



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111405941 B

(45) 授权公告日 2022.09.27

(21) 申请号 201880076914.2	US 2006189020 A1,2006.08.24
(22) 申请日 2018.12.13	US 20060172885 A1,2006.08.03
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 111405941 A	CN 105792929 A,2016.07.20 CN 105980048 A,2016.09.28 JP 2002168117 A,2002.06.14
(43) 申请公布日 2020.07.10	CN 106345500 A,2017.01.25
(30) 优先权数据 2017-254105 2017.12.28 JP	EP 1172139 A1,2002.01.16 JP H11267501 A,1999.10.05 CN 105658328 A,2016.06.08
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.05.28	US 6150288 A,2000.11.21
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2018/045901 2018.12.13	郭丽丽等.Ce-La/Al ₂ O ₃ 催化CO还原NO性能的研究.《石化技术与应用》.2016,(第06期), S.Suhonen等.Effect of Ce-Zr mixed oxides on the chemical state of Rh in alumina supported automotive exhaust catalysts studied by XPS and XRD.《Applied Catalysis A: General》.2001,第218卷(第1-2期),
(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/131176 JA 2019.07.04	S. RijsGomes等.Hydrogen production from hydrocarbons over Rh supported on Ce-based oxides for automotive applications.《Applied Catalysis B: Environmental》.2016,第197卷
(73) 专利权人 优美科触媒日本有限公司 地址 日本爱知县	MarcoOcsachoque等.Rh-Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ catalysts for methane dry reforming.《Catalysis Today》.2011,第172卷(第1期),
(72) 发明人 芦刈健治 荻野祐司 羽田有佑	审查员 黄晓彤
(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所 有限公司 11038 专利代理师 吴宗颐	
(51) Int.Cl. B01J 23/63 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01) C01B 3/16 (2006.01) F01N 3/08 (2006.01)	
(56) 对比文件 JP 2011036834 A,2011.02.24	权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54) 发明名称
制氢用催化剂及使用其的废气净化用催化剂

(57) 摘要
本发明的目的在于提供在制氢用催化剂中提高氢生成能力的手段。本发明的一个方式的制氢用催化剂具有：含有Al、Ce和Zr的复合体、和Rh。本发明的特征在于，将复合体的采用荧光X射

线(XRF)分析测定的、Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为R₁、将所述复合体的采用X射线光电子能谱(XPS)法测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为R₂时,R₂/R₁的值大于2.25且小于5.92。

CN 111405941 B

1. 制氢用催化剂,其具有:含有Al、Ce和Zr的复合体、和Rh,
将所述复合体的采用荧光X射线(XRF)分析测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为 R_1 、将所述复合体的采用X射线光电子能谱(XPS)法测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为 R_2 时, R_2/R_1 的值大于2.25且小于5.92。
2. 权利要求1所述的制氢用催化剂,其中,所述 R_2/R_1 的值为2.40~5.23。
3. 权利要求1或2所述的制氢用催化剂,其中,相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数,所述复合体中的Al原子数的比例为50~92%。
4. 权利要求1~3中任一项所述的制氢用催化剂,其中,相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数,所述复合体中的Ce原子数的比例为3~20%。
5. 权利要求1~4中任一项所述的制氢用催化剂,其中,相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数,所述复合体中的Zr原子数的比例为5~30%。
6. 权利要求1~5中任一项所述的制氢用催化剂,其中,所述复合体还含有Nd。
7. 权利要求6所述的制氢用催化剂,其中,相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数,所述复合体中的Nd原子数的比例为0.5~2.0%。
8. 权利要求1~7中任一项所述的制氢用催化剂,其中,所述复合体还含有La。
9. 权利要求8所述的制氢用催化剂,其中,相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数,所述复合体中的La原子数的比例为0.20~1.0%。
10. 废气净化用催化剂,其在载体上具有:包含权利要求1~9中任一项所述的制氢用催化剂的催化剂层、和其他催化剂层。
11. 权利要求10所述的废气净化用催化剂,其在所述载体上将包含Pd的下催化剂层和包含所述制氢用催化剂的上催化剂层依次层叠而成。
12. 权利要求10所述的废气净化用催化剂,其在所述载体上将包含所述制氢用催化剂的下催化剂层和包含Pd的上催化剂层依次层叠而成。
13. 权利要求11或12所述的废气净化用催化剂,其中,所述下催化剂层或所述上催化剂层中的至少一方包含含有 CeO_2 和 ZrO_2 的复合氧化物。
14. 氢的制造方法,其中,使权利要求1~9中任一项所述的制氢用催化剂与CO和 H_2O 接触。
15. 废气的净化方法,其是使用权利要求10~13中任一项所述的废气净化用催化剂的废气的净化方法,包括:
使包含所述制氢用催化剂的催化剂层与CO和 H_2O 接触以生成氢的工序;以及
使包含所述制氢用催化剂的催化剂层和/或所述其他催化剂层与所述氢和 NO_x 接触的工序。

制氢用催化剂及使用其的废气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及制氢用催化剂及使用其的废气净化用催化剂。

背景技术

[0002] 近年来,汽车的排气管制不断强化。为了应对管制的强化,需要废气净化用催化剂中的废气净化性能的进一步提高。特别地,由于难以与一氧化碳(CO)和烃(HC)的氧化同时地进行氮氧化物(NO_x)的还原,因此在积极地开发用于使NO_x净化性能提高的技术。

[0003] 作为NO_x的净化方法,可举出从NO_x直接分解为氮(N₂)的方法、和使NO_x与还原剂反应以还原为N₂的方法。但是,前者的直接分解的方法极其困难,因此现在广泛地采用后者的使用还原剂的方法。

[0004] 作为使用还原剂的NO_x的净化方法,以往,大量报道了从搭载的罐中将尿素水导入排气管内、将生成的氨(NH₃)用作还原剂的方法,以及使用燃料烃作为还原剂的方法。另一方面,尽管氢(H₂)具有高的还原能力,但由于难以供给足够的氢等原因,很少报道关于使用氢作为还原剂的方法。

[0005] 其中,报道了几个使来自内燃机的废气中含有一氧化碳(CO)与同样地在废气中含有的水蒸汽(H₂O)进行水煤气变换反应(也称为WGS(Water Gas Shift)反应)来生成氢,将该氢用于NO_x的还原反应的技术。根据该技术,由于在催化剂上生成氢,因此可促进NO_x的还原。

[0006] 在日本特开2007-196146号公报中公开了一种废气净化用催化剂,其在具有捕捉氮氧化物的功能的第一催化剂层上配置具有制造氢的功能的第二催化剂层,且在第一催化剂层与第二催化剂层之间配置无机材料层。根据日本特开2007-196146号公报,记载了通过设置无机材料层,在采用洗涂法形成第二催化剂层时,能够防止第一催化剂层中含有的碱成分在洗涂浆料中溶出,并且抑制第二催化剂层中的水煤气变换反应效率的降低。再有,在日本特开2007-196146号公报中,将以氧化铈为主成分、负载Ti、Zr、Pr、Nd等助催化剂成分、并使贵金属负载于其上的催化剂用作制氢用催化剂。

发明内容

[0007] 发明要解决的课题

[0008] 但是,日本特开2007-196146号公报中公开的制氢用催化剂不具有期望的氢生成能力,希望进一步的改进。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供在制氢用催化剂中使氢生成能力提高的手段。

[0010] 解决课题的手段

[0011] 本发明的一个方式的制氢用催化剂具有:含有Al、Ce和Zr的复合体、和Rh。而且,其特征在于,将复合体的采用荧光X射线(XRF)分析测定的、Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为R₁、将所述复合体的采用X射线光电子能谱(XPS)法测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为R₂时,R₂/R₁的值大于2.25且小于5.92。

附图说明

[0012] 图1为在催化剂A~H中表示表面Al浓化率 (R_2/R_1) 与氢生成率的关系的图。

[0013] 图2A为在催化剂A~H中表示表面Al浓化率 (R_2/R_1) 与各自显示CO的50%净化率的温度 (T50) 的关系的图。

[0014] 图2B为在催化剂A~H中表示表面Al浓化率 (R_2/R_1) 与显示HC的50%净化率的温度 (T50) 的关系的图。

[0015] 图2C为在催化剂A~H中表示表面Al浓化率 (R_2/R_1) 与显示NO_x的50%净化率的温度 (T50) 的关系的图。

[0016] 图3为在废气净化用催化剂A、F和G中表示表面Al浓化率 (R_2/R_1) 与各自显示CO、HC和NO_x的50%净化率的温度的关系的图。

具体实施方式

[0017] 以下对本发明的实施方式进行说明,本发明的技术范围应基于权利要求书的记载来确定,不限于以下的实施方式。予以说明,本说明书中的数值范围“A~B”包含A和B,是指“A以上且B以下”。另外,“A和/或B”是指“A或B的任一者”或者“A和B这两者”。

[0018] <制氢用催化剂>

[0019] 本发明的一个方式为一种制氢用催化剂,其具有:含有Al、Ce和Zr的复合体(以下也简称为“Al-Ce-Zr复合体”或“复合体”)、和Rh。而且,其特征在于,将复合体的采用荧光X射线(XRF)分析测定的、Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为 R_1 、将所述复合体的采用X射线光电能谱(XPS)法测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为 R_2 时, R_2/R_1 的值大于2.25且小于5.92。根据该方式,在制氢用催化剂中,可提高氢生成能力。

