



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101227977 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200680026624.4

(22) 申请日 2006.07.18

(30) 优先权数据  
211494/2005 2005.07.21 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日  
2008.01.21

(86) PCT申请的申请数据  
PCT/JP2006/314182 2006.07.18

(87) PCT申请的公布数据  
W02007/010899 JA 2007.01.25

(73) 专利权人 株式会社卡特勒  
地址 日本静冈县

(72) 发明人 北村一郎 滝健一 平井章雅

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所  
11105  
代理人 宋莉

(51) Int. Cl.  
B01J 35/04 (2006.01)  
B01D 53/94 (2006.01)  
B01J 23/58 (2006.01)

B01J 23/63 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01)  
F01N 3/10 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 特开平 10-296085 A, 1998.11.10, 实施例 1-6.  
JP 特开 2001-70792 A, 2001.03.21, 实施例 1-4.  
CN 1042092 A, 1990.05.16, 实施例 1-5.  
JP 特开 2004-298813 A, 2004.10.28, 实施例 1.  
JP 特开平 9-131530 A, 1997.05.20, 实施例 1-19.  
EP 1121979 A1, 2001.08.08, 实施例 1-6.

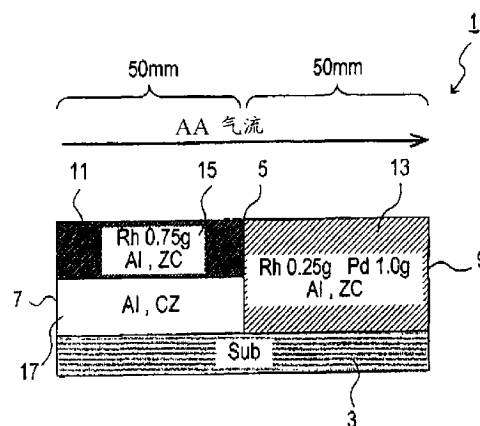
审查员 范丽

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 5 页

(54) 发明名称  
排气净化用催化剂

(57) 摘要

本发明提供了一种着火性能优异的排气净化用催化剂。该排气净化用催化剂 (1) 包含催化剂基材 (3)、形成在该催化剂基材 (3) 上且包含贵金属和耐火性无机氧化物的催化剂涂层 (5)。该排气净化用催化剂 (1) 的特征在于：该上游部分内层 (17) 含有 CeO<sub>2</sub> 组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物，该上游部分外层 (15) 含有 ZrO<sub>2</sub> 组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物，在该上游部分外层 (15) 和下游部分 (13) 中包含 Rh 贵金属，且该上游部分外层 (15) 中所含的 Rh 的量高于该下游部分 (13) 中所含的 Rh 的量。



CN 101227977 B

1. 一种排气净化用催化剂,其包含:  
催化剂基材;和  
包含贵金属和耐火性无机氧化物且形成在该催化剂基材上的催化剂涂层,  
其中,该催化剂涂层在排气的流动方向上包括位于上游的上游部分和位于下游的下游部分,上游部分与下游部分的面积比为 1 : 0.2-5,  
其中该上游部分具有包括上游部分内层和上游部分外层的层状结构,  
其中该上游部分内层含有  $\text{CeO}_2$  的组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物作为耐火性无机氧化物,且该上游部分外层包含  $\text{ZrO}_2$  的组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物作为耐火性无机氧化物,并且  
其中该上游部分外层和下游部分含有作为该贵金属的 Rh,且该上游部分外层中所含的 Rh 的量大于该下游部分中所含的 Rh 的量。
2. 权利要求 1 的排气净化用催化剂,其中该下游部分包含  $\text{ZrO}_2$  的组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物作为耐火性无机氧化物。
3. 权利要求 1 或 2 的排气净化用催化剂,其中该下游部分具有包括下游部分内层和下游部分外层的层状结构,且  
其中该下游部分内层和下游部分外层在下列 (A) 和 / 或 (B) 中存在差异:  
(A) 贵金属的种类和 / 或浓度;  
(B) 耐火性无机氧化物的种类。
4. 权利要求 3 的排气净化用催化剂,其中该下游部分外层包含作为贵金属的 Rh。
5. 权利要求 1 或 2 的排气净化用催化剂,其中该上游部分中该催化剂涂层的单位体积涂覆量低于该下游部分中该催化剂涂层的单位体积涂覆量。
6. 权利要求 3 的排气净化用催化剂,其中该上游部分中该催化剂涂层的单位体积涂覆量低于该下游部分中该催化剂涂层的单位体积涂覆量。
7. 权利要求 4 的排气净化用催化剂,其中该上游部分中该催化剂涂层的单位体积涂覆量低于该下游部分中该催化剂涂层的单位体积涂覆量。
8. 权利要求 1 或 2 的排气净化用催化剂,其中以“T”表示该上游部分外层的厚度,贵金属主要包含在由该上游部分外层的表面至深度 aT 的区域中, a 为 0.1-0.2。
9. 权利要求 3 的排气净化用催化剂,其中以“T”表示该上游部分外层的厚度,贵金属主要包含在由该上游部分外层的表面至深度 aT 的区域中, a 为 0.1-0.2。
10. 权利要求 4 的排气净化用催化剂,其中以“T”表示该上游部分外层的厚度,贵金属主要包含在由该上游部分外层的表面至深度 aT 的区域中, a 为 0.1-0.2。
11. 权利要求 5 的排气净化用催化剂,其中以“T”表示该上游部分外层的厚度,贵金属主要包含在由该上游部分外层的表面至深度 aT 的区域中, a 为 0.1-0.2。
12. 权利要求 6 的排气净化用催化剂,其中以“T”表示该上游部分外层的厚度,贵金属主要包含在由该上游部分外层的表面至深度 aT 的区域中, a 为 0.1-0.2。
13. 权利要求 7 的排气净化用催化剂,其中以“T”表示该上游部分外层的厚度,贵金属主要包含在由该上游部分外层的表面至深度 aT 的区域中, a 为 0.1-0.2。

## 排气净化用催化剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种排气净化用催化剂,其去除来自汽车、摩托车等的内燃机的排气中所含的有害成分。

### 背景技术

[0002] 通过将包含耐火性无机氧化物和贵金属的催化剂涂层涂覆在由陶瓷等制得的基材上而形成排气净化用催化剂。目前,大部分催化剂是同时净化 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 的三元催化剂。

[0003] 排气净化用催化剂所需的性能之一是,在发动机起动后的快速活化性能(即,着火性能、低温活化性能),即使处于低温范围内亦是如此。人们已研究例如通过使催化剂层具有双层结构来改善排气净化用催化剂的着火性能(参见专利文献 1-4)。

[0004] 例如,日本专利公报 No. 3235640(专利文献 1)的权利要求 1 记载了催化剂层的内层包含氧化铈/氧化锆重量比为 100/2-100/80 的铈-锆复合氧化物,且该催化剂层的外层包含氧化铈/氧化锆重量比为 2/100-100/100 的铈-锆复合氧化物。

[0005] 日本未审专利申请公报 No. 2004-298813(专利文献 2)的权利要求 1 记载了催化剂层的内层为包含由负载有铂组分的多孔氧化铝构成的负载铂的氧化铝和储氧二氧化铈-氧化锆复合氧化物的复合陶瓷,且该催化剂层的外层为包含下列物质的复合陶瓷:负载有铈的二氧化铈-氧化锆复合氧化物和负载有铈的氧化铝中的至少一种,它们均由负载有铈组分的低热可降解二氧化铈-氧化锆复合氧化物或多孔氧化铝构成;以及多孔氧化铝和低热可降解二氧化铈-氧化锆复合氧化物中的至少一种。

