



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103501900 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201280020393. 1

(22) 申请日 2012. 04. 24

(30) 优先权数据

2011-101093 2011. 04. 28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/002798 2012. 04. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/147333 JA 2012. 11. 01

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 宫川达郎 中岛隆弘 久保雅大

北川纪一 须贺亮介

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

(51) Int. Cl.

B01J 27/195(2006. 01)

B01D 53/94(2006. 01)

F01N 3/02(2006. 01)

F01N 3/023(2006. 01)

F01N 3/035(2006. 01)

F01N 3/10(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6110860 A, 2000. 08. 29, 实施例
26, 109, 29.

审查员 刘亚娟

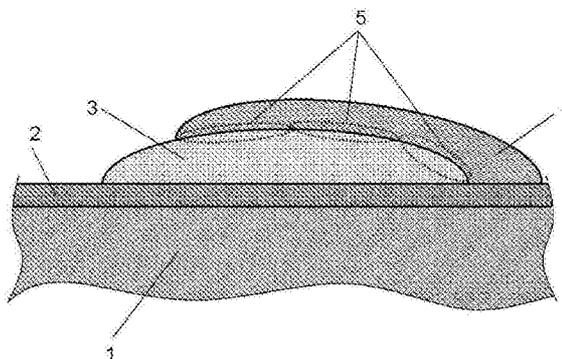
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

熔融盐型废气净化催化剂和废气净化过滤器

(57) 摘要

本发明涉及熔融盐型废气净化催化剂及废气净化过滤器。本发明是熔融盐型废气净化催化剂、及使用其的废气净化过滤器,所述熔融盐型废气净化催化剂的特征在于,将铯和钒的第1复合金属氧化物、以及含铯和碱土类金属的硫酸盐作为催化剂成分。本发明的熔融盐型废气净化催化剂和废气净化过滤器未使用铂族金属,并且与以往的熔融盐型催化剂相比提高了耐久性,因此作为净化来自柴油机的废气的催化剂 DPF 等是有用的。



CN 103501900 B

1. 一种熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,将铯和钒的第 1 复合金属氧化物、含铯和碱土类金属的硫酸盐以及铜和钒的第 2 复合金属氧化物作为催化剂成分,

重叠由所述第 2 复合金属氧化物构成的第一层、和在所述第一层上由含铯和碱土类金属的硫酸盐构成的第二层,

并在所述第一层和所述第二层接触的区域中,形成由所述第 1 复合金属氧化物、以及/或者铯和碱土类金属和钒的第 4 复合金属氧化物构成的中间层。

2. 根据权利要求 1 所述的熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,所述第 1 复合金属氧化物是 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,所述第 2 复合金属氧化物包含 CuV_2O_6 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,所述碱土类金属是镁。

5. 根据权利要求 1 所述的熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,所述碱土类金属是钡。

6. 一种熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,在二氧化钛上承载有权利要求 1~5 中任一项所述的废气净化催化剂,且承载量为超过所述二氧化钛的 1 重量%且 100 重量%以下。

7. 一种熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,在碱性载体上承载有权利要求 1~5 中任一项所述的废气净化催化剂。

8. 根据权利要求 7 所述的熔融盐型废气净化催化剂,其特征在于,所述碱性载体包含氧化镁、氧化镁铝和二氧化锆中的一种以上。

9. 一种废气净化过滤器,其特征在于,在陶瓷或金属的过滤器上涂布有权利要求 1~5 中任一项所述的熔融盐型废气净化催化剂。

10. 一种废气净化过滤器,其特征在于,在 SiC 制 DPF 上涂布有下述的废气净化催化剂,即,在二氧化硅上承载有权利要求 1~5 中任一项所述的熔融盐型废气净化催化剂、且承载量相对于所述二氧化硅为超过 1 重量%且 100 重量%以下的废气净化催化剂。

熔融盐型废气净化催化剂和废气净化过滤器

技术领域

[0001] 本发明涉及熔融盐型废气净化催化剂和废气净化过滤器。

背景技术

[0002] 废气净化催化剂促进柴油机等的废气中包含的粒子状物质的燃烧。柴油机排出含有碳等的粒子状物质(PM:Particulate Matter)。PM被设置于废气路径的柴油颗粒过滤器(DPF:Diesel Particulate Filter)捕集。所收集的PM通过定期地提高废气温度而被燃烧除去。为了使PM燃烧,需要达到600℃以上。因此,为了在较低温度下使PM燃烧,而采用催化剂。

[0003] 目前,废气净化催化剂广泛使用铂、钯等铂族金属。这是因为铂族金属的废气净化催化剂具有良好的PM燃烧性能和耐久性。然而,铂族金属稀少且昂贵。因此,全世界正在进行有关在汽车废气净化催化剂中节省铂族、代替铂族的研究(参照非专利文献1)。

[0004] 作为不使用铂族金属的废气净化催化剂,有含有碱金属等的熔融盐型催化剂(或者也称为熔融易动型(日文:溶融易動型)催化剂)。熔融盐型催化剂在与PM的反应温度附近熔融,成为液相。因此认为,催化剂与PM的接触飞跃性地增大,性能得到优化。在熔融盐型催化剂中,例如有铯(Cs)和钒(V)的复合金属氧化物(以下,记载为CsV氧化物)。在一些CsV氧化物中,特别是Cs₃VO₄对PM显示出高活性(参照非专利文献2)。

