



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103582523 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201280020403. 1

代理人 刘激扬

(22) 申请日 2012. 01. 11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01J 23/44 (2006. 01)

2011-101047 2011. 04. 28 JP

B01D 53/94 (2006. 01)

B01J 29/76 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

F01N 3/023 (2006. 01)

2013. 10. 25

F01N 3/035 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

F01N 3/08 (2006. 01)

PCT/JP2012/050314 2012. 01. 11

F01N 3/10 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

F01N 3/24 (2006. 01)

W02012/147376 JA 2012. 11. 01

F01N 3/28 (2006. 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 免出武之 冈岛利典 伴野靖幸

永田诚

(74) 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

11216

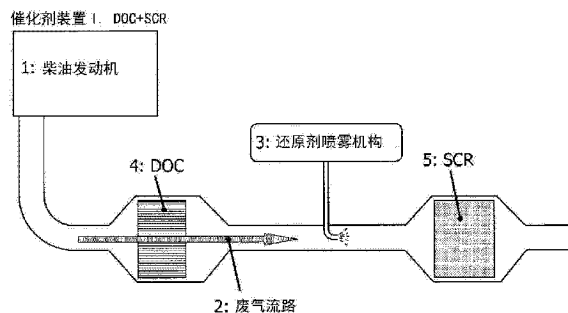
权利要求书2页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

废气净化装置

(57) 摘要

本发明提供一种废气净化催化装置,其可长期有效率地去除来自稀薄燃烧器的废气中所含的烃、一氧化碳、氮氧化物、碳烟等微粒成分。本发明提供一种废气净化装置等,该废气净化装置从废气流路的上游侧依序配置有:用于将由柴油发动机排出的废气中的氮氧化物(NO)氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂(DOC)、供给从尿素成分或氨成分中选出的还原剂的还原剂喷雾机构、用于使氮氧化物(NOx)与还原剂接触而还原的不包含贵金属的选择还原催化剂(SCR),其特征在于,通过使氧化催化剂(DOC)的贵金属成分含有铂以及钯,且使单独存在的铂颗粒的比率为20%以下、或者使贵金属的平均粒径为4nm以上,从而即使氧化催化剂(DOC)的催化床温度升高至900℃也抑制铂从氧化催化剂(DOC)的挥发,因而维持选择还原催化剂(SCR)的活性。



1. 一种废气净化装置,该废气净化装置从废气流路的上游侧依序配置有:用于将由柴油发动机排出的废气中的氮氧化物(NO)氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂(DOC)、供给从尿素成分或氨成分中选出的还原剂的还原剂喷雾机构、用于使氮氧化物(NO_x)与还原剂接触而还原去除的不包含贵金属的选择还原催化剂(SCR),其特征在于,

通过使氧化催化剂(DOC)的贵金属成分含有铂以及钨,且使单独存在的铂颗粒的比率为20%以下、或者使贵金属的平均粒径为4nm以上,从而即使氧化催化剂(DOC)的催化床温度升高至900℃也抑制铂从氧化催化剂(DOC)的挥发,从而维持选择还原催化剂(SCR)的活性。

2. 根据权利要求1所述的废气净化装置,其特征在于,在所述氧化催化剂(DOC)的后方且在所述还原剂喷雾机构的前方进一步配置了用于将废气中的微粒成分(PM)捕集、燃烧(氧化)去除的不包含贵金属成分的燃烧过滤器(DPF)。

3. 根据权利要求1所述的废气净化装置,其特征在于,所述选择还原催化剂(SCR)是涂布于燃烧过滤器(DPF)的选择还原催化剂化燃烧过滤器(SCR_F),该燃烧过滤器(DPF)用于将废气中的微粒成分(PM)捕集、燃烧(氧化)去除且不包含贵金属成分。

4. 根据权利要求1所述的废气净化装置,其特征在于,在所述氧化催化剂(DOC)的后方且在所述还原剂喷雾机构的前方,进一步配置用于燃烧(氧化)去除的包含贵金属成分的催化剂化燃烧过滤器(CSF),催化剂化燃烧过滤器(CSF)的贵金属成分含有铂以及钨,且使单独存在的铂颗粒的比率为3%以下,从而即使催化剂化燃烧过滤器(CSF)的催化床温度升高至900℃也能抑制铂从催化剂化燃烧过滤器(CSF)的挥发,从而维持选择还原催化剂(SCR)的活性。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,选择还原催化剂(SCR)中不包含贵金属成分,包含沸石或结晶金属铝磷酸盐。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,氧化催化剂(DOC)中贵金属的负载量按照金属换算为0.5~4.0g/L。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,氧化催化剂(DOC)中铂与钨之比按照重量换算为1:1~11:2。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,氧化催化剂(DOC)中构成催化层的氧化成分的被覆量为100~300g/L。

9. 根据权利要求1~4中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,从氧化催化剂(DOC)挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量在经过20小时之后为12ppm以下。

10. 根据权利要求4所述的废气净化装置,其特征在于,催化剂化燃烧过滤器(CSF)中贵金属的负载量按照金属换算为0.1~2.0g/L。

11. 根据权利要求4所述的废气净化装置,其特征在于,催化剂化燃烧过滤器(CSF)中铂与钨之比按照重量换算为1:1~11:4。

12. 根据权利要求4所述的废气净化装置,其特征在于,催化剂化燃烧过滤器(CSF)中构成催化层的氧化成分的被覆量为5~150g/L。

13. 根据权利要求4所述的废气净化装置,其特征在于,从催化剂化燃烧过滤器(CSF)挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量在经过20小时之后为12ppm以下。

14. 根据权利要求1~4中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,贵金属成分负载

于具有一体型结构的载体。

15. 根据权利要求 14 所述的废气净化装置,其特征在于,具有一体型结构的载体是流通型蜂窝结构体及 / 或壁流型蜂窝结构体。

16. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的废气净化装置,其特征在于,在选择还原催化剂 (SCR) 之后,进一步配置了氨氧化催化剂 (AMOX)。

废气净化装置

技术领域

[0001] 本发明涉及废气净化装置,更具体涉及一种使用了氧化催化剂以及选择还原催化剂的废气净化催化装置,该废气净化装置可长期有效率地将来自稀薄燃烧器的废气中所含的烃、一氧化碳、氮氧化物、碳烟等微粒成分进行净化。

背景技术

[0002] 在由锅炉、气体涡轮、或者稀薄燃烧型汽油发动机、柴油发动机等稀薄燃烧器排出的废气中,包含有源自燃料和 / 或助燃空气的各种各样的有害物质。作为这样的有害物质,存在有烃 (HC)、可溶性有机成分 (Soluble Organic Fraction: 亦称为 SOF)、碳烟 (Soot)、一氧化碳 (CO)、氮氧化物 (NO_x) 等。对这些有害成分的排出量的控制年年在强化,作为这些有害成分的净化方法,使废气接触于催化剂而净化的方法正在实用化。

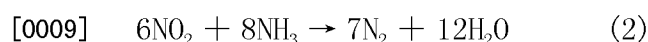
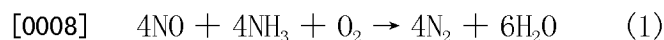
[0003] 在这样的稀薄燃烧器方面,也研究着通过控制燃料的种类和 / 或供给量和 / 或供给时机、空气量等而抑制有害物质的产生量。然而,以往的催化剂和 / 或控制方法无法实现令人满意的废气的净化。特别是,稀薄燃烧器容易排出氮氧化物,对其的控制越发强化,但是在已知的 NO_x 净化技术中,在搭载于汽车的柴油发动机的情况下,其运作条件不断在变化,因而不易抑制有害物质的排出。

[0004] 进一步,近年来对作为温室效应气体的二氧化碳 (CO₂) 的排出量的控制也在强化。由于 CO₂ 的排出量与发动机的运作中使用的燃料的量成比例,因而期望着燃烧器中所使用的燃料少并且燃料消耗率高。柴油发动机是燃料消耗率良好并且 CO₂ 排出量少的燃烧器,但在废气中包含大量的 NO_x。

[0005] 为了抑制柴油发动机中的 NO_x 的排出,也考虑减小空燃比,向发动机中大量提供也是还原成分的燃料,但是由此招致燃料消耗率的恶化,使 CO₂ 的排出也增加。另外,在这样的燃烧控制中,不会产生燃料消耗率良好这样的柴油发动机的优点。

[0006] 作为 NO_x 的净化 (以下,有时称为脱硝或者 De-NO_x) 技术,在氨 (NH₃) 成分的存在下使包含 NO_x 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进行接触而还原脱硝的技术作为选择还原法或者选择性催化剂还原 (Selective Catalytic Reduction: 以下有时称为 SCR) 法而为人们所公知。

[0007] 在将该 NH₃ 成分用作还原剂的 SCR 中,主要通过下面所示的反应式 (1) ~ (3) 将 NO_x 最终地还原为 N₂。

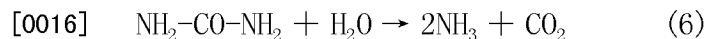


[0011] 在废气中的脱硝之时,在所述脱硝反应式 (1) ~ (3) 中,虽然在理论上 NH₃/NO_x 摩尔比为 1.0 即可,但是在柴油发动机运作时的过渡性的发动机运转条件的情况下和 / 或在空间速度和 / 或、废气的温度、催化剂表面的温度并不适合的情况下,存在有为了获得充分的脱硝性能而不得不增大所供给的 NH₃ 成分的 NH₃/NO_x 比率的情况,结果被指出了如下危险

性：未反应的 NH_3 漏出，引发新的环境污染等二次公害。以下，有时将漏出的 NH_3 称为泄漏或者 NH_3 泄漏。

[0012] 在这样的脱硝催化体系统中，也可使用 NH_3 气体作为还原成分，但是 NH_3 其自身具有刺激气味和 / 或有害性，因而提出了如下的方式：从脱硝催化剂的上游添加尿素水来替代 NH_3 气体，通过热分解和 / 或水解而产生 NH_3 ，将其作为还原剂而发挥作用并且显现出脱硝性能。

[0013] 利用这样的尿素分解而获得 NH_3 的反应式如以下的 (4) ~ (6) 所示。此处，(4) 为尿素热分解反应，(5) 为异氰酸水解，(6) 为尿素水解。



[0017] 从 SCR 催化剂的上游以尿素水的方式喷雾供给尿素。如前述那样，由于对 NO_x 的还原净化有贡献的主要是 NH_3 ，因而 SCR 催化剂中的 NO_x 的反应受到尿素的分解效率的影响。尿素的分解效率低时，则不用说 NO_x 净化的效率降低，而且尿素的用量增加，存在有因未反应的尿素而诱发 NH_3 泄漏的可能。

[0018] 对于这样的 NH_3 泄漏，为了在 SCR 催化剂的后段将泄漏了的 NH_3 进行氧化而净化，需要配置氧化催化剂。然而，关于配置这样的 NH_3 泄漏净化用的催化剂，牵涉到成本增加，特别是在汽车中难以确保催化剂的搭载场所。

[0019] 另外，泄漏的 NH_3 的量变多时，则要求催化剂具有高的氧化能力，需要大量使用作为活性中心的铂等昂贵的贵金属。

[0020] 另外，在基于 NH_3 成分而进行的 NO_x 的净化中，如上述式 (3) 那样在大致各半地包含 NO 与 NO_2 的气氛下反应得到促进（非专利文献 1）。但是，由稀薄燃烧器排出的 NO_x 成分的大部分是一氧化氮 (NO)（专利文献 1）。因此，为了将 NO_x 有效率地净化，因而增加废气中的 NO_2 成分的浓度，提出了在废气流路中配置 NO 氧化机构（专利文献 2）。

[0021] 还提出了通过利用这样的 NO 氧化机构从而在一个催化体系中将有害微粒成分、 NO_x 同时地净化的方法。其中的一个方法为，在废气流路中配置氧化催化剂，在其后段配置过滤器，在其后段将氨成分进行喷雾，在其后段配置 SCR 催化剂（专利文献 3）。

[0022] 另外，碳烟和 / 或 SO_F （在以下有时将它们一起称为“微粒成分”或者 PM ：Particulate Matter）的净化技术也对柴油发动机的燃料消耗率提高造成影响。关于微粒成分，在废气的流路中配置耐热性过滤器（DPF：Diesel Particulate Filter）并且由该过滤器滤取微粒成分的方法正在实用化。被滤取了微粒成分堆积于过滤器，但是微粒成分继续堆积于过滤器时，则引起过滤器发生堵眼，招致发动机的输出功率降低。因此，正在研究通过将堆积于过滤器的微粒成分燃烧去除而使过滤器再生（专利文献 3、专利文献 4）。

[0023] 在专利文献 3、专利文献 4 的系统中，在 DOC 的后段配置 DPF，除了使用氧气之外还使用 NO_2 将堆积于过滤器的微粒成分燃烧去除。使用 NO_2 时则使微粒成分从低温起开始燃烧，因而可促进微粒成分的燃烧去除并且降低燃烧温度从而防止过滤器的熔融。这样地将微粒成分捕集而燃烧去除的过滤器之中，被覆有催化剂成分的 DPF 也称为 CSF（Catalyzed Soot Filter）。

[0024] 另外，还提出了在 NO_x 净化的同时将微粒成分燃烧去除的净化方法（专利文献 2、

专利文献4)。在此方法中提出了,在废气的流路之中依序配置氧化催化剂、滤取微粒成分的过滤器、氨成分的供给机构、选择型还原催化剂,以及在废气的流路之中依序配置氧化催化剂、氨成分的供给机构、选择型还原催化剂、滤取微粒成分的过滤器(专利文献5、专利文献6)。而且,在这些系统之中,也有时会为了促进微粒成分的燃烧而使用将DPF进行催化剂化而得到的CSF。

[0025] 在这样的配置中,可通过氧化催化剂将废气中的NO氧化为NO₂,可在一个催化体系中同时进行微粒成分的燃烧去除以及NO_x的还原净化。而且,作为该NO的氧化催化剂成分,铂成分是有效的(专利文献4、非专利文献4)。

[0026] 作为这样的同时进行NO_x的净化和微粒成分的燃烧去除的净化方法,开发了作为柴油汽车用途的Nissan Diesel Motor Co.,Ltd.的FLEND(フレンジ)系统、以及Daimler AG.的Bluetech等,并且正在进行普及。另外,作为还原成分,存在有浓度31.8~33.3重量%的标准化了的尿素水溶液,以商品名アドブルー(Adblue)而流通着。

[0027] 这样地,提出了NO_x的净化、微粒成分的净化机构,但是在任一种情况下都在SCR的前方配置DOC,增加废气中的NO₂浓度而谋求SCR中的NO_x净化的效率化。

[0028] 另外,近年,随着废气控制的强化,在针对于来自稀薄燃烧器的废气的废气净化系统中使用的催化剂的数量倾向于增加。特别是在作为移动式内燃机的汽车中使用的情况下,存在有装置的搭载空间的问题和/或低燃料消耗率化、高输出功率化的要求。对于这些要求,要求将每一个废气净化系统中的催化剂进行轻型化、小型化,另外需要将压力损耗减低。在上述专利文献中,没有对这样的问题进行研究,不能说是实用的废气净化催化剂。

