

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4359508号  
(P4359508)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 23/58 (2006.01)

B O 1 D 53/94 (2006.01)

F O 1 N 3/10 (2006.01)

F O 1 N 3/28 (2006.01)

B O 1 J 23/58 Z A B A

B O 1 D 53/36 1 O 4 A

F O 1 N 3/10 A

F O 1 N 3/28 3 O 1 A

F O 1 N 3/28 3 O 1 P

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-537811 (P2003-537811)  
 (86) (22) 出願日 平成14年10月24日(2002.10.24)  
 (65) 公表番号 特表2005-506900 (P2005-506900A)  
 (43) 公表日 平成17年3月10日(2005.3.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/034521  
 (87) 国際公開番号 W02003/035256  
 (87) 国際公開日 平成15年5月1日(2003.5.1)  
 審査請求日 平成17年8月19日(2005.8.19)  
 (31) 優先権主張番号 10/003,663  
 (32) 優先日 平成13年10月26日(2001.10.26)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 308009565  
 バスフ・カタリスツ・エルエルシー  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州079  
 32フローハムパーク・キャンパスドライ  
 ブ100  
 (74) 代理人 110000741  
 特許業務法人小田島特許事務所  
 (72) 発明者 デーバ, ミハエル  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州088  
 16イーストブランズウィック・フエアビ  
 ユアベニュー30  
 (72) 発明者 ステガー, ジョン・ジェイ  
 アメリカ合衆国ニュージャージー州088  
 67ピッツタウン・ダークハローレエン1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状触媒複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) キャリア;

(b) 前記キャリア上に堆積された第1層であって、ガンマアルミナを含む前記第1層;(c) 前記第1層上に堆積された第2層であって、ガンマアルミナ上に堆積されたパラジウムおよび白金を含み、そして酸素貯蔵成分を持たない前記第2層; および(d) 前記第2層上に堆積された第3層であって、ガンマアルミナ上に堆積された(i)白金および/またはロジウムと(ii)酸素貯蔵成分を含む前記第3層、を含む層状三元転化触媒複合体であって、  
前記ガンマアルミナが  $60 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積を有する層状三元転化触媒複合体。

【請求項 2】

前記第1層が  $0 \sim 1060 \text{ g}/\text{m}^3$  の白金; $0 \sim 0.045 \text{ g}/\text{cm}^3$  の酸素貯蔵成分;バリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の非還元性金属酸化物を含む、 $0 \sim 0.018 \text{ g}/\text{cm}^3$  の安定剤; 及びランタン、プラセオジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の希土類金属の1つ以上の非還元性酸化物を含む、 $0 \sim 0.018 \text{ g}/\text{cm}^3$  の1つ以上の促進剤を更に含む請求項1に記載の複合体。

## 【請求項 3】

前記第 2 層が、バリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される 1 つ以上の非還元性金属酸化物を含む  $0 \sim 0.018 \text{ g / cm}^3$  の安定剤；及び

ランタン、プラセオジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される 1 つ以上の希土類金属の 1 つ以上の非還元性酸化物を含む、 $0 \sim 0.018 \text{ g / cm}^3$  の 1 つ以上の促進剤を更に含む請求項 1 に記載の複合体。

## 【請求項 4】

前記酸素貯蔵成分が  $0.03 \sim 0.075 \text{ g / cm}^3$  の量で前記第 3 層に存在する請求項 1 に記載の複合体。

## 【請求項 5】

前記酸素貯蔵成分がセリア、セリウムとジルコニウムの混合酸化物、およびセリウム、ジルコニウムおよびネオジウムの混合酸化物からなる群から選択される請求項 4 に記載の複合体。

## 【請求項 6】

前記第 3 層が、バリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、およびこれらの混合物からなる群から選択される 1 つ以上の非還元性金属酸化物を含む  $0 \sim 0.018 \text{ g / cm}^3$  の安定剤；及び

ランタン、プラセオジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される 1 つ以上の希土類金属の 1 つ以上の非還元性酸化物を含む、 $0 \sim 0.018 \text{ g / cm}^3$  の 1 つ以上の促進剤を更に含む請求項 1 に記載の複合体。

## 【請求項 7】

ガスを触媒部材に流すこと、および炭化水素と一酸化炭素を接触的に酸化すること、および前記ガス中の酸化窒素を前記触媒部材の存在下で接触的に還元することを含む炭化水素、一酸化炭素および酸化窒素を含むガスを処理する方法であって、前記触媒部材が

( e ) キャリア；

( f ) 前記キャリア上に堆積された第 1 層であって、ガンマアルミナを含む前記第 1 層；

( g ) 前記第 1 層上に堆積された第 2 層であって、ガンマアルミナ上に堆積されたパラジウムおよび白金を含み、そして酸素貯蔵成分を持たない前記第 2 層；および

( h ) 前記第 2 層上に堆積された第 3 層であって、ガンマアルミナ上に堆積された ( i ) 白金および / またはロジウムと ( i i ) 酸素貯蔵成分を含む前記第 3 層、を含み、前記ガンマアルミナが  $60 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の表面積を有する層状三元転化触媒複合体を含む方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガス中に含有される汚染物質のレベルを低減させるためのガスの処理に有用な層状触媒複合体に関する。特に、本発明は、「三元転化」触媒または [ T W C ] 触媒と一般に呼ばれるタイプの触媒に関する。これらの T W C 触媒は、炭化水素および一酸化炭素の酸化と酸化窒素の還元を実質的に同時に接触する能力を有するという点で多機能である。

