



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112675845 B

(45) 授权公告日 2022.03.29

(21) 申请号 202011575736.3

B01J 37/03 (2006.01)

(22) 申请日 2020.12.28

B01D 53/94 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01D 53/56 (2006.01)

申请公布号 CN 112675845 A

B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/72 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.04.20

(56) 对比文件

(73) 专利权人 四川大学

CN 102489326 A, 2012.06.13

地址 610065 四川省成都市一环路南一段
24号

CN 101249451 A, 2008.08.27

CN 110665524 A, 2020.01.10

(72) 发明人 钟琳 刘习 陈耀强

CN 102974343 A, 2013.03.20

CN 111604050 A, 2020.09.01

(74) 专利代理机构 成都虹盛汇泉专利代理有限公司 51268

CN 104785257 A, 2015.07.22

CN 101757913 A, 2010.06.30

代理人 周敏

US 2004140245 A1, 2004.07.22

(51) Int. Cl.

CN 101380575 A, 2009.03.11

CN 109847737 A, 2019.06.07

B01J 23/63 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

审查员 杨国

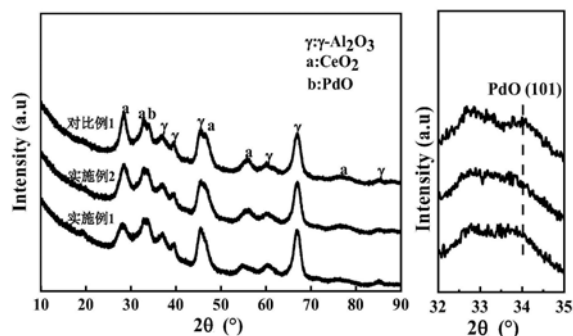
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层
催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂及其制备方法。该催化剂包括基体和均匀涂覆在基体上的单层催化剂涂层,所述单层催化剂涂层为Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂,用于天然气车尾气净化能够同时转化甲烷(CH₄)、一氧化氮(NO)和一氧化碳(CO)。催化剂中Pd和Rh负载于同一载体材料上,Pd和Rh的协同作用得到有效发挥。同时,利用沉积沉淀法在Pd和Rh之间形成Ce层,可以有效的阻止Pd和Rh直接接触在高温下形成合金。催化剂为单涂层催化剂,与传统双涂层催化剂相比,制备过程更加简单,可在一定程度上降低成本。



1. 一种用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂,其特征在于,包括基体和均匀涂覆在基体上的单层催化剂涂层,所述单层催化剂涂层为Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂,其中,A为载体材料,d代表使用沉积沉淀法沉积Ce,Pd的含量为1.5~2wt%,Ce的含量为3~10wt%,Rh的含量0.1~0.5wt%;所述Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂中,Pd、Ce、Rh依次负载在同一载体材料A上,且Pd和Rh之间沉积有Ce层作为物理屏障。

2. 根据权利要求1所述Pd-Rh单涂层催化剂,其特征在于,所述载体材料A为商用的含有4wt% La的氧化铝载体;所述基体为蜂窝状的陶瓷或金属基体。

3. 根据权利要求1所述Pd-Rh单涂层催化剂,其特征在于,金属Pd和Rh的在基体上的总上载量为100~150g/ft³。

4. 一种Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂,其特征在于,其中A为载体材料,d代表使用沉积沉淀法沉积Ce,Pd的含量为1.5~2wt%,Ce的含量为3~10wt%,Rh的含量0.1~0.5wt%;所述Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂中,Pd、Ce、Rh依次负载在同一载体材料A上,且Pd和Rh之间沉积有Ce层作为物理屏障。

5. 用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 分别称取一定量的硝酸钯溶液和催化剂载体材料A,采用等水孔体积浸渍法,将催化剂载体材料A加入硝酸钯溶液中,搅拌均匀,静置后干燥,再在500~600℃煅烧2~5h,得到Pd/A粉末;

(2) 将Ce(NH₄)₂(NO₃)₆溶于去离子水中得到硝酸铈铵溶液;将步骤(1)所得Pd/A粉末加入硝酸铈铵溶液中,搅拌均匀后,在搅拌下滴加碱液沉淀剂,使Ce⁴⁺沉积于Pd/A粉末上;待Ce⁴⁺沉积完全后,继续搅拌1~3h后过滤、干燥,然后在500~600℃煅烧2~5h,得到Ce(d)/Pd/A粉末,其中d代表使用沉积沉淀法沉积Ce;

