



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118829482 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 22

(21) 申请号 202380021305.8

(22) 申请日 2023.05.11

(30) 优先权数据

63/341,786 2022.05.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2023/051233 2023.05.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/218192 EN 2023.11.16

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 刘东霞 W·斯特雷劳

(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 方艳 黄健

(51) Int.Cl.

B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 35/00 (2024.01)

B01J 35/60 (2024.01)

F01N 3/10 (2006.01)

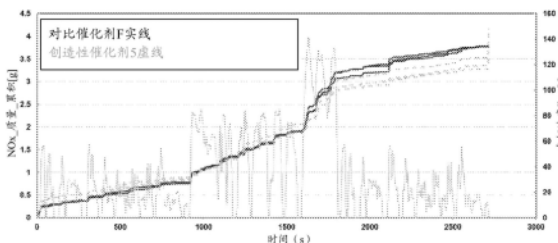
权利要求书2页 说明书18页 附图4页

(54) 发明名称

用于汽油发动机废气处理的分区TWC催化剂

(57) 摘要

一种用于处理废气的催化剂制品,该催化剂制品包括:基底,该基底包括入口端、出口端,具有轴向长度L;第一催化区域,该第一催化区域开始于该入口端处并且延伸小于该轴向长度L,其中该第一催化区域包含第一铂族金属(PGM)组分、第一无机氧化物和任选的第一储氧容量(OSC)材料;第二催化区域,该第二催化区域开始于该出口端处并且延伸小于该轴向长度L,其中该第二催化区域包含第二PGM组分、任选的第二无机氧化物和第二OSC材料;和第三催化区域;其中该第一无机氧化物与该任选的第一OSC材料的重量比大于1:1。



1. 一种用于处理废气的催化剂制品,所述催化剂制品包括:
基底,所述基底包括入口端、出口端,具有轴向长度L;
第一催化区域,所述第一催化区域开始于所述入口端处以及延伸小于所述轴向长度L,其中所述第一催化区域包含第一铂族金属(PGM)组分、第一无机氧化物和任选的第一储氧容量(OSC)材料;
第二催化区域,所述第二催化区域开始于所述出口端处并且延伸小于所述轴向长度L,其中所述第二催化区域包含第二PGM组分、任选的第二无机氧化物和第二OSC材料;和
第三催化区域;
其中所述第一无机氧化物与所述任选的第一OSC材料的重量比大于1:1。
2. 根据权利要求1所述的催化剂制品,其中所述第一催化区域延伸所述轴向长度L的20%至90%。
3. 根据权利要求1或权利要求2所述的催化剂制品,其中所述第二催化区域延伸所述轴向长度L的20%至90%。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述第二催化区域与所述第一催化区域重叠所述轴向长度L的1%至15%。
5. 根据权利要求1至3中任一项所述的催化剂制品,其中所述第二催化区域和所述第一催化区域的总长度等于所述轴向长度L。
6. 根据权利要求1至3中任一项所述的催化剂制品,其中所述第二催化区域和所述第一催化区域的所述总长度小于所述轴向长度L。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述第一无机氧化物与所述任选的第一OSC材料的所述重量比是至少2:1。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述任选的第二无机氧化物与所述第二OSC材料的重量比小于1:1。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述任选的第二无机氧化物与所述第二OSC材料的所述重量比不超过1:2。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述第三催化区域延伸所述轴向长度L的100%。
11. 根据权利要求1至9中任一项所述的催化剂制品,其中所述第三催化区域延伸小于所述轴向长度L的100%。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述第一PGM组分是Pd、Pt、Rh或它们的组合。
13. 根据权利要求12所述的催化剂制品,其中所述第一PGM组分是Pd、Pt或它们的组合。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述任选的第一OSC材料选自由以下项组成的组:铈氧化物、二氧化铈-氧化锆混合氧化物、以及氧化铝-二氧化铈-氧化锆混合氧化物。
15. 根据权利要求14所述的催化剂制品,其中所述任选的第一OSC材料包含所述二氧化铈-氧化锆混合氧化物。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品,其中所述第一无机氧化物选自由以下项组成的组:氧化铝、二氧化铈、氧化镁、二氧化硅、镧、钆、镨、钇氧化物,以及它们的混

合氧化物或复合氧化物。

17. 根据权利要求16所述的催化剂制品, 其中所述第一无机氧化物是氧化铝、氧化镧/氧化铝复合氧化物、或氧化镁/氧化铝复合氧化物。

18. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第二PGM组分是Pd、Pt、Rh或它们的组合。

19. 根据权利要求18所述的催化剂制品, 其中所述第二PGM组分是Pd、Pt或它们的组合。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第二OSC材料选自自由以下项组成的组: 铈氧化物、二氧化铈-氧化锆混合氧化物、以及氧化铝-二氧化铈-氧化锆混合氧化物。

21. 根据权利要求20所述的催化剂制品, 其中所述第二OSC材料包含所述二氧化铈-氧化锆混合氧化物。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述任选的第二无机氧化物选自自由以下项组成的组: 氧化铝、二氧化铈、氧化镁、二氧化硅、镧、钕、镨、钕氧化物, 以及它们的混合氧化物或复合氧化物。

23. 根据权利要求22所述的催化剂制品, 其中所述任选的第二无机氧化物是氧化铝、氧化镧/氧化铝复合氧化物、或氧化镁/氧化铝复合氧化物。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第三催化区域包含第三PGM组分、第三OSC材料、第三碱金属或碱土金属组分和/或第三无机氧化物。

25. 根据权利要求24中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第三PGM组分包含Rh。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述基底为流通式整料。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第一催化区域直接承载/沉积在所述基底上。

28. 根据前述权利要求中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第二催化区域直接承载/沉积在所述基底上。

29. 根据权利要求1至26中任一项所述的催化剂制品, 其中所述第三催化区域直接承载/沉积在所述基底上。

30. 一种用于处理燃烧废气流的排放处理系统, 所述排放处理系统包括根据权利要求1至29中任一项所述的催化剂制品。

31. 一种处理来自内燃式发动机的废气的方法, 所述方法包括: 使所述废气与根据权利要求1至29中任一项所述的催化剂制品接触。

用于汽油发动机废气处理的分区TWC催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于处理来自汽油发动机的废气排放物的催化制品。

背景技术

[0002] 内燃机产生废气,该废气包含多种污染物,包括烃(HC)、一氧化碳(CO)、和氮氧化物(NO_x)。包含废气催化转化催化剂的排放控制系统被广泛用于减少排放到大气中的这些污染物的量。用于汽油发动机废气处理的常用催化剂是TWC(三效催化剂)。TWC执行三个主要功能:(1)CO的氧化;(2)未燃烧HC的氧化;以及(3) NO_x 的还原。

[0003] 通常,三效催化剂包含诸如钯、铑、或铂、或其组合之类的贵金属(PGM),诸如铈-锆混合氧化物和氧化铝之类的储氧材料(OSC;储氧组分)。在一些TWC催化剂中,OSC和氧化铝两者均用作贵金属的载体材料以提高分散度、防止PGM烧结和/或如果将多于一种贵金属用于同一洗涤层,则防止合金化。然而,在其它TWC催化剂中,PGM被靶向在其中一种载体材料(氧化铝或OSC)上,以便在诸如废气空气燃料比突然发生变化(λ 扰动)之类的特定情况下发挥一些独特的催化作用,在冷启动周期发挥起燃功能等等。因此,需要持续开发在不同载体材料上PGM隔离不同的催化剂以满足更加严苛的排放规定,包括正常发动机运行条件和特殊情况。

[0004] 众所周知,TWC催化剂的性能受PGM的氧化态影响。例如,金属状态Rh的活性比铑氧化物(Rh_2O_3)更好。对于最佳Pd氧化状态,公开的文献中也展开诸多辩论。按理,取决于反应条件,金属Pd或氧化钯也有利。

[0005] 一种将PGM“固定”在目标载体材料上的典型方法是始润浸渍。即,将经过稀释的PGM水性盐浸渍在载体材料的孔上,随后进行干燥和煅烧以制备含PGM的粉末。然后将粉末制成浆料,将其与另一种载体浆料混合,洗涤在蜂窝状基底上,并将其用作催化剂通过另一煅烧步骤。如果在相同基底上的多层洗涤层在每层涂层之后进行煅烧,则执行两轮或甚至更多轮煅烧,从而实现对PGM纳米粒子进行初始烧结。

[0006] 另选地,水解方法用于通过改变洗涤层的pH值将可溶PGM盐转变成不可溶物质,将PGM沉淀到目标载体材料上。例如,可通过添加氨来将硝酸铑转化成氢氧化铑并使其沉淀在氧化铝或CeZr氧化物载体上。然而,这种水解方法不足以控制Pd附着,这可能是由于典型TWC制剂中的Pd载量高。

