



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104066507 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201280067460. 5

(22) 申请日 2012. 12. 05

(30) 优先权数据

2012-010690 2012. 01. 23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/081472 2012. 12. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/111457 JA 2013. 08. 01

(71) 申请人 恩亿凯嘉股份有限公司

地址 日本国东京都

(72) 发明人 藤村雄大 高桥禎宪 长岛健

高山豪人 菅野泰治

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘激扬

(51) Int. Cl.

B01J 27/053 (2006. 01)

B01D 53/94 (2006. 01)

F01N 3/10 (2006. 01)

F01N 3/28 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

包含硫酸钡的氧化铝材料、使用其的废气净化用催化剂

(57) 摘要

本发明提供一种包含硫酸钡的氧化铝材料、使用其的催化剂和吸附材料,特别是提供一种NO_x净化性能优异的废气净化用催化剂,该催化剂适合用作将汽油车、柴油车等的内燃机排出的废气中所含的有害物质进行净化的催化剂。本发明提供一种包含硫酸钡的氧化铝材料、以及使用了包含硫酸钡的氧化铝材料的废气净化用催化剂等,所述包含硫酸钡的氧化铝材料的特征在于,其是相对于氧化铝含有5~70质量%的硫酸钡的氧化铝材料,其中,硫酸钡的含量为5~70质量%,分散于氧化铝材料中的硫酸钡的平均粒径为4μm以下,氧化铝的平均粒径为50μm以下,且氧化铝材料的BET比表面积为20~250m²/g。包含硫酸钡的氧化铝材料优选以催化层的方式被覆于一体结构型载体。

1. 一种包含硫酸钡的氧化铝材料,其为相对于氧化铝含有5~70质量%的硫酸钡的氧化铝材料,其特征在于,分散于氧化铝材料中的硫酸钡的平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 以下,氧化铝的平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 以下,氧化铝材料的BET比表面积为 $20\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的包含硫酸钡的氧化铝材料,其特征在于,氧化铝的种类是 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝或勃姆石中的任意者。

3. 一种废气净化用催化剂,其使用了权利要求1或2所述的包含硫酸钡的氧化铝材料。

4. 根据权利要求3所述的废气净化用催化剂,其特征在于,包含硫酸钡的氧化铝材料以催化层的方式被覆于一体结构型载体。

5. 根据权利要求3或4所述的废气净化用催化剂,其特征在于,催化层进一步含有贵金属,包含硫酸钡的氧化铝材料与所述贵金属存在于同一层。

6. 根据权利要求5所述的废气净化用催化剂,其特征在于,贵金属的种类是从铈、钪或铂中选出的一种以上。

7. 根据权利要求6所述的废气净化用催化剂,其特征在于,铈负载于与包含硫酸钡的氧化铝材料不同的多孔质无机氧化物。

8. 根据权利要求6所述的废气净化用催化剂,其特征在于,钪和/或铂负载于包含硫酸钡的氧化铝材料。

包含硫酸钡的氧化铝材料、使用其的废气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含硫酸钡的氧化铝材料、使用其的废气净化用催化剂,更具体地涉及一种包含硫酸钡的氧化铝材料、使用其的催化剂、吸附剂,特别涉及一种废气净化用催化剂,该废气净化用催化剂对于由汽油车、柴油车等的内燃机排出的废气中的氮氧化物(NO_x)的净化性能优异。

背景技术

[0002] 作为将重油或轻油等高沸点烃分解为更低沸点的烃的催化剂、或者抑制在石油精制之时生成的硫氧化物的释放的吸附剂,已知有除了包含作为碱土元素硫酸化物的硫酸镁之外还可包含硫酸钙、硫酸钡等的氧化铝材料(参照专利文献1)。

[0003] 另一方面,在将由汽油车等的内燃机排出的废气进行净化的催化装置中,根据其目的而使用了各种各样的催化剂。在其主要的催化剂成分中存在有铂族金属,通常高分散地负载于活性氧化铝等高表面积 of 耐火性无机氧化物上而使用(参照专利文献2)。

[0004] 在作为将废气净化的催化剂成分的铂族金属中,已知有铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh),广泛使用于将由汽油车等的内燃机排出的废气进行净化的催化剂中。具体而言,大多将Pt、Pd等氧化活性优异的催化活性中心与 NO_x 净化活性优异的Rh进行组合而使用。近年来,对于废气中所含的有害物质,特别是对于 NO_x 的管制更加严格。因此,需要有效地使用 NO_x 净化活性优异的Rh。另外,Rh的生产量少且昂贵,近年市场价格也在高位。因此,对于作为催化活性中心的Rh,从资源保护和成本的观点考虑,优选减少其用量。

[0005] 另外,最近,为了净化从柴油车等的内燃机大量排出的 NO_x ,因而积极地使用铂族金属。作为 NO_x 的净化方法,通常来说已知有称为选择还原法、或者选择性催化还原(Selective Catalytic Reduction,以下有时会称为SCR)法的如下技术:在通过尿素分解而产生的氨气(NH_3)成分的存在下,将包含 NO_x (NO 以及 NO_2)的废气与以氧化钛、氧化钒、沸石等为主要成分的选择还原催化剂接触,通过式(1)的反应进行还原脱硝。

[0006] $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

[0007] 然而,为了高效地进行该选择性催化剂还原{反应式(1)},优选大致各半地包含 NO 与 NO_2 (参照非专利文献1)。但是,由稀薄燃烧器排出的 NO_x 成分中的大部分是一氧化氮(NO)(参照专利文献3)。因此提出了为了将 NO_x 高效地净化,因而增加废气中的 NO_2 成分的浓度,因此在废气流路中配置 NO 氧化机构(参照专利文献3)。具体而言,使用 NO 氧化能力较高的Pt作为氧化催化剂而使用。

[0008] 另一方面,在将空燃比(Air/Fuel Ratio,以下有时会称为A/F)控制为理论空燃比附近的汽油汽车中,基于Rh的 NO_x 净化变得重要,通过Rh成分按照下述方式促进例如蒸汽转化反应{反应式(2)}、 $\text{CO} + \text{NO}$ 反应{反应式(4)},将 NO_x 净化{反应式(3)}。

[0009] 而且,将钨氧化物与Rh成分一起使用时,则促进蒸汽转化反应、 $\text{CO} + \text{NO}$ 反应,这成为公知技术(参照专利文献4)。

[0010] $\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_x + \text{H}_2$ (2)

[0011] $\text{H}_2 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3)

[0012] $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ (4)

[0013] 此外,最近,作为用于减低 Rh 用量的方法,在 Pt、Pd 方面正在考虑使用通过蒸汽转化反应 { 反应式 (2) }、水煤气变换反应 { 反应式 (5) } 所产生的 H_2 来促进 NO_x 的净化,正在研究使用以水溶性乙酸钡为原料的碱土金属作为助催化剂成分 (参照专利文献 5)。

[0014] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (5)

