



УКРАЇНА

(19) UA (11) 13035 (13) C1

(51) B 01 J 23/40; B 01 D 53/36; F 01 N 3/18

ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД(54) КАТАЛІЗАТОР ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ВІДХІДНИХ ГАЗІВ ДВИГУНІВ ВНУТРІШНЬОГО ЗГО-
РЯННЯ

1

(20) 95320292, 25.02.93
(21) 4894422/SU
(22) 08.02.91
(24) 28.02.97
(31) P4003939.0
(32) 09.02.90
(33) DE
(46) 28.02.97. Бюл. № 1
(56) Патент ФРГ № 2907106, кл. F 01 N 3/28, 1984 (прототип).
(72) Райнер Домесле (DE), Бернд Енглер (DE), Фелікс Шмідт (DE), Петер Шуберт (DE), Едгар Коберштейн (AT)
(73) Дегусса АГ (DE)

(57) 1. Катализатор для очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, содержащий носитель, в случае необходимости со стабилизированной структурой, на основе оксида алюминия переходного ряда кристаллических фаз, с промоторами из ряда оксидов, включающего оксиды церия, циркония и железа, активную фазу, включающую платину и родий, в общем количестве от 0,22 до 3 мас. % при их массовом соотношении 1-3:1 и, благородные металлы, включая кобальт и никель, при этом оксид алюминия пропитан соединениями промоторов или смешан с суспензией оксидов промоторов с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при температурах от 300 до 900°C, затем пропитан раствором соединений, составляющих активную фазу, с последующей сушкой и активированием, в случае необходимости в содержащем водород газе, в случае необходимости при гидротермальных условиях, при температуре от 250 до 900°C, причем активная фаза вместе с носителем нанесена на инертную подложку из керамики или металла в количестве от 25 до 30 мас. % в расчете на массу инертной подложки, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что в

2

качестве носителя катализатор содержит композицию из оксида алюминия, оксида церия и оксида циркония при содержании от 15,0 до 65,0 мас. % оксида церия, а также от 2,0 до 10,0 мас. % оксида циркония и γ-оксида алюминия – остальное, в качестве активной фазы катализатор содержит платину и/или палладий и родий в массовом соотношении от 2:1:1 до 6:1:1 при отношении суммы платины и палладия к родию 3,0-10,0:1 и в качестве благородного металла катализатор содержит металл, выбранный из группы лития, калия, рубидия, магния, кальция, бария, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, железа, кобальта и никеля или их смесей в количестве, превышающем общее содержание благородных металлов в 0,5-5,0 раз, причем активную фазу вносят вначале пропиткой носителя раствором соединений благородных металлов в количестве от 74 до 100 мас. % в расчете на общее содержание платины и/или палладия с последующей сушкой и активированием и затем пропиткой раствором, содержащим соединения благородных и неблагородных металлов, выбранных из группы указанных соединений или их смесей, при наличии кальция и празеодима в массовом соотношении 2:1, калия, бария и железа в массовом соотношении 1:3:1, лития и неодима, а также никеля и бария соответственно в массовом соотношении 1:1.

2. Катализатор по п. 1, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что носитель в дополнение к указанным оксидам содержит от 2,8 до 8,0 мас. % оксида никеля и/или от 1,4 до 2,5 мас. % оксида железа или от 3,6 до 8,0 мас. % оксида лантана.

3. Катализатор по пп. 1 или 2, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что структуру катализатора формируют путем двухстадийного нанесения активной фазы посредством пропитки

(19) UA (11) 13035 (13) C1

раствором соединений благородных металлов 1/3-2/3 мас.ч. носителя в расчете на общее количество с последующей сушкой, активированием на этой первой стадии и путем нанесения оставшейся массы носителя и пропиткой раствором соединений благородных и неблагородных металлов с

последующей сушкой и активированием на второй стадии.

4. Катализатор по пп.1-3, отличающийся тем, что оксид церия вносят в катализатор на первой стадии как таковой, а на второй стадии через растворимое соединение церия.

Изобретение касается в общем катализатора для очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания посредством их окисления и/или восстановления.