[0006] 日本未审专利申请公报 No. 2001-70792(专利文献 3)的权利要求 5 记载了催化剂层的内层包含钯,且外层包含同时负载有铈和铂的基于锆的复合氧化物以及同时负载有铈和铂的基于铈的复合氧化物。

[0007] 日本未审专利申请公报 No. 10-296085(专利文献 4)的权利要求 1 和 2 记载了催化剂层的内层由包含 Ce、Zr、Pd、Ba 以及作为主要组分的活性氧化铝的耐火性无机氧化物构成,且该内层的 Ce/Zr 摩尔比为 85/15 至 30/70。该催化剂层的外层由包含选自 Ce、Zr 及其化合物中的至少一种、Rh 以及作为主要组分的活性氧化铝的耐火性无机氧化物构成,且该外层的 Ce/Zr 摩尔比为 0/100 至 25/75。

[0008] 专利文献 1:日本专利公报 No. 3235640

[0009] 专利文献 2:日本未审专利申请公报 No. 2004-298813

[0010] 专利文献 3:日本未审专利申请公报 No. 2001-70792

[0011] 专利文献 4:日本未审专利申请公报 No. 10-296085

### 发明内容

[0012] 本发明所要解决的问题

[0013] 然而,由于全世界对汽车排气排放的规章越来越严,近来要求着火性能进一步改

善。

[0014] 考虑到上述情况,作出本发明,本发明的目的在于提供具有改善的着火性能的排气净化用催化剂。

[0015] 解决问题的方法

[0016] (1) 权利要求 1 的发明提供了一种排气净化用催化剂,其包括催化剂基材、以及包含贵金属和耐火性无机氧化物且形成在该催化剂基材上的催化剂涂层。该催化剂涂层在排气的流动方向上包括位于上游的上游部分和位于下游的下游部分。该上游部分具有包括上游部分内层和上游部分外层的层状结构。该上游部分内层包含  $\text{CeO}_2$  的组成比为 50-95 重量%的铈-锆作为耐火性无机氧化物,且包含  $\text{ZrO}_2$  的组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物作为耐火性无机氧化物。该上游部分外层和下游部分含有作为贵金属的 Rh,且该上游部分外层中所含的 Rh 的量大于该下游部分中所含的 Rh 的量。

[0017] 根据本发明的排气净化用催化剂,在该催化剂涂层的上游部分的上游内层中, $\text{CeO}_2$  组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物(在下文中称为“富含 Ce 的复合氧化物”)吸附排气中的排气组分。催化剂涂层中所含的贵金属(特别是上游部分外层中所含的 Rh)分解(degrade)所吸附的 CO。

[0018] 由于上述作用,本发明的排气净化用催化剂可获得高的排气净化性能,特别是可获得高的着火性能。具体地说,由于本发明的上游部分内层中含有该富含 Ce 的复合氧化物,因而可获得较高的排气净化性能和较高的着火性能。

[0019] 根据本发明,由于上游部分外层中所含的 Rh 的量大于下游部分中所含的 Rh 的量,可进一步有效地对排气组分进行净化。

[0020] 在本发明中,与 Zr 相比,该上游部分内层总体上处于富含 Ce 的状态,且优选仅包含富含 Ce 的复合氧化物(而不包含富含 Zr 的复合氧化物)。

[0021] 而且,与 Ce 相比,该上游部分外层总体上处于富含 Zr 的状态,且优选仅包含富含 Zr 的复合氧化物(而不包含富含 Ce 的复合氧化物)。

[0022] 对催化剂基材没有特别限制,只要该催化剂基材通常用于排气净化用催化剂。例如,可使用蜂窝状基材、波纹状基材和整体(monolith)蜂窝状基材。该催化剂基材可由任何耐火性材料制成。例如,可使用由耐火性陶瓷(例如堇青石)或金属(例如铁氧体不锈钢)制成的一体化基材。

[0023] 该贵金属可为,例如, Rh、Pd 或 Pt。上游部分外层中所含的贵金属可仅为 Rh 或可为 Rh 和其它贵金属的组合。上游部分内层中所含的贵金属优选为选自 Rh、Pd 和 Pt 中的一种、或者其中两种或多种的组合。下游部分中所含的贵金属优选为选自 Rh、Pd 和 Pt 中的一种、或者其中两种或多种的组合。

[0024] 该耐火性无机氧化物可为,例如,氧化铝(特别是活性氧化铝)、氧化锆、氧化铈、ZrCe 复合氧化物、二氧化硅和二氧化钛。该耐火性无机氧化物的优选量为 100 ~ 300g/升催化剂。

[0025] 上游部分外层中所含的 Rh 的量与下游部分中所含的 Rh 的量之比优选为 1 : 0.05-0.9,且更优选为 1 : 0.1-0.7。催化剂涂层可含有 Ba、La、Nd、Pr 或 Y。特别优选含有 Ba 和 / 或 La。Ba 和 / 或 La 的优选量为 0-30g/升催化剂。

[0026] 上游部分与下游部分的面积比或在排气流动方向上的长度比优选为 1 : 0.2-5。

[0027] 可使用例如单一催化剂基材和形成在该催化剂基材上的催化剂涂层,以形成本发明的排气净化用催化剂。在这种情况下,上游部分和下游部分均形成在该单一催化剂基材上。可位于该下游部分的上游的该上游部分优选为包括作为排气入口的该排气净化用催化剂端面的区域。可位于该上游部分的下游的该下游部分优选为包括作为排气出口的该排气净化用催化剂端面的区域。

[0028] 本发明的排气净化用催化剂可包括两种或多种催化剂基材的组合。在这种情况下,上游部分可设置在某一催化剂基材的表面且下游部分可设置在其余催化剂基材的表面上。按照排气的流动方向,其上设置有上游部分的催化剂基材可位于上游侧,而其上设置有下游部分的催化剂基材可位于下游侧。

[0029] 本发明的催化剂涂层可仅由上游部分和下游部分两部分构成,或可包括其它区域,例如,上游部分的上游、上游部分和下游部分之间、或下游部分的下游。

[0030] 该催化剂涂层的上游部分可由上游部分内层和上游部分外层这两层构成,或可进一步包括其它层。该其它层可设置在上游部分内层的内侧、上游部分内层和上游部分外层之间、或上游部分外层的外侧。

[0031] (2) 权利要求 2 的发明提供了如权利要求 1 所述的排气净化用催化剂,其中该下游部分包含  $ZrO_2$  的组成比为 50-95 重量%的铈-锆复合氧化物作为耐火性无机氧化物。

[0032] 由于该上述结构,本发明的排气净化用催化剂具有更高的排气净化性能。

[0033] 在本发明中,与 Ce 相比,该下游部分总体上处于富含 Zr 的状态,且优选仅含有富含 Zr 的复合氧化物(而不包含富含 Ce 的复合氧化物)。

[0034] (3) 权利要求 3 的发明提供了如权利要求 1 或 2 所述的排气净化用催化剂,其中该下游部分具有包括下游部分内层和下游部分外层的层状结构,且其中该下游部分内层和下游部分外层在以下 (A) 和 / 或 (B) 方面存在差异:(A) 贵金属的种类和 / 或浓度;(B) 耐火性无机氧化物的种类。

[0035] 在本发明的排气净化用催化剂中,催化剂涂层中的下游部分内层和下游部分外层可在上述 (A)、或 (B)、或 (A) 和 (B) 两者中存在差异。这使得可以根据不同目的来对该排气净化用催化剂的性能进行各种设计。

[0036] 该催化剂涂层的下游部分可由下游部分内层和下游部分外层这两层构成,或可进一步包括其它层。该其它层可设置在下游部分内层的内侧、下游部分内层和下游部分外层之间、或下游部分外层的外侧。

