



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107442162 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201710501324.7

B01J 29/76(2006.01)

(22)申请日 2017.06.27

B01J 29/78(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 29/85(2006.01)

申请公布号 CN 107442162 A

B01J 37/02(2006.01)

(43)申请公布日 2017.12.08

B01J 37/08(2006.01)

(73)专利权人 中国第一汽车股份有限公司

B01D 53/90(2006.01)

地址 130011 吉林省长春市西新经济技术

B01D 53/56(2006.01)

开发区东风大街2259号

(56)对比文件

(72)发明人 于力娜 张克金 张斌 崔龙

CN 104353485 A,2015.02.18,

曹婷婷 刘国军

CN 103619469 A,2014.03.05,

CN 105289707 A,2016.02.03,

(74)专利代理机构 吉林长春新纪元专利代理有

审查员 田乐

限责任公司 22100

代理人 王薇

(51)Int.Cl.

B01J 29/46(2006.01)

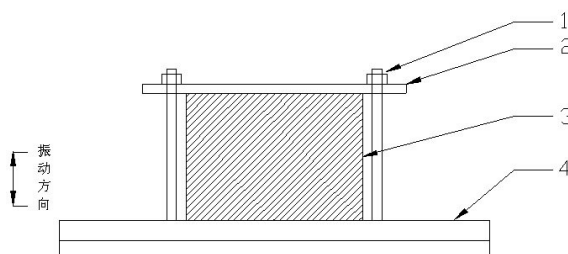
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种金属载体活性涂层的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种金属载体活性涂层的制备方法,其特征在于具有活性组分负载均匀、负载率高,涂层与载体结合的牢固度高,发动机台架测试显示在205~518℃,NO_x转化率高达98.3%,表现出较好NO_x活性。此外,本发明制备工艺过程简单,便于工业化连续生产。



1. 一种金属载体活性涂层的制备方法,其特征在于具体步骤如下:(1)金属载体前处理:将载体520℃煅烧2h~4h,待室温下浸泡在质量分数为2.8%~5.3%的盐酸中超声20min~40min后,取出载体,用去离子水反复冲洗至PH呈中性后烘干;(2)活性浆液制备:a.将6.1~7.9份铜盐、4.6~7.3份铁盐、2.2~3.7份金属助剂盐溶于去离子水中,搅拌溶解;b.加入18.4~22份分子筛载体、0.4~0.6份氨基甲酸铵,45~60℃下,搅拌2~4h;c.加入0.39~0.70份玻璃纤维、12.8~19份粘结剂、2.6~6.0份表面分散剂,直至搅拌均匀得到活性浆液;(3)金属载体的活化:将处理过的金属载体置于配制好的活性浆液中浸渍5~10min后,取出,用吹扫气体吹走表面残留液,置于烘箱85~110℃烘干,如此反复,采用吹扫和恒温烘干的手段连续负载1~3次,最后在480℃~550℃煅烧2~4h;所述金属助剂为La、Mn、Co、Ce盐中的一种或几种;所述粘结剂为黏土、硅溶胶、铝溶胶及羧甲基纤维素钠的混合物,分散剂为无水乙醇、丙醇中的一种或组合。

一种金属载体活性涂层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种金属载体活性涂层的制备方法,属于汽车排放技术领域,尤其属于SCR脱硝的催化剂制备领域。

背景技术

[0002] 为满足NO_x排放法规,机内净化及后处理技术必不可少,目前,SCR技术已成为中重型柴油机企业首选降低NO_x技术路线,其原理是利用尿素水解产生的氨气和汽车尾气中的NO_x经过涂有活性涂层的载体时,NO_x快速被氨气还原为氮气和水,氨气和NO_x之所以能够在后处理载体上进行快速的化学反应,是与载体组成密不可分的。带有活性涂层载体是由载体和催化剂构成,载体首先承担着涂层和活性组分,其次还提供合适的催化反应通道,没有载体的支撑,仅仅是催化剂粉末是无法发挥其催化性能的,金属载体催化器具有背压低、承受机械振动性能强、有效催化面积大、达到相同的转换率所用催化器体积小、能很快达到催化剂起燃工作温度等特性,在汽车尾气脱硝领域展现了优越的性能。催化剂作为脱硝的主要活性组分,必须负载到载体上才能发挥作用,因此如何将催化剂与载体有机结合,使其脱硝效果达到最佳是目前研究的热点。

