



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108722399 A

(43)申请公布日 2018.11.02

(21)申请号 201810254972.1 *B01J 23/44*(2006.01)

(22)申请日 2018.03.27 *B01J 23/46*(2006.01)

(30)优先权数据 *B01D 53/56*(2006.01)
2017-082716 2017.04.19 JP *B01D 53/72*(2006.01)
B01D 53/94(2006.01)

(71)申请人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县
申请人 株式会社科特拉

(72)发明人 齐藤良典 铃木宏昌 大桥达也
成田庆一 中岛谅太 冈田满克
高须亮佑 大石隼辅

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 陈冠钦

(51)Int.Cl.
B01J 23/58(2006.01)

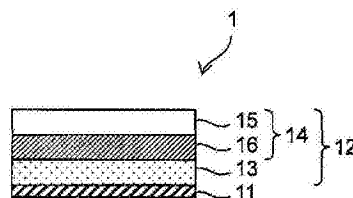
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

废气净化用催化剂

(57)摘要

本发明涉及废气净化用催化剂。提供NO_x净化能力和HC净化能力优异的废气净化用催化剂。废气净化用催化剂,其是具备基材和形成于该基材表面的催化剂涂层的废气净化用催化剂,其中,催化剂涂层包含将与基材表面近的一层作为下层、将相对远的一层作为上层的上下层,催化剂涂层的上层含有Rh和Pd、以及载体,催化剂涂层的下层含有选自Pd和Pt的至少一种贵金属、以及载体,上层中含有的Pd的65质量%以上存在于从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层中,在上层中,Pd相对于Rh的质量比(Pd/Rh)为0.5以上且7.0以下。



1. 废气净化用催化剂,其是具备基材和形成于该基材表面的催化剂涂层的废气净化用催化剂,其中,

催化剂涂层包含将与基材表面近的一层作为下层、将相对远的一层作为上层的上下层,

催化剂涂层的上层含有Rh和Pd、以及载体,

催化剂涂层的下层含有选自Pd和Pt的至少一种贵金属以及载体,

上层中含有的Pd的65质量%以上存在于从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层中,

在上层中,Pd相对于Rh的质量比(Pd/Rh)为0.5以上且7.0以下。

2. 权利要求1所述的废气净化用催化剂,其中,上层中含有的Pd的85质量%以上存在于从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层中。

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] 汽车的废气净化用催化剂分别将从发动机排出的废气中所包含的烃(HC)和一氧化碳(CO)氧化以转换成水和二氧化碳,将所包含的氮氧化物(NO_x)还原以转换成氮。作为具有这样的催化活性的废气净化用催化剂(以下也记载为“三元催化剂”),通常使用将含有钯(Pd)、铑(Rh)和铂(Pt)的催化剂贵金属的粒子的催化剂层被覆于耐热性基材而成的贵金属载持催化剂。

[0003] 例如,专利文献1公开了一种废气净化用催化剂,其是具备基材和形成于该基材表面的催化剂涂层的废气净化用催化剂,上述催化剂涂层以具有将与上述基材表面近的一层作为下层、将相对远的一层作为上层的上下层的层叠结构的形式形成,上述催化剂涂层具备Rh和Pd作为贵金属催化剂,上述催化剂涂层具备具有氧吸留能力的OSC材料作为载体,上述Rh配置在上述催化剂涂层的上层中,上述Pd配置在上述催化剂涂层的上层和下层这两者中,在上述上层和下层中,上述Pd的至少一部分载持于上述OSC材料,配置在上述上层中的Pd相对于配置在上述下层中的Pd的质量比为0.4以下。根据专利文献1中记载的废气净化用催化剂,认为能有效改善催化剂整体的OSC能力而不使NO_x净化能力下降。

[0004] 但是,在以往技术中,尚未达成通过上述那样的废气净化用催化剂来兼顾高的NO_x净化能力和HC净化能力。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-136032号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 因此,本发明的目的在于,提供NO_x净化能力和HC净化能力优异的废气净化用催化剂。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人对为了解决上述课题的手段进行了各种研究,结果发现,通过在催化剂上层中使Pd为特定配置并使催化剂上层中的Pd/Rh比率为特定范围,能兼顾高的NO_x净化能力和HC净化能力,从而完成了本发明。

[0012] 即,本发明的主旨为以下那样。

[0013] [1]废气净化用催化剂,其是具备基材和形成于该基材表面的催化剂涂层的废气净化用催化剂,其中,

[0014] 催化剂涂层包含将与基材表面近的一层作为下层、将相对远的一层作为上层的上下层,

- [0015] 催化剂涂层的上层含有Rh和Pd、以及载体，
- [0016] 催化剂涂层的下层含有选自Pd和Pt的至少一种贵金属以及载体，
- [0017] 上层中含有的Pd的65质量%以上存在于从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层中，
- [0018] 在上层中，Pd相对于Rh的质量比 (Pd/Rh) 为0.5以上且7.0以下。
- [0019] [2][1]中记载的废气净化用催化剂，其中，上层中含有的Pd的85质量%以上存在于从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层中。
- [0020] 发明效果
- [0021] 根据本发明的废气净化用催化剂的NO_x净化能力和HC净化能力优异。

