

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101300071 B

(45) 授权公告日 2013.04.24

(21) 申请号 200680040707.9

B01J 32/00(2006.01)

(22) 申请日 2006.12.07

F01N 3/10(2006.01)

(30) 优先权数据

370083/2005 2005.12.22 JP

(56) 对比文件

US 4921829 A, 1990.05.01, 实施例6, 说明书第1栏第46行到第55行, 说明书第3栏第1行到第12行.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008.04.29

US 4921829 A, 1990.05.01, 实施例6, 说明书第1栏第46行到第55行, 说明书第3栏第1行到第12行.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/324460 2006.12.07

CN 1241988 A, 2000.01.19, 说明书第3页第1行到第13行.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/072690 JA 2007.06.28

JP 4-371229 A, 1992.12.24, 全文.

(73) 专利权人 卡塔勒公司

地址 日本静冈

JP 6-099069 A, 1994.04.12, 全文.

JP 2004290723 A, 2004.10.21, 全文.

(72) 发明人 松枝悟司 木村希夫 成田庆一

审查员 王旭涛

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 樊卫民

(51) Int. Cl.

B01J 23/58(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

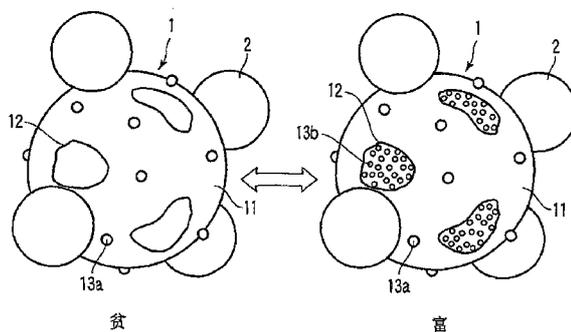
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

排气净化用催化剂

(57) 摘要

本发明的目的在于提供含有复合氧化物催化剂和耐热性载体的同时即使在高温且氧浓度高的气氛中使用也难以产生活性下降的排气净化用催化剂。本发明的排气净化用催化剂,含有复合氧化物催化剂和耐热性载体,其中,所述复合氧化物催化剂含有稀土元素、碱土元素和贵金属,稀土元素的一部分与碱土元素的一部分形成复合氧化物,该复合氧化物与贵金属的一部分形成固溶体,所述耐热性载体负载所述复合氧化物催化剂,并且包含选自自由通式 AB_2O_4 表示的第一复合氧化物、由通式 LMO_3 表示的钙钛矿结构的第二复合氧化物和由通式 $X_2Y_2O_7$ 表示的烧绿石结构的第三复合氧化物组成的组中的至少一种复合氧化物。



CN 101300071 B

1. 一种排气净化用催化剂,其具有:

复合氧化物催化剂,所述复合氧化物催化剂含有稀土元素、碱土元素和贵金属,稀土元素的一部分与碱土元素的一部分形成复合氧化物,该复合氧化物与贵金属的一部分形成固溶体,其中所述复合氧化物催化剂负载的全部贵金属中形成固溶体的贵金属所占的比例在10%至80%的范围内;和

耐热性载体,所述耐热性载体负载所述复合氧化物催化剂,并且包含选自由通式 AB_2O_4 表示的第一复合氧化物、由通式 LMO_3 表示的钙钛矿结构的第二复合氧化物和由通式 $X_2Y_2O_7$ 表示的烧绿石结构的第三复合氧化物组成的组中的至少一种复合氧化物;

并且元素 A 是碱土元素和 / 或过渡金属元素,元素 B 是选自由铝、镁和过渡金属元素组成的组中的至少一种元素并且与元素 A 不同,元素 L 是稀土元素和 / 或碱土元素,元素 M 是铝和 / 或过渡金属元素,元素 X 是稀土元素,元素 Y 是锆和 / 或钛。

2. 权利要求 1 所述的排气净化用催化剂,其特征在于,所述耐热性载体含有所述第一复合氧化物,所述第一复合氧化物具有尖晶石结构,所述元素 B 含有铝。

3. 权利要求 1 所述的排气净化用催化剂,其特征在于,所述耐热性载体含有所述第二复合氧化物,所述元素 M 含有铝。

4. 权利要求 1 所述的排气净化用催化剂,其特征在于,所述耐热性载体含有所述第三复合氧化物,所述元素 Y 含有锆。

5. 一种排气净化用催化剂,其具有:

复合氧化物催化剂,所述复合氧化物催化剂含有稀土元素、碱土元素、锆和贵金属,稀土元素的一部分与锆的一部分与碱土元素的至少一部分形成复合氧化物,该复合氧化物与贵金属的一部分形成固溶体,其中所述复合氧化物催化剂负载的全部贵金属中形成固溶体的贵金属所占的比例在10%至80%的范围内;和

耐热性载体,所述耐热性载体负载所述复合氧化物催化剂,并且包含选自由通式 AB_2O_4 表示的第一复合氧化物、由通式 LMO_3 表示的钙钛矿结构的第二复合氧化物和由通式 $X_2Y_2O_7$ 表示的烧绿石结构的第三复合氧化物组成的组中的至少一种复合氧化物;

并且元素 A 是碱土元素和 / 或过渡金属元素,元素 B 是选自由铝、镁和过渡金属元素组成的组中的至少一种元素并且与元素 A 不同,元素 L 是稀土元素和 / 或碱土元素,元素 M 是铝和 / 或过渡金属元素,元素 X 是稀土元素,元素 Y 是锆和 / 或钛。

6. 权利要求 5 所述的排气净化用催化剂,其特征在于,所述耐热性载体含有所述第一复合氧化物,所述第一复合氧化物具有尖晶石结构,所述元素 B 含有铝。

7. 权利要求 5 所述的排气净化用催化剂,其特征在于,所述耐热性载体含有所述第二复合氧化物,所述元素 M 含有铝。

8. 权利要求 5 所述的排气净化用催化剂,其特征在于,所述耐热性载体含有所述第三复合氧化物,所述元素 Y 含有锆。

排气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及排气净化用催化剂。

背景技术

[0002] 以往,作为处理汽车排气的排气净化用催化剂,广泛使用在二氧化铈或氧化铝等无机氧化物上负载铂等贵金属的三效催化剂。该三效催化剂中,贵金属起着促进氮氧化物的还原反应以及一氧化碳和烃的氧化反应的作用。另外,无机氧化物起着在增大贵金属的比表面积的同时使反应放热消散而抑制贵金属的烧结的作用。特别是二氧化铈具有储氧能力,可以将前述的还原反应及氧化反应实现最佳。

