

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/94

B01J 37/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97180327.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1128655C

[22] 申请日 1997. 12. 4 [21] 申请号 97180327.7

[30] 优先权

[32] 1996. 12. 6 [33] US [31] 08/761,544

[86] 国际申请 PCT/US97/21742 1997. 12. 4

[87] 国际公布 WO98/24535 英 1998. 6. 11

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 4

[71] 专利权人 恩格尔哈德公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 黄恒信 J·C·德特林格

M·P·加里甘 R·J·布朗

J·J·穆尼

审查员 付明星

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 11 页 说明书 49 页 附图 12 页

[54] 发明名称 催化金属板

[57] 摘要

本发明涉及催化金属基底，例如催化金属板。在该基底表面上负载了一层催化剂。该制品可用于排气系统部件，该部件可用于小型发动机用途例如，两轮摩托车、除草机、链锯、剪草机等。本发明涉及制备该催化剂金属基底的方法和该催化基底的应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制品，包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种催化剂，包括至少一种具有催化剂外表面的催化剂层，该催化剂层负载在所述基底表面上；该催化剂包括至少一种包含在载体材料上的贵金属的催化活性颗粒材料，其中该催化剂层包括至少两个分层，催化剂层外表面包括催化活性颗粒材料的团聚体。

2. 如权利要求1所述的制品，其中所述催化活性材料包括至少一种贵金属组分和至少一种耐热组分。

3. 如权利要求2所述的制品，其中所述催化剂包括至少两种耐热组分，包括一种第一耐热组分和一种第二耐热组分，其中第二耐热组分比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大。

4. 如权利要求1所述的制品，其中催化剂层外表面的团聚体平均直径是约20-200微米。

5. 如权利要求4所述的制品，其中催化剂层外表面的团聚体相互粘结，形成约20-500微米的突头。

6. 一种制品，包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种催化剂，包括至少一种具有催化剂外表面的催化剂层，该催化剂层负载在所述基底表面上；该催化剂包括：

至少一种贵金属组分；

至少一种第一耐热组分；

至少一种第二耐热组分；其中第二耐热组分比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大。

7. 如权利要求6所述的制品，其中所述催化剂包括至少一层含两个区域的催化剂，一个底部区域和一个顶部区域，底部区域位于顶部区域和

基底表面之间，并包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第一耐热组分，顶部区域包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第二耐热组分。

8. 如权利要求7所述的制品，其中所述至少一种贵金属组分包括：
在底部区域的至少一种第一贵金属组分；和
在顶部区域的至少一种第二贵金属组分。

9. 如权利要求6所述的制品，其中所述催化剂包括至少两个催化剂层，一个底层和一个顶层，底层位于顶层和基底表面之间，并包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第一耐热组分，顶层包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第二耐热组分。

10. 如权利要求9所述的制品，其中所述至少一种贵金属组分包括：
在底层的至少一种第一贵金属组分；和
在顶层的至少一种第二贵金属组分。

11. 如权利要求6、7或9所述的制品，还包括含邻接金属基底表面的耐热金属化合物的过渡层，该过渡层位于基底表面和催化剂之间。

12. 如权利要求6、7或10所述的制品，其中所述催化剂层包括至少两个分层，该催化剂外表面包括至少一种耐热组分颗粒的团聚体。

13. 如权利要求12所述的制品，其中在催化剂层外表面的团聚体的平均直径是约20-200微米。

14. 如权利要求13所述的制品，其中催化剂层外表面的团聚体相互粘结，形成约20-500微米的突头。

15. 如权利要求6、7所述的制品，在所述催化剂中，第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的平均颗粒尺寸至少约大1微米。

16. 如权利要求15所述的制品，在所述催化剂中，第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的平均颗粒尺寸至少约大2微米。

17. 如权利要求8、10所述的制品，在所述催化剂中，存在至少一种所述第一贵金属组分和至少一种所述第二贵金属组分，该催化剂组合物包括至少一种不存在于其它贵金属组分中的贵金属组分。

18. 如权利要求17所述的制品，在所述催化剂中，至少一种所述第一

贵金属组分包含钯组分，至少一种所述第二贵金属组分包含铑组分。

19. 如权利要求6、7所述的制品，在所述催化剂中，所述第一和第二耐热组分是相同的或不同的，并且是选自由二氧化硅、氧化铝和氧化钛组成的组中的化合物。

20. 如权利要求6、7所述的制品，在所述催化剂中，所述第一和第二耐热组分是相同的或不同的，并且是选自由氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬和氧化铝-氧化铈组成的组中的活性化合物。

21. 如权利要求20所述的制品，在所述催化剂中，所述第一和第二耐热组分是活性氧化铝。

22. 一种制品，包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种过渡层，包括邻接基底表面的耐热金属化合物；

一种催化剂，包括至少一种具有催化剂层表面的催化剂层，该催化剂层负载在所述基底表面上，所述过渡层位于该基底表面和催化剂之间，该催化剂包括：

至少一种贵金属组分和至少一种第一耐热组分，其中第一耐热组分的平均颗粒尺寸比过渡层中耐热金属化合物的平均颗粒尺寸大。

23. 如权利要求1、6、7或22所述的制品，其中所述基底表面是粗糙基底表面。

24. 如权利要求1、6、7或22所述的制品，其中所述金属氧化物是氧化铝。

25. 如权利要求1、6、7或22所述的制品，在所述催化剂中，还包括镍和铁组分。

26. 如权利要求1、6、7或22所述的制品，还包括选自以下组中的至少一种组分：

至少一种稀土金属组分；

一种储氧组合物；

至少一种稳定剂；和
一种含锆化合物。

27. 如权利要求26所述的制品，其中至少一种所述稀土金属组分选自由镧组分和钕组分组成的组中。

28. 如权利要求26所述的制品，其中所述储氧组分选自由铈和镨的化合物组成的组中。

29. 如权利要求26所述的制品，其中所述稳定剂是至少一种由选自镁、钡、钙和锶组成的组中的一种金属获得的碱土金属组分。

30. 如权利要求26所述的制品，还包括氧化锆化合物和稀土氧化物的颗粒复合物。

31. 如权利要求30所述的制品，其中所述稀土氧化物是氧化铈并任选地还包括氧化镧、氧化钕和其混合物。

32. 如权利要求6、22所述的制品，其中所述的金属基底具有至少0.005英寸厚的金属板形式。

33. 如权利要求32所述的制品，其中所述金属板具有至少0.025英寸的厚度。

34. 如权利要求32所述的制品，其中所述金属板是瓦垭板。

35. 如权利要求32所述的制品，其中所述金属板含许多孔。

36. 如权利要求6、22所述的制品，其中所述的金属基底具有至少部分形成尾气通路的排气系统壁的形式，其中由尾气通路的排气系统壁确定了所述基底表面。

37. 如权利要求6、22所述的制品，其中所述的金属基底具有排气系统消声器的挡板的形式。

38. 如权利要求37所述的制品，其中所述挡板具有至少0.025英寸的厚度。

39. 如权利要求37所述的制品，其中所述挡板是瓦垭板。

40. 如权利要求37所述的制品，其中所述挡板含许多孔。

41. 一种方法，包括以下步骤：

在一种基底的表面沉积催化剂的至少两个分层，形成催化剂层，该

基底表面包括至少一种金属氧化物，该金属氧化物选自氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中，该催化剂包括至少一种包含在载体材料上的贵金属的催化活性颗粒材料。

42. 如权利要求41所述的方法，其中所述催化活性材料包括：

至少一种贵金属组分；和

至少一种第一耐热组分。

43. 如权利要求42所述的方法，其中所述催化剂包括至少两种耐热组分，包括一种第一耐热组分和一种第二耐热组分，其中第二耐热组分比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大。

44. 如权利要求41所述的方法，其中所述沉积至少两个分层的步骤还包括沉积催化剂的含水浆料，形成作为所含液体量少于初始湿度的组合物的每一分层，重复该步骤用于形成后续的分层。

45. 如权利要求44所述的方法，其中所述沉积每一分层的步骤包括喷涂所述浆料。

46. 如权利要求44所述的方法，包括在沉积后续分层之前干燥每一分层的步骤。

47. 如权利要求44所述的方法，其中所述层的每一分层包括相同的催化剂组合物。

48. 如权利要求44所述的方法，其中所述层的分层包括不同的催化剂组合物。

49. 如权利要求41所述的方法，其中存在至少两个催化剂层。

50. 一种方法，包括以下步骤：

形成包含至少一种金属氧化物的基底表面，该金属氧化物选自氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中；

形成负载在基底表面上的至少一个催化剂层，该催化剂包括：

至少一种贵金属组分；

至少一种第一耐热组分；

至少一种第二耐热组分；其中第二耐热组分比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大。

51. 如权利要求50所述的方法，其中所述催化剂包括至少一层含两个区域的催化剂，一个底部区域和一个顶部区域，底部区域位于顶部区域和基底表面之间，并包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第一耐热组分，顶部区域包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第二耐热组分。

52. 如权利要求51所述的方法，其中所述至少一种贵金属组分包括：
在底部区域的至少一种第一贵金属组分；和
在顶部区域的至少一种第二贵金属组分。

53. 如权利要求52所述的方法，还包括以下步骤：

形成包含负载在该至少一种第一耐热组分上的该至少一种第一贵金属组分的至少一种第一浆料；

形成包含负载在该至少一种第二耐热组分上的该至少一种第二贵金属组分的至少一种第二浆料；

混合所述至少一种第一浆料和所述至少一种第二浆料，形成完全浆料。

54. 如权利要求50所述的方法，还包括形成过渡层的步骤，该过渡层包括邻接基底表面的耐热金属化合物，并位于基底表面和催化剂之间。

55. 如权利要求50所述的方法，还包括形成至少两个催化剂层的步骤，一个底层和一个顶层，底层位于顶层和基底表面之间，并包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第一耐热组分，顶层包括基于第一和第二耐热组分总量的50~100%（重量）的第二耐热组分。

56. 如权利要求55所述的方法，其中所述至少一种贵金属组分包括：
在底层的至少一种第一贵金属组分；和
在顶层的至少一种第二贵金属组分。

57. 如权利要求56所述的方法，还包括以下步骤：

在所述至少一种第一耐热组分上固定所述至少一种第一贵金属组分；和

在所述至少一种第二耐热组分上固定所述至少一种第二贵金属组

分。

58. 如权利要求50、51或55所述的方法，还包括形成过渡层的步骤，该过渡层含邻接基底表面的耐热金属化合物，并位于基底表面和催化剂之间。

59. 如权利要求50所述的方法，其中所述基底包括含铝合金，该方法还包括煅烧粗糙的基底表面，以在该基底表面上形成含氧化铝的层。

60. 一种方法，包括以下步骤：

形成一种基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

形成一种过渡层，包括邻接基底表面的耐热金属化合物；

形成负载在基底表面上的至少一个催化剂层，所述过渡层位于该基底表面和催化剂之间，该催化剂包括：

至少一种贵金属组分和至少一种第一耐热组分，其中第一耐热组分的平均颗粒尺寸比过渡层中耐热金属化合物的平均颗粒尺寸大。

61. 如权利要求50或60所述的方法，还包括使基底表面粗糙化形成粗糙的基底表面的步骤。

62. 如权利要求61所述的方法，其中使基底表面粗糙化的步骤包括对该表面进行喷沙。

63. 如权利要求61所述的方法，其中使基底表面粗糙化的步骤包括对该表面进行化学处理。

64. 如权利要求63所述的方法，其中所述基底的煅烧步骤在约800℃-1100℃进行约0.5-10.0小时。

65. 如权利要求41或60所述的方法，还包括煅烧所述至少一个催化剂层的步骤。

66. 如权利要求64所述的方法，还包括以下步骤：形成然后煅烧所述至少一个底层，随后形成再煅烧所述至少一个顶层。

67. 如权利要求41或49所述的方法，还包括将至少一种选自下组中的材料添加到催化剂中的步骤：

至少一种稀土金属组合物；

一种储氧组合物；
至少一种稳定剂；和
一种含锆化合物。

68. 如权利要求50或60所述的方法，在所述催化剂中，第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的平均颗粒尺寸至少约大1微米。

69. 如权利要求58所述的方法，其中第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的平均颗粒尺寸至少约大2微米。

70. 如权利要求51、55或56所述的方法，其中存在至少一种所述第一贵金属组分和至少一种所述第二贵金属组分，该催化剂组合物包括至少一种不存在于其它贵金属组分中的贵金属组分。

71. 如权利要求70所述的方法，其中至少一种所述第一贵金属组分包含钯组分，至少一种所述第二贵金属组分包含铑组分。

72. 如权利要求50或60所述的方法，其中所述第一和第二耐热组分是相同的或不同的，并且是选自二氧化硅、氧化铝和氧化钛组成的组中的化合物。

73. 如权利要求50或60所述的方法，其中所述第一和第二耐热组分是相同的或不同的，并且是选自氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬和氧化铝-氧化铈组成的组中的活性化合物。

74. 如权利要求73所述的方法，其中所述第一和第二耐热组分是活性氧化铝。

75. 一种方法，包括以下步骤：

使含至少一种选自氮氧化物、一氧化碳和/或碳氢化合物组成的组中的组分的气体与一种制品接触，该制品包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种催化剂，包括至少一种具有催化剂层外表面的催化剂层，该催化剂层负载在所述基底表面上；该催化剂包括至少一种催化活性颗粒材料，其中该催化剂层包括至少两个分层，所述催化剂层外表面包括催化

活性颗粒材料的团聚体。

76. 一种方法，包括以下步骤：

使含至少一种选自由氮氧化物、一氧化碳和/或碳氢化合物组成的组中的组分的气体与一种制品接触，该制品包括：

一种金属基底，该金属包含铁和铝，该基底包括基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种催化剂，包括负载在所述基底表面上的至少一个催化剂层；该催化剂包括：

至少一种贵金属组分；

至少一种第一耐热组分；

至少一种第二耐热组分；其中第二耐热组分比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大。

77. 一种方法，包括以下步骤：

使含至少一种选自由氮氧化物、一氧化碳和/或碳氢化合物组成的组中的组分的气体与一种制品接触，该制品包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种过渡层，包括邻接所述基底表面的耐热金属化合物；

一种催化剂，包括至少一种具有催化剂层外表面的催化剂层，该催化剂层负载在所述基底表面上，所述过渡层位于该基底表面和催化剂之间，该催化剂包括：

至少一种贵金属组分和至少一种第一耐热组分，其中第一耐热组分的平均颗粒尺寸比过渡层中耐热金属化合物的平均颗粒尺寸大。

78. 如权利要求41、50、60、75、76或77所述的方法，其中所述的金属基底具有至少0.005英寸厚的金属板形式。

79. 如权利要求78所述的方法，其中所述金属板具有至少0.025英寸的厚度。

80. 如权利要求78所述的方法，其中所述金属板是瓦垆板。

81. 如权利要求78所述的方法，其中所述金属板含许多孔。

82. 如权利要求41、50、60、75、76或77所述的方法，其中所述的金属基底具有至少部分形成尾气通路的排气系统壁的形式，其中由尾气通路的排气系统壁确定了所述基底表面。

83. 如权利要求41、50、60、75、76或77所述的方法，其中所述的所述的金属基底具有排气系统消声器的挡板的形式。

84. 如权利要求83所述的方法，其中所述挡板具有至少0.025英寸的厚度。

85. 如权利要求83所述的方法，其中所述挡板是瓦垅板。

86. 如权利要求83所述的方法，其中所述挡板含许多孔。

87. 一种制品，包括：

一种包括排气口的发动机；

一个连接到所述排气口的排气系统，其中该排气系统包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种催化剂，包括至少一个具有催化剂层外表面的催化剂层，该催化剂层负载在所述基底表面上；该催化剂包括至少一种催化活性颗粒材料，其中该催化剂层包括至少两个分层，催化剂层外表面包括催化活性颗粒材料的团聚体。

88. 一种制品，包括：

一种包括排气口的发动机；

一个连接到所述排气口的排气系统，其中该排气系统包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自由氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种过渡层，包括邻接所述基底表面的耐热金属化合物；

一种催化剂，包括至少一个负载在所述基底表面上的催化剂层，所述过渡层位于该基底表面和催化剂之间，该催化剂包括：

至少一种贵金属组分和至少一种第一耐热组分，其中第一耐热组分的平均颗粒尺寸比过渡层中耐热金属化合物的平均颗粒尺寸大。

89. 一种制品，包括：

一种包括排气口的发动机；

一个连接到所述排气口的排气系统，其中该排气系统包括：

一种金属基底，具有基底表面，该表面包括至少一种选自氧化铝和稀土金属氧化物组成的组中的金属氧化物；

一种催化剂，包括至少负载在所述基底表面上的一个催化剂层；该催化剂包括：

至少一种贵金属组分；

至少一种第一耐热组分；

至少一种第二耐热组分；其中第二耐热组分比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大。

90. 如权利要求89所述的制品，还包括含邻接所述基底表面的耐热金属化合物的过渡层，该过渡层位于基底表面和催化剂之间。

91. 如权利要求87、88或89所述的制品，其中所述金属基底具有在排气系统消声器中的至少一种板的形式。

92. 如权利要求91所述的制品，其中设置包括尾气挡板的所述排气系统消声器使尾气气流以具有垂直矢量成分的方式冲击尾气挡板。

93. 如权利要求87、88或89所述的制品，其中所述制品选自链锯、除草机、两轮摩托车、发电机、叶轮鼓风机、线式除草机、舷外挂机艇发动机中。

催化金属板

发明背景

发明领域

本发明涉及催化金属制品，其更具体的实施方案是涉及催化金属板，和其有关的制备方法和应用。本发明的制品可用于处理各种气体，以降低包含其中的污染物。

对相关技术的讨论

内燃机包括小型发动机，其尾气已知包含污染空气的污染物，如碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物(NO_x)。