[0015] Ba 成分所代表的碱土金属作为助催化剂成分,将废气中所含的 NO_x 暂时性地吸藏,利用废气中所含的还原成分将所吸藏的 NO_x 还原为 N_2 从而净化 (参照专利文献 6)。

[0016] 一般而言,向发动机供给的燃料少时、空气的量多时、燃烧温度高时,大量地产生 NO_x 。Ba 成分将如此产生的 NO_x 以 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的方式暂时性地吸收。

[0017] 吸收于 Ba 成分的 NO_x ,在废气中 NO_x 的浓度降低并且二氧化碳 (CO_2) 浓度变高了时,从 Ba 成分释放。这是前述 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 在水蒸气共存下与二氧化碳反应,变为 BaCO_3 ,可称为化学平衡。从 Ba 成分释放的 NO_x 如前所述,在 Rh 成分表面与还原成分反应而还原净化。

[0018] 这样的助催化剂成分也能并用两种以上,例如已知有使用了 Ba 成分和氧化铈的 TWC (参照专利文献 7)。可是,根据催化剂材料的组合,有时会降低净化性能,例如有报告指出当 Rh 成分和 Ba 成分存在于同一组成中时则 NO_x 的净化性能降低 (参照专利文献 8)。可认为净化性能降低的原由在于,由 Ba 向 Rh 的供电子作用导致氧化 Rh 结构稳定化。

[0019] 因此,提出了通过将 Rh 成分和 Ba 成分分离地负载于氧化铝,从而提高 NO_x 净化性能和耐热性 (参照专利文献 9)。其中没有提及催化层中的 Rh 成分和 Ba 成分是以何种程度分离了,但是在使用了水溶性的乙酸钡作为 Ba 源的情况下,由于在将催化剂成分涂布于蜂窝的浆料制造工序中 Ba 成分溶出于浆料中,所以很难说最终在催化层中能充分地分离 Rh 成分与 Ba 成分。结果, Rh 成分与 Ba 成分接近,因此无法充分地显现 NO_x 净化性能。

[0020] 如上述那样,催化剂成分的组合是各种各样的,由于经由基于催化剂成分相互的相关作用而成的复杂反应路径,所以对它们进行综合性研究,摸索最能发挥净化作用的催化剂成分的组合。

[0021] 然而,在废气流路之中配置一个废气净化催化剂即可,但也存在有配置两个以上的情况。这是由于伴随着废气管制的加强而实施的为了进一步发挥废气净化催化剂的特性,根据铂、钯、铑各贵金属所具有的耐久性 (耐热性、耐气氛性、耐中毒性)、催化剂特性 (氧化活性、还原活性) 等而分别设定最佳位置。

[0022] 另外,削减昂贵的贵金属、稀土类的用量牵涉到有限资源的有效率利用,因而要求根据各贵金属、稀土类的特性在废气流路的最佳位置设置废气净化催化剂。

[0023] 进一步,近年来对废气的管制变得越来越严格,期望着出现一种通过使用多个催化剂而发挥更优异的废气净化性能的催化剂。在废气之中特别是对 NO_x 的管制值变严格,越来越需要开发出一种 NO_x 净化性能优异的废气净化用催化剂。

[0024] 在这样的情况下,提出了一种使用包含硫酸钡和 Pd 的氧化铝材料作为 TWC 的材料 (参照专利文献 10)。

[0025] Pd 对 HC 的低温净化优异,但是容易发生颗粒彼此由于热而接合从而使粒径肥大的现象 (烧结), Pd 发生烧结时则与废气中所含的 HC 的接触面积减少,所以降低 HC 的低温净化性能。通过使 Ba 与 Pd 共存,利用 Ba 的电子性作用,从而可例如抑制 Pd 的烧结,维

持 Pd 的活性。另一方面, Rh 作为 TWC 的材料对于 NO_x 的净化性能优异, 但是 Ba 对于 Rh 对 NO_x 的净化反应有负作用、有可能降低 Rh 的活性。因此, 一方面为了使 Pd 与 Ba 在氧化铝上共存, 另一方面避免 Ba 在浆料中溶出而与 Rh 接触, 因而使用难溶性的硫酸钡。

[0026] 但是, 硫酸钡具有在废气中 700℃ 以上的还原气氛下发生分解而随机地分散于催化层中这样的特征。为了充分地控制催化层中的 Ba 的配置, 因而优选将难溶性的硫酸钡负载于例如氧化铝那样的多孔质无机氧化物载体, 将硫酸钡的分散范围进行限制。可是, 在专利文献 10 的情况下, 基本上没有提及硫酸钡向氧化铝的负载方法, 有是否可获得所希望的催化剂性能的疑问。

[0027] 现有技术文献

[0028] 专利文献

[0029] 专利文献 1 : 日本特开昭 61-54234 号公报

[0030] 专利文献 2 : 日本特开平 05-237390 号公报

[0031] 专利文献 3 : 日本特开平 08-103636 号公报

[0032] 专利文献 4 : 日本再公表特许 W02000/027508 号公报

[0033] 专利文献 5 : 日本特开平 7-251073 号公报

[0034] 专利文献 6 : 日本特开 2007-329768 号公报

[0035] 专利文献 7 : 日本特开平 03-106446 号公报

[0036] 专利文献 8 : 日本特开 2002-326033 号公报

[0037] 专利文献 9 : 日本特开平 09-215922 号公报

[0038] 专利文献 10 : 日本特开 2010-274162 号公报

[0039] 非专利文献

[0040] 非专利文献 1 : Catalysis Today114(2006)3-12

发明内容

[0041] 发明想要解决的课题

[0042] 鉴于上述现有的课题, 本发明的目的在于提供一种包含硫酸钡的氧化铝材料、使用其的催化剂、吸附材料, 特别是提供一种 NO_x 净化性能优异的废气净化用催化剂, 其适用作将由汽油车、柴油车等的内燃机排出的废气中所含的有害物质进行净化的催化剂。

[0043] 用于解决问题的方案

[0044] 本发明人等为了解决上述以往的课题而反复进行深入研究, 发现如下事实, 以至完成本发明: 使用包含特定量的硫酸钡 (BaSO₄) 的氧化铝材料作为将由汽油车、柴油车等的内燃机排出的废气中的烃 (HC)、一氧化碳 (CO)、氮氧化物 (NO_x) 特别是 NO_x 进行净化的废气净化催化剂, 并且使分散于氧化铝材料中的硫酸钡的平均粒径、氧化铝的平均粒径为特定值以下, 且使氧化铝材料的 BET 比表面积为特定范围时, 则能促进氮氧化物 (NO_x) 的净化 (或氧化)。

[0045] 即, 第 1 发明提供一种包含硫酸钡的氧化铝材料, 其为相对于氧化铝含有 5 ~ 70 质量% 的硫酸钡的氧化铝材料, 其特征在于, 分散于氧化铝材料中的硫酸钡的平均粒径为 4 μm 以下, 氧化铝的平均粒径为 50 μm 以下, 氧化铝材料的 BET 比表面积为 20 ~ 250m²/g。

