



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101939097 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 30

(21) 申请号 200980105008. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 06. 26

*B01J 23/10* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B01J 37/00* (2006. 01)

12/215, 694 2008. 06. 27 US

*B01J 21/00* (2006. 01)

*B01D 53/94* (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 08. 09

US 20060100097 A1, 2006. 05. 11, 第 30

(86) PCT国际申请的申请数据

段 - 第 41 段.

PCT/US2009/003800 2009. 06. 26

审查员 宋国英

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/158009 EN 2009. 12. 30

(73) 专利权人 田中贵金属工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 S·J·戈尔登 R·哈特菲尔德

J·普莱斯 J·恩戈 M·萨卡博丁

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 冯雅 王颖

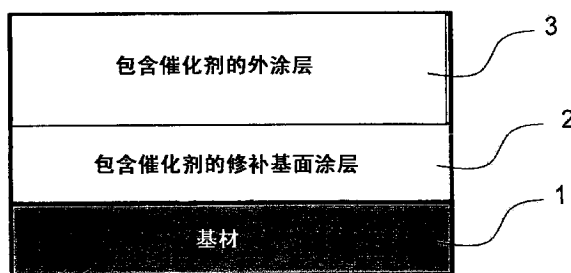
权利要求书1页 说明书18页 附图36页

(54) 发明名称

无铂族金属的催化剂

(57) 摘要

本发明涉及用于氮氧化物、一氧化碳、烃和硫反应的不含或基本不含铂族金属的催化剂体系。本发明的催化剂体系包括基材和修补基面涂层, 所述修补基面涂层包含至少一种氧化物固体, 所述氧化物固体包括一种或多种选自下组的材料: 载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。所述催化剂体系可任选地包括外涂层, 所述外涂层包含至少一种氧化物固体, 所述氧化物固体包括一种或多种选自下组的材料: 载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。所述催化剂包含一种或多种选自下组的材料: ZPGM 过渡金属催化剂、混合金属氧化物催化剂、沸石催化剂或它们的混合物。



1. 一种催化剂体系,它是为了减少包括氮氧化物、烃、一氧化碳和硫的排气中的污染物的不含铂族金属的催化剂体系,其包括:

基材、修补基面涂层和外涂层;

修补基面涂层包含浸渍在  $\text{MgAl}_2\text{O}_4+\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$  上的  $\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Zr}+\text{La}$ ,

所述外涂层包含浸渍在  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  上的  $\text{Cu}+\text{Ce}$  和浸渍在  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的  $\text{Cu}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂体系,其特征在于,所述外涂层中铜的含量为 10-16 重量%。

3. 一种催化剂体系,它是为了减少包括氮氧化物、烃、一氧化碳和硫的排气中的污染物的不含铂族金属的催化剂体系,其包括:

基材、修补基面涂层和外涂层;

所述修补基面涂层包含浸渍在  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的  $\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Zr}+\text{La}$ ,

所述外涂层包含浸渍在  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的  $\text{CuO}$ 。

4. 如权利要求 3 所述的催化剂体系,其特征在于,所述外涂层中  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 25:75。

5. 如权利要求 3 所述的催化剂体系,其特征在于,所述修补基面涂层中  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 60:40。

6. 一种催化剂体系,它是为了减少包括氮氧化物、烃、一氧化碳和硫的排气中的污染物的不含铂族金属的催化剂体系,其包括:

基材、修补基面涂层和外涂层;

所述修补基面涂层包含浸渍在  $\text{Sn}-\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的  $\text{Cu}+\text{Ce}+\text{Zr}+\text{La}$ ,

所述外涂层包含浸渍在  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  上的  $\text{Cu}$ 。

7. 如权利要求 6 所述的催化剂体系,其特征在于,所述修补基面涂层中  $\text{Sn}-\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 60:40。

8. 如权利要求 6 所述的催化剂体系,其特征在于,所述外涂层中  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的重量比为 60:40。

9. 一种催化剂体系,其包括:

权利要求 1 — 8 中任一项所述的不含铂族金属的第一催化剂体系,和

包含至少一种铂族金属的第二催化剂体系;

所述第一催化剂和第二催化剂以任何顺序串联,

所述气流能依次通过第一催化剂体系和第二催化剂体系。

10. 如权利要求 1 — 9 中任一项所述的催化剂体系,其特征在于,所述铂族金属包括一种或多种选自下组的金属:钯、铂、钨、铈、钕和铑。

11. 如权利要求 9 所述的催化剂体系,其特征在于,所述第二催化剂体系包含一种或多种铂族金属和一种或多种载体材料氧化物。

12. 如权利要求 9 所述的催化剂体系,其特征在于,所述气流能以任何顺序通过第一催化剂体系和第二催化剂体系。

13. 如权利要求 9 所述的催化剂体系,其特征在于,所述第一催化剂体系和第二催化剂体系串联,使气流能先通过第二催化剂体系,然后再通过第一催化剂体系。

## 无铂族金属的催化剂

[0001] 发明技术领域

[0002] 本发明涉及用于减少排出气流中一氧化二氮、一氧化碳、烃和硫排放物的不含任何铂族金属的催化剂。

[0003] 发明背景

[0004] 催化转化器中的催化剂已经用于减少由来自各种来源的排气导致的污染问题,这些来源的例子有汽车、公用厂、加工和制造厂、飞机、火车、所有地面运动车辆、船、采矿设备和其它装配了发动机的机器。常用于此方式的催化剂是三效催化剂("TWC")。TWC通过将一氧化碳、烃和氮氧化物转化为危害更小的化合物或污染物来起作用。具体而言,TWC的作用是同时将氮氧化物转化为氮和氧,将一氧化碳转化为危害更小的二氧化碳,将未燃烃氧化为二氧化碳和水。现有技术的TWC是使用至少一些铂族金属制成的。除非另有指示,否则在此说明书中,铂族金属在该申请中指铂、钯、钌、铑、铱和铱。

[0005] 随着对容许的排放物的标准日益严格,对铂族金属的需求持续增加,这是因为铂族金属在除去排气中污染物方面非常有效。但是,这种需求以及对铂族金属的其它需求造成铂族金属的供应紧张,因而导致铂族金属的价格增高,进而造成催化剂和催化转化器的价格提高。因此,需要一种催化剂,该催化剂不需要铂族金属,并且具有与现有技术催化剂类似或比之更佳的功效。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明涉及一种包括基材和修补基面涂层(washcoat)的催化剂体系,所述催化剂体系基本不含铂族金属。所述修补基面涂层包括至少一种氧化物固体,该氧化物固体选自下组:载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。载体材料氧化物包括一种或多种选自下组的材料:储氧材料、氧化铝、掺杂氧化铝、尖晶石、铜铁矿、钒铁铜矿(lyonsite)、石榴石、钙钛矿、烧绿石、掺杂氧化铈、萤石、氧化锆、掺杂氧化锆、钛、氧化锡、二氧化硅和它们的混合物。催化剂包括一种或多种选自下组的材料:ZPGM过渡金属催化剂、混合金属氧化物催化剂、沸石催化剂和它们的混合物。储氧材料包括一种或多种选自下组的材料:铈、锆、镧、钇、镧系金属、铈系金属和它们的混合物。所述催化剂体系可任选地包括含有至少一种氧化物固体的外涂层(overcoat),所述外涂层氧化物固体包括一种或多种选自下组的材料:载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。

[0008] 本发明还涉及一种包括基材、修补基面涂层和外涂层的催化剂体系,所述催化剂体系基本不含铂族金属。修补基面涂层包括一种或多种选自下组的材料:载体材料氧化物、陶瓷和它们的混合物。外涂层包括催化剂。外涂层的催化剂包括一种或多种选自下组的材料:ZPGM过渡金属催化剂、混合金属氧化物催化剂、沸石催化剂和它们的混合物。催化剂体系还包括一种或多种选自下组的材料:钙钛矿、尖晶石、钒铁铜矿、储氧材料、氧化铝和它们的混合物。

[0009] ZPGM过渡金属催化剂包括一种或多种过渡金属。混合金属氧化物催化剂包括混合金属氧化物和至少一种过渡金属,所述混合金属氧化物包括一种或多种选自下组的材料:碱金属、碱土金属、镧系金属、铈系金属和它们的混合物。沸石催化剂包括至少一种沸石和

至少一种过渡金属。沸石包括一种或多种选自下组的材料：ZSM5、片沸石、菱沸石和它们的混合物。过渡金属包括一种或多种选自下组的材料：铬、镓、锰、铁、钴、镍、铜、铌、钼、钨、银和它们的混合物。

[0010] 本发明还涉及一种通过浸渍制备催化剂体系的方法，该方法包括在基材上沉积修补基面涂层，处理修补基面涂层和基材以使金属盐转化为金属氧化物，所述催化剂体系基本不含铂族金属。所述修补基面涂层包括至少一种氧化物固体，该氧化物固体包括一种或多种选自下组的材料：载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。该方法还包括在所述处理后，在修补基面涂层上沉积外涂层，处理外涂层和修补基面涂层。所述外涂层包括至少一种氧化物固体，该氧化物固体包括一种或多种选自下组的材料：载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。

[0011] 本发明还涉及一种通过沉淀制备催化剂体系的方法，该方法包括在修补基面涂层上沉淀过渡金属盐，处理沉淀的过渡金属盐和修补基面涂层，将沉淀的过渡金属盐和修补基面涂层沉积在基材上，处理基材上的沉淀的过渡金属盐和修补基面涂层，所述催化剂体系基本不含铂族金属。过渡金属盐包括至少一种过渡金属和至少一种载体材料氧化物。该方法还可包括在处理基材上的沉淀的过渡金属盐和修补基面涂层后，在经过处理的沉淀的过渡金属盐和修补基面涂层上沉积外涂层，处理该外涂层、经过处理的沉淀的过渡金属盐和修补基面涂层。

[0012] 本发明还涉及一种通过共研磨 (co-milling) 制备催化剂体系的方法，该方法包括将催化剂和至少一种载体材料氧化物一起研磨，将经过研磨的催化剂以修补基面涂层的形式沉积到基材上；处理基材和修补基面涂层，所述催化剂体系基本不含铂族金属。该方法还可包括在修补基面涂层上沉积外涂层，处理外涂层和修补基面涂层。所述外涂层包括至少一种氧化物固体，该氧化物固体包括一种或多种选自下组的材料：载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。

[0013] 本发明还涉及一种减少排气中排放的污染物的方法，所述污染物包括但不限于氮氧化物、一氧化碳、烃和硫，所述方法包括使排气基本流过文中所述的催化剂体系，减少排气中的污染物。

[0014] 本发明还涉及一种催化剂体系，该催化剂体系包括第一催化剂体系和第二催化剂体系。第一催化剂体系包括基材和修补基面涂层，所述修补基面涂层包括至少一种氧化物固体，所述第一催化剂体系基本不含铂族金属。第二催化剂体系包括至少一种铂族金属。第一和第二催化剂体系以任何顺序串联，至少大部分气流依次通过第一催化剂和第二催化剂。催化剂体系中可不止使用第一和第二催化剂体系，例如还可使用第三催化剂体系或更多的催化剂体系。

[0015] 附图简要说明

[0016] 图 1 显示根据本发明的催化剂体系的结构 1 的示意图；

[0017] 图 2 显示根据本发明的催化剂体系的结构 2 的示意图；

[0018] 图 3 显示根据本发明的催化剂体系的结构 3 的示意图；

[0019] 图 4 显示新鲜催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-5 的孔体积结果；

[0020] 图 5 显示老化的催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-5 的孔体积结果；

[0021] 图 6 显示新鲜的和老化的催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-5 的表面积；

[0022] 图 7 显示 ZPGM-1 催化剂体系（新鲜的和老化的  $Ce_{0.6}La_{0.4}Mn_{0.6}Cu_{0.4}O_x$  粉末）的 x 射线衍射分析；

[0023] 图 8 显示 ZPGM-2 催化剂体系（新鲜的和老化的）的 x 射线衍射分析；

[0024] 图 9 显示 ZPGM-3 催化剂体系（新鲜的和老化的）的 x 射线衍射分析；

[0025] 图 10 显示 ZPGM-4 催化剂体系（新鲜的和老化的）的 x 射线衍射分析；

[0026] 图 11 显示 ZPGM-5 催化剂体系（新鲜的和老化的）的 x 射线衍射分析；

[0027] 图 12 显示 ZPGM-6 催化剂体系（新鲜的和老化的）的 x 射线衍射分析；

[0028] 图 13 显示 ZPGM-1 催化剂体系（新鲜的和老化的）的扫描测试结果；

[0029] 图 14 显示 ZPGM-2 催化剂体系（新鲜的和老化的）的扫描测试结果；

[0030] 图 15 显示 ZPGM-3 催化剂体系（新鲜的和老化的）的扫描测试结果；

[0031] 图 16 显示 ZPGM-4 催化剂体系（新鲜的和老化的）的扫描测试结果；

[0032] 图 17 显示 ZPGM-5 催化剂体系（新鲜的和老化的）的扫描测试结果；

[0033] 图 18 显示 ZPGM-6 催化剂体系（新鲜的和老化的）的扫描测试结果；

[0034] 图 19 显示 D 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0035] 图 20 显示 D 型 /H 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0036] 图 21 显示 D 型 /H 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0037] 图 22 显示 F 型混合金属氧化物催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0038] 图 23 显示 F 型混合金属氧化物催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0039] 图 24 显示 F 型混合金属氧化物催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0040] 图 25 显示 G 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0041] 图 26 显示 G 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0042] 图 27 显示 G 型 /D 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0043] 图 28 显示 G 型 /D 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的点火测试结果；

[0044] 图 29 显示 D 型 ZPGM 过渡金属催化剂的一个例子的斜坡点火测试 (ramp light offtest) 结果；

[0045] 图 30 显示 I 型的一个例子的斜坡点火测试结果；

[0046] 图 31 显示结构 3 的点火测试结果；

[0047] 图 32 显示 ZPGM-1 催化剂体系（新鲜的和老化的）的点火测试结果；

[0048] 图 33 显示 ZPGM-2 催化剂体系（新鲜的和老化的）的点火测试结果；

[0049] 图 34 显示 ZPGM-3 催化剂体系（新鲜的和老化的）的点火测试结果；

[0050] 图 35 显示 ZPGM-4 催化剂体系（新鲜的和老化的）的点火测试结果；

[0051] 图 36 显示 ZPGM-5 催化剂体系（新鲜的和老化的）的点火测试结果；

[0052] 图 37 显示 ZPGM-6 催化剂体系（新鲜的和老化的）的点火测试结果。

[0053] 定义

[0054] 为清楚说明本发明给出以下定义。

[0055] 本说明书中定义的术语“催化剂体系”指如图 1、2 和 3 分别示出的结构 1、结构 2 或结构 3 显示的基材、修补基面涂层和任选的外涂层。

[0056] 本说明书中定义的术语“基材”指本领域中已知的用于支撑催化剂的任何材料，可以为任何形状或结构，产生足够的表面积用于修补基面涂层和 / 或外涂层的沉积，包括

但不限于蜂窝体、小球或珠粒。

[0057] 本说明书中定义的术语“修补基面涂层”指与基材连接的包括一种或多种氧化物固体的涂层。

[0058] 本说明书中定义的术语“外涂层”指与基材和修补基面涂层连接的包括一种或多种氧化物固体的涂层。

[0059] 本说明书中定义的术语“氧化物固体”指一种或多种选自下组的材料：载体材料氧化物、催化剂和它们的混合物。

[0060] 本说明书中定义的术语“载体材料氧化物”指用于为至少一种催化剂提供表面的材料，包括一种或多种选自下组的材料：储氧材料、氧化铝、掺杂氧化铝、尖晶石、铜铁矿、钒铁铜矿、石榴石、钙钛矿、烧绿石、掺杂氧化铈、萤石、氧化锆、掺杂氧化锆、氧化钛、氧化锡、二氧化硅、沸石和它们的混合物。

[0061] 本说明书中定义的术语“储氧材料”指能从富氧进料流中提取氧并释放氧到缺氧进料流中的材料。储氧材料包括一种或多种选自下组金属的氧化物：铈、锆、镧、钇、镧系金属、铜系金属和它们的混合物。

[0062] 本说明书中定义的术语“催化剂”指用于减少氮氧化物、烃、一氧化碳和 / 或硫的量的不含铂族金属的催化剂，优选完全不含铂族金属。

[0063] 本说明书中定义的术语“ZPGM 过渡金属催化剂”指包括一种或多种过渡金属的催化剂。

[0064] 本说明书中定义的术语“混合金属氧化物催化剂”指包括至少一种过渡金属和至少一种其它金属的催化剂。

[0065] 本说明书中定义的术语“沸石催化剂”指包括至少一种沸石和至少一种过渡金属的催化剂。

[0066] 本说明书中定义的术语“过渡金属”指元素周期表中排除铂族金属以外的过渡金属，它们是钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、锝、钌、银、镉、铟、铊、铋、钨、铪、金、汞、钅卢(rutherfordium)、钅杜(dubnium)、钅喜(seaborgium)、钅波(bohrium)、钅黑(hassium)、钅麦(meitnerium)、Uun(ununnilium)、Uuu(unununium)、Uub(ununbium) 和镱。

[0067] 本说明书中定义的术语“铜”指铜、铜络合物、铜原子或本领域中已知的任何其它铜化合物。

[0068] 本说明书中定义的术语“不含”指基本不含或完全不含。

[0069] 本说明书中定义的术语“浸渍组分”指加入到修补基面涂层和 / 或外涂层中以产生包含催化剂的修补基面涂层和 / 或外涂层的一种或多种组分。浸渍组分包括一种或多种选自下组的材料：过渡金属、碱金属和碱土金属，铈、镧、钇、镧系金属、铜系金属和它们的混合物。

[0070] 本说明书中定义的术语“正在沉积”、“经过沉积的”或“沉积”包括但不限于放置、粘附、固化、涂布（例如真空涂布）、喷涂、浸渍、上漆和已知的在基材上涂布膜的任何方法。

[0071] 本说明书中定义的术语“正在处理”、“经过处理的”或“处理”包括但不限于沉淀、干燥、烧制、加热、蒸发、煅烧或它们的组合。

[0072] 本说明书中定义的术语“铂族金属”指铂、钯、钌、铑、铱和铇。

[0073] 本说明书中定义的术语“与…连接的”表示修补基面涂层和/或外涂层与基材或它们相互之间的关系,这样它们相互之间可以直接接触;或者它们可以相互关联,但是在它们之间存在某个物体,例如外涂层可与基材连接,但是在基材和外涂层之间可能存在修补基面涂层。

[0074] 催化剂体系的例子用“ZPGM”和一个数字表示,例如“ZPGM-1”。催化剂的例子用“型”和一个字母表示,例如“A型”。

[0075] 除非另外说明,否则,文中讨论的所有百分数都是重量百分数。除非另外说明,否则,文中讨论的所有比值都是重量比值。

[0076] 发明详述

[0077] 本发明的催化剂体系不含铂族金属;减少一氧化碳、氮氧化物、烃和硫排放物中至少一种的量;包含一种或多种催化剂。

[0078] 基材

[0079] 本发明的基材可以是但不限于折射材料、陶瓷基材、蜂窝结构、金属基材、陶瓷泡沫材料、金属泡沫材料、网状泡沫材料或合适的组合,所述基材具有多个孔道,并且至少具有所需的孔隙率。如本领域中已知的,孔隙率由基材决定。另外,如本领域中已知的,孔道的数目可能随所用基材的不同而不同。在下文中将更详细地描述整料基材中发现的孔道。合适基材的类型和形状对本领域普通技术人员而言是显而易见的。较佳地,所有基材(无论是金属还是陶瓷)都提供三维支撑结构。

[0080] 在一个实施方式中,基材的形式可以为珠粒或小球。珠粒或小球可由以下非限制性材料形成:氧化铝、氧化硅-氧化铝、氧化硅、氧化钛、它们的混合物、或任何合适的材料。在另一个实施方式中,基材可以是但不限于蜂窝基材。蜂窝基材可以是陶瓷蜂窝基材或金属蜂窝基材。陶瓷蜂窝基材可由以下材料形成:例如但不限于硅线石、氧化锆、透锂长石、锂辉石(硅酸铝锂)、硅酸镁、莫来石、氧化铝、堇青石(例如 $Mg_2A_{14}Si_5O_{18}$ )、其它铝-硅酸盐材料、碳化硅、氮化铝或它们的组合。其它陶瓷基材对本领域普通技术人员而言是显而易见的。

[0081] 如果基材是金属蜂窝基材,则金属可以是但不限于耐热性贱金属(base metal)合金,特别是以铁作为基本或主要成分的合金。金属基材的表面可以在超过约 $1000^{\circ}C$ 的较高的温度下进行氧化,从而在合金表面上形成氧化物层,由此提高合金的耐腐蚀性。合金表面上的该氧化物层还能增强修补基面涂层对整料基材表面的粘附性。

[0082] 在一个实施方式中,基材可以是具有多个贯穿整块材料的细小的平行流通通道的整料式载体。通道可以为任何合适的截面形状和/或尺寸。通道可以是例如但不限于梯形、矩形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形或圆形,但是其它形状也是合适的。该整料每平方英寸截面可具有约9-1200个或更多个进气开口或通道,但是也可以采用较少的通道。

[0083] 基材也可以是任何合适的用于微粒的过滤器。基材的一些合适形式可包括但不限于:织物过滤器,特别是织物陶瓷纤维过滤器,金属丝网,盘式过滤器,陶瓷蜂窝整料,陶瓷或金属泡沫材料、壁流式过滤器和其它合适的过滤器。壁流式过滤器可与用于汽车废气催化剂的蜂窝基材类似。壁流式过滤器可与用于形成普通的汽车废气催化剂的蜂窝基材不同,壁流式过滤器孔道的进口和出口可交替地被堵塞,迫使废气流在从壁流式过滤器的进

口流向出口的同时流过壁流式过滤器的多孔壁。

#### [0084] 修补基面涂层

[0085] 依据一个实施方式,本发明的至少一部分催化剂可以修补基面涂层的形式放置在基材上。修补基面涂层中的氧化物固体可以是一种或多种载体材料氧化物、一种或多种催化剂、或者一种或多种载体材料氧化物和一种或多种催化剂的混合物。载体材料氧化物通常在高温 (> 1000℃) 以及在一定范围的还原和氧化条件下是稳定的。优选的储氧材料是氧化铈和氧化锆的混合物;更优选是 (1) 氧化铈、氧化锆和镧或 (2) 氧化铈、氧化锆、钕和镨的混合物。

[0086] 依据一个实施方式,如果本发明的催化剂包含至少一种储氧材料,则催化剂可包含约 10-90 重量%、优选约 20-80 重量%、更优选约 40-75 重量%的储氧材料。储氧材料的重量百分数是基于氧化物。

[0087] 本发明任何修补基面涂层的不同量与基材有关,优选是能覆盖基材的大部分或全部表面区域的量。在一个实施方式中,约 80 克/升到约 250 克/升的修补基面涂层与基材连接。

[0088] 在一个实施方式中,可以通过以下步骤在基材上形成修补基面涂层:将氧化物固体悬浮在水中形成水性浆料,然后将该水性浆料作为修补基面涂层沉积在基材上。

[0089] 可任选地向水性浆料中添加其它组分。可以向水性浆料中加入酸或碱溶液或各种盐或有机化合物等其它组分,以调节浆料的流变学性质,以及/或者增强修补基面涂层与基材之间的粘合。可用于调节流变学性质的一些化合物例子包括但不限于:氢氧化铵、氢氧化铝、乙酸、柠檬酸、氢氧化四乙铵、其它四烷基铵盐、乙酸铵、柠檬酸铵、丙三醇、商品聚合物如聚乙二醇、聚乙烯醇和其它合适的聚合物。

[0090] 可以任何合适的方式将浆料设置在基材上。例如,但不限于,可以将基材浸入到浆料中,或者将浆料喷涂到基材上。在其它实施方式中可以使用本领域普通技术人员已知的将浆料沉积到基材上的其它方法。如果基材是具有平行流通通道的整料式载体,则修补基面涂层可形成在通道壁上。流过流通通道的气体可接触通道壁上的修补基面涂层以及负载在修补基面涂层上的材料。

[0091] 据信储氧材料可提高修补基面涂层浆料的流变学性质。这种提高体现在工艺控制和/或催化剂体系的制造中。由于存在储氢材料带来的修补基面涂层浆料流变学性质的提高可增强修补基面涂层浆料对基材的粘附性。

#### [0092] 催化剂体系结构

[0093] 本发明的催化剂体系具有以下三种结构中的一种。在一个实施方式中,催化剂体系可包括基材 (1) 和修补基面涂层 (2),其中所述修补基面涂层包含至少一种催化剂。参见图 1(结构 1)。在另一个实施方式中,催化剂体系可包括基材 (1)、修补基面涂层 (2) 和外涂层 (3),其中所述修补基面涂层 (2) 和外涂层 (3) 各包含至少一种催化剂。参见图 2(结构 2)。在另一个实施方式中,催化剂体系可包括基材 (1)、修补基面涂层 (2) 和外涂层 (3),其中所述外涂层 (3) 包含至少一种催化剂,但是修补基面涂层 (2) 不含催化剂,优选完全不含催化剂。参见图 3(结构 3)。第三催化剂体系结构的修补基面涂层 (2) 包含载体材料氧化物或它们的混合物。可包含本领域普通技术人员已知的其它组分。

[0094] 图 1-3 所示的结构显示了各层如何按序设置,但是终产物可能不具有所示的层结

构,其非限制性原因在于层与层之间可能发生反应。

[0095] 在需要包含催化剂的修补基面涂层 (2) 或外涂层 (3) 的情况中,修补基面涂层 (2) 可以三种不同的方式沉积。第一种方式是在一个步骤中沉积全部所需的组分。或者第二种方式是沉积不含催化剂的组分,然后单独沉积至少一种浸渍组分并加热(该单独沉积步骤也称为浸渍步骤)。浸渍组分包括但不限于:过渡金属、碱金属和碱土金属、铈、镧、钇、镧系金属、铈系金属或它们的混合物。浸渍步骤将金属盐转化为金属氧化物,产生包含催化剂的修补基面涂层 (2)。第三种方式是一次沉积包括金属盐在内的所有所需组分,然后加热使金属盐转化为金属氧化物。

