



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104937225 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201480005376.X

(22)申请日 2014.01.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104937225 A

(43)申请公布日 2015.09.23

(30)优先权数据
61/756,139 2013.01.24 US
14/157,865 2014.01.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/012862 2014.01.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/116897 EN 2014.07.31

(73)专利权人 巴斯夫公司
地址 美国新泽西州
专利权人 巴斯夫欧洲公司

(72)发明人 M·阿诺德 S·科特尔
A·斯阿尼 S·塞蒙德
T·施密茨 B·拉贝
G·A·格拉米乔尼 O·泽尔
T·纽鲍尔 K·瓦塞尔曼

(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.
F01N 3/10(2006.01)
F01N 3/20(2006.01)
B01J 23/46(2006.01)
B01J 23/44(2006.01)

(56)对比文件
US 2012180464 A1,2012.07.19,
CN 101227977 A,2008.07.23,
EP 2404669 A1,2012.01.11,
审查员 朱东帅
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称
具有双金属层的汽车催化剂复合物

(57)摘要

本发明提供了催化剂复合物,其催化材料对基本上同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物是有效的。所述催化剂复合物具有位于载体上的双金属层,所述双金属层包含由含有难熔性金属氧化物组分或第一氧化铈-氧化锆复合物的第一支撑体支撑的铈组分;由含有第二氧化铈-氧化锆复合物的第二支撑体支撑的钨组分;促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种;其中,所述双金属层中的所述第一氧化铈-氧化锆复合物和所述第二氧化铈-氧化锆复合物的总量等于或大于所述难熔性金属氧化物组分的量。还提供了制备和使用所述催化剂复合物的方法。

Rh/氧化铝, OSC, Al > OSC

Pd/OSC + Rh/氧化铝, OSC ≥ Al

1. 一种汽车催化剂复合物,其包含:

位于载体上的催化材料,所述催化材料包括双金属单层,所述双金属单层包含:

由含有难熔性金属氧化物组分或含有难熔性金属氧化物组分和第一氧化铈-氧化锆复合物的第一支撑体支撑的铈组分;

由含有第二氧化铈-氧化锆复合物的第二支撑体支撑的钼组分;

促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种;

其中所述催化材料对同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化是有效的,并且

其中当存在第一氧化铈-氧化锆复合物时,所述双金属单层中的所述第一氧化铈-氧化锆复合物和所述第二氧化铈-氧化锆复合物的总量等于或大于所述难熔性金属氧化物组分的量。

2. 如权利要求1所述的复合物,其中所述钼组分、所述铈组分或两者是热固定的。

3. 如权利要求1所述的复合物,其中用于所述铈组分的所述第一支撑体包括选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钼氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的基于氧化铝的支撑体或基于锆的支撑体。

4. 如权利要求1所述的复合物,其中用于所述铈组分的所述第一支撑体包含含有20%重量或更少的氧化铈的氧化铈-氧化锆复合物。

5. 如权利要求1所述的复合物,其中用于所述钼组分的所述第二支撑体包含含有至少25%重量的氧化铈的氧化铈-氧化锆复合物。

6. 如权利要求1所述的复合物,其中当存在第一氧化铈-氧化锆复合物时,所述第一氧化铈-氧化锆复合物和所述第二氧化铈-氧化锆复合物的总量与所述双金属单层中的所述难熔性金属氧化物组分的量的重量比大于1:1。

7. 如权利要求1所述的复合物,所述双金属单层包含按所述双金属单层的重量百分数计:

在40-50%的范围内的量的所述第二氧化铈-氧化锆复合物;

在40-50%的范围内的量的所述难熔性金属氧化物组分;和

至多10%的量的氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈中的一种或多种;

其中所述第二氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第二氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的范围内的量的氧化铈。

8. 如权利要求1所述的复合物,其中所述双金属单层包含按所述双金属单层的重量百分数计:

在70-80%的范围内的量的所述第二氧化铈-氧化锆复合物;

在10-20%的范围内的量的所述难熔性金属氧化物组分;和

至多10%的量的氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈中的一种或多种;

其中所述第二氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第二氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的范围内的量的氧化铈。

9. 如权利要求1所述的复合物,其中所述催化材料还包括位于所述双金属单层上方的第二层,所述第二层包含第三支撑体上的铈组分、第四支撑体上的铂组分、第五支撑体上的

钼组分或其组合。

10. 一种汽车催化剂复合物,其包含:

位于载体上的催化材料,所述催化材料包括双金属单层,所述双金属单层包含:

由选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钼氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物支撑的铈组分;

热固定于氧化铈-氧化锆复合物的钼组分,所述氧化铈-氧化锆复合物包含按所述氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的范围内的量的氧化铈;

氧化镧、氧化钡和氧化锆中的一种或多种;

其中所述催化材料对同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化是有效的,并且

其中所述氧化铈-氧化锆复合物的量与所述双金属单层中的所述活化氧化铝化合物的量的重量比为4:1或更大。

11. 如权利要求10所述的复合物,其中所述活化氧化铝化合物包括氧化铝-氧化铈化合物。

12. 一种废气处理系统,其包括位于汽油发动机下游的如权利要求1所述的催化剂复合物。

13. 如权利要求12所述的废气处理系统,其还包括在所述汽油发动机的下游的紧密耦合的三效转化催化剂复合物,其中所述催化剂复合物位于所述紧密耦合的三效转化催化剂复合物的下游和NO_x减排催化剂的上游。

14. 一种用于处理含有烃、一氧化碳和氮氧化物的废气的方法,其包括:使所述废气与如权利要求1所述的催化剂复合物接触。

15. 一种用于制备催化剂复合物的方法,其包括:

通过如下步骤形成三效转化催化材料:

将铈组分分散于含有难溶性金属氧化物组分或含有难溶性金属氧化物组分和第一氧化铈-氧化锆复合物的第一支撑体上,以形成第一浸渍支撑体;

将所述铈组分固定于所述第一浸渍支撑体;

将钼组分分散于含有第二氧化铈-氧化锆复合物的第二支撑体上,以形成第二浸渍支撑体;

将所述钼组分固定于所述第二浸渍支撑体;

此后通过将水、第一浸渍支撑体和第二浸渍支撑体以及促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种混合形成水性基面涂层分散体;

将所述水性基面涂层分散体涂覆于载体上,以在所述载体上形成双金属单层;

煅烧所述双金属单层,以形成所述催化剂复合物;

其中所述催化材料对同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化是有效的,并且

其中当存在第一氧化铈-氧化锆复合物时,所述第一氧化铈-氧化锆复合物和第二氧化铈-氧化锆复合物的总量等于或大于所述双金属单层中的所述难溶性金属氧化物组分的量。

具有双金属层的汽车催化剂复合物

技术领域

[0001] 本发明总体涉及具有双金属层的汽车催化剂和使用此类催化剂处理含烃、一氧化碳和氮的氧化物的汽油发动机的废气流的复合物和排放物处理系统。更具体地说,本发明涉及具有在同一层的铈和钪的三效转化 (TWC) 催化剂以及被涂覆于基材 (例如整体式载体) 上的复合物。

