



(51) МПК
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011134292/04, 26.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.03.2009 DE 102009015592.9

(45) Опубликовано: 20.05.2013 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4912072 A, 27.03.1990. WO 96/40419 A1,
19.12.1996. US 2006/035780 A1, 16.02.2006. RU
2199389 C1, 27.02.2003. RU 2259228 C2,
27.08.2005. US 20050239643 A1, 27.10.2005. US
20020081242 A1, 27.06.2002.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.10.2011(86) Заявка РСТ:
EP 2010/054035 (26.03.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2010/112431 (07.10.2010)

Адрес для переписки:

190000, Санкт-Петербург, ул. Малая
Морская, 15, оф.5, ВОХ 1125, ООО
"ПАТЕНТИКА", М.И.Ниловой

(72) Автор(ы):

**МАННОЙЛОВА Ольга (DE),
ХУТТ Маркус (DE),
ВАННИНГЕР Клаус (DE),
ТИССЛЕР Арно (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

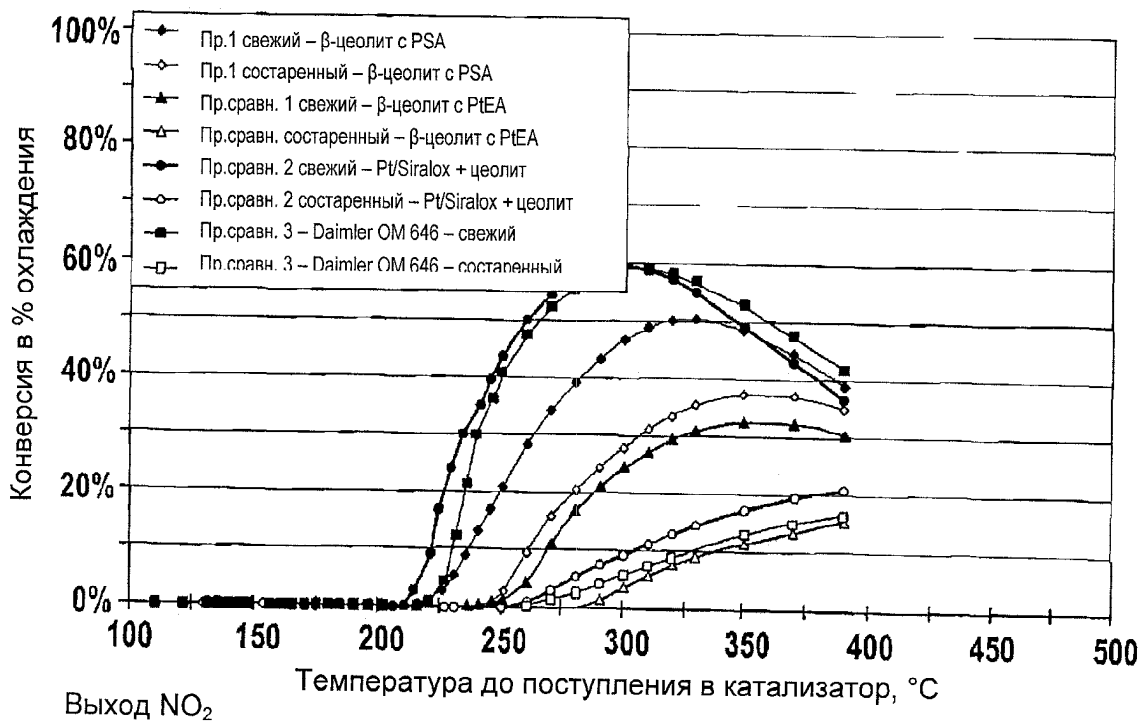
ЗЮД-ХЕМИ АГ (DE)**(54) СТОЙКИЙ К СТАРЕНИЮ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ NO ДО NO₂ В ПОТОКАХ
ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к содержащему платину цеолиту. Кроме того, изобретение относится к способу получения указанного содержащего платину цеолита согласно настоящему изобретению, к применению указанного цеолита в качестве катализатора окисления и ловушки углеводородов и к компоненту катализатора, содержащему цеолит согласно настоящему изобретению. Описаны способ получения содержащего платину цеолита, включающий стадии пропитки цеолита раствором сульфата

платины и прокаливания пропитанного цеолита в защитной атмосфере, и цеолит, полученный этим способом. Описан цеолит, содержащий по меньшей мере 2% мас., платины, в котором по меньшей мере 90% платины находится в порах цеолита. Описаны применение полученного цеолита в качестве катализатора окисления и ловушки углеводородов и компонент катализатора, содержащий полученный цеолит. Технический эффект - обеспечение способа получения катализатора, обладающего низкой склонностью к старению и высокой

Сравнение выхода NO₂



Фиг. 2

RU 2 4 8 1 8 8 3 C 2

RU 2 4 8 1 8 8 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01)
B01J 29/74 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011134292/04, 26.03.2010

(24) Effective date for property rights:
26.03.2010

Priority:

(30) Convention priority:
30.03.2009 DE 102009015592.9

(45) Date of publication: 20.05.2013 Bull. 14

(85) Commencement of national phase: 31.10.2011

(86) PCT application:
EP 2010/054035 (26.03.2010)

(87) PCT publication:
WO 2010/112431 (07.10.2010)

Mail address:

190000, Sankt-Peterburg, ul. Malaja Morskaja, 15,
of.5, VOKh 1125, OOO "PATENTIKA",
M.I.Nilovoj

(72) Inventor(s):

**MANOJLOVA Ol'ga (DE),
KhUTT Markus (DE),
VANNINGER Klaus (DE),
TISSLER Arno (DE)**

(73) Proprietor(s):

ZJuD-KhEMI AG (DE)

RU 2 481 883 C2

(54) **AGEING-RESISTANT TO OF OXIDISING NO TO NO₂ IN EXHAUST GAS FLOWS**

(57) Abstract:

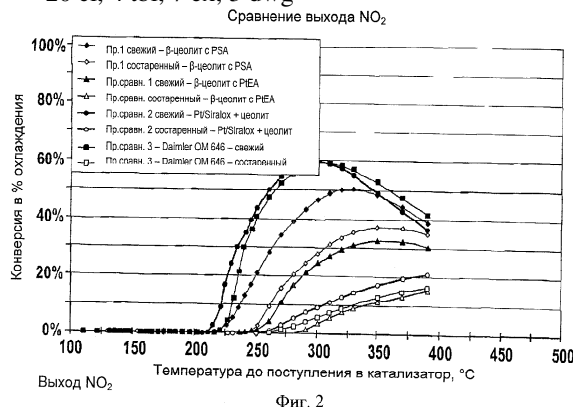
FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to zeolite containing platinum. Method of producing zeolite containing platinum comprises impregnating zeolite with platinum sulfite solution and calcination of impregnated zeolite in protective atmosphere. Obtained zeolite comprises, at least 2 wt % of platinum wherein, at least, 90% of platinum are located in zeolite pores. Besides, invention covers the application of aforesaid zeolite as oxidation catalyst and trap of hydrocarbons and catalyst component bearing said zeolite.

