



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104039426 B
(45) 授权公告日 2016. 08. 24

(21) 申请号 201280065163. 7
(22) 申请日 2012. 12. 26
(30) 优先权数据
2011-288798 2011. 12. 28 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 06. 27
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/008343 2012. 12. 26
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/099251 EN 2013. 07. 04
(73) 专利权人 丰田自动车株式会社
地址 日本爱知县丰田市
(72) 发明人 青木悠生
(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 杨海荣 穆德骏
(51) Int. Cl.
B01D 53/94(2006. 01)

B01J 37/02(2006. 01)
B01J 23/00(2006. 01)
B01J 23/63(2006. 01)
B01J 23/83(2006. 01)
B01J 23/89(2006. 01)
B01J 35/04(2006. 01)

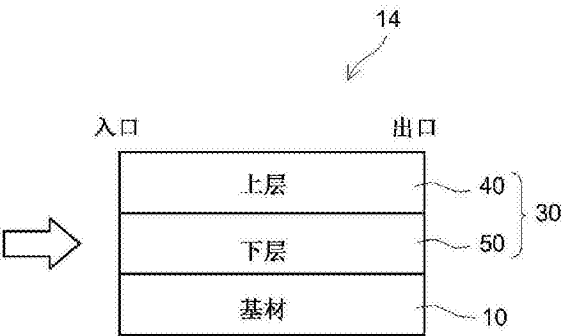
(56) 对比文件
WO 95/00235 A1, 1995. 01. 05,
CN 102076407 A, 2011. 05. 25,
US 6107239 A, 2000. 08. 22,
JP 2007512214 A, 2007. 05. 17,
WO 2007/145146 A1, 2007. 12. 21,

审查员 谭小敏

权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称
废气净化用催化剂
(57) 摘要

本文公开的废气净化用催化剂具有基材 10 和形成于所述基材 10 的表面的催化剂涂层 30。所述催化剂涂层 30 形成为具有上层和下层的层状结构,其中所述下层 50 更靠近所述基材 10 的表面,且所述上层 40 距所述基材 10 的表面相对更远。所述催化剂涂层 30 具备 Rh 和 Pd 作为贵金属催化剂并具备具有储氧能力的 OSC 材料作为载体。所述 Rh 布置于所述催化剂涂层 30 的上层 40 中,并且所述 Pd 布置于所述催化剂涂层 30 的上层 40 与下层 50 这两层中。在所述上层 40 与所述下层 50 中,所述 Pd 的至少一部分负载于所述 OSC 材料上。布置于所述上层 40 中的 Pd 对布置于所述下层 50 中的 Pd 的质量比不大于 0.4。



1. 一种废气净化用催化剂,其特征不在于包含基材(10)和形成于所述基材的表面上上的催化剂涂层(30),其中

所述催化剂涂层形成为具有上层和下层的层状结构,其中所述下层(50)更靠近所述基材的表面,且所述上层(40)距所述基材的表面相对更远,

所述催化剂涂层具备Rh和Pd作为贵金属催化剂,

所述催化剂涂层具备具有储氧能力的OSC材料作为载体,

所述Rh布置于所述催化剂涂层的上层中,

所述Pd布置于所述催化剂涂层的上层与下层这两层中,

在所述上层中,负载所述Rh的载体由含有 Y_2O_3 的 ZrO_2 复合氧化物制成,

在所述上层与下层中,所述Pd的至少一部分负载于所述OSC材料上,且

布置于所述上层中的Pd对布置于所述下层中的Pd的质量比为至少0.01且不大于0.4,就废气流通方向考虑,以使得下层的上游端部延伸超过上层的上游端部的方式进行堆叠,

在作为下层的延伸区域的表面的上层的上游侧形成有前段上层,

前段上层设置有含OSC材料的载体,所述载体上负载有Pd,且

前段上层形成于从基材的上游端部朝下游侧对应于基材总长度的10%~40%的区域上。

2. 根据权利要求1所述的废气净化用催化剂,其特征不在于,在所述上层与下层中,负载所述Pd的至少一部分的OSC材料由 CeO_2 或 CeO_2-ZrO_2 复合氧化物制成。

3. 根据权利要求1~2中任一项所述的废气净化用催化剂,其特征不在于,布置于所述上层中的Rh对布置于所述上层中的Pd的质量比为1.25~5。

4. 根据权利要求1~2中任一项所述的废气净化用催化剂,其特征不在于,布置于所述上层中的Pd对布置于所述下层中的Pd的质量比为0.06~0.32。

5. 根据权利要求3所述的废气净化用催化剂,其特征不在于,布置于所述上层中的Pd对布置于所述下层中的Pd的质量比为0.06~0.32。

废气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于净化从内燃机排出的废气的废气净化用催化剂。

[0002] 本国际申请要求2011年12月28日提交的日本专利申请2011-288798的优先权,通过参考将所述专利申请的全部内容并入本文中。

背景技术

[0003] 含有选自铂(Pt)、钯(Pd)和铑(Rh)的至少一种贵金属的三效催化剂通常被用于净化从内燃机如汽车发动机排出的废气(专利文献1~3)。在典型的三效催化剂结构中,将由氧化铝制成的催化剂涂层形成在高耐热性陶瓷基材的表面上并且将选自Pd、Pt和Rh的至少一种贵金属负载在该催化剂涂层中。在这些贵金属中,Pd和Pt主要有助于一氧化碳(CO)和碳氢化合物(HC)的净化能力(氧化净化能力),且Rh主要有助于NO_x的净化能力(还原净化能力)。结果,可以通过使用Rh与Pd或Pt的组合而一次有效地净化废气中的有害成分。

[0004] 为了使用这种三效催化剂有效净化废气中的前述成分,即,为了通过氧化或还原将这些成分转化为H₂O、CO₂或N₂,作为供给到发动机的空气与汽油之间的混合比的空燃比必须接近理论空燃比(化学计量)。二氧化铈-氧化锆复合氧化物已经被广泛用作这些贵金属的载体以缓和相比于催化剂可以有效运行的空燃比的气氛变化。这种二氧化铈-氧化锆复合氧化物用于在废气的空燃比为贫(即氧过量气氛)时储存废气中的氧并且在废气的空燃比为富(即燃料过量气氛)时释放所储存的氧。因此,即使当废气中的氧浓度改变时仍获得稳定的催化剂性能并且催化剂净化性能得到提高。

