

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B01D 53/94

B01J 23/63 B01J 37/02

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97194584.5

[43]公开日 1999 年 6 月 2 日

[11]公开号 CN 1218423A

[22]申请日 97.3.12 [21]申请号 97194584.5

[30]优先权

[32]96.5.14 [33]US[31]08/645,985

[86]国际申请 PCT/US97/04042 97.3.12

[87]国际公布 WO97/43035 英 97.11.20

[85]进入国家阶段日期 98.11.12

[71]申请人 恩格尔哈德公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 宋 庠 哈罗尔德·N·拉比诺维茨

鲁道夫·M·斯梅林

[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 何腾云

权利要求书 10 页 说明书 50 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 包括复合层上游区的废气催化剂

[57]摘要

本发明涉及一种废气处理催化器,该催化器包括一个上游催化区和至少一个下游催化区。上游催化区包括一种上游合成物,该合成物包括一个第一上游载体和至少一个第一上游钨组元。上游区可以含有一层或多层。下游催化区包括一个第一下游催化层,该下游催化层包括一个第一下游载体和一个第一下游贵金属组元。一个第二下游催化层包括一个第二下游载体和一个第二下游贵金属组元。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种废气处理催化器，包括一个上游催化区和至少一个下游催化区，上游催化区包括：

一种上游合成物，它包括：

一个第一上游载体，以及

至少一个第一上游钯组元，

下游催化区包括：

一个第一下游催化层，它包括：

一个第一下游载体，

一个第一下游贵金属组元，

一个第二下游催化层，它包括：

一个第二下游载体，

一个第二下游贵金属组元，

其中第一和第二下游层中至少有一方包括一种钯组元。

2.如权利要求1所述的催化器，其特征在于，下游催化区包括至少一种附加的贵金属，该贵金属选自以下部分所构成的族类中：

第一下游铂组元，

第一下游铑组元，

第二下游铂组元，以及

第二下游铑组元。

3.如权利要求1所述的催化器还包括：

第一下游钯组元，和

可任选的第一下游铂组元，以及

第一下游铑组元。

4.如权利要求3所述的催化器还包括：

第二下游铂组元，以及

第二下游铑组元。

5.如权利要求3所述的催化器还包括第一上游储氧组元。

6.一种废气处理催化器，它包括一个上游催化区和至少一个下游催化区，上游催化区包括：

一个第一上游层和一个第二上游层，

第一上游层包括：

一个第一上游载体，以及

至少一个第一上游贵金属组元，

第二上游层包括：

一个第二上游载体，

至少一个第二上游贵金属组元；其中，第一和第二上游层中至少有一方包括一种钯组元；而且

下游催化器包括：

一个第一下游层，它包括：

一个第一下游载体，

一个第一下游贵金属组元，

一个第二下游层，它包括：

一个第二下游载体，

一个第二下游贵金属组元，

其中第一和第二下游层中至少有一方包括一种钯组元。

7.如权利要求6所述的催化器还包括：

第一上游钯组元，以及

可任选的第二上游钯组元。

8.如权利要求7所述的催化器，其中，下游催化区包括至少一种附加的贵金属，该贵金属选自以下部分所构成的族类中：

第一下游铂组元，

第一下游铑组元，

第二下游铂组元，以及

第二下游铑组元。

9.如权利要求7所述的催化器还包括：

第一下游钯组元，和

可任选的第一下游铂组元, 以及
第一下游铈组元。

10.如权利要求7所述的催化器还包括:

第二下游铂组元, 以及
第二下游铈组元。

11.如权利要求7所述的催化器,其特征不在于第一上游层包括第一上游钯组元以及含钯组元的储氧组元。

12.如权利要求7所述的催化器,其特征不在于第二下游层还包括至少一个第一下游稳定剂。

13.如权利要求7所述的催化器,其特征不在于第二下游层还包括至少一个第一下游稀土金属组元。

14.如权利要求7所述的催化器,其特征不在于第二下游层还包括第一下游锆化合物。

15.如权利要求7所述的催化器,其特征不在于第二下游层还包括一个第二储氧合成物, 该合成物包括稀释的第二储氧组元。

16.如权利要求7所述的催化器,其特征不在于第二下游层还包括第二下游锆组元。

17.一种废气处理催化器,它包括一个上游催化区和至少一个下游催化区, 上游催化区包括:

一种上游合成物, 它包括:

一个第一上游载体, 以及
至少一个第一上游钯组元,

下游催化区包括:

一个第一下游层, 它包括:

一个第一下游载体, 以及
至少一个第一下游白金族金属组元,

一个第二下游层, 它包括:

一个第二下游载体, 以及
至少一个第二下游白金族金属组元,

其中，第一和第二下游白金族金属组元可以相同也可以不同，它们所包括的组元选自铑、铂和钯所构成的族类中，其中，第一和第二下游白金族金属组元中至少有一方包括一种钯组元。

18.如权利要求 17 所述的催化器，其特征在于上游催化区包括一个第一上游层和一个第二上游层：

第一上游层包括：

- 一个第一上游载体；
- 一个第一上游钯组元；
- 可任选的至少一个第一上游稳定剂；
- 可任选的至少一个第一上游稀土金属组元；以及
- 可任选的一个第一上游铑组元；而且

第二上游层包括：

- 一个第二上游载体；
- 至少一个第二上游白金族金属组元，该组元选自一个上游铑组元和至少另一个白金族金属组元；
- 可任选的一个第二上游铑组元。

19.如权利要求 18 所述的催化器，其特征在于上游催化区包括一个第一上游层和一个第二上游层：

第一上游层包括：

- 一个第一上游载体；
- 一个第一上游钯组元；
- 可任选的至少一个第一上游稳定剂；
- 可任选的至少一个第一上游稀土金属组元；以及
- 可任选的一个第一上游铑组元；而且

第二上游层包括：

- 一个第二上游载体；
- 至少两个第二上游白金族金属组元，该组元选自一个上游铑组元和至少另一个白金族金属组元；
- 可任选的第二上游储氧合成物，它包括稀释的第二储氧组元；

以及

可任选的一个铈组元； 而且

下游催化区包括一个第一下游层和一个第二下游层：

第一下游层包括：

一个第一下游载体；

一个第一下游钨组元；

可任选的一个第一下游白金族金属组元；

可任选的至少一个第一下游稳定剂；

可任选的至少一个第一下游稀土金属组元； 以及

可任选的一个第一下游铈化合物； 而且

第二下游层包括：

一个第二下游载体；

一个第二下游铂组元；

一个下游铈组元；

可任选的第二下游储氧合成物， 它包括稀释的第二储氧组元；

以及

可任选的一个第二下游铈化合物。

20.如权利要求 1， 6 或 17 所述的催化器， 其特征在于， 第一和第二上游及下游载体可以相同也可以不同， 它们是选自二氧化硅、 氧化铝和二氧化钛化合物所构成族类中的化合物。

21.如权利要求 20 所述的催化器， 其特征在于， 第一和第二载体可以相同也可以不同， 它们是活性化合物， 该化合物选自氧化铝、 二氧化硅、 二氧化硅-氧化铝、 氧化铝-硅酸盐、 氧化铝-氧化铈、 氧化铝-氧化铬以及氧化铝-二氧化铈所构成的族类中。

22.如权利要求 21 所述的催化器， 其特征在于第一和第二载体是活性氧化铝。

23.如权利要求 1， 6 或 17 所述的催化器还包括一种储氧组元， 该组元选自铈和铈化合物所构成族类中。

24.如权利要求 23 所述的催化器， 其特征在于储氧组元是二氧化

铈。

25.如权利要求 1, 6 或 17 所述的催化器, 其特征在于第一和第二层中至少有一方还包括一种镍或铁组元。

26.如权利要求 25 所述的催化器, 其特征在于第一层中还包括一种镍或铁组元。

27.如权利要求 1, 6 或 17 所述的催化器还包括至少一种第一碱土金属组元和至少一种第一或第二上游或下游碱土金属组元, 它们是选自锰、钡、钙、和锶所构成族类中的金属的衍生物。

28.如权利要求 27 所述的催化器, 其特征在于, 至少一种上述碱土金属组元是选自锶和钡所构成族类中的金属的衍生物。

29.如权利要求 13 所述的催化器, 其特征在于, 至少一种上述碱土金属组元是钡氧化物。

30.如权利要求 13 所述的催化器, 其特征在于, 至少一种上述碱土金属组元是锶氧化物。

31.如权利要求 1, 6 或 17 所述的催化器还包括至少一种第一或第二、上游或下游稀土金属组元, 而且第二稀土金属组元是选自镧和钕所构成族类中的金属的衍生物。

32.如权利要求 31 所述的催化器, 其特征在于, 至少一种上述稀土金属组元是镧的衍生物。

33.如权利要求 31 所述的催化器, 其特征在于, 至少一种上述稀土金属组元是钕的衍生物。

34.如权利要求 1, 6 或 17 所述的催化器, 其特征在于, 上游和下游区各自的复合物均呈球丸状, 其中, 第一层和第二层分别处在球丸的内侧和外侧。

35.如权利要求 1 所述的催化器, 其特征在于, 第一层和第二层中至少有一方还包括氧化锆和稀土金属氧化物的一种颗粒态复合物。

36.如权利要求 22 所述的催化器, 其特征在于, 稀土金属氧化物是二氧化铈, 而且, 作为任选方案, 还可以包括氧化镧、氧化钕及其混合物。

37.如权利要求 6 和 17 所述的催化器, 其特征在于其中还有:
约 0.15 到约 1.0 克/立方英寸的第一上游载体;
与第一上游白金族金属组元紧密接触的、至少约 0.2 克/立方英寸的
储氧组元;
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一碱土金属组元;
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的第一上游锆组元;
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一上游稀土金属组元,
该组元选自镧金属组元和铈金属组元所构成的族类中;
约 0.15 克/立方英寸到约 1.0 克/立方英寸的第二上游载体;
约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第二上游碱土
金属组元; 以及
约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第二上游稀土
金属组元, 该组元选自镧金属组元和铈金属组元所构成的族类中; 以及
约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的第二上游锆组元。

38.如权利要求 24 所述的催化器, 其特征在于, 第一和第二上游层
中至少有一方还包括约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的镍组
元。

39.如权利要求 24 所述的催化器, 其特征在于, 第一和第二上游层
中至少有一方还包括约 0.1 克/立方英寸到约 1.0 克/立方英寸的氧化锆
及二氧化铈颗粒态复合物, 而且, 作为任选方案, 还包括氧化镧、氧化
铈及其混合物。

40.如权利要求 39 所述的催化器, 其特征在于, 氧化锆及二氧化铈
颗粒态复合物包括 60%到 90%重量比的氧化锆; 10%到 30%重量比
的二氧化铈; 以及 0%到 10%重量比的、由氧化镧、氧化铈及其混合物
构成的稀土金属氧化物。

41.如权利要求 1, 6 和 17 所述的催化器, 其特征在于其中还分别
有至少 10.0 克/立方英尺的第一和第二上游钯组元。

42.如权利要求 6 和 17 所述的催化器, 其特征在于其中还有:
约 0.0175 到约 0.3 克/立方英寸的第一下游钯组元;

约 0 到约 0.065 克/立方英寸的第一下游铂组元;
约 0.15 到约 2.0 克/立方英寸的第一下游载体;
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一碱土金属组元;
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的第一下游锆组元;
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一下游稀土金属组元,
该组元选自二氧化铈金属组元、镧金属组元和钕金属组元所构成的族类
中;

约 0.001 克/立方英寸到约 0.03 克/立方英寸的第二下游铈组元;
约 0.001 克/立方英寸到约 0.15 克/立方英寸的第二下游铂组元;
约 0.15 克/立方英寸到约 1.5 克/立方英寸的第二下游载体;
约 0.1 到 2.0 克/立方英寸的第二下游储氧合成物;
约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第二下游稀土
金属组元, 该组元选自镧金属组元和钕金属组元所构成的族类中; 以及
约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的第二下游锆组元。

43. 如权利要求 26 所述的催化器, 其特征不在于, 第一和第二下游层
中至少有一方还包括约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的镍组
元。

44. 如权利要求 26 所述的催化器, 其特征不在于, 第一和第二下游层
中至少有一方还包括约 0.1 克/立方英寸到约 1.0 克/立方英寸的氧化锆
及二氧化铈颗粒态复合物, 而且, 作为任选方案, 还包括氧化镧、氧化
钕及其混合物。

45. 如权利要求 44 所述的催化器, 其特征不在于, 氧化锆及二氧化铈
颗粒态复合物包括 60% 到 90% 重量比的氧化锆; 10% 到 30% 重量比
的二氧化铈; 以及 0% 到 10% 重量比的、由氧化镧、氧化钕、氧化钇及
其混合物构成的稀土金属氧化物。

46. 如权利要求 1, 6 和 17 所述的催化器, 其特征不在于, 上游区由
上游基底支承, 下游区由下游基底支承。

47. 如权利要求 35 所述的催化器, 其特征不在于上游和下游基底包括
蜂窝结构托层。

48.如权利要求 47 所述的催化器还包括催化净化器支承金属罐。

49.如权利要求 48 所述的催化器,其特征不在于,含上游及下游区的金属罐处在汽车排气系统的地板位置。

50.如权利要求 49 所述的催化器,其特征不在于,上游蜂窝结构具有约 0.5 到约 3.0 英寸的轴向长度,下游蜂窝结构具有大于上游催化剂的轴向长度。

51.如权利要求 47 所述的催化器,其特征不在于下游蜂窝结构具有大于上游蜂窝结构的热质量。

52.一种废气处理催化器,它包括一个上游催化区和至少一个下游催化区,上游催化区包括:

一种上游蜂窝结构,

处在上游蜂窝结构上的上游第一层合成物,它包括:

一个第一上游载体,以及

至少一个第一上游贵金属组元,

下游催化区包括:

一种下游蜂窝结构,

处在下游蜂窝结构上的下游第一层合成物,它包括:

一个第一下游载体,

一个第一下游贵金属组元。

53.如权利要求 52 所述的催化器还包括:

一个第二下游催化层,它包括:

一个第二下游载体,

一个第二下游贵金属组元。

54.如权利要求 52 所述的催化器,其特征不在于上游合成物包括钯。

55.如权利要求 52 所述的催化器,其特征不在于,下游催化区包括至少一种附加的贵金属,该贵金属选自以下部分所构成的族类中:

第一下游铂组元,

第一下游铑组元,

第二下游铂组元,以及

第二下游铈组元。

56.如权利要求 52 所述的催化器，其特征在于，上游蜂窝结构具有约 0.5 到约 3.0 英寸的轴向长度，下游蜂窝结构具有大于上游催化剂的轴向长度。

包括复合层上游区的废气催化剂

本发明背景

本发明技术领域

本发明涉及催化剂装置，该装置适用于处理汽车发动机尾气等类废气，由此降低这些废气中的污染物含量。本发明尤其涉及这样一种催化剂装置，该装置包括一个上游催化区和一个下游催化区，其中含有包括“三路转化(three-way conversion)”或“TWC”催化剂在内的改进催化剂。TWC催化剂是一种多功能产品，它能够基本上并行地催化烃类及一氧化碳的氧化过程并还原一氧化氮。

本发明所属领域

5,010,051； 5,106,588 和 5,510,086 号美国专利在其所列举的技术中介绍了一种适用于处理汽车发动机尾气等类废气并由此降低其中所含污染物的催化剂装置，该装置包括一个上游催化区和一个也可称为催化区的下游催化级。

三路转化催化剂可被用于多种场合，包括处理汽车和其它燃油发动机等内燃机排出的废气。许多国家的政府已经制定了针对未燃烧烃类、一氧化碳和一氧化氮污染物的废气排放标准，这些标准是必须要满足的，例如，对于新型汽车的研制来说。为达到这样的标准，内燃机的废气管路中设置了含有TWC催化剂的催化转换器。该催化剂可以促进氧气对未燃烧烃类和一氧化碳废气的氧化过程，并促进一氧化氮还原为氮。

在现有的产品中，具有良好活性和较长寿命的TWC催化剂包括一种或多种白金族金属(如铂或钯、铑、钨和铱)，这种金属位于高活性表面积且难熔的氧化物载体上，如高活性表面积的氧化铝涂层。支承该载体的是某种适当的托层或基底，如整体式托层，它包括难熔陶瓷或金属

蜂窝结构，或者包括难熔颗粒，如某种适当难熔材料的球丸或短挤压件。

3,993,572 号美国专利介绍了可以选择性地促进氧化及还原反应的催化剂。该催化剂含有白金族金属组元、稀土金属以及氧化铝组元，这些组元可以被支承在蜂窝结构之类比较有惰性的托层上。所述的适用稀土金属包含二氧化铈。