[0096] 通常在对修补基面涂层 (2) 进行处理后才施加外涂层 (3),但是并不是在每个实施方式中都需要在施加外涂层 (3) 之前对修补基面涂层 (2) 进行处理。较佳的是,在修补基面涂层 (2) 之后施加外涂层 (3)。

[0097] 依据一个实施方式,催化剂体系包括基材 (1) 和一种或多种选自下组的催化剂:ZPGM 过渡金属催化剂、混合金属氧化物催化剂和沸石催化剂。

#### [0098] ZPGM 过渡金属催化剂

[0099] 依据一个实施方式,本发明的催化剂体系包含 ZPGM 过渡金属催化剂。ZPGM 过渡金属催化剂包括一种或多种过渡金属。优选过渡金属是铜、镍、铁、锰、银、钴、钨、铌、钼或铬;更优选是铜、镍、铁或锰;最优选是铜、镍或钴。

[0100] 依据一个实施方式,ZPGM 过渡金属催化剂任选地包含一种或多种载体材料氧化物。优选该催化剂包含钙钛矿、尖晶石、钒铁铜矿、储氧材料、氧化铝或它们的混合物;更优选是尖晶石、储氧材料、氧化铝或它们的混合物;最优选是至少一种尖晶石和至少一种储氧材料,或氧化铝和至少一种储氧材料。

[0101] 如果本发明的催化剂包含至少一种储氧材料,则催化剂可包含约 10-90 重量%、优选约 20-80 重量%、更优选约 40-75 重量%的储氧材料。储氧材料的重量百分数是基于氧化物。

[0102] 对于文中所述的任何催化剂体系,催化剂可任选地还包含一种或多种过渡金属、碱土金属、氧化铈和它们的混合物。优选过渡金属是铁、锰或它们的混合物。优选碱土金属是镁、钡或它们的混合物。

[0103] 依据一个实施方式,称为“H 型”的催化剂包含至少一种过渡金属和至少一种载体材料氧化物。过渡金属可以为单独一种过渡金属或者多种过渡金属的混合物,包括但不限于:铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、铌、钼和钨。优选过渡金属是铜、镍和钴。过渡金属的总量约为催化剂总重量的 5-50 重量%,这些过渡金属可以任意比例存在。

[0104] 依据一个实施方式,称为“D 型”的催化剂包含铜和一种或多种载体材料氧化物。任选地,可包含其它过渡金属。可通过文中所述的浸渍方法施加铜。催化剂中铜的含量约为 5-50 重量%,优选约为 5-30 重量%,更优选约为 15 重量%。

[0105] 依据一个实施方式,称为“ZPGM-6”的催化剂体系包括基材、修补基面涂层和外涂层。基材包括堇青石。修补基面涂层包含尖晶石和至少一种储氧材料,优选储氧材料是铈、锆和镧的混合物。该实施方式中的尖晶石包含镁铝氧化物。另外,修补基面涂层中储氧材料和尖晶石的重量比约为 40 : 60。如果需要浸渍步骤,则可加入铜、铈、锆和镧,并加热以使金属盐转化为金属氧化物,产生包含催化剂的修补基面涂层。外涂层包含氧化铜、尖晶

石和至少一种储氧材料,优选储氧材料包含铈、锆、钆和镨的混合物。该实施方式中的尖晶石包含镁铝氧化物。外涂层中尖晶石和储氧材料的比例约为 60 : 40。铜在外涂层中的含量约为 5-50 重量%,优选约为 10-16 重量%。

[0106] 依据一个实施方式,称为" ZPGM-5"的催化剂体系包括基材、修补基面涂层和外涂层。基材包括堇青石。修补基面涂层包含镧掺杂的氧化铝和至少一种储氧材料,优选储氧材料包含铈、锆、钆和镨的混合物。另外,修补基面涂层中储氧材料和镧掺杂的氧化铝的比例约为 40 : 60。任选的浸渍组分包含铜、铈、锆和镧。外涂层包含氧化铜、镧稳定化的氧化铝和至少一种储氧材料,优选储氧材料包含铈、锆、钆和镨的混合物。外涂层中氧化铝和储氧材料的比例约为 75 : 25。铜在外涂层中的含量约为 5-50 重量%,优选约为 15 重量%。

[0107] 依据一个实施方式,称为" ZPGM-4"的催化剂体系包括基材、修补基面涂层和外涂层。修补基面涂层包含锡铝氧化物和至少一种储氧材料,优选储氧材料包含铈、锆、钆和镨的混合物。修补基面涂层中锡铝氧化物和储氧材料的比例约为 25 : 75-75 : 25,优选约为 60 : 40。任选的浸渍组分包含铜、铈、锆和镧。外涂层包含铝、铜和至少一种储氧材料,优选储氧材料包含铈、锆和镧的混合物。外涂层中氧化铝和储氧材料的比例约为 60 : 40。依据一个实施方式,外涂层中铜的含量约为 5-30 重量%,优选约为 10-20 重量%,更优选约为 12 重量%。

[0108] 依据一个实施方式,称为" ZPGM-3"的催化剂体系包括基材和修补基面涂层。修补基面涂层包含铜、锡铝氧化物和至少一种储氧材料,优选储氧材料包含铈、锆、钆和镨的混合物。修补基面涂层中锡铝氧化物和储氧材料的比例约为 60 : 40。如果使用浸渍步骤,则浸渍组分包含铜、铈、锆和镧。修补基面涂层中铈、锆和镧的比例约为 60 : 30 : 10。修补基面涂层可包含额外的过渡金属。依据一个实施方式,修补基面涂层中铜的含量约为 5-30%,优选约为 10-20%,更优选约为 12%。

[0109] 依据一个实施方式,称为" ZPGM-2"的催化剂体系包括基材和修补基面涂层。修补基面涂层包括但不限于铜、氧化铝和至少一种储氧材料,优选储氧材料是铈、锆和镧的混合物。修补基面涂层中氧化铝和储氧材料的比例约为 60 : 40。修补基面涂层中铜的含量约为 5-20 重量%,优选约为 8 重量%。修补基面涂层可任选地包含额外的过渡金属和 / 或氧化铈。

[0110] 依据一个实施方式,称为" ZPGM-1"的催化剂体系包括基材和修补基面涂层。修补基面涂层包含至少一种载体材料氧化物和钙钛矿;优选载体材料氧化物包含储氧材料,更优选包含一种或多种选自下组的材料:铈、锆、镧、钆、镨和它们的混合物;钙钛矿优选是铈、镧、锰和铜的混合物,具体的分子式为  $Ce_{0.6}La_{0.4}Mn_{0.6}Cu_{0.4}O_3$ 。

[0111] 依据一个实施方式,称为" A 型"的催化剂包含至少一种过渡金属、至少一种碱土金属、铈和至少一种载体材料氧化物。过渡金属、碱土金属和铈的含量约为 5-50 重量%,这三种组分可以任意比例存在。较佳地,碱土金属包含一种或多种选自下组的金属:镁、钙、钡和锶。过渡金属可以为单独一种过渡金属或者多种过渡金属的混合物,包括但不限于:铬、锰、铁、钴、镍、铜、铋、钨和钨。

[0112] 依据一个实施方式,称为" C 型"的催化剂包含至少一种过渡金属、至少一种碱土金属和至少一种载体材料氧化物。过渡金属可以为单独一种过渡金属或者多种过渡金属

的混合物,包括但不限于:铬、锰、铁、钴、镍、铜、铈、钼、钨和银。碱土金属可以是但不限于:镁、钙、钡或锶。优选的过渡金属是铜、镍和钴,而优选的碱土金属是钡和锶。碱土金属和过渡金属的摩尔比约为 1 : 10-1 : 1,在催化剂中的含量约为 2-50 重量%。

[0113] 依据一个实施方式,称为“E型”的催化剂包含至少一种过渡金属和通式为  $ABO_3$  的钙钛矿。过渡金属可以是但不限于:铜、镍、钴、锰、铁、铬、铈、钼、钨和银。优选过渡金属是铜、镍和 / 或钴。“A”包括镧、铈、镁、钙、钡、锶、镧系金属、锆系金属或它们的混合物。“B”包括铁、锰、铜、镍、钴、铈或它们的混合物。过渡金属的含量约为 2-30 重量%。

[0114] 依据一个实施方式,E型催化剂包含钙钛矿 ( $ABO_3$ )、至少一种过渡金属和至少一种载体材料氧化物。过渡金属可以为单独一种过渡金属或者多种过渡金属的混合物,包括但不限于:铬、锰、铁、钴、镍、铜、铈、钼、钨、银或它们的混合物。钙钛矿和过渡金属的含量约为 5-50 重量%。

[0115] 依据一个实施方式,称为“G型”的催化剂包含至少一种过渡金属和通式为  $AB_2O_4$  的尖晶石。过渡金属可以是但不限于:铜、镍、钴、锰、铁、铬、铈、钼、钨和银。优选过渡金属包括铜、镍和钴;更优选是铜。“A”和“B”各包括铝、镁、锰、镓、镍、铜、钴、铁、铬、铈、钨、锡或它们的混合物。优选的尖晶石是  $MgAl_2O_4$ 。过渡金属的含量约为 2-30 重量%。

[0116] 依据一个实施方式,G型催化剂包含尖晶石 ( $AB_2O_4$ )、过渡金属和载体材料氧化物。过渡金属可以为单独一种过渡金属或者多种过渡金属的混合物,包括但不限于:铬、锰、铁、钴、镍、铜、铈、钼、钨和 / 或银。优选的尖晶石是  $MgAl_2O_4$ 。尖晶石和过渡金属的含量约为 5-50 重量%。

#### [0117] 混合金属氧化物催化剂

[0118] 依据一个实施方式,催化剂可以是混合金属氧化物催化剂,其包含至少一种过渡金属和至少一种其它金属。混合金属氧化物中的其它金属可包括但不限于碱金属和碱土金属、镧系金属或锆系金属。例如,混合金属氧化物可以是尖晶石、钙钛矿、铜铁矿、钒铁铜矿、石榴石或烧绿石。

[0119] 依据一个实施方式,称为“B型”的催化剂包含具有通式  $ABO_3$  的钙钛矿或具有通式  $A_{a-x}B_xMO_b$  的相关结构,其中“a”是 1 或 2,当“a”是 1 时,“b”是 3,或者当“a”是 2 时,“b”是 4,“x”是限定为  $0.1 \leq x < 0.7$  的数值。“A”包括镧、镧系金属、锆系金属、铈、镁、钙、钡、锶或它们的混合物。“B”包括单独一种过渡金属或者多种过渡金属的混合物,包括但不限于:铁、锰、铜、镍、钴和铈、或它们的混合物。依据一个实施方式,催化剂可具有通式  $AMn_{1-x}Cu_xO_3$ ,其中“A”是镧、铈、钡、锶、镧系金属或锆系金属,“x”是 0-1。

[0120] 依据另一个实施方式,B型催化剂可具有通式  $ACe_{1-x}Cu_xO_3$ ,其中“A”是钡、锶或钙,“x”是 0-1。依据一个实施方式,约 10 克 / 升到约 180 克 / 升的通式  $ABO_3$  的催化剂与基材连接。

[0121] 依据一个实施方式,B型催化剂包含钙钛矿 ( $ABO_3$ ) 或相关结构 (通式  $A_{a-x}B_xMO_b$ ) 和一种或多种载体材料氧化物。钙钛矿或相关结构的含量约为 5-50 重量%。

[0122] 依据一个实施方式,称为“F型”的催化剂包含通式为  $AB_2O_4$  的尖晶石。通式中“A”和“B”是铝、镁、锰、镓、镍、铜、钴、铁、铬、钨、锡或它们的混合物。

[0123] 依据一个实施方式,F型催化剂包含尖晶石和载体材料氧化物。尖晶石的含量约为 5-50 重量%。

**[0124] 沸石催化剂**

[0125] 依据一个实施方式,催化剂可以是包含沸石或沸石与至少一种过渡金属的混合物的沸石催化剂。沸石是具有规则互连孔的混合铝硅酸盐。沸石包括但不限于 ZSM5、片沸石、菱沸石或它们的混合物,优选是 ZSM5。依据一个实施方式,称为“ I 型”的催化剂包含浸渍到沸石或沸石混合物中的至少一种过渡金属。过渡金属可以为单独一种过渡金属或者多种过渡金属的混合物,包括但不限于:铬、镓、锰、铁、钴、镍、铜、铈、钼、钨和银。较佳地,过渡金属选自下组:铜、镍、镓、钴和它们的混合物。过渡金属的含量约为 3-25 重量%,过渡金属可以任意比例存在。

[0126] 依据一个实施方式,本发明的催化剂可减少从排气中排放的污染物。这是通过使排气基本通过催化剂体系从而使得流过的废气中污染物减少来实现的。排气包括但不限于来自汽车、车辆、工厂、火车、飞机、建筑物和实验室的排气。污染物是对水、空气、陆地和任何其它环境部分造成危害的任何化合物、物质、气体或废弃物,包括一氧化碳、烃、氮氧化物和硫。

[0127] 本发明的催化剂减少氮氧化物排放量。例如: $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$  和  $6\text{NO}_2 + 8\text{NH}_3 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ 。催化剂还通过氧化未燃烃和一氧化碳而减少了它们的量。例如: $2\text{C}_x\text{H}_y + (2x+y/2)\text{O}_2 \rightarrow 2x\text{CO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$  或  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 。催化剂还可以减少硫排放量。

[0128] 依据一个实施方式,催化剂体系包括第一催化剂体系和第二催化剂体系。第一催化剂体系可以是文中所述的任何催化剂。第二催化剂体系包含含有至少一种铂族金属的催化剂,所述催化剂可包含本领域中已知的任何铂族金属,包括但不限于铂族金属和载体材料氧化物的混合物。可以对第一催化剂体系和第二催化剂体系取向,使得气流能依次通过第一催化剂体系和第二催化剂体系,或者反之亦然。此外,催化剂体系可不止包含第一和第二催化剂体系,例如还包含第三催化剂体系。

**[0129] 通过浸渍制备无铂族金属的催化剂**

[0130] 可通过本领域中众所周知的方法制备具有文中所讨论的性质的修补基面涂层。修补基面涂层可包含文中所述的任何催化剂和 / 或额外的组分。在基材上沉积修补基面涂层并进行处理。处理在 300-700°C 之间的温度、优选约 550°C 的温度进行。处理可进行约 2-6 小时,优选约 4 小时。在处理修补基面涂层和基材后,将它们冷却到室温附近。在修补基面涂层和基材冷却后,用至少一种浸渍组分浸渍修补基面涂层。浸渍组分包括但不限于:一种或多种溶解在水中和浸渍在修补基面涂层上的过渡金属盐。在浸渍步骤后,对具有浸渍组分的修补基面涂层进行处理。处理可在约 300-700°C、优选约 550°C 的温度进行。处理可进行约 2-6 小时,优选约 4 小时。

[0131] 依据一个实施方式,可在将修补基面涂层和 / 或浸渍组分添加到基材上之前或之后,对基材、修补基面涂层和浸渍组分进行处理,以形成催化剂组合物。在一个实施方式中,可在涂布之前对修补基面涂层和浸渍组分进行处理。

[0132] 浸渍方法也可对外涂层进行。在沉积外涂层后,用至少一种浸渍组分浸渍外涂层。浸渍组分包括但不限于:一种或多种溶解在水中和浸渍在外涂层上的过渡金属盐。在浸渍步骤后,对具有浸渍组分的外涂层进行处理。处理可在约 300-700°C、优选约 550°C 的温度进行。处理可进行约 2-6 小时,优选约 4 小时。

**[0133] 通过沉淀制备无铂族金属的催化剂**

[0134] 沉淀方法包括将一种或多种过渡金属盐沉淀在修补基面涂层上。可用例如但不限于  $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、氢氧化四乙铵、其它四烷基铵盐、乙酸铵或柠檬酸铵沉淀所述一种或多种过渡金属盐。修补基面涂层可以是文中所述的任何修补基面涂层。然后,对沉淀的一种或多种过渡金属盐和修补基面涂层进行处理。处理可进行约 2-24 小时。然后,将沉淀的一种或多种过渡金属盐和修补基面涂层沉积在基材上,然后在约 300-700°C 之间的温度、优选约 550°C 的温度处理约 2-6 小时,优选约 4 小时。任选地,在处理后的,在经过处理的沉淀的一种或多种过渡金属盐和修补基面涂层上沉积外涂层,再进行处理。外涂层可在约 300-700°C 之间的温度、优选约 550°C 的温度处理约 2-6 小时,优选约 4 小时。

#### [0135] 通过共研磨制备无铂族金属的催化剂

[0136] 将催化剂和载体材料氧化物一起研磨。催化剂可通过任何化学技术合成,例如但不限于固态合成、沉淀法或本领域中已知的任何其它技术。将经过研磨的催化剂和载体材料氧化物以修补基面涂层的形式沉积在基材上,然后进行处理。处理可在约 300-700°C 之间的温度、优选约 550°C 的温度进行约 2-6 小时,优选约 4 小时。任选地,可以在冷却到室温附近后,将外涂层沉积在经过处理的催化剂上。外涂层、修补基面涂层和基材在约 300-700°C 之间的温度、优选约 550°C 的温度处理约 2-6 小时,优选约 4 小时。

[0137] 以下实施例用来说明本发明,但不限制本发明的范围。应理解,可替代使用本领域普通技术人员已知的其它步骤。

#### [0138] 实施例 1:无铂族金属的催化剂的孔体积和表面积测量

[0139] 图 4 显示新鲜催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-5 的孔体积测量结果,图 5 显示老化的催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-5 的孔体积测量结果。老化的催化剂体系是用 10%  $\text{H}_2\text{O}$  和空气在 950°C 老化 16 小时后得到的。图 4 右侧的 y 轴仅仅是 ZPGM-1 的孔体积(厘米<sup>3</sup>/克)。

[0140] 使用 Micromeritics ® (Norcross, GA) TriStar 3000 气体吸附分析仪在 77K 测量孔体积。使用 Barrett-Joiner-Halenda (BJH) 方法 (E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, " 确定多孔物质的孔体积和区域分布, I. 由氮等温线计算 (The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms), " J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 373-380) 由氮吸附等温线得到孔体积。

[0141] 图 4 和图 5 的结果显示所有催化剂体系 (ZPGM-1 到 ZPGM-5) 在老化后孔体积都减小。对于 ZPGM-1,平均孔体积从新鲜催化剂的 0.106 厘米<sup>3</sup>/克降低到老化催化剂的 0.017 厘米<sup>3</sup>/克。类似地,对于 ZPGM-2,平均孔体积从新鲜催化剂的 0.173 厘米<sup>3</sup>/克降低到老化催化剂的 0.116 厘米<sup>3</sup>/克。同样,对于 ZPGM-3,平均孔体积从新鲜催化剂的 0.107 厘米<sup>3</sup>/克降低到老化催化剂的 0.010 厘米<sup>3</sup>/克。对于 ZPGM-4,平均孔体积从新鲜催化剂的 0.190 厘米<sup>3</sup>/克降低到老化催化剂的 0.142 厘米<sup>3</sup>/克。对于 ZPGM-5,平均孔体积从新鲜催化剂的 0.213 厘米<sup>3</sup>/克降低到老化催化剂的 0.122 厘米<sup>3</sup>/克。

#### [0142] 实施例 2:新鲜的和老化的催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-5 的表面积分析

[0143] 图 6 显示新鲜的和老化的 ZPGM 催化剂体系的表面积。老化的催化剂体系是用 10%  $\text{H}_2\text{O}$  和空气在 950°C 老化 16 小时后得到的。

[0144] 使用 Micromeritics ® (Norcross, GA) TriStar 3000 气体吸附分析仪在 77K 测量表面积。使用 BET (Brunauer, Emmitt 和 Teller) 方法 (S. Brunauer, P. H. Emmett 和

E. Teller, J. Am. Chem. Soc, 1938, 60, 309) 计算表面积。

[0145] 图 6 的结果显示所有催化剂体系 (ZPGM-1 到 ZPGM-5) 在老化后表面积都减小。对于 ZPGM-1, 表面积从新鲜催化剂的 18.72 米<sup>2</sup>/克降低到老化催化剂的 2.76 米<sup>2</sup>/克。类似地, 对于 ZPGM-2, 表面积从新鲜催化剂的 38.60 米<sup>2</sup>/克降低到老化催化剂的 15.48 米<sup>2</sup>/克。对于 ZPGM-3, 表面积从新鲜催化剂的 30.78 米<sup>2</sup>/克降低到老化催化剂的 16.71 米<sup>2</sup>/克。对于 ZPGM-4, 表面积从新鲜催化剂的 46.95 米<sup>2</sup>/克降低到老化催化剂的 22.06 米<sup>2</sup>/克。对于 ZPGM-5, 表面积从新鲜催化剂的 53.45 米<sup>2</sup>/克降低到老化催化剂的 24.02 米<sup>2</sup>/克。

#### [0146] 实施例 3: ZPGM 过渡金属催化剂的 X 射线衍射分析

[0147] 图 7-12 显示新鲜的和老化的催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-6 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱; 老化的催化剂体系是用 10% H<sub>2</sub>O 和空气在 950°C 老化 16 小时后得到的。

[0148] 进行 XRD 分析以确定各催化剂体系的晶相。使用 Rigaku ® 粉末衍射仪 (MiniFlex™) 测量 XRD 图谱, 采用 Cu K $\alpha$  辐射, 2 $\theta$  范围为 20-70°, 步长为 0.05°, 停留时间为 2 秒。将管电压和电流分别设定在 40 千伏和 30 毫安。使用国际衍射数据中心 (International Centre for Diffraction Data, ICDD) 的数据库分析所得的衍射图。

[0149] 图 7 显示新鲜和老化的 ZPGM-1 催化剂体系 Ce<sub>0.6</sub>La<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 图谱, 表明存在钙钛矿 (空心圆) 和萤石 (实心方块) 结构。老化样品中的峰更尖锐, 由此证明老化样品中的萤石和钙钛矿结构更大。

[0150] 图 8 显示新鲜和老化的 ZPGM-2 催化剂体系的 XRD 图谱, 该催化剂体系是浸渍在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.21</sub>La<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> 上的 8% Cu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.21</sub>La<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> 的重量比为 60 : 40) (160 克 / 毫升)。新鲜 ZPGM-2 催化剂体系的 XRD 图谱表明存在萤石结构 (空心方块)、氧化铝 (A) 和 CuO (实心圆)。老化的 ZPGM-2 催化剂体系显示萤石 (空心方块)、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (实心菱形) 和氧化铝 (A)。老化样品中的峰更尖锐, 由此证明老化样品中的萤石结构更大。

[0151] 图 9 显示新鲜和老化的 ZPGM-3 催化剂体系的 XRD 图谱, 该催化剂体系是浸渍在 15% Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 上的 8% Cu+6.1% Ce+2.4% Zr+1.5% La (Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的重量比为 60 : 40) (200 克 / 升)。新鲜 ZPGM-3 催化剂体系的 XRD 图谱表明存在萤石结构 (空心圆)、ZrO<sub>2</sub> (空心方块)、氧化铝 (A) 和 CuO (实心圆)。老化的 ZPGM-3 催化剂体系显示萤石 (空心圆)、ZrO<sub>2</sub> (空心方块)、SnO<sub>2</sub> (实心圆)、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (实心菱形) 和氧化铝 (A)。老化样品中的董青石峰来自基材。在老化过程中, 氧化锡与氧化铝分离, Cu 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应, 形成 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

[0152] 图 10 显示新鲜和老化的 ZPGM-4 催化剂体系的 XRD 图谱, 该催化剂体系由外涂层和修补基面涂层构成, 外涂层包含浸渍在 Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.21</sub>La<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 12% Cu (Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.21</sub>La<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的重量比为 60 : 40), 修补基面涂层包含浸渍在 15% Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 上的 8% Cu+6.1% Ce+2.4% Zr+1.5% La (Sn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的重量比为 60 : 40)。新鲜 ZPGM-4 催化剂体系的 XRD 图谱表明存在萤石结构 (空心圆)、CeO<sub>2</sub> (空心方块)、氧化铝 (A) 和 CuO (实心方块)。老化的 ZPGM-4 催化剂体系显示萤石 (实心圆)、CeO<sub>2</sub> (空心方块)、SnO<sub>2</sub> (空心圆)、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (实心菱形) 和氧化铝 (A)。在老化过程中, 氧化锡与氧化铝分离, Cu 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应, 形成 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

[0153] 图 11 显示新鲜和老化的 ZPGM-5 催化剂体系的 XRD 图谱, 该催化剂体系由外涂层和修补基面涂层构成, 外涂层包含浸渍在 La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 上的 12.4%

CuO(La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>的重量比为25:75)(65克/升),修补基面涂层包含浸渍在La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>上的8%Cu+6.1%Ce+2.4%Zr+1.5%La(La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>的重量比为60:40)(180克/升)。新鲜ZPGM-5催化剂体系的XRD图谱表明存在萤石结构(实心圆)和氧化铝(A)。老化的ZPGM-5催化剂体系显示萤石(实心圆)、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(实心菱形)和氧化铝(A)。在老化过程中,Cu与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应,形成CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

[0154] 图12显示新鲜和老化的ZPGM-6催化剂体系的XRD图谱,该催化剂体系由外涂层和修补基面涂层构成,外涂层包含浸渍在MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>上的10%Cu+12%Ce和浸渍在Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>上的16%Cu(浸渍在MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>上的Ce与浸渍在Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>上的16%Cu的重量比为60:40)(65克/升),修补基面涂层包含浸渍在MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>+Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.21</sub>La<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>上的4%Cu+6.1%Ce+2.4%Zr+1.5%La(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与Ce<sub>0.64</sub>Zr<sub>0.21</sub>La<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>的重量比为60:40)(180克/升)。新鲜ZPGM-6催化剂体系的XRD图谱表明存在两种萤石结构(实心圆和空心圆)和MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(空心菱形)。老化的ZPGM-6催化剂体系显示两种萤石结构(实心圆和空心圆)、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(空心菱形)、CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(实心菱形)和CuO(实心方块)。在老化过程中,CuO和CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的结晶度变高,一些CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>形成。