附图说明

- [0022] 图1是示出本申请发明的一实施方案的图。
- [0023] 图2是示出关于耐久试验后的实施例1-2和比较例1-2的存在于表面层中的Pd量的比例与HC净化率的关系的图。
- [0024] 图3是示出关于耐久试验后的实施例1-2和比较例1-2的存在于表面层中的Pd量的比例与NO_x净化率的关系的图。
- [0025] 图4是示出关于耐久试验后的实施例2-5和比较例1-5的Pd/Rh比率与NO_x净化率的关系的图。
- [0026] 图5是示出关于耐久试验后的实施例2-5和比较例1-5的Pd/Rh比率与HC净化率的关系的图。
- [0027] 附图标记说明
- [0028] 1...本发明的催化剂
- [0029] 11...基材
- [0030] 12...催化剂涂层
- [0031] 13...下层
- [0032] 14...上层
- [0033] 15...从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层(表面层)
- [0034] 16...从与基材表面相对近的上层的表面至上层的厚度50%的层

具体实施方式

- [0035] 以下，对本发明的优选实施方案进行详细说明。
- [0036] 在本说明书中，适当参照附图对本发明的特征进行说明。在附图中，为了清楚而夸大了各部件的尺寸和形状，没有准确地描绘实际的尺寸和形状。因此，本发明的技术范围不受限于这些附图中表示的各部件的尺寸和形状。
- [0037] 本发明涉及废气净化用催化剂。具体而言，本发明涉及具备基材和形成于该基材表面的催化剂涂层的废气净化用催化剂，其特征在于，催化剂涂层包含将与基材表面近的一层作为下层、将相对远的一层作为上层的上下层，催化剂涂层的上层含有Rh和Pd、以及载体，催化剂涂层的下层含有选自Pd和Pt的至少一种贵金属以及载体，上层中含有的Pd的65质量%以上存在于从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层中，在上层

中,Pd相对于Rh的质量比(Pd/Rh)为0.5以上且7.0以下(以下也称作本发明的催化剂)。本发明人发现了在不使NO_x净化能力劣化的情况下就能改善HC净化能力的最合适的Pd配置和Pd/Rh比率。

[0038] 图1中示出表示本发明的催化剂的一实施方案的构成的示意图。本发明的催化剂1具备基材11和形成于该基材表面的催化剂涂层12。催化剂涂层12包含将与基材表面近的一层作为下层13、将相对远的一层作为上层14的上下层,上层14由从与基材表面相对远的上层的表面至上层的厚度50%的层(以下也称作表面层)15以及在厚度方向从与基材表面相对近的上层的表面至上层的厚度50%的层16构成。

[0039] 本发明的催化剂具备基材和形成于该基材表面的催化剂涂层。基材优选为蜂窝、粒料(压坯)或粒子的形态,进一步优选为蜂窝形态的整料基材(monolith substrate)。另外,基材优选含有堇青石等耐热性无机物或金属。通过使用具有上述特征的基材,即使在高温条件下也能发挥高的废气净化能力。予以说明,在本说明书中,“每1升基材容量”是指也包含了基材的纯体积和细孔(cell)通路的容积的整体的每1L松容积。关于在以下的说明中记载为(g/L)之处,表示1L的基材体积中包含的量。

[0040] 在本发明的催化剂中,催化剂涂层包含将与基材表面近的一层作为下层、将相对远的一层作为上层的上下层,催化剂涂层的上层含有Rh和Pd、以及载体,催化剂涂层的下层含有选自Pd和Pt的至少一种贵金属以及载体。在此,上层优选为催化剂涂层的最上层,另外,优选上下层相接触。Pd和Pt主要有助于一氧化碳(CO)和烃(HC)的净化性能(氧化净化性能)。Rh主要有助于NO_x的净化性能(还原净化性能)。

[0041] 在本发明的催化剂中,催化剂涂层的下层含有选自Pd和Pt的至少一种贵金属以及载体。催化剂涂层的下层可以以不损害Pd或Pt的性能的程度包含其它贵金属,例如钌(Ru)、铱(Ir)、锇(Os)和铑(Rh)等。

