



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113042046 A

(43) 申请公布日 2021.06.29

(21) 申请号 202011562374.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2020.12.25

B01J 23/63 (2006.01)

(30) 优先权数据

B01J 35/00 (2006.01)

2019-236035 2019.12.26 JP

B01J 37/02 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

(71) 申请人 丰田自动车株式会社

B01D 53/56 (2006.01)

地址 日本爱知县

申请人 株式会社 科特拉

(72) 发明人 仲东圣次 镇西勇夫 白川翔吾

铃木宏昌 三浦真秀 西尾昂大

岛野纪道 二桥裕树 冈田满克

小野冢敬 秋山草多 富樫广美

野口贵弘 内藤功

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘航 段承恩

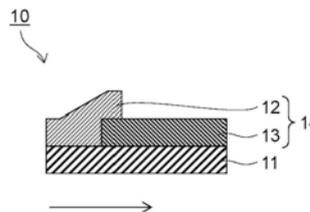
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

排气净化用催化剂

(57) 摘要

本发明的目的是提供Rh的活性提高了的排气净化用催化剂。本发明涉及一种排气净化用催化剂,其具有基材和形成于该基材上的二层结构的催化剂涂层,所述催化剂涂层由排气流动方向的上游侧的上游部和下游侧的下游部构成,在所述下游部的一部分之上形成有所述上游部的一部分或全部,所述上游部包含Pt和通过透射型电子显微镜观察而测定出的平均粒径为1.0nm以上且2.0nm以下、且粒径的标准偏差σ为0.8nm以下的Rh微粒,所述下游部包含Rh。



1. 一种排气净化用催化剂,具有基材和形成于该基材上的二层结构的催化剂涂层,所述催化剂涂层由排气流动方向的上游侧的上游部和下游侧的下游部构成,在所述下游部的一部分之上形成有所述上游部的一部分或全部,所述上游部包含Pt和通过透射型电子显微镜观察而测定出的平均粒径为1.0nm以上且2.0nm以下、且粒径的标准偏差 σ 为0.8nm以下的Rh微粒,所述下游部包含Rh。
2. 根据权利要求1所述的排气净化用催化剂,所述上游部中的所述Rh微粒的含量相对于所述上游部的Rh微粒和所述下游部的Rh的合计含量为1.0重量%以上且45重量%以下。
3. 根据权利要求1或2所述的排气净化用催化剂,所述上游部还包含具有氧吸藏能力的OSC材料。

排气净化用催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及排气净化用催化剂。

背景技术

[0002] 在从汽车等的内燃机排出的排气(废气)中,包含一氧化碳(CO)、碳化氢(HC)、氮氧化物(NO_x)等有害成分,这些有害成分由排气净化用催化剂净化后向大气中放出。以往,该排气净化用催化剂使用了同时进行CO、HC的氧化和NO_x的还原的三元催化剂,作为三元催化剂,广泛地使用采用铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)等贵金属作为催化剂金属的催化剂。

[0003] 近年来,排气限制变得严格,另一方面,从资源风险的观点来看,要求使在排气净化用催化剂中使用的贵金属量减少。在贵金属中,Rh承担NO_x还原活性,通过将Rh高活性化,能够期待应对排气限制并降低贵金属量。

[0004] 作为在排气净化用催化剂中使贵金属的使用量降低的一个方法,已知将贵金属作为微细的粒子担载在载体上来利用的方法。例如,在专利文献1中公开了一种催化剂的制造方法,其包括以下工序:使氧化物载体担载贵金属粒子来制成贵金属担载催化剂;和在还原气氛中将贵金属担载催化剂加热处理从而将贵金属的粒径控制为规定的范围。在专利文献1的实施例中记载了:能够将氧化物载体上的贵金属粒子的粒径控制为2.8nm以上且3.8nm以下的范围。

[0005] 另外,在专利文献2中公开了一种催化剂的制造方法,其具有以下工序:对于使氧化物载体担载贵金属微粒而成的催化剂,使还原剂作用来使小粒径的贵金属微粒粗大化,从而使该贵金属微粒的最小粒径成为1nm以上。在专利文献2的实施例中记载了:能够将氧化物载体上的贵金属微粒的粒径控制为3.0nm以上且4.1nm以下。

[0006] 另外,也进行着用于最大限度地发挥催化剂的效果的催化剂涂层的结构、催化剂金属的添加位置的研究。例如,在专利文献3中公开了一种催化转换器,其由排气流通的孔室结构的基材和形成于基材的孔室壁面上的催化剂层构成,所述催化剂层由在基材中配置于排气的流动方向的上游侧的第1催化剂层和配置于排气的流动方向的下游侧的第2催化剂层构成,第1催化剂层含有铑,第2催化剂层含有钯或铂。

[0007] 但是,在使用控制了粒径的Rh微粒的以往的催化剂中,存在以下情况:Rh微粒在催化反应中聚集而劣化,催化剂的耐久性不充分。若能够使催化剂的耐久性提高,则能够有效活用Rh,因此能够降低贵金属量。另外,在使用控制了粒径的Rh微粒的以往的催化剂中,关于用于使Rh更加活性化的添加位置没有充分地研究。

[0008] 在先技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2016-147256号公报

[0011] 专利文献2:日本特开2007-38085号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2014-151306号公报

发明内容

[0013] 如前所述,在使用控制了粒径的Rh微粒的以往的排气净化用催化剂中,有催化剂的耐久性不充分的情况,另外,关于用于使Rh更加活性化了的添加位置,存在改善的余地。因而,本发明的目的是提供Rh的活性提高了的排气净化用催化剂。

[0014] 本发明人对用于解决上述课题的手段进行了各种研究,结果发现:通过在催化剂涂层的上游部中使用将平均粒径及粒径的标准偏差 σ 控制在特定的范围内的Rh微粒,能够使Rh更加活性化,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明的主旨如下。