或,将Ce(NH₄)₂(NO₃)₆溶于去离子水中得到硝酸铈铵溶液;采用等水孔体积浸渍法,用硝酸铈铵溶液浸渍步骤(1)中得到的Pd/A粉末,干燥;然后在500~600℃煅烧2~5h,得到Ce(i)/Pd/A粉末,其中i代表使用浸渍法沉积Ce;

(3) 称取一定量的硝酸铑溶液,采用等水孔体积浸渍法,将步骤(2)所得Ce(d)/Pd/A粉末或Ce(i)/Pd/A粉末加入硝酸铑溶液中,搅拌均匀,静置后干燥,然后在500~600℃下煅烧2~5h,得到Rh/Ce(d)/Pd/A或Rh/Ce(i)/Pd/A催化剂粉末;

步骤(1)~(3)中,所述硝酸钯、硝酸铈铵、硝酸铑的用量满足使所得Rh/Ce(d)/Pd/A或Rh/Ce(i)/Pd/A催化剂粉末中Pd的含量为1.5~2wt%,Ce的含量为3~10wt%,Rh的含量0.1~0.5wt%;

(4) 将步骤(3)所得Rh/Ce(d)/Pd/A或Rh/Ce(i)/Pd/A催化剂粉末与去离子水、粘接剂混合球磨,制成均匀的浆料,控制浆液的固含量在40~50wt%;将所得浆料均匀涂覆于蜂窝状的陶瓷或金属基体上,干燥,然后在500~600℃下煅烧2~5h,得到Pd-Rh单涂层催化剂。

6. 根据权利要求5所述方法,其特征在于,步骤(2)中硝酸铈铵的质量浓度为3~10%。

7. 根据权利要求5所述方法,其特征在于,步骤(2)沉淀剂的用量为硝酸铈铵溶液体积的2倍。

8. 根据权利要求5所述方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(3)中,静置时间为1~5h;步骤(1)~(4)中干燥条件为60~120℃条件下干燥8~10h。

9. 根据权利要求5所述方法, 其特征在于, 步骤(2)中所述碱液沉淀剂为氨水与碳酸铵溶液的混合溶液, 其中 NH_3 : $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的摩尔浓度比为(2~1):(1~2)。

10. Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法为权利要求5所述Pd-Rh单涂层催化剂制备方法的步骤(1)~(3)。

一种用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于汽车尾气净化催化剂领域,特别涉及一种Pd-Rh单涂层催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 天然气是一种丰富的能源,且其含有的杂质较少,与汽油车和柴油车相比,天然气车排放的 CO_2 、 NO_x 和PM更少。天然气是传统石油燃料最具体的替代品之一。天然气车尾气中的主要污染物为未燃烧的甲烷(CH_4)、氮氧化物(NO_x)和一氧化碳(CO)。自2019年7月1日起重型天然气车执行国六排放标准。在国六阶段重型天然气发动机的主流技术路线采用当量比燃烧,后处理催化剂采用三效催化剂。三效催化剂可同时净化 HC_s 、 NO_x 和CO三种污染物,在汽油车上得到了广泛的应用。天然气车使用的三效催化剂和汽油机所用的三效催化剂有所不同,主要是因为天然气车尾气中 HC_s 主要为 CH_4 , CH_4 是化学结构最稳定的碳氢化合物,其净化难度大于传统汽油车中的 HC_s ,因此天然气车用三效催化剂中贵金属含量通常是汽油车用三效催化剂的三倍左右。

[0003] 三效催化剂通常由蜂窝状的陶瓷或金属基体,以及附着在蜂窝状基体上的催化剂涂层两部分组成。而催化剂涂层通常由具有大比表面积的无机氧化物材料,铈基储氧材料以及活性组分(通常为铂族金属(PGM_s))组成。目前主要使用Pd-Rh双金属催化剂,其中Pd对 HC_s 和CO具有很高的催化活性,而Rh主要用于 NO_x 的净化。不同 PGM_s 之间以及 PGM_s 与载体之间的相互作用都对催化剂的催化性能有很大的影响。目前工业上通常将Pd和Rh负载于不同载体上,分别涂敷形成双涂层催化剂。这种双层结构避免了高温下形成Pd-Rh合金。但由于Pd和Rh分布在不同涂层,二者的协调作用得不到体现,催化剂达不到最佳效果。并且双涂层结构使得催化剂的制备过程变得更加复杂繁琐。因此寻找一种既可以避免高温下Pd-Rh合金生成,又可以发挥Pd、Rh之间协调作用且简化的单涂层催化剂是很有必要的。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂及其制备方法,获得一种既能避免Pd-Rh合金的生成又能充分发挥Pd和Rh之间的协同作用的单涂层催化剂,从而提高净化天然气车尾气中的 NO_x 、 HC_s 和CO的效果,同时极大简化Pd-Rh催化剂的制备工艺,降低成本。