高活性表面积氧化铝材料也被称为“ γ 态氧化铝”或“活性氧化铝”，其 BET 表面积一般呈现为 60 平方米每克(m^2/g)以上，而且常常可以高达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高。这种活性氧化铝一般是 γ 态和 δ 态氧化铝的混合物，不过也可以含有数量可观的 η 态、 κ 态以及 θ 态氧化铝。在现有技术中，除活性氧化铝之外，难熔金属氧化物被用来作为给定催化剂中至少几种催化组元的载体。例如，散态的二氧化铈、氧化锆、 α 态氧化铝及其它材料目前常被用于这样的用途。尽管许多种此类材料存在着 BET 表面积显著低于活性氧化铝的问题，但这些问题往往被相应催化剂较强的耐久性所抵消。

对于运动着的汽车来说，其废气温度可以达到 1000°C ，这样高的温度会给活性氧化铝或其它载体材料带来受热劣化的问题，该问题起因于伴随体积收缩的相变，尤其是在有蒸发的情况下，其结果是，催化金属逐渐被吸留在收缩的载体介质上，催化剂的外露表面积因而被减小，催化活性相应地被降低。现有技术中的一项权宜之计是针对上述受热劣化现象而对氧化铝载体采取稳定措施，其做法是加入一些材料，如氧化锆、二氧化钛，或氧化钡、氧化钙、氧化铈等碱土金属氧化物，或者二氧化铈、氧化镧等稀土金属氧化物，也可以是两种或多种稀土金属氧化物的混合物。这方面的范例见于 C. D. Keith 等人的 4,171,288 号美国专利。

散态的铈氧化物(二氧化铈)目前常被作为除锆之外的白金族金属的理想难熔氧化物载体，并使二氧化铈颗粒上的铂获得了高度弥散的微细结晶，此外，散态二氧化铈可以获得稳定处理，其做法是用一种铝化合物溶液对其加以浸渍并接着加以煅烧。C. Z. Wan 等人的 4,727,052 号

美国专利介绍了用铝做稳定处理并可随意与活性氧化铝相结合的散态二氧化铈，由此作为被浸渍的白金族金属组元的难熔氧化物载体。对于将散态二氧化铈作为除铈以外白金族金属催化剂的催化剂载体的用法，C. Z. Wan 等人的 4,727,052 号美国专利和 Ohata 等人的 4,708,946 号美国专利也都作了介绍。

4,714,694 号美国专利介绍了用铝做稳定处理的二氧化铈催化剂合成物。其中介绍了一种材料的制备方法，该方法包含以下内容，用一种铝化合物浸渍散态二氧化铈或其先质(precursor)，对浸渍过的二氧化铈加以煅烧，进而形成用铝做稳定处理的二氧化铈。该合成物还包括弥散于其中的一种或多种白金族催化剂组元。

4,808,564 号美国专利介绍了一种耐久性得到改善的、对废气进行纯化处理的催化剂，该催化剂包括载体基底、制作在载体基底上的催化剂托层、以及支承在催化剂托层上的催化剂成份。该催化剂托层包括铈和铈的氧化物，其中，铈原子相对于所有稀土金属原子的摩尔数比值为 0.05 到 0.20，而稀土金属原子总数相对于铝原子数的比值为 0.05 到 0.25。

4,367,162 号美国专利介绍了一种三路催化剂系统，它所包括的一种托层具有蜂窝结构形式的难熔材料底层结构以及设置在其表面上的粉剂多孔层，该粉剂选自锆氧化物粉剂和另一种混合粉剂所构成的族类中，其中的混合粉剂是锆氧化物粉剂与氧化铝、氧化铝-氧化镁尖晶石以及铈氧化物所构成族类中的至少一种粉剂混合而成的；此外，上述催化剂系统还包括受托层支承的催化剂成份，该催化剂成份包括铈氧化物和选自铂、钯及其混合物所构成族类中的某种金属。

4,438,219 号美国专利介绍了一种用在基底上的氧化铝催化剂。该催化剂具有高温稳定性。所介绍的稳定材料是几种化合物中的一种，这些化合物包含钡、硅、稀土金属、碱金属及碱土金属、硼、钪、钪以及锆的衍生化合物。在这些稳定材料中，被作为优选对象的是含有铈、铈、镨、钕等组元的钡氧化物、二氧化硅以及稀土金属氧化物。该专利提到，如果这些材料与一种煅烧过的氧化铝薄膜相接触，该氧化铝薄膜将在高

温下保持较高的活性表面积。

4,476,246 号、4,591,578 号以及 4,591,580 号美国专利介绍了一种包括氧化铝、铈、碱金属氧化物促催化剂以及贵金属的三路催化剂合成物。3,993,572 号和 4,157,316 号美国专利介绍了改进铂/铈基 TWC 系统催化剂效能的尝试，其做法是加入几种金属氧化物，如二氧化铈之类的稀土金属氧化物以及镍氧化物之类的贱金属(base metal)氧化物。4,591,518 号美国专利介绍了一种包括氧化铝载体的催化剂，载体上沉积有一些组元，这些组元的必要构成部分是一种氧化镧组元、二氧化铈、一种碱金属氧化物以及一种白金族金属。4,591,580 号美国专利介绍了一种由氧化铝支承的白金族金属催化剂。在此基础上对载体的改进措施包含载体稳定化及双重促催化处理，其中，稳定化处理使用了氧化镧或富氧化镧稀土金属氧化物，双重促催化处理使用了二氧化铈和碱金属氧化物以及可任选的镍氧化物。

4,624,940 号美国专利介绍的一种含钡组元的催化剂合成物被认为适用于高温应用场合。镧和钡的组合被认为对支承钡催化组元的氧化铝具有优越的水热稳定作用。这样，因相变而从氧化铝中排出的金属钡就避免了在高温作用下的剧烈烧结。使用散态颗粒金属氧化物增强了催化活性。散态颗粒金属氧化物主要由含二氧化铈及/或含二氧化铈-氧化锆的颗粒构成。这些散态颗粒金属氧化物不易与经稳定处理的氧化铝颗粒发生反应，因而具有促催化作用。

4,780,447 号美国专利介绍的一种催化剂可以控制装在汽车上的催化剂转换器排气管所排出的高碳(HC)、一氧化碳、氮氧化物以及硫化氢。其中所使用的镍及/或铁的氧化物显然是一种作为硫化氢吸气剂的化合物。

在 Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.1980 年第 19 期 288-293 页的一篇题为“三路催化剂对瞬态过程的响应”的论文中，作者 Schlatter 等人提到，三路催化剂的工作环境特征在于进气流合成物的振荡，而且该振荡的发生频率在 1Hz 数量级。该作者建议，在催化剂中引入一种“储氧”组元可以减缓因废气化学配比在丰与歉(rich and lean)之间急剧变

化而造成的后果。该作者还建议,如果“新鲜”三路催化剂中浸有铈组元的球丸上存在有铈组元,那么,催化剂在瞬态或振荡状态下的性能将会改善,其表现是铈组元氧化类产物的数量和稳定性都会增加。在后来发表于同一杂志的、*Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1982 年第 21 期 274-288 页的一篇题为“用于汽车废气控制的二氧化铈促催化三路催化剂”的论文中,作者 Kim 提出,对于由氧化铝支承的典型铂-钯-铈 TWC 催化剂来说,二氧化铈是最好的非贵金属氧化物促催化剂,这在很大程度上是由于它增强了水-气转化反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$),而且部分原因可能还在于它对 TWC 提供了附加的储氧能力。

4,539,311 号美国专利介绍了一种用来处理汽车所排放烟气的催化剂,该催化剂据说对于铅有着更好的耐受性。先用一种诸如钡化合物水化溶液的钡组元物质浸渍高表面积的氧化铝,该钡组元物质在 400°C 以上的烘烤下分解并生成钡氧化物,烘烤之后,接着用一种分散体的白金族金属组元物质浸渍上述氧化铝,例如,可以将氧化铝浸泡在某种金属化合物的水化溶液中,经 400°C 以上的焙烧(firing)而分解并留下白金族金属或某种化合物,后者在催化剂处于使用状态时会转化为金属。该催化剂是通过将混有二氧化铈的氧化铝涂敷在蜂窝结构载体上而制成的。在此之后,烘干并煅烧过的氧化铝涂层被浸泡在硝酸钡的一种水化溶液中,又被烘干、焙烧,接着又被浸泡在氢氯铂酸的一种水化溶液中并再次被烘干、焙烧。以上焙烧工序是在 550°C 下进行的。

4,294,726 号美国专利介绍了一种含有铂和铈的催化剂合成物,其获得方法是,用铈盐、铈盐和铁盐的一种水化溶液浸渍 γ 态氧化铝托层材料,或者将氧化铝与铈、铈和铁各自的氧化物相混合,然后对该材料在空气中进行 500 到 700°C 的煅烧,此后,用一种铂盐和一种铈盐的水化溶液浸渍所得材料并加以烘干,随后在一种含氢气体中对其进行 $250 - 650^\circ\text{C}$ 的处理。该氧化铝可以通过使用钙、锶、锰、钡的化合物而获得热稳定性。在进行了二氧化铈-氧化铈-铁氧化物的处理之后,用铂和铈的水化盐溶液对所处理的托层材料进行浸渍处理,之后对浸渍过的材料加以煅烧。

4,965,243 号美国专利介绍的一种方法被用来改进含贵金属 TWC 催化剂合成物的热稳定性,其做法是将一种钡化合物和一种锆化合物连同二氧化铈及氧化铝结合起来。这样形成的催化组元被认为可以增强氧化铝涂层(washcoat)在受到高温作用时的稳定性。

专利 J01210032 和 AU-615712 介绍了一种包括钡、铈、活性氧化铝、铈化合物、锶化合物以及锆化合物的催化合成物。这些专利认为,利用碱土金属与二氧化铈及氧化锆的组合可以获得热稳定性的含有涂层并支承钡组元的氧化铝。

4,624,940 号和 5,057,483 号美国专利涉及到含二氧化铈-氧化锆的颗粒。其中介绍到,二氧化铈可以均匀地弥散在整个的氧化锆基质中,并且最高可以占据二氧化铈-氧化锆复合物总重量的 30%重量比,由此形成一种固体溶液。共成的(例如,共沉淀的)二氧化铈氧化物-氧化锆颗粒复合物可以使含二氧化铈-氧化锆混合物的颗粒中的二氧化铈提高利用率。二氧化铈使氧化锆获得稳定性,同时也起着储氧组元的作用。5,057,483 号专利提到,可以将铈和钇加入二氧化铈-氧化锆复合物中,从而可以根据需要改善所生成氧化物的性质。

4,504,598 号美国专利介绍了一种用来制作耐高温 TWC 催化剂的工艺。该工艺包含以下内容,制成 γ 态或活性氧化铝颗粒的水化稀浆,并且用某些金属的水溶性盐浸渍氧化铝,其中所选定的金属包含以下种类:铈;锆;铁和镍中的至少一种;铂、钯及铑中的至少一种;以及可选的钨、镧和镨中的至少一种。浸渍过的氧化铝在 600°C 下被煅烧,随后被弥散在水中以制备成稀浆,稀浆被涂敷在蜂窝结构托层上并被烘干,从而获得催化剂成品。

3,787,560 号、3,676,370 号、3,552,913 号、3,545,917 号、3,524,721 号以及 3,899,444 号美国专利均介绍了用铈氧化物减少内燃机废气中氮氧化物的使用方法。3,899,444 号美国专利特别提到,在经过高温煅烧后,镧系稀土金属适用于同氧化铝结合成活性的、稳定的催化剂载体。其中提到的此类稀土金属包括镧、二氧化铈、铈、镨、钕等等。

包括托层及两层以上难熔氧化物的催化剂系统也有报道。

例如, 145381/1975 号日本专利介绍了一种有催化剂载体的、用来净化废气的结构, 其中包括绝热陶瓷托层和至少两层含氧化铝或氧化锆的催化剂, 其中, 含氧化铝或氧化锆催化层中的催化剂是彼此不同的。

105240/1982 号日本专利介绍了一种用来净化废气的、含有至少两种白金族金属的催化剂。该催化剂包括至少两个难熔金属氧化物托层, 各托层中含有不同的白金族金属。一个不含白金族金属的难熔金属氧化物层被设置在这些托层之间以及/或者其外侧。

52530/1984 号日本专利介绍了一种具有第一多孔托层和第二非多孔耐热粒状托层的催化剂, 其中, 第一多孔托层由一种无机物基底和一种沉积在基底表面上的耐热贵金属型催化剂构成, 第二托层上沉积有贵金属型催化剂, 该第二托层形成在第一托层的表面上并且具有消解催化剂毒性的能力。

127649/1984 号日本专利介绍了一种用来净化废气的催化剂, 该催化剂包括一种堇青石之类无机物托层基底、一个氧化铝层以及一个第二催化层, 其中, 氧化铝层形成在基底的表面并且其上沉积有至少一种镧和铈之类稀土金属以及铂和钯两者中的至少一种金属, 第二催化层形成在上述氧化铝基催化层上, 其上沉积有铁或镍之类的贱金属以及至少一种镧和铈之类的稀土金属。

19036/1985 号日本专利介绍了一种用来净化废气的催化剂, 该催化剂在低温条件下去除一氧化碳的能力得到改进, 它包括一个由堇青石之类构成的基底以及被碾压在基底表面上的两层活性氧化铝, 其中, 底层氧化铝含有沉积于其上的铂或钯, 顶层氧化铝含有沉积于其上的铈和铂或者铈和钯。

31828/1985 号日本专利介绍了一种用来净化废气的催化剂及其制作技术, 该催化剂包括一个蜂窝结构托层和一种贵金属, 其中, 贵金属对于废气的净化具有催化作用, 而托层则被覆盖有内、外侧氧化铝层, 内层氧化铝上较外层氧化铝吸收了更多的贵金属。

232253/1985 号日本专利介绍了一种用来净化废气的整体式柱状催

化剂，该柱状催化剂包括若干个单元，这些单元沿着从废气入口端到废气出口端的路径布置。每个单元的内壁面上设有氧化铝层，而且催化剂成份被沉积在氧化铝层上。氧化铝层由内侧的第一氧化铝层和外表面一侧的第二氧化铝层构成，第一氧化铝层含有沉积于其上的钨和钼，第二氧化铝层含有沉积于其上的铂和铈。

日本公开号 71538/87 介绍了一种由催化剂托层支承的催化剂层，它含有一种选自铂、钨和铈所构成族类中的催化剂组元。该催化剂层上设有氧化铝涂层。氧化铝涂层含有一种选自铈氧化物、镍氧化物、钼氧化物所构成族类中的氧化物，并含有铜和钨两者中至少一种金属的氧化物(重量比为 1% - 10%)。

3,956,188 号以及 4,021,185 号美国专利介绍了一种催化剂合成物，其中含有(a)一种催化活性的、经煅烧的氧化铝复合物，一种稀土金属氧化物和一种选自铬、钨、IVB 金属族以及它们的混合物所构成族类中的金属的氧化物，以及(b)一种用量足够产生催化活性、在煅烧上述复合物之后加入的白金族金属。上述稀土金属包含铈、铜和钨。

4,806,519 号美国专利介绍了一种双层催化剂结构，其内层上具有氧化铝、二氧化铈以及铂，其外层上具有氧化铝、铈以及铈。

JP-88-240947 介绍了一种包含氧化铝层的催化剂复合物，其中含有二氧化铈、添加二氧化铈的氧化铝以及选自铂、钨和铈所构成族类中的至少一种组元。另有一个第二层含有添加铜的氧化铝、用铈做稳定组元的铈、铜氧化物以及选自钨和铈所构成族类中的至少一种组元。上述两层被分别设置在催化剂托层上以形成用于废气净化的催化剂。

J-63-205141-A 号日本专利介绍了一种汽车用层状催化剂以及一种顶端涂层，其中汽车用层状催化剂的底层包括铂或者铂与铈，后者弥散在含稀土金属氧化物的一种氧化铝载体上，顶端涂层包括弥散在某一载体上的钨和铈，该载体包括氧化铝、氧化铈以及稀土金属氧化物。

J-63-077544-A 号日本专利介绍了一种汽车用层状催化剂，该催化剂具有第一层和第二涂层，其中，第一层包括弥散在由氧化铝、氧化铜及其它稀土金属氧化物所构成载体上的钨，第二涂层包括弥散在由氧化

铝、氧化锆、氧化镧以及稀土金属氧化物所构成载体上的铈。

J-63-007895-A 号日本专利介绍了一种包括两种催化组元的废气催化剂，一种组元包括弥散在难熔无机氧化物载体上的铂，另一种组元包括弥散在难熔无机氧化物载体上的钯和铈。

4,587,231 号美国专利介绍了一种用来制作废气净化用整体式三路催化剂的方法。首先，将一种混合的氧化物涂层设置在整体式托层上，其做法是用一种涂层片处理托层并接着对托层加以烘烤，该涂层片中弥散着含有铈氧化物的活性氧化铝粉剂以及一种二氧化铈粉剂。然后，用热分解方法将铂、铈及/或钯沉积在氧化物涂层上。作为可选方案，可以将一种氧化锆粉剂加在涂层片中。

