

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522297 B

(45) 授权公告日 2012.12.12

(21) 申请号 200780036972.4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2007.09.12

US 3923692, 1975.12.02, 说明书第2栏第2段至第3栏倒数第3段, 实施例8, 表1.

(30) 优先权数据

60/849,766 2006.10.06 US

CN 1267233 A, 2000.09.20, 说明书第3页第4段至第7页第2段, 实施例4.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.04.02

US 2003/0162849 A1, 2003.08.28, 说明书第[0009]至[0040]段, 实施例6.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/019799 2007.09.12

US 3923692, 1975.12.02, 说明书第2栏第2段至第3栏倒数第3段, 实施例8, 表1.

(87) PCT申请的公布数据

W02008/045175 EN 2008.04.17

CN 1267233 A, 2000.09.20, 说明书第3页第4段至第7页第2段, 实施例4.

(73) 专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

US 2003/0162849 A1, 2003.08.28, 说明书第[0009]至[0040]段, 实施例6.

审查员 杜骁勇

(72) 发明人 M·M·科兰内 D·M·查普曼

R·布雷兹尼 J·N·普赖尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 段晓玲 林森

(51) Int. Cl.

B01J 21/12(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

F01N 3/00(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 1 页

(54) 发明名称

耐硫的氧化铝催化剂载体

(57) 摘要

本发明涉及改进的催化剂载体以及由此得到的适于处理内燃机, 尤其柴油机的废气产物的催化剂。本发明的载体是包括具有高孔隙率和表面积的氧化铝芯颗粒的结构, 其中该结构具有大约1到大约40wt%的在所述氧化铝芯表面积上的覆盖形式的硅石。所得载体具有至多 $15\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^2$ 的标记化硫摄取率(NSU)。

(a) 均匀覆盖层的多孔颗粒



(b) 涂层的多孔颗粒



1. 包括含有氧化铝芯的氧化铝芯颗粒的催化剂载体,所述氧化铝芯颗粒具有至少0.2cc/g的孔体积、大于20m²/g的表面积并且在所述氧化铝芯的表面上具有硅石覆层,其中该载体具有1到40wt%硅石和由利用“硫酸化试验”程序测定的至多15μg/m²的标称化硫摄取率(NSU)。

2. 根据权利要求1所述的催化剂载体,其中所述颗粒包括平均粒度为1-200μm和BET表面积为20-400m²/g的氧化铝芯。

3. 根据权利要求2所述的催化剂载体,其中所述颗粒包括BET表面积为100-300m²/g和氮孔隙体积为0.2-2cc/g的氧化铝芯。

4. 根据权利要求1所述的催化剂载体,其中该载体由平均粒度为1-10mm和BET表面积为20-400m²/g的颗粒组成。

5. 根据权利要求1、2、3或4所述的催化剂载体,其中该氧化铝芯进一步包括相对于所述氧化铝芯的至多10wt%的掺杂剂。

6. 根据权利要求1、2、3或4所述的催化剂载体,其中所述芯包括选自三羟铝石、软水铝石、三水铝石、γ-氧化铝、δ-氧化铝、θ-氧化铝或它们的混合物中的氧化铝。

7. 根据权利要求6所述的催化剂载体,其中该氧化铝芯包括γ-氧化铝。

8. 根据权利要求6所述的催化剂载体,其中该硅石覆层占该载体的5-30wt%。

9. 根据权利要求7所述的催化剂载体,其中该硅石覆层占该载体的5-30wt%。

10. 根据权利要求6所述的催化剂载体,其中该硅石覆层占该载体的8-20wt%。

11. 根据权利要求7所述的催化剂载体,其中该硅石覆层占该载体的8-20wt%。

12. 根据权利要求5所述的催化剂载体,其中所述载体具有8-15wt%的硅石覆层和低于10μg/m²的NSU。

13. 根据权利要求6所述的催化剂载体,其中所述载体具有8-15wt%的硅石覆层和低于10μg/m²的NSU。

14. 根据权利要求7所述的催化剂载体,其中所述载体具有8-15wt%的硅石覆层和低于10μg/m²的NSU。

15. 形成用作排放物控制贵金属催化剂的载体组分的氧化铝颗粒的方法,该方法包括形成含有5-50wt%氧化铝颗粒的含水淤浆;将所述淤浆加热至50-100℃的温度;让所述淤浆与具有5-30wt%的水溶性硅酸盐的水溶液接触,以形成它们的混合物;将所述混合物在50-100℃的温度下保持1-120分钟的时间;从添加酸开始起的5-240分钟的时间内将水溶性酸均匀地添加到所述混合物中以获得7.5的pH,并且添加足以使所得混合物具有5-8的pH的任何附加量的酸;以及分离和回收包括具有1-40wt%的其上覆层形式的硅石的、具有至少20m²/g高表面积氧化铝芯的干燥粉末产物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中以提供1:99到40:60的按SiO₂计的硅酸盐与氧化铝的重量比的量将硅酸盐的水溶液与氧化铝的含水淤浆接触。

17. 根据权利要求15或16所述的方法,其中所述水溶性酸选自至少一种无机酸,并且在从添加开始起的30-60分钟的期间内均匀地引入以提供7.5的pH,并且所得混合物具有7-8的pH。

18. 根据权利要求15或16所述的方法,其中该硅酸盐是碱金属硅酸盐,所述分离包括从混合物中除去碱金属的洗涤和干燥。

19. 根据权利要求 15 或 16 所述的方法, 其中该淤浆的氧化铝颗粒具有至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积, $1\text{-}200 \mu\text{m}$ 的平均粒度, 并且具有 0-10wt% 的掺杂剂; 该水溶性硅酸盐选自在所述溶液的 10-30wt% 的浓度下的碱金属硅酸盐; 该分离包括用选自硝酸、硫酸、碳酸、氢氧化物或氯化物的铵盐中的试剂洗涤所得混合物; 以及在 400-1000℃ 的温度下煅烧所得产物。

20. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中该淤浆的氧化铝颗粒具有至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积, $1\text{-}200 \mu\text{m}$ 的平均粒度, 并且其中具有 0-10wt% 的掺杂剂; 该水溶性硅酸盐选自在所述溶液的 10-30wt% 的浓度下的碱金属硅酸盐; 该分离包括用选自硝酸、硫酸、碳酸、氢氧化物或氯化物的铵盐中的试剂洗涤所得混合物; 以及在 400-1000℃ 的温度下煅烧所得产物。

21. 催化剂组合物, 其包括权利要求 1、2、3 或 4 的载体, 在所述载体上均匀地分布有催化量的贵金属。

22. 催化剂组合物, 其包括权利要求 5 的载体, 在所述载体上均匀地分布有催化量的贵金属。

23. 催化剂组合物, 其包括权利要求 7 的载体, 在所述载体上均匀地分布有催化量的贵金属。

24. 催化剂组合物, 其包括权利要求 8 的载体, 在所述载体上均匀地分布有催化量的贵金属。

25. 催化剂组合物, 其包括权利要求 10 的载体, 在所述载体上均匀地分布有催化量的贵金属。

26. 根据权利要求 21 所述的催化剂组合物, 其中该贵金属包括铂、钯或它们的混合物。

27. 根据权利要求 22 所述的催化剂组合物, 其中该贵金属包括铂、钯或它们的混合物。

28. 根据权利要求 23 所述的催化剂组合物, 其中该贵金属包括铂、钯或它们的混合物。

29. 根据权利要求 24 所述的催化剂组合物, 其中该贵金属包括铂、钯或它们的混合物。

30. 根据权利要求 25 所述的催化剂组合物, 其中该贵金属包括铂、钯或它们的混合物。

耐硫的氧化铝催化剂载体

技术领域

[0001] 本发明涉及改进的催化剂载体以及由此形成的适于处理内燃机，尤其柴油机的废气产物的催化剂。本发明的载体提供了与硫和含硫化合物相关的、对存在于内燃机废气产物中的废气转化催化剂的降解效应的抑制方法。

背景技术

[0002] 内燃机的废气产物是已知的人类、动物以及植物生命的健康危害品。污染物一般是未燃烧的烃类、一氧化碳、氮氧化物类以及残留量的硫和含硫化合物。

[0003] 废气催化剂必须满足对于点火性能、效力、长期活性、机械稳定性以及成本效率的严格要求，以便适合于汽车应用。例如，废气催化剂必需初始在起动条件下遇到的低运行温度下有活性，同时，在正常运行过程中遇到的不同温度和空间速度范围内能够产生高的污染物转化率。

[0004] 未燃烧的烃类、一氧化碳以及氮氧化物的污染物已经成功地通过与多功能贵金属催化剂接触来处理，所述催化剂能够将大部分的污染物转化为危害性小的二氧化碳、水（蒸汽）和氮气。然而，燃料中和因此废气产物中存在的硫和含硫化合物已知会使贵金属中毒，导致减小它们的催化效力和寿命。最近，对用于内燃机的燃料在硫和含硫化合物的含量提出了严格的规定。然而，由于这些化合物的复杂性质和范围，这些材料的完全去除（尤其从中间馏分石油原料（C₁₀ 和更高级烃类））难以实现。因此，含硫材料存在于内燃机的燃料中，尤其柴油燃料内燃机的燃料中。

[0005] 用于将有害的污染物转化为无害气体的“催化转化剂”通常由三种组分组成 - 催化活性金属，活性金属在其上分散的载体以及将载体施加或“洗涤”于其上的基材。

[0006] 在所遇到的不同条件下可用于引起有害污染物如一氧化碳、氮氧化物和未燃烧的烃类的有效转化的催化金属是贵金属，通常铂族的金属，例如铂、钯、铑和它们的混合物。这些贵金属催化剂在 DE-05 38 30 318 中有描述，该专利在本文全文引入供参考。

[0007] 贵金属通常担载于高表面积氧化物如氧化铝（或矾土）上。高表面积氧化铝施加或“洗涤”于陶瓷或金属基材如蜂窝整料或金属丝网或类似结构上。在将载体材料洗涤于该整料上之后，还可以将贵金属施加于载体上。

[0008] 各种形式的氧化铝由于它们的可获得性、容易形成、热性能和促进贵金属催化活性的能力而通常用作排放控制催化剂的高表面积载体材料。然而，氧化铝载体的缺点是它们吸附如在发动机排放气流中存在的硫和 / 或含硫化合物。当这样吸附时，含硫化合物已知使贵金属催化剂（尤其用铂金属形成的那些催化剂）中毒，引起催化剂体系的活性和有效寿命降低。

[0009] 与氧化铝相反，已知硅石载体不与硫和含硫化合物相互作用。因此，用硅石作为高表面积载体材料形成的贵金属催化剂不被硫和含硫化合物中毒。然而，硅石没有表现形成有效排放控制催化剂载体所需的水热稳定性，因此不是这种应用的理想催化剂载体材料。

[0010] 作为克服与硅石相关的低劣水热性能的尝试，通过标准浸渍或共沉淀技术将硅石

加入到氧化铝载体中（参见 US2,804,433）。在两种情况下，所形成的载体保留了大量的暴露氧化铝，因此，这些载体仍然表现了高度的硫中毒易感性。此外，所施加的硅石往往沉淀在氧化铝的孔隙内，引起孔隙率减小，因此，减小了贵金属能够存留于其上的表面积。

[0011] US 专利 3,925,253 公开了通过将硅石的水溶液或溶胶施加于氧化铝载体材料上而用硅石浸渍的氧化铝载体。虽然该材料表现了良好的耐磨性，硅石为非连续的涂层形式。氧化铝保持暴露，容易由排放产物中的硫引起中毒。已知的是，常规的浸渍技术允许硅石沉淀或附聚（由于其促进离散硅石颗粒均匀成核的倾向性），从而在氧化铝表面上形成不连续涂层。

