(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7603202号
(P7603202)

(45)発行日　令和6年12月20日(2024.12.20)

(24)登録日　令和6年12月12日(2024.12.12)

(51)国際特許分類		FI		
Ｂ０１Ｊ　29/76　(2006.01)		Ｂ０１Ｊ	29/76	Ａ
Ｂ０１Ｄ　53/94　(2006.01)		Ｂ０１Ｄ	53/94	２２２
Ｂ０１Ｊ　23/89　(2006.01)		Ｂ０１Ｊ	23/89	Ａ ＺＡＢ
Ｂ０１Ｊ　35/57　(2024.01)		Ｂ０１Ｊ	35/57	Ｅ
Ｆ０１Ｎ　3/08　(2006.01)		Ｆ０１Ｎ	3/08	Ｂ

請求項の数　24　（全37頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-510119(P2021-510119)
(86)(22)出願日　令和1年7月30日(2019.7.30)
(65)公表番号　特表2021-533992(P2021-533992A)
(43)公表日　令和3年12月9日(2021.12.9)
(86)国際出願番号　PCT/US2019/044014
(87)国際公開番号　WO2020/040944
(87)国際公開日　令和2年2月27日(2020.2.27)
審査請求日　令和4年7月27日(2022.7.27)
(31)優先権主張番号　62/721,409
(32)優先日　平成30年8月22日(2018.8.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)
前置審査

(73)特許権者　524318674
ビーエーエスエフ モバイル エミッションズ カタリスツ エルエルシー
ＢＡＳＦ Ｍｏｂｉｌｅ Ｅｍｉｓｓｉｏｎｓ Ｃａｔａｌｙｓｔｓ ＬＬＣ
アメリカ合衆国 ニュージャージー州 ０８８３０ イズリン ウッド アヴェニュー サウス ３３
３３ Ｗｏｏｄ Ａｖｅｎｕｅ Ｓｏｕｔｈ，Ｉｓｅｌｉｎ，Ｎｅｗ Ｊｅｒｓｅｙ ０８８３０，ＵＳＡ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤 聡明
(74)代理人　100167106
弁理士　倉脇 明子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　先進的なＮＯＸ還元触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

還元剤の存在下で、リーン燃焼エンジン排気ガスからのNO_xの還元を触媒するのに効果的な選択的触媒性還元（ＳＣＲ）物品であって、前記ＳＣＲ物品が、全長を画定する入口端および出口端を有する基材と、その上に配置されたＳＣＲ触媒組成物と、を含み、且つ

前記ＳＣＲ触媒組成物は、

白金族金属（ＰＧＭ）および卑金属酸化物をその上に堆積させた多孔質耐熱金属酸化物担体を含む第１の成分と、

金属で促進されたゼオライトを含む第２の成分と、を含み、

前記第１の成分の前記第２の成分に対する重量比が、約０．０５～約０．５の範囲である、ＳＣＲ触媒組成物であり、且つ

前記ＳＣＲ触媒組成物が、

（ａ）前記第１の成分と、（ｂ）前記第２の成分との混合物を含む第１のウォッシュコートであって、前記第１のウォッシュコートは、前記触媒基材の長さの少なくとも一部の上に配置されている、第１のウォッシュコートと、

前記第２の成分を含む第２のウォッシュコートであって、前記第２のウォッシュコートは、前記触媒基材の長さの少なくとも一部の上に配置されている、第２のウォッシュコートと、を含む、選択的触媒性還元（ＳＣＲ）物品。

【請求項２】

前記第１のウォッシュコートが、前記触媒基材上に直接配置され、前記第２のウォッシ

ュコートが、前記第１のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項３】
前記第２のウォッシュコートが、前記触媒基材上に直接配置され、前記第１のウォッシュコートが、前記第２のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項４】
前記第１のウォッシュコートが、前記入口端から、前記全長の約１０％～約５０％の長さまで、前記触媒基材上に直接配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記第１のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項５】
前記第２のウォッシュコートが、前記入口端から、前記全長の約５０％～約１００％の長さまで、前記触媒基材上に直接配置され、前記第１のウォッシュコートが、前記第２のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項６】
前記第１のウォッシュコートが、前記入口端から、前記全長の約２０％～約４０％の長さまで、前記触媒基材上に直接配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記入口端から前記出口端まで延在している、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項７】
前記第１のウォッシュコートが、前記出口端から、前記全長の約１０％～約５０％の長さまで、前記触媒基材上に直接配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記第１のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項８】
前記第１のウォッシュコートが、前記出口端から、前記全長の約２０～約４０％の長さまで、前記触媒基材上に直接配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記入口端から前記出口端まで延在している、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項９】
前記第２のウォッシュコートが、前記出口端から、前記全長の約５０％～約１００％の長さまで、前記触媒基材上に直接配置され、前記第１のウォッシュコートが、前記第２のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１０】
前記第１のウォッシュコートが、前記全長の１００％をカバーして前記触媒基材上に直接配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記全長の１００％をカバーして前記第１のウォッシュコート上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１１】
前記第２のウォッシュコートが、前記全長の１００％をカバーして前記触媒基材上に直接配置され、前記第１のウォッシュコートが、前記全長の１００％をカバーして前記第２のウォッシュコート上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１２】
ゾーン化構成を有し、前記第１のウォッシュコートが、前記入口端から、前記全長の約１０％～約５０％の長さまで、前記触媒基材上に配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記出口端から、前記全長の約５０％～約９０％の長さまで、前記触媒基材上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１３】
ゾーン化構成を有し、前記第１のウォッシュコートが、前記出口端から、前記全長の約１０％～約５０％の長さまで、前記触媒基材上に配置され、前記第２のウォッシュコートが、前記入口端から、前記全長の約５０％～約９０％の長さまで、前記触媒基材上に配置される、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１４】
前記第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比

