



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015075 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200980116763. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 05. 08

B01D 53/94 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 23/44 (2006. 01)

0808427. 9 2008. 05. 09 GB

B01J 23/52 (2006. 01)

0809233. 0 2008. 05. 21 GB

审查员 李凤喜

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/050485 2009. 05. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/136206 EN 2009. 11. 12

(73) 专利权人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 J·M·费希尔 J·B·古德温

P·C·欣德 A·S·拉

R·R·拉加拉姆 E·R·肖菲尔德

S·C·拉罗泽

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘锴 林毅斌

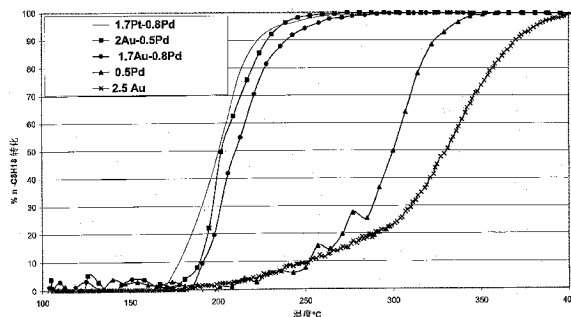
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于贫燃内燃机的包含 Pd-Au 催化剂的排气系统

(57) 摘要

一种设备 10, 其包含贫燃内燃机 12 和排气系统 14, 该排气系统包含一种或多种催化后处理部件 18, 20, 22, 其中该一种或多种催化后处理部件包含催化剂组合物, 该催化剂组合物包含在金属氧化物载体上由钯和金组成的合金。



1. 一种设备,其包含贫燃内燃机和排气系统,该排气系统包含一种或多种催化后处理部件,其中该一种或多种催化后处理部件包含催化剂组合物,该催化剂组合物包含在第一金属氧化物载体上钯和金组成的合金,和位于与钯和金合金分开的和不同的金属氧化物载体上的铂,其中位于第二金属氧化物载体上的铂被布置在覆盖层之下的一个层中,该覆盖层包含位于第一金属氧化物载体上的钯和金合金,且

其中该催化剂组合物中的 Au : Pd 原子比是 9 : 1-1 : 9。

2. 根据权利要求 1 的设备,其中该催化剂组合物中的 Au : Pd 原子比是 5 : 1-1 : 5。

3. 根据权利要求 2 的设备,其中该催化剂组合物中的 Au : Pd 原子比是 2 : 1-1 : 2。

4. 根据权利要求 1 的设备,其中该催化剂组合物中存在的贵金属为 0.5-10.0wt%。

5. 根据权利要求 4 的设备,其中该催化剂组合物中存在的贵金属为 1.0-5.0wt%。

6. 根据权利要求 1 的设备,其中该含有铂的金属氧化物载体还包含钯。

7. 根据权利要求 6 的设备,其中含有被担载的钯和金合金的层和含有被担载的铂和钯的层两者均包含沸石。

8. 根据权利要求 1 的设备,其中至少一种催化后处理部件包含氧化催化剂,贫 NO_x 催化剂或者 NO_x 吸收剂。

9. 根据权利要求 1 的设备,其中该催化后处理部件包含过滤型基底整料或者流通型基底整料。

10. 制备用于权利要求 1 的设备的催化剂组合物的方法,该方法包括以下步骤:将包括铂金属盐和金属氧化物载体的载体涂料涂覆到基底整料上,干燥然后煅烧该涂覆的基底整料,制备包含已经预先固定在金属氧化物载体上的 Pd : Au 合金的载体涂料,用 Pd : Au 合金被担载的载体涂料的覆盖层来载体涂覆该铂被担载的下层。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中在用于下层的载体涂料中,钯盐与铂盐相结合。

用于贫燃内燃机的包含 Pd-Au 催化剂的排气系统

[0001] 本发明涉及一种设备,其包含贫燃 (lean burn) 内燃机,例如压缩点火 (柴油机) 或者贫燃汽油发动机,和包含一种或多种催化后处理部件的排气系统。这样的设备可以用于移动应用中 (例如车辆) 或者静止应用中 (例如发电装置) 中。

[0002] 用含有铂 (Pt) 和钯 (Pd) 二者的催化后处理部件来处理贫燃内燃机废气是已知的。参见例如 W02004/025096。

[0003] 已经提出了使用含有共沉淀的贵金属粒子和金属氧化物粒子 (例如 Au/CeO₂) 的催化剂,将来自化学计量的废气 (与贫燃废气相反) 的一氧化碳 (CO) 氧化成为二氧化碳 (CO₂), 参见 EP602865。

[0004] 此外,已经提出使用层化的金属氧化物催化剂,将从发烟装置例如香烟中排放的 CO 催化转化成为 CO₂,所述的催化剂包含多个金属氧化物层,其中外层可以包含一种或多种贵金属例如金,银,铂,钯,铑,钌,钼或者铈或者其混合物 (参见 EP0499402)。

[0005] US4048096 公开了使用沉积在催化剂载体上的钯-金合金来制备乙烯基酯。

[0006] GB2444125A 公开了一种发动机排气催化剂,其包含第一带有载体的催化剂和第二带有载体的催化剂。该第一带有载体的催化剂可以是铂催化剂,铂-钯催化剂或者用钼助催化的铂催化剂。该第二带有载体的催化剂包含钯和金物质。该第一和第二带有载体的催化剂涂覆在不同的层,区域或者基底整料上。在一种排列中,含有第二带有载体的催化剂的内层是通过缓冲层与含有第一带有载体的催化剂的外层分开的。该文献没有提到 Pd-Au 合金。此外,它解释了应当避免形成活性较低的 Pt-Pd-Au 三元合金,因此使用了缓冲层来将 Pt 与 Pd-Au 分开。