[0016] (1) 一种排气净化用催化剂,具有基材和形成于该基材上的二层结构的催化剂涂层,

[0017] 所述催化剂涂层由排气流动方向的上游侧的上游部和下游侧的下游部构成,在所述下游部的一部分之上形成有所述上游部的一部分或全部,

[0018] 所述上游部包含Pt和通过透射型电子显微镜观察而测定出的平均粒径为1.0nm以上且2.0nm以下、且粒径的标准偏差 σ 为0.8nm以下的Rh微粒,

[0019] 所述下游部包含Rh。

[0020] (2) 根据所述(1)所述的排气净化用催化剂,所述上游部中的所述Rh微粒的含量相对于所述上游部的Rh微粒和所述下游部的Rh的合计含量为1.0重量%以上且45重量%以下。

[0021] (3) 根据所述(1)或(2)所述的排气净化用催化剂,所述上游部还包含具有氧吸藏能力的OSC材料。

[0022] 通过本发明,能够提供Rh的活性提高了的排气净化用催化剂。

附图说明

[0023] 图1是示出本发明的排气净化用催化剂的第1实施方式的截面示意图。

[0024] 图2是示出本发明的排气净化用催化剂的第2实施方式的截面示意图。

[0025] 图3是关于实施例1及比较例1~4的催化剂,示出浓、稀交替反复气氛的NO_x净化率的图。

[0026] 图4是示出上游部的Rh含量的比例与浓、稀交替反复气氛的NO_x净化率及NO_x 50%净化温度的关系的图。

[0027] 附图标记说明

[0028] 10 排气净化用催化剂

[0029] 11 基材

[0030] 12 上游部

[0031] 13 下游部

[0032] 14 催化剂涂层

[0033] 20 排气净化用催化剂

[0034] 21 基材

[0035] 22 上游部

[0036] 23 下游部

[0037] 24 催化剂涂层

具体实施方式

[0038] 以下,对本发明的优选的实施方式进行详细说明。

[0039] 本发明的排气净化用催化剂,具有基材和形成于该基材上的催化剂涂层。催化剂涂层具有由排气流动方向的上游侧的上游部和下游侧的下游部构成的二层结构,在下游部的一部分之上形成有上游部的一部分或全部。即,下游部具有未被上游部被覆的单层部分。

[0040] 图1示出本发明的排气净化用催化剂的第1实施方式。如图1所示,排气净化用催化剂10具有基材11和形成于基材11上的二层结构的催化剂涂层14。催化剂涂层14由上游部12和下游部13构成,在下游部13的一部分之上形成有上游部12的一部分。在图1中,箭头表示排气流动方向。

[0041] 在此,关于催化剂涂层,上游部从排气流动方向的上游侧端面起形成于规定的范围。在本发明的排气净化用催化剂中,由于上游部形成于下游部的一部分之上,因此上游部不会形成至下游侧端面。即,上游部的涂布幅度(涂布范围:coat width)从上游侧端面起为小于基材全长的100%的长度。另一方面,下游部只要至少从下游侧端面起形成即可,也可以遍及基材全长而形成。即,下游部的涂布幅度从下游侧端面起为基材全长的100%以下的长度。在下游部遍及基材全长而形成的情况下,在下游部的一部分之上形成有上游部的全部。

[0042] 图2示出本发明的排气净化用催化剂的第2实施方式。如图2所示,在排气净化用催化剂20中,催化剂涂层24由上游部22和下游部23构成,在下游部23的一部分之上形成有上游部22的全部。在该排气净化用催化剂20中,在基材21上形成有作为下层的下游部23,在下游部23的一部分之上形成有作为上层的上游部22。在图2中,箭头表示排气流动方向。

[0043] 催化剂涂层的上游部的涂布幅度,从上游侧端面起为基材全长的优选80%以下、更优选70%以下、特别优选50%以下的长度范围,但也可以为例如40%以下、30%以下的范围。

[0044] 催化剂涂层的下游部的涂布幅度,如前所述,从下游侧端面起为基材全长的100%以下的长度,优选为90%以下、更优选为80%以下的长度范围,但也可以为例如60%以下、40%以下的长度范围。催化剂涂层的下游部的涂布幅度,优选从下游侧端面起为基材全长的60%以上且100%以下的长度范围。

[0045] 在本发明的排气净化用催化剂的催化剂涂层中,上游部的一部分或全部重叠于下游部的一部分之上。在下游部之上重叠有上游部的部分的幅度(width)为基材全长的优选10%以上且60%以下、更优选10%以上且40%以下的长度范围。

[0046] 作为在本发明的排气净化用催化剂中使用的基材,没有特别的限定,能够使用一般所使用的具有多数的孔室的蜂窝形状的材料。作为基材的材质,可举出堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、氧化铝、氧化锆、碳化硅等具有耐热性的陶瓷材料、由不锈钢等的金属箔构成的金属材料,但从成本的观点来看优选堇青石。

[0047] 催化剂涂层的上游部包含平均粒径及粒径的标准偏差 σ 被控制在特定的范围内的铑(Rh)微粒(以下,也记载为粒径控制Rh微粒)作为催化剂金属。该粒径控制Rh微粒由于平均粒径比较小,所以显示出显著大的比表面积,具有高的催化剂活性。另外,该粒径控制Rh

微粒由于粒径分布窄且粗大粒子及微细粒子的比例少,所以具有高的耐久性及高的催化剂活性。通过在催化剂涂层的上游部中使用该粒径控制Rh微粒,在排气最初通过的上游部中NO_x净化能力提高,在排气其后通过的下游部中也能够为了NO_x的净化而有效活用Rh,能够降低排气净化用催化剂中的Rh的使用量。

