

Область техники

Настоящее изобретение относится к катализатору для очистки выхлопного газа дизельного двигателя и к его получению. Более конкретно, настоящее изобретение относится к катализатору для очистки выхлопного газа дизельного двигателя, содержащему носитель, состоящий из, по меньшей мере, одного сероустойчивого тугоплавкого оксида и по меньшей мере один каталитический металл, причем на носитель наносят по меньшей мере одну твердую кислоту и/или серную кислоту посредством добавления по меньшей мере одного предшественника указанной твердой кислоты и/или серной кислоты во время изготовления носителя, а также к способу получения этого катализатора.

Предшествующий уровень техники

Дизельные двигатели имеют перед бензиновыми двигателями преимущество, состоящее в том, что дизельные двигатели гораздо более эффективно используют топливо и генерируют гораздо меньше оксидов углерода, чем бензиновые двигатели. Но дизельные двигатели из-за состава их топлива и его неполного сгорания в процессе работы двигателя могут генерировать газообразные отходы, углеводороды, угарный газ и оксиды азота, которые создают серьезную проблему для здоровья всего населения.

Кроме этих газообразных загрязняющих веществ, дизельные двигатели выделяют частицы «сажи», состоящие из твердых углеродсодержащих веществ, содержащих адсорбируемые углеводороды и неорганические соединения, или очень маленькие капельки конденсата, или агломераты «твердых частиц». «Твердые частицы», называемые в данной работе «дизельной сажой», содержат особенно много конденсированных полициклических углеводородов, некоторые из которых, как было показано, являются канцерогенными. Из-за этих факторов многие страны обнародовали строгие стандарты с целью минимизации выброса дизельной сажи из автомобильных источников в атмосферу.

В последние 50 лет постоянно и широко проводились многочисленные исследования с целью решения указанных выше проблем, включая проблему дизельной сажи. Способ доочистки для удаления этой дизельной сажи, состоящий в захвате мелких частиц керамическим фильтром и последующем их окислении, был признан способом, наиболее реалистичным для практического использования. Наиболее важная особенность этой доочистки состоит в конструировании фильтра таким образом, чтобы он мог эффективно улавливать эту дизельную сажу, а также в разработке катализатора, который мог бы полностью окислить захваченную дизельную сажу при температуре, которую имеет газ, выбрасываемый из дизельного двигателя.

Например, в патенте US 4,759,918, авторы Homeier et al., описан каталитический композит, который в качестве каталитического металла содержит Pt, Pd или Rh, и состоит из фильтра твердых частиц, покрытого сероустойчивым тугоплавким неорганическим оксидом, выбранным из группы, состоящей из оксида титана, оксида циркония, оксида кремния, оксида кремния-оксида алюминия и оксида алюминия, который может быть обработан для придания ему сероустойчивости, то есть из оксида алюминия, обработанного оксидом титана, оксидом циркония, оксидом вольфрама и т.д.

Патент US 5,658,546, авторы Kobayashi et al., описывает денитрирующий (удаляющий NO_x) катализатор с превосходной активностью в отношении денитрирования (удаления NO_x) и стойкостью при высокой температуре, предназначенный для каталитического восстановления NO_x, содержащегося в выхлопном газе, с использованием восстановителя, например аммиака. Этот денитрирующий (удаляющий NO_x) катализатор изготавливают путем получения смешанного оксида, состоящего из смешанного оксида титана-вольфрама (компонент А), посредством соосаждения растворимого титансодержащего соединения и растворимого вольфрамсодержащего соединения в специфических условиях, высушивания и прокаливания соосажденного смешанного оксида и последующего осаждения по меньшей мере одного каталитического металла (компонент В), выбранного из группы, состоящей из церия (Ce), лантана (La), празеодима (Pr), неодима (Nd), никеля (Ni) и олова (Sn), на указанный смешанный оксид, состоящий из оксида титана-оксида вольфрама.

В патенте US 5,591,414, авторы Jacob et al., описан сорбционно-окислительный каталитический преобразователь для комбинированной хемосорбционной и окислительной очистки выхлопных газов дизельного двигателя, характеризующийся тем, что каталитически активный материал, состоящий из твердой системы V₂O₅/WO₃/TiO₂/SiO₂/Al₂O₃, обладающей кислотными свойствами, покрыт платиной в форме оксида. В этом катализаторе содержится сульфат в количестве менее 1%, и нет описания влияния сульфата на кислотность и активность катализатора.

Далее, в DE-A-42 29 471 A, который указан в качестве прототипа в указанном патенте US 5,591,414, описано, что источник титана может быть выбран из метатитановой кислоты, сульфата титана или обработанного серной кислотой оксида титана и что различие в источниках титана не вызывает каких-либо различий в достигаемых эффектах, и, кроме того, использование в качестве источника сульфатированного титана не обеспечивает повышения активности. Кроме того, в этой патентной публикации Германии предполагается, что можно использовать железо и ванадий в форме их оксидов или сульфатов, и что металл, представляющий собой железо, в форме его сульфата обладает большей активностью. Тем не менее, устойчивой связи между использованием сульфатной формы и каталитической активностью автора этого изобретения не было обнаружено, а также не было дано какого-либо обоснованного объяснения.

В патенте US 5,911,961, авторы Horiuchi et al., описан катализатор для очистки выхлопного газа дизельного двигателя, в котором Pt или Pd использованы в качестве каталитического металла, а оксид титана или оксид циркония - в качестве носителя, причем катализатор является смесью частиц первого катализатора и частиц второго катализатора, частицы первого катализатора состоят из каталитического металла и WO_x , нанесенных на частицы первого носителя, а частицы второго катализатора состоят из каталитического металла, нанесенного на частицы второго носителя.

В патенте US 6,013,599, автор Manson, описан вариант саморегенерирующегося катализатора, который можно использовать для удаления частиц углерода и остаточного углеродсодержащего материала из выхлопного газа двигателя, причем катализатор содержит по меньшей мере один каталитический металл, выбранный из группы, состоящей из металлов группы IB (например, медь), группы VIII (например, железо) и группы VB (например, ванадий). В этом патенте указано, что использование смеси оксидов каталитических металлов может дать определенные преимущества.

Проведенные до настоящего времени исследования показали, что катализатор Pt/SiO₂ обладает хорошей активностью, поскольку он может окислять (непрямым способом) сажу, уловленную фильтром, с использованием оксидов азота, газообразной серной кислоты, воды, кислорода и тому подобных веществ, содержащихся в выхлопном газе. Однако каталитическая система, состоящая из платины-диоксида кремния, требует высокой рабочей температуры, равной от 400 до 600°C. Поэтому необходимо разработать новый катализатор, который мог бы полностью удалять твердые частицы при рабочих температурах ниже 300°C.

Кроме того, было проведено также много других исследований с целью разработки катализаторов для очистки выхлопного газа дизельного двигателя, в которых в качестве каталитического металла использовали платину. Из этих исследований был сделан вывод, что носитель из оксида титана может дать лучшие результаты, чем использование в качестве материала носителя оксида циркония, а более высокая кислотность носителя может обеспечить большую активность каталитического металла, то есть платины [см. Am. Chem. Soc. Symp. Ser., 552, 250 (1994)].

В этой связи в патентах US 5,911,961 и 5,591,414, указанных выше, также описано, что катализаторы, содержащие твердую кислоту, например оксид вольфрама или оксид молибдена, обладают большей активностью в отношении удаления азотсодержащих соединений и большей стойкостью при высоких температурах. Однако в них не показано какой-либо связи между кислотностью носителя и активностью каталитического металла, и поэтому они не дали результатов или предположений относительно других способов повышения кислотности носителя катализатора.

Другая причина того, что кислотность носителя может влиять на активность каталитического металла, состоит в том, что в выхлопном газе дизельного двигателя присутствуют ароматические соединения [ПАН (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon - полициклические ароматические углеводороды)] и твердые частицы. Ароматические соединения обладают высокой щелочностью, а твердые частицы обладают такой же структурой и свойствами, как сажа, которая также обладает высокой щелочностью. Предполагается, что если носитель обладает высокой кислотностью, ПАН и твердые частицы могут легко адсорбироваться и окисляться на носителе.

Способами повышения кислотности материала-носителя могут быть, например, включение твердой кислоты, использование сульфатированного оксида титана и тому подобные. В патенте US 5,591,414 описано включение твердой кислоты, например WO_3 или MoO_3 , и использование сульфатированного оксида титана. Однако каталитическим металлом является ванадий, а платину можно использовать в нулевом или очень малом количестве. Кроме того, так как сульфат или серная кислота, использованные при получении титансодержащего геля, должны быть нейтрализованы (до pH, примерно равного 8) аммиаком, количество сульфата $[SO_4^{2-}]$ очень мало, например составляет менее 1% от общей массы катализатора. Кроме того, даже если присутствует сульфатированный оксид титана, различие состоит только в том, что предшественник титана использован в форме сульфата, а не в форме оксида. Если в качестве предшественника используется сульфат титана, теоретически кислотность не может увеличиваться или уменьшаться. Поэтому в указанном документе нет заявления относительно влияния использования сульфата титана на кислотность носителя, полученного из сульфата титана.

Если серную кислоту добавляют или внедряют (импрегнируют) прямо в сероустойчивый тугоплавкий оксид, такой как оксид циркония, с целью повышения кислотности катализатора, сульфат или серная кислота, находящиеся на поверхности оксида циркония, могут быть легко отсоединены водой или в ходе окисления углеводорода, вследствие чего уменьшается активность катализатора.

Кроме того, связывание между цирконием и платиной сильнее, чем связывание между титаном и платиной. Если платину в качестве каталитического металла наносят на носитель из оксида циркония, окислительная активность низка из-за сильного связывания платины с оксидом циркония.

Указанные проблемы затрудняют применение серной кислоты для повышения активности носителей, содержащих оксид циркония, при использовании в качестве каталитического металла платины.

При таких обстоятельствах не существовало других практических предложений относительно способа повышения кислотности катализатора или носителя, кроме использования твердой кислоты.

Изобретатель провел широкие исследования в поисках способа повышения кислотности носителя посредством включения твердой кислоты, например оксида вольфрама и/или серной кислоты, в носитель при изготовлении катализатора для очистки выхлопных газов дизельного двигателя, содержащих по меньшей мере один сероустойчивый тугоплавкий оксид, такой как оксид титана, и по меньшей мере один каталитический металл, такой как платина или палладий.