が、約０．１～約１０である、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１５】
前記第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物対ゼオライトの重量比が、約０．２～約５である、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１６】
前記ＰＧＭが、Ｐｔであり、前記卑金属酸化物が、銅酸化物であり、前記ゼオライトが、チャバザイト構造を有し、銅で促進され、前記多孔質耐熱金属酸化物が、５％シリカを含有するアルミナであり、前記Ｐｔが、前記多孔質耐熱金属酸化物の約２．９重量％の量で存在し、前記銅酸化物が、前記多孔質耐熱金属酸化物の約１０重量％の量で存在する、請求項６に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１７】
前記基材が、ハニカム基材である、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１８】
前記ハニカム基材が、金属、セラミック、炭化ケイ素、コーディエライト、またはチタン酸アルミニウムである、請求項１７に記載のＳＣＲ物品。
【請求項１９】
前記ハニカム基材が、フロースルー基材またはウォールフローフィルターである、請求項１７に記載のＳＣＲ物品。
【請求項２０】
NO_xの効果的な還元が、約１５０℃より高く、かつ約７００℃より低い温度のときである、請求項１記載のＳＣＲ物品。
【請求項２１】
NO_xの効果的な還元が、約２００℃～約６００℃の温度のときである、請求項１６に記載のＳＣＲ物品。
【請求項２２】
NO_xの変換が、前記基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で少なくとも１０％だけ増加する、請求項１に記載のＳＣＲ物品。
【請求項２３】
排気ガス流を生成するリーン燃焼エンジンと、請求項１に記載のＳＣＲ物品と、を含む、排気ガス処理システム。
【請求項２４】
ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）、煤煙フィルター、尿素注入成分、アンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）、低温NO_x吸収剤（ＬＴ－ＮＡ）、およびリーンNO_xトラップ（ＬＮＴ）のうちの１つ以上をさらに含む、請求項２３に記載の排気ガス処理システム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、一般に、排気ガス処理触媒の分野、特に、エンジン排気中のNO_xを低減することができる触媒組成物、そのような組成物でコーティングされた触媒物品、そのような触媒物品を含む排出処理システム、およびそれらの使用方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
内燃機関の排出に関する環境規制は、世界中でますます厳しくなっている。
【０００３】
リーン燃焼ディーゼルエンジンにより駆動される車両からの排気ガスは、未燃焼炭化水素（ＨＣ）、一酸化炭素（ＣＯ）、および窒素酸化物（NO_x）を含有する排気ガス排出物を放出し、NO_xとは、とりわけ一酸化窒素および二酸化窒素を含む窒素酸化物のさまざまな化学種を表している。「リーン」とは、そのようなエンジンに供給される燃焼混合物中の空気対燃料の比率を、化学量論比より高く維持して、結果として生じる排気ガスが

「リーン」になるようにすること、すなわち、排気ガスの酸素含有量が比較的高いことを指す。空燃（Ａ／Ｆ）比は、内燃機関などの燃焼プロセスに存在する空気対燃料の質量比である。リーン燃焼ディーゼルエンジンの運転は、燃料リーン条件下で高い空／燃比で運転するため、ユーザーに優れた燃費を提供する。化学量論的条件をもたらす空気対燃料の正確な割合は、燃料中の炭素と水素との相対的な割合によって変化する。化学量論的Ａ／Ｆ比は、炭化水素燃料の二酸化炭素（CO_2）および水への完全燃焼に対応している。

【０００４】

アルミナなどの耐熱金属酸化物担体上に分散された白金族金属（ＰＧＭ）などの貴金属を含む酸化触媒は、これらの汚染物質の二酸化炭素および水への酸化を触媒することによってＨＣおよびＣＯの両方のガス状汚染物質を変換するために、ディーゼルエンジンの排気を処理する際に使用することが知られている。そのような触媒は、一般に、ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）と称されるユニットに含有されており、ディーゼル発電システムからの排気流路に配置されて、排気が大気に放出される前に排気を処理する。典型的には、ディーゼル酸化触媒は、１つ以上の触媒コーティング組成物が堆積されるセラミックまたは金属性基材上に形成される。ガス状のＨＣおよびＣＯの排出の変換に加えて、ＰＧＭを含有する酸化触媒は、ＮＯのNO_2への酸化を促進する。

【０００５】

次いで、ＤＯＣによって形成されたNO_2を含むNO_x成分を、典型的には、選択的触媒性還元（ＳＣＲ）触媒の存在下で、好適な還元剤でNO_x成分を還元することによって、排気流から除去しなければならない。ＳＣＲプロセスは、大気酸素の存在下で還元剤（例えば、アンモニア）を用いた窒素酸化物の触媒性還元を使用し、主に窒素および蒸気の形成をもたらす：

$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$（標準ＳＣＲ反応）

$2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$（遅いＳＣＲ反応）

$NO + NO_2 + NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$（高速ＳＣＲ反応）

【０００６】

ＳＣＲプロセスで用いられる現在の触媒としては、鉄または銅などの触媒性金属とイオン交換されたゼオライトなどのモレキュラーシーブが挙げられる。有用なＳＣＲ触媒組成物は、２００℃を超える温度かつ６００℃未満の温度でNO_x排気成分の還元を効果的に触媒することができるため、典型的にはより低い排気温度と関連のある低負荷条件下でも、低減されたNO_xレベルを達成することができる。

【０００７】

電子燃料噴射システムおよび吸気システムを有する従来のガソリンエンジンは、絶えず変化する混合気を提供し、リーン排気とリッチ排気の間を迅速かつ継続的に循環する。最近、燃費を改善するために、ガソリン燃料エンジンが、リーン条件下で作動するように設計されている。リーン燃焼ガソリン直噴（ＧＤＩ）エンジンが提供する燃料効率の利点は、過剰な空気中で燃料燃焼を実行することにより、温室効果ガス排出量の削減に貢献できる点にある。

【０００８】

リーン燃焼ガソリンエンジンによって駆動される車両からの排気ガスは、典型的には、三元触媒（ＴＷＣ）で処理され、その触媒は、リーン条件下で運転されるエンジンの排気中のＣＯおよびＨＣ汚染物質を軽減するのに効果的である。NO_xの排出も、排出規制基準を満たすために削減する必要があるが、ＴＷＣ触媒は、ガソリンエンジンがリーン実行時にNO_x排出を低減するには効果的ではない。リーン燃焼ガソリンエンジンのための特定のＳＣＲ触媒を使用すると、そのような触媒は一時的なリーン／リッチ条件下、高温で熱安定性を示すことが予想されるため、課題がある。

【０００９】

当技術分野では、排気ガス流からのNO_x排出を効率的かつ効果的に軽減するのに効果的なＳＣＲ触媒に対する継続的なニーズが存在する。ますます厳しくなる排出規制により、特に、リーンで、低いエンジン排気温度条件下で、十分な高温熱安定性を示しながら、