[0029] 近年,在利用氧化催化剂增加NO₂的浓度并且使用尿素水溶液等还原成分而谋求NO_x净化的废气净化系统中,以燃料消耗率提高为要因而开始产生新课题。该新课题是:DOC及/或CSF中所使用的铂成分漏出到后方的SCR并且附着于SCR从而导致NO_x的还原性能降低这样的问题。

[0030] 在DOC中出于将废气中的HC和/或CO进行氧化去除的目的,另外在CSF中出于将废气中的碳烟和/或SOF进行氧化净化的目的,分别使用了铂(Pt)和/或钯(Pd)等贵金属成分,而且如前述那样DOC也具有将废气中的NO氧化为NO₂的作用。增加了NO₂量的废气可促进后方的SCR中的NO_x还原净化、以及DPF和/或CSF中的微粒成分的燃烧。

[0031] 另外,在DOC中通过使用废气中的HC而使废气的温度升高,这对于促进堆积于配置在DOC后方的DPF或CSF的微粒成分的燃烧去除是有效的。因此,在柴油发动机的废气净化系统中,有时会向DOC中供给HC成分,将HC成分燃烧(氧化)。作为这样的为了升高废气温度而使用HC成分的机构,存在有如下方法:向发动机中略多地供给燃料,产生未燃烧的HC而供给于DOC的方法、以及将燃料进行直接喷雾而供给于DOC的方法。

[0032] 如前述那样,柴油发动机是燃料消耗率好并且CO₂排出量少的燃烧器,但是以升高废气的温度为目的而使用燃料时则使燃料消耗率恶化并且增加CO₂的排出量。然而,柴油发动机的废气温度为400℃以下的情况也多,在废气的原样下将堆积于DPF或CSF的微粒成分燃烧去除(以下,有时称为DPF的再生)时温度过低,因而也存在有为了促进微粒成分特别是碳烟成分的燃烧而将废气加热至600℃以上的情况(日本特开2003-148141,段落0012等)。在将堆积于DPF或CSF的微粒成分有效率地燃烧而再生DPF或CSF方面,需要在微粒成分每次堆积于DPF或CSF时频繁地反复进行并且招致燃料消耗率的恶化。另外,将DPF

或 CSF 的再生用燃料供给于着火后的缸体内部的情况下,频繁地供给燃料而使燃料混入于机油之中,将机油稀释 (Oil Dilution)。产生机油稀释时,则因机油的润滑功能降低和 / 或机油量增加而导致发动机的输出功率降低。

[0033] 因此考虑,促进微粒成分的燃烧的同时,按照尽可能不使燃料消耗率降低的方式促进堆积于 DPF 或 CSF 的微粒成分的燃烧,一边按照尽可能不使燃料消耗率降低的方式,减少堆积于 DPF 或 CSF 的微粒成分的燃烧去除的次数。通过减少再生次数,可抑制废气中的温度升高并且可减少燃料的量,可防止燃料消耗率的恶化。然而,减少 DPF 或 CSF 的再生次数时,则大量的微粒成分堆积于 DPF 或 CSF,因而在 DPF 或 CSF 的再生之时,需要在高温将大量的微粒成分进行氧化去除。

[0034] 这样地,如果设为以往以上的高温而将微粒成分燃烧去除,则可一次性地燃烧去除大量的微粒成分。但是,以大量的 HC 成分促进 DOC 的发热时,则 DOC 在柴油发动机废气中,虽然是短时间但是被暴露于超过 800°C 那样的高温气氛中。此时,柴油发动机车相比较于一般的汽油发动机车,大多行驶长距离,因而反复进行相当次数的 DPF 或 CSF 的再生,其结果是长时间暴露于高温,出现 DOC 中的铂发生挥发这样的新问题。同样地即使是 CSF,在将保持于内部的微粒成分燃烧去除时,CSF 的催化剂成分也长时间暴露于高温气氛中,出现 CSF 的催化剂成分中的铂发生挥发这样的新问题。

[0035] 铂在高温发生氧化、挥发,附着于配置在 DOC 以及 CSF 的后方的 SCR 的表面,从而降低催化剂的还原性能 (非专利文献 2、非专利文献 3)。而且可以说,这样的配置在 DOC 以及 CSF 后方的 SCR 中所挥发出的铂成分的影响,在 SCR 催化剂中使用了沸石的情况下,特别显著。

[0036] 这样地因挥发出的铂成分而使 SCR 催化剂的活性降低的情况下,便需要增加尿素和 / 或氨成分等还原剂的供给量。然而,如果供给大量的尿素和 / 或氨成分,那么存在有氨从 SCR 催化剂漏出 (Slip) 的可能。

[0037] 催化剂中的贵金属可采取氧化物的状态、合金的状态、与其它的金属的复合氧化物的状态等各种各样的状态,因而并不容易明确出因什么样的原由而使得催化剂中的贵金属挥发,但是铂成分可大概如以下那样考虑。

[0038] 本来,如果铂是金属状态,那么在非活性气体气氛下挥发的温度为 2090°C (使蒸气压成为 10^{-2} Torr 的温度) 的非常高温状态,在空气共存下,即使在高温下处理也不容易氧化。然而已知,在氧气或空气共存下暴露于 850°C 以上的高温时,则铂的金属表面的原子被氧化,变为氧化铂 (PtO_2) 分子而一点一点挥发 (非专利文献 5)。

[0039] 在柴油发动机中燃料与大量的空气一同地供给于缸体内并且燃烧,因而即使在废气中也包含大量的氧气。另外,虽说柴油发动机的废气的温度低,但是也存在有在向 DOC 供给 HC 成分时 DOC 的催化床温度超过 700°C,有时达到 900°C 的情况,铂成分以容易氧化并挥发的状态存在。

[0040] 进一步,关于催化剂中的铂成分,为了谋求氧化活性的提高而进行小粒径化而维持着大的表面积,因此 DOC 中的 Pt 成分处于容易增加氧化成分的状态,催化剂中的 Pt 成分的挥发令人担忧。

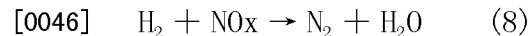
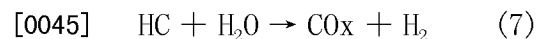
[0041] 这样在高温时抑制贵金属成分的挥发方面,已经在研究用于将由汽油发动机排出的废气中的 HC、CO、NO_x 同时净化的三元催化剂 (TWC:Three Way Catalyst) (参照专利文

献 7)。在这一技术中,将多孔质载体浸没于贵金属溶液中而负载催化剂贵金属,将负载贵金属的载体浸没于有机物溶液中,在有机物产生碳化的条件下将该有机负载载体进行热处理,从而抑制着 Pt 成分向气相的移动。

[0042] 该现有技术中,在催化剂原料中的有机物产生碳化的条件下进行热处理,通过如下三个效果而抑制铂成分向气相的移动:催化剂贵金属和经过碳化得到的碳进入于多孔质载体与催化剂贵金属的间隙,以楔的方式抑制催化剂贵金属的移动的锚固效果,通过 700℃ 以上这样的高温的热处理而使得多孔质载体的细孔发生收缩从而将催化剂贵金属立体性固定于多孔质体的效果,以耐热性优异的 Fe、Ni、Co 等贱金属作为障碍物而抑制催化剂贵金属的移动的效果。

[0043] 然而,该现有技术中,利用催化剂的制造工序,燃烧残留下必需的碳成分是极难的,并且不能说是现实的。另外,纵使在制造时燃烧残留下碳成分,在催化剂使用时接触于高温的废气时则也容易燃烧,因而无法期望效果的长时间持续。另外,基于焙烧的多孔质体收缩会使多孔质载体的比表面积值(BET 值)降低,使贵金属成分的分散性恶化并且使催化剂的活性降低。另外,Fe、Ni、Co 等贱金属是助催化剂成分,在催化剂设计(触媒设计)上未必是用于全部催化剂中的成分,特别是 Ni、Co 这样的成分也设想会造成健康受害,不优选使用于汽车用的催化剂中。

[0044] 另外,在 TWC 中的 NO_x 的净化中,使用催化剂中的铑(Rh)成分和废气中的 HC,利用以下的蒸汽转化反应进行。而且,将铂氧化物与 Rh 成分一起使用时,则促进蒸汽转化反应(日本再公表 2000/027508 号公报、14 项)。



[0047] 在这样的 TWC 中的汽油发动机的废气中的 NO_x 净化中、以及在由还原剂氨成分和 SCR 催化剂将柴油发动机的废气进行处理的 NO_x 的净化中,它们的反应工序根本性不同。因此,TWC 中的催化剂技术不可直接地用作柴油发动机的 NO_x 净化技术。

[0048] 另外,为了抑制贵金属成分从 DOC 挥发,也考虑不使用 Pt 成分作为贵金属成分。然而,不使用 Pt 成分时,则存在有废气中的 NO₂ 浓度降低,无法充分获得 SCR 中的 NO_x 的还原净化的情况,NO₂ 浓度的降低也使 DPF、CSF 的再生效率恶化。

[0049] 另外,关于由从 DOC 和 / 或 CSF 中挥发的贵金属成分导致的 SCR 性能降低的排除方法,可考虑:对于贵金属的污染具有耐久性并且可维持高的 NO_x 净化性能的 SCR 催化剂成分,例如以钒氧化物为主要成分。然而,钒是有害的重金属,因而不优选用于汽车用途中。

[0050] 在 SCR 中广泛使用了各种沸石,但是沸石因贵金属的污染而使 SCR 性能显著降低。

[0051] 这样地,在柴油发动机所代表的稀薄燃烧器的废气流路中在 DOC 和 / 或 CSF 的后方配置了 SCR 的催化装置方面,期望开发出在高温时也不会招致 NO_x 性能降低的实用的催化装置。

[0052] 现有技术文献

[0053] 专利文献

[0054] 专利文献 1:日本特开平 05-38420 号公报(权利要求 1,段落 0012、0013、0014)

[0055] 专利文献 2:日本特开平 08-103636 号公报(权利要求 1,段落 0002、0012)

[0056] 专利文献 3:日本特开平 01-318715 号公报

- [0057] 专利文献 4:日本特表 2002-502927 号公报(权利要求 1,段落 0007、0008)
- [0058] 专利文献 5:美国专利第 6823663 号说明书
- [0059] 专利文献 6:美国专利第 6928806 号说明书
- [0060] 专利文献 7:日本特开平 08-38897 号公报
- [0061] 专利文献 8:日本特开平 09-262467 号公报
- [0062] 非专利文献
- [0063] 非专利文献 1:Catalysis Today114(2006)3-12(第 2 页左栏)
- [0064] 非专利文献 2:“ディーゼル SCR 触媒上の超微量 Pt 汚染の検知、起源、および影響(柴油 SCR 催化剂上的超微量 Pt 污染的检测、起源、以及影响)”(Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts), SAE Ford Motor Company, October/6/2008
- [0065] 非专利文献 3:“SCR 触媒上の Pt 族金属による超微量汚染の衝撃と抑制(由 SCR 催化剂上的 Pt 族金属导致的超微量污染的冲击和抑制)”(Impact and Prevention of Platinum Group Metals on SCR Catalysts Due to DOC Design), SAE Ford Motor Company, April/20/2009
- [0066] 非专利文献 4:“低温の酸化雰囲気下、Pt 触媒の NO 酸化性能への担体物質とエージングの影響(在低温的氧化气氛下,载体物质和熟化对 Pt 催化剂的 NO 氧化性能的影响)”(Influence of Support Materials and Aging on NO Oxidation Performance of Pt Catalysts under an Oxidative Atmosphere at Low Temperature), JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, Vol. 40(2007)No. 9pp. 741-748
- [0067] 非专利文献 5:H. Jehn, High Temperature Behaviour of Platinum Group Metals in Oxidizing Atmospheres, Journal of the Less Common Metals, 100(1984), 321-339

发明内容

[0068] 发明要解决的问题

[0069] 鉴于上述现有技术的问题,本发明的目的在于提供一种使用了氧化催化剂以及选择还原催化剂的废气净化催化装置,其可长期有效率地将来自稀薄燃烧器的废气中所含的烃、一氧化碳、氮氧化物、碳烟等微粒成分进行净化。

[0070] 用于解决问题的方案

[0071] 本发明人等为了解决上述现有技术的问题而反复进行了深入研究,结果发现,在 DOC 的后方配置了 SCR 催化剂、在 DOC 与 SCR 催化剂之间配置了作为还原成分 NH_3 成分的供给机构的废气净化装置中,当 DOC 的贵金属成分含有 Pt 以及 Pd,并且将贵金属的粒径或单独存在的 Pt 颗粒的比率进行特定化时,则会抑制 Pt 的飞散,即使是 DOC 的催化床温度成为 900°C 这样的显著高温那样的状态,也可维持 SCR 催化剂中的 NO_x 净化性能,也可有效利用还原成分,进一步发现,即使是在 DOC 之后追加配置 DPF 或 CSF、在 SCR 催化剂之前配置 NH_3 成分的供给机构作为还原成分、DPF 或 CSF 的催化床温度成为 900°C 这样的显著高温那样的废气净化装置中,当 DOC 及 / 或 CSF 的贵金属成分含有 Pt 以及 Pd,并且将贵金属的粒径或单独存在的 Pt 颗粒的比率进行特定化时,则也可获得同样显著的作用效果,基于以上发现以至完成本发明。

[0072] 即,本发明的第1发明提供一种废气净化装置,该废气净化装置从废气流路的上游侧依序配置有:用于将由柴油发动机排出的废气中的氮氧化物(NO)氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂(DOC)、供给从尿素成分或氨成分中选出的还原剂的还原剂喷雾机构、用于使氮氧化物(NO_x)与还原剂接触而还原去除的不包含贵金属的选择还原催化剂(SCR),其特征在于,通过使氧化催化剂(DOC)的贵金属成分含有铂以及钯,且使单独存在的铂颗粒的比率为20%以下、或者使贵金属的平均粒径为4nm以上,从而即使氧化催化剂(DOC)的催化床温度升高至900℃也抑制铂从氧化催化剂(DOC)的挥发,从而维持选择还原催化剂(SCR)的活性。

[0073] 另外,本发明的第2发明提供第1发明中的废气净化装置,其特征在于,在前述氧化催化剂(DOC)的后方且在前述还原剂喷雾机构的前方进一步配置了用于将废气中的微粒成分(PM)捕集、燃烧(氧化)去除的不包含贵金属成分的燃烧过滤器(DPF)。

[0074] 另外,本发明的第3发明提供第1发明中的废气净化装置,其特征在于,前述选择还原催化剂(SCR)是涂布于燃烧过滤器(DPF)的选择还原催化剂化燃烧过滤器(SCRF),该燃烧过滤器(DPF)用于将废气中的微粒成分(PM)捕集、燃烧(氧化)去除且不包含贵金属成分。

[0075] 另外,本发明的第4发明提供第1发明中的废气净化装置,其特征在于,在前述氧化催化剂(DOC)的后方且在前述还原剂喷雾机构的前方,进一步配置用于燃烧(氧化)去除的包含贵金属成分的催化剂化燃烧过滤器(CSF),催化剂化燃烧过滤器(CSF)的贵金属成分含有铂以及钯,且使单独存在的铂颗粒的比率为3%以下,从而即使催化剂化燃烧过滤器(CSF)的催化床温度升高至900℃也能抑制铂从催化剂化燃烧过滤器(CSF)的挥发,从而维持选择还原催化剂(SCR)的活性。