[0046] 另外, 本发明的第 2 发明提供第 1 发明中的包含硫酸钡的氧化铝材料, 其特征在

于,氧化铝的种类是 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝或勃姆石中的任意者。

[0047] 另外,本发明的第3发明提供一种废气净化用催化剂,其使用了第1发明中的包含硫酸钡的氧化铝材料。

[0048] 另外,本发明的第4发明提供第3发明中的废气净化用催化剂,其特征在于,包含硫酸钡的氧化铝材料以催化层的方式被覆于一体结构型载体。

[0049] 另外,本发明的第5发明提供第3或4的发明中的废气净化用催化剂,其特征在于,催化层进一步含有贵金属,包含硫酸钡的氧化铝材料与前述贵金属存在于同一层。

[0050] 另外,本发明的第6发明提供第5发明中的废气净化用催化剂,其特征在于,贵金属的种类是从铑、钯或铂中选出的一种以上。

[0051] 另外,本发明的第7发明提供第6发明中的废气净化用催化剂,其特征在于,铑负载于与包含硫酸钡的氧化铝材料不同的多孔质无机氧化物。

[0052] 进一步,本发明的第8发明提供第6发明中的废气净化用催化剂,其特征在于,钯和/或铂负载于包含硫酸钡的氧化铝材料。

[0053] 发明的效果

[0054] 本发明的氧化铝材料使用包含特定量的硫酸钡(BaSO_4)的氧化铝材料,将分散于氧化铝材料中的硫酸钡的平均粒径、氧化铝的平均粒径设为特定值以下,且将氧化铝材料的BET比表面积设为特定范围,因此当用作废气净化用催化剂的材料时,则对于氮氧化物的去除的活性优异,对于由各种燃烧装置排出的氮氧化物能发挥较高的净化性能。

[0055] 进一步,在本发明的废气净化用催化剂中,昂贵的活性金属的用量少也无妨,因此可以以低成本制造,可稳定地生产并且供给废气净化装置。

具体实施方式

[0056] 以下,对本发明的包含硫酸钡的氧化铝材料以及使用了其的废气净化用催化剂进行详细说明。予以说明,以汽油发动机中的实施形态为中心进行叙述,但是本发明不局限于汽车用途,可广泛适用于吸附剂等废气中的氮氧化物的脱硝技术。

[0057] 1. 包含硫酸钡的氧化铝材料

[0058] 本发明的包含硫酸钡的氧化铝材料中,硫酸钡(BaSO_4)的含量为5~70质量%,分散于氧化铝材料中而存在。

[0059] (1) 硫酸钡

[0060] 硫酸钡(BaSO_4 ,以下亦称为Ba成分)极难溶于水。另外,硫酸钡是熔点为 1600°C 且极具耐热性的材料,并且是由于加热而导致凝集的情况少的材料。另外,其他钡盐均被指定为剧毒品,而硫酸钡是钡盐中唯一被排除在剧毒品之外的,因此在安全方面也没有问题。

[0061] 与此相对,钡盐之中的碳酸钡虽然难溶于水,但是与硫酸钡相比容易溶解,熔点为 811°C ,与硫酸钡相比仅具有一半左右的耐热性,因而存在有因加热而导致凝集的可能,因此不优选用作废气净化用催化剂。

[0062] 由于硫酸钡极难溶于水,所以如后述那样与负载有Rh的母材一同浆料化时,作为Ba成分基本上不向水中溶出,因而能显著抑制对Rh的中毒作用,不抑制在Rh成分表面的基于烃、一氧化碳等还原剂而进行的 NO_x 还原作用。

[0063] 本发明中的Ba成分的作用也依赖于使用领域与用途,但例如在废气净化用催化

剂中的作用是对 NO_x 的暂时性吸附。催化剂暴露于超过 700℃ 的废气的过程中,硫酸钡在还原气氛下分解,在将空燃比控制在 A/F = 14.7 (理论空燃比) 附近的期间,由于与废气中的 CO₂ 反应从而形成具有 NO_x 吸附能力的碳酸钡等。

[0064] 由于硫酸钡在单独使用时 BET 比表面积为 10m²/g 以下,比表面积较小,故为了增加 NO_x 的吸附量,可将硫酸钡自身进行增量,或者通过将硫酸钡负载于高表面积并且具有高耐热性的母材而增大表面积。

[0065] 另外,分散于氧化铝中的硫酸钡的平均粒径为 4 μm 以下。平均粒径优选为 2 μm 以下,更优选为 1 μm 以下,特别优选为 500nm 以下。硫酸钡的平均粒径超过 4 μm 时,则即使将硫酸钡负载于具有高表面积的母材上也无法有效地增大表面积,因而不优选。

[0066] (2) 氧化铝

[0067] 在本发明中,氧化铝是多孔质无机氧化物的一种,除了为了负载 Ba 而使用之外,还为了负载贵金属 Rh、Pd、Pt 而使用。氧化铝的种类可以是 γ-氧化铝、δ-氧化铝、θ-氧化铝或勃姆石中的任意者。

[0068] 它们之中优选为 BET 比表面积大的氧化铝。与此相对,α-氧化铝为 BET 比表面积为 10m²/g 以下,比表面积小,因而不优选作为具有低 BET 比表面积的负载硫酸钡的材料。但是,BET 比表面积超过 250m²/g 时则颗粒内的孔径变得过于小,气体在细孔内的扩散性降低,因而不优选。

[0069] 由于这样的情况,所以氧化铝的 BET 比表面积必须为 20 ~ 250m²/g。优选为 80 ~ 250m²/g,进一步优选为 100 ~ 200m²/g。

[0070] 在本发明中,氧化铝的孔径(众数直径,下同)优选为 3 ~ 150nm,更优选为 5 ~ 150nm,进一步优选为 5 ~ 100nm。氧化铝的孔径小于 3nm 时则气体在细孔内的扩散变迟缓,此外还存在有被覆物质等将细孔闭塞的可能。另一方面,孔径大于 150nm 时则 BET 比表面积相对变小,贵金属、助催化剂等的分散性恶化,因而不优选。

[0071] 另外,氧化铝的平均粒径为 50nm ~ 50 μm,优选为 50nm ~ 45 μm,且更优选为 50nm ~ 40 μm。氧化铝的平均粒径超过 50 μm 时,则不仅气体到达颗粒的中心部为止的扩散变迟缓,不能有效地利用氧化铝颗粒的中心部,而且可负载硫酸钡的量也变少,因而不优选。另一方面,不足 50nm 时则颗粒-颗粒间的空隙变得过于小,从而空隙间的气体的扩散变迟缓,因而不优选。

[0072] 为了提高氧化铝的耐久性,也可进一步赋予钡、镁等碱土类,铈、镧、钕、镨等稀土类等。其中,关于稀土类等的添加量,为了避免氧化铝的高 BET 比表面积的大幅减低,所以优选为 30 重量%以下。

[0073] (3) 负载方法

[0074] 为了将硫酸钡负载于氧化铝,例如列举出以下的方法。

[0075] (工艺 1)