4,134,860 号美国专利涉及催化剂结构的制造。催化剂合成物可以含有白金族金属、贱金属、稀土金属以及氧化铝之类的难熔载体。该合成物可以被沉积在蜂窝结构之类比较有惰性的托层上。

4,923,842 号美国专利介绍了一种处理废气用的催化剂合成物，该合成物包括第一载体和可以任选的第二载体，其中，第一载体具有弥散在其上的至少一种储氧组元和至少一种贵金属组元，并且具有直接弥散于其上的、包括铜氧化物的上层。催化剂层与铜氧化物是分离的。贵金属可以包含铂、钯、铈、钌和铑。储氧组元可以包含选自铁、镍、钴以及稀土金属所构成族类中的一种金属的氧化物。这方面的例子有铈、铜、钨、锆、等等。

5,057,483 号美国专利介绍了一种例如适用于车用汽油发动机之类内燃机废气三路转化的催化剂合成物，其中包含以两个离散涂层形式布置在托层上的催化材料。第一涂层包含经稳定处理的、弥散有第一铂催化组元的氧化铝载体以及散态二氧化铈，还可以包含以下部分：散态铁氧化物；对硫化氢废气有抑制效果的一种金属氧化物(如散态镍氧化物)；以及作为热稳定剂弥散在整个第一涂层中的氧化钡与氧化锆或其中的一种。第二涂层可以包括覆盖第一涂层的一个顶端涂层，它含有一个共成的(例如，共沉淀的)稀土金属氧化物-氧化锆载体和一个第二活性氧化铝载体，前一种载体上弥散有第一铈催化组元，第二载体上弥散有

第二铂催化组元。第二涂层还可以包含一个第二铈催化组元以及一个可选的、以一种活性氧化铝载体形式弥散的第三铂催化组元。

开发低成本的、稳定的三路催化剂系统是一个始终存在的目标。在这同时，这样的催化剂系统应具备如下的功能：在将氮氧化物还原为氮的同时可以氧化烃类与一氧化碳。

本发明概述

本发明涉及一种特别适用于处理汽车废气的废气处理催化器。该废气处理催化器包括一个上游催化区和至少一个下游催化区。上游催化区包括一个上游合成物，而且下游催化区包括一个下游合成物。这两个催化区可以处在分离的基底托层上，如分离的整体式结构，并可优选为整体式蜂窝结构。作为变化型，这两个催化区也可以处在同一个基底托层上。如本发明所述催化器的结构设计的着眼点在于，构造一种催化剂以及/或者设置化学合成物，由此达到这样的效果：在上游区温度低于下游区的情况下，从上游区开始对废气中的一氧化碳和烃类等可氧化组元进行氧化，以及/或者对废气中的氮氧化物等可还原组元进行还原。

如本发明所述实现上述目的的做法是在第一催化区使用一些催化合成物，其设置成在下游区温度低于上游区合成物温度的情况下对废气中组元的氧化及/或还原反应进行催化。下游区合成物设置成在气流达到稳态工作温度的条件下对废气的反应加以更为有效的催化。

优选的上游合成物包括一个第一上游载体和处在该载体上的至少一个第一上游铂组元。下游催化区包括一个第一下游载体和处在该载体上的至少一个第一下游白金族金属组元。作为优选方案，其中有一个第一下游层和一个第二下游层，第一下游层包括一个第一下游载体和至少一个第一下游白金族金属组元，而第二下游层则包括一个第二下游载体和至少一个第二下游白金族金属组元。第一和第二白金族金属组元可以相同也可以不同，而且其中包括选自铈、铂和钯所构成族类中的组元。作为更优选的方案，第一和第二下游白金族金属组元中至少一方包括一种钯组元。

上游催化剂

在优选实施例中，如本发明所述的上游区包括一种可在高达 900°C 以上仍保持稳定的热稳定上游催化器。作为优选方案，上游催化器包括一种可以是单层或多层复合物的催化剂，其类型一般被称为三路转化催化剂或者 TWC 催化剂。上游区催化剂包括至少一个由钯组元构成的催化层，该钯组元可以包含钯金属及/或钯氧化物之类的钯化合物。作为推荐方案，在使用单层时，上游催化剂合成物基本上不含储氧组元。单层上游合成物可以含有不与钯组元紧密接触的储氧组元。

上游催化剂复合物的优选方案见于常见的 08/265,076 号美国专利，在此将其引做参考。这些 TWC 催化剂是多功能型的，亦即，它们具有基本上同时对烃类与一氧化碳的氧化过程以及对氮氧化物的还原过程加以催化的能力。上游催化剂复合物的各层以及此类上游层的特效合成物形成了稳定、低廉的催化系统。这使得烃类及一氧化碳的高效氧化反应得以长期保持，同时也增强了氮氧化物的转化能力，即使该系统中的钯组元是上述复合物中唯一的白金族金属。

作为优选方案，如本发明所述上游层状催化剂复合物的结构在设计上具有如下特征，其中的第一上游层具有第一上游层复合物，而且第二上游层具有第二上游层合成物。第一上游层也被称为底端或内侧上游层，而第二上游层则被称为顶端或外侧上游层。由烃类、一氧化碳以及氮氧化物构成的废气排出物首先遇到第二或顶端上游层。在顶端上游层中，白金族金属的作用在于催化氮氧化物向氮的还原反应以及烃类的氧化反应。顶端层可以包括一种如二氧化铈之类的储氧组元。不过，作为优选方案，二氧化铈在顶端层中并不与白金族金属紧密接触。其实现方式是用二氧化铈-氧化锆复合物制成顶端层，而不是使用二氧化铈可溶性盐的溶液。复合物储氧合成物是一种散态材料。所谓散态的含义是，合成物为固体并可优选为精细的颗粒态，更可优选为如下的颗粒尺寸分布特征，亦即，一般说来，至少约 95% 重量比的颗粒具有 0.1 到 5.0 微米的直径，而且该值可优选为 0.5 到 3 微米。5,057,483 号美国专利对散态颗粒作了讨论，在此一并引做参考。

由于通过顶端或第二上游层，废气便可接触到第一或底端上游层。

在该层中，白金族金属与二氧化铈之类的储氧组元紧密接触。其实现方式是，将铈组元以可溶性铈盐溶液的形式引入底端上游层合成物，其中的铈盐溶液被用来浸渍载体及其它颗粒态材料。该铈盐经煅烧而被转化成铈氧化物(二氧化铈)。作为优选方案，二氧化铈与白金族金属紧密接触，并被认为可以促进氧化和还原反应。所谓紧密接触指的是其中一些有效用量的组元(例如，底端层中的白金族金属组元和储氧组元)处在同一载体上以及/或者与之直接接触。所谓非紧密接触(或物理上隔离)的组元(例如，顶端层中的二氧化铈和白金族组元)是指并非处在同一载体或者并非由相同的颗粒构成。

本发明包含层状上游催化剂复合物，该复合物包括第一上游层和第二上游层。第一上游层包括第一上游载体。该第一层包括一个第一上游钯组元以及可任选的至少一个除钯之外的第一上游白金族金属组元，还包括一个在第一上游层中与白金族金属组元紧密接触的上游储氧组元。作为优选方案，第一上游层还包括一个第一上游锆组元，至少一个第一上游碱土金属组元，以及至少一个选自镧金属组元和钪金属组元所构成族类中的第一上游稀土金属组元。

作为优选方案，第二上游层包括一个第二上游钯组元以及可任选的至少一个除钯之外的第二上游白金族金属组元。作为优选方案，该第二上游层还包括一个第二上游锆组元，至少一个第二上游碱土金属组元，以及至少一个选自镧金属组元和钪金属组元所构成族类中的第二上游稀土金属组元。作为优选方案，各个上游层含有锆组元，至少一个碱土金属组元以及稀土金属组元。作为最优方案，各个上游层均包含至少一个碱土金属组元和至少一个稀土金属组元。作为可任选的方案，第一上游层还包括一个由第二储氧组元构成的第二上游储氧合成物。作为优选方案，第二储氧组元及/或第二储氧合成物呈现为散态而且可以与第一白金族金属组元紧密接触。在本发明一个特定并优选的实施例中，第一上游白金族金属基本上由第一上游钯组元构成，该钯组元在第一上游层中基本上是唯一的白金族金属组元。在该优选实施例中，第二上游白金族金属组元本质上由第二钯组元构成，其中，第二钯组元在第二上游层

中基本上是唯一的白金族金属组元。

作为任选方案，第一及/或第二上游层包括一种颗粒态的上游储氧复合物。作为优选方案，该上游储氧复合物包括二氧化铈和氧化锆，还包括可任选并仍然更优的、选自镧和钕组元及其混合物所构成族类中的一种稀土金属组元。一种特定并优选的复合物包括二氧化铈、氧化钕以及氧化锆。作为优选方案，其中有60%到90%重量比的氧化锆，10%到30%重量比的二氧化铈，以及最高可达10%重量比的氧化钕。该复合物中的二氧化铈不仅充当着可促进一氧化碳氧化过程和氮氧化物还原过程的储氧组元，而且有助于通过防止发生不期望的相变来稳定氧化锆。如上所述，在本发明的该特定并优选合成物中，第一和第二层需要有各自的第一钯组元和第二钯组元。作为任选方案，第一上游层还可以包括至少一个附加的白金族金属组元，该组元优先选自铂、铑、钌和铱组元所构成的族类中，而优选的附加第一层白金族金属组元则选自铂、铑及其混合物所构成的族类中。

同样，除第二钯组元之外，第二上游层还可以包括优先选自铂、铑、钌和铱组元所构成族类中的至少一个第二白金族金属组元，并以铂和铑组元为优选对象。

如本发明所介绍的，第一上游层包括一个优先与第一白金族金属紧密接触的第一储氧组元，该第一白金族金属包括钯，而且优选为基本上仅由钯构成。此外，其中可以有散态二氧化铈和散态氧化锆之类的第一上游散态储氧组元以及/或者二氧化铈-氧化锆颗粒态复合物之类的储氧复合物。

第二上游层包括第二白金族金属组元，该组元包括钯并最好基本上由钯构成。在第二上游层中，如果有储氧组元，它将被优选为不与白金族金属组元紧密接触，而且被优选为包含散态第二储氧复合物，该储氧复合物可以包括二氧化铈、氧化锆以及可任选并可优选的氧化钕或氧化镧之类稀土金属氧化物的复合物。

在一个特定并优选的实施例，第一上游层包括以下部分：一个第一上游载体；至少一个第一上游白金族金属组元，它包括弥散在第一上

游载体上的第一上游钯组元；以及一个上游储氧组元，该组元优选为与上游白金族金属组元紧密接触的二氧化铈；至少一个上游碱土金属组元，至少一个上游锆组元以及选自铜金属组元和钨金属组元所构成族类中的至少一个上游第一稀土金属组元。第二上游层包括以下部分：可以与第一上游载体相同或不同的第二上游载体；弥散在第二载体上并包括第二钯组元的至少一个第二上游白金族金属；可以与第一碱土金属组元相同或不同的至少一个第二上游碱土金属组元；至少一个第二上游锆组元；以及选自铜金属组元和钨金属组元所构成族类中的至少一个第二上游稀土金属组元，该组元可以与第一稀土金属组元的情形不同。

优选的第一和第二上游载体可以是选自二氧化硅、氧化铝以及二氧化钛化合物所构成族类中的相同或不同的化合物。作为更优选的方案，第一和第二上游载体是活性化合物，该化合物选自氧化铝、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-氧化铬以及氧化铝-二氧化铈所构成的族类中。第一和第二上游载体的最优选对象是活性氧化铝。

碱土金属被认为可以稳定第一和第二上游层合成物，而选自铜和钨组元的稀土金属组元则被认为可以促进第一和第二上游层合成物的催化活性。所有上游层中的锆组元都充当着涂层稳定剂以及促催化剂。

对于具有第一和第二上游合成物的上游层的特定构造来说，即使各层中仅使用唯一的白金族金属—钯，该构造还是表现出了高效的三路催化剂特性。该复合物可以采取球丸之类的自支承制品形态，并使第一层和第二层分别处在球丸的内侧和外侧。作为变化型或更优的方案，第一层被支承在一个也被称为基底的托层上，该托层可优选为蜂窝结构基底，而第二层则被支承在施加于基底的第一层上。

至少一个第一以及至少一个第二上游碱土金属可以选自锰、钡、钙以及锶所构成的族类中，并以锶和钡为优选对象。作为最优方案，第一碱土金属组元包括钡氧化物且第二碱土金属组元包括锶氧化物。稳定化意味着各层中催化剂合成物的转化效能可以在高温条件下保持更长的时间。经稳定处理的氧化铝之类载体以及贵金属之类的催化组元具有更

强的抵抗高温条件损害产品品质的能力，因而可以更好地保持总体转化效能。

作为优选方案，第一上游层合成物和第二上游层合成物还可以分别包括被认为可以作为促催化剂的第一和第二稀土金属组元。该稀土金属组元是选自镧和钕所构成族类中的某种金属的衍生物。在一个特定实施例中，第一稀土金属组元基本上是氧化镧，而第二稀土金属组元基本上是氧化钕。促催化剂增强了使烃类、一氧化碳以及氮氧化物向着无害化合物转化的能力。

在一个特定并优选的实施例中，第一及/或第二层还包括适用于去除硫化氢之类硫化物废气的镍或者铁组元。作为最优方案，该第一层包括镍或者铁化合物。

在合成物被作为薄涂层而施加在整体式托层基底上时，配料的比例一般被表示为每立方英寸催化剂和基底所含材料的克数。这种测度方法能够适应不同整体式托层基底中的不同气流通道单元尺寸。白金族金属组元是以其金属的重量计算的。

一个实用并推荐的第一上游层具有：

约 0.003 到 0.6 克/立方英寸的至少一个钯组元；

0 到约 0.065 克/立方英寸的至少一个第一铂及/或第一铑组元；

约 0.15 到约 2.0 克/立方英寸的第一载体；

第一层中总量约 0.05 到约 2.0 克/立方英寸的第一储氧组元；

0.0 及其约 0.025 优选值到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一碱土金属组元；

0.0 及其约 0.025 优选值到约 0.5 克/立方英寸的第一锆组元；以及

0.0 及其约 0.025 优选值到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一稀土金属组元，该组元选自二氧化铈金属组元、镧金属组元以及钕金属组元所构成的族类中。

一个实用并推荐的第二上游层具有：

约 0.003 克/立方英寸到约 0.6 克/立方英寸的至少一个第二钯组元；

0.0 克/立方英寸到约 0.065 克/立方英寸的至少一个第一铂及/或铑

组元;

约 0.15 克/立方英寸到约 2.0 克/立方英寸的第二载体;

0.0 及其约 0.025 克/立方英寸优选值到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第二稀土金属组元, 该组元选自镧金属组元和钆金属组元所构成的族类中;

0.0 及其约 0.25 克/立方英寸优选值到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第二碱土金属组元; 以及

0.0 及其约 0.025 克/立方英寸优选值到约 0.5 克/立方英寸的第二锆组元。不过, 第一层需要碱土金属组元及/或稀土金属组元, 而第二层则需要碱土金属组元及/或稀土金属组元。

第一及/或第二层可以具有 0.0 到约 2.0 克/立方英寸的储氧复合物, 它包括颗粒态的蜂蜡(cera-zirconia)-氧化锆复合物。

层状上游催化剂复合物可以采取球丸之类的自支承制品形态, 并使第一层和第二层分别处在球丸的内侧和外侧。作为变化型及更优的方案, 第一上游层可以被支承在一个基底上, 该基底可优选为蜂窝结构托层, 而第二层则被支承在施加于基底的第一上游层上。

下游催化剂

在优选实施例中, 如本发明所述的下游区包括一种可在高达 900°C 以上仍保持稳定的热稳定下游催化器。作为优选方案, 下游催化器包括一种可以是单层或多层复合物的催化剂, 其类型一般被称为三路转化催化剂或者 TWC 催化剂。作为优选方案, 该下游区催化器包括至少一个由钯组元构成的催化层和至少一个附加贵金属组元。优选的附加贵金属组元可以是选自白金族金属、金以及银的至少一个附加贵金属组元。该附加金属优选为白金族金属, 并优先选自铂及/或铑。作为最优方案, 该白金族金属包括铑。术语组元可以包含金属及/或钯氧化物之类的化合物。

下游催化剂复合物的优选方案见于常见的 08/563,884 号美国专利, 在此将其引做参考。

在这里, 第一下游层也被称为底端或内侧下游层, 而第二下游层也

被称为顶端或外侧下游层。第一下游层包括至少一个第一钯组元。作为任选方案，第一下游层含有少量的铂组元，其含量以第一及第二层中该铂组元的铂金属总量衡量。第二下游层包括至少两个第二白金族金属组元，其中一个白金族金属组元为第二铂组元，而另一个则是铑组元。作为优选方案，第二下游层包括第二下游储氧合成物，该合成物包括稀释的第二储氧组元。该第二下游储氧合成物包括除储氧组元之外的稀释剂。实用且优选的稀释剂包含难熔氧化物。所谓稀释一词意指第二下游储氧组元以较少的量存在于储氧合成物中。该合成物是一种可以具有复合物特征的混合物，该复合物可以是，也可以不是一种真实的固体溶液。对第二下游储氧组元的稀释处理可以降低它与铑组元之间的相互作用。这种相互作用往往会削弱催化活性的长效性。

