

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6683680号
(P6683680)

(45) 発行日 令和2年4月22日 (2020.4.22)

(24) 登録日 令和2年3月30日 (2020.3.30)

(51) Int. Cl.	F I
BO1J 23/63 (2006.01)	BO1J 23/63 A
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94 223
FO1N 3/08 (2006.01)	FO1N 3/08 A
FO1N 3/10 (2006.01)	FO1N 3/10 A

請求項の数 13 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-503871 (P2017-503871)	(73) 特許権者	501399500
(86) (22) 出願日	平成27年8月4日 (2015.8.4)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公表番号	特表2017-523909 (P2017-523909A)		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公表日	平成29年8月24日 (2017.8.24)		シャフト
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/067883		Umicore AG & Co. KG
(87) 国際公開番号	W02016/020351		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(87) 国際公開日	平成28年2月11日 (2016.2.11)		ッハー ショセー 4
審査請求日	平成30年7月23日 (2018.7.23)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
(31) 優先権主張番号	14179780.3	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成26年8月5日 (2014.8.5)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物還元用触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上の少なくとも2つの触媒活性ウォッシュコート層で構成される窒素酸化物吸蔵触媒であって、

－下部ウォッシュコート層Aが、前記支持体の体積に関して $110 \sim 180 \text{ kg/m}^3$ ($110 \sim 180 \text{ g/L}$) の量の酸化セリウム、アルカリ土類金属化合物及び／又はアルカリ金属化合物、並びに白金及びパラジウムを含有し、

－前記ウォッシュコート層Aの上に配置される上部ウォッシュコート層Bが、酸化セリウム、並びに白金及びパラジウムを含有し、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を含有せず、

－前記ウォッシュコート層A中の酸化セリウムの、前記ウォッシュコート層B中の酸化セリウムに対する比が、前記支持体の体積に関してそれぞれ kg/m^3 (g/L) で計算された場合、 $1:1 \sim 5:1$ であり、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の酸化セリウムの総量が、 kg/m^3 (g/L) で、前記支持体の体積に関して計算された場合、 $132 \sim 240 \text{ kg/m}^3$ ($132 \sim 240 \text{ g/L}$) であり、

－それぞれ kg/m^3 (g/L) で、前記支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の Pt : Pd の比が等しく、 $2:1 \sim 20:1$ に及び、

－それぞれ kg/m^3 (g/L) で、前記支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムの総量が等しく、

—それぞれのウォッシュコート層の総質量にそれぞれ関する、ウォッシュコート層 A 中の白金及びパラジウムの濃度の、ウォッシュコート層 B 中の白金及びパラジウムに対する比が、前記支持体の体積に関してそれぞれ kg/m^3 (g/L) で計算された場合、1 : 1 ~ 1 : 5 である、窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 2】

前記ウォッシュコート層 B が、 $22 \sim 120 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($22 \sim 120 \text{ g}/\text{L}$) の量で酸化セリウムを含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 3】

前記ウォッシュコート層 A が、 $110 \sim 160 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($110 \sim 160 \text{ g}/\text{L}$) の量で酸化セリウムを含有することを特徴とする、請求項 1 に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

10

【請求項 4】

前記支持体の総ウォッシュコート装填量が、前記支持体の体積に関して、 $300 \sim 600 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($300 \sim 600 \text{ g}/\text{L}$) であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 5】

それぞれ前記支持体の体積に関して、ウォッシュコート層 A の装填量が $150 \sim 500 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($150 \sim 500 \text{ g}/\text{L}$) であり、ウォッシュコート層 B の装填量が $50 \sim 300 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($50 \sim 300 \text{ g}/\text{L}$) であることを特徴とする、請求項 4 に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 6】

20

それぞれ前記支持体の体積に関して、ウォッシュコート層 A の装填量が $250 \sim 300 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($250 \sim 300 \text{ g}/\text{L}$) であり、ウォッシュコート層 B の装填量が $50 \sim 150 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($50 \sim 150 \text{ g}/\text{L}$) であることを特徴とする、請求項 4 に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 7】

白金のパラジウムに対する比が、4 : 1 ~ 18 : 1 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 8】