#### [0155] 实施例4:催化剂体系ZPGM-1到ZPGM-6的扫描测试

[0156] 图13-18分别显示催化剂体系ZPGM-1到ZPGM-6(如上文在例子3-8中所述的)的扫描测试结果。扫描测试在以下条件下进行:进口温度为600°C,空气/燃料量距为±0.2,循环频率为1赫兹。扫描测试显示在不同R值(还原剂的摩尔数除以氧化剂的摩尔数)的催化剂性能。在很宽的R值范围内都获得高转化率,表明该催化剂是非常有前景,因为它在富发动机条件(R值>1)和贫发动机条件(R值<1)下都起到良好的作用。老化的催化剂体系是于1050°C在56秒的富区段和4秒的贫区段之间循环10小时而得到老化的。

[0157] 图13显示新鲜和老化的ZPGM-1催化剂体系的扫描测试结果。新鲜催化剂的扫描结果显示在R值>1.05时CO转化率下降,而随着R值提高烃(HC)转化率下降。在R值>0.85时,NO转化率增加。老化后催化剂对CO、烃和NO的催化性能下降;在所测试的整个R值范围内,NO转化率都<5%。随着R值增加,老化的ZPGM-1的CO转化率下降。R值在0.95-1.05之间时,老化的ZPGM-1的HC转化率最佳。

[0158] 图14显示新鲜和老化的ZPGM-2催化剂体系的扫描测试结果。新鲜催化剂的扫描结果显示在R值>1.05时CO转化率下降,而随着R值提高烃(HC)转化率下降。在R值>0.85时,NO转化率增加。在老化后催化剂对CO、烃和NO的催化性能下降。随着R值增加,老化的ZPGM-2的CO和HC转化率均下降。对于老化的ZPGM-2催化剂体系而言,在R=0.85时NO转化率最高。

[0159] 图15显示新鲜和老化的ZPGM-3催化剂体系的扫描测试结果。新鲜催化剂的扫描结果显示在R值>1.05时CO转化率下降,而随着R值提高烃(HC)转化率下降。随着R值增加,NO转化率增加。在老化后催化剂对CO、烃和NO的催化性能下降。随着R值增加,老化的ZPGM-3的CO和HC转化率均下降。在R值>0.95时,老化的ZPGM-3的NO转化率增加。

[0160] 图16显示新鲜和老化的ZPGM-4催化剂体系的扫描测试结果。新鲜催化剂的扫描结果显示在R值>0.975时CO转化率下降,而随着R值提高烃(HC)转化率下降。随着R值增加,NO转化率增加。在老化后催化剂对CO、烃和NO的催化性能下降。随着R值增加,

老化的 ZPGM-4 的 CO 和 HC 转化率均下降。在 R 值 > 0.95 时,老化的 ZPGM-4 的 NO 转化率增加。

[0161] 图 17 显示新鲜和老化的 ZPGM-5 催化剂体系的扫描测试结果。新鲜催化剂的扫描结果显示在 R 值 > 0.975 时 CO 转化率下降,而随着 R 值提高烃 (HC) 转化率下降。随着 R 值增加,NO 转化率增加。在老化后催化剂对 CO、烃和 NO 的催化性能下降。随着 R 值增加,老化的 ZPGM-5 的 CO 和 HC 转化率均下降。在 R 值 > 1.05 时,老化的 ZPGM-5 的 NO 转化率增加。

[0162] 图 18 显示新鲜和老化的 ZPGM-6 催化剂体系的扫描测试结果。新鲜催化剂的扫描结果显示在 R 值 > 0.975 时 CO 转化率下降,而随着 R 值提高烃 (HC) 转化率下降。随着 R 值增加,NO 转化率增加。在老化后催化剂对 CO、烃和 NO 的催化性能下降。随着 R 值增加,老化的 ZPGM-6 的 CO 和 HC 转化率均下降。在 R 值 > 0.975 时,老化的 ZPGM-6 的 NO 转化率增加。

#### [0163] 实施例 5 :D 型或 H 型 ZPGM 过渡金属催化剂的点火测试

[0164] 图 19-21 显示 D 型或 H 型 ZPGM 过渡金属催化剂的例子的点火测试结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 D 型也是 H 型。对本发明的老化的 (800°C, 16 小时,由 56 秒富区段和 4 秒贫区段组成) 催化剂进行点火测试。通过在 R 值 = 1.05 和 R 值 = 1.5 时将温度从约 100°C 提高到 640°C 来进行该测试。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度,转化率越高表明催化剂越有效。相反,对于特定的转化率,温度越低表明催化剂越有效。

[0165] 图 19 显示组成为 16% Cu/Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.6</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的 D/H 型催化剂的结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 D 型也是 H 型。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的 T<sub>50</sub> 在 267°C,对 HC 的 T<sub>50</sub> 在 525°C。NO 在 640°C 的最大转化率约为 2%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的 T<sub>50</sub> 分别下降到 323°C 和 595°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示 T<sub>50</sub> 在 494°C。

[0166] 图 20 显示组成为 12% Cu/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 的 D/H 型催化剂的结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 D 型也是 H 型。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的 T<sub>50</sub> 在 237°C,对 HC 的 T<sub>50</sub> 在 543°C。NO 在 640°C 的最大转化率约为 4%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的 T<sub>50</sub> 分别下降到 329°C 和 611°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示 T<sub>50</sub> 在 515°C。

[0167] 图 21 显示组成为 10% Cu+12% Ce/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 D/H 型催化剂的结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 D 型也是 H 型。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的 T<sub>50</sub> 在 298°C,对 HC 的 T<sub>50</sub> 在 546°C。NO 在 640°C 的最大转化率约为 3%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的 T<sub>50</sub> 分别下降到 325°C 和 598°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示 T<sub>50</sub> 在 461°C。

#### [0168] 实施例 6 :F 型 ZPGM 过渡金属催化剂的点火测试

[0169] 图 22-24 显示 F 型催化剂的例子的点火测试结果。对本发明的老化的 (800°C, 16

小时,由 56 秒富区段和 4 秒贫区段组成) 催化剂进行点火测试。通过在 R 值 = 1.05 和 R 值 = 1.5 时将温度从约 100°C 提高到 640°C 来进行该测试。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度,转化率越高表明催化剂越有效。相反,对于特定的转化率,温度越低表明催化剂越有效。

[0170] 图 22 显示组成为  $\text{CuLa}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4$  的 F 型催化剂的结果。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在 334°C。NO 和 HC 在 640°C 的最大转化率分别约为 6% 和 38%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  下降到约 453°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在 521°C。而 HC 在 640°C 的最大转化率约为 16%。

[0171] 图 23 显示组成为  $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4$  的 F 型催化剂的结果。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在 346°C,对 HC 的  $T_{50}$  在 535°C。NO 在 640°C 的最大转化率约为 1%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别下降到 368°C 和 588°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在 491°C。

[0172] 图 24 显示组成为  $\text{CuLa}_{0.04}\text{Al}_{1.47}\text{Mn}_{0.49}\text{O}_4$  的 F 型催化剂的结果。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在 371°C。NO 和 HC 在 640°C 的最大转化率分别约为 2% 和 27%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  下降到约 479°C。而 NO 和 HC 在 640°C 的最大转化率均约为 16%。

#### [0173] 实施例 7:G 型 ZPGM 过渡金属催化剂的点火测试

[0174] 图 25-28 显示 G/D 型催化剂的例子点火测试结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 G 型也是 D 型。对本发明的老化的 (800°C, 16 小时,由 56 秒富区段和 4 秒贫区段组成) 催化剂进行点火测试。通过在 R 值 = 1.05 和 R 值 = 1.5 时将温度从约 100°C 提高到 640°C 来进行该测试。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度,转化率越高表明催化剂越有效。相反,对于特定的转化率,温度越低表明催化剂越有效。

[0175] 图 25 显示组成为 10%  $\text{Ag/Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{La}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4$  的 G/D 型催化剂的结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 G 型也是 D 型。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在 383°C。NO 和 HC 在 640°C 的最大转化率分别约为 1% 和 33%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  下降到约 394°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在 485°C。而 HC 在 640°C 的最大转化率约为 16%。

[0176] 图 26 显示组成为 10%  $\text{Cu/CuLa}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4$  的 G/D 型催化剂的结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 G 型也是 D 型。在 R = 1.05 时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在 272°C,对 HC 的  $T_{50}$  在 464°C。直到 640°C 都没有测量到 NO 转化率。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在 R = 1.5 时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别下降到 375°C 和 565°C。在 R = 1.5 时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在 500°C。

[0177] 图 27 显示组成为 20%  $\text{CuO/MgLa}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4$  的 G/D 型催化剂的结果。应注意,催

化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 G 型也是 D 型。在  $R = 1.05$  时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在  $305^{\circ}\text{C}$ , 对 HC 的  $T_{50}$  在  $513^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $640^{\circ}\text{C}$  的最大转化率约为 1%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在  $R = 1.5$  时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别下降到  $412^{\circ}\text{C}$  和  $587^{\circ}\text{C}$ 。在  $R = 1.5$  时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在  $478^{\circ}\text{C}$ 。

[0178] 图 28 显示组成为  $10\% \text{Cu} + 12\% \text{Ce}/\text{MgLa}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4$  的 G/D 型催化剂的结果。应注意,催化剂可能落在一种或多种类型内,例如在此处,催化剂既是 G 型也是 D 型。在  $R = 1.05$  时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在  $302^{\circ}\text{C}$ , 对 HC 的  $T_{50}$  在  $506^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $640^{\circ}\text{C}$  的最大转化率约为 2%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在  $R = 1.5$  时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别下降到  $338^{\circ}\text{C}$  和  $585^{\circ}\text{C}$ 。在  $R = 1.5$  时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在  $461^{\circ}\text{C}$ 。

#### [0179] 实施例 8 :D 型 ZPGM 过渡金属催化剂的点火测试

[0180] 图 29 显示 D 型催化剂的例子的点火测试结果。对本发明的老化的 ( $800^{\circ}\text{C}$ , 16 小时, 由 56 秒富区段和 4 秒贫区段组成) 催化剂进行点火测试。通过在  $R$  值 = 1.05 和  $R$  值 = 1.5 时将温度从约  $100^{\circ}\text{C}$  提高到  $640^{\circ}\text{C}$  来进行该测试。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度,转化率越高表明催化剂越有效。相反,对于特定的转化率,温度越低表明催化剂越有效。

[0181] 图 29 显示组成为  $12\% \text{CuO}/(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{La}_{0.1}\text{O}_2 + \text{MgLa}_{0.04}\text{Al}_{1.96}\text{O}_4 (40 : 60))$  的 D 型催化剂的结果。在  $R = 1.05$  时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在  $258^{\circ}\text{C}$ , 对 HC 的  $T_{50}$  在  $381^{\circ}\text{C}$ , 对 NO 的  $T_{50}$  在  $519^{\circ}\text{C}$ 。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率,但是对 CO 和 HC 的性能下降。在  $R = 1.5$  时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别下降到  $316^{\circ}\text{C}$  和  $464^{\circ}\text{C}$ 。在  $R = 1.5$  时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在  $375^{\circ}\text{C}$ 。

#### [0182] 实施例 9 :I 型沸石催化剂的点火测试

[0183] 图 30 显示 I 型沸石催化剂的例子的点火测试结果。对本发明的新鲜催化剂进行点火测试。通过在  $R$  值 = 1.05 时将温度从约  $100^{\circ}\text{C}$  提高到  $640^{\circ}\text{C}$  来进行该测试。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度,转化率越高表明催化剂越有效。相反,对于特定的转化率,温度越低表明催化剂越有效。

[0184] 图 30 显示组成为  $5\% \text{Ga} + 8\% \text{Cu}/(\text{ZSM}-5)$  的 I 型催化剂的结果。在  $R = 1.05$  时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在  $376^{\circ}\text{C}$ , 对 HC 的  $T_{50}$  在  $319^{\circ}\text{C}$ , 对 NO 的  $T_{50}$  在  $343^{\circ}\text{C}$ 。

[0185] 实施例 10 :结构类型 3 的点火测试,该结构类型 3 包括基材、修补基面涂层和外涂层,其中所述外涂层包含至少一种催化剂,但是修补基面涂层不包含催化剂。

[0186] 图 31 显示结构类型 3 的催化剂的例子的点火测试结果,该催化剂包括基材、修补基面涂层和外涂层,其中所述外涂层包含至少一种催化剂,但是修补基面涂层不包含催化剂 (修补基面涂层包含  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2 ; 60 : 40 ; 100$  克 / 升,外涂层包含在  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的  $12\% \text{Cu} ; 150$  克 / 升)。对本发明的老化的 ( $800^{\circ}\text{C}$ , 16 小时, 由 56 秒富区段和 4 秒贫区段组成) 催化剂进行点火测试。通过在  $R$  值 = 1.05 和  $R$  值 = 1.5 时将温度从约  $100^{\circ}\text{C}$  提高到  $640^{\circ}\text{C}$  来进行该测试。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度,转化率越高表明催化剂越有效。相反,对于特定的转化率,温度越低表明催化剂越有效。

[0187] 在  $R = 1.05$  时的点火测试表明催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在  $314^{\circ}\text{C}$ ，对 HC 的  $T_{50}$  在  $464^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $640^{\circ}\text{C}$  的最大转化率约为 6%。将 R 值增加到 1.5 提高了 NO 转化率，但是对 HC 的性能下降。在  $R = 1.5$  时的点火测试表明催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别下降到  $316^{\circ}\text{C}$  和  $566^{\circ}\text{C}$ 。在  $R = 1.5$  时的 NO 点火测试显示  $T_{50}$  在  $453^{\circ}\text{C}$ 。

[0188] 实施例 11：催化剂体系 ZPGM-1 到 ZPGM-6（新鲜和老化的）的点火测试

[0189] 图 32-37 显示 ZPGM-1 到 ZPGM-6 的点火测试结果。对本发明的新鲜的和老化的（ $1050^{\circ}\text{C}$ ，在 56 秒富区段和 4 秒贫区段之间循环 10 小时）催化剂进行点火测试。通过在  $R$  值 = 1.05 时将温度从约  $100^{\circ}\text{C}$  提高到  $640^{\circ}\text{C}$  来进行该测试。图中标出的温度是在催化剂的中间测量的。点火测试测量了氮氧化物、一氧化碳和烃的转化率与催化剂体系温度的关系。对于特定的温度，转化率越高表明催化剂越有效。相反，对于特定的转化率，温度越低表明催化剂越有效。

[0190] 图 32 显示在  $R = 1.05$  时新鲜和老化的 ZPGM-1 催化剂体系 ( $\text{Ce}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ ) 的点火测试结果。新鲜催化剂体系的点火测试表明 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别在  $288^{\circ}\text{C}$  和  $503^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $600^{\circ}\text{C}$  的最大转化率约为 19%。老化后，对 CO、HC 和 NO 的催化剂性能下降。老化的催化剂对 CO 的  $T_{50}$  在约  $600^{\circ}\text{C}$ 。对 HC 和 NO 在  $600^{\circ}\text{C}$  的最大转化率分别为 19% 和 2%。

[0191] 图 33 显示在  $R = 1.05$  时新鲜和老化的 ZPGM-2 催化剂体系（浸渍在  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$  上的 8% Cu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$  的重量比为 60 : 40)) 的点火测试结果。新鲜催化剂体系的点火测试表明 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别在  $205^{\circ}\text{C}$  和  $389^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $600^{\circ}\text{C}$  的最大转化率约为 22%。老化后，对 CO、HC 和 NO 的催化剂性能下降。对 CO、HC 和 NO 在  $600^{\circ}\text{C}$  的最大转化率分别为 27%、24% 和 3%。

[0192] 图 34 显示在  $R = 1.05$  时新鲜和老化的 ZPGM-3 催化剂体系（浸渍在 15% Sn- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的 8% Cu+6.1% Ce+2.4% Zr+1.5% La (Sn- $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 60 : 40)) 的点火测试结果。新鲜催化剂体系的点火测试表明 CO、HC 和 NO 的  $T_{50}$  分别在  $205^{\circ}\text{C}$ 、 $389^{\circ}\text{C}$  和  $651^{\circ}\text{C}$ 。老化后，对 CO、HC 和 NO 的催化剂性能下降。老化的催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别在  $599^{\circ}\text{C}$  和  $651^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $700^{\circ}\text{C}$  的最大转化率为 5%。

[0193] 图 35 显示在  $R = 1.05$  时新鲜和老化的 ZPGM-4 催化剂体系（外涂层，包含浸渍在  $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  上的 12% Cu ( $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.21}\text{La}_{0.15}\text{O}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的重量比为 60 : 40)；修补基面涂层，包含浸渍在 15% Sn- $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的 8% Cu+6.1% Ce+2.4% Zr+1.5% La (Sn- $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 60 : 40)) 的点火测试结果。新鲜催化剂体系的点火测试表明 CO、HC 和 NO 的  $T_{50}$  分别在  $254^{\circ}\text{C}$ 、 $442^{\circ}\text{C}$  和  $636^{\circ}\text{C}$ 。老化后，对 CO、HC 和 NO 的催化剂性能下降。老化的催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别在约  $462^{\circ}\text{C}$  和  $604^{\circ}\text{C}$ 。NO 在  $770^{\circ}\text{C}$  的最大转化率约为 30%。

[0194] 图 36 显示在  $R = 1.05$  时新鲜和老化的 ZPGM-5 催化剂体系（外涂层，包含浸渍在  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的 12.4% CuO ( $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 25 : 75)；修补基面涂层，包含浸渍在  $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  上的 8% Cu+6.1% Ce+2.4% Zr+1.5% La ( $\text{La}-\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.05}\text{O}_2$  的重量比为 60 : 40)) 的点火测试结果。新鲜催化剂体系的点火测试表明 CO、HC 和 NO 的  $T_{50}$  分别在  $262^{\circ}\text{C}$ 、 $449^{\circ}\text{C}$  和  $608^{\circ}\text{C}$ 。老化后，对 CO、HC 和 NO 的催化剂性能下降。老化的催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别在约  $571^{\circ}\text{C}$

和 654°C。NO 在 700°C 的最大转化率约为 1%。

[0195] 图 37 显示在  $R = 1.05$  时新鲜和老化的 ZPGM-6 催化剂体系（外涂层，包含浸渍在  $MgAl_2O_4$  上的 10% Cu+12% Ce 和浸渍在  $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Nd_{0.05}Pr_{0.05}O_2$  上的 16% Cu（浸渍在  $MgAl_2O_4$  上的 Ce 与浸渍在  $Ce_{0.6}Zr_{0.3}Nd_{0.05}Pr_{0.05}O_2$  上的 16% Cu 的重量比为 60 : 40）（65 克 / 升）；修补基面涂层，包含浸渍在  $MgAl_2O_4+Ce_{0.64}Zr_{0.21}La_{0.15}O_2$  上的 4% Cu+6.1% Ce+2.4% Zr+1.5% La（ $MgAl_2O_4$  与  $Ce_{0.64}Zr_{0.21}La_{0.15}O_2$  的重量比为 60 : 40）的点火测试结果。新鲜催化剂体系的点火测试表明 CO、HC 和 NO 的  $T_{50}$  分别在 262°C、463°C 和 622°C。老化后，对 CO、HC 和 NO 的催化剂性能下降。老化的催化剂对 CO 和 HC 的  $T_{50}$  分别在约 425°C 和 613°C。NO 在 730°C 的最大转化率约为 23%。

[0196] 尽管根据具体实施方式描述了本发明，但是可以在不背离本发明范围的前提下进行改变和改良，本发明的范围仅由权利要求的范围限定。文中提及的所有参考文献均通过引用全文纳入本文，包括这些参考文献中引用的任何参考文献。