## 【背景技術】

## 【0002】

三元転化触媒は、内燃機関、例えば自動車、トラックおよび他のガソリン燃料のエンジンからの排気ガス流の処理を含む、多数の分野で有用性を有する。未燃焼の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物汚染物質に対する排出基準が種々の政府により設けられ、古い車両並びに新しい車両はこれらに適合しなければならない。このような基準に適合するために、T W C 触媒を収めた接触コンバーターが内燃機関の排気ガスライン中に配置される。このような触媒は、排気ガス流中の酸素による未燃焼の炭化水素と一酸化炭素の酸化並

10

20

30

40

50

びに酸化窒素の窒素への還元を促進する。

【0003】

良好な活性と長寿命を示す既知のTWC触媒は、高表面積の耐火金属酸化物担体、例えば高表面積のアルミナコーティング上に配設された、1つ以上の白金族金属（例えば、白金、パラジウム、ロジウム、レニウムおよびイリジウム）を含む。この担体は、好適なキャリアまたは基材、例えば耐火性セラミックあるいは金属ハニカム構造、または耐火性粒子、例えば好適な耐火性材料の球または押し出された短片を含むモノリシックキャリア上に担持される。

【0004】

（特許文献1）は触媒構造の製造に関する。この触媒組成物は、白金族金属、卑金属、希土類金属およびアルミナ担体などの耐火物を含有することができる。この組成物は比較的不活性なキャリア、例えばハニカム上に堆積可能である。

【0005】

この高表面積のアルミナ担体材料は、「ガンマアルミナ」または「活性アルミナ」とも呼ばれるが、通常、グラム当り60平方メートル（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）を超えるか、時には約 $200\text{m}^2/\text{g}$ あるいはそれ以上までのBET表面積を呈する。このような活性アルミナは、通常、アルミナのガンマおよびデルタ相の混合物であるが、実質的な量のイータ、カップおよびシータのアルミナ相も含有することがある。一定の触媒中の触媒成分の少なくともいくつかに対して活性アルミナ以外の耐火金属酸化物を担体として使用することが開示されている。例えば、バルクセリア、ジルコニア、アルファアルミナおよび他の材料がこのような使用に対して既知である。これらの材料の多くは活性アルミナよりもかなり低いBET表面積を有するという難点に悩まされているが、この難点は、生成する触媒の耐久性が大きいことにより相殺される傾向がある。

【0006】

動く車両においては、排気ガス温度は1000に達する可能性があり、このような高温によって、活性アルミナ（あるいは他の）担体材料は特に蒸気の下で容積収縮を伴う相転移により引き起こされる熱劣化を受け、それによって、触媒金属は収縮担体媒体中で閉塞状態となり、暴露された触媒表面積を失ない、対応する触媒活性の減少を起こす。ジルコニア、チタニア、アルカリ土類金属酸化物、例えばバリア、カルシアまたはストロンチア、または希土類金属酸化物、例えばセリア、ランタナおよび2つ以上の希土類金属酸化物の混合物などの材料を使用することにより、アルミナ担体をこのような熱劣化に対して安定化することは当業界で既知の方策である。例えば、（特許文献2）を参照のこと。

【0007】

バルク酸化セリウム（セリア）がロジウム以外の白金族金属に対して優れた耐火性酸化物担体を提供し、そしてセリア粒子上で高分散した白金の小結晶子を得ることを可能とすること、そしてアルミニウム化合物の溶液により含浸し、続いて仮焼することによりこのバルクセリアを安定化させ得ることが開示されている。（特許文献3）は、場合によっては活性アルミナと組み合わせられて、その上に含浸された白金族金属成分に対する耐火性酸化物担体としての役目をする、アルミニウムで安定化されたバルクセリアを開示している。ロジウム以外の白金族金属触媒用の触媒担体としてのバルクセリアの使用は、（特許文献4）と（特許文献5）にも開示されている。

【0008】

（特許文献6）は、少なくとも1つの酸素貯蔵成分と少なくとも1つの貴金属成分をその上に分散し、そして酸化ランタンと場合によっては第2の担体を含む被覆層を直ぐその上に分散した第1の担体を含む、排気ガスの処理用の触媒組成物を開示している。触媒の層はこの酸化ランタンから分離している。この貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムを包含することができる。この酸素貯蔵成分は、鉄、ニッケル、コバルトおよび希土類からなる群からの金属の酸化物を包含することができる。セリウム、ランタン、ネオジム、プラセオジムなどがこれらの例示である。セリウムとプラセ

10

20

30

40

50

オジムの酸化物が酸素貯蔵成分として特に有用である。

【 0 0 0 9 】

(特許文献 7) は、担体基材、担体基材上に形成された触媒キャリア層および触媒キャリア層上に担持された触媒成分を含む、改善された耐久性を有する排気ガスの浄化用の触媒を開示している。この触媒キャリア層は、全希土類原子に対するランタン原子のモル分率が 0.05 ~ 0.20 であり、そしてアルミニウム原子数に対する全希土類原子数の比が 0.05 ~ 0.25 であるランタンとセリウムの酸化物を含む。

【 0 0 1 0 】

(特許文献 8) は基材上で使用するためのアルミナ担持触媒を開示している。この触媒は高温で安定である。この安定化材料は、バリウム、ケイ素、希土類金属、アルカリおよびアルカリ土類金属、ホウ素、トリウム、ハフニウムおよびジルコニウムから誘導されるものを含む、いくつかの化合物の一つであってもよい。この安定化材料のうち、酸化バリウム、二酸化ケイ素およびランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどを包含する希土類酸化物が好ましいと示されている。これらを仮焼されたアルミナ膜と接触させることによって、この仮焼されたアルミナ膜が高温で高表面積を保持することが可能になることが開示されている。