[0048] 粒径控制Rh微粒的平均粒径为1.0nm以上且2.0nm以下。在本发明中,粒径控制Rh微粒的平均粒径是通过以在利用透射型电子显微镜(TEM)进行的观察中拍摄到的图像为基础,直接地计测投影面积圆当量直径(与投影面积相等的圆的直径),并解析集合数100以上的粒子群而得到的个数平均粒径。

[0049] 通过使粒径控制Rh微粒的平均粒径为1.0nm以上,能够降低被认为成为在催化反应中聚集而粗大化的因素的粒径小于1.0nm的微细粒子的比例,因此能够抑制Rh微粒的劣化,使催化剂的耐久性提高。另一方面,通过使粒径控制Rh微粒的平均粒径为2.0nm以下,能够增大Rh微粒的表面积,能够提高催化剂活性。粒径控制Rh微粒的平均粒径优选为1.1nm以上,更优选为1.2nm以上。另外,粒径控制Rh微粒的平均粒径优选为1.9nm以下,更优选为1.8nm以下,特别优选为1.6nm以下。粒径控制Rh微粒的平均粒径优选为1.1nm以上且1.9nm以下,更优选为1.2nm以上且1.8nm以下。

[0050] 粒径控制Rh微粒,通过透射型电子显微镜观察而测定出的粒径的标准偏差 σ 为0.8nm以下。粒径控制Rh微粒由于粒径的标准偏差 σ 为0.8nm以下,所以粒径分布尖锐(sharp),微细粒子及粗大粒子的含有比例低。通过微细粒子少,催化反应中的Rh微粒的聚集被抑制,因此Rh的劣化被抑制,催化剂的耐久性提高。另外,通过粗大粒子少,Rh微粒的表面积变大,催化剂活性提高。

[0051] 粒径控制Rh微粒的粒径的标准偏差 σ 优选为0.7nm以下,更优选为0.6nm以下,特别优选为0.5nm以下。粒径控制Rh微粒的粒径也可以是单分散的,但即使标准偏差 σ 为0.2nm以上、0.3nm以上或0.4nm以上,也能够获得本发明的效果。

[0052] 在粒径控制Rh微粒中,特别是粒径小于1.0nm的微细粒子的比例被降低了。通过粒径小于1.0nm的微细粒子的比例少,催化反应中的Rh微粒的聚集被抑制,因此Rh的劣化被抑制,催化剂的耐久性提高。在粒径控制Rh微粒中,粒径小于1.0nm的Rh微粒的存在比例,相对于Rh微粒的总重量优选为5重量%以下。该存在比例的值也可以为4重量%以下、3重量%以下、2重量%以下、1重量%以下、0.5重量%以下、0.3重量%以下或0.1重量%以下,也可以完全不包含粒径小于1.0nm的Rh微粒。

[0053] 在优选的实施方式中,粒径控制Rh微粒在利用透射型电子显微镜进行了测定时,平均粒径为1.2nm以上且1.8nm以下,并且,相对于Rh微粒的总重量,粒径小于1.0nm的Rh微粒的存在比例为5.0重量%以下。

[0054] 催化剂涂层的上游部中的粒径控制Rh微粒的含量相对于基材容量优选为0.01g/L以上且0.5g/L以下,更优选为0.05g/L以上且0.2g/L以下。若上游部中的粒径控制Rh微粒的含量为0.01g/L以上且0.5g/L以下,则能够同时实现催化剂的高的NO_x净化能力和高的低温活性。

[0055] 催化剂涂层的上游部中的粒径控制Rh微粒的含量相对于上游部的粒径控制Rh微粒和下游部的Rh的合计含量优选为1.0重量%以上且45重量%以下,更优选为1.0重量%以上且40重量%以下。若上游部中的粒径控制Rh微粒的含量为1.0重量%以上且45重量%以

下,则能够同时实现催化剂的高的NO_x净化能力和高的低温活性。

[0056] 催化剂涂层的上游部,除了前述的粒径控制Rh微粒以外还包含铂(Pt)来作为催化剂金属。通过催化剂涂层的上游部包含Pt,能够在上游部中充分净化排气中的HC,能够在包含Rh的下游部中抑制了HC中毒的状态下净化NO_x。

[0057] 催化剂涂层的上游部中的Pt的含量相对于基材容量优选为0.01g/L以上且10g/L以下,更优选为0.1g/L以上且5g/L以下。若下游部中的Pt的含量为0.01g/L以上且10g/L以下,则能够充分净化排气中的HC。

[0058] 催化剂涂层的上游部也可以包含除了Rh和Pt以外的催化剂金属。作为催化剂金属,例如能够使用钌(Ru)、钯(Pd)、锇(Os)及铱(Ir)等铂族贵金属。

[0059] 催化剂涂层的上游部优选包含具有氧吸藏能力的OSC材料。OSC材料是指具有氧吸藏能力的无机材料,在被供给了稀排气时吸藏氧,在被供给了浓排气时将吸藏的氧释放,能够吸收和缓和排气的气氛变动而将其保持在理论空燃比附近。三元催化剂在理论空燃比附近将CO、HC、NO_x等有害成分以高效率净化。因此,通过催化剂涂层的上游部包含OSC材料,能够在排气最初通过的上游部中将这些有害成分高效率地净化。