Более конкретно, изобретатель впервые изготовил катализатор, состоящий из каталитического металла/оксида вольфрама/оксида титана, посредством добавления предшественника оксида титана и серной кислоты к титансодержащему гелю, полученному из предшественника титана, формирования и прокаливания смешанного геля при температуре примерно 600-800°C. В этом случае было обнаружено, что чем больше добавляли серной кислоты, тем большей кислотности носителя достигали с получением большей активности каталитического металла, а именно платины или палладия. Тем не менее, поскольку сила связи между сульфатным радикалом и атомом титана относительно невелика, несмотря на повышенные кислотности и активности, возникают практические проблемы.

Однако неожиданно было обнаружено, что, если в качестве носителя использовать оксид циркония или композитный оксид на основе оксида циркония, например композитный оксид, состоящий из оксида циркония-оксида титана, а оксид вольфрама и серную кислоту добавлять во время изготовления носителя, каталитическая активность и стойкость катализатора заметно повышаются без нарушения адгезии частиц носителя, что обеспечивает превосходные каталитические свойства.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предусматривает катализатор для очистки выхлопного газа, состоящий из сероустойчивого тугоплавкого оксида и каталитического металла, такого как платина или палладий, причем активность катализатора повышена за счет увеличения кислотности сероустойчивого тугоплавкого оксида посредством нанесения на него твердой кислоты и серной кислоты без нарушения адгезии частиц катализатора с целью усиления окисления сажи, включающей РАН и твердые частицы.

Поэтому первой задачей настоящего изобретения является получение катализатора для очистки выхлопного газа, содержащего по меньшей мере один сероустойчивый тугоплавкий оксид в качестве носителя и по меньшей мере один каталитический металл, причем на носитель наносят по меньшей мере одну твердую кислоту и серную кислоту.

Вторая задача настоящего изобретения состоит в получении катализатора для очистки выхлопного газа, содержащего в качестве носителя композитный оксид на основе оксида циркония и по меньшей мере один каталитический металл, причем носитель содержит по меньшей мере одну твердую кислоту.

Третьей задачей настоящего изобретения является обеспечение способа получения катализатора для очистки выхлопного газа, содержащего по меньшей мере один сероустойчивый тугоплавкий оксид в качестве носителя и по меньшей мере один каталитический металл, причем на носитель нанесена по меньшей мере одна твердая кислота и серная кислота; при этом способ включает

(1) приготовление раствора по меньшей мере одного предшественника сероустойчивого тугоплавкого оксида;

(2) добавление раствора щелочи, например водного раствора аммиака, для соосаждения и образования геля или смешанного геля;

(3) высушивание, формирование и прокаливание полученного геля или смешанного геля;

(4) осаждение по меньшей мере одного каталитического металла,

и характеризуется тем, что (а) по меньшей мере один предшественник твердой кислоты или его раствор добавляют до или после соосаждения на указанной стадии (2) и (б) серную кислоту добавляют после соосаждения на указанной стадии (2).

В настоящем изобретении сероустойчивый тугоплавкий оксид включает, например, оксид кремния, оксид кремния-оксид алюминия, оксид титана (TiO_2), оксид циркония (ZrO_2), оксид олова (SnO_2), композитный оксид, состоящий из оксида циркония-оксида кремния, композитный оксид, состоящий из оксида циркония-оксида титана ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$), композитный оксид, состоящий из оксида олова-оксида титана ($\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$), цеолит, моденит или их смеси, и предпочтительно включает оксид циркония или композитный оксид на основе оксида циркония, такой как композитный оксид, состоящий из оксида циркония-оксида кремния, и композитный оксид, состоящий из оксида циркония-оксида титана.

Согласно предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения сероустойчивый тугоплавкий оксид может быть композитным оксидом на основе оксида циркония. Хотя доля оксида циркония в композитном оксиде на основе оксида циркония не имеет конкретных ограничений, обычно он содержится в количестве не менее 2 мас.%, предпочтительно в количестве не менее 5 мас.%, более предпочтительно в количестве не менее 10 мас.%, в частности в количестве не менее 30% от массы композитного оксида. Например, отношение оксида циркония к оксиду титана в композитном оксиде, состоящем из оксида циркония-оксида титана, может в типичном случае находиться в диапазоне от 2:98 до 98:2, предпочтительно от 10:90 до 90:10 и более предпочтительно от 30:70 до 70:30 в атомном соотношении.

В контексте настоящего изобретения термин «смешанный оксид» или «композитный оксид» означает, что два или несколько оксидов гомогенно смешаны на уровне молекул, что может быть осуществ-

лено посредством соосаждения (совместного осаждения) смеси предшественников двух или нескольких оксидов с получением геля-золя. Термин «смесь оксидов» означает, что частицы двух или нескольких оксидов смешаны на уровне частиц.

В настоящем изобретении примеры указанных твердых кислот включают оксиды вольфрама, такие как триоксид вольфрама (WO_3), и оксиды молибдена, такие как триоксид молибдена (MoO_3). Хотя количество твердой кислоты, которое следует использовать, не имеет конкретных ограничений, она обычно содержится в количестве от 1 до 90 мас.%, предпочтительно в количестве от 10 до 40 мас.% от общего количества тугоплавкого оксида и твердой кислоты.

Согласно предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения добавление оксидов кремния, алюминия, железа, олова и/или церия или их аналогов к носителю может модифицировать или улучшить физические свойства катализатора, такие как площадь поверхности и размеры частиц или термические свойства. Также можно добавить и соосадить предшественники этих «оксидов кремния, алюминия, железа, олова и/или церия или их аналогов» в процессе изготовления носителей. Предпочтительно, чтобы эти дополнительные элементы, указанные выше, присутствовали в носителе в форме композитного оксида и в количестве, как правило, от 1 до 100 мас.% от общего количества оксида циркония или композитного оксида на основе оксида циркония.

Для справки можно указать, что в статьях Raymond A. Rouse et al., J. Catal., 179, 100-110 (1998) и Whelming Hea et al., J. Catal., 196, 104-114 (2000) описаны катализаторы, предназначенные для изомеризации n-бутана, причем добавление других компонентов, таких как указанные дополнительные элементы, к носителю катализатора не смогло дать благоприятных эффектов, а скорее оказало ингибиторный эффект при повышении кислотности носителя, хотя площадь поверхности и термостойкость носителя значительно увеличились.

Согласно настоящему изобретению, количество серной кислоты, содержащееся в полученном катализаторе, не имеет конкретных ограничений и может в типичном случае находиться в пределах от 0,5 до 15 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 10 мас.% от количества тугоплавкого оксида после прокаливания каталитической композиции. Содержание в полученном катализаторе может быть изменено специалистом, обладающим стандартными знаниями в данной области техники, посредством выбора количества серной кислоты, которое необходимо добавить, и соответствующих условий прокаливания, таких как температура и длительность.

В настоящем изобретении каталитические металлы не имеют критических ограничений и могут быть выбраны из группы, состоящей из платины (Pt), палладия (Pd), родия (Rh), рутения (Ru), рения (Re) и их смесей. Количество каталитических металлов, осаждаемых на носитель, также не имеет критических ограничений и может обычно составлять от 0,01 до 10 мас.% от общего количества носителя.

Приготовление катализатора согласно настоящему изобретению

Носитель и катализатор согласно настоящему изобретению могут быть приготовлены с помощью обычного способа золя-геля, описанного ниже в данной работе, или с помощью любых других способов.

Предшественники тугоплавких оксидов (далее называемые «предшественником тугоплавкого оксида» или «предшественником носителя»), используемые в настоящем изобретении, выбраны из соединений, которые можно трансформировать в оксиды при температуре, лежащей в диапазоне температур прокаливания, и которые могут образовывать раствор или дисперсию в подходящем растворе (далее в этой работе называемые «раствором предшественника тугоплавкого оксида» или «раствором предшественника носителя») при использовании в способе золя-геля. Примеры таких соединений включают кислоты, такие как титановая кислота, циркониевая кислота, оловянная кислота, кремниевая кислота и тому подобные; гидроксиды, такие как $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$ и тому подобные; галиды, такие как $TiCl_4$ и тому подобные; сульфаты, такие как сульфат титана, сульфат циркония, титанилсульфат, цирконилсульфат и тому подобные; и их смеси или аналоги. Также можно использовать органические предшественники, такие как алкоксиды, например $Ti(OR)_4$ и $Zr(OR)_4$, где R независимо обозначает C_1 - C_6 -алкильные группы, такие как, например, n-пропильная или изопрпильная.

Предшественники твердых кислот (далее обозначаемые в данной работе как «предшественник твердой кислоты») также выбраны из соединений, которые могут быть трансформированы в твердую кислоту, например в оксид вольфрама, при температуре, лежащей в диапазоне температур прокаливания и которые могут образовывать раствор или дисперсию в подходящем растворе (далее обозначаемые в данной работе как «раствор предшественника твердой кислоты») при использовании в способе золя-геля. Примеры таких соединений включают кислоты, такие как вольфрамовая кислота, гидроксиды, алкоксиды, галиды и сульфаты вольфрама, вольфрамат аммония, и их смеси или аналоги. Предшественник твердой кислоты, например гидроксид вольфрама, можно использовать в виде раствора в серной кислоте.

Указанные предшественники растворяют в воде для преобразования в их гидроксиды [например, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$], которые затем нейтрализуют и преципитируют с помощью щелочей, таких как аммиак, с образованием их гелей или смешанных гелей. Если используют органические предшественники носителя, такие как $Ti(OR)_4$ и $Zr(OR)_4$, где R независимо обозначает C_1 - C_6 -алкильные группы, такие как, например, n-пропильная или изопрпильная, их растворяют в спирте, а затем нейтрализуют и осаждают щелочами, такими как аммиак, с образованием их гелей или смешанных гелей.

Настоящее изобретение также предусматривает способ получения катализатора, содержащего носитель из сероустойчивого тугоплавкого оксида или композитного оксида и каталитические металлы, причем способ включает следующие стадии:

(1) приготовление раствора по меньшей мере одного предшественника сероустойчивого тугоплавкого оксида;

(2) добавление щелочного раствора, например водного раствора аммиака, для соосаждения и образования геля или смешанного геля;

(3) высушивание, формование и прокаливание полученного геля или смешанного геля;

(4) осаждение по меньшей мере одного каталитического металла,

и отличается тем, что (а) по меньшей мере один предшественник твердой кислоты или его раствор добавляют до или после соосаждения на указанной стадии (2) и (б) серную кислоту добавляют после соосаждения на указанной стадии (2).

Способ, включающий указанные стадии с (1) по (4), хорошо известен в данной области техники как получение золя-геля и условия получения хорошо описаны в указанных прототипах.

