



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101395352 B

(45) 授权公告日 2010.06.30

(21) 申请号 200780007799.5

(22) 申请日 2007.02.07

(30) 优先权数据

102006005788.0 2006.02.07 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.09.04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/001023 2007.02.07

(87) PCT申请的公布数据

W02007/090618 DE 2007.08.16

(73) 专利权人 乌米科雷股份两合公司

地址 德国哈瑙-沃尔夫冈

(72) 发明人 J·奎尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 蔡胜利

(51) Int. Cl.

F01N 3/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1675455 A, 2005.09.28, 全文.

CN 1327410 A, 2001.12.19, 全文.

US 5648050 A, 1997.07.15, 全文.

EP 0705962 A1, 1996.04.10, 全文.

JP 05309277 A, 1993.11.22, 全文.

WO 2004/022937 A, 2004.03.18, 全文.

US 5821194 A, 1998.10.13, 全文.

CN 2457345 Y, 2001.10.31, 全文.

审查员 王月蕾

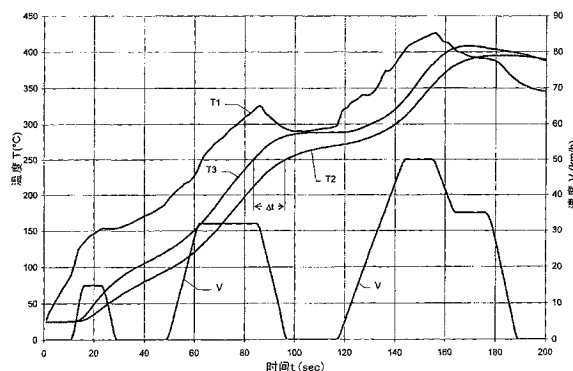
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

具有改进的起燃性能的催化装置

(57) 摘要

在已知的车辆废气催化转化器中,其包括金属蜂窝体,所述金属蜂窝体包括波纹的和光滑的金属片层,所述蜂窝体的热容量以及导热率通过金属片层中的穿孔被减小。这允许更加快速加热蜂窝体,并且施加至所述蜂窝体的催化剂涂层更加快速地达到其操作温度。一种缺点是,由于金属片层中的穿孔减小了支承表面。根据本发明,穿孔永久地充满催化剂物质,通过用于催化剂涂层的涂层悬浮物的特性的适于穿孔的尺寸。最终的催化转化器具有显著减小的热容量以及导热率,同时保持与具有未穿孔的金属片层的催化剂转化器相同的涂层含量。



1. 一种用于清洁内燃机废气的催化装置,包括由光滑的金属片材和波纹的金属片材构成的蜂窝体,其具有针对所述废气的进入端面以及排出端面,所述金属片材设有孔,以减小其热容量;以及催化剂材料,所述催化剂材料已经施加至所述金属片材,其特征在于,

所述金属片材的孔充满所述催化剂材料,并且所有孔的总共的孔面积是金属片材的面积 5%至 80%。

2. 根据权利要求 1 所述的催化装置,其特征在于,所述孔具有圆形、椭圆形、卵形、方形、矩形、槽形或多边形的横截面。

3. 根据权利要求 2 所述的催化装置,其特征在于,所述孔具有 0.1mm^2 至 25mm^2 的面积。

4. 根据权利要求 3 所述的催化装置,其特征在于,所述孔位于所述金属片材的整个表面上或位于所述金属片材的一部分表面上。

5. 根据权利要求 1 所述的催化装置,其特征在于,所述光滑的金属片材或所述波纹的金属片材或这两种金属片材是由延展金属形成,所述延展金属具有 0.5 与 5mm 之间的各节点中心间的网格长度。