[0042] 作为上述下层中包含的载体,只要可用于通常的废气净化用催化剂,就可以没有特别限制地使用,优选使用例如日本特开2013-136032号公报中记载的那样的具有氧吸留能力的OSC材料作为载体。OSC材料具有如下功能:在废气的空燃比稀时(即氧过剩侧的气氛)吸留废气中的氧,在废气的空燃比浓时(即,燃料过剩侧的气氛)放出所吸留的氧。作为这样的OSC材料,例如可举出氧化铈(CeO₂)和包含该氧化铈的复合氧化物(例如氧化铈-氧化锆复合氧化物(CeO₂-ZrO₂复合氧化物))等。在下层中包含Pd的情况下,可以向载体添加钡(Ba)。通过向下层的载体添加Ba,能抑制Pd的HC中毒,可实现催化活性的提高。另外,由于载持Pd等贵金属,因此优选使用比表面积高的材料。

[0043] 上述下层中包含的选自Pd和Pt的至少一种贵金属的含量的合计只要可得到充分的催化活性就不特别限定,可添加按量的量。

[0044] 在形成上述下层时,可以在基材(例如蜂窝基材)的表面涂覆包含载体粉末的浆料并使Pd等载持于其上,也可以在基材的表面涂覆包含将Pd等预先载持于载体粉末的催化剂粉末的浆料。

[0045] 作为使Pd等贵金属载持于上述下层的载体的方法,没有特别限制。例如,可举出使包含OSC材料的载体粉末含浸含有钡盐(例如硝酸盐)或钡络合物(例如四氨络合物)的水溶液的方法。

[0046] 在通过涂覆形成上述下层的过程中,为了使浆料与基材表面合适地密合,优选浆

料含有粘合剂。作为粘合剂,优选使用例如氧化铝溶胶、氧化硅溶胶等。可以适当调整浆料的粘度,使得该浆料可容易地流入基材(例如蜂窝基材)的细孔内。

[0047] 上述下层的成形量(涂覆量)没有特别限制,例如优选为每1升基材体积为40g~200g左右。通过使下层的成形量(涂覆量)为这样的范围,能防止所载持的贵金属的晶粒长大,另外,能防止废气经过基材的细孔内时的压力损失的上升。

[0048] 涂覆于基材表面的浆料的干燥条件受基材或载体的形状和尺寸的影响,典型地为80℃~150℃左右(例如100℃~130℃)且1小时~10小时左右,烧成条件为约300℃~800℃左右(例如400℃~600℃)且约1小时~4小时左右。

[0049] 在本发明的催化剂中,催化剂涂层的上层含有Rh和Pd以及载体。催化剂涂层的上层可以以不损害Rh和Pd的性能的程度包含其它贵金属,例如铂(Pt)、钌(Ru)、铱(Ir)和锇(Os)等。

[0050] 从兼顾NO_x净化能力和HC净化能力的观点考虑,本发明的催化剂中,上层中含有的Pd的65质量%以上、优选85质量%以上、进一步优选90质量%以上存在于表面层中。表面层中包含的Pd的量可通过使用FE-EPMA(场发射型电子束显微分析仪)测定催化剂涂层的上层中的PGM分布来算出。例如,可通过下述[II-1、物性评价]中记载的方法来测定。

[0051] 另外,从兼顾NO_x净化能力和HC净化能力的观点考虑,本发明的催化剂在催化剂涂层的上层中,Pd相对于Rh的质量比(Pd/Rh)为0.5以上且7.0以下,优选为0.5以上且6.4以下,进一步优选为0.5以上且3.0以下。通过在催化剂的气体接触好的上层中相对于Rh配置特定量的Pd,能改善NO_x净化能力和HC净化能力。Pd相对于Rh的质量比(Pd/Rh)可通过上层所吸收的Pd量与载持于上层的Rh的比率来算出。例如,可通过下述[II-1、物性评价]中记载的方法来测定。

[0052] 作为上述上层中包含的载体,只要可用于通常的废气净化用催化剂,就可以没有特别限制地使用,优选使用例如日本特开2013-136032号公报中记载的那样的氧化锆(ZrO₂)、氧化铝(Al₂O₃)、这些的固溶体或复合氧化物等作为载体。例如,优选包含ZrO₂的载体。载持于ZrO₂的Rh通过氢重整反应从废气中的HC产生氢。由于该氢的还原力,废气中的NO_x被更好地净化。催化剂涂层的上层中包含的载体可以包含ZrO₂复合氧化物以外的载体材料。作为这样的载体材料,优选使用为多孔的且耐热性优异的金属氧化物。例如,优选使用Al₂O₃。Al₂O₃与ZrO₂复合氧化物相比,比表面积大且耐久性(特别是耐热性)高。因此,通过使Rh载持于Al₂O₃,作为载体整体的热稳定性改善,并且能使适量的Rh载持于载体整体。另外,从确保OSC能力的观点考虑,催化剂涂层的上层中包含的载体可以包含CeO₂,从为了不损害Rh的NO_x活性的观点考虑,其量优选较少,或者可以不包含CeO₂。

