

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5917516号  
(P5917516)

(45) 発行日 平成28年5月18日(2016.5.18)

(24) 登録日 平成28年4月15日(2016.4.15)

(51) Int.Cl.	F 1		
B O 1 J 23/63	(2006.01)	B O 1 J	23/63
B O 1 J 37/02	(2006.01)	B O 1 J	37/02
B O 1 D 53/94	(2006.01)	B O 1 D	53/94
F O 1 N 3/10	(2006.01)	B O 1 J	37/02
F O 1 N 3/28	(2006.01)	F O 1 N	3/10

請求項の数 21 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-526589 (P2013-526589)
(86) (22) 出願日	平成23年9月2日(2011.9.2)
(65) 公表番号	特表2013-536757 (P2013-536757A)
(43) 公表日	平成25年9月26日(2013.9.26)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2011/053851
(87) 國際公開番号	W02012/029051
(87) 國際公開日	平成24年3月8日(2012.3.8)
審査請求日	平成26年8月22日(2014.8.22)
(31) 優先権主張番号	10175035.4
(32) 優先日	平成22年9月2日(2010.9.2)
(33) 優先権主張国	欧洲特許庁(EP)

(73) 特許権者	508020155 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	ヒルゲンドルフ、マルクス ドイツ、30539 ハノーヴァー、ゲル ディングシュトラーセ 8ペー

審査官 西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NH<sub>3</sub>－形成活性が改良された、ガソリンリーンバーンエンジンのための触媒

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基材及び触媒被覆物を含む排ガス処理触媒であつて、

触媒被覆物は、2層以上の層を含み、これらの層は以下の

(a) 基材上に施され、P<sub>d</sub>及びR<sub>h</sub>を含む第1の層；及び(b) 第1の層の上に施され、P<sub>t</sub>及び/又はP<sub>d</sub>を含む第2の層；

を含み、第1及び第2の層は、それぞれ更に以下の：

1種以上の粒子状の担体材料；

1種以上の酸素貯蔵成分(O S C)材料；及び

1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、

を含み、前記1種以上の窒素酸化物貯蔵材料は、アルカリ、及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含み、

前記第2の層は、500 ppm未満のR<sub>h</sub>を含み、及び触媒に含まれる1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に含まれる、アルカリ及びアルカリ土類金属の合計量は、それぞれのアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>O及びアルカリ土類金属酸化物MOとして計算して、11～122 g/Lの範囲であることを特徴とする排ガス処理触媒。

## 【請求項 2】

第1の層中に含まれるP<sub>d</sub>及びR<sub>h</sub>が、少なくとも部分的に、別個の粒子状担体材料に担持されていることを特徴とする請求項1に記載の触媒。

## 【請求項 3】

10

20

第2の層が、500 ppm未満のBaを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の触媒。

**【請求項4】**

1種以上の粒子状の担体材料が、金属酸化物担体粒子を含むことを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項5】**

触媒に含まれる1種以上のOSC材料が、ジルコニア、セリア、ランタナ、プラセオジミア、ネオジミア、及びこれらの混合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物を含むことを特徴とする請求項1～4の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項6】**

触媒に含まれるアルカリ及び/又はアルカリ土類金属が、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr及びBaから成る群から選ばれることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項7】**

触媒に含まれるアルカリ及び/又はアルカリ土類金属が、1種以上の窒素酸化物貯蔵材料中に、その、各カーボネート及び/又は酸化物として含まれることを特徴とする請求項1～6の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項8】**

触媒被覆物が、Pt及びPdを、1：100～10：1の範囲のPt：Pd質量割合で含むことを特徴とする請求項1～7の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項9】**

触媒がRhを、0.0035～0.35g/Lの装填量で含むことを特徴とする請求項1～8の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項10】**

触媒がPtを、0.018～1.8g/Lの装填量で含むことを特徴とする請求項1～9の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項11】**

触媒がPdを、0.7～7g/Lの装填量で含むことを特徴とする請求項1～10の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項12】**

第1の層が、以下の：

(a') Pdを含む層；及び

(a") Rhを含む層；

を含み、これらの層(a')及び(a")が、それぞれ更に以下の：

1種以上の粒子状担体材料；

1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料；及び

1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、

を含み、前記1種以上の窒素酸化物貯蔵材料は、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含むことを特徴とする請求項1～11の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項13】**

層(a')が500 ppm未満のPt及び/又はRhを含み、  
及び/又は、

層(a")が500 ppm未満のPt及び/又はPdを含み、

第2の層が、500 ppm未満の更なる白金族金属を、Pt及び/又はPdの他に含むことを特徴とする請求項12に記載の触媒。

**【請求項14】**

層(a')中に含まれる1種以上のOSC材料が、30～85質量%CeO<sub>2</sub>のセリア

-ジルコニア複合体を含み、

及び/又は、

10

20

30

40

50

層( a " )中及び/又は第2の層中に含まれる1種以上のO S C材料が、10~39質量%CeO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体を含むことを特徴とする請求項12又は13に記載の触媒。

**【請求項15】**

層( a ' )が、50質量%以上の1種以上の窒素酸化物貯蔵材料を含むことを特徴とする請求項12~14の何れか1項に記載の触媒。

**【請求項16】**

触媒が、排ガス処理システム内に含まれ、

該排ガス処理システムは、内燃エンジン及び該内燃エンジンと流体的に連結した排ガス導管を含み、前記触媒は、前記排ガス導管中に存在していることを特徴とする請求項1~15の何れか1項に記載の触媒。 10

**【請求項17】**

排ガス処理システムが、更に、排ガス導管中に選択的触媒還元(SCR)触媒を含むことを特徴とする請求項16に記載の触媒。

**【請求項18】**

請求項1~15のいずれか1項に記載の触媒を製造するための方法であって、以下の工程:

( i ) 基材を準備する工程;

( i i ) 1種以上の粒子状の担体材料を、少なくとも1種のPd源で含浸させる工程;

( i i i ) 1種以上の粒子状の担体材料を、少なくとも1種のRh源で含浸させる工程; 20

( i v ) 工程( i i )及び( i i i )で得られた生成物を一体化する工程;

( v ) 1種以上の酸素貯蔵成分(O S C)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒を、工程( i v )で得られた生成物に加えスラリーを得る工程;

( v i ) 工程( v )で得られたスラリーを製粉する工程;

( v i i ) 工程( v i )の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として施す工程;

( v i i i ) 1種以上の粒子状担体材料を、少なくとも1種のPt-及び/又は少なくとも1種のPd-源で含浸させる工程; 30

( i x ) 1種以上の酸素貯蔵成分(O S C)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒を、工程( v i i i )で得られた生成物に加えスラリーを得る工程;

( x ) 工程( i x )で得られたスラリーを製粉する工程;

( x i ) 工程( x )の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として施す工程;

を含み、及び

触媒に含まれる1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に含まれる、アルカリ及びアルカリ土類金属の合計量は、それぞれのアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>O及びアルカリ土類金属酸化物MOとして計算して、11~122g/Lの範囲であることを特徴とする方法。 40

**【請求項19】**

請求項1~15のいずれか1項に記載の触媒を製造するための方法であって、以下の工程:

( i ) 基材を準備する工程;

( i i ) 1種以上の粒子状の担体材料を、少なくとも1種のPd源で含浸させる工程;

( i i i ) 1種以上の酸素貯蔵成分(O S C)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒を、工程( i i )で得られた生成物に加えスラリーを得る工程;

( i v ) 工程( i i i )で得られたスラリーを製粉する工程;

( v ) 工程( i v )の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として 50

施す工程；

(v i) 1種以上の粒子状担体材料を、少なくとも1種のR<sub>h</sub>-源で含浸させる工程；  
 (v ii) 1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒を、工程(v i)で得られた生成物に加え、スラリーを得る工程；

(v iii) 工程(v ii)で得られたスラリーを製粉する工程；  
 (ix) 工程(v iii)の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として施す工程；

(x) 1種以上の粒子状担体材料を、少なくとも1種のPt-及び/又は少なくとも1種のPd-源で含浸させる工程；

(xi) 1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒を、工程(x)で得られた生成物に加え、スラリーを得る工程；

(xii) 工程(xi)で得られたスラリーを製粉する工程；  
 (xiii) 工程(xii)の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として施す工程；

を含み、及び

触媒に含まれる1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に含まれる、アルカリ及びアルカリ土類金属の合計量は、それぞれのアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>O及びアルカリ土類金属酸化物MOとして計算して、11～122g/Lの範囲であることを特徴とする方法。

#### 【請求項20】

請求項1～17の何れか1項に記載の触媒上、及び/又は該触媒にガス流を通すことを含む、ガス流を処理するための方法。

#### 【請求項21】

請求項1～17の何れか1項に記載の触媒、又は請求項18又は19に記載の方法に従って得られた触媒を、三元触媒として使用する方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【技術分野】

##### 【0001】

本発明は、NH<sub>3</sub>-形成活性が改良された触媒に関し、及び自動車排ガスを処理するための方法に関し、及び自動車排ガス流のための処理システムに関する。特に、本発明は、選択的触媒還元(SCR)触媒と共に使用して良い三元触媒(TWC)に関する。

##### 【背景技術】

##### 【0002】

自動車の排ガス、及び特にリーンバーンエンジンからの排ガス(例えば、ディーゼル排ガス、及びリーンバーンガソリンエンジン)の処理で遭遇する問題の一つは、これらの中に含まれる亜酸化窒素(nitrous oxide)の処理に関わるものである。この効果のために、リーンバーン条件の下に走行する自動車(乗り物)に使用される多くの排ガス処理システムは、SCR触媒の上流に配置されたNO<sub>x</sub>貯蔵触媒の組合せを使用する。特に、排ガス流中に含まれる窒素酸化物が、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒中に低い温度で貯蔵され、より高い運転温度で放出され、ここでその効果的な還元がSCR中で達成されても良い。この点で、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒の下流側、及びSCRユニットの前で、ガス流中に還元剤を投入する手段を使用することが(窒素酸化物の窒素へのSCR反応を可能にするために)通常では必要である。最適なSCR活性を達成するために、すなわち窒素酸化物、及び/又は還元剤、例えばアンモニア、及び/又はウレアの放出を可能な限り低く維持するために、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒、この下流側に配置された還元剤投入手段、及び入口温度に依存しての理想的な化学量論下での還元剤と窒素酸化物の反応のためのSCRユニットの個々の成分の活性を調整するための種々の解決策が提案してきた。

##### 【0003】

例えば特許文献1(DE 10011612 A1)には、NO<sub>x</sub>貯蔵触媒、ウレア投入ユ

10

20

30

40

50

ニット、及び排ガス導管中に配置されたSCR触媒の並びを含む、燃焼エンジンのための排ガス処理システムが開示されている。一方、特許文献2(WO2008/022751)には、SCRユニットの上流でのアンモニアの投入が、排ガス入口温度に依存して明確に制御される、成分の並びが同様である排ガス処理システムが開示されている。

