

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196674号
(P5196674)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl.		F I	
BO1J 29/74	(2006.01)	BO1J 29/74	ZABA
BO1J 29/80	(2006.01)	BO1J 29/80	A
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/36	1O4Z
BO1J 23/63	(2006.01)	BO1J 23/56	3O1A
BO1J 23/52	(2006.01)	BO1J 23/52	A

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-546387 (P2009-546387)	(73) 特許権者	509142210
(86) (22) 出願日	平成19年12月19日(2007.12.19)		ナノステラー インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2010-516445 (P2010-516445A)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
(43) 公表日	平成22年5月20日(2010.5.20)		レッドウッド シティ, ヘヴン アヴェ
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/088085		ニュー 3696
(87) 国際公開番号	W02008/088649	(74) 代理人	100094318
(87) 国際公開日	平成20年7月24日(2008.7.24)		弁理士 山田 行一
審査請求日	平成21年9月7日(2009.9.7)	(74) 代理人	100123995
(31) 優先権主張番号	11/624,116		弁理士 野田 雅一
(32) 優先日	平成19年1月17日(2007.1.17)	(74) 代理人	100107456
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 池田 成人
(31) 優先権主張番号	11/624,128	(72) 発明者	フエダラ, カイル エル.
(32) 優先日	平成19年1月17日(2007.1.17)		アメリカ合衆国, カリフォルニア州,
(33) 優先権主張国	米国 (US)		サン ホゼ, ガイザー ドライヴ 14 93

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】パラジウム-金を含有するエンジン排ガス触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一触媒活性ゾーンと第二触媒活性ゾーンとを備えるエンジン排ガス処理するための排出制御触媒であって、第一触媒活性ゾーンが第二触媒活性ゾーンより前にエンジン排ガスと出会うように配置され、第一触媒活性ゾーンは酸化物担体上に担持された白金含有金属粒子を含む第一担持触媒を含み、第二触媒活性ゾーンは酸化物担体上に担持したパラジウム-金の金属粒子から本質的になる第二担持触媒を含み、

ガス流チャネルを有するハニカム構造を有する基板をさらに備え、第一担持触媒及び第二担持触媒が、ガス流チャネル壁面上に被覆されており、

複数層がガス流チャネル壁面上に被覆され、ガス流チャネル壁面の直上に存在する底部層は第二担持触媒を含み、エンジン排ガスと直接に接触するように配置されている頂部層は第一担持触媒を含み、

第一担持触媒が白金-パラジウム金属粒子を含む、排出制御触媒。

【請求項2】

頂部層がゼオライトをさらに含む、請求項1記載の排出制御触媒。

【請求項3】

複数層が底部層と頂部層との間に中間層をさらに備える、請求項1記載の排出制御触媒。

【請求項4】

10

20

中間層がゼオライトを含む、請求項 3 記載の排出制御触媒。

【請求項 5】

第一担持触媒が Pt : Pd の重量比 2 : 1 から 4 : 1 を有する白金 - パラジウム触媒を含む、請求項 1 記載の排出制御触媒。

【請求項 6】

ゼオライトと ZSM - 5 ゼオライトの重量比が 1 : 1 であるゼオライト混合物をさらに含む、請求項 1 記載の排出制御触媒。

【請求項 7】

第二担持触媒が Pd : Au の重量比 0 . 5 : 1 から 2 : 1 を有する、請求項 1 記載の排出制御触媒。

10

【請求項 8】

第一触媒活性ゾーンと第二触媒活性ゾーンとを備えるエンジン排ガスを処理するための排出制御触媒であって、第一触媒活性ゾーンが第二触媒活性ゾーンより前にエンジン排ガスと出会うように配置され、第一触媒活性ゾーンは酸化物担体上に担持された白金含有金属粒子を含む第一担持触媒を含み、第二触媒活性ゾーンは酸化物担体上に担持したパラジウム - 金の金属粒子から本質的になる第二担持触媒を含み、

上流ゾーンと下流ゾーンとを有する基板をさらに備え、上流ゾーンは下流ゾーンより前にエンジン排ガスと出会うように配置され、第一担持触媒は基板の上流ゾーン上に被覆され、第二担持触媒は基板の下流ゾーン上に被覆されており、

第一担持触媒が白金 - パラジウム金属粒子を含む、排出制御触媒。

20

【請求項 9】

第一触媒活性ゾーンと第二触媒活性ゾーンとを備えるエンジン排ガスを処理するための排出制御触媒であって、第一触媒活性ゾーンが第二触媒活性ゾーンより前にエンジン排ガスと出会うように配置され、第一触媒活性ゾーンは酸化物担体上に担持された白金含有金属粒子を含む第一担持触媒を含み、第二触媒活性ゾーンは酸化物担体上に担持したパラジウム - 金の金属粒子から本質的になる第二担持触媒を含み、

上流モノリスと下流モノリスとをさらに備え、上流モノリスは下流モノリスより前にエンジン排ガスと出会うように配置され、第一担持触媒は上流モノリス上に被覆され、第二担持触媒は下流モノリス上に被覆されており、

第一担持触媒が白金 - パラジウム金属粒子を含む、排出制御触媒。

30

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[発明の背景]

[発明の分野]

本発明の実施形態は、一般に、貴金属を含有する担持触媒に関し、より詳細には、パラジウムと金を含有するエンジン排ガス触媒及びその製造方法に関する。

【0002】

[関連技術の説明]

燃料、潤滑油、ポリマー、繊維、薬物、及びその他の化学品など多数の工業製品は、触媒の使用なしでは、製造が不可能であろうと思われる。触媒はまた、汚染物質、特に、エネルギーの製造中及び自動車により創出される空気汚染物質を低減させるのにも必須である。多くの工業触媒は、表面積の大きい担持材料からなり、その材料には化学的に活性な金属ナノ粒子（即ち、ナノメートル径の金属粒子）が分散させられている。担持材料は、一般に、数百 m^2 / g 程度の表面積を有する不活性でセラミック質の材料である。こうした高比表面積には、通常、複雑な内部細孔系が必要である。金属ナノ粒子は、担体上に堆積させられ、こうした内部細孔系全体に分散させられ、一般に、径は 1 と 100 ナノメートルの間にある。

40

【0003】

担持触媒を作製する方法は、古くから存在する。例えば、白金触媒を作製する方法の 1

50

つでは、アルミナなどの担持材料をヘキサクロロ白金酸水溶液などの金属塩溶液と接触させることが必要である。こうした過程の中で、金属塩溶液は、担体の細孔を「含浸」又は充填する。この含浸に続いて、金属塩溶液を含有する担体は、乾燥され、細孔内に金属塩を沈殿させられると思われる。次いで、沈殿金属塩を含有する担体は、仮焼され（通常空气中で）、必要ならさらに還元して金属粒子を形成するために還元ガス環境（例えば、水素又は一酸化炭素）に曝露されると思われる。担持触媒を作製する別の方法では、担体材料を金属塩溶液と接触させ、適切な還元剤を用いて金属イオンを金属粒子まで *in situ* で還元するステップが必要である。

【0004】

担持触媒は、車両排ガスからの汚染物質を除去するのに極めて有用である。車両排ガスは、一酸化炭素（CO）、未燃炭化水素（HC）、及び窒素酸化物（NO_x）など有害な汚染物質を含有しており、この汚染物質は、地球全体の主要な都市地域を悩ませている「スモッグ効果」の原因である。担持触媒を含有する触媒コンバータ及び粒子フィルタを使用することによって車両排ガスからこうした有害な汚染物質が除去されている。車両排ガスからの汚染は、触媒コンバータ及び粒子フィルタの使用によって多年にわたって減少してきたが、車両排出の制御に対する要件はますます厳しくなっており、且つ車両製造業者は、排出制御全体のコストを低減するために担持触媒中の貴金属使用量をより少なくしようとしているので、担持触媒を改善するための研究が絶えず行われている。