EFFECT: lower susceptibility to ageing, higher

activity.

20 cl, 4 tbl, 7 ex, 3 dwg



RU 2 481 883 C2

Настоящее изобретение относится к содержащему платину цеолиту. Кроме того, изобретение относится к способу получения указанного содержащего платину цеолита согласно настоящему изобретению, к применению указанного цеолита в качестве катализатора окисления и ловушки углеводородов и к компоненту катализатора, содержащему цеолит согласно настоящему изобретению.

Вначале для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания использовали трехфункциональные катализаторы (TWC), которые были предназначены для очистки только выхлопных газов бензиновых двигателей. При использовании этих катализаторов происходило восстановление оксидов азота совместно с восстанавливаемыми углеводородами (УВ) и монооксидом углерода (СО).

В течение примерно 15 лет также предпринимались попытки обработки выхлопных газов дизельных двигателей катализаторами. Выхлопной газ дизельных двигателей содержит в качестве загрязнителей воздуха монооксид углерода, несгоревшие углеводороды, оксиды азота и частицы сажи. Несгоревшие углеводороды включают парафины, олефины, альдегиды и ароматические соединения.

Система очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, как правило, состоит из следующих компонентов:

- Дизельный катализатор окисления (DOC) для окисления углеводородов и в качестве ловушки углеводородов холодного запуска;
- фильтр для фильтрации твердых частиц выхлопа дизельного двигателя (DPF) для снижения выброса частиц;
- необязательно, катализатор гидролиза для разложения мочевины;
- катализатор SCR (селективного каталитического восстановления) для восстановления оксидов азота;
- катализатор-ловушка в качестве катализатора окисления аммиака.

Под DOC (дизельным катализатором окисления) специалисты в данной области техники понимают катализатор, который предпочтительно выступает в качестве ловушки углеводородов холодного запуска и в штатном режиме окисляет несгоревшие углеводороды. Обработка выхлопных газов дизельных двигателей внутреннего сгорания катализаторами требует изменений в разработке каталитических веществ, так как, в отличие от бензинового двигателя, дизельный двигатель всегда работает с избытком кислорода и, таким образом, катализатор никогда не находится в восстановительных условиях.

С тех пор, как проблема твердых примесей стала объектом для обсуждения, и до настоящего времени фильтры частиц располагаются после DOC. Фильтры частиц (DPF, фильтры твердых частиц выхлопа дизельного двигателя) применяют для фильтрования частиц сажи из выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, в частности дизельных двигателей, и, таким образом, для снижения выброса частиц сажи в атмосферу. Применяют различные виды фильтров, такие как, например, так называемые фильтры Wall-Flow или фильтры, полученные на основе керамических или металлических пен. Тем не менее реальной проблемой является не фильтрование частиц сажи, но регенерация применяемых фильтров. В зависимости от состава частиц, меняющегося при различных условиях работы двигателя, сажа самопроизвольно сгорает только при температурах от 500°C до 700°C.

Фильтры частиц нового поколения должны быть активно регенерируемыми. Это означает, что высокая температура должна многократно достигаться в DOC, чтобы сажа в расположенном далее DPF воспламенялась и сгорала. Термическое старение DOC, таким образом, в настоящее время играет важную роль.

В настоящее время дизельные транспортные средства нового поколения оборудуют расположенным после фильтра твердых частиц выхлопа дизельного двигателя компонентом, который может проводить селективное каталитическое восстановление оксидов азота при помощи так называемого катализатора SCR. SCR (селективное каталитическое восстановление) означает селективное каталитическое восстановление оксидов азота выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, а также электростанций. При помощи катализатора SCR селективно восстанавливаются только оксиды NO и NO₂ (в целом называемые NO_x), при этом NH₃ (аммиак), как правило, смешивается с реакционной смесью. Таким образом, в качестве продуктов реакции образуются только безвредные вещества: вода и азот.

Таким образом, в дизельном двигателе в дополнение к катализатору окисления углеводородов в настоящее время особенно важен катализатор окисления NO до NO₂. NO₂ обеспечивает более простую регенерацию фильтра твердых частиц выхлопа дизельного двигателя, т.е. сгорание сажи (см., например, Дж. Чу с соавторами (J.Choo et al.). *Science of the total environment* (2008) 396-401; М.Жегирим с соавторами (M.Jeguirim et al.) *Applied Catalysis B: Environmental*, 76 (2007), 235-240 или К.Ямамото с соавторами (K.Yamamoto et al.). *Proceedings of the Combustion institute*, статья в СМИ). Кроме того, смесь NO/NO₂ может разлагаться на азот и воздух путем селективного каталитического восстановления (SCR) с аммиаком быстрее по сравнению с чистым NO (см., например, А.Гроссэйл с соавторами (A.Grossale, et al.). *Journal of Catalysis*, 256 (2008), 312-322 или М.Швиддер с соавторами (M.Schwidder, et al.). *Journal of Catalysis*, 259 (2008), 96-103), что приводит к тому, что в данном случае активность DOC остается очень высокой для окисления NO до NO₂ после старения катализатора.

Таким образом, необходимы катализаторы, которые в условиях обработки выхлопных газов дизельного двигателя проявляют меньшую тенденцию к старению по сравнению с существующими в настоящее время.

В дополнение к катализаторам на основе Pt в уровне техники также известны катализаторы, содержащие и Pt, и Pd. Кроме того, DOC, как правило, содержат цеолиты, которые представляют собой ловушки для удерживания углеводородов в холодном состоянии (в случаях холодного запуска), что приводит к снижению выделения углеводородов при холодном запуске.

Типичный DOC описан, например, в EP 800856 A2, согласно которому DOC катализатор содержит благородный металл в высокой концентрации, 3-4 г Pt/л объема катализатора. При этом для достижения наименьшей возможной температуры 50% конверсии CO и углеводородов, основная часть платины нанесена на аморфный смешанный оксид Al/Si, и только небольшая часть на цеолит. Согласно уровню техники до настоящего времени отсутствовала возможность распределения платины в очень высоких концентрациях в цеолите настолько гомогенно, чтобы сохранялось хорошее распределение платины даже при высокотемпературной нагрузке. Высокое содержание платины или распределение обеспечивают требуемую стабильность, поэтому согласно уровню техники платину в высоких концентрациях до настоящего времени вводили в смешанный оксид Al/Si, а не в цеолит.

В уровне техники известны содержащие платину цеолиты. Например, цеолиты с очень низким содержанием платины (<1%) применяют в качестве катализаторов при нефтепереработке, например, для реакций циклизации, ароматизации или крекинга. В отличие от условий, которые существуют в выхлопных газах дизельного двигателя, вышеуказанные реакции проводят в восстановительных условиях (т.е. в избытке

углеводорода) и, следовательно, требуется очень низкое содержание благородных металлов.