[0003] 不过,近年来,汽车等自动推进车辆随着其发动机性能提高,高速行驶的机会增加。此外,为了防止大气污染,排气规定的强化也在进行之中。根据这样的背景,自动推进车辆的排气温度倾向于越来越高。

[0004] 另外,为了抑制地球变暖,对于自动推进车辆来说,要求二氧化碳排出量减少。因此,在排气净化用催化剂加热到高温的状态下,停止向发动机供给燃料的机会增加。

[0005] 即,排气净化用催化剂在比以往更高的温度下使用,同时高温下曝露于氧过剩气氛下的机会增加。因此,为了实现在这样的使用气氛下也实现发挥充分性能的排气净化用催化剂,进行了积极的研究开发。

[0006] 例如,日本特开平 5-168926 号公报、日本特公平 6-75675 号公报以及日本特开 2000-169148 号公报中,记载了提高二氧化铈的热稳定性、抑制其储氧能力等下降。具体而言,日本特开平 5-168926 号公报中记载了含有铂族元素、活性氧化铝、氧化铈、钡化合物及锆化合物的排气净化用催化剂。日本特公平 6-75675 号公报中记载了催化剂负载层包含铈氧化物与锆氧化物与催化剂金属,这些铈氧化物及锆氧化物的至少一部分以复合氧化物或固溶体的形式存在的排气净化用催化剂。日本特开 2000-169148 号公报中记载了由通式: $Ce_{1-(a+b)}Zr_aY_bO_{2-b/2}$ 表示的铈类复合氧化物。

[0007] 另外,日本特开平 10-358 号公报及日本特开 2001-129399 号公报中,记载了通过使铂以铂复合氧化物的形式存在,抑制铂烧结。具体而言,日本特开平 10-358 号公报中,记载了使用含有铂和选自碱土金属元素或 IIIA 族元素中的一种以上元素的高耐热性复合氧化物的排气净化用催化剂。日本特开 2001-129399 号公报中记载了在无机氧化物载体上具有含有铂元素和碱土金属元素的铂复合氧化物层,在它们之间介在有金属 X(X 为选自 Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce 中的一种以上元素)的氧化物层的排气净化用催化剂。

[0008] 但是,仅仅单纯提高二氧化铈的热稳定性,在将排气净化用催化剂曝露于高温例如 1000℃至 1200℃的氧过剩气氛时,铂发生烧结,不能得到充分的活性。另外,为了生成热稳定性优良的铂复合氧化物,高温煅烧是必须的。因此,使用铂复合氧化物的排气净化用催化剂多数比表面积小,活性不充分。

[0009] 针对该问题,本发明人提出了例如:含有稀土元素和碱土元素和贵金属、稀土元素的一部分与碱土元素的一部分形成复合氧化物、并且该复合氧化物与贵金属的一部分形成

固溶体的复合氧化物催化剂。该复合氧化物催化剂单独使用时,即使在高温并且氧浓度高的气氛中使用时也显示优良的活性。但是,该复合氧化物催化剂如果与包含氧化铝的耐热性载体一起使用,则根据情况有可能产生活性下降。

发明内容

[0010] 本发明的目的在于提供含有复合氧化物催化剂和耐热性载体的同时即使在高温且氧浓度高的气氛中使用时也难以产生活性下降的排气净化用催化剂。

[0011] 根据本发明的第一方面,提供一种排气净化用催化剂,其具有复合氧化物催化剂和耐热性载体,所述复合氧化物催化剂含有稀土元素、碱土元素和贵金属,稀土元素的一部分与碱土元素的一部分形成复合氧化物,该复合氧化物与贵金属的一部分形成固溶体,所述耐热性载体负载所述复合氧化物催化剂,并且包含选自由通式 AB_2O_4 表示的第一复合氧化物、由通式 LMO_3 表示的钙钛矿结构的第二复合氧化物和由通式 $X_2Y_2O_7$ 表示的烧绿石结构的第三复合氧化物组成的组中的至少一种复合氧化物;并且元素 A 是碱土元素和 / 或过渡金属元素,元素 B 是选自由铝、镁和过渡金属元素组成的组中的至少一种元素且与元素 A 不同,元素 L 是稀土元素和 / 或碱土元素,元素 M 是铝和 / 或过渡金属元素,元素 X 是稀土元素,元素 Y 是锆和 / 或钛。

[0012] 根据本发明的第二方面,提供一种排气净化用催化剂,其具有复合氧化物催化剂和耐热性载体,所述复合氧化物催化剂含有稀土元素、碱土元素、锆和贵金属,稀土元素的一部分与锆的一部分与碱土元素的至少一部分形成复合氧化物,该复合氧化物与贵金属的一部分形成固溶体,所述耐热性载体负载所述复合氧化物催化剂,并且包含选自由通式 AB_2O_4 表示的第一复合氧化物、由通式 LMO_3 表示的钙钛矿结构的第二复合氧化物和由通式 $X_2Y_2O_7$ 表示的烧绿石结构的第三复合氧化物组成的组中的至少一种复合氧化物;并且元素 A 是碱土元素和 / 或过渡金属元素,元素 B 是选自由铝、镁和过渡金属元素组成的组中的至少一种元素并且与元素 A 不同,元素 L 是稀土元素和 / 或碱土元素,元素 M 是铝和 / 或过渡金属元素,元素 X 是稀土元素,元素 Y 是锆和 / 或钛。

附图说明

[0013] 图 1 是示意地表示本发明的第一实施方式的排气净化用催化剂的图。

[0014] 图 2 是示意地表示图 1 的排气净化用催化剂在高温条件下显示的状态变化的示意图。

[0015] 图 3 是示意地表示本发明的第二方式的排气净化用催化剂的图。

[0016] 图 4 是表示对于耐久试验后的排气净化用催化剂得到的 X 射线衍射光谱的图形。

具体实施方式

[0017] 以下,对本发明的方式进行说明。

[0018] 图 1 是示意地表示本发明的第一实施方式的排气净化用催化剂的图。该排气净化用催化剂,是使粒状的复合氧化物催化剂 1 与粒状的耐热性载体 2 的混合物聚集而形成的颗粒催化剂,图 1 中描述了其一部分。