#### 【0004】

このような排ガス処理システムについての主たる短所は、(窒素酸化物とこれらを窒SCRユニット中で窒素に最適に変換することを可能にするために、正確な時点で、排ガス中に還元剤を正確な量で投入するための、高精度の装置を含む必要のある)排ガスに還元剤を投入するための手段への上述した依存性である。特に、このようなシステムは、最適な機能のために、定期的なメンテナンスを必要とし、及び天候条件、特に(低温が適切な運転モードを大きく妨げる場合には、)冬に対して敏感(弱い)である。この結果、上述したシステムで記載した依存性を示すことのない、(SCRユニット中で、窒素酸化物放射物を処理するための還元剤の外部供給源の使用から大きく独立した)排ガス処理システムを提供する試みがなされてきた。

#### 【0005】

この点について特許文献3(WO2009/134831)には、SCRの上流側に配置され、及び処理システムに還元剤を導入するための外部手段を含まない三元触媒装置の組合せを含む、窒素酸化物放出の処理のための排ガス処理システムが開示されている。特に、上述したシステムは、三元触媒装置内のアンモニアのインサイチュ(その場)での生成に依存し、アンモニアの生成は、燃料投入手段を制御することによる、SCRユニットのアンモニア需要に適用され、そして排ガス流の組成、及び従って(三元触媒でのアンモニアの生成のために必要な)成分の化学量論が適用される。一方、特許文献4(DE10152187)には、替りのルートが提供されており、これは、排ガス流中の窒素酸化物に依存するアンモニアの化学量論的な制御を、排ガスシステム自体に移すことによるもので、そしてこれはその中に配置された窒素酸化物とアンモニアトラップを使用し、及び排ガス流を(平行な一連の通路中の流れを規制する)ベントシステムによって制御することによって行われる。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

【特許文献1】DE10011612A1

【特許文献2】WO2008/022751

【特許文献3】WO2009/134831

【特許文献4】DE10152187

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

このようなシステムでインサイチュでのアンモニア生成が行われる態様とは独立して、アンモニアを生成するための改良された三元触媒に需要が持続的に残っている。(合計排ガス放出を更に低減するという観点から)上述した相の必要性と継続時間を低減するために、特に、リッチ排ガス相でのアンモニアの形成について、高い活性を有する触媒に需要がある。更に、このような改良された触媒の発達における困難な課題は、アンモニア生成の改良は、三元触媒の更なる機能(特に、炭化水素についての酸化容量についての機能)を、関連して悪化させることである。

#### 【0008】

従って、本発明の目的は、改良されたNH<sub>3</sub>-生成を示し、及びなお、(特に炭化水素リッチ排ガス相の間、)炭化水素についての高い変換割合を維持する新しい三元触媒を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

10

20

30

40

50

従って、本発明に従う触媒が、（触媒が、特に炭化水素リッチ排ガス相の間、炭化水素を酸化する高い活性を示す機能を損なうことなく、） $\text{NH}_3$ 形成について高い活性を示すことが見出されたことは驚くべきことであった。この結果、本発明の触媒は、還元剤を導入するための外部手段を使用することなく、その中に含まれるSCRユニット中の窒素酸化物の選択的還元を可能にする、排ガス処理システム内に有利に使用して良いものである（このことは、特に、炭化水素（HC）放出の卓越した処理が、特に排ガス処理のリッチ相で提供されることによるものである）。本発明のこれらの結合された効果の結果、特にリーンバーン用途、例えばディーゼル、及びリーンバーンガソリンエンジンにおいて、リッチ相の継続時間が（HC放出の処理効率を犠牲にすることなく）低減されて良い。この結果、本発明の触媒は、排ガス処理システムに使用された場合、合計放出の効果的な低減を可能にし、ここで、この結果は、リーンバーンエンジン、例えばガソリンダイレクトインジェクションエンジンからの排ガスの処理において、特に明確である。10

#### 【0010】

従って、本発明は、基材及び触媒被覆物を含む排ガス処理触媒であって、

触媒被覆物は、3層以上の層を含み、これらの層は以下の

（a）基材上に施され、Pd及びRhを含む第1の層；及び

（b）第1の層の上に施され、Pt及び／又はPd、好ましくはPt及びPdを含む第2の層；

を含み、第1及び第2の層は、それぞれ更に以下の：

好ましくは1種以上の白金族金属の一部が1種以上の粒子状の担体材料上に担持された20

、1種以上の粒子状の担体材料；

1種以上の酸素貯蔵成分（OSC）材料；及び

1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、

を含み、前記1種以上の窒素酸化物貯蔵材料は、

アルカリ、及び／又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含み

、

触媒に含まれる1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に含まれる、アルカリ及びアルカリ土類金属の合計量は、それぞれのアルカリ金属酸化物 $M_2O$ 及びアルカリ土類酸化物MOとして計算して、 $11 \sim 122 \text{ g/L}$  ( $0.18 \sim 2.0 \text{ g/in}^3$ ) の範囲、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ g/in}^3$  の範囲、より好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ g/in}^3$  の範囲、より好ましくは $0.4 \sim 0.8 \text{ g/in}^3$  の範囲、より好ましくは $0.45 \sim 0.6 \text{ g/in}^3$  の範囲、及び更により好ましくは $0.5 \sim 0.55 \text{ g/in}^3$  の範囲であることを特徴とする触媒に関する。30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0011】

【図1】実施例2及び比較例1の触媒の、 $\text{NH}_3$ 形成活性についての試験の結果を示した図である。

【図2】自動車排ガスに中に含まれる炭化水素放出物の変換について、水素炎イオン化検出器（flame ionization detector）を使用した実施例2及び比較例1の触媒の試験からの結果を示した図である。40

【図3】 $\text{NH}_3$ -形成活性、及び自動車排ガス中に含まれる炭化水素放出の変換についての、実施例1及び2、及び比較例2の触媒の試験からの結果を示した図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0012】

本発明の意味（目的）の範囲内において、他に記載がなければ、「窒素酸化物貯蔵材料」及び特に「1種以上の窒素酸化物貯蔵材料」は、好ましくは、窒素酸化物貯蔵材料、及び1種以上の窒素酸化物貯蔵材料をそれぞれ示し、ここで、上述した材料又は複数種の材料は、（本発明で定義された、上述した窒素酸化物貯蔵材料、又は1種以上の窒素酸化物貯蔵材料の実施例、及び好ましい実施例に従う）アルカリ及び／又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む。50

## 【0013】

触媒の相を担持し、及び排ガス処理工程の間に形成される条件に対して抵抗性を有するものであれば、基材として任意の材料を使用することができる。本発明に従う基材は、その上に存在する相の少なくとも一部と流体的な接触を可能とするものであれば、考えられる任意の形状であって良い。好ましくは、基材はモノリスであり、ここでより好ましくはモノリスは、貫流モノリス(フロースルーモノリス)である。適切な基材は、触媒を製造するために一般的に使用される任意の材料を含み、及び通常、セラミック、又は金属ハニカム構造を含む。従って、モノリス基材は、基材の入口から出口面に延び、流体流に対して開いている微細な平行ガス流通路を含む(ハニカム貫流基材と称される)。その流体入口からその流体出口にかけて、基本的にまっすぐな通路が、その上に層が堆積された壁によって規定されており、これにより、この通路を流れるガスが触媒材料と接触する。モノリス基材の流体通路は、薄い壁のチャンネル(通路)であり、該チャンネルは、適切な任意の断面形状と寸法、例えば台形、長方形、正方形、正弦曲線、六角形、橢円、又は円形を有していても良い。このような構造は、断面の1平方インチあたり、900個までのガス入口開口部(すなわちセル)を含んでいても良く、ここで本発明に従えば、構造体は、好ましくは1平方インチあたり50~600個の開口部、より好ましくは300~500個、及び更により好ましくは350~400個のガス入口開口部を含んでいて良い。

## 【0014】

従って、本発明の好ましい実施の形態に従えば、触媒はモノリス、好ましくは貫流モノリス、より好ましくはハニカム構造を有する貫流モノリスである基材を含む。

## 【0015】

通常、基材は、技術分野では公知の材料で製造することができる。この目的のために、好ましくは多孔性材料が基材材料として使用され、特にセラミック、及びセラミック状材料、例えばコーデライト、-アルミナ、アルミニシリケート、コーデライトアルミナ、シリコン、カーバイド、アルミニウムチタネット、シリコンニトリド、ジルコニア、ムライト、ジルコン、ジルコンムライト、ジルコンシリケート、シリマナイト、マグネシウムシリケート、ペタライト、リシア輝石、アルミナ-シリカ-マグネシア、及びジルコニウムシリケート、及び多孔性耐火金属、及びこれらの酸化物が使用される。本発明に従えば、「耐火金属」は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W及びReから成る群から選ばれる1種以上の金属を示す。基材は、セラミックファイバー複合材料で形成されていても良い。本発明に従えば、基材は好ましくは、コーデライト、シリコンカーバイド、及び/又はアルミニウムチタネットから形成される。通常、(特に自動車排ガスの処理に使用される場合には)触媒が被る高い温度に耐えることができる材料が好ましい。更に、壁流基材上の触媒組成物の装填量(積載量)は、基材の特性、例えば多孔率及び壁厚さに依存すると理解される。

## 【0016】

本発明の実施の形態の触媒のために有用な基材は、本来金属性であって良く、及び1種以上の金属又は金属合金で構成されていても良い。金属性の基材は、種々の形状、例えば波状シート、又はモノリス形状であっても良い。適切な金属性担体は、耐熱性金属、及び金属合金、例えばチタニウム、及びステンレススチール、及び鉄が実質的又は主要な成分である他の合金を含む。このような合金は、1種以上のニッケル、クロム、及び/又はアルミニウムを含んでも良く、及びこれらの金属の合計量は、合金の少なくとも15質量%(例えば10~25質量%のクロム、3~8質量%のアルミニウム、及び20質量%以下のニッケル)を有利に含んでいても良い。合金は、少量、又は微量の1種以上の他の金属、例えばマンガン、銅、バナジウム、チタニウム、及びこれらに類似するものを含んでいても良い。金属基材の表面は高い温度、例えば1000以上で酸化され、基材の表面に酸化物層を形成することによって合金の腐食に対する抵抗性を改良しても良い。このような高い温度を使用した酸化は、後の組成物の基材への付着力を高めても良い。