[0007] 本发明在不使用无法有效控制成本的传统始润浸渍方法的情况下解决了使Pd附着在具有氧化铝和CeZr氧化物两者的TWC洗涤层中的问题。

发明内容

[0008] 本公开的一个方面涉及一种用于处理废气的催化剂制品,该催化剂制品包括:基底,该基底包括入口端、出口端,具有轴向长度L;第一催化区域,该第一催化区域开始于该入口端处并且延伸小于该轴向长度L,其中该第一催化区域包含第一铂族金属(PGM)组分、第一无机氧化物和任选的第一储氧容量(OSC)材料;第二催化区域,该第二催化区域开始于

出口端处并且延伸小于轴向长度L,其中该第二催化区域包含第二PGM组分、第二无机氧化物和任选的第二OSC材料;和第三催化区域;其中该第一无机氧化物与该任选的第一OSC材料的重量比大于1:1。

[0009] 本发明还包括一种用于内燃式发动机的排气系统,该排气系统包括本发明的三效催化剂组分。

[0010] 本发明还包括处理来自内燃式发动机的废气,具体地讲处理来自汽油发动机的废气。该方法包括使废气与本发明的三效催化剂组分接触。

附图说明

[0011] 图1a示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于轴向长度L。第3催化区域延伸轴向长度L的100%以及作为顶层覆盖第一催化区域和第二催化区域。

[0012] 图1b示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度大于轴向长度L。第3催化区域延伸轴向长度L的100%并且作为顶层覆盖第一催化区域和第二催化区域。

[0013] 图1c描绘图1b的变型。

[0014] 图1d示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度小于轴向长度L。第3催化区域延伸轴向长度L的100%以及作为顶层覆盖第一催化区域和第二催化区域。

[0015] 图1e示出了根据本发明的一个实施方案,第3催化区域作为底层延伸轴向长度L的100%,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L。

[0016] 图2a示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L。第3催化区域从出口端延伸小于轴向长度L的100%。

[0017] 图2b示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L。第3催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%。

[0018] 图3a示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成底层。第三催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%,第四催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第三催化区域和第四催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成顶层。

[0019] 图3b示出了根据本发明的一个实施方案,第三催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%,第四催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第三催化区域和第四催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成底层。第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成顶层。

[0020] 图4a示出了对比催化剂F和创造性催化剂5在冷RDE循环期间的 NO_x 排放量。

[0021] 图4b示出了对比催化剂F和创造性催化剂5在冷RDE循环期间的CO排放量。

[0022] 图4c示出了对比催化剂F和创造性催化剂5在冷RDE循环期间的THC排放量。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及燃烧废气(诸如由汽油发动机和其他发动机产生的废气)的催化处理,并且涉及相关的催化剂和系统。更具体地讲,本发明涉及同时处理车辆排气系统中的 NO_x 、CO和HC。本发明人已经开发出一种分区Pd层构型的TWC催化剂,其中通过控制入口洗涤层或出口洗涤层中的两种载体的重量比来迫使大部分Pd物质降落在氧化铝或CeZr氧化物上。

[0024] 本公开的一个方面涉及一种用于处理废气的催化剂制品,该催化剂制品包括:基底,该基底包括入口端、出口端,具有轴向长度L;第一催化区域,该第一催化区域开始于该入口端处并且延伸小于该轴向长度L,其中该第一催化区域包含第一铂族金属(PGM)组分、第一无机氧化物和任选的第一储氧容量(OSC)材料;第二催化区域,该第二催化区域开始于该出口端处并且延伸小于该轴向长度L,其中该第二催化区域包含第二PGM组分、任选的第二无机氧化物和第二OSC材料;和第三催化区域;其中该第一无机氧化物与该任选的第一OSC材料的重量比大于1:1。

[0025] 本发明人已经发现,采用这种涂覆方式的这些催化剂显示出常规的均匀Pd层构型无法实现的更好的催化性能。与浓度(例如,洗涤层载量)相似的常规TWC催化剂相比,本发明的出乎意料的有益效果包括在瞬态驾驶循环中特别是在冷启动阶段之后,TWC性能得到改进,废气污染物的排放量得到显著减少,并且因此更容易实现排放目标。

[0026] 第一催化区域

[0027] 第一催化区域可延伸轴向长度L的20%至90%。优选地,第一催化区域可延伸轴向长度L的25%至80%、更优选地30%至70%。

[0028] 第一PGM组分可以是Pd、Pt、Rh或它们的组合。优选地,第一PGM组分可以是Pd、Pt或它们的组合。更优选地,第一PGM组分可以是Pd。另选地,第一PGM组分可以是Rh。

[0029] 第一无机氧化物优选地为第2、3、4、5、13和14族元素的氧化物。优选地,第一无机氧化物选自由以下项组成的组:氧化铝、氧化镁、二氧化硅、二氧化铈、钡氧化物,以及它们的混合氧化物或复合氧化物。特别优选地,第一无机氧化物为氧化铝、镧-氧化铝、二氧化铈或氧化镁/氧化铝复合氧化物。一种特别优选的第一无机氧化物为氧化铝或镧-氧化铝复合氧化物。

[0030] 任选的第一OSC材料(若存在)优选地选自由以下项组成的组:铈氧化物、二氧化铈-氧化锆混合氧化物、以及氧化铝-二氧化铈-氧化锆混合氧化物。更优选地,第一OSC材料包含二氧化铈-氧化锆混合氧化物。该二氧化铈-氧化锆混合氧化物还可包含一些掺杂物,诸如镧、钕、镨、钇氧化物等。

[0031] 第一无机氧化物与任选的第一OSC材料的重量比可以是至少3:2;优选地至少2:1或至少5:2。

[0032] 另选地,第一无机氧化物与第一OSC材料的重量比可以是10:1至3:2,优选地8:1至3:2或5:1至3:2;更优选地10:1至2:1或8:1至2:1;并且最优选地5:1至2:1。

[0033] 二氧化铈-氧化锆混合氧化物中的氧化锆与二氧化铈的重量比可以是至少50:50,优选地高于55:45,更优选地至少60:40、70:30或80:20。

[0034] 第一PGM组分可承载在第一无机氧化物和第一OSC材料两者上。

[0035] 第一催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $300\text{g}/\text{ft}^3$ 的第一PGM组分。优选地,第一催化区域可包含 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $250\text{g}/\text{ft}^3$ 的第一PGM组分、更优选地 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 的第一PGM组分。另选地,第一催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 的第一PGM组分。在一些实施方案中,第一催化区域可包含 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 或 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 的第一PGM组分。

[0036] 第一催化区域中的任选的第一OSC材料载量可小于 $2\text{g}/\text{in}^3$ 。在一些实施方案中,第一催化区域中的任选的第一OSC材料载量不大于 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $0.9\text{g}/\text{in}^3$ 、 $0.8\text{g}/\text{in}^3$ 或 $0.7\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0037] 第一催化剂区域的总洗涂层载量可小于 $4\text{g}/\text{in}^3$ 、优选地小于 $3.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 或 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 。另选地,第一催化剂区域的总洗涂层载量可以是 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $4\text{g}/\text{in}^3$ 、 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3.5\text{g}/\text{in}^3$,优选地 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 或 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0038] 第一催化区域还可包含第一碱金属或碱土金属组分。

[0039] 在一些实施方案中,第一碱金属或碱土金属可以沉积在第一OSC材料上。另选地或除此之外,第一碱金属或碱土金属可以沉积在第一无机氧化物上。也就是说,在一些实施方案中,第一碱金属或碱土金属可以沉积在(即,存在于)第一OSC材料和第一无机氧化物两者上。

[0040] 第一碱金属或碱土金属通常与第一无机氧化物接触。优选地,第一碱金属或碱土金属承载于第一无机氧化物上。另选地,第一碱金属或碱土金属可以与第一OSC材料接触。

[0041] 第一碱金属或碱土金属优选地为钡或锶以及它们的混合氧化物或复合氧化物。优选地,基于第一催化区域的总重量计,钡或锶(当存在时)的载量是0.1重量%至15重量%,并且更优选地是3重量%至10重量%的钡或锶。

[0042] 优选地,钡的存在形式是 BaCO_3 。

[0043] 第二催化区域

[0044] 第二催化区域可延伸轴向长度L的20%至90%。优选地,第二催化区域可延伸轴向长度L的25%至80%、更优选地30%至70%。

[0045] 第二PGM组分可以是Pd、Pt、Rh或它们的组合。优选地,第二PGM组分可以是Pd、Pt或它们的组合。更优选地,第二PGM组分可以是Pd。另选地,第二PGM组分可以是Rh。

[0046] 任选的第二无机氧化物(若存在)优选地是第2族、第3族、第4族、第5族、第13族和第14族元素的氧化物。优选地,任选的第二无机氧化物选自由以下项组成的组:氧化铝、氧化镁、二氧化硅、二氧化铈、钡氧化物,以及它们的混合氧化物或复合氧化物。特别优选地,任选的第二无机氧化物是氧化铝、镧-氧化铝、二氧化铈或氧化镁/氧化铝复合氧化物。一种特别优选的第二无机氧化物为氧化铝或镧-氧化铝复合氧化物。