Катализатор для очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, содержащий носитель, в случае необходимости со стабилизированной структурой, на основе оксида алюминия переходного ряда кристаллических фаз с промоторами из ряда оксидов, включающего оксиды церия, циркония и железа, активную фазу, включающую платину и родий в общем количестве от 0,22 до 3 мас. % при их весовом соотношении 1-3:1 и неблагородные металлы, включая кобальт и никель, при этом оксид алюминия пропитан соединениями промоторов или смешан с суспензией оксидов промоторов с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе при температурах от 300 до 900°C. Затем пропитан раствором соединений, составляющих активную фазу, с последующей сушкой и активированием, в случае необходимости в содержащем водород газе, в случае необходимости, при гидротермальных условиях, при температуре от 250 до 900°C, причем активная фаза вместе с носителем нанесена на инертную подложку из керамики или металла в количестве от 25 до 30 мас. % в расчете на вес инертной подложки.

Задача изобретения заключается в усовершенствовании известного катализатора, направленном на повышение эффективности при холодных стартах двигателей, на увеличение длительной стойкости при обработке истощенных отходящих газов и на уменьшение удельного содержания благородных металлов.

Важными характеристиками катализатора согласно настоящему изобретению являются не только качественный и количественный состав, но также и способ изготовления.

Предметом изобретения является катализатор для очистки отходящих газов двигателей внутреннего сгорания, в котором в

качестве носителя, в случае необходимости, со стабилизированной структурой используется окись алюминия переходной структуры кристаллических фаз, в качестве промоторов, — окислы из ряда оксидов церия, циркония и железа, в качестве активной фазы — платину и родий в общем количестве 0,22-3,0 мас. % при весовом соотношении 1-3:1 и неблагородные металлы, включая кобальт и никель.

Катализатор получают тем, что носитель со стабилизированной при необходимости структурой пропитывается раствором соединения промотора или смешивается с суспензией оксидов промоторов, затем осуществляется сушка и прокаливание на воздухе при температуре от 300 до 900°C, после чего прокаленная масса пропитывается раствором соединений активной фазы, высушивается и активируется в определенных случаях в содержащем водород газе, в определенных случаях при гидротермальных условиях, при температуре, от 250 до 900°C и затем активную фазу на носителе наносят в форме покрытия на инертную подложку из керамики или металла в количестве от 25 до 30 мас. % в пересчете на вес инертной подложки.

Катализатор по изобретению отличается тем, что с целью увеличения активности катализатора, в качестве носителя катализатор содержит композицию из оксида алюминия, оксида церия и оксида циркония при содержании от 15,0 до 65,0 вес. % оксида церия, а также от 2,0 до 10,0 вес. % оксида циркония и γ -оксида алюминия — остальное, в качестве активной фазы катализатор содержит платину и/или палладий и родий в весовом соотношении от 2:1:1 до 6:4:1 при отношении суммы платины и палладия к родию 3,0-10,0:1 и в качестве неблагородного металла катализатор содержит металл, выбранный из группы лития, калия, рубидия, магния, кальция, бария, лантана, церия, празеодима, неодима, самария, железа, кобальта и никеля или их смесей в количестве, превышающем общее содержание благо-

родных металлов в 0,5-5,0 раз, причем активную фазу наносят вначале пропиткой носителем раствором соединений благородных металлов в количестве от 74 до 100 мас. % в расчете на общее содержание платины и/или палладия с последующей сушкой и активированием и затем пропиткой раствором, содержащим соединения благородных и неблагородных металлов, выбранных из группы вышеприведенных соединений или их смесей при наличии Са и празеодима в весовом соотношении 2:1, калия, бария и железа в массовом соотношении 1:3:1, лития и неодима, а также никеля и бария соответственно в весовом соотношении 1:1.

Особенно благоприятно, если носитель в дополнение к вышеуказанным оксидам содержит от 2,8 до 8,0 мас. % оксида никеля и/или от 1,4 до 2,5 мас. % оксида железа или от 3,6 до 8,0 мас. % оксида лантана.

Существенным признаком нового катализатора согласно изобретению является одновременное использование частиц определенных неблагородных металлов в непосредственной близости от частиц родия.

Базовый состав катализатора, впрочем, соответствует известным составам с металлами группы платины: родием, платиной и/или палладием, нанесенными на носитель из окиси алюминия переходной структуры и которая содержит добавки, накапливающие кислород в оксидной форме и/или стабилизирующие так называемые промоторы.

