



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101421019 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200780005558. 7

(22) 申请日 2007. 08. 14

(30) 优先权数据

11/504, 247 2006. 08. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2008. 08. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/075942 2007. 08. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/022160 EN 2008. 02. 21

(73) 专利权人 巴斯福催化剂公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 S-L · F · 陈 K · 瓦塞尔曼

J · 萨卡基巴拉

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B01D 53/94 (2006. 01)

B01J 23/56 (2006. 01)

B01J 23/58 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4923842 A, 1990. 05. 08,

WO 2006044974 A1, 2006. 04. 27,

审查员 闫心齐

权利要求书2页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

具有抗中毒性的汽车废气处理催化剂和处理
汽车废气的方法

(57) 摘要

本发明提供了用于汽车废气处理系统的新型
抗中毒催化剂。为了减轻发动机油和 / 或燃料添
加剂使催化剂中毒的有害影响, 本发明提供了包
含多孔难熔氧化物和一种或多种贱金属氧化物的
覆盖层, 其涂布在一层或多层含贵金属的洗涤层
上。本发明的覆盖层防止磷以及其它有毒沉积物
污损下方含贵金属的洗涤层和 / 或不利地与其相
互作用。在另一实施方案中, 本发明用覆盖层涂布
催化元件的上游端, 由此产生上游毒物捕获区。还
提供了使用抗中毒催化剂处理汽车废气的方法。

1. 汽车废气处理催化剂, 包含:

(a) 基底, 其涂有至少两层含一种或多种贵金属组分的洗涤层, 其中至少一层洗涤层任选地包含储氧组分; 和

(b) 覆盖层, 其包含多孔难熔氧化物和一种或多种贱金属氧化物,

其中如果所述贱金属氧化物是氧化镧, 则所述氧化镧的存在量不大于 0.2 克 / 立方英寸,

其中所述至少两层含一种或多种贵金属组分的洗涤层彼此邻接, 并被所述覆盖层涂布, 且所述覆盖层从所述催化剂的上游边缘起涂布在所述催化剂的上游部分上, 由此产生毒物捕获区, 且其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的 10 至 60%。

2. 权利要求 1 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的 20 至 50%。

3. 权利要求 1 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度最高达 50%。

4. 汽车废气处理催化剂, 包含:

(a) 基底, 其涂有至少两层含一种或多种贵金属组分的洗涤层, 其中至少一层洗涤层任选地包含储氧组分; 和

(b) 覆盖层, 其包含多孔难熔氧化物和一种或多种贱金属氧化物,

其中如果所述贱金属氧化物是氧化镧, 则所述氧化镧的存在量不大于 0.2 克 / 立方英寸,

其中所述至少两层含一种或多种贵金属组分的洗涤层彼此邻接, 并被所述覆盖层涂布, 且所述覆盖层从所述催化剂的上游边缘起涂布在所述催化剂的上游部分上, 由此产生毒物捕获区, 且其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的 0.5 至 5 英寸长。

5. 权利要求 4 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 1 英寸长。

6. 权利要求 4 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 2 英寸长。

7. 权利要求 4 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 3 英寸长。

8. 权利要求 4 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 4 英寸长。

9. 权利要求 4 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的 1.0 至 3.5 英寸长。

10. 权利要求 4 的汽车废气处理催化剂, 其中所述毒物捕获区从所述上游边缘起构成所述催化剂长度的 1.5 至 2.5 英寸长。

11. 汽车废气处理催化剂, 包含:

(a) 基底, 其涂有至少两层含一种或多种贵金属组分的洗涤层, 其中至少一层洗涤层任选地包含储氧组分; 和

(b) 覆盖层, 其包含多孔难熔氧化物和一种或多种贱金属氧化物,

其中如果所述贱金属氧化物是氧化镧,则所述氧化镧的存在量不大于 0.2 克 / 立方英寸,

其中所述覆盖层位于一对所述至少两层含一种或多种贵金属组分的洗涤层之间,所述这对洗涤层包括底部洗涤层和顶部洗涤层,所述覆盖层涂布在所述底部洗涤层上,且其中所述顶部洗涤层涂布在所述基底的下游部分上,由此产生没有被所述顶部洗涤层覆盖的上游毒物捕获区。

12. 权利要求 11 的汽车废气处理催化剂,其中所述毒物捕获区从该催化剂的上游边缘起构成所述催化剂长度的 0.5 至 5 英寸长。

13. 权利要求 12 的汽车废气处理催化剂,其中所述毒物捕获区从该催化剂的上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 1 英寸长。

14. 权利要求 12 的汽车废气处理催化剂,其中所述毒物捕获区从该催化剂的上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 2 英寸长。

15. 权利要求 12 的汽车废气处理催化剂,其中所述毒物捕获区从该催化剂的上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 3 英寸长。

16. 权利要求 12 的汽车废气处理催化剂,其中所述毒物捕获区从该催化剂的上游边缘起构成所述催化剂长度的至少 4 英寸长。

17. 权利要求 1 至 16 任一项的汽车废气处理催化剂,其中所述覆盖层不含贵金属,并任选地包含储氧组分。

18. 权利要求 17 的汽车废气处理催化剂,其中所述基底是蜂窝整料。

19. 权利要求 17 的汽车废气处理催化剂,其中所述多孔难熔氧化物是氧化铝。

20. 权利要求 17 的汽车废气处理催化剂,其中至少一层所述洗涤层还包含储氧组分。

21. 权利要求 17 的汽车废气处理催化剂,其中所述覆盖层为 10 微米至 120 微米厚。

22. 权利要求 21 的汽车废气处理催化剂,其中所述覆盖层为至少 40 微米厚。

23. 权利要求 21 或 22 的汽车废气处理催化剂,其中所述覆盖层为至少 80 微米厚。

24. 权利要求 17 的汽车废气处理催化剂,其中所述多孔难熔氧化物含有粒子内和 / 或粒子间孔隙,其中所述孔隙具有 10 至 500 埃的半径尺寸。

25. 权利要求 17 的汽车废气处理催化剂,其中所述覆盖层还包含储氧组分。

26. 权利要求 25 的汽车废气处理催化剂,其中所述覆盖层还包含附加组分,所述附加组分选自含钪、铈、镧、镨、钆、铈、钆、铈和铈的化合物组成的组。

27. 处理汽车废气的方法,包括:

使废气流与权利要求 1 至 26 任一项的汽车废气处理催化剂接触。

28. 权利要求 27 的方法,其中至少一层所述洗涤层还包含储氧组分,所述储氧组分选自二氧化铈、铈和镧的混合氧化物、以及铈、镧、镨、钆的混合氧化物和 / 或稳定剂组成的组。

29. 权利要求 27 的方法,其中所述多孔难熔氧化物是氧化铝。

30. 权利要求 28 的方法,其中所述稳定剂是氧化镧或氧化钪。

具有抗中毒性的汽车废气处理催化剂和处理汽车废气的方法

技术领域

[0001] 概括而言,本发明涉及使源自油的化合物和 / 或汽油添加剂化合物对汽车废气处理系统的有害影响最小化的系统。

背景技术

[0002] 汽车排放物控制是成熟的工业。1965 年的美国《清洁空气法》和其它国家的后继法规要求汽车制造商和供应商控制和减少汽车尾管排放。此外,在加利福尼亚、纽约和马萨诸塞出售的车辆必须符合由加利福尼亚空气资源委员会 (CARB) 确定并经另两个州采用的更严格的排放标准。CARB 还建立了新汽车的未来标准;例如超极低汽车排放 (Super Ultra Low Emission Vehicles, SULEV) 和部分信贷零排放汽车 (Partial credit Zero Emission Vehicles, PZEV)。

[0003] 由于已能通过使用催化转化器遵守定期下降的尾气限额,受控废气产物的基本发动机排放量在过去三十年来已显著减少。催化转化器通常含有一个或多个催化元件,它们减少了烃 (HC)、一氧化碳 (CO) 和 / 或氮氧化物 (NO_x)。一些催化剂系统还被设计成减少来自柴油机的颗粒物。

