

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/89

B01J 37/025 B01D 53/94



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00124737.9

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1136974C

[22] 申请日 2000.9.14 [21] 申请号 00124737.9

[71] 专利权人 中国科学院生态环境研究中心

地址 100085 北京市海淀区双清路 18 号

[72] 发明人 沈迪新 陈宏德 田 群 何占元

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 胡交宇

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 6 页

[54] 发明名称 汽车尾气净化催化剂及一次性制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种汽车尾气净化催化剂，由堇青石蜂窝状陶瓷基体为载体负载氧化铝涂层而组成，其特征在于氧化铝涂层浆液包括氧化铝，稀土镧和铈氧化物，贵金属，过渡金属和碱土金属。通过将载体浸渍在涂层浆液中，一次性涂层，制成催化剂。其涂覆量占载体 8-15wt%。本催化剂专用于汽车尾气净化催化剂，具有制备工艺简单、低温活性好，效率高等特性。

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

1. 一种汽车尾气净化催化剂，由堇青石蜂窝状陶瓷基体为载体负载
5 氧化铝涂层而组成，其特征在于氧化铝涂层浆液包括氧化铝、稀土镧和
铈氧化物、贵金属、过渡金属和碱土金属，其中所述稀土镧和铈氧化物
中镧和铈在所述涂层浆液中的重量比分别为 La: 1.0-4.0wt%和 Ce: 3.0-
12wt%；所述贵金属为氯铂酸、二氯化钯和三氯化铑，铂、钯和铑在所述
10 的涂层浆液中的重量比分别为 Pt: 0.1-0.25wt%、Pd: 0.1-0.25wt%、Rh:
0.05-0.3wt%；所述过渡金属选自硝酸铁、硝酸锰、硝酸镍和硝酸钴中的
一种或几种，其中铁、锰、镍和钴各自在所述的涂层浆液中的重量比为
2.0-6.0wt%；所述碱土金属选自硝酸镁、硝酸钡和硝酸锶中的一种或几
种，其中镁、钡和锶各自在所述的涂层浆液中的重量比为 2.0-7.0wt%。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其中载体为堇青石蜂窝陶瓷载体，其
15 内部孔道为平行直通分布，孔道截面为正方形，孔密度为 300-400 孔/平
方英寸，吸水率为 20-30%。

3. 权利要求 1 的催化剂，还可以包括醋酸。

4. 根据权利要求 1 的催化剂，其中所述涂层浆液 PH 值为 3-6，粘度为
15-40CP。

20 5. 根据权利要求 1 的催化剂，其中氧化铝涂层浆液占载体重量比的 8-
16wt%。

6. 权利要求 1 的催化剂的制备方法，包括按以下顺序进行的步骤：

a) 将氧化铝、稀土镧和铈氧化物、贵金属、过渡金属和碱土金属
混合，在球磨机中磨 2-10 小时，配制成涂层浆液；

25 b) 将载体堇青石蜂窝状陶瓷基体在涂层浆液中浸渍 1-6 分钟，然
后干燥，400-600℃下焙烧 2-6 小时，在 400-600℃条件下，用氢气还原 2-6
小时，最后进行一次涂覆，得到权利要求 1 的催化剂。

汽车尾气净化催化剂及一次性制备方法

5

本发明涉及一种汽车尾气净化催化剂及其制备方法。

目前，我国机动车保有量增长迅速，到1999年全国民用汽车保有量1500万辆，每年平均增长率为15%。汽车排放严重污染城市大气环境质量。

10

汽车尾气净化专用催化剂性能，由结构、催化活性组分和制备工艺等因素所决定。催化剂的制备过程被称为一门“艺术”，这需要应用固体材料科学、催化科学和物理化学的知识以及精细的实验技巧。催化反应是在催化剂的表面上进行的，催化剂的活性表面积越大，单位时间内催化反应产率越高。因此，选择高比表面催化材料至关重要。常用的材料是氧化铝、二氧化钛、氧化硅、氧化锆等。汽车尾气净化催化剂的催化活性组分，常用的有贵金属、稀土化合物和过渡金属、以它们的离子或原子的形态分散在催化剂的表面。这种分散的程度和表面结构，决定于制备工艺。这对催化剂性能起着重要作用。一个催化系统除了主催化剂之外，通常还添加一些物质以改善催化剂的性能和结构。结构改进剂和键能改进剂是常用的添加剂。结构改进剂常用来改进表面结构从而提高催化剂的选择性。而键能改进剂常用来削弱或增强产物和反应物之间的化学吸附键。起到其吸附在催化剂表面上的强电子给体或受体的作用，从而提高了催化剂的活性和选择性。结构改进能起到对活性物种表面结构重组，可以达到修饰催化剂表面的结构及改变活性位的分布的作用，也能提高反应活性和选择性。