[0003] 发明专利CN201110048031.0公开了一种用于固定源尾气脱硝的蜂窝状金属丝网催化剂及制备,提供了催化剂载体由附着氧化铝涂层的平板状和瓦楞状金属丝网相互交替堆积并固定成型,载体内部通道具有三维通透结构,其特征在于,催化剂是通过分步负载的方法将活性组分V₂O₅、WO₃和TiO₂负载于催化剂载体表面制备的,V₂O₅、WO₃和TiO₂的质量之和为氧化铝涂层和V₂O₅-WO₃-TiO₂总重量的10%~70%,V元素的质量为V₂O₅、WO₃和TiO₂质量之和的0.2%~5.6%。本发明具有低温脱硝活性和低温抗硫抗水性能,当烟气温度为250℃、SO₂浓度为600ppm、水分含量为10%时,催化剂脱硝效率达到90%以上。

[0004] 发明专利CN 201510111018.3 公开了一种金属载体上分子筛涂层的制备方法,金属载体以稀硝酸超声振荡清洗干燥后控制焙烧气氛中含氧量进行预处理。HZSM-5分子筛以柠檬酸和蒸馏水于刚玉球磨机中先预粘化,再与B型氧化铝粉和小孔拟薄水铝石粉以稀硝酸胶化的粘合物混合,加水和柠檬酸后球磨制浆。浆料使用前控制pH值为6.8~7.0。金属载体负载浆料采用浸涂法,以吹扫或抽吸使浆料涂覆均匀并达到负载量要求。金属载体上负载的HZSM-5分子筛涂层脱落率≤5.0%。本发明实现在金属载体上使分子筛涂覆大量化,附着强度好,能一次性涂覆达到负载量要求,生产工艺简单,与现有机动车三效催化剂生产设备兼容性好。

[0005] 发明专利CN200410041178.7 涉及提供一种金属蜂窝载体催化剂的制备方法,该方法制备的金属蜂窝载体催化剂的涂层不易脱落,起燃性能好,具有较高的三效催化剂活性,可同时净化排气中的CO、HC、NO_x,有较宽的可操作窗口。该金属蜂窝载体催化剂的制备主要是以镍铬不锈钢蜂窝(简称为金属蜂窝载体)作为第一载体,活性氧化铝粉为第二载体,另外还添加少量稀土元素的氧化物如CeO₂。

[0006] 上述制备脱硝催化剂的制备方法存在问题如下:(1)活性组分涂覆不均匀,局部发

生富集或者涂覆量过少；(2)活性组分涂层与载体结合的牢固度低，涂层易脱落；(3)催化剂温度窗口窄；(4)制备工艺复杂。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种金属载体活性涂层的制备方法，具有活性组分负载均匀、负载率高，涂层与载体结合的牢固度高，发动机台架测试显示在205~518℃，NO_x转化率高达98.3%，表现出较好NO_x活性。此外，本发明制备工艺过程简单，便于工业化连续生产。

[0008] 本发明的技术方案是这样实现的：一种金属载体活性涂层的制备方法，其特征在于具体步骤如下：(1)金属载体前处理：将载体520℃煅烧2h~4h，待室温下浸泡在质量分数为2.8%~5.3%的盐酸中超声20min~40min后，取出载体，用去离子水反复冲洗至PH呈中性后烘干；(2)活性浆液制备：a.将6.1~7.9份铜盐、4.6~7.3份铁盐、2.2~3.7份金属助剂盐溶于去离子水中，搅拌溶解；b.加入18.4~22份分子筛载体、0.4~0.6份氨基甲酸铵，45~60℃下，搅拌2~4h；c.加入0.39~0.70份玻璃纤维、12.8~19份粘结剂、2.6~6.0份表面分散剂，直至搅拌均匀得到活性浆液；(3)金属载体的活化：将处理过的金属载体置于配制好的活性浆液中浸渍5~10min后，取出，用吹扫气体吹走表面残留液，置于烘箱85~110℃烘干，如此反复，采用吹扫和恒温烘干的手段连续负载1~3次，最后在480℃~550℃煅烧2~4h。

[0009] 所述金属助剂为La、Mn、Co、Ce盐中的一种或几种。

[0010] 所述粘结剂为黏土、硅溶胶、铝溶胶及羧甲基纤维素钠的混合物，分散剂为无水乙醇、丙醇中的一种或组合。

[0011] 本发明积极效果是将有铜铁离子、过渡金属离子溶液与分子筛进行反应，在一定温度下通过氨基甲酸铵的作用下，使金属离子与分子筛达到最佳置换反应，然后再经高温煅烧使分子筛、活性金属组分通过化学作用，在金属载体表面实现活性型组分分布均匀、高效率负载；添加硅溶胶、铝溶胶及羧甲基纤维素的粘结剂体系，一方面为了保证整个体系的粘度，另一方面即使高温煅烧后部分铝溶胶和硅溶胶仍然能发挥作用，进而使活性组分牢固地负载在金属载体表面。添加的玻璃纤维，能够提高活性液的负载量。