10

【0005】

従来技術は、良好な部分酸化触媒としてパラジウムと金を含有する担持触媒の使用を教示している。従って、この触媒は、エチレン、酢酸、及び酸素を反応させることによる気相での酢酸ビニルの製造で広範に使用されている。米国特許第6022823号明細書を参照されたい。車両排出の制御用途に関しては、米国特許第6763309号明細書は、パラジウム - 金がNOの分解速度を増進させるための良好なバイメタルの候補になる可能性があるとして推測している。しかし、この開示は、数学的モデルに基づき、実験データによって支持されていない。また、CO及びHCを含有する車両排出物を処理する際に、パラジウム - 金系が有効となるという教示もこの特許には存在しない。

20

【0006】

[発明の概要]

本発明は、CO及びHCを含む排出物を処理するための排出制御触媒、並びに該触媒を製造するための方法を提供する。エンジンは、車両エンジン、工業エンジン、又は一般に、炭化水素を燃焼させる任意の型のエンジンであってよい。

30

【0007】

本発明の実施形態に記載の排出制御触媒は、担持白金系触媒と、担持パラジウム - 金触媒とを含む。2つの触媒は、白金系触媒がパラジウム - 金触媒より前に排ガス流に出会うように、排出制御触媒用の基板の異なる層、ゾーン、又はモノリス上に被覆される。パラジウム - 金触媒の酸化活性を高めるために、炭化水素吸収成分として、ゼオライトが排出制御触媒に添加されてもよい。

【0008】

排ガス中に存在するHC種がパラジウムと金とを含む担持触媒の酸化活性を阻害することを本発明者らは試験によって発見したが、その課題を克服することによって、本発明者らは、該触媒を排出制御触媒として使用することを可能にした。本発明では、かかるHCによる阻害作用は、排ガスをパラジウム - 金触媒より前に白金系触媒に曝露すること、及び/又は炭化水素吸収材料を添加することによって十分に低減されるので、パラジウム - 金触媒の酸化活性を改良することができ、排出制御触媒の総合的な触媒活性を有効な水準まで高めることができる。車両からのCO及びHCの排出低減において、本発明の実施形態に記載の排出制御触媒が、白金 - パラジウム触媒と同様な良好な性能を示すことを、本発明者らは車両性能試験を介して確認した。

40

【0009】

本発明の上述の特徴が詳細に理解できるように、簡単に上記で要約した本発明のより詳

50

細な説明は、実施形態を参照することによってなされてよく、該実施形態の一部は添付の図面で例示される。しかし、添付の図面は、本発明の典型的な実施形態のみを例示するものであり、従って、本発明の範囲を限定するものと見なすべきではないことに留意されたい。というのは、本発明は、その他の同等に有効な実施形態をも受容するからである。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1A】本発明の実施形態を使用できる各種のエンジン排ガス系を示す略図である。

【図1B】本発明の実施形態を使用できる各種のエンジン排ガス系を示す略図である。

【図1C】本発明の実施形態を使用できる各種のエンジン排ガス系を示す略図である。

【図1D】本発明の実施形態を使用できる各種のエンジン排ガス系を示す略図である。

10

【図2】その上に本発明の実施形態に記載の排出制御触媒が被覆されている基板を示す、触媒コンバータの一部破断図である。

【図3A】排出制御触媒用の基板の各種の構造を示す図である。

【図3B】排出制御触媒用の基板の各種の構造を示す図である。

【図3C】排出制御触媒用の基板の各種の構造を示す図である。

【図3D】排出制御触媒用の基板の各種の構造を示す図である。

【図4】本発明の実施形態に記載の排出制御触媒を調製するためのステップを示す流れ図である。

【図5】本発明の別の実施形態に記載の排出制御触媒を調製するためのステップを示す流れ図である。

20

【0011】

[詳細な説明]

以下では、本発明の実施形態を参照する。しかし、本発明は、特定の記載された実施形態に限定されないことを理解されたい。それよりもむしろ、異なる実施形態に関係していてもしていなくても、以下の特徴及び要素の任意の組合せが、本発明を実行し、実施するように企図されている。さらには、多様な実施形態において、本発明は、従来技術を超える多数の利点を提供する。しかし、本発明の実施形態は、その他の可能な解決策及び/又は従来技術を超える利点を実施できるが、所与の実施形態によって特別な利点を実施されるか否かは、本発明の限定するところではない。従って、以下の態様、特徴、実施形態及び利点は、単に例示に過ぎず、添付の特許請求の範囲の要素又は限定事項とは見なされない。ただし、特許請求の範囲において明確に規定されている場合はその限りではない。同様に、「本発明」という表現は、本明細書で開示の任意の発明の主題事項を一般化したものと見なされるものではなく、添付の特許請求の範囲の要素又は限定事項と見なされるものでもない。ただし、特許請求の範囲において明確に規定されている場合はその限りではない。

30

【0012】

図1A～1Dは、本発明の実施形態を使用できる各種のエンジン排ガス系の略図である。エンジン102で行われる燃焼プロセスによって、排ガス系のテール管108から排出される排ガス流中に、CO、多様な炭化水素、粒子状物質及び窒素酸化物(NO_x)などの有害汚染物が生成する。

40

【0013】

図1Aの排ガス系では、エンジン102からの排ガス流は、触媒コンバータ104を通過した後に、テール管108から大気(環境)中に排出される。触媒コンバータ104は、エンジン102からの排ガス流を処理するモノリス基板の上に被覆された担持触媒を含有する。排ガス流は、触媒コンバータ104内で行われる多様な触媒反応によって処理される。これらの反応として、COを酸化することによる CO_2 の形成、炭化水素の燃焼、及びNOの NO_2 への転換が挙げられる。

【0014】

図1Bの排ガス系では、エンジン102からの排ガス流は、触媒コンバータ104及び粒子フィルタ106を通過した後に、テール管108から大気中に排出される。触媒コン

50

バータ104は、図1Aの排ガス系と同じ方式で作動する。粒子フィルタ106は、排ガス流中に存在する粒子状物質、例えば、すす、液状炭化水素、一般には液状形態の粒子を捕捉する。任意選択の構造では、粒子フィルタ106は、NOを酸化するため及び/又は粒子状物質の燃焼を助けるためにその上に被覆された担持触媒を含む。

【0015】

図1Cの排ガス系では、エンジン102からの排ガス流は、触媒コンバータ104、プレフィルタ触媒105、及び粒子フィルタ106を通過した後に、テール管108から大気中に排出される。触媒コンバータ104は、図1Aの排ガス系と同じ方式で作動する。プレフィルタ触媒105は、モノリス基板と、NOを酸化するためにモノリス基板上に被覆された担持触媒とを含む。粒子フィルタ106は、排ガス流中に存在する粒子状物質、

10

【0016】

図1Dの排ガス系では、エンジン102からの排ガス流は、触媒コンバータ104、粒子フィルタ106、選択的な触媒還元(SCR)ユニット107、及びアンモニアスリップ触媒(Ammonia Slip Catalyst)110を通過した後に、テール管108から大気中に排出される。触媒コンバータ104は、図1Aの排ガス系と同じ方式で作動する。粒子フィルタ106は、排ガス流中に存在する粒子状物質、例えば、すす、液状炭化水素、一般には液状形態の粒子を捕捉する。任意選択の構造では、粒子フィルタ106は、NOを酸化するため及び/又は粒子状物質の燃焼を助けるためにその上に被覆された担持触媒を含む。SCRユニット107を備えることによってNO_x種がN₂に還元される。SCRユニット107は、アンモニア/尿素系であっても、炭化水素系であってもよい。アンモニアスリップ触媒110を備えることによってテール管108からのアンモニア排出量が低減する。代替の構造では、SCRユニット107は、粒子フィルタ106の前に配置される。