[0012] US 专利 3,923,692 公开了珠粒、球体或挤出物形式的氧化铝载体，它首先于能够溶解颗粒表面上的氧化铝的试剂接触。这样处理的氧化铝结构然后用硅石溶液浸渍，从而形成混合的硅石 - 氧化铝表面。所形成的载体据说作为氢化脱硫催化剂具有增强的活性。

[0013] 类似地，RE 29,771 公开了由具有硅石涂层以提高材料强度的氧化铝载体组成的硫吸附剂。该参考文献阐述硅石不应以高于 5% 的量使用，以便使氧化铝暴露，使二氧化硫被吸附。因此，该教导涉及保持大量暴露氧化铝表面的材料。

[0014] 另外，通过硅石和氧化铝前体的共沉淀来形成载体材料，以获得混合载体产物。

[0015] US 专利 6,399,530 公开了硅石 - 氧化铝共沉淀产物，它进一步含有石油加氢裂化用 Y 型沸石。与氧化铝担载的沸石催化剂相比，硅石 - 氧化铝产物具有增强的耐磨性。这种产物具有大量的暴露氧化铝，这可能与含硫材料相互作用。

[0016] US 专利 3,269,939 公开了使用共沉淀硅石 - 氧化铝载体的贵金属催化剂，其中硅石包括 75-90wt % 的载体。由于在所形成的整个载体中的硅石含量大，据认为对硫的存在具有高耐受性。然而，这种材料表现了低劣的水热性能。

[0017] US 专利 3,703,461 公开了由氧化铝凝胶形成的硅石 - 氧化铝载体，在该氧化铝凝胶中分散有硅石 - 氧化铝共凝胶 (cogel)。然后使用离子交换方法添加贵金属。

[0018] 虽然 US'939 和 US'461 均提供了具有增强耐硫性的载体，该材料表现了低劣的水热性能。

[0019] US 专利 6,288,007 公开了表面通过浸渍或气相沉积用硅石处理的氧化铝载体。该浸渍通过首先形成硅化合物的溶液，让氧化铝载体与该溶液接触，然后在升高的温度下用空气或水处理该载体以便将其转化为氧化物来进行。

[0020] 希望形成在一氧化碳和烃材料至二氧化碳和水的转化中能够增强贵金属活性，同时对硫和含硫化合物的存在表现了高耐受性的氧化铝催化剂载体。

[0021] 进一步希望形成能够提高贵金属，尤其铂金属的活性的氧化铝催化剂载体，以便将内燃机，尤其柴油机的毒性排放产物转化为环境更友好的产物，并且由于对硫和含硫化合物的存在的耐受性提高，在延长的寿命中表现这种活性。

发明内容

[0022] 本发明涉及适合作为用于形成贵金属催化剂的载体的硅石覆层的高表面积氧化铝。所形成的催化剂表现了耐硫中毒性，因此可用于涉及内燃机排放物转化的应用。具体地说，在下文充分描述的条件下用水溶性含硅化合物的水溶液处理的预成型高表面积氧化铝在氧化铝的基本上整个表面上形成了超薄的基本上均匀的硅石覆层。含有 1-40wt % 硅石

的所形成的硅石覆层的高表面积氧化铝表现了硫摄取率的减少,以提供低于 $15 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 载体材料表面积的标准硫摄取率 (NSU)。这种 NSU 远远优于通过常规浸渍或共沉淀技术形成的具有相同硅石重量百分率的氧化铝载体的 NSU。

[0023] 本发明提供了用于贵金属催化剂应用的高度理想的载体。所形成的催化剂产品在内燃机,尤其柴油机的有毒排放产物的处理中表现了增强的活性,同时由于其对硫和含硫产物的耐受性提高而具有延长的活性期。

具体实施方式

[0024] 本发明涉及用于形成贵金属催化剂的改进氧化铝载体。在下文充分描述的载体产品可用于形成废气催化剂,其对正常存在于内燃机等的排放产物流中的硫具有增高的耐受性,从而所形成的催化剂的贵金属中毒程度低于采用常规方法形成的载体的催化剂。

[0025] 本发明的载体通常是包括其上具有硅石覆层的氧化铝的颗粒的形式。

[0026] 本说明书和所附权利要求中使用的下列术语具有以下定义:

[0027] 术语“载体”是指在其上施加活性催化材料的材料。在本发明中,该载体包括能够具有以催化量在表面上沉积的贵金属的高表面积氧化铝材料。

[0028] 术语“颗粒”是指粉末、珠粒、挤出物等形式的成形颗粒。在本教导中,它用于表示芯、载体以及所形成的担载贵金属产品。

[0029] 术语“氧化铝”是指单独或与少量其它金属和 / 或金属氧化物混合的任何形式的氧化铝。

[0030] 术语“涂层”是指在芯颗粒上以不连续覆盖形式存在的表面覆盖层。涂层通过本领域已知的常规浸渍或共沉淀方法来形成,并且具有较厚的、不规则的设计。

[0031] 术语“覆层”是指在氧化铝芯颗粒上的以基本上连续覆盖形式存在的表面覆盖层。该覆层通常是超薄(例如分子厚度)的基本上连续的表面覆盖层。

[0032] 术语“芯”是指在根据本发明覆层之前的氧化铝颗粒。这种无覆层的氧化铝颗粒材料已经在现有技术中用作载体材料。该氧化铝可以进一步含有其它金属、金属氧化物、非金属氧化物等。

[0033] 术语“吸附的”或“吸附”是指通过可能为离子、共价或混合性质的化学反应或者通过物理力吸附(在吸附剂[例如氧化铝]表面上保持或浓集气体、液体或溶解的物质的能力)、吸收(在整个吸收剂[例如氧化铝]基体上保持或浓集气体、液体或溶解物质的能力)的现象。