10

【 0 0 1 1 】

(特許文献 9)、(特許文献 10) および (特許文献 11) は、アルミナ、セリア、アルカリ金属酸化物促進剤および貴金属を含む三元触媒組成物を開示している。(特許文献 12) は、本質的にランタナ成分、セリア、アルカリ金属酸化物および白金族金属からなる、その上に堆積された成分を持つアルミナ担体を含む触媒を開示している。

20

【 0 0 1 2 】

(特許文献 11) はアルミナ担持白金族金属触媒を開示している。この担体は、ランタナまたはランタナに富んだ希土類酸化物による担体安定化、セリアとアルカリ金属酸化物、及び場合によっては酸化ニッケルによる二重促進を包含するように順次変成される。パラジウム含有触媒組成物が高温用途に有用であることが判明した。(特許文献 13) を参照のこと。ランタンとバリウムの組み合わせは、触媒成分のパラジウムを担持するアルミナの卓越した水熱安定化をもたらすことが判る。

【 0 0 1 3 】

(特許文献 14) は、接触コンバーターを装備した自動車のテールパイプからの排出物中の HC、CO および NO<sub>x</sub> 並びに H<sub>2</sub>S を制御する能力のある触媒を開示している。ニッケルおよび/または鉄の酸化物の使用が硫化水素を除去するタイプの化合物として開示されている。

30

【 0 0 1 4 】

(特許文献 15) は、バリウム化合物とジルコニウム化合物をセリアとアルミナと一緒に組み込むことにより、貴金属を含有する TWC 触媒の熱安定性を改善するための方法を開示している。これは、高温に暴露した時にアルミナウオッシュコート of 安定性を増進するための触媒部分を形成すると述べられている。

【 0 0 1 5 】

(特許文献 16) (および (特許文献 17)) は、パラジウム、ロジウム、活性アルミナ、セリウム化合物、ストロンチウム化合物およびジルコニウム化合物を含む触媒組成物を開示している。これらの特許は、セリア、ジルコニアとの組み合わせで熱的に安定なアルミナで担持されたパラジウムを含有するウオッシュコートを形成するアルカリ土類金属の有用性を示唆している。

40

【 0 0 1 6 】

(特許文献 13) と (特許文献 18) はセリア - ジルコニア含有粒子を参照している。このセリア - ジルコニア複合体の全重量の 30 重量パーセントまでジルコニアマトリックスの中にセリアを均質に分散して、固溶体を形成することができることが判っている。共形成された (すなわち、共沈澱した) セリア酸化物 - ジルコニア粒状物質複合体は、セリア - ジルコニア混合物を含有する粒子におけるセリアの有用性を増進することができる。

50

このセリアはジルコニア安定化をもたらし、酸素貯蔵成分としても作用する。(特許文献18)は、ネオジウムおよび/またはイットリウムをこのセリア-ジルコニア複合体に添加して、生成した酸化物の性質を所望のように変成することができることを開示している。

【0017】

(特許文献19)は高温耐熱性TWC触媒を製造する方法を開示している。この方法は、ガンマアルミナまたは活性アルミナの粒子の水性スラリーを形成し、セリウム、ジルコニウム、鉄とニッケルの少なくとも一つ、および白金、パラジウムおよびロジウムの少なくとも一つ、場合によっては、ネオジウム、ランタン、およびプラセオジウムの少なくとも一つを包含する選択された金属の可溶性塩によりこのアルミナを含浸することを包含する。この含浸されたアルミナを600で仮焼し、次に水中に分散して、スラリーを作製し、これをハニカムキャリア上に被覆し、乾燥して、出来上がりの触媒を得る。

10

【0018】

(特許文献20)は排気ガスを浄化するためのモノリシック三元触媒を製造する方法を開示している。最初に、酸化セリウム含有活性アルミナ粉末をセリア粉末と一緒に分散したコーティングスリップによりこのキャリアを処理し、次にこの処理されたキャリアを焼成することにより、混合酸化物コーティングをモノリシックキャリアに付与する。次に、白金、ロジウムおよび/またはパラジウムを酸化物コーティング上に熱分解により堆積する。場合によっては、ジルコニア粉末をこのコーティングスリップに添加してもよい。

【0019】

(特許文献6)は、少なくとも1つの酸素貯蔵成分と少なくとも1つの貴金属成分をその上に分散し、そして酸化ランタンと場合によっては第2の担体を含む被覆層を直ぐその上に分散した第1の担体を含む排気ガスを処理するための触媒組成物を開示している。触媒の層はこの酸化ランタンから分離している。この貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびイリジウムを包含することができる。この酸素貯蔵成分は、鉄、ニッケル、コバルトおよび希土類、例えばセリウム、ランタン、ネオジウムなどからなる群から選択される金属の酸化物を包含することができる。

20

【0020】

(特許文献21)は、内燃機関から発生する排気ガスの転化に好適な触媒組成物を開示し、キャリア上の2つの明確に区別できるコート上に配設される触媒材料を包含する。この第1のコートは第1の白金触媒成分を分散した安定化アルミナ担体を包含する。この第1のコートはバルクセリアも包含し、そしてバルク酸化鉄、金属酸化物、例えばバルク酸化ニッケル、および熱安定剤として全体に分散されたバリア(barrier)とジルコニアの1つあるいは両方も包含してもよい。この第2のコートは、第1のコートに重なるトップコートを含むが、共形成された、例えば共沈澱した希土類酸化物-ジルコニア担体を含み、その上に第1のロジウム触媒成分を分散させ、そして第2の白金触媒成分をその上に分散させる。この第2のコートは、活性アルミナ担体として分散された、第2のロジウム触媒成分と場合によっては第3の白金触媒成分も包含してもよい。

