

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第4056629号  
(P4056629)

(45) 発行日 平成20年3月5日 (2008.3.5)

(24) 登録日 平成19年12月21日 (2007.12.21)

(51) Int.Cl.	F I
<b>B O 1 J 23/58 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/58 Z A B A
<b>B O 1 D 53/94 (2006.01)</b>	B O 1 D 53/36 1 O 4 A
<b>F O 1 N 3/10 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/10 A
<b>F O 1 N 3/28 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/28 3 O 1 P

請求項の数 25 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平10-171128	(73) 特許権者	501399500
(22) 出願日	平成10年6月18日 (1998.6.18)		ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ
(65) 公開番号	特開平11-70332		ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
(43) 公開日	平成11年3月16日 (1999.3.16)		シャフト
審査請求日	平成17年4月11日 (2005.4.11)		Umicore AG & Co. KG
(31) 優先権主張番号	19726322.4		ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバ
(32) 優先日	平成9年6月20日 (1997.6.20)		ッハー ショセー 4
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排気ガス浄化触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体上に 2 つの触媒活性層を有し、  
担体上に存在する第一層が少なくとも 1 種の微細な酸素蓄積材料、少なくとも 1 種の他の微細な成分、1 つまたは幾つかの高分散性アルカリ土類金属酸化物ならびに少なくとも 1 つの白金族金属を含有し、  
排ガスと直接に接触している第二触媒活性層が少なくとも 1 種の微細な酸素蓄積材料、少なくとも 1 種の他の微細な成分ならびに少なくとも 1 つの白金族金属を含有し、  
第一層の白金族金属がパラジウムまたはパラジウムおよび白金であり、第一層のすべての成分と密接に接触しており、  
第二層の白金族金属がロジウムまたはロジウムおよび白金であり、この第二層の微細な固体の一部だけが第二層のロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として使用されることを特徴とする内燃機関用排気ガス浄化触媒。

【請求項 2】

微細な酸素蓄積材料として第一層中に大表面の酸化セリウムが使用され、第二層中にセリウム / ジルコニウムの混合酸化物が使用され、双方の層中の微細な成分が活性酸化アルミニウムであることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 3】

第二層の活性酸化アルミニウムの一部がロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として使用されることを特徴とする請求項 2 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 4】

第一層中に唯一のアルカリ土類金属酸化物として酸化バリウムが存在し、ロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として使用される活性酸化アルミニウムの部分が安定化されていることを特徴とする請求項 3 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 5】

第一層が付加的に高分散性酸化セリウムおよび高分散性酸化ジルコニウムを含有し、第一層の白金族金属がこれらの成分とも密接に接触していることを特徴とする請求項 1 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 6】

双方の層中の微細な酸素蓄積材料としてセリウム / ジルコニウムの混合酸化物が使用され、微細な成分として活性酸化アルミニウムが使用されることを特徴とする請求項 5 記載の排気ガス浄化触媒。

10

## 【請求項 7】

第二層の活性酸化アルミニウムの一部がロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として使用されることを特徴とする請求項 6 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 8】

第一層中に唯一のアルカリ土類金属酸化物として酸化バリウムが存在し、第一層の活性酸化アルミニウムならびに少なくともロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として使用される第二層の活性酸化アルミニウムの部分が安定化されていることを特徴とする請求項 7 記載の排気ガス浄化触媒。

20

## 【請求項 9】

双方の層中でセリウム / ジルコニウムの混合酸化物が酸化プラセオジムにより安定化されていることを特徴とする請求項 8 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 10】

第一層が付加的酸素蓄積材料として微細なジルコニウム / セリウムの混合酸化物を含有し、その際第一層の白金族金属がこの材料とも密接に接触していることを特徴とする請求項 9 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 11】

ロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として第二層のセリウム / ジルコニウムの混合酸化物が使用されることを特徴とする請求項 6 記載の排気ガス浄化触媒。

30

## 【請求項 12】

第二層のセリウム / ジルコニウムの混合酸化物および第一層の酸化セリウム / ジルコニウムの混合酸化物も酸化プラセオジムで安定化されていることを特徴とする請求項 11 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 13】

第一層中に唯一のアルカリ土類金属酸化物として酸化バリウムが存在し、第一層および第二層の活性酸化アルミニウムが安定化されていることを特徴とする請求項 12 記載に排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 14】

第二層中に白金族金属の担体として使用される固体分量対第二層の残余固体分量の質量比が 1 : 10 および 5 : 1 の間にあることを特徴とする請求項 2 から 13 までのいずれか 1 項記載の排気ガス浄化触媒。

40

## 【請求項 15】

第一層および第二層が付加的微細成分として酸化ニッケルを含有することを特徴とする請求項 14 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 16】

双方の層が設けられている担体がセラミックまたは金属からなる不活性ハニカム体であり、その際第一層の被覆量が、担体体積 1 l あたり 100 ~ 300 g であり、第二層の被覆量が 40 ~ 150 g であることを特徴とする請求項 15 記載の排気ガス浄化触媒。

## 【請求項 17】

50

第二層の被覆量が第一層の被覆量のたんに 25 ~ 75 %であることを特徴とする請求項 16 記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 18】

第一層中に少なくとも 1 つの微細成分が、担体体積 1 l あたり 60 ~ 150 g の濃度で、微細な酸素蓄積材料の微細成分が 20 ~ 100 g の濃度で、アルカリ土類金属酸化物が 10 ~ 40 g の濃度で存在し、高分散性酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムがその都度 10 ~ 70 g の濃度で存在し、第二層中に少なくとも 1 つの微細成分が、担体体積 1 l あたり 5 ~ 100 g の濃度で、および微細な酸素蓄積材料の微細成分が 5 ~ 70 g の濃度で存在することを特徴とする請求項 17 記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 19】

第一層の白金族金属が、第一層の全重量に対して、0.1 ~ 5 重量 % の濃度で存在し、第二層の白金族金属が、その都度の担体材料に対して、0.1 ~ 10 重量 % の濃度で存在することを特徴とする請求項 18 記載の排気ガス浄化触媒。

【請求項 20】

請求項 1 記載の排気ガス浄化触媒の製造方法において、次の工程：

- a) 第一層の微細な固体の水性被覆分散液を調製する工程；
- b) 担体をこの分散液を用いて被覆し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；
- c) 被覆層を第一層の白金族金属およびアルカリ土類金属酸化物の前駆化合物の水溶液で含浸し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；
- d) 第二層の白金族金属の担体として考慮される第二層の微細な固体の分量を有する水性分散液を調製する工程；
- e) 工程 d) の水性分散液に第二層の白金族金属の前駆化合物の水溶液を添加する工程；
- f) 少なくとも 30 分の収着時間後に、工程 e) の水性分散液中に第二層の微細な固体の残余分量を分散させることにより第二層の被覆分散液を調製する工程；
- g) 既に第一層を備える担体を工程 f) の被覆分散液で被覆しならびに乾燥し、か焼する工程

を含有する、排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 21】

請求項 1 記載の排気ガス浄化触媒の製造方法において、次の工程：

- a) アルカリ土類金属酸化物の前駆化合物の水溶液を添加して第一層の微細な固体の水性被覆分散液を調製する工程；
- b) 担体をこの分散液で被覆し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；
- c) 被覆層を第一層の白金族金属の前駆化合物の水溶液で含浸しならびに第一層を乾燥およびか焼する工程；
- d) 請求項 20 の工程 d) ~ g) により第二の被覆層を設けることにより触媒を製造する工程