[0034] 术语“含硫材料”是指硫、硫氧化物和含硫原子的化合物。

[0035] 本发明的改进载体由下文详细描述的其上具有硅石覆层的高表面积氧化铝颗粒组成。

[0036] 该氧化铝可以选自所设想的特定应用所需的任何氧化铝形式。众所周知的是,氧化铝以不同变型存在,较常见的有以下几种:

[0037] • γ -氧化铝,在直至大约 900°C 下稳定的形式,在大约 900°C 的温度下,它转化为 δ -氧化铝。

[0038] • δ -氧化铝,在直至大约 1000°C 下稳定的形式,在大约 1000°C 的温度下,它转化为 θ -氧化铝;

[0039] • θ -氧化铝，在直至大约 1100°C 下稳定的形式，在大约 1100°C 的温度下，它转化为 α -氧化铝；

[0040] • 铝一水合物或软水铝石，它通过各种途径如将氢氧化铵加入到氯化铝的水溶液中来制备。该材料最初作为无定形絮凝物沉淀，并快速转化为结晶软水铝石。或者它可以通过硫酸铝与铝酸钠的反应来制备。

[0041] • 铝三水合物或者三水铝石；

[0042] • 其它形式的水合氧化铝如三羟铝石等；

[0043] • 其它形式的氧化铝，例如 η -氧化铝等。

[0044] 优选的用作形成本发明的载体的芯的氧化铝选自 δ -氧化铝、 γ -氧化铝或它们的混合物。

[0045] 该氧化铝可以掺杂常规掺杂剂如过渡金属和金属氧化物、碱土金属氧化物、稀土氧化物、硅石等和它们的混合物。这种掺杂剂的实例包括稀土金属和它们的氧化物（尤其氧化镧）、氧化镁、氧化钙、氧化镍、氧化锌、硅石等，其中氧化镧是优选的掺杂剂。当使用时，掺杂剂正常以少量如高表面积氧化铝颗粒状芯材料的 0.1–10wt%，优选 1–5wt% 的量（在根据本发明的覆层之前）存在。

[0046] 掺杂剂正常存在于氧化铝颗粒中，以赋予特定性能，例如水热稳定性、抗磨强度、催化活性促进作用等，这是技术人员所公知的。

[0047] 高表面积氧化铝颗粒可以为平均粒度大约 1–200 μm 、优选 10–100 μm 的粉末或者平均粒度为 1mm 到 10mm 的珠粒的形式。另外，氧化铝颗粒可以为粒料或挤出物（例如圆柱形）的形式。粒度和特定形状由预期的特定应用来决定。

[0048] 在所有情况下，由氧化铝颗粒组成的载体的基体（芯）应该具有至少大约 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，例如大约 20 到大约 $400\text{m}^2/\text{g}$ ，优选大约 75 到 $350\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 100 – $250\text{m}^2/\text{g}$ 的高 (BET) 表面积。载体的氧化铝颗粒芯具有至少大约 0.2cc/g ，例如 0.2 – 2cc/g ，优选 0.5 – 1.2cc/g 的孔隙体积和在 50–100 埃，优选 100–300 埃范围内的平均孔直径。这种高表面积颗粒提供了贵金属催化剂沉积用的大量表面积，并且使它容易与排放气流接触，从而将有毒产物有效催化转化为更友好的排放产物。

[0049] 正常将颗粒状铝水合物煅烧，以除去残留水以及将铝羟基转化为它们的氧化物对应物（尽管残留羟基作为氧化铝结构的一部分保留，尤其在颗粒的表面上）。

[0050] 适合作为本发明覆层载体产物的芯的氧化铝颗粒可以市购。然而，用于特定应用的特定设计标准（例如特定掺杂剂的使用、颗粒孔隙体积等）可能需要通过已知方法制造氧化铝颗粒。

[0051] 目前已经发现，用硅石覆层的氧化铝颗粒材料提供了贵金属催化剂的载体，与通过常规浸渍或共沉淀方法形成的具有相同硅石含量的载体相比，它表现了提高的耐硫性。众所周知的是，用于形成轻质（汽油）和中等重量（柴油）燃料的石油原料含有硫和含硫化合物（例如噻吩等）作为原材料的一部分。虽然为除去含硫材料付出了努力，但这对于高分子量的燃料产物流（例如柴油燃料）越来越难以实现。因此，含硫材料已知存在于烃燃料中，尤其柴油燃料中。存在于燃烧烃燃料的发动机的排放气流中的含硫材料已知被氧化铝和某些掺杂剂吸附，这进而引起存在于载体表面的贵金属的中毒。由本发明的硅石覆层的氧化铝载体所实现的出乎意料的对硫的高耐受性（无吸附）使得可以形成有效处理内

燃机,尤其柴油燃料发动机的排放产物气流的理想催化剂。

[0052] 以前有人提出了通过共沉淀或浸渍技术将氧化铝与硅石结合以获得载体产品。如上所述,由这些技术产生的具有固定量硅石的氧化铝载体仍然具有大量的能够以远远高于本发明的硅石覆层的氧化铝的水平吸附含硫材料的暴露氧化铝表面。

[0053] 现已发现,氧化铝颗粒能够用硅石覆层,以提供对含硫材料的存在具有高耐受性的载体,从而提供具有控制排放物的延长有效寿命的催化剂。硅石覆层的氧化铝颗粒的形成通过应用下文详细描述的某些工艺参数的特定组合来实现。

[0054] 首先将氧化铝颗粒形成为含水淤浆,其中固体浓度为 5–50wt%。该淤浆应该充分是流体,以便容易将该淤浆与下述溶液混合。在该范围内使用的具体浓度将取决于形成淤浆的氧化铝的物理性能(例如表面积、孔隙体积等以及粒度和形状)。所使用的特定氧化铝的浓度应该使得能够容易地混合淤浆。