[0007] W02008/088649 公开一种排放物控制催化剂,其包含带有载体的铂基催化剂,和带有载体的钯-金催化剂。这两种催化剂涂覆在不同的层,区域或者基底整料上,以使得 Pt 基催化剂在钯-金催化剂之前遇到废气流。类似于 GB2444125A,该文献没有提到 Pd-Au 合金,但是解释了应当避免三元 Pt-Pd-Au 合金。

[0008] 以有效的和成本有效的方式处理贫燃废气,来满足全球范围内现有的和将来的标准存在着诸多的困难,这些标准包括欧洲的 IV, V 和 VI 标准。在成本有效方面来说,已知的是铂的成本目前超过了 2000 美元 / 金衡盎司。许多具体的困难包括通过将未燃烧的烃燃料氧化成为 CO₂ 和水,来满足“尾气管”烃的排放标准;并且虽然目前全球已经开展了行动来降低燃料的含硫量 (在美国能够获得的超低硫柴油 (ULSD) 包含了最大 15ppm 的硫,欧洲目前要求的是含有 50ppm 硫的柴油,从 2009 年 1 月开始降低到 10ppm),但是后处理催化剂的硫中毒仍然是一个问题,特别是在基于车载自诊断系统的法律引入后更是如此。

[0009] 虽然使用铂和钯的组合已经降低了催化后处理部件的成本,但是在柴油机氧化催化剂中使用钯会受到一些限制,这归因于它在非常的氧化性 (稀) 条件下比铂更低的反应性。不同于铂,其具有更高的电离势和更低的氧化稳定性,钯主要是作为氧化物存在的,该氧化物对于 CO 和烃 (链烯烃和长链烷烃) 的氧化来说具有低的比活性。此外,在期望的是这样的情况时,即,在其中通过燃烧二氧化氮从废气中所存在的氧化性一氧化氮截留的颗粒物质来被动再生过滤器的情况中 (根据 EP0341832 所公开的方法),钯在贫燃排气典型的

高 O₂ 浓度条件下（例如柴油机）具有对于来说 NO 氧化更低的比活性。

[0010] 还已知的是钯能够容易的与二氧化硫 (SO₂) 反应来形成稳定的硫酸盐。硫酸钯在稀薄环境中的分解需要超过 700℃ 的温度, 或者在富氧废气中需要较低的温度（例如 500℃）, 但是需要付出燃料的代价来产生该富氧环境。

[0011] 我们现在设计了一种催化后处理部件, 其适于处理贫燃内燃机废气, 例如车辆用的内燃机的废气, 该催化后处理部件具有提高的烃和氧化氮反应性和相对于仅仅具有钯的氧化催化剂更大的硫容忍度。

[0012] 因此, 本发明提供一种设备, 其包含贫燃内燃机和排气系统, 该排气系统包含一种或多种催化后处理部件, 其中该一种或多种催化后处理部件包含催化剂组合物, 该催化剂组合物包含在金属氧化物载体上由钯和金组成的合金。还要理解还可以存在着没有合金化的 Au 或者 Pd (作为 PdO)。

[0013] 不希望局限于任何理论, 我们相信用金来对钯进行合金化提高了钯的金属特性和反应性。我们已经发现通过与 Au 混合, 钯反应性, 特别是对于氧化 C₃H₆, n-C₈H₁₈ 和 NO 的反应性能够明显提高。

[0014] 该催化剂组合物中 Au : Pd 的原子比可以是 9 : 1-1 : 9, 例如是 5 : 1-1 : 5 或者是 2 : 1-1 : 2。从附属的实施例中理解, 可以预期 2 : 1-1 : 2, 特别是 2 : 1-1 : 1 的原子比相对于更宽的比例来说更可能产生更高量的 Pd 和 Au 二者优选合金。我们还发现增加 Au 提高了 Au-Pd 的 NO 氧化活性。

[0015] 在实施方案中, 该催化剂组合物中存在的贵金属是 0.5-10.0, 例如 1.0-5.0wt%。

[0016] 要承认的是根据本发明最宽的方面, 该催化剂组合物在曝露于原料气的二氧化硫时会失去活性, 尽管其在高温时能够很容易再生。在试图减轻这样的问题的努力中, 我们认为除了钯和金之外, 在该催化剂组合物中包括铂能够使得该催化剂作为一个整体, 在低温时更有效的再生硫, 这是因为 Pt 具有比钯更大的硫容忍度, 以及因为催化剂组合物中铂的存在。但是, 我们初步的结果显示 (参见对比例 1 和 2) 虽然硫酸盐化的催化剂 (其中该催化剂的 Pt, Pd 和 Au 是在相同的金属氧化物载体上组合的 (其中该 Pt-Pd-Au 可以或者可以不作为三金属合金存在), 并且其含有相对高含量的 Pt) 具有比类似的硫酸盐化的催化剂 (其中该催化剂的一些 Pt 被 Au 替代) 更低的 HC 和 CO 氧化无光温度, 但是这里并没有表现出与在 Pt-Pd-Au/ 金属氧化物载体催化剂中包括更高量的 Pt 的成本增加相比, 含有 Pt 的任何明显的好处 (相对于例如硫酸盐化的 2Pt : 1Pd 的活性来说)。尽管如此, 我们相信在例如下面所述的这些排列中包括 Pt (任选的与 Pd 组合, 例如高到 2Pt : 1Pd(wt%)) 能够减少或者抑制相关的 Pd-Au 合金成分的硫酸化。此外, 通过不将 Pt (和任选的 Pd) 与催化剂组合物中的 Pd-Au 合金成分相合并, 我们相信 Pt 仍然能够保持它的再生烃和 CO 氧化活性等。