## 【0017】

本発明に従えば、第1及び第2の層は、1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料を含む

10

20

30

40

50

。原則として、(酸素を可逆的に貯蔵することができれば)任意の酸素貯蔵成分材料を使用して良い。好ましくは、上述した酸素貯蔵成分材料は、ジルコニア、セリア、ランタナ、プラセオジミア、ネオジミア、及びこれらの混合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物を含み、ここで、1種以上のOSC材料は、好ましくは、セリア及び/又はジルコニアを含む。特に好ましい実施の形態に従えば、OSC材料は、セリア-ジルコニア複合体、及び/又は混合酸化物を含む。

#### 【0018】

本発明の意味の範囲内で、%で表わされる値は、他に記載(規定)がなければ通常、質量%(重量%)を表す。更に、本発明で使用される「含む(comprising)」は通常、成分が特定の成分中に含まれることを示すが、しかしながら、上述した成分中から更なる材料、又は化合物を除外するものではない。本発明の好ましい「意味づけ」では、しかしながら、「含む」は、「から成る」の意味に使用され、特定的に指定されたもの以外の更なる成分の存在が除外される。

#### 【0019】

本発明に従えば、触媒被覆物の第1及び第2の層に含まれる1種以上のOSC材料は、相互に同一であっても良く、又は異なっていても良い。好ましい実施の形態に従えば、第1及び第2の層は両方とも、セリア-ジルコニア複合体、及び/又は混合酸化物を含む1種以上のOSC材料を含み、ここで、より好ましくは、セリア-ジルコニア複合体、及び/又は混合酸化物は、30~85質量%のCeO<sub>2</sub>、好ましくは35~70質量%、より好ましくは40~55質量%、及び更により好ましくは43~47質量%のセリアを含む。特に好ましい実施の形態に従えば、第2の層は、(10~39質量%CeO<sub>2</sub>、好ましくは15~34質量%、より好ましくは20~32質量%、及び更により好ましくは25~30質量%のセリアを含む)セリア-ジルコニア複合体、及び/又は混合酸化物を含む。(酸素貯蔵の十分なレベルが得られ、及び触媒の酸素貯蔵容量が、高いレベルのNH<sub>3</sub>-形成及びHC酸化活性の両方を与えるその容量を妨げなければ)原則として、1種以上のOSC材料の可能な任意の積載量(装填量)を、触媒に選ぶことができる。1種以上のOSC材料の、触媒中に含まれる積載量は、通常0.1~5.0g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.5~3.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.7~2.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.8~1.5g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.9~1.4g/in<sup>3</sup>であって良い。本発明に従い、第1の層内に特定的に含まれる1種以上のOSC材料の積載量は、0.05~3.0g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.10~2.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.50~1.5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.80~1.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.85~0.90g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.87~0.89g/in<sup>3</sup>であって良い。更に、又はこの替りに、第2の層内に特定的に含まれる1種以上のOSC材料の積載量は、0.001~0.50g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.005~0.10g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.010~0.050g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.020~0.035g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.025~0.030g/in<sup>3</sup>であって良い。好ましい実施の形態に従えば、第2の層に特定的に含まれる1種以上のOSC材料の積載量は、0.01~5.0g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.05~2.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.10~1.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.30~0.80g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.40~0.60g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.45~0.55g/in<sup>3</sup>であって良い。

#### 【0020】

本発明に従えば、触媒被覆物中の第1の層は、Pd及びRhを含む。更に、触媒被覆物中の第2の層は、Pt及び/又はPd、好ましくはPt及びPdを含む。原則として、触媒被覆物中に、及び好ましくは、その中に含まれる第1及び第2の層中に、これらの白金族金属の考えられる任意の積載量(装填量)が含まれて良い。従って、触媒はPdを、0.7~7g/L(20~200g/ft<sup>3</sup>)、好ましくは50~150g/ft<sup>3</sup>、より好ましくは80~110g/ft<sup>3</sup>、及び更により好ましくは90~110g/ft<sup>3</sup>の積載量で含んでも良い。更に、又はこの替りに、触媒は、Ptを、0.018~1.8g

10

20

30

40

50

/ L ( 0 . 5 ~ 5 0 g / f t<sup>3</sup> )、好ましくは 1 ~ 3 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 2 ~ 2 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 3 ~ 1 5 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 5 ~ 1 0 g / f t<sup>3</sup>、及び更により好ましくは 7 ~ 9 g / f t<sup>3</sup> の積載量で含んでも良い。更に、又はこの替りに、触媒は、R h を、0 . 0 0 3 5 ~ 0 . 3 5 g / L ( 0 . 1 ~ 1 0 g / f t<sup>3</sup> )、好ましくは 0 . 5 ~ 5 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 0 . 7 5 ~ 4 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 1 . 0 ~ 3 . 5 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 1 . 2 5 ~ 3 g / f t<sup>3</sup>、及び更により好ましくは 1 . 5 ~ 2 . 5 g / f t<sup>3</sup> の積載量で含んでも良い。

#### 【 0 0 2 1 】

通常、これらの白金族金属の積載量は、触媒中のこれらの含有量を示し、ここで、これらの白金族金属は、好ましくは触媒被覆物中に含まれ、及びより好ましくは上記被覆物中に含まれる第1及び第2の層中に、(好ましくは上述した積載量で)含まれる。好ましくはP tに加え、第2の層中にP dが含まれる本発明の好ましい実施の形態に従えば、上述した層中のP dの積載量は、0 . 1 ~ 1 5 0 g / f t<sup>3</sup>、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 1 ~ 5 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 5 ~ 2 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 7 ~ 1 5 g / f t<sup>3</sup>、及び更により好ましくは 9 ~ 1 0 g / f t<sup>3</sup> であって良い。更に又はこの替りに、第1の層中に含まれるP dの積載量は、1 ~ 2 5 0 g / f t<sup>3</sup>、好ましくは 5 ~ 2 0 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 1 0 ~ 1 5 0 g / f t<sup>3</sup>、より好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 g / f t<sup>3</sup>、及び更により好ましくは 8 5 ~ 9 0 g / f t<sup>3</sup> であって良い。

#### 【 0 0 2 2 】

本発明に従えば、このような金属が、排ガスを処理する触媒性能を妨げることがなく、及び特にH C酸化とN H<sub>3</sub>-形成の両方を高いレベルで与える触媒性能を妨げることがければ、触媒中の更なる白金族金属の存在について通常、制限はない。本発明の意味(目的)の範囲で、他に明確な記載がなければ、「白金族金属」という用語は、R u、R h、P d、O s、I r及びP tを示す。

#### 【 0 0 2 3 】

本発明の特定の実施の形態に従えば、第1の層は、5 0 0 p p m未満のP t、及びより好ましくは5 0 0 p p m未満の更なる白金族金属をR h及びP dに加えて含む。上述した好ましい実施の形態に従えば、第1の層が、これらを5 0 p p m未満、より好ましくは1 0 p p m未満、より好ましくは1 p p m未満、及び更により好ましくはこれらを0 . 1 p p m未満で含むことが更に好ましい。更に、又はこの替りに、本発明に従えば、第2の層は、好ましくは5 0 0 p p m未満のR h、及びより好ましくは5 0 0 p p m未満の更なる白金族金属をP t及び/又はP dに加えて含み、及びより好ましくは5 0 0 p p m未満の更なる白金族金属を、P t及びP dに加えて含む。ここで、上述した好ましい実施の形態に従えば、第1の層は、好ましくはこれらを5 0 p p m未満、より好ましくは1 0 p p m未満、より好ましくは1 p p m未満、及び更により好ましくは0 . 1 p p m未満の量で含む。

#### 【 0 0 2 4 】

通常、本発明に従えば、P tとP dの両方を含む触媒の実施の形態では、この中に含まれるP tのP dに対する質量割合(重量割合)については、特に制限がない。他に記載がなければ、本発明に従う元素及び/又は化合物の割合は通常、その質量割合を示す。従つて、触媒中のP t : P d質量割合は、1 : 1 0 0 ~ 1 0 : 1、より好ましくは1 : 7 0 ~ 5 : 1、より好ましくは1 : 5 0 ~ 2 : 1、より好ましくは1 : 3 0 ~ 1 : 1、より好ましくは1 : 2 0 ~ 1 : 2、より好ましくは1 : 1 5 ~ 1 : 5、及び更により好ましくは1 : 1 3 ~ 1 : 1 0 であっても良い。

#### 【 0 0 2 5 】

触媒が排ガスの処理でH C酸化及びN H<sub>3</sub>形成活性を示すならば、通常、触媒の白金族金属成分、及び特にP t、P t、及びR hはその中に、適切な任意の状態及び方法で含まれて良い。従つて、白金族金属成分は、その中にこのように含まれて良く、及び/又は1種以上の触媒成分上に担持されていても良く、好ましくは、触媒被覆物の第1と第2の層

10

20

30

40

50

中に含まれる、1種以上の更なる成分上に担持されていても良い。従って白金族金属は、少なくとも部分的に、又は全てが1種以上のO S C材料の、1種以上の粒子状担体材料の任意の1つに担持されていても良く、及び／又は1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に担持されていても良い。ここで、本発明で使用される「窒素酸化物」という用語は通常、窒素と酸素の二元化合物、及び好ましくはNO、NO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>O、及び更により好ましくはNO及びNO<sub>2</sub>を意味する。更に、本発明の意味(目的)内で、「NO<sub>x</sub>」は、化合物NO及びNO<sub>2</sub>を意味する。

#### 【0026】

本発明に従う触媒的好ましい実施の形態では、白金族金属及び特にPt、Pd及び／又はRhは、少なくとも部分的に、及び好ましくは全部が、1種以上の粒子状の担体材料に担持される。1種以上の白金族金属、及び特にPd及びRhの両方が触媒被覆物の第1の層中に含まれる実施の形態では、上述した白金族金属は、好ましくは少なくとも部分的に、異なる粒子状担体材料上に担持され、ここでより好ましくは、白金族金属は、1種以上の粒子状の担体材料上、及び／又は(第1及び／又は第2の層中に含まれる)1種以上の更なる成分上に、別個に担持される。

10

#### 【0027】

従って、本発明的好ましい実施の形態に従えば、第1の層中に含まれるPd及びRhは、少なくとも部分的に、別個の粒子状担体材料上に担持され、及び好ましくは、Pd及びRhが別個の粒子状材料上に担持される。