[0005] 此外,还有由担载在碱性载体上的金属硝酸盐形成的熔融盐型催化剂(参照专利文献1)。

[0006] 已报告有:作为碱性载体,优选为镁尖晶石等,作为金属硝酸盐,优选为碱金属或碱土类金属的硝酸盐,最优选为LiNO₃。

[0007] 熔融盐型催化剂,通过变为液相而发挥出充分的性能,并具有熔点越低、PM的燃烧温度也越低的倾向。另一方面,由于熔融盐型催化剂变为液相,因此可能会与废气接触而发生移动,且可能会发生蒸发。而且,熔融盐型催化剂的熔点越低,则该可能性越大。此外,就常用于熔融盐型催化剂的碱金属而言,其在金属中蒸汽压大,可能会发生蒸发。例如,LiNO₃的熔点为261℃。

[0008] 因此,这种以往的熔融盐型催化剂中存在与铂族金属催化剂相比耐久性差的问题。

[0009] 在先技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本专利3821357号公报

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献1:羽田政明等,“废气净化催化剂的铂族金属使用量的减少以及替代技术”,汽车技术Vol.63,42-47页,2009年

[0014] 非专利文献2:Debora Fino等,“Cs-V catalysts for the combustion of diesel particulate”,Topics in Catalysis Vols.30/31,251-255页,2004年

发明内容

[0015] 本发明的熔融盐型催化剂含有铯和钒的第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)、以及含铯和碱土类金属的硫酸盐作为催化剂成分。

[0016] 在铯(Cs)和钒(V)的第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)中,低熔点的 CsV 氧化物的熔点为 400℃以下。另一方面,含 Cs 和碱土类金属中至少任一者的硫酸盐均熔点较高,例如,硫酸铯(Cs_2SO_4)的熔点为 1010℃。当这种硫酸盐与 CsV 氧化物共存时,硫酸盐与 CsV 氧化物形成共晶混合物,硫酸盐在比原来低的温度下熔融。但是,由于硫酸盐自身本来对热稳定,因此通过使硫酸盐与 CsV 氧化物共存,从而 CsV 氧化物的移动和蒸发得到抑制。此外,当 CsV 氧化物中的 Cs 蒸发时,认为由于含 Cs 的硫酸盐存在于 CsV 氧化物的附近故向 CsV 氧化物侧提供 Cs,从而 CsV 氧化物的晶体结构的不可逆变化得到抑制。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

附图说明

[0017] 图 1 是表示本发明的实施例 1 的废气净化过滤器表面的模式图。

[0018] 图 2 是表示该废气净化过滤器的热负荷次数与 PM 燃烧速度的关系的曲线图。

[0019] 图 3 是表示本发明的实施例 2 ~ 5 的废气净化催化剂的初期燃烧开始温度与耐久试验后的劣化幅度的曲线图。

具体实施方式

[0020] 以下,在参照附图的同时对本发明的实施例进行说明。

[0021] (实施例 1)

[0022] 第 1 工序:将 SiC 制 DPF 浸渍在二氧化钛溶胶中,干燥后,在 800℃下加热,从而在 DPF 上涂布了二氧化钛(TiO_2)。

[0023] 第 2 工序:将 SiC 制 DPF 浸渍在溶解有硫酸铜和硫酸氧钒的水溶液中,干燥后,在 800℃下加热,从而在 TiO_2 上涂布了铜(Cu)和 V 的第 2 复合金属氧化物(以下,记载为 CuV 氧化物)。就溶解有硫酸铜和硫酸氧钒的水溶液而言,只要制备成主要生成 CuV_2O_6 或 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 的水溶液即可。例如 Cu 和 V 的摩尔比,只要为 Cu :V=1 :1 ~ 1 :2 的范围即可。

[0024] 第 3 工序:将 SiC 制 DPF 浸渍在溶解有 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 的水溶液中,干燥后,在 800℃下加热,从而在 Cu 和 V 的第 2 复合金属氧化物(CuV 氧化物)上涂布了 Cs 和 Mg 的硫酸盐。此外,在 CuV 氧化物和硫酸盐相接的区域中,通过加热而生成 CsV 氧化物。就溶解有 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 的水溶液而言,只要可相对于 CuV 氧化物涂布足够量的 Cs 和 Mg 的硫酸盐即可。例如 V 和 Cs 的摩尔比,只要为 V :Cs=1 :1 ~ 1 :2 的范围即可。此外,例如 Mg 和 Cs 的摩尔比,只要为 Mg :Cs=1 :3 ~ 1 :4 的范围即可。

[0025] 通过以上工序,在 DPF 上涂布熔融盐型废气净化催化剂,制作出实施例 1 的废气净化过滤器,其中,所述熔融盐型废气净化催化剂含有 :Cs 和 V 的第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)、含 Cs 和 Mg 的硫酸盐、以及作为催化剂成分的 Cu 和 V 的第 2 复合金属氧化物(CuV 氧化物)。

[0026] 需要说明的是,在第 2 工序中,生成以 CuV_2O_6 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 为主的 CuV 氧化物。

