



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118338961 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 12

(21) 申请号 202380014852.3

(22) 申请日 2023.01.13

(30) 优先权数据

63/267,520 2022.02.03 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2023/050057 2023.01.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/148470 EN 2023.08.10

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 M·霍华德 卢静 郑青荷

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

专利代理师 牛芬洁 刘芳

(51) Int.Cl.

B01J 23/656 (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 35/56 (2024.01)

B01J 35/57 (2024.01)

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

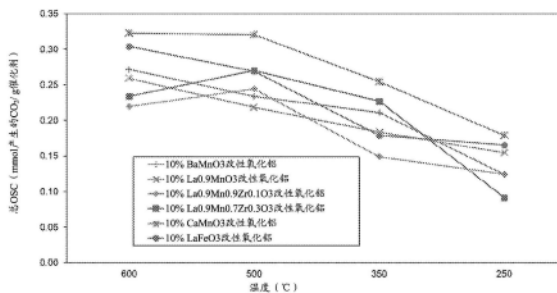
权利要求书6页 说明书23页 附图8页

(54) 发明名称

包含钙钛矿型化合物的用于汽油废气应用的表面改性氧化铝组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种包含氧化铝的组合物,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;其中式(I)由A_xA'_yB_iB'_zC_h定义;其中:A为选自自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;A'为选自自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;B为选自自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;B'为选自自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;x为0.7至1;y为0至0.5;并且z为0至0.5。包括具有该组合物的基底的催化剂制品用于处理在化学计量条件下运行的汽油发动机的废气的方法中。A_xA'_yB_iB'_zC_h (1)。



1. 一种包含氧化铝的组合物,所述氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:
A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;
A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;
B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;
B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;
x为0.7至1;
y为0至0.5;并且
z为0至0.5。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中A和/或A'为选自由Ca、Mg、Ba、Ca、Y、La、Sr、Nd、Ce和Gd组成的组的金属的离子。
3. 根据权利要求2所述的组合物,其中A和/或A'为选自由Ca、Ba、La和Sr组成的组的金属的离子。
4. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中B和/或B'为选自由Mn、Co、Fe、Zr和Ni组成的组的金属的离子。
5. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中B和/或B'为选自由Mn、Zr和Fe组成的组的金属的离子。
6. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中x为0.8至1。
7. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中y为0至0.3。
8. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中z为0至0.4。
9. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中y>0。
10. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中z>0。
11. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其中z为0。
12. 根据权利要求1至8、10和11中任一项所述的组合物,其中y为0。
13. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物,其中y=z=0。
14. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为La并且B为Mn。
15. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为Ca并且B为Mn。
16. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为La并且B为Fe。
17. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为Ba并且B为Mn。
18. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为Sr并且B为Mn。
19. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为Ba并且B为Fe。
20. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为Ca并且B为Fe。
21. 根据权利要求13所述的组合物,其中A为Sr并且B为Fe。
22. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中x为1。
23. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中所述氧化铝包括 γ 氧化铝和/或 θ 氧化铝。
24. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中所述氧化铝掺杂有,优选地其中所述氧

化铝掺杂有La、Ba、Sr、Mg、Mn、Y、Nd、Pr、Ce、Zr、Ti、Fe、Cu、Co、Zn、Si和Ni中的一者或多者的氧化物,优选La或者La和Mg的氧化物。

25. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中所述组合物包含基于所述钙钛矿型化合物和所述氧化铝的总重量为1重量%至50重量%,优选5重量%至30重量%的所述钙钛矿型化合物。

26. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中所述氧化铝用式(I)的混合氧化物复合材料进行进一步表面改性。

27. 一种制造包含氧化铝的组合物的方法,所述氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

其中式(I)由 $A_x A'_y B_{1-z} B'_z O_3$ 定义;其中:

A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

x为0.7至1;

y为0至0.5;并且

z为0至0.5,所述方法包括:

提供包含有机酸、水、一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的溶液;

使所述溶液与氧化铝接触,以形成浆料;以及
加热所述浆料。

28. 根据权利要求27所述的方法,其中所述溶液还包含有机溶剂,优选乙二醇。

29. 根据权利要求27或28所述的方法,其中加热所述浆料包括将所述浆料加热至150°C至350°C的温度以形成凝胶的第一步骤。

30. 根据权利要求27至29中任一项所述的方法,其中加热所述浆料包括煅烧,所述煅烧优选在根据权利要求29所述的加热步骤之后。

31. 根据权利要求30所述的方法,其中所述煅烧包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。

32. 根据权利要求30所述的方法,其中所述煅烧包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。

33. 根据权利要求30所述的方法,其中所述煅烧包括第一煅烧步骤,所述第一煅烧步骤包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时,随后是第二煅烧步骤,所述第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。

34. 根据权利要求27至33中任一项所述的方法,其中所述有机酸包括柠檬酸。

35. 根据权利要求27至34中任一项所述的方法,其中所述组合物根据权利要求1至26中任一项所述。

36. 一种组合物,所述组合物通过根据权利要求27至35中任一项所述的方法获得,或能够通过所述方法获得。

37. 一种制造包含氧化铝的组合物的方法,所述氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:

A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

x为0.7至1;

y为0至0.5;并且

z为0至0.5,所述方法包括:

使用一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐经由始润浸渍使氧化铝与A、B以及任选的A'和/或B'接触,以形成浸渍的氧化铝;以及

加热所述浸渍的氧化铝。

38. 根据权利要求37所述的方法,其中加热所述浸渍的氧化铝包括在50°C至150°C的温度处干燥所述浸渍的氧化铝1小时至24小时,优选6小时至12小时的第一步骤。

39. 根据权利要求37或权利要求38所述的方法,其中加热所述浸渍的氧化铝包括煅烧,所述煅烧优选在根据权利要求38所述的加热步骤之后。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中所述煅烧包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。

41. 根据权利要求39所述的方法,其中所述煅烧包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。

42. 根据权利要求39所述的方法,其中所述煅烧包括第一煅烧步骤,所述第一煅烧步骤包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时,随后是第二煅烧步骤,所述第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。

43. 根据权利要求37至42中任一项所述的方法,其中所述组合物根据权利要求1至26中任一项所述。

44. 一种组合物,所述组合物通过根据权利要求37至43中任一项所述的方法获得,或能够通过所述方法获得。

45. 一种制造包含氧化铝的组合物的方法,所述氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:

A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；

B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；

x为0.7至1；

y为0至0.5；并且

z为0至0.5，所述方法包括：

提供包含一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的溶液；

使所述溶液与氧化铝接触，以形成浆料；

喷雾干燥所述浆料以形成喷雾干燥的粉末；以及

加热所述喷雾干燥的粉末。

46. 根据权利要求45所述的方法，其中所述溶液为水性溶液。

47. 根据权利要求45或权利要求46所述的方法，其中加热所述喷雾干燥的粉末包括煅烧。

48. 根据权利要求47所述的方法，其中所述煅烧包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时，优选3小时至6小时。

49. 根据权利要求47所述的方法，其中所述煅烧包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时，优选2小时至5小时。

50. 根据权利要求47所述的方法，其中所述煅烧包括第一煅烧步骤，所述第一煅烧步骤包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时，优选3小时至6小时，随后是第二煅烧步骤，所述第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时，优选2小时至5小时。

51. 根据权利要求45至50中任一项所述的方法，其中所述喷雾干燥的入口温度为100°C至300°C。

52. 根据权利要求45至51中任一项所述的方法，其中所述组合物根据权利要求1至26中任一项所述。

53. 一种组合物，所述组合物通过根据权利要求45至52中任一项所述的方法获得，或能够通过所述方法获得。

54. 一种制造包含氧化铝的组合物的方法，所述氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性；

其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义；其中：

A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；

A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；

B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；

B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；

x为0.7至1；

y为0至0.5;并且

z为0至0.5,所述方法包括:

提供包含一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的水性溶液;

使所述溶液与氧化铝接触,以形成浆料;

使所述浆料与碱接触;

从所述浆料回收固体残余物;以及

加热所述固体残余物。

55. 根据权利要求54所述的方法,其中使所述浆料与碱接触包括使所述浆料与包含所述碱的溶液接触。

56. 根据权利要求54或55所述的方法,其中加热所述固体残余物包括在50°C至150°C的温度处干燥所述固体残余物1小时至24小时,优选6小时至12小时的第一步骤。

57. 根据权利要求54至56中任一项所述的方法,其中加热所述固体残余物包括煅烧,所述煅烧优选在根据权利要求56所述的加热步骤之后。

58. 根据权利要求57所述的方法,其中所述煅烧包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。

59. 根据权利要求57所述的方法,其中所述煅烧包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。

60. 根据权利要求57所述的方法,其中所述煅烧包括第一煅烧步骤,所述第一煅烧步骤包括在300°C至500°C的温度处加热1小时至10小时,优选3至6小时,随后是第二煅烧步骤,所述第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。

61. 根据权利要求54至60中任一项所述的方法,其中所述碱包括氢氧化铵。

62. 根据权利要求54至61中任一项所述的方法,其中从所述浆料回收固体残余物包括过滤所述浆料以获得固体残余物并用水,优选过量的水洗涤所述固体残余物。

63. 根据权利要求54至62中任一项所述的方法,其中所述组合物根据权利要求1至26中任一项所述。

64. 一种组合物,所述组合物通过根据权利要求54至63中任一项所述的方法获得,或能够通过所述方法获得。

65. 一种催化剂制品,所述催化剂制品包括基底,所述基底具有设置在其上的根据权利要求1至26、36、44、53或64中任一项所述的组合物。

66. 根据权利要求65所述的催化剂制品,其中所述催化剂制品用于处理废气。

67. 根据权利要求65或66所述的催化剂制品,其中所述催化剂制品包括三效催化剂(TWC),优选地其中所述催化剂制品为TWC。

68. 根据权利要求65至67所述的催化剂制品,其中铂族金属(PGM)负载在所述组合物上。

69. 根据权利要求68所述的催化剂制品,其中所述PGM包含Pt、Pd、Rh或它们的混合物或合金。

70. 根据权利要求65至69中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品在排放处理系统中使用。

71. 根据权利要求65至70中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品用于三效催化。
72. 根据权利要求65至71中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品的载体涂层负载量为 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 。
73. 根据权利要求65至72中任一项所述的催化剂制品,其中所述基底包括壁流式过滤器基底。
74. 根据权利要求65至72中任一项所述的催化剂制品,其中所述基底包括流通式基底。
75. 根据权利要求65至74中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品包括其上具有铈的载体材料底层以及其上具有钯的载体材料顶层。
76. 根据权利要求65至74中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品包括其上具有钯的载体材料底层以及其上具有铈的载体材料顶层。
77. 根据权利要求75或76所述的催化剂制品,其中所述载体材料包含根据权利要求1至26、36、44、53或64中任一项所述的组合物。
78. 根据权利要求65至77中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品包含 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 的铈,优选 $3\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 的铈。
79. 根据权利要求65至78中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品包含 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 的钯,优选 $30\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $150\text{g}/\text{ft}^3$ 的钯。
80. 根据权利要求65至79中任一项所述的催化剂制品,所述催化剂制品包含 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 的铂,优选 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 的铂。
81. 一种排放处理系统,所述排放处理系统包含根据权利要求65至80中任一项所述的催化剂制品。
82. 根据权利要求81所述的排放处理系统,所述排放处理系统用于汽油发动机。
83. 根据权利要求82所述的排放处理系统,其中所述汽油发动机在化学计量条件下操作。
84. 一种处理废气的方法,所述方法包括:
提供根据权利要求65至80中任一项所述的催化剂制品;以及
使所述催化剂制品与废气接触。
85. 根据权利要求84所述的方法,其中所述废气来自汽油发动机。
86. 根据权利要求85所述的方法,其中所述汽油发动机在化学计量条件下操作。

包含钙钛矿型化合物的用于汽油废气应用的表面改性氧化铝组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含氧化铝的组合物、制造这种组合物的方法、通过此类方法获得或能够通过此类方法获得的组合物、催化剂制品、排放物处理系统和处理废气的方法,该氧化铝用钙钛矿型化合物进行表面改性。

背景技术

[0002] 三效催化剂(TWC)使来自汽油发动机排气的CO、HC和NO_x以化学计量的空燃比同时转化(约98%)成无毒化合物。具体地,CO和HC到CO₂和蒸汽(H₂O)的氧化主要由Pd催化,而NO_x到N₂的还原主要由Rh催化。现代TWC使用沉积于单层、双层或多层载体上的负载型铂族金属(在下文中称为“PGM”)催化剂(Pd、Rh、Pt等),其中载体材料由具有高比表面积金属氧化物组成,主要是稳定的氧化铝和含二氧化铈的储氧材料。将负载型催化剂载体涂层涂覆在陶瓷单一基底上。