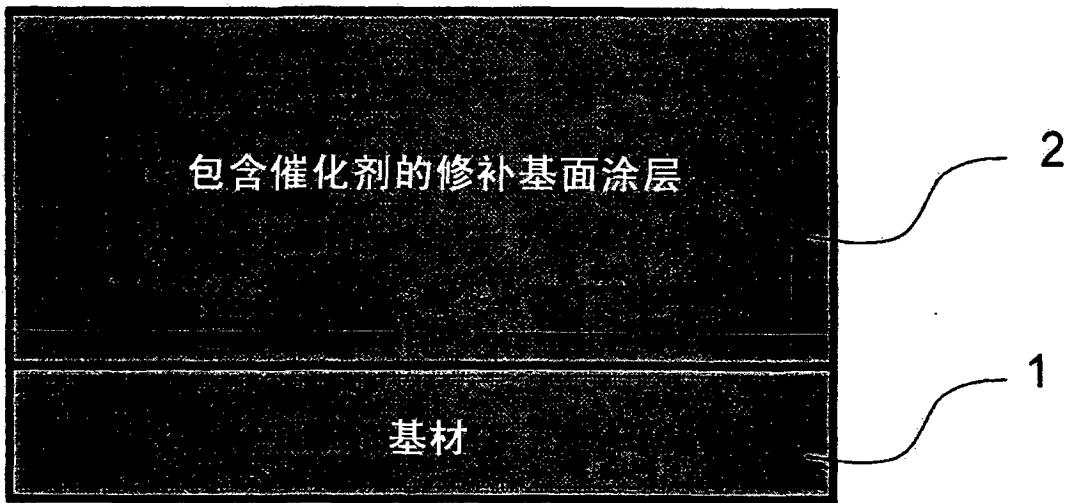


图 1

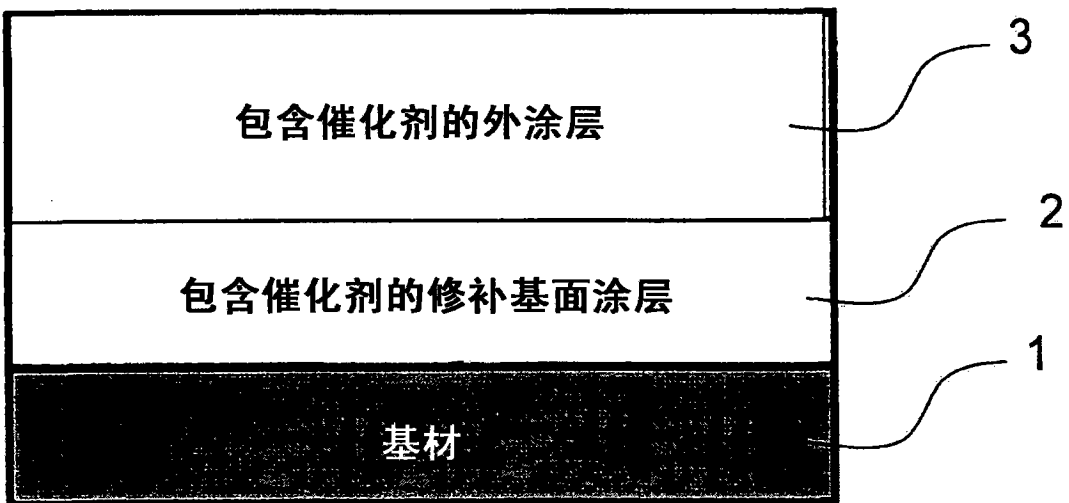


图 2

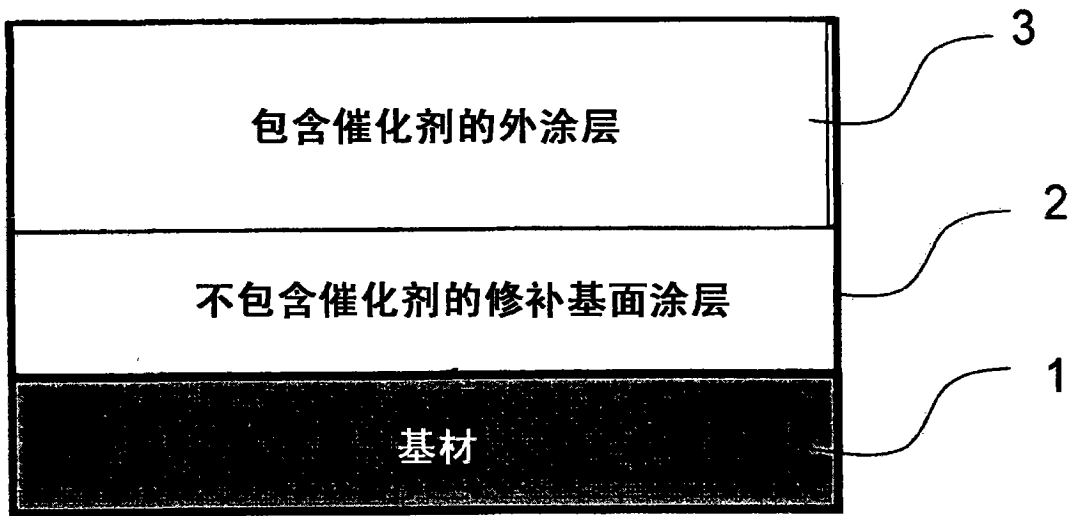


图 3

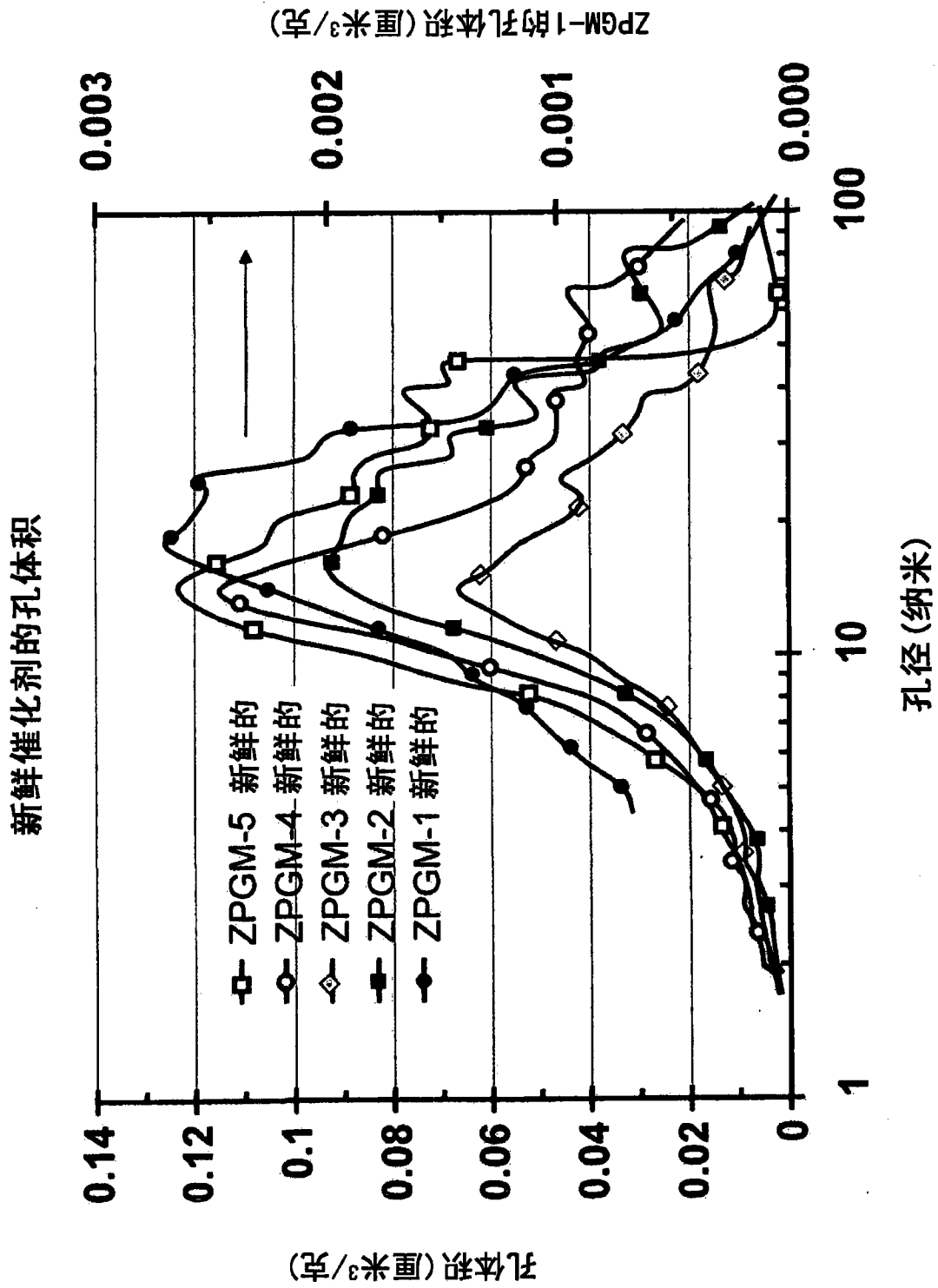


图 4

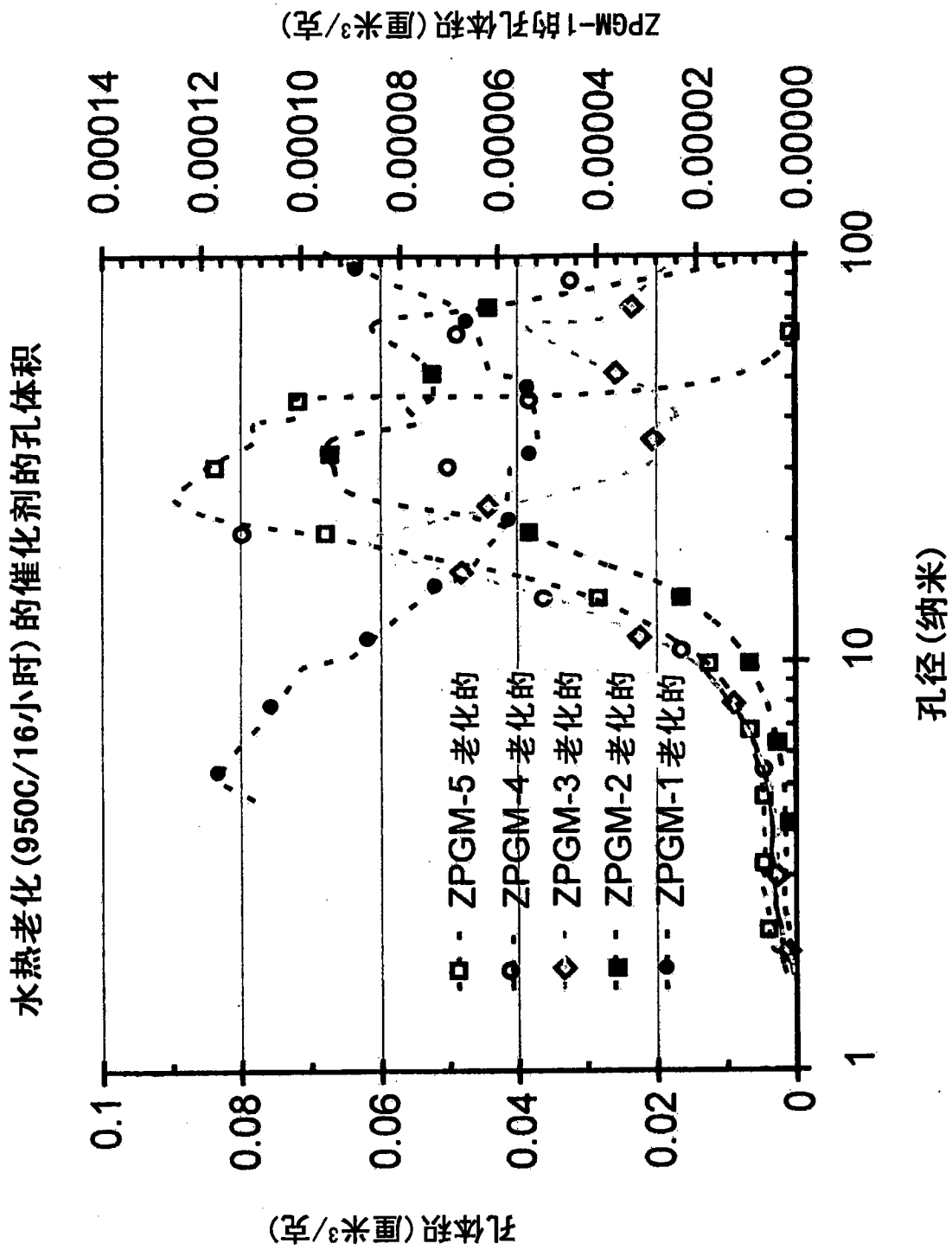


图 5

新鲜和水热老化(950C/16小时)的ZPGM催化体系的表面积

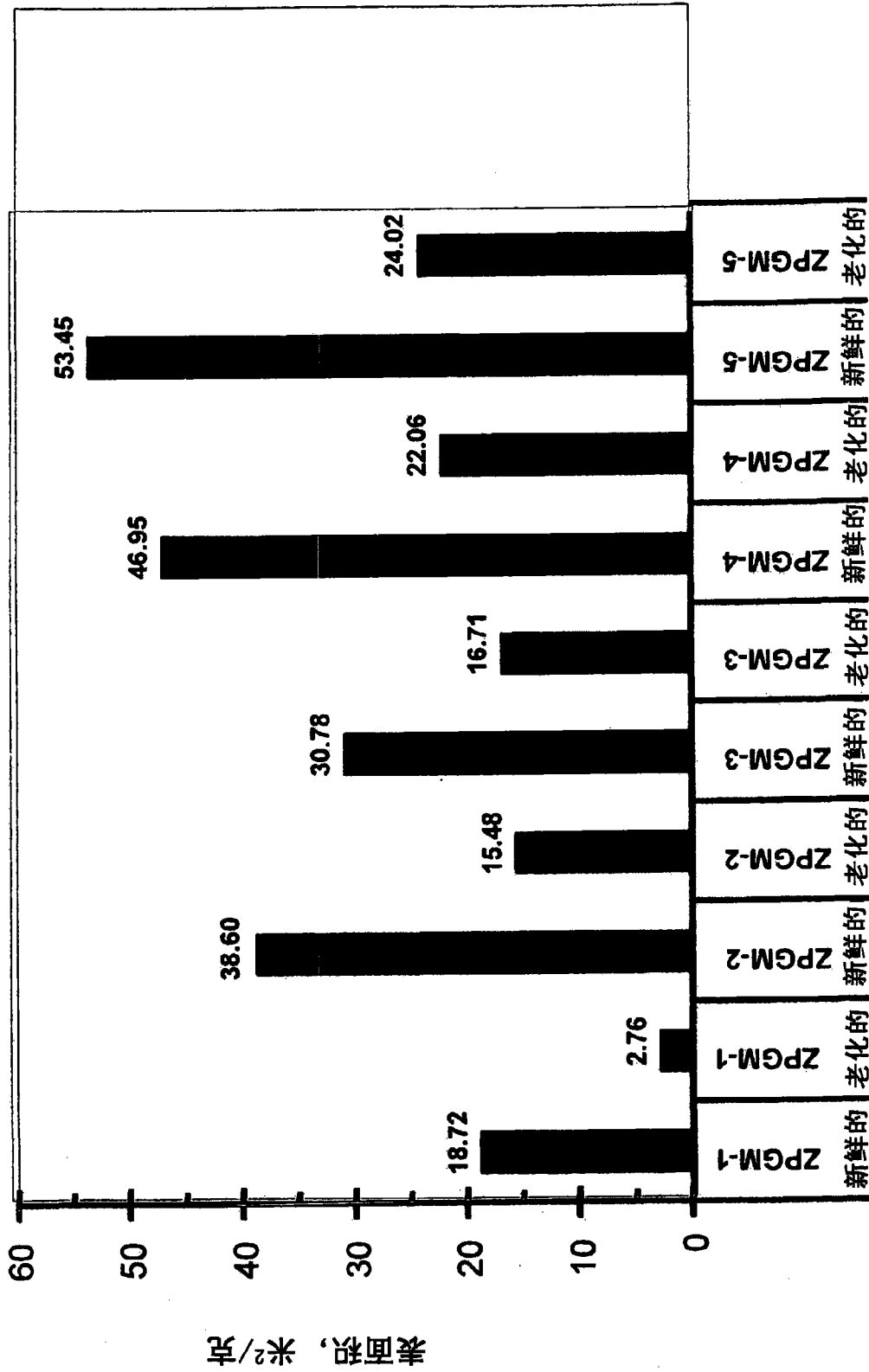


图 6

ZPGM-1的X射线衍射分析  
CeLaMn<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>O<sub>x</sub> (CeLaMnCu) 粉末