[0017] 在这一点来说, 根据一种实施方案, 该催化剂组合物包含铂, 其中该铂位于与钯和金合金分开的和不同的金属氧化物载体上。优选还将该铂与钯组合来提高铂的耐煅烧性。在一种实施方案中, 金和钯合金处于第一金属氧化物载体上, 铂 (和任选的钯) 处于第二金属氧化物载体上, 并且二者都位于相同的罩面层 (或称载体涂层, washcoat layer) 中。在另外一种实施方案中, 在第二金属氧化物载体上的铂 (和任选的钯) 位于基底整料 (substrate monolith) 的区域中, 该区域位于含有在第一金属氧化物载体上的金和钯合金

的区域的上游。在仍然的另外一种实施方案中,在第二金属氧化物载体上的铂(和任选的钯)位于覆盖层下面的层中,该覆盖层包含在第一金属氧化物载体上的钯和金合金。

[0018] 下层中的 Pt : Pd 和覆盖层中的 Pd : Au 合金这样的排列是有益的,具体的而非排他的,在两个层中都包括沸石成分的情况下,这归因于至少两个主要的原因。第一,我们发现这种排列对于烃(HC)和一氧化碳(CO)氧化来说令人惊讶的比相反的排列具有更大的活性,在所述的相反排列中,Pd : Au 处于下层中(结果未示出)。这是令人惊讶的,因为可以预期到位于覆盖层中更好的 HC 氧化催化剂(Pt : Pd)对于 CO 和 HC 氧化整体来说是更有活性的,这归因于该覆盖层阻止了 HC 向下层的扩散。

[0019] 虽然我们不希望受限于任何的理论,但是对于这种观察现象来说两种可能的原因是:(i)CO 明显的抑制了 HC 和 CO 在过量的 O₂ 条件中通过 Pt 或者 Pt : Pd 催化剂的氧化。所以,它能够通过从气流中除去 CO 来提高 Pt 或者 Pt : Pd 催化剂的性能。Pd : Au 合金催化剂在更高的 CO 浓度中具有相对高的活性,因此在与含 Pt 的下层接触之前,Pd : Au 合金覆盖层能够更有效的从气流中除去 CO ;和(ii)CO 氧化是一种放热反应,并且在覆盖层上产生的能量促进了在 Au : Pd 合金和含 Pt 层二者上的 HC 氧化。相反的排列(其中该含 Pt 的催化剂处于覆盖层中)并不能获得使用 Au : Pd 合金催化剂对于 CO 氧化来说更高活性这样的好处。

[0020] 其次,Pd : Au 合金覆盖层 ;Pt 或者 PtPd 下层这样的排列需要更少的加工,并因此需要更少的能量来生产。例如,该 Pt : Pd 催化剂可以如下来制备:将包括适当的金属盐和金属氧化物载体的载体涂料涂覆到基底整料上,干燥然后煅烧该涂覆部件,然后用 Pd : Au 合金载体涂料覆盖层来载体涂覆该 Pt : Pd 下层,其中 Pd : Au 合金已经预先固定在载体涂层中的适当的金属氧化物载体上了。该 Pd : Au 合金是预先固定的,这归因于将金成分以正确的量在金属氧化物载体上化学沉积,如本领域技术人员理解的那样。

[0021] 但是,相反的排列是劳动密集型的,因为预固定的 Pd : Au 合金成分首先涂覆到载体上,但是为了防止 Pt 盐与 Pd : Au 合金催化剂接触,由此防止降低该催化剂整体的 HC 氧化活性,该 Pt : Pd 成分还必须在单独的步骤中预固定到金属氧化物载体上,即,不能使用与金属氧化物相结合的 Pt 和 Pd 金属盐这样的简单的载体涂覆步骤。因此,该优选的排列是不太能量密集的,因为它不需要另外的煅烧步骤来将 Pt : Pd 成分预固定到金属氧化物载体上。

[0022] 该基底整料可以是蜂窝流通型整料(flow-through monolith)(金属的或者陶瓷的),或者是过滤器。该过滤器可以是全过滤器,例如所谓的壁流过滤器,或者部分过滤器,如 EP1057519 或者 W001/080978 中所公开的。

[0023] 该催化后处理部件可以是氧化催化剂,例如柴油机氧化催化剂(DOC)或者贫 NO_x 催化剂(具有合适的烃还原剂提供手段),或者是用于需要 NO 氧化的设备,NO_x 吸收剂(包含碱金属例如钡,铯或者钾),催化的烟煤过滤器或者用于 CRT[®]中的氧化催化剂,如图 1 所公开的和 EP0341832 中所述的。在本说明书中,含有氧化催化剂的过滤基底整料(filter substrate monolith)被称作催化的烟煤过滤器或者 CSF。

[0024] 在本发明的设备中,贫燃内燃机可以是压缩点火发动机(其是例如使用柴油燃料来供能的),或者是贫燃汽油发动机。该发动机燃料还可以包括下面的至少一些:生物柴油,生物乙醇,衍生自天然气合成油(GTL)方法的成分,液化石油气(LPG)或者天然气(NG)。