小型内燃机，通常是二冲程和四冲程火花点燃式发动机，被用于向各种机械提供动力：如汽油机提供动力的除草机、链锯、叶轮鼓风机、线式切割机(string cutter)、小型摩托车、两轮摩托车、机动自行车等。这些发动机上的尾气催化处理装置的工作环境很恶劣。这是因为小型发动机的尾气含有高浓度的未燃烧燃料和未消耗氧。催化剂部件可安装在发动机下游的另一构件如消声器中，如在此引作参考的公知的美国专利序列号08/682,247中所描述的。

此外，二冲程发动机的振动力可为四冲程发动机的三倍或四倍。例如，已经有报道小型发动机在150赫兹(Hz)具有高达70G到90G(G = 重力加速度)的振动加速度。小型发动机剧烈的振动和尾气温度条件，造成尾气催化处理装置发生几种类型的破坏，包括固定催化部件于所述装置中的安装构件的破坏，这种破坏是由于机械振动和高温下尾气气流流量波动而引起的催化剂部件的损伤和破坏。该催化部件通常包括具有许多细小的平行气体流通式通道的陶瓷类基底部件(有时称为“蜂窝体”)，典型地由例如堇青石、莫来石等制成，在该基底部件上涂覆催化材料。典型的基底部件的空腔之间的间隔为2.54。该陶瓷质材料由于剧烈振动会发生开裂和碎裂。虽然已知在小型发动机

中使用陶瓷和金属的整体式蜂窝催化剂，但是希望采用能够避免发生这种疲劳现象的另一替代部件。

在美国专利申请序列号08/682,247中描述了可用于小型发动机用途的催化剂，该文献在此引作参考。简而言之，这种催化剂包括一种或多种可负载在适当载体材料上的铂族金属化合物或配合物。在“铂族金属化合物”中术语“化合物”是指催化组分的任何化合物、配合物或类似物，可在煅烧或催化剂使用时分解或者是转化为催化活性形式，通常是氧化物或金属态的形式。可将一种或多种催化组分的各种化合物或配合物溶解于或悬浮于任何可润湿或浸渍载体材料的液体中。

适当的载体材料包括耐热氧化物，例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝、铝硅酸盐、铝-锆氧化物、铝-铬氧化物等。这些材料优选使用在其高表面积的形式。例如， γ 氧化铝优于 α 氧化铝。通过用一种稳定剂材料浸渍高表面积载体材料使其稳定是已知的。

催化材料通常以颗粒形式使用，颗粒尺寸在微米范围，例如直径10~20微米，从而可形成浆料并以基底涂层（washcoat）形式负载在载体部件上。可以使用适当的载体部件，例如蜂窝式载体，该载体具有许多细小的平行气流通路，这些通路从该载体入口或出口面贯穿其中，从而流体可在这些通路中流通。这种蜂窝式载体可采用任何适当的耐热材料制成，例如堇青石、堇青石- α -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、硅酸镁、氧化锆、透锂长石、 α -氧化铝和铝硅酸盐。或者，蜂窝式载体也可由高温金属制成，例如不锈钢或其它合适的铁基耐蚀合金，该合金含铝。涂覆的载体置于一个壳体中，该壳体用于保护催化部件并有助于形成通过该催化部件的气流通路，如现有技术已知的。

三元转化催化剂（TWC）可用于许多领域，包括用于处理内燃机如汽车和其它汽油燃料发动机的尾气。含TWC催化剂的催化转化器可设置在内燃机的尾气线路中。该催化剂促进了尾气中由氧对未燃烧的

碳氢化合物和一氧化碳的氧化反应和将氮氧化物还原成氮气的还原反应。

已知的优良活性和长寿命的TWC催化剂包含一种或多种铂族金属（例如，铂或钯、铑、钌和铱），该铂族金属位于高表面积耐热氧化物载体如高表面积的氧化铝涂层上。该载体负载在适当的载体或基底上，如整体式基底包括耐热陶瓷或金属的蜂窝结构，或耐热颗粒物例如适当耐热材料的小球或短的挤制段。

美国专利4,134,860涉及制造催化剂结构体。催化剂组合物包括铂族金属，贱金属，碱土金属和如氧化铝的耐热载体。该组合物可沉积在相对惰性的基底如蜂窝体上。

高表面积氧化铝载体材料，也称为“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”，典型地具有超过每克60平方米（“ m^2/g ”）BET表面积，通常最高达约200 m^2/g 或更多。这种活性氧化铝通常是氧化铝的 γ 和 δ 相的混合物，但也可实质含有 η 、 κ 、 θ 氧化铝相。使用非活性氧化铝的耐热金属氧化物用作给定催化剂催化组分的载体也是已知的。例如，已知散状氧化铈、氧化锆、 α 氧化铝和其它材料可用于此目的。虽然许多这些材料的缺点是其BET表面积显著低于活性氧化铝，但这可被获得的催化剂具有更长寿命所补偿。

现有技术中一个已知的补救方法是稳定氧化铝载体防止这种热老化，其办法是采用如下材料，例如氧化锆，二氧化钛，如氧化钡、氧化钙或氧化锶等碱土金属氧化物，或如氧化铈、氧化镧和两种或多种稀土金属氧化物的混合物等稀土金属氧化物。例如，参见C.D.Keith等人的美国专利4,171,288。

已公开了散状铈氧化物（氧化铈）可提供铂族金属（铑除外）的优异的耐热氧化物载体。C.Z.Wan等人的美国专利4,714,694公开了铝稳定的散状氧化铈用作浸渍有铂族金属组分的耐热氧化物载体。使用散状氧化铈作为铂族金属（铑除外）催化剂载体，还公开在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。

美国专利4,808,564公开了一种包括镧和铈的氧化物的催化剂，

其中镧原子在全部稀土原子中的摩尔分数为0.05~0.20, 全部稀土原子与铝原子数量之比为0.05~0.25。

美国专利4,438,219公开了一种用于基底上的负载于稳定氧化铝上的催化剂。公开了稳定剂材料是包括从钡、硅、稀土金属、碱金属和碱土金属、硼、钪、钪和锆衍生而来的多种化合物中的一种。

美国专利4,294,726、4,476,246、4,591,578和4,591,580公开了三元催化剂组合物, 包括氧化铝、氧化铈、一种碱金属氧化物助催化剂和贵金属。美国专利3,993,572和4,157,316代表了一种尝试, 即通过引入多种金属氧化物例如, 稀土金属氧化物如氧化铈和贱金属氧化物如氧化镍来改进Pt/Rh基TWC系统的催化效率。美国专利4,591,518公开了包括氧化铝载体的催化剂, 在该载体上沉积了基本组成如下的组分: 氧化镧组分、氧化铈、一种碱金属氧化物和一种铂族金属。美国专利4,591,580公开了一种负载在氧化铝上的铂族金属催化剂。对该载体按顺序进行改性, 以引入氧化镧或富氧化镧的稀土金属氧化物对载体进行稳定化, 和引入采用氧化铈和碱金属氧化物和任选的氧化镍二元助催化作用。已经发现如美国专利4,624,940公开的含钯催化剂组合物可用于高温用途。

美国专利3,956,188和4,021,185公开了一种催化剂组合物, 包括(a)氧化铝、一种稀土金属氧化物和一种金属氧化物的催化活性的煅烧复合材料, 所述的金属氧化物选自由铬、钨、一种IVB族金属和其混合物的氧化物制成的组中, (b)在所述复合材料煅烧后, 向其添加的催化有效量的铂族金属。所述稀土金属包括铈、镧和钕。

美国专利4,780,447公开了一种催化剂, 可以控制来自装备了催化转化器的汽车排气管的排放中的HC、CO和NO_x以及H₂S。公开了使用镍和/或铁的氧化物作为H₂S的吸收化合物。

美国专利4,965,243公开了通过与氧化铈和氧化铝一起引入钡化合物和锆化合物, 改善含贵金属的TWC催化剂的热稳定性的方法。

J01210032(和AU-615721)公开了一种催化组合物, 包括钯、铑、活性氧化铝、铈化合物、铈化合物和锆化合物。这些专利建议使

用碱土金属并结合使用氧化铈和氧化锆，以形成含热稳定的氧化铝负载的钨的基底涂层。

美国专利4,624,940和5,057,483公开了包括含氧化铈-氧化锆的颗粒的组合物。专利5,057,483公开了可以根据需要向氧化铈-氧化锆复合材料中添加钨和/或钼，改变所得氧化物的性质。美国专利4,504,598公开了一种制造耐高温TWC催化剂的方法。该方法包括形成 γ 或其它活性氧化铝颗粒的含水浆料，并用选定金属的可溶性盐浸渍该氧化铝，该选定金属包括铈、锆、铁和镍中至少一种、铂、钨和钼中至少一种，以及任选的钨、钼和钨中至少一种。

美国专利3,787,560、3,676,370、3,552,913、3,545,917、3,524,721和3,899,444都公开了使用钨用于还原内燃机尾气中的氧化氮。美国专利3,899,444公开了钨系稀土金属可用于与氧化铝一起在高温下煅烧时形成稳定的活性催化剂载体。公开的这些稀土金属包括钨、铈、钨、钨和其它。

公开了包括一种载体和两层或多层耐热氧化物的TWC催化剂系统。使用具有两层或多层结构的催化剂的一个目的是分开在不同的层中的组合物的组分，以防止催化剂之间的交互作用。最近关于具有两层或多层结构的催化剂的公开可见美国专利申请序列号08/645,985和欧洲专利申请95/00235和95/35152。两层催化剂结构公开在日本专利公报145381/1975、日本专利公报127649/1984、日本专利公报19036/1985、日本专利公报232253/1985、日本公开71538/87、日本专利公报105240/1982、日本专利公报31828/1985、美国专利4,806,519、JP88-240947、JP63-205141A、JP63-077544A和JP63-007895A。

日本专利公报52530/1984公开了一种催化剂，包括由无机载体构成的第一多孔载体层，沉积在该载体的表面上的耐热贵金属型催化剂；和第二耐热非多孔的颗粒载体层，该层上沉积了贵金属型催化剂，所述第二载体层形成于第一载体层表面上，并具有抗催化剂中毒的能力。

美国专利4,587,231公开了一种净化废气用整体式三元催化剂的生产方法。首先,通过用一种涂料泥浆处理整体式基底,在该基底上涂覆混合氧化物涂层,然后焙烧处理过的基底,其中,含铈氧化物的活性氧化铝粉末与氧化铈粉末一起分散于所述涂料泥浆中。接着,通过热分解在氧化物涂层上沉积铂、铑和/或钯。任选地,可向涂料泥浆中添加氧化锆粉末。

美国专利4,923,842公开了用于处理废气的催化组合物,包括至少一种储氧组分和至少一种贵金属组分分散于其上的第一载体,和恰好分散于该第一载体上的包括铜氧化物和任选的第二载体的覆盖层(overlayer)。催化剂层与铜氧化物分开。所述贵金属可包括铂、钯、铑、钇和铈。储氧组分可包括一种选自以下金属的氧化物:铁、镍、钴和稀土。稀土的例子是铈、镧、钕、镨等。

参照上文,美国专利5,057,483公开了适用于对内燃机如汽车汽油机的尾气进行三元转化的催化剂组合物,并包括置于基底上两分离涂层中的催化材料。第一涂层包括稳定化的氧化铝载体,第一铂催化组分分散在该载体上。第一涂层还包括散状氧化铈,并还可包括散状铁氧化物、一种能有效抑制硫化氢排放的金属氧化物(例如散状氧化镍),以及作为稳定剂而弥散分布氧化钡和氧化锆中的一种或两种。包括覆于在第一涂层上的顶涂层的第二涂层,包括一种共形成(例如,共沉淀)的稀土氧化物-氧化锆载体,该载体上分散有第一铑催化组分;和第二活化氧化铝载体,该载体上分散有第二铂催化组分。所述第二涂层还可包括第二铑催化组分和任选的第三铂催化组分,其与活化氧化铝载体一起分散。

通过例如在带有催化转化器的摩托车上所进行的对小型发动机改型,来实现排放控制的办法公开于以下参考文献中,例如Li-Kung Hwang、Pan-Hsiang Hsieh、James Wang、Wen-Bin Wang,工业技术研究(Industrial Technology Research),Institute R.O.C,小型发动机技术会议(Small Engine Technology Conference)第二卷,1993年12月1-3,比萨,意大利,第1009~1016页。该文献公开

了采用催化转化器改型的范围很宽的摩托车类型，展示了排放控制策略。所使用的催化转化器的基底包括含管状基底的陶瓷和金属基底。

发明简述

本发明涉及催化金属制品，并涉及其制备方法和用途。该制品包含优选为金属板形状的金属基底。该金属板优选包含至多20.0%（重量）的铝。优选的金属为含铁、铝和最好含铬的钢组成。该金属基底具有基底表面。本发明中，术语“基底表面”是指金属基底表面，并可包括厚度达10微米或更多的薄层，该薄层由金属基底中扩散至表面的金属形成，或者由镀覆或包覆在所述表面上的金属形成。基底表面的金属优选为厚度约5微米以下的连续层，并优选选自铝和稀土金属。基底表面金属可在约800~1200℃的温度范围内在存在氧条件下通过煅烧发生氧化，优选该基底表面包括连续铝层，该铝层厚度范围在5微米以下，优选在3微米。该氧化铝基底表面加强了与沉积于该表面上的催化剂组合物的结合。存在稀土氧化物增强了基底表面处的热稳定性。

所述制品包括催化剂，含负载在所述基底表面上的至少一层催化剂。该催化剂层具有催化剂层外表面。该催化剂组合物包含至少一种催化活性颗粒材料。该催化活性颗粒材料可以是任何合适的颗粒材料，并优选是用于负载催化活性贵金属组分的耐热氧化物。该催化剂层优选包含至少两个分层（stratum）、更优选是许多分层的结构。即每个催化剂层由许多薄催化剂组合物涂层形成。存在一个催化剂层的外表面，包含催化活性颗粒材料的团粒。催化剂层外表面的团粒优选的平均粒径为约20~200微米。在该外表面，特别是但采用以含水浆料形式喷涂催化剂组合物时，团粒相互粘结形成突头（peak）。突头典型的和优选的尺寸范围是约20~500微米。这样形成了粗糙的表面，增强了气体向催化剂层的物质转移。

在一个优选的实施方案中，催化剂包含至少一种贵金属组分，优选的贵金属组分选自金、银、铂、钯、铑、钌和铱，更优选的贵金属

组分选自铂、钯和铑中至少一种。该催化剂组合物还另外包括至少一种第一耐热组分，优选是一种耐热金属氧化物，该耐热金属氧化物可由铝、钛、硅、锆和铈的化合物形成，优选形成氧化物，优选的耐热氧化物包括氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆和氧化铈中的至少一种。至少某些耐热组分用于负载贵金属组分。

在一个具体的优选实施方案中，催化剂还另外包括至少一种第二耐热组分，其中，该第二耐热组分的平均颗粒尺寸更大，应比第一耐热组分平均粒径大1微米，优选大3微米。该第二耐热组分可由与第一耐热组分相同的组分形成。

在一个更具体的优选的实施方案中，该制品包含：具有含氧化铝的基底表面的上述金属基底，和含邻接于基底表面的耐热金属组分的过渡层（tie layer）。优选过渡层耐热金属组分可为由铝、钛、硅、锆和/或铈的化合物中至少一种形成的化合物。存在一种催化剂，包含负载在基底表面上的至少一层催化剂，在该基底表面和催化剂之间有过渡层。所述催化剂包含至少一种贵金属组分和至少一种耐热组分。耐热组分的平均颗粒尺寸大于所述过渡层中耐热金属组分的平均颗粒尺寸。另一实施方案包括在金属基底表面和催化剂之间的过渡层，其中催化剂组合物还另外包含至少一种第二耐热组分。

可用于本发明的催化剂包含一个单层，它包括至少一种贵金属和第一耐热组分，该催化剂层位于过渡层上。如上所述，催化剂层中的耐热氧化物颗粒尺寸大于过渡层中的。

在另一实施方案中，催化剂包括：至少一种贵金属组分和至少一种第一耐热组分和至少一种第二耐热组分，其中第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的大。该实施方案中，任选并优选存在一过渡层。在一个优选的实施方案中，催化剂包括至少一层催化剂，该催化剂具有两个区域：底部区域和顶部区域，底部区域位于顶部区域和基底表面之间，底部区域包括大部分第一耐热组分，占基于第一和第二耐热组分总重量的50~100%（重量）。顶部区域包括大部分第二耐热组分，占基于第一和第二耐热组分总重量的50~100%（重

量)。如上所述,第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的平均颗粒尺寸要大。根据本发明方法,在具有顶部区域和底部区域的一层中的第一和第二耐热组分,可通过因耐热组分颗粒的颗粒尺寸差别和包括表面积等的特性而产生的传输扩散而分离。在一个具体和优选的实施方案中,催化剂包括至少在底部区域的一种第一贵金属组分和在顶部区域的一种第二贵金属组分。

或者,催化剂可包括两层;一个底层和一个顶层,该底层位于顶层和基底表面之间或位于顶层和负载在基底表面上的过渡层之间。底层包括以全部第一耐热组分和第二耐热组分计的从50~100%的第一耐热组分,顶层包括以全部第一耐热组分和第二耐热组分计的从50~100%的第二耐热组分。底层中至少含一种第一贵金属组分,顶层中至少含一种第二贵金属组分。