30

【0021】

(特許文献22)はTWCタイプの層状触媒複合体を開示している。この複合体は第1層と第2層を含有する。この第1層は、第1の担体、少なくとも1つの第1のパラジウム成分、場合によっては少量の白金成分、場合によっては第1の酸素貯蔵成分、場合によってはジルコニウム成分、場合によっては少なくとも1つのアルカリ土類金属成分および場合によっては少なくとも1つのランタンおよび/またはネオジウム成分を含む。この第2層は、第2の担体、第2の白金成分、ロジウム成分、希釈された第2の酸素貯蔵成分および場合によってはジルコニウム成分を含む。

40

【特許文献1】米国特許第4,134,860号

【特許文献2】米国特許第4,171,288号(C.D.Keithら)

【特許文献3】米国特許第4,714,694号(C.Z.Wanら)

【特許文献4】米国特許第4,727,052号

【特許文献5】米国特許第4,708,946号

50

【特許文献 6】米国特許第 4, 9 2 3, 8 4 2 号  
【特許文献 7】米国特許第 4, 8 0 8, 5 6 4 号  
【特許文献 8】米国特許第 4, 4 3 8, 2 1 9 号  
【特許文献 9】米国特許第 4, 4 7 6, 2 4 6 号  
【特許文献 10】米国特許第 4, 5 9 1, 5 7 8 号  
【特許文献 11】米国特許第 4, 5 9 1, 5 8 0 号  
【特許文献 12】米国特許第 4, 5 9 1, 5 1 8 号  
【特許文献 13】米国特許第 4, 6 2 4, 9 4 0 号  
【特許文献 14】米国特許第 4, 7 8 0, 4 4 7 号  
【特許文献 15】米国特許第 4, 9 6 5, 2 4 3 号  
【特許文献 16】J 0 1 2 1 0 0 3 2  
【特許文献 17】A U - 6 1 5 7 2 1  
【特許文献 18】米国特許第 5, 0 5 7, 4 8 3 号  
【特許文献 19】米国特許第 4, 5 0 4, 5 9 8 号  
【特許文献 20】米国特許第 4, 5 8 7, 2 3 1 号  
【特許文献 21】米国特許第 5, 0 5 7, 4 8 3 号  
【特許文献 22】W O 9 5 / 3 5 1 5 2

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 2 2】

20

継続する目標は、安価であって、内燃機関により発生する高温において安定である三元転化触媒系を開発することである。同時に、この系は、酸化窒素を窒素に還元する一方で、炭化水素と一酸化炭素を酸化する能力を有しなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0 0 2 3】

本発明は、三元転化触媒と一般に呼ばれるタイプの層状触媒複合体に関する。これらの T W C 触媒は炭化水素および一酸化炭素の酸化と酸化窒素の還元を実質的に同時に接触する能力を有するという点で多機能である。この触媒複合体の相対的な層とこのような層の各々の特定な組成は、安定で経済的な系を提供する。このことによって、パラジウムがこの複合体中の唯一の貴金属成分である場合でも炭化水素と一酸化炭素の増強された酸化並びに酸化窒素化合物の窒素への有効な転化が可能になる。

30

【0 0 2 4】

本発明の層状触媒複合体の構造は、キャリアに加えてこの複合体中に 3 つの層が存在するように設計される。第 1 層は互換的に底部層と呼ばれ、キャリア上に堆積され；第 2 層は互換的に中間層と呼ばれ、第 1 層または底部層上に堆積され；第 3 層は互換的に上部層または外層と呼ばれ、第 2 層または中間層上に堆積される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 2 5】

キャリア

このキャリアは、T W C 触媒の製造に通常使用される材料のいずれであってもよく、好ましくは金属あるいはセラミックのハニカム構造を含む。任意の好適なキャリア、例えばキャリアの入口あるいは出口の面からキャリアの中を延びて、通路がキャリアの中を流体が流れるように開いた、複数の微細で平行なガス流れ通路を有するタイプのモノリシックキャリアを使用してもよい。流体入口から流体出口まで本質的に真直ぐな経路である通路は壁により規定され、通路を流れるガスが触媒材料に接触するように、触媒材料が「ウォッシュコート」として壁の上に被覆される。モノリシックキャリアの流れ通路は薄壁のチャンネルであり、台形、直方形、正方形、正弦波形、六角形、卵形、円形などの任意の好適な断面形状およびサイズであることができる。このような構造体は、断面の 1 平方インチ当たり約 6 0 ~ 約 6 0 0 個あるいはそれ以上のガス入口の開口（すなわち、「セル」）を含んでもよい。