15

25

汽车尾气净化催化剂，一般采用以贵金属为主要活性组分，如铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)，有关专利非常多，如US3897367、US5157007、UK1499051、CN1079413和CN1178717等。

常用催化剂制备方法，一般采用多次浸渍方法，包括载体第一次浸渍氧化铝，干燥和焙烧后形成了氧化铝涂层，第二次浸渍催化活性组分，

30

干燥和焙烧后形成催化剂。有的甚至把主要的催化活性组分分成两次或三次负载，形成第三次负载浸渍或第四次浸渍重复工艺路线。

本发明的目的在于提供一种新的汽车尾气净化催化剂。

本发明的另一个目的在于提供通过一次性涂层制备该催化剂的方法。

本发明提供了一种汽车尾气净化催化剂，由堇青石蜂窝状陶瓷基体为载体负载氧化铝涂层而组成，其特征在于氧化铝涂层浆液包括氧化铝，稀土镧和铈氧化物，贵金属，过渡金属和碱土金属。

在本发明中，载体为堇青石蜂窝陶瓷载体，其内部孔道为平行直通分布，孔道截面为正方形，孔密度为 300—400 孔 / 平方英寸，吸水率为 20—30%。

在本发明氧化铝涂层浆液中，稀土化合物为硝酸镧和硝酸铈，镧和铈在所述的涂层浆液中的重量比分别为 La: 1.0—4.0wt% 和 Ce: 3.0—12wt%。微量贵金属为氯铂酸、氯化钯和三氯化铑，铂、钯和铑在所述的涂层浆液中的重量比分别为 Pt: 0.1—0.25wt%、Pd: 0.1—0.25wt%、Rh: 0.05—0.3wt%。过渡金属为硝酸铁、硝酸锰、硝酸镍和硝酸钴中的一种或几种，其中铁、锰、镍和钴各自在所述的涂层浆液中的重量比为 2.0—6.0wt%。碱土金属为硝酸镁、硝酸钡和硝酸锶中的一种或几种，其中镁、钡和锶各自在所述的涂层浆液中的重量比为 2.0—7.0wt%。

在本发明氧化铝涂层浆液中，还可以包括醋酸，用于调节 PH 值。所述涂层浆液 PH 值为 3—6，粘度为 15—40CP。

在本发明中，氧化铝涂层浆液占载体重量比的 8—16wt%。

本发明的催化剂的制备方法，包括按以下顺序进行的步骤：

a) 将氧化铝、稀土化合物、贵金属、过渡金属和碱土金属混合，在球磨机中磨 2—10 小时，配制成涂层浆液。

b) 将载体堇青石蜂窝状陶瓷基体在涂层浆液中浸渍 1—6 分钟，然后干燥，400—600℃下焙烧 2—6 小时，在 400—600℃条件下，用氢气还原 2—6 小时，最后进行一次涂覆，得到本发明的催化剂。

本发明提供的催化剂，提出了一次性制备方法，所用涂层浆液主要工艺参数：球磨 2—10h，用醋酸调控 PH=3—6，涂层浆液比重为 1.25

—1.50g / ml, 粘度 15—40CP。做到一次浸渍涂量占蜂窝陶瓷载体的 8—16wt%。

本发明提供的催化剂, 在一次性制备方法过程中, 添加了硝酸铈和硝酸镧, 至少添加一种。能够改善氧化铝的热稳定性, 降低了 Al^{3+} 离子扩散速率, 抑制 Al^{3+} 的重排, 推迟了 Al_2O_3 的相变。添加碱土金属离子半径 0.11—0.15nm Mg、Sr、Ba、Ca 和 Cs, 至少添加一种。同样能够改善 Al_2O_3 的热稳定。活性 Al_2O_3 具有尖晶结构, 这种尖晶结构中有阳离子空位缺陷存在。由于这种缘故添加上述碱土金属离子掺杂到尖晶石结构空位上, 可以抑制 Al_2O_3 晶体表面上 Al^{3+} 和 O^{2-} 扩散, 对 Al_2O_3 起到稳定性的提高。