[0047] 第二OSC材料优选地选自铈氧化物、氧化铈-氧化锆混合氧化物,以及氧化铝-氧化铈-氧化锆混合氧化物。更优选地,第二OSC材料包含二氧化铈-氧化锆混合氧化物。该二氧化铈-氧化锆混合氧化物还可包含一些掺杂物,诸如镧氧化物、钕氧化物、镨氧化物、钇氧化物等。

[0048] 任选的第二无机氧化物和第二OSC材料的重量比可小于1:1;优选地不大于2:3;更优选地不大于1:2或2:5。

[0049] 另选地,第二无机氧化物与第二OSC材料的重量比可以是2:3至1:10,优选地2:3至1:8或2:3至1:5;更优选地1:2至1:10或1:2至1:8;并且最优选地1:2至1:5。

[0050] 二氧化铈-氧化锆混合氧化物中的氧化锆与二氧化铈的重量比可以是至少20:80,优选地高于50:50,更优选地至少55:45、60:40、70:30或80:20。

[0051] 第二PGM组分可承载在第二无机氧化物和第二OSC材料两者上。

[0052] 第二催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $300\text{g}/\text{ft}^3$ 的第二PGM组分。优选地,第二催化区域可包含 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $250\text{g}/\text{ft}^3$ 的第二PGM组分、更优选地 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 的第二PGM组分。另选地,第二催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 的第二PGM组分。在一些实施方案中,第二催化区域可包含 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 或 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 的第二PGM组分。

[0053] 第二催化区域中的第二OSC材料载量可以是至少 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 。在一些实施方案中,第二催化区域中的第二OSC材料载量可以是至少 $0.7\text{g}/\text{in}^3$ 、 $0.8\text{g}/\text{in}^3$ 、 $0.9\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $2.0\text{g}/\text{in}^3$ 或 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0054] 第二催化剂区域的总洗涂层载量可小于 $4\text{g}/\text{in}^3$ 、优选地小于 $3.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 或 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 。另选地,第二催化剂区域的总洗涂层载量可以是 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $4.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3.5\text{g}/\text{in}^3$,优选地 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 至 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 或 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 至 $2.5\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0055] 第二催化区域还可包含第二碱金属或碱土金属组分。

[0056] 在一些实施方案中,第二碱金属或碱土金属可以沉积在第二OSC材料上。另选地或除此之外,第二碱金属或碱土金属可以沉积在第二无机氧化物上。也就是说,在一些实施方案中,第二碱金属或碱土金属可以沉积在(即,存在于)第二OSC材料和第二无机氧化物两者上。

[0057] 第二碱金属或碱土金属通常与第二无机氧化物接触。优选地,第二碱金属或碱土金属承载于第二无机氧化物上。另选地,第二碱金属或碱土金属可以与第二OSC材料接触。

[0058] 第二碱金属或碱土金属优选地是钡或锶以及它们的混合氧化物或复合氧化物。优选地,基于第二催化区域的总重量计,钡或锶(若存在)的载量是0.1重量%至15重量%,并且更优选地是3重量%至10重量%的钡或锶。

[0059] 优选地,钡的存在形式是 BaCO_3 。

[0060] 第三催化区域

[0061] 在一些实施方案中,第三催化区域可延伸轴向长度L的100%。在其它实施方案中,第三催化区域可延伸小于轴向长度L的100%,诸如小于95%、90%或85%。另选地,第三催化区域可延伸轴向长度L的50%至95%或60%至95%。

[0062] 第三催化区域可包含第三PGM组分、第三OSC材料、第三碱金属或碱土金属组分和/或第三无机氧化物。

[0063] 第三PGM组分可包含Rh。在一些实施方案中,第三PGM组分还可包含Pd和/或Pt。在其它实施方案中,第三催化区域可基本上不含除铑组分之外的PGM金属。另选地,第三PGM组分可包含Pt和/或Pd。

[0064] 第三催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 的第三PGM组分。在一些实施方案中,第三催化区域可包含 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 或 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 的第三PGM组分。另选地,第三催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $300\text{g}/\text{ft}^3$ 的第三PGM组分。优选地,第三催化区域可包含 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $250\text{g}/\text{ft}^3$ 的第三PGM组分、更优选地 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 的第三PGM组分。

[0065] 第三催化剂区域的总洗涂层载量可小于 $4.0\text{g}/\text{in}^3$;优选地小于 $3.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 或 $2\text{g}/\text{in}^3$;更优选地小于 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 或 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0066] 第三OSC材料优选地选自以下项组成的组:铈氧化物、二氧化铈-氧化锆混合氧化物、以及氧化铝-二氧化铈-氧化锆混合氧化物。优选地,第三OSC材料包含二氧化铈-锆混合氧化物与镧、钕、钇、镨等一种或多种掺杂剂。另外,第三OSC材料可以用作第三铑组分的载体材料。

[0067] 第三催化区域还可以包含第三碱金属或碱土金属组分和/或第三无机氧化物。

[0068] 二氧化铈-氧化锆混合氧化物中的氧化锆与二氧化铈的摩尔比可以是至少50:50;优选地高于60:40;并且更优选地高于80:20。

[0069] 第三OSC材料可以为10重量%至90重量%;优选地25重量%至75重量%;更优选地,35重量%至65重量%;这是基于第三催化区域的总洗涂层载量计。

[0070] 第三催化区域中的第三OSC材料载量可小于 $2\text{g}/\text{in}^3$ 。在一些实施方案中,第三催化区域中的第三OSC材料载量不大于 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 或 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0071] 第三催化区域可以基本上不含第三碱金属或碱土金属。对“基本上不含”的提及指的是所述材料可以有意或无意地微量存在于所述层中。例如,碱金属或碱土金属可以存在于第一催化区域和/或第二催化区域中,并且一些碱金属或碱土金属可能在涂覆过程中无意地迁移/浸入第三催化区域中。

[0072] 第三无机氧化物优选地为第2、3、4、5、13和14族元素的氧化物。优选地,第三无机氧化物选自以下项组成的组:氧化铝、二氧化铈、氧化镁、二氧化硅、镧、铈、钕、镨氧化物,以及它们的混合氧化物或复合氧化物。特别优选地,第三无机氧化物为氧化铝、镧/氧化铝复合氧化物、或铈/氧化铝复合氧化物。一种特别优选的第三无机氧化物为镧/氧化铝复合氧化物、或铈/氧化铝复合氧化物。第三无机氧化物可以是第三铑组分和/或第三OSC材料的载体材料。

[0073] 第四催化区域

[0074] 在一些实施方案中,催化剂制品还可包括第四催化区域。在某些实施方案中,第四催化区域可延伸小于轴向长度L的100%,诸如小于95%、90%或85%。另选地,第四催化区域可延伸轴向长度L的50%至95%或60%至95%。

[0075] 第四催化区域可包含第四PGM组分、第四OSC材料、第四碱金属或碱土金属组分和/或第四无机氧化物。

[0076] 第四PGM组分可包含Rh。在一些实施方案中,第四PGM组分还可包含Pd和/或Pt。在其它实施方案中,第四催化区可基本上不含除铑组分之外的PGM金属。另选地,第四PGM组分可包含Pt和/或Pd。

[0077] 第四催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 的第四PGM组分。在一些实施方案中,第四催化区域可包含 $1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $20\text{g}/\text{ft}^3$ 或 $2\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $15\text{g}/\text{ft}^3$ 的第四PGM组分。另选地,第四催化区域可包含 $0.1\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $300\text{g}/\text{ft}^3$ 的第四PGM组分。优选地,第四催化区域可包含 $50\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $250\text{g}/\text{ft}^3$ 的第四PGM组分、更优选地 $100\text{g}/\text{ft}^3$ 至 $220\text{g}/\text{ft}^3$ 的第四PGM组分。

[0078] 第四催化剂区域的总洗涂层载量可小于 $4.0\text{g}/\text{in}^3$;优选地小于 $3.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $3.0\text{g}/\text{in}^3$ 或 $2\text{g}/\text{in}^3$;更优选地小于 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 或 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0079] 第四OSC材料优选地选自由以下项组成的组:铈氧化物、二氧化铈-氧化锆混合氧化物、以及氧化铝-二氧化铈-氧化锆混合氧化物。优选地,第四OSC材料包含二氧化铈-锆混合氧化物与镧、钕、钇、镨等一种或多种掺杂剂。另外,第四OSC材料可用作第四铈组分的载体材料。

[0080] 第四催化区域还可包含第四碱金属或碱土金属组分和/或第四无机氧化物。

[0081] 二氧化铈-氧化锆混合氧化物中的氧化锆与二氧化铈的摩尔比可以是至少50:50;优选地高于60:40;并且更优选地高于80:20。

[0082] 第四OSC材料可以是10重量%至90重量%;优选地25重量%至75重量%;更优选地,35重量%至65重量%;这是基于第四催化区域的总洗涂层载量计。

[0083] 第四催化区域中的第四OSC材料载量可小于 $2\text{g}/\text{in}^3$ 。在一些实施方案中,第四催化区域中的第四OSC材料载量不大于 $1.5\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.2\text{g}/\text{in}^3$ 、 $1.0\text{g}/\text{in}^3$ 或 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 。

