



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103945919 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201280051249. 4

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(22) 申请日 2012. 08. 17

代理人 徐国栋 林柏楠

(30) 优先权数据

61/525, 661 2011. 08. 19 US

61/652, 098 2012. 05. 25 US

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/051488 2012. 08. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/028575 EN 2013. 02. 28

(71) 申请人 SDC 材料公司

地址 美国亚利桑那

(72) 发明人 Q·尹 X·齐 M·A·比博格

J·萨卡尔

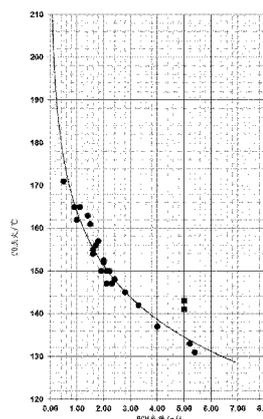
权利要求书5页 说明书33页 附图11页

(54) 发明名称

用于催化和催化转化器中的涂覆基质和将基  
质用修补基面涂料组合物涂覆的方法

(57) 摘要

尤其公开了形成用于催化转化器中的涂覆基  
质的方法, 以及修补基面涂料组合物, 和适于制备  
涂覆基质的方法, 和由此形成的涂覆基质。催化材  
料通过等离子体基方法制备, 得到具有低的在高  
温下在载体上迁移的倾向, 因此在长期使用以后  
较少倾向于催化剂老化的催化材料。还公开了使  
用涂覆基质的催化转化器, 其具有与使用使用溶  
液化学沉积于基质上的催化剂的催化转化器相比  
有利的性能。还公开了使用催化转化器的废气处  
理系统和车辆如柴油车, 特别是轻型柴油车, 和使  
用涂覆基质的废气处理系统。



1. 一种涂覆基质,其包含:  
基质;  
包含沸石颗粒的修补基面涂层;和  
包含催化活性颗粒的修补基面涂层;  
其中催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。
2. 根据权利要求1的涂覆基质,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层在包含催化活性颗粒的修补基面涂层上。
3. 根据权利要求1的涂覆基质,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层在包含沸石颗粒的修补基面涂层上形成。
4. 根据权利要求1-3中任一项的涂覆基质,其中催化纳米颗粒包含至少一种铂系金属。
5. 根据权利要求1-4中任一项的涂覆基质,其中催化纳米颗粒包含铂和钯。
6. 根据权利要求5的涂覆基质,其中催化纳米颗粒包含铂:钯重量比为2:1的铂和钯。
7. 根据权利要求1-6中任一项的涂覆基质,其中载体纳米颗粒具有10-20nm的平均直径。
8. 根据权利要求1-7中任一项的涂覆基质,其中催化纳米颗粒具有1-5nm的平均直径。
9. 根据权利要求1-8中任一项的涂覆基质,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层包含金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒。
10. 根据权利要求9的涂覆基质,其中金属氧化物颗粒为氧化铝颗粒。
11. 根据权利要求1-10中任一项的涂覆基质,其中沸石颗粒占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的60-80重量%。
12. 根据权利要求1-11中任一项的涂覆基质,其中勃姆石颗粒占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的2-5重量%。
13. 根据权利要求1-12中任一项的涂覆基质,其中金属氧化物颗粒占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的15-38重量%。
14. 根据权利要求1-13中任一项的涂覆基质,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层不包含铂系金属。
15. 根据权利要求1-14中任一项的涂覆基质,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层中的沸石颗粒各自具有0.2-8 $\mu$ m的直径。
16. 根据权利要求1-15中任一项的涂覆基质,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层进一步包含勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒。
17. 根据权利要求1-16中任一项的涂覆基质,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层基本不含沸石。
18. 根据权利要求17的涂覆基质,其中催化活性颗粒占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组的35-95重量%。
19. 根据权利要求17-18中任一项的涂覆基质,其中二氧化硅颗粒以包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组的至多20重量%的量存在。

20. 根据权利要求 17-19 中任一项的涂覆基质,其中勃姆石颗粒占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的 2-5 重量 %。

21. 根据权利要求 17 的涂覆基质,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层包含 92 重量 % 催化活性颗粒、3 重量 % 勃姆石颗粒和 5 重量 % 二氧化硅颗粒。

22. 根据权利要求 1-21 中任一项的涂覆基质,其中基质包含堇青石。

23. 根据权利要求 1-22 中任一项的涂覆基质,其中基质包含蜂窝结构。

24. 根据权利要求 1-23 中任一项的涂覆基质,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层具有 25-90g/l 的厚度。

25. 根据权利要求 1-24 中任一项的涂覆基质,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层具有 50-250g/l 的厚度。

26. 根据权利要求 1-25 中任一项的涂覆基质,其进一步包含直接沉积于基质上的角落填充层。

27. 根据权利要求 1-26 中任一项的涂覆基质,其中涂覆基质具有 4g/l 或更小的铂系金属负载或者比通过湿化学方法沉积的具有相同铂系金属负载的基质的点火温度低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。

28. 根据权利要求 1-27 中任一项的涂覆基质,其中涂覆基质具有约 3.0 至约 4.0g/l 的铂系金属负载。

29. 根据权利要求 1-28 中任一项的涂覆基质,所述涂覆基质具有约 3.0 至约 5.5g/l 的铂系金属负载,其中在车辆催化转化器中 125,000 英里操作以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法沉积铂系金属而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在车辆催化转化器中 125,000 英里操作以后低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。

30. 根据权利要求 1-29 中任一项的涂覆基质,所述涂覆基质具有约 3.0 至约 5.5g/l 的铂系金属负载,其中在 800°C 下老化 16 小时以后,涂覆基质具有比通过湿化学方法沉积铂系金属而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质在 800°C 下老化 16 小时以后低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。

31. 一种包含根据权利要求 1-30 中任一项的涂覆基质的催化转化器。

32. 一种废气处理系统,其包含废气导管和根据权利要求 31 的催化转化器。

33. 一种包含根据权利要求 32 的催化转化器的柴油车。

34. 根据权利要求 33 的柴油车,其中所述柴油车为轻型柴油车。

35. 一种处理废气的方法,其包括使权利要求 1-34 中任一项的涂覆基质与废气接触。

36. 一种处理废气的方法,其包括使权利要求 1-34 中任一项的涂覆基质与废气接触,其中基质位于配置以接收废气的催化转化器中。

37. 一种形成涂覆基质的方法,所述方法包括:

a) 将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物涂覆;和

b) 将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物涂覆;和

其中催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,所述复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。

38. 根据权利要求 37 的方法,其中在将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆以前,将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆。

39. 根据权利要求 37 的方法,其中在将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆以前,将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆。

40. 根据权利要求 37-39 中任一项的方法,其进一步包括在步骤 a) 和步骤 b) 以前用角落填充修补基面涂料涂覆基质。

41. 根据权利要求 37-40 中任一项的方法,其中包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物包含 25-90g/l 的厚度。

42. 根据权利要求 37-41 中任一项的方法,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物包含 50-250g/l 的厚度。

43. 一种包含如下固体含量的修补基面涂料组合物:

35-95 重量% 催化活性颗粒,所述催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒;

2-5 重量% 勃姆石颗粒;和

2-55 重量% 金属氧化物颗粒。

44. 根据权利要求 43 的修补基面涂料组合物,其进一步包含至多 20 重量% 二氧化硅颗粒。

45. 根据权利要求 43 或 44 的修补基面涂料组合物,其中金属氧化物颗粒为氧化铝颗粒。

46. 根据权利要求 43-45 中任一项的修补基面涂料组合物,其中固体悬浮于 pH 为 3-5 的含水介质中。

47. 根据权利要求 43-46 中任一项的修补基面涂料组合物,所述修补基面涂料组合物的特征是基本不含沸石。

48. 根据权利要求 43-47 中任一项的修补基面涂料组合物,其中所述催化活性颗粒占固体含量的 92 重量%。

49. 根据权利要求 43-48 中任一项的修补基面涂料组合物,其中所述催化活性颗粒包含至少一种铂系金属。

50. 根据权利要求 49 的修补基面涂料组合物,其中所述至少一种铂系金属包含 Pt/Pd 重量/重量比为 2:1 的铂和钯。

51. 一种形成涂覆基质的方法,所述方法包括:

a) 将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物涂覆;和

b) 将基质用根据权利要求 43-49 中任一项的含有催化活性颗粒的修补基面涂料组合物涂覆。

52. 根据权利要求 51 的方法,其中在将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆以前,将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆。

53. 根据权利要求 51 的方法,其中在将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆以前,将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆。

54. 根据权利要求 51-53 中任一项的方法,其包括在步骤 a) 和步骤 b) 以前用角落填充修补基面涂料涂覆基质。

55. 根据权利要求 51-54 中任一项的方法,其中包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物包含 25-90g/l 的厚度。

56. 根据权利要求 51-55 中任一项的方法,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物包含 50-250g/l 的厚度。

57. 一种包含根据权利要求 43-50 中任一项的修补基面涂层的涂覆基质。

58. 一种包含根据权利要求 43-50 中任一项的修补基面涂层的涂覆基质,其进一步包含含有沸石颗粒的修补基面涂层。

59. 一种包含根据权利要求 57 或 58 的涂覆基质的催化转化器。

60. 一种废气处理系统,其包含废气导管和根据权利要求 59 的催化转化器。

61. 一种包含根据权利要求 59 的催化转化器的柴油车。

62. 根据权利要求 61 的柴油车,其中柴油车为轻型柴油车。

63. 一种柴油车,其包含含有 3.0-4.0g/l 铂系金属的催化转化器,其中车辆符合欧洲排放标准 Euro5。

64. 根据权利要求 63 的柴油车,其中柴油车为轻型柴油车。

65. 根据权利要求 61-64 中任一项的车辆,其中车辆符合欧洲排放标准 Euro6。

66. 根据权利要求 61-65 中任一项的车辆,其中催化转化器中的催化活性材料包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。

67. 根据权利要求 61-66 中任一项的车辆,其中催化转化器包含涂覆基质,所述涂覆基质具有包含沸石颗粒的修补基面涂层和包含催化活性材料的分开的修补基面涂层。

68. 根据权利要求 61-67 中任一项的车辆,其中所述催化转化器包含涂覆基质,所述涂覆基质包含:

基质;

包含沸石颗粒的修补基面涂层;和

包含催化活性颗粒的修补基面涂层;

其中催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。

69. 根据权利要求 68 的车辆,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层在包含催化活性颗粒的修补基面涂层上形成。

70. 根据权利要求 68 的车辆,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层在包含沸石颗粒的修补基面涂层上形成。

71. 根据权利要求 68-70 中任一项的车辆,其中催化纳米颗粒包含至少一种铂系金属。

72. 根据权利要求 68-71 中任一项的车辆,其中催化纳米颗粒包含铂和钯。

73. 根据权利要求 68-72 中任一项的车辆,其中催化纳米颗粒包含铂:钯重量比为 2:1 的铂和钯。

74. 根据权利要求 68-73 中任一项的车辆,其中载体纳米颗粒具有 10-20nm 的平均直径。

75. 根据权利要求 68-74 中任一项的车辆,其中催化纳米颗粒具有 1-5nm 的平均直径。

76. 根据权利要求 68-75 中任一项的车辆,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层包含金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒。

77. 根据权利要求 76 的车辆,其中金属氧化物颗粒为氧化铝颗粒。

78. 根据权利要求 68-77 中任一项的车辆,其中沸石颗粒占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 60-80 重量 %。

79. 根据权利要求 68-78 中任一项的车辆,其中勃姆石颗粒占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 2-5 重量 %。

80. 根据权利要求 68-79 中任一项的车辆,其中金属氧化物颗粒占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 15-38 重量 %。

81. 根据权利要求 68-80 中任一项的车辆,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层不包含铂系金属。

82. 根据权利要求 68-81 中任一项的车辆,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层中的沸石颗粒各自具有 0.2-8  $\mu\text{m}$  的直径。

83. 根据权利要求 68-82 中任一项的车辆,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层进一步包含勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒。

84. 根据权利要求 83 的车辆,其中催化活性颗粒占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的 35-95 重量 %。

85. 根据权利要求 83 或 84 的车辆,其中二氧化硅颗粒以包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的至多 20 重量 % 的量存在。

86. 根据权利要求 83-85 中任一项的车辆,其中勃姆石颗粒占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的 2-5 重量 %。

87. 根据权利要求 83 的车辆,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层包含 92 重量 % 催化活性颗粒、3 重量 % 勃姆石颗粒和 5 重量 % 二氧化硅颗粒。

88. 根据权利要求 68-87 中任一项的车辆,其中基质包含堇青石。

89. 根据权利要求 68-88 中任一项的车辆,其中基质包含蜂窝结构。

90. 根据权利要求 68-89 中任一项的车辆,其中包含沸石颗粒的修补基面涂层具有 25-90g/l 的厚度。

91. 根据权利要求 68-90 中任一项的车辆,其中包含催化活性颗粒的修补基面涂层具有 50-250g/l 的厚度。

92. 根据权利要求 68-91 中任一项的车辆,其进一步包含直接沉积于基质上的角落填充层。

## 用于催化和催化转化器中的涂覆基质和将基质用修补基面 涂料组合物涂覆的方法

[0001] 早期申请交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2011 年 8 月 19 日提交的美国临时专利申请 No. 61/525, 661 和 2012 年 5 月 25 日提交的美国临时专利申请 No. 61/652, 098 的优先权。通过引用将那些专利申请的全部内容并入本文中。

### 发明领域

[0003] 本发明涉及催化剂领域。更具体而言,本发明涉及纳米颗粒催化剂、催化转化器修补基面涂层 (washcoat) 和由这类修补基面涂层形成的催化转化器。

[0004] 发明背景

[0005] 内燃机排放的显著部分的污染物气体在发动机最初启动 (“冷启动”) 时,但在排气系统中的催化转化器变热至它的操作温度以前产生。为降低例如轻型柴油车 (例如汽车或轻型卡车) 的冷启动阶段期间的有害排放,可使用含有沸石的修补基面涂料涂覆车辆的催化转化器中所用的基质。在催化转化器仍然冷时,这些沸石充当冷启动期间污染物一氧化碳 (CO)、烃 (HC) 和氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 的临时储存区域。在催化转化器加热至其操作温度,称为点火温度时,储存的气体释放,随后通过基质上的催化活性材料分解。

[0006] 高点火温度是不理想的,因为许多车辆旅程具有短持续时间,且在催化转化器达到其操作温度 (即点火温度) 所需的时间期间,必须将污染物未经处理而释放到环境中,或者储存在排气系统中直至达到点火温度。即使污染物在点火以前被有效地捕集,但如果进行多个连续的短旅程,则催化转化器不能达到操作温度,且用于储存的沸石可能变得饱和,再次导致污染物释放到环境中。

[0007] 市售催化转化器使用通过湿化学方法沉积于基质上的铂系金属 (PGM) 催化剂,例如铂离子和 / 或钯离子从溶液中沉淀到基质上。这些 PGM 催化剂占催化转化器成本的相当大部分。因此,用于生产催化转化器的 PGM 催化剂的量的任何降低是理想的。市售催化转化器还显示出称为 “老化” 的现象,其中它们随时间变得较无效;点火温度在催化转化器老化时开始升高,且排放水平也开始上升。因此,老化效应的降低也是理想的,以延长催化转化器控制排放的效力。

[0008] 发明概述

[0009] 连同其它优点一起,所述催化剂和修补基面涂层可提供尤其与通过湿化学方法制备的老市售催化剂相比,具有显著降低的点火温度的催化转化器,同时使用相同量或更少的铂系金属。作为选择,所述催化剂和修补基面涂层可降低得到与通过湿化学方法制备的老市售催化剂相同的点火温度所用铂系金属的量。因此,可得到与使用先前湿化学方法制备的催化转化器相比改进的排放控制系统性能 (即降低的一种或多种管制污染物排放) 和 / 或降低的排放控制系统成本。

[0010] 如本文所述,具有降低的点火温度和 / 或降低的铂系金属负载要求的催化转化器可通过使用催化活性粉末,并通过将催化活性粉末与高浓度的沸石分离而制备,其中高

浓度的沸石在与催化活性粉末不同的涂层中。例如一个实施方案为多层修补基面涂层，其中高浓度的沸石用于第一涂层中，而催化活性粉末用于第二涂层中。任选将角落填充 (corner-fill) 修补基面涂层在施涂随后修补基面涂层以前施涂于基质上。

[0011] 在一些实施方案中，本发明包括涂覆基质，所述涂覆基质包含基质；包含沸石颗粒的修补基面涂层；和包含催化活性颗粒的修补基面涂层；其中催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒，且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。在涂覆基质的另一实施方案中，包含沸石颗粒的修补基面涂层在包含催化活性颗粒的修补基面涂层上形成。在涂覆基质的另一实施方案中，包含催化活性颗粒的修补基面涂层在包含沸石颗粒的修补基面涂层上形成。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，催化纳米颗粒包含至少一种铂系金属。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，催化纳米颗粒可包含铂和钯，例如铂：钯重量比为 2:1 的铂和钯。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，载体纳米颗粒可具有 10-20nm 的平均直径。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，催化纳米颗粒可具有 1-5nm 的平均直径。

[0012] 在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，修补基面涂层可包含含有金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的沸石颗粒。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，金属氧化物颗粒可以为氧化铝颗粒。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，沸石颗粒可占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 60-80 重量%。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，勃姆石颗粒可占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 2-5 重量%。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，金属氧化物颗粒可占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 15-38 重量%。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，包含沸石颗粒的修补基面涂层不包含或者基本不含铂系金属。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，修补基面涂层中的沸石颗粒具有 0.2-8 $\mu$ m 的直径。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，包含催化活性颗粒的修补基面涂层可进一步包含勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒。

[0013] 在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，包含催化活性颗粒的修补基面涂层可基本不含沸石。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，催化活性颗粒可占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的 35-95 重量%。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，二氧化硅颗粒可以以包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的至多 20 重量%的量存在。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，勃姆石颗粒占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的 2-5 重量%。在涂覆基质的一个实施方案中，包含催化活性颗粒的修补基面涂层包含 92 重量% 催化活性颗粒、3 重量% 勃姆石颗粒和 5 重量% 二氧化硅颗粒。

[0014] 在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，基质包含堇青石。基质可包含蜂窝结构。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，包含沸石颗粒的修补基面涂层可具有 25-90g/1 的厚度。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中，包含催化活性颗粒的修补基面涂层可具有 50-250g/1 的厚度。涂覆基质的前述实施方案中任一个可进一步包含直接沉积于基质上的角落填充层。

[0015] 在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有 4g/l 或更小的铂系金属负载和比通过湿化学方法沉积的相同铂系金属负载的基质的点火温度低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中,涂覆基质具有约 3.0 至约 4.0g/l 的铂系金属负载。