20

【0017】

排ガス系の代替の構造は、図1A又は1Cの排ガス系では、SCRユニット107とアンモニアスリップ触媒110とを備え、図1A、1B又は1Cの排ガス系では、アンモニアスリップ触媒110なしで、SCRユニット107のみを備える。

【0018】

粒子が、図1B、1C又は1Dの排ガス系内の粒子フィルタに捕捉されるにつれて、このフィルタの効率が低下し、粒子フィルタの再生が必要になる。粒子フィルタの再生は、受動的であっても能動的であってもよい。受動的な再生は、NO₂の存在下で自動的に行われる。従って、NO₂を含有する排ガス流が粒子フィルタを通過するとき、受動的な再生が行われる。再生の際に、粒子が酸化され、NO₂は転換されてNOに戻る。一般には、より多い量のNO₂によって再生性能が改良されるので、この方法は、一般に、NO₂アシスト型酸化と呼ばれる。しかし、多すぎるNO₂は望ましくない。というのは、過剰のNO₂が大気中に放出され、NO₂はNOより有害な汚染物質であると考えられているからである。再生に用いられるNO₂は、燃焼中のエンジンで、触媒コンバータ104でのNO酸化から、プレフィルタ触媒105でのNO酸化から、及び/又は粒子フィルタ106の触媒作用を受けたバージョンでのNO酸化から形成することができる。

30

40

【0019】

能動的な再生は、粒子フィルタ106を加熱し、粒子を酸化することによって実施される。温度が高くなるほど、粒子酸化へのNO₂の助けの重要性はより小さくなる。粒子フィルタ106の加熱は、当技術分野で知られている多様な方法で実施することができる。1つの方法は、燃料バーナーを用い、それによって粒子フィルタ106を粒子燃焼温度まで加熱することである。別の方法は、粒子フィルタの負荷が所定の水準に到達したときに、エンジン出力を改変することによって排ガス流の温度を上昇させることである。

【0020】

本発明は、図1A~1Dに示す触媒コンバータ104、或いは、一般に、ディーゼル酸化触媒、ディーゼルフィルタ触媒、アンモニアスリップ触媒、SCR触媒、又は3方式触

50

媒の一成分を含めての任意の車両排出制御系での触媒として使用されることになる触媒を提供する。本発明は、モノリスとそのモノリス上に被覆された担持触媒とを備える排出制御触媒を含む、図1A～1Dに示されたものなどの車両排出制御系をさらに提供する。

【0021】

図2は、担持金属触媒が被覆されている基板210を示す破断図を備えた触媒コンバータの図である。基板210の破断図は、基板210が、複数のチャンネルを備えるハニカム構造を有し、そのチャンネルの中に、担持金属触媒を含有するウォッシュコートを一層形態で流し込むことによって基板210上にコーティング220を形成することを示す。

【0022】

図3A～3Dは、本発明の各種の実施形態を例示する。図3Aの実施形態では、コーティング220は、基板210の頂部上に2つのウォッシュコート層221、223を備える。ウォッシュコート層221は、基板210の頂部上に直接に配置された底部層であり、密接に接触したパラジウムと金を含む金属粒子（「パラジウム-金の金属粒子」とも呼ばれる）を含有する。ウォッシュコート層223は、排ガス流と直接接触する頂部層であり、白金のみ、又はパラジウムなどの別の金属種と密接に接触した白金を含む金属粒子（「白金含有金属粒子」とも呼ばれる）を含有する。排ガス流に対するその位置関係に基づいて、ウォッシュコート層223は、ウォッシュコート層221より前に排ガス流に出会う。

10

【0023】

図3Bの実施形態では、コーティング220は、基板210の頂部上に3つのウォッシュコート層221、222、223を備える。ウォッシュコート層221は、基板210の頂部上に直接に配置された底部層であり、パラジウム-金の金属粒子を含む。ウォッシュコート層223は、排ガス流と直接接触する頂部層であり、白金含有金属粒子を含む。ウォッシュコート層222は、ウォッシュコート層221、223の間に配置された中間層又は緩衝層である。この中間層を備えることによってPt成分とPd-Au成分の間の相互作用が最小になる。中間層は、担体がブランクであっても、或いは、ゼオライト、希土類酸化物、無機酸化物、及び/又はパラジウム担持粒子を含有していてもよい。排ガス流に対するその位置関係に基づいて、ウォッシュコート層223は、ウォッシュコート層221、222より前に排ガス流に出会い、ウォッシュコート層222は、ウォッシュコート層221より前に排ガス流に出会う。

20

30

【0024】

図3Cの実施形態では、基板210は、2つのコーティングゾーン210A、210Bを有する単一のモノリスである。白金含有金属粒子を含むウォッシュコートは、第一のゾーン210A上に被覆され、パラジウム-金の金属粒子を含むウォッシュコートは、第二のゾーン210B上に被覆される。

【0025】

図3Dの実施形態では、基板210は、第一と第二のモノリス231、232を備え、それらは物理的に分離されたモノリスである。白金含有金属粒子を含むウォッシュコートは、第一のモノリス231上に被覆され、パラジウム-金の金属粒子を含むウォッシュコートは、第二のモノリス232上に被覆される。

40

【0026】

上記の実施形態はすべて、白金系触媒と組み合わせたパラジウム-金触媒を含む。パラジウム-金触媒のパラジウムと金の重量比は、約0.05:1～20:1、好ましくは約0.5:1～約2:1である。パラジウム-金触媒は、ビスマス又はその他の公知の助触媒で強化することができる。白金系触媒は、白金触媒、白金-パラジウム触媒、ビスマス又はその他の公知の助触媒で強化された白金触媒、又はその他の白金系触媒（例えば、Pt-Rh、Pt-Ir、Pt-Ru、Pt-Au、Pt-Ag、Pt-Rh-Ir、Pt-Ir-Auなど）であってよい。好ましい実施形態では、白金系触媒として白金-パラジウム触媒が用いられる。この触媒の白金とパラジウムの重量比は、約0.05:1～20:1、好ましくは約2:1～約4:1である。

50

【0027】

加えて、白金系触媒は、パラジウム - 金触媒より前に排ガス流に出会うように配置される。白金系触媒をパラジウム - 金触媒に対してこのように配置することによって、本発明者らは、パラジウム - 金触媒の酸化活性に及ぼすHCによる阻害作用が十分な水準まで低減され、その結果全体の触媒性能が改良されることを発見した。図3A及び3Bの実施形態では、白金系触媒は、頂部層223内に含まれ、パラジウム - 金触媒は、底部層221内に含まれる。図3Cの実施形態では、白金系触媒は、第一のゾーン210A内に含まれ、パラジウム - 金触媒は、第二のゾーン210B内に含まれる。図3Dの実施形態では、白金系触媒は、第一のモノリス231内に含まれ、パラジウム - 金触媒は、第二のモノリス232内に含まれる。

