



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102527386 B

(45) 授权公告日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201110423322. 3

CN 101480611 A, 2009. 07. 15,

(22) 申请日 2011. 12. 16

CN 101485979 A, 2009. 07. 22,

CN 1565724 A, 2005. 01. 19,

(30) 优先权数据

2010-280758 2010. 12. 16 JP

审查员 郑森

(73) 专利权人 株式会社丰田中央研究所

地址 日本爱知县

(72) 发明人 菊川将嗣 山崎清

(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.

B01J 23/72(2006. 01)

B01D 53/86(2006. 01)

B01D 53/62(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5320998 A, 1994. 06. 14,

US 5320998 A, 1994. 06. 14,

CN 1837138 A, 2006. 09. 27,

CN 101041128 A, 2007. 09. 26,

CN 101327441 A, 2008. 12. 24,

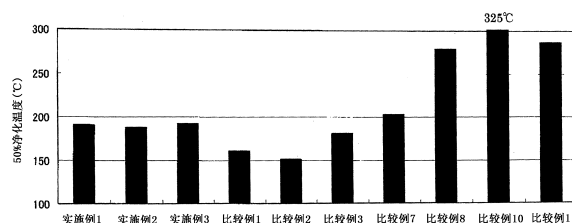
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

CO 氧化催化剂及利用其的废气净化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 CO 氧化催化剂及利用其的废气净化方法。所述 CO 氧化催化剂包含含有复合氧化物的载体以及负载在所述载体上的催化剂成分。所述废气净化方法包括使废气与所述 CO 氧化催化剂接触,从而将所述废气中包含的一氧化碳气体氧化并除去。



1. 一种 CO 氧化催化剂,其包含含有复合氧化物的载体以及负载在所述载体上的催化剂成分,

其中所述复合氧化物满足以下条件 (A) 至 (C) :

(A) 所述复合氧化物包含二氧化钛和氧化锆,

(B) 所述二氧化钛对所述氧化锆的含量比按金属原子含量比换算 ($[\text{钛的含量 (原子\%)}]/[\text{锆的含量 (原子\%)}]$) 为 95/5 至 60/40, 以及

(C) 所述氧化锆至少部分地固溶在所述二氧化钛的结晶相中, 基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和所述氧化锆的总量, 固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述氧化锆的量按金属原子的量换算为 4 原子%以上;

其中所述催化剂成分为氧化铜; 以及

其中基于所述载体和所述氧化铜的总量, 负载在所述载体上的所述氧化铜的量为 5 质量%至 50 质量%。

2. 根据权利要求 1 所述的 CO 氧化催化剂,

其中所述二氧化钛具有锐钛矿相, 以及

其中所述复合氧化物当通过利用 $\text{CuK}\alpha$ 线的 X 射线衍射法检测时得到如下 X 射线衍射图案, 所述 X 射线衍射图案包含属于所述二氧化钛的锐钛矿相的 (200) 面的衍射峰, 所述衍射峰存在于与 47.95° 相比向低角度侧偏移的衍射角 (2θ) 处。

3. 一种废气净化方法, 包括使废气与根据权利要求 1 至 2 中任一项所述的 CO 氧化催化剂接触, 从而将所述废气中包含的一氧化碳气体氧化并除去。

CO 氧化催化剂及利用其的废气净化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及 CO 氧化催化剂及利用所述催化剂的废气净化方法。

背景技术

[0002] 目前为止,已经使用了各种 CO 氧化催化剂以氧化并除去在从内燃机等排放的气体中包含的一氧化碳 (CO),并且为了改善在低温条件下氧化 CO 的性能,已经进行了各种研究。作为这种 CO 氧化催化剂,已知的为例如其中使用铂族元素作为催化剂成分(活性物种)的催化剂。然而,近年来,从稀有金属危机管理和成本的观点来看,在这种 CO 氧化催化剂的领域中,需要减少铂族元素的使用。特别是当将 CO 氧化催化剂应用于汽车的废气净化装置时,所述装置中的 CO 氧化催化剂通常与 NO_x 还原 / 净化用催化剂组合使用。因为这种 NO_x 还原 / 净化用催化剂通常含有铂族元素,例如 Pt,所以当 CO 氧化催化剂也使用铂族元素时,在所述装置中包含的铂族元素的总量大。因此,对于具有不使用铂族元素如 Pt 和 Rh 的构造的 CO 氧化催化剂进行了研究。

[0003] 例如,在 Haruta 等人编著的“在负载在 TiO₂、Fe₂O₃ 和 Co₃O₄ 上的金上的 CO 的低温氧化”(“Low-Temperature Oxidation of CO over Gold supported on TiO₂, Fe₂O₃, and Co₃O₄”),催化学报 (Journal of Catalysis),第 144 卷,第 175-195 页,1993(非专利文献 1) 中公开了由二氧化钛载体等和负载在其上的金构成的催化剂。在 JP-A-9-47661(专利文献 1) 的实施例中公开了包含氧化铜和二氧化铈的催化剂,所述催化剂负载在由二氧化钛和氧化锆的混合物构成的载体上(即,通过如下获得的催化剂:利用包含二氧化钛和氧化锆的胶体水溶液涂覆蜂巢状基材,对所述基材进行干燥,随后在 800℃ 下将所述涂层烧制 2 小时以将载体固定至所述蜂巢状基材,然后将 CuO 和 CeO₂ 固定至所述载体)。此外,在 Xiaoyuan Jiang 等人编著的“ZrO₂ 添加对在 NO+CO 反应中的 CuO/TiO₂ 活性的效果”(“Effect of ZrO₂ addition on CuO/TiO₂ activity in the NO+CO reaction”),今日催化 (Catalysis Today),第 93-95 卷,第 811-818 页,2004(非专利文献 2) 中公开了通过将氧化锆和氧化铜固定至二氧化钛而获得的催化剂。然而,常规的 CO 氧化催化剂如非专利文献 1 和 2 以及专利文献 1 中所述的 CO 氧化催化剂,在将所述催化剂暴露于约 800℃ 的高温之后氧化 CO 的能力不充分。

[0004] 专利文献 1:JP-A-9-47661 号公报

[0005] 非专利文献 1:Haruta 等人,“Low-Temperature Oxidation of CO over Gold supported on TiO₂, Fe₂O₃, and Co₃O₄”, Journal of Catalysis,第 144 卷,第 175-195 页,1993

[0006] 非专利文献 2:Xiaoyuan Jiang 等人,“Effect of ZrO₂ addition on CuO/TiO₂ activity in the NO+CO reaction”, Catalysis Today,第 93-95 卷,第 811-818 页,2004

发明内容

[0007] 考虑到现有技术的问题,已经实现的本发明的目的是提供一种 CO 氧化催化剂,所

述催化剂具有充分高的氧化 CO 的能力以及充分高的高温耐久性；且即使在暴露于约 800℃ 的高温之后也能够显示充分高的 CO 氧化能力；并且即使在遭受硫中毒之后也能够显示充分高的 CO 氧化能力。本发明的另一个目的是提供一种利用所述催化剂的废气净化方法。

[0008] 为了实现上述目的，本发明人进行了深入的研究。结果，本发明人发现，当使用如下复合氧化物作为载体，且当将氧化铜作为催化剂成分以 2.0 质量%以上的量固定至该复合氧化物时，由此获得的 CO 氧化催化剂不仅具有充分高的氧化 CO 的能力，还具有如下性能，其中所述复合氧化物包含二氧化钛和选自碱土金属元素、稀土元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、VIB 族元素、IIIA 族元素、IVA 族元素和 VA 族元素中的至少一种金属的氧化物，且其中所述二氧化钛对所述金属的氧化物的含量比按金属原子含量比换算（[钛的含量（原子%）]/[所述金属的含量（原子%）]）为 95/5 至 60/40，且其中所述金属的氧化物至少部分地固溶在所述二氧化钛的结晶相中，基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和所述金属的氧化物的总量，固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述金属的氧化物的量按金属原子的量换算为 4 原子%以上。所述催化剂具有高度的高温耐久性，即使在暴露于约 800℃ 的高温下时，所述高温耐久性也可以充分抑制催化剂的 CO 氧化能力的下降。即使在暴露于这样的高温之后，所述催化剂也能够显示充分高的 CO 氧化能力。此外，即使在遭受硫中毒之后，所述催化剂也可以显示充分高的 CO 氧化能力。由此完成了本发明。