を含有する、排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 22】

請求項 1 記載の排気ガス浄化触媒の製造方法において、次の工程：

- a) 第一層のアルカリ土類金属酸化物の前駆化合物および白金族金属の前駆化合物の水溶液を添加して第一層の微細な固体の水性被覆分散液を調製する工程；
- b) 担体をこの分散液で被覆し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；
- c) 請求項 20 の工程 d) ~ g) により第二の被覆層を設けることにより触媒を製造する工程

を含有する、排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 23】

請求項 7 記載の排気ガス浄化触媒の製造方法において、次の工程：

- a) 第一層のすべての微細な固体および酸化セリウム、酸化ジルコニウムおよびアルカリ土類金属酸化物の可溶性前駆化合物ならびに白金族金属の前駆化合物から水性被覆分散液を調製する工程；

b) 担体をこの分散液で被覆し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；  
 c) 請求項 20 の工程 d) ~ g) により第二の被覆層を設けることにより触媒を製造する工程  
 を含有する、排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 24】

請求項 7 記載の排気ガス浄化触媒の製造方法において、次の工程：

a) 第一層の微細な固体および酸化セリウム、酸化ジルコニウムおよびアルカリ土類金属酸化物の可溶性前駆化合物から水性被覆分散液を調製する工程；  
 b) 担体を被覆分散液で被覆し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；  
 c) 被覆層を第一層の白金族金属の前駆化合物の水溶液で含浸し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；  
 d) 請求項 20 の工程 d) ~ g) により第二の被覆層を設けることにより触媒を製造する工程

を含有する、排気ガス浄化触媒の製造方法。

【請求項 25】

請求項 7 記載の排気ガス浄化触媒の製造方法において、次の工程：

a) 第一層の微細な固体を酸化セリウム、酸化ジルコニウムおよびアルカリ土類金属酸化物の前駆化合物で含浸しならびに引き続き乾燥およびか焼する工程；  
 b) 工程 a) の粉末材料から水性被覆分散液を調製する工程；  
 c) 担体をこの分散液で被覆し、被覆層を乾燥およびか焼する工程；  
 d) 被覆層を第一層の白金族金属の前駆化合物の水溶液で含浸しならびに第一被覆層を乾燥およびか焼する工程；  
 e) 請求項 20 の工程 d) ~ g) により第二の被覆層を設けることにより触媒を製造する工程

を含有する、排気ガス浄化触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、支持体上に 2 つの触媒活性層を有する、内燃機関用排気ガス浄化触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関は、主要な有害物として排気ガスにより一酸化炭素  $\text{CO}$ 、不燃炭化水素  $\text{HC}$  および窒素酸化物  $\text{NO}_x$  を放出し、これらは最近の排気ガス浄化触媒により高い百分率で無害な成分である水、二酸化炭素および窒素に変換される。変換は、大体において化学量論的条件で行われる、つまり排気ガス中に含有されている酸素がいわゆるラムダゾンデを用いて、一酸化炭素および炭化水素の酸化ならびに窒素酸化物の窒素への還元が殆ど定量的に生じうるようにより制御される。このために開発された触媒が、三元触媒と呼ばれる。

【0003】

化学量論的条件は 1 の空気過剰率に存在する。空気過剰率は、化学量論的条件に対し標準化された空気 / 燃料比を意味する。空気 / 燃料比は、燃料 1 kg を完全に燃焼するために空気何 kg が必要であることを示す。通常のカソリン機関燃料の場合、空気 / 燃料比は 14.6 の値である。エンジンの排気ガスは、負荷および回転数に応じて、程度の差こそあれ強い空気過剰率の周期的変動を有する。これらの条件下で被酸化性の有害物成分の良好な変換のためには、たとえば純酸化セリウムまたは酸化セリウム含有成分のような、過剰に存在する場合に酸素を結合し、排気ガス中に酸素が不足量存在する場合に、酸素を酸化変換のために再び放出する酸素蓄積成分が使用される。

【0004】

本発明は、不活性のモノリス支持体、殊に排気ガスに対する平行な流路を有するハニカム体上の触媒被覆層に関する。断面積あたりの流路の数は、セル密度と呼ばれる。適用要件

10

20

30

40

50

に応じて、 $10$  および  $250 \text{ cm}^{-2}$  の間のセル密度を有する不活性支持体が使用される。これは、コーディエライト、ムライトまたは類似の温度変化安定性材料からなる押出成形されたセラミック支持体である。選択的に、鋼薄片からなるハニカム体が使用される。

#### 【0005】

本発明の意味では、層は内燃機関の排気ガス中に含有されている有害物の無害な成分への最初に挙げた変換を少なくとも部分的に接触することのできる場合に触媒活性と呼ばれる。有害物には、殊に一酸化炭素、窒素酸化物および炭化水素が数えられ、その際炭化水素は排気ガスのカーボン粒子上に凝縮した形で存在する炭化水素をも包含する。

#### 【0006】

触媒被覆層は、触媒活性成分として元素周期系の白金族のたいてい幾つかの貴金属ならびに大表面の材料および酸素蓄積材料、促進剤および安定剤のような他の成分を含有する。被覆層は触媒の種々の成分を含有する水性被覆分散液の使用下に公知被覆法により流路の内壁上に設けられる。

10

#### 【0007】

触媒の成分は、種々の形で被覆分散液に添加することができる：

a) “微細な固体”として

これは、 $1 \mu\text{m}$  および約  $50 \mu\text{m}$  の間の粒度を有する粉末状材料を意味する。英語の文献中では、これに対して“バルク材料”または“粒状材料”なる表現が使用される。

#### 【0008】

b) “コロイド状固体”として

20

これは  $1 \mu\text{m}$  以下の粒度を有する。微細な固体およびコロイド状固体の粒形構造は、製造された触媒被覆層中でも維持されている。

#### 【0009】

c) 可溶性“前駆化合物”の形で

前駆化合物は、通例大表面の固体として析離され、酸化または還元性雰囲気中での熱処理により本来の触媒作用促進成分に変えられ、たいてい  $10 \text{ nm}$  以下の結晶子の大きさを有する高分散性の形で存在する。極めて高い濃度または非常に低い溶解度では、前駆物質は微細な固体の間にも存在し、該固体と類似の粒度を有することができる。

#### 【0010】

被覆分散液の微細な固体は、一部は前駆化合物から得られる高分散性材料の担体材料として使用される。微細な固体は、この目的のために高い比表面積を有しなければならない。大表面とは、本発明の範囲内では  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の比表面積 (BET 表面積とも呼ばれる) を有する材料が該当する。比表面積は、DIN 66132 により窒素吸着等温線を用いて測定することができる。

30

#### 【0011】

大表面の固体の例は、いわゆる活性酸化アルミニウムである。これは、酸化アルミニウムの遷移相の結晶構造を有する微細な酸化アルミニウムである。これには  $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$  および  $\theta$  - 酸化アルミニウムが属する。

#### 【0012】

活性酸化アルミニウムは、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$  までの比表面積を有する。温度の上昇と共に、記述した結晶構造は同時に比表面積の減少下に相互に変換する (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; 第5版、1985年; A1巻; 557~563ページ参照)。1150 以上では、表面積の少ない  $\gamma$  - 酸化アルミニウムだけが安定である。このプロセスは、アルカリ土類金属酸化物、殊に酸化バリウム、希土類酸化物、好ましくは酸化ランタン、または二酸化珪素での安定化によって遅くすることができる。このため、安定化された活性酸化アルミニウムは、安定化された材料の全重量に対して、通常  $1 \sim 10$  重量%の酸化バリウム、酸化ランタンまたは二酸化珪素を含有する。