[0005] 本发明提供的用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂,包括基体和均匀涂覆在基体上的单层催化剂涂层,所述单层催化剂涂层为Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂,其中,A为载体材料,Pd的含量为1.5~2wt%,Ce的含量为3~10wt%,Rh的含量0.1~0.5wt%。

[0006] 上述Pd-Rh单涂层催化剂,进一步地,所述载体材料A为商用的含有4wt%La的氧化铝载体;所述基体为蜂窝状的陶瓷或金属基体。

[0007] 上述Pd-Rh单涂层催化剂,金属Pd和Rh的在基体上的总上载量为100~150g/ft³。

[0008] 本发明同时提供一种Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂,其中A为载体材料,Pd的含量为1.5~2wt%,Ce的含量为3~10wt%,Rh的含量0.1~0.5wt%。

[0009] 所述催化剂能够用于天然气车尾气净化,使用时制成浆料并涂覆在基体上制备成整体催化剂,仅需要涂覆单层,将Pd和Rh负载于同一个载体上并涂覆在同一层,Pd和Rh之间的协调作用得到发挥,同时Pd和Rh之间的Ce层能够避免高温下Pd-Rh合金的生成的同时,从而更有效净化天然气车尾气中的 CH_4 、NO和CO。

[0010] 本发明提供的用于天然气车尾气净化的Pd-Rh单涂层催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0011] (1) 分别称取一定量的硝酸钯溶液和催化剂载体材料A,采用等水孔体积浸渍法,将催化剂载体材料A加入硝酸钯溶液中,搅拌均匀,静置后干燥,再在500~600℃煅烧2~5h,得到Pd/A粉末;

[0012] (2) 将 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶于去离子水中得到硝酸铈铵溶液;将步骤(1)所得Pd/A粉末加入硝酸铈铵溶液中,搅拌均匀后,在搅拌下滴加碱液沉淀剂,使 Ce^{4+} 沉积于Pd/A粉末上;待 Ce^{4+} 沉积完全后,继续搅拌1~3h后过滤、干燥,然后在500~600℃煅烧2~5h,得到Ce(d)/Pd/A粉末;

[0013] 或,将 $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶于去离子水中得到硝酸铈铵溶液;采用等水孔体积浸渍法,用硝酸铈铵溶液浸渍步骤(1)中得到的Pd/A粉末,干燥,然后在500~600℃煅烧2~5h,得到Ce(i)/Pd/A粉末;

[0014] (3) 称取一定量的硝酸铑溶液,采用等水孔体积浸渍法,将步骤(2)所得Ce(d)/Pd/A粉末加入硝酸铑溶液中,搅拌均匀,静置后干燥,然后在500~600℃下煅烧2~5h,得到Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂粉末;

[0015] 步骤(1)~(3)中,所述硝酸钯、硝酸铈铵、硝酸铑的用量满足使所得Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂粉末中Pd的含量为1.5~2wt%,Ce的含量为3~10wt%,Rh的含量0.1~0.5wt%;

[0016] (4) 将步骤(3)所得Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂粉末与去离子水、粘接剂混合球磨,制成均匀的浆料,控制浆液的固含量在40~50wt%;将所得浆料均匀涂覆于蜂窝状的陶瓷或金属基体上,干燥,然后在500~600℃下煅烧2~5h,得到Pd-Rh单涂层催化剂。

[0017] 上述方法中,进一步地,步骤(2)中硝酸铈铵的质量浓度为3~10%。

[0018] 上述方法中,进一步地,步骤(2)沉淀剂的用量为硝酸铈铵溶液体积的2倍。

[0019] 上述方法中,进一步地,步骤(1)和步骤(3)中,静置时间为1~5h;步骤(1)~(4)中干燥条件为60~120℃条件下干燥8~10h。

[0020] 上述方法中,进一步地,步骤(2)中所述碱液沉淀剂为氨水与碳酸铵溶液的混合溶液,其中 $\text{NH}_3:(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的摩尔浓度比为(2~1):(1~2)。