[0027] 需要说明的是,在第 3 工序中,生成以 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 为主的 CsV 氧化物。CsV 氧化物在第 3 工序的浸渍后、在 CuV 氧化物和硫酸盐相接的区域中生成,因此在本发明中作为中间层而形成了 CsV 氧化物。

[0028] 图 1 是表示本发明的实施例 1 的废气净化过滤器表面的模式图,并且是被涂布在 DPF 上的熔融盐型废气净化催化剂的状态。在第 1 工序中,在 DPF1 上形成 TiO_2 层 2。在第 2 工序中,在 TiO_2 层 2 上重叠涂布 CuV 氧化物 3。在第 3 工序中,在 TiO_2 层 2 和 CuV 氧化物 3 上重叠涂布硫酸盐 4。此时,在 CuV 氧化物 3 和硫酸盐 4 相接的用虚线表示的区域中,生成作为中间层 5 的 CsV 氧化物。

[0029] 需要说明的是,实际上涂布后的 TiO_2 和催化剂成分几乎不会在 DPF1 上形成均匀的膜和层结构。而且,如图 1 的 CuV 氧化物 3 和硫酸盐 4 所示,存在有重叠的部分和未重叠的部分。

[0030] (比较例 1)

[0031] 第 1 工序:将 SiC 制 DPF 浸渍在二氧化钛溶胶中,干燥后,在 800°C 下加热,从而在 DPF 上涂布 TiO_2 。

[0032] 第 2 工序:将 SiC 制 DPF 浸渍在溶解有硫酸氧钒和 Cs_2SO_4 的水溶液中,干燥后,在 800°C 下加热,从而在 TiO_2 上涂布 CsV 氧化物和 Cs_2SO_4 。就溶解有硫酸氧钒和 Cs_2SO_4 的水溶液而言,只要制备成在 V 和 Cs 发生化合而生成 CsV 氧化物(主要为 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$)后、仍残存有 Cs_2SO_4 的水溶液即可。例如 V 和 Cs 的摩尔比,只要为 V:Cs=1:1 ~ 1:2 的范围即可。

[0033] 通过以上工序,在 DPF 上涂布废气净化催化剂,制作出比较例 1 的废气净化过滤器,其中,所述废气净化催化剂含有:Cs 和 V 的第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)、以及 Cs_2SO_4 。

[0034] (评价例 1)

[0035] 在实施例 1 或比较例 1 的 DPF 上堆积一定量的 PM,使用发动机台架试验装置,将这些 DPF 设置在柴油机的废气路径中。将废气温度控制在 15 分钟 500°C ,使堆积的 PM 燃烧。测定试验前后各 DPF 的重量,由此算出燃烧的 PM 的重量。用燃烧的 PM 重量除以燃烧时间 15 分钟,算出 PM 燃烧速度(g/分钟),并将其作为 DPF 的 PM 燃烧性能的指标。

[0036] 接着,使用发动机台架试验装置,使各 DPF 反复暴露于高温废气中。在每 1 次暴露于高温废气(热负荷)时,通过上述方法算出 PM 燃烧速度,确认 DPF 的性能。将其结果示于图 2,所述图 2 是表示本发明的实施例 1 的热负荷次数与 PM 燃烧速度的关系的曲线图。

[0037] 确认比较例 1 的 PM 燃烧速度因 2 次热负荷而大幅减小,性能下降。另一方面,可以确认实施例 1 即使反复实施热负荷,其燃烧速度也几乎没有变化,具有高耐久性。

[0038] 认为其原因在于,通过使对热稳定的 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 与主活性种 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 共存,从而可抑制 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 的移动、蒸发以及晶体结构的损坏。并且认为,共存有不溶于水且对热比较稳定的 CuV 氧化物的情形,有助于耐久性的提高。

[0039] 需要说明的是,在实施例 1 中,使用溶解有 Cs 和 V 的水溶液,在 DPF1 上涂布熔融盐型废气净化催化剂。但是,也可以预先使催化剂成分担载在载体材料上,制作催化剂粉末,然后使用分散有催化剂粉末的浆料,在 DPF1 上涂布熔融盐型废气净化催化剂。此时,如果使用 TiO_2 作为载体,则 TiO_2 不与催化剂成分反应。因此,通过使用 TiO_2 ,不会生成不希望的副产物,不会使催化活性下降,因此优选。

[0040] 此外认为,通过在高比表面积 of 催化剂载体上担载本发明的熔融盐型废气净化催化剂,催化剂载体的微细凹凸可抑制变为液相的催化剂的不希望的移动。作为具有高比表面积的 TiO_2 ,例如,市售有作为光催化剂用的比表面积约为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的锐钛矿型 TiO_2 。

[0041] 此外,就 TiO_2 上的担载量而言,优选熔融盐型废气净化催化剂的重量相对于 TiO_2 的重量为超过 1 重量%且 100 重量%以下,更优选为 50 重量%左右。认为当熔融盐型废气净化催化剂的担载量超过 100 重量%时,该催化剂粉末的制备本身变得困难,并且完全覆盖 TiO_2 的微结构,抑制催化剂流出的效果变小。反之,认为如果熔融盐型废气净化催化剂的担载量为 1 重量%以下,则熔融盐型废气净化催化剂与 PM 的接触效率下降,PM 燃烧性能无法充分发挥。