在一个具体和优选的实施方案中,基底表面是粗糙表面,该表面可通过适当的方法如喷沙和化学腐蚀而变得粗糙。一个优选的粗糙表面可通过用30~100目的氧化铝颗粒对钢表面进行喷沙处理,直到获得均匀无光的外观而制得。粗糙化的表面可使基底和催化剂底层和/或过渡层之间的结合得以加强。

本发明一种优选的制品是含氧化铝粗糙化表面的板。该氧化铝表面可通过煅烧含高达15%铝的金属板获得。板的煅烧温度优选是800~1150℃并煅烧约0.5~10小时。任选的过渡层可为耐热氧化物材料,优选是氧化铝,它负载在优选粗糙化的基底表面上。金属板表面的氧化铝增强过渡层组合与金属基底之间的结合。该催化剂可以直接涂覆到氧化铝基底表面上或涂覆到负载在氧化铝基底表面的过渡层上。过渡层是优选的,因为它可以将金属基底表面与催化剂层隔开,使金属保持冷却。这很重要,因为在催化剂层上发生的反应是放热的,可加热金属从而使金属与催化剂或过渡层的界面结合丧失,导致脱开。

过渡层包含一种耐热金属化合物,优选是一种耐热金属氧化物,基本不含催化活性物质如贵金属催化剂。已经认识到一些催化活性物

质可从催化剂层迁移到过渡层中。为此，本发明中认为这种迁移所涉及的贵金属量仍落入作为基本不含贵金属催化剂的耐热金属氧化物组合物的过渡层的定义之中。过渡层厚度优选小于100微米，典型地为30-60微米。过渡层中耐热氧化物材料平均直径优选小于约5微米。

至少一层催化剂直接负载在金属基底表面的氧化铝上或负载所述过渡层上。催化剂层厚度优选在20-300微米的范围。催化剂层耐热组分颗粒的尺寸为90%颗粒的直径在5-20微米范围。当催化剂具有两层或两个区域时，底层或底部区域的耐热组分颗粒尺寸优选为90%的直径在5-10微米范围，顶层或顶部区域的耐热组分颗粒尺寸优选的是直径在10-15微米范围，其条件是顶层或顶部区域的平均颗粒尺寸大于底层或底部区域的。

催化剂层中的过渡涂层，可通过任何常规的方法包括浸涂、喷涂、刷涂或各种沉积方法例如热沉积方法等涂覆。其耐热氧化物材料颗粒可采用适当的磨机或研磨机获得，其颗粒尺寸利用Horiba粒度仪来测量。耐热组分的粒度并不显著地受例如其负载的贵金属等材料的影响。

因此，本发明的制品具有催化剂层结合到金属基底上的结构。已经发现这种结合在承受高温和各种化学物质条件下的尾气环境中得以保持。至少一层催化剂的结构可以包含不同粒度的耐热组分，其中粒度较大的颗粒朝向催化剂层的外表面，颗粒较小的组分朝向基底表面。这加强了进入外表层的物质传递，并有助于在催化剂层外表面发生催化反应。因为一氧化碳和碳氢化合物的氧化是放热反应，所以这种结构使所述反应远离金属基底表面界面发生，从而有助于保持金属基底和催化剂层之间的结合。根据本发明一个优选的方法，以例如喷涂的方法沉积催化剂组合物，其沉积方式使颗粒发生团聚。团聚体相互粘结，形成部分开口和多孔的结构。已经发现，这种结构使催化剂层外表面粗糙，在该外表面上具有从20-约500微米的突头，加强了物质从气流中转移进入该催化剂层。此外，通过使用薄层或薄层片形成所述催化剂层，颗粒-颗粒间的孔隙和颗粒团聚体间的孔隙构成了

所述层的孔隙。

物质传递促进催化活性的提高，通过使用较高表面积耐热氧化物组分即通过相邻颗粒的孔隙和团聚体间的孔隙可以加强这一改善作用。由于催化活性提高了，因此可以减少催化活性物质如贵金属的量。已经发现，高活性催化金属板可有效地催化化石燃料发动机废气流中的生成碳氢化合物和一氧化碳的各种成分，以及催化还原各种氮氧化物。

在本发明制品的一个具体的实施方案中，耐热组分具有粒度梯度，耐热化合物在催化剂顶层的颗粒较大，沿其下面的催化层和过渡层到金属基底颗粒尺寸逐渐变小。具有催化层和过渡层时，催化剂层的耐热氧化物组分颗粒尺寸比过渡层的大。具有不止一层催化剂时，顶部催化层的耐热组分颗粒尺寸最大，而其下面相邻层的耐热组分颗粒小于底部催化层，该底部催化层的耐热组分颗粒又比过渡层（存在过渡层的情况下）的大。已经发现，朝向载体从大到小的该粒度梯度改善了 $50,000 - 10,000,000 \text{ 小时}^{-1}$ ，更典型的是 $100,000 - 1,000,000 \text{ 小时}^{-1}$ 的尾气空速下的所述结合。据信，该粒度梯度在颗粒较大的上层形成的孔隙较大。据信，粒度梯度以及由于团聚体形成的粗糙催化剂外表面层结构，可改善催化剂层在如使用化石燃料的小型发动机等尾气环境下的抗中毒能力。较大的孔隙可防止存在有较大粒度耐热组分的催化剂表面因受到包覆而发生的中毒。此外，较大的孔隙可使气态污染物更容易扩散通过催化剂顶层进入第二催化剂层。过渡层颗粒尺寸小，限制了反应物质渗入金属表面，从而改善了整个催化金属板结构的热稳定性。

除导致颗粒间孔隙的粒度梯度和使用粒度不同的耐热组分的不同的层以外，孔隙率还可通过颗粒中的孔隙以及通过所述组合物施加到金属基底上时的团聚现象而得以控制。例如，通过辊涂或刷涂将含耐热组分颗粒的组合物涂覆到金属基底上形成层的情况下，相对于颗粒的位置，颗粒的涂覆方式是较为均匀的。然而，已经发现，在将组合物喷涂到所述载体上时，耐热组分颗粒会发生团聚，如附图所示。因

此, 在这些层中, 存在由于颗粒之间的空隙形成的孔隙, 并且还可能存在颗粒团聚体之间的空隙形成的孔隙。虽然对于本发明的孔隙率梯度, 可以利用这些不同的方法以影响孔隙率梯度, 包括颗粒孔隙、颗粒间的孔隙、团聚体之间的孔隙以及层与层之间的孔隙, 但是一个重要的参数是显示所述粒度梯度的耐热化合物的粒度。

采用受控孔隙率的催化剂可有效地催化处理具有垂直冲击催化剂表面的速度分量的发动机尾气。此外, 本发明的催化板可有效地处理湍流态(与层流相反)气体并在流通式整体式蜂窝体中形成层流。用于小型发动机的消声器结构结合使用了存在气流冲击的挡板或板。然后, 气态组分的动量通过较大的表面孔隙率传递到催化剂中, 用于氧化如一氧化碳和碳氢化合物等污染物并还原如氮氧化物等污染物。这不同于典型的流通式整体蜂窝体结构, 该结构中气流平行穿过蜂窝体的孔道。

可用于处理小型发动机尾气的催化剂包括含两个区域或层的催化剂。底层优选包括一种第一贵金属化合物, 该化合物包含铂、钯和铑化合物中的至少一种; 一种用作第一贵金属化合物载体的第一耐热氧化物复合物; 和一种稀土金属如氧化铈或氧化铈化合物如氧化铈稳定的氧化铈和顶层包含一种贵金属例如钯, 一种用作第二贵金属化合物的载体的第二耐热氧化物复合物; 一种碱金属和一种稀土例如镧和铈。底层的耐热化合物优选为氧化铝, 其90%以上颗粒的粒径在5-7微米, 其表面积为10-300、优选为100-200m²/g。顶层包含至少一种第二贵金属, 该贵金属含至少铂、铑、钯的化合物中之一, 和至少一种第二耐热氧化物复合物, 其90%颗粒的粒径为10-12微米, 表面积为10-300m²/g, 优选为100-200m²/g。对于小型发动机尾气的气态组分包括一氧化碳、碳氢化合物和氮氧化物的还原, 这种催化剂表现出三元催化活性。本发明的催化剂组合物可包含不同的稳定剂物质和改性剂如硫化物抑制剂。

本发明另外包括特别适用于发明背景中所述的小型发动机用途的如催化板等制品。在本发明中, 小型发动机包括两冲程和四冲程发动

机，其排量至多约50立方厘米，典型地为25-40立方厘米。可使用的优选制品是滤网、挡板，该挡板包括位于消声器中尾气气流通路中的穿孔的和/或瓦垭形挡板。或者，本发明可包括涂覆的排气系统部件例如排气系统内部部件包括排气歧管、排气管的表面和消声器内壁和部件。本发明的板可应用于各种方法中，用于催化反应和催化气流，并特别适用于处理发动机尾气气流。最后一点，本发明涉及包括发动机、与发动机相连的排气系统等的制品，其中所述排气系统包括如上述的金属基底和催化剂。

本发明使用负载在排气系统的金属基底上的高温稳定化的催化组分，用于去除污染物例如一氧化碳、碳氢化合物和 NO_x 。优选使用稳定化的催化组合物，以避免因发动机尾气中的高温造成的催化剂老化而丧失催化效率。高温可造成开裂和基底涂层附着的丧失。本发明的第二特征是在金属表面使用预催化的材料，形成牢固结合的涂层。根据服役条件的严酷程度，金属的涂覆可使用各种方法。优选采用喷沙使表面粗糙化并任选采用化学腐蚀。采用高温热处理可在金属表面形成氧化铝阻挡层(sealing layer)。这要求含铝合金中的铝迁移到表面形成该阻挡层。优选采用耐热氧化物如氧化铝的过渡层使催化剂与该氧化物层牢固结合。至少一层催化剂负载在该过渡层上。已经发现，根据上述方法制备的催化的基底和催化剂涂层对于热循环和因热应力产生的金属运动具有极好的回复能力。

附图简述

图1是本发明制品的部分示意剖面图。

图2描述了包括连接了发动机的含一个催化穿孔板的消声器的制品。

图3是结合了发动机的消声器的图，该消声器含本发明的催化挡板。

图4和4A是本发明的穿孔催化金属板的顶视图和侧视图。

图5和5A显示了本发明的催化瓦垭金属板。

图6和6A显示了具有冲压槽的催化板。

图7和7A显示了板上冲制有槽孔形成小叶窗的催化板。

图8和8A显示了图7和7A的另一实施方案。

图9-14是显微照片。“A”视图是剖面图，其中白色层是金属基底。“B”视图是顶视图。每个图均用微米(μ)标度，放大倍数为1000倍(kx)。

图9A和9B是实施例2中使用的原始金属板基底的显微照片。

图10A和10B是图9中所示金属板基底喷沙处理后的显微照片。

图11A和11B是图10中所示金属板基底煅烧后的显微照片。

图12A和12B是图11中所示金属板基底涂覆过渡涂层并煅烧后的显微照片。

图13A和13B是图12中所示金属板基底涂覆底层并煅烧后的显微照片。

图14A和14B是图13中所示金属板基底涂覆顶层并煅烧后的显微照片。

图15和16是实施例2中使用的金属基底的电子分散谱(EDS)。图15是原始金属板的，图16是热处理样品的。

图17实施例4中所用类型金属板的平面图。

优选实施方案详述

本发明涉及含催化金属基底的制品，制备该制品的方法，及其使用方法。本发明还包括含有所述催化金属基底的制成品。

在一个具体和优选的实施方案中，所述制品包括金属基底，该金属含铁和至多20.0、优选0.5-10.0和更优选含1.0-5.0%（重量）的铝并具有包括氧化铝的基底表面。

本发明制品的金属层基底表面优选是粗糙的。粗糙是指采用表面粗糙化方法例如喷沙和化学腐蚀对该表面进行粗糙化处理，形成突头和凹坑（不平整的外观）。优选的粗糙表面是采用30-100目氧化铝对钢表面进行喷沙处理直到该表面形成均匀的无光外观而制得的。

催化剂包括负载在基底表面的至少一个催化层。该催化剂包括至少一种贵金属组分和至少一种可负载该贵金属组分的耐热组分。耐热组分也称为耐热载体。在具体的实施方案中，存在至少一种第二耐热组分，其平均颗粒尺寸大于第一耐热组分的平均颗粒尺寸。优选地，存在一个含耐热金属氧化物复合物的过渡层，它最优选是氧化铝，与基底表面相邻并位于基底表面和催化剂之间。该催化剂可包含一层或多层。

一个优选的实施方案包括具有两个区域的至少一个催化层，底部区域和顶部区域，底部区域位于顶部区域和基底表面之间。该底部区域优选包括第一耐热组分的大部分并优选为50~100%（重量）（基于第一和第二耐热组分总重量）的第一耐热组分；而顶部区域包括大部分第二耐热组分并优选为50~100%（重量）（基于第一和第二载体组分总量）的第二耐热组分。优选至少一种贵金属组分和更优选为一种第一贵金属组分负载在至少一种第一耐热组分上，并至少一种第二贵金属组分负载在第二耐热组分上，第一金属组分基本位于底部区域中而第二耐热组分基本位于顶部区域中。一种制备含底部区域和顶部区域的层的方法和优选的组成公开在1996年9月4日提交的美国专利申请08/506,480中其，名称为“催化剂组成”，该文献在此引作参考。

或者，不是采用具有分开区域的至少一层，所述制品包括至少两层，包括底层和顶层。当存在两层时，底层中含50-100%（重量）的第一耐热组分，顶层中含50-100%（重量）的第二耐热组分。如上所述，至少一种贵金属组分优选为至少一种第一贵金属组分位于第一耐热组分上，并基本包含于底层；至少一种第二贵金属组分位于第二耐热组分上，并基本包含于顶层。

根据本发明，过渡层由含耐热金属化合物的过渡层组合物制成。该耐热金属化合物优选是颗粒状化合物，优选是颗粒尺寸小于催化层的耐热组分颗粒尺寸的耐热金属化合物，并且优选其90%的颗粒小于约5微米。

催化剂材料包括一种第一耐热载体组分，优选是一种耐热氧化物，其中，第一耐热载体组分的颗粒尺寸大于过渡层的耐热金属化合物的颗粒尺寸，并其90%的颗粒应在约5-20微米范围内，优选直径在5-15微米。当存在两层或更多催化层时，每个后续的催化层优选包含平均颗粒尺寸大于负载该催化层的前一催化层的耐热载体组分。因此，当存在两层催化剂或具有两个区域的催化层时，第一层或底层或底部区域包含至少第一耐热组分的大部分，优选是耐热的氧化物复合物，其90%的颗粒在约5-9微米范围，第二层或顶层或顶部区域包含至少第二耐热组分的大部分，优选是耐热的氧化物，其90%的颗粒的平均尺寸在约9-15微米范围。

在本发明一个最为优选的实施方案中，金属基底包括位于金属表面的氧化铝表面层。优选地，该金属是铁基合金，最优选的是钢，含铬和至多20%、优选0.1-15%、更优选1-8%、最优选1.0-5%的铝。该金属基底可在合适的温度下煅烧，优选在约800-1100℃煅烧充分的时间，典型的是约0.5-10小时并优选0.5-3小时，最优选约1-2小时，以在金属表面上形成一薄层氧化铝。该层改善了金属表面与含一种耐热氧化物组分的至少一层催化剂的结合。在优选的实施方案中，该氧化铝层改善了金属表面与过渡层之间的结合，而该过渡层又附着于至少一个催化层。该氧化铝层由金属基底中的铝氧化而形成，并可称为氧化铝表面层。或者，可通过电镀或包覆镀覆铝或稀土金属并经煅烧形成氧化物。

图1描述了本发明制品的一个优选实施方案的示意图。金属基底10具有一个基底表面12，该表面12上带有氧化铝层14。过渡层16负载在氧化铝层14上，至少一个催化层18负载在过渡层16上。如图1所示的本发明的制品在金属板上形成了稳定的、耐久的催化剂涂层，并在各个层之间具有优异的结合。该制品在发动机尾气气流的恶劣环境中，保持了耐久性、催化稳定性和抗中毒能力。以下是对可使用并构成本发明制品的各种组分的详细说明。

金属基底优选是铁基合金，最优选是钢合金，含铁和铬和任选的

碳，二氧化硅和少量的锰和优选0.1 - 20% 的铝。特别优选铁基合金或不锈钢合金包括但不限于以下不锈钢：含约1 - 20% 的铝、约1 - 25% 铬，并可选自时效硬化不锈钢例如17-7PH、PH15-7Mo，含铝的铁素体不锈钢例如AISI405和特种不锈钢例如18SR和含铝的Hastalloy钢种。金属基底可以是形成待处理气体通路的构件表面，例如形成尾气歧管内壁的表面，尾气导管内表面和消声器的内表面。优选该金属基底为金属板，在结构上能够自支撑，其厚度至少约5密耳（0.005英寸）。板优选的厚度是至少15密耳，最优选的厚度是25 - 40密耳。最优选的合金是Hastalloy和Faecralloy。板厚优选为约30密耳，优选的合金含至少约1% 的铝和至多20% 的铬和任选的并优选至多约0.5% 的铈。