[0037] (4) 权利要求 4 的发明提供了如权利要求 3 所述的排气净化用催化剂,其中该下游部分外层包含作为贵金属的 Rh。

[0038] 由于该下游部分外层包含 Rh,本发明的排气净化用催化剂具有更高的排气净化性能。

[0039] (5) 权利要求 5 的发明提供了如权利要求 1-4 中任一项所述的排气净化用催化剂,其中该上游部分的催化剂涂层的单位体积涂覆量低于该下游部分的催化剂涂层的单位体积涂覆量。

[0040] 在本发明的排气净化用催化剂中,由于上游部分具有较小的催化剂涂层单位体积涂覆量,上游部分具有低热容,在发动机起动后不久即变热,从而获得改善的催化活性。因此,本发明的排气净化用催化剂具有更高的着火性能。

[0041] 上游部分与下游部分之间的催化剂涂层的单位体积涂覆量之比优选为 1 : 1-5, 且更优选为 1 : 1.1-2.0。

[0042] (6) 权利要求 6 的发明提供了如权利要求 1-5 中任一项所述的排气净化用催化剂, 其中贵金属主要包含在上游部分外层的外部区域中。

[0043] 由于贵金属 (例如, Rh) 主要包含在上游部分外层的外部区域中, 本发明的排气净化用催化剂具有更高的排气净化性能 (特别是着火性能)。

[0044] 主要包含在外部区域中意味着, 例如, 当以“T”表示上游部分外层的厚度时, 上游部分外层中所含的 80 重量%或更多的贵金属位于由上游部分外层的表面至深度 aT(a 为 0.1-0.2) 的区域中。

#### 附图说明

[0045] 图 1 为显示了本发明第一实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0046] 图 2 为显示了第二实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0047] 图 3 为显示了第三实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0048] 图 4 为显示了第四实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0049] 图 5 为显示了第五实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0050] 图 6 为显示了第六实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0051] 图 7 为显示了第七实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0052] 图 8 为显示了第八实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0053] 图 9 为显示了第九实施例的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0054] 图 10 为显示了对比例 1 的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0055] 图 11 为显示了对比例 2 的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0056] 图 12 为显示了对比例 3 的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0057] 图 13 为显示了对比例 4 的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0058] 图 14 为显示了对比例 5 的排气净化用催化剂结构的说明图。

[0059] 附图标号说明

[0060] 1... 排气净化用催化剂

[0061] 3... 基材

[0062] 5... 催化剂涂层

[0063] 7... 入口端

[0064] 9... 出口端

[0065] 11... 上游部分

[0066] 13... 下游部分

[0067] 13a... 下游部分内层

[0068] 13b... 下游部分外层

[0069] 15... 上游部分外层

[0070] 17... 上游部分内层

## 具体实施方式

[0071] 下面,通过实施例来对本发明作具体解释。

[0072] 实施例 1

[0073] a) 参照图 1,对实施例 1 的排气净化用催化剂 1 的结构进行描述。在图 1 和稍后描述的图 2-14 中,“CZ”表示富含 Ce 的复合氧化物,“ZC”表示富含 Zr 的复合氧化物,“Al”表示氧化铝,且“Sub”表示基材。

[0074] 该排气净化用催化剂 1 由基材(催化剂基材)3 和形成在该基材 3 表面上的催化剂层 5 构成。基材 3 为长 100mm、容量 1.0L 且孔(cell)密度为 900 孔/英寸<sup>2</sup>的整体蜂窝状基材。催化剂涂层 5 形成在基材 3 的孔的内表面上。在图 1 中,左端为孔的入口端 7 且右端为孔的出口端 9。因此,从入口端 7 到出口端 9 的方向是排气的流动方向。(虽然仅在图 1 中以箭头表示气流,但其也可适用于其它的图。)

[0075] 催化剂涂层 5 包括上游部分 11 和下游部分 13,其中,该上游部分 11 横跨从入口端 7 开始的 50mm 的区域且该下游部分 13 横跨从出口端 9 开始的 50mm 的区域(即,从上游部分 11 的最下游端至出口端 9 的部分)。而且,上游部分 11 包括上游部分外层 15 和上游部分内层 17。

[0076] 该上游部分外层 15 包括作为贵金属的 Rh(0.75g)、氧化铝和富含 Zr 的复合氧化物。该上游部分内层 17 包括氧化铝和富含 Ce 的复合氧化物(耐火性无机氧化物)。该下游部分 13 包括作为贵金属的 Rh(0.25g)和 Pd(1.0g)、氧化铝和富含 Zr 的复合氧化物(耐火性无机氧化物)。

[0077] b) 对实施例 1 的排气净化用催化剂 1 的制造方法进行描述。

[0078] 浆液 S1A、S1B 和 S1C 如下制备。

[0079] (浆液 S1A)

[0080] 混合下列组分(细粉;下同)以制备浆液 S1A。

[0081] 氧化铝:25g

[0082] 富含 Ce 的复合氧化物(CeO<sub>2</sub> 的组成比为 80 重量%):25g

[0083] 水:50g

[0084] (浆液 S1B)

[0085] 混合下列组分以制备浆液 S1B。

[0086] 氧化铝:25g

[0087] 富含 Zr 的复合氧化物(ZrO<sub>2</sub> 的组成比为 80 重量%):25g

[0088] 硝酸铈溶液:含 0.75g 铈的量

[0089] 水:50g

[0090] (浆液 S1C)

[0091] 混合下列组分以制备浆液 S1C。

[0092] 氧化铝:50g

[0093] 富含 Zr 的复合氧化物(ZrO<sub>2</sub> 的组成比为 80 重量%):50g

[0094] 硝酸铈溶液:含 0.25g 铈的量

[0095] 硝酸钡溶液:含 1.0g 钡的量

[0096] 水:100g

[0097] 在从入口端 7 开始的 50mm 区域中,将 50g 的浆液 S1A 涂覆到基材 3 的孔上,在

250℃下干燥一小时,并在 500℃下煅烧一小时。通过该步骤形成上游部分内层 17。

[0098] 在下文中可使用同样的干燥和煅烧条件。在本说明书中,浆液的涂覆量是指固体材料的重量。

[0099] 随后,将 50.75g 的浆液 S1B(含 0.75g 的铑)涂覆到已涂覆有浆液 S1A 的区域上,在 250℃下干燥一小时,并在 500℃下煅烧一小时。通过该步骤形成上游部分外层 15。

[0100] 然后,在从出口端 9 开始的 50mm 区域(即,未涂覆浆液 S1A 或 S1B 的部分)中,将 101.25g 的浆液 S1C(含 0.25g 铑和 1.0g 钯)涂覆到基材 3 的孔上,在 250℃下干燥一小时,并在 500℃下煅烧一小时。通过该步骤形成下游部分 13,并从而完成该排气净化用催化剂 1。

[0101] 实施例 2

[0102] 如图 2 所示,实施例 2 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 2 与实施例 1 的区别在于下游部分 13 中所含的贵金属的量,即,Rh 为 0.25g 且 Pt 为 1.0g。

[0103] 实施例 2 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 1 的方法相同。在实施例 2 中,使用通过混合下列组分而制备的浆液 S2,以代替浆液 S1C。

[0104] (浆液 S2)

[0105] 氧化铝:50g

[0106] 富含 Zr 的复合氧化物( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%):50g

[0107] 硝酸铑溶液:含 0.25g 铑的量

[0108] 硝酸铂溶液:含 1.0g 铂的量

[0109] 水:100g

[0110] 在实施例 2 中,在从出口端 9 开始的 50mm 区域中,将 101.25g 的浆液 S2(含 0.25g 铑和 1.0g 铂)涂覆到基材 3 的孔上,进行干燥和煅烧,以形成下游部分 13。上游部分 11 的形成方法与实施例 1 相同。