[0076] 作为硫酸钡的起始盐,准备乙酸钡、氯化钡、硝酸钡、氢氧化钡等可溶于水的盐。优选使用在水中的溶解性优异的乙酸钡、氯化钡。将通过将这些钡盐溶解于水而调制出的包含钡的水溶液含浸于氧化铝,然后焙烧。其后,按照 SO₄/Ba 比成为 1 ~ 2 的方式加入硫酸或者硫酸铵,再次焙烧。

[0077] (工艺 2)

[0078] 将氧化铝、硫酸钡的一者或者两者与水加入于珠磨机等粉碎机,从而进行粉碎与分散处理,直至平均粒径成为 $10\text{nm} \sim 2.0\mu\text{m}$,调制硫酸钡和氧化铝的分散浆料。利用喷雾干燥机、流化层造粒干燥机等将该混合浆料进行造粒,直至平均粒径为 $1 \sim 60\mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 50\mu\text{m}$,进行焙烧。

[0079] 予以说明,通过将氧化铝、硫酸钡分别单独地进行粉碎与分散处理,可将氧化铝和硫酸钡的平均粒径分别自由地控制。

[0080] 此时,如果使用 $10 \sim 500\text{nm}$ 的较小一次结晶径的硫酸钡、作为 γ -氧化铝前体的勃姆石,则更容易分散。

[0081] (工艺 3)

[0082] 将 $10 \sim 500\text{nm}$ 的较小一次结晶径的硫酸钡与水混合,添加离子性的表面活性剂,利用混合机进行分散与偶遇,调制硫酸钡分散液。将该分散液含浸负载于氧化铝粉末,进行焙烧。

[0083] 关于由上述的工艺获得的包含硫酸钡的氧化铝材料,与硫酸钡的多少无关,硫酸钡均匀地含于氧化铝的表面、内部。但是,在使用了工艺 2 的情况下,利用珠磨机等粉碎机将氧化铝、硫酸钡制成为微粒,然后利用喷雾干燥机、流化层造粒干燥机等进行再造粒,因而在再造粒得到的颗粒的物理性质之中,特别是孔径、孔容等大多与调制前的氧化铝、硫酸钡不同。

[0084] 关于通过上述的负载方法而调制的负载硫酸钡的氧化铝,BET 比表面积、孔径、孔容等物理性质受到调制前的含有钡的起始材料、使用量以及氧化铝的性状的影响。

[0085] 即,通过将硫酸钡向氧化铝的混合比例设为 $5 \sim 70$ 重量%、使用工艺 1 ~ 3 的负载方法,从而制成使硫酸钡的分散良好且气体容易扩散的 BET 比表面积。在本发明中,BET 比表面积为 $20 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $30 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $40 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0086] 另外,同样地,在孔径方面,也制成使硫酸钡的分散良好且气体容易扩散的 $3 \sim 150\text{nm}$,优选为 $5\text{nm} \sim 150\text{nm}$,且更优选为 $5\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。进一步,在孔容方面,也同样地制成使硫酸钡的分散为良好且气体容易扩散的 $0.4 \sim 2.5\text{cc/g}$,优选为 $0.5 \sim 2.5\text{cc/g}$,更优选为 $0.5 \sim 2.0\text{cc/g}$ 。

[0087] 将硫酸钡向氧化铝的负载量设为 5 重量% ~ 70 重量%。更优选的负载量为 10 重量% ~ 60 重量%,特别优选为 12 重量% ~ 50 重量%。硫酸钡的负载量不足 5 重量%时,虽然不影响脱硝性能,但如果将相同重量的硫酸钡添加于母材,则氧化铝自身的含量增大,故不仅催化剂重量变重而且蜂窝结构体的孔部变窄。由此,除催化剂的升温特性恶化之外,压降也增大,因而不优选。另一方面,硫酸钡的负载量超过 70 重量%时,则负载于具有高 BET 比表面积的氧化铝的效果减弱,仅能获得只有硫酸钡的效果,因而不优选。

[0088] 2. 废气净化用催化剂

[0089] 本发明的废气净化用催化剂(以下亦称为催化剂组合物)中,包含硫酸钡的氧化铝材料以催化层的方式被覆于一体结构型载体。另外优选的是,催化层进一步含有贵金属,包含硫酸钡的氧化铝材料与贵金属处于同一层。但是,根据贵金属的种类而负载位置不同。

[0090] 例如,贵金属为铑(Rh)的情况下,铑负载于与包含硫酸钡的氧化铝材料不同的多孔质无机氧化物。由此,在催化层内,Rh 的至少一部分与 Ba 独立地存在。

[0091] 与此相对,贵金属为钯(Pd)和/或铂(Pt)的情况下,钯和/或铂负载于包含硫酸

钡的氧化铝材料。由此,在催化层内 Pd 和 / 或 Pt 的一部分与 Ba 共存。

[0092] (1) 多孔质无机氧化物

[0093] 在本发明中,多孔质无机氧化物不受种类的特别限制,列举出氧化锆类复合氧化物、氧化铝、氧化铝类复合氧化物、或者二氧化铈等。特别是,多孔质无机氧化物优选包含从氧化铝、或者氧化锆类复合氧化物中选出的一种以上物质。

[0094] 其中氧化锆类复合氧化物优选制成锆与稀土类元素等的复合氧化物。这是因为锆单一成分的氧化锆的耐热性低。作为稀土类,优选为从 Ce、La、Nd、Pr 或 Y 中选出的一种以上。另外,关于稀土元素在氧化锆类复合氧化物中所占的比例,按照氧化物基准优选为 5 重量%~50 重量%,更优选为 10 重量%~40 重量%。

[0095] 稀土类氧化物的比例不足 5 重量%时,则氧化锆类复合氧化物的耐热性有时会降低,超过 50 重量%时,则氧化锆所具有的蒸汽转化功能有时会降低。

[0096] 关于氧化锆类复合氧化物,例如可通过将无机或者有机锆化合物中的一种以上在大气中以 450~600℃焙烧,将所获得的氧化物颗粒粉碎,将该粉碎得到的物质设为原料粉末,向其中混合稀土类氧化物的原料粉末而制造。

[0097] (2) 铑 (Rh)

[0098] 在本发明中,作为活性金属,可使用 NO_x 净化活性优异的贵金属元素的铑。

[0099] 铑负载于上述多孔质无机氧化物,不负载于包含硫酸钡的氧化铝材料。作为在此时使用的起始盐,优选硝酸铑、氯化铑、乙酸铑、硫酸铑等。特别是,优选使用在焙烧后不残留氯、硫化物等残渣的硝酸铑,或者乙酸铑。

[0100] 关于铑向多孔质无机氧化物的负载量,优选为 0.05g/L~2.0g/L,更优选为 0.1~1.5g/L。铑的量少于 0.05g/L 时脱硝性能急剧降低,多于 2.0g/L 时脱硝性能没有问题,但从价格方面考虑不优选。

[0101] (3) 钯 (Pd)

