



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106944094 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201610884599.9 *B01D 53/56*(2006.01)

(22)申请日 2016.10.10 *B01D 53/62*(2006.01)

(30)优先权数据 *B01D 53/72*(2006.01)

2015-200173 2015.10.08 JP

(71)申请人 株式会社科特拉

地址 日本静冈县

(72)发明人 松枝悟司 平井章雅 泷健一

星野将

(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 盛曼 金龙河

(51)Int.Cl.

B01J 23/89(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01D 53/94(2006.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图4页

(54)发明名称

废气净化用催化剂

(57)摘要

本发明提供不易发生因贵金属的结块引起的性能的劣化的废气净化用催化剂。本发明的废气净化用催化剂包含含有具有通式 $A_0 \cdot xB_2 \cdot \alpha C \cdot O_3$ 所示的组成的复合氧化物的载体和负载于所述载体上的包含一种以上的贵金属的催化剂金属,其中,A表示化合价为1的元素和化合价为2的元素中的至少一者,B表示化合价为3的元素,C表示选自由铈、钪、钽、铌、钼和钨组成的组中的一种以上的元素,x表示1至6的范围内的数值, α 表示大于0且小于2的数值。

1. 一种废气净化用催化剂,其包含:

含有具有通式 $AO \cdot xB_{2-\alpha}CaO_3$ 所示的组成的复合氧化物的载体,其中,A表示化合价为1的元素和化合价为2的元素中的至少一者,B表示化合价为3的元素,C表示选自由铈、钇、钽、铌、钼和钨组成的组中的一种以上的元素,x表示1至6的范围内的数值, α 表示大于0且小于2的数值;以及

负载于所述载体上且含有选自由铑、钨和铂组成的组中的一种以上的贵金属的催化剂金属。

2. 如权利要求1所述的废气净化用催化剂,其中,所述复合氧化物所含有的所述元素C的量在所述废气净化用催化剂所含有的所述元素C的总量中所占的比例为3原子%以上。

3. 如权利要求1或2所述的废气净化用催化剂,其中,所述元素A为选自由镁、钙、锶和钡组成的组中的一种以上的元素。

4. 如权利要求1至3中任一项所述的废气净化用催化剂,其中,所述元素B为铝和铁中的至少一者。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的废气净化用催化剂,其中,所述复合氧化物含有由所述通式表示且x为1的化合物和由所述通式表示且x为6的化合物中的至少一者。

6. 如权利要求1至5中任一项所述的废气净化用催化剂,其中, α 在0.0004至0.2的范围内。

7. 如权利要求1至6中任一项所述的废气净化用催化剂,其中,所述复合氧化物含有六铝酸盐和具有尖晶石结构的化合物中的至少一者。

8. 如权利要求1至7中任一项所述的废气净化用催化剂,其中,所述催化剂金属含有钨。

废气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及废气净化用催化剂。

背景技术

[0002] 以往,作为对汽车的废气进行处理的废气净化用催化剂,广泛使用在氧化铈、氧化铝等无机氧化物上负载铂等贵金属而形成的三元催化剂。该三元催化剂中,贵金属担负着促进氮氧化物的还原反应及一氧化碳和烃的氧化反应的作用。另外,无机氧化物担负着使贵金属的比表面积增大、并且使反应所引起的发热消散而抑制贵金属的结块的作用。

[0003] 近年来,对于汽车等机动车辆而言,伴随着其引擎性能的提高,以高速行驶的机会增多。除此以外,为了防止大气污染,正推进废气限制的加强。基于这样的背景,机动车辆的废气温度有日益增高的倾向。因此,为了实现即使在这样的使用环境下也发挥充分的性能的废气净化用催化剂,正积极地进行研究开发。

[0004] 例如,在日本特开平1-242149号中记载了:为了从废气中除去硫化氢而使用镍时,负载有贵金属的氧化铝与镍在高温时发生反应,生成尖晶石结构的 NiAl_2O_4 。该专利文献中记载了:该反应会使催化剂的活性大幅降低。此外,在该专利文献中记载了:为了抑制该反应,使用氧化铈与氧化锆的复合氧化物是有效的。

[0005] 在日本特公平6-75675号中记载了:氧化铈在高温下使用时,发生晶粒生长,结果,储氧能力降低。另外,在该专利文献记载了:通式 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ 所示的萤石结构的复合氧化物在高温下使用时,也会发生晶粒生长,结果,净化性能降低。此外,在该专利文献中记载了:锆与铈的原子比在5/95至70/30的范围内的氧化铈与氧化锆的复合氧化物或固溶体即使在高温下使用时,也不易发生晶粒生长。

[0006] 在日本特开平10-202101号中记载了:均匀分散有氧化铝、氧化铈和氧化锆的载体显示出高耐热性。

[0007] 在日本特开2004-41866号中记载了通式 ABPdO_3 所示的钙钛矿结构的复合氧化物。该通式中,元素A为La、Nd和Y这样化合价为3且不显示其他化合价的至少一种稀土元素。另外,元素B为选自由过渡元素和Al组成的组且与Co、Pd和稀土元素不同的至少一种元素。在该专利文献中记载了:使用上述的复合氧化物时,钯的催化活性长期维持于高水平。

[0008] 在日本特开2004-41867号中记载了通式 ABRhO_3 所示的钙钛矿结构的复合氧化物。该通式中,元素A为La、Nd和Y这样化合价为3且不显示其他化合价的至少一种稀土元素、或上述稀土元素与Ce和Pr中的至少一者的组合。另外,元素B为选自由过渡元素和Al组成的组且与Co、Rh和稀土元素不同的至少一种元素。在该专利文献中记载了:使用上述的复合氧化物时,铑的催化活性长期维持于高水平。

[0009] 在日本特开2004-41868号中记载了通式 $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y-z}\text{B}'_y\text{Pt}_z\text{O}_3$ 所示的钙钛矿结构的复合氧化物。该通式中,元素A为La、Nd和Y这样化合价为3且不显示其他化合价的至少一种稀土元素。元素A'为选自碱土金属和Ag中的至少一种元素。元素B为选自Fe、Mn和Al中的至少一种元素。元素B'为选自由过渡元素且与Pt、Fe、Mn、Co和稀土元素不同的至少一种元素。在

该专利文献中记载了：使用上述的复合氧化物时，铂的催化活性长期维持于高水平。

发明内容

[0010] 含有钯等贵金属的废气净化用催化剂在高温下且被供给富燃料的废气的情况下，容易产生贵金属的结块。

[0011] 因此，本发明的目的在于提供不易发生因贵金属的结块引起的性能的劣化的废气净化用催化剂。

[0012] 根据本发明的一个侧面，提供一种废气净化用催化剂，其包含：含有具有通式 $A_0 \cdot xB_{2-\alpha}CaO_3$ 所示的组成的复合氧化物的载体，其中，A表示化合价为1的元素和化合价为2的元素中的至少一者，B表示化合价为3的元素，C表示选自铈、钪、钽、铌、钼和钨组成的组中的一种以上的元素，x表示1至6的范围内的数值， α 表示大于0且小于2的数值；以及负载于上述载体上的包含一种以上的贵金属的催化剂金属。需要说明的是，具有上述通式所示的组成的复合氧化物也包含氧原子的一部分缺失的复合氧化物。