ＮＯｘ排出を管理する能力が向上したＳＣＲ触媒を開発するニーズが高まっている。

【発明の概要】

【００１０】

本開示は、先進的な選択的触媒性還元（ＳＣＲ）触媒組成物と、標準的なＣｕ－チャバザイト基準（Ｃｕ－ｃｈａｂａｚｉｔｅ　ｒｅｆｅｒｅｎｃｅ）ＳＣＲ触媒組成物と比較してNO_x変換を有意に増加させるＳＣＲ触媒組成物を含む物品と、を提供する。本発明のＳＣＲ触媒組成物は、任意の温度、特に低温でのNO_x変換を改善する。さらに、開示されるＳＣＲ触媒組成物を調製する方法、ならびに、触媒性物品、排気処理システム、および排気流を処理する方法を提供し、各々は、開示されるＳＣＲ触媒組成物を含む。

【００１１】

したがって、一態様では、還元剤の存在下でリーン燃焼エンジン排気ガスからの窒素酸化物（NO_x）の還元を触媒するのに効果的な選択的触媒性還元（ＳＣＲ）触媒組成物を提供し、その触媒組成物は、白金族金属（ＰＧＭ）および卑金属酸化物をその上に堆積させた多孔質耐熱金属酸化物担体を含む第１の成分と、金属で促進されたゼオライトを含む第２の成分と、を含み、第１の成分の第２の成分に対する重量比は、約０．０５～約０．５の範囲である。

【００１２】

いくつかの実施形態では、多孔質耐熱金属酸化物は、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、セリア－ジルコニア複合材料、チタニア、またはそれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、多孔質耐熱金属酸化物は、約１重量％～約２０重量％の量でシリカと、約８０重量％～約９９重量％の量でアルミナを含む。いくつかの実施形態では、多孔質耐熱金属酸化物は、約５重量％の量でシリカと、約９５重量％の量でアルミナを含む。

【００１３】

いくつかの実施形態では、ＰＧＭは、白金、パラジウム、ロジウム、およびそれらの組み合わせから選択される。

【００１４】

いくつかの実施形態では、卑金属酸化物は、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｏ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｓｎの酸化物、またはそれらの組み合わせである。いくつかの実施形態では、卑金属酸化物はＣｕＯである。

【００１５】

いくつかの実施形態では、ゼオライトは、ＡＥＩ、ＡＦＴ、ＡＦＶ、ＡＦＸ、ＡＶＬ、ＣＨＡ、ＤＤＲ、ＥＡＢ、ＥＥＩ、ＥＲＩ、ＩＦＹ、ＩＲＮ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＬＴＡ、ＬＴＮ、ＭＥＲ、ＭＷＦ、ＮＰＴ、ＰＡＵ、ＲＨＯ、ＲＴＥ、ＲＴＨ、ＳＡＳ、ＳＡＴ、ＳＡＶ、ＳＦＷ、ＴＳＣ、ＵＦＩ、およびそれらの組み合わせから選択される構造型を有する。いくつかの実施形態では、ゼオライトは、ＣＨＡおよびＡＥＩからなる群から選択される構造型を有する。

【００１６】

いくつかの実施形態では、金属は、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｌａ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｖ、Ａｇ、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｙ、またはＷのうちの１つ以上である。いくつかの実施形態では、金属は、Ｃｕ、Ｆｅ、またはＣｅのうちの１つ以上である。

【００１７】

いくつかの実施形態では、卑金属酸化物は、多孔質耐熱金属酸化物担体の約０．１～約２０重量％の量で存在する。

【００１８】

いくつかの実施形態では、ＰＧＭは、多孔質耐熱金属酸化物担体の約０．０１～約２０重量％の量で存在する。

【００１９】

別の態様では、還元剤の存在下でリーン燃焼エンジン排気ガスからのNO_xの還元を触媒するのに効果的なＳＣＲ物品を提供し、そのＳＣＲ物品は、全長を規定する入口端および出口端を有する基材を含み、本明細書に開示されるようなＳＣＲ触媒組成物を、その上

に配置する。
【００２０】
いくつかの実施形態では、ＳＣＲ触媒組成物は、（ａ）第１の成分と、（ｂ）第２の成分との混合物を含む第１のウォッシュコートであって、その第１のウォッシュコートは、触媒基材の長さの少なくとも一部に配置されている、第１のウォッシュコートと、第２の成分を含む第２のウォッシュコートであって、その第２のウォッシュコートは、触媒基材の長さの少なくとも一部に配置されている、第２のウォッシュコートと、を含む。
【００２１】
いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部に配置する。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、触媒基材上に直接配置し、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部に配置する。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、または約５０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。
【００２２】
いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、入口端から、全長の約５０％～約１００％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、入口端から、全長の約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、約９０％、または約１００％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。
【００２３】
いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約２０％～約４０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約２０％、約２５％、約３０％、約３５％、または約４０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約３３％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。
【００２４】
いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、または約５０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。
【００２５】
いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約２０～約４０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約２０％、約２５％、約３０％、約３５％、または約４０％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約３３％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。

【００２６】
いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、出口端から、全長の約５０％～約１００％の長さまで、触媒基材上に直接配置し、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部上に配置する。
【００２７】
いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして触媒基材上に直接配置し、第２のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして第１のウォッシュコート上に配置する。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして触媒基材上に直接配置し、第１のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして第２のウォッシュコート上に配置する。
【００２８】
いくつかの実施形態では、ＳＣＲ物品は、ゾーン化構成を有し、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に配置され、第２のウォッシュコートは、出口端から、全長の約５０％～約９０％の長さまで、触媒基材上に配置される。いくつかの実施形態では、ＳＣＲ物品は、ゾーン化構成を有し、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に配置され、第２のウォッシュコートは、入口端から、全長の約５０％～約９０％の長さまで、触媒基材上に配置される。
【００２９】
いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比は約０．１～約１０である。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比は約０．２～約５である。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比は、約０．２、約０．２５、約０．３、約０．４、約０．５、約０．６、約０．７、約０．８、約０．９、約１、約２、約３、約４、または約５である。
【００３０】
いくつかの実施形態では、ＰＧＭ成分はＰｔであり、卑金属酸化物は銅酸化物であり、ゼオライトは、チャバザイト構造を有し、銅で促進され、多孔質耐熱金属酸化物は５％シリカを含有するアルミナであり、Ｐｔは、多孔質耐熱金属酸化物の約２．９重量％の量で存在し、銅酸化物は、多孔質耐熱金属酸化物の約１０重量％の量で存在する。
【００３１】
いくつかの実施形態では、基材はハニカム基材である。いくつかの実施形態では、ハニカム基材は、金属、セラミック、炭化ケイ素、コーディエライト、またはチタン酸アルミニウムである。いくつかの実施形態では、ハニカム基材は金属またはセラミックである。いくつかの実施形態では、ハニカム基材は、フロースルー基材またはウォールフローフィルター（フィルター上のＳＣＲ、ＳＣＲｏＦとも称される）である。
【００３２】
いくつかの実施形態において、NO_xの効果的な還元は、約１５０℃より高く、かつ約７００℃より低い温度のときである。いくつかの実施形態では、NO_xの効果的な還元は、約２００℃～約６００℃の温度のときである。いくつかの実施形態では、NO_xの変換は、基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で少なくとも１０％だけ増加する。いくつかの実施形態では、NO_xの変換は、基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で少なくとも４０％だけ増加する。
【００３３】
さらなる態様では、排気ガス流を生成するリーン燃焼エンジンと、本明細書に開示されるようなＳＣＲ物品とを含む排気ガス処理システムを提供する。いくつかの実施形態では、排気ガス処理システムは、ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）、煤煙フィルター、尿素注入成分、アンモニア酸化触媒（ＡＭＯＸ）、低温ＮＯｘ吸収剤（ＬＴ－ＮＡ）、およびリー