[0102] 在本发明中,作为活性金属,可使用贵金属元素的钯。

[0103] 钯负载于前述包含硫酸钡的氧化铝材料,作为在此时使用的起始盐,优选硝酸钯、氯化钯、二硝基二氨合钯等。特别是,优选使用在焙烧后不残留氯、硫化物等残渣的硝酸钯、或者二硝基二氨合钯。

[0104] 钯的负载量优选为 0.01g/L~10.0g/L,更优选为 0.1~7.0g/L。钯的量少于 0.01g/L 时则脱硝性能有时会急剧降低,多于 10.0g/L 时则脱硝性能没有问题,但从价格方面考虑不优选。

[0105] (4) 铂 (Pt)

[0106] 在本发明中,作为活性金属,可使用贵金属元素的铂。

[0107] 铂负载于前述包含硫酸钡的氧化铝材料,作为此时使用的起始盐,优选氯化铂(IV)酸、亚硝酸二氨合铂(II)、氢氧化铂酸胺溶液、氯铂酸、硝酸铂等。特别优选使用在焙烧后不残留氯、硫化物等残渣的亚硝酸二氨合铂(II)、氢氧化铂酸胺溶液,或者硝酸铂等。

[0108] 铂的负载量优选为 0.05g/L~5.0g/L,更优选为 0.1~3.0g/L。铂的量少于 0.05g/L 时脱硝性能有时会急剧降低,多于 5.0g/L 时脱硝性能没有问题,但从价格方面考虑不优选。

[0109] 在本发明中,通过使用包含硫酸钡的氧化铝材料,从而可制成在催化层内 Rh 的至

少一部分与 Ba 独立地存在的结构（背离配置）。硫酸钡在 700℃ 以上的高温且还原气氛下分解，从而以 Ba 氧化物的形式随机地分散于周围构成材料中，因而以往硫酸钡的量过多时，则分散了的 Ba 与 Rh 接近，成为了引起 NO_x 净化性能降低的主要原因。然而，在本发明中，将微细的硫酸钡负载于氧化铝，限制硫酸钡分解时的分散部位。通过这般地使用本发明的负载硫酸钡的氧化铝，从而即使 Ba 成分量多，例如为 20g/L 左右，也可实现与 Rh 成分的背离配置，可期待 NO_x 净化性能的更进一步提高。

[0110] (5) 粘合剂

[0111] 在本发明中，也可根据需要而添加粘合剂成分。

[0112] 作为粘合剂成分，能使用氧化铝溶胶、硅溶胶、氧化锆溶胶、氧化钛溶胶等这样的各种溶胶。另外，也能使用硝酸铝、乙酸铝、硝酸锆、乙酸锆等可溶性的盐。此外，作为溶剂（pH 调整剂），也可使用乙酸、硝酸、盐酸、硫酸等酸。

[0113] 2. 一体结构型载体

[0114] 本发明的废气净化用催化剂的上述催化剂成分按照被覆于各种载体、特别是被覆于一体结构型载体的表面而得到的结构型催化剂的方式而使用。此处载体的形状没有特别限定，可从棱柱状、圆筒状、球状、蜂窝状、片材状等的结构型载体中选择。结构型载体的尺寸没有特别限制，如果是棱柱状、圆筒状、球状中的任一种，那么能使用例如数毫米至数厘米的直径（长度）的结构型载体。其中，优选使用蜂窝状的蜂窝结构载体。

[0115] （蜂窝结构载体）

[0116] 蜂窝结构载体是指由堇青石、硅碳化物、氮化硅等的陶瓷或不锈钢等金属形成的蜂窝结构载体，其结构中具有在结构载体的整体中延伸的多个平行且微细的气体流路。作为材质，出于耐久性、成本的原因，优选堇青石。

[0117] 另外，作为这样的蜂窝结构载体，进一步在开口部的孔数方面，也通过考虑要处理的废气的种类、气体流量、压力损耗或者去除效率等而确定适当的孔数，但是其孔部密度优选为 100 ~ 900 孔部 / inch² (15.5 ~ 139.5 孔部 / cm²)，更优选为 200 ~ 600 孔部 / inch² (31 ~ 93 孔部 / cm²)。孔部密度如果超过 900 孔部 / inch² (139.5 孔部 / cm²)，则容易因附着的颗粒状成分（PM）而发生堵眼，不足 100 孔部 / inch² (15.5 孔部 / cm²) 时，则几何学的表面积变小，因而催化剂的有效使用率便降低。予以说明，孔部密度是指将蜂窝结构载体相对于气体流路呈直角地切断时的剖面中的单位面积的孔部数。

[0118] 另外，在蜂窝结构载体中，下述两种结构体被人们广泛知晓：有气体流路连通着的流通型结构体、以及气体流路的一部分端面堵孔并且可通过穿通气体流路的壁面而使气体可流通的壁流型结构体。如果是流通型结构体，则空气阻力少，并且废气的压力损耗少。另外，如果是壁流型结构体，那么可滤取废气中所含的颗粒状成分。本发明的废气净化用催化剂可使用于其中任意一种结构体。

[0119] （层结构）

[0120] 本发明的废气净化用催化剂通过将前述催化剂组合物以一层以上的方式被覆于蜂窝结构载体而得到。层结构可以为一层，但是为了提高废气净化性能，优选设为二层以上。

[0121] （催化剂调制法）

[0122] 为了调制本发明的废气净化用催化剂，将前述催化剂组合物、以及根据需要而添

加的粘合剂等与水系介质混合,制成浆料状混合物,其后,涂布至一体结构型载体,进行干燥、焙烧。

[0123] 即,首先,以规定的比率将催化剂组合物和水系介质混合而获得浆料状混合物。在本发明中,水系介质使用可使得催化剂组合物均匀分散于浆料中的量即可。

[0124] 此时,能根据需要而配混用于调整 pH 的酸、碱,或者配混用于调整粘性和 / 或提高浆料分散性的表面活性剂、分散用树脂等。作为浆料的混合方法,可适用基于球磨机等的粉碎混合,但也可适用其它的粉碎或者混合方法。

[0125] 接着,将浆料状混合物涂布至一体结构型载体。涂布方法没有特别限定,但优选涂法。

[0126] 涂布后,通过干燥、焙烧,从而可获得负载有催化剂组合物的废气净化用催化剂。予以说明,干燥温度优选为 70 ~ 150℃,更优选为 80 ~ 120℃。另外,焙烧温度优选为 300 ~ 700℃,更优选为 400 ~ 600℃。关于加热手段,可通过电炉、气体炉等公知的加热手段而进行。

[0127] 3. 使用了废气净化用催化剂的催化装置

[0128] 在本发明中,将上述废气净化用催化剂配置于源自发动机的废气体系中而构成催化装置。

[0129] 源自发动机的废气体系中的催化剂的位置以及个数可根据废气管制的程度而适当设计。在废气管制不严格的车种中,可使用一个。然而,在废气管制严酷的车种中使用两个,在废气体系的上游配置直连催化剂,在其后方的车身下位置处,可配置能发挥优异的脱硝性能效果的本发明的催化剂。