40

50

## 【 0 0 2 6 】

このセラミックキャリアは、任意の好適な耐火材料、例えば、コーディエライト、コーディエライト - アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スポジューメン、アルミナ - シリカマグネシア、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、ジルコン、ペタライト、アルミナ、アルミノシリケートなどでできていてもよい。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の層状触媒複合体に有用なキャリアは性状として金属的であってもよく、1つ以上の金属または金属合金から構成されてもよい。金属性キャリアは、種々の形状、例えばコルゲートシートまたはモノリシック形で使用されてもよい。好ましい金属性担体は、耐熱性の金属および金属合金、例えばチタンおよびステンレススチール並びに鉄が実質的あるいは主要な成分である他の合金を包含する。このような合金はニッケル、クロムおよび/またはアルミニウムの1つ以上を含有してもよく、そしてこれらの金属の全量は、少なくとも15重量%のこの合金、例えば10 - 25重量%のクロム、3 - 8重量%のアルミニウムおよび20重量%までのニッケルを有利に含んでもよい。この合金は、また、少量あるいは痕跡量の1つ以上の他の金属、例えばマンガン、銅、バナジウム、チタンなどを含有してもよい。この表面またはこの金属キャリアを高温、例えば1000 およびそれ以上で酸化して、キャリアの表面上に酸化物層を形成することにより、この合金の耐食性を改善してもよい。このような高温で誘起される酸化は、耐火金属酸化物担体および接触的に促進する金属成分のキャリアへの接着性を増進することができる。

## 第1層

このキャリア上に堆積される、すなわち被覆および接着される第1層は、高表面積の耐火金属酸化物、例えばアルミナ、シリカ、チタニアおよびジルコニアおよびこれらの混合物を含む。一般に、キャリア上の第1層の装填量は約  $0.03 \sim 0.09 \text{ g / cm}^3$  である。この耐火金属酸化物は、混合酸化物、例えばシリカ - アルミナ、非晶質あるいは結晶性であるアルミノシリケート、アルミナ - ジルコニア、アルミナ - クロミア、アルミナ - セリアなどからなるか、あるいは含有してもよい。好ましい耐火金属酸化物は約  $60 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有するガンマアルミナを含む。この第1層は、 $0 \sim 1060 \text{ g / m}^3$  の白金並びに  $0 \sim 0.045 \text{ g / cm}^3$  の酸素貯蔵成分を更に含有してもよい。通常、この酸素貯蔵成分は1つ以上の希土類金属の1つ以上の還元性酸化物を含む。好適な酸素貯蔵成分の好ましい例は、セリア、セリウムとジルコニウムの混合酸化物およびセリウム、ジルコニウムおよびネオジムの混合酸化物を包含する。

## 【 0 0 2 8 】

この第1層は、また、 $0 \sim 0.018 \text{ g / cm}^3$  の安定剤並びに  $0 \sim 0.018 \text{ g / cm}^3$  の促進剤も含有してもよい。好適な安定剤は、金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の非還元性金属酸化物を包含する。好ましくは、この安定剤は、バリウムおよび/またはストロンチウムの1つ以上の酸化物を含む。好適な促進剤は、ランタン、プラセオジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される。1つ以上の希土類金属の1つ以上の非還元性酸化物を包含する。

## 第2層

第1層上に堆積される、すなわち被覆および接着される第2層は、第1層に対して上記に挙げたもののいずれかであってもよい、高表面積の耐火金属酸化物上に堆積されるパラジウムおよび/または白金を含む。この第2層は実質的に酸素貯蔵成分を持たず、 $0.09 \sim 0.15 \text{ g / cm}^3$  の装填量で存在する。好ましくは、この第2層に対して使用される金属酸化物は、 $60 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$  の比表面積を有し、 $0.04 \sim 0.13 \text{ g / cm}^3$  の装填量で存在するガンマアルミナを含む。

## 【 0 0 2 9 】

このパラジウムと白金は、 $706 \sim 7062 \text{ g / m}^3$  の、好ましくは  $1766 \sim 5297 \text{ g / m}^3$  のパラジウムおよび  $0 \sim 353 \text{ g / m}^3$  の、好ましくは  $70.6 \sim 282.5 \text{ g / m}^3$  の白金の装填量でこの第2層に存在する。この第2層は、また、 $0 \sim 0.01$

$8 \text{ g} / \text{cm}^3$ の安定剤並びに $0 \sim 0.018 \text{ g} / \text{cm}^3$ の促進剤も含有してもよい。好適な安定剤は、この金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の非還元性金属酸化物を包含する。好ましくは、この安定剤はバリウムおよび/またはストロンチウムの1つ以上の酸化物を含む。好適な促進剤は、ランタン、プラセオジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の希土類金属の1つ以上の非還元性酸化物を包含する。

### 第3層

第2層上に堆積される、すなわち被覆および接着されるこの第3層は、高表面積の耐火金属酸化物上に堆積された、(i)白金および/またはロジウムと(ii)酸素貯蔵成分を含む。この第3層は約 $0.03 \sim 0.09 \text{ g} / \text{cm}^3$ の装填量で存在する。好ましくは、この第3層に対して使用される金属酸化物は、約 $60 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有し、約 $0.015 \sim 0.045 \text{ g} / \text{cm}^3$ の装填量で存在するガンマアルミナを含む。

#### 【0030】

この白金とロジウムは、約 $70.6 \sim 706 \text{ g} / \text{m}^3$ の、好ましくは $176.6 \sim 529.7 \text{ g} / \text{m}^3$ の白金と約 $106 \sim 530 \text{ g} / \text{m}^3$ の、好ましくは $212 \sim 424 \text{ g} / \text{m}^3$ のロジウムの装填量でこの第3層に存在する。この酸素貯蔵成分は、約 $0.03 \sim 0.076 \text{ g} / \text{cm}^3$ の量でこの第3層に存在する。通常、この酸素貯蔵成分は、1つ以上の希土類金属の1つ以上の還元性酸化物、例えばセリア、セリウムとジルコニウムの混合酸化物およびセリウム、ジルコニウムおよびネオジウムの混合酸化物を含む。この第3層は、また、この金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の非還元性金属酸化物を含む、 $0 \sim 0.018 \text{ g} / \text{cm}^3$ の安定剤も含有する。好ましくは、この安定剤はバリウムおよび/またはストロンチウムの1つ以上の酸化物を含む。この第3層は、ランタン、プラセオジウム、イットリウム、ジルコニウムおよびこれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の希土類金属の1つ以上の非還元性酸化物を含む、 $0 \sim 0.018 \text{ g} / \text{cm}^3$ の1つ以上の促進剤を更に含有してもよい。