[0005] 为了更进一步提高净化性能,近年来已提出了催化剂涂层具有两层结构并且分别负载Pd和Rh的废气净化用催化剂。全部贵金属催化剂不负载于单一载体层中,并且催化剂涂层形成为具有至少两个层即上层和下层的层状结构。可以通过将Pd负载入一层并将Rh负载入另一层而分离开来选择对Rh具有良好亲和性的载体和对Pd具有良好亲和性的载体。例如,优选ZrO₂作为Rh的载体。专利文献1描述了一种废气净化用催化剂,其具有由在ZrO₂上负载Rh的上层和在CeO₂-ZrO₂复合氧化物上负载Pd的下层所形成的两层结构。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-183317号公报

[0009] 专利文献2:日本专利4751916号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2010-005591号公报

[0011] 在具有上层/下层两层结构的废气净化用催化剂中,如上所述,优选ZrO₂作为上层中Rh的载体并优选具有储氧能力(OSC)的CeO₂-ZrO₂复合氧化物作为下层中Pd的载体,但当需要更高的OSC时在一些情况下将上层中的Rh负载于CeO₂-ZrO₂复合氧化物上。然而,CeO₂上的Rh的催化活性不如ZrO₂上的Rh的催化活性高,并且这引起了以下担忧:负载于CeO₂-ZrO₂复合氧化物上的Rh可能不能产生所期望的NO_x净化能力。此外,近年来已进行了使用较少量贵金属催化剂的低贵金属废气净化用催化剂的开发以降低生产成本并产生稳定的材料供

给情况。然而,这些低贵金属废气净化用催化剂具有低含量的介导氧吸收的贵金属,并且因此到OSC载体中的氧吸收效率最终大大降低。也期望可以有效提高催化剂整体的OSC的技术来补偿由这种贵金属含量的降低产生的OSC下降。

发明内容

[0012] 考虑到这些情形而作出了本发明,其涉及具有层状结构型催化剂涂层的废气净化用催化剂,其主要目的在于提供一种废气净化用催化剂,所述催化剂整体的OSC得到有效提高,同时维持高的NO_x净化能力。

[0013] 关于具有其中负载在OSC材料上的Pd被布置于下层中并且Rh被布置于上层中的层状结构型催化剂涂层的废气净化用催化剂,本发明人推断可通过将布置于下层中的Pd的一部分转移至上层来提高催化剂整体的OSC,并发现可通过合理地设定布置于上层中的Pd与布置于下层中的Pd之间的质量比,而不降低上层中Rh的NO_x净化能力,来有效地提高催化剂整体的OSC。基于这个发现实现了本发明。

[0014] 因此,本发明提供的废气净化用催化剂为具有基材和形成于所述基材的表面的催化剂涂层的废气净化用催化剂。所述催化剂涂层形成具有上层和下层的层状结构,其中所述下层更靠近所述基材的表面,且所述上层距所述基材的表面相对更远。这种催化剂涂层具备Rh和Pd作为贵金属催化剂。所述催化剂涂层还具备具有储氧能力的OSC材料作为载体。所述Rh布置于所述催化剂涂层的上层中,并且所述Pd布置于所述催化剂涂层的上层与下层这两层中。在所述上层与下层中,所述Pd的至少一部分负载于所述OSC材料上。布置于所述上层中的Pd对布置于所述下层中的Pd的质量比不大于0.4(并且典型地为0.01~0.4并优选为0.06~0.32)。

[0015] 负载于OSC材料上的Pd被布置于由此构成的废气净化用催化剂的上层与下层这两层中。通过将这种负载于OSC材料上的Pd不仅布置于下层中,而且布置于废气容易扩散的上层中,相比于Pd仅被布置于下层中的常规催化剂涂层,OSC材料与废气之间接触的机会更多。这使得可以更好地提高催化剂整体的OSC。

[0016] 在本文公开的废气净化用催化剂中,上层和下层中的Pd的质量比(上层/下层) x 优选满足 $0.01 \leq x$ 并且更优选满足 $0.06 \leq x$,还更优选满足 $0.15 \leq x$,并且特别优选满足 $0.2 \leq x$ 。另一方面,当所述Pd的质量比 x 太大时,上层中的Rh和Pd在高温下彼此反应并合金化,这引起以下担忧:Rh的NO_x净化能力会降低并因此是不利的。从抑制Rh与Pd之间的合金化的观点来看,一般 $x \leq 0.4$,并且例如期望以如下Pd质量比 x 将Pd布置于上层与下层这两层中: $0.01 \leq x \leq 0.4$ (优选 $0.06 \leq x \leq 0.32$)。

[0017] 通过这样做,相比于其中Pd仅被布置于下层中或其中Pd的质量比 x 不满足上述范围的常规废气净化用催化剂,可以更有效地提高催化剂整体的OSC,同时通过上层中的Rh可以维持更高的NO_x净化能力。因此,相比于常规催化剂,本发明可以提供最佳废气净化用催化剂,其显示优异净化能力,并且其中NO_x净化能力和OSC以良好平衡的方式得到提高。

[0018] 在本文公开的废气净化用催化剂的一个优选方面中,在所述上层中和所述下层中,负载所述Pd的至少一部分的OSC材料由CeO₂或CeO₂-ZrO₂复合氧化物制成。CeO₂和CeO₂-ZrO₂复合氧化物具有高OSC并且非常适合作为本文公开的废气净化用催化剂中使用的OSC材料。

[0019] 在本文公开的废气净化用催化剂的一个优选方面中,在所述上层中,负载所述Rh的载体由含有 Y_2O_3 的 ZrO_2 复合氧化物制成。可以通过将Rh负载于 ZrO_2 上来发挥高的 NO_x 净化能力。另外,可以通过向 ZrO_2 中添加 Y_2O_3 来提高 ZrO_2 的耐热性并获得耐久的废气净化用催化剂。

[0020] 在本文公开的废气净化用催化剂的一个优选方面中,布置于所述上层中的Rh对布置于所述上层中的Pd的质量比为1.25~5。这种构成提供了在上层中Rh与Pd之间的比率的可有利平衡,并且由此可以可靠地显示提高的OSC,同时Rh与Pd之间的合金化得到抑制。