[0042] 载体除 TiO_2 以外,还可以使用氧化镁、氧化镁铝、二氧化锆这样的碱性载体。认为通过在碱性载体上担载本发明的熔融盐型废气净化催化剂,从而即使催化剂变为液相,也可以利用催化剂与碱性载体的相互作用而将催化剂继续保持在载体上。因此,可抑制熔融盐型废气净化催化剂的不希望的移动。

[0043] 此外,只有在将 SiC 制 DPF 用作废气净化过滤器时,可以使用 SiO_2 作为载体。SiC 与涂布的催化剂进行化学性结合的位置较少,催化剂层与过滤器基材的结合力小。因此,在高温且大流量的废气流通时,催化剂层可能会剥离。如果使用 SiO_2 作为催化剂载体,则由于 SiO_2 与 SiC 表面的融合较好,因此形成了高分散且难以剥离的载体层。结果可以抑制催化剂层的剥离。熔融盐型废气净化催化剂相对于 SiO_2 的担载量,与上述相同地只要为超过 1 重量%且 100 重量%以下即可。

[0044] (实施例 2)

[0045] 将 TiO_2 粉末分散在溶解有硫酸铜、硫酸氧钒、 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 的水溶液中,制备浆料。一边搅拌浆料,一边进行加热,使其蒸发干燥固化,得到干燥粉末。将干燥粉末在 800°C 下加热,制备实施例 2 的熔融盐型废气净化催化剂。

[0046] 实施例 2 的熔融盐型废气净化催化剂主要含有 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CuV}_4\text{O}_{12}$ 、 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 。熔融盐型废气净化催化剂的担载量相对于 TiO_2 的重量为 60 重量%。

[0047] 需要说明的是,就溶解有硫酸铜、硫酸氧钒、 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 的水溶液而言,只要制备成可实现上述构成和担载量的水溶液即可。

[0048] (实施例 3)

[0049] 将 TiO_2 粉末分散在溶解有硫酸铜、硫酸氧钒、 Cs_2SO_4 的水溶液中,制备浆料。一边搅拌浆料,一边进行加热,使其蒸发干燥固化,得到干燥粉末。在干燥粉末中加入硫酸钙(CaSO_4),使用乳钵进行粉碎、混合。接着,将混合 CaSO_4 后的粉末在 800°C 下加热,制备实施例 3 的熔融盐型废气净化催化剂。

[0050] 实施例 3 的熔融盐型废气净化催化剂主要含有 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CuV}_4\text{O}_{12}$ 、 Cs_2SO_4 和 CaSO_4 。熔融盐型废气净化催化剂的担载量相对于 TiO_2 的重量为 60 重量%。

[0051] 需要说明的是,就溶解有硫酸铜、硫酸氧钒、 Cs_2SO_4 的水溶液而言,只要制备成可实现上述构成和担载量的水溶液即可。

[0052] (实施例 4)

[0053] 将 Cs_2SO_4 变更为硫酸锶(SrSO_4),除此以外,进行与实施例 3 相同的操作,制备实施例 4 的熔融盐型废气净化催化剂。

[0054] 实施例 4 的熔融盐型废气净化催化剂主要含有 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CuV}_4\text{O}_{12}$ 、 Cs_2SO_4 和 SrSO_4 。熔融盐型废气净化催化剂的担载量相对于 TiO_2 的重量为 60 重量 %。

[0055] (实施例 5)

[0056] 将 CaSO_4 变更为硫酸钡 (BaSO_4)，除此以外，进行与实施例 3 相同的操作，制备实施例 5 的熔融盐型废气净化催化剂。

[0057] 实施例 5 的熔融盐型废气净化催化剂主要含有 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CuV}_4\text{O}_{12}$ 、 Cs_2SO_4 和 BaSO_4 。熔融盐型废气净化催化剂的担载量相对于 TiO_2 的重量为 60 重量 %。

[0058] (评价例 2)

[0059] 将实施例 2 ~ 5 的熔融盐型废气净化催化剂与作为模拟 PM 的活性炭混合，使用热重量 / 差示热分析装置，在大气气氛下加热升温，调查燃烧开始温度。随着温度的上升，活性炭燃烧并且重量减少，但由于共存的熔融盐型废气净化催化剂的催化作用，故燃烧的温度不同。在此，将活性炭重量的 10% 被燃烧除去的温度定义为催化燃烧的开始温度，该温度越低则 PM 燃烧性能越高。

[0060] 接着，使用实施例 2 ~ 5 的熔融盐型废气净化催化剂进行耐久试验。耐久试验中，使催化剂粉末在 800°C 的加湿空气中暴露 40 小时。耐久试验后，通过上述方法测定燃烧开始温度。将初期和耐久试验后的燃烧开始温度的差定义为劣化幅度，劣化幅度越小则耐久性越高。将其结果示于图 3，所述图 3 是表示本发明的实施例 2 ~ 5 的废气净化催化剂的初期的燃烧开始温度与耐久试验后的劣化幅度的曲线图。