[0004] 可以将各催化剂涂布到陶瓷或金属球上或充当微粒过滤器的金属滤网上。但是,最常见地,将活性催化剂组分涂布到被称作“整料”的陶瓷或金属蜂窝元件上。在这一类别中还包括用作柴油机微粒过滤器 (DPFs) 的整料。活性催化剂组分可以直接施用到该整料上,或更通常作为“洗涂层”的组分施用,该洗涂层可以是浸有活性催化组分的微粒载体 (例如金属氧化物) 的水浆。可以煅烧已施用的洗涂层,或可以在将金属氧化物负载的催化剂煅烧之后使洗涂层沉积在整料上。可以使用单个催化转化器或多个转化器。可以根据特定用途在废气流中依序放置多达四个或五个整料。

[0005] 排放要求已变得越来越严格,要求开发新的催化剂和更高的催化剂载量。除了绝对排放标准外,还已经延伸出排放控制系统寿命 (即“耐久性”) 要求。运行要求的这种长时间维持也对催化剂发展构成挑战,并要求进一步提高的催化剂性能水平。催化剂载量,特别是贵金属载量,主要决定着催化转化器的成本。在最低贵金属载量下满足所有这些要求的转化器是催化剂制造商的主要目标之一。

[0006] 在烃燃料在各种温度和燃料 / 空气化学计量环境中燃烧时可以发生许多反应,且这类反应的产物会限制催化剂耐久性。例如,相当早就认识到,之前以四乙基铅形式作为燃料中的辛烷值强化剂供应的铅是严重的催化剂毒物。因此,当今的燃料中已经去除了铅辛烷值强化剂。

[0007] 添加到无铅燃料中的其它辛烷值强化剂,例如甲基环戊二烯基三羰基锰 (MMT) 可能导致废气中包含锰,其在过量时可能会覆盖、污损或以其它方式毒化催化层。由此,许多痕量元素仍然会与汽车废气催化剂接触,这在一定程度上不可避免,且这些中的一些已知降低催化剂耐久性。并非所有这些有毒痕量元素都来自燃料。

[0008] 例如,二烷基二硫代磷酸锌(ZDDPs)已经长期用作发动机油中的抗氧化剂和/或高压润滑剂添加剂。尤其对于现代高速发动机,增大的活塞/壁间隙和降低的密封会使更多油进入燃烧室,在此,油添加剂或其燃烧副产物之后进入废气流。这类催化中毒机制是低排放催化剂系统耐久性的主要障碍之一。痕量的锌、磷、钙和其它元素作为抗磨添加剂加入发动机油。这类添加剂的用途是在启动过程中在发动机油没有涂布发动机金属部件时保护发动机部件免受过度磨损。但是,随着发动机燃烧油,锌和磷通过催化转化器排出,这可能加速废气催化剂活性的降低。尽管可以从油中去除抗磨添加剂,但会损害发动机的长期耐久性。

[0009] 许多参考文献中描述了发动机抗磨添加剂(例如磷和锌)的使用。这些添加剂包括如ZDDPs(又称作二硫代磷酸锌,ZDTPs)和二硫代氨基甲酸锌(ZDTCs)的化合物。已公开的添加到油中的其它锌和磷添加剂包括作为极压剂加入的金属清净剂。参考美国专利第4,674,447和5,696,065号。磷和锌据公开是降低汽车废气处理催化剂的功能的毒物。

[0010] 汽车油添加剂,例如ZDDP,在发动机部件上形成抗磨涂层并在油中充当抗氧化剂。尽管发动机被设计成使经由燃烧室和排气系统离开发动机的发动机油的量最少化,但不可避免地通过该机制释放出少量发动机油。发动机油的ZDDP添加剂有害地影响催化转化器,因为来自ZDDP的磷干扰催化剂内的活性位点。这些含磷的物质会沉积到催化剂表面上,由此污损催化剂表面,或与洗涤剂组分(例如氧化铝和二氧化铈)反应形成稳定的相互作用的化合物并无限期地留在此处。这种现象通常被称作“磷中毒”。磷中毒会造成洗涤剂表面积和贵金属分散性的损失,从而造成催化剂污损。来自ZDDP添加剂的磷类物质还可以与储氧组分反应,从而造成储氧容量的降低。

[0011] 磷中毒机制相当复杂,并高度取决于操作温度、发动机油耗和油耗来源。例如,如美国专利6,727,097中所提到,当油漏过活塞环并进入燃烧室时,油经过燃烧过程。这会产生某些类型的磷和/或锌化合物(还有其它污染物)。取决于操作条件,特定化合物可能对催化转化器具有特定的减活作用。另一方面,漏过排气阀导管和阀杆的油可能不经过燃烧室,并造成催化转化器的不同类型的中毒,即形成覆盖催化层的光滑层。

[0012] 已经研究了消除或减少发动机油中的ZDDP的措施。已经制成ZDDP替代物,其已经表明提供了与ZDDP类似的抗氧化和抗磨性质。但是,ZDDP替代物的成本太高。可以用较少量的ZDDP配制发动机油,结果发动机磨损和油氧化提高,前者限制了发动机寿命,后者降低了有效的油寿命。

[0013] 本领域中公知的是采用催化剂组合物处理气流,如内燃机废气流。同样公知的是,氧化硫(SO_x)和氧化磷(PO_x)容易毒化(即钝化)用于这类处理的许多催化剂。 SO_x 特别成问题,因为其通过汽油和柴油燃料中通常存在的硫化合物杂质的氧化而产生。 PO_x 通常由发动机润滑油中的磷化合物产生。本领域中已知的是(参见,例如美国专利申请2003/0188526),在催化剂之前放置防护装置(例如氧化铝)或过滤器,以试图保护催化剂不受 SO_x 和/或 PO_x 毒化。但是,如果汽车下方的空间对任何附加装置而言是有限的,或者防护装置或过滤器仅捕集一部分毒物并使其它毒物渗过并沉积在催化层上,前述方法就会遇到困难。

[0014] 在日本申请JP 55151109和JP 56044411中提出在油再循环系统中插入含氧化铝的磷捕集器,以从再循环的油中去除可疑组分并由此保护废气催化剂。但是,这类系统在所

实现的保护程度方面不够有效,可能迅速被污损,并可能从油中除去所需的抗氧化剂。

[0015] 现有技术中已使用吸附剂和催化剂的组合降低催化中毒。这例如显示在如下出版物的第 45-48 页:Environmental Catalysis For A Better World and Life, Proceedings of the 1st World Congress at Pisa, Italy, 1995 年 5 月 1-5 日, the Societa Chimica Italiana of Rome, Italy 出版,在名为 "The New Concept 3-Way Catalyst For Automotive Lean-Burn Engine Storage and Reduction Catalyst" 的文章中, Takahashi 等人著。该文章针对贫 NO_x 气体中 NO_x 的减少,并显示了一种材料,其包含位于载体(例如氧化铝)上的贵金属(主要是铂)、各种碱金属和碱土金属氧化物(主要氧化钡)和稀土金属氧化物。在该文章的第 47 页,公开了使用 NO_x 储存化合物和分散在常见载体材料上的催化组分的设想。

[0016] 在 1993 年 4 月 13 日颁发给 M. Funabiki 等人的美国专利 5,202,300, "用于废气净化的催化剂 (Catalyst For Purification of Exhaust Gas)" 公开了一种催化剂组合物,其包含其上沉积有活性层的难熔载体,该活性层含有分散在氧化铝、铈化合物、铈化合物和锆化合物上的铂和铈催化金属组分。

[0017] 美国专利 4,714,694、4,727,052 和 4,708,946 公开了使用本体二氧化铈(铈土),其为铂族金属(不包括铈)提供难熔氧化物载体。可以在铈土粒子上形成高度分散的小的铂微晶,并通过用铝化合物的溶液浸渍然后煅烧使其稳定化。

[0018] 日本专利公开 52530/1984 公开了一种催化剂,其具有由无机基底构成的第一多孔载体层、沉积在该基底表面上的耐热贵金属型催化剂、第二非多孔载体层、以及负载在所述多孔载体层表面上的耐热贵金属催化剂。

[0019] 日本专利公开 31828/1985 公开了用于净化废气的催化剂,其包含蜂窝载体和具有用于净化废气的催化作用的贵金属。用含有不同种类氧化铝粉末的两种浆料涂布该载体。然后,将氧化铝涂布的蜂窝体浸在贵金属溶液中。

[0020] 日本专利 J-63-205141-A 公开了一种分层的汽车催化剂,其包含底涂层和顶涂层,其中底层包含分散在含稀土氧化物的氧化铝载体上的铂或铂和铈,顶涂层包含分散在含氧化铝、锆和稀土氧化物的载体上的铈和铈。