[0130] 此时,本发明的催化剂的层结构可根据 NO_x 的排出浓度、运转系统而确定,可分别使用:由包含硫酸钡的氧化铝材料与单一的贵金属或多个贵金属形成的单层催化剂,或者由包含硫酸钡的氧化铝材料与单一的贵金属或多个贵金属形成的多层催化剂等。

[0131] 实施例

[0132] 以下,示出本发明的实施例、比较例,但本发明不受限于此实施例的解释。予以说明,制造出的催化剂样品按照下面的方式测定出物理性质。

[0133] < XRD 测定 >

[0134] 关于实施例和比较例的粉末样品,使用 PANalytical 公司制 X 线衍射测定装置 X 'Pert PRO MPD 而测定衍射图案,通过与 ICSD 卡片数据对照,从而进行成分的鉴定,将其结果总结于表 2。

[0135] < 粒径分布测定 >

[0136] 使用 SHIMADZU 公司制的纳米粒径分布测定装置 SALD-7100,通过激光散射法而测定粉末样品的粒度分布,以中值粒径为平均粒径,将其结果总结于表 2。

[0137] < 细孔分布测定 >

[0138] 将各种粉末样品 0.3g 干燥后,使用 Thermo 公司制 PASCAL140-440,通过 Hg 压入法,从而测定出催化剂样品的细孔分布以及细孔量。予以说明,采用众数直径作为孔径,将其结果总结于表 2。

[0139] < Ba 溶出试验 >

[0140] 将实施例和比较例的材料 20g 分散于水 150g 并且调制浆料,向其中添加 3.0g 的

1.0N 硝酸水溶液,将 pH 调整为 4.0 左右。将该酸性浆料 50g 放入半透膜薄膜而封口,与薄膜一起放入于调整为 pH4.0 的硝酸水溶液 200g 之中,然后静置一夜。其后,取样 50g 左右的半透膜薄膜外侧的溶液,通过 ICP 分析而求出溶液中的 Ba 浓度,从而算出 Ba 溶出率,将其结果总结于表 3。

[0141] (实施例 1)

[0142] 将乙酸钡 43.8g 溶解于纯水 100mL 而调制乙酸钡水溶液,含浸负载于 BET 比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 15nm、以及平均粒径 $35\mu\text{m}$ 的 γ -氧化铝 60g。将该含水物在空气中以 700°C 进行了 1 小时的焙烧。进一步,将市售的 36N 浓硫酸 9.2mL 稀释于纯水 100mL 添加至该含钡的粉末中 (S/Ba 比 = 1.0),在 500°C 进行 1 小时的焙烧,从而获得了实施例 1 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0143] 其后,如下述那样操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行评价。

[0144] [负载 Rh 的 Al_2O_3]

[0145] 将硝酸铑溶液按照 Rh 重量而计量 0.2g 并且取出,用纯水进行稀释,含浸负载于 BET 比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 15nm 的 γ -氧化铝粉末 39.8g。将该含水粉末以 500°C 在空气中焙烧 1 小时,从而调制了负载 0.5 重量% Rh 的氧化铝。

[0146] [负载 Rh 的 ZrO_2 类复合氧化物]

[0147] 将硝酸铑溶液按照 Rh 重量而计量 0.05g 并且取出,用纯水进行稀释,浸渍负载于 BET 比表面积 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 15nm 的 5.0 重量%氧化铈-5.0 重量%氧化镧-10.0 重量%氧化钆-80.0 重量%氧化锆复合氧化物粉末 50g。将该含水粉末以 500°C 在空气中焙烧 1 小时,由此,调制了负载 0.1 重量% Rh 的氧化锆类复合氧化物。

[0148] [Rh 催化层的调制]

[0149] 用罐磨机将实施例 1 的材料 (负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝)12.5g、上述负载 0.5 重量% Rh 的氧化铝 40g、上述负载 0.1 重量% Rh 的氧化锆类复合氧化物 50g、 γ -氧化铝 22.5g、水 120mL 混合粉碎而调制了浆料。将该浆料涂布于容积 250mL {600 孔部/ inch^2 (93 孔部/ cm^2)} 的堇青石制蜂窝载体,在 80°C 干燥 20 分钟后,进行 450°C 下的 1 小时焙烧,从而获得了 Rh 系催化剂 {催化剂重量:125g/L、Rh :0.25g/L、硫酸钡 :5.0g/L}。

[0150] [负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$]

[0151] 将硝酸钯溶液按照 Pd 重量而计量 1.0g 并且取出,用纯水进行稀释而浸渍负载于上述负载硫酸钡的氧化铝 99g。将该含水粉末以 500°C 在空气中焙烧 1 小时,调制了负载 1.0 重量% Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

[0152] <催化剂性能试验>

[0153] [评价 (1)]

[0154] 将所获得的 Rh 系催化剂在石英制的管状炉中以 10% H_2/N_2 气流中进行了 900°C 下的 3 小时的热处理。进一步,在空气气氛下的电炉中进行了 900°C 下的 3 小时的热处理。将该热处理后的蜂窝催化剂以 7 孔部 $\times$ 7 孔部 $\times$ 7mm 切出,放入样品支架,利用 TPD 反应器 (升温脱离气体分析装置) 进行了催化剂性能试验。在设定为表 1 的评价条件 (1) 的模式气体条件下调查 Rh 系催化剂的 NO_x 净化性能,将其结果总结于表 4 的评价 (1)。

[0155] [评价 (2)]

[0156] 将 10g 负载 1.0 重量% Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在空气气氛下的电炉中进行了 1000℃ 下的 12 小时的热处理。在该热处理后,分取 30mg 放入样品支架,利用市售的 TPD 反应器(升温脱离气体分析装置)进行了催化剂性能试验。在设定为表 1 的评价条件(2)的模式气体条件下调查 Pd 系催化剂的 NO_x 净化性能,将其结果总结于表 5 的评价(2)。

[0157] 表 1

[0158]

评价内容		评价条件(1)	评价条件(2)
流量		300ml/min	
SV		52,500hr ⁻¹	
反应 气体 浓度	CO	500ppm	1,500ppm
	NO	500ppm	
	CO ₂	3.0%	
	H ₂ O	2.0%	
	He	剩余部分	
λ		1.00	0.99
评价温度		500℃	300℃

[0159] (实施例 2)

[0160] 除了在实施例 1 的负载硫酸钡的氧化铝的调制方法中使用硫酸铵 22.6g 来替代浓硫酸以外,进行了同样的操作,获得了实施例 2 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0161] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将其结果总结于表 4 的评价(1)。

[0162] (实施例 3)

[0163] 不同于实施例 1 的负载硫酸钡的氧化铝的调制方法,将 γ -氧化铝粉末 95g 和水 200mL 混合,由碾磨设备进行粉碎处理,调制了平均粒径 0.2 μm 的氧化铝分散浆料。向其中添加 BET 比表面积 5m²/g、平均粒径 1.0 μm 的硫酸钡 5g,利用高剪切混合机分散混合了 1 小时。利用喷雾干燥机将该混合浆料进行造粒直至平均粒径 15.0 μm ,进一步在 500℃ 进行 1 小时的焙烧,从而获得了实施例 3 的负载 5 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0164] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价(1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价(2)。