本发明的方法具有制造方法简单的优点, 一次性完成涂覆。本发明的催化剂低温活性好, 专门用于汽车尾气净化。

图 1 为 004 号催化剂的起燃特性。(λ=0.997; SV=32500 / h)

图 2 为 004 号催化剂的λ特性。(T=500°C; SV=32500 / h)

图 3 为 002 号催化剂老化前起燃温度特性。(λ=0.993; SV=32500 / h)

图 4 为 002 号催化剂老化前λ特性。(T=460°C; SV=32500 / h)

图 5 为 002 号催化剂老化后起燃温度特性。(λ=0.997; SV=32500 / h)

图 6 为 002 号催化剂老化后λ特性。(T=500°C; SV=32500 / h)

实施例 1:

1. 涂层浆液配制

称取一水氧化铝 ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) 225g, 水 300ml, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 25g, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 65g, $Mn(NO_3)_2$ 13ml, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 40g, 冰醋酸 3ml, H_2PtCl_6 2.7g, $PdCl_2$ 1.7g, $RhCl_3$ 2.5g 混合在球磨机中磨 5h, 配制成涂层浆液。

2. 堇青石蜂窝陶瓷载体

取堇青石蜂窝陶瓷载体 2 块加工成: 长×宽×高=40mm×40mm×50mm 备用。并记录准确重量。

3. 催化剂制备步骤

3.1 取制成涂层浆液 500ml 于烧杯中。将上述的 2 块载体浸入含有涂层浆液的烧杯中，分别浸渍 2 分钟和 4 分钟后，分别取出用压缩空气吹扫多余涂层浆液，在室温下老化 2h 后，移至焙烧炉中，450℃焙烧 2h，
5 最后在 450℃氢气气氛中还原 2h，获得一次性制备的编号为 1₂ 号和 1₄ 号不同涂覆量两块催化剂（其中 1₂ 号为浸渍 2 分钟，1₄ 号为浸渍 4 分钟）。

3.2 分别对 1₂ 号和 1₄ 号两块催化剂准确称量。1₂ 号涂覆负载量为 8.1%，1₄ 号涂覆负载量为 12.5%。

3.3 分别将 1₂ 号和 1₄ 号加工成Φ13mm×48mm，相应编号为 002 和
10 004，作为活性评价的两种催化剂样品之用。

实验例 1:

催化剂活性评价起燃温度特性、三效窗口特性、抗老化特性的测试
催化剂三效特性实验室评价装置，为由微机控制的整套装置上进行，
15 其中包括模拟配气单元；催化剂反应单元；气体组分分析单元；数据采集和处理单元等组成。

评价催化剂活性的模拟配气的组分为：

CO 为 1.9%，O₂ 为 1.9%，CO₂ 为 9.0%，C₃H₈ 为 1000ppm，C₃H₆ 为
1000ppm，NO 为 640ppm。

20 空速为 30000—60000h⁻¹

004 号催化剂起燃温度特性和三效窗口特性评价结果描绘于图 1 和
图 2 中。纵观图 1 可见，004 号催化剂起燃温度特性：CO 223℃，NO 223
℃，HC 225℃。当温度升至约 257℃时，CO、HC、NO 转化率超过 90%。
从图 2 可见，004 号催化剂三效窗口测定结果分析，转化率在 80%时三
25 效窗口 0.990—1.030 之间。

002 号催化剂起燃温度特性和三效窗口特性评价结果见图 3 和图 4。
从图 3 可见，002 号催化剂起燃温度特性：CO 226℃，NO 232℃，HC 247
℃。从图 4 看到，002 号催化剂三效窗口特性落在λ为 0.999—1.050 之间。

002 号催化剂经老化后起燃温度特性和三效窗口特性测定。

30 老化条件，002 号催化剂在马弗炉中，空气气氛下，从室温升至 900℃，

恒温 2h 后，自然冷却评价结果见图 5 和图 6。

从图 5 可见，002 号催化剂经老化后起燃温度相应提高：CO 325℃，NO 322℃，HC 325℃。从图 6 看到，002 号催化剂经老化后三效窗口为 0.995—1.050 之间。