[0003] 众所周知,由于Ce⁴⁺/Ce³⁺氧化还原对的功能,铈氧化物(Ce_xO_y)的高储氧能力(OSC)在TWC性能中起重要作用。除了为PGM金属分散体提供高表面积之外,Ce_xO_y还可以通过燃料贫燃/富燃扰动期间吸收或供给氧来帮助化学计量条件的反馈控制。将锆氧化物(ZrO₂)进一步引入Ce_xO_y萤石结构(表示为CZO)中改善了Ce_xO_y的热稳定性,并通过形成氧空位来提高了晶格氧的迁移率。其它专有元素(Y、Nd、La、Pr等)也被添加到OSC配方中以进一步提高TWC性能。

[0004] ABO_{3-δ}钙钛矿型材料在本领域中是已知的,并且通过与气相氧的反应可以表现出氧非化学计量δ的显著变化。具有高级组成的钙钛矿还呈现OSC能力和固有的TWC活性。一般来讲,钙钛矿氧化物的OSC和催化活性很大程度上取决于B位阳离子的性质,而发现A位阳离子通过影响空位密度和电荷-化合价平衡而在钙钛矿结构形成中起重要作用。氧的吸收和释放与结构缺陷的存在和B位阳离子的氧化态的变化有关。在低于600°C的温度处,同面氧物质(α)被吸附在氧化体表面上,而在较高温度处,来自晶格的体相氧(称为界面氧(β))被活化,并且它们根据Mars-van-Krevelen机制参与催化反应。此外,已报道,将PGM金属结合到钙钛矿结构中产生“智能催化剂”(PGM在氧化还原条件下在本体和表面之间的迁移),这导致在恶劣的汽车条件下可能减轻金属烧结。

[0005] 然而,使用钙钛矿进行减排的主要限制来自于其发展大表面积的能力降低(即它们具有低的表面积-体积比)。此外,它们在高于600°C处急剧烧结,有时伴随着氧化还原条件下的相变/分离。

发明内容

[0006] 本公开的一个方面涉及一种包含氧化铝的组合物,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;其中式(I)由A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO₃定义;其中:A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、

Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；x为0.7至1；y为0至0.5；并且z为0至0.5。

[0007] 本公开的另一方面涉及一种制造包含氧化铝的组合物的方法，该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性；其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义；其中：A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；x为0.7至1；y为0至0.5；并且z为0至0.5，所述方法包括：提供包含有机酸、水、一种或多种A的盐、一种或多种B的盐和任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的溶液；使所述溶液与氧化铝接触，以形成浆料；以及加热所述浆料。

[0008] 本公开的另一方面涉及一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0009] 本公开的另一方面涉及一种制造包含氧化铝的组合物的方法，该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性；其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义；其中：A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；x为0.7至1；y为0至0.5；并且z为0至0.5，所述方法包括：使用一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐，经由始润浸渍使氧化铝与A、B以及任选的A'和/或B'接触，以形成浸渍的氧化铝；以及加热所述浸渍的氧化铝。

[0010] 本公开的另一方面涉及一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0011] 本公开的另一方面涉及一种制造包含氧化铝的组合物的方法，该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性；其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义；其中：A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子；B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；x为0.7至1；y为0至0.5；并且z为0至0.5，所述方法包括：提供包含一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的溶液；使所述溶液与氧化铝接触，以形成浆料；喷雾干燥所述浆料以形成喷雾干燥的粉末；以及加热所述喷雾干燥的粉末。

[0012] 本公开的另一方面涉及一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0013] 本发明的另一方面涉及一种制造包含氧化铝的组合物的方法,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;x为0.7至1;y为0至0.5;并且z为0至0.5,所述方法包括:提供包含一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的水性溶液;使所述溶液与氧化铝接触,以形成浆料;使所述浆料与碱接触;从所述浆料回收固体残余物;以及加热所述固体残余物。

[0014] 本公开的另一面涉及一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0015] 本公开的另一面涉及一种包括基底的催化剂制品,所述基底具有设置在其上的本发明的组合物。

[0016] 本发明还涵盖一种包含本文所述的催化剂制品的排放处理系统和处理废气的方法,所述方法包括:提供本文所述的催化剂制品;以及使所述催化剂制品与废气接触。

附图说明

[0017] 图1示出了根据实施例A6的20% BaMnO₃改性氧化铝的粉末XRD图案。

[0018] 图2示出了根据实施例A11的20% La_{0.9}MnO₃改性氧化铝的所选择STEM元素映射和图像。

[0019] 图3示出了根据实施例A6的20% BaMnO₃改性氧化铝的所选择STEM元素映射和图像。

[0020] 图4示出了所选择的钙钛矿改性氧化铝样品的OSC。

[0021] 图5a示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B1)参考Pd催化剂(老化)以及在(B2)BaMnO₃型、(B3)La_{0.9}MnO₃型和(B4)SrMnO₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化)的NO_x转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0022] 图5b示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B1)参考Pd催化剂(老化)以及在(B2)BaMnO₃型、(B3)La_{0.9}MnO₃型和(B4)SrMnO₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化)的CO转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0023] 图5c示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B1)参考Pd催化剂(老化)以及在(B2)BaMnO₃型、(B3)La_{0.9}MnO₃型和(B4)SrMnO₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化)的THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0024] 图6a示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B5)参考Rh催化剂(老化)以及在(B6)BaMnO₃型、(B7)La_{0.9}MnO₃型、(B8)La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃型和(B9)La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的NO_x转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0025] 图6b示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B5)参考Rh催化剂(老化)以及在(B6)BaMnO₃型、(B7)La_{0.9}MnO₃型、(B8)La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃型和(B9)La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃型钙钛

矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的CO转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0026] 图6c示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B5)参考Rh催化剂(老化)以及在(B6)BaMnO₃型、(B7)La_{0.9}MnO₃型、(B8)La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃型和(B9)La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0027] 图7a示出了载体涂层涂覆的(B10)参考Pd完全配制催化剂(老化)以及具有(B11)10% BaMnO₃、(B12)20% BaMnO₃、(B13)20%La_{0.9}MnO₃、(B14)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃、(B15)10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃和(B16)10% LaFeO₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化),以及(B17)Pd负载量为130g/ft³的载体涂层涂覆的参考Pd催化剂的NO_x转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0028] 图7b示出了载体涂层涂覆的(B10)参考Pd完全配制催化剂(老化),以及具有(B11)10% BaMnO₃、(B12)20% BaMnO₃、(B13)20% La_{0.9}MnO₃、(B14)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃、(B15)10%La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃和(B16)10% LaFeO₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化),以及(B17)Pd负载量为130g/ft³的载体涂层涂覆的参考Pd催化剂的CO转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0029] 图7c示出了载体涂层涂覆的(B10)参考Pd完全配制催化剂(老化),以及具有(B11)10% BaMnO₃、(B12)20% BaMnO₃、(B13)20% La_{0.9}MnO₃、(B14)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃、(B15)10%La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃和(B16)10% LaFeO₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化),以及(B17)Pd负载量为130g/ft³的载体涂层涂覆的参考Pd催化剂的THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0030] 图8a示出了载体涂层涂覆的(B18)参考Rh(老化)完全配制催化剂,以及具有(B19)10% La_{0.9}MnO₃、(B20)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃和(B21)10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的NO_x转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0031] 图8b示出了载体涂层涂覆的(B18)参考Rh(老化)完全配制催化剂,以及具有(B19)10% La_{0.9}MnO₃、(B20)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃和(B21)10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的CO转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0032] 图8c示出了载体涂层涂覆的(B18)参考Rh(老化)完全配制催化剂,以及具有(B19)10% La_{0.9}MnO₃、(B20)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃和(B21)10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的TWC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0033] 图9a示出了载体涂层涂覆的(B22)参考Pt(老化)完全配制催化剂,以及具有(B23)10% BaMnO₃、(B24)20% BaMnO₃、(B25)10%La_{0.9}MnO₃、(B26)20% La_{0.9}MnO₃、(B27)10% CaMnO₃、(B28)20%CaMnO₃和(B29)10% LaFeO₃改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pt催化剂(老化)的NO_x转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0034] 图9b示出了载体涂层涂覆的(B22)参考Pt(老化)完全配制催化剂,以及具有(B23)10% BaMnO₃、(B24)20% BaMnO₃、(B25)10%La_{0.9}MnO₃、(B26)20% La_{0.9}MnO₃、(B27)10%

CaMnO₃、(B28) 20% CaMnO₃和 (B29) 10% LaFeO₃改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pt催化剂(老化)的CO转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0035] 图9c示出了载体涂层涂覆的 (B22) 参考Pt(老化) 完全配制催化剂,以及具有 (B23) 10% BaMnO₃、(B24) 20% BaMnO₃、(B25) 10% La_{0.9}MnO₃、(B26) 20% La_{0.9}MnO₃、(B27) 10% CaMnO₃、(B28) 20% CaMnO₃和 (B29) 10% LaFeO₃改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pt催化剂(老化)的THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。

[0036] 图10示出了老化的 (B30) 参考PdRh完全配制催化剂对比具有 (B31) 10% BaMnO₃ (IWI)、(B32) 10% BaMnO₃ (SD) 和 (B33) 20% BaMnO₃ (IWI) 改性氧化铝的PdRh催化剂(老化)在车辆测试期间的累积NO_x排放量。

具体实施方式

[0037] 本发明试图解决与现有技术相关联的至少一些问题或至少提供其商业上可接受的替代解决方案。

[0038] 在第一方面,本发明提供了一种包含氧化铝的组合物,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

[0039] 其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:

[0040] A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0041] A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0042] B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0043] B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0044] x为0.7至1;

[0045] y为0至0.5;并且

[0046] z为0至0.5。

[0047] 除非明确指示为相反,否则如本文所定义每个方面或实施方案可与任何其它一个或多个方面或一个或多个实施方案组合。具体地,任何被指示为优选或有利的特征可与任何其它被指示为优选或有利的特征组合。

[0048] 氧化铝(Al₂O₃)是用于排放物处理催化剂(诸如TWC)中的“经典”载体材料。已知氧化铝为活性PGM金属和促进剂物质提供高表面积。对于严苛的TWC工作条件,氧化铝还比其它混合氧化物载体更耐热。

[0049] 令人惊讶的是,本发明的发明人已经发现,用钙钛矿型化合物对这种氧化铝载体进行表面改性可以赋予原本具有最小OSC特性的氧化铝以OSC特性,同时在热老化条件下仍然能够保留氧化铝的大部分表面积。这也可以有利地促进负载在改性载体(本发明的组合物)上的负载型PGM物质(如果存在的话)的促进改进,以便获得提高的TWC转化率。

[0050] 如本文所用,术语“表面改性”可以涵盖例如将钙钛矿型化合物负载或涂覆于氧化铝上。也就是说,钙钛矿型化合物优选以(高度)分散的形式以物理和/或化学方式附接到氧

化铝的表面或负载于氧化铝的表面上。术语“表面改性”不仅仅涵盖本体钙钛矿型化合物和氧化铝的物理共混物或混合物。钙钛矿型化合物在这种意义上不是本体形式。例如,在极端氧化和/或老化条件下,认为可以在钙钛矿型化合物与氧化铝之间形成铝酸盐,以帮助钙钛矿型化合物结合到氧化铝的表面。也就是说,铝酸盐可以位于氧化铝与钙钛矿型化合物之间,诸如氧化铝与钙钛矿型化合物之间的接触面处。如本文所用,术语“表面改性”还可以涵盖钙钛矿型化合物具有比氧化铝更小的粒度。如本文所用,术语“表面改性”还可以涵盖氧化铝为本体形式,并且钙钛矿型化合物分散在本体氧化铝的表面上和/或孔内。

[0051] 不希望受理论的束缚,认为提供这样的表面改性氧化铝,其中氧化铝已经用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性,该钙钛矿化合物可以用氧化铝来稳定。因此,可以缓解本体钙钛矿型化合物的缺点,诸如它们的低表面积-体积比以及它们在废气催化剂工作温度处缺乏稳定性,同时赋予氧化铝载体其有利的OSC特性。也就是说,氧化铝相可以既充当载体以提供高表面积,又在热老化条件下稳定钙钛矿纳米晶相(例如,来自烧结)。分散的钙钛矿与载体物质(例如PGM和促进剂)之间的协同相互作用也可发生,这可以导致增强的TWC性能。除了促进作用之外,钙钛矿本身也可以表现出对于TWC反应的固有活性,促进PGM性能,这可以允许潜在地减少PGM负载量。尤其是由于成本,本领域希望减少PGM负载量。

[0052] 通过在用于处理废气的催化剂,特别是TWC催化剂中使用体相钙钛矿型化合物可能无法实现此类优点。

[0053] 因此,有利的是,本发明的组合物可以用于代替现有的载体材料,诸如在已知的催化剂制品中将氧化铝用作载体材料的情况下,以向催化剂提供OSC特性,或者甚至替代现有的OSC载体材料,诸如二氧化铈-氧化锆载体材料,这可以产生进一步的和/或改进的OSC特性。例如,已经表明,用本发明的组合物替代常规的载体材料可以显著降低NO_x、CO和/或THC(总烃)减排转化率的T50(达到50%转化率时的温度)。