除铁以外，这些合金可包含一种或多种镍、铬、钨和铝，这些金属的总量有利的是占合金的约15%（重量），例如约10 - 25%（重量）的铬，约1 - 8%（重量）的铝和约0 - 20的镍。优选的合金可包含少量或痕量的一种或多种其它金属例如，钼、铜、硅、铌、钛等。金属基底的表面可在高温下氧化，例如在至少约800℃，以通过在基底表面形成氧化物层从而改善合金的抗腐蚀能力，该氧化物层比在室温下形成的氧化物层具有更大的厚度和表面积。通过高温氧化在合金基底上形成的氧化的或扩展的表面能够增强耐热氧化物载体和助催化金属组分与基底的结合。优选地，金属基底表面包括一个氧化铝层。该氧化铝层可通过将含铝金属基底在从约800 - 1150℃、优选在约900 - 1050℃煅烧充分长的时间，形成氧化铝并使氧化铝扩散至所述表面。基底表面的氧化铝层优选是连续层。

根据本发明，优选采用适当的方法粗糙化金属的表面，例如喷沙或如煅烧前腐蚀等化学处理。可采用30 - 100目的氧化铝进行喷沙。可采用如硝酸、盐酸或其混合物进行化学腐蚀。对所述表面进行粗糙化处理，以改善过渡层或催化剂层与基底表面的结合。表面的粗糙程度可用表面的突头和凹坑来表示，如图10所示。优选的粗糙表面是通过采用30 - 100目的氧化铝对钢表面进行喷沙，直到该表面具有均匀

的无光的外观而获得。

基底可以是平面的或非平面的表面。可使用的非平面表面包括瓦垆表面（图5），它通过制造更多的湍流改善气体的混合并提高气体的扩散速度从而提高活性。如图6-8所示，这些目标还可通过采用凹槽或叶窗在穿孔板上得以加强，其中该板上邻近孔或凹槽的部分以叶窗形式在三维压出，用于提高气流中的湍流。

含过渡涂层组成的过渡涂层负载在基底表面，优选是负载在氧化铝基底表面。该过渡层涂覆到基底表面。该过渡层组合物包括耐热混合物，优选是氧化物和最优选是氧化铝。该过渡涂层优选是基本不具有催化活性的组合物。由于负载在该过渡层上的催化层中的催化剂扩散而导致的任何催化活性都被认为是偶然的。过渡涂层应具有必要的厚度，以保证基底表面与负载在该过渡层上的催化剂层之间的结合。优选地，该过渡涂层至多约100微米厚，更优选的厚度是约20-75微米，最优选为约30-60微米。过渡涂层优选包括耐热化合物，最优选的化合物包括一种或多种以下元素的氧化物：铝、钛、硅、锆、铈和其它稀土金属化合物，氧化铝是最优选的过渡涂层复合物。该过渡涂层复合物优选的颗粒尺寸是其90%的颗粒直径小于约5微米。

催化剂负载在该过渡涂层上。优选的是，催化剂作为催化剂层位于基底上，其中优选存在过渡层位于基底表面和催化剂之间。优选的催化剂包括至少一种贵金属组分和负载该贵金属组分的至少一种第一耐热组分。本发明中，所述贵金属包括金、银、铂、钯、铱、钌和铑或其混合物。贵金属组分是金属态或氧化物态的。耐热组分优选是一种耐热氧化物，包括由铝、钛、硅、锆中得到的化合物并可以和各种稀土化合物如得自铈、镧、钕和铕的混合物结合使用。优选的该耐热组合物可以以可溶的形式或散状浆料形式进行涂覆。存在的该耐热化合物可负载贵金属组分或单独存在与贵金属组分分开。催化剂中耐热氧化物颗粒优选比过渡层（如果存在该层的话）中耐热氧化物颗粒更大。优选催化剂层中90%的耐热氧化物颗粒直径在约5-20微米。因此，所述制品的结构具有催化剂顶层，其耐热氧化物颗粒尺寸比过渡

层中的大，再下面是连续的氧化铝基底层和最底部的金属基底。

本发明包括一种方法，该方法包括形成含氧化铝的基底表面，最优选的是在金属基底上由来自金属基底的铝形成该氧化铝，其中所述金属基底优选包含铁和至多约15%（重量）的铝。优选地，采用喷沙或化学处理如用硝酸和/或盐酸进行酸腐蚀，对所述表面进行粗糙化处理。可形成催化剂组合物并涂覆到基底表面上。催化剂组合物可以是在发明背景中所述的任何组合物，但条件是当存在过渡层时，该催化剂组合物优选包含至少一种第一耐热组分，其颗粒平均尺寸大于所述过渡层中耐热组分的颗粒平均尺寸，如上所述。当存在不止一层催化剂或不止一个催化剂区域时，所附加的条件是如果存在过渡层，则邻接过渡层的催化剂层的第一耐热组分颗粒优选大于该过渡层中耐热金属混合物颗粒的颗粒尺寸。当含第一和第二组分的催化剂具有两个区域，一个底部区域和一个顶部区域或者是具有两个层，一个底层和一个顶层时，第二耐热组分的平均颗粒尺寸优选大于第一耐热组分颗粒的平均尺寸。一个特别优选和有利的组合物是具有两个区域的催化剂单层，一个底部区域和一个顶部区域，该组合物公开于美国专利申请序列号08/706,480。有用的单层和双层催化剂结构见以下公开：国际申请W095/00235、W095/35152、美国专利申请序列号08/722,761、美国专利5,254,519、5,212,142、5,139,992、5,130,109、5,128,306、5,057,483、4,714,694、4,678,770、4,675,308、它们均引入本文作为参考。

在具体和优选的实施方案中，可根据引入本文作为参考的美国专利申请序列号08/706,480的方法制备催化剂层。这样的层包括至少一种第一耐热组分和至少一种第二耐热组分。该层中应至少含一种贵金属组分。第二耐热组分平均颗粒尺寸大于第一耐热组分平均颗粒尺寸。如上所述，耐热组分优选为耐热氧化物组分。当涂覆该组合物时，在该层中形成两个区域；一个底部区域和一个顶部区域，底部区域位于顶部区域和基底表面之间。第一耐热组分的大部分，优选为50~100%（重量）（基于第一和第二耐热组分总量）位于该底部区

域；第二耐热组分的大部分，优选为50~100%（重量）（基于第一和第二耐热组分总量）位于该顶部区域。耐热组分的一种或两种都用于负载至少一种贵金属组分。第一耐热组分，优选是一种耐热氧化物，当存在过渡层时，其颗粒尺寸大于过渡层的耐热金属氧化物的颗粒尺寸，并优选其90%的颗粒直径在约5-10微米范围内。第二耐热组分优选包含尺寸更大的颗粒，其90%的颗粒直径在约10-15微米范围，其中第二耐热组分的平均颗粒尺寸大于第一载体组分。根据本发明的该实施方案，所述结构的最外表面包括颗粒尺寸最大的耐热组分，它位于顶部区域，下面是底部区域，具有较小颗粒尺寸的第一耐热组分，底部区域下还可存在任选的耐热氧化物组分颗粒尺寸更小的过渡层。

在另一实施方案中，如图1所示，所述制品包括至少两个层；一个底层18和一个顶层20。任选地，可存在一个负载在载体10和氧化铝层14上的过渡层16，氧化铝层14位于基底表面12上。优选地，该氧化铝层为连续层，由来自载体金属组成中的铝经煅烧形成。

在后一个实施方案中，底层18位于顶层20和基底表面12或过渡层16之间，并包括大部分第一耐热组分，其含量优选为50~100%（重量）（基于第一和第二耐热组分总量）；顶层包括大部分第二耐热组分，其含量优选为50~100%（重量）（基于第一和第二耐热组分总量）。第一和第二耐热组分的颗粒尺寸与上述相同。根据该实施方案，底层优选的厚度为20-150微米，第一和底层和顶层的总厚度为20-300微米。该实施方案中，顶层包括大部分并基本全部第二耐热组分，底层包括大部分并基本全部第一耐热组分。优选地，底层负载在任选的过渡层上，该过渡层的耐热化合物的颗粒尺寸小于第一层中的第一耐热组分的颗粒尺寸，该第一层又负载在连续氧化铝基底表面层上。

根据本发明的方法，金属基底，包括含铁和铝的合金的板，优选对其表面进行首先的粗糙化处理，优选采用喷沙处理。该粗糙化的表面随在约800-1000℃煅烧0.5-10小时，使金属合金中的铝在基底表

面形成氧化铝层。优选地，在基底表面上涂覆过渡层，并在400-700℃煅烧0.5-10小时，优选煅烧0.5-3小时，最优选的煅烧条件是约500-600℃进行约1-3小时。在该过渡层上至少涂覆一层催化剂层。在每层催化剂涂覆以后，在上述煅烧过渡层的条件下煅烧该催化剂层。

本发明的制品提供了有用的催化表面，它可催化与催化剂层接触的气流和反应。即使气流相对于基底表面具有垂直速度分量也是如此。本发明催化金属板的构造是要形成粗糙外表面，在此，通过喷涂该外表面可获得粗糙外观和孔隙，喷涂可形成团聚体从而使表面粗糙。如上所述，这种表面粗糙化的特征可归因于外表面上的团聚体相互粘结形成约20-500微米的突头。这种表面粗糙化有助于干扰(trip)气体边界层或增强在湍流中与气体的接触。此外，在金属板上的催化剂结构具有以下次序的层，在表面具有较大的耐热化合物颗粒，其下面耐热化合物颗粒尺寸逐渐变小，直到在基底表面遇到的连续氧化铝层。层中较大颗粒的耐热化合物所形成的孔隙率比小颗粒的要大。这在气流中含有毒物质时是有利的。这些污染物首先遇到多孔性大颗粒的顶部催化层。与耐热化合物具有较小颗粒尺寸的层相比，污染物很难形成在这样的层上形成连续的有毒物质覆层，并且有毒物质层在耐热化合物颗粒尺寸小的层上能更连续和更容易形成。

此外，表面上的耐热化合物具有较大的颗粒尺寸，而随后的层中耐热化合物颗粒尺寸逐渐变小，孔隙率逐渐也降低，这使得气体首先进入催化剂层，并在其向着金属板方向运动时其通路更为狭窄。这使得气体根据层厚度和颗粒尺寸而具有可控的停留时间。通过在气体向着金属板运动时减小颗粒尺寸，可减少靠近金属基底表面的催化反应量。因而，放热反应期间的温度升高可被过渡层和颗粒尺寸较小的底层隔离，这使结构的热稳定性更好，并使该结构保持冷态。已经发现，使用后续耐热化合物层，在恶劣环境下如经历大的周期性温度变化的发动机尾气气流中的服役条件下，增加了催化剂与过渡层之间的结合和氧化铝表面层与金属基底之间的结合。

本发明的催化剂组合物可包含贵金属基的催化剂，包括铂族金属、贱金属组分，稀土金属组分和包括耐热化合物的耐热金属组分。有用的贵金属组分包括金、银和铂族金属（包括铂、钯、铑、钌和铱的化合物）。该组合物中包含耐热氧化物材料，该材料通常称为载体材料，因为它们可负载各种催化剂组合物组分例如贵金属化合物。该催化剂还可包含稳定剂材料，包括来自锆、钛、碱土金属氧化物如钡、钙和锶的氧化物或稀土金属氧化物如铈、镧、钕、镨和氧化铈中衍生而来的材料。该组合物还可包含基于铈和镨化合物的储氧组分。此外，该组合物可包含用于一种抑制硫化物形成的贱金属化合物如基于铁和镍的贱金属氧化物。可使用的催化剂组合物包括任何在发明背景中所述的催化剂。

可用于本发明的一种催化剂组合物包含至少一种第一耐热组分，至少一种第一贵金属组分，至少一种第二耐热组分和至少一种第二贵金属组分。第一贵金属组分的总量占基于第一和第二贵金属组分总量的1-99，典型的是5-95，更典型的是20-80，还要更典型的是25-75%（重量）。第二耐热组分的平均颗粒尺寸大于第一耐热组分的平均颗粒尺寸。可采用任何合适的方法测量平均颗粒尺寸。颗粒尺寸可采用Horiba或Brinkman粒度分析仪进行测量。平均颗粒尺寸以低于某一测定直径的颗粒百分数表示。第一耐热组分的平均颗粒尺寸优选是50%更优选是90%的颗粒低于10微米，更优选是低于8微米。第二耐热组分的平均颗粒尺寸优选是50%更优选是80%的颗粒低于30微米，更优选是低于15微米。第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一耐热组分的平均颗粒尺寸大至少约1微米，优选大至少约2微米、更优选是大至少约3微米。优选地，第二耐热组分的平均颗粒尺寸比第一载体组分的平均颗粒尺寸优选大2-10微米，更优选是大3-8微米。

在粒度不同的耐热组分上负载贵金属会在涂覆催化剂浆料层时造成颗粒扩散现象。较小的耐热组分和位于较小的耐热组分之上的材料的大部分扩散到负载在载体上的催化剂层的底部区域，造成催化剂层底部那一半中较小的第一颗粒的浓度要大于较大的耐热化合物第二颗

粒的浓度，而该第二颗粒的大部分扩散到催化剂层的顶部。这在涂覆的催化剂层的厚度上形成了浓度梯度，其中更多较小粒度的负载材料的颗粒在所述层的底部那一半，更多较大粒度的含贵金属的耐热组分颗粒在所述层的顶部那一半。使用不同粒度载体的优点是通过负载在不同的载体上可利用偏聚使负载在不同粒度载体上的不同材料区分开来，并可通过从浆料中沉积的催化剂组合物层中的扩散形成的颗粒分布进一步偏聚。

除了在层中控制孔隙率，如果方便，贵金属可发生偏聚彼此区分。例如，由于交互作用，同时含钯和铑并且它们靠得很近的催化剂的催化活性会降低。根据现有技术，这些贵金属可在分开位于不同的层中或在不同的载体材料上以避免该效应。然而，根据本发明的组合物，不同的贵金属可位于不同的耐热化合物上，并且不同的耐热化合物例如第一和第二耐热化合物是不同的粒度或密度，从而在从浆料中沉积的层中会发生一定量的扩散分离。因此，在一个优选的实施方案中，至少一种第一贵金属组分和至少一种第二贵金属组分包括至少一种在其它贵金属组分中不存在的贵金属组分。因此，第一贵金属组分可含钯，第二贵金属组分可含铑。

第一和第二载体可以相同或不同，并优选选自下列耐热氧化物材料的组中，该组优选包括二氧化硅、氧化铝和氧化钛化合物。特别优选的载体是活化的高表面积化合物，选自下列化合物组成的组中：氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化铝-硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬和氧化铝-氧化铈。催化剂组合物还可包含镍和铁组分。

可引入催化剂组合物中的其它材料包括至少一种第一稀土金属、一种储氧组合物和任选的至少一种稳定剂和任选的锆氧化物。第一稀土金属化合物可选自镧组分和铈组分。储氧组合物可以是散状形式的并优选包括铈和锆化合物中的至少一种。可使用的储氧组合物包括一种结合了储氧组分的耐热氧化物，例如含氧化铈作为储氧组分和氧化锆作为耐热氧化物的组合物，优选的氧化铈-氧化锆复合物是含至

多40%（重量）氧化铈的共同形成的复合物。

所述稳定剂是用于TWC催化剂组合物的任何可使用的稳定剂，优选的稳定剂包括从选自镁、钡、钙和锶组成的组中的一种金属衍生而来的碱土金属组分。该催化剂组合物优选包括一种氧化锆化合物和一种选自氧化镧和氧化钕的稀土氧化物。

一个优选的催化剂组成包括，基于负载在基底上的催化剂负载量，约0.01 - 25、优选0.05 - 5毫克/英寸²的至少一种第一贵金属组分，约0.05 - 3.0克/英寸²的第一耐热组分，约0 - 25克/英寸²的至少一种第二贵金属组分，约0.05 - 3.0克/英寸²的第二耐热组分，约0.0001 - 0.1克/英寸²的至少一种碱土金属组分，约0.0001 - 0.3克/英寸²的锆组分，约0.0001 - 0.5克/英寸²的至少一种选自铈金属组分、镧金属组分和钕金属组分的稀土金属组分。该组合物可另外含有约0.0 - 0.1克/英寸²的镍组分。此外，该组合物可含有0.01 - 1.0克/英寸²的氧化锆和氧化铈和一种任选的选自氧化镧和氧化钕的稀土组分的颗粒复合物。该氧化锆和氧化铈颗粒复合物包括50 - 90%（重量）的氧化锆和10 - 40%（重量）的氧化铈和至多10%（重量）的选自氧化镧、氧化钕、氧化钇和其混合物的一种稀土氧化物。

所述组合物的制备方法包括以下步骤，形成液体介质中的完全浆料和催化剂组合物，该催化剂组合物包括负载在至少一种第一耐热组分上的至少一种第一贵金属组分，和负载在至少一种第二耐热组分上的至少一种第二贵金属组分，其中相对第二贵金属组分的第一贵金属组分的总量如上所述，并且如上所述第二耐热组分的粒度大于第一耐热组分的粒度。在该优选的实施方案中，该方法还包括以下步骤，形成含负载在至少一种第一耐热组分上的至少一种第一贵金属组分的至少一种第一浆料，并形成含负载在至少一种第二耐热化合物上的至少一种第二贵金属组分的至少一种第二浆料，混合第一浆料和第二浆料形成完全浆料。该完全浆料以层的形式沉积在基底上。可有不只一种第一浆料，它含在底部具有更高浓度的组分；可有不只一种第二浆料，它含在上部具有更高浓度的组分。采用这种方式，可形成偏聚或

层中具有上半部和下半部（区域）组分的分区。

该方法还可包括以下步骤，在至少一种第一耐热化合物上的固定至少一种第一贵金属组分，和/或在至少一种第二耐热化合物上固定至少一种第二贵金属组分。固定于载体上的贵金属，可与组合物中对负载在其它载体上该贵金属的催化活性具有有害影响的组分通过偏聚分开。该固定步骤可以是本领域中已知的合适的固定步骤，例如化学固定或热固定。优选的固定步骤将贵金属热固定在耐热化合物上。其过程优选是在空气中从50℃至约550℃进行0.5至约2.0小时。所述方法还包括向第一浆料或是第二浆料添加某些材料的步骤，这些材料例如是至少一种稀土金属组分、一种储氧组分、至少一种稳定剂和/或氧化锆组分。