[0021] 日本专利 J-63-077544-A 公开了一种分层的汽车催化剂,其具有第一层,该第一层包含分散在含氧化铝、铈和其它稀土氧化物的载体上的铈,和第二涂层,该第二涂层包含分散在含氧化铝、锆、铈和稀土氧化物的载体上的铈。

[0022] 美国专利 4,587,231 公开了制造用于净化废气的整料型三元催化剂的方法。通过用涂布浆料处理整料载体、然后焙烧经处理的载体而将混合氧化物涂料施用到该载体上,在所述涂布浆料中,含二氧化铈的活性氧化铝粉末与铈土粉末一起分散。然后通过热分解,使铂、铈和 / 或铈沉积在氧化物涂层上。任选地,可以在该涂布浆料中添加氧化锆粉末。

[0023] 美国专利 4,923,842 公开了用于处理废气的催化组合物,其包含第一载体,其上分散着至少一种储氧组分和至少一种贵金属组分,并紧接着在其上分散着包含氧化铈的覆盖层和任选第二载体。将催化剂层与氧化铈分离。贵金属可以包括铂、铈、铈、钨和铈。储氧组分可以包括选自铁、镍、钴和稀土元素组成的组的金属的氧化物。它们的实例是铈、铈、铈、铈等。

[0024] 发动机技术和废气处理技术已经降低了经过发动机进入废气处理催化剂的润滑油(包括磷和锌化合物)的量,且该催化剂的活性足以根据各种政府规章处理废气。但是,

随着发动机性能继续提高且环境规章变得更加严格,必须提高废气催化剂活性,并同时保持较长的发动机寿命,例如 150,000 英里。同样常见的是,发动机消耗的油随着里程数的增加(例如 > 100,000 英里)而增大。相应地,从发动机通向排放物处理催化剂的化合物(特别是磷和 / 或锌化合物等)更多地累积。对发动机油或燃料添加剂毒物具有耐受性的废气后处理系统可以使低排放车辆受益。

[0025] 理想的是,使抗中毒催化剂随着发动机性能和寿命的提高而保持其功能。如果提供一种手段,其可有效去除或足够耐受会降低排放物催化剂耐久性的催化剂毒物,而不要增加催化剂中的贵金属催化剂载量以补偿降低的催化剂活性,这将是理想的。

发明概要

[0026] 本发明公开了用于内燃机的废气处理系统,其减轻了对催化元件的有害毒化。本发明的催化元件包含基底,其涂有至少一层含一种或多种催化剂的洗涤层,用于减少污染物,尤其是氮氧化物(NO_x)、烃(HC)和一氧化碳(CO)。该催化元件还包含覆盖层,其捕获、捕集和 / 或留持到来的催化剂毒物,例如磷、锌、钙和锰衍生物(例如 MMT),和 / 或与其反应,由此防止和 / 或减轻催化洗涤层的污损或中毒。由于没有来自传统催化中毒的干扰,贵金属组分的总催化活性提高,因此长期稳定性提高。相反,老化催化活性和耐久性的提高能够降低催化系统内昂贵贵金属的必需量。

[0027] 在一个实施方案中,可以在被催化剂涂布的基底上涂布薄层,该薄层含有高多孔难熔氧化物,并任选含有一种或多种贱金属氧化物,从而通过捕集源自汽油或发动机油添加剂的毒物(例如 P、Zn、Ca、Mn、硫等)保护催化层免受污损和 / 或热迁移后不利的相互作用。

[0028] 附图简述

[0029] 图 1 是显示根据本发明一个实施方案的抗中毒废气处理系统催化元件上的层的构造的示意图。

[0030] 图 2 是显示根据本发明一个实施方案的抗中毒催化元件上的层的另一构造的示意图。

[0031] 图 3 是显示根据本发明的一个实施方案的抗中毒催化元件上的层的另一构造的示意图。

[0032] 图 4 是显示根据本发明一个实施方案的抗中毒催化元件上的层的另一构造的示意图。

[0033] 图 5 是在 300°C 至 1000°C 的温度在磷和贱金属氧化物之间形成的各种化合物的形成 ΔG 计算值的图示。

[0034] 发明详述

[0035] 通常将汽车废气催化剂组合物涂布到合适的耐热和耐化学基底上。当以浆料或液体形式施用到基底上时,该催化剂涂料组合物被称作洗涤层。这类汽车催化剂容易由于源自润滑油或燃料添加剂的磷、锌、钙、锰、硫和其它化合物而中毒。毒物可能积聚在洗涤层表面上,产生物理扩散阻挡层,或它们可能与洗涤层中的催化材料相互作用,从而造成催化活性损失。毒物量和类型可随发动机设计和运行条件以及催化剂位置而变化。

[0036] 根据本发明,提供了含有催化元件或催化转化器的废气处理系统,其包含基底,基

底上涂有一层或多层洗涤层,各洗涤层含一种或多种用于减少污染物(尤其是 NO_x 、HC 和 CO)的催化剂。本文所用的术语“洗涤层”具有其在本领域中的普通含义,即,施用到基底载体材料上的催化材料或其它材料的薄的粘着涂层,所述基底有例如蜂窝型载体元件,其足够多孔,以使得待要处理的气流可从中穿过。该催化元件还涂有薄的轴向分区的覆盖层,其捕获、捕集和/或留持到来的催化剂毒物,例如磷、锌、钙和锰衍生物(例如 MMT),和/或与其反应,由此减轻被催化剂涂布的基底的有害中毒。本发明的催化剂洗涤层和覆盖层负载在合适的载体或基底上,例如包含难熔陶瓷或金属蜂窝结构的整料基底,或难熔粒子,例如球体或合适的难熔材料的短的挤出片段。

[0037] 本发明的覆盖层可以涂布在被催化剂涂布的基底上,以减轻下方催化剂的有害中毒。优选地,本发明的覆盖层涂布在一层或多层含有一种或多种催化剂并任选地含有储氧组分的洗涤层上。但是,该覆盖层也可以位于一层或多层含催化剂的洗涤层之间。

[0038] 更具体地,本发明的覆盖层包含含有高多孔难熔氧化物和一种或多种贱金属氧化物的薄层。优选地,覆盖层不含任何贵金属。但是,覆盖层可能含有低量的一种或多种贵金属。本文所用的“低量”的一种或多种贵金属是指覆盖层可能含有少于 20 克/立方英尺、少于 5 克/立方英尺、少于 3 克/立方英尺或少于 1 克/立方英尺的总贵金属载量。覆盖层的高多孔难熔氧化物提供了多孔基质以捕集催化剂毒物。该多孔基质也为贱金属氧化物提供了载体,同时还可使废气渗透到下方催化剂。一般而言,可以使用任何已知的高多孔难熔氧化物,例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆或二氧化硅-氧化铝,并且其含有半径尺寸为大约 10 至大约 500 埃的粒子内和/或粒子间孔,且粒子间尺寸为 100 至 500 埃。例如,孔半径尺寸还可以为大约 20 至大约 300 埃,或大约 30 至大约 250 埃。优选地,该覆盖层含有氧化铝或稳定化的氧化铝。通过形成强的稳定络合物,覆盖层的贱金属氧化物来捕获、捕集和/或留持到来的催化剂毒物,例如磷、锌、钙和锰衍生物(例如 MMT),和/或与其反应,由此极大降低了这类毒物在高温条件下的热迁移,并因此使下方催化组分与这类毒物的接触可能性最小化。一般而言,贱金属氧化物可以是任何已知元素的氧化物或复合贱金属氧化物。选择优选的贱金属氧化物,例如碱土金属氧化物(例如 BaO 和 SrO),其最好地与酸性毒物(P、S 等)反应,形成稳定的化合物(例如钡或锶的磷酸盐和/或硫酸盐),这阻碍了这类毒物在高温操作过程中迁移到下方催化层中。通过计算在毒物和贱金属氧化物之间形成的化合物的形成 ΔG ,可以预测该化合物的相对稳定性。图 5 显示了各种毒物和贱金属氧化物化合物在不同温度下的形成 ΔG (吉布斯自由能)。例如,从 300 至 1000 $^{\circ}\text{C}$,Ba 与磷形成非常稳定的化合物($\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$)(参见,例如图 5)。负的 ΔG 意味着反应是自发的,大的负 ΔG 是指反应产物是热力学稳定和优选的。可用的贱金属氧化物包括但不限于下述金属的氧化物:碱土金属(例如 Mg、Ca、Sr、Ba),第一、第二、第三和第四过渡系金属,碱金属,例如 Mn、Zn,以及稀土金属(例如 Ce、Pr、Nd),其中碱土金属氧化物是优选的,例如 Sr 和 Ba。