[0054] 概括地说,本发明人已经令人惊讶地能够利用钙钛矿型化合物的OSC益处,在排放处理催化剂中使用,同时至少部分地减轻本体形式的此类化合物在催化剂(例如TWC)的操作温度下的缺点和不稳定性。

[0055] 如本文所用的术语“钙钛矿”采用其在本领域中的通常含义,即钙钛矿型化合物可以指具有与CaTiO₃类似或变形类型的晶体结构的一类化合物。

[0056] 组合物和/或式(I)的钙钛矿型化合物可以包含不可避免的杂质,通常小于1重量%,优选小于0.5重量%,更优选小于0.1重量%。

[0057] 优选地,组合物由氧化铝组成,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性。

[0058] 优选地,A和/或A'为选自由Ca、Mg、Ba、Ca、Y、La、Sr、Nd、Ce和Gd组成的组的金属的离子,更优选地,A和/或A'为选自由Ca、Ba、La和Sr组成的组的金属的离子。优选地,B和/或B'为选自由Mn、Co、Fe、Zr和Ni组成的组的金属的离子,更优选地,B和/或B'为选自由Mn、Zr和Fe组成的组的金属的离子。优选地,B和/或B'掺杂有包含Pt、Pd和Rh中的一者或多者的PGM元素,即除了以上列出的优选金属之外,B和/或B'还可以包含选自由Pt、Pd和Rh组成的组的金属的离子。此类组合物可特别适合在本文所述的应用中,例如在TWC中使用。

[0059] 优选地,x为0.8至1,更优选0.9至1,或者另选地,但仍优选0.7至0.9,更优选0.8至0.9。优选地,y为0至0.3,更优选0至0.2,更优选大于0至0.2。优选地,z为0至0.4,更优选0至

0.3,还更优选大于0至0.2。此类组合物可特别适合在本文所述的应用中,例如在TWC中使用。

[0060] 优选地, $y > 0$ 。优选地, $z > 0$ 。此类组合物可特别适合在本文所述的应用中,例如在TWC中使用。

[0061] 在一个替代的优选实施方案中, z 为0。在一个替代的优选实施方案中, y 为0。优选地, $y = z = 0$ 。然而,当 $y > 0$ 时 z 可以为0,并且当 $z > 0$ 时 y 可以为0。

[0062] 优选地,当 $y = z = 0$ 时,A为La并且B为Mn。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为Ca并且B为Mn。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为La并且B为Fe。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为Ba并且B为Mn。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为Sr并且B为Mn。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为Ba并且B为Fe。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为Ca并且B为Fe。在一个替代的优选实施方案中,当 $y = z = 0$ 时,A为Sr并且B为Fe。此类组合物可特别适合在本文所述的应用中,例如在TWC中使用。

[0063] 优选地, x 为1。此类组合物可特别适合在本文所述的应用中,例如在TWC中使用。

[0064] 优选地,氧化铝包括 γ 氧化铝。 γ 氧化铝在本领域中是已知的。更优选地,氧化铝由 γ 氧化铝组成。在一个替代性的优选实施方案中,氧化铝包括 θ 氧化铝。 θ 氧化铝在本领域中是已知的。更优选地,氧化铝由 θ 氧化铝组成。优选地,氧化铝包括 γ 氧化铝和/或 θ 氧化铝,或者由 γ 氧化铝和/或 θ 氧化铝组成。优选地,氧化铝是掺杂的。合适的掺杂剂是本领域已知的。例如,优选地,氧化铝掺杂有La、Ba、Sr、Mg、Mn、Y、Nd、Pr、Ce、Zr、Ti、Fe、Cu、Co、Zn、Si和Ni中的一者或多者的氧化物,更优选La或者La和Mg的氧化物。这种掺杂的氧化铝作为载体材料可能特别有效。优选地,基于氧化铝的总重量,掺杂剂以0.001重量%至20重量%,并且更优选0.5重量%至10重量%的量存在于氧化铝中。

[0065] 优选地,基于钙钛矿型化合物和氧化铝的总重量,该组合物包含1重量%至50重量%、优选5重量%至30重量%、更优选5重量%至25重量%、还更优选10重量%至20重量%的钙钛矿型化合物。例如,钙钛矿型化合物可以高度分散在氧化铝上。这种比率的钙钛矿型化合物可以提供具有提高的OSC特性的特别稳定的组合物。

[0066] 优选地,氧化铝用式(I)的混合氧化物复合材料进行进一步表面改性。例如,当存在式(I)的钙钛矿相之外的相时,诸如由于在合成期间钙钛矿相形成不完全或在钙钛矿型化合物与氧化铝之间的边界处形成铝酸盐,这可能发生。

[0067] 在又一方面,本发明提供了一种制造包含氧化铝的组合物的方法,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

[0068] 其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:

[0069] A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0070] A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0071] B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0072] B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、

Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子；

[0073] x为0.7至1；

[0074] y为0至0.5；并且

[0075] z为0至0.5,所述方法包括：

[0076] 提供包含有机酸、水、一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的溶液；

[0077] 使所述溶液与氧化铝接触,以形成浆料；以及

[0078] 加热所述浆料。

[0079] 这种方法可以被认为是(修改的)Pechini方法。

[0080] 如本文所用的术语“浆料”可涵盖包含不溶性材料(例如不溶性粒子)的液体。将浆料典型地搅拌,更典型地搅拌至少10分钟,更典型地搅拌至少30分钟,甚至更典型地搅拌至少一个小时。接触和/或搅拌时间增加可以增加钙钛矿型化合物在氧化铝上的分散。

[0081] 使溶液与氧化铝接触通常可以包括将例如粉末形式的氧化铝添加到溶液中。然而,使溶液与氧化铝接触可以包括将溶液与包含氧化铝(例如,水中的氧化铝粉末)的浆料合并。接触步骤在这方面不受特别限制。

[0082] 在一些优选的实施方案中,溶液还包含有机溶剂,优选乙二醇。然而,更优选地,溶液不包含无机溶剂,即溶液优选为水性溶液。

[0083] 一种或多种盐优选地包括乙酸盐、硝酸盐、含氧硝酸盐、氯化物、硝酸铵、氢氧化物、草酸盐和/或柠檬酸盐,更优选乙酸盐、硝酸盐和/或含氧硝酸盐。

[0084] 优选地,加热浆料包括将浆料加热至150°C至350°C的温度以形成凝胶的第一步。例如,如本文所用的术语“凝胶”可涵盖比溶胶或粘稠的粘性浆料更固体形式的胶体。不希望受理论的束缚,这种相对低温的加热可以促进浆料中至少一些水的蒸发以使浆料增稠并且/或者在氧化铝上形成钙钛矿型化合物。更优选地,加热浆料包括将浆料加热到200°C至300°C(诸如250°C至300°C)的温度以形成凝胶的第一步。

[0085] 优选地,加热浆料包括煅烧,该煅烧优选在上述加热步骤(即包括将浆料加热至150°C至350°C的温度以形成凝胶的第一步)之后。如本文所用的术语“煅烧”可涵盖在不存在或有限供应空气或氧气以引起热分解或变化时的热处理过程。然而,通常,本发明上下文中的煅烧涉及在烘箱中于空气中加热。优选地,煅烧包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。在一个替代或另外优选的实施方案中,煅烧包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。更优选地,煅烧包括第一煅烧步骤,该第一煅烧步骤包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时,随后是第二煅烧步骤,该第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。不希望受理论的束缚,认为第一较低温度的煅烧步骤可以促进钙钛矿-前体金属的混合氧化物形成,即由前体盐形成混合氧化物,而第二较高温度的煅烧步骤可以随后促进负载于氧化铝(即表面改性氧化铝)上的致密钙钛矿结构形成。要强调的是,钙钛矿型化合物不是本体形式,而是负载于氧化铝的表面上。

[0086] 优选地,有机酸包括羧酸,更优选二羧酸或三羧酸。有机酸优选包含以下,或甚至由以下组成:柠檬酸、鞣酸、腐殖酸、琥珀酸、EDTA、DTPA和/或其它螯合剂,更优选柠檬酸、鞣

酸、腐殖酸、琥珀酸、EDTA和/或DTPA,甚至更优选柠檬酸。

[0087] 优选地,通过该方法制造的组合物是本文所述的第一方面的组合物。

[0088] 在又一方面,本发明提供一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0089] 令人惊讶的是,本发明的发明人已经发现,通过用钙钛矿型化合物对氧化铝载体进行表面改性而提供这样的组合物可以赋予原本具有最小OSC特性的氧化铝以OSC特性,同时在热老化条件下仍然能够保留氧化铝的大部分表面积。这也可以有利地促进负载在改性载体(本发明的组合物)上的负载型PGM物质(如果存在的话)的促进改进,以便获得提高的TWC转化率。

[0090] 不希望受理论的束缚,认为提供这样的表面改性氧化铝,其中氧化铝已经用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性,该钙钛矿化合物可以用氧化铝来稳定。因此,可以缓解本体钙钛矿型化合物的缺点,诸如它们的低表面积-体积比以及它们在废气催化剂工作温度处缺乏稳定性,同时赋予氧化铝载体其有利的OSC特性。也就是说,氧化铝相可以既充当载体以提供高表面积,又在热老化条件下稳定钙钛矿纳米晶相(例如,来自烧结)。分散的钙钛矿与载体物质(例如PGM和促进剂)之间的协同相互作用也可发生,这可以导致增强的TWC性能。除了促进作用之外,钙钛矿本身也可以表现出对于TWC反应的固有活性,促进PGM性能,这可以允许潜在地减少PGM负载量。尤其是由于成本,本领域希望减少PGM负载量。

[0091] 通过在用于处理废气的催化剂,特别是TWC催化剂中使用体相钙钛矿型化合物可能无法实现此类优点。

[0092] 因此,有利的是,本发明的组合物可以用于代替现有的载体材料,诸如在已知的催化剂制品中将氧化铝用作载体材料的情况下,以向催化剂提供OSC特性,或者甚至替代现有的OSC载体材料,诸如二氧化铈-氧化锆载体材料,这可以产生进一步的和/或改进的OSC特性。例如,已经表明,用本发明的组合物替代常规的载体材料可以显著降低NO_x、CO和/或THC(总烃)减排转化率的T50(达到50%转化率时的温度)。

[0093] 概括地说,本发明人已经令人惊讶地能够利用钙钛矿型化合物的OSC益处,在排放处理催化剂中使用,同时至少部分地减轻本体形式的此类化合物在催化剂(例如TWC)的操作温度下的缺点和不稳定性。换句话说,与第一方面的组合物相同的优点适用于该方面的组合物。

[0094] 在又一方面,本发明提供了一种制造包含氧化铝的组合物,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

[0095] 其中式(I)由 $A_x A'_y B_{1-z} B'_z O_3$ 定义;其中:

[0096] A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0097] A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0098] B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0099] B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0100] x为0.7至1;

[0101] y为0至0.5;并且

[0102] z为0至0.5,所述方法包括:

[0103] 使用一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐经由始润浸渍使氧化铝与A、B以及任选的A'和/或B'接触,以形成浸渍的氧化铝;以及

[0104] 加热所述浸渍的氧化铝。

[0105] 始润浸渍(IW或IWI)是本领域众所周知的技术。技术人员将能够进行合适的始润浸渍法而无需进一步指导。

[0106] 使用一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐经由始润浸渍使氧化铝与A、B以及任选的A'和/或B'接触可以包括例如使用一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐经由始润浸渍利用A、B以及任选的A'和/或B'使氧化铝浸渍。

[0107] 一种或多种盐优选地包括乙酸盐、硝酸盐、含氧硝酸盐、氯化物、硝酸铵、氢氧化物、草酸盐和/或柠檬酸盐,更优选乙酸盐、硝酸盐和/或含氧硝酸盐。

[0108] 优选地,加热浸渍的氧化铝包括在50°C至150°C,优选50°C至100°C的温度处干燥浸渍的氧化铝1小时至24小时,优选6小时至12小时的第一步骤。

[0109] 优选地,加热浸渍的氧化铝包括煅烧,该煅烧优选在上述加热步骤(即包括在50°C至150°C,优选50°C至100°C的温度处干燥浸渍的氧化铝1小时至24小时,优选6小时至12小时的第一步骤)之后。优选地,煅烧包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。在一个替代或另外优选的实施方案中,煅烧包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。更优选地,煅烧包括第一煅烧步骤,该第一煅烧步骤包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时,随后是第二煅烧步骤,该第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。不希望受理论的束缚,认为第一较低温度的煅烧步骤可以促进钙钛矿-前体金属的混合氧化物形成,即由前体盐形成混合氧化物,而第二较高温度的煅烧步骤可以随后促进负载于氧化铝(即表面改性氧化铝)上的致密钙钛矿结构形成。要强调的是,钙钛矿型化合物不是本体形式,而是能够以分散状态负载于氧化铝的表面上。