ンＮＯｘトラップ（ＬＮＴ）のうちの１つ以上をさらに含む。

【００３４】

本開示のこれらおよび他の特徴、態様、および利点は、以下に簡潔に説明される添付の図面とともに以下の詳細な説明を閲読することで明らかになろう。本発明は、上記の実施形態の２つ、３つ、４つ、またはそれ以上の任意の組み合わせ、および本開示に記載の任意の２つ、３つ、４つ、またはそれ以上の特徴または要素の組み合わせを、そのような特徴または要素が、本明細書の特定の実施形態の説明で明示的に組み合わされているか否かに関わらず含む。本開示では、文脈が明らかに他のことを示さない限り、開示される発明の分けることが可能な特徴または要素が、その様々な態様および実施形態のいずれかにおいて、組み合わせ可能であると考えられるべきであると、全体として読み取られることが意図される。本発明の他の態様および利点は、以下で明らかになるだろう。

【図面の簡単な説明】

【００３５】

本発明の実施形態に関する理解を提供するために、添付の図面を参照する。参照番号は、本発明の例示的な実施形態の成分を指す。図面は、単なる例であり、本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。本明細書に記載の開示は、添付の図において、限定としてではなく、例として図示されている。図を簡潔かつ明確にするために、図示されている特徴は、必ずしも一定の縮尺で描かれているわけではない。例えば、いくつかの特徴の寸法は、明確にするために他の特徴に比べて誇張されている場合がある。さらに、適切であると考えられる場合、対応するまたは類似の要素を示すために、参照ラベルは、図の間で繰り返される。

【図１ａ】ウォールフローフィルター基材の斜視図である。

【図１ｂ】ウォールフローフィルター基材の部分の断面図である。

【図２ａ】特定の実施形態による３つの可能なコーティング構成の図である。

【図２ｂ】特定の実施形態による３つの可能なコーティング構成の図である。

【図２ｃ】特定の実施形態による３つの可能なコーティング構成の図である。

【図３】本発明のＳＣＲ触媒物品が利用されている排出処理システムの実施形態の概略図である。

【図４】ゾーニング設計およびコーティング順序の一実施形態の概略図である。

【図５】ゾーニング設計およびコーティング順序の一実施形態の概略図である。

【図６】特定の実施形態による、新鮮で老化したＳＣＲ触媒物品に関する温度の関数としてのNO_x変換およびN_2O形成の結果のグラフ表示である。

【図７ａ】特定の実施形態による、新鮮なＳＣＲ触媒物品に関する２００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図７ｂ】特定の実施形態による、新鮮なＳＣＲ触媒物品に関する２００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図８ａ】特定の実施形態による、新鮮なＳＣＲ触媒物品に関する５００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図８ｂ】特定の実施形態による、新鮮なＳＣＲ触媒物品に関する５００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図９ａ】特定の実施形態による、新鮮なＳＣＲ触媒物品に関する２００～３００℃におけるピークN_2O形成の結果のグラフ表示である。

【図９ｂ】特定の実施形態による、新鮮なＳＣＲ触媒物品に関する２００～３００℃におけるピークN_2O形成の結果のグラフ表示である。

【図１０ａ】特定の実施形態による、老化したＳＣＲ触媒物品に関する２００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図１０ｂ】特定の実施形態による、老化したＳＣＲ触媒物品に関する２００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図１１ａ】特定の実施形態による、老化したＳＣＲ触媒物品に関する５００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。

【図１１ｂ】特定の実施形態による、老化したＳＣＲ触媒物品に関する５００℃におけるNO_x変換の結果のグラフ表示である。
【図１２ａ】特定の実施形態による、老化したＳＣＲ触媒物品に関する２００～３００℃におけるピークN_2O形成の結果のグラフ表示である。
【図１２ｂ】特定の実施形態による、老化したＳＣＲ触媒物品に関する２００～３００℃におけるピークN_2O形成の結果のグラフ表示である。
【発明を実施するための形態】
【００３６】
本開示は、標準的なＣｕ－チャバザイト基準ＳＣＲ触媒組成物および物品と比較して、NO_x変換を有意に増加させる先進的な選択的触媒性還元（ＳＣＲ）触媒組成物および物品を提供する。本発明のＳＣＲ触媒組成物および物品は、任意の温度において、特に、低温において、NO_x変換を改善する。さらに、開示されるＳＣＲ触媒組成物を調製する方法、ならびに、触媒性物品、排気処理システム、および排気流を処理する方法を提供し、各々は、開示されるＳＣＲ触媒組成物を含む。
【００３７】
本発明のいくつかの例示的な実施形態を記載する前に、本発明は、以下の説明に記載される構成またはプロセスステップの詳細に限定されないことを理解されたい。本発明は、他の実施形態が可能であり、様々な方法で実施または実行することができる。
【００３８】
定義
本明細書における冠詞「１つの（ａ）」および「１つの（ａｎ）」は、文法的目的語の１つまたは２つ以上（例えば、少なくとも１つ）を指す。本明細書に引用される範囲はすべて、包括的である。全体を通して使用される「約」という用語は、小さな変動を表現し、説明するために使用される。例えば、「約」は、数値が、±５％、±４％、±３％、±２％、±１％、±０．５％、±０．４％、±０．３％、±０．２％、±０．１％、または±０．０５％だけ変更され得ることを意味している場合がある。全ての数値は、明示的に示されているかどうかに関係なく、「約」という用語で修飾されている。「約」という用語によって変更された数値には、特定の識別された値が含まれる。例えば、「約５．０」は、５．０を含む。本明細書での値の範囲の列挙は、本明細書で別途指示がない限り、範囲内に含まれる各個別の値を個別に参照する簡略法として機能することのみを意図し、各個別の値は、本明細書で個別に列挙されているのと同様に本明細書に組み込まれる。
【００３９】
「触媒」という用語は、化学反応を促進する材料を指す。触媒としては、「触媒的に活性な種」と、活性種を運ぶまたは支持する「担体」が挙げられる。例えば、ゼオライト粒子は、卑金属触媒性種のための担体であり得る。
【００４０】
触媒活性種は、化学反応を促進するため、「プロモーター」とも称される。
【００４１】
本明細書で使用される場合、「促進される」という用語は、モレキュラーシーブ中の固有の不純物とは対照的に、例えばモレキュラーシーブ材料に、意図的に添加される成分を指す。モレキュラーシーブは、例えば、銅（Ｃｕ）および／または鉄（Ｆｅ）で促進され得るが、マンガン、コバルト、ニッケル、セリウム、白金、パラジウム、ロジウムまたはそれらの組み合わせなどの他の触媒性金属を使用することができる。
【００４２】
本明細書で使用されているように、「含浸させられた」または「含浸」とは、担体材料の多孔質構造に触媒性材料が浸透することを指す。
【００４３】
本明細書で使用される場合、「担体」または「担体材料」という用語は、触媒性貴金属が適用される任意の高表面積材料、通常は金属酸化物材料を指す。「担体上」という用語は、「の上に分散された」、「の中に組み込まれた」、「の中に含浸された」「の上に含