40

#### 【0013】

被覆のための不活性モノリス担体から大表面の担体材料を区別するために、本発明の範囲

50

内で該担体を支持体 (Tragkörper) と呼び、これに対し大表面の担体材料を担体 (Träger) または担体材料 (Trägermaterialien) と呼ぶ。

【0014】

酸素蓄積材料として、屢々純酸化セリウムまたはセリウムとジルコニウムの混合酸化物が使用される。混合酸化物は、たとえば双方の元素の前駆化合物の共沈殿によって得られる。セリウム50重量%以上を有するセリウム濃厚な混合酸化物ならびにジルコニウム50重量%以上を有するジルコニウム濃厚な混合酸化物が公知である。セリウム濃厚な混合酸化物を、下記にセリウム/ジルコニウムの混合酸化物と呼び、ジルコニウム濃厚な混合酸化物をジルコニウム/セリウムの混合酸化物と呼ぶ。

10

【0015】

ヨーロッパ特許第0314057B1号明細書は、支持体上に2つの触媒活性層を有し、その際支持体上に載っている第一層は白金を含有し、上方の第二層はパラジウムを含有する。これら成分の担体材料としては、双方の場合に活性酸化アルミニウムが使用される。さらに、層はなお、セリウム塩および/または固体のセリウム化合物を用いて導入される酸化セリウムを含有する。層は、付加的になお酸化ジルコニウム、酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化プラセオジムおよび酸化ニッケルを単独物質としてまたは混合物で含有することができる。貴金属は、含浸により層中に導入される。同様に、ヨーロッパ特許第0314058B1号明細書は、支持体上の2つの触媒活性層からなる白金不含の三元触媒を記載する。第一層はパラジウムを含有し、第二層はロジウムを含有する。担体材料としては、この場合再び活性酸化アルミニウムが使用される。双方の層は、付加的に酸化セリウムならびに場合により、ヨーロッパ特許第0314057号明細書によると同じ促進剤および安定剤を含有する。

20

【0016】

米国特許第5057483号明細書は、同様にモノリス支持体上の2つの離散層からなる触媒組成物を記載する。第一層は白金の担体材料としての安定化酸化アルミニウムならびに微細な酸化セリウムを含有する。さらに、第一層は硫化水素の放出を抑圧するため微細な酸化鉄および酸化ニッケルならびに熱安定剤として全層にわたって分配された高分散性酸化バリウムおよび酸化ジルコニウムを含有することができる。第二層はロジウムが析離されている共沈殿されたセリウム/ジルコニウムの混合酸化物ならびに白金の担体材料として活性化酸化アルミニウムを含有する。共沈殿されたジルコニウム/セリウムの混合酸化物は、好ましくは酸化セリウム2~30重量%を含有する。

30

【0017】

もう1つの2層の三元触媒は、国際特許第95/35152号明細書に開示される。該触媒は、第一層中に第一担体材料および第一パラジウム成分および場合により第一白金族成分、場合により少なくとも1つの第一安定剤、場合により少なくとも1つの第一希土類金属成分および場合によりジルコニウム成分を含有する。第二層は、第二担体材料、第二白金成分、ロジウム成分、希釈された形で第二酸素蓄積成分および場合によりジルコニウム成分を含有する。

【0018】

40

ヨーロッパ特許第0734757A1号明細書は、3つの白金族金属、白金、パラジウムおよびロジウムを有する触媒コンバータを開示する。触媒は、支持体上の2つの層からなる。このヨーロッパ特許明細書により、有害物の変換度は、パラジウムが内層中に存在し、白金およびロジウムが外層中に存在する場合に改善されることが見出された。さらに変換度は、双方の層の質量(内層対外層)が3:1~1.25:1のように挙動する場合に改善される。

【0019】

将来の法定排気ガス限界値には、厳しさの増加が決められている。個々の有害物に対する現在通用しかつ将来提案される、たとえばE.U.の限界値は、第1表に記載されている。限界値は、MVEG-A走行サイクルを冷機始動、加速走行および部分負荷走行で実施

50

する場合に維持しなければならない。

【 0 0 2 0 】

【表 1】

第 1 表：現在のおよび将来提案される、有害物放出の限界値

有害物	限界値 <sup>*)</sup> [g/km]		
	1996/97	2000/01	2005/06
CO	2.7	2.3	1.0
HC + NO <sub>x</sub>	0.5		
HC		0.2	0.1
NO <sub>x</sub>		0.15	0.08

10

<sup>\*)</sup> これらの値は、MVEG-A 走行サイクルを実施する際に維持しなければならない。

【 0 0 2 1 】

20

第 1 表により、一酸化炭素、炭化水素および窒素酸化物に対する限界値は 2 0 0 5 年までに 1 9 9 6 年に通用する限界値の約三分の一に減少することが計画されている。かかる改善は、現在公知の触媒の触媒活性をさらに上げることに成功するときのみ可能である。これは、従来既に達成された触媒の高い活性レベルにおいて、触媒成分の慎重な選択および成分相互の同調によってのみ可能である。

【 0 0 2 2 】

触媒活性の温度変化安定性の増加もとくに重要である、それというのも M V E G - A 走行サイクルの間の放出の主要分量は、冷機始動相中でエンジンの始動後最初の 1 2 0 秒の間に放出されるからである。冷機始動放出を減少するために、エンジン近くに組込まれた、熱い排気ガスにより非常に迅速にその活性化温度に加熱されるが、普通の走行運転の間も 1 0 5 0 までの触媒入口におけるピーク温度が負荷される始動 - および主触媒が使用される。

30

【 0 0 2 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は公知触媒に比べて、より高い活性および温度変化安定性を有する触媒を提供することである。さらに、この目的はできるだけ僅かな貴金属使用量、つまりできるだけ価格上有利に達成されるべきである。

【 0 0 2 4 】

【課題を解決するための手段】

この課題は、担体上に 2 つの触媒活性層を有し、担体上に存在する第一層が少なくとも 1 種の微細な酸素蓄積材料、少なくとも 1 種の他の微細な成分、1 つまたは幾つかの高分散性アルカリ土類金属酸化物ならびに少なくとも 1 つの白金族金属を含有し、排ガスと直接に接触している第二触媒活性層が少なくとも 1 種の微細な酸素蓄積材料、少なくとも 1 種の他の微細な成分ならびに少なくとも 1 つの白金族金属を含有し、第一層の白金族金属がパラジウムまたはパラジウムおよび白金であり、第一層のすべての成分と密接に接触しており、第二層の白金族金属がロジウムまたはロジウムおよび白金であり、この第二層の微細な固体の一部だけが第二層のロジウムまたはロジウムおよび白金の担体として使用される、内燃機関用排気ガス浄化触媒により解決される。

40

【 0 0 2 5 】

本発明による触媒中で、白金族金属は本来の触媒活性成分を形成する。白金族金属には、

50

白金、パラジウム、ロジウム、オスミウムおよびイリジウムが属する。これらは、触媒中でたいてい10nm以下の粒度を有する高分散形で存在する。白金族金属という概念および個々の白金族金属自体の関連は、本発明の範囲内では、これら金属のすべての触媒活性出現形を包含する。これは、金属状態のほかに、これら金属のより高い酸化度である。好ましくは、触媒の第一層中にパラジウムおよび場合により白金が使用される。