В уровне техники известно получение содержащих платину цеолитов, например, путем ионообмена платины в порах цеолита. Тем не менее указанный способ не приводит к достижению концентраций платины в цеолите, необходимых для применения в дизельном катализаторе окисления (см., например, Х.М.Гарсия-Кортес с соавторами (J.M. Garcia-Cortes et al.), *Journal of Catalysis*, 218 (2003), 111-122; К. Хименес с соавторами (C.Jimenez et al.), *Applied Catalysis A: General* 249 (2003), 175-185 и Х.Перес-Рамирес с соавторами (J. Perez-Ramirez et al.), *Applied Catalysis B: Environmental* 29 (2001), 285-298).

DOC с улучшенной стабильностью, как правило, также получают из смешанных Pd/Pt катализаторов. В частности, Pt/Pd катализаторы с большой долей Pt (6:1) обладают высокой стойкостью к термическому старению. Тем не менее недостатком является то, что окисление NO до NO₂ ухудшается с увеличением содержания Pd. Более того, Pt/Pd катализаторы являются значительно менее стойкими к сере (см., например, 5th International Exhaust Gas and Particulate Emissions Forum, 19 and 20 February 2008, Ludwigsburg, стр.126-144). Указанные катализаторы, как правило, невозможно термически регенерировать после загрязнения серой, и они продолжают терять активность при температурной нагрузке, т.е. стареют, после загрязнения.

Задачей настоящего изобретения, таким образом, являлось обеспечение способа получения катализатора, в частности дизельного катализатора окисления, обладающего низкой склонностью к старению и высокой активностью.

Поставленная задача решена при помощи способа получения содержащего платину цеолита, включающего стадии

- а) пропитки цеолита раствором сульфата платины,
- б) прокаливания пропитанного цеолита в защитной атмосфере.

Прокаливание предпочтительно должно проходить в защитной атмосфере, причем предпочтительно применять атмосферу аргона, атмосферу азота или другую защитную атмосферу. Особенно предпочтительной является атмосфера аргона.

Прокаливание пропитанного цеолита предпочтительно проводят при температуре от 600 до 900°C, более предпочтительно от >750 до 850°C, особенно предпочтительно от >750 до 830°C, в частности, при примерно 800°C.

В результате прокаливания образуется платиновый предшественник, который, при необходимости, предпочтительно восстанавливают после прокаливания.

Теоретически, тем не менее, восстановление можно проводить в течение прокаливания, при этом вместо защитной атмосферы необходимо применять восстановительную атмосферу.

Восстановление, которое можно проводить после прокаливания, предпочтительно проводят с применением смеси газа-восстановителя (водорода, монооксида углерода, этилена, метанола, этанола и т.д.) и инертного газа.

Предпочтительные инертные газы представляют собой, например, аргон, гелий, неон и т.д. Инертный газ на стадии восстановления следует рассматривать в качестве газа-носителя, в котором водород или другой газ-восстановитель предпочтительно содержится в концентрации от 1 до 10 об.%, более предпочтительно от 3 до 7 об.%, более предпочтительно примерно 5 об.% относительно общего объема газа-восстановителя и инертного газа.

Восстановление, как правило, проводят до прохождения полной или практически полной конверсии платинового предшественника. Восстановление предпочтительно

проводят в течение от 3 до 7 часов, более предпочтительно от 4 до 6 часов, более предпочтительно примерно 5 часов.

Восстановление предпочтительно проводят при повышенных температурах.

5 Восстановление предпочтительно проводят при температуре от 200 до 500°C, более предпочтительно от 250 до 350°C, более предпочтительно примерно 300°C. Для восстановления катализатор, как правило, помещают на подложку катализатора, а газ-восстановитель пропускают через подложку. Также катализатор может находиться в газе-восстановителе и предпочтительно может быть нагрет до высокой
10 температуры. Увеличение температуры можно проводить, например, путем нагревания подложки катализатора. Также возможно, чтобы газ-восстановитель был предварительно нагрет, например, путем нагревания канала подачи газа, при этом нагретый газ-восстановитель пропускают через восстанавливаемый катализатор.

15 Пропитку цеолита раствором сульфата платины можно проводить при помощи способов иммерсионной пропитки, пропитки распылением или пропитки по влагеомкости. Пропитку предпочтительно проводят при помощи способа пропитки по влагеомкости, несмотря на то, что согласно уровню техники только небольшая часть металлических кластеров, как правило, попадает в поры при указанном способе
20 пропитки, а значительная часть остается на внешней поверхности цеолита.

Тем не менее неожиданно было обнаружено, что катализатор, который может сохранять значительно количество платины в порах цеолита даже после указанной высокотемпературной нагрузки, можно получать путем пропитки по влагеомкости
25 порошка цеолита сульфитнокислой платиной (PSA) с последующим прокаливанием в атмосфере защитного газа при высоких температурах, что может быть подтверждено результатами испытаний, включая FTIR (Фурье Спектрометрия ближнего ИК-диапазона), рентгеновскую дифрактограмму (РД) и поглощение СО (после селективного загрязнения кластеров Pt на поверхности). РД и FTIR являются
30 стандартными аналитическими способами в химии.

Также неожиданно было обнаружено, что полученный таким образом катализатор обладает повышенной устойчивостью к действию серы по сравнению с известными в
настоящее время системами. Каталитическая активность термически состаренного катализатора согласно настоящему изобретению не изменяется в результате
35 загрязнения серой с последующей высокотемпературной десульфуризацией.

Несмотря на то, что разработанный катализатор имеет характеристики старения, сравнимые с существующими катализаторами на основе Pt в отношении окисления монооксида углерода, неожиданно было обнаружено, что он обладает значительно
40 большей стабильностью в отношении окисления NO.

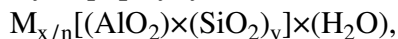
Кроме того, дополнительным преимуществом катализатора, полученного согласно настоящему изобретению, по сравнению с известными из уровня техники, является то, что благородный металл наносят только на один компонент, цеолит, а не на смесь
цеолита и дополнительных оксидных подложек, как в случае других катализаторов.
45 Таким образом, можно сократить количество производственных стадий а, следовательно, и затраты.

В результате увеличения доли цеолита, поглотительная способность по углеводородам также значительно увеличивается (см., например, EP 691883 B1, US 5804155 и EP 830301). Поглотительная способность является особенно важной в
50 случае, если катализатор не достиг требуемой рабочей температуры и образующиеся выхлопные газы не могут сгорать.

Таким образом, задачей настоящего изобретения также является обеспечение

цеолита, который можно получить, в частности, с применением способа согласно настоящему изобретению.