[0016] 在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有约 3.0 至约 5.5g/l 的铂系金属负载,其中在车辆催化转化器中操作 125,000 英里以后,涂覆基质具有比在车辆催化转化器中操作 125,000 英里以后通过湿化学方法沉积铂系金属而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。在涂覆基质的前述实施方案中的任一个中,涂覆基质可具有约 3.0 至约 5.5g/l 的铂系金属负载,其中在 800°C 下老化 16 小时以后,涂覆基质具有比在 800°C 下老化 16 小时以后通过湿化学方法沉积铂系金属而制备且具有相同铂系金属负载的涂覆基质低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。

[0017] 在一些实施方案中,本发明包括包含根据前述实施方案中任一个的涂覆基质的催化转化器。在另一实施方案中,本发明包括废气处理系统,所述废气处理系统包含废气导管和包含根据前述实施方案中任一个的涂覆基质的催化转化器。在另一实施方案中,本发明包括包含催化转化器的柴油车,所述催化转化器包含根据前述实施方案中任一个的涂覆基质。柴油车可以为轻型柴油车。

[0018] 在一些实施方案中,本发明包括处理废气的方法,其中方法包括使前述实施方案中任一个的涂覆基质与废气接触。基质可位于配置以接收废气的催化转化器内。

[0019] 在一些实施方案中,本发明包括形成涂覆基质的方法,所述方法包括:a) 将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物涂覆;和 b) 将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物涂覆;催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,所述复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆的步骤可在将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆以前进行,或者将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆的步骤可在将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆以前进行。前述方法中的任一种还可包括在步骤 a) 和步骤 b) 以前用角落填充修补基面涂料涂覆基质的步骤。在前述方法中的任一种的一些实施方案中,包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物包含 25-90g/l 的厚度。在前述方法中的任一种的一些实施方案中,包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物包含 50-250g/l 的厚度。

[0020] 在一些实施方案中,本发明包括修补基面涂料组合物,所述组合物包含如下含量的固体:35-95 重量% 催化活性颗粒,所述催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒;2-5 重量% 勃姆石颗粒;和 2-55 重量% 金属氧化物颗粒。在其它实施方案中,修补基面涂料组合物可进一步包含至多 20 重量% 二氧化硅颗粒。在修补基面涂料组合物的前述实施方案中的任一个中,金属氧化物颗粒可以为氧化铝颗粒。在修补基面涂料组合物的前述实施方案中的任一个中,固体可以悬浮于 pH 为 3-5 的含水介质中。在修补基面涂料组合物的前述实施方案中的任一个中,修补基面涂料组合物可基本不含沸石。在修补基面涂料组合物的前述实施方案中的任一个中,催化活性颗粒占固体含量的 92 重量%。在修补基面涂料组合物的前述实施方案中的任一个中,催化活性颗粒可包含至少一种铂系金属,例如铂和钯,例如 Pt/Pd 重量/重量比为 2:1 的铂和钯。在本发明的其它实施方案中,本发明包括包含根据前述实施方案中任

一个的修补基面涂层的涂覆基质。在另一实施方案中,涂覆基质还可包含含有沸石颗粒的修补基面涂层。

[0021] 在一些实施方案中,本发明包括形成涂覆基质的方法,所述方法包括:a)将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物涂覆;和b)将基质用根据修补基面涂料组合物的前述实施方案中任一个的包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物涂覆。在该方法的一个实施方案中,将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆在将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆以前进行。在该方法的另一实施方案中,将基质用包含催化活性颗粒的修补基面涂层涂覆在将基质用包含沸石颗粒的修补基面涂层涂覆以前进行。该方法的前述实施方案中的任一个可进一步包括在步骤a)和步骤b)以前用角落填充修补基面涂料涂覆基质的步骤。在该方法的前述实施方案中的任一个中,包含沸石颗粒的修补基面涂料组合物可包含25-90g/l的厚度。在该方法的前述实施方案中的任一个中,包含催化活性颗粒的修补基面涂料组合物可包含50-250g/l的厚度。

[0022] 在另一实施方案中,本发明包括包含根据涂覆基质的前述实施方案中任一个的涂覆基质的催化转化器。在另一实施方案中,本发明包括废气处理系统,所述废气处理系统包含废气导管和包含根据涂覆基质的前述实施方案中任一个的涂覆基质的催化转化器。

[0023] 在另一实施方案中,本发明包括包含催化转化器的柴油车,例如轻型柴油车,所述催化转化器包含根据涂覆基质的前述实施方案中任一个的涂覆基质。

[0024] 在另一实施方案中,本发明包括包含催化转化器的柴油车,所述催化转化器包含3.0-4.0g/l铂系金属,其中车辆符合欧洲排放标准Euro5。柴油车可以为轻型柴油车。在另一实施方案中,本发明包括包含催化转化器的柴油车,所述催化转化器包含3.0-4.0g/l铂系金属,其中车辆符合欧洲排放标准Euro6。柴油车可以为轻型柴油车。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化转化器中的催化活性材料包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化转化器包含涂覆基质,所述涂覆基质具有包含沸石颗粒的修补基面涂层和包含催化活性材料的分开的修补基面涂层。

[0025] 在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化转化器包含涂覆基质,所述涂覆基质包含基质;包含沸石颗粒的修补基面涂层;和包含催化活性颗粒的修补基面涂层;其中催化活性颗粒包含结合在微米级载体颗粒上的复合纳米颗粒,且复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。在车辆的前述实施方案中任一个的一个实施方案中,包含沸石颗粒的修补基面涂层在包含催化活性颗粒的修补基面涂层上形成。在车辆的前述实施方案中任一个的一个实施方案中,包含催化活性颗粒的修补基面涂层在包含沸石颗粒的修补基面涂层上形成。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化纳米颗粒包含至少一种铂系金属。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化纳米颗粒可包含铂和钯,例如铂:钯重量比为2:1的铂和钯。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,载体纳米颗粒具有10-20nm的平均直径。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化纳米颗粒具有1-5nm的平均直径。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,包含沸石颗粒的修补基面涂层可包含金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,金属氧化物颗粒可以为氧化铝颗粒。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,沸石颗粒可占在包含沸石颗粒

的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 60-80 重量%。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,勃姆石颗粒可占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 2-5 重量%。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,金属氧化物颗粒可占包含沸石颗粒的修补基面涂层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的 15-38 重量%。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,包含沸石颗粒的修补基面涂层不包含铂系金属。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,包含沸石颗粒的修补基面涂层中的沸石颗粒可具有 0.2-8  $\mu\text{m}$  的直径。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,包含催化活性颗粒的修补基面涂层可进一步包含勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,催化活性颗粒可占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组的 35-95 重量%。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,二氧化硅颗粒可以以包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组的至多 20 重量%的量存在。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,勃姆石颗粒可占包含催化活性颗粒的修补基面涂层中催化活性颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组的 2-5 重量%。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,修补基面涂层可包含催化活性颗粒,其包含 92 重量%催化活性颗粒、3 重量%勃姆石颗粒和 5 重量%二氧化硅颗粒。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,基质可包含堇青石。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,基质可包含蜂窝结构。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,包含沸石颗粒的修补基面涂层可具有 25-90g/1 的厚度。在车辆的前述实施方案中任一个的其它实施方案中,包含催化活性颗粒的修补基面涂层可具有 50-250g/1 的厚度。车辆的前述实施方案中的任一个可进一步包含直接沉积于基质上的角落填充层。

[0026] 应当理解本文所述本发明的方面和实施方案包括“由方面和实施方案组成”和/或“基本由方面和实施方案组成”。对于本文所述所有方法、系统、组合物和装置,方法、系统、组合物和装置可包含所列组分或步骤,或者可“由所列组分或步骤组成”或“基本由所列组分或步骤组成”。当系统、组合物或装置描述为“基本由所列组分组成”时,该系统、组合物或装置包含所列组分,且可包含不实质地影响系统、组合物或装置的性能的其它组分,但不包含不同于明确列出的那些组分且实质地影响系统、组合物或装置的性能的任何其它组分;或者不包含足够浓度或量的额外组分以实质地影响系统、组合物或装置的性能。当方法描述为“基本由所列步骤组成”时,该方法可包括所列步骤,并可包括不实质地影响方法的结果的其它步骤,但该方法不包括不同于明确列出的那些步骤且实质地影响方法的结果的任何其它步骤。

[0027] 上文和本文所述实施方案中的任一个适用于柴油机,例如轻型柴油机,和柴油车,例如轻型柴油车。

[0028] 本文所述系统、组合物、基质和方法,包括如本文所述本发明任何实施方案,可单独使用或者可与其它系统、组合物、基质和方法组合使用。

[0029] 附图简述

[0030] 图 1 阐述根据本发明一些实施方案的催化转化器,而图 1A 为图 1 的一部分图的放大图。

[0031] 图 2 阐述根据本发明一些实施方案的形成涂覆基质的方法。

[0032] 图 3A-C 阐述在根据本发明一些实施方案的修补基面涂料涂覆方法的不同阶段，涂覆基质的形成。

[0033] 图 4 对比本发明一个实施方案（实心圆）与组合修补基面涂料（实正方形）的性能。

[0034] 图 5 阐述根据本发明一些实施方案的形成涂覆基质的方法。

[0035] 图 6A-C 阐述在根据本发明一些实施方案的修补基面涂料涂覆方法的不同阶段，涂覆基质的形成。

[0036] 图 7 阐述根据本发明一些实施方案的形成涂覆基质的方法。

[0037] 图 8A-D 阐述在根据本发明一些实施方案的修补基面涂料涂覆方法的不同阶段，涂覆基质的形成。

[0038] 图 9 显示根据本发明一个实施方案制备的涂覆基质中的单一矩形通道。

[0039] 图 10 对比本发明一个实施方案（实心圆）与标准市售催化转化器（实正方形）的性能。

[0040] 图 11 显示本发明某些实施方案的中间床催化转化器气体与标准市售催化转化器的对比。

[0041] 发明详述

[0042] 描述了复合纳米颗粒催化剂、修补基面涂料配制剂、涂覆基质和催化转化器。还描述了制备和使用这些复合纳米颗粒催化剂、修补基面涂料配制剂、涂覆基质和催化转化器的方法。本发明还包括含催化剂修补基面涂料组合物和通过使各种修补基面涂料成分结合而制备修补基面涂料的方法。发现所述复合纳米颗粒催化剂和修补基面涂料溶液在用于生产催化转化器时提供相对于先前催化剂和修补基面涂料配制剂提高的性能，从而容许生产具有与具有使用湿化学方法制备的催化剂的催化转化器相比降低的点火温度、降低的排放和 / 或降低的铂系金属负载要求的催化转化器。

[0043] 应当理解本文所述涂覆基质、使用本文所述涂覆基质的催化转化器和使用本文所述涂覆基质的废气处理系统特别用于柴油机和柴油车，尤其是轻型柴油机和轻型柴油车。

[0044] 复合纳米颗粒可包含结合在一起以形成纳米上载纳米复合物纳米颗粒的催化纳米颗粒和载体纳米颗粒。这些复合纳米颗粒然后可结合在微米级载体颗粒上以形成微米级催化活性颗粒。复合纳米颗粒可以例如在等离子体反应器中产生以致产生一致的纳米上载纳米复合颗粒。这些复合颗粒然后结合在微米级载体颗粒上以产生带有复合纳米颗粒的微米级催化活性颗粒，其可提供与催化转化器所用先前催化剂，例如使用湿化学方法制备的催化剂相比更好的初始（发动机启动）性能、在催化剂寿命期间更好的性能和 / 或在催化剂寿命期间更小的性能降低。

[0045] 另外，可配制修补基面涂料配制剂以在催化剂基质如催化转化器基质上提供一层或多层。在一些实施方案中，修补基面涂料配制剂可形成两层或更多层，其中催化活性材料，例如带有复合纳米颗粒的微米级催化活性颗粒在不同于含有高浓度沸石的层分开的层中。一个实施案例例如为多层修补基面涂层，其中第一修补基面涂层包含相对更高浓度的沸石，且第二独特修补基面涂层包含相对于第一层更高浓度的催化活性材料。优选具有高浓度沸石的层不包含催化活性材料，且具有催化活性材料的第二层不包含沸石。在不同的

实施方案中,基质上这两层的顺序和位置可变化,在另一实施方案中,其它修补基面涂料配制剂/层也可用于修补基面涂层上、下或之间,例如起初沉积于待涂覆基质上的角落填充修补基面涂层。在其它实施方案中,两层可直接置于彼此上,即第一与第二修补基面涂层之间不存在插入层。所述修补基面涂料配制剂可包含与先前修补基面涂料配制剂相比更低量的铂系金属和/或提供更好的性能,当这些修补基面涂料配制剂使用带有复合纳米颗粒的微米级颗粒时特别如此。

[0046] 本公开内容的各个方面可通过使用流程图描述。通常显示本公开内容的一个方面的单一情况。然而,如本领域技术人员所理解,本文所述协议、方法和程序可连续地或通常根据需要重复,以满足本文所述要求。另外,预期某些方法步骤可以以流程图所述那些替换的顺序进行。

[0047] 当在本文中使用时术语“约”或“大约”表述数值时,应当理解包括所述值以及合理地接近所述值的值。例如,描述“约 50°C”或“约 50°C”包括 50°C 本身以及接近 50°C 的值的公开内容。因此,短语“约 X”或“大约 X”包括值 X 本身的描述。如果指出范围,例如“约 50-60°C”,则应当理解包括端点所述值,且对于每个端点或两个端点,包括接近每个端点或两个端点的值;即“约 50-60°C”相当于列举“50-60°C”和“约 50 至约 60°C”。

[0048] “基本不存在任何铂系金属”意指存在少于约 5 重量%、少于约 2 重量%、少于约 1 重量%、少于约 0.5 重量%、少于约 0.1 重量%、少于约 0.05 重量%、少于约 0.025 重量%或少于约 0.01 重量%的铂系金属。优选,基本不存在任何铂系金属表示存在少于约 1 重量%铂系金属。

[0049] 在各个实施方案中,“基本不含”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分意指存在少于约 5 重量%、少于约 2 重量%、少于约 1 重量%、少于约 0.5 重量%、少于约 0.1 重量%、少于约 0.05 重量%、少于约 0.025 重量%或少于约 0.01 重量%具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。优选,“基本不含”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分表示存在少于约 1 重量%具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。

[0050] 应当指出,在生产期间或者在操作期间(特别是经长时间),存在于一层修补基面涂层中的少量材料可扩散、迁移或移动至其它修补基面涂层。因此,使用术语“基本不存在”和“基本不含”不应理解为绝对不包括次要量的提及的材料。

[0051] 在各个实施方案中,“基本各自”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分意指存在以数量或重量计至少约 95%、至少约 98%、至少约 99%、至少约 99.5%、至少约 99.9%、至少约 99.95%、至少约 99.975%,或至少约 99.99% 具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。优选“基本各自”具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分意指存在以数量或重量计至少约 99% 具体组分、具体组合物、具体化合物或具体成分。

[0052] 该公开内容提供几个实施方案。预期来自任何实施方案的任何特征可与来自任何其它实施方案的任何特征组合。以这种方式,所公开特征的混合构型在本发明的范围内。

[0053] 应当理解对组合物中相对重量百分数的提及假定组合物中所有组分的组合总重量百分数合计达 100。应当进一步理解一种或多种组分的相对重量百分数可向上或向下调整使得组合物中组分的重量百分数组合至总计 100,条件是任何特定组分的重量百分数不超出关于该组分所述范围的极限。

[0054] 该公开内容提及颗粒和粉末。这两个术语是等同的,除了附加说明单数“粉末”指

颗粒的集合。本发明可适用于多种粉末和颗粒。本领域技术人员通常理解术语“纳米颗粒”或“纳米级颗粒”包括直径为纳米级,通常约0.5-500nm、约1-500nm、约1-100nm或约1-50nm的颗粒。优选纳米颗粒具有小于250nm的平均粒度和1-1,000,000的纵横比。在一些实施方案中,纳米颗粒具有约50nm或更小、约30nm或更小,或者约20nm或更小的平均粒度。在其它实施方案中,纳米颗粒具有约50nm或更小、约30nm或更小,或者约20nm或更小的平均直径。颗粒的纵横比定义为颗粒的最长尺寸除以颗粒的最短尺寸,优选为1-100,更优选1-10,仍更优选1-2。“粒度”使用ASTM(American Society for Testing and Materials)标准(参见ASTM E112-10)测量。当计算颗粒的直径时,采用它最长和最短尺寸的平均值;因此,具有长轴20nm和短轴10nm的卵形颗粒的直径为15nm。颗粒群体的平均直径为单独颗粒的直径的平均值,并可通过本领域技术人员已知的各种技术测量。

[0055] 在其它实施方案中,纳米颗粒具有约50nm或更小、约30nm或更小,或者约20nm或更小的粒度。在其它实施方案中,纳米颗粒具有约50nm或更小、约30nm或更小,或者约20nm或更小的直径。

[0056] 术语“微米颗粒”、“微米级颗粒”、“微米颗粒”和“微米级颗粒”通常应当理解包括直径为微米级,通常0.5-1000 $\mu\text{m}$ 、约1-1000 $\mu\text{m}$ 、约1-100 $\mu\text{m}$ 或约1-50 $\mu\text{m}$ 的颗粒。另外,本公开内容所用术语“铂系金属”(缩写为“PGM”)指用于周期表中聚集的六种金属元素的集合性名称。六种铂系金属为钌、铑、钯、铱、铱和铂。

#### [0057] 复合纳米颗粒催化剂

[0058] 复合纳米颗粒催化剂可包含附着在载体纳米颗粒上的催化纳米颗粒以形成“纳米上载纳米”复合纳米颗粒。多个纳米上载纳米颗粒然后可结合在微米级载体颗粒上以形成复合微米/纳米颗粒,即带有复合纳米颗粒的微米颗粒。这些复合微米/纳米颗粒可用于如本文所述修补基面涂料配制剂和催化转化器中。与通过湿化学方法制备的目前市售催化转化器相比,这些颗粒的使用可降低关于铂系金属含量的要求和/或显著增强性能,特别是关于降低的点火温度。湿化学方法通常涉及使用铂系金属离子或金属盐的溶液,其浸入载体(通常微米级颗粒)中,并还原成元素形式的铂系金属以用作催化剂。例如,可将氯铂酸 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 的溶液施涂于氧化铝微米颗粒上,其后干燥和煅烧,导致铂沉淀于氧化铝上。通过湿化学方法沉积于金属氧化物载体,例如氧化铝上的铂系金属在高温下,例如在催化转化器中遭遇的温度下是可移动的。即,在升高的温度下,PGM原子可在它们沉积的表面上迁移,并与其它PGM原子在一起成块。PGM的细碎部分在暴露于高温下的时间增加时结合成越来越大的铂系金属聚集体。该聚集体导致降低的催化剂表面积并使催化转化器的性能劣化。该现象称为催化转化器的“老化”。

[0059] 相反,复合铂系金属催化剂通过等离子体基方法制备。在一个实施方案中,铂系纳米级金属颗粒沉积于纳米级金属氧化物载体上,其具有比通过湿化学方法沉积的PGM低得多的迁移率。所得等离子体产生的催化剂以比湿化学产生的催化剂慢得多的速率老化。因此,使用等离子体产生的催化剂的催化转化器可经更长的时间保持更大的暴露于发动机排放气体下的催化剂表面积,导致更好的排放性能。