[0013] 根据本发明，可以提供不易发生因贵金属的结块引起的性能的劣化的废气净化用催化剂。

附图说明

[0014] 图1是概略性地表示本发明的一个方式的废气净化用催化剂的立体图。

[0015] 图2是将图1所示的废气净化用催化剂的一部分放大表示的截面图。

[0016] 图3是概略性地表示图1所示的废气净化用催化剂的催化剂层在贫燃料的高温气氛中所呈现的状态的截面图。

[0017] 图4是概略性地表示图1所示的废气净化用催化剂的催化剂层在富燃料的高温气氛中所呈现的状态的截面图。

[0018] 图5是表示载体的组成对废气净化用催化剂的性能产生的影响的例子图。

[0019] 图6是表示载体的组成对废气净化用催化剂的性能产生的影响的其他例的图。

[0020] 图7是针对耐久试验后的催化剂C1得到的催化剂层的电子显微镜照片。

[0021] 图8是针对耐久试验后的催化剂C26得到的催化剂层的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0022] 以下，参考附图对本发明的方式进行详细说明。需要说明的是，在所有的附图中，对发挥相同或类似的功能的构成要素赋予相同的参考符号，并且省略重复的说明。

[0023] 图1是概略性地表示本发明的一个方式的废气净化用催化剂的立体图。图2是将图1所示的废气净化用催化剂的一部分放大表示的截面图。图3是概略性地表示图1所示的废气净化用催化剂的催化剂层在贫燃料的高温气氛中所呈现的状态的截面图。图4是概略性地表示图1所示的废气净化用催化剂的催化剂层在富燃料的高温气氛中所呈现的状态的截面图。

[0024] 图1和图2所示的废气净化用催化剂1为整体式催化剂。该废气净化用催化剂1包括整体式蜂窝基材等基材2。基材2典型地为堇青石等陶瓷制。

[0025] 在基材2的间壁上形成有催化剂层3。催化剂层3包含图3和图4所示的载体31和催

化剂金属32。

[0026] 载体31例如以粒子的形态存在。这种情况下,载体31的平均粒径例如在0.5至100 μ m的范围内,典型地在1至20 μ m的范围内。需要说明的是,该“平均粒径”是指通过以下的方法得到的值。

[0027] 首先,从废气净化用催化剂1中除去催化剂层3的一部分。接着,使用扫描电子显微镜(SEM),以2500倍至50000倍的范围内的倍率拍摄该试样的SEM图像。对25个视野进行SEM图像的拍摄。接着,从各SEM图像中拍摄到的载体31中随机选择4个可观察到整体的粒子,并求出所选择的各粒子的面积。分别算出具有与这些面积相等的面积的圆的直径,进而求出这些直径的算术平均值。将该算术平均值作为平均粒径。需要说明的是,该平均粒径的标准偏差为15 μ m以下。

[0028] 载体31担负着使催化剂金属32的比表面积增大、并且使反应所引起的发热消散而抑制催化剂金属32的结块的作用。需要说明的是,对于载体31所发挥的其他作用,在后面进行详细说明。

[0029] 载体31含有具有下述通式所示的组成的复合氧化物。

[0030] $AO \cdot xB_{2-\alpha}CaO_3$

[0031] 该复合氧化物例如为通式 $AO \cdot xB_{2-\alpha}CaO_3$ 所示的化合物。或者,该复合氧化物为含有分别由通式 $AO \cdot xB_{2-\alpha}CaO_3$ 表示的多种化合物的混合物。

[0032] 该通式中,A表示化合价为1的元素和化合价为2的元素中的至少一者。元素A例如为选自自由镁、钙、锶和钡组成的组中的一种以上的元素。典型而言,元素A为镁、或者镁与其他元素的组合。在后者的情况下,镁在元素A中所占的比例例如为70原子%以上,典型地为85原子%以上。另外,这种情况下,镁在元素A中所占的比例例如为99原子%以下,典型地为95原子%以下。

[0033] B表示化合价为3的元素。元素B例如为铝和铁中的至少一者。典型而言,元素B为铝、或者铝与铁的组合。在后者的情况下,铝在元素B中所占的比例例如为45原子%以上,典型地为70原子%以上。另外,这种情况下,铝在元素B中所占的比例例如为99.9原子%以下,典型地为99.5原子%以下。

[0034] C表示选自自由铈、钇、钽、铌、钼和钨组成的组中的一种以上的元素。元素C例如为铈、或者铈与其他元素的组合。在后者的情况下,铈在元素C中所占的比例例如为30原子%以上,更典型地为50原子%以上。另外,这种情况下,铈在元素C中所占的比例例如为99原子%以下,典型地为95原子%以下。

[0035] α 表示大于0且小于2的数值。 α 例如在0.0004至0.2的范围内,典型地在0.0004至0.11的范围内,更典型地在0.0085至0.095的范围内。在复合氧化物为具有上述通式所示的组成的化合物的情况下, α 满足上述的条件。在复合氧化物为含有各自由上述通式表示的多种化合物的混合物的情况下,例如,在该复合氧化物所含有的化合物中, α 各自满足上述的条件。增大 α 时,抑制催化剂金属32的结块的效果增高。但是,一般而言,难以制造 α 大的复合氧化物。

[0036] x表示1至6的范围内的数值。在复合氧化物为具有上述通式所示的组成的化合物的情况下,x例如为1或6。在复合氧化物为含有各自由上述通式表示的多种化合物的混合物的情况下,该复合氧化物例如含有各自由上述通式表示且x为1的一种以上的化合物和各自

由上述通式表示且x为6的一种以上的化合物中的至少一者。由上述通式表示且x为1的化合物例如为具有尖晶石结构的化合物。另一方面,由上述通式表示且x为6的化合物例如为六铝酸盐。

[0037] 需要说明的是,上述化合物可以存在氧缺失。同样地,在此说明的复合氧化物除了上述通式所示的化合物以外,还包含氧的摩尔百分率更小的化合物。

[0038] 典型而言,载体31中,除了上述的复合氧化物以外,还进一步以不固溶于该复合氧化物的元素金属的形态含有元素C、例如与复合氧化物所含有的元素C相同的元素C。处于元素金属的形态的元素C在废气净化用催化剂1所含有的元素C的总量中所占的比例例如为90原子%以下,典型地为70原子%以下。另外,该比例例如为1原子%以上,典型地为5原子%以上。