### 層状触媒複合体の製造

本発明の層状触媒複合体は、先行技術でよく知られた方法により容易に製造される。代表的な方法を下記に述べる。

#### 【0031】

この触媒複合体はモノリシックキャリア上の層として容易に製造可能である。第1層に対しては、高表面積の耐火金属酸化物、例えばガンマアルミナの微粉碎した粒子を適当なビヒクル、例えば、水中でスラリーとする。次に、キャリアをこのようなスラリー中に1回以上浸漬してもよく、あるいはキャリア上にこの金属酸化物の所望の装填量、例えば約 $0.03 \sim 0.09 \text{ g} / \text{cm}^3$ が堆積されるように、このスラリーをキャリア上に被覆してもよい。第1層がオプシオンの成分、例えば白金、酸素貯蔵成分、安定剤および/または促進剤を含有することを望む場合には、このようなオプシオンの成分を水溶性あるいは水分散性の化合物または錯体の混合物としてスラリー中に組み込んでもよい。その後、例えば、 $500 \sim 600$  で1 - 3時間加熱することにより、被覆したキャリアを仮焼する。

#### 【0032】

通常、白金成分を化合物または錯体の形で使用して、耐火金属酸化物担体、例えば活性アルミナ上でこの成分の分散液を得る。本発明の目的には、用語「白金成分」は、仮焼またはこれらの使用時に触媒活性の形、通常、この金属またはこの金属酸化物に分解あるいは転換する任意の化合物、錯体などを意味する。耐火金属酸化物担体粒子上にこの金属成分を含浸あるいは堆積するのに使用される液状媒体が金属またはその化合物またはその錯体またはこの触媒組成物中に存在し、加熱および/または真空の印加時の蒸発または分解によりこの金属成分から除去可能である他の成分と有害な反応をしない限り、この金属成分の水溶性あるいは水分散性の化合物または錯体を使用してもよい。ある場合には、触媒

10

20

30

40

50



を使用状態に置き、運転時に遭遇する高温に曝すまで、この液体の除去の完了が起こらないこともある。一般に、経済の観点と環境の局面の両方から、白金族金属の可溶性の化合物または錯体の水溶液が好ましい。例えば、好適な化合物は、塩化白金酸、アミンで可溶化された白金水酸化物、硝酸パラジウムまたは塩化パラジウム、塩化ロジウム、硝酸ロジウム、ヘキサミン塩化ロジウムなどである。仮焼段階の間に、あるいは少なくともこの複合体の使用の初期段階の間に、このような化合物は金属またはこれらの化合物の接触的に活性な形に転換される。

#### 【0033】

本発明の層状触媒複合体の第1層を製造する好ましい方法は、白金化合物の溶液と、この溶液の実質的にすべてを吸収して、スラリーを形成するように十分に乾燥している少なくとも1つの微粉碎した高表面積の耐火金属酸化物担体、例えばガンマアルミナとの混合物を作製することである。好ましくは、このスラリーは酸性であり、約2～7未満のpHを有する。少量の無機あるいは有機酸、例えば塩酸または硝酸、好ましくは酢酸をこのスラリーに添加することにより、スラリーのpHを低下させてもよい。その後、所望ならば、酸素貯蔵成分の水溶性あるいは水分散性の化合物、例えば硝酸セリウム-ジルコニウム、安定剤、例えば硝酸バリウム、および促進剤、例えば硝酸ランタンをこのスラリーに添加してもよい。

#### 【0034】

特に好ましい態様においては、このスラリーをその後細かく砕いて、固体の実質的にすべてが平均直径で20ミクロン未満、すなわち1～15ミクロンの粒子サイズを有するようにする。この粉碎をボールミルまたは他の類似の装置で行ってもよく、そしてこのスラリーの固体含量は、例えば20～60重量%、好ましくは35～45重量%であってもよい。

#### 【0035】

キャリア上への第1層の堆積について上述したのと同じ方法で第2層を作製し、第1層上に堆積してもよい。しかしながら、本発明の目的には、酸素貯蔵成分がこの第2層に対して使用されるスラリー中に実質的に存在しないことが必須である。この第2層から酸素貯蔵成分を排除した以外では、この第2層は白金および/またはパラジウム成分と場合によっては、上述の安定剤および促進剤成分を含有する。

#### 【0036】

キャリア上への第1層の堆積について上述したのと同じ方法で第3層を作製し、この第2層上に堆積してもよい。本発明の目的には、上述のタイプの少なくとも1つの酸素貯蔵成分が白金および/またはロジウム成分と共に第3層中に存在することが必須である。上述の同一の安定剤および促進剤成分が場合によってはこの第3層に存在してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0037】

次の非限定的な実施例は本発明の種々な態様を例示するものとする。この実施例の各々においては、キャリアは11.83センチ長、7.62センチ幅、0.16ミリ厚の寸法および6.45平方センチ当り400セルのコーディエライトであった。

#### 【0038】

##### 実施例1

この層状触媒複合体はそれぞれ4:7:1の比の白金、パラジウムおよびロジウムの825 g/m<sup>3</sup>の全貴金属装填量を含有するものであった。この実施例で使用したセリア-ジルコニア酸素貯蔵成分は1050 で2時間仮焼したものであった。