20

#### 【0028】

通常、(排ガス処理工程で遭遇する条件に耐えることができ、及び1種以上の更なる触媒成分、特に1種以上の白金族金属、好ましくはPd及び／又はPtを適切に担持できるものであれば、)考えられる任意の粒子状担体材料が触媒中に含まれて良い。好ましい実施の形態に従えば、粒子状の担体材料は、1種以上の酸化物、及びより好ましくは1種以上の金属酸化物を含む。好ましくは、高表面積耐火性金属酸化物担体、例えば「ガンマアルミナ」又は「活性化アルミナ」とも称されるアルミナ担体材料が使用される。上述した材料は、典型的には、BET表面積が60～200m<sup>2</sup>/gの範囲又はそれ以上である。このような活性化アルミナは通常、アルミナのガンマ及びデルタ相の混合物であるが、しかし、相当量のエータ、カッパ、及びシータアルミナ相を含んでいても良い。活性化アルミナ以外の耐火性金属酸化物を、触媒成分の少なくとも一部のための担体として使用することができる。例えば、バルクセリア、ジルコニア、アルファアルミナ、及び他の材料が、このような用途のために公知である。これらの材料の多くは、活性アルミナよりも相当に小さなBET表面積を有しているという不利な点を被るにもかかわらず、このような不利な点は、得られる触媒のより長い耐久力によって相殺される傾向がある。「BET表面積」は、N<sub>2</sub>吸着による表面積測定を行うためのBrunauer, Emmett, Teller法を示す、通常の意味を有している。孔径、及び孔体積は、BETタイプN<sub>2</sub>吸着を使用して測定することができる。好ましくは、活性アルミナは、比表面積が、60～350m<sup>2</sup>/g、及び典型的には90～250m<sup>2</sup>/gである。

30

#### 【0029】

本発明的好ましい実施の形態に従えば、金属酸化物、及び特に(好ましくは1種以上の粒子状担体材料に含まれる)金属酸化物担体粒子は、好ましくは、アルミナ、チタニア、チタニア-アルミナ、ジルコニア-アルミナ、バリア-アルミナ、セリア-アルミナ、バリア-セリア-アルミナ、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、チタニア-ジルコニア、及びこれらの混合物から成る群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。更に好ましくは、少なくとも1種の化合物は、アルミナ、ジルコニア-アルミナ、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、及びこれらの混合物から成る群から選ばれ、より好ましくは、ジルコニア-アルミナ、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、及びこれらの混合物から成る群から選ばれ、ここで更により好ましくは、1種以上の粒子状の担体材料は、ランタナ-アルミナ及び／又はジルコニア-アルミナを含む。

40

50

## 【0030】

特に好ましい実施の形態に従えば、1種以上の金属酸化物、及び特に（1種以上の粒子状の担体材料に含まれる）金属酸化物担体粒子は、1種以上の化合物でドープされる。従って、金属酸化物及び好ましくはアルミナは、好ましくは1種以上の化合物、好ましくはランタン及び／又はジルコニアでドープされても良い。上述した実施の形態では、金属酸化物粒子にドープする1種以上の化合物の量については、特定の制限はない。従って、金属酸化物、及び好ましくはアルミナは、30%以下の化合物、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、及び更により好ましくは1%以下の化合物でドープされても良い。ランタンでドープされたアルミナを含む、特に好ましい実施の形態に従えば、アルミナは、0.5～25%の範囲のランタン、好ましくは1～15%、より好ましくは2～10%、より好ましくは3～5%、及び更により好ましくは3.5～4.5%のランタンでドープされる。更に、又はこの替りに、ジルコニアでドープされたアルミナを含む、特に好ましい実施の形態に従えば、アルミナは、0.5～50%の範囲のジルコニア、好ましくは1～40%、より好ましくは5～30%、より好ましくは15～25%、及び更により好ましくは18～22%のジルコニアでドープされる。特に好ましい実施の形態では、ランタナでドープされたアルミナ、及びジルコニアでドープされたアルミナで、ここで、アルミナはジルコニアで、%からの範囲でドープされ、及び更なるアルミナが%からの範囲のランタンでドープされる。その特に好ましい実施の形態では、それぞれ粒子状の担体材料として、第1の層は、ランタンでドープされたアルミナを含み、及び第2の層は、ジルコニアでドープされたアルミナを含む。

10

20

## 【0031】

触媒の技術的な特徴（特に高いレベルのHC酸化及びNH<sub>3</sub>形成活性）が得られるならば、通常、触媒は、1種以上の粒子状担体を適切な任意の量で含んで良い。従って、1種以上の粒子状の担体材料を使用した触媒の積載量は、0.5～20g/in<sup>3</sup>、好ましくは1～10g/in<sup>3</sup>、より好ましくは1.5～5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは2～3g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは2.2～2.7g/in<sup>3</sup>の範囲であって良い。この好ましい実施の形態に従えば、触媒被覆物の第1の層中の1種以上の粒子状担体材料の積載量は、0.05～10g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.1～5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.5～2g/in<sup>3</sup>、より好ましくは1.0～1.5g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは1.1～1.3g/in<sup>3</sup>の範囲である。更に、又はこの替りに、第2の層中の1種以上の粒子状の担体材料の積載量は、好ましくは0.05～10g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.1～5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.5～2g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは1.0～1.5g/in<sup>3</sup>の範囲である。

30

## 【0032】

本発明では、触媒被覆物の第1及び第2の層は、アルカリ及び／又はアルカリ土類金属の群から選ばれる1種以上の要素を含む、1種以上の窒素酸化物貯蔵材料を含む。本発明の技術的效果、及び特に高いレベルのHC酸化、及びHN<sub>3</sub>形成活性が触媒によって与えられるならば、原則として、アルカリ及びアルカリ土類金属の群から選ばれる任意の要素、又は要素の組合せが、本発明に従う触媒中に含まれて良い。本発明に従い窒素酸化物貯蔵材料中に含まれる、1種以上のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属は、好ましくはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr及びBaから成る群、及びより好ましくはK、Mg、Sr及びBaから成る群から選ばれる。特に好ましい実施の形態に従えば、1種以上のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属は、K、Mg及びBaから成る群から選ばれ、より好ましくは、1種以上の窒素酸化物貯蔵材料は、Mg及び／又はBaを含み、更により好ましくはBaを含む。

40

## 【0033】

触媒が窒素酸化物を可逆的に固定可能であれば、通常、窒素酸化物貯蔵材料中に含まれる、1種以上のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属は、適正な任意の形態で含まれて良い。好ましくは、1種以上のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属は、その（それぞの）酸化物及び／又はその（それぞの）カーボネートとして含まれる。特に好ましい実施

50

の形態では、1種以上のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属が、そのカーボネートとして、少なくとも部分的に含まれ、及び好ましくは全部が含まれる。

#### 【0034】

触媒被覆物の第1及び第2の層に含まれる窒素酸化物貯蔵材料について、(アルカリ及び／又はアルカリ土類金属の群から選ばれる、上述した1種以上の要素に加え、)考えられる任意の要素(元素)、又は化合物も(上述した要素又は化合物が窒素酸化物を可逆的に固定可能であれば、)使用されて良い。特に、窒素酸化物貯蔵材料は、窒素酸化物をより低い温度で結合させ、及び次に、より高い温度、特に、その効果的な触媒変換が達成される温度でこれを放出することができるよう選ばれる。より特定的には、ここで使用されるより低い温度は、コールドスタート条件(冷間開始条件；この前段階では、エンジンは殆ど環境温度である)の間の自動車排ガス浄化中で遭遇する温度を示す。一方、より高い温度は、(排ガス処理、特に窒素酸化物放出の変換効率について、)排ガスシステムが十分な運転状態である温度に達した時に遭遇する温度を示す。10

#### 【0035】

本発明の意味(目的)の範囲内で、「変換(conversion)」という用語は、放出物の他の化合物への化学的な変換、及び適切な補足材料への化学的及び／又は吸着的な結合による、放出物の捕捉の両方を含む意味で使用されることが注記される。このことは特に、自動車排ガスの処理でのコールドスタート期間に適用される。この理由は、放出物(排気物)の効果的な捕捉は、理想的には、(排ガス処理のより熱い相中で、これらの効果的な変換が達成されるまで、)これらを一時的に保存する効果を有するからである。「放出(排気；emission)」は、本発明では、排ガス放出(exhaust gas emission)を示し、より好ましくは、NO<sub>x</sub>、CO及び炭化水素を含む排ガス放出を示し、及び更により好ましくは自動車排ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>、CO及び炭化水素を示す。20

#### 【0036】

本発明に従えば、窒素酸化物貯蔵材料は、アルカリ及び／又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素に加え、更に(好ましくはCe、La、Pr、Nd及びこれらの混合物から成る群から選ばれる)希土類金属化合物の群から選ばれる、少なくとも1種の金属化合物及び特にこれらの酸化物を更に含むことが好ましく、ここで、1種以上の窒素酸化物材料中に更に含まれる更なる要素は、好ましくはCeで、好ましくはセリアとしてのものである。30

#### 【0037】

窒素酸化物の十分な量が貯蔵可能であり、及びNO<sub>x</sub>貯蔵触媒中に含まれる残りの成分が損なわれなければ、原則として、窒素酸化物貯蔵材料の考えられる任意の積載量が選択されて良い。触媒中の窒素酸化物貯蔵材料の合計積載量は、通常0.2～5.0g/in<sup>3</sup>であって良く、好ましくは0.5～3.5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは1.0～2.5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは1.2～2.0g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは1.3～1.8g/in<sup>3</sup>である。その好ましい実施の形態に従えば、第1の層中の窒素酸化物貯蔵材料の積載量は、0.1～5.0g/in<sup>3</sup>、好ましくは0.2～3.5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.5～2.5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは1.0～2.0g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは1.2～1.4g/in<sup>3</sup>である。更に、又はこの替りに、第2の層中の窒素酸化物貯蔵材料の積載量は、好ましくは0.05～3.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.1～1.5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.5～1.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.2～0.7g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.45～0.55g/in<sup>3</sup>である。40

#### 【0038】

Baが1種以上の窒素酸化物貯蔵材料中に含まれる、本発明の特に好ましい実施の形態について、BaはBaOとして計算して、触媒中に、好ましくは0.18～5g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.20～2g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.30～1g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.40～0.70g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.50～0.55g/in<sup>3</sup>の量で含まれる。50

## 【0039】

本発明に従えば、第2の層はB<sub>a</sub>を、500 ppm未満の量で含むことも特に好ましく、ここで、より好ましくは第2の層はB<sub>a</sub>を、50 ppm未満の量、より好ましくは10 ppmの量、より好ましくは1 ppmの量、及び更により好ましくは0.1 ppm未満の量で含む。更に好ましい実施の形態に従えば、第2の層は500 ppm未満のアルカリ及び/又はアルカリ土類金属、好ましくはアルカリ土類金属を含み、ここでより好ましくは、第2の層は、これ(これら)を、50 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、及び更により好ましくは0.1 ppm未満の量で含む。本発明の好ましい更なる実施の形態に従えば、第2の層は、500 ppm未満の窒素酸化物貯蔵材料、好ましくは50 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、及び更により好ましくは0.1 ppm未満の窒素酸化物貯蔵を含む。