#### 【0026】

直接に排気ガスと接触している触媒の第二触媒活性層は、所望の触媒機能に応じて様々に構成されていてもよい。良好な三元触媒を得るために、第一層と同様に幾つかの微細な固体および少なくとも1つの白金族金属を含有する第二層の層構造が有利であることが立証され、その際この第二層の微細な固体は少なくとも1つの微細な酸素蓄積材料および少なくとも1つの他の微細な成分を有し、第二層のこれら微細な固体の一部のみが第二層の白金族金属の担体として使用される。

10

#### 【0027】

本発明の範囲内で、“微細な成分”および“微細な酸素蓄積材料”の間が区別される。双方のものは微細な固体である。酸素蓄積材料とは異なり、微細な成分は重要な酸素蓄積能力を有しない。微細な成分ならびに微細な酸素蓄積材料は、触媒中で部分的に担体材料としても使用される。微細な成分はアルカリ土類金属の酸化物、スカンジウム、イットリウム、ガリウム、インジウム、ケイ素、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデンおよびタングステンの酸化物である。さらに、遷移金属の炭化物、ホウ化物、ケイ化物および窒化物を使用することができる。しかし、好ましくは酸化物、殊に活性酸化アルミニウムが使用される。さらに、ケイ酸アルミニウムおよびチタン酸塩（チタン酸バリウムまたは - アルミニウム）のような混合酸化物およびゼオライトも微細な成分として使用することができる。

20

#### 【0028】

本発明の現在の理解によれば、全被覆層の温度変化安定性は第一層成分相互の記載された配置により著しく高められる。この配置は、第一層の白金族金属がこの層のすべての成分、つまり層のすべての微細な固体ならびに高分散性材料のすべての分量と密接に接触していることにより卓越している。これを達成するために、第一層製造の際、下記に詳細に記載するとくべつな手段に留意しなければならない。さらに、全被覆層の温度変化安定性および耐老化性は、第二層中の白金族金属が微細な成分の一部上にだけ析離されていることにより改善される。それで、被覆されない部分は触媒毒の吸着剤として使用されうる。この目的のために、第二層中に白金族金属の担体として使用される固体分量対第二層の残余固体分量の質量比は1:10および5:1の間、好ましくは1:4および1:1の間であるべきである。有利な質量比は触媒の双方の層の構造および組成ならびに排気ガスの平均組成に依存する。第二層中の白金族金属で被覆された担体粒子の希釈度の増加（質量比の減少）と共に、第二層を貫通拡散する排気ガスのこれら触媒活性中心との接触が低下する。従ってたいてい、1:10以下の質量比はもはや推奨に値しない。それに反して、質量比の増加と共に触媒毒の吸着に使用できる白金族金属不含固体分量の量は低下する。従って、質量比は5:1よりも小さく保つべきである。

30

#### 【0029】

本発明の有利な実施形は、請求項4～22に記載される。

40

#### 【0030】

本発明の特殊な実施形においては、第一層中に微細な酸素蓄積材料として大表面の酸化セリウムが使用され、第二層中にセリウム濃厚なセリウム/ジルコニウムの混合酸化物が使用される。双方の層中に微細な成分として酸化アルミニウムが使用される。白金族金属として、第一層中にパラジウムおよび場合により白金が使用され、第二層中にロジウムおよび場合により白金が使用される。ロジウムおよび場合により白金の担体として、第二層の活性酸化アルミニウムの一部が使用される。

#### 【0031】

触媒の第一層中に、たとえば酸化マグネシウム、酸化バリウムおよび酸化カルシウムのよ

50



うな1つまたは幾つかの高分散性アルカリ土類金属酸化物が安定化のために使用される。しかし好ましくは、本発明のすべての実施例において酸化バリウムが唯一のアルカリ土類金属酸化物として使用される。

【0032】

ロジウムおよび場合により存在する白金の触媒活性の高い温度変化安定性を確保するために、少なくともロジウムおよび場合により白金の担体として使用される酸化アルミニウム部分に対し安定化された酸化アルミニウムを使用するのが有利である。残りの酸化アルミニウムは、同様に安定化されていてもよい。酸化アルミニウムの安定化のために、すべての公知安定化成分を使用することができる。好ましくは、酸化ランタンで安定化された酸化アルミニウムが使用される。

10

【0033】

先行の実施形に対して、第一層中に大表面の酸化セリウムの代わりに微細なセリウム/ジルコニウムの混合酸化物が存在し、高分散性アルカリ土類金属酸化物に対し付加的になお酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムが高分散形で第一層中に存在する、触媒のもう1つの有利な実施形が存在する。先行実施形におけるように、第一層中に白金族金属としてパラジウムおよび場合により白金が使用され、第二層中にロジウムおよび場合により白金が使用される。ロジウムおよび場合により白金は、既に先行実施形におけるように、第二層の酸化アルミニウムの一部上にのみ析離される。此处でも、少なくともロジウムおよび場合により白金の担体として使用される第二層の活性酸化アルミニウムの部分を安定化するのが推奨に値する。第一層の活性酸化アルミニウムは、同様に安定化されていてもよい。唯一のアルカリ土類金属酸化物として酸化バリウムが使用される。

20

【0034】

たった今討議した実施形に対し選択的に、第二層中にロジウムおよび場合により白金の担体として、活性酸化アルミニウムの一部の代わりにセリウム/ジルコニウムの混合酸化物を使用することができる。

【0035】

触媒の温度安定性をさらに高めるのは、一方または双方の触媒層中のセリウム/ジルコニウムの混合酸化物が未公開のドイツ国特許出願第19714707.0号明細書により酸化プラセオジム0.1~10重量%で熱負荷に対して安定化されている場合に達成される。選択的に、第二層中に活性酸化アルミニウムの代わりにセリウム/ジルコニウムの混合酸化物をロジウムおよび場合により白金の担体材料として使用することができる。この場合には、セリウム/ジルコニウムの混合酸化物を酸化プラセオジムで安定化するのがとくに有利である。

30

【0036】

これまで取扱われた本発明による触媒の実施形において使用された微細な酸素蓄積材料は、純酸化セリウムであるかまたは混合酸化物の全重量に対して、60~90重量%、好ましくは70重量%のセリウム含量を有するセリウム濃厚なセリウム/ジルコニウムの混合酸化物である。これらの材料は商業上入手できる。該混合酸化物は、熱負荷に対して比較的安定な60および200m<sup>2</sup>/gの間の比表面積を有する。これに対して選択的にまたは補足的に、混合酸化物の全重量に対して、10~30重量%、好ましくは20重量%の酸化セリウム含量を有する微細なジルコニウム濃厚なジルコニウム/セリウムの混合酸化物を使用することができる。かかる材料の製造および使用は、たとえば既に引用した米国特許第5057483号明細書に記載される。

40

【0037】

これら最後のジルコニウム濃厚な混合酸化物は、熱負荷に対してセリウム濃厚な混合酸化物よりも安定であるが、より僅かな酸素蓄積能力を有する。この欠点は、該混合物を大量に適用することによって補償することができる。

【0038】

セリウム濃厚ならびにジルコニウム濃厚な混合酸化物の1つの欠点は、酸化セリウムが混合酸化物の内部で酸素蓄積のために制限された程度にしか利用できないという事実である

50

。酸素蓄積のための酸化セリウムにより良好な利用可能性は、ドイツ国未公開特許出願第 19714707.0 号明細書による材料が提供する。これは、粉末状の酸化ジルコニウムである。粉末粒子の表面上に酸化セリウムが設けられている。これにより、材料の全酸化セリウム分量が酸素蓄積のために利用できる。