[0110] 优选地,通过该方法制造的组合是本文所述的第一方面的组合物。

[0111] 在另一方面,本发明提供一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0112] 令人惊讶的是,本发明的发明人已经发现,通过用钙钛矿型化合物对氧化铝载体进行表面改性而提供这样的组合物可以赋予原本具有最小OSC特性的氧化铝以OSC特性,同时在热老化条件下仍然能够保留氧化铝的大部分表面积。这也可以有利地促进负载在改性载体(本发明的组合物)上的负载型PGM物质(如果存在的话)的促进改进,以便获得提高的TWC转化率。

[0113] 不希望受理论的束缚,认为提供这样的表面改性氧化铝,其中氧化铝已经用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性,该钙钛矿化合物可以用氧化铝来稳定。因此,可以缓解本

体钙钛矿型化合物的缺点,诸如它们的低表面积-体积比以及它们在废气催化剂工作温度处缺乏稳定性,同时赋予氧化铝载体其有利的OSC特性。也就是说,氧化铝相可以既充当载体以提供高表面积,又在热老化条件下稳定钙钛矿纳米晶相(例如,来自烧结)。分散的钙钛矿与载体物质(例如PGM和促进剂)之间的协同相互作用也可发生,这可以导致增强的TWC性能。除了促进作用之外,钙钛矿本身也可以表现出对于TWC反应的固有活性,促进PGM性能,这可以允许潜在地减少PGM负载量。尤其是由于成本,本领域希望减少PGM负载量。

[0114] 通过在用于处理废气的催化剂,特别是TWC催化剂中使用体相钙钛矿型化合物可能无法实现此类优点。

[0115] 因此,有利的是,本发明的组合物可以用于代替现有的载体材料,诸如在已知的催化剂制品中将氧化铝用作载体材料的情况下,以向催化剂提供OSC特性,或者甚至替代现有的OSC载体材料,诸如二氧化铈-氧化锆载体材料,这可以产生进一步的和/或改进的OSC特性。例如,已经表明,用本发明的组合物替代常规的载体材料可以显著降低NO_x、CO和/或THC(总烃)减排转化率的T50(达到50%转化率时的温度)。

[0116] 概括地说,本发明人已经令人惊讶地能够利用钙钛矿型化合物的OSC益处,在排放处理催化剂中使用,同时至少部分地减轻本体形式的此类化合物在催化剂(例如TWC)的操作温度下的缺点和不稳定性。换句话讲,与第一方面的组合物相同的优点适用于该方面的组合物。

[0117] 在又一方面,本发明提供了一种制造包含氧化铝的组合物,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

[0118] 其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:

[0119] A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0120] A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0121] B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0122] B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0123] x为0.7至1;

[0124] y为0至0.5;并且

[0125] z为0至0.5,所述方法包括:

[0126] 提供包含一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的溶液;

[0127] 使所述溶液与氧化铝接触,以形成浆料;

[0128] 喷雾干燥所述浆料以形成喷雾干燥的粉末;以及

[0129] 加热所述喷雾干燥的粉末。

[0130] 喷雾干燥是本领域众所周知的技术。技术人员将能够进行合适的喷雾干燥方法而无需进一步指导。

[0131] 使溶液与氧化铝接触通常可以包括将例如粉末形式的氧化铝添加到溶液中。然

而,使溶液与氧化铝接触可以包括将溶液与包含氧化铝(例如,水中的氧化铝粉末)的浆料合并。接触步骤在这方面不受特别限制。

[0132] 一种或多种盐优选地包括乙酸盐、硝酸盐、含氧硝酸盐、氯化物、硝酸铵、氢氧化物、草酸盐和/或柠檬酸盐,更优选乙酸盐、硝酸盐和/或含氧硝酸盐。

[0133] 优选地,溶液是水性溶液。

[0134] 优选地,加热喷雾干燥的粉末包括煅烧。优选地,煅烧包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。在一个替代或另外优选的实施方案中,煅烧包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。更优选地,煅烧包括第一煅烧步骤,该第一煅烧步骤包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时,随后是第二煅烧步骤,该第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。不希望受理论的束缚,认为第一较低温度的煅烧步骤可以促进钙钛矿-前体金属的混合氧化物形成,即由前体盐形成混合氧化物,而第二较高温度的煅烧步骤可以随后促进负载于氧化铝(即表面改性氧化铝)上的致密钙钛矿结构形成。要强调的是,钙钛矿型化合物不是本体形式,而是负载于氧化铝的表面上。

[0135] 优选地,喷雾干燥的入口温度为100°C至300°C,更优选150°C至250°C。入口温度是喷雾干燥领域内众所周知的术语。

[0136] 优选地,通过该方面的方法制造的组合物是本文所述的第一方面的组合物。

[0137] 在又一方面,本发明提供一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0138] 令人惊讶的是,本发明的发明人已经发现,通过用钙钛矿型化合物对氧化铝载体进行表面改性而提供这样的组合物可以赋予原本具有最小OSC特性的氧化铝以OSC特性,同时在热老化条件下仍然能够保留氧化铝的大部分表面积。这也可以有利地促进负载在改性载体(本发明的组合物)上的负载型PGM物质(如果存在的话)的促进改进,以便获得提高的TWC转化率。

[0139] 不希望受理论的束缚,认为提供这样的表面改性氧化铝,其中氧化铝已经用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性,该钙钛矿化合物可以用氧化铝来稳定。因此,可以缓解本体钙钛矿型化合物的缺点,诸如它们的低表面积-体积比以及它们在废气催化剂工作温度处缺乏稳定性,同时赋予氧化铝载体其有利的OSC特性。也就是说,氧化铝相可以既充当载体以提供高表面积,又在热老化条件下稳定钙钛矿纳米晶相(例如,来自烧结)。分散的钙钛矿与载体物质(例如PGM和促进剂)之间的协同相互作用也可发生,这可以导致增强的TWC性能。除了促进作用之外,钙钛矿本身也可以表现出对于TWC反应的固有活性,促进PGM性能,这可以允许潜在地减少PGM负载量。尤其是由于成本,本领域希望减少PGM负载量。

[0140] 通过在用于处理废气的催化剂,特别是TWC催化剂中使用体相钙钛矿型化合物可能无法实现此类优点。

[0141] 因此,有利的是,本发明的组合物可以用于代替现有的载体材料,诸如在已知的催化剂制品中将氧化铝用作载体材料的情况下,以向催化剂提供OSC特性,或者甚至替代现有的OSC载体材料,诸如二氧化铈-氧化锆载体材料,这可以产生进一步的和/或改进的OSC特性。例如,已经表明,用本发明的组合物代替常规的载体材料可以显著降低NO_x、CO和/或THC

(总烃)减排的转化率的 T_{50} (达到50%转化率时的温度)。

[0142] 概括地说,本发明人已经令人惊讶地能够利用钙钛矿型化合物的OSC益处,在排放处理催化剂中使用,同时至少部分地减轻本体形式的此类化合物在催化剂(例如TWC)的操作温度下的缺点和不稳定性。换句话说,与第一方面的组合物相同的优点适用于该方面的组合物。

[0143] 在又一方面,本发明提供了一种制造包含氧化铝的组合物的方法,该氧化铝用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性;

[0144] 其中式(I)由 $A_{x-y}A'_yB_{1-z}B'_zO_3$ 定义;其中:

[0145] A为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0146] A'为选自由Li、Na、K、Cs、Mg、Sr、Ba、Ca、Y、La、Ce、Pr、Nd和Gd组成的组的金属的离子;

[0147] B为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0148] B'为选自由Cu、Mn、Mo、Co、Fe、Ni、Cr、Ti、Zr、Al、Ga、Sc、Nb、V、W、Bi、Zn、Sn、Pt、Rh、Pd、Ru、Au、Ag和Ir组成的组的金属的离子;

[0149] x为0.7至1;

[0150] y为0至0.5;并且

[0151] z为0至0.5,所述方法包括:

[0152] 提供包含一种或多种A的盐、一种或多种B的盐以及任选的一种或多种A'的盐和/或一种或多种B'的盐的水性溶液;

[0153] 使所述溶液与氧化铝接触,以形成浆料;

[0154] 使所述浆料与碱接触;

[0155] 从所述浆料回收固体残余物;以及

[0156] 加热所述固体残余物。

[0157] 使溶液与氧化铝接触通常可以包括将例如粉末形式的氧化铝添加到溶液中。然而,使溶液与氧化铝接触可以包括将溶液与包含氧化铝(例如,水中的氧化铝粉末)的浆料合并。接触步骤在这方面不受特别限制。

[0158] 一种或多种盐优选地包括乙酸盐、硝酸盐、含氧硝酸盐、氯化物、硝酸铵、氢氧化物、草酸盐和/或柠檬酸盐,更优选乙酸盐、硝酸盐和/或含氧硝酸盐。

[0159] 该方法包括使浆料与碱接触。优选地,使浆料与碱接触包括使浆料与包含碱的溶液,优选包含碱的水性溶液接触。这种方法可以被称为“共沉淀”方法。不希望受理论的束缚,认为添加碱可以导致A、A'、B和/或B'阳离子在氧化铝载体上沉淀。该方法还可以包括在添加碱(即,在其上具有沉淀的内容物)之后并且在加热固体残余物之前过滤和/或洗涤氧化铝。

[0160] 从浆料回收固体残余物可涵盖过滤浆料以获得固体残余物。如本文所用的术语“固体残余物”可涵盖例如滤饼。这种滤饼是本领域众所周知的。

[0161] 优选地,加热固体残余物包括在50°C至150°C,优选50°C至100°C的温度处干燥固体残余物1小时至24小时,优选6小时至12小时的第一步骤。

[0162] 优选地,加热固体残余物包括煅烧,该煅烧优选在上述加热步骤(即包括在50°C至150°C,优选50°C至100°C的温度处干燥固体残余物1小时至24小时,优选6小时至12小时的第一步骤)之后。优选地,煅烧包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时。在一个替代或另外优选的实施方案中,煅烧包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。更优选地,煅烧包括第一煅烧步骤,该第一煅烧步骤包括在300°C至500°C,优选350°C至450°C的温度处加热1小时至10小时,优选3小时至6小时,随后是第二煅烧步骤,该第二煅烧步骤包括在600°C至1000°C,优选700°C至900°C的温度处加热1小时至8小时,优选2小时至5小时。不希望受理论的束缚,认为第一较低温度的煅烧步骤可以促进钙钛矿-前体金属的混合氧化物形成,即由前体盐形成混合氧化物,而第二较高温度的煅烧步骤可以随后促进负载于氧化铝(即表面改性氧化铝)上的致密钙钛矿结构形成。要强调的是,钙钛矿型化合物不是本体形式,而是能够以分散状态负载于氧化铝的表面上。

[0163] 优选地,碱包括氢氧化铵。

[0164] 优选地,从浆料回收固体残余物包括过滤浆料以获得固体残余物并用水,优选过量的水洗涤固体残余物。

[0165] 优选地,通过该方面的方法制造的组合物是本文所述的第一方面的组合物。

[0166] 在又一方面,本发明提供一种通过上述方面的方法获得或能够通过所述方法获得的组合物。

[0167] 令人惊讶的是,本发明的发明人已经发现,通过用钙钛矿型化合物对氧化铝载体进行表面改性而提供这样的组合物可以赋予原本具有最小OSC特性的氧化铝以OSC特性,同时在热老化条件下仍然能够保留氧化铝的大部分表面积。这也可以有利地促进负载在改性载体(本发明的组合物)上的负载型PGM物质(如果存在的话)的促进改进,以便获得提高的TWC转化率。

[0168] 不希望受理论的束缚,认为提供这样的表面改性氧化铝,其中氧化铝已经用式(I)的钙钛矿型化合物进行表面改性,该钙钛矿化合物可以用氧化铝来稳定。因此,可以缓解本体钙钛矿型化合物的缺点,诸如它们的低表面积-体积比以及它们在废气催化剂工作温度处缺乏稳定性,同时赋予氧化铝载体其有利的OSC特性。也就是说,氧化铝相可以既充当载体以提供高表面积,又在热老化条件下稳定钙钛矿纳米晶相(例如,来自烧结)。分散的钙钛矿与载体物质(例如PGM和促进剂)之间的协同相互作用也可发生,这可以导致增强的TWC性能。除了促进作用之外,钙钛矿本身也可以表现出对于TWC反应的固有活性,促进PGM性能,这可以允许潜在地减少PGM负载量。尤其是由于成本,本领域希望减少PGM负载量。

[0169] 通过在用于处理废气的催化剂,特别是TWC催化剂中使用体相钙钛矿型化合物可能无法实现此类优点。

[0170] 因此,有利的是,本发明的组合物可以用于代替现有的载体材料,诸如在已知的催化剂制品中将氧化铝用作载体材料的情况下,以向催化剂提供OSC特性,或者甚至替代现有的OSC载体材料,诸如二氧化铈-氧化锆载体材料,这可以产生进一步的和/或改进的OSC特性。例如,已经表明,用本发明的组合物代替常规的载体材料可以显著降低NO_x、CO和/或THC(总烃)减排的转化率的T₅₀(达到50%转化率时的温度)。

