,所述四效转化催化剂包括在汽油发动机下游且与其流体连通的废气处理系统中。

[0062] 本发明进一步涉及一种制备如上所述的四效转化催化剂的方法,所述方法包括:

[0063] (i) 提供多孔壁流式过滤器基材其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道,其中内壁具有9-22微米的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定,并且其中内壁的平均孔隙率为20-75%,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定;

[0064] (ii) 提供包含三效转化催化涂层料源的颗粒的洗涂浆料,所述颗粒具有11-21微

米的基于体积的粒度分布Dv90,其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定;

[0065] (iii)用(ii)中提供的洗涤浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁。

[0066] 优选地,根据(i)的内壁具有11-20.5微米,更优选13-19微米的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。

[0067] 优选地,根据(i)的内壁的平均孔隙率为30-70%,更优选为40-65%,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定。

[0068] 优选地,根据(ii)的颗粒具有11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90,其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定。

[0069] 优选地,(ii)中提供的洗涤浆料具有在 $300\text{s}^{-1}$ 剪切速率下为5-35 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度,如参考实施例5中所述测定。该粘度是制备后的浆料粘度。在施加浆料之前,可设想将浆料固体干质量调节至所施加的洗涤层负载量,例如通过分别用去离子水稀释。例如,可设想的是,对于50-60g/l的所需洗涤层负载量,将粘度调节至至多7 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值,或者对于60-75g/l的所需洗涤层负载量,将粘度调节至至多10 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值,或者对于75-90g/l的所需洗涤层负载量,将粘度调节至至多13 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值,或者对于大于90g/l的所需洗涤层负载量,将粘度调节至至多25 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的值。

[0070] 关于所述方法的(ii),优选根据(ii)的提供洗涤浆料包括:

[0071] (ii.1)将铂族金属料源浸渍到耐熔金属氧化物载体上;

[0072] 将负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料,所述颗粒具有大于21微米的基于体积的粒度分布Dv90,其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定;和

[0073] 研磨所述浆料,从而获得浆料,其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90;

[0074] (ii.2)将铂族金属料源浸渍到储氧化合物上;

[0075] 将负载在储氧化合物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料,所述颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90,其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定;和

[0076] 研磨所述浆料,从而获得浆料,其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90;

[0077] (ii.3)将由(ii.1)获得的浆料与由(ii.2)获得的浆料混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的洗涤浆料。

[0078] 优选地,根据(ii.1)的研磨所述浆料包括,更优选由如下组成:研磨40-60重量%,更优选45-55重量%的浆料以获得第一浆料,其中第一浆料中所含的颗粒具有16-21微米,更优选17-21微米,更优选18-21微米的基于体积的粒度分布Dv90;研磨所述浆料的剩余部分以获得第二浆料,其中第二浆料中所含的颗粒具有4-8微米,更优选4.5-7微米,更优选5-6微米的基于体积的粒度分布Dv90;以及将所述第一浆料和所述第二浆料合并。

[0079] 优选地,根据(ii.2)的研磨所述浆料包括,更优选由以下组成:研磨40-60重量%,更优选45-55重量%的所述浆料以获得第一浆料,其中第一浆料中所含的颗粒具有16-21微

米,更优选17-21微米,更优选18-21微米的基于体积的粒度分布Dv90;研磨所述浆料的剩余部分以获得第二浆料,其中第二浆料中所含的颗粒具有4-8微米,更优选4.5-7微米,更优选5-6微米的基于体积的粒度分布Dv90;以及将所述第一浆料和所述第二浆料合并。

[0080] 根据(ii.1),铂族金属优选为钨、钼、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选为钼、铑和铂中的一种或多种,更优选为钼和铑中的一种或多种,更优选为铑,其中铂族金属料源更优选包括铂族金属的盐,更优选包括铂族金属的硝酸盐。

[0081] 根据(ii.1),优选耐熔金属氧化物载体包含铝,更优选包括氧化铝、包含氧化铝的氧化物混合物和含铝混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铝混合氧化物更优选额外包含锆、铈、镧、钡和钕中的一种或多种,其中更优选耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,更优选 $\gamma$ -氧化铝,其中耐熔金属氧化物载体具有优选为0.05-1.5ml/g,更优选为0.1-1.0ml/g,更优选为0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0082] 根据(ii.1)并且在将负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合之前,优选将用所述铂族金属料源浸渍的耐熔金属氧化物料源在气体气氛中煅烧,更优选在300-590°C,更优选300-570°C,更优选300-550°C的气体气氛温度下煅烧,所述气体气氛更优选包含氧气。

[0083] 根据(ii.1),优选地,助剂为水、聚丙烯酸酯、甲基纤维素和醇中的一种或多种。

[0084] 优选地,根据(ii.1),促进剂料源为如下中一种或多种的料源:包含锆的促进剂、包含钡的促进剂、包含铈的促进剂、包含镧的促进剂、包含钕的促进剂、包含铈的促进剂、更优选包含锆的促进剂和包含钡的促进剂中的一种或多种,更优选包含锆的促进剂和包含钡的促进剂。更优选地,根据(ii.1),促进剂料源包括相应促进剂元素的盐,更优选硝酸盐,更优选硝酸锆和硝酸钡。

[0085] 根据(ii.2),优选地,铂族金属为钨、钼、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选钼、铑和铂中的一种或多种,更优选钼和铑中的一种或多种,更优选钼,其中铂族金属料源更优选包括铂族金属的盐,更优选包括铂族金属的硝酸盐。

[0086] 根据(ii.2),储氧化合物优选包含铈,更优选包括氧化铈、包含氧化铈的氧化物混合物和含铈混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铈混合氧化物更优选额外包含锆、钕、钆、镧和铈中的一种或多种,更优选额外包含锆、钕、钆和镧中的一种或多种,更优选额外包含锆、钕、钆和镧,其中储氧化合物具有更优选为0.05-1.5ml/g,更优选为0.1-1.0ml/g,更优选为0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。此外,包含铈的储氧化合物可由两种或更多种不同的混合氧化物组成,其中这些混合氧化物中的每一种可包含铈以及锆、钕、钆、镧和铈中的一种或多种。

[0087] 根据(ii.2)并且在将负载在储氧化合物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合之前,优选将用铂族金属料源浸渍的储氧化合物在气体气氛中,更优选在300-590°C,更优选300-450°C的气体气氛温度下煅烧,所述气体气氛更优选包含氧气。

[0088] 根据(ii.2),优选地,助剂为水、聚丙烯酸酯、甲基纤维素和醇中的一种或多种,更优选辛醇。

[0089] 根据(ii.2),优选促进剂料源为以下中一种或多种的料源:包含锆的促进剂、包含钡的促进剂、包含铈的促进剂、包含镧的促进剂、包含钕的促进剂、包含铈的促进剂、包含钆的促进剂,更优选包含锆的促进剂和包含钡的促进剂中的一种或多种,更优选包含锆的促

进剂和包含钡的促进剂。

[0090] 优选地,根据(ii.2),促进剂料源包括相应促进剂元素的盐,更优选硝酸盐,更优选硝酸锶和硝酸钡。

[0091] 优选地,根据(i),多孔壁流式基材包含,更优选由堇青石、碳化硅或钛酸铝组成。

[0092] 根据(iii),用(ii)中提供的洗涤浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁优选包括将多孔壁流式过滤器基材浸入洗涤浆料中,将多孔壁流式过滤器基材暴露于洗涤浆料中一段时间,更优选0.5-10秒,更优选1-6秒,以及将多孔壁流式过滤器基材从洗涤浆料中取出。

[0093] 更优选地,多孔壁流式过滤器基材的入口通道暴露于洗涤浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的出口通道不暴露于洗涤浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的 $x\%$ 上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ 。或者,更优选地,多孔壁流式过滤器基材的出口通道暴露于洗涤浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的入口通道不暴露于洗涤浆料中,其中出口通道在基材轴向长度的 $y\%$ 上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ 。作为另一选择,更优选地,多孔壁流式过滤器基材的入口通道和出口通道暴露于洗涤浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的 $x\%$ 上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,其中出口通道在基材轴向长度的 $y\%$ 上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

[0094] 根据(iii),优选将从洗涤浆料中取出的多孔壁流式过滤器基材在气体气氛中煅烧,更优选在 $300-590^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $400-590^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $450-590^{\circ}\text{C}$ 的气体气氛温度下煅烧,所述气体气氛优选包含氧气。

[0095] 因此,本发明优选涉及一种制备如上所述的四效转化催化剂的方法,所述方法包括:

[0096] (i) 提供多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道,其中内壁具有9-22微米的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定,并且其中内壁的平均孔隙率为20-75%,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定;

[0097] (ii) 提供包含三效转化催化涂层料源的颗粒的洗涤浆料,所述颗粒具有11-21微米的基于体积的粒度分布 $Dv_{90}$ ,其中基于体积的粒度分布 $Dv_{90}$ 如参考实施例4中所述测定,其中(ii)包括:

[0098] (ii.1) 将铂族金属料源浸渍到耐熔金属氧化物载体上;

[0099] 将负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料,所述颗粒具有大于21微米的基于体积的粒度分布 $Dv_{90}$ ,其中基于体积的粒度分布 $Dv_{90}$ 如参考实施例4中所述测定;和

[0100] 研磨所述浆料以获得浆料,其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布 $Dv_{90}$ ;

[0101] (ii.2) 将铂族金属料源浸渍到储氧化合物上;

[0102] 将负载在储氧化合物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料,所述颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90,其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定;和

[0103] 研磨所述浆料以获得浆料,其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米,更优选11.5-17.5微米,更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90;

[0104] (ii.3) 将由(ii.1)获得的浆料与由(ii.2)获得的浆料混合,从而获得包含三效转化催化涂层料源的洗涤浆料;

[0105] (iii) 用(ii)中提供的洗涤浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁,其中更优选(ii)中提供的洗涤浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁包括:将多孔壁流式过滤器基材浸入洗涤浆料中,将多孔壁流式过滤器基材暴露于洗涤浆料中一段时间,更优选0.5-10秒,更优选1-6秒,以及将多孔壁流式过滤器基材从洗涤浆料中取出,

[0106] 其中更优选地,多孔壁流式过滤器基材的入口通道暴露于洗涤浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的出口通道不暴露于洗涤浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的x%上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ ;或

[0107] 其中更优选地,多孔壁流式过滤器基材的出口通道暴露于洗涤浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的入口通道不暴露于洗涤浆料中,其中出口通道在基材轴向长度的y%上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ ;或

[0108] 其中更优选地,多孔壁流式过滤器基材的入口通道和出口通道暴露于洗涤浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的x%上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,更优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,其中出口通道在基材轴向长度的y%上暴露于洗涤浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,更优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

[0109] 本发明进一步涉及一种四效转化催化剂,优选根据本发明和如上所述的四效转化催化剂,其可通过或通过本发明的方法和如上所述的方法获得或制备。更优选地,所述四效转化催化剂可通过或通过本发明的方法获得或制备,其中所述方法由(i)、(ii)和(iii)组成。

[0110] 本发明进一步涉及一种位于汽油发动机下游且与其流体连通的废气处理系统,所述系统包括本发明的四效转化催化剂。优选地,汽油发动机为汽油直喷发动机。优选地,汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NOx)和颗粒。更优选地,汽油发动机为汽油直喷发动机,并且汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NOx)和颗粒。

[0111] 本发明进一步涉及本发明的四效转化催化剂用于处理汽油发动机的废气流的用途。优选地,汽油发动机为汽油直喷发动机。优选地,汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NOx)和颗粒。更优选地,汽油发动机为汽油直喷发动机,并且汽油发动

机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和颗粒。

[0112] 本发明进一步涉及一种处理汽油发动机的废气流的方法,包括使所述废气流通过本发明的四效转化催化剂。优选地,汽油发动机为汽油直喷发动机。优选地,汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和颗粒。更优选地,汽油发动机为汽油直喷发动机,并且汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和颗粒。

[0113] 通过由所示的引用和反引产生的以下实施方案集合和实施方案组合来进一步阐述本发明。特别地,应指出的是在提及一系列实施方案的每种情况下,例如在术语如“如实施方案1-4中任一项所述的四效转化催化剂”的上下文中,该范围中的每个实施方案均意味着对本领域技术人员明确公开,即该术语的措辞应被本领域技术人员理解为与“如实施方案1、2、3和4中任一项所述的四效转化催化剂”同义。

[0114] 1.一种用于处理汽油发动机的废气流的四效转化催化剂,所述催化剂包含:

[0115] 多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道;

[0116] 其中在多孔内壁的孔中以及在限定了多孔内壁和通道之间的界面的多孔内壁的表面上,所述催化剂包含三效转化催化涂层,所述三效转化催化涂层包含储氧化合物和负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属;

[0117] 其中在多孔内壁的孔中,所述三效转化催化涂层作为壁内涂层存在,并且在多孔内壁的表面上,所述三效转化催化涂层作为壁上涂层存在;

[0118] 其中除了所述三效转化催化涂层之外,所述催化剂在多孔内壁的孔中不包含其他涂层并且在多孔内壁的表面上不包含其他涂层。

[0119] 2.如实施方案1所述的四效转化催化剂,其包含总负载量 $l$ (总)为 $0.1-5\text{g}/\text{in}^3$ ,优选为 $0.5-4\text{g}/\text{in}^3$ ,更优选为 $0.8-3\text{g}/\text{in}^3$ 的三效转化催化涂层,其中所述总负载量为 $l$ (壁内涂层)和 $l$ (壁上涂层)的总和,其中 $l$ (壁内涂层)为壁内涂层的负载量, $l$ (壁上涂层)为壁上涂层的负载量。

[0120] 3.如实施方案1或2所述的四效转化催化剂,其中在所述催化剂中,负载比定义为壁上涂层的负载量 $l$ (壁上涂层)相对于壁内涂层的负载量 $l$ (壁内涂层),定义为 $l$ (壁上涂层): $l$ (壁内涂层)的所述负载比为 $1:99$ 至 $50:50$ ,优选为 $2:98$ 至 $35:65$ ,更优选为 $5:95$ 至 $20:80$ 。

[0121] 4.如实施方案1-3中任一项所述的四效转化催化剂,其中 $95-100$ 重量%,优选 $98-100$ 重量%,更优选 $99-100$ 重量%,更优选 $99.5-100$ 重量%,更优选 $99.9-100$ 重量%的四效转化催化剂由多孔壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成。

[0122] 5.如实施方案1-4中任一项所述的四效转化催化剂,其由壁流式过滤器基材和三效转化催化涂层组成。

[0123] 6.如实施方案1-5中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层由壁内涂层和壁上涂层组成。

[0124] 7.如实施方案1-6中任一项所述的四效转化催化剂,其中包含壁内涂层的多孔内壁具有 $20-99\%$ ,优选 $50-98\%$ ,更优选 $75-97\%$ 的相对平均孔隙率,其中相对平均孔隙率定

义为包含壁内涂层的内壁的平均孔隙率相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定。

[0125] 8.如实施方案7所述的四效转化催化剂,其中不含壁内涂层的内壁的平均孔隙率为20-75%,优选为30-70%,更优选为40-65%,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定。

[0126] 9.如实施方案1-8中任一项所述的四效转化催化剂,其中包含壁内涂层的多孔内壁具有10-21微米,优选12-19.5微米,更优选14-18微米的相对平均孔径,其中相对平均孔径定义为包含壁内涂层的内壁的平均孔径相对于不含壁内涂层的内壁的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。

[0127] 10.如实施方案9所述的四效转化催化剂,其中不含壁内涂层的内壁的平均孔径为9.5-21.5微米,优选为11.5-20微米,更优选为13.5-18.5微米,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。

[0128] 11.如实施方案1-10中任一项所述的四效转化催化剂,其中壁流式过滤器基材在基材轴向长度的x%的入口涂层长度上包含三效转化催化涂层,其中 $0 \leq x \leq 100$ ;并且其中壁流式过滤器基材在基材轴向长度的y%的出口涂层长度上包含三效转化催化涂层,其中 $0 \leq y \leq 100$ ;其中 $x+y > 0$ 。

[0129] 12.如实施方案11所述的四效转化催化剂,其中 $0 < x \leq 100$ ,优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ ,并且其中 $0 \leq y \leq 5$ ,优选 $y = 0$ 。

[0130] 13.如实施方案11所述的四效转化催化剂,其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ ,并且其中 $0 \leq x \leq 5$ ,优选 $x = 0$ 。

[0131] 14.如实施方案11所述的四效转化催化剂,其中 $0 < x \leq 100$ ,优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,并且其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

[0132] 15.如实施方案1-14中任一项所述的四效转化催化剂,其中壁流式基材包含,优选由堇青石、碳化硅或钛酸铝组成。

[0133] 16.如实施方案1-15中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含烃(HC)氧化组分、一氧化碳(CO)氧化组分和氮氧化物( $\text{NO}_x$ )还原组分。

[0134] 17.如实施方案1-16中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含一种或多种铂族金属,优选钌、铈、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选铈、铑和铂中的一种或多种,更优选铈和铑中的一种或多种,更优选铈和铑。

[0135] 18.如实施方案1-17中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化壁内涂层包含储氧化合物,其中所述储氧化合物优选包含铈,更优选包括氧化铈、包含氧化铈的氧化物混合物和含铈混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铈混合氧化物优选额外包含锆、钇、钆、镧和镨中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧中的一种或多种,更优选额外包含锆、钇、钆和镧。

[0136] 19.如实施方案18所述的四效转化催化剂,其中储氧化合物具有0.05-1.5ml/g,优选0.1-1.0ml/g,更优选0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0137] 20.如实施方案1-19中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含耐熔金属氧化物载体,其中所述耐熔金属氧化物载体包含铝,优选包括氧化铝、包含氧化铝的氧化物混合物和含铝混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铝混合氧化物优选额外包含锆、铈、镧、钡和钕中的一种或多种,其中更优选耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,更优选 $\gamma$ -氧化铝。

[0138] 21.如实施方案20所述的四效转化催化剂,其中耐熔金属氧化物载体具有0.05-1.5ml/g,优选0.1-1.0ml/g,更优选0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0139] 22.如实施方案1-21中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含促进剂,其中所述促进剂优选包含锆、钡、铈、镧、钕、钇和镨中的一种或多种,其中更优选地,所述促进剂包含锆和钡中的一种或多种,其中更优选地,所述促进剂包含,更优选为氧化钡和氧化铈的混合物以及钡和铈的混合氧化物中的一种或多种。

[0140] 23.如实施方案1-22中任一项所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含负载在如实施方案20或21所定义的耐熔金属氧化物上的铂族金属,优选铑;负载在如实施方案18或19所定义的储氧化合物上的铂族金属,优选钯;和如实施方案22所定义的促进剂。

[0141] 24.如实施方案1-23中任一项所述的四效转化催化剂,其中95-100重量%,优选98-100重量%,更优选99-100重量%,更优选99.5-100重量%,更优选99.9-100重量%的三效转化催化涂层由如下组成:负载在如实施方案20或21所定义的耐熔金属氧化物上的铂族金属,优选铑;负载在如实施方案18或19所定义的储氧化合物上的铂族金属,优选钯;和如实施方案22所定义的促进剂。

[0142] 25.如实施方案24所述的四效转化催化剂,其中三效转化催化涂层包含负载量为1-200g/ft<sup>3</sup>,优选为3-180g/ft<sup>3</sup>,更优选为4-150g/ft<sup>3</sup>的负载在耐熔金属氧化物载体上的铂族金属,以及负载量为0.1-3g/in<sup>3</sup>,优选为0.15-2.5g/in<sup>3</sup>,更优选为0.2-2g/in<sup>3</sup>的所述耐熔金属氧化物载体;其中三效转化催化涂层进一步包含负载量为1-200g/ft<sup>3</sup>,优选为3-180g/ft<sup>3</sup>,更优选为4-150g/ft<sup>3</sup>的负载在储氧化合物上的铂族金属,和负载量为0.1-3g/in<sup>3</sup>,优选为0.15-2.5g/in<sup>3</sup>,更优选为0.2-2g/in<sup>3</sup>的储氧化合物;其中三效转化催化涂层进一步包含负载量为0.001-1.0g/in<sup>3</sup>,优选为0.005-0.5g/in<sup>3</sup>,更优选为0.005-0.2g/in<sup>3</sup>的促进剂。

[0143] 26.如实施方案1-25中任一项所述的四效转化催化剂,其包括在位于汽油发动机下游且与其流体连通的废气处理系统中。

[0144] 27.一种制备如实施方案1-26中任一项所述的四效转化催化剂的方法,其包括:

[0145] (i) 提供多孔壁流式过滤器基材,其包括入口端、出口端、在入口端和出口端之间延伸的基材轴向长度,和由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁限定的多个通道,其中所述多个通道包括具有开放入口端和封闭出口端的入口通道,和具有封闭的入口端和开放的出口端的出口通道,其中内壁具有9-22微米的平均孔径,其中平均孔径根据本文参考实施例3测定,并且其中内壁的平均孔隙率为20-75%,其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定;

[0146] (ii) 提供包含三效转化催化涂层料源颗粒的洗涂浆料,所述颗粒具有11-21微米的基于体积的粒度分布Dv90,其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定;

[0147] (iii) 用(ii)中提供的洗涂浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材

的多孔内壁。

[0148] 28. 如实施方案27所述的方法, 其中根据(i)的内壁具有11-20.5微米, 优选13-19微米的平均孔径, 其中平均孔径根据本文参考实施例3测定。

[0149] 29. 如实施方案27或28所述的方法, 其中根据(i)的内壁的平均孔隙率为30-70%, 优选为40-65%, 其中平均孔隙率根据本文参考实施例3测定。

[0150] 30. 根据实施方案27-29中任一项所述的方法, 其中根据(ii)的颗粒具有11.5-17.5微米, 优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90, 其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定。

[0151] 31. 如实施方案27-30中任一项所述的方法, 其中(ii)中提供的洗涤浆料具有在 $300\text{s}^{-1}$ 的剪切速率下为5-35 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的粘度, 如参考实施例5中所述。

[0152] 32. 如实施方案27-31中任一项所述的方法, 其中根据(ii)的提供洗涤浆料包括:

[0153] (ii.1) 将铂族金属料源浸渍到耐熔金属氧化物载体上;

[0154] 将负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合, 从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料, 所述颗粒具有大于21微米的基于体积的粒度分布Dv90, 其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定; 和

[0155] 研磨所述浆料以获得浆料, 其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米, 优选11.5-17.5微米, 更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90;

[0156] (ii.2) 将铂族金属料源浸渍到储氧化合物上;

[0157] 将负载在储氧化合物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合, 从而获得包含三效转化催化涂层料源的颗粒的浆料, 所述颗粒具有11-21微米, 优选11.5-17.5微米, 更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90, 其中基于体积的粒度分布Dv90如参考实施例4中所述测定; 和

[0158] 研磨所述浆料以获得其中所述浆料中所含的颗粒具有11-21微米, 优选11.5-17.5微米, 更优选12-13微米的基于体积的粒度分布Dv90的浆料;

[0159] (ii.3) 将由(ii.1)获得的浆料与由(ii.2)获得的浆料混合, 从而获得包含三效转化催化涂层料源的洗涤浆料。

[0160] 33. 如实施方案32所述的方法, 其中根据(ii.1)的研磨所述浆料包括, 优选由以下组成: 研磨40-60重量%, 优选45-55重量%的所述浆料以获得第一浆料, 其中第一浆料中所含的颗粒具有16-21微米, 优选17-21微米, 更优选18-21微米的基于体积的粒度分布Dv90, 研磨所述浆料的剩余部分以获得第二浆料, 其中第二浆料中所含的颗粒具有4-8微米, 优选4.5-7微米, 更优选5-6微米的基于体积的粒度分布Dv90, 以及将所述第一浆料和所述第二浆料合并。

[0161] 34. 如实施方案32或33所述的方法, 其中根据(ii.2)研磨所述浆料包括, 优选由以下组成: 研磨40-60重量%, 优选45-55重量%的所述浆料以获得第一浆料, 其中第一浆料中所含的颗粒具有16-21微米, 优选17-21微米, 更优选18-21微米的基于体积的粒度分布Dv90, 研磨所述浆料的剩余部分以获得第二浆料, 其中第二浆料中所含的颗粒具有4-8微米, 优选4.5-7微米, 更优选5-6微米的基于体积的粒度分布Dv90, 以及将所述第一浆料和所述第二浆料合并。

[0162] 35. 如实施方案32-34中任一项所述的方法, 其中根据(ii.1), 铂族金属为钨、钼、

铑、铂和铱中的一种或多种,更优选钯、铑和铂中的一种或多种,更优选钯和铑中的一种或多种,更优选铑,其中铂族金属料源优选包括铂族金属的盐,更优选包括铂族金属的硝酸盐。