[0076] 另外,本发明的第5发明提供第1~4中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,选择还原催化剂(SCR)的成分不包含贵金属成分,包含沸石或结晶金属铝磷酸盐。

[0077] 另外,本发明的第6发明提供第1~4中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,氧化催化剂(DOC)中贵金属的负载量按照金属换算为0.5~4.0g/L。

[0078] 另外,本发明的第7发明提供第1~4中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,氧化催化剂(DOC)中铂与钯之比按照重量换算为1:1~11:2。

[0079] 另外,本发明的第8发明提供第1~4中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,氧化催化剂(DOC)中构成催化层的氧化成分的被覆量为100~300g/L。

[0080] 另外,本发明的第9发明提供第1~4中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,从氧化催化剂(DOC)挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量在经过20小时之后为12ppm以下。

[0081] 另外,本发明的第10发明提供第4发明中的废气净化装置,其特征在于,催化剂化燃烧过滤器(CSF)中铂与钯之比按照重量换算为1:1~11:4。

[0082] 另外,本发明的第11发明提供第4发明中的废气净化装置,其特征在于,催化剂化燃烧过滤器(CSF)中贵金属的负载量按照金属换算为0.1~2.0g/L。

[0083] 另外,本发明的第12的发明提供第4发明中的废气净化装置,其特征在于,催化剂化燃烧过滤器(CSF)中构成催化层的氧化成分的被覆量为5~150g/L。

[0084] 另外,本发明的第13的发明提供第4发明中的废气净化装置,其特征在于,从催化

剂化燃烧过滤器 (CSF) 挥发而附着于选择还原催化剂 (SCR) 的铂的量在经过 20 小时之后为 12ppm 以下。

[0085] 另外,本发明的第 14 的发明提供第 1~4 中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,贵金属成分负载于具有一体型结构的载体。

[0086] 另外,本发明的第 15 的发明提供,第 14 的发明中的废气净化装置,其特征在于,具有一体型结构的载体为流通型蜂窝结构体及 / 或壁流型蜂窝结构体。

[0087] 另外,本发明的第 16 的发明提供第 1~4 中任一个发明中的废气净化装置,其特征在于,在选择还原催化剂 (SCR) 之后,进一步配置了氨氧化催化剂 (AMOX)。

[0088] 发明的效果

[0089] 根据本发明,在源自柴油发动机的废气的流路之中配置氧化催化剂 (DOC) 并且在 DOC 的后方配置选择还原催化剂 (SCR) 的废气净化装置中,DOC 的贵金属成分含有 Pt 以及 Pd,将贵金属的粒径或单独存在的 Pt 颗粒的比率进行特定化,因而可抑制 Pt 的飞散,即使在 DOC 的催化床温度成为 900℃ 这样的显著高温那样的状态下,也可维持 SCR 催化剂中的 NO_x 净化性能,也可有效利用还原成分。

[0090] 进一步,在 DOC 之后追加配置过滤器 (DPF 或 CSF)、在 DOC 和 SCR 催化剂之前配置作为还原成分的 NH₃ 成分的供给机构、过滤器 (DPF 或 CSF) 的催化床温度成为 900℃ 这样的显著高温那样的废气净化装置中,当 DOC 及 / 或 CSF 的贵金属成分含有 Pt 以及 Pd,将贵金属的粒径或单独存在的 Pt 颗粒的比率进行特定化时,则也可同样地维持 SCR 催化剂中的 NO_x 净化性能,也可有效利用还原成分。

[0091] 另外,即使在过滤器 (DPF 或者 CSF) 的催化床温度成为显著高温的条件下,也可稳定地进行 SCR 中的脱硝,因而在大量的微粒成分堆积于过滤器 (DPF 或 CSF) 时,可通过一次性燃烧而以少的燃料将过滤器再生,可谋求柴油发动机中的燃料消耗率的提高。

附图说明

[0092] 图 1 是模式地表示在本发明的废气净化催化装置中依序配置氧化催化剂 (DOC)、还原成分的供给机构、以及选择还原催化剂 (SCR) 的结构说明图。

[0093] 图 2 是模式地表示在本发明的废气净化催化装置中依序配置氧化催化剂 (DOC)、燃烧过滤器 (DPF)、还原成分的供给机构、以及选择还原催化剂 (SCR) 的结构说明图。

[0094] 图 3 是模式地表示在本发明的废气净化催化装置中依序配置氧化催化剂 (DOC)、还原成分的供给机构、以及涂布了选择还原催化剂 (SCR) 的燃烧过滤器 (SCRF) 的结构说明图。

[0095] 图 4 是模式地表示在本发明的废气净化催化装置中依序配置氧化催化剂 (DOC)、催化剂化过滤器 (CSF)、还原成分的供给机构、以及选择还原催化剂 (SCR) 的结构说明图。

[0096] 图 5 是模式地表示在本发明中在废气净化催化剂的耐久试验中使用的装置结构的说明图。

具体实施方式

[0097] 以下,主要详述将本发明适用于柴油汽车用途的情况,但自不用言,本发明即使在

发电等各种各样的电力源中使用的柴油发动机中也有效。

[0098] I. [废气净化催化装置 (DOC + SCR)]

[0099] 在本发明的废气净化催化装置中,以 DOC 和 SCR、以及还原成分的供给机构为必需构成要素。如图 1 那样,本发明是:在源自柴油发动机 1 的废气流路 2 中,在氧化催化剂 (DOC) 4 的后方设置了还原剂喷雾机构 3,在该喷射机构 3 的后方配置了选择还原催化剂 (SCR) 5 的废气净化催化装置 (以下亦简称为催化装置 I)。

[0100] 即,在本发明的催化装置 I 中,即使在 DOC 在废气流路之中暴露于高温的情况下,通过将 DOC 中的单独存在的铂的比率和 / 或贵金属的粒径等进行特定化,从而抑制从 DOC 向 SCR 的铂成分的漏出 (Slip),防止配置在 DOC 的后方的 SCR 中的使用着尿素水溶液和 / 或氨水溶液 (以下有时称为氨成分或者 NH_3 成分) 的 NO_x 还原催化剂的性能降低。

[0101] 1. [DOC :氧化催化剂]

[0102] 本发明中使用的 DOC 是将废气中的 HC 和 / 或 CO 氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂,作为贵金属成分,至少含有铂成分和钯成分。

[0103] (贵金属成分)

[0104] 在氧化催化剂中,如前述那样,作为贵金属成分一般使用铂成分,有时也使用钯成分。如果使贵金属成分仅为 Pd,则消除 Pt 从 DOC 的挥发是有可能性的。然而,仅通过 Pd 成分不易获得充分的 NO 氧化活性。

[0105] 另外可预测,关于催化剂中的贵金属成分,在高温的废气中随着时间的经过,其表面被氧化。Pd 氧化物的熔点高并且与 Pt 氧化物相比不易挥发。不易挥发的 Pd 成分具有将挥发出的 Pt 成分吸附的作用、通过使 Pt 成分与 Pd 成分进行合金化而抑制 Pt 的挥发的作用,因而在本发明的废气净化催化装置中,在 DOC 中与 Pt 成分一同包含 Pd 成分作为必需成分。也通过添加 Pd 成分而减少昂贵的 Pt 成分的用量。

[0106] 贵金属成分中的 Pt 分量按照金属换算优选为 50wt% 以上,更优选为 60wt% 以上。Pt 成分的量过少时则有时会使 NO 氧化性能、废气的发热能力均为不足,Pt 成分的量过多时则存在有 Pt 成分的挥发量也变多、Pt 向后方的不包含贵金属成分的 SCR 催化剂的移动量超过容许量的可能。

[0107] 这样的贵金属成分负载于无机氧化物 (母材),根据需要与其它催化剂成分混合,以催化剂组合物的方式被覆于结构型载体。关于作为这样地负载贵金属成分的母材的无机氧化物,可使用废气的净化用催化剂的领域中公知的催化剂材料。这样的无机材料优选为耐热性高、并且因其比表面积值大而可将贵金属成分稳定地高分散的多孔质无机氧化物。

[0108] 作为多孔质无机氧化物,可从公知的无机氧化物之中适当选择。具体而言,可使用各种氧化铝、氧化锆、二氧化铈、二氧化硅、二氧化硅 - 氧化铝、氧化钛、沸石等。这些主要成分可单独使用,也可将两种以上混合而使用,或者以两种以上的复合氧化物的方式使用。另外,这样地以单独、混合、复合氧化物的方式使用的母材可以是纯粹的金属氧化物,但是也可为了调整耐热性、催化活性而添加其它的元素。作为此添加剂,列举出各种稀土类金属成分、各种过渡金属成分,可分别单独地添加,也可将二种以上的成分进行组合而添加。

[0109] 这样的无机氧化物之中,在本发明中优选氧化铝。作为氧化铝,列举出 γ -氧化铝、 β -氧化铝、 δ -氧化铝、 η -氧化铝、 θ -氧化铝,其中优选 γ -氧化铝。而且,如果是

γ -氧化铝则特别优选添加了镧的 γ -氧化铝。添加了镧的 γ -氧化铝的耐热性优异,并且在负载有铂成分和 / 或钨成分等贵金属成分的情况下,在高温时也可维持高的催化活性(日本特开 2004-290827)。这样的 γ -氧化铝、或添加镧的 γ -氧化铝的比表面积值(基于 BET 法,以下同样)优选为 $80 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$,进一步更优选为 $200 \sim 250\text{m}^2/\text{g}$ 。 γ -氧化铝的比表面积值为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 以下时则催化剂的耐热性良好,可使贵金属成分分散状态稳定化,如果为 $80\text{m}^2/\text{g}$ 以上则可将贵金属成分进行高分散。

[0110] 本发明的主要课题在于,使负载于上述的无机氧化物(无机母材)的铂即使在高温下长期暴露于包含水蒸汽的空气气氛中也不挥发,从而维持后段的选择还原型催化剂(SCR)的脱硝性能。

[0111] 基本上对于氧化催化剂(DOC),为了提高 NO_x 的氧化活性而增加负载于无机氧化物上的铂等贵金属成分中进行 NO_x 与氧气(O_2)的反应的活性位点的数量,因而按照尽可能高分散的方式进行着钻研,因此,要求使铂等贵金属的粒径更小,这牵涉到增大贵金属全体的比表面积,增加与氧气(O_2)接触的铂原子的数量,增大被氧化的铂的量。

[0112] 作为抑制铂的飞散的机构,存在有:与在氧化物的状态下相比较于铂而言不易挥发的钨的复合化(日本特开 2003-299957、W099/32223)、以及增大铂颗粒本身而降低比表面积的方法(专利文献 8:日本特开平 9-262467)。

[0113] 然而,在与钨的复合化方面,将耐久条件设为在 1000°C 为 5 小时的情况下,钨的比例变大为铂与钨的比率为 $1:1 \sim 1:15$ (日本特开 2003-299957),无法有效利用 NO_x 的氧化活性优异的铂。另外,铂的比例大到铂与钨的比率为 $9:1$ 的情况下,耐久条件为 800°C 、10 小时,与作为实际的耐久条件而要求着的 900°C 、20 小时相距甚远(W099/32223)。

[0114] 另一方面,在专利文献 8 中,虽然将铂的平均粒径设为 $5 \sim 40\text{nm}$,但是耐久条件在 810°C 为 3.5 小时,与实际的耐久必要条件(900°C 、20 小时)相距甚远,在实用性上存在疑问。进一步,为了将铂的平均粒径制成 $5 \sim 40\text{nm}$,需要对于负载了铂的 γ -氧化铝,利用 $10\%\text{O}_2/\text{N}_2$ 气体和 $20\%(\text{CO}:\text{H}_2=75\%:25\%)/\text{N}_2$ 气体以 20 分钟周期进行 5 小时、 700°C 的处理,用于制造设备、安全对策、将炉保持于高温的成本上涨,在节省资源、节能、价格面存在问题。任一个都没有满足耐久必要条件(900°C 、20 小时)和 / 或 NO 的氧化性能(铂的混合比率为 50 重量%以上),并且制造成本也变高。

[0115] 与此相对,在本发明中,氧化催化剂(DOC)的贵金属成分含有铂以及钨,且使单独存在的铂颗粒的比率为 20% 以下,或者将贵金属的平均粒径设为 4nm 以上,由此,抑制在氧化催化剂(DOC)的催化床温度升高至 900°C 时的铂的挥发,可维持选择还原型催化剂(SCR)的活性。

[0116] 为了将贵金属的铂通过钨进行复合化而负载于上述的无机母材,作为铂的起始盐,可使用氢氧化铂(IV)酸的乙醇胺溶液、四氨合铂(II)醋酸盐、四氨合铂(II)碳酸盐、四氨合铂(II)硝酸盐、氢氧化铂(IV)酸的硝酸溶液、硝酸铂、二硝基二胺铂硝酸、氯化铂(IV)酸等,作为钨的起始盐,可使用四氨合钨(II)醋酸盐、四氨合钨(II)碳酸盐、四氨合钨(II)硝酸盐、二硝基二氨合钨、硝酸钨、氯化钨等。作为铂的起始盐,优选的是氢氧化铂(IV)酸的乙醇胺溶液、硝酸铂、二硝基二胺铂硝酸、四氨合铂(II)硝酸盐等等除了贵金属以外的成分通过催化剂调制时的热处理而容易地挥发的物质。

[0117] 又,以氯化物为起始盐的情况下,根据制法,存在有使氯残留,对催化活性造成不

良影响的可能。

[0118] 在将这些金属盐的水溶液与无机母材混合了之后,可适当利用公知方法而进行干燥、焙烧。

[0119] 在混合之时,为了将单独存在的铂颗粒的比率抑制在该发明的范围内,需要将铂与钯各自的起始盐的水溶液的性质(酸性、碱性)调为一致。例如,列举出四氨合铂(II)醋酸盐-四氨合钯(II)醋酸盐(同为碱性)、氢氧化铂(IV)酸的乙醇胺溶液-四氨合钯(II)醋酸盐(同左)、硝酸铂-硝酸钯(同为酸性)、二硝基二胺铂硝酸-硝酸钯(同左)、氯化铂(IV)酸-氯化钯(同左)等组合。

[0120] 通过将铂与钯的起始盐的水溶液的性质设为相同,从而即使混合两者的水溶液也不会生成沉淀,直接在均匀溶液的状态下存在,因而即使在负载于无机母材之后,铂颗粒与钯颗粒各自也以混合了的状态存在,分别不易单独地存在。

[0121] 但是,铂与钯的比率过于变大时,则铂变得容易单独地存在。另外,在铂与钯各自的起始盐的性质不同的(酸性和碱性)情况下,将两者的水溶液混合时则产生沉淀,因而在各自只能单独地负载于无机母材的情况下铂颗粒与钯颗粒各自单独存在的比率变高。

