



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116078422 A

(43) 申请公布日 2023. 05. 09

(21) 申请号 202211440427.4

B01D 53/72 (2006.01)

(22) 申请日 2022.11.17

F01N 3/28 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

(71) 申请人 宜宾凯翼汽车有限公司

地址 644000 四川省宜宾市临港经济技术开发区长江北路西段附四段7号

(72) 发明人 陈朋 崔克天 狄小祥 乔超 王雨

(74) 专利代理机构 芜湖安汇知识产权代理有限公司 34107

专利代理师 尹婷婷

(51) Int. Cl.

B01J 29/44 (2006.01)

B01J 35/04 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

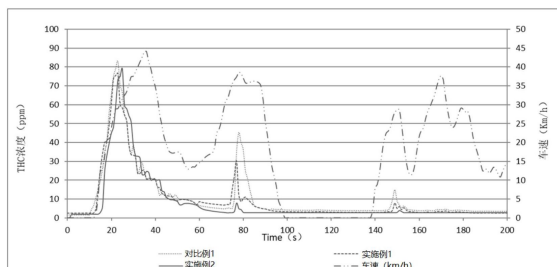
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂

(57) 摘要

本发明提供了一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂,所述底盘催化剂包括:蜂窝状陶瓷载体,涂覆于蜂窝状陶瓷载体的第一涂层,涂覆于第一涂层表面的第二涂层;所述第一涂层中含有Pd、Pt中的任意一种或两种;所述第二涂层中含有Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种;且所述第一涂层和第二涂层中共同含有Rh、Pd、Pt三种金属;本发明提供的位于汽车底盘的三金底盘催化剂通过涂层中Rh、Pd、Pt三种金属及多元环分子筛的配合作用,使得HC在低温时可被大量吸附,且在温度升高后脱附出来的HC能及时被自身高效净化,相对于双金属底盘催化剂,本发明提供的三金底盘催化剂可在较低的成本之下能够实现较好的催化降污染效果。



1. 一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述三金催化剂包括:蜂窝状陶瓷载体,涂覆于蜂窝状陶瓷载体的第一涂层,涂覆于第一涂层表面的第二涂层;所述第一涂层中含有Pd、Pt中的任意一种或两种;所述第二涂层中含有Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种;且所述第一涂层和第二涂层中共同含有Rh、Pd、Pt三种金属。

2. 根据权利要求1所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述三金底盘催化剂中Rh、Pd、Pt三种金属浓度分别0.5~5.0g/cft、0.5~10.0g/cft、0.5~10.0g/cft。

3. 根据权利要求1所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,形成所述第一涂层的浆料A包括以下原料:改性铈锆粉、改性氧化铝、多元环分子筛、氧化物助剂和水,以及Pd、Pt中的任意一种或两种。

4. 根据权利要求3所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述浆料A中各原料的浓度如下:改性铈锆粉1-150g/L、改性氧化铝1-150g/L、多元环分子筛1-200g/L、氧化物助剂1-15g/L。

5. 根据权利要求1所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,形成所述第二涂层的浆料B包括以下原料:改性铈锆粉、改性氧化铝、氧化物助剂和水,以及Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种。

6. 根据权利要求5所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述浆料B中各原料的浓度如下:改性铈锆粉1-80g/L、改性氧化铝1-80g/L、氧化物助剂1-10g/L。

7. 根据权利要求3或5所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述改性铈锆粉为La、Ba、Y、Pr、Sn、Nd中的任意一种或多种元素改性的铈锆粉,改性组分在改性铈锆粉中的含量为0.1-30%,改性铈锆粉中氧化锆含量为20-50%。

8. 根据权利要求3或5所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述改性氧化铝为Y、La、Si、Ce、Sr、K、Li、Mg、Sn、Na中的任意一种或多种元素改性的氧化铝,改性组分在改性氧化铝中的含量为3-10%。

9. 根据权利要求3或5所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述氧化物助剂为Sn、Y、Pr、La、Nd、Ba、Sr、Ce、Ca中的任意一种或多种的氧化物。

10. 根据权利要求3或5所述的位于汽车底盘的三金底盘催化剂,其特征在于,所述多元环分子筛为HZSM-5、BEA、CHA、MOR、MFI、LTA、FAU、MON、AFN、AFT、AFX型分子筛中的一种或多种。

一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂

技术领域

[0001] 本发明属于无机催化材料技术领域,具体涉及一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂。