Согласно предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения способ включает медленное добавление водного раствора аммиака в раствор предшественника тугоплавкого оксида для соосаждения с образованием геля или смешанного геля, который затем фильтруют, сушат и добавляют в раствор, в котором в серной кислоте растворен по меньшей мере один предшественник твердой кислоты, удаляют растворитель посредством фильтрования, сушки, формования и прокаливания полученной смеси смешанного геля предшественников тугоплавких оксидов и предшественников твердой кислоты с серной кислотой.

Способ приготовления носителя, содержащего сероустойчивый тугоплавкий оксид, подробно описан далее для типичного случая использования оксида циркония в качестве носителя, и оксида вольфрама в качестве твердой кислоты.

(1) Получение цирконийсодержащего геля как предшественника носителя

Цирконийсодержащий гель можно приготовить согласно способу получения золя-геля следующим образом.

По меньшей мере один предшественник оксида циркония, например нитрат циркония или пропоксид циркония, растворяют в подходящем растворителе, таком как вода или спирт, для приготовления раствора предшественника носителя. Посредством медленного добавления водного раствора аммиака к этому раствору предшественник преобразуется в гидроксид циркония ($Zr(OH)_4$), которую осаждают с образованием геля. Затем полученный таким образом осажденный гель можно отфильтровать, промыть несколько раз дистиллированной водой для удаления хлорида и нитрата и высушить с получением геля (далее в этой работе обозначается как «цирконийсодержащий гель»).

Если в качестве предшественника используют органическое соединение, такое как пропоксид циркония ($Zr-(OC_3H_8)_4$) или тому подобные, его предпочтительно растворяют в спирте.

(2) Добавление предшественника оксида вольфрама и серной кислоты

(а) Добавление предшественника оксида вольфрама

Предшественник оксида вольфрама можно добавить или включить в предшественник носителя до или после преципитации предшественника носителя, то есть стадии образования геля.

Перед стадией образования геля предшественник оксида вольфрама или его раствор можно добавить в раствор предшественника оксида циркония с получением смешанного раствора предшественника оксида вольфрама и предшественника оксида циркония, который затем подвергают соосаждению щелочью с образованием смешанного цирконий-вольфрамсодержащего геля. В таком случае можно провести гидротермическую обработку, если это необходимо.

После стадии образования геля в цирконийсодержащий гель можно добавить предшественник оксида вольфрама или его раствор после необязательной обработки фильтрованием и сушкой. Полученный смешанный раствор цирконийсодержащего геля и предшественника оксида вольфрама затем подвергают обработке по способу начальной влажности, в котором предшественник оксида вольфрама адсорбируется в цирконийсодержащий гель по мере того, как растворитель медленно удаляют посредством испарения или дистилляции, с получением цирконийсодержащего геля, содержащего предшественник оксида вольфрама.

(б) Добавление серной кислоты

Серную кислоту включают в предшественник носителя после стадии формирования цирконийсодержащего геля.

Серную кислоту добавляют в цирконий-вольфрамсодержащий гель или цирконийсодержащий гель, содержащий предшественник оксида вольфрама. Серную кислоту можно добавить после стадии образования геля в случае цирконийсодержащего геля, предпочтительно совместно с предшественником оксида вольфрама. Предпочтительно можно использовать раствор серной кислоты, в котором растворен предшественник оксида вольфрама.

Добавленную серную кислоту можно адсорбировать в гель способом начальной влажности посредством удаления растворителя, как описано выше.

Серная кислота, используемая в настоящем изобретении, может быть газообразной серной кислотой или разбавленной серной кислотой в любой концентрации. Хотя количество серной кислоты, которое необходимо добавить, не имеет специфических ограничений, ее можно добавлять в количестве от 1 до 100 частей по массе из расчета 100 мас.ч. гелеобразного носителя.

(3) Сушка, формование и прокаливание носителя

Носитель в виде цирконийсодержащего геля, цирконий-вольфрамсодержащего смешанного геля или цирконийсодержащего геля, содержащего предшественник оксида вольфрама, в который добавлена серная кислота, может быть высушен, сформован и прокален с использованием стандартных способов, известных в данной области техники.

Сушку можно провести при температуре от 100 до 140°C в течение от 5 до 24 ч, а прокаливание может быть выполнено при температуре от 400 до 1000°C и в течение от 1 до 10 ч. Подходящие для этих процессов температура и длительность могут быть выбраны специалистом, имеющим стандартные знания в данной области.

(4) Осаждение каталитических металлов

Каталитические металлы, использованные в настоящем изобретении, можно осадить на носителе с помощью стандартных процессов осаждения металла.

В частности, каталитический металл, такой как палладий или платина, может быть осажден на носителе посредством добавления предшественника каталитического металла или его раствора в гель, полученный так, как описано выше, а затем сушки и прокаливания. Способ начальной влажности может быть осуществлен перед стадией прокаливания, если это необходимо.

Альтернативно, каталитические металлы могут быть осаждены на носителе посредством прокаливания гелеобразного предшественника с получением носителя, в который импрегнируют (внедряют) по меньшей мере один предшественник каталитических металлов или его раствор, а затем снова прокаливают. Внедрение может быть выполнено в процессе осуществления способа начальной влажности, описанного выше.

Подходящие температура и длительность процессов сушки и прокаливания могут быть выбраны специалистом, обладающим стандартными знаниями в данной области техники. Например, носитель, в который был импрегнирован раствор предшественника каталитического металла, может быть высушен при температуре от 100 до 140°C в течение от 5 до 24 ч и прокален при температуре от 300 до 500°C в течение от 1 до 5 ч.

Между тем, носители, используемые в настоящем изобретении, могут иметь частицы размером от 0,01 до 10 мкм и удельную площадь поверхности от 70 до 200 м²/г. Размер частиц носителей может быть подобран стандартным способом и не является критичным для настоящего изобретения.

Согласно настоящему изобретению, катализатор, содержащий внедренную (импрегнированную) в него твердую кислоту, такую как оксид вольфрама и/или серная кислота, и состоящий из тугоплавких оксидов в качестве носителя, может в целом оказывать лучшие эффекты, так что температура, необходимая для окисления сажи и углеводородов, значительно снижается, а активность в отношении удаления оксидов азота повышается, по сравнению с обычным катализатором. Предполагается, что серная кислота и твердый катализатор, например оксид вольфрама, включенные или импрегнированные в носитель, могут действовать как вид твердой суперкислоты на поверхности тугоплавкого оксида, такого как оксид кремния или композитный оксид, состоящий из оксида кремния-оксида титана, способствуя активации каталитических металлов как основных каталитических элементов и ускоряя адсорбцию сажи и углеводородов, которые могут повышать окислительную способность и способствовать восстановлению оксидов азота.

Согласно настоящему изобретению, большее повышение каталитической активности может быть достигнуто при использовании в качестве тугоплавкого оксида оксида циркония или композитного оксида на основе оксида циркония, чем при использовании оксида титана или оксида кремния. Причина этого еще не ясна, но это можно объяснить, не ограничивая объем настоящего изобретения, следующим образом.

В целом, признано, что оксид титана превосходит оксид циркония в качестве носителя катализатора с точки зрения каталитической активности, стабильности и стойкости конечного катализатора. В некоторых статьях сообщается, что повышение каталитической активности может быть достигнуто посредством включения твердой кислоты, например оксида вольфрама и оксида молибдена, в носитель, содержащий оксид кремния, оксид титана и т.п.

Между тем, использование композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана, в качестве носителя катализатора предложено в патентах US 5,000,929, US 5,290,530, US 5,320,998 и US 5,610,117, в которых использование катализатора не было связано с очисткой выхлопного газа и поэтому платина не использовалась в качестве каталитического металла. Кроме того, хотя заявлено несколько катализаторов, в которых платина нанесена на смесь оксидов циркония и титана, смесь оксидов циркония и титана отличается от композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида титана.

Следовательно, не было обнаружено катализатора, в котором платина в качестве каталитического металла была бы осаждена на носитель, изготовленный из композитного оксида, состоящего из оксида

циркония-оксида титана. Кроме того, не удалось также найти ни носитель катализатора, в котором оксид вольфрама был бы использован в форме композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида титана-оксида вольфрама, ни носитель катализатора, содержащий одновременно оксид вольфрама и серную кислоту, нанесенные на сероустойчивый тугоплавкий оксид.

Автор настоящего изобретения обнаружил, что значительное повышение каталитической активности может быть достигнуто в том случае, если носитель из оксида циркония содержит в качестве твердой кислоты оксид вольфрама, хотя в том случае, если носитель из оксида титана содержит в качестве твердой кислоты оксид вольфрама, не удастся добиться такого же повышения.

Если серную кислоту добавляют во время изготовления носителя из оксида титана, можно предположить, что серная кислота присутствует в полученном носителе катализатора в форме сульфатированного оксида титана, то есть сульфата титана или титанилсульфата. Однако в форме сульфата титана (или титанилсульфата) сила химической связи между атомом титана и сульфатной группой очень мала, и сульфат может быть отсоединен при высокой температуре. Кроме того, увеличение количества сульфата титана (или титанилсульфата) может значительно ослабить адгезию частиц носителя, что приведет к проблемам при практическом использовании.

В противоположность этому, если серную кислоту добавляли во время изготовления носителя из оксида циркония, было обнаружено, что, в отличие от случая с носителем из оксида титана, активность катализатора может быть значительно повышена без снижения адгезии частиц катализатора. Кроме того, если во время изготовления носителя из оксида циркония добавляют серную кислоту и оксид вольфрама (или его предшественник), то можно получить значительно более высокую кислотность катализатора и добиться большей каталитической активности.

Далее, если серную кислоту и оксид вольфрама добавляют во время изготовления носителя из композитного оксида на основе оксида циркония, например композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана, можно добиться еще большего повышения каталитической активности за счет оксида циркония без нарушения адгезии частиц катализатора, несмотря на присутствие серной кислоты и оксида титана.

Например, было обнаружено, что, если серная кислота наносится на носитель, изготовленный из композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана, адгезия частиц катализатора не нарушается из-за присутствия оксида титана и серной кислоты, а повышение каталитической активности увеличивается. Предполагается, что сульфат (или серная кислота) обязательно связывается с молекулой оксида циркония, и полученный сульфат (или серная кислота), связанный с оксидом циркония, может передать свой кислотный эффект соседним молекулам оксида титана, так как молекулы оксида циркония и оксида титана присутствуют в форме композитного оксида, а не в виде смеси частиц этих оксидов. Поэтому можно добиться значительно большего повышения каталитического эффекта каталитического металла.

Поэтому сероустойчивый тугоплавкий оксид, используемый в качестве носителя согласно настоящему изобретению, предпочтительно выбирают из оксида циркония или композитного оксида на основе оксида циркония, например композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана.

