

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 29/12

B01J 29/44 B01D 53/94



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01104386.5

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1151884C

[22] 申请日 2001.3.1 [21] 申请号 01104386.5
[30] 优先权
[32] 2000.3.1 [33] EP [31] 00104212.6
[71] 专利权人 dmc² 德古萨金属催化剂塞尔德克股份
公司
地址 联邦德国美因河畔法兰克福
[72] 发明人 赖纳·多麦斯勒 哈拉尔德·克莱因
托马斯·克罗伊策
埃格伯特·罗克斯
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 净化柴油机废气的催化剂及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于净化柴油机废气的催化剂，其含有至少一种沸石，而且另外含有选自于氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、硅酸铝和它们的混合物的至少一种载体氧化物以及选自于铂、钯、铑、铱、金和银的至少一种贵金属，其中，所述载体氧化物与沸石的重量比为 10：1 至 2：1；催化剂中沉积在沸石上的贵金属与沉积在载体氧化物上的贵金属的质量比为在 1：100 至 1：10；基于催化剂的总重量，贵金属存在的浓度为 0.05 至 10 重量%；贵金属原子的平均氧化值作为多于 3 的金属配体与少于 3 的氧配体的平均，是小于 +2.5，并以平均粒径为 1 至 6nm 的微晶形式存在于沸石和载体氧化物上。 本发明还涉及上述催化剂的制备方法和用途。

1、一种用于净化柴油机废气的催化剂，其含有至少一种沸石，而且另外含有选自于氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、硅酸铝和它们的混合物的至少一种载体氧化物以及选自于铂、钯、铑、铈、金和银的至少一种贵金属，其中，所述载体氧化物与沸石的重量比为10:1至2:1；催化剂中沉积在沸石上的贵金属与沉积在载体氧化物上的贵金属的质量比为在1:100至1:10；基于催化剂的总重量，贵金属存在的浓度为0.05至10重量%；贵金属原子的平均氧化值作为多于3的金属配体与少于3的氧配体的平均，是小于+2.5，并以平均粒径为1至6nm的微晶形式存在于沸石和载体氧化物上。

2、如权利要求1所述的催化剂，其含有所述氧化物中的两种或三种混合氧化物作为载体氧化物。

3、如权利要求1所述的催化剂，其中，载体氧化物由氧化镧和/或氧化钡掺杂。

4、如权利要求1所述的催化剂，其含Y-沸石和/或ZSM-5沸石，这两种沸石都有大于40的模数。

5、如权利要求1所述的催化剂，其中，铂族金属是铂。

6、如权利要求1—5之一所述的催化剂，该催化剂以相对于每一升体积的蜂窝体为50至400克的浓度以涂料的形式涂布到单块蜂窝体的液流通路的内壁上。

7、制备如权利要求6所述的在单块蜂窝体上催化剂的方法，其中，首先分别用贵金属的母体化合物浸渍载体氧化物和沸石，在仍然潮湿的状态通过吹进温度为500-1000℃的燃烧废气在0.1至10秒内煅烧它们，然后加工成常见的涂料分散剂并用该涂料分散剂涂布单块蜂

窝体，然后干燥、煅烧、最终还原涂料。

8、 如权利要求1—6之一所述的催化剂在净化柴油机的废气中的应用。

净化柴油机废气的催化剂及其制备方法

技术领域

本发明涉及到净化柴油机废气的催化剂,这种催化剂含有至少一种沸石,而且,另外含有选自氧化铝、二氧化硅、二氧化钛和硅酸铝的至少一种载体氧化物以及选自铂、钯、铑、铈、金和银的至少一种贵金属。

背景技术

柴油机的废气含有空气污染物一氧化碳(CO)、未燃烧的烃(HC)、氮的氧化物(NO_x)和二氧化硫(SO_2)和炭黑微粒。未燃烧的烃包括链烷烃、链烯烃、醛和芳香族化合物。与汽油机的废气相比,柴油机废气含有明显高比例的、不易氧化的长链烷烃,大部分长链烷烃作为所谓的挥发性有机馏分(VOF)冷凝到炭黑微粒上,因此增加了废气的微粒含量。废气中含有的二氧化硫起源于柴油燃料的含硫量。通过氧化成二氧化硫,可形成同样积累在炭黑微粒上并增加微粒质量的硫酸盐。

而且,柴油机废气比组成中的化学计量较贫,这意味着它们的氧含量比废气中的所有可燃组分完全燃烧所需的氧含量高。柴油机废气中的氧浓度通常3至10体积%,然而在化学计量组合的汽油机废气中,它只是大约0.7体积%。

柴油机废气的高的氧浓度是基于这样一个事实:在大于18的较高的空气/燃料比(千克空气/千克燃料)下,柴油机运转。与其相比,按化学计量工作的柴油机工作时,其空气/燃料比为14.6,这使烃产生化学计量燃烧。