背景技术

[0002] 随着国家第六阶段汽车尾气排放法规GB18352.6的实施,HC (THC、NMHC) 排放限值进一步加严,特别是一类车的NMHC从国五阶段的50g/Km的排放值降到35g/Km,为催化剂开发、发动机数据优化带来巨大具体挑战,国六初期为满足降低的排放限值,通常以牺牲成本为代价。

[0003] 伴随着市场的竞争压力,底盘低温HC吸附技术逐渐得到开发,该技术主要以双金Pd/Rh催化剂为主,该技术虽然大幅度降低催化剂成本,且一定程度降低HC的排放,但降低HC排放的幅度有限,对于一些冷启动升温慢的车型,HC满足排放限值的开发尤为困难,主要原因在于底盘Pd/Rh双金低温HC吸附催化剂受成本限制,贵金属使用量低,催化剂起燃活性低,低温吸附的HC随温度升高后因催化剂活性不足而不能有效净化并释放出来,虽因催化剂的氧化功能使得HC排放得到一定幅度的降低,但并不能很好的实现开发和匹配工作。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂,有效解决了底盘Pd/Rh双金低温HC吸附催化剂随温度升高释放的HC不能被高效净化的问题,能够有效降低HC整体排放和提高成本优势。

[0005] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0006] 一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂,所述三金催化剂包括:蜂窝状陶瓷载体,涂覆于蜂窝状陶瓷载体的第一涂层,涂覆于第一涂层表面的第二涂层;所述第一层涂层中含有Pd、Pt中的任意一种或两种;所述第二涂层中含有Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种;且所述第一层涂层和第二涂层中共同含有Rh、Pd、Pt三种金属。

[0007] 所述三金底盘催化剂中Rh、Pd、Pt三种金属浓度分别0.5~5.0g/cft、0.5~10.0g/cft、0.5~10.0g/cft。

[0008] 所述三金底盘催化剂中Rh、Pd、Pt三种金属浓度分别优选为1.0~2.0g/cft、2.0~3.0g/cft、1.5~2.5g/cft。

[0009] 形成所述第一涂层的浆料A包括以下原料:改性铈锆粉、改性氧化铝、多元环分子筛、氧化物助剂和水,以及Pd、Pt中的任意一种或两种。

[0010] 所述浆料A中各原料的浓度如下:改性铈锆粉1-150g/L、改性氧化铝1-150g/L、多元环分子筛1-200g/L、氧化物助剂1-15g/L;优选为改性铈锆粉25-35g/L、改性氧化铝35-45g/L、多元环分子筛70-90g/L、氧化物助剂10-15g/L。

[0011] 形成所述第二涂层的浆料B包括以下原料:改性铈锆粉、改性氧化铝、氧化物助剂和水,以及Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种。

[0012] 所述浆料B中各原料的浓度如下:改性铈锆粉1-80g/L、改性氧化铝1-80g/L、氧化物助剂1-10g/L;优选为改性铈锆粉45-55g/L、改性氧化铝35-45g/L、氧化物助剂5-10g/L。

[0013] 所述改性铈锆粉为La、Ba、Y、Pr、Sn、Nd中的任意一种或多种元素改性的铈锆粉,改性组分在改性铈锆粉中的含量为0.1-30%,改性铈锆粉中氧化锆含量为20-50%。

[0014] 所述改性氧化铝为Y、La、Si、Ce、Sr、K、Li、Mg、Sn、Na中的任意一种或多种元素改性的氧化铝,改性组分在改性氧化铝中的含量为3-10%。

[0015] 所述氧化物助剂为Sn、Y、Pr、La、Nd、Ba、Sr、Ce、Ca中的任意一种或多种的氧化物。

[0016] 所述多元环分子筛为HZSM-5、BEA、CHA、MOR、MFI、LTA、FAU、MON、AFN、AFT、AFX型分子筛中的一种或多种。

[0017] 本发明提供的位于汽车底盘的三金底盘催化剂通过涂层中Rh、Pd、Pt三种金属及多元环分子筛的配合作用,使得HC在低温时可被大量吸附,且在温度升高后脱附出来的HC能及时被自身高效净化。相对于双金属底盘催化剂,本发明提供的三金底盘催化剂可在较低的成本之下能够实现较好的催化降污染效果。

[0018] 与现有技术相比,本发明提供的底盘催化剂具有以下有益效果:

[0019] 1、能有效降低整车HC排放量;