[0019] 复合氧化物催化剂 1 包含载体 11、部分被覆其表面的复合氧化物 12 和在载体 11

上负载的贵金属 13a。

[0020] 载体 11 含有稀土氧化物作为主要成分,复合氧化物 12 含有稀土元素与碱土元素的复合氧化物作为主成分。形成该复合氧化物 12 的稀土元素,与形成载体 11 的稀土元素相同。另外,复合氧化物 12 含有与贵金属 13a 相同的贵金属,形成固溶体。

[0021] 在此,作为一例,载体 11 包括二氧化铈 (CeO_2),复合氧化物 12 包括由化学式 BaCeO_3 表示的复合氧化物,该复合氧化物所含的贵金属和贵金属 13a 为铂 (Pt)。即,使用铈作为稀土元素,使用钡作为碱土元素,使用铂作为贵金属。另外,上面的复合氧化物与铂的固溶体,可以由化学式 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Pt})\text{O}_3$ 和 / 或 $(\text{Ba}, \text{Pt})\text{CeO}_3$ 表示。

[0022] 耐热性载体 2 负载复合氧化物催化剂 1。耐热性载体 2 含有以下的第一至第三复合氧化物的至少一种,典型地,由第一至第三复合氧化物的至少一种构成。

[0023] 第一复合氧化物,是由通式 AB_2O_4 表示的复合氧化物。该通式中,元素 A 为碱土元素和 / 或过渡金属元素。另外,元素 B 为选自铝和镁和过渡金属元素构成的组中的至少一种元素,并且与元素 A 不同。第一复合氧化物典型地具有尖晶石结构,但是也可以具有金绿石结构等其它结晶结构。

[0024] 元素 A 和 B 中可以使用的过渡金属元素,可以列举例如:原子序数为 21 ~ 30 范围内的金属元素。作为元素 A,可以使用例如:镁、镉、钡等。典型地,元素 B 为铝、或者元素 B 的大部分为铝。可以作为元素 B 的一部分使用铝,作为元素 B 的另外一部分可以使用铁和 / 或钴等过渡金属元素。

[0025] 第二复合氧化物是由通式 LMO_3 表示的钙钛矿结构的复合氧化物。该通式中, L 为稀土元素和 / 或碱土元素, M 为铝和 / 或过渡金属元素。

[0026] 作为元素 L,可以使用例如镧、钆等。作为元素 M 中可以使用的过渡金属元素,可以列举例如:原子序数 21 ~ 30 范围内的金属元素。典型地,元素 M 为铝、或者元素 M 的大部分为铝。作为元素 M 的一部分可以使用铝、作为元素 M 的另外一部分可以使用铁和 / 或钴等过渡金属元素。

[0027] 第三复合氧化物,是由通式 $\text{X}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ 表示的烧绿石结构的复合氧化物。该通式中, X 为稀土元素, Y 为锆和 / 或钛。作为 X,可以使用例如:钆、镧等。典型地,元素 Y 为锆、或者元素 Y 的大部分为锆。

[0028] 该排气净化用催化剂,在高温条件下使气氛的组成变化时,显示可逆的状态变化。对于此,参照图 2 进行说明。

[0029] 图 2 是示意地表示图 1 的排气净化用催化剂在高温条件下显示的状态变化的示意图。图 2 中,“贫 (Lean)”表示的状态,表示在高温条件下暴露于高氧浓度气氛中的情况下,例如停止向发动机供给燃料的情况下,排气净化用催化剂呈现的状态。另一方面,“富 (rich)”表示的状态,表示在高温条件下暴露于低氧浓度气氛中的情况下,例如持续向发动机供给大量燃料的情况下,排气净化用催化剂呈现的状态。

[0030] 图 2 中“贫”表示的状态,相当于参照图 1 进行说明的状态。但是,此时,贵金属 13a 的至少一部分具有被氧化(氧化数增加)的可能性。

[0031] 在该状态下,主要是贵金属 13a 对排气净化用催化剂的活性有贡献,复合氧化物 12 中的铂对活性几乎没有贡献。但是,在排气净化用催化剂呈现“贫”表示的状态的期间,排气中的有害成分(例如,氮氧化物、一氧化碳、烃等)的浓度、即气氛中的有害成分浓度比

较低。因此,排气净化用催化剂发挥充分的性能。

[0032] 高温条件下气氛中的氧浓度如果变低,则排气净化用催化剂从“贫”表示的状态向“富”表示的状态变化。具体而言,铂从复合氧化物 12 析出,该析出的铂在复合氧化物 12 的表面形成贵金属 13b。

[0033] 排气净化用催化剂呈现“富”表示的状态的期间,排气中的有害成分浓度比较高。即,“富”表示的状态对应的期间,与“贫”表示的状态对应的期间相比,排气净化用催化剂要求更高活性。

[0034] 贵金属 13b 远小于贵金属 13a。例如,贵金属 13a 的尺寸为约数 nm,与此相对,贵金属 13b 的尺寸为约 1nm 以下。因此,呈现“富”表示的状态的排气净化用催化剂,与呈现“贫”表示的状态的排气净化用催化剂相比,具有高活性。因此,该排气净化用催化剂即使在排气中的有害成分浓度高的情况下也可以发挥充分的性能。

[0035] 呈现“富”表示的状态的排气净化用催化剂,在高温条件下气氛中的氧浓度如果变高,则向“贫”表示的状态变化。即,形成贵金属 13b 的铂与复合氧化物形成固溶体。另外,铂与二氧化铈几乎不形成固溶体。

[0036] 因此,排气净化用催化剂产生可逆的状态变化。另外,该排气净化用催化剂每当从“贫”表示的状态向“富”表示的状态变化时,复合氧化物 12 的表面形成极微细的贵金属 13b。因此,该状态通过产生“富”表示的状态向“贫”表示的状态的变化及其逆变化而重复。自动推进车辆中由于排气中的氧浓度变化比较频繁,因此该排气净化用催化剂在高温下暴露于低氧浓度气氛的情况下,经常显示高活性,发挥充分的性能。

[0037] 另外,该排气净化用催化剂中,贵金属 13a 与气氛的组成和温度无关,对排气净化用催化剂的活性有贡献。因此,该排气净化用催化剂在高温下暴露于氧浓度高的气氛的情况下发挥充分的性能,并且即使是初期使用时或低温条件下也可以发挥充分的性能。

[0038] 另外,该排气净化用催化剂中,如上所述,在高温条件下气氛中的氧浓度如果变高,则贵金属 13b 与复合氧化物形成固溶体。因此,该排气净化用催化剂在高氧浓度气氛中铂的蒸发损失减少。