本发明方法还可包括以下步骤，在至少一种第一耐热化合物上的负载至少一种第一贵金属组分，和在至少一种第二耐热化合物上负载至少一种第二贵金属组分。其实现过程是通过混合至少一种水溶性第一贵金属组分的溶液和至少一种极细的高表面积的第一耐热氧化物载体，其中该氧化物载体应充分干燥以吸收基本上全部该溶液。该第一贵金属组分固定在第一耐热化合物上形成了负载的贵金属组分的第一烧制料（frit）。可通过适当的研磨方法减小该第一烧制料的颗粒尺寸。类似地，该方法还可包括以下步骤，单独混合至少一种水溶性第二贵金属组分的溶液和至少一种极细的高表面积的第二耐热氧化物载体，其中该氧化物载体应充分干燥以吸收基本上全部该溶液。该第二贵金属组分固定在第二耐热化合物上形成了负载的贵金属组分的第二烧制料，并该第二烧制料的颗粒尺寸可通过适当的研磨方法减小。将添加材料添加到第一或第二浆料中的步骤，可通过向选自含第一烧制料的第一浆料或含第二烧制料的第二浆料中的浆料中添加该材料得以实现。

最后，该方法可包括用完全浆料涂覆基底的步骤，优选以在负载的层中形成一定的颗粒分布的方式进行，其中，具有较大浓度的较小的颗粒分布在底部区域，而较大的颗粒在该层的顶半部中具有较大浓

度。

因此，负载的颗粒可在一个单层中发生偏聚。这可以避免负载的组分如贵金属相互之间和与负载在不同载体上的其它组分发生有害的交互作用。此外，这使得可以使用单层就获得了与具有两层或多层结构的催化剂相当的优点。可采用本发明范围内的相同或不同组成的多层结构，并具有在每个单独的层中利用不同粒度载体和偏聚作用和材料分布的优点。

本发明可用于三元转化催化剂或TWC（三元催化剂）的组合物。本发明的TWC催化剂复合物可同时催化气流中存在的碳氢化合物和/或一氧化碳的氧化反应和氮氧化物的还原反应。

含碳氢化合物、一氧化碳和/或氮氧化物的气流首先接触大量的负载的第二贵金属组分，该第二贵金属组分作用是有效地将氮氧化物还原为氮并氧化碳氢化合物同时使部分一氧化碳氧化。该气流随后与数量更大的负载的第一贵金属组分接触，该第一贵金属组分的作用是转化污染物，包括氧化碳氢化合物和使其余的一氧化碳氧化。催化层中负载的第一贵金属部分在宽的温度范围内在长时间内有效地氧化碳氢化合物。在优选的复合物中，第一层包括催化有效量的铂或钯组分，优选钯在典型的 $0.1 - 2$ 毫克/英寸²和更典型的 $0.5 - 1.5$ 毫克/英寸²和优选在 $0.5 - 1.0$ 毫克/英寸²的钯组分。铂的使用量为 $0 - 1.0$ 毫克/英寸²，典型的是至少 0.1 毫克/英寸²，和更典型的 $0.1 - 1.0$ ，更优选的是 $0.1 - 0.5$ 毫克/英寸²（以重量计）的铂组分。负载的第二贵金属层优选包括第二铈组分和任选的第二铂组分。第二载体上的铈组分的量是约 $0.05 - 2$ ，优选在 $0.1 - 1.0$ 毫克/英寸²。负载的第二贵金属优选包含 $50 - 100\%$ （重量）的铈组分，基于第一和第二层中全部的铈金属量。

第一耐热化合物和第二耐热化合物可以是相同或不同的耐热化合物组分。该耐热化合物优选包括高表面积耐热氧化物载体。第二载体的平均颗粒尺寸大于第一载体的平均颗粒尺寸。在本发明中，颗粒尺寸采用Horiba或Brinkman粒度分析仪测量。颗粒尺寸分布以平均颗

粒直径低于某一给定微米数值的颗粒百分数表示。典型地，第一耐热化合物和第二耐热化合物中至少80%的颗粒的平均颗粒直径小于约10微米。第一载体优选90%的颗粒的平均颗粒直径低于10微米，第二耐热组分优选80%的颗粒的平均颗粒直径低于25微米。通常认为，负载在耐热化合物上的贵金属和其它组分的颗粒尺寸与该耐热化合物相同。

优选的是，负载贵金属组分的第一耐热化合物包括耐热氧化物，例如负载含钯贵金属组分的高表面积的各种氧化铝混合物，该氧化铝优选其90%的颗粒小于8-12微米；负载贵金属组分的第二载体包括高表面积氧化铝和共同形成的氧化铈、氧化锆的混合物，其90%的颗粒的平均颗粒尺寸小于约10-15微米，第二耐热化合物的颗粒尺寸大于第一耐热化合物的颗粒尺寸。

可使用的高表面积耐热化合物包括一种或多种耐热氧化物。这些氧化物包括，例如二氧化硅和氧化铝，包括混合氧化物形式例如二氧化硅-氧化铝，非晶或结晶的铝硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬、氧化铝-氧化铈等。耐热氧化物基本由氧化铝构成，该氧化铝优选包括 γ 相和过渡相氧化铝成分，例如 γ 和 η 氧化铝，如果存在，还含少量其它耐热氧化物例如约至多20%（重量）。希望活性氧化铝的比表面积为60-350m²/g。

本发明优选的催化剂包括铂族金属组分，其含量应足以形成具有显著增强的催化活性的组合物，以氧化碳氢化合物和一氧化碳并还原氮氧化物。已经发现，铂族金属组分的位置，特别是在相应的第一和第二区域中的铑组分和钯组分和铑组分的相对量，对催化剂活性的耐久性有影响。

在制备催化剂过程中，贵金属组分例如铂族金属催化组分是合适的化合物和/或任何铂族金属的配合物可被用来获得载体上催化组分的分散体，载体优选是活化的氧化铝和/或氧化铈-氧化锆复合材料载体颗粒。如在本文中，术语“贵金属组分”包括金、银和“铂族金属组分”，铂族金属包括所述的铂、铑、钯、钌和铱组分并包括任何这

种铂族金属化合物、配合物或类似物，在经历煅烧或使用催化剂时通过分解或其它手段转化为催化活性的形式，通常是其金属或其金属氧化物。可使用一种或多种铂族金属组分的水溶性化合物或可水分散的化合物或配合物，条件是用于在载体颗粒上浸渍或沉积催化金属化合物的液体不与催化金属或其化合物或配合物或浆料中的其它组分发生有害的反应，并可通过采用加热和/或使用真空使其从催化剂中挥发或分解出去。在某些情况下，可不进行液体的完全去除，直到催化剂使用时并经历运行时的高温。通常，出于经济性和环境方面的考虑，优选的是铂族金属的可溶化合物和配合物的水溶液。例如，合适的化合物是氯铂酸、溶于胺的氢氧化铂例如铂的六羟基一乙醇胺配合物、氯化铑、硝酸铑、氯化六胺合铑、硝酸钯或氯化钯等。在煅烧步骤中，或至少在催化剂使用的初始阶段，这些化合物转化为催化活性形式的铂族金属或其化合物，典型的是氧化物。

本发明的催化剂组合物优选包括一种储氧组分，它是散状的形式或是与负载的贵金属组分即钯和铑紧密地结合一起的形式。该储氧组分是本领域中任何已知的这种材料，优选至少是一种选自稀土金属组成的组中的金属的氧化物，优选的是铈或镨化合物，最优选的是铈的氧化物（氧化铈）。

可采用本领域中已知的分散方法引入该储氧组分。这些方法包括浸渍到第一或第二载体组合物上。该储氧组分可以是水溶液形式的。在空气中干燥和煅烧所得到的混合物形成与铂族金属组分紧密接触的储氧组分。典型地，浸渍是指存在基本上能充分填充被浸渍的材料的孔隙的液体。可使用的可溶性的、可分解的储氧组分的例子包括，但不限于，乙酸铈、乙酸镨、硝酸铈、硝酸镨等。美国专利4,189,404公开了用硝酸铈浸渍氧化铝基载体组合物的工艺。

或者，储氧组合物可以是散状形式的。该散状储氧组合物包括一种储氧组分，优选是铈系组分，优选是氧化铈或氧化镨，最优选是氧化铈。散状形式是指包含氧化铈和/或氧化镨的组合物以分立的颗粒形式存在，这些颗粒可小至直径0.1-15微米或更小，而与如在第一

层中分散在溶液中相反。在本文引作参考的美国专利4,714,694中描述并使用了这种散状组分。如也在本文引作参考的美国专利4,727,052中指出的,散状形式包括与氧化锆、氧化锆活化氧化铝颗粒混合的氧化铈储氧组合物颗粒。特别优选的是将储氧组分稀释为储氧组分组合物。

储氧组分组合物可包括储氧组分(优选为氧化铈)和稀释组分。稀释组分是任何合适的填料,该填料对与铂族金属组分的相互作用是惰性的,从而不会对这些组分的催化活性产生有害影响。可使用的稀释材料是耐热氧化物,优选的耐热氧化物是与下述用于催化剂载体相同类型的材料。最好是锆化合物,其中氧化锆是最优选的。因此,优选的储氧组分是氧化铈-氧化锆复合物。基于氧化铈和氧化锆,氧化铈的存在量是1-99,优选1-50,更优选5-30,最优选10-25%(重量)的氧化铈。另一优选的储氧组合物可包括含氧化锆、氧化铈和至少一种稀土氧化物的复合物。这些材料公开在例如,美国专利4,624,940和5,057,483,它们在本文引作参考。特别优选的是含50%以上的氧化锆基化合物的颗粒,最好是60-90%氧化锆,10-30%(重量)的氧化铈和任选的10%以下(当使用时至少0.1%(重量)时)的用于稳定氧化锆的非氧化铈稀土氧化物,该氧化物选自由氧化镧、氧化铈和氧化钇组成的组中。

所述组合物任选地并优选包括提供稳定作用的组分。稳定剂可选自由碱土金属化合物组成的组中。优选的化合物包括选自由镁、钡、钙和锶组成的组中的金属衍生的化合物。从美国专利4,727,052中得知载体材料例如活化氧化铝,通过使用稳定剂或稳定剂的组合得以热稳定,以抑制高温下不希望的从 γ 相向 α 相的氧化铝相变。虽然公开了各种稳定剂,本发明的组合物优选是碱土金属组分。该碱土金属组分优选是碱土金属氧化物。在特别优选的组合物中,希望使用锶氧化物和/或钡氧化物作为组成中的该化合物。该碱土金属可以以可溶的形式使用,在煅烧时可转化为氧化物。优选的是可溶的钡以亚硝酸钡或氢氧化钡的形式使用,可溶的锶以硝酸锶或乙酸锶形式使用,这些化

合物煅烧时均可转变为氧化物。

在本发明的其它方面，或是在氧化铝颗粒在基底上形成连续的经煅烧的涂层之前或是之后，可向活化氧化铝中添加一种或多种改性剂。（如在本文中，“前体”，不论是热稳定剂前体，还是其它改性剂或其它组分的前体，是指在煅烧时或使用催化剂时可分别分解或者被转化为热稳定剂、其它改性剂或其它组分的化合物、配合物或类似物。）存在一种或多种金属氧化物热稳定剂典型地可抑制高表面积的氧化铝如 γ 相和 η 相氧化铝向低表面的 α 氧化铝的相变。对这种相变的抑制作用可防止催化金属组分为氧化铝包覆所产生的催化活性的降低。

该组合物中，与氧化铝结合的热稳定剂的量可从约0.05 - 30 %（重量），优选是约0.1 - 25 %（重量），基于结合的氧化铝、稳定剂和催化剂金属组分的总重量。

该组合物中包括一种从锆衍生而来的化合物，优选是锆氧化物。该锆化合物可以以水溶性化合物形式提供，例如乙酸锆或以相对不溶性的化合物形式提供例如氢氧化锆。其量应足以对各自组合物起到增强和促进作用。

催化剂组合物优选包括至少一种助催化剂，它选自由镧金属组分和铈金属组分组成的组中，其中优选镧氧化物（氧化镧）和铈氧化物（氧化铈）。在一个特别优选的组合物中，存在氧化镧和任选的少量氧化铈。虽然公开这些化合物作为稳定剂，它们还可具有反应助催化剂的作用。据信助催化剂是加强一种化学物质向另一化学物质转化的物质。在TWC中，助催化剂增强了一氧化碳和碳氢化合物向水和二氧化碳的转化和氮氧化物转化为氮和氧。

镧和/或铈以其氧化物形式使用。优选地，这些化合物起先是以可溶的形式使用，例如乙酸盐、卤化物、硝酸盐、硫酸盐等，对固体组分进行浸渍以转化为氧化物。优选的是，该助催化剂在组合物中与其它组分包括并特别是铂族金属紧密接触。

本发明的组合物可包含其它常规的添加剂例如硫化物抑制剂，例

如镍或铁组分。如果使用氧化镍，为第一涂层的约1-25%（重量）是有效的，如在本文引作参考的共同拥有的07/787,192所公开的。

本发明一个特别有用的催化剂组合物包括约0.05-3.0毫克/英寸²的第一贵金属例如钯组分；约0-0.3毫克/英寸²的第一铂组分；约0.1-2.0克/英寸²第一耐热化合物，即氧化铝；约0.0-2.0毫克/英寸²的第二铂组分和约0.001-1.0毫克/英寸²的作为第二贵金属组分的铑组分，和约0.1-2.0克/英寸²第二耐热化合物，即氧化铝和氧化铈-氧化锆组分；至少约0.01克/英寸²和优选约0.05-1.0克/英寸²的储氧组分，优选是氧化铈和氧化锆的复合物；从约0.0001-0.01克/英寸²的至少一种第一碱土金属组分；从约0.0001-0.3克/英寸²的一种锆组分；和从约0.0-0.05克/英寸²至少一种选自自由镧金属组分和钕金属组分组成的组中的第一稀土金属组分；该组合物中还可包括从约0-0.1克/英寸²的一种镍组分。颗粒状的氧化锆和氧化铈复合物可包括50-90%（重量）的氧化锆、10-40%（重量）的氧化铈和0-10%（重量）的稀土氧化物，该稀土氧化物包括氧化镧、氧化钕和其混合物。不是载体组分和贵金属组分的其它组分也可添加到第一和第二浆料中。

可以以涂层形式将催化剂组合物涂覆到金属基底上，其涂覆量基于每平方英寸基底表面的催化剂组合物克数通常是约0.1-5，优选约0.3-2克/英寸²的组合物。

可采用任何合适的方法制备可用于单层中具有两个区域的催化剂组合物。一个优选方法包括混合含至少一种水溶性的第一钯组分和任选第一铂组分的溶液和极细的高表面积耐热氧化物的第一混合物，形成第一浆料，其中该耐热氧化物充分干燥以基本吸收全部溶液。该第一钯组分和任选的铂组分优选在第一浆料中粉碎。优选地，该浆料是酸性的，其pH小于7并优选在2-7。优选通过向浆料中添加一种酸（优选是乙酸）降低其pH。在特别优选的实施方案中，粉碎第一浆料，以使基本上所有固体颗粒平均直径小于约10微米。在得到的第一浆料中，负载的第一钯组分和任选的铂组分通过一个固定步骤转化为

不溶于水的形式。通过热的、化学的或通过煅烧可将钯组分和铂组分转化为不溶性的。可在空气中优选在约50 - 550℃进行第一层的热固定0.5 - 2.0小时。

混合含至少一种水溶性的第二铈组分和任选的至少一种水溶性铂组分的溶液和极细的高表面积的可耐热的氧化物的第二混合物，其中该耐热氧化物充分干燥以基本吸收全部溶液。第二铂组分和第二铈组分添加到水中，形成第二浆料，并优选在该第二浆料进行粉碎。优选地，该第二浆料是酸性的，其pH小于7并优选在3 - 7。优选通过向浆料中添加一种酸（优选是乙酸）降低其pH。在特别优选的实施方案中，粉碎第二浆料，以使基本上所有固体颗粒平均直径小于15微米。

在得到的第二混合物中，负载的第二铈组分和第二铂组分转化为不溶于水的形式。可通过热的、化学的或通过煅烧可将铈组分和铂组分转化为不溶性的。优选在约50 - 550℃进行第二层的热固定0.5 - 2.0小时。

混合含负载的钯组分的第一浆料和含负载的铈组分的第二浆料，形成完全浆料。添加剂例如储氧组分、稳定剂、稀土金属组分和铈组分等可添加到或是第一浆料、第二浆料或是完全浆料中。优选在浆料粉碎步骤之前将另外的添加剂添加到第一或第二浆料中。

用于本发明组合物的第一和第二浆料中的每个还可采用公开在美国专利4,134,860（引入本文作为参考）中的方法制备，该方法如下所述。

一种极细的高表面积的可耐热的氧化物载体组分，与水溶性的催化 - 促进（catalytically-promoting）金属组分的、优选包含一种或多种铂族金属组分的溶液接触，以形成一种基本不含游离或未吸收的液体的混合物。固相的极细混合物中的催化 - 促进铂族金属组分在该过程中，在此时可转化为基本不溶于水的形式，同时该混合物仍保持基本上不含未吸收液体。该方法可通过使用耐热氧化物载体得以完成，例如氧化铝，包括稳定化的氧化铝，该氧化铝充分干燥以基本吸收全部含催化 - 促进金属组分的溶液，即该溶液的量，所述载体以及其所