[0009] 本发明提供了一种 CO 氧化催化剂，其包含含有复合氧化物的载体以及负载在所述载体上的催化剂成分，

[0010] 其中所述复合氧化物满足以下条件 (A) 至 (C)：

[0011] (A) 所述复合氧化物包含二氧化钛和选自碱土金属元素、稀土元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、VIB 族元素、IIIA 族元素、IVA 族元素和 VA 族元素中的至少一种金属的氧化物，

[0012] (B) 所述二氧化钛对所述金属的氧化物的含量比按金属原子含量比换算（[钛的含量（原子%）]/[所述金属的含量（原子%）]）为 95/5 至 60/40，以及

[0013] (C) 所述金属的氧化物至少部分地固溶在所述二氧化钛的结晶相中，基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和所述金属的氧化物的总量，固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述金属的氧化物的量按金属原子的量换算为 4 原子%以上；

[0014] 其中所述催化剂成分为氧化铜；以及

[0015] 其中基于所述载体和所述氧化铜的总量，负载在所述载体上的所述氧化铜的量为 2.0 质量%以上。

[0016] 作为所述金属的氧化物，优选氧化锆。此外，在所述 CO 氧化催化剂中，在所述金属的氧化物为氧化锆的情况下，优选的是，所述二氧化钛具有锐钛矿相，且所述复合氧化物当通过利用 CuK α 线的 X 射线衍射法检测时得到如下 X 射线衍射图案，所述 X 射线衍射图案包含属于二氧化钛的锐钛矿相的 (200) 面的衍射峰，所述衍射峰存在于与 47.95° 相比向低角度侧偏移的衍射角 (2θ) 处。

[0017] 在所述 CO 氧化催化剂中，基于所述载体和所述氧化铜的总量，负载在所述载体上的所述氧化铜的量优选为 2.0 质量%至 50 质量%。

[0018] 本发明还提供了一种废气净化方法，所述方法包括使废气与根据本发明的上述 CO 氧化催化剂接触，从而将所述废气中包含的一氧化碳气体氧化并除去。

[0019] 本发明的 CO 氧化催化剂具有充分高的氧化 CO 的能力以及充分高的高温耐久性，并且即使在暴露于约 800℃ 高温之后仍能够显示充分高的 CO 氧化能力的原因不完全清楚。然而，本发明人认为原因如下。首先，按如下研究了在其中氧化铜充当活性物种的 CO 氧化催化剂上发生的 CO 氧化反应。所述 CO 氧化反应通过由以下反应式 (1) 和 (2) 所示的反应进行。

[0020] [反应式 (1)]

[0021] $2\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$

[0022] [反应式 (2)]

[0023] $\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$

[0024] 在反应式 (1) 和 (2) 中，CuO 中的 Cu 为二价，而 Cu₂O 中的 Cu 为一价。推测在与所述 CO 氧化反应相关的反应中的速控 (rate determining) 步骤为由反应式 (1) 所示的反应。当氧化铜固定至包含二氧化钛 (TiO₂) 的载体时，所述氧化铜与 TiO₂ 相互作用而变得易于被还原。因此，在通过将氧化铜固定至由包含 TiO₂ 的复合氧化物构成的载体而获得的 CO 氧化催化剂中，在与 CO 氧化反应相关的反应中，促进了由反应式 (1) 所示的反应 (速控反应)。因此，本发明的 CO 氧化催化剂具有充分高的氧化 CO 的性能。本发明人认为，由于可以按如上所示促进速控反应，所以即使在低温下本发明的 CO 氧化催化剂也可以显示高的 CO 氧化能力。

[0025] 在本发明中，作为载体，使用如下复合氧化物，所述复合氧化物以使得其间的含量比按金属原子含量比换算为 95/5 至 60/40 的量包含 TiO₂ 和选自碱土金属元素、稀土元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、VIB 族元素、IIIA 族元素、IVA 族元素和 VA 族元素中的至少一种金属的氧化物，且其中所述金属的氧化物至少部分地固溶在所述二氧化钛的结晶相中，基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和所述金属的氧化物的总量，固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述金属的氧化物的量按金属原子的量换算为 4 原子% 以上。由于已经按上面示出的比例在所述复合氧化物中形成了固溶体，所以与仅使用二氧化钛的情况相比，充分抑制了该载体比表面积的下降。

[0026] 众所周知，TiO₂ 可具有锐钛矿相和金红石相作为其结晶相。在将 TiO₂ 用作用于在其上负载催化剂成分 (活性物种) 的载体的情况下，从获得更大比表面积的观点来看，更适合使用具有锐钛矿相的 TiO₂ (锐钛矿型二氧化钛)。然而，在暴露于高温时，锐钛矿形式的二氧化钛经历从锐钛矿相到金红石相的结晶相转变，且倾向于随着所述转变而降低比表面积。存在如下倾向，当将其中将具有这种性质的锐钛矿型二氧化钛单独用作载体的催化剂暴露于高温时，负载在该载体上的催化剂成分 (活性物种：氧化铜) 的比表面积也下降，从而导致活性位点的数目减少。因此，在暴露于高温时，其中使用将锐钛矿型二氧化钛单独作为载体的催化剂的 CO 氧化能力倾向于下降。相比之下，由于在本发明中使用了其中上述金属的氧化物至少部分固溶在二氧化钛中的复合氧化物，所以当具有锐钛矿相时，充分地抑制了载体中的二氧化钛经历从锐钛矿相到金红石相的相转变。本发明人推测在本发明中，在载体中的二氧化钛具有锐钛矿相的情况下，即使当将催化剂暴露于高温时，所述载体也倾向于更高度地抑制比表面积的下降，由此可以在更高水平上抑制 CO 氧化活性的下降。

[0027] 一般地，当将催化剂暴露于含硫气体 (SO_x) 时，发生 SO_x 吸附到充当活性物种的氧化铜上、且硫化合物发生累积，从而导致催化活性的下降 (硫中毒)。然而，在本发明中，由

于将具有酸位点的 TiO_2 引入到载体中,所以该载体和活性物种对酸性物质具有充分低的吸附能力。本发明人推测,由此充分地抑制了作为酸性物质的 SO_x 被吸附到本发明的载体上和活性物种上,因此即使当暴露于 SO_x 时,所述催化剂也能够显示充分高的 CO 氧化能力。

[0028] 根据本发明,可以提供一种 CO 氧化催化剂,所述催化剂具有充分高的氧化 CO 能力以及充分高的高温耐久性;且即使在暴露于约 800°C 的高温之后也能够显示充分高的 CO 氧化能力;并且即使在遭受硫中毒后也能够显示充分高的 CO 氧化能力。还可以提供一种利用所述催化剂的废气净化方法。

附图说明

[0029] 图 1 是示出分别在实施例 1 至 3 和比较例 1 至 3、7、8、10 和 11 中获得的 CO 氧化催化剂的 50% CO 净化温度的图,其中,所述催化剂为初始状态。

[0030] 图 2 是示出分别在实施例 1 至 3 和比较例 1 至 7 中获得的 CO 氧化催化剂的 50% CO 净化温度的图,其中,所述催化剂已经历了耐热试验。

[0031] 图 3 是示出分别在实施例 1 至 3 和比较例 7 至 9 中获得的 CO 氧化催化剂的 50% CO 净化温度的图,其中,所述催化剂已经历了硫中毒再生试验。

具体实施方式

[0032] 下面将参考其合适的实施方式对本发明进行说明。

[0033] 首先,对本发明的 CO 氧化催化剂进行说明。本发明的 CO 氧化催化剂包含由复合氧化物构成的载体以及负载在所述载体上的催化剂成分,

[0034] 其中所述复合氧化物满足以下条件 (A) 至 (C) :

[0035] (A) 所述复合氧化物包含二氧化钛和选自碱土金属元素、稀土元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、VIB 族元素、IIIA 族元素、IVA 族元素和 VA 族元素中的至少一种金属的氧化物,

[0036] (B) 所述二氧化钛对所述金属的氧化物的含量比按金属原子含量比换算 ($[\text{钛的含量 (原子\%)}]/[\text{所述金属的含量 (原子\%)}]$) 为 95/5 至 60/40, 以及

[0037] (C) 所述金属的氧化物至少部分地固溶在所述二氧化钛的结晶相中, 基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和所述金属的氧化物的总量, 固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述金属的氧化物的量按金属原子的量换算为 4 原子%以上;

[0038] 所述催化剂成分为氧化铜; 以及

[0039] 基于所述载体和所述氧化铜的总量, 负载在所述载体上的所述氧化铜的量为 2.0 质量%以上。

[0040] 在本发明的 CO 氧化催化剂中, 用作载体的复合氧化物必须满足如下条件 (条件 (A)): 所述复合氧化物应包含二氧化钛以及选自碱土金属元素、稀土元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、VIB 族元素、IIIA 族元素、IVA 族元素和 VA 族元素的至少一种金属的氧化物。