##### 第1層

この第1層中に存在する成分は、触媒の仮焼重量基準でそれぞれ53%、4.2%、37%および0.67%の濃度のガンマアルミナ、バリウム酸化物、ジルコニウム酸化物、セリウムとジルコニウムの混合酸化物および白金であった。スラリー化ビヒクルとして水を用いて、白金(777 g/m<sup>3</sup>)塩の形の他の成分をアルミナ上に含浸した。この水性スラリーを9ミクロン未満の粒子サイズまでミル掛けし、コーディエライトキャリア上に

被覆した。被覆後、キャリア + 第 1 層を 550 の温度で 1 時間仮焼した。

#### 第 2 層

この第 2 層中に存在する成分は、触媒の仮焼重量基準でそれぞれ 86%、6.9%、4.3%、0.10% および 2.33% の濃度のガンマアルミナ、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、白金およびパラジウムであった。スラリー化ビヒクルとして水を用いて、パラジウム ( $1649 \text{ g/m}^3$ ) と塩の形の他の成分をアルミナ上に含浸した。セリア - ジルコニアまたはいかなる他の酸素貯蔵成分もこのスラリー中に存在しなかった。この水性スラリーを 9 ミクロン未満の粒子サイズまでミル掛けし、この第 1 層上に被覆した。被覆後、キャリア + 第 1 層および第 2 層を 550 の温度で 1 時間仮焼した。

#### 第 3 層

冷却後、第 3 層をこの第 2 層上に被覆した。この第 3 層中に存在する成分は、この第 3 層の出来上がりの仮焼重量基準で 18%、73%、7.37%、0.142% および 0.36% の濃度のガンマアルミナ、ロジウム / セリウムとジルコニウムの混合酸化物、酸化ジルコニウム、白金およびパラジウムであった。硝酸ロジウムをセリウムとジルコニウムの混合酸化物 (酸素貯蔵成分) 上に含浸し、続いて水と塩の形の他の成分を添加することにより、この触媒を製造した。次に、約 42% の固体含量を有する生成したスラリーを 9 ミクロン未満の粒子サイズまでミル掛けし、その後この第 2 層上に被覆した。次に、生成したキャリア + 第 1 層、第 2 層および第 3 層を 550 で仮焼した。

【0039】

#### 実施例 2

この層状触媒複合体は、それぞれ 1 : 10 : 1 の比の白金、パラジウムおよびロジウムの  $2825 \text{ g/m}^3$  の全貴金属装填量を含量するものであった。この実施例で使用したセリア - ジルコニア酸素貯蔵成分は 1050 で 2 時間仮焼したものであった。

#### 第 1 層

この第 1 層中に存在する成分は、この触媒の仮焼重量基準でそれぞれ 39%、4.2%、51%、0.56% および 0.06% の濃度のガンマアルミナ、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、セリウムとジルコニウムの混合酸化物、パラジウムおよび白金であった。スラリー化ビヒクルとして水を用いて、白金 ( $706 \text{ g/m}^3$ ) と塩の形の他の成分をアルミナ上に含浸した。約 42% の固体含量を有するこの水性スラリーを 9 ミクロン未満の粒子サイズまでミル掛けし、コーディエライトキャリア上に被覆した。被覆後、キャリア + 第 1 層を 550 の温度で 1 時間仮焼した。

#### 第 2 層

この第 2 層中に存在する成分は、この触媒の仮焼重量基準でそれぞれ 86%、6.9%、4.3%、0.10% および 2.33% の濃度のガンマアルミナ、酸化バリウム、酸化ジルコニウム、パラジウムおよび白金であった。スラリー化ビヒクルとして水を用いて、パラジウム ( $1624 \text{ g/m}^3$ ) と塩の形の他の成分をアルミナ上に含浸した。セリア - ジルコニアまたはいかなる他の酸素貯蔵成分もこのスラリー中に存在しなかった。この水性スラリーを 9 ミクロン未満の粒子サイズまでミル掛けし、この第 1 層上に被覆した。被覆後、キャリア + 第 1 層および第 2 層を 550 の温度で 1 時間仮焼した。

#### 第 3 層

冷却後、第 3 層をこの第 2 層上に被覆した。この第 3 層中に存在する成分は、この第 3 層の出来上がりの仮焼重量基準で 18%、73%、7.37%、0.142% および 0.36% の濃度のガンマアルミナ、ロジウム / セリウムとジルコニウムの混合酸化物、酸化ジルコニウム、白金およびパラジウムであった。硝酸ロジウムをセリウムとジルコニウムの混合酸化物 (酸素貯蔵成分) 上に含浸し、続いて水と塩の形の他の成分を添加することにより、この触媒を製造した。次に、約 42% の固体含量を有する生成したスラリーを 9 ミクロン未満の粒子サイズまでミル掛けし、その後この第 2 層上に被覆した。次に、生成したキャリア + 第 1 層、第 2 層および第 3 層を 550 で仮焼した。

【0040】

#### 参考実施例 3

この実施例は参照触媒に関する。この参照触媒は、それぞれ 1 : 10 : 1 の比の白金、パラジウムおよびロジウムの  $2825 \text{ g/m}^3$  の全貴金属装填量の通常の三元転化触媒であった。この実施例で使用したセリア - ジルコニア酸素貯蔵成分は 1050 で 2 時間仮焼したものであった。この複合体は 2 層からなり、そして各層はガンマアルミナとセリア - ジルコニア酸素貯蔵成分上に含浸されたパラジウムを含有するものであった。