包括烃类、一氧化碳和氮氧化物的废气排放物首先遇到第二下游层。在优选的催化层合成物中，第二下游层中的第二铂组元和铑组元被认为能够对氮氧化物向氮的还原过程以及烃类和一氧化碳的氧化过程起到催化作用。顶端涂层中的第二铂组元被认为能够对铑组元起促催化作用，亦即增强铑的催化活性。作为优选方案，第二下游层包括一种第二下游储氧合成物，该合成物包括第二储氧组元，如以二氧化铈为优选对象的稀土金属氧化物。第二下游储氧组元被难熔金属氧化物之类的稀释剂所稀释，其中的难熔金属氧化物优选为氧化锆。一种特别优选的第二下游储氧合成物是共沉淀的二氧化铈/氧化锆复合物。作为优选方案，其中二氧化铈的重量比最高可达 30%，氧化锆的重量比则至少为 70%。作为优选方案，该储氧合成物包括二氧化铈以及除此之外的一种或多种氧化镧、氧化钕、氧化钇或其混合物。一种特别优选的颗粒态复合物包括二氧化铈、氧化钕和氧化锆。作为优选方案，其中含有 60% 到 90% 重量比的氧化锆、10 - 30% 的二氧化铈以及最高可达 10% 的氧化钕。二氧化铈不仅可以通过防止发生不期望的相变来稳定氧化锆，而且充当着可促进一氧化碳氧化过程和氮氧化物还原过程的储氧组元。

作为优选方案，第二下游储氧合成物呈现为散态。所谓散态的含义

是，合成物为固体并可优选为精细的颗粒态，更可优选为如下的颗粒尺寸分布特征，亦即，一般说来，至少约 95%重量比的颗粒具有 0.1 到 5.0 微米的直径，而且该值可优选为 0.5 到 3 微米。4,714,694 和 5,057,483 号美国专利对散态颗粒作了讨论，在此一并引做参考。

第二下游铂组元和第二下游铈组元也都被认为可以影响并提高第二储氧合成物中第二下游储氧组元的效力。

由于通过顶端或第二层，废气便可接触到第一或者底端下游层。在优选的底端下游层中，第一下游钯组元和可任选的第一下游铂组元被认为主要起着促进氧化反应的作用。这些氧化反应可以被二氧化铈族化合物之类的第二储氧组元加以促催化，其中的二氧化铈族化合物优选为铈氧化物，它可以在顶端层中以散态第二储氧合成物的形式存在，或者可以是一种与第一白金族金属组元紧密接触的储氧组元。这种紧密接触状态的实现方式是用储氧组元的溶液浸渍白金族金属组元。

本发明的一个特定并优选的实施例涉及包括第一下游层的下游层状催化剂复合物，其中的第一下游层包括第一下游载体，基于第一和第二下游层中白金族金属的总量，上述第一下游层具有至少一个钯组元和 0 到 50%以下的白金族金属中的重量比的至少一个第一层白金组元。

作为优选方案，第一下游层包括以下部分：第一载体；第一钯组元；至少一个第一稳定剂；以及选自二氧化铈、氧化钕和氧化镧的至少一个第一稀土金属组元。第一下游层也可以包括第二储氧合成物，该合成物包括第一下游储氧组元。作为优选方案，第二下游层包括第二下游载体、至少一个第二下游铂组元、至少一个铈组元以及第二下游储氧合成物。基于第一和第二下游层中白金族金属的总量，上述第二下游层具有至少一个钯组元和 50%到 100%以下的白金族金属中的重量比的至少一个第二层白金组元。

第一和第二下游层中白金族金属组元的载体组元可以相同也可以不同，并且是优先选自二氧化硅、氧化铝和二氧化钛化合物所构成族类中的化合物。优选的第一和第二下游载体可以是选自氧化铝、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-二氧化铈所构成族类中的活性化合物。

作为优选方案，第二下游储氧组元和可任选的第一下游储氧组元选自铈族材料并且推荐由铈化合物、镨及/或钕化合物构成。使用铈族化合物时会发现，如果废气中存在硫，令人不适的硫化氢就会出现。在需要优先降低硫化氢的场合，推荐的方法是额外使用 IIA 族金属氧化物，并可优选为铈氧化物和钙氧化物。在需要使用铈、镨或钕化合物的场合，第一或第二下游层的至少一方还可以包括镍或铁组元以抑制硫化氢。作为优选方案，第一下游层还包括镍或铁组元。

稳定剂可以处在第一或第二下游层中，并优选为处在第一下游层中。稳定剂选自至少一个碱土金属组元，该组元是一种金属的衍生物，该金属选自锰、钡、钙和锶所构成的族类中，并优选为锶和钡。

作为推荐方案，第一及/或第二下游层中使用镨组元并使其同时充当稳定剂和促催化剂。稀土金属氧化物的作用是促进第一层合成物的催化活性。稀土金属组元优先选自镧金属组元和钕金属组元所构成的族类中。

在合成物被作为薄涂层而施加在整体式托层基底上时，配料的比例一般被表示为每立方英寸催化剂所含材料的克数，这种测度方法能够适应不同整体式托层基底中的不同单元尺寸的气流通道。白金族金属组元是以其金属的重量计算的，

一个实用并推荐的第一下游层具有：

约 0.0175 到约 0.3 克/立方英寸的钯组元；

约 0 到约 0.065 克/立方英寸的第一铂组元；

约 0.15 到约 2.0 克/立方英寸的第一载体；

约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一碱土金属组元；

约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的第一镨组元；以及

约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第一稀土金属组元，该组元选自二氧化铈金属组元、镧金属组元和钕金属组元所构成的族类中。

一个实用并推荐的第二下游层具有：

约 0.001 克/立方英寸到约 0.03 克/立方英寸的铈组元；

约 0.001 克/立方英寸到约 0.15 克/立方英寸的铂;

约 0.15 克/立方英寸到约 1.5 克/立方英寸的第二载体;

约 0.1 到 2.0 克/立方英寸的第二储氧合成物;

约 0.025 克/立方英寸到约 0.5 克/立方英寸的至少一个第二稀土金属组元, 该组元选自镧金属组元和钕金属组元所构成的族类中; 以及

约 0.025 到约 0.5 克/立方英寸的第二锆组元。

该复合物可以采取球丸之类的自支承制品形态, 并使第一层和第二层分别处在球丸的内侧和外侧。作为变化型及更优的方案, 第一下游层可以被支承在一个基底上, 该基底可优选为蜂窝结构托层, 而第二下游层则被支承在施加于基底的第一层上。

在一变化型实施例, 该下游区设置成具有比上游区大的热质量。针对本发明, 热质量被定义为上游或下游区的质量与各自热容量的乘积。在与上述用于各催化区的催化合成物相结合的情况下, 上述设置被作为特别的优选方案。在上游和下游区的蜂窝结构整料由相同或相似材料制成的情况下, 对于适用的上游区整料来说, 其蜂窝结构轴向长度的范围是 0.5 到 3.0, 0.5 到 2.5, 0.5 到 2.0, 1.0 到 2.0, 1.0 到 3.0 英寸。作为优选方案, 上游陶瓷蜂窝结构整料具有 2.0 到 3.0 英寸的长度, 而 2.5 英寸长的整料则是可以市购的。影响上游和下游区热质量大小的一个影响因素是基底的制作材料。一个合用的实施例包括金属材质的上游蜂窝结构和陶瓷材质的下游整料。陶瓷蜂窝结构一般具有较大的热容量。影响热质量的其它参数是单位平方英寸的单元数量(cpsi)、催化剂负载以及变化范围为 0.001 到 0.008 英寸的蜂窝结构壁厚。陶瓷整料的壁厚通常在 0.002 到 0.014 英寸之间, 而金属整料的壁厚通常在 0.0015 到 0.003 英寸之间。合用的贯通式蜂窝结构整料具有 300 到 600 的 cpsi 值。依赖于壁厚等因素, 较高 cpsi 值的整料具有较高的热质量。本发明可以使用一种 cpsi 值低于下游区整料的上游区整料。因此, 较小的上游区整料将可以被较快地加热。

作为优选方案, 较小的上游区被设置成比下游区较低的点火温度。因此, 在上游区, 加热以及对反应的催化都较快一些。对于驻留时间可

能比稳定运行状态时间长，空间速度可能比稳定运行状态速度低时的空转运行等一些条件，设计中也考虑了相应的运行特征。对于本发明来说，术语“点火”意味着催化剂被激活并且可以启动废气组元反应的温度。另外，驻留时间可以由空间速度的倒数表示。对于本发明来说，术语“空间速度”意味着指定时间内通过催化整料的气体容积相对于催化整料总体积的比值，该比值由小时倒数等时间倒数单位测度。对于如本发明所述的催化器来说，其适用的空间速度范围是 10 到 500,000 小时倒数，更一般的情况下则为 50 到 350,000 小时倒数。

本发明包含一种由废气处理步骤构成的方法，其中的废气包括氮氧化物、一氧化碳及/或烃类，如上所述，该方法使废气与层状催化剂复合物相接触。

本发明还包含一种制备所述催化器及层状催化剂复合物的方法。

附图简介

图 1 是表示上游和下游蜂窝结构的示意图，二者在位于废气流中的一个金属罐内相互邻近。

图 2 表示处在汽车地板位置上的图 1 所示催化器。

图 3 是上游和下游蜂窝结构的剖面示意图，该图表示了上游和下游催化层。

优选实施例详介

通过参阅以下结合附图 1-3 所做的描述，本领域专业人士将对本发明获得了解。

本发明涉及废气处理催化器 10。催化器 10 的位置与一条引自汽车 14 发动机 16 的废气排放管路 12 相通。该催化器 10 包括一个上游催化区 18 和至少一个下游催化区 20。上游催化区 18 包括一个上游合成物，该合成物包括一个第一上游载体和至少一个第一上游钯组元。其中，单层的上游催化剂层包括钯，作为推荐方案，含有合成物的钯基本上不含储氧组元。下游催化区 20 包括第一下游层 22，该下游层 22 包括一个第一下游载体和一个第一下游贵金属组元。下游催化区 20 还包括第二下游层 24，该下游层 24 包括一个第二下游载体和一个第二下游贵金属

组元。在第一和第二下游层中，至少有一方包括钯组元。

在一个优选实施例中，上游催化区 18 包括第一上游层 26 和第二上游层 28。第一上游层 26 包括一个第一上游载体和至少一个第一上游贵金属组元。第二上游层 28 包括一个第二上游载体和至少一个第二上游贵金属组元。在第一和第二上游层中，至少有一方包括钯组元。下游催化区 18 包括第一下游层 22，该下游层 22 包括第一下游载体和第一下游贵金属组元。第二下游层 24 包括第二下游载体和第二下游贵金属组元。作为优选方案，在第一和第二下游层中，至少有一方包括钯组元。

催化器 10 可以位于金属罐 21 中。作为优选方案，该催化器 10 处在地板下侧消声器 23 的上游位置。因此，本发明可以在冷态启动运转等冷运转期内对地板下侧的废气进行催化处理。

在上游区 18 中，含有单催化剂层的合成物的最优方案是常见的 08/350,297 号美国专利在其范例 1 中所介绍的合成物，在此将其引做参考。在上游区 18 中，含有双催化剂层的合成物的最优方案是常见的 08/265,076 号美国专利其范例 1 中所介绍的合成物，在此将其引做参考。在下游区 18 中，含有双催化剂层的合成物的最优方案是常见的 08/563,884 号美国专利在其范例 1 中所介绍的合成物，在此将其引做参考。以下详细介绍上游和下游区中合成物的优选方案。

一种单层的上游催化剂

作为本发明的优选方案，一种单层的上游催化剂合成物包括 TWC 催化剂合成物所用的一种钯组元，而且其中基本上不含储氧组元。对于单层上游催化剂合成物，具有储氧及释放能力的组元含有铈氧化物及镧氧化物。对于其它储氧能力非常低的稀土元素组元来说，等效数量的组元并不被看成具有基本的储氧及释放能力。此外，白金族金属组元也不被看成是储氧组元。具体来说，催化剂合成物可以是基本上不含二氧化铈的三路催化剂合成物。较少量的二氧化铈或镧可以作为杂质或示踪级微量成分存在。铈氧化物之类的储氧组元在活跃的运行状态下储存并释放氧份，从而通过提供附加氧份使烃类及一氧化碳的氧化过程更为有效地进行。在上游区 18 中，含有单催化剂层的合成物的最优方案是常见

的 08/350,297 号美国专利中所介绍的合成物，在此将其引做参考。

如本发明所述的单层上游催化剂合成物包含一种钯组元，而且推荐采用比较高的集度。因此，在冷态启动工作状态下，烃类的氧化程度是相当高的，而且，即使并非所有的一氧化碳都被氧化，但其氧化程度也是显著的。此外，一氧化氮的还原程度也比较显著。进一步看，由于密耦合催化剂中不含储氧组元，尤其是不含铈化合物，因此，即使发动机废气温度较高，而且下游(地板处)催化剂达到了工作温度，一氧化碳在密耦合催化剂中的氧化程度也会受到限制。未进入密耦合催化剂中的一氧化碳会抵达下游催化区并在此进行催化氧化，而且这里的氧化过程会增加下游的温度，从而使运转过程更为有效。另外，如本发明所述的单层上游催化剂合成物可以充分有效地在低温条件下消除绝大部分的污染物质，而且这一性能在一个较长的发动机运转期内也是稳定的。下游催化区可以包括至少两层，而且可以是与下述相同的类型。

作为优选方案，如本发明所述的单层上游催化剂合成物基本上不含二氧化铈和铈等储氧组元。该催化剂合成物包括一个载体，作为优选方案，该载体包括一种化合物，该化合物的可选对象是二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和一种第一锆氧化物(下文称之为第一锆氧化物)所组成的族类中的至少一种。上述合成物还包括一个钯组元，作为其用量的优选方案，对一氧化碳与烃类的氧化作用和对一氧化氮的还原作用应分别达到在其点火温度转换率为 50% 的程度，该点火温度应比较低，而且对于烃类的氧化作用来说最好在 200 至 350°C 之间。作为任选方案，上述合成物包括一种碱土金属氧化物，后者是锶氧化物、钙氧化物以及钡氧化物等化合物所构成族类中的至少一种，其中，锶氧化物为优选对象。作为任选方案，上述合成物还包括其它贵金属或白金族金属组元，其中推荐包含这样一种金属，其可选对象是白金、铑、钯以及铱组元构成的族类中的至少一种。在添加白金族金属的情况下，如果使用了白金，其用量应小于每立方英尺 60 克。其它白金族金属的用量小于每立方英尺 20 克左右。作为任选方案，上述合成物还可以包含一种作为稳定剂的第二锆氧化物，并且不妨包含一种稀土金属氧化物，后者的可选对象是

铈氧化物和镧氧化物所构成族类中的至少一种。

作为优选方案，上述单层上游催化剂合成物采取由托层支承催化剂的形式，其中的托层包括蜂窝性托层。一种优选的蜂窝性托层包括一种合成物，该合成物具有至少每立方英尺约 50 克的钯组元、0.5 至 3.5 克/立方英寸的活性氧化铝、以及 0.05 至 0.5 克/立方英寸的至少一种碱土金属氧化物组元，其中的后者优选为锶氧化物。若使用镧氧化物及/或铈氧化物，其用量最多可为 0.6 克/立方英寸。

双层的上游催化剂

本发明包含这样一个实施例，其中，上游催化区包括一个基底和至少两层催化剂。该催化剂结构被设计成层状催化剂复合物，其类型适用于作为三路转化催化剂或 TWC。如本发明所述的 TWC 催化剂复合物可以对气流中烃类与一氧化碳的氧化过程以及一氧化氮的还原过程同时起到催化作用。在上游区 18 中，含有双催化剂层的合成物的最优方案是常见的 08/265,076 号美国专利所介绍的合成物，在此将其引做参考。

层状催化剂复合物包括第一上游催化层合成物，而第二催化层则包括第二催化层合成物。如上所述，气流首先遇到第二层，或顶层，或外层合成物，按照设计方案，在促成一氧化碳氧化过程的同时，该第二层还有效地使一氧化氮还原为氮并使烃类氧化。其后，上述气流抵达第一催化层以置换其余污染物质。