[0111] 实施例 3

[0112] 如图 3 所示,实施例 3 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 3 与实施例 1 的区别在于下游部分 13 中所含的贵金属的量,即,Rh 为 0.25g、Pt 为 0.5g 且 Pd 为 0.5g。

[0113] 实施例 3 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 1 的方法相同。在实施例 3 中,使用通过混合下列组分而制备的浆液 S3,以代替浆液 S1C。

[0114] (浆液 S3)

[0115] 氧化铝:50g

[0116] 富含 Zr 的复合氧化物( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%):50g

[0117] 硝酸铑溶液:含 0.25g 铑的量

[0118] 硝酸钯溶液:含 0.5g 钯的量

[0119] 硝酸铂溶液:含 0.5g 铂的量

[0120] 水:100g

[0121] 在实施例 3 中,在从出口端 9 开始的 50mm 区域中,将 101.25g 的浆液 S3(含 0.25g 铑、0.5g 钯和 0.5g 铂)涂覆到基材 3 的孔上,进行干燥和煅烧,以形成下游部分 13。上游

部分 11 的形成方法与实施例 1 相同。

[0122] 实施例 4

[0123] 如图 4 所示, 实施例 4 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 4 与实施例 1 的不同之处在于上游部分内层 17 中含有 1.0g 作为贵金属的 Pd 且下游部分 13 中所含的贵金属仅为 0.25g 的 Rh。

[0124] 实施例 4 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 1 的方法相同。在实施例 4 中, 使用通过混合下列组分而制备的浆液 S4A, 以代替浆液 S1A。而且, 使用通过混合下列组分而制备的浆液 S4B, 以代替浆液 S1C。

[0125] (浆液 S4A)

[0126] 氧化铝 :25g

[0127] 富含 Ce 的复合氧化物 ( $\text{CeO}_2$  的组成比为 80 重量%) :25g

[0128] 硝酸钯溶液 :含 1.0g 钯的量

[0129] 水 :50g

[0130] (浆液 S4B)

[0131] 氧化铝 :50g

[0132] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $\text{ZrO}_2$  的组成比为 80 重量%) :50g

[0133] 硝酸铈溶液 :含 0.25g 铈的量

[0134] 水 :100g

[0135] 在实施例 4 中, 在从入口端 7 开始的 50mm 区域中, 将 51g 的浆液 S4A (含 1.0g 钯) 代替浆液 S1A 涂覆到基材 3 的孔上, 进行干燥和煅烧, 以形成上游部分内层 17。

[0136] 而且, 在从出口端 9 开始的 50mm 区域中, 将 100.25g 的浆液 S4B (含 0.25g 铈) 代替浆液 S1C 涂覆到基材 3 的孔上, 进行干燥和煅烧, 以形成下游部分 13。

[0137] 在形成上游部分内层 17 后的上游部分外层 15 的形成方法与实施例 1 相同。

[0138] 实施例 5

[0139] a) 如图 5 所示, 实施例 5 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 5 与实施例 1 的区别在于该下游部分 13 被分为下游部分内层 13a 和下游部分外层 13b, 且仅在下游部分外层 13b 中含有作为贵金属的 0.25g 的 Rh 和 1.0g 的 Pd。

[0140] b) 虽然实施例 5 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 1 的方法相同, 但是在下游部分 13 的形成方法上存在一些差异。下面将主要针对这些差异进行描述。

[0141] 首先, 通过混合下列组分, 分别制备浆液 S5A 和浆液 S5B, 它们用作待形成下游部分 13 的浆液。

[0142] (浆液 S5A)

[0143] 氧化铝 :25g

[0144] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $\text{ZrO}_2$  的组成比为 80 重量%) :25g

[0145] 水 :50g

[0146] (浆液 S5B)

[0147] 氧化铝 :25g

[0148] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $\text{ZrO}_2$  的组成比为 80 重量%) :25g

[0149] 硝酸铈溶液 : 含 0.25g 铈的量

[0150] 硝酸钡溶液 : 含 1.0g 钡的量

[0151] 水 : 50g

[0152] 然后, 以与实施例 1 相同的方式, 使用浆液 S1A 和浆液 S1B 形成上游部分内层 17 和上游部分外层 15。

[0153] 随后, 在从出口端 9 开始的 50mm 区域 ( 即, 未涂覆浆液 S1A 或 S1B 的部分 ) 中, 将 50g 的浆液 S5A 涂覆到基材 3 的孔上, 在 250℃ 下干燥一小时并在 500℃ 下煅烧一小时。通过该步骤, 形成下游部分内层 13a。

[0154] 此外, 将 51.25g 的浆液 S5B ( 含 0.25g 铈和 1.0g 钡 ) 涂覆到预先涂覆有浆液 S5A 的区域上, 进行干燥和煅烧。从而, 形成下游部分外层 13b, 并完成该排气净化用催化剂 1。

[0155] 实施例 6

[0156] 如图 6 所示, 实施例 6 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 6 与实施例 1 的区别在于下游部分内层 13a 中包含 1.0g 作为贵金属的 Pd 且下游部分外层 13b 中所含的贵金属仅为 0.25g 的 Rh。

[0157] 实施例 6 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 5 的方法相同。在实施例 6 中, 使用通过混合下列组分而制备的浆液 S6A, 以代替浆液 S5A。而且, 使用通过混合下列组分而制备的浆液 S6B, 以代替浆液 S5B。

[0158] ( 浆液 S6A )

[0159] 氧化铝 : 25g

[0160] 富含 Zr 的复合氧化物 (  $ZrO_2$  的组成比为 80 重量% ) : 25g

[0161] 硝酸钡溶液 : 含 1.0g 钡的量

[0162] 水 : 50g

[0163] ( 浆液 S6B )

[0164] 氧化铝 : 25g

[0165] 富含 Zr 的复合氧化物 (  $ZrO_2$  的组成比为 80 重量% ) : 25g

[0166] 硝酸铈溶液 : 含 0.25g 铈的量

[0167] 水 : 50g

[0168] 在实施例 6 中, 在从出口端 9 开始的 50mm 区域中, 将 51g 的浆液 S6A ( 含 1.0g 钡 ) 代替浆液 S5A 涂覆到基材 3 的孔上, 进行干燥和煅烧, 以形成下游部分内层 13a。

[0169] 随后, 将 50.25g 的浆液 S6B ( 含 0.25g 铈 ) 涂覆到预先涂覆有浆液 S6A 的区域上, 进行干燥和煅烧, 以形成下游部分外层 13b。上游部分 11 的形成方法与实施例 5 的方法相同。

[0170] 实施例 7

[0171] 如图 7 所示, 实施例 7 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 7 与实施例 1 的区别在于上游部分 11 中的涂覆量为 50.75g, 该量低于下游部分 13 中的 101.25g 的涂覆量。

[0172] 实施例 7 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 1 的方法相同。在实施例 7 中, 浆液 S1A 的涂覆量为 25g, 以形成上游部分内层 17, 且使用通过混合下列组分而制备的浆液 S7A, 以代替浆液 S1B。

[0173] (浆液 S7A)

[0174] 氧化铝 :12.5g

[0175] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%) :12.5g

[0176] 硝酸铈溶液 :含 0.75g 铈的量

[0177] 水 :25g

[0178] 在实施例 7 中,在从入口端 7 开始的 50mm 的区域中,将 25g 的浆液 S1A 涂覆到基材 3 的孔上,在 250°C 下干燥一小时并在 500°C 下煅烧一小时。从而,形成上游部分内层 17。

