

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-527338  
(P2012-527338A)

(43) 公表日 平成24年11月8日(2012.11.8)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
<b>B01J 29/74</b> (2006.01)	B01J 29/74	ZABA 3G091
<b>B01J 35/04</b> (2006.01)	B01J 35/04	301L 4D048
<b>B01J 37/02</b> (2006.01)	B01J 37/02	301L 4G169
<b>B01J 33/00</b> (2006.01)	B01J 33/00	G
<b>B01D 53/94</b> (2006.01)	B01D 53/36	104A

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-511173 (P2012-511173)	(71) 出願人	501399500 ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウ ント・コムパニー・コマンディットゲゼル シャフト Umicore AG & Co. KG ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローテンバ ッハ ショセー 4 Rod enb acher Chausse e 4, D-63457 Hanau, G ermany (74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也
(86) (22) 出願日	平成22年5月11日 (2010.5.11)		
(85) 翻訳文提出日	平成24年1月18日 (2012.1.18)		
(86) 國際出願番号	PCT/EP2010/002904		
(87) 國際公開番号	W02010/133309		
(87) 國際公開日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		
(31) 優先権主張番号	12/467,771		
(32) 優先日	平成21年5月18日 (2009.5.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水熱耐久性の向上した高Pd含有量ディーゼル酸化触媒

## (57) 【要約】

Pd富化したディーゼル酸化触媒、ならびに圧縮着火/ディーゼルエンジンから排出されるCOおよびHCを酸化するための触媒としてのそれらの適用について説明する。当該触媒は、高められた性能および水熱耐久性を特徴とし、これらの目的は、排気流中の有害なHC種による低温触媒クエンチングを排除するために層状化設計を採用することによって達成される。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ウォッシュコートの少なくとも 2 つの層またはゾーンを配置した担持体または基材を含む、圧縮着火エンジンの排気から汚染物質を浄化するための酸化触媒であって、

a. 第一の層 / ゾーン (以下、アンダーコート層) が、耐火性酸化物担持体、P<sub>t</sub> および P<sub>d</sub> から選択される 1 種以上の一次触媒金属を含み、

b. 第二の層 / ゾーン (以下、オーバーコート層) が、耐火性酸化物担持体、P<sub>t</sub> および P<sub>d</sub> から選択される 1 種以上の一次触媒金属を含み、

c. 該オーバーコート層における P<sub>t</sub> と P<sub>d</sub> の比率が約 2 : 3 ~ 約 0 : 1 であり、約 20 : 1 ~ 約 1 : 2 である該アンダーコートにおける P<sub>t</sub> と P<sub>d</sub> の比率よりも小さい、  
前記酸化触媒。

**【請求項 2】**

前記アンダーコートにおける前記 P<sub>t</sub> : P<sub>d</sub> の比率が約 1 : 1 であり、前記オーバーコートにおける前記 P<sub>t</sub> : P<sub>d</sub> の比率が約 1 : 2 である、請求項 1 に記載の触媒。

**【請求項 3】**

前記オーバーコートが、さらに、ロジウムを含有する、請求項 1 または 2 に記載の触媒。

**【請求項 4】**

前記オーバーコートが、さらに、バリウムの塩または酸化物を含有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 5】**

前記オーバーコートが、さらに、ランタンの塩または酸化物を含有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 6】**

前記オーバーコートおよび / または前記アンダーコートが、さらに、酸素吸蔵材料を含有する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 7】**

前記アンダーコートおよび / またはオーバーコートにおける前記耐火性酸化物担持体が、アルミナ、改質アルミナもしくはヘテロ原子をドープしたアルミナ、ジルコニア、またはチタニア、ならびにそれらの混合物からなる群より選択されるものである、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 8】**

前記アンダーコートおよび / またはオーバーコートにおける前記耐火性酸化物担持体が、ヘテロ原子をドープしたアルミナであり、該ヘテロ原子ドーパントが、S<sub>i</sub>、F<sub>e</sub>、Z<sub>r</sub>、B<sub>a</sub>、L<sub>a</sub>、およびそれらの混合物からなる群より選択されるものである、請求項 8 に記載の触媒。

**【請求項 9】**

前記オーバーコートおよび / または前記アンダーコートが、さらに、ゼオライトを含有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 10】**

前記ゼオライトが、ベータ ( ) 、チャバサイト、クリノプチロライト、フォージャサイト、フェリエライト、モルデナイト、オフレタイト、シリカライト、ゼオライト X、ゼオライト Y、超安定化ゼオライト Y、ZSM 5、ZSM 11、ZSM 22、ZSM 系材料、それらの構造同形体、およびそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 9 に記載の触媒。

**【請求項 11】**

前記触媒が、導入口および放出口を有しており、前記オーバーコートが、該導入口から約 5 % ~ 約 75 % の長さの範囲の前記基材を覆うように適用される、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の触媒。

**【請求項 12】**

10

20

30

40

50

前記触媒が、導入口および放出口を有しており、前記アンダーコートが、任意により、導入口から約95%～約25%の長さの範囲の前記基材を覆うように適用される、請求項1から11までのいずれか1項に記載の触媒。

【請求項13】

排気ガスを、請求項1から12までのいずれか1項に記載の触媒を含む基材の周りに配置されたハウジングを備える触媒装置に通過させる工程を含む、排気ガスを処理する方法。

【請求項14】

さらに、前記ハウジングおよび前記基材の間に配置された保持材料を含む、請求項13に記載の方法。

10

【請求項15】

請求項1から12までのいずれか1項に記載の触媒を含む基材の周りに配置されたハウジングを備える、圧縮着火エンジンの前記排気から汚染物質を浄化するための触媒装置。

【請求項16】

さらに、前記ハウジングと前記基材との間に配置された保持材料を含む、請求項15に記載の触媒装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

導入と背景

自動車からの排気物質は、よく知られた重要な大気汚染源である。最も重要なガス状自動車排出物は、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NOおよびNO<sub>2</sub>、まとめてNO<sub>x</sub>)、および未燃焼炭化水素(HC)などの汚染物質を含む。当該ガス状成分に加えて、ディーゼル排気流は、一般的に粒状物質または煤と呼ばれる同伴固体も含有しており、さらに、当該同伴固体には、揮発性/可溶性有機成分(SOF)が吸着されている場合がある。当該ガス状汚染物質は、光化学スモッグおよびオゾン事象に対する主要原因であることが実証されており、これらは、ヒトの健康への重大な悪影響に関連している(M.V.Twigg, 'Applied Catalysis B', 第70巻, (2007), p2~25)。さらに、煤およびそれに関連するSOF内容物はサイズが小さく、呼吸によってこの潜在的に発癌性である物質が体内に取り込まれ得るので、さらなる健康リスクを引き起こす。したがって、例えば、ユーロ5またはユーロ6, 2007年6月20日の欧州議会および欧州理事会の規則(EC), No 715/2007, Official Journal of the European Union L 171/1など、ガソリンおよびディーゼル内燃エンジンの両方からの排出物を規制するために、ますます厳しい法的制限が導入されてきており、Twigg, 'Applied Catalysis B', 第70巻, p2~25、およびR.M.Heck, R.J.Farrauto, 'Applied Catalysis A', 第221巻, (2001), p443~457およびそれらにおける参考文献も参照されたい。

20

30

【0002】

ディーゼル/圧縮着火エンジンの利点は、それら特有のリーンバーン運転、すなわち、過剰O<sub>2</sub>の条件下での燃料圧縮によって燃焼が生じることであり、結果として、化学量論的なガソリンエンジンと比較して、燃料経済性が向上し、CO、HC、およびCO<sub>2</sub>の排出(g/km)が減少する。さらに、ディーゼルエンジンの耐久性が向上し、低エンジンrpmにおいて高トルクを得ることが可能であり、これらの魅力的な特徴は、ディーゼル乗用車が西欧市場において>50%の市場占有率を獲得するために一役買っている。しかしながら、リーンモードでの燃焼によって得られる当該特有の利点にもかかわらず、従来のディーゼルエンジンは、前述の法的目標を達成しておらず、したがって、この要件に対処するために、様々な排気後処理技術が開発されている。そのような技術としては、エンジン制御の方法論/変更、代替の燃焼サイクル、および後処理システムの使用、例えば、化学変化を促進して望ましくない化合物をより良性の種に転化させることによって排気汚

40

50

染物質を排除する触媒制御装置など、が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。ディーゼルエンジン／圧縮着火エンジンの場合、後者の装置としては、C O、H C (D O C)、およびN O xの排出に対処するためのディーゼル酸化触媒 (D O C)、ディーゼルN O xトラップ／N O x吸蔵触媒 (D N T / N S C)、および選択接触還元触媒 (S C R)、ならびに、一般的に粒状物質または煤と呼ばれる同様の固体を除去および燃焼するための触媒化ディーゼルパティキュレートフィルター (C D P F) が挙げられる。

#### 【0003】

上記に一覧されたディーゼル排出物抑制のための様々な触媒排出物低減システムでは、D O Cが最も広く研究され、かつ実施されている技術であり、例えば、米国特許第5,371,056号、同第5,462,907号、同第6,153,160号、同第6,274,107号、J. A. A. van den Tillaart、J. Leyrer, S. Eckhoff、およびE. S. Lox、「Applied Catalysis B」、第10巻、1～3、p 53～68(1996)を参照されたい。それらにおいて採用されているこれらのシステムおよび材料の設計は、いささか一般的であり、典型的には、耐火性酸化物担持体、例えば、(改質された)アルミナなど、炭化水素吸蔵／放出成分、ならびにより良性の生成物 (H<sub>2</sub>OおよびC O<sub>2</sub>)への汚染物質の酸化的転化を触媒するための活性貴金属 (P G M)、から成る。

#### 【0004】

P G M中心の低温でのH Cによる活性低下を防ぐために、H C吸蔵／放出成分であり、慣習上ゼオライトまたはモレキュラーシーブとしても知られている微孔結晶性アルミニケイ酸塩の使用が採用されている(「Applied Catalysis B」、第70巻、(2007)、p 2、「Applied Catalysis A」、第221巻、(2001)、p 443を参照のこと)。D O Cへのゼオライトの導入により、エンジンの「コールドスタート」の際に放出される高分子量の未燃焼H C種の大部分を低温凝縮吸着するためのメカニズムが提供される。これは、活性貴金属中心へのH C吸着、およびその結果として生じる「サイトブロッキング」による活性低下の可能性を抑制する。排気ガス温度が上昇すると、保持されているH C種が、蒸発および拡散によってゼオライトの細孔構造の外へ「放出」されるが、それは、P G Mが完全に活性で、かつ放出された種のブルームを燃焼することができる温度のみにおいてである(米国特許第2,125,231号を参照のこと)。

#### 【0005】

D O Cの金属は、低温およびD O C配合物内の活性成分の低濃度においてC Oおよび炭化水素のC O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>Oへの酸化に対して最も高いターンオーバー頻度(1秒間あたりの反応回数)が得られるように、それらの能力に基づいて選択される。初期においてはP t(例えば、米国特許第5,627,124号)が、またはより最近では、P tおよびP dの組み合わせが、一次触媒種として採用されている(例えば、米国特許出願公開第2008/0045405(A1)号、U. Neuhausen, K. V. Klementiev, F. - W. Schuetze, G. Miehe, H. Fuess、およびE. S. Lox、「Applied Catalysis B: Environmental」、第60巻、3～4、(2005)、p 191～199およびその中で引用されている参考文献)。

#### 【0006】

しかしながら、例えば、D P F再生を開始するために必要な熱的「ブルーム」を発生させるために注入後のH Cを効率的に燃焼させる能力、またはより最近では、低温N H<sub>3</sub>-S C R化学を促進するためにN OをN O<sub>2</sub>へと酸化する能力など、次々と発生する規制から生じる特定の新しい課題に対処するための、ガス状排出物の転化に対するD O Cの運用上の要件は時間と共に増加している。その上、この広範囲の多面的機能は、効果的な排出物抑制のためのD O Cの主要な役割に悪影響を及ぼすことなく実現されなければならず、すなわち、D O Cは、低温「ライトオフ」を有していなければならない。したがって、そのような多面的機能に加えて、D O Cは、「コールドスタート」排出物を最小限に抑える

10

20

30

40

50

ために、低温において機能しなければならない。エンジンが排出するNO<sub>x</sub>レベルを低減するために採用される排気ガス再循環または先進的燃焼サイクルの使用の増加から生じるCOおよびHC排出の増加を提示する現行および次世代のディーゼルエンジンの運転の温度窓のいっそうの低下を考慮すると、この要件は特に重要である（例えば、国際公開第2005/031132号、「Method and Apparatus for Providing for High EGR Gaseous-Fuelled Direct Injection Internal Combustion Engine」）。

### 【0007】

CO酸化特有のプロセスが、これら複数の課題をより困難なものにしている。この汚染物質の触媒転化は、負の次の動的応答に従うことが知られており、すなわち、COの濃度が高いほど、酸化速度に対して自己抑制的である（A. BouraneおよびD. Bianchi, 「J. Catalysis」, 第222巻, (2004), p499~510およびそれらにおける参考文献を参照のこと）。その上、反応の際、活性PGM上の吸着中心に対して、CO、NO、HC、およびO<sub>2</sub>が競合し、HCの吸着は、低温作動に対して触媒毒として作用するために特に問題であり、この問題に対処するために前述のゼオライト成分の包含が必要となる。したがって、エンジンから排出されるCOおよびHCの濃度が増加し、エンジンからの温度が低下すると、法的要件を満たすための触媒の効果的な作動に対する課題がますます困難となる。さらなる最終の要件は、DOCが、寿命末期まで高いレベルの活性を維持しなければならないということである。これは、例えば、（ライトオフ時間を最小化するための）近接装着触媒（close-coupled catalyst）の作動などのための蒸気の存在下において、またはDPFのために必要な活性再生戦略の間に、DOCが一時的な極限温度に晒されることを考慮すると、厳しい要件である。後者の場合、触媒内発熱ならびに特に分散されたPGMサイトにおける注入後炭化水素の燃焼により発生する蒸気が存在するために、特に困難である。そのようなプロセスは、結果として、特にPtの場合、破壊的焼結（PGM粒子の固着）を生じることが知られている（M. Chen, L. D. Schmidt, 「J. Catal.」, 第56巻, (1979), 198を参照のこと）。このことは、結果として、前述のPt/PdバイメタリックDOCの導入をもたらしたが、この場合、Pdの主要な役割は、Pt焼結の速度を抑制することである（Loxla. 「Applied Catalysis B: Environmental」, 第60巻, 3~4, (2005), p191）。

### 【0008】

しかしながら、これら多くの開発にもかかわらず、寿命末期の性能のための排出目標を満たすために、従来のDOCのPGM含有量を増加させることが依然として必要とされている。延いては、このことが、白金（Pt）およびパラジウム（Pd）に対する需要を増加させ、結果としてこれらのPGMに対する価格圧力を引き起こし、その結果、自動車メーカーおよび末端顧客の排出後処理システムのコストに影響を及ぼしている。PtとPdの相対コスト（2008年1月1日から2009年1月1日までの平均価格は、それぞれ1535USDおよび342USDであった）は、システムの総コストを減じるための手段として、より高いPd含有量、すなわち、より低いPt含有量のDOC技術の使用を可能にしようとする誘因が依然として存在することを意味している。しかしながら、今日まで、より低いPt:Pd比の使用に関しては、実用上の制限が存在している。PGM分散の安定性の強化においてPdが有効である一方で、排出目標を満たすために必要なレベルに到っていないCOおよびHC酸化性能が克服すべき実用上の制限が存在するらしいということもわかっている（米国特許出願公開第2008/0045405（A1）号）。さらに、Pdが硫黄の感応性を高め、すなわち、DOCの活性低下により、結果として触媒のライトオフの遅延が生じるということも知られている（「The Impact of Sulfur in Diesel Fuel on Catalyst Emission Control Technology」- MEC Aホワイトペーパー, 1999年3月15日およびそれらにおける参考文献について、www.meca.org