[0020] 本发明人等对上述的本发明要解决的课题进行了深入研究。结果发现:通过使用含有Al、Ce和Zr的复合体和Rh作为催化剂成分,并且使该复合体粒子中的相对于Ce的Al的浓度在粒子表面在一定范围内浓化,从而氢生成能力显著提高,完成了本发明。其中,“浓化”是指复合体中的Al的分布不均匀,Al在复合体粒子表面附近较多地(浓地)存在的状态。浓化的程度用后述的表面Al浓化率(R_2/R_1)表示。

[0021] 本发明的制氢用催化剂通过具有上述构成从而氢生成能力提高的理由并不明确,本发明人等如下所述推测。予以说明,本发明并不限于下述机制。

[0022] 水煤气变换反应由反应式: $CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$ 表示,由一氧化碳(CO)和水(H_2O)生成二氧化碳(CO_2)和氢(H_2)。如日本特开2007-196146号公报中也记载的那样,Ce一直以来用作对水煤气变换反应有效的材料。但是,Ce具有储氧能力,因此在氧存在的气氛下,Ce吸收储存氧。而且,认为催化水煤气变换反应的Rh的表面被吸收储存的氧从 Rh^0 氧化为 Rh^{3+} 。 Rh^0 具有吸附CO等含氧原子(O)气体的性质,但被氧化的 Rh^{3+} 难以吸附或不吸附含氧原子气体。因此,如果在Rh表面, Rh^{3+} 占优势,则作为水煤气变换反应的反应物(reactant)的CO不能充分吸附于Rh表面,结果,氢生成能力可降低。

[0023] 本发明的制氢用催化剂中含有的复合体的特征在于,含有Al、Ce和Zr,采用XRF测定的复合体整体的Al原子数相对于Ce原子数的比例 R_1 (Al/Ce)相对于采用XPS测定的复合体表面附近(数nm)的Al原子数相对于Ce原子数的比例 R_2 (Al/Ce (原子比))在规定范围内。即,其特征在于,Al存在于复合体的整体,并且在表面附近,Al浓化。认为通过在复合体的表

面附近使Al浓化地存在(相对地,通过使表面附近的Ce的浓度降低),从而在Rh表面,还原型的Rh⁰变得占优势地存在。认为通过使CO吸附于Rh⁰,将CO充分地供给至Rh表面,其结果,氢生成能力提高。

[0024] 以下,详细地说明制氢用催化剂的各构成。

[0025] [Al-Ce-Zr复合体]

[0026] 制氢用催化剂必须包含含有Al、Ce和Zr的复合体。本说明书中,所谓“含有Al、Ce和Zr的复合体”是指包含Al、Ce和Zr的金属和/或金属氧化物的复合体。

[0027] 本发明的制氢用催化剂中含有的复合体的特征在于,将采用荧光X射线(XRF)分析测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为R₁、将所述复合体的采用X射线光电子能谱(XPS)法测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例(Al/Ce)设为R₂时,R₂/R₁的值大于2.25且小于5.92。采用XRF测定的R₁表示复合体粒子整体中含有的Al原子数相对于Ce原子数的比例。另一方面,采用XPS测定的R₂表示从复合体粒子表面到数nm的深度含有的Al原子数相对于Ce原子数的比例。其中,所谓“数nm”优选为10nm,更优选为8nm,进一步优选为5nm。因此,R₂/R₁是指复合体粒子表面的Al浓度相对于复合体粒子整体的Al浓度的比例,R₂/R₁越大,表示Al在复合体粒子的表面越浓化。予以说明,在本说明书中,也将R₂/R₁的值称为“表面Al浓化率”。R₁和R₂分别由采用后述实施例中记载的XRF分析和XPS法测定的值算出。予以说明,在后述的实施例中,XRF分析按照JISK0119:2008进行。用于分析的试样按照“6.2定量分析用试样的制备”制作。定量方法使用“0.定量分析、10.1(d)基本参数法”1。另外,XPS分析按照JISK0167:2011进行。

[0028] 表面Al浓化率(R₂/R₁)的下限值大于2.25,优选为2.40以上,更优选为2.62以上,进一步优选为2.84以上。如果下限值为2.25以下,有可能无法发挥充分的氢生成能力。推测这是因为,在复合体的表面附近Al没有被充分地浓化,因此难以将Rh表面还原(容易将Rh表面氧化),CO没有充分地吸附于Rh表面。另一方面,表面Al浓化率(R₂/R₁)的上限值小于5.92,优选为5.23以下,更优选为5.00以下,特别优选为4.80以下。如果上限值为5.92以上,有可能无法发挥充分的氢生成能力。推测这是因为,在复合体的表面附近,有助于水煤气变换反应的Ce的浓度相对地变低,因此水煤气变换反应变得难以进行。作为表面Al浓化率(R₂/R₁)的数值范围,必须大于2.25、且小于5.92,优选为2.40~5.23,更优选为2.62~5.00,进一步优选为2.84~4.80。如果为上述数值范围内,则能够发挥充分的氢生成能力。

[0029] 复合体中的Al原子数相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数的比例优选为50~92%,更优选为70~91%,进一步优选为75~90%。如果Al原子的含有率为50%以上,则有助于氢生成反应的Rh⁰容易生成,因此是优选的。另一方面,如果Al原子的原子数的比例为92%以下,则CO变得容易与复合体内部的CeO₂接触,因此是优选的。

[0030] 复合体中的Ce原子数相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数的比例优选为3~20%,更优选为4~18%,进一步优选为4.8~17%。如果Ce原子的含有率为3%以上,则容易发生水煤气变换反应,因此是优选的。另一方面,如果Ce原子的原子数的比例为20%以下,则变得容易抑制Rh³⁺的生成,因此是优选的。

[0031] 复合体中的Zr原子数相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数的比例优选为5~30%,更优选为6~28%,进一步优选为7~26%。如果Zr原子的原子数的比例为5%以上,则作为水煤气变换反应的反应物的CO变得容易吸附在Rh上,因此是优选的。另一方面,

如果Zr原子的原子数的比例为30%以下,则可以提高Al、Ce的原子数的比例,使水煤气变换反应高效地进行,因此是优选的。

[0032] 复合体根据需要还可以含有Al、Ce和Zr以外的金属元素(以下也称为“其他金属元素”)。作为其他金属元素,可举出Nd、La、Pr和Y。其中,优选含有Nd或La,更优选含有Nd和La。即,根据本发明的优选方式,复合体还含有Nd。根据本发明的优选方式,复合体还含有La。另外,根据本发明的优选方式,复合体还含有Nd和La。

[0033] 含有Nd时的、复合体中的Nd原子数相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数的比例优选为0.5~2.0%,更优选为0.55~1.95%,进一步优选为0.6~1.95%。如果Nd原子的原子数的比例为0.5%以上,则复合体上的Rh的热稳定性提高,因此是优选的。另一方面,如果Nd原子的含有率为2.0%以下,则可提高Al、Ce的原子数的比例,使水煤气变换反应高效地进行,因此是优选的。

[0034] 含有La时的、复合体中的La原子数相对于所述复合体中含有的金属元素的原子数的比例优选为0.20~1.0%,更优选为0.22~0.9%,进一步优选为0.24~0.85%。如果La原子的原子数的比例为0.20%以上,则复合体的热稳定性提高,因此是优选的。另一方面,如果La原子的原子数的比例为1.0%以下,则可提高Al、Ce的原子数的比例,使水煤气变换反应高效地进行,因此是优选的。

[0035] 予以说明,在本说明书中,复合体中的各元素的原子数相对于上述复合体中含有的金属元素的原子数的比例(%)由后述的实施例中记载的XRF分析的结果算出。

[0036] 复合体的平均粒径(直径)优选为5~60 μm ,更优选为10~45 μm ,进一步优选为20~35 μm 。如果平均粒径为5 μm 以上,则Al-Ce-Zr复合体难以侵入堇青石等载体的壁内的细孔,对制氢有效地发挥功能的催化剂成分增多,因此是优选的。另一方面,如果平均粒径为60 μm 以下,贵金属的分散性提高,因此是优选的。予以说明,在本说明书中,复合体的平均粒径采用利用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的中位直径(D50)。

[0037] Al-Ce-Zr复合体的制造方法没有特别限制,作为一例,可举出如下方法,包括:在包含Al盐的水溶液中加入过量的碱,生成Al(OH)₃的沉淀,搅拌得到的分散液以得到Al(OH)₃的凝集体的工序(I);在包含Al(OH)₃凝集体的分散液中加入包含Ce盐和Zr盐的水溶液,搅拌得到的分散液以得到前体的工序(II);将前体干燥和煅烧以得到复合体的工序(III)。以下,依次说明各工序。

[0038] 工序(I)

[0039] 在工序(I)中,在包含Al盐的水溶液中加入过量的碱,生成Al(OH)₃的沉淀,搅拌得到的分散液,得到Al(OH)₃的凝集体。

[0040] Al盐优选在水中溶解的Al盐,例如可举出氯化铝等卤化物;铝的硝酸盐(硝酸铝)、硫酸盐(硫酸铝)等无机盐类;醋酸盐等羧酸盐等。其中,优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐,更优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐。这些Al盐可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。Al盐的添加量基于Al-Ce-Zr复合体中的Al的含有率来调整。