[0084] 第四催化区域可基本上不含第四碱金属或碱土金属。对“基本上不含”的提及指的是所述材料可以有意或无意地微量存在于所述层中。例如,碱金属或碱土金属可存在于第一催化区域和/或第二催化区域中,并且一些碱金属或碱土金属可能在涂覆过程中无意地迁移/浸入第四催化区域中。

[0085] 第四无机氧化物优选地为第2、3、4、5、13和14族元素的氧化物。优选地,第四无机氧化物选自由以下项组成的组:氧化铝、二氧化铈、氧化镁、二氧化硅、镧、锆、钕、镨氧化物,以及它们的混合氧化物或复合氧化物。特别优选地,第四无机氧化物是氧化铝、镧/氧化铝复合氧化物或锆/氧化铝复合氧化物。一种特别优选的第四无机氧化物是镧/氧化铝复合氧化物或锆/氧化铝复合氧化物。第四无机氧化物可以是第四铈组分和/或第四OSC材料的载体材料。

[0086] 本发明的催化剂制品可包含技术人员已知的另外组分。例如,本发明的组合物还可包含至少一种粘结剂和/或至少一种表面活性剂。在存在粘结剂的情况下,可分散的氧化铝粘结剂是优选的。

[0087] 第一催化区域、第二催化区域、第三催化区域和第四催化区域的构型

[0088] 第二催化区域可与第一催化区域重叠轴向长度L的1%至70%;优选地,重叠轴向长度L的2%至60%、2%至50%、2%至40%、2%至30%、2%至20%、3%至20%或3%至10%(例如,参见图1b、图1c;第一催化区域可以覆盖在第二催化区域上,或者第二催化区域可以覆盖在第一催化区域上)。另选地,第二催化区域和第一催化区域的总长度可等于轴向长度L(例如,参见图1a、图2a、图2b、图3a、图3b)。在又一替代方案中,第二催化区域和第一催化区域的总长度可小于轴向长度L,例如,不大于轴向长度L的95%、90%、80%或70%(例如,参见图2a、图2b)。

[0089] 在本发明的一个方面,包含第一催化区域、第二催化区域、第三催化区域和第四催

化区域的催化剂制品的各种构型可以如下制备。

[0090] 图1a示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于轴向长度L。第3催化区域延伸轴向长度L的100%以及作为顶层覆盖第一催化区域和第二催化区域。

[0091] 图1b示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度大于轴向长度L。第3催化区域延伸轴向长度L的100%并且作为顶层覆盖第一催化区域和第二催化区域。

[0092] 图1c描绘图1b的变型。

[0093] 图1d示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度小于轴向长度L。第3催化区域延伸轴向长度L的100%以及作为顶层覆盖第一催化区域和第二催化区域。

[0094] 图1e示出了根据本发明的一个实施方案,第3催化区域作为底层延伸轴向长度L的100%,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L。

[0095] 图2a示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L。第3催化区域从出口端延伸小于轴向长度L的100%。

[0096] 图2b示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L。第3催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%。

[0097] 图3a示出了根据本发明的一个实施方案,第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成底层。第三催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%,第四催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第三催化区域和第四催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成顶层。

[0098] 图3b示出了根据本发明的一个实施方案,第三催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%,第四催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第三催化区域和第四催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成底层。第一催化区域从入口端延伸小于轴向长度L的100%;第二催化区域延伸小于轴向长度L的100%,形成出口端。第二催化区域和第一催化区域的总长度等于(也可大于或小于)轴向长度L以及构成顶层。

[0099] 流通式整料基底具有限定其间的纵向方向的第一面和第二面。该流通式整料基底具有在第一面和第二面之间延伸的多个通道。该多个通道在纵向方向上延伸并提供多个内表面(例如,限定每个通道的壁的表面)。该多个通道中的每个通道在第一面处具有开口并

且在第二面处具有开口。为了避免疑惑,流通式整料基底不是壁流式过滤器。

[0100] 该第一面通常处于该基底的入口端,并且该第二面处于该基底的出口端。

[0101] 该通道可具有恒定的宽度,并且多个通道各自可具有均匀的通道宽度。

[0102] 优选地,在正交于纵向方向的平面内,该整料基底具有300个通道/平方英寸至900个通道/平方英寸,优选地400个通道/平方英寸至800个通道/平方英寸。例如,在第一面上,开放的第一通道和闭合的第二通道的密度为600个通道/平方英寸至700个通道/平方英寸。该通道可具有如下横截面:矩形、正方形、圆形、椭圆形、三角形、六边形、或其他多边形形状。

[0103] 整料基底充当用于保持催化材料的载体。用于形成整料基底的合适的材料包括陶瓷样材料,诸如堇青石、碳化硅、氮化硅、氧化锆、莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁或硅酸锆、或多孔耐火金属。此类材料以及它们在制造多孔整料基底中的用途是本领域所熟知的。

[0104] 应当指出的是,本文所述的流通式整料基底为单个部件(即,单个砖形物)。尽管如此,当形成排放处理系统时,所使用的基底可通过将多个通道粘附在一起或通过多个较小的基底粘附在一起而形成,如本文所述。此类技术以及排放处理系统的合适壳体 and 构型是本领域所熟知的。

[0105] 在其中本发明的催化剂制品包括陶瓷基底的实施方案中,该陶瓷基底可由任意合适的耐火材料制成,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化铈、氧化锆、氧化镁、沸石、氮化硅、碳化硅、硅酸锆、硅酸镁、铝硅酸盐和金属铝硅酸盐(诸如堇青石和锂辉石),或者它们中的任意两种或更多种的混合物或混合氧化物。堇青石、铝硅酸镁和碳化硅是特别优选的。

[0106] 在其中本发明的催化剂制品包括金属基底的实施方案中,该金属基底可由任意合适的金属制成,并且具体地讲由耐热金属和金属合金制成,诸如钛和不锈钢以及除其他痕量金属之外还含有铁、镍、铬和/或铝的铁素体合金。

[0107] 在一些实施方案中,第一催化区域可以直接承载/沉积于基底上(例如,参见图1a至图1d)。在某些实施方案中,第二催化区域可以直接承载/沉积在基底上(例如,参见图1a至图1d)。在其它实施方案中,第三催化区域直接承载/沉积在基底上(例如,参见图1e、图3b)。

[0108] 在某些实施方案中,第一催化区域的至少50%不被第二催化区域和/或第三催化区域覆盖。在优选实施方案中,第一催化区域的至少60%、70%或80%不被第二催化区域和/或第三催化区域覆盖。在更优选的实施方案中,第一催化区域的至少90%或95%不被第二催化区域和/或第三催化区域覆盖。在最优选的实施方案中,第一催化区域的100%不被第二催化区域和/或第三催化区域覆盖。

[0109] 本公开的另一方面涉及使用本文所述的催化剂制品处理包含 NO_x 、CO和HC的车辆废气的方法。配备有根据该方法制成的TWC的催化转化器显示出与常规TWC相比得到改进的性能(在相同的PGM载量下),在冷启动/起燃阶段之后的那些瞬态状况下也显示出特别得到改进的性能。

[0110] 本公开的另一方面涉及用于处理车辆废气的系统,该系统包括本文所述的催化剂制品,连同用于将该废气转移通过该系统的导管。

[0111] 定义

[0112] 如本文所用,术语“区域”是指基底上的区域,其通常通过干燥和/或煅烧洗涂层来获得。例如,“区域”可以“层”或“区”的形式设置或承载在基底上。一般在将洗涂层施加到基底的过程中来控制基底上的区域或布置。“区域”通常具有不同的边界或边缘(即,可使用常规的分析技术将一个区域与另一个区域进行区分)。

[0113] 通常,“区域”具有基本上均匀的长度。在该上下文中,提及“基本上均匀的长度”是指不偏离其平均值(例如,最大长度和最小长度之间的差值)超过10%、优选地不偏离超过5%、更优选地不偏离超过1%的长度。

[0114] 优选每个“区域”具有基本上均匀的组成(即,当将区域的一部分与该区域的另一部分进行比较时,洗涂层的组成没有显著差异)。在该上下文中,基本上均匀的组成是指其中当将区域的一部分与该区域的另一部分进行比较时,组成的差异为5%或更小,通常为2.5%或更小,并且最通常为1%或更小的材料(例如,区域)。

[0115] 如本文所用,术语“区”是指长度小于基底的总长度的区域,诸如基底总长度的 $\leq 75\%$ 。“区”通常具有至少5%(例如, $\geq 5\%$)的基底总长度的长度(即,基本上均匀的长度)。