[0163] 36.如实施方案32-35中任一项所述的方法,其中根据(ii.1),耐熔金属氧化物载体包含铝,优选包括氧化铝、包含氧化铝的氧化物混合物和含铝混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铝混合氧化物优选额外包含锆、铈、镧、钡和钕中的一种或多种,其中更优选耐熔金属氧化物载体包括氧化铝,更优选 $\gamma$ -氧化铝,其中耐熔金属氧化物载体具有优选为0.05-1.5ml/g,更优选为0.1-1.0ml/g,更优选为0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0164] 37.如实施方案32-36中任一项所述的方法,其中根据(ii.1)并且在将负载在耐熔金属氧化物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合之前,将用铂族金属料源浸渍的耐熔金属氧化物料源在气体气氛中煅烧,优选在300-590°C,优选300-570°C,更优选300-550°C的气体气氛温度下煅烧,所述气体气氛优选包含氧气。

[0165] 38.如实施方案32-37中任一项所述的方法,其中根据(ii.1),所述助剂为水、聚丙烯酸酯、甲基纤维素和醇中的一种或多种。

[0166] 39.如实施方案32-38中任一项所述的方法,其中根据(ii.1),促进剂料源为以下中一种或多种的料源:包含锆的促进剂、包含钡的促进剂、包含铈的促进剂、包含镧的促进剂、包含钕的促进剂、包含铪的促进剂、包含铯的促进剂,优选包含锆的促进剂和包含钡的促进剂中的一种或多种,更优选包含锆的促进剂和包含钡的促进剂。

[0167] 40.如实施方案39所述的方法,其中根据(ii.1),促进剂料源包括相应促进剂元素的盐,优选硝酸盐,更优选硝酸锆和硝酸钡。

[0168] 41.如实施方案32-40中任一项所述的方法,其中根据(ii.2),铂族金属为钌、铑、铑、铂和铱中的一种或多种,更优选钯、铑和铂中的一种或多种,更优选钯和铑中的一种或多种,更优选钯,其中铂族金属料源优选包括铂族金属的盐,更优选包括铂族金属的硝酸盐。

[0169] 42.如实施方案32-41中任一项所述的方法,其中根据(ii.2),储氧化合物包含铈,优选包括氧化铈、包含氧化铈的氧化物混合物和含铈混合氧化物中的一种或多种,其中所述含铈混合氧化物优选额外包含锆、铪、钕、镧和铯中的一种或多种,更优选额外包含锆、铪、钕和镧中的一种或多种,更优选额外包含锆、铪、钕和镧,其中储氧化合物具有优选为0.05-1.5ml/g,更优选为0.1-1.0ml/g,更优选为0.15-0.8ml/g的孔隙率,其中孔隙率根据本文参考实施例1测定。

[0170] 43.如实施方案32-42中任一项所述的方法,其中根据(ii.2)并且在将负载在储氧化合物上的铂族金属与助剂和促进剂料源中的一种或多种混合之前,将用铂族金属料源浸渍的储氧化合物在气体气氛中煅烧,优选在300-590°C,更优选300-450°C的气体气氛温度下,所述气体气氛优选包含氧气。

[0171] 44.如实施方案32-43中任一项所述的方法,其中根据(ii.2),助剂为水、聚丙烯酸酯、甲基纤维素和醇中的一种或多种,优选辛醇。

[0172] 45.如实施方案32-44中任一项所述的方法,其中根据(ii.2),促进剂料源为如下中一种或多种的料源:包含锆的促进剂、包含钡的促进剂、包含铈的促进剂、包含镧的促进

剂、包含铈的促进剂、包含钪的促进剂、包含镨的促进剂,优选包含镨的促进剂和包含钪的促进剂中的一种或多种,更优选包含镨的促进剂和包含钪的促进剂。

[0173] 46.如实施方案45所述的方法,其中根据(ii.2),促进剂料源包括相应促进剂元素的盐,优选硝酸盐,更优选硝酸镨和硝酸钪。

[0174] 47.如实施方案27-46中任一项所述的方法,其中根据(i),多孔壁流式基材包含,优选由堇青石、碳化硅或钛酸铝组成。

[0175] 48.如实施方案27-47中任一项所述的方法,其中根据(iii),用(ii)中提供的洗涂浆料的颗粒涂覆(i)中提供的多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁包括:将多孔壁流式过滤器基材浸入洗涂浆料中,将多孔壁流式过滤器基材暴露于洗涂浆料中一段时间,优选0.5-10秒,更优选1-6秒,以及将多孔壁流式过滤器基材从洗涂浆料中取出。

[0176] 49.如实施方案48所述的方法,其中多孔壁流式过滤器基材的入口通道暴露于洗涂浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的出口通道不暴露于洗涂浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的 $x\%$ 上暴露于洗涂浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,优选 $50 \leq x \leq 100$ ,更优选 $75 \leq x \leq 100$ ,更优选 $90 \leq x \leq 100$ ,更优选 $95 \leq x \leq 100$ ,更优选 $99 \leq x \leq 100$ 。

[0177] 50.如实施方案48所述的方法,其中多孔壁流式过滤器基材的出口通道暴露于洗涂浆料中,并且多孔壁流式过滤器基材的入口通道不暴露于洗涂浆料中,其中出口通道在基材轴向长度的 $y\%$ 上暴露于洗涂浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $50 \leq y \leq 100$ ,更优选 $75 \leq y \leq 100$ ,更优选 $90 \leq y \leq 100$ ,更优选 $95 \leq y \leq 100$ ,更优选 $99 \leq y \leq 100$ 。

[0178] 51.如实施方案48所述的方法,其中多孔壁流式过滤器基材的入口通道和出口通道暴露于洗涂浆料中,其中入口通道在基材轴向长度的 $x\%$ 上暴露于洗涂浆料中,其中 $0 < x \leq 100$ ,优选 $10 \leq x \leq 90$ ,更优选 $20 \leq x \leq 80$ ,更优选 $30 \leq x \leq 70$ ,更优选 $40 \leq x \leq 60$ ,更优选 $45 \leq x \leq 55$ ,其中出口通道在基材轴向长度的 $y\%$ 上暴露于洗涂浆料中,其中 $0 < y \leq 100$ ,优选 $10 \leq y \leq 90$ ,更优选 $20 \leq y \leq 80$ ,更优选 $30 \leq y \leq 70$ ,更优选 $40 \leq y \leq 60$ ,更优选 $45 \leq y \leq 55$ 。

[0179] 52.如实施方案48-51中任一项所述的方法,其中根据(iii),将从洗涂浆料中取出的多孔壁流式过滤器基材在气体气氛中煅烧,优选在 $300-590^{\circ}\text{C}$ ,优选 $400-590^{\circ}\text{C}$ ,更优选 $450-590^{\circ}\text{C}$ 的气体气氛温度下煅烧,所述气体气氛优选包含氧气。

[0180] 53.一种四效转化催化剂,优选如实施方案1-26中任一项所述的四效转化催化剂,其可通过或通过如实施方案27-52中任一项所述的方法获得或制备。

[0181] 54.如实施方案53所述的四效转化催化剂,其中如实施方案27-52中任一项的方法由(i)、(ii)和(iii)组成。

[0182] 55.一种位于汽油发动机下游且与其流体连通的废气处理系统,所述系统包含如实施方案1-26、53和54中任一项所述的四效转化催化剂。

[0183] 56.如实施方案56所述的废气处理系统,其中汽油发动机为汽油直喷发动机。

[0184] 57.如实施方案55或56所述的废气处理系统,其中汽油发动机的废气料流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )和颗粒。

[0185] 58.如实施方案1-26、53和54中任一项所述的四效转化催化剂用于处理汽油发动机的废气流的用途。

[0186] 59.如实施方案58所述的用途,其中汽油发动机为汽油直喷发动机。

[0187] 60.如实施方案58或59所述的用途,其中汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化

碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和颗粒。

[0188] 61.一种处理汽油发动机的废气流的方法,包括使所述废气流通过如实施方案1-26、53和55中任一项所述的四效转化催化剂。

[0189] 62.如实施方案60所述的方法,其中汽油发动机为汽油直喷发动机。

[0190] 63.如实施方案61或62所述的方法,其中汽油发动机的废气流包含烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO<sub>x</sub>)和颗粒。

[0191] 通过以下参考实施例、实施例和对比实施例进一步阐述本发明。

## 实施例

[0192] 参考实施例1:多孔氧化物化合物的孔隙率的测量

[0193] 多孔氧化物化合物,例如氧化铝或铈-锆混合氧化物的孔隙率通过N<sub>2</sub>的物理吸附测定,并根据DIN 66134通过BJH(Barett, Joyner, Halenda)分析来分析物理吸附等温线。

[0194] 参考实施例2:氧化铝的BET比表面积的测量

[0195] 氧化铝的BET比表面积根据DIN 66131或DIN-ISO 9277使用液氮测定。

[0196] 参考实施例3:多孔壁流式基材的平均孔隙率和平均孔径的测量

[0197] 多孔壁流式基材的平均孔隙率根据DIN 66133和ISO 15901-1使用压汞法通过压汞法测定。

[0198] 参考实施例4:基于体积的粒度分布的测定

[0199] 粒度分布通过静态光散射方法使用Sympatec HELOS (3200) & QUIXEL设备测定,其中样品的光学浓度为6-10%。

[0200] 参考实施例5:洗涂浆料粘度的测定

[0201] 用Thermo Fisher Scientific生产的HAAKE Rheosests 6000测量浆料动态粘度。此处报告的值是在3001/s的剪切速率下测量的。粘度是在20°C下测量的。

[0202] 参考实施例6:通用涂覆方法

[0203] 为了用本发明的三效转化涂料涂覆多孔壁流式基材,将壁流式基材垂直浸入一部分洗涂料中达特定的基材长度,该长度等于待施加涂层的目标长度。以此方式,洗涂料接触基材的多孔壁。将样品留在洗涂料中达特定的时间,通常为1-10秒。然后将基材从洗涂料中取出,并通过使过量的浆料从基材排下,然后通过用压缩空气吹扫(与洗涂料渗透的方向相反)而从基材上移除过量的浆料。然后,将涂覆的基材在450°C下煅烧3小时。对比实施例1:仅具有壁内涂层的FWC催化剂

[0204] 根据以下方法,在尺寸为4.66\*5英寸、具有300CPSI(孔/平方英寸)、8密耳壁厚、65%平均孔隙率和17微米平均孔径的堇青石基材上,以1.48g/in<sup>3</sup>(90g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁三效转化(TWC)催化剂(仅壁内涂层)的多孔壁流式基材:

[0205] (1)用121.5g 8.51重量%硝酸铈(Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液在加入962g去离子水的情况下浸渍1374g高表面积γ-氧化铝(BET比表面积=144m<sup>2</sup>/g;总孔体积=0.843ml/g;平均孔径=109埃)。将Rh浸渍的氧化铝在空气中在590°C的温度下煅烧3小时以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入到2136g含有8g正辛醇、125g 58.56重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和139g 21.5重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用连续研磨装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的D<sub>v90</sub>值为4.82微米。该粒度分布如参考实施例4所述测量。

[0206] (2) 将3748g储氧化合物(OSC)一包含Ce(40重量%,以CeO<sub>2</sub>计)和Zr(45重量%,以ZrO<sub>2</sub>计)且进一步包含Nd、La和Y(总计15重量%,各自以X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)且Dv90值为31微米的混合氧化物一用179.1g 19.64重量%硝酸钯(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液浸渍,同时加入1183g去离子水。将Pd浸渍的OSC在590℃的温度下煅烧以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入到5004g含有8g正辛醇、290g 58.56重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和209g 21.5重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用上述装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为4.92微米。该粒度分布如参考实施例4所述测量。

[0207] (3) 将由(1)和(2)获得的材料合并以形成最终的TWC洗涂料。最终浆料的粘度为21.4mPa·s,如参考实施例5所述测定。

[0208] (4) 在从入口端起的100%入口上,如上文参考实施例6所述用由(3)获得的洗涂料涂覆多孔壁流式基材。

[0209] 实施例1:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0210] 如对比实施例1所述制备具有渗透基材壁和三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0211] (1) 将所得的具有浸渍氧化铝的混合物连续球磨至Dv90值为13.82微米。