浸された」「に含浸された」、「の上に堆積された」、または他の方法で結合されたことを意味している。

【００４４】

「触媒性物品（ｃａｔａｌｙｔｉｃ　ａｒｔｉｃｌｅ）」または「触媒物品（ｃａｔａｌｙｓｔ　ａｒｔｉｃｌｅ）」という用語は、所望の反応を促進するために使用される成分を指している。本触媒性物品は、その上に配置された少なくとも１つの触媒性コーティングを有する「基材」を含む。

【００４５】

一般に、「効果的」という用語は、定義された触媒性活性または貯蔵／放出活性に関して、重量またはモルに基づいて、例えば、約３５％～１００％有効、例えば、約４０％、約４５％、約５０％または約５５％から、約６０％、約６５％、約７０％、約７５％、約８０％、約８５％、約９０％または約９５％までを意味している。

【００４６】

「排気流」または「排気ガス流」という用語は、固体または液体の粒子状物質を含有し得る流動ガスの任意の組み合わせを指している。流れは、気体成分を含み、例えば、液滴、固体粒子などの特定の非気体成分を含有し得る、リーン燃焼エンジンの排気である。燃焼機関の排気ガス流は、一般的に、燃焼生成物（CO_2およびH_2O）、不完全燃焼生成物（一酸化炭素（ＣＯ）および炭化水素（ＨＣ））、窒素酸化物（NO_x）、可燃性および／または炭素質微粒子状物質（すす）、ならびに未反応の酸素および窒素を含む。

【００４７】

本明細書で使用されているように、「上流」および「下流」という用語は、エンジンからテールパイプに向かうエンジン排気ガス流の流れに応じた相対的な方向を指し、エンジンは上流位置にあり、テールパイプおよび任意の汚染物低減物品、例えばフィルターおよび触媒は、エンジンの下流にある。基材の入口端は、「上流」端または「前」端と同義である。出口端は、「下流」端または「後」端と同義である。上流ゾーンは、下流ゾーンの上流である。上流ゾーンはエンジンまたはマニホールドにより近く、下流ゾーンはエンジンまたはマニホールドからさらに離れている場合がある。

【００４８】

「流体連通している」という用語は、同じ排気ライン上に配置された物品を指すために使用され、すなわち、共通の排気流は、互いに流体連通している物品を通過する。流体連通している物品は、排気ラインにおいて互いに隣接している場合がある。あるいは、流体連通している物品は、「ウォッシュコートされたモノリス」とも称される１つ以上の物品によって分離され得る。

【００４９】

「白金族金属（ＰＧＭ）」とは、任意のＰＧＭ（Ｒｕ、Ｒｈ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｄ、Ｐｔおよび／またはＡｕ）を指している。ＰＧＭについての言及は、任意の価電子状態でのＰＧＭの存在を考慮に入れている。例えば、ＰＧＭは、原子価がゼロの金属性形態であり得るか、またはＰＧＭは、酸化物形態であり得る。「白金（Ｐｔ）成分」、「ロジウム（Ｒｈ）成分」、「パラジウム（Ｐｄ）成分」、「イリジウム（Ｉｒ）成分」、「ルテニウム（Ｒｕ）成分」などの用語は、触媒の焼成または使用時に、分解するか、さもなければ触媒的に活性な形態、通常は金属または金属酸化物に変換する、それぞれの白金族金属化合物、錯体などを指す。

【００５０】

本明細書で使用される場合、「卑金属酸化物」は、NO_xの還元のために触媒的に活性であるか、またはNO_xの還元のためにより活性であるように別の触媒性成分を促進する、遷移金属またはランタニド（例えば、バナジウム（Ｖ）、タングステン（Ｗ）、チタン（Ｔｉ）、銅（Ｃｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、クロム（Ｃｒ）、マンガン（Ｍｎ）、セリウム（Ｃｅ）、ランタン（Ｌａ）、プラセオジミウム（Ｐｒ）、亜鉛（Ｚｎ）、ニオブ（Ｎｂ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、モリブデン（Ｍｏ）、スズ（Ｓｎ）、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、またはそれらの組み合わせを含む酸化物化合物を

指している。卑金属酸化物としては、特に、銅、銀、鉄、マンガン、スズ、コバルト、ニッケルの酸化物、およびそれらの組み合わせが挙げられる。本明細書での参照を容易にするために、卑金属材料または卑金属酸化物材料の濃度は、酸化物形態ではなく元素金属濃度に関して報告される。卑金属酸化物成分（例えば、銅、マンガン、ニッケル、コバルト、鉄、およびそれらの組み合わせ）中の卑金属の総濃度は変動し得るが、典型的には、多孔質担体、例えば、耐熱酸化物担体材料の重量に対して約１重量％～５０重量％（例えば、耐熱酸化物担体に対して約１重量％～約５０重量％）であろう。