[0055] 将该淤浆加热至 50–100°C,优选 80–100°C 和最优选 90–95°C 的温度。可以使用更高的温度,但需要使用加压容器。提供在上述温度以上的高温增加了设备和处理成本,因此是不必要的。

[0056] 使用水溶性硅石前体化合物的水溶液。硅石前体化合物优先选自碱金属硅酸盐如硅酸钠、硅酸钾等和它们的混合物,其中硅酸钠是优选的。在该前体溶液中,硅石前体化合物的浓度应该是 5–30wt%,优选 10–25wt% SiO₂。虽然优选将该溶液在引入到加热的氧化铝淤浆中之前加热至基本上与氧化铝淤浆基本上相同的温度,但该预加热不是必需的。

[0057] 水溶性硅石前体化合物的水溶液的量将取决于该溶液中的前体的浓度以及成为所得覆层氧化铝产品的一部分的硅石的所需重量百分率。该量可以容易由技术人员来算出。

[0058] 硅石前体化合物的水溶液与氧化铝淤浆混合,形成均匀的材料混合物。该温度应该足以保持该硅石前体化合物在溶液中。这种温度正常是在 50–100°C,优选 80–100°C 和最优选 90–95°C 的范围内。该混合物在该高温下保持大约 1–120 分钟,优选大约 30–60 分钟和最优选大约 45–60 分钟的时间,同时保持充分的搅拌以维持均匀的混合物。

[0059] 该混合物然后用水溶性酸处理以便将该混合物的 pH 降低至 5–8,优选 7–8 的 pH 范围内。该酸可以选自任何无机酸如硝酸、硫酸或盐酸(优选的酸)或它们的混合物。或者,可以使用水溶性 C₂–C₅(优选 C₂–C₃)有机酸,例如醋酸、丙酸、丁酸、戊酸等和它们的混合物,其中醋酸是优选的。在这些酸当中,优选的那些是无机酸,其中盐酸和硝酸是最优选的。

[0060] 该酸的水溶液应该以基本上恒定的速度在 5–240 分钟,优选 5–120 分钟和更优选 15–60 分钟的添加期内引入到预先形成的硅石前体化合物和氧化铝的混合物中,以使该混合物的 pH 均匀地降低至 7–8(优选 7.5 的 pH)。酸的添加应该在连续混合的同时以基本上恒定的缓慢速率进行,使该酸均匀分布在整个混合物中。应该避免高添加速率。这种在混合的同时的缓慢而恒定的添加应该至少进行至该混合物达到 8 的 pH 值。可以进一步添加酸以提供该混合物的所需终点 pH(上文所述的)。此外,在添加溶液中的酸可以是任何浓度的酸(优选 0.5–3 摩尔),以便使添加以缓慢而均匀的方式在上述时间范围内进行。该混合物的 pH 调节可以在任意温度,例如环境温度到 100°C 的温度下进行,其中 50–95°C 是优选的。

[0061] 然后洗涤所处理的氧化铝颗粒的含水悬浮液,以从处理悬浮液中除去碱金属材

料。该洗涤可以使用热水或者水溶性铵盐如硝酸铵、硫酸铵、氢氧化铵、碳酸铵等或它们的混合物的水溶液进行。硝酸铵、氢氧化铵或碳酸铵是优选的试剂。

[0062] 当洗涤水被确定为不含碱金属时, 将含水悬浮液过滤, 将所得固体喷雾干燥, 以提供粉末产物。然后将该产物在 400–1000°C 的高温下煅烧, 其中 600–800°C 是优选的。

[0063] 所得产物是在基本上整个表面积上具有硅石覆层的氧化铝颗粒。不象由常规浸渍技术生产的现有硅石处理的氧化铝产品, 本发明的产物保持了高表面积和孔隙体积性能(因此表明该覆层产品没有发生引起孔隙桥接从而导致孔隙堵塞的沉积)。此外, 硅石覆层的氧化铝颗粒的红外光谱分析表明, 相对于未处理的氧化铝颗粒, 与 Al-OH 键有关的吸附峰减弱, 在大约 5wt% 下, Al-OH 峰不再存在。同时, 甲硅烷醇基团 (Si-OH) 出现。这指示硅石完全包覆氧化铝颗粒状材料的表面。

[0064] 用于接触氧化铝颗粒的硅酸盐水溶液应该具有充分的硅酸盐浓度, 以便使所得硅石覆层的氧化铝产品, 以所得产品的总重量为基准计, 具有 1–40wt% 的硅石 (SiO_2), 优选 5–30wt% 的硅石。由于在氧化铝颗粒表面上的均匀的覆层, 可以方便地使用少量如 8–20wt%, 甚至 8–15wt% 的硅石来提供具有极低硫吸附量的载体材料。本发明的硅石覆层的氧化铝是具有至多大约 $15 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 载体材料的如下文所述的低标准硫摄取率 (NSU) 的产品。硅石覆层的氧化铝优选具有至多大约 $10 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 的表面积载体材料的 NSU。

[0065] 图 1(a) 示出了所得硅石覆层的氧化铝颗粒的一部分。该硅石在包括孔隙表面的氧化铝的基本上整个表面上形成了基本上均匀的、非常薄的涂层, 没有可能堵塞孔隙的桥接。

[0066] 已经发现, 根据本发明形成的产物对正常与内燃机的排放产物流相关的硫和含硫化合物(例如 SO_2) 具有高耐受度。尽管不是对目前所要求的发明的限制, 但据认为目前形成的硅石覆层的氧化铝产品通过非均相沉淀, 即在氧化铝载体上的沉淀, 来获得。当使用其它技术如浸渍或均相沉淀来形成硅石改性的氧化铝时, 硅石形成了非连续形式的涂层。

[0067] 在图 1(b) 中通过氧化铝颗粒部分的图示示出了多孔基材的非连续形式的涂层。它们包括: 1) 由普通涂层缺陷形成的无涂层表面(这使得发生硫中毒), 2) 由涂层材料桥接而阻塞孔隙所形成的堵塞孔隙(这减少了表面积并且限制了催化剂的最终活性), 和 3) 由涂层材料的均匀成核所形成的游离硅石颗粒(这使产物被小颗粒的涂层材料所污染)。