[0212] (2) 将所得的具有浸渍储氧组分的混合物连续球磨至Dv90值为13.13微米。

[0213] (3) 最终的洗涂料具有22.5mPa·s的粘度。

[0214] (4) 在从入口端起的50%入口上,从出口端起的50%出口上(其中具有约3mm的小的层叠),如上文参考实施例6所述用由(3)获得的洗涂料涂覆多孔壁流式基材。

[0215] 实施例2:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0216] 如对比实施例1所述制备具有渗透基材壁和三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0217] (1) 将所得的具有浸渍氧化铝的混合物的一半连续球磨至Dv90值为4.97微米,将另一半研磨至Dv90值为18.37微米。

[0218] (2) 将所得的具有浸渍储氧组分的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.29微米,将另一半球磨至Dv90为21.04微米。

[0219] (3) 最终浆料具有12.09微米的Dv90值和19.9mPa·s的粘度。

[0220] (4) 在从入口端起的50%入口上,从出口端起的50%出口上(其中具有约3mm的小的层叠),如上文参考实施例6所述用由(3)获得的洗涂料涂覆多孔壁流式基材。

[0221] 实施例3:冷流背压评价

[0222] 在环境条件下,在SuperFlow冷流台架SF-1020Superbench上测量如对比实施例1和实施例2所述获得的颗粒过滤器的背压。在700m<sup>3</sup>/h的体积流速下记录的背压数据报告在表1中。

[0223] 表1 冷流背压数据

	背压/毫巴
对比实施例1	77.17
实施例1	88.04
实施例2	74.90

[0225] 与其中所有洗涂层都位于过滤器的壁中的对比实施例1相比,实施例1的背压增加

表明洗涂层部分地施加在壁上。

[0226] 实施例4

[0227] 在发动机台架(Daimler M274 TGDI 20.1发动机)上测量如对比实施例1、实施例1和实施例2所述获得的颗粒过滤器在制备完成时的过滤效率。在发动机台架上评价之前,将涂覆的过滤器罐封在不锈钢罐中。在罐封过滤器之后的尾管位置处,在不同的静态发动机工作点下,用AVL颗粒计数器(AVL TSI CPC 3791 plus)测量颗粒数,并与发动机的相应原始排放进行比较。结果示于表2中。

[0228] 表2 过滤效率

发动机设定值	过滤效率 <sup>1)</sup> 对比实施例1	过滤效率 <sup>1)</sup> 实施例1	过滤效率 <sup>1)</sup> 实施例2
25kg/h, 475°C	68.6%	85.3%	- 未测量 -
50kg/h, 574°C	48.6%	68.1%	77.8%
100kg/h, 681°C	50.5%	66.3%	70.9%
150kg/h, 753°C	48.7%	63.6%	66.7%
200kg/h, 792°C	48.9%	62.4%	64.1%

[0230] <sup>1)</sup>过滤效率 = 100 - (100 / 原始排放的PN) \* 过滤后的PN, PN = 颗粒数

[0231] 实施例5

[0232] 将对实施例1和实施例1的颗粒过滤器罐封并在新欧洲驾驶循环(NEDC)下在配备有2.0L直喷涡轮发动机的动态发动机台架上在紧密耦合(CC)位置处测量。测量全系统的根据PMP方案的排放颗粒数,并与发动机原始排放比较,以计算过滤效率。结果示于表3中。

[0233] 表3 发动机台架上NEDC排放结果

	对比实施例1	实施例1	发动机原始排放
颗粒数(#/km)	5.39E10	3.805E10	1.7E11
基于发动机原始排放的过滤效率	68.2%	77.6%	- 不适用 -

[0235] 与对比实施例1相比,实施例1显示出改善的过滤效率。

[0236] 实施例6

[0237] 将对实施例1、实施例1和实施例2的颗粒过滤器埋入410mm的罐中,并在配备有2.0L直喷涡轮发动机的动态发动机台架上在紧密耦合(CC)位置处根据世界范围协调轻型车辆测试(WLTC)进行测量。测量对全系统的根据PMP方案的排放颗粒数,并与发动机原始排放比较,以计算过滤效率。结果示于表4中。

[0238] 表4 WLTC排放结果

	对比实施例1	实施例1	实施例2	发动机原始排放
颗粒数(#/km)	5.99E10	4.97E10	4.77E10	1.26E11
基于发动机原始排放的过滤效率	52%	60%	62%	- 不适用 -

[0240] 实施例1显示出改善的过滤效率。

[0241] 实施例7

[0242] 将对比实施例1和实施例1的颗粒过滤器罐封,并在新欧洲驾驶循环(NEDC)下,在装有2.0L Euro5应用的直喷车辆的轱台上在地板下(UF)位置处进行测量。在尾管位置测量全系统的根据PMP方案的排放颗粒数。同时测量发动机的排放,并将其用作表5所示的效率的计算基础。

[0243] 表5 NEDC排放结果

[0244]	对比实施例1	实施例1
颗粒数(#/km),发动机排出	2.81E12	2.82E12
颗粒数(#/km),尾管	1.33E12	6.45E11
基于原始排放的过滤效率	53%	77%

[0245] 实施例1显示出改善的过滤效率。

[0246] 对比实施例2:仅具有壁内涂层的FWC催化剂

[0247] 根据以下方法,在尺寸为4.66\*72英寸、具有300CPSI(孔/平方英寸)、8密耳壁厚、65%平均孔隙率和17微米平均孔径的堇青石基材上,以1.97g/in<sup>3</sup>(120g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(仅壁内涂层)的多孔壁流式基材:

[0248] (1)用180.1g 6.49重量%的硝酸铑(Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液在加入1139g去离子水的情况下浸渍2067g高表面积 $\gamma$ -氧化铝(BET比表面积=100m<sup>2</sup>/g)。将Rh浸渍的氧化铝在空气中在590℃的温度下在空气气氛中煅烧3小时以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入3208g含有12g正辛醇、188g 58.5重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和214g 21.0重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用连续研磨装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为5.77微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS(3200)&QUIXEL设备测量。

[0249] (2)将5662g储氧化合物(OSC)一包含Ce(40重量%,以CeO<sub>2</sub>计)和Zr(45重量%,以ZrO<sub>2</sub>计)且进一步包含Nd、La和Y(总计15重量%,各自以X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)且具有31微米的Dv90值的混合氧化物一用214.2g 18.57重量%硝酸钯(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液浸渍,同时加入1824g去离子水。将Pd浸渍的OSC在590℃的温度下煅烧以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入7518g含有12g正辛醇、438g 58.5重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和321g 21.0重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用上述装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为5.86微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS(3200)&QUIXEL设备测量。

[0250] (3)将由(1)和(2)获得的材料合并以形成最终的TWC洗涂料。最终浆料的粘度为24.8mPa·s。

[0251] (4)通过从入口侧起浸没基材长度的50%加上3mm,然后干燥并在450℃下煅烧3小时,然后重复从出口侧起浸没基材长度的50%加上3mm,然后干燥,从而如参考实施例6所述用由(3)获得的洗涂料涂覆多孔壁流式基材。然后将涂覆的基材在450℃下煅烧3小时。

[0252] 实施例8:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0253] 如对比实施例2所述制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0254] (1)将所得的具有浸渍氧化铝的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.57微米,将另一半球磨至Dv90值为21.26微米。

[0255] (2)将所得的具有浸渍储氧组分的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.77微米,

将另一半球磨至Dv90值为20.04微米。

[0256] (3) 最终浆料具有14.44微米的Dv90值和10mPa·s的粘度。

[0257] (4) 如参考实施例6所述,仅从入口端起到100%基材长度上涂覆最终的浆料。

[0258] 实施例9:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0259] 如实施例8所述制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0260] (4) 通过浸没基材入口侧长度的50%加上3mm,然后干燥并在450°C下煅烧3小时,然后重复浸没基材出口侧长度的50%加上3mm,然后干燥,从而如参考实施例6所述用由(3)获得的洗涂料涂覆多孔壁流式基材。然后将涂覆的基材在450°C下煅烧3小时。

[0261] 实施例10

[0262] 将对实施例2、实施例8和实施例9的颗粒过滤器埋入410mm的罐中,并在配备有2.0L直喷涡轮发动机的动态发动机台架上在紧密耦合(CC)位置处根据世界范围协调轻型车辆测试(WLTC)进行测量。测量全系统的根据PMP方案的排放颗粒数,并与发动机原始排放比较,以计算过滤效率。结果示于表6中:

[0263] 表6 WLTC结果

样品	过滤效率
对比实施例2	55.3%
实施例8	75.5%
实施例9	68.1%

[0265] 对比实施例3:仅具有壁内涂层的FWC催化剂

[0266] 根据以下方法,在尺寸为4.66\*72英寸、具有300CPSI(孔/平方英寸)、8密耳壁厚、65%平均孔隙率和17微米平均孔径的堇青石基材上,以1.97g/in<sup>3</sup>(150g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(仅壁内涂层)的多孔壁流式基材。

[0267] (1) 将2261g高表面积 $\gamma$ -氧化铝(BET比表面积=100m<sup>2</sup>/g)用257.1g 8.1重量%的硝酸铑(Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液浸渍,同时加入1493g去离子水。将Rh浸渍的氧化铝在空气气氛中在590°C的温度下煅烧3小时以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入到3480g含有13g正辛醇、203g 58.4重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和231g 21.0重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用连续研磨装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为5.06微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS (3200)·QUIXEL设备测量。

[0268] (2) 将6129g储氧化合物(OSC)一包含Ce(40重量%,以CeO<sub>2</sub>计)和Zr(45重量%,以ZrO<sub>2</sub>计)且进一步包含Nd、La和Y(总计15重量%,各自以X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)且Dv90值为31微米的混合氧化物一用987.9g 18.98重量%硝酸钯(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液浸渍,同时加入1486g去离子水。将Pd浸渍的OSC在590°C的温度下煅烧以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入8322g含有13g正辛醇、475g 58.4重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和347g 21.0重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用上述装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为5.22微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS (3200)&QUIXEL设备测量。

[0269] (3) 将由(1)和(2)获得的材料合并以形成最终的TWC洗涂料。最终浆料的粘度为23.2mPa·s。

[0270] (4) 通过浸没基材入口侧长度的50%加3mm,然后干燥并在450°C煅烧3小时,然后

重复浸没基材出口侧长度的50%加3mm,然后干燥,如参考实施例6所述用由(3)中获得的洗涂料涂覆多孔壁流式基材。然后将涂覆的基材在450℃下煅烧3小时。

[0271] 实施例11:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0272] 如对比实施例3所述制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0273] (1)将所得的具有浸渍氧化铝的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.57微米,将另一半球磨至Dv90值为21.39微米。

[0274] (2)将所得的具有浸渍储氧组分的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.24微米,将另一半球磨至Dv90值为19.28微米。

[0275] (3)最终浆料具有11.9微米的Dv90值和14.4mPa·s的粘度。

[0276] 实施例12

[0277] 将对比实施例3和实施例12的颗粒过滤器埋入410mm的罐中,并在配备有2.0L直接喷射涡轮发动机的动态发动机台架上在紧密耦合(CC)位置处根据世界范围协调轻型车辆测试(WLTC)进行测量。测量全系统的根据PMP方案的排放颗粒数,并与发动机原始排放比较,以计算过滤效率。结果示于表7中。

[0278] 表7 实施例12的WLTC结果

样品	过滤效率
对比实施例3	59.5%
实施例11	71.4%

[0280] 对比实施例4:仅具有壁内涂层的FWC催化剂

[0281] 根据以下方法,在尺寸为5.2\*4英寸、具有300CPSI(孔/平方英寸)、8密耳壁厚、65%平均孔隙率和17微米平均孔径的堇青石基材上,以0.98g/in<sup>3</sup>(60g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂的多孔壁流式基材:

[0282] (1)将2046g高表面积 $\gamma$ -氧化铝(BET比表面积=100m<sup>2</sup>/g)用247.5 7.96重量%重量%硝酸铑(Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液浸渍,同时加入1523g去离子水。将Rh浸渍的氧化铝在空气气氛中在590℃的温度下煅烧3小时以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入3221g含有12g正辛醇、188g 58.7重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和224g 20.2重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用连续研磨装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为5.5微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS (3200)·QUIXEL设备测量。

[0283] (2)将5656g储氧化合物(OSC)一包含Ce(40重量%,以CeO<sub>2</sub>计)和Zr(45重量%,以ZrO<sub>2</sub>计)且进一步包含Nd、La和Y(总计15重量%,各自以X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)且具有31微米Dv90值的混合氧化物一用59.5g 18.9重量%硝酸钯(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液浸渍,同时加入1922g去离子水。将Pd浸渍的OSC在590℃的温度下煅烧以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入到7486g含有12g正辛醇、438g 58.7重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和336g 20.2重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用上述装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为4.77微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS (3200)&QUIXEL设备测量。