【００５１】

触媒性材料または触媒ウォッシュコートにおける「担体」は、沈殿、会合、分散、含浸、または他の好適な方法によって金属（例えば、ＰＧＭ）を受容する材料を指す。例示的な担体としては、本明細書で以下に記載されるような多孔質耐熱金属酸化物担体が挙げられる。

【００５２】

「高表面積の耐熱金属酸化物担体」という用語は、具体的には、２０Åを超える細孔および広い細孔分布を有する担体粒子を指す。高表面積の耐熱金属酸化物担体、例えば、「ガンマアルミナ」または「活性アルミナ」とも称されるアルミナ担体材料は、典型的には、１グラムあたり６０平方メートル（「m^2／ｇ」）を超える、しばしば約２００m^2／ｇ以上の新鮮な材料のＢＥＴ表面積を示す。そのような活性化アルミナは通常、アルミナのガンマ相とデルタ相との混合物であるが、相当量のエータ、カッパ、およびシータアルミナ相も含有してもよい。

【００５３】

本明細書で使用される場合、「ＢＥＴ表面積」という用語は、N_2吸着によって表面積を決定するためのＢｒｕｎａｕｅｒ，Ｅｍｍｅｔｔ，Ｔｅｌｌｅｒ方法に関するその通常の意味を有する。細孔径および細孔容積は、ＢＥＴ型のN_2吸着または脱着実験を使用して決定され得る。

【００５４】

本明細書で使用される場合、ゼオライトおよび他のゼオライト骨格材料（例えば、同形置換材料）などの「モレキュラーシーブ」という用語は、粒子状形態で、触媒性金属成分を担持し得る材料を指す。モレキュラーシーブは、一般的に四面体型のサイトを含有し、かつ実質的に均一な細孔分布を有し、その細孔径が２０オングストローム（Å）以下である、広範な三次元網目構造の酸素イオンに基づく材料である。

【００５５】

モレキュラーシーブは、ゼオライト系（ゼオライト）である場合もあれば、非ゼオライトである場合もある。ゼオライト系と非ゼオライト系の両方のモレキュラーシーブは、チャバザイト結晶構造を有することができ、それは、国際ゼオライト学会によってＣＨＡ構造とも称される。ゼオライト系チャバザイトは、近似式$Ca_6[Al_{12}Si_{24}O_{72}]\cdot 40H_2O$（すなわち、水和カルシウムアルミニウムシリケート）を有するゼオライト群の天然に存在するテクト珪酸塩鉱物を含む。ゼオライトチャバザイトの３つの合成形態は、参照によって本明細書に組み込まれる、Ｊｏｈｎ Ｗｉｌｅｙ＆Ｓｏｎｓにより１９７３年に出版されたＤ．Ｗ．Ｂｒｅｃｋによる“Ｚｅｏｌｉｔｅ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｓｉｅｖｅｓ，”に記載されている。Ｂｒｅｃｋによって報告された３つの合成形態は、Ｊ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｐ．２８２２（１９５６），Ｂａｒｒｅｒ ｅｔ．Ａｌ．に記載されているゼオライトＫ－Ｇ、英国特許第８６８，８４６号（１９６１）に記載されているゼオライトＤ、および米国特許第３，０３０，１８１号に記載されているゼオライトＲである。ゼオライト系チャバザイトの別の合成形態であるＳＳＺ－１３の合成は、米国特許第４，５４４，５３８号に記載されている。チャバザイト結晶構造を有する非ゼオライトモレキュラーシーブの合成形態であるシリコアルミノホスフェート３４（ＳＡＰＯ－３４）の合成は、米国特許第４，４４０，８７１号および米国特許第７，２６４，７８９号に記載されている。チャバザイト構造を有するさらに別の合成非ゼオライト系モレキュラーシーブ、ＳＡＰＯ－４４を作製する方法は、例えば、米国特許第６，１６２，４１５に記載

されている。

【００５６】

モレキュラーシーブは、小細孔、中細孔、および大細孔のモレキュラーシーブまたはそれらの組み合わせを含む。細孔径は環径により定義される。小細孔モレキュラーシーブは、最大８つの四面体原子によって画定されるチャネルを含有する。中細孔モレキュラーシーブは、１０員環によって画定されるチャネルを含有する。大細孔モレキュラーシーブには、１２員環で画定されるチャネルを含有する。本明細書で使用される場合、「小細孔」という用語は、約５Å（オングストローム）よりも小さい細孔開口部、例えば約３．８Åのオーダーの細孔開口部を指している。

【００５７】

例示的な小細孔モレキュラーシーブとしては、骨格型ＡＣＯ、ＡＥＩ、ＡＥＮ、ＡＦＮ、ＡＦＴ、ＡＦＸ、ＡＮＡ、ＡＰＣ、ＡＰＤ、ＡＴＴ、ＣＤＯ、ＣＨＡ、ＤＤＲ、ＤＦＴ、ＥＡＢ、ＥＤＩ、ＥＰＩ、ＥＲＩ、ＧＩＳ、ＧＯＯ、ＩＨＷ、ＩＴＥ、ＩＴＷ、ＬＥＶ、ＫＦＩ、ＭＥＲ、ＭＯＮ、ＮＳＩ、ＯＷＥ、ＰＡＵ、ＰＨＩ、ＲＨＯ、ＲＴＨ、ＳＡＴ、ＳＡＶ、ＳＩＶ、ＴＨＯ、ＴＳＣ、ＵＥＩ、ＵＦＩ、ＶＮＩ、ＹＵＧ、ＺＯＮ、およびそれらの混合物または連晶が挙げられる。