10

20

30

40

50

において参照のこと）。最後に、Pdは、パラフィンおよびNOの両方の酸化を抑制するということもわかつており、前者の問題は結果として排HCの増加を生じさせ、その一方で、NO<sub>2</sub>発生の抑制は、CDPFおよび尿素SCRシステムの両方に対する性能の低下に関係している（米国特許出願公開第2008/0045405（A1）号）。

【0009】

したがって、当該技術分野において必要なのは、従来の高Pt含有量技術に代わって、高Pd含有量の、費用対効果が高いディーゼル酸化触媒の使用を可能にする方法または技術である。これら高PdのDOCは、ディーゼル排気環境の様々な条件下において、競争力があり、新規で、成熟した、水熱耐久性の、触媒毒抵抗性の活性を提供しなければならず、その一方で、同等の金属コストにおいて優れた性能を可能にするか、あるいはコストを低減しつつ同等の性能を可能にしなければならない。さらに、それらは、近代的な複数プリックの排出制御構成において必要とされるような高いNOおよびHC酸化機能を維持しつつ、前述の改良を提供しなければならない。

10

【0010】

発明の概要

本明細書において開示される本発明は、前述において概略した課題および要件に対処することが可能な、新規のタイプの層状化およびゾーン化DOCシステムについて説明するものである。したがって、驚くべき新規の発見において、燃料リーン条件下でのCOおよびHCの転化に対するPdリッチなDOCの良好な適用について説明する。従来のDOC技術と比較した場合、この新規のタイプのPdリッチなDOCは、特に、近代的車両用途に特有の循環注入後DPF再生サイクルに関して、高い活性だけでなく水熱耐久性の強化の両方を提供するものである。これらの恩恵は、「クエンチング」、すなわち、低温下での、すなわち「コールドスタート」条件下での、（特に）HCまたはCOから生じる一時的な活性サイトの遮蔽、に抵抗するDOCの能力を導入するための機能化層の組み合わせによって実現される。したがって、それ自身がPdリッチであり得る第二の専用酸化層と共に、「クエンチ」許容性のオーバーコートを使用することにより、低温での汚染物質の高転化率および増強された水熱耐久性を可能にする相乗効果が得られる。

20

【0011】

別の実施形態において、本発明は、ディーゼル／圧縮着火エンジンの排気流からガス状汚染物質を除去する方法を説明するものである。これは、排気流を、本明細書において説明される新規の触媒と接触させることによって達成され、この場合、当該触媒は、Pd含有量を富化する技術を含む、様々なPGM含有量およびPt:Pd比において高い触媒性能を可能にする2つの機能化層を備える新規のウォッシュコート設計を含む。

30

【0012】

より詳細には、本発明は、ウォッシュコートの少なくとも2つの層を配置した担持体または基材を含む、圧縮着火の排気から汚染物質を浄化するための酸化触媒であって、以下のような酸化触媒を提供する。

【0013】

a. 第一の層またはアンダーコート層が、耐火性酸化物担持体、任意によりゼオライト、任意により酸素吸蔵材料、ならびに、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金、およびそれらの混合物からなる群より選択される1種以上の一次触媒金属を含む。

40

【0014】

b. 第二の層またはオーバーコート層が、耐火性酸化物担持体、任意によりゼオライト、任意により酸素吸蔵材料、ならびに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金、およびそれらの混合物からなる群より選択される1種以上の一次触媒金属を含む。

【0015】

c. 実質的にPd含有量が富化されており、特に、オーバーコート層のPdとPtの比がアンダーコート層のPdとPtの比よりも大きい、触媒。好ましくはアンダーコートの

50

Pt : Pd 比は、約 20 : 1 ~ 約 1 : 2 であり、オーバーコートの Pt : Pd 比は、約 2 : 3 ~ 約 0 : 1 であり、例えば、Pt 不含の Pd のみの層である。

【0016】

好みの実施形態において、アンダーコートの Pt : Pd 比は、約 1 : 1 であり、オーバーコートの Pt : Pd 比は、約 1 : 2 である。オーバーコートは、任意により、バリウムまたはランタンの塩または酸化物を含有していてもよい。

【0017】

好みの実施形態において、アンダーコートおよび / またはオーバーコート中の耐火性酸化物担持体は、アルミナ、改質アルミナもしくはヘテロ元素をドープしたアルミナ、ジルコニア、またはチタニア、あるいはそれらの組み合わせである。当該ヘテロ原子ドーパントは、Si、Fe、Zr、Ba、またはLa、あるいはそれらの組み合わせである。

【0018】

アンダーコートおよび / またはオーバーコート中の任意であるゼオライトは、ベータ(β)、チャバサイト、クリノブチロライト、フォージャサイト、フェリエライト、モルデナイト、オフレタイト、シリカライト、ゼオライトX、ゼオライトY、超安定化ゼオライトY、ZSM5、ZSM11、ZSM22、または他のZSM系材料、あるいはそれらの構造同形体、例えばSAP034など、あるいはそれらの混合物による群から選択される。

【0019】

本発明の触媒装置は、導入口および放出口を有し、ならびに、任意により、オーバーコートは、導入口から約 5 % ~ 約 75 % の長さの範囲に対して適用され、アンダーコートは、導入口から約 95 % ~ 約 25 % の長さの範囲に対して適用される。

【0020】

本発明の別の局面は、ディーゼル酸化触媒であって、当該触媒が導入口および放出口を有し、ウォッシュコートゾーンが導入口から約 25 % ~ 約 95 % の長さの範囲に対して適用され、当該ウォッシュコートが、約 2 : 3 ~ 約 0 : 1 の Pt : Pd 比で含有し、任意により、第二のウォッシュコートゾーンが、放出口から約 5 % ~ 約 75 % の長さの範囲に対して適用され、当該ウォッシュコートが、約 2 : 1 ~ 約 1 : 2 の Pt : Pd 比で含有する、ディーゼル酸化触媒に関する。

【0021】

本発明のさらなる局面は、基材の周りに配置されたハウジングと、ウォッシュコートの少なくとも 2 つの層が配置された担持体または基材を含む、圧縮着火の排気から汚染物質を浄化するための酸化触媒とを備える触媒装置に排気ガスを通す工程を含む、排気ガスの処理方法であって、以下のような方法に関する。

【0022】

a. 第一の層またはアンダーコート層が、耐火性酸化物担持体、任意によりゼオライト、任意により酸素吸蔵物質、ならびに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金、およびそれらの組み合わせからなる貴金属の群から選択される 1 種以上の一次触媒金属を含む。

【0023】

b. 第二の層またはオーバーコート層が、耐火性酸化物担持体、任意によりゼオライト、任意により酸素吸蔵物質、ならびに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金、およびそれらの組み合わせからなる貴金属の群から選択される 1 種以上の一次触媒金属を含む。

【0024】

c. 実質的に Pd 含有量が富化されている触媒であって、特に、オーバーコートの Pd と Pt の比が、アンダーコートのそれより大きい、触媒。

【0025】

本発明の触媒装置は、さらに、ハウジングと基材との間に配置された保持材料を含む。

【0026】

10

20

30

40

50

恩恵および特徴として、以下のものが挙げられる。

【0027】

a) COおよびHCの、より低温での酸化を促進するDOCの提供。

【0028】

b) 特に、積極的注入後/CDPF再生サイクルの後のライトオフに関して、水熱耐久性の向上したDOCの提供。

【0029】

c) 従来のDOC設計に対して声明されたように、活性に悪影響を及ぼすことなく、高Pd含有量を用いることが可能なDOCの提供。これは、特定の用途に対して適切であるような、コスト節約または性能上の恩恵のどちらかの可能性を提供する。

10

【0030】

d) 二次性能特性を損なうことなく、一次COおよびHC酸化性能を最適化するために層状化およびゾーン化技術を採用する能力、例えば、NO<sub>x</sub>還元のための高NH<sub>3</sub>-SCR活性または下流CDPFのためのNO<sub>x</sub>触媒化媒酸化を可能にするために、NO<sub>2</sub>への高NO酸化を維持しつつ、高められたCOおよびHC酸化機能を提供するための、よりPt-リッチなアンダーコートを伴うPd-リッチ/Pdのみのオーバーコート層またはゾーンのパスの使用など。

【0031】

e) 高Pd含有量が、PGM分散物の熱的不活性化または焼結が低減されたCDPF再生に対して注入後HCに対する高められたHC酸化機能を提供するような、Pdリッチな第二の層またはゾーンを有するDOCの提供。

20

【0032】

この戦略は、従来の単層DOC系において採用されている戦略とは対照的であり、従来のシステムでは、活性サイトについてのより単一様式の説明が存在し、ならびにこの単独タイプの活性サイトは、多様な機能を提供することが期待されている。その上、従来のDOC設計では、「クエンチング」が生じるであろうことが予測されておらず、したがって、性能におけるこの基本的制限および抑制に対処するための特定の設計は用いられない。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、SGB試験における、従来のPtPdDOC 3:1における120gcfPGMに対する、COライトオフ(T<sub>50</sub>)へのプロパン/プロパン混合物(120ppmc1)の効果を示す。

30

【図2】図2は、SGB試験における、従来のPtPdDOC 3:1における120gcfに対する、ライトオフおよびクエンチ/ライトダウン性能の比較。

【図3】図3は、従来のPtPdDOC 3:1における120gcfに対する、170、160、150での、等温活性に対するCOまたはHCパルスの影響を示す。

【図4】図4は、次世代触媒Aに対するライトオフおよびライトダウンを示す。

【図5】図5は、従来のPtPdDOC 3:1における120gcf、ならびに3つの次世代「クエンチ」抵抗性DOC技術A、B、およびCに対する、ライトオフおよびライトダウンの比較。

40

【図6】図6は、次世代「クエンチ」抵抗性DOC触媒Bに対する、170、160、および150での、等温活性に対するCOまたはHCパルスの影響を示す。

【図7】図7は、次世代「クエンチ」抵抗性DOC触媒Cに対する、170、160、および150での、等温活性に対するCOまたはHCパルスの影響を示す。

【図8】図8は、従来のDOC 3:1における120gcfPGMと、Pt:Pd=1:1.13の「クエンチ」抵抗性DOC技術の160gcfに対する、エンジンダイナモータでのエージングおよび試験についてのまとめ。

【図9】図9は、従来のDOC 3:1における120gcfPGMと、Pt:Pd=1:1.13の「クエンチ」抵抗性DOC技術の160gcfに対する、エンジンダイナモ

50

メータでのエージングおよび試験を示す。

【図10】図10は、従来のDOC 3:1での120gcfPGMと、様々なPGM含有量およびPt:Pg比(Gは、1:1.13における160、Hは、1.3:1における143、およびJは、1:1.77における183)での「クエンチ」抵抗性DOC技術に対する、エンジンダイナモーティアでのエージングおよび試験の比較。

【図11】図11は、前図10のDOC技術の自動車性能を示す。

【図12】図12は、バス1およびバス2における、従来のDOC-3:1における120と、様々なPt:Pg分配での「クエンチ」抵抗性DOC(1:1.13での160)との、dynoのエージング/試験の比較。

【図13】図13は、従来のDOC 3:1における120gcfPGMと、50%ゾーン化コーティングされた「クエンチ」抵抗性DOC 4:3(1.3:1)における154gcfとの、dyno試験の対比。

【図14】図14は、OEMのDOCと、市販のDOC 3/2における70gcfと、ゾーンコーティングされたクエンチ抵抗性DOC 3/2における70gcfの、自動車性能のまとめ。

【図15】図15のAは、複合HC混合気を使用した、従来のDOC 4:1における150gcfPGMと、「クエンチ」抵抗性DOC 1:1.1における210gcfPGMの、SGB試験/オープンエージングのデータを示し、図15のBは、複合HC混合気を使用した、従来のDOC 4:1における150gcfPGMに対する、「クエンチ」抵抗性DOC 1:1.1での210gcfPGMの、SGB試験/オープンエージングのデータを示す。

【図16】図16のAは、C3のHC混合気を使用した、従来のDOC 4:1における150gcfと、「クエンチ」抵抗性DOC 1:1.1における210gcfPGMの、SGB試験/オープンエージングのデータを示し、図16のBは、C3のHC混合気を使用した、従来のDOC 4:1における150gcfと、「クエンチ」抵抗性DOC 1:1.1における210gcfPGMの、SGB試験/オープンエージングのデータを示す。

【図17】図17は、従来のDOC 3:1における120gcfPGMと、2:1のPt:Pgにおける120gcfの、性能に対するPt:Pg比の影響を示す。

【図18】図18は、未使用およびエージング済み(オープン800、25時間、10%蒸気空気)のクエンチ抵抗性DOCの性能における、120gcfに対するPt:Pg比(2:1、1:1、および1:2)の影響を示す。

#### 【0034】

##### 本発明の詳細な説明

本発明は、排出物後処理触媒作用のための新規の高Pg含有量ディーゼル酸化触媒(DOC)の開発および使用に関する。これは、特定の層状化またはゾーン化戦略の開発によって可能となり、これにおいては、個別の層が触媒に対して特定の機能を提供し、協働して、性能および耐久性における向上全体に対して効果的な相乗効果を提供する。したがって、本明細書における設計は、CO、HC、およびNOの必要な酸化反応を促進するためのより従来的なアンダーコート(バス1)と、「クエンチ」許容性と呼ばれる特性を有する触媒を提供するために開発された、Pgが富化されているかまたは実際にPgのみである第二の層またはゾーン(バス2)とを採用している。これは、アンダーコート(バス1)の低温ライトオフを可能にすると共に、Pgリッチ/Pgのみのオーバーコートが注入後HCの高率の酸化の促進する能力により、特に注入後(DPF再生)エージングサイクルに対してDOCの水熱耐久性の増強を可能にし、その結果、より従来的なアンダーコート配合物における発熱応力を軽減する。両層は、典型的な卑金属成分、例えば、アルミナ(または他の好適な耐火性酸化物、例えば、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>など)、バルクのHC吸蔵/放出のためのゼオライト、ならびに任意によるCeZrO<sub>x</sub>をベースとする酸素吸蔵材料を含む。本発明において用いることができる典型的なアルミナとしては、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、または他の遷移アルミナが挙げられる。さらに、当該ア

10

20

30

40

50

ルミナは、例えば、好ましい Si、Fe、Zr、Ba、またはLaによるカチオンドーピングによってヘテロ原子種を包含させることにより、改質することができるであろう。しかしながら、これらの改質にもかかわらず、本明細書における新規の発明は、特定の材料開発に関するだけでなく、むしろ、以前にあまり理解されていない一時的な非活性化メカニズムの例証、ならびにこの制限を克服するための手段、したがって、DOC、特にPdリッチなDOCの活性および水熱耐久性における著しい向上を得るための手段、に関する。