白金のパラジウムに対する比が、6 : 1 ~ 16 : 1 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

30

【請求項 9】

ウォッシュコート層 A 及び／又はウォッシュコート層 B がロジウムを含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 10】

ロジウムが、前記支持体の体積に関して、 $0.003 \sim 0.35 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($0.003 \sim 0.35 \text{ g}/\text{L}$) の量で提供されることを特徴とする、請求項 9 に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項 11】

前記ウォッシュコート層 A 中のアルカリ土類金属化合物が、酸化マグネシウム、酸化バリウム、及び／又は酸化ストロンチウムであることを特徴とする、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

40

【請求項 12】

前記窒素酸化物吸蔵触媒が、

—下部ウォッシュコート層 A であって、

○ $110 \sim 160 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($110 \sim 160 \text{ g}/\text{L}$) の量の酸化セリウム、

○ 10 : 1 の比の白金及びパラジウム、並びに

○ 酸化マグネシウム及び／又は酸化バリウム、を含有する、下部ウォッシュコート層 A と、

—前記ウォッシュコート層 A の上に配置される上部ウォッシュコート層 B であって、

○ アルカリ土類金属化合物及びアルカリ金属化合物を含有せず、

50

○10：1の比の白金及びパラジウム、並びに

○45～65 kg/m³（45～65 g/L）の量の酸化セリウム、を含有する、上部ウォッシュコート層Bと、を備え、

ウォッシュコート層Aが250～350 kg/m³（250～350 g/L）の量で提供され、ウォッシュコート層Bが80～130 kg/m³（80～130 g/L）の量で提供され、かつ、kg/m³（g/L）がそれぞれ前記支持体の体積に関することを特徴とする、請求項1に記載の窒素酸化物吸蔵触媒。

【請求項13】

リーンバーンエンジンで運転される自動車の排気ガス中のNO_xを変換する方法であって、前記排気ガスが、支持体上の少なくとも2つの触媒活性ウォッシュコート層で構成される窒素酸化物吸蔵触媒上に導かれることを特徴とし、

ー下部ウォッシュコート層Aが、前記支持体の体積に関して110～180 kg/m³（110～180 g/L）の量の酸化セリウム、アルカリ土類金属化合物及び／又はアルカリ金属化合物、並びに白金及びパラジウムを含有し、

ー前記ウォッシュコート層Aの上に配置される上部ウォッシュコート層Bが、酸化セリウム、並びに白金及びパラジウムを含有し、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を含有せず、

ー前記ウォッシュコート層A中の酸化セリウムの、前記ウォッシュコート層B中の酸化セリウムに対する比が、前記支持体の体積に関してそれぞれkg/m³（g/L）で計算された場合、1：1～5：1であり、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の酸化セリウムの総量が、kg/m³（g/L）で、前記支持体の体積に関して計算される場合、132～240 kg/m³（132～240 g/L）であり、

ーそれぞれkg/m³（g/L）で、前記支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中のPt：Pdの比が等しく、2：1～20：1に及び、

ーそれぞれkg/m³（g/L）で、前記支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムの総量が等しく、

ーそれぞれのウォッシュコート層の総質量にそれぞれ関する、ウォッシュコート層A中の白金及びパラジウムの濃度の、ウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムに対する比が、前記支持体の体積に関してそれぞれkg/m³（g/L）で計算された場合、1：1～1：5である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リーンバーン内燃機関の排気ガス中に含まれる窒素酸化物を還元するための触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン等のリーンバーン内燃機関で運転される自動車の排気ガスは、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO_x）に加えて、シリンダーの燃焼室内における燃料の不完全燃焼に起因する成分も含有する。通常は主にガス形態で存在する残留炭化水素（HC）に加えて、これらは「ディーゼルすす」又は「すす粒子」とも称される粒子排出物を含む。これらは、主に炭素質粒子物質及び付着性液相からの複合アグロメレートであり、通常は主に長鎖炭化水素凝集物からなる。固体成分に付着する液相は「可溶性有機成分SOF」又は「揮発性有機成分VOF」とも称される。