[0041] 制备包含Al盐的水溶液时的水可使用纯水、离子交换水等。水的量相对于Al盐1g,优选为2~5mL。

[0042] 作为在包含Al盐的水溶液中加入的碱,可举出氨水、氢氧化四乙铵、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸铵等。就碱的添加量而言,添加足以将工序(I)和工序(II)中添加的、包含Al

盐、Ce盐和Zr盐(以及根据需要添加的Nd盐和/或La盐)的水溶液中和、并使氢氧化物盐析出的量(过量)。具体地,以中和所需的化学当量(摩尔当量)换算计,在工序(I)中添加优选2~5当量、更优选3~4当量的碱。由此形成Al(OH)₃的沉淀。

[0043] 其次,搅拌包含Al(OH)₃的沉淀的分散液。搅拌时的分散液的下限值优选为50℃以上,更优选为60℃以上,进一步优选为70℃以上;上限值优选为90℃以下,更优选为80℃以下,进一步优选为75℃以下。搅拌时间的下限值优选为30分钟以上,更优选为45分钟以上,最优选为1小时以上;上限值优选为24小时以下,更优选为12小时以下,最优选为5小时以下。通过在这样的条件下进行搅拌,从而形成Al(OH)₃的凝集体。

[0044] 其次,将分散液在室温(20~30℃)左右的温度下,用500rpm~10000rpm的旋转速度高速搅拌。作为此时的搅拌装置,可使用高速分散机(HOMO DISPERSER)。搅拌时间没有特别限制,优选为15分钟以上,更优选为20分钟以上,进一步优选为30分钟以上。另外,搅拌时间的上限没有特别限制,优选为3小时以下,更优选为2小时以下,进一步优选为1小时以下。更具体地,搅拌时间优选为15分钟~3小时,更优选为20分钟~2小时,进一步优选为30分钟~1小时。通过该高速搅拌,使Al(OH)₃的凝集体的大小均匀化。

[0045] 予以说明,在本说明书中,所谓Al(OH)₃的凝集体是指Al(OH)₃的一次粒子凝集而形成二次粒子的物质。通过高速搅拌均匀化的Al(OH)₃的凝集体的粒径(二次粒径)(直径)优选为1μm~60μm,更优选为1μm~50μm,进一步优选为5μm~40μm。予以说明,Al(OH)₃的凝集体的粒径(二次粒径)是指采用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定的平均粒径(D50)。

[0046] 通过使Al(OH)₃凝集成这样的大小,能够抑制Al与Ce和Zr以纳米级均匀地分散。认为在工序(I)中,通过形成Al(OH)₃凝集体,最终能够得到Al在表面附近浓化的Al-Ce-Zr复合体。

[0047] 工序(II)

[0048] 在工序(II)中,在上述工序(I)得到的包含Al(OH)₃凝集体的分散液中加入包含Ce盐和Zr盐(根据需要包含Nd和/或La,下同)的水溶液,搅拌得到的分散液,得到前体。

[0049] 首先,预先制备包含Ce盐和Zr盐的水溶液,将其添加到包含Al(OH)₃凝集体的分散液中。

[0050] Ce盐优选在水中溶解的Ce盐,例如可举出氯化铈等卤化物;铈的硝酸盐(硝酸铈)、硫酸盐(硫酸铈)等无机盐类;醋酸盐等羧酸盐等。其中,优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐,更优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐。这些Ce盐可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。Ce盐的添加量基于Al-Ce-Zr复合体中的Ce的含有率来调整。

[0051] Zr盐优选在水中溶解的Zr盐,例如可举出氯化锆等卤化物;锆的硝酸盐(硝酸锆)、硫酸盐(硫酸锆)等无机盐类;醋酸盐等羧酸盐等。其中,优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐,更优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐。这些Zr盐可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。Zr盐的添加量基于Al-Ce-Zr复合体中的Zr的含有率来调整。

[0052] 另外,在Al-Ce-Zr复合体包含Nd和/或La的情况下,除了Ce盐和Zr盐以外,可添加Nd盐和/或La盐。

[0053] Nd盐优选在水中溶解的Nd盐,例如可举出氯化钕等卤化物;钕的硝酸盐(硝酸钕)、硫酸盐(硫酸钕)等无机盐类;醋酸盐等羧酸盐等。其中,优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐,更优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐。这些Nd盐可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。Nd

盐的添加量基于Al-Ce-Zr复合体中的Nd的含有率来调整。

[0054] La盐优选在水中溶解的La盐,例如可举出氯化镧等卤化物;镧的硝酸盐(硝酸镧)、硫酸盐(硫酸镧)等无机盐类;醋酸盐等羧酸盐等。其中,优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐,更优选卤化物、硝酸盐、硫酸盐。这些La盐可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。La盐的添加量基于Al-Ce-Zr复合体中的La的含有率来调整。

[0055] 制备包含Ce盐和Zr盐的水溶液时的水可使用纯水、离子交换水等。水的量相对于所溶解的盐1g,优选为2~5mL。

[0056] 然后,将包含Ce盐和Zr盐的水溶液添加到包含Al(OH)₃凝集体的分散液中,进行搅拌。此时的搅拌温度优选为室温(20~30℃)左右。搅拌时间的下限值优选为15分钟以上,更优选为20分钟以上,进一步优选为30分钟以上;上限值优选为3小时以下,更优选为2小时以下,进一步优选为1小时以下。通过该搅拌,得到在Al(OH)₃凝集体的间隙形成了Ce的前体(氢氧化物)、Zr的前体(氢氧化物)

[0057] (在添加了Nd盐和/或La盐的情况下,为Nd的前体(氢氧化物)和/或La的前体(氢氧化物)的、Al-Ce-Zr复合体(根据需要(任选)包含Nd和/或La)的前体。

[0058] 进而,根据需要,可将包含Al-Ce-Zr复合体的前体的分散液在室温(20~30℃)下搅拌优选15分钟以上,更优选20分钟以上,进一步优选30分钟以上;优选3小时以下,更优选2小时以下,进一步优选1小时以下,使前体熟化。

[0059] 然后,通过过滤将前体回收,将水洗和过滤反复进行优选3~5次、更优选4~5次、进一步优选5次,得到前体。

[0060] 工序(III)

[0061] 在工序(III)中,将上述工序(II)得到的前体干燥和煅烧,得到Al-Ce-Zr复合体。

[0062] 将工序(II)得到的前体干燥和煅烧时的温度的下限值优选为100℃以上,更优选为110℃以上,进一步优选为120℃以上;上限值优选为1000℃以下,更优选为950℃以下,进一步优选为900℃以下,特别优选为800℃以下。干燥和煅烧时的时间的下限值优选为30分钟以上,更优选为45分钟以上,进一步优选为1小时以上;上限值优选为15小时以下,更优选为12小时以下,进一步优选为10小时以下。干燥和煅烧可作为彼此不同的工序进行,也可连续地进行。

[0063] 通过以上制造方法,得到Al在表面浓化的Al-Ce-Zr复合体。予以说明,表面Al浓化率可通过调整Al(OH)₃凝集体的粒径或者Al-Ce-Zr复合体的前体的煅烧温度来控制。为了增大表面Al浓化率的值,增大Al(OH)₃的凝集体的粒径即可。具体地,通过将包含Al(OH)₃沉淀的分散液在优选50℃以上、更优选70℃以上搅拌、或者在前体的制备时不使用聚乙烯亚胺等分散剂,能够增大Al(OH)₃凝集体的粒径。另外,通过提高Al-Ce-Zr复合体的前体的煅烧温度,也能够增大表面Al浓化率的值。

[0064] [Rh]

[0065] 制氢用催化剂必须包含Rh。Rh作为水煤气变换反应的催化剂起作用。制氢用催化剂中的Rh的含量的下限值相对于Al-Ce-Zr复合体100质量份,优选为0.05质量份以上,更优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上。如果Rh的含量为0.05质量份以上,则水煤气变换反应可高效地进行。另一方面,考虑Rh的成本和氢生成能力的平衡,Rh的含量的上限值相对于Al-Ce-Zr复合体100质量份,优选为2.0质量份以下,更优选为1.0质量份以下,

进一步优选为0.9质量份以下。作为Rh的含量的范围,相对于Al-Ce-Zr复合体100质量份,优选为0.05~2.0质量份,更优选为0.1~1.0质量份,进一步优选为0.5~0.9质量份。

[0066] 制氢用催化剂中的Rh的存在形态没有特别限制,优选Rh与Al-Ce-Zr复合体存在于同一层内,更优选Rh的至少一部分与Al-Ce-Zr复合体接触,进一步优选Rh负载于Al-Ce-Zr复合体中。Rh是否负载于Al-Ce-Zr复合体可采用透射电子显微镜-能量色散X射线光谱法(TEM-EDS)确认。在TEM-EDS中进行位点分析,如果在检测出Al、Ce和Zr的位点检测出Rh,则认为在Al-Ce-Zr复合体上负载有Rh。