### 【0035】

理論に束縛されることを望むわけではないが、クエンチ許容性の概念は、排気中の「有害」HC種によるPGMサイトの一時的活性サイトブロッキングに基づいて提唱されている。HC活性低下の考えはよく知られているが、それと共に、以前から、DOCウォッシュコート中のゼオライトの存在が、この問題に対処するのに十分であると考えられてきた（「Applied Catalysis B」，第70巻，（2007），p2、「Applied Catalysis A」，第221巻，（2001），p443、米国特許第2,125,231号）。しかしながら、本明細書のデータは、この主張に矛盾している（後述を参照のこと）。ゼオライトは、限られた範囲の炭化水素とだけ相互作用することができるために、実際に、ゼオライト含有DOCに対してさえ、特定のHCによる「クエンチング」／活性サイトブロッキングが、依然として低温において生じ得るということに注目されたい。この範囲を決定する2つの基本的制限が存在する。第一に、いわゆる「形状選択性」によって課せられた制限である。すべてのゼオライトは、一次構造単位（ $T\ O_4$ 四面体の集合体に由来する繰り返し構造体、この場合、Tは、SiまたはAlである）の組み合わせから生じる、明確に定義されたチャンネルおよび／またはケージ構造を有しており、例えば、MFIゼオライトでは、一次構造単位は、5-1環状構造である（詳細については、<http://www.iza-structure.org/databases>を参照のこと）。言明したように、これらの一次構造単位の組み合わせにより、ゼオライト内の二次オーダーが生じ、したがって、当該構造に入ることができる種の最大サイズが制限され、すなわち、「モレキュラーシーブ」機能が提供される。ゼオライトの場合、当該構造は、 $5.6 \times 5.6$  の規則的な環と、およそ $7.7 \times 6.6$ （最大値と最小値）の二次的より不規則な環、2つの12環状構造を有しており、したがって、これより大きな直径（いわゆる、臨界直径）を有する分子は排除され、したがって、ゼオライトは、そのような大きなHC、例えば、ポリ-置換された芳香族またはポリ-芳香族種など、による活性PGMサイトへの吸着を防ぐことができない。第二に、軽質炭化水素、すなわち、永久ガスであるHC、例えば、 $C\ H_4$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$ 種など、は細孔内において従来的な凝縮吸着を受けないであろうために、従来のプロトンゼオライトによるそのような種を捕らえる能力はあまり役に立たない。したがって、第二のクラスの潜在的に有害なHC種、具体的には不飽和の $S\ P^2$ およびSPハイブリッドHCは、一般的に、それらが活性PGMサイトに接触するまで、ゼオライトおよびウォッシュコートを通過して急速に拡散することが可能であり、それらは、活性PGMサイトに接触するとすぐに強く化学吸着され、やはり、結果として、一時的なサイトブロッキング／クエンチングを生じる。その上、石油化学工業におけるゼオライトの主要な用途は、クラッキング触媒としてであり、すなわち、長鎖HCの短鎖への転化、典型的には不飽和種への転化を促進することである（例えば、米国特許第4,740,292号を参照のこと）。したがって、ゼオライト自体の使用により、in situにおいて有害な短鎖アルケン／アルキン類を生じ得、続いて、それらがDOCのPGM機能を低下させ得る。

### 【0036】

有害なHCによる、DOCの低温での一時的な不活性化を避けるために、新規の設計戦略が開発され、実施してきた。本明細書では、層状化またはゾーン化された配合物について開示する。最低2つの層またはゾーンを、モノリシック基材または担持体に対して連続して適用し、各層が特定の機能および組み合わせによる直接的相乗効果を提供する。基材に適用された第一の層／バス／ゾーン、以下においてはアンダーコートは、耐火性酸化物担持体、例えば、（改質／ドーピングされた）アルミナ、ジルコニアなど、および任意

10

20

30

40

50

によりゼオライト、ならびに任意によりOS材料を含む。加えて、アンダーコートは、Ptおよび任意によりPdを約20:1～約1:2のPt:Pd比において含有することにおいて特徴付けられる。Pt:Pd比における高い柔軟性は、第二の層/ゾーン、以下においてオーバーコート、の使用によって可能となることは注目されるべきである。このオーバーコートも、やはり、耐火性酸化物担持体、例えば、(改質/ドーピングされた)アルミナ、ジルコニア、チタニアなど、および任意によりゼオライト、ならびに任意によりOS材料を含む。実際には、この新規のクラスのDOCの製造スキームを簡素化するために、アンダーコートおよびオーバーコートの卑金属酸化物成分は、同一であってもよい。これは、「ホワイト」ウォッシュコートの製造を可能にし、当該ウォッシュコートは、コーティングの前に2つのバッチに分割され、適切なPGM充填量および比率が個別に加えられる。前述の言明によって示されているように、オーバーコートも貴金属を含有するが、この場合、ウォッシュコートは、Pt:Pdの比率が約0:1(すなわちPdのみ)～約2:3となるようにPdで富化される。この戦略は、米国特許出願公開第2005/0045405(A1)号における教示に反しており、当該特許において、層状化設計も採用されているが、こちらの設計は、Ptの富化されたオーバーコートおよびPdの富化されたアンダーコートに基づいている。さらに、米国特許出願公開第2005/0045405(A1)号は、Pdがオーバーコートへ移行することを避けることの重要性、ならびにアンダーコートからゼオライト(HC吸蔵成分)を省くことの必要性を強調しており、これらの教示はどちらも、本発明と一致していない。その上、この設計は、最適化されたCO、HC、およびNO酸化機能を提供することよりも、むしろ、NO<sub>2</sub>の生成を最大化することを意図している。さらなる違いについては、以下の実施例において説明されるであろう。

### 【0037】

したがって、本明細書に含まれる以下の実施例は、次世代の新規DOC設計を説明し、差別化するものである。本明細書において説明される新規の酸化触媒は、圧縮着火エンジンの排気からの汚染物質の浄化を意図している。当該酸化触媒は、ウォッシュコートの少なくとも2つの層が配置されている担持体または基材を含み、この場合、少なくとも両方の層は、耐火性酸化物担持体(アルミナ、またはヘテロ原子、例えば、Si、Fe、Zr、Ba、またはLaでドーピングされたアルミナ、またはZrO<sub>2</sub>としてのジルコニア、チタニアなど)、任意によりゼオライト、例えば、ベータ(β)、チャバサイト、クリノプチロライト、フォージャサイト、フェリエライト、モルデナイト、オフレタイト、シリカライト、ゼオライトX、ゼオライトY、超安定化ゼオライトY、ZSM5、ZSM11、ZSM22、または他のZSM系材料、あるいはそれらの構造同形体、例えばSAPo34など、またはそれらの混合物など、任意により酸素吸蔵材料、ならびに白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金、およびそれらの組み合わせからなる貴金属の群から選択される1種以上の一次触媒金属を含む。当該触媒の層は、異なる卑金属成分を含有し得る、または全く同じ成分を含有し得るが、当該2つの層は、特に、第二の層(オーバーコート)が実質的にPd含有量において富化されている点、特に当該オーバーコートにおけるPtに対するPdの比率がアンダーコートのそれより大きい点において差別化される。例えば、アンダーコートのPt:Pd比は、約20:1～約1:2であり、その一方で、オーバーコートのPt:Pd比は、約2:3～約0:1、すなわち、Pt不含のPdのみの層である。さらなる例示的実施例において、当該触媒は2つの層を有し得るが、この場合、アンダーコートのPt:Pd比は約1:1であり、オーバーコートのPt:Pd比は約1:2である。任意により、当該オーバーコートは、さらにロジウムを含有していてもよい。当該オーバーコートは、さらに、バリウムおよびランタンの塩または酸化物を含有させることによって改質することができる。さらに、当該触媒の層は、ゾーンとしても表現され得、例えば、当該触媒は、導入口および放出口を備え、当該オーバーコートは、導入口から約5%～約75%の長さの範囲に対して適用される。同様に、当該触媒は、導入口および放出口を備え、ならびにアンダーコートは、導入口から約95%～約25%の長さの範囲に対して適用される。

10

20

30

40

50

## 【0038】

図1は、市販のPt-PbDOC(3Pt:1Pdにおける1立方フィートあたり120グラム、以下gcf)の、蒸気/空気中における20時間の650でのエージング/安定化後の、合成ガスベンチ試験(SGB)の性能データを示している。当該データは、150ppmのC1プロパン/プロパン(3:1)(12%のO<sub>2</sub>、150ppmのNO, 5%のCO<sub>2</sub>、5%のH<sub>2</sub>O、残部のN<sub>2</sub>、30L/分の総流量、15/分での勾配75~325)の存在下または不在下での、400、800、または1200ppmのCOにおけるCOライトオフ温度(T<sub>50</sub>)を対比している。性能に対するHCの影響は明白であり、疑いようもない。HCの不在下において、性能には負の相関があり、すなわち、ライトオフ温度は、CO濃度に対して逆相関を示しており、これは、CO酸化がCO濃度に対して負の反応次数であることを繰り返し示しているCO酸化に関する多くの研究、例えば、A. BouraneおよびD. Bianchi, 「J. Catalysis」, 第222巻(2004), p499~510など、と一致している。しかしながら、少量のガス状プロパン/プロパンの存在下では、触媒の応答は、完全に相違している。この場合、T<sub>50</sub>は、15~50增加しているが、それ以上に意味があるのは、それらが試験の実験誤差内においてすべて同等であるということであり、すなわち、触媒の性能は、CO濃度に影響を受けておらず、むしろ、HCの存在に関連する外部現象に影響されている。この現象は、O<sub>2</sub>の解離吸着に必要なPt-Pdの活性中心へのプロパンの優先吸着に関連する一時的抑制効果(提唱された、CO酸化における速度抑制段階)であることが提唱されている。これは、結果としてHCの酸化脱着を促進するのに十分な温度においてのみ克服されるサイトブロッキング現象を引き起こす、PGM表面の高欠陥面におけるプロパンの高固着確率と一致している(R. Burc hおよびP. J. Millington, 「Catalysis Today」, 第26巻(2), 1995, p185)。この温度はCO濃度に影響を受けないため、触媒のライトオフは、図1において独立した活性トレースを示す。

10

20

30

40

50

## 【0039】

一時的サイトブロッキングの現象については、図2においてさらに検討しており、図2は、図1の市販のDOCに対して、完全なライトオフ(正の温度勾配)およびクエンチ(負の温度勾配/冷却サイクル)を示している。本明細書において、いくつかの顕著な特徴が明白である。第一に、ライトオフの際の、COの前のHCの転化に注意されたい。第二に、COのライトオフが、HCと完全に同時である。最後に、クエンチサイクルの間に、CO酸化が0%まで減少した後、低レベルのHC転化が続いている。これらの応答は、提唱されているメカニズムと完全に一致している。したがって、低温でのプロパンの吸着により、結果として、見かけ上、注目された転化が生じている。DOCは、ゼオライト/HC捕捉剤(、SAR 40)を含有するが、前述において説明した理由から、当該ゼオライトはプロパンによるHC活性低下を防ぐことができないことが明白であるため、このHCの相互作用は、いくぶん重要である。したがって、プロパンは、PGM中心に接触して化学吸着されることによりサイトブロッキングを生じるまで、影響を受けずにウォッシュユートを通過する。したがって、温度が上昇すると、化学吸着されたHCの転化および脱着が始まり、それぞれの活性サイトにおける一時的HC触媒毒が「除去され」、O<sub>2</sub>の解離吸着の速度が増加し、その結果、ライトオフが達成されて、PGM表面が還元された状態(HC/COで覆われている)から完全に酸化された(Oで覆われている)状態へと完全に変換されるまで、吸着されたHCおよびCO種の酸化がさらに触媒される。しかしながら、それに続いて温度が冷却されると、酸化の速度が低下し、すなわち、クエンチサイクル下となり、次いで、活性PGM中心に関連する酸化の発熱も減少し、その結果、すべての酸化プロセスの速度がさらに低下する。臨界温度に達していわゆるQ<sub>50</sub>(クエンチの50%転化)が達成されるまで、これは、負のフィードバックループを確立する。次いで、表面被覆率は、再び、COおよびHC種によって占められるようになり、表面のO含有量が低下する。その上、この時点で、O<sub>2</sub>、CO、およびプロパンの間での表面サイトに対する競合が再び確立され、後者が次第に優位となり、したがって、CO転化がゼロの

場合、見かけ上の H C 転化が継続する。

【 0 0 4 0 】

図 3 は、 C O およびプロパンが市販の D O C の触媒酸化機能を「クエンチ」する能力について、さらに検討している。すなわち、この図は、 C O または H C のいずれかの一時的パルスによる、等温条件下における 1 2 0 g c f 3 : 1 D O C の性能を対比している。 C O パルス試験において、 D O C を、 1 2 % の O<sub>2</sub>、 1 5 0 p p m の C 1 における C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> / C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ( 3 : 1 ) 、 1 5 0 p p m の N O 、 5 % の C O<sub>2</sub> 、 5 % の H<sub>2</sub>O 、および N<sub>2</sub> ( 3 0 L / 分 ) 、それに加えて 4 0 0 p p m の C O に暴露させ、この C O は、触媒機能をクエンチすることを試みるために、 5 分間 1 2 0 0 p p m まで増加させる。当該パルスは、 1 7 0 で 3 回 ( 5 分間の低 C O 、 5 分間の高 C O ) 、次いで 1 6 0 において再び 3 回、最後に 1 5 0 において再び 3 回繰り返す。反対に、 H C パルス試験では、 4 0 0 p p m の C O に匹敵するガス混合物を用いるが、本明細書では、 H C を、 1 5 0 p p m の C 1 または 4 5 0 p p m の C 1 において、やはり 3 サイクルで、ならびにやはり 1 7 0 、 1 6 0 、および 1 5 0 において導入する。図 3 の試験に対する応答は、やはり、重要な相違を示している。 C O パルスの場合、触媒は、低 C O および高 C O の両方の条件下で、 1 7 0 において 1 0 0 % の C O 転化率を維持するが、 1 6 0 まで温度を下げるとき、触媒が熱的に不活性化され、 1 6 0 および 1 5 0 では、低 C O および高 C O の両方に対して、 < 2 0 % の転化率が確認され、これは、 H C および C O 種による表面支配に起因する触媒不活性化に一致する。触媒床の温度は様々なプロセスを反映している。したがって、触媒床での発熱のわずかな増加は、高 C O パルスに関連しており、触媒が不活性する場合、触媒における発熱は、コアの前方から ( 熱電対が位置されている ) 後方へと横断するように見え、したがって、不活性化が完了する直前に、発熱が記録される。 H C パルスの場合においては、異なる応答に注目されたい。したがって、 1 7 0 において、各 H C パルスは、 C O パルスの場合に見られるよりかなり大きな触媒床発熱に関連しており、燃料含有量のより高い増加だけでなく、コアの放出口に近い発熱の両方に一致する。さらに、第二の H C パルスの際の C O 転化の低下に注目されたい。 C O 機能におけるこの損失は、第三のパルスの際にさらに明白であり、 H C サイトブロッキングの提唱されているメカニズムに一致しており、結果として触媒不活性化、つまり「クエンチ」と呼ばれるプロセスを引き起こす。触媒の温度が 1 6 0 まで低下すると、即座に完全な不活性化が生じており、これは、触媒が既に酸化機能に関してより不安定な状態にあることを示唆しており、この感応性は、 H C パルスから生じるかなり高い残留 H C 被覆率に起因している。

【 0 0 4 1 】

クエンチの現象を詳細に調査するために、モデルとして 3 % P d - Z r O<sub>2</sub> 触媒を使用して、一連の S G B 試験を実施した。これらの試験の結果を、第 1 表に一覧する。試験条件には、 1 0 0 0 p p m の C O 、 1 0 0 p p m の N O 、 3 . 5 % の C O<sub>2</sub> 、 1 3 % の O<sub>2</sub> 、 3 . 5 % の H<sub>2</sub>O 、残部の N<sub>2</sub> 、ならびに 5 L / 分の総流量、 1 0 / 分での 5 0 ~ 3 0 0 の勾配を採用した。さらに、第 1 表に詳しく示しているように、 H C を含めるか、または省いた。様々な試験において、標準的な篩掛けしたレファレンスの D O C の粉末ならびにゼオライトまたは金属含有粉末の様々な予備床を用いて、 C O ライトオフへの影響を検討した。データは、内的に一貫したパターンを示している。したがって、 H C に対する P d - Z r O<sub>2</sub> の有効暴露は 0 p p m であり、ライトオフはおよそ 1 0 0 である。これは、 H C の不在下において、ならびに 4 0 予備床での n - オクタンに対して生じているよう見える。対照的に、 H C としてプロパンを用いた場合のゼオライトの不在下では、ライトオフは、 1 1 4 まで遅れており、これは活性サイトがいくぶんか活性低下していることを反映している。しかしながら、ゼオライトを包含する場合には、劇的な不活性化が見られ、その場合、 T<sub>50</sub> は 2 1 0 である。これは、ゼオライトからのプロパン由来の触媒毒が結果として壊滅的なサイトブロッキングを引き起こすことに一致している。ゼオライトの場合、混合 H C に対して同様の不活性化が見られ、不活性化の程度は、供給ガス中のプロパンの濃度に相關している。したがって、従来の経験とは反対に、ゼオライトの包含は、この例においては、 D O C の性能に対して有益でない。対照的に、従来のゼオラ