Между тем, также обнаружено, что каталитическая активность композитного оксида на основе оксида циркония, например композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана, может быть повышена при добавлении твердой кислоты, например оксида вольфрама, без серной кислоты, но в случае использования других тугоплавких оксидов, таких как оксид кремния, оксид алюминия и т.д., это невозможно. Хотя причина этого не ясна, по-видимому, это обусловлено высокой устойчивостью оксида циркония к кислотам.

Поэтому, согласно одной из предпочтительных форм осуществления настоящего изобретения, можно использовать носитель, состоящий из композитного оксида на основе оксида циркония без нанесения на него серной кислоты, например носитель, состоящий из композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана, и оксида вольфрама без серной кислоты.

В настоящем изобретении не ясно, в какой форме добавленная серная кислота присутствует в конечной каталитической композиции. В любом случае, предполагается, что добавленная серная кислота или ее сульфатный радикал соединяются с атомом циркония с образованием жесткого комплекса оксида циркония-сульфата (или оксида циркония-серной кислоты) и повышают кислотность носителя на основе тугоплавкого оксида с повышением активности катализатора.

Считается, что этот феномен, состоящий в достижении такой высокой активности согласно настоящему изобретению, отличается от феномена, состоящего в том, что сульфат или сульфит, образовавшиеся при окислении диоксида серы, происходящего из серосодержащих соединений, присутствующих в топливе, адсорбируются на поверхности катализатора с повышением активности.

Согласно прототипам, касающимся этого феномена, адсорбированный сульфат или сульфит образуют слабую связь с тугоплавким оксидом, придавая носителю кислотность. Тем не менее, если сульфит основан на оксиде кремния, оксиде алюминия или оксиде титана, адсорбированный сульфат или сульфит (или повышенная за счет этого кислотность) будет снижать каталитическую активность. Поэтому в некоторых исследованиях усилия были сконцентрированы на разработке катализатора, проявляющего пре-

дельно низкую активность в отношении окисления серосодержащих веществ в топливе до сульфата или сульфита.

При анализе указанных выше случаев является неожиданным то, что температура активации катализатора, содержащего твердый катализатор, такой как оксид вольфрама, и серную кислоту на носителе катализатора, снижается, если предшественник твердой кислоты и серную кислоту добавляют во время изготовления носителя.

Настоящее изобретение имеет следующие особенности:

(1) можно обеспечить твердый суперкислотный носитель, обладающий лучшими термическими и химическими свойствами и каталитической активностью, для удаления твердых частиц, углеводородов и оксидов азота, по сравнению с любым стандартным носителем;

(2) можно обеспечить катализатор, который может ускорять окисление SO_2 и окислов азота, которые, как известно, служат вспомогательным средством для катализатора при окислении твердых частиц;

(3) можно обеспечить катализатор, который может ускорять адсорбцию и окисление углеводородов, содержащихся в твердых частицах [например, сажи и РАН (полициклических ароматических углеводородов)], и газов, содержащихся в выхлопном газе дизельного двигателя; и

(4) можно обеспечить катализатор, который обладает превосходной способностью удалять окислы азота, благодаря использованию в качестве восстановителя углеводородов, содержащихся в выхлопном газе дизельного двигателя.

Катализатор, изготовленный согласно настоящему изобретению, является термо- и химически стойким и обладает превосходной активностью при окислении сажи и углеводородов при температуре от 200 до 350°C, которая значительно ниже, чем при общепринятой технологии, и превосходной активностью при восстановлении окислов азота при температуре от 220 до 240°C, которая также значительно ниже, чем в общепринятой технологии.

Катализатор и носитель для очистки выхлопного газа согласно настоящему изобретению может быть использован для дизельных двигателей, а также для других двигателей внутреннего сгорания.

Краткое описание графических материалов

Фиг. 1 является графиком, отображающим активности катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{W}(15)\text{-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2]$ согласно настоящему изобретению и катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{W}(6,5)\text{-SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 2 является графиком, отображающим активности в отношении окисления сажи катализаторов $[\text{Pt}(1)/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащих различные количества вольфрама, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 3 является графиком, отображающим активности в отношении окисления сажи катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 15 мас.% вольфрама, и катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 15 мас.% вольфрама и серную кислоту, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 4 является графиком, отображающим активности в отношении окисления сажи катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 30 мас.% вольфрама, и катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 30 мас.% вольфрама и серную кислоту, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 5 и 6 являются графиками, отображающим активности в отношении окисления C_3H_6 и способности к удалению NO (окись азота), соответственно, катализаторов $[\text{Pt}(1)/\text{W}(15)\text{-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2]$ и $[\text{Pt}(1)/\text{W}(6,5)\text{-SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2]$, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 7 и 8 являются графиками, отображающими активности в отношении окисления C_3H_6 и способности к удалению NO (окись азота), соответственно, катализаторов $[\text{Pt}(1)/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$, содержащих различные количества вольфрама, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 9 и 10 являются графиками, отображающими активности в отношении окисления C_3H_6 и способности к удалению NO (окись азота), соответственно, катализаторов $[\text{Pt}(1)/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащих 15 мас.% вольфрама, и катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 15 мас.% вольфрама и серную кислоту, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 11 и 12 являются графиками, отображающими активности в отношении окисления C_3H_6 и способности к удалению NO (окись азота), соответственно катализаторов $[\text{Pt}(1)/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащих 30 мас.% вольфрама, и катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-WO}_3/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 30 мас.% вольфрама и серную кислоту, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 13 является графиком, отображающим активности в отношении окисления сажи катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{W}(15)/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 (\text{Ti}/\text{Zr}=9)]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 15 мас.% вольфрама, и катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-W}(15)/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 (\text{Ti}/\text{Zr} = 9)]$ согласно настоящему изобретению, содержащего 15 мас.% вольфрама и серную кислоту, по сравнению со стандартным катализатором $[\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2]$.

Фиг. 14 и 15 являются графиками, отображающими активности в отношении окисления C_3H_6 и способности к удалению NO (окись азота), соответственно, катализаторов $[\text{Pt}(1)/\text{W}(15)/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2 (\text{Ti}/\text{Zr}=9)]$

согласно настоящему изобретению, содержащих 15 мас.% вольфрама, и катализатора [Pt(1)/SO₄²⁻-W(15)/ZrO₂-TiO₂(Ti/Zr=9)] согласно настоящему изобретению, содержащего 15 мас.% вольфрама и серную кислоту, по сравнению со стандартным катализатором [Pt(1)/SiO₂].

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Настоящее изобретение будет далее подробно описано с помощью нескольких конкретных, но не ограничивающих его примеров осуществления с использованием фиг. 1-13, прилагаемых к данной заявке.

Примеры

Вначале иллюстрируется получение катализатора для очистки выхлопного газа дизельного двигателя.

Пример получения 1. Получение катализатора с использованием композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида титана и содержащего оксид вольфрама (Pt/WO₃/ZrO₂-TiO₂).

(1) Приготовление цирконий-титансодержащего смешанного геля

В 700 мл этанола при перемешивании растворяли пропоксид циркония (Zr(OC₃H₈)₄) и пропоксид титана (Ti(OC₃H₈)₄) в количестве по 0,5 моля каждого до получения гомогенного раствора. К этому раствору по каплям при перемешивании добавляли водный раствор аммиака для соосаждения Zr(OH)₄ и Ti(OH)₄ и образования геля, который отфильтровывали, несколько раз промывали дистиллированной водой, высушивали при примерно 110°C в течение 12 ч с получением цирконий-титансодержащего смешанного геля [Zr(OH)₄-Ti(OH)₄].

(2) Добавление вольфрама

К 4 г цирконий-титансодержащего смешанного геля [Zr(OH)₄-Ti(OH)₄], полученного, как описано выше, добавляли каждый из растворов, полученных посредством растворения 0,273, 0,693 и 1,68 г, соответственно, метавольфрамата аммония [(NH₄)₆W₁₂O₃₉] в 4 мл дистиллированной воды, который адсорбировался в гель при постепенном удалении растворителя (способ начальной влажности). Полученную смесь высушивали при 110°C в течение 12 ч и подвергали окислению при 700°C в течение 3 ч.

Носители, полученные вышеописанным способом, содержали вольфрам в количестве 6,5, 15 и 30 мас.%, соответственно, от общей массы носителя, а их удельная поверхность находилась в диапазоне от 70 до 200 м²/г с небольшими отклонениями, в зависимости от содержания вольфрама и температуры прокаливания.

Полученные таким образом носители обозначены как W(6,5)/ZrO₂-TiO₂, W(15)/ZrO₂-TiO₂ и W(30)/ZrO₂-TiO₂ соответственно.

(3) Осаждение каталитического металла

К 3 г носителя [W(6,5)/ZrO₂-TiO₂], полученного на описанной выше стадии (2), добавляли 1,45 г (в соответствии с количеством, необходимым для осаждения 1 мас.% платины) водного раствора, полученного посредством растворения 2,7% Pt от массы Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ в 4 мл дистиллированной воды, который адсорбировался в носитель при постепенном удалении растворителя (способ начальной влажности). Полученный носитель высушивали при 110°C в течение 12 ч и подвергали окислению при 500°C в течение 3 ч с получением катализатора, на который была осаждена платина в количестве 1 мас.% [далее обозначен как Pt(1)/W(6,5)/ZrO₂-TiO₂].

Такая же процедура используется для получения катализаторов [Pt(1)/W(15)/ZrO₂-TiO₂] и [Pt(1)/W(30)/ZrO₂-TiO₂] соответственно.

Пример получения 2. Получение катализатора с использованием композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида титана и содержащего оксид вольфрама и серную кислоту (Pt/SO₄²⁻-WO₃/ZrO₂-TiO₂).

(1) Приготовление смешанного геля и добавление вольфрама

Водные растворы готовили посредством растворения 0,693 и 1,68 г метавольфрамата аммония (NH₄)₆W₁₂O₃₉ в 4 мл 1 М серной кислоты (H₂SO₄) вместо дистиллированной воды. Полученный таким образом раствор предшественника вольфрама, содержащий серную кислоту, добавляли к смешанному цирконий-титансодержащему гелю, полученному в вышеописанном примере получения 1 (1) и адсорбировали в гель посредством постепенного удаления растворителя (способ начальной влажности). Полученную смесь высушивали при 110°C в течение 12 ч и подвергали окислению при 700°C в течение 3 ч.

Носители, полученные так, как описано выше, содержали вольфрам в количестве 15 и 30 мас.%, соответственно, от общей массы носителя. Содержание серной кислоты составляет примерно от 1 до 5 мас.%.