[0067] <氢的制造方法>

[0068] 根据本发明的另一方式,提供使上述制氢用催化剂与CO和H₂O接触的氢的制造方法。

[0069] 与制氢用催化剂接触的气体至少包含CO和H₂O,除了CO和H₂O以外,可包含氧(O₂)、NO_x、HC、CO₂等。气体中的CO的浓度优选1.5体积%以下,更优选1体积%以下,进一步优选7000体积ppm以下。H₂O的含量优选为根据CO的含量以化学计量进行水煤气变换反应的量。O₂由于容易与CO反应,因此阻碍水煤气变换反应。因此,气体中的O₂的浓度越少越好,优选为1体积%以下,更优选为0.6体积%以下。与制氢用催化剂接触时的气体温度优选为100℃以上,优选为140℃以上,更优选为180℃以上。如果为100℃以上,则液态的水少,水煤气变换反应变得容易进行,因此是优选的。另外,气体温度优选为1100℃以下,更优选为1000℃以下,进一步优选为500℃以下。如果为1100℃以下,则能够抑制催化剂的劣化,因此是优选的。

[0070] <废气净化用催化剂>

[0071] 根据本发明的另一方式,提供包含上述制氢用催化剂的废气净化用催化剂。即,本发明的另一方式的废气净化用催化剂在载体上具有包含制氢用催化剂的催化剂层,优选还具有其他催化剂层。废气净化用催化剂中含有的催化剂层的总数(包含制氢用催化剂的催化剂层和其他催化剂层的总数)没有特别限制,优选为1~4层,更优选为1~3层,进一步优选为2~3层,特别优选为2层。

[0072] 根据一个优选的方式,其他催化剂层中的至少1层包含Pd。通过设置包含Pd的其他催化剂层,不仅能够有效净化CO,而且能够有效净化HC。该包含Pd的其他催化剂层的位置没有特别限制,可设置于载体与包含制氢用催化剂的催化剂层之间,也可设置于相对于包含制氢用催化剂的催化剂层的表面侧。即,可以是在载体上将包含Pd的下催化剂层与包含制氢用催化剂的上催化剂层依次层叠的形态;也可以是在载体上将包含所述制氢用催化剂的下催化剂层与包含Pd的上催化剂层依次层叠的形态。其中,优选为在载体上将包含Pd的下催化剂层与包含制氢用催化剂的上催化剂层依次层叠的形态,更优选为使包含制氢用催化剂的催化剂层位于载体上的最外表面的形态。通过如上所述配置包含制氢用催化剂的催化剂层与包含Pd的其他催化剂层,从而位于最外表面的层内的Rh的还原进行。其结果,促进CO、NO_x的吸附,也促进HC的净化。本发明的废气净化用催化剂通过具有上述构成,对废气中的CO、HC和NO_x发挥优异的净化性能。

[0073] 如上所述,认为制氢用催化剂中含有的Al-Ce-Zr复合体通过在表面附近Al浓化而存在,使得在Rh表面作为还原型的Rh⁰占优势地存在。Rh⁰具有吸附CO等含有氧原子(O)的气体的性质,因此将CO、NO_x和O₂充分地吸附于Rh表面。CO通过上述的水煤气变换反应而与水

反应,生成CO₂和H₂,从而也被净化。HC通过被供给至Rh表面的O₂氧化,从而被净化。NO_x通过被利用水煤气变换反应产生的H₂还原,从而被净化。其结果,认为通过使用本发明的废气净化用催化剂,对废气中的CO、NO_x和O₂发挥优异的净化性能。

[0074] 以下,详细说明废气净化用催化剂的各构成。

[0075] [载体]

[0076] 废气净化用催化剂在载体上形成有催化剂层。载体可适当地采用本技术领域中所使用的载体,优选使用三维一体结构体(整体式载体)(以下也称为“三维结构体”)。具体地,可举出整体式蜂窝载体、金属蜂窝载体、塞式蜂窝载体等。

[0077] 三维结构体优选为由耐火性材料构成的、耐火性三维结构体。作为耐火性材料,例如可举出堇青石、莫来石、 α -氧化铝、氧化锆、二氧化钛、磷酸钛、钛酸铝、透锂长石、锂辉石、铝硅酸盐、硅酸镁等陶瓷材料。其中,优选为由堇青石构成的三维结构体。此外,也可以使用用不锈钢、Fe-Cr-Al合金等抗氧化性的耐热性金属制成耐火性三维结构体的结构。

[0078] 耐火性三维结构体有壁流型、或流通型,采用挤出成型法、将片状元件卷绕固定的方法等来制造。其气体通过口(孔形状)的形状可以是六边形、四边形、三角形或波纹形。孔密度(孔数/单位截面积)只要为100~1200个孔/平方英寸(15.5~186个孔/平方厘米)(1英寸=25.4mm),即可充分使用,优选为200~900个孔/平方英寸(31~139.5个孔/平方厘米)。

[0079] 耐火性三维结构体的全长优选为10~1000mm,更优选为15~300mm,进一步优选为20~150mm。

[0080] [包含制氢用催化剂的催化剂层、其他催化剂层]

[0081] 废气净化用催化剂必须包含含有制氢用催化剂的催化剂层,根据需要也可以包含其他催化剂层。予以说明,在本说明书中,所谓“其他催化剂层”是指不含制氢用催化剂的催化剂层。包含制氢用催化剂的催化剂层和其他催化剂层根据需要可适当地包含本技术领域中所使用的、贵金属、储氧材料、耐火性无机氧化物、助催化剂等成分。以下,说明这些催化剂层的构成成分。

[0082] (制氢用催化剂)

[0083] 包含制氢用催化剂的催化剂层必须包含制氢用催化剂。对于制氢用催化剂的实施方式,已经在<制氢用催化剂>一项中说明,因此在此省略其详细说明。

[0084] 制氢用催化剂的含量(A1-Ce-Zr复合体和Rh的合计量)相对于耐火性三维结构体1L,优选为30.05~162g,更优选为40.1~81g,进一步优选为50.4~60g。其中,另外,制氢用催化剂中含有的A1-Ce-Zr复合体的含量相对于耐火性三维结构体1L,优选为30~160g,更优选为40~80g,进一步优选为50~60g。另外,制氢催化剂中含有的Rh的含量优选上述的[Rh]一项中记载的量。通过上述含量包含制氢用催化剂(Rh和A1-Ce-Zr复合体),从而氢生成高效地进行,同时能够提高CO、HC和NO_x的净化效率。

[0085] (贵金属)

[0086] 贵金属作为废气中含有的CO和HC的氧化反应以及NO_x的还原反应的催化剂起作用。作为贵金属,可适当地采用铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等本技术领域中所使用的元素。其中,更优选包含Pt、Pd和Rh中的至少1种,优选包含Pd。通过含有这些贵金属,能够使氧化-还原反应高效地进行。这些贵金属可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0087] 就Pt的含量而言,从废气净化性能与成本的平衡的观点考虑,相对于耐火性三维

结构体1L,按Pt换算计,优选为0~5g,更优选为0.2~4g,进一步优选为0.5~3g。就Pd的含量而言,从废气净化性能与成本的平衡的观点考虑,相对于耐火性三维结构体1L,按Pd换算计,优选为0.1~15g,更优选为0.2~10g,进一步优选为0.5~10g。就Rh的含量而言,从废气净化性能与成本的平衡的观点考虑,相对于耐火性三维结构体1L,按Rh换算计,优选为0~3g,更优选为0.1~2g,进一步优选为0.1~0.5g。

[0088] 予以说明,本项目中说明的Rh为制氢用催化剂中含有的Rh以外的Rh。即,废气净化用催化剂除了可以包含制氢用催化剂中含有的Rh以外,为了高效地进行废气净化,也可以包含在制氢用催化剂的催化剂层和/或其他催化剂层中追加的Rh。

[0089] (储氧材料)

[0090] 储氧材料(也称为“氧吸储/释放物质”)具有如下功能:通过根据运转状况而变化的空燃比(A/F)的变动,在氧化气氛(稀薄的(Lean))下吸收储存氧,在还原气氛(浓的(Rich))下释放氧,从而使氧化-还原反应稳定地进行。

[0091] 作为储氧材料,优选使用氧的吸储/释放速度快的铈-锆复合氧化物(CeO_2-ZrO_2)。铈-锆复合氧化物也可以包含镧(La)、钇(Y)、钕(Nd)、镨(Pr)等。具体地,可举出铈-锆-镧复合氧化物、铈-锆-镧-钇复合氧化物等。

[0092] 在废气净化用催化剂至少具有下催化剂层和上催化剂层的情况下,优选该下催化剂层或上催化剂层的至少一方包含含有 CeO_2 和 ZrO_2 的复合氧化物,更优选下催化剂层和上催化剂层都包含含有 CeO_2 和 ZrO_2 的复合氧化物。