[0025] 为了能够更全面的理解本发明,可以参考附图,其中:

[0026] 图 1 表示了根据本发明的一种用于可移动车辆使用的设备的示意图;

[0027] 图 2 是一种图,表示了用于本发明的老化的催化剂的 H₂ 温度编程化还原的结果;

[0028] 图 3 是一种图,绘制了对于一定范围的本发明的老化催化剂和仅仅含 Pd、仅仅含 Au 和 1.7Pt-0.8Pd/Al₂O₃ 参考催化剂来说,烷烃(正 C₈H₁₈) 相对于温度的转化率;和

[0029] 图 4 是一种图,绘制了对于图 3 所示的催化剂来说,相对于温度的 % NO 氧化。

[0030] 图 1 表示了本发明的设备 10,其包含柴油发动机 12 及其的排气系统 14。排气系统 14 包含管道 16,用于连接催化后处理部件,即,涂覆在惰性金属的流过型基底 18 上的 2Au-0.5Pd/Al₂O₃ 催化剂,该基底紧邻发动机的排气集管(所谓的紧密连接位置)布置。该紧密连接的催化剂 18 下游依次是铂族金属催化的陶瓷壁流过滤器 20 和另外的 2Au-0.5Pd/Al₂O₃ 催化剂 22。

[0031] 在使用中,该系统受益于 Au-Pd 合金催化剂的低温无光活性,该催化剂位于它在连通之后能够快速达到活化温度这样的位置上。此外,位于将它曝露于相对高温的位置上,它能够保持相对的无硫,即,在发动机集管的相对高温持续的促进了催化剂 18 的硫再生。催化剂 18 促进了 CO 和烃氧化以及促进了 NO 氧化成为 NO₂,该 NO₂ 可用于下游的催化过滤器 20 上截留的颗粒物质的被动氧化。可以理解燃烧在柴油发动机排气系统的过滤器上截留在 NO₂ 中烟煤的方法公开在 EP0341832 中。

[0032] 配置该系统,以使得过滤器偶然强迫的再生是通过将另外的烃燃料经由一种或多种发动机气缸注射来进行的,该燃料是在催化剂 18 和过滤器催化剂上燃烧的,所产生的放热被用于燃烧在该过滤器上的任何颗粒物质和来将该过滤器恢复到基本上“洁净的”状态。在过滤器强迫再生过程中引入到废气中的烃燃料(其“滑过”该过滤器)是在催化剂 22 上氧化的。

[0033] 提供下面的实施例仅仅是为了说明。

实施例

[0034] 实施例 1- 制备

[0035] 表征了一系列的分散在 Al₂O₃ 上的 Pd-Au 催化剂,名义金属负载是 2.5wt%, Pd : Au 的原子组成是 0 : 1-1 : 0。该样品是如下来制备的:向含有颗粒氧化铝载体的硝酸钯和 HAuCl₄ 的含水混合物中加入碱来水解,并且将金作为 Au₀ 沉积在该载体上。在适当的时间之后过滤该浆体,清洗滤出液来除去氯化物离子,然后煅烧干燥的材料。根据这种工艺制备的催化剂在此称作“新的”催化剂。

[0036] 通过上述方法制备的催化剂在表 1 中给出。

[0037] 表 1- 催化剂

[0038]

催化剂	组成 Wt% Au-Pd	原子比 Au : Pd
Au	2.5-0	100 : 0
Au-Pd	2.0-0.5	~ 2 : 1

Au-Pd	1.7-0.8	~ 1 : 1
Au-Pd	1.25-1.25	~ 1 : 2
Au-Pd	1.0-1.5	~ 1 : 3
Au-Pd	0.5-2.0	~ 1 : 6
Pd	2.5	0 : 100

[0039] 参照物

[0040] 将类似于实施例 1 所制备的催化剂的 1.7Pt-0.8Pd/Al₂O₃ 催化剂用作参照物,该催化剂是如下来制备的:用铂和钯盐的含水混合物填充载体,干燥和煅烧。

[0041] 实施例 2- 老化

[0042] 将根据实施例 1 的方法制备的新的催化剂和参照的 Pt : Pd 催化剂在 650℃、750℃ 或者 800℃,在空气中老化 48 小时。

[0043] 实施例 3- 贫水热老化

[0044] 贫水热老化 (LHA) 是在 750℃,在 4.5% 水 / 空气平衡中进行 48 小时。

[0045] 实施例 4- 测试条件

[0046] 催化剂是在合成催化剂活性试验 (SCAT) 设备中,使用下面的入口气体混合物来测试的:1000ppm 的 CO,900ppm 的 HC (C₃H₆ 或者正 C₈H₁₈ 作为 C1),200ppm 的 NO,2ppm 的 SO₂,12% O₂,4.5% CO₂,4.5% H₂O 和平衡量的 N₂。

[0047] 实施例 5- 硫老化

[0048] 根据实施例 2 或者 3 制备的老化的催化剂的硫老化是使用实施例 4 的 SCAT 设备在 300℃ 进行,并且在气流中具有 100-150ppm 的 SO₂,从 15-400mgS/g 催化剂 (等价于 2-50g/L) 到期望的曝露量。该硫老化的催化剂是在实施例 4 所述的完全气体混合物中,在 500℃ 再生 20 分钟的。