[0039] 另外,耐热性载体 2 中使用氧化铝时,在 1000℃以上的高温环境下产生氧化铝与复合氧化物 12 的反应。例如,通过氧化铝与复合氧化物 12 的反应,生成 $BaAl_2O_4$ 或生成 $BaAl_2O_4$ 和 $BaCO_3$ 。如果产生这样的复合氧化物 12 的分解反应,则排气净化用催化剂的活性显著下降。

[0040] 与此相对,上述第一至第三复合氧化物即使在 1000℃以上的高温环境中也不产生与复合氧化物催化剂 1 的反应。因此,该排气净化用催化剂,难以产生由复合氧化物 12 的分解反应导致的活性下降。即,本实施方式的排气净化用催化剂,即使在高温且氧浓度高的气氛中使用时也难以产生活性下降。

[0041] 尽管不希望受理论的束缚,但是氧化铝发生与复合氧化物催化剂 1 的反应,而第一至第三复合氧化物不与复合氧化物催化剂 1 发生反应,其理由考虑如下:即,第一至第三复合氧化物在碱土元素、稀土元素、过渡金属元素的共存下是非常稳定的物质。

[0042] 该排气净化用催化剂可以通过例如以下的方法进行制造。

[0043] 首先,准备含有稀土氧化物为主成分的粉末状载体 11,制备其浆料。此时,使用例如水作为分散介质。然后,向该浆料中添加贵金属盐溶液,并将其过滤。接着,依次进行滤

饼的干燥和煅烧。由此,使贵金属负载于载体 11 上。

[0044] 然后,将负载有贵金属的载体 11 添加到碱土类盐溶液中。另外,将该浆料加热充分地除去液体。由此,使碱土元素负载于载体 11 上。

[0045] 对于使碱土元素负载于载体 11 上的方法没有特别限制。例如,可以使用在负载有贵金属的载体 11 中浸渗碱土盐溶液的方法、使用共沉淀的方法、使用碱土金属的醇盐的方法等。

[0046] 然后,将负载有贵金属和碱土元素的载体 11 在氧化气氛中进行煅烧。由此,生成稀土元素与碱土元素的复合氧化物,同时,生成该复合氧化物与贵金属的固溶体,从而得到复合氧化物催化剂 1。

[0047] 另外,煅烧温度设定为约 700°C 至约 1100°C 的范围内。煅烧温度低时,难以生成复合氧化物。煅烧温度高时,载体 11 的比表面积下降,伴随于此,难以使贵金属 13a 良好地分散到载体 11 上。因此,有时得不到高活性。

[0048] 然后,将该复合氧化物催化剂 1 与粉末状的耐热性载体 2 混合。另外,将该混合物压缩成形,根据需要将成形物粉碎。通过以上步骤,得到颗粒状的排气净化用催化剂。

[0049] 以下,对本发明的第二实施方式进行说明。

[0050] 图 3 是示意地表示本发明的第二实施方式的排气净化用催化剂的图。该排气净化用催化剂,是使粒状的复合氧化物催化剂 1 与粒状的耐热性载体 2 的混合物聚集而得到的颗粒催化剂。图 3 中描述其一部分。

[0051] 第二实施方式的排气净化用催化剂,除了复合氧化物催化剂 1 的组成不同以外,与第一实施方式的排气净化用催化剂同样。因此,省略对于耐热性载体 2 的说明。

[0052] 第二实施方式的排气净化用催化剂中,复合氧化物催化剂 1 包含载体 11、部分被覆其表面的复合氧化物 12a 至 12c、和在载体 11 上负载的贵金属 13a。

[0053] 载体 11 含有稀土元素的氧化物作为主成分。载体 11 可以进一步含有例如二氧化锆 (ZrO_2)。载体 11 可以含有稀土元素与锆的复合氧化物作为主成分。

[0054] 复合氧化物 12a 含有稀土元素与碱土元素的复合氧化物作为主成分。复合氧化物 12b 含有锆与碱土元素的复合氧化物作为主成分。复合氧化物 12c 含有稀土元素与锆与碱土元素的复合氧化物作为主成分。

[0055] 复合氧化物 12a 和 12c 所含有的稀土元素与载体 11 所含的稀土元素相同,复合氧化物 12a 至 12c 含有相同的碱土元素。另外,复合氧化物 12a 至 12c 含有与贵金属 13a 相同的贵金属,并形成固溶体。

[0056] 在此,作为一例,设定为:载体 11 含有二氧化铈作为主成分,复合氧化物 12a 包含由化学式 $BaCeO_3$ 表示的复合氧化物,复合氧化物 12b 包含由化学式 $BaZrO_3$ 表示的复合氧化物,复合氧化物 12c 包含由化学式 $Ba(Zr, Ce)O_3$ 表示的复合氧化物。另外,复合氧化物 12a 至 12c 所含有的贵金属和贵金属 13a 为铂。即,使用铈作为稀土元素,使用钡作为碱土元素,使用铂作为贵金属。另外,复合氧化物 12a 与铂的固溶体例如可以由化学式 $Ba(Ce, Pt)O_3$ 表示,复合氧化物 12b 与铂的固溶体例如可以由化学式 $Ba(Zr, Pt)O_3$ 表示,复合氧化物 12c 与铂的固溶体例如可以由化学式 $Ba(Zr, Ce, Pt)O_3$ 表示。

[0057] 该排气净化用催化剂,在高温条件下使气氛的组成变化的情况下,显示与第一实施方式的排气净化用催化剂相同的可逆状态变化。另外,该排气净化用催化剂所含有的复

合氧化物催化剂 1 与上述的第一至第三复合氧化物,即使在 1000℃以上的高温环境中也不反应。即,本实施方式的排气净化用催化剂,与第一实施方式的排气净化用催化剂同样,即使在高温且氧浓度高的气氛中使用时也难以产生活性下降。

[0058] 该复合氧化物催化剂 1 例如可以通过以下的方法进行制造。

[0059] 首先,准备含有稀土元素与二氧化锆的复合氧化物作为主成分的粉末状的载体 11,制备其浆料。此时,例如使用水作为分散介质。然后,在该浆料中添加贵金属盐溶液,并将其过滤。接着,依次进行滤饼的干燥和煅烧。由此,使贵金属负载于载体 11 上。