[0053] 从得到充分的催化活性的观点考虑,上述上层中包含的Pd的含量相对于基材容量优选为0.025g/L~1.5g/L,进一步优选为0.05g/L~0.8g/L。另外,从得到充分的催化活性的观点考虑,上述催化剂涂层的表面层中包含的Pd的含量相对于基材容量优选为0.016g/L~0.975g/L,进一步优选为0.03g/L~0.52g/L。

[0054] 在形成上述上层时,可举出如下方法:在下层表面涂覆包含预先载持了Rh的载体粉末的浆料,使其吸收含有钯盐(例如硝酸盐)或钯络合物(例如四氨络合物)的水溶液以使Pd载持。可以通过涂覆法、含浸法、喷雾法使Pd载持于上层表面。Pd水溶液可通过将硝酸(此外乙酸、柠檬酸等,酸的种类不限制)添加到Pd溶液中来制备。上层中的Pd的载持量可通过

适当调整使用的Pd水溶液的pH来调节。例如,在使Pd水溶液的pH为1以下时,通常Pd变低时Pd向上层材料的吸附受阻,Pd水溶液渗透至较深处,因此作为结果,可以以上层中含有的Pd的约65质量%存在于表面层中的方式载持Pd。另外,在使Pd水溶液的pH为1以上且2以下时,Pd向上层材料的吸附没有受阻,因此作为结果,可以以上层中含有的Pd的约85~90质量%存在于表面层中的方式载持Pd。

[0055] 作为使Rh载持于上述上层的载体的方法,没有特别限制。例如,可举出使包含ZrO₂复合氧化物的载体粉末含浸含有铑盐(例如硝酸盐)或铑络合物(例如四氨络合物)的水溶液的方法。

[0056] 在通过涂覆形成上述上层的过程中,为了使浆料与下层表面合适地密合,优选浆料含有粘合剂。作为粘合剂,优选使用例如氧化铝溶胶、氧化硅溶胶等。可以适当调整浆料的粘度,使得该浆料可容易地流入基材(例如蜂窝基材)的细孔内。

[0057] 上述上层的成形量(涂覆量)没有特别限制,例如优选为每1升基材体积为20g~200g左右。通过使上层的成形量(涂覆量)为这样的范围,能防止所载持的Rh和Pd的晶粒长大,另外能防止废气经过基材的细孔内时的压力损失的上升。

[0058] 涂覆于下层表面的浆料的干燥条件受基材或载体的形状和尺寸的影响,典型地为80℃~150℃左右(例如100℃~130℃)且1小时~10小时左右,烧成条件为约300℃~800℃左右(例如400℃~600℃)且约1小时~4小时左右。

[0059] 本发明的催化剂在耐久试验后在500℃下的NO_x净化率优选为97.75%以上,更优选98.4%以上。另外,本发明的催化剂在耐久试验后在500℃下的HC净化率优选为73.9%以上,更优选为77.0%以上。在此,NO_x净化率和HC净化率的测定可通过例如下述[II-3、性能评价]中记载的方法来进行。

[0060] 在此,“耐久试验”是指通过将成为试验对象的催化剂等在800~1100℃左右的温度下暴露于通过燃料混合气体而产生的废气气氛或者具有模拟了该废气的气体组成的气体气氛1~70小时而进行的试验。予以说明,“耐久试验”通常是为了评价废气净化用催化剂的耐久性而进行的。“耐久试验”例如可通过下述[II-2、耐久试验]中记载的方法来进行。

[0061] 实施例

[0062] 以下,使用实施例进一步具体说明本发明。但本发明的技术范围不受这些实施例限定。

[0063] <I、催化剂的制作>

[0064] [I-1、原料]

[0065] (1) 作为载体使用的原料为如下那样:

[0066] 材料1 (Al₂O₃)

[0067] 使用了La₂O₃复合化Al₂O₃。La₂O₃:1wt%~10wt%。

[0068] 材料2 (ACZ)

[0069] 使用了Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂复合氧化物。CeO₂:15~30wt%。微量添加了Nd₂O₃、La₂O₃、Y₂O₃并实施了高耐热化而成。

[0070] 材料3 (CZ)

[0071] 使用了CeO₂-ZrO₂的复合氧化物。从OSC特性的观点考虑,添加1~10wt%的Pr₂O₃。

[0072] (2) 作为基材使用的原料如以下那样:

- [0073] 使用了875cc (600蜂孔六边形,壁厚2密尔(百万分之一英寸))的堇青石蜂窝基材。
- [0074] [I-2、催化剂的制作]
- [0075] <比较例1>
- [0076] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)
- [0077] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30)
- [0078] 投入硝酸Pd、ACZ (材料2)、Al₂O₃ (材料1)、硫酸Ba、材料3、Al₂O₃系粘合剂,制备了混悬的“浆料1”。
- [0079] 进而,使制备的“浆料1”流入基材,用吹风机吹掉不要的成分,由此对基材壁面进行了涂覆。此时,涂覆材料相对于基材容量为: Pd为0.23g/L、ACZ (材料2) 为45g/L、Al₂O₃ (材料1) 为40g/L、硫酸Ba为5g/L、CZ (材料3) 为10g/L。最后,在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后,在电炉中进行500℃、2小时的烧成,形成了下层。
- [0080] 投入硝酸Rh、ACZ (材料2)、Al₂O₃ (材料1)、Al₂O₃系粘合剂,制备了混悬的“浆料2”。
- [0081] 使制备的“浆料2”流入形成有下层的基材,用吹风机吹掉不要的成分,由此进行了上层涂覆。此时,涂覆材料相对于基材容量为: Rh为0.11g/L、ACZ (材料2) 为100g/L、Al₂O₃ (材料1) 为30g/L。最后,在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后,在电炉中进行500℃、2小时的烧成,得到了催化剂。
- [0082] <比较例2>
- [0083] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)
- [0084] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Pd (0.7) + Al₂O₃ (30)
- [0085] 除了进行包含Pd的[浆料3]的制备工序代替比较例1的[浆料2]的制备工序以外,与比较例1同样地得到了催化剂。
- [0086] [浆料3]是投入硝酸Pd、ACZ (材料2)、硝酸Rh、Al₂O₃ (材料1)、Al₂O₃系粘合剂并进行混悬而制备的。
- [0087] 使制备的[浆料3]流入形成有下层的基材,用吹风机吹掉不要的成分,由此进行了上层涂覆。此时,涂覆材料相对于基材容量为: Rh为0.11g/L、Pd为0.7g/L、ACZ (材料2) 为100g/L、Al₂O₃ (材料1) 为30g/L。最后,在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后,在电炉中进行500℃、2小时的烧成,得到了催化剂。
- [0088] 此时,上层的Pd的50%存在于表面层(从与基材表面相对远的上层的表面至上层厚度50%的层)中。
- [0089] <比较例3>
- [0090] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)
- [0091] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30) + Pd (1.2)
- [0092] 除了比较例1的上层涂覆之后载持了Pd以外,与比较例1同样地操作,得到了催化剂。
- [0093] 使在比较例1中干燥·烧成了的上层涂层吸收Pd溶液,用吹风机吹掉不要的成分,由此载持了1.2g/L的Pd。其后,在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后,在电炉中进行500℃、2小时的烧成,得到了催化剂。作为结果,制备了包含Rh和Pd的上层。此时,以如下方式调整了条件:通过使Pd溶液的pH为1以上且2以下,约90%的Pd存在于表面层中。
- [0094] <比较例4>

[0095] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (100)

[0096] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Pd (0.055) + Al₂O₃ (30)

[0097] 上层涂覆时的涂覆材料相对于基材容量为: Rh为0.11g/L、Pd为0.055g/L、ACZ (材料2) 为100g/L、Al₂O₃ (材料1) 为30g/L, 除此以外, 与比较例2同样地操作, 得到了催化剂。

[0098] 此时, 上层的Pd的50%存在于表面层(从与基材表面相对远的上层的表面至上层厚度50%的层)中。

[0099] <比较例5>

[0100] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)

[0101] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Pd (0.20) + Al₂O₃ (30)

[0102] 上层涂覆时的涂覆材料相对于基材容量为: Rh为0.11g/L、Pd为0.20g/L、ACZ (材料2) 为100g/L、Al₂O₃ (材料1) 为30g/L, 除此以外, 与比较例2同样地操作, 得到了催化剂。

[0103] 此时, 上层的Pd的50%存在于表面层(从与基材表面相对远的上层的表面至上层厚度50%的层)中。

[0104] <实施例1>

[0105] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)

[0106] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30) + Pd (0.7)

[0107] 除了在比较例1的上层涂覆之后载持了Pd以外, 与比较例1同样地操作, 得到了催化剂。

[0108] 使在比较例1中干燥·烧成了的上层涂层吸收Pd溶液, 用吹风机吹掉不要的成分, 由此载持了0.7g/L的Pd。其后, 在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后, 在电炉中进行500℃、2小时的烧成, 得到了催化剂。作为结果, 制备了包含Rh和Pd的上层。此时, 以如下方式调整了条件: 通过使Pd溶液的pH为1以下, 约65%的Pd存在于表面层中。

[0109] <实施例2>

[0110] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)

[0111] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30) + Pd (0.7)