【００５８】

「八環」ゼオライトという語句は、八環細孔開口部および二重六環二次構造単位を有し、かつ４個の環による二重六環構築単位の接続から生じるケージ様構造を有するモレキュラーシーブを指している。合成８環小細孔モレキュラーシーブ（例えば、ＣＨＡ構造を有する）は、アルカリ性水性条件下で、シリカ源、アルミナ源、および構造指向剤を混合することによって調製することができる。典型的なシリカ源としては、さまざまな種類のヒュームドシリカ、沈降シリカ、およびコロイドシリカ、ならびにシリコンアルコキシドが挙げられる。典型的なアルミナ源としては、ベーマイト、疑似ベーマイト、アルミニウム塩、例えば、亜硫酸アルミニウムまたはアルミン酸ナトリウムおよびアルミニウムアルコキシドが挙げられる。水酸化ナトリウムは、典型的には、反応混合物に添加する。この合成のための典型的な構造指向剤は、水酸化アダマンチルトリメチルアンモニウムであるが、他のアミンおよび／または第四級アンモニウム塩が置換または添加され得る。反応混合物を、撹拌しながら圧力容器内で加熱して、結晶生成物を得る。典型的な反応温度は、約１００℃～約２００℃、例えば、約１３５℃～約１７０℃の範囲である。典型的な反応時間は、１時間から３０日の間であり、いくつかの実施形態では、１０時間から３日である。反応の終わりに、ｐＨを、任意選択で、６～１０、例えば７～７．５に調整し、生成物を濾過し水で洗浄する。硝酸など、任意の酸を使用してｐＨを調整することができる。任意に、生成物は遠心分離され得る。有機添加剤は、固形生成物の取り扱いおよび単離を助けるために使用され得る。噴霧乾燥は、生成物の処理における任意のステップである。固体生成物は、空気中または窒素中で熱処理される。あるいは、各ガス処理は、さまざまな順序で適用することも、ガスの混合物を適用することもできる。典型的な焼成温度は約４００℃～約８５０℃である。ＣＨＡ構造を有するモレキュラーシーブは、例えば、米国特許第４，５４４，５３８号および同第６，７０９，６４４号に開示されている方法に従って調製され得る。

【００５９】

例示的な中細孔モレキュラーシーブとしては、骨格型ＡＥＬ、ＡＦＯ、ＡＨＴ、ＢＯＦ、ＢＯＺ、ＣＧＦ、ＣＧＳ、ＣＨＩ、ＤＡＣ、ＥＵＯ、ＦＥＲ、ＨＥＵ、ＩＭＦ、ＩＴＨ、ＩＴＲ、ＪＲＹ、ＪＳＲ、ＪＳＴ、ＬＡＵ、ＬＯＶ、ＭＥＬ、ＭＦＩ、ＭＦＳ、ＭＲＥ、ＭＴＴ、ＭＶＹ、ＭＷＷ、ＮＡＢ、ＮＡＴ、ＮＥＳ、ＯＢＷ、ＰＡＲ、ＰＣＲ、ＰＯＮ、ＰＵＮ、ＲＲＯ、ＲＳＮ、ＳＦＦ、ＳＦＧ、ＳＴＦ、ＳＴＩ、ＳＴＴ、ＳＴＷ、ＳＶＲ、ＳＺＲ、ＴＥＲ、ＴＯＮ、ＴＵＮ、ＵＯＳ、ＶＳＶ、ＷＥＩ、ＷＥＮ、およびそれらの混合物または連晶が挙げられる。

【００６０】

例示的な大細孔モレキュラーシーブとしては、骨格型ＡＦＩ、ＡＦＲ、ＡＦＳ、ＡＦＹ

、ＡＳＶ、ＡＴＯ、ＡＴＳ、ＢＥＡ、ＢＥＣ、ＢＯＧ、ＢＰＨ、ＢＳＶ、ＣＡＮ、ＣＯＮ、ＣＺＰ、ＤＦＯ、ＥＭＴ、ＥＯＮ、ＥＺＴ、ＦＡＵ、ＧＭＥ、ＧＯＮ、ＩＦＲ、ＩＳＶ、ＩＴＧ、ＩＷＲ、ＩＷＳ、ＩＷＶ、ＩＷＷ、ＪＳＲ、ＬＴＦ、ＬＴＬ、ＭＡＺ、ＭＥＩ、ＭＯＲ、ＭＯＺ、ＭＳＥ、ＭＴＷ、ＮＰＯ、ＯＦＦ、ＯＫＯ、ＯＳＩ、ＲＯＮ、ＲＷＹ、ＳＡＦ、ＳＡＯ、ＳＢＥ、ＳＢＳ、ＳＢＴ、ＳＥＷ、ＳＦＥ、ＳＦＯ、ＳＦＳ、ＳＦＶ、ＳＯＦ、ＳＯＳ、ＳＴＯ、ＳＳＦ、ＳＳＹ、ＵＳＩ、ＵＷＹ、ＶＥＴ、およびそれらの混合物または連晶が挙げられる。

【００６１】

本明細書で使用される場合、「ゼオライト」という用語は、ケイ素およびアルミニウム原子をさらに含むモレキュラーシーブの具体的な例を指している。一般に、ゼオライトは、角を共有するTO_4四面体で構成される開口三次元骨格構造を有するアルミノシリケートとして定義され、式中、Ｔは、ＡｌもしくはＳｉであるか、または任意選択的にＰである。アニオン性骨格の電荷のバランスをとるカチオンは、骨格酸素と緩く会合しており、残りの細孔容積は、水分子で満たされている。非骨格カチオンは一般的に交換可能であり、水分子は除去可能である。

【００６２】

アルミノシリケートゼオライト構造は、骨格において同形に置換されたリンまたは他の金属を含まない。すなわち、「アルミノシリケートゼオライト」は、ＳＡＰＯ、ＡｌＰＯ、およびＭｅＡＰＯ材料などのアルミノホスフェート材料を除外し、一方、より広い用語「ゼオライト」は、アルミノシリケートおよびアルミノホスフェートを含む。この開示のために、ＳＡＰＯ、ＡＰＯ、およびＭｅＡＰＯ材料は、非ゼオライトモレキュラーシーブと見なす。

【００６３】

ゼオライトは、主に、（SiO_4）／AlO_4四面体の頑強な網目構造によって形成される空隙の形状に従って区別することができる。空隙への入口は、入口開口部を形成する原子について、６個、８個、１０個、または１２個の環原子から形成される。ゼオライトは、ゼオライトの型、ならびにゼオライト格子に含まれるカチオンのタイプおよび量に応じて、直径が約３～１０オングストロームの範囲である、かなり均一な細孔径を有する結晶材料である。

【００６４】

ゼオライトは、共通の酸素原子により結合されて三次元網目構造を形成するSiO_4／AlO_4四面体を含み得る。本ゼオライトのシリカ対アルミナ（「ＳＡＲ」）のモル比は、広範囲にわたって変えることができるが、一般に２以上である。例えば、本ゼオライトは、約５～約１０００のＳＡＲを有し得る。