[0039] 覆盖层应该足够薄且足够多孔,以防止对废气向下方催化层的渗透构成显著的扩散阻挡层。此外,覆盖层应该足够薄且足够多孔,以便不会引入不利量的热质量以致延缓催化元件的前方点火区段的加热速率。本发明的覆盖层通常为至少 10 至最多 120 微米厚。还例如大约 10 至大约 60 微米、和大约 20 至大约 40 微米厚的覆盖层深度。还例如至少 20、至少 30、至少 40、至少 50、至少 60 和最多 80 微米厚的覆盖层。覆盖层优选具有 0.1 至 4.0 克/立方英寸的洗涤层载量,但是还例如 0.2 至 2.0、0.2 至 1.0、和 0.4 至 0.6 克/立方英

寸。覆盖层可以含有 0.01 至 0.4 克 / 立方英寸的贱金属氧化物载量。还例如 0.02 至 0.2 克 / 立方英寸和 0.05 至 0.2 克 / 立方英寸的贱金属氧化物载量。覆盖层中所含的贱金属氧化物的量也可以表示为总洗涂层载量的 2 至 40 重量%或 10 至 25 重量%。

[0040] 一般而言,本发明的催化元件包含至少一层施用或涂布到基底上的用于减少污染物的含贵金属的洗涂层,和用于减少有毒物质(例如 P、Zn、Ca、Mn、S 等)由此防止催化洗涂层的污损或中毒的覆盖层。

[0041] 可以参照附图更容易地理解本发明的催化元件,附图仅是示例性的,且无论如何不是要限制本发明或其应用或用途。特别参照图 1,根据本发明的一个实施方案显示了废气处理系统的催化元件 2 的构造。催化元件 2 包含基底 4,其通常是蜂窝整料基底,涂有含一种或多种贵金属催化剂的第一或底部洗涂层 6,以及也含有一种或多种贵金属 (PM) 催化剂并任选含有储氧组分 (OSC) 的第二或中间洗涂层 8。下面更详细论述本发明的实践中可用的贵金属催化剂和储氧组分。

[0042] 催化元件 2 还包含覆盖层 (OC) 10,其施用或涂布在中间洗涂层上,以减轻下方催化剂的有害中毒。覆盖层 10 包含含有高多孔难熔氧化物(例如氧化铝)和贱金属氧化物(例如 SrO 或 BaO)的薄层,其可以涂布在被催化剂涂布的基底 4 上,保护催化剂层以免被到来的毒物(例如 P、Zn、Ca、Mn、硫等)污损。在本发明的这种实施方案中,底部洗涂层 6、中间洗涂层 8 和覆盖层涂布在基底 4 的整个轴向长度上。含贵金属和 OSC 的层通常含有大约 2 至 500 克 / 立方英尺的贵金属载量。还例如 10 至 100 克 / 立方英尺和 30 至 60 克 / 立方英尺的贵金属载量。OSC 载量通常为 0 至 4 克 / 立方英寸,还例如 0.2 至 1.0 克 / 立方英寸。

[0043] 任选地,可以操纵涂布法以使覆盖层仅施用在一部分中间涂层上。在此实施方案中,覆盖层可以施用或涂布到基底的上游部分上,由此产生上游毒物捕获区。本文和所附权利要求中所用术语“上游”和“下游”是指依据发动机废气流流动的相对方向。大部分有害沉积物通常积聚在其上游毒物捕获区内。在 2005 年 7 月 15 日提交的共同转让的共同待审的申请 U. S 系列号 11/182,462 中论述了毒物捕获区,其经此引用并入本文。

[0044] 如图 2 中所示,覆盖层 (OC) 20 仅涂布在基底上游部分,由此产生毒物捕获区 21。覆盖层 20 包含含有高多孔难熔氧化物(例如氧化铝)和一种或多种贱金属氧化物(例如 SrO 或 BaO)的薄层。通常,被涂布部分或毒物捕获区 21 从催化元件 12 的上游边缘 19 起构成至少 0.5 英寸的长度和最多大约 5.0 英寸的长度。还可例举从催化元件 12 的上游边缘 19 起至少 1、2、3 或 4 英寸的涂布部分或毒物捕获区。在此实施方案中,底部洗涂层 16 和中间洗涂层 18 覆盖了基底 14 的整个轴向长度。底层通常含有一种或多种用于减少污染物(例如 NO_x、HC 和 CO)的贵金属 (PM) 催化剂。中间洗涂层 18 通常含有高含量的一种或多种贵金属 (PM) 催化剂并任选含有储氧组分 (OSC)。用于实施本发明此实施方案的贵金属和储氧组分的量通常与对图 1 所述的相同。

[0045] 优选地,毒物捕获区 21 是多孔的以便更有效捕集无机毒物。还例如从催化元件上游边缘起长度为大约 1.0 至大约 3.5 英寸和大约 1.5 至大约 2.5 英寸的毒物捕获区。进入催化元件的气体在催化元件上游区域中、例如通常在最初的 1.5 英寸内产生湍流区,随着水力直径 Dh 而变化,该函数被定义为横截面积除以小室周长。催化毒物 (P、Mn、Zn、Ca 等) 主要沉积在催化元件的最初 2.5 英寸内。由于存在毒物捕获区 21,任何这样的沉积毒物被

捕集或以其它方式留持在构成毒物捕获区 21 的覆盖层 20 中。因此提供了较长的催化耐久性和寿命。因此,可以避免使用超过设计量的昂贵催化材料来应对长期老化后的毒物污损。

[0046] 毒物捕获区 21 (其为被覆盖层涂布的催化元件的一部分) 的长度也被描述为从上游到下游边缘的催化元件长度的百分比。毒物捕获区 21 通常构成催化元件长度的大约 3 至大约 70%。还例如构成催化元件上游轴向长度的大约 10 至大约 60% 和大约 20 至大约 50% 的毒物捕获区。还例如最多为催化元件长度的大约 30% 的毒物捕获区。

[0047] 图 3 中所示的本发明另一实施方案显示了根据本发明的催化元件的另一构造。在本发明的此实施方案中,催化元件 22 包含基底 24,例如蜂窝整料,并含有涂布在其上的三个层。第一或底部洗涂层 26 涂布在整个基底 24 上,并通常包含一种或多种贵金属 (PM) 催化剂。第二层,或在此情况下的覆盖层 28,包含含有高多孔难熔金属氧化物 (例如高多孔氧化铝) 和一种或多种贱金属氧化物 (例如 SrO 或 BaO) 的薄层,其可以涂布在被催化剂涂布的基底 24 的整个轴向长度上,以保护可能对到来的毒物 (例如 P、Pb、Zn、Ca、Mn、硫等) 敏感的下方催化层。在此实施方案中,第三层或顶部洗涂层 30 包含一种或多种贵金属 (PM) 催化剂,并任选包含储氧组分 (OSC)。顶部洗涂层 30 涂布在被洗涂的基底的整个轴向长度上。下面更详细论述此实施方案的实施方案中所用的贵金属催化剂和储氧组分。在此实施方案的实施方案中,较不易中毒的贵金属催化剂,例如 Pt 和 / 或 Rh,可能是优选的。用于实施本发明此实施方案的贵金属和储氧组分的量通常与对图 1 所述的相同。

[0048] 在又一实施方案中,可以任选地操纵洗涂层涂布法,以便仅在覆盖层的下游部分上施用含贵金属的顶部洗涂层作为洗涂层,由此留出毒物捕获区。如图 4 中所示,顶部洗涂层 40 可以仅涂布在基底的下游部分 42 上,由此产生上游未涂布部分或毒物捕获区 41。催化元件 32 包含第一或底部洗涂层 36 和覆盖层 38,两者均施用或涂布在基底 34 的整个轴向长度上。覆盖层 (OC) 包含含高多孔难熔氧化物 (例如高多孔氧化铝) 和一种或多种贱金属氧化物 (例如 SrO 或 BaO) 的薄层,保护催化剂层以免被到来的毒物 (例如 P、Zn、Ca、Mn、硫等) 污损。通常,未涂布部分或毒物捕获区 41 从催化元件 32 的上游边缘 39 起构成大约 0.5 至大约 5.0 英寸的长度。还例如从催化元件 32 的上游边缘 39 起至少 1、2、3 或 4 英寸的未涂布部分或毒物捕获区 41。此实施方案的毒物捕获区可以进一步如上文所述进行定义。用于实施本发明此实施方案的贵金属和储氧组分的量通常与对图 1 所述的相同。