[0060] 作为OSC材料,没有特别的限定,例如可举出氧化铈(CeO₂)、包含该氧化铈的复合氧化物(例如,氧化铈-氧化锆(ZrO₂)复合氧化物(CZ或ZC复合氧化物))等。在所述的OSC材料之中,由于具有高的氧吸藏能力且比较廉价,所以优选使用氧化铈-氧化锆(CeO₂-ZrO₂)复合氧化物。氧化铈-氧化锆复合氧化物也可以包含除了Ce和Zr以外的金属元素的氧化物。作为除了Ce和Zr以外的金属元素,优选稀土元素(但是,将Ce除外)。作为稀土元素,例如能够举出钇(Y)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铒(Er)、镱(Yb)、镥(Lu)等。在这些稀土元素中,优选选自Y、La、Pr、Nd和Eu之中的1种以上,更优选Y及La。优选的是,氧化铈-氧化锆复合氧化物以与氧化镧(La₂O₃)及氧化钇(Y₂O₃)形成的复合氧化物的形态使用。氧化铈-氧化锆复合氧化物中的氧化铈和氧化锆的混合比例优选为在重量基准下CeO₂/ZrO₂=0.2以上且9.0以下。

[0061] 催化剂涂层的上游部中的OSC材料的含量相对于基材容量优选为10g/L以上且80g/L以下,更优选为20g/L以上且60g/L以下。若上游部中的OSC材料的含量为10g/L以上且80g/L以下,则能够在上游部中确保高的NO_x净化能力。

[0062] 催化剂涂层的上游部,除了前述的催化剂金属和OSC材料以外也可以包含任意的其他成分。作为其他成分,没有特别的限定,例如可举出金属氧化物等。在催化剂涂层的上游部包含其他成分的情况下,其含量相对于基材容量优选为80g/L以下,更优选为60g/L以下。

[0063] 作为金属氧化物中所含的金属,例如可举出从元素周期表的第3族(ⅢB族)、第4族(ⅣB族)及第13族(ⅢA族)中选择的1种以上的金属、镧系的金属。金属氧化物由2种以上的金属的氧化物构成时,不论是2种以上的金属氧化物的混合物、包含2种以上的金属的复合氧化物、1种以上的金属氧化物与1种以上的复合氧化物的混合物之中的哪一种都可以。

[0064] 金属氧化物例如可以是从钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、镥(Lu)、钛(Ti)、锆(Zr)和铝(Al)之中选择的1种以上的金属的氧化物,优选是从Y、La、Ce、Ti、Zr和Al之中选择的1种以上的金属的氧化物。作为金属氧化物,优选使用氧化铝(Al₂O₃)或Al₂O₃与氧化镧(La₂O₃)的复合氧化物。

[0065] 在催化剂涂层的上游部中,粒径控制Rh微粒以及Pt优选担载于载体粒子上。作为载体粒子,没有特别的限定,例如能够使用前述的OSC材料以及其他的金属氧化物。在优选的实施方式中,粒径控制Rh微粒担载于OSC材料上。另外,在另外的优选的实施方式中,Pt担载于氧化铝(Al_2O_3)或 Al_2O_3 与氧化镧(La_2O_3)的复合氧化物上。担载方法能够利用含浸担载法、吸附担载法及吸水担载法等一般的担载法。

[0066] 在将粒径控制Rh微粒担载于载体粒子上而使用的情况下,粒径控制Rh微粒的担载量,以载体粒子的重量为基准,为例如5重量%以下、3重量%以下、1重量%以下、0.7重量%以下、0.5重量%以下、0.3重量%以下或0.2重量%以下。另外,Rh微粒的担载量,以载体粒子的重量为基准,为例如0.01重量%以上、0.02重量%以上、0.05重量%以上、0.07重量%以上、0.1重量%以上、0.2重量%以上、0.5重量%以上、1重量%以上。

[0067] 在将粒径控制Rh微粒担载于载体粒子上而使用的情况下,能够通过使载体粒子与含有预先被控制成规定的粒径分布的Rh微粒前驱体的Rh微粒前驱体分散液接触,接着,进行烧成,来将粒径控制Rh微粒担载于载体粒子上。

[0068] Rh微粒前驱体分散液,例如能够采用以下的任一方法来制备。

[0069] (1) 在反应场的间隙被设定为规定的范围的反应器中,使Rh化合物的酸性溶液与碱性溶液进行反应的方法(方法1);及

[0070] (2) 将Rh化合物的酸性溶液与碱性溶液混合而使其反应后,在高速混合机中进行搅拌处理的方法(方法2)。

[0071] 在方法1中,在使Rh化合物(例如,Rh的无机酸盐)的酸性溶液与碱性溶液(例如,含氮有机化合物的水溶液)反应时,通过使用反应场的间隙被设定为规定的范围的反应器,能够控制所得到的分散液中所含的Rh微粒前驱体(例如Rh的氢氧化物)的粒径及粒径分布。

[0072] 反应器具有的间隙调节构件,例如可以是2张平板、平板与波状板的组合、细管等。反应场的间隙能够根据所期望的粒径及粒径分布而适当设定。作为反应场的间隙被设定为规定的范围的反应器,例如能够使用具有适当的间隙调节构件的微反应器等。

[0073] 在方法2中,将通过Rh化合物(例如,Rh的无机酸盐)的酸性溶液与碱性溶液(例如,含氮有机化合物的水溶液)的反应而作为大粒径的粒子生成的Rh微粒前驱体在高速混合机中搅拌处理,从而施加强大的剪切力来分散,由此能够控制分散后的Rh微粒前驱体的平均粒径及粒径分布。

[0074] 通过使如以上那样制备的Rh微粒前驱体分散液与载体粒子接触,接着,进行烧成,能够将粒径控制Rh微粒担载于载体粒子上。

[0075] 另一方面,在将Pt担载于载体粒子上而使用的情况下,Pt的担载量,以载体粒子的重量为基准,为例如10重量%以下、5重量%以下、3重量%以下、2重量%以下。另外,Pt的担载量,以载体粒子的重量为基准,为例如0.01重量%以上、0.02重量%以上、0.05重量%以上、0.07重量%以上、0.1重量%以上、0.2重量%以上、0.5重量%以上。