背景技术

[0002] 未燃烧的烃、一氧化碳和氮氧化物污染物的排放标准不断变得更加严格。为了满足此类标准,将含有三效转化 (TWC) 催化剂的催化转化器置于内燃机的排气管中。此类催化剂促进用未燃烧的烃和一氧化碳的废气流中的氧气氧化以及氮氧化物还原为氮。

[0003] 许多TWC催化剂采用被以水性分散体的形式作为连续层施加于基材 (例如,由陶瓷或金属构成的蜂窝体) 上的至少两种单独的催化剂涂覆组合物 (基面涂层 (washcoat)) 制备,从而将代表主要的催化活性物质的贵金属 (如钪和铈) 隔开。因为钪和铈可以形成被认为具有较少催化活性的合金,所以隔开历来都已经是必需的。

[0004] TWC催化剂包括储氧组分 (OSC) 和氧化铝材料,以支撑贵金属。在此类TWC催化剂中,Rh的活性可通过与包括在OSC复合材料中的氧化铝和氧化铈的相互作用而受阻。这种相互作用可导致铈催化活性的失活,特别是当OSC复合物中的氧化铈的浓度超过30重量%。此外,Rh在高温陈化 (即高于1000°C的温度) 时在基面涂层内迁移。Rh迁移对排放物性能产生负面影响,特别是在富集条件下的NO_x转化,原因是Rh随后可能与OSC复合材料中的氧化铈接触。铈性能还可能通过与钪的相互作用而受阻。

[0005] 需要提供同时相比于为单独的层分别提供这些金属的组合物而言既含有钪又含有铈同时保持和/或改善催化性能的单基面涂层组合物。还需要在一个涂覆步骤中应用单基面涂层组合物。还一直需要提供一种有效地利用贵金属并保持对满足规定的HC、NO_x和CO转化有效的TWC催化剂复合物。进一步需要限制因与OSC相互作用导致的Rh失活,并限制Rh支撑体 (support) 材料的迁移,从而确保转化效率得以改善。

发明内容

[0006] 本发明提供了具有位于载体上的双金属层的汽车催化剂复合物,以及制备和使用这些催化剂复合物的方法。

[0007] 在第一方面,本发明提供了汽车催化剂复合物,其包含:位于载体上的催化材料,所述催化材料包括双金属层,所述双金属层包含:由含有难熔性金属氧化物组分或第一氧化铈-氧化钪复合物的第一支撑体支撑的铈组分;由含有第二氧化铈-氧化钪复合物的第二支撑体支撑的钪组分;促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种;其中所述催化材料对基本上同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化 (TWC) 是有效的,并且其中所述双金属层中的所述第一氧化铈-氧化钪复合物和所述第二氧化铈-氧化钪复合物的总量等于或大于所述难熔性金属氧化物组分的量。

[0008] 在一个或多个实施方案中,所述钨组分、所述铈组分或者两者是热固定的。

[0009] 一个或多个实施方案规定用于所述铈组分的所述第一支撑体包括基于氧化铝的支撑体或基于锆的支撑体。在一个详细的实施方案中,用于所述铈组分的所述第一支撑体包括选自由氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钕氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物。

[0010] 在其他实施方案中,用于所述铈组分的所述第一支撑体包含含有20重量%或更少的氧化铈的氧化铈-氧化锆复合物。

[0011] 用于所述钨组分的所述第二支撑体可以包含含有至少25重量%的氧化铈的氧化铈-氧化锆复合物。

[0012] 在一个或多个实施方案中,所述第一氧化铈-氧化锆复合物和第二氧化铈-氧化锆复合物的总量与所述双金属层中的所述难熔性金属氧化物组分的量的重量比大于1:1;或为2.5:1或更大;或为4:1或更大;或甚至为5:1或更大。

[0013] 可以根据需要在难熔性金属氧化物组分上加入另外的钨组分。

[0014] 一个实施方案规定所述双金属层包含按所述双金属层的重量百分数计:在40-50%的范围内的量的所述第二氧化铈-氧化锆复合物;在40-50%的范围内的量的所述难熔性金属氧化物组分;和高达10%的量的氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈中的一种或多种;其中,所述第二氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第二氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的范围内的量的氧化铈。

[0015] 在另一个实施方案中,所述双金属层包含按所述双金属层的重量百分数计:在70-80%的范围内的量的所述第二氧化铈-氧化锆复合物;在10-20%的范围内的量的所述难熔性金属氧化物组分;和高达10%的量的氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈中的一种或多种;其中,所述第二氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第二氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的范围内的量的氧化铈。在一个详细的实施方案中,所述难熔性金属氧化物组分包括氧化铝-氧化铈化合物。

[0016] 所述催化材料可以还包括位于所述双金属层上方的第二层,所述第二层包含第三支撑体上的铈组分、第四支撑体上的钨组分、第五支撑体上的钨组分或其组合。在一个或多个实施方案中,所述第二层包含所述第三支撑体上的铈组分,所述第三支撑体包括选自由氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钕氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物。可以将OSC材料加入到所述第二层,以提高转化性能。

[0017] 在一个或多个实施方案中,所述第二层可包含所述第五支撑体上的钨组分,所述第五支撑体包括第三铈-氧化锆复合物。在一个详细的实施方案中,所述第三氧化铈-氧化锆支撑体包括按所述第三氧化铈-氧化锆复合物的重量计在5-20%的范围内的量的氧化铈。

[0018] 在一个实施方案中,所述第二层包含:活化氧化铝组分上的铈组分和第三铈-氧化锆复合物上的钨组分,所述活化氧化铝组分选自由氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钕氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组;所述第三氧化铈-氧化锆复合

物包含按所述第三氧化铈-氧化锆复合物的重量计在5-20%的范围内的量的氧化铈。

[0019] 一个详细的方面提供了一种汽车催化剂复合物,其包含:位于载体上的催化材料,所述催化材料包括双金属层,所述双金属层包含:由选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钪氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物支撑的铈组分;热固定于氧化铈-氧化锆复合物的钪组分,所述氧化铈-氧化锆复合物包含按所述氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的范围内的量的氧化铈;镧、氧化钡和氧化锆中的一种或多种;其中所述催化材料对基本上同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化(TWC)是有效的,并且其中所述氧化铈-氧化锆复合物的量与所述双金属层中的所述活化氧化铝化合物的量的重量比为4:1或更大。所述活化氧化铝化合物可以具体地包括氧化铝-氧化铈化合物。

[0020] 本文提供的复合物可还包括位于所述双金属层上方的第二层,所述第二层包含:由活化氧化铝化合物支撑的铈组分。所述第二层可还包括OSC材料。所述第二层可以还包括氧化铈-氧化锆复合物上的钪组分。在一个详细的实施方案中,所述铈-氧化锆复合物包含按所述氧化铈-氧化锆复合物的重量计在5-20%的范围内的量的氧化铈。在一个或多个实施方案中,所述第二层中的铈组分的量与所述双金属层中的铈组分的量大致相同。