[0171] 概括地说,本发明人已经令人惊讶地能够利用钙钛矿型化合物的OSC益处在于排放

处理催化剂中使用,同时至少部分地减轻本体形式的此类化合物在催化剂(例如TWC)的操作温度下的缺点和不稳定性。换句话说,与第一方面的组合物相同的优点适用于该方面的组合物。

[0172] 在又一方面,本发明提供一种包括基底的催化剂制品,所述基底具有设置在其上的本文所述的组合物。

[0173] 本文所用的术语“催化剂制品”可涵盖催化剂负载于其上或其中的制品。该制品可以采取例如蜂窝体整料或过滤器,例如壁流式过滤器或流通式过滤器的形式。

[0174] 如本文所用的术语“基底”可以涵盖例如陶瓷或金属蜂窝体或过滤块(例如壁流式过滤器或流通式过滤器)。该基底可以包括陶瓷单一基底。该基底在其材料组成、尺寸和构造、孔形状和密度以及壁厚方面可以是变化的。合适的基底是本领域已知的。

[0175] 在该方面的上下文中,术语“设置在其上”可涵盖将组合物直接设置在基底上(即没有插入材料)和/或间接设置在基底上(即具有插入材料)两者。如果基底是多孔的,则术语“设置在其上”还可涵盖将组合物设置在其中,例如设置在基底的孔内,即其中将组合物设置在其上和/或其中。换句话说,本文所述的组合物可掺入到以任何顺序设置在基底上的一个或多个载体涂层区域、区或层中。这种基底-载体涂层制剂通常是本领域众所周知的。如本文所用的术语“载体涂层”是本领域众所周知的,并且是指通常在催化剂生产期间施加到基底的粘附涂层。

[0176] 优选地,催化剂制品用于处理废气。优选地,催化剂制品包括三效催化剂(TWC),更优选地,催化剂制品为TWC。

[0177] 优选地,将铂族金属(PGM)负载在组合物上。PGM可以负载于氧化铝的表面上和/或孔内。PGM也可以负载在钙钛矿型化合物上。此外,PGM可以位于氧化铝与负载于其上的钙钛矿型化合物之间的边界处。不希望受理论的束缚,认为钙钛矿型化合物的存在可进一步促进PGM的催化活性以及增加PGM纳米颗粒对烧结的抗性。PGM烧结可以降低PGM的催化活性。这些优点可以通过钙钛矿相和PGM相之间的电荷和/或氧转移来促进,从而导致增强的PGM稳定性。例如,如果负载的PGM颗粒具有小的粒度,则认为在极端情况下,颗粒可以在氧化条件下使PGM与钙钛矿框架相互作用/吸附到钙钛矿框架中/上,这可以降低PGM烧结的可能性。钙钛矿可以至少促进PGM氧化物的形成。如本文所用的术语PGM涵盖一种或多种选自钌、铑、钯、铱和铂的铂族金属。优选地,PGM包含Pt、Pd、Rh或它们的混合物或合金。此类金属可以特别适用于进行三效催化。该PGM可以为合金的形式。

[0178] 优选地,催化剂制品在排放处理系统中使用。优选地,催化剂制品用于三效催化。

[0179] 优选地,催化剂制品的载体涂层负载量为 $1\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0180] 优选地,基底包括壁流式过滤器基底。在一个替代的优选实施方案中,基底包括流通式基底。

[0181] 优选地,催化剂制品包括其上具有铑的载体材料底层以及其上具有钯的载体材料顶层。在一个替代的优选实施方案中,催化剂制品包括其上具有钯的载体材料底层以及其上具有铑的载体材料顶层。载体材料可包含任何合适的已知载体材料。然而,优选地,载体材料包含本文所述的组合物。即,底层和/或顶层中存在的载体材料可包含本文所述的组合物。

[0182] 当存在时,催化剂制品优选包含 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 的铑,更优选 $3\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 的

铈。当存在时,催化剂制品优选包含 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 的钪,更优选 $30\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $150\text{g}/\text{ft}^3$ 的钪。当存在时,催化剂制品优选包含 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $200\text{g}/\text{ft}^3$ 的铂,优选 $10\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 的铂。

[0183] 在又一方面,本发明提供了一种包含本文所述的催化剂制品的排放处理系统。优选地,排放处理系统用于汽油发动机。优选地,汽油发动机在化学计量条件下操作。

[0184] 在又一方面,本发明提供了一种处理废气的方法,该方法包括:提供本文所述的催化剂制品;以及使所述催化剂制品与废气接触。优选地,废气来自汽油发动机。优选地,汽油发动机在化学计量条件下操作。

[0185] 现在将结合以下非限制性实施例描述本发明。

[0186] A. 合成实施例

[0187] 实施例A1:通过Pechini方法合成10重量%的 BaMnO_3 改性氧化铝

[0188] 1. 在1000mL烧杯中,溶解计算量的柠檬酸和乙二醇,摩尔比 $n(\text{M}_{\text{总}}) : n(\text{柠檬酸}) : n(\text{乙二醇}) = 2:3:90$,其中 $\text{M}_{\text{总}}$ 是钙钛矿式中的总金属阳离子(Ba和Mn)。

[0189] 2. 添加适当量的去离子水,随后连续搅拌以形成澄清溶液。

[0190] 3. 添加计算量的乙酸钡(20.4g)和四水合乙酸锰(19.6g)。将其连续搅拌1小时。

[0191] 4. 添加所需量的稳定氧化铝(192.2g)。将其连续搅拌混合1小时。

[0192] 5. 将所得浆料缓慢加热至 275°C ,连续搅拌,直到形成凝胶。

[0193] 6. 在将凝胶冷却至室温后,将其转移至大坩埚中,并用氧化铝箔覆盖(盖上有孔)。

[0194] 7. 低温煅烧在停滞空气中在 400°C 处进行4小时(升温速率 10°C

[0195] /min)。

[0196] 8. 在样品冷却后,将其转移到较小的坩埚并在 800°C 处进行高温煅烧4小时(升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

[0197] 实施例A2:通过水剂法合成10重量%的 BaMnO_3 改性氧化铝

[0198] 1. 在1000mL烧杯中,将计算量的柠檬酸溶解在500mL去离子水中,摩尔比 $n(\text{M}_{\text{总}}) : n(\text{柠檬酸}) = 2:3$,其中 $\text{M}_{\text{总}}$ 是钙钛矿式中的总金属阳离子(Ba和Mn)。将其连续搅拌直至形成稠密浆料。

[0199] 2. 添加计算量的乙酸钡(20.4g)和四水合乙酸锰(19.6g)。将其连续搅拌1小时。

[0200] 3. 添加所需量的稳定氧化铝(192.2g)。将其连续搅拌混合1小时。

[0201] 4. 将所得浆料加热至 275°C 并连续搅拌直至形成凝胶。

[0202] 5. 在将凝胶冷却至室温后,将其转移至大坩埚中,并用氧化铝箔覆盖(盖上有孔)。

[0203] 6. 低温煅烧在停滞空气中在 400°C 处进行4小时(升温速率 10°C

[0204] /min)。

[0205] 7. 在样品冷却后,将其转移到较小的坩埚并在 800°C 处进行高温煅烧4小时(升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)。

[0206] 实施例A3:通过始润浸渍法合成10重量%的 BaMnO_3 改性氧化铝

[0207] 1. 使用始润浸渍法,用乙酸钡(20.4g)和四水合乙酸锰(19.6g)混合溶液在稳定氧化铝(192.2g)粉末上浸渍10重量%当量的BaMn

[0208] (1:1摩尔比)。

[0209] 2. 将所得的浸渍氧化铝在 80°C 处干燥1小时,定期混合,以防止芯吸。

[0210] 3. 低温煅烧在 400°C 处在停滞空气中进行4小时,随后在 800°C 处高温煅烧4小时

(升温速率10°C/min)。

[0211] 实施例A4:通过喷雾干燥法合成10重量%的BaMnO₃改性氧化铝

[0212] 1.制备乙酸钡(107.3g)和四水合乙酸锰(102.9g)的溶液,混合1小时,直到Ba/Mn前体完全溶解。

[0213] 2.将稳定氧化铝(1009g)添加到上述溶液中,目标固体含量为30%,机械混合至少1小时以制备浆料。

[0214] 3.将浆料喷雾干燥,同时确保在整个喷雾干燥过程期间浆料的充分混合。

[0215] 4.收集喷雾干燥的粉末并在静态烘箱中在400°C/4h处煅烧,随后在800°C/4h处煅烧。

[0216] 实施例A5-A19

[0217] 实施例A5-A19的合成程序类似于实施例A1-A4,其中主要前体量汇总在以下表1中。

[0218] 表1.实施例A5-A19的主要前体量。

实施 例	氧化铝上的目标 组成(重量%)	合成方 法	金属前体 A (g)	金属前体 B (g)	金属前体 C (g)	稳定氧化铝 (g)
A5	20% BaMnO ₃	IWI ^{III}	BaAcet ^a (38.3g)	MnAcet ^b (36.7g)	-	180.2
A6	20% BaMnO ₃	SD ^{IV}	BaAcet ^a (213.3g)	MnAcet ^b (204.7g)	-	1003.1
A7	10% La _{0.9} MnO ₃	Pechini ^I	LaN ^c (34.6g)	MnAcet ^b (21.8g)	-	202.6
A8	10% La _{0.9} MnO ₃	水剂 ^{II}	LaN ^c (34.6g)	MnAcet ^b (21.8g)	-	202.6
A9	10% La _{0.9} MnO ₃	IWI ^{III}	LaN ^c (34.6g)	MnAcet ^b (21.8g)	-	202.6
A10	10% La _{0.9} MnO ₃	SD ^{IV}	LaN ^c (173.2g)	MnAcet ^b (108.9g)	-	1013.1
A11	20% La _{0.9} MnO ₃	IWI ^{III}	LaN ^c (64.9g)	MnAcet ^b (40.8g)	-	190.0
[0219] A12	10% La _{0.9} Mn _{0.7} Zr _{0.3} O ₃	IWI ^{III}	LaN ^c (34.6g)	MnAcet ^b (15.3g)	ZrON ^d (6.2g)	212.3
A13	10% La _{0.9} Mn _{0.9} Zr _{0.1} O ₃	IWI ^{III}	LaN ^c (34.6g)	MnAcet ^b (19.6g)	ZrON ^d (2.1g)	205.9
A14	10% CaMnO ₃	IWI ^{III}	CaN ^e (49.6g)	MnAcet ^b (51.5g)	-	300.3
A15	20% CaMnO ₃	IWI ^{III}	CaN ^e (99.2g)	MnAcet ^b (102.9g)	-	300.3
A16	20% CaMnO ₃	SD ^{IV}	CaN ^e (330.6g)	MnAcet ^b (343.1g)	-	1001.1
A17	10% LaFeO ₃	IWI ^{III}	LaN ^c (34.6g)	FeN ^f (32.3g)	-	194.2
A18	20% LaFeO ₃	IWI ^{III}	LaN ^c (73.6g)	FeN ^f (68.7g)	-	206.3
A19	10% SrMnO ₃	Pechini ^I	SrN ^g (22.2g)	MnAcet ^b (25.7g)	-	200.1

[0220] 注释:

[0221] I. 类似于实施例A1的合成程序(Pechini法),金属前体和氧化铝的量不同。
 [0222] II. 类似于实施例A2的合成程序(水剂法),金属前体和氧化铝的量不同。
 [0223] III. 类似于实施例A3的合成程序(始润浸渍法, IWI),金属前体和氧化铝的量不同。
 IV. 类似于实施例A4的合成程序(喷雾干燥法, SD),金属前体和氧化铝的量不同。
 a. 乙酸钡。

[0224] b. 四水合乙酸锰。

[0225] c. 六水合硝酸镧。

[0226] d. 硝酸氧锆(溶液形式)。

[0227] e. 四水合硝酸钙。

[0228] f. 九水合硝酸铁。

[0229] g. 硝酸铈。

[0230] B. 催化剂制备实施例

[0231] 参考实施例B1: 3重量%的Pd/氧化铝载体涂层涂覆的催化剂

[0232] 1. 使用始润浸渍法在氧化铝粉末上浸渍3重量%的Pd(作为硝酸钡溶液)。

[0233] 2. 将浸渍的氧化铝在80°C处干燥1小时,定期混合以防止芯吸,然后在静态空气中在500°C处煅烧30min。

[0234] 3. 用去离子水以及适当量的粘结剂和增稠剂制备浆料,最终批次固体为22%。用VWR涡旋混合器将浆料剧烈混合直至均匀。

[0235] 4. 从入口端部涂覆目标为1.2英寸剂量的1×3英寸陶瓷基底芯,然后用空气固化干燥。

[0236] 5. 将砖在静态烘箱中在500°C处烧制30min。

[0237] 实施例B2: 3重量%的Pd/10% BMO改性氧化铝载体涂层涂覆的催化剂

[0238] 1. 使用始润浸渍法在10% BaMnO₃改性氧化铝粉末(实施例A1)上浸渍3重量%的Pd(作为硝酸钡溶液)。

[0239] 2. 将浸渍的氧化铝在80°C处干燥1小时,定期混合以防止芯吸,然后在静态空气中在500°C处煅烧30min。

[0240] 3. 用去离子水以及适当量的粘结剂和增稠剂制备浆料,最终批次固体为22%。用VWR涡旋混合器将浆料剧烈混合直至均匀。

[0241] 4. 从入口端部涂覆目标为1.2英寸剂量的1×3英寸陶瓷基底芯,然后用空气固化干燥。

[0242] 5. 将砖在静态烘箱中在500°C处烧制30min。

[0243] 实施例B3-B9

[0244] 实施例B3-B14的催化剂制备程序类似于实施例B1和B2,主要前体量汇总在以下表2中。

[0245] 表2. 实施例B3-B9的主要前体量

[0246]