[0068] 已经发现, 上述方法出乎意料地获得了具有耐硫吸附性同时保持了水热稳定性的载体产品。据认为, 如图 1(a) 所示的本发明硅石覆层的氧化铝载体基本上在整个氧化铝颗粒表面上具有硅石覆层, 没有如上所述的不连续涂层的缺陷。

[0069] 具有目前要求的基本上均匀的硅石覆层的氧化铝颗粒具有优异的抗硫摄取性。硅石覆盖层的均一性和连续性可以通过载体产物抗硫摄取的效力和效率来示出。样品的硫摄取率 (SU) 可以通过以下“硫酸化试验”来测定。该试验通过将 50mg 的样品加入到热解重量分析仪 (TGA) 中来进行。该样品首先用 107.5cc/min 的 He 气在 300°C 下处理 1 小时。在该处理之后, 以 5cc/min 的速度引入在 He 中的 SO_2 流 (1.14% SO_2), 同时以 12.5cc/min 的速度引入 O_2 。总流速为 125cc/min, SO_2 浓度为 456ppm。测定随时间而变的硫摄取率。在大约 120 分钟内, 硫摄取达到平衡, 此时, 不能再摄取。硫摄取率 (SU) 被定义为在 120 分钟的连续运行后增加的重量百分率。标准硫摄取率 (NSU) 通过下式计算:

$$[0070] \quad NSU = \frac{SU(\text{wt}\%)}{100 \times SA}$$

[0071] 其中 SU 是在 120 分钟的连续运行期后测定的硫摄取重量百分率, SA 是该样品的 BET 表面积。

[0072] 本发明的硅石覆层产品与无覆层的氧化铝产品或通过常规浸渍或共沉淀技术形成的具有相同重量百分率硅石的硅石 - 氧化铝产品的直接对比显示, 本发明的硅石覆层的氧化铝颗粒在耐硫性上优于通过这些常规技术形成的产品。

[0073] 所得硅石覆层的氧化铝颗粒, 尤其在以 1-200 μm , 优选 10-100 μm 的粉末形式存在时, 能够进一步用作低表面积基材的催化涂层。基材结构可以从各种形式中选择以用于特定应用。这种结构形式包括整料 (monoliths)、蜂窝、金属丝网等。基材结构正常由耐火材料如氧化铝、硅石 - 氧化铝、硅石 - 氧化镁 - 氧化铝、氧化锆、莫来石、堇青石以及金属丝网等形成。还可以使用金属蜂窝基材。该粉末在水中制成淤浆, 通过添加少量的酸 (优选无机酸) 来胶溶, 然后进行研磨, 使粒度减小, 适于洗涤应用。该基材结构与研磨的淤浆接触, 例如通过将该基材浸渍到淤浆中。除去过量材料, 例如通过采用吹送空气, 随后煅烧涂层的基材结构, 使本发明的 (洗涤) 硅石覆层的高表面积氧化铝颗粒粘附以附着于基材结构上。

[0074] 贵金属, 通常铂族的金属, 例如铂、钯、铑和它们的混合物能够以本领域技术人员公知的方式在洗涤硅石覆层的氧化铝颗粒之前使用适合的普通贵金属前体 (酸性或碱性) 来施加, 或者在洗涤之后通过将洗涤的基材浸渍在适合的贵金属前体溶液 (酸性或碱性) 中来施加。

[0075] 或者, 无覆层的高表面积氧化铝可以洗涤到选择的基材上, 随后用上述方式进行硅石覆层。在基材上含有的所得硅石覆层的氧化铝然后可以通过在适合的贵金属前体溶液 (酸性或碱性) 中浸渍来施加贵金属。

[0076] 优选的方法是首先形成硅石覆层的氧化铝, 随后对其施加贵金属, 最终将该材料洗涤到基材上。

[0077] 其它功能可以通过将硅石覆层的产品与其它氧化物载体如氧化铝、氧化镁、氧化铈、氧化铈 - 氧化锆、稀土氧化物 - 氧化锆混合物等混合和然后将这些产品洗涤到基材上来提供。

[0078] 所得催化剂可以单独或与其它材料结合作为内燃机的废气排放系统的一部分直接加入到小罐等之内。因此, 正常包括氧、一氧化碳、二氧化碳、烃类、氮氧化物类、硫、含硫化合物和硫氧化物类的废气产品通过废气系统, 以便与贵金属担载的催化剂接触。结果, 有毒有害的废气产物转化为环境更容易接受的材料。当使用用本发明的载体形成的催化剂时, 获得了与具有无硅石的载体或者具有由常规共沉淀或浸渍技术形成的硅石 - 氧化铝的催化剂相比具有延长活性期和更高的总催化活性的催化剂体系。

[0079] 以下实施例用于具体说明所要求的发明。然而, 应该理解的是, 本发明不限于在实施例中阐述的具体细节。在实施例和说明书剩余部分中的所有份和百分率均按重量计, 除非另有规定。

[0080] 此外, 在说明书或权利要求中引用的任何数值范围, 例如表示一组特定性能、测量单位、条件、物理状态或百分率的数值, 意欲包括在字面上特意提到的数值或者落入这种范