[0060] 然后,将负载有贵金属的载体 11 添加到碱土类盐溶液中。另外,将该浆料加热从而充分地除去液体。由此,使碱土元素负载于载体 11 上。

[0061] 对于使碱土元素负载于载体 11 上的方法没有特别限制。例如,可以使用在负载有贵金属的载体 11 中浸渗碱土类盐溶液的方法、使用共沉淀的方法、使用碱土金属的醇盐的方法等。

[0062] 然后,将负载有贵金属和碱土元素的载体 11 在氧化气氛中进行煅烧。由此,生成复合氧化物 12a 至 12c,同时,生成这些复合氧化物 12a 至 12c 与贵金属的固溶体,从而得到复合氧化物催化剂 1。

[0063] 另外,煅烧温度设定为例如约 700℃至约 1100℃的范围内。煅烧温度低时,难以生成复合氧化物 12a 至 12c。煅烧温度高时,载体 11 的比表面积下降,与此相伴,难以使贵金属 13a 良好地分散到载体 11 上。因此,有时得不到高活性。

[0064] 然后,将该复合氧化物催化剂 1 与粉末状的耐热性载体 2 混合。另外,将该混合物压缩成形,根据需要将成形物粉碎。通过以上步骤,得到颗粒状的排气净化用催化剂。

[0065] 第一和第二实施方式的排气净化用催化剂中,复合氧化物催化剂 1 的含量设定在例如 1 重量%~99 重量%的范围内。

[0066] 复合氧化物催化剂 1 负载的全部贵金属中形成固溶体的贵金属所占的比例(以下,称为固溶体形成率),设定在例如 10%至 80%的范围内。固溶体形成率小时,抑制贵金属的烧结引起的活性下降的效果不充分。固溶体形成率大时,初期活性不充分。

[0067] 第一及第二实施方式中,是以使用铈作为复合氧化物催化剂 1 的稀土元素的情况为例进行了说明,但也可以使用其它元素作为稀土元素。例如,可以使用镧、镨、钕等。另外,也可以使用多种稀土元素。

[0068] 第一及第二实施方式中,使用钡作为复合氧化物催化剂 1 的碱土元素,但也可以使用钡以外的元素作为该碱土元素。例如,可以使用锶、钙及镁等。另外,也可以使用多种碱土元素。

[0069] 第一实施方式的排气净化用催化剂中,复合氧化物催化剂 1 中碱土元素相对于稀土元素的原子比,设定在例如 1 原子%~80 原子%的范围内,典型地设定在 10 原子%~50 原子%的范围内。碱土元素相对于稀土元素的原子比小时,复合氧化物 12 相对于载体 11 的体积比小。因此,气氛的组成变动引起的复合氧化物催化剂 1 的性能恢复不充分。另外,碱土元素相对于稀土元素的原子比过大时,在高温下提高气氛中氧浓度时,有时难以产生贵金属的氧化(氧化数的增加)。因此,此时,在高温下提高气氛中的氧浓度时,难以生成贵金属与复合氧化物的固溶体,其结果,有时容易产生贵金属的烧结。

[0070] 第二实施方式的排气净化用催化剂中,复合氧化物催化剂 1 中碱土元素相对于稀

土元素与锆之和的原子比,例如在 700℃ 以上、且低于 1000℃ 的高温条件下使用的情况下,例如设定为 0.1 原子%以上、且小于 10 原子%,典型地设定为 0.3 原子%至 5 原子%的范围内。另外,该原子比,例如在 1000℃ 以上的高温条件下使用的情况下,设定为 10 原子%以上,典型地设定为 20 原子%以上。另外,此时,所述的原子比设定为例如 100 原子%以下,典型地设定为 80 原子%以下。该原子比小时,复合氧化物 12 相对于载体 11 的体积比小。因此,气氛的组成变动引起的复合氧化物催化剂 1 的性能恢复不充分。另外,该原子比过大时,贵金属 13a 在复合氧化物催化剂 1 所负载的全部贵金属中所占的比例变低。因此,在高温且高氧浓度条件下有时得不到充分的催化剂活性。此外,如果该原子比过大,则高温使用时载体 11 的耐热性下降,其结果,有时容易产生贵金属的烧结。

[0071] 第一及第二实施方式中使用铂作为贵金属,但是也可以使用铂以外的元素作为贵金属。例如,可以使用钯及铑等铂族元素。另外,可以使用多种贵金属。

[0072] 复合氧化物催化剂 1 的贵金属含量,设定在例如 0.01 重量%至 10 重量%的范围内,典型地设定在 0.1 重量%至 5 重量%的范围内。贵金属含量小时,有时得不到充分的催化剂活性。贵金属含量大时,有时容易产生贵金属的烧结。

[0073] 以上,以排气净化用催化剂为颗粒催化剂的情况为例进行了说明,但是排气净化用催化剂可以采用各种形态。例如,排气净化用催化剂可以是整体式催化剂。

[0074] 以下,对本发明的例子进行说明。

[0075] (例 1)

[0076] <复合氧化物催化剂 A 的制备>

[0077] 称量硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3]$ 和硝酸氧锆 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2]$,使铈与锆的原子比为 1 : 1,将其添加到 500mL 的去离子水中。充分搅拌后,在室温下向该水溶液中滴加 10 重量%的氢氧化铵水溶液使产生共沉淀。将该含有沉淀物的水溶液搅拌 60 分钟,然后过滤。

[0078] 然后,用去离子水充分洗涤滤饼,并在 110℃ 下使其干燥。将该干燥品在大气环境中在 500℃ 下预焙烧 3 小时。将得到的预焙烧品用乳钵粉碎,然后在大气环境中在 800℃ 下进行 5 小时的主焙烧。

[0079] 对于这样得到的粉末使用 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,确认该粉末包括由化学式 $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ 表示的氧化物。另外,该粉末的比表面积为 $90\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0080] 然后,称量前述的氧化物粉末 50g,将其添加到 500mL 的去离子水中。通过进行 10 分钟超声波搅拌使氧化物粉末充分分散到去离子水中。接着,在该浆料中添加二硝基二胺铂硝酸溶液。对二硝基二胺铂硝酸溶液的浓度及添加量进行调节,使得在打算制备的复合氧化物催化剂中铂负载量为 1 重量%。

[0081] 之后,对该浆料进行抽滤。对滤液进行电感耦合等离子体 (ICP) 分光分析,其结果,浆料中的铂几乎完全存在于滤饼中。

[0082] 然后,在 110℃ 下将滤饼干燥 12 小时。接着,将其在大气中在 500℃ 下煅烧。由此,使铂负载于前述的氧化物上。

[0083] 之后,使醋酸钡溶解于 100mL 的去离子水中。然后,称量负载有铂的氧化物 50g,将其添加到醋酸钡水溶液中。另外,对醋酸钡水溶液的浓度进行调节,使得在打算制备的复合氧化物催化剂中,钡相对于铈与锆之和的原子比为 20.0 原子%。