При этом как элементы группы платины, так и промоторы вводятся в определенных, в основном ограниченных известными пределами количествах, если их концентрации также определены более точно с учетом цели изобретения.

Совместное использование частиц неблагородных металлов: Li, K, рубидия, Mg, Ca, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Fe, Co и/или Ni с находящимися в непосредственной близости от частиц родия, что является согласно изобретению важным моментом, обусловлено спецификой способа получения катализатора, согласно которому промотированный носитель из окиси алюминия сначала пропитывается раствором (А) соединений платины и/или палладия и после сушки и активирования, в соответствующих случаях в содержащем H_2 газе и в соответствующих случаях при гидротермальных условиях, например, при помощи пропаривания в атмосфере, содержащей водяной пар, пропитывается вторым (В) раствором, содержащим родий и указанные неблагородные металлы, и активируется. При этом следует руководство-

ваться следующим: в первом растворе (А) должно содержаться не менее 30% от общего количества Pt и/или Pd, так что большая часть этих элементов остается удаленной от частиц указанных неблагородных металлов.

Указанные неблагородные металлы, вводимые согласно изобретению, могут тем самым интенсивно вступать во взаимодействие с родием, оказывающим восстанавливающее действие.

Количественного разделения конкретных областей действия родия и Pt и/или Pd не требуется. Более важно, чтобы обе добавки благородных металлов, как правило, не находились бы в переплетенном друг с другом состоянии или в виде сплава, чего добиваются в соответствии с настоящим изобретением при введении веществ.

Катализатор может существовать в виде катализатора на носителе, например в форме шариков или в другой форме (сыпучий материал). Он может также быть в виде покрытия, наносимого на инертную, повышающую структурную прочность подложку из керамики или металла. Такими инертными подложками могут служить ячеистые структуры из кордиерита муллита, α -окиси алюминия или ферритной стали. Также могут использоваться компактные формованные элементы из указанных материалов.

Подходящим вариантом получения катализатора является такой, при котором при получении ячеистых катализаторов или катализаторов в виде сыпучего материала с инертными зернами в качестве подложки перед пропиткой в растворе А) происходит осаждение в виде покрытия 30-100% от общего количества основы из окиси алюминия, содержащей активаторы, и перед пропиткой в растворе В) осаждение 0-70% от ее общего количества, причем при раздельном осаждении основы из Al_2O_3 концентрация активаторов в отдельных частях основы различна; предпочтительнее когда перед пропиткой растворов В) осаждающаяся часть основы по сравнению с ее остальным количеством имеет более низкую концентрацию используемых активаторов, величина которой укладывается в предписанный диапазон концентраций.

Является особенно благоприятным, с целью получения ячеистой структуры или катализатора в форму сыпучего материала с инертными зернами структуру катализатора формировать путем двухстадийного нанесения активной фазы посредством пропитки раствором соединений благородных металлов 1/3-2/3 весовых частей носителя в расчете на общее количество с последую-

щей сушкой, активированием на этой первой стадии и путем нанесения оставшейся массы носителя и пропиткой раствором соединений благородных и неблагородных металлов с последующей сушкой и активированием на второй стадии.

Благоприятно также, если оксид церия вносят в катализатор на первой стадии, как таковой, а на второй стадии через растворимое соединение церия.

Предпочтительным вариантом катализатора также оказался и такой, когда активатор CeO_2 вводится в основу перед ее пропиткой раствором А) в виде водорастворимого соединения и когда перед пропиткой раствором В) указанный активатор вводится в массу основы в виде смеси с суспензией окислов, гидроокисей или карбонатов церия (а также, смотря по обстоятельствам, с последующим разложением).

Благодаря настоящему изобретению достигают следующих преимуществ:

1. Более низкие температуры обработки при холодном старте для всех вредных компонентов, а именно, для окиси углерода, углеводородов и окислов азота.

2. Более высокие степени извлечения для всех трех вредных компонентов, а именно, для окиси углерода, углеводородов и окислов азота.

Большая длительная стойкость катализатора;

Благодаря достигаемому увеличению производительности при использовании предложенных в изобретении катализаторов появляется возможность без значительных потерь в активности снижать содержание благородных металлов, в частности, содержание платины в литре объема катализатора.

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор Л. Філь

Замовлення 4095

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101