与汽油机的温度相比，柴油机废气的进一步的特点是它们明显更低的温度。在部分负荷工作中，现有柴油机的废气温度在120至250℃的范围内，只有在全负荷工作中，它达到550至650℃的最高的温度。

柴油机废气的实际组成依赖于所用发动机的类型。而且，在过去15年中，柴油机的发展已导致了柴油机废气组合物的连续变化。这方面的重要发展步骤是废气循环(EGR)的引入和如“油泵喷嘴”和“共同轨道”的燃料注射系统的连续的进一步发展。这种发展的结果使更进一步减少柴油机的氮氧化物排放(与汽油机相比，它已经很低)成为可能，而且废气温度已进一步降低。在大多数工作状态下，现有的汽车柴油机有少于100ppm(体积)的氮氧化物排放。

所述的柴油机废气的特殊性使引入特别的柴油机废气净化系统成为必要的。发动机发展中的成功和就可允许的排放量来说更严格合法的要求需要现有的柴油机废气净化系统连续的进一步的发展。

正如通过引入合适的柴油机灰过滤器减少柴油机颗粒排放一样，最初的基本问题是通过引入合适的氧化催化剂减少烃的排放。因为大约10年前柴油机的氮氧化物排放明显高于今天，所以当发展这些氧化催化剂时，抑制废气中含有的一氧化氮进一步氧化为二氧化氮和二氧化硫氧化为二氧化硫也是重要的。

例如，在专利说明DE 39 40 758 C2，DE 42 13 018 C1和US5,911,961中描述了对氧化一氧化氮和二氧化硫具有减少趋势的柴油氧化催化剂。

进一步的步骤是所谓的“贫-NO_x”催化剂的发展。这种催化剂即使在富氧废气中也能还原氮氧化物。作为还原剂，未燃烧烃在柴油机废气中仍然存在。如果废气中这种烃的含量不足以还原氮氧化物，可通过发动机控制的合适措施或柴油燃料的间隔注射，进而增加烃的含

量。当然，这也导致了更高的燃料消耗。

在DE 196 14 540 A1, EP 0 427 970 A2, EP 0 920 913 A1和US-PS 5, 897, 846中描述了贫-NO_x催化剂。

通过在低废气温度时存储烃，在较高废气温度时排放它们，以提高烃和氮氧化物的转变，这已成为已知的催化剂。在US5, 849, 225和WO 94/22564和WO 96/39244中描述了这些催化剂。

在上面提到的氧化催化剂中，通过加入钨、铈、钼、镍、钒、锰和其他物质，可减少对一氧化氮和二氧化硫的氧化。优选使用钒。因此根据DE 3940 758 C2的催化剂的活性组分是由与钒或氧化的钒化合物相接触的铂、钯、铑和/或铱组成的。活性组分沉积在细粒的氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、沸石和它们的混合物上。为了制备催化剂，首先以分散性涂料的形式将氧化的载体材料涂布到惰性支持体上。然后用活性组分浸渍分散性涂料。如果各种各样的载体氧化物的混合物用作分散性涂料，然后在随后浸渍中用活性组分均匀涂布分散性涂料的所有组分。

DE 42 130 18 C1也描述了氧化铝、二氧化硅、二氧化钛和沸石作为催化活性组分载体的使用，它们以掺杂有钒或与氧化的钒化合物相接触的贵金属铂、钯、铑和/或铱的形式存在。

根据US-PS 5, 911, 961的氧化催化剂在第一载体氧化物上含有与选自于钨、铈、钼、镍、锰、铁、铋和其它物质中的至少一种连用的铂和/或钯。另外，催化剂进一步含有选自于氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、硅酸铝及尤其是沸石的氧化物。另外的氧化物不用催化的活性组分涂布。

根据DE 196 14 540 A1的贫-NO_x催化剂含有一种或更多的沸石和至少一种铂族金属。催化剂另外含有一种或更多种选自于硅酸铝、氧化铝和二氧化钛的载体氧化物。这种催化剂的催化活性贵金属只沉积

在另外的载体氧化物上。

EP 0 427 970A2描述了减少空气/燃料比为22的氧化性废气中氮氧化物的贫- NO_x 催化剂。这种催化剂含有二氧化硅/氧化铝摩尔比高于10、孔径为0.5至1nm的至少一种沸石。贵金属沉积在沸石上；对于每种铂族金属来说，如果想即使在催化剂老化后仍维持有好的氮氧化物转化速率，金属与沸石的金属比必须大于最小值。

EP 0 920 913 A1描述了进一步贫- NO_x 催化剂的制备方法。正如在DE 196 14 540 A1中，那种催化剂既进一步含有载体氧化物和催化的活性贵金属，也含有复杂沸石，通过沸石不与催化的活性组分接触的制备方法保证了这一点。因此，废气中含有的烃阻止了沸石焦化。