[0116] 基底的总长度为其入口端与其出口端(例如,基底的相对端)之间的距离。

[0117] 本文所用,“设置在基底的入口端处的区”的任何提及是指设置或承载在基底上的区,其中与靠近基底的出口端的区相比,该区更靠近基底的入口端。因此,与靠近基底的出口端的中点(即,在其一半长度处)比,该区的中点更靠近基底的入口端。类似地,本文所用,“设置在基底的出口端处的区”的任何提及是指设置或承载在基底上的区,其中与靠近基底的入口端的区相比,该区更靠近基底的出口端。因此,与靠近基底的入口端的中点(即,在其一半长度处)比,该区的中点更靠近基底的出口端。

[0118] 当基底为壁流式过滤器时,一般来讲,“设置在基底的入口端处的区”的任何提及是指设置或承载在基底上的区,该区:

[0119] (a) 比靠近入口通道的封闭端(例如,封堵端或堵塞端)的区更靠近基底的入口通道的入口端(例如开口端),和/或

[0120] (b) 比靠近出口通道的出口端(例如开口端)的区更靠近基底的出口通道的封闭端(例如,封堵端或堵塞端)。

[0121] 因此,该区的中点(即,在其一半长度处)(a)比靠近入口通道的封闭端的中点更靠近基底的入口通道的入口端,和/或(b)比靠近出口通道的出口端的中点更靠近基底的出口通道的封闭端。

[0122] 类似地,当基底为壁流式过滤器时,“设置在基底的出口端处的区”的任何提及是指设置或承载在基底上的区,该区:

[0123] (a) 比靠近出口通道的封闭端(例如,封闭端或堵塞端)的区更靠近基底的出口通道的出口端(例如,开口端),和/或

[0124] (b) 比靠近入口通道的入口端(例如,开口端)的区更靠近基底的入口通道的封闭端(例如,封堵端或堵塞端)。

[0125] 因此,该区的中点(即,在其一半长度处)(a)比靠近出口通道的封闭端的中点更靠近基底的出口通道的出口端,和/或(b)比靠近入口通道的入口端的中点更靠近基底的入口通道的封闭端。

[0126] 当洗涂层存在于壁流式过滤器的壁中(即,区在壁中)时,该区可同时满足(a)和

(b) 两者。

[0127] 术语“洗涂层”是本领域熟知的,并且是指通常在催化剂生产期间施加到基底的粘附涂层。

[0128] 如本文所用,首字母缩略词“PGM”是指“铂族金属”。术语“铂族金属”一般是指选自Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt的金属,优选地选自Ru、Rh、Pd、Ir和Pt的金属。一般来讲,术语“PGM”优选地是指选自Rh、Pt和Pd的金属。

[0129] 如本文所用,术语“混合氧化物”一般是指呈单相形式的氧化物混合物,如本领域通常已知的那样。如本文所用,术语“复合氧化物”一般是指具有多于一个相的氧化物的组合物,如本领域通常已知的那样。

[0130] 如本文所用,表达“基本由……组成”将特征的范围限制为包括指定的材料或步骤,以及不实质性影响该特征的基本特性的任何其他材料或步骤,例如微量杂质。表达“基本由……组成”涵盖表达“由……组成”。

[0131] 如本文所用,通常在区域、层或区的含量的语境下针对材料所使用的表述“基本上不含”是指少量的材料,诸如 ≤ 5 重量%,优选地 ≤ 2 重量%,更优选地 ≤ 1 重量%。表达“基本上不含”涵盖表达“不包含”。

[0132] 如本文所用,通常在区域、层或区的含量的语境下针对材料所使用的表述“基本上不含”是指材料处于痕量,诸如 ≤ 1 重量%,优选地 ≤ 0.5 重量%,更优选地 ≤ 0.1 重量%。表达“基本上不含”涵盖表达“不包含”。

[0133] 如本文所用,以重量%表示的对掺杂物量(具体地讲总量)的任何提及均是指载体材料或其耐火金属氧化物的重量。

[0134] 如本文所用,术语“载量”是指基于金属重量计以 g/ft^3 为单位的测量结果。

[0135] 以下实施例仅示出本发明。本领域的技术人员将认识到本发明的实质和权利要求的范围内的许多变型形式。

[0136] 实施例

[0137] 材料

[0138] 除非另外指明,否则所有材料均可商购获得并且可购自己知的供应商。

[0139] 对比催化剂A:

[0140] 对比催化剂A是具有双层结构的商业化三元(Pd-Rh)催化剂。底层由承载于第一CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涂层上的Pd组成。底层的洗涂层载量为约 $2.4\text{g}/\text{in}^3$,其中,Pd载量为 $131\text{g}/\text{ft}^3$ 。其中,La稳定化氧化铝载量或第一CeZr混合氧化物载量为 $1.0\text{g}/\text{in}^3$,从而使两种Pd载体材料的重量比为1:1。第一CeZr混合氧化物含有大约40%的二氧化铈。使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的入口和出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆该洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0141] 顶层由承载在洗涂层上的Rh组成,该洗涂层由第二CeZr混合氧化物、La稳定的氧化铝构成。顶层的洗涂层载量为约 $1.5\text{g}/\text{in}^3$,其中,Rh载量为 $9\text{g}/\text{ft}^3$ 。使用标准涂覆程序,从上方从含有底层洗涂层的陶瓷基底的入口和出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆该洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0142] 创造性催化剂1:

[0143] 第一催化区域:

[0144] 第一催化区域由承载在La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涤层上的Pd组成。第一催化区域的洗涤层载量为约 2.8g/in^3 ,其中,Pd为 131g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝载量为 2.0g/in^3 ,并且其基本上不含CeZr混合氧化物。

[0145] 使用标准涂覆程序,从上方从含有第一催化区域的陶瓷基底的入口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第一洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥。

[0146] 第二催化区域:

[0147] 第二催化区域由承载在第一CeZr混合氧化物和氧化铝粘结剂的洗涤层上的Pd组成。第二催化区域的洗涤层载量为约 2.3g/in^3 ,并且Pd载量为 131g/ft^3 。其中,第一CeZr混合氧化物载量为 2.0g/in^3 ,并且其基本上不含La稳定化氧化铝。第一CeZr混合氧化物含有大约40%的二氧化铈。

[0148] 使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第二洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0149] 第三催化区域:

[0150] 按与对比催化剂A的顶层相同的方式制备和涂覆第三催化区域。

[0151] 对比催化剂B:

[0152] 按与创造性催化剂1相同的方式制备和涂覆对比催化剂B,不同之处在于使用标准涂覆程序从陶瓷基底(750cpsi,壁厚度为3.0mil)的入口面涂覆第二洗涤层,并且从陶瓷基底的出口面涂覆第一洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%。

[0153] 创造性催化剂2:

[0154] 第一催化区域:

[0155] 第一催化区域由承载在第一CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涤层上的Pd组成。第一催化区域的洗涤层载量为约 2.6g/in^3 ,其中,Pd为 131g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝载量为 1.5g/in^3 ,并且第一CeZr混合氧化物载量为 0.5g/in^3 ,从而使La稳定化氧化铝与第一CeZr混合氧化物的重量比为3:1。第一CeZr混合氧化物含有大约40%的二氧化铈。

[0156] 使用标准涂覆程序,从上方从含有第一催化区域的陶瓷基底的入口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第一洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥。

[0157] 第二催化区域:

[0158] 第二催化区域由承载于第一CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涤层上的Pd组成。第二催化区域的洗涤层载量为约 2.3g/in^3 ,并且Pd载量为 131g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝载量为 0.5g/in^3 ,并且第一CeZr混合氧化物载量为 1.5g/in^3 ,从而使La稳定化氧化铝与第一CeZr混合氧化物的重量比为1:3。第一CeZr混合氧化物含有大约40%的二氧化铈。

[0159] 使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第二洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0160] 第三催化区域:

[0161] 按与对比催化剂A的顶层相同的方式制备和涂覆第三催化区域。

[0162] 对比催化剂C:

[0163] 按与创造性催化剂2相同的方式制备和涂覆对比催化剂C,不同之处在于使用标准

涂覆程序从陶瓷基底 (750cpsi, 壁厚度为3.0mil) 的入口面涂覆第二洗涂层, 并且从陶瓷基底的出口面涂覆第一洗涂层, 其中, 目标涂覆深度为基底长度的50%。

[0164] 创造性催化剂3:

[0165] 根据与创造性催化剂1类似的程序制备创造性催化剂3, 不同之处在于第一催化区域和第二催化区域的涂覆深度为基底长度的至少75%但小于100%。

[0166] 对比催化剂D:

[0167] 根据与对比催化剂B类似的程序制备对比催化剂D, 不同之处在于第一催化区域和第二催化区域的涂覆深度为基底长度的至少75%但小于100%。

[0168] 创造性催化剂4:

[0169] 根据与创造性催化剂2类似的程序制备创造性催化剂4, 不同之处在于第一催化区域和第二催化区域的涂覆深度为基底长度的至少75%但小于100%。

[0170] 对比催化剂E:

[0171] 根据与对比催化剂C类似的程序制备对比催化剂E, 不同之处在于第一催化区域和第二催化区域的涂覆深度为基底长度的至少75%但小于100%。

[0172] 对比催化剂F:

[0173] 对比催化剂F是具有双层结构的商业化三元 (Pd-Rh) 催化剂。底层由承载于第一CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涂层上的Pd组成。底层的洗涂层载量为约 2.4g/in^3 , 其中, Pd载量为 112g/ft^3 。其中, La稳定化氧化铝载量或第一CeZr混合氧化物载量为 1.0g/in^3 , 从而使两种Pd载体材料的重量比为1:1。第一CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧化铈。使用标准涂覆程序, 从陶瓷基底的入口和出口面 (750cpsi, 壁厚度为3.0mil) 涂覆该洗涂层, 其中, 目标涂覆深度为基底长度的50%, 随后进行干燥和煅烧。

[0174] 顶层由承载在洗涂层上的Rh组成, 该洗涂层由第二CeZr混合氧化物、La稳定的氧化铝构成。顶层的洗涂层载量为约 2.0g/in^3 , 其中, Rh载量为 8g/ft^3 。使用标准涂覆程序, 从上方从含有底层洗涂层的陶瓷基底的入口和出口面 (750cpsi, 壁厚度为3.0mil) 涂覆该洗涂层, 其中, 目标涂覆深度为基底长度的50%, 随后进行干燥和煅烧。

[0175] 创造性催化剂5:

[0176] 第一催化区域:

[0177] 第一催化区域由承载在第一CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涂层上的Pd组成。第一催化区域的洗涂层载量为约 2.4g/in^3 , 其中, Pd为 112g/ft^3 。其中, La稳定化氧化铝载量为 1.5g/in^3 , 并且第一CeZr混合氧化物载量为 0.5g/in^3 , 从而使La稳定化氧化铝与第一CeZr混合氧化物的重量比为3:1。第一CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧化铈。

[0178] 使用标准涂覆程序, 从上方从含有第一催化区域的陶瓷基底的入口面 (750cpsi, 壁厚度为3.0mil) 涂覆第一洗涂层, 其中, 目标涂覆深度为基底长度的50%, 随后进行干燥。

[0179] 第二催化区域:

[0180] 第二催化区域由承载于第一CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涂层上的Pd组成。第二催化区域的洗涂层载量为约 2.3g/in^3 , 并且Pd载量为 131g/ft^3 。其中, La稳定化氧化铝载量为 0.5g/in^3 , 并且第一CeZr混合氧化物载量为 1.5g/in^3 , 从而使La稳定化氧化铝与第一CeZr混合氧化物的重量比为1:3。第一CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧

化铈。

[0181] 使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第二洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0182] 第三催化区域:

[0183] 按与对比催化剂F的顶层相同的方式制备和涂覆第三催化区域。

[0184] 对比催化剂G:

[0185] 对比催化剂G是具有双层结构的商业化三元(Pd-Rh)催化剂。底层由承载在第二CeZr混合氧化物、La稳定化氧化铝和Ba促进剂的洗涂层上的Pd组成。底层的洗涂层载量为约 2.4g/in^3 ,其中,Pd载量为 133g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝载量或第二CeZr混合氧化物载量为 1.0g/in^3 ,从而使两种Pd载体材料的重量比为1:1。第二CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧化铈。使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的入口和出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆该洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0186] 顶层由承载在第一CeZr混合氧化物的洗涂层上的Rh、La稳定化氧化铝组成。顶层的洗涂层载量为约 2.0g/in^3 ,其中,Rh载量为 7g/ft^3 。使用标准涂覆程序,从上方从含有底层洗涂层的陶瓷基底的入口和出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆该洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0187] 创造性催化剂6:

[0188] 第一催化区域:

[0189] 第一催化区域由承载在La稳定化氧化铝的洗涂层上的Rh组成。第一催化区域的洗涂层载量为约 2.0g/in^3 ,其中,Rh为 7g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝载量为 2.0g/in^3 ,并且其基本上不含CeZr混合氧化物。

[0190] 使用标准涂覆程序,从上方从含有第一催化区域的陶瓷基底的入口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第一洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥。

[0191] 第二催化区域:

[0192] 第二催化区域由承载在第一CeZr混合氧化物和氧化铝粘结剂上的Rh组成。第二催化区域的洗涂层载量为约 2.2g/in^3 ,其中,Rh载量为 7g/ft^3 。其中,第一CeZr混合氧化物载量为 2.0g/in^3 ,并且其基本上不含La稳定化氧化铝。第一CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧化铈。

[0193] 使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第二洗涂层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0194] 第三催化区域:

[0195] 按与对比催化剂G的Pd底层相同的方式制备和涂覆第三催化区域。

[0196] 创造性催化剂6的设计示出于图1e中)。首先将第三催化区域涂覆在陶瓷基底上,随后进行干燥和煅烧。然后,从入口和出口涂覆第1催化区域和第2催化区域,其间执行干燥步骤。最后,对成品催化剂进行第二次煅烧。

[0197] 创造性催化剂7:

[0198] 第一催化区域:

[0199] 第一催化区域由承载在第一CeZr混合氧化物和La稳定化氧化铝的洗涂层上的Rh组成。第一催化区域的洗涂层载量为约 2.0g/in^3 ,其中,Rh为 7g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝

载量为 1.5g/in^3 ,并且第一CeZr混合氧化物载量为 0.5g/in^3 ,从而使La稳定化氧化铝与第一CeZr混合氧化物的重量比为3:1。第一CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧化铈。

[0200] 使用标准涂覆程序,从上方从含有第一催化区域的陶瓷基底的入口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第一洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥。

[0201] 第二催化区域:

[0202] 第二催化区域由承载在第一CeZr混合氧化物和La稳定化氧化铝的洗涤层上的Rh组成。第二催化区域的洗涤层载量为约 2.0g/in^3 ,其中,Rh载量为 7g/ft^3 。其中,La稳定化氧化铝载量为 0.5g/in^3 ,并且第一CeZr混合氧化物载量为 1.5g/in^3 ,从而使La稳定化氧化铝与第一CeZr混合氧化物的重量比为1:3。第一CeZr混合氧化物含有大约20%的二氧化铈。

[0203] 使用标准涂覆程序,从陶瓷基底的出口面(750cpsi,壁厚度为3.0mil)涂覆第二洗涤层,其中,目标涂覆深度为基底长度的50%,随后进行干燥和煅烧。

[0204] 第三催化区域:

[0205] 按与对比催化剂G的Pd底层相同的方式制备和涂覆第三催化区域。

[0206] 创造性催化剂7的设计示出于图1e中)。首先将第三催化区域涂覆在陶瓷基底上,随后进行干燥和煅烧。然后,从入口和出口涂覆第1催化区域和第2催化区域,其间执行干燥步骤。最后,对成品催化剂进行第二次煅烧。

[0207] 表1所有催化剂的总结

[0208]

	含有 Pd 的第一催化区域				含有 Pd 的第二催化区域			
	La 稳定 氧化铝 载量 (g/in^3)	第一 CeZr 混 合氧化 物载量 (g/in^3)	Al_2O_3 与 OSC 的 重量比	目标剂 量长度	La 稳定 氧化铝 载量 (g/in^3)	第一 CeZr 混 合氧化 物载量 (g/in^3)	Al_2O_3 与 OSC 的重量比	目标剂 量长度
对比催 化剂 A	1.0	1.0	1:1	50%	1.0	1.0	1:1	50%
创造性 催化剂 1	2.0	0	∞	50%	0	2.0	0	50%
对比催 化剂 B	0	2.0	0	50%	2.0	0	∞	50%
创造性 催化剂 2	1.5	0.5	3:1	50%	0.5	1.5	1:3	50%
对比催 化剂 C	0.5	1.5	1:3	50%	1.5	0.5	3:1	50%
创造性 催化剂 3	2.0	0	∞	>75% <100%	0	2.0	0	>75% <100% %
对比催 化剂 D	0	2.0	0	>75% <100%	2.0	0	∞	>75% <100% %

[0209]

创造性 催化剂 4	1.5	0.5	3:1	>75% <100%	0.5	1.5	1:3	>75% <100 %
对比催 化剂 E	0.5	1.5	1:3	>75% <100%	1.5	0.5	3:1	>75% <100 %
对比催 化剂 F	1.0	1.0	1:1	50%	1.0	1.0	1:1	50%
创造性 催化剂 5	1.5	0.5	3:1	50%	0.5	1.5	1:3	50%
	含有 Rh 的第一催化区域				含有 Rh 的第二催化区域			
对比催 化剂 G	1.0	1.0	1:1	50%	1.0	1.0	1:1	50%
创造性 催化剂 6	2.0	0	∞	50%	0	2.0	0	50%
创造性 催化剂 7	1.5	0.5	3:1	50%	0.5	1.5	1:3	50%