[0039] 另外,复合氧化物所含有的元素C的量在废气净化用催化剂1所含有的元素C的总量中所占的比例例如为3原子%以上,典型地为10原子%以上,更典型地为30原子%以上。另外,该比例例如为99原子%以下,典型地为95原子%以下。

[0040] 需要说明的是,在此,关于元素C所提及的数值是针对刚在氧化性气氛中加热至高温后的废气净化用催化剂1得到的值。

[0041] 催化剂金属32含有一种以上的贵金属。贵金属为铑、钨、铂、或它们的组合。刚在氧化性气氛中加热至高温后的废气净化用催化剂1中,贵金属例如以元素金属的形式存在。此时,存在贵金属的至少一部分被氧化(氧化数增大)的可能性。另外,刚在还原性气氛中加热至高温后的废气净化用催化剂1中,贵金属的至少一部分以与元素C的合金的形态存在。

[0042] 催化剂金属32所含有的贵金属的质量在载体31的质量与催化剂金属32的质量的合计中所占的比例例如在0.01至10质量%的范围内,典型地在0.1至5质量%的范围内。该质量比减小时,为了实现高的废气净化性能,需要更大量的载体31,因此,废气净化用催化剂1的热容量增大。该质量比增大时,容易产生催化剂金属32的结块。

[0043] 催化剂金属32的质量与废气净化用催化剂1的容积之比例例如在0.1至20g/L的范围内,典型地在1至10g/L的范围内。该比小时,难以实现高的废气净化性能。该比增大时,废气净化用催化剂1的原料成本增加。

[0044] 需要说明的是,在此,关于催化剂金属32所提及的数值是针对刚在氧化性气氛中加热至高温后的废气净化用催化剂1得到的值。

[0045] 催化剂层3可以进一步含有其他成分。例如,催化剂层3可以进一步含有储氧材料。

[0046] 储氧材料在氧过量条件下吸藏氧,在氧稀薄条件下释放氧,对HC和CO的氧化反应以及NO_x的还原反应进行优化。储氧材料例如处于粒子的形态。

[0047] 储氧材料例如为氧化铈、氧化铈与其他金属氧化物的复合氧化物、或它们的混合物。作为复合氧化物,可以使用例如氧化铈与氧化锆的复合氧化物。

[0048] 该废气净化用催化剂1在高温条件下发生以下说明的状态变化。

[0049] 图3示出了在高温条件下暴露于高氧浓度气氛时、例如停止向引擎供给燃料时废气净化用催化剂1的催化剂层3所呈现的状态。另一方面,图4示出了在高温条件下暴露于低氧浓度气氛时、例如向引擎持续供给大量的燃料时废气净化用催化剂1的催化剂层3所呈现的状态。需要说明的是,在此,为了简化说明,催化剂金属32所含有的贵金属为钨、元素C为铑。另外,图3中,参考符号31a表示固溶于载体31中的铑。另外,图4中,参考符号32a表示钨

与铱的合金。

[0050] 图3所示的状态中,催化剂金属32所含有的钯例如以金属单质的形式存在。需要说明的是,该状态中,存在钯的至少一部分被氧化的可能性。

[0051] 在高温条件下降低气氛中的氧浓度时,废气净化用催化剂1的催化剂层3从图3所示的状态变化为图4所示的状态。具体而言,铱载体31中析出,该析出的铱的至少一部分与钯形成了合金。

[0052] 然后,在高温条件下使气氛中的氧浓度再次升高时,废气净化用催化剂1的催化剂层3从图4所示的状态变化为图3所示的状态。具体而言,与钯形成了合金的铱的至少一部分固溶于载体31中,钯从合金变化为金属单质或其氧化物。另外,以金属单质的形式存在的铱的至少一部分也固溶于载体31中。

[0053] 这样,废气净化用催化剂1的催化剂层3在高温条件下伴随着气氛中的氧浓度的变化而发生可逆性的变化。

[0054] 铱与钯的合金的熔点比钯的熔点高。因此,在气氛为高温且其氧浓度低的情况下,不易产生钯的结块。

[0055] 另外,在气氛为高温且其氧浓度高的情况下,铱可能以氧化铱的形式挥发。但是,在高温条件下升高气氛中的氧浓度时,铱固溶于载体31中。含有铱的复合氧化物与氧化铱相比更不易挥发。因此,该废气净化用催化剂1不易产生铱的挥发。

[0056] 由以上的说明可知,采用上述的构成时,能够长期抑制催化剂金属32所含有的贵金属的结块。即,该废气净化用催化剂1不易发生因贵金属的结块引起的性能的劣化。

[0057] 该废气净化用催化剂1例如通过以下的方法来制造。

[0058] 首先,准备载体31。载体31例如通过以下的方法来制备。即,在含有元素A的盐和元素B的盐的水溶液中,使其发生共沉淀。接着,将该水溶液在例如40℃至70℃的范围内的温度下搅拌30分钟至120分钟后,向其中添加含有元素C的盐的水溶液,在该混合液中使其进一步发生共沉淀。然后,将这样得到的共沉淀物干燥,进一步在氧化性气氛中进行煅烧。煅烧温度例如设定为500℃至1000℃的范围内。如上操作,得到载体31。

[0059] 接着,使载体31分散于去离子水中。接着,在该分散液中添加含有铑、钯和铂中的至少一种贵金属的盐的溶液,使贵金属吸附于载体31上。然后,将其干燥,进一步在氧化性气氛中进行煅烧。煅烧温度例如设定为约250℃至约500℃的范围内。如上操作,得到包含载体31和负载于载体31上的催化剂金属32的负载催化剂。

[0060] 然后,制备含有该负载催化剂的浆料。在该浆料中,根据需要添加其他成分、例如储氧材料。接着,将该浆料涂布到基材2上,进一步进行涂膜的干燥和煅烧。如上操作,完成废气净化用催化剂1。

[0061] 需要说明的是,在此说明的废气净化用催化剂1中,催化剂层3具有单层结构,但催化剂层3也可以具有多层结构。另外,在此,对整体式催化剂进行了说明,但上述技术也可以应用于颗粒催化剂。

[0062] 以下,对本发明的例子进行记载。

[0063] <催化剂C1的制造>

[0064] 通过以下的方法制造废气净化用催化剂。

[0065] 首先,将含有0.1摩尔的镁的乙酸镁水溶液、含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液

和含有0.004摩尔的铁的硝酸铁水溶液添加到500mL的去离子水中,对该混合液进行搅拌。接着,在室温下在该混合液中添加以20质量%的浓度含有氢氧化钾的水溶液,直至pH达到10为止,使其发生共沉淀。

[0066] 将该水溶液在50℃下搅拌60分钟后,在其中添加含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液。接着,在室温下在该水溶液中添加以20质量%的浓度含有氢氧化钾的水溶液,直至pH达到12为止,使其发生共沉淀。

