

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102131582 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200980133426. 1

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22) 申请日 2009. 10. 19

代理人 顾晋伟 蔡胜有

(30) 优先权数据

2008-308532 2008. 12. 03 JP

2009-031294 2009. 02. 13 JP

(51) Int. Cl.

B01J 35/04 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

B01J 23/58 (2006. 01)

F01N 3/10 (2006. 01)

F01N 3/28 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2009/067982 2009. 10. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/064497 JA 2010. 06. 10

(71) 申请人 第一稀元素化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

申请人 恩亿凯嘉股份有限公司

(72) 发明人 小原明 平泽佳朗 山田贵志

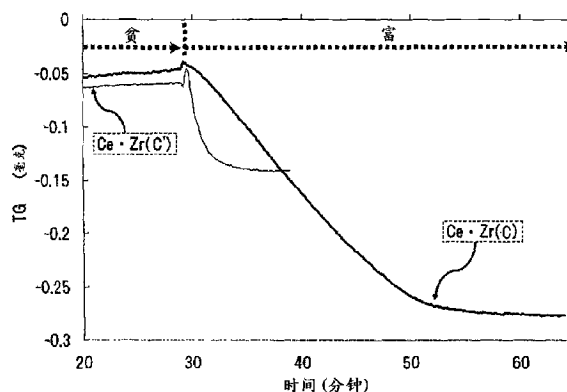
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 8 页

(54) 发明名称

废气净化催化剂、使用其的废气净化装置和废气净化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种废气净化催化剂,其适合作为三元催化剂用于有效去除汽油发动机所排放的废气中的一氧化碳(CO)、烃(HC)和氮氧化物(NOx)。还公开了一种使用该废气净化催化剂的废气净化装置和废气净化方法。<上层>:包含活性金属(A)、耐热性无机氧化物(B)和晶体结构中含烧绿石相的铈锆型复合氧化物(C)的催化剂组合物,其中所述活性金属(A)是铈,<下层>:包含活性金属(A)、耐热性无机氧化物(B)和其中主要晶体结构为立方晶体和/或四方晶体的含铈氧化物(C')的催化剂组合物,其中所述活性金属(A)是铈,或者铈和铂。



1. 一种废气净化催化剂,其特征在於,将用於净化废气中所含的烃(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)的催化剂组合物以如下至少上下两层涂覆到蜂窝型结构上:

<上层>

包含活性金属(A)、耐热性无机氧化物(B)和晶体结构中含烧绿石相的铈锆型复合氧化物(C)的催化剂组合物,其中所述活性金属(A)是铈;

<下层>

包含活性金属(A)、耐热性无机氧化物(B)和具有立方晶体和/或四方晶体作为主要晶体结构的含铈氧化物(C')的催化剂组合物,其中所述活性金属(A)是钡,或者钡和铂。

2. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述下层的所述活性金属(A)是钡。

3. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,按每单位体积的所述蜂窝型结构计,所述活性金属(A)在所述上层和所述下层中的含量均为0.01至10g/L。

4. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述耐热性无机氧化物(B)为选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅-氧化铝或沸石中的至少一种。

5. 根据权利要求1或4所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述耐热性无机氧化物(B)包含作为所述上层中的主成分的氧化锆,并且另一方面,包含作为所述下层中的主成分的氧化铝。

6. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述铈锆型复合氧化物(C)通过粉碎在等于或高于原料混合物的熔点的温度下加热熔融原料混合物然后通过冷却而形成的锭块获得,并且当平均粒度为1~100μm时,其比表面积等于或小于20m²/g。

7. 根据权利要求6所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述铈锆型复合氧化物(C)进一步粉碎,并且所述平均粒度为0.3至2μm。

8. 根据权利要求1、6或7所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述铈锆型复合氧化物(C)按换算成氧化物的摩尔比计,以CeO₂/ZrO₂=1/9至9/1的比例包含铈和锆。

9. 根据权利要求1、6、7和8中任一项所述的废气净化催化剂,其特征在於,按每单位体积的所述蜂窝型结构计,所述铈锆型复合氧化物(C)的含量为3至200g/L。

10. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述含铈氧化物(C')通过在其熔点以下的温度加热烧制原料混合物然后将其冷却和粉碎获得,并且当平均粒度为1~100μm时,其比表面积值为10至300m²/g。

11. 根据权利要求1或10所述的废气净化催化剂,其特征在於,按每单位体积的所述蜂窝型结构计,所述含铈氧化物(C')的含量为5至200g/L。

12. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述下层的催化剂组合物中还含有钡成分,并且其含量换算成氧化物计为1至30g/L。

13. 根据权利要求1所述的废气净化催化剂,其特征在於,所述蜂窝型结构是孔密度为10至1500孔/平方英寸的流通型载体。

14. 一种废气净化装置,包括将根据权利要求1至13中任一项所述的催化剂布置在内燃机排放的废气流路中。

15. 根据权利要求14所述的废气净化装置,其特征在於,所述内燃机是汽油发动机。

16. 一种废气净化方法,其特征在於,通过使内燃机所排放的废气与根据权利要求15

所述的废气净化装置接触来净化废气中所含的烃(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)。

废气净化催化剂、使用其的废气净化装置和废气净化方法

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明涉及废气净化催化剂、使用所述废气净化催化剂的废气净化装置和废气净化方法,更详细而言,本发明涉及适合作为三元催化剂用于有效净化汽油汽车所排放的废气中包含的一氧化碳(CO)、烃(HC)和氮氧化物(NO_x)的废气净化催化剂,使用所述废气净化催化剂的废气净化装置和废气净化方法。

[0003] 现有技术描述

[0004] 汽车等的内燃机或如锅炉的燃机所释放的废气含有有害物质如烃(HC)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x),已经提出了各种净化它们的废气净化技术。其中之一,是通过在废气流路中安装催化剂来净化废气中有害成分的废气净化技术。

[0005] 在用于净化汽车等的内燃机所释放的废气的催化剂装置中,取决于其目的使用各种催化剂。作为其主要的催化剂成分,有铂族金属,其通常以高度分散状态负载在具有高表面积的耐火性无机氧化物(如活性氧化铝)上(参见专利文献1)。

[0006] 至于作为催化剂成分的铂族金属,铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)是已知的,其被广泛用作如汽车等的内燃机中的废气净化催化剂。在上述三元催化剂(TWC:三元催化剂)中,在氧化活性方面出众的催化活性物质如Pt和Pd,与在 NO_x 的净化活性方面出众的Rh在许多情况下组合使用。近年来,对于有害物质(特别是废气中包含的 NO_x)的法规日益严格。因此,需要有效使用在 NO_x 的净化活性方面出众的Rh。但是,由于Rh的产量低和Rh的价格高,所以其市场价格一直在上升。因此,考虑到资源保护或成本方面,期望减少Rh作为催化活性物质的使用量。

[0007] 为了降低Rh的使用量,优选Rh更多地配置在催化剂的前层侧从而使Rh布置在易于接触废气的位置(参见专利文献8)。在该专利文献8中,描述了一种废气净化催化剂,其中负载Rh的二氧化铈型固态氧化物粉末包含在上层中,而Pt和Pd的至少之一负载在下层中的中空状氧化物粉末上。

[0008] 另外,为了提高废气净化催化剂的净化性能,添加除铂族金属之外的各种助催化剂成分。作为这样的助催化剂成分,已知有储氧成分(OSC:储氧成分)、碱土金属、氧化锆、沸石等。

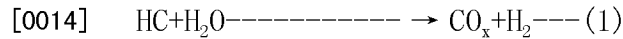
[0009] 其中,OSC用于在废气中储存和放出氧,已知的实例有氧化铈。当废气中的氧浓度高时,氧化铈储存氧成为 CeO_2 ,而当氧浓度低时作为 Ce_2O_3 放出氧。放出的氧是活性氧以通过利用Pt或Pd的氧化作用促进HC和CO的净化。此外,通过储存和放出氧,OSC还用于缓冲废气中的氧浓度变化。这种作用提高在TWC中的废气净化性能。

[0010] TWC通过一种催化剂进行氧化和还原,并在设计方面具有适于净化的废气成分范围。该范围在许多情况下取决于空/燃比。这样的范围被称作窗口,在许多情况下,在临近理论空/燃比燃烧后的废气被设定为窗口区。通过缓冲废气中氧浓度变化,可长期维持该窗口区并有效进行废气的净化。据称这尤其对通过Rh进行的 NO_x 净化性能有影响。

[0011] 作为这样的 OSC, 使用纯的氧化铈可能就足够了, 然而, 其作为与锆的复合氧化物使用 (参见专利文献 2)。铈-锆复合氧化物具有高耐热性, 还具有高的氧储存速率。这是因为铈-锆复合氧化物具有稳定的晶体结构, 不会抑制作为主要 OSC 成分的氧化铈的作用, 因此直到颗粒的内部都充当 OSC。

[0012] 此外, 一般期望这样的 OSC 具有高比表面积值。高比表面积值意味着大的活性表面, 据称还显示作为 OSC 的高活性。

[0013] 在用 Rh 的 NO_x 净化中, 通过 Rh 成分如下促进蒸汽重整反应。



[0016] 并且, 氧化锆与 Rh 成分一起使用促进蒸汽重整反应 (参见专利文献 3)。

[0017] 除此之外, 作为助催化剂成分, 已知有碱土金属如 Ba 成分 (参见专利文献 4)。Ba 成分暂时储存废气中所含的 NO_x 成为 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 并通过废气中所含的还原成分将储存的 NO_x 还原净化为 N_2 。

[0018] 一般而言, 当供应至发动机的燃料量少而空气量多并且燃烧温度高时, 产生大量 NO_x 。Ba 成分暂时吸收由此产生的 NO_x 。

[0019] 当废气中的 NO_x 浓度变低且 CO 浓度变高时, 由 Ba 成分吸收的 NO_x 从 Ba 成分中放出。这是源于以上 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 与 CO 反应变成 BaCO_3 并可称为化学平衡。如上所述, 从 Ba 成分放出的 NO_x 在 Rh 成分表面与还原成分反应, 并由此被还原净化。

[0020] 作为该助催化剂成分, 可以组合使用两种以上类型, 例如, 已知使用 Ba 成分和氧化铈的 TWC (参见专利文献 5)。然而, 取决于催化剂材料的组合, 净化性能可能下降, 例如, 据报道, 在同一组合物中存在 Rh 成分和 Ba 成分降低了 NO_x 的净化性能 (参见专利文献 6)。其原因尚未明确, 但是, 认为 Rh 成分中 NO_x 的净化作用因碱土金属成分具有储存 NO_x 的作用而受到妨碍, 以及 Ba 成分和 Rh 成分形成合金所致。

[0021] 这样, 由于存在催化剂成分的各种组合, 并且由于催化剂成分相互通过相关作用而经过复杂的反应路径, 因此已深入进行大量研究工作以寻找发挥最佳净化性能的催化剂成分的组合。

[0022] 应当指出, 将废气净化催化剂布置在废气流路中的仅一个位置可能就足以, 但是, 可能存在布置在两个位置以上的情况。因为催化剂的表面积由此而增加, 所以废气的净化性能提高。然而, 如上所述, 由于废气净化催化剂如 TWC 在设计方面具有窗口区, 因此可能存在仅仅通过多种催化剂的简单布置无法获得期望的净化性能的情形。这是因为通过前一阶段的催化剂的废气成分与刚从发动机排放的废气成分不同, 因此需要设计后一阶段的催化剂以具有由此变化的废气组成作为窗口区。

[0023] 因此, 本申请人提出了一种通过使用催化剂体系来获得期望的净化性能的方法, 在所述催化剂体系中, 在废气流路中布置具有铂族金属和指定储氧成分 (OSC) 作为催化剂成分的两种催化剂 (参见专利文献 7)。

[0024] 一般来说, 由于废气净化催化剂在温度升高至一定程度时提高废气的净化活性, 因此在发动机从完全冷却的状态发动的情况下, 在一些情况下直至废气净化催化剂升温为止不能发挥充分的净化性能。在通过这样的催化剂技术净化汽车废气的情况下, 需要能够以比常规技术更高的效率以及在涵盖从冷却状态启动发动机至废气被升温和催化剂温度