10

【0028】

本発明のさらなる実施形態では、炭化水素吸収材料が、排出制御触媒に添加される。好ましくは、炭化水素吸収材料は、パラジウム - 金触媒より前に排ガス流に出会うように排出制御触媒に添加される。炭化水素吸収材料をパラジウム - 金触媒に対してこのように配置することによって、本発明者らは、パラジウム - 金触媒の酸化活性に及ぼすHCによる阻害作用が十分な水準まで低減され、その結果全体の触媒性能が改良されることを発見した。図3Aに示す構造では、炭化水素吸収材料は、頂部層223内に含ませることができる。図3Bに示す構造では、炭化水素吸収材料は、中間層222内又は頂部層223内に含ませることができる。図3Cに示す構造では、炭化水素吸収材料は、第一のゾーン210A内に含ませることができる。図3Dに示す構造では、炭化水素吸収材料は、前方のモノリス231内に含ませることができる。以下の実施例では、炭化水素吸収材料はゼオライトである。ゼオライトは、ゼオライト、ZSM-5ゼオライト及びこの2つの任意の重量比の混合物であってよく、混合物はその他の型のゼオライトを含んでも含まなくてもよい。

20

【0029】

本発明のその他の実施形態では、ウォッシュコート層、又はゾーン、又はモノリスのいずれもが、酸化セリウム(IV)(CeO_2)及びセリア - ジルコニア($\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$)などの希土類酸化物を含むことができる。

【0030】

図4は、基板210を使用して本発明の実施形態に記載の排出制御触媒を調製するためのステップを例示する流れ図である。ステップ410では、第一担持触媒、例えば、パラジウム - 金担持触媒を公知の方法又は以下の実施例に記載の方法に従って調製する。ステップ412では、第二担持触媒、例えば、白金系担持触媒を公知の方法又は以下の実施例に記載の方法に従って調製する。ステップ414では、図2に示す基板210(又は図3Dに示すモノリス231、232)などのモノリス基板を用意する。モノリス基板の例として、セラミック(例えば、コージライト)、金属又はシリコンカーバイド系の基板が挙げられる。ステップ416では、粉末形態の第一担持触媒を溶媒中で混合することによってウォッシュコートスラリーを形成し、そのウォッシュコートスラリーを基板210の底部層として被覆し、又は基板210の後方のゾーン若しくは後方のモノリス上に被覆する。ステップ418では、粉末形態の第二担持触媒を溶媒中で混合することによってウォッシュコートスラリーを形成し、そのウォッシュコートスラリーを基板210の頂部層として被覆し、又は基板210の前方のゾーン若しくは前方のモノリス上に被覆する。任意選択で、ウォッシュコートスラリーをステップ418で被覆する前に、1つ又は複数のゼオライト、ZSM-5ゼオライト及びその他の型のゼオライトを含めてのゼオライト又はゼオライト混合物をウォッシュコートスラリーに添加する。

30

40

【0031】

図5は、基板210を使用して本発明の別の実施形態に記載の排出制御触媒を調製するためのステップを例示する流れ図である。ステップ510では、第一担持触媒、例えば、パラジウム - 金担持触媒を公知の方法又は以下の実施例に記載の方法に従って調製する。ステップ512では、第二担持触媒、例えば、白金系担持触媒を公知の方法又は以下の実

50

施例に記載の方法に従って調製する。ステップ514では、図2に示す基板210などのモノリス基板を用意する。モノリス基板の例としては、セラミック（例えば、コージライト）、金属又はシリコンカーバイド系の基板が挙げられる。ステップ516では、粉末形態の第一担持触媒を溶媒中で混合することによってウォッシュコートスラリーを形成し、そのウォッシュコートスラリーを基板210の底部層として被覆する。ステップ517では、ゼオライト又はゼオライト混合物を溶媒に添加することによってウォッシュコートスラリーを形成し、このウォッシュコートスラリーを基板210の中間層として被覆する。ステップ518では、粉末形態の第二担持触媒を溶媒中で混合することによってウォッシュコートスラリーを形成し、そのウォッシュコートスラリーを基板210の頂部層として被覆する。

10

【0032】

本発明の多様な実施形態の車両性能を示すデータを表1、2、3及び4に示す。

【表1】

実施例	底部層	中間層	頂部層	CO 排出量 (g/km)	HC 排出量 (g/km)
1	57.5g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量%)	0.5g/in ³ でβゼオライト	57.5g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量%)	0.366	0.079
2	57.5g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量%)	βゼオライトと ZSM-5ゼオライト (重量比1:1)	57.5g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量%)	0.332	0.066
3 試験A	65g/ft ³ でPdAu (1.7重量%:2.0重量%)	βゼオライトと ZSM-5ゼオライト (重量比1:1)	65.0g/ft ³ でPtPd (3.0重量%:0.75重量%)	0.296	0.049
3 試験B	65g/ft ³ でPdAu (1.7重量%:2.0重量%)	βゼオライトと ZSM-5ゼオライト (重量比1:1)	65.0g/ft ³ でPtPd (3.0重量%:0.75重量%)	0.296	0.057

20

【表2】

実施例	前方のブリック	後方のブリック	CO 排出量 (g/km)	HC 排出量 (g/km)
4	120g/ft ³ でPtPd (2.0重量%:1.0重量%)	120g/ft ³ でPtPd(2.0重 量%:1.0重量%)	0.143	0.0539
5	120g/ft ³ でPtPd (2.0重量%:1.0重量%)	175g/ft ³ でPdAu(1.7重 量%:2.0重量%)	0.146	0.0474
6	130g/ft ³ でPtPd (3.0重量%:0.75重量%)	130g/ft ³ でPdAu(1.7重 量%:2.0重量%)	0.121	0.0505
7	150g/ft ³ でPtPd (2.0重量%:1.0重量%)	130g/ft ³ でPdAu(1.7重 量%:2.0重量%)	0.123	0.0385

30

40

50

【表 3】

実施例	前方のブリック	後方のブリック	CO 排出量 (g/km)
8	170g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量% 又は重量比2:1)	ブランク	0.171
9	170g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量% 又は重量比2:1)	146g/ft ³ でPdAu (1.7重量%:2.0重量% 又は重量比0.85:1.0)	0.065
10	Ptについて120g/ft ³ で PtBi(3.0重量%:2.0重量% 又は重量比1.5:1)	146g/ft ³ でPdAu (1.7重量%:2.0重量% 又は重量比0.85:1.0)	0.078

10

【表 4】

実施例	底部層	中間層	頂部層	CO 排出量 (g/km)
11	73g/ft ³ でPdAu (1.7重量%:2.0重量% 又は重量比0.85:1.0)	30g/ft ³ で希土類酸化物 上に担持されたPd (3.0重量%)	85g/ft ³ でPtPd (2.8重量%:1.4重量% 又は重量比2:1)	0.137

20

【0033】

表1～4に示したデータでは、欧州の標準MVEG試験によるバッグデータ(bag data)を用いて、軽量ディーゼル車(2005年モデル)のテール管からのCO及びHC排出量を測定した。上記の表1及び2に示すデータは、貴金属コストが等しい(Pt:Pd:Auが4:1:2のコストを基準として)7つの触媒に対する車両試験の性能を反映しており、7つの触媒は、エンジン内で20時間エージングされた(触媒の床温度が約650になるように燃料を投入する2モードサイクルを用いて)。上記の表3及び4に示すデータは、貴金属コストが等しい(Pt:Pd:Auが4:1:2のコストを基準として)4つの触媒に対する新鮮時のCO酸化車両性能を反映する。表1の実施例は、低いエンジン排出温度下(約150～300)で試験し、表2の実施例は、高いエンジン排出温度下(約200～350)で試験した。実施例1～3及び11の触媒を直径5.66インチ、長さ2.5インチのコーズライト基板上に被覆した。実施例4～10の触媒を直径5.66インチ、長さ1.25インチの一对のコーズライト基板上にそれぞれ被覆した。