6. 根据权利要求 5 所述的催化装置,其特征在于,所述延展金属的延伸率选自 5%与 80%之间的范围。

7. 根据权利要求 6 所述的催化装置,其特征在于,所述延展金属在其制造之后被辊轧平坦。

8. 根据权利要求 5 至 7 任一所述的催化装置,其特征在于,所述延展金属的网格位于所述金属片材的整个表面上或位于所述金属片材的一部分表面上。

9. 根据权利要求 1 所述的催化装置,其特征在于,催化剂材料以蜂窝体的容积的 50 与 400g/l 之间的浓度被装载。

10. 根据前述权利要求任一所述的催化装置在清洁内燃机废气中的用途。

11. 根据权利要求 10 所述的用途,其特征在于,所述催化装置被用作为车辆中的启动催化装置或地板下催化装置。

12. 根据权利要求 10 所述的用途,其特征在于,所述催化装置用于摩托车或摩托水上交通工具的废气清洁。

具有改进的起燃性能的催化装置

技术领域

[0001] 本发明涉及金属蜂窝体,其作为用于内燃机的废气清洁的催化剂材料的涂层的支承体。

背景技术

[0002] 针对蜂窝体所期望的是,首先是一种大的几何形状的表面面积,以容纳涂层,并且其次是低热容量,从而蜂窝体迅速地加热至催化装置的工作温度。另外,针对蜂窝体需要足够的机械稳定性,从而承受脉动气流的机械压力以及发动机和车辆的振动。而且,蜂窝体的材料必须在高温抵抗腐蚀性废气环境。

[0003] 最终的催化装置的催化剂涂层包括细分的热学稳定的金属氧化物,在其表面上沉积催化活性的铂族金属。合适的金属氧化物例如是氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化铈、氧化锆、沸石以及它们的混合物或复合氧化物、以及诸如氧化镧和氧化钡的稳定剂。为了将这些材料施加至蜂窝体,粉状材料例如悬浮在水中。随后,该涂层悬浮物通过已知的工艺被沉积在蜂窝体上,并被干燥和通过焙烧被固结。

[0004] 蜂窝体可具有不同的结构。甚至在最早期,螺旋卷绕的蜂窝体被使用。它们包括一个光滑的和一個波纹的片层,所述片层以一个在另一个之上的方式被放置并然后卷绕成螺旋形并插入外管中。这两个片层形成通道,废气可流经所述通道并与催化剂涂层密集接触。

[0005] 在另一种结构中,蜂窝体是由多个光滑的和波纹的片层形成,或者由不同的波纹的片层形成,各所述片层交替布置,在这种情况下,各片层首先形成彼此相互缠绕的一个或多个堆叠体。各片层的端部位于外侧,并可与外管相连。这形成了片层与外管之间的多个连接,这增加了蜂窝体的机械强度。

[0006] 用于片层的材料优选是含铝的合金钢,其例如市场上销售商标为**FeCrAlloy®**。这是一种铁铬铝合金。片层的厚度大体是在 20 与 80 μm 之间,优选 50 μm 。

[0007] 已经已知一段时间的是,片层可设有穿孔和波纹,从而影响通道内的流和 / 或实现各个流通道之间的横向混合。同样已知的是,带有槽的片材可用于构成金属蜂窝体。例如,美国专利公开文献 US5599509 提出了在蜂窝体的进入区域中将片材装备有横向于废气流动方向的槽,从而以控制的方式在该区域内减小蜂窝体的热容量。

[0008] 由于前侧部分中的减小的导热率以及热容量,所施加的催化剂涂层更加快速地达到其起燃温度 (light off temperature),并因此还实现了例如针对一氧化碳和碳氢化合物的更好的转化。然而,转化的改进主要取决于片层的槽的百分比面积。仅仅在 20 与 50% 之间的槽面积的范围內转化被改进。在 50% 以上,碳氢化合物转化再次减小,这是因为可用的催化剂材料随着槽面积和催化剂层的等效厚度的增加而减小。转化的改进因而仅仅在加热相中被观察。在加热相之后,减小量的催化剂材料导致了废气中的有害物质的更差的转化。而且,这种催化装置由于少量的催化剂材料而具有低的抗时效性。此外,片层中的穿孔增加了催化装置的背压 (back pressure),这是因为在各孔处形成紊流。如果打算将与具有