升高的状态的更宽温度范围内净化废气中有害成分的这种性能。

[0025] 另外,近年来,特别是对于 NO_x 的规定值日益严格,且在 TWC 中也越来越需要在 NO_x 净化性能方面出众的废气净化催化剂。

[0026] 专利文献 1 :JP-A-5-237390

[0027] 专利文献 2 :JP-B-06-75675

[0028] 专利文献 3 :JP-A1-2000/027508,第 14 页

[0029] 专利文献 4 :JP-A-2007-319768,第 0003 段

[0030] 专利文献 5 :JP-A-03-106446

[0031] 专利文献 6 :JP-A-2002-326033,第 0013 段

[0032] 专利文献 7 :JP-A-2008-68225

[0033] 专利文献 8 :JP-A-2006-159159,权利要求 3

发明内容

[0034] 鉴于上述问题,本发明的一个目的是提供一种对汽车内燃机排放的废气发挥优异净化性能的催化剂,使用该催化剂的废气净化装置和废气净化方法。

[0035] 本发明人深入研究了实现上述目的的方法,结果确认通过使用催化剂可以表现出从低温到高温对废气中的 CO 、 HC 和 NO_x 的优异净化性能,所述催化剂由至少上下两层构成,在蜂窝型结构上的上侧层中含有铈和晶体结构中含烧绿石相的铈锆型复合氧化物 (C); 和在下侧层中含有钡或者钡和铂,以及具有立方晶体和 / 或四方晶体作为主要晶体结构的含铈氧化物 (C'), 由此完成了本发明。

[0036] 即,根据本发明的第一方面,提供了一种废气净化催化剂,其特征在于,将用于净化废气中所含的烃 (HC)、一氧化碳 (CO) 和氮氧化物 (NO_x) 的催化剂组合物以如下至少上下两层涂覆到蜂窝型结构上:

[0037] <上层>

[0038] 包含活性金属 (A)、耐热性无机氧化物 (B) 和晶体结构中含烧绿石相的铈锆型复合氧化物 (C) 的催化剂组合物,其中所述活性金属 (A) 是铈,

[0039] <下层>

[0040] 包含活性金属 (A)、耐热性无机氧化物 (B) 和具有立方晶体和 / 或四方晶体作为主要晶体结构的含铈氧化物 (C') 的催化剂组合物,其中所述活性金属 (A) 是钡,或者钡和铂。

[0041] 另外,根据本发明的第二方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于所述下层的活性金属 (A) 是钡。

[0042] 另外,根据本发明的第三方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于,按每单位体积的所述蜂窝型结构计,所述活性金属 (A) 在所述上层和下层中的含量均为 0.01 至 10g/L。

[0043] 另外,根据本发明的第四方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述耐热性无机氧化物 (B) 为选自氧化铝、氧化锆、二氧化硅、二氧化钛、二氧化硅 - 氧化铝或沸石的至少一种。

[0044] 另外,根据本发明的第五方面,提供在第一或第四方面中的废气净化催化剂,其特

征在于,所述耐热性无机氧化物(B)具有作为上层中的主成分的氧化锆,另一方面,具有作为下层中的主成分的氧化铝。

[0045] 另外,根据本发明的第六方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述铈锆型复合氧化物(C)通过粉碎在等于或高于原料混合物的熔点的温度下加热熔融原料混合物然后通过冷却而形成的锭块获得,并且当平均粒度为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 时,其比表面积等于或小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 另外,根据本发明的第七方面,提供在第六方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述铈锆型复合氧化物(C)更进一步粉碎,平均粒度为 0.3 至 $2 \mu\text{m}$ 。

[0047] 另外,根据本发明的第八方面,提供在第一、第六或第七方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述铈锆型复合氧化物(C)按换算成氧化物的摩尔比计,以 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/9$ 至 $9/1$ 的比例包含铈和锆。

[0048] 另外,根据本发明的第九方面,提供在第一、第六、第七或第八方面中的废气净化催化剂,其特征在于,按每单位体积的蜂窝型结构计,所述铈锆型复合氧化物(C)的含量为 3 至 200g/L 。

[0049] 另外,根据本发明的第十方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述含铈氧化物(C')通过在其熔点以下温度加热烧制原料混合物然后将其冷却和粉碎获得,并且当平均粒度为 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 时,其比表面积值为 10 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0050] 另外,根据本发明的十一方面,提供在第一或第十方面中的废气净化催化剂,其特征在于,按每单位体积的蜂窝型结构计,所述含铈氧化物(C')的含量为 5 至 200g/L 。

[0051] 另外,根据本发明的第十二方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述下层的催化剂组合中还含有钡成分,其含量换算成氧化物计为 1 至 30g/L 。

[0052] 此外,根据本发明的第十三方面,提供在第一方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述蜂窝型结构是孔密度为 10 至 1500 孔/平方英寸的流通型载体。

[0053] 另一方面,根据本发明的第十四方面,提供一种废气净化装置,具有将与第一至第十三方面中任一项有关的催化剂布置在内燃机排放的废气流路中。

[0054] 另外,根据本发明的第十五方面,提供在第十四方面中的废气净化催化剂,其特征在于,所述内燃机是汽油发动机。

[0055] 此外,根据本发明的第十六方面,提供一种废气净化方法,其特征在于通过使内燃机所排放的废气与第十五方面相关的废气净化装置接触来净化废气中所含的烃(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)。

[0056] 本发明的废气净化催化剂能够在废气温度从低温到高温变化的环境下净化废气中的有害成分HC、CO和 NO_x ,因此发挥优异的净化性能,尤其是用作TWC时。

[0057] 另外,根据废气净化装置,其中这种废气净化催化剂布置在内燃机排放的废气流路上,汽车废气中的 NO_x 可被有效净化。另外,其能够在氧浓度和HC浓度变化的环境下净化废气中的有害成分HC、CO和 NO_x 。

附图说明

[0058] [图1] 在图1的上侧的图(A),是示出利用X射线衍射仪(XRD)对铈锆型复合氧化物(C)在加热下的耐久性测试之前和之后的结构变化的测量结果的图;在下侧的图(B),

是示出铈锆型复合氧化物(C')情况的结果的图。

[0059] [图2]图2是示出由铈锆型复合氧化物(C)和(C')释放的氧量随时间变化的图。

[0060] [图3]图3是测试实施例1、对比例1和对比例2中的废气净化装置的“冷袋(Cold Bag)”中NO_x成分的量的图表。

[0061] [图4]图4是测试实施例1、对比例1和对比例2中的废气净化装置的“热袋(Hot Bag)”中NO_x成分的量的图表。

[0062] [图5]图5是测试实施例1、对比例1和对比例2中的废气净化装置的“冷袋”中NMHC(非甲烷烃)成分的量的图表。

[0063] [图6]图6是测试实施例1、对比例1和对比例2中的废气净化装置的“热袋”中NMHC(非甲烷烃)成分的量的图表。

[0064] [图7]图7是测试实施例2、对比例3和对比例4中的废气净化装置的“冷袋”中NO_x成分的量的图表。

[0065] [图8]图8是测试实施例2、对比例3和对比例4中的废气净化装置的“热袋”中NO_x成分的量的图表。

[0066] [图9]图9是测试实施例2、对比例3和对比例4中的废气净化装置的“冷袋”中NMHC(非甲烷烃)成分的量的图表。

[0067] [图10]图10是测试实施例2、对比例3和对比例4中的废气净化装置的“热袋”中NMHC(非甲烷烃)成分的量的图表。

[0068] [图11]图11是测试实施例1和对比例5中的废气净化装置的“冷袋”中NO_x成分的量的图表。

[0069] [图12]图12是测试实施例1和对比例5中的废气净化装置的“热袋”中NO_x成分的量的图表。

[0070] [图13]图13是测试实施例1和对比例5中的废气净化装置的“冷袋”中NMHC(非甲烷烃)成分的量的图表。

[0071] [图14]图14是测试实施例1和对比例5中的废气净化装置的“热袋”中NMHC(非甲烷烃)成分的量的图表。

[0072] 发明详述

[0073] 以下参考附图详细解释本发明的废气净化催化剂、使用所述废气净化催化剂的废气净化装置和废气净化方法,特别是解释净化汽车废气催化剂的TWC。

[0074] 1. 用于汽车的废气净化催化剂

[0075] 本发明的废气净化催化剂是蜂窝型结构型催化剂,其中催化剂成分以两层以上涂覆在蜂窝型结构上。另外,在废气流动侧的上侧层(上层)中,包含负载催化活性金属铈的耐热性无机氧化物(B)和铈锆型复合氧化物(C)(下文中可称为Ce·Zr(C));在下侧层(下层)中包含负载催化活性金属钯或者钯和铂的耐热性无机氧化物(B)和含铈氧化物(C')(下文中可称为Ce(C')),其具有立方晶体和/或四方晶体作为主要晶体结构,特别是包含锆时,可称为Ce·Zr(C'))。

[0076] 即,本发明的废气净化催化剂(下文可称为蜂窝型结构型催化剂)是其中诸如催化活性金属、耐热性无机氧化物、Ce·Zr(C)和Ce(C')之类的催化材料组合的催化剂组合物以两层以上涂覆在蜂窝型结构上的催化剂。

[0077] [催化活性金属 (A)]

[0078] 在本发明中,铈和钼用作活性金属(下文中也称为活性金属物质或金属催化剂成分)。在本发明中,金属催化剂成分在上层含有铈,在下层含有作为贵金属的钼或钼和铂用作主要活性物质。由于期望这样的催化活性金属对于热或空气是稳定的,并且具有高活性,因此将其负载在成为基材的耐热性无机氧化物上是合意的。

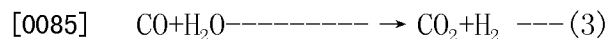
[0079] 铈是增强 TWC 应用中 NO_x 的净化性能的成分。铈成分的含量优选按每单位体积的蜂窝型结构计为 0.01 至 10g/L,更优选 0.1 至 5g/L。过低含量的铈成分不能提供足够的 NO_x 净化性能,而在一些情况下过多含量也不会提供与用量相当的净化性能增强。铈成分具有通过由蒸汽重整反应或水煤气转化反应产生的氢气促进 NO_x 净化的作用。

[0080] 蒸汽重整反应在 NO_x 净化中的作用通过下列化学式 (1) 和 (2) 表示。



[0083] 由于活性金属铈通过与钨的结合使用促进蒸汽重整反应(参见 W02000/027508, 第 14 页),因而该反应可用于还原 NO_x 。同样在本发明中,认为至少部分地发生与此类似的机制。

[0084] 水煤气转化反应是如下列反应式 (3) 所示通过利用废气中的 CO 产生氢气的反应,并且反应在相对低的温度下加速(参见 JP-A-2007-196146, 第 0008 段等)。



[0086] 优选本发明中使用的钼成分的含量按每单位体积的蜂窝型结构计为 0.01 至 10g/L,更优选为 0.5 至 10g/L。小于 0.01g/L 的含量在一些情况下不能提供 CO 和 HC 的充分净化性能,而大于 10g/L 的含量在一些情况下也不会提供与用量相当的性能增强。

[0087] 在本发明中,已确认通过使用钼作为下层的催化活性金属比仅用铂更能增强 NO_x 的净化性能。尽管其原因尚未明确,但估计是由于在预先降低硫含量的石油中钼比铂更倾向于维持较高催化活性所致。

[0088] 适用于本发明的金属催化剂成分是铈、钼和铂,除了这些之外,还可以包括过渡金属、稀土金属等。作为过渡金属可包括铁、镍、钴、钨、铜等,作为稀土金属,除了镧、铈和钕之外,可包括贵金属如金和银,并且可从中适当选择一种或多种。

[0089] 另外,尽管钼成分用于本发明的催化剂下层中,但是可加入铂成分以弥补对于通过使用含大量硫成分的燃料排放的废气的硫中毒所引起的钼成分的活性降低。然而,即使在下层中使用铂成分的情况下,也期望尽可能降低其用量以获得本发明的效果。

[0090] 优选与钼一起使用的铂成分的含量按每单位体积的蜂窝型结构计等于或小于 0.5g/L,更优选等于或小于 0.1g/L。超过 0.5g/L 的含量在一些情况下不能提供与用量(成本)相当的性能增强。

[0091] [耐热性无机氧化物 (B)]

[0092] 在本发明中,期望的是将活性金属 (A) 负载在耐热性无机氧化物(下文中也可称作无机基材或简称基材)上。

[0093] 作为基材,优选具有高耐热性并具有高比表面积的多孔无机材料,例如可使用活性氧化铝如 γ -氧化铝、 θ -氧化铝;氧化钨、铈-钨复合氧化物、二氧化铈、二氧化钛、二氧化硅、各种沸石。作为这种多孔无机基材,可以使用通过添加稀土族如镧、铈、钕、镨或铽,或

电。然后,例如,在二次电压为 70 至 100V,平均负载电功率为 80 至 100kW 以及温度等于或高于 2400℃的条件下加热。合意的是铈锆型复合氧化物的原料混合物在加热下熔融 0.5 至 3 小时。在达到熔融状态后通过将原料保持等于或长于 0.5 小时可获得均匀的熔融。加热温度可为任意水平,只要等于或高于 2000℃即可,然而,优选其等于或高于原料的熔点,尤其是 2600 至 2800℃。熔融状态的保持时间优选设定为 1~2 小时。应当指出的是,对熔融中的气氛不作特殊限定,除了空气气氛之外,还可采用惰性气氛如在氮气、氩气、氦气中。另外,对压力不作特殊限定,可以使用任何常压状态、加压状态和减压状态,但是,通常可以采用大气压状态。