10

20

30

40

50

イトの予備床を金属 (Pt、Pd、またはAg) 含有のものと交換した場合、モデルDOCの非常に高い性能をほぼ完全に回復できる。これは、予備床触媒中の分散した金属サイトがガス流から有害なHC種を化学吸着する能力によるものと考えられ、したがってPd上の活性サイトの一時的サイトブロッキングが避けられ、したがって、Pd-ZrO<sub>2</sub>の通常の活性を示すことができるようになる。「クエンチ」抵抗性と呼んでいるこの属性は、次世代DOCの設計上の重要な特徴である。

## 【0042】

第1表は、HC含有量および種の影響、ならびに3%Pd-ZrO<sub>2</sub>モデルDOCの活性に対するゼオライトまたは「クエンチ」抵抗性予備床の役割を一覧している。

## 【0043】

第1表：SGB粉末研究における、3%Pd-ZrO<sub>2</sub>モデルDOCの活性に対するHC含有量、HC種形成、ならびにゼオライトの存在または不在の影響。1:1混合気は、プロパンおよびn-オクタンの1:1混合物（各HCの350ppmC1）を意味する。

## 【0044】

## 【表1】

予備床	予備床/g	Pd-ZrO <sub>2</sub> /g	PPM HC	HCのタイプ	CO T <sub>50</sub> /°C
なし	-	2	0	-	97
なし	-	2	750	プロパン	114
β40	0.5	1.5	750	n-オクタン	99
β40	0.5	1.5	750	プロパン	210
β40	0.5	1.5	750	1:1混合気	179
1.73%Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β40	0.25	1.75	750	1:1混合気	103
1.73%Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β40	0.25	1.75	750	1:1混合気	104
1.73%Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	1.75	750	1:1混合気	103
5%Ag-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	1.75	750	1:1混合気	104

## 【0045】

次に、図2の市販のDOCの性能を、触媒A（参考文献の通りにエージング）、次世代DOC（図4）の性能と対比する。本明細書におけるDOCはRhを含有しており、これは、オーバーコート中に含まれ、具体的には、HCからの抑制または競合がはるかに少ない、COを酸化する能力のために用いられており、すなわち、Rhは、酸素親和性であり、したがって、すべての条件下において、その表面は、著しく高いO被覆率を有することが見出される。この特徴に起因して、COライトオフおよびクエンチは、市販のDOCよりもかなり低い温度で生じる。その上、COおよびHCのライトオフの特徴は、もはや相互に連結されず、この技術に対してO、HC、およびCOに対する表面競合における変化をさらに反映する。しかしながら、本明細書において説明された概念技術が、Rhの使用により、かなりの価格プレミアムにおいて高性能を実現するということも注目されるべきである。したがって、必要とされるのは、競争力のある価格において、匹敵する活性の利点を実現することである。

## 【0046】

このことは、図5において実現されており、ここで、触媒A、B、およびCの次世代「クエンチ」抵抗性層状化技術の性能（T<sub>50</sub>およびQ<sub>50</sub>）が、HCの2つの濃度、それぞれ

10

20

30

40

50

150 ppmのC1および450 ppmのC1のプロパン/プロパン(3:1)において、市販のDOCと対比される。BおよびCのDOCが、2008年1月1日～2009年1月1日の平均PGM価格に基づいて、およそ3%の金属節約を表していることに注目されたい。この図のデータは、ライトオフに対するクエンチ抵抗性技術の恩恵を裏付けるものであり(それぞれ、50、3、および9)、特に、高HC濃度の条件下において裏付けている(それぞれ、52、6、および18)。Q<sub>50</sub>に対しても同様の恩恵があり、今回、サイクルダウンの間のHC活性低下に対する新規の設計の増強されたロバスト性が再確認される。この恩恵は、通常、より低いスピード加速および減速サイクルの間の複数のライトオフおよびライトダウン事象を包含するEUDCサイクルの間、特に重要であることが予測される。観察される恩恵が、第1表の金属含有予備床と同様の方式において、供給における一時的HC触媒毒に対して、「ゲッター」または再生可能な吸着剤として機能するオーバーコート中のPdの存在に起因することを提唱する。したがって、低温において、Pd層を通過するHCの大部分が、Pd上に維持/化学吸着され、結果として、PtPdアンダーコートを通じて拡散する一時的触媒毒の濃度が低下し、それによって、同時にライトオフおよびクエンチの恩恵を伴う高O<sub>2</sub>解離吸着および反応が可能となる。次いで、アンダーコートがライトオフに達すると、結果として生じる発熱により、オーバーコート中のPdサイト上に保持されていた任意のHC種の酸化脱着および反応が可能となる。

10

## 【0047】

新規設計の増強されたクエンチ抵抗性は、さらに、図3において定義されたプロトコルに従い、COおよびHC等温パルス試験において確認される。したがって、図6および7は、高PdのDOCにおける高められた性能を示している。実際に、市販のDOCとは異なり、両方の技術は、COおよび特にHCパルス下において、170で安定した性能を示している。さらに、どちらも、温度が160まで低下した場合、定常状態条件下においてクエンチングを示さず、これは、標準的なライトオフ試験における触媒Bの場合のT<sub>50</sub>を下回ることに注目されたい。これはさらに、HCおよびCO対Oの表面被覆率が活性に対して有する影響を反映している。さらに、160でのパルスは、DOCとの違いを明確にし、さらにはCO対HCパルスの相対的影響の違いを明確にする。触媒Bは、高CO濃度および低CO濃度の両方において、160で完全なCO転化を維持するが、対照的に、高HCの後続のパルスによる段階的不活性化を示し、「有害な」サイトブロッキングプロパン派生種の保持による活性サイトのタイトレーションに似ている。その上、温度が150まで冷却されると、試験の前HCパルス試料では、再び、ほぼ瞬間に0%までのCO転化率の減少を示しており、その一方で、前COパルスの試験では、触媒がクエンチされる前に前部から中心までの発熱/不活性化の伝播を示しており、これは、図3およびそこで提唱されているメカニズムに一致している。触媒Cの性能は、さらに優れてい。したがって、当該試料は、160においてCOパルスおよびHCパルスの両方に対してロバストであり、100%のCO転化率を維持し、ならびに試料を「クエンチ」するためには150の導入口が必要であることが見出された。さらなる関心対象としての特徴は、HCパルス試験の際に注目される。試料が150まで冷却されると、不活性化の開始が見られるが、HCパルスが導入されるとすぐに、触媒床での発熱により、CO酸化がいくぶん安定化される。しかしながら、HCパルスが止まるとすぐに、完全な不活性化が生じる。HC種の発熱燃焼によって促進されるこの準安定的活性の現象は、Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でのHC DeNO<sub>x</sub>に対して以前に述べられている(R. Burch, P. Forncasiero, およびB. W. L. Southward, 「J. Catal.」, 第182巻(1999), p 234)。さらに、米国特許出願公開第2008/0045405(A1)号の教示とは対照的に、この試料は、両層中にゼオライトを含有するが、優れた性能を示していることに注目されたい。

20

30

40

## 【0048】

新世代設計の将来有望なSGB性能は、さらに、エンジンダイナモータ(以下dyno)、エージング、および試験トライアルにおいて確認される(図8)。本明細書におい

50

て、未使用の試料、それを完全な反応ガス流中において 650 で 20 時間エージングした dyno の試料、ならびにさらに 100 回の注入後 / フィルター再生エージングサイクル（フィルター再生サイクルにおいて、部品を、適切なエンジン設定により導入口 600 で 10 分間加熱し、次いで、400 の触媒導入口温度を得るために第二の設定値にエンジンを切り替え、750 の床温度を得るために、注入後燃料を 10 分間導入する）による試料を試験した。これらの試験から得られたデータは、リファレンスに対する、触媒 B、C、および D の優れた性能を示している。したがって、典型的なフィルター無し / ユーロ 4 タイプの適用エージングの後、当該部品は、7 ~ 9 低い  $T_{50}$  を示し、その一方で、典型的なユーロ 5 フィルター エージングおよびライトオフ試験の後、恩恵は 9 ~ 14 まで増加する。その上、当該データは、新世代技術が、より過酷な条件下、すなわち、より高い CO および HC 濃度、ユーロ 5 に対して典型的であるようなライトオフ、ならびにエンジン適用を越えて、特別な恩恵を提供するということを再確認するものである。  
10

#### 【0049】

図 9 は、市販の DOC 3 : 1 における 120 g cf と、2 つのさらなる層状化 DOC 技術 E および F との、dyno エージングおよび試験の性能を比較している。この場合、試料は、標準的 DPF 再生によって、または積極的 DPF 再生（注入後の 400 の触媒導入口温度および 850 の触媒床温度において）によってエージングした。後者の DOC は、PGM 充填およびタイプ（1 : 1.13 の 160 g cf）、卑金属成分、および卑金属充填に関して同等である。後者の部品における唯一の相違点は、それに採用されている 2 層系が逆であるという点である。したがって、触媒 F は、新世代設計、すなわち、アンダーコートにおけるより従来的な Pt - Pd 層ならびにオーバーコートにおける Pd のみ（Pd リッチ）の層、に従うが、その一方で、触媒 E では、当該層が逆である。層のこの逆転により、結果として、触媒の活性において重大な変化が生じる。したがって、触媒 E は、せいぜいレファレンスと等しいまたはレファレンスより悪い活性を示しており、採用された PGM タイプおよび充填量の前の実験および予測と一致するが、その一方で、触媒 F は、次世代設計における予期しない恩恵を維持している。これらの結果は、この 2 層系の特定の相乗効果を強調するものであり、さらに、本発明の新規の発見を確認するものである。したがって、触媒 F ならびに本明細書において開示された様々な他の実施例の性能データは、驚くべきものであり、米国特許出願公開第 2005/0045405 (A 1) 号の実施例および教示とは全く反対である。  
20

#### 【0050】

この新規の DOC 設計により得られる性能向上は、様々な Pt : Pd 比において可能である。好ましくは、アンダーコートの Pt : Pd 比は、約 20 : 1 ~ 約 1 : 2 であり、オーバーコートの Pt : Pd 比は、約 2 : 3 ~ 約 0 : 1 である。したがって、図 10 の dyno 性能のまとめにおいて示されているように、触媒 G、H、および J はすべて、市販の DOC レファレンスに勝るとも劣らない性能を提供する。すべての場合において、当該性能は、同等であるあるいは典型的にはより優れており、それと同時に、それぞれ、2.84、2、および 4.88 % の PGM 節約が得られるということは強調されるべきである。実現される性能上の恩恵は、DPF 再生エージングの後、ならびに、特に、ユーロ 5 の適用に典型的な排出および流量条件（2250 ppm の CO、750 ppm の HC (C1)、50 ppm の NOx、GHSV 約 100,000 h - 1）を使用した場合のライトオフ活性に対して、ますます大きくなるということも強調されるべきである。  
30

#### 【0051】

図 11 は、図 10 の DOC 部品の自動車性能データを比較するものである。典型的なユーロ 4 エンジンに関するこの試験は、dyno において見られる恩恵を確認するものである。すべての試験部品は、同等かまたはより優れた活性を提供するものであり、触媒 G および H の場合に CO 排出が > 10 % 減少している。すべての場合において、当該恩恵は、優れた EUDC 性能、すなわち、優れたライトオフならびに HC 触媒毒からのクエンチに対する許容性の増強、によるものである。  
40

#### 【0052】

10

20

30

40

50

同等の PGM タイプおよびコストでの PGM 分布の影響が、図 12 において検討されている。当該データは、活性と金属配置との関係において顕著な違いを示している。したがって、より低い CO の  $T_{50}$  の触媒評価が好ましく、  $K < \text{リファレンス} < L = M$  の順である。これは、触媒の一般的なクエンチ抵抗性を反映している。触媒 K の場合、パス 2 における比較的高い Pt 充填は、より低いゼオライト含有量との組み合わせにおいて、結果として従来の DOC のより典型的な方式における触媒拳動を生じる、すなわち、クエンチ許容性が失われる。この問題は、パス 2 (触媒 L) における Pt 含有量を減らすか、または両層におけるゼオライト含有量を著しく増加させ、その結果、HC 捕捉性を高めることにより、コスト増および総背圧の悪影響 (圧力低下および性能損失) のみにおいて、対処することができる。したがって、当該データにより、やはり、米国特許出願公開第 2005/0045405 (A1) 号の研究結果に反して、最適性能のためには、パス 2 における高 Pd / 低 Pt 含有量が好ましいことが再確認される。

10

## 【0053】

図 13 は、部分的パスまたはゾーンパスとして、クエンチ抵抗性 DOC の第二の層の適用の可能性を検討するものである。さらに、この図は、Pt がやはり第二パスから「節約」されて第一パスへと移動されている一連の部品の性能を伝えている。データは、ゾーンコーティングにより、やはり、図 13 において採用されたようなより高いゼオライト含有量のタイプとの組み合わせにおいて、前述において注目された悪影響なしに、第二の層 (ゾーン) における Pt : Pd 比を増加させることができるとなることを示唆している。したがって、部品 N、O、および P は、同等の性能を示す。意味のある比較のためには、試験部品の PGM コストが高すぎるので、ここでは、レファレンスに対して比較していないことに注意されたい。

20

## 【0054】

第二の層のゾーンコーティングの効果は、さらに、図 14 において確認され、ここでは、主要な OEM において実施された 70 時間の注入後エージングの後に試験した 3 つの DOC に対する自動車性能データが報告されている。3 つの DOC は、内部 OEM レファレンスと、それに対する従来の DOC 3 : 2 における 70 gcf (触媒 Q) およびゾーンコーティングされたクエンチ抵抗性 DOC 3 : 2 における同様に 70 gcf (触媒 R) とを含む。当該データは、エンジンからの温度が比較的冷たい (最初の 800 秒間において平均 150) 自動車に対する NEDC サイクルにおいてそれぞれ 79 % の CO 変換および 86 % の HC 変換を提供する、新世代 DOC に対する明白な性能上の恩恵を再び示しており、これは、新世代の設計における高められたライトオフおよび低減された「クエンチング」に一致している。

30

## 【0055】

図 15A / B および図 16A / B は、2 つの市販 DOC 4 : 1 における 150 gcf と、それに対する新世代 DOC 1 : 1.10 における 210 gcf の、次第に厳しくなる水熱オーブンエージングサイクルの後の SGB 性能データを示している。試料は、コア 2.22 cm × 2.54 cm を、700 で 25 時間の 10 % 蒸気空気、および 800 で 25 時間の 10 % の蒸気空気でのエージング後に試験した。性能に対する HC 濃度および種形成の影響の違いをさらに明確にするために、2 つの SGB 試験プロトコルを採用した。第一の試験条件は、ユーロ V 排気を模倣するように選択し、1000 ppm の CO、600 ppm の C1 として n-オクタン、180 ppm の C1 としてメチル-ベンゼン、75 ppm の C1 としてプロパン、75 ppm の C1 としてメタン、80 ppm の NO、3 ppm の SO<sub>2</sub>、3.5 % の CO<sub>2</sub>、13 % の O<sub>2</sub>、3.5 % の H<sub>2</sub>O、残部の N<sub>2</sub>、ならびに 5 L / 分の総流量、10 / 分において 50 ~ 300 の勾配で構成した (以下においては、複合 HC 混合気試験)。試験条件の第二のセットは、より典型的な「SGB」条件であり、軽質 HC 種のみを採用しており、350 ppm の CO、120 ppm の H<sub>2</sub>、90 ppm の C1 としてプロパン、180 ppm の C1 としてプロパン、2 ppm の SO<sub>2</sub>、270 ppm の NO、6 % の O<sub>2</sub>、10.7 % の CO<sub>2</sub>、3.5 % の H<sub>2</sub>O、および残部の N<sub>2</sub>、ならびに 5 L / 分の総流量、15 / 分において 100 ~ 400 の勾配で構成