Термин «цеолит» в рамках настоящего изобретения имеет значение, данное в International Mineralogical Association (Д.С.Кумбс с соавторами (D.S.Coombs et al.), Canadian Mineralogist, 35, 1979, 1571), где он определен как кристаллическое вещество из группы алюмосиликатов с пространственной сетчатой структурой, имеющее общую формулу



которое состоит из тетраэдров SiO_4/AlO_4 , которые связаны при помощи общих атомов кислорода с образованием регулярной трехмерной сетки.

Отношение $Si/Al=y/x$ всегда >1 согласно так называемому «правилу Левенштейна», которое запрещает расположение рядом друг с другом двух соседних отрицательно заряженных тетраэдров AlO_4 . Несмотря на то, что при уменьшении отношения Si/Al становится доступным большее число мест для обмена на металл, цеолит становится значительно более термически нестабильным.

Структура цеолита содержит полости, каналы, которые являются характерными для любого цеолита. Согласно топологии цеолиты разделяют на различные структуры. Каркас цеолита содержит открытые полости в виде каналов и ячеек, которые, как правило, заняты молекулами воды, и дополнительные каркасные катионы, которые могут замещаться. Атом алюминия притягивает избыток отрицательного заряда, который компенсируется указанными катионами. Внутренняя часть системы пор представляет собой каталитически активную поверхность. Чем больше алюминия и меньше кремния содержится в цеолите, тем более плотным является отрицательный заряд решетки и более полярной является внутренняя поверхность. В дополнение к производственным параметрам, т.е. применению и типу матриц, рН, давлению, температуре, присутствию затравочных кристаллов, отношению Si/Al (абсолютному), определяют размер и структуру пор, которые являются важным фактором каталитического поведения цеолита.

Цеолит согласно настоящему изобретению предпочтительно содержит по меньшей мере 2 масс.% платины, предпочтительно по меньшей мере 3 масс.%, более предпочтительно 3,5 или более масс.% платины, где по меньшей мере 90% платины расположены в порах цеолита, более предпочтительно по меньшей мере 95%, более предпочтительно по меньшей мере 99%.

Цеолит предпочтительно выбран из групп, состоящих из типов AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON и MFI.

Структура BEA является особенно предпочтительной.

Цеолит предпочтительно имеет абсолютное значение отношения SiO_2/Al_2O_3 от 5 до 300, более предпочтительно от 10 до 200, наиболее предпочтительно от 15 до 100.

Цеолит согласно настоящему изобретению характеризуется валентными колебаниями $Pt-C=O$ от 2070 до 2110 cm^{-1} , предпочтительно от 2080 до 2095 cm^{-1} .

Валентные колебания присутствуют даже после загрязнения адамантанкарбонитрилом. Адамантанкарбонитрил является стерически требовательным лигандом, который вследствие своего размера не может проникать в пористую систему цеолита. Таким образом, только кластеры Pt, расположенные на поверхности цеолита, загрязняются в результате поглощения адамантанкарбонитрила. Если CO поглощается после указанного загрязнения, то может связываться только незагрязненными кластерами Pt, расположенными внутри цеолита. Присутствие валентных колебаний после загрязнения

адамантанкарбонитрилом подтверждает, что Pt расположена в порах цеолита. Сохраняющаяся после загрязнения интенсивность примерно в 2-4 раза выше по сравнению с катализатором сравнения.

5 Кроме того, цеолит согласно настоящему изобретению не содержит рефлексы Pt на рентгеновской дифрактограмме (РД). Это также подтверждает, что платина находится в порах цеолита.

Дополнительной целью настоящего изобретения является применение цеолита согласно настоящему изобретению в качестве катализатора окисления и ловушки 10 углеводородов. Цеолиты известны в качестве ловушек углеводородов. В комбинации с высокой дисперсией платины в порах цеолиты также преимущественно подходят в качестве катализаторов окисления с соответствующей функцией накопления углеводородов. Так как платину наносят только на цеолит, а не, как известно в уровне 15 техники, на другие оксиды металлов, получается простая каталитическая система, которую можно получить с приемлемыми затратами.

Из цеолита согласно настоящему изобретению преимущественно можно получить покрытие «washcoat» и соответственно наносить на подложки каталитических 20 элементов. Специалистам в данной области техники известно, каким образом можно получить указанное покрытие «washcoat». Необходимые способы для нанесения покрытий на подложки каталитических элементов также известны специалистам в данной области техники. Таким образом, например, пропитанный и сухой цеолит помещают в водную дисперсию для покрытия. К указанной дисперсии можно 25 добавлять связывающее вещество, например золь кремниевой кислоты. Вязкость дисперсии можно регулировать при помощи соответствующих добавок, что приводит к возможности нанесения необходимого количества стенок каналов за одну стадию обработки. В случае если это невозможно, нанесение покрытия можно повторять несколько раз, при этом свеженанесенную оболочку закрепляют путем 30 промежуточной сушки, а при необходимости, прокаливании.

Для очистки выхлопных газов дизельных двигателей преимущественными являются покрытия в количестве от 50 до 500 г/л, предпочтительно от 250 до 350 г/л объема подложки каталитических элементов.

Дополнительной задачей настоящего изобретения является компонент 35 катализатора, содержащий цеолит согласно настоящему изобретению. Предпочтительно, чтобы цеолит присутствовал в качестве покрытия подложки.

В качестве подложки катализатора можно применять металлические или керамические монолитные элементы, нетканые материалы или металлическую пену. 40 Другие формованные элементы катализатора или подложки каталитических элементов, известные в уровне техники, также подходят согласно настоящему изобретению. Особенно предпочтительной является монолитные металлическая или керамическая подложка, которая содержит множество полостей в виде каналов, на которые нанесено покрытие «washcoat». Подложка в виде элемента предпочтительно 45 содержит полости в виде каналов с круглыми, треугольными, квадратными или полигональными поперечными сечениями. Подложку особенно предпочтительно получают в виде сотовидного монолитного элемента.

Металлические сотовидные элементы, как правило, получают из металлических 50 листов или металлической фольги. Сотовидные элементы получают, например, путем чередования слоев структурированных листов или фольги. Предпочтительно указанное конструкция представляет собой слои гладкого листа, чередующиеся с гофрированными листами, при этом гофрирование может быть, например,

синусоидальным, трапецевидным, омега-образным или зигзагообразным.

Подходящие металлические сотовидные элементы и способы их получения описаны, например, в EP 0049489 A1 или DE 2856030 A1.

5 В данной области, используемые в качестве подложки катализатора металлические сотовидные элементы обладают тем преимуществом, что они быстрее нагреваются и, таким образом, подложки каталитических элементов на основе металлических подложек в нормальных условиях обладают лучшей реакцией в условиях холодного запуска.

10 Сотовые элементы предпочтительно имеют плотность ячеек от 30 до 1500 cpsi (ячеек на квадратный дюйм) (от 4.65 до 232.56 ячеек на кв. см), предпочтительно от 200 до 600 cpsi (от 31 до 93 ячеек на кв. см), в частности, примерно 400 cpsi (62 ячейки на кв. см).