[0021] 上述方法中,进一步地,步骤(4)所述基体为堇青石陶瓷蜂窝基体。

[0022] 本发明同时提供Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂的制备方法,该制备方法即上述Pd-Rh单涂层催化剂制备方法的步骤(1)~(3)。

[0023] 与现有的技术比,本发明的有益效果:

[0024] 1. 本发明所述催化剂的活性组分Pd、Rh负载在同一个载体材料上,并且在同一单层涂层中,因此能够充分发挥Pd和Rh之间的协调作用,同时在Pd和Rh之间沉积的Ce层作为物理屏障能有效避免Pd和Rh在高温下形成Pd-Rh合金,提升催化剂的催化性能。本发明所述

催化剂作为天然气车三效催化剂使用,对碳氢化合物(HC_s)、一氧化碳(CO)和氮氧化合物(NO_x)具有很好的转化效果。

[0025] 2.本发明所述催化剂为Pd-Rh单涂层催化剂,与传统双涂层催化剂相比,制备过程更加简洁,能够很大程度节约催化剂制备成本。

附图说明

[0026] 图1是三种催化剂(实施例1,实施例2,对比例1)的XRD衍射图。

[0027] 图2是三种催化剂(实施例1,实施例2,对比例1)对 CH_4 的活性图(反应气成分为1000ppm CH_4 ,4600ppm CO,950ppm NO ,3118ppm O_2 ,10vol.% H_2O ,10vol.%CO, N_2 为平衡气,空速为50000 h^{-1})。

[0028] 图3是三种催化剂(实施例1,实施例2,对比例1)对NO的活性图(反应气成分为1000ppm CH_4 ,4600ppm CO,950ppm NO ,3118ppm O_2 ,10vol.% H_2O ,10vol.%CO, N_2 为平衡气,空速为50000 h^{-1})。

[0029] 图4是三种催化剂(实施例1,实施例2,对比例1)对CO的活性图(反应气成分为1000ppm CH_4 ,4600ppm CO,950ppm NO ,3118ppm O_2 ,10vol.% H_2O ,10vol.%CO, N_2 为平衡气,空速为50000 h^{-1})。

具体实施方式

[0030] 下面通过实施例对本发明做进一步说明。有必要指出,以下实施例只用于对本发明作进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员根据上述发明内容,对本发明做出一些非本质的改进和调整进行具体实施,仍属于发明保护的范围。

[0031] 实施例1

[0032] Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂粉末的制备

[0033] (1)称取1.2329g硝酸钯溶液(浓度14.60wt%),加入适量去离子水稀释后,采用等水孔体积浸渍法浸渍9.3gLa- Al_2O_3 粉末,然后在60~120℃条件下干燥8~10h,再在550℃煅烧3h得到Pd/A粉末。

[0034] (2)称取28.8g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$,充分溶解于适量的去离子水中,再加入22.4mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (浓度25wt%),最后加入适量的去离子水定容至100mL,混合均匀后作为沉淀剂备用。

[0035] (3)称取1.5926g $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$,充分溶解于32mL去离子水中,向其中加入步骤(1)得到的Pd/A粉末,混合均匀后,向其中缓慢滴加步骤(2)所得沉淀剂,边加边搅拌,使 Ce^{4+} 沉积于Pd/A粉末上;待 Ce^{4+} 沉积完全后,继续搅拌2h后过滤,在60~120℃条件下干燥8~10h,然后在550℃煅烧3h,得到Ce(d)/Pd/A粉末(d代表使用沉积沉淀法沉积Ce)。

[0036] (4)称取0.2501g硝酸铑溶液(浓度7.996wt%),加入适量去离子水稀释后,采用等水孔体积浸渍法浸渍步骤(3)中得到的Ce(d)/Pd/A粉末,然后在60~120℃条件下干燥8~10h,再在550℃煅烧3h得到Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂粉末。

[0037] 整体式催化剂的制备:

[0038] 将所得的Rh/Ce(d)/Pd/A催化剂粉末与去离子水、粘接剂混合均匀球磨制成浆料,控制浆料的固含量在45%,均匀涂敷在 $\Phi 11\text{mm} \times 25\text{mm}/400\text{psi}$ 堇青石陶瓷蜂窝基体上,控制贵金属Pd和Rh的总上载量为120g/ ft^3 ,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h后得

到Pd-Rh单涂层催化剂。

[0039] 实施例2

[0040] Rh/Ce(i)/Pd/A(i代表使用浸渍法沉积Ce)催化剂粉末的制备:

[0041] (1) 称取1.2329g硝酸铈溶液(14.60wt%),加入适量去离子水稀释后,采用等水孔体积浸渍法浸渍9.3gLa-Al₂O₃粉末,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h得到Pd/A粉末。

[0042] (2) 称取1.5926g Ce(NH₄)₂(NO₃)₆,充分溶解于适量去离子水中得到溶液,采用等水孔体积浸渍法浸渍步骤(1)中得到的Pd/A粉末,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h得到Ce(i)/Pd/A粉末。

[0043] (3) 称取0.2501g硝酸铑溶液(7.996wt%),加入适量去离子水稀释后,采用等水孔体积浸渍法浸渍步骤(2)中得到的Ce(i)/Pd/A粉末,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h得到Rh/Ce(i)/Pd/A催化剂粉末。

[0044] 整体式催化剂的制备:

[0045] 将所得的Rh/Ce(i)/Pd/A催化剂粉末与去离子水、粘接剂混合均匀球磨制成浆液,控制浆液的固含量在45%-50%,均匀涂敷在Φ11mm*25mm/400cpsi堇青石陶瓷蜂窝基体上,控制贵金属Pd和Rh的总上载量为120g/ft³,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h后得到Pd-Rh单涂层催化剂。

[0046] 对比例1

[0047] (Rh+Ce+Pd)/A催化剂粉末的制备:

[0048] 称取1.5926g Ce(NH₄)₂(NO₃)₆,充分溶解于适量去离子水中,向其中加入1.2329g硝酸铈溶液(14.60wt%) 和0.2501g硝酸铑溶液(7.996wt%),混合均匀后采用等水孔体积浸渍法浸渍9.3gLa-Al₂O₃粉末,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h得到(Rh+Ce+Pd)/A催化剂粉末。

[0049] 整体式催化剂的制备:

[0050] 将所得的(Rh+Ce+Pd)/A催化剂粉末与去离子水、粘接剂混合均匀球磨制成浆料,控制浆料的固含量在45%-50%,均匀涂敷在Φ11mm*25mm/400cpsi堇青石陶瓷蜂窝基体上,控制贵金属Pd和Rh的总上载量为120g/ft³,在60~120℃条件下干燥8~10h,550℃煅烧3h后得到Pd-Rh单涂层催化剂。

[0051] 图1为实施例1、实施例2和对比例1制得的催化剂的XRD的表征结果,从图可知,Pd和Rh没有生成合金。

[0052] 活性评价实验:

[0053] 催化剂的活性评价在多路固定连续流动的微型反应器中进行,模拟天然气汽车尾气组分为:1000ppm CH₄,4600ppm CO,950ppm NO,3118ppm O₂,10vol. %H₂O,10vol. %CO,N₂为平衡气,空速为50000h⁻¹。所有催化剂样品在反应前均在反应气氛中550℃预处理3h。然后以5℃/min的升温速率测试,活性测试温度范围为300℃~550℃,每10℃记录一次活性。CH₄、NO和CO的浓度采用傅里叶红外分析仪进行测试。最终得到的活性评价结果如下图2、3、4所示。

[0054] 通过图2的活性结果可以看出,对于甲烷的转化,在起燃温度(T₅₀)前~410℃(约410℃),三个催化剂对CH₄的转化无明显差异,在T₅₀后,实施例1中的催化剂逐渐显示出优

势,具体表现为在该催化剂上 CH_4 的转化率随温度的升高而增加, $\sim 460^\circ\text{C}$ 后, CH_4 的转化率几乎稳定在100%。然而,在实施例2和对比例1中的催化剂上, $\sim 460^\circ\text{C}$ 后 CH_4 的转化率随温度的升高而降低,且在整个测试温度范围内始终达不到完全转化,尤其是在对比例1中的催化剂上 CH_4 的转化率始终低于90%。