[0049] 本发明的底部、中间和 / 或顶部催化剂洗涂层还可以含有与有毒物质 (例如 P、Zn、Ca、Mn、S 等) 相互作用的组分,以将这些毒物捕集和保存在底涂层区域中。这类组分的实例包括氧化铝、钡、钙、锶、镁和 / 或铈的氧化物。

[0050] 本发明的贵金属组分包含一种或多种选自由金、银和铂族金属组成的组的贵金属。本文所用的术语“铂族金属”是指铂、铑、钯、钌、铱和钨。本发明的贵金属组分还可以包括金、银或铂族金属化合物、络合物等,它们在催化剂煅烧或使用时分分解,或以其它方式转化成催化活性形式,通常为金属或金属氧化物。本发明的催化剂包含至少一种贵金属组分,其量足以提供具有显著提高的催化活性的组合物,以将烃和一氧化碳氧化并将氮氧化物还原。含贵金属的层通常含有大约 2 至大约 500 克 / 立方英尺的贵金属载量。还例如 10 至 100 克 / 立方英尺和 30 至 60 克 / 立方英尺的贵金属载量。

[0051] 贵金属组分,例如铂族金属催化组分,可以是任何铂族金属的合适的化合物和 / 或络合物,以实现催化组分在载体上的分散。所述载体有例如难熔氧化物载体,优选活化氧

化铝和 / 或二氧化铈 - 氧化锆复合载体粒子。可以使用一种或多种铂族金属组分的水溶性化合物或水分散性化合物或络合物, 只要用于将催化金属化合物浸渍或沉积到载体粒子上的液体不会不利地与催化金属或其化合物或络合物或浆料的其它组分反应, 并能够通过加热和 / 或施加真空时的气化或分解从催化剂中除去。在一些情况下, 直到将催化剂投入使用并承受操作过程中遇到的高温时才完成液体的去除。

[0052] 通常, 从经济和环境方面看, 铂族金属的可溶化合物或络合物的水溶液是优选的。例如, 合适的化合物是氯铂酸、胺增溶的铂的氢氧化物络合物、氯化铈、硝酸铈、六胺氯化铈、硝酸钡或氯化钡等。在煅烧步骤中, 或至少在催化剂使用的初始阶段, 这类组合物被转化成铂族金属的催化活性形式或其化合物 (通常是氧化物), 并固定到基底上。

[0053] 固定金属组分的方法可以包括将贵金属组分化学固定在难熔氧化物载体上, 或固定步骤可以包括热处理贵金属组分。固定步骤包括煅烧难熔氧化物载体上的贵金属组分。煅烧步骤可以在 180°C、优选 200°C 至 900°C 进行 0.2 至 10 小时。热固定各层的步骤可以在涂布后并在涂布下一层之前进行。

[0054] 通常, 一层或多层含贵金属的洗涂层和 / 或覆盖层可以含有一种或多种储氧组分 (OSC)。储氧组分可以包含一种或多种稀土金属的一种或多种可还原氧化物。合适的储氧组分的优选实例包括二氧化铈、铈和锆的混合氧化物、以及铈、锆、镨、钕和 / 或钆的混合氧化物。储氧组分优选为复合或本体形式。复合或本体形式是指储氧组合物作为离散但均匀的、可以小至 0.01 至 15 微米直径或更小的微晶粒子存在, 这不同于将贵金属与载体一起溶解在溶液中。本体二氧化铈 (铈土) 据公开为铂族金属 (不包括铈) 提供优异的难熔氧化物载体, 并且能够获得在铈土粒子上高度分散的小的铂微晶, 且本体铈土可以通过用铝化合物溶液浸渍然后煅烧而稳定化。C. Z. Wan 等人的美国专利 4,714,694 公开了铝稳定化的本体铈土, 其任选与活化氧化铝结合, 以充当浸渍在其上的铂族金属的难熔氧化物载体。在 C. Z. Wan 等人的美国专利 4,727,052 和 Ohata 等人的美国专利 4,708,946 中也公开了本体铈土作为铂族金属催化剂 (不包括铈) 的催化剂载体的用途。

[0055] 任选地, 储氧组合物可以还包含附加组分, 其选自含有钇、铈、镧、镨、钆、铈、钆、镧和铈的化合物组成的组。不希望受制于任何理论, 但这些组分被认为有利于结构稳定性和 / 或化学活性。镧氧化物是所列举的稳定剂。Pr、Sm 和 Nd 组分可以还充当储氧组分。储氧组合物因此被稳定化, 以免在高温环境 (例如 550°C 至 1100°C 的温度) 使用时钝化。

[0056] 特定组合物中的优选储氧组合物包含二氧化铈 - 氧化锆复合材料, 其另外含有氧化钆、氧化镨、氧化镧和其它稀土金属氧化物中的一种或多种。上述锆, 稀土组合物, 是微粒形式, 使得二氧化铈、氧化钆、氧化镨和氧化锆可以彼此紧邻。含有这些组分的粒子被认为通过它们的相互作用受益。只要保持组分的这种紧邻性, 可以将该组合物以任何形式添加到催化剂组合物中, 优选复合或本体 (微粒) 形式。含 OSC 的层通常含有 0 至 4 克 / 立方英寸的储氧组分含量, 例如 0.2 至 1.0 克 / 立方英寸。

[0057] 添加更多的层和不同的层构造也在本发明的保护范围和实质内。可以如上所述为包括贵金属的任何层提供毒物捕获区。特意公开的实验例仅是本发明的许多可能的实施方案中的一些。

[0058] 实施例

[0059] 实施例 1- 对照洗涂层模式

[0060] 此实施例例示了可用于根据本发明的一个实施方案处理废气的双层涂层模式。该双层模式是涂到基底载体上的三元转化催化剂涂层。载体是圆柱形堇青石整料蜂窝体,直径为 3.66 英寸,长 5.81 英寸,并具有 600cpsi(每平方英寸的小室数)的小室密度和大约 3.5 密耳的小室壁厚。总体积为 1 升或 61 立方英寸。第一层以约 40%固含量的水介质形式施用到基底表面上。第一层的水介质含有 14.1 克钼,其通过行星式混合机以硝酸钼溶液的形式浸渍到 1157 克 10%重晶石稳定化 γ -氧化铝、109 克氧化锆、109 克氧化镧、101 克氧化钕和 33.6 克氧化锆粘合剂中。然后将涂布的载体在 530℃下煅烧 2 小时,以获得大约 108 克的干燥洗涂层。

[0061] 第二层以约 32%固含量的水介质形式施用到第一层表面上。第二层的水介质含有 3.85 克铈,其通过行星式混合机以硝酸铈溶液的形式浸渍到 1091 克含有 30%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料、以及 303 克含有 20%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料(分布在这两种材料上的铈为 80%至 20%)、94 克氧化铝粘合剂和 47 克氧化锆粘合剂中。然后在 430℃将所得载体煅烧 2 小时,以获得大约 79 克干燥洗涂层。

[0062] 实施例 2- 具有 PHOSGARD 覆盖层的洗涂层模式

[0063] 此实施例例示了可用于根据本发明的一个实施方案处理废气的抗中毒三层涂层模式。该三层模式使用实施例 1 的第一和第二催化剂层,并增加涂布在实施例 1 的第二层上的第三层。该第三层以约 20%固含量的水介质形式在整个轴向长度上施用到第二层表面上。第三层的水介质含有 634 克重晶石掺杂的 γ -氧化铝(重晶石大约 10 重量%)、111 克氧化锆、50 克氧化铝粘合剂和 25 克氧化锆粘合剂。然后将涂布的载体在 430℃煅烧 2 小时,以获得大约 40 克的干燥洗涂层。