[0020] 2、能有效减少紧耦合/歧管催化剂TWC应对冷启动排放的压力;

[0021] 3、能大幅度降低转化器成本,提高市场竞争优势。

附图说明

[0022] 图1为实施例1及对比例1中的底盘催化剂应用之后的汽油机尾气排放的污染物的秒采浓度图;

[0023] 图2为实施例1及对比例1中的底盘催化剂应用之后的汽油机尾气污染物排放百分比。

具体实施方式

[0024] 一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂,所述三金催化剂包括:蜂窝状陶瓷载体,涂覆于蜂窝状陶瓷载体的第一涂层,涂覆于第一涂层表面的第二涂层;所述第一涂层中含有Pd、Pt中的任意一种或两种;所述第二涂层中含有Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种;且所述第一涂层和第二涂层中共同含有Rh、Pd、Pt三种金属。

[0025] 所述三金底盘催化剂中Rh、Pd、Pt三种金属浓度分别0.5~5.0g/cft、0.5~10.0g/cft、0.5~10.0g/cft。

[0026] 形成所述第一涂层的浆料A包括以下原料:改性铈锆粉、改性氧化铝、多元环分子筛、氧化物助剂和水,以及Pd、Pt中的任意一种或两种。

[0027] 所述浆料A中各原料的浓度如下:改性铈锆粉1-150g/L、改性氧化铝1-150g/L、多元环分子筛1-200g/L、氧化物助剂1-15g/L;优选为改性铈锆粉25-35g/L、改性氧化铝35-45g/L、多元环分子筛70-90g/L、氧化物助剂10-15g/L。

[0028] 形成所述第二涂层的浆料B包括以下原料:改性铈锆粉、改性氧化铝、氧化物助剂和水,以及Rh、Pd、Pt中的任意一种或多种。

[0029] 所述浆料B中各原料的浓度如下:改性铈锆粉1-80g/L、改性氧化铝1-80g/L、氧化

物助剂1-10g/L;优选为改性铈锆粉45-55g/L、改性氧化铝35-45g/L、氧化物助剂5-10g/L。

[0030] 所述改性铈锆粉为La、Ba、Y、Pr、Sn、Nd中的任意一种或多种元素改性的铈锆粉,改性组分在改性铈锆粉中的含量为0.1-30%,改性铈锆粉中氧化锆含量为20-50%。

[0031] 所述改性低锆含量铈锆粉为La、Ba、Y、Pr、Sn、Nd中的任意一种或多种元素改性低锆含量铈锆粉,改性组分在改性低锆含量铈锆粉中的含量为0.1-30%。

[0032] 所述改性氧化铝为Y、La、Si、Ce、Sr、K、Li、Mg、Sn、Na中的任意一种或多种元素改性的氧化铝,改性组分在改性氧化铝中的含量为3-10%。

[0033] 所述氧化物助剂为Sn、Y、Pr、La、Nd、Ba、Sr、Ce、Ca中的任意一种或多种的氧化物。

[0034] 所述多元环分子筛为HZSM-5、BEA、CHA、MOR、MFI、LTA、FAU、MON、AFN、AFT、AFX型分子筛中的一种或多种。

[0035] 改性铈锆粉制备方法包括以下步骤:

[0036] 第一步:铈前驱体选用硝酸铈水合物,锆前驱体选用硝酸氧锆水合物,改性物质前驱体均选用硝酸盐水合物,分散剂选用聚乙二醇,沉淀剂选用碳酸氢铵,按改性物质在改性铈锆粉中的占比计算加入量,在分别计算改性铈锆粉中铈、锆的量,并换算为硝酸盐前驱体的量。

[0037] 第二步:在反应釜中加入适量水,分别加入硝酸氧锆水合物、硝酸铈水合物、改性物质前驱体硝酸盐水合物,搅拌并充分溶解,配置成总金属离子摩尔浓度为0.5mol/L的前驱体母液;

[0038] 第三步:在配置好的前驱体母液中加入前驱体母液总量1%的聚乙二醇,并搅拌0.5h分散;

[0039] 第四步:加热第三步中分散好的溶液,维持溶液80℃恒温;

[0040] 第五步:配置碳酸氢铵沉淀剂溶液,碳酸氢铵的摩尔量为前驱体母液中总金属离子摩尔量的5倍,控制溶液PH值为10;