[0076] 催化剂涂层的下游部,包含作为催化剂金属的铑(Rh)。在本发明的排气净化用催化剂中,由于排气中的有害成分的一部分在包含粒径控制Rh微粒以及Pt的上游部中被高效率地净化,因此能够降低下游部的Rh的使用量。特别是对于排气中的 NO_x ,通过在上游部中使用粒径控制Rh微粒,能在上游部中以少的Rh使用量高效率地净化,因此也能够降低下游部中的Rh使用量。

[0077] 在催化剂涂层的下游部中,Rh优选以Rh微粒的形态使用。Rh微粒的平均粒径没有特别的限定,通常为0.5nm以上且5.0nm以下,优选为1.0nm以上且2.0nm以下。

[0078] 作为催化剂涂层的下游部的Rh,优选使用前述的粒径控制Rh微粒。通过在催化剂涂层的下游部中使用粒径控制Rh微粒,能够使催化剂的NO_x净化能力进一步提高。因此,在优选的实施方式中,催化剂涂层的上游部包含前述的粒径控制Rh微粒以及Pt,催化剂涂层的下游部包含前述的粒径控制Rh微粒。

[0079] 催化剂涂层的下游部中的Rh的含量相对于基材容量优选为0.01g/L以上且1.0g/L以下,更优选为0.1g/L以上且0.4g/L以下。若下游部中的Rh的含量为0.01g/L以上且1.0g/L以下,则能够同时实现催化剂的高的NO_x净化能力和高的低温活性。

[0080] 催化剂涂层的上游部的粒径控制Rh微粒和下游部的Rh的合计含量相对于基材容量优选为0.01g/L以上且1.0g/L以下,更优选为0.1g/L以上且0.5g/L以下。

[0081] 催化剂涂层的下游部也可以包含Rh以外的催化剂金属。作为催化剂金属,例如能够使用钌(Ru)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)及铂(Pt)等铂族贵金属。

[0082] 催化剂涂层的下游部优选包含OSC材料。通过下游部包含OSC材料,能够确保下游部中的高的NO_x净化能力。

[0083] 作为OSC材料,没有特别的限定,例如可举出氧化铈(CeO₂)、包含该氧化铈的复合氧化物(例如,氧化铈-氧化锆(ZrO₂)复合氧化物(CZ或ZC复合氧化物))等。在所述的OSC材料之中,由于具有高的氧吸藏能力且比较廉价,因此优选使用氧化铈-氧化锆(CeO₂-ZrO₂)复合氧化物。氧化铈-氧化锆复合氧化物也可以包含除了Ce和Zr以外的金属元素的氧化物。作为除了Ce和Zr以外的金属元素,优选稀土元素(但是,将Ce除外)。作为稀土元素,例如能够举出钇(Y)、镧(La)、镨(Pr)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、钆(Gd)、铒(Er)、镱(Yb)、镥(Lu)等。在这些稀土元素中,优选选自Y、La、Pr、Nd和Eu之中的1种以上,更优选Y及La。优选的是,氧化铈-氧化锆复合氧化物以与氧化镧(La₂O₃)及氧化钕(Nd₂O₃)形成的复合氧化物的形态使用。氧化铈-氧化锆复合氧化物中的氧化铈和氧化锆的混合比例优选为在重量基准下CeO₂/ZrO₂=0.2以上且9.0以下。

[0084] 催化剂涂层的下游部中的OSC材料的含量相对于基材容量优选为1g/L以上且80g/L以下,更优选为5g/L以上且50g/L以下。若催化剂涂层的下游部中的OSC材料的含量为10g/L以上且80g/L以下,则能够在下游部中确保高的NO_x净化能力。

[0085] 催化剂涂层的下游部,除了前述的催化剂金属和OSC材料以外也可以包含任意的其他成分。作为其他成分,没有特别的限定,例如可举出金属氧化物等。在催化剂涂层的下游部包含其他成分的情况下,其含量相对于基材容量优选为100g/L以下,更优选为80g/L以下。

[0086] 作为金属氧化物中所含的金属,例如可举出从元素周期表的第3族(ⅢB族)、第4族(ⅣB族)及第13族(ⅢA族)中选择的1种以上的金属、镧系的金属。金属氧化物由2种以上的金属的氧化物构成时,不论是2种以上的金属氧化物的混合物、包含2种以上的金属的复合氧化物、1种以上的金属氧化物与1种以上的复合氧化物的混合物之中的哪一种都可以。

[0087] 金属氧化物例如可以是从钪(Sc)、钇(Y)、镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)、钐(Sm)、铕(Eu)、镥(Lu)、钛(Ti)、锆(Zr)和铝(Al)之中选择的1种以上的金属的氧化物,优选是从Y、La、Ce、Ti、Zr和Al之中选择的1种以上的金属的氧化物。作为金属氧化物,优选使用氧化铝

(Al_2O_3)、 Al_2O_3 与氧化镧(La_2O_3)的复合氧化物、或者氧化钇(Y_2O_3)与氧化镧(La_2O_3)与氧化锆(ZrO_2)的复合氧化物。

[0088] 在催化剂涂层的下游部中,Rh优选担载于载体粒子上。作为载体粒子,没有特别的限定,例如能够使用前述的OSC材料以及其他的金属氧化物。在优选的实施方式中,催化剂涂层的下游部的Rh担载于OSC材料以外的金属氧化物上。担载方法能够利用含浸担载法、吸附担载法及吸水担载法等一般的担载法。