同一几何形状的无孔的支承体的情况同样质量的催化剂材料施加至这种催化剂支承体,则催化剂层的层厚度以及因此同样催化装置的背压将不可避免地增加。

[0009] 专利公开文献 DE 10314085 A1 同样公开了包括至少部分地穿孔的片层的金属蜂窝体。各穿孔的目的在于使得不同流通道的废气流的横向混合。在涂层中,因此确保了各孔并不由涂层悬浮物封闭。为此,蜂窝体在振动单元中被涂层,其中所述振动单元产生涂层悬浮物与支承体之间的相对运动并因而防止各孔的封闭。

[0010] 专利公开文献 US 5821194 公开了包括光滑的和波纹的片层的金属蜂窝体。为了改进预涂层材料的粘合性,各片层设有多个孔,预涂层成分在涂层的情况中渗入所述孔中,并在片层与涂层材料之间形成机械锚固。为此,各孔的直径是片层的厚度的尺寸的大约一半,并因而是从 25 至 35 μm 。各孔以大约彼此 1mm 的距离布置。

发明内容

[0011] 本发明应避免现有技术的穿孔的片层已知的缺点。本发明的目的是借助于合适的措施通过片层的孔表面补偿支承表面的损失。

[0012] 该目的通过用于内燃机的废气清洁的催化装置实现,所述催化装置包括由平滑的金属片材和波纹的金属片材构成的蜂窝体,其具有针对所述废气的进入端面以及排出端面,所述金属片材设有孔,以减小其热容量;以及催化剂材料,所述催化剂材料已经施加至所述金属片材。所述催化装置其特征在于,所述金属片材的孔和/或槽大致充满所述催化剂材料,并且所有孔的总共的孔面积是金属片材的面积 5 至 80%。

[0013] 与美国专利公开文献 US 5599509 相反,根据本发明的金属片层中的孔和槽充满催化剂材料。催化剂材料或预涂层的填充在涂层操作中直接完成;无需附加的工作步骤。在相同量的催化剂材料被用于无穿孔的相同几何形状的支承体的情况中时,热容量通过片层中的穿孔的比例被减小。表 1 中的物理数据可用于评估这些影响:

[0014] 表 1:铁铬合金和包括氧化铝的催化剂涂层的物理数据的对比

[0015]

属性	FeCrAlloy	催化剂层
密度 g/dm^3	7.28	1.2–1.6
具体热容量 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$	480	750–950
导热率 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	16	1.4

[0016] 根据本发明的优点在于,片层的穿孔并不导致催化剂材料的量的减小。因此,由于支承体的减小的热容量,本发明的催化装置非常迅速地达到其起燃温度,并然后表现出未减小量的催化剂涂层的完全性能。此外,由催化剂材料的较高的装载含量,所以本发明的催化装置具有与传统的穿孔的催化装置相比改进的时效稳定性。

[0017] 当然,还可以施加根据现有技术的同样的涂层的含量,而不封闭蜂窝体上的孔。然而,涂层厚度然后不可避免地显著较大,并因而导致了催化装置的更高的流阻力。

[0018] 为了制备本发明的催化装置,涂层悬浮物的属性相对于孔尺寸被调整,从而确保大致所有孔完全填充有催化剂材料。低粘稠涂层悬浮物可以封闭仅仅小的孔;粘稠涂层悬浮物相反均匀覆盖相对较大孔。本领域技术人员可通过几个初步实验确定最佳的条件。

[0019] 孔的形状不必是圆形。可由涂层悬浮物覆盖的孔面积取决于孔的类型以及涂层悬浮物的属性。大体上,各个孔的面积可从 0.1 至 25mm^2 。在圆形孔的情况中,从 0.1 直至 1mm^2

的孔面积已经发现是有用的；在细长孔的情况中，孔相反可在 0.25 与 25mm² 之间选择，优选在 0.25 与 5mm² 之间。在限制性表述的上下文中，各孔因而是圆形的、椭圆形的、卵形的、方形的、矩形的、槽形的或多边形的。