[0049] 实施例 6- 催化剂表征

[0050] 根据实施例 2 的方法获得的老化催化剂的样品是通过 X 射线衍射法 (XRD) 来表征的,并且具有下表 2 中给出的结果。

[0051] 表 2-XRD 样品

[0052]

催化剂(Wt%)	XRD中存在的物质			XRD合金 Au: Pd		分析
	Au	Au-Pd合金	PdO	晶体尺寸	组成Au: Pd(原子%)	组成Au: Pd(原子%)
2.5 Au	是	-	-	5		100: 0
2Au-0.5Pd	-	是	少量	7	63: 37	66: 34
1.7Au-0.8Pd	-	是	少量	6	58: 42	50: 50
1.25Au-1.25Pd	-	是	是	6	58: 42	34: 66
1Au-1.5Pd	-	是	是	8 9	80: 20 52: 48	25: 75

[0053] 从表 2 所示的结果可见,完全的合金化是在 Pd : Au 原子比为 1 : 2(2wt% Au 和 0.5wt% Pd) 和 1 : 1(1.7wt% Au 和 0.8wt% Pd) 时达到的。将 Pd : Au 原子比提高到高于 1 : 1 的值时导致形成了富 Au 合金,并且具有游离的氧化钯 (PdO)。

[0054] 通过透射电镜 (TEM)-能量弥散 X 射线光谱 (EDX) 表征的实施例 2 所制备的在 Al_2O_3 载体上的新的 2Au-0.5Pd 的 Au/Pd 粒子显示沿着该粒子,Au/Pd 比例保持不变,这表明了该合金的结构。

[0055] 实施例 1 制备的一批催化剂的温度程序化降低 (TPR) 分析,其结果表示在图 2 中,其表明降低 Au : Pd 的比例产生了游离的 PdO,而 Au 促进了 PdO 的还原性。

[0056] 实施例 7- 催化剂测试

[0057] 表 3 给出了在实施例 1 所制备的催化剂上进行的活性测试的结果,实施例 2 的在 750°C 老化的结果 (根据实施例 6 老化的硫) 和根据实施例 4 的结果 (使用 C_3H_6 作为烃)。应当理解 T80 和 T50 是这样的温度,在该温度时催化剂分别以 80% 或者 50% 的转化效率来氧化 CO 或者烃 (HC)。

[0058] 表 3-Pd-Au 催化剂

[0059]

催化剂(Wt%)	清洁		S暴露 45mgS/g催化剂		在500°C再生 20min	
	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}
2.5Au	325	317				
2Au-0.5Pd	160	156	263	229	182	178
1.7Au-0.8Pd	166	161	258	227	185	184
1.25Au-1.25Pd	159	159	251	224	194	193
0.5Au-2Pd	160	168	262	231	230	219
2.5Pd	177	191	254	242	262	254

[0060] 在 750°C 热老化之后,氧化反应性以 Pd-Au > Pd >> Au 的次序增加。仅仅含有 Au 的催化剂活性明显是较低的。虽然 Pd 和 Pd-Au 催化剂在硫酸盐化之后能够失活到类似的程度,但是我们发现在 500°C 脱硫酸盐之后,活性恢复的程度取决于催化剂组成。还可以

看到具有均匀合金组成的催化剂 (2Au-0.5Pd 和 1.7Au-0.8Pd) 能够通过暴露于较高的温度而容易的脱硫酸盐。

[0061] 实施例 8- 老化温度的影响

[0062] 表 4 给出了根据实施例 1 所制备的新的仅仅含有 Pd 的催化剂与根据实施例 2,3 和 5 所制备的老化的 2Au-0.5Pd/Al₂O₃ 催化剂活性比较的结果。测试是根据实施例 4 进行的 (使用 C₃H₆ 作为烃)。

[0063] 表 4- 老化温度和气氛的影响 (除非另有指示, 否则是 2Au-0.5Pd)。

[0064]

催化剂	清洁		S暴露 45mgS/g催化剂		再生 500°C/20min	
	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}
仅含Pd-500°C/2h	178	188	269	242	250	243
煅烧500°C/2h	145	153	261	224	205	211
煅烧650°C/48h	154	153	266	232	184	185
煅烧750°C/48h	162	156	263	229	182	178
LHA750°C/48h	164	160	273	244	183	181
煅烧800°C/48h	167	162	265	233	185	182

[0065] 应当理解根据实施例 2 老化的新的催化剂表现出合金特性。从表 4 中的结果可以看出热老化和老化气氛没有明显的失活 2Au-0.5Pd, 并且在热老化之后, 脱硫酸盐特性比新的催化剂提高。

[0066] 实施例 9-NO 氧化和烷烃氧化活性

[0067] 图 3 和 4 表示了根据实施例 4 (使用正 C₈H₁₈ 作为烃) 的测试方法的结果, 该测试是在根据实施例 1 制备的催化剂和参照催化剂上进行的, 并且根据实施例 2 在 750°C 老化。从图 3 中可以看到烷烃转化活性对于 1.7Pt-0.8Pd, 2Au-0.5Pd 和 1.7Au-0.8Pd 催化剂来说是类似的, 而仅含 Pd 的催化剂的活性明显较低, 并且仅含 Au 的催化剂的活性甚至更低。

[0068] 图 4 表示了 1.7Pt-0.8Pd 和 2Au-0.5Pd 的 NO 氧化活性是非常类似的, 并且 1.7Au-0.8Pd 仅仅在边上具有较低的活性。与之对比, 仅含 Pd 和仅含 Au 的催化剂表现出实质上没有 NO 氧化活性。