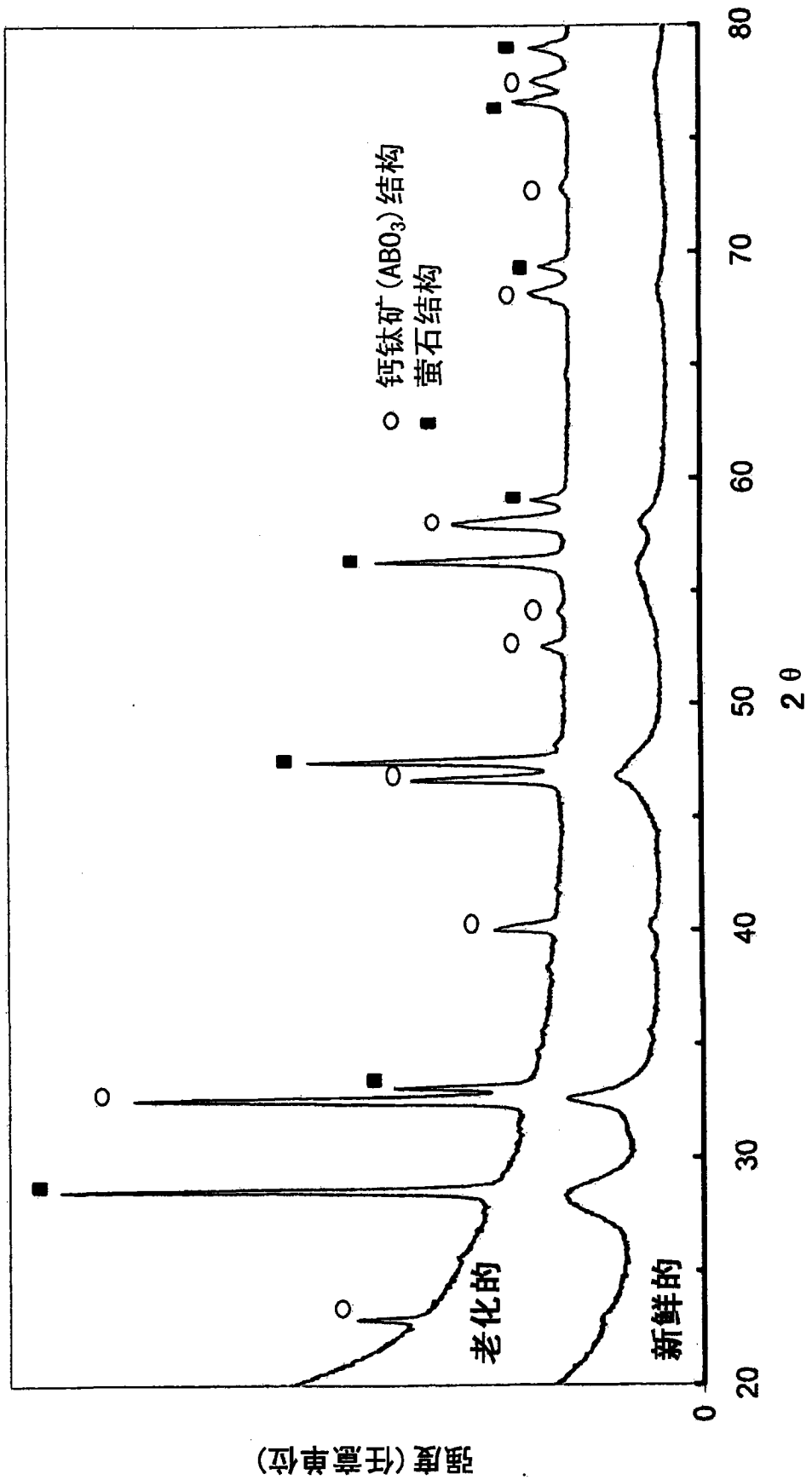


图 7

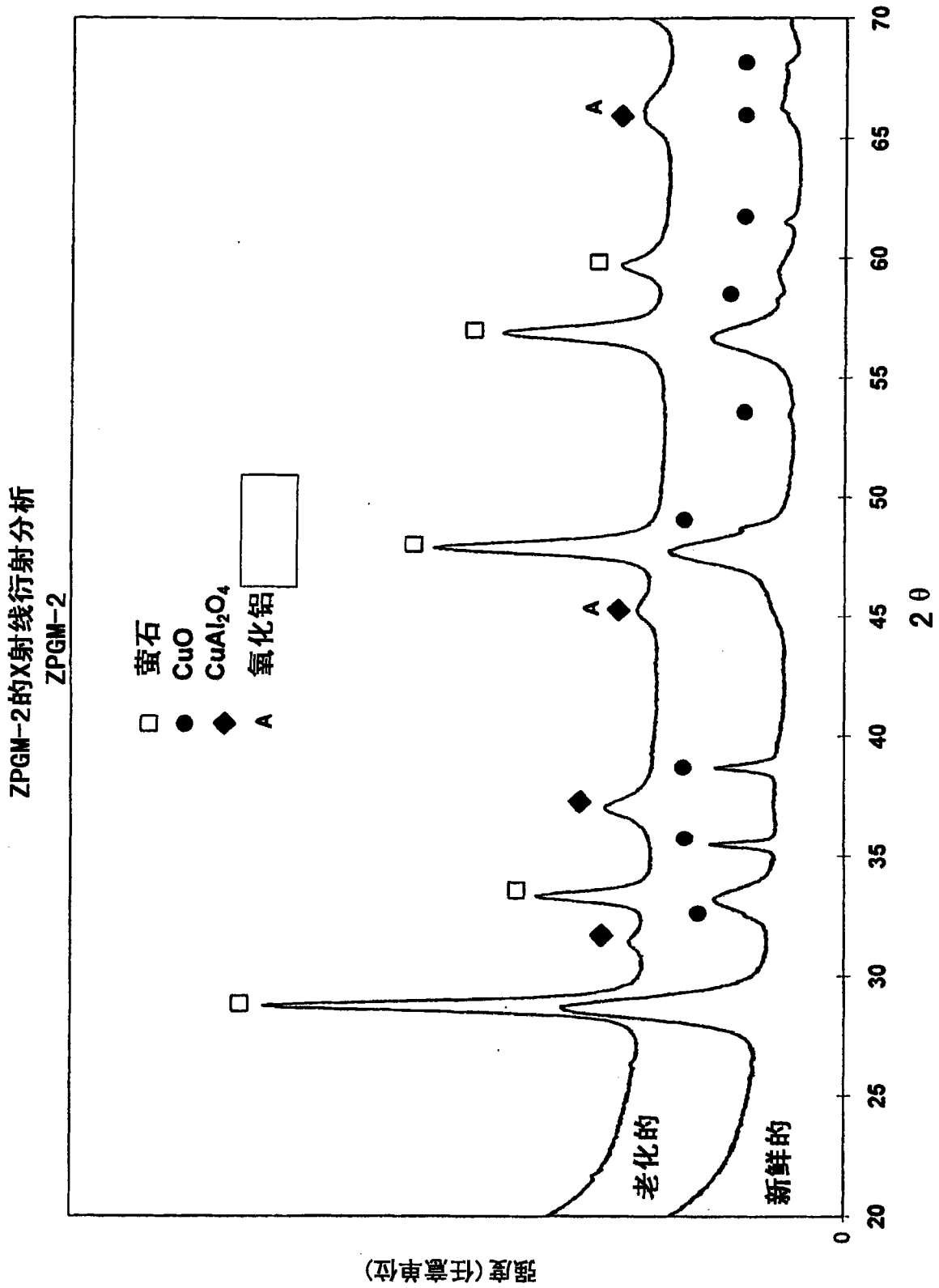


图 8

### ZPGM-3的X射线衍射分析 新鲜和老化的ZPGM-3

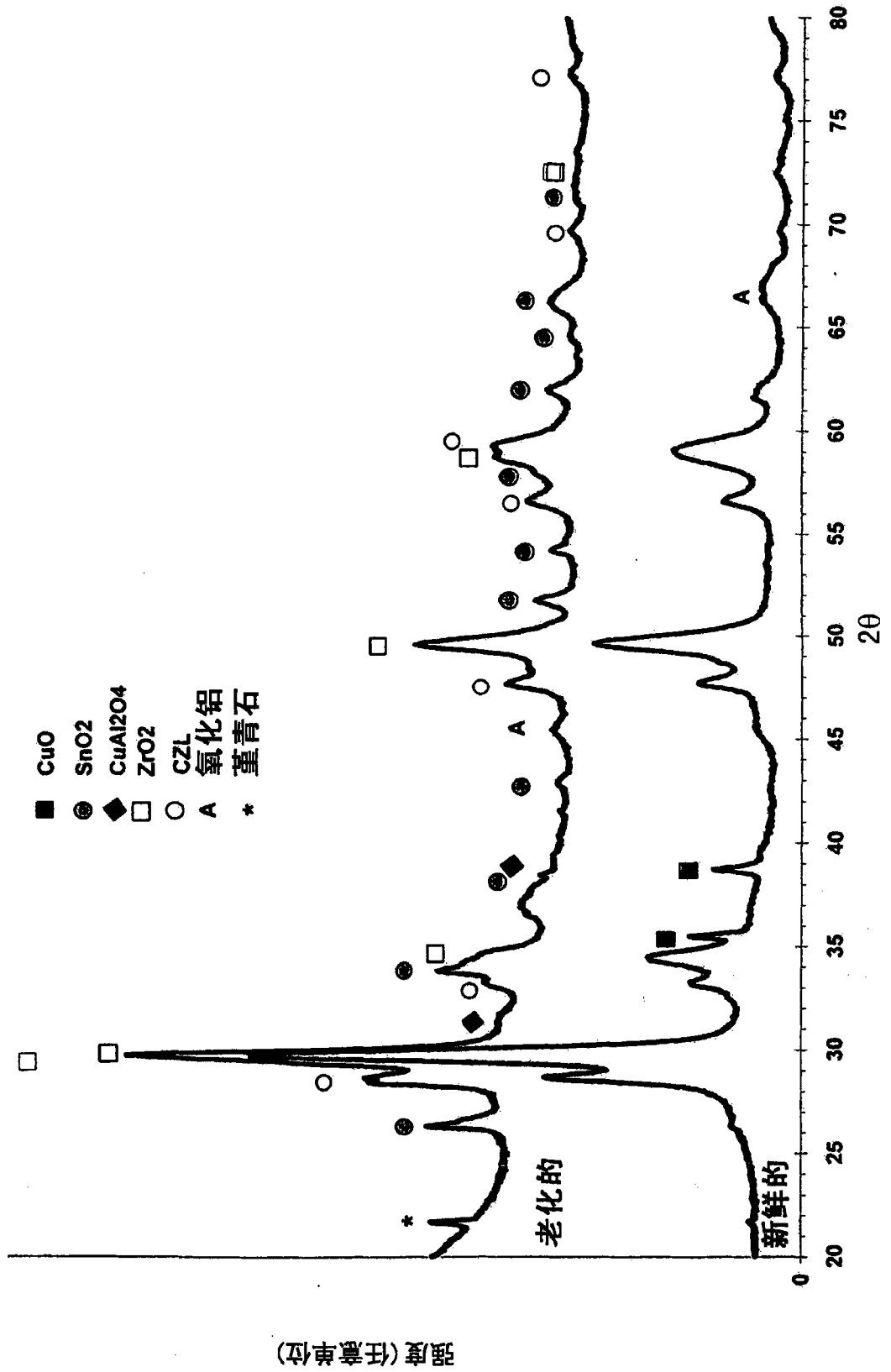


图 9

ZPGM-4的X射线衍射分析

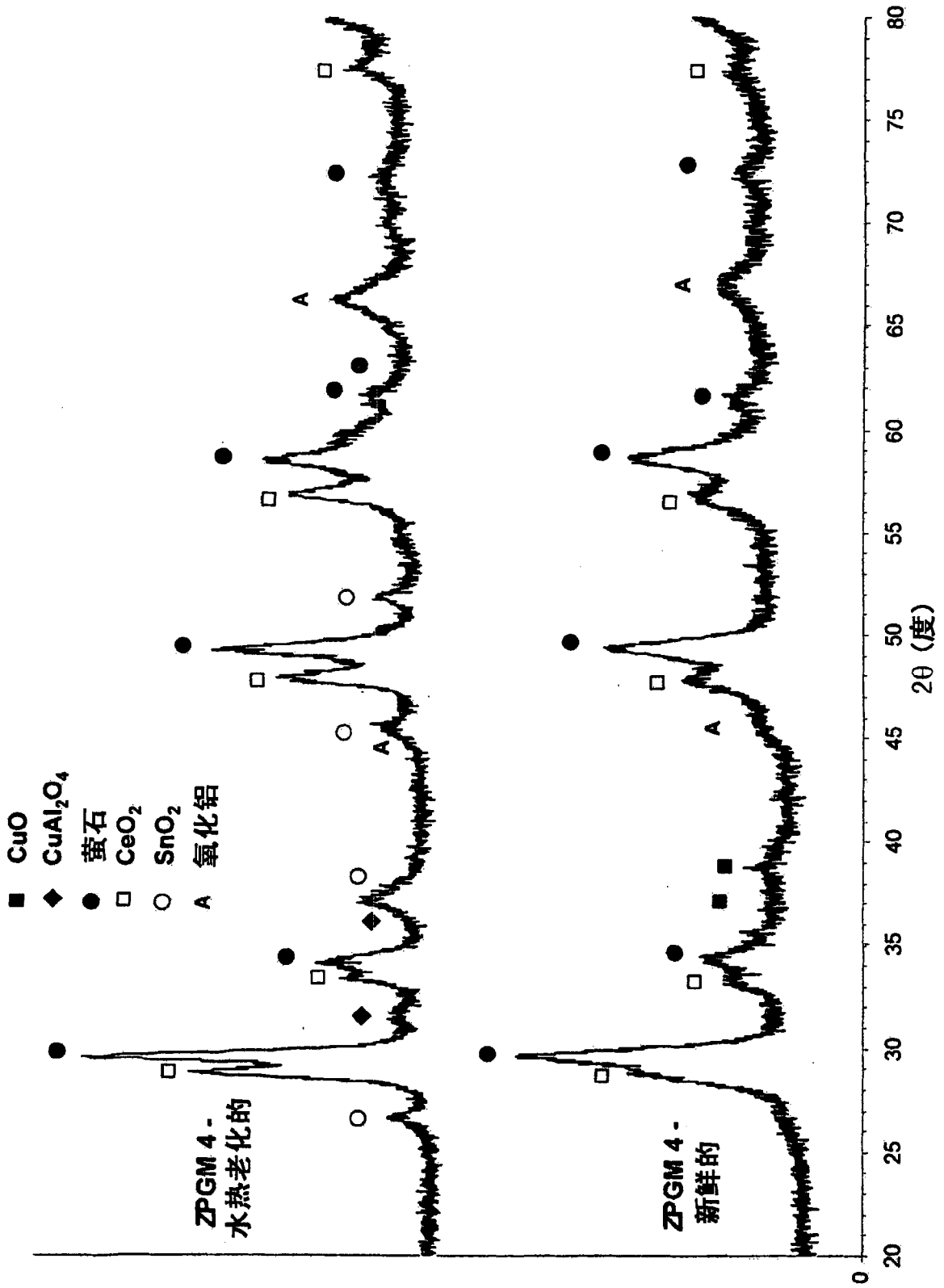


图 10

ZPGM-5的X射线衍射分析

ZPGM-5

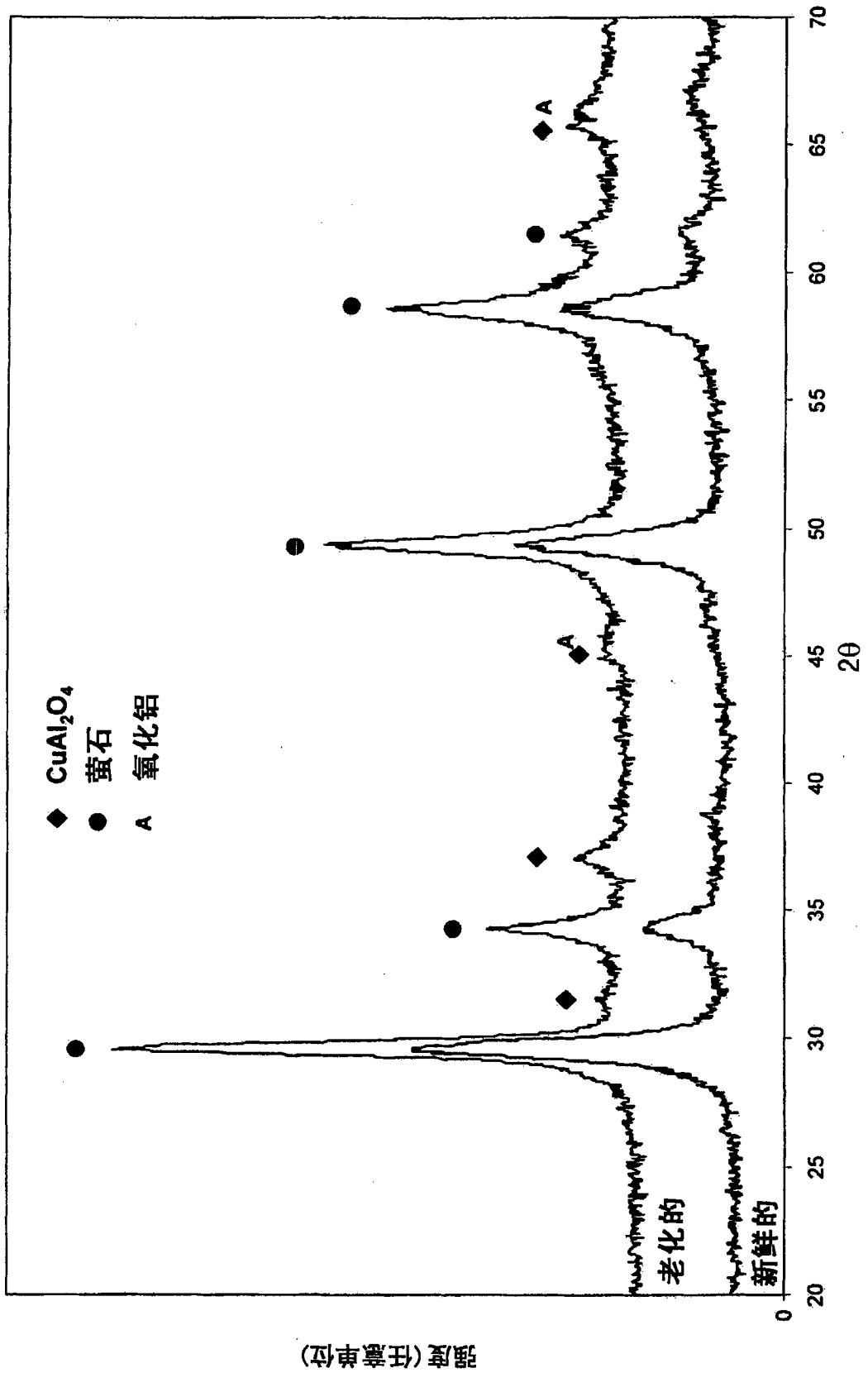


图 11

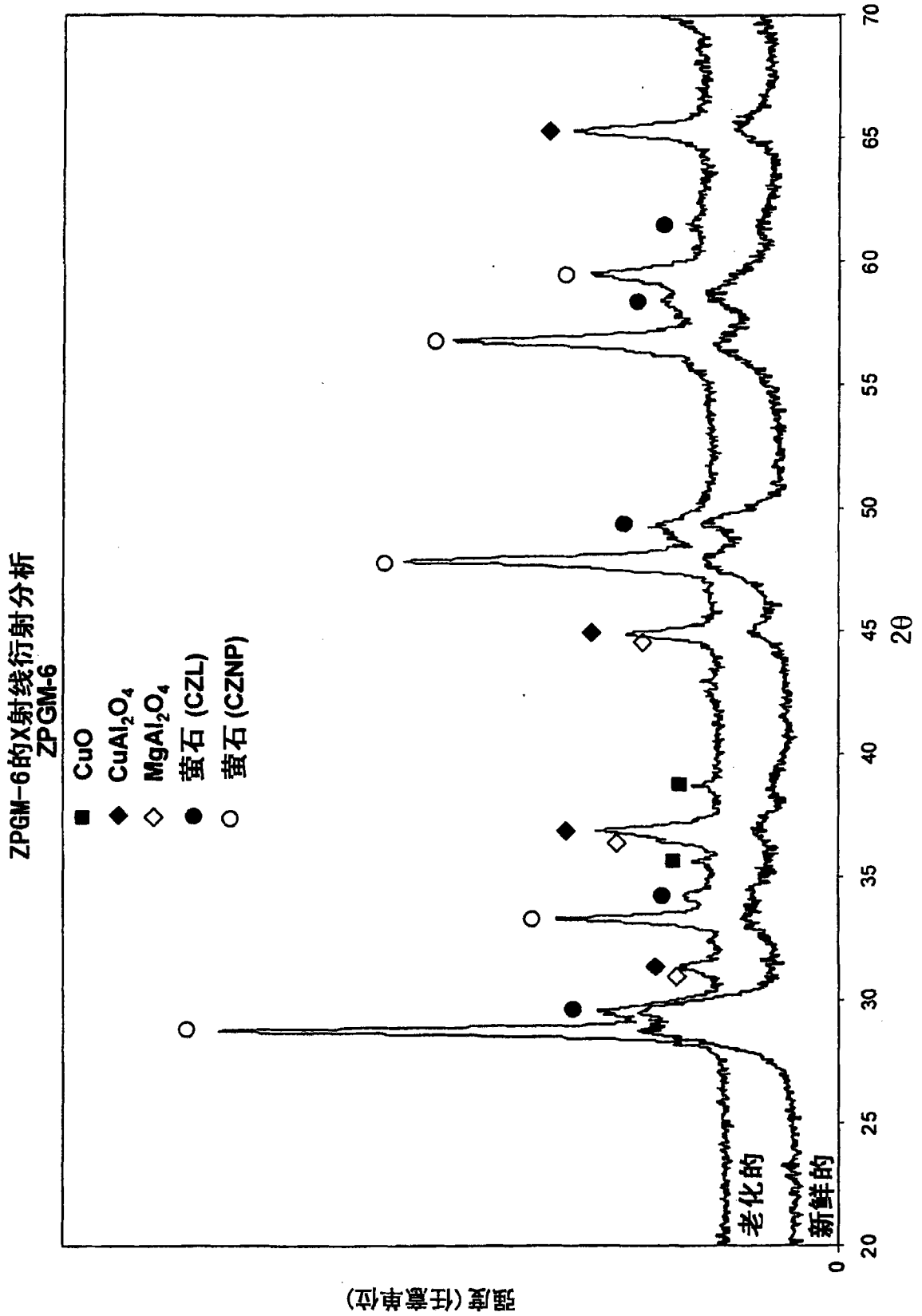


图 12

### 新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-1催化剂的扫描结果

ZPGM-1 扫描测试 (进口温度 = 600°C  
空气/燃料量距 = ±0.2 循环频率 = 1 Hz)

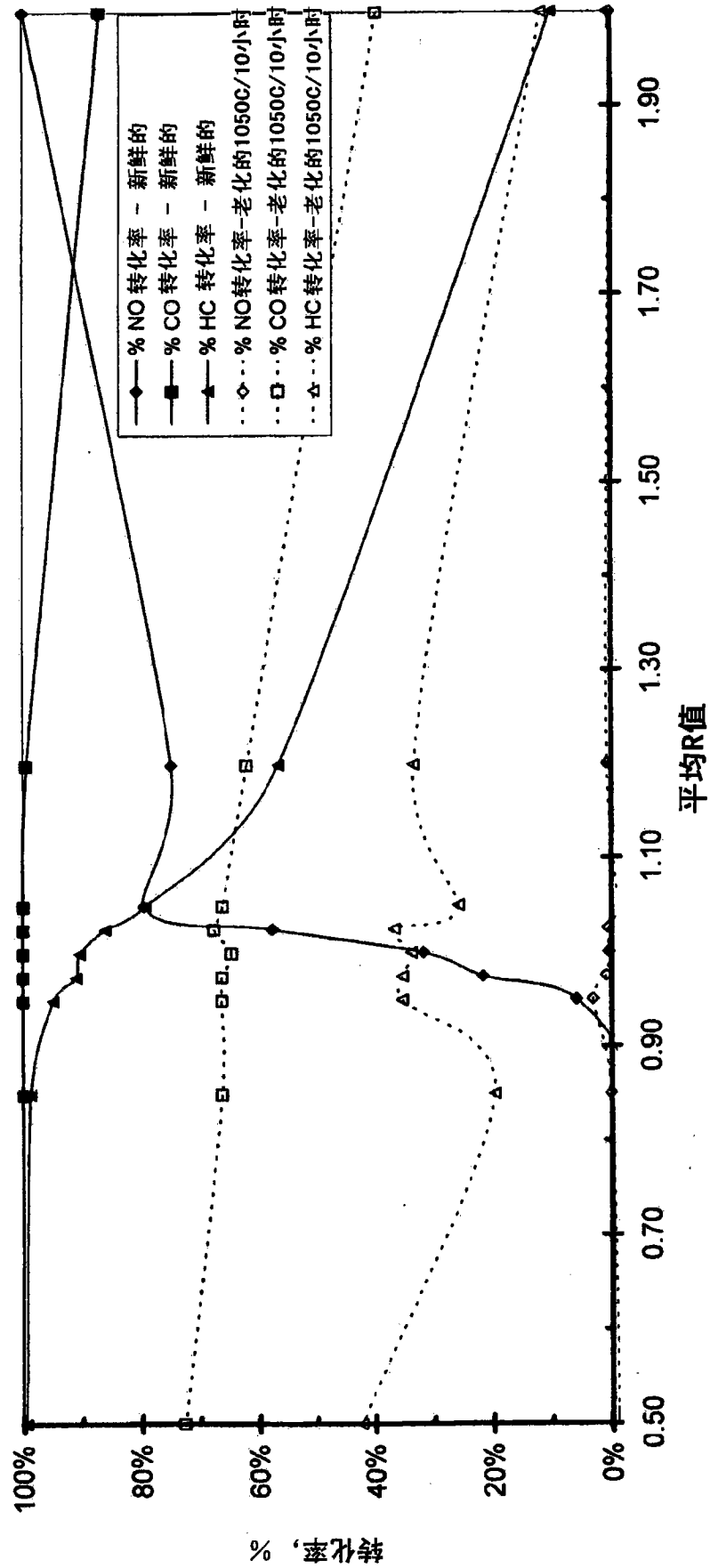


图 13

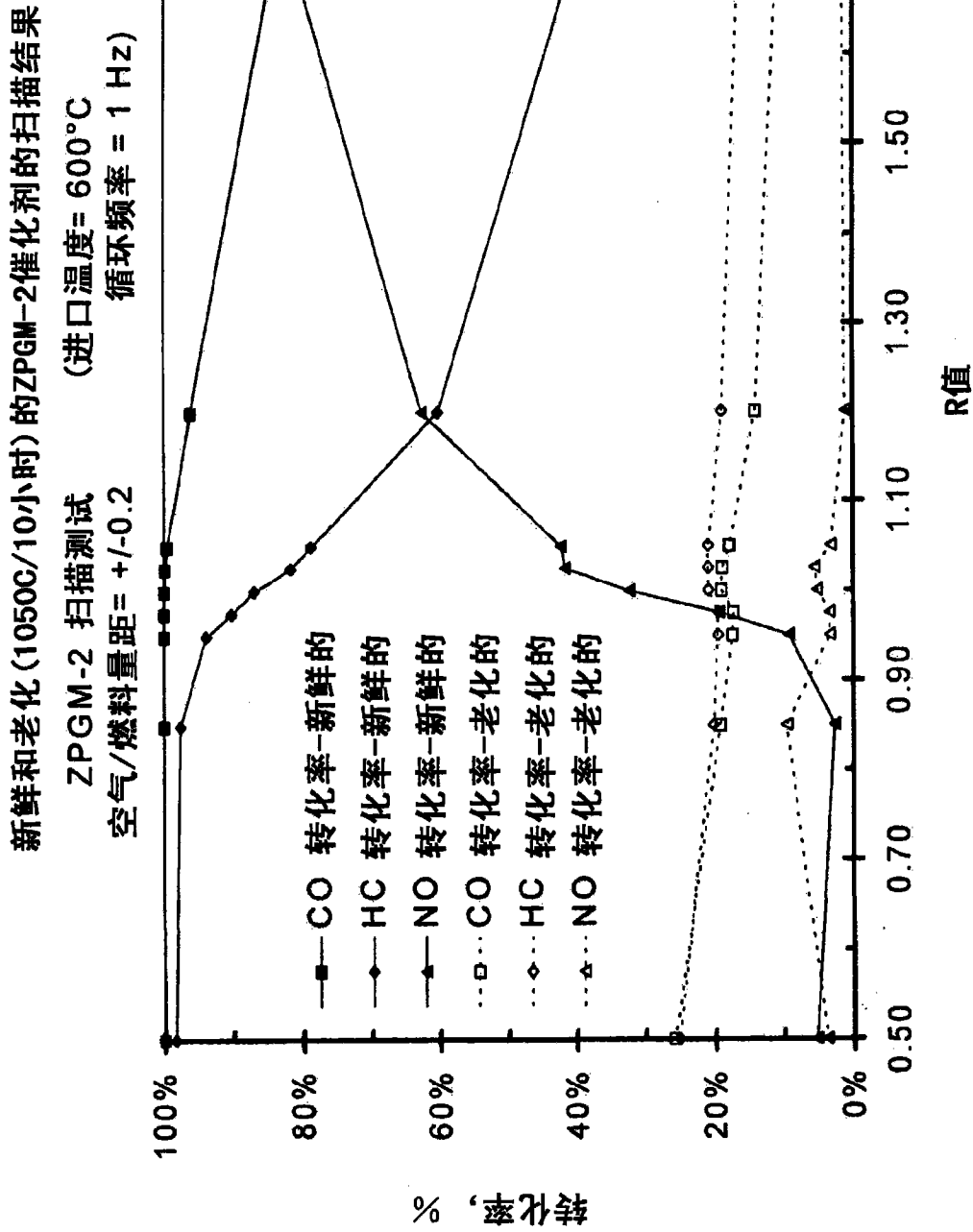


图 14

### 新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-3催化剂的扫描结果

ZPGM-3 扫描测试 (进口温度 = 600°C  
空气/燃料量距 = ±0.2  
循环频率 = 1 Hz)

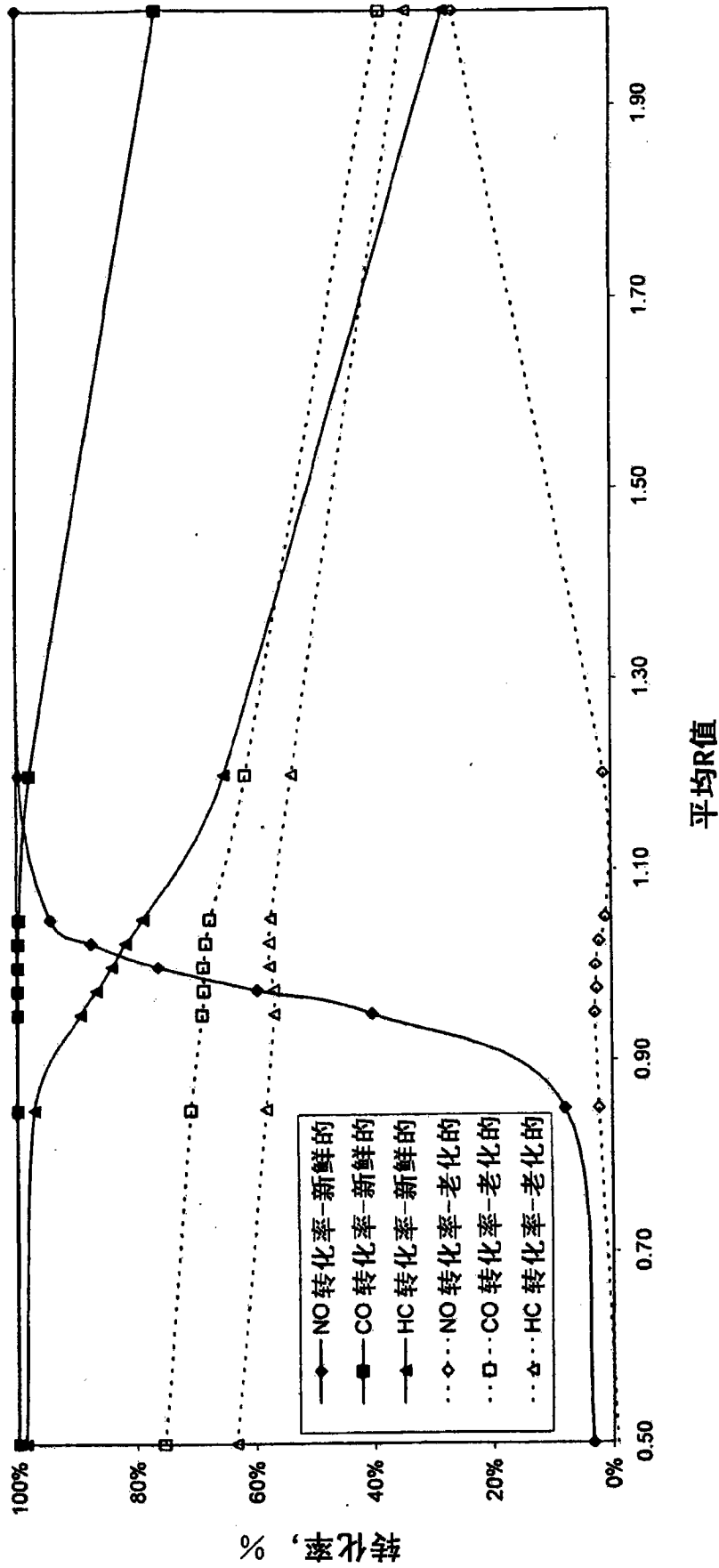


图 15

新鲜和老化 (1050C/10小时) 的ZPGM-4催化剂的扫描结果

扫描测试 (进口温度=600°C)

空气/燃料量距=±0.2 循环频率=1Hz

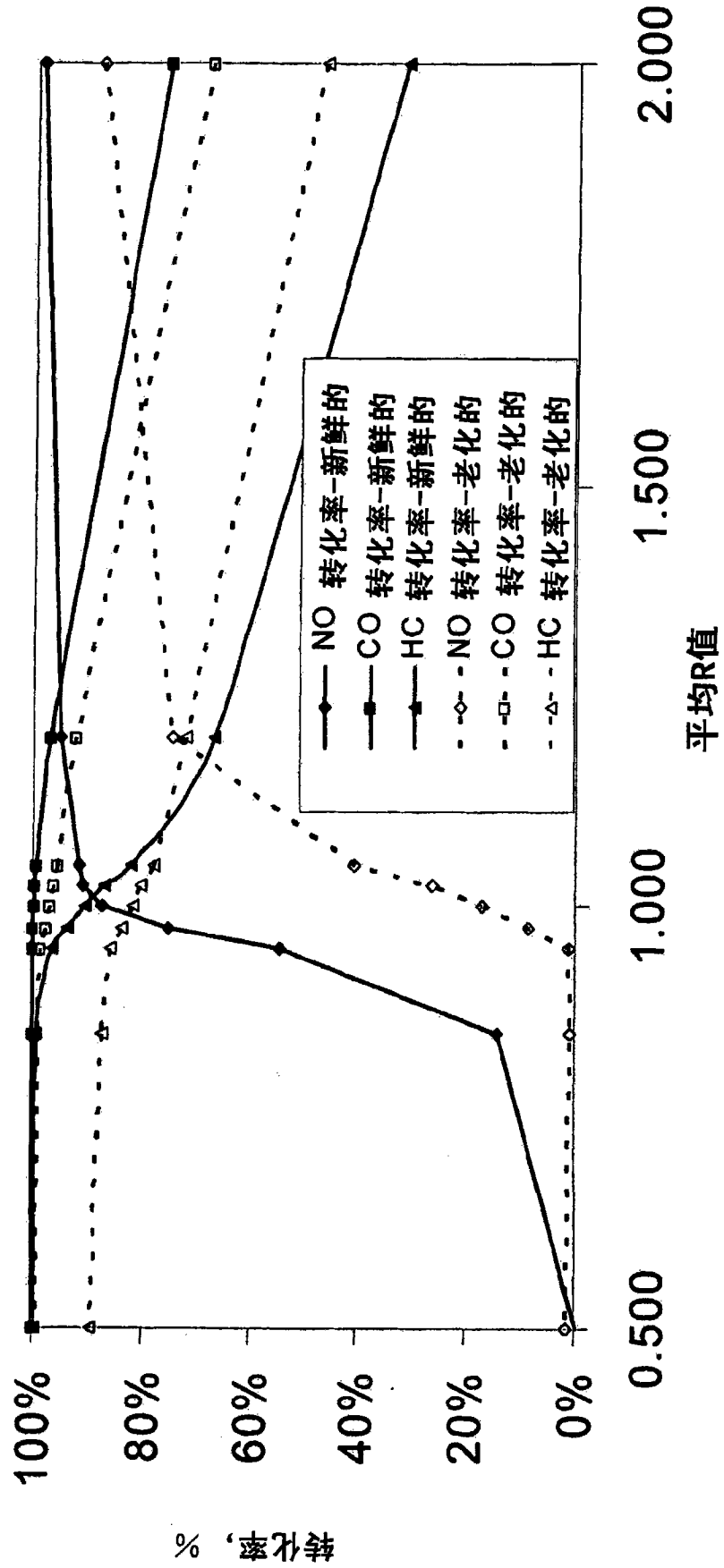


图 16

新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-5催化剂的扫描结果  
ZPGM-5 扫描测试(进口温度=600°C)  
空气/燃料量距=±0.2 循环频率=1Hz

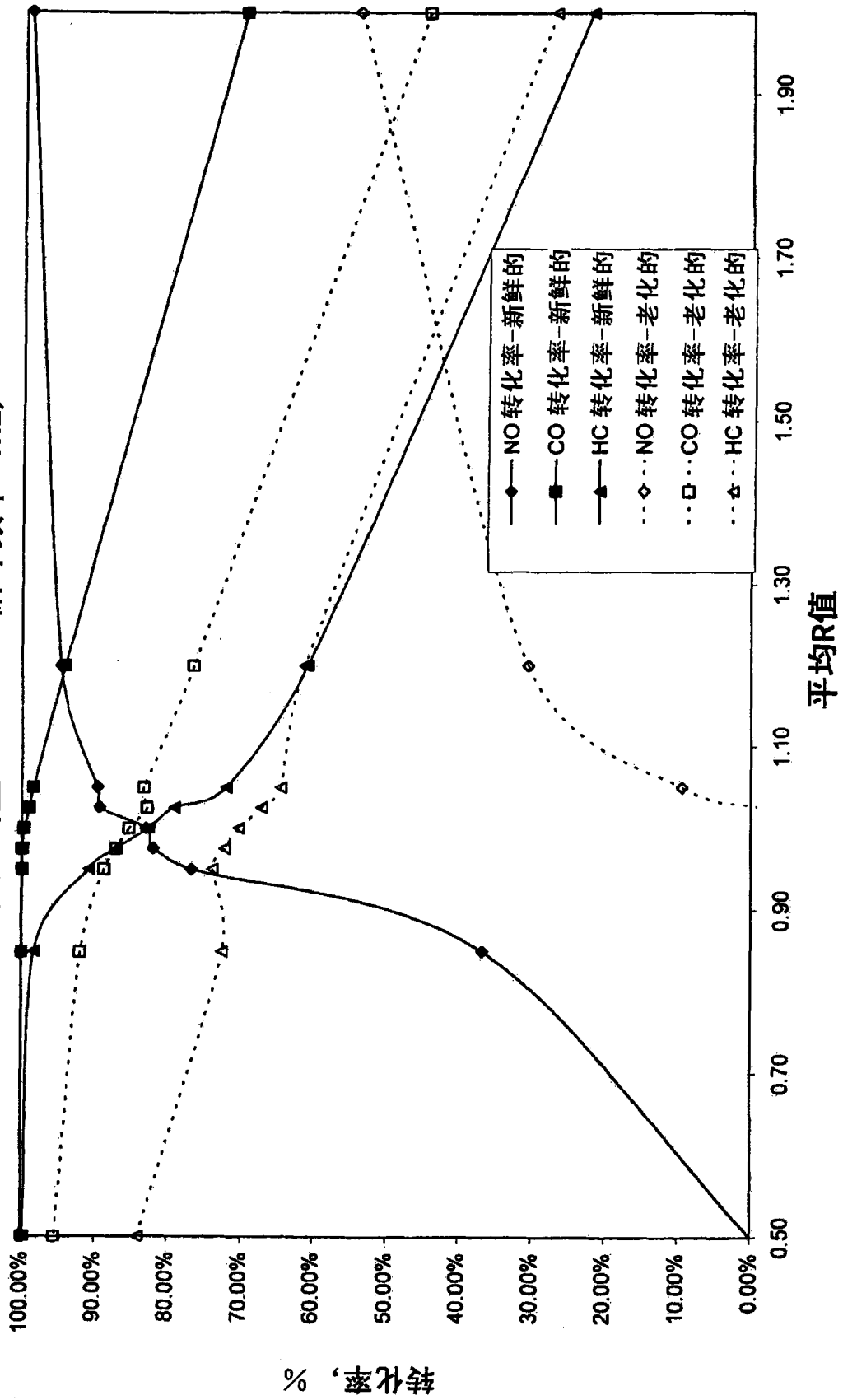


图 17

新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-6催化剂的扫描结果

ZPGM-6 扫描测试(进口温度=600°C)