[0103] 熔融完成后,通过用碳盖覆盖电炉以及通过逐渐冷却 20 至 30 小时获得锭块。对于熔融物质的冷却方法不作特殊限定,但是通常将锭块从熔融装置中取出在空气中放冷,以得到等于或低于 100℃,优选等于或低于 50℃。

[0104] 以这种方式,可获得铈锆型复合氧化物的锭块,其中铈原料和锆原料变得均匀。对以这种方式获得的铈锆型复合氧化物的铈和锆的含量比不作特殊限定,但是基于摩尔比 CeO_2/ZrO_2 为 1/9 至 9/1,更优选为 2/3 至 3/2。这样的成分比例能够提供优异的储氧和释氧性能以及耐热性。

[0105] 然后粉碎熔融后的锭块。对锭块的粉碎方法不作特殊限定,然而,期望的是粉碎使得铈锆型复合氧化物的粒度等于或小于 3mm。锭块可以用粉碎机如颚式粉碎机或辊式粉碎机粉碎。考虑到后期步骤的处理,优选将锭块粉碎并分类,以使其变成具有等于或小于 1mm 尺寸的粉末。

[0106] 应指出的是必要时,在通过磁分离方法分离杂质等之后,将所得的粉末装入电炉等中,以除去熔融步骤中的低氧化物或通过氧化烧制除去由超冷却引起的晶体内的应变。对氧化烧制的条件不作特殊限定,只要条件能够氧化锭块或粉末即可,然而,通常烧制可在 100℃至 1000℃,优选在 600℃至 800℃进行。另外,对烧制时间不作特殊限定,但是,可以采用 1~5 小时,优选 1~3 小时。

[0107] 通过上述方法获得的粉末可进一步根据应用进行微粉碎。对微粉碎不作特殊限定,不过,可用粉碎机如行星粉碎机、球磨机或气流粉碎机进行 5~30 分钟获得。优选通过该微粉碎后铈锆型复合氧化物的平均粒度为 0.3 至 2.0 μm ,尤其为 0.5 至 1.5 μm 。尽管详细原因还不清楚,但认为由微粉碎引起的复合氧化物的表面积的增加使得能够在低温区域释放大量的氧。应指出的是,平均粒度可用激光衍射散射仪等进行分析。

[0108] 以这种方式,可获得含有按 CeO_2/ZrO_2 计比例为 1/9 至 9/1 的铈和锆的铈锆复合氧化物粉末。优选当该粉末的平均粒度为 1~100 μm 时,其比表面积等于或小于 20 m^2/g ,优选等于或小于 10 m^2/g ,更优选等于或小于 5 m^2/g 。

[0109] 该铈锆型复合氧化物在加热下进行耐久性测试,用 X 射线衍射仪 (XRD) 测量测试之前和之后的结构变化,给出图 1(A) 中所示结果。由于在 1050℃和 1150℃的高温下烧制之后的主峰(其对应于 $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$)的波形类似地重叠,所以显然具有充分的热稳定性,同时其由于主峰非常尖锐因而具有大晶体结构。

[0110] 对于这种 $Ce \cdot Zr(C)$,当观察到晶粒尺寸改变时,在 1050℃和 1150℃的高温气氛下烧制之后的铈锆型复合氧化物的平均晶粒尺寸由 Scherrer 方程式和 XRD 分布图(半峰宽)计算,并且发现它们的任一个都为 50 至 100nm,表明没有显著改变,并且由 XRD 测量的

主峰也是几乎重叠的。

[0111] 优选这种 Ce·Zr(C) 用作本发明的废气净化催化剂上层的催化剂成分,并且其含量按每单位体积的蜂窝型结构计优选为 3 至 200g/L,更优选 5 至 100g/L。过多量的 Ce·Zr(C) 降低蜂窝型结构的通孔的横截面积,导致背压的增加并且可能降低发动机性能,而过少量则不能发挥 Ce·Zr(C) 的性能。

[0112] [含铈氧化物(C')]

[0113] 在 TWC 中,还原性成分如 CO 和 HC 与废气中的氧反应并通过氧化除去,而 NO_x 通过还原净化。应指出的是,汽车所排放的废气中的氧浓度每秒都在变化。此外,在等于或低于理论空/燃比下燃烧的废气气氛可促进 NO_x 的净化。这是因为废气中还原 NO_x 的成分增加。

[0114] 然而,在汽车发动机中,燃料可在等于或大于理论空/燃比的贫(lean)空/燃比下燃烧。近年来,对环境的关注要求燃料经济的提高,并且这种趋势越来越增加。在这种环境下,促进 NO_x 的净化很困难。因此,主要为了缓冲废气中氧浓度的这种改变,通过将 OSC 配制到废气净化催化剂的组合物中促进 NO_x 的净化,并且当废气中氧浓度高时通过吸收氧提高还原性成分的浓度。另外,吸入 OSC 中的氧在废气中的氧浓度低时将氧供应到废气中以氧化 CO 和 HC。

[0115] 以这种方式,通常使用 Ce·Zr(C') 作为 OSC,其在等于或低于原料混合物的熔融温度的温度下烧制,已知其晶体结构为立方晶体和/或四方晶体(JP-A-2002-336703,第 0012 段和第 0029 段)。

[0116] 在本发明的废气净化催化剂中,作为 OSC 的含铈氧化物(C')用于下层中。作为该含铈氧化物(C'),铈锆型复合氧化物(Ce·Zr(C'))是优选的。

[0117] Ce·Zr(C') 在高温下具有优越的耐热性,如 JP-B-6-75675 中所述,其通过混合作为原料的铈盐和锆盐,并在不产生熔融物质的条件下在等于或低于 1000°C,且最高为 1300°C 的温度下烧制。另外,各原料可通过不混合而是共沉淀方法等作为原料混合物使用。

[0118] 利用该方式获得的 Ce·Zr(C'),进行加热下的耐久性测试,以用 X 射线衍射仪(XRD) 测量测试之前和之后的结构变化,获得图 1(B) 中所示结果。在以该方式通过在等于或高于原料混合物的熔点的高温加热下不熔融而获得 Ce·Zr(C') 中,由于在 1050°C 和 1150°C 的高温下空气中烧制之后观察到的主峰(其对应于 Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂) 逐渐变得尖锐,发现高温下耐久时的物理状态的变化显著。另外,热稳定性明显劣于上述铈锆型复合氧化物(C)。

[0119] 同样确认这种 Ce·Zr(C') 的晶粒尺寸改变时,类似地由如上所述的 Scherrer 方程式和 XRD 分布图(半峰宽)计算在 1050°C 和 1150°C 的高温下烧制之后的含铈氧化物(C') 的平均晶粒尺寸,发现在 1050°C 为 5 至 20nm,而在 1150°C 为 30 至 50nm,接近为两倍以上。

[0120] 该 Ce·Zr(C') 的比表面积为 10 至 300m²/g,优选为 20 至 200m²/g,更优选为 30 至 100m²/g。具有 10m²/g 以下比表面积的 Ce·Zr(C') 不能显示充分的活性,而具有超过 300m²/g 的比表面积的 Ce·Zr(C') 没有足够的热稳定性,因此是不优选的。

[0121] 优选的是,Ce·Zr(C') 按每单位体积的蜂窝型结构计的用量为 5 至 200g/L,优选为 10 至 100g/L。过多量的 Ce·Zr(C') 降低蜂窝型结构的通孔的横截面积,导致背压升高并且可降低发动机性能,而过少量则不能发挥 Ce·Zr(C') 的性能。

[0122] [蜂窝型结构]

[0123] 本发明的废气净化催化剂用作蜂窝型结构型催化剂,其中上述各催化剂成分涂覆在蜂窝型结构的表面上。

[0124] 对蜂窝型结构的形状不作特殊限定,可选自己知的蜂窝型结构(一体结构型载体)。作为这种一体结构型载体的材料,包括金属和陶瓷。在金属的情况下,通常由不锈钢制成,而其形状通常为蜂窝状。陶瓷材料包括堇青石、莫来石、氧化铝、氧化镁、尖晶石、碳化硅等,然而,鉴于制造蜂窝的良好成形性以及耐热性或机械强度方面的优越性,其优选由堇青石制成。

[0125] 在 TWC 应用中,从稳定性可通过提高制造的容易性、构造体强度、设置结构催化剂伴随的压力损失的抑制(维持良好的废气排放)、催化剂成分的涂覆量等而增强的观点来看,优选由堇青石制成的通孔型载体。

[0126] 该一体结构型载体的外部形状任意,并可根据应用催化剂的排气系统的结构合适地选择,例如具有圆形或椭圆截面的圆柱型、四棱柱型、六棱柱型等。一体结构型载体的开口部分的孔数也考虑到待处理的废气种类、气体流量、压力损失或移除效率等合适地确定,然而,在汽车废气净化装置中,期望的是每平方英寸中有约 10 至 1500 个。

[0127] 在如通孔型载体的蜂窝型载体中,其结构特性以孔密度来表示。在本发明中,优选孔密度为 10 至 1500 孔/平方英寸、尤其为 300 至 900 孔/平方英寸的通孔型载体。等于或大于 10 孔/平方英寸的孔密度能够确保废气和净化所需的催化剂之间的接触面积,并获得废气的净化性能,以及优异的结构强度,等于或小于 1500 孔/平方英寸的孔密度能够充分确保废气和催化剂之间的接触面积,而没有内燃机废气的大量压力损失,也不会损害内燃机的性能。尤其,在用于汽油发动机的 TWC 中,鉴于抑制压力损失,优选具有 300 至 900 孔/平方英寸的孔密度的通孔型载体。

[0128] 在本发明中,将用于净化废气中所含的烃(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)的两种催化剂组合物至少作为上下两层涂覆在蜂窝型结构上。

[0129] [上层]

[0130] 本发明的废气净化催化剂的上层包含具有活性金属(A)、耐热性无机氧化物(B)和晶体结构中含烧绿石相的铈锆型复合氧化物(C)的催化剂组合物,其中使用活性金属(A)是铈的催化剂成分。即,含有作为活性金属的 Rh 成分、作为 Rh 成分的分散剂或基材的耐热性无机氧化物和作为 OSC 成分的 Ce·Zr(C)。

[0131] 在催化剂组合物制成多层的情况下,在易于接触废气成分的上侧催化剂层(上层)中有促进废气成分的净化的倾向。在废气净化催化剂中,尤其在 TWC 中,除了 Rh 之外,还使用 Pt 或 Pd,然而,与 Pt 或 Pd 相比,Rh 产量低且价格高。因此,通过在蜂窝型结构型催化剂的上层中使用 Rh,通过少量 Rh 成分促进废气中 NO_x 的净化。

[0132] 另外,在本发明的废气净化催化剂的上层中,使用能够在长时间内连续释放氧并且氧的释放量也很多的 Ce·Zr(C)。

[0133] 与仅使用 Ce·Zr(C') 相比,通过在上层使用 Ce·Zr(C) 而增强 NO_x 的净化性能的原因尚未确定,然而,认为二者的 OSC 性能的差异可能有影响。

[0134] 当调查 Ce·Zr(C') 和 Ce·Zr(C) 的 OSC 性能时,获得图 2 所示的结果。Y 轴表示样品所排放的氧量,X 轴表示经过的时间。应指出的是,贫气氛是空气,富气氛是含 5 摩尔%浓度的氢气且余量为氮气的气体并且测量过程中氢气浓度保持不变。此处,使用由 RIGAKU

Corp. 制造的差热平衡仪 Thermo plus TG 8120, 在贫气氛:空气, 富气氛:含 5% H₂/ 余量为 He 的气体, 温度:600℃, 样品重量:10mg, 样品形状:粉末的条件下进行测量。

[0135] 如图 2 所示, 由贫气氛转变为富气氛, Ce·Zr(C') 迅速放出氧, 而 Ce·Zr(C) 缓和地放出氧。另外, 在转变为富气氛之后 Ce·Zr(C') 迅速完全地放出氧, 而 Ce·Zr(C) 在长时间内连续放出氧并且氧的放出量也很多。

[0136] 认为在上层中使用 Ce·Zr(C) 的本发明的废气净化催化剂通过这种 OSC 性能差异的影响增强了 NO_x 的净化性能。

[0137] 上层中铈成分的含量换算成金属时按每单位体积的蜂窝型结构计为 0.01 至 10g/L, 优选为 0.1 至 5g/L。另外, Ce·Zr(C) 的含量按每单位体积的蜂窝型结构计为 3 至 200g/L, 优选 5 至 100g/L。

[0138] [下层]