[0061] 初期的燃烧开始温度按照实施例 2 (Mg)、实施例 3 (Ca)、实施例 4 (Sr)、实施例 5 (Ba) 的顺序依次变低。可知在使用 BaSO_4 作为共存的碱土类金属硫酸盐时，PM 燃烧性能特别高。该顺序与元素周期表的顺序一致。此外，就耐久试验后的劣化幅度而言，也观察到了同样的倾向，在使用 BaSO_4 时，劣化幅度特别小，耐久性特别高。

[0062] 如前所述， MgSO_4 易溶于水，几乎能够以任意比例制备 Cs_2SO_4 和 MgSO_4 的混合水溶液。而且，还能够与其他的催化剂成分 Cu 和 V 的盐制备高浓度的混合水溶液。因此，实际上，制备熔融盐型废气净化催化剂的工序、以及在废气净化过滤器上涂敷熔融盐型废气净化催化剂的制造工序将变得容易。另一方面，由于 BaSO_4 几乎不溶于水、酸、碱和有机溶剂，因此制造上的难度增加，但是与其他的碱土类金属硫酸盐相比，特别是耐久性提高。因此，在废气温度特别高的情况下，实施例 5 的构成是有效的。

[0063] 如上所述，本发明的熔融盐型废气净化催化剂含有铯和钒的第 1 复合金属氧化物 (CsV 氧化物)、以及含铯和碱土类金属的硫酸盐作为催化剂成分。

[0064] Cs 和 V 的第 1 复合金属氧化物 (CsV 氧化物) 是熔融盐型废气净化催化剂，低熔点的 CsV 氧化物的熔点为 400°C 以下。另一方面，含 Cs 和碱土类金属中至少任一者的硫酸盐均熔点较高，例如，硫酸铯 (Cs_2SO_4) 的熔点为 1010°C 。当这种硫酸盐与 CsV 氧化物共存时，硫酸盐与 CsV 氧化物形成共晶混合物，硫酸盐在比原来低的温度下熔融。但是，由于硫酸盐自身本来对热稳定，因此通过使硫酸盐与 CsV 氧化物共存，从而 CsV 氧化物的移动和蒸发得到抑制。此外，当 CsV 氧化物中的 Cs 蒸发时，认为由于含 Cs 的硫酸盐存在于 CsV 氧化物的附近故向 CsV 氧化物侧供给 Cs，从而 CsV 氧化物的晶体结构的不可逆变化得到抑制。由此，可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0065] 需要说明的是，作为 CsV 氧化物，可以使用 $\text{Cs}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ 、 $\text{Cs}_2\text{CuV}_4\text{O}_{12}$ 、 CsVO_3 和 Cs_3VO_4 。

[0066] 此外,推定催化剂中各成分的功能如下。CsV 氧化物向 PM 供给氧,使 PM 燃烧。含 Cs 和碱土类金属的硫酸盐,使催化剂整体稳定化。此外,硫酸盐中的 Cs 与 PM 的亲性和高,使 PM 活性化,成为容易燃烧的状态。

[0067] 此外,本发明的熔融盐型废气净化催化剂还可以具有铜的氧化物作为催化剂成分。此外,铜的氧化物可以是铜和钒的第 2 复合金属氧化物。

[0068] 铜(Cu)和钒的第 2 复合金属氧化物(CuV 氧化物)与 CsV 氧化物同样地,起到向 PM 供给氧的作用,且熔点高于 CsV 氧化物,对热更加稳定。此外,与部分硫酸盐不同,CuV 氧化物不溶于水。因此,通过使 CuV 氧化物与催化剂的其他成分共存,催化剂整体的热稳定性得到提高。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0069] 此外,就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,铜的氧化物也可以是铜、钒和铯的第 3 复合金属氧化物。

[0070] 认为铜、钒和铯的第 3 复合金属氧化物(以下,记载为 CsCuV 氧化物)与 CsV 氧化物同样地,起到向 PM 供给氧的作用,与 CsV 氧化物相比对热更加稳定。因此,通过使 CsCuV 氧化物与催化剂的其他成分共存,催化剂整体的热稳定性提高。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0071] 此外,在本发明的熔融盐型废气净化催化剂中,重叠由第 2 复合金属氧化物(CuV 氧化物)构成的第一层、和在第一层上由含铯和碱土类金属的硫酸盐构成的第二层。然后,在第一层和第二层接触的区域中,可以形成由第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)、以及铯和碱土类金属和钒的第 4 复合金属氧化物构成的中间层。

[0072] 此外,在本发明的熔融盐型废气净化催化剂中,重叠上述第一层和第二层,并在第一层和第二层接触的区域中,可以形成由第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)、或第 4 复合金属氧化物构成的中间层。

[0073] 在本发明的熔融盐型废气净化催化剂中,最有助于向 PM 供给氧、使 PM 燃烧的成分(主活性成分)是 CsV 氧化物或第 4 复合金属氧化物。另一方面,在构成熔融盐型废气净化催化剂的化合物中,这些成分的熔点最低。认为通过使熔融盐型废气净化催化剂形成上述构成,从而主活性成分被担载在 CuV 氧化物上,因此即使发生熔融,也可以通过与 CuV 氧化物的相互作用来抑制移动。此外认为,就熔融盐型废气净化催化剂而言,通过在主活性成分上重叠并担载硫酸盐,从而低熔点的主活性成分被高熔点的硫酸盐部分覆盖,移动和蒸发得到抑制。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0074] 此外,就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,第 1 复合金属氧化物(CsV 氧化物)可以是 $Cs_2V_4O_{11}$ 。