【0003】

これらの排気ガスを浄化するために、上述の成分はできる限り完全に無害な化合物に変換されなければならない。これは、好適な触媒を使用してのみ実現可能である。

【0004】

窒素酸化物を取り除くためには、「リーンNO_xトラップ」又はLNTという用語が一

10

20

30

40

50

般的な、いわゆる窒素酸化物吸蔵触媒が公知である。これらの触媒の浄化作用は、エンジンのリーン運転段階においては、窒素酸化物が吸蔵触媒の吸蔵材料によって硝酸塩の形態で吸蔵され、この硝酸塩が後続のエンジンのリッチ運転段階において再び分解され、それにより放出された窒素酸化物が、吸蔵触媒中の排気ガス還元成分によって窒素、二酸化炭素、及び水に還元されることで変換されるという事実に基づく。この運転原理は、例えば S A E 文書 S A E 9 5 0 8 0 9 に記載されている。

【0005】

吸蔵材料としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルカリ金属、希土類金属の酸化物、炭酸塩、若しくは水酸化物、又はそれらの混合物が特に考慮される。これらの化合物のアルカリ性という特性の結果として、これらは、排気ガスの酸性窒素酸化物と共に硝酸塩を形成し、その硝酸塩をこのように吸蔵することができる。それらは、排気ガスとの大きな相互作用表面をもたらすために、好適な基板材料上に、可能な限り最も高度に分散した形態で堆積される。加えて、窒素酸化物吸蔵触媒は、概して、白金、パラジウム、及び／又はロジウム等の貴金属を、触媒活性成分として含有する。これらの触媒の目的は、一方ではリーン条件下において、NOをNO₂に酸化し、またCO及びHCをCO₂へと酸化し、他方では窒素酸化物吸蔵触媒が再生されるリッチ運転段階中、放出されるNO₂を窒素へと還元することである。

【0006】

Euro 6による排出規制の変更によって、将来的な排気ガスシステムは、十分なNO_x変換率を、アーバンサイクルでの低温において、並びに高負荷で発生する高温においての両方で提示しなければならない。しかしながら、公知の窒素酸化物吸蔵触媒は、低温又は高温において、際立ったNO_x吸蔵を示さない。将来的な排出規制を満たすために欠かせない、200～450℃という広い温度範囲にわたって良好なNO_x変換率は、未だ実現できていない。

【0007】

欧州特許第EP 0 885 650 A2号は、支持体上に2つの触媒活性層を伴う、内燃機関用の排出ガス浄化触媒について記載している。支持体上に配置される層は、1つ以上の高度に分散されたアルカリ土類金属酸化物、少なくとも1つの白金族金属、及び少なくとも1つの微粒子酸素吸蔵材料を含む。この場合、白金族金属は、第1の層の全ての成分と密着している。第2の層は、排気ガスと直接接触し、少なくとも1つの白金族金属、及び少なくとも1つの微粒子酸素吸蔵材料を含有する。第2の層の微粒子粒子物質の一部のみが、白金族金属のための基板として使用される。この触媒は、化学量論的条件、すなわち空気／燃料比λが1である条件の下で、有害な排出ガス成分を実質的に変換する三元触媒である。

【0008】

米国特許出願第2009/320457号からは、支持基板上に2つの重畳された触媒層を備える、窒素酸化物吸蔵触媒が公知である。支持基板上に直接配置された下部層は、1つ以上の貴金属、並びに1つ以上の窒素酸化物吸蔵成分を含む。上部層は、1つ以上の貴金属、並びに酸化セリウムを含み、アルカリ金属成分又はアルカリ土類金属成分を含まない。

【0009】

窒素酸化物吸蔵材料を含有し、2つ以上の層を有する触媒基板については、国際公開第WO 2012/029050号においても記載されている。第1の層が、支持基板に直接配置され、白金及び／又はパラジウムを含む一方で、第2の層は、第1の層上に配置され、白金を含む。両方の層が、追加的に、1つ以上の酸素吸蔵材料と、1つ以上のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む、1つ以上の窒素酸化物吸蔵材料とを含有する。窒素酸化物吸蔵材料中のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の総量は、アルカリ金属酸化物M₂O及びアルカリ土類金属酸化物MOとして計算した場合、11.25～156.25 kg/m³ (0.18～2.5 g/in³)である。