[0179] 随后,将 25.75g 的浆液 S7A(含 0.75g 铈)涂覆到预先涂覆有浆液 S1A 的区域上,进行干燥和煅烧。从而,形成上游部分外层 15。下游部分 13 的形成方法与实施例 1 的方法相同。

[0180] 实施例 8

[0181] 如图 8 所示,实施例 8 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。实施例 8 与实施例 1 的区别在于上游部分内层 17、上游部分外层 15 和下游部分 13 均包含钡和镧。

[0182] 实施例 8 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与实施例 1 的方法相同。在实施例 8 中,使用通过混合下列组分而制备的浆液 S8A,以代替浆液 S1A。使用通过混合下列组分而制备的浆液 S8B,以代替浆液 S1B。而且,使用通过混合下列组分而制备的浆液 S8C,以代替浆液 S1C。

[0183] (浆液 S8A)

[0184] 氧化铝 :25g

[0185] 富含 Ce 的复合氧化物 ( $CeO_2$  的组成比为 80 重量%) :25g

[0186] 硫酸钡 :5g

[0187] 碳酸镧 :2.5g

[0188] 水 :57.5g

[0189] (浆液 S8B)

[0190] 氧化铝 :25g

[0191] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%) :25g

[0192] 硫酸钡 :5g

[0193] 碳酸镧 :2.5g

[0194] 硝酸铈溶液 :含 0.75g 铈的量

[0195] 水 :82.5g

[0196] (浆液 S8C)

[0197] 氧化铝 :50g

[0198] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%) :50g

[0199] 硫酸钡 :10g

[0200] 碳酸镧 :5g

[0201] 硝酸铈溶液 :含 0.25g 铈的量

[0202] 硝酸钡溶液 :含 1.0g 钡的量

[0203] 水 :115g

[0204] 在实施例 8 中,在从入口端 7 开始的 50mm 区域中,将 57.5g 的浆液 S8A 代替浆液 S1A 涂覆到基材 3 的孔上,进行干燥和煅烧,以形成上游部分内层 17。

[0205] 然后,将 58.25g 的浆液 S8B(含 0.75g 铑)涂覆到预先涂覆有浆液 S8A 的区域上,进行干燥和煅烧,以形成上游部分外层 15。

[0206] 随后,在从出口端 9 开始的 50mm 区域中,将 116.25g 的浆液 S8C(含 0.25g 铑和 1.0g 钯)涂覆到基材 3 的孔上,进行干燥和煅烧,以形成下游部分 13。

[0207] 实施例 9

[0208] 如图 9 所示,实施例 9 的排气净化用催化剂 1 具有与实施例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。然而,作为贵金属的 Rh 主要包含在上游部分外层 15 的表面区域中(在外部区域内)。具体地说,上游部分外层 15 的厚度为 100  $\mu\text{m}$ ,且全部 Rh 负载在从上游部分外层 15 的表面至 10  $\mu\text{m}$  深度的区域内。

[0209] 实施例 9 的排气净化用催化剂 1 如下制造。

[0210] 首先,在从入口端 7 开始的 50mm 区域中,以与实施例 1 相同的方式,将 50g 的浆液 S1A 涂覆到基材 3 的孔上,在 250°C 下干燥一小时,并在 500°C 下煅烧一小时,以形成上游部分内层 17。

[0211] 然后,将 50g 的浆液 S5A 涂覆到预先涂覆有浆液 S1A 的区域上,在 250°C 下干燥一小时,并在 500°C 下煅烧一小时。在煅烧后,使用硝酸铑溶液,使得 0.75g 的 Rh 负载在该预先涂覆有浆液 S1A 和浆液 S5A 的区域中,并在 250°C 下干燥一小时。

[0212] 随后,在从出口端 9 开始的 50mm 区域中,将 100g 的浆液 S5A 涂覆到基材 3 的孔上,在 250°C 下干燥一小时并在 500°C 下煅烧一小时。在煅烧后,使用硝酸铑溶液和硝酸铂溶液,使得 0.25g 的 Rh 和 1.0g 的 Pt 负载在预先涂覆有浆液 S5A 的区域中(在从出口端 9 开始的 50mm 区域中),并在 250°C 下干燥一小时。从而,完成该排气净化用催化剂 1。

[0213] (对比例 1)

[0214] 参考图 10,对对比例 1 的排气净化用催化剂 1 的结构进行描述。该排气净化用催化剂 1 在与实施例 1 中相同的基材 3 的孔表面上包括催化剂涂层 5。该催化剂涂层 5 包括如实施例 1 中的上游部分内层 17、上游部分外层 15 和下游部分 13。该上游部分内层 17 包括氧化铝和富含 Zr 的复合氧化物。该上游部分外层 15 包括作为贵金属的 Rh(0.75g)、氧化铝和富含 Ce 的复合氧化物。该下游部分 13 包括作为贵金属的 Rh(0.25g) 和 Pd(1.0g)、氧化铝和富含 Zr 的复合氧化物。

[0215] b) 对对比例 1 的排气净化用催化剂 1 的制造方法进行描述。

[0216] 首先,在从入口端 7 开始的 50mm 区域中,将 50g 的浆液 S5A 涂覆到基材 3 的孔上,在 250°C 下干燥一小时,并在 500°C 下煅烧一小时,以形成上游部分内层 17。

[0217] 然后,将 50.75g 的下列特定浆液 SP1(含 0.75g 铑)涂覆到预先涂覆有浆液 S5A 的区域上,在 250°C 下干燥一小时,并在 500°C 下煅烧一小时,以形成上游部分外层 15。

[0218] (浆液 SP1)

[0219] 氧化铝 :25g

[0220] 富含 Ce 的复合氧化物( $\text{CeO}_2$  的组成比为 80 重量%) :25g

[0221] 硝酸铑溶液 :含 0.75g 铑的量

[0222] 水 :50g

[0223] 随后,在从出口端 9 开始的 50mm 区域中,将 101.25g 的浆液 S1C(含 0.25g 铈和 1.0g 钇)涂覆到基材 3 的孔上,在 250℃下干燥一小时并在 500℃下煅烧一小时,以形成下游部分 13。

[0224] (对比例 2)

[0225] 如图 11 所示,对比例 2 的排气净化用催化剂 1 具有与对比例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。对比例 2 与对比例 1 的区别在于该上游部分外层 15 包括富含 Zr 的复合氧化物而不是富含 Ce 的复合氧化物。

[0226] 对比例 2 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与对比例 1 的方法相同。在对比例 2 中,将 50.75g 的浆液 S1B(含 0.75g 铈)代替浆液 SP1 进行涂覆,以形成上游部分外层 15。

[0227] (对比例 3)

[0228] 如图 12 所示,对比例 3 的排气净化用催化剂 1 具有与对比例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。对比例 3 与对比例 1 的区别在于该上游部分外层 15 中所含的 Rh 的量为 0.25g 且该下游部分 13 中所含的 Rh 的量为 0.75g。对比例 3 的区别还在于该上游部分内层 17 含有富含 Ce 的复合氧化物而不是富含 Zr 的复合氧化物,且该上游部分外层 15 含有富含 Zr 的复合氧化物而不是富含 Ce 的复合氧化物。

[0229] 对比例 3 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与对比例 1 的方法相同,但部分不同。具体地说,将 50g 的浆液 S1A 代替浆液 S5A 进行涂覆,以形成上游部分内层 17。而且,将 50.25g 的浆液 S6B(含 0.25g 铈)代替浆液 SP1 进行涂覆,以形成上游部分外层 15。此外,将 101.75g 的下列特定浆液 SP3(含 0.75g 铈和 1.0g 钇)代替浆液 S1C 进行涂覆,以形成下游部分 13。

[0230] (浆液 SP3)