#### [0060] 通过等离子体基方法制备复合纳米颗粒(“纳米上载纳米”颗粒或“NN”颗粒)

[0061] 制备合适催化剂的初始步骤可涉及制备复合纳米颗粒。复合纳米颗粒包含含有一种或多种铂系金属的催化纳米颗粒和载体纳米颗粒,通常金属氧化物如氧化铝。作为名称

“纳米颗粒”含义，纳米颗粒具有纳米级尺寸。

[0062] 复合纳米颗粒可通过等离子体反应器方法，通过将铂系金属和载体材料供入等离子体枪中，在那里使材料气化而形成。可使用等离子体枪，例如 US2011/0143041 所述那些，可使用技术如 US5, 989, 648、US6, 689, 192、US6, 755, 886 和 US2005/0233380 所述那些产生等离子体。将工作气体如氩气供入等离子体枪中以产生等离子体；在一个实施方案中，氩气/氢气混合物（10:2 的 Ar/H<sub>2</sub> 比）用作工作气体。可将铂系金属，例如铂、钯或任何比的铂/钯，例如 2:1 重量比的铂：钯或约 2:1 重量比的铂：钯，且通常为直径约 0.5–6 μm 的金属颗粒的形式，作为在载气流如氩气中的流化粉末引入等离子体反应器中。还将金属氧化物，通常粒度约 15–25 μm 直径的氧化铝作为在载气中的流化粉末引入。然而，可使用将材料引入反应器中的其它方法，例如以液体淤浆引入。通常使用约 35–45% 铂系金属和约 65–55% 金属氧化物（重量计）的组成，优选约 40% 铂系金属：约 60% 金属氧化物的比。可使用的材料范围的实例为约 0 至约 40% 铂、约 0 至约 40% 钯和约 55 至约 65% 氧化铝；在一些实施方案中，使用约 20 至约 30% 铂、约 10 至约 15% 钯和约 50 至约 65% 氧化铝；在另一实施方案中，使用约 23.3 至约 30% 铂、约 11.7 至约 15% 钯和约 55 至约 65% 氧化铝。典型的组合物包含约 26.7% 铂、约 13.3% 钯和约 60% 氧化铝。将任何固体或液体材料快速气化或转化成等离子体。可达到 20,000–30,000K 的温度的过热材料的动能确保所有组分的极充分混合。

[0063] 然后使用这类方法如 US2008/0277267 所述湍流骤冷室将等离子体料流的过热材料快速骤冷。将氩气骤冷气以高流速，例如 2400–2600 升/分钟注入过热材料中。将材料在冷却管中进一步冷却，并收集和分析以确保材料的合适粒度范围。

[0064] 上述等离子体制备方法产生高度均匀的复合纳米颗粒，其中复合纳米颗粒包含结合在载体纳米颗粒上的催化纳米颗粒。催化纳米颗粒包含铂系金属，例如 2:1 重量比的 Pt: Pd。在一些实施方案中，催化纳米颗粒具有约 0.3 至约 10nm，优选约 1 至约 5nm，即约 3+/-2nm 的平均直径或平均粒度。在一些实施方案中，包含金属氧化物如氧化铝的载体纳米颗粒具有约 20nm 或更小，或者约 15nm 或更小，或者约 10 至约 20nm，即约 15+/-5nm，或者约 10 至约 15nm，即约 12.5+/-2.5nm 的平均直径。在一些实施方案中，包含金属氧化物如氧化铝的载体纳米颗粒具有约 20nm 或更小，或者约 15nm 或更小，或者约 10 至约 20nm，即约 15+/-5nm，或者约 10 至约 15nm，即约 12.5+/-2.5nm 的直径。

[0065] 在还原条件下，例如通过使用氩气/氢气工作气体制备的 Pt/Pd-氧化铝复合纳米颗粒在 PGM 纳米颗粒结合于其上的载体纳米颗粒上产生部分还原的氧化铝表面，如 US2011/0143915 第 0014–0022 段所述。部分还原的氧化铝表面或 Al<sub>2</sub>O<sub>(3-x)</sub>，其中 x 大于 0，但小于 3，抑制氧化铝表面上的铂系金属在高温下迁移。这又限制当颗粒暴露于长期升高温度下时铂系金属的聚集。这类聚集对许多催化应用而言是不理想的，因为它降低有效用于反应的 PGM 催化剂的表面积。

[0066] 包含两种纳米颗粒（催化或载体）的复合纳米颗粒称为“纳米上载纳米”颗粒或“NN”颗粒。

[0067] 制备带有复合纳米颗粒的微米级载体颗粒（“微米上载纳米上载纳米”颗粒“NNm”颗粒）

[0068] 复合纳米颗粒（纳米上载纳米颗粒）可进一步结合在微米级载体颗粒上以制备复合微米/纳米颗粒，称为“微米上载纳米上载纳米”或“NNm”颗粒。载体颗粒通常为金属氧

化物颗粒,例如氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )。微米级颗粒可具有约 1 至约 100  $\mu\text{m}$ , 例如约 1 至约 10  $\mu\text{m}$ 、约 3 至约 7  $\mu\text{m}$  或约 4 至约 6  $\mu\text{m}$  的平均粒度。

[0069] 通常,微米上载纳米上载纳米颗粒通过这种方法制备:使复合纳米颗粒(纳米上载纳米颗粒)悬浮于水中,将悬浮液的 pH 调整至约 2 至约 7、约 3 至约 5, 或者约 4, 将表面活性剂加入悬浮液中(或者作为选择,在将复合纳米颗粒悬浮于水中以前将表面活性剂加入水中),将复合纳米颗粒悬浮液超声处理,将悬浮液施涂于微米级金属氧化物颗粒上直至初始润湿点,由此将微米级颗粒用复合纳米颗粒浸渍,将用复合纳米颗粒浸渍的微米级金属氧化物颗粒干燥,和将用复合纳米颗粒浸渍的微米级金属氧化物颗粒煅烧。

[0070] 通常将复合纳米颗粒悬浮于水中,并将悬浮液调整至约 2 至约 7, 优选约 3 至约 5 的 pH, 更优选约 4 的 pH(用乙酸或其它有机酸调整 pH)。将分散剂和/或表面活性剂加入复合纳米颗粒中。适用的表面活性剂包括 **Jeffsperser**<sup>®</sup> X3202 (Chemical Abstracts Registry No. 68123-18-2, 描述为具有 2-(氯甲基)氧杂环丙烷、2-甲基氧杂环丙烷和氧杂环丙烷的 4,4'-(1-甲基亚乙基)双酚聚合物), 来自 Huntsman 的 **Jeffsperser**<sup>®</sup> X3204 和 **Jeffsperser**<sup>®</sup> X3503 表面活性剂 (JEFFSPERSE 为 Huntsman Corporation, The Woodlands, Texas, 美国关于用作分散剂和稳定剂的化学品的注册商标), 其为阴离子聚合物分散剂。其它合适的表面活性剂包括来自 Lubrizol 的 **Solsperser**<sup>®</sup> 24000 和 **Solsperser**<sup>®</sup> 46000 (SOLSPERSE 为 Lubrizol Corporation, Derbyshire, 英国关于化学分散剂的注册商标)。优选 **Jeffsperser**<sup>®</sup> X3202 表面活性剂, Chemical Abstracts Registry No. 68123-18-2 (描述为具有 2-(氯甲基)氧杂环丙烷、2-甲基氧杂环丙烷和氧杂环丙烷的 4,4'-(1-甲基亚乙基)双酚聚合物)。表面活性剂以约 0.5 至约 5% 加入, 其中约 2% 为典型值。

[0071] 将含水表面活性剂和复合纳米颗粒的混合物超声处理以使复合纳米颗粒分散。分散体中复合纳米颗粒的量通常为约 2 至约 15% (质量计)。然后将分散体施涂于可由公司如 Rhodia 或 Sasol 购买的多孔微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上。可将多孔微米级  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末用小百分数的镧 (约 2 至约 4% La) 稳定化。适用的一种商业氧化铝粉末为由 Grace Davison 或 Rhodia 购买的 MI-386。通过大于 0.28  $\mu\text{m}$  的孔径大小限定的该粉末的可用表面为约 2.8  $\text{m}^2/\text{g}$ 。所用复合纳米颗粒与所用微米级载体颗粒的比根据(复合纳米颗粒的重量):(微米载体颗粒的重量)可以为约 3:100 至约 10:100、约 5:100 至约 8:100, 或者约 6.5:100。在一些实施方案中,约 8g 复合纳米颗粒可与约 122g 载体微米颗粒一起使用。复合纳米颗粒的水分散体以小比例(例如通过滴流或其它方法)施涂于微米级粉末上直至初始润湿点,产生类似于湿砂的材料。

[0072] 然后可将用复合纳米颗粒浸渍的微米级载体颗粒干燥(例如在约 30 至约 95 $^{\circ}\text{C}$ , 优选约 60 至约 70 $^{\circ}\text{C}$  下, 在常压或降低的压力如约 1 至约 90,000 帕下)。在干燥以后, 然后可将颗粒煅烧(在升高的温度, 例如 400 至约 700 $^{\circ}\text{C}$ , 优选约 500 至约 600 $^{\circ}\text{C}$ , 更优选约 540 至约 560 $^{\circ}\text{C}$ , 仍更优选约 550 至约 560 $^{\circ}\text{C}$ , 或约 550 $^{\circ}\text{C}$  下; 在常压或降低的压力如约 1 至约 90,000

帕下, 在环境气氛或惰性气氛如氮气和氩气中) 以得到复合微米 / 纳米颗粒, 也称为微米上载纳米上载纳米颗粒或 NNm 颗粒。干燥步骤可在煅烧步骤以前进行以在较高煅烧温度下加热以前除去水; 这避免水沸腾, 所述沸腾会破坏进入微米级载体的孔中的浸渍纳米颗粒。

[0073] NNm 颗粒可包含 NNm 颗粒总质量的约 1 至约 6 重量 % PGM, 或在另一实施方案中, 约 2-3 重量 %, 或在另一实施方案中, 约 2.5 重量 %。NNm 颗粒然后可用于用于涂覆基质的配制剂, 其中涂覆基质可用于催化转化器中。

[0074] NNm 材料制备的实例描述于以下共有专利和专利申请中: 美国专利公开 No. 2005/0233380、美国专利公开 No. 2006/0096393、美国专利申请 No. 12/151, 810、美国专利申请 No. 12/152, 084、美国专利申请 No. 12/151, 809、U. S. Patent No. 7, 905, 942、美国专利申请 No. 12/152, 111、美国专利公开 2008/0280756、美国专利公开 2008/0277270、美国专利申请 No. 12/001, 643、美国专利申请 No. 12/474, 081、美国专利申请 No. 12/001, 602、美国专利申请 No. 12/001, 644、美国专利申请 No. 12/962, 518、美国专利申请 No. 12/962, 473、美国专利申请 No. 12/962, 490、美国专利申请 No. 12/969, 264、美国专利申请 No. 12/962, 508、美国专利申请 No. 12/965, 745、美国专利申请 No. 12/969, 503 和美国专利申请 No. 13/033, 514、W02011/081834 (PCT/US2010/59763) 和 US2011/0143915 (美国专利申请 No. 12/962, 473)。

[0075] 具有抑制的铂系金属迁移的 NNm 颗粒

[0076] 包含带有复合纳米颗粒的氧化铝微米级载体颗粒且其中复合纳米颗粒在还原条件下制备的 NNm 颗粒对在催化转化器应用中的使用而言特别有利。催化纳米颗粒的铂系金属对载体纳米颗粒的部分还原  $Al_2O_{(3-x)}$  表面比对微米级载体颗粒的  $Al_2O_3$  表面具有更大的亲合性。因此, 在升高的温度下, 结合在相邻  $Al_2O_{(3-x)}$  载体纳米颗粒上的相邻 PGM 纳米颗粒很少能在  $Al_2O_3$  微米级载体颗粒表面上迁移并聚集成较大的催化剂块。由于较大的催化剂聚集体具有较小的表面积, 且较少有效用作催化剂, 迁移和聚集的抑制提供关于 NNm 颗粒的显著优点。相反, 通过湿化学沉淀沉积于氧化铝载体上的铂颗粒证明较高的迁移率和迁移, 从而形成催化剂的聚集, 并导致随时间降低的催化效力 (即催化剂老化)。

[0077] 使用微米上载纳米上载纳米催化剂颗粒的修补基面涂料组合物和层: 施涂于基质上

[0078] 包含微米上载纳米上载纳米颗粒 (即复合微米 / 纳米颗粒, 其为带有复合纳米颗粒的微米级载体颗粒) 的修补基面涂料配制剂可用于在用于催化的基质, 例如催化转化器基面上提供一层或多层。其它修补基面涂层可用于改进的性能。在一些实施方案中, 修补基面涂料配制剂可包含两种或更多种不同的修补基面涂料配制剂, 其容许将催化转化器基面上的一层或多层含有高浓度沸石颗粒的修补基面涂层与一层或多层含有铂系金属催化剂, 例如上述 NNm 颗粒的修补基面涂层分离。配制剂可用于形成修补基面涂层和催化转化器基质, 其包含降低量的铂系金属和 / 或提供与先前修补基面涂层和配制剂和催化转化器基质相比更好的性能。

[0079] 可配制修补基面涂料配制剂的一些实施方案以形成以下四种基本修补基面涂层结构中的一种或多种:

[0080] 基质 - 角落填充催化层 - 沸石层 (S-F-C-Z)

[0081] 基质 - 催化层 - 沸石层 (S-C-Z)

[0082] 基质 - 角落填充 - 沸石层 - 催化层 (S-F-Z-C)

[0083] 基质 - 沸石层 - 催化层 (S-Z-C)

[0084] 在以上结构中 :1) 基质 (S) 可以为适用于催化转化器中的任何基质,2) 沸石层 (Z) 为包含比催化层更高百分数的沸石的修补基面涂层,3) 催化层 (C) 为包含比沸石层更高百分数的催化活性颗粒的修补基面涂层,和 4) 角落填充 (F) 为可用于在其它层沉积以前填充基质的角落的填料层。在优选的实施方案中,沸石层不包含铂系金属(或者在可选实施方案中,基本不含铂系金属)或催化活性颗粒,且催化层不包含沸石或基本不含沸石。

[0085] 应当指出,在一些实施方案中,其它修补基面涂层可置于这四种基本结构中所述任何修补基面涂层之上、之下或之间;即,除以上结构中所列那些外,其它层可存在于催化转化器基质上。在其它实施方案中,不施涂其它修补基面涂层;即,以上结构中所列修补基面涂层为存在于催化转化器基质上的唯一修补基面涂层。

[0086] 置于基质上的修补基面涂层的各种结构描述于图如图 3、6、8 和 9 中。图如图 3、6、8 和 9 中没有按比例画出基质、修补基面涂层和其它元素的相对厚度。

[0087] 基质

[0088] 初始基质优选为催化转化器基质,其证明良好热稳定性,包括抗热冲击性,且所述修补基面涂层可以以稳定的方式固定其上。合适的基质包括但不限于由堇青石或其它陶瓷材料形成的基质,和由金属形成的基质。基质可包含蜂窝结构,其提供多个通道并产生高表面积。催化转化器中具有其施涂修补基面涂层的涂覆基质的高表面积提供流过催化转化器的废气的有效处理。

[0089] 一般修补基面涂料制备程序

[0090] 修补基面涂料通过使指定材料悬浮于水溶液中,将 pH 调整至约 2 至约 7、约 3 至约 5,或至约 4,并如果需要的话使用纤维素、玉米淀粉或其它增稠剂将粘度调整至约 300 至约 1200cP 的值而制备。

[0091] 通过将基质用水溶液涂覆,将过量修补基面涂料从基质上吹去(任选收集和使从基质上吹去的过量修补基面涂料再循环),将基质干燥和将基质煅烧而将修补基面涂料施涂于基质(其可能已具有一层或多层先前施涂的修补基面涂层)上。

[0092] 角落填充修补基面涂料组合物和层

[0093] 角落填充修补基面涂层 (F) 可以为相对便宜的层,可将其施涂于基质上以填充基质的“角落”和废气不能以显著量渗入的其它区域。优选,该层不包含任何 PGM 或沸石。角落填充层示意性地图示于图 9 中,所述图 9 显示以 S-F-C-Z 结构涂覆的基质中的单一矩形通道 900。将基质通道的壁 910 用角落填充修补基面涂层 920,然后含催化剂修补基面涂层 930,然后含沸石颗粒修补基面涂层 940 涂覆。当涂覆基质在催化转化器中操作时,废气通过通道的腔 950。通道的角落(其中一个 960 由箭头表示)具有相对厚的涂层,且废气很少能接触那些区域。例如在 S-C-Z 结构中,层 920 和 930 为单层含催化剂修补基面涂层,且显著量的昂贵铂系金属会位于它们相对难以用于催化的角落(例如 960)中。因此,尽管可使用 S-C-Z 结构,它可能不具有成本效率。角落填充修补基面涂层不能提供 S-Z-C 结构中的相同成本节约,因为沸石是相对便宜的。

[0094] 尽管显示矩形以阐述,相同分析适用于具有多边形通道的任何基质,或者具有基本不是圆柱形的通道的任何基质。对于根据定义不具有角落的具有基本圆柱形通道的基

质,由于经济原因,角落填充修补基面涂层可能不是必须的(尽管由于其它原因,仍可用于例如调整通道的直径)。

[0095] 角落填充修补基面涂料组合物可包含氧化铝颗粒(即氧化铝)。可使用例如氧化铝颗粒,例如来自 Grace Davison 的 MI-386 材料或类似物。氧化铝颗粒的粒度通常为约 0.2  $\mu\text{m}$  以上,优选约 1  $\mu\text{m}$  以上。角落填充修补基面涂层的固体含量包含约 80 至约 98 重量% 多孔氧化铝(MI-386 等)和约 20 至约 2% 勃姆石,例如约 90-97% 氧化铝和约 10-3% 勃姆石,或者约 95-97% 氧化铝和约 5 至约 3% 勃姆石,例如角落填充修补基面涂层包含约 97% 多孔氧化铝和约 3% 勃姆石。

[0096] 在一些实施方案中,角落填充修补基面涂料组合物中各个氧化铝颗粒或基本各个氧化铝颗粒具有约 0.2 至约 8  $\mu\text{m}$ ,例如约 4 至约 6  $\mu\text{m}$  的直径。在一些实施方案中,角落填充修补基面涂料组合物中的氧化铝颗粒具有约 0.2 至约 8  $\mu\text{m}$ ,例如约 4 至约 6  $\mu\text{m}$  的平均粒度。在一些实施方案中,角落填充修补基面涂料组合物中至少约 75%、至少约 80%、至少约 90%,或至少约 95% 的氧化铝颗粒具有约 0.2 至约 8  $\mu\text{m}$ ,例如约 4 至约 6  $\mu\text{m}$  的粒度。在将修补基面涂层施涂于基质上以后,可将它干燥,然后煅烧在基质上。角落填充修补基面涂层可以以约 30 至约 100g/1 的厚度施涂;典型的值可以为约 50g/1。