[0021] 另一个方面提供了包括位于汽油发动机下游的本文所公开的催化剂复合物的废气处理系统。所述废气处理系统可还包括在所述汽油发动机下游的紧密耦合的三效转化(TWC)催化剂复合物,其中如本文所述的催化剂复合物位于所述紧密耦合的TWC催化剂复合物的下游和NO_x减排催化剂的上游。NO_x减排催化剂包括但不限于贫NO_x捕集催化剂和选择性催化还原(SCR)催化剂。

[0022] 其他方面提供了用于处理含有烃、一氧化碳和氮氧化物的废气的方法,其包括:使所述废气与本文公开的催化剂复合物接触。

[0023] 另一个方面是一种制备催化剂复合物的方法,其包括:通过如下步骤形成三效转化(TWC)催化材料:将铈组分分散于含有难溶性金属氧化物组分或第一氧化铈-氧化锆复合物的第一支撑体上,以形成第一浸渍支撑体;任选地,将所述铈组分固定于所述第一浸渍支撑体;将钪组分分散于含有第二氧化铈-氧化锆复合物的第二支撑体上,以形成第二浸渍支撑体;任选地,将所述钪组分固定于所述第二浸渍支撑体;此后通过将水、第一浸渍支撑体和第二浸渍支撑体以及促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种混合形成水性基面涂层分散体;将所述水性基面涂层分散体涂覆于载体上,以在所述载体上形成双金属单层;煅烧所述双金属层,以形成所述催化剂复合物;其中所述催化材料对基本上同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化(TWC)是有效的,并且其中所述第一氧化铈-氧化锆复合物和第二氧化铈-氧化锆复合物的总量等于或大于所述双金属层中的所述难溶性金属氧化物组分的量。在一个或多个实施方案中,所述钪组分、所述铈组分或者两者是热固定的。其他实施方案描述了将所述铈组分良好地分散于所述第一支撑体上并将所述钪组分良好地分散于所述第二支撑体上。所述方法可以还包括将第二层涂覆于所述双金属层上,所述第二层包含第三支撑体上的铈组分和任选的第四支撑体上的钪组分、第五支撑体上的钪组分或两者,所述第三支撑体包括选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化

镧-氧化钨氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物。

附图说明

- [0024] 图1是根据一个实施方案的代表性催化材料的示意图；
[0025] 图2是根据一个实施方案的代表性催化材料的示意图；
[0026] 图3是根据一个实施方案的代表性催化材料的示意图；以及
[0027] 图4是根据一个实施方案的代表性催化材料的示意图。

具体实施方式

[0028] 本发明提供了具有位于载体上的双金属层的汽车催化剂复合物以及制备和使用这些催化剂复合物的方法。所述双金属层由含有两种贵金属的单基面涂层形成，其中每一种贵金属在其自身的支撑体上，导致在支撑体上的同一层中的所述两种金属的均匀混合物。所述双金属基面涂层/层被设计成含有活化氧化铝组分和/或用于支撑铈的氧化铈-氧化镧复合物和用于支撑钨的另一种氧化铈-氧化镧复合物。此基面涂层/层的特征是所述氧化铈-氧化镧复合物的总重量等于或大于所述活化氧化铝组分的量。因此相比于其中钨和铈被提供在单独的层中的需要更高量的活化氧化铝组分用于合适的分布和粘合的现有技术的多层复合物，可以递送较高量的氧化铈。当铈由活化氧化铝组分支撑时，典型地所有用于催化材料的所需氧化铝用于接收所述铈组分。

[0029] 一种或多种贵金属被固定于它们各自的支撑体，这意味着所述贵重组分不溶于所述基面涂层分散液。贵金属的固定可以通过化学固定或热固定发生。对于热固定而言，产生“热固定”的贵金属，它是指对所述浸渍支撑体进行热处理，使得所述贵金属转化成它们的氧化物形式，以及基于水性浆料中的支撑体上的热固定贵金属的使用，所述贵金属是不溶性而且不会形成合金/团聚。对于化学固定而言，所述贵金属盐与支撑体的分散体的pH或某些其他参数被改变以使所述贵金属组分不溶于所述基面涂层分散体中。不希望受理论的束缚，认为被包含在均匀混合的双金属层中的热固定的贵金属使所述贵金属(特别是铈)的迁移最小化。

[0030] 本文提供的催化剂复合物可提供与具有相同整体组成的相当的多层复合物(每层仅存在一种贵金属)相同的性能(如果不是更佳的话)。

[0031] 本设计的另一个任选的特征是在热固定之前，将所述贵金属组分良好地分散于它们各自的支撑体上。提到“良好地分散”是指将贵金属以均匀和非团聚的方式分散在整个给定支撑体的孔体积中。在这种方式中，与贵金属接触的支撑体材料的量被最大化。实现这个的一种方式是通过使用最低浓度的水性溶液来将贵金属浸渍于支撑体上，以达到预期的贵金属载量，同时实现初期湿度以使与贵金属接触的支撑体材料的量最大化。分散体的一个量度是一氧化碳(CO)化学吸附。分散数越高，则分散越好。良好的分散的另一个量度是通过活性颗粒尺寸表示的最小团聚。

[0032] 提到“储氧组分”(OSC)是指具有多价态并且可以在氧化条件下与诸如氧气或一氧化二氮的氧化剂积极反应，或者在还原条件下与诸如一氧化碳(CO)或氢的还原剂反应的实体。通常，所述OSC将包括一种或多种稀土金属的一种或多种可还原的氧化物。合适的储氧组分的实例包括氧化铈、氧化镧或其组合。递送氧化铈进入层可通过使用，例如，氧化铈、混

合的铈和锆的氧化物和/或混合的铈、锆、钇、镧、任选铈的氧化物实现。

[0033] 提到催化剂基面涂层中的“支撑体”是指通过缔合、分散、浸渍或其他适当的方法接收贵金属、稳定剂、促进剂、粘合剂等。支撑体的实例包括但不限于高表面积难熔性金属氧化物和含有储氧组分的复合物。示例性的支撑体材料是高表面积氧化铝 (>80, 90, 100, 125, 或甚至150m²/g) (在不同的修改中)、可以与诸如氧化镧(即Zr-La复合物)的稳定剂和储氧组分(即不同实施方案中的混合的铈-锆氧化物)组合的氧化锆组分。示例性的高表面积难熔性金属氧化物可包括选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钕氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物。

[0034] 存在因贵金属盐在水中的溶解性所致的将两种个别贵金属组合在一个涂覆组合物中的重大挑战。在常规的TWC催化剂中,通过作为硝酸溶液(Pd(NO₃)₂和Rh(NO₃)₃)浸渍而分别将贵金属钯和铑施加于支撑体材料,然后接着加入水性基面涂层分散体中。具体地,现有技术的方法包括:

[0035] a.通过用金属盐溶液(不考虑稀释)浸渍将第一贵金属施加于第一支撑体(氧化铝或OSC),以形成第一浸渍支撑体;

[0036] b.使用所述第一浸渍支撑体制备第一水性基面涂层分散体;

[0037] c.通过用金属盐溶液(不考虑稀释)浸渍将第二贵金属施加于第二支撑体(氧化铝或OSC),以形成第二浸渍支撑体;

[0038] d.使用所述第一浸渍支撑体制备第二水性基面涂层分散体;