[0055] 通过图3的活性结果可以看出,实施例1与实施例2中的催化剂上NO的转化无明显差别,而在对比例1中的催化剂上NO的转化明显劣于其他两个催化剂。

[0056] 通过图4的活性结果可以看出,对于CO的转化,三个催化剂无明显差别,在整个测试温度范围内,三个催化剂对CO的转化都在95%以上。

[0057] 通过几种活性图对比可知,与分步浸渍法(实施例2)和共浸渍法(对比例1)相比,采用沉积沉淀法在Pd和Rh之间形成Ce层,能够将Pd和Rh有效地分隔开,使二者的相互作用不太强但又不至于没有,得到的Pd-Rh双金属催化剂对天然气车尾气净化具有更高的效率。

[0058] 目前天然气车三效催化剂主要使用Pd-Rh双涂层催化剂,Pd和Rh之间的协调作用不能有效发挥,制备过程复杂繁琐,且多次涂敷增加了成本。本发明的优势在于将Pd和Rh负载于同一个载体上,并采用沉积沉淀法在Pd和Rh之间形成Ce层,再经过涂敷得到的Pd-Rh单涂层催化剂,避免了高温下Pd-Rh合金的生成的同时,Pd和Rh之间的协调作用得到发挥,能够更有效净化天然气车尾气中的 CH_4 、NO和CO。此外,单层涂敷使得催化剂的制备过程得到简化,一定程度上节约了成本。

