



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102405103 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201080017048. 3

(22) 申请日 2010. 02. 19

(30) 优先权数据

61/154, 053 2009. 02. 20 US

12/706, 742 2010. 02. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 10. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/024659 2010. 02. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/096612 EN 2010. 08. 26

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 X·刘 Y·刘 P·H·特兰

M·P·加利甘 W·林 K·阿利韦

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

B01J 23/63(2006. 01)

B01J 23/40(2006. 01)

B01D 53/94(2006. 01)

B01J 37/025(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5948723 A, 1999. 09. 07,

US 2006/0217263 A1, 2006. 09. 28,

EP 0808800 A2, 1997. 11. 26,

审查员 邹鑫

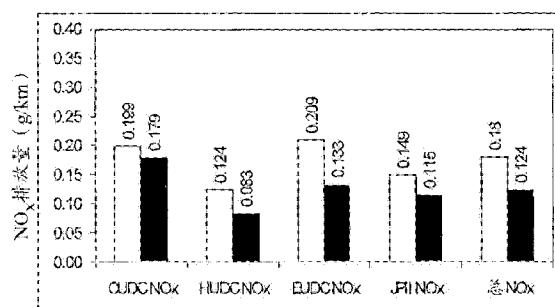
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

用于内燃机的抗老化催化剂制品

(57) 摘要

公开了包含钯的催化剂制品和有关的制备和使用方法。公开了包含在基底上形成的第一催化层的催化剂制品,其中第一催化层包含浸渍在二氧化铈的储氧组分上的钯和浸渍在耐熔金属氧化物上的铂,且在第一催化层上形成的第二催化层包含浸渍在储氧组分上的铂和浸渍在氧化锆涂布或氧化钇涂布的氧化铝上的铈。催化剂制品的钯组分以相对于其他铂族金属组分更高的比例存在。催化剂制品提供了废气中的 NO_x 的提高的还原,尤其是在贫燃-富燃老化之后。



1. 一种在内燃机中使用的催化剂制品, 包含:

第一催化层, 其在基底上形成, 其中所述第一催化层包含浸渍在无二氧化铈的储氧组分上的钡和浸渍在耐熔金属氧化物上的铂, 以及

第二催化层, 其在所述第一催化层上形成, 所述第二催化层包含浸渍在储氧组分上的铂和浸渍在氧化锆涂布或氧化钇涂布的氧化铝上的铈, 其中所述第二催化层不含有钡,

其中所述催化剂制品有效地还原来自所述内燃机的废气中的氮氧化物。

2. 一种处理包含烃、一氧化碳和氮氧化物的发动机废气的方法, 包括:

使所述废气与催化剂制品接触, 其中所述催化剂制品包含 i) 涂布在基底上的第一催化层, 其中所述第一层包含浸渍在无二氧化铈的储氧组分上的钡和浸渍在耐熔金属氧化物上的铂, 以及

在所述第一催化层上形成的第二催化层, 所述第二层包含浸渍在储氧组分上的铂和浸渍在氧化锆涂布或氧化钇涂布的氧化铝上的铈, 其中所述第二催化层不含有钡,

其中所述方法有效地还原所述废气中的氮氧化物。

3. 如权利要求 1 所述的制品, 其中所述催化剂制品还包含在所述基底上的蚀刻涂层, 其中所述蚀刻涂层在所述第一催化层下面。

4. 如权利要求 1 所述的制品, 其中所述催化剂制品包含 a) 在所述第一催化层中的浸渍在氧化锆-掺杂的氧化锆上的钡和浸渍在氧化铝上的铂, 和 b) 在所述第二层中的浸渍在二氧化铈-氧化锆上的铂和浸渍在氧化锆-涂布的氧化铝上的铈。

5. 如权利要求 4 所述的制品, 其中所述催化剂制品中的铂/钡/铈的比按重量计分别为 0.5-10/1-80/0.5-10。

6. 如权利要求 5 所述的制品, 其中所述催化剂制品包含总数为 30g/ft³-100g/ft³的铂族金属。

7. 如权利要求 6 所述的制品, 其中所述催化剂制品包含 1g/ft³-90g/ft³铂、1g/ft³-90g/ft³钡和 1g/ft³-30g/ft³铈。

8. 如权利要求 7 所述的制品, 其中所述催化剂制品包含 1g/ft³-2g/ft³铂、40g/ft³-80g/ft³钡和 2g/ft³-5g/ft³铈。

9. 如权利要求 1 所述的制品, 其中所述催化剂制品的所述第一层包含浸渍在氧化锆-氧化锆上的钡和浸渍在氧化铝上的铂。

10. 如权利要求 9 所述的制品, 其中所述催化剂制品的所述第一层还包含浸渍在所述氧化铝上的钡。

11. 如权利要求 1 所述的制品, 其中所述第二催化层的所述储氧组分是含二氧化铈的储氧组分。

12. 如权利要求 1 所述的制品, 其中钡按重量计以铂的量的 20-60 倍和铈的量的 10-30 倍的量存在于所述催化剂制品。

13. 一种制备催化剂制品的方法, 包括:

通过将浆液沉积在基底上, 在所述基底上形成第一层, 所述浆液包含浸渍在无二氧化铈的储氧组分上的钡和浸渍在耐熔金属氧化物上的铂;

干燥所述第一层;

通过将浆料沉积在所述第一层上, 在所述第一层上形成第二层, 所述浆液包含浸渍在

储氧组分上的铂和浸渍在氧化锆涂布或氧化钇涂布的氧化铝上的铈,其中所述浆料不含有钡,以及

干燥所述第二层。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中在所述催化剂制品上形成 $1\text{g}/\text{ft}^3$ – $2\text{g}/\text{ft}^3$ 铂、 $20\text{g}/\text{ft}^3$ – $80\text{g}/\text{ft}^3$ 钡和 $2\text{g}/\text{ft}^3$ – $5\text{g}/\text{ft}^3$ 铈。

15. 如权利要求 13 所述的方法,其中铂、钡和铈分别以按重量计 0.5–10/1–80/0.5–10 的比沉积在所述催化剂制品上。

16. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述催化剂制品还包含在所述基底上的蚀刻涂层,其中所述蚀刻涂层在所述第一催化层下面。

17. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述催化剂制品包含 a) 在所述第一催化层中的浸渍在氧化锆–掺杂的氧化锆上的钡和浸渍在氧化铝上的铂,和 b) 在所述第二层中的浸渍在二氧化铈–氧化锆上的铂和浸渍在氧化锆–涂布的氧化铝上的铈。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中所述催化剂制品中的铂 / 钡 / 铈的比按重量计分别为 0.5–10/1–80/0.5–10。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中所述催化剂制品包含总数为 $30\text{g}/\text{ft}^3$ – $100\text{g}/\text{ft}^3$ 的铂族金属。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中所述催化剂制品包含 $1\text{g}/\text{ft}^3$ – $90\text{g}/\text{ft}^3$ 铂、 $1\text{g}/\text{ft}^3$ – $90\text{g}/\text{ft}^3$ 钡和 $1\text{g}/\text{ft}^3$ – $30\text{g}/\text{ft}^3$ 铈。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中所述催化剂制品包含 $1\text{g}/\text{ft}^3$ – $2\text{g}/\text{ft}^3$ 铂、 $40\text{g}/\text{ft}^3$ – $80\text{g}/\text{ft}^3$ 钡和 $2\text{g}/\text{ft}^3$ – $5\text{g}/\text{ft}^3$ 铈。

22. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述催化剂制品的所述第一层包含浸渍在氧化锆–氧化锆上的钡和浸渍在氧化铝上的铂。

23. 如权利要求 22 所述的方法,其中所述催化剂制品的所述第一层还包含浸渍在所述氧化铝上的钡。

24. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述第二催化层的所述储氧组分是含二氧化铈的储氧组分。

25. 如权利要求 2 所述的方法,其中钡按重量计以铂的量的 20–60 倍和铈的量的 10–30 倍的量存在于所述催化剂制品。

用于内燃机的抗老化催化剂制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请依据 35USC § 119(e) 要求于 2009 年 2 月 20 日提交的美国临时申请序列号 61/154,053 的优先权的权益。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于处理含烃、一氧化碳和氮氧化物的气体流的催化剂制品、使用该催化剂制品处理气体流的方法和制备该催化剂制品的方法。更特别地,本发明提供了催化剂制备和处理由内燃机产生的废气的方法。

[0004] 背景

[0005] 内燃机的废气含有污染空气的污染物,例如烃、一氧化碳和氮氧化物(NO_x)。许多政府已经制定了未燃烧的烃、一氧化碳和氮氧化物的排放标准,且旧的交通工具以及新的交通工具必须满足排放标准。为了满足这些标准,可在内燃机的排气管路中设置含有三效催化剂(TWC)的催化转化器。使用废气催化剂利于显著提高空气质量。TWC是最通常使用的催化剂,且它提供氧化CO、氧化未燃烧的烃(HC)和将 NO_x 还原成 N_2 的三种功能。TWC通常利用一种或多种铂族金属(PGM)来同时氧化CO和HC并还原 NO_x 化合物。TWC的最常见的催化组分是铂(Pt)、铑(Rh)和钯(Pd)。

[0006] 当发动机在或接近于化学计量条件(空气/燃料比, $\lambda = 1$)下运行时,TWC催化性能最好。然而,在实际使用中,在运行周期期间的各个阶段,发动机必定是在 $\lambda = 1$ 的任一侧运行。例如,在诸如加速期间的富燃运行条件(rich operating condition)下,废气成分减少且更难以在催化剂表面上进行氧化反应。基于该原因,已经开发TWC以掺入在运行周期的贫燃段(poor portion)期间储存氧气和在运行周期的富燃段(rich portion)期间释放氧气的组分。在大多数商业TWC中,该组分基于二氧化铈。然而,当二氧化铈与贵金属催化剂例如Pd掺杂时,当暴露于高温例如 800°C 或以上时,二氧化铈趋于表面积减少,并且使催化剂的总体性能下降。因此,已开发出使用二氧化铈-氧化锆混合氧化物作为储氧组分的TWC,因为混合氧化物比单独的二氧化铈在表面积减少方面更稳定。TWC催化剂通常被制成含有载体、储氧组分和PGM的洗涂层组合物(washcoat composition)。设计这样的催化剂以使在与化学计量条件相比为贫燃和富燃的一定范围的运行条件下是有效的。

[0007] 小的内燃机,通常为两冲程和四冲程火花点火发动机,被用于向各种机器例如汽油机驱动的割草机、链锯、吹叶机、切线器(string cutter)、小型摩托车、摩托车、轻便摩托车及类似物提供动力。这样的发动机为催化废气处理提供了特别苛刻的环境。这是因为小的发动机在高温下运行且废气含有高浓度的未燃烧的燃料和未消耗的氧气。

[0008] TWC催化剂中的铂族金属(例如,铂、钯、铑、铱和钇)通常沉积在高表面积的耐熔金属氧化物载体例如高表面积的氧化铝涂层上或沉积在储氧组分上。该载体载于合适的支承体(carrier)上或基底上,例如含耐火陶瓷或金属蜂窝结构的整体式载体上,或耐熔颗粒如合适的耐熔材料的球体或的短的挤出片段上。WTC催化剂基底还可以是丝网,通常是金属丝网,其在小的发动机中是特别有用的。

[0009] 耐熔金属氧化物,例如氧化铝、块状二氧化铈、氧化锆、 α 氧化铝和其他材料,可用作催化剂制品的催化组分的载体。氧化铝载体材料,其还被称为“ γ 氧化铝”或“活性氧化铝”,通常呈现出超过 60 平方米每克 (“ m^2/g ”)、通常多达约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的 BET 表面积。这样的活性氧化铝通常是 γ 相氧化铝和 δ 相氧化铝的混合物,但也可以含有大量的 η 、 κ 和 θ 氧化铝相。尽管许多其他耐熔金属氧化物载体具有 BET 表面积明显低于活性氧化铝的缺点,但该缺点往往由所产生的催化剂的更高耐用性弥补。诸如上文讨论的储氧组分还可用作 TWC 的 PGM 组分的载体。