[0020] 在观察相对于涂层悬浮物的属性和孔尺寸的上述要求之后，通过浸渍、浇注、吸入或泵入的已知的涂层工艺可应用于实际的涂层操作。在通过用压缩空气鼓吹而去除过多的涂层悬浮物时，但是必须确保的是，由湿催化剂材料封闭的孔在该操作中并不再次打开。

[0021] 在涂层悬浮物已经被干燥之后，其在从大约 300 至 600℃ 被固结。此后，孔由催化剂材料的坚固层被封闭，其中所述催化剂材料经受内燃机的废气管线中的严峻的操作条件。

[0022] 在这种情况下，正如未穿孔的蜂窝体的情况那样，根据期望的涂层厚度，可以获得蜂窝体容积的 50 与 400 克 / 升之间的涂层含量。如果想要施加相同的涂层浓度而不封闭孔，则片材上的涂层厚度必须相应地增加。

[0023] 对于蜂窝体的制造而言，优选是使用穿孔形式的所有片层，平滑的和波纹的片层这两种。本发明的优点即使以衰减的形式、也在例如仅仅穿孔形式的平滑的或波纹的片层被使用时而实现。

[0024] 此外，适于将穿孔仅仅限制于蜂窝体的特定区域。例如，有利的是将穿孔仅仅定位在蜂窝体的入流区域中。

[0025] 穿孔区域中相对于片层的总面积 A 的所有孔一起的面积确定了热容量的可实现的减小。根据本发明，蜂窝体的穿孔区域中相对于总面积的所有孔的面积是在 5 与 80% 之间。在 80% 以上，蜂窝体的强度被穿孔削弱太大。孔的比例优选是在 5 与 65% 之间，特别在 20 与 65% 之间。

[0026] 除了穿孔以外，片层还可以具有波纹结构和凹凸结构，这是在废气流被漩涡以改进与催化剂涂层的接触时。

[0027] 已经发现特别有利的是，使用所谓的延展金属 (expanded metal) 用于片层，从而构成蜂窝体。延展金属指的是具有孔口的金属片材，所述孔口已知为网格，其通过偏置切口同时相对于切口直角延展没有材料损失地获得。延展金属具有网格结构，其具有菱形或槽形网格。网格包括绞股以及由它们封闭的孔口。绞股的交叉点被称为节点。网格的尺寸由网格的长度和网格的宽度确定。网格的长度是沿纵向对角线方向节点中心与节点中心之间的距离。同样的定义应用于网格宽度。延展金属的另一特性是它们的绞股的宽度。

[0028] 在由金属片材制造延展金属时，相对于延展方向成直角的金属片材的宽度被维持，这是因为绞股在冲压过程中被细长，由于未冲压的金属在冲压步骤之前抵抗变形。这形成了延展金属的波纹的、塑性结构的表面。在期望光滑表面时，延展金属在延展之后可以被辊轧平坦。延展金属可以被制造具有 4 与大约 90% 之间的自由横截面。

[0029] 对于本发明的催化装置而言，光滑的或波纹的金属片材或这两种类型的片材可包括延展金属。网格长度优选是在 0.5 与 5mm 之间，而延展率是在 5 与 80% 之间，优选 10 与 50% 之间。利用延展 30% 的延展金属获得良好的结果。30% 的延展意味着延展金属在制造之后具有初始片材的 1.3 倍长度。这种片材因而与相同长度的传统的片材相比具有大约 23% 的无孔面积以及由该百分比减小的质量。

[0030] 延展金属的波纹表面针对最终的催化装置的催化作用具有有利的影响，这是因为

波纹表面使得废气在催化装置的流通道内漩涡,并且因而改进了与催化剂涂层的接触。然而,增加了废气的背压。在这并不期望时,延展金属可以在形成催化体之前通过辊轧被平坦化。

[0031] 本发明的催化装置用于清洁内燃机的废气。催化剂涂层可相对于废气成分的具体要求被调整。涂层可包括氧化催化剂、三相催化剂、氧化氮储存催化剂或 SCR 催化剂。本发明的催化装置可用于具有汽油或柴油发动机的车辆,用作为紧靠发动机的启动催化装置(starting catalyst)或地板下催化装置(underfloor catalyst)。催化装置对于摩托车或摩托水上交通工具的废气清洁是特别有利的。