[0097] 沸石修补基面涂料组合物和沸石层

[0098] 沸石颗粒可用于在内燃机的冷启动期间捕集危险气体,例如烃、一氧化碳和氮氧化物。沸石层(Z)为使用包含比催化层更高百分数的沸石的修补基面涂料组合物沉积的修补基面涂层。在一些实施方案中,沸石层和修补基面涂料不包含催化活性颗粒。

[0099] 在一些实施方案中,沸石层和修补基面涂料组合物包含,基本由,或者由沸石颗粒、勃姆石颗粒和金属氧化物颗粒组成。金属氧化物颗粒优选是多孔的。金属氧化物颗粒可以为氧化铝颗粒(例如来自 Grace Davison 的 MI-386 等)。氧化铝颗粒可以为多孔的。可使用重量浓度的沸石颗粒、勃姆石颗粒和金属氧化物颗粒的不同结构。在以下描述中,修补基面涂料组合物的组分的百分数根据存在于修补基面涂料组合物中的固体的量提供,因为修补基面涂料组合物可以以含水悬浮液,或者在一些情况下作为干粉末提供。沸石层指施涂于基质上、干燥并煅烧以后的沸石修补基面涂料组合物。

[0100] 在一些实施方案中,沸石颗粒占沸石修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、勃姆石颗粒和金属氧化物颗粒的至少 50%,多于约 50%,或者约 50 至约 100 重量%。在一些实施方案中,沸石颗粒构成含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、勃姆石颗粒和金属氧化物颗粒的约 60 至约 80%,例如约 65 至约 70% 或约 70 至约 80 重量%。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中的沸石颗粒在涂覆以前各自具有约 0.2 至约 8  $\mu\text{m}$ ,例如约 4 至约 6  $\mu\text{m}$  的直径。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中至少约 75%、至少约 80%、至少约 90%,或至少约 95% 的沸石颗粒具有约 0.2 至约 8  $\mu\text{m}$ ,例如约 4 至约 6  $\mu\text{m}$  的粒度。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、勃姆石颗粒和金属氧化物颗粒的约 2 至约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、勃姆石颗粒和金属氧化物颗粒的约 3 重量%。在一些实施方案中,金属氧化物颗粒构成含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的约 15 至约 38%,例如约 15 至约 30%、约 17 至约 23%

或约 17 至约 22 重量 %。在一些实施方案中,金属氧化物颗粒构成含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的约 15 至约 23 重量 %。在一些实施方案中,金属氧化物颗粒构成含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层中沸石颗粒、金属氧化物颗粒和勃姆石颗粒的混合物的约 25 至约 35 重量 %。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层包含约 3% 勃姆石颗粒、约 67% 沸石颗粒和约 30% 多孔氧化铝颗粒。

[0101] 在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层不包含任何铂系金属。如上所述,六种铂系金属为钨、铈、钼、钨、铟和铂。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层的特征是不存在任何铂系金属。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层 100% 不含任何铂系金属。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层约 100% 不含任何铂系金属。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层不包含任何催化颗粒。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层的特征是不存在任何催化颗粒。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层 100% 不含任何催化颗粒。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层约 100% 不含任何催化颗粒。

[0102] 在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层可包含重量计约 2 至约 5% 勃姆石颗粒、约 60 至约 80% 沸石颗粒和其余多孔氧化铝颗粒(即约 15 至约 38%)。在一个实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层包含重量计约 2 至约 5% 勃姆石颗粒、约 75 至约 80% 沸石颗粒和其余多孔氧化铝颗粒(即约 15 至约 23%)。在其它实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层包含重量计约 2 至约 5% 勃姆石颗粒、约 65 至约 70% 沸石颗粒和其余多孔氧化铝颗粒(即约 25 至约 33%)。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层包含约 3% 勃姆石颗粒、约 67% 沸石颗粒和约 30% 多孔氧化铝颗粒。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层不含任何催化材料。在一些实施方案中,含沸石颗粒修补基面涂料组合物或沸石层不含任何铂系金属。

[0103] 在一些实施方案中,在将基质用含沸石颗粒修补基面涂料组合物涂覆以前,将含沸石颗粒修补基面涂料组合物与水和酸如乙酸混合,由此形成含沸石颗粒修补基面涂料组合物、水和酸的含水混合物。然后可将含沸石颗粒修补基面涂料组合物、水和酸的这一含水混合物施涂于基质上(其中基质可能已具有或不具有施涂于其上的其它修补基面涂层)。在一些实施方案中,可在施涂于基质上以前将该含水混合物的 pH 调整至约 2 至约 7 的 pH 水平。在一些实施方案中,可在施涂于基质上以前将该含水混合物的 pH 调整至约 4 的 pH 水平。

[0104] 在一些实施方案中,沸石层(即施涂于基质上的含沸石颗粒修补基面涂料组合物或含沸石颗粒修补基面涂层)具有约 25 至约 90g/1(克/升)、约 50 至约 80g/1 或约 70 至约 90g/1 的厚度。在一些实施方案中,沸石层具有约 50g/1、60g/1、70g/1、80g/1 或 90g/1 的厚度。在一些实施方案中,沸石层具有约 80g/1 的厚度。

[0105] 在其中将沸石层施涂于含催化剂层上(即含催化剂层比沸石层更接近基质)的一些实施方案中,沸石层具有约 70 至约 90g/1 的厚度。

[0106] 在其中沸石层施涂于含催化剂层下(即沸石层比含催化剂层更接近基质)的一些实施方案中,沸石层具有约 50 至约 80g/1 的厚度。

[0107] 含催化活性颗粒修补基面涂料组合物和催化活性层

[0108] 含催化剂修补基面涂料组合物和基质上的催化剂层包含催化活性材料并可以以多种方式形成。优选的催化剂为铂系金属 (PGM)。铂系金属为金属铂、钯、铑、钌、铱和铱。单独的金属可用作催化剂,也可使用金属的各种组合。例如优选使用上述 NNm 微米级颗粒。催化活性颗粒可具有复合纳米颗粒,其中复合纳米颗粒具有带有包含铂的催化纳米颗粒的载体纳米颗粒群体和带有包含钯的催化纳米颗粒的载体纳米颗粒群体。带有复合颗粒的微米级载体颗粒可包含带有催化纳米颗粒的载体纳米颗粒,其中催化纳米颗粒包含铂 / 钯合金,例如 2:1Pt/Pd 比 (重量 / 重量)。在一些实施方案中,微米级载体颗粒为多个复合纳米颗粒附着于其上的氧化铝 (氧化铝) 颗粒,其中复合纳米颗粒包含载体纳米颗粒和催化纳米颗粒。在一个实施方案中,来自 Grace Davison 的 MI-386 氧化铝用作微米级氧化铝颗粒。

[0109] 在以下描述中,修补基面涂料组合物的组分的百分数根据存在于修补基面涂料组合物中的固体的量提供,因为修补基面涂料组合物可以以含水悬浮液或者在一些情况下作为干粉末提供。催化剂层 (或含催化剂层) 指在施涂于基质上、干燥并煅烧以后的含催化剂修补基面涂料组合物。

[0110] 前述含沸石颗粒修补基面涂料组合物和含沸石颗粒层优选不含,或者在可选实施方案中,基本不含催化颗粒或铂系金属。优选含催化剂修补基面涂料组合物和层不含,或基本不含沸石。然而,在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物和催化剂层可含有一定量的沸石,例如含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中总固体的至多约 20%、至多约 10% 或至多约 5%。

[0111] 在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物进一步包含“隔离物”或“填料”颗粒,其中隔离颗粒可以为陶瓷、金属氧化物或金属颗粒。在一些实施方案中,隔离颗粒可以为二氧化硅、氧化铝、勃姆石或沸石颗粒,或任何比例的前述如勃姆石颗粒、二氧化硅颗粒和沸石颗粒的任何混合物。

[0112] 在其中含催化剂修补基面涂料组合物和催化剂层基本不含沸石的一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物包含、基本由或者由二氧化硅颗粒、勃姆石颗粒和 NNm 颗粒组成。在一些实施方案中,NNm 颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中 NNm 颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 35 至约 95 重量 %。在一些实施方案中,NNm 颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中 NNm 颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 40 至约 92 重量 %。在一些实施方案中,NNm 颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中 NNm 颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 60 至约 95 重量 %。在一些实施方案中,NNm 颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中 NNm 颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 80 至约 95 重量 %。在一些实施方案中,NNm 颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中 NNm 颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 80 至约 92 重量 %。在一些实施方案中,NNm 颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中 NNm 颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 92 重量 %。

[0113] 在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物和催化剂层中铂系金属的百分数为约 0.25 至约 4%、约 0.5 至约 4%、约 0.5 至约 3%、约 1 至约 3%、约 1 至约 2%、约 1 至约 1.5%、约 1.5 至约 3%、约 1.5 至约 2.5%、约 1.5 至约 2%、约 2 至约 3%、约 2.5 至约 3% 或约

2 至约 2.5%。在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物和催化剂层中铂系金属的百分数为约 0.5%、约 0.75%、约 1%、约 1.25%、约 1.5%、约 1.75%、约 2%、约 2.25%、约 2.5%、约 2.75% 或约 3%。在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物和催化剂层中铂系金属的百分数为约 2.3%。

[0114] 在一些实施方案中,二氧化硅颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 20 重量%或更少;或者二氧化硅颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 10 重量%或更少;在另一实施方案中,二氧化硅颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 5 重量%或更少。在各个实施方案中,二氧化硅颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 1 至约 20%、约 1 至约 10%、约 1 至约 5%、约 20%、约 10%、约 5% 或约 1 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 2 至约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒的组分的约 3 重量%。

[0115] 在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层进一步包含金属氧化物颗粒,例如上述金属氧化物颗粒(例如多孔金属氧化物、铝氧化物、多孔铝氧化物等)。在一些实施方案中,这些金属氧化物颗粒进一步占含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒、二氧化硅颗粒和金属氧化物颗粒的组分的至多约 65%、至多约 60%、至多约 55% 或至多约 54%,例如约 2 至约 54 重量%。预期以上关于微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和二氧化硅颗粒讨论的浓度范围可适用于那些材料与金属氧化物颗粒的组合。

[0116] 在其它实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层包含、基本由或由沸石颗粒、勃姆石颗粒和微米上载纳米上载纳米颗粒组成。在一些实施方案中,微米上载纳米上载纳米颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的约 35 至约 95 重量%。在一些实施方案中,微米上载纳米上载纳米颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的约 40 至约 92 重量%。在一些实施方案中,微米上载纳米上载纳米颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的约 60 至约 95 重量%。在一些实施方案中,微米上载纳米上载纳米颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的约 80 至约 95 重量%。在一些实施方案中,微米上载纳米上载纳米颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的约 80 至约 92 重量%。在一些实施方案中,微米上载纳米上载纳米颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的约 92 重量%。在一些实施方案中,沸石颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组分的少于约 20%、少于约 10% 或少于约 5 重量%。在一些实

实施方案中,沸石颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组合物约 1 至约 5 重量%,例如约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组合物约 2 至约 5 重量%。在一些实施方案中,勃姆石颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒的组合物约 3 重量%。

[0117] 在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层进一步包含金属氧化物颗粒,例如上述金属氧化物颗粒(例如多孔金属氧化物、铝氧化物、多孔铝氧化物等)。在一些实施方案中,这些金属氧化物颗粒构成含催化剂修补基面涂料组合物或含催化剂层中微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒、沸石颗粒和金属氧化物颗粒的组合物约 0 至约 54%,例如约 2 至约 54 重量%。预期以上关于微米上载纳米上载纳米颗粒、勃姆石颗粒和沸石颗粒讨论的浓度范围可适于那些材料与金属氧化物颗粒的组合。

[0118] 在一些实施方案中,在将基质用含催化剂修补基面涂料组合物涂覆以前将含催化剂修补基面涂料组合物与水和酸如乙酸混合,由此形成含催化剂修补基面涂料组合物、水和酸的含水混合物。然后将含催化剂修补基面涂料组合物、水和酸的这一含水混合物施涂于基质上(其中基质可能已具有或不具有施涂于其上的其它修补基面涂层)。在一些实施方案中,在施涂于基质上以前将该含水混合物的 pH 调整至约 2 至约 7 的 pH 水平。在一些实施方案中,在施涂于基质上以前将该含水混合物的 pH 调整至约 4 的 pH 水平。在一些实施方案中,通过与纤维素溶液、玉米淀粉或类似增稠剂混合调整含水修补基面涂料的粘度。在一些实施方案中,将粘度调整至约 300 至约 1200cP 的值。

[0119] 在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物包含约 50 至约 250g/l,例如约 50 至约 140g/l、约 70 至约 140g/l、约 90 至约 140g/l 或约 110 至约 130g/l 的厚度。在一些实施方案中,含催化剂修补基面涂料组合物包含约 50g/l、约 60g/l、约 70g/l、约 80g/l、约 90g/l、约 100g/l、约 110g/l、约 120g/l、约 130g/l 或约 140g/l 的厚度。优选含催化剂修补基面涂料组合物包含约 120g/l 的厚度。

[0120] 干燥和煅烧条件

[0121] 当将各修补基面涂料施涂于基质(其可能已涂有或未涂有先前基质)上时,将过量修补基面涂料吹去,收集残余物并再循环。然后可将修补基面涂料干燥。修补基面涂层的干燥可在环境气氛或惰性气氛(例如氮气和氩气)中在室温或升高的温度(例如约 30 至约 95°C,优选约 60 至约 70°C)下、在常压或降低的压力(例如约 1 至约 90,000 帕或约 7.5 毫托至约 675 托)下进行,其中使气流(例如干空气、干氮气或干氩气)通过或不通过基质。在一些实施方案中,干燥方法为热干燥方法。热干燥方法包括在大于室温的温度下,但在低于标准煅烧温度的温度下除去溶剂的任何方法。在一些实施方案中,干燥方法可以为快速干燥方法,其涉及借助压力的突然降低而使湿气从基质中快速蒸发或者将基质放入热空气的上升气流中。预期也可使用其它干燥方法。

[0122] 在将基质上的修补基面涂层干燥以后,然后可将基质上的修补基面涂层煅烧。煅烧在升高的温度,例如 400 至约 700°C,优选约 500 至约 600°C,更优选约 540 至约 560°C 或约 550°C 下进行。煅烧可在环境气氛或惰性气氛(例如氮气和氩气)中在常压或降低的压力(例如约 1 至约 90,000 帕或约 7.5 毫托至约 675 托)下进行且其中使气流(例如干空

气、干氮气或干氩气)通过或不通过基质。

[0123] 催化转化器和生产催化转化器的方法

[0124] 在一些实施方案中,本发明提供可包含本文所述修补基面涂层和修补基面涂层结构中任一种的催化转化器。催化转化器用于多种应用,例如柴油车如轻型柴油车中。

[0125] 图 1 阐述根据一些实施方案的催化转化器。催化活性材料包含在修补基面涂料组合物,将所述组合物涂覆在基质上以形成涂覆基质。涂覆基质 114 封入绝缘材料 112 内,所述绝缘材料又封入金属容器 110(例如不锈钢的)内。描述了隔热板 108 和气体传感器(例如氧气传感器)106。催化转化器可通过法兰 104 和 118 固定在车辆的排气系统上。包含烃、一氧化碳和氮氧化物的粗排放物的废气进入 102 处的催化转化器中。当粗排放物通过催化转化器时,它们与涂覆基质上的催化活性材料反应,产生在 120 处离开的水、二氧化碳和氮气的排气管排放物。图 1A 为一段涂覆基质 114 的放大图,其显示涂覆基质的蜂窝结构。下面进一步详细讨论的涂覆基质可结合到用于车辆排放控制系统中的催化转化器中。

[0126] 图 2-8 阐述形成用于催化转化器中的涂覆基质的各种方法。本文所述含催化剂修补基面涂料或含沸石颗粒修补基面涂料中的任一种可用于这些说明性方法中。本文所述角落填充修补基面涂料中的任一种可用于其中使用角落填充修补基面涂料的任何说明性方法中。

[0127] 图 2 阐述根据本发明一些实施方案的形成涂覆基质的方法 200。该方法包括:将基质用含沸石颗粒修补基面涂料组合物涂覆,其中含沸石颗粒修补基面涂料组合物包含高浓度的沸石颗粒;和将所得涂覆基质用含催化剂修补基面涂料组合物涂覆以形成涂覆基质,其中含催化剂修补基面涂料组合物包含催化粉末。优选在各涂覆步骤之间进行干燥方法和煅烧方法。该结构指定为 S-Z-C(基质-沸石层-催化剂层)。

[0128] 在步骤 210,将第一修补基面涂料组合物—含沸石颗粒组合物施涂于基质上以将基质用第一修补基面涂层涂覆。优选,基质包含,基本由,或者由堇青石组成且包含蜂窝结构。然而,预期基质可由其它材料形成以及为其它结构,如本文所述。

[0129] 在步骤 220,第一干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0130] 在步骤 230,第一煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0131] 在步骤 240,将第二修补基面涂料组合物—含催化剂修补基面涂料组合物施涂于基质上以将第一修补基面涂层用第二修补基面涂层涂覆。

[0132] 在步骤 250,第二干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0133] 在步骤 260,第二煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0134] 在第二煅烧方法以后,涂覆基质包含在其表面上的第一层和第二层。第一层包含高浓度的沸石。沉积于第一层上的第二层包含催化材料。该方法阐述了不具有其它修补基面涂层的基质-沸石颗粒-催化粉末结构(S-Z-C)的制备;该方法可容易地改进以根据需要在任何所述步骤以前或以后施涂其它修补基面涂层。优选在各涂覆步骤之间进行干燥方法和煅烧方法。

[0135] 图 3A-C 阐述了根据本发明一些实施方案的修补基面涂料涂覆方法的不同阶段制备涂覆基质。

[0136] 图 3A 阐述在用第一修补基面涂料组合物涂覆以前的基质 310。优选, 基质 310 包含, 基本由, 或者由堇青石组成, 且包含蜂窝结构。然而, 预期基质 310 的其它构型也在本发明范围内。应当指出图 3A-C 中基质 310 的描述仅阐述了涂覆表面的一部分, 因此作为涂覆于基质这一部分上所述的随后修补基面涂层显示为仅涂覆一部分基质的上表面。如果图 3A-C 中基质 310 的描述意指阐述整个基质, 则修补基面涂层显示为涂覆基质的整个表面, 而不仅是上表面, 如图 3A-C 中关于所示基质的一部分所描述的。

[0137] 图 3B 阐述了在将表面用含沸石颗粒修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 310, 如图 2 所述方法中所讨论的。可将包含沸石颗粒的第一修补基面涂料组合物施涂, 干燥和煅烧。所得第一修补基面涂层 320 在基质 310 的表面上形成。该第一修补基面涂层 320 包含高浓度的沸石颗粒。

[0138] 图 3C 阐述了在将第一修补基面涂层 320 用第二修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 310, 如图 2 所述方法中所讨论的。可将包含催化粉末的第二修补基面涂料组合物施涂, 干燥和煅烧。因此, 第二修补基面涂层 330 在第一修补基面涂层 320 上形成。该第二修补基面涂层 330 包含催化活性粉末。该涂覆基质为不具有其它修补基面涂层的基质 - 沸石颗粒 - 催化粉末结构 (S-Z-C); 根据需要, 其它修补基面涂层可包含在所述任何层下、上或之间。