【0010】

国際公開第WO 2014/108362号もまた、下部層がいかなるアルカリ土類金属化合物も含有せず、上部層がアルカリ性マグネシウム／アルミニウム混合酸化物を含有する、二層窒素酸化物吸蔵触媒について記載している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】欧州特許第EP 0 885 650 A2号

【特許文献2】米国特許出願第2009/320457号

【特許文献3】WO 2012/029050号

【特許文献4】WO 2014/108362号

10

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】SAE 950809

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、支持体上の少なくとも2つの触媒活性ウォッシュコート層で構成される窒素酸化物吸蔵触媒に関し、

ー下部ウォッシュコート層Aは、支持体の体積に関して $110 \sim 180 \text{ kg/m}^3$ ($110 \sim 180 \text{ g/L}$)の量の酸化セリウム、アルカリ土類金属化合物及び／又はアルカリ金属化合物、並びに白金及びパラジウムを含有し、

20

ーウォッシュコート層Aの上に配置される上部ウォッシュコート層Bは、酸化セリウム、並びに白金及びパラジウムを含有し、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を含有せず、

ーウォッシュコート層A中の酸化セリウムの、ウォッシュコート層B中の酸化セリウムに対する比は、支持体の体積に関してそれぞれ kg/m^3 (g/L)で計算された場合、 $1:1 \sim 5:1$ であり、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の酸化セリウムの総量は、 kg/m^3 (g/L)で、支持体の体積に関して計算される場合、 $132 \sim 240 \text{ kg/m}^3$ ($132 \sim 240 \text{ g/L}$)であり、

ーそれぞれ kg/m^3 (g/L)で、支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中のPt: Pdの比が等しく、 $2:1 \sim 20:1$ に及び、

30

ーそれぞれ kg/m^3 (g/L)で、支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムの総量は等しく、

ーそれぞれのウォッシュコート層の総質量にそれぞれ関する、ウォッシュコート層A中の白金及びパラジウムの濃度の、ウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムに対する比は、支持体の体積に関してそれぞれ kg/m^3 (g/L)で計算された場合、 $1:1 \sim 1:5$ である。

【0014】

ウォッシュコート層A及びB中で使用される酸化セリウムは、市販の品質であってもよく、すなわち90～100重量%の酸化セリウム含有量を有してもよい。

40

【0015】

本発明の一実施形態において、酸化セリウムは、ウォッシュコート層A中において、 $110 \sim 160 \text{ kg/m}^3$ ($110 \sim 160 \text{ g/L}$)、例えば $125 \sim 145 \text{ kg/m}^3$ ($125 \sim 145 \text{ g/L}$)の量で使用される。ウォッシュコート層Bにおいて、酸化セリウムは、 $22 \sim 120 \text{ kg/m}^3$ ($22 \sim 120 \text{ g/L}$)、例えば $40 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ ($40 \sim 100 \text{ g/L}$)又は $45 \sim 65 \text{ kg/m}^3$ ($45 \sim 65 \text{ g/L}$)の量で使用される。

【0016】

本発明の実施形態において、支持体の総ウォッシュコート装填量は、支持体の体積に関

50

して、 $300 \sim 600 \text{ kg/m}^3$ ($300 \sim 600 \text{ g/L}$) である。それぞれ支持体の体積に関して、ウォッシュコート層 A の装填量は $150 \sim 500 \text{ kg/m}^3$ ($150 \sim 500 \text{ g/L}$) であり、ウォッシュコート層 B の装填量は $50 \sim 300 \text{ kg/m}^3$ ($50 \sim 300 \text{ g/L}$) であることになる。

【0017】

本発明の更なる実施形態において、それぞれ支持体の体積に関して、ウォッシュコート層 A の装填量は $250 \sim 300 \text{ kg/m}^3$ ($250 \sim 300 \text{ g/L}$) であり、ウォッシュコート層 B の装填量は $50 \sim 150 \text{ kg/m}^3$ ($50 \sim 150 \text{ g/L}$) である。