实施例	PGM和负载重量%	载体材料(改性氧化铝)
B3	3%Pd	(A7) 10%La _{0.9} MnO ₃ 改性氧化铝
B4	3%Pd	(A19) 10%SrMnO ₃ 改性氧化铝
B5(参考)	0.3%Rh	稳定化的氧化铝

B6	0.3%Rh	(A3) 10%BaMnO ₃ 改性氧化铝
B7	0.3%Rh	(A9) 10%La _{0.9} MnO ₃ 改性氧化铝
B8	0.3%Rh	(A12) 10%La _{0.9} Mn _{0.7} Zr _{0.3} O ₃ 改性氧化铝
B9	0.3%Rh	(A13) 10%La _{0.9} Mn _{0.9} Zr _{0.1} O ₃ 改性氧化铝

[0247] 参考实施例B10:完全配制的单层Pd载体涂层

[0248] 1.用所需量的硝酸钯制备溶液(Pd负载量为100g/ft³)。

[0249] 2.添加1g/in³的稳定化的氧化铝粉末和1g/in³的CZO材料,然后混合1小时。

[0250] 3.添加300g/ft³的硫酸钡,然后混合至少1小时。

[0251] 4.添加适当量的粘结剂,然后混合1小时。

[0252] 5.将固体调节至30%,添加增稠剂,然后混合过夜。

[0253] 6.从1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部涂覆50%-55%,用空气固化干燥,然后从出口端部涂覆50%-55%剂量长度。

[0254] 7.将砖在静态烘箱中在500°C处烧制30min。

[0255] 实施例B11:具有10% BMO改性氧化铝的完全配制的单层Pd载体涂层

[0256] 1.用所需量的硝酸钯制备溶液(Pd负载量为100g/ft³)。

[0257] 2.添加1g/in³的10% BaMnO₃改性氧化铝粉末(实施例A3)和1g/in³的CZO材料,然后混合1小时。

[0258] 3.添加300g/ft³的硫酸钡,然后混合至少1小时。

[0259] 4.添加适当量的粘结剂,然后混合1小时。

[0260] 5.将固体调节至30%,添加增稠剂,然后混合过夜。

[0261] 6.从1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部涂覆50%-55%,用空气固化干燥,然后从出口端部涂覆50%-55%剂量长度。

[0262] 7.将砖在静态烘箱中在500°C处烧制30min。

[0263] 实施例B12-B17

[0264] 实施例B12-B17的催化剂制备程序类似于实施例B10和B11,其中Pd负载量和改性氧化铝的类型列于下表3中。

[0265] 表3. 实施例B12-B17的Pd负载量和改性氧化铝的类型

实施例	Pd负载量(g/ft ³)	载体材料
B12	100	(A5) 20%BaMnO ₃ 改性氧化铝
B13	100	(A11) 20%La _{0.9} MnO ₃ 改性氧化铝
B14	100	(A12) 10%La _{0.9} Mn _{0.7} Zr _{0.3} O ₃ 改性氧化铝
B15	100	(A13) 10%La _{0.9} Mn _{0.9} Zr _{0.1} O ₃ 改性氧化铝
B16	100	(A17) 10%LaFeO ₃ 改性氧化铝
B17(参考)	130	稳定化的氧化铝

[0267] 参考实施例B18:完全配制的单层Rh载体涂层

[0268] 1.用所需量的硝酸铑制备溶液(Rh负载量为4.8g/ft³)。

[0269] 2.制备未研磨的稳定氧化铝(0.5g/in³)的浆料,混合直至均匀(至少30min)。

[0270] 3.滴加铵,直至达到pH 7.0至7.5。

[0271] 4.混合浆料1小时,使得铑在整个载体涂层中沉淀。

- [0272] 5. 添加已研磨的稳定氧化铝 ($0.1\text{g}/\text{in}^3$) 和CZO ($0.7\text{g}/\text{in}^3$), 然后混合30分钟, 直至均匀。
- [0273] 6. 添加适量粘结剂, 之后混合30分钟, 将固体调节至23%。
- [0274] 7. 添加目标为约1.0重量%至1.2重量%水基的增稠剂, 之后混合过夜。
- [0275] 8. 从1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部涂覆50%至55%, 用空气固化干燥, 然后从出口端部涂覆50%至55%剂量长度。
- [0276] 9. 将砖在静态烘箱中在 500°C 处烧制30min。
- [0277] 实施例B19: 具有10% LMO改性氧化铝的完全配制的单层Rh载体涂层
- [0278] 1. 用所需量的硝酸铑制备溶液 (Rh负载量为 $4.8\text{g}/\text{ft}^3$)。
- [0279] 2. 制备未研磨的10% $\text{La}_{0.9}\text{MnO}_3$ 改性氧化铝的浆料 (实施例A9,
- [0280] $0.5\text{g}/\text{in}^3$), 混合直至均匀 (至少30min)。
- [0281] 3. 滴加铵, 直至达到pH 7.0至7.5。
- [0282] 4. 混合浆料1小时, 使得铑在整个载体涂层中沉淀。
- [0283] 5. 添加已研磨的稳定氧化铝 ($0.1\text{g}/\text{in}^3$) 和CZO ($0.7\text{g}/\text{in}^3$), 然后混合30分钟, 直至均匀。
- [0284] 6. 添加适量粘结剂, 之后混合30分钟, 将固体调节至23%。
- [0285] 7. 添加目标为约1.0重量%至1.2重量%水基的增稠剂, 之后混合过夜。
- [0286] 8. 从1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部涂覆50%至55%, 用空气固化干燥, 然后从出口端部涂覆50%至55%剂量长度。
- [0287] 9. 将砖在静态烘箱中在 500°C 处烧制30min。
- [0288] 实施例B20和B21
- [0289] 实施例B20和B21的催化剂制备程序类似于实施例B18和B19, 其中Rh负载量和改性氧化铝的类型列于下表4中。

[0290] 表4. 实施例B20和B21的Rh负载量和改性氧化铝的类型

[0291] 实施例	Rh负载量 (g/ft^3)	载体材料 (改性氧化铝)
B20	4.8	(A12) 10% $\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{O}_3$ 改性氧化铝
B21	4.8	(A13) 10% $\text{La}_{0.9}\text{Mn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ 改性氧化铝

- [0292] 参考实施例B22: 完全配制的单层Pt载体涂层
- [0293] 1. 用所需量的硝酸铂制备溶液 (Pt负载量为 $20\text{g}/\text{ft}^3$)。
- [0294] 2. 将稳定氧化铝 ($1\text{g}/\text{in}^3$) 和CZO ($1\text{g}/\text{in}^3$) 添加到该批料中。
- [0295] 3. 用氨将pH调节到5至6.6, 然后混合至少1小时。
- [0296] 4. 将固体调节到目标 (建议约30%)。
- [0297] 5. 添加适量增稠剂, 然后混合过夜。
- [0298] 6. 距离1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部目标1.2英寸涂覆单剂量。
- [0299] 7. 将砖置于静态烘箱中, 在 500°C 处焙烧30min。
- [0300] 实施例B23: 具有10% BMO改性氧化铝的完全配制的单层Pt载体涂层
- [0301] 1. 用所需量的硝酸铂制备溶液 (Pt负载量为 $20\text{g}/\text{ft}^3$)。
- [0302] 2. 将10% BaMnO_3 改性氧化铝 (A3, $1\text{g}/\text{in}^3$) 和CZO ($1\text{g}/\text{in}^3$) 添加到该批料中。
- [0303] 3. 用氨将pH调节到5至6.6, 然后混合至少1小时。

- [0304] 4. 将固体调节到目标 (建议约30%)。
- [0305] 5. 添加适量增稠剂, 然后过夜。
- [0306] 6. 距离1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部目标1.2英寸涂覆单剂量。
- [0307] 7. 将砖置于静态烘箱中, 在500°C处焙烧30min。
- [0308] 实施例B24-B29
- [0309] 实施例B24-B29的催化剂制备程序类似于实施例B22和B23, 其中Pt负载量和改性氧化铝的类型列于下表5中。

[0310] 表5. 实施例B24-B29的Pt负载量和改性氧化铝的类型

实施例	Pt负载量 (g/ft ³)	载体材料 (改性氧化铝)
B24	20	(A5) 20% BaMnO ₃ 改性氧化铝
B25	20	(A9) 10% La _{0.9} MnO ₃ 改性氧化铝
B26	20	(A11) 20% La _{0.9} MnO ₃ 改性氧化铝
B27	20	(A14) 10% CaMnO ₃ 改性氧化铝
B28	20	(A15) 20% CaMnO ₃ 改性氧化铝
B29	20	(A17) 10% LaFeO ₃ 改性氧化铝

- [0312] 参考实施例B30: 完全配制的双层PdRh载体涂层
- [0313] 底层:
- [0314] 1. 制备所需量硝酸钯的溶液 (Pd负载量为80g/ft³)。
- [0315] 2. 添加未研磨的稳定氧化铝 (1g/in³) 和已研磨的CZO (0.5g/in³) 的浆料, 然后混合至少2小时。
- [0316] 3. 添加乙酸钡 (Ba为250g/ft³), 然后混合1小时。
- [0317] 4. 以4000rpm至5000rpm使浆料解聚5min。
- [0318] 5. 添加增稠剂与0.3%至0.6%的总水量, 然后混合过夜
- [0319] 6. 从1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部涂覆50%至55%, 用空气固化干燥, 然后从出口端部涂覆50%至55%剂量长度。
- [0320] 7. 将砖置于静态烘箱中, 在500°C处焙烧30min。
- [0321] 顶层:
- [0322] 1. 制备所需量硝酸铑的溶液 (Rh负载量为3.8g/ft³)。
- [0323] 2. 添加已研磨的稳定氧化铝 (0.8g/in³) 的浆料, 然后混合至少1小时。
- [0324] 3. 添加NH₄OH, 至pH为6-7, 然后混合至少1小时。
- [0325] 4. 添加已研磨的CZO (0.8g/in³) 的浆料, 然后混合至少1小时。
- [0326] 5. 添加增稠剂, 搅拌过夜
- [0327] 6. 从1×3英寸陶瓷基底芯的入口端部涂覆50%至55%, 用空气固化干燥, 然后从出口端部涂覆50%至55%剂量长度。
- [0328] 7. 将砖置于静态烘箱中, 在500°C处焙烧30min。
- [0329] 实施例B31-B33
- [0330] 实施例B31-B33的催化剂制备程序类似于实施例B30, 具有相同的顶层配方, 并且通过用改性氧化铝替代未改性氧化铝而具有不同的底层配方, 如下表6中所列。
- [0331] 表6. 实施例B31-B33的底层中的改性氧化铝的类型

[0332]	实施例	层	载体材料(改性氧化铝)
	31	底层	(A3) 10% BaMnO ₃ 改性氧化铝
	32	底层	(A4) 10% BaMnO ₃ 改性氧化铝
	33	底层	(A5) 20% BaMnO ₃ 改性氧化铝

[0333] C. 结果和测试

[0334] 图1示出了根据实施例A6的20% BaMnO₃改性氧化铝的粉末XRD图案。检测到BaMnO₃钙钛矿结构的六方多型体。一般来讲,由于氧化铝具有高表面积(约200m²/g)以及在氧化铝上合成的相对低负载量的钙钛矿(10%至20%),所以钙钛矿相通常是高度分散的,有时低于XRD的检测限。

[0335] 图2和图3分别示出了(A11)20% La_{0.9}MnO₃改性氧化铝和(A6)20% BaMnO₃改性氧化铝的所选择STEM元素映射和图像。两个样品都观察到钙钛矿A位和B位元素在氧化铝载体上的普遍分散。高分辨率STEM图像还示出了颗粒表面/边缘处的晶格间距,表明氧化铝载体上形成了或有序排列晶粒结构。

[0336] 图4示出了所选择的钙钛矿改性氧化铝样品的OSC。氧化铝载体最初没有表现出OSC特性。在用钙钛矿相进行表面改性后,明显的OSC功能被引入氧化铝载体中。在OSC测量期间,将粉末样品在每个温度下预氧化,随后CO流过样品,此时CO被由粉末样品提供的氧物质转化为CO₂。因此,固体样品的总OSC对应于每克样品所产生的CO₂量。这些改性氧化铝样品的低温(≤350°C)OSC达到高达0.1mmol至0.2mmol产生的CO₂/g,而这些样品的高温(≥500°C)OSC达到高达0.2mmol至0.35mmol产生的CO₂/g。