[0231] 氧化铝:50g

[0232] 富含 Zr 的复合氧化物( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%):50g

[0233] 硝酸铈溶液:含 0.75g 铈的量

[0234] 硝酸钇溶液:含 1.0g 钇的量

[0235] 水:75g

[0236] (对比例 4)

[0237] 如图 13 所示,对比例 4 的排气净化用催化剂 1 具有与对比例 1 的排气净化用催化剂基本上相同的结构。对比例 4 与对比例 1 的区别在于该上游部分外层 15 中所含的 Rh 的量为 0.5g 且该耐火性无机氧化物为富含 Zr 的复合氧化物,且该下游部分 13 中所含的 Rh 的量为 0.5g。

[0238] 对比例 4 的排气净化用催化剂 1 的制造方法基本上与对比例 1 的方法相同,但部分不同。具体地说,将 50.5g 的下列特定浆液 SP4A(含 0.5g 铈)代替浆液 SP1 进行涂覆,以形成上游部分外层 15。

[0239] (浆液 SP4A)

[0240] 氧化铝:25g

[0241] 富含 Zr 的复合氧化物( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%):25g

[0242] 硝酸铈溶液:含 0.5g 铈的量

[0243] 水 :50g

[0244] 而且,将 101.5g 的下列特定浆液 SP4B(含 0.5g 铈和 1.0g 钡)代替浆液 S1C 进行涂覆,以形成下游部分 13。

[0245] (浆液 SP4B)

[0246] 氧化铝 :50g

[0247] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%) :50g

[0248] 硝酸铈溶液 :含 0.5g 铈的量

[0249] 硝酸钡溶液 :含 1.0g 钡的量

[0250] 水 :100g

[0251] (对比例 5)

[0252] 如图 14 所示,对比例 5 的排气净化用催化剂 1 的结构包括形成在与实施例 1 中相同的基材 3 的孔表面上的催化剂涂层 5。与实施例 1-9 不同,催化剂涂层 5 不分为上游部分和下游部分。催化剂涂层 5 具有包括内层 19 和外层 21 的两层结构。该内层 19 含有氧化铝、富含 Ce 的复合氧化物和 1.0g 作为贵金属的 Pd。该外层 21 含有氧化铝、富含 Zr 的复合氧化物和 1.0g 作为贵金属的 Rh。

[0253] 对比例 5 的排气净化用催化剂 1 可如下制造。

[0254] 首先,将 101.0g 的下列特定浆液 SP5A(含 1.0g 钡)涂覆到与实施例 1 中相同的基材 3 的整个孔上,在 250°C 下干燥一小时,并在 500°C 下煅烧一小时,从而形成内层 19。

[0255] (浆液 SP5A)

[0256] 氧化铝 :50g

[0257] 富含 Ce 的复合氧化物 ( $CeO_2$  的组成比为 80 重量%) :50g

[0258] 硝酸钡溶液 :含 1.0g 钡的量

[0259] 水 :100g

[0260] 然后,将 101.0g 的下列特定浆液 SP5B(含 1.0g 铈)涂覆在预先涂覆有浆液 SP5A 的区域上,在 250°C 下干燥一小时,并在 500°C 下煅烧一小时,从而形成外层 21。

[0261] (浆液 SP5B)

[0262] 氧化铝 :50g

[0263] 富含 Zr 的复合氧化物 ( $ZrO_2$  的组成比为 80 重量%) :50g

[0264] 硝酸铈溶液 :含 1.0g 铈的量

[0265] 水 :100g

[0266] 对实施例 1-9 和对比例 1-5 中的每一个测定着火性能。

[0267] (试验方法)

[0268] 在进行相当于 80,000Km 运行的耐久性试验后,将根据各实施例和对比例的每种排气净化用催化剂安装在具有 2.0L 排量发动机的实际交通工具上。在根据 Japanese 11 模式试验进行运行试验后,测量 HC、CO 和  $NO_x$  的排放。

[0269] (试验结果)

[0270] 表 1 显示了试验结果。

[0271] [表 1]

[0272]

试样	HC 排放 (g/ 试验)	CO 排放 (g/ 试验)	NO <sub>x</sub> 排放 (g/ 试验)
实施例 1	0.44	1.41	0.32
实施例 2	0.49	1.38	0.30
实施例 3	0.47	1.43	0.37

[0273]

实施例 4	0.40	1.33	0.26
实施例 5	0.43	1.40	0.30
实施例 6	0.39	1.35	0.28
实施例 7	0.40	1.33	0.29
实施例 8	0.42	1.37	0.27
实施例 9	0.37	1.30	0.27
对比例 1	0.66	1.87	0.63
对比例 2	0.58	1.65	0.57
对比例 3	0.51	1.59	0.50
对比例 4	0.62	1.80	0.58
对比例 5	0.70	2.00	0.66

[0274] 如表 1 所示,与对比例 1-5 的排气净化用催化剂的 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 排放相比,实施例 1-9 的排气净化用催化剂的 HC、CO 和 NO<sub>x</sub> 排放明显地低。具体地说,由于在上游部分内层 17 中含有 Pd,因而,实施例 4 的排气净化用催化剂的排放更低。而且,由于下游部分 13 分为下游部分内层 13a 和下游部分外层 13b、在下游部分内层 13a 中含有 Pd 且在下游部分外层 13b 中含有 Rh,因而,实施例 6 的排气净化用催化剂的排放更低。由于上游部分 11 中的单位体积涂覆量低于下游部分 13 的单位体积涂覆量,实施例 7 的排气净化用催化剂的排放更低。而且,由于贵金属主要包含在上游部分外层 15 的表面区域和下游部分 13 中,因而,实施例 9 的排气净化用催化剂的排放更低。