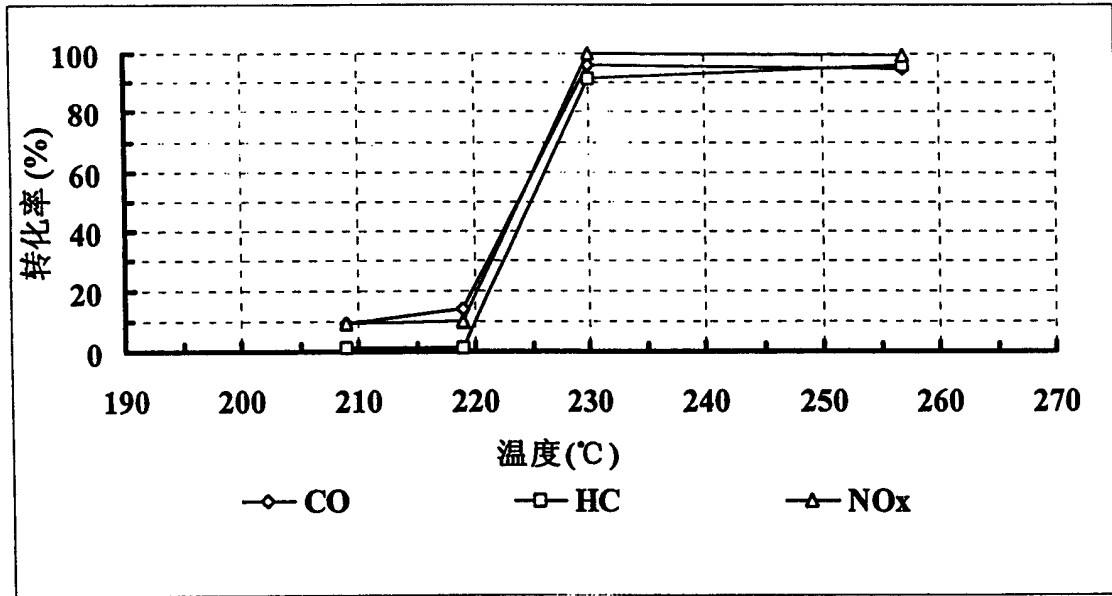


图 1

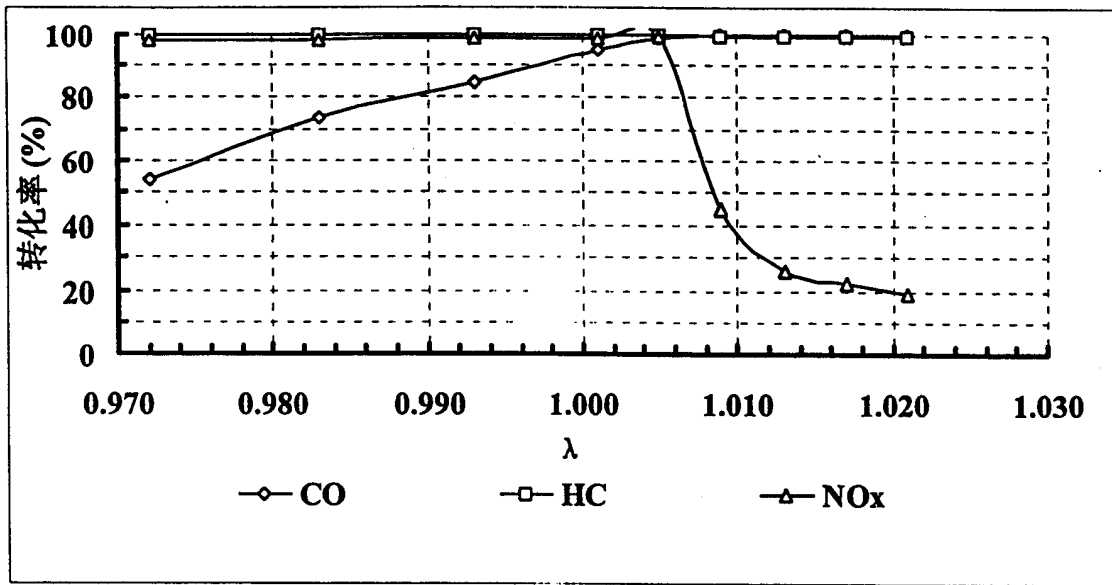


图 2