40

50

した（以下 C 3 のみの H C 混合気試験）。複合 H C 混合気試験におけるコアの性能は、低レベルの S O x 活性低下に対するすべての D O C のロバスト性を示唆しているだけでなく、新世代 D O C の C O ライトオフの恩恵を再確認するものもあり、当該恩恵は、エージングサイクルの過酷さの増加により高まるように思われる。対照的に、H C 性能は、異なる傾向に従っているように思われ、触媒 T は、700 のエージング後に最も高い平均 H C 転化率を示している。しかしながら、800 のエージングの後、触媒 U の性能が再び最高となる。このデータは、当該技術のゼオライト含有量と一致しており、触媒 T は、> 40% と高いゼオライト充填を含有し、穏和なエージング下では効果的な H C 捕捉を提供しているが、厳しいエージングの後には捕捉能力の著しい低下を生じている。C 3 のみの試験との比較は、いくぶん異なる様相を示している。この場合、H C の当該選択は、H C および総合性能に対するゼオライトの影響の可能性を取り除いている。したがって、これらの条件下では、触媒 U は、すべてのエージング条件下において極めて強力な性能を示し、両方のエージング条件下において約 20 の  $T_{50}$  の恩恵を有する。その上、H C 性能も良好であり、700 と 800 のエージングサイクルの間の変化は、もあるとしても、ほとんど示されていない。これは、水熱耐久性の P d のみのパス 2 が特に低温でのプロパンの高転化を促進する能力によるものであり、この能力は、従来の設計では提供されない。この観察結果は、やはり、「P d 含有 D O C は、パラフィンを変換する P t の活性を低下させ得る . . . 」と主張している米国特許出願公開第 2005/0045405 (A 1) 号のクレームに反している。実際に、本明細書におけるデータは、P d による P t の活性低下を示していないだけでなく、むしろ、P t ではなく P d が、プロパン（パラフィン）の酸化の活性中心であることを示している。  
10 20 30 40 50

#### 【0056】

性能に対する P t : P d 比の効果を検討した図 17 および図 18 を比較することによって、従来の D O C と新世代技術とのさらなる違いを見出すことができる。図 17 には、P G M 含有量は同じだが P t : P d 比が異なる（3 : 1 における 120 に対して 2 : 1 における 120）市販の D O C の活性が示されている。この場合、P t 含有量の減少および P d 含有量の増加は、ライトオフ温度の上昇と H C のより弱い酸化性能に関連している。その上、2 : 1 の D O C は、より厳しい不活性化プロファイルも示しており、エージングが厳しくなるに伴って、性能ギャップが次第に大きくなっている。さらに、S O x エージング後の当該技術の回復が特に弱いことは注目されるべきである。これらの傾向は、H C 性能の比較に反映されている。結論として、D O C は、米国特許出願公開第 2005/0045405 (A 1) 号に概略されているように、まさに、従来の D O C 設計における P d 含有量の増加に関連するある種の弱さを示す。したがって、図 18 における性能データは、さらにいっそう顕著に対照的である。ここで、未使用ならびに 800 空気 / 蒸気オーブンでのエージングにおいて、3 つの次世代クエンチ抵抗性 D O C の性能を比較する。試験は、S G B において、400 ppm の C O (標準 C O ) または 1200 ppm の C O (高 C O )、150 ppm の C 1 としてプロパン / プロパン (3 : 1) または 450 ppm の C 1 (高 H C )、12% の O<sub>2</sub>、150 ppm の N O、5% の C O<sub>2</sub>、5% の H<sub>2</sub>O、および残部の N<sub>2</sub>、ならびに 30 L / 分の総流量、15 / 分における 75 ~ 325 の勾配のマトリックスを使用して、穿孔されたコア (1 インチ × 3 インチ) について実施した。D O C には、やはり、総 P G M 含有量は同じだが異なる P t : P d 比 (2 : 1, 1 : 1, および 1 : 2 における 120 g c f ) を用いる。しかしながら、この場合、P d 含有量を増加させた場合の活性において同じ減少は認められない。実際に、2 : 1 および 1 : 1 技術の、未使用およびエージング済みの性能は、低 C O 、高 C O 、または高 H C の条件下において、数度以内である。実際に、エージング後において、ライトオフ温度は、実験誤差内であり、おそらく、パス 1 ウォッシュコートの本来の活性、ならびに、パス 2 の P G M 含有量が、ライトオフの抑制を担っていると考えられる一時的有害 H C 種を捕捉するのに依然として十分であることを反映していると思われる。1 : 2 の D O C の性能は、いくぶん弱いが、エージング後においては、特にこの技術が P G M の 35% の節約を表していることを考えれば、全く引けを取るものではない。結論として、これらのデータの主な観

察結果は、P G M比に対する典型的な応答であり、高P d含有量のD O Cは、例えば米国特許出願公開第2005/0045405(A1)号などの先行する研究とは対照的に、クエンチ抵抗性の層状化設計を用いることにより、高P tのD O Cと同等以上の性能を提供することが可能である。

【0057】

さらに、本明細書における「第一」、「第二」などの用語は、重要性の順序を示すものではなく、むしろ、ある要素を別の要素と区別するために用いられるものであり、ならびに本明細書における「1つの（「a」および「an」）」なる用語は、量の限定を示すものではなく、むしろ、言及されたアイテムの少なくとも1つの存在を示すものであるということは、留意されるべきである。さらに、本明細書において開示される全ての範囲は包括的であり、ならびに組み合わせることが可能である（例えば、「最高約25質量パーセント（質量%）、望ましくは約5質量%～約20質量%、より望ましくは約10質量%～約15質量%」の範囲は、例えば、「約5質量%～約25質量%、約5質量%～約15質量%」など、当該範囲の境界値およびすべての中間値を包含する）。

10

【0058】

一実施態様において、触媒装置は、基材に配置された圧縮着火酸化触媒を有する基材の周りに配置されたハウジングを備え得る。さらに、圧縮着火排気流を処理する方法は、圧縮着火酸化触媒にディーゼル排気流を導入する工程と、排気流成分を酸化させる工程とを含み得る。

20

【0059】

触媒材料は、アルミナまたは他の適切な担持体を他の触媒材料と組み合わせて、混合物を形成し、乾燥させ（積極的に、または受動的に）、ならびに任意により焼成することにより、配合物中に含められる。より具体的には、アルミナおよび水、ならびに任意によりpH調節剤（例えば、無機または有機の酸および塩基）、ならびに/あるいは他の成分を組み合わせることによって、スラリーが形成され得る。触媒材料（例えば、P tなどの触媒金属）は、塩（例えば、無機塩および/または有機塩）として添加され得る。次いで、このスラリーは、好適な基材上にウォッシュコートィングされ得る。当該ウォッシュコートィングされた生成物を乾燥および熱処理することにより、基材上に当該ウォッシュコートを固定することができる。

30

【0060】

当該触媒は、さらに、ゼオライトを含み得る。可能なゼオライトとしては、Y型ゼオライト、ベータ(β)ゼオライト、ZSM-5、シリカアルミナリン酸塩(SAPO、例えば、SAPO34)など、ならびに前述のゼオライトの少なくとも1種を含む組み合わせが挙げられる。当該ゼオライトは、例えば、約25～約80、より具体的には、約35～約60のシリカとアルミナの比(Si:A1)を有し得る。当該ゼオライトが用いられる場合、触媒材料と一緒にスラリーに加えることができる（例えば、触媒材料が焼成される前）。

【0061】

このスラリーを、例えば、約500～約1,000、より具体的には、約500～約700の温度で、乾燥および熱処理することにより、最終的な触媒配合物を形成することができる。あるいは、またはさらに、上記において説明したように、当該スラリーを基材上にウォッシュコートィングし、次いで熱処理することにより、担持体の表面積および結晶質の性質を調整することができる。当該担持体が熱処理されれば、任意により、触媒金属を当該担持体上に配置することができる。したがって、当該触媒金属は、当該ウォッシュコートが基材上に固定された後に、さらなるウォッシュコートィング工程により、および/または、触媒金属を含有する液体に当該ウォッシュコートィングされた基材を曝露することにより、添加することができる。

40

【0062】

当該担持された触媒は、P G M(Pt、Pd、Rhなど)もしくはP G Mのより好ましい組み合わせ、(改質)アルミナ、およびゼオライト、ならび任意により酸素吸蔵(OS

50

) 材料を含む。触媒中のこれらの成分の量は、約 0 . 1 質量 % ~ 約 1 0 質量 % の P G M 、約 5 0 質量 % ~ 約 8 0 質量 % の ( 改質 ) アルミナ、約 5 質量 % ~ 約 5 0 質量 % の O S 、および約 1 0 質量 % ~ 約 5 0 質量 % のゼオライト ; あるいは、より具体的には、約 1 質量 % ~ 約 5 質量 % の P G M 、約 4 0 質量 % ~ 約 6 0 質量 % の改質アルミナ、約 5 質量 % ~ 約 2 0 質量 % の O S 、および約 2 0 質量 % ~ 約 4 0 質量 % のゼオライトであり得る。

#### 【 0 0 6 3 】

当該担持された触媒は、基材上に配置することができる。当該基材は、所望の環境、例えば、圧縮着火エンジン ( 例えば、ディーゼルエンジン ) 環境、における使用のために設計された任意の材料を含み得る。いくつかの可能な材料としては、コーデュライト、シリコンカーバイド、金属、金属酸化物 ( 例えば、アルミナなど ) 、ガラスなど、ならびに前述の材料の少なくとも 1 種を含む混合物が挙げられる。これらの材料は、パッキング材料、押出物、箔、プレフォーム、マット、纖維質材料、モノリス ( 例えば、ハニカム構造など ) 、他の多孔質構造 ( 例えば、多孔質ガラス、スponジ ) 、発泡体、モレキュラーシップ等 ( 特定の装置に応じて変わる ) 、ならびに前述の材料および形態の少なくとも 1 つを含む組み合わせ、例えば、金属箔、開放孔アルミナスponジ、および多孔質超低膨張ガラスなど、の形態であり得る。さらに、これらの基材は、酸化物および / またはヘキサアルミニ酸塩でコーティングされていてもよく、例えば、ヘキサアルミニ酸塩のスケールでコーティングされたステンレス鋼箔などであり得る。

#### 【 0 0 6 4 】

当該基材は、任意のサイズまたは幾何学的構造を有し得るが、当該サイズおよび幾何学的構造は、好ましくは、所定の排気物質制御装置設計パラメータにおいて幾何学的面積を最適化するように選択される。典型的には、当該基材は、ハニカム形状を有し、当該蜂の巣構造は、実質的に正方形の、三角形の、五角形の、六角形の、七角形の、または八角形の、あるいは製造の容易さおよび表面積の増加から好ましい同様の幾何学構造の、任意の多面形状または曲面形状を有する貫通チャネルを有する。

#### 【 0 0 6 5 】

担持された触媒材料が基材上に位置されると、当該基材は、コンバータを形成するためにハウジング内に配置され得る。当該ハウジングは、任意の設計を有し得、ならびにその適用に好適な任意の材料を含み得る。ハウジングに好適な材料は、金属、合金など、例えば、フェライト系ステンレス鋼 ( 例えば S S - 4 0 9 、 S S - 4 3 9 、および S S - 4 4 1 などの 4 0 0 系のステンレス鋼が挙げられる ) 、および他の合金 ( 例えば、作動温度における、または酸化性もしくは還元性雰囲気下における安定性および / または耐食性の向上を可能にするために、ニッケル、クロム、アルミニウム、イットリウムなどを含有するもの ) を含み得る。

#### 【 0 0 6 6 】

さらに、ハウジングと同様の材料のエンドコーン、エンドプレート、排気マニホールドカバーなどを、一方または両方の端部の周りに同心状に嵌合してもよく、ならびに気密封止を得るためにハウジングに固定してもよい。これらの構成部品は、別々に形成してもよく ( 例えば、鋳造などにより ) 、あるいは、例えば、スピンドル成形などの方法を用いてハウジングと一体的に形成してもよい。

#### 【 0 0 6 7 】

ハウジングと基材との間に、保持材料を配置してもよい。当該保持材料は、マット、微粒子などの形態であってよく、ならびに、膨張性材料、例えば、バーミキュライト成分、すなわち、加熱の際に膨張する成分、を含む材料、非膨張性材料、またはそれらの組み合わせであってもよい。これらの材料は、セラミック材料、例えば、セラミック纖維、ならびに他の材料、例えば、有機バインダーおよび無機バインダーなど、あるいは前述の材料の少なくとも 1 種を含む組み合わせ、を含み得る。

#### 【 0 0 6 8 】

したがって、高 P d 含有量の層状化 D O C を含有するコーティング済みモノリスが、圧縮着火エンジンの排気フロー中に組み込まれる。これは、より環境に優しい生成物への触

10

20

30

40

50

媒転化 / 酸化を促進するために、当該ディーゼル排気流を正味の酸化条件（酸素リッチ）下において前述の圧縮着火酸化触媒上を通過させることによる、環境有害物質の濃度を低下させるために当該圧縮着火排気流を処理する手段を提供する。

#### 【0069】

上記において説明した触媒および方法ならびに他の特徴は、詳細な説明、図面、および添付のクレームによって、当業者に認められ、かつ理解されるであろう。

#### 【0070】

##### 実施例

部品 A を作成する手順は、以下の通りである。約 pH 4.5 のスラリー・アルミナを、4 ± 0.5 ミクロンの  $d_{50}$  (50% の粒子の直径) まで粉碎し、 $d_{90}$  を確認する。必要な 10 40 を粉末としてスラリーに添加して、強熱減量 (LOI) を修正する。必要ならば、 $d_{50}$  を維持するために、混ぜ合わせたスラリーを再粉碎する。次に、必要な濃度の Pt 硝酸塩溶液を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、粉碎したスラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前および Pt の添加中、pH が 6.0 未満でなければならず、pH を監視して、塩基を適切に使用することにより、スラリーの pH 値が 3.0 未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いて pH を 3.5 に調整し、スラリーを 2 時間攪拌する。次に、必要な濃度の Pd 硝酸塩溶液を滴加し、再び、金属添加の間、pH を監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーの pH 値が 3.0 未満にならないようにする。金属を完全に化学吸着させるために、得られた混合物を 1 時間攪拌する。次いで、1 パスにおけるモノリスをコーティングし、540 の 20 温度で 1 時間焼成する。バス 2：脱イオン水に、バリウム塩、ならびに必要なレオロジー pH 調整剤を加え、次いで OS 成分を加えて混ぜ合わせる。次に、激しく混ぜながらゆっくりとアルミナを加え、得られたスラリーを 6 ~ 8 ミクロンの  $d_{50}$ 、20 ~ 25 ミクロンの  $d_{90}$ 、ならびに < 60 ミクロンの 100% 通過まで粉碎する。40 粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために最小量の D.I. 水で LOI を修正する。必要に応じて、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$  を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。当該スラリーを秤量し、LOI を測定して、これから、必要な PGM 質量を計算する。PGM 添加の前に、スラリーの pH を 5 ~ 6 に調整する。攪拌しながら 30 分かけて硝酸パラジウム溶液をスラリーに添加し、塩基の適切な使用によりスラリーの pH が 3 未満に達しないようにする。2 時間攪拌して、Pd を完全に化学吸着させる。次に、攪拌しながらスラリーに Rh 硝酸塩を滴加し、やはり、塩基により pH が 3 未満にならないようにする。1 時間攪拌する。比重および pH を確認し、1 パスにおけるコーティングを促進するように調整する。次に、1 パスにおけるモノリスをコーティングし、540 で 30 1 時間焼成する。