[0084] 然后,将该浆料加热,除去多余的水分。接着,将其在大气中在 1000℃ 下煅烧 3 小

时。由此,生成含有钡的复合氧化物,同时,生成该复合氧化物与铂的固溶体。以下,将这样得到的粉末称为复合氧化物催化剂 A。

[0085] 然后,对该复合氧化物催化剂 A,使用 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,该复合氧化物催化剂 A 含有由化学式 BaZrO_3 表示的复合氧化物和由化学式 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ 表示的复合氧化物。

[0086] 另外,取复合氧化物催化剂 A 的一部分,将其浸渍到维持在室温的 10% 氟化氢水溶液中 12 小时。该条件是所述粉末中仅仅含有钡的复合氧化物溶解的条件。接着,过滤该液体,滤液进行 ICP 分光分析。其结果,从滤液的铂含量可知铂的 45% 形成固溶体,即固溶体形成率为 45%。

[0087] < 耐热性载体 A 的制备 >

[0088] 称量醋酸镁 $[\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 使得镁与铝的原子比为 1 : 2,将它们添加到去离子水中。在此,将 107.2g 的醋酸镁和 375.1g 的硝酸铝添加到 2000mL 的去离子水中。

[0089] 充分搅拌后,在室温下向该水溶液中滴加氢氧化铵水溶液使生成共沉淀。将该含有沉淀物的水溶液充分搅拌,然后过滤。另外,该氢氧化铵水溶液是通过将 70g 的氨溶解于 1000mL 的去离子水中而进行制备。

[0090] 然后,将滤饼用去离子水充分洗涤,并在 110°C 下干燥。该干燥品在大气环境中在 600°C 下预焙烧 3 小时。得到的预焙烧品用乳钵粉碎,另外,在大气环境中在 1000°C 下进行 5 小时的主焙烧。以下,将这样得到的粉末称为耐热性载体 A。

[0091] 然后,对该耐热性载体 A,使用 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,确认该耐热性载体 A 是由化学式 MgAl_2O_4 表示的尖晶石。另外,耐热性载体 A 的比表面积为 $38\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0092] < 排气净化用催化剂 AA 的制备 >

[0093] 将 10g 的复合氧化物催化剂 A 和 10g 的耐热性载体 A 用乳钵均匀混合。然后,将该混合物压缩成形。另外,将该成形物粉碎,得到粒径为约 0.5mm 至约 1.0mm 的颗粒状排气净化用催化剂。以下,将该排气净化用催化剂称为排气净化用催化剂 AA。

[0094] (例 2)

[0095] < 复合氧化物催化剂 B 的制备 >

[0096] 将醋酸钡和醋酸钙溶解于 100mL 的去离子水中。除了使用该水溶液代替醋酸钡水溶液以外,通过在复合氧化物催化剂 A 的说明中同样的方法,制备复合氧化物催化剂粉末。另外,对所述水溶液中的钡及钙的浓度进行调节,使得在打算制备的复合氧化物催化剂中,钡相对于铈与锆之和的原子比和钙相对于铈与锆之和的原子比分别为 10.0 原子%。以下,将这样得到的粉末称为复合氧化物催化剂 B。

[0097] 然后,对该复合氧化物催化剂 B,使用 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,该复合氧化物催化剂 B 含有由化学式 BaZrO_3 表示的复合氧化物、由化学式 $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$ 表示的复合氧化物和由化学式 CaZrO_3 表示的复合氧化物。

[0098] 另外,对于该复合氧化物催化剂 B,通过与复合氧化物催化剂 A 的说明中同样的方法,考察铂的固溶体形成率。其结果,复合氧化物催化剂 B 中铂的固溶体形成率为 38%。

[0099] < 排气净化用催化剂 BA 的制备 >

[0100] 除了使用复合氧化物催化剂 B 代替复合氧化物催化剂 A 以外,通过与排气净化用

催化剂 AA 的说明中同样的方法,得到颗粒状的排气净化用催化剂。以下,将该排气净化用催化剂称为排气净化用催化剂 BA。

[0101] (例 3)

[0102] <复合氧化物催化剂 C 的制备>

[0103] 使醋酸钙溶解于 100mL 的去离子水中。除了使用该水溶液代替醋酸钡水溶液以外,通过复合氧化物催化剂 A 的说明中同样的方法制备复合氧化物催化剂粉末。另外,对上述水溶液中的钙浓度进行调节,使得打算制备的复合氧化物催化剂中,钙相对于铈与锆之和的原子比为 20.0 原子%。以下,将这样得到的粉末称为复合氧化物催化剂 C。

[0104] 然后,对该复合氧化物催化剂 C,通过 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,该复合氧化物催化剂 C 含有由化学式 CaZrO_3 表示的复合氧化物。

[0105] 另外,对于该复合氧化物催化剂 C,通过与复合氧化物催化剂 A 的说明中同样的方法,考察铂的固溶体形成率。其结果,复合氧化物催化剂 C 中铂的固溶体形成率为 25%。

[0106] <排气净化用催化剂 CA 的制备>

[0107] 除了使用复合氧化物催化剂 C 代替复合氧化物催化剂 A 以外,通过与排气净化用催化剂 AA 的说明中同样的方法,得到颗粒状的排气净化用催化剂。以下,将该排气净化用催化剂称为排气净化用催化剂 CA。

[0108] (例 4)

[0109] <耐热性载体 B 的制备>

[0110] 称量硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 使得镧与铝的原子比为 1 : 1,将它们添加到去离子水中。在此,将 145g 的硝酸镧和 125g 的硝酸铝添加到 1500mL 的去离子水中。

[0111] 充分搅拌后,在室温下向该水溶液中滴加氢氧化铵水溶液使其生成共沉淀。将该含有沉淀物的水溶液充分搅拌,然后过滤。另外,该氢氧化铵水溶液进行滴加使得氨的添加量为 2mol。

[0112] 然后,将滤饼用去离子水充分洗涤,并在 110°C 下干燥。该干燥品在大气环境中在 600°C 下预焙烧 3 小时。将得到的预焙烧品用乳钵粉碎,另外,在大气环境中在 800°C 下进行 5 小时的主焙烧。以下,将这样得到的粉末称为耐热性载体 B。