附图说明

[0021] [图1]图1是示意性示出根据本发明的一个实施方式的废气净化用催化剂的图。

[0022] [图2]图2是示意性示出根据本发明的一个实施方式的废气净化用催化剂中的肋壁区的结构的图。

[0023] [图3]图3是示意性示出根据本发明的一个实施方式的废气净化用催化剂中的肋壁区的结构的图。

[0024] [图4]图4是示出Pd质量比(上层/下层)与平均储氧量之间的关系的曲线图。

[0025] [图5]图5是示出Pd质量比(上层/下层)与 NO_x 排出量之间的关系的曲线图。

具体实施方式

[0026] 以下基于附图说明本发明的优选实施方式。为了实施本发明所需要的、但未包括于本说明书中特别说明的事项中的事项(例如,诸如与废气净化用催化剂在汽车中的布置相关的事项的一般事项)可以被理解为本领域技术人员基于相关领域中的常规技术的设计事项。可以基于本说明书中公开的内容和相关领域中的常见的一般技术知识来实施本发明。在如下说明中,贫、化学计量或富的空燃比的废气表示当贫、化学计量或富的混合气体分别在内燃机中燃烧时具有与从内燃机中排出的废气的空燃比相同的空燃比的废气,或表示当贫、化学计量或富的混合气体分别在内燃机中燃烧时,向具有与内燃机排出的废气的空燃比相同的空燃比的废气中通过后注入碳氢化合物而提供的废气。

[0027] 本文公开的废气净化用催化剂包含基材、包含多孔载体并形成于所述基材的表面上的催化剂涂层、以及负载于所述催化剂涂层的多孔载体上的贵金属催化剂,其中该催化剂涂层形成为层状结构。

[0028] 图1是废气净化用催化剂的典型实例的示意图。根据本实施方式的废气净化用催化剂100具有蜂窝基材10,所述蜂窝基材10具有多个规则布置的小室12并具有构成这些小室12的肋壁14。在本说明书中,“每1升体积的基材”指示每1L还包括基材本身的净体积中的小室通道的体积的整个物品的总体积。以下说明中(g/L)的使用指示1升体积的基材中存在的量。

[0029] 此前用于这种用途中的各种材料和形状可以用于构成本文公开的废气净化用催化剂的基材。例如,可适当使用具有由陶瓷,例如,堇青石、碳化硅(SiC)等)或合金(例如,不锈钢等)形成的蜂窝结构的蜂窝基材。此处一个实例为具有圆筒形外形的蜂窝基材;其沿该圆筒的轴方向具有充当废气通道的通孔(小室),并且使得废气可以与界定单独的小室的隔墙(肋壁)接触。除了蜂窝构型之外,基材还可以具有例如发泡体构型或小球构型。除了圆筒

形之外,椭圆筒形或多面筒形也可以用于基材整体的外形。

[0030] <催化剂涂层>

[0031] 图2是示意性描绘图1的蜂窝基材10中肋壁14的表面区域的结构图。肋壁14具有基材10和形成于基材10的表面上的具有两层结构的催化剂涂层30。这种两层的催化剂涂层30形成为具有上层和下层的层状结构,其中下层50更靠近基材10的表面,且上层40距基材10的表面相对更远。在本文公开的技术中,催化剂涂层30具备Rh和Pd作为贵金属催化剂。催化剂涂层30还具备具有储氧能力的OSC材料作为载体。Rh布置于催化剂涂层30的上层40中并且Pd布置于催化剂涂层30的上层40与下层50这两层中。在上层40中和下层50中,Pd的至少一部分负载于OSC材料上。

[0032] 在由本发明提供的催化剂涂层30中,负载于OSC材料上的Pd不仅布置于下层50中,而且布置于废气容易扩散的上层40中。通过这样做,相比于Pd仅被布置于下层50中的常规催化剂涂层,OSC材料与废气之间接触的机会更多。这使得可以更好地提高催化剂整体的OSC。布置于上层40中的Pd对布置于下层50中的Pd的质量比(上层/下层) x 优选满足 $0.01 \leq x$,更优选满足 $0.06 \leq x$,还更优选满足 $0.15 \leq x$,并且特别优选满足 $0.2 \leq x$ 。当Pd质量比(上层/下层)太小时,上述OSC的提高不足。

[0033] 另一方面,当该Pd质量比(上层/下层) x 太大时,上层40中的Rh和Pd在高温下可能彼此发生部分反应并合金化,从而导致Rh的NO_x净化能力降低并因此是不利的。从防止Rh与Pd之间的合金化的观点来看,优选满足 $x \leq 0.4$ (例如, $x \leq 0.32$ 并且特别是 $x \leq 0.25$)。例如,就获得OSC的提高和抑制Rh与Pd之间的合金化来说,该Pd质量比(上层/下层)具有至少0.06但不大于0.32(特别是至少0.15但不大于0.3)的值的催化剂涂层30是非常适合的。

[0034] <下层>

[0035] 构成本文公开的催化剂涂层30的下层50具有载体和贵金属催化剂,所述贵金属催化剂至少含有Pd并负载于所述载体上。Pd主要净化废气中的HC和CO。

[0036] <下层中的载体>

[0037] 在下层50中负载Pd的载体含有具有储氧能力的OSC材料。该OSC材料用于当废气的空燃比为贫(即氧过量气氛)时吸收并储存废气中的氧并且当废气的空燃比为富(即燃料过量气氛)时释放所储存的氧。该OSC材料可以由氧化铈(二氧化铈:CeO₂)和含有二氧化铈的复合氧化物(例如,二氧化铈-氧化锆复合氧化物(CeO₂-ZrO₂复合氧化物))例示。通过使用CeO₂或CeO₂-ZrO₂复合氧化物作为下层中Pd的载体而缓和下层中氧浓度的变化并获得稳定的催化剂功能。结果,可以可靠地实现更好的催化剂功能。

[0038] 在上文提及的OSC材料中优选使用CeO₂-ZrO₂复合氧化物。通过制造ZrO₂于CeO₂中的固溶体,可以抑制CeO₂的粒子生长并且可以抑制老化后的OSC的下降。CeO₂-ZrO₂复合氧化物中CeO₂与ZrO₂之间的混合比可为CeO₂/ZrO₂=0.25~0.75(优选0.3~0.6并且更优选约0.5)。可以通过使CeO₂/ZrO₂处于所示范围内而在含Pd的下层50中实现高的催化活性和储氧能力(OSC)。