[0210] 实施例1:发动机台架测试程序和结果

[0211] 以1000℃的峰值催化剂床温度为目标,采用化学计量/燃料切断老化循环使对比催化剂A至E和创造性催化剂1至4经受发动机台架老化100小时。使用2.0L发动机台架测功机测试催化剂,该发动机台架测功机执行定制的OEM设计的真实世界驾驶(RDE)循环,该循环包括代表寒冷城市、农村、高速公路和炎热城市速度阶段的加速和燃料切断条件。从环境浸泡条件开始的循环时间为2700秒,达到大约700℃的峰值催化剂床温度和250kg/h质量空气流速。使用冷RDE测试作为预条件循环。之后,重复三次热RDE循环,其间有5分钟的浸泡时间。当发动机处于操作温度时,但催化剂床温度仍然是热的。使用冷RDE作为预条件运行热RDE的优点是,由于冷启动周期的温度不一致,因此发动机熄火排放量的再现性非常好。为了进一步提高数据准确性,使用累积的 NO_x 、CO和THC转化率来对比不同的催化剂,如表2所示。测量发动机熄火位置和催化剂后位置处的 NO_x 、CO和THC排放量,并计算整个循环中每种物质的累积质量。基于累积后催化剂排放量和累积发动机熄火排放量来计算累积转化率。将三次热RDE运行的结果求平均并将其示出在表2中。

[0212] 表2中的数据清楚表明,与对比催化剂A相比,本发明的所有创造性催化剂提供一些 NO_x 和CO性能有益效果,而THC转化率仍等同于参照物的转化率。当富含氧化铝的催化区域在入口侧时,与在入口侧的具有富含CeZr氧化物的区域的催化区域相比,那些构型具有明显的 NO_x 有益效果。例如,创造性催化剂1的 NO_x 转化率对比催化剂B更高,创造性催化剂2的 NO_x 转化率对比催化剂C更高,并且创造性催化剂3和对比催化剂D的趋势相同。创造性催化剂4和对比催化剂E显示出相当的 NO_x 转化率。这可能是因为长剂量长度并且第一催化区域和第二催化区域中具有氧化铝和CeZr氧化物两者,使得它大部分类似于对比催化剂A。在总共4种本发明制剂中,最佳催化剂是创造性催化剂2,在入口侧具有富含氧化铝的剂量,并且La稳定化氧化铝与CeZr氧化物的重量比为3:1。

[0213] 表2对比了所有催化剂的平均累积CO转化率。CO转化率对剂量长度更敏感。与在入口侧的具有CeZr氧化物的剂量长度相比,在入口中的具有富含氧化铝剂量的规则剂量长度(50%)更有利于CO转化。例如,创造性催化剂1的CO转化率对比催化剂B更高,并且创造性

催化剂2的CO转化率比对比催化剂C更高。

[0214] 在整个热RDE循环期间,催化剂床温度高于450°C,因此所有催化剂的THC转化率因热床温度而同样大。

[0215] 表2发动机台架热RDE循环的平均累积转化率结果

	平均累积转化率 (%)		
	NO _x	CO	THC
对比催化剂 A	94	93	98
创造性催化剂 1	95	94	99
对比催化剂 B	93	93	99
[0216] 创造性催化剂 2	98	96	99
对比催化剂 C	97	95	99
创造性催化剂 3	97	95	99
对比催化剂 D	95	96	99
创造性催化剂 4	95	94	99
对比催化剂 E	96	95	99

[0217] 实施例2:发动机测试中的冷RDE测试

[0218] 以1000°C的峰值催化剂床温度为目标,采用化学计量/燃料切断老化循环使对比催化剂F和创造性催化剂5经受发动机台架老化150小时。使用2.0L双涡轮、4缸、Eu(VI) b校准的发动机台架测功机测试催化剂,该发动机台架测功机执行定制的OEM设计的真实世界驾驶(RDE)循环,该循环包括代表冷启动城市、高速公路和炎热城市速度阶段的加速和燃料切断条件。在约140km/hr的车辆速度和约400kg/hr的质量空气流速下,从环境浸泡条件开始的循环时间为2700秒,达到大约700°C的峰值催化剂温度。测量催化剂后位置处的NO_x、CO和THC排放,并计算整个循环中每种物质的累积质量。对每种催化剂制剂进行三次运行,绘制三次运行的累积排放量与时间的关系并将其示出在下图中。

[0219] 图4a是对比催化剂F和创造性催化剂5在冷RDE循环期间的NO_x排放量。很显然,带有在入口侧具有富含氧化铝剂量且在出口侧具有富含CeZr混合氧化物剂量的分区构型的创造性催化剂5在整个冷RDE驾驶循环中的NO_x排放量更低。CO排放量和THC排放量分别示出在图4b和图4c中。这两种催化剂显示出相当的CO排放量和THC排放量。

[0220] 实施例3:发动机台架测试程序和结果

[0221] 以1000°C的峰值催化剂床温度为目标,采用化学计量/燃料切断老化循环使对比催化剂G和创造性催化剂6和创造性催化剂7经受发动机台架老化50小时。使用2.0L发动机台架测功机测试催化剂,该发动机台架测功机执行定制的OEM设计的真实世界驾驶(RDE)循环,该循环包括代表寒冷城市、农村、高速公路和炎热城市速度阶段的加速和燃料切断条件。从环境浸泡条件开始的循环时间为2700秒,达到大约700°C的峰值催化剂床温度和250kg/h质量空气流速。使用冷RDE测试作为预条件循环。之后,重复三次热RDE循环,其间有5分钟的浸泡时间。当发动机处于操作温度时,但催化剂床温度仍然是热的。使用冷RDE作为预条件运行热RDE的优点是,由于冷启动周期的温度不一致,因此发动机熄火排放量的再现性非常好。为了进一步提高数据准确性,使用累积的NO_x、CO和THC转化率来对比不同的催化剂,如表3所示。测量发动机熄火位置和催化剂后位置处的NO_x、CO和THC排放量,并计算整个循环中每种物质的累积质量。基于累积后催化剂排放量和累积发动机熄火排放量来计算累积转化率。将三次热RDE运行的结果求平均并将其示出在表3中。此外,对于每个样品,将贯

穿三次热RDE循环产生的氨的累积质量求平均并将其列示在表3中。

[0222] 虽然创造性催化剂6显示出与对比催化剂G相当的性能,但是与对比催化剂G相比,本发明的创造性催化剂7显示出轻微的有益效果,并且创造性催化剂7也产生更少的 NH_3 。

[0223] 表3发动机台架热RDE循环的平均累积转化率结果

	平均累积转化率 (%)			平均累积 NH_3 (g)
	NO_x	CO	THC	
[0224] 对比催化剂 G	92.3	96.6	97.4	778.1
创造性催化剂 6	91.3	95.5	96.9	1130.6
创造性催化剂 7	92.3	97.0	97.6	708.6