Носители, полученные таким образом, обозначены как SO₄²⁻-W(15)/ZrO₂-TiO₂ и SO₄²⁻-W(30)/ZrO₂-TiO₂ соответственно.

(2) Осаждение каталитического металла

Для осаждения платины повторяли такую же процедуру, как и в примере получения 1 с получением каталитических композиций [Pt(1)/SO₄²⁻-W(15)/ZrO₂-TiO₂] и [Pt(1)/SO₄²⁻-W(30)/ZrO₂-TiO₂], соответственно, на которые была осаждена платина в количестве 1 мас.%.

Пример получения 3. Получение катализатора с использованием оксида титана, содержащего оксид вольфрама и серную кислоту ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$).

Согласно той же процедуре, которая описана в примере получения 1, получали гель оксида титана. К 4 г полученного геля добавляли водный раствор, полученный посредством растворения 0,273 г метавольфрамата аммония в 4 мл 1 М раствора серной кислоты, который адсорбировали в гель посредством постепенного удаления растворителя с получением носителя на основе оксида титана, содержащего 6,5 мас.% вольфрама и серную кислоту. На носитель на основе оксида титана, полученный таким способом, осаждали платину с получением катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-W}(6,5)/\text{TiO}_2]$, который содержал 1 мас.% осажденной платины и 6,5 мас.% вольфрама.

Пример получения 4. Получение катализатора с использованием оксида циркония, содержащего оксид вольфрама и серную кислоту ($\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-WO}_3/\text{ZrO}_2$).

Согласно той же процедуре, которая описана в примере получения 1, получали гель оксида циркония. К 4 г полученного геля добавляли водный раствор, полученный посредством растворения 0,693 г метавольфрамата аммония в 4 мл 1 М раствора серной кислоты, который адсорбировали в гель посредством постепенного удаления растворителя с получением носителя на основе оксида циркония, содержащего 15 мас.% вольфрама и серную кислоту. На носитель на основе оксида циркония, полученный таким способом, осаждали платину с получением катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-W}(15)/\text{ZrO}_2]$, который содержал 1 мас.% осажденной платины и 15 мас.% вольфрама.

Пример получения 5. Получение катализатора с использованием в качестве носителя оксида кремния (Pt/SiO_2).

Для сравнения активности катализаторов был изготовлен катализатор $[\text{Pt}/\text{SiO}_2]$ с нанесением 1 мас.% платины посредством нанесения платины на Davisil 100 меш или более и последующего обжига полученной смеси согласно такому же способу, как и в приведенных выше примерах получения.

Пример получения 6. Получение катализаторов с использованием композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана с различным их соотношением.

Повторяли такую же процедуру, как в примере получения 1, за исключением того, что использовали 0,1 моля пропоксид циркония ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_8)_4$) и 0,9 моля пропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_8)_4$) для получения цирконий-титансодержащего смешанного геля, соотношение компонентов в котором было равно $\text{Zr}:\text{Ti} = 1:9$.

Затем в соответствии с той же процедурой, что и в примере получения 1, к смешанному гелю добавляли предшественник вольфрама и полученную смесь прокаливали с получением носителя, на который осаждали платину с получением катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{W}(15)/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2(1:9)]$.

Пример получения 7. Получение катализаторов с использованием композитного оксида, состоящего из оксида циркония и оксида титана с различным их соотношением.

Повторяли такую же процедуру, как в примере получения 2, за исключением того, что использовали 0,1 моля пропоксид циркония ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_8)_4$) и 0,9 моля пропоксид титана ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_8)_4$) для получения цирконий-титансодержащего смешанного геля, соотношение компонентов в котором было равно $\text{Zr}:\text{Ti} = 1:9$.

Затем в соответствии с той же процедурой, что и в примере получения 2, к смешанному гелю добавляли предшественник вольфрама и серную кислоту, а полученную смесь прокаливали с получением носителя, на который осаждали платину с получением катализатора $[\text{Pt}(1)/\text{SO}_4^{2-}\text{-W}(15)/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2(1:9)]$.

Способ испытания 1. Удаление твердых частиц.

Эффективность катализаторов, полученных так, как описано выше, в отношении удаления твердых частиц испытывали с использованием в качестве твердых частиц сажи (Cabot, Vulcan XC12) в следующих условиях протекания реакции и модельной атмосфере:

состав использованной модельной атмосферы: NO 500 промилле, SO_2 50 промилле, O_2 10%, H_2O 5%, He в равновесии;

общее количество модельного выхлопного газа: 200 мл/мин;

использованное количество катализатора: 0,2 г;

использованное количество сажи: 0,004 г (соотношение катализатора и сажи было равно 50:1);

температура реакции: от 100 до 700°C;

скорость повышения температуры: 10°C/мин.

Все катализаторы подвергали испытанию на степень повреждения при 500°C в течение 12 ч перед испытанием на активность. Для имитации реальных условий катализаторы тщательно перемешивали с сажей. Активность катализаторов в отношении окисления сажи контролировали посредством определения на масс-спектрометре количества CO_2 , выделяющегося в ходе окисления.

Пример 1. Катализатор $\text{Pt}(1)/\text{W}(15)\text{-SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, изготовленный в примере получения 3, и катализатор $\text{Pt}(1)/\text{W}(6,5)\text{-SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, изготовленный в примере получения 4, испытывали на каталитическую активность и сравнивали с катализатором $\text{Pt}(1)/\text{SiO}_2$, изготовленным в примере получения 5. Результаты показаны на фиг. 1.

Из фиг. 1 можно видеть, что при включении вольфрама и серной кислоты в различные носители, носитель на основе оксида циркония демонстрирует лучшие эффекты при низких температурах (в диапазоне от примерно 300 до примерно 400°C), чем носитель на основе оксида титана.

Пример 2. Катализатор Pt(1)/WO₃/ZrO₂-TiO₂, изготовленный в примере получения 1, испытывали на каталитическую активность в отношении окисления сажи и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂. Результаты показаны на фиг. 2.

Из фиг. 2 можно видеть, что, если содержание вольфрама увеличивается, температура активации снижается. Катализаторы, содержащие вольфрам в количестве от 15 до 30 мас.%, проявляют очень высокую активность при низкой температуре в диапазоне от 250 до 350°C.

Пример 3. Катализатор Pt(1)/WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 15 мас.% вольфрама и изготовленный в примере получения 1, и катализатор Pt(1)/SO₄²⁻-WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 15 мас.% вольфрама и серную кислоту, изготовленный в примере получения 2, испытывали на каталитическую активность в отношении окисления сажи и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂. Результаты показаны на фиг. 3.

Из фиг. 3 можно видеть, что катализаторы согласно настоящему изобретению обладают значительно большей активностью, чем стандартный катализатор, и что они обладают очень высокой активностью при температуре выше 250°C, особенно при температуре, примерно равной 300°C.

Пример 4. Катализатор Pt(1)/WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 30 мас.% вольфрама и изготовленный в примере получения 1, и катализатор Pt(1)/SO₄²⁻-WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 30 мас.% вольфрама и серную кислоту, изготовленный в примере получения 2, испытывали на каталитическую активность в отношении окисления сажи и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂. Результаты показаны на фиг. 4.

Из фиг. 4 можно видеть, что, если носитель содержит вольфрам в количестве 30 мас.%, то катализатор оказывает лучший эффект при окислении сажи и имеет меньшую температуру активации, чем катализатор сравнения, а если носитель дополнительно содержит нанесенную на него серную кислоту, можно добиться еще большего повышения каталитической активности.

Способ испытания 2. Удаление углеводов и окислов азота.

Эффективность катализаторов, полученных в примерах получения 1-5, приведенных выше, в отношении удаления углеводов и окислов азота испытывали в следующих условиях протекания реакции и модельной атмосфере:

состав использованной модельной атмосферы: C₃H₆ 1000 промилле, NO 500 промилле, SO₂ 50 промилле, O₂ 10%, H₂O 5%, He в равновесии;

общее количество модельного выхлопного газа: 200 мл/мин;

использованное количество катализатора: 0,2 г;

температура реакции: от 100 до 400°C;

скорость повышения температуры: 10°C/мин.

Все катализаторы подвергали испытанию на степень повреждения при 500°C в течение 12 ч перед испытанием на активность. Количества C₃H₆ и NO определяли с помощью масс-спектрометра.

Пример 5. Катализатор Pt(1)/W(15)-SO₄²⁻/ZrO₂, изготовленный в примере получения 3, и катализатор Pt(1)/W(6,5)-SO₄²⁻/TiO₂, изготовленный в примере получения 4, испытывали на каталитическую активность в отношении окисления C₃H₆ и удаления NO (окси азота) и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂, изготовленным в примере получения 5.

Результаты по активности в отношении окисления C₃H₆ показаны на фиг. 5, а результаты по активности в отношении удаления NO (окси азота) показаны на фиг. 6.

Из фиг. 5 и 6 можно видеть, что использование вольфрама и серной кислоты, нанесенных на носитель из оксида циркония или оксида титана, повышает активность и снижает температуру активации.

Пример 6. Катализатор Pt(1)/WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий различные количества вольфрама и изготовленный в примере получения 1, испытывали и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂.

Результаты по активности в отношении окисления C₃H₆ показаны на фиг. 7, а результаты по активности в отношении удаления NO (окси азота) показаны на фиг. 8.

Пример 7. Катализатор Pt(1)/WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 15 мас.% вольфрама и изготовленный в примере получения 1, и катализатор Pt(1)/SO₄²⁻-WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 15 мас.% вольфрама и серную кислоту, изготовленный в примере получения 2, испытывали и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂.

Результаты по активности в отношении окисления C₃H₆ показаны на фиг. 9, а результаты по активности в отношении удаления NO (окси азота) показаны на фиг. 10.

Пример 8. Катализатор Pt(1)/WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 30 мас.% вольфрама и изготовленный в примере получения 1, и катализатор Pt(1)/SO₄²⁻-WO₃/ZrO₂-TiO₂, содержащий 30 мас.% вольфрама и серную кислоту, изготовленный в примере получения 2, испытывали и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂.

Результаты по активности в отношении окисления C₃H₆ показаны на фиг. 11, а результаты по активности в отношении удаления NO (окси азота) показаны на фиг. 12.

Из фиг. 9-12 можно видеть, что катализатор, содержащий вольфрам и серную кислоту, нанесенную на носитель на основе оксида циркония-оксида титана, проявляет лучшую активность в отношении окисления C_3H_6 и удаления окислов азота и имеет более низкую температуру активации.