[0039] 该CeO₂-ZrO₂复合氧化物可为其中混合有另一种化合物(典型地无机氧化物)作为辅助成分的CeO₂-ZrO₂复合氧化物。例如,稀土元素如镧、碱土元素如钙、或过渡金属元素可用于这种化合物。其中,从引起高温下的比表面积增加而不危害催化功能的观点来看,稀土元素如镧优选用作稳定剂。例如,出于例如防止烧结的目的,可混合稀土氧化物如La₂O₃、

Y_2O_3 或 Pr_6O_{11} 。这种稀土氧化物可以作为独立的氧化物物理混入载体粉末中或可制成复合氧化物的成分。辅助成分的含量(质量比)优选为载体整体的2%~30%(例如,3%~6%)。当辅助成分的含量太低时,例如抑制烧结等的效果降低。当辅助成分的含量太高时,载体中 ZrO_2 和 CeO_2 的量相对下降并且耐热性和OSC可能降低。

[0040] 在本文公开的下层50中负载Pd的载体可含有除OSC材料之外的载体材料,即,非OSC材料。多孔的高耐热性金属氧化物优选用于这种非OSC材料。此处实例为氧化铝(氧化铝: Al_2O_3)、氧化锆(氧化锆: ZrO_2)等,其中优选使用 Al_2O_3 。相比于 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物, Al_2O_3 具有更小的比表面积和更高的耐久性(特别是耐热性)。因此,在 Al_2O_3 上负载Pd可以提高载体整体的热稳定性并且可以导致适量的Pd负载于载体整体上。 Al_2O_3 和 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物优选以在80:20~20:80范围内的质量混合比(Al_2O_3 : CeO_2 - ZrO_2)混合。通过使用这种组成, Al_2O_3 与 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物之间的比率呈现合适的平衡并且然后可以更加有利地显示由于将 Al_2O_3 与 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物混合而产生的效果(这种效果是例如将 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物所具有的吸收、储存和释放氧的能力与 Al_2O_3 所具有的大比表面积和高耐久性相组合的能力)。

[0041] 可以将钡(Ba)添加至在本文公开的下层50中负载Pd的载体中。将Ba添加至下层中的载体从而抑制Pd的HC中毒并提高催化活性(特别是低温活性)。另外,Pd在载体上的分散性得到提高并且伴随Pd粒子生长的高温烧结得到更充分地抑制。本文公开的载体的Ba添加量优选是相对于载体的总质量满足5质量%~10质量%的量,并且特别优选是相对于载体的总质量满足5质量%~8质量%的量。通过使Ba含量在这个范围内,提供对Pd的HC中毒的更好抑制并使得即使在发动机启动之后即刻也可以产生高催化活性。还实现了Pd烧结的更好抑制以及Pd的耐久性提高。当Ba含量远远大于10质量%或远远小于5质量%时,由如上所述的Ba添加所引起的催化性能的提高不足并且可能不会获得高的净化能力。

[0042] <下层中的贵金属催化剂>

[0043] 本文公开的下层50中存在的钯(Pd)负载于含有前述OSC材料的载体上。对所负载的Pd的量没有特别限制,但该量合适地在相对于下层50中的载体的总质量为0.01质量%~1质量%(例如,0.05质量%~0.5质量%)的范围内。在小于这个范围的情况下不能获得足够的催化活性,而当负载量大于这个范围时出现效果的饱和并且成本变得不利。关于将Pd负载于下层50中的载体上的方法没有特别限制。例如,可以通过用含有钯盐(例如,硝酸盐)和/或钯络合物(例如,四胺络合物)的水溶液浸渗含OSC材料的载体粉末、接着干燥并煅烧来进行制造。

[0044] 本文公开的下层50可以以不损害Pd的性能的程度含有其他贵金属催化剂。非Pd贵金属催化剂可以由铂(Pt)、钌(Ru)、铱(Ir)和锇(Os)例示。

[0045] 下层50的成形量(涂布量)不受特别限制,但每1升体积的蜂窝基材10,例如优选为约40g~约200g。当下层50的成形量太小时,这可能导致作为催化剂涂层的功能弱并且可能造成所负载的Pd的粒子生长。另外,当下层50的成形量太大时,这可能造成废气通过蜂窝基材10的小室时的压力损失增加。

[0046] <上层>

[0047] 构成本文公开的催化剂涂层30的上层40具有载体和负载于该载体上的至少含有Rh和Pd的贵金属催化剂。Rh主要净化废气中的 NO_x 。

[0048] <上层的载体>

[0049] 在上层40中负载Rh的载体可以含有此前用作这种载体的物质,例如,氧化锆(ZrO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、以及它们的固溶体和复合氧化物。例如,优选含有 ZrO_2 的载体。负载于 ZrO_2 上的Rh通过氢重整反应而从废气中的HC产生氢。通过所述氢的还原能力而更完全地净化废气中的 NO_x 。在上层40中负载Rh的载体优选不含二氧化铈(CeO_2)。

[0050] 在上层40中负载Rh的载体优选为含有 Y_2O_3 的 ZrO_2 复合氧化物。通过使 ZrO_2 含有 Y_2O_3 ,可以提高 ZrO_2 的耐热性并且可以抑制高温老化后净化能力的下降。相对于含 Y_2O_3 的 ZrO_2 复合氧化物的总质量表示的 Y_2O_3 含量适当地一般为5质量%~20质量%并且优选为6质量%~10质量%。当 Y_2O_3 含量处于所示范围内时,通过含Rh的上层40可以显示高的催化活性和高温耐久性。

[0051] 可将其他化合物(典型地无机氧化物)作为辅助成分混入这种 ZrO_2 复合氧化物中。例如,稀土元素如镧、碱土元素如钙、或过渡金属元素可以用于这种化合物。其中,从引起高温下的比表面积增加而不危害催化功能的观点来看,稀土元素如镧优选用作稳定剂。例如,出于例如防止烧结的目的,可混合稀土氧化物如 La_2O_3 或 Nd_2O_3 。这种稀土氧化物可以作为独立的氧化物物理混入载体粉末中或可制成复合氧化物的成分。辅助成分的含量(质量比)优选为载体整体的2质量%~30质量%(例如,5质量%~15质量%)。当辅助成分的含量远远低于2质量%时,例如抑制烧结等的效果很少,而在辅助成分的含量远远高于30质量%的情况下载体中 ZrO_2 的量相对下降并且结果催化活性可能降低。