[0041] 从获得更大比表面积的观点来看, 所述二氧化钛更优选为具有锐钛矿相的二氧化钛 (所谓的锐钛矿型二氧化钛)。

[0042] 在本发明中, 所述金属的氧化物 (在下文中可还称作“金属氧化物”) 与二氧化钛

一起包含在所述复合氧化物中。形成所述金属氧化物的金属是选自碱土金属元素、稀土元素、IIIB 族元素、IVB 族元素、VB 族元素、VIB 族元素、IIIA 族元素、IVA 族元素和 VA 族元素中的至少一种金属。从易于与锐钛矿型二氧化钛形成固溶体的观点来看,这种金属优选为铍、锆、锆、铌、锡、钽、钨、铪和钼。更优选为锆、铌、钽、钨和钼。特别优选为锆。可以仅使用这种金属中的一种,或者可以组合使用其两种以上。

[0043] 根据本发明的复合氧化物必须满足如下条件(条件(B)):所述二氧化钛对所述金属氧化物的含量比按金属原子含量比换算([钛的含量(原子%)]/[金属的含量(原子%)])应为 95/5 至 60/40。在所述复合氧化物中的二氧化钛含量小于 60 原子%的情况下,所得催化剂中的氧化铜的活性下降,使得不能获得充分的 CO 氧化能力。此外,该催化剂易于发生硫中毒。另一方面,在二氧化钛含量超过 95 原子%的情况下,所得催化剂的高温耐久性下降,且在暴露于高温下时的 CO 氧化能力下降。

[0044] 在所述复合氧化物中,所述二氧化钛对所述金属氧化物的含量比按金属原子含量比换算更优选为 90/10 至 60/40,还更优选为 86/14 至 70/30。关于所述含量比,在所述二氧化钛的含量小于所述下限的情况下,所得催化剂倾向于具有降低的 CO 氧化能力并易于发生硫中毒。另一方面,在所述二氧化钛的含量超过所述上限的情况下,所得催化剂倾向于具有降低的高温耐久性。存在如下倾向,其中通过将所述二氧化钛对所述金属氧化物的含量比调节为所述范围内的值,按如上所示在高温耐久性、CO 氧化能力和耐硫中毒性方面获得了更高的效果。

[0045] 此外,根据本发明的复合氧化物必须满足如下条件(条件(C)):所述金属氧化物应至少部分地固溶在所述二氧化钛的结晶相中,基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和所述金属氧化物的总量,固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述金属氧化物的量按金属原子的量换算应为 4 原子%以上。

[0046] 在所述复合氧化物中,如上所述,所述金属氧化物至少部分地作为固溶体存在于二氧化钛的结晶相中。该固溶状态可通过 X 射线衍射法确定。例如,在其中二氧化钛包含锐钛矿相的情况下,在所述复合氧化物中的所述二氧化钛与所述金属氧化物的固溶状态可通过如下确定:通过利用 CuK α 线的 X 射线衍射法对所述复合氧化物进行分析,并检测所得的 X 射线衍射图案以观察在偏移的衍射角(2θ)处是否存在属于所述二氧化钛的锐钛矿相的(200)面的衍射峰。所述衍射峰的衍射角(2θ)偏移的方向和量随与所述二氧化钛一起包含的所述金属氧化物的种类而变化,且待确定的衍射角(2θ)的偏移方向随所述金属氧化物的种类而变化。例如,当所述二氧化钛具有锐钛矿相且所述金属氧化物的种类为适合于本发明的氧化锆时,则检测 X 射线衍射图案以观察属于所述二氧化钛的锐钛矿相的(200)面的衍射峰的衍射角(2θ)是否与 47.95° 相比向低角度侧偏移。由此,可确定氧化锆至少部分地固溶于二氧化钛的结晶相中。

[0047] 在根据本发明的复合氧化物中的金属氧化物的种类为适用于本发明的氧化锆的情况下,从获得具有充分高耐久性的催化剂的观点来看,优选的是,所述二氧化钛应具有锐钛矿相,且所述复合氧化物当通过利用 CuK α 线的 X 射线衍射法检测时应得到如下 X 射线衍射图案,所述 X 射线衍射图案包含属于所述二氧化钛的锐钛矿相的(200)面的衍射峰,所述衍射峰存在于与 47.95° 相比向低角度侧偏移的衍射角(2θ)处。

[0048] 在根据本发明的复合氧化物中,基于包含在所述复合氧化物中的所述二氧化钛和

所述金属氧化物的总量,固溶在所述二氧化钛的结晶相中的所述金属氧化物的量(在下文中有时简称为“固容量”)按金属原子的量换算为 4 原子%以上。在所述固容量小于所述下限的情况下,抑制比表面积下降的效果(特别地,抑制其中所述二氧化钛具有锐钛矿相的所述复合氧化物的比表面积随着从锐钛矿相到金红石相的相转变而下降)低,使得不能获得充分高的高温耐久性。所述金属氧化物在所述复合氧化物中的固容量优选为 4-40 原子%,更优选为 8-15 原子%。在其固容量小于所述下限的情况下,抑制比表面积下降的效果(特别地,抑制其中所述二氧化钛具有锐钛矿相的所述复合氧化物的比表面积随着从锐钛矿相到金红石相的相转变而下降)倾向于低。另一方面,在其固容量超过所述上限的情况下,倾向于几乎不形成锐钛矿相。

[0049] 所述金属氧化物在这种复合氧化物中的固容量可按以下方式测定。首先,准备两种以上固溶体试样作为标准试样,在每一种固溶体试样中已知量的金属氧化物作为固溶体存在于二氧化钛中。将这些固溶体试样准备为在金属氧化物的固容量方面相互不同的标准试样。然后,所述多种试样各自通过利用 CuK α 线的 X 射线衍射法进行检测。随后,基于通过 X 射线衍射法检测而获得的 X 射线衍射图案来计算每种标准试样中所包含的二氧化钛晶体的晶格间距。随后,对于每一种标准试样,测定晶格间距与固容量之间的关系(通常,标准试样中的晶格间距与固容量具有线性关系)。然后,通过利用 CuK α 线的 X 射线衍射法来对具有未知固容量的复合氧化物进行检测,并测定该复合氧化物中的二氧化钛晶体的晶格间距。随后,基于由此测定的复合氧化物中的二氧化钛晶体的晶格间距以及预先测定的标准试样中的晶格间距与固容量之间的关系,可以计算该复合氧化物中的固容量。优选的是,在使用标准试样之前,应预先通过 X 射线衍射法对每种标准试样进行分析,并利用 TEM 对其进行检测以确定所述试样不含所述金属氧化物的分离的结晶相,且所述钛和所述金属均匀地存在。在用于确定所述金属氧化物的固溶状态和固容量的通过 X 射线衍射法的检测中,优选使用由日本理学电机株式会社(Rigaku Industrial Corp.)制造的“RINT-TTR”(商品名)作为检测装置,并优选采用包括扫描步长为 0.02°,发散和散射狭缝为 0.5 度,接收狭缝为 0.15mm, CuK α 线,50kV,300mA,且扫描速度为 $2\theta = 2^\circ$ / 分钟的检测条件。

[0050] 顺便提及,金属氧化物在所述复合氧化物中的固容量可还由例如 Shannon 等人,晶体学报(Acta Crystallogr),A 部分,第 32 卷,第 751-767 页,1976 中所给的离子半径的值来确定。然而,在固溶体中的金属的固容量与晶格间距增大或减小的量之间的关系不能够仅由离子半径的值确定。因此,如上所述,在本发明中优选利用如下方法,其中使用标准试样来确定晶格间距与固容量之间的关系,并基于所述关系来确定复合氧化物中金属的固容量。

[0051] 所述复合氧化物的比表面积不受特别限制。然而,其比表面积优选为 1-500m²/g,更优选为 3-200m²/g。在其比表面积超出所述上限的情况下,载体易于发生烧结,且所得催化剂倾向于具有降低的耐热性。另一方面,在其比表面积小于所述下限的情况下,存在如下倾向,其中未充分形成与二氧化钛相互作用的氧化铜,从而使得不能获得充分的催化活性。从使得即使在暴露于高温之后催化剂也能够充分保持 CO 氧化能力的观点来看,优选的是,即使在 800℃ 下烧制 5 小时之后,所述复合氧化物的比表面积也应该在 2-200m²/g 的范围内。所述复合氧化物的比表面积可利用 BET 吸附等温法由吸附等温线而作为 BET 比表面积算出。例如,通过使用全自动比表面积测定装置(商品名“MICROSORP 4232II”,由 MICRO