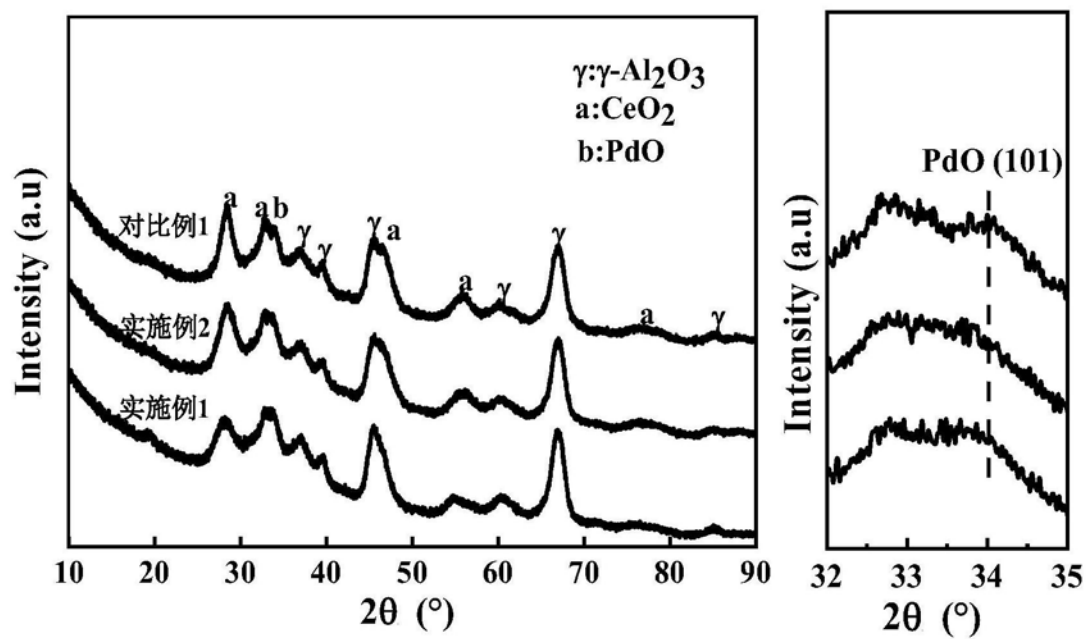


图1

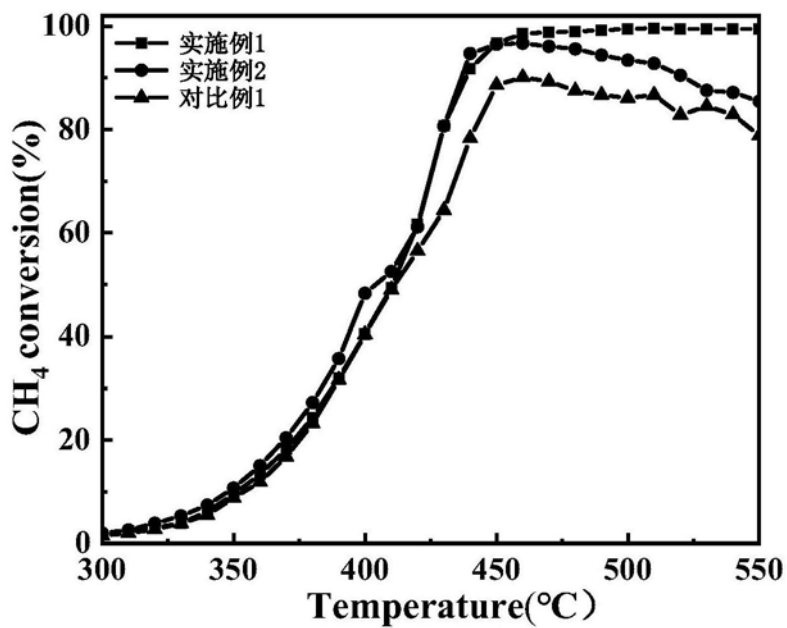


图2

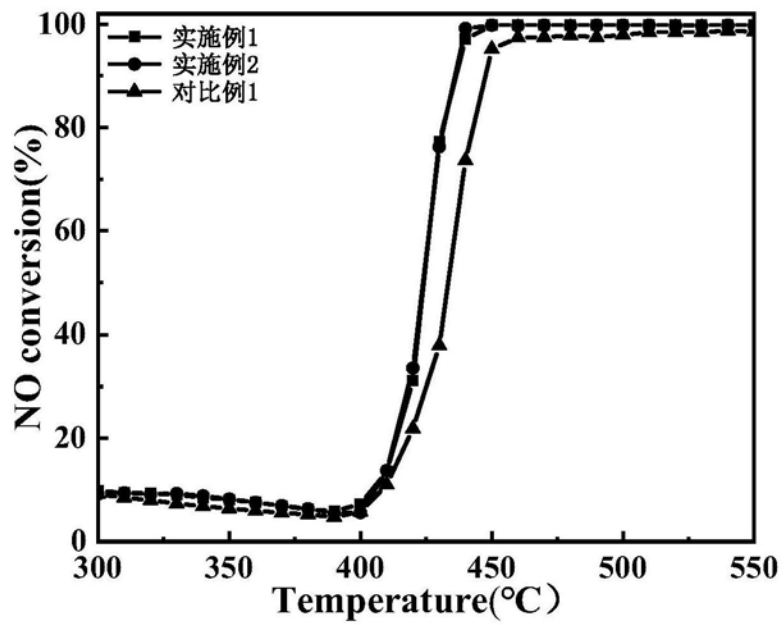


图3

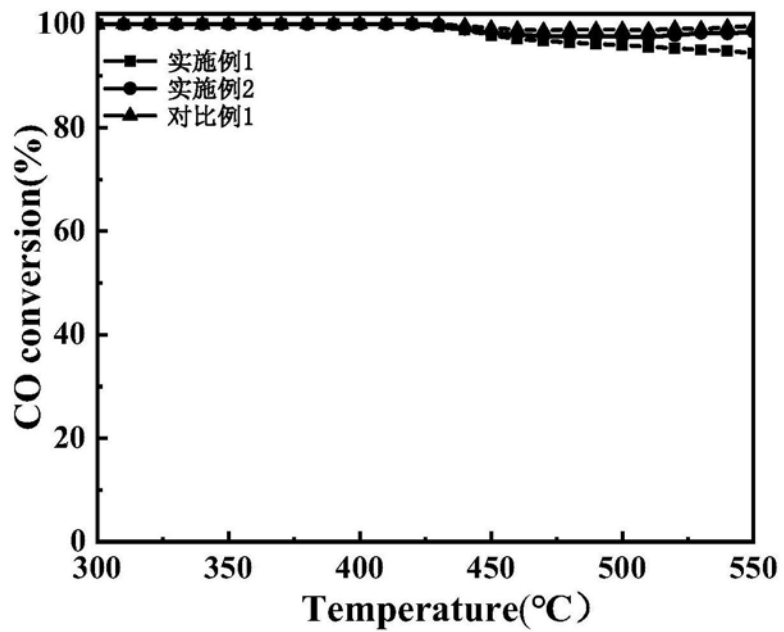


图4