[0067] 然后,将该溶液过滤,将滤饼用纯水清洗。接着,将其在110℃下干燥,进一步在大气气氛中、1000℃下煅烧1小时。如上操作,得到粉末状的载体。

[0068] 抽取该粉末的一部分,将其在维持于室温的20%的氢氟酸水溶液中浸渍12小时。需要说明的是,该条件是仅使上述粉末中的复合氧化物溶解的条件。接着,将该溶液过滤,将滤液供于感应耦合高频等离子体(ICP)分光分析。结果,由滤液的铈含量可知,铈的86%形成了固溶体、即固溶体形成率为86%。

[0069] 接着,将通过上述方法得到的粉末状的载体添加到500mL的去离子水中。进行10分钟的超声波搅拌,由此使载体充分分散于去离子水中,接着,在该浆料中添加硝酸钡水溶液。硝酸钡水溶液的浓度和添加量以使钡在应当制备的负载催化剂中所占的比例为1质量%的方式进行调节。

[0070] 然后,将该浆料抽滤。将滤液供于ICP分光分析,结果可知,浆料中的钡几乎全部存在于滤饼中。

[0071] 接着,将滤饼在110℃下干燥12小时。接着,将其在大气中、500℃下煅烧1小时。由此,使钡负载于载体上。

[0072] 然后,对该负载催化剂进行压缩成形,将该成形品粉碎成粒径为0.5mm至1.0mm的颗粒。如上操作,得到颗粒催化剂废气净化用催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C1”。

[0073] <催化剂C2的制造>

[0074] 将用于得到载体的煅烧在900℃下进行而不是在1000℃下进行,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C2”。

[0075] 需要说明的是,在催化剂C2的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为63%。

[0076] <催化剂C3的制造>

[0077] 将用于得到载体的煅烧在800℃下进行而不是1000℃下进行,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C3”。

[0078] 需要说明的是,在催化剂C3的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为49%。

[0079] <催化剂C4的制造>

[0080] 将用于得到载体的煅烧在700℃下进行而不是1000℃下进行,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C4”。

[0081] 需要说明的是,在催化剂C4的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为29%。

[0082] <催化剂C5的制造>

[0083] 将用于得到载体的煅烧在600℃下进行而不是1000℃下进行,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C5”。

[0084] 需要说明的是,在催化剂C5的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为10%。

[0085] <催化剂C6的制造>

[0086] 将用于得到载体的煅烧在500℃下进行而不是1000℃下进行,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C6”。

[0087] 需要说明的是,在催化剂C6的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为3%。

[0088] <催化剂C7的制造>

[0089] 通过以下的方法制造废气净化用催化剂。

[0090] 首先,将含有0.1摩尔的镁的乙酸镁水溶液、含有0.196摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.004摩尔的铁的硝酸铁水溶液添加到500mL的去离子水中,对该混合液进行搅拌。接着,在室温下在该混合液中添加以20质量%的浓度含有氢氧化钾的水溶液,直至pH达到10为止,使其发生共沉淀。

[0091] 然后,将该溶液过滤,将滤饼用纯水清洗。接着,将其在110℃下干燥,进一步在大气气氛中、1000℃下煅烧1小时。如上操作,得到粉末状的载体。

[0092] 接着,将通过上述方法得到的粉末状的载体添加到500mL的去离子水中。进行10分钟的超声波搅拌,由此使载体充分分散于去离子水中,接着,在该浆料中添加硝酸钡水溶液。硝酸钡水溶液的浓度和添加量以使钡在应当制备的负载催化剂中所占的比例为1质量%的方式进行调节。

[0093] 然后,将该浆料抽滤。将滤液供于ICP分光分析,结果可知,浆料中的钡几乎全部存在于滤饼中。

[0094] 接着,将滤饼在110℃下干燥12小时。接着,将其在大气中、500℃下煅烧1小时。由此,使钡负载于载体上。

[0095] 然后,对该负载催化剂进行压缩成形,将该成形品粉碎成粒径为0.5mm至1.0mm的颗粒。如上操作,得到颗粒催化剂废气净化用催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C7”。

[0096] <催化剂C8的制造>

[0097] 代替含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,分别使用含有0.19595摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.00005摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C8”。

[0098] 需要说明的是,在催化剂C8的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为87%。

[0099] <催化剂C9的制造>

[0100] 代替含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,分别使用含有0.1959摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.0001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除

此外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C9”。

[0101] 需要说明的是,在催化剂C9的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为85%。

[0102] <催化剂C10的制造>

[0103] 代替含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,分别使用含有0.186摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.01摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C10”。

[0104] 需要说明的是,在催化剂C10的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为68%。

[0105] <催化剂C11的制造>

[0106] 代替含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,分别使用含有0.146摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.05摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C11”。

[0107] 需要说明的是,在催化剂C11的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为19%。

[0108] <催化剂C12的制造>

[0109] 代替含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,分别使用含有0.096摩尔的铝的硝酸铝水溶液和含有0.1摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C12”。

[0110] 需要说明的是,在催化剂C12的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为11%。

[0111] <催化剂C13的制造>

[0112] 代替含有0.195摩尔的铝的硝酸铝水溶液、含有0.004摩尔的铁的硝酸铁水溶液和含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,分别使用含有1.17摩尔的铝的硝酸铝水溶液、含有0.024摩尔的铁的硝酸铁水溶液和含有0.006摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C13”。

[0113] 需要说明的是,在催化剂C13的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为86%。

[0114] <催化剂C14的制造>

[0115] 通过以下的方法制造空气净化用催化剂。

[0116] 首先,将含有0.1摩尔的镁的乙酸镁水溶液、含有0.199摩尔的铝的硝酸铝水溶液添加到500mL的去离子水中,对该混合液进行搅拌。接着,在室温下在该混合液中添加以20质量%的浓度含有氢氧化钾的水溶液,直至pH达到10为止,使其发生共沉淀。

[0117] 将该水溶液在50℃下搅拌60分钟后,在其中添加含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水

溶液。接着,在室温下在该水溶液中添加以20质量%的浓度含有氢氧化钾的水溶液,直至pH达到12为止,使其发生共沉淀。

[0118] 然后,将该溶液过滤,将滤饼用纯水清洗。接着,将其在110℃下干燥,进一步在大气气氛中、1000℃下煅烧1小时。如上操作,得到粉末状的载体。

[0119] 抽取该粉末的一部分,通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为80%。

[0120] 接着,将通过上述方法得到的粉末状的载体添加到500mL的去离子水中。进行10分钟的超声波搅拌,由此使载体充分分散于去离子水中,接着,在该浆料中添加硝酸钪水溶液。硝酸钪水溶液的浓度和添加量以使钪在应当制备的负载催化剂中所占的比例为1质量%的方式进行调节。