根据US-PS 5, 897, 846的贫- NO_x 催化剂含有作为催化活性组分的载体氧化物的沸石。催化的活性组分以厚度不超过500埃的壳体位于沸石的外表面。

US-PS 5, 849, 225描述了一种氧化催化剂，其中选自于铂基的贵金属沉积在两种不同的载体材料组分上。较小的载体材料组分含有氧化铝、二氧化钛和它们的混合物，而较大的载体材料组分含有沸石。为了在低废气温度时存储废气中含有的烃在较高废气温度时重新排放它们以使它们被贵金属氧化，要求催化剂中有高的沸石含量。

WO 94/22564要求保护一种处理柴油机废气的氧化催化剂，这种催化剂含有氧化铈、沸石和任选的氧化铝。催化剂也可任选地含有铂。氧化催化剂氧化了柴油机废气中含有的烃和一氧化碳以及挥发性有机馏分。在冷起动相或催化剂相对较冷的其它相中，烃停留在沸石的孔中，直至在相对较高温期间，它们能有效地游离，并被催化剂氧化。

WO 96/39244描述了减少柴油机氮氧化物排放的催化剂，这种催化剂含有烃吸收剂和贫- NO_x 催化剂。沸石可用作吸收剂。在工作循环

的较冷相,吸收剂吸收未燃烧烃,在工作循环的较热相重新排放它们,以致于由此还原废气中含有的氮氧化物。

DE 197 53 738 A1公布了一种处理柴油机废气的氧化催化剂的制备方法,这种催化剂含有硅酸铝和沸石,高分散度的铂沉积在沸石上。通过适当地设法浸渍硅酸铝和沸石的粉末混合物,保证了铂微晶几乎完全沉积在硅酸铝上。

发明内容

本发明的目的是得到一种改善了的、用于净化汽车现有柴油机的废气的氧化催化剂,例如作为废气循环的结果,这种柴油机的废气只有低的氮氧化物排放,由于使用低硫燃料,它只含有少量的二氧化硫。特别地,即使在120至170℃的温度下,催化剂对一氧化碳和烃具有高的氧化活性,而且这种氧化活性对老化具有较强的耐受性。

通过一种用于净化柴油机废气的催化剂,达到了该目的,这种催化剂含有至少一种沸石,而且,另外含有至少一种载体氧化物氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、硅酸铝和它们的混合物以及选自于铂、钯、铑、铱、金和银的至少一种贵金属。这种催化剂的特点是贵金属的原子的平均氧化值小于2.5(为多于3的金属配体和少于3的氧配体的平均),在沸石和载体氧化物上,贵金属原子以平均粒径为1至6nm的微晶形式存在。

在本发明范围内,一方面是沸石,另一方面是如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、硅酸铝和它们的混合氧化物的载体氧化物,即使沸石也可用于催化活性组分的载体材料两者之间也有区别。在本发明范围内,特别地,硅酸铝和沸石之间有区别。沸石是含有具有明显孔结构的特殊晶体结构的硅酸铝。与其相比,在本发明范围内,当二氧化硅含量低时,指定为硅酸铝的载体氧化物的晶体结构与氧化铝

的结构类似，当二氧化硅浓度增加时，它变为非晶形的。因此，这些硅酸铝的晶体结构与沸石的结构是明显不同的，即使组合物在形式上是相同的也是如此。

在催化剂中载体氧化物和沸石用作贵金属的载体材料。为了使贵金属能以尽可能高的分散方式沉积在载体材料上，优选比表面积(BET表面积，根据DIN 66132通过测定氮吸收等温线而确定)为大于 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的载体材料。

本发明的催化剂显示了对一氧化碳和烃来说特别低的点燃温度。通过将氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、硅酸铝和它们的氧化物等载体氧化物与一种或更多的沸石组合，并使高分散度的、高度类金属状态的贵金属微晶沉积在那些材料上，可获得这种效果。因此，两种材料即有载体氧化物，又有沸石在本发明的催化剂中用作催化的活性贵金属的载体材料。在本专利申请的范围内，“类金属”意味着微晶中的金属原子有少于+2.5的平均氧化值，是多于3的金属配体和少于3的氧配体的平均。

已发现当贵金属微晶有小于6nm的平均粒径，同时在如上所述的意义上是类金属时，可获得高催化活性。这是两个相互冲突的要求，只有在制造过程中采取特殊措施才能同时满足。下面给出了这两种要求怎样同时满足的描述。然而，尽管这些措施，在平均直径少于1nm的金属微晶中不能阻止不断增加的氧化。因此，当是这种微晶时，少于+2.5的氧化值不能维持必要的可靠性。

通过适当的分析方法在新鲜的催化剂上可测定出粒径、氧化值、金属和氧配体的数目。利用电子透射显微镜的测试适于测定金属微晶的平均粒径。为达到这个目的，将催化剂材料嵌于合适的组合物中。然后在电子透射显微镜中产生被嵌材料薄层(大约100nm厚)的感光影像，通过估定多达2000的铂微晶测定出铂微晶的粒径分布。