## 【0040】

本発明において、特に、高いレベルのHC酸化、及びNH<sub>3</sub>形成活性について、本発明の技術的効果が達成されるならば、触媒被覆物、及びその中に含まれる特に第1及び第2の層は、考えられる任意の態様で与えられて良い。しかしながら、第1及び第2の層、及び好ましくは上述した層を含む触媒被覆物が、触媒中にワッショコート層として含まれることが好ましい。ここで使用されるように、「ワッショコート」という用語は、基材担体材料、例えば(処理されるガス流が透過可能に十分に多孔性であることが好ましい)ハニカムタイプ担体メンバーに施される、触媒又は他の材料の薄い、付着する被覆物の技術において、その通常の意味を有している。

## 【0041】

更に、本発明に従えば、1種以上の更なる層が、第1及び第2の層に加え、触媒被覆物中に含まれても良い。本発明の特に好ましい実施の形態に従えば、第1の層自体は、2つ以上の別個の層を含み、ここでより好ましくは2つの別個の層が、その中に含まれる。上述した複数の層は、特にその中に含まれるPd及びRhについて、(本発明の第1の層中に含まれる上記2つ以上の別個の層中に含まれる、1種以上の粒子状の担体材料、1種以上のОСC材料、及び1種以上の窒素酸化物貯蔵材料と同様に、)同じ化学的組成を有していても良く、又はこの替りに、上述した2つ以上の別個の層中に含まれる1種以上の成分について異なっていても良い。特に、本発明の意味(目的)の範囲内で、触媒の第1の層中に含まれる2つ以上の別個の層は、(重ねて相互に設けられる)別個の層を示し、及び上述した個々の層のそれぞれの化学的組成は、本発明の触媒の第1の層の実施の形態及び好ましい実施の形態に従う化学的組成である。

## 【0042】

従って、本発明の触媒の好ましい実施の形態に従えば、第1の層は、(重ねて施された)2つ以上の別個の層を含む。

## 【0043】

本発明の特に好ましい実施の形態に従えば、第1の層は、

(a') Pdを含む層；及び

(a") Rhを含む層；

を含み、層(a')及び(a")は、更に以下の：

1種以上の粒子状担体材料；

1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料；及び

1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、

を含み、ここで、好ましくは白金族金属の少なくとも一部が、前記1種以上の粒子状担体材料上に担持されており、

前記1種以上の窒素酸化物貯蔵材料は、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含み、及び

好ましくは層(a')が基材上に施され、及び層(a")が層(a')上に施されている。

## 【0044】

10

20

30

40

50

従って個々の層( a' )及び( a'' )について、及び特に1種以上の粒子状材料、1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料、及びその中に含まれる1種以上の窒素酸化物貯蔵材料について、同様のことが、(触媒の第1の層の実施の形態及び好ましい実施の形態の成分、及び上記に開示され、及び定義された本発明の好ましい実施の形態について)適用される。

#### 【0045】

本発明の特定の実施の形態に従えば、層( a' )は、500 ppm未満のPt及び/又はRh、好ましくはPt及びRhを含み、及び好ましくは500 ppmの更なる白金族金属をPdに加えて含む。上述した好ましい実施の形態に従えば、好ましくは第1の層は、これらの50 ppm未満の量で含み、より好ましくは10 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、及び更により好ましくは0.1 ppm未満の量でこれらを含む。更に又はこの替りに、本発明に従えば、好ましくは、層( a'' )が500 ppm未満のPt及び/又はPd、好ましくはPt及びPd、及び好ましくは500 ppm未満の更なる白金族金属をRhの他に含む。更に、好ましい実施の形態に従えば、第1の層は、これらを50 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満、より好ましくは1 ppm未満、及び更により好ましくは0.1 ppm未満の量で含む。

#### 【0046】

従って、本発明に従う好ましい更なる実施の形態では、層( a' )が500 ppm未満のPt及び/又はRh、好ましくはPt及びRhを含み、及び好ましくは500 ppm未満の白金族金属をPdの他に含み、

10

20

及び/又は、好ましくは及び、

層( a'' )が500 ppm未満のPt及び/又はPd、好ましくはPt及びPdを含み、及び好ましくは500 ppm未満の白金族金属をRhの他に含み、

及び/又は、好ましくは及び、

第2の層が500 ppm未満のRh、より好ましくは500 ppm未満の更なる白金族金属を、Pt及び/又はPd、好ましくはPt及びPdの他に含む。

#### 【0047】

更に、更なる好ましい実施の形態に従えば、第1の層の層( a' )及び( a'' )中に含まれる1種以上のOSC材料は、同一であっても良く、又は相互に異なっていても良い。特に好ましい実施の形態に従えば、層( a' )及び( a'' )の両方は、セリア-ジルコニア複合体及び/又は混合酸化物を含む、1種以上のOSC材料を含み、ここでより好ましくは、層( a' )は、30~85質量%CeO<sub>2</sub>、好ましくは35~70質量%、より好ましくは40~55質量%、及び更により好ましくは43~47質量%のセリアを含む、セリア-ジルコニア複合体及び/又は混合酸化物を含む、1種以上のOSC材料を含む。更に又はこの替りに、層( a'' )は、好ましくは、10~39質量%CeO<sub>2</sub>、好ましくは15~34質量%、より好ましくは20~32質量%、及び更により好ましくは25~30質量%のセリアを含む、セリア-ジルコニア複合体及び/又は混合酸化物を含む、1種以上のOSC材料を含む。

30

#### 【0048】

従って、本発明の触媒の好ましい一実施の形態では、層( a' )中に含まれるセリア-ジルコニア複合体が、30~85質量%CeO<sub>2</sub>、好ましくは35~70質量%、より好ましくは40~55質量%、及び更により好ましくは43~47質量%CeO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体であり、

40

及び/又は、好ましくは及び、

層( a'' )中及び/又は第2の層中、好ましくは層( a'' )と第2の層の両方の中に含まれるセリア-ジルコニア複合体が、10~39質量%CeO<sub>2</sub>、好ましくは15~34質量%、より好ましくは20~32質量%、及び更により好ましくは25~30質量%のセリア-ジルコニア複合体である。

#### 【0049】

十分なレベルの酸素貯蔵が得られ、及び触媒の酸素貯蔵容量が、高いレベルのNH<sub>3</sub>-

50

形成及びHC酸化活性を与える容量を損なうことがなければ、原則として、層(a')及び(a")について、OSC材料の可能な任意の積載量を選んで良い。本発明に従えば、層(a')中に特定的に含まれる1種以上のOSC材料の積載量は、0.01~5.0g/in<sup>3</sup>であっても良く、好ましくは0.05~3.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.1~1.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.2~0.5g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.25~0.35g/in<sup>3</sup>であって良い。更に又はこの替りに、層(a")中に特定的に含まれる1種以上のOSC材料の積載量は、0.01~7.0g/in<sup>3</sup>であっても良く、好ましくは0.05~5.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.10~2.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.30~1.0g/in<sup>3</sup>、より好ましくは0.40~0.70g/in<sup>3</sup>、及び更により好ましくは0.45~0.55g/in<sup>3</sup>であって良い。

10

#### 【0050】

本発明の特に好ましい実施の形態に従えば、層(a')は、50質量%以上の1種以上の窒素酸化物貯蔵材料を含み、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、より好ましくは98質量%以上、より好ましくは99質量%以上、より好ましくは99.9質量%以上、及び更により好ましくは99.99質量%以上の(触媒被覆物の)1種以上の窒素酸化物貯蔵材料が、その層(a')中に含まれる。

#### 【0051】

触媒被覆物、及び特にその中に含まれる第1及び第2の層は更に、(触媒被覆物を得るために)この技術分野で通常使用される添加剤、例えば1種以上の促進剤、1種以上の安定剤、1種以上のバインダーを含んでも良い。好ましい実施の形態に従えば、触媒被覆物は1種以上のバインダーを含み、ここで、バインダーは、アルミニウムオキシハイドレートを、好ましくはナノ粒子の状態で含み。及び更により好ましくは、バインダーはベーマイトを含む。

20

#### 【0052】

本発明の好ましい実施の形態に従えば、触媒は排ガス処理システム内に含まれる。特に、本発明に従う処理システムは、内燃エンジン、内燃エンジン及び該内燃エンジンと流体的に連結した該ガス導管を含み、ここに記載される触媒は、前記排ガス導管中に存在する。原則として、考えられる任意の燃焼エンジンを、本発明の処理システムに適用して良く、ここでリーンバーンエンジンが使用されることが好ましく、例えばディーゼルエンジン、又はリーンバーンガソリンエンジン、より好ましくはリーンバーンガソリンエンジン、及び更により好ましくはガソリンダイレクトインジェクションエンジンが使用されることが好ましい。

30

#### 【0053】

従って、本発明は、排ガス処理システムであって、内燃エンジン、及び該内燃エンジンと流体的に連結した排ガス導管を含み、触媒が排ガス導管中に存在し、前記内燃エンジンは、好ましくはガソリンエンジンであり、及びより好ましくはガソリンダイレクトインジェクションエンジンである排ガス処理システムにも関する。

#### 【0054】

本発明の特に好ましい実施の形態に従えば、内部に触媒が含まれる排ガス処理システムは、1つ以上の更なる成分を含む。特に、排ガス処理システムは、好ましくは更に、排ガス導管内に配置された選択的触媒還元(SCR)触媒を含み、SCR触媒は、好ましくは触媒の下流側に配置される。より好ましくは、排ガス処理システムは、排ガス導管内に還元剤を供給する手段(特に、触媒とSCR触媒の間に配置された、還元剤を供給するための手段)を更に含むことがない。本発明の意味(目的)内で、「還元剤」は、(窒素酸化物、特にSCR触媒の還元に適切であるならば、)その機能に使用して良いと考えられる任意の化合物を示し、ここで、上記還元剤は好ましくは、アンモニア及び/又はウレア、及び特にアンモニアを示す。

40

#### 【0055】

排ガス処理システムに使用するために適切なSCR触媒成分は、600未満の温度で

50

$\text{NO}_x$  成分を還元することに効果的に触媒作用を及ぼすことができるもので、これにより、（典型的にはより低い排ガス温度に関連する）低負荷の条件下であっても、適切な  $\text{NO}_x$  レベルを処理することができる。好ましくは、触媒物品は、システムに加えることが好ましい還元剤、例えば  $\text{NH}_3$  の量に依存して、 $\text{NO}_x$  成分の少なくとも 50% を  $\text{N}_2$  に変換することが可能である。この点において、組成物のための、他の望ましい属性（特性）は、これが、 $\text{O}_2$  と過剰の  $\text{NH}_3$  とが  $\text{N}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  へ反応することに触媒作用を及ぼす性能を有し、これにより  $\text{NH}_3$  が大気に放出されないことである放出物処理システムに有用な SCR 触媒組成物は、650 を超える温度に対する熱的な耐性をも有するべきである。