30

【0034】

表1は、3層構造(図3Bを参照されたい)を有する排出制御触媒に対するデータを示す。実施例1は、基準用の排出制御触媒を示し、底部層及び頂部層において重量比が2.8%:1.4%である密接に接触した白金とパラジウムを有する金属粒子(「白金-パラジウム金属粒子」とも呼ばれる)を含む。中間層はゼオライトを含む。実施例2も基準用の排出制御触媒を示し、中間層が重量比1:1のゼオライトとZSM-5ゼオライトのゼオライト混合物を含むことを除けば、実施例1と同じ組成を有する。実施例3は、本発明の実施形態に記載の排出制御触媒を示し、底部層では重量比1.7%:2.0%を有するパラジウム-金の金属粒子を含み、頂部層では、重量比3.0%:0.75%を有する白金-パラジウム金属粒子を含む。中間層は、重量比1:1のゼオライトとZSM-5のゼオライト混合物を含む。実施例1及び2の基準用の排出制御触媒に比較して、実施

40

50

例3の排出制御触媒ではHC及びCO双方の排出量の低減が見られた。

【0035】

表2は、2層ブリック構造(図3Dを参照されたい)を有する排出制御触媒に対するデータを示す。実施例4は、基準用の排出制御触媒を示し、前方のブリック及び後方のブリックにおいて重量比が2.0%:1.0%である白金-パラジウム金属粒子を含む。実施例5、6及び7は、本発明の実施形態に記載の排出制御触媒を示し、それぞれが、パラジウム-金の金属粒子を含む。実施例5は、前方のブリックに重量比が2.0%:1.0%である白金-パラジウム金属粒子、後方のブリックに重量比が1.7%:2.0%であるパラジウム-金の金属粒子を含む。実施例6は、前方のブリックに重量比が3.0%:0.75%である白金-パラジウム金属粒子、後方のブリックに重量比が1.7%:2.0%であるパラジウム-金の金属粒子を含む。実施例7は、前方のブリックに重量比が2.0%:1.0%である白金-パラジウム金属粒子、後方のブリックに重量比が1.7%:2.0%であるパラジウム-金の金属粒子を含む。実施例7の双方のブリックには、その中に約28%のセリア-ジルコニアを添加した(残部は貴金属及びアルミナ粉末であった)ウォッシュコートスラリーを使用した。実施例4の基準用の排出制御触媒と比較して、実施例5、6及び7の排出制御触媒では、HC排出量の低減及び同等以上のCO酸化性能が見られた。

10

【0036】

表3及び4のデータは、Pt系触媒及びPd-Au触媒を含む複数基板(実施例9及び10)、又は単一基板上の複数層のPt系触媒及びPd-Au触媒(実施例11)を用いた場合、エージングしていない触媒に対する本発明のさらなる実施形態において性能の改良が実現されたことを示す。Pd-Auブリックの代わりにブランクのブリックと組み合わせて(対照用として)実施例9のPt-Pdブリックを使用すると、その性能はPd-Auが存在する場合ほど良好ではない(実施例8を参照されたい)ことに留意されたい。さらなる基準用として、Pd-Auのみの系(140g/ft³でPd:Au=重量比0.85:1.0)の性能を試験した。この系からのCO排出量は、0.398g/kmであることが見られた。

20

【0037】

物理的に混合されたPt系及びPd-Auを含有する触媒をエージングした後では、CO酸化性能が劣化することが、本発明者らによって実験的に観察された。こうした触媒を長期間高温にさらす場合に、金属焼結という周知の現象の他の、焼結、及びより不活性な3元合金(Pt-Pd-Au)の系内形成を経た性能劣化の別の経路が発見された。実験データによって、白金を含む第一担持触媒と、パラジウム-金粒子を含む第二担持触媒とを含有するエンジン排ガス触媒の失活は、3元合金(Pt-Pd-Au)の形成によって引き起こされることが分かる。

30

【0038】

図3B~3Dは、エンジン排ガス触媒の基板210の3つの異なる構造を例示しており、その基板は、こうした触媒のエージング効果を抑制し、性能を最大にすることを可能にするように設計されている。上記の基板210の3つの構造は、白金をパラジウム-金から物理的に隔離した状態に保持することによって3元合金の形成を抑制する。上記の構造の一部についての実施例に対する車両CO排出データを表1~4に示す。広い範囲のエージングの際の3元合金形成の可能性が、複数層系の場合に顕著に低減され、又は複数ブリック系の場合に完全に排除されるので、Pt系触媒をPd-Au触媒と組み合わせる利点が維持されることは明白である。

40

【0039】

図3Bの3層手法では、中間層のセリア系材料によって、Ptの移動がさらに遅らされ、3元合金の形成が抑制されると思われる。Nagaiらの「Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction」、J. Catal., 242巻、ページ103~109

50

(2006)を参照されたい。パラジウム含有中間層によって、焼結の際に追加の2元合金を形成し、その合金が個別の金属より焼結しにくい傾向があるので、焼結プロセスを遅延させることができる。

【0040】

実施例1～11の調製法を以下に示した。

【0041】

Pd 1.7%、Au 2.0%のPdAu担持触媒の調製

ランタン安定化アルミナ(578g、表面積が約200m²g⁻¹である)及び脱イオン水2940mL(>18M)を5Lプラスチックビーカーに添加し、約500rpmで磁気攪拌した。pHの測定値は8.5であり、温度の測定値は25であった。20分後、Pd(NO₃)₂(14.8%水溶液67.8g)を10分間かけて徐々に添加した。pHの測定値は4.3であった。20分間攪拌した後、第二の金属、HAuCl₄(24gを脱イオン水50mLに溶解した溶液)を5分間かけて添加した。pHは4.0であり、金属-担体スラリーの温度は25であった。金属-担体スラリーをさらに30分間攪拌した。第二の容器では、NaBH₄(29.4g)及びNaOH(31.1g)をN₂H₄(35%水溶液142mL)に添加し、その混合物が透明になるまで攪拌した。この混合物が還元剤混合物を構成した。2つの蠕動ポンプを使用して、金属-担体スラリーと還元剤混合物を連続的に混ぜ合わせた。ビグリュウ(Vigreux)カラムに接続したY型ジョイントを使用して乱流混合を引き起こすことによって2つの流れを合わせた。混合室、即ち、ビグリュウカラムを出る反応生成物をより小さい体積の中間容器にポンプ送入し、連続攪拌した。中間容器中の生成物をより大きい容器、即ち、5Lビーカーに連続的にポンプ送入して滞留させ、連続攪拌した。添加/混合のプロセスは合計約30分間を要した。得られた生成物スラリーをより大きい容器中でさらに1時間攪拌した。最終のpHは11.0で、その温度は25であった。次いで、3μmの細孔を有する2重層のろ紙を備えたプフナー漏斗を用いる真空技法を使用して、生成物スラリーをろ過した。次いで、ろ過ケーキを脱イオン水約20Lを数等分して洗浄した。次いで、洗浄ケーキを110で乾燥し、乳鉢と乳棒を用いて微粉碎し、次いで、加熱速度8min⁻¹、500で2時間仮焼した。このPdAu担持触媒粉末(Pd 1.7%、Au 2.0%)を実施例3、5、6、7、9、10、及び11の調製で使用した。