[0165] (实施例 4)

[0166] 除了在实施例 3 中将 γ -氧化铝粉末的重量设为 90g,将硫酸钡的重量设为 10g 以

外,使用同样的调制方法,获得了实施例 4 的负载 10 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0167] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0168] (实施例 5)

[0169] 除了在实施例 3 中将 γ -氧化铝粉末的重量设为 80g,将硫酸钡的重量设为 20g 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 5 的负载 20 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0170] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0171] (实施例 6)

[0172] 除了在实施例 3 中将 γ -氧化铝粉末的重量设为 60g,将硫酸钡的重量设为 40g 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 6 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0173] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0174] (实施例 7)

[0175] 除了在实施例 3 中将 γ -氧化铝粉末的重量设为 30g,将硫酸钡的重量设为 70g 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 7 的负载 70 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0176] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0177] (实施例 8)

[0178] 除了在实施例 3 中将硫酸钡的平均粒径设为 $0.2\mu\text{m}$ 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 8 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0179] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将其结果总结于表 4 的评价 (1)。

[0180] (实施例 9)

[0181] 除了在实施例 3 中将碾磨后的 γ -氧化铝的平均粒径设为 $1.2\mu\text{m}$ 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 9 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0182] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将其结果总结于表 4 的评价 (1)。

[0183] (实施例 10)

[0184] 除了在实施例 9 中作为氧化铝材料使用了 BET 比表面积 $200\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 10nm 以及平

均粒径 $35\ \mu\text{m}$ 的 γ -氧化铝以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 10 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0185] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0186] (实施例 11)

[0187] 除了在实施例 10 中将 γ -氧化铝粉末的重量设为 90g,将硫酸钡的重量设为 10g 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 11 的负载 10 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0188] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0189] (实施例 12)

[0190] 除了在实施例 10 中使用了 BET 比表面积 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 25nm 以及平均粒径 $35\ \mu\text{m}$ 的 θ -氧化铝作为氧化铝材料以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 12 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0191] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将其结果总结于表 4 的评价 (1)。

[0192] (实施例 13)

[0193] 除了在实施例 9 中将硫酸钡的平均粒径设为 $2.0\ \mu\text{m}$ 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 13 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0194] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0195] (实施例 14)

[0196] 除了在实施例 9 中将硫酸钡的平均粒径设为 $0.3\ \mu\text{m}$ 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 14 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0197] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0198] (实施例 15)

[0199] 除了在实施例 3 中使用 BET 比表面积 $80\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 20nm、平均分散粒径 $0.35\ \mu\text{m}$ 的勃姆石作为氧化铝材料,将造粒后的焙烧温度设为 700°C 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 15 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0200] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层的 Ph 系催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将其结果总结于表 4 的评价 (1)。

[0201] (实施例 16)

[0202] 除了在实施例 15 中将碾磨后的勃姆石的平均粒径设为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以外,使用同样的调制方法,获得了实施例 16 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、

表 3。

[0203] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0204] (实施例 17)

[0205] 不同于实施例 1 的负载硫酸钡的氧化铝的调制方法,将平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ 的硫酸钡 40g 添加至纯水 200mL,进行分散。向该分散液中交替地滴加 10%硫酸铝水溶液(按照氧化铝重量换算为 15g)和 10%铝酸钠水溶液(按照氧化铝重量换算为 45g),进行水解,使勃姆石(氢氧化铝)沉淀。用离心分离机将该混合沉淀物分离洗涤后,在 80°C 干燥 12 小时,然后进行 500°C 、1 小时的焙烧,由此获得了实施例 17 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0206] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0207] (实施例 18)

[0208] 不同于实施例 1 的负载硫酸钡的氧化铝的调制方法,将平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 的硫酸钡 40g 以及分子量 20000 ~ 30000 的多羧酸型阴离子性表面活性剂 3g 添加于纯水 100mL,从而用均化器将两者充分混合,调制了硫酸钡分散液。将该分散液含浸负载于 BET 比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 15nm 以及平均粒径 $35\ \mu\text{m}$ 的 γ -氧化铝粉末 60g,在 500°C 进行 1 小时的焙烧,由此获得了实施例 18 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2、表 3。

[0209] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0210] (比较例 1)

[0211] 在实施例 1 中制造了负载硫酸钡的氧化铝,但是如以下那样替代了硫酸钡,制造了负载有碳酸钡的氧化铝。

[0212] 将乙酸钡结晶 43.8g 溶解于水 100mL 而调制乙酸钡水溶液,浸渍负载于 BET 比表面积 $150\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径 15nm 以及平均粒径 $35\ \mu\text{m}$ 的 γ -氧化铝粉末 60g。将该含水粉末在空气气氛下以 500°C 进行 1 小时的焙烧,从而获得了比较例 1 的负载 36 重量%碳酸钡(通过 XRD 测定,仅观察到了碳酸钡)的氧化铝 93.85g(换算为硫酸钡时则为 40 重量%)。将物理性质示于表 2、表 3,但是硫酸钡的平均粒径这一栏、硫酸钡量这一栏的数值中的任意一个都是碳酸钡的数值。

[0213] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层的 Rh 系催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将其结果总结于表 4 的评价 (1)。

[0214] (比较例 2)

[0215] 除了使用 BET 比表面积 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $5.0\ \mu\text{m}$ 的 α -氧化铝粉末作为 γ -氧化铝材料以外,使用与实施例 3 同样的调制方法,获得了比较例 2 的负载 40 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。表 2 中,表示为“无”(孔径)是由于在细孔分布测定

装置中无法确认该粉末的颗粒内的一次细孔。

[0216] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0217] (比较例 3)

[0218] 除了将 γ -氧化铝粉末的重量设为 10g,将硫酸钡的重量设为 90g 以外,进行与实施例 3 同样的调制方法,获得了比较例 3 的负载 90 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。表 2 中,表示为“无”(孔径)是由于在细孔分布测定装置中无法确认该粉末的颗粒内的一次细孔。

[0219] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0220] (比较例 4)

[0221] 除了将 γ -氧化铝粉末的重量设为 99g,将硫酸钡的重量设为 1g 以外,进行与实施例 3 同样的调制方法,获得了比较例 4 的负载 1 重量%硫酸钡的氧化铝 100g。将物理性质示于表 2。

[0222] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0223] (比较例 5)

[0224] 将实施例 1 中的 $\text{BaSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 设为 γ -氧化铝的单独物,将 γ -氧化铝粉末的物理性质示于表 2。

[0225] 其后,与前述同样地操作而调制包含 Rh 催化层或者负载 Pd 的 Al_2O_3 的废气净化用催化剂,接着进行催化剂性能试验并且进行了评价。将 Rh 系催化剂的结果总结于表 4 的评价 (1),将 Pd 系催化剂的结果总结于表 5 的评价 (2)。