[0112] 除了在比较例1的上层涂覆之后载持了Pd以外, 与比较例1同样地操作, 得到了催化剂。

[0113] 使在比较例1中干燥·烧成了的上层涂层吸收Pd溶液, 用吹风机吹掉不要的成分, 由此载持了0.7g/L的Pd。其后, 在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后, 在电炉中进行500℃、2小时的烧成, 得到了催化剂。作为结果, 制备了包含Rh和Pd的上层。此时, 以如下方式调整了条件: 通过使Pd溶液的pH为1以上且2以下, 约90%的Pd存在于表面层中。

[0114] <实施例3>

[0115] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)

[0116] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30) + Pd (0.33)

[0117] 除了在比较例1的上层涂覆之后载持了Pd以外, 与比较例1同样地操作, 得到了催化剂。

[0118] 使在比较例1中干燥·烧成了的上层涂层吸收Pd溶液, 用吹风机吹掉不要的成分, 由此载持了0.33g/L的Pd。其后, 在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后, 在电炉中进行500℃、2小时的烧成, 得到了催化剂。作为结果, 制备了包含Rh和Pd的上层。此时,

以如下方式调整了条件:通过使Pd溶液的pH为1以上且2以下,约90%的Pd存在于表面层中。

[0119] <实施例4>

[0120] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)

[0121] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30) + Pd (0.055)

[0122] 除了 in 比较例1的上层涂覆之后载持了Pd以外,与比较例1同样地操作,得到了催化剂。

[0123] 使在比较例1中干燥・烧成了的上层涂层吸收Pd溶液,用吹风机吹掉不要的成分,由此载持了0.055g/L的Pd。其后,在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后,在电炉中进行500℃、2小时的烧成,得到了催化剂。作为结果,制备了包含Rh和Pd的上层。此时,以如下方式调整了条件:通过使Pd溶液的pH为1以上且2以下,约90%的Pd存在于表面层中。

[0124] <实施例5>

[0125] 下层: Pd (0.23) + ACZ (45) + Al₂O₃ (40) + 硫酸Ba (5) + CZ (10)

[0126] 上层: Rh (0.11) + ACZ (100) + Al₂O₃ (30) + Pd (0.20)

[0127] 除了 in 比较例1的上层涂覆之后载持了Pd以外,与比较例1同样地操作,得到了催化剂。

[0128] 使在比较例1中干燥・烧成了的上层涂层吸收Pd溶液,用吹风机吹掉不要的成分,由此载持了0.20g/L的Pd。其后,在保持为120℃的干燥器中干燥2小时使水分散发后,在电炉中进行500℃、2小时的烧成,得到了催化剂。作为结果,制备了包含Rh和Pd的上层。此时,以如下方式调整了条件:通过使Pd溶液的pH为1以上且2以下,约90%的Pd存在于表面层中。

[0129] <II、催化剂的评价方法>

[0130] [II-1、物性评价]

[0131] 将各催化剂(耐久试验后)切出为规定尺寸,埋入树脂后进行研磨、Au蒸镀,使用FE-EPMA (JXA-8530F JEOL制)进行了物性评价。

[0132] 具体而言,用FE-EPMA对催化剂涂层进行观察,对催化剂涂层剖面的厚度方向进行Pd的线分析,由上层中的Pd量以及通过对从表面至厚度50%的范围中的Pd元素进行累计而得到的上层的上半部分中的Pd量来算出存在于表面层中的Pd量的比例。

[0133] 由上层涂层中吸收的Pd量与载持于上层涂层的Rh的比率算出上层中的Pd相对于Rh的质量比(Pd/Rh)。

[0134] [II-2、耐久试验]

[0135] 对各催化剂使用实际的发动机实施了耐久试验。具体而言,通过如下进行:将各催化剂分别装入V型8缸发动机的排气系统,在催化床温度1000℃下历经50小时,每隔一定时间重复地流动化学计量气氛和稀气氛的各气氛的废气。

[0136] [II-3、性能评价]

[0137] 使用L4发动机评价了各催化剂的活性。

[0138] T50评价:供给空燃比(A/F) 14.4(浓)的废气,评价了高Ga条件(Ga=35g/s)下的升温特性(~500℃) (SV=110000hr⁻¹)。通过进气温度成为500℃时的净化率来评价了催化活性。