[0139] 图 5 阐述了根据一些实施方案的形成涂覆基质的方法 500。该方法包括: 将基质用包含含有催化颗粒的组合物的修补基面涂料组合物 (称为含催化剂修补基面涂料组合物、含催化活性粉末修补基面涂料组合物或含催化剂粉末修补基面涂料组合物) 涂覆, 以形成催化颗粒涂覆基质; 和将所得催化颗粒涂覆基质用包含高浓度的沸石颗粒的又一随后修补基面涂料组合物 (称为含沸石颗粒修补基面涂料组合物) 涂覆, 以形成完全涂覆基质, 其为催化颗粒涂覆 / 沸石颗粒涂覆基质。优选在各涂覆步骤之间进行干燥方法和煅烧方法。该结构指定为 S-C-Z (基质 - 催化剂层 - 沸石层)。

[0140] 在步骤 510, 将第一修补基面涂料组合物—含催化粉末组合物施涂于基质上以将基质用第一修补基面涂层涂覆。优选, 基质包含, 基本由, 或者由堇青石组成且包含蜂窝结构。然而, 预期基质可由其它材料形成以及为其它结构, 如本文所述。

[0141] 在步骤 520, 第一干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0142] 在步骤 530, 第一煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0143] 在步骤 540, 将第二修补基面涂料组合物—含沸石颗粒修补基面涂料组合物施涂于基质上以将第一修补基面涂层用第二修补基面涂层涂覆。

[0144] 在步骤 550, 第二干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0145] 在步骤 560, 第二煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0146] 在第二煅烧方法以后, 涂覆基质包含在其表面上的第一层和第二层。第一层包含

催化材料。置于第一层上的第二层包含高浓度的沸石。该方法阐述了不具有其它修补基面涂层的基质-催化粉末-沸石颗粒结构(S-C-Z)的制备;该方法可容易地改进以根据需要而在任何所述步骤以前或以后施涂其它修补基面涂层。

[0147] 图 6A-C 阐述了在根据一些实施方案的修补基面涂料涂覆方法的不同阶段生产涂覆基质。

[0148] 图 6A 阐述了在用第一修补基面涂料组合物涂覆以前的基质 610。优选基质 610 包含,基本由,或者由堇青石组成且包含蜂窝结构。然而,预期基质 610 的其它结构也在本发明范围内。应当指出图 6A-C 中基质 610 的描述仅阐述了涂覆表面的一部分,因此作为涂覆于基质这一部分上所述的随后修补基面涂层显示为仅涂覆一部分基质的上表面。如果图 6A-C 中基质 610 的描述意指阐述整个基质,则修补基面涂层显示为涂覆基质的整个表面,而不仅是上表面,如图 6A-C 中关于所示基质的一部分所描述的。

[0149] 图 6B 阐述了在将其表面用含催化剂修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 610,如图 5 所述方法中所讨论的。可将包含催化粉末的第一修补基面涂料组合物施涂,干燥和煅烧。所得第一修补基面涂层 620 在基质 610 的表面上形成。该第一修补基面涂层 620 包含催化粉末。

[0150] 图 6C 阐述了将第一修补基面涂层 620 用第二修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 610,如图 5 所述方法中所讨论的。可将包含沸石颗粒的第二修补基面涂料组合物施涂,干燥和煅烧。因此,第二修补基面涂层 630 在第一修补基面涂层 620 上形成。该第二修补基面涂层 630 包含优选高浓度的沸石颗粒。该涂覆基质为不具有其它修补基面涂层的基质-催化粉末-沸石颗粒结构(S-C-Z);根据需要,其它修补基面涂层可包含在任何所述层下、上或之间。

[0151] 图 7 阐述了根据一些实施方案的形成涂覆基质的方法 700。该方法包括:将基质用包含含有氧化铝的角落填充修补基面涂料组合物的修补基面涂料组合物涂覆;将所得角落填充-涂覆基质用包含含有催化颗粒的组合物的随后修补基面涂料组合物(称为含催化剂修补基面涂料组合物、含催化活性粉末修补基面涂料组合物或含催化剂粉末修补基面涂料组合物)涂覆以形成角落填充涂覆/催化剂颗粒涂覆基质;和将所得角落填充涂覆/催化剂层-涂覆基质用包含高浓度的沸石颗粒的又一随后修补基面涂料组合物(称为含沸石颗粒修补基面涂料组合物)涂覆以形成完全涂覆基质,其为角落填充涂覆/催化剂颗粒涂覆/沸石颗粒涂覆基质。优选在各涂覆步骤之间进行干燥方法和煅烧方法。该结构指定为 S-F-C-Z(基质-角落填充层-催化剂层-沸石层)。

[0152] 在步骤 710,将第一修补基面涂料组合物—角落填充修补基面涂料组合物施涂于基质上以将基质用第一修补基面涂层涂覆。优选,基质包含,基本由,或者由堇青石组成且包含蜂窝结构。然而,预期基质可由其它材料形成以及为其它结构,如本文所述。

[0153] 在步骤 720,第一干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0154] 在步骤 730,第一煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0155] 在步骤 740,将第二修补基面涂料组合物—含催化剂修补基面涂料组合物施涂于基质上以将第一修补基面涂层用第二修补基面涂层涂覆。

[0156] 在步骤 750, 第二干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0157] 在步骤 760, 第二煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0158] 在步骤 770, 将第三修补基面涂料组合物—含沸石颗粒修补基面涂料组合物施涂于基质上以将第二修补基面涂层用第三修补基面涂层涂覆。

[0159] 在步骤 780, 第三干燥方法在基质上进行。这类干燥方法的实例包括但不限于热干燥方法或快速干燥方法。

[0160] 在步骤 790, 第三煅烧方法在基质上进行。预期煅烧方法的长度和温度可取决于特定实施方案中组分的特征而变化。

[0161] 在第三煅烧方法以后, 涂覆基质包含在其表面上的第一层、第二层和第三层。置于基质上的第一层包含角落填充材料, 例如氧化铝。置于第一层上的第二层包含催化材料。置于第二层上的第三层包含高浓度的沸石。该方法阐述了不具有其它修补基面涂层的基质—角落填充—催化粉末—沸石颗粒结构 (S-F-C-Z) 的制备; 该方法可容易地改进以根据需要在任何所述步骤以前或以后施涂其它修补基面涂层。

[0162] 图 8A-D 阐述了在根据一些实施方案的修补基面涂料涂覆方法的不同阶段生产涂覆基质。

[0163] 图 8A 阐述了在用第一修补基面涂料组合物涂覆以前的基质 810。优选基质 810 包含, 基本由, 或者由堇青石组成且包含蜂窝结构。然而, 预期也可使用基质 810 的其它结构。应当指出图 8A-D 中基质 810 的描述仅阐述了涂覆表面的一部分, 因此作为涂覆于基质这一部分上所述的随后修补基面涂层显示为仅涂覆一部分基质的上表面。如果图 8A-D 中基质 810 的描述意指阐述整个基质, 则修补基面涂层显示为涂覆基质的整个表面, 而不仅是上表面, 如图 8A-D 中关于所示基质的一部分所描述的。

[0164] 图 8B 阐述了在将其表面用角落填充修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 810, 如图 7 所述方法中所讨论的。可将包含角落填充材料的第一修补基面涂料组合物施涂, 干燥和煅烧。所得第一修补基面涂层 820 在基质 810 的表面上形成。该第一修补基面涂层 820 包含角落填充材料, 例如氧化铝。

[0165] 图 8C 阐述了在将第一修补基面涂层 820 用第二修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 810, 如图 7 所述方法中所讨论的。可将包含催化粉末的第二修补基面涂料组合物施涂、干燥和煅烧。因此, 第二修补基面涂层 830 在第一修补基面涂层 820 形成。该第二修补基面涂层 830 包含催化粉末。

[0166] 图 8D 阐述了在将第二修补基面涂层 830 用第三修补基面涂料组合物涂覆以后的基质 810, 如图 7 所述方法中所讨论的。可将包含沸石颗粒的第三组合物施涂、干燥和煅烧。因此, 第三修补基面涂层 840 在第二修补基面涂层 830 上形成。该第三修补基面涂层 840 包含优选高浓度的沸石颗粒。该涂覆基质为不具有其它修补基面涂层的基质—角落填充—催化粉末—沸石颗粒结构 (S-F-C-Z); 根据需要, 其它修补基面涂层可包含在任何所述层下、上或之间。

[0167] 尽管未阐述, 本发明还包括根据 S-F-Z-C (基质—角落填充层—沸石层—催化剂层) 实施方案的形成涂覆基质的方法。该方法包括: 将基质用包含含有氧化铝的角落填充修补

基面涂料组合物的修补基面涂料组合物涂覆；将所得角落填充-涂覆基质用包含含有沸石颗粒的组合物的随后修补基面涂料组合物（称为含沸石颗粒修补基面涂料组合物）涂覆以形成角落填充涂覆/沸石颗粒涂覆基质；和将所得角落填充涂覆/沸石层-涂覆基质用包含催化颗粒的又一随后修补基面涂料组合物（称为含催化剂修补基面涂料组合物、含催化活性粉末修补基面涂料组合物或含催化剂粉末修补基面涂料组合物）涂覆，以形成完全涂覆基质，其为角落填充涂覆/沸石颗粒涂覆/催化剂颗粒涂覆基质。优选在各涂覆步骤之间进行干燥方法和煅烧方法。该结构指定为 S-F-Z-C（基质-角落填充层-沸石层-催化层）。

[0168] 图 9 显示以 S-F-C-Z 结构涂覆且不具有其它修补基面涂层的涂覆基质中的单一矩形通道 900。基质通道的壁 910 涂有角落填充修补基面涂层 920，然后含催化剂修补基面涂层 930，然后含沸石颗粒修补基面涂层 940。当涂覆基质作为排放控制系统的一部分用于催化转化器中时，废气通过通道的腔 950。

[0169] 排气系统、车辆和排放性能

[0170] 在本发明的一些实施方案中，如本文所述涂覆基质容纳于催化转化器中配置以接收来自内燃机的废气的位置，例如在内燃机的排气系统中。催化转化器可与来自柴油机如轻型柴油机的废气一起使用。催化转化器可安装在含有柴油机如轻型柴油机的车辆中。

[0171] 将涂覆基质放入例如如图 1 所示外壳中，所述外壳又可放入内燃机的排气系统（也称为废气处理系统）中。内燃机可以为柴油机如轻型柴油机，例如轻型柴油车的发动机。内燃机的排气系统将来自发动机的废气接收到通常排气集管中，并将废气输送至废气处理系统中。催化转化器形成排气系统的一部分，通常称为柴油氧化催化器（DOC）。排气系统还可包含柴油颗粒过滤器（DPF）和/或选择性催化还原装置（SCR 装置）和/或贫 NO<sub>x</sub> 捕集器（LNT）；从发动机接收废气的顺序的典型排列为 DOC-DPF 和 DOC-DPF-SCR。排气系统还可包含其它组件，例如氧气传感器、HEGO（热废气氧气）传感器、UEGO（通用废气氧气）传感器、其它气体传感器和温度传感器。排气系统还可包含控制器，例如发动机控制装置（ECU）、微处理器或发动机管理计算机，其可调整车辆中的各个参数（燃料流速、燃料/空气比、燃料注射、发动机定时、阀定时等）以使达到废气处理系统的废气组分最小化，以管理释放到环境中的排放物。

[0172] “处理”废气，例如来自柴油机如轻型柴油机的废气指使废气在释放到环境中以前通过排气系统（废气处理系统）。如上所述，通常来自发动机的废气在释放到环境中以前流过包含柴油氧化催化器和柴油颗粒过滤器的排气系统或者包含柴油氧化催化器、柴油颗粒过滤器和选择性催化还原装置（SCR）的排气系统。

[0173] 美国环境保护局将“轻型柴油车”（“LDDV”）定义为不同于柴油公共汽车的柴油机动车，其具有 8,500 磅或更小的车辆毛重额定值且主要用于运送人员或财物。在欧洲，认为“轻型柴油机”为用于 3.5 公吨或更小（7,716 磅或更小）的车辆中的发动机（参见欧洲指令 1992/21EC 和 1995/48EC）。在本发明的一些实施方案中，轻型柴油车为重量为约 8,500 磅或更小，或者约 7,700 磅或更小的柴油车，轻型柴油机为轻型柴油车中所用发动机。

[0174] 当用于催化转化器中时，本文所述涂覆基质可提供与其它催化转化器相比显著的改进。涂覆基质中的沸石充当废气的中间储存装置，同时废气仍是冷的。不理想的气体（包括但不限于烃、一氧化碳和氮氧化物或 NO<sub>x</sub>）在冷启动阶段期间吸附于沸石上，同时催化剂

仍不是活性的,且稍后在催化剂达到足以有效分解气体的温度(即点火温度)时释放。

[0175] 在一些实施方案中,使用本文所述涂覆基质的催化转化器和废气处理系统显示 3400mg/英里或更少 CO 排放和 400mg/英里或更少 NO<sub>x</sub> 排放;3400mg/英里或更少 CO 排放和 200mg/英里或更少 NO<sub>x</sub> 排放;或者 1700mg/英里或更少 CO 排放和 200mg/英里或更少 NO<sub>x</sub> 排放的排放。用作催化转化器基质的所述涂覆基质可用于排气系统中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。

[0176] 欧洲的排放极限汇总于 [URLeuropa.eu/legislation\\_summaries/environment/air\\_pollution/128186\\_en.htm](http://URLeuropa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_en.htm) 上。有效期至 2009 年 9 月的 Euro5 排放标准描述了 500mg/km CO 排放、180mg/km NO<sub>x</sub> 排放和 230mg/km HC(烃)+NO<sub>x</sub> 排放的极限。预定 2014 年 9 月执行的 Euro6 排放标准描述了 500mg/km CO 排放、80mg/km NO<sub>x</sub> 排放和 170mg/km HC(烃)+NO<sub>x</sub> 排放的极限。所述催化转化器基质可用于排气系统中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。

[0177] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有 5.0g/1 或更少 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似 PGM 载荷的催化转化器低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有 5.0g/1 或更少 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似 PGM 载荷的催化转化器低至少 10°C 的一氧化碳点火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且载有 4.0g/1 或更少 PGM 的催化转化器显示出比用湿化学方法制备且具有相同或类似 PGM 载荷的催化转化器低至少 5°C 的一氧化碳点火温度。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了前述性能标准中的任一项。

[0178] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳点火温度的 +/-3°C 内的一氧化碳点火温度,同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少 30% 的催化剂。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了该性能。

[0179] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳点火温度的 +/-2°C 内的一氧化碳点火温度,同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少 30% 的催化剂。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了该性能。

[0180] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法

制备的催化转化器的一氧化碳点火温度的  $\pm 4^{\circ}\text{C}$  内的一氧化碳点火温度,同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少 40% 的催化剂。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了该性能。

[0181] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳点火温度的  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  内的一氧化碳点火温度,同时用涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少 40% 的催化剂。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了该性能。

[0182] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳点火温度的  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  内的一氧化碳点火温度,同时用本发明涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少 50% 的催化剂。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了该性能。

[0183] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出在用湿化学方法制备的催化转化器的一氧化碳点火温度的  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  内的一氧化碳点火温度,同时用本发明涂覆基质制备的催化转化器使用比用湿化学方法制备的催化转化器少 50% 的催化剂。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了该性能。

[0184] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合美国 EPA 排放要求,同时使用与符合相同标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。该排放要求可以为中间寿命要求或全部寿命要求。该要求可以为 TLEV 要求、LEV 要求或 ULEV 要求。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0185] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 中间寿命要求。在一些实施方案中,

用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPATLEV/LEV 全寿命要求。在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 中间寿命要求。在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 全寿命要求。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作以后证明了任何前述性能标准。

[0186] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 中间寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA TLEV/LEV 全寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 中间寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 EPA ULEV 全寿命要求,同时使用与符合该标准的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0187] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro5 要求。在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro6 要求。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作以后证明了任何前述性能标准。

[0188] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro5 要求,同时使用与符合 Euro5 要求的用湿化

学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0189] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器符合 Euro6 要求,同时使用与符合 Euro6 要求的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0190] 在一些实施方案中,用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的用本发明涂覆基质制备的催化转化器显示出 4200mg/英里或更少的一氧化碳排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 3400mg/英里或更少的一氧化碳排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 2100mg/英里或更少的一氧化碳排放。在另一实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 1700mg/英里或更少的一氧化碳排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作以后证明了任何前述性能标准。

[0191] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 500mg/km 或更少的一氧化碳排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 375mg/km 或更少的一氧化碳排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 250mg/km 或更少的一氧化碳排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作以后证明了任何前述性能标准。

[0192] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴

油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 180mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 80mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 40mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作以后证明了任何前述性能标准。

[0193] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 230mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 加 HC 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 170mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 加 HC 排放。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 85mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 加 HC 排放。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作以后证明了任何前述性能标准。

[0194] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 500mg/km 或更少的一氧化碳排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 375mg/km 或更少的一氧化碳排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 250mg/km 或更少的一氧化碳排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0195] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 180mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至

少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 80mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 40mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0196] 在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 230mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 加 HC 排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 170mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 加 HC 排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备且用于柴油机或柴油车,例如轻型柴油机或轻型柴油车上的催化转化器显示出 85mg/km 或更少的 NO<sub>x</sub> 加 HC 排放,同时使用与显示出相同或类似排放的用湿化学方法制备的催化转化器相比少至少约 30%、少多达约 30%、少至少约 40%、少多达约 40%、少至少约 50% 或少多达约 50% 的铂系金属或铂系金属负载。在一些实施方案中,涂覆基质用于结构 DOC-DPF 或 DOC-DPF-SCR 的催化转化器(柴油氧化催化器)中以满足或超过这些标准。在一些实施方案中,用本发明涂覆基质制备的催化转化器在约 50,000km、约 50,000 英里、约 75,000km、约 75,000 英里、约 100,000km、约 100,000 英里、约 125,000km、约 125,000 英里、约 150,000km 或约 150,000 英里操作(对于用本发明涂覆基质制备的催化转化器和对比催化转化器)以后证明了任何前述性能标准。

[0197] 在一些实施方案中,对于上述对比,将用本发明基质制备的催化转化器的铂系金属节约(减少)与 1) 使用湿化学制备的用于所述应用(例如用于柴油机或车辆,例如轻型柴油机或轻型柴油车上)的市售催化转化器,或 2) 用湿化学制备且使用最小量的铂系金属以实现所述性能标准的催化转化器对比。

[0198] 在一些实施方案中,对于上述对比,在测试以前将本发明涂覆基质和市售催化转化器中所用催化剂或使用湿化学方法制备的催化剂老化(相同量)。在一些实施方案中,使本发明涂覆基质和市售催化转化器中所用催化剂基质或使用湿化学方法制备的催化剂基质老化至约(或至多约)50,000km、约(或至多约)50,000 英里、约(或至多约)75,000km、