[0039] e.使用所述第一水性基面涂层分散体将第一层施加于载体上并煅烧所述第一层;

[0040] f.使用所述第二水性基面涂层分散体将第二层施加于载体上并煅烧所述第二层。

[0041] 如果采用常规的方法在单水性基面涂层分散体中处理两种贵金属,因使用水溶性金属盐而导致的所述两种贵金属在所述基面涂层内形成合金的可能性会大大地增加。这将导致在这种情况下的TWC催化剂的性能劣于在单独的钯层和铑层的情况下的TWC催化剂的性能。

[0042] 为了解决在将所述金属浸渍于它们各自的支撑体上后金属盐溶解于水性基面涂层中的问题,本文公开了将贵金属热固定于支撑体材料上以及形成双金属层的方法。其结果是,这些贵金属不会回到溶液中由于它们被转化成它们的氧化物形式,并且不会以溶解于基面涂层分散体的水相中的形式存在。此外,在将所述贵金属热固定之前,它们可以根据需要很好地分散在支撑体表面上。

[0043] 一般来说,本文的方法涉及被热固定和任选地良好分散的单个的金属组合物的制备。因此,单个的贵金属,如钯和铑,通过作为硝酸盐溶液浸渍而施加于单独的支撑体材料,以达到良好的分散。也就是说,所述硝酸溶液被稀释至最高的可能量,同时提供所需的金属载量。然后通过初始湿润将单个的稀释硝酸溶液加入到单个的支撑体材料以形成浸渍支撑体。对比于常规的方法,在水性基面涂层分散体产生之前随后烧制(热固定)所述浸渍支撑体。所述浸渍支撑体材料的烧制导致硝酸钯和硝酸铑转化成相应的氧化物。不希望受理论的束缚,认为所述氧化物不溶于水,这有助于防止钯和铑再溶解。因而降低形成钯-铑合金的可能性,但是这两种贵金属存在于同一基面涂层。一般而言,本发明的制备用于单涂覆的基面涂层组合物的方法可以包括:

[0044] a.通过用金属盐溶液浸渍应用第一贵金属,所述金属盐溶液任选地已被稀释,以减少金属浓度,同时将所需的量递送至第一支撑体(氧化铝或OSC),以形成第一良好分散的浸渍支撑体;

[0045] b.热固定(在590℃下烧制所述浸渍支撑体)所述第一浸渍支撑体;

[0046] c.通过用金属盐溶液浸渍应用第二贵金属,所述金属盐溶液任选地已被稀释,以减少金属浓度,同时将所需的量递送至第二支撑体(氧化铝或OSC),以形成第二良好分散的浸渍支撑体;

[0047] d.热固定(在590℃下烧制所述浸渍支撑体)所述第二浸渍支撑体;

[0048] e.使用良好分散的且热固定的浸渍支撑体制备单水性基面涂层分散体;

[0049] f.使用所述单水性基面涂层分散体将双金属层施加于载体上并煅烧所述单层。

[0050] 原则上,现有技术方法的水性TWC基面涂层分散体的制备b.)和d.)与单涂覆的水性基面涂层分散体的制备e.)并没有不同,即所述分散体的制备是在2-6(通常是:3.5-5.0)的酸性pH范围内进行,并且任何其他所需的成分(如促进剂和稳定剂)在此步骤中加入或在煅烧之前的浸渍步骤的过程中加入。代表性双金属催化材料示于图1中,其中钯被氧化铈-氧化锆支撑且铑被氧化铝支撑。

[0051] 在另一方面,已开发出包含具有不同组成的双层的TWC催化剂配方。也就是说,所述第二层是由不同于所述双金属层的基面涂层提供。这种催化剂体系结构的概念是在Rh在底层和顶层之间的基本相等分布从而限制Rh迁移,并同时在顶部涂层中提供优化的Rh环境。所述第一层具有大于1:1(或至少2.5/1,或至少4/1或甚至至少5/1)的OSC/氧化铝之比,而且既包含可用的Pd的总量又包含被浸渍于氧化铝上的可用Rh的一半。所述第二层具有较低的OSC/氧化铝之比(也就是说存在比OSC材料更多的氧化铝)。在OSC材料中的氧化铈浓度可低于大约10重量%或甚至5-20重量%。在此第二层中,Rh被浸渍于氧化铝上。在OSC材料中的氧化铈含量的选择可以是特定于应用的。示例性的催化材料提供在图2中,其中底层是双金属层且顶层含有氧化铝上的铑和OSC材料,其中在第二层中,氧化铝含量大于OSC材料含量。可能希望在所述第二层的OSC材料上提供钯,如图3中所示。此外,可能希望使在所述第二层中Rh/氧化铝和含有低氧化铈的OSC材料具有良好的发动机性能和良好的富NO_x转化活性,这相比于其中Rh在顶部涂层中而Pd在底部涂层中的普通配制物或Pd和Rh只在一个基面涂层中的相应单浆料配制物提供了更好的转化结果。

[0052] 另一种设计构思是使用上述具有Pd/Rh底部涂层的配制物,Rh浸渍于氧化铝且Pd浸渍于OSC材料。在此概念中的顶部涂层可以包括浸渍于氧化铝上的Rh和浸渍于含有约10重量%氧化铈浓度的OSC材料上的Pd(总量的30重量%用于配制物中)。相比于普通配制物,顶部涂层中的Pd将改善HC转化率。此实施方案描绘于图4中。

[0053] 因此,在一个或多个实施方案中,所述第二层可以包括一种贵金属,典型地是铑;两种金属,典型地是铑和钯或钯和铂;或甚至高达三种金属:铑、钯和铂。所述第二层的组合物典型地包括支撑体上的铑组分,所述支撑体例如选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钪氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝组分。任选地,氧化铈氧化锆复合物可以在所述第二层中被提供,以促进催化材料的整体性能。在一个或多个实施方案中,所述氧化铈-氧化锆复合物是含有按重量计5-20%的氧化铈含量的低

氧化铈OSC组分。在其他实施方案中,OSC组分的氧化铈含量按重量计可以为20-45%。如需要的话,所述第二层可以包括钯和/或铂组分,其中的每一个被热固定于它自己的支撑体上,以促进排放物(如HC)的进一步转化。用于铂的合适支撑体可以是活化氧化铝组分,而用于钯的合适支撑体可以是具有低氧化铈含量的氧化铈-氧化锆复合物。对于所述第二层的基面涂层可以根据本领域已知的方法来制备。就固定金属而言,可以根据需要使用化学固定或热固定。

[0054] 通过使用所述双金属层的顶部上的第二层提供了:铈可以基本上被同等地分布在两个层之间以限制Rh迁移,并提供Rh两种不同的环境,以促进转化。

[0055] 用于两种贵金属钯和铈的支撑体材料(OSC或氧化铝)的选择影响TWC催化剂复合物的性能。用于钯的优选支撑体是含铈的复合物,如具有高比例的氧化铈(按重量计>25%氧化铈,例如,按所述复合物的重量计在25-45%的范围内)的氧化铈-氧化锆复合物。用于铈的优选支撑体是氧化铝和含铈的复合物,如氧化铈-氧化锆复合物,其具有低比例的氧化铈(按所述复合物的重量计<40%,或<30%,或<20%,或甚至<10%)。另外,也可以处理混合物;例如,将铈的一部分通过浸渍施加于优选的OSC复合物并将另一部分通过浸渍施加于氧化铝。此外,钯的一部分也可以通过浸渍施加于氧化铝。