15 Подложки каталитических элементов, на которые можно наносить катализатор согласно настоящему изобретению, можно получать из любого металла или металлического сплава, например, путем экструзии или скручивания, укладки в стопку или складывания металлической фольги. В области очистки выхлопных газов известны термостойкие сплавы, основными составляющими которых являются железо, хром и алюминий. Подложки катализатора в виде монокристаллических элементов, через которые возможно свободное протекание, содержащие или не содержащие внутренние кромки, обеспечивающие перемешивание выхлопных газов, или металлические пены, которые обладают большой площадью внутренней поверхности, к которым катализатор согласно настоящему изобретению обладает хорошим сродством, являются предпочтительными для катализатора согласно настоящему изобретению. Тем не менее подложки каталитических элементов, содержащие щели, дыры, перфорированные отверстия и полости в металлической фольге, также можно применять.

30 Аналогично, можно применять подложки каталитических элементов из керамических материалов. Предпочтительно, керамический материал представляет собой инертное вещество с небольшой площадью поверхности, например кордиерит, муллит, титанат алюминия или α -оксид алюминия. Тем не менее применяемая подложка катализатора также может состоять из вещества подложки с большой площадью поверхности, например γ -оксида алюминия.

35 В качестве подложки каталитических элементов также можно применять металлическую пену, например металлический вспененный материал с открытыми порами. В рамках настоящего изобретения под термином «металлический вспененный материал с открытыми порами» понимают вспененный материал, полученный из любого металла или любого сплава, который также возможно содержит добавки и который имеет множество пор, соединенных друг с другом каналами, что приводит к тому, например, что газ может проходить через вспененный материал.

45 Металлические вспененные материалы с открытыми порами имеют очень низкую плотность из-за наличия пор и полостей, но имеют высокую жесткость и прочность. Получение металлических пен проводят, например, при помощи металлических порошков и гидрида металла. Порошки в нормальных условиях смешивают, затем сжимают в форме при помощи горячего прессования или экструзии. Формованный материал затем нагревают до температуры выше температуры плавления металлов. Гидрид металла выделяет газообразный водород и смесь вспенивается.

50 Тем не менее существуют другие возможности получения металлических пен, например, при помощи продувания газа через предварительно полученный путем

добавления твердых составляющих вспениваемый расплав металла. В случае алюминиевых сплавов, например, для стабилизации добавляют 10-20 об.% карбида кремния или оксида алюминия. Кроме того, металлические вспененные структуры с открытыми порами с диаметром от 10 ppi (пор на квадратный дюйм) до примерно 50 ppi (от 1,55 до 7,75 пор на кв. см), можно получать при помощи специальных способов прецизионного литья.

Подложку, в принципе, также можно получать путем экструзии или литья под давлением. В данном случае также возможно применение металлических и керамических материалов, причем, например, в случае керамических материалов добавляют присадки для литья, а также, например, связывающие агенты и другие добавки. Экструдированные подложки могут иметь любую геометрию, предпочтительно, указанную выше.

Изобретение будет описано более подробно при помощи некоторых примеров вариантов реализации, которые не следует рассматривать как ограничивающие объем настоящего изобретения.

Примеры вариантов реализации:

Пример 1

Катализатор согласно настоящему изобретению получали согласно следующему способу:

Сначала определяли поглощение воды сухим цеолитом (H-VEA-35: коммерческий продукт Sud-Chemie AG), которое составляло 92,3%.

24,1 г раствора сульфата платины (содержание Pt 10,17 масс.%) доводили до 62,3 г дистиллированной водой. В ступке 67,55 г сухого цеолита пропитывали указанным раствором. Концентрация платины составляла 3,5 масс.%. Влажный порошок сушили при 120°C, затем прокаливали в течение 5 часов при 800°C в атмосфере защитного газа ($V=2$ л/мин) и восстанавливали 5% H_2 в N_2 в течение 5 часов при 300°C.

70 г порошка суспендировали в 230 мл воды при помощи мешалки Ultra-Turrax. Суспензию измельчали до частиц с размером $d_{50} \sim 2$ мкм при помощи планетарной шаровой мельницы (Retsch PM 100) с 10 мм шариками стабилизированного иттрием оксида Zr. На сотовидный кордиерит (400 cpsi) (62 ячейки на кв. см) наносили указанное покрытие «washcoat» и прокаливали, что приводило к тому, что в результате в сотовидном материале содержалось 3,5 г Pt/л материала.

Пример 2

Для исследования влияния восстановления второй сотовидный материал покрывали невозстановленным катализатором (остальные операции аналогичны Примеру 1).

Пример сравнения 1:

Для сравнения аналогичный синтез проводили с раствором гексагидроксоплатината этаноламмония (содержание Pt 13,59 масс.%) в качестве источника Pt. Концентрация Pt аналогично составляла 3,5 масс.%.

Пример сравнения 2:

DOC получали согласно следующему способу на основе DE 102007057305 и EP 800856 B1:

Сначала определяли поглощение воды смешанным оксидом алюминия и кремния (Siralox 5/140, 5% Si, Condea), которое составляло 53,86%. 110,4 г раствора гексагидроксоплатината этаноламмония (содержание Pt 13,59%) доводили до 161,6 мл (дистиллированной H_2O). 300 г порошка Siralox пропитывали указанным раствором в планетарной мешалке. Влажный порошок сушили в сушильном шкафу в течение 3 часов при 80°C, затем прокаливали в течение 3 часов при 550°C.

140 г порошка суспендировали в 700 мл воды при помощи мешалки Ultra-Turrah. Суспензию измельчали до частиц с размером $d_{50} \sim 3$ мкм при помощи шаровой мельницы (Dynomil, производство WAB) с 1-1,2 мм шариками оксида Zr/Ce. К указанной мелкозернистой дисперсии Pt/Siralox добавляли P-цеолит, замещенный железом (3% Fe₂O₃, β-35-цеолит) и суспензию доводили до 1400 мл, что приводило к образованию покрытия «washcoat», содержащего 20% твердых веществ. На сотовидный кордиерит (400 cpsi) (62 ячейки на кв. см) наносили указанное покрытие «washcoat» и прокаливали, что приводило к тому, что в результате в сотовидном материале содержалось 3,5 г Pt/л материала.

Пример сравнения 3:

Для сравнения каталитической активности и старения дополнительно применяли имеющийся в продаже DOC для двигателя Daimler OM646.