[0010] 当发动机运行时,废气温度可达 1000°C ,且这样的高温使得活性氧化铝或其他载体材料经历由相变引起的热降解,并伴有体积收缩,特别是在蒸汽存在下,由此催化金属被封闭在收缩的载体介质中,并伴有暴露的催化剂表面积减少和相应催化活性降低。可通过使用诸如氧化锆、二氧化钛、碱土金属氧化物如氧化钡、氧化钙或氧化锶或稀土金属氧化物如二氧化铈、氧化镧和两种或更多种稀土金属氧化物的混合物的材料使氧化铝载体对这类热降解稳定。

[0011] 在实验室中,通过将催化剂暴露于不同气压的实验条件下的加速老化来测试汽车的催化剂稳定性。这些试验方案模拟发动机的运行条件,包括高温和废气中的贫燃 / 富燃波动。这样的测试通常包括在存在水或不存在水下的高温。两种类型的加速老化方案是蒸汽 / 空气 (氧化水热老化,模拟贫燃运行条件) 或在氮气、氩气或氢气下的老化 (惰性老化、模拟富燃运行条件)。虽然,两种这些催化剂老化条件下的测试显示催化剂性能在发动机环境中的实际使用时的较好的再现性,但在该领域最关注的是开发能经受高温蒸汽 / 空气老化条件的催化剂。很少有工作已解决在高温富燃老化下的催化剂稳定性。当前催化剂技术呈现出催化剂在富燃老化条件下的显著失活,尤其是当依次暴露于蒸汽 / 空气方案 and 高温富燃老化方案两者下。

[0012] 存在对具有相对于钯减小比例的铂和 / 或铑和在贫燃和富燃老化条件两者下的改进的性能和稳定性的含钯催化剂制品的需要。本发明解决了这种需求。

[0013] 概述

[0014] 本发明的实施方式涉及高钯催化剂制品及相关的制备和使用方法。催化剂制品可包含在基底上形成的任选的蚀刻涂层,其中第一层包含耐熔金属氧化物且具有基本上均匀的表面。第一催化层在蚀刻涂层 (如果存在的话) 上或在支承体基底 (如果蚀刻涂层不存在的话) 上形成,其中第一催化层包含 i) 浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂和钯和浸渍在无二氧化铈的储氧组分上的钯。无二氧化铈的储氧组分可以是氧化锆和除二氧化铈外的稀土金属氧化物例如氧化镨、氧化钕或氧化镧的复合材料。第二催化层在第一催化层上形成,其中第二催化层包含铂和铑,且至少铑组分浸渍在氧化锆涂布或氧化钕涂布的耐熔金属氧化物载体。储氧组分还可存在于第二催化层中。在一个实施方式中,催化剂制品显示出相对于已知的 TWC 催化剂制品的改进的耐用性和性能,尤其是其在富燃运行条件下的稳定性。催化剂制品的基底通常可以是蜂窝结构。

[0015] 本发明的另一方面,通过以下制成高钯催化剂制品:任选地将包含在酸溶胶中的耐熔金属氧化物的蚀刻涂层涂布到基底上,使用热和空气流干燥第一层,以便在蚀刻涂层上形成基本上均匀的表面,通过将浆料涂布到蚀刻涂层 (如果存在的话) 上或涂布到基底 (如果蚀刻涂层不存在的话) 上使第一催化层沉积在蚀刻涂层上,浆料包含 1) 用钯浸渍的

无二氧化铈的储氧组分和 2) 浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂, 以及干燥第一催化层。第一催化层中的一部分钯还可浸渍在耐熔金属氧化物载体上。第一催化层的无二氧化铈的储氧组分可以是氧化锆和除二氧化铈外的稀土金属氧化物例如氧化镨、氧化钕或氧化镧的复合材料。通过将浆料涂布到第一催化层上使第二催化层沉积在第一催化层上, 浆料包含储氧组分、铂和铈, 其中铈组分浸渍在氧化锆涂布或氧化钕涂布的耐熔金属氧化物载体上, 以及干燥第二催化层。

[0016] 本发明的催化剂制品特别地用于处理由内燃机产生的废气, 其中运行条件下的贫燃 / 富燃波动产生必须被去除的废气污染物的高度变化。在这样的运行条件下, 本发明的催化剂制品显示出相对于刚制得的催化剂的性能的基本上较小的退化。

[0017] 附图描述

[0018] 图 1 是示出实施例 2 的结果的柱状图, 比较不同驱动周期下常规催化剂和根据本发明的催化剂的 NO_x 排放。数据表明两个试验运行的平均值。

[0019] 图 2 是示出实施例 3 的结果的图, 比较包含不同水平的二氧化铈的催化剂与本发明催化剂关于老化之后的 Pd 金属表面可用性。

[0020] 详述

[0021] 本发明涉及催化剂制品、催化剂制品组分、使用催化剂制品的方法和制备催化剂制品的方法, 催化剂制品通常称为三效转化催化剂, 具有同时催化烃和一氧化碳的氧化以及氮氧化物的还原的能力。根据本发明的实施方式的催化剂制品包含至少两个洗涤层。已发现, 通过提供在基底上的两个含催化剂的层, 在富燃运行条件下可获得实质上改进的性能, 其中第一催化层包含相对于铂和铈的高水平的钯。在第一催化层中, 钯组分载于无二氧化铈的储氧组分上。一部分钯还可以载于耐熔金属氧化物上。第一催化层的铂组分载于耐熔金属氧化物上; 然而, 一部分铂组分还可载于无二氧化铈的储氧组分上。第二催化层包含载在氧化锆涂布或氧化钕涂布的耐熔金属氧化物上的铈和被储氧组分稳定的铂。

[0022] 正如本文使用的, 参考催化剂制品或催化剂制品的层的术语“高 - 钯”指按重量计制品或层中的钯含量高于按重量计制品或层中的非钯铂族金属 (PGM) 组分的含量。优选地, 钯含量高于非钯 PGM 组分中的每种。更优选地, 钯含量高于所有非钯 PGM 组分的总含量。一方面, 钯含量可以高于催化剂制品的所有非钯 PGM 含量 10-30 倍。通常, 催化剂制品的总的 PGM 含量是 $30\text{g}/\text{ft}^3$ - $100\text{g}/\text{ft}^3$ 、 $50\text{g}/\text{ft}^3$ - $80\text{g}/\text{ft}^3$ 或约 $75\text{g}/\text{ft}^3$ 。