[0056] 对具有相同组成的良好分散的、热固定的双金属层TWC催化剂复合物的性能的比较表明将所有的钯施加于氧化铝和将所有的铈施加于OSC复合物提供了比当所有的铈被支撑于氧化铝上和所有的钯被支撑于OSC复合物上时差得多的性能。

[0057] 在没有热固定下产生的TWC催化剂复合物的情况中,在支撑体材料氧化铝和OSC上的贵金属的精心和特定布置不以与在热固定的情况中相同的方式影响性能。在缺少热固定时,一些贵金属在制备基面涂层分散体的过程中返回溶液中,并且不可避免地发生贵金属的再分布,使得通常使得两种支撑体材料最终含有两种贵金属。这种不可避免的再分布在热固定的情况下不会发生。出于此原因,支撑体材料的类型和量的选择回影响当在双金属涂覆组合物情况下采用热固定时的TWC催化剂复合物的性能。

[0058] 对于良好分散的贵金属而言,在支撑体材料上的贵金属的分布受到浸渍溶液中的贵金属的浓度的影响。可以被应用的浸渍溶液的最大量略高于“初期湿度”,从而使被浸渍的粉末仍是干燥和可流动的。被施加于支撑体的贵金属的质量由TWC催化剂复合物的所希望的贵金属总载量来确定。良好分散的金属在所选的浸渍溶液中的贵金属的最低可能浓度下实现。

[0059] 此外,贵金属钯和铈的热固定导致对水性基面涂层分散体进行人工调整所需的实质消除。相比之下,当支撑组合物未被热固定时,在这个过程中经常需要人为干预以设定例如pH值。这导致基面涂层的稀释和固体含量的降低。因此,采用现有技术的方法,难以实现高的固含量,其进而阻碍了高的涂覆重量被应用在一个涂覆步骤中。当采用热固定的支撑体组合物时,例如pH的人工调整被减少并且实质上被消除。这是允许使用高固体含量的基面涂层分散体的另一个原因。

[0060] 被认为是良好分散的且热固定的双金属涂覆的附加优点的另一方面是在完成的催化剂上的贵金属误差的减少。通过进行仅单个基面涂层步骤并增加可在一个涂覆步骤中应用的质量将导致在涂覆过程中的贵金属误差的减少。这意味着,当采用TWC单基面涂层构思时被施加于所述催化剂的贵金属的量的准确性将变得更大。

[0061] 组分

[0062] 表现出良好的活性和长寿命的TWC催化剂包括布置在高表面积、难熔性金属氧化物支撑体(例如高表面积氧化铝基面涂层)上的一种或多种铂族金属(例如铂、钯、铑、铈和铱)。所述支撑体负载在合适的载体或基材上,例如包括耐火陶瓷或金属蜂窝结构、或例如球体的耐溶性颗粒或合适的耐溶性材料的短挤出片段的整体式载体。所述难熔性金属氧化物支撑体可以被稳定以抵抗受诸如氧化锆、氧化钛、碱土金属氧化物(例如氧化钡、氧化钙或氧化锶)、或最通常的稀土类金属氧化物(例如氧化铈、氧化镧)和两种或更多的稀土金属氧化物的混合物的材料的热降解。例如,参见美国专利第4,171,288号(Keith)。TWC催化剂可被配制成包括储氧组分(OSC),所述储氧组分包括例如氧化铈和氧化锆。

[0063] 高表面难熔性金属氧化物支撑体是指具有大于**20Å**的孔和宽孔分布的支撑体颗粒。高表面积难熔性金属氧化物支撑体,例如氧化铝支撑体材料,也被称为“ γ 氧化铝”或“活化氧化铝”,通常表现出超过60平方米/克(“ m^2/g ”)的BET表面积,常常高达约200 m^2/g 或更大。此类活化氧化铝一般是 γ 和 δ 氧化铝相的混合物,但也可能含有大量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。除活化氧化铝外的难熔性金属氧化物可以用作在给定的催化剂中的至少部分催化组分的支撑体。例如,已知散装(bulk)氧化铈、氧化锆、 α 氧化铝和其他材料用于此类用途。虽然这些材料中的很多材料受到具有比活化氧化铝低得多的BET表面积的缺点影响,但是该缺点往往通过得到的催化剂的更大耐用性而抵消。“BET表面积”具有提到用于通过 N_2 吸附测定表面积的Brunauer、Emmett、Teller方法的其通常含义。

[0064] 所述催化层还可以根据需要含有稳定剂和促进剂。合适的稳定剂包括一种或多种非可还原的金属氧化物,其中所述金属选自钡、钙、镁、锶和其混合物组成的组。优选地,所述稳定剂包括钡和/或锶的一种或多种氧化物。合适的促进剂包括一种或多种稀土金属的一种或多种非可还原的氧化物,所述稀土金属选自镧、铈、钕、钐和其混合物。

[0065] 载体

[0066] 在一个或多个实施方案中,一种或多种催化剂组合物被布置在载体上。所述载体可以是任何通常用于制备催化剂的那些材料,并且最好包括陶瓷或金属蜂窝结构。可以采用任何合适的载体,例如具有从所述基材的入口面或出口面贯穿延伸的细小的平行气流通道的类型的整体式载体,从而使得通道对贯穿的流体流过是开放的(称为蜂窝流动通过基材)。从它们的流体入口到它们的流体出口的基本上是直路径的通道通过催化材料作为基面涂层被涂覆于其上从而使流过通道的气体接触催化材料的壁限定。整体式基材的流动通道是薄壁通道,其可以是任何合适的横截面形状和尺寸,如梯形、矩形、正方形、正弦形、六边形、椭圆形、圆形等。此类结构可以含有约60个至约900个或更多个气体入口开口(即,小室)/平方英寸的横截面。

[0067] 所述载体也可以是壁流式过滤器基材,其中所述通道被交替阻断,允许气流从一个方向(入口方向)进入通道,流过所述通道壁并从另一个方向(出口方向)逸出所述通道壁。一种双氧化催化剂组合物可被涂覆在所述壁流式过滤器上。如果采用此类载体,则得到的系统将能够随着气态污染物一起除去颗粒物质。所述壁流式过滤器载体可以由本领域中公知的材料,例如堇青石或碳化硅制成。

[0068] 所述陶瓷载体可以由任何合适的耐熔性材料制成,例如堇青石、堇青石-氧化铝、氮化硅、锆莫来石、锂辉石、氧化铝-二氧化硅氧化镁、硅酸锆、硅线石、镁硅酸盐、锆石、透锂