[0064] 实施例 3

[0065] 在具有 2.0 升发动机的车辆上,通过公开的 MVEG(机动车辆排放组)试验循环测试实施例 1 和 2 中的催化剂,该试验循环由 ECE(市内行驶循环)和 EUDC(市外行驶循环)部分构成。ECE 循环是设计成代表城市行使状况的市区行使循环,其特征在于低速、低发动机负荷和低废气温度。EUDC 循环是设计成代表高速行使状况的试验,其特征在于较高的速度和较高的废气温度和量。催化剂都在大约 900℃的最大催化剂床温下发动机老化 100 小时,且汽油燃料中添加了 ZDDP 形式的 12 毫克/升磷。收集排放物并测量各试验,结果作为行使每公里释放出的气体毫克数制表。结果显示在表 1 中。

[0066] 表 1

[0067]

催化剂	ECE 试验		EUDC 试验	
污染物(毫克/公里)	NO _x	HC	NO _x	HC
实施例 1	97	216	36	7
实施例 2	80	168	46	9

[0068] 由于催化剂前部对冷启动 ECE 循环过程中的活性更关键,因此,实施例 2 的洗涂层模式中所含的第三层保护该前部区域以防中毒,并因此表现出较低的 NO_x 和 HC 排放。但是,用第三层涂布整个长度对 EUDC 循环过程中的热性能表现出一些不合意的影响。较差的

EUDC 排放被认为是由于覆盖层产生的扩散阻挡层,它限制了反应物气体扩散到下方催化层,尤其是使得在高温条件下的停留时间较短的高流速扩散。为了保持前部毒物捕获区的好处,并且不对后方区域的催化层带来额外的扩散限制,实施下列实施例(实施例 4-6)。

[0069] 实施例 4- 对照洗涂层模式

[0070] 此实施例例示了双层涂层模式,其第一层与实施例 1 相同。第二层以约 32%固含量的水介质形式施用到第一层表面上。第二层的水介质含有 3.85 克铈,其通过行星式混合机以硝酸铈溶液的形式浸渍到 637 克含 30%二氧化铈的二氧化铈 / 氧化锆复合材料、和 212 克含有 5%二氧化铈的二氧化铈 / 氧化锆复合材料、45 克氧化铝粘合剂和 27.5 克氧化锆粘合剂中。然后在 430℃将所得载体煅烧 2 小时,以获得大约 70 克干燥洗涂层。

[0071] 实施例 5- 具有入口防磷层的洗涂层模式

[0072] 此实施例例示了可用于根据本发明一个实施方案处理废气的抗中毒三层涂层模式。该模式使用来自实施例 3 的制成的双层催化剂,并增加涂布在实施例 3 的第二层上的第三层。该第三层与实施例 2 中所述的第三层相同。在涂布整个长度后,将催化剂切成两个相等长度,各自约 2.9 英寸长。使用该三层催化剂的一个部分作为前部区域,并使用来自实施例 3 的另一个 2.9 英寸部分作为后部区域。产生相同效果的类似方式是在第二层上仅在入口部分的 50%轴向长度上涂布第三层。前部区域中的或作为整个催化剂的第三层的洗涂层增量为大约 20 克。

[0073] 实施例 6

[0074] 基于实施例 3 的结果,制备更多实施例 4 和 5 的催化剂,并使用欧洲标准 MVEG 试验循环和公知的美国标准排放试验 (FTP 或 EPA-75) (参见 Code of Federal Regulations, Title 40, Section 86) 测试。FTP 测试包括三阶段排放试验,由第一冷阶段或启动阶段、过渡阶段和热启动阶段构成。通常,这三个阶段包括在规定时间内通过各种发动机运行模式(怠速、加速和减速)测量排放。这两种催化剂均在大约 900℃的最大催化剂床温下老化 100 小时,且汽油燃料中添加了 12 毫克 / 升磷 ZDDP。

[0075] 实施例 5 仅在下方含贵金属的洗涂层的上游或入口 50% (约 2.8 英寸) 上含有含非贵金属的覆盖洗涂层(防毒层)。结果显示在下表 2 和 3 中。

[0076] 表 2

[0077]

催化剂制品	ECE 试验 (低速/流动)		EUDC 试验(高速/流动)	
污染物 (毫克/公里)	NO _x	HC	NO _x	HC
实施例 3	111	199	44	6
实施例 4	79	179	27	6

[0078] 表 3

[0079]

催化剂制品	总 FTP		第 1 阶段		第 2 阶段		第 3 阶段	
污染物 (毫克/公里)	NO _x	HC	NO _x	HC	NO _x	HC	NO _x	HC
实施例 3	104	54	54	34	22	8	28	12
实施例 4	81	44	50	29	13	6	18	9

[0080] 从表 2 和 3 中看出,由于在基底载体的上游或入口 50%上使用了含非贵金属的覆盖层,催化剂效率提高。由于轴向长度的后 50%没有被覆盖层涂布,因此,针对例如在 MVEG 的 EUDC 和 FTP 循环的第 2 和 3 阶段中的热性能要求,保持了 Rh 和 OSC 顶层的效力。

[0081] 实施例 7

[0082] 为了阐明整个轴向长度上的磷沉积和为了优化毒物捕获区长度,制备四种不同的样品洗涂层,并对于每一样品洗涂层在用添加了 12 毫克/升 P 的燃料进行发动机老化(最大催化剂床温约 1000℃)34 小时后轴向测量磷。

[0083] 样品 7-1 是含有 3.16 克/立方英寸的总洗涂层载量和 60 克/立方英尺贵金属的双层涂层模式。第一洗涂层通过在基底表面上施用约 41%固含量的水介质而形成。该水介质含有 25.2 克钼,其通过行星式混合机以硝酸钼溶液的形式浸渍到 1207.6 克 γ -氧化铝、161 克氧化镧、74.1 克氧化镍和 32.2 克氧化锆粘合剂中。然后将涂布的基底在 530℃煅烧 2 小时。第二层通过在第一层表面上施用约 37%固含量的水介质而形成。该约 37%水介质含有 5.3 克铈,其通过行星式混合机以硝酸铈溶液的形式浸渍到 532.9 克氧化镧稳定化 γ -氧化铝、1370.4 克含有 30%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料和 91.4 克氧化锆粘合剂中。然后将该双层涂布基底在 430℃煅烧 2 小时。

[0084] 样品 7-2 是含有 3.63 克/立方英寸的总洗涂层载量和 30 克/立方英尺贵金属的双层涂层模式。第一层通过在基底表面上施用约 38%固含量的水介质而形成。该水介质含有 18.2 克钼,其通过行星式混合机以硝酸钼溶液的形式浸渍到 235.6 克 γ -氧化铝和 392.6 克含有 20%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料的组合中。该水介质还含有 104.7 克二氧化铈、145.4 克氧化钼、145.4 克氧化镧、53.5 克氧化镍和 104.7 克氧化锆粘合剂。然后将涂布的基底在 530℃煅烧 2 小时。在煅烧后,通过在第一层表面上施用约 37%固含量的水介质而形成第二层。该约 37%水介质含有 2.2 克铈,其通过行星式混合机以硝酸铈溶液的形式浸渍到 383.7 克氧化镧稳定化 γ -氧化铝、575.5 克含有 30%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料和 38.4 克氧化锆粘合剂中。然后将该双层涂布基底在 430℃煅烧 2 小时。

[0085] 样品 7-3 是含有 4.59 克/立方英寸的总洗涂层载量和 30 克/立方英尺贵金属载量的三层涂层模式。第一洗涂层通过在基底表面上施用约 35%固含量的水介质而形成。该水介质含有 121.8 克 γ -氧化铝、243.5 克含 35%二氧化铈的二氧化铈/氧化锆复合材料、37.3 克氧化镍和 24.4 克氧化锆粘合剂。然后将该第一层用样品 2 的双层洗涂层模式涂布,并将该基底在 430℃煅烧 2 小时。

[0086] 样品 7-4 是含有 2.38 克/立方英寸的总洗涂层载量和 30 克/立方英尺贵金属载量的单层涂层模式。单洗涂层通过在基底表面上施用约 42%固含量的水介质而形成。该水介质含有 8.21 克钼和 0.92 克铈,它们分别通过行星式混合机以硝酸盐溶液的形式浸渍到

210 克氧化镧稳定化 γ -氧化铝、288.6 克含有 20% 二氧化铈的二氧化铈 / 氧化锆复合材料、52.5 克氧化镧、24.1 克氧化镍和 15.5 克氧化锆粘合剂中。然后将涂布的基底在 530℃ 煅烧 2 小时。