Пример 9. Катализатор Pt(1)/W(15)/ZrO₂-TiO₂ (Ti/Zr = 9), содержащий 15 мас.% вольфрама, имеющий соотношение Ti:Zr = 9:1 и изготовленный в примере получения 6, и катализатор Pt(1)/SO₄²⁻-W(15)/ZrO₂-TiO₂ (Ti/Zr = 9), содержащий 15 мас.% вольфрама, имеющий соотношение Ti:Zr = 9:1 и содержащий серную кислоту, изготовленный в примере получения 7, испытывали на каталитическую активность при окислении сажи и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂. Результаты показаны на фиг. 13.

Нет достоверных различий между активностью в отношении окисления сажи между катализаторами, содержащими вольфрам и несущими на поверхности серную кислоту, и катализаторами, содержащими вольфрам и не несущими на поверхности серную кислоту. Причина, вероятно, состоит в относительно слабой силе связи между сульфатом и оксидом титана, а большая часть серной кислоты, добавленной к гелю, содержащему предшественник, разлагается или испаряется во время прокаливания при высокой температуре. Поэтому, носители, которые по существу состоят из оксида титана, не могут содержать достаточное количество серной кислоты или сульфата.

В противоположность этому, катализатор, содержащий носитель на основе оксида титана и содержащий оксид циркония в количестве не более 10 мол.%, демонстрирует активность в отношении окисления сажи в относительно более низком диапазоне температур, по сравнению с катализатором, по существу состоящим из носителя на основе оксида титана. Предполагается, что при взаимодействии между оксидом циркония и оксидом титана и/или серной кислотой может образоваться суперкислота, которая может дать такие неожиданные результаты.

Пример 10. Катализатор Pt(1)/W(15)/ZrO₂-TiO₂ (Ti/Zr=9), содержащий 15 мас.% вольфрама, имеющий соотношение Ti:Zr = 9:1 и изготовленный в примере получения 6, и катализатор Pt(1)/SO₄²⁻-W(15)/ZrO₂-TiO₂ (Ti/Zr=9), содержащий 15 мас.% вольфрама, имеющий соотношение Ti:Zr = 9:1, несущий на себе серную кислоту и изготовленный в примере получения 7, испытывали и сравнивали с катализатором Pt(1)/SiO₂.

Результаты по активности в отношении окисления C_3H_6 показаны на фиг. 14, а результаты по активности по удалению NO (оксида азота) показаны на фиг. 15.

Из фиг. 14 и 15 можно видеть, что катализатор, содержащий вольфрам и несущий на поверхности серную кислоту, проявляет гораздо большую активность в отношении окисления C_3H_6 и большую активность в отношении удаления NO (оксида азота) в относительно более низком диапазоне температур.

Согласно настоящему изобретению, более высокая активность может быть получена в том случае, если в качестве носителя используется композитный оксид, такой как оксид титана-оксид циркония, чем в том случае, если используется один оксид, такой как оксид титана или оксид циркония. Как указано выше, это обусловлено тем, что добавленные серная кислота и оксид вольфрама соединяются с оксидом циркония с повышением кислотности, которая затем влияет на кислотность соседнего оксида титана, обеспечивая высокую активность оксида титана.

Такие феномены и эффекты могут возникать, если с оксидом циркония смешивают оксиды кремния, алюминия, железа, олова и/или церия в форме композитного оксида на основе оксида циркония.

Среди катализаторов, изготовленных согласно настоящему изобретению, катализатор, в котором и серная кислота, и оксид вольфрама нанесены на оксид циркония или на композитный оксид на основе оксида циркония, демонстрирует наиболее высокую активность в отношении окисления сажи и углеводородов и восстановления окислов азота.

Кроме того, катализатор, в котором оксид вольфрама нанесен на композитный оксид на основе оксида циркония, такой как композитный оксид, состоящий из оксида циркония и оксида титана, также является новым, и он показал превосходную активность в отношении окисления сажи и углеводородов и восстановления окислов азота.

Промышленная применимость

Согласно настоящему изобретению можно получить катализатор для очистки выхлопного газа дизельного двигателя, который является термически и химически стойким и обладает превосходной активностью в отношении окисления сажи и углеводородов при температуре от 200 до 350°C, которая значительно ниже, чем при обычной технологии, и превосходной активностью в отношении восстановления окислов азота при температуре от 220 до 240°C, которая значительно ниже, чем при обычной технологии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для очистки выхлопного газа, состоящий по меньшей мере из одного сероустойчивого тугоплавкого оксида в качестве носителя и по меньшей мере одного каталитического металла, характеризующийся тем, что на носитель нанесены по меньшей мере одна твердая кислота и серная кислота.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что указанный сероустойчивый тугоплавкий оксид выбран из группы, состоящей из оксида кремния, оксида кремния-оксида алюминия, оксида титана (TiO_2), оксида циркония (ZrO_2), оксида олова (SnO_2), композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида кремния, композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида титана ($\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$), композитного оксида, состоящего из оксида циркония-оксида олова ($\text{ZrO}_2\text{-SnO}_2$), композитного оксида, состоящего из оксида олова-оксида титана ($\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$), цеолита, моденита и их смесей.

3. Катализатор по п.2, отличающийся тем, что указанный сероустойчивый тугоплавкий оксид выбран из группы, состоящей из оксида циркония и композитных оксидов на основе оксида циркония.

4. Катализатор по п.3, отличающийся тем, что указанный сероустойчивый тугоплавкий оксид является композитным оксидом, состоящим из оксида циркония-оксида титана, и соотношение циркония и титана находится в диапазоне между 2:98 и 98:2.

5. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что указанная твердая кислота выбрана из группы, включающей оксиды вольфрама, оксиды молибдена и их смеси, которые могут присутствовать в количестве от 1 до 90 мас.% от общего количества сероустойчивого тугоплавкого оксида и твердой кислоты.

6. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что содержание серной кислоты, присутствующей в катализаторе, составляет от 0,1 до 10 мас.% от количества сероустойчивого тугоплавкого оксида.

7. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что указанный каталитический металл выбран из группы, состоящей из платины (Pt), палладия (Pd), родия (Rh), рутения (Ru), рения (Re) и их смесей, которые могут присутствовать в количестве от 0,01 до 90 мас.% от общего количества носителя.

8. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере один оксид кремния, алюминия, железа, олова и/или церия или их аналоги может присутствовать в форме композитного оксида или смеси оксидов.

9. Катализатор для очистки выхлопного газа, содержащий композитный оксид на основе оксида циркония в качестве носителя и по меньшей мере один каталитический металл, причем в носителе содержится по меньшей мере одна твердая кислота.

10. Катализатор по п.9, отличающийся тем, что указанный композитный оксид на основе оксида циркония является композитным оксидом, состоящим из оксида циркония-оксида титана.

11. Способ получения катализатора для очистки выхлопного газа, включающего по меньшей мере один сероустойчивый тугоплавкий оксид в качестве носителя и по меньшей мере один каталитический металл, в котором по меньшей мере одна твердая кислота и серная кислота нанесены на носитель, причем указанный способ включает следующие стадии:

(1) приготовление раствора по меньшей мере одного предшественника сероустойчивого тугоплавкого оксида,

(2) добавление щелочного раствора, например водного раствора аммиака, для соосаждения и образования геля или смешанного геля,

(3) высушивание, формование и прокаливание полученного геля или смешанного геля,

(4) осаждение по меньшей мере одного каталитического металла;

характеризующийся тем, что

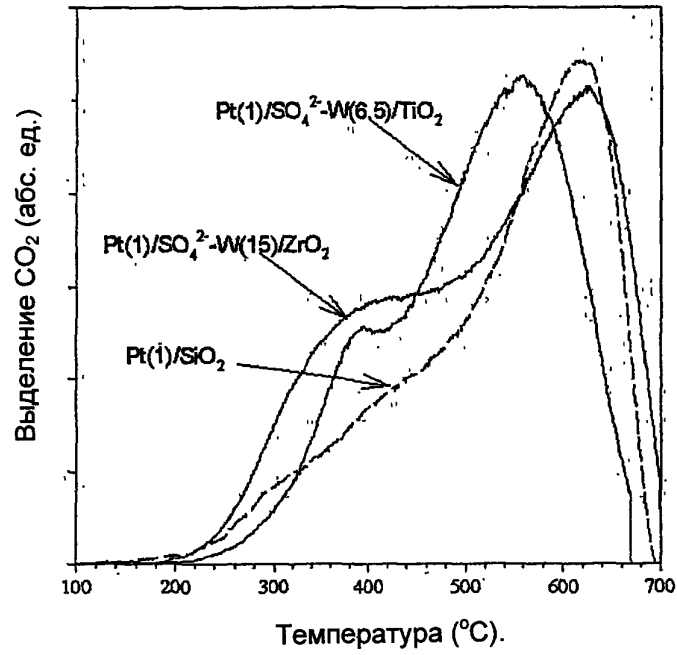
(а) по меньшей мере один предшественник твердой кислоты или его раствор добавляют до или после соосаждения на указанной стадии (2), и

(б) серную кислоту добавляют после соосаждения на указанной стадии (2).

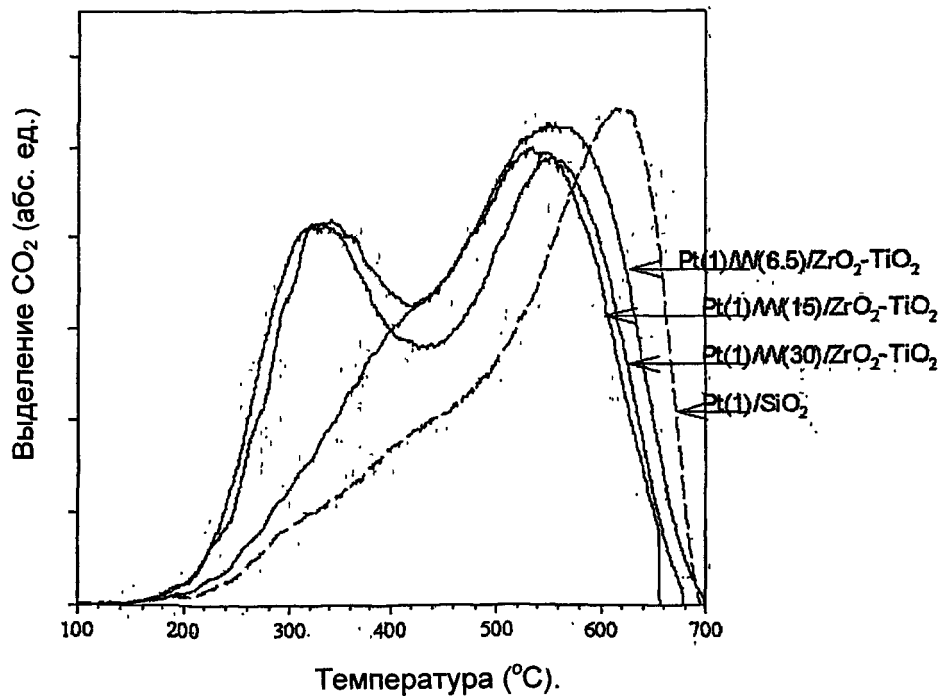
12. Способ по п.11, отличающийся тем, что указанный предшественник твердой кислоты соосаждают с предшественником указанного сероустойчивого тугоплавкого оксида.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что указанный предшественник твердой кислоты, растворенный в серной кислоте, добавляют после соосаждения на стадии (2), как она определена в п.11.