## 【0056】

10

適切な SCR 触媒組成物は、例えば、US4961917 及び US5516497 に記載されている。適切な組成物は、ゼオライト中に存在する鉄と銅の両方の促進剤を、促進剤とゼオライトの合計量に対して、0.1 ~ 30 質量%、好ましくは 1 ~ 5 質量% の量で含む。 $\text{NO}_x$  を  $\text{NH}_3$  で  $\text{N}_2$  に還元することに触媒作用を及ぼすこれらの性能に加え、開示された組成物は、（特に、より高い促進剤濃度を有するこれの組成物のために）過剰の  $\text{NH}_3$  を  $\text{O}_2$  で酸化することを促進することもできる。本発明に従えば、（その中に触媒が含まれることが好ましい）排ガス処理システム中に Cu 含有 SCR 触媒を使用することが特に好ましく、及びより好ましくは、SCR 触媒は、Cu に加えて Fe を含む。

## 【0057】

20

従って、本発明の特に好ましい実施の形態に従えば、触媒は、排ガス導管内に選択性触媒還元（SCR）触媒、好ましくは Cu 含有 SCR 触媒、より好ましくは Cu 及び Fe を含む SCR 触媒を含む排ガス処理システム内に含まれ、SCR 触媒は、好ましくは触媒の下流側に配置される。

## 【0058】

本発明に従う触媒は、この技術分野では公知の方法によって容易に製造（調製）することができる。特に、触媒材料のいくつかの成分は、1種以上の成分の混合物として、（触媒製造の技術分野の当業者にとって容易に理解される）続いて行われる工程で基材に施されても良い。本発明の触媒を製造する代表的な方法では、それぞれ、1種以上の白金族金属、1種以上の粒子状担体材料、1種以上の酸素貯蔵成分（OSC）材料、及び1種以上の窒素酸化物貯蔵材料が、適切な担体部分のガス流通路の壁上の被覆物、又はワッショコート層として与えられ、ここで、触媒被覆物中に含まれる第1及び第2の層のそれぞれの成分は、基材上の2層以上のワッショコート層として与えられる。

30

## 【0059】

40

本発明に従えば、個々のワッショコート層の成分は、それぞれスラリー、好ましくは水性のスラリーに処理されても良い。次に基材は、個々のワッショコートのために、それぞれのスラリーに浸漬されて良く、この後で、過剰のスラリーが除去されて、基材のガス流通路の壁上に、2種以上のスラリーの薄い被覆物が得られる。次に、被覆された基材は乾燥され、及びか焼されて通路の壁に、それぞれの成分の付着する被覆物が得られる。従って、基材上に第1のワッショコートが施された後、次に被覆された基材は、更なるスラリーに浸漬されて、第1のワッショコート上に堆積した第2のワッショコート層が形成されて良い。次に基材は乾燥され、及び/又はか焼され、ここで乾燥及び/又はか焼工程は、好ましくは、基材上にワッショコートを施す各工程の後、又は触媒上に第2の、又は更なるワッショコート層を施す各工程の後に行われる。

## 【0060】

従って、本発明は、触媒を製造するための方法であって、以下の工程：

（i）基材を準備する工程；

（ii）1種以上の粒子状の担体材料を、少なくとも1種の Pd 源で含浸させる工程、

を有し、工程（ii）で、含浸は、好ましくは初期湿潤法を使用して行われ、更に、

（iii）1種以上の粒子状の担体材料を、少なくとも1種の Rh 源で含浸させる工程

、

50

を有し、工程 ( i i i ) で、含浸は、好ましくは初期湿潤法を使用して行われ、更に、( i v ) 工程 ( i i ) 及び ( i i i ) で得られた生成物を、好ましくは混合することによって一体化する工程；

( v ) 1種以上の酸素貯蔵成分 ( O S C ) 材料、アルカリ及び / 又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる 1種以上の要素を含む 1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒、好ましくは水、より好ましくは蒸留水を、工程 ( i v ) で得られた生成物に加え、好ましくは得られた混合物を混合することによってスラリーを得る工程；

( v i ) 工程 ( v ) で得られたスラリーを製粉し、好ましくは 50 μm 以下、より好ましくは 30 μm 以下、より好ましくは 20 μm 以下、及び更により好ましくは 10 μm 以下の粒子サイズ  $d_{90}$  まで製粉する工程；

( v i i ) 工程 ( v i ) の得られたスラリーを、1 工程以上の被覆工程で基材上に層として、好ましくはワッショコート層として施す工程；

( v i i i ) 1種以上の粒子状担体材料を、少なくとも 1種の P t - 及び / 又は少なくとも 1種の P d - 源、好ましくは P t - 及び P d - 源の両方で含浸させる工程、

を有し、工程 ( v i i i ) で、含浸は、好ましくは初期湿潤法を使用して行われ、更に、

( i x ) 1種以上の酸素貯蔵成分 ( O S C ) 材料、アルカリ及び / 又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる 1種以上の要素を含む 1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒、好ましくは水、より好ましくは蒸留水を、工程 ( v i i i ) で得られた生成物に加え、好ましくは得られた混合物を混合することによってスラリーを得る工程；

( x ) 工程 ( i x ) で得られたスラリーを製粉し、好ましくは 50 μm 以下、より好ましくは 30 μm 以下、より好ましくは 20 μm 以下、及び更により好ましくは 10 μm 以下の粒子サイズ  $d_{90}$  まで製粉する工程；

( x i ) 工程 ( x ) の得られたスラリーを、1 工程以上の被覆工程で基材上に層として、好ましくはワッショコート層として施す工程；

を含み、好ましくは、乾燥、及び / 又はか焼工程が、工程 ( v i i ) 及び / 又は工程 ( x i ) の後に行われ、より好ましくは乾燥工程の後にか焼工程が行われ、及び更により好ましくは、乾燥及び / 又はか焼工程、好ましくは乾燥工程と続くか焼工程が、各工程 ( i i ) 及び ( x i ) の後に行われ、及び

触媒に含まれる 1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に含まれる、アルカリ及びアルカリ土類金属の合計量は、それぞれのアルカリ金属酸化物  $M_2O$  及びアルカリ土類酸化物  $MO$  として計算して、 $11 \sim 122 g / L (0.18 \sim 2.0 g / in^3)$  の範囲、好ましくは  $0.2 \sim 1.5 g / in^3$  の範囲、より好ましくは  $0.3 \sim 1.0 g / in^3$  の範囲、より好ましくは  $0.4 \sim 0.8 g / in^3$  の範囲、より好ましくは  $0.45 \sim 0.6 g / in^3$  の範囲、及び更により好ましくは  $0.5 \sim 0.55 g / in^3$  の範囲である、ことを特徴とする方法にも関する。

#### 【 0 0 6 1 】

本発明の方法において、工程 ( i i ) の 1種以上の粒子担体は、工程 ( i i i ) で使用される粒子状担体材料と同一ではなく、本発明に従えば、P d 及び R h は上述した工程で、同一の粒子状担体材料に担持されない。

#### 【 0 0 6 2 】

本発明の方法の好ましい一実施の形態に従えば、工程 ( x i ) で得られる触媒層は、50 ppm 未満、より好ましくは 10 ppm 未満、より好ましくは 1 ppm 未満、及び更により好ましくは 0.1 ppm 未満の Ba を含む。

#### 【 0 0 6 3 】

本発明の意味（目的）の範囲内で、「含浸された (impregnated)」という用語は、（1種以上の成分を含む、及び特に P r 及び / 又は P d を含む溶液が、担体材料及び特に粒子状担体材料の孔に取込まれる）工程の結果を示す。好ましい実施の形態では、上述した成分の含浸は、初期湿潤 (incipient wetness) によって達成され、ここで、例えば希釈された P t 及び / 又は P d - 含有溶液の体積は、担体（本体）の孔体積とおおよそ等しい。

10

20

30

40

50

初期湿潤含浸は通常、担体の孔系にわたる1種以上の溶液の実質的に均一な分布をもたらす。

【0064】

本発明では、Pdを含む層(a')とRhを含む(a")を別個の状態で提供することが好ましく、及び本発明は更に、触媒を製造するための方法であって、以下の工程：

(i) 基材を準備する工程；

(ii) 1種以上の粒子状の担体材料を、少なくとも1種のPd源で含浸させる工程、  
を有し、工程(ii)で、含浸は、好ましくは初期湿潤法を使用して行われ、更に、

(iii) 1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒、好ましくは水、より好ましくは蒸留水を、工程(iii)で得られた生成物に加え、好ましくは得られた混合物を混合することによってスラリーを得る工程；

(iv) 工程(iii)で得られたスラリーを製粉し、好ましくは50μm以下、より好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下、及び更により好ましくは10μm以下の粒子サイズd<sub>90</sub>まで製粉する工程；

(v) 工程(iv)の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として、好ましくはワッシャコート層として施す工程；

(vi) 1種以上の粒子状担体材料を、少なくとも1種のRh-源で含浸させる工程、  
を有し、工程(vi)で、含浸は、好ましくは初期湿潤法を使用して行われ、更に、

(vii) 1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒、好ましくは水、より好ましくは蒸留水を、工程(vii)で得られた生成物に加え、好ましくは得られた混合物を混合することによってスラリーを得る工程；

(viii) 工程(vii)で得られたスラリーを製粉し、好ましくは50μm以下、より好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下、及び更により好ましくは10μm以下の粒子サイズd<sub>90</sub>まで製粉する工程；

(ix) 工程(viii)の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として、好ましくはワッシャコート層として施す工程；

(x) 1種以上の粒子状担体材料を、少なくとも1種のPt-及び/又は少なくとも1種のPd-源、好ましくはPt-及びPd-源の両方で含浸させる工程、

を有し、工程(x)で、含浸は、好ましくは初期湿潤法を使用して行われ、更に、  
(xi) 1種以上の酸素貯蔵成分(OSC)材料、アルカリ及び/又はアルカリ土類金属から成る群から選ばれる1種以上の要素を含む1種以上の窒素酸化物貯蔵材料、及び溶媒、好ましくは水、より好ましくは蒸留水を、工程(xi)で得られた生成物に加え、好ましくは得られた混合物を混合することによってスラリーを得る工程；

(xii) 工程(xi)で得られたスラリーを製粉し、好ましくは50μm以下、より好ましくは30μm以下、より好ましくは20μm以下、及び更により好ましくは10μm以下の粒子サイズd<sub>90</sub>まで製粉する工程；