【0018】

本発明の実施形態において、白金のパラジウムに対する比は、ウォッシュコート層 A 及び B 中で同じであり、例えば、 $4:1 \sim 18:1$ 又は $6:1 \sim 16:1$ 、例えば $8:1$ 、 $10:1$ 、 $12:1$ 、又は $14:1$ に及ぶ。

【0019】

本発明の実施形態において、ウォッシュコート層 A 及び／又はウォッシュコート層 B は、追加的な貴金属としてロジウムを含有する。この場合、ロジウムは、支持体の体積に関して、特に $0.003 \sim 0.35 \text{ kg/m}^3$ ($0.1 \sim 10 \text{ g/ft}^3$ ($0.003 \sim 0.35 \text{ g/L}$ に対応する)) の量で提供される。

【0020】

ウォッシュコート層 A 及びウォッシュコート層 B の両方において、貴金属の白金及びパラジウム、並びに可能性としてはロジウムも概して、好適な基板材料上に提供される。したがって、酸化アルミニウム、二酸化シリコン、二酸化チタン等の表面積の大きい高融点酸化物だけでなく、アルミニウム／シリコン混合酸化物及びセリウム／ジルコニウム混合酸化物等の混合酸化物も使用される。

【0021】

本発明の実施形態において、酸化アルミニウム、特に $1 \sim 6$ 重量%、特に 4 重量%の酸化ランタンで安定化された酸化アルミニウム等が、貴金属用の基板材料として使用される。

【0022】

貴金属の白金、パラジウム、又はロジウムを支持するのは、前述の基板材料のうちの 1 つ以上だけであって、したがって、それぞれのウォッシュコート層の全ての成分と密着しないことが好ましい。

【0023】

ウォッシュコート層 A 中のアルカリ土類金属化合物としては、マグネシウム、ストロンチウム、及びバリウムの酸化物、炭酸塩、又は水酸化物、特に酸化マグネシウム、酸化バリウム、及び酸化ストロンチウムが特に検討される。

【0024】

ウォッシュコート層 A 中のアルカリ金属化合物としては、リチウム、カリウム、及びナトリウムの酸化物、炭酸塩、又は水酸化物が特に検討される。

【0025】

本発明の実施形態において、アルカリ土類金属化合物又はアルカリ金属化合物は、アルカリ土類金属酸化物又はアルカリ金属酸化物として計算された場合、 $10 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ ($10 \sim 50 \text{ g/L}$)、特に $15 \sim 20 \text{ kg/m}^3$ ($15 \sim 20 \text{ g/L}$) の量で提供される。

【0026】

本発明の実施形態において、窒素酸化物吸蔵触媒は、いかなるアルカリ性マグネシウム／アルミニウム混合酸化物も含有しない。

【0027】

好ましい実施形態において、本発明は、支持体上の少なくとも 2 つの触媒活性ウォッシュコート層で構成される窒素酸化物吸蔵触媒に関し、

ー下部ウォッシュコート層 A は、

10

20

30

40

50

○100～160 kg/m³ (100～160 g/L) の量の酸化セリウム、
 ○10：1の質量比の白金及びパラジウム、並びに
 ○酸化マグネシウム及び／又は酸化バリウム、を含有し、
 ー上部ウォッシュコート層Bは、ウォッシュコート層Aの上に配置され、
 ○アルカリ土類金属化合物及びアルカリ金属化合物を含有せず、
 ○10：1の質量比の白金及びパラジウム、並びに
 ○45～65 kg/m³ (45～65 g/L) の量の酸化セリウム、を含有し、
 ウォッシュコート層Aは250～350 kg/m³ (250～350 g/L) の量で提供され、ウォッシュコート層Bは80～130 kg/m³ (80～130 g/L) の量で提供され、かつ量の明記、kg/m³ (g/L) はそれぞれ支持体の体積に関する。

10

【0028】

触媒活性ウォッシュコート層A及びBの支持体への適用は、通例の浸漬コーティング法又はポンプ及び吸引コーティング (pump and suck coating) 法に従って行い、その後熱による後処理 (焼成及び可能であればフォーミングガス又は水素を使用する還元) を行う。これらの方法は、従来技術より十分に理解されている。