[0275] 通过上述实验,证明实施例 1-9 中的每种排气净化用催化剂的着火性能优异。

[0276] 应当理解,本发明不限于上述实施例,其可在不背离本发明范围的情况下以各种形式实施。

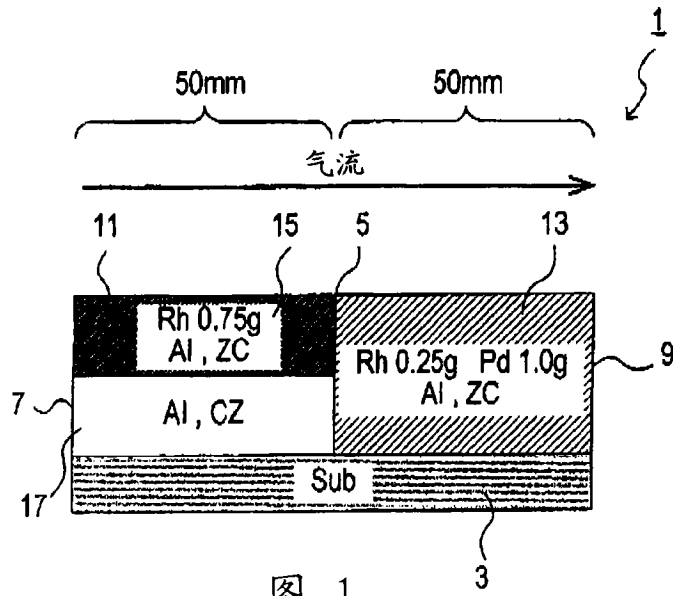


图 1

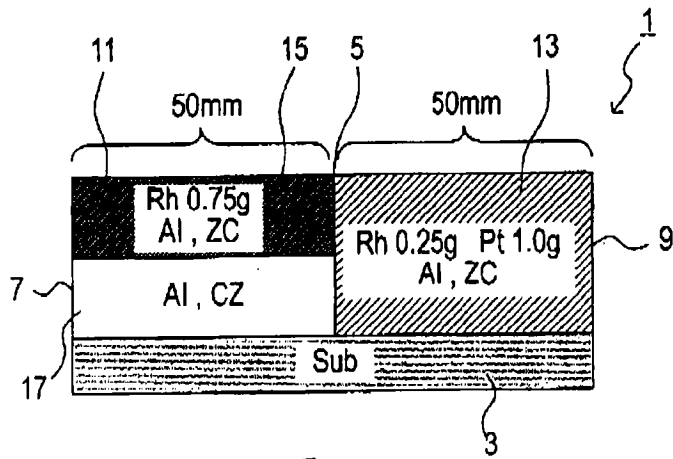


图 2

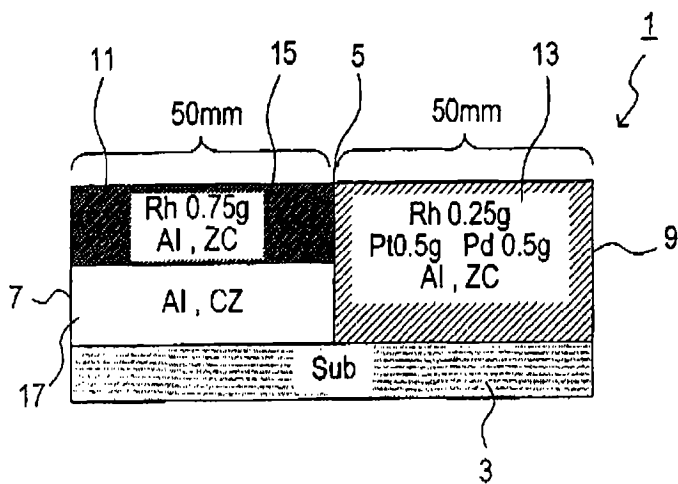


图 3

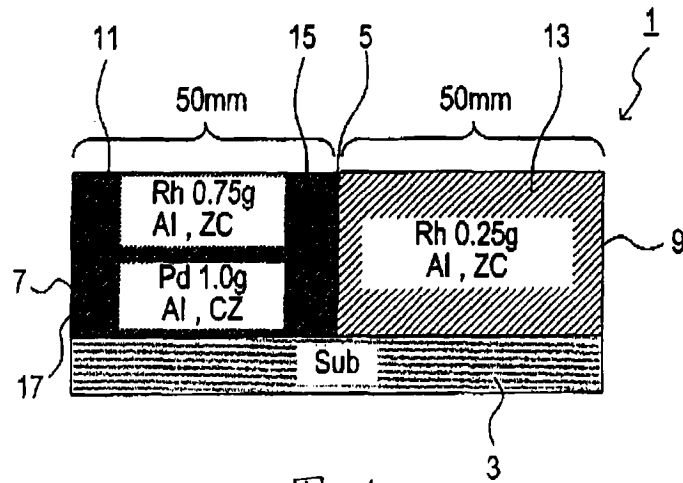


图 4

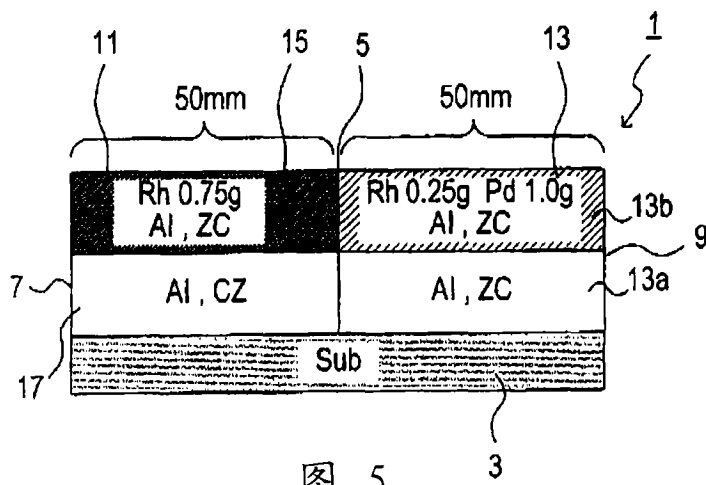


图 5

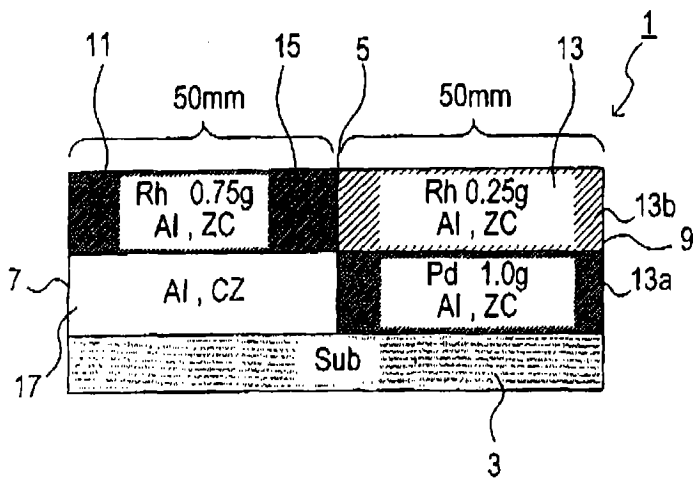


图 6