附图说明

[0012] 图1为实施例1制备一种金属载体活性涂层的脱落率测试在振动试验台安装示意图。

具体实施方式

[0013] 在下述的具体事例描述中，给出了大量具体的细节以便于更为深刻的理解本发明。然而，对于本领域技术人员来说显而易见的是，本发明可以无需一个或多个这些细节而得以实施。

[0014] 实施例1

[0015] (1) 金属载体前处理：将金属载体520℃煅烧4h，待室温下超声浸泡在质量分数为2.8%的盐酸中20min，取出载体，用去离子水反复冲洗至PH呈中性后，烘干；

[0016] (2) 活性浆液制备：a. 将350g硝酸铜、260g硝酸铁、125g硝酸铈溶于2500g去离子

水中,搅拌溶解;b.加入1200gSapo34分子筛、27.6g氨基甲酸铵,45℃搅拌4h;c.加入38g玻璃纤维、20g黏土、380g硅溶胶(SiO_2 含量为40%)、430g铝溶胶(Al_2O_3 含量为40%)、180g质量分数1%羧甲基纤维素钠、150g无水乙醇,搅拌均匀得到活性浆液;

[0017] (3)金属载体的活化:将处理过的金属载体称重后置于配制好的活性浆液中浸渍5min后,取出,用吹扫气体吹走表面残留液,置于烘箱85℃烘干,如此反复,共进行二次涂覆,480℃煅烧4h,称其重量,经计算负载率为35.2%,由此可见负载率较高。

[0018] 将实施例1制备得到金属载体活性涂层载体进行涂层脱落率试验,首先称量质量后将金属载体活性涂层载体安装在振动试验台上,如图1所示。采用振动加速度10g,振动频率为 (100 ± 5) Hz,试验时间为5h,实验结束后取下载体催化剂称其质量,经计算涂层脱落率为3.23%,这表明活性组分涂层与载体结合的牢固度高,解决了涂层易脱落问题。

[0019] 将实施例1制备得到金属载体活性涂层载体进行发动机台架试验,实验条件及测试结果如表1所示。

[0020] 表1

工况	转速 r/min	扭矩 N·m	进气量 kg/h	耗油量 kg/h	NH ₃ ppm	单次 喷射	处理器前温 度℃	比排放 g/kwh	转化 率%
B50	1658	706	811	24.5	573	105.6	327	0.68	92
B75	1650	1063	931	36	808	149.1	408	0.27	96.2
A50	1349	744	593	20.7	506	93.2	380	0.64	93.1
A75	1359	1119	753	30.7	839	154.4	426	0.35	98.3
A25	1326	373	434	11.1	287	52.9	289	0.71	92.3
B25	1649	349	601	13.5	337	61.9	267	0.97	86.7
C100	1967	1149	1145	47.5	1124	207.9	518	0.48	94.7
C25	1965	315	790	15.4	342	61.9	205	1.2	84.4
C75	1965	908	1118	37.7	764	141	397	0.79	90.6
C50	1965	613	997	26.1	583	106	235	1.9	79.3

[0022] 可以看出A75工况下NO_x转化率最高为98.3%,C50工况下NO_x转化率最低为79.3%,其他工况NO_x转化率均能达到84%以上,在205~518℃显示了很好NO_x活性。

[0023] 实施例2

[0024] (1)金属载体前处理:将金属载体520℃煅烧4h,待室温下超声浸泡在质量分数为5.3%的盐酸中40min,取出载体,用去离子水反复冲洗至PH呈中性后,烘干;

[0025] (2)活性浆液制备:a.将480g硝酸铜、415g硝酸铁、150g硝酸镧溶于2300g去离子水中,搅拌溶解;b.加入1200gSSZ-13分子筛、35.1g氨基甲酸铵,60℃搅拌2h;c.加入42g玻璃纤维、45g黏土、290g硅溶胶(SiO_2 含量为40%)、400g铝溶胶(Al_2O_3 含量为40%)、350g质量分数1%羧甲基纤维素钠、365g无水乙醇,搅拌均匀得到活性浆液;

[0026] (3)金属载体的活化:将处理过的金属载体,置于配制好的活性浆液中浸渍10min后,取出,用吹扫气体吹走表面残留液,置于烘箱110℃烘干,如此反复进行第二,三次浸渍,最后在550℃煅烧2h。

[0027] 实施例3

[0028] (1) 金属载体前处理:将金属载体520℃煅烧4h,待室温下超声浸泡在质量分数为3.5%的盐酸中30min,取出载体,用去离子水反复冲洗至PH呈中性后,烘干;