[0023] 正如本文使用的, 关于催化剂制品的层的术语“基本上均匀的”指超过总表面积的至少约 90% 的层的表面是无瑕疵的。基本上均匀的表面呈现为层表面的断裂、龟裂或脱落的层的总表面积不超过约 10%。在本发明的一些方面, 层的表面是至少约 95% 无瑕疵的, 且在本发明的详述方面, 其是 100% 无瑕疵的。使用本领域已知的方法易于对层的表面的均匀性进行评价, 所述方法包括金相学、扫描电子显微镜法、透射电子显微镜法 (TEM) 和使用例如常规的光学显微镜对层的表面直接目视观察。

[0024] 正如本文使用的, 关于催化层的术语“载体”指通过缔合、分散、浸渍或其他合适的方法接收铂族金属、稳定剂、助催化剂、粘合剂及类似物的材料。载体的实例包括但不限于: 耐熔金属氧化物、高表面积耐熔金属氧化物和含储氧组分的材料。本发明的一个或多个实施方式包括高表面积耐熔金属氧化物载体, 其包含选自由以下组成的组的活性化合物: 氧化铝、氧化铝 - 氧化锆、氧化铝 - 二氧化铈 - 氧化锆、氧化镧 - 氧化铝、氧化镧 - 氧化锆 - 氧

化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钕氧化铝和氧化铝-二氧化铈。含储氧组分的实例包括但不限于：二氧化铈-氧化锆、二氧化铈-氧化锆-氧化镧、氧化锆-氧化镧、氧化钕-氧化锆、氧化锆-氧化钕和氧化锆-氧化镧。提及“稀土金属氧化物-氧化锆复合材料”指包含稀土金属氧化物和氧化锆的复合材料，而未规定每种组分的量。合适的稀土金属氧化物-氧化锆材料包括但不限于：具有例如 5% 至 95% 的稀土金属含量的材料。在一些实施方式中，载体包含具有 100% 的标称稀土金属含量（即，> 99% 纯度）的大量稀土金属氧化物。

[0025] 正如本文使用的，术语“储氧组分”（OSC）指具有多价态的实体且可在氧化条件下与诸如氧气或氧化亚氮的氧化物主动反应或在还原条件下与诸如一氧化碳（CO）或氢气的还原物主动反应。合适的储氧组分的实例包括二氧化铈和氧化镧。可通过使用例如混合的氧化物将 OSC 递送到层。例如，可通过铈和锆的混合氧化物和 / 或铈、锆和钕的混合氧化物递送二氧化铈。例如，可通过镧和锆的混合氧化物和 / 或镧、铈、钕、钕、锆和钕的混合氧化物递送氧化镧。

[0026] 正如本文使用的，术语“无二氧化铈的储氧组分”或“无二氧化铈的 OSC”指含有小于 1% 二氧化铈、优选小于 0.5% 二氧化铈、且最优选基本上 0% 二氧化铈的 OSC。无二氧化铈的 OSC 实例包括氧化锆-氧化镧、氧化锆-氧化钕、氧化锆-氧化钕和氧化锆-氧化镧。

[0027] 正如本文使用的，术语“浸渍的”指将含铂族金属的溶液放到载体的孔中。在详述的实施方式中，通过初始润湿（incipient wetness）实现铂族金属的浸渍，其中稀释的铂族金属的体积近似等于载体主体的孔体积。始润浸渍法通常使得前体溶液在整个载体的孔体系中基本上均匀的分配。

[0028] 正如本文使用的，结合铂族金属的术语“组分”指当煅烧或使用其时分解成或以其他方式转变为铂族金属的催化活性形式通常为金属与金属氧化物的任何化合物、络合物或类似物。可使用金属组分的可溶于水的化合物或可分散于水的化合物或络合物，只要用于将金属组分浸渍或沉积到耐熔金属氧化物载体颗粒的液体介质未不利地与金属或其络合物，或催化剂组合物中可能存在且当加热和 / 或施加真空时通过挥发或分解从金属组分中去除的其他组分反应。在一些情况下，在催化剂投入使用且经受在运行期间遭受的高温之前，不能完全去除液体。通常，从经济和环境方面角度，利用可溶化合物的水溶液或铂族金属的络合物。例如，合适的化合物包括硝酸钯。在煅烧步骤期间，或至少在使用复合材料的初始阶段，该化合物转变为金属或其化合物的催化活性形式。

[0029] 第一方面，本发明的催化剂制品是高钯制品，包含：在合适的基底上的第一催化层，该催化层包含高水平的钯。存在于催化剂制品中的所有钯组分被包含在第一催化层中。第一催化层中的一部分钯组分可载于耐熔金属氧化物载体上，优选高表面积耐熔金属氧化物载体。第一催化层中的剩余部分的钯组分载于无二氧化铈的储氧组分上，优选氧化镧、氧化镧、氧化钕、氧化钕或其混合物掺杂的氧化锆。可选择地，所有钯可载于无二氧化铈的储氧组分上。第一催化层还包含载于可以是含氧化铝的载体的耐熔金属氧化物上的铂组分。第一催化层被包含载在氧化锆涂布或氧化钕涂布的耐熔金属氧化物上的钯组分和用储氧组分稳定的铂组分的第二催化层涂布。在第二催化层中不存在钯组分。

[0030] 另一方面，第一催化层的 OSC 是氧化镧-氧化锆复合材料、氧化钕-氧化锆复合材料、氧化钕-氧化锆复合材料或氧化镧-氧化锆复合材料，其中复合材料的稀土组分按重量

计占约 1% -40%。在第二催化层中,复合材料可包含与氧化锆复合的稀土金属氧化物的任何一种。可使用本领域已知的方法包括稀土金属氧化物与氧化锆的共沉淀、溶胶凝胶和混合制备复合材料。复合材料中存在的稀土金属氧化物赋予氧化锆组分改进的热稳定性。

[0031] 本发明的另一方面提供:催化剂制品的钯组分以按重量计高于铂组分和铑组分中的任一个或两者的量存在。铂与钯与铑的比按重量计可分别为 0.5-10/1-80/0.5-10、1-5/30-50/1-5 或约 1/40/2.4。即,在具体的实施方式中,催化剂制品的钯含量是铂含量的约 40 倍和铑含量的 16-20 倍。在又一个具体的实施方式中,Pt/Pd/Rh 比按重量计为 3/7/1、2/14/1、1/25/2、1/40/2 或 1/60/2。