由于对顶端或第二上游催化层进行了专门的设计，一氧化氮的还原过程和烃类的氧化过程可以在比较宽的温度范围内有效地完成。在如本发明所述的复合物中，作为一种经济的白金族金属，钯组元本身就可以有效地发挥这样的作用。这种材料的性能还可以通过使用一种碱土金属、一种稀土金属组元以及一种锆组元而得到增强，其中，碱土金属被认为起到了稳定剂的作用，而稀土金属组元则选自镧和铈并被认为起到了促催化剂的作用。

在第一或底端上游催化层中，第一储氧组元需要与白金族金属实现紧密的接触。在该第一催化层中，氧化和还原反应在大约 500°以上的

温度下是高效的。

第一上游催化层包括一个第一白金族金属组元，后者包括一个第一钯组元，这部分组元可以与第二催化层中的情形相同或者不同。为保证第一催化层在较高温度下的转换效率，一种储氧组元被用来与白金族金属保持紧密的接触。需要再次指出，该方案推荐使用一种碱土金属、一种稀土金属组元以及一种铈组元，其中，碱土金属被认为起到了稳定剂的作用，而稀土金属则选自镧和钕金属组元并被认为起到了促催化剂的作用。

作为本发明的推荐方案，一种催化剂包括一种钯组元，该钯组元存在于第一和第二上游催化层两者之中，同时存在于催化激活、促催化组元中，其用量应足以使合成物因钯组元而获得显著增强的催化活性。在一优选实施例中，第一钯组元是处在第一催化层中的单独的白金族金属，而且第二钯组元是处在第二催化层中的单独的白金族金属。作为任选方案，第一和第二催化层彼此任何一方或者所有双方还可以分别包括一种第一和第二适用的白金族金属，例如，后者可以包含白金、钌、铑、铈以及这些金属的混合物或合金，如铂铈合金。

在一优选实施例中，第一上游催化层可以包括一种第一钯组元以及用量少于钯组元的一种第一白金族金属，而且/或者，第二催化层可以包括一种第二钯组元以及用量少于钯组元的一种第二白金族金属。作为推荐方案，第一和第二白金族金属组元的可选对象是白金、铑及其混合物。除钯组元之外，第一白金族金属中的优选对象是铂，而除钯组元之外，第二白金族金属中的最优选对象则是铑、白金及其混合物。第一催化层一般会含有重量百分比最高达 100% 的钯作为其白金族金属。在使用除钯以外的第一白金族金属组元的情况下，基于第一催化层中第一钯组元和除此之外其它白金族金属组元的总重量，后者的重量百分比最高可达 40%，其优选值是 0.1% 到 40% 或者进一步优选为 5% 到 25%。在使用除钯以外的第二白金族金属组元的情况下，基于第二催化层中第二钯组元和除此之外其它白金族金属组元的总重量，后者的重量百分比最高可达 40%，其优选值是 0.1% 到 40% 或者进一步优选为 5% 到

25%。

这样，作为优选方案，本系统将包括至少两个上游催化层，其中，钯组元被认为主要起着催化剂的作用以增强第二(顶端)催化层中的低温(反应)活性和第一(底端，相对于顶端催化层来说)催化层中的高温(反应)活性。因此，作为推荐方案，顶端催化层被设计成在大约 500°C 以下呈活性，而底端催化层则被设计成在大约 500°C 以上呈更强的活性。然而需要指出，催化层呈活性时的具体温度以及转变率数值依赖于包含空间速度等因素在内的具体废气环境。

第一和第二上游催化层合成物分别包括可以相同也可以不同的第一和第二载体组元。该载体由高表面积难熔氧化物制成。适用的高表面积载体包含一种或多种难熔氧化物。例如，这些氧化物包含二氧化硅和氧化铝之类的金属氧化物，其中包含混合氧化物形态的二氧化硅-氧化铝、非晶态或晶态铝矽酸盐、氧化铝-氧化锆、氧化铝-氧化铬、氧化铝-二氧化铈等等。上述载体基本上由氧化铝构成，作为优选方案，后者包含 γ 态或活性氧化铝系列的成分，如 γ 态和 η 态氧化铝，并且包含(如果有的话)少量的-例如，重量百分比最高达20%左右-其它难熔氧化物。按照需要来看，活性氧化铝的比表面积应达到60至300平方米/克。

第一和第二上游催化层合成物包括氧化铝、催化组元、稳定剂、反应促催化剂以及其它改良剂(如果有的话)，而且不包含托层或基底。当上述合成物被作为一种薄层涂敷在一个整体式托层基底上时，其配料的比例照例被表示成材料在每立方英寸催化剂中的克数，因为这种度量方法可以适应不同整体式托层基底中的不同气流通道单元尺寸。对于典型的机动车废气催化净化器来说，含有整体式基底的催化剂复合物一般可以包括大约0.50至6.0克/立方英寸的催化复合物涂层，这一数值范围也可优选为大约1.0至5.0克/立方英寸。

在一种制备催化剂的推荐方法中，被用来使催化组元在活性氧化铝载体颗粒上获得弥散性的金属组元是钯以及除此之外其它任选的白金族金属组元，诸如钯和白金族金属的适当化合物及/或复合物。在这里，

术语“钯以及任选的白金族金属组元”意指钯与任选白金族金属组元的任何化合物、复合物或其它，它们经过煅烧以及催化剂分解等方法的使用而被转化成催化活性形态 - 通常为金属或金属氧化物形态。对于钯组元来说，其可溶于水的化合物或者可弥散于水中的化合物或复合物都是可用的，条件是，用来将催化金属化合物浸渍或沉积到氧化铝载体颗粒上的液体不能与催化金属、催化金属化合物或复合物、或其它催化合成物组元发生逆反应，而且，该液体必须能够通过加热及/或抽真空方法所产生的挥发或分解效应而从催化剂中被除去。在某些情况下，除去液体的过程直到催化剂进入使用状态并受到运行过程中出现的高温时才能完成。一般情况下，从经济性和环境保护两方面来看，应推荐使用钯与任选白金族金属的水溶性化合物或复合物的水溶液。例如，适用的化合物有氢铂酸盐、胺增溶氢氧化铂、钯硝酸盐或钯氯化物、铑氯化物、铑硝酸盐、乌洛托品铑氯化物、等等。在煅烧过程或至少在催化剂的初始使用阶段，这些化合物被转化成一种处于催化活性状态的白金族金属或其化合物。

如本发明所述的催化剂可以在其第一或底端上游催化层中含有第一上游储氧组元，该组元与钯组元紧密接触。储氧组元是现有技术中常见的任何此类材料，作为推荐方案，其可选对象是由稀土金属构成的材料族中某种金属的至少一种氧化物，而且最好是以铈氧化物(二氧化铈)为最优选储氧组元的铈或镨化合物。储氧组元在第一催化层合成物中的重量比可以是至少 5%或优选为至少 10%，或者进一步优选为 15%。

储氧组元可以通过采用现有技术中常见的弥散方法而被包含在第一或底端上游催化层的合成物中。这些方法包含在第一合成物上进行的浸渍法，亦即，将水溶液形态的储氧组元浸渍在含有载体的钯组元上，随之在空气中烘干并煅烧所形成的混合物，由此得到第一催化层，该催化层含有与钯组元紧密接触的储氧组元氧化物。一般来说，浸渍法意味着有足够的液体来填充被浸渍材料的孔隙。对于可溶于水或可弥散于水中，以及可分解的储氧组元来说，其可用的一些例子包含 - 但不仅限于 - 铈醋酸盐、镨醋酸盐、铈硝酸盐、镨硝酸盐等化合物的水溶性盐及/

或胶质悬浮液。4,189,404 号美国专利介绍了使用铈硝酸盐对氧化铝基载体合成物所进行的浸渍法。

在第一或底端上游催化层中，可以选择使用一种第一散态储氧合成物，它包括以散态二氧化铈及/或氧化锆为优选对象的储氧组元。二氧化铈是最优方案。所谓散态指的是二氧化铈及/或氧化锆以离散颗粒形态存在，颗粒的直径可以小到 1 至 15 微米或更小，这与第一催化层中弥散在溶液中的情形是相反的。4,714,694 号美国专利介绍了这种散态组元的情况及其用法，在此将其引做参考。如另一也被引做参考的 4,727,052 号美国专利所述，所谓散态指的是二氧化铈颗粒与活性氧化铝颗粒相混合，从而使二氧化铈以固态或散态存在，与之相反的是用某种二氧化铈化合物溶液浸渍氧化铝颗粒的做法，后者通过煅烧而转变成位于氧化铝颗粒内部的二氧化铈。

除了以上所列第一上游催化层合成物和第二催化层合成物的组元之外，可选的还有以下做法，亦即每一层均含有特定的氧化锆复合物和至少一种含二氧化铈的稀土金属氧化物。有关这种材料的例子见于 4,624,940 号和 5,057,483 号美国专利；在此将其引做参考。作为特别优选方案，颗粒包括氧化锆基化合物、二氧化铈以及可以任选的非二氧化铈稀土金属氧化物，其中，氧化锆基化合物的含量大于 50%，而且氧化锆本身的推荐含量为 60 至 90%，二氧化铈的含量为 10 至 30%，非二氧化铈稀土金属氧化物的含量最高为 10%，使用时至少为 0.1%，其中，非二氧化铈稀土金属氧化物被用来稳定二氧化铈，它是从氧化镧、氧化铈以及氧化钇所构成的族类中选定的。

第一上游催化层合成物和第二上游催化层合成物均包括一种起稳定作用的组元，作为优选方案，其在第一催化层中为第一稳定剂，在第二催化层中为第二稳定剂。稳定剂选自碱土金属化合物构成的族类中。优选的化合物包含一些金属衍生化合物，这些金属选自镁、钡、钙、锶所构成的族类中。4,727,052 号美国专利提到，如果使用稳定剂或组合式稳定剂，活性氧化铝之类的载体材料就可以获得热稳定性，这样就阻滯了所不期望发生的、在温度升高时从 γ 态到 α 态的氧化铝相变。尽管

已公开有多种稳定剂，但如本发明所述的第一和第二催化层合成物却使用碱土金属组元。碱土金属组元的优选对象是碱土金属氧化物。在一个特别优选的合成物实施例中，有必要将钡和锶作为第一及/或第二催化层合成物中的化合物。碱土金属可以以可溶物形式使用，并可经煅烧而转化成氧化物。作为推荐方案，可溶钡组元可以是钡硝酸盐、钡醋酸盐或氢氧化钡，而可溶锶组元则可以是锶硝酸盐或锶醋酸盐，以上所有组元均可经煅烧而转化成氧化物。

本发明的一项内容是提出如下的方法，亦即，针对预先煅烧在一托层基底上的活性氧化铝及催化组元涂层，将一种或多种热稳定剂及/或促催化剂施加于其上。作为本发明的另一项内容，一种或多种添加剂被施加在活性氧化铝上，而这一过程可以发生在氧化铝颗粒被制作成托层基底上粘附的、煅烧过的涂层之前，也可以在其之后。(在这里，无论是热稳定剂，还是其它改良剂或其它组元，其“先质”都是某种化合物、复合物或其它，经过煅烧或使用催化剂，这些“先质”将分别分解或以其他形式转化成热稳定剂、其它改良剂或其它组元。)一种或几种金属氧化物热稳定剂的存在将有利于阻滞高表面积氧化铝的相变，如 γ 态及 η 态氧化铝向 α 态氧化铝的相变，而后者是一种低表面积的氧化铝。对上述相变过程的阻滞作用有利于防止或降低催化金属组元的吸留(occlusion)现象，而这种现象却是由催化活性因上述相变而降低了的氧化铝造成的。

基于氧化铝、稳定剂以及催化金属组元结合起来的总重量，在每一个第一催化层及第二上游催化层合成物中，金属氧化物热稳定剂连同氧化铝的含量可以占大约 0.05%到 30%的重量百分比，这一数值可以优选为大约 0.1%到 25%。

此外，第一上游催化层合成物和第二催化层合成物均包括锆的一种衍生化合物，该化合物优选为氧化锆。锆化合物可以采取醋酸锆之类水溶性化合物的形式，或者采取氢氧化锆之类不溶性的化合物的形式。其用量应足以对相应的合成物起到增强稳定性及促催化作用的程度。

第一上游催化层合成物和第二上游催化层合成物均包含至少一种

第一促催化剂，这些促催化剂选自钨金属组元和钽金属组元所构成的族类中，其优选组元为钨氧化物(氧化钨)和钽氧化物(氧化钽)。在一个特别优选合成物中，底端催化层中含有氧化钨和可任选的少量氧化钽，而顶端涂层中则含有氧化钽和可任选的氧化钨。尽管这些化合物常见的作用是充当氧化铝载体的稳定剂，但在如本发明所述的合成物中，其第一位的作用却是充当相应的第一及第二催化层合成物的反应促催化剂。促催化剂被看作一种对某一指定化学物质向另一化学物质的转变过程能够起到增强作用的材料。在 TWC 催化剂中，促催化剂增强了一氧化碳和烃类向水及二氧化碳的催化转变，而且增强了一氧化氮向氮和氧的催化转变。

作为推荐方案，第一和第二上游催化层含有氧化物形态的钨及/或钽。不过，这些化合物起初最好以醋酸盐、卤化物、硝酸盐、硫酸盐之类的水溶性物质形态存在，以便于浸渍固体组元向氧化物转变。作为推荐方案，在顶端涂层以及底端涂层中，促催化剂与合成物中所含的其它组元—具体指白金族金属—紧密接触。

如本发明所述的第一上游催化层合成物及/或第二上游催化层合成物可以包含诸如硫化物抑制剂之类的普通添加剂，如镍或铁组元抑制剂。如果使用镍氧化物，其有效用量为第一涂层重量的 1% 到 25%。这方面的情况见于 5,057,483 号美国专利，在此将其引做参考。

本发明提出了一种具有独特作用的上游层状催化剂复合物，其第一催化层中包括以下部分：大约 0.003 到 0.3 克/立方英寸的第一钯组元；大约 0 到 0.065 克/立方英寸除钯以外的第一白金族金属组元；大约 0.15 到 2.0 克/立方英寸的第一载体，即氧化铝；总量至少约 0.05 克/立方英寸、与钯组元紧密接触的第一储氧组元；大约 0.025 到 0.5 克/立方英寸的至少一种第一碱土金属组元；大约 0.025 到 0.5 克/立方英寸的第一锆组元；大约 0.025 到 0.5 克/立方英寸、选自钨和钽金属组元所构成族类中的至少一种第一稀土金属组元；其第二催化层中包括以下部分：大约 0.003 到 0.3 克/立方英寸的第二钯组元；大约 0 到 0.065 克/立方英寸的第二锆组元或第二铂组元或其混合物；大约 0.15 到 2.0 克/立方英寸的

第二载体，即氧化铝；以及大约 0.25 到 0.5 克/立方英寸的第二钨组元。上述第一及/或第二催化层还可包括大约 0.025 到 0.5 克/立方英寸的镍组元。该第一及/或第二催化层还可包含数量在 0.0 到 2.0 克/立方英寸的氧化钨与二氧化铈微粒复合物，该复合物包括重量比为 60%到 90%的氧化钨，10%到 30%的二氧化铈以及 0%到 10%的稀土金属氧化物，其中的稀土金属氧化物包括镧、铈及其混合物。钨组元和其它白金族金属组元的重量是按照其金属的重量计算的。

催化剂复合物一般可以以层状形态涂敷在整体式基底上，以涂层整料单位体积内的合成物的克数计算，它可以包括大约 0.5 到 6.0 克/立方英寸的催化合成物，这一含量值也可优选为大约 1.0 到 5.0 克/立方英寸。

如本发明所述的催化剂复合物可以由任何适当的方法来制作。一种优选方法包括将一种溶液与一种难熔氧化物的合剂加以混合，其中，前者是至少一种水溶性或弥散性的第一钨组元的溶液，而后者则具有细碎、高表面积的品质，而且其干燥度之高本质上足以完整地吸收掉所有溶液。对于钨组元以外的第一白金族金属组元来说，一旦被使用，它们可以被支承在与钨组元载体相同或不同的难熔氧化物颗粒上。

其后，受支承的第一钨组元及其它组元被加入水中，作为推荐方案，它们被粉碎成第一涂层(催化层)稀浆。除钨组元之外，其它受支承的第一白金族金属组元可以与第一受支承钨组元共同或分别被粉碎，并与其它组元一同形成第一涂层稀浆。作为推荐方案，稀浆是酸性的，其 pH 值小于 7 或优选为 3 到 7。降低 pH 值的方法推荐采用在稀浆中添加酸性物质 - 优选为醋酸 - 的方法。在某一特定的优选实施例中，第一涂层稀浆被粉碎的程度是，基本上所有固体物质的颗粒尺寸达到平均直径小于 10 微米。第一涂层稀浆可以被做成第一催化层并被干燥。在第一催化层里所形成的第一合剂中，第一钨组元以及除此之外可任选的其它白金组元经化学或煅烧方法而被转化成非水溶性物质。作为推荐方案，第一催化层应被煅烧，而且煅烧温度优选为至少 250°C。