[0093] 就储氧材料的含量而言,相对于耐火性三维结构体1L,按氧化物换算计,优选为5~200g,更优选为5~100g,进一步优选为5~50g。其中,储氧材料中含有的Ce的含量按氧化物(CeO_2)换算计,相对于耐火性三维结构体1L,优选为5~200g,更优选为5~100g,进一步优选为5~50g。另外,储氧材料中含有的Zr的含量按氧化物(ZrO_2)换算计,相对于耐火性三维结构体1L,优选为5~200g,更优选为10~150g,进一步优选为20~100g。另外,储氧材料中含有的La的含量按氧化物(La_2O_3)换算计,相对于耐火性三维结构体1L,优选为1~50g,更优选为1~35g,进一步优选为1~20g。另外,储氧材料中含有的Y的含量按氧化物(Y_2O_3)换算计,相对于耐火性三维结构体1L,优选为0~50g,更优选为0~35g,进一步优选为0~20g。另外,储氧材料中含有的Nd的含量按氧化物(Nd_2O_3)换算计,相对于耐火性三维结构体1L,优选为0~50g,更优选为0~35g,进一步优选为0~20g。另外,储氧材料中含有的Pr的含量按氧化物(Pr_6O_{11})换算计,相对于耐火性三维结构体1L,优选为0~50g,更优选为0~35g,进一步优选为0~20g。通过以上述含量包含储氧材料(Ce、Zr、La、Y、Nd和/或Pr),能够使氧化-还原反应稳定地进行。

[0094] 储氧材料的晶体结构有立方晶、正方晶、单斜晶、斜方晶等,优选为立方晶、正方晶或单斜晶,更优选为立方晶或正方晶。

[0095] (耐火性无机氧化物)

[0096] 耐火性无机氧化物具有高的比表面积,通过使其负载催化剂成分,能够使催化剂成分与废气的接触面积增加,吸附反应物。其结果,可进一步提高催化剂整体的反应性。

[0097] 耐火性无机氧化物优选在700℃以上、优选1000℃以上比表面积的变化小。就耐火性无机氧化物的BET比表面积而言,从负载催化剂成分的观点考虑,优选为50~750m²/g,更优选为150~750m²/g。

[0098] 耐火性无机氧化物的熔点优选为1000℃以上,更优选为1000~3000℃,进一步优选为1500℃~3000℃。

[0099] 耐火性无机氧化物例如可以为粒状、微粒状、粉末状、圆筒状、圆锥状、棱柱状、立方体状、棱锥状、不定形状等任意形状,优选为粒状、微粒状、粉末状,更优选为粉末状。耐火性无机氧化物为粒状、微粒状、粉末状时的、耐火性无机氧化物的平均一次粒径优选为5~20nm,更优选为5~10nm。如果为这样的范围,能够使催化剂成分负载于耐火性无机氧化物的表面。予以说明,在本说明书中,耐火性无机氧化物的形状和平均一次粒径可采用透射型电子显微镜(TEM)测定。

[0100] 作为耐火性无机氧化物,例如可举出 α -氧化铝、以及 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝等活性氧化铝、含有镧的氧化铝(氧化镧-氧化铝)、沸石、二氧化钛、氧化锆、氧化硅等。其中,耐火性无机氧化物优选为活性氧化铝。这些耐火性无机氧化物可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。作为将2种以上组合使用时的组合,例如可举出氧化铝-二氧化钛、氧化铝-氧化锆、二氧化钛-氧化锆等。

[0101] 耐火性无机氧化物的含量相对于耐火性三维结构体1L,优选为10~300g,更优选为50~200g。如果每1L耐火性三维结构体的耐火性无机氧化物的含量为10g以上,则贵金属能够充分地分散,得到具有充分耐久性的催化剂。另一方面,如果耐火性三维结构体的含量为300g以下,则贵金属与废气的接触状态良好,能够充分发挥废气净化性能。

[0102] (助催化剂)

[0103] 镁(Mg)、钙(K)、锶(Sr)、钡(Ba)等第2族元素作为助催化剂,具有抑制在高温下氧化钯被还原为金属钯的功能。这些元素在废气净化用催化剂中可以以氧化物、硫酸盐或碳酸盐的形态含有。其中,优选使用Ba作为助催化剂,更优选使用硫酸钡(BaSO_4)作为助催化剂。这些助催化剂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0104] BaSO_4 的含量相对于耐火性三维结构体1L,优选为0~50g,更优选为0.5~30g,进一步优选为0.5~20g。

[0105] <废气净化催化剂的制造方法>

[0106] 废气净化用催化剂可适当地参照公知的方法,由本领域技术人员容易地制造。作为一个优选的方式,可举出包括(a)浆料制备工序、(b)浆料涂布工序和(c)干燥煅烧工序的废气净化用催化剂的制造方法。以下详细说明(a)~(c)的各工序。

[0107] (a)浆料制备工序

[0108] 浆料制备工序为制备包含在后述的干燥煅烧工序之后作为上述的各催化剂成分(A1-Ce-Zr复合体、贵金属、耐火性无机氧化物、储氧材料和助催化剂)的原料的浆料的工序。浆料通过将各催化剂成分的原料在水性介质中混合、进行湿式粉碎而制备。予以说明,各催化剂成分的原料可适当地采用本技术领域中所使用的材料。

[0109] 作为水性介质,可使用水(纯水)、乙醇或2-丙醇等低级醇、有机系的碱性水溶液等。其中,优选使用水和/或低级醇,更优选使用水。以使固体成分的比例优选为5~60质量%、更优选为10~50质量%的方式制备浆料。

[0110] 湿式粉碎例如可通过使用球磨机等公知的方法进行。

[0111] 在浆料制备工序中,也可以在水性介质中添加耐火性无机氧化物,搅拌5分钟~24小时后,可以添加A1-Ce-Zr复合体,搅拌5分钟~24小时后,可以添加储氧材料、助催化剂。

将添加有这些催化剂成分的浆料搅拌5分钟~24小时后,可进行湿式粉碎。在临进行湿式粉碎前的浆料的pH为10以上、优选8以上的情况下,可以用硝酸等酸使pH返回至小于10、优选小于8后再进行湿式粉碎。在临进行湿式粉碎前的浆料的pH小于2、优选小于4的情况下,可以用氨水等碱使pH返回到2以上、优选4以上后再进行湿式粉碎。

[0112] 予以说明,在废气净化用催化剂具有2层以上的催化剂层的情况下,对各个催化剂层,制备浆料。例如,在具有2层催化剂层的情况(具有下催化剂层和上催化剂层的情况)下,在浆料制备工序中,分别制备用于形成下催化剂层的第1浆料和用于形成上催化剂层的第2浆料。第1浆料和第2浆料可包含彼此不同的贵金属。具体地,例如能够以使第1浆料和第2浆料中的一方包含Pd(PdO),另一方包含Rh的方式来制备。

[0113] (b) 浆料涂布工序

[0114] 浆料涂布工序为将浆料制备工序中得到的浆料涂布在耐火性三维结构体上的工序。将浆料涂布在耐火性三维结构体上的方法可适当采用公知的方法。另外,本领域技术人员能够根据浆料中的固体物的量以及所形成的催化剂层的厚度而适当地设定浆料的涂布量。

[0115] (c) 干燥煅烧工序

[0116] 干燥煅烧工序为将浆料涂布工序中被涂布的耐火性三维结构体上的浆料干燥、煅烧的工序。干燥煅烧工序可分为干燥工序和煅烧工序进行,只要能够在耐火性三维结构体上负载各催化剂成分,也可不区分为干燥工序和煅烧工序,通过一次性热处理进行即可。

[0117] 在干燥工序中,在空气中,在优选50~300℃、更优选80~200℃的温度下将浆料干燥5分钟~10小时、优选30分钟~8小时。

[0118] 在煅烧工序中,将干燥工序中干燥的浆料在空气中,在300~1200℃、优选400~700℃的温度下煅烧10分钟~10小时、优选30分钟~5小时。

[0119] 予以说明,在耐火性三维结构体上形成2层催化剂层的情况下,将第1浆料涂布在耐火性三维结构体上,进行干燥煅烧工序而形成下催化剂层后,将第2浆料涂布在下催化剂层上,进行干燥煅烧工序而形成上催化剂层。由此,能够制造在耐火性三维结构体上层叠有下催化剂层和上催化剂层这2层的废气净化用催化剂。另外,在使催化剂层的厚度增厚的情况下,可使用同一浆料反复进行上述(a)~(c)的各工序。

[0120] <废气的净化方法>

[0121] 根据本发明的另一方式,提供废气的净化方法,其是使用上述废气净化用催化剂的废气净化方法,其包括以下工序:使包含制氢用催化剂的催化剂层与CO和H₂O接触以生成氢的工序;以及使所述包含制氢用催化剂的催化剂层和/或所述其他催化剂层与所述氢和NO_x接触的工序。根据本方式的废气净化方法,通过废气净化用催化剂中含有的制氢用催化剂,从CO和H₂O生成氢(水煤气变换反应)。而且,通过该氢作为废气中的NO_x的还原剂起作用,能够有效地净化废气。

[0122] 废气只要至少含有CO、NO_x和H₂O,就没有特别限制,优选为内燃机的废气,例如可举出以任意比例含有氮氧化物(例如NO、NO₂、N₂O)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、氧(O₂)、氢(H₂)、氨(NH₃)、水(H₂O)、二氧化硫(SO₂)、烃(HC)等的废气。

[0123] 应用本方式的废气净化方法的内燃机没有特别限定,例如可举出汽油发动机、汽油混合发动机、使用天然气、乙醇、二甲醚等作为燃料的发动机等。其中,优选为汽油发动