[0139] <III、催化剂的评价结果>

[0140] 表1中示出通过上述[II-1、物性评价]和[II-3、性能评价]而得到的各催化剂的评

价结果。

[0141] 表1

	上层中的 Pd 的添加位置	表面层中存在的 Pd 量的比例 (质量%)	Pd/Rh 比率	500°C 附近		上层中的 Pd 量 (g/L)
				NOx 净化率 (%)	HC 净化率 (%)	
比较例 1	未添加	0	0.0	97.7	71.94	0
比较例 2	Pd 均匀	50	6.4	97.65	76.54	0.7
比较例 3	主要表面层	89	10.9	98.75	83.29	1.20
比较例 4	Pd 均匀	50	0.5	98.4	72.28	0.055
比较例 5	Pd 均匀	50	1.8	98.2	73.85	0.20
实施例 1	主要表面层	65	6.4	97.76	77.74	0.7
实施例 2	主要表面层	89	6.4	98.05	81.22	0.7
实施例 3	主要表面层	90	3.0	98.46	78.53	0.33
实施例 4	主要表面层	92	0.5	98.6	73.96	0.055
实施例 5	主要表面层	92	1.8	98.5	74.88	0.20

[0142]

[0143] 图2中示出关于耐久试验后的实施例1-2和比较例1-2的表面层中存在的Pd量的比例与HC净化率的关系。图3中示出关于耐久试验后的实施例1-2和比较例1-2的表面层中存在的Pd量的比例与NO_x净化率的关系。由图2和3可知,随着表面层中存在的Pd量的比例增加,NO_x净化率和HC净化率提高。这样,可知在表面层中存在的Pd量的比例为65质量%以上的情况下,可得到优异的NO_x净化能力和HC净化能力。认为这是由于在上层中主要在表面层中配置了Pd,与Rh的共存部位少,能降低NO_x的恶化。

[0144] 图4中示出关于耐久试验后的实施例2-5和比较例1-5的Pd/Rh比率与NO_x净化率的关系。由图4可知,在Pd/Rh比率小时,NO_x净化率提高。在Pd/Rh比率为0.5以上且7.0以下的情况下,相对于比较例1以及上层中的Pd量相同的相应比较例,NO_x净化率提高。

[0145] 图5中示出关于耐久试验后的实施例2-5和比较例1-5的Pd/Rh比率与HC净化率的关系。由图5可知,在Pd/Rh比率为0.5以上且7.0以下的情况下,相对于比较例1以及上层中的Pd量相同的相应比较例,得到优异的HC净化率。