[0337] 图5a、图5b和图5c分别示出了单一氧化铝或改性氧化铝负载的Pd催化剂的TWC起燃性能(NO_x转化率、CO转化率和THC转化率)。特别地,这些图示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B1)参考Pd催化剂(老化)以及在(B2) BaMnO₃型、(B3) La_{0.9}MnO₃型和(B4) SrMnO₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化)的(a)NO转化率、(b)CO转化率和(c)THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。反应条件:经富燃预处理,150°C至700°C,λ=0.96至1.04,GHSV=200,000h⁻¹。经由Pechini法合成改性载体。与参考催化剂相比,使用钙钛矿改性载体显示出TWC转化率提高,尤其是NO_x转化率。

[0338] 图6a、图6b和图6c分别示出了单一氧化铝或改性氧化铝负载的Rh催化剂的TWC起燃性能(NO_x转化率、CO转化率和THC转化率)。特别地,这些图示出了在单一氧化铝载体上的载体涂层涂覆的(B5)参考Rh催化剂(老化)以及在(B6) BaMnO₃型、(B7) La_{0.9}MnO₃型、(B8) La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃型和(B9) La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃型钙钛矿改性氧化铝载体上的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的(a)NO转化率、(b)CO转化率和(c)THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。反应条件:经富燃预处理,150°C至700°C,λ=0.96至1.04,GHSV=200,000h⁻¹。经由始润浸渍法合成改性的载体。与参考催化剂相比,使用钙钛矿改性载体显示出TWC转化率明显提高。

[0339] 图7a、图7b和图7c分别示出了具有钙钛矿改性载体的完全配制的Pd催化剂的TWC起燃性能(NO_x转化率、CO转化率和THC转化率)。特别地,这些图示出了载体涂层涂覆的(B10)参考Pd完全配制催化剂(老化),以及具有(B11)10% BaMnO₃、(B12)20% BaMnO₃、(B13)20% La_{0.9}MnO₃、(B14)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃、(B15)10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃和(B16)10% LaFeO₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pd催化剂(老化),以及(B17)Pd负载量为130g/ft³的载体涂层涂覆的参考Pd催化剂的(a)NO转化率、(b)CO转化率

和(c) THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。反应条件:经富燃预处理,150°C至700°C, $\lambda=0.96$ 至 1.04 ,GHSV=200,000h⁻¹。与参考Pd(Pd负载量为100g/ft³)相比,用钙钛矿改性的载体显示出TWC转化率的显著提高。具有一些钙钛矿-氧化铝组合物的催化剂的T50(达到50%转化率时的温度)和T75(达到50%转化率时的温度)甚至与负载量为130g/ft³的Pd催化剂相当。总TWC活性的顺序遵循以下顺序:具有20% BaMnO₃-氧化铝的Pd催化剂>具有20% La_{0.9}MnO₃-氧化铝的Pd催化剂>具有10% LaFeO₃-氧化铝的Pd催化剂>具有10% BaMnO₃-氧化铝的Pd催化剂>具有10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃-氧化铝的Pd催化剂>具有10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃-氧化铝的Pd催化剂>参考Pd(为100g/ft³)。

[0340] 图8a、图8b和图8c分别示出了具有钙钛矿改性载体的完全配制的Rh催化剂的TWC起燃性能(NO_x转化率、CO转化率和THC转化率)。特别地,这些图示出了载体涂层涂覆的(B18)参考Rh(老化)完全配制催化剂,以及具有(B19)10% La_{0.9}MnO₃、(B20)10% La_{0.9}Mn_{0.7}Zr_{0.3}O₃和(B21)10% La_{0.9}Mn_{0.9}Zr_{0.1}O₃改性氧化铝型钙钛矿改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Rh催化剂(老化)的(a)NO转化率、(b)CO转化率和(c)THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。反应条件:经富燃预处理,150°C至700°C, $\lambda=0.96$ 至 1.04 ,GHSV=200,000h⁻¹。与参考Rh催化剂相比,使用所选择的钙钛矿改性载体显示出TWC转化率显著提高。

[0341] 图9a、图9b和图9c分别示出了具有钙钛矿改性载体的完全配制的Pt催化剂的TWC起燃性能。特别地,这些图示出了载体涂层涂覆的(B22)参考Pt(老化)完全配制催化剂,以及具有(B23)10% BaMnO₃、(B24)20% BaMnO₃、(B25)10% La_{0.9}MnO₃、(B26)20% La_{0.9}MnO₃、(B27)10% CaMnO₃、(B28)20% CaMnO₃和(B29)10% LaFeO₃改性氧化铝载体的载体涂层涂覆的Pt催化剂(老化)的(a)NO转化率、(b)CO转化率和(c)THC转化率的受扰动的老化TWC起燃性能。反应条件:经富燃预处理,150°C至700°C, $\lambda=0.96$ 至 1.04 ,GHSV=200,000h⁻¹。与参考Pt催化剂相比,使用所选择的钙钛矿改性载体显示出TWC转化率显著提高,遵循以下顺序:具有10% CaMnO₃-氧化铝的Pt>具有20% CaMnO₃-氧化铝的Pt>具有20% BaMnO₃-氧化铝的Pt>具有20% La_{0.9}MnO₃-氧化铝的Pt>具有10% La_{0.9}MnO₃-氧化铝的Pt>具有10% BaMnO₃-氧化铝的Pt>具有10% LaFeO₃-氧化铝的Pt>参考Pt。

[0342] 图10示出了具有钙钛矿改性载体的完全配制的Pd-Rh催化剂的累积NO_x排放量。特别地,图10示出了老化的(B30)参考PdRh完全配制催化剂对比具有(B31)10% BaMnO₃(IWI)、(B32)10% BaMnO₃(SD)和(B33)20% BaMnO₃(IWI)改性氧化铝的PdRh催化剂(老化)在车辆测试期间的累积NO_x排放量。与参考Pd-Rh催化剂相比,使用所选择的钙钛矿改性载体显示出NO_x转化率显著提高。

[0343] 以上详细描述已通过解释和说明的方式提供,并且不旨在限制所附权利要求的范围。本文所示的目前优选的实施方案的许多变型形式对于本领域普通技术人员而言将是显而易见的,并且保持在所附权利要求及其等同物的范围内。