Пример сравнения 4:

Катализатор Pt/Pd (4:1):

Сначала определяли поглощение воды смешанным оксидом алюминия и кремния (Siralox 5/140 типа C с очень крупными порами и 5% Si, производство Condea), которое составляло 151%. 67,39 г раствора гексагидроксоплатината этаноламмония (содержание Pt 13,85%) доводили 58 мл дистиллированной воды. В планетарной мешалке 186 г порошка Siralox пропитывали указанным раствором на первой стадии. Затем 17,34 г раствора нитрата палладия разбавляли 58 мл воды и на следующей стадии по каплям добавляли в качестве пропитывающего раствора во влажный порошок в планетарную мешалку. Влажный порошок сушили в сушильном шкафу в течение 3 часов при 80°C и затем прокаливали в течение 3 часов при 550°C. Итого порошок содержал 7% благородного металла.

140 г порошка суспендировали в 700 мл воды в мешалке Ultra-Turrah. Суспензию измельчали до частиц с размером $d_{50} \sim 3$ мкм в шаровой мельнице (Dynomil, производство WAB) с 1-1,2 мм шариками оксида Zr/Ce. На сотовидный кордиерит (400 cpsi) (62 ячейки на кв. см) наносили указанное покрытие «washcoat» и прокаливали, что приводило к тому, что в результате в сотовидном материале содержалось 3,5 г благородного металла/л материала.

Пример сравнения 5:

Pt катализатор без цеолита:

Сначала определяли поглощение воды смешанного оксида алюминия и кремния (Siralox 5/140 типа C с очень крупными порами и 5% Si, производство Condea), которое составляло 151%. 73,6 г раствора гексагидроксоплатината этаноламмония (содержание Pt 13,59%) доводили до 181 мл дистиллированной водой. 200 г порошка Siralox пропитывали указанным раствором в планетарной мешалке. Влажный порошок сушили в сушильном шкафу в течение 3 часов при 80°C, затем прокаливали в течение 3 часов при 550°C.

100 г порошка суспендировали в 200 мл воды в мешалке Ultra-Turrah. Суспензию измельчали до частиц с размером $d_{50} \sim 3$ мкм в планетарной шаровой мельнице (Ra. Retsch) с 10 мм шариками оксида Zr. Для удаления содержимого в мельницу дополнительно добавляли 200 г воды. На сотовидный кордиерит (400 cpsi) (62 ячейки на кв. см) наносили указанное покрытие «washcoat» и прокаливали, что приводило к тому, что в результате в сотовидном материале содержалось 3,5 г Pt/л материала.

Пример 6:

Сравнительное исследование катализаторов:

Сотовидные катализаторы, полученные в Примерах 1 и 2 и примерах сравнения,

исследовали на окисление CO, пропилена и NO в реакторе в следующих условиях:

Объемная скорость: 70000 ч⁻¹

5	CO:	500 ppm
	NO:	500 ppm
	Пропилен:	500 ppm
	Кислород:	5%
	Водяной пар:	10%
10	CO ₂ :	70-90 ppm
	Азот:	Остальное

Сотовидный катализатор вводили с керамическим матом в трубку из кварцевого стекла. Поток газа нагревали электрически до пропускания через катализатор. Для исследования катализатор сначала обрабатывали в течение 30 минут в указанных условиях при 390°C, затем постепенно охлаждали с шагом 20°C. Каждую температуру выдерживали в течение 8 минут, состав продукта определяли между 7 и 8 минутами. Ниже 250°C охлаждение проводили с шагами 5°C для возможности более точного определения, в частности температуры 50% конверсии CO.

После указанного исследования через катализатор продували воздух, содержащий 10% водяного пара, с объемной скоростью, равной 5000 ч⁻¹, и нагревали в указанных условиях до 750°C (измерено в сплошной подложке) в течение 2 часов. В указанных условиях катализатор старили в течение 10 часов. Затем повторяли описанное выше измерение.

На Фигуре 1 представлена конверсия CO катализаторами согласно настоящему изобретению и катализаторами сравнения. В Таблице 1 представлены температуры 50% конверсии CO, полученные на Фигуре 1 (конверсия CO 50%).

Таблица 1		
температуры 50% конверсии CO		
Пример	CO Температура конверсии, свежий [°C]	CO Температура конверсии, состаренный [°C]
Пример 1	196	225
Пример 2	189	224
Пр. сравнения 1	245	278
Пр. сравнения 2	191	233
Пр. сравнения 3	200	220

Очевидно, что чистый цеолитный катализатор, также содержащий Pt на поверхности в более крупных кластерах, которые являются непроницаемыми вследствие получения при помощи пропитки PtEA (пример сравнения 1), является значительно более плохим катализатором по сравнению с катализатором согласно настоящему изобретению.

Также видно, что катализатор согласно настоящему изобретению является сравнимым в отношении температуры 50% конверсии CO с DOC, имеющимися в продаже (Пр. сравнения 3), и DOC, полученными согласно уровню техники (Пр. сравнения 2), которые получены на основе смешанных аморфных оксидов Al/Si в качестве подложки для платины, как в свежем состоянии, так и после старения. Более того, при сравнении Примеров 1 и 2 видно, что восстановление катализатора до проведения реакции в данном случае неважно. Указанные эффекты удаляются для катализаторов согласно настоящему изобретению в исследуемых условиях в течение 30 минут в атмосфере смеси газов-окислителей при 390°C. Таким образом, можно применять катализаторы с Pt(0) или окисленным предшественником.

На Фигуре 2 и в Таблице 2 представлен выход NO_2 для указанных катализаторов. Высокий выход NO_2 является желательным для пассивной регенерации DPF, который расположен после DOC, а в случае стадии SCR, и для восстановления оксида азота, после указанного DOC.

5

Максимальный выход NO_2		
Пример	Макс. выход NO_2 [%], свежий	Макс. выход NO_2 [%], состаренный
Пример 1	50	37
Пример 2	52	33
Пр. сравнения 1	32	15
Пр. сравнения 2	60	21
Пр. сравнения 3	59	16

10

15

Очевидно, что только катализатор согласно настоящему изобретению сохраняет относительно высокую активность окисления NO до NO_2 после старения с выходом NO_2 , равным 37 и 33%.

Пример 7:

Сравнительное исследование старения при загрязнении серой:

20

Так как известно, что Pt/Pd катализаторы являются более стойкими к старению, но с другой стороны более чувствительными к сере по сравнению с чистыми платиновыми катализаторами, после старения проводили другое исследование с проведением загрязнения серой после старения.

25

Для этого, как показано в Примере 6, сначала проводили исследование активности, снижая температуру с 390°C , затем проводили старение, описанное в Примере 6, затем снова проводили исследование после термического старения. Затем газовую смесь, содержащую 20 ppm SO_2 в воздухе, пропускали через катализатор при 250°C в течение 2 часов с объемной скоростью, равной 5000 ч^{-1} . Измерение активности при охлаждении с 390°C проводили снова. Затем катализатор снова десульфурезировали воздухом, содержащим 10% водяного пара, подаваемого с объемной скоростью, равной 5000 ч^{-1} при нагревании от 150 до 750°C в течение 1 часа, затем выдерживали при 750°C в течение 15 минут. После указанной высокотемпературной десульфурезации проводили новое исследование активности при охлаждении с 390°C , согласно описанию Примера 6.