[0052] 在本文公开的上层40中负载Rh的载体可含有除 ZrO_2 复合氧化物之外的载体材料。多孔的高耐热性金属氧化物优选用于这种载体材料。例如,优选使用 Al_2O_3 。相比于 ZrO_2 复合氧化物, Al_2O_3 具有更小的比表面积和更高的耐久性(特别是耐热性)。因此,在 Al_2O_3 上负载Rh可以提高载体整体的热稳定性并且可以导致适量的Rh负载于载体整体上。 Al_2O_3 和 ZrO_2 复合氧化物优选以在80:20~20:80范围内的质量混合比(Al_2O_3 : ZrO_2 复合氧化物)混合。

[0053] <上层中的贵金属催化剂>

[0054] 本文公开的上层40中存在的Rh负载于含有前述 ZrO_2 复合氧化物的载体上。尽管所负载的Rh的量不受特别限制,但相对于在上层中负载Rh的载体的总质量,其优选处于0.01质量%~1质量%(例如,0.05质量%~0.5质量%)的范围内。在小于这个范围的情况下未获得令人满意的催化活性,而当负载量大于这个范围时出现效果的饱和并且成本变得不利。关于将Rh负载于上层40中的载体上的方法没有特别限制。例如,可以通过用含有铑盐(例如,硝酸盐)或铑络合物(例如,四胺络合物)的水溶液浸渗由 ZrO_2 复合氧化物制成的载体的粉末、然后干燥并煅烧来进行制造。

[0055] 如上所示,本文公开的催化剂涂层30的上层40除了含有Rh之外还含有Pd。在上层40中负载Pd的载体可以与在下层50中负载Pd的载体相同并且为含有OSC材料如 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物的载体。在前述中,与前述下层50中用于Pd的载体相同的载体是特别适合的并且因此省略其详细描述。

[0056] 上层40中Rh与Pd之间的质量比(Rh/Pd)适当地在一般1.25~5、优选1.25~4、更优选1.25~3并且特别优选1.25~2的范围内。因为根据这种构成,上层40中Rh与Pd之间的比率处于有利的平衡,所以可以可靠地显示OSC的增加,同时抑制Rh与Pd之间的合金化。当Pd比例太大时,由于Rh与Pd之间的合金化而可能不会获得Rh的令人满意的 NO_x 净化效果;另一

方面,当Pd比例太小时,OSC的提高效果变得不足。

[0057] 本文公开的上层40可以以不损害Rh和Pd的功能的程度含有其他贵金属催化剂。Rh和Pd之外的贵金属催化剂可以由铂(Pt)、钌(Ru)、铱(Ir)和锇(Os)例示。

[0058] 上层40的成形量(涂布量)不受特别限制,但每1升体积的蜂窝基材10,例如优选为约20g~约200g。当上层40的成形量远远小于20g时,这可能导致作为催化剂涂层的功能弱并且可能造成所负载的Rh和Pd的粒子生长。另外,当上层40的成形量超过200g时,这可能造成废气通过蜂窝基材10的小室时的压力损失增加。

[0059] <催化剂涂层的形成方法>

[0060] 关于催化剂涂层30的下层50的形成,可将含有载体粉末的浆液洗涂在基材(例如,蜂窝基材)10的表面上并且可在其上负载Pd,或者可通过将Pd负载于载体粉末上来预先制备催化剂粉末并且可将含有这种催化剂粉末的浆液洗涂在基材10的表面上。关于催化剂涂层30的上层40,可通过将已预先负载Rh的载体粉末与已预先负载Pd的载体粉末混合来制备浆液并将这种浆液洗涂在下层50的表面上。

[0061] 在通过洗涂形成催化剂涂层30的过程中,在浆液中优选存在粘合剂以实现浆液与基材10的表面或下层50的表面的有利粘附。例如,氧化铝溶胶或硅溶胶优选用于这种粘合剂。可适当调节浆液的粘度以使得浆液可以容易地流入基材(例如,蜂窝基材)的小室中。洗涂于基材10的表面的浆液的干燥条件随基材或载体的形状和尺寸而改变,但典型地为在约80℃~约120℃(例如,100℃~110℃)下约1小时~约10小时。煅烧条件为在约400℃~约1000℃(例如,500℃~700℃)下约2小时~约4小时。

[0062] 催化剂涂层30的层状结构应具有如上所述含有Rh和Pd的催化剂层作为上层40以及如上所述含有Pd的催化剂层作为下层50,但可以为除这两层之外还含有其他层(例如,与基材相邻的单独层)的三层以上。此外,催化剂涂层30不必为其中上层40和下层50在基材(例如,蜂窝基材)10的整个区域上延伸的上层/下层两层结构,而是可具有上层40的一部分与下层50的一部分之间发生部分堆叠的结构。例如,如图3中所示,上层40和下层50可以以使得一个层的端部延伸超过另一个层的端部的方式堆叠。在图3中所示的实例中、就废气流通方向考虑,以使得上层40的下游端部40A延伸超过下层50的下游端部50A的方式进行堆叠。还以使得下层50的上游端部50B延伸超过上层40的上游端部40B的方式进行堆叠。上层40和下层50优选在基材10的整个区域的大于50%(例如,70%~80%或更高)的区域(范围)上形成上层/下层两层结构。

[0063] 在图3中所示的实例中,在作为下层50的延伸区域52的表面的上层40的上游侧上形成有前段上层60。在本实施方式中,前段上层60具有载体并于该载体上负载有至少含有Pd的贵金属催化剂。可以通过将这种负载有Pd的前段上层60布置于上层40的上游侧上而非常有效地净化废气中的有害物质(特别是HC)。因此,因为前段上层60处于HC容易扩散的顶侧(表面侧)上并且被布置于容易达到高温的基材10的上游侧上,所以Pd与废气之间接触的机会更大并且可以在高温下非常有效地净化废气。

[0064] 在前段上层60中负载Pd的载体优选含有OSC材料。在本实施方式中,在前段上层60中负载Pd的载体含有CeO₂-ZrO₂复合氧化物。CeO₂-ZrO₂复合氧化物可为其中混合其他化合物(典型地无机氧化物)作为辅助成分的CeO₂-ZrO₂复合氧化物。例如,稀土元素如镧、碱土元素如钙、或过渡金属元素可用于这种化合物。例如,出于例如防止烧结的目的,可混合稀土