[0087] 测量样品 1、2、3 和 4 的基底的整个轴向长度上的磷沉积, 结果显示在下表 4 中。

[0088]

催化剂制品			从入口起在不同轴向长度处的 P_2O_5 (mg/in ³)					
样品	涂层数	WC (g/in ³)	0-0.5''	0.5-1.0''	1.0-1.5''	1.5-2.0''	2.0-2.5''	2.5-3.0''
7-1	2	3.16	490	214	108	59	27	15
7-2	2	3.63	402	254	135	79	43	23
7-3	3	4.59	350	216	133	79	46	32
7-4	1	2.38	381	234	124	74	38	22

[0089] 据观察, 磷主要在距入口 2.5 英寸内沉积在催化剂上。在距入口 1.5'' 内的轴向位置, 检测出从大约 400 毫克 / 立方英寸至大约 80 毫克 / 立方英寸 (入口的 20%) 的磷梯度。此外, 在基底的上游或入口部分中观察到了高的磷分布, 无论使用单、双还是三层洗涂层涂层, 无论怎样的贵金属载量或洗涂层载量, 都是如此。

[0090] 实施例 8

[0091] 为了进一步理解磷沉积到洗涂层中的深度, 制备含有 2.38 克 / 立方英寸的总洗涂层载量和 30 克 / 立方英尺贵金属载量的单洗涂层。

[0092] 单洗涂层通过在基底表面上施用约 42% 固含量的水介质而形成。该水介质含有 8.21 克钼和 0.92 克铈, 它们分别通过行星式混合机以硝酸盐溶液的形式浸渍到 210 克 γ -氧化铝、341.1 克含有 30% 二氧化铈的二氧化铈 / 氧化锆复合材料、24.1 克氧化镍和 15.7 克氧化锆粘合剂中。然后将涂布的基底在 530℃ 煅烧 2 小时。

[0093] 对于每一样品洗涂层, 在用添加了 12 毫克 / 升 P 的燃料进行发动机老化 (最大催化剂床温约 1000℃) 34 小时后, 在洗涂层内的各种深度测量磷沉积。

[0094] 表 5

[0095]

WC 深度 (μm)	从入口起的轴向距离			
	1/4"	3/4"	1 1/4"	2 3/4"
0	0.009	0.009	0.008	0.001
3	0.064	0.122	0.009	0
6	0.893	1.565	0.107	0.124
9	12.652	6.329	0.78	1.522
12	6.842	7.773	3.279	0.708
15	3.592	6.582	2.489	0
18	3.086	2.933	2.245	0
21	2.463	2.092	1.873	0
24	2.441	2.304	1.366	0
27	2.034	1.837	0.793	0
30	1.538	1.564	0.132	0
33	0.89	1.532	0	0
36	0.136	1.131	0	0
39	0	0.155	0	0
42	0	0	0	0

[0096] 从表 5 中发现,大部分沉积的磷在进入洗涤层的少于 40 微米的深度处检出。因此,结合实施例 7 和 8 的观察结果,有利的是,设计足够长(从入口起的轴向长度)和深(径向洗涤层厚度)的毒物捕集层,以防止毒物破坏催化层,同时不会产生过大的扩散阻挡层以致减缓传质和后面的升温活性。

[0097] 实施例 9

[0098] 在使用掺有 ZDDP 形式的 12 毫克/升磷的汽油燃料进行延长的 100 小时发动机老化后,分析实施例 5 的前部区域的毒物捕集效率,通过 EPMA(电子微探针)证实,第三涂层为大约 42 微米,其在入口区域中捕集大约 74%的 P、83%的 Ca 和 76%的 Zn(见表 6)。因此,保护了含 Rh/OSC(二氧化铈)的第二层以免接触大部分毒物。在 84 微米的深度,表明捕集了大约 95%的 P、84%的 Ca 和 83%的 Zn(见表 6)。在大约 102 微米的深度,表明捕集了大约 99%的 P、84%的 Ca 和 92%的 Zn(见表 6)。

[0099] 表 6

[0100]

元素	Al	P	Ca	Zn	Ce
深度					

第一个 42 微米	9.4%	73.9%	82.9%	75.7%	11.9%
42 至 84 微米	3.0%	21.9%	1.1%	8.1%	84.9%
84 至 102 微米	12.5%	3.6%	0.6%	8.8%	1.5%
102 至 170 微米	75.0%	0.6%	15.4%	7.4%	1.6%
1 至 102 微米	25.0%	99.4%	84.6%	92.6%	98.4%