【0029】

本発明による窒素酸化物吸蔵触媒は、ディーゼルエンジン等のリーンバーンエンジンで運転される自動車の排気ガス中のNO_xの変換にとって著しく好適である。これらの触媒は、高温においてNO_xの変換率に悪影響を及ぼすことなく、およそ200～450℃の温度において良好なNO_x変換率を達成する。驚くべきことに、これらは、T<300℃という温度において、国際公開第WO 2014/108362号により公知の触媒よりも優れている。したがって、国際公開第WO 2014/108362号の図2aは、250℃における触媒K1のNO_x変換率が50%であることを示しているが、下の実施例1によれば、本発明による触媒K1は、この変換率を200℃よりも相当低い温度で既に達成している。図1を参照されたい。したがって、本発明による窒素酸化物吸蔵触媒は、Euro 6の用途にとって好適である。

20

【0030】

したがって、本発明はまた、ディーゼルエンジン等のリーンバーンエンジンで運転される自動車の排気ガス中のNO_xを変換する方法にも関し、この方法は、排気ガスが、支持体上の少なくとも2つの触媒活性ウォッシュコート層で構成される窒素酸化物吸蔵触媒上に導かれることを特徴とし、

30

ー下部ウォッシュコート層Aは、支持体の体積に関して110～180 kg/m³ (110～180 g/L) の量の酸化セリウム、アルカリ土類金属化合物及び／又はアルカリ金属化合物、並びに白金及びパラジウムを含有し、

ーウォッシュコート層Aの上に配置される上部ウォッシュコート層Bは、酸化セリウム、並びに白金及びパラジウムを含有し、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物を含有せず、

ーウォッシュコート層A中の酸化セリウムの、ウォッシュコート層B中の酸化セリウムに対する比は、支持体の体積に関してそれぞれkg/m³ (g/L) で計算された場合、1：1～5：1であり、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の酸化セリウムの総量は、kg/m³ (g/L) で、支持体の体積に関して計算される場合、132～240 kg/m³ (132～240 g/L) であり、

40

ーそれぞれkg/m³ (g/L) で、支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中のPt：Pdの比が等しく、2：1～20：1に及び、

ーそれぞれkg/m³ (g/L) で、支持体の体積に関して計算される、ウォッシュコート層A及びウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムの総量は等しく、

ーそれぞれのウォッシュコート層の総質量にそれぞれ関する、ウォッシュコート層A中の白金及びパラジウムの濃度の、ウォッシュコート層B中の白金及びパラジウムに対する比は、支持体の体積に関してそれぞれkg/m³ (g/L) で計算された場合、1：1～

50

1 : 5である。

【0031】

窒素酸化物吸蔵触媒に関する、本発明による方法の実施形態は、上の記載に対応する。

【0032】

本発明は、下の実施例及び図面においてより詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】温度の関数としての、触媒K1のNO_x変換率。

【発明を実施するための形態】

【0034】

[実施例]

【0035】

(実施例1)

本発明による触媒を生成するために、ランタンによって安定化されたアルミナ上に支持されるPt、Pd、及びRh、125kg/m³ (125g/L)の量の酸化セリウム、並びに20kg/m³ (20g/L)の酸化バリウム及び15kg/m³ (15g/L)の酸化マグネシウムを含有する第1のウォッシュコート層Aで、ハニカム状セラミック基板をコーティングする。この場合、Pt及びPdの装填量は、1.766kg/m³ (1.766g/L (50g/cft))及び0.177kg/m³ (0.177g/L (5g/cft))に及び、ウォッシュコート層の総装填量は、セラミック基板の体積に關して、300kg/m³ (300g/L)である。これもまたランタンによって安定化されたアルミナ上に支持されるPt及びPd、並びにRhを含有する別のウォッシュコート層Bを、第1のウォッシュコート層に対して適用する。このウォッシュコート層中のPt、Pd、及びRhの装填量は、1.766kg/m³ (1.766g/L (50g/cft))、0.177kg/m³ (0.177g/L (5g/cft))、及び0.177kg/m³ (0.177g/L (5g/cft))に及ぶ。加えて、ウォッシュコート層Bは、55kg/m³ (55g/L)の酸化セリウムを含有し、層Bのウォッシュコート装填量は、101kg/m³ (101g/L)である。