氧化物如 La_2O_3 、 Y_2O_3 或 Pr_6O_{11} 。在前段上层60中负载Pd的载体也可含有 Al_2O_3 。另外,可将钡(Ba)添加至在前段上层60中负载Pd的载体。

[0065] 前段上层60优选形成于从基材10的上游端部10B朝下游侧对应于基材10总长度的10%~40%(例如,15%~25%)的区域上。下层50优选形成于从基材10的上游端部10B朝下游侧对应于基材10总长度的70%~100%(例如,85%~95%)的区域上。上层40优选形成于从基材10的下游端部10A朝上游侧对应于基材10总长度的70%~100%(例如,75%~85%)的区域上。

[0066] 下文描述与本发明有关的若干例子,但本发明不欲受到这些具体例中的公开内容限制。

[0067] 如图1中所示,这些例子的废气净化用催化剂具有蜂窝基材10,所述蜂窝基材10具有多个规则布置的小室12和形成小室12的肋壁14。蜂窝基材10是长度为105mm以及容积为0.875L的圆筒体并且由堇青石制成;如图3中所示的催化剂涂层30形成于形成小室12的肋壁14的表面上;以及气体通道形成于这些表面上的空间中。催化剂涂层30由下层50、上层40和前段上层60构成。

[0068] 下层50含有Pd、 Al_2O_3 、 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物和钡。上层40含有Rh、Pd、 Al_2O_3 和 ZrO_2 复合氧化物。前段上层60含有Pd、 Al_2O_3 、 CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物和钡。

[0069] 如图1和图3中所示,前段上层60形成于从蜂窝基材的上游端部朝下游侧对应于蜂窝基材总长度的20%的区域上。下层50形成于从蜂窝基材的上游端部朝下游侧对应于蜂窝基材总长度的90%的区域上。上层40形成于从蜂窝基材的下游端部朝上游侧对应于蜂窝基材总长度的80%的区域上。

[0070] 以下描述这些例子的废气净化用催化剂的形成方法。

[0071] 例1

[0072] 在例1中制造将Rh布置于上层中并将Pd仅布置于下层中的废气净化用催化剂。

[0073] (1)下层的形成

[0074] 通过将75g/L氧化铝(Al_2O_3)粉末悬浮于含有0.82g/L Pd的硝酸型Pd试剂溶液中来制备分散液。将以下混入该分散液中来获得浆液: CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物OSC材料粉末(CeO_2 :30重量%, ZrO_2 :60重量%, Y_2O_3 :5重量%, La_2O_3 :5重量%)、5重量%乙酸钡、5重量% Al_2O_3 粘合剂、和蒸馏水。将该浆液在120℃下干燥30分钟并在500℃下煅烧2小时以获得下层用催化剂材料。

[0075] 然后,将该下层用催化剂材料分散在酸性水溶液中来制备下层形成用浆液(A)。使用该下层形成用浆液(A),在从蜂窝基材的上游侧的端部起对应于总长度的90%的区域上实施洗涂,接着干燥和煅烧以在基材的表面上形成下层50。

[0076] (2)上层的形成

[0077] 通过将65g/L ZrO_2 复合氧化物粉末(ZrO_2 :80重量%, Y_2O_3 :8重量%, Nd_2O_3 :12重量%)悬浮于含有0.2g/L Rh的硝酸型Rh试剂溶液中来制备分散液。将以下混入该分散液中来获得上层形成用浆液(B):25g/L Al_2O_3 粉末、5重量% Al_2O_3 粘合剂和蒸馏水。使用该上层形成用浆液(B),在从蜂窝基材10的另一下游端部(与形成下层的端部相反的端部)起对应于总长度的80%的区域上实施洗涂,接着干燥和煅烧以在基材的表面上形成上层40。

[0078] (3)前段上层的形成

[0079] 通过将50g/L氧化铝(Al_2O_3)粉末悬浮于含有1.0g/L Pd的硝酸型Pd试剂溶液中来制备分散液。将以下混入该分散液中来获得浆液: CeO_2 - ZrO_2 复合氧化物OSC材料粉末(CeO_2 :60重量%, ZrO_2 :30重量%, La_2O_3 :3重量%, Pr_6O_{11} :7重量%)、5重量%乙酸钡、5重量% Al_2O_3 粘合剂、和蒸馏水。将该浆液在120℃下干燥30分钟并在500℃下煅烧2小时以获得前段上层用催化剂材料。

[0080] 然后,将该前段上层用催化剂材料分散在酸性水溶液中来制备前段上层形成用浆液(C)。使用该前段上层形成用浆液(C),在从蜂窝基材的上游侧的端部起对应于总长度20%的区域上实施洗涂,接着干燥和煅烧以在基材的表面上形成前段上层60。

[0081] 例2~5

[0082] 在例2~5中制备将Rh布置于上层中并将Pd布置于上层与下层这两层中的废气净化用催化剂。具体地,从上述下层形成用浆液(A)中减去特定量的下层用催化剂材料并且将该相同量的下层用催化剂材料混入上层形成用浆液(B)中。如例1中一样制备前段上层形成用浆液(C)。如例1中一样继续进行,将这三种浆液(A)、(B)和(C)洗涂于基材上并干燥和煅烧以制造废气净化用催化剂。以按照例2~5的顺序在上层整体中分别提供0.04g、0.08g、0.16g和0.24g的Pd量的方式进行该制造。将催化剂整体中的Pd量保持恒定为0.65g。

[0083] 例6

[0084] 在例6中制造其中将Rh布置于上层中并将Pd布置于上层与下层这两层中的废气净化用催化剂。然而,在本例中,上层中的Pd被布置于其中而未负载于载体上。具体地,从上述下层形成用浆液(A)中减去特定量的Pd(无载体)并且将该相同量的Pd(无载体)混入上层形成用浆液(B)中。如例1中一样制备前段上层形成用浆液(C)。如例1中一样继续进行,将这三种浆液(A)、(B)和(C)洗涂于基材上并干燥和煅烧以制备废气净化用催化剂。以在上层整体中提供0.16g的Pd量的方式进行该制造。