围内的任何数值,包含在所列举的任何范围内的任何数值子集。

[0081] 实施例

[0082] 实施例 1

[0083] 如下制备标称的 30wt% 硅石覆层的氧化铝。用 800g 的去离子水将 80g 的市购掺杂氧化镧 (4.0wt%) 的 γ -氧化铝 (Grace Davison MI-386 等级) 形成为淤浆。将该淤浆加热至 97°C 并在 97°C 下保持 1 小时。单独地,通过将 150cc 的去离子水与 150cc 的硅酸钠 (26wt% SiO₂) 混合来制备 50vol% 硅酸钠溶液。以 3cc/min 的流速将大约 213g 的 50vol% 硅酸盐溶液泵送到该氧化铝淤浆中。所得混合物的 pH 是 10。该淤浆的温度在搅拌的同时在 95°C 下保持 30 分钟。然后以 6cc/min 的流速添加 1M HCl 溶液,直到 pH 达到 7.5。将该淤浆在 95°C 下老化 1 小时,然后冷却至 60°C。大约 1/3 的淤浆用 1L 的硝酸铵的 1% 溶液洗涤,以除去残留 Na。所得滤饼在去离子水中再制成淤浆,在 100°C 下喷雾干燥。将该喷雾干燥的粉料在 700°C 下煅烧 2 小时。

[0084] 该煅烧的粉料具有 180m²/g 的 BET 表面积。通过将 50mg 的样品加载到热解重量分析仪 (TGA) 中进行硫酸化试验。该样品初始与 107.5cc/min 的 He 气在 300°C 下接触 1 小时。在该处理之后,以 5cc/min 的速度引入在 He 中的 SO₂ 流 (1.14% SO₂),同时以 12.5cc/min 的速度引入 O₂。总流速是 125cc/min, SO₂ 浓度是 456ppm。进行在不同时间下的硫摄取率测量。在 120 分钟之后,如由摄取缺乏所指示的,硫摄取率达到平衡。该样品的硫摄取率 (SU) 是 0.0%, NSU 是 0.0 μg/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0085] 实施例 2

[0086] 通过将 50 份的市购未掺杂的 γ -氧化铝 (Grace Davison MI-307 等级) 在 572.3 份去离子水中制成淤浆来制备标称的 5.0% 硅石覆层的氧化铝。该酸处理、洗涤和干燥如在实施例 1 中所述那样进行,只是使用 17.86 份的 50vol% 硅酸钠溶液。

[0087] 该样品的表面积 (BET) 的测定结果为 166m²/g。以与实施例 1 所述同样的方式测定硫摄取率 (SU)。该样品的 SU 为 0.17wt%, NSU 是 10.2 μg/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0088] 实施例 3

[0089] 以与实施例 1 同样的方式制备和测试 7% 硅石覆层的氧化铝,只是所使用的氧化铝是未掺杂的市购 δ -氧化铝 (Grace Davison MI-407 等级)。该样品的 BET 表面积为 123m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.05wt%, NSU 是 4.1 μg/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0090] 实施例 4

[0091] 通过将 47 份的 γ -氧化铝 (Grace Davison MI-386 等级, 掺杂 4% 氧化镧的氧化铝) 在 540 份的去离子水中制成淤浆来制备标称的担载 10% 硅石的氧化铝 (50g 批料)。以与实施例 1 同样的方式进行酸处理、洗涤和干燥,只是仅仅使用 17.86 份的 50vol% 硅酸钠溶液。以与以上实施例 1 同样的方式测试样品。该样品的 BET 表面积为 168m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.03wt%, NSU 是 1.6 μg/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0092] 实施例 5

[0093] 如下制备担载 10.7% 硅石的氧化铝的 300g 批料。将 284.4g 的 γ -氧化铝 (Grace Davison MI-307 等级; 未掺杂) 在 3240g 去离子水中制成淤浆。单独地, 将 300ml 的去离子水与 300ml 的硅酸钠 (26%) 混合。在 95°C 的温度下将 214.3g 的该稀释的硅酸钠混合

物加入到氧化铝淤浆中。该添加速率是 6cc/min。在添加所有硅酸盐之后，该混合物在搅拌的同时在 95°C 下保持 30 分钟。然后如实施例 1 所述，将该溶液酸化，洗涤、干燥和煅烧。

[0094] 以与以上实施例 1同样的方式测试样品。该样品的 BET 表面积为 147m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.01wt%, NSU 是 0.7 μ g/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0095] 实施例 6

[0096] 通过将 42 份的 γ - 氧化铝 (Grace Davison MI-386 等级, 掺杂 4% 氧化镧的氧化铝) 在 482 份的去离子水中制成淤浆来制备担载 21.6% 硅石的氧化铝 (50g 批料)。以与实施例 1同样的方式进行酸处理、洗涤和干燥，只是使用 71.43 份的 50vol% 硅酸钠溶液。

[0097] 以与以上实施例 1同样的方式测试样品。该样品的 BET 表面积为 157m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.0wt%, NSU 是 0.0 μ g/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0098] 实施例 7

[0099] 通过将 40 份的 γ - 氧化铝 (Grace Davison MI-307 等级 (未掺杂氧化铝)) 在 450 份的去离子水中制成淤浆来制备担载 29.6% 硅石的氧化铝。以与实施例 1同样的方式进行酸处理、洗涤和干燥，只是使用 106.5 份的 50vol% 硅酸钠溶液。

[0100] 以与以上实施例 1同样的方式测试样品。该样品的 BET 表面积为 115m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.0wt%, NSU 是 0.0 μ g/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0101] 实施例 8

[0102] 通过将 1466.2 份的氧化铝 (Grace Davison MI-107 等级 (未掺杂软水铝石氧化铝 ;73.66%)) 在 12,800 份的去离子水中制成淤浆来制备担载 11.8% 硅石的氧化铝。以与实施例 1同样的方式进行酸处理，只是使用 1.2N 硝酸代替 HCl。按照与实施例 1 所述同样的方式进行洗涤和干燥。将该样品在 750°C 下煅烧 4 小时。

[0103] 以与以上实施例 1同样的方式测试样品。该样品的表面积为 314m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.17wt%, NSU 是 5.3 μ g/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0104] 实施例 9