【0039】

触媒の他の有利な実施形は、第一層中、場合により第二層中に硫化水素放出を抑圧するためになお微細な酸化ニッケルを導入することを配慮する。

【0040】

触媒の第一層は、支持体上に 100 ~ 300 g / 支持体体積 1 l の濃度で設けられ、第二層に対しては 40 ~ 150 g / 支持体体積 1 l の濃度が考慮されている。層の個々の成分に対しては、次の濃度範囲が有利であることが立証されている：第一層の微細な成分は層の主成分であり、60 ~ 150 g / l の濃度で適用される。微細な酸素蓄積材料はその都度 20 ~ 100 g / 支持体体積 1 l で被覆層中に導入される。アルカリ土類金属酸化物にとって、被覆層の安定化のためには 10 ~ 40 g / l の量で足りる。場合により付加的に存在する高分散性材料、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムに対して、その都度 10 ~ 70 g / l の濃度が有利であることが立証された。

【0041】

第二層は、第一層よりも著しく薄い。該層は、第一層の被覆量の約 25 ~ 75 %、好ましくは 30 ~ 50 % で支持体上に設けられる。第二層の微細な酸素蓄積成分は、その都度 5 ~ 70 g / l の濃度で適用される。

【0042】

第一層の白金族金属は、第一層の全重量に対して、0.1 ~ 5 重量%の濃度で層に導入される。支持体体積に対して、これは 15 g / l までの濃度に一致する。第二層の白金族金属は、その都度の担体材料に対して、0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%の濃度で使用される。商業上入手できる触媒中と同じかまたはより少量の貴金属濃度を有する本発明による触媒は、より良好かまたは少なくとも等価の触媒活性を有することが判明した。

【0043】

白金族金属相互の質量比は、比較的広い範囲内で変えることができる。白金、パラジウムおよびロジウムを使用する場合、白金対ロジウムの質量比 3 : 1 ~ 1 : 3 が有利であることが立証された。しかし、好ましくは 1 : 1 近辺の質量比が適用される。パラジウムは大体においてより大量に適用される。好ましくは、その白金に対する質量比は 10 : 1 および 20 : 1 の間の範囲内にある。触媒中に白金が存在する場合、白金は好ましくは双方の層中で、つまり第一層中でパラジウムと一緒にまたは第二層中でロジウムと一緒に使用される。触媒中で白金を省略する場合には、パラジウムおよびロジウムの間で 10 : 1 および 1 : 2 の間の質量比が適用できる。好ましくは、3 種すべての有害物の変換に対する良好な触媒活性を可能にする 5 : 1 よりも小さい質量比が使用される。

【0044】

本発明による触媒にとって重要なのは、白金族金属（パラジウムおよび場合により白金）、アルカリ土類金属酸化物および場合により酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムが高分散形で第一層の微細な成分および微細な酸素蓄積材料上に析離されているという事実である。これにより、触媒の触媒活性および安定性は明らかに増加する。

【0045】

微細な固体上に高分散性固体を析離するのは、種々の方法で実施することができる、つまりそれで差し当たり微細な固体から、水性被覆分散液を調製し、それで触媒支持体を被覆する方法がある。被覆層を乾燥およびか焼した後、該被覆層を白金族金属およびアルカリ土類金属の前駆化合物の水溶液で含浸し、改めて乾燥およびか焼する。これに対し選択的に、白金族金属およびアルカリ土類金属酸化物の前駆化合物を既に微細な固体の水性被覆分散液に添加することもできる。もう 1 つの方法は、アルカリ土類金属酸化物の前駆化合物だけを被覆分散液に添加し、支持体を被覆し、被覆層を初めて引き続き貴金属の前駆化

10

20

30

40

50

合物で含浸することを要旨とする。

【 0 0 4 6 】

第一層中に高分散性酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムを付加的に使用する場合、これらの酸化物は先行の 1 作業工程で第一層の微細な固体上に設けられる。このために、酸化セリウム、酸化ジルコニウムおよびアルカリ土類金属酸化物の前駆化合物を水に溶解する。この溶液中に、微細な固体（微細な成分および酸素蓄積化合物）を分散させる。予備か焼した粉末が、既に上記に記載したように、第一触媒活性層の調製のために使用される。

【 0 0 4 7 】

上記の記述は、触媒の第一層製造のための若干の可能な工程のみを包含する。層の製造のために含浸工程、吸着工程および予備か焼の他の種々の組み合わせが可能である。重要なのは、選択した工程が、製造した層中で白金族金属が層のすべての成分と密接に接触していることを保証することである。このためには、最後の工程において白金族金属の前駆化合物を単独かまたはなお残存する他の高分散性成分の前駆化合物と一緒に、被覆分散液中または既に支持体上に析離された層中に導入することが必要である。

【 0 0 4 8 】

第二層にとり重要なのは、ロジウムおよび場合により白金を第二層の微細成分の一部上だけに析離させることである。これは、第二層に対し考慮される酸化アルミニウムの合計量の一部であるかまたは酸素蓄積固体の量である。これにより、不断に十分な量の貴金属不含酸化アルミニウムが第二層中に触媒毒捕捉剤として存在することが保証される。これを達成するために、ロジウムおよび場合により白金の担体材料として考慮される微細な固体の分量を、別個に貴金属で含浸し、中間乾燥および予備か焼し、その後こうして製造した粉末および残りの微細な固体を用いて第二層の被覆分散液を調製する。中間乾燥および予備か焼は、差し当たり担体材料として考慮される微細な固体の部分を用いて水性分散液を調製し、貴金属の前駆化合物の溶液に添加する場合には省略することができる。前駆化合物が担体材料上に吸着される少なくとも 30 分の待ち時間後に初めて、残りの微細な固体が被覆分散液製造のために添加される。この被覆分散液製造の価格的に有利な実施形に対する前提条件は、貴金属の選択された前駆化合物が担体材料により容易に吸着されうることである。

【 0 0 4 9 】

この制限は別として、白金族金属の通常のすべての前駆化合物は、本発明による触媒の製造に使用することができる。アルカリ土類金属酸化物および酸化セリウムならびに酸化ジルコニウムの前駆化合物としては、好ましくは酢酸塩および硝酸塩が使用される。

【 0 0 5 0 】

上記の乾燥工程およびか焼工程は、空気中で 120 ~ 180 （乾燥）の温度および 250 ~ 500 （か焼）の温度で行われる。か焼温度は、前駆化合物の分解およびその本来の触媒作用促進成分への変化を保証しなければならない。これは、バリウム、セリウムおよびジルコニウムの場合には、高分散形の酸化バリウム、酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムである。白金族金属は、か焼後一部は金属形で、一部はより高い酸化度で存在する。

【 0 0 5 1 】

運転の間、触媒は 1050 までの温度に加熱される。従って、前駆化合物の本来の触媒作用促進成分への変化は自動車の運転の間の化成相（*Formierungsphase*）に委ねることができる。その際、触媒製造の間に必要な乾燥およびか焼工程は、その都度の被覆層を次の工程前に支持体上に固定し、水溶性化合物を不溶性化合物に変える課題を有するにすぎない。従って、場合によりすべてのまたは若干のか焼工程を省略することができる。

【 0 0 5 2 】

触媒製造のための若干の有利な実施形は、請求項 23 ~ 28 に記載する。

【 0 0 5 3 】

本発明による触媒のいくつかの実施態様を以下で国際特許第 95 / 35152 号明細書に

10

20

30

40

50

よる触媒と比較する。触媒を製造するために以下の原料を使用した： $\text{La} / \text{Al}_2\text{O}_3$ ：  
- 酸化アルミニウム、2～4重量％ランタンで安定化、酸化ランタンとして計算；BET  
表面積： $140\text{ m}^2/\text{g}$ ；