[0069] 对比例 1-Pt-Pd-Au 催化剂的制备

[0070] 将根据实施例 1 制备的 Pd-Au/Al₂O₃ 样品用硝酸铂的溶液湿填充, 来达到期望的 Pt 负载量。所形成的材料然后干燥和煅烧。

[0071] 对比例 2-Pt-Pd-Au 催化剂的测试

[0072] 将根据实施例 10 制备的 Pt-Pd-Au/Al₂O₃ 催化剂在 750°C 根据实施例 2 进行老化, 并且根据实施例 4 和 5 进行测试。结果表示在表 5 中, 从其中可以看出全部该清洁的催化剂的活性是类似的。但是, 在硫暴露之后, 0.5Pt-0.8Pd-1.2Au 和 0.2Pt-0.8Pd-1.5Au 样品表现出非常类似的活性损失, 但是 0.9Pt-0.8Pd-0.8Au 样品与前面两种催化剂中的任何一个相比具有在大约 20°C 更好的 CO_{T80} 值和在大约 10°C 更好的 HC_{T50} 值。提高 Au 的含量提高

了硫再生活性,但是处于降低的硫容忍度。目前并不知道所测试的材料中任何一个是否是合金。但是,虽然这里已经表现出将 Pt 以更高的含量加入到 Pd-Au 中具有较小的优点,但是这里没有表现出与所获得的益处相比,任何明显的成本优势。

[0073] 表 5-Pt-Pd-Au 催化剂

[0074]

催化剂(wt%)	清洁		S暴露 45mgS/g催化剂		再生 500°C/20min	
	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}
1.7Pt-0.8Pd-0Au	170	166	198	211	179	180
0.9Pt-0.8Pd-0.8Au	167	167	232	221	188	187
0.5Pt-0.8Pd-1.2Au	166	166	253	231	186	184
0.2Pt-0.8Pd-1.5Au	160	159	253	228	179	178
0Pt-0.8Pd-1.7Au	166	161	258	227	185	184

[0075] *****

[0076] 总之,全部的结果表明 :Pd : Au 原子比为 1 : 1 和 1 : 2 的催化剂(这里已经形成了完全的合金化)对于具有游离 PdO 或者仅含 Pd 或者仅含 Au 催化剂的这些显示出非常不同的反应特性。与仅含 Pd 的催化剂相比,该催化剂具有提高的脱硫酸盐特性,和非常高的烷烃和 NO 氧化活性。期望的是形成这种均匀合金,来在 Pd-Au 系统中产生有利的特性。还可以看到 Au-Pd 系统表现出类似于处于一定部分的成本的 Pt-Pd 系统的活性。