【0036】

このようにして得た触媒を以下ではK1と称する。

【0037】

(実施例2～6)

実施例1を、下の表1に特定される酸化セリウム又は貴金属の量を使用したという差異を伴って繰り返した。このようにして得た触媒をK2～K6と呼ぶ。

【0038】

【表1】

表1

触媒	ウォッシュコートA 酸化セリウム [kg/m ³ (g/L)]	ウォッシュコートB 酸化セリウム [kg/m ³ (g/L)]	酸化セリウムの 比B/A	(Pt+Pd)濃度B/A
K1	125	55	1/2.27	2.98/1
K2	150	30	1/5.00	4.30/1
K3	110	110	1/1.00	1.83/1
K4	152.8	67.2	1/2.27	2.91/1
K5	110	22	1/5.00	4.22/1
K6	180	60	1/3.00	3.36/1

10

20

30

40

50

【0039】

K1のNO_x変換率の判定

a) まず、K1を、水熱雰囲気下800℃で16時間エージングした。

b) いわゆるNO_x変換率試験で、触媒上流の温度の関数としての本発明による触媒K1のNO_x変換率を、モデルガス反応器において判定した。

【0040】

この試験においては、500ppmの一酸化窒素濃度、それぞれ10体積%の二酸化炭素及び水、50ppmの濃度の短鎖炭化水素混合物（33ppmのプロペン及び17ppmのプロパンからなる）、並びに7体積%の残留酸素含有量を伴う合成排気ガスが、50k/hの空間速度で、モデルガス反応器内のそれぞれの触媒試料上に導かれ、このガス混合物は、その間に窒素酸化物が吸蔵される、80秒間の過剰な酸素を含有する時間と（空気／燃料比λが1.47である「リーン」ガス混合物）、触媒試料を再生するための、10秒間の酸素欠乏を提示する時間と（空気／燃料比λが0.92である「リッチ」ガス混合物、5.5体積%の一酸化炭素を混和させながら、同時に残留酸素含有量を1体積%に減少させることによる）を交互に有する。

10

【0041】

このプロセスにおいて、温度は600℃から150℃に7.5℃/分で低下され、それぞれ90秒間の長さのリーン／ファットサイクル（lean/fat cycle）中の変換率を判定する。

【0042】

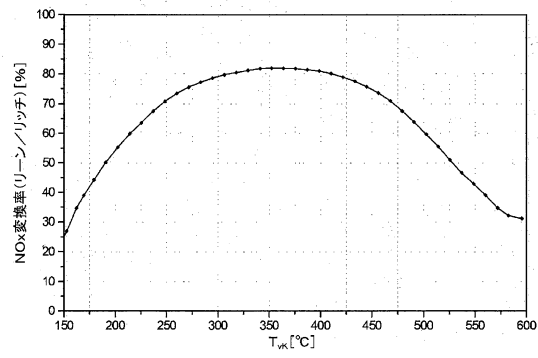
20

都市部での運転挙動をモデル化するために、200℃でのNO_x再生能力が重要であり、高速道路での運転用には、450℃でのNO_x再生能力が重要である。Euro6排出基準を満たすためには、この温度範囲全体にわたって高いNO_x再生能力を示すことが、この点に関して特に重要である。

【0043】

図1は、このようにして判定した、本発明による触媒1のNO_x変換率を示す。結果的に、200℃での変換率は54%であり、450℃での変換率は74%である。

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100133400

弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 トーマス・ウチッヒ

ドイツ・60598・フランクフルト・アム・マイン・マイレンダー・シュトラッセ・3

(72)発明者 リュディガー・ホイアー

ドイツ・63755・アルツェナウーヘルシュタイン・アウフ・デア・ラウバイネ・1アー

(72)発明者 エレナ・ミュラー

ドイツ・64319・プフングシュタット・トゥルペンヴェーク・2アー

審査官 西山 義之

(56)参考文献 国際公開第2014/108362 (WO, A1)

特表2013-536756 (JP, A)

特表2011-526203 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86-53/90

B01D 53/94

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)