[0085] 对于根据例1~6的废气净化用催化剂,在下表1中给出:上层的Pd量、上层的 Al_2O_3 量、下层的Pd量、下层的 Al_2O_3 量,以及上层的Pd量对下层的Pd量的质量比。

[0086] [表1]

[0087] 表1

	上层的 Pd 量(g)	下层的 Pd 量(g)	上层的 Al_2O_3 量(g)	下层的 Al_2O_3 量(g)	Pd 质量比 (上层/下层)
例 1	0	0.65	0	59	0
例 2	0.04	0.61	4	55	0.06
例 3	0.08	0.57	8	51	0.14
例 4	0.16	0.49	16	43	0.32
例 5	0.24	0.41	24	35	0.58
例 6	0.16	0.49	0	59	0.32

[0089] (4)耐久性试验

[0090] 对如上所述获得的例1~6的废气净化用催化剂进行耐久性试验。在该耐久性试验

中,将来自特定例的废气净化用催化剂安装在V8发动机的废气系统中并且将V8发动机投入运行并在1000℃的催化剂床温度下维持运行50小时。

[0091] (5)OSC评价试验

[0092] 在上述耐久性试验后评价来自例1~6的各废气净化用催化剂的储氧能力(OSC)。具体地,在耐久性试验后从V8发动机中移出废气净化用催化剂并将其安装在直列4缸发动机的废气系统中。将O₂传感器放置在特定样品的下游。在根据规定时间表在富与贫之间周期性切换供给到直列4缸发动机的混合气体的空燃比A/F的同时,根据O₂传感器的行为滞后(behavior lag)计算特定废气净化用催化剂的平均储氧量。将结果给出图4中。图4是Pd质量比(上层/下层)与储氧量之间的关系图。

[0093] 如图4中所示,Pd布置于上层与下层这两层中的例2~5的废气净化用催化剂相比于Pd仅布置于下层中的例1的废气净化用催化剂具有明显更大的储氧量。另外,例2~5的比较显示储氧量随着上层与下层之间的Pd质量比(上层/下层)的增加而增加的趋势。在此处试验的废气净化用催化剂的情况下,通过使Pd质量比(上层/下层)达到至少0.06可显示大的储氧量,即至少0.5g。特别地,通过使Pd质量比(上层/下层)达到至少0.3可实现非常大的储氧量,即至少0.53g。从提高催化剂的OSC的观点来看,一般至少0.06的Pd质量比(上层/下层)是适合的,而至少0.15是优选的并且至少0.2是特别优选的。与例2~5相比,利用Pd被布置于上层中而未负载于载体上的例6的废气净化用催化剂,未获得令人满意的OSC提高。因此Pd优选以负载于载体上的状态布置于上层中。

[0094] (6)NO_x净化试验

[0095] 在上述耐久性试验之后对例1~6的废气净化用催化剂进行NO_x净化能力的评价。具体地,在耐久性试验之后,将废气净化用催化剂安装在直列4缸发动机的废气系统中;使气体入口温度为550℃(催化剂床温度为600℃~630℃)的废气通过催化剂;并且进行在A/F=15.1的贫控制,接着切换为在A/F14.1的富控制。在切换为在A/F=14.1的富控制之后2分钟,测量NO_x排出量。将结果示于图5中。图5是示出Pd质量比(上层/下层)与NO_x排出量之间的关系图。

[0096] 如图5中所示,与其他样品相比,Pd质量比(上层/下层)已达到0.58的例5的废气净化用催化剂的NO_x排出量增大。此处推测Rh的NO_x净化能力已由于上层中Pd与Rh之间的合金化而降低。从维持Rh的高NO_x净化能力的观点来看,Pd质量比(上层/下层)适当地一般不大于0.4并且优选不大于0.32并且特别优选不大于0.25。从满足NO_x净化能力和OSC的观点来看,Pd质量比(上层/下层)一般适当地为至少0.01且不大于0.4,优选为至少0.06且不大于0.32,更优选为至少0.15且不大于0.35,并且特别优选为至少0.2且不大于0.3。