(xiii) 工程(xii)の得られたスラリーを、1工程以上の被覆工程で基材上に層として、好ましくはワッシャコート層として施す工程；

を含み、好ましくは、乾燥、及び/又はか焼工程が、工程(v)及び/又は工程(ix)及び/又は工程(xiii)の後に行われ、より好ましくは乾燥工程の後にか焼工程が行われ、及び更により好ましくは、乾燥及び/又はか焼工程、好ましくは乾燥工程と続くか焼工程が、各工程(v)、(ix)及び(xiii)の後に行われ、及び

触媒に含まれる1種以上の窒素酸化物貯蔵材料に含まれる、アルカリ及びアルカリ土類金属の合計量は、それぞれのアルカリ金属酸化物M<sub>2</sub>O及びアルカリ土類酸化物MOとして計算して、0.18~2.0g/in<sup>3</sup>の範囲、好ましくは0.2~1.5g/in<sup>3</sup>の範囲、より好ましくは0.3~1.0g/in<sup>3</sup>の範囲、より好ましくは0.4~0.8g/in<sup>3</sup>の範囲、より好ましくは0.45~0.6g/in<sup>3</sup>の範囲、及び更により好ましくは0.5~0.55g/in<sup>3</sup>の範囲であることを特徴とする方法に関する。

**【 0 0 6 5 】**

上述した更なる本発明の方法の好ましい実施の形態に従えば、工程 (x i i i) で得られた触媒層が、好ましくは、500 ppm未満のBa、及びより好ましくは500 ppm未満の窒素酸化物貯蔵材料を含み、及び更により好ましくは、工程 (i x) 及び (x i i i) で得られた触媒層が、好ましくは、500 ppm未満のBa、及びより好ましくは500 ppm未満の窒素酸化物貯蔵材料を含む。

**【 0 0 6 6 】**

本発明の好ましい更なる実施の形態に従えば、触媒を製造するための本発明の方法に従って、及び特に本発明の実施の形態及び好ましい実施の形態の何れかに従う触媒を製造する方法に従って、触媒が得られ、又は得ることができる。従って、本発明に従えば、触媒を製造するための方法は、好ましくは、触媒を製造するための方法であって、触媒が本発明の実施の形態及び好ましい実施の形態に従う触媒である方法である。10

**【 0 0 6 7 】**

これらの実施の形態に加え、本発明は、本発明の触媒を使用して、窒素酸化物含有ガス流を処理するための方法にも関する。より特定的には、本発明の方法は、窒素酸化物ガス流を、本発明の触媒上を、及び / 又は触媒を通して導くことを含む。本発明の好ましい実施の形態に従えば、ガス流は、好ましくは内燃エンジン、及びより好ましくはガソリンエンジンから形成される排ガス流であり、ここでより好ましくは、排ガスは、リーンバーンガソリンエンジン中、及び更により好ましくは、ガソリンダイレクトインジェクションエンジン中の燃焼から形成される。20

**【 0 0 6 8 】**

従って、本発明は、本発明に従う触媒上、又は該触媒にガス流を通して、窒素酸化物を含むガス流を処理するための方法であって、ガス流は、好ましくは内燃エンジン、より好ましくはガソリンエンジン、より好ましくはリーンバーンガソリンエンジン、及び更により好ましくはガソリンダイレクトインジェクションエンジンから発生する排ガス流である方法に関する。本発明の好ましい実施の形態に従えば、排ガス流は、好ましくは、0.50 ~ 2.3 の 値の間、より好ましくは 0.75 ~ 2.1、より好ましくは 0.85 ~ 2.0、より好ましくは 0.90 ~ 1.95、より好ましくは 0.93 ~ 1.9、より好ましくは 0.96 ~ 1.9、及び更により好ましくは 0.97 ~ 1.9 の 値の間で、リーン相及びリッチ相の間で定期的に交互する。30

**【 0 0 6 9 】**

最後に、本発明は、本発明の触媒を、三元触媒として、特に自動車の排ガスの処理のために、より好ましくはガソリンエンジン排ガスの処理のために、及び更により好ましくは、リーン相及びリッチ相の間で定期的に交互する、ガソリンダイレクトインジェクションエンジンからの排ガスの処理のために使用する方法に関する。特に、本発明の触媒を、自動車排ガスの処理のために使用することが好ましく、ここで上記排ガスは、好ましくは、0.50 ~ 2.3 の 値の間、より好ましくは 0.75 ~ 2.1、より好ましくは 0.85 ~ 2.0、より好ましくは 0.90 ~ 1.95、より好ましくは 0.93 ~ 1.9、より好ましくは 0.96 ~ 1.9、及び更により好ましくは 0.97 ~ 1.9 の 値の間で交互する。40

**【 0 0 7 0 】****( 図面の説明 )**

図1は、実施例2及び比較例1の触媒の、NH<sub>3</sub>形成活性についての試験の結果を示している。ここで、NH<sub>3</sub>形成は、二次電離質量分析計 (Villinger & FedererからのTwinn MS) を使用して測定されている。結果は、300 の触媒床温度、及びそれぞれ0.93、0.96、0.97及び0.98のラムダ偏位のための1.9のリーンラムダでの試験から得られたものである。「NH<sub>3</sub>収率 / %」の値は、リッヂエンジン運転の間のNH<sub>3</sub>の %での、それぞれの収率 (yield) である。

図2は、自動車排ガス中に含まれる炭化水素放出物の変換について、水素炎イオン化50

検出器(flame ionization detector)を使用した実施例2及び比較例1の触媒の試験からの結果を示している。図1のためのように、結果は、300の触媒床温度、及びそれぞれ0.93、0.96、0.97及び0.98のラムダ偏位のための1.9のリーンラムダでの試験から得られたものである。「HC変換/%」の値は、排ガスが上記実施例に従う触媒を通った後に変換された、自動車排ガス中に本来(オリジナル)含まれる炭化水素の百分率を示している。

図3は、NH<sub>3</sub>-形成活性、及び自動車排ガス中に含まれる炭化水素放出の変換についての、実施例1及び2、及び比較例2の触媒の試験からの結果を示している。結果は、300の触媒床温度、及び1.9のリーンラムダでの試験から得られたものである。「NH<sub>3</sub>収率/%」の値は、リッヂエンジン運転の間の%での、それぞれのNH<sub>3</sub>収率を示している。「HCリッヂ%」及び「HCリーン%」の値は、それぞれ上述した実施例に従う触媒に排ガスを通した後に変換された、自動車排ガス中に本来(オリジナルに)含まれる炭化水素の百分率を示している。ここで、「HCリーン」は、1.9のリーンラムダの間の炭化水素変換を示し、及び「HCリッヂ」は、0.93、0.96、0.97及び0.98のリッヂラムダ偏位の間の平均炭化水素変換を示している。10

#### 【実施例】

##### 【0071】

###### 実施例1

(内部層)

プラネタリミキサー(P-ミキサー)を使用して、パラジウムニトロート溶液の状態のパラジウムを、4%のランタンでドープされた高表面積ガンマアルミニナに含浸させ、(初期湿潤法を行って)濡れた状態の粉を形成した。Pdの量は、触媒層中、Pdの85.5g/f<sup>3</sup>tの最終的な濃度が得られるように選択した。20

##### 【0072】

水を使用して、Pdを積載した高表面積ガンマアルミニナ、45質量%CeO、2質量%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、8質量%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び45質量%ZrO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体、酸化ジルコニウム、酸化バリウム、及びバインダーを、(か焼した触媒の質量に対して)約67%、18%、3%、6%及び3%の濃度で混合することによって、次に水性スラリーを形成した。酸化ジルコニウムを、コロイド状アセテート溶液として導入し、及び酸化バリウムをバリウムアセテート溶液として導入した。次に得られたスラリーを製粉(ミル)し、10ミクロン未満が90%の粒子径とした。30

##### 【0073】

次にスラリーをコーナイト担体の上に被覆し、その上の内部層として、第1のワッショコート層を施した。ここで、コーナイト基材は、51.2in<sup>3</sup>(0.84L)の体積、1平方インチ当たり、600個のセル密度、及び約100μmの壁厚さを有していた。被覆の後、内部層を有している担体を乾燥させ、そして次に550の温度で1時間、か焼した。内部層の合計積載量は1.65g/in<sup>3</sup>であった。

##### 【0074】

(中間層)

プラネタリミキサー(P-ミキサー)を使用して、ロジウムニトロート溶液の状態のロジウムを、4%のランタンでドープされた高表面積ガンマアルミニナに含浸させ、(初期湿潤法を行って)濡れた状態の粉を形成した。Rhの量は、触媒層中、Rhの2g/f<sup>3</sup>tの最終的な濃度が得られるように選択した。40

##### 【0075】

水を使用して、Rhを積載した高表面積ガンマアルミニナ、28質量%CeO、7質量%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、7質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び58質量%ZrO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体、酸化ジルコニウム、酸化バリウムを、(か焼した触媒の質量に対して)約49%、49%、2.4%、及び2.4%の濃度で混合することによって、次に水性スラリーを形成した。酸化バリウムをバリウムアセテート溶液として導入した。次に得られたスラリーを製粉(ミル)し、10ミクロン未満が90%の粒子径とした。50

## 【0076】

次にスラリーを内部層上に被覆し、その上の中間層として、第2のワッシュコート層を施した。被覆の後、内部層及び中間層を有している担体を乾燥させ、そして次に550の温度で1時間、か焼した。中間層の合計積載量は1.1g/in<sup>3</sup>であった。

## 【0077】

(外部層)

プラネタリミキサー(P-ミキサー)を使用して、プラチナテトラメチルアンモニウムヒドロキシド錯体溶液の状態の白金を、20%のランタンでドープされた高表面積ガンマアルミナに含浸させ、そして次にパラジウムニトレーント溶液の状態のパラジウムを含浸させ、(初期湿潤法を行って)濡れた状態の粉を形成した。Pt及びPdの量は、触媒層中、Ptの8g/ft<sup>3</sup>、及びPdの9.5g/ft<sup>3</sup>の最終的な濃度が得られるように選択した。10

## 【0078】

水を使用して、Pt及びPdを積載した高表面積ガンマアルミナ、酸化ジルコニア、及びバインダーを、(か焼した触媒の質量に対して)約97%、1.6%、及び1.6%の濃度で混合することによって、次に水性スラリーを形成した。酸化ジルコニアをコロイド状アセテート溶液として、及び酸化バリウムをバリウムアセテート溶液として導入した。次に得られたスラリーを製粉(ミル)し、10μ未満が90%の粒子径とした。

## 【0079】

次にスラリーを中間層上に被覆し、触媒の外部層として、第3のワッシュコート層を施した。被覆の後、内部層、中間層及び外部層を有している担体を乾燥させ、そして次に550の温度で1時間、か焼した。外部層の合計積載量は1.6g/in<sup>3</sup>であった。20