[0077] 为了避免任何的疑惑,此处所引用的任何的和全部的现有技术文件的全部内容在此引入作为参考。

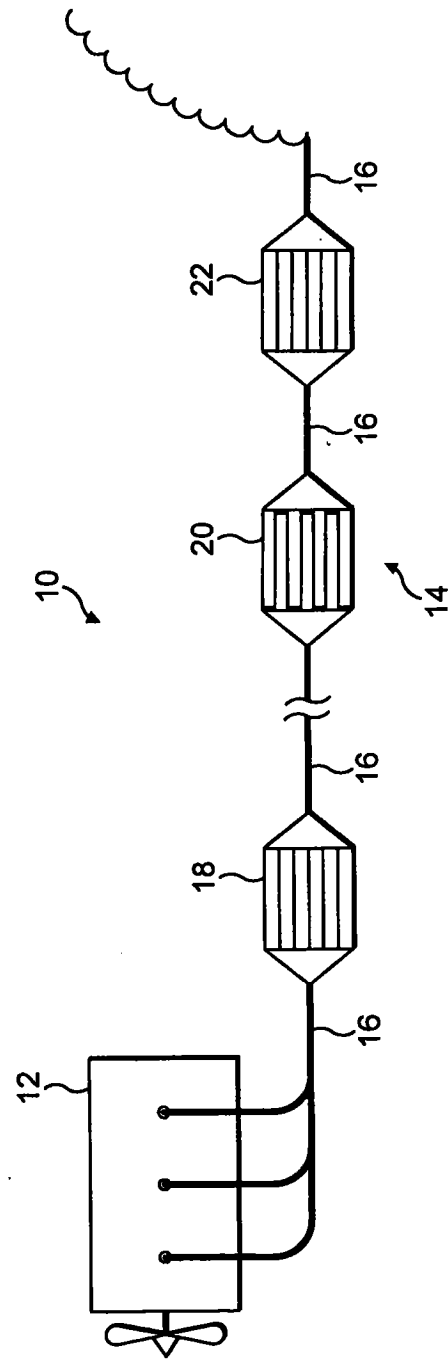


图 1

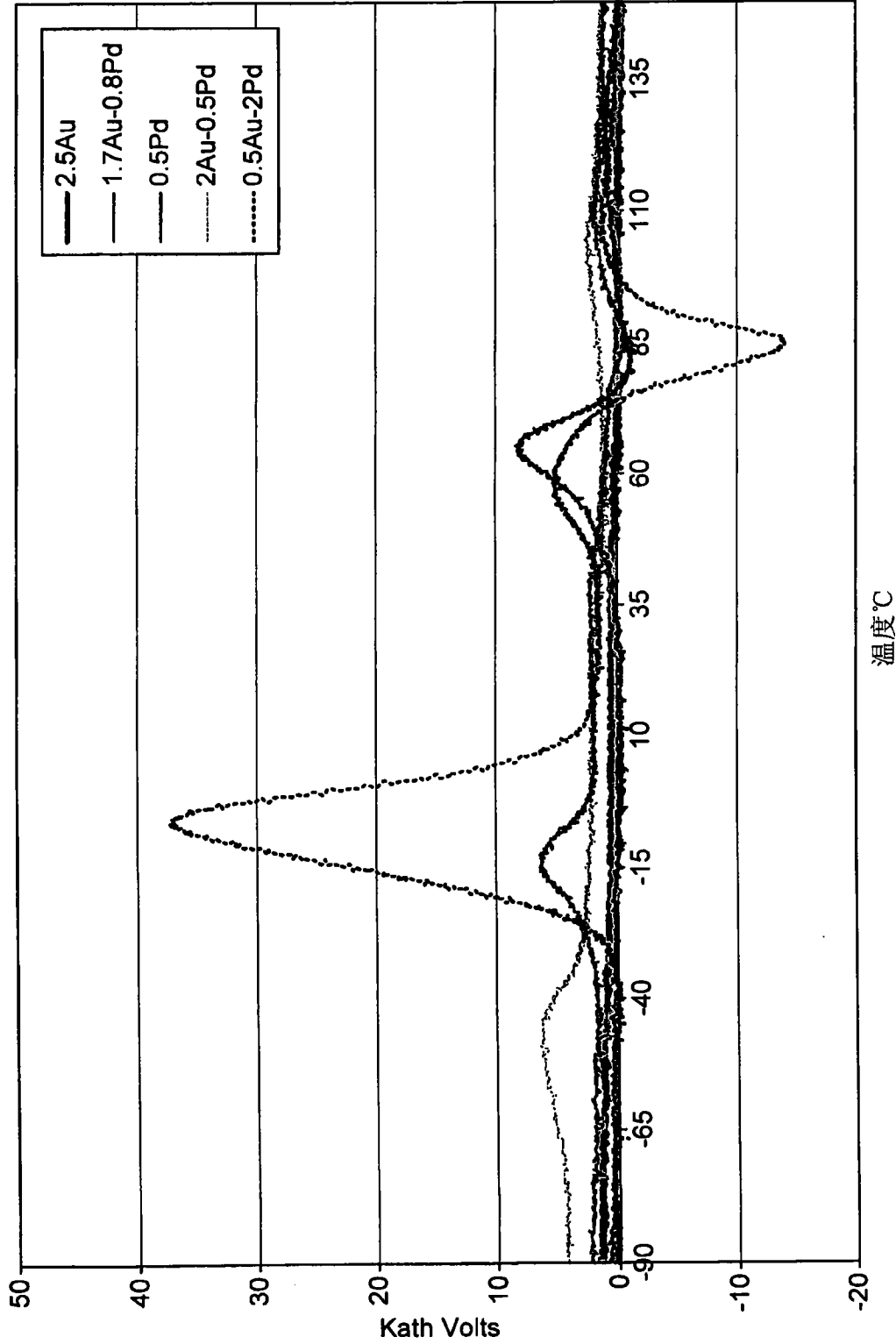