含水分的量可使当完成添加催化-促进金属组分时，它们的混合物基本不含游离或未吸收的液体。该复合物基本保持干态，即其基本不含单独的或游离的液相。在后一过程中，金属组分可固定于载体上。

在催化-促进金属溶液和高表面积耐热氧化物载体混合以后，催化-促进金属组分可固定于载体上，即转化为基本上不溶于水的形式，而复合物基本不含游离或未吸收的水性介质。可通过化学方法实现该转化过程，即采用一种气体进行处理例如硫化氢或氢或用一种液体进行处理如乙酸或其它试剂，该试剂可为液体形式，尤其是水溶液形式，例如肼。但是，使用的液体量在催化-促进金属组分固定于载体上时，不足以使复合物含有显著量的或基本量的游离或未吸收的液体。该固定处理可伴有一种反应性气体或一种基本上惰性的气体；例如可在空气中煅烧该复合物实现该固定，或是采用可与催化-促进金属组分反应的其它气体，或是基本惰性的气体实现该固定。所获得的不溶性或固定的催化-促进金属组分可以以硫化物、氧化物、金属元素或其它形式存在。当多种催化-促进金属组分沉积于载体上时，可在每种金属组分沉积之后进行固定或是在多种这些金属组分沉积后进行固定。

可将含固定的催化-促进金属组分的第一和第二浆料粉碎成一种优选为酸性的浆料，以形成具有上述的颗粒尺寸的固体颗粒。混合该浆料形成完全浆料，用于涂覆宏观尺寸的载体，典型的是具有低表面积的载体，然后干燥该复合物并可进行煅烧。在这些催化剂中，催化-促进金属组分和高表面积载体的复合物表现出与基底的强结合，即使当该基底基本是非多孔性的，如在金属基底的情形，在用于恶劣的反应条件下，该催化剂具有很高的催化活性和寿命。第一和第二浆料中的每一个均可进行混合形成完全浆料，并涂覆形成本发明的负载在支撑载体上的层并煅烧。

该方法提供了均匀的和特定催化-促进金属含量的组合物，因为基本上全部由此添加到制剂体系中的铂族金属组分保留在催化剂中，该组合物基本上含计算量的活性催化-促进金属组分。在某些情况

下，多种催化活性金属组分同时或按顺序沉积到一种给定的耐热氧化物载体上。单独制备的催化-促进金属组分和由本发明的过程制备的不同组成的耐热氧化物复合物的均匀混合，可使制备各种催化剂成为可能，这些催化剂中金属含量可得到严格控制 and 选择以用于特殊的催化效应。该组合物可含有负载在一部分耐热氧化物颗粒上的铂族金属组分，和负载在耐热氧化物颗粒的不同部分上的贱金属组分。因此，明显的是该方法很大的优点是它提供了其组成易于改变和严格控制的催化剂。

第一和第二浆料的粉碎可在球磨机或其它合适的设备上完成，浆料的固体含量为例如，约20-60%（重量），优选约35-45%（重量）。每一浆料的pH优选低于约6，通过使用少量的水溶性有机酸或无机酸或其它水溶性酸性化合物可提高酸度。使用的酸可以是盐酸或硝酸或更优选的是低级脂肪酸例如乙酸，它可由例如氯取代，例如三氯乙酸。使用脂肪酸可使铂族金属从载体上的流失最小。

沉积在金属基底上的催化剂组合物为涂覆的基底的2-30%（重量），优选约5-20%（重量）。沉积在基底上的组合物通常以涂层形式覆盖至少部分基底的表面。可对该结构干燥和煅烧，如上所述。

或者，对本发明的催化剂复合物的结构进行设计，使其具有含第一层组合物的第一层和含第二层组合物的第二层。第一层也称为底层或内层，第二层也称为顶层或外层。在尾气的气态排放物中含碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物时，该气体首先第二或顶层。在该顶层中，负载的铂族金属组合物的作用是催化氮氧化物向氮的还原反应和碳氢化合物的氧化反应。经过该顶层或第二层后，尾气随后与第一或底层接触。在该层中，负载的铂族金属组合物的作用是催化碳氢化合物和一氧化碳的氧化反应。一种可使用的两层催化剂的结构和组合物公开在引入本文作为参考的W095/00235和W095/35152中。

本发明一个优选的实施方案包括含一个第一层和一个第二层的层状催化剂复合物。该第一层包括一种第一耐热化合物。该第一层包括至少一种第一铂族组分，优选的是第一钯组分和任选的至少一种非钯

的第一铂族金属组分，一种储氧组分，该储氧组分优选与第一层中铂族金属组分均匀接触。优选地，第一层还包括一种第一铈组分，至少一种第一碱土金属组分和至少一种选自由铜金属组分和钨金属组分组成的组中的第一稀土金属组分。

第二层包括至少一种第二铂族组分，优选选自第二钯组分、第二铑组分和任选的至少一种不是选定的第二钯组分和第二铑组分的铂族金属组分。最优选的是，第二铂族组分包含铑组分，而还更优选的是铑和钯的混合物。优选的是第二层还含有一种第二铈组分，至少一种第二碱土金属组分和至少一种选自由铜金属组分和钨金属组分组成的组中的第二稀土金属组分。优选的是，每一层还含有一种铈组分，碱土金属组分和稀土组分中的至少一种。最优选的是每一层中都包括至少一种碱土金属组分和至少一种稀土组分。该第二层任选地还包括一种含第二储氧组分的第二储氧组合物。该第二储氧组分和/或第二储氧组合物优选具有散状形式。

任选地，第一层还可包括至少一种另外的铂族金属组分，该组分优选选自铂、铑、钯和铱组分，优选第一层还包括的另外的铂族金属组分选自由铂和铑和其混合物组成的组中。

类似地，除了第二钯组分外，第二层还可包括至少一种铂族金属组分，该组分优选选自铂、铑、钯和铱组分，铂组分和铑组分是优选的。

含碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物的尾气首先遇到第二层。在该优选的实施方案中，第二层中的第二铂组分和铑组分被认为可催化氮氧化物向氮的还原反应和碳氢化合物与一氧化碳的氧化反应。该第二层优选包括一种含第二储氧组分如稀土氧化物（优选氧化铈）的第二储氧组合物。

优选地，该第二储氧组合物具有散状形式。散状形式是指组合物为固体，优选是细颗粒形式，更优选的是其颗粒尺寸分布使其至少约95%（重量）的颗粒直径典型为0.1-5.0微米，优选为0.5-3微米。关于散状颗粒的讨论可参见在本文引作参考的美国专利4,714,694和

5,057,483.

任选地，第一和/或第二层包括一种颗粒形式的储氧复合物。该储氧复合物优选包括氧化铈和氧化锆，和任选的和还要更优选的是选自由镧组分和钕组分和其混合物组成的组中的一种稀土组分。一种特别优选的复合物包括氧化铈、氧化钕和氧化锆。特别优选包括氧化铈、氧化钕和氧化锆的复合物。优选含60-90%（重量）氧化锆，10-30%（重量）的氧化铈和10%以下的氧化钕。复合物中氧化铈不仅用作储氧组分以促进一氧化碳的氧化反应和氮氧化物的还原反应，还通过抑制不希望相变起稳定氧化锆的作用。如上所述，本发明具体和优选的组合物中，其第一层和第二层分别含有第一钯组分和第二钯组分。

如上所述，优选的第一和第二耐热组分可以是相同或不同的选自由二氧化硅、氧化铝和氧化钛组成的组中的化合物。更优选的是，第一和第二载体是选自以下组中的化合物：氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、铝硅酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬和氧化铝-氧化铈。第一和第二载体最优选是活化氧化铝。

据信，碱土金属可稳定第一和第二层组合物，选自镧和钕组分的稀土金属组分可提高第一和第二层组合物的催化活性。锆组分在两层均作为基底涂层的稳定剂和助催化剂。

已经发现，含第一和第二组合物的具有特定构造的催化剂可形成有效的三元催化剂，即使当使用钯作为每层中的唯一铂族金属组分时也是如此。

该至少一种第一碱土金属和至少一种第二碱土金属可选自自由镁、钡、钙和锶组成的组中，优选锶和钡。最优选的是，第一碱土金属组分包括氧化钡，第二碱土金属组分包括氧化锶。稳定化是指每层中催化剂组合物的转化效率可在高温下保持更长的时间。稳定化的载体例如氧化铝和催化组分例如贵金属具有更强的抵抗高温老化的能力，因而保持更好的整体转化效率。

第一层组合物和第二层组合物还分别和优选包括第一和第二稀土

金属组分，据信它们具有助催化剂的作用。稀土金属组分得自选自镧和铈的金属。在一个具体的实施方案中，第一稀土金属组分基本上是氧化镧，第二稀土金属组分基本上是氧化铈。助催化剂促进了碳氢化合物、一氧化碳和氮氧化物转化为无害的物质。

在一个具体和优选的实施方案中，第一和/或第二层还包括可用于去除硫化物例如硫化氢排放的镍组分或铁组分。最优选的是，第一层含镍或铁化合物。

第一和第二层组合物可以以涂层的形式涂覆到金属基底上。负载的量表示为每平方英寸的催化剂和基底上材料的克数。催化剂组合物以层的形式涂覆到金属基底上，该基底通常可包括约0.1-5，优选约0.3-2克/英寸²的催化剂组合物，基于每平方英寸基底表面上组合物的克数。铂族金属组分则基于铂族金属的重量。

一种可使用的优选的第一层含：

约0.3-3.0毫克/英寸²的至少一种钯组分；

约0-2.0毫克/英寸²的至少一种第一铂和/或第一铑组分；

约0.10-2.0克/英寸²的第一载体；

在第一层中约0.05-1.0克/英寸²总量的第一储氧组分；

从0.0并优选约0.0001-0.01克/英寸²的至少一种第一碱土金属组分；

从0.0并优选约0.0001-0.3克/英寸²的一种第一铈组分；

从0.0并优选约0.0001-0.2克/英寸²的至少一种第一稀土金属组分，该组分选自由钪金属组分、镧金属组分和铈金属组分组成的组中。

一种可使用的优选的第二层含：

从约0.05-2.0毫克/英寸²的至少一种第二铂族金属组分，该组分选自钯、铂和铑组分，优选的是第二铑组分和最优选的是第二铑组分和第二铂组分的混合物；

从约0.10-2.0克/英寸²的一种第二载体；

从0.0并优选约0.0001-0.01克/英寸²的至少一种第二稀土金属组

分, 该组分选自由铜金属组分和钹金属组分组成的组中。

从约0.0并优选约0.0001-0.01克/英寸²的至少一种第二碱土金属组分;

从约0.0并优选约0.0001-0.3克/英寸²的一种第二锆组分;

在第一和/或第二层可含从约0.0-2.0克/英寸²的包括颗粒状的铈锆复合氧化物的储氧复合物。

优选的第一或底部涂层组合物包括至多0.5毫克/英寸²的铂组分, 至多0.1毫克/英寸²的铈组分和0.5-2毫克/英寸²的钨组分。组合物中其余含5-30和优选10-15%的含氧化铈、氧化铈和稀土金属氧化物的复合物, 该稀土金属氧化物选自氧化铜和氧化钨和其混合物; 5-40和优选10-25, 更优选的是10-20% (重量) 的散状氧化铈; 50-85和优选55-75% (重量) 的氧化铝; 至多5%和优选从0.1-5%的氧化铜; 至多5%和优选从0.1-5% (重量) 的氧化铈; 可使用的底部涂层的负载量是至少0.1克/英寸², 其范围是从0.3-5克/英寸², 底部涂层优选的负载量0.3-1克/英寸²载体。

优选的顶涂层组合物包括0.5-5, 优选0.5-2毫克/英寸²的铂, 至多约5, 优选0.5-1.5毫克/英寸²的钨, 至多约5, 优选0.1-0.8毫克/英寸²的铈, 其优选的组合物含约1.1毫克/英寸²的铂, 约0.6毫克/英寸²的钨和约0.45毫克/英寸²的铈。该贵金属可与包含如下成分的顶层或第二涂层组合物一起使用: 30-80、优选30-50、最优选的是35-45%的 γ 氧化铝, 其表面积为150米²/克, 气孔体积为0.462cc/克, 20-80、优选30-50% (重量) 的氧化铝, 其表面积为150米²/克, 气孔体积为0.989cc/克, 至多5%并优选0.1-5%的氧化钨, 至多5%并优选0.1-5%的氧化铜, 至多约5%并优选0.1-5%的氧化铈, 其以水溶性化合物的形式已经引入到组合物浆料中, 至多5%并优选1-5%的氧化钨, 至多5%并优选0.1-5%的氧化铈, 至多5%并优选0.1-5%的氧化铈。顶涂层组合物的负载量是0.1-5克/英寸², 优选在0.5-3克/英寸², 最优选1-2克/英寸²。

本发明包括在金属基底上涂覆连接层和至少一种催化剂层的方

法。该组合物可形成含25-50、优选是30-40%（重量）的固相其余为液相（优选是水溶液）的浆料。通过涂覆方法例如将金属基底浸入该浆料中，用油漆刷或辊子刷涂该基底或将浆料喷涂到基底上，可将该浆料涂覆到金属基底例如金属板上。当层具有相对均匀的组成时，（例如，不存在大颗粒和小颗粒的区域），优选的涂覆方法是将浆料喷涂到基底上。通过控制喷涂条件，耐热化合物颗粒可团聚从而除了颗粒-颗粒间孔隙以外，利用团聚体-团聚体间的孔隙在喷涂层中形成孔隙。在一个特别优选的实施方案中，采用多道工序喷涂形成每一分层，在层中形成多个分层的叠层结构。已经发现，喷涂中一个重要的控制条件是喷涂形成的分层的湿度。虽然，浆料具有特定的水含量，但是分层的湿度应使得以其初始湿度将其涂覆到金属基底上。如美国专利4,134,864所定义的，耐热化合物分层组合物的初始湿度应充分干燥以基本吸收它在喷涂时所含的全部液相。即，组合物中的液相量应为使得在所述分层沉积到基底上时该混合物基本不含游离的或未吸收的溶液。耐热化合物例如氧化铝的分层，或含耐热载体如氧化铝的催化剂复合物的分层，以厚度不超过20微米的层的形式喷涂。最初的喷涂使得在层上看不到湿润光泽，但层仍是湿的，实际上具有乳浊外观。经干燥，该层变白。其重要性在于团聚体孔隙结构得以保存，形成相对多孔的分层。当涂覆最后的分层，形成相对粗糙的外表面时，这尤其重要，所述外表面的特征在于含有形成约20-500微米突头的团聚体。因为已经发现采用这种方式涂覆外表面催化剂分层可增强其活性，所以这一点尤其重要。

流经顶层或第二层后，尾气随后与第一层或底层接触。据信，在该底层，第一钯组分和任选的第一铂组分主要增强氧化反应。采用第一储氧组分可促进这些反应，该第一储氧组分例如是氧化铈系化合物，优选铈氧化物，它可以是如同在顶层中使用的散状第一储氧组合物形式，或者是与第一铂族金属组分紧密接触的第一储氧组分。通过储氧组分与铂族金属组分的溶液浸渍获得这种紧密接触。

本发明制造的催化制品，可用于促进化学反应，例如还原，甲烷

化和尤其是含碳物质的氧化反应，例如一氧化碳、碳氢化合物、含氧有机化合物等的氧化，获得具有每摩尔较高氧化重量百分数的产物，例如中间氧化产物，二氧化碳和水，后两种物质从空气污染方面来看是相对无害的。有利的是，该催化剂组合物可用于去除从废气中排出未燃烧或部分燃烧的碳质燃料组分例如一氧化碳、碳氢化合物和主要由碳、氢和氧或氮氧化物构成的中间氧化产物，或用于去除氮氧化物。虽然一些氧化或还原反应在较低温度下进行，但通常它们在高温下进行，例如至少约150℃，优选在约200 - 900℃，并一般伴有气态进料。待氧化的材料通常含有碳，因此，可称其为碳质的，不论它们实质上是有机的是还是无机的。这样，该催化剂可用于促进碳氢化合物、含氧有机组分和一氧化碳的氧化反应以及氮氧化物的还原反应。这类物质可存在于碳质燃料燃烧产生的废气中，该催化剂可用于促进这类气流中物质的氧化或还原。使用碳氢化合物燃料的内燃机的尾气，以及其它废气，可通过与催化剂接触发生氧化，分子氧可以以废气流中一部分的形式存在于气流中，或是以空气或其它具有或多或少氧含量的适当形式添加进来。与待氧化的进料相比，氧化后的产物含更大的氧与碳的重量比。现有技术已知存在许多这种反应系统。

包括上述金属基底和催化剂的制品尤其适用于催化例如小型发动机排出的尾气中的一氧化碳和碳氢化合物的氧化和氮氧化物的还原等污染物的反应。

本发明的催化金属板尤其适用于小型发动机用途。小型发动机是指发动机排量小于约50、优选小于35立方厘米。因为这些发动机用于轻量用途，包括手持用途，所以很重要的是发动机及其相关设备包括催化转化器应简单和轻量化。在这些用途中，待催化的金属表面积较低，气流流速极高，尾气气流流速在50,000 - 1,000,000小时⁻¹的空速范围。催化剂必须活性很高并稳定，因为使用所述涂层是有益的。

本发明的金属基底可包括涂覆的较大的发动机歧管表面排气管表面。较小排量的发动机和消声器组件也可经处理具有催化能力。然而，优选使不暴露在外的排气系统内表面具有催化能力。其原因在于