[0032] 本发明的其他方面提供:第二催化层包含铂和铑组分载于其上的耐熔金属氧化物,例如高表面积耐熔金属氧化物。在一个或多个实施方式中,耐熔金属氧化物包含选自以下组成的组的活性化合物:氧化铝、氧化铝-氧化锆、氧化铝-二氧化铈-氧化锆、氧化镧-氧化铝、氧化镧-氧化锆-氧化铝、氧化钡-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化铝、氧化钡氧化镧-氧化钕氧化铝和氧化铝-二氧化铈。在第二催化层中,当耐熔金属氧化物含氧化铝时且铑组分的载体使用时,其被氧化锆或氧化钕涂布,以抑制氧化铝与铑组分的反应和铑酸铝的形成。至少铑组分基本上全部载于涂布的氧化铝上。然而,铂组分优选载于 OSC 上,并由 OSC 稳定,在这种情况下,OSC 不需要是无二氧化铈的,例如二氧化铈-氧化锆。

[0033] 可根据本领域已知的任何方法制备在本发明中使用的作为第二催化层中的铑的载体的氧化锆-涂布的氧化铝。这些方法包括例如由 S. Damyanova 等人 *Journal of Catalysis* 168,421-430 (1997) 描述的将正丙醇中的正丙醇锆引入到煅烧过的氧化铝载体上,或由 M. M. V. M. Souza 等人 *Phys. Stat. Sol. (a)* 187, 第 1 期,297-303 (2001) 描述的使用氢氧化锆的硝酸溶液浸渍氧化铝粉末。

[0034] 本发明的又一方面,第一催化层或第二催化层或第一催化层和第二催化层两者还可包含选自以下组成的组的助催化剂:BaO、SrO、La₂O₃、Nd₂O₃、Pr₆O₁₁、Y₂O₃、Sm₂O₃及其组合。

[0035] 本发明的其他方面提供了处理包含烃、一氧化碳和氮氧化物的气体的方法,该方法包括:使汽油机的废气流中的气体与基底上的催化材料接触,催化材料包含在第一催化层下具有或没有任选的蚀刻涂层的本文描述的两个催化层,从而减少废气流中的烃、一氧化碳和 NO_x。特别地,与其中钯载于含二氧化铈的 OSC 上的催化剂制品相比,本发明的催化剂制品基本上还原了废气流中的 NO_x。

[0036] 本发明的一方面提供了包含以下的催化剂制品:在基底上的催化材料,所述催化材料包含本文描述的两个催化层,且催化剂制品还包含在基底和第一催化层之间的蚀刻涂层。蚀刻涂层包含高表面积耐熔金属氧化物,且优选制备蚀刻涂层,使得表面是基本上均匀的。蚀刻涂层上的基本上均匀的表面提供了第一催化层至基底的改进的结合,且当催化剂制品用于高震动环境例如小的发动机中时,这是尤其有利的。蚀刻涂层的快速且充分的干燥有助于形成基本上均匀的表面,且可通过在流动空气下在较低的温度通过干燥层获得。蚀刻涂层的充分干燥还有助于实现第一催化层中的钯组分的均匀分配。

[0037] 在一个实施方式中,使用本发明的催化剂制品可获得来自小的汽油机的 NO_x排放物的还原的显著提高。还可实现烃和一氧化碳排放物的改进。本发明的催化剂制品还显示出在连续的贫燃-富燃老化试验方案中显著改进的性能。

[0038] 在详述的方面,无二氧化铈的储氧组分通常以按重量计第一催化层组分的

10% -60%、30% -50%或 40% -50%的量存在于第一催化层中。第二催化层中的储氧组分通常以按重量计第二催化层组分的 20% -80%、30% -70%或 40% -60%的量存在。

[0039] 一个或多个实施方式提供 :PGM 组分以约 $10\text{g}/\text{ft}^3$ - $150\text{g}/\text{ft}^3$ 、约 $20\text{g}/\text{ft}^3$ - $100\text{g}/\text{ft}^3$ 或约 $25\text{g}/\text{ft}^3$ - $80\text{g}/\text{ft}^3$ 的量存在。在具体的实施方式中,PGM 组分以约 $75\text{g}/\text{ft}^3$ 的量存在于催化剂制品中。将理解,可改变催化剂制品中的每个 PGM 的含量和它们的相对重量比,以获得所期望的总的 PGM 含量。通常优选的是,钯以相对高于铂和铑的量存在,以降低成本,然而,对于催化剂制品的功能来说,这不是必须的。通常,铂以 $1\text{g}/\text{ft}^3$ - $90\text{g}/\text{ft}^3$ 存在,钯以 $1\text{g}/\text{ft}^3$ - $90\text{g}/\text{ft}^3$ 存在,以及铑以 $1\text{g}/\text{ft}^3$ - $30\text{g}/\text{ft}^3$ 存在。在具体的实施方式中,铂以 $1\text{g}/\text{ft}^3$ - $2\text{g}/\text{ft}^3$ 存在,钯以 $40\text{g}/\text{ft}^3$ - $80\text{g}/\text{ft}^3$ 存在,以及铑以 $2\text{g}/\text{ft}^3$ - $5\text{g}/\text{ft}^3$ 存在。在又一具体的实施方式中,总的 PGM 为 $30\text{g}/\text{ft}^3$,具有 3/7/1 的 Pt/Pd/Rh 比,总的 PGM 为 $40\text{g}/\text{ft}^3$,具有 2/4/1 的 Pt/Pd/Rh 比,或总的 PGM 为 $100\text{g}/\text{ft}^3$,具有 1/25/2、1/40/2 或 1/60/2 的 Pt/Pd/Rh 比。

[0040] 详述的实施方式提供了在基底上的两个催化层。第一催化层是涂布在基底上的高-钯层,且包含浸渍在氧化锆掺杂的氧化锆和氧化铝上的钯和浸渍在氧化铝上的铂。将第一催化层涂布在基底上并煅烧。第二催化层涂布在第一催化层上,且包含浸渍在氧化锆涂布的氧化铝上的铑和浸渍在二氧化铈-氧化锆复合材料上的铂。同样煅烧第二催化层。