[0122] 即使在这样的情况下,也可通过增大贵金属颗粒的粒径,减小贵金属颗粒的比表面积,从而抑制铂从贵金属表面的挥发速度。

[0123] 作为不将负载于无机材料上的贵金属颗粒氧化而使其变大的方法,一般已知有:在惰性气体(氮气、氩气等)中在高温进行处理的方法,在所述那样的高温下反复进行氧化-还原的(日本特开平9-262467)方法。然而,该方法必需使用用于密闭气体的设备、以及惰性气体、氧化性气体、还原性气体,所以在节省资源、节能方面不优选。

[0124] 因此,在本发明中优选的是,预先在加入催化剂成分而制造浆料时添加可燃性物质,将浆料涂布于具有一体结构的载体后,在焙烧时在载体上将催化剂成分烧结并且焚烧可燃性物质而发热,产生高温,从而增大铂等贵金属成分的微粒径。

[0125] 此时,如果在催化剂表面近旁将可燃性物质进行燃烧(氧化),则消耗空气中的氧气,因而存在有催化剂表面成为还原状态的可能性,因此当使用可燃性物质时,则铂等贵金属在高温下成为还原气氛,在铂等贵金属保持金属的状态的状态下,可期待颗粒生长。

[0126] 作为可燃性物质,优选为廉价并且包含碳原子的材料,例如,除了列举出精制糖之外,还列举出果糖、葡萄糖、脑糖(半乳糖)等单糖类,蔗糖、麦芽糖、乳糖等二糖类。

[0127] 它们具有如下的特色,即,作为材料是安全的,并且可溶性亦优异,引燃温度也为350℃、以及不仅在将催化剂成分涂布于蜂窝结构体而焙烧时的条件下充分燃烧,而且由于形成分子的碳原子数也小到6~12,因而即使燃烧也容易完全燃烧,不易残留下碳烟等残渣的特色;适于作为可燃性物质。

[0128] [具有一体型结构的载体]

[0129] 在本发明的DOC中,为了分散性良好地将贵金属成分负载,因而使用具有一体型结构的载体、即、蜂窝结构体(以下亦称为蜂窝载体)。蜂窝结构体是指集中有多个通孔的蜂窝形状的结构体。这样的蜂窝结构体的材质可使用不锈钢、二氧化硅、氧化铝、碳化硅、堇青石(cordierite)等,但本发明中也可使用任一材质的蜂窝结构体。

[0130] 关于这样的蜂窝结构体,不仅在DOC的用途而且在后述的SCR的用途中,都优选使用将两端开口了的通孔集聚而制成蜂窝状的流通型蜂窝结构体。另一方面,在后述的DPF、

CSF、以及 SCRF 中,优选使用通过将通孔开口部的一端开口并且另一端闭口的通孔进行集聚而制成蜂窝状从而得到的壁流型蜂窝结构体。在这样的蜂窝结构体型催化剂中,也可将各蜂窝结构型催化剂专用的催化剂组合物被覆于一个蜂窝结构体。

[0131] 这样的蜂窝载体可从公知的蜂窝结构型载体之中选择,其整体形状也为任意,可根据适用的废气系统的结构而适当选择圆柱型、四棱柱型、六角柱型等。进一步,关于开口部的孔数,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,但通常,作为柴油汽车的废气净化用途,每1平方英寸(6.45cm²)优选为100~1500个左右,更优选为100~900。如果每1平方英寸(6.45cm²)的孔部密度为10个以上,那么可确保废气与催化剂的接触面积,获得充分的废气的净化功能,如果每1平方英寸(6.45cm²)的孔部密度为1500个以下,那么不会生成显著的废气的压力损失从而不会损害内燃机的性能。

[0132] 另外,蜂窝载体的孔壁的厚度优选为2~12mil(毫英寸)(0.05~0.3mm),更优选为3~8mil(0.076~0.2mm)。

[0133] 为了由本发明中使用的蜂窝载体调制 DOC 等催化剂,一般可使用洗涂法。

[0134] 在本发明中,为了利用洗涂法调制氧化催化剂(DOC),首先,准备催化剂材料、蜂窝载体。将催化剂材料、根据需要的粘合剂和/或表面活性剂等添加剂与水或者将水溶性有机溶剂加入于水而得到的溶剂进行混合而制成浆料状混合物之后,涂布至蜂窝载体,然后进行干燥、焙烧,从而制造。即,以规定的比率将催化剂材料与水或者将水溶性有机溶剂加入于水而得到的溶剂进行混合,从而获得浆料状混合物。在本发明中,水系介质可使用可在浆料中将各催化剂成分均匀分散的量。又,水或者将水溶性有机溶剂加入于水而得到的溶剂在以下称为“水系介质”。

[0135] 在催化剂材料中以无机母材的方式含有至少包含铂的贵金属成分。贵金属成分也可事先负载于无机母材。预先将金属催化剂成分与无机母材在水系介质中混合而调制浆料。

[0136] 在调制催化剂材料之时,预先将贵金属负载于无机母材情况下,可适当采用公知方法,如以下那样示出其一个例子。

[0137] 首先,作为贵金属成分的原料,准备硝酸盐、碳酸盐、醋酸盐、氯化物等化合物,具体而言,准备氢氧化铂(IV)酸的乙醇胺溶液、四氨合铂(II)醋酸盐、四氨合铂(II)碳酸盐、四氨合铂(II)硝酸盐、氢氧化铂(IV)酸的硝酸溶液、硝酸铂、二硝基二胺铂硝酸、氯化铂(IV)酸等,作为钯的起始盐,准备四氨合钯(II)醋酸盐、四氨合钯(II)碳酸盐、四氨合钯(II)硝酸盐、二硝基二氨合钯、硝酸钯、氯化钯等。从它们选择而溶解于水、有机溶剂从而准备贵金属成分原料的溶液。

[0138] 接着,将该贵金属成分原料的溶液与水系介质一同地与无机母材进行混合,然后在50~200℃进行干燥而去除了溶剂,然后在300~1200℃焙烧。又,除了上述成分以外,还可配混公知的催化剂材料作为粘合剂等。作为这样的公知的催化剂材料,列举出氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锆、二氧化硅-氧化铝、二氧化铈、碱金属材料、碱土金属材料、过渡金属材料、稀土类金属材料、银、银盐等,可根据需要一并使用分散剂、pH调整剂。

[0139] 为了将催化剂组合物被覆于蜂窝载体,以浆料状混合物的方式涂布催化剂组合物。催化剂组合物可以设为一层,也可按照成为二层以上的方式涂布。涂布催化剂组合物

后,进行干燥、焙烧。又,干燥温度优选为 100 ~ 300°C,更优选为 100 ~ 200°C。另外,焙烧温度优选为 300 ~ 700°C,特别优选为 400 ~ 600°C。干燥时间优选为 0.5 ~ 2 小时,焙烧时间优选为 1 ~ 3 小时。关于加热机构,可通过电炉、气体炉等公知的加热机构而进行。

[0140] (DOC 的功能)

[0141] 在本发明的废气净化催化装置中,使用包含 Pt 成分作为必需成分的 DOC。源自发动机的废气中所含的 NO_x 中,其多半是 NO。在以往的废气净化催化装置中,为了促进 SCR 催化剂中的 NO_x 净化,便优选将 NO 与 NO₂ 制成恰当的比率。关于该 NO:NO₂ 比率,在以 Fe-β 和 / 或 MFI 等沸石为主要成分的 SCR 催化剂中大概按摩尔比计为 1:1。

[0142] 在本发明的废气净化装置中,也通过在 SCR 催化剂的前方配置 DOC,从而将 NO 氧化为 NO₂,使 NO_x 中的 NO₂ 浓度提高。关于这样的 NO 氧化性能,贵金属成分高于过渡金属,相比于 Pd 成分而言 Pt 成分优异(日本特开 2009-167844:段落 [0021]、日本特开 2008-526509:段落 [0005]、日本特开 2008-155204:段落 [0006]、非专利文献 4(JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN, Vol. 40(2007)No. 9pp. 741-748 等))。

[0143] Pd 成分容易因作为柴油发动机燃料的轻油和 / 或重油中的硫成分而中毒,有时会因长期的使用而发生失活。由此在本发明中,在 DOC 中使用 Pd 成分的情况下,优选将其混合比率设为 50wt% 以下。

[0144] 在本发明中,关于 DOC 的贵金属成分的负载量,单位体积的一体结构型载体中按照金属换算优选为 0.5 ~ 4.0g/L,更优选为 0.8g/L ~ 3.0g/L。贵金属成分的量过少时,则无法获得充分的 NO 氧化性能,贵金属成分的量过多时,也不仅看不到与使用量相称的 NO 氧化性能的提高,而且增加 Pt 成分的挥发量,存在有移动到 SCR 催化剂的 Pt 量超过容许量的可能。

[0145] 另外,DOC 的贵金属成分中的铂与钯之比按照重量换算优选为 1:1 ~ 11:2,更优选为 3:2 ~ 11:2。不足 1:1 时则伴随着铂的含有率的降低而使 HC、CO、NO 等的氧化活性的降低变大,超过 11:2 时则即使共存钯,也使由挥发出来的铂等贵金属导致的 SCR 脱硝性能的降低变大,因而不优选。

[0146] 进一步,在本发明中构成氧化催化剂 (DOC) 的催化剂层的氧化成分的被覆量优选为 100 ~ 300g/L,更优选为 150 ~ 250g/L。氧化成分的被覆量不足 100g/L 时,则因所负载的铂等贵金属的分散性恶化而使氧化活性降低,超过 300g/L 时,则孔部内变窄因而压损增大,因此不优选。

[0147] 2. [SCR 催化剂:选择还原催化剂]

[0148] 本发明的废气净化装置中使用的 SCR 催化剂是以氨成分作为还原剂将废气中的 NO_x 还原净化的催化剂。作为 SCR 催化剂材料,除了沸石和 / 或后述的类似沸石的化合物(结晶金属铝磷酸盐)之外,还列举出钒氧化物、氧化钛、氧化锆、氧化钨等过渡金属氧化物;二氧化铈、镧、镨、钆、钇、铈等稀土类氧化物;氧化镓、氧化锡等贱金属氧化物;或者它们的复合氧化物等各种无机材料。另外,也可列举出氧化铝和 / 或二氧化硅、以及由稀土类、碱金属、碱土类等修饰了的氧化铝和 / 或二氧化硅、以及上述氧化物的混合物和 / 或复合物等。但是,在汽车用途中优选不包含钒那样的有害的重金属。

[0149] 在本发明中,SCR 催化剂优选包含沸石或结晶金属铝磷酸盐。另外,在本发明中,Pt 和 / 或 Pd 等贵金属成分将氨成分氧化而生成 NO_x,因而优选不包含。

[0150] 沸石是在结晶中具有微细孔的铝硅酸盐的总称,在其细孔内选择性地掺入分子,可促进反应。这样的沸石和 / 或上述无机材料具有作为 SCR 材料而言优异的 NO_x 还原净化性能,但是受贵金属的污染时则使 NO_x 的还原净化性能显著降低。可是,根据本发明,DOC 中的作为贵金属成分的 Pt 以即使暴露于高温也不易飞散的状态负载于蜂窝结构体,因而可防止沸石和 / 或上述无机材料受污染,作为 SCR 催化剂可在长期稳定地发挥优异的 NO_x 还原净化性能。

[0151] SCR 催化剂优选为流通型蜂窝结构体、或壁流型蜂窝结构体等一体结构型载体。

[0152] (沸石以及类似沸石的化合物)

[0153] 在本发明中沸石没有特别限定,但是可从 Y 型、β 型、MFI 型、CHA 型、USY 型、SUZ 型、MCM 型、PSH 型、SSZ 型、ERB 型、ITQ 型、丝光沸石、镁碱沸石 (ferrierite) 之中适当选择。另外,列举出具有与沸石同样的层状结构的结晶金属铝磷酸盐 (Crytal metal aluminophosphate) (日本特开昭 60-86011)。这样的结晶金属铝磷酸盐已知有结晶性磷酸铝 (ALPO : (Aluminaphosphate))、结晶性硅酸磷酸铝 (SAPO : silicoaluminophosphate), 作为 SCR 催化剂材料也正在研究 (US2008/0241060)。这样的沸石、以及类似沸石的化合物可以是单独的,也可以混合两种以上的材料,也可将多种材料多层化地被覆于结构型载体表面。另外,沸石、以及类似沸石的化合物也可以在其阳离子位点将铁、铜等过渡金属成分和 / 或、铈和 / 或镧等稀土类成分进行离子交换。

[0154] 在这样的沸石、以及类似沸石的化合物之中,在本发明中优选使用 β 型沸石作为 SCR 催化剂材料。β 型沸石具有比较复杂的三维细孔结构,该三维细孔结构包含有在具有比较大的直径的一个方向排列着的直线的细孔以及与其交叉的曲线的细孔,而且 β 型沸石具有如下的性质:在离子交换时的阳离子的扩散以及 NH₃ 等气体分子的扩散容易,并且反应性和耐久性优异。

[0155] 另外,沸石具有可吸附 NH₃ 这样的碱性化合物的酸位,根据其 Si/Al 比,其酸位的数量不同。一般地 Si/Al 比低的沸石中酸位的数量多,但是在水蒸气共存下的耐久方面劣化程度大,相反地 Si/Al 比高的沸石的耐热性优异但是酸位少。在 NH₃ 选择还原催化剂中,在沸石的酸位吸附 NH₃,那里成为活性中心而将 NO₂ 等氮氧化物进行还原去除,因而酸位多的一方 (Si/Al 比低的一方) 在脱硝反应中有利。这样地在 Si/Al 比方面,耐久性和活性处于权衡的关系,但是考虑它们时,则沸石的 Si/Al 比优选为 5 ~ 500,更优选为 10 ~ 100,进一步优选为 15 ~ 50。适于 SCR 催化剂的 β 型沸石、以及 MFI 型沸石也同样具有这样的特性。

[0156] (β 型沸石)

[0157] 在本发明中 SCR 催化剂材料中,优选使用在沸石的阳离子位点由铁元素进行了离子交换的 β 型沸石。另外,在该由铁元素进行了离子交换的沸石中,也可包含氧化铁作为铁成分。通过这样操作而包含铁元素的沸石的 NH₃ 吸附脱离速度快,作为 SCR 的活性也高,因而优选包含作为主要成分。此处,主要成分是指,在 SCR 催化剂的被覆于载体的催化剂组合物中所使用的全部沸石量之中为 50wt% 以上。

[0158] β 型沸石具有前述那样的三维细孔结构,离子交换时的阳离子的扩散以及 NH₃ 等气体分子的扩散容易。另外,关于这样的结构,相对于丝光沸石、八面沸石 (faujasite) 等仅具有在一个方向排列着的直线性的空孔而言,是特异的结构并且是复杂的空孔结构,因

而 β 型沸石不易发生由热导致的结构破坏并且稳定性高,对于汽车用催化剂而言是有效的材料。

[0159] (添加了铁元素的 β 型沸石)

[0160] 一般而言在沸石中,作为固体酸位,阳离子作为反离子(counter ion)而存在。作为阳离子,一般是铵离子、质子,但是优选添加了铁元素作为阳离子种类的 β 型沸石(以下有时称为“Fe- β ”)。

[0161] 关于 β 型沸石由铁元素进行离子交换的比例,根据一个铁元素(离子)与、沸石中的作为一价的离子交换位点的 $[AlO_{4/2}]^-$ 单元的两个形成离子对的情况,优选由下式(9)表示。