[0284] (3)将由(1)和(2)获得的材料合并以形成最终的TWC洗涂料。最终的浆料具有20.3mPa·s的粘度和5.18微米的Dv90。

[0285] (4)通过浸没100%的基材入口长度,然后干燥,从而用由(3)获得的洗涂料涂覆多

孔壁流式基材。将涂覆的基材在450℃下煅烧3小时。

[0286] 实施例13:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0287] 如对比实施例4所述制备具有渗透基材壁的二效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0288] (1)将所得的具有浸渍氧化铝的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.74微米,将另一半球磨至Dv90值为20.29微米。

[0289] (2)将所得的具有浸渍储氧组分的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.05微米,将另一半球磨至Dv90值为19.51微米。

[0290] (3)最终浆料具有15.89微米的Dv90值。

[0291] 实施例14

[0292] 将对比实施例4和实施例13的颗粒过滤器埋入410mm的罐中,并在配备有2.0L直喷涡轮增压发动机动态发动机台架上在紧密耦合(CC)位置处根据世界范围协调轻型车辆测试(WLTC)进行测量。测量全系统的根据PMP方案的排放颗粒数,并与发动机原始排放比较,以计算过滤效率。结果示于表8中。

[0293] 表8 实施例14的WLTC结果

样品	过滤效率
对比实施例4	61.6%
实施例13	66.7%

[0295] 对比实施例5:仅具有壁内涂层的FWC催化剂

[0296] 根据以下方法,在尺寸为4.66\*4.72英寸、具有300CPSI(孔/平方英寸)、8密耳壁厚、65%平均孔隙率和17微米平均孔径的堇青石基材上,以1.23g/in<sup>3</sup>(75g/L)的洗涂层负载量制备具有渗透基材壁的二效转化(TWC)催化剂的多孔壁流式基材。

[0297] (1)将1272g高表面积 $\gamma$ -氧化铝(BET比表面积=100m<sup>2</sup>/g)用156.2g 7.37重量%硝酸铑(Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)水溶液浸渍,同时加入754g去离子水。将Rh浸渍的氧化铝在空气气氛中在590℃的温度下煅烧3小时以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入到1983g含有7g正辛醇、115g 58.5重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和129g 21.4重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用连续研磨装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为4.82微米。粒度分布通过静态光散射法使用Sympatec HELOS (3200)&QUXEL设备测量。

[0298] (2)将3448g储氧化合物(OSC)一包含Ce(40重量%,以CeO<sub>2</sub>计)和Zr(45重量%,以ZrO<sub>2</sub>计)且进一步包含Nd、La和Y(总计15重量%,各自以X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>计)且Dv90值为31微米的混合氧化物一用206.4g 18.97重量%硝酸钯(Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)水溶液浸渍,同时加入1322g去离子水。将Pd浸渍的OSC在590℃的温度下煅烧以形成相应的金属氧化物。将煅烧的材料加入4648g含有7g正辛醇、269g 58.5重量%硝酸钡(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)和194g 21.4重量%硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)的去离子水中。使用上述装置研磨所得混合物,从而使得颗粒的Dv90值为4.67微米。粒度分布通过静态光散射法使用SympatecHELOS (3200)&QUXEL设备测量。

[0299] (3)将由(1)和(2)获得的材料合并以形成最终的TWC洗涂料。最终浆料具有22.5mPa·s的粘度和4.68微米的Dv90。

[0300] (4)通过浸没从基材入口侧起的100%长度,然后干燥,从而用由(3)获得的

[0301] 洗涂料涂覆多孔壁流式基材。然后将涂覆的基材在450℃下煅烧3小时。实施例15:

具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0302] 如对比实施例5所述制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0303] (1)将所得的具有浸渍氧化铝的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.79微米,将另一半球磨至Dv90值为20.25微米。

[0304] (2)将所得的具有浸渍储氧组分的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.47微米,将另一半球磨至Dv90值为18.28微米。

[0305] (3)将最终浆料研磨至Dv90值为8.64微米,粘度为12.9mPa·s。

[0306] 实施例16:具有壁内涂层和包含氧化铝的壁上涂层的FWC催化剂

[0307] 如对比实施例5所述制备具有渗透基材壁的三效转化(TWC)催化剂(壁上涂层和壁内涂层)的多孔壁流式基材,其具有以下改变:

[0308] (1)将所得的具有浸渍氧化铝的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.89微米,将另一半球磨至Dv90值为20.84微米。

[0309] (2)将所得的具有浸渍储氧组分的混合物的一半连续球磨至Dv90值为5.85微米,将另一半球磨至Dv90值为21.36微米。

[0310] (3)最终浆料具有11.98微米的Dv90值和10.8mPa·s的粘度。

[0311] 实施例17

[0312] 将对比实施例5、实施例15和实施例16的颗粒过滤器埋入410mm的罐中,并在运行1.4L直喷Euro5车辆的轱台上在紧密耦合(UF)位置进行世界范围协调轻型载体试验(WLTC)测量。测量全系统的根据PMP方案的排放颗粒数,并与发动机原始排放比较,以计算过滤效率。结果示于表9中。

[0313] 表9 实施例17的WLTC结果

样品	过滤效率
对比实施例5	69.6%
实施例15	73.0%
实施例16	95.5%

[0315] 附图简述

[0316] 图1显示了在施加涂层之前,通过本发明使用的多孔壁流式基材的一部分的截面示意图。图1中使用的附图标记表示:

[0317] 1a 壁流式过滤器基材的多孔壁

[0318] 1b 壁流式过滤器基材的多孔壁

[0319] 1c 壁流式过滤器基材的多孔壁

[0320] 2 由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁1a和1b限定的入口通道

[0321] 3 入口通道2的封闭出口端

[0322] 4 壁流式过滤器基材的多孔内壁1b的孔

[0323] 5 由多孔壁流式过滤器基材的多孔内壁1b和1c限定的出口通道

[0324] 6 壁流式过滤器基材的多孔内壁1c的孔

[0325] 7 出口通道5的封闭的入口端

[0326] 图2显示了通过本发明的催化剂,特别是入口壁内涂层和壁上涂层的截面示意图。

图2中使用的附图标记表示：

[0327] 1 壁流式过滤器基材的多孔壁

[0328] 2 入口通道7的封闭出口端

[0329] 3 出口通道8的封闭的入口端

[0330] 4 壁内涂层的颗粒

[0331] 5 壁上涂层的颗粒

[0332] 6 壁流式过滤器基材的多孔内壁1的孔

[0333] 7 由多孔壁流式过滤器基材的壁1和另一壁(未示出)限定的入口通道

[0334] 8 由多孔壁流式过滤器基材的壁1和另一壁(未示出)限定的出口通道

[0335] 该图左手侧的箭头表示催化剂的入口侧。

[0336] 图3显示了通过根据本发明的催化剂,特别是出口壁内涂层和壁上涂层的截面示意图。图3中使用的附图标记表示：

[0337] 1 壁流式过滤器基材的多孔壁

[0338] 2 入口通道7的封闭出口端

[0339] 3 出口通道8的封闭的入口端

[0340] 4 壁内涂层的颗粒

[0341] 5 壁流式过滤器基材的多孔内壁1的孔

[0342] 6 壁上涂层的颗粒

[0343] 7 由多孔壁流式过滤器基材的壁1和另一壁(未示出)限定的入口通道

[0344] 8 由多孔壁流式过滤器基材的壁1和另一壁(未示出)限定的出口通道

[0345] 该图左手侧的箭头表示催化剂的入口侧。

[0346] 图4显示了对比实施例1的标准四效催化剂的涂覆基材的SEM照片。根据该照片,洗涂层(亮部)完全处于过滤器基材内壁的孔中。

[0347] 图5显示了与图4的放大截面相比,对比实施例1的标准四效催化剂的涂覆基材的一部分的SEM照片。同样根据该照片,洗涂层(亮部)完全处于过滤器基材内壁的孔中。

[0348] 图6显示了实施例1的四效催化剂的涂覆基材的一部分的SEM照片。根据该照片,一部分洗涂层(亮部)作为壁上涂层存在,一部分洗涂层作为过滤器基材内壁的壁内涂层存在于孔中。

[0349] 图7显示了与图6的放大截面相比,实施例1的四效催化剂的涂覆基材的一部分的SEM照片。根据该照片,一部分洗涂层(亮部)作为壁上涂层存在,一部分洗涂层作为过滤器基材内壁的壁内涂层存在于孔中。

[0350] 图8显示了由对比实施例1的(3)获得的洗涂浆料(合并浆料)的基于体积的粒度分布曲线。

[0351] 图9显示了由对比实施例1的(1)获得的浆料(氧化铝浆料)的基于体积的粒度分布曲线。

[0352] 图10显示了由对比实施例1的(2)获得的浆料(OSC浆料)的基于体积的粒度分布曲线。

[0353] 图11显示了由实施例1的(3)获得的洗涂浆料(合并浆料)的基于体积的粒度分布曲线。

- [0354] 图12显示了由实施例1的 (2) 获得的浆料 (OSC浆料) 的基于体积的粒度分布曲线。
- [0355] 图13显示了由实施例1的 (1) 获得的浆料 (氧化铝浆料) 的基于体积的粒度分布曲线。
- [0356] 引用的现有技术
- [0357] -US2012/124974A1