图1a

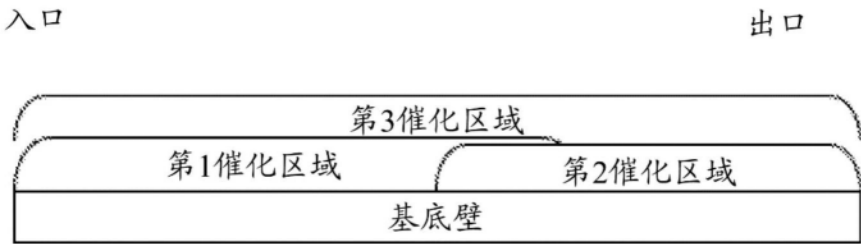


图1b

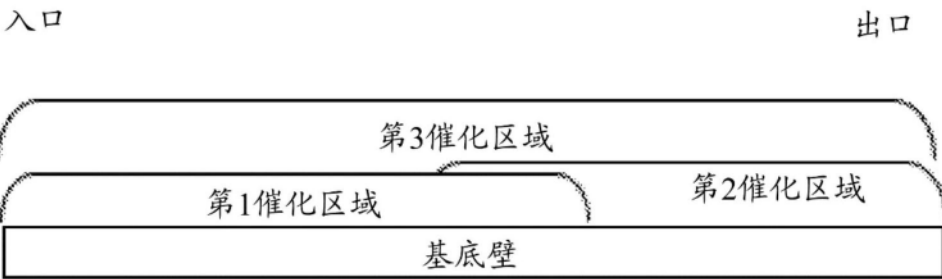


图1c

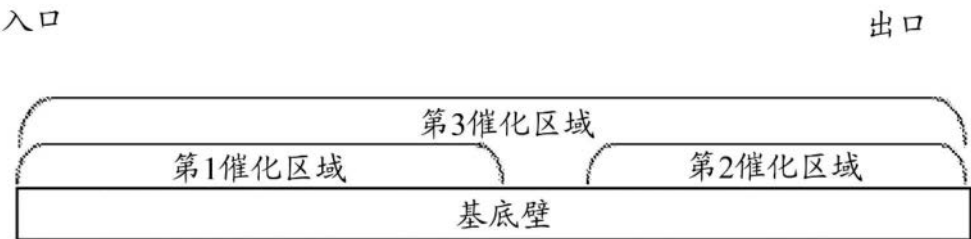


图1d

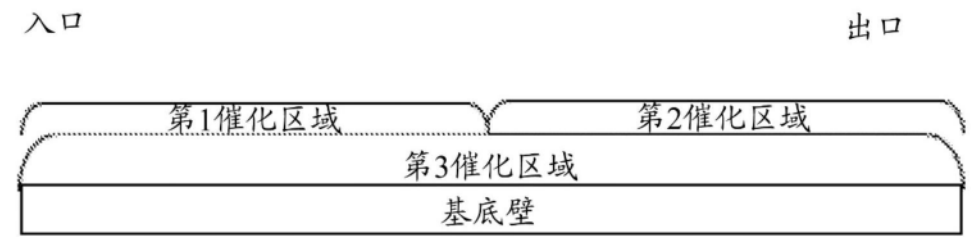


图1e

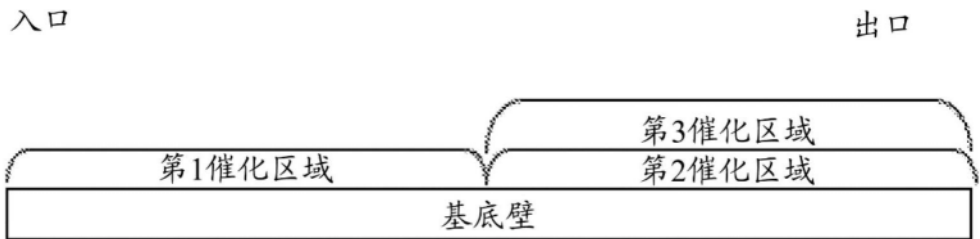


图2a

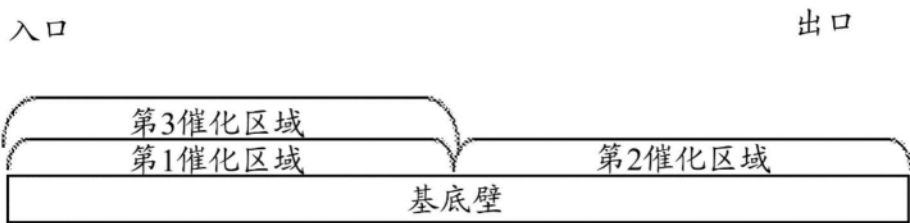


图2b

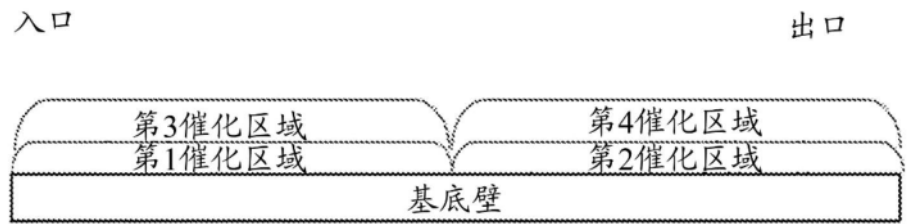


图3a

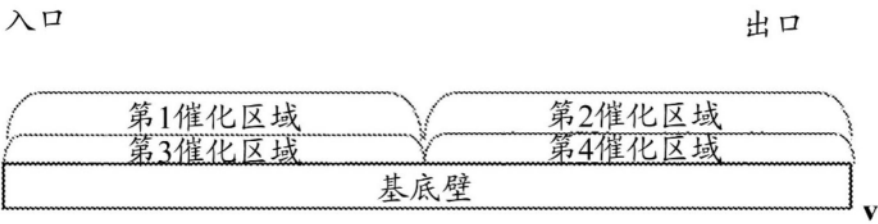


图3b

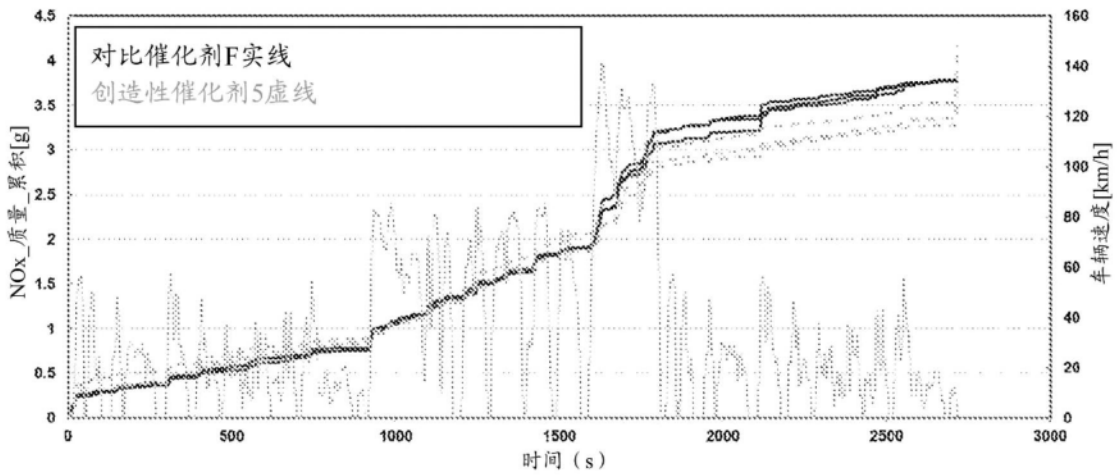


图4a

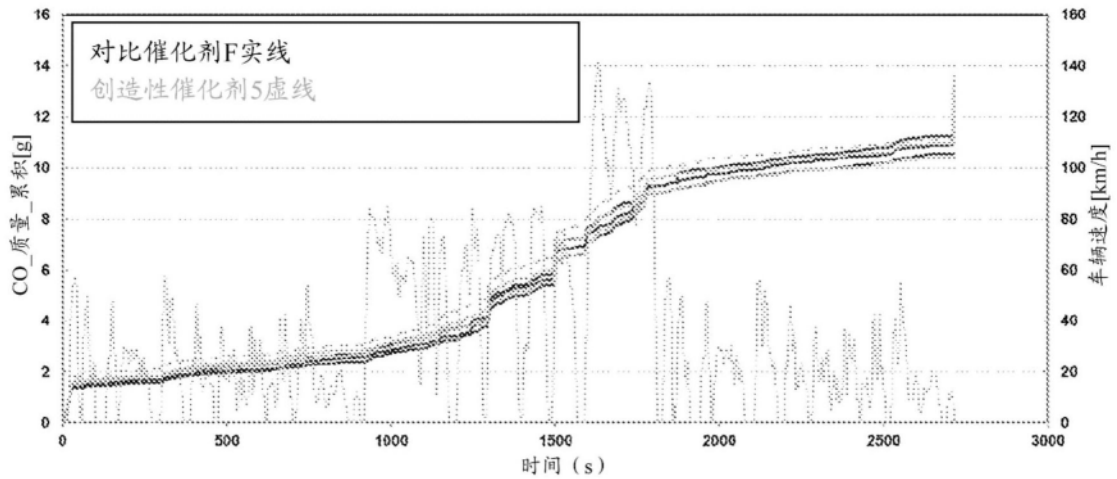


图4b

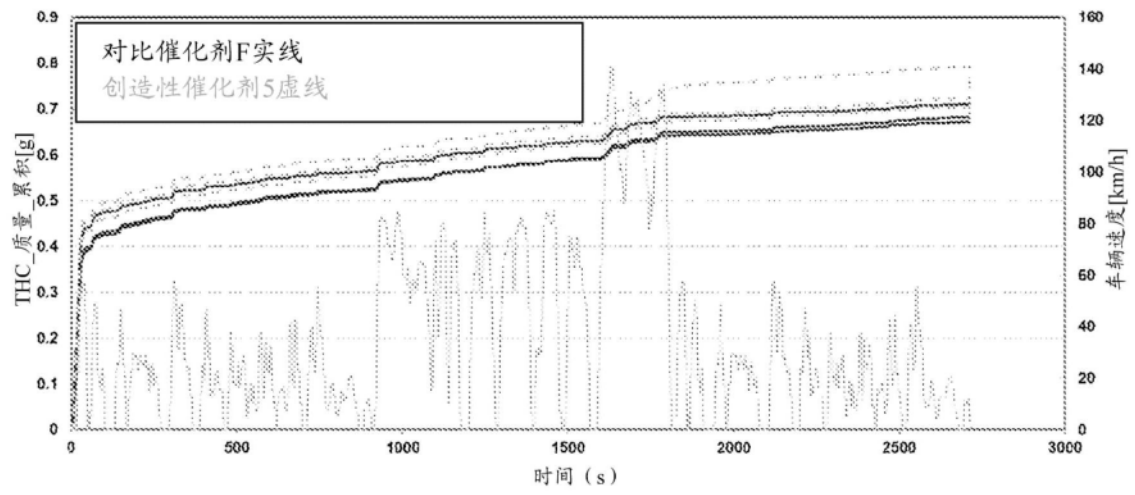


图4c