30

35

В Таблице 3 представлены температуры 50% конверсии CO для различных катализаторов:

40

Температуры 50% конверсии CO после старения при загрязнении SO_2					
Пример	Состав	Температура 50% конверсии CO [$^\circ\text{C}$]			
		свежий	750 $^\circ\text{C}$ состаренный	250 $^\circ\text{C}$ 2 ч + SO_2	750 $^\circ\text{C}$ 15 мин десульфурезированный
Пример 1	Pt/ β -цеолит согласно настоящему изобретению	196	225	237	218
Пр. сравнения 4	Pt/Pd (Siralox)	180	165	178	166
Пр. сравнения 5	Pt/Siralox	198	225	230	236

45

50

Очевидно, что катализатор согласно настоящему изобретению имеет поведение, сходное с поведением чистого платинового катализатора на аморфном оксиде Al/Si согласно уровню техники. (Пр. сравнения 5). Pt/Pd катализатор (Пр. сравнения 4) является существенно более термически стабильным. Оптимальный сплав Pt/Pd при прокаливании при 550°C в процессе получения не образуется, что приводит к тому, что катализатор фактически становится лучше в результате старения при 750°C. Также видно, что загрязнение серой является практически обратимым в случае окисления CO Pt/Pd катализатором и катализатором согласно настоящему изобретению.

Значительное преимущество Pt катализатора согласно настоящему изобретению, тем не менее, видно при рассмотрении окисления NO. Максимальные выходы NO₂ представлены в Таблице 4.

Таблица 4					
Окисление NO после старения при загрязнении серой					
Пример	Состав	Максимальный выход NO ₂ [%]			
		свежий	750°C состаренный	250°C 2 ч +SO ₂	750°C 15 мин десульфурезированный
Пример 1	Pt/β-цеолит согласно настоящему изобретению	50	37	39	37
Пр. сравнения 4	Pt/Pd (4:1)	51	43	38	28
Пр. сравнения 5	Pt/Siralox	56	21	22	22

Очевидно, что катализатор согласно настоящему изобретению обладает более низким термическим старением по сравнению с чистым платиновым катализатором (Пр. сравнения 5), но остается неизменным после указанного термического старения вне зависимости от загрязнения серой. Несмотря на то, что Pt/Pd катализатор (Пр. сравнения 4) также является термически более стабильным, он деактивируется серой даже после значительного термического старения, в частности, когда катализатор нагревают до высокой температуры после обработки серой, он значительно деактивируется для окисления NO в течение процесса десульфурезации.

Подтверждение того, что реакция десульфурезации действительно прошла, можно увидеть из того факта, что окисление CO снова улучшилось (Таблица 3, Пр. сравнения 4). В течение указанного процесса десульфурезации, тем не менее, Pt/Pd катализатор снова существенно деактивировался для окисления NO (макс. Выход NO₂ 28%). Указанную деактивацию не наблюдают в случае катализатора согласно настоящему изобретению, что является очень важным на практике. Если DOC в системе с активно регенерируемым DPF должен часто вырабатывать высокие температуры за счет сгорания углеводородов для регенерации DPF, то указанная деактивация является очень важной. При нормальных условиях в фазах между регенерациями катализатор всегда работает при более низкой температуре (0-500°C) в SO₂-содержащем выхлопном газе. В данном случае в катализатор вводят SO₂. Каждая активная регенерация означает повышение температуры до очень высокого значения и приводит к деактивации описанных в настоящей заявке Pt/Pd катализаторов согласно уровню техники, но не к деактивации катализатора согласно настоящему изобретению.

Пример 8:

Определение распределения Pt

Для определения распределения Pt в цеолите разработали способ ИК спектроскопии. Метод основан на сравнении валентных колебаний Pt-C=O до и после поглощения 1-адамantanкарбонила. 1-адамantanкарбонил представляет собой стерически требовательную молекулу, которая, вследствие размера, не может проникать в пористую систему цеолита и, таким образом, селективно связывается с Pt кластерами на внешней поверхности. При сравнении количества монооксида углерода, которое связывается с Pt кластерами до и после загрязнения, можно определить распределение Pt.

Способ измерения:

Матрицу массой примерно 20 мг получали из порошка Pt и цеолита. Указанную матрицу сушили в течение ночи перед измерением при 400°C в глубоком вакууме ($\sim 10^{-7}$ мбар).

Перед снятием базового спектра через образец для поглощения пропускали 20 мбар монооксида углерода. Затем проводили первое измерение общего количества поглощенного CO (общее поглощение CO). Перед загрязнением образец снова термически обрабатывали при 400°C для десорбции монооксида углерода и возможности загрязнения 1-адамantanкарбонитрилом. Для загрязнения пропускали 2,5 мбар нитрила, а затем снова добавляли 20 мбар CO в заданных количествах. Через примерно 10 минут снимали спектр сравнения.

На Фигуре 3 представлен ИК спектр PSA-BEA и PtEA-BEA до и после загрязнения 1-адамantanкарбонитрилом.

На левом спектре представлен катализатор согласно настоящему изобретению, на правом спектре катализатор согласно примеру сравнения 1, полученному с гексагидроксоплатином этаноламмония. Катализатор согласно настоящему изобретению поглощает примерно равное количество монооксида углерода в исходном и загрязненном состоянии. Это означает, что платина является недостижимой для нитрила, а следовательно, расположена внутри цеолита (в порах). Наоборот, катализатор согласно примеру сравнения, загрязненный адамantanнитрилом, очевидно поглощает меньшее количество CO по сравнению с незагрязненным катализатором. Это означает, что распределение Pt в двух цеолитах является различным и связано с активностью и стабильностью двух катализаторов. Таким образом, очевидно преимущество введения всей платины во внутреннюю систему пор цеолита.

Различное распределение Pt дополнительно подтверждали при помощи снятия РД. На спектре катализатора согласно настоящему изобретению отсутствуют рефлексy Pt, при этом на спектре катализатора согласно примеру сравнения 1 присутствуют выраженные рефлексy.

Формула изобретения

1. Способ получения содержащего платину цеолита, включающий стадии
 - а) пропитки цеолита раствором сульфата платины,
 - б) прокаливании пропитанного цеолита в защитной атмосфере.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что прокаливание проводят в атмосфере аргона, гелия, неона или азота.
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что прокаливание проводят при температуре от 600 до 900°C.
4. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстановление проводят после прокаливании.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что восстановление проводят смесью газа-восстановителя и инертного газа.

6. Способ по п.4, отличающийся тем, что восстановление проводят в течение от 3 до 7 ч.

7. Способ по п.4, отличающийся тем, что восстановление проводят при температуре от 200 до 500°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что цеолит, выбранный из группы, состоящей из типов AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON и MFI, применяемых в качестве цеолита.

9. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что применяемый цеолит имеет абсолютное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 5 до 300.