通过X射线吸收光谱可测定出平均氧化值及金属和氧配体的平均数目。特别地，通过XANES(X射线吸收近边缘结构)测定氧化值，通过EXAFS(广延吸收精细结构)测定金属和氧配体的值。对压缩成0.1mm厚的片状粉末样品进行X射线吸收光谱分析，其测试区域直径为1mm，使得被测试体积上得到关于铂微晶的平均氧化值和金属配体与氧配体平均数目的、可靠的、完全的描述。

由贵金属涂布的沸石对获得柴油机废气中烃的、尽可能低的点燃温度是特别重要的。由于它们的酸性表面特性，沸石对废气的长链烃具有高度的裂化活性。因此通过与沸石接触，长链分子降解为更小的片段，然后沉积在沸石上的贵金属更易氧化较小的片段。

因此本发明的催化剂没有象如US-PS 5,849,225那样利用沸石对烃的存储作用，但是为了尽可能降低烃氧化的点燃温度，利用了它们的催化性能。因为低的点燃温度，沸石上没有存储大量的烃。因此催化剂中沸石的比例不是根据所需的对烃的存储能力计算，而是根据它们对催化活性贵金属的氧化活性的促进作用来计算。正如所见的，这种比例可能大致低于US-PS 5,849,225的情况。

因此，对于本发明的催化剂来说，10:1至2:1的载体氧化物和沸石的重量比大体上是足够的，优选利用8:1至3:1的重量比，特别优选8:1至4:1。利用6:1的重量比已获得对一氧化碳和烃特别有利的、抗老化的氧化活性。在催化活性涂料中比2:1重量比更高的沸石的比例对催化活性具有逐渐增加的副作用。其原因是由沸石相对小的孔径引起的对扩散的抑制作用，特别当高空速时，它有负作用。催化剂中所述的载体氧化物的相对高的含量可减少这种作用，这些载体氧化物通常具有比沸石明显大的孔，从而使反应物快速扩散入催化活性金属微晶中。

为了得到对烃的尽可能高的氧化活性，沸石上贵金属的浓度只是

载体氧化物上贵金属浓度的1至50%就足够了。因此，考虑到载体氧化物与沸石的重量比，在催化剂中得到的沉积在沸石上的贵金属与沉积在载体氧化物上的贵金属的重量比是从1:100至1:10。基于总质量，催化剂中贵金属的浓度优选从0.05至10重量%。

载体氧化物氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆和硅酸铝具有大于5的比表面积，优选大于50，特别地大于100m²/g。可单独或以混合物的形式使用它们。两种或三种所述载体氧化物的混合氧化物也是合适的，特别是铝/硅/钛混合氧化物。为了稳定高温下它们的比表面积，可以已知的方法用合适的稳定剂如氧化镧和/或氧化钡掺杂氧化物。基于被稳定材料的总重量，稳定性组分的浓度是每组分0.5至20重量%。

具体实施方式

在一种特别有益的催化剂的实施方案中，它含有硅酸铝和至少一种沸石的混合物。二氧化硅含量为0.5至20重量%，优选1至10重量%的、比表面积为大于50m²/g的硅酸铝是特别合适的。

在众多沸石中，合适的有 β -沸石，如Y-沸石、特别是脱铝Y-沸石，丝光沸石之类的八面沸石和二氧化硅含量高的pentasil型沸石，特别是ZSM-5。可单独或以混合物的形式使用它们。优选以其酸H⁺形式使用这些沸石。已证明模数都大于30，优选大于40的脱铝Y-沸石和ZSM-5沸石是特别合适的。沸石的模数表示了其中二氧化硅与氧化铝的摩尔比。贵金属优选用铂。

制备本发明的催化剂时，用基于胺络合物的贵金属母体物质，如乙醇胺铂(IV)六氢氧化物，浸渍载体材料(载体氧化物和沸石)，然后煅烧。已发现胺络合化合物最适于保持所需的1至6nm的粒径。通过所谓的闪点或喷雾煅烧对浸渍过的粉末材料进行煅烧有助于形成

小的、非常均匀分散的金属微晶。当喷雾煅烧时，将用母体物体浸渍过的仍然潮湿的载体材料吹进温度为 500 至 1000℃ 的热气流中，在几秒、通常为小于 1 秒的过程中既干燥又煅烧。可使用具有还原或氧化作用的气体近似处理粉末材料。粉末材料在气体热气流中最佳的停留时间是 0.1 至 10 秒。喷雾煅烧所需的热气体通常由燃烧空气/燃料混合物产生，燃料优选使用天然气。DE 198 21 144 A1 中描述了喷雾煅烧。