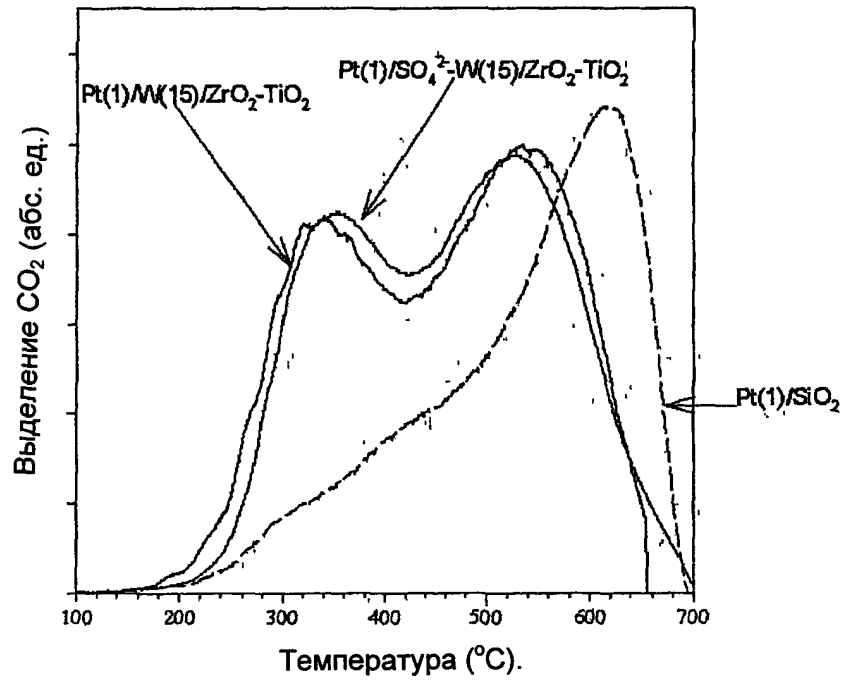
14. Способ по п.11, отличающийся тем, что по меньшей мере один предшественник оксидов кремния, алюминия, железа, олова и/или церия или их аналогов соосаждают с предшественниками тугоплавкого оксида на стадии (2).