长石、氧化铝、硅铝酸盐等。

[0069] 用于本发明的催化剂的载体也可以是金属性质的并由一种或多种金属或金属合金构成。金属载体可以以各种形状使用,例如波纹板或整料形式。优选的金属载体包括耐热金属和金属合金,如钛和不锈钢以及其他合金,其中铁为基本或主要组分。此类合金可含有一种或多种镍、铬和/或铝,并且这些金属的总量可有利地包括所述合金的至少15重量%,例如,10-25重量%的铬,3-8重量%的铝和多达20重量%的镍。所述合金还可含有少量或微量的一种或多种其他金属,如锰,铜,钒,钛等。金属载体的表面可以在高温(例如1000℃和更高)下被氧化,从而通过在所述载体的表面上形成氧化物层改善所述合金的耐腐蚀性。这种高温诱发的氧化可以增强难熔性金属氧化物支撑体以及催化促进金属组分与所述载体的附着。

[0070] 在替代实施方案中,一种或多种催化剂组合物可以被沉积在开孔泡沫基材上。这种基材是本领域中公知的,并且通常由耐火陶瓷或金属材料形成。

[0071] 实施方案

[0072] 一个方面涉及汽车催化剂复合物,所述复合物包含位于载体上的催化材料,所述催化材料包括双金属层。另一个方面涉及汽车催化剂复合物,所述复合物包含位于载体上的催化材料,所述催化材料包括所述位于载体上的双金属层和所述双金属层的顶部上的第二层。提供的另一方面是制备单浆料以提供双金属层。另一个方面是采用本文提供的催化剂复合物处理排气系统。各种实施方案在下面列出。应该理解的是下面列出的实施方案可以根据本发明的范围与所有方面和其他实施方案进行组合。

[0073] 在实施方案一中,所述催化材料包括:由包括难熔性金属氧化物组分或第一氧化铈-氧化锆复合物的第一支撑体支撑的铈组分;由包括第二氧化铈-氧化锆复合物的第二支撑体支撑的钡组分;促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种;其中所述催化材料对基本上同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化(TWC)是有效的,并且其中所述双金属层中的所述第一氧化铈-氧化锆复合物和所述第二氧化铈-氧化锆复合物的总量等于或大于所述难熔性金属氧化物组分的量。

[0074] 在实施方案二中,所述钡组分、所述铈组分或者两者是热固定的。在实施方案三中,将所述铈组分良好分散于所述第一支撑体和/或将所述钡组分良好分散于所述第二支撑体。

[0075] 在实施方案四中,用于所述铈组分的所述第一支撑体包括基于氧化铝的支撑体或基于锆的支撑体。

[0076] 在实施方案五中,用于所述铈组分的所述第一支撑体包括选自氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钼氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物。

[0077] 在实施方案六中,用于所述铈组分的所述第一支撑体包含含有20重量%或更少的氧化铈的氧化铈-氧化锆复合物。

[0078] 在实施方案七中,用于所述钡组分的所述第二支撑体包括氧化铈-氧化锆。

[0079] 在实施方案八中,用于所述钡组分的所述第二支撑体包含含有至少25重量%的氧化铈。

[0080] 在实施方案九中,所述第一氧化铈-氧化锆复合物和第二氧化铈-氧化锆复合物的总量与所述双金属层中的所述难熔性金属氧化物组分的量的重量比大于1:1。

[0081] 在实施方案十中,所述重量比为2.5:1或更大。

[0082] 在实施方案十一中,所述重量比为4:1或更大。

[0083] 在实施方案十二中,所述催化材料还包括难熔性金属氧化物组分上的钨组分。

[0084] 在实施方案十三中,所述双金属层包含按所述双金属层的重量百分数计:在40-50%的量的范围内的所述第二氧化铈-氧化锆复合物;在40-50%的量的范围内的量的所述难熔性金属氧化物组分;和高达10%的量的氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈中的一种或多种;其中,所述第二氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第二氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的量的范围内的量的氧化铈。

[0085] 在实施方案十四中,所述双金属层包含,按所述双金属层的重量百分数计:在70-80%的量的范围内的量的所述第二氧化铈-氧化锆复合物;在10-20%的量的范围内的量的所述难熔性金属氧化物组分;和高达10%的量的氧化镧、氧化钡、氧化锆和铈中的一种或多种;其中,所述第二氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第二氧化铈-氧化锆复合物的重量计在25-45%的量的范围内的量的氧化铈。

[0086] 在实施方案十五中,所述难熔性金属氧化物组分包括氧化铝-氧化铈化合物。

[0087] 在实施方案十六中,所述催化材料还包括位于所述双金属层上方的第二层,所述第二层包含第三支撑体上的铈组分、第四支撑体上的钨组分、第五支撑体上的钨组分或其组合。

[0088] 在实施方案十七中,所述第二层包含所述第三支撑体上的铈组分,所述第三支撑体包括选自自由氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钨氧化铝和氧化铝-氧化铈组成的组的活化氧化铝化合物。

[0089] 在实施方案十八中,所述第二层包含所述第五支撑体上的钨组分,所述第五支撑体包括第三铈-氧化锆复合物。

[0090] 在实施方案十九中,所述第三氧化铈-氧化锆复合物包含按所述第三氧化铈-氧化锆复合物的重量计在5-20%的量的范围内的量的氧化铈。

[0091] 在实施方案二十中,所述第二层包含由活化氧化铝化合物支撑的铈组分;和氧化铈氧化锆复合物。

[0092] 在实施方案二十一中,所述第二层中的铈组分的量与所述双金属层中的铈组分的量大致相同。

[0093] 在实施方案二十二中,本文公开的催化剂复合物位于汽油发动机的下游。

[0094] 在实施方案二十三中,本文公开的催化剂复合物位于紧密耦合的三效转化(TWC)催化剂复合物的下游,所述三效转化催化剂复合物位于汽油发动机的下游和NO_x抑制催化剂的上游。

[0095] 在实施方案二十四中,废气流接触本文所公开的任何催化剂复合物以用于处理。

[0096] 在实施方案二十五中,制备催化剂复合物的方法包括:通过如下步骤形成三效转化(TWC)催化材料:将铈组分分散于含有难熔性金属氧化物组分或第一氧化铈氧化锆复合物的第一支撑体上以形成第一浸渍支撑体;任选地,将所述铈组分固定于所述第一浸渍支

撑体;将钯组分分散到含有第二氧化铈-氧化锆复合物的第二支撑体上以形成第二浸渍支撑体;任选地,将所述钯组分固定于所述第二浸渍支撑体;此后通过将水、所述第一浸渍支撑体和所述第二浸渍支撑体,以及促进剂、稳定剂或粘合剂中的一种或多种混合形成水性基面涂层分散体;将所述水性基面涂层分散体涂覆于载体上以在所述载体上形成双金属单层;煅烧所述双金属层,以形成所述催化剂复合物;其中所述催化材料对基本上同时氧化一氧化碳和烃以及减少氮氧化物的三效转化(TWC)是有效的,并且其中所述第一氧化铈-氧化锆复合物和第二氧化铈-氧化锆复合物的总量等于或大于所述双金属层中的所述难熔性金属氧化物组分的量。