正如已发现的，喷雾煅烧确保了贵金属的微晶非常好地分散在载体材料的表面上，因为在只持续几秒的煅烧过程中，对微晶来说没有时间化合形成更大的聚集体。

通过单独制备粉末材料可得到有不同贵金属用量的载体氧化物和沸石。

将由贵金属催化的粉末材料处理成优选含水的涂料分散剂。为达到此目的，在水中分散，并在球磨机中研磨、均化它们成 2 至 5 微米的均匀粒径。然后以涂料的形式将它们涂布在传统的单块蜂窝体的液流通路的内壁上。为了固定蜂窝体上的涂料，进行干燥和煅烧。在 300 至 600℃ 的温度下，0.5 至 4 小时的持续时间内进行煅烧。

为了满足关于贵金属的氧化值和其毗邻金属原子的要求，必须在最终操作，例如在含氢气的气流中将制成的催化剂涂料还原。优选利用合成气体（95 体积%氮气+5 体积%氢气）。正如使用电子透射显微镜（TEM）和 X 射线吸收光谱（XANES, EXAFS）的组合测试已发现的，那样制得的催化剂的贵金属具有小于+2 的平均氧化值，直接毗邻的贵金属原子数近似为 4。氧配体的数目近似为 2。这里所述的测试方法 TEM, XANES, EXAFS 是所谓的“整体测试方法”，因此只提供在整个催化剂内平均的平均值。贵金属原子的各自的氧化值、配体数目等当然可以与平均值偏离。这些值表明在很大程度上贵金属微

晶已被还原，从而与金属态非常接近。只使用处理有机配体（例如，在化合物乙醇胺铂（IV）六氢氧化物中的乙醇胺）的贵金属母体化合物能得到“类金属态”的贵金属。通过使用具有有机配体的这种贵金属母体物质，在煅烧过程中能发生铂的自动还原，其中煅烧是在氧气气氛中进行的。这样得到氧化值小于 2 的、对应有非常高活性的铂微粒。在氮气/氢气气流中的随后的还原过程导致了氧化值的进一步降低，从而引起了甚至更加明显的向“类金属态”的转化。蜂窝体上涂料的浓度依靠所用的特殊的涂布方式，通常来说是每升蜂窝体 50 至 400 克。

本发明的催化剂特别适合用作净化柴油机废气的氧化催化剂，在发动机中，例如废气循环中测量的结果表明这种气体只有非常低的氮氧化物浓度（小于 100ppm），在工作过程中，温度变化为 100 至 500 °C。

通过吸收烃对载体材料焦化进行测试

本发明的催化剂用于具有非常低的废气温度的柴油机废气中。因此，由挥发性有机馏分沉积在载体材料上产生污染和焦化的风险。由于这个原因，下面测试了由烃吸收和裂化产生的载体材料焦化的趋势。测试了二氧化硅含量为 5 重量%、比表面积为 153m²/g 的硅酸铝（这里指氧化铝/二氧化硅）和模数为 60 的 Y—沸石。测试了纯粉末材料和由铂催化的粉末。如实施例 1 中所述的制备了由铂催化的粉末。

为测定焦化趋势，每个实例中在瓷皿中放置 2g 的粉末材料，用 1g 的汽油馏出物（C₁₀ 至 C₁₆ 的链烷烃、环烷烃和芳香烃的混合物；由 Veba-Oel 得到的水溶胶 P 180 HC）浸渍，然后在研钵中研磨 3 分钟。潮湿的、均化的粉末分散在铝板上，于 150°C 在远红外灯下干燥 30 分

钟。最初通过观察定性鉴定这样处理的粉末的裂化活性。然后通过用氧气氧化烃并用紫外光谱测定所得的二氧化碳来定量测量烃的沉积。定量测量证实了定性的、视觉鉴定。

表 1 中给出了测试结果。也测试了由 6 份重量的粉末 2 和 1 份重量的粉末 4 组成的粉末混合物（表 1 中的粉末 5）。

这一系列的测试结果清楚地表明没有铂的纯载体材料，特别是 Y-沸石，有非常高的裂化活性。因此在低负荷范围内柴油机的连续工作中，废气中含有的大量的烃会沉积在未催化的支持体材料上并裂化。载体氧化物和沸石的孔变得“胶化”，不再对催化过程有效。结果是催化剂活性明显变坏。

另一方面，如果用铂浸渍载体氧化物和沸石，烃沉积的趋势大大降低，因为即使在高于 150℃ 的相对低的温度下，由裂化形成的烃的片段在铂上几乎完全氧化成二氧化碳和水。这样阻止了烃的沉积和相关的催化活化的立即变坏。进而沉积的烃连续燃烧。结果避免了烃在催化剂上的积累。在升高了的废气温度下这样一种积累会导致积累的烃的突然燃烧，放出大量的热，从热力学上损坏催化剂。

表 1：载体材料焦化趋势的测定和催化剂的配方

序号	粉末	Pt 含量（重量%）	视觉鉴定 （颜色变化）	碳含量 （重量%）
1	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	-	白色→ 棕色	0.15
2	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0.95	灰色→ 灰色	0.02
3	Y-沸石	-	白色→ 黑棕色	1.78
4	Y-沸石	0.05	浅灰色 → 浅灰色	0.03
5	粉末 2+粉 末 4（6/1）	0.82	浅灰色 → 浅灰色	0.03