[0139] 在本发明的废气净化催化剂的下层中, 使用具有活性金属 (A)、耐热性无机氧化物 (B) 和具有立方晶体和 / 或四方晶体作为主要晶体结构的含铈氧化物 (C') 的催化剂组合物, 其中所述活性金属 (A) 是钯或钯和铂。

[0140] 由于发挥氧化活性的催化剂金属物质 Pd 成分比 Rh 和 Pt 便宜, 因而其可以相对大量使用。因此, 在下层中, Pd 成分用作全部贵金属成分或主成分。

[0141] 然而, Pd 成分易于因硫成分中毒而降低催化活性 (JP-A-2005-021793, 第 0005 段)。因此在使用 Pd 的情况下, 需要增加其用量或将其用于使用具有低硫含量的燃料的内燃机中。在汽油和轻油中尤其是在汽油中燃料的硫含量正在逐步降低。因此, 优选将使用 Pd 成分作为本发明中主要催化剂金属物质的催化剂用于用来净化汽油发动机的废气的 TWC 中。

[0142] 此外, 本发明的废气净化催化剂的下层基本不含 Rh 成分。当具有氧化活性的催化活性物质 (如 Pd 成分或 Pt 成分) 和具有还原活性的 Rh 成分存在于同一层中时, 在某些情况下可相互抵消活性 (JP-A-11-169712, 第 0011 段)。此外, Pd 或 Pt 也是担心其与 Rh 合金化或烧结的金属, 并且烧结可能使活性降低 (JP-A-2005-021793, 第 0005 段; JP-A-2002-326033, 第 0004 段)。因此, 使 Pd 成分或 Pt 成分不与 Rh 成分存在于同一催化剂层中。

[0143] 并且, 在净化来自汽油发动机的废气时, 与仅使用 Pt 的情况相比, 通过在本发明的废气净化催化剂的下层中使用 Pd 作为主要催化活性物质发挥出更优异的作用。

[0144] 另外, 在本发明中所用的废气净化催化剂的下层中使用 Ce·Zr(C')。与 Ce·Zr(C) 相比, 通过在下层中使用 Ce·Zr(C') 而增强 NO_x 的净化性能的原因还不确定, 然而, 如上所述认为二者的 OSC 性能的差异可能有影响。即, 认为当由贫气氛转变为富气氛时, Ce·Zr(C') 迅速放出氧, 并且比 Ce·Zr(C) 放出的氧量少。

[0145] 另外, 期望在下层 (Pd 成分层或 Pd 和 Pt 成分层) 中使用作为碱土金属成分的 Ba 成分。碱土金属成分是 NO_x 储存成分, 然而, Rh 成分和碱土金属成分存在于同一层中会降低 NO_x 的净化性能 (JP-A-2002-326033, 第 0013 段)。以这种方式降低 NO_x 的净化性能的原因尚不明确, 然而, 认为这是由于碱土金属成分具有储存 NO_x 的作用, 从而妨碍 Rh 成分对 NO_x 的净化作用所致。因此, 碱土金属成分被用于下层中, 从而使得碱土金属成分和 Rh 成分包含在不同的催化剂组合物层中。

[0146] 钡成分的含量换算成氧化物时按每单位体积的蜂窝型结构计为 0.1 至 50g/L, 优选为 1 至 30g/L。即使很小的量, 钡成分也发挥作用, 然而, 在其用量增加至与 Pd 或 Pd 和 Pt 相同的摩尔数的情况下, 在一些情况下不能预期与用量相当的效果。

[0147] [催化剂的制备]

[0148] 用于本发明的废气净化催化剂中的催化剂组合物不受制造方法的特殊限制, 并且可使用已知方法。作为其一个实例, 作为催化剂金属成分的 Pd 成分、Pt 成分和 Rh 成分的原料, 制备这些硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、醋酸盐等的盐溶液。将这些盐溶液混入作为基材的耐热性无机氧化物中。干燥该混合物, 除去溶剂以获得负载催化剂金属成分的耐热性无机氧化物基材。此处, 在干燥该混合物之后, 可增加烧制步骤。期望的是经过烧制步骤之后的烧制物质用粉碎等方法转化为粉末。

[0149] 在贵金属具体负载在 γ -氧化铝、氧化锆等上的情况下, 二氨二硝基钯、硝酸钯、氯化钯、氯铂(IV)酸、二氨二亚硝酸铂(II)、铂酸羟基胺(hydroxy-amine platinate)溶液; 金属盐如氯铂酸、氯化铑(III)或硝酸铑(III)的水溶液可与 γ -氧化铝、氧化锆等混合, 然后干燥和烧制。

[0150] 然后, 将介质如水、铈锆型复合氧化物(C)、含铈氧化物(C')和Ba成分(必要时)和其他催化剂成分原料添加到由催化剂金属成分负载的耐热性无机氧化物基材中, 并经过粉碎混合步骤, 获得催化剂组合物浆料。

[0151] 在很多情况下, Ba成分以氧化钡存在于蜂窝型结构型催化剂中, 然而, 在制造催化剂组合物浆料时, 可以添加其他钡盐形式如硫酸钡、碳酸钡或硝酸钡, 或可为含有氧化钡、硫酸钡、碳酸钡或硝酸钡的复合氧化物。其中, 使用硫酸钡降低催化剂组合物浆料的粘度, 并且可提高洗涤中的涂覆特性。蜂窝型结构型载体具有其中聚集多个通孔的形状, 从而使具有高粘度的浆料难以涂覆催化剂组合物浆料到通孔中。使用硫酸钡降低浆料粘度的事实意味着不仅易于添加Ba成分, 而且易于添加大量催化剂成分, 并且使得易于获得具有高活性的蜂窝型结构型催化剂。

[0152] 可以使用催化剂成分本身作为上述“其他催化剂成分”, 然而, 可以使用将在后续阶段的烧制步骤中变为催化剂成分的催化剂成分原料。另外, 在催化剂成分与介质如水混合时, 可配入分散剂、pH调节剂等。另外, 除了具有特定功能的催化剂成分或助催化剂成分之外, 可混入用于粘合剂的无机氧化物等以使得涂层紧固在蜂窝型结构上。

[0153] 本发明中所用蜂窝型结构型催化剂可通过将由上述方法获得的用于下层的催化剂组合物浆料和用于上层的催化剂组合物浆料顺序涂覆到蜂窝型结构型载体上、干燥和烧制而制得。

[0154] 在蜂窝型结构型载体上的涂覆方法不作特殊限定, 但是, 优选洗涤方法。在将催化剂组合物涂覆到两层上时, 对于每种催化剂组合物可以重复上述涂覆步骤; 或者在对每种催化剂组合物重复涂覆步骤之后可以进行干燥和烧制; 或者在对每种催化剂组合物进行干燥步骤之后可以进行烧制。干燥温度优选为 100 至 300°C, 更优选 100 至 200°C。另外, 优选烧制温度为 300 至 1200°C, 特别优选 400 至 800°C, 或 400 至 600°C。至于加热手段, 可通过已知加热手段如电炉、煤气炉进行加热。

[0155] 在本发明中, 以这种方式仅可以将两层直接涂覆在蜂窝型结构的表面上, 但是, 可在上层的上侧处的废气流侧、在上层和下层之间或在下层的下侧处的蜂窝型结构型载体侧

单独提供涂层。当单独提供涂层时,包括用于增强下层与蜂窝型结构之间的粘合性的底涂层;或用于抑制上层和下层之间的催化剂成分转移的层;作为上层中毒防止层的最上层;等。

[0156] 2. 废气净化装置

[0157] 本发明的废气净化装置是其中上述废气净化催化剂布置在汽车的汽油发动机所排放的废气流路中的装置。本发明的废气净化催化剂包含作为氧化型主要活性金属物质的 Pd 成分或 Pd 成分和 Pt 成分,或者作为还原型活性金属物质的 Rh 成分,因此其优选作为 TWC 用于净化废气中所含的 HC、CO 和 NO_x 。

[0158] 通常,使用具有氧化功能的 Pt 成分,作为净化使用高硫浓度的燃料产生的废气的催化剂。其原因是由于催化剂成分因燃料产生的废气中的硫成分等而中毒,但是 Pt 成分即使在因硫成分中毒时也可以保持活性。

[0159] 但是,近年来,减少燃料中的硫含量已取得进展,尤其已经促进了汽油中的硫含量的减少,在日本,据称期望燃料中硫成分的量等于或小于 50ppm,硫成分等于或小于 10ppm 的汽油或轻油作为无硫燃料分售。

[0160] 在使用这种低硫燃料的情况下,由催化剂硫中毒引起的严重的活性降低问题不再发生,因此含有耐受硫中毒的 Pt 成分的催化剂可以不必用于供应低含硫燃料的内燃机的废气净化装置。

[0161] 另一个原因是由于,可以说在不含硫成分或具有极低硫浓度的废气中,与 Pt 成分相比,Pd 成分发挥优异的净化 CO、HC 和 NO_x 的活性,并且该 Pd 成分的优越性在理论空/燃比附近很显著(1989,日本催化学会出版,Catalyst,第 31 卷,第 8 期,第 566-567 页),并且仅有 Pd 成分就足够。

[0162] 因此,当本发明的催化剂用作汽油发动机汽车的 TWC 时,即使仅用 Pd 成分作为下层的活性金属(A),也可获得充分的催化活性,并且可提供廉价且高性能的废气净化装置。

[0163] 汽车的汽油发动机是在空气-燃料混合物的燃料浓度在贫态和富态重复的状态中运转。本发明的废气净化催化剂,因为其在上层中包含晶体结构中含烧绿石相的铈锆型复合氧化物(C);以及在下层中含有具有立方晶体和/或四方晶体作为主要晶体结构的含铈氧化物(C'),发挥出根据本发明的废气净化装置的显著作用效果。

[0164] 在本发明的废气净化装置中,仅使用本发明的一种废气净化催化剂可能就足够了。当使用两种以上的催化剂的情况下,本发明的废气净化催化剂可以布置在废气流路的上游侧和下游侧的任何位置。

[0165] 在近年来的汽车废气净化催化剂中,通常使用两种以上的催化剂,然而,在本发明中,没有必要调查新的催化剂布局,其不仅容易适用于传统汽车,也适用于未来商业化的汽车。另外,在上游侧催化剂和下游侧催化剂的后期阶段,可以根据需要改变设计使用,如与具有相似功能的催化剂或者完全不同的催化剂联用。

[0166] 3. 废气净化方法

[0167] 本发明的废气净化方法是一种通过使用上述废气净化装置并且与内燃机所排放的废气接触来净化烃(HC)、一氧化碳(CO)和氮氧化物(NO_x)的方法。

[0168] 本发明的废气净化方法是即使用上述一种废气净化催化剂也能净化 HC、CO 和 NO_x 的方法,当除了本发明的废气净化催化剂之外的两种以上的废气净化催化剂联用时,通过

在上游侧和下游侧的任何位置使用本发明的废气净化催化剂可获得相似的作用效果。

[0169] 本发明人提出一种催化剂体系,其通过在废气流路的下游布置包含晶体结构中具有烧绿石相的铈锆型复合氧化物(C)的催化剂和在上游侧布置含有已知OSC的TWC(专利文献7),发挥优异的废气净化性能。本发明不是如此限制性的使用方法,而是也可以作为上游侧的催化剂使用的方法。

[0170] 即使在废气温度低例如室温或者如700°C的高温时,也可预期催化功能。典型地,一般其用于700至800°C,并优选100至600°C。尽管取决于废气温度催化活性存在一定程度的差异,但在这样的宽温度范围内发挥催化功能。

[0171] 本发明不限于上述TWC,还适用于HC-SCR(选择性催化还原)等,其中HC用作净化柴油发动机的废气中的NO_x的还原剂。HC-SCR是使用HC作为净化贫燃的废气中的NO_x的还原剂,并且在这种情况下要用的HC用于通过暂时降低与供应到燃烧室中的燃料混合的空的空/燃比来提高废气中的HC浓度,或者通过直接将燃料喷射到废气中来供应。在HC-SCR中,不仅含钡的催化剂,而且含钡和铂的催化剂都适于用作下层中的主要活性物质。

[0172] 本发明优选应用于汽油发动机,但是其也可应用于使用化石燃料如柴油和LPG、或生物柴油燃料的汽车内燃机,或锅炉、燃气轮机等。

实施例

[0173] 以下将参考实施例和对比例进一步清楚地阐明本发明的特征。应指出的是,本发明不应局限于这些实施例的实施方案。应指出的是作为催化剂成分的铈锆型复合氧化物(C)、(C')和含有它们的催化剂组合物浆料由如下所示方法制备。

[0174] [铈锆型复合氧化物(C)]

[0175] 通过使用高纯度氧化锆(纯度99.9%)作为Zr的原料,高纯度氧化铈(纯度99.9%)作为Ce的原料,本发明的铈锆型复合氧化物粉末根据接下来所示的程序制得。