[0041] 第六步:设置前驱体母液的搅拌速度为100rpm,设置蠕动泵速度为2mL/min,将碳酸氢铵溶液通过蠕动泵滴加到前驱体母液中,直到溶液PH为8,持续搅拌0.5h,PH不变化时停止搅拌,并陈化过夜。

[0042] 第七步:过滤已陈化过夜的溶液,并洗涤过滤物3次,得到铈锆复合沉淀物;

[0043] 第八步:将铈锆复合沉淀物于烘箱中120℃烘干12h,烘干后置于粉碎机中粉碎;

[0044] 第九步:将粉碎好的铈锆复合沉淀物于焙烧炉中焙烧,升温速率5℃/min,焙烧温度1000℃,焙烧时间4h,得到改性铈锆粉;

[0045] 当改性物质前驱体硝酸盐水合物分别选择为La、Ba、Y、Pr、Sn、Nd的硝酸盐水合物中的任意一种或多种时,就可制备得到La、Ba、Y、Pr、Sn、Nd中的任意一种或多种元素改性的铈锆粉。

[0046] 当将上述方法中的硝酸铈水合物、硝酸氧锆水合物均替换为硝酸铝水合物即可制备得到改性氧化铝。

[0047] 下面结合实施例对本发明进行详细说明。

[0048] 实施例1

[0049] 一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂TWC2-2,所述三金催化剂包括:蜂窝状陶瓷载体,涂覆于蜂窝状陶瓷载体的第一涂层,涂覆于第一涂层表面的第二涂层;所述第一涂层

中含有Pd和Pt,Pd、Pt的浓度分别2.5g/cft、2.0g/cft;所述第二涂层中含有Rh,Rh浓度为1.5g/cft。

[0050] 蜂窝状陶瓷载体规格为:直径118.4mm、长度120mm、孔数量400目、壁厚4mil。

[0051] 形成所述第一涂层的浆料A由以下原料组成:La、Nd、Y复合改性铈锆粉、La改性氧化铝、多元环分子筛HZSM-5、氧化锶和水,以及Pd和Pt;其中,La、Nd、Y复合改性铈锆粉中La、Nd、Y的含量分别为2%、5%、8%,改性铈锆粉中氧化锆含量为45%,La改性氧化铝中La含量为5%。

[0052] 所述浆料A中各原料的浓度如下:La、Nd、Y复合改性铈锆粉30g/L、La改性氧化铝40g/L、多元环分子筛HZSM-5 77g/L、氧化锶15g/L。

[0053] 形成所述第二涂层的浆料B包括以下原料:La、Nd复合改性铈锆粉,La、Y复合改性铈锆粉,La改性氧化铝,氧化钡和水,以及Rh。

[0054] 所述浆料B中各原料的浓度如下:La、Nd复合改性铈锆粉15g/L,La、Y复合改性铈锆粉35g/L,La改性氧化铝40g/L,氧化钡10g/L。

[0055] 所述位于汽车底盘的三金底盘催化剂TWC2-2的制备方法,包括以下步骤:

[0056] (1)浆料A制备步骤

[0057] 步骤1:将La、Nd、Y复合改性铈锆粉、La改性氧化铝、多元环分子筛HZSM-5、氧化锶加入水中,并加入稀硝酸控制体系pH4-6;

[0058] 步骤2:设置搅拌器搅拌速度为1500rpm,向步骤1中通过蠕动泵按1ml/min的速度滴加Pd溶液,待Pd溶液滴加完成后,向其中加入Pt溶液,待Pt溶液滴加完成后持续搅拌1h,整个过程中控制体系的PH为3-5;先加Pd后加Pt,Pd可以起到分散Pt的作用,性能更加优异,且同时可减小Pt在使用过程中得劣化现象;

[0059] 步骤3:将步骤2所得浆料通入砂磨机球磨,球磨到浆料粒径D50为3-5um,得到浆料A。

[0060] (2)浆料B制备步骤:

[0061] 步骤1:将La、Nd复合改性铈锆粉,La、Y复合改性铈锆粉,La改性氧化铝,氧化钡加入水中,并加入稀硝酸控制体系pH4-6;

[0062] 步骤2:Rh溶液通过蠕动泵按1mL/min的速度滴加到步骤1的浆料中,一边滴加Rh溶液一边搅拌步骤1的浆料,搅拌速度控制为1500rpm,待Rh溶液滴加完成后持续搅1h;

[0063] 步骤3:将步骤2的浆料中在砂磨机球磨,球磨到浆料粒径为3-5um,得到浆料B;