[0162] [在单位重量的沸石中通过离子交换而包含的铁离子的摩尔数 / {(单位重量的沸石中的存在的 Al_2O_3 的摩尔数) \times (1/2)}] \times 100 (9)

[0163] 离子交换率优选为 10 ~ 100%,更优选为 12 ~ 92%,更加优选为 30 ~ 70%。离子交换率为 92% 以下时,则可使沸石的骨架结构更稳定化,可使催化剂的耐热性以及催化剂的寿命提高,可获得更稳定的催化活性。但是,离子交换率过低,不足 10% 时则存在有无法获得充分的脱硝性能的情况。又,前述离子交换率为 100% 的情况下,表示沸石中的全部阳离子种类由铁离子进行离子交换。这样地,离子交换了的沸石发挥优异的净化能力。

[0164] (各种无机材料)

[0165] 在本发明中,作为无机材料,可从氧化钛、氧化锆、氧化钨等过渡金属氧化物;二氧化铈、镧、镨、钆、钇、铈等稀土类氧化物;氧化镓、氧化锡等贱金属氧化物;或者它们的复合氧化物等之中适当选择。除此以外,氧化铝和 / 或二氧化硅、以及由稀土类、碱金属、碱土类等修饰了的氧化铝和 / 或二氧化硅的耐热性优异,并且比表面积大于上述氧化物,因而通过与上述氧化物进行混合或者复合化从而可增大上述氧化物自身的比表面积,因而更优选。

[0166] 其中,二氧化铈作为 NO_x 吸附功能材料而己知,在本发明中也具有可通过促进 NO_x 吸附从而促进 NH_3 与 NO_x 的 SCR 反应的功能。另外,氧化锆可期待作为用于将其它成分在热性稳定的状态下进行高分散的分散保持材料的效果。此外,钨的氧化物的酸性强,对作为碱成分的尿素和 / 或氨的吸附力大,因而可期待通过使用钨的氧化物而使脱硝性能变高这样的作用效果,因此优选将这些氧化物单独地或者混合或复合化而使用。

[0167] 这些氧化物以及它们的复合氧化物不受组成、结构、制法的特别限定。例如,可将具有包含上述元素的硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、醋酸盐、氯化物等形态的起始原料溶解于水溶液中,然后进行混合、pH 调整等而以沉淀物的方式沉降或者蒸发干固,将所获得的固形物进行焙烧;也可在混合或复合化时,将这些多种金属盐一次性地可溶化而进行上述处理;也可对单种或多种金属盐进行上述处理而形成氧化物,然后将剩余的金属盐一次性地或者逐次地负载。

[0168] (DOC 与 SCR 催化剂的关系)

[0169] 沸石和 / 或上述无机材料发挥优异的 NO_x 还原净化性能,但是如前述那样,受 Pt 等贵金属成分的污染时则存在有活性显著降低的情况。然而,如本发明那样通过抑制 Pt 从 DOC 的飞散,从而可防止 SCR 催化剂受 Pt 成分的污染,可利用通过 DOC 生成的 NO_2 而提高 SCR 催化剂的 NO_x 还原净化性能。

[0170] 另外,关于配置于 SCR 的后方的催化剂,贵金属的有无没有特别限定,也可配置包含贵金属成分的催化剂。以上,叙述了 DOC 与 SCR 催化剂的关系,但是在 DOC 与 SCR 之间配置 DPF 和 / 或 CSF 的情况下也可同样地考虑。

[0171] 在本发明中,在氧化催化剂 (DOC) 的催化床温度升高至 900℃ 时从氧化催化剂 (DOC) 挥发而附着于选择还原催化剂 (SCR) 的铂的量在经过 20 小时之后优选为 12ppm 以下,更优选为 10ppm 以下。以往,在氧化催化剂 (DOC) 方面,本身不进行通过在经过 20 小时之后测定从 DOC 挥发而附着于选择还原催化剂 (SCR) 的铂的量而评价的操作,但是同样地测定时,则即使是最高性能的氧化催化剂 (DOC),也为 20 ~ 40ppm。鉴于这种情况,在使用了本发明的氧化催化剂 (DOC) 的催化装置 I 中,附着于选择还原催化剂 (SCR) 的铂的量在经过 20 小时之后为 12ppm 以下,这也可称为极其显著的作用效果。

[0172] 3. [还原剂喷雾机构]

[0173] 在本发明的废气净化催化装置中,还原剂喷雾机构 (Injection) 将从尿素成分或氨成分中选出的还原剂进行供给,通常包含还原剂的贮藏罐和管道以及安装于其前端的喷雾喷嘴。

[0174] 关于还原剂喷雾机构的位置,设置于氧化催化剂 (DOC) 的后方,且设置于用于使氮氧化物 (NO_x) 与还原剂接触而还原的选择还原催化剂 (SCR) 的前方。而且,在 DOC 与 SCR 之间设置 DPF 或 CSF 的情况下,优选配置于 DPF 或 CSF 的后方。

[0175] 还原成分的种类选自尿素成分或氨成分。作为尿素成分,可使用浓度 31.8 ~ 33.3 重量% 的标准化了的尿素水溶液、例如、商品名 アドブルー (Adblue),另外如果是氨成分,那么除了氨水之外,还可使用氨气。但是,作为还原成分的 NH₃ 其自身具有刺激气味等有害性,因而与将 NH₃ 成分直接用作还原成分相比,优选如下方式:从脱硝催化剂的上游添加尿素水,通过热分解和 / 或水解而产生 NH₃,将其作为还原剂而发挥作用。

[0176] II. [废气净化催化装置 (DOC + DPF + SCR)]

[0177] 本发明的废气净化催化装置是从废气流路的上游侧依序配置有用于将由柴油发动机排出的废气中的氮氧化物 (NO) 氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂 (DOC)、供给选自尿素成分或氨成分中的还原剂的还原剂喷雾机构、用于使氮氧化物 (NO_x) 与还原剂接触而还原去除的不包含贵金属的选择还原催化剂 (SCR) 的废气净化装置,其中,可在上述氧化催化剂 (DOC) 的后方且在还原剂喷雾机构的前方配置用于将废气中的微粒成分 (PM) 捕集、燃烧 (氧化) 去除的不包含贵金属成分的燃烧过滤器 (DPF)。以下,亦将该废气净化催化装置 (DOC + DPF + SCR) 称为催化装置 II。

[0178] 即,如图 2 那样,本发明的催化装置 II 是:在源自柴油发动机 1 的废气流路 2 中,在氧化催化剂 (DOC) 4 和燃烧过滤器 (DPF) 6 的后方设置了还原剂喷雾机构 3,在该喷射机构 3 的后方配置了选择还原催化剂 (SCR) 5 的废气净化催化装置。

[0179] 4. [DPF:燃烧过滤器]

[0180] 在本发明中,燃烧过滤器 (DPF) 是以通过将前述的通孔开口部的一端开口并且另一端闭口了的通孔集聚而制成蜂窝状从而得到的壁流型蜂窝结构体为基础的燃烧过滤器,作为用于将废气中的微粒成分 (PM) 捕集、燃烧 (氧化) 去除的不包含贵金属成分的结构体而使用。

[0181] 在催化装置 II 中,通过使氧化催化剂 (DOC) 的贵金属成分含有铂以及钯,且使单

独存在的铂颗粒的比率为 20% 以下, 或者使贵金属的平均粒径为 4nm 以上, 从而可抑制燃烧过滤器 (DPF) 的过滤器床升高至 900°C 时的铂的挥发, 可维持选择还原催化剂 (SCR) 的活性。

[0182] (DOC + DPF 与 SCR 催化剂的关系)

[0183] 在前述催化装置 I 中, 组合有 DOC + SCR 的催化剂, 因而在 HC、CO 以及 NO_x 的净化方面发挥优异的活性, 但是存在有在碳烟和 / 或 SOF 等杂散颗粒状物质的燃烧净化方面稍差的可能。

[0184] 实际上, 在大型柴油发动机中, 因控制方法的关系, 存在有在源自发动机的废气中较多地产生 NO_x 以及杂散颗粒状物质的情况, 在杂散颗粒状物质多的情况下, 需要利用 DPF 去除杂散颗粒状物质。

[0185] DPF 具有不包含贵金属成分的壁流型蜂窝结构体, 在该过滤器孔壁中平均细孔径为 20 ~ 40 μm 的孔开放有无数个。气体通过这些细孔, 但是 30 ~ 80nm 的 SOF 和 / 或 50 ~ 400nm 的碳烟等微粒被捕获于孔壁上所打开的无数的细孔之中。

[0186] 因此, 在本发明的催化装置 II 中, 通过在 DOC 之后设置 DPF, 从而由 DPF 的过滤器孔 (cell) 壁捕获碳烟和 / 或 SOF。由此, 在碳烟和 / 或 SOF 以某种程度积存之时进行加热, 可一举完全地将碳烟和 / 或 SOF 燃烧 (氧化) 去除。

[0187] 关于在该 DPF 的过滤器孔壁上无数打开了的细孔的捕获效果, 不仅仅限于 SOF 和 / 或碳烟, 在从 DOC 分散的 Pt 等贵金属成分的捕获方面也有效。相对于流通型蜂窝结构体的气体通过的孔部孔穴是数 mm 长的四角或者六角而言, 具有壁流型蜂窝结构体的 DPF 为 20 ~ 40nm 的细孔, 因而其捕获效果也显著优异。

[0188] 因此, 关于从 DOC 飞散而附着于 SCR 的 Pt 等贵金属的量, 与催化装置 I (DOC + SCR) 的情况相比较, 通过在中间配置 DPF 从而可相当地减低。

[0189] III. [废气净化催化装置 (DOC + SCRF)]

[0190] 在本发明中, 在从废气流路的上游侧依序配置有: 用于将由柴油发动机排出的废气中的氮氧化物 (NO) 氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂 (DOC)、供给选自尿素成分或氨成分中的还原剂的还原剂喷雾机构、用于使氮氧化物 (NO_x) 与还原剂接触而还原去除的不包含贵金属的选择还原催化剂 (SCR), 作为该选择还原催化剂 (SCR), 可使用选择还原催化剂化燃烧过滤器 (SCRF), 其通过将该选择还原催化剂涂布于用于将废气中的微粒成分 (PM) 捕集、燃烧 (氧化) 去除的不包含贵金属成分的燃烧过滤器 (DPF) 而得到。以下, 亦将该废气净化催化装置 (DOC + SCRF) 称为催化装置 III。

[0191] 即, 如图 3 那样, 本发明的催化装置 III 是: 在源自柴油发动机 1 的废气流路 2 中, 在氧化催化剂 (DOC) 4 的后方设置了还原剂喷雾机构 3, 在该喷射机构 3 的后方配置了被覆有选择还原催化剂的燃烧过滤器 (SCRF) 7 的废气净化催化装置。

[0192] 5. [SCRF 催化剂: 被覆有选择还原催化剂的燃烧过滤器]

[0193] 在本发明中, SCRF 催化剂是指被覆有选择还原催化剂的燃烧过滤器, 兼具有用于使氮氧化物 (NO_x) 与还原剂接触而还原去除的不包含贵金属的选择还原催化剂 (SCR) 的功能、以及用于将废气中的微粒成分 (PM) 捕集、燃烧 (氧化) 去除的不包含贵金属成分的燃烧过滤器 (DPF) 的功能。

[0194] 如前述那样, 在催化装置 I 中, 在 HC、CO 以及 NO_x 的净化的方面发挥优异的活性,

但是碳烟和 / 或 SOF 的氧化净化有时会变得不充分,因而通过在 DOC 之后设置 DPF,由 DPF 的过滤器孔壁捕获碳烟和 / 或 SOF。由此,碳烟和 / 或 SOF 在以某种程度积存之时加热,可期待一举完全地将碳烟和 / 或 SOF 燃烧(氧化)去除。然而,由此,因为 DPF 这一部分而使设置空间增加了。

[0195] 与此相对,在本发明的催化装置 III 中,通过配置被覆有选择还原催化剂的燃烧过滤器(SCR 催化剂)来替代催化装置 I 的 SCR 催化剂,从而在受限的空间之中合并具有选择还原催化剂(SCR)的功能、以及燃烧过滤器(DPF)的功能。

[0196] (高气孔率 DPF)

[0197] 作为实际问题,在中型柴油发动机的情况下,因控制方法的关系,各种废气的有害成分(HC、CO、NO_x、碳烟、SOF 等)在某种程度被抑制,但是因用于搭载催化剂的空间的关系,要求减少催化剂的搭载数。

[0198] 因此,最近正在研究,通过将选择还原催化剂(SCR)涂布于具有燃烧过滤器(DPF)功能的壁流型蜂窝结构体,而不是涂布于通常使用的流通型蜂窝结构体,从而削减催化剂的搭载数。

[0199] 但是,在通常的壁流型蜂窝结构体(DPF)中,如在 CSF 的项中后述那样为了抑制压损,必须将涂布的催化剂的量抑制为相比较于通常的流通型蜂窝结构体的二分之一以下。然而,在 SCR 的情况下,与负载于无机材料的贵金属成为氧化反应的活性中心的 CSF 不同,无机材料自身成为脱硝反应的活性中心,因而存在有在将催化剂量进行减半时则活性另外也减半的可能。

[0200] 因此,正在开发相比较于通常的 DPF 而言增加了过滤器孔壁的细孔数量的(提高了空隙率)低压损并且高气孔率的 DPF。通过使用该低压损、高气孔率 DPF,方可涂布与将 SCR 催化剂成分负载于通常的流通型蜂窝结构体上的量为相同的量的 SCR 催化剂成分。

[0201] 即使在该情况下,也通过在氧化催化剂(DOC)中使贵金属成分含有铂以及钯,且使单独存在的铂颗粒的比率为 20% 以下,或者使贵金属的平均粒径为 4nm 以上,从而即使氧化催化剂(DOC)的催化床温度升高至 900℃ 也抑制铂的挥发,从而可维持选择还原催化剂(SCR)的活性。

[0202] 在本发明的催化装置 III 中,SCR 涂布了 SCR 的 DPF 优选使用低压损、高气孔率 DPF,其具有将二氧化硅、氧化铝、碳化硅、堇青石等无机氧化物的烧结体进行多孔质化而获得的壁流型的蜂窝型结构体,并且增加了过滤器孔壁的细孔的数量。通过使用该低压损·高气孔率 DPF,从而可不损害压损,可涂布与通常的流通型的蜂窝结构体相同的量的 SCR 催化剂成分。

[0203] 关于无机母材,在 SCR 的项中详细叙述了的沸石以及多孔质的无机氧化物全都可使用。

[0204] (DOC 与 SCR 催化剂的关系)

[0205] 在前述的 DOC + DPF + SCR 和 / 或后述的 DOC + CSF + SCR 中,将作为废气中有害成分的 HC、CO、NO_x、碳烟、SOF 的全部进行净化,因而非常优选,但是在搭载于汽车的情况下,亦可能存在有因收纳空间的关系而无法搭载它们的全部的催化剂的情况。在前述的 DOC + SCR 中,收纳空间少也无妨,但是在碳烟和 / 或 SOF 的净化方面稍稍存在担忧。