【0042】

Pt 2.8%、Pd 1.4%の担持触媒の調製

脱イオン水10LにLa安定化アルミナ(BET表面積が約200m²g⁻¹である)1940gを添加した後に、室温で30分間攪拌した。このスラリーにPt(NO₃)₂溶液(Pt(NO₃)₂12.23重量%)490.6gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アクリル酸(750mL、純度99%)を12分かけて系内に添加し、その生成混合物を室温で2時間連続攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持Pt触媒をろ過によって液体から分離し、120で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼して、Pt 3%の材料を得た。

【0043】

脱イオン水9.25Lに上記のPt 3%の材料1822gを添加した後に、室温で20分間攪拌した。このスラリーにPd(NO₃)₂溶液(Pd(NO₃)₂14.28重量%)194.4gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アスコルビン酸水溶液(930gを脱イオン水4.5Lに溶解した溶液)を25分かけて添加した後に、60分間攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持PtPd触媒をろ過によって液体から分離し、120で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼して、Pt 3%、Pd 1.5%の材料を得た。Laをドーブしたブランクのアルミナ担体を添加することによって、この材料をPt 2.8%、Pd 1.4%まで希釈し、この希釈混合物を実施例1、2、8、9、及び11を調製するのに使用した。

【0044】

10

20

30

40

50

P t 2 . 0 %、P d 1 . 0 %の担持触媒の調製

脱イオン水10LにLa安定化アルミナ(BET表面積約 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ を有する)2000gを添加した後に、室温で30分間攪拌した。このスラリーにPt(NO₃)₂溶液(Pt(NO₃)₂12.23重量%)327.1gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アクリル酸(500mL、純度99%)を12分かけて系内に添加し、その生成混合物を室温で2時間連続攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持Pt触媒をろ過によって液体から分離し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼して、Pt2%の材料を得た。

【0045】

脱イオン水9.5Lに上記のPt2%の材料1900gを添加した後に、室温で20分間攪拌した。このスラリーにPd(NO₃)₂溶液(Pd(NO₃)₂14.28重量%)135.3gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アスコルビン酸水溶液(647.2gを脱イオン水3.5Lに溶解した溶液)を25分かけて添加した後に、60分間攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持PtPd触媒をろ過によって液体から分離し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼して、Pt2%、Pd1%の材料を得た。この材料を実施例4、5及び7を調製するのに使用した。

【0046】

P t 3 . 0 %、P d 0 . 7 5 %の担持触媒の調製

脱イオン水10LにLa安定化アルミナ(BET表面積約 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ を有する)2000gを添加した後に、室温で30分間攪拌した。このスラリーにPt(NO₃)₂溶液(Pt(NO₃)₂12.23重量%)654.2gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アクリル酸(500mL、純度99%)を12分かけて系内に添加し、その生成混合物を室温で2時間連続攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持Pt触媒をろ過によって液体から分離し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼して、Pt4%の材料を得た。

【0047】

脱イオン水9.5Lに上記のPt4%の材料3800gを添加した後に、室温で20分間攪拌した。このスラリーにPd(NO₃)₂溶液(Pd(NO₃)₂14.28重量%)135.3gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アスコルビン酸水溶液(647.2gを脱イオン水3.5Lに溶解した溶液)を25分かけて添加した後に、60分間攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持PtPd触媒をろ過によって液体から分離し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼して、Pt4%、Pd1%の材料を得た。次いで、Laをドーブしたブランクのアルミナ担体を添加することによって、この材料をPt3.0%、Pd0.75%まで希釈し、この希釈混合物を実施例3及び6を調製するのに使用した。

【0048】

P t 3 . 0 %、B i 2 . 0 %の担持触媒の調製

脱イオン水10LにLa安定化アルミナ(BET表面積約 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ を有する)2000gを添加した後に、室温で30分間攪拌した。このスラリーにPt(NO₃)₂溶液(Pt(NO₃)₂13.76重量%)436.1gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アクリル酸(750mL、純度99%)を12分かけて系内に添加し、その生成混合物を室温で2時間連続攪拌した。Laをドーブした固体アルミナ担持Pt触媒をろ過によって液体から分離し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼した。

【0049】

上記で調製されたLa安定化アルミナ担持Pt3%触媒1600gに、酢酸ピスマス溶液(酢酸ピスマス59.1gを脱イオン水1.4L及び氷酢酸0.25Lに溶解した溶液)を添加した。生成ペーストを室温で10分間機械的に混合し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8min⁻¹で加熱)2時間空気中で仮焼し、最終的に

10

20

30

40

50

、実施例10を調製するのに使用したPt3.0%、Bi2.0%の担持触媒を得た。

【0050】

Pd3.0%の担持触媒の調製

脱イオン水5Lに希土類酸化物担体(表面積約 $90\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ を有するセリア-ジルコニア系)1000gを添加した後に、室温で20分間攪拌した。このスラリーに $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 14.28重量%)211.8gを添加した後に、室温で60分間攪拌した。次いで、アスコルビン酸水溶液(1013gを脱イオン水5Lに溶解した溶液)を25分かけて添加した後に、60分間攪拌した。Laをドープした固体アルミナ担持PtPd触媒をろ過によって液体から分離し、120℃で2時間乾燥し、微粉碎し、温度500℃で(8 min^{-1} で加熱)2時間空気で仮焼して、Pd3%の担持材料を得た。この材料を実施例11を調製するのに使用した。

10

【0051】

実施例1-3層:PtPd(57.5g/ft³)の第一層、ゼオライトの第二層、PtPd(57.5g/ft³)の第三層

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末(Pt2.8%、Pd1.4%)を、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、 $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の d_{50} 範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し(Corning、400cps_i、5.66インチ×2.5インチ)、120℃で乾燥し、500℃で仮焼して、複数層被覆モノリスの第一層を得たが、PtPdの塗布量は約57.5g/ft³であった。

20

【0052】

次いで、ゼオライトを、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、 $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の d_{50} 範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このゼオライトウォッシュコートスラリーをコージライトモノリス(PtPdの第一層を有する)上に被覆し、120℃で乾燥し、500℃で仮焼して、複数層被覆モノリスの第二層を得た。ゼオライト混合物は、全ウォッシュコート塗布量の約20%を占める。

【0053】

次いで、上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末(Pt2.8%、Pd1.4%)を、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、 $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の d_{50} 範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトモノリス(第一層のPtPd及び第二層のゼオライトを有する)上に被覆し、120℃で乾燥し、500℃で仮焼して、複数層被覆モノリスの第三層を得たが、PtPdの塗布量は約57.5g/ft³であった。

30

【0054】

複数層被覆モノリスを当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0055】

実施例2-3層:PtPd(57.5g/ft³)の第一層、ゼオライト混合物の第二層、PtPd(57.5g/ft³)の第三層

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末(Pt2.8%、Pd1.4%)を、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、 $3\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ の d_{50} 範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し(Corning、400cps_i、5.66インチ×2.5インチ)、120℃で乾燥し、500℃で仮焼して、複数層被覆モノリスの第一層を得たが、PtPdの塗布量は約57.5g/ft³であった。

40

【0056】

50

次いで、ゼオライト及びZSM-5ゼオライトの等重量を合わせ、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、3～7 μm の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このゼオライトウォッシュコートスラリーをコージライトモノリス（PtPdの第一層を有する）上に被覆し、120で乾燥し、500で仮焼して、複数層被覆モノリスの第二層を得た。ゼオライト混合物は、全ウォッシュコート塗布量の約20%を占める。

【0057】

次いで、上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末（Pt2.8%、Pd1.4%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、3～7 μm の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトモノリス（第一層のPtPd及び第二層のゼオライトを有する）上に被覆し、120で乾燥し、500で仮焼して、複数層被覆モノリスの第三層を得たが、PtPdの塗布量は約57.5g/ft³であった。