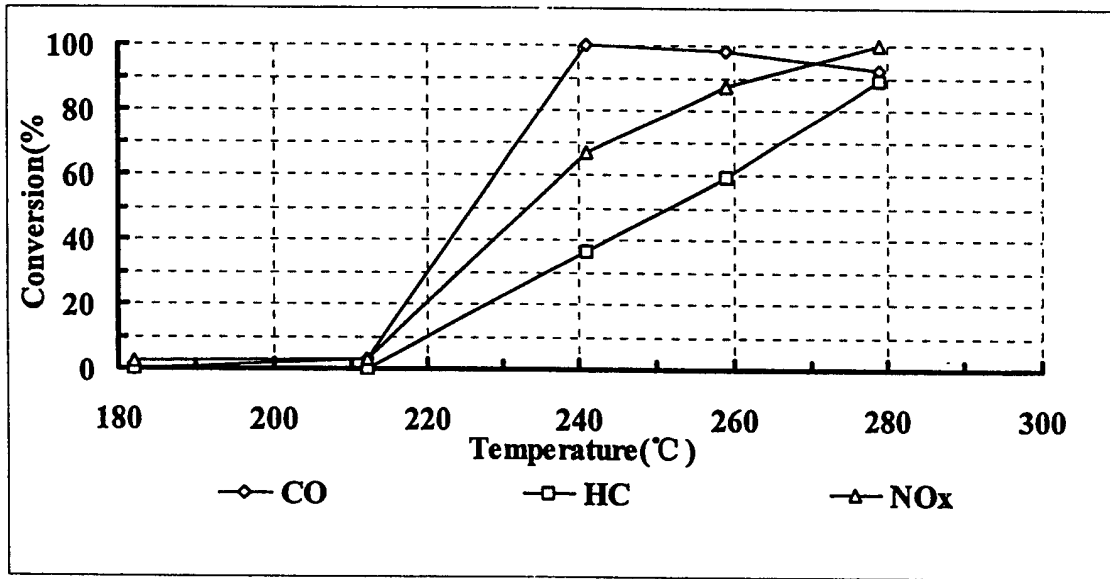


图 3

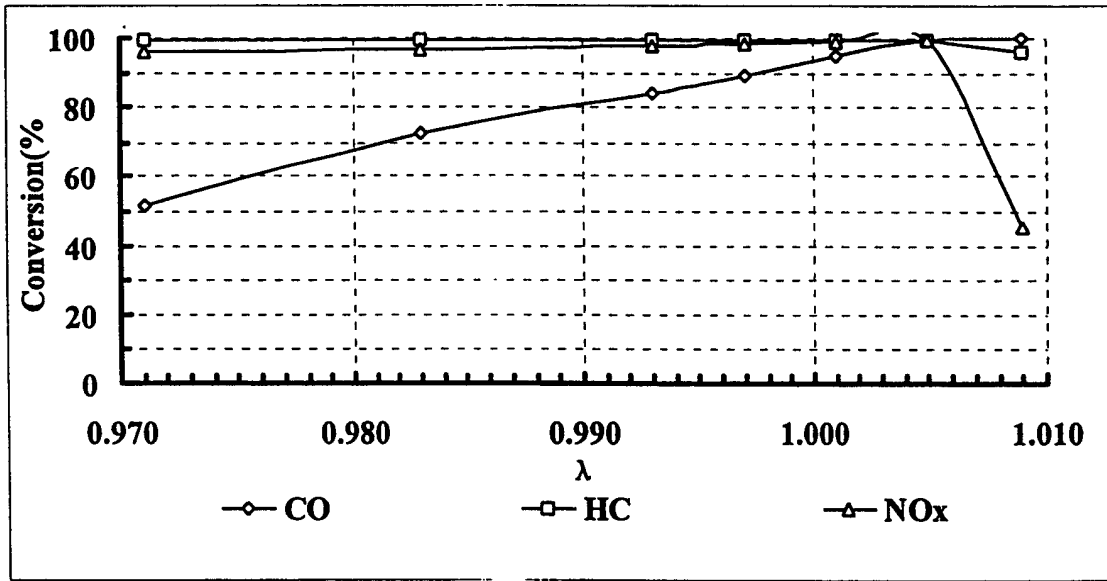


图 4