[0089] 在将Rh担载于载体粒子上而使用的情况下,Rh的担载量,以载体粒子的重量为基准,为例如5重量%以下、3重量%以下、1重量%以下、0.7重量%以下、0.5重量%以下、0.3重量%以下或0.2重量%以下。另外,Rh的担载量,以载体粒子的重量为基准,为例如0.01重量%以上、0.02重量%以上、0.05重量%以上、0.07重量%以上、0.1重量%以上、0.2重量%以上、0.5重量%以上、1重量%以上。

[0090] 本发明的排气净化用催化剂,能够由本领域技术人员利用公知的方法在基材上涂布包含催化剂涂层的成分的浆料而制造。在一个实施方式中,例如,通过将包含Rh、OSC材料及金属氧化物的浆料使用公知的方法从下游侧端面起遍及规定的范围而涂布,并以规定的温度及时间进行干燥及烧成,从而在基材上形成催化剂涂层的下游部。接着,通过将包含粒径控制Rh微粒、Pt、OSC材料及金属氧化物的浆料使用公知的方法从基材的上游侧端面起遍及规定的范围而涂布,并以规定的温度及时间进行干燥及烧成,从而形成上游部。

[0091] 实施例

[0092] 以下,使用实施例来进一步具体说明本发明。但是,本发明的技术范围并不被这些实施例限定。

[0093] <催化剂的制备>

[0094] 使用原料

[0095] 材料1: Al_2O_3 :4重量% - La_2O_3 复合化 Al_2O_3

[0096] 材料2:ZC (OSC材料):21重量% - CeO_2 、72重量% - ZrO_2 、1.7重量% - La_2O_3 、5.3重量% - Nd_2O_3 复合氧化物

[0097] 材料3:ZC (OSC材料):30重量% - CeO_2 、60重量% - ZrO_2 、5重量% - La_2O_3 、5重量% - Y_2O_3 复合氧化物

[0098] 材料4:ZY:6重量% - La_2O_3 、10重量% - Y_2O_3 复合化 ZrO_2

[0099] 材料5:Pt/ Al_2O_3 :Pt担载于材料1上而成的材料

[0100] 材料6:粒径控制Rh分散液

[0101] 材料7:Rh/ZY:Rh担载于材料4上而成的材料

[0102] 材料8:粒径控制Rh/ZC:材料6的Rh担载于材料3上而成的材料材料9:烧杯法Rh分散液

[0103] 材料10:Rh/ZC:Rh担载于材料3上而成的材料

[0104] 材料11:粒径控制Rh/ZY:材料6的Rh担载于材料4上而成的材料材料12:烧杯法Rh/ZC:材料9的Rh担载于材料3上而成的材料

[0105] 基材:875cc (400孔室四方形(square)壁厚4mil (密耳))的堇青石蜂窝基材

[0106] 材料5~材料12如以下那样制备。

[0107] 材料5:Pt/ Al_2O_3

[0108] 通过使硝酸Pt溶液和材料1接触后,进行烧成,从而得到了担载量3重量%的Pt担载于材料1上而成的材料5。

[0109] 材料6:粒径控制Rh分散液

[0110] 向离子交换水110mL中添加硝酸Rh(III) 110g并溶解,从而制备了Rh化合物的酸性溶液(pH1.0)。

[0111] 作为有机碱性溶液,准备了氢氧化四乙基铵水溶液(浓度175g/L,pH14)。

[0112] 通过使用具有作为间隙调节构件的2张平板的反应器(微反应器),并向间隙被设定为10 μ m的反应场导入前述的Rh化合物的酸性溶液以及有机碱性溶液的方法,来使两种溶液在氢氧化四乙基铵(TEAH)与硝酸Rh(RN)的摩尔比(TEAH/RN)成为18的条件下反应,从而制备了Rh微粒前驱体分散液。得到的Rh微粒前驱体分散液的pH为14。另外,利用动态光散射法(DLS)测定了所得到的Rh微粒前驱体分散液中所含的Rh微粒前驱体的中值直径(D50),结果为2.0nm。

[0113] 材料7:Rh/ZY

[0114] 通过使硝酸Rh溶液和材料4接触后,进行烧成,从而得到了担载量0.9重量%的Rh担载于材料4上而成的材料。利用透射型电子显微镜测定出的Rh微粒的平均粒径是0.70nm。

[0115] 材料8:粒径控制Rh/ZC

[0116] 通过使材料6和材料3接触后,进行烧成,从而得到了担载量0.45重量%的Rh担载于材料3上而成的材料8。利用透射型电子显微镜测定出的Rh微粒的平均粒径是1.40nm,粒径的标准偏差 σ 是0.48nm。与材料12的烧杯法Rh相比,在该粒径控制Rh微粒的粒径分布中,小于1.0nm的微细粒子的比例少。

[0117] 材料9:烧杯法Rh分散液

[0118] 不使用具有间隙调节构件的反应器,在烧杯中进行Rh化合物的酸性溶液与有机碱性溶液的反应,除此以外,与材料6的制备同样地进行,从而制备了材料9。

[0119] 材料10:Rh/ZC

[0120] 通过使硝酸Rh溶液和材料3接触后,进行烧成,从而得到了担载量0.45重量%的Rh担载于材料3上而成的材料。利用透射型电子显微镜测定出的Rh微粒的平均粒径是0.70nm。

[0121] 材料11:粒径控制Rh/ZY

[0122] 通过使材料6和材料4接触后,进行烧成,从而得到了担载量0.9重量%的Rh担载于材料4上而成的材料11。利用透射型电子显微镜测定出的Rh微粒的平均粒径是1.40nm,粒径的标准偏差 σ 是0.48nm。

[0123] 材料12:烧杯法Rh/ZC

[0124] 与材料8的制备同样地进行,从而制备了材料9的Rh担载于材料3上而成的材料12。利用透射型电子显微镜测定出的Rh微粒的平均粒径是1.42nm,粒径的标准偏差 σ 是0.94nm。