#### 【0071】

部品 B を作成する手順は以下を伴う。pH 約 4.5 のスラリー S C F A - 90 を、4 ± 0.5 ミクロンの  $d_{50}$  まで粉碎し、 $d_{90}$  を確認する。次に、必要な濃度の Pt 硝酸塩溶液を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、スラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前および Pt の添加中、pH が 6.0 未満でなければならず、pH を監視して、塩基を適切に使用することにより、pH が 3.0 未満の値にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いて pH を 3.5 に調整し、スラリーを 2 時間攪拌する。次に、必要な濃度の Pd 硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間、pH を監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーの pH 値が 3.0 未満にならないようにする。得られた混合物を 1 時間攪拌して、金属を完全に化学吸着させる。次いで、1 パスにおけるモノリスをコーティングし、540 の温度で 1 時間焼成する。バス 2：脱イオン水に、バリウム塩、ならびに必要なレオロジー pH 調整剤を加え、混ぜ合わせる。次に、激しく混ぜながら、 $20 < T < 25$  において HP 14 / 150 Zr 5 アルミナをゆっくりと添加し、次いで、得られたスラリーを 5 ~ 6 ミクロンの  $d_{50}$  まで粉碎し、 $d_{90}$  および 100% 通過を確認する。40 粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために、最小量の D.I. 水で LOI を修正する。必要に応じて、50

$d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。当該スラリーを秤量し、LOIを測定して、これから、必要なPGM質量を計算する。PGM添加の前に、スラリーのpHを5～6に調整する。スラリーを攪拌しながら30分かけて硝酸パラジウム溶液を添加し、塩基の適切な使用によりスラリーをpH > 3に維持する。3時間攪拌して、Pdを化学吸着させる。比重およびpHを確認し、1パスにおけるコーティングを促進するように調整する。モノリスをコーティングし、540の温度で1時間焼成する。

### 【0072】

試験技術として用いられるように、部分Cを作成する手順は、以下の通りである。pH約4.5のスラリーアルミナを、 $4 \pm 0.5$ ミクロンの $d_{50}$ まで粉碎し、 $d_{90}$ を確認する。40粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために最小量のD.I.水でLOIを修正する。必要に応じて、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。次に、必要な濃度のPt硝酸塩溶液を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、粉碎したアルミナスラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前およびPtの添加中、pHが6.0未満でなければならず、pHを監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いてpHを3.5に調整し、スラリーを2時間攪拌する。次に、必要な濃度のPd硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間、pHを監視して、塩基の適切な使用によりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属を完全に化学吸着するために、得られた混合物を1時間攪拌する。次いで、1パスにおけるモノリスをコーティングし、540の温度で1時間焼成する。パス2：脱イオン水に、バリウム塩、ならびに必要なレオロジーpH調整剤を加え、混ぜ合わせる。次に、激しく混ぜながら、 $20 < T < 25$ においてアルミナをゆっくりと添加し、次いで、得られたスラリーを5～6ミクロンの $d_{50}$ まで粉碎し、 $d_{90}$ および100%通過を確認する。40粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために最小量のD.I.水でLOIを修正する。必要に応じて、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。当該スラリーを秤量し、LOIを測定して、これから、必要なPGM質量を計算する。PGM添加の前に、スラリーのpHを5～6に調整する。攪拌しながら硝酸パラジウム溶液をスラリーに滴加し、塩基の適切な使用によりスラリーのpH値が<3にならないようにする。3時間攪拌して、Pdを化学吸着させる。比重およびpHを確認し、コーティングを促進するように調整する。モノリスをコーティングし、540の温度で1時間焼成する。

### 【0073】

部品Gを作成するための手順は、以下の通りである。pH3.5～5のスラリーアルミナを、 $4 \pm 0.5$ ミクロンの $d_{50}$ まで粉碎し、 $d_{90}$ を確認する。40粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために最小量のD.I.水でLOIを修正する。必要に応じて、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。必要な濃度のPt硝酸塩を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤で希釈した後、粉碎したアルミナスラリーに滴加する。スラリーは、金属添加の前およびPtの添加中、pHが<6.0でなければならず、pHを監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いてpHを3.5に調整し、2時間攪拌する。次に、Pd硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間、pHを監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。完全に化学吸着するために、1時間攪拌する。次いで、1パスにおけるモノリスをコーティングし、540で1時間焼成する。パス2：脱イオン水に、バリウム塩、ならびに任意の必要なレオロジー/pH調整剤を加え、混ぜ合わせる。次に、激しく混ぜながら、 $20 < T < 25$ においてM1-386をゆっくりと添加し、得られたスラリーを5～6ミクロンの $d_{50}$ まで粉碎し、 $d_{90}$ および100%通過を確認する。La塩および40粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために最小量のD.I.水でLOIを修正する。必要に応じて、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を維持

10

20

30

40

50

するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。当該スラリーを秤量し、LOIを測定して、これから、必要なPGM質量を計算する。PGM添加の前に、スラリーのpHを5~6に調整する。攪拌しながら30分かけて硝酸パラジウム溶液をスラリーに添加し、塩基の適切な使用によりスラリーのpHが3未満に達しないようにする。2~3時間攪拌して、Pdを完全に化学吸着させる。比重およびpHを確認し、1パスにおけるコーティングを促進するように調整する。次いで、1パスにおけるモノリスをコーティングし、540の温度で1時間焼成する。

【0074】

REM試験トライアルにおいて実施されるように、部分Rを作成する手順は、以下の通りである。最初に、「ホワイト」ウォッシュコートのマスター・バッチを製造し、すなわち、金属酸化物成分のバッチ処理を完了する。pH4.5およびスラリーの滑らかな流動を維持するために、必要なレオロジーおよびpH調整剤を含有する脱イオン水に、一定の速度で混ぜながら、 $15 < T < 25$ においてHP14/150Zrアルミナを添加する。この添加の間、スラリーの自由流動特性が確実に維持するために、粉碎を開始することが必要な場合もある。6~8ミクロンの $d_{50}$ 、20~25ミクロンの $d_{90}$ 、および<60ミクロンの100%通過まで粉碎する。40粉末を添加し、スラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために、最小量のD.I.水でLOIを修正する。必要に応じて、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。パス1および2のためにスラリーを2つのバッチに分割する。パス1-Pt硝酸塩を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、粉碎したアルミナスラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前およびPtの添加中、pHが6.0未満でなければならず、pHを監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いてpHを3.5に調整し、スラリーを2時間攪拌する。PGMの凝集が生じていないことを確認するために、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、および $d_{100}$ を調べる。次に、必要な濃度のPd硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間、pHを監視して、塩基の適切な使用によりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属を完全に化学吸着するために、得られた混合物を1時間攪拌する。スラリーのpHを3~3.5に調整し、1パスにおけるモノリスをコーティングして、540の温度で1時間焼成する。パス2:マスタースラリーにバリウム塩を添加し、混ぜ合わせる。当該スラリーを秤量し、LOIを測定して、これから、必要なPGM質量を計算する。PGM添加の前に、スラリーのpHを5~6に調整する。必要な濃度のPt硝酸塩溶液を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、粉碎したアルミナスラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前およびPtの添加中、pHが6.0未満でなければならず、pHを監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いてpHを3.5に調整し、スラリーを2時間攪拌する。PGMの凝集が生じていないことを確認するために、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、および $d_{100}$ を調べる。次に、必要な濃度のPd硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間、pHを監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーのpH値が3.0未満にならないようにする。金属を完全に化学吸着するために、得られた混合物を3時間攪拌する。 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 、 $d_{100}$ を再度確認する。スラリーのpHを3~3.5に調整し、適切なピストンまたは他の秤量した充填量の塗工機を使用し、部品の長さの75%に沿って1パスのモノリスをコーティングして、540の温度で1時間焼成する。

【0075】

試験技術として用いられるように、部品X、Y、およびZを作成する手順は、以下の通りである。最初に、「ホワイト」ウォッシュコートのマスター・バッチを製造し、すなわち、金属酸化物成分のバッチ処理を完了する。pH4.5を維持するために、必要な任意のレオロジーおよびpH調整剤を含有する脱イオン水に、 $15 < T < 25$ において、一定の速度で混ぜながら、アルミナを添加する。6~8ミクロンの $d_{50}$ 、20~25ミクロンの $d_{90}$ 、および<60ミクロンの100%通過まで粉碎する。40粉末を添加して、ス

10

20

30

40

50

ラリーのレオロジーおよび粘度を維持するために、最小量の D . I . 水で L O I を修正する。必要に応じて、d<sub>50</sub>、d<sub>90</sub>、およびd<sub>100</sub>を維持するために、得られたスラリーを軽く粉碎する。パス1および2のためにスラリーを2つのバッチに分割する。パス1 - 必要な濃度の P t 硝酸塩溶液を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、粉碎したアルミナスラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前およびP t の添加中、p H が 6 . 0 未満でなければならず、p H を監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーの p H 値が 3 . 0 未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いて p H を 3 . 5 に調整し、スラリーを 2 時間攪拌する。P G M の凝集が生じていないことを確認するために、d<sub>50</sub>、d<sub>90</sub>、およびd<sub>100</sub>を調べる。次に、必要な濃度の P d 硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間、p H を監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーの p H 値が 3 . 0 未満にならないようにする。金属を完全に化学吸着するために、得られた混合物を 1 時間攪拌する。スラリーの p H を 3 ~ 3 . 5 に調整し、1パスにおけるモノリスをコーティングして、540 の温度で 1 時間焼成する。パス2：マスタースラリーにバリウム塩を添加し、混ぜ合わせる。当該スラリーを秤量し、L O I を測定して、これから、必要な P G M 質量を計算する。P G M 添加の前に、スラリーの p H を 5 ~ 6 に調整する。必要な濃度の P t 硝酸塩溶液を取り、必要に応じて適切なレオロジー調整剤でゆっくりと希釈した後、粉碎したアルミナスラリーに溶液を滴加する。スラリーは、金属添加の前およびP t の添加中、p H が 6 . 0 未満でなければならず、p H を監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーの p H 値が 3 . 0 未満にならないようにする。金属の添加後、塩基を用いて p H を 3 . 5 に調整し、スラリーを 2 時間攪拌する。P G M の凝集が生じていないことを確認するために、d<sub>50</sub>、d<sub>90</sub>、およびd<sub>100</sub>を調べる。次に、必要な濃度の P d 硝酸塩溶液を滴加し、やはり、金属添加の間に、p H を監視して、塩基を適切に使用することによりスラリーの p H 値が 3 . 0 未満にならないようにする。金属を完全に化学吸着するために、得られた混合物を 3 時間攪拌する。d<sub>50</sub>、d<sub>90</sub>、およびd<sub>100</sub>を再度確認する。スラリーの p H を 3 ~ 3 . 5 に調整し、適切なピストンまたは他の秤量した充填量の塗工機を使用し、部品の長さの 5 0 % に沿って 1パスのモノリスをコーティングして、540 の温度で 1 時間焼成する。

## 【0076】

図に対する D O C モノリスの説明一覧：パス1 = アンダーコートに注意されたい。

## 【0077】

P t P d 3 : 1 における 1 2 0 のリファレンス : 1 0 3 . 7 g / 1 の S C F A - 9 0 ; 3 0 の P t ; 9 0 の P t ; 3 6 . 6 g / 1 の ゼオライト S A R 4 0

A :

パス1 - 7 9 . 4 3 g / 1 の S C F A - 9 0 ; 1 7 g c f の P d ; 5 1 g c f の P t ; 1 2 . 2 2 g / 1 の - 4 0

パス2 - 6 1 . 1 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 7 . 6 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 6 g c f の R h ; 1 5 . 3 の - 4 0 ; 5 . 3 の C e Z r L a P r O<sub>2</sub>

B :

パス1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 7 5 g c f の P t

パス2 - 6 1 の H P 1 4 / 1 5 0 - Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 2 7 . 4 5 の - 4 0

C :

パス1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 7 5 g c f の P t ; 1 3 . 7 2 5 の - 4 0

パス2 - 6 1 の H P 1 4 / 1 5 0 - Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 1 3 . 7 2 5 の - 4 0

D :

パス1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 7 5 g c f の P t ; 1 3 . 7 2 5 の - 4 0

パス2 - 6 1 の H P 1 4 / 1 5 0 - L a 4 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 1 3 .

10

20

30

40

50

7 2 5 の - 4 0

E :

パス 1 - 6 1 . 1 の M I - 3 8 6 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 0 . 0 2 の L a  
2 O<sub>3</sub>

パス 2 - 9 1 . 6 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 7 5 g c f の P t : 2 7 .  
5 ; - 4 0

F :

パス 1 - 9 1 . 6 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 7 5 g c f の P t ; 2 7 .  
5 の - 4 0

パス 2 - 6 1 . 1 の M I - 3 8 6 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 0 . 0 2 の L a  
2 O<sub>3</sub> 10

G :

パス 1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 7 5 g c f の P t ; 1 2 . 2  
の - 4 0

パス 2 - 6 1 . 1 の M I - 3 8 6 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 0 . 0 2 の L a  
2 O<sub>3</sub> ; 1 2 . 2 の - 4 0

H :

パス 1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 7 g c f の P d ; 8 1 g c f の P t  
パス 2 - 6 1 . 1 の M I - 3 8 6 ; 7 . 9 の B a ; 3 5 g c f の P d ; 0 . 0 2 の L a  
2 O<sub>3</sub> ; 2 7 . 4 5 の - 4 0 20

J :

パス 1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 2 g c f の P d ; 6 6 g c f の P t  
パス 2 - 6 1 . 1 の M I - 3 8 6 ; 7 . 9 の B a ; 9 5 g c f の P d ; 0 . 0 2 の L a  
2 O<sub>3</sub> ; 2 7 . 4 5 の - 4 0

K :

パス 1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 5 0 g c f の P t ; 1 3 . 7  
2 5 の - 4 0

パス 2 - 6 1 . 1 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 2 5  
g c f の P t ; 1 3 . 7 2 5 の - 4 0 30

L :

パス 1 - 9 1 . 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 6 5 g c f の P t ; 1 3 . 7  
2 5 の - 4 0

パス 2 - 6 1 . 1 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 1 0  
g c f の P t ; 1 3 . 7 2 5 の - 4 0

M :

パス 1 - 8 0 . 8 2 5 の S C F A - 9 0 ; 2 5 g c f の P d ; 5 0 g c f の P t ; 2 1  
. 3 5 の - 4 0

パス 2 - 6 1 . 1 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 6 0 g c f の P d ; 2 5  
g c f の P t ; 1 6 . 7 7 5 の - 4 0 40

N :

パス 1 - 9 1 . 5 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 4 0 g c f の P d ; 8 0 g c f の P t ;  
3 2 . 3 3 の - 4 0

ゾーンパス 2 - 4 9 . 4 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 5 2 g c f の P d  
; 1 6 g c f の P t ; 1 7 . 4 4 6 の - 4 0 5 0 %

O :

パス 1 - 9 1 . 5 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 5 4 g c f の P d ; 8 0 g c f の P t ;  
3 2 . 3 3 の - 4 0

ゾーンパス 2 - 4 9 . 4 の H P 1 4 / 1 5 0 Z r 5 ; 7 . 9 の B a ; 2 4 g c f の P d  
; 1 6 g c f の P t ; 1 7 . 4 4 6 の - 4 0 5 0 %