[0176] 首先,为了制备10kg粉末,对高纯度氧化锆(4.2kg)和高纯度氧化铈(5.8kg)取样并混合,利用电弧型电炉在等于或高于2250°C进行熔融,条件为:二次电压为85V,平均负载功率为99.5kW,通电时间为2小时,和施加总电能182kWh。

[0177] 应指出的是,为了促进初始阶段通电,使用500g的焦炭。在完成熔融之后,用碳盖覆盖电炉,通过在空气中逐渐冷却24小时获得锭块。所得锭块用颚式粉碎机或辊式粉碎机粉碎至3mm以下的尺寸,然后用筛子收集尺寸等于或小于1mm的粉末以获得本发明的铈锆型复合氧化物。

[0178] 然后,为了除去熔融步骤中的低氧化物或由于超冷却引起的晶体内的应变,将其在空气气氛中用电炉在800°C烧制3小时,并用行星式磨机粉碎10分钟以获得平均粒度为1.3μm的粉末Ce·Zr(C)。平均粒度用激光衍射散射仪(COULTER Co.,Ltd.制造的LS230)进行分析。通过用XRD分析,确认了烧绿石相单独包含在晶体结构中。另外,比表面积为1.3m²/g。

[0179] 当该Ce·Zr(C)在高温气氛中于1050°C下烧制时,晶粒尺寸为71.5nm,而在高温气氛中于1150°C下烧制后,晶粒尺寸为72.1nm。如上所述,由Scherrer方程式和XRD分布图(半峰宽)计算该平均晶粒尺寸。另外,对于在高温气氛中于1050°C下烧制和在高温气氛中于1150°C下烧制的Ce·Zr(C),由XRD测量的主峰几乎重叠,如图1(A)所示。

[0180] [铈锆型复合氧化物 (C')]

[0181] 使市售硝酸铈 (纯度 99.0%) 和硝酸氧锆 (纯度 99.0%) 溶于离子交换水中以制备换算成 CeO_2 为 20 重量%和换算成 ZrO_2 为 25 重量%的水溶液。

[0182] 然后,将制备由 58 重量%的 CeO_2 和 42 重量%的 ZrO_2 构成的复合氧化物所需的各硝酸盐溶液混合,加入 5%氨水溶液以使得最终 $pH = 10.2$, 并且氢氧化铈和氢氧化锆共沉淀。

[0183] 然后,在进行抽吸过滤之后,用纯水清洗。将其在 $500^\circ C$ 烧制 2 小时以获得铈锆型复合氧化物。接着,通过与制备上述 $Ce \cdot Zr(C)$ 类似的步骤,获得平均粒度等于或小于 $2.0 \mu m$ 的非熔融型铈锆型复合氧化物 $Ce \cdot Zr(C')$ 。这通过 XRD 确认晶体结构中包含单一的四方结构。另外,比表面积为 $74m^2/g$ 。

[0184] 当该 $Ce \cdot Zr(C')$ 在高温气氛中于 $1050^\circ C$ 下烧制时,晶粒尺寸为 $16.5nm$,而在高温气氛中于 $1150^\circ C$ 下烧制后,晶粒尺寸为 $35.4nm$ 。如上所述,由 Scherrer 方程式和 XRD 分布图 (半峰宽) 计算该平均晶粒尺寸。晶粒尺寸在 $1050^\circ C$ 和 $1150^\circ C$ 改变 2 倍以上。另外,对于在高温气氛中于 $1050^\circ C$ 下烧制的 $Ce \cdot Zr(C')$ 和在高温气氛中于 $1150^\circ C$ 下烧制的 $Ce \cdot Zr(C')$,由 XRD 测量的主峰不重叠,如图 1(B) 所示。

[0185] [催化剂组合物浆料 -1]

[0186] 通过制备下列原料如上述 $Ce \cdot Zr(C)$, 制得催化剂组合物浆料 -1。通过用球磨机粉碎混合进行浆料的混合。

[0187] = 催化剂组合物浆料 -1 的原料 =

[0188] * 硝酸铈水溶液 (金属换算 : 7 重量%)

[0189] * ZrO_2 (比表面积值 : $60m^2/g$)

[0190] * $Ce \cdot Zr(C)$ (平均粒度 : $1.3 \mu m$, 比表面积 : $1.3m^2/g$)

[0191] * γ -氧化铝 (比表面积值 : $220m^2/g$)

[0192] * 水

[0193] Rh 是通过浸渍法将硝酸铈水溶液浸渍到 ZrO_2 上而负载的。在将其干燥之后,将它在 $300^\circ C$ 下烧制 1 小时以获得负载 Rh 的 ZrO_2 (下文可称为 $Rh/[ZrO_2]$)。

[0194] 使用球磨机将以此方式获得的 $Rh/[ZrO_2]$ 、 $Ce \cdot Zr(C)$ 、作为粘合剂的 γ -氧化铝和水粉碎混合,以获得催化剂组合物浆料 -1。

[0195] [催化剂组合物浆料 -2]

[0196] 通过制备下列原料如上述 $Ce \cdot Zr(C')$, 制得催化剂组合物浆料 -2。通过用球磨机粉碎混合进行浆料的混合。

[0197] = 催化剂组合物浆料 -2 的原料 =

[0198] * 硝酸铈水溶液 (金属换算 : 20wt%)

[0199] * γ -氧化铝 (比表面积值 : $220m^2/g$)

[0200] * $Ce \cdot Zr(C')$ (平均粒度 : $2.0 \mu m$, 比表面积 : $74m^2/g$)

[0201] * 氢氧化钡 ($Ba(OH)_2$)

[0202] * 水

[0203] Pd 是通过将 Pd 盐的水溶液浸渍至 γ -氧化铝上而负载的。在干燥之后,将其在 $300^\circ C$ 下烧制 1 小时以获得负载 Pd 的 γ -氧化铝 (下文可称为 $Pd/[\gamma\text{-氧化铝}]$)。

[0204] 使用球磨机将以此方式获得的 Pd/[γ -氧化铝]、Ce·Zr(C')、Ba(OH)₂、水和作为粘合剂的 γ -氧化铝粉碎混合,从而获得催化剂组合物浆料-2。

[0205] [催化剂组合物浆料-3]

[0206] 催化剂组合物浆料-3 与催化剂组合物浆料-2 类似地获得,区别在于从催化剂组合物浆料-2 中除去氢氧化钡,并且增加与所除去的氢氧化钡的量相当量的作为粘合剂的 γ -氧化铝的量。

[0207] [催化剂组合物浆料-4]

[0208] 催化剂组合物浆料-4 与催化剂组合物浆料-1 类似地获得,区别在于将催化剂组合物浆料-1 的 Ce·Zr(C) 换成 Ce·Zr(C')。

[0209] [催化剂组合物浆料-5]

[0210] 催化剂组合物浆料-5 与催化剂组合物浆料-2 类似地获得,区别在于将催化剂组合物浆料-2 的 Ce·Zr(C') 换成 Ce·Zr(C)。

[0211] [催化剂组合物浆料-6]

[0212] 催化剂组合物浆料-6 与催化剂组合物浆料-5 类似地获得,区别在于从催化剂组合物浆料-5 中除去钡成分,并且添加 γ -氧化铝以取代所除去的钡成分。

[0213] [催化剂组合物浆料-7]

[0214] 催化剂组合物浆料-7 与催化剂组合物浆料-2 类似地获得,区别在于将硝酸钡水溶液(金属换算:20 重量%)换成二胺硝酸铂(II)水溶液(金属换算:20 重量%)。

[0215] (实施例 1 以及对比例 1 和 2)

[0216] 通过涂法将上述催化剂组合物浆料-1 和 2 层压至以下蜂窝型结构上,并在如下条件下干燥和烧制之后,通过在如下条件下加热获得具有增强耐久性的本发明的蜂窝型结构型催化剂(实施例 1)。

[0217] 另外,类似地,通过使用催化剂组合物浆料-4 和 2,或催化剂组合物浆料-1 和 5,获得用于对比的蜂窝型结构型催化剂(对比例 1 和 2)。

[0218] 每种蜂窝型结构型催化剂的层构造和每种成分的组成示于表 1 中。表 1 括号中的数字表示每单位体积的每种催化剂成分的成分含量 [g/L],Pd 成分和 Rh 成分的含量为换算成金属的值。

[0219] =蜂窝型结构=

[0220] *材料:由堇青石制得

[0221] *尺寸:**118.4 ϕ × 50 [mm]** (体积:550cc)

[0222] *孔密度:900 孔/平方英寸

[0223] *孔壁厚度:2.5 密耳

[0224] =干燥和烧制条件=

[0225] *干燥温度:150℃

[0226] *烧制炉:燃气炉

[0227] *烧制温度:500℃

[0228] *烧制时间:2 小时

[0229] =耐久性条件(催化剂老化条件)=

[0230] *催化剂老化:计量-燃料稀释型(cut type)老化模式(使用下列“测量条件”中

的发动机)

[0231] * 温度 :950℃

[0232] * 老化时间 :40 小时

[0233] [表 1]

[0234]

		成分组成
实施例1	上层	催化剂组合物浆料-1 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C)(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-2 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C')(20), Ba(OH) ₂ (10), γ-氧化铝(15)
对比例 1	上层	催化剂组合物浆料-4 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C')(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-2 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C')(20), Ba(OH) ₂ (10), γ-氧化铝(15)
对比例 2	上层	催化剂组合物浆料-1 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C)(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-5 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C)(20), Ba(OH) ₂ (10), γ-氧化铝(15)

[0235] 然后,为了比较实施例 1、对比例 1 和对比例 2 的催化剂的净化性能,测量通过各催化剂之后的废气中所含的 NMHC(非甲烷烃)和 NO_x 的排放量。测量条件是按照如下条件。获得的结果示于图 3 至 6 中。在这些图中, Y 轴的数值表示为 [g/km], 显示 NMHC 和 NO_x 的释放量 / 行驶距离。在后续图 7 至 14 中同样如此。

[0236] [测量条件]

[0237] * 评估的发动机 :NA2. 4L, 汽油发动机

[0238] * 燃料 :市售常规汽油 (硫含量 :10ppm)

[0239] * 测量模式 :JC08 模式, 热和冷

[0240] * 废气测量装置 :MEXA9400, HORIBA Ltd. 制造

[0241] 与常规 10·15 模式相比, JC08 模式具有的内容更接近实际运转, 并且与 U. S. FTP 模式类似, 是一种实用“瞬态模式”, 其中加速和减速也不是恒定的, 并且微妙地改变。另外, 在发动机提前升温的状态 (热相) 和发动机完全冷却的状态 (冷相) 均进行测试。

[0242] 其中, 冷相中取样的废气称为“冷袋”, 而热相中取样的废气称为“热袋”。“冷袋”和“热袋”被广泛采用, 通常在废气净化装置的评估中以及在本发明中, 测量“冷袋”和“热袋”中的 NMHC(非甲烷烃)成分和 NO_x 成分的量。NMHC 是除了甲烷之外的烃 (饱和脂肪烃、不饱和脂肪烃和芳香烃) 的通称, 并作为光化学氧化剂的有害物质规定为汽车废气中的排放管制物质。

[0243] (实施例 2 以及对比例 3 和 4)

[0244] 通过洗涂法将上述催化剂组合物浆料 1 和 3 层压至上述蜂窝型结构上,并通过在实施例 1 相同的条件下干燥和烧制之后加热,获得具有增强耐久性的本发明的蜂窝型结构型催化剂(实施例 2)。

[0245] 另外,类似地,通过使用催化剂组合物浆料 -4 和 3,或催化剂组合物浆料 -1 和 6,获得用于对比的蜂窝型结构型催化剂(对比例 3 和 4)。它们是蜂窝型结构型催化剂,其中从含上述催化剂的 Pd 成分的下层移除 Ba 成分。

[0246] 每种蜂窝结构型催化剂的层构造和每种成分的组成示于表 2 中。表 2 括号中的数字表示每单位体积的每种催化剂成分的成分含量 [g/L],Pd 成分和 Rh 成分的含量为换算成金属的值。

[0247] 同样对此,比较它们的净化性能。测量条件类似于实施例 1、对比例 1 和对比例 2。结果示于图 7 至 10 中。

[0248] [表 2]

[0249]

		成分组成
实施例 2	上层	催化剂组合物浆料-1 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C)(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-3 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C')(20), γ-氧化铝(25)
对比例 3	上层	催化剂组合物浆料-4 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C')(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-3 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C')(20), γ-氧化铝(25)
对比例 4	上层	催化剂组合物浆料-1 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C)(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-6 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C)(20), γ-氧化铝(25)

[0250] (对比例 5)