实施例 1

制备由两种铂催化的粉末的混合物组成的催化剂。

制备粉末 1 时，在 dragee-making 容器中放置 1 千克的硅酸铝（5 重量%的二氧化硅；比表面积为 $153\text{m}^2/\text{g}$ ）。硅酸铝有 $800\text{ml}/\text{kg}$ 的吸水能力。当连续循环时，以 $56\text{ml}/(\text{Kg}\cdot\text{min})$ 的体积流速用 766ml 的乙醇胺铂六氢氧化物 $[(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6 = (\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_3)_2^+\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{OH})_6]$ 的水溶液喷射硅酸铝。在 780°C 的气体温度下，通过将仍然可灌入的、潮湿的粉末吹进由甲烷燃烧产生的气体热流中并在气流中停留大约 1 秒，煅烧潮湿粉末。

这样制备的 Pt-硅酸铝粉末（粉末 1）有 2.97 重量%的铂含量。

制备粉末 2 时，在 dragee-making 容器中放置 1kg 模数为 60 的 Y-沸石。沸石有 $1350\text{ml}/\text{kg}$ 的吸水能力。当连续循环时，以 $56\text{ml}/(\text{Kg}\cdot\text{min})$ 的体积流速用 24.2ml 的乙醇胺铂六氢氧化物喷射 Y-沸石。象粉末 1 那样煅烧仍然可灌入的、潮湿的粉末。

铂-沸石粉末（粉末 2）有 0.88% 的铂含量。

6 份粉末 1 和 1 份粉末 2 分散于水中，用球磨机研磨均化。制成的涂料分散剂的固浓度为 35 重量%。涂料分散剂的 PH 值为 6.5。通过浸入分散剂中以每一升蜂窝体体积 126 克干组合物涂布直径为 11.83cm 、长 7.6cm 、孔密度为 62cm^{-1} ，液流通路壁厚为 0.2mm 的堇青石开孔蜂窝体。然后于 120°C 在空气中干燥涂料，于 300°C 在空气中煅烧 4 小时，最后于 500°C 在合成气体的气流中还原两小时。

制成的催化剂中每一升体积的催化剂含 3.17g 的铂。

表 2 显示了这个及随后实施例的催化剂的最重要的制备条件。表 3 给出了通过电子透射显微镜（TEM）和 X 射线吸收光谱（XANE、EXAFS）对催化剂进行物理化学分析的结果。

实施例 1 的催化剂显示了粒径为 $1-5\text{nm}$ 的铂颗粒在载体材料上

非常均匀的分布。平均氧化值是 2，直接毗邻的铂原子数为 4。结果表明载体材料上的铂颗粒在很大程度上被还原，从而与金属态相似。

应用实施例 1-3 表明，类金属态使催化剂具有非常高的催化活性，就新鲜活性和使用寿命来说，这都明显优于先前技术（对比例 CE1 至 CE5 的催化剂）。

实施例 2

根据实施例 1 制备第二种催化剂。

与实施例 1 相比，粉末上的铂含量几乎减半。粉末 1（Pt-硅酸铝）的铂含量为 1.24 重量%，粉末 2（Pt-Y-沸石）的铂含量为 0.38 重量%。

6 份粉末 1 和一份粉末 2 分散于水中，如实施例 1 所说明的进行处理。涂布的蜂窝体的用量同样为 126g 干组合物。

制成的催化剂中每一升体积的催化剂含 1.41g 的铂。

物理化学测试的结论与实施例 1 的结论一致，列于表 3 中。

实施例 3

根据实施例 1 制备第三种催化剂。

用实施例 2 的涂料分散剂涂布蜂窝体。然而，与实施例 2 相比，蜂窝体的负荷减半至 63g 干组合物。

制成的催化剂中每一升体积的催化剂含 0.705g 的铂。

物理化学测试的结论与实施例 1 的结论一致，列于表 3 中。

对比例 1

制备含有根据 DE 197 53 738，实施例 1，的催化涂料的对比催化剂。

将重量比为 6:1 的 1 千克硅酸铝和 Y-沸石的混合物置于 dragee-

making 容器中。混合物具有 1020ml/kg 的吸水能力。当连续循环时，以 56ml/(kg.min)的体积流速用 833ml 的乙醇胺铂（IV）六氢氧化物的水溶液喷射。于 150℃在烘箱中干燥仍可灌入的粉末 12 小时，然后在空气中于 300℃煅烧 4 小时以固定铂。传统的煅烧类型是指下面的炉煅烧。基于总重量，这样制备的粉末含有 2.52 重量%的铂。

粉末分散于水中，并用球磨机研磨均化。PH 值为 6.5 时制成的涂料分散剂的固浓度为 35 重量%。通过浸入分散剂中以每一升蜂窝体体积 126 克干组合物涂布蜂窝体。于 120℃在空气中干燥涂料，于 300℃在空气中煅烧 4 小时，最后于 500℃在合成气体气流中还原两小时。