[0121] 然后,将该浆料抽滤。将滤液供于ICP分光分析,结果可知,浆料中的钪几乎全部存在于滤饼中。

[0122] 接着,将滤饼在110℃下干燥12小时。接着,将其在大气中、500℃下煅烧1小时。由此,使钪负载于载体上。

[0123] 然后,对该负载催化剂进行压缩成形,将该成形品粉碎成粒径为0.5mm至1.0mm的颗粒。如上操作,得到颗粒催化剂废气净化用催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C14”。

[0124] <催化剂C15的制造>

[0125] 使用含有0.1摩尔的钙的乙酸钙水溶液代替含有0.1摩尔的镁的乙酸镁水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C15”。

[0126] 需要说明的是,在催化剂C15的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为77%。

[0127] <催化剂C16的制造>

[0128] 使用含有0.1摩尔的锶的乙酸锶水溶液代替含有0.1摩尔的镁的乙酸镁水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C16”。

[0129] 需要说明的是,在催化剂C16的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为53%。

[0130] <催化剂C17的制造>

[0131] 使用含有0.1摩尔的钡的乙酸钡水溶液代替含有0.1摩尔的镁的乙酸镁水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C17”。

[0132] 需要说明的是,在催化剂C17的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为37%。

[0133] <催化剂C18的制造>

[0134] 使用含有0.001摩尔的钪的硝酸钪水溶液代替含有0.001摩尔的铈的硝酸铈水溶液,除此以外,通过与对催化剂C14说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C18”。

[0135] 需要说明的是,在催化剂C18的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的铱的固溶体形成率的测定同样的方法测定钌的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为81%。

[0136] <催化剂C19的制造>

[0137] 使用0.001摩尔的钌的正丁醇钌溶液代替含有0.001摩尔的铱的硝酸铱水溶液,除此以外,通过与对催化剂C14说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C19”。

[0138] 需要说明的是,在催化剂C19的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的铱的固溶体形成率的测定同样的方法测定钌的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为64%。

[0139] <催化剂C20的制造>

[0140] 使用含有0.001摩尔的铱的五乙氧基铱溶液代替含有0.001摩尔的铱的硝酸铱水溶液,除此以外,通过与对催化剂C14说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C20”。

[0141] 需要说明的是,在催化剂C20的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的铱的固溶体形成率的测定同样的方法测定铱的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为44%。

[0142] <催化剂C21的制造>

[0143] 使用含有0.001摩尔的钌的七钌酸六铵溶液代替含有0.001摩尔的铱的硝酸铱水溶液,除此以外,通过与对催化剂C14说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C21”。

[0144] 需要说明的是,在催化剂C21的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的铱的固溶体形成率的测定同样的方法测定钌的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为40%。

[0145] <催化剂C22的制造>

[0146] 使用含有0.001摩尔的钨的钨酸铵溶液代替含有0.001摩尔的铱的硝酸铱水溶液,除此以外,通过与对催化剂C14说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C22”。

[0147] 需要说明的是,在催化剂C22的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的铱的固溶体形成率的测定同样的方法测定钨的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为38%。

[0148] <催化剂C23的制造>

[0149] 使用含有0.001摩尔的铂的二亚硝基二氨铂硝酸溶液代替含有0.001摩尔的铱的硝酸铱水溶液,除此以外,通过与对催化剂C14说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C23”。

[0150] 需要说明的是,在催化剂C23的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的铱的固溶体形成率的测定同样的方法测定铂的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为4%。

[0151] <催化剂C24的制造>

[0152] 使用二亚硝基二氨铂硝酸溶液代替硝酸钡水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C24”。

[0153] 需要说明的是,在催化剂C24的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的同样的方法测定铱的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为86%。

[0154] <催化剂C25的制造>

[0155] 使用硝酸铯水溶液代替硝酸钡水溶液,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法

同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C25”。

[0156] 需要说明的是,在催化剂C25的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为86%。

[0157] <催化剂C26的制造>

[0158] 通过以下的方法制造废气净化用催化剂。

[0159] 首先,将市售的 γ -氧化铝粉末添加到500mL的去离子水中。在此,使用的氧化铝粉末的比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。进行10分钟的超声波搅拌,由此使氧化铝粉末充分分散于去离子水中,接着,在该浆料中添加硝酸钡水溶液。硝酸钡水溶液的浓度和添加量以使钡在应当制备的负载催化剂中所占的比例为1质量%的方式进行调节。

[0160] 然后,将该浆料抽滤。将滤液供于ICP分光分析,结果可知,浆料中的钡几乎全部存在于滤饼中。

[0161] 接着,将滤饼在 110°C 下干燥12小时。接着,将其在大气中、 500°C 下煅烧1小时。由此,使钡负载于氧化铝载体上。

[0162] 然后,对该负载催化剂进行压缩成形,将该成形品粉碎成粒径为 0.5mm 至 1.0mm 的颗粒。如上操作,得到颗粒催化剂废气净化用催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C26”。

[0163] <催化剂C27的制造>

[0164] 使用二亚硝基二氨铂硝酸溶液代替硝酸钡水溶液,除此以外,通过与对催化剂C26说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C27”。

[0165] <催化剂C28的制造>

[0166] 使用硝酸铯水溶液代替硝酸钡水溶液,除此以外,通过与对催化剂C26说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C28”。

[0167] <催化剂C29的制造>

[0168] 在载体的制备中,省略在 50°C 下搅拌60分钟的操作,除此以外,通过与对催化剂C1说明的方法同样的方法制造颗粒催化剂。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C29”。

[0169] 需要说明的是,在催化剂C29的制造中,也通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为2%。

[0170] <催化剂C30的制造>

[0171] 将 0.100 摩尔的甲氧基丙醇镁和 0.096 摩尔的异丙醇钛添加到 500mL 容量的圆底烧瓶中,进一步添加 200mL 的甲苯,对该混合液进行搅拌,使甲氧基丙醇镁和异丙醇钛溶解。在所得到的混合醇盐溶液中滴加 200mL 的去离子水,进行水解反应,生成粘稠沉淀。从含有粘稠沉淀的混合醇盐溶液中馏去甲苯,得到浆料。然后,在浆料中添加硝酸铈水溶液(铈含量: 0.004 摩尔),在室温下搅拌1小时。然后,在减压下从所得到的混合液中馏去水,使该混合液干固。将所得到的干固体在大气气氛中、 950°C 下煅烧2小时。如上操作,得到粉末状的载体。

[0172] 抽取该粉末的一部分,通过与催化剂C1的制造中进行的方法同样的方法测定铈的固溶体形成率。结果,固溶体形成率为88%。

[0173] 接着,将通过上述方法得到的粉末状的载体添加到 500mL 的去离子水中。进行10分钟的超声波搅拌,由此使载体充分分散于去离子水中,接着,在该浆料中添加硝酸钡水溶液。硝酸钡水溶液的浓度和添加量以使钡在应当制备的负载催化剂中所占的比例为1质