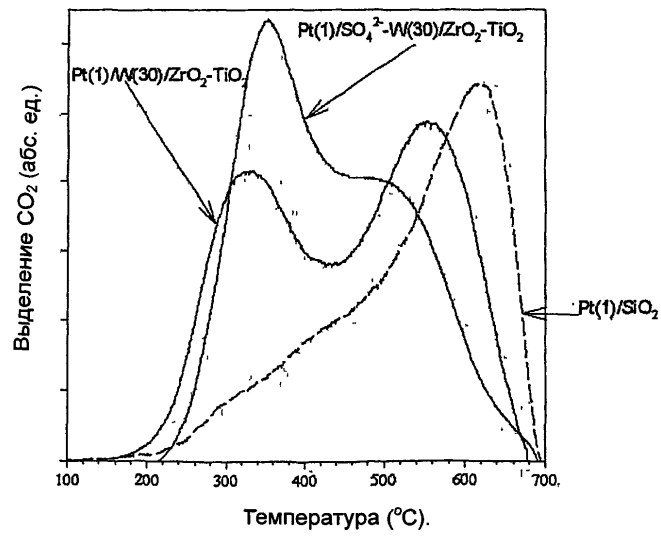
Фиг. 1



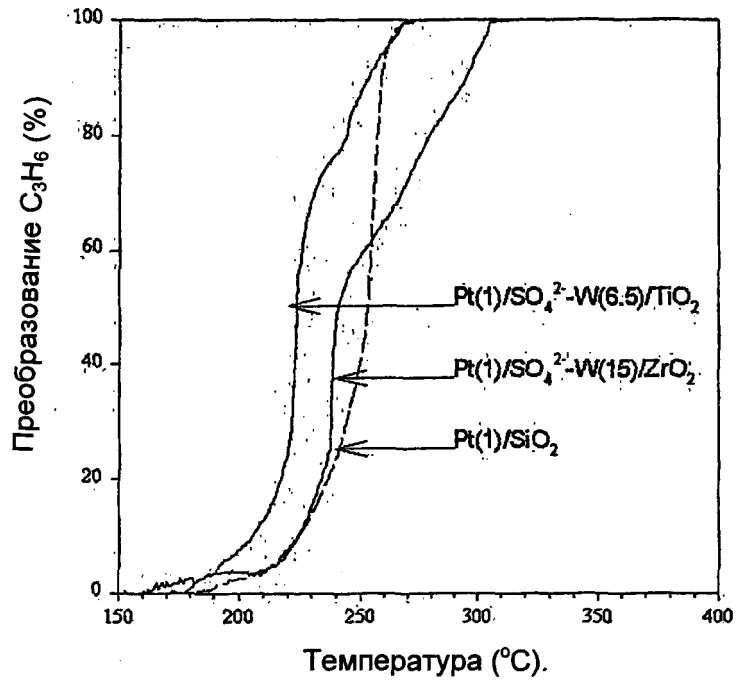
Фиг. 2



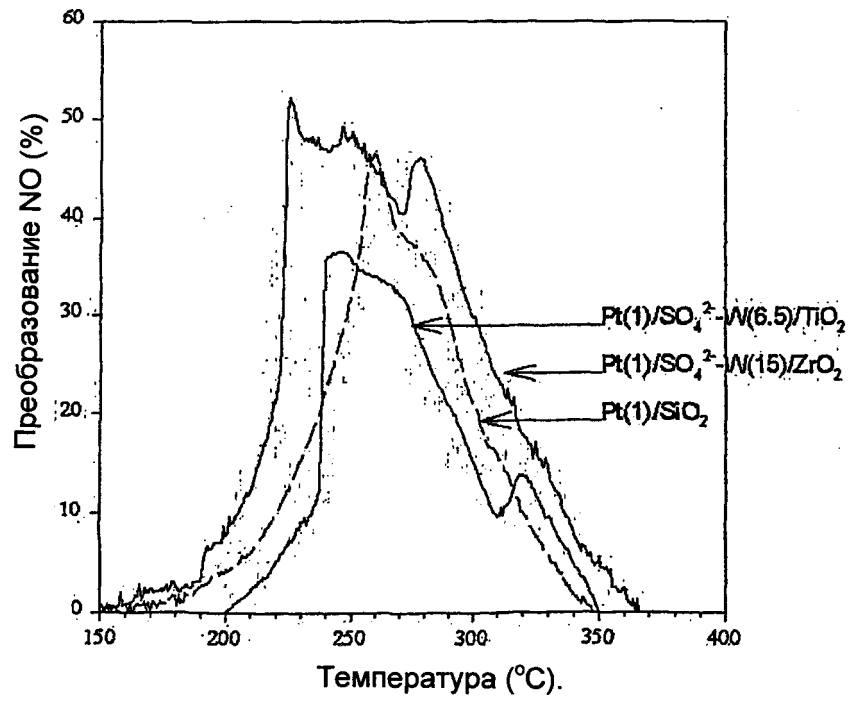
Фиг. 3



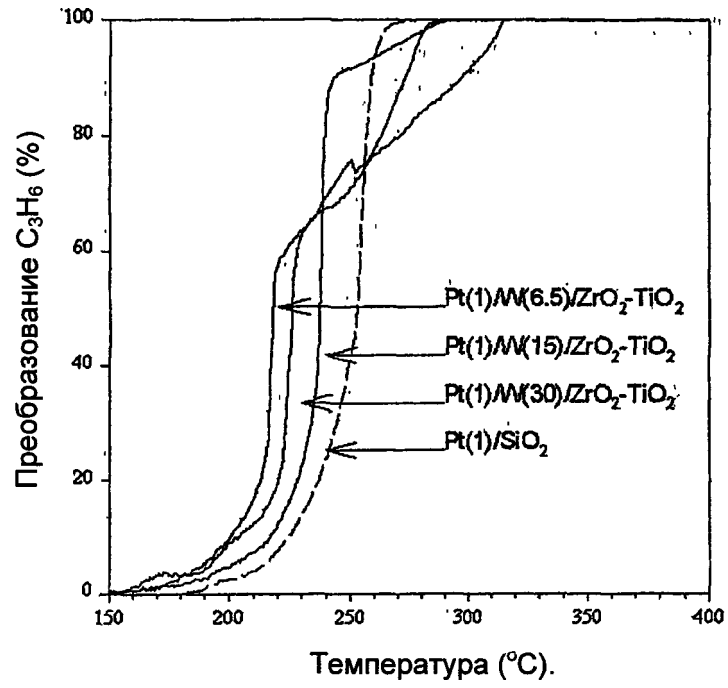
Фиг. 4



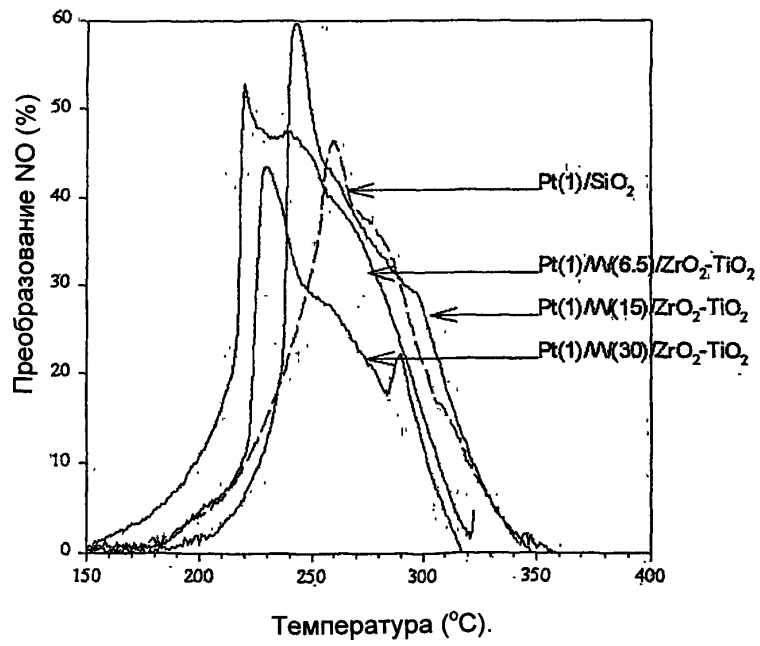
Фиг. 5



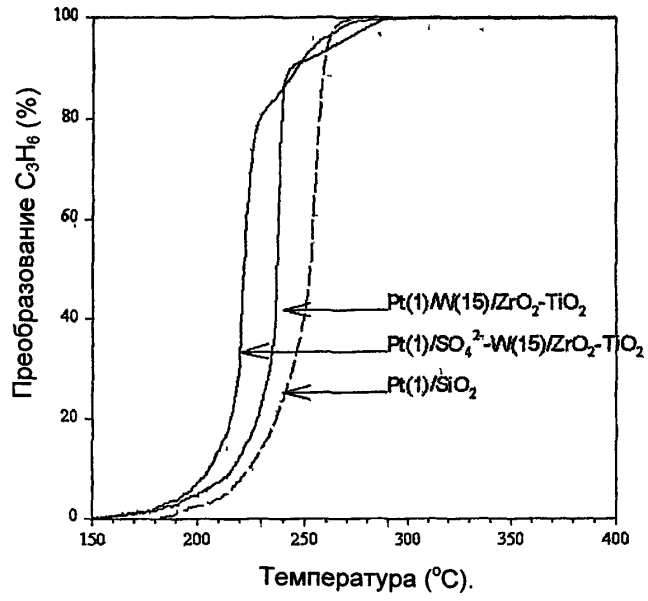
Фиг. 6



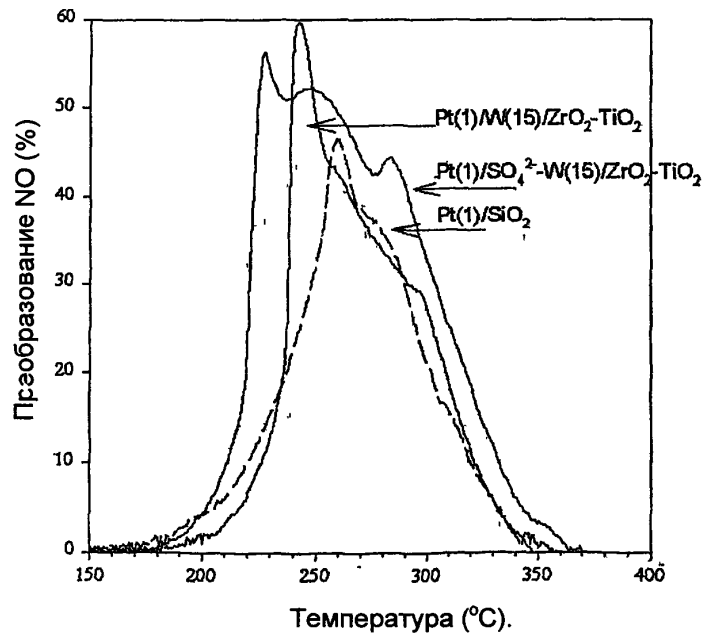
Фиг. 7



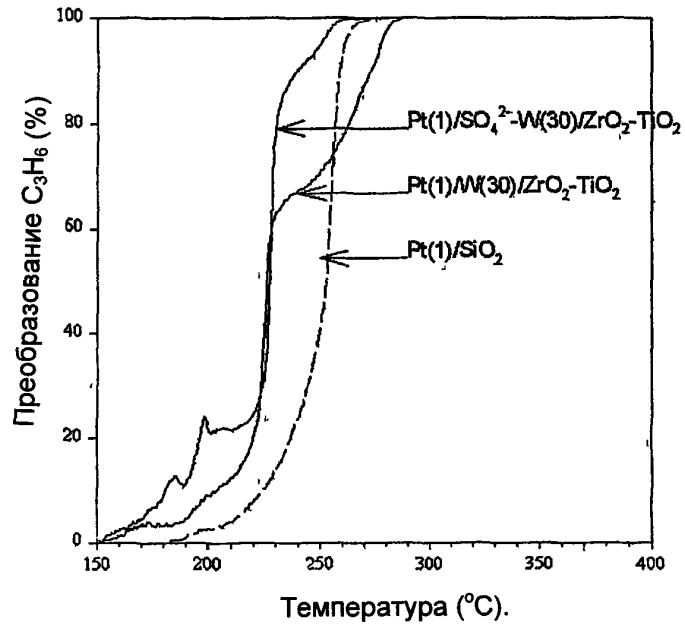
Фиг. 8



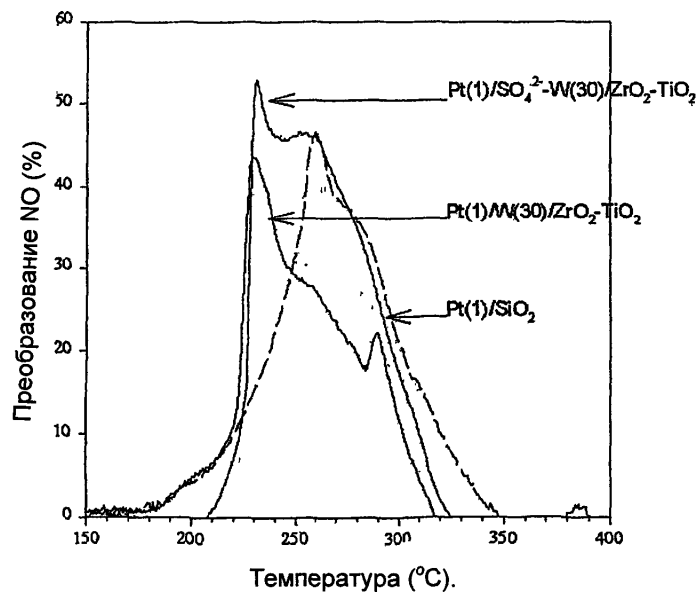
Фиг. 9



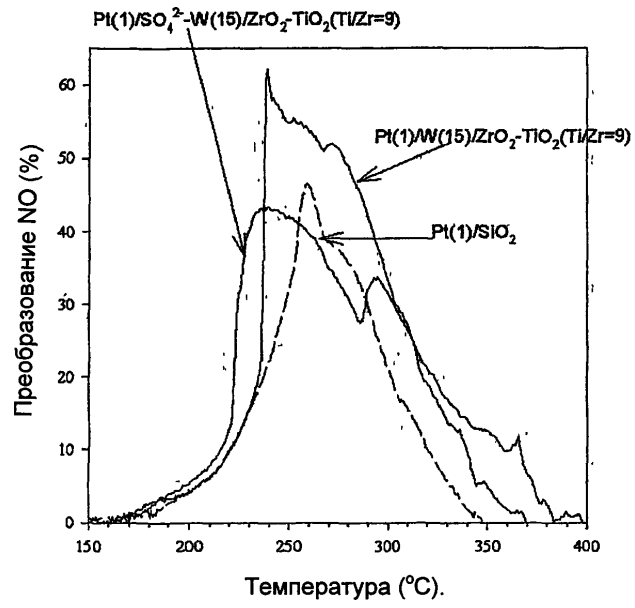
Фиг. 10



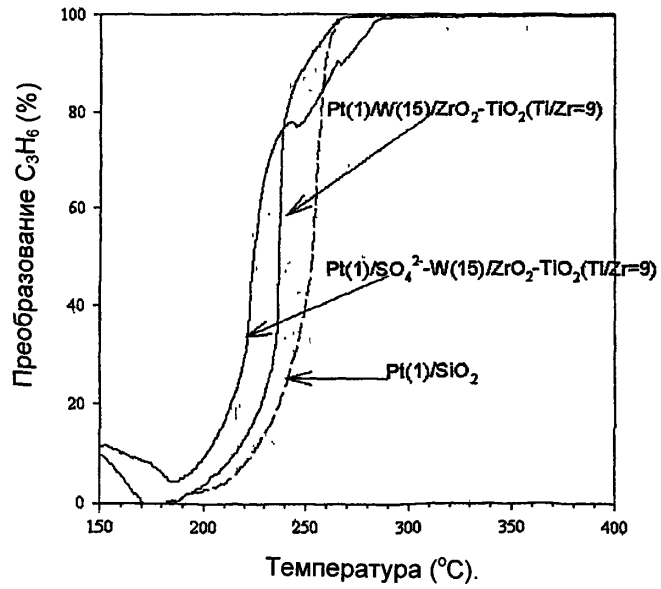
Фиг. 11



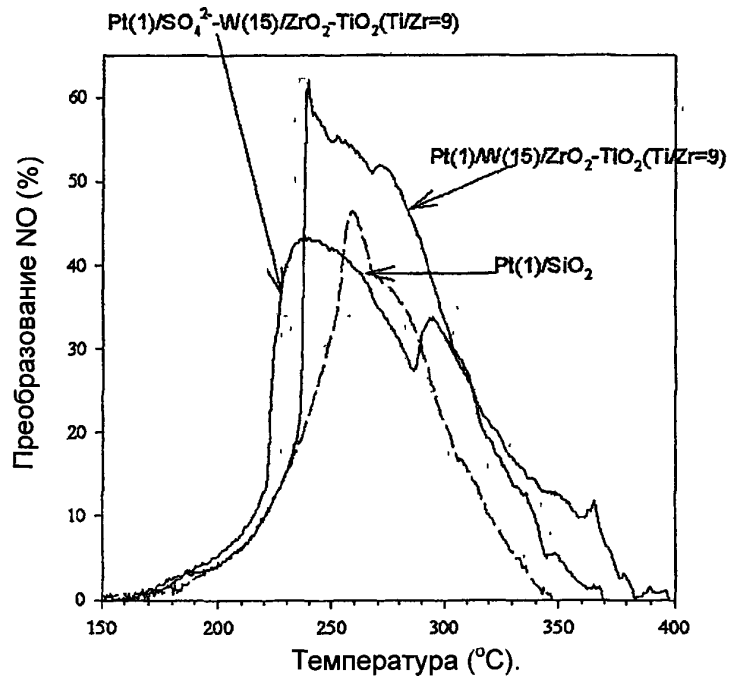
Фиг. 12



Фиг. 13



Фиг. 14



Фиг. 15



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6