[0251] 通过洗涂法将催化剂组合物浆料 -1 和 7 层压至上述蜂窝型结构上,并通过在实施例 1 相同的条件下干燥和烧制之后加热,获得具有增强耐久性的本发明对比例的蜂窝型结构型催化剂(对比例 5)。对比例 5 是将实施例 1 中的下层中的 Pd 成分换成 Pt 成分。

[0252] 每种蜂窝型结构型催化剂的层构造和对比例 5 的每种成分的组成示于表 3 中。表 3 括号中的数字表示每单位体积的每种催化剂成分的成分含量 [g/L],Pt 成分和 Rh 成分的含量为换算成金属的值。

[0253] 同样对此,比较它们的净化性能。测量条件类似于实施例 1、对比例 1 和对比例 2。结果示于图 11 至 14 中,与实施例 1 比较。

[0254] [表 3]

[0255]

		成分组成
实施例1	上层	催化剂组合物浆料-1 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C)(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-2 Pd(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C')(20), Ba(OH) ₂ (10), γ-氧化铝(15)
对比例5	上层	催化剂组合物浆料-1 Rh(0.25)/[ZrO ₂ (70)], Ce-Zr(C')(10), γ-氧化铝(25)
	下层	催化剂组合物浆料-7 Pt(6.25)/[γ-氧化铝(75)], Ce-Zr(C')(20), Ba(OH) ₂ (10), γ-氧化铝(15)

[0256] [评估]

[0257] 从上述结果,可以理解在针对汽油发动机的废气使用具有本发明的层构造的特定催化剂组合物的实施例1和2中,NO_x的净化性能取决于存在或不存在Ba成分而发生变化,然而,如图3至11所示,不论在高温还是低温都发挥优异的NMHC和NO_x的净化性能。尤其,通过在本发明的催化剂下层中使用Pd成分,发挥优异的净化性能。

[0258] 相反地,在对比例1至5中,由于具有使用不同于本发明的催化剂组合物的层构造,没有获得期望的NMHC和NO_x的净化性能。其中在本发明的催化剂下层中使用Pt成分的对比例5也显示类似结果。应当指出的是,确认了用HC-SCR处理柴油发动机的废气具有与实施例1和2相当的效果。

[0259] 工业应用性

[0260] 由于本发明的废气净化催化剂能够净化作为废气中的有害成分的HC、CO和NO_x,所以在废气温度从低温到高温变化的环境下,可用作使用化石燃料如汽油、柴油、LPG或生物柴油燃料的汽车内燃机,或锅炉、燃气轮机等所用的各种废气净化装置。

[0261] 特别地,本发明的废气净化催化剂,当应用于汽车内燃机如汽油发动机或柴油发动机的废气净化装置时,可有效净化废气中的NO_x,并且在氧含量和HC浓度改变的环境下用作同时净化HC、CO和NO_x的TWC。