10

【0058】

複数層被覆モノリスを当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0059】

実施例3 - PdAu (65g/ft³)の第一層、ゼオライト混合物の第二層、PtPd (65g/ft³)の第三層

20

上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末（Pd1.7%、Au2.0%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、3～7 μm の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し（Corning、400cps、5.66インチ×2.5インチ）、120で乾燥し、500で仮焼して、複数層被覆モノリスの第一層を得たが、PdAuの塗布量は約65g/ft³であった。

【0060】

次いで、ゼオライト及びZSM-5ゼオライトの等重量を合わせ、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、3～7 μm の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このゼオライトウォッシュコートスラリーをコージライトモノリス（PtPdの第一層を有する）上に被覆し、120で乾燥し、500で仮焼して、複数層被覆モノリスの第二層を得た。ゼオライト混合物は、全ウォッシュコート塗布量の約20%を占める。

30

【0061】

次いで、上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末（Pt3.0%、Pd0.75%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、3～7 μm の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトモノリス（PdAuの第一層の及びゼオライトの第二層を有する）上に被覆し、120で乾燥し、500で仮焼して、複数層被覆モノリスの第三層を得たが、PtPdの塗布量は約65g/ft³であった。

40

【0062】

複数層被覆モノリスを当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0063】

実施例4 - 複数のブリック：120g/ft³でのPt/Pd

上記で調製されたPtPd担持触媒粉末（Pt2.0%、Pd1.0%）を、脱イオン

50

水に添加し、適切な粒径（通常、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリスの前方のブリックと後方のブリック双方の上に被覆し（各ブリック：Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ）、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属（Pt + Pd）の塗布量は $120 \text{ g} / \text{ft}^3$ であった。被覆モノリスを当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0064】

実施例5 - 複数のブリック：Pt / Pd ($120 \text{ g} / \text{ft}^3$) の前方及びPdAu ($175 \text{ g} / \text{ft}^3$) の後方

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末（Pt 2.0%、Pd 1.0%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し（Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ）、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PtPdの塗布量は $120 \text{ g} / \text{ft}^3$ であった。これは、2ブリック系の前方のブリックを表すものであった。

【0065】

加えて、上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末（Pd 1.7%、Au 2.0%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し（Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ）、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PdAuの塗布量は $175 \text{ g} / \text{ft}^3$ であった。これは、2ブリック系の出口のブリックを表すものであった。

【0066】

次いで、前方のブリックがエンジンに最も近接するように（従って、排ガスに最初に曝露されると思われる）、PtPd被覆モノリス（前方のブリック）及びPdAu被覆モノリス（後方のブリック）を当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0067】

実施例6 - 複数のブリック：Pt / Pd ($130 \text{ g} / \text{ft}^3$) の前方及びPdAu ($130 \text{ g} / \text{ft}^3$) の後方

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末（Pt 3.0%、Pd 0.75%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し（Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ）、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PtPdの塗布量は $130 \text{ g} / \text{ft}^3$ であった。これは、2ブリック系の前方のブリックを表すものであった。

【0068】

加えて、上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末（Pd 1.7%、Au 2.0%）を、脱イオン水に添加し、適切な粒径（通常、 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ の d_{50} 範囲）まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し（Corning、400 cpsi、5.

66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PdAuの塗布量は130 g / f t³であった。これは、2ブリック系の出口のブリックを表すものであった。

【0069】

次いで、前方のブリックがエンジンに最も近接するように(従って、排ガスに最初に曝露されると思われる)、PtPd被覆モノリス(前方のブリック)及びPdAu被覆モノリス(後方のブリック)を当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0070】

実施例7 - 複数のブリック: Pt / Pd (150 g / f t³) の前方及びPdAu (130 g / f t³) の後方

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末(Pt2.0%、Pd1.0%)を、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、3~7µmのd₅₀範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。セリア-ジルコニアが約28重量%になるように、セリア-ジルコニアをこのウォッシュコートスラリーに添加した。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し(Corning、400 c p s i、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PtPdの塗布量は150 g / f t³であった。これは、2ブリック系の前方のブリックを表すものであった。

【0071】

加えて、上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末(Pd1.7%、Au2.0%)を、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、3~7µmのd₅₀範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。セリア-ジルコニアが約28重量%になるように、セリア-ジルコニアをこのウォッシュコートスラリーに添加した。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し(Corning、400 c p s i、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PdAuの塗布量は130 g / f t³であった。これは、2ブリック系の出口のブリックを表すものであった。

【0072】

次いで、前方のブリックがエンジンに最も近接するように(従って、排ガスに最初に曝露されると思われる)、PtPd被覆モノリス(前方のブリック)及びPdAu被覆モノリス(後方のブリック)を当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0073】

実施例8 - 複数のブリックの対照: Pt / Pd (170 g / f t³) の前方及びブランクの後方

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末(Pt2.8%、Pd1.4%)を、脱イオン水に添加し、適切な粒径(通常、3~7µmのd₅₀範囲)まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し(Corning、400 c p s i、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PtPdの塗布量は170 g / f t³であった。これは、2ブリック系の前方のブリックを表すものであった。加えて、等しい大きさのブランクのコージライトモノリス(Corning、400 c p s i、5.66インチ×1.25インチ)を後方のブリックとした。次いで、前方のブリックがエンジンに最も近接するように(従って、排ガスに最初に曝露されると思われる)、被覆モノリス及びブランクのブリックを当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を

10

20

30

40

50

使用して試験した。

【0074】

実施例9 - 複数のブリック：Pt/Pd (170 g / ft³) の前方及びPdAu (146 g / ft³) の後方

上記と同様に調製されたPtPd担持触媒粉末 (Pt 2.8%、Pd 1.4%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径 (通常、3 ~ 7 μmのd₅₀範囲) まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し (Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PtPdの塗布量は170 g / ft³であった。これは、2ブリック系の前方のブリックを表すものであった。

10

【0075】

加えて、上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末 (Pd 1.7%、Au 2.0%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径 (通常、3 ~ 7 μmのd₅₀範囲) まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し (Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PdAuの塗布量は146 g / ft³であった。これは、2ブリック系の後方のブリックを表すものであった。

20

【0076】

次いで、前方のブリックがエンジンに最も近接するように (従って、排ガスに最初に曝露されると思われる)、PtPd被覆モノリス (前方のブリック) 及びPdAu被覆モノリス (後方のブリック) を当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0077】

実施例10 - 複数のブリック：PtBi (120 g / ft³) の前方及びPdAu (146 g / ft³) の後方

上記と同様に調製されたPtBi担持触媒粉末 (Pt 3.0%、Bi 2.0%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径 (通常、3 ~ 7 μmのd₅₀範囲) まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し (Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属Ptの塗布量は120 g / ft³であった。これは、2ブリック系の前方のブリックを表すものであった。

30

【0078】

加えて、上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末 (Pd 1.7%、Au 2.0%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径 (通常、3 ~ 7 μmのd₅₀範囲) まで粉碎し、pHを調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し (Corning、400 cpsi、5.66インチ×1.25インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、最終の被覆モノリスを得たが、貴金属PdAuの塗布量は146 g / ft³であった。これは、2ブリック系の後方のブリックを表すものであった。

40

【0079】

次いで、前方のブリックがエンジンに最も近接するように (従って、排ガスに最初に曝露されると思われる)、PtBi被覆モノリス (前方のブリック) 及びPdAu被覆モノリス (後方のブリック) を当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、

50

軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

【0080】

実施例11 - 複数のブリック：PdAu (73 g / f t³) の第一層、Pd (30 g / f t³) の第二層、PtPd (85 g / f t³) の第三層