[0041] 第二详述的实施方式提供了在基底上的三个层。涂布在基底上的第一层是包含诸如 γ 氧化铝的耐熔金属氧化物的蚀刻涂层。蚀刻涂层被涂布并干燥在基底上,使得其表面是基本上均匀的,即基本上无瑕疵,例如断裂、龟裂和脱落。一方面,蚀刻涂层的表面是至少 90%无瑕疵的(或约 95%或约 100%无瑕疵的)。基本上均匀的蚀刻涂层提供了涂布在蚀刻涂层上的第一催化层的优异的粘附性。第一催化层包含无二氧化铈的 OSC 载体,例如氧化锆-掺杂的氧化锆和高表面积耐熔金属氧化物如分别用钯和钯/铂浸渍的 γ 氧化铝。涂布在第一催化层的第二催化层包含铂和/或铑,但不含有钯。第二催化层包含浸渍在氧化锆-涂布的氧化铝载体上的铑和浸渍在二氧化铈-氧化锆复合材料氧化物载体上的铂。铂/钯/铑的重量比通常为 0.5-10/1-80/0.5-10、1-5/2-10/1-5、1-5/20-60/1-5 或约 1/40/2.4。

[0042] 另一方面,提供了一种处理包含烃、一氧化碳和氮氧化物的气体的方法,该方法包括:使汽油机的废气流中的气体与基底上的催化材料接触,催化材料包含如本文描述的两个催化层。任选地,催化材料还可包含如本文描述的在第一催化层沉积之前涂布在基底上的蚀刻涂层。又一方面,催化材料的第一催化层涂布在包含高表面积耐熔金属氧化物的蚀刻涂层上,其中蚀刻涂层表面是基本上均匀的。根据本发明,该方法比其中钯浸渍在含二氧化铈的 OSC 上的催化材料有效地从废气中显著去除更多 NO_x 。使用本发明的催化剂材料,还可获得废气中的烃和一氧化碳的减少。

[0043] 又一方面提供了制备催化剂制品的方法,该方法包括:任选地,通过将耐熔金属氧化物、优选为高表面积耐熔金属氧化物涂布到基底上,在基底上形成蚀刻涂层。可通过本领域已知的任何涂布方法例如手动浸渍或气刷完成涂布。使用热和空气、优选选择温度和气流来连续干燥蚀刻涂层,以便形成基本上均匀的蚀刻涂层。干燥温度范围可为约 60°C 至 140°C 。在具体的实施方式中,在约 70°C - 110°C 范围内、更具体在约 80°C - 90°C 范围内完成蚀刻涂层的干燥。在干燥蚀刻涂层期间,维持温和至中等的气流通过基底,如可通过常规的风扇提供。气流可通过任何合适的方式提供,且将由干燥炉的尺寸和/或构造确定。然后通

常在 490℃ -550℃ 下煅烧蚀刻涂层,持续 1-2 小时。通过目视或显微方法,例如通过光学显微镜、扫描电子显微镜、金相学及类似的直接目测,测定所期望的表面均匀性。在具体方面,蚀刻涂层优选是薄的,例如厚度小于 10 μm。在另外的实施方式中,蚀刻涂层为 1 μm-8 μm 的厚度、1 μm-5 μm 的厚度、1 μm-3 μm 的厚度或约 1 μm 的厚度。薄的蚀刻涂层和基本上均匀的蚀刻涂层表面提高催化层对蚀刻涂层和对基底的粘附性。第一催化层被涂布到蚀刻涂层上。

[0044] 通过将包含浸渍在无二氧化铈的稀土掺杂的氧化锆载体上的钯和浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂的高-钯催化材料沉积在蚀刻涂层上,完成第一催化层涂布。然后,通常在 490℃ -550℃ 下干燥并煅烧第一催化层,持续 1-2 小时。将第二催化层涂布在第一催化层上。第二催化层包含浸渍在耐熔金属氧化物载体上的铂和浸渍在氧化锆-涂布或氧化钪涂布的氧化铝载体上的铈,且不含有钯。第一催化层中的 OSC 的稀土组分可为按重量计复合材料的 1% -40%。第二催化层中的 OSC 可为例如二氧化铈-氧化锆。催化剂制品的 PGM 含量的比通常为按重量计 0.5-10/1-80/0.5-10、1-5/2-10/1-5、1-5/20-60/1-5 或约 1/40/2.4 (Pt/Pd/Rh)。

[0045] 在下面提供了根据本发明的催化剂制品的组分的细节。

[0046] 基底

[0047] 根据一个或多个实施方式,基底可以是通常用于制备 TWC 催化剂的任何材料,且将优选包含金属或陶瓷结构。可采用任何合适的基底,例如整料基底类型,其具有从基底的入口面或出口面延伸通过的多个细小的、平行的气体流动通道,使得通道被打开使流体由此流动。通道是从它们的流体入口至它们的流体出口的基本上直的路径,由催化材料涂布在其上的作为“洗涂层”的壁界定,使得气体流动通过通道接触催化材料。整料基底的流动通道是薄壁通道,其可以具有任何合适的横截面形状和尺寸,例如梯形、矩形、正方形、正弦曲线、六边形、椭圆形、圆形等。这样的结构可含有每平方英寸横截面从约 60 至约 600 或更多的气体入口开孔(即,“室”)。

[0048] 陶瓷基底可由任何合适的耐熔材料例如堇青石、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、锆石、透锂长石、α-氧化铝、硅铝酸盐及类似物制成。

[0049] 用于本发明的层状催化剂复合材料的基底还可以是金属性质的,且主要由一种或多种金属或金属合金组成。金属基底可以各种形状例如波纹片、金属板、丝网或整料形式使用。优选的金属载体包括耐热金属和金属合金,例如钛和不锈钢以及其中铁为大量的或为主要组分其他合金。这样的合金可含有镍、铬和/或铝中的一种或多种,且这些金属的总量可有利地占合金的至少 15wt.%,例如 10wt.% -25wt.% 铬、3wt.% -8wt.% 铝和多达 20wt.% 镍。合金还可以含有少量或微量的一种或多种其他金属,例如锰、铜、钒、钛及类似物。可在高温例如 1000℃ 和更高的高温下氧化表面或金属基底,以通过在基底表面上形成氧化层来提高耐腐蚀性。这样的高温诱导的氧化可增强耐熔金属氧化物载体和催化促进的(catalytically-promoting)金属组分对基底的粘附性。