空气/燃料量距=±0.2 循环频率=1Hz

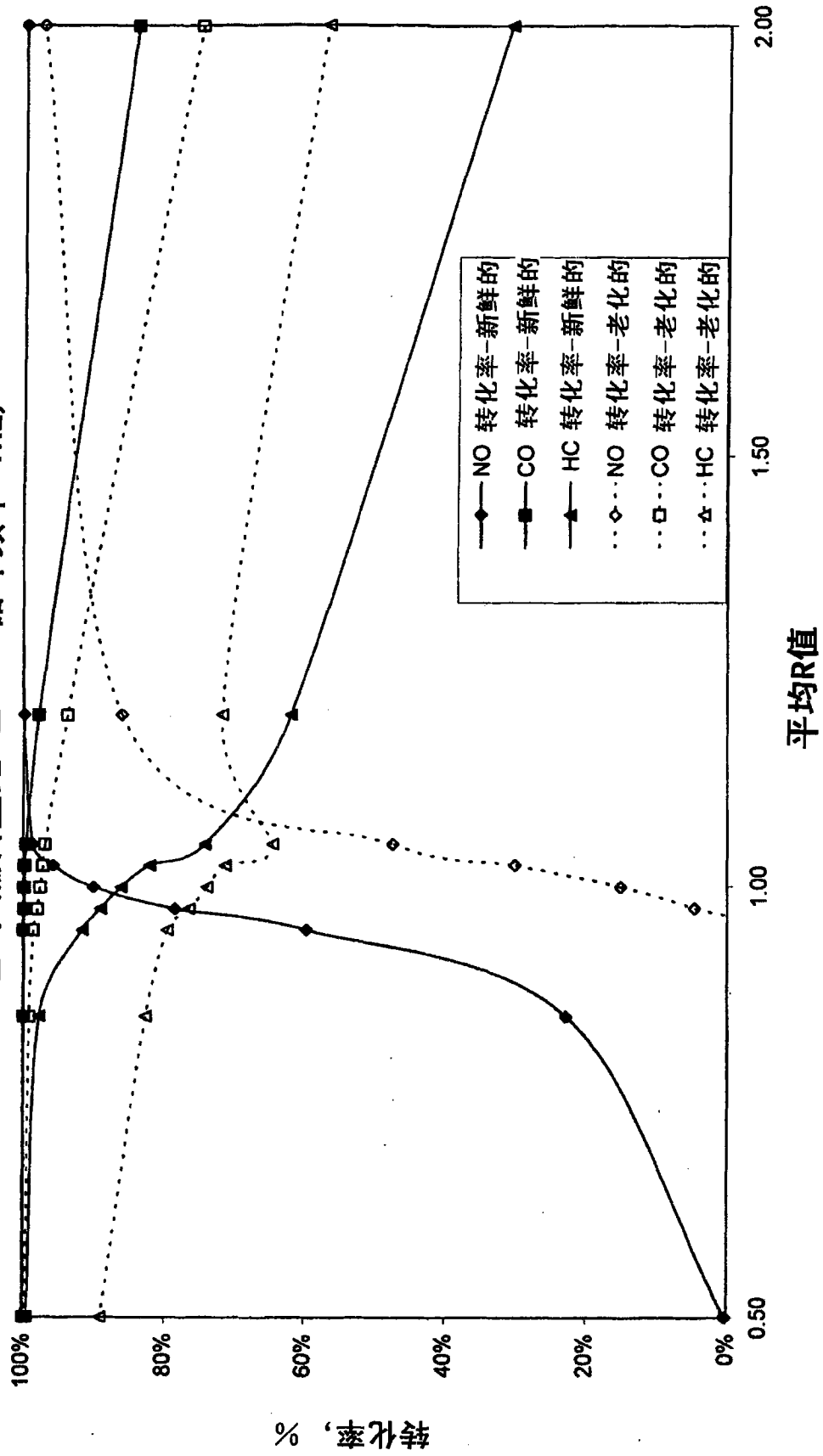


图 18

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) D型催化剂:  
16% Cu/Ce<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.6</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>的点火测试结果

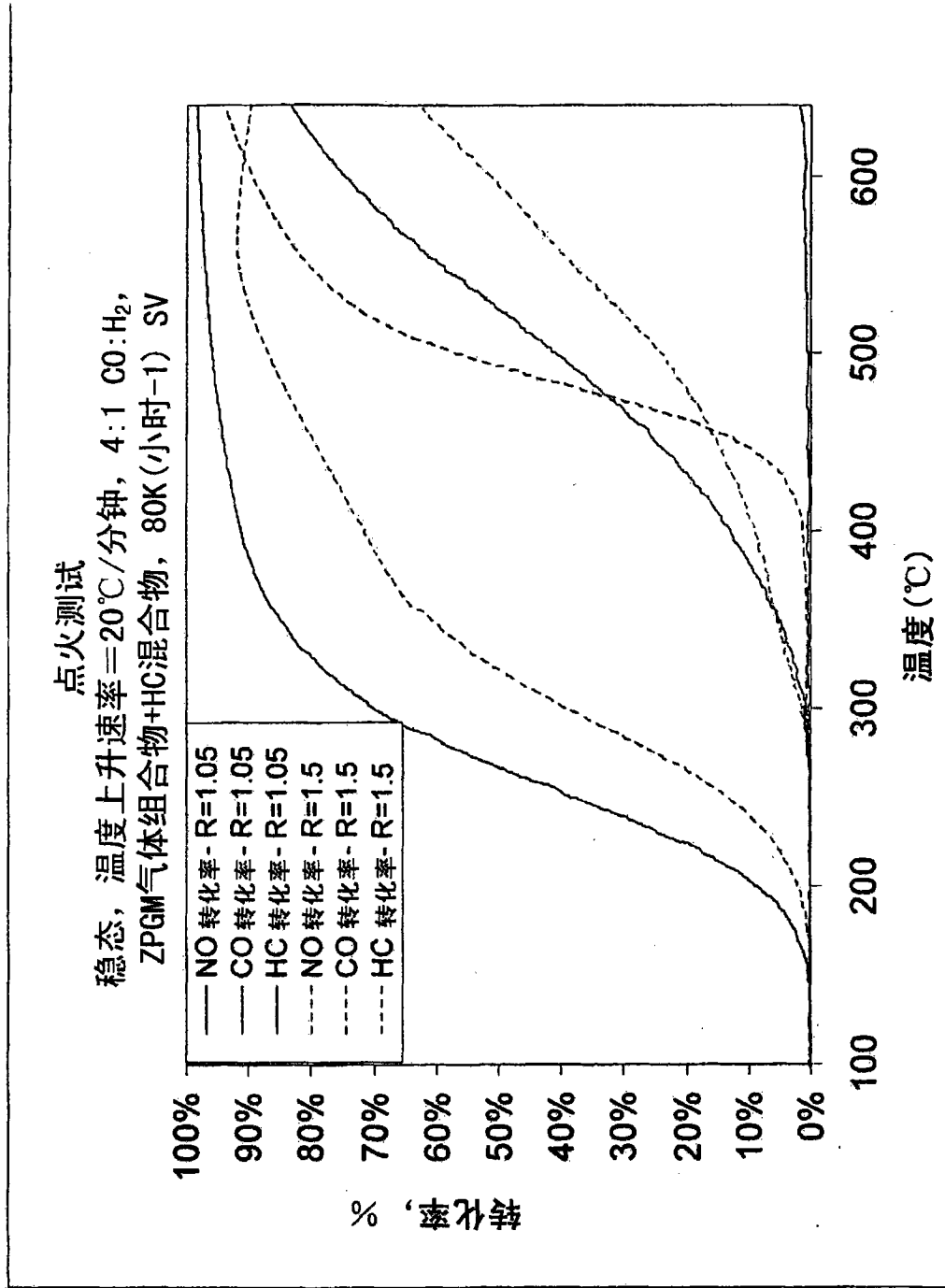


图 19

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) D/H型催化剂:  
12% Cu/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>的点火测试结果

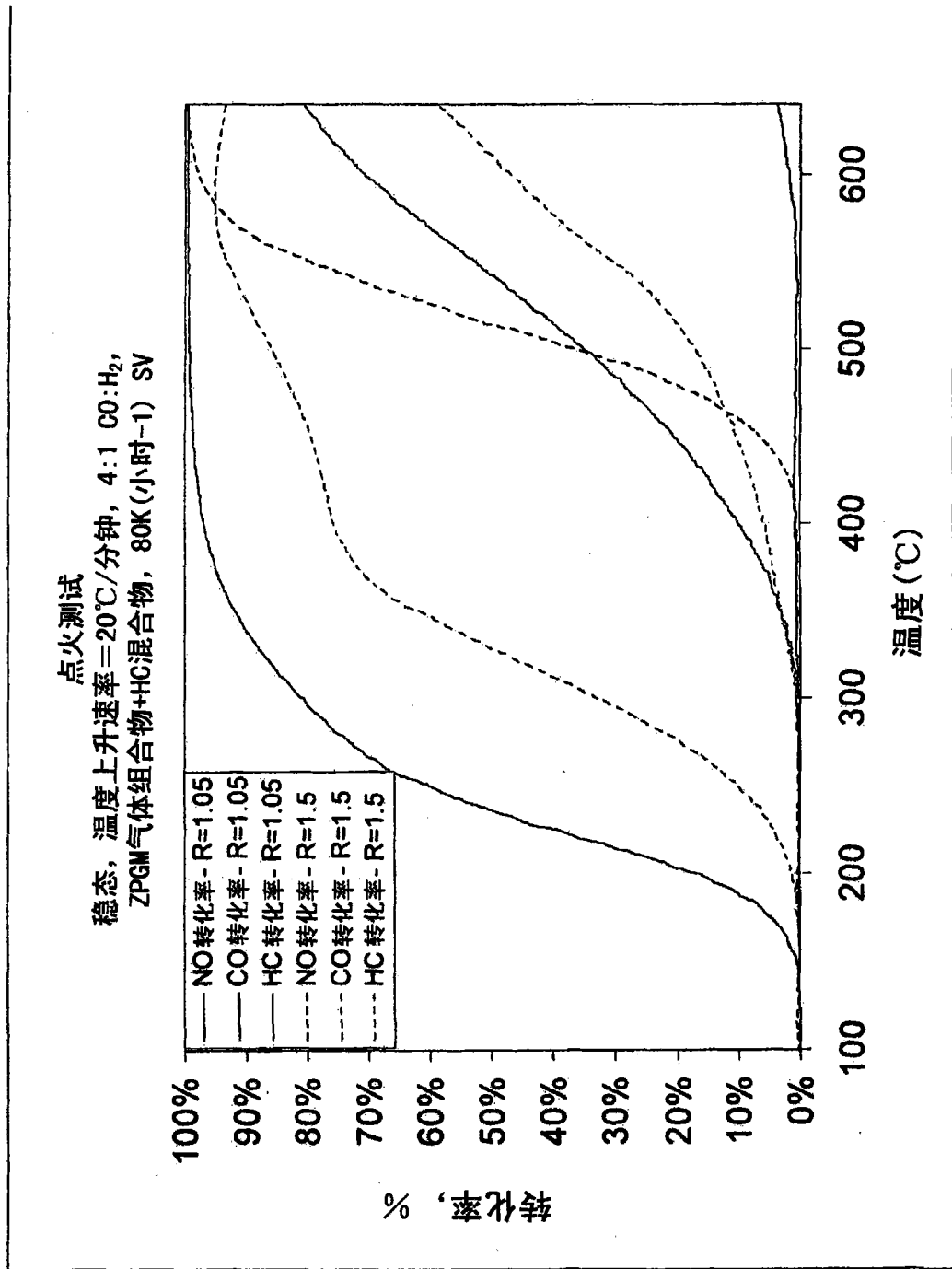


图 20

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) D/H型催化剂:  
10% Cu+12%Ce/La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的点火测试结果

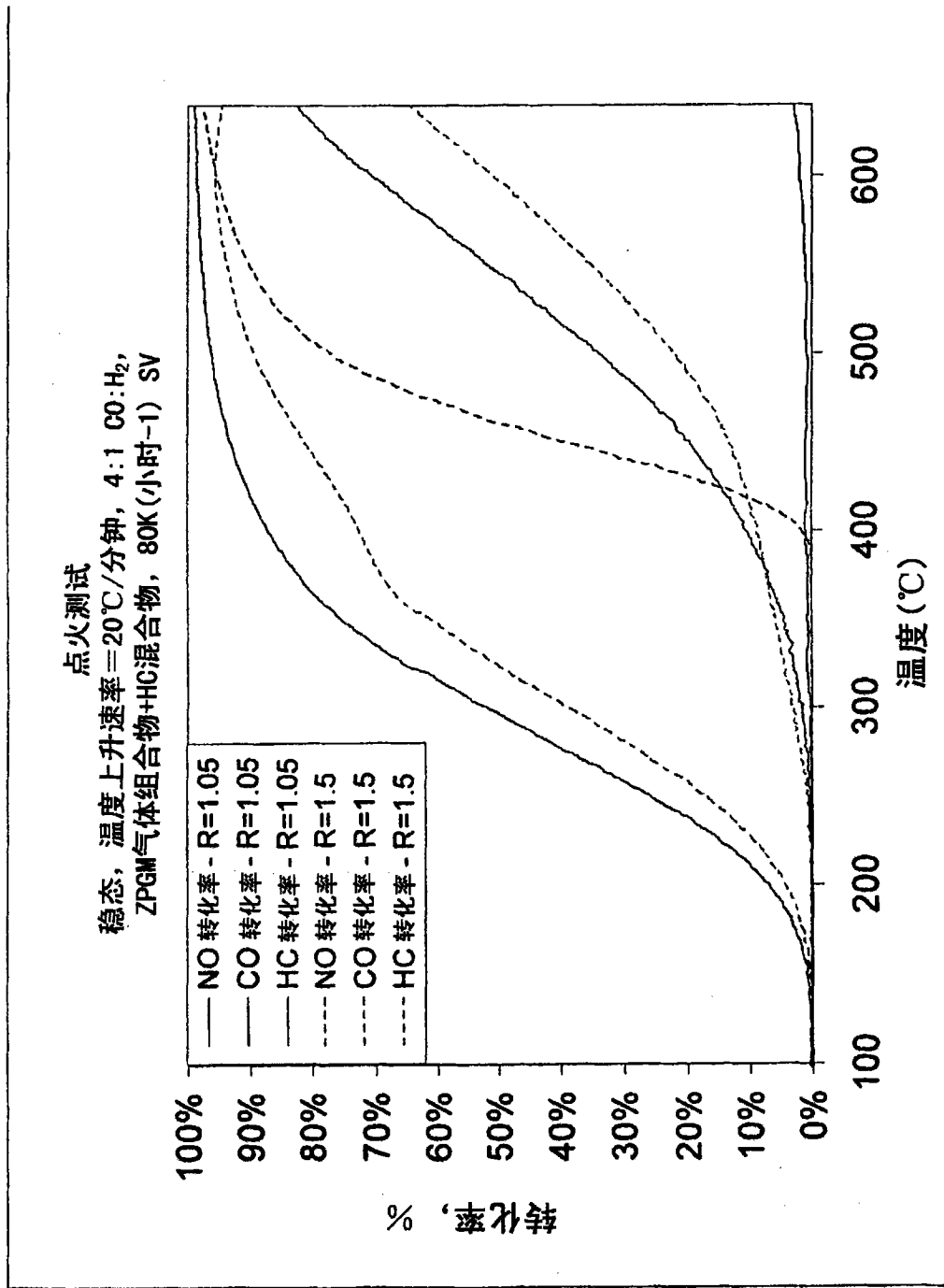


图 21

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) F型催化剂:  
CuLa<sub>0.04</sub>Al<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub>的点火测试结果

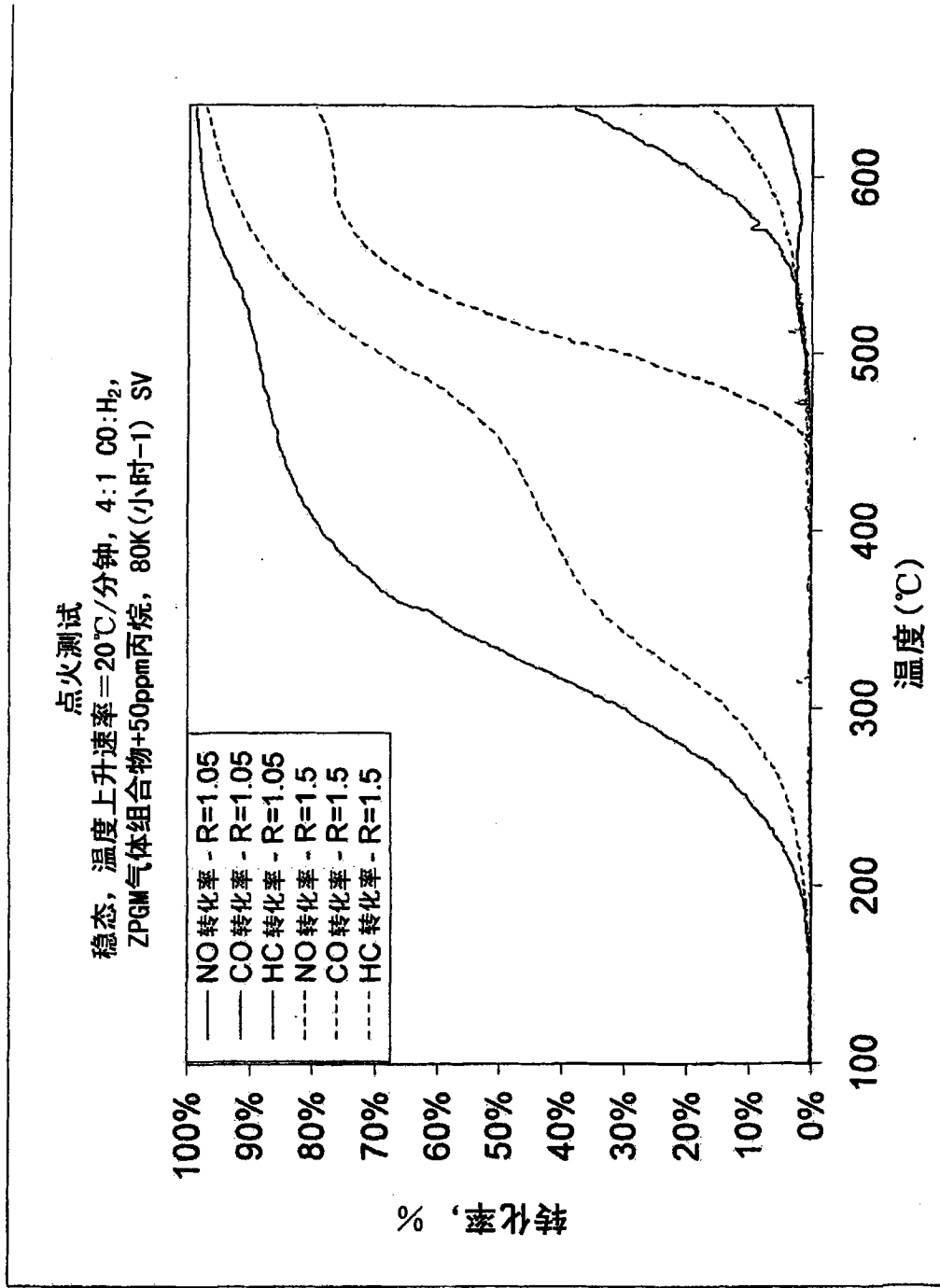


图 22

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) F型催化剂:  
 $Cu_{0.5}Fe_{0.5}La_{0.04}Al_{1.96}O_4$ 的点火测试结果

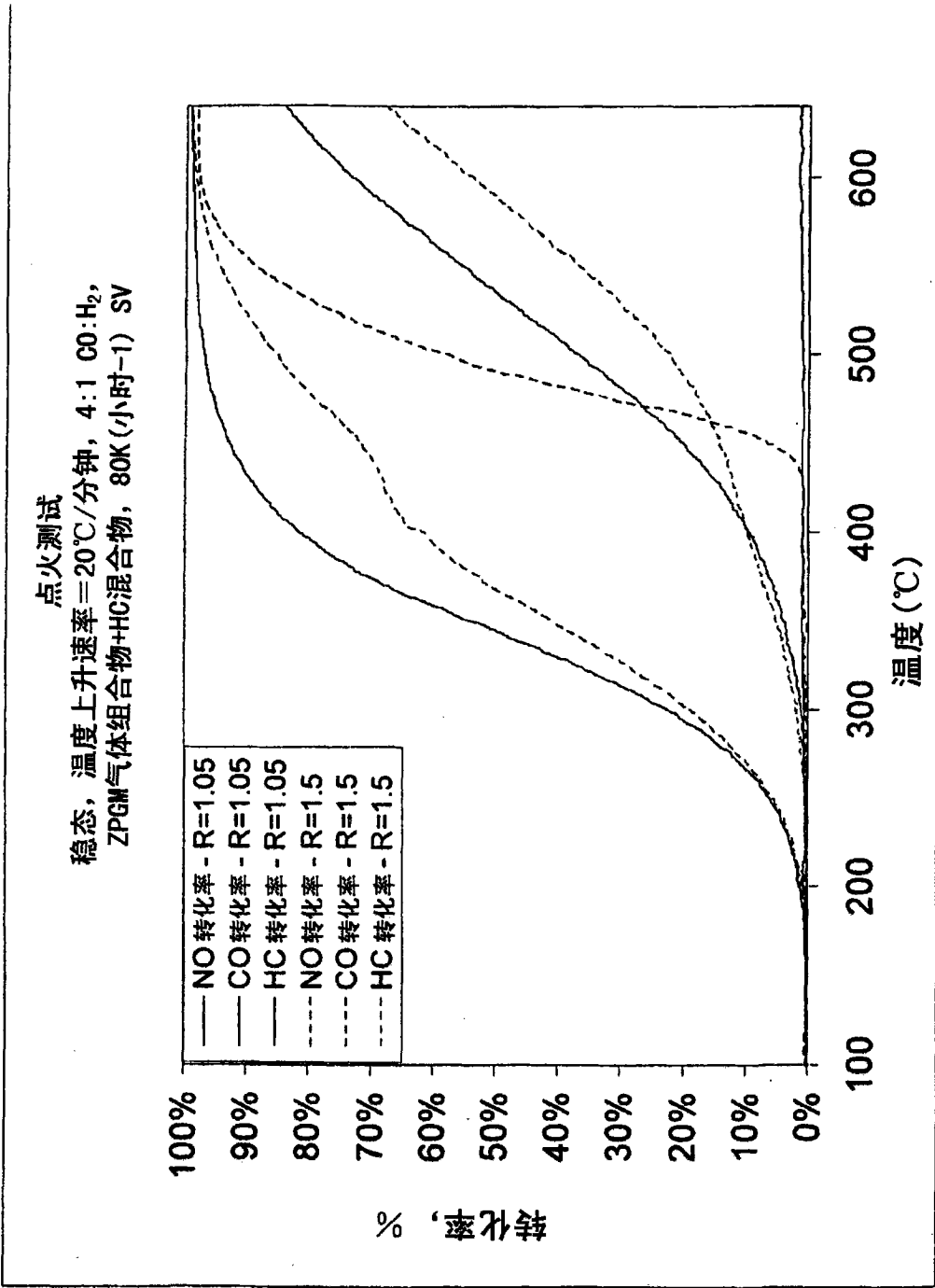


图 23

### 在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) F型催化剂: CuLa<sub>0.04</sub>La<sub>1.47</sub>Mn<sub>0.49</sub>O<sub>4</sub>的点火测试结果

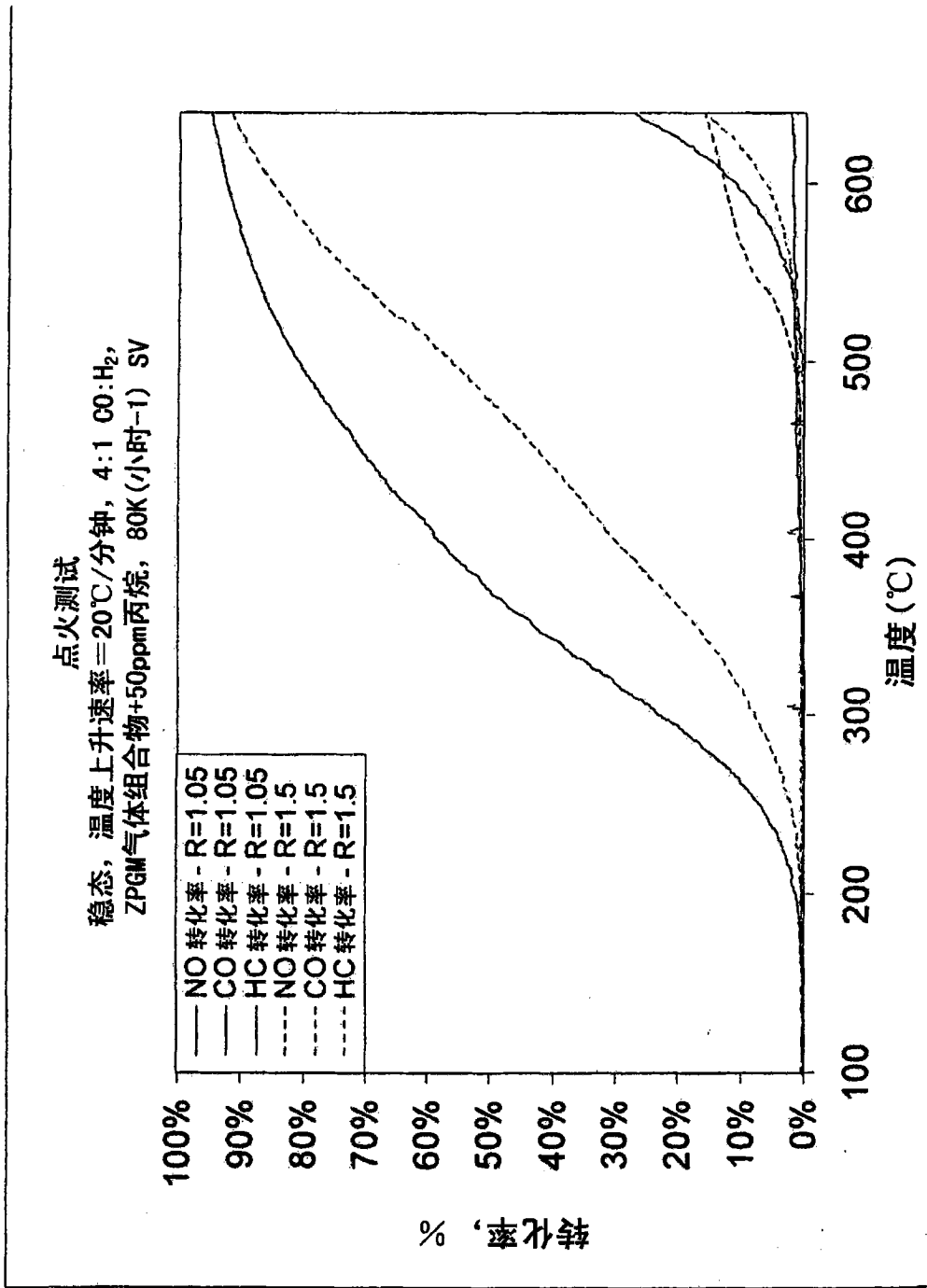


图 24

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) G型催化剂:  
10% Ag/Cu<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>La<sub>0.04</sub>Al<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub>的点火测试结果