机。

[0124] 作为使废气净化用催化剂接触废气的方法,例如可举出将废气净化用催化剂设置在内燃机的排气口的排气流路中,使废气流入排气流路的方法。

[0125] 排气(废气)的温度优选为 $0^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$,即通常的内燃机运转时的排气的温度范围。其中,温度为 $0^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的内燃机的排气的空燃比(A/F)为 $10\sim 30$,优选为 $11\sim 14.7$ 。

[0126] 作为另一优选的方式,废气的温度可以为 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的高温区域。其中,温度为 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的内燃机的废气的空燃比优选为 $10\sim 18.6$ 。

[0127] 另外,本发明的废气净化用催化剂即使长时间暴露于高温的废气中后,也能够发挥优异的废气净化性能。即,本发明废气净化方法的一优选方式的特征在于,在使上述废气净化用催化剂暴露于高温废气中 $5\sim 500$ 小时以使催化剂床部的温度为 $800^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 后,使该废气净化用催化剂与 CO 、 NO_x 和 H_2O 接触。

[0128] 予以说明,在本说明书中,所谓“废气的温度”是指催化剂入口部的废气的温度。其中,所谓“催化剂入口部”是指设置有废气净化用催化剂的排气管中的从废气流入侧的催化剂端面向内燃机侧延伸 20cm 的部分,并且是指排气管的长度方向(轴向)的中心部分的部位。另外,在本说明书中,所谓“催化剂床部”是指上述排气管中的从废气流入侧的催化剂端面到废气流出侧的催化剂端面之间的中央部分,并且是指排气管的横截面的中心部分的部位(在排气管的横截面不为圆形的情况下,为排气管的横截面的重心部分的部位)。

[0129] 实施例

[0130] 以下使用实施例和比较例,更具体地说明本发明,但本发明不限于以下的实施例。予以说明,只要无特别说明,各操作在室温(25°C)/相对湿度 $40\sim 50\% \text{RH}$ 的条件下进行。另外,只要无特别说明,“比”表示质量比。

[0131] <Al-Ce-Zr复合体的制备>

[0132] [实施例1]

[0133] 称量作为铝原料的氯化铝、作为铈原料的氯化铈、作为锆原料的氯化锆、作为镧原料的氯化镧、作为钕原料的氯化钕以使 $\text{Al}:\text{Ce}:\text{Zr}:\text{La}:\text{Nd}$ 为 $73:10:15:0.7:1.3$ (摩尔比)。使称量的氯化铝在纯水中分散后,以氨水(28质量%)的形式加入氯化铝的3.3当量、氯化铈的3.3当量、氯化锆的4.4当量、氯化镧的3.3当量、氯化钕的3.3当量的氨,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉淀。将得到的分散液升温到 70°C ,采用多功能搅拌机(Three-One Motor)以 350rpm 的旋转速度搅拌1小时,得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的凝集体。然后,在 25°C 下采用高速分散机(HOMO DISPER)以 3000rpm 的旋转速度高速搅拌30分钟,得到包含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝集体的分散液a1。采用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定分散液a1中的凝集体的平均粒径(D50),结果为 $35\mu\text{m}$ 。

[0134] 接着,将氯化铈、氯化锆、氯化镧和氯化钕溶解于纯水 3000mL ,在 25°C 下采用Three-One Motor以 350rpm 的旋转速度搅拌30分钟,得到溶液a2。将溶液a2加入到分散液a1中,在 25°C 下采用Three-One Motor以 350rpm 的旋转速度搅拌30分钟,得到Al-Ce-Zr复合体的前体分散液a3。

[0135] 接着,通过过滤回收前体分散液a3中的前体,将水洗和过滤反复进行5次。将得到的前体在 150°C 下干燥8小时后,在 700°C 下煅烧1小时,得到Al-Ce-Zr复合体A。采用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定由此得到的Al-Ce-Zr复合体A的平均粒径(D50),结果为 $25\mu\text{m}$ 。

[0136] [实施例2]

[0137] 除了使煅烧温度为900℃以外,与实施例1同样操作,得到Al-Ce-Zr复合体B。采用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定由此得到的Al-Ce-Zr复合体B的平均粒径(D50),结果为20μm。

[0138] [比较例1]

[0139] 称量作为铝原料的硝酸铝九水合物、作为铈原料的硝酸铈六水合物、作为锆原料的硝酸氧锆二水合物、作为镧原料的硝酸镧六水合物、作为钕原料的硝酸钕六水合物以使Al:Ce:Zr:La:Nd为73:10:15:0.7:1.3(摩尔比)。将硝酸铝九水合物、市售的聚乙烯亚胺和65质量%硝酸加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到分散液c1。接着,将硝酸铈六水合物、硝酸氧锆二水合物、硝酸镧六水合物和硝酸钕六水合物加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到溶液c2。将分散液c1和溶液c2混合,在25℃下采用HOMO DISPER以3000rpm的旋转速度高速搅拌30分钟,得到Al-Ce-Zr复合体的前体分散液c3。

[0140] 接着,通过过滤将前体分散液c3中的前体回收,将水洗和过滤反复进行5次。将得到的前体在150℃下干燥8小时后,在900℃下煅烧5小时,得到Al-Ce-Zr复合体C。

[0141] [比较例2]

[0142] 与比较例1同样地称量了各原料。将硝酸铝九水合物、硝酸铈六水合物、硝酸氧锆二水合物、硝酸镧六水合物和硝酸钕六水合物加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到溶液d1。接着,将市售的聚乙烯亚胺和65质量%硝酸加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到分散液d2。将溶液d1和分散液d2混合,在25℃下采用HOMO DISPER以3000rpm的旋转速度高速搅拌30分钟,得到Al-Ce-Zr复合体的前体分散液d3。

[0143] 接着,通过过滤将前体分散液d3中的前体回收,将水洗和过滤反复进行5次。将得到的前体在150℃下干燥8小时后,在900℃下煅烧5小时,得到Al-Ce-Zr复合体D。

[0144] [比较例3]

[0145] 称量作为铝原料的勃姆石、作为铈原料的硝酸铈六水合物、作为锆原料的硝酸氧锆二水合物、作为镧原料的硝酸镧六水合物、作为钕原料的硝酸钕六水合物以使Al:Ce:Zr:La:Nd为73:10:15:0.7:1.3(摩尔比)。将硝酸铈六水合物、硝酸氧锆二水合物、硝酸镧六水合物和硝酸钕六水合物加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到溶液e1。接着,将市售的聚乙烯亚胺和65质量%硝酸加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到分散液e2。将溶液e1和分散液e2混合,在25℃下采用HOMO DISPER以3000rpm的旋转速度高速搅拌30分钟,得到分散液e3。接着,将勃姆石加入到纯水中,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到分散液e4。将分散液e3和分散液e4混合,在25℃下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌30分钟,得到Al-Ce-Zr复合体的前体溶液e5。接着,通过过滤将前体分散液e5中的前体回收,将水洗和过滤反复进行5次。将得到的前体在150℃下干燥8小时后,在700℃下煅烧1小时,得到Al-Ce-Zr复合体E。

[0146] [比较例4]

[0147] 直至得到分散液e3为止,都与比较例3同样操作。将水洗和过滤分散液e3的操作反

复进行5次,将得到的前体在150°C下干燥8小时后,在550°C下煅烧1小时,得到CeO₂-ZrO₂-La₂O₃-Nd₂O₃复合氧化物。将勃姆石和65质量%硝酸加入到纯水中,在25°C下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌1小时,得到分散液f1。向该溶液中加入CeO₂-ZrO₂-La₂O₃-Nd₂O₃复合氧化物,在25°C下采用Three-One Motor以350rpm的旋转速度搅拌2小时。得到包含La和Nd的Al-Ce-Zr复合体的前体溶液f2。接着,通过过滤将前体分散液f2中的前体回收,将水洗和过滤反复进行5次。将得到的前体在150°C下干燥8小时后,在700°C下煅烧1小时,得到Al-Ce-Zr复合体F。

[0148] [实施例3]

[0149] 除了使氯化铝的量增加20%、以及氯化铈和氯化锆的量各自减少50%以外,与实施例1同样操作,得到Al-Ce-Zr复合体G。采用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定由此得到的Al-Ce-Zr复合体G的平均粒径(D50),结果为29μm。

[0150] [实施例4]

[0151] 除了使氯化铝的量增加25%、以及氯化铈和氯化锆的量各自减少75%以外,与实施例1同样操作,得到Al-Ce-Zr复合体H。采用激光衍射/散射式粒径分布测定装置测定由此得到的Al-Ce-Zr复合体H的平均粒径(D50),结果为22μm。

[0152] <表面Al浓化率(R₂/R₁)的测定>

[0153] 对于上述制造的各Al-Ce-Zr复合体,通过荧光X射线(XRF)分析和X射线光电子能谱(XPS)法进行测定,计算出表面Al浓化率(R₂/R₁)。

[0154] XRF分析使用BRUKER ANALYTIK公司制的S8 TIGER(波长分散型,Rh球管)进行。将复合体用盘磨机粉碎,用压机成型为直径31mm、厚5mm的圆形板状,将其作为试样。由得到的光谱计算将Al、Ce、Zr、La和Nd(即,全部金属元素)的原子总数设为100%时的各自的原子数的比例(%)。结果示于下表1中。