第二合剂也被混合，该合剂的一方是至少一种水溶性第二钨组元的

溶液，其另一方则是细碎的、高表面积的可熔氧化物，而且其干燥度之高本质上足以完整地吸收掉上述所有溶液。对于第二白金族金属组元来说，一旦被使用，它们可以被支承在与钯组元载体相同或不同的可熔氧化物颗粒上。作为优选方案，铑组元被支承在不同于钯组元载体的其它可熔氧化物颗粒上。其后，受支承的第二钯组元及其它组元被加入水中，作为推荐方案，它们被粉碎成第二涂层稀浆。除钯组元之外，其它受支承的第二白金族金属组元可以与钯组元共同或分别被粉碎，然后又与受支承的钯组元及其它组元一同形成第二涂层稀浆。作为推荐方案，稀浆是酸性的，其 pH 值小于 7 或优选为 3 到 7。降低 pH 值的方法推荐采用在稀浆中添加酸性物质 - 优选为硝酸 - 的方法。在某一特定的优选实施例中，第二涂层稀浆被粉碎的程度是，基本上所有固体物质的颗粒尺寸达到平均直径小于 10 微米。第二涂层稀浆可以被做成第一催化层上的第二催化层并被干燥。在所形成的第二涂层合剂中，第二钯组元以及除此之外可任选的其它白金组元可以经化学或煅烧方法而被转化成非水溶性物质。作为推荐方案，第二催化层接着被煅烧，而且煅烧温度优选为至少 250°C。

作为一种可选方案，本复合物的每一上游催化层还可以按照 4,134,860 号美国专利介绍的方法来制备(引做参考)。

为了将第一和第二涂层稀浆沉积在一大尺寸托层上，可以按任何需要的方式将一种或多种稀浆涂敷在托层上。为此，托层可以一次或多次地被浸泡在稀浆里，其间可以根据需要加以干燥，直至托层上的稀浆达到合适的量。对于用来在托层上沉积促催化金属组元 - 高表面积载体复合物的稀浆来说，其中一般含有大约 20% 至 60% 重量比的细碎固体，该重量比也可优选为大约 25% 至 55%。

如本发明所述的第一上游催化层合成物及第二催化层合成物可以制备并涂敷在某一合适的基底上，后者优选为金属或陶瓷蜂窝状托层。经粉碎的促催化金属组元 - 高表面积载体复合物可以按需要的用量被沉积在托层上，例如，对于典型的陶瓷蜂窝结构来说，该复合物可以包括大约 2% 到 40% 重量比的涂敷托层，而且该重量比可优选为大约 5%

到 30%。沉积在托层上的复合物一般被做成覆盖所接触托层表面绝大部分 - 如果不是全部 - 区域的涂层。结合起来的结构可以被烘干并煅烧, 其优选煅烧温度为至少 250°C, 不过, 除非特定场合有特定需要, 该煅烧温度也不能高到过度地损害难熔氧化物载体的高表面积。

如本发明所述适用于催化剂的托层可以是金属材质并由一种或多种金属或金属合金构成。金属托层可以采取波纹薄层和整体式薄层等多种形状。推荐的金属载体包含耐热贱金属合金, 尤其是那些以铁为基本或主要组元的合金。这类合金可以含有镍、铬以及铝中的一种或多种组元, 这些金属在合金中所占的合适重量比是至少约 15%, 例如, 约 10% 到 25% 重量比的铬, 约 3% 到 8% 重量比的铝以及至多约 20% 重量比的镍, 这些数值也意味着, 如果多少存在一些大于示踪级含量的镍, 其重量比至少约 1%。作为推荐方案, 上述合金可以含有少量或示踪迹含量的一种或多种其它金属组元, 如锰、铜、钒、钛之类。金属托层表面可以在相当高的温度下氧化, 例如, 在至少约 1000°C 的温度下, 由此通过在托层表面形成氧化层而改善合金的抗腐蚀性能, 这种氧化层比较厚, 而且其表面积也高于环境温度氧化所形成的结果。由于合金托层因高温氧化而形成的这种氧化或延展表面的作用, 难熔氧化物载体及促催化金属组元相对于托层的粘附性能得到了增强。

任何适当的托层都是可用的, 例如一种整体式的托层, 其中设有许多平行的精细气流通道, 这些通道从托层的进气面延伸到出气面, 因而对于流经其中的流体是开放的。从进流端到出流端, 这些通道本质上是按直线分布的, 构成这些通道界面的内壁上涂敷有类似于“涂层”的催化材料, 从而使流经通道的气流可以接触到催化材料。整体式托层的气流通道是薄壁型流道, 其截面可以采取任何适当的形状及尺寸, 如梯形、矩形、正方形、正弦曲线形、六角形、椭圆形、圆形。这些结构所含有的进气口(单元)可以达到横截面上每平方英寸约 60 到 1200 个或更多。陶瓷托层的制作材料可以是任何适当的难熔材料, 如堇青石、堇青石- α 态氧化铝、氮化硅、锆-莫来石、锂辉石、铝硅镁合金、硅化锆石、硅线石、镁硅酸盐、锆石、透锂长石、 α 态氧化铝以及铝矽酸盐。

金属蜂窝结构可以由难熔金属制成，如不锈钢或其它适当的铁基或镍基耐腐蚀合金。

这些整体式托层所含有的气体流道(单元)最多可以达到横截面上每平方英寸约 700 个或更多，尽管实际用到的可以远远少于这个数字。例如，托层可以具有约 60 到 600 个单元/平方英寸(cpsi)，更常见的情况则是约 200 到 400cpsi。

催化材料的离散构造及第二涂层一般被称为“涂层”，它们被涂敷在适当的托层上，作为该涂敷方法的优选方案，第一涂层被粘附在托层上，而且第二涂层覆盖并粘附在第一涂层上。气体与催化剂是接触的，例如，它会流经涂敷有催化材料的托层的通道，因此，上述布置方式将使气体首先接触到并流经第二或顶端涂层，由此接触到下面的底端或第一涂层。不过，在某一可选的构造中，第二涂层无需被覆盖在第一涂层上，而是可以被设置在托层的上游(按照气流经过催化剂合成物的方向来理解)部分，同时，第一涂层可以被设置在托层的下游。因此，这种构造中的涂层是以如下方式施加的，仅仅将托层上游的一个纵向区段浸入第二涂层催化材料的稀浆中并烘干，然后将托层下游未浸泡的纵向区段浸入第一涂层催化材料的稀浆中并烘干。作为可选方案，可以使用相分离的上游托层，其中一个托层上沉积有第一上游涂层，另一个第二托层上沉积有第二上游涂层，于是，这两个独立的托层可以被放置在金属罐或其它容器中并按如下方式布置，被处理的废气依序先流过含有第二涂层的催化剂，然后流过含有第一涂层的催化剂。不过，如上所述，优选的方案还是使用那种将第二涂层覆盖并粘附在第一涂层上的催化剂合成物，因为有理由相信，这种构造既可简化催化剂合成物的生产，又可以改善其效能。

双层的下游催化剂

本发明包含这样一个实施例，其中，下游催化区包括一个基底和至少两层催化剂。该催化剂结构被设计成层状催化剂复合物，其类型适用于作为三路转化催化剂或 TWC。如本发明所述的 TWC 催化剂复合物可以对气流中烃类与一氧化碳的氧化过程以及一氧化氮的还原过程同

时起到催化作用。在下游区 18 中，含有双催化剂层的合成物的最优方案是常见的 08/563,884 号美国专利所介绍的合成物，在此将其引做参考。

层状催化剂复合物包括第一下游催化层，后者包括第一下游催化层合成物，而第二催化层则包括第二催化层合成物。如上所述，气流首先遇到第二层，或顶层，或下游外层合成物，按照设计方案，在促成一氧化碳某种氧化过程的同时，该第二层还有效地使氧化氮还原为氮并使烃类氧化。其后，上述气流抵达第一下游催化层以置换其余污染物质。

层状催化剂复合物包括第一下游催化层，后者包括第一催化层合成物，而第二下游催化层则包括第二催化层合成物。第一下游催化层也被称为底层或内层，而第二下游催化层也被称为顶层或外层。

如上所述，气流首先遇到第二下游合成物，按照设计方案，在促成一氧化碳某种氧化过程的同时，该第二下游合成物还有效地使氧化氮还原为氮并使烃类氧化。其后，上述气流抵达第一下游催化层以置换污染物质，包括对烃类和其余一氧化碳的氧化。

由于对第一下游催化层进行了专门的设计，烃类的氧化过程可以在比较宽的温度范围内长时间地有效完成。在某一优选复合物中，第一下游催化层包括一种用量足以有效发挥催化作用的钯组元。作为任选方案，钯组元的用量可以较少，基于第一和第二催化层中所用白金族金属组元的总量，钯组元用量为 0% 到 50%，亦即白金族金属重量占白金族金属组元的总量的 0% 到最高 50%，其优选值为 0% 到 20%，其最优值为 0% 到 10%。若使用铂组元，基于第一和第二催化层中所用白金族金属的用量，铂组元的最小重量比一般起于 1%，优选为 3% 且最优为 5%。通过使用稳定剂、促催化剂以及铈组元，第一催化层白金族贵金属组元的性能可以得到增强，作为推荐方案，其中的稳定剂为碱土金属，促催化剂则选自铜和钨。作为推荐方案，储氧组元也被包含在内。储氧组元可以是包括散态在内的任何形态，第一储氧组元的一部分被放入溶液中或被浸渍成溶液，从而使储氧组元与第一催化层的白金族金属组元能够在该部分获得紧密的接触。储氧组元增强了底端催化层的氧化

能力。紧密接触是在储氧组元以水溶性盐溶液形态被使用时发生的，盐溶液形态的储氧组元浸渍载体及其它颗粒态材料，然后经煅烧转化成氧化物形态。

第二下游催化层包括一个第二白金族金属组元和铈组元。基于第一和第二催化层中白金族金属的总量，第二或顶端下游催化层含有 50% 到 100% 重量比的白金组元。为保证第二下游催化层在较高温度下的转换效率，一种包括稀释储氧组元的储氧合成物被采用。一种优选的储氧合成物是包括二氧化铈和氧化铈的复合物。因此，即使白金族金属组元（即铈和白金组元）被支承在散态储氧合成物颗粒上，第二储氧组元也能够与白金族金属组元形成最低程度的紧密接触。作为推荐方案，第二催化层中含有第二铈组元。

第一和第二下游催化层合成物分别包括可以相同也可以不同的第一和第二载体组元。作为优选方案，该载体包括高表面积难熔氧化物载体。适用的高表面积载体包含一种或多种难熔氧化物。例如，这些氧化物包含二氧化硅和氧化铝之类的金属氧化物，其中包含混合氧化物形态的二氧化硅-氧化铝、非晶态或晶态铝矽酸盐、氧化铝-氧化铈、氧化铝-氧化铈、氧化铝-二氧化铈等等。上述载体基本上由氧化铝构成，作为优选方案，后者包含 γ 态或过渡态氧化铝的成分，如 γ 态和 η 态氧化铝，并且包含（如果有的话）少量-例如，重量百分比最高达 20% 左右-的其它难熔氧化物。按照需要来看，活性氧化铝的比表面积应达到 60 至 300 平方米/克。

如本发明所述优选的催化剂包括白金族金属组元，其实际用量应足以使合成物具备显著增强的催化活性来使烃类及一氧化碳发生氧化并使氧化氮发生还原。白金族金属组元-尤其是铈组元和钯组元-的位置以及第一和第二催化层各自所含钯组元的相对含量均会影响催化剂活性的持久能力。此外，稀释的第二储氧组元不会与大部分白金组元和钯组元紧密接触，这种用法也有助于提高催化剂活性的长效性。

在一种制备催化剂的方法中，被用来使催化组元在优选活性氧化铝载体颗粒的载体上获得弥散性的是白金族金属组元，诸如任何白金族金

属的适当化合物及/或复合物。在这里，术语“白金族金属组元”包含上文所述的铂、铑及白金组元，意指任何的此类白金族金属组元化合物、复合物或其它，它们经过煅烧以及催化剂分解等方法的使用而被转化成催化活性形态 - 通常为金属或金属氧化物形态。对于一种或多种白金族金属组元来说，其可溶于水的化合物或者可弥散于水中的化合物或复合物都是可用的，条件是，用来将催化金属化合物浸渍或沉积到氧化铝载体颗粒上的液体不能与稀浆中的催化金属、催化金属化合物或复合物、或其它催化合成物组元发生逆反应，而且，该液体必须能够通过加热及/或抽真空方法所产生的挥发或分解效应而从催化剂中被除去。在某些情况下，除去液体的过程直到催化剂进入使用状态并受到运行过程中出现的高温时才能进行。一般情况下，从经济性和环境保护两方面来看，应推荐使用白金族金属的水溶性化合物或复合物的水溶液。例如，适用的化合物有氢铂酸盐、铂元素的六羟单乙醇胺复合物之类的胺增溶氢氧化铂、铑氯化物、铑硝酸盐、乌洛托品铑氯化物、钯硝酸盐或钯氯化物、等等。在煅烧过程或至少在催化剂的初始使用阶段，这些化合物被转化成一种处于催化活性状态的白金族金属或其化合物，其中的化合物通常为氧化物。

如本发明所述的催化剂可以在其第一催化层中含有第一下游储氧组元，该组元呈散态或者与白金族金属组元 - 亦即钯组元 - 紧密接触。储氧组元是现有技术中常见的任何此类材料，作为推荐方案，其可选对象是由稀土金属构成的材料族中某种金属的至少一种氧化物，而且最好是以铈氧化物(二氧化铈)为最优选储氧组元的铈、镨或钕化合物。

储氧组元可以通过采用现有技术中常见的弥散方法而被包含在第一下游催化层的合成物中。这些方法可以包含在第一载体合成物上进行的浸渍法。储氧组元可以采取水溶液形态。在空气中烘干并煅烧所形成的混合物，由此得到第一催化层，该催化层含有与白金族金属组元紧密接触的储氧组元氧化物。一般来说，浸渍法意味着基本上有足够的液体来填充被浸渍材料的孔隙。对于可溶于水、可分解的储氧组元来说，其可用的一些例子包含 - 但不限于 - 铈醋酸盐、镨醋酸盐、铈硝酸盐、

锆硝酸盐等。4,189,404 号美国专利介绍了使用铈硝酸盐对氧化铝基载体合成物所进行的浸渍法。

在第二下游催化层中，可以选择使用或者推荐使用一种散态的第二储氧合成物。第二储氧合成物包括以铈族金属组元为优选对象的第二储氧组元，其中又以二氧化铈、氧化锆及/或氧化钕为优选对象，而二氧化铈则是最优方案。所谓散态指的是含二氧化铈及/或氧化锆的合成物以离散颗粒形态存在，颗粒的直径可以小到 0.1 至 15 微米或更小，这与第一催化层中弥散在溶液中的情形是相反的。4,714,694 号美国专利介绍了这种散态组元的情况及其用法，在此将其引做参考。如另一也被引做参考的 4,727,052 号美国专利所述，散态包含与氧化锆或氧化钆活性氧化铝混合而成的二氧化铈储氧合成物颗粒。作为特定优选方案，储氧组元被稀释成储氧组元合成物的一部分。

用于第二下游催化层以及第一下游催化层的储氧组元可以包括一种以二氧化铈为优选对象的储氧组元以及一种稀释组元。稀释组元可以是任何对白金族金属组元呈反应惰性的填料，这样将不会对白金族金属组元的催化活性构成负面影响。适用的稀释材料是难熔氧化物，其优选对象的材料类型与下文所述用作催化剂载体的材料相同。更优选的对象是锆氧化物，其中又以氧化锆为最优。因此，优选的储氧组元是二氧化铈-氧化锆复合物。基于二氧化铈和氧化锆的总量，二氧化铈所占的重量比可以是 1% 到 99%，该值优选为 1% 到 50%，进一步可优选为 5% 到 30%，而最优值则为 10% 到 25%。一种用于第二催化层合成物 - 而且不妨可用于第一催化层合成物 - 的优选储氧合成物可以包括一种复合物，该复合物包括氧化锆、二氧化铈和至少一种稀土金属氧化物。有关这种材料的例子见于 4,624,940 号和 5,057,483 号美国专利，在此将其引做参考。作为特别优选方案，颗粒包括氧化锆基化合物、二氧化铈以及可以任选的非二氧化铈稀土金属氧化物，其中，氧化锆基化合物的含量大于 50%，而且氧化锆本身的推荐含量为 60 至 90%，二氧化铈的含量为 10 至 30%，非二氧化铈稀土金属氧化物的含量最高为 10%，使用时至少为 0.1%，其中，非二氧化铈稀土金属氧化物被用来稳定二氧