[0206] 因此,将通过组合 DPF 与 SCR 进行合二为一而得到的 SCR 涂布了 SCR 催化剂成分涂布

于 DPF) 配置于 DOC 之后,这是有效的。这是因为,如在 DOC + DPF + SCR 的项中叙述了的那样,碳烟以及 SOF 由 DPF 捕获,碳烟以及 SOF 在以某种程度积存之时燃烧(氧化)去除。

[0207] 另外可期待,由 DOC 氧化而得到的 NO_x 通过 DPF 的过滤器孔壁时,利用所被覆的 SCR 催化剂成分而容易与 NH₃ 反应从而净化。如果与后述的 DOC + CSF + SCR 相比较,则存在有 HC、CO、NO_x 的净化性能稍差的担心,但是在因收纳空间的关系而无法搭载 DOC + CSF(或 DPF) + SCR 的全部的催化剂的情况下,可期待最大限有效地使用受限的空间而提高最大的净化效果。

[0208] 在 SCRF 中,沸石和 / 或上述无机材料也发挥优异的 NO_x 还原净化性能,但是如前述那样,存在有在受 Pt 等贵金属成分的污染时则活性显著降低的情况。然而,如本发明那样,通过使氧化催化剂(DOC)的贵金属成分含有铂以及钯,且使单独存在的铂颗粒的比率为 20% 以下,或者使贵金属的平均粒径为 4nm 以上,从而抑制源自 DOC 的 Pt 的飞散,由此可防止 SCRF 催化剂受 Pt 的污染,可利用通过 DOC 而生成的 NO₂ 而提高 SCRF 催化剂中的 NO_x 还原净化性能。

[0209] 又,配置于 SCRF 的后方的催化剂没有特别限定,也可配置包含贵金属成分的催化剂。

[0210] IV. [废气净化催化装置(DOC + CSF + SCR)]

[0211] 本发明是从废气流路的上游侧依序配置有:用于将由柴油发动机排出的废气中的氮氧化物(NO)氧化的包含贵金属成分的氧化催化剂(DOC)、用于将废气中的微粒成分(PM)捕集、燃烧(氧化)去除的包含贵金属成分的催化剂化燃烧过滤器(CSF)、供给从尿素成分或氨成分中选出的还原剂的还原剂喷雾机构、用于使氮氧化物(NO_x)与还原剂接触而还原去除的不包含贵金属的选择还原催化剂(SCR)的废气净化装置,亦将该废气净化催化装置(DOC + CSF + SCR)称为催化装置 IV。

[0212] 即,如图 4 那样,本发明的催化装置 IV 是:在源自柴油发动机 1 的废气流路 2 中,在氧化催化剂(DOC)4 和催化剂化燃烧过滤器(CSF)8 的后方设置了还原剂喷雾机构 3,在该喷射机构 3 的后方配置了选择还原催化剂(SCR)5 的废气净化催化装置。

[0213] 6. [CSF:催化剂化燃烧过滤器]

[0214] 在本发明中,催化剂化燃烧过滤器(CSF)是指:用于将由柴油发动机排出的废气中的微粒成分(PM)捕集、燃烧(氧化)去除的包含贵金属成分的催化剂化燃烧过滤器。

[0215] 在本发明的催化装置 IV 中,CSF 也可以是耐热性高的袋滤器,但是优选将通过将二氧化硅、氧化铝、碳化硅、堇青石等无机氧化物的烧结体进行多孔质化而获得的壁流型的蜂窝型结构体进行催化剂化而使用。

[0216] 在 CSF 中,作为贵金属成分,至少含有铂成分和钯成分。通过含有 Pt 成分从而使 CSF 也发挥 NO 氧化性能,可增加废气中的 NO₂ 浓度,可提高 CSF 后段的 SCR 催化剂的 NO_x 还原净化能力。

[0217] 另外可期待,通过向 Pt 成分中加入 Pd 成分而抑制 Pt 成分的挥发。催化剂化燃烧过滤器(CSF)中铂与钯之比按照重量换算优选为 1:1 ~ 11:4,更优选为 3:2 ~ 11:4。偏离此范围时,则与前述 DOC 同样地不优选。这是由于,不足 1:1 时则伴随着铂的含有率的降低而使 HC、CO、NO 等的氧化活性的降低变大,超过 11:4 时,则即使共存钯,也使由所挥发出来的铂等贵金属导致的 SCR 脱硝性能的降低变大。而且,在催化剂化燃烧过滤器(CSF)中,铂的

负载量按照金属换算优选为 0.1 ~ 2.0g/L,更优选为 0.3 ~ 1.5g/L。

[0218] 进一步,在本发明中催化剂化燃烧过滤器(CSF)中的构成催化剂层的氧化成分的被覆量优选为 5 ~ 150g/L,更优选为 10 ~ 100g/L。氧化成分的被覆量不足 5g/L 时,则使所负载的铂等贵金属的分散性恶化而使氧化活性降低,超过 150g/L 时,则使无数打开于过滤器孔壁的细孔变窄因而压损增大,因此不优选。

[0219] 这样的 CSF 在本发明中可称为与 DOC 同样的“被覆有氧化催化剂组合物的结构体”。

[0220] 与前述 DOC 同样,在 CSF 也使用蜂窝结构体。特别优选使用:将通孔开口部的一端开口并且另一端闭口了的通孔集聚而制成蜂窝状从而得到的壁流型载体。壁流型载体中,通孔的壁由多孔质形成,微粒成分与废气一同地从通孔开口部进入通孔之中,废气通过通孔壁的多孔质的孔而排出于后方,微粒成分堆积于闭口了的通孔之中。关于这样地堆积的微粒成分,可通过如前述那样进行燃烧去除而使 CSF 再生,再次从废气之中补足微粒成分。

[0221] 但是,不同于 DOC 中使用的流通型蜂窝结构体,由于使用具有作为过滤器的功能的壁流型蜂窝结构体,因而用作 CSF 的催化剂成分既具有与 DOC 相同的功能,还要求与 DOC 不同的功能。

[0222] 实际上,如果在壁流型蜂窝结构体涂布与流通型蜂窝结构体相同的量的催化剂成分,那么虽说通孔的壁由多孔质制成,但是压损异常地增大,使发动机的输出功率显著降低。因此,在壁流型蜂窝结构体涂布催化剂成分的情况下,相比较于流通型蜂窝结构体,催化剂成分的量优选设为二分之一以下。

[0223] 因此,在 CSF 中铂等贵金属的用量也需要设为二分之一以下。但是,即使将贵金属的量减少为二分之一以下,在 NO_x 的氧化性能方面也要求具有高的净化性能,因此对于铂等贵金属的分散状态,要求具有 DOC 以上的分散性。

[0224] 由此,关于铂的挥发抑制,要求符合 DOC 以上的严酷的条件。在 CSF 中,通过使贵金属成分含有铂以及钯,且使单独存在的铂颗粒的比率为 3% 以下,从而抑制 CSF 的催化床温度升高至 900°C 时的铂的挥发,维持选择还原型催化剂(SCR)的活性。

[0225] 在本发明中,在 CSF 的催化床温度升高至 900°C 时从催化剂化燃烧过滤器(CSF)挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量在经过 20 小时之后优选为 12ppm 以下,更优选为 10ppm 以下。

[0226] 关于无机母材,在 DOC 的项中详细地叙述了的多孔质的无机氧化物全都可使用。

[0227] (DOC + CSF 与 SCR 催化剂的关系)

[0228] 根据本发明的催化装置 II(DOC + DPF + SCR),除了 HC、CO 和 / 或 NO_x 之外,还在碳烟和 / 或 SOF 方面也可期待发挥高的净化性能。然而,在 DPF 中,由于没有氧化催化剂功能,因而为了将碳烟完全燃烧而需要将 DPF 的过滤器床温度设为 900°C 的高温。为了提高过滤器床的温度,因而将燃料略多地供给于发动机从而产生未燃烧的 HC 而供给于 DOC,或者必须将燃料直接喷雾而供给于 DOC,总之招致燃料消耗率的恶化。

[0229] 在这样的情况下,如果使用按照可使附着于 DPF 的碳烟、SOF 等杂散颗粒状物质从更低的温度起开始燃烧的方式而赋予 DPF 以氧化催化剂功能的 CSF,那么附着于 DPF 的杂散颗粒状物质从比较低的温度开始燃烧,因而可减低杂散颗粒状物质的燃烧用燃料的消耗。另外,在 NO 的排出量多的情况下,仅通过 DOC 不能完全地将 NO 充分地氧化为 NO₂,但是 CSF

也可将在 DOC 中不能完全氧化的 NO 进一步氧化为 NO₂。关于本发明的催化装置 IV, 不仅以高效率将 HC、CO、NO_x、杂散颗粒状物质的全部进行净化, 而且由于燃料消耗率也提高因而制成为将通过在 DPF 上被覆氧化催化剂成分而得到的 CSF 配置于 DOC 之后的 DOC + CSF + SCR 的组合。

[0230] 实际上, 在大型柴油发动机中, 存在有因控制方法的关系而在源自发动机的废气中较多地产生 NO_x 以及杂散颗粒状物质的情况, 在不仅杂散颗粒状物质而且 NO_x 也多的情况下, 通过向 DOC-SCR 的催化体系统中组入 CSF, 从而可利用 CSF 的氧化燃烧功能将杂散颗粒状物质从比较低温起燃烧去除, 并且可将仅通过 DOC 而不能完全处理的 NO 进一步氧化为 NO₂。

[0231] 在 CSF 中, 由于在 DPF (壁流型蜂窝结构体) 的过滤器孔壁涂布着氧化催化剂成分, 因而相比较于 DOC (将氧化催化剂涂布于流通型蜂窝结构体的孔壁) 而言, 氧化催化剂成分与废气中的 HC、CO、NO 等更容易接触, 因而可将在 DOC 中无法完全氧化的未燃的 HC 和 / 或 CO、NO 等进行氧化去除。

[0232] 另外, 由于 CSF 将 HC、CO、NO 氧化而发热, 因而相比较于未涂布氧化催化剂的 DPF 而言在更低的温度着火, 因此为了将碳烟和 / 或 SOF 燃烧而添加的燃料的量少也无妨, 在燃料消耗率这样的方面也优选。

[0233] SCR 催化剂的沸石和 / 或上述无机材料发挥优异的 NO_x 还原净化性能, 但是如前述那样, 存在有在受 Pt 污染时则活性显著降低的情况。然而, 在本发明的催化装置 IV 中, 通过使 CSF 的贵金属成分含有铂以及钯, 且使单独存在的铂颗粒的比率为 3% 以下, 从而即使在 CSF 的催化床温度升高至 900℃ 的情况下也抑制铂的挥发, 维持选择还原催化剂 (SCR) 的活性。即, 通过抑制 Pt 源自 CSF 的飞散, 从而可防止 SCR 催化剂受 Pt 成分污染, 可利用通过 DOC 和 / 或 CSF 而生成的 NO₂ 而提高 SCR 催化剂中的 NO_x 还原净化性能。

[0234] 又, 关于从 DOC 分散的 Pt, 由于 CSF 的氧化催化剂成分从比较低温起使碳烟等杂散颗粒状物质进行燃烧, 因而使得 DOC + CSF + SCR 的催化体系统中的 DOC 的催化床温度相比较于 DOC + DPF + SCR 的催化体系统中的 DOC 的催化床温度而言, 处于相当低的温度即可, 因而 Pt 的飞散量也相比较于 DOC + DPF + SCR 而显著地减轻。从 DOC 分散的 Pt 的量非常少, 因而飞散了的 Pt 穿过 CSF 而附着于配置在其更后的后方的 SCR 的催化剂成分上的情况几乎完全不存在。即, 不妨认为, 可设想的附着于 SCR 上的 Pt 全部是源自 CSF 的 Pt。

[0235] 如前所述, CSF 中使用的载体变为壁流型蜂窝结构体, 为了抑制压损, 相比较于使用低压损的流通型蜂窝结构体的 DOC 而言, 将涂布的催化剂的量减半, 将贵金属的量也减半, 尽管如此, 但是为了保持高的 NO_x 的氧化活性, 因而不得不提高贵金属的分散性。即, 不得不相比较于 DOC 将贵金属的粒径减小。

[0236] 因此, 在前述催化装置 I ~ III 中任一个装置中的 DOC 中, 都可以是通过使贵金属的平均粒径为 4nm 以上而抑制 Pt 的飞散的方法, 但在本发明的催化装置 IV 中无法采取这样的技术, 需要使催化剂化燃烧过滤器 (CSF) 的贵金属成分含有铂以及钯, 且需要使单独存在的铂颗粒的比率为 3% 以下。优选将单独存在的铂颗粒的比率设为 2.5% 以下, 更优选设为 2.0% 以下。

[0237] 关于无机母材, 在 DOC 的项中详细地叙述了的多孔质的无机氧化物全都可使用。另外, 在铂等贵金属的起始盐方面, 在 DOC 的项中详细地叙述了的原料也全都可使用。

[0238] 但是,如前所述,在将铂等贵金属以 DOC 以上的程度进行高分散的基础上,为了抑制铂的挥发,存在有必须使铂与钯各自的起始盐的水溶液的性质(酸性、碱性)为一致的需要,必须将两者混合而在均匀混合溶液的状态下与无机母材混合。在将性质不同的铂以及钯的起始盐的溶液各自分别地混合于无机母材的方法中,相比较于将铂与钯的混合溶液混合于无机母材的情况而言,铂的微粒单独存在的数量无论如何都增大,因而不优选。

[0239] 另外,配置于 SCR 的后方的催化剂没有特别限定,也可配置包含贵金属成分的催化剂。

[0240] 在本发明中,在催化剂化燃烧过滤器(CSF)的催化床温度升高至 900℃时,从催化剂化燃烧过滤器(CSF)挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量在经过 20 小时之后优选为 12ppm 以下,更优选为 10ppm 以下。以往,在催化剂化燃烧过滤器(CSF)方面,本身不进行在经过 20 小时之后测定从 CSF 挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量而评价的操作,但是在同样地测定时,则即使是最高性能的催化剂化燃烧过滤器(CSF),也为 20 ~ 30ppm。鉴于这种情况,在使用了本发明的催化剂化燃烧过滤器(CSF)的催化装置 IV 中,附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量经过 20 小时之后为 12ppm 以下,这也可称为极其显著的作用效果。

[0241] 在本发明的催化装置 IV 中,作为氧化催化剂(DOC),也可使用以往的型号的氧化催化剂。即,并不对氧化催化剂(DOC)的贵金属成分含有铂并且不含钯,或者即使是含有铂和钯的贵金属成分但是单独存在的铂颗粒的比率也超过 20%、或贵金属的平均粒径也不足 4nm 这样的氧化催化剂(DOC)的使用进行限制。然而,这样的以往的型号的催化剂由于没有考虑对在高温下的 Pt 飞散进行抑制,因而也存在有如下情况:在氧化催化剂(DOC)的催化床温度升高至 900℃时,无法使从氧化催化剂(DOC)挥发而附着于选择还原催化剂(SCR)的铂的量在经过 20 小时之后为 12ppm 以下。