约（或至多约）75,000 英里、约（或至多约）100,000km、约（或至多约）100,000 英里、约（或至多约）125,000km、约（或至多约）125,000 英里、约（或至多约）150,000km 或约（或至多约）150,000 英里。在一些实施方案中,对于上述对比,在测试以前将本发明涂覆基质和市售催化转化器中所用催化剂基质或使用湿化学方法制备的催化剂基质人工老化（相同量）。在一些实施方案中,通过加热至约 400°C、约 500°C、约 600°C、约 700°C、约 800°C、约 900°C、约 1000°C、约 1100°C 或约 1200°C 约（或至多约）4 小时、约（或至多约）6 小时、约（或至多约）8 小时、约（或至多约）10 小时、约（或至多约）12 小时、约（或至多约）14 小时、约（或至多约）16 小时、约（或至多约）18 小时、约（或至多约）20 小时、约（或至多约）22 小时或约（或至多约）24 小时而将它们人工老化。在一些实施方案中,通过加热至约 800°C 约 16 小时而将它们人工老化。

[0199] 在一些实施方案中,对于上述对比,将用本发明基质制备的催化转化器的铂系金属节约（减少）与 1) 使用湿化学制备的用于所述应用（例如用于柴油机或车辆,例如轻型柴油机或轻型柴油车上）的市售催化转化器,或 2) 用湿化学制备且使用最小量的铂系金属以实现所述性能标准的催化转化器对比,并将在本发明涂覆基质和市售催化剂中所用催化基质或以最小量的 PGM 使用湿化学制备以实现所述性能标准的催化剂如上所述老化。

[0200] 在一些实施方案中,对于使用本发明涂覆基质的上述催化转化器,对于使用使用本发明涂覆基质的催化转化器的废气处理系统以及对于使用这些催化转化器和废气处理系统的车辆,催化转化器连同柴油颗粒过滤器一起用作柴油氧化催化器,或者催化转化器连同柴油颗粒过滤器和选择性催化还原装置一起用作柴油氧化催化器以满足或超过上述关于 CO 和 / 或 NO<sub>x</sub> 和 / 或 HC 的标准。

## 实施例

[0201] 如上所述,修补基面涂料组合物可以以多种不同的方式配置和施涂。结构提供制备涂有修补基面涂层的基质的实例。

[0202] 修补基面涂层的一般制备程序

[0203] 修补基面涂料通过将固体成分（约 30 重量%）与水（约 70 重量%）混合而制备。加入乙酸以将 pH 调整至约 4。然后将修补基面涂料淤浆研磨以达到约 4 至约 6 μm 的平均粒度。通过与纤维素溶液或玉米淀粉混合而将修补基面涂料的粘度调整至所需粘度,通常约 300 至约 1200cP。在加入纤维素或玉米淀粉以后将修补基面涂料老化约 24 至约 48 小时。通过浸涂或真空涂覆将修补基面涂料涂覆于基质上。可任选将待涂覆部分在涂覆以前预先润湿。涂覆在基质上的修补基面涂料量可以为约 50 至约 250g/1。将过量修补基面涂料吹去并再循环。然后将修补基面涂料涂覆基质在约 25 至约 95°C 下通过使空气流过涂覆部分而干燥直至重量稳定。然后修补基面涂料涂覆基质在约 450 至约 650°C 下煅烧约 1 至约 2 小时。

[0204] 在这些结构中的一个中,施涂于基质上的第一修补基面涂料组合物包含 3%（或约 3%）勃姆石、80%（或约 80%）沸石和 17%（或约 17%）多孔氧化铝（例如 MI-386 等）,而第二修补基面涂料组合物包含 3%（或约 3%）勃姆石、5%（或约 5%）二氧化硅（或者在另一实施方案中,代替二氧化硅,5% 沸石或约 5% 沸石）,和 92%（或约 92%）催化粉末（即包含催化材料的粉末）,其中催化粉末为 NNm 粉末（载体微米颗粒上载载体纳米颗粒上载催化纳米颗

粒)。

[0205] 将以上关于第一修补基面涂料组合物讨论的成分与水和酸如乙酸混合并将 pH 调整至约 4。在将粘度调整至合适水平以后,将该第一修补基面涂料以 70g/1 的近似层厚度涂覆于基质上。

[0206] 然后将该第一修补基面涂层干燥和煅烧。在该第一罩面涂覆步骤以后,施涂第二罩面涂覆步骤,其中将以上关于第二修补基面涂料组合物所述成分与水和酸如乙酸混合并将 pH 调整至约 4。在将粘度调整至合适水平以后,将该第二修补基面涂料以 120g/1 的近似层厚度涂覆于基质上。然后将该第二修补基面涂层干燥和煅烧。

[0207] 实施例 1:基质-沸石颗粒-催化粉末结构或 S-Z-C 结构:含催化剂修补基面涂层中不含沸石

[0208] (a) 第一修补基面涂料组合物:约 70g/1,如下:

[0209] 3% 勃姆石

[0210] 80% 沸石

[0211] 17% 多孔氧化铝 (MI - 386 等)

[0212] (b) 第二修补基面涂料组合物:约 120g/1,如下:

[0213] 3% 勃姆石;

[0214] 5% 二氧化硅;

[0215] 92%NNm 粉末(微米颗粒上载纳米颗粒上载纳米颗粒),含有 PGM,即铂系金属或贵金属的粉末。

[0216] 将来自 (a) 的修补基面涂料成分与水和乙酸混合并将 pH 调整至约 4。在将粘度调整至合适水平以后,将修补基面涂料以 70g/1 的近似层厚度涂覆于基质上。将过量修补基面涂料吹去并再循环。然后将该第一修补基面涂层干燥和煅烧。在该第一罩面涂覆步骤以后,进行第二罩面涂覆步骤:将来自 (b) 的成分与水和乙酸混合并将 pH 调整至约 4。在将粘度调整至合适水平以后,将修补基面涂料以 120g/1 的近似层厚度涂覆于基质上。再次将过量修补基面涂料吹去并再循环。然后将该第二修补基面涂层干燥和煅烧。实施例 2:基质-沸石颗粒-催化粉末结构或 S-Z-C 结构:沸石存在于含催化剂修补基面涂层中

[0217] (a) 第一修补基面涂料组合物:约 70g/1,如下:

[0218] 3% 勃姆石

[0219] 80% 沸石

[0220] 17% 多孔氧化铝 (MI - 386 等)

[0221] (b) 第二修补基面涂料组合物:约 120g/1,如下:

[0222] 3% 勃姆石;

[0223] 5% 沸石;

[0224] 92%NNm 粉末(载体微米颗粒上载载体纳米颗粒上载催化纳米颗粒),含

[0225] 有 PGM,即铂系金属或贵金属的粉末。

[0226] 在该实施例中,使用实施例 1 所述的相同程序涂覆基质。

[0227] 实施例 3:基质-沸石颗粒-催化粉末或 S-Z-C 结构的另一实例

[0228] (a) 第一修补基面涂料组合物:25-90g/1(优选约 60g/1 或约 70g/1),如下:

[0229] 2-5% 勃姆石(优选约 3%);

- [0230] 60-80% 沸石,例如 75-80% 沸石 (优选约 80%) ;
- [0231] 15-38% 多孔氧化铝 (MI - 386 等),例如 15-22% 多孔氧化铝 (优选约 17 至约 22%)
- [0232] (b) 第二修补基面涂料组合物 :50-250g/l (优选约 120g/l),如下 :
- [0233] 2-5% 勃姆石 (优选约 3%) ;
- [0234] 0-20% 二氧化硅 (优选约 5%) ;
- [0235] 40-92% 催化活性粉末 (优选约 92%) ;和
- [0236] 0-52% 多孔氧化铝 (优选约 0%)。
- [0237] 在该实施例中,使用实施例 1 所述的相同程序涂覆基质。在另一实施方案中,使用 0-20% 沸石代替 0-20% 二氧化硅 (约 5% 是所用沸石的优选量)。
- [0238] 实施例 4 :基质 - 角落填充 - 催化颗粒 - 沸石或 S-F-C-Z 结构
- [0239] 在另一有利结构中,施涂于基质上的第一修补基面涂料组合物为施涂于基质上的角落填充修补基面涂层。角落填充修补基面涂层的固体含量包含约 97 重量 % 多孔氧化铝 (MI-386) 和约 3 重量 % 勃姆石。将水和乙酸加入角落填充修补基面涂层中,将 pH 调整至约 4,并调整粘度。将角落填充修补基面涂料组合物施涂于基质上,将过量修补基面涂料吹去并再循环,将修补基面涂料干燥和煅烧。前述实施例中所述含沸石修补基面涂料组合物和含催化剂修补基面涂料组合物也可用于该实施例中。因此,将第二修补基面涂料组合物施涂于角落填充修补基面涂层上,其包含 3% (或约 3%) 勃姆石、5% (或约 5%) 二氧化硅和 92% (或约 92%) 催化粉末 (即含有催化材料的粉末)。将过量含催化剂修补基面涂料吹去并再循环。在施涂以后,将含催化剂修补基面涂料组合物干燥和煅烧。施涂于含催化剂修补基面涂层上的第三修补基面涂料组合物包含 3% (或约 3%) 勃姆石、67% (或约 67%) 沸石和 30% (或约 30%) 多孔氧化铝 (例如 MI-386 等)。在施涂以后,将过量含沸石颗粒修补基面涂料吹去并再循环,将含沸石颗粒修补基面涂料组合物干燥和煅烧。
- [0240] 图 4 阐述与用修补基面涂料制备且其中沸石不与催化颗粒分隔的纳米颗粒涂覆基质中所用结构相比,根据一个实施方案制备的涂覆基质的性能。下文所述所有试验结果使用在 800°C 下人工老化 16 小时的催化剂以模拟在汽车中 125,000 英里以后的操作。
- [0241] 拟合那些数据点的实心圆●和曲线表示以下涂覆方案 :
- [0242] a) 第一层,其为角落填充修补基面涂层,其后
- [0243] b) 第二层,其为使用微米上载纳米上载纳米催化剂且含有 5% 沸石 (即非常低沸石浓度) 的 PGM 修补基面涂层。PGM 为 2:1Pt/Pd。
- [0244] 对于模拟,该第二层之后可以有或没有含沸石颗粒修补基面涂层。在实际实践中,将含沸石颗粒修补基面涂料组合物施涂于 PGM 层之下 (即在施涂 PGM 修补基面涂层以前施涂、干燥和煅烧在基质上) 或者 PGM 层之上 (即在施涂 PGM 修补基面涂层以后施涂、干燥和煅烧在基质上)。
- [0245] 拟合那些数据点的实正方形和线表示以下涂覆方案 :
- [0246] a) 第一层,其为角落填充修补基面涂层,其后
- [0247] b) 第二层,其为含有全部沸石量 (即含沸石修补基面涂层的所有沸石与含微米上载纳米上载纳米催化粉末层结合) 的 PGM 修补基面涂层。PGM 为 2:1Pt/Pd。
- [0248] 模拟在稳态条件下进行用于实验 (在实际操作中,冷启动条件不是稳态的)。使含有一氧化碳、NO<sub>x</sub> 和烃的载气通过涂覆基质以模拟柴油排气。基质的温度逐步上升直至实现

点火温度（即当涂覆基质达到足以将 CO 转化成 CO<sub>2</sub> 的温度）。

[0249] 如从图中获悉，当与用沸石和 PGM 的组合修补基面涂料制备的涂覆基质相比，根据本发明制备的涂覆基质证明在相同铂系金属负载下较低的一氧化碳点火温度（即如本文所述涂覆基质证明与具有组合沸石 -PGM 修补基面涂层，同时使用相同量的 PGM 的涂覆基质相比更好的性能），或者在相同点火温度下要求较低的铂系金属负载（即，为得到本文所述涂覆基质与具有组合沸石 -PGM 修补基面涂层的涂覆基质相比相同的性能，对于本文所述涂覆基质，需要更少的昂贵 PGM）。

[0250] 具体而言，用组合沸石 -PGM 修补基面涂料获得的最低点火温度在 3.3g/l 铂系金属负载下为 157°C，而根据本文所述制备（使用具有低沸石含量）且具有相同 3.3g/l PGM 载荷的涂覆基质具有 147°C 的点火温度，点火温度降低 10°C。因此，含低沸石的单面涂覆基质证明了在相同 PGM 载荷下优秀的性能。

[0251] 用 3.3g/l 铂系金属负载的具有组合沸石 -PGM 修补基面涂层的涂覆基质，得到 157°C 的最低点火温度。用 1.8g/l 铂系金属负载的具有低含沸石修补基面涂层的涂覆基质，得到 157°C 的点火温度，其中铂系金属负载降低 1.5g/l 或 45%。因此，具有含低沸石修补基面涂层的涂覆基质在显著降低的 PGM 载荷下证明了与具有组合沸石 -PGM 修补基面涂层的涂覆基质相同的性能。

[0252] 本文所述催化转化器与市售催化转化器的性能对比

[0253] A. 点火温度的改进

[0254] 图 10 阐述了与具有使用湿化学方法制备的基质的市售催化转化器相比，催化转化器中涂覆基质的性能，其中涂覆基质根据本发明一个实施方案制备。将涂覆基质以与上部分中图 4 结果的描述中所述类似方式人工老化并测试。

[0255] 实心圆表示关于用具有微米上载纳米上载纳米 (NNm) 催化剂（其中 PGM 为 2:1 的 Pt: Pd）的修补基面涂料制备的涂覆基质的一氧化碳点火温度的数据点。实正方形表示通过湿化学方法制备（也具有 2:1 的 Pt: Pd 比）的市售涂覆基质的 CO 点火温度。

[0256] 市售涂覆基质显示出在 5.00g/l 的 PGM 载荷下 141°C 和 143°C（平均 142°C）的 CO 点火温度。具有 NNm 修补基面涂层的涂覆基质显示出在 5.1g/l PGM 载荷下 133°C 和在 5.2g/l PGM 载荷下 131°C，或者在类似 PGM 载荷下比市售涂覆基质低约 8 至约 10°C 的 CO 点火温度。对于与市售涂覆基质类似的点火性能，但在 34% 的 PGM 载荷节约（降低），具有 NNm 修补基面涂层的涂覆基质显示出在 3.3g/l PGM 载荷下 142°C 的 CO 点火温度。

[0257] B. 在车辆中的排放特征改进

[0258] 图 11 阐述了与使用湿化学方法制备的市售催化转化器相比，安装在催化转化器中并用作柴油氧化催化器的根据本发明一些实施方案制备的涂覆基质的性能。这些测量在安装在轱上并机器驾驶的实际柴油机动车上进行以用于试验。来自发动机的废气通过柴油氧化催化器 (DOC)，且传感器测量在废气通过 DOC 以后的排放特征。（排放物然后在释放到环境中以前通过柴油颗粒过滤器 (DPF)。）将测试的 DOC 在 800°C 下人工老化 16 小时以模拟在汽车中 125,000 英里以后的操作。

[0259] 在通过 DOC 以后且在进入 DPF 以前，废气的中间床排放特征显示于图 11 中。一氧化碳的中间床排放显示于左组的条，而烃和氮氧化物的中间床排放显示于右组的条。通过市售柴油氧化催化器 (DOC) 以后的排放特征显示于各组的左边条，并标准化至 1.0。各组

的中间和右边条阐述使用根据本文所述方法制备的催化转化器的 DOC 的排放特征。各组的中间条关于节约 40% (即含有比市售催化转化器少 40% 的 PGM) 的根据本发明制备的催化转化器, 而各组的右边条关于节约 50% (即含有比市售催化转化器少 50% 的 PGM) 的根据本发明制备的催化转化器。本发明节约 40% 的转化器显示市售催化剂的 CO 排放的 85.3% 和 HC/NO<sub>x</sub> 排放的 89.5%。本发明节约 50% 的转化器显示市售催化剂的 CO 排放的 89.3% 和 HC/NO<sub>x</sub> 排放的 94.7%。因此用本发明涂覆基质制备的催化转化器证明了与市售湿化学催化剂相比优秀的排放性能, 同时使用显著更少的 PGM。

[0260] 通过引用将本文提及的指定引用的所有出版物、专利、专利申请和公开的专利申请的公开内容全部并入本文中。

[0261] 已根据结合详情的具体实施方案描述了本发明以促进对本发明结构和操作原理的理解。本文对具体实施方案及其细节的这类提及不意欲将所附权利要求书的范围限于所述具体实施方案及其细节。本领域技术人员容易获悉可不偏离本发明的精神和范围地作出选择用于阐述的实施方案的其它各种改进。因此, 说明书和实施例不应理解为限制本发明的范围。