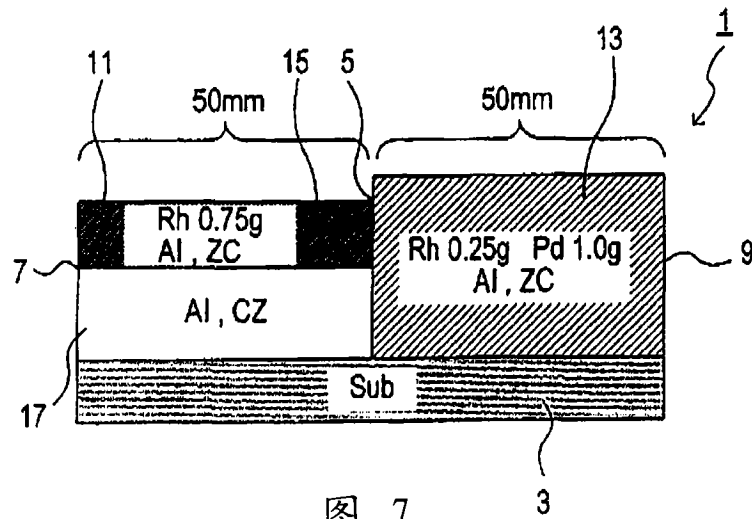


图 7

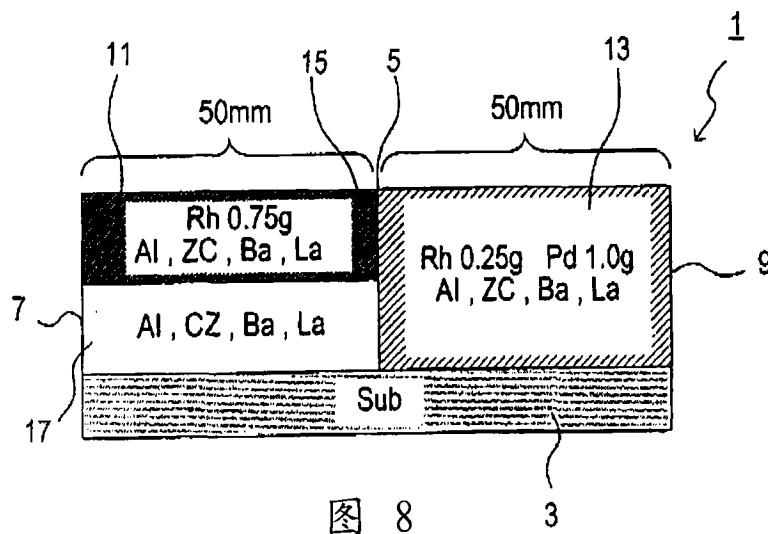


图 8

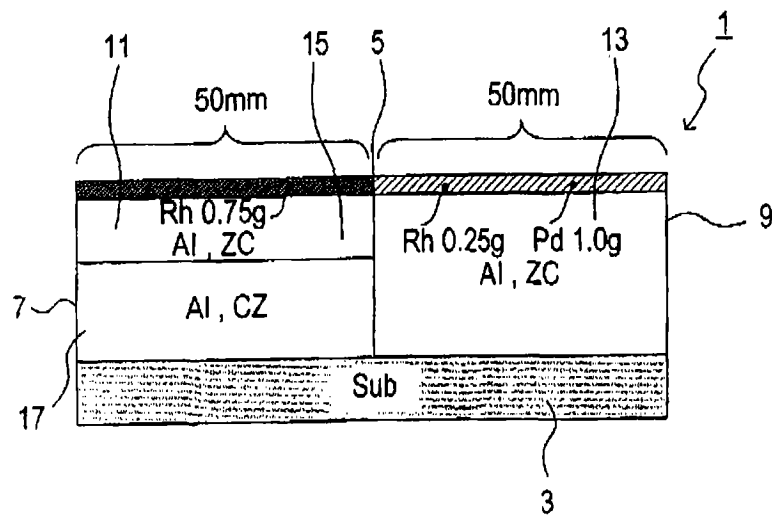


图 9

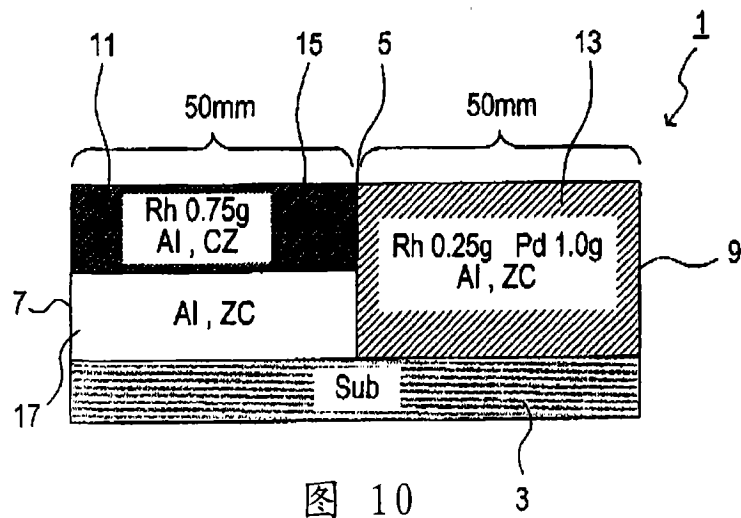


图 10

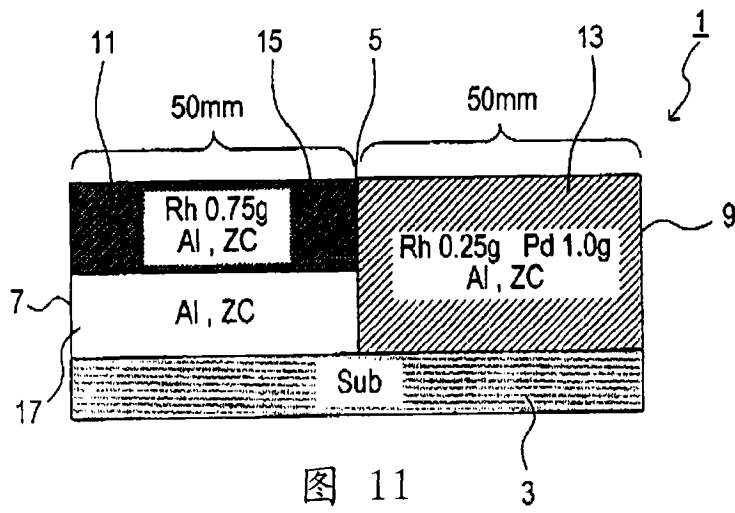


图 11

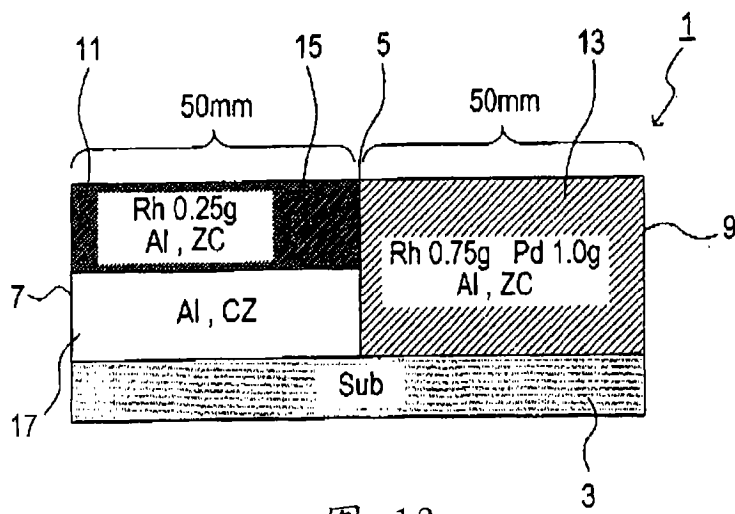


图 12

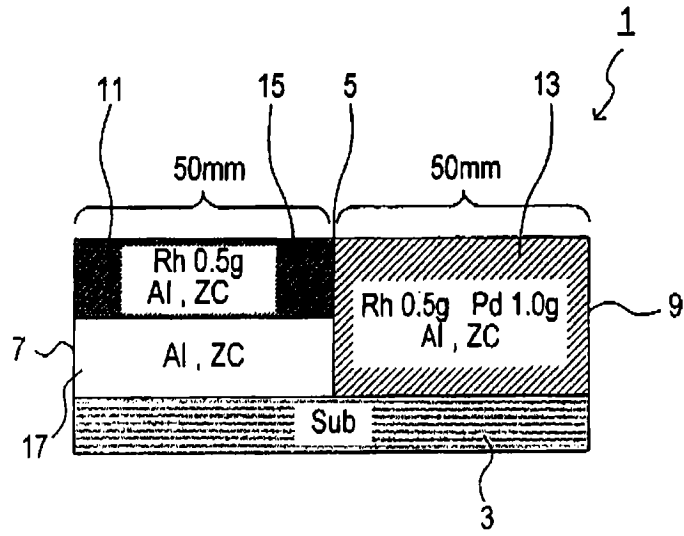


图 13

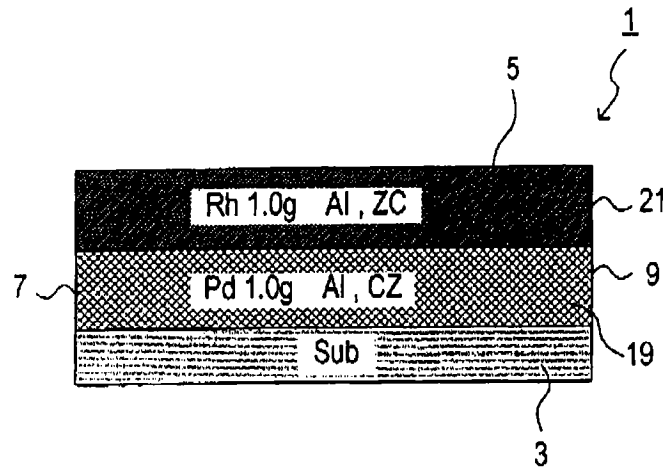


图 14