## 【0080】

実施例2

実施例1の手順に従って実施例2の触媒を製造したが、外部層を製造するために、20%ジルコニアでドープされた、高表面積のガンマアルミナにPt及びPdを積載し、外部層中8g/ft<sup>3</sup>のPt及び9.5g/ft<sup>3</sup>のPdの濃度とした。外部層中に存在する成分は、高表面積ガンマアルミナ上に積載されたPt及びPd、28質量%CeO<sub>2</sub>、7質量%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、7質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、58質量%ZrO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体、酸化ジルコニア、及びバインダーで、か焼された触媒の質量に対して、約65%、32%、1.6%及び1.6%であった。外部層の合計積載量は、1.6g/in<sup>3</sup>であった。30

## 【0081】

比較例1

(内部層)

水を使用して、高表面積ガンマアルミナ、28質量%CeO、7質量%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、7質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び58質量%ZrO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体、酸化ジルコニア、及びバインダーを、(か焼した触媒の質量に対して)約23%、70%、0.5%、及び0.3%の濃度で混合することによって水性スラリーを形成した。酸化ジルコニアを、コロイド状アセテート溶液として導入した。次に得られたスラリーを製粉(ミル)し、10ミクロン未満が90%の粒子径とした。40

## 【0082】

次にスラリーをコーナーライト担体の上に被覆し、その上の内部層として、第1のワッシュコート層を施した。ここで、コーナーライト基材は、51.2in<sup>3</sup>(0.84L)の体積、1平方インチ当たり、600個のセル密度、及び約100μmの壁厚さを有していた。被覆の後、内部層を有している担体を乾燥させ、そして次に550の温度で1時間、か焼した。内部層の合計積載量は1.08g/in<sup>3</sup>であった。

## 【0083】

(中間層)

プラネタリミキサー(P-ミキサー)を使用して、パラジウムニトレーント溶液の状態の

50

パラジウムを、4%のランタンでドープされた高表面積ガンマアルミナに含浸させ、(初期湿潤法を行って)濡れた状態の粉を形成した。R<sub>h</sub>の量は、触媒層中、Pdの95g/f<sub>t</sub><sup>3</sup>の最終的な濃度が得られるように選択した。

#### 【0084】

水を使用して、R<sub>h</sub>を積載した高表面積ガンマアルミナ、28質量%CeO、7質量%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、7質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び58質量%ZrO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体、及び酸化バリウムを、(か焼した触媒の質量に対して)約59%、36%、及び5%の濃度で混合することによって、次に水性スラリーを形成した。酸化バリウムをバリウムアセテート溶液として導入した。次に得られたスラリーを製粉(ミル)し、10ミクロン未満が90%の粒子径とした。

10

#### 【0085】

次にスラリーを内部層上に被覆し、その上の中間層として、第2のワッショコート層を施した。被覆の後、内部層及び中間層を有している担体を乾燥させ、そして次に550の温度で1時間、か焼した。中間層の合計積載量は2.05g/in<sup>3</sup>であった。

#### 【0086】

##### (外部層)

プラネタリミキサー(P-ミキサー)を使用して、ロジウムニトロート溶液の状態のロジウムを、高表面積ガンマアルミナに含浸させ、及び次に白金テトラメチルアンモニウムヒドロキシド錯体溶液の状態の白金を含浸させ、(初期湿潤法を行って)濡れた状態の粉を形成した。R<sub>h</sub>及びPtの量は、触媒層中、R<sub>h</sub>の2g/f<sub>t</sub><sup>3</sup>、及びPtの8g/f<sub>t</sub><sup>3</sup>の最終的な濃度が得られるように選択した。

20

#### 【0087】

水を使用して、R<sub>h</sub>及びPtを積載した高表面積ガンマアルミナ、28質量%CeO、7質量%Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、7質量%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び58質量%ZrO<sub>2</sub>のセリア-ジルコニア複合体、酸化ジルコニア、酸化バリウム及びバインダーを、(か焼した触媒の質量に対して)約78%、16%、3%、3%、及び3%の濃度で混合することによって、次に水性スラリーを形成した。酸化ジルコニアをコロイド状のアセテート溶液として導入し、及び酸化バリウムをバリウムアセテート溶液として導入した。次に得られたスラリーを製粉(ミル)し、10ミクロン未満が90%の粒子径とした。

#### 【0088】

30

次にスラリーを中間層上に被覆し、触媒の外部層として、第3のワッショコート層を施した。被覆の後、内部層、中間層及び外部層を有している担体を乾燥させ、そして次に550の温度で1時間、か焼した。外部層の合計積載量は1.6g/in<sup>3</sup>であった。

#### 【0089】

##### 比較例2

比較例1の手順に従って、比較例2の触媒を製造したが、ここで、中間層を製造するために、4%のランタンでドープした高表面積のガンマアルミナにPdを積載し、中間触媒層中、102g/f<sub>t</sub><sup>3</sup>のPdの最終濃度とした。外部層を製造するために、高表面積のガンマアルミナに、R<sub>h</sub>を積載し、外部触媒層中、6g/f<sub>t</sub><sup>3</sup>のR<sub>h</sub>の最終濃度とした。

40

#### 【0090】

##### NH<sub>3</sub>形成及びHC酸化(試験記載):

実施例1及び2、及び比較例1及び2から得られた触媒の炭化水素酸化、及びNH<sub>3</sub>形成の効率を、以下の手順に従って試験した。

#### 【0091】

6シリンドーリーンバーンガソリンエンジンを、3000rpmで運転し、出口で500の温度の排ガスを生成するように設定した。エンジンの空気、燃料割合(空燃比)を、2のラムダ値に対応するように設定した。触媒床温度は、これらの条件で450であった。これらの条件でエンジンを60秒間運転し、そして次に0.98のラムダに対応する空気、燃料割合に切り替えた。このサイクルを14回、繰り返した。次に、エンジン負

50

荷を低減し、排ガス温度を約 50 だけ低下させ、及び交互ラムダで 14 サイクルを繰り返した。これを、~200 の排ガス温度が達成されるまで繰り返した。

二次電離質量分析計 (Villingen & Federer からの Twin MS) を使用して、NH<sub>3</sub>-形成を測定した。リッヂエンジン運転の間の NH<sub>3</sub> 収率を、以下のようにして評価した：

【0092】

【数1】

$$A_{NH_3} = \frac{\left( \sum NH_3^{massoutlet} / 17 \right)}{\left( \sum NO_x^{massinlet} / 46 \right)} \cdot 100$$

10

合計炭化水素濃度を、触媒の前と後ろで、最先端の水素炎イオン化検出器 (flame ionization detector) を使用して測定した。CO<sub>2</sub> に酸化された合計炭化水素 (THC) の量を百分率で、以下のようにして計算した：

【0093】

【数2】

20

$$U_{THC} = \left( 1 - \left( \frac{THC^{massoutlet}}{THC^{massinlet}} \right) \right) \cdot 100$$

他の試験手順では、温度及びリーンラムダを ~300 で一定に保持し、及びリッヂラムダを変化させた。

【0094】

30

図 1 及び図 2 に、300 の床温度、及び 0.93、0.96、0.97 及び 0.98 のラムダ偏位 (lambda excursion) のための 1.9 のリーンラムダでの触媒試験から得られた結果を示す。試験データーからわかるように、比較例 1 と比較して、実施例 2 から得られた触媒サンプルは、0.93、0.96 及び 0.97 のリッヂラムダ値で、明らかに優れた NH<sub>3</sub>-形成を示している（注、図 1）。HC 変換効率について、実施例 2 の、本発明の触媒は、試験した全てのリッヂラムダにおいて、比較例 1 に対して明らかに優れていることが図 2 から理解される。

【0095】

一方図 3 は、比較例 2 と比較した、本発明の平均性能を示しており、ここで試験は 350 の床温度で行っている。試験結果からわかるように、実施例 1 及び 2 から得られたサンプル、及び比較例 2 からのサンプルは、リーン及びリッヂラムダ値の両方での HC 変換について、同程度の活性を示している。しかしながら、本発明の触媒を使用して得られた平均 NH<sub>3</sub>-収率は、比較例 2 からの触媒サンプルを使用して得られた NH<sub>3</sub>-収率よりも、明確に優れている。

40

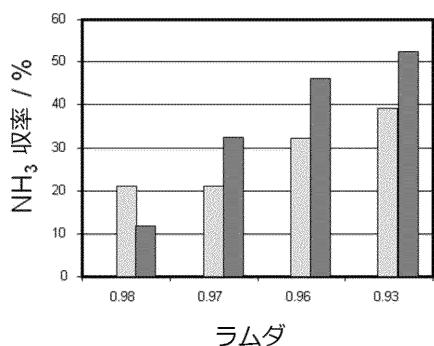
【0096】

従って、比較試験実験で示したように、本発明の触媒は、リッヂ及びリーン相が交互する排ガス処理に使用された場合には、大きく改良された NH<sub>3</sub>-形成活性を示し、更に同時に、炭化水素部分の変化について高い酸化活性を与える。従って、（排ガス放出のリーン及びリッヂ相で炭化水素放出を処理する触媒の能力を脅かすことなく）優れた NH<sub>3</sub>-収率を与える本発明に従う触媒が提供される。

50

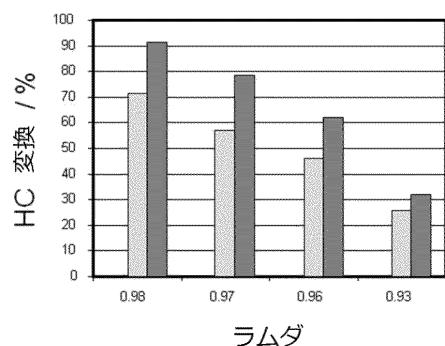
【図1】

■ 比較例 1  
■ 実施例 2



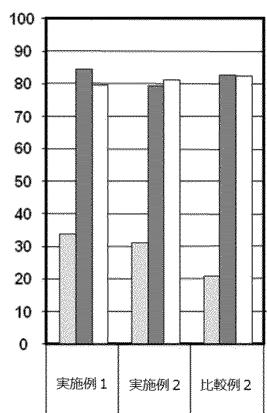
【図2】

■ 比較例 1  
■ 実施例 2



【図3】

■ NH<sub>3</sub> 収率 %  
■ HC リッチ %  
□ HC リーン %



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
F 01N 3/08 (2006.01)	F 01N 3/28 301P
	F 01N 3/28 301A
	F 01N 3/28 301C
	F 01N 3/28 301Z
	F 01N 3/08 B

(56)参考文献 特開平09-173782(JP,A)  
特開2008-110303(JP,A)  
特表2010-501337(JP,A)  
国際公開第2008/097702(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74  
B01D 53/86  
B01D 53/94