10. Цеолит, полученный по способу по любому из пп.1-9.

11. Цеолит, содержащий по меньшей мере 2 мас.% платины, в котором по меньшей мере 90% платины находятся в порах цеолита.

12. Цеолит по любому из пп.10 и 11, отличающийся тем, что по меньшей мере 95% платины находятся в порах цеолита.

13. Цеолит по любому из пп.10 и 11, отличающийся тем, что цеолит содержит по меньшей мере 3 мас.% платины.

14. Цеолит по любому из пп.10 и 11, отличающийся тем, что цеолит выбран из группы, состоящей из типов AEL, BEA, CHA, EUO, FAU, FER, KFI, LTA, LTL, MAZ, MOR, MEL, MTW, LEV, OFF, TON и MFI.

15. Цеолит по любому из пп.10 и 11, отличающийся тем, что цеолит имеет абсолютное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 10 до 300.

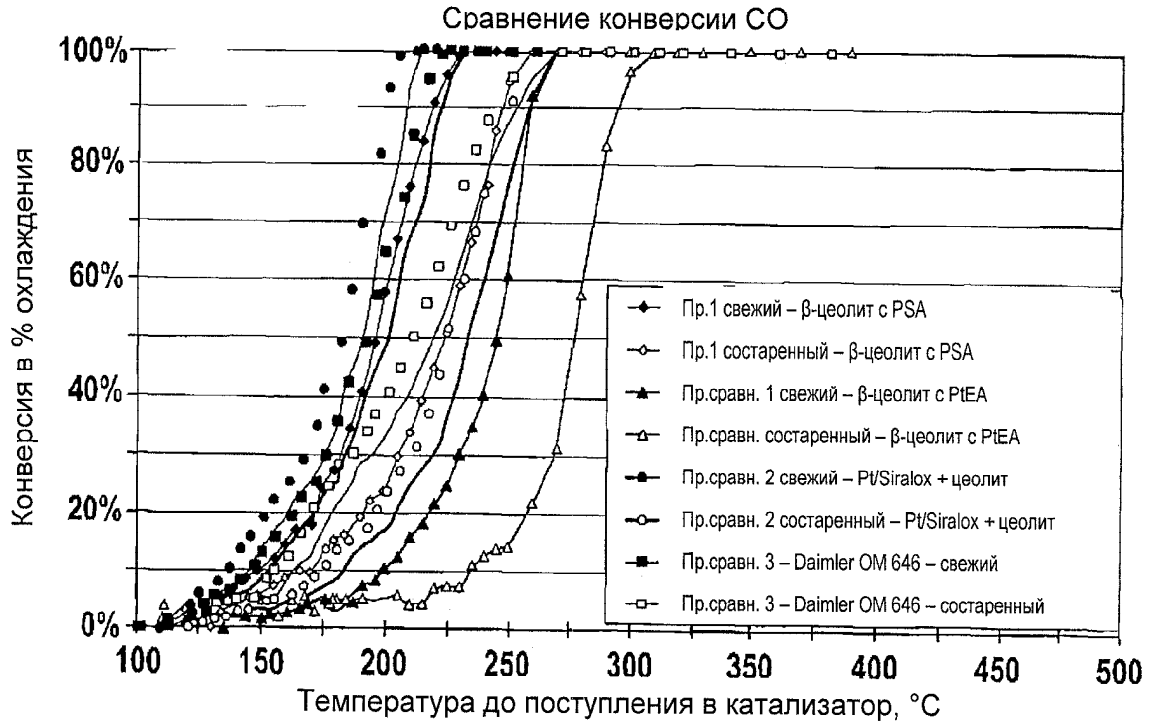
16. Цеолит по любому из пп.10 и 11, отличающийся тем, что цеолит представляет собой замещенный металлом цеолит.

17. Цеолит по любому из пп.10 и 11, отличающийся тем, что он характеризуется наличием валентного колебания Pt-C=O в диапазоне от 2070 до 2110 cm^{-1} , предпочтительно примерно от 2080 до 2095 cm^{-1} , и/или рентгеновской дифрактограммой (РД), не содержащей рефлексов Pt.

18. Применение цеолита по любому из пп.10-17 в качестве катализатора окисления и ловушки углеводородов.

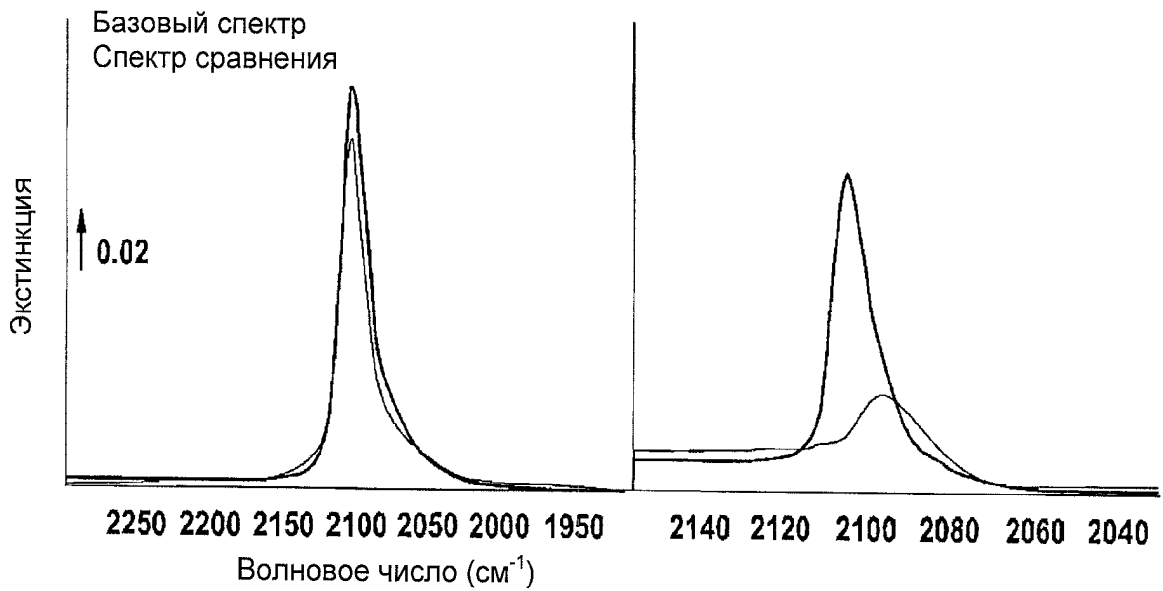
19. Компонент катализатора, содержащий цеолит по любому из пп.10-17.

20. Компонент катализатора по п.19, содержащий подложку, причем цеолит присутствует в качестве покрытия подложки.



Уровень конверсии CO

Фиг. 1



ИК спектр PSA-BEA и PtEA-BEA до и после загрязнения 1-адамтанкарбонитрилом

Фиг. 3