[0155] XPS测定使用ULVAC-PHI公司制Quantera SXM(X射线源:AlKα)进行。作为装置固有的原子相对灵敏度系数的值,对于Al2p8为4.084,对于Zr3d为880.516,对于Ce3d为881.059。将复合体用乳钵粉碎而得到的粉状复合体作为试样。束直径为100μm,在15kV下的束输出功率为25W,束照射时间为每点200ms。在0~1100eV的范围测定结合能。扫描步长为0.5eV。通能为280eV。由进行了10次积分的能谱计算出将Al、Ce和Zr的原子总数设为100%时的Al和Ce的各自的原子数的比例(%)。结果示于下表2中。

[0156] 然后,基于下式,使用采用荧光X射线(XRF)分析测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例R₁、所述复合体的采用X射线光电子能谱(XPS)法测定的Al原子数相对于Ce原子数的比例R₂,计算出各自的表面Al浓化率。结果示于表3中。

[0157] [数1]

[0158] R₁=Al的原子数/Ce的原子数(XRF分析)

[0159] R₂=Al的原子数/Ce的原子数(XPS测定)

[0160] 表面Al浓化率=R₂/R₁

[0161] [表1]XRF测定的结果

[0162]

	复合氧化物	原子数的比例 (%)				
		Al	Ce	Zr	La	Nd
实施例 1	A	74.18	9.59	14.76	0.43	1.03
实施例 2	B	74.07	9.39	15.04	0.44	1.06
比较例 1	C	72.90	9.40	15.73	0.89	1.08
比较例 2	D	72.15	10.30	15.27	0.95	1.33
比较例 3	E	72.89	10.39	14.83	0.66	1.23
比较例 4	F	73.03	9.75	14.74	0.98	1.50
实施例 3	G	86.86	4.89	7.40	0.24	0.61
实施例 4	H	55.38	16.82	25.08	0.81	1.91

[0163]

[表2] XPS测定的结果

[0164]

	复合氧化物	原子数的比例 (%)	
		Al	Ce
实施例 1	A	83.2	4.1
实施例 2	B	86.6	2.1
比较例 1	C	91.7	2.0
比较例 2	D	80.3	5.1
比较例 3	E	92.3	5.9
比较例 4	F	96.4	1.7
实施例 3	G	90.8	1.8
实施例 4	H	67.1	8.5

[0165]

[表3] R_1 、 R_2 和表面Al浓化率

[0166]

	复合体	R_1	R_2	表面Al浓化率
实施例1	A	7.73	20.29	2.62
实施例2	B	7.89	41.24	5.23
比较例1	C	7.75	45.85	5.92
比较例2	D	7.00	15.75	2.25
比较例3	E	7.01	15.64	2.23
比较例4	F	7.49	56.71	7.57
实施例3	G	17.75	50.44	2.84
实施例4	H	3.29	7.89	2.40

[0167] <催化剂的制备>

[0168] 称量硝酸铈、上述制造的各Al-Ce-Zr复合体A~H、含有La的Al₂O₃ (以La₂O₃计,含有4质量%的La)以使Rh:Al-Ce-Zr复合体:含有La的Al₂O₃为0.4:50:50(质量比)。在纯水(相对于复合体,为3倍的质量)中使复合体分散后,加入硝酸铈,搅拌30分钟。接着,添加含有La的Al₂O₃,用球磨机湿式粉碎12小时,得到浆料。浆料的pH为6.5。将浆料洗涂在400个孔、壁厚6密耳、直径24mm、长30mm的圆柱型堇青石制载体上,以使煅烧后的负载量为100.4g/L。将其在150℃下干燥30分钟后,在550℃下煅烧30分钟,得到催化剂A~H。予以说明,对得到的各催化剂进行TEM-EDS测定,结果确认,在所有的催化剂中,在Al-Ce-Zr复合体上都负载有Rh。

[0169] <耐热处理>

[0170] 为了对上述制造的催化剂进行耐热处理,使用能够搭载4根直径24mm、长30mm的圆柱型堇青石制载体的转换器。将该转换器设置于从V型8缸、4.6L发动机的排气口分叉的配管内。将转换器设置于距排气口25cm的下游侧。运转发动机,使催化剂床部的温度为1000℃、A/F为14.6,接着,重复进行A/F为13.8和停止燃料供给的循环。通过该循环,进行合计50小时的催化剂的耐热处理。以这种方式,同时进行催化剂A~H(8个)的耐热处理。

[0171] <氢生成能力评价(水煤气变换反应试验)>

[0172] 将耐热处理后的催化剂作为制氢用催化剂,使用模拟气体进行氢生成能力评价(水煤气变换反应试验)。试验条件示于下述表4中。将催化剂入口部的温度保持在500℃,条件1(空白)、条件2(水煤气变换反应)都是将稀薄气体(Lean)5秒、浓气体(Rich)5秒交替地供应17次,求出15秒后的富时的循环15次的氢的生成率的平均值。接着,从条件2(水煤气变换反应)的该平均值减去条件1(空白)的该平均值,求出水煤气变换中的氢生成率(%)。结果示于图1中。

[0173] [表4] 试验条件

	条件 1 (空白)		条件 2 (水煤气变换反应)	
	稀	浓	稀	浓
CO[体积%]	0.45	0.7	0.45	0.7
O ₂ [体积%]	0.6	0	0.6	0
H ₂ O[体积%]	0	0	8	8
N ₂	余量	余量	余量	余量
空速[h ⁻¹]	150,000	150,000	150,000	150,000
保持时间[秒]	5	5	5	5

[0174] 由图1的图可知,实施例的催化剂的氢生成能力优异。

[0175] <废气净化性能评价>

[0176] 将耐热处理后的催化剂作为废气净化用催化剂,使用模拟气体进行废气净化性能评价。一边使1.0cm的催化剂入口部的温度以20℃/分钟的速度从100℃升温到400℃,一边使含有CO 5500ppm、NO 1370ppm、C₃H₆ 1460ppm(按甲烷换算)、O₂ 3200ppm、CO₂ 14.5%、H₂O 10.0%、N₂余量的模拟气体(A/F为14.6)从催化剂入口端面以22.62L/分钟的流量流通。对

从催化剂出口部排出的气体进行分析,算出CO、HC和NO_x的各净化率,将各净化率达到50%时的温度设定为T50。结果示于图2A~2C。

[0178] 图2A~2C的图显示,实施例的催化剂的CO、HC和NO_x的净化性能优异。

[0179] <废气净化用催化剂的制备>

[0180] 称量硝酸钡、硫酸钡、氧化铈-氧化锆-氧化镧(CeO₂:ZrO₂:La₂O₃=45:45:10(质量比))和含有La的Al₂O₃(以La₂O₃计含有4质量%的La)以使Pd:硫酸钡:氧化铈-氧化锆-氧化镧:含有La的Al₂O₃为3:10:26:26(质量比)。在纯水(相对于氧化铈-氧化锆-氧化镧,为4倍的质量)中使硫酸钡、氧化铈-氧化锆-氧化镧和含有La的Al₂O₃分散后,加入硝酸钡,用球磨机湿式粉碎20分钟,得到下层浆料。

[0181] 接着,制备分别包含上述制造的各种Al-Ce-Zr复合体A、F或G的上层浆料。称量硝酸铑、复合体、含有La的Al₂O₃(以La₂O₃计含有4质量%的La)以使Rh:复合体:含有La的Al₂O₃为0.3:55.5:31.5。在纯水(相对于复合体,为2倍的质量)中使复合体分散后,加入硝酸铑,搅拌30分钟。接着,添加含有La的Al₂O₃,用球磨机湿式粉碎20分钟,得到分别包含复合体A、F或G的上层浆料。

[0182] 将下层浆料洗涂在600个孔/平方英寸、壁厚2.0密耳、直径118.4mm、长91mm的圆柱型堇青石制载体上,以使煅烧后的负载量为65g/L。将其在150℃下干燥30分钟后,在550℃下煅烧30分钟,形成下催化剂层。

[0183] 在上述形成的下催化剂层的表面分别洗涂分别包含复合体A、F或G的上层浆料,以使煅烧后的负载量为87.3g/L。将其在150℃下干燥30分钟后,在550℃下煅烧30分钟,分别得到废气净化用催化剂A、F和G。对得到的各催化剂进行TEM-EDS测定,结果确认:在所有的催化剂中,在Al-Ce-Zr复合体上都负载有Rh。

[0184] <耐热处理>

[0185] 将上述制造的各种废气净化用催化剂设置于距V型8缸、4.6L发动机的排气口25cm的下游侧。运转发动机,使催化剂床部的温度为960℃,重复进行使催化剂入口部的A/F为14.6、A/F为13.0和停止燃料供给的循环。通过该循环,分别进行合计50小时的各种废气净化用催化剂的耐热处理。

[0186] <废气净化性能评价>

[0187] 将耐热处理后的废气净化用催化剂A、F和G分别设置于距直列6缸、2.4L发动机的排气口30cm的下游侧。运转发动机,使催化剂入口部的A/F为14.6,一边使催化剂入口部的温度以50℃/分钟的速度从100℃升温到500℃,一边使废气在催化剂中流通。对从催化剂出口部排出的气体进行分析,计算出CO、HC和NO_x的各自的净化率,将各净化率达到50%时的温度设定为T50。结果示于图3中。