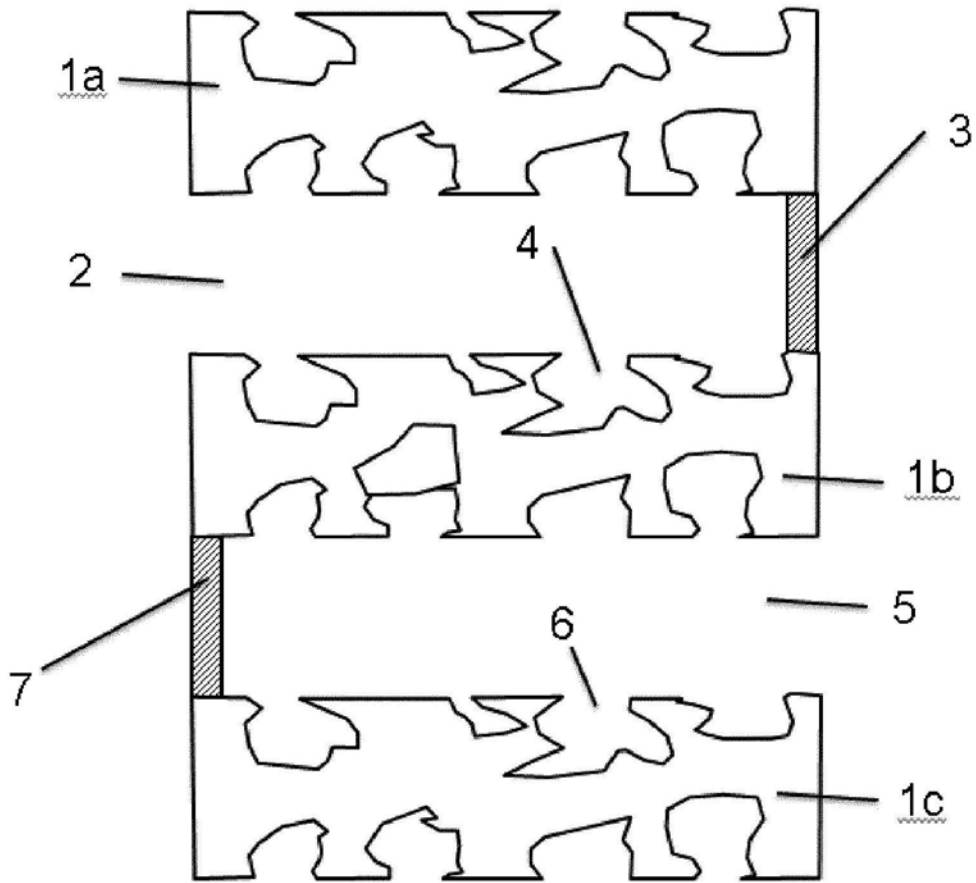


图1

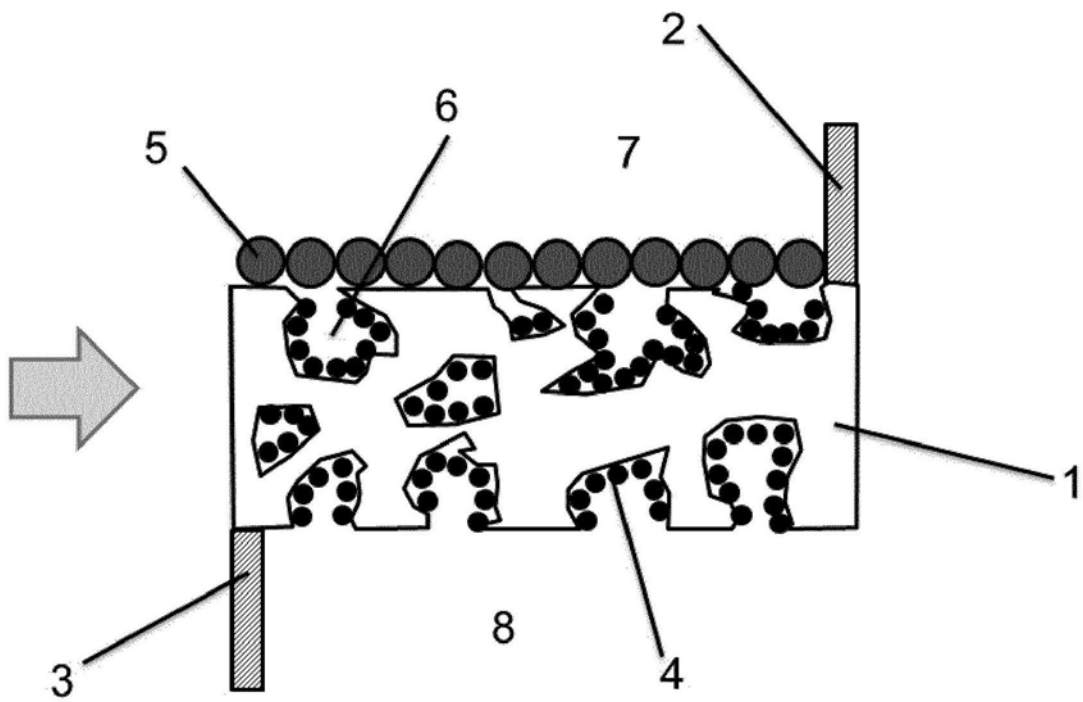


图2

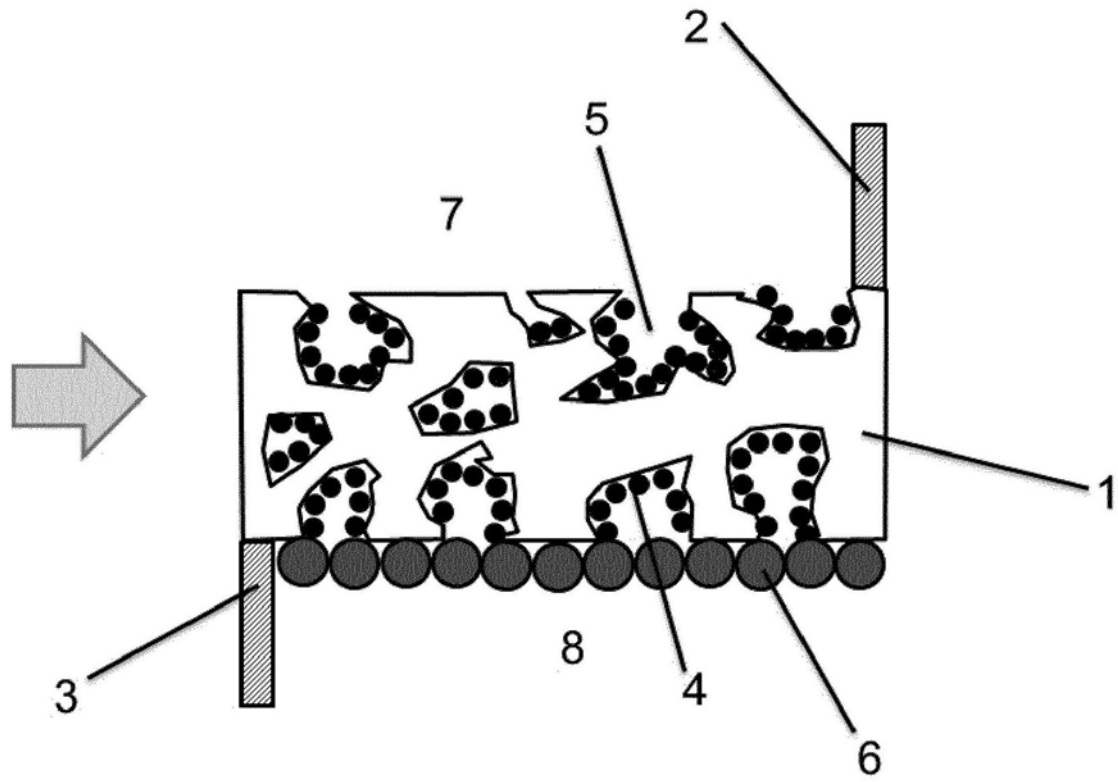


图3

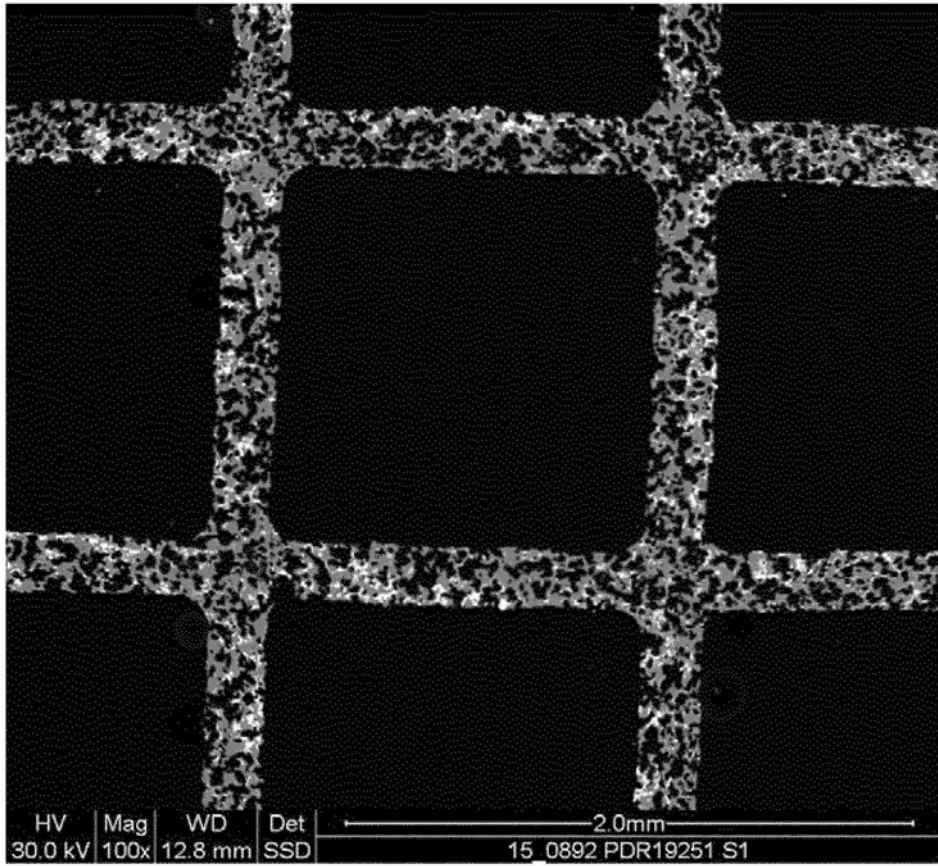


图4