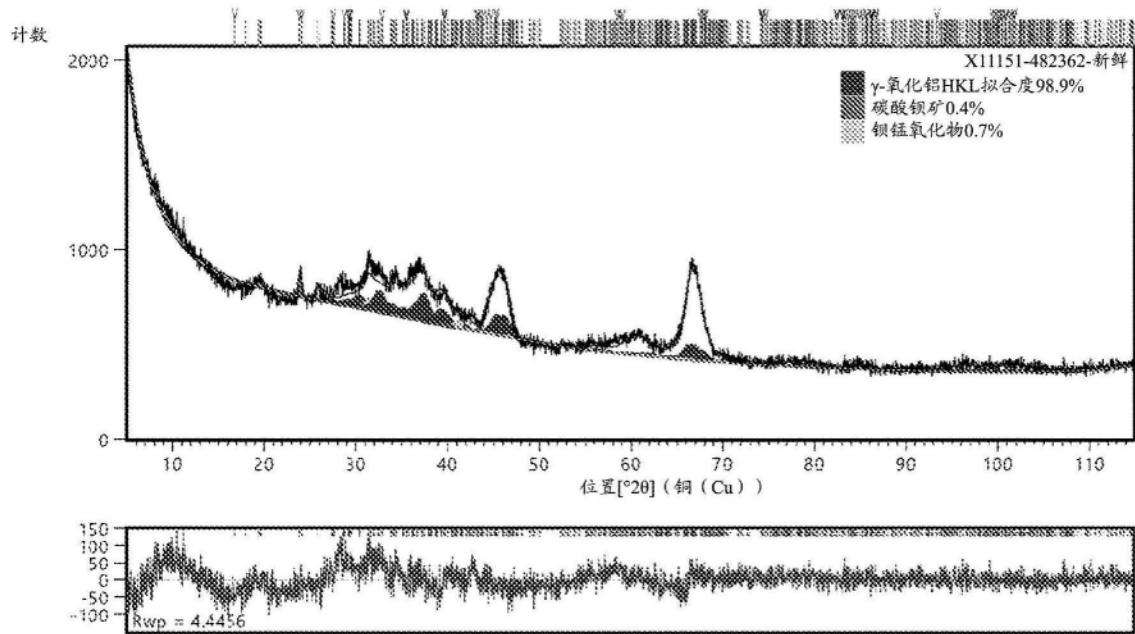


图1

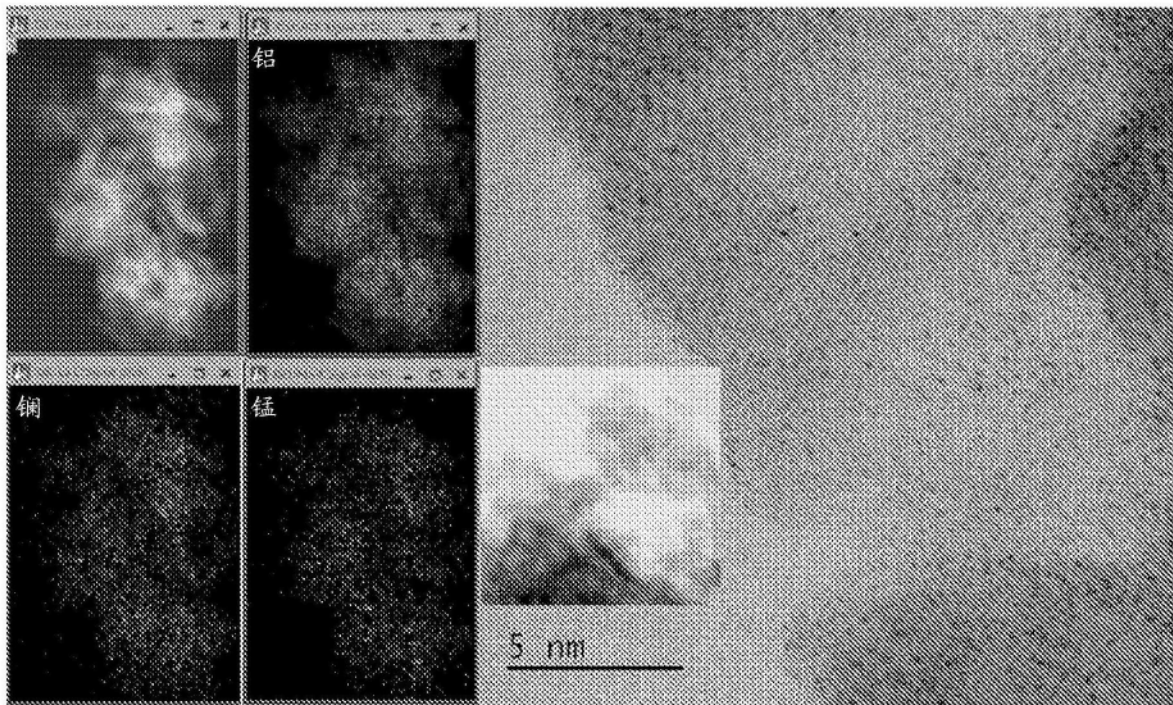


图2

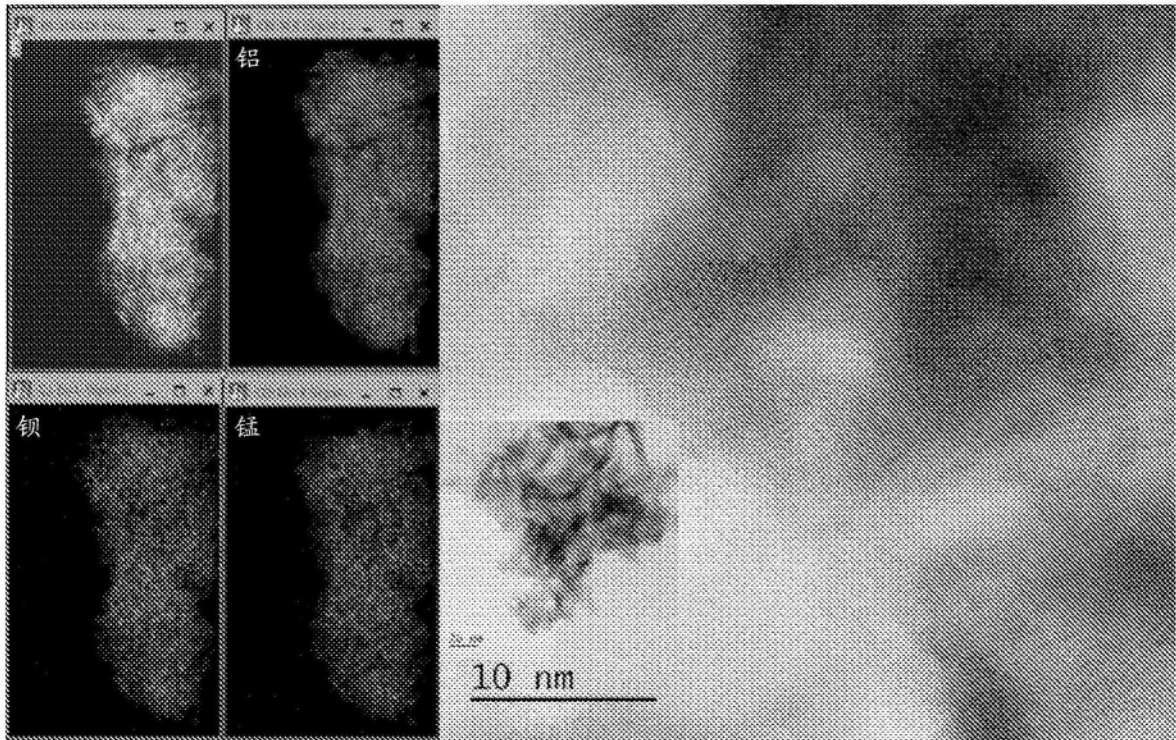


图3

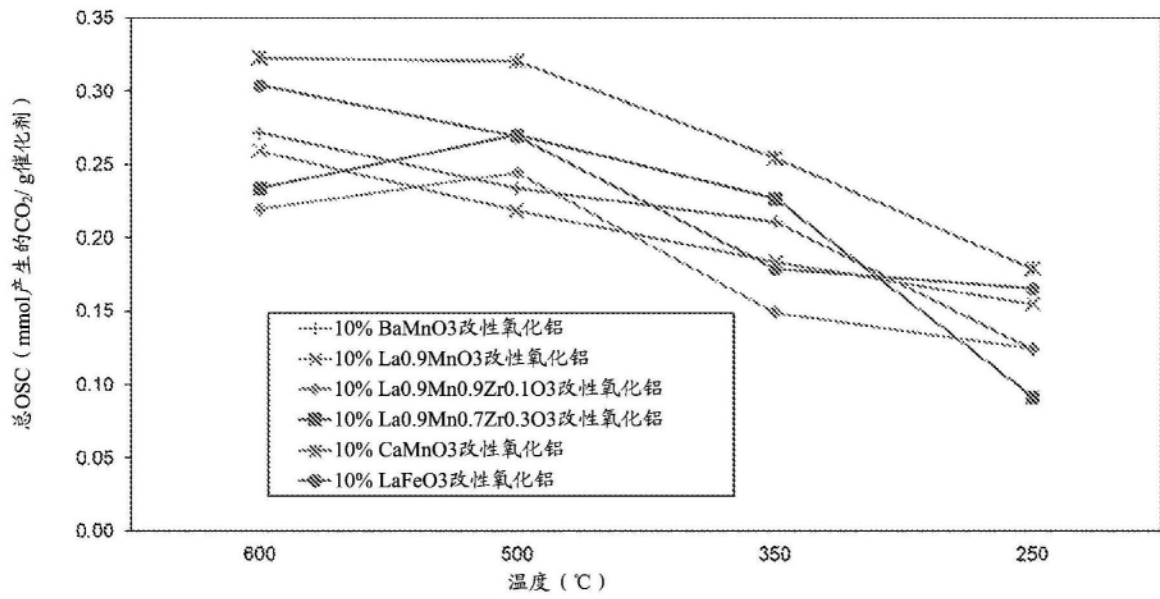


图4

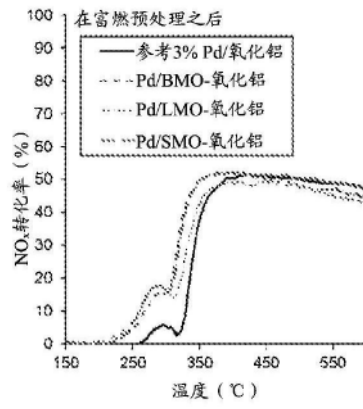


图5a

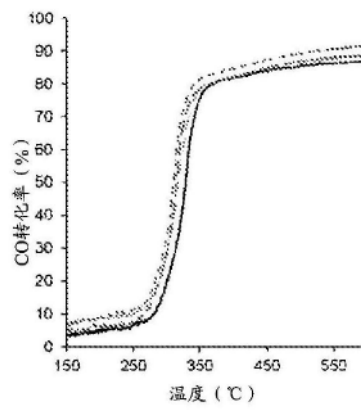


图5b

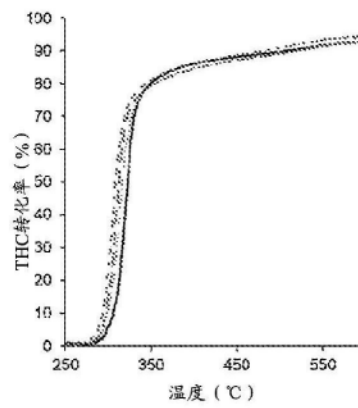


图5c

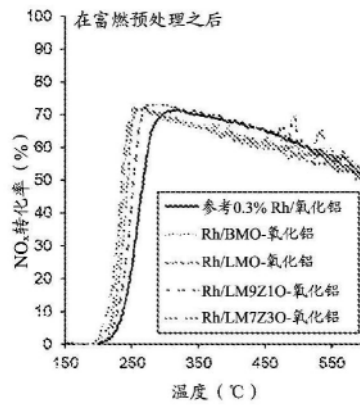


图6a

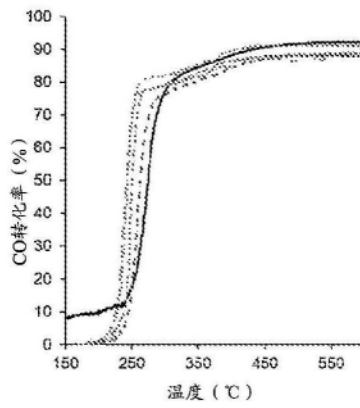


图6b

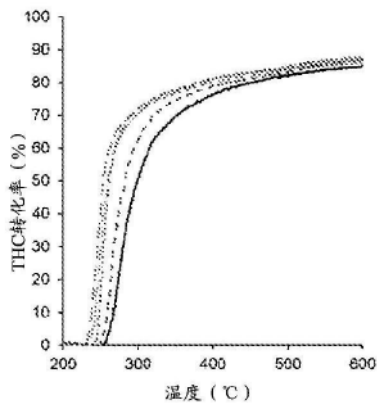


图6c

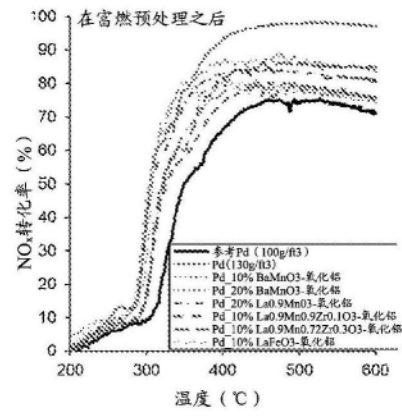


图7a

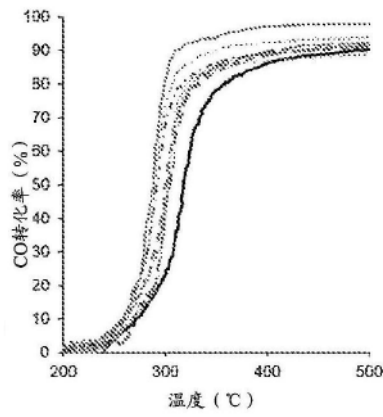


图7b

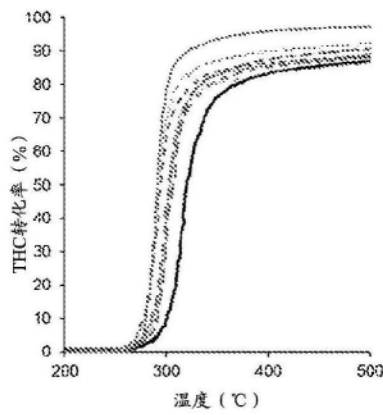


图7c

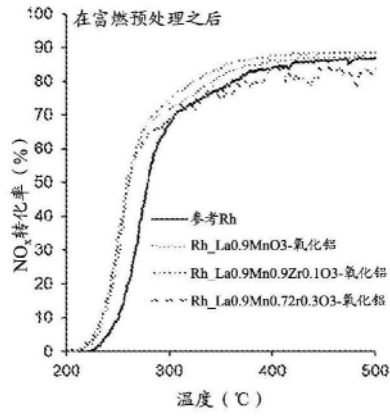


图8a

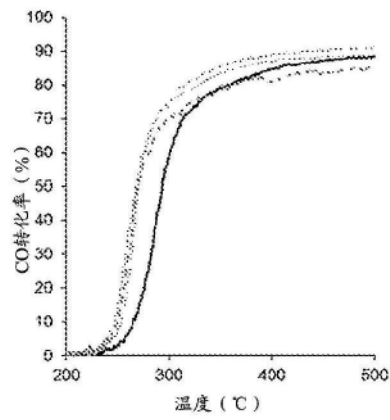


图8b

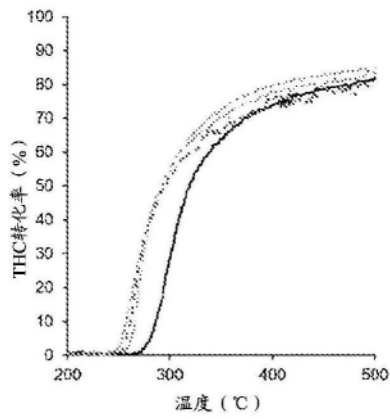


图8c

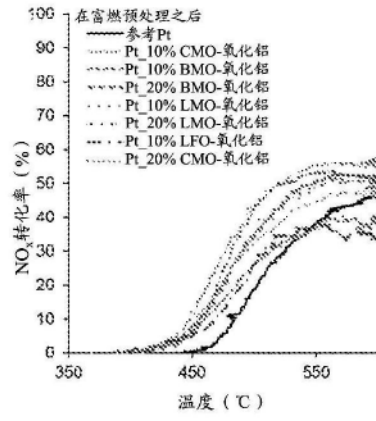


图9a

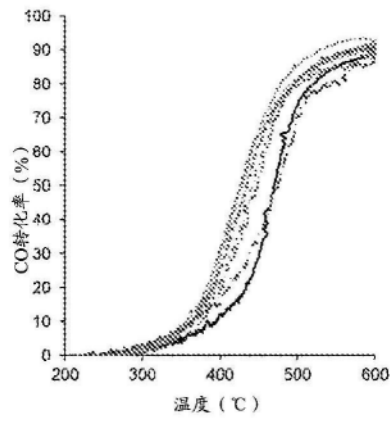


图9b

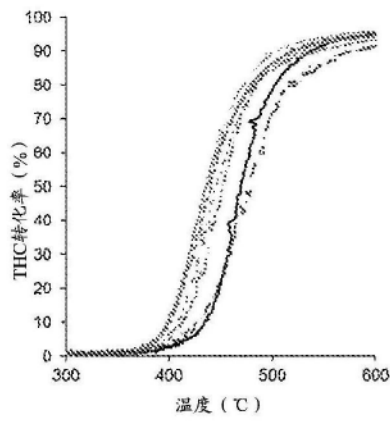


图9c

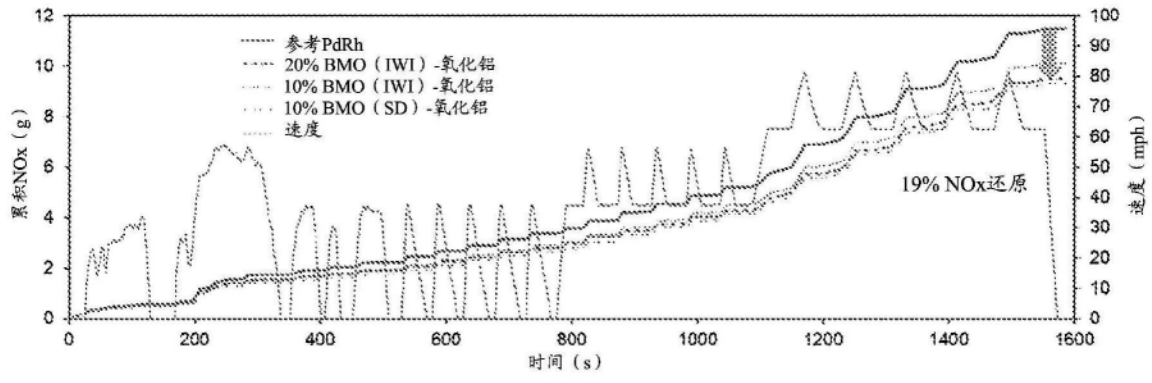


图10