[0242] 在这样的情况下,优选使用在所述本发明的催化装置 I 中记载的考虑了抑制高温下 Pt 飞散的氧化催化剂(DOC)。确认有:通过将其与 CSF 并用,从而可获得相比于各自单独使用而言进一步显著的作用效果(协同效果)。

[0243] 7. [AMOX:氨氧化催化剂]

[0244] 在本发明的废气净化装置中,可根据需要在 SCR 之后进一步配置氨氧化催化剂(AMOX)。在实用上,在 SCR 中无法完全将 NO_x 和 / 或 NH₃ 净化至控制值以下的情况下追加使用 AMOX。

[0245] 因此,在 AMOX 中,除了包含具有 NH₃ 的氧化功能的催化剂之外,还包含具有 NO_x 的净化功能的催化剂成分。作为具有 NH₃ 的氧化功能的催化剂,作为贵金属成分,优选将选自铂、钯、铑等中的一种以上的元素负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锆等中的一种以上的无机材料之上。另外,也优选使用通过加入稀土类、碱金属、碱土金属等助催化剂而提高了耐热性的无机材料。作为贵金属,由于铂以及钯发挥优异的氧化活性因而特别优选,并且通过使用比表面积高并且耐热性也高的上述无机材料,使得贵金属成分不易烧结,较高地维持贵金属的比表面积,从而可增加活性位点,可发挥高的活性。

[0246] 另一方面,作为具有 NO_x 的净化功能的催化剂,可使用在 SCR 的项中叙述了的沸石以及氧化物的全部。

[0247] 将这两种催化剂均匀混合而涂布于具有一体型的蜂窝结构体即可,但是也可将具

有 NH_3 的氧化功能的催化剂涂布于下层,也可将具有 NO_x 的净化功能的催化剂涂布于上层。

[0248] 实施例

[0249] 以下给出实施例和比较例,使本发明的特征更加明确,但是本发明不受限于这些实施例的实施方式。又,关于本实施例以及比较例中使用的氧化催化剂(DOC)、催化剂化燃烧过滤器(CSF)、选择还原型催化剂(SCR)的成分·组成,通过下述所示的方法测定。

[0250] (1) 游离 Pt 颗粒比率 (%)

[0251] 仅将催化剂的洗涂物(wash coat)刮取一部分,利用扫描透射型电子显微镜(STEM)以可清楚地知道贵金属颗粒分布于母材上的样子的倍率(30~50万倍)进行了观察。选择16~20个任意的贵金属颗粒,使用能量色散型X射线分光器(EDS)分别进行定性分析,调查了是否Pt单独颗粒、Pd单独颗粒、或Pt-Pd合金颗粒。求出在全部测定颗粒中存在有百分之多少的Pt单独颗粒,设为游离Pt颗粒比率(%).

[0252] 游离Pt颗粒比率(%)=[Pt单独颗粒数]/[全部测定颗粒数] \times 100

[0253] (2) 初始贵金属成分的粒径(nm)

[0254] 仅将催化剂的洗涂物刮取一部分,利用扫描透射型电子显微镜(STEM)以可清楚地知道贵金属颗粒分布于母材上的样子的倍率(30~50万倍)进行了观察。根据观察了的图像,使用图像分析软件而求出了约300个贵金属颗粒的当量圆直径。算出它们的平均值作为初始贵金属成分的粒径。

[0255] <Pt飞散抑制效果的评价>

[0256] 关于实施了熟化的选择还原型催化剂(SCR),基于下述条件使用模型气体而测定出脱硝性能。脱硝后的 NO_x 转化率通过使用质谱仪而测定。将结果记述于表2。

[0257] 模型气体组成: $\text{NO}=200\text{ppm}$ 、 $\text{NO}_2=50\text{ppm}$

[0258] $\text{NH}_3=250\text{ppm}$ 、 $\text{CO}_2=100\text{ppm}$

[0259] $\text{O}_2=5\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}=10\%$ 、 $\text{N}_2=$ 余量

[0260] 模型气体流量:9.3L/min

[0261] (SCR(1)中的空间速度换算 \approx 61,000/h)

[0262] 测定了 NO_x 净化能力的SCR(1)的催化床温度:300 $^\circ\text{C}$ 、500 $^\circ\text{C}$

[0263] 在利用本试验方法而评价Pt飞散抑制效果的有无之际,选择还原型催化剂(SCR)中所含的铂量越多则铂便越会将本来为了将 NO_x 还原而供给的 NH_3 进行氧化因而降低 NO_x 净化率,但是温度越是更高则基于铂的 NH_3 氧化能越变高,因而特别是相比于300 $^\circ\text{C}$ 而言在500 $^\circ\text{C}$ 的 NO_x 净化率的降低越大。另外,选择还原型催化剂(SCR)中所含的铂量越多,则在300 $^\circ\text{C}$ 的 N_2O 排出浓度越高。因此C500/C300的值越大,另外 $\text{N}_2\text{O}@300^\circ\text{C}$ 的值越小,则Pt飞散抑制效果越高。

[0264] 在本发明中,在耐久后的选择还原型催化剂(SCR)的活性评价中,如果后述的C500/C300的值为0.9以上,则OK(维持了脱硝性能),如果不足0.9那么评价为NG(不维持脱硝性能)。

[0265] 其后,使用ICP发射分析装置测定在上述脱硝性能试验中使用的SCR中所含的铂浓度。将结果一并记载于表2。脱硝性能试验后的SCR中所含的铂浓度越少,则评价为Pt飞散抑制效果越高。

[0266] [实施例1]

[0267] <氧化催化剂 DOC(1) 的制造>

[0268] 将作为贵金属成分原料的氢氧化铂(IV)酸的乙醇胺溶液,按照 Pt 换算成为 0.75 重量%的方式,浸渍负载于作为母材的氧化铝粉(γ -氧化铝、含有 2 重量%La、比表面积:200m²/g)300g 中,从而获得了负载 Pt 的氧化铝粉。接着将硝酸钯水溶液按照 Pd 换算成为 0.25 重量%的方式浸渍负载于前述负载 Pt 的氧化铝粉,获得了负载 Pt-Pd 的氧化铝粉(Pt:Pd=3:1)。然后,将负载 Pt-Pd 的氧化铝粉、市售的精制糖(氧化铝粉的 10 重量%)以及水投入于球磨机,碾磨至成为规定的粒径而获得了浆料。

[0269] 接着,将一体型结构载体、即、蜂窝流通型堇青石载体(300 孔部/8 毫英寸、 ϕ 24mm \times 66mm 长度)浸没于该浆料中,按照每单位体积中的催化剂负载量为 200g/L 的方式利用洗涂法进行了涂布。其后,在 150℃干燥 1 小时,在大气气氛下,在 500℃焙烧 2 小时而获得了 DOC(1)(贵金属量:2.0g/L)。

[0270] 通过前述的方法测定所获得的氧化催化剂 DOC(1) 的游离 Pt 颗粒比率(%)、初始贵金属成分的粒径(nm),将结果示于表 1。

[0271] <选择还原催化剂(SCR)>

[0272] 对于由铁元素进行了离子交换的 β 型沸石(铁元素换算:浓度 2wt%、离子交换量:70%、SAR=35)与作为粘合剂的二氧化硅,用水调整浓度,使用球磨机进行碾磨而获得了 SCR 催化剂组合物原料浆料。此时,Fe 离子交换 β 沸石与二氧化硅的比率按照重量比为 10:1。将一体型结构载体、即、蜂窝流通型堇青石载体(300 孔部/5 毫英寸、 ϕ 24mm \times 20mm 长度)浸没于该浆料中,按照每单位体积中的催化剂负载量为 220g/L 的方式利用洗涂法进行涂布,干燥后,在大气气氛下,在 500℃焙烧 2 小时,获得了 SCR 催化剂。

[0273] <Pt 飞散试验>

[0274] 如图 5 那样,在管状炉 10 的石英管(内径 30mm、长度 700mm)之中,将氧化催化剂(DOC)或催化剂化过滤器(CSF)的样品 11 以及选择还原型催化剂(SCR)的样品 12 分别缠卷隔热材料(KAOWOOL)固定于规定的位置而配置,构成了本发明的催化剂的耐久试验装置。使用此装置,以流速 10L/分钟按照使氧化催化剂(DOC)的催化床温度成为 900℃的方式使加热空气 9 流通 20 小时,进行了耐久处理。又,将进行耐久试验时的氧化催化剂(DOC)或催化剂化过滤器(CSF)与 SCR 催化剂的距离设为 100mm,催化床温度由设置于测定部位的温度计 13、14 测定出。

[0275] 基于前述条件使用模型气体而测定出 SCR 的脱硝性能。另外,测定出试验后的 SCR 的铂浓度。将它们的结果示于表 2。此处 C300 表示 300℃下的 NO_x 净化率,C500 表示 500℃下的 NO_x 净化率,N₂O @ 300℃表示 300℃下的 N₂O 排出浓度(ppm)。

[0276] [实施例 2]

[0277] <氧化催化剂 DOC(2) 的制造>

[0278] = 下层 =

[0279] 将硝酸铂水溶液与硝酸钯水溶液混合作为贵金属成分原料,获得了 Pt-Pd 混合溶液。此处将铂与钯的比例按照重量比设为 5:1。

[0280] 接着,将前述 Pt-Pd 混合溶液按照贵金属换算成为 0.68 重量%的方式浸渍负载于作为母材的实施例 1 的氧化铝粉 300g,从而获得了负载 Pt-Pd 的氧化铝粉。

[0281] 然后,将负载 Pt-Pd 的氧化铝粉以及水投入于球磨机,碾磨至成为规定的粒径而

获得了浆料。

[0282] 接着,将一体型结构载体、即蜂窝流通型堇青石载体(300孔部/8毫英寸、 $\phi 24\text{mm}\times 66\text{mm}$ 长度)浸没于该浆料中,按照每单位体积中的催化剂负载量成为110g/L的方式利用洗涂法进行了涂布。其后,在150°C干燥1小时,在大气气氛下,在500°C焙烧2小时而获得了DOC(2)的下层涂布完成的催化剂。

[0283] =上层=

[0284] 将前述Pt-Pd混合溶液按照贵金属换算成为1.39重量%的方式浸渍负载于作为母材的实施例1的氧化铝粉300g,除此以外,按照与下层相同的要领获得了浆料。

[0285] 接着,将前述的下层涂布完成的催化剂浸没于该浆料,按照每单位体积中的催化剂负载量成为90g/L的方式利用洗涂法进行了涂布。其后,在150°C干燥1小时,在大气气氛下,在500°C焙烧2小时而获得了DOC(2)(贵金属量:2.0g/L)。

[0286] 通过前述的方法测定所获得的氧化催化剂DOC(2)的游离Pt颗粒比率(%),将结果示于表1。

[0287] 接着,进行了Pt飞散试验、以及其后的Pt浓度测定。具体而言,在与实施例1同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表2。

[0288] [实施例3]

[0289] 将硝酸铂水溶液与硝酸钯水溶液混合作为贵金属成分原料,获得了Pt-Pd混合溶液。此处,将铂与钯的比例按照重量比设为3:1。

[0290] 接着,将前述Pt-Pd混合溶液按照贵金属换算成为1.0重量%的方式浸渍负载于作为母材的实施例1的氧化铝粉300g,获得了负载Pt-Pd的氧化铝粉。

[0291] 其后,从浆料成分原料去除了精制糖,除此以外,与实施例1的DOC(1)同样地操作,从而获得了氧化催化剂DOC(3)(贵金属量:2.0g/L)。

[0292] 通过前述的方法测定所获得的氧化催化剂DOC(3)的游离Pt颗粒比率(%),将结果示于表1。

[0293] 接着,进行了Pt飞散试验、以及其后的Pt浓度测定。具体而言,在与实施例1同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表2。

[0294] [比较例1]

[0295] 从浆料成分原料去除了精制糖,除此以外,与实施例1的DOC(1)同样地操作,从而获得了表中所示的氧化催化剂DOC(4)(贵金属量:2.0g/L)。

[0296] 通过前述的方法测定所获得的氧化催化剂DOC(4)的游离Pt颗粒比率(%),初始贵金属成分的粒径(nm),将结果示于表1。

[0297] 接着,进行了Pt飞散试验、以及其后的Pt浓度测定。具体而言,在与实施例1同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表2。

[0298] [比较例2]

[0299] 将铂与钯的比例按照重量比设为6.2:1,除此以外,与实施例2的DOC(2)同样地操作,从而获得了氧化催化剂DOC(5)(贵金属量:2.0g/L)。

[0300] 通过前述的方法测定所获得的氧化催化剂DOC(5)的游离Pt颗粒比率(%),将结果示于表1。

[0301] 接着,进行了Pt飞散试验、以及其后的Pt浓度测定。具体而言,在与实施例1同

样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0302] [实施例 4]

[0303] < 催化剂化燃烧过滤器 CSF(1) 的制造 >

[0304] 将作为贵金属成分原料的硝酸铂水溶液与硝酸钯水溶液混合, 获得了 Pt-Pd 混合溶液。此处将铂与钯的比例按照重量比设为 2:1。

[0305] 接着, 将前述 Pt-Pd 混合溶液按照 Pt 以及 Pd 换算成为 3.0 重量 % 的方式浸渍负载于作为母材的实施例 1 的氧化铝粉 300g, 获得了负载 Pt-Pd 的氧化铝粉。

[0306] 然后, 将负载 Pt-Pd 的氧化铝粉和水投入于球磨机, 碾磨至成为规定的粒径而获得了浆料。接着, 将一体型结构载体、即蜂窝壁流型堇青石载体 (200 孔部 /12 毫英寸、 $\phi 24\text{mm} \times 66\text{mm}$ 长度) 浸没于该浆料中, 按照每单位体积中的催化剂负载量成为 28g/L 的方式利用洗涂法进行了涂布。其后, 在 150°C 干燥 1 小时, 在大气气氛下, 在 500°C 焙烧 2 小时, 获得了 CSF(1) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0307] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(1) 的游离 Pt 颗粒比率 (%), 将结果示于表 1。

[0308] 接着, 进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言, 使用了催化剂化燃烧过滤器 CSF(1) 来替代氧化催化剂 DOC(1), 除此以外, 在与实施例 1 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0309] [实施例 5]

[0310] 将铂与钯的比例按照重量比设为 1.5:1, 除此以外, 与实施例 4 的 CSF(1) 同样地操作, 从而获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(2) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0311] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(2) 的游离 Pt 颗粒比率 (%), 将结果示于表 1。

[0312] 接着, 进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言, 在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0313] [实施例 6]

[0314] 作为贵金属成分原料, 使用了二硝基二氨合铂的硝酸水溶液来替代硝酸铂水溶液, 除此以外, 与实施例 4 的 CSF(1) 同样地操作, 从而获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(3)。

[0315] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(3) 的游离 Pt 颗粒比率 (%), 将结果示于表 1。

[0316] 接着, 进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言, 在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0317] [实施例 7]

[0318] 将铂与钯的比例按照重量比设为 2.35:1, 除此以外, 与实施例 4 的 CSF(1) 同样地操作, 从而获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(4) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0319] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(4) 的游离 Pt 颗粒比率 (%), 将结果示于表 1。

[0320] 接着, 进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言, 在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0321] [比较例 3]