[0050] 催化材料

[0051] 本发明的催化材料可形成两层。每个催化层的组合物被制备成 PGM 组分的浆料,且该浆料用于在基底上形成层。通过本领域熟知的方法可易于制备该材料。在下面示出代

表性的方法。正如本文使用的,术语“洗涂层”具有其本领域通常的意思,施于基底支承体材料例如蜂窝类型基底构件或丝网的催化材料或其他材料的薄的粘附涂层,其充分多孔以允许被处理的气流由其通过。

[0052] 对于具体洗涂层的第一层,将诸如 γ 氧化铝的高表面积耐熔金属氧化物或诸如氧化镨-氧化锆的 OSC 的细分离的颗粒在适当的赋形剂例如水中成浆。然后使基底在该浆料中浸渍一次或多次或可将浆料涂布到基底上,使得将所期望负载量(例如每次浸渍约 $0.5\text{g}/\text{in}^3$ 至约 $2.5\text{g}/\text{in}^3$)的金属氧化物或 OSC 沉积到基底上。为掺入诸如铂族金属(例如钯、铑、铂和/或其组合)、稳定剂和/或助催化剂的组分,可将这些组分掺入到浆料中,作为可溶于水或可分散于水的化合物或络合物的混合物。其后,通过例如在 500°C - 600°C 加热煅烧涂布的基底,持续约 1 小时至约 3 小时。通常,使用化合物或络合物形式的 PGM 组分以使得组分分散到耐熔金属氧化物载体上。制备本发明的催化剂制品的任何催化层的合适的方法是:制备所期望的铂族金属组分和至少一种载体例如细分离的高表面积耐熔金属氧化物载体(如 γ 氧化铝或氧化锆-涂布的氧化铝)的溶液的混合物,充分干燥以基本上吸收所有的溶液,用于形成湿固体,该湿固体随后与水组合以形成可涂布的浆料。在一个或多个实施方式中,浆料是酸性的,具有例如约 2 至至少约 7 的 pH。可通过将足量的无机酸或有机酸添加到浆料降低浆料的 pH。当认为酸和原材料相容时,可使用两者的组合。无机酸包括但不限于硝酸。有机酸包括但不限于乙酸、丙酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、谷氨酸、脂肪酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、酒石酸、柠檬酸及类似物。其后,如需要的话,可将储氧组分的可溶于水或可分散于水的化合物如铈-锆复合材料、稳定剂如乙酸钡和助催化剂如硝酸钼添加到浆料中。还可在添加到浆料之前,以类似的方式将铂族金属组分浸渍到储氧组分例如二氧化铈-氧化锆或氧化镨-掺杂的氧化锆中。

[0053] 在一个实施方式中,其后粉碎浆料,以减小载体的粒径。可在球磨机或其他类似设备中完成研磨,且浆料的固体含量可以是例如约 20wt% -60wt%,更特别为约 30wt% -40wt%。

[0054] 可以与上文对于第一催化层的沉积所描述的相同的方式,将另外的层即第二催化层制备并沉积在第一催化层上。

[0055] 在描述本发明的一些示例性的实施方式之前,应理解,本发明不限于下面描述中提出的结构或方法步骤的细节。本发明能够具有其他实施方式且能够以多种方式实践。

[0056] 下面的非限制性的实例意图说明本发明的一些实施方式。

[0057] 实施例 1:以下面的方式制备催化剂。

[0058] 圆柱形金属蜂窝状基底用作支承体。支承体具有 1.57 英寸的直径、3.54 英寸的长度和 6.9 立方英寸的总体积。催化剂的总贵金属含量为 $75\text{g}/\text{ft}^3$ 。贵金属组分分别由 1 : 40 : 2.4 比的铂、钯和铑组成。金属支承体在 930°C 下预处理 6 小时,以在表面上形成氧化铝薄层。

[0059] 通过将支承体浸泡在含 408g γ -氧化铝、55g 氧化铝粘合剂和 36g 乙酸锆溶液和 25g 乙酸的约 32% 固体含量的水浆料中,将底层(即蚀刻涂层)施于支承体表面。然后在 550°C 下煅烧涂布的支承体,持续 1 小时,以得到约 $0.49\text{g}/\text{in}^3$ 的干燥衬底。

[0060] 然后将水溶液形式的中间层(即,第一催化层)施于用衬底涂布的支承体的表面,用于中间层的浆料由含有 225g 氧化铝、228g Pr- 掺杂的氧化锆、30g 氢氧化钡、12.2g 被浸

渍在氧化铝和 Pd 掺杂的氧化锆上作为硝酸钯溶液的 Pd 和 0.06g 被浸渍作为硝酸铂溶液的 Pt 的约 40% 固体含量的水溶液构成。然后在 550℃ 下煅烧涂布的支承体,持续 1 小时,以得到约 1.64g/in³ 的干燥洗涂层。

[0061] 然后将水溶液形式的顶层(即,第二催化层)施于已用第一催化层涂布过的支承体表面。用于顶层的水浆料含有通过行星混合器至 282g 储氧复合材料(Ce/Zr 复合氧化物)和 200g 氧化锆涂布的氧化铝中的 0.3g 被浸渍作为硝酸铂溶液的铂和 0.9g 被浸渍作为硝酸铈溶液的铈。然后在 550℃ 下煅烧所得到的支承体,持续 1 小时,以得到约 1.33g/in³ 的干燥洗涂层。

[0062] 实施例 2:根据通常遵从测试摩托车、MVEG-MC 测试周期的测试方案,在具有电子燃料喷射的 150cc 摩托车上评价了实施例 1 的催化剂。收集三阶段(冷起动 -CUDC、热巡航 -HUDC 和市区驱动器周期 -EUDC)以及遵从日本(JP II)的全部测试周期的 NO_x 排放量数据。具有相似贵金属负载量和比,但使钯浸渍在第一催化层中的含二氧化铈的 OSC 上的常规催化剂被制备且用于比较。图 1 示出 NO_x 排放量的结果。白色柱对应原始的参考催化剂,且黑色柱对应本发明的催化剂。