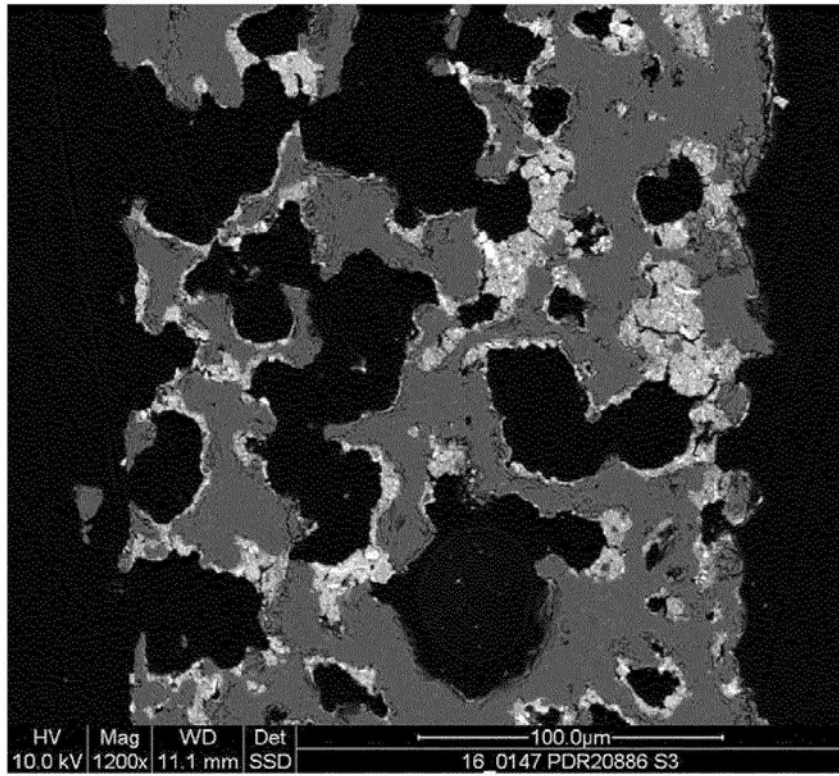


图5

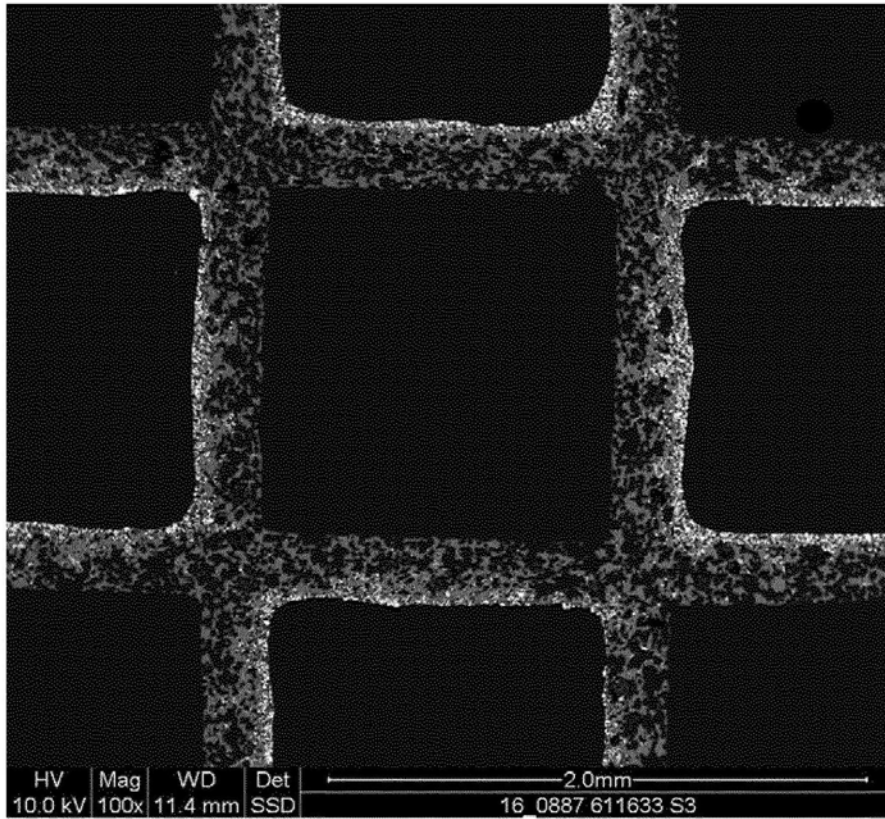


图6

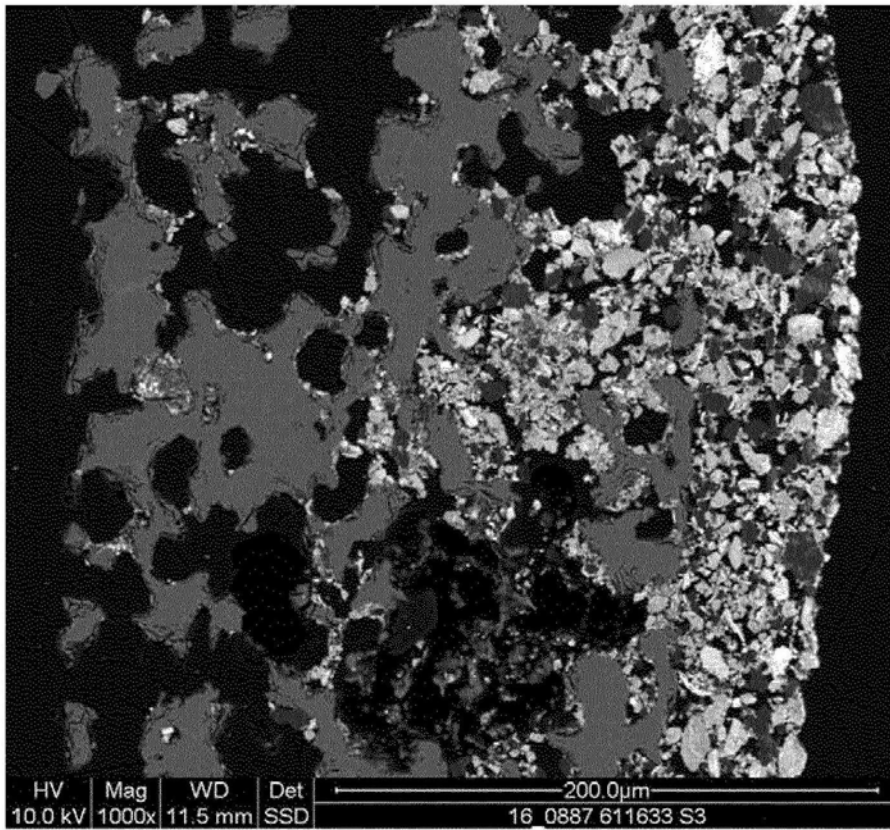


图7

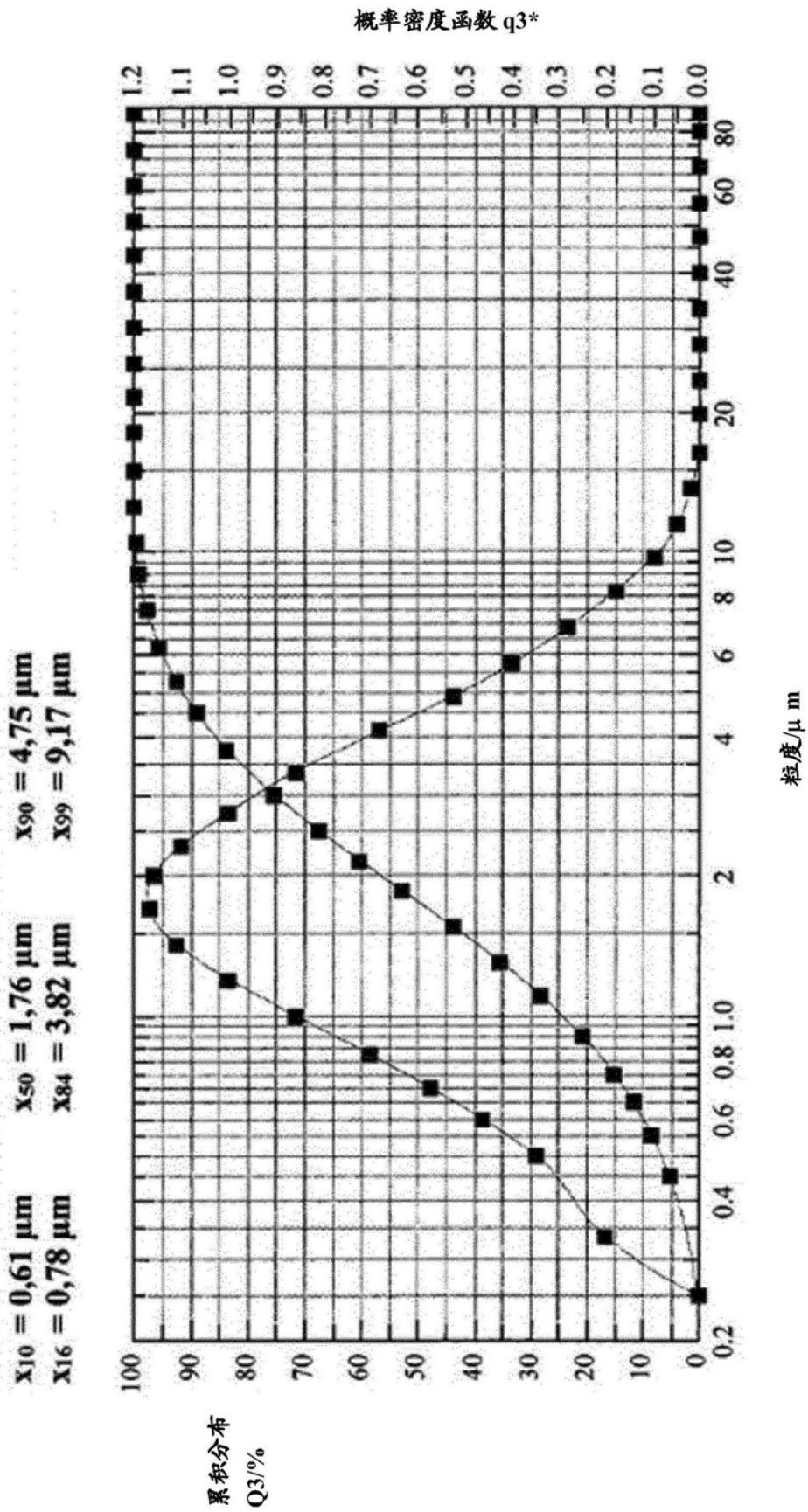


图8

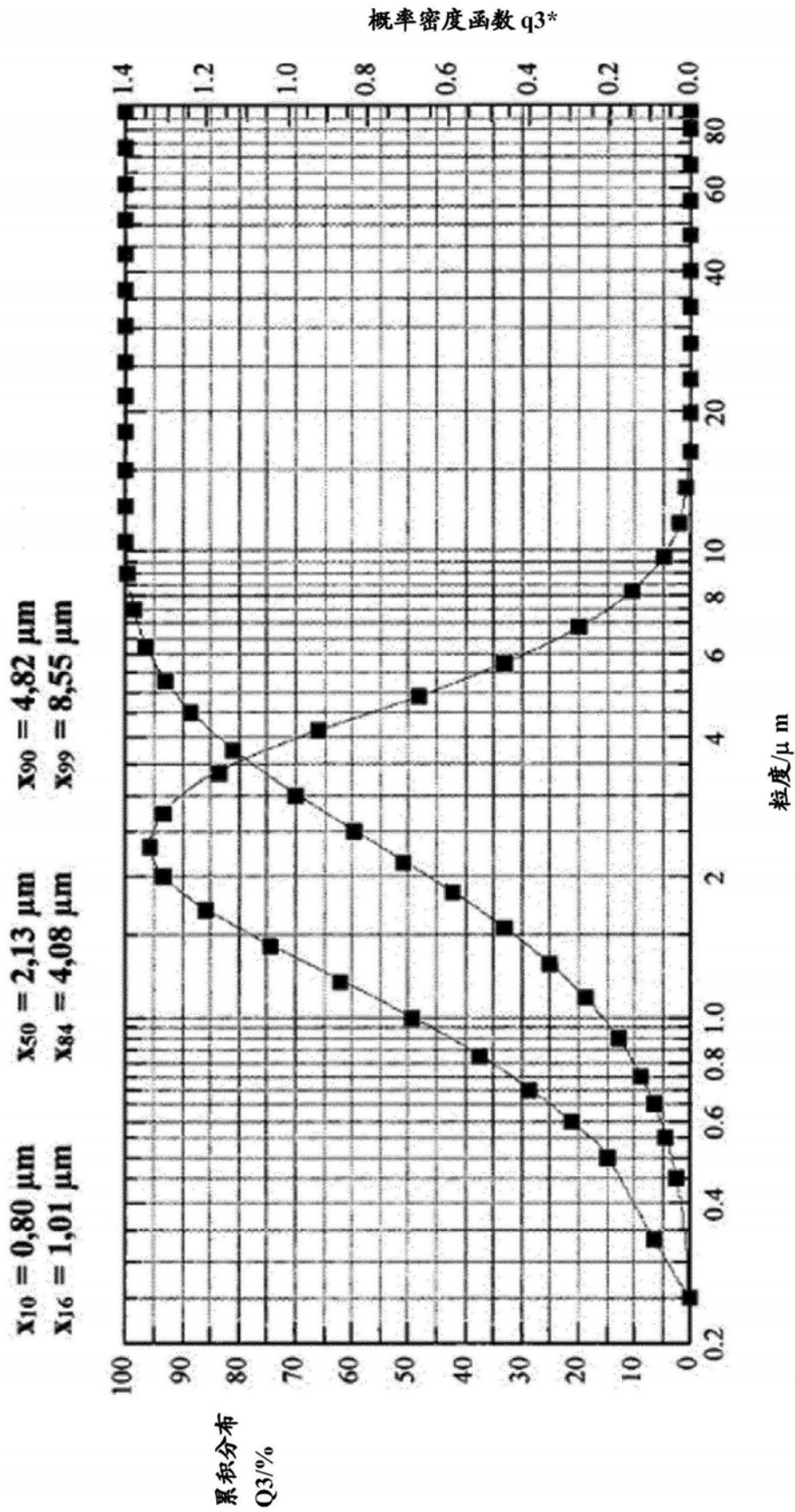