[0075] 就 $Cs_2V_4O_{11}$ 而言,虽然在多种 CsV 氧化物中 $Cs_2V_4O_{11}$ 的熔点较低(446℃),但是在含 Cs 和碱土类金属的硫酸盐的共存下,即使暴露于 800℃ 以上的高温下也可以稳定地存在。另一方面,即使在硫酸盐的共存下, $Cs_2V_4O_{11}$ 也可以对 PM 发挥出较高的氧供给能力,并发挥出充分的 PM 燃烧性能。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0076] 此外,就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,第 2 复合金属氧化物(CuV 氧化物)可以包含 CuV_2O_6 和 $Cu_2V_2O_7$ 中的至少一种。

[0077] 在多种 CuV 氧化物中, CuV_2O_6 和 $Cu_2V_2O_7$ 的热稳定性高,适宜作为 CuV 氧化物。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0078] 此外,就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,第3复合金属氧化物(CsCuV 氧化物)也可以是 $Cs_2CuV_4O_{12}$ 。

[0079] 如上所述, $Cs_2V_4O_{11}$ 在含 Cs 和碱土类金属的硫酸盐的共存下,即使暴露于 800℃ 以上的高温下,也可以稳定地存在。另一方面,即使在硫酸盐的共存下, $Cs_2V_4O_{11}$ 也可以对 PM 发挥出较高的氧供给能力,并发挥出充分的 PM 燃烧性能。认为通过在 $Cs_2V_4O_{11}$ 中导入氧化铜(CuO),形成 $Cs_2CuV_4O_{12}$,从而热稳定性进一步提高,并且 PM 燃烧性能也变得良好。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0080] 需要说明的是, $Cs_2CuV_4O_{12}$ 也可以记为 $Cs_2Cu(VO_3)_4$ 或 $Cs_2V_4O_{11} \cdot CuO$ 等,它们均表示相同的物质。

[0081] 此外,就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,碱土类金属也可以是镁。

[0082] $MgSO_4$ 易溶于水,几乎能够以任意比例制作成 Cs_2SO_4 和 $MgSO_4$ 的混合水溶液。而且, $MgSO_4$ 还能够与其他的催化剂成分 Cu 和 V 的盐一起制备高浓度的混合水溶液。因此,制备熔融盐型废气净化催化剂时、以及在废气净化过滤器上涂覆熔融盐型废气净化催化剂的制造工序变得容易。此外, $MgSO_4$ 的熔点非常高,达到 1185℃,适宜作为碱土类金属硫酸盐。催化剂中的 Mg 主要以 $MgSO_4$ 、或 Cs 和 Mg 的复合硫酸盐的形式存在。此外,还可以将 Mg 导入 CsV 氧化物中。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0083] 此外,就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,碱土类金属也可以为钡。

[0084] $BaSO_4$ 是化学稳定的,几乎不溶于水、酸、碱和有机溶剂。虽然发动机废气含有大量的水分和各种气体成分,但它们的影响非常小。此外, $BaSO_4$ 的熔点非常高,达到 1600℃,适宜作为碱土类金属硫酸盐。催化剂中的 Ba 主要以 $BaSO_4$ 、或 Cs 和 Ba 的复合硫酸盐的形式存在。此外,还可以将 Ba 导入 CsV 氧化物中。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0085] 此外,本发明的熔融盐型废气净化催化剂承载在二氧化钛上,且其承载量相对于二氧化钛的重量可以为超过 1 重量 % 且 100 重量 % 以下。

[0086] 认为就本发明的熔融盐型废气净化催化剂而言,如铂族金属催化剂以及其他的固体氧化物催化剂那样,载体的表面积和表面的微细凹凸结构并不会给 PM 燃烧性带来较大的影响。

[0087] 但是认为,通过使用高比表面积的催化剂载体承载本发明的熔融盐型废气净化催化剂,载体的微细凹凸可抑制变为液相的催化剂的不希望的移动。特别是二氧化钛(TiO_2)不与本发明的熔融盐型废气净化催化剂的成分反应,因此不会生成不希望的副产物,且不会使催化活性下降,因此优选。

[0088] 认为如果熔融盐型废气净化催化剂的承载量超过 TiO_2 的 100 重量 %,则会完全覆盖载体的微结构,抑制催化剂流出的效果变小。反之,认为如果熔融盐型废气净化催化剂的承载量为 TiO_2 的 1 重量 % 以下,则与 PM 的接触效率下降,PM 燃烧性能无法充分发挥。因此,熔融盐型废气净化催化剂的承载量优选设为超过 TiO_2 的 1 重量 % 且 100 重量 % 以下,更优选为 50 重量 % 左右(40 重量 % ~ 60 重量 %)。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0089] 此外,本发明的熔融盐型废气净化催化剂也可以承载在碱性载体上。而且,该碱性载体可以包含氧化镁、氧化镁铝、二氧化锆中的一种以上。