[0125] 实施例1

[0126] 一边搅拌一边向蒸馏水中投入材料1、材料2、材料7及Al₂O₃系粘合剂,制备出这些材料悬浮而成的浆料1。接着,使制备的浆料1从下游侧端面向基材流入,利用鼓风机吹掉不要的部分,从而在基材壁面涂布了材料。涂布幅度调整为基材全长的80%。另外,涂布量设为:相对于基材容量,材料1成为25g/L,材料2成为15g/L,材料7成为50g/L。最后,利用120 $^{\circ}$ C的干燥机干燥2小时后,利用电炉在500 $^{\circ}$ C烧成2小时,从而制备了催化剂涂层的下游部。

[0127] 同样地,一边搅拌一边向蒸馏水中投入材料5、材料8及 Al_2O_3 系粘合剂,制备出这些材料悬浮而成的浆料2。使浆料2从上游侧端面向形成有下游部的基材流入,利用鼓风机吹掉不要的部分,从而在基材壁面涂布了材料。涂布幅度调整为基材全长的40%。另外,涂布量设为:相对于基材容量,材料5成为30g/L,材料8成为40g/L。最后,利用120℃的干燥机干燥2小时后,利用电炉在500℃烧成2小时,从而制备了催化剂涂层的上游部。

[0128] 实施例2及3

[0129] 除了将浆料1及2的Rh量分别如表1所示那样变更以外,与实施例1同样地进行,从而制备了实施例2及3的催化剂。

[0130] 比较例1

[0131] 除了将上游部的材料8置换为材料3且将浆料2的Rh量如表1所示那样变更以外,与实施例1同样地进行,从而制备了比较例1的催化剂。

[0132] 比较例2

[0133] 除了将下游部的材料7置换为材料11以外,与比较例1同样地进行,从而制备了比较例2的催化剂。

[0134] 比较例3

[0135] 除了将上游部的材料8置换为材料10以外,与实施例1同样地进行,从而制备了比较例3的催化剂。

[0136] 比较例4

[0137] 除了将上游部的材料8置换为材料12以外,与实施例1同样地进行,从而制备了比较例4的催化剂。

[0138] 比较例5及6

[0139] 除了将浆料1及2的Rh量分别如表1所示那样变更以外,与比较例3同样地进行,从而制备了比较例5及6的催化剂。

[0140] 在表1中示出实施例1~3及比较例1~6的催化剂的上游部及下游部的组成以及贵金属量。再者,贵金属量是相对于基材容量的贵金属量(g/基材1L)。

[0141] 表1

	上游部			下游部		
	使用材料	材料组成	贵金属量 (g/L)	使用材料	材料组成	贵金属量 (g/L)
实施例1	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.36
	材料8	粒径控制Rh/ZC	Rh 0.09	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
实施例2	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.30
	材料8	粒径控制Rh/ZC	Rh 0.15	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
实施例3	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.26
	材料8	粒径控制Rh/ZC	Rh 0.19	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
比较例1	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.45
	材料3	ZC		材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
比较例2	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.45
	材料3	ZC		材料2 材料11	ZC 粒径控制Rh/ZY	
比较例3	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.36
	材料10	Rh/ZC	Rh 0.09	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
比较例4	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.36
	材料12	烧杯法Rh/ZC	Rh 0.09	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
比较例5	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.30
	材料10	Rh/ZC	Rh 0.15	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	
比较例6	材料5	Pt/Al ₂ O ₃	Pt 1.0	材料1	Al ₂ O ₃	Rh 0.26
	材料10	Rh/ZC	Rh 0.19	材料2 材料7	ZC Rh/ZY	

[0142] [0143] <耐久试验>

[0144] 针对制备的各催化剂,使用实际的发动机实施了耐久试验。具体而言,耐久试验通过将各催化剂分别安装于V型8缸发动机的排气系统中,在催化剂床温900℃的温度下在46小时的时间中使理论配比及稀的各气氛的排气各按一定时间(3:1的比率)交替反复流动来进行。

[0145] <性能评价>

[0146] NO_x净化率

[0147] 在催化剂入口气体温度350℃下,交替地供给空燃比(A/F)为14.4、14.8的排气,评价了在Ga=28g/s下的NO_x净化率。将从经过2分钟时起的60秒钟的NO_x净化率进行平均从而

算出。

[0148] NO_x 50%净化温度

[0149] 关于实施例1~3及比较例1的催化剂,将进行了耐久试验的各排气净化用催化剂分别装配于L型4缸发动机的排气系统中,供给空燃比(A/F)=14.4的排气,在Ga=35g/s的条件下,在催化剂床温200~600°C的范围内(20°C/分)进行了升温。测定NO_x净化率为50%时的温度(NO_x 50%净化温度),来评价了低温活性。该值越低,则低温活性越优异。

[0150] 在表2中,关于实施例1及比较例1~4的催化剂,示出上游部及下游部的Rh量以及Rh微粒的详情。再者,在表2中,Rh微粒的“Rh种类”意味着在材料的制备中使用的原料。另外,在图3中,关于实施例1及比较例1~4的催化剂,示出浓、稀交替反复气氛的NO_x净化率。

[0151] 表2

	Rh量 (g/L)		Rh微粒				
	上游部	下游部	使用材料	Rh种类	平均粒径 (nm)	标准偏差σ (nm)	添加位置
[0152] 实施例1	0.09	0.36	材料8	粒径控制Rh	1.40	0.48	上游部
比较例1	0	0.45	材料7	硝酸Rh	0.70	-	下游部
比较例2	0	0.45	材料11	粒径控制Rh	1.40	0.48	下游部
比较例3	0.09	0.36	材料10	硝酸Rh	0.70	-	上游部
比较例4	0.09	0.36	材料12	烧杯法Rh	1.42	0.94	上游部