[0113] 然后,对该耐热性载体 B,使用 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,可以确认该耐热性载体 B 具有由化学式 LaAlO_3 表示的组成的钙钛矿结构。另外,耐热性载体 B 的比表面积为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0114] <排气净化用催化剂 AB 的制备>

[0115] 除了使用耐热性载体 B 代替耐热性载体 A 以外,通过与排气净化用催化剂 AA 的说明中同样的方法,得到颗粒状的排气净化用催化剂。以下,将该排气净化用催化剂称为排气净化用催化剂 AB。

[0116] (例 5)

[0117] <耐热性载体 C 的制备>

[0118] 称量硝酸钕 $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 和硝酸氧锆 $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 使得钕与锆的原子比为 1 : 1,将它们添加到去离子水中。在此,将 109.5g 的硝酸钕和 66.8g 的硝酸氧锆添加到 1000mL 的去离子水中。

[0119] 充分搅拌后,在室温下向该水溶液中滴加氢氧化铵水溶液使其生成共沉淀。将该含有沉淀物的水溶液充分搅拌,然后过滤。另外,该氢氧化铵水溶液进行滴加使得氨的添加量为 3.5mol。

[0120] 然后,将滤饼用去离子水充分洗涤,并在 110°C 下干燥。该干燥品在大气环境中在 600°C 下预焙烧 3 小时。将得到的预焙烧品用乳钵粉碎,另外,在大气环境中在 900°C 下进行 5 小时的主焙烧。以下,将这样得到的粉末称为耐热性载体 C。

[0121] 然后,对该耐热性载体 C,使用 X 射线衍射计测定衍射光谱。其结果,可以确认该耐热性载体 C 具有由化学式 $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 表示的组成的烧绿石结构。另外,耐热性载体 C 的比表面积为 $45\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0122] < 排气净化用催化剂 AC 的制备 >

[0123] 除了使用耐热性载体 C 代替耐热性载体 A 以外,通过与排气净化用催化剂 AA 的说明中同样的方法,得到颗粒状的排气净化用催化剂。以下,将该排气净化用催化剂称为排气净化用催化剂 AC。

[0124] (比较例)

[0125] < 排气净化用催化剂 AD 的制备 >

[0126] 除了使用市售的氧化铝(比表面积: $90\text{m}^2/\text{g}$)作为耐热性载体 D 代替耐热性载体 A 以外,通过与排气净化用催化剂 AA 的说明中同样的方法,得到颗粒状的排气净化用催化剂。以下,将该排气净化用催化剂称为排气净化用催化剂 AD。

[0127] 然后,通过以下方法考察这些排气净化用催化剂的耐久性。

[0128] 首先,将各排气净化用催化剂配置到流通式的耐久试验装置内,使以氮为主成分的气体以 1000mL/ 分钟的流量在催化剂床中流通 30 分钟。其间,催化剂床温度维持在 1050°C。另外,作为在催化剂床中流通的气体,使用在氮气中添加 5% 氧气的贫气和在氮气中添加 10% 一氧化碳的富气,这些气体每 5 分钟进行切换。

[0129] 然后,将这些排气净化用催化剂配置到常压固定床流通反应装置内。然后,使模型气体的催化剂床中流动的同时,以 12°C / 分钟的速度将催化剂床温度从 100°C 升温至 500°C,并连续测定其间的排气净化率。另外,作为模型气体,使用与氧化性成分(氧及氮氧化物)和还原性成分(一氧化碳、烃、氢)以化学计量当量的气体。结果如下表所示。

[0130] 表 1

排气净化用催化剂	复合氧化物催化剂的组成					耐热性载体的组成	50%净化温度(°C)	
	Ce (原子%)	Zr (原子%)	Ba (原子%)	Ca (原子%)	Pt (重量%)		HC	NO _x
[0131] AA	50	50	20	0	1	MgAl ₂ O ₄	310	326
BA	50	50	10	10	1	MgAl ₂ O ₄	315	330
CA	50	50	0	20	1	MgAl ₂ O ₄	325	345
AB	50	50	20	0	1	LaAlO ₃	316	330
AC	50	50	20	0	1	Nd ₂ Zr ₂ O ₇	322	335
AD	50	50	20	0	1	Al ₂ O ₃	405	440

[0132] 在上表中,“Ba”、“Ce”、“Zr”和“Ca”标记的列中,分别记载了钡、铈、锆、钙在复合氧化物催化剂所含有的铂以外的金属元素中所占的原子比。“Pt”标记的列中记载了铂在复

合氧化物催化剂中所占的重量比。“50%净化温度”标记的列中记载了能够净化模型气体中所含有的各成分的50%以上的催化剂床的最低温度,“HC”及“NO_x”标记的列中分别记载了烃和氮氧化物的数据。

[0133] 如该表所示,排气净化用催化剂AA、BA、CA、AB及AC,与排气净化用催化剂AD相比,可以在更低的温度下净化模型气体。从该结果可知,排气净化用催化剂AA、BA、CA、AB及AC与排气净化用催化剂AD相比,耐久性优良。

[0134] 然后,对于耐久试验后的排气净化用催化剂AA及AD,使用X射线衍射计测定衍射光谱。结果如图4所示。

[0135] 图4是对于耐久试验后的排气净化用催化剂得到的X射线衍射光谱图。图中,横轴表示衍射角,纵轴表示检测强度。另外,图中曲线S_{AA}表示对于耐久试验后的排气净化用催化剂AA得到的X射线衍射光谱,曲线S_{AD}表示对于耐久试验后的排气净化用催化剂AD得到的X射线衍射光谱。

[0136] 光谱S_{AA}不包含来自化学式BaAl₂O₄表示的复合氧化物的峰。与此相对,光谱S_{AD}含有来自化学式BaAl₂O₄表示的复合氧化物的峰。另外,虽然未图示,但是,对于耐久试验前的排气净化用催化剂AA及AD得到的光谱均不包含来自化学式BaAl₂O₄表示的复合氧化物的峰。

[0137] 由此可以明确,排气净化用催化剂AD,通过耐久试验复合氧化物催化剂A发生分解,作为分解生成物生成由化学式BaAl₂O₄表示的复合氧化物。与此相对,排气净化用催化剂AA,不产生由耐久试验引起的复合氧化物催化剂A的分解。