DATA 株式会社 (MICRO DATA) 制造), 通过其中利用在液氮温度 (-196°C) 下的 N_2 吸附的 BET 一点法来计算所述比表面积。

[0052] 在所述复合氧化物为粉末状的情况下, 所述粉末 (当所述复合氧化物由聚集体构成时则为二次粒子) 的平均粒径不受特别限制。然而, 其平均粒径优选为 $0.1\text{--}100\ \mu\text{m}$, 更优选 $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ 。在其平均粒径小于所述下限的情况下, 存在载体在高温条件下易于烧结的倾向。另一方面, 在其平均粒径超过所述上限的情况下, 存在 CO 扩散变得不易发生且 CO 氧化催化剂的活性下降的倾向。顺便提及, 所述复合氧化物的平均粒径可通过常规方法 (例如, 其中利用研钵将所述复合氧化物粉碎的方法, 或冷等静压法 (CIP)) 而适当改变。可以使用其中制造 CO 氧化催化剂并随后通过常规方法改变该催化剂的平均粒径以由此改变包含在所述催化剂中的复合氧化物 (载体) 的平均粒径的方法。

[0053] 制造由复合氧化物构成的载体的方法不受特别限制。然而, 例如可采用以下方法。首先, 制备其中溶解有钛的盐和用于形成金属氧化物的金属的盐的水溶液或含水溶液。当制备该水溶液或含水溶液时, 可根据需要添加 pH 调节剂 (例如, 过氧化氢) 和表面活性剂。随后, 在将所述水溶液或含水溶液充分搅拌以使得所述溶液更加均匀的同时, 将碱性溶液添加至所述水溶液或含水溶液中以作为沉淀物而沉淀出二氧化钛的前体和金属氧化物的前体。此后, 对所获得的沉淀物 (前体沉淀物) 进行烧制以获得由复合氧化物构成的载体。在制造由复合氧化物构成的载体的方法中, 二氧化钛的前体和金属氧化物的前体同时作为沉淀物 (前体沉淀物) 而沉淀出, 并对所得的共同沉淀的沉淀物进行烧制。由此, 可以使至少一部分二氧化钛和至少一部分金属氧化物形成其间的固溶体。

[0054] 作为用于上述方法的钛盐和金属盐的每一种, 可使用硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐等。用于在其中溶解这种盐的溶剂的实例包括水和醇。可以适当调节这种钛盐和金属盐的用量, 使得所获得的载体中二氧化钛对金属氧化物的含量比按金属原子含量比换算变为 $95/5$ 至 $60/40$ 范围内的值。所述盐的用量可根据期望的设计而适当改变。

[0055] 适合用作包含溶解在其中的钛盐和金属盐的水溶液或含水溶液的是, 例如通过将这些盐溶解在由水构成的溶剂中或溶解在由水和醇构成的溶剂中而获得的溶液。用于制备这种水溶液或含水溶液的方法不受特别限制, 且可适当地利用已知的方法。可以根据需要向这种水溶液中添加 pH 调节剂、表面活性剂 (例如, 非离子表面活性剂) 等。

[0056] 通过将碱性溶液添加至所述水溶液或含水溶液中以调节所述水溶液或含水溶液的 pH 值来将二氧化钛前体和金属氧化物的前体作为沉淀物而沉淀出。

[0057] 碱性溶液的实例包括氨水和包含溶解在其中的碳酸铵、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠等的水溶液或醇溶液。这种碱性溶液更优选为氨水和碳酸铵的水溶液或醇溶液, 因为当对所述复合氧化物进行烧制时这些物质容易挥发和除去。从促进用于沉淀所述前体沉淀物的反应的观点来看, 优选将所述碱性溶液的 pH 调节为 9 以上。

[0058] 对于所述水溶液或含水溶液的 pH 值, 优选的是, 应当在向所述水溶液或含水溶液中添加碱性溶液之前, 向其中添加 pH 调节剂 (例如, 过氧化氢水溶液) 等, 从而预先将其 pH 值调节为各前体开始沉淀的值。通过在添加碱性溶液之前由此添加 pH 调节剂, 可以更加有效地将前体作为沉淀物而沉淀出。例如, 在所述金属为锆的情况下, pH 调节剂的添加将钛离子和锆离子转变为络离子, 从而使得这两种离子在相互接近的各自的 pH 值处发生沉淀。结果, 共沉淀的前体在原子水平上混合在一起, 从而促进了固溶体粒子的形成。

[0059] 在用于制造载体的该方法中,优选的是,当前体作为沉淀物而沉淀时,应该在充分搅拌所述水溶液或含水溶液的同时添加碱性溶液,从而使得所述前体以更加均匀分散的状态作为沉淀物而沉淀出。用于这种搅拌的方法不受特别限制,且可适当利用已知的方法。例如,可以适当使用如下方法,其中通过螺旋桨搅拌和均质器的组合对所述水溶液或含水溶液进行搅拌以使得所述水溶液或含水溶液更加均匀。

[0060] 在用于制造载体的该方法中,对获得的前体沉淀物进行烧制。该烧制可以在空气中进行。在该烧制步骤中,优选在 300–800℃ (更优选 400–500℃) 的温度条件下将所述沉淀物烧制 3–20 小时。在烧制温度或烧制时间低于所述下限的情况下,存在如下倾向,其中在所得复合氧化物中的金属氧化物的固溶量变得小于 4 原子%,且由此获得的载体对热的稳定性下降。另一方面,在烧制温度或烧制时间超过所述上限的情况下,所得复合氧化物倾向于具有降低的比表面积。

[0061] 在用于制造载体的该方法中,可以向所述水溶液或含水溶液中单独添加可用于 CO 氧化催化剂中的其他成分,只要所述添加不损害本发明的效果即可。

[0062] 除了载体之外,本发明的 CO 氧化催化剂还包含作为催化剂成分而负载在所述载体上的氧化铜。从 CO 氧化活性的观点来看,所负载的氧化铜的量必须为 2 质量%以上。基于载体和氧化铜的总量,所负载的氧化铜的量优选为 2–50 质量%,特别优选为 5–15 质量%。在所负载的氧化铜的量小于所述下限的情况下,存在不能对所得 CO 氧化催化剂赋予充分活性的倾向。另一方面,在所负载的氧化铜的量超过所述上限的情况下,存在如下倾向,其中所述催化剂包含增大量的未负载在包含复合氧化物的载体上的粗大 CuO 粒子,且未有效地利用所述氧化铜。

[0063] 为了固定所述氧化铜,可以使用如下方法,其中将以给定浓度包含铜 (Cu) 化合物的溶液渗透至包含复合氧化物的载体中,从而将所述包含给定量的铜化合物的溶液固定至所述载体,之后,对所述载体进行烧制。在该方法中,可以粉末状如粒状的形态使用所述包含复合氧化物的载体。或者,可以在将所述包含复合氧化物的载体预先通过涂覆等而固定至已知基材如由堇青石制成的蜂巢状基材之后使用所述包含复合氧化物的载体。所述铜 (Cu) 化合物不受特别限制,可适当使用铜盐如硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐。

[0064] 在用于氧化铜固定的所述方法中的烧制步骤可在空气下进行。该烧制步骤中的烧制温度优选为 200–700℃。在所述烧制温度低于所述下限的情况下,存在如下倾向,其中所述铜化合物未充分热分解,且难于将氧化铜固定至载体,从而使得不能获得充分的 CO 氧化活性。另一方面,在烧制温度超过所述上限的情况下,存在载体的比表面积下降,从而导致 CO 氧化活性下降的倾向。此外,烧制时间优选为 0.1–100 小时。在烧制时间低于所述下限的情况下,存在如下倾向,其中所述铜化合物未充分热分解,且难于将氧化铜固定至载体,从而导致催化剂具有降低的 CO 氧化活性。另一方面,即使在超出所述上限的时间内进行所述烧制,也不能获得更高的效果,从而导致催化剂的制备成本增大。

[0065] 本发明的 CO 氧化催化剂的形态不受特别限制,且可以根据应用和用途,将所述催化剂适当地成形为各种形态。例如,可以在将所述催化剂成形为包括粒状、单片状、蜂巢状和泡沫状的各种形态的任一种之后使用所述催化剂(可以将所述催化剂固定至已知基材如由堇青石制成的蜂巢状基材)。