[0188] 图3的图显示,实施例的催化剂的CO、HC和NO_x的净化性能优异。

[0189] 本申请基于2017年12月28日提交的日本专利申请No.2017-254105号,将其全部内容通过引用并入本文。

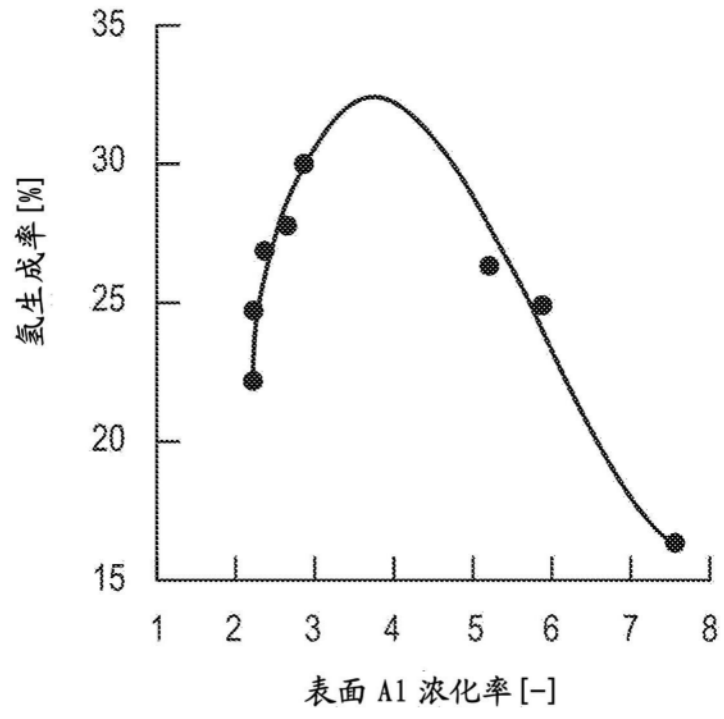


图1

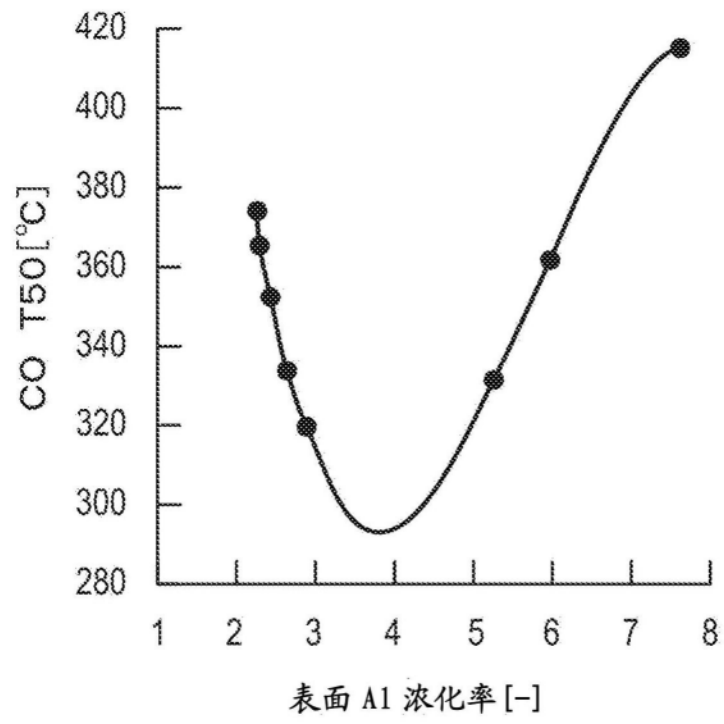


图2A

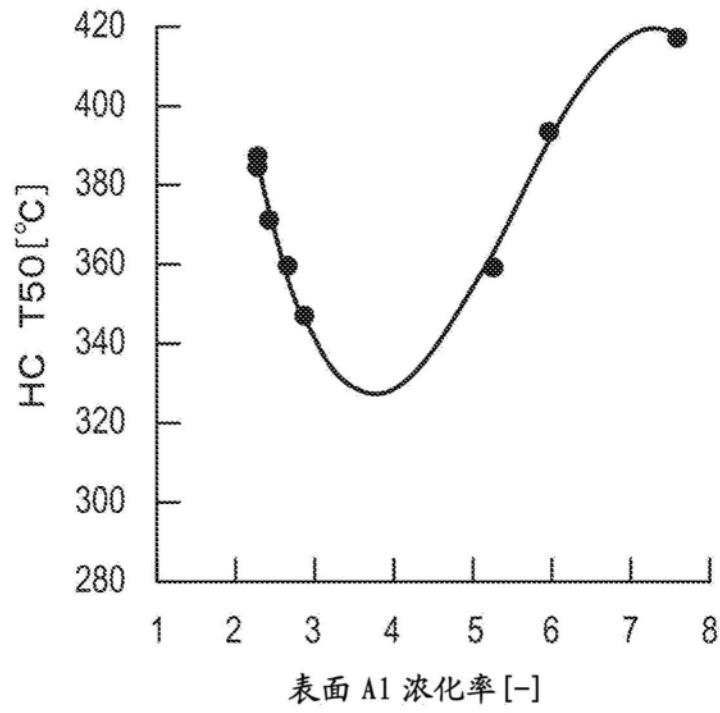


图2B

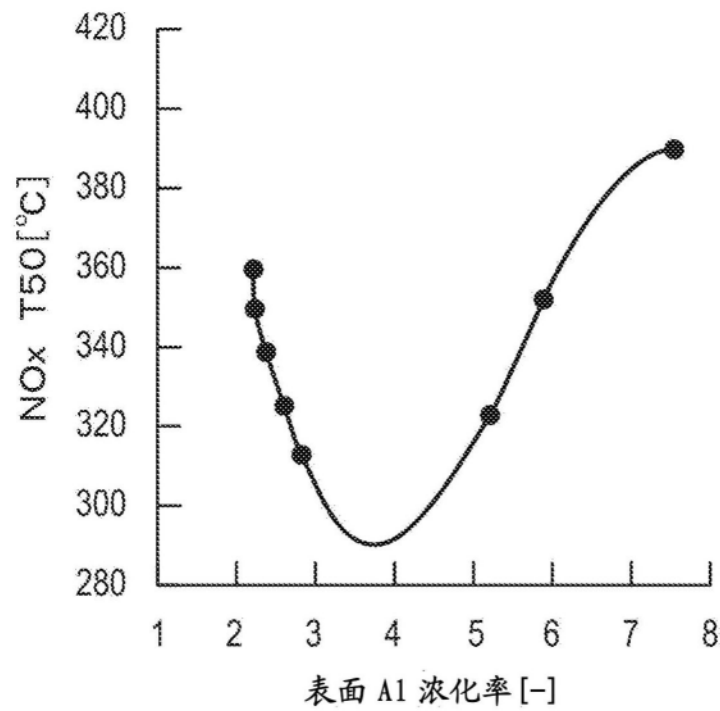


图2C

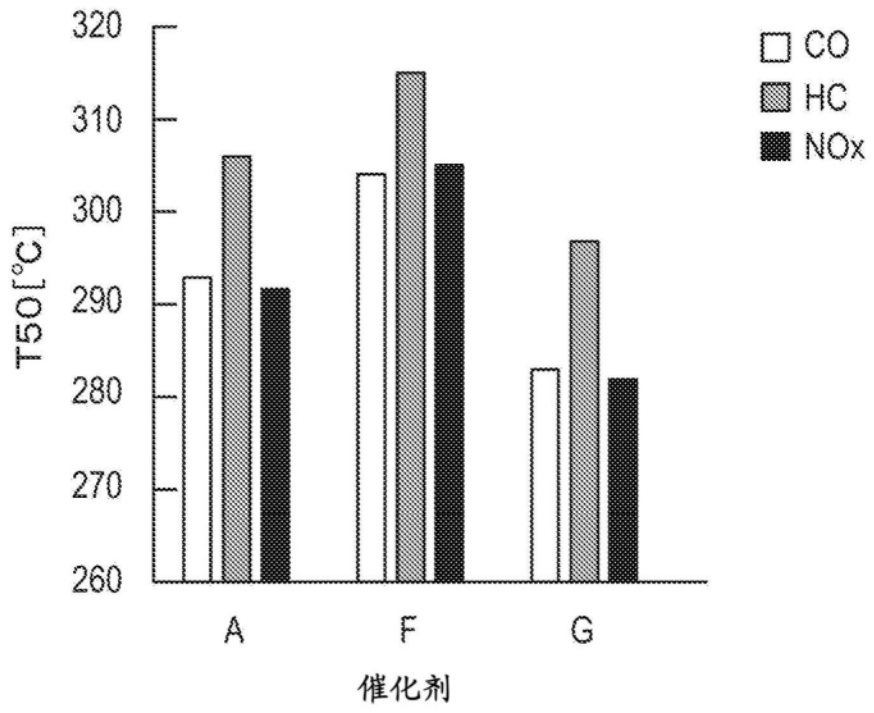


图3