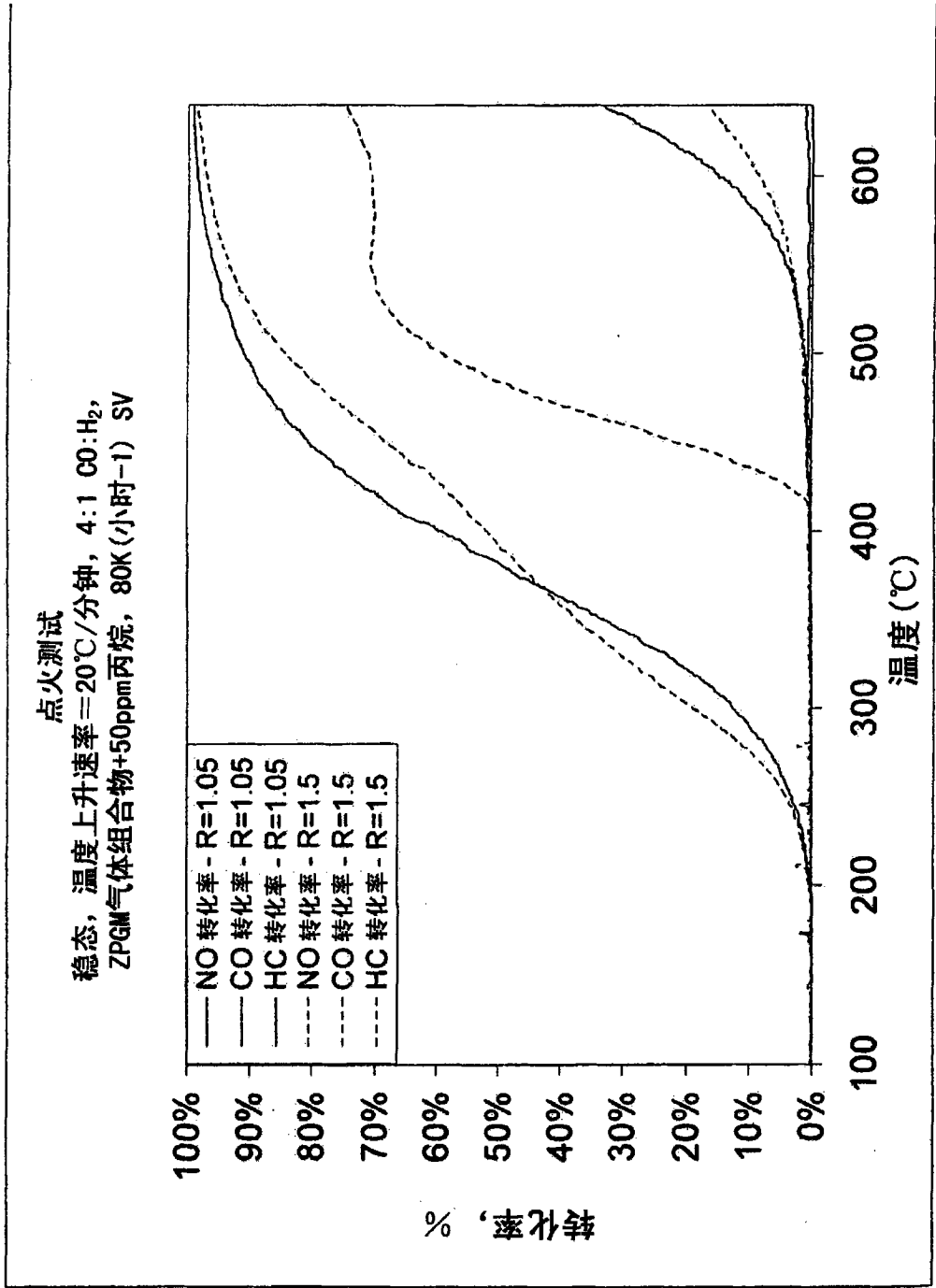


图 25

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) G型催化剂:  
10% Cu/CuLa<sub>0.04</sub>Al<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub>的点火测试结果

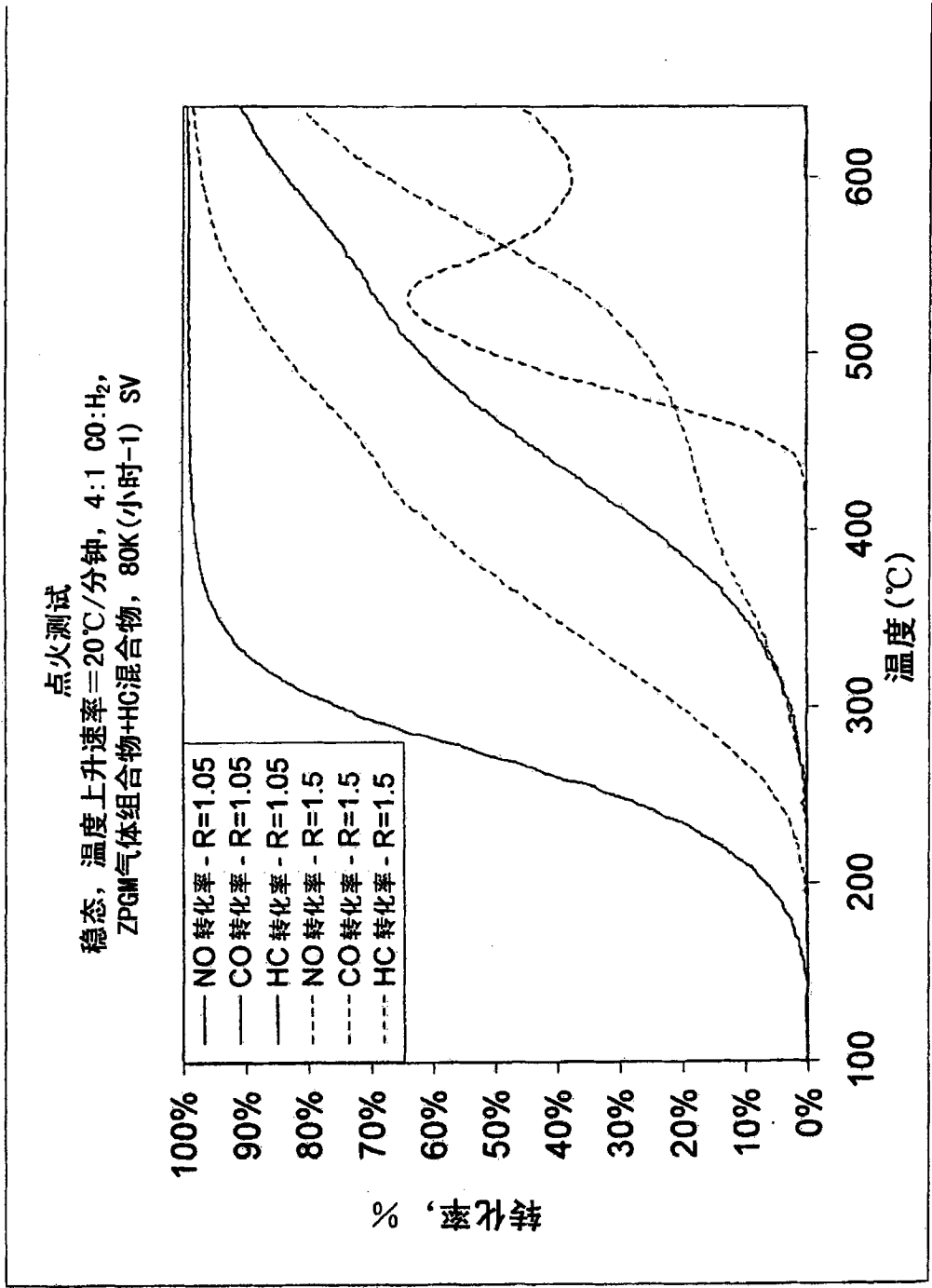


图 26

### 在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) G/D型催化剂: 20% CuO/MgLa<sub>0.04</sub>Al<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub>的点火测试结果

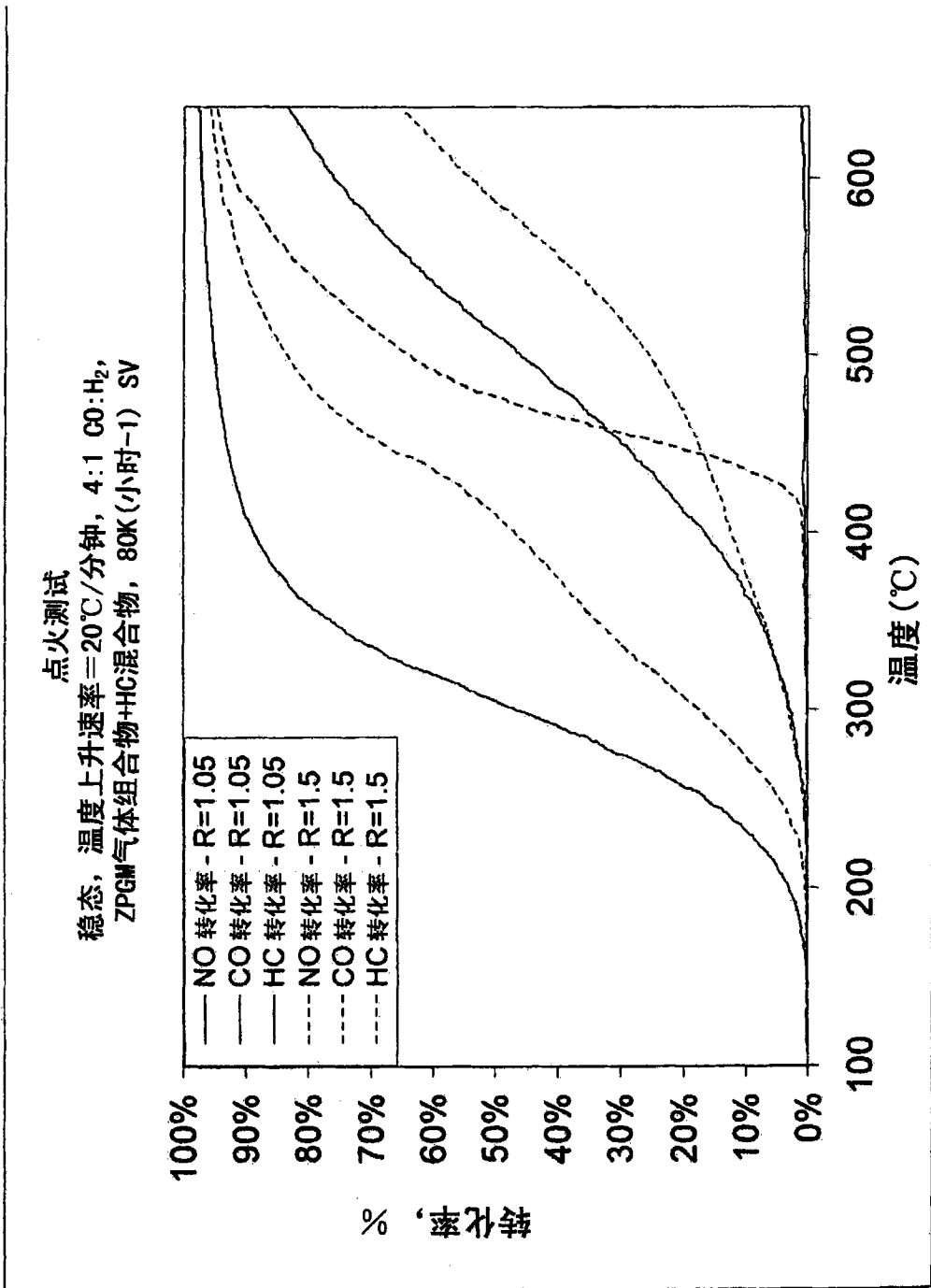


图 27

**在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) G/D型催化剂:  
10% Cu+ 12% Ce /MgLa<sub>0.04</sub>Al<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub>的点火测试结果**

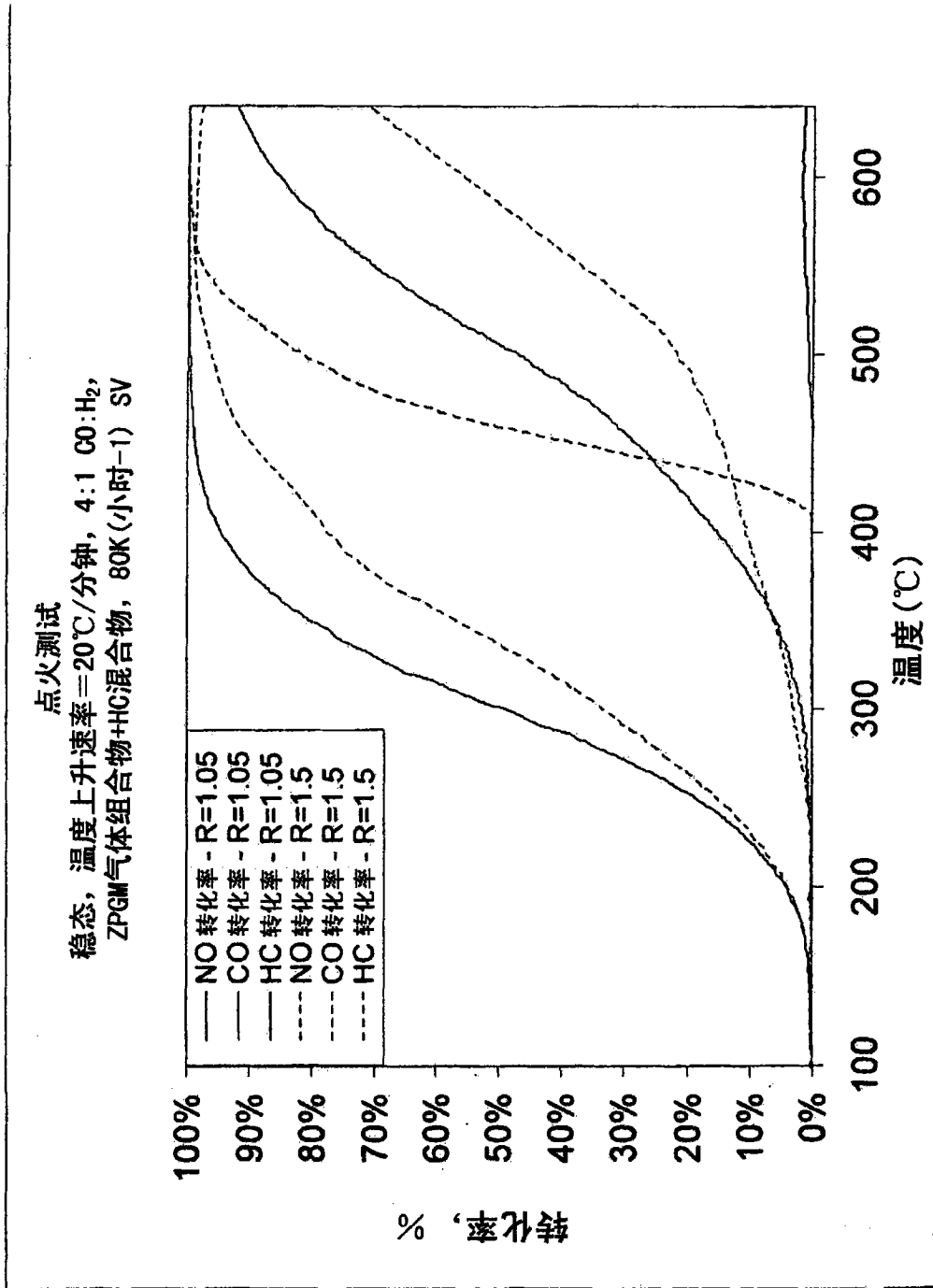


图 28

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) D型催化剂:  
12% CuO /Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>+MgLa<sub>0.04</sub>Al<sub>1.96</sub>O<sub>4</sub>(40:60)的点火测试结果

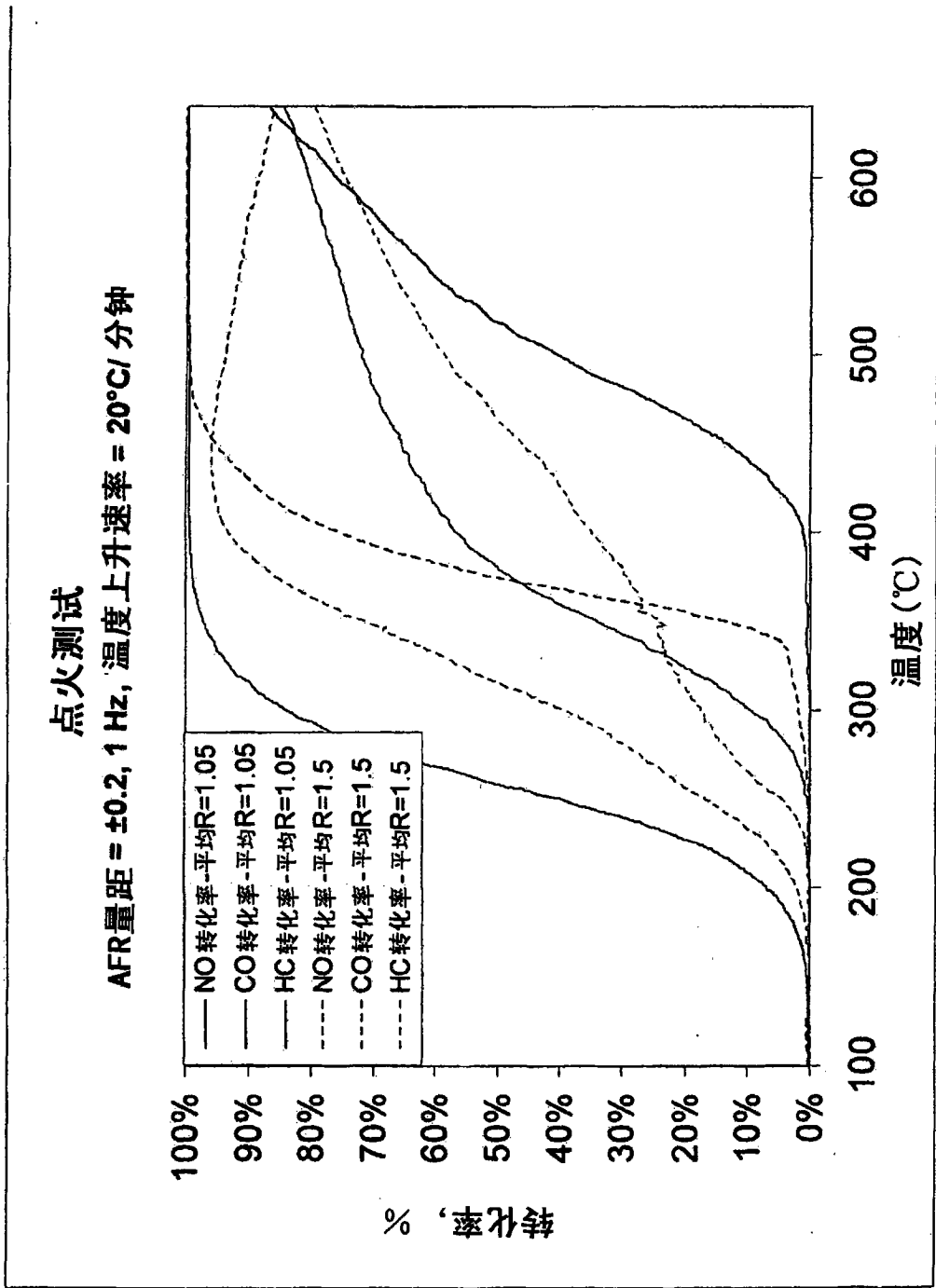


图 29

在R=1.05时新鲜的I型(分散在沸石上的铜)催化剂:  
5% Cu + 8% Ga / ZSM-5的点火测试结果

点火测试

AFR量距= ±0.2, 1 Hz, 温度上升速率=20°C/分钟

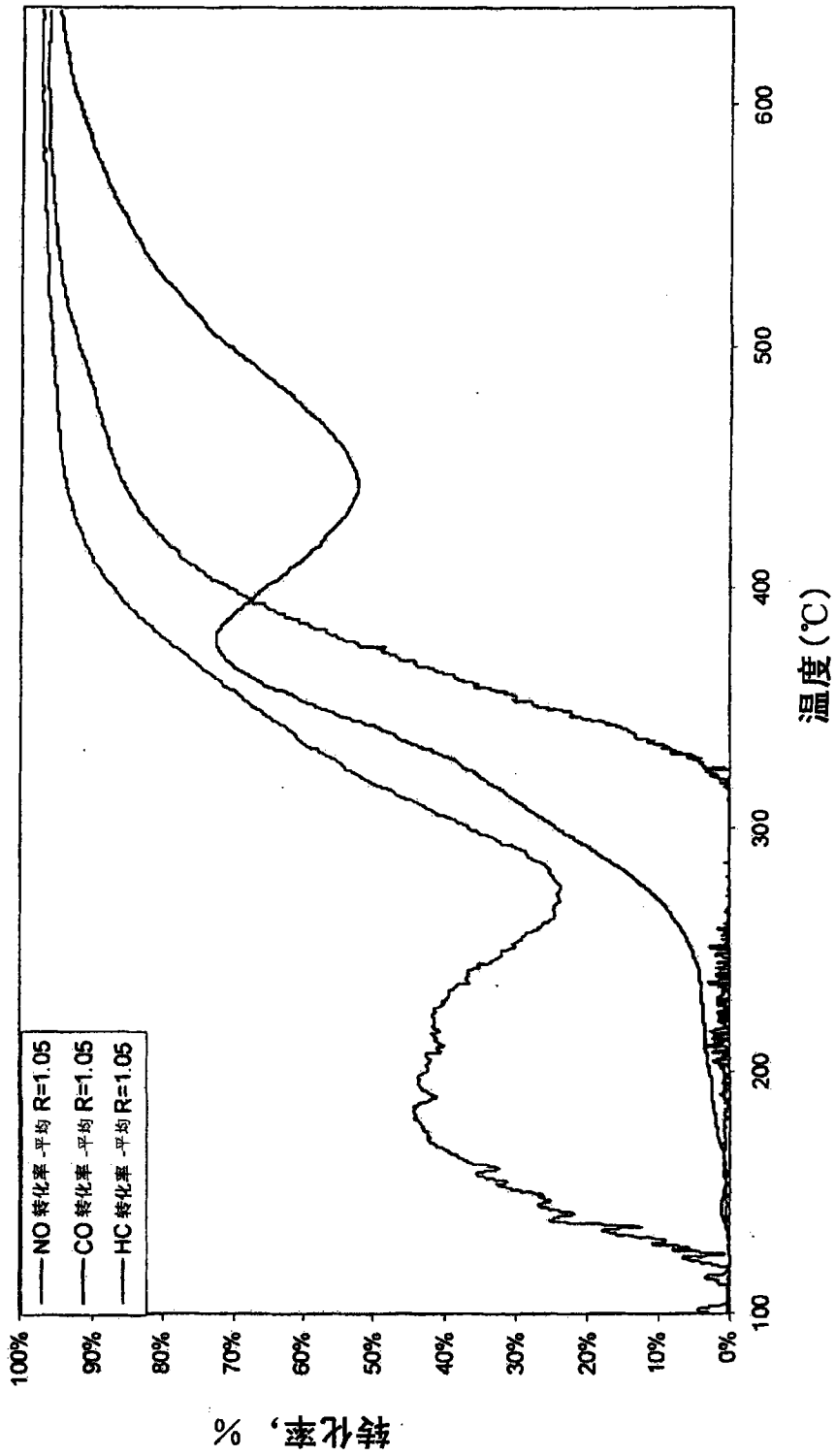


图 30

在R=1.05和R=1.5时老化的(800C/16小时) 结构类型3的催化剂:  
修补基面涂层: La-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>; 60:40; 100克/升和外涂层:  
在Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.3</sub>Nd<sub>0.05</sub>Pr<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>上的12%Cu: 150克/升的点火测试结果