量%的方式进行调节

[0174] 然后,将该浆料抽滤。将滤液供于ICP分光分析,结果可知,浆料中的钨几乎全部存在于滤饼中。

[0175] 接着,将滤饼在110℃下干燥12小时。接着,将其在大气中、500℃下煅烧1小时。由此,使钨负载于载体上。

[0176] 然后,对该负载催化剂进行压缩成形,将该成形品粉碎成粒径为0.5mm至1.0mm的颗粒。如上操作,得到颗粒催化剂废气净化用催化剂。通过X射线衍射确认了该颗粒催化剂的载体中含有的复合氧化物具有钛铁矿结构。以下,将该颗粒催化剂称为“催化剂C30”。

[0177] <评价>

[0178] 通过以下的方法对催化剂C1至C30的耐久性进行考察。

[0179] 首先,将催化剂C1至C30分别设置到流通式的耐久试验装置内,使氮气作为主要成分的气体500mL/分子的流量在催化剂床中流通30小时。在此期间,将催化剂床温度维持于950℃。另外,作为从催化剂床中流通的气体,使用在氮气中加入3%的氧气而形成的贫气和在氮气中加入9%的一氧化碳而形成的富气,将这些气体每5分钟切换一次。

[0180] 然后,将催化剂C1至C30分别设置到常压固定床流通反应装置内。接着,在使模型气体从催化剂床中流通的同时,以12℃/分钟的速度使催化剂床温度从100℃升温至500℃,连续测定此期间的废气净化率。需要说明的是,作为模型气体,使用将氧化性成分(氧气和氮氧化物)与还原性成分(一氧化碳、烃、氢气)以化学计量比设定为等量的气体。将其结果示于以下的表1至表3中。

[0181]

[表1]

催化剂	催化剂金属		载体				50%净化温度(°C)	
	种类	质量(%)	最终产物的组成	晶体结构	固溶体形成率(%)	HC	NOx	
C1	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ti _{0.0086} O ₄	尖晶石	86	342	330	
C2	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ti _{0.0063} O ₄	尖晶石	63	339	331	
C3	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ti _{0.0049} O ₄	尖晶石	49	353	344	
C4	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ti _{0.0029} O ₄	尖晶石	29	365	355	
C5	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ti _{0.0010} O ₄	尖晶石	10	388	380	
C6	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ti _{0.0003} O ₄	尖晶石	3	414	408	
C7	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} O ₄	尖晶石	-	423	419	
C8	Pd	1	MgAl _{1.9595} Fe _{0.041} Ti _{0.000435} O ₄	尖晶石	87	385	379	
C9	Pd	1	MgAl _{1.959} Fe _{0.041} Ti _{0.00085} O ₄	尖晶石	85	367	358	
C10	Pd	1	MgAl _{1.86} Fe _{0.041} Ti _{0.068} O ₄	尖晶石	68	350	337	

[0182]

[表2]

催化剂	催化剂金属		载体				50%净化温度(°C)	
	种类	量(质量%)	最终产物的组成	晶体结构	固溶体形成率(%)	HC	NO _x	
C11	Pd	1	MgAl _{1.46} Fe _{0.04} Ir _{0.095} O ₄	尖晶石	19	364	353	
C12	Pd	1	MgAl _{0.96} Fe _{0.04} Ir _{0.11} O ₄	尖晶石	11	385	376	
C13	Pd	1	MgAl _{1.17} Fe _{0.24} Ir _{0.0516} O ₁₉	六铝酸盐	86	343	330	
C14	Pd	1	MgAl _{1.99} Ir _{0.008} O ₄	尖晶石	80	347	339	
C15	Pd	1	CaAl _{1.95} Fe _{0.04} Ir _{0.0077} O ₄	尖晶石	77	354	345	
C16	Pd	1	SrAl _{1.95} Fe _{0.04} Ir _{0.0053} O ₄	尖晶石	53	361	353	
C17	Pd	1	BaAl _{1.95} Fe _{0.04} Ir _{0.0037} O ₄	尖晶石	37	366	356	
C18	Pd	1	MgAl _{1.99} Ir _{0.0081} O ₄	尖晶石	81	346	338	
C19	Pd	1	MgAl _{1.99} Ir _{0.0064} O ₄	尖晶石	64	363	354	
C20	Pd	1	MgAl _{1.99} Nb _{0.0044} O ₄	尖晶石	44	369	358	

[0183]

催化剂	催化剂金属		载体				50%净化温度(°C)	
	种类	量(质量%)	最终产物的组成	晶体结构	固溶体形成率(%)	HC	NO _x	
C21	Pd	1	MgAl _{1.99} Fe _{0.004} O ₄	尖晶石	40	372	362	
C22	Pd	1	MgAl _{1.99} Fe _{0.0038} O ₄	尖晶石	38	375	364	
C23	Pd	1	MgAl _{1.99} Pt _{0.0004} O ₄	尖晶石	4	404	395	
C24	Pt	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ir _{0.0088} O ₄	尖晶石	86	356	365	
C25	Rh	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ir _{0.0088} O ₄	尖晶石	86	292	283	
C26	Pd	1	Al ₂ O ₃	γ	-	428	423	
C27	Pt	1	Al ₂ O ₃	γ	-	440	457	
C28	Rh	1	Al ₂ O ₃	γ	-	393	385	
C29	Pd	1	MgAl _{1.95} Fe _{0.04} Ir _{0.0002} O ₄	尖晶石	2	420	414	
C30	Pd	1	MgTi _{0.96} Ir _{0.0352} O ₃	钛铁矿	88	421	416	

[表3]

[0184] 表1至表3中，“载体”的“最终产物的组成”是由通过元素分析确定的元素的原子比和利用X射线衍射确定的晶体结构得到的组成。需要说明的是，在此，忽略了氧缺失。另外，关于Ir以外的元素的原子比，可以推定制造时的添加量(投入量)的值为实测值，因此，将投入量的值推定为最终产物的实测值来进行记载。

[0185] 另外，表1至表3中，记为“50%净化温度”的列中记载了能够将模型气体中含有的成分的50%以上净化的催化剂床的最低温度。记为“HC”和“NO_x”的列中分别记载了关于烃和氮氧化物的数据。

[0186] 图5是表示载体的组成对废气净化用催化剂的性能产生的影响的例子图。图5中示出了针对催化剂C1至C7得到的数据。图5中,横轴表示铈的固溶体形成率,纵轴表示NO_x的50%净化温度。

[0187] 图6是表示载体的组成对废气净化用催化剂的性能产生的影响的其他例的图。图6中示出了针对催化剂C1和C7至C12得到的数据。图6中,横轴表示上述通式中的 α ,纵轴表示NO_x的50%净化温度。