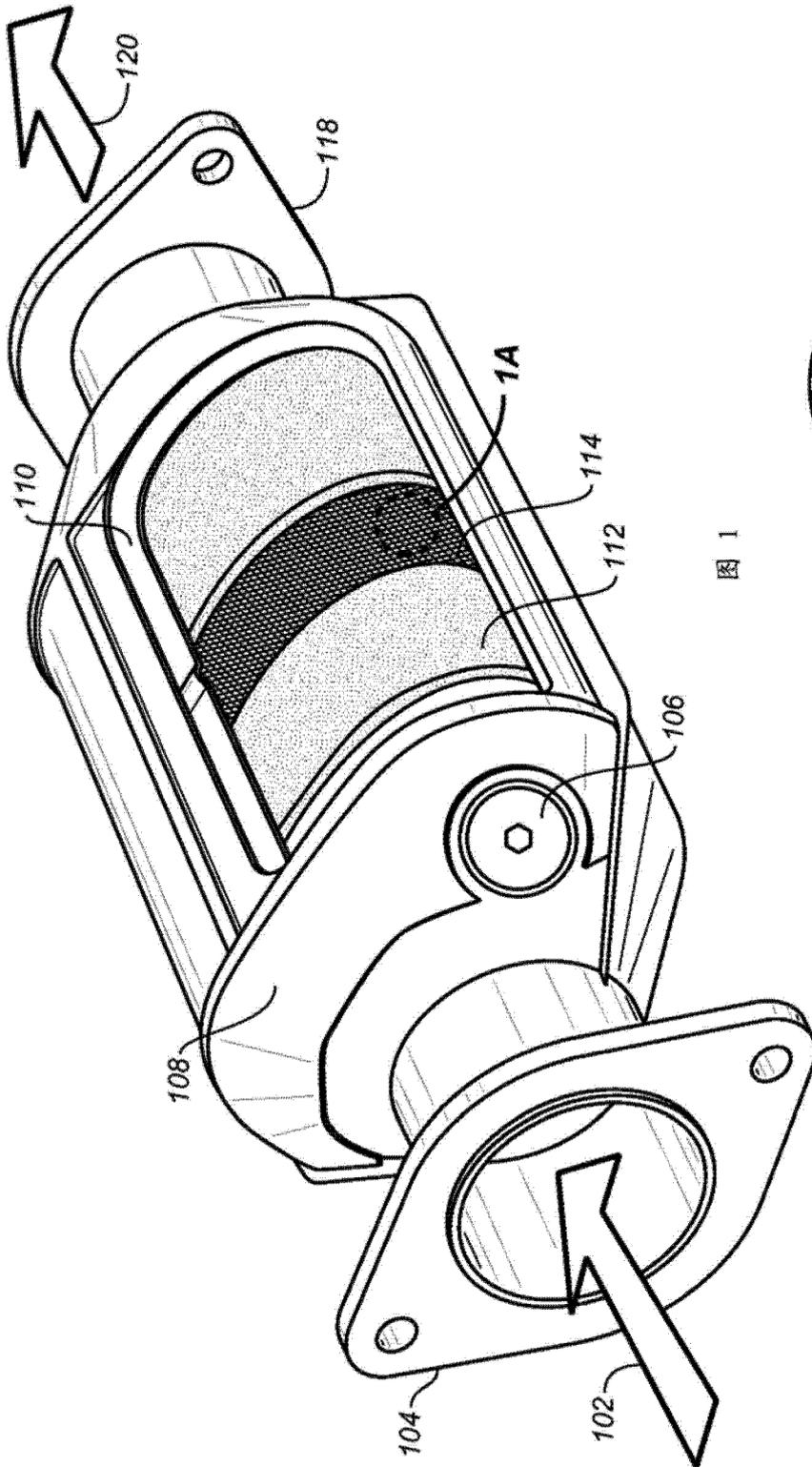


图 1

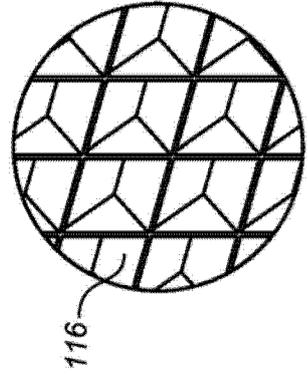


图 1A

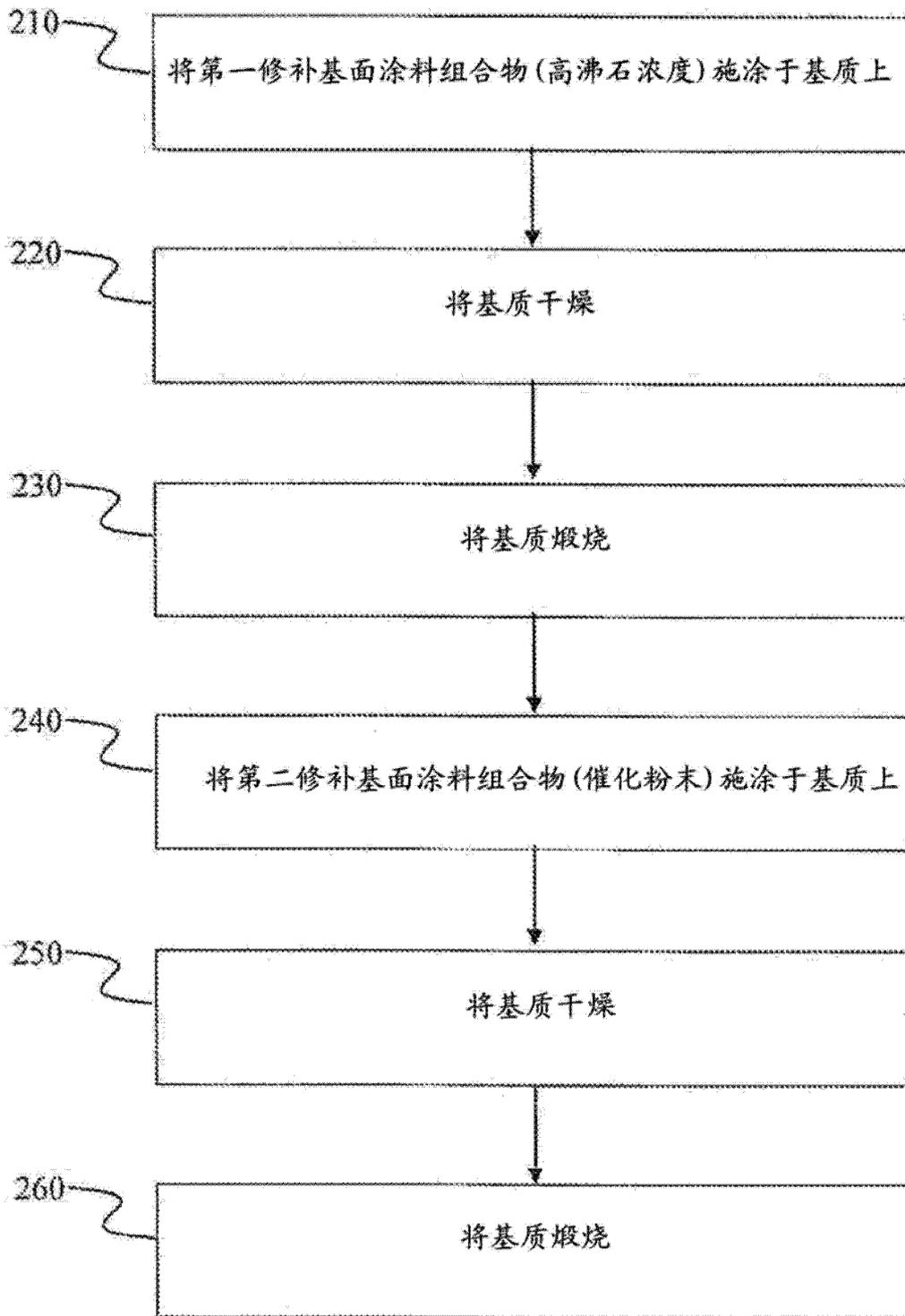


图 2

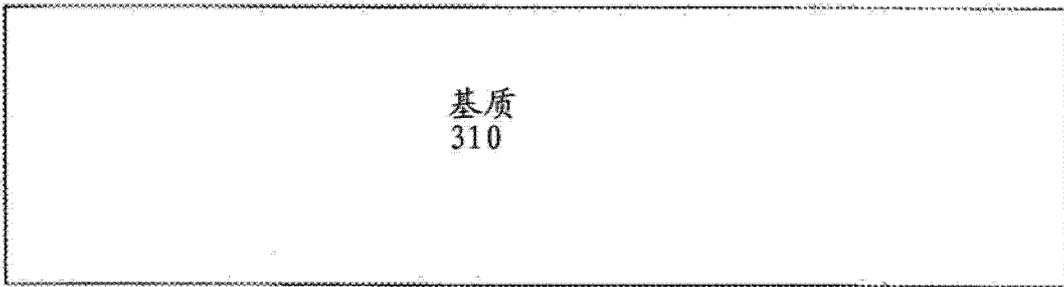


图 3A

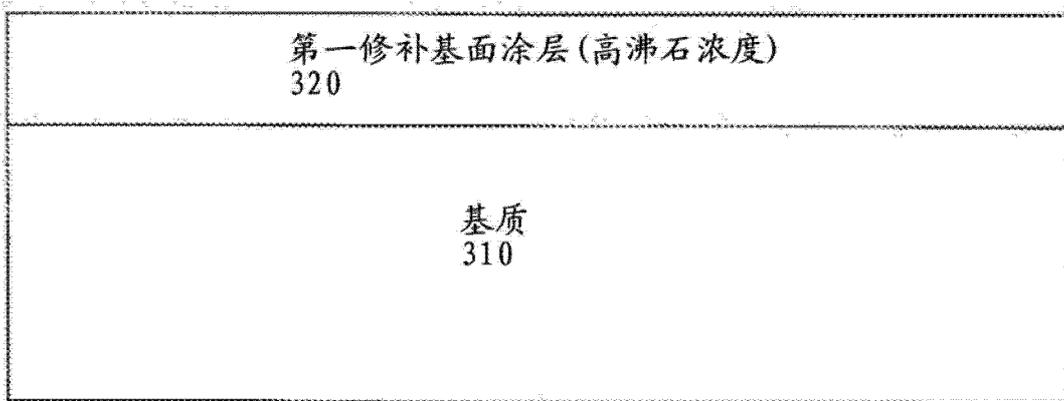


图 3B

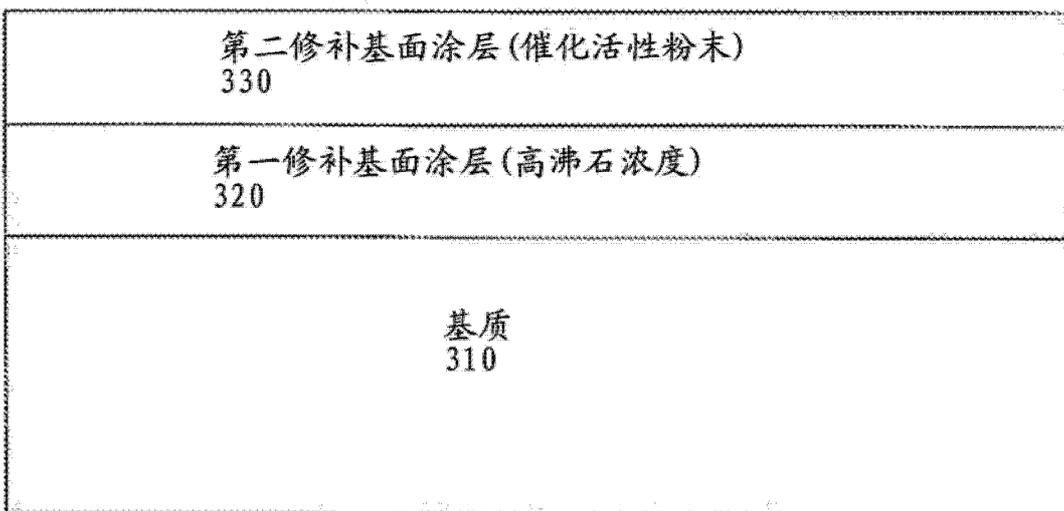


图 3C

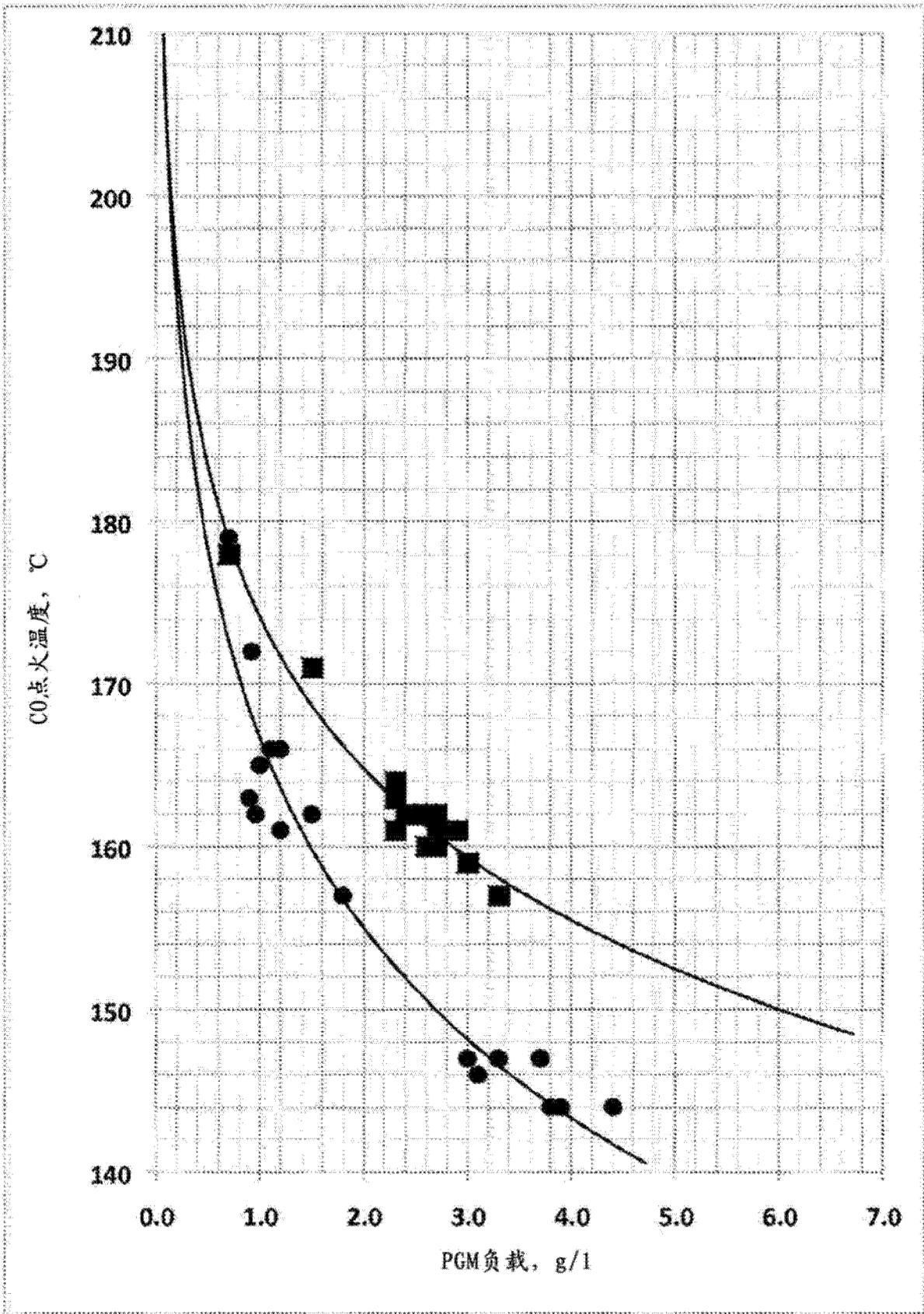


图 4

500

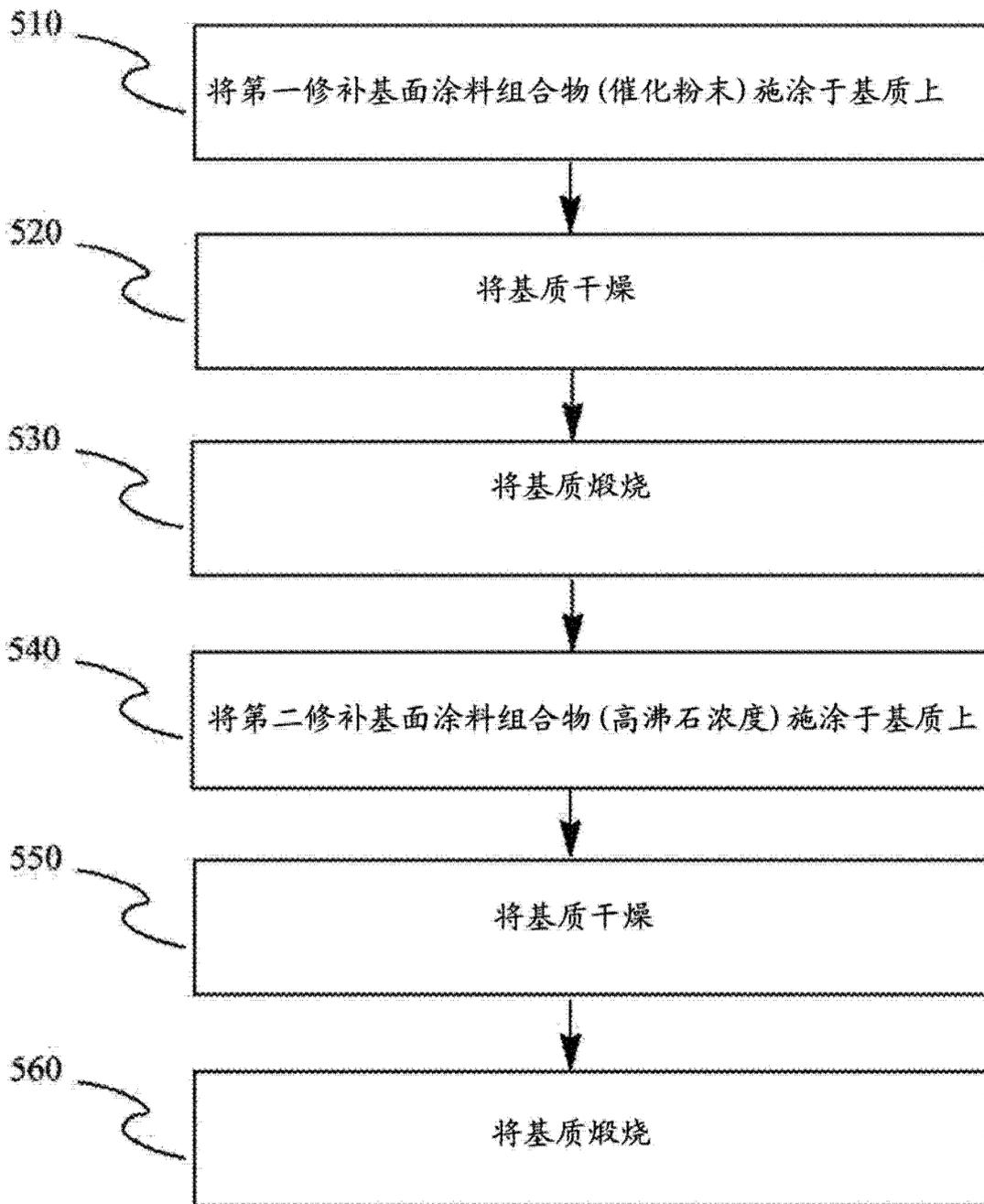


图 5



图 6A

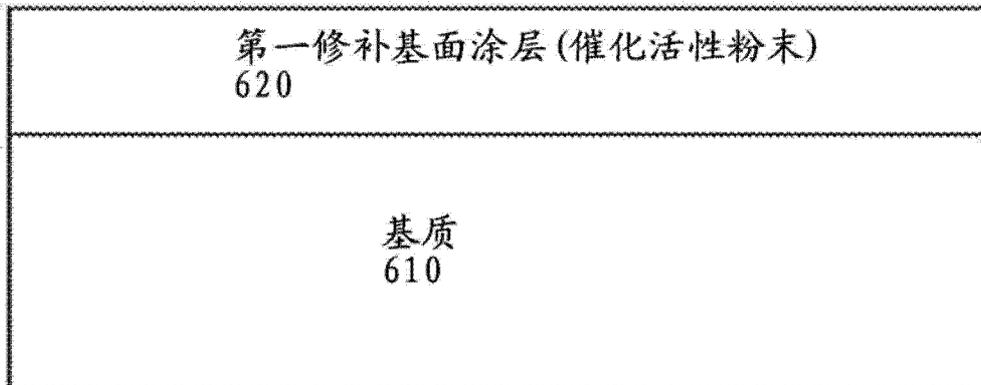