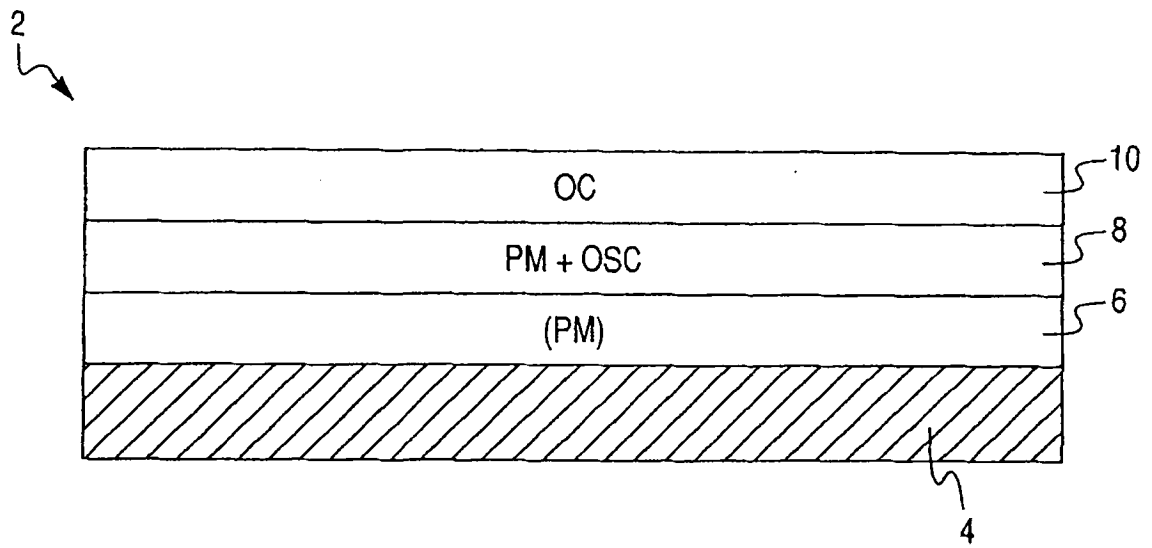


图 1

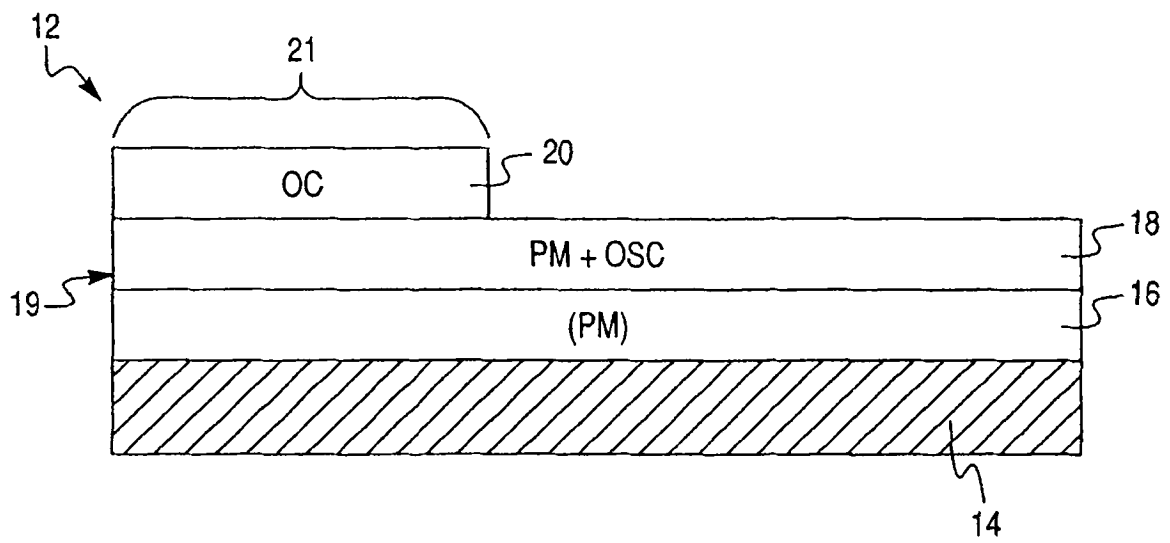


图 2

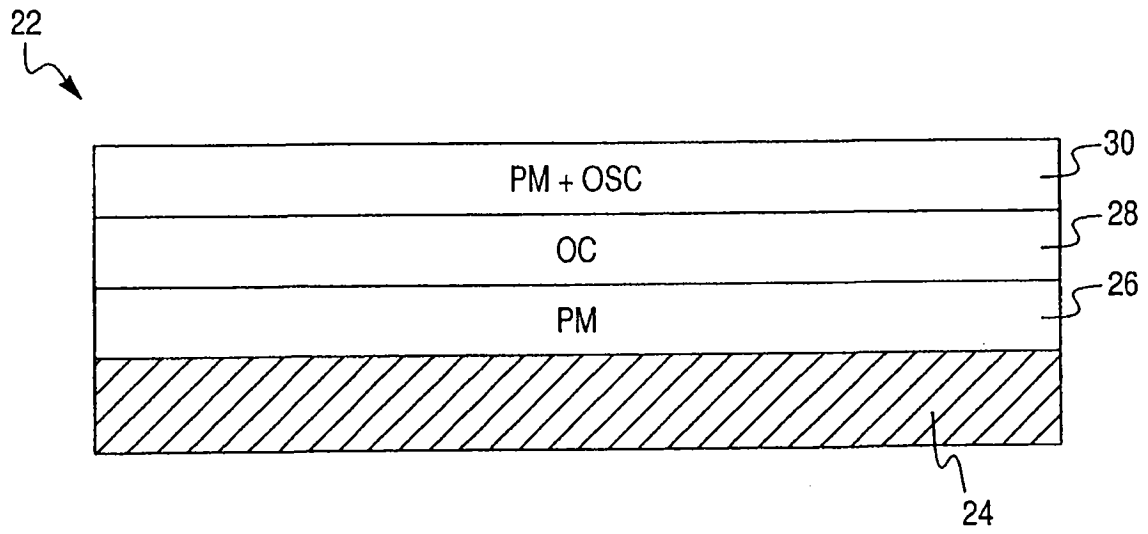


图 3

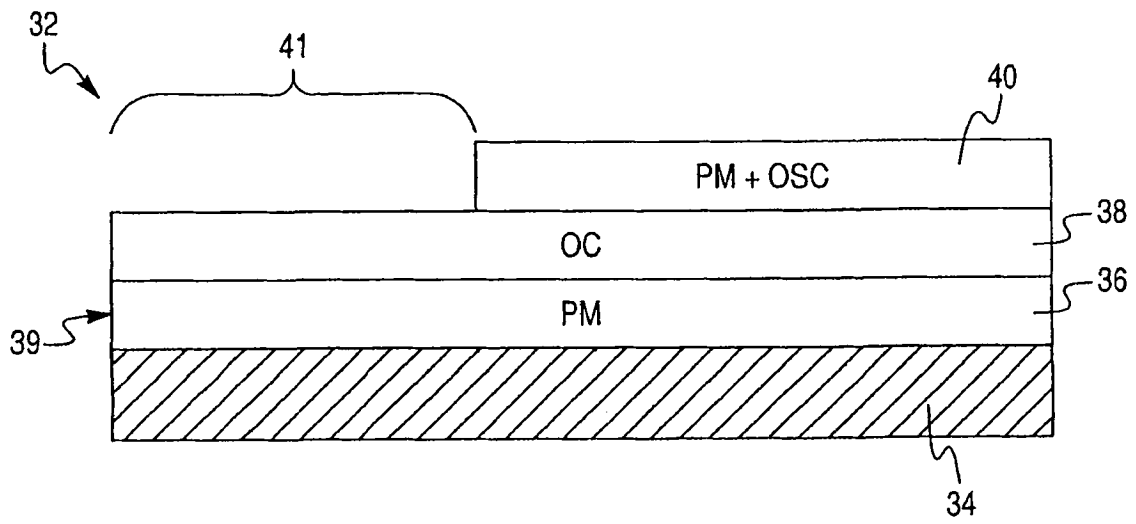


图 4

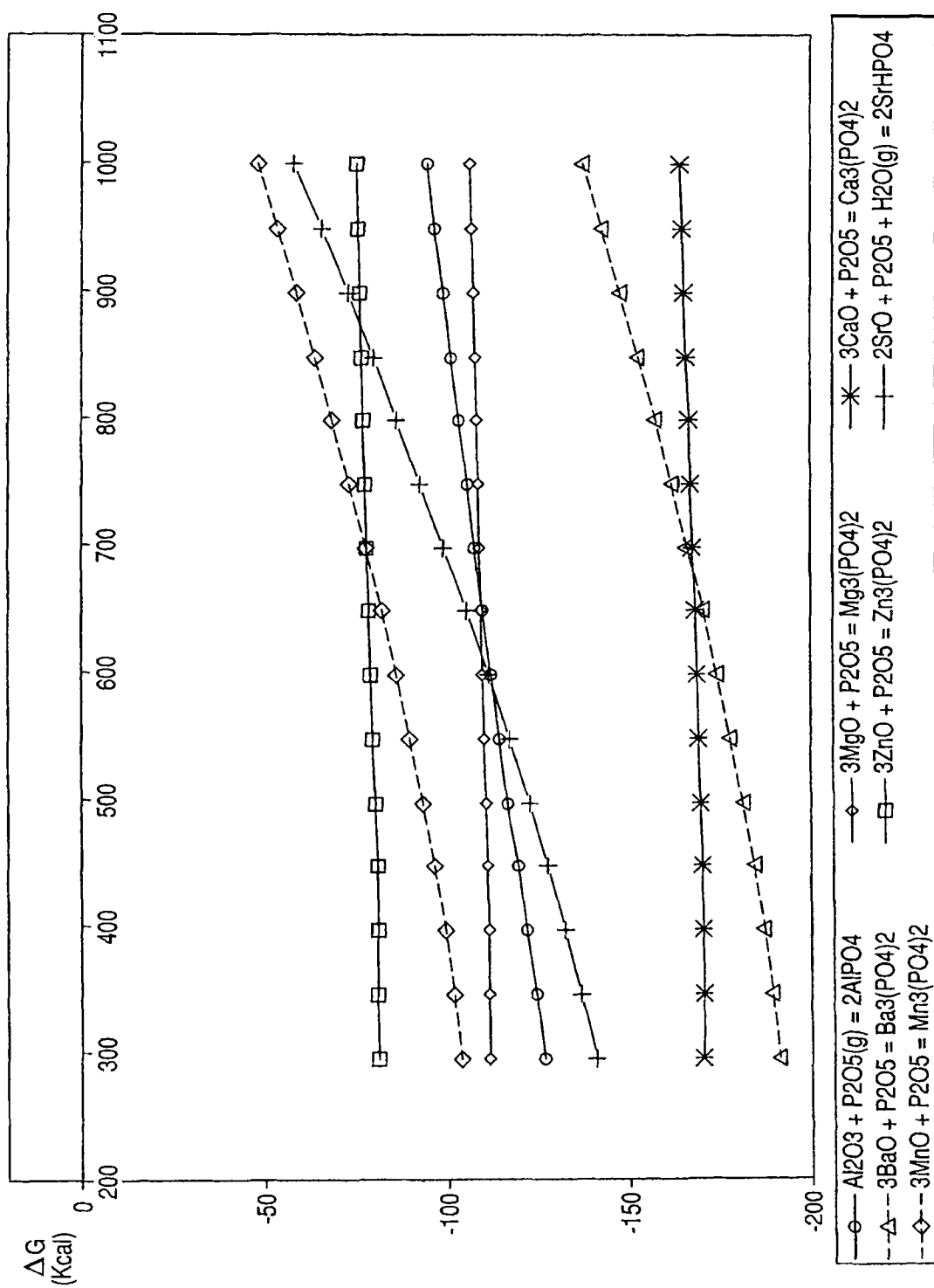


图 5