[0066] 可以将本发明的 CO 氧化催化剂用于在相对于还原气体存在过剩氧气的氧化气氛

下充分地氧化 CO。因此,可以将所述 CO 氧化催化剂适当地用于要求将 CO 氧化并除去的应用中。特别地,所述催化剂具有高的 CO 氧化能力,且充分地抑制了在高温条件下的其 CO 氧化能力的劣化。因此,所述 CO 氧化催化剂适合用于净化从汽车的内燃机(特别优选柴油发动机)排放的废气的催化剂。

[0067] 以上说明了本发明的 CO 氧化催化剂。以下说明本发明的废气净化方法。

[0068] 本发明的废气净化方法包括使废气与本发明的 CO 氧化催化剂接触,从而将所述废气中包含的一氧化碳气体(CO 气体)氧化并除去。

[0069] 上述废气净化方法是使用本发明的 CO 氧化催化剂以除去废气中包含的 CO 气体的方法。在该方法中,使废气与本发明的 CO 氧化催化剂接触,从而利用所述 CO 氧化催化剂的氧化活性将一氧化碳气体(CO 气体)氧化并除去。用于使废气与所述催化剂接触的方法不受特别限制。例如,可以使用如下方法,其中将本发明的 CO 氧化催化剂设置在从内燃机排放的气体所经过的排气管中,由此使源自内燃机的废气与本发明的 CO 氧化催化剂接触。在该废气净化方法中,由于使用了本发明的 CO 氧化催化剂,所以即使在相对低温条件下也可以将 CO 充分除去。

[0070] 实施例

[0071] 以下将参考实施例和比较例更详细地说明本发明,但是本发明不应该被理解为限于以下实施例。

[0072] (制造例 1 至 5)

[0073] 以如下方式制造各种复合氧化物。首先,在离子交换水(500g)中,以下表 1 中所示的相应量(g),溶解以 TiO_2 浓度换算的浓度为 27.5 重量%的四氯化钛水溶液(TiCl_4 水溶液)和以 ZrO_2 浓度换算的浓度为 18 重量%的硝酸氧锆水溶液($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液),从而获得包含四氯化钛和硝酸氧锆的水溶液。随后,向以上获得的水溶液中添加浓度为 30 重量%的过氧化氢水溶液(80g)和非离子表面活性剂(由狮王株式会社(LionCorp.)制造的商品名“LEOCON 1020H”;12g)。由此制备了原料水溶液。

[0074] 随后,利用离子交换水(500g)对浓度为 25 重量%的氨水溶液(228g)进行稀释以获得碱性溶液。接着,在组合利用螺旋桨搅拌器(由亚斯旺株式会社(AS ONE Corp.)制造的商品名“电子控制搅拌机”)和均质器(由日本亚斯旺株式会社制造的商品名“ULTRA TURRAX”)来对原料水溶液进行搅拌的同时,将碱性溶液添加至所述原料水溶液中以产生沉淀物。在 150℃ 下对由此获得的沉淀物进行干燥,并以 50℃ / 小时的加热速度将经干燥的沉淀物加热至 400℃,并在 400℃ 下烧制 5 小时。之后,以 50℃ / 小时的加热速度将经烧制的沉淀物进一步加热至 500℃,并在 500℃ 下烧制 5 小时,由此获得各自由 TiO_2 - ZrO_2 粉末构成的复合氧化物。将在获得的各种 TiO_2 - ZrO_2 粉末中,以金属原子含量比换算($[\text{Ti}(\text{原子}\%)]/[\text{Zr}(\text{原子}\%)]$)的 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 含量比示于表 1 中。

[0075] 表 1

[0076]		TiCl ₄ 水溶液 (单位: g)	ZrO(NO ₃) ₂ 水溶液 (单位: g)	复合氧化物中 二氧化钛对氧化锆之比 ([Ti(原子%)]/[Zr(原子%)])
	制造例 1	174.4	66.7	86/14
	制造例 2	130.8	133.4	70/30
	制造例 3	218.0	0.0	100/0
	制造例 4	207.1	16.7	96.7/3.3
	制造例 5	43.6	266.7	28/72

[0077] 在制造例 1 至 5 中由此获得的复合氧化物具有以下比表面积 (根据 BET 一点法): 93m²/g (制造例 1), 126m²/g (制造例 2), 73m²/g (制造例 3), 86m²/g (制造例 4) 以及 172m²/g (制造例 5)。

[0078] (实施例 1)

[0079] 使用 10g 制造例 1 中获得的复合氧化物 ([Ti]/[Zr] = 86/14) 作为载体。并将包含溶解在其中的 2.3g 硝酸铜三水合物的水溶液渗透入并固定至 10g 所述载体, 并蒸发至干燥。之后, 将所述载体在 110℃ 下干燥过夜 (16 小时), 然后在 500℃ 下烧制 3 小时, 从而获得由载体和负载在其上的氧化铜构成的 CO 氧化催化剂。在由此获得的 CO 氧化催化剂中, 负载的氧化铜的量为 7.0 重量%。通过常规方法将由此获得的 CO 氧化催化剂压缩成形, 然后破碎而将所述催化剂形成为直径为 0.5-1.0mm 的粒状。

[0080] (实施例 2)

[0081] 按照与实施例 1 中相同的方式, 获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂, 不同之处在于使用 10g 制造例 2 中获得的复合氧化物 ([Ti]/[Zr] = 70/30) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0082] (实施例 3)

[0083] 按照与实施例 1 中相同的方式, 获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂, 不同之处在于改变硝酸铜三水合物的用量, 使得将所负载的氧化铜的量由 7.0 重量% 改变为 9.1 重量%。

[0084] (比较例 1)

[0085] 按照与实施例 1 中相同的方式, 获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂, 不同之处在于使用 10g 制造例 3 中获得的复合氧化物 ([Ti]/[Zr] = 100/0) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0086] (比较例 2)

[0087] 按照与实施例 1 中相同的方式, 获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂, 不同之处在于使用 10g 制造例 4 中获得的复合氧化物 ([Ti]/[Zr] = 96.7/3.3) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0088] (比较例 3)

[0089] 按照与实施例 1 中相同的方式, 获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂, 不同之处在于使用 10g 制造例 5 中获得的复合氧化物 ([Ti]/[Zr] = 28/72) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0090] (比较例 4)

[0091] 按照与实施例 1 中相同的方式,获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂,不同之处在于使用 8g 制造例 3 中获得的复合氧化物 ($[\text{Ti}]/[\text{Zr}] = 100/0$) 和 2g 商购的 ZrO_2 粉末 (商品名“RC-100”,由第一稀元素化学工业株式会社 (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 制造,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$) 的混合物作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。在所述载体中 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 含量比按金属原子含量比换算 ($[\text{Ti}]/[\text{Zr}]$) 为 86/14。

[0092] (比较例 5)

[0093] 按照与实施例 1 中相同的方式,获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂,不同之处在于使用由以下制造方法获得的 TiO_2 和 ZrO_2 的混合物作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0094] (制造 TiO_2 和 ZrO_2 的混合物的方法)

[0095] 将 TiO_2 的胶体溶液 (“Tynoc AM-15”,由日本多木化学株式会社 (Taki Chemical Co., Ltd.) 制造) 与 ZrO_2 的胶体溶液 (商品名“醋酸氧锆”,由第一稀元素化学工业株式会社制造) 混合在一起,使得 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 含量比按金属原子含量比换算为 86/14。由此获得了液体混合物。在 110°C 下对该液体混合物进行干燥,并将所得干燥物在 500°C 下烧制 5 小时,从而获得由 TiO_2 和 ZrO_2 的混合物构成的载体。在所述载体中 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 含量比按金属原子含量比换算 ($[\text{Ti}]/[\text{Zr}]$) 为 86/14。

[0096] (比较例 6)

[0097] 使用 8g 制造例 3 中获得的复合氧化物 ($[\text{Ti}]/[\text{Zr}] = 100/0$) 作为载体。将包含溶解在其中的以 ZrO_2 浓度换算的浓度为 18 重量%的 11.1g 硝酸氧锆水溶液 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液) 的水溶液与包含溶解在其中的 2.3g 硝酸铜三水合物的水溶液渗透入并固定至载体,并蒸发至干燥。之后,将所述载体在 110°C 下干燥过夜 (16 小时),然后在 500°C 下烧制 3 小时,从而获得由载体和负载在其上的氧化锆和氧化铜构成的 CO 氧化催化剂。在所述催化剂中 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 含量比按金属原子含量比换算 ($[\text{Ti}]/[\text{Zr}]$) 为 86/14。在由此获得的 CO 氧化催化剂中,负载的氧化铜的量为 7.0 重量%。通过常规方法将由此获得的 CO 氧化催化剂压缩成形,然后破碎以将所述催化剂形成为直径为 0.5-1.0mm 的粒状。