制成的催化剂中每一升体积的催化剂含 3.17g 的铂。

催化剂的物理化学测试表明了粒径为 3 至 8nm 的铂微粒的均匀分布。铂原子的平均氧化值为 2.5，直接毗邻的铂原子数为 2。

对比例 2

根据对比例 1 制备进一步对比的催化剂。与对比例 1 相比，在最后一步中不还原催化剂。

催化剂的物理化学测试表明了粒径为 3 至 8nm 的铂微粒的均匀分布。铂原子的平均氧化值为 3.05，直接毗邻的铂原子数为 0.5。

对比例 3

与对比例 1 类似制备进一步对比的催化剂。然而与对比例 1 相比，不煅烧用铂浸渍的粉末混合物，而是立即处理成含水的涂料分散剂。分散剂的 PH 值为 6.5。涂料分散剂的水相分析表明没有分离的铂组分。

用如上的分散剂涂布进一步的蜂窝体、干燥、煅烧并还原。涂布

数量与对比例 1 一致。

催化剂的物理化学测试表明了粒径为 3 至 8nm 的铂微粒的均匀分布。铂原子的平均氧化值为 2.5，直接毗邻的铂原子数为 2。

对比例 4

与对比例 1 类似制备进一步对比的催化剂。与对比例 1 相比，用四胺铂(II)硝酸盐作为铂母体物质。如对比例 1 中那样涂布蜂窝体，并进行热处理。

催化剂的物理化学测试表明了粒径为 5 至 20nm 的铂微粒在载体材料上不均匀的分布。铂原子的平均氧化值为 3.2，没有检测到直接毗邻的铂原子。

对比例 5

与对比例 1 类似制备进一步对比的催化剂。与对比例 1 相比，用六氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)作为铂母体物质。如对比例 1 中那样涂布蜂窝体，并进行热处理。

催化剂的物理化学测试表明了粒径为 10 至 25nm 的铂微粒在载体材料上不均匀的分布。铂原子的平均氧化值为 3.5，没有检测到直接毗邻的铂原子。

表 2：所测试催化剂的组分及制备条件

实施 例	铂盐	浓度 (g/l)	硅酸铝/沸 石的重量比	铂含量 (g/l)	粉末材料 的煅烧	煅烧后涂 料的还原
E1	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3.17	喷雾煅烧	是
E2	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	1.41	喷雾煅烧	是
E3	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	0.705	喷雾煅烧	是
CE1	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3.17	炉煅烧	是
CE2	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3.17	炉煅烧	否
CE3	$(\text{EA})_2\text{Pt}(\text{OH})_6$	126	6:1	3.17	不煅烧	是
CE4	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	126	6:1	3.17	炉煅烧	是
CE5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	126	6:1	3.17	炉煅烧	是

表 3： 实施例 1—3 (E1-E3)，比较例 (CE1-CE5) 的催化剂中铂的铂分布 (TEM)、铂晶体平均粒径 (TEM)、氧化值 (XANES)、氧配体数目 (EXAFS)、铂配体数目 (EXAFS)

实施例	铂分散情况 (TEM)	平均粒径大小 (TEM) (nm)	氧化数 (XANES)	铂配位数 (EXAFS)	氧配位数 (EXAFS)
E1	非常均匀	3	+2.0	3.9	1.9
E2	非常均匀	3	+2.0	3.9	1.9
E3	非常均匀	3	+2.0	3.9	1.9
CE1	均匀	8	+2.5	2.0	4.0
CE2	均匀	8	+3.0	0.5	3.4
CE3	均匀	8	+2.5	2.0	4.0
CE4	不均匀	20	+3.2	0.0	5.4
CE5	不均匀	25	+3.5	0.0	5.7

应用例 1

通过连续测试多于 40,000Km 的规定路程的汽车来检测这种催化剂的使用寿命。用具有 1.9 升柴油发动机、81KW 功率的汽车作为测试

和连续工作循环的车辆。采用符合欧洲 2 标准的、硫含量少于 500ppm（重量）的商业柴油燃料进行车辆滚动测试。

用表 4 列举的测试装置用于检测废气中含有的气体组分。

表 4：检测废气浓度的测试装置目录

分析气体	测试装置	生产商
O ₂	Oxymat	西门子 AG
HC	FID	Pierburg Mebtechnik
NO _x	CLD700 Elht	Zellweger EXO-Systeme
CO	Binos	Rosemount
CO ₂	Binos	Rosemount
SO ₂	Binos	Rosemount

表 5 列举了在欧洲 MVEG-A 测试循环中测得的催化剂污染物气排放量。

表 5： 1.91 升柴油发动机、81KW 功率的汽车连续奔跑 40,000Km 后测得 E1、CE1、CE2 及 CE3 的催化剂的污染物排放量。EU3 表示在欧盟区 2000 年以来合法的汽车污染物极限值。