[0153] 如图3所示,在作为Rh微粒使用粒径控制Rh微粒以及使用平均粒径在本发明的特定的范围外的Rh微粒的所有催化剂中都有以下倾向:通过将下游部的Rh微粒的一部分添加到上游部中,与仅在下游部中添加了的情况相比NO_x净化率变高(实施例1及比较例1~3)。关于该NO_x净化率的上升幅度,在使用了粒径控制Rh微粒的情况下比使用了平均粒径在本发明的特定的范围外的Rh微粒的情况大。因此显示出:实施例的催化剂中的NO_x净化能力提高效果是通过控制Rh微粒的粒径及添加位置而获得的特异性的效果。另外显示出:通过不仅控制Rh微粒的平均粒径,也将粒径的标准偏差σ控制在规定的范围内而减少微细粒子,NO_x净化能力提高(实施例1及比较例4)。

[0154] 在图4中示出上游部的Rh含量相对于上游部和下游部的Rh的合计含量的比例与浓、稀交替反复气氛的NO_x净化率及NO_x 50%净化温度的关系。在图4中,关于NO_x净化率,示出实施例1~3及比较例1、3、5~6的测定结果,关于NO_x 50%净化温度,示出实施例1~3及比较例1的测定结果。如图4所示,若上游部的Rh含量的比例增加,则不论在实施例的催化剂和比较例的催化剂的哪一方中都NO_x净化率变高,但是,使用了粒径控制Rh微粒的实施例的催化剂,与比较例的催化剂相比,NO_x净化率显著地高。但是,若上游部的Rh含量的比例增加至40%左右,则有相对于比较例的催化剂,实施例的催化剂的NO_x净化率的上升幅度变小的倾向。另外,若上游部的Rh含量的比例增加,且下游部的Rh含量的比例减小,则有NO_x 50%净化温度变高、催化剂的低温活性恶化的倾向。因此,对于上游部的粒径控制Rh微粒的含量,从同时实现高的NO_x净化能力和高的低温活性这一观点来看存在优选的范围,优选为1.0重量%以上且45重量%以下的范围。

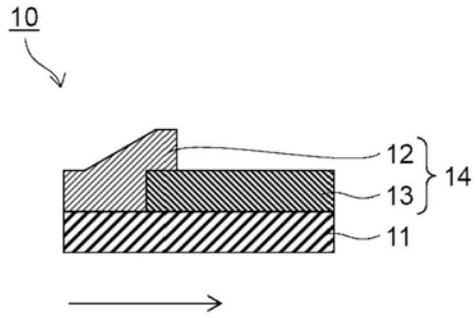


图1

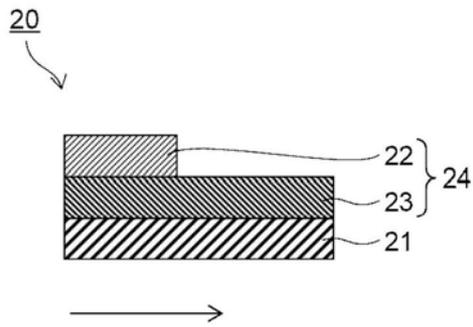


图2

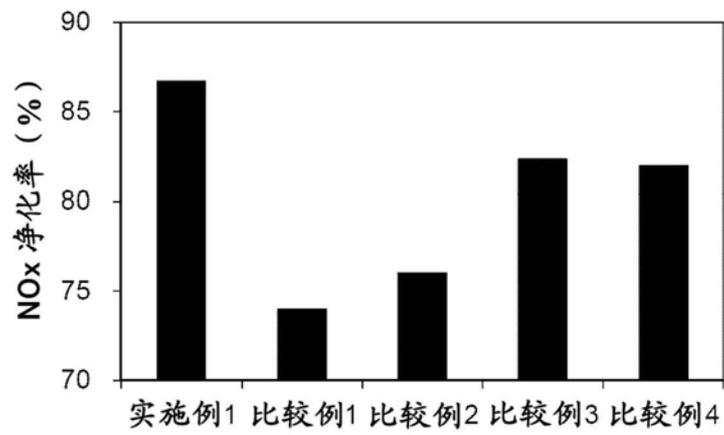


图3

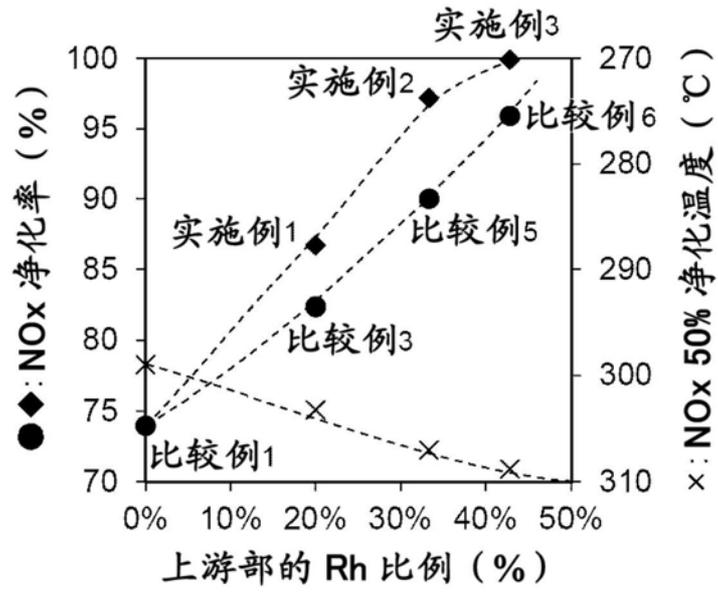


图4