催化氧化造成金属很烫不能触摸。因此,优选使用消声器内的部件,例如穿孔的挡板,从而提供催化尾气的机会而不必在设备上添加额外的部件。通过使用在排气系统上已经存在组件催化污染物,对最终用户而言发动机重量的增加是不易察觉的。

特别是,本发明涉及包括发动机和排气系统的制品,其中,该排气系统中包含本发明的催化金属板。这些制品中特别有用的是用于链锯、除草机、两轮摩托车、汽艇发动机、发电机、线式除草机(string mower)等的小型发动机。参照附图2-8,本领域熟练技术人员可理解本发明的制品。参考附图2,描述了发动机32联接于一种发动机用途34,该用途可选自链锯、除草机、两轮摩托车、发电机、线式除草机、汽艇发动机等。一种合适的驱动机构36连接该发动机和所述发动机用途34之间。该发动机包括一个空气入口38,一个排气口40和通常用参考数字42表示的排气系统。该排气系统可包括一个连接于排气口和消声器46之间的发动机尾气导管44或排气歧管(未示出)。该消声器具有一个入口48和连接于排气管52的排气口。典型地,消声器46包括板或挡板。根据本发明,如图2所示,存在一个穿孔板54。图3中,该穿孔板为挡板56和58替代。该穿孔板和挡板包括本发明的催化金属基底。图4-8描述了可具有催化能力并可用于与排出排气口40的尾气接触的金属板的具体实施方案。

参考附图4和4A公开了金属板60,该板包括许多可通过含待进行催化反应的组分的气体的开口或孔62。该金属板不必是平面的,而可以是三维的,如图5描述的瓦垅金属板64。图6-8描述了穿孔的金属板,其中该板在穿孔处弯曲以形成不同类型的叶窗形的孔,可增强经其流通的气体与催化金属基底表面的接触,从而提高催化转化反应的效率。图6描述了板66,该板包括许多槽孔68,其中金属板在槽孔的一边或两边弯离该金属板68,形成凹槽70。图7和7A展示了板72,其中,图示为矩形的孔被冲制压入该金属板。但是,只是所述孔的一部分冲制,而位于该孔处的板弯曲成叶窗76的形状。显示于图7和7A的板的另一可选择的实施方案展示在图8和8A,其中板78具有许多孔

80, 孔中板的不止一部分被去除, 形成仍与孔的边缘相连的孔, 构成带有2个或更多叶窗84的槽孔82。本发明的金属板优选采用上述类型的金属板制成, 该金属板包括可负载催化剂的氧化铝表面, 一个优选的实施方案还包括一个位于氧化铝基底表面和催化剂层之间的连接层。

采用以下不构成对本发明范围限制的实施例, 进一步描述本发明。

实施例 1

作为连接层或底涂层, 制备一种催化剂组合物。将该组合物形成一种浆料, 该浆料包括35% 颗粒尺寸在5-100微米和表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝、和作为粘合剂的2% (重量) (以 ZrO_2 计) 的氧化锆乙酸盐和14% (重量) 的乙酸。该浆料进行24小时球磨, 获得的粒度当采用Horiba激光粒度仪测量时是90% 的颗粒小于4微米。该金属板的结构类型如图4。该金属板是30密耳厚。金属板的表面通过采用30-100目的氧化铝颗粒喷沙进行粗糙化处理。然后在 980°C 对该金属板加热2小时, 形成氧化铝表面。该组合物包含铁和约20.4% 铬、5.2% 的铝、约0.20% 的铈、约0.078% 的碳、约0.20% 的二氧化硅、少于约0.3% 的锰和最大磷含量为0.020% 和最大硫含量为约0.005%。

在金属板表面上涂覆氧化铝过渡涂层浆料组合物, 形成薄涂层, 其厚度为50微米, 在空气中 25°C 下缓慢干燥约0.5小时。该涂覆的氧化铝板随后在 525°C 下煅烧2小时, 使氧化铝过渡层结合到该板表面上。

以薄层形式, 用一种含约40% 固相的浆料涂覆形成两个催化剂涂层。不含贵金属的底部涂层含13.5% (重量) 的氧化铈 (20%) /氧化锆 (75%) /氧化钪 (5%) 的复合物、17.3% (重量) 氧化铈、61.5% (重量) 的表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的 γ 氧化铝、3.9% (重量) 的氧化镧和3.4% (重量) 的氧化锆。向其添加充分的贵金属, 使底部涂层具有0.17毫克/英寸²的铂组分、0.85毫克/英寸²的钯组分和0.05毫

克/英寸²的铑组分，贵金属组分含量以金属计。该底层的负载量为0.6克/英寸²。底层的耐热氧化物颗粒尺寸约是7微米。

顶层或第二层组合物含43.2%（重量）的表面积为150m²/g的 γ 氧化铝、41.5%（重量）的表面积相同的第二 γ 氧化铝，但其由总孔隙体积（cc/g）表示的宏观气孔率较大，较低气孔率的材料孔隙体积0.462cc/g，较高气孔率的材料孔隙体积为0.989cc/g，0.3%（重量）的氧化钕、0.6%（重量）的氧化镧、2.9%（重量）的氧化铈、（氧化铈以可溶的形式引入浆料中）、3.2%（重量）的钡氧化物、0.3%（重量）的锶氧化物、2.9%（重量）的氧化锆和5.1%（重量）的再循环催化剂组合物。该组合物含充分的贵金属，其含量为1.1毫克/英寸²的铂组分、0.60毫克/英寸²的钯组分和0.45毫克/英寸²的铑组分，贵金属组分含量以金属计。该顶层的负载量为约1.5克/英寸²。顶层中耐热氧化物颗粒尺寸约是12微米。在顶层中使用较大孔隙尺寸氧化铝是要有助于增大顶层的孔隙率并利于在最外表面抵抗中毒。

底层中耐热氧化物颗粒尺寸约是7微米。顶层中耐热氧化物颗粒尺寸约是12微米。

实施例 2

采用与实施例1相同组成的钢制成的金属板，制备了用于小型发动机用途的涂覆金属板。将该金属板压制成型图17所示类型的最终形状。图9A和9B中展示了其清洁表面的显微照片。首先通过用30~100目的氧化铝颗粒对该金属表面喷沙进行清洁处理，生成无规粗糙表面。该表面的显微照片示于图10A和10B中。然后在980℃煅烧该金属板，生成氧化铝结合层。采用电子分散谱（EDS）进行的表面分析显示原始金属主要是铁、铬和铝，喷沙处理并未显著改变表面组成。对表面进行加热，表面主要为铝覆盖，这表明金属内部的铝已经迁移到表面，形成保护性的和粘结作用的层。显微照片展示在图11A和11B中，EDS结果显示在图15-16中。

在该板上喷涂组成含 β 氧化铝的氧化铝过渡层。首先喷涂该过渡层，使其具有均匀覆盖该板两面的薄层。该过渡层具有0.5克的干增重和约50微米的厚度。该板具有18平方英寸的表面积并在每一喷涂步骤获得0.35克的干增重。喷涂过渡层的第二薄层，使其在室温干燥，使该过渡层具有每工件约0.5克总的干增重。干燥后，在525℃煅烧该工件2小时，使过渡层固定于所述板上。过渡层的显微照片展示在图12A和12B中。冷却该板，涂覆氧化型催化剂底层。该底层催化剂的组成与实施例1相同。催化剂组合物中的铂与钨之比为1:10。将该组合物喷涂到所述板上，并在室温干燥。底层催化剂涂层的另一薄层喷涂在所述板上，并在室温干燥。重复该喷涂和干燥循环，直到底层催化剂的湿增重是约0.7克。底层催化剂涂层涂覆完成以后，该氧化型催化剂在525℃煅烧2小时。底层涂层的显微照片展示在图13A和13B中。采用重复喷涂薄层和干燥的技术，直到在每个喷涂步骤中干增重是约0.35克，在所述板上喷涂得到了具有与实施例1顶层相同组成的顶层催化剂组合物。顶层涂层湿增重的目标值是1.5克。最终的涂覆催化剂的板在525℃煅烧2小时。示例板在施加了顶层涂层目标重量的一半后，进行涂覆。该顶层展示在图14中。

图9A和9B是显微照片，它也展示了原始金属板表面。图10A和10B是展示用30-100目氧化铝喷沙后的金属板的显微照片。如可从该金属板表面可见的是喷沙后表面明显地更粗糙。喷沙后发现在表面上存在一薄层氧化铝，形成对基底涂层的保护性的和粘结性的层。参照图11A和11B，展示了煅烧后粗糙表面的显微照片。图12A和12B的显微照片展示了过渡层牢固结合在该板上，并且该过渡层是多孔的。图13和14分别展示了煅烧后的底层和顶层。底层和顶层组合物形成了更加多孔性的层，而在基底涂层之间的结合非常牢固，表明通过该涂覆方法可形成好的基底涂层的结合。该过渡层具有0.5克的干增重和约50微米的厚度。该底部催化剂涂层具有0.75克的干增重和约80微米的厚度。该顶部催化剂涂层具有1.5克的干增重和约160微米的厚度。

实施例 3

制备两个涂覆的金属板催化剂样品，进行发动机老化并评价。新鲜和老化的样品的活性是令人满意的。图4所示类型的两个穿孔金属板首先使用喷沙枪用30 - 100目氧化铝进行喷沙处理，使表面粗糙化。该板然后在950℃煅烧2小时。将该板冷却到室温，采用油漆刷涂覆得到含表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 和颗粒尺寸为90%颗粒小于5微米的氧化铝的薄涂层，形成过渡层。使该氧化铝过渡层干燥。涂覆下述的底层催化剂涂层组合物，并使其干燥再涂覆下述的顶层催化剂组合物。板1坯重为32.84克。向其施加0.353克过渡层、0.75克底层催化剂涂层和1.52克顶层催化剂涂层，形成总添加量为2.80克的涂层材料。板2坯重为31.77克。向其施加0.49克顶层、0.68克底层催化剂涂层和4.30克顶层催化剂涂层，形成总添加量为5.47克的涂层。板1和板2厚度分别为290微米和550微米。形成过渡层的浆料含与14%乙酸和去离子水混合的 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝粉末，形成含约50%固相的浆料并随后研磨24小时，将平均颗粒尺寸减小到约90%的颗粒小于3.8微米。然后，稀释该浆料到含35%固相，并用油漆刷涂覆到金属板1上。该涂覆的板在450℃煅烧2小时。

采用四种贵金属烧制料粉末制备底层和顶层催化剂涂层组合物。烧制料1采用407克粒度为约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝制备。将其与83.35克硝酸钯和211.55克硝酸铜与225克去离子水混合。用该贵金属溶液浸渍该470克氧化铝粉末。向其添加用39.46克去离子水稀释的铂胺配合物10.12克，并浸渍含钯和铜的粉末。该粉末在450℃煅烧2小时。烧制料1含在氧化铝上的4.2%（重量）的Pd、0.4%（重量）的Pt。

烧制料2采用249.8克氧化铈和220克氧化镱制备。向其添加11.2克溶于70.36克去离子水的铂胺配合物。用含19.30克硝酸铈和43.6克去离子水的稀释溶液浸渍含该铂的粉末。该烧制料在450℃煅烧2小时。烧制料2含在铈镱复合物上的0.4%（重量）的Pt、0.4%（重量）的Rh。

采用表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝与160.4克的表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 氧化

铝混合并且孔隙率为约1.0cc/g的混合物制备烧制料3。向其添加29.46克铂胺溶液和188克去离子水。用溶于106克去离子水的24.7克硝酸铈溶液浸渍含该铂的氧化铝粉末。烧制料3在450℃煅烧2小时。烧制料3含在氧化铝上的1.4%（重量）的Pt、0.6%（重量）的Rh。

采用236克的表面积为160m²/g、孔隙体积为1.0cc/g的氧化铝制备烧制料4。此时16.53克硝酸铈晶体溶于含159.13克的硝酸钯的溶液中。添加硝酸铜使其增至265克，随后添加硝酸铈使其增至475克，然后添加乙酸铈使其增至554.35克。之后用300克所得溶液浸渍氧化铝粉末中。该混合物在800℃煅烧2小时。1.42克铂胺溶于265克去离子水中，并浸入含铈、钯、铜、铈和铈的溶液中。然后最终混合物在800℃煅烧2小时。烧制料4含负载在表面积为160m²/g、孔隙体积为1.0cc/g的氧化铝上的0.5%（重量）的Pt、4.8%（重量）的Pd。

通过与烧制料1和烧制料2和乙酸铈和乙酸铈溶液一起球磨，使最终平均颗粒尺寸为约8微米，形成基底涂层浆料，制备底部涂层。采用油漆刷将该浆料涂覆到含连接层的上述板1上，并在450℃煅烧2小时。烧制料3和烧制料4单独研磨，以降低平均颗粒尺寸，使90%的颗粒为约12微米。顶层催化剂基底涂层浆料通过一起混合这两种浆料而制备，然后用油漆刷将其涂覆到所述板上。在获得最终负载量之前，顶部涂层催化剂基底涂层至少涂覆两遍。涂覆的板再次在450℃煅烧2小时。将底部涂层和顶部涂层涂覆到所述板1和2上，如上所述。板1上的基底涂层总量包括0.015克铂、0.015克钯和0.0064克铈。在加载老化循环下，采用剪草机（grass trimmer）发动机对板1进行发动机老化400小时。结果显示在表1中。燃料消耗采用每小时的克数表示，板1的碳氢化合物、一氧化碳和Nox的转化率显示在表1中。

表1

		P4板		P6板	
	基线	0小时	400小时	基线	0小时
在500g/小时的燃料消耗					
HC	135 (g/kwh)	45%	30%	125	40%
CO	175	40%	54%	130	3.8%
NO _x	1.80	0%	-67%	1.7	18%
在550g/小时的燃料消耗					
HC	155 (g/kwh)	39%	23%	140	36%
CO	350	14%	36%	275	-11%
NO _x	0.8	38%	25%	1.1	64%
在600g/小时的燃料消耗					
HC	175 (g/kwh)	29%	14%	155	29%
CO	460	0%	10%	400	0%
NO _x	0.3	33%	0%	0.6	50%

实施例4

可用于排气系统消声器的金属板基本为矩形，尺寸约为40毫米×约64毫米，厚度为0.75毫米并具有许多图17所示类型的槽孔。其组成包括铁和约20.4%的铬、5.2%的铝、约0.2%的铈、约0.078%的碳、约0.20%的二氧化硅、小于约0.3%的锰和磷最大量为0.020%和最大的硫量约为0.005%。金属板的总面积约100平方厘米（含两面）。采用喷沙去除金属表面的杂质，并形成粗糙表面。在空气中980℃加热该金属板1小时，以形成氧化铝表面层。

在实施例4的板上使用的催化剂包括连接层，底部催化剂涂层和顶部催化剂涂层。过渡涂层组合物浆料包含颗粒尺寸为90%的颗粒小于5微米的细氧化铝，和稀乙酸（14%（重量）），将该浆料涂覆在喷沙处理后的金属板上，并在525℃煅烧1小时。该过渡涂层约50微米

厚，过渡层在金属板上的总的增重为0.5克。图23展示了一个可用的板。

底部涂层可包括13.9%（重量）的氧化铈氧化锆复合物，17.3%的氧化铈，61.5%表面积约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝，3.9%的氧化镧，3.4%氧化锆。氧化铝用作贵金属化合物的载体材料，负载贵金属的氧化铝颗粒优选的颗粒尺寸为90%的颗粒小于约8微米。可采用两种浆料形成底部涂层。第一浆料含与氧化铈锆复合物和氧化铈混合的铂和铑，70%的液体用于浸铂，30%的浸渍液体用于浸铑。先浸渍铂，并在浸渍铑之前添加乙酸，向该铂、铑、氧化铈、氧化锆铈混合物中添加水形成45%的固相含量。通过将铑浸渍到氧化铝上，然后浸渍铂，制备含结合了氧化铝的铑和铂的第二浆料。硝酸铑与硝酸镧混合，并以80%浸渍液体积使用。铂用约20%的浸渍液体积浸渍。向浸渍有铑/铂的氧化物添加水，形成45%固相含量，并进行研磨，使90%的颗粒的小于10微米。混合该浆料并研磨，使90%的颗粒的小于6微米。制备了如上述的底部涂层浆料，并对上述金属板进行两面涂覆，总的干增重为每件约0.7克。在 120°C 使涂覆了底部涂层的工件干燥到90%。在 525°C 进行煅烧约最短的10分钟。

优选的顶部涂层包括43.2%表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝，41.5%表面积为 $160\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝，0.3%的氧化钕，0.6%氧化镧，2.9%氧化铈，3.2%氧化钡，0.3%氧化铟，2.9%氧化锆和5.1%的具有上述量的再循环废物。顶部涂层包括1.11毫克/英寸²铂，0.45毫克/英寸²的铑，0.60毫克/英寸²的钯。

可采用四种在混合前单独制备的不同浆料制备顶部涂层。第一浆料是负载在粒度约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化铝上的铂和铑混合物，该氧化铝中基于氧化铝总量，60%（重量）的氧化铝的孔隙体积为 $0.462\text{cc}/\text{g}$ 和40%（重量）的氧化铝的孔隙体积为 $0.989\text{cc}/\text{g}$ ，并使用70%的浸渍液体用于浸铂，30%的浸渍液体用于浸铑。先浸渍铂，并在浸渍铑之前添加乙酸。向该铂铑氧化物混合物中添加水形成约45%的固相含量，并进行研磨，使90%的颗粒的小于 微米。通过将钯铂混合物浸