P :

50

40

50

パス1 - 91.5のHP14/150Zr5; 58gcfのPd; 80gcfのPt;  
32.33の - 40

ゾーンパス2 - 49.4のHP14/150Zr5; 7.9のBa; 16gcfのPd  
; 16gcfのPt; 17.446の - 40 50%

Q :

市販の試料 - 卑金属成分は分析せず

R :

パス1 - 91.65のHP14/150Zr5; 17gcfのPd; 40gcfのPt  
; 32.383の - 40

ゾーンパス2 - 49.49のHP14/150Zr5; 14.667gcfのPd; 2  
10  
. 667gcfのPt; 17.47の - 40 75%

S :

市販の試料 - 卑金属成分は分析せず

T :

134.2のSCFA - 90; 30のPd; 123のPt; 48.8の - 40

U :

パス1 - 91.5のSCFA - 90; 30gcfのPd; 100gcfのPt; 13.  
725の - 40

パス2 - 61のHP14/150Zr5; 7.9のBa; 80gcfのPd; 13.7  
25の - 40 20

V :

103.7のSCFA - 90; 40のPd; 80のPt; 36.6の - 40

W :

パス1 - 82.5のHP14/150Zr5; 30gcfのPd; 75gcfのPt;  
29.1の - 40

ゾーンパス2 - 49.4のHP14/150Zr5; 1.2のBa; 20gcfのPd  
; 10gcfのPt; 17.47の - 40 50%

X :

パス1 - 82.5のHP14/150Zr5; 50gcfのPd; 55gcfのPt;  
29.1の - 40 30

ゾーンパス2 - 49.4のHP14/150Zr5; 1.2のBa; 20gcfのPd  
; 10gcfのPt; 17.47の - 40 50%

Y :

パス1 - 82.5のHP14/150Zr5; 70gcfのPd; 35gcfのPt;  
29.1の - 40

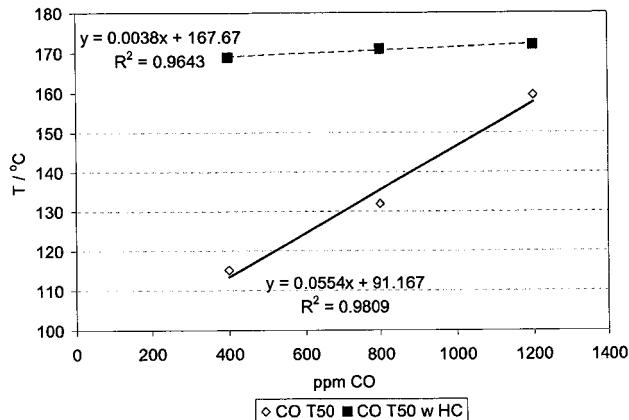
ゾーンパス2 - 49.4のHP14/150Zr5; 1.2のBa; 20gcfのPd  
; 10gcfのPt; 17.47の - 40 50%

【0078】

本発明は、例示的な実施態様を参照しながら上記において説明してきたが、本発明の範囲および基本的原理から逸脱することなく、様々な変更を行ってもよく、ならびに同等物でその要素を置き換えてもよいことは、当業者に理解されるであろう。加えて、本発明の本質的な範囲から逸脱することなく、本発明の教示に特定の状況または材料を適合させるために多くの変更を行ってもよい。したがって、本発明は、本発明を実施するために想到される最良の形態として開示される特定の実施形態に限定されるものではないが、本発明は、添付の特許請求の範囲内の全ての実施形態を包含するであろうことが意図される。 40

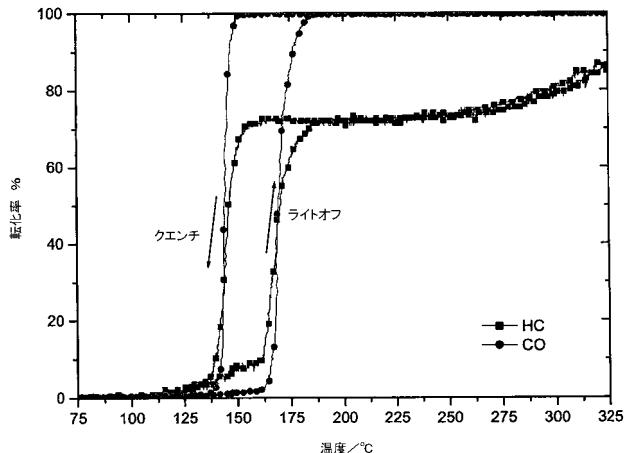
## 【図1】

図1:SGB試験における、従来のPtPdDOC 3:1における120gcfの、COのライトオフ( $T_{50}$ )に対するプロベン/プロパンの影響(1×3インチのコア、650°Cにおいて10%蒸気/空気により20時間エージングした)



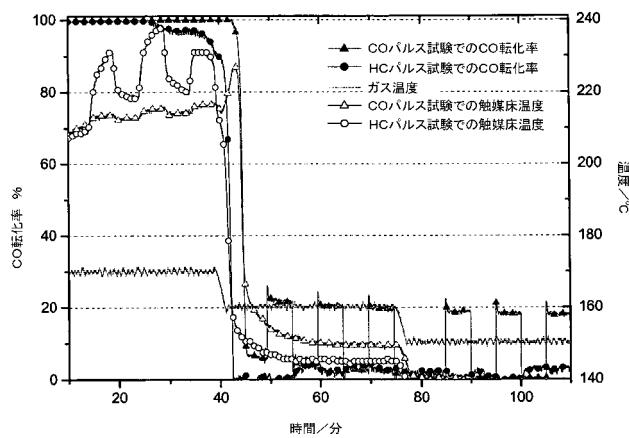
## 【図2】

図2:SGB試験における、従来のPtPdDOC 3:1における120gcfの、ライトオフおよびクエンチ/ライトダウン性能の比較(1×3インチのコア、650°Cにおいて10%蒸気/空気により20時間エージングした)



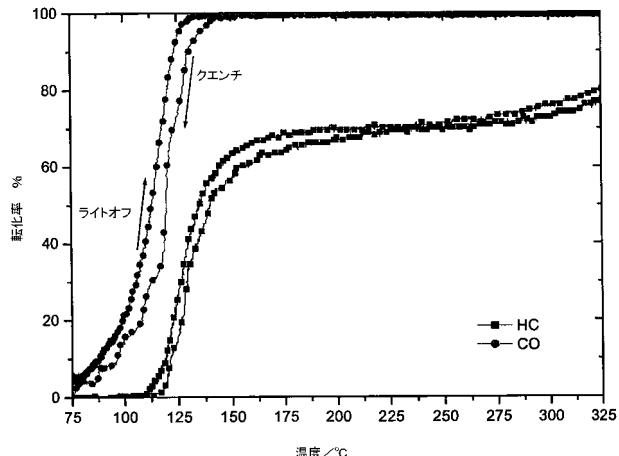
## 【図3】

図3:従来のPtPdDOC 3:1における120gcfの、170、160、および150°Cでの等温活性に対するCOまたはHCパルスの影響(1×3インチのコア、650°Cにおいて10%蒸気/空気により20時間エージングした)



## 【図4】

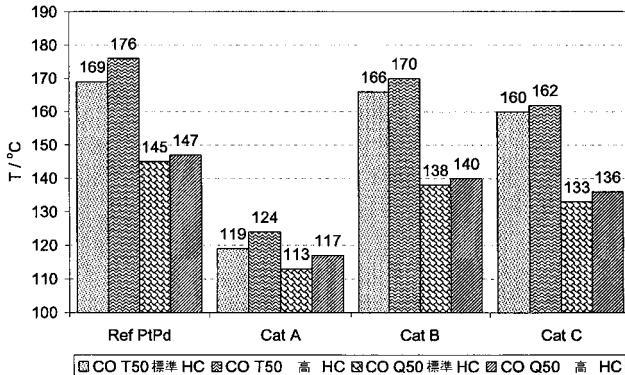
図4:触媒Aにおける、ライトオフならびにクエンチ/ライトダウン性能の比較(1×3インチのコア、650°Cにおいて10%蒸気/空気により20時間エージングした)



## 【図5】

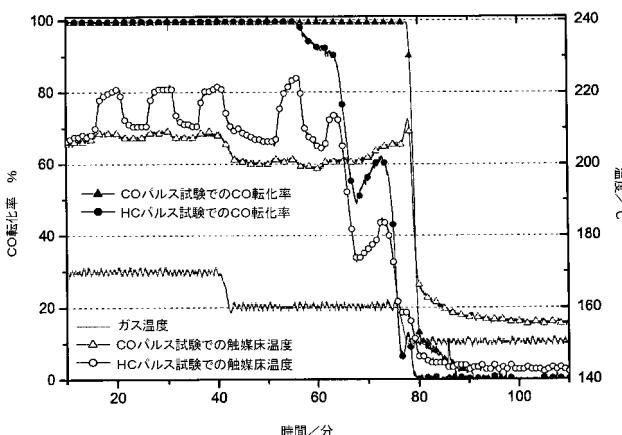
図5: 従来のPtPdDOC 3:1における120gcfの、ライトオフおよびクエンチ/ライトダウン性能の比較、および3つの「クエンチ」抵抗性DOC技術（すべての試料は、1×3インチのコアとして試験され、650°Cにおいて10%蒸気／空気により20時間エージングした）。

触媒BおよびCは、両方とも1:1.13のPt:Pdにおける160gcfである。



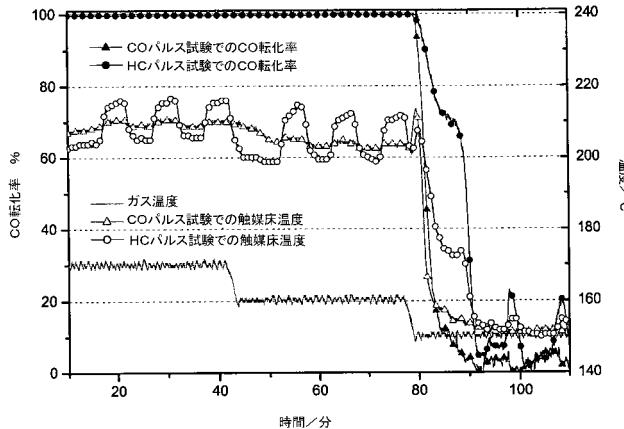
## 【図6】

図6: 「クエンチ」抵抗性DOC触媒B、1:1.13におけるPtPd160gcfにおける、170、160、および150°Cでの等温活性に対するCOまたはHCパルスの影響（1×3インチのコア、650°Cにおいて10%蒸気／空気により20時間エージングした）。



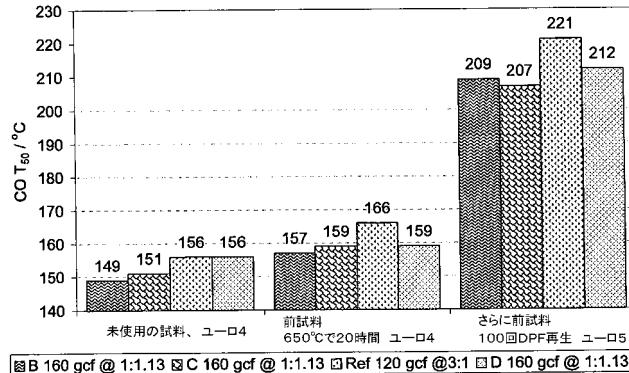
## 【図7】

図7: 「クエンチ」抵抗性DOC触媒C、1:1.13におけるPtPd160gcfにおける、170、160、および150°Cでの等温活性に対するCOまたはHCパルスの影響（1×3インチのコア、650°Cにおいて10%蒸気／空気により20時間エージングした）。



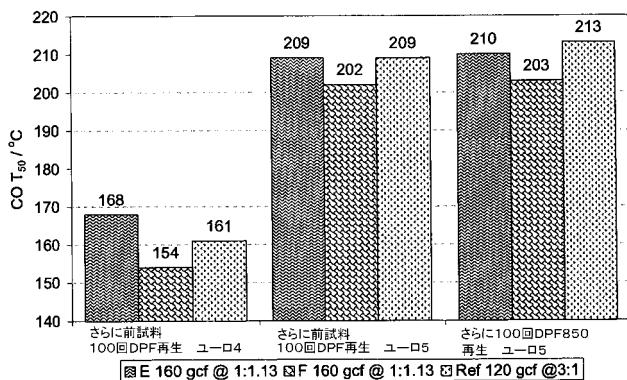
## 【図8】

図8: 従来のDOC、3:1における120gcfPGMと、Pt:Pd=1:1.13における160gcfの「クエンチ」抵抗性高PdDOC技術に対する、エンジンダイナモータでのエージングおよび試験



【図9】

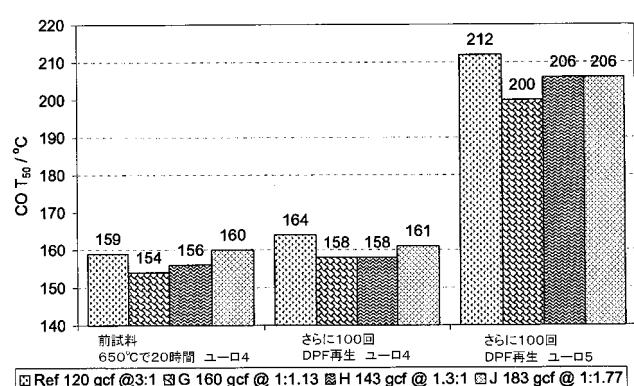
図9：従来のDOC、3:1における120gcfPGMと、Pt:Pd=1:1、13における160gcfの「クエンチ」抵抗性高PdDOC技術に対する、エンジンダイナモータでのエージングおよび試験



□ E 160 gcf @ 1:1.13 □ F 160 gcf @ 1:1.13 □ Ref 120 gcf @ 3:1

【図10】

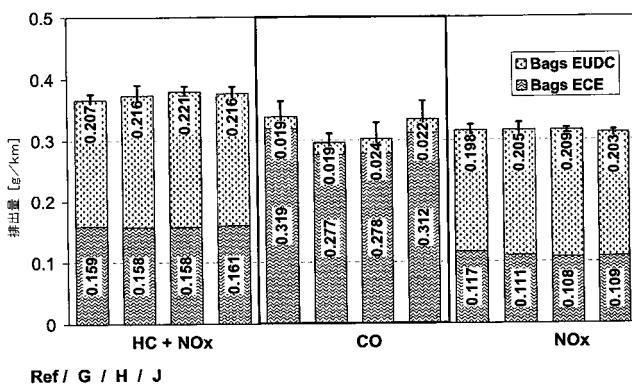
図10：従来のDOC、3:1における120gcfPGMと、異なるPGM充填量およびPt:Pd比における「クエンチ」抵抗性DOC技術に対するエンジンダイナモータでのエージングおよび試験。触媒Gは、1:1、13における160gcf、Hは、1:3、1:1における143gcf、ならびにJは、1:1、77における183gcf。