[0098] (比较例 7)

[0099] 按照与实施例 1 中相同的方式,获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂,不同之处在于使用 10g 商购的 ZrO_2 粉末 (商品名“RC-100”,由第一稀元素化学工业株式会社制造,比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0100] (比较例 8)

[0101] 按照与实施例 1 中相同的方式,获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂,不同之处在于使用 10g 商购的 Al_2O_3 粉末 (商品名“TN-4”,由日辉-Universal 株式会社 (Nikki-Universal Co., Ltd.) 制造,比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0102] (比较例 9)

[0103] 按照与实施例 1 中相同的方式,获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂,不同之处在于使用 10g 商购的 CeO_2 粉末 (商品名“低温烧制二氧化铈”,由日本阿南化成株式会社 (Anan Kasei Co., Ltd.) 制造,比表面积为 $150\text{m}^2/\text{g}$) 作为载体来代替制造例 1 中获得的复合氧化物。

[0104] (比较例 10)

[0105] 通过研钵将 15g 制造例 1 中获得的复合氧化物与商购的 CuO 粉末(商品名“氧化铜(II)粉末”,由日本和光纯药工业株式会社(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)制造,比表面积为 $0.73\text{m}^2/\text{g}$)混合以获得混合物。之后,将该混合物在 350°C 下烧制 2 小时以获得 CO 氧化催化剂。由此获得的 CO 氧化催化剂的氧化铜含量为 7.0 重量%。通过常规方法对由此获得的 CO 氧化催化剂进行压缩成形,然后破碎而将所述催化剂形成为直径为 0.5-1.0mm 的粒状。

[0106] (比较例 11)

[0107] 按照与实施例 1 中相同的方式,获得了直径为 0.5-1.0mm 的粒状的 CO 氧化催化剂,不同之处在于改变了硝酸铜三水合物的用量,使得将所负载的氧化铜的量由 7.0 重量%改变为 1.0 重量%。

[0108] (通过 X 射线衍射法检测载体)

[0109] 通过 X 射线衍射法检测实施例 1 和 2 以及比较例 1 至 6 中获得的载体(所述载体基本上包含 TiO_2 和 ZrO_2)。作为检测装置,使用由日本理学电机株式会社制造的商品名“RINT-TTR”,检测条件包括扫描步长为 0.02° ,发散和散射狭缝为 0.5° ,接收狭缝为 0.15mm, $\text{CuK}\alpha$ 线,50kV,300mA,且扫描速度为 $2\theta = 2^\circ/\text{分钟}$ 。表 2 中示出了以下检测结果:在 XRD 图案中,属于 TiO_2 的锐钛矿相的(200)结晶晶面的衍射峰的角(2θ);晶格间距(单位:埃);以及基于所述晶格间距计算的以金属原子的量换算的 ZrO_2 的固溶量。 ZrO_2 的固溶量利用上述方法确定,在所述方法中,将标准试样用于确定晶格间距与固溶量之间的关系,并基于所述关系确定复合氧化物中金属的固溶量。作为标准试样,可以使用 TiO_2 和 ZrO_2 之间的固溶体,且所述固溶体的 ZrO_2 固溶量分别为 0 原子%、3.3 原子%和 6.7 原子%(总计三种)。

[0110] 表 2

	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ (金属原子 含量比)	衍射角(2θ) (单位: $^\circ$)	晶格间距 (单位: 埃)	氧化锆的固溶量(原子 %)(金属原子的量)
实施例 1	86/14	47.88	1.9013	8.8
实施例 2	70/30	47.80	1.9065	11.5
[0111] 比较例 1	100/0	48.04	1.8916	0.0
比较例 2	96.7/3.3	47.96	1.8953	3.3
比较例 3	28/72	-	-	-
比较例 4	86/14	48.00	1.8938	2.0
比较例 5	86/14	48.02	1.8931	1.4
比较例 6	86/14	48.06	1.8916	0.0

[0112] 表 2 中的符号“-”显示在 XRD 图案中未观察到峰。

[0113] 从表 2 所示的结果还可以看出,实施例 1 至 3 中所用的载体(实施例 3 中所用的载体与实施例 1 中相同)各自得到了如下 X 射线衍射图案,其中,属于锐钛矿相的(200)面的衍射峰的衍射角(2θ)与 47.95° 相比向低角度侧偏移。由此确定, ZrO_2 至少部分地固溶在 TiO_2 中。还发现,在实施例 1 至 3 中所用的每一种载体(实施例 3 中所用的载体与实

施例 1 中相同) 中, 按金属原子的量换算, 固溶在 TiO_2 中的 ZrO_2 的量为 8.8 原子% 以上。顺便提及, 由于基于标准试样的固溶量与晶格间距之间的关系由 X 射线衍射图案的衍射峰来计算作为固溶体存在于 TiO_2 中的 ZrO_2 的量, 所以如表 2 中给出的结果所示, 在比较例 4 和 5 中获得的 CO 氧化催化剂中使用的载体中的 ZrO_2 的固溶量分别为 2.0 原子% 和 1.4 原子%。然而, 在 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 复合氧化物的情况中, 基于所述复合氧化物是否获得其中属于锐钛矿相的 (200) 面的衍射峰的衍射角与 47.95° 相比向低角度侧偏移的 X 射线衍射图案来确定 TiO_2 中的至少一部分 ZrO_2 固溶体的形成对催化剂性能 (特别是耐热性) 是否有效。从这点来看, 在比较例 4 和 5 中获得的 CO 氧化催化剂中使用的载体的检测显示了以下结果。在比较例 4 和 5 中获得的每一种催化剂的 X 射线衍射图案中, 属于锐钛矿相的 (200) 面的峰的衍射角与属于不含 ZrO_2 的比较例 1 中使用的载体 (制造例 1) 的锐钛矿相的峰的衍射角基本相同, 且与 47.95° 相比未向低角度侧偏移。由此可见, 在比较例 4 和 5 中使用的载体 (各自自由通过仅将 TiO_2 和 ZrO_2 混合而获得的混合物构成的载体) 中未充分形成固溶体。

[0114] (CO 氧化活性的测定试验)

[0115] 将分别在实施例 1 至 3 和比较例 1 至 3、7、8、10 和 11 中获得的初始状态的 CO 氧化催化剂; 分别在实施例 1 至 3 和比较例 1 至 7 中获得的经历了耐热试验的 CO 氧化催化剂; 和分别在实施例 1 至 3 和比较例 7 至 9 中获得的经历了硫中毒再生试验的 CO 氧化催化剂, 按照以下方式检测 CO 氧化活性。这里的术语“初始状态”是指在制造后未经历耐热试验也未经历硫中毒再生试验的状态的催化剂。下面将描述用于耐热试验和硫中毒再生试验的方法。

[0116] 在测定 CO 氧化活性的该试验中, 使用固定床流通式反应装置, 并将 1.0g 催化剂填充至内径为 15mm 的石英反应管中。首先进行如下处理 (预处理), 其中在以 7000mL/分钟供应由 CO (0.4 体积%)、 O_2 (10 体积%)、 CO_2 (10 体积%)、 H_2O (10 体积%)、和 N_2 (余量) 构成的模型气体 (model gas) 的同时, 以 50°C / 分钟的加热速度将引入到催化剂中的气体的温度升高至 350°C , 并在 350°C 下将所述催化剂加热 10 分钟, 随后将所述催化剂床冷却至 70°C (就引入到催化剂中的气体的温度而言)。随后, 在以 7000mL/分钟将模型气体供应至经处理的催化剂的同时, 以 15°C / 分钟的加热速度将引入到催化剂中的气体的温度从 70°C 升高至 520°C 。利用连续气体分析仪, 测定从由此被加热的催化剂中排出的气体 (即, 在与催化剂接触之后从石英反应管中排出的气体) 的 CO 浓度。由模型气体的 CO 浓度和排出气体的 CO 浓度来计算 CO 的转化率, 将 CO 转化率达到 50% 的温度确定为 50% 净化温度。将在实施例 1 至 3 和比较例 1 至 3、7、8、10 和 11 中分别获得的初始状态的 CO 氧化催化剂的 50% 净化温度示于图 1 中。将在实施例 1 至 3 和比较例 1 至 7 中分别获得的经历了耐热试验的 CO 氧化催化剂的 50% 净化温度示于图 2 中, 且将在实施例 1 至 3 和比较例 7 至 9 中分别获得的经历了硫中毒再生试验的 CO 氧化催化剂的 50% 净化温度示于图 3 中。