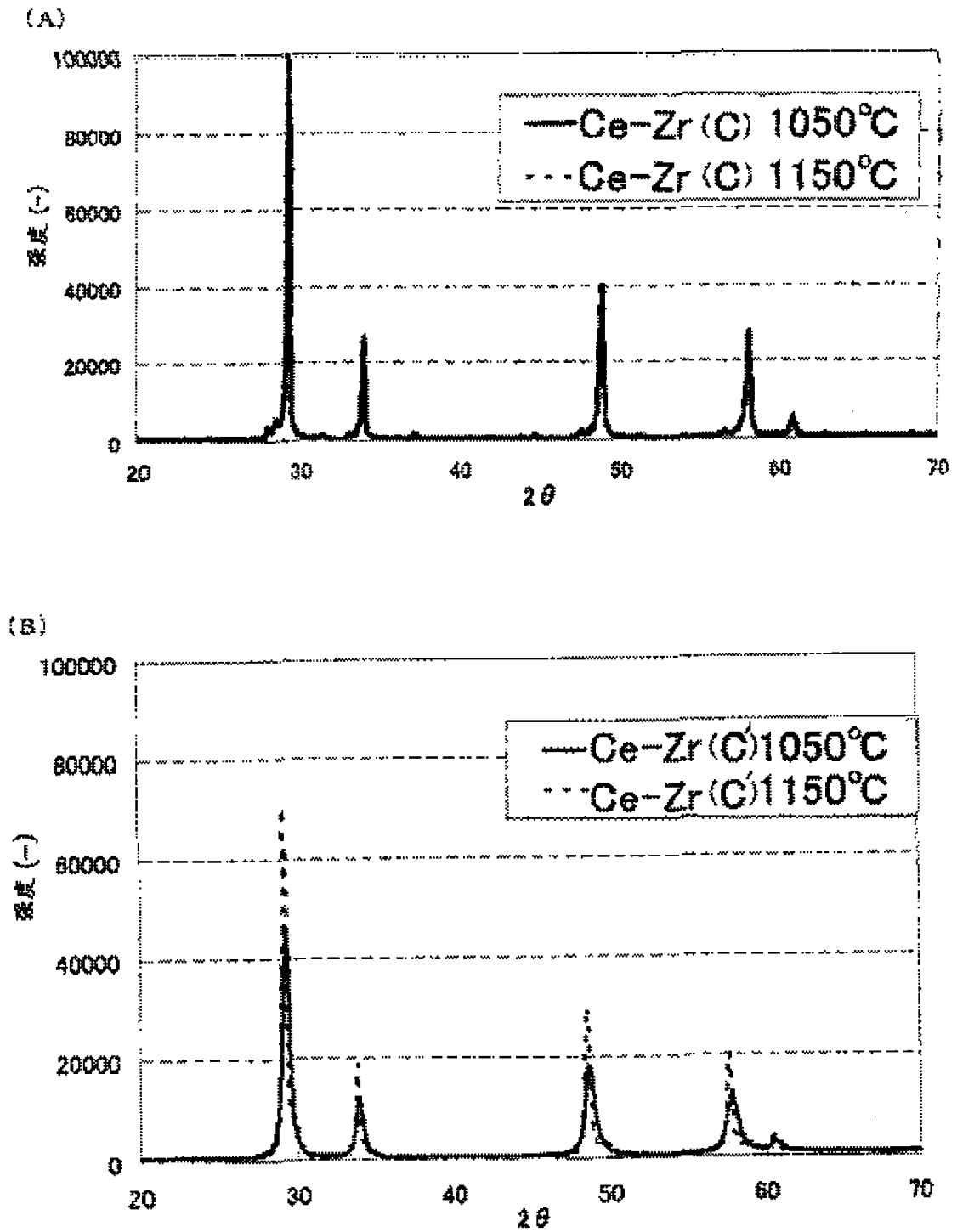


图 1

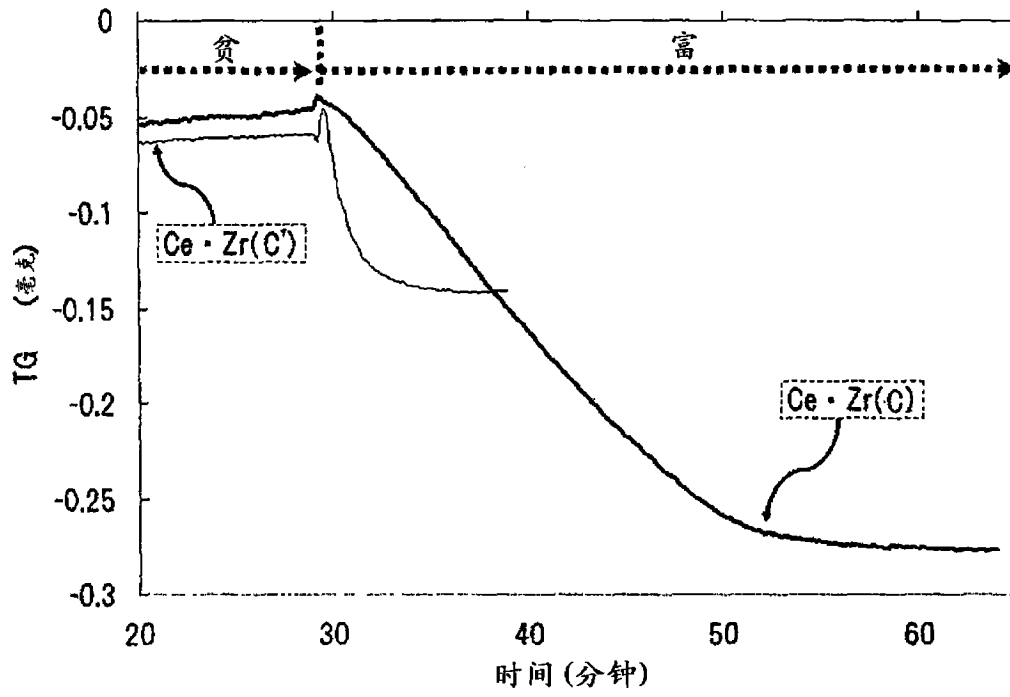


图 2

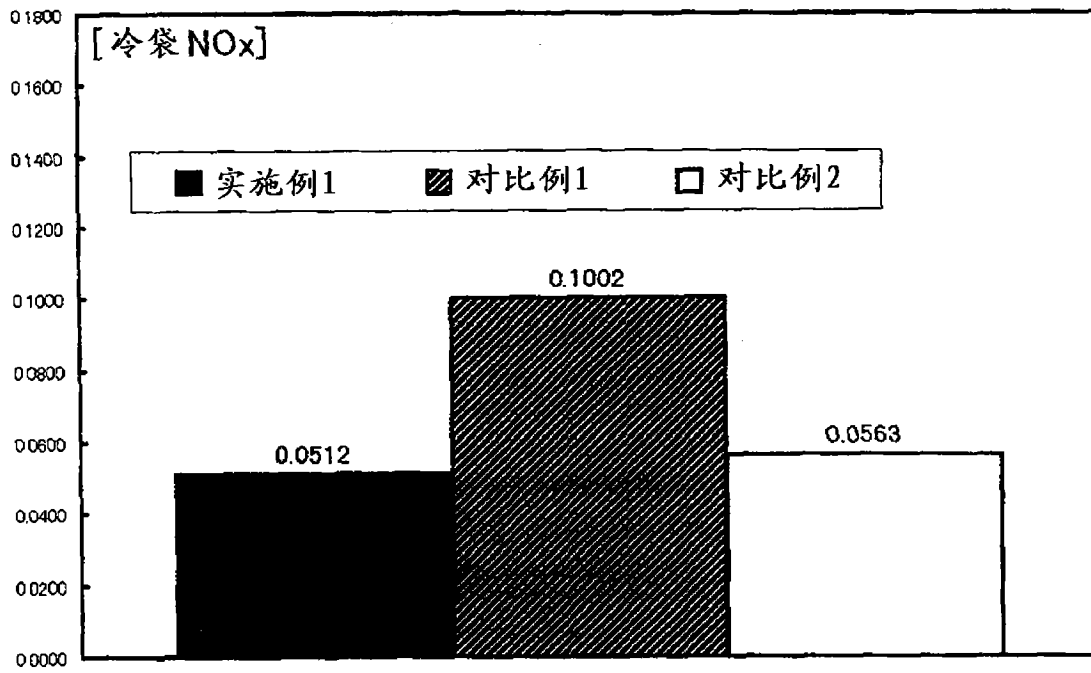


图 3

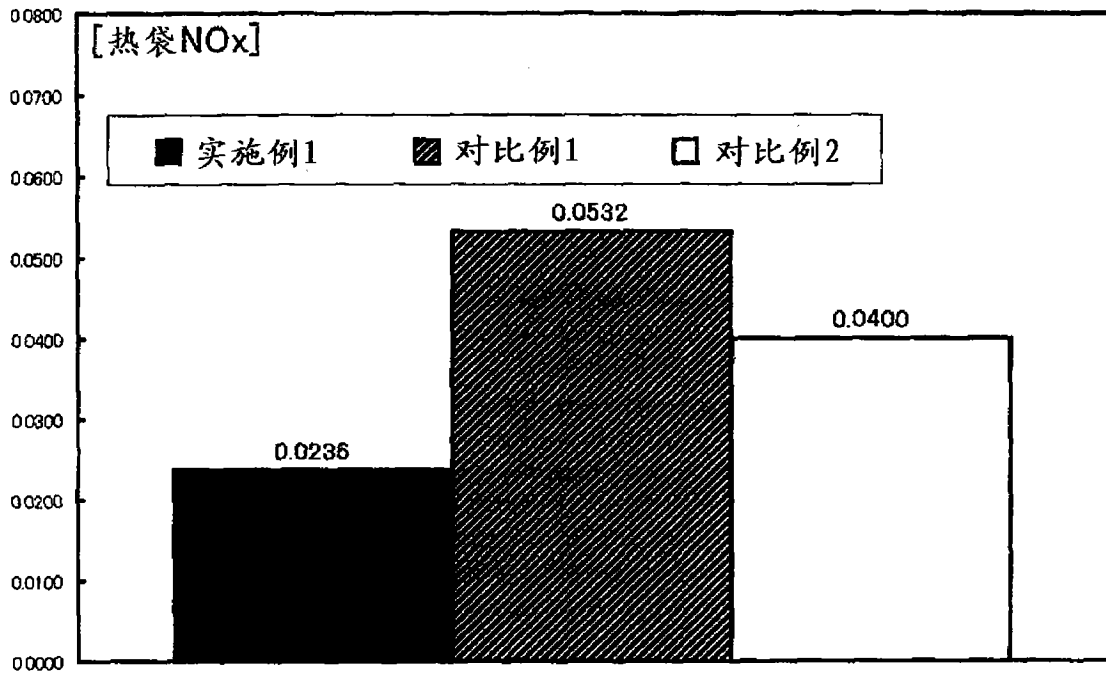


图 4

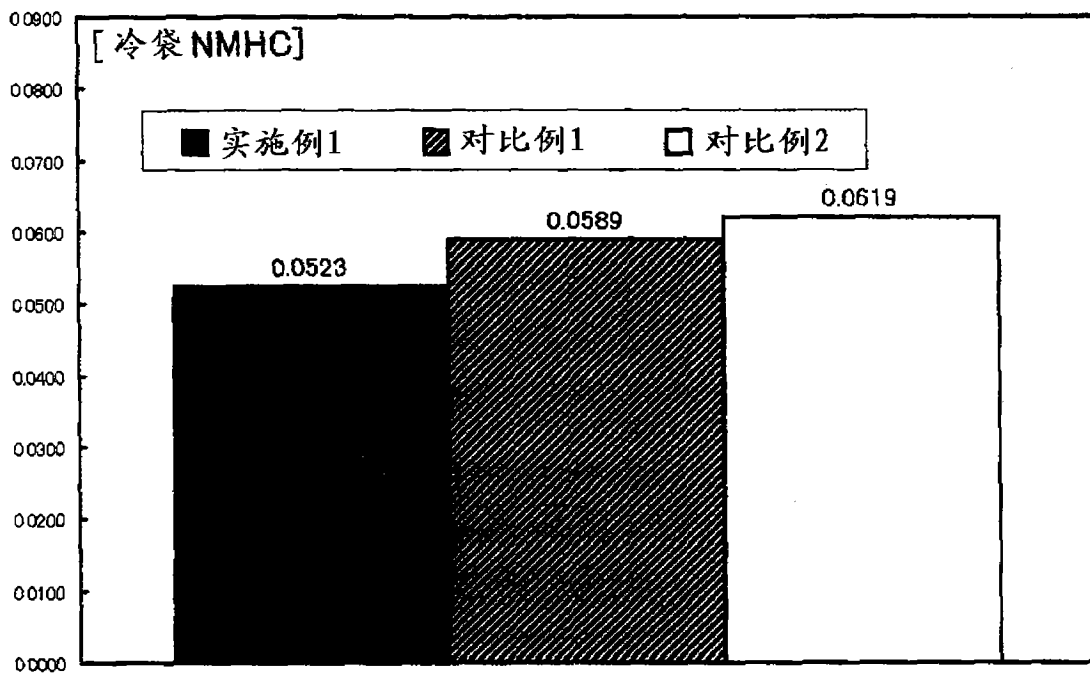


图 5

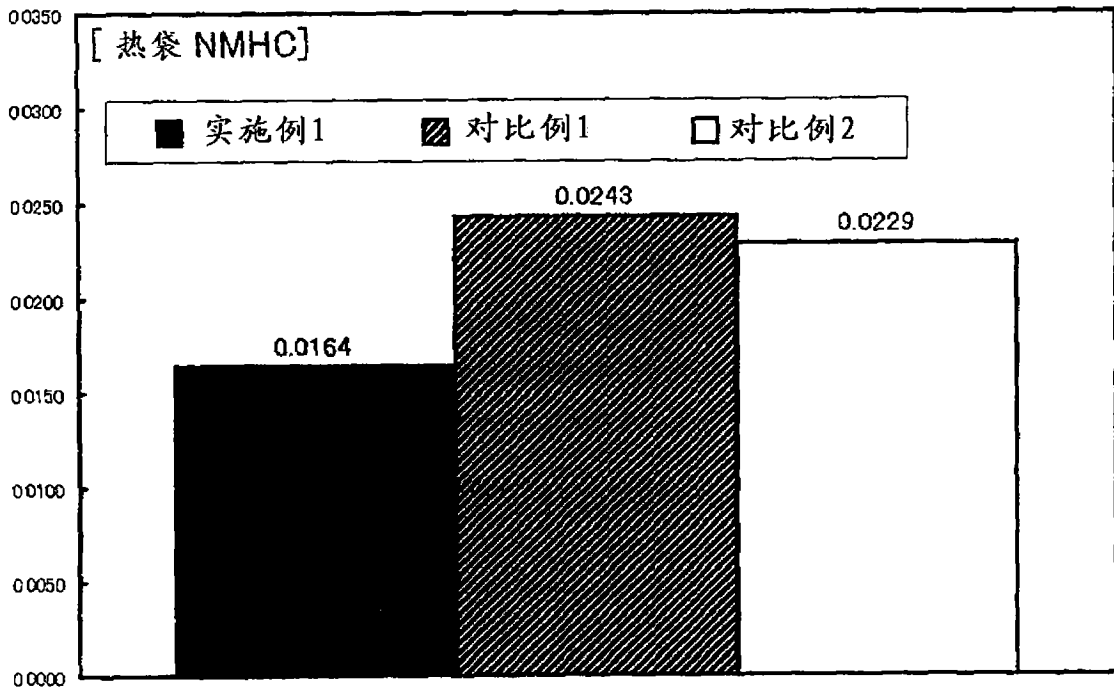


图 6

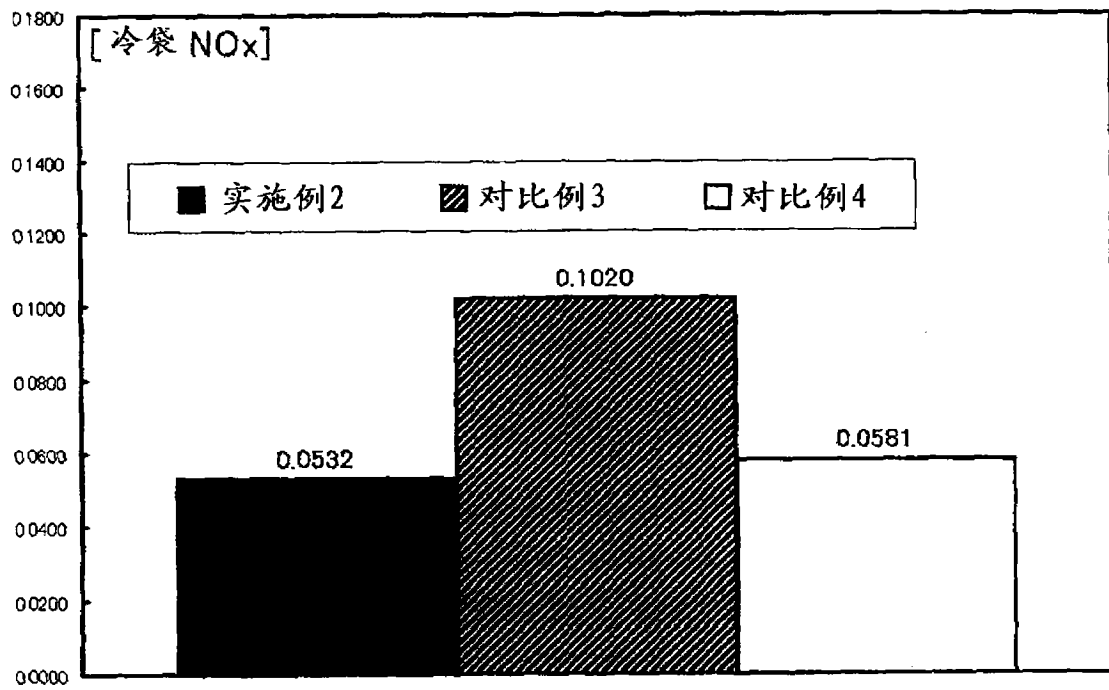


图 7