【図11】

図11：前図10のDOC技術の自動車性能。

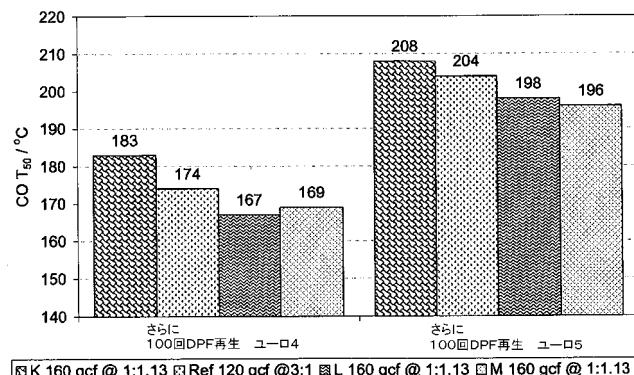
C3 DV6での排気ガス



Ref / G / H / J

【図12】

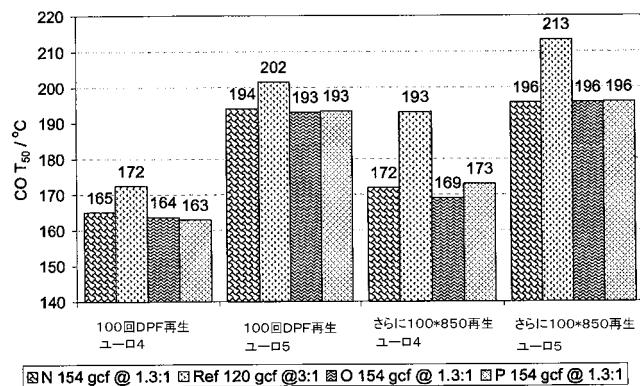
図12：従来のDOC、3:1における120gcfPGMと、バス1およびバス2における、異なるPt:Pd分配によるすべて1:1、13における160gcfでの「クエンチ」抵抗性高PdDOC技術における、エンジンダイナモータでのエージングおよび試験。



□ K 160 gcf @ 1:1.13 □ Ref 120 gcf @ 3:1 □ L 160 gcf @ 1:1.13 □ M 160 gcf @ 1:1.13

## 【図13】

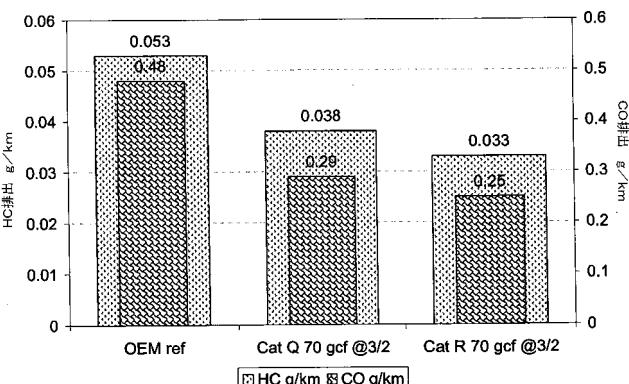
図13: パス1においてPdを増加させ/パス2においてPd含有量を減少させた4:3(1,3:1)における154gcfの、50%ゾーン化コーティングした「クエンチ」抵抗性DOC技術。



図N 154 gcf @ 1.3:1 □ Ref 120 gcf @3:1 □ O 154 gcf @ 1.3:1 □ P 154 gcf @ 1.3:1

## 【図14】

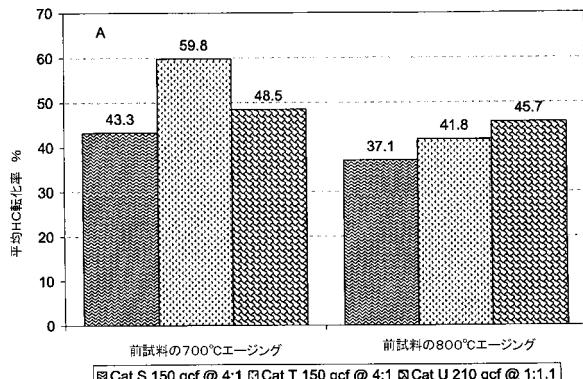
図14: OEMのDOC技術と、市販のDOC 3/2における70gcfと、ゾーンコーティングしたクエンチ抵抗性DOC 3/2における70gcfにおける、自動車性能比較。70時間の注入後エージングの後、部品をエンジンプラットフォームにおいて試験した。未加工のエンジンからの排出は、1. 2g/kmのCO、0. 23g/kmのHCであり、最初の800秒での平均温度は150°Cである。



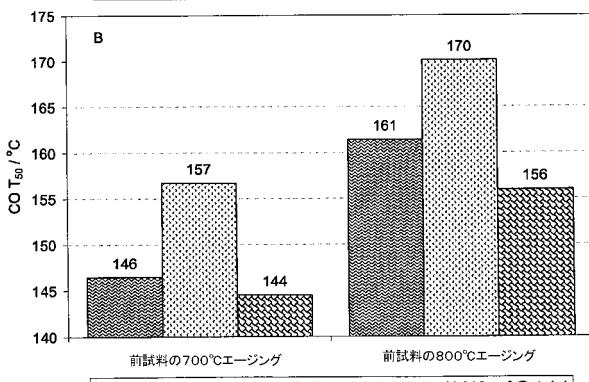
□ HC g/km □ CO g/km

## 【図15】

図15:複合HC混合気を使用した、従来のDOC 4:1における150gcfPGMと、「クエンチ」抵抗性高PdDOC 1:1.1における210gcfPGMに対する、SGB試験/オープンエージング。



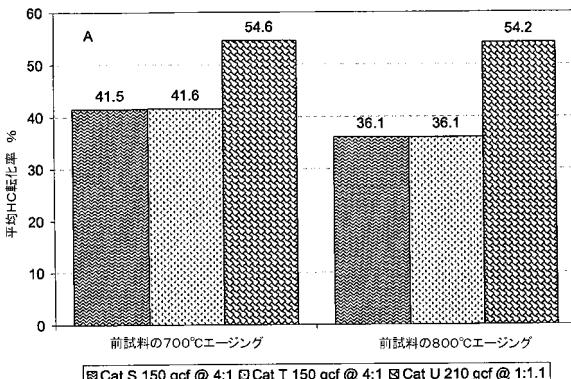
□ Cat S 150 gcf @ 4:1 □ Cat T 150 gcf @ 4:1 □ Cat U 210 gcf @ 1:1.1



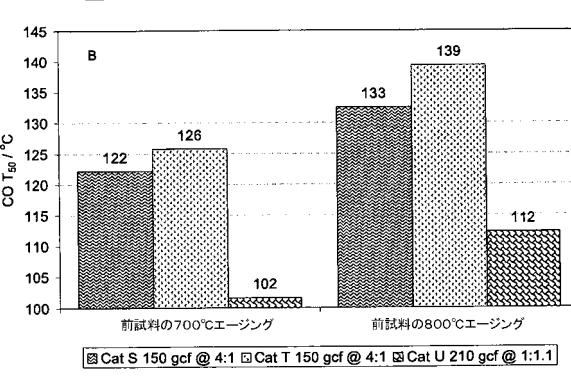
□ Cat S 150 gcf @ 4:1 □ Cat T 150 gcf @ 4:1 □ Cat U 210 gcf @ 1:1.1

## 【図16】

図16: C3のHC混合気のみを使用した、従来のDOC 4:1における150PGMと、「クエンチ」抵抗性高PdDOC 1:1.1における210gcfPGMに対する、SGB試験/オープンエージング。



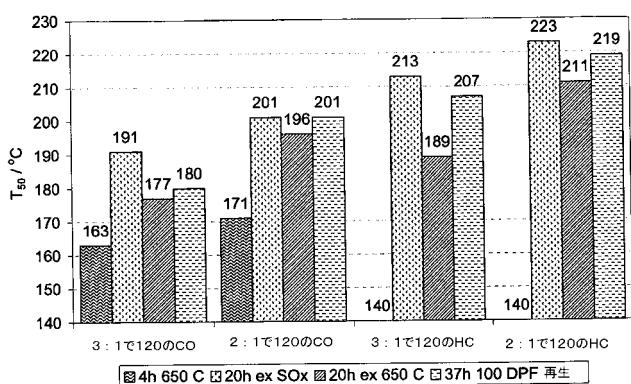
□ Cat S 150 gcf @ 4:1 □ Cat T 150 gcf @ 4:1 □ Cat U 210 gcf @ 1:1.1



□ Cat S 150 gcf @ 4:1 □ Cat T 150 gcf @ 4:1 □ Cat U 210 gcf @ 1:1.1

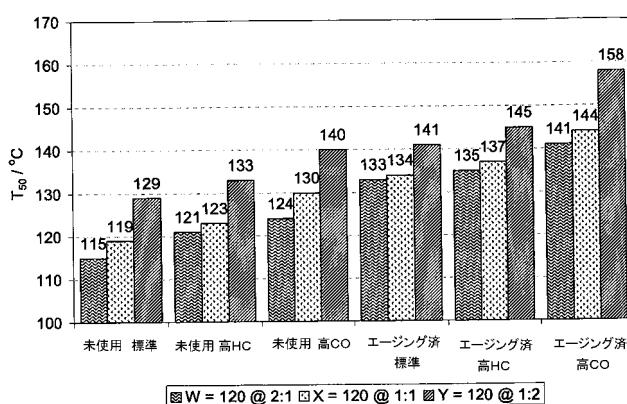
## 【図17】

図17：従来のDOCの、Pt:Pdが3:1対2:1における120gcfPGMの性能に対するPt:Pd比の影響。



## 【図18】

図18：未使用およびエージング済み（オーブンにおいて、800°C、25時間、10%蒸気空気）の層状化／ケンチ抵抗性DOCの性能に対するPt:Pd比の影響。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/002904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01D53/94 B01J23/44 B01J35/00 F01N3/10  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D B01J F01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/74476 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 11 October 2001 (2001-10-11) page 1, lines 11-17 page 7, line 4 - page 8, line 5 page 26, line 8 - line 29 page 27, line 18 - line 24 figure 2 claim 1	16
A	JP 63 084635 A (NISSAN MOTOR) 15 April 1988 (1988-04-15) * abstract	16
A	WO 03/035256 A2 (ENGELHARD CORP [US]) 1 May 2003 (2003-05-01) example 2	16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2010

Date of mailing of the international search report

30/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hackenberg, Stefan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/002904

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/001781 A1 (KUMAR SANATH V [US] ET AL) 1 January 2004 (2004-01-01) paragraphs [0001], [0006], [0042] - [0120] -----	16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2010/002904

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
  
2.  Claims Nos.: 1-15, 17-21 because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
  
  
  
  
3.  Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/EP2010/002904

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

## Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 1-15, 17-21

No meaningful search was possible for independent claims 1, 17, and 21 and all claims dependent on these claims for the following reasons: Claim 1: The formulations "a first layer or undercoat layer" and "a second layer or overcoat layer" are not clear. In particular, it is unclear whether the first layer is identical to the undercoat layer or whether it is an alternative to the undercoat layer. In the latter case, the position of the first layer is unclear. The same argumentation applies for the second layer and the overcoat layer. The formulation under a. and b. leaves the reader in doubt which of the features are essential and which are optional. Especially in view of claim 5 it is unclear, whether the primary catalytic metal is essential or an optional feature. Furthermore, although the zeolite seems to be optional in claim 1, combination with the further characterization in dependent claims 12 and 13 indicates that it might be an essential feature. Therefore, the scope for which protection is sought is unclear. The features claimed under c. are completely unclear. First, it is unclear in which relation this catalysts stands with the claimed oxidation catalyst. In particular it is unclear whether "a catalyst" refers to the oxidation catalyst itself or another catalyst. Second, the term "substantially enriched in Pd content" is unclear as it does not provide a reference and therefore does not allow the skilled person to decide which amount of Pd is required to solve the problem of the invention. According to a. and b. Pt and Pd are two options out of a group of metals from which the primary catalytic metal can be chosen. Even if the the primary catalytic metal is regarded as essential, Pt and/or Pd do not have to be present in the first or second layer of the oxidation catalyst. However according to c. at least Pd is essential in order to define a Pd to Pt ratio for the first and for the second layer. Thus, it is not clear which of the features provided in claim 1 are essential for the definition of the present invention. It is further noted, that although formulated as an independent claim, claim 19 does contain all features of claim 1 and is therefore dependent thereof. Claim 17: For claim 17 the same argumentation applies as for claim 1. In addition the following lacks of clarity arise: claim 17 claims a method of treating exhaust gas. However, claim 18 which is dependent on claim 17 refers to "the catalytic device of claim 17". Therefore, the intended category for claim 17 is unclear. claim 17 claims a method comprising passing an exhaust gas over a catalytic device comprising a housing disposed around a substrate and an oxidation catalyst comprising a substrate upon which at least two layers of washcoat are disposed. It is however unclear if and in which way the housing and the oxidation catalyst are related. In particular it is unclear whether the substrate in the housing is equivalent to the substrate of the oxidation catalyst. Claim 21: For claim 21 the same argumentation applies as for claim 1. In addition the following lacks of clarity arise: Claim 21 claims a catalytic device comprising a housing disposed around at least one substrate and an oxidation catalyst comprising a first substrate located upstream with respect to flow of exhaust gas upon which a first layer of washcoat is disposed. It is unclear if and in which way the housing and the oxidation catalyst are

International Application No. PCT/EP2010 /002904

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

related. In particular it is unclear whether the at least one substrate in the housing is equivalent to the first substrate of the oxidation catalyst. The term "upstream with respect to flow of exhaust gas" is unclear because it does not refer to a reference point and therefore does not allow the skilled person to define the position of the first substrate within the catalytic device. The relation between the second substrate on the one hand and the housing and the oxidation catalyst on the other hand is unclear. In particular, it is not clear whether the second substrate is part of the oxidation catalyst or of the housing or both.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2010/002904

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0174476	A1	11-10-2001	AT 333317 T AU 4008501 A DE 60121554 T2 EP 1265691 A1 JP 2003531717 T KR 20020081457 A		15-08-2006 15-10-2001 09-08-2007 18-12-2002 28-10-2003 26-10-2002
JP 63084635	A	15-04-1988	NONE		
WO 03035256	A2	01-05-2003	AT 422389 T AU 2002360312 A1 EP 1438135 A2 JP 4359508 B2 JP 2005506900 T US 2003100447 A1		15-02-2009 06-05-2003 21-07-2004 04-11-2009 10-03-2005 29-05-2003
US 2004001781	A1	01-01-2004	AU 2003243777 A1 CN 1671471 A EP 1519786 A2 JP 2005530614 T KR 20050027994 A WO 2004002621 A2 US 2004001782 A1 US 2006251549 A1		19-01-2004 21-09-2005 06-04-2005 13-10-2005 21-03-2005 08-01-2004 01-01-2004 09-11-2006

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
F 01N 3/10 (2006.01)	F 01N 3/10	A
F 01N 3/28 (2006.01)	F 01N 3/28	3 01Q
	F 01N 3/28	3 01P

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100112793  
弁理士 高橋 佳大  
(74) 代理人 100114292  
弁理士 来間 清志  
(74) 代理人 100128679  
弁理士 星 公弘  
(74) 代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康  
(74) 代理人 100156812  
弁理士 篠 良一  
(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 バリー ダブリュー・エル・サウスウォード  
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ズィルバーボアン シュトラーセ 15  
(72) 発明者 ジョン ジー・ヌナン  
アメリカ合衆国 オクラホマ タルサ サウス シクスティエイツ イースト アヴェニュー 8  
729

F ターム(参考) 3G091 AA18 AB02 BA01 BA39 FB03 FC08 GA06 GA18 GB03W GB04W  
GB05W GB06W GB07W GB09X GB10W GB17X  
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 BA03X BA06Y BA07Y BA08Y BA11X BA15X  
BA18X BA30X BA31X BA33X BA36Y BA41X BA42X BB02 BB16 BB18  
CC02 CC49 DA03 DA11 DA20 EA04  
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA04A BA05A BA07A BA07B BB04A BB04B  
BB06B BC13A BC13B BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A BC44B BC51A  
BC51B BC66A BC71A BC71B BC72A BC72B BC75A BC75B BD05A CA02  
CA03 CA07 CA09 CA13 CA14 CA15 DA06 EA18 EC28 EC29  
ED06 EE01 FA06 FB15 FB19 FC08 ZA03A ZA04A ZA05A ZA06A  
ZA11A ZA12A ZA13A ZA14A ZA15A ZA16A ZA19A ZA19B ZA22A ZA36A