[0226] 表 2

[0227]

	No.	Al ₂ O ₃	BaSO ₄	负载 BaSO ₄ 的 Al ₂ O ₃				
		平均粒径 (μm)	平均粒径 (μm)	BaSO ₄ 量 (wt%)	BET (m ² /g)	XRD	孔径 (nm)	孔容 (cc/g)
实 施 例	1	35	0.1	40	96	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	17	1.06
	2	35	0.15	40	98	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	17	1.08
	3	0.20	1.0	5.0	135	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	1.39
	4	0.20	1.0	10	127	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	1.22
	5	0.20	1.0	20	113	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	1.00
	6	0.20	1.0	40	84	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	13	0.92
	7	0.20	1.0	70	43	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	12	0.63
	8	0.20	0.20	40	86	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	14	0.89
	9	1.2	1.0	40	88	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	15	0.98
	10	1.2	1.0	10	180	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	10	1.24
	11	1.2	1.0	40	121	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	10	0.93
	12	1.2	1.0	40	61	BaSO ₄ , θ-Al ₂ O ₃	20	0.77
	13	1.2	2.0	40	82	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	15	0.99
	14	1.2	0.30	40	88	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	12	0.90
	15	0.35	1.0	40	61	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	75	1.32
	16	0.10	1.0	40	89	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	30	0.95
	17	0.20	0.50	40	99	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	11	1.66
	18	35	0.30	40	95	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	18	1.04
比 较 例	1	35	(0.1)*	(36)**	95	BaCO ₃ , γ-Al ₂ O ₃	18	1.02
	2	1.0	1.0	40	2	BaSO ₄ , α-Al ₂ O ₃	无	0.39
	3	0.20	1.0	90	15	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	无	0.38
	4	0.20	1.0	1.0	141	BaSO ₄ , γ-Al ₂ O ₃	17	1.49
	5	35	无	0	147	γ-Al ₂ O ₃	15	1.50

[0228] 注：*：记录了 BaCO₃ 的微晶尺寸

[0229] **：记录了 BaCO₃ 的负载量

[0230] 表 3

[0231]

	Ba 溶出率 (%)
实施例 1	8.6
实施例 2	7.2
实施例 6	1.2
实施例 7	4.2
实施例 8	6.0
实施例 9	1.0

实施例 11	0.9
实施例 12	4.1
实施例 13	3.8
实施例 16	0.9
实施例 17	2.4
实施例 18	5.2
比较例 1	48

[0232] 表 4
[0233]

	评价(1)
	NOx 净化率
实施例 1	60
实施例 2	62
实施例 3	55
实施例 4	57
实施例 5	60
实施例 6	67
实施例 7	58
实施例 8	66
实施例 9	65
实施例 10	57
实施例 11	64
实施例 12	62
实施例 13	61
实施例 14	66
实施例 15	66
实施例 16	71
实施例 17	60
实施例 18	62
比较例 1	51
比较例 2	44
比较例 3	46
比较例 4	51
比较例 5	49

[0234] 表 5
[0235]

	评价(2)
	NO _x 净化率(%)
实施例 1	76
实施例 3	81
实施例 4	86
实施例 5	83
实施例 6	79
实施例 7	70
实施例 10	85
实施例 11	72
实施例 13	77
实施例 14	80
实施例 16	79
实施例 17	79
实施例 18	75
比较例 2	32
比较例 3	49
比较例 4	66
比较例 5	64

[0236] [结果和考察]

[0237] 如上述所示,根据实施例 1 ~ 18,通过将 Ba 以硫酸 Ba 的方式固定化于氧化铝材料,根据表 3 可知,将 Ba 的溶出率抑制为 9% 以下,并且根据表 4 和 5 可知,催化剂化后的脱硝性能不论是 Rh 系还是 Pd 系都良好。

[0238] 关于负载于氧化铝上的硫酸钡的量,即使升高至 40 重量% (实施例 6)、70 重量% (实施例 7),Ba 的溶出率也为 5% 以下,催化剂化后的脱硝性能不论是 Rh 系还是 Pd 系都良好。

[0239] 另外,即使硫酸钡的平均粒径降低到 0.2 μm (实施例 8),即使提高至 2.0 μm (实施例 13),进一步即使将 γ -氧化铝的平均粒径升高至 1.2 μm (实施例 9),Ba 的溶出率也为 7% 以下,催化剂化后的脱硝性能不论是 Rh 系还是 Pd 系都良好。

[0240] 另外,关于氧化铝材料的种类,即使替代为 BET 比表面积高的 γ -氧化铝 (实施例 11)、 θ -氧化铝 (实施例 12)、以及勃姆石 (实施例 16、17),Ba 的溶出率也为 5% 以下,催化剂化后的脱硝性能不论是 Rh 系还是 Pd 系都良好。

[0241] 进一步,即使使用孔容更高的负载硫酸钡的氧化铝 (实施例 17),催化剂化后的脱硝性能也不论是 Rh 系还是 Pd 系都良好。

[0242] 可认为这些较高的脱硝性能起因在于,在本发明的负载硫酸钡的氧化铝颗粒中,在具有 20 ~ 250 m^2/g 的 BET 比表面积的平均粒径 50 μm 以下的氧化铝上,高分散着 5 ~ 70 重量%且平均粒径 4 μm 以下的硫酸钡。

[0243] 而且,根据表 4 的评价 (1) 可知,硫酸钡的含量超过了 10 重量%的氧化铝材料 (实施例 1、3、5 ~ 9、11 ~ 18) 相比于硫酸钡的含量为 10 重量%以下的氧化铝材料 (实施例 3、4、10) 而言显示出优异的 NO_x 净化率。

[0244] 另一方面,如果不想使用硫酸盐等固定化剂而将乙酸钡负载于氧化铝时 (比较例

1), 由于乙酸 Ba 易溶于水中, 故根据表 3 可知, Ba 的溶出率也接近 50%, 以碳酸钡的方式负载于催化剂并且脱硝性能也不优异。同样地, BET 比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 的较小的负载硫酸 Ba 的氧化铝材料 (比较例 2) 中, 催化剂化后的脱硝性能在 Rh 系与 Pd 系方面均为不良。

[0245] 此外, 硫酸 Ba 的负载量为 90 重量% (比较例 3) 的过多的情况或 1 重量% (比较例 4) 的过少的情况, 或者不负载硫酸 Ba 的情况下 (比较例 5), 则催化剂化后的脱硝性能在 Rh 系与 Pd 系方面均为不优异。

[0246] 产业上的可利用性

[0247] 本发明的废气净化用催化剂对于由汽油发动机、柴油发动机等内燃机排出的废气中的一氧化碳 (CO)、烃 (HC)、氮氧化物 (NO_x) 的净化性能优异, 特别是对于 NO_x 的净化性能优异。但本发明不受限于汽车用途, 也可广泛地适用于废气中的氮氧化物的脱硝技术。