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：純 - 酸化アルミニウム；BET表面積： $140\text{ m}^2/\text{g}$ ；初期粒度： $d_{50}$   
 $15\text{ }\mu\text{m}$ ；

$\text{CeO}_2$ ：高表面積の純酸化セリウム；BET表面積： $100\text{ m}^2/\text{g}$ ；初期粒度： $d_{50}$   
 $10\text{ }\mu\text{m}$ ；

$\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$ ：共沈殿させたセリウム／ジルコニウム混合酸化物；酸化セリウムの含  
量：70重量％；BET表面積： $60\text{ m}^2/\text{g}$ ；初期粒度： $d_{50}$   $30\text{ }\mu\text{m}$ ；

$\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$ ：共沈殿させたジルコニウム／セリウム混合酸化物；酸化ジルコニウム  
の含量：80重量％；BET表面積： $50\text{ m}^2/\text{g}$ ；初期粒度： $d_{50}$   $3\text{ }\mu\text{m}$ ；

$\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 / \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ：酸化セリウム67重量％、酸化ジルコニウム28重量％  
および酸化プラセオジム5重量％を有するセリウム／ジルコニウム混合酸化物上の高分散  
性 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ；BET表面積： $60\text{ m}^2/\text{g}$ ；初期粒度： $d_{50}$   $17\text{ }\mu\text{m}$ ；

$\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ ：酢酸セリウム

$\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ：酢酸ジルコニル

$\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ：酢酸バリウム

$\text{NiO}$ ：酸化ニッケル；BET表面積： $20\text{ m}^2/\text{g}$ ；初期粒度： $d_{50}$   $14\text{ }\mu\text{m}$ ；

触媒の担体：コーディエライト； $62\text{ セル}/\text{cm}^2$

容積： $1.67\text{ l}$

寸法：直径 $118.4\text{ mm}$ ；長さ $152.4\text{ mm}$

該触媒の触媒活性の温度安定性は、実質的に第一層の成分の配合比により相互に影響され  
る。この発見された事態は予備実験で確認された。このために触媒の支持体をそれぞれ触  
媒の第一層のみで被覆した。白金族金属としてはパラジウムのみを使用し、これを異なっ  
た配合比で該層の残余成分に導入した。残余成分は安定化酸化アルミニウム、セリウム／  
ジルコニウム混合酸化物、酸化ニッケル、ならびに高分散性酸化セリウム、酸化ジルコニ  
ウムおよび酸化バリウムである。

#### 【0054】

予備実験1で本発明による配合を選択した、つまりパラジウムを該層の全ての残余成分と  
密接に接触させた。予備実験2ではパラジウムを酸化アルミニウムのみの上に析出させ、  
かつ予備実験3では半分のパラジウムをそれぞれ、酸化アルミニウム上およびセリウム／  
ジルコニウム混合酸化物上に析出させた。

#### 【0055】

##### 予備実験1

酸化アルミニウムに対してさらにセリウム／ジルコニウム混合酸化物30重量％、酸化セ  
リウムを酢酸セリウムとして30重量％、酸化ジルコニウムを酢酸ジルコニルとして30  
重量％、酸化バリウムを酢酸バリウムとして20重量％および酸化ニッケルを4.3重量  
％含有する水性被覆分散液を装入した。被覆分散液を磨砕して注意深く均質化した。でき  
あがった被覆分散液は固体含量34重量％、および微細な固体の平均粒度約2～4 $\mu\text{m}$ を  
有していた。

#### 【0056】

支持体を前記被覆分散液に1回浸漬して被覆し、120 で0.5時間、空中で乾燥し、  
かつ500 で4時間、空中でか焼した。その後担体を硝酸パラジウム水溶液に浸漬し  
て被覆を含浸させ、改めて乾燥およびか焼した。乾燥およびか焼後に該支持体は被覆濃度  
約218 $\text{ g}/\text{l}$ を有し、以下の組成を有していた：

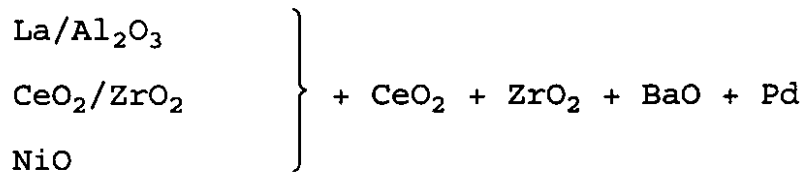
$\text{La} / \text{Al}_2\text{O}_3$	100	$\text{g}/\text{l}$
$\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$	30	$\text{g}/\text{l}$
$\text{CeO}$	ex アセテート	30 $\text{g}/\text{l}$
$\text{ZrO}_2$	ex アセテート	30 $\text{g}/\text{l}$
$\text{BaO}$	ex アセテート	20 $\text{g}/\text{l}$

NiO 4.3 g / l  
Pd 3.8 g / l

諸成分の配合比は相互に以下のように記載することができる：

【0057】

【化1】



10

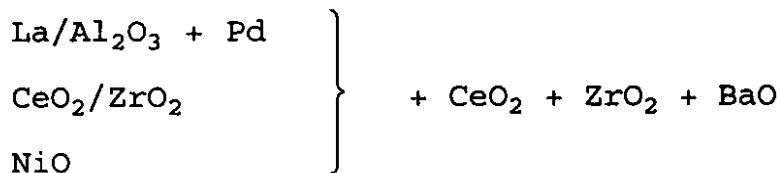
【0058】

#### 予備実験2

予備実験1とは異なり、被覆分散液を製造する前に安定化酸化アルミニウム上にパラジウムを予め固定した。このために必要量の酸化アルミニウムを孔隙量含浸 (Porenvolumenimpraegnierung) 法により硝酸パラジウムの水溶液で含浸した。できあがった被覆は予備実験1においてと同様の被覆量を有していた。諸成分の配合比は相互に以下のように記載することができる：

【0059】

【化2】



20

【0060】

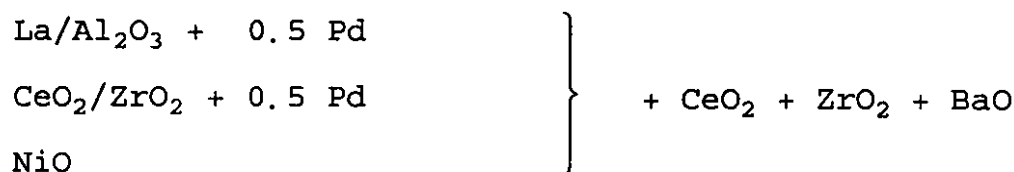
#### 予備実験3

予備実験1および予備実験2とは異なり、パラジウムをそれぞれ半分、セリウム/ジルコニウム混合酸化物上および酸化アルミニウム上に予め固定した。できあがった被覆は予備実験1においてと同様の被覆量を有していた。諸成分の配合比は以下のように記載することができる：

30

【0061】

【化3】



40

【0062】

#### 予備実験4

3つの予備実験1～3の触媒の、有害物CO、HCおよびNO<sub>x</sub>に対する反応速度を、1.8 l オットーエンジンでの劣化により検査した。劣化を床温度 (触媒の温度) 1000 で40時間で行った。反応速度は床温度400 および異なった空気過剰率でのエンジン試験状態で測定した。実際の条件のシュミレーションのために、周波数1 Hz および振幅 ± 0.5 A / F (空気 / 燃料比) および ± 1.0 A / F で、空気過剰率を変調した。該測定の結果は以下の第2表および第3表に記載されている。表に記載の測定値は、少なくとも2回の測定の平均値である。該表は、予備実験1の本発明による触媒中の層の成分