[0063] 与常规催化剂相比,在所有驱动周期中显示了显著提高 NO_x 排放量。

[0064] 实施例 3:10 克具有不同 CeO₂ 含量的每个 OSC 材料用于制备根据本发明的含 1% Pd 的 OSC 催化剂。经由初始润湿法,将计算量的 Pd 作为水溶液逐滴滴加到粉状 OSC 材料。然后在干燥炉中,在 110℃ 下干燥浸渍的样品。然后按照下面的方案使催化剂经历加速老化:将干燥样品放到马弗炉中,且在 30 分钟内将温度升高到 110℃,在 110℃ 下维持 1 小时,在 2 小时内升高到 550℃,在 550℃ 下维持 3 小时,然后将炉冷却至室温。使这些 1% Pd-OSC 催化剂经历 NO 化学吸附,随后是 FT-IR 光谱表征。

[0065] 在图 2 示出结果。在老化的含二氧化铈的催化剂中,1752cm⁻¹ 处的氮氧化物吸光度峰基本上不存在。相比之下,当用 OSC 中的氧化锆代替二氧化铈时,老化的催化剂的吸收强度和 NO_x 性能之间建立了良好的相关性。这些数据表明:催化剂中存在的二氧化铈降低钯的热稳定性,但其他稀土金属的更替使钯表面对贫燃和富燃热老化稳定。

[0066] 实施例 4:将根据本发明的催化剂制品的性能与其中钯组分载在具有 45% 二氧化铈含量的 OSC 上的相似结构的常规催化剂制品的性能比较。在 150,000/hr 空速(SV)和 50℃/min 温度上升的实验室反应器试验中,本发明的催化剂在较低温度下提供实质上较高的 NO 和 CO 转化。使用本发明的催化剂在 250℃ 至 290℃ 之间得到八十百分比至九十百分比 NO 转化,然而,含 Ce-OSC 的催化剂在 360℃ 至 390℃ 之间得到 80% -90% NO 转化。相似地,本发明的催化剂在约 270℃ 至 290℃ 能够转化 70% CO,但常规催化剂在实质上较高温度下得到约 60% 的最大转化率。这些结果表明载体中存在的二氧化铈使得可用钯表面积减少。

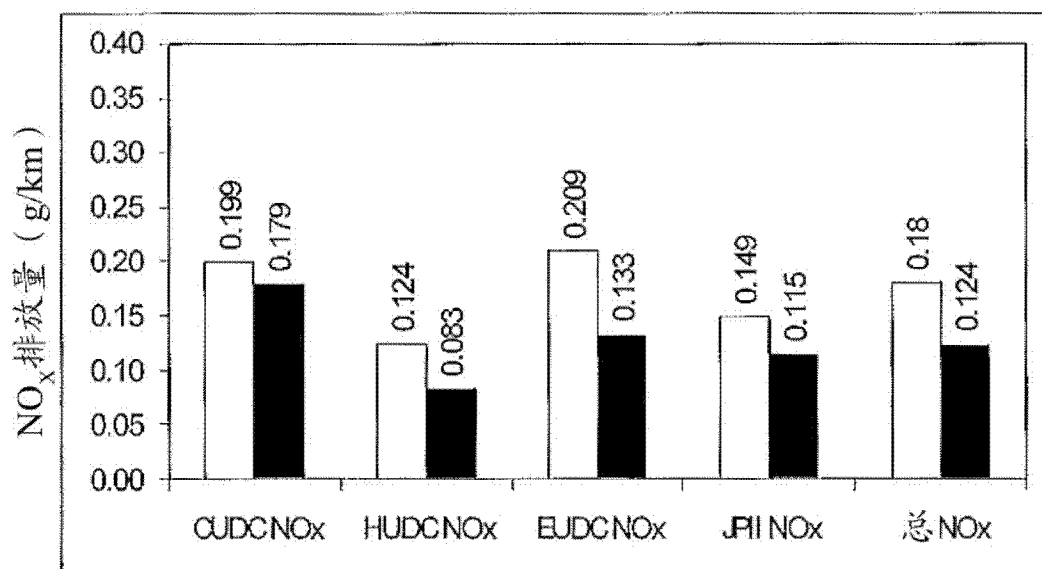


图 1

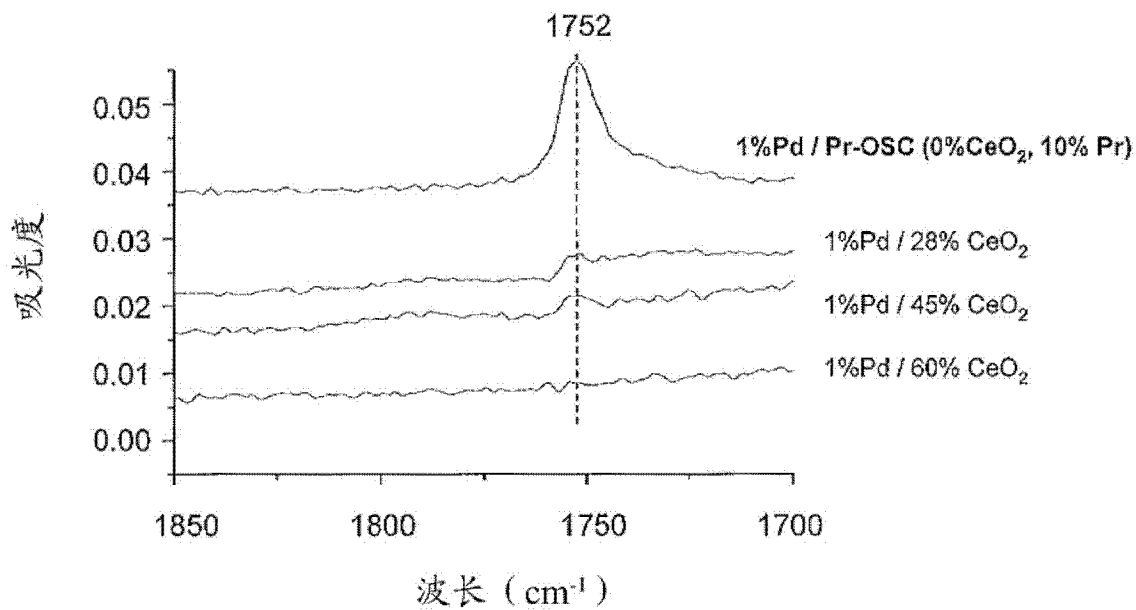


图 2