[0064] (3)三金底盘催化剂TWC2-2制作:

[0065] 步骤1:将蜂窝状陶瓷载体放置于卸料设备上,并将内径为120mm的装料模具放置在蜂窝状陶瓷载体一端用于承装涂覆浆料;

[0066] 步骤2:设置卸料设备负压为60KPa,用器皿将浆料A倒在装料模具中,待浆料自行摊开后,启动卸料设备,进行涂覆,涂覆后形成的第一涂层中Pd浓度为2.5g/cft,Pt浓度为2.0g/cft;

[0067] 步骤3:取下装料模具,将涂覆好的蜂窝状陶瓷载体至于热风烘箱中烘干,设置热风烘箱参数,开启通风功能,烘干时间8h,烘干温度120℃;

[0068] 步骤4:将烘干好的蜂窝状陶瓷载体重复步骤1-3,涂覆浆料B,涂覆后形成的Rh涂层二中Rh浓度为1.5g/cft;

[0069] 步骤5:将已完成两次涂覆和两次烘干的蜂窝状陶瓷载体放入焙烧炉中进行焙烧,设置焙烧条件,升温速度5°C/min,焙烧温度550°C,保温时间4h,焙烧完成后得到底盘催化剂TWC2-2,底盘催化剂TWC2-2中Rh、Pd、Pt三种金属浓度分别1.5g/cft、2.5g/cft、2.0g/cft。

[0070] 实施例2

[0071] 一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂TWC2-3,其他同实施例1,只是第一涂层中含有Pd;所述第二涂层中含有Pd、Pt和Rh。第一涂层中Pd的浓度为2.0g/cft,第二涂层中Pd、Pt、Rh的浓度分别为0.5g/cft、2.0g/cft、1.5g/cft。

[0072] 所述位于汽车底盘的三金底盘催化剂TWC2-3的制备步骤同实施例1,只是在浆料A制备的步骤2中仅滴加Pd溶液,在浆料B制备的步骤2中除了滴加Rh溶液外,还滴加Pd溶液和Pt溶液。

[0073] 此实施例制备得到的三金底盘催化剂TWC2-3中Rh、Pd、Pt三种金属浓度分别1.5g/cft、2.5g/cft、2.0g/cft。

[0074] 对比例1

[0075] 一种位于汽车底盘的底盘催化剂TWC2-1,其他同实施例1,只是第一涂层中含有Pd;所述第二涂层中含有Rh。第一涂层中Pd的浓度为4.5g/cft,第二涂层中Rh的浓度为1.5g/cft。

[0076] 所述位于汽车底盘的底盘催化剂TWC2-1的制备步骤同实施例1,只是在浆料A制备的步骤2中仅滴加Pd溶液。

[0077] 此实施例制备得到的底盘催化剂TWC2-1中Rh、Pd浓度分别1.5g/cft、4.5g/cft。

[0078] 测试例

[0079] 将实施例1、2中的底盘催化剂TWC2-2、TWC2-3及对比例1中的底盘催化剂TWC2-1均应用于某1.5T的汽油车车型上进行实验,测试污染物的秒采数据及污染物的排放结果,染物的秒采数据如图1所示,污染物的排放结果如图2和表1所示。其中污染物的秒采参照国标GB18352.6-2016标准执行,污染物的排放测试参照国标GB18352.6-2016标准执行。

[0080] 催化剂选择路线:紧耦合催化剂TWC1+底盘催化剂TWC2,总贵金属含量为1.48g。

[0081] 其中紧耦合催化剂TWC1为:陶瓷载体规格为101.6*123.3/750-2.5,贵金属浓度34g/cft,贵金属中Pt/Pd/Rh=0/31.5/2.5。

[0082] 紧耦合催化剂TWC1在载体上进行分区涂覆,分区状态:陶瓷载体前41.1mm,贵金属浓度90g/cft,Pt/Pd/Rh=0/87.5/2.5;陶瓷载体后82.2mm,贵金属浓度6g/cft;Pt/Pd/Rh=0/3.5/2.5;Pd涂层涂覆在陶瓷载体下层,用量为120g/L,Rh涂层涂覆在陶瓷载体上层,用量为80g/L。

[0083] 对比例1中的TWC2-1和实施例1、2中的底盘催化剂TWC2-2、TWC2-3应用之后的污染物数据对比如表1所示。

[0084] 表1

[0085]