[0029] (2) 活性浆液制备:a. 350g硝酸铜、320g硝酸铁、200g硝酸锰溶于2600g去离子水中,搅拌溶解;b.加入1200gBeta25分子筛、26g氨基甲酸铵,60℃搅拌3h;c. 加入32g玻璃纤维、18g黏土、280g硅溶胶(SiO_2 含量为40%)、360g铝溶胶(Al_2O_3 含量为40%)、180g质量分数1%羧甲基纤维素钠、215g无水乙醇,搅拌均匀得到活性浆液;

[0030] (3) 金属载体的活化:将处理过的金属载体置于配制好的活性浆液中浸渍8min后,取出,用吹扫气体吹走表面残留液,置于烘箱105℃烘干,最后在550℃煅烧2h。

[0031] 实施例4

[0032] (1) 金属载体前处理:将金属载体520℃煅烧4h,待室温下超声浸泡在质量分数为5.3%的盐酸中40min,取出载体,用去离子水反复冲洗至PH呈中性后,烘干;

[0033] (2) 活性浆液制备:a. 将450g硝酸铜、480g硝酸铁及205g硝酸钴溶于3000g去离子水中,搅拌溶解;b.加入1200gZSM5分子筛、37.1g氨基甲酸铵,55℃搅拌2h;c. 加入32g玻璃纤维、20g黏土、280g硅溶胶(SiO_2 含量为40%)、350g铝溶胶(Al_2O_3 含量为40%)、290g质量分数1%羧甲基纤维素钠、195g无水乙醇,搅拌均匀得到活性浆液;

[0034] (3) 金属载体的活化:将处理过的金属载体置于配制好的活性浆液中浸渍5min后,取出,用吹扫气体吹走表面残留液,置于烘箱110℃烘干,如此反复进行第二次涂覆,最后在550℃煅烧2h。

[0035] 实施例5

[0036] (1) 金属载体前处理:将金属载体520℃煅烧4h,待室温下超声浸泡在质量分数为3%的盐酸中30min,取出载体,用去离子水反复冲洗至PH呈中性后,烘干;

[0037] (2) 活性浆液制备:a. 400g硝酸铜、350g硝酸铁、80g硝酸铈、80g硝酸镧、80g硝酸锰、80g硝酸钴溶于3000g去离子水中,搅拌溶解;b.加入1200gBeta40分子筛、40g氨基甲酸铵,55℃搅拌2h;c. 加入25g玻璃纤维、26g黏土、295g硅溶胶(SiO_2 含量为40%)、360g铝溶胶(Al_2O_3 含量为40%)、290g质量分数1%羧甲基纤维素钠、175g无水乙醇,搅拌均匀得到活性浆液;

[0038] (3) 金属载体的活化:将处理过的金属载体称重后置于配制好的活性浆液中浸渍8min后,取出,用吹扫气体吹走表面残留液,置于烘箱105℃烘干,最后在550℃煅烧3h,取出称重,经计算负载率为27.8%。

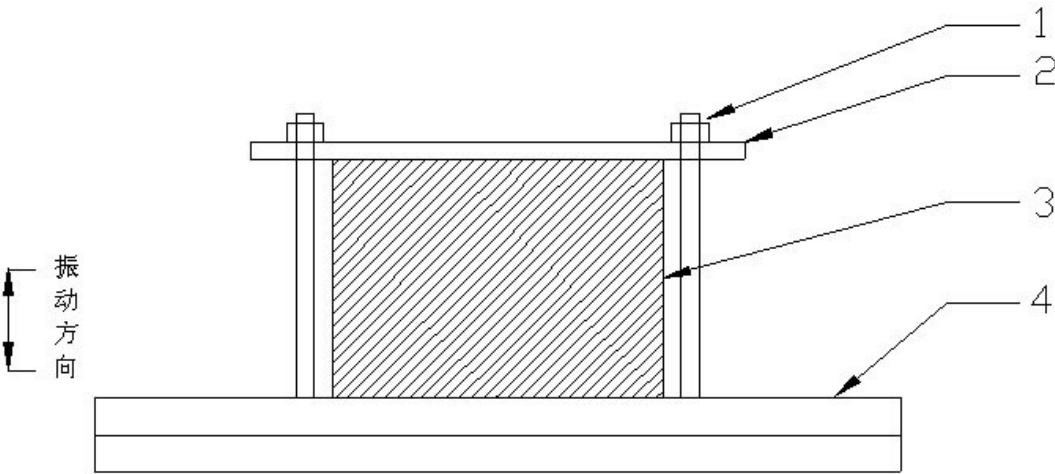


图1