評価

評価の前に、実施例 1 - 3 の層状触媒複合体をガソリンエンジン上 1000 で 25 時間エージングした。USFTP - 75 試験手順を用いて、 $\eta = 1.0$  のエンジンでこの評価を行った。3 つの袋を集めることにより、炭化水素、一酸化炭素および酸化窒素の全量を測定し、重み付けした平均 (weighed average) を計算した。評価の結果を下記の表 1 に示す。

10

【0041】

【表 1】

表 I

	全貴金属	Pt/Pd/Rh	袋 1	袋 2	F T P 合計	袋 2 %
改良実施例	$\text{g/m}^3$	比	$\text{g/1.6km}$	$\text{g/1.6km}$	$\text{g/1.6km}$	参照対比
1	2825	4:07:01	0.415	0.043	0.264	37
2	2825	1:10:01	0.448	0.035	0.275	49
3	2825	1:10:01	0.435	0.0685	0.294	—

20

【0042】

評価の結果は、表 I に示すように、かなり教示的なものである。最初に、この複合体中のパラジウムの量が実施例 3 において含有される量の一部に過ぎないにも拘わらず、実施例 1 の層状触媒複合体は、実施例 3 (参照) に比較して炭化水素の低減の著しい改善を呈したことが注目される。先行技術には、炭化水素の排出を著しく低減させるためには、相当量のパラジウムが必要とされると述べた教示ばかりである。しかしながら、これらの結果はこのような教示に反論している。

30

【0043】

第 2 には、表 I に見られるように、実施例 2 の層状触媒複合体は、実施例 3 (参照) に比較して炭化水素の排出の低減において 49 % の劇的な改良を示した

表 I に示す結果に基づいて、極めて低レベルのパラジウムでも本発明の層状触媒複合体が炭化水素の排出の低減の顕著な改良を生じることが明白である。

【0044】

実施例 4

第 1 層

第 1 層中に存在する成分は、56.1 % のガンマアルミナ、24 % のセリウムとジルコニウムの混合酸化物、7 % のセリア、8.4 % のコーディエライトおよび 5 % の等量の Ba、Sr、Nd および Pr 酸化物からなるアルカリ土類酸化物の混合物であった。固体混合物として存在する前出の成分を脱イオン水および酢酸と混合して、約 40 % の固体含量と約 3.5 の pH を有するスラリーを形成した。次に、このスラリーをミル掛けして、この粒子の 90 % を 6 ミクロン未満の粒子サイズまで低下させた。pH を約 3.5 に調整し、セラミックモノリシック基材を  $0.067 \text{ g/cm}^3$  (基材容積) の装填量で被覆するのに好適な固体含量に調整することにより、最終のスラリーを得た。この最終スラリーを基材に塗布し、続いて 105 で 2 時間乾燥し、550 で 1 時間仮焼した。

40

第 2 層

この第 2 層は、86.3 % のガンマアルミナ、5.2 % のジルコニア、4.3 % のバリア

50

、4.1%のパラジウムおよび0.1%の白金からなるものであった。硝酸パラジウムの水溶液の形でこのパラジウムを使用し、アミン水溶液の形でこの白金を使用した。この溶液をガンマアルミナ上で含浸し、その後、脱イオン水を残存成分と共に添加して、約42%の固体含量を有するスラリーを形成した。このスラリーのpHを約4に調整し、その後このスラリーをミル掛けして、この粒子の90%を6-8ミクロンの粒子サイズまで低下させた。次に、このスラリーを第1層を含有する基材に塗布し、引き続いて第1層について述べたように乾燥、仮焼した。

### 第3層

この第3層は、14.2%のガンマアルミナ、56.9%のセリウムとジルコニウムの混合酸化物、21.3%のジルコニア、0.1%の白金および0.21%のロジウムからなるものであった。後の2つの成分を水溶液の形で使用し、ガンマアルミナに別々に含浸した。次に、この成分の最終スラリーを上述のように作製し、そして第2層上に被覆し、引き続いて上述のように乾燥、仮焼した。

10

### 【0045】

#### 実施例5

この実施例は、セリウムとジルコニウムの混合酸化物からなる酸素貯蔵成分が第2層中に存在することを除いて、実施例4と同一の方法で製造した参照触媒に関する。

### 【0046】

実施例4および5の触媒複合体を迅速エージングサイクルにより1000の触媒床温度で80時間エージングした。次に、この触媒複合体の評価をFederal試験手順によりエンジン試験ベンチで行った。評価の結果を下記の表IIに示す。

20

### 【0047】

#### 【表2】

表II

F T P全排出物 (g/1.6 km)	H C	C O	N O <sub>x</sub>
実施例4	0.12	2.13	0.04
実施例5	0.14	2.14	0.04

30

### 【0048】

IIの結果から判るように、この触媒複合体の第2層から酸素貯蔵成分を除去すると一酸化炭素と酸化窒素の排出の許容できるレベルの低下を維持する一方で、炭化水素の排出の顕著な低減が得られた。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ラビノウイツツ, ハロルド・エヌ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 4 3 アツパーモントクレア・バツキンガムロード 1 3 5
- (72)発明者 ファング, ジョン・エス  
アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 5 4 ピスカタウエイ・ボウラーコート 3 4 5

審査官 磯部 香

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 1 3 1 7 2 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 0 5 7 6 5 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 0 - 1 0 2 7 2 8 ( J P , A )  
特表平 0 9 - 5 0 0 5 7 0 ( J P , A )  
特開平 0 6 - 2 3 3 9 1 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 23/58  
B01D 53/94  
F01N 3/10  
F01N 3/28