[0146] 产业上的可利用性

[0147] 本发明的废气净化用催化剂能特别优选应用于汽车废气净化用催化剂。

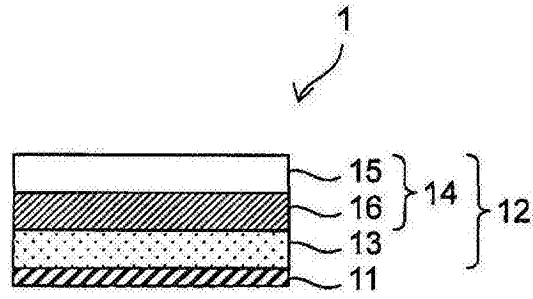


图1

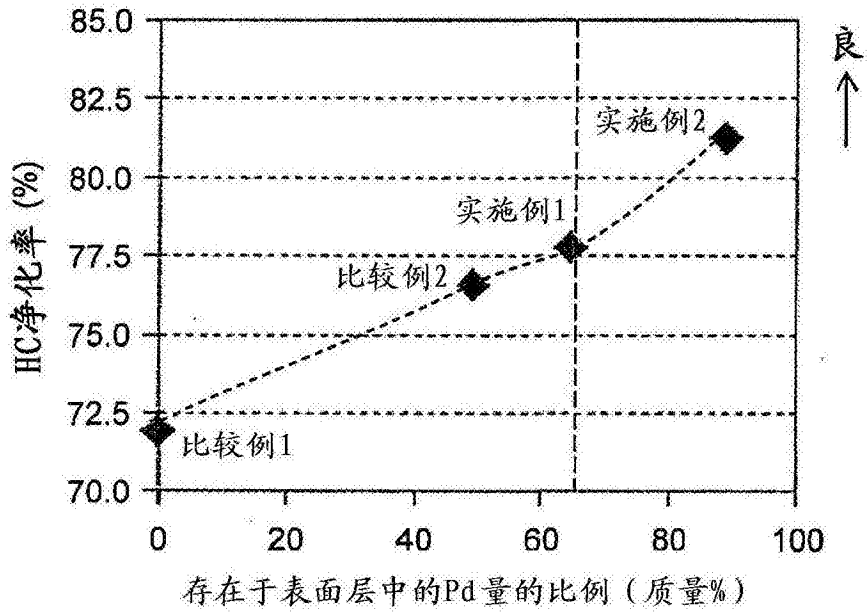


图2

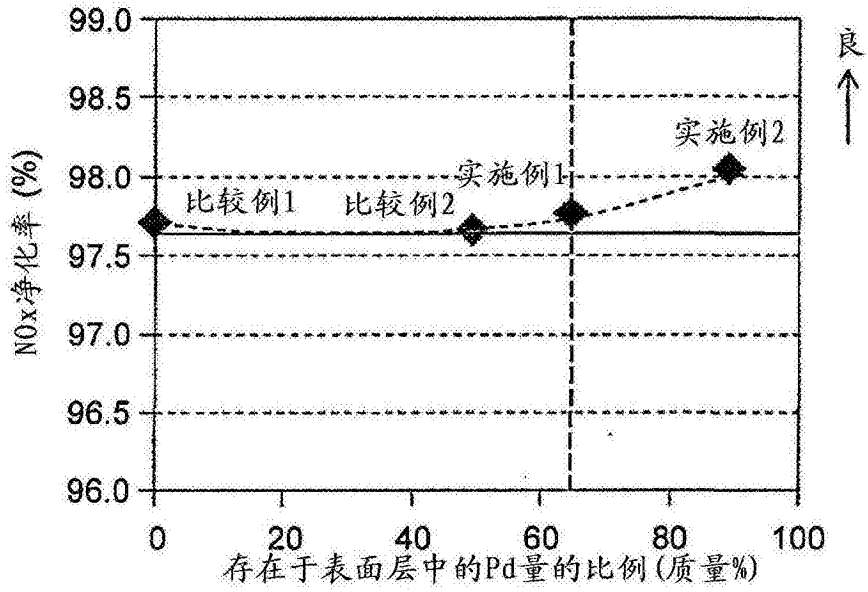


图3

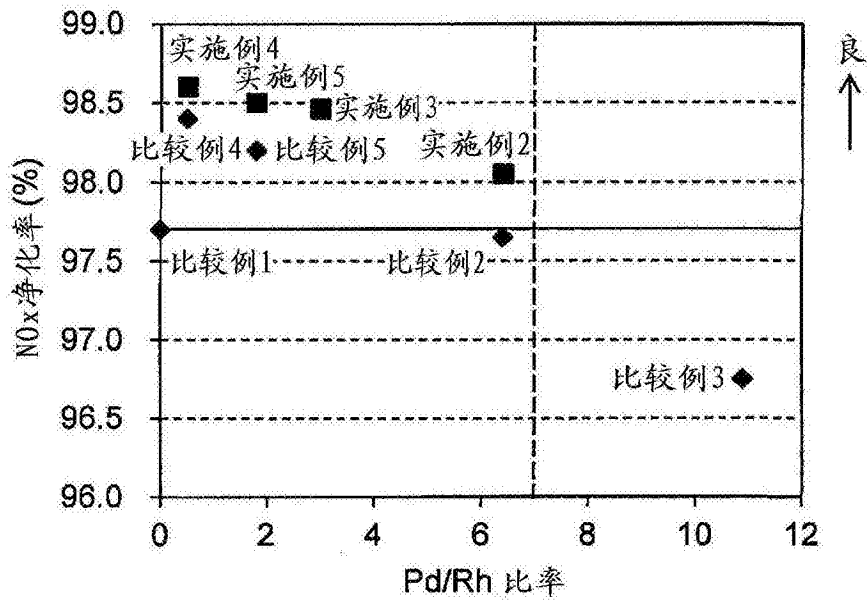


图4

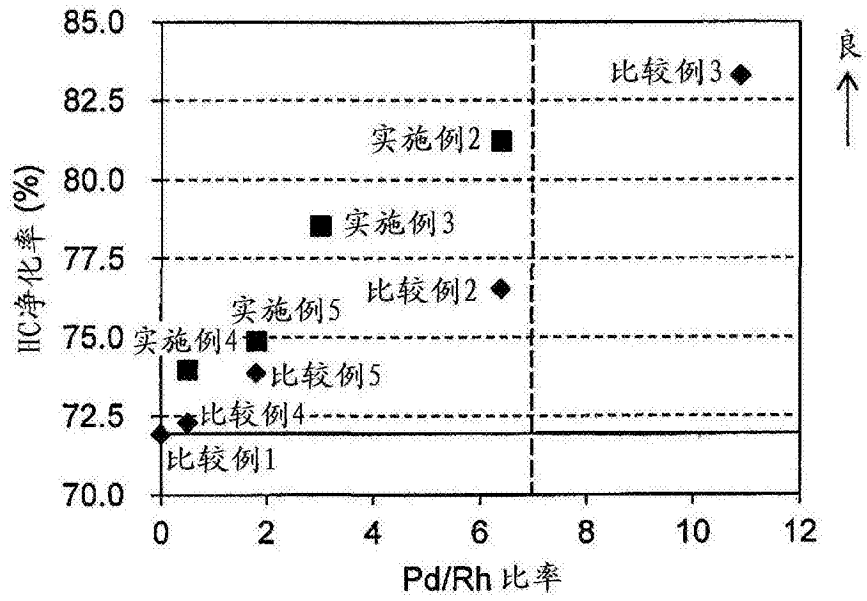


图5