图 6B

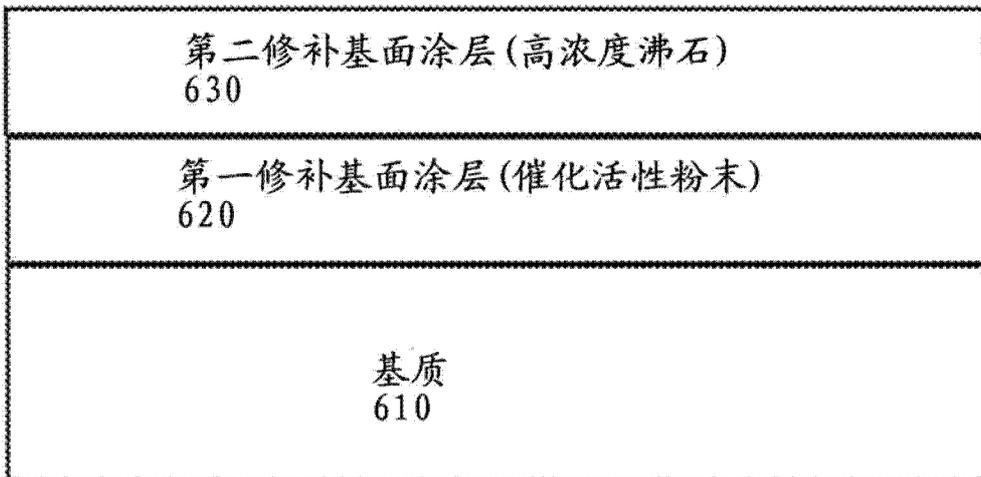


图 6C

700

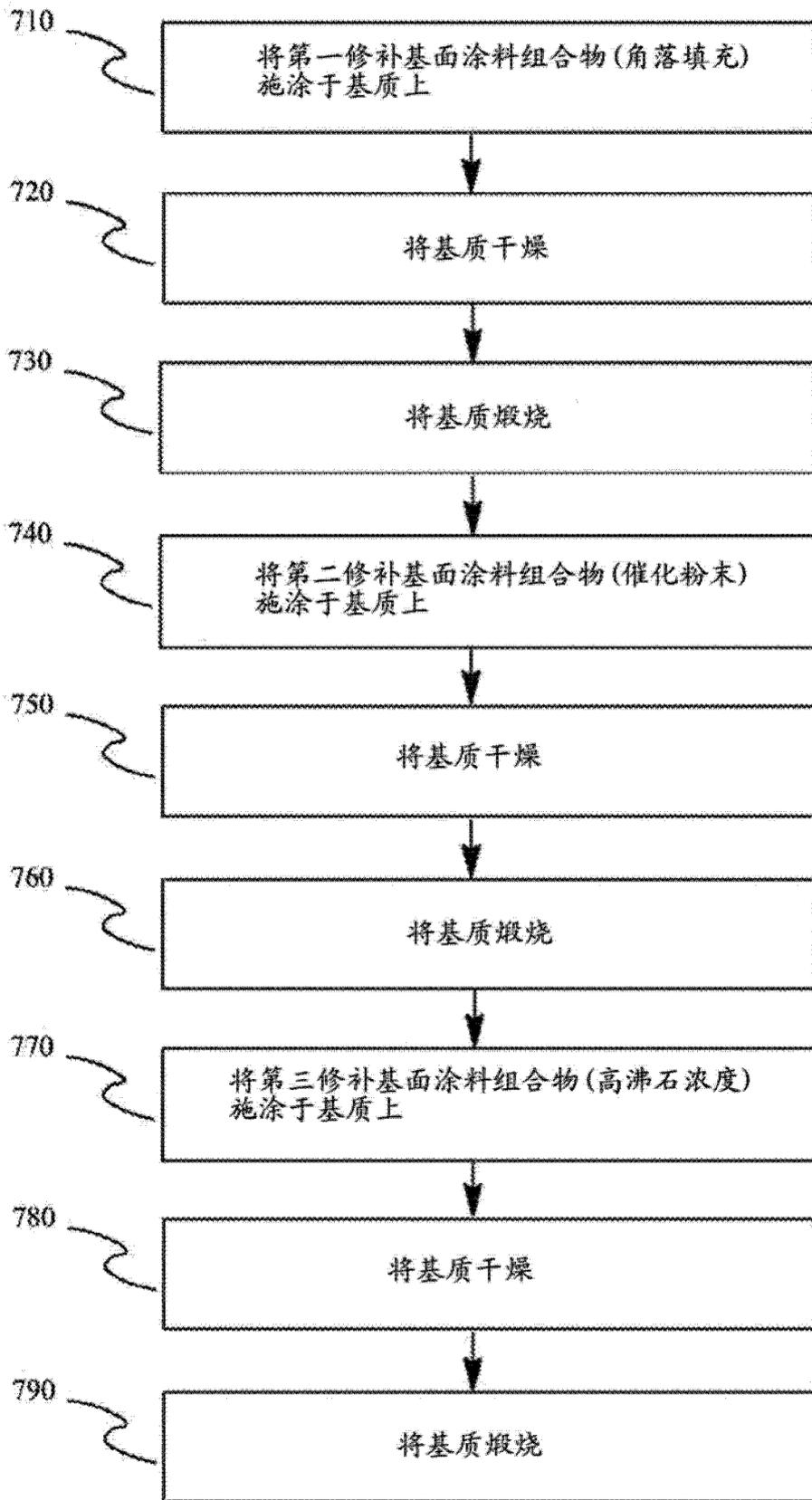


图 7

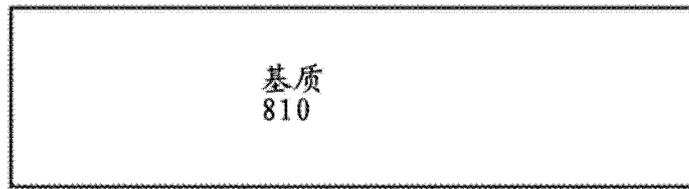


图 8A

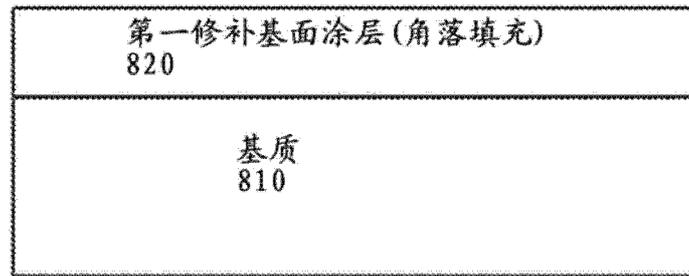


图 8B

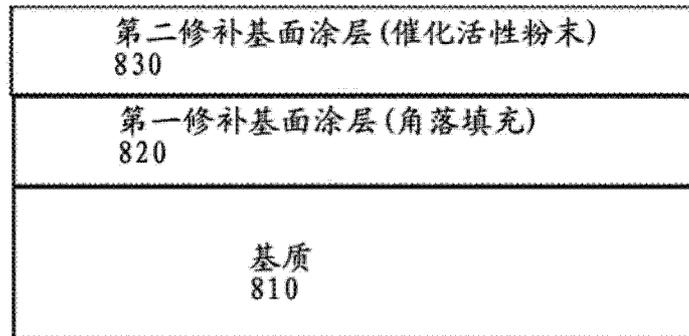


图 8C

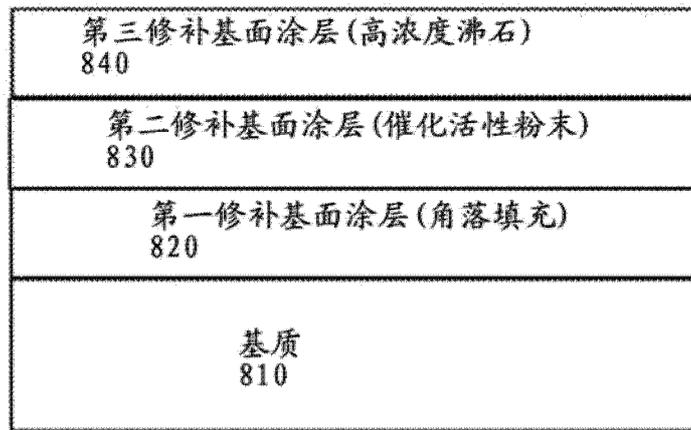


图 8D

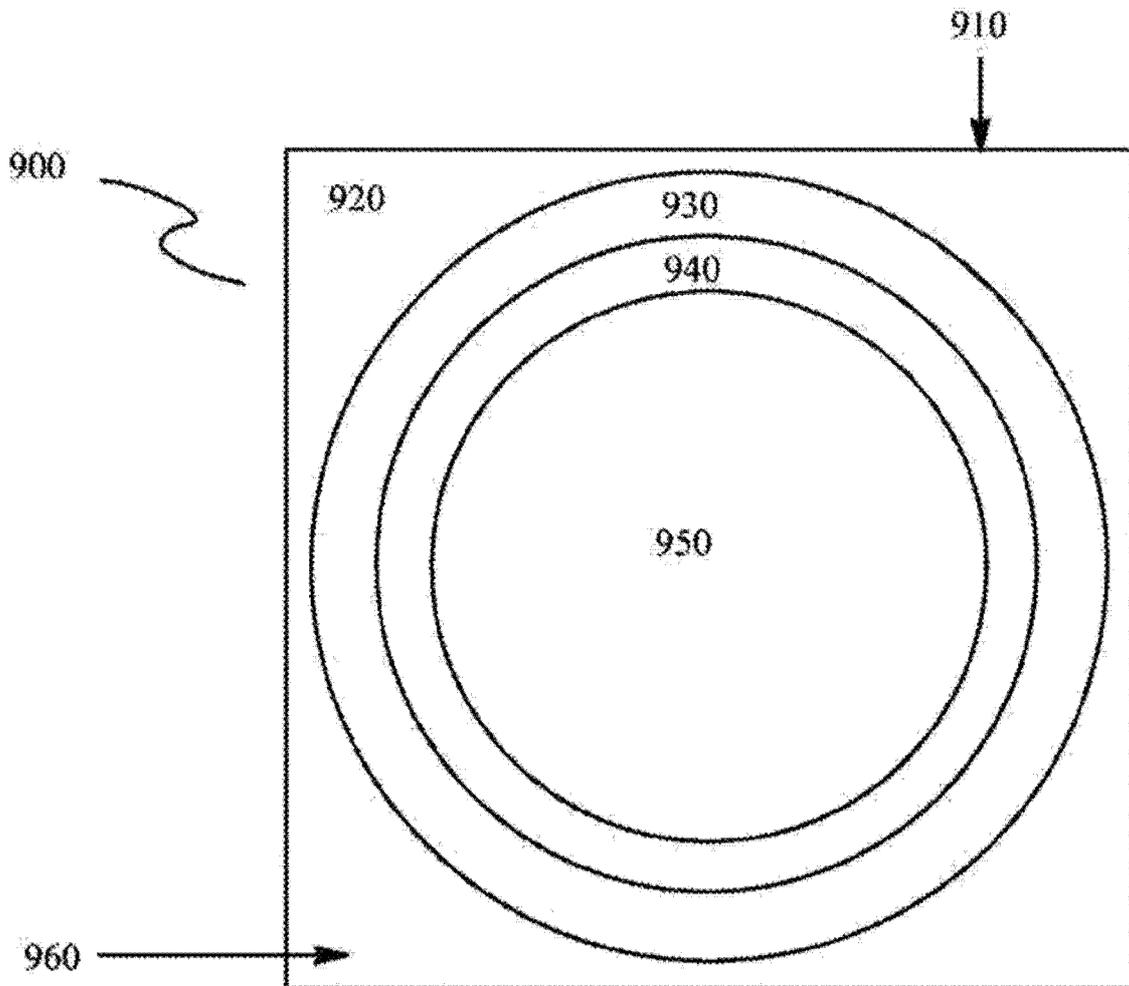


图 9

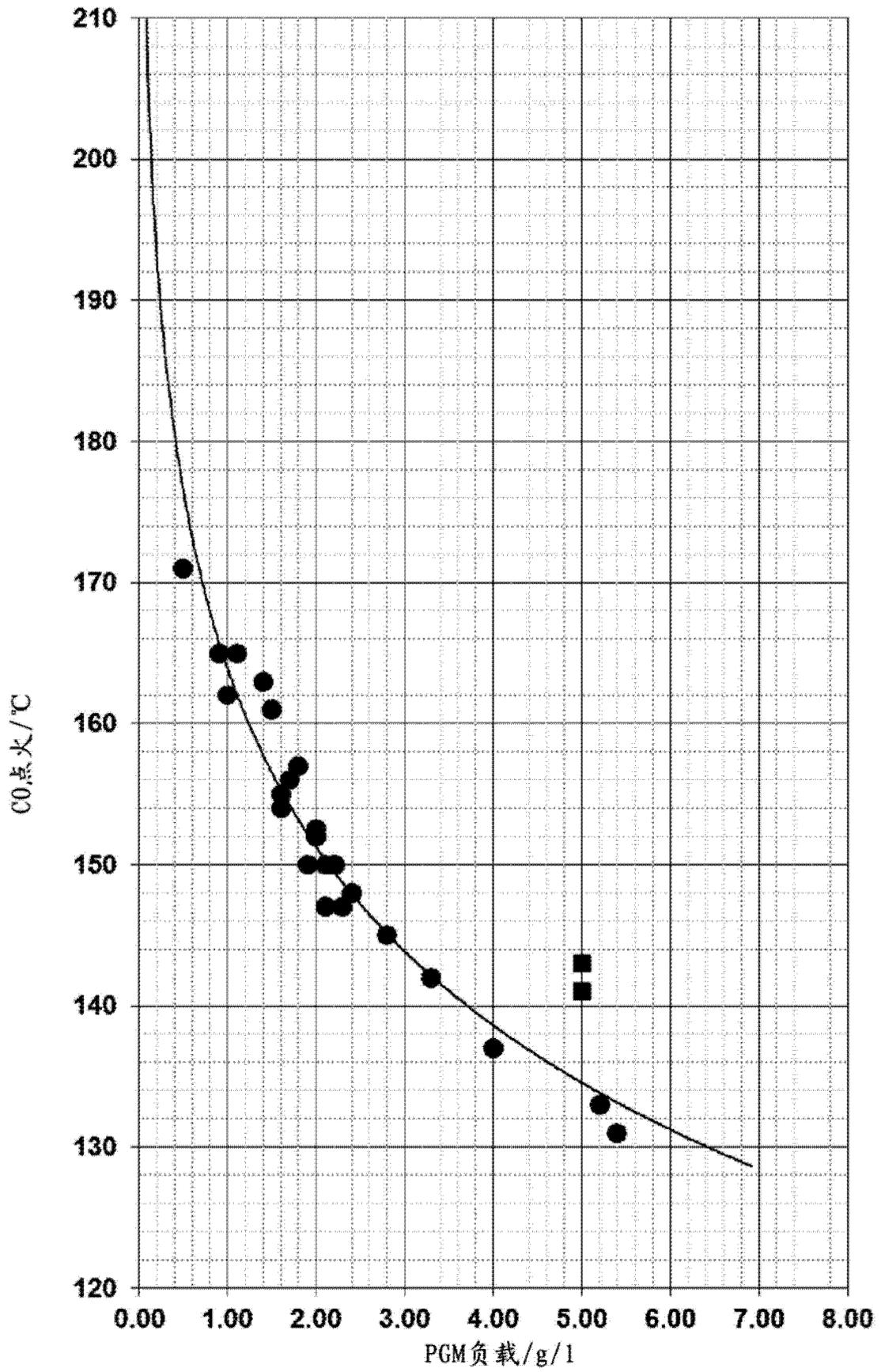


图 10

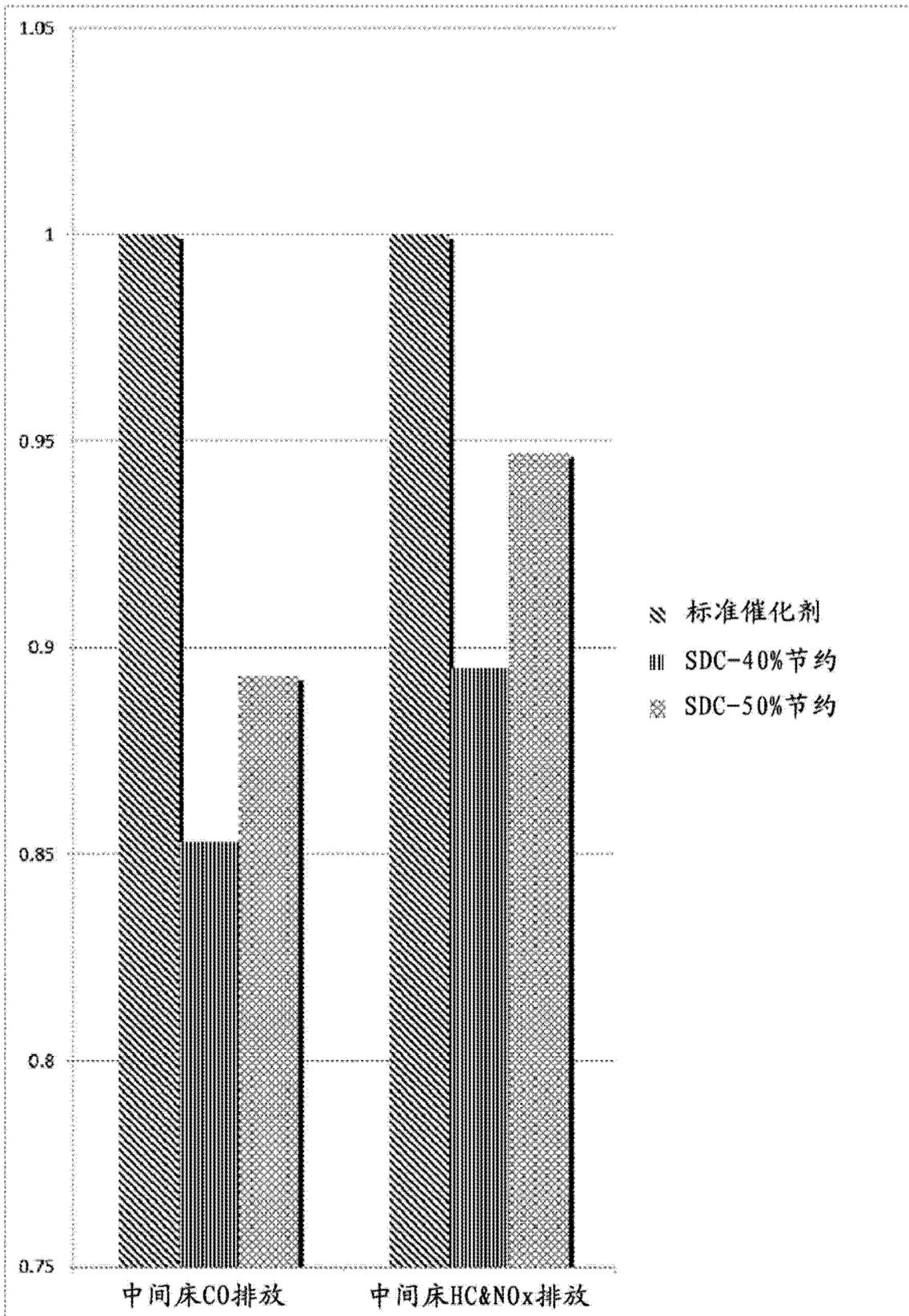


图 11