[0322] 将作为贵金属成分原料的硝酸铂水溶液,按照 Pt 换算成为 3.0 重量 % 的方式,浸渍负载于通过将作为母材的实施例 1 的氧化铝粉 70g 以及 CeO_2 与 ZrO_2 的比率为 7:3 的复合氧化物粉末 230g 进行混合而得到的共计 300g 的粉末。

[0323] 其后,按照与实施例 4 的 CSF(1) 相同的要领进行浆料调制及其后的催化剂调制,获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(5) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0324] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(5) 的游离 Pt 颗粒比率(%),将结果示于表 1。

[0325] 接着,进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言,在与实施例 1 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0326] [比较例 4]

[0327] 将作为贵金属成分原料的氢氧化铂(IV)酸的乙醇胺溶液按照 Pt 换算成为 2.0 重量 % 的方式浸渍负载于作为母材的实施例 1 的氧化铝粉 300g,获得了负载 Pt 的氧化铝粉。接着,将硝酸钯水溶液按照 Pd 换算成为 1.0 重量 % 的方式浸渍负载于前述负载 Pt 的氧化铝粉,获得了负载 Pt-Pd 的氧化铝粉 (Pt: Pd=2:1)。

[0328] 其后,按照与实施例 4 的 CSF(1) 相同的要领进行浆料调制及其后的催化剂调制,获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(6) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0329] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(6) 的游离 Pt 颗粒比率(%),将结果示于表 1。

[0330] 接着,进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言,使用了比较用的催化剂化燃烧过滤器 CSF(6),除此以外,在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0331] [比较例 5]

[0332] 将铂与钯的比例按照重量比设为 3:1,除此以外,与实施例 4 的 CSF(1) 同样地操作,从而获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(7) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0333] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(7) 的游离 Pt 颗粒比率(%),将结果示于表 1。

[0334] 接着,进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言,使用了比较用的催化剂化燃烧过滤器 CSF(7),除此以外,在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0335] [比较例 6]

[0336] 将作为贵金属成分原料的二硝基二氨合铂的硝酸水溶液与硝酸钯水溶液混合,获得了 Pt-Pd 混合溶液。此处,将铂与钯的比例按照重量比设为 3:1。

[0337] 其后,按照与实施例 4 的 CSF(1) 相同的要领进行浆料调制及其后的催化剂调制,获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(8) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0338] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(8) 的游离 Pt 颗粒比率(%),将结果示于表 1。

[0339] 接着,进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言,使用了比较用的催化剂化燃烧过滤器 CSF(8),除此以外,在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0340] [比较例 7]

[0341] 将铂与钯的比例按照重量比设为 2.5:1,除此以外,与实施例 4 的 CSF(1) 同样地操作,从而获得了催化剂化燃烧过滤器 CSF(9) (贵金属量 :0.84g/L)。

[0342] 通过前述的方法测定所获得的催化剂化燃烧过滤器 CSF(9) 的游离 Pt 颗粒比率(%),将结果示于表 1。

[0343] 接着,进行了 Pt 飞散试验、以及其后的 Pt 浓度测定。具体而言,使用了比较用的催化剂化燃烧过滤器 CSF(9),除此以外,在与实施例 4 同样的装置结构、处理条件下进行。将结果示于表 2。

[0344] 表 1

		Pt/Pd	游离 Pt 颗粒比率 [%]	初始贵金属颗粒 [nm]
实施例 1	DOC(1)	3/1	35	4.52
实施例 2	DOC(2)	5/1	12	-
实施例 3	DOC(3)	3/1	3	-
比较例 1	DOC(4)	3/1	35	3.36
比较例 2	DOC(5)	6.2/1	25	-
实施例 4	CSF(1)	2/1	0	-
实施例 5	CSF(2)	1.5/1	0	-
实施例 6	CSF(3)	2/1	0	-
实施例 7	CSF(4)	2.35/1	3	-
比较例 3	CSF(5)	1/0	100	-
比较例 4	CSF(6)	2/1	40	-
比较例 5	CSF(7)	3/1	12	-
比较例 6	CSF(8)	3/1	12	-
比较例 7	CSF(9)	2.5/1	6	-

[0345] 表 2

		Pt/Pd	Pt 飞散试验结果				
			C500/C300	N ₂ O@300°C [ppm]	判定	SCR Pt 浓度 [ppm]	
[0347]	实施例 1	DOC(1)	3/1	0.97	6.6	OK	9
	实施例 2	DOC(2)	5/1	1.02	5.7	OK	9
	实施例 3	DOC(3)	3/1	1.04	5.5	OK	7
	比较例 1	DOC(4)	3/1	0.58	14.9	NG	22
	比较例 2	DOC(5)	6.2/1	0.76	10.3	NG	18
	实施例 4	CSF(1)	2/1	1.04	5.2	OK	6
	实施例 5	CSF(2)	1.5/1	1.08	4.9	OK	5
	实施例 6	CSF(3)	2/1	1.07	5	OK	6
	实施例 7	CSF(4)	2.35/1	0.91	8.1	OK	11
	比较例 3	CSF(5)	1/0	0.34	21.5	NG	32
	比较例 4	CSF(6)	2/1	0.81	8.8	NG	15
	比较例 5	CSF(7)	3/1	0.54	13.5	NG	26
	比较例 6	CSF(8)	3/1	0.66	12.1	NG	23
	比较例 7	CSF(9)	2.5/1	0.75	10.2	NG	15

[0348] “评价”

[0349] 根据上述表 1 的结果,在实施例 1~3 中,根据本发明,由于氧化催化剂 (DOC) 的贵金属成分含有铂以及钯,贵金属的平均粒径大,且单独存在的铂颗粒的比率为特定 % 以下,因而即使 DOC 的催化床温度升高至 900°C,也抑制铂从氧化催化剂 (DOC) 的挥发,维持着选择还原催化剂 (SCR) 的活性。

[0350] 另外,根据上述表 1 的结果,在实施例 4~6 中,根据本发明,由于催化剂化燃烧过滤器 (CSF) 的贵金属成分含有铂以及钯,且单独存在的铂颗粒的比率为特定 % 以下,因而即使 CSF 的催化床温度升高至 900°C,也抑制铂从催化剂化燃烧过滤器 (CSF) 的挥发,维持着选择还原型催化剂 (SCR) 的活性。而且,根据这些结果可知,如果并用实施例 1~3 中记载的本发明的氧化催化剂 (DOC) 和实施例 4~6 中记载的本发明的催化剂化燃烧过滤器 (CSF),则可获得进一步显著的作用效果。

[0351] 又,在选择还原型催化剂 (SCR) 的脱硝性能试验中,将模型气体设为 NO:NO₂=4:1。它未必能说是反应性高的 NO:NO₂ 比,但是在这样地不能说是理想的条件下进行了评价的理由在于设想了汽车的实际行驶状况。在实际的汽车的行驶状况中废气中的 NO:NO₂ 比在时刻变化,未必可维持适于 SCR 反应的 NO:NO₂ 比。尽管如此,可知:由于本实施例显示高的脱硝性能,因而本发明的废气净化催化装置在这样地设想了实际的行驶状况的 NO:NO₂ 比的情况下可发挥优异的 NO_x 净化性能。

[0352] 与此相对,在比较例 1~11 中,不同于本发明,以往的型号的氧化催化剂 (DOC) 或催化剂化燃烧过滤器 (CSF),即,贵金属成分不含钯,或者即使含有铂以及钯,单独存在的铂颗粒的比率也大于特定 %,因而催化床温度提高至 900°C 时,则无法抑制铂从氧化催化剂

(DOC) 或催化剂化燃烧过滤器 (CSF) 的挥发, 无法维持选择还原催化剂 (SCR) 的活性。

[0353] 附图标记说明

[0354] 1 柴油发动机

[0355] 2 废气流路

[0356] 3 还原剂喷雾机构

[0357] 4 氧化催化剂 (DOC)

[0358] 5 选择还原催化剂 (SCR)

[0359] 6 燃烧过滤器 (DPF)

[0360] 7 选择还原催化剂化燃烧过滤器 (SCRF)

[0361] 8 催化剂化燃烧过滤器 (CSF)

[0362] 9 空气流路

[0363] 10 管状炉

[0364] 11 DOC 或 CSF 样品

[0365] 12 SCR 样品

[0366] 13 SCR 的催化床温度计

[0367] 14 DOC 或 CSF 的催化床温度计

[0368] 发明的利用领域

[0369] 本发明可应用于通过稀薄燃烧而产生的 NO_x 的净化技术中, 例如可应用于以柴油汽车用途为代表的汽油汽车、船舶等移动体用途、以及发电机等稳定安置用途等中。

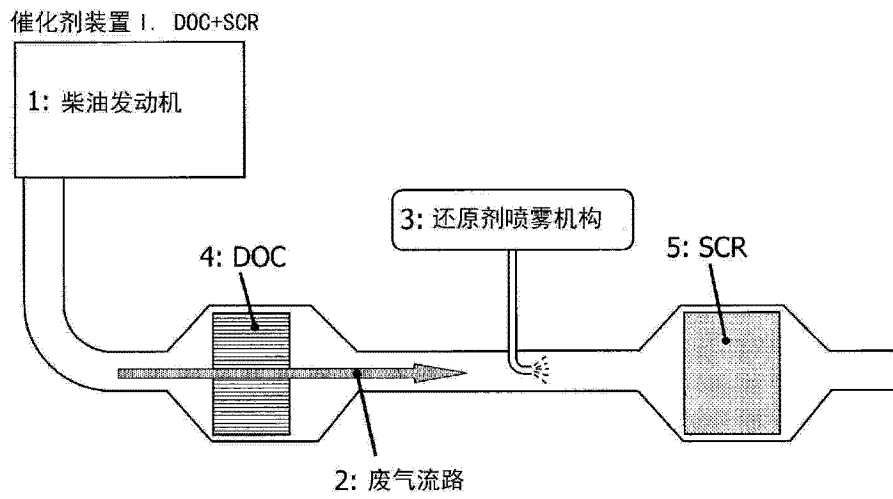


图 1

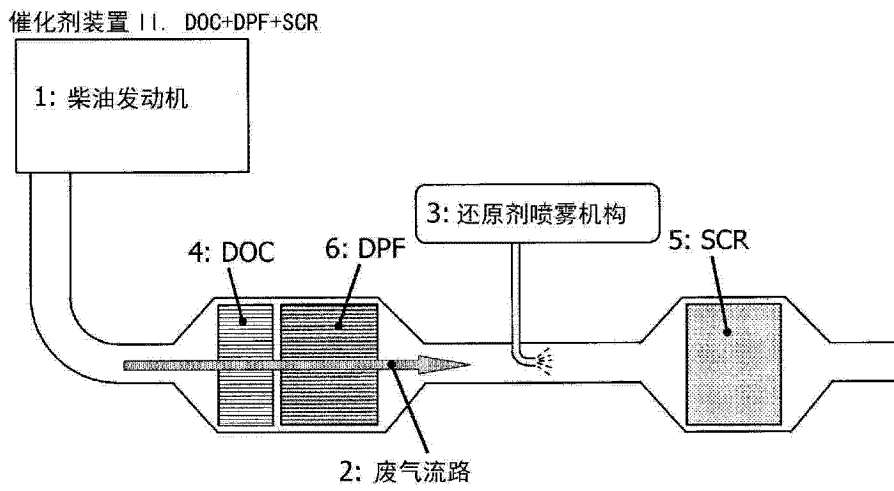


图 2

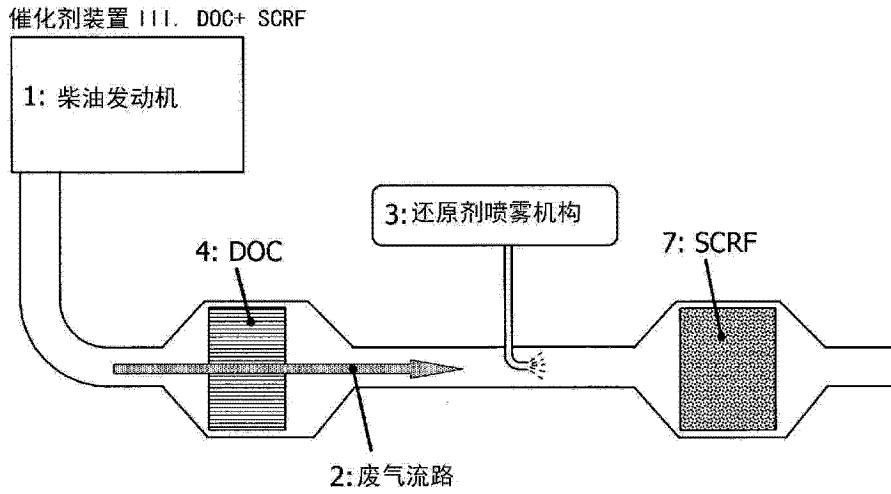


图 3

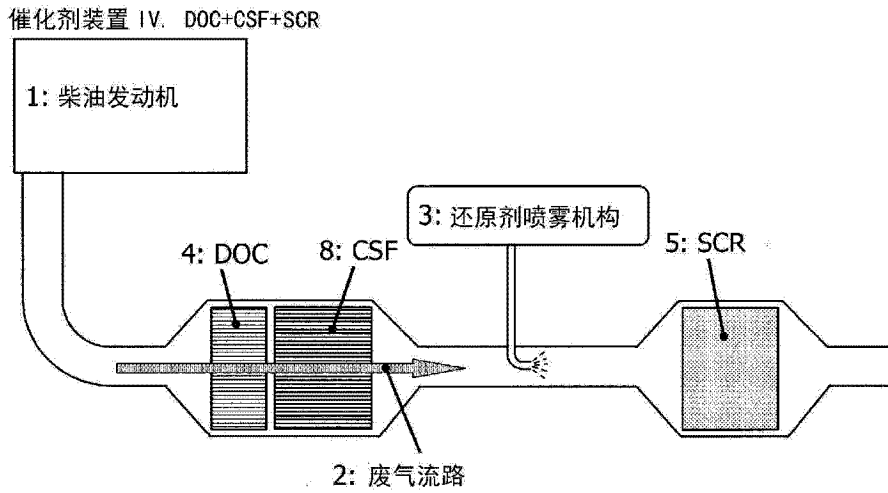


图 4

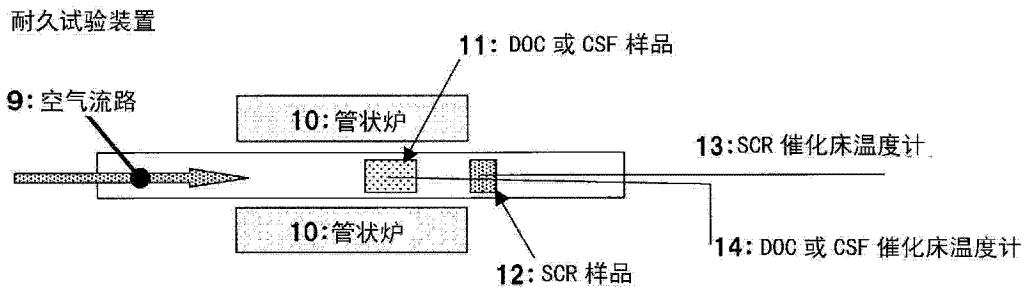


图 5