[0117] (耐热试验)

[0118] 对于耐热试验, 使用如下方法, 其中将 2.5g CO 氧化催化剂 (初始状态) 置于 15mL 瓷坩埚中, 在以 1000mL/分钟对其供应空气的同时, 在 800°C 的温度条件下将其加热处理 5 小时。

[0119] (硫中毒再生试验)

[0120] 对于硫中毒再生试验, 使用以下方法。首先, 使用固定床流通式反应装置, 将 1.0g

CO 氧化催化剂（初始状态）填充至内径为 15mm 的石英反应管中。在以 7000mL/ 分钟向所述 1.0g 催化剂供应由 CO(0.4 体积%)、O₂(10 体积%)、CO₂(10 体积%)、H₂O(10 体积%)、和 N₂(余量) 构成的模型气体的同时,以 50℃ / 分钟的加热速度将引入到催化剂中的气体的温度升高至 350℃,并在 350℃ 下将所述催化剂加热 10 分钟,之后以 10℃ / 分钟的加热速度将引入到所述催化剂中的气体的温度进一步升高至 500℃。随后,在将所述催化剂保持在 500℃ 下的同时,以 7000mL/ 分钟将通过将 SO₂(30ppm) 添加至所述模型气体而获得的气体供应至所述催化剂并持续 55.5 分钟。随后,在以 7000mL/ 分钟将不含 SO₂(30ppm) 的模型气体供应至所述催化剂的同时,以 10℃ / 分钟的加热速度将引入到所述催化剂中的气体的温度升高至 620℃,并在 620℃ 下将所述催化剂加热 10 分钟。随后,使所述催化剂自然冷却至常温。

[0121] (CO 氧化活性的评价)

[0122] (I) 关于初始状态的 CO 氧化活性

[0123] 从图 1 中所示的结果也可清楚看出,在实施例 1 至 3 获得的 CO 氧化催化剂和在比较例 1 至 3 获得的 CO 氧化催化剂各自具有低于 200℃ 的 50% 净化温度。确认了这些催化剂即使在低温下也具有充分高的 CO 氧化能力。还确认了,与在比较例 7、8、10 和 11 中获得的 CO 氧化催化剂相比,在实施例 1 至 3 获得的 CO 氧化催化剂具有充分高的 CO 氧化能力。从这些结果发现,与仅使用 ZrO₂ 或 Al₂O₃ 作为载体的催化剂(比较例 7 和 8) 相比,使用包含 TiO₂ 和 ZrO₂ 的复合氧化物作为载体的催化剂(实施例 1 至 3) 即使在低温下也显示充分高的 CO 氧化能力。确认了,通过仅物理混合氧化铜而获得且其中所述氧化铜未负载在载体上的在比较例 10 中获得的 CO 氧化催化剂不具有充分的 CO 氧化能力。此外,从关于比较例 11 中获得的 CO 氧化催化剂的 50% 净化温度的结果可确认,当负载的氧化铜的量为 1 质量% 时,在低温下未获得充分的 CO 氧化活性。

[0124] (II) 关于耐热试验后的 CO 氧化催化剂

[0125] 从图 2 中所示的结果也可清楚地确认,与在比较例 1 至 7 中获得的 CO 氧化催化剂相比,在耐热试验之后,在实施例 1 至 3 中获得的 CO 氧化催化剂各自具有充分高的 CO 氧化活性。特别地,发现尽管在比较例 1 中获得的 CO 氧化催化剂在初始状态中在低温下显示了充分高的 CO 氧化活性,但是在耐热试验后其 CO 氧化活性显著降低且不足以用于实际应用。从这些结果发现,当暴露于约 800℃ 的高温时,单独使用 TiO₂ 作为载体的催化剂(比较例 1) 不能充分保持 CO 氧化活性。本发明人推测,在单独使用 TiO₂ 作为载体的催化剂(比较例 1) 中,在暴露于约 800℃ 的高温时,TiO₂ 粒子生长而降低比表面积,且与 TiO₂ 相互作用的赋予高活性所必需的氧化铜消失,从而导致活性下降。

[0126] 从实施例 1 和 2 中获得的 CO 氧化催化剂与比较例 3 中获得的 CO 氧化催化剂之间的比较确认了,耐热试验后的 CO 氧化活性随所用载体中 TiO₂ 对 ZrO₂ 的含量比的差异而变化。发现在 ZrO₂ 的含量太高的情况下,耐热试验后的 CO 氧化活性不一定充分。从实施例 1 和 2 中获得的 CO 氧化催化剂与比较例 2 获得的 CO 氧化催化剂之间的比较也确认了,耐热试验后的 CO 氧化活性随所用载体中 TiO₂ 对 ZrO₂ 的含量比的差异而变化。由此发现,太低的 ZrO₂ 含量也不一定导致充分的耐热试验后的 CO 氧化活性。

[0127] 此外,实施例 1 中获得的 CO 氧化催化剂与比较例 4 至 6 中获得的 CO 氧化催化剂之间的 CO 氧化活性比较显示,实施例 1 的催化剂在耐热试验后具有最高的 CO 氧化活性,其

中这些催化剂的载体中 TiO_2 对 ZrO_2 的含量比（以金属原子含量比换算的原子比）、且整个催化剂中负载的氧化铜（ CuO ）的量相等。从这些结果看出，使用其中 ZrO_2 在 TiO_2 中充分形成固溶体的载体的催化剂（实施例 1）显示了充分高的耐热试验后的 CO 氧化活性。对于使用由通过仅混合 TiO_2 胶体与 ZrO_2 胶体而获得的混合物构成的载体的催化剂（比较例 5），本发明人推测，由于 ZrO_2 在 TiO_2 中未充分形成固溶体，所以二氧化钛在暴露于高温时经历了从锐钛矿相转变为金红石相的相转变，且该相转变导致了失活。

[0128] 图 2 中所示的结果与表 2 中所示的结果一起显示出，在比较例 2 和比较例 4 至 6 中获得的 CO 氧化催化剂，所述 CO 氧化催化剂的耐热试验后的 CO 氧化活性不足、载体中的 ZrO_2 固溶量为 3.3 原子%（比较例 2）或载体中的 ZrO_2 固溶量更小（比较例 4 至 6），而在实施例 1 至 3 中获得的具有充分高耐热性的 CO 氧化催化剂的载体中的 ZrO_2 固溶量为 8.8 原子%以上。由此可看出，在用于催化剂的载体中的 ZrO_2 固溶量与经历了耐热试验的催化剂的 CO 氧化活性之间存在相关关系。可看出，实施例 1 至 3 中获得的 CO 氧化催化剂各自具有充分大的固溶量，且因此具有充分改善的高温耐热性。

[0129] 从这些结果确认了，本发明（实施例 1 至 3）的其中 ZrO_2 至少部分地固溶在 TiO_2 中且 ZrO_2 固溶量充分大的 CO 氧化催化剂具有充分高的耐热试验后的 CO 氧化活性。

[0130] (III) 关于硫中毒再生试验后（硫中毒后）的 CO 氧化催化剂

[0131] 确认了与比较例 7 至 9 中获得的 CO 氧化催化剂相比，在实施例 1 至 3 中获得的 CO 氧化催化剂即使在硫中毒后也具有充分高的 CO 氧化活性。由这些结果发现，考虑到在比较例 7 至 9 中获得的催化剂中使用的载体不含 TiO_2 的事实，使用含有 TiO_2 的载体提高了对硫化合物（ SO_x ）的耐久性。

[0132] 如上所示，发现本发明的 CO 氧化催化剂（实施例 1 至 3）即使在低温下也显示高的 CO 氧化活性，并具有充分高的耐热性，所述耐热性使得即使暴露于 800°C 的高温时所述催化剂也能够保持充分高水平的 CO 氧化活性。此外发现，本发明的 CO 氧化催化剂（实施例 1 至 3）可有效地抑制因废气中包含的 SO_x 所造成的中毒而劣化。

[0133] 工业实用性

[0134] 如上所述，根据本发明可以提供一种 CO 氧化催化剂，所述催化剂具有充分高的氧化 CO 的能力以及充分高的高温耐久性；且即使在暴露于约 800°C 的高温之后也能够显示充分高的 CO 氧化能力；并且即使在经历硫中毒后也能够显示充分高的 CO 氧化能力。还可以提供一种利用所述催化剂的废气净化方法。因此，本发明的 CO 氧化催化剂可特别用作例如用于氧化并除去从汽车内燃机排放的废气（特别优选源自柴油机的废气（氧化气体））中包含的 CO 的催化剂。