化铈，它被选自氧化镧、氧化钕以及氧化钇所构成的族类中。

作为推荐及任选方案，第一下游催化层合成物包括一种起稳定作用的组元。该稳定剂选自碱土金属化合物构成的族类中。优选的化合物包含一些金属衍生化合物，这些金属选自镁、钡、钙、锶所构成的族类中。4,727,052 号美国专利提到，如果使用稳定剂或组合式稳定剂，活性氧化铝之类的载体材料就可以获得热稳定性，这样就阻滞了所不期望发生的、在温度升高时从 γ 态到 α 态的氧化铝相变。尽管已公开有多种稳定剂，但如本发明所述的第一催化层合成物却推荐使用碱土金属组元。碱土金属组元的优选对象是碱土金属氧化物。在一个特定的合成物实施例中，有必要将钡及/或锶的氧化物作为第一催化层合成物中的化合物。碱土金属可以以可溶物形式使用，并可经煅烧而转化成氧化物。作为推荐方案，可溶钡组元可以是钡硝酸盐或氢氧化钡，而可溶锶组元则可以是锶硝酸盐或锶醋酸盐，以上所有组元均可经煅烧而转化成氧化物。

本发明的一项内容是提出如下的方法，亦即，针对预先煅烧在某一托层基底上的活性氧化铝及催化组元涂层，将一种或多种热稳定剂施加于其上。作为本发明的另一项内容，一种或多种改良剂被施加在活性氧化铝上，而这一过程可以发生在氧化铝颗粒被制作成托层基底上粘附的、煅烧过的涂层之前，也可以在其之后。（在这里，无论是热稳定剂，还是其它改良剂或其它组元，其“前身”都是某种化合物、复合物或其它，经过煅烧或使用催化剂，这些“前身”将分别分解或以其他形式转化成热稳定剂，其它改良剂或其它组元。）一种或几种金属氧化物热稳定剂的存在通常有利于阻滞高表面积氧化铝的相变，如 γ 态及 η 态氧化铝向 α 态氧化铝的相变，而后者是一种低表面积的氧化铝。对上述相变过程的阻滞作用有利于防止或降低催化金属组元的吸留现象，而这种现象却是由因上述相变而降低了催化活性的氧化铝造成的。

基于氧化铝、稳定剂以及催化金属组元结合起来的总重量，在第一下游催化层合成物中，热稳定剂连同氧化铝的含量可以占大约 0.05% 到 30% 的重量百分比，这一数值可以优选为约 0.1% 到 25%。

第一和第二下游催化层合成物均包括锆的一种衍生化合物，该化合

物优选为氧化锆。锆化合物可以采取醋酸锆之类水溶性化合物的形式，或者采取氢氧化锆之类水溶性较差的化合物的形式。其用量应足以对相应的合成物起到增强稳定性及促催化作用的程度。

作为优选方案，第一下游催化层合成物包含至少一种第一促催化剂，这些促催化剂选自钨金属组元和钽金属组元所构成的族类中，其优选组元为钨氧化物(氧化钨)和钽氧化物(氧化钽)。在一个特定的优选合成物中，底端催化层中含有氧化钨和可任选的少量氧化钽，而顶端涂层中则含有氧化钽和可任选的氧化钨。尽管这些化合物常见的作用是充当稳定剂，但它们也可以充当反应促催化剂。促催化剂被看作一种对某一指定化学物质向另一化学物质的转变过程能够起到增强作用的材料。在TWC催化剂中，促催化剂增强了一氧化碳和烃类向水及二氧化碳的催化转变，而且增强了氧化氮向氮和氧的催化转变。

作为推荐方案，第一下游催化层含有氧化物形态的钨及/或钽。作为推荐方案，这些化合物起初以醋酸盐、卤化物、硝酸盐、硫酸盐之类的水溶性物质形态存在，以便于浸渍固体组元向氧化物转变。作为推荐方案，在第一催化层中，促催化剂与合成物中所含的其它组元—具体指白金族金属—紧密接触。

如本发明所述的第一下游催化层合成物及/或第二上游催化层合成物可以包含诸如硫化物抑制剂之类的普通添加剂，如镍或铁组元抑制剂。如果使用镍氧化物，其有效用量为第一涂层重量的1%到25%。这方面的情况见于公认的07/787,192号专利，在此将其引做参考。

本发明提出了一种具有独特作用的下游层状催化剂复合物，其第一催化层中包括以下部分：大约0.025到0.10克/立方英寸的钯组元；大约0到0.01克/立方英寸第一白金族金属组元；大约0.15到1.5克/立方英寸的第一载体，即氧化铝；至少约0.05克/立方英寸的第一储氧组元；大约0.025到0.5克/立方英寸的至少一种第一碱土金属组元；大约0.025到0.5克/立方英寸的第一锆组元；大约0.0到0.5克/立方英寸、选自钨和钽金属组元所构成族类中的至少一种第一稀土金属组元；其第二催化层中包括以下部分：大约0.001到0.02克/立方英寸的第二钯组元；大

约 0.001 到 0.01 克/立方英寸的铈组元；大约 0.15 到 1.0 克/立方英寸的第二载体，即氧化铝；大约 0.1 到 1.5 克/立方英寸的第二储氧复合物，该储氧复合物包括氧化锆与二氧化铈的微粒复合物；以及大约 0.025 到 0.5 克/立方英寸的第二铈组元。上述第一及/或第二催化层还可包括大约 0.025 到 0.5 克/立方英寸的镍组元。上述氧化锆与二氧化铈微粒复合物可以包括重量比为 60% 到 90% 的氧化锆，10% 到 30% 的二氧化铈以及 0% 到 10% 的稀土金属氧化物，其中的稀土金属氧化物包括镧、铈及其混合物。

下游催化剂复合物一般可以以层状形态涂敷在整体式基底上，以涂层整料单位体积内的合成物克数计算，它可以包括大约 0.5 到 6.0 克/立方英寸的催化合成物，这一含量值也可优选为大约 1.0 到 5.0 克/立方英寸。如本发明所述的催化剂复合物可以由任何适当的方法来制作。一种优选方法包括将一种溶液与一种难熔氧化物的合剂加以混合，其中，前者是至少一种水溶性第一钯组元和任选第一白金族金属组元的溶液，而后者则具有细碎、高表面积的品质，而且其干燥度之高本质上足以完整地吸收掉所有溶液。

第一下游白金及白金族组元被加入水中以形成第一稀浆，作为推荐方案，它们是被粉碎成第一稀浆的。作为推荐方案，稀浆是酸性的，其 pH 值小于 7 或优选为 3 到 7。降低 pH 值的方法推荐采用在稀浆中添加酸性物质 - 优选为醋酸 - 的方法。在某一特定的优选实施例中，第一稀浆被粉碎的程度是，基本上所有固体物质的颗粒尺寸达到平均直径小于 10 微米。第一稀浆可以被做成第一催化层并被干燥。在第一催化层里所形成的第一合剂中，第一钯组元以及可任选的白金组元被转化成非水溶性物质。钯组元和白金组元可以经化学或煅烧方法而被转化成非水溶性物质。作为推荐方案，第一催化层应被煅烧，而且煅烧温度优选为至少 250°C。

第二合剂也被混合，该合剂的一方是至少一种水溶性第二钯组元的溶液和至少一种水溶性铈组元的溶液，其另一方则是细碎的、高表面积的难熔氧化物，而且其干燥度之高本质上足以完整地吸收掉上述所有溶

液。第二白金族金属组元和第二铑组元被加入水中以形成第二稀浆，作为推荐方案，它们是被粉碎成第二稀浆的。作为推荐方案，稀浆是酸性的，其 pH 值小于 7 或优选为 3 到 7。降低 pH 值的方法推荐采用在稀浆中添加酸性物质 - 优选为硝酸 - 的方法。在某一特定的优选实施例中，第二稀浆被粉碎的程度是，基本上所有固体物质的颗粒尺寸达到平均直径小于 10 微米。第二稀浆可以被做成第一催化层上的第二催化层并被干燥。在所形成的第二合剂中，第二白金族金属组元以及第二铑组元被转化成非水溶性物质。白金组元和铑组元可以经化学或煅烧方法而被转化成非溶性物质。作为推荐方案，第二催化层接着被煅烧，而且煅烧温度优选为至少 250°C。

本复合物的每一下游催化层还可以按照 4,134,860 号美国专利介绍的方法来制备(引做参考)，以下会对此做一概述。

一种细碎的、高表面积的可熔氧化物载体与水溶性促催化金属组元的溶液相接触，以形成一种基本上不是游离的或不可吸收的液体，作为推荐方案，水溶性促催化金属组元含有一种或多种白金族金属组元。这样，细碎固体合剂中的促催化白金族金属组元可以逐渐地被转化成本质上为非水溶性的形态，而合剂则本质上保持着不可吸收液体的游离状态。完成这一过程可以采用一种可熔氧化物载体，例如，可以是包括经稳定处理的氧化铝在内的氧化铝材料，其干燥度之高本质上足以完整地吸收掉含有促催化金属组元的上述所有溶液，也就是说，溶液和载体的用量以及后者的水分含量将达到这样的比例：在完成促催化金属组元的添加时，其合剂具有本质上不游离的或不可吸收的溶液。在后来促催化金属组元在载体上的转化或固结过程中，复合物本质上仍是干燥的，亦即基本上不含独立的或游离的液相。

含固结的促催化金属组元的合剂可以被粉碎成优选为酸性物质的稀浆，由此形成最大尺寸主要是合理的、约 5 到 15 微米的固体颗粒。作为推荐方案，所形成的稀浆被用来涂敷某一大尺寸的、最好具有低表面积的托层，而且该复合物被烘干，或者可以被煅烧。在这些催化剂中，促催化金属组元和高表面积载体的复合物对于托层呈现出强的粘附

性，即使后者本质上是金属托层之类情况下的非多孔材料，另外，该催化剂在被用于在活跃的反应条件下时 also 具有很好的催化活性和使用寿命。第一和第二催化层可以依序分别被涂敷并煅烧，由此形成如本发明所述的复合物。

对于上述方法来说，加入制备系统中的所有白金族金属组元本质上都留在催化剂内，而且，合成物本质上含有用量可计算的一种或多种促催化活性金属组元，因此，该方法可提供均质的、一定促催化金属含量的合成物。在某些场合下，多种催化活性金属组元可以同时或依序被沉积在指定的难熔氧化物载体上。对于按照本发明所述工艺制成的各种合成物来说，其分别制备的促催化金属组元-难熔氧化物的复合物之间具有紧密的混合性能，这一特征使许多种催化剂的制备工艺能够达到针对特定催化效果来精确控制并选择金属含量的水平。如果必要，这种混合式复合物可以含有设置在难熔氧化物载体颗粒之一部分上的一种或多种促催化金属组元，同时又含有设置在难熔氧化物载体颗粒之另一部分上的一种或多种不同促催化金属组元。例如，该复合物可以在难熔氧化物颗粒的一部分上具有白金族金属组元，而在难熔氧化物颗粒的另一不同部分上却具有贱金属组元。作为变化型方案，可以将不同的白金族金属和不同的贱金属沉积在指定复合物的难熔氧化物载体颗粒的不同部分上。因此，这种工艺因为能够方便地改变并准确控制合成物中的催化剂而具有很强的优势。

不论是单独还是混合使用，贵金属族和贱金属族的组元都可以被制作在高表面积难熔氧化物上不同的第一和第二催化层中，并可随后被沉积在一个大尺寸托层上。这使得作为小量组元沉积在托层外表面上的白金族金属组元获得了最大的可用率。后一种方法使基本上离散的多种金属组元催化层得以被沉积在高表面积难熔氧化物上，从而最大程度地使用成本较高的催化组元并获得指定的催化优势，例如，使涂敷在进气部分的组元产生较低温度下的点火或反应启动活性。如果金属组元不是被有选择性地沉积在托层上并被固结在难熔氧化物上，它们就可以自由地从催化剂的一层迁移到另一层。

根据该方法，要制备促催化金属组元与难熔氧化物载体的合剂，可以将一种含有水溶形态促催化金属的水溶液与一种细碎的高表面积载体相混合，从而使后者本质上完全地吸收掉溶液。溶液可以含有一种或多种贵金属或贱金属的水溶性化合物。水溶性白金族金属组元推荐采用氢氧化铂或羧化四甲胺络合物之类的碱金属化合物，也可以采用氢氯铂酸或硝酸铑等酸性化合物。适用的贱金属化合物包含硝酸盐、甲酸盐、其它含氧化合物等水溶性盐。不同的促催化金属化合物可以以一种或多种水溶液形态被附加在载体上，由此在指定的载体颗粒上形成两种以上的金属。

在促催化金属溶液与高活性表面积难熔氧化物载体相结合之后，促催化金属组元可以被固结在载体上，亦即转化成本质上非水溶性的形态，而复合物本质上仍然不是游离的或不可吸收的水化介质。这一转化过程可以由化学方法完成，其间可以用硫化氢或氢之类的气体加以处理，也可以用醋酸或其它可呈液态的试剂处理，后者尤其可以用水溶液，如联氨。不过，在促催化金属固结在载体上的过程中，所用液体的量并不足以使复合物含有任何有足够或数量可观的游离或不可吸收的液体。固结工艺可以采用活性气体或本质上惰性的气体；例如，固结过程可以通过在空气、可与促催化金属组元反应的其它气体、或本质上惰性的气体中煅烧复合物而完成。所形成的非水溶性的或固结的促催化金属组元可以呈现硫化物、氧化物、自然金属或其它的形态。当需要将多种促催化金属组元沉积在载体上时，固结工艺可以安排在各种金属的沉积过程之后，或者安排在多种此类金属组元的沉积过程之后。

细碎的、高表面积难熔氧化物载体的颗粒尺寸通常约大于10到15微米。如上所述，一旦与含促催化剂金属组元的溶液相结合，高表面积载体的干燥度将足以本质上完全地吸收掉溶液。

在如本发明所述的催化剂制作方法中，固结或非水溶性促催化金属组元的催化活性复合物与高表面积载体可以在一个大尺寸托层上被结合起来，该托层优选为低表面积材料。为此可以先将催化活性复合物或多种此类复合物粉碎成一种水化稀浆，该稀浆优选为酸性物质。这种处

理持续到稀浆中大多数固体颗粒的尺寸小到 10 或 15 微米以下为止。粉碎处理可以在球磨机或其它适当的设备中进行，而且，举例来说，稀浆中固态物质的含量可以是大约 20% 到 50% 的重量比，也可优选为大约 35% 到 45% 的重量比。作为优选方案，稀浆的 pH 值低于大约 5，而且其酸性可以通过使用少量的水溶性有机或无机酸或其它水溶性酸性化合物来实现。因此，所用的酸可以是盐酸或硝酸，或者进一步优选为醋酸之类的低脂肪酸，后者在使用三氯乙酸的情况下可以由氯气等材料来代替。使用脂肪酸的作用在于降低载体中白金族金属组元的任何损耗。

为了将促催化族金属-载体复合物沉积在某一尺寸托层上，可以按任何需要的方式使一种或多种粉碎的稀浆分别或共同地与托层相结合。为此，托层可以一次或多次地被浸泡在稀浆里，其间可以根据需要加以干燥，直至托层上的稀浆达到合适的量。对于用来在托层上沉积促催化金属组元-高表面积载体复合物的稀浆来说，其中一般含有大约 20% 至 50% 重量比的细碎固体，该重量比也可优选为大约 35% 至 45%。

下游层状催化剂复合物在被使用时可以采取球丸之类的自支承结构形式，也可以被设置在金属或陶瓷蜂窝结构之类的适当托层或基底上。

如本发明所述的第一下游催化层合成物及第二下游催化层合成物可以按已知的方法被制作并成型为球丸状，或者被涂敷在一合适的基底上，后者优选为金属或陶瓷蜂窝状托层。经粉碎的促催化金属组元-高表面积载体复合物可以按需要的用量被沉积在托层上，例如，该复合物可以包括大约 2% 到 30% 重量比的涂敷托层，而且该重量比可优选为大约 5% 到 20%。沉积在托层上的复合物一般被做成覆盖所接触托层表面绝大部分-如果不是全部-区域的涂层。结合起来的结构可以被烘干并煅烧，其优选煅烧温度为至少 250°C，不过，除非特定场合有特定需要，该煅烧温度也不能高到过度地损害难熔氧化物载体的高表面积。

如本发明所述适用于催化剂的托层可以是金属材质并由一种或多种金属合金构成。金属托层可以采取球丸等多种形状以及整体式薄层等

多种形式。推荐的金属载体包含耐热贱金属合金，尤其是那些以铁为基本或主要组元的合金。这类合金可以含有镍、铬以及铝中的一种或多种组元，这些金属在合金中所占的合适重量比是至少约 15%，例如，约 10%到 25%重量比的铬，约 3%到 8%重量比的铝以及至多约 20%重量比的镍，这些数值也意味着，如果多少存在一些大于示踪级含量的镍，其重量比至少约 1%。作为推荐方案，上述合金可以含有少量或示踪含量的一种或多种其它金属组元，如锰、铜、钒、钛之类。金属托层表面可以在相当高的温度下氧化，由此通过在托层表面形成氧化层而改善合金的抗腐蚀性能，这种氧化层比较厚，而且其表面积也高于环境温度氧化所形成的结果。由于合金托层因高温氧化而形成的这种氧化或延展表面的作用，难熔氧化物载体及促催化金属组元相对于托层的粘附性能得到了增强。