[0097] 实施例

[0098] 以下非限制性实施例将用于说明本发明的不同实施方案。

[0099] 实施例1

[0100] 按如下制备热固定浸渍的支撑体组合物。通过采用最小浓度的金属的溶液将硝酸Rh或硝酸Pd溶液浸渍于选定的支撑体材料上,以递送所需的金属载量,从而产生良好分散的浸渍支撑体。然后在590℃将良好分散的浸渍支撑体烧制2小时以产生良好分散的热固定浸渍支撑体。然后测试这些材料的CO化学吸附,以提供金属分散百分数,所述百分数是贵金属可以吸附多少的CO的量度,且直接受金属和支撑体的量影响。通过CO吸附计算活性颗粒尺寸。表1列出了粉末中的材料和测试结果。

[0101]

样品	固体含量 ¹ 重量%	PM 载量	支撑体材料	金属分散 (%)	活性颗粒尺寸(nm)
1-A	54	0.4 重量% Rh	150 m ² /g γ -Al	85.5	1.3
1-B	67	0.4 重量% Rh	150 m ² /g γ -Al	81.8	1.3
1-C	80	0.4 重量% Rh	150 m ² /g γ -Al	76.6	1.4
1-D	54	1.47% Pd	150 m ² /g γ -Al	21.5	5.2
1-E	67	1.47% Pd	150 m ² /g γ -Al	18.2	6.1
1-F	80	1.47% Pd	150 m ² /g γ -Al	16.6	6.8
1-G	67.5	0.4 重量% Rh	Ce-Zr 复合物 (30% 氧化铈)	96.4	1.1
1-H	73.75	0.4 重量% Rh	Ce-Zr 复合物 (30%氧化铈)	99.0	1.1
1-I	80	0.4 重量% Rh	Ce-Zr 复合物 (30%氧化铈)	108.8	1.0
1-J	67.5	1.47% Pd	Ce-Zr 复合物 (30%氧化铈)	24.3	4.6
1-K	73.75	1.47% Pd	Ce-Zr 复合物 (30%氧化铈)	21.3	5.3
1-L	80	1.47% Pd	Ce-Zr 复合物 (30%氧化铈)	21.4	5.2

[0102] ¹提到固体含量是指：在浸渍之后混合物中的固体的量

[0103] 浏览表1的数据，具有最低的固体含量的样品（样品1-A，1-D和1-J）（即，有利于良好的分散）相比于较高固体含量的样品显示最高的金属分散%和最低的颗粒尺寸（样品1-B，1-C，1-E 1-F 1-K 1-L），即，较少的稀释。

[0104] 实施例2

[0105] 为了制备包括具有双金属层的单层催化剂的催化剂复合物，制备两种浸渍支撑体。通过将被稀释成使所述金属浓度最小化的硝酸铑溶液加入到1.68克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝、产生3克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将稀释成使所述金属浓度最小化的硝酸钯溶液加入至1.70克/立方英寸的氧化铈-氧化锆复合物（CeO₂:40重量%）、产生47克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。将两种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸（如乙酸）中形成单水性基面涂层。此外，Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以3.66克/立方

英寸的载量涂覆于整料 (monolith) 上, 在110℃下于空气中干燥, 并在590℃下于空气中煅烧。

[0106] 实施例3

[0107] 对比

[0108] 制备具有钯底层和铑顶层的对比双层催化剂复合物。其支撑体和贵金属的整体组成与实施例2的相同。对于底层而言, 将稀释成使金属浓度最小化的硝酸钯溶液加入到0.43克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝, 产生47克/立方英尺的Pd。将所得的浸渍粉末分散在水和酸 (例如乙酸) 中。将Ba、Zr和La的促进剂和1.45克/立方英寸OSC材料 (CeO_2 :40重量%) 分散在此浆料中并被研磨。将最终的浆料以2.08克/立方英寸的载量涂覆于整料上, 并于110℃下在空气中干燥和在590℃下于空气中煅烧。

[0109] 对于顶层而言, 将稀释成使金属浓度最小化的硝酸Rh溶液加入到1.25克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝, 产生3克/立方英尺的Rh。将所得的浸渍粉末分散在水和酸 (例如乙酸) 中。将Ba和Zr的促进剂和0.25克/立方英寸OSC材料 (CeO_2 :40重量%) 分散在此浆料中并被研磨。将最终的浆料以1.60克/立方英寸的载量涂覆于整料上, 并于110℃下在空气中干燥和在590℃下于空气中煅烧。

[0110] 实施例4

[0111] 为了制备具有双金属层的单层催化剂, 按照实施例2的步骤制备两种浸渍支撑体。对于实施例4而言, 采用了比实施例2更多的氧化铈-氧化锆支撑体。通过将被稀释成使金属浓度最小化的硝酸铑溶液加入到0.43克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝、产生3克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将稀释成使金属浓度最小化的硝酸钯溶液加入至1.70克/立方英寸的氧化铈-氧化锆复合物 (CeO_2 :30重量%)、产生47克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。将两种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸 (如乙酸) 中形成单水性基面涂层。此外, La、Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以2.98克/立方英寸的载量涂覆于整料上, 在110℃下于空气中干燥, 并在590℃下于空气中煅烧。

[0112] 实施例5

[0113] 为了制备具有双金属层的单层催化剂, 按照实施例2的步骤制备两种浸渍支撑体。对于实施例5而言, 采用了与实施例4不同的用于Rh的支撑体。通过将被稀释成使金属浓度最小化的硝酸铑溶液加入到0.50克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝、产生3克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将稀释成使金属浓度最小化的硝酸钯溶液加入至2.90克/立方英寸的氧化铈-氧化锆复合物 (CeO_2 :30重量%)、产生47克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。将两种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸 (如乙酸) 中形成单水性基面涂层。此外, Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以3.64克/立方英寸的载量涂覆于整料上, 在110℃下于空气中干燥, 并在590℃下于空气中煅烧。

[0114] 实施例6

[0115] 制备具有底层中的双金属层和Pd-Rh顶层的双层催化剂复合物。其支撑件和贵金属的整体组成与实施例5的相同。对于底层而言, 按照实施例2的步骤制备两种浸渍支撑体。通过将被稀释成使金属浓度最小化的硝酸铑溶液加入到0.43克/立方英寸的高表面积 γ -

氧化铝-氧化铈、产生1.5克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将稀释成使金属浓度最小化的硝酸铈溶液加入至2.25克/立方英寸的氧化铈-氧化锆复合物(CeO₂:30重量%)、产生32.9克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。将两种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸(如乙酸)中形成单水性基面涂层。此外,Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以2.91克/立方英寸的载量涂覆于整料上,在110℃下于空气中干燥,并在590℃下于空气中煅烧。

[0116] 对于顶层而言,按照实施例2的步骤制备两种浸渍支撑体。通过将被稀释成使金属浓度最小化的硝酸铈溶液加入到0.40克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝-氧化铈、产生1.5克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将稀释成使金属浓度最小化的硝酸铈溶液加入至0.40克/立方英寸的氧化铈-氧化锆复合物(CeO₂:10重量%)、产生14.1克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。将两种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸(如乙酸)中形成单水性基面涂层。此外,Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以0.91克/立方英寸的载量涂覆于所述双金属底部涂层上,在110℃下于空气中干燥,并在590℃下于空气中煅烧。