[0097] 上文已详细描述了本发明的具体例,但这些仅为例示且不限权利要求。权利要求书中所述的技术涵盖对以上例示的具体例的各种调节和修改。

[0098] 工业适用性

[0099] 本文公开的废气净化用催化剂可以提供一种废气净化用催化剂,其中催化剂整体的OSC得到有效提高,同时维持高的NO_x净化能力。

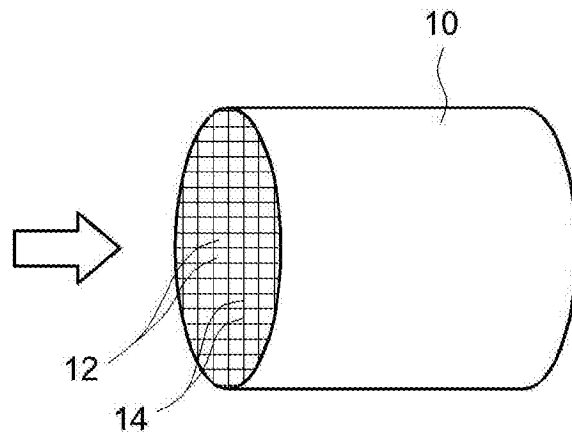
100

图1

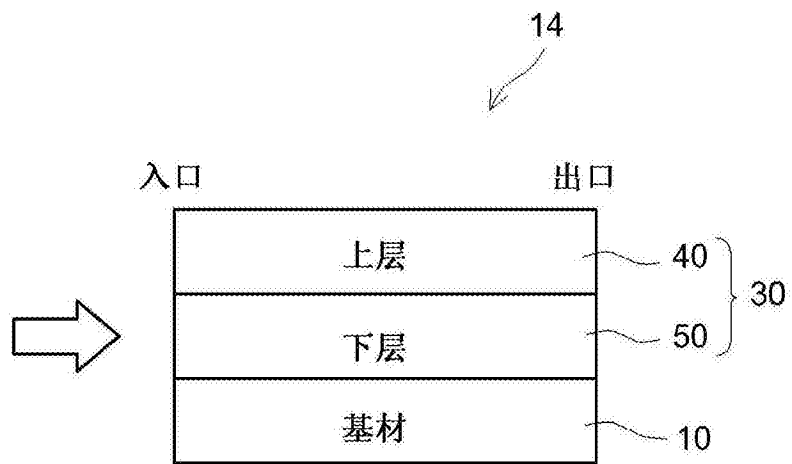


图2

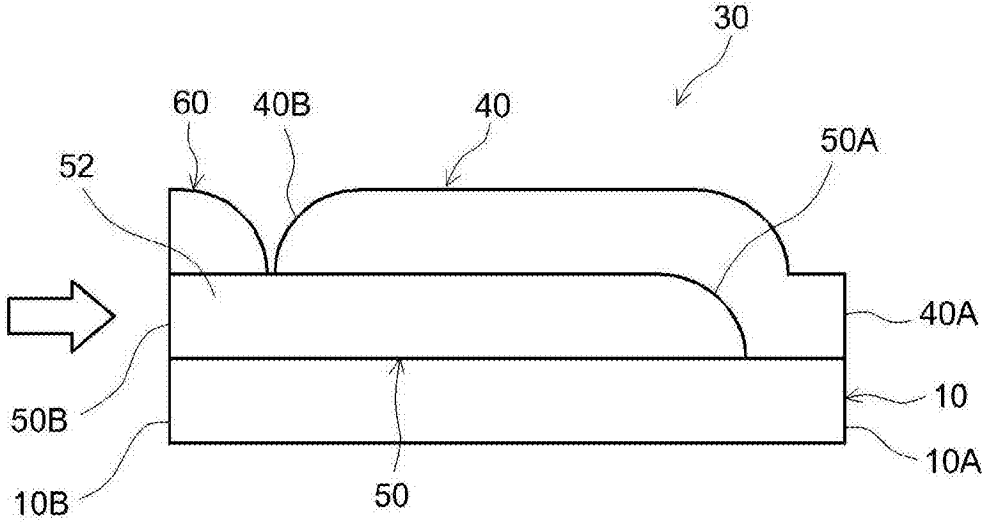


图3

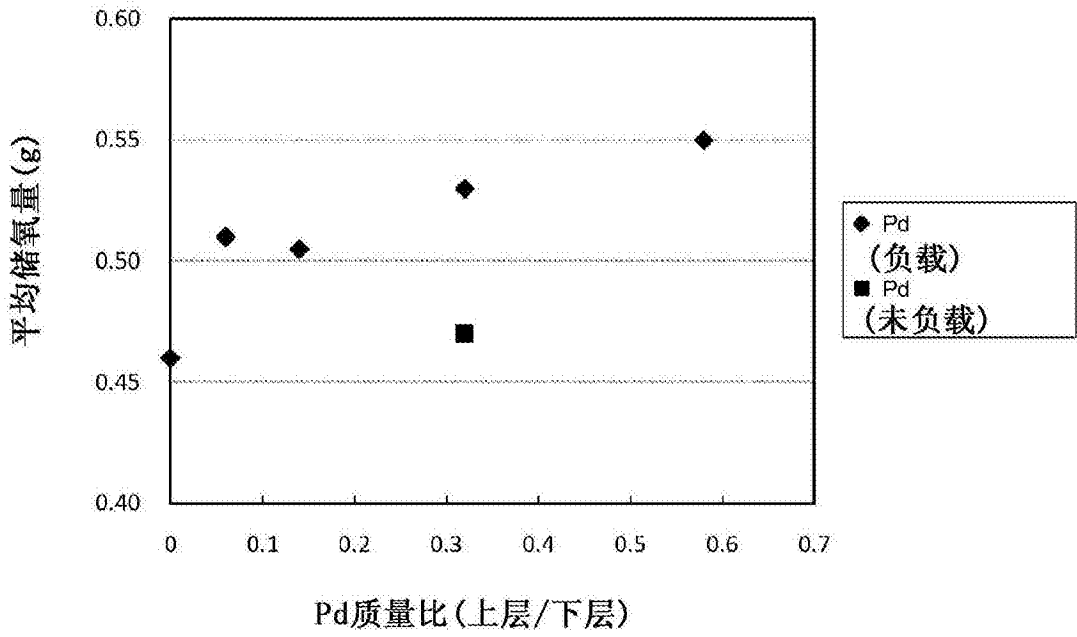


图4

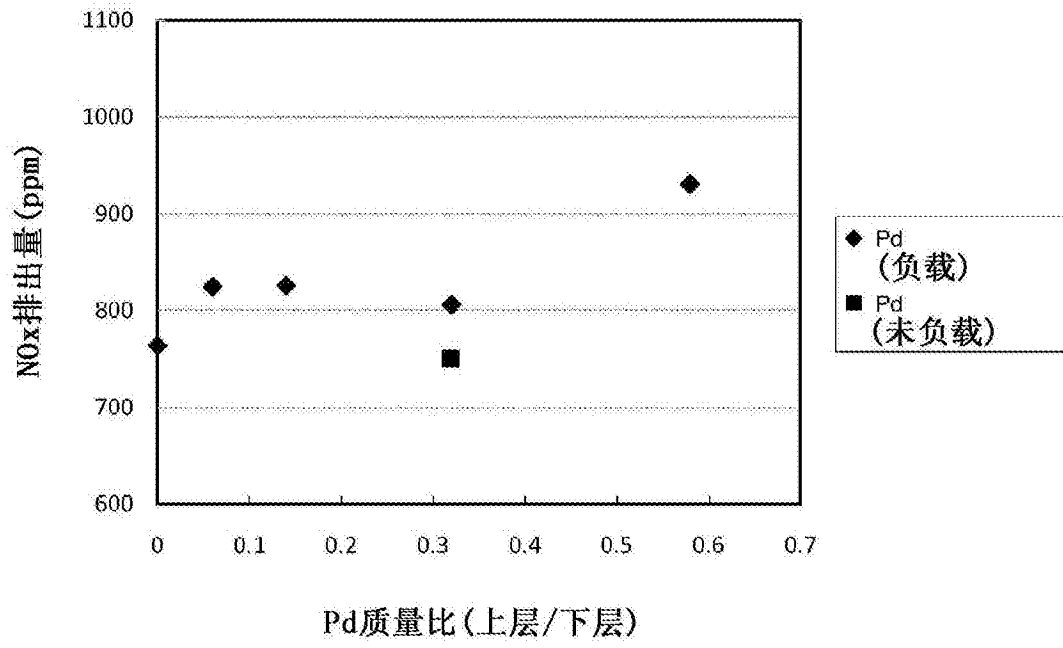


图5