图 2

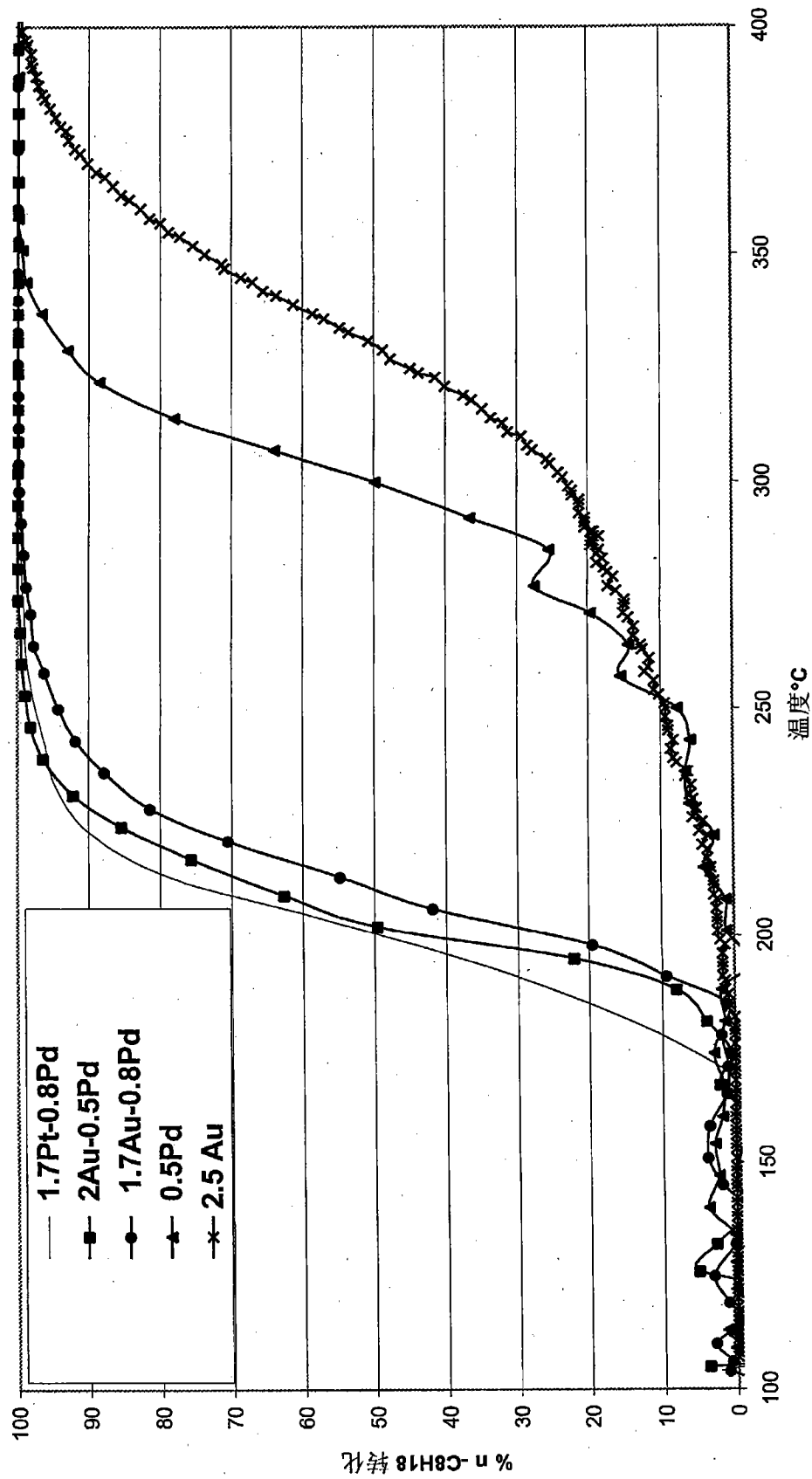


图 3

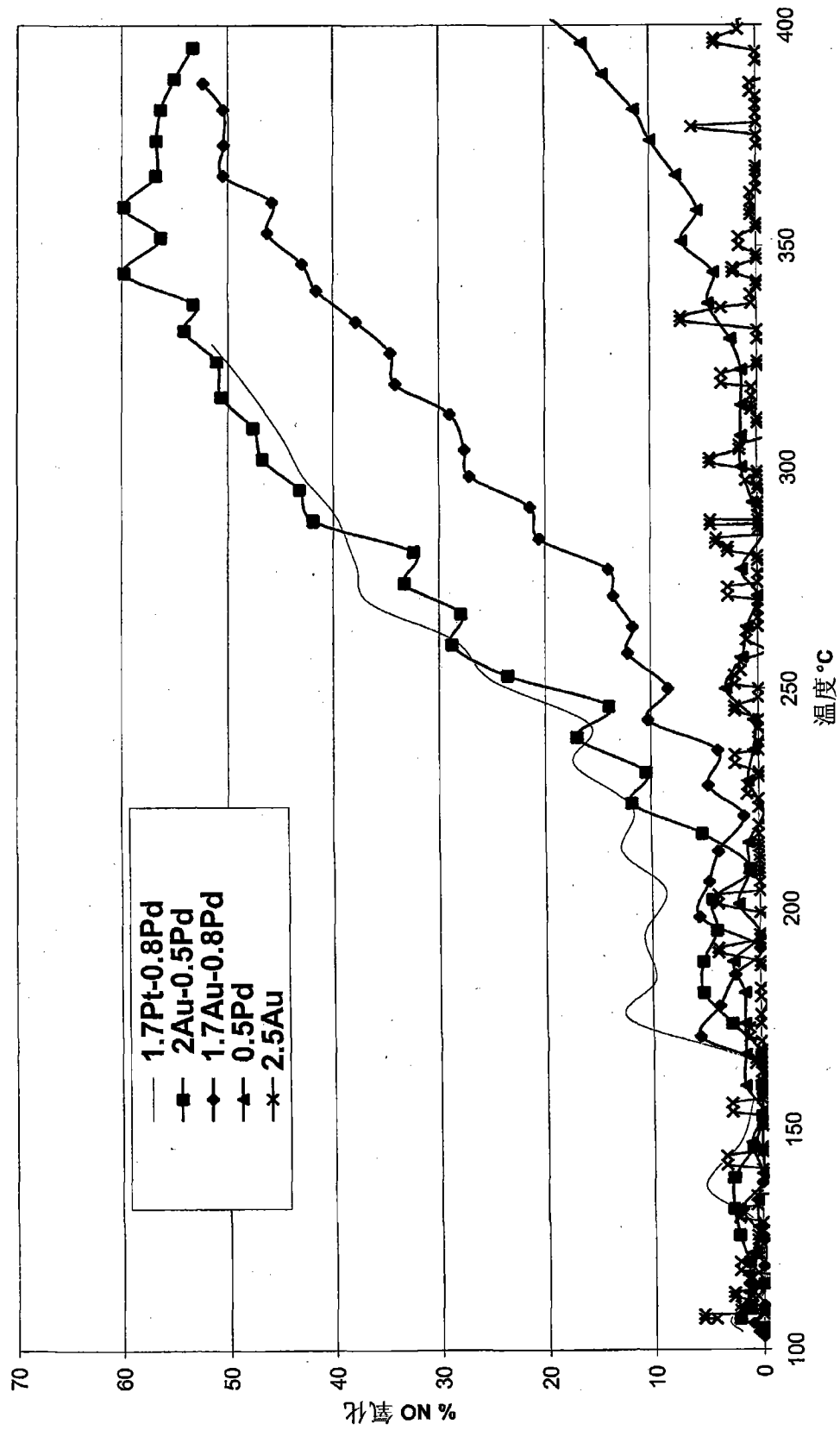


图 4