附图说明

[0032] 图 1 至 7 用于进一步说明本发明。它们示出了:

[0033] 图 1 至图 4:具有不同的孔形状和孔尺寸的穿孔的片层的实施例;

[0034] 图 5:改进起燃的催化装置的实施例;

[0035] 图 6:用于在 a) 未涂层状态中 b) 催化剂涂层之后形成蜂窝体的具有 30% 延展率的延展金属的图片;

[0036] 图 7:包括无穿孔片层的穿孔的蜂窝体与具有由延展金属制成的片层的本发明的蜂窝体的欧洲车辆测试周期中废气排出的对比测量。

具体实施方式

[0037] 图 1 至 4 以两倍放大的比例示出了片层的可能的穿孔的几个实施例。

[0038] 图 1 和 2 示出了包括具有 0.8mm 直径的圆形孔的穿孔。图 1 和 2 的穿孔不同之处在于各孔彼此之间的距离,以及因此而不同的孔百分比面积。根据图 1,孔面积是穿孔的片材区域的 50%,而根据图 2 的穿孔,孔面积仅仅是 25%。

[0039] 图 3 和 4 示出了具有不同的尺寸和孔百分比面积的细长孔的穿孔。

[0040] 模拟计算

[0041] 为了证明本发明的催化装置的优点,进行模拟计算。作为模拟的基础,具有 1200cm^3 四冲程发动机的车辆的废气值、也就是有害物质浓度和废气温度在 EU3 测试周期中作为测试时间的函数被测量。

[0042] 对于有害物质转化的计算而言,采取具有 360cm^2 容室密度、90mm 直径和 74.5mm 长度的两个金属蜂窝体。包括 FeCrAlloy 的金属片材具有 $50\mu\text{m}$ 的厚度。为了对比计算,设定蜂窝体由无穿孔的金属片材构成,而为了实施例计算,设定蜂窝体具有带有 50% 孔面积的穿孔的金属片材。所指定的催化剂涂层是三相催化剂(three-way catalyst),其具有铂、钯和铑,而贵金属的浓度为蜂窝体容积的 1.48g/l,在两种情况中相等。

[0043] 测量与计算的结果在图 5 中示出,针对 EU3 周期的前 200 秒。“V”代表根据测试周期的车辆的速度曲线。T1 是在进入催化装置之前废气的测量的温度曲线。

[0044] 图 5 中的曲线 T2 示出了无穿孔的对比催化装置之后的计算的温度曲线,而曲线 T3 示出了穿孔的实施例的催化装置之后的温度曲线。可以明显地看出,由于实施例的催化装置的穿孔,其明显更快加热。因而,穿孔的催化装置比未穿孔的对比催化装置早 $\Delta t = 13\text{s}$ 到达 250°C 的温度。

[0045] 实施例 1:对比催化装置 (催化装置 A):

[0046] 圆柱形金属蜂窝体,包括 0.05mm 厚的未穿孔的金属箔片、直径 90mm、长度 74.5mm 并且容室密度 200cm^{-2} ,涂覆有传统的三相催化剂,其包含铂、钯和铑,贵金属的浓度为蜂窝体容积的 1.55g/l。

[0047] 实施例 2:对比催化装置 (催化装置 B):

[0048] 为了对比催化装置特性,制造进一步支承的金属催化装置,其具有与对比催化装置相同的尺寸、箔片厚度和相同的容室密度。然而,除了未穿孔的金属箔片以外,使用延展金属,其具有 30% 的延展率、0.6 的网格长度、0.5 的网格宽度以及 0.18mm 的绞股宽度 (strandwidth)。金属支承体涂覆有相同的三相催化剂,其浓度与对比催化装置相同。