任何适当的托层都是可用的，例如一种整体式的托层，其中设有许多平行的精细气流通道，这些通道从托层的进气面延伸到出气面，因而对于流经其中的流体是开放的。从进流端到出流端，这些通道本质上是按直线分布的，构成这些通道界面的内壁上涂敷有类似于“涂层”的催化材料，从而使流经通道的气流可以接触到催化材料。整体式托层的气流通道是薄壁型流道，其截面可以采取任何适当的形状及尺寸，如梯形、矩形、正方形、正弦曲线形、六角形、椭圆形、圆形。这些结构所含有的进气口(单元)可以达到横截面上每平方英寸约 60 到 600 个或更多。陶瓷托层的制作材料可以是任何适当的难熔材料，如堇青石、堇青石- α 态氧化铝、氮化硅、锆-莫来石、锂辉石、铝硅镁合金、硅化锆石、硅线石、镁硅酸盐、锆石、透锂长石、 α 态氧化铝以及铝矽酸盐。金属蜂窝结构可以由难熔金属制成，如不锈钢或其它适当的铁基耐腐蚀合金。

这些整体式托层所含有的气体流道(单元)最多可以达到横截面上每平方英寸约 1200 个或更多，尽管实际用到的可以远远少于这个数字。例如，托层可以具有约 60 到 1200 个单元/平方英寸(cpsi)，更常见的情况则是约 400 到 600cpsi。

在一变化型实施例 20 中，所设计的下游区 20 具有比上游区 18 大的热质量。针对本发明，热质量被定义为上游或下游区的质量与各自热容量的乘积。在与上述用于各催化区的催化合成物相结合的情况下，上述设计被作为特别的优选方案。在上游和下游区的蜂窝结构整料由相同或相似材料制成的情况下，对于适用的上游区整料来说，其蜂窝结构 30 轴向长度的范围是 0.5 到 3.0，0.5 到 2.5，0.5 到 2.0，1.0 到 2.0，1.0 到 3.0 英寸。作为优选方案，上游陶瓷蜂窝结构整料具有 2.0 到 3.0 英寸的长度，而 2.5 英寸长的整料则是可以市购的。影响上游和下游区热质量大小的影响因素是基底的制作材料。一个合用的实施例包括金属材质的上游蜂窝结构和陶瓷材质的下游整料。陶瓷蜂窝结构一般具有较大的热容量。影响热质量的其它参数是单位平方英寸的单元数量(cpsi)、催化剂负载以及变化范围为 0.001 到 0.014 英寸的蜂窝结构壁厚。陶瓷整料的壁厚通常在 0.002 到 0.008 英寸之间，而金属整料的壁厚通常在 0.0015 到 0.003 英寸之间。合用的贯通式蜂窝结构整料具有 300 到 600 的 cpsi 值。依赖于壁厚等因素，较高 cpsi 值的整料具有较高的热质量。本发明可以使用一种 cpsi 值低于下游取整料的上游区整料。因此，较小的上游区整料将可以被较快地加热。合用且优选的蜂窝结构可以由上文所述的陶瓷或金属材料制成。优选的上游区陶瓷蜂窝结构由堇青石制成，其 cpsi 值在 300 到 600 之间，且轴向长度在 2.0 到 3.0 英寸之间。优选的下游区陶瓷蜂窝结构由堇青石制成，其 cpsi 值在 300 到 600 之间，且轴向长度在 3.0 以上到大约 9.0 英寸之间。如上所述，上游区和下游区陶瓷蜂窝结构充当着支承上游区和下游区催化合成物的基底。

作为优选方案，较小的上游区被设计了比下游区较低的点火温度。因此，在上游区，加热以及对反应的催化都较快一些。对于驻留时间可能比稳定运行状态时间长，空间速度可能比稳定运行状态速度低以及空转运行等一些条件，设计中也考虑了相应的运行特征。对于本发明来说，术语“点火”意味着催化剂被激活、可以启动废气组元反应的温度。另外，驻留时间可以由空间速度的倒数表示。对于本发明来说，术语“空间速度”意味着指定时间内通过催化整料的气体容积相对于催化整料总

体积的比值，该比值由小时倒数等时间倒数单位测度。对于如本发明所述的催化器来说，其适用的空间速度范围是 10 到 500,000 小时倒数，更一般的情况下则为 50 到 350,000 小时倒数。

按本发明所述方法制成的催化合成物可以被用来促进针对一些生成物的化学反应，如还原反应，甲烷化反应，尤其是一氧化碳、烃类、含氧有机化合物等含碳材料的氧化反应，上述生成物是氧化过程中间生成物、二氧化碳以及水等一些分子中氧元素重量比比较高的物质，其中的后两种物质在空气污染的意义上来说有害性较低一些。有利的是，该催化合成物可以被用来从气体排出物中除去未燃烧或部分燃烧的碳质燃料组元，如主要由碳、氢和氧、或一氧化氮构成的一氧化碳、烃类以及氧化过程中间生成物。尽管某些氧化或还原反应可能在较低的温度下发生，但对这些反应的引导却是在较高的温度下进行的，例如，至少在大约 150°C 以及推荐的约 200 到 900°C，而且，反应物一般是以气相进料的。无论本质上是有机物还是无机物，受到氧化的材料一般含有碳元素，因而可以被称为碳质材料。这样，该催化剂就将适用于促进烃类、含氧有机组元和一氧化碳的氧化反应以及一氧化氮的还原反应。这些种类的材料可能出现在燃烧碳质燃料所产生的废气中，而上述催化剂则适用于促进此类排出物中材料的氧化及还原反应。烃类燃料内燃机产生的废气以及其它耗废气可以通过与上述催化剂及分子氧的接触而被氧化，而分子氧可以作为排出物的一部分而存在于气流中，也可以以空气或氧浓度大小不一的其它形态而被加入。氧化反应生成物所含氧元素相对于碳元素的重量比值要高于被氧化的进给材料中的情形。本发明的一个优点是，如本发明所述的催化器可以如图 2 所示被使用在汽车的地板位置。许多此类反应系统见于所述的技术中。

以下通过范例进一步介绍本发明，这些范例并不对本发明的范围构成限制。

范例 1:

浸渍一种堇青石整料，使其具有一种高表面积氧化铝涂层，其中，涂层所含钨元素的浓度为 200 克/立方英尺，堇青石整料的长度为 2.5 英

寸，单元密度为 400cps，横截面积约为 15.5 平方英寸。与普通涂层不同，该涂层的成份中包含稳定剂和促催化剂。上游催化剂涂层包括两层相同的合成物，如 08/265,076 号美国专利中的范例 1 所述，在此将该范例引做参考。贵金属组元一般是在涂层稀浆形成之前被浸渍到涂层粉剂中的，与普通工艺不同，在本范例的工艺中，贵金属是在整料被涂敷了涂层之后才被加入的。另外，该涂层含有加入铈稳定组元的铈，而且是以层状涂料形式被涂敷在堇青石整料上的。例如，作为第一催化层(底端涂层)涂敷在整料上的加料剂量是 1.9 克/立方英寸，而作为第二催化层(顶端涂层)的加料剂量是 1.3 克/立方英寸。第二蜂窝结构长度约为 6 英寸并具有相同的截面。下游催化剂涂层包括两层相同的合成物，如 08/563,884 号美国专利中的范例 1 所述，在此将该范例引做参考。这种催化剂由层状涂层构成，其底端涂层上含有钯/铂，顶端涂层上含有铂/铑。贵金属的总加料剂量为 105 克/立方英寸，其铂/钯/铑的比例为 1/14/1。底端涂层和顶端涂层中涂层的加料剂量分别为 2 及 1.8 克/立方英寸。

两块砖料被装在一个金属罐中，整料的总体积为 132 立方英寸。仅含有钯的砖料被放在金属罐的上游部分，而且两块砖料之间的间隙为 0.5 英寸。对金属罐进行进气温度为 800°C 的 50 小时引擎老化。老化之后，金属罐被装在本田民用 2.2 升汽车上的地板位置以进行 Bag2 FTP-75 评测。结果如下：

转化率，%			
催化剂系统	高碳	一氧化碳	氮氧化物
钯单组元+铂/钯/铑	99.50	96.90	98.50

范例 2：

前侧砖料体积为 26.3 立方英寸(3.66 英寸直径×2.5 英寸长度)，其上涂敷有涂层，后者与 08/350,297 号美国专利中范例 1 所述的材料相同，其中，钯的加料剂量为 200 克/立方英尺，涂层的总加料剂量为 1.9 克/立方英寸。后侧砖料体积约为 47 立方英寸(3.66 英寸直径×4.5 英寸长度)，该砖料由一种涂层稀浆加以浸渍，该稀浆与范例 1 中第二砖料所

用的稀浆相同。

两块砖料均按照范例 1 中的方式被老化。不过，其进气温度和老化时间是 820°C 和 100 小时，而不是范例 1 中的 800°C 和 50 小时。按照范例 1 中用于本田民用 2.2 升汽车的方法对该催化剂系统进行评测，其结果如下：

转化率， %			
催化剂系统	高碳	一氧化碳	氮氧化物
钯单组元+铂/钯/铑	98.90	95.90	98.50

钯单组元催化剂被设在前侧，而双金属或三金属催化剂被设在后侧，这种布置方式比钯单组元构成的催化剂系统较有优势，如下表所示：

转化率， %			
催化剂系统	高碳	一氧化碳	氮氧化物
钯单组元+铂/钯/铑	98.90	95.90	98.50
钯单组元+钯单组元	99.00	93.70	97.90

两种催化剂系统的砖料体积相同，但其中只有前侧砖料的催化剂合成物是相同的。不同之处在于后侧砖料。构成钯单组元系统后侧砖料的催化剂具有与范例 1 催化系统前侧砖料相同的合成物，只是其中钯的加料剂量从 200 克/立方英尺降到了 100 克/立方英尺。

图1

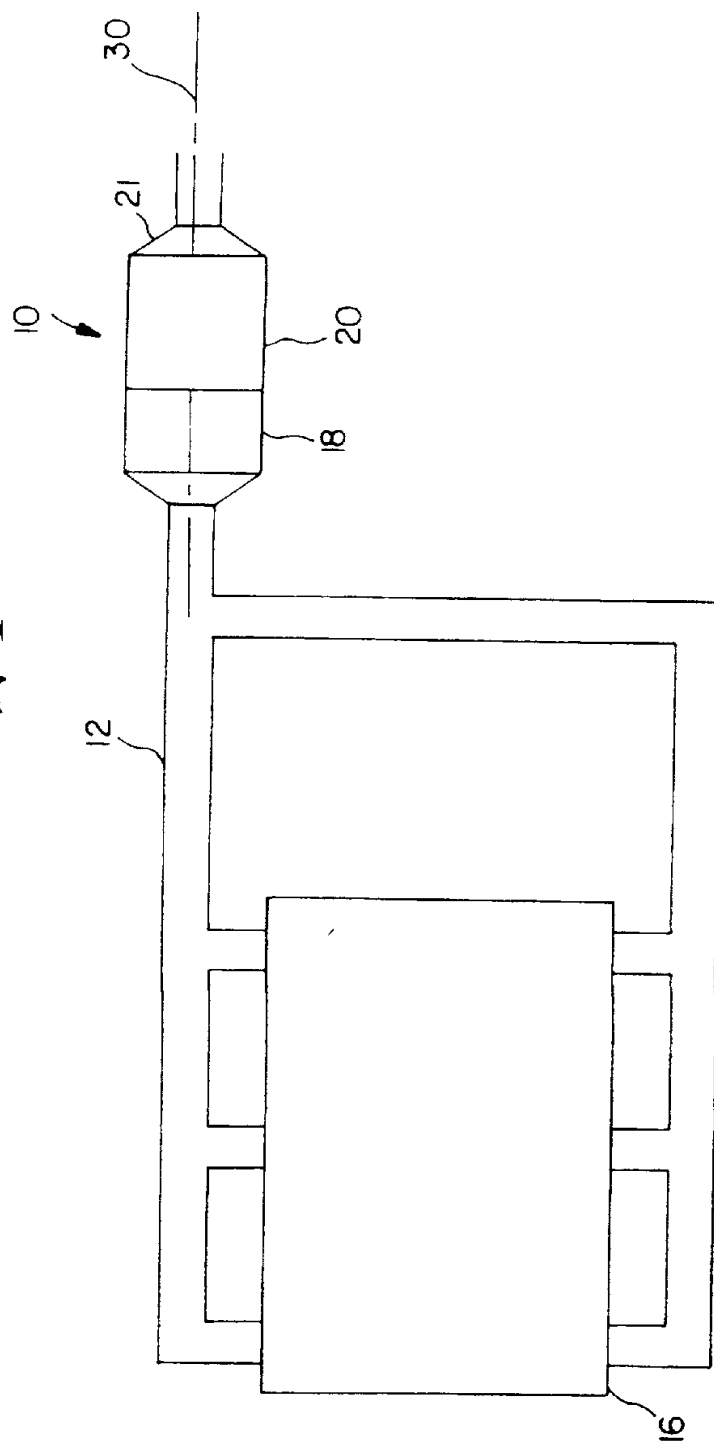
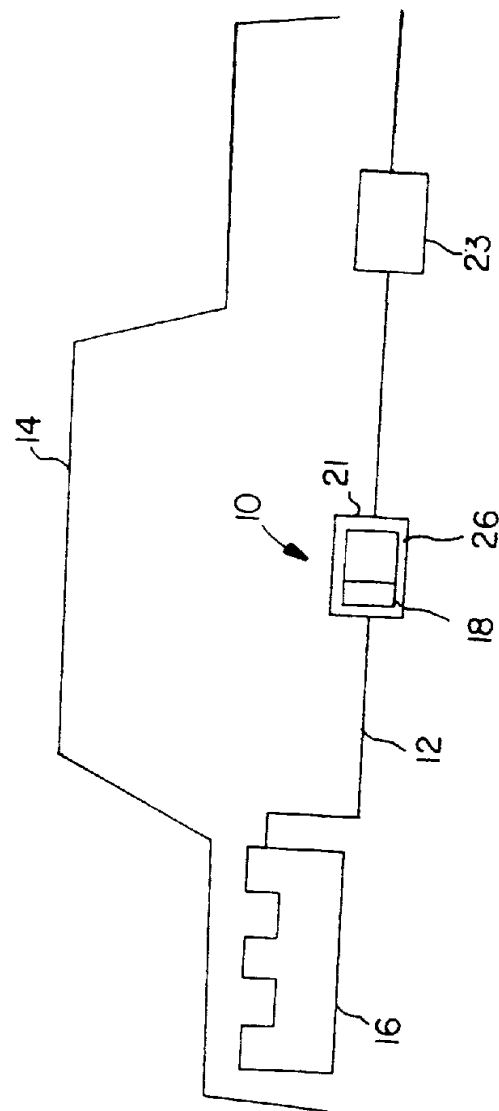


图 2



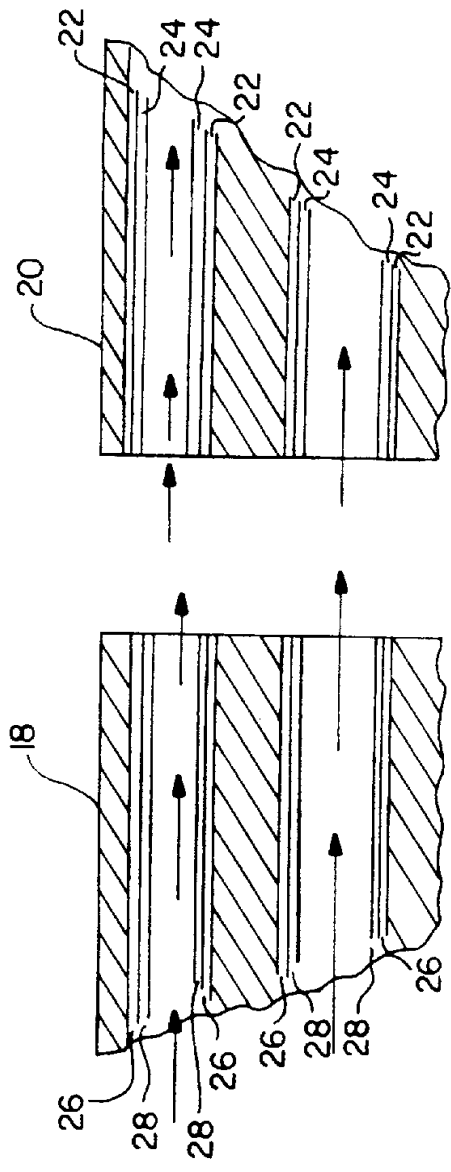


图 3