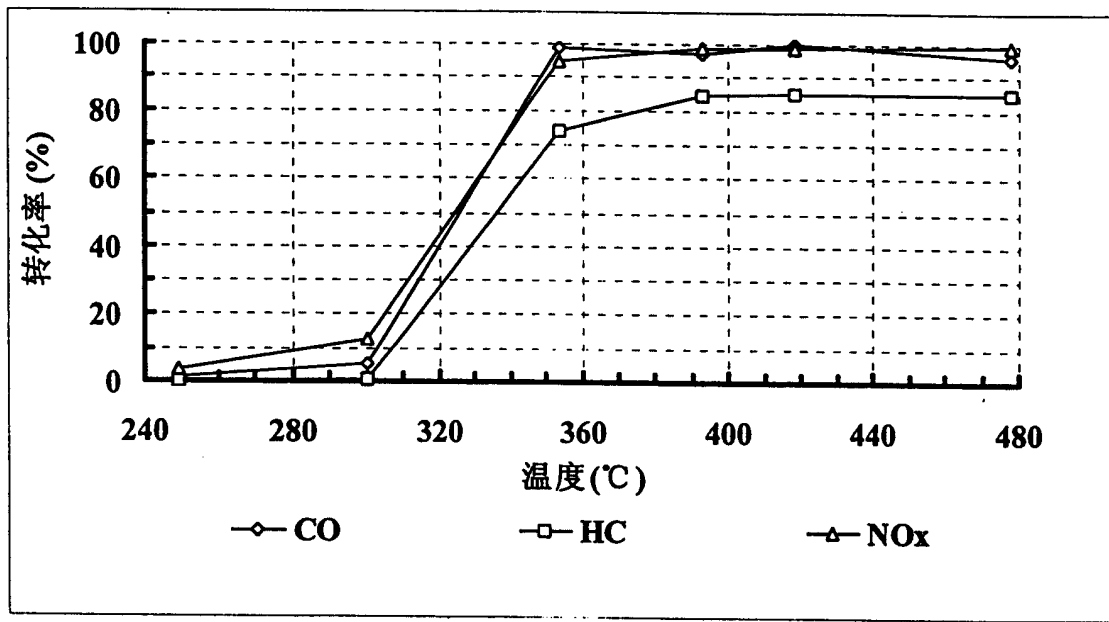


图 5

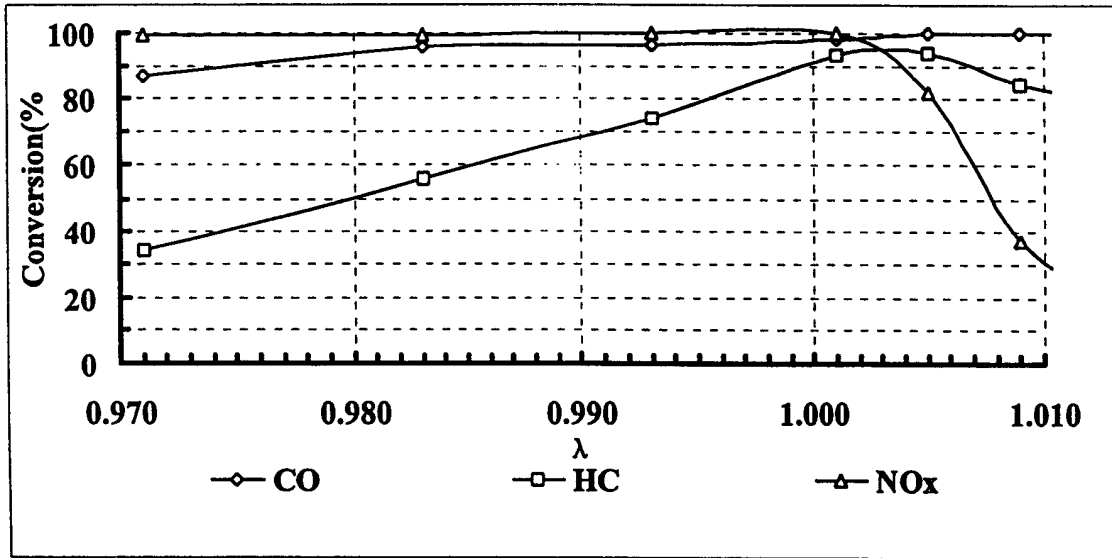


图 6