[0049] 图 6a) 示出了在催化剂涂层之前所使用的延展金属的结构图片。图 6b) 示出了在催化剂涂层之后的对应的图片。可以清楚地看出,延展金属的网格孔口已经完全充满催化剂材料。催化剂材料以突出的方式粘合在延展金属上,并甚至在压缩空气鼓吹和敲击的情况中并未脱离连接。

[0050] 背压测量:

[0051] 在具有 $300\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ ($\text{m}^3(\text{STP}) = \text{标准 m}^3$) 的质量流速的催化剂涂层之前和之后确定这两个支承的金属催化装置的背压。结果在下表 2 中说明。

[0052] 表 2:背压测量的结果

[0053]

催化装置	在 $300\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$ 的背压, 单位 mbar		
	涂层之前	涂层之后	增加 [%]
A	5.9	9.4	58
B	8.2	10.1	22

[0054] 由于其三维结构的表面,本发明的不具有涂层的支承体 B 表现出比包括未穿孔的金属箔片的金属支承体明显更高的背压。在催化剂涂层已经被施加之后,对比催化装置的背压从 5.9 至 9.4mbar 增加 58%。在包括延展金属箔片的本发明的催化装置支承体的情况中,涂层之后的背压从 8.2 至 10.1mbar 仅仅增加 22%。在此发现令人吃惊的结果,通过用催化剂材料填充延展金属的网格,与未涂层的和涂层的催化装置支承体之间的背压增加相比,这两个催化装置之间的背压差可忽略不计。

[0055] 欧洲车辆测试周期中的废气排出量的测量

[0056] 在车辆上,催化装置 A 和 B 针对它们在欧洲车辆测试周期中的废气排出量而被分析。图 7 示出了在测试的过程中作为驱动时间的函数的聚集的两个催化装置的 CO、HC 和 NO_x 排出量的测量。图 7 还示出了车辆行进的速度。针对一氧化碳和碳氢化合物的本发明的催化装置 B 的排出量曲线明显低于针对对比催化装置 A 的曲线。这两种催化装置之间的排出量之差有助于前 100 秒内的冷启动相,并且为此的原因是由于本发明催化装置的低热质量 (thermal mass) 而导致其较低的起燃温度。在冷启动相之后,这两种催化装置同样好地转化有害的物质,这是因为它们涂覆有相同量的催化剂材料。因此,在冷启动相之后,排出量曲线彼此相互平行延伸。

[0057] 表 3 列出了在该测试的过程中针对有害物质的恒定容积的采样结果。

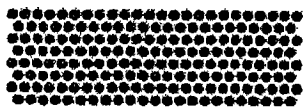
[0058] 表 3:欧洲车辆周期的恒定容积的采样结果

[0059]

催化装置		恒定容积采样结果			
		CO	THC3 ^{*)}	NO _x	CO ₂
A	g/test	7.008	2.990	1.111	1764.865
	g/km	0.549	0.234	0.087	138.204
B	g/test	5.673	2.043	0.895	1751.660
	g/km	0.444	0.160	0.070	137.256

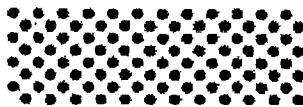
[0060] ^{*)}TC3 :总碳氢化合物,被计算为 C3

[0061] 表 3 的结果说明了本发明的催化装置 B,基于对比催化装置,具有减小 19%的一氧化碳排出量、减小 31%的 THC3 排出量以及减小 19%的氧化氮的排出量。