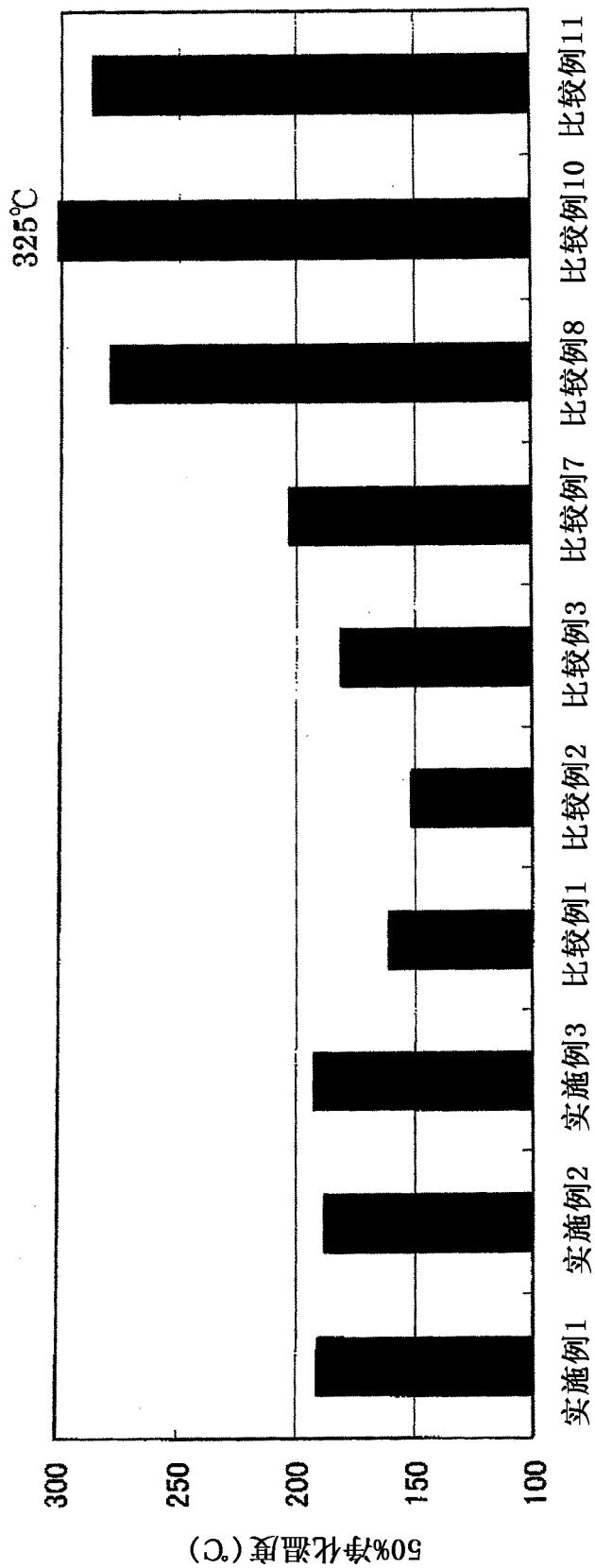


图 1

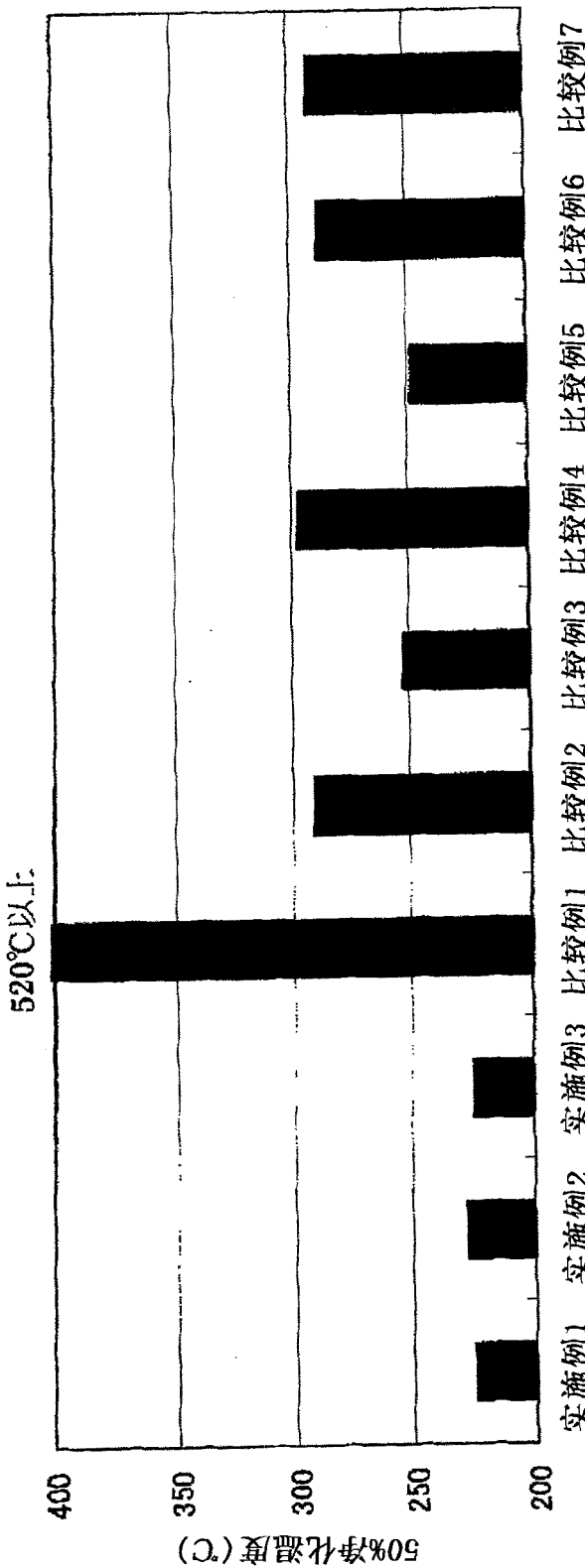


图 2

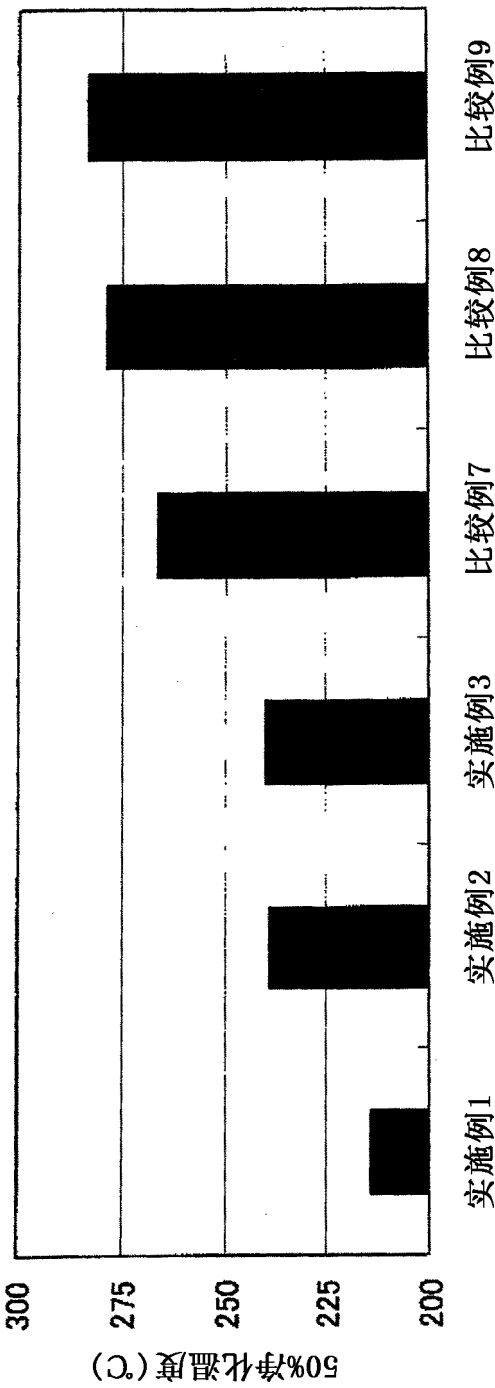


图 3