[0138] 进一步的利益及变形对于本领域的技术人员而言是容易的。因此,本发明在更广泛的方面,不应该由在此所记载的特定的记载或代表性方式所限定。因此,在不脱离由附加的权利要求书范围及其等价物规定的本发明包括的概念的真正意义或范围的范围内,可以进行各种各样的变形。

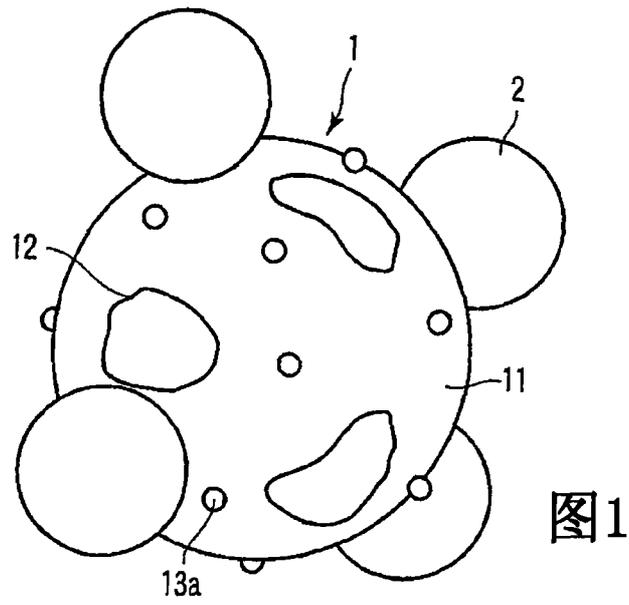


图1

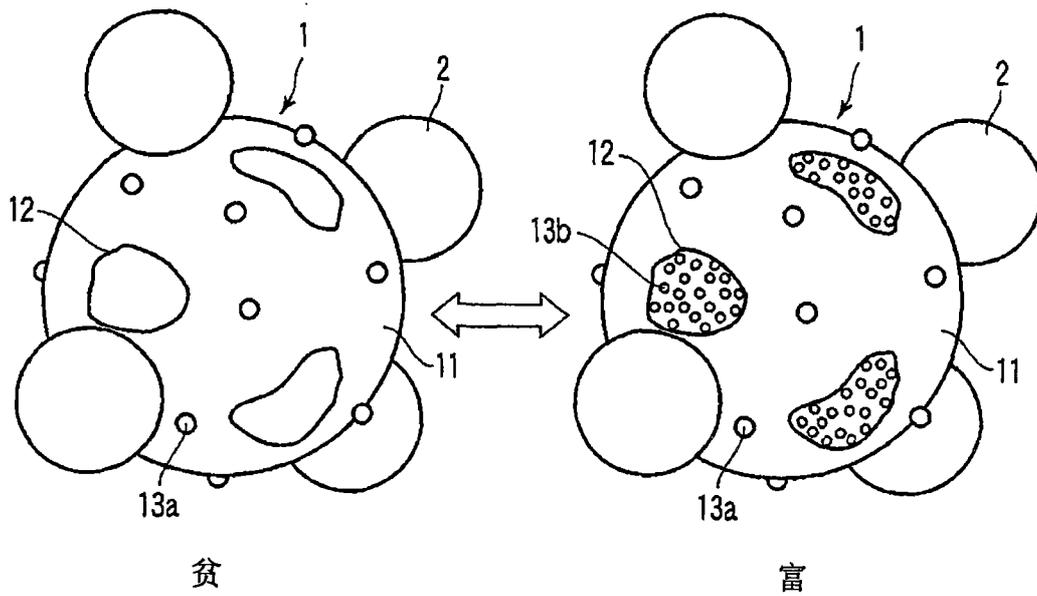


图2

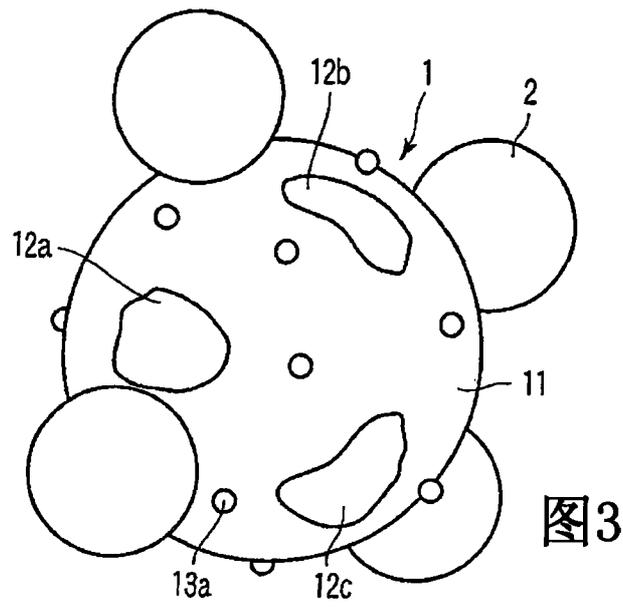


图3

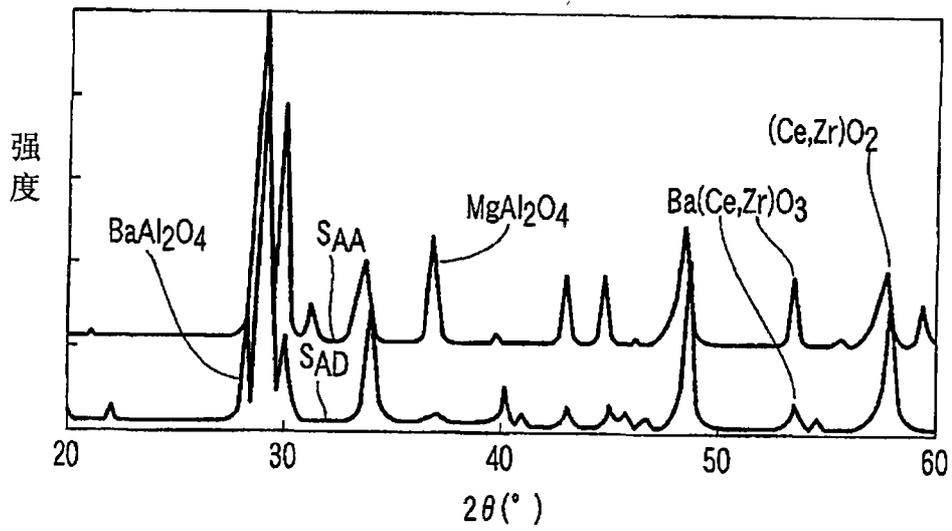


图4