直径0.8mm的孔
孔面积：50%

图 1



直径0.8mm的孔
孔面积：25%

图 2



细长的 0.8×1.6 mm孔
孔面积：65%

图 3



细长的 0.8×2.2 mm孔
孔面积：40%

图 4

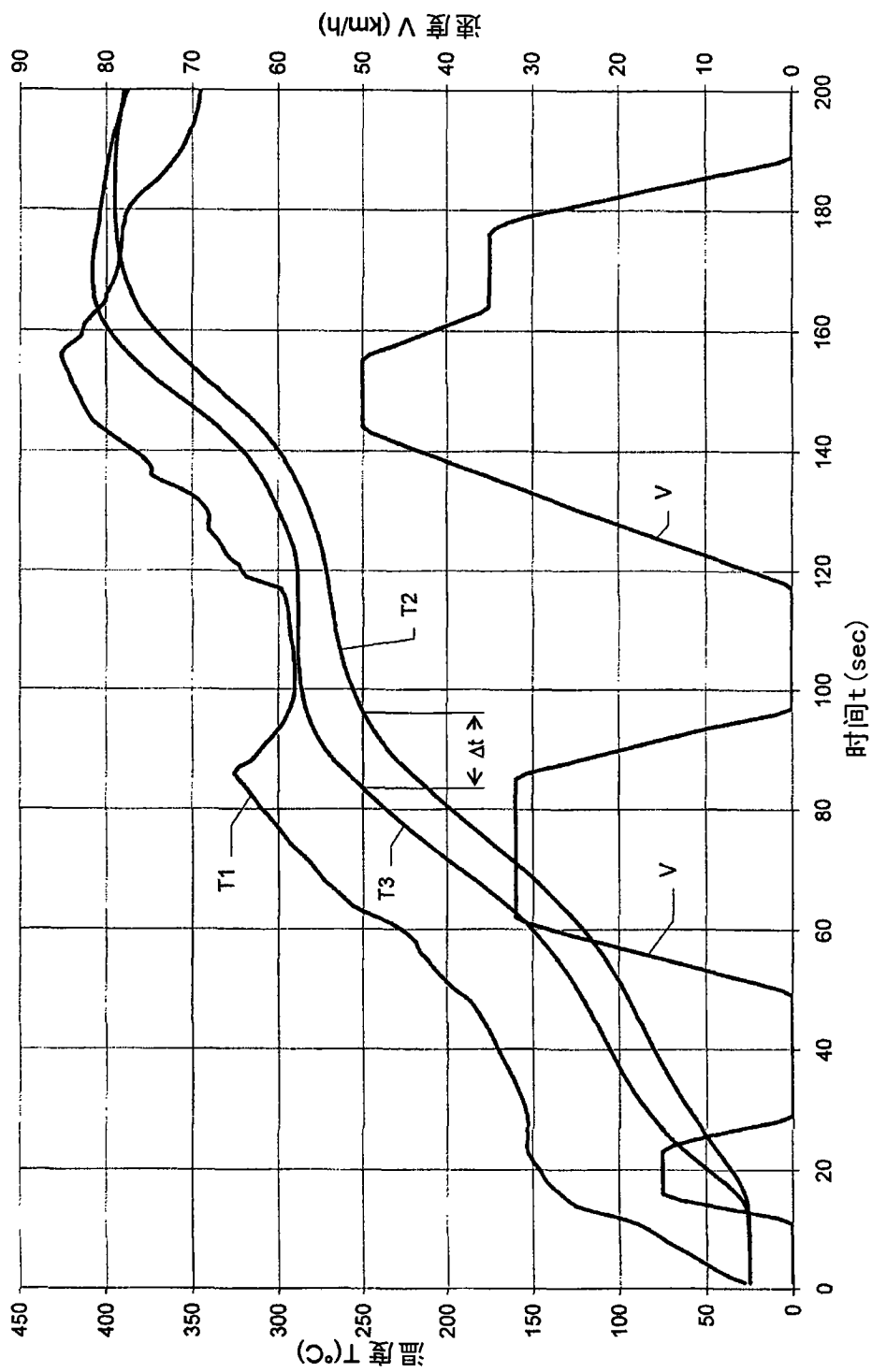
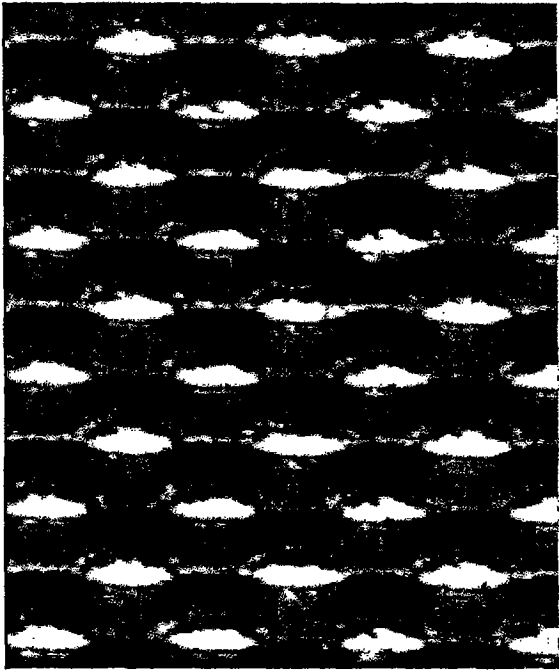