50

の配合が、予備実験 2 および 3 の配合に対して明らかな利点を有することを示している。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

第 2 表 1000℃で 4 時間のエンジン劣化後の予備実験 1 (VV1)、予備実験 2 (VV2) および予備実験 3 (VV3) の  
触媒のエンジンテスト  
排気温度 400℃；排気変調：1.0 Hz ± 0.5 A/F (空気／燃料比)

予備 実験	$\lambda = 0.993$			$\lambda = 0.996$			$\lambda = 0.999$			$\lambda = 1.002$			$\lambda = 1.006$		
	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %
VV1	58.8	89.6	72.9	62.5	90.2	66.6	63.4	90.5	63.2	65.4	90.6	57.7	67.9	90.5	55.9
VV2	44.7	87.9	62.4	47.7	88.5	57.6	50.2	88.4	56.4	51.8	88.8	53.8	54.0	88.7	52.3
VV3	27.5	77.9	44.9	29.8	78.8	41.7	31.5	78.6	41.4	32.2	79.8	39.9	32.8	80.3	39.7

【 0 0 6 4 】

【表 3】

10

20

30

40

第3表 1000℃で4時間のエンジン劣化後の予備実験1(VV1)、予備実験2(VV2)および予備実験3(VV3)の  
触媒のエンジンテスト  
排気温度 400℃；排気変動：1.0 Hz ± 1.0 A/F (空気／燃料比)

予備 実験	$\lambda = 0.993$			$\lambda = 0.996$			$\lambda = 0.999$			$\lambda = 1.002$			$\lambda = 1.006$		
	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %	CO %	HC %	NO <sub>x</sub> %
VV1	63.1	88.4	77.3	68.4	88.5	77.3	85.3	91.3	73.9	91.7	91.4	62.8	93.7	91.4	57.7
VV2	61.9	88.5	74.5	67.0	88.6	71.7	75.7	89.6	67.0	81.6	89.7	60.0	86.3	90.1	55.4
VV3	36.7	66.3	34.8	36.2	67.1	36.1	52.3	81.8	46.1	57.7	83.7	44.9	63.9	85.7	43.4

【 0 0 6 5 】

#### 比較例

前記の寸法を有するハニカム体上の触媒を国際特許第95 / 35152号明細書の実施例に記載の通りに製造した。できあがった触媒は以下の被覆量を有していた：

1. 層

A  $1_2O_3$  : 61.02 g / l

10

20

30

40

50

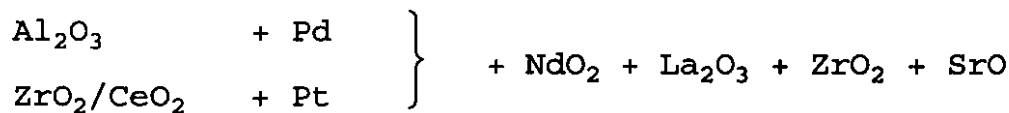
$\text{NdO}_2$  : 6.10 g / l  
 $\text{La}_2\text{O}_3$  : 4.58 g / l  
 $\text{ZrO}_2$  : 3.05 g / l  
 $\text{SrO}$  : 15.26 g / l  
 $\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$  : 30.51 g / l  
 $\text{Pd}$  : 3.25 g / l  
 $\text{Pt}$  : 0.07 g / l

国際特許第 9 5 / 3 5 1 5 2 号明細書の製造方法によりパラジウムを酸化アルミニウム上のみに、および白金をセリウム含量 20 重量%を有するジルコニウム / セリウム混合酸化物上のみに析出させた。層の成分の配合比は以下のように記載することができる：

10

【 0 0 6 6 】

【 化 4 】



【 0 0 6 7 】

2. 層

$\text{ZrO}_2 / \text{CeO}_2$  : 73.23 g / l  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 30.51 g / l  
 $\text{ZrO}_2$  : 4.58 g / l  
 $\text{Rh}$  : 0.26 g / l  
 $\text{Pt}$  : 0.18 g / l

20

第二層中で、ロジウムおよび白金と一緒にジルコニウム / セリウム混合酸化物上のみに析出させ、これを第一層中でも使用した。

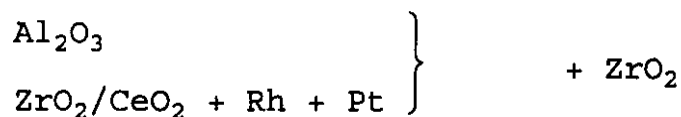
【 0 0 6 8 】

該層の成分の配合比は以下のように記載することができる：

【 0 0 6 9 】

【 化 5 】

30



【 0 0 7 0 】

該被覆の全貴金属含量：

$\text{Pt} + \text{Pd} + \text{Rh} = 3.76 \text{ g / l}$   
 $\text{Pt} : 0.25 \text{ g / l} ; \text{Pd} : 3.25 \text{ g / l} ; \text{Rh} : 0.26 \text{ g / l}$  を有する。

【 0 0 7 1 】

40

従って白金族金属の重量比は相互に  $\text{Pt} : \text{Pd} : \text{Rh} = 1 : 13 : 1.04$  であった。

【 0 0 7 2 】

例 1

比較例と同一のハニカム体上の触媒を請求項 6 に記載のように製造した。第一層を施与するために酸化アルミニウムおよび酸化セリウム（量比  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 = 3 : 2$ ）からなり、固体含量 55 重量%および密度  $1.65 \text{ Kg / l}$  を有する水性被覆分散液を製造した。該分散液を、固体の平均粒度が約  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  になるまで、ミルで均質化した。

【 0 0 7 3 】

ハニカム体を該分散液に浸漬して被覆した。該被覆を 120 で 1 時間乾燥し、かつ引き続き 250 で 2 時間か焼した。引き続き該被覆を硝酸パラジウムと酢酸バリウムとを一

50



緒にした溶液で含浸し、再度乾燥し、かつか焼した。できあがった第一層は以下の被覆量を有していた：

$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	120	g / l
$\text{CeO}_2$	:	80	g / l
$\text{BaO}$	:	15	g / l
$\text{Pd}$	:	1.18	g / l

該層の配合比は以下のように記載することができる：

【0074】

【化6】



10

【0075】

第二層のための被覆分散液を製造するためにまず、使用される酸化アルミニウムに対してロジウム2.4重量%を有する、酸化ランタンで安定化した酸化アルミニウムを装入した。このために安定化酸化アルミニウムを水中に分散させた。該分散液に硝酸ロジウムの溶液を添加した。収着時間30分の後にセリウム/ジルコニウム混合酸化物および純酸化アルミニウムを該分散液に添加した。安定化酸化アルミニウム、混合酸化物および純酸化アルミニウムの量は相互に以下の比である：

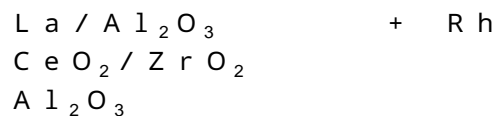
20

$$\text{La} / \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 2$$

該被覆分散液で前記ハニカム体をもう1回被覆し、乾燥し、かつか焼した。第二層は以下の被覆量を有していた：

$\text{La} / \text{Al}_2\text{O}_3$	:	10	g / l
$\text{CeO}_2 / \text{ZrO}_2$	:	20	g / l
$\text{Al}_2\text{O}_3$	:	20	g / l
$\text{Rh}$	:	0.24	g / l