[0117] 实施例7

[0118] 数据

[0119] 在放热条件下的最大1050℃下于发动机上将实施例2和实施例3陈化80小时。在新欧洲驾驶循环(NEDC)条件下于动态发动机台架上,通过测量HC、CO和NO_x排放物评估了这些样品的性能,其中在HC和NO_x性能方面两个样品之间不存在差异,而在CO性能方面实施例2存在略微优势。数据如下:

[0120]

排放物	实施例3对比	实施例2
HC (g/km)	0.071	0.069
CO/10 (g/km)	0.094	0.0782
NO _x (g/km)	0.087	0.086

[0121] 在燃油切断条件下的最大1030℃下于发动机上将实施例4和实施例3陈化100小时。在新欧洲驾驶循环(NEDC)条件下于动态发动机台架上,通过测量HC、CO和NO_x排放物评估了这些样品的性能,其中对于实施例4而言存在显著更好的HC和NO_x性能,而在CO性能方面两个样品之间不存在显著的差异。数据如下:

[0122]

排放物	实施例3对比	实施例4
HC (g/km)	0.177	0.141
CO/10 (g/km)	0.0678	0.0638
NO _x (g/km)	0.125	0.099

[0123] 在燃油切断条件下的最大1030℃下于发动机上将实施例4和实施例5陈化100小时。在新欧洲驾驶循环(NEDC)条件下于动态发动机台架上,通过测量HC、CO和NO_x排放物评估了这些样品的性能,其中对于实施例5而言存在显著更好的HC和NO_x性能,并且在CO性能方面实施例5存在略微优势。数据如下:

[0124]

排放物	实施例5	实施例4
HC (g/km)	0.104	0.117
CO/10 (g/km)	0.143	0.150
NO _x (g/km)	0.086	0.115

[0125] 在燃油切断条件下的最大1030℃下于发动机上将实施例4和实施例6陈化100小时。在新欧洲驾驶循环 (NEDC) 条件下于动态发动机台架上,通过测量HC、CO和NO_x排放物评估了这些样品的性能,其中对于实施例6而言存在显著更好的HC、CO和NO_x性能。数据如下:

[0126]

排放物	实施例6	实施例4
HC (g/km)	0.10	0.117
CO/10 (g/km)	0.13	0.150
NO _x (g/km)	0.075	0.115

[0127] 实施例8

[0128] 为了制备包括具有三金属层的单层催化剂的催化剂复合物,制备了三种浸渍支撑体。通过将硝酸铈溶液加入到0.43克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝、产生4克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将硝酸钡溶液加入至2.25克/立方英寸的氧化铈-氧化钆复合物(CeO₂:30重量%)、产生82.8克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。通过将硝酸钡溶液和硝酸铂溶液两者加入到1.0克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝、产生7.2克/立方英尺的Pd和24克/立方英尺的Pt来制备所述第三浸渍支撑体。将三种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸(如乙酸)中形成单水性基面涂层。此外,Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以3.66克/立方英寸的载量涂覆于整料上,在110℃下于空气中干燥,并在590℃下于空气中煅烧。

[0129] 实施例9

[0130] 制备具有底层中的双Pd-Rh金属层和Pt-Pd顶层的双层催化剂复合物。其支撑体和贵金属的整体组成与实施例8的相同。对于底层而言,按照实施例2的步骤制备两种浸渍支撑体。通过将硝酸铈溶液加入到0.43克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝-氧化铈、产生4克/立方英尺的Rh来制备所述第一浸渍支撑体。通过将硝酸钡溶液加入至2.25克/立方英寸的氧化铈-氧化钆复合物(CeO₂:30重量%)、产生82.8克/立方英尺的Pd来制备所述第二浸渍支撑体。将两种得到的浸渍粉末分别在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸(如乙酸)中形成单水性基面涂层。此外,Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以2.94克/立方英寸的载量涂覆于整料上,在110℃下于空气中干燥,并在590℃下于空气中煅烧。

[0131] 对于顶层而言,按照实施例8的步骤制备第三浸渍支撑体。通过将硝酸钡溶液和硝酸铂溶液两者加入到1.0克/立方英寸的高表面积 γ -氧化铝、产生7.2克/立方英尺的Pd和24克/立方英尺的Pt来制备所述第三浸渍支撑体。将得到的浸渍粉末在590℃下热固定并研磨。通过将所述热固定浸渍支撑体分散在水和酸(如乙酸)中形成单水性基面涂层。此外,Ba和Zr的促进剂被分散于其中。将所述浆料研磨并以1.16克/立方英寸的载量涂覆于所述双金属底部涂层上,在110℃下于空气中干燥,并在590℃下于空气中煅烧。

[0132] 实施例10

[0133] 数据

[0134] 制备用于汽油发动机下游的系统。将三通效转化 (TWC) 催化剂复合物放置在紧密耦合的位置。所述紧密耦合的TWC催化剂复合物的下游,将实施例8或实施例9的催化剂复合物放置在为贫NO_x捕集催化剂的NO_x减排催化剂的上游。

[0135] 在放热条件下的950℃下于发动机上对所述系统陈化64小时,在。实施例8或实施例9的催化剂复合物的此类下游系统在贫汽油直接喷射 (GDI) 发动机废气流中的性能通过测量HC、CO和NO_x排放物来评估,其中在HC性能方面两个样品之间不存在差异,但是对于CO和NO_x而言,实施例9提供了显著更好的转化率。转化率数据如下:

[0136]

转化率, %	实施例8	实施例9
HC	21.66	21.79
CO	28.86	32.47
NO _x	37.58	42.87

[0137] 贯穿本说明书提到“一个实施方案”,“某些实施方案”,“一个或多个实施方案”或“实施方案”是指结合实施方案描述的特定特征、结构、材料或特性被包括在本发明的至少一个实施方案中。因此,在贯穿本说明书的不同地方出现诸如“在一个或多个实施方案中”、“在某些实施方案中”、“在一个实施方案中”或“在实施方案中”的短语不一定指本发明的同一实施方案。此外,在一个或多个实施方案中可以任何合适的方式组合特定特征、结构、材料或特性。

[0138] 已经具体参照上述实施方案及其修改描述了本发明。在阅读和理解本说明书后,对于其他人而言可能出现更多的修改和改变。当它们落在本发明的范围之内时,希望包括所有此类修改和改变。

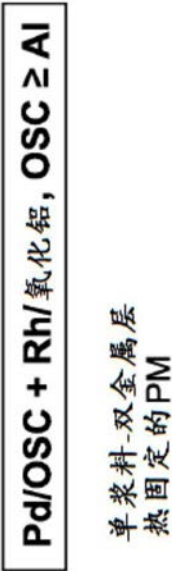


图1

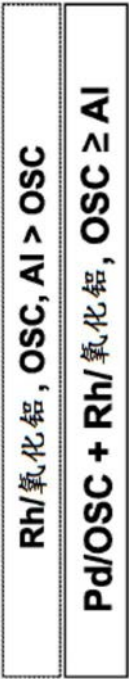


图2

Rh/氧化铝, Pd/OSC, Al > OSC
Pd/OSC + Rh/氧化铝, OSC ≥ Al

图3

Rh/氧化铝, Pd/低氧化铈 OSC
Pd/OSC + Rh/氧化铝, OSC ≥ Al

图4