图5



b)



a)

图6

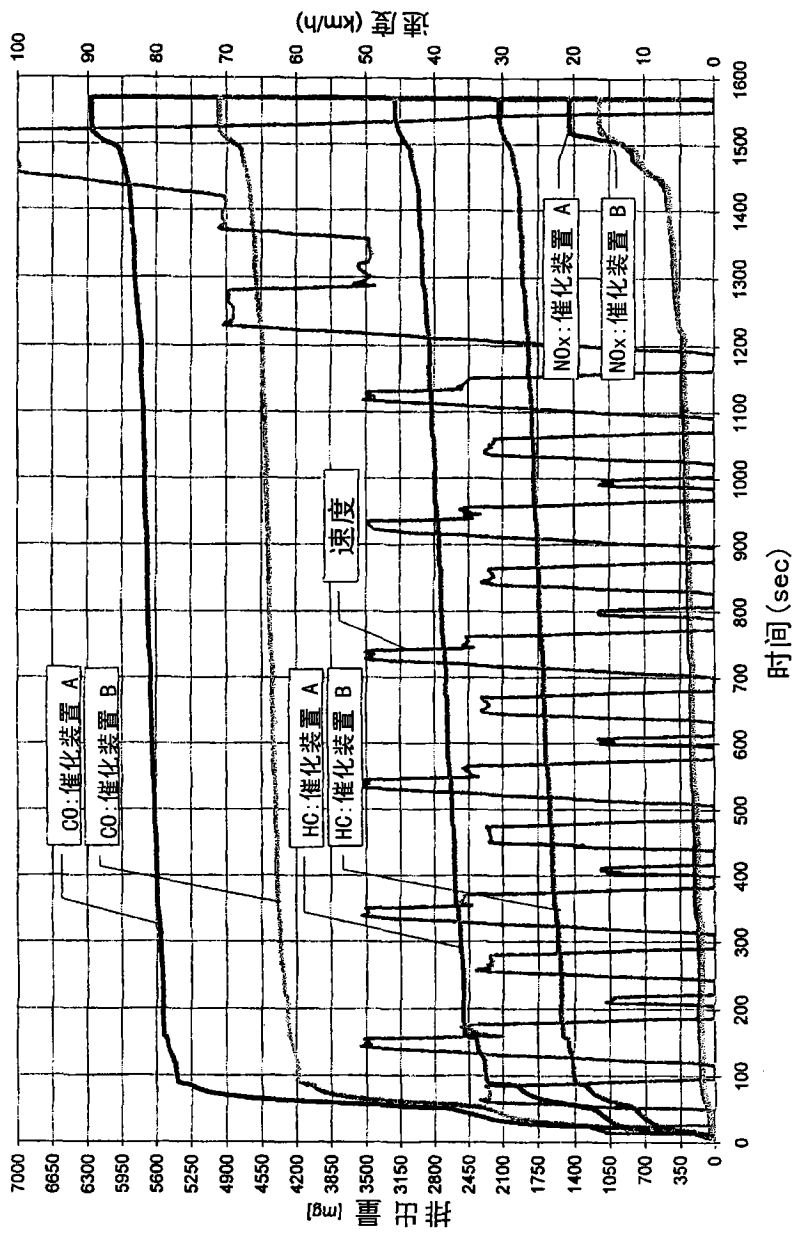


图7