污染物种类	THC (mg/Km)	NMHC (mg/Km)
国6b限值	50	35
对比例1TWC2-1排放结果	19.3	17.1
实施例2TWC2-2排放结果	15.2	12.5

实施例3TWC2-3排放结果	11.3	8.6
----------------	------	-----

[0086] 从表1中可见,实施例中的底盘催化剂TWC2-2、TWC2-3在与对比例1中的底盘催化剂TWC2-1中的金属催化剂浓度相同的情况下,可在较低的成本之下实现较好的污染物处理效果。

[0087] 上述参照实施例对一种位于汽车底盘的三金底盘催化剂进行的详细描述,是说明性的而不是限定性的,可按照所限定范围列举出若干个实施例,因此在不脱离本发明总体构思下的变化和修改,应属本发明的保护范围之内。

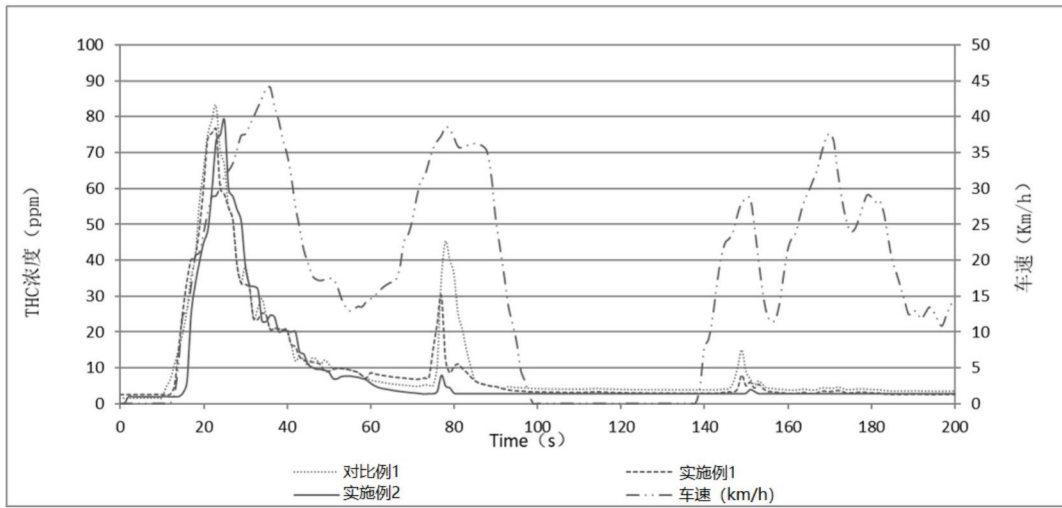


图1

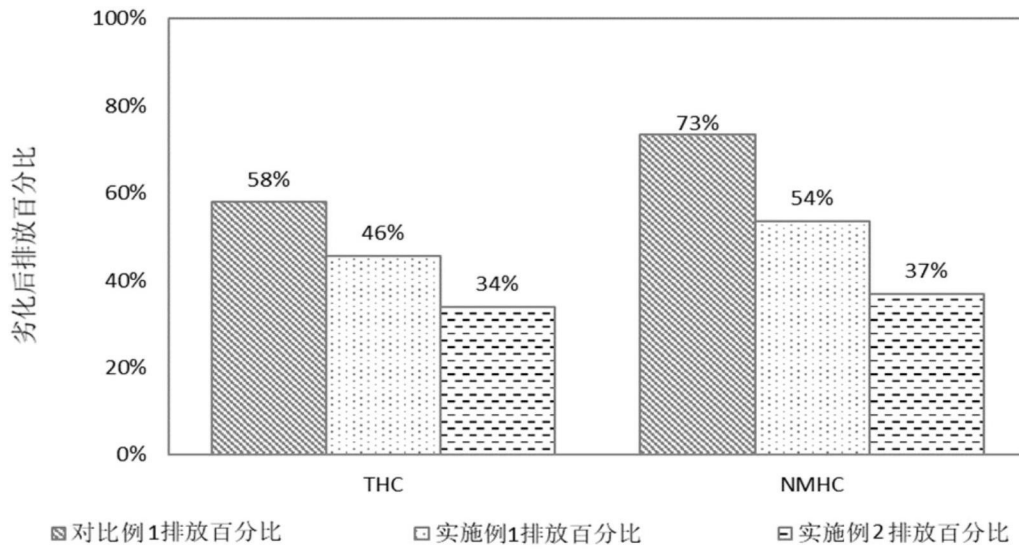


图2