实施例	CO (g/km)	HC (g/km)	NO _x (g/km)	颗粒 (g/km)
EU3	0.65	0.06	0.5	0.05
E1	0.43	0.04	0.43	0.02
CE1	0.65	0.05	0.44	0.02
CE2	0.75	0.06	0.44	0.02
CE3	0.68	0.06	0.44	0.02

应用例 2

在非常低的废气温度下，现代柴油机的废气催化剂总是连续工作。在这种工作状态下，废气温度低于催化剂的正常工作温度。因此烃和烟灰颗粒不断沉积到催化剂上，当变为全载运行时，达到催化剂的工作温度，在很短时间内它们燃烧，这样放出大量热的结果使催化剂损坏。只要司机在低负荷操作驾驶很长时间后变为更高负荷的操作，这种情况就会发生。

通过所谓的空载/烟灰燃烧老化可在滚子式台架上模仿这种操作状态。首先，在催化剂存在下使车空载运行 8 小时，废气温度为 100℃。然后，突然将车加速至全载运行。这使沉积在催化剂上的烃和炭黑在很短时间内燃烧，峰温度高达 800℃或更高。为了强迫催化剂老化，可重复几次空载和全载循环。

实施例 E1 和对比例 CE1 至 CE3 的催化剂经受空载和全载荷运行的 12 个循环。

在持续 96 小时的空载/烟灰燃烧老化的之前和之后，在发动机测试场地上测量一氧化碳和烃转化的催化剂的点燃温度。

表 6 总结了新鲜状态和老化后，计算所得的一氧化碳和烃的点燃温度。

表 6： E1，CE1，CE2 及 CE3 的催化剂在新鲜状态和 96 小时空载/烟灰燃烧老化之后，CO、HC 的点燃温度（ T_{50} 表示转变 50%时温度）

实施例	$T_{50,CO}$ (°C)	$T_{50,CO}$ (°C)	$T_{50,HC}$ (°C)	$T_{50,HC}$ (°C)
	新鲜的	老化的	新鲜的	老化的
E1	135	145	145	154
CE1	138	163	146	164
CE2	143	173	149	174
CE3	137	166	147	169

正如表 6 的结论所显示的,在本发明的实施例 1 的催化剂的新鲜状态,一氧化碳和烃的点燃温度与对比催化剂的点燃温度值类似。然后老化后,它显示了比对比催化剂明显更好的点燃温度。这可能是由于在本发明的催化剂中,即使在非常低的废气温度下,排放的烃能连续燃烧。这样,避免了大量烃在催化剂上的积累。因此,当使用本发明的催化剂时,通常与高温峰值相关的、存储烃的突然燃烧只在更少和大致减低了程度上发生。结果延缓了催化剂的老化。

应用例 3:

在更进一步的测试中,实施例和对比例的催化剂于 750℃ 的烘箱中在含有 10 体积%水蒸气和 20ppm 二氧化硫的气体中热液老化 16 小时。

热液老化之前和之后,在合成气体装置中测试催化剂对一氧化碳和烃的点燃温度。表 7 中列举了选择的测试条件和气体组合物。用丙烯作为烃组分。

表 7: 用于测定一氧化碳和烃 (C_3H_6) 的点燃温度的气体组合物

组分	浓度	组分	浓度
CO	350 (vppm)	O ₂	6 (vol.%)
H ₂	117 (vppm)	H ₂ O	10 (vol.%)
C ₃ H ₆	90 (ppmC ₃)	CO ₂	10.7 (vol.%)
SO ₂	20 (vppm)	N ₂	剩余部分
NO	270 (vppm)		

为测定点燃温度,使用直径为 25mm、长 76mm 的催化剂芯,暴露于 1950Nl/h,相应空速为 50,000h⁻¹ 的气体下。在测试过程中,以 15

°C/min 的速度加热废气。

表 8 中给出了新鲜的和老化的催化剂的测试结论。

表 8: 新鲜状态和老化后在烘箱中 (16h, 750°C, 空气+10 体积%水+20ppm 二氧化硫)
实施例 E1 至 E3 和 CE1 至 CE5 的催化剂的点燃温度

实施例	T _{50,CO} (°C)	T _{50,CO} (°C)	T _{50,HC} (°C)	T _{50,HC} (°C)
	新鲜的	老化的	新鲜的	老化的
E1	123	183	142	197
CE1	133	197	148	207
CE2	142	207	157	215
CE3	138	202	151	210
CE4	148	215	161	235
CE5	157	227	173	247
E2	137	198	154	211
E3	152	214	167	227

实施例 E1 和 CE1-CE5 的催化剂都有相同的 3.17g/l(即 90g/ft³)的铂含量, 因此就它们的总体组合物来说是一致的。另一方面, 实施例 E2 和 E3 的催化剂各自只有大约一半和四分之一的其它催化剂的贵金属含量, 因此不能直接与 CE1-CE5 比较。所以 E2 和 E3 列在表 8 的后边。