图9

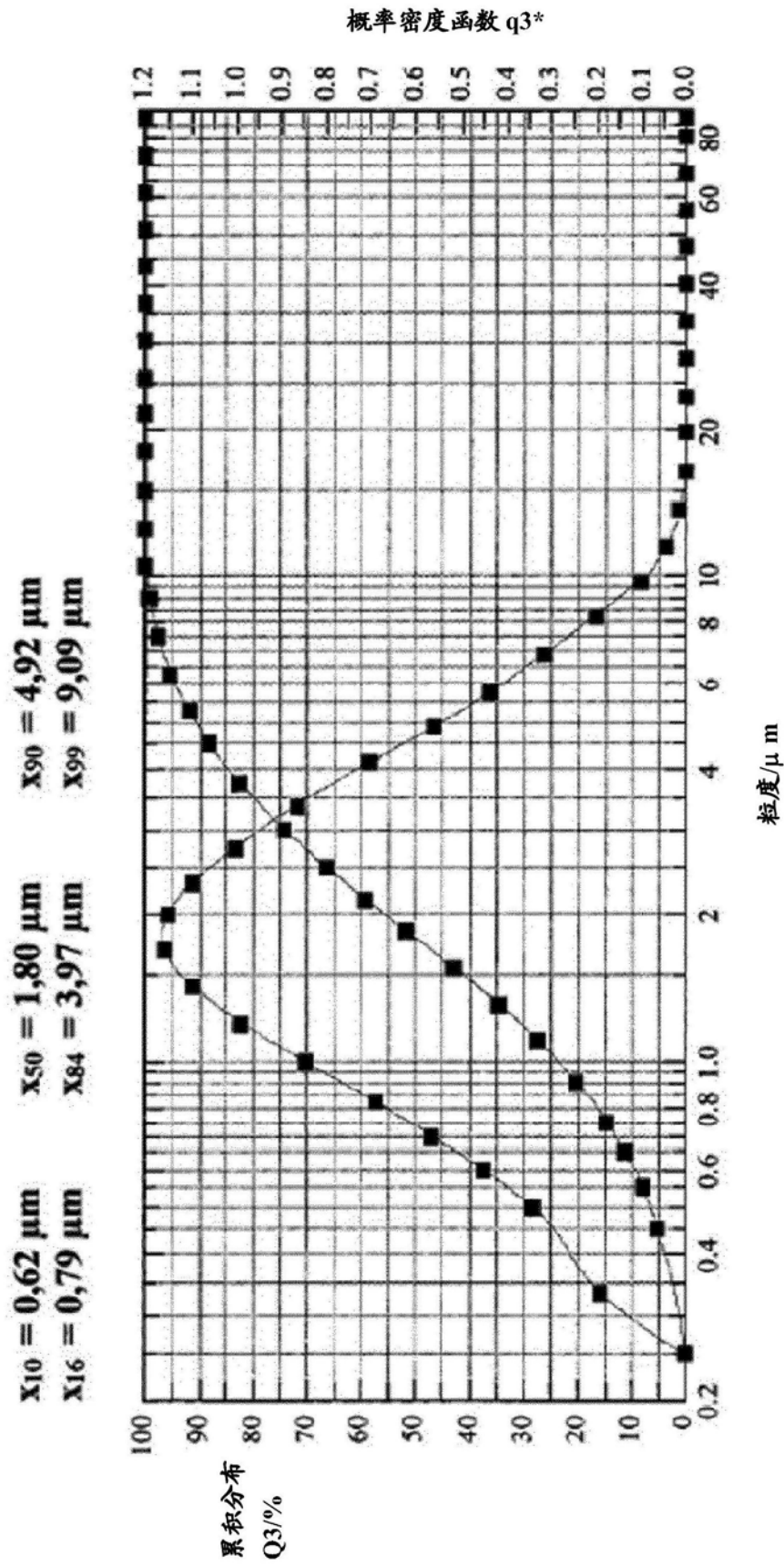


图10

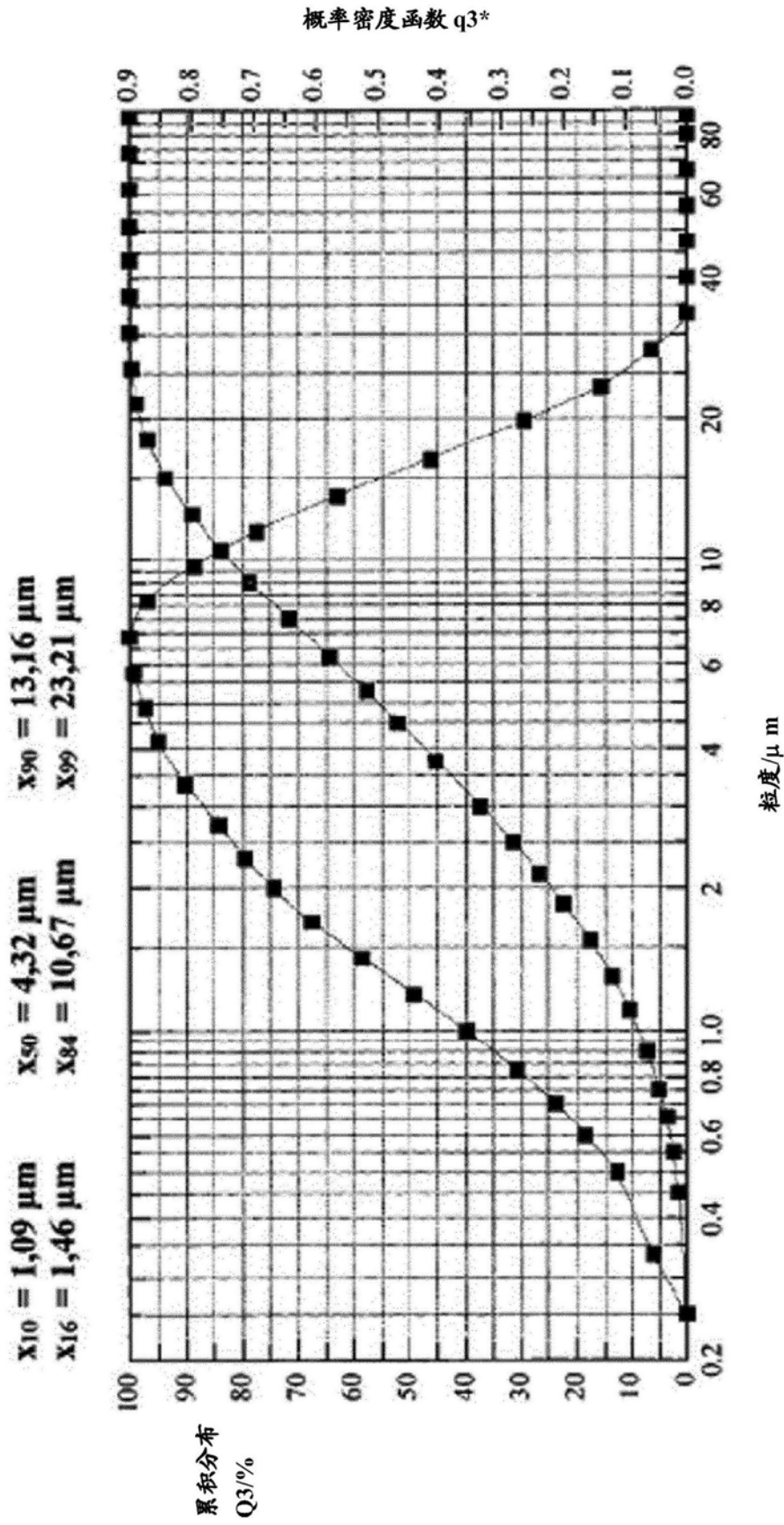


图11

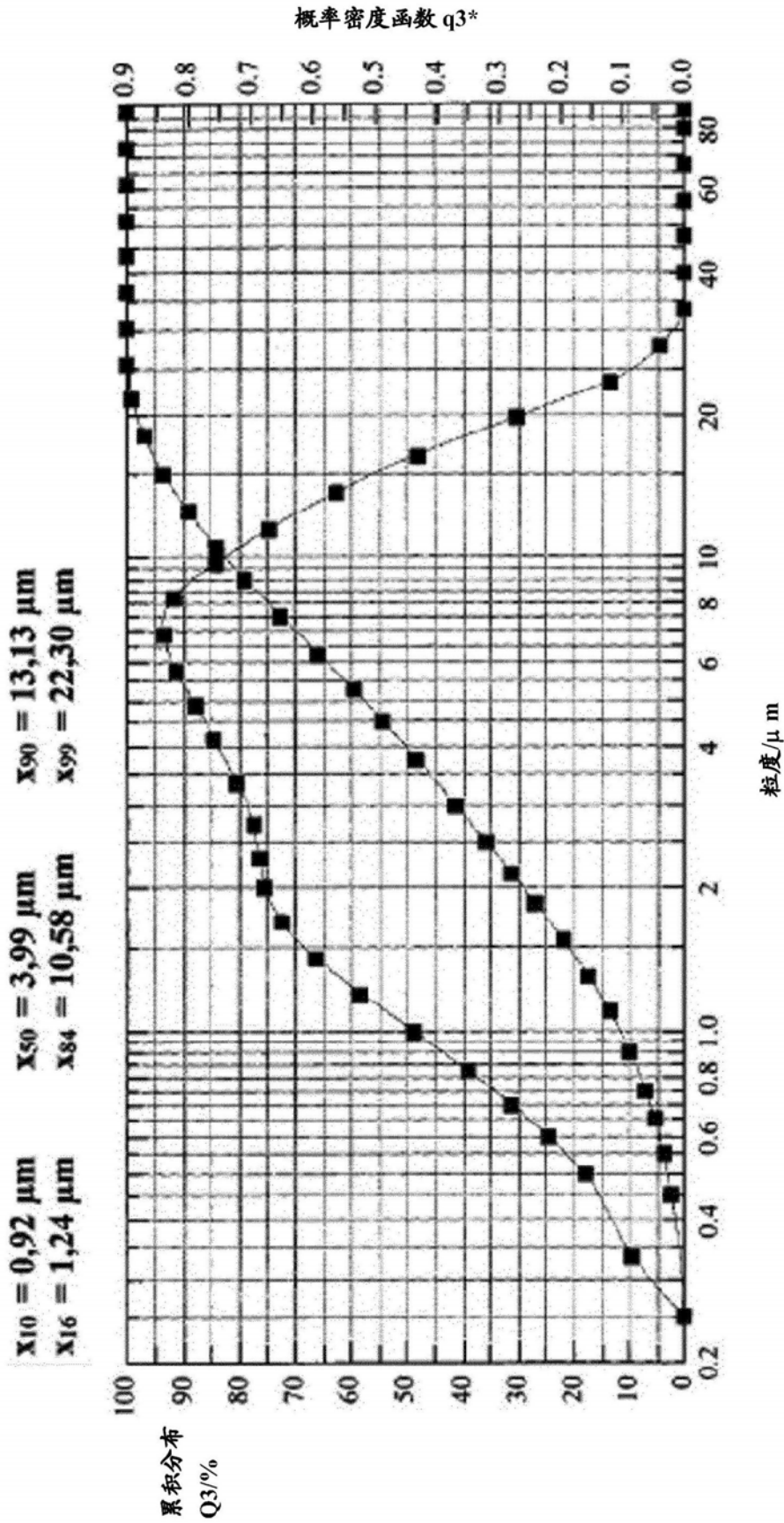


图12

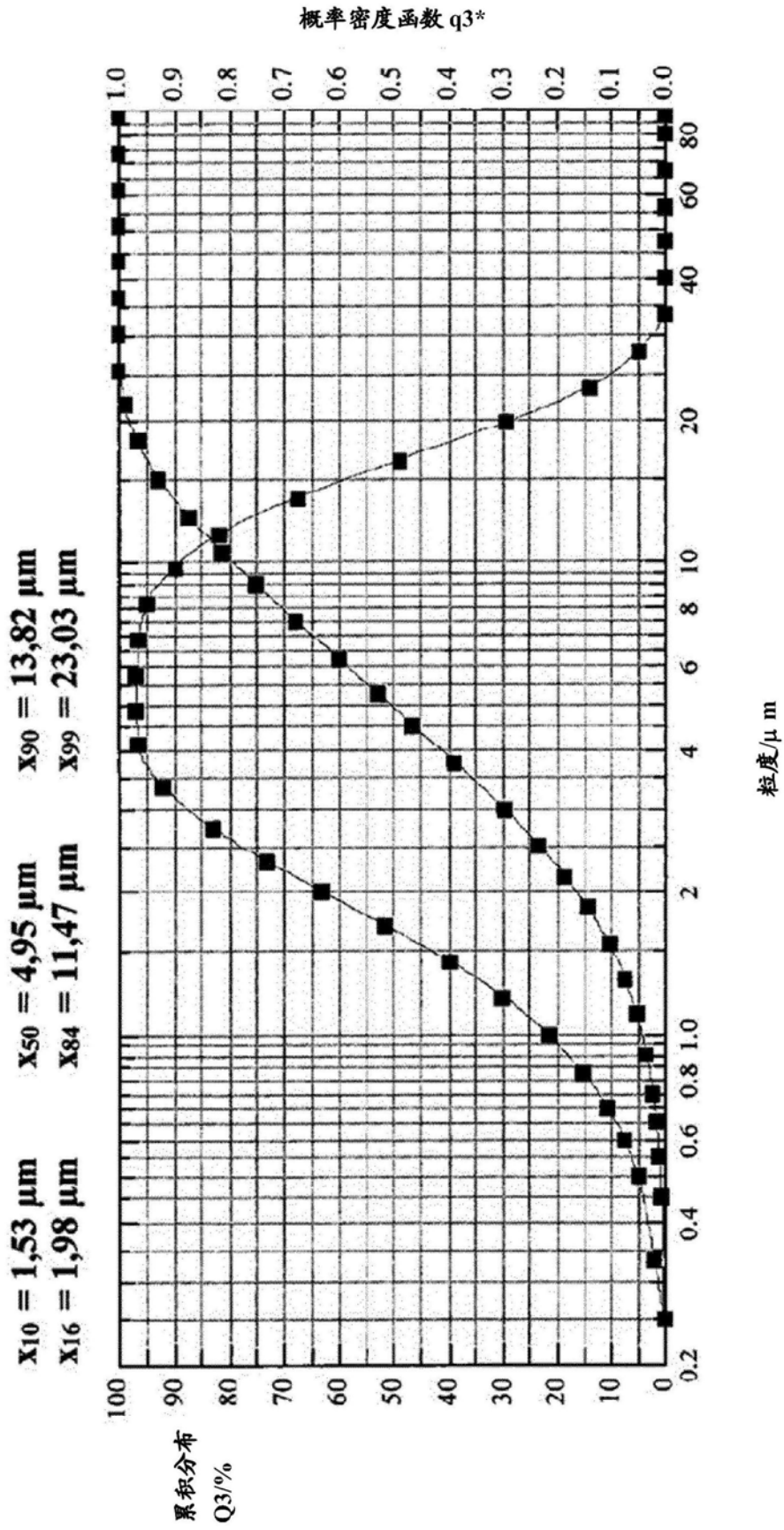


图13