上記と同様に調製されたPdAu担持触媒粉末 (Pd 1.7%、Au 2.0%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径 (通常、3 ~ 7 μm の d₅₀ 範囲) まで粉碎し、pH を調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。当技術分野で公知の方法に従って、このウォッシュコートスラリーをコージライトの円形モノリス上に被覆し (Corning、400 c p s i、5.66 インチ × 2.5 インチ)、120 で乾燥し、500 で仮焼して、複数層被覆モノリスの第一層を得た。

10

【0081】

次いで、上記と同様に調製されたPd担持触媒粉末 (Pd 3.0%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径 (通常、3 ~ 7 μm の d₅₀ 範囲) まで粉碎し、pH を調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。120 の適切な乾燥及び500 の適切な仮焼後Pd塗布量が約30 g / f t³ になるように、当技術分野で公知の方法に従って、このPdウォッシュコートスラリーを複数層被覆コージライトモノリス (PdAuの第一層を有する) 上に被覆して、複数層被覆モノリスの第二層を得た。

【0082】

20

次いで、上記で調製されたPtPd担持触媒粉末 (Pt 2.8%、Pd 1.4%) を、脱イオン水に添加し、適切な粒径まで粉碎し、pH を調整することによってウォッシュコートスラリーとなして、ウォッシュコーティング用の適切な粘度を得た。120 の適切な乾燥及び500 の適切な仮焼後PtPd塗布量が約85 g / f t³ になるように、当技術分野で公知の方法に従って、このPtPdウォッシュコートスラリーを複数層被覆コージライトモノリス (PdAuの第一層及びPdの第二層を有する) 上に被覆して、複数層被覆モノリスの第三層を得た。

【0083】

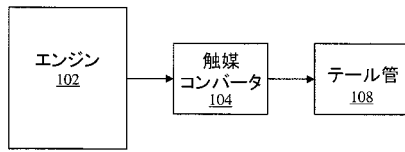
生成した複数層 (この場合は3層) 被覆モノリスの貴金属塗布量は、PdAu (第一層) で73 g / f t³、Pd (第二層) で30 g / f t³、PtPd (第三層) で85 g / f t³ であった。複数層被覆モノリスを当技術分野で公知の方法に従って缶詰めにし、上記と同様に、軽量ディーゼル車で認定試験設備を使用して試験した。

30

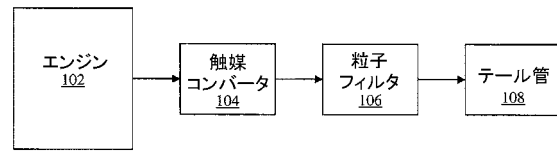
【0084】

本発明に記載の特定の実施形態を上記で例示及び説明したが、当業者には、本発明は添付の特許請求の範囲内で多様な形態及び実施形態を採用できることが理解されよう。

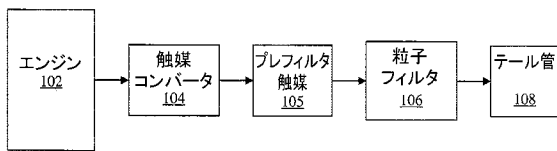
【図 1 A】



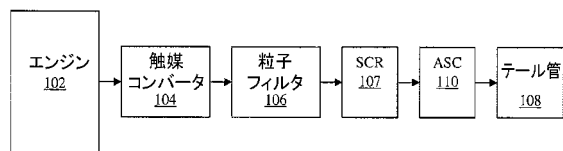
【図 1 B】



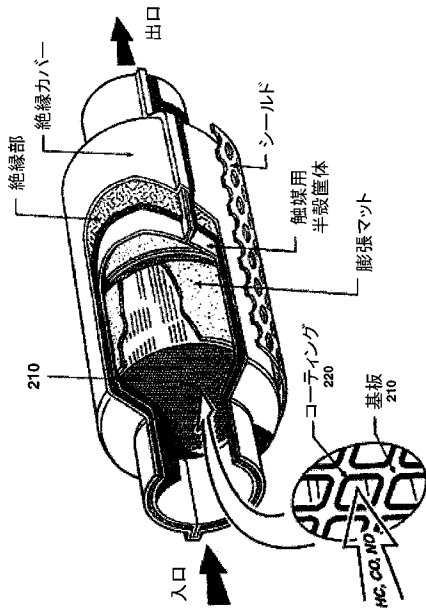
【図 1 C】



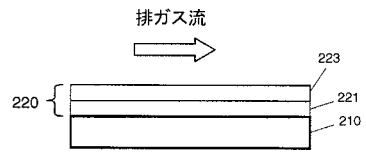
【図 1 D】



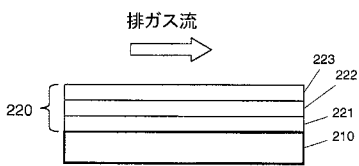
【図2】



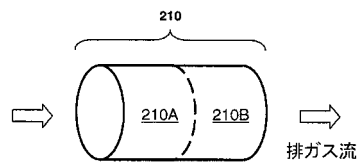
【図3A】



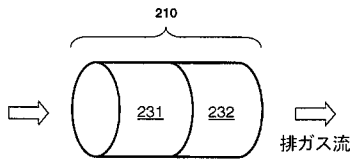
【図3B】



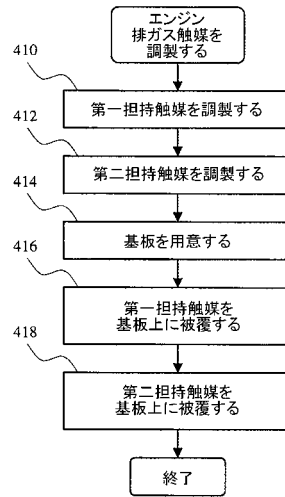
【図3C】



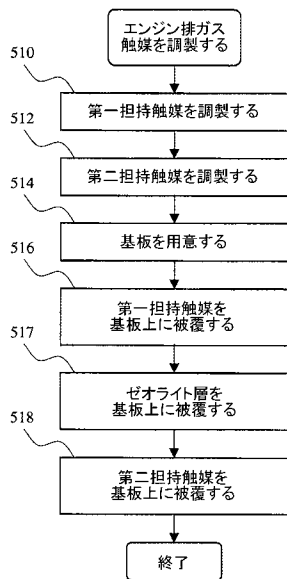
【図3D】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J	23/644	(2006.01)	B 0 1 J	23/64 1 0 1 A
B 0 1 J	35/04	(2006.01)	B 0 1 J	35/04 3 0 1 J
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	B 0 1 J	35/04 3 0 1 L
F 0 1 N	3/28	(2006.01)	F 0 1 N	3/10 A
			F 0 1 N	3/28 3 0 1 P
			F 0 1 N	3/28 3 0 1 G

(31)優先権主張番号 11/942,710

(32)優先日 平成19年11月20日(2007.11.20)

(33)優先権主張国 米国(US)

(72)発明者 トリュクス, ティモシー ジェイ.
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, オックスナード, サウス ハーバー ブルバード 2
8 2 7

(72)発明者 ジア, ジフェイ
アメリカ合衆国, カリフォルニア州, エル セリトー, エル ドラド アヴェニュー 6 0
2 2

審査官 田澤 俊樹

(56)参考文献 特開2002-273174(JP,A)
特開平08-103656(JP,A)
特開平11-276907(JP,A)
特開2006-187772(JP,A)
特開平03-249948(JP,A)
特表2001-503321(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

B01D 53/86,53/94

F01N 3/00-3/38