[0105] 通过将 779.2 份的氧化铝 (Grace Davison MI-186 等级, 掺杂 4% 氧化镧的软水铝石氧化铝 ;69.3% 固体)) 在 6350 份的去离子水中制成淤浆来制备担载 11.3% 硅石的氧化铝。以与实施例 1同样的方式进行酸处理，只是使用 1.2N 硝酸代替 HCl。按照与实施例 1 所述同样的方式进行洗涤和干燥。将该样品在 750°C 下煅烧 4 小时。

[0106] 以与以上实施例 1同样的方式测试样品。该样品的 BET 表面积为 321m²/g, 硫摄取率 (SU) 为 0.23wt%, NSU 是 7.2 μ g/m²- 样品。结果在下表 1 中给出。

[0107] 以下实施例仅为了对比的目的而给出，因此不用于说明本发明。

[0108] 对比例 1

[0109] 使用以上实施例 1 中所述的标准硫摄取率试验测试市购掺杂氧化镧 (4wt%) 的 γ - 氧化铝 (Grace Davison MI-386 等级) 的硫摄取率。该样品的 BET 表面积为 178m²/g, 孔隙体积 0.77cc/g, 硫摄取率 (SU) 为 1.42wt%, NSU 是 79.8 μ g/m²- 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0110] 对比例 2

[0111] 按照以上对比例 1 中所述的方式测试市购 γ - 氧化铝 (未掺杂) (Grace Davison MI-307 等级) 的硫摄取率。该样品的 BET 表面积为 172m²/g, 孔隙体积 0.77cc/g, 硫摄取率

(SU) 为 1.1wt%，NSU 是 $64.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0112] 对比例 3

[0113] 测试市购 δ -氧化铝(未掺杂)(Grace Davison MI-407 等级)的硫摄取率。该样品的 BET 表面积为 $123\text{m}^2/\text{g}$, 硫摄取率(SU)为 0.66wt%, NSU 是 $53.6 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0114] 对比例 4

[0115] 测试通过常规共沉淀法制备的市购的担载 5.5% 硅石的氧化铝(Grace Davison MI-120 等级)的硫摄取率。该样品的 BET 表面积为 $265\text{m}^2/\text{g}$, 硫摄取率(SU)为 0.65wt%, NSU 是 $24.50 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0116] 对比例 5

[0117] 测试标称担载 10% 硅石的氧化铝的市购产品(Condea 等级 Siral 10)在 700℃下煅烧 2 小时后的硫摄取率。样品的 BET 表面积是 $225\text{m}^2/\text{g}$, 硫摄取率(SU)为 0.55wt%, NSU 是 $24.2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0118] 对比例 6

[0119] 通过常规共沉淀法制备的标称的担载 30wt% 硅石的氧化铝(Grace Davison 等级 MI-130)的市购产品在 700℃下煅烧。该样品的 BET 表面积是 $350\text{m}^2/\text{g}$, 硫摄取率(SU)为 0.70wt%, NSU 是 $20.0 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0120] 对比例 7

[0121] 如下制备标称的含有 30wt% 硅石的氧化铝。将 65.3 份的市购软水铝石氧化铝粉料(Davison 等级 MI-107; 总固体 75%)在 210 份的去离子水中制成淤浆并彻底地混合。往该淤浆中添加 70 份的市购胶体硅石(含有 30% 硅石的 Ludox 等级 AS-30)并彻底地混合。将该淤浆喷雾干燥, 在 700℃下煅烧 2 小时。该样品的 BET 表面积是 $250\text{m}^2/\text{g}$, 硫摄取率(SU)为 1.07wt%, NSU 是 $42.8 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0122] 对比例 8

[0123] 如下制备 32.4% 硅石涂层的氧化铝。在恒定的搅拌下, 在 3.68 份的 γ -氧化铝粉料(Grace Davison MI-386 等级)中加入 3.75 份的市购胶态硅石(含有 40% 硅石的 Ludox 等级 AS-40)。将该样品在干燥烘箱内在 100℃下干燥, 在 700℃下煅烧 2 小时。该样品的 BET 表面积是 $150\text{m}^2/\text{g}$, 硫摄取率(SU)为 0.8wt%, NSU 是 $53.3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ - 样品。结果也在下表 1 中给出。

[0124] 表 1

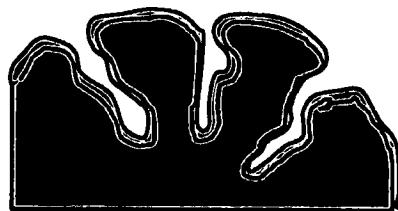
[0125] 硅石 - 氧化铝样品的结果总结

[0126]

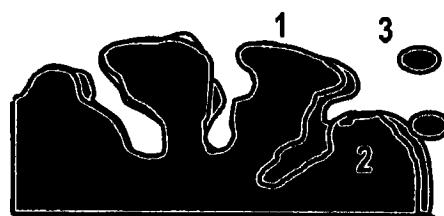
实施例编号	硅石(%)	表面积(m^2/g)	硫摄取率(SU)(%)	标称化硫摄取率(NSU)($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
1	30	130	0.00	0.0
2	5.0	166	0.17	10.2

3	7. 0	123	0. 05	4. 1
4	10	168	0. 03	1. 8
5	10. 7	147	0. 01	0. 7
6	21. 6	157	0. 00	0. 0
7	29. 6	115	0. 00	0. 0
8	11. 8	314	0. 17	5. 3
9	11. 3	321	0. 23	7. 2
对比例 1	0	178	1. 42	79. 8
对比例 2	0	172	1. 10	64. 0
对比例 3	0	123	0. 66	53. 6
对比例 4	5. 5	265	0. 65	24. 5
对比例 5	10	225	0. 55	24. 2
对比例 6	30	350	0. 70	20. 0
对比例 7	30	250	1. 07	42. 8
对比例 8	32. 4	150	0. 8	53. 3

(a) 均匀覆盖的多孔颗粒



(b) 涂层的多孔颗粒



1. 无涂层的表面; 2. 堵塞孔隙; 3. 游离颗粒

图 1