渍到氧化铝上，制备第二浆料，其中存在两类氧化铝，60%的氧化铝为 $150\text{m}^2/\text{g}$ ，40%的氧化铝为 $160\text{m}^2/\text{g}$ ，其孔隙体积是约 1.0cc/g 。先浸渍钨，然后浸渍铂。先将硝酸钨用水稀释到80%浸渍液体积，并在15分钟内缓慢添加到所述两种氧化铝的混合物中。然后，用到约20%浸渍液体积浸渍铂。该钨和铂的混合物和硝酸钨、硝酸钼、硝酸铈和硝酸铈的混合物与第三浆料一起混合，该第三浆料含水中的氢氧化钡、乙酸铈和乙酸铈、乙酸，这些物质混合形成含均匀混合物的第三浆料。研磨所得的浆料，使90%的颗粒小于10微米。任选地，再循环的顶层催化剂组合物的第四浆料与约4.5pH的稀乙酸一起研磨，使颗粒尺寸小于8微米。

带有底部涂层浆料的金属板随后用上述顶部涂层浆料涂覆，获得干重为每件1.5克。涂覆了顶部涂层的工件在 120°C 空气干燥器中干燥到90%，随后在 525°C 煅烧最短的10分钟。

图 1

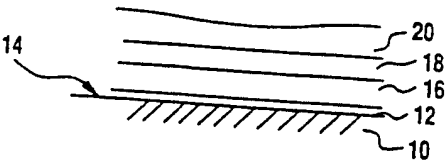


图 2

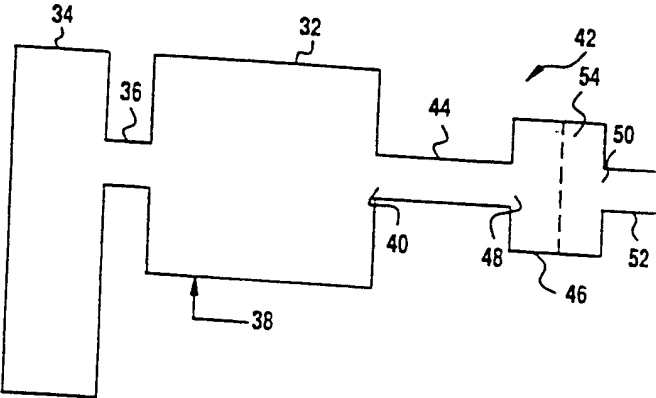


图 3

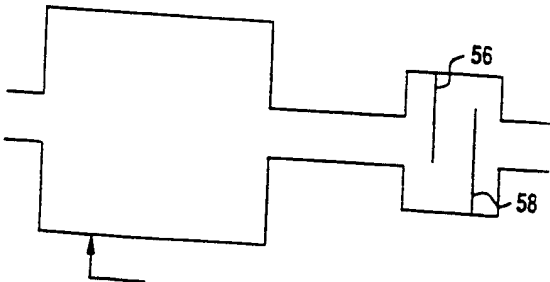


图 4

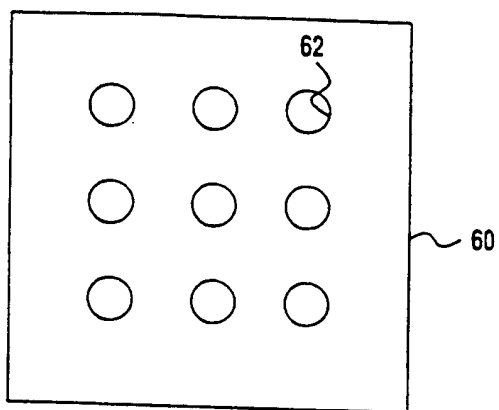


图 5

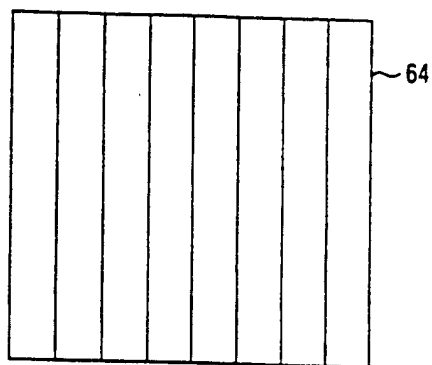


图 4A

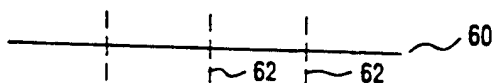


图 5A



图 6

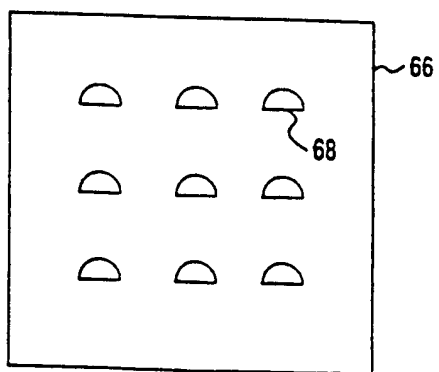


图 6A

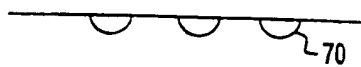


图 7

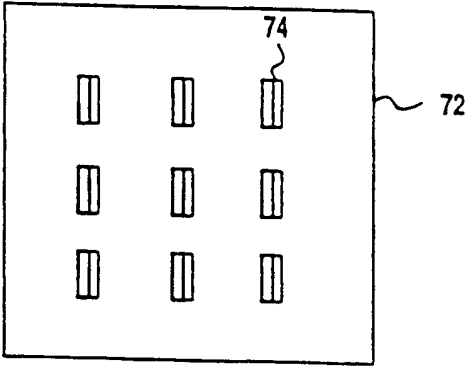


图 8

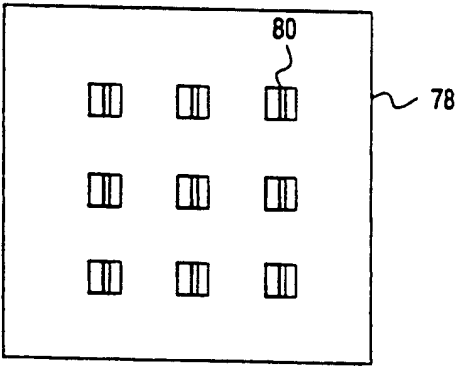


图 7A

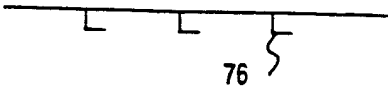


图 8A

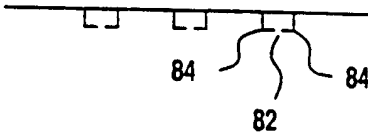


图 9B



图 9A

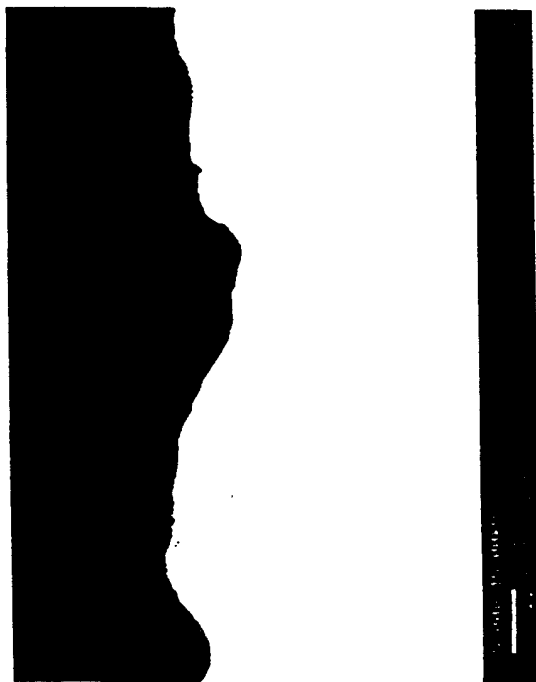


图 10B



图 10A



图 11A



图 11B



图 12B

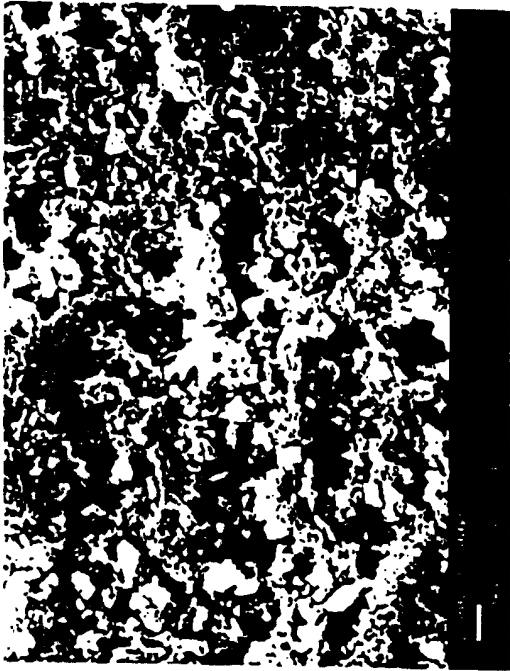


图 12A



图 13B



图 13A

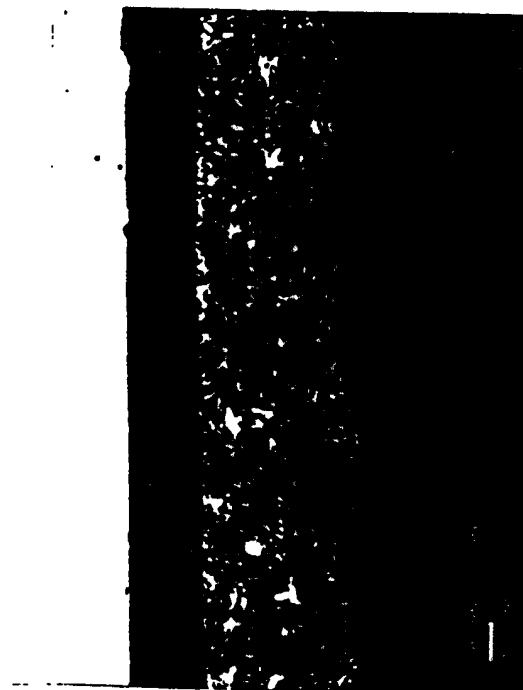


图 14B



图 14A



图 15

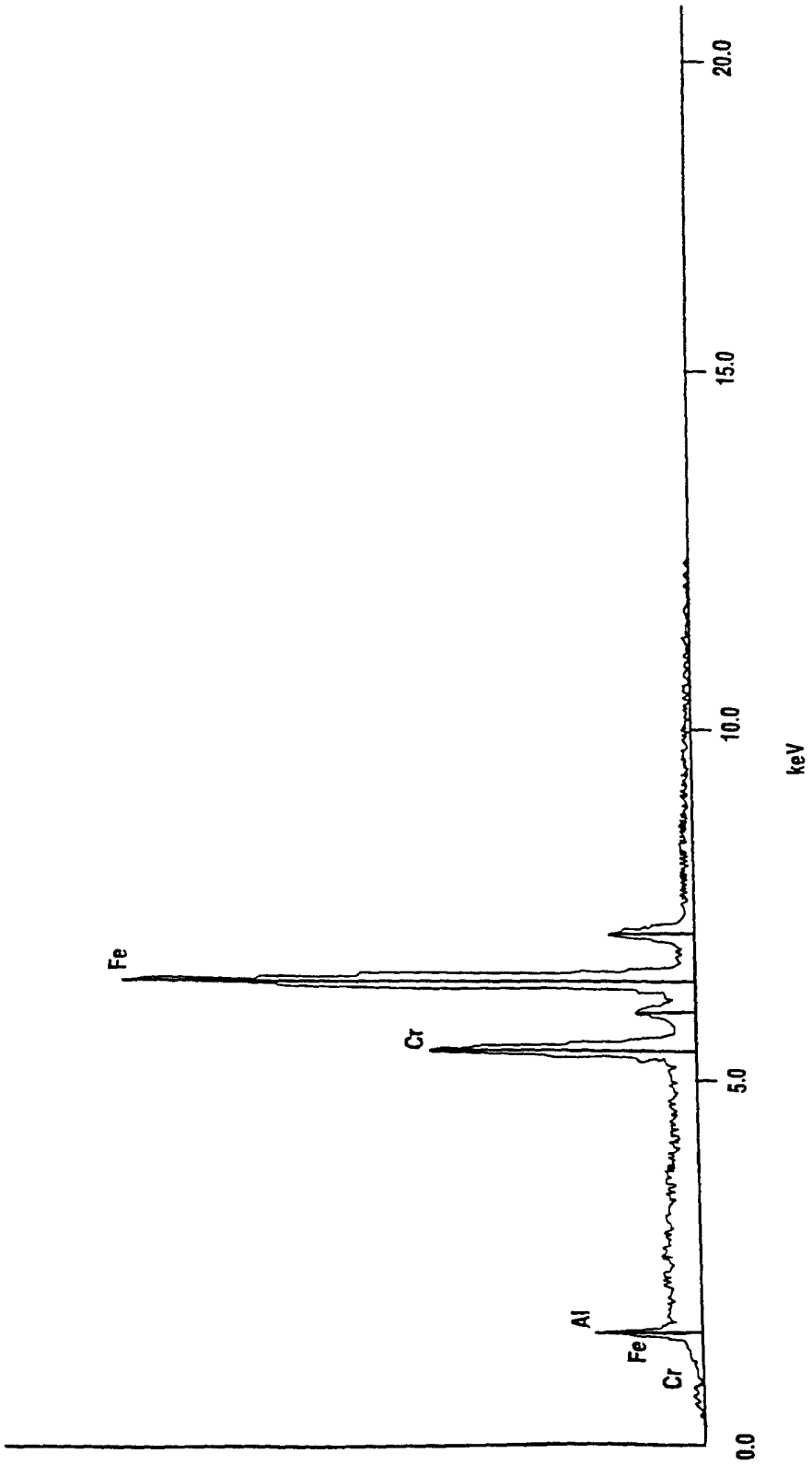


图 16

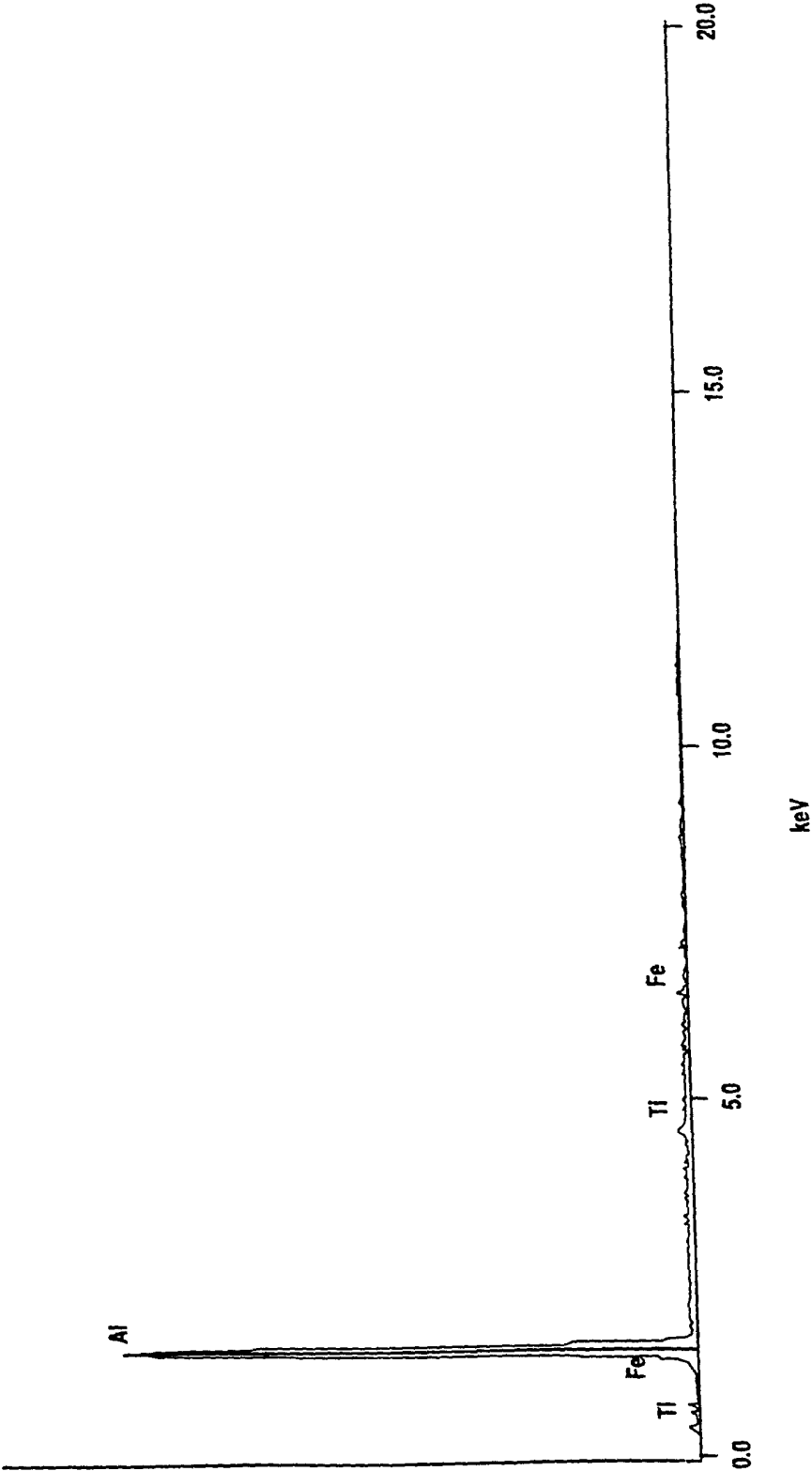


图 17