[0090] 认为通过在碱性载体上担载本发明的熔融盐型废气净化催化剂,从而即使催化剂变为液相,也可以利用催化剂与碱性载体的相互作用而将催化剂继续保持在碱性载体上。因此,可抑制熔融盐型废气净化催化剂的不希望的移动。由此,可以提供提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂。

[0091] 需要说明的是,氧化镁铝用分子式 Al_2MgO_4 或 $Mg(AlO_2)_2$ 表示,并且还可以称为氧化铝镁或四氧化二铝镁等。

[0092] 此外,本发明的废气净化过滤器可以通过将上述的熔融盐型废气净化催化剂涂覆在陶瓷或金属过滤器上来制作。

[0093] 在使用本发明的熔融盐型废气净化催化剂时,将其涂布在由陶瓷或金属构成的耐热性的过滤器上,并设置在废气路径上。特别是,多数情况下会涂布在SiC或堇青石制的DPF上。由此,可以提供涂覆有提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂的废气净化过滤器。

[0094] 此外,本发明的废气净化过滤器可以如下制作:使熔融盐型废气净化催化剂担载在二氧化硅上,熔融盐型废气净化催化剂相对于二氧化硅的重量为超过1重量%且100重量%以下,再涂布在SiC制DPF上。

[0095] 特别是在柴油汽车等中,多采用SiC制DPF。但是,与堇青石相比,SiC与所涂布的催化剂进行化学性结合的位置(例如过滤器表面的氧等)较少,催化剂层与过滤器基材的结合力小。因此,在高温且大流量的废气流通时,催化剂层可能会剥离。如果使用二氧化硅(SiO_2)作为催化剂载体,则由于 SiO_2 与SiC表面的融合较好,因此形成了高分散且难以剥离的载体层。结果可以抑制催化剂层的剥离。

[0096] 由此,可以提供涂布有提高了耐久性的熔融盐型废气净化催化剂的废气净化过滤器。

[0097] 产业上的可利用性

[0098] 本发明的熔融盐型废气净化催化剂和废气净化过滤器未使用铂族金属,并且与以往的熔融盐型催化剂相比提高了耐久性,因此作为净化来自柴油机的废气的催化剂DPF等是有用的。