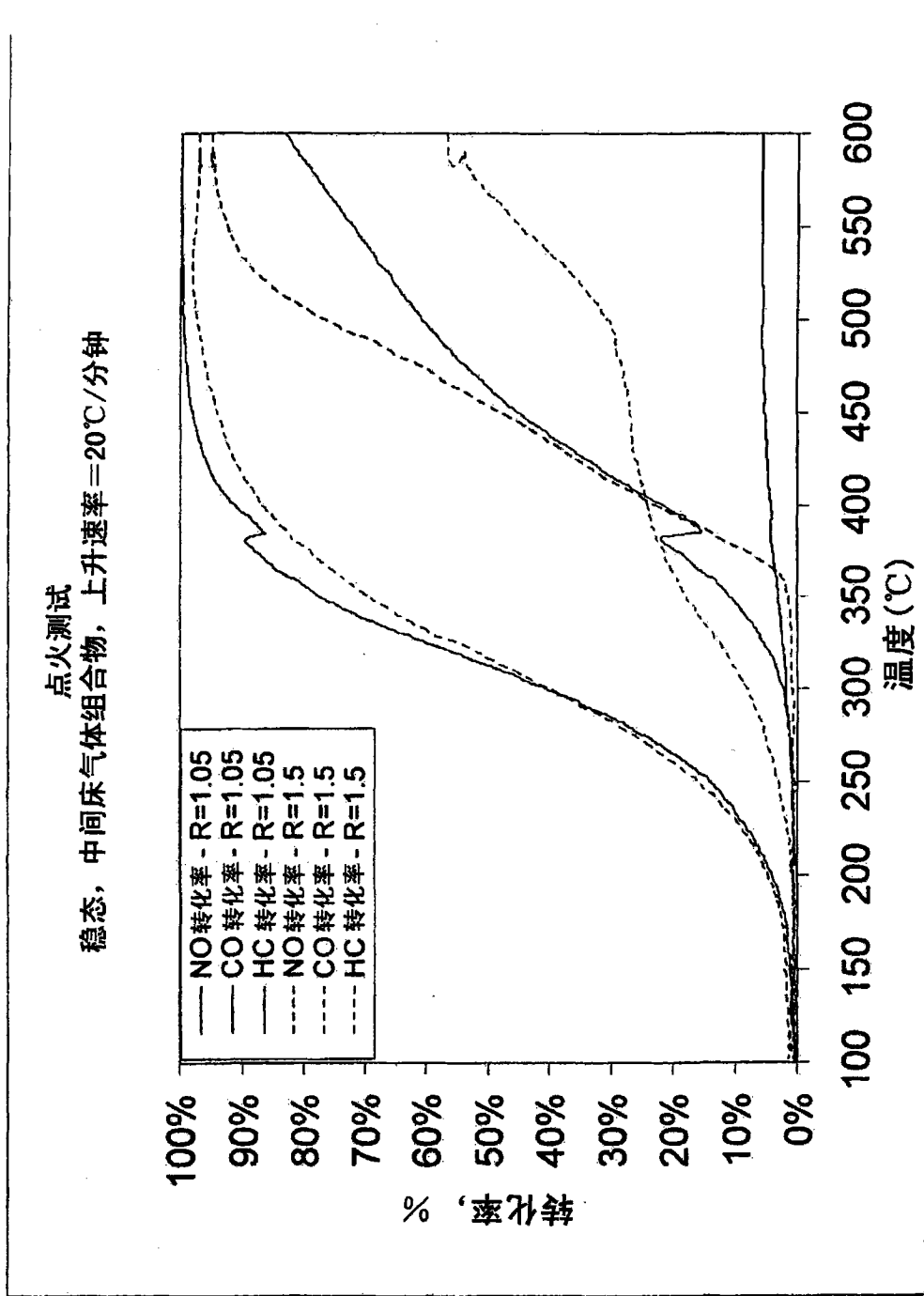


图 31

新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-1催化剂的点火测试结果  
新鲜和老化(14%02 1050°C/10小时燃料-截止)的ZPGM-1的流动反应器测试结果

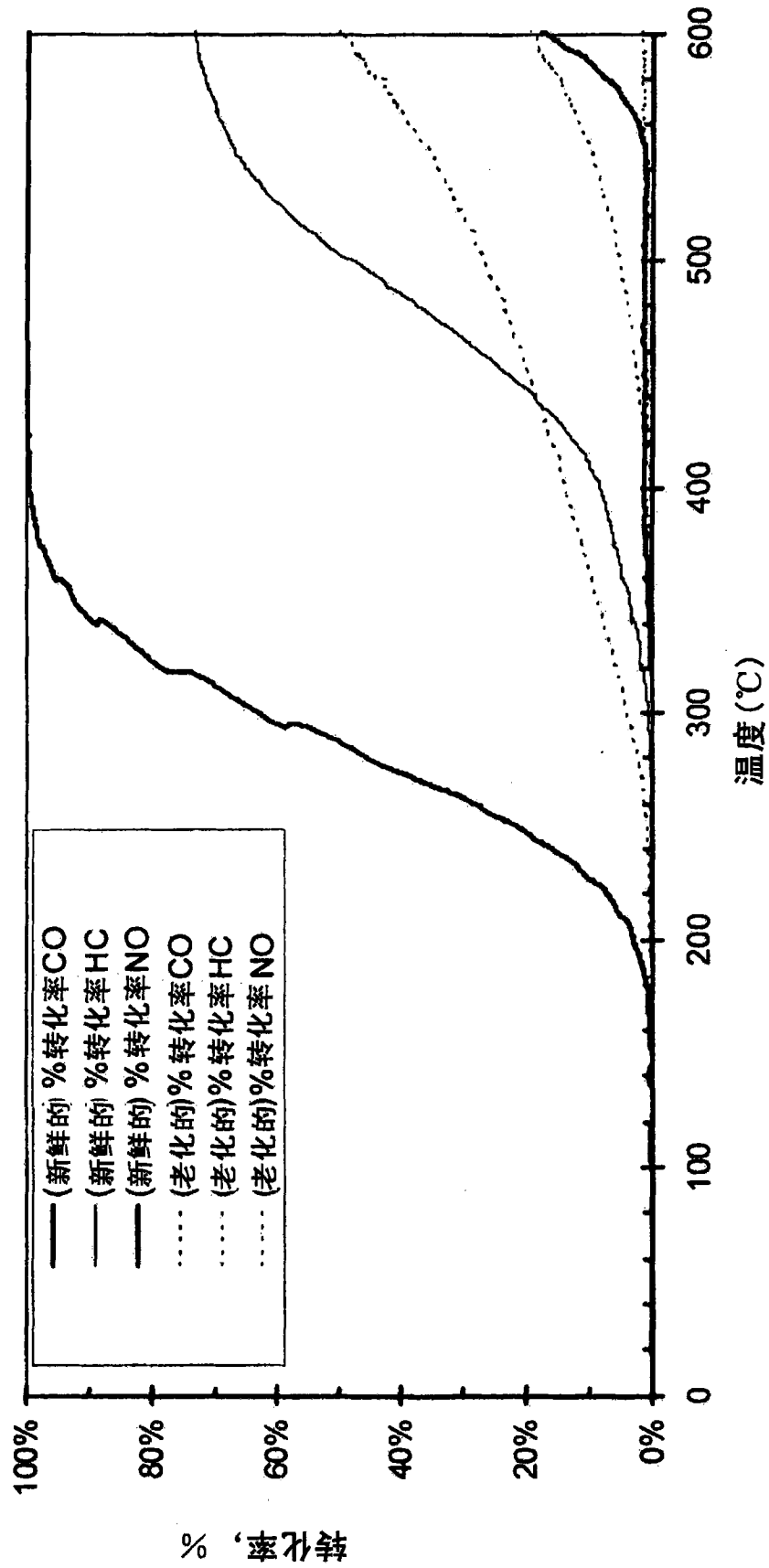
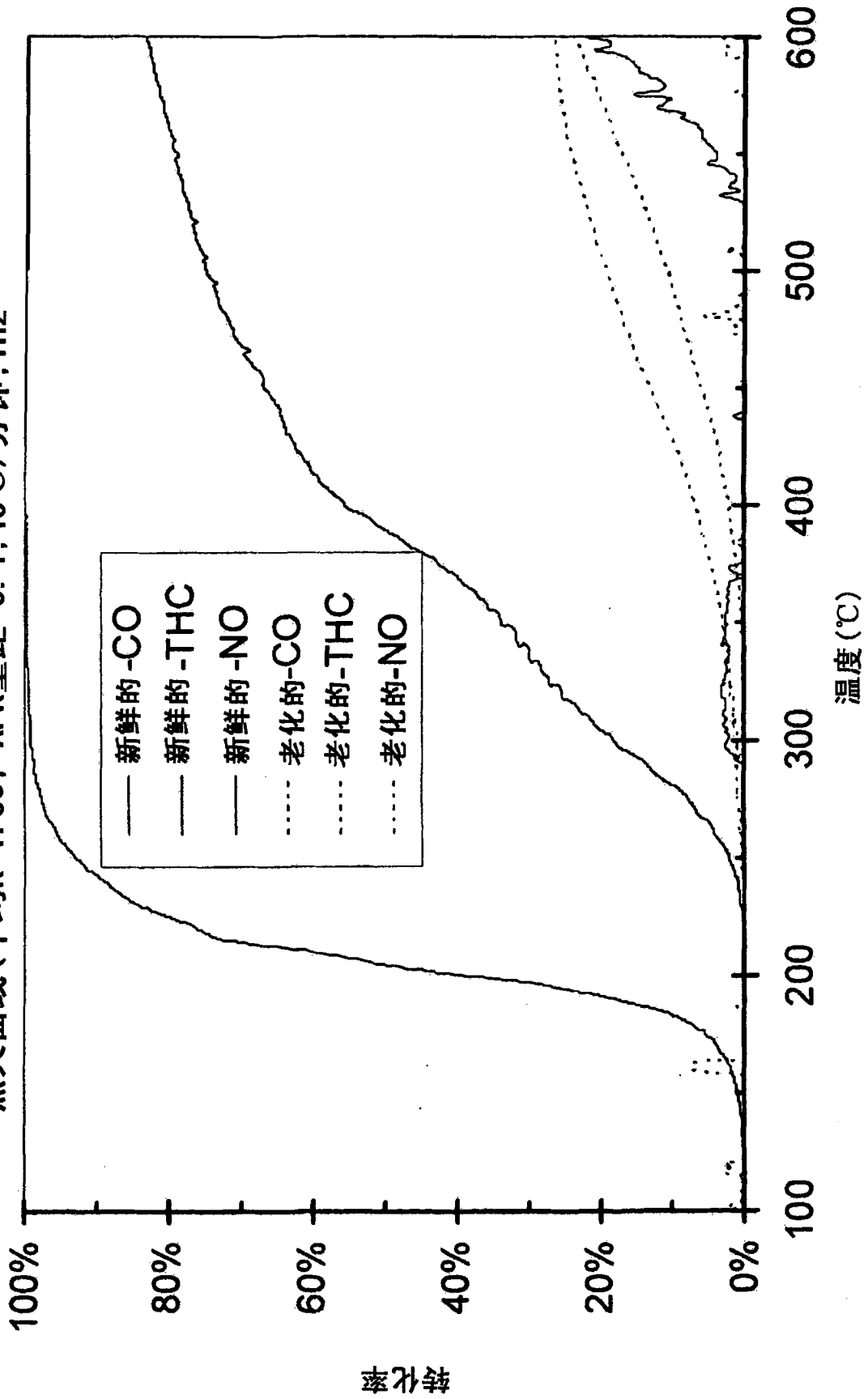


图 32

新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-2催化剂的点火测试结果  
点火曲线(平均R=1.05; AFR量距=0.4; 40°C/分钟; 1Hz)



转化率

图 33

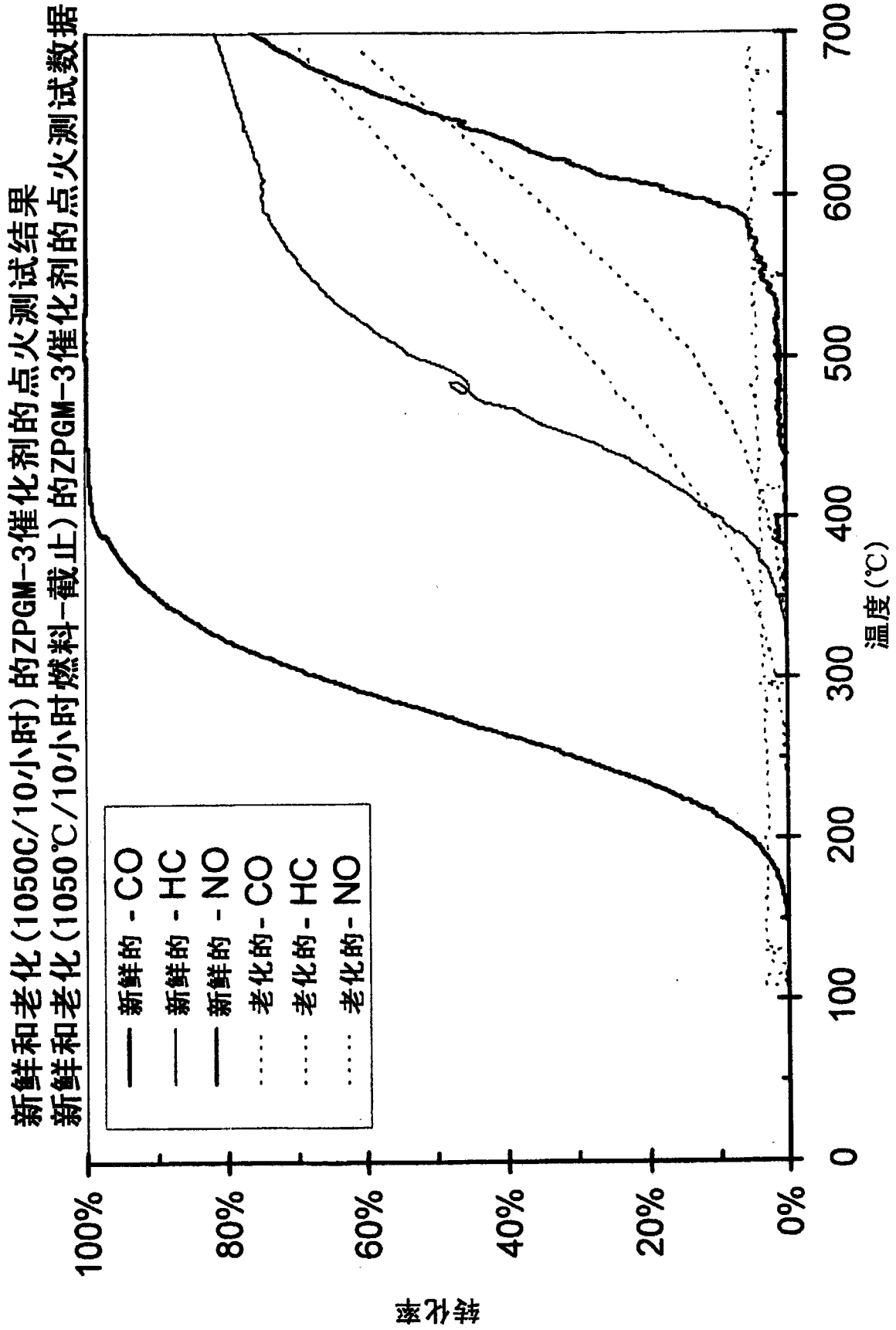


图 34

### 新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-4催化剂的点火测试结果 新鲜和老化(14%O<sub>2</sub> 1050°C/10小时燃料-截止)的ZPGM-4的流动反应器测试结果

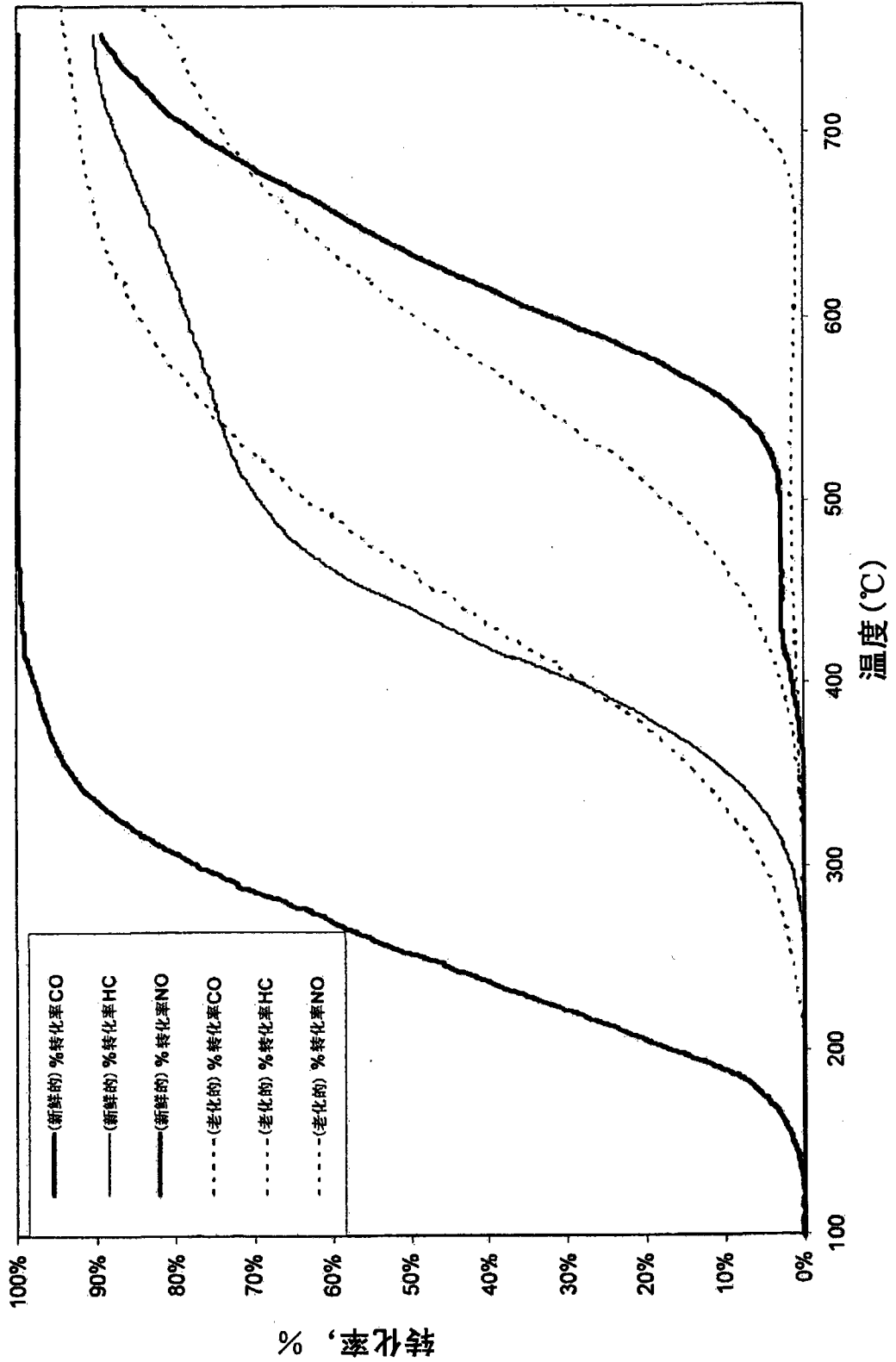


图 35

新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-5催化剂的点火测试的结果  
新鲜和老化(14%O<sub>2</sub> 1050°C/10小时燃料-截止)的ZPGM-5的流动反应器测试结果

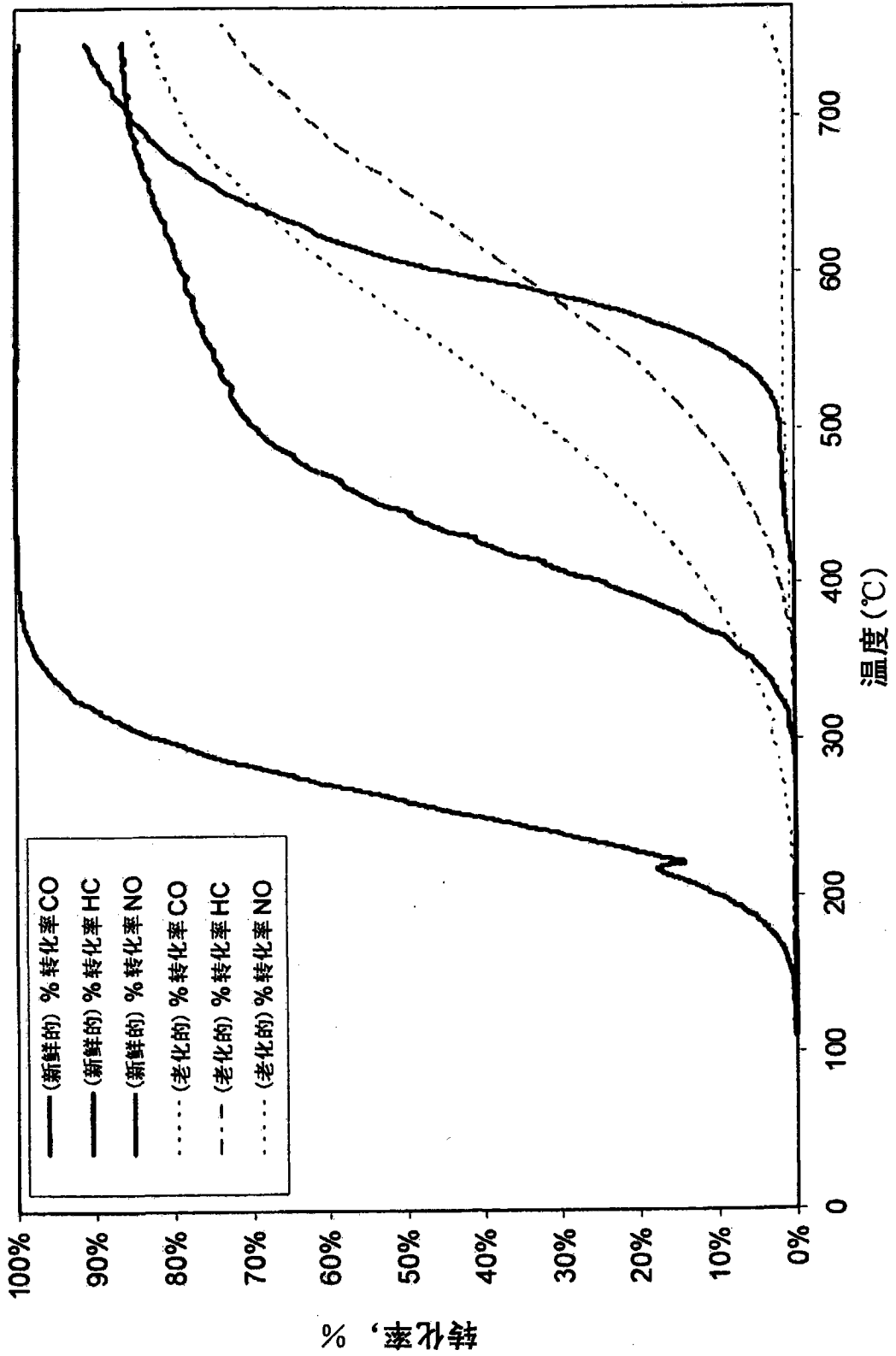


图 36

新鲜和老化(1050C/10小时)的ZPGM-6催化剂的点火测试的结果  
新鲜和老化(14%O<sub>2</sub> 1050°C/10小时燃料-截止)的ZPGM-6的流动反应器测试结果

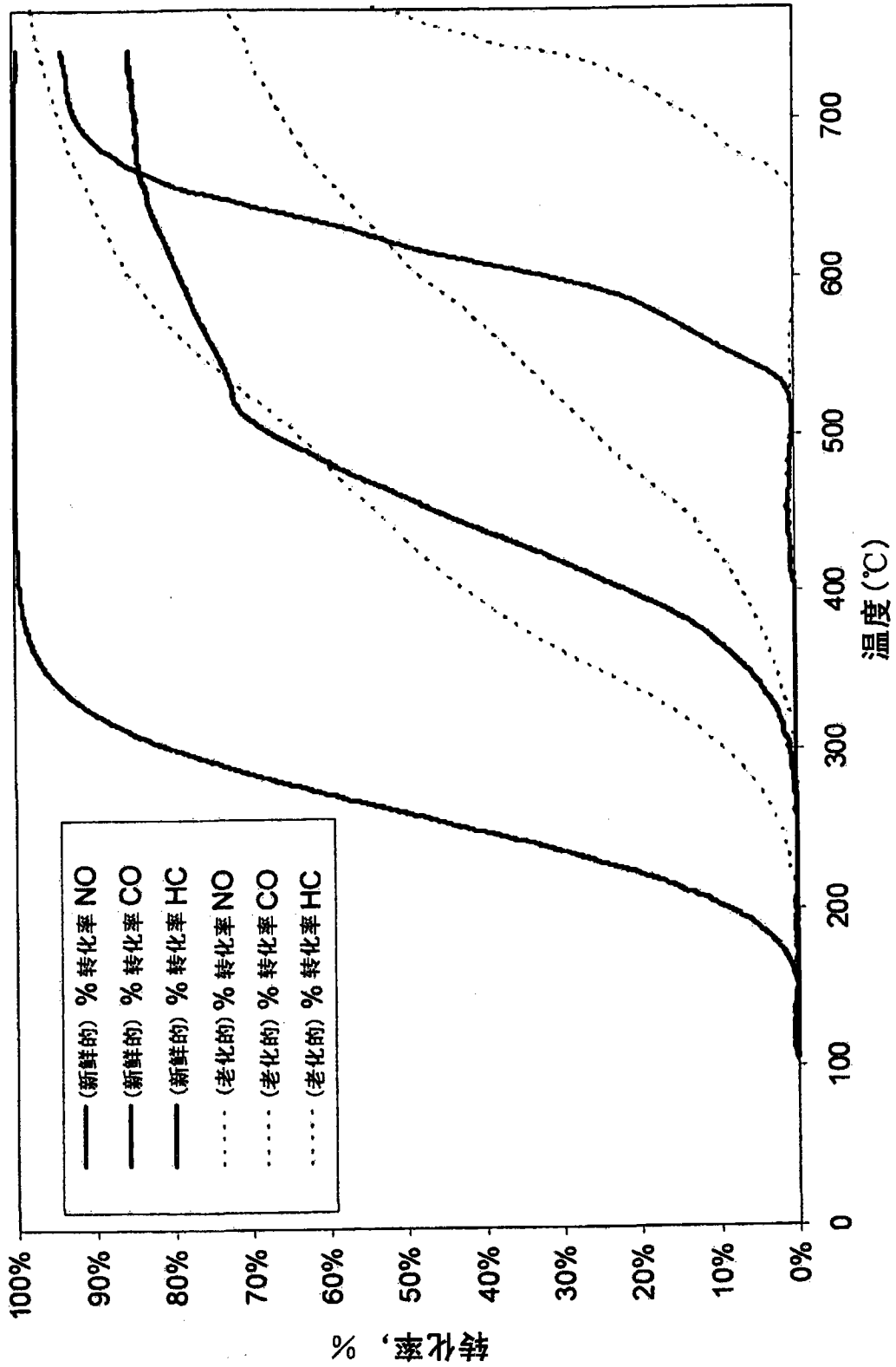


图 37