該層の諸成分の配合比は以下のように記載することができる：



30

該被覆の全貴金属含量は、 $\text{Pd} + \text{Rh} = 1.42 \text{ g / l}$ であり、その際 $\text{Pd} : 1.18 \text{ g / l}$ および $\text{Rh} : 0.24 \text{ g / l}$ 、ならびに重量比 $\text{Pd} : \text{Rh} = 5 : 1$ であった。

【0076】

例2～4

例1と同様に異なった貴金属負荷を有する触媒を製造した。

【0077】

例2： $\text{Pd} + \text{Rh} = 1.98 \text{ g / l}$ 、 $\text{Pd} : \text{Rh} = 3 : 2$

例3： $\text{Pd} + \text{Rh} = 2.37 \text{ g / l}$ 、 $\text{Pd} : \text{Rh} = 1 : 1$

40

例4： $\text{Pd} + \text{Rh} = 2.93 \text{ g / l}$ 、 $\text{Pd} : \text{Rh} = 2 : 3$

例5

請求項11に記載のように触媒を製造した。

【0078】

第一層を製造するために、まず酢酸セリウムおよび酢酸ジルコニウムの水溶液を製造した。該溶液中に安定化した酸化アルミニウムを分散させた。引き続き酢酸バリウム溶液を添加した。最後にさらにセリウム/ジルコニウム混合酸化物を該分散液中に分散させた。該分散液を脱水し、乾燥し、かつ500℃で2時間か焼した。

【0079】

その後、得られた粉末を改めて分散させ、かつ微細な材料の均一な粒度が2～3μmにな

50

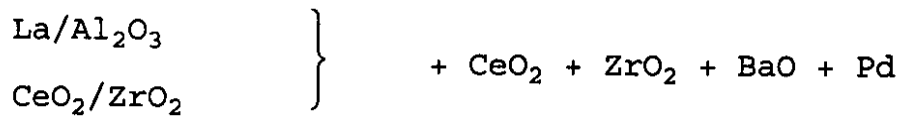
るまでミルで均質化した。該分散液に硝酸パラジウムの溶液を添加した。引き続きハニカム体を該分散液に浸漬して被覆し、乾燥し、かつ300 で2時間か焼した。できあがった層は以下の被覆量を有していた：

La / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	100	g / l
CeO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub>	:	30	g / l
CeO <sub>2</sub>	:	30	g / l
ZrO <sub>2</sub>	:	30	g / l
BaO	:	20	g / l
Pd	:	2.51	g / l

諸成分の配合比は以下のように記載することができる：

【0080】

【化7】



【0081】

第二層を製造するために、例1においてと同様に行った。純硝酸ロジウムの代わりに硝酸ロジウムと硝酸白金との混合物を、ロジウム対白金の重量比1：1で使用した。第二層は完成後に以下の被覆量を有していた。

【0082】

La / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	10	g / l
CeO <sub>2</sub> / ZrO <sub>2</sub>	:	20	g / l
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	20	g / l
Rh	:	0.16	g / l
Pt	:	0.16	g / l

諸成分の配合比は以下のように記載することができる：

La / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Rh + Pt

CeO<sub>2</sub> / ZrO<sub>2</sub>

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

該被覆の全貴金属含量は：Pt + Pd + Rh = 2.83 g / l、その際Pt：Pd：Rh = 1：16：1であった。

【0083】

#### 応用例1

比較例および例1～4の触媒を、まず触媒入口での排気温度850 で、かつ160時間にわたり、1.81のオットーエンジンで劣化させた。引き続き該触媒の有害物変換率をMVEG-A-運転サイクルを介して算出した。その結果は表4に記載されている。エンジンの総エミッションは排気浄化なしで前記の運転サイクルを介して以下の通りであった：

CO：7.29 g / Km；HC：1.17 g / Km；NO<sub>x</sub>：2.88 g / Km。

【0084】

【表4】

10

20

30

40

第4表 測定された有害物変換率

触 媒	Pt/Pd/Rh の比	負 荷 [g/l]	コ ス ト [%]	エミッション [g/Km]		
				CO	HC	NO <sub>x</sub>
VB	1/14/1	3,76	100	1,10	0,19	0,31
B1	0/5/1	1,42	40	1,42	0,23	0,45
B2	0/3/2	1,98	65	1,16	0,20	0,31
B3	0/1/1	2,37	85	1,05	0,17	0,25
B4	0/2/3	2,93	110	0,92	0,15	0,22

10

VB: 比較例 ; B1 例 1

## 【0085】

第4表には触媒の貴金属比以外にさらに、触媒の貴金属負荷ならびに比較例を100としたものに対する、現時点で生じた貴金属のコストが記載されている。

## 【0086】

第4表は、本発明による触媒が既に、比較触媒の貴金属コストのわずか65%の場合に、比較触媒と同様の有害物質変換率を有することを示している。比較触媒の貴金属コストのさらにわずか85%で、本発明による触媒は明らかにより良好な性能データを提供している。

20

## 【0087】

## 応用例2

比較例および例5の触媒の有害物変換率を、合成ガス装置で異なった強さの劣化により以下の試験条件下で測定した：

床温度： 400℃

空間速度： 50000 h<sup>-1</sup>空気過剰率：  $\lambda_1 = 0.998$  $\lambda_2 = 1.000$  $\lambda_3 = 1.002$ 

30

測定は3つの異なった空気過剰率  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  および  $\lambda_3$  で行った。測定中に空気過剰率を周波数1 Hz および振幅±0.8 A/Fで変調した。

## 【0088】

測定のために触媒を2セット使用し、そのうちの一方を温度950℃で7時間空中で、かつ他方を1050℃で空中で劣化させた。

## 【0089】

測定結果は第5表および第6表に記載されている。

40

## 【0090】

## 【表5】

第5表 950℃で7時間の劣化後の有害物変換率

触媒	$\lambda = 0,998$			$\lambda = 1,000$			$\lambda = 1,002$		
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VB	97	100	98	99	99	96	100	97	91
B1	95	99	98	97	99	97	99	99	94

10

【0091】

【表6】

第6表 1050℃で7時間の劣化後の有害物変換率

触媒	$\lambda = 0,998$			$\lambda = 1,000$			$\lambda = 1,002$		
	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>	CO	HC	NO <sub>x</sub>
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
VB	78	92	86	81	92	84	84	91	83
B1	89	95	96	94	95	93	95	94	87

20

【0092】

双方の表が示しているように、双方の触媒は950℃での劣化後にまだ比較可能である。しかし劣化を1050℃で強化した後、比較触媒の有害物変換率は実質的に本発明による触媒のレベル以下であった。この場合より良好な劣化安定性が実質的によりわずかな貴金属使用で達成されている。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ディーター リントナー

ドイツ連邦共和国 ハーナウ フュルステンベルクシュトラッセ 2

(72)発明者 レネー ヴァン イペレン

オランダ国 ルーネン アーン デ ヴェヒト オウダーフーク 9

(72)発明者 ローター ムスマン

ドイツ連邦共和国 オッフェンバッハ ルートヴィヒシュトラッセ 11

(72)発明者 エグベルト ロックス

ドイツ連邦共和国 ハーナウ グライフェンハーゲンシュトラッセ 12パー

(72)発明者 トーマス クロイツァー

ドイツ連邦共和国 カルペン フィリップ・ライス・シュトラッセ 13

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特表平09-500570(JP,A)

特開平08-168675(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/34

B01D 53/86