[0099] 符号说明

[0100] 1 DPF

[0101] 2 TiO_2 层

[0102] 3 CuV氧化物

[0103] 4 硫酸盐

[0104] 5 中间层

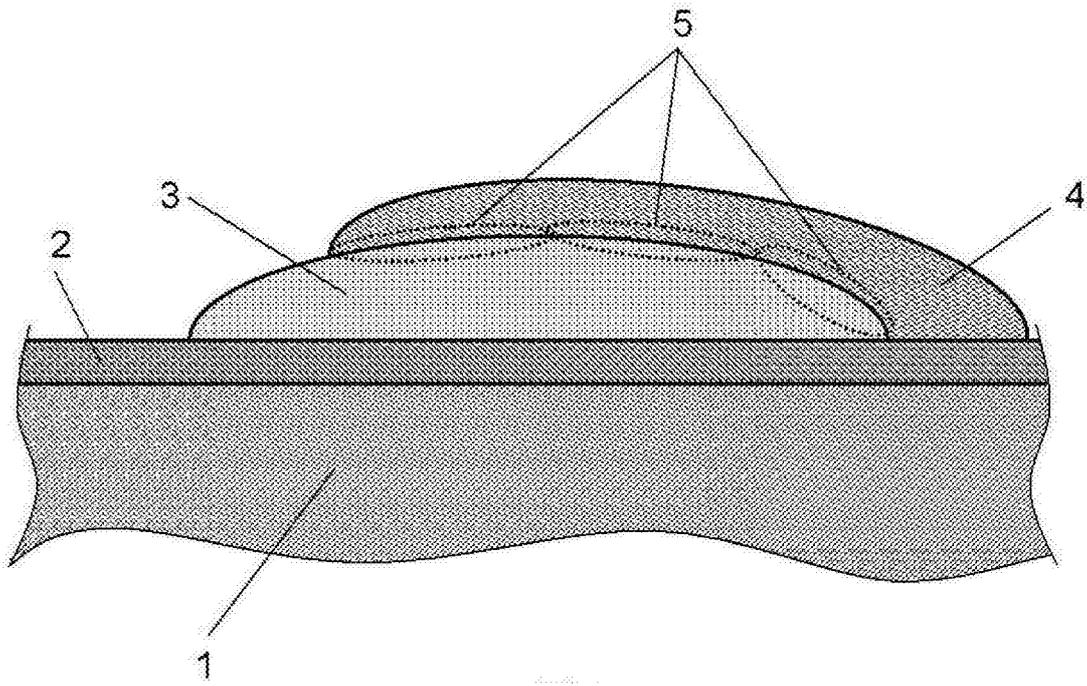


图 1

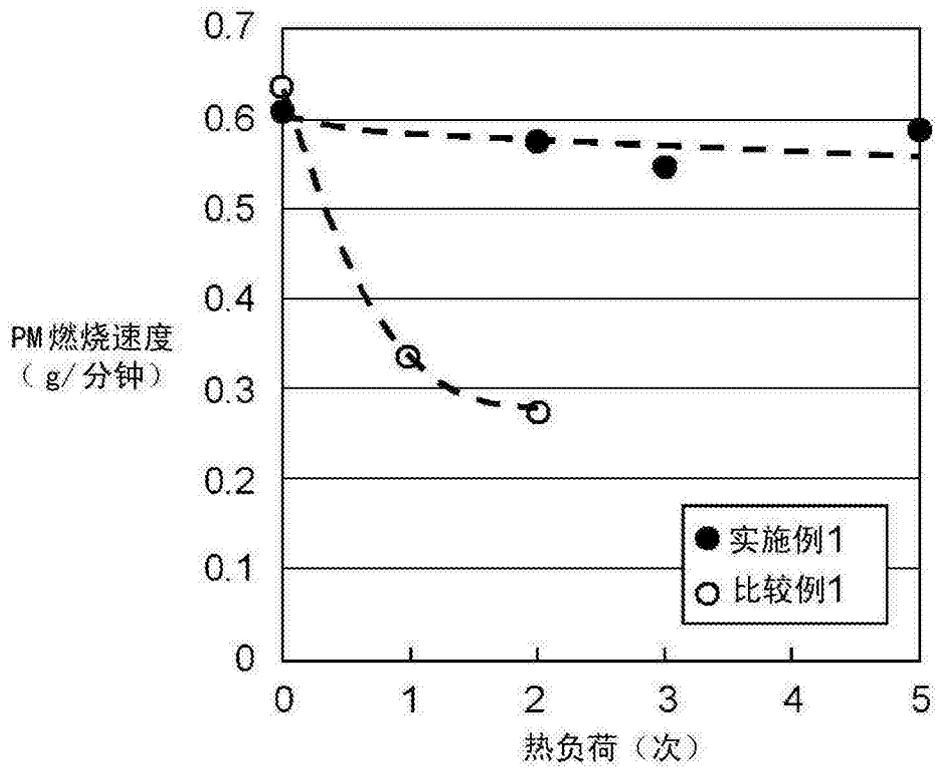


图 2

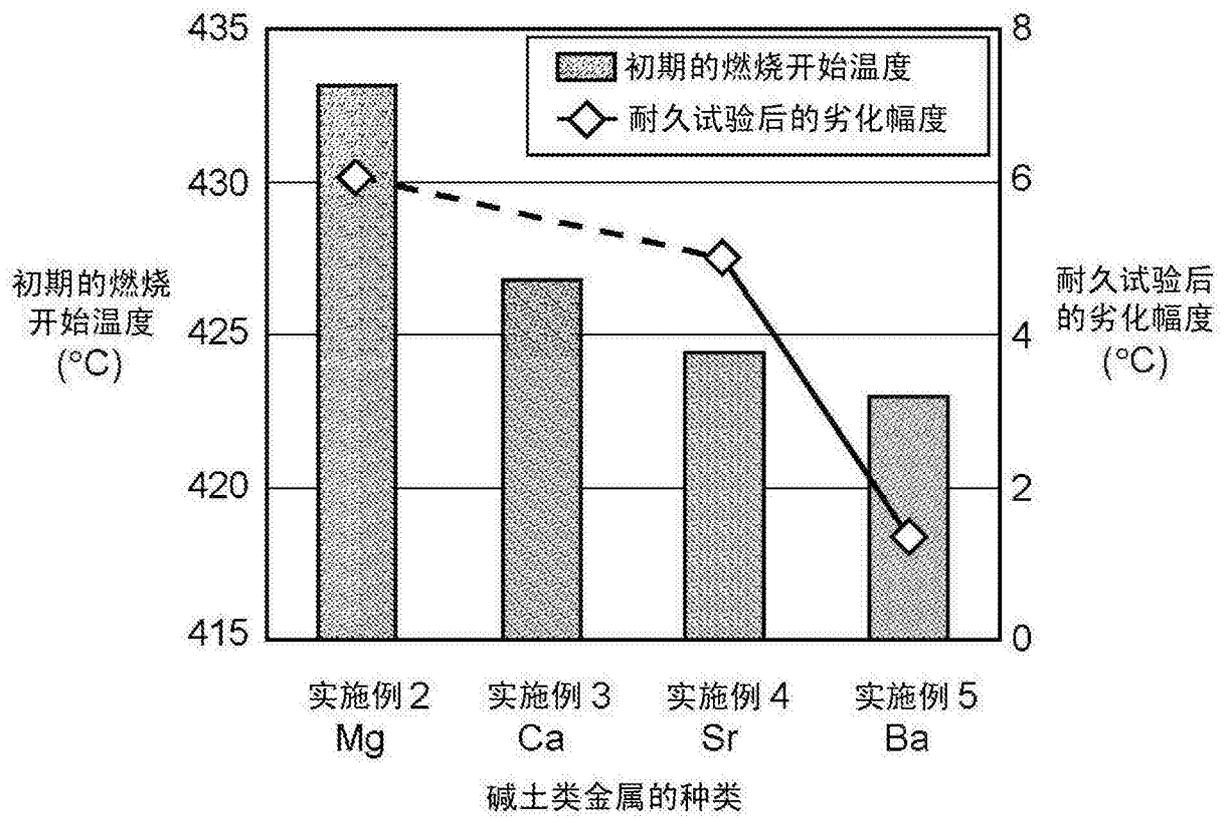


图 3