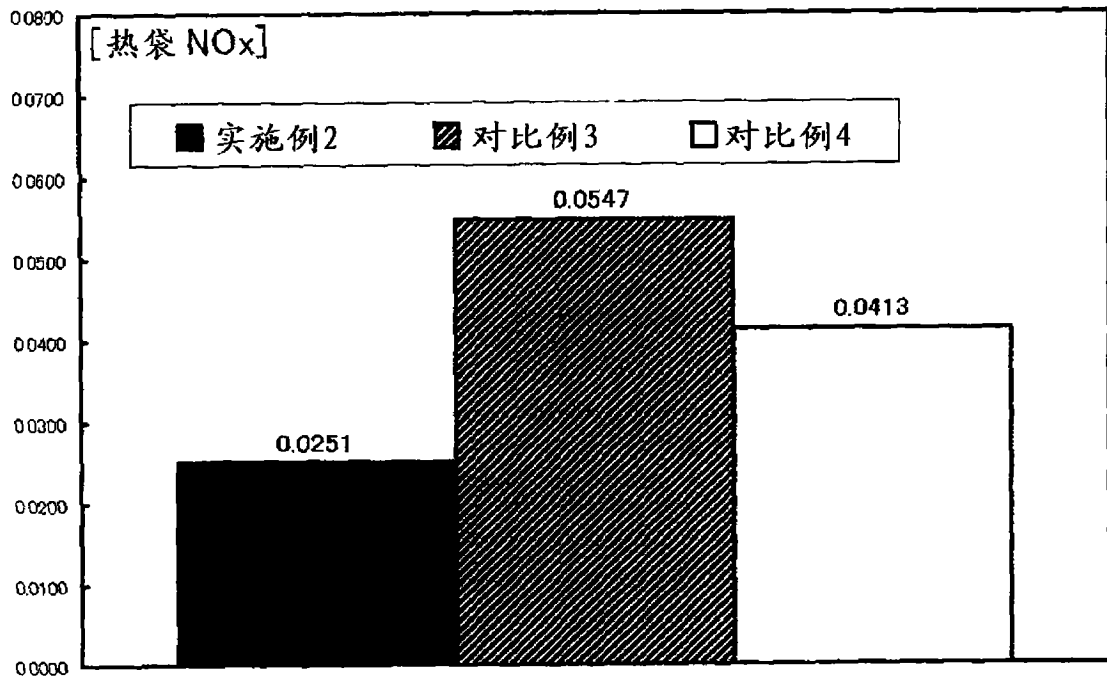


图 8

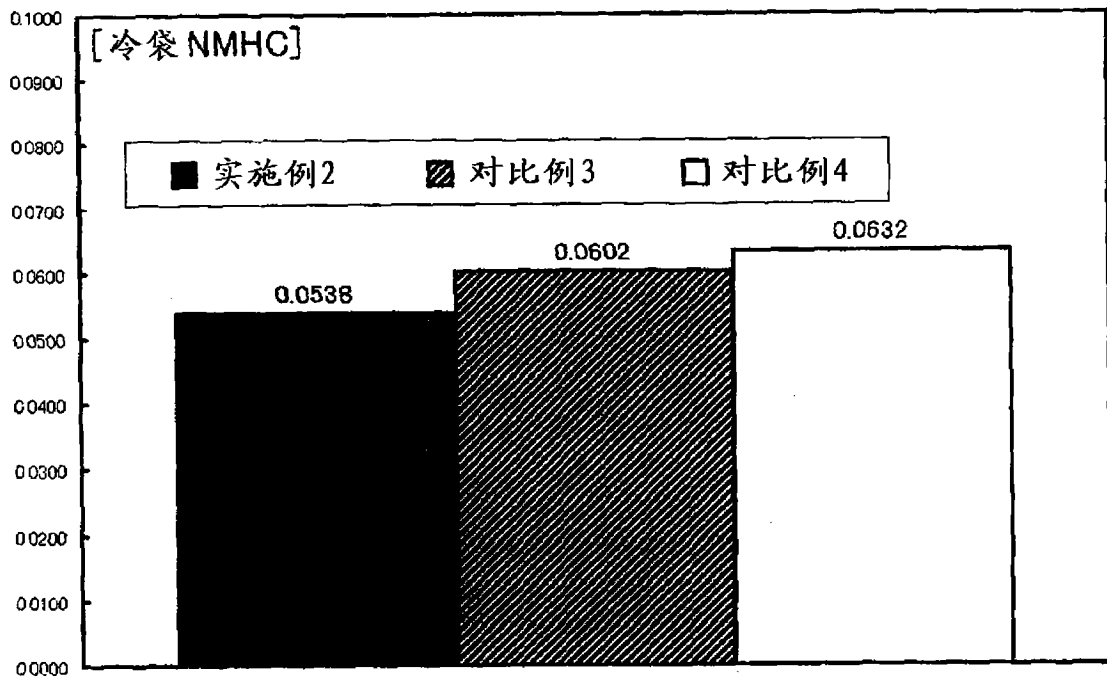


图 9

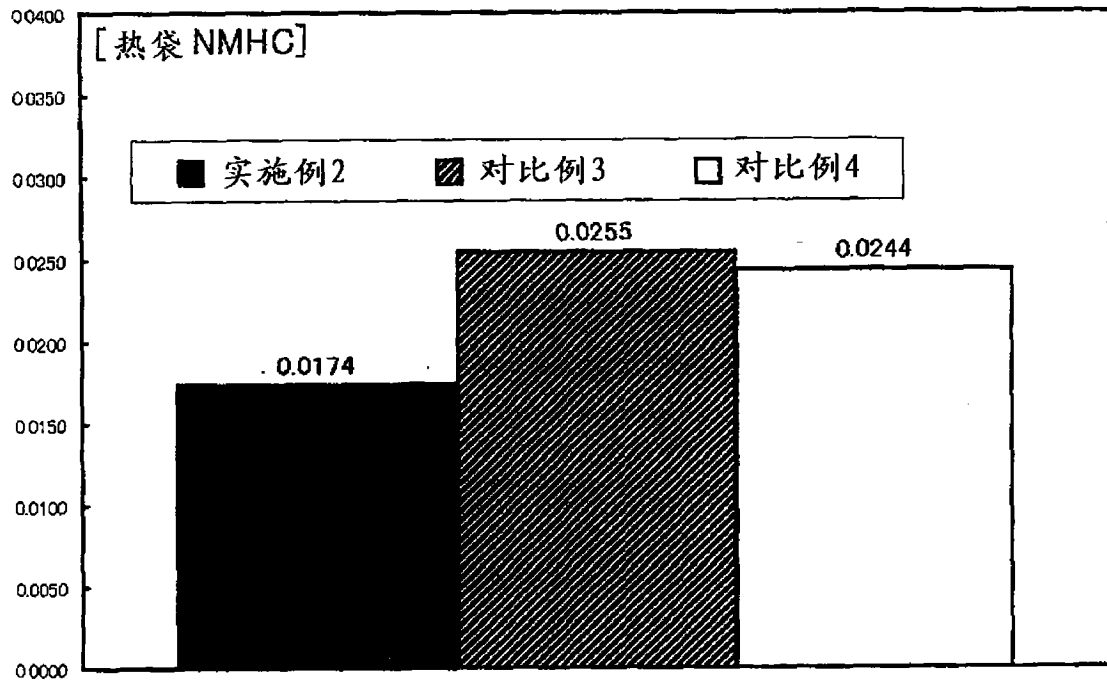


图 10

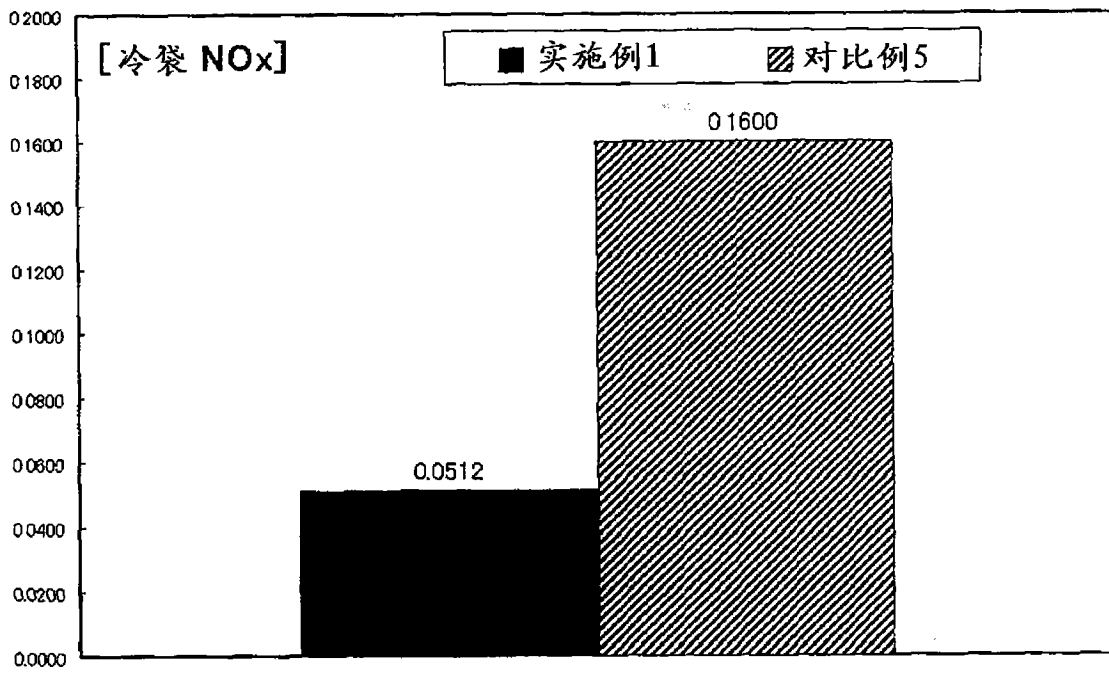


图 11

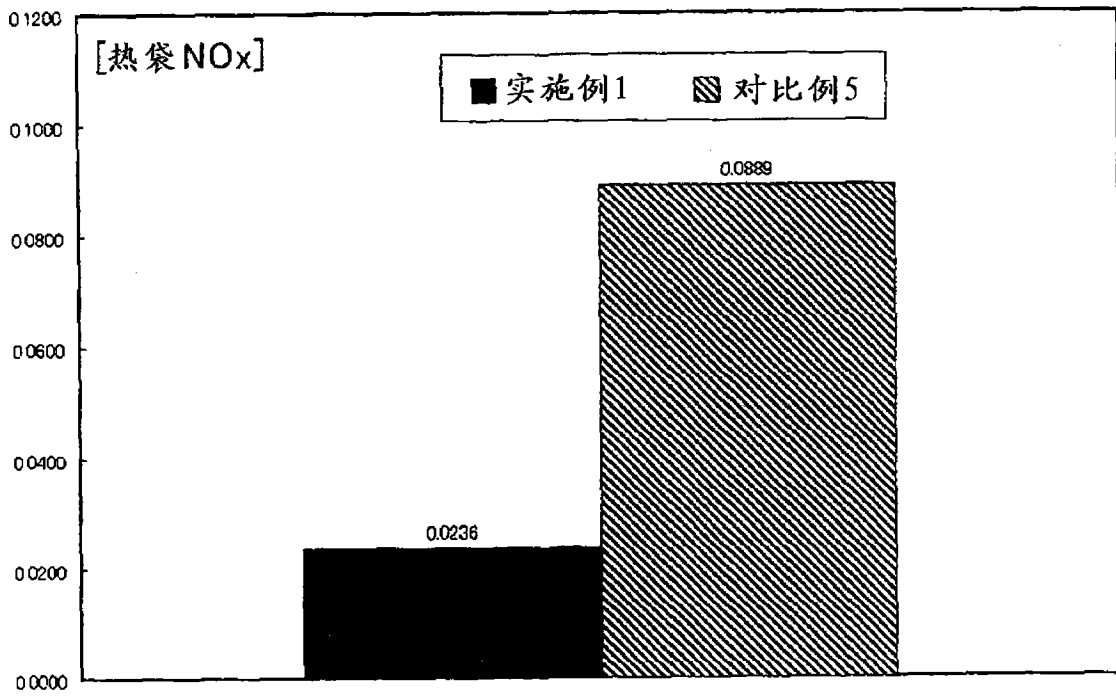


图 12

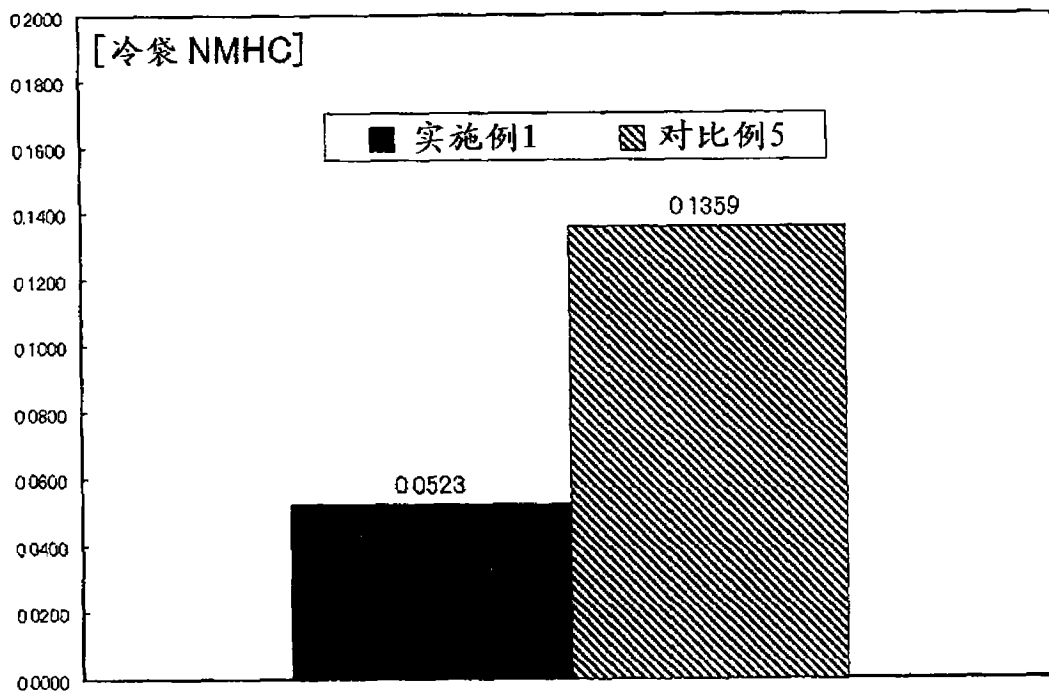


图 13

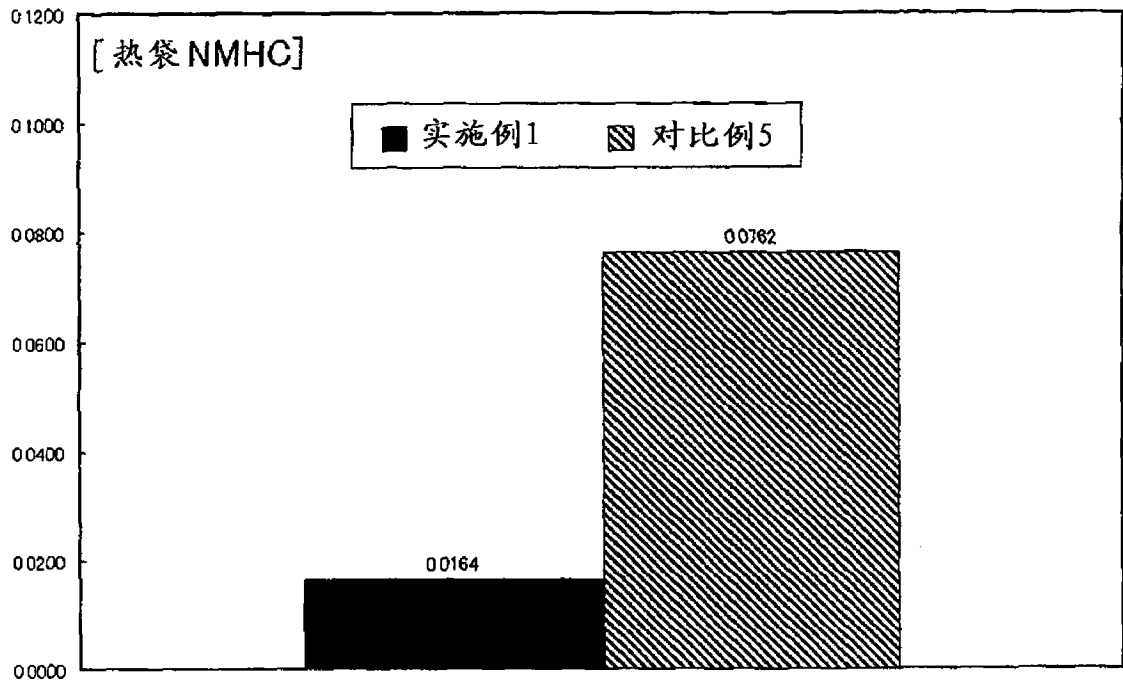


图 14