[0188] 如表1至3和图5所示,在载体中含有的复合氧化物具有尖晶石结构或六铝酸盐结构并且铈的至少一部分固溶于载体中的情况下,与载体中含有的复合氧化物具有钛铁矿结构的情况或铈完全没有固溶于载体中的情况相比,能够实现高的废气净化性能。在铈的固溶体形成率为10%以上的情况下,能够实现特别优良的废气净化性能,在铈的固溶体形成率为30%以上的情况下,能够实现最优良的废气净化性能。

[0189] 另外,如表1至3和图6所示,在 α 大于0的情况下,与 α 为0的情况相比,能够实现高的废气净化性能。 α 在0.0004至0.11的范围内的情况下,能够实现特别优良的废气净化性能, α 在0.0085至0.095的范围内的情况下,能够实现最优良的废气净化性能。

[0190] 催化剂C29的制造方法与催化剂C1的制造方法仅在载体的制备中省略了在50℃下搅拌60分钟的操作这一点不同。但是,催化剂C29与催化剂C1相比,铈的固溶体形成率显著低。由此可知,在第一次共沉淀工序后立即进行的热处理对铈的固溶体形成率产生较大影响。

[0191] 将针对催化剂C14和C18至C22得到的数据进行比较,催化剂C14和C18与催化剂C19至C22相比,实现了更优良的性能。认为其理由之一在于,铈和钨与钽、铌、钼和钨相比,实现了高的固溶体形成率,因此不易产生蒸发。另外,认为其他理由在于,铈和钨与钽、铌、钼和钨相比,更容易形成与铯、钡和铂的合金,抑制这些合金的结块的效果大。

[0192] <分析>

[0193] 将催化剂C1和C26分别设置到流通式的耐久试验装置内,使氮气作为主要成分的气体500mL/分子的流量在催化剂床中流通30小时。在此期间,将催化剂床温度维持于950℃。另外,作为从催化剂床中流通的气体,使用在氮气中加入3%的氧气而形成的贫气和在氮气中加入9%的一氧化碳而形成的富气,将这些气体每5分钟切换一次。该耐久试验以使最后从催化剂床流通的气体为富气的方式进行。

[0194] 该耐久试验后,利用FE-SEM(field emission-scanning electron microscope,场发射扫描电子显微镜)对催化剂C1和C26的各催化剂层进行观察。

[0195] 图7是针对耐久试验后的催化剂C1得到的催化剂层的电子显微镜照片。图8是针对耐久试验后的催化剂C26得到的催化剂层的电子显微镜照片。

[0196] 如图8所示,催化剂C26的催化剂层中,钡的平均粒径为约70nm。与此相对,催化剂C1的催化剂层中,如图7所示,钡的平均粒径为约30nm。

[0197] 另外,对催化剂C1的催化剂层进行EDX(field emission-scanning electron microscope-energy dispersive X-ray,能量色散X射线)分析。结果确认到,其催化剂金属为以8:2的原子比含有钡和铈的合金。

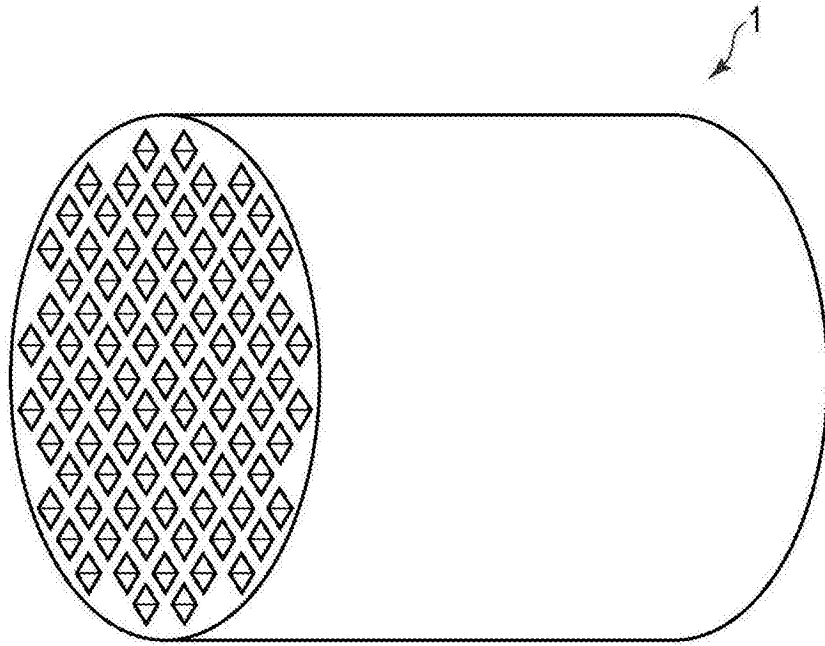


图1

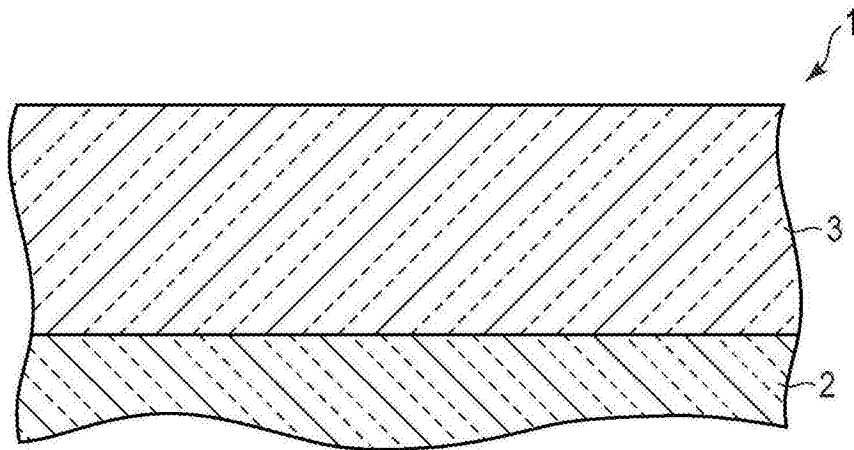


图2

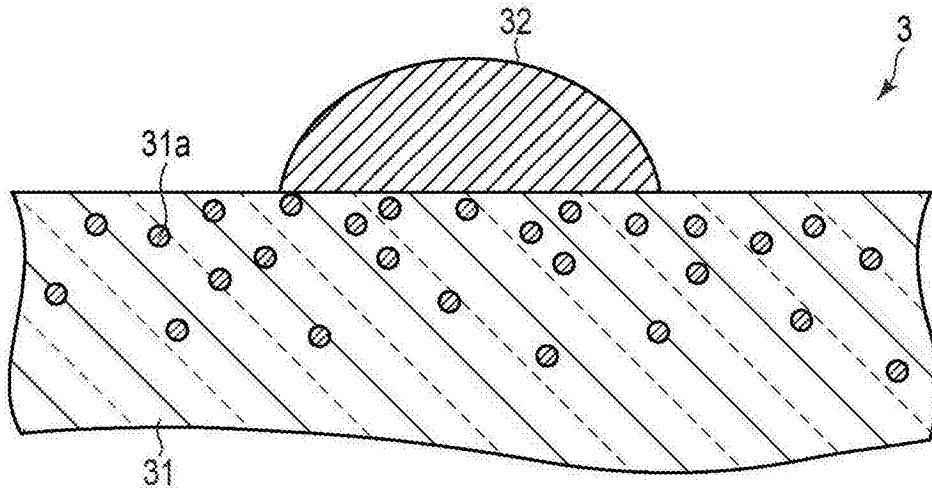


图3

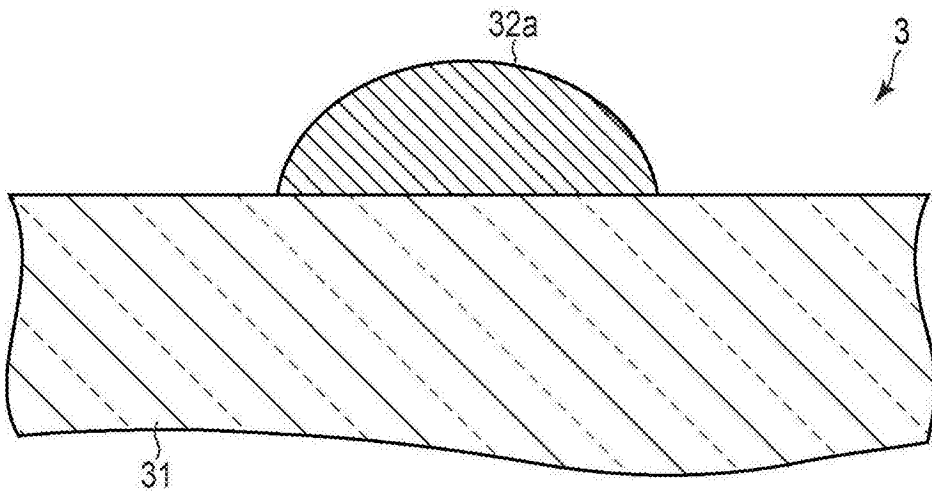


图4

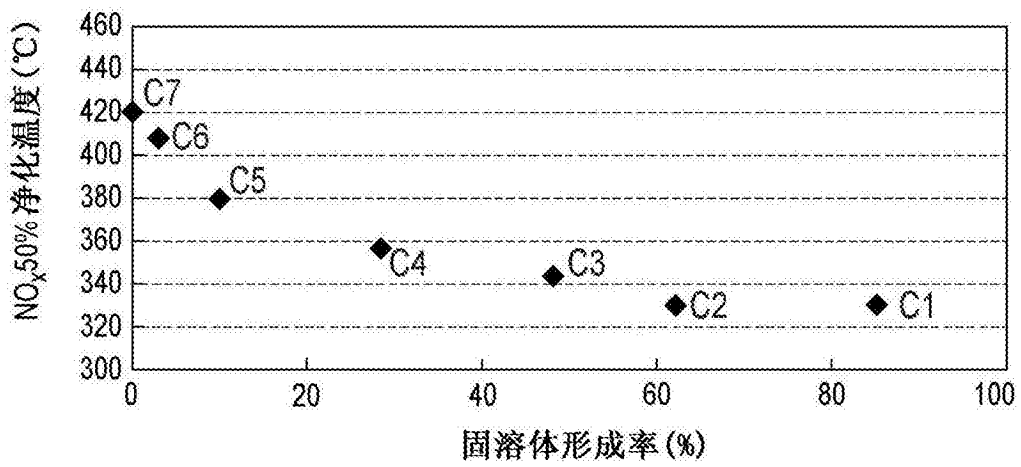


图5

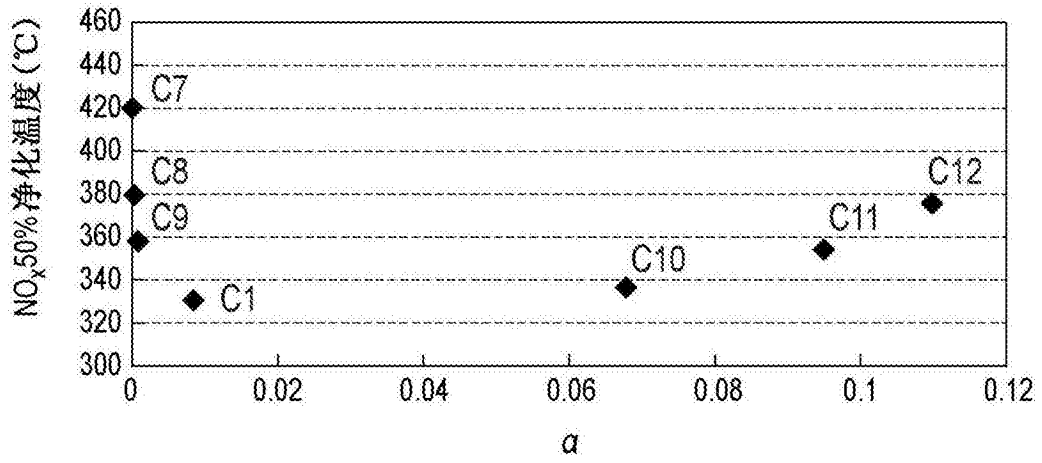


图6

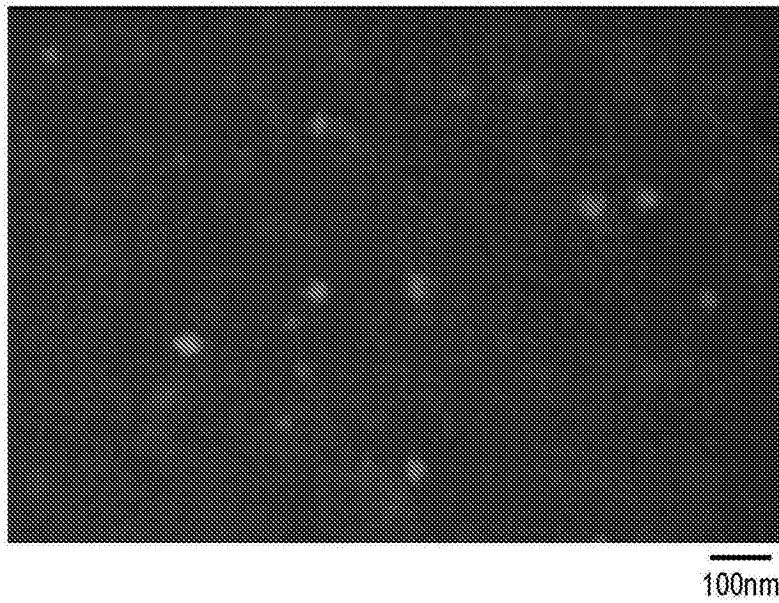


图7



图8