【００６５】

本明細書で使用される場合、「基材」という用語は、触媒組成物、すなわち触媒性コーティングが、典型的にはウォッシュコートの形態で配置されるモノリシック材料を指している。１つ以上の実施形態では、基材は、フロースルーモノリスおよびモノリシックウォールフローフィルターである。ウォッシュコートは、液体中に特定の固形物含有量（例えば３０重量％～９０重量％）の触媒を含有するスラリーを調製し、それから、これを基材にコーティングし、乾燥させてウォッシュコート層を提供することによって形成される。

【００６６】

「モノリシック基材」への言及は、入口から出口まで均質で連続的な単一構造を意味している。

【００６７】

「ウォッシュコート」は、「基材」、例えば、ハニカムフロースルーモノリス基材または処理されるガス流の通過を可能にするのに十分に多孔性であるフィルター基材に適用される材料（例えば、触媒）の薄くて付着性のあるコーティング技術においてその通常の意味を有する。本明細書で使用され、Ｈｅｃｋ，Ｒｏｎａｌｄ ａｎｄ Ｆａｒｒａｕｔｏ，Ｒｏｂｅｒｔ，Ｃａｔａｌｙｔｉｃ Ａｉｒ Ｐｏｌｌｕｔｉｏｎ Ｃｏｎｔｒｏｌ，Ｎｅ

ｗ Ｙｏｒｋ：Ｗｉｌｅｙ－Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ，２００２，ｐｐ．１８－１９に記載されているように、ウォッシュコート層は、モノリシック基材または下にあるウォッシュコート層の表面上に配置された材料の組成的に異なる層を含む。基材は、１つ以上のウォッシュコート層を含むことができ、各ウォッシュコート層は、ある点で異なっている場合があり（例えば、粒径または結晶相などのその物理的特性が異なる場合がある）、および／または化学的触媒性機能が異なっていてもよい。

【００６８】

コーティング層に関する「の上に（ｏｎ）」および「の上を覆う（ｏｖｅｒ）」という用語は、同義語として使用してよい。「の上に直接」という用語は、直接接触している状態を意味している。開示される物品は、特定の実施形態では、第２のコーティング層「の上に」１つのコーティング層を含むものと言及され、そのような言語は、介在層を有する実施形態を包含することが意図され、コーティング層間の直接接触は、必要とされない（すなわち、「の上に」は、「直接上」と同等ではない）。

【００６９】

「NO_x」という用語は、ＮＯまたはNO_2などの窒素酸化物化合物を指す。

【００７０】

「選択的触媒性還元」（ＳＣＲ）は、適切な量の酸素の存在下で還元剤を使用して窒素酸化物を触媒性還元し、主に窒素および水蒸気（蒸気）を形成する。還元剤は、例えば、炭化水素、水素、および／またはアンモニアであり得る。アンモニアの存在下でのＳＣＲ反応は、次の３つの反応（式１～３）に従って起こる：

$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ （式１）

$NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$（式２）

$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$（式３）

【００７１】

「ＴＷＣ」は、炭化水素、一酸化炭素、および窒素酸化物が実質的に同時に変換される三元変換の機能を指している。ガソリンエンジンは、典型的には、燃料リッチと燃料リーンの空燃比（Ａ／Ｆ比）（・＝１±～０．０１）の間で振動するかまたはわずかに摂動する化学量論に近い反応条件下で作動する。本明細書における「化学量論」の使用は、ガソリンエンジンの状態を指しており、化学量論に近いＡ／Ｆ比の振動または摂動を含んでいる。ＴＷＣ触媒は、さまざまな空燃比の下で酸素を保持および排出できる多価状態を有するセリアまたはセリア－ジルコニア（以下で参照）などの酸素貯蔵成分（ＯＳＣ）を含む。NO_xが還元される際のリッチ条件下では、ＯＳＣは、未反応のＣＯおよびＨＣを消費するために少量の酸素を供給する。同様に、ＣＯおよびＨＣが酸化される際のリーン条件下では、ＯＳＣは、過剰の酸素および／またはNO_xと反応する。結果として、燃料リッチと燃料リーンの空燃比の間で振動する雰囲気が存在する場合でも、ＨＣ、ＣＯ、およびNO_x変換が、すべて同時に（または本質的にすべて同時に）存在する。典型的には、ＴＷＣ触媒は、１つ以上の白金族金属、例えば、パラジウムおよび／またはロジウム、任意選択で白金；酸素貯蔵成分；および任意選択で促進剤および／または安定剤を含む。リッチ条件下では、ＴＷＣ触媒はアンモニアを生成することができる。

【００７２】

「ＯＳＣ」とは、多価酸化状態を有し、かつ、酸化条件下で、酸素（O_2）もしくはNO_xなどの酸化剤と活発に反応することができるかまたはＣＯ、ＨＣ、もしくは水素（H_2）などの還元剤と反応する実体である、酸素貯蔵成分を指している。好適な酸素貯蔵成分の例としては、セリアおよびプラセオジミアが挙げられる。ウォッシュコート層へのＯＳＣの送達は、例えば、混合酸化物を使用することによって達成することができる。例えば、セリアは、セリウムとジルコニウムの混合酸化物、および／またはセリウム、ジルコニウム、およびネオジムの混合酸化物として送達することができる。例えば、プラセオジミアは、プラセオジミウムとジルコニウムの混合酸化物、および／またはプラセオジム、セリウム、ランタン、イットリウム、ジルコニウム、およびネオジムの混合酸化物として送達することができる。

【００７３】
「ＤＯＣ」とは、ディーゼルエンジンの排気ガス中の炭化水素と一酸化炭素を変換するディーゼル酸化触媒を指す。典型的には、ＤＯＣは、１つ以上の白金族金属、例えば、パラジウムおよび／または白金；担体材料、例えば、アルミナ；ＨＣ貯蔵のためのゼオライト；および任意選択で促進剤および／または安定剤を含む。
【００７４】
「ＬＮＴ」は、白金族金属と、セリアと、およびリーン状態中にNO_xを吸着するのに好適なアルカリ土類トラップ材料と、を含有する触媒である。（例えば、ＢａＯまたはＭｇＯ）を含む触媒である、リーンNO_xトラップを指している。リッチな条件下で、NO_xが放出され、窒素に還元される。
【００７５】
「ＣＳＦ」は、ウォールフローモノリスである触媒化煤煙フィルターを指している。ウォールフローフィルターは、交互の入口チャネルおよび出口チャネルからなり、入口チャネルは出口端で閉塞され、出口チャネルは入口端で閉塞される。入口チャネルに入る煤煙を運ぶ排気ガス流は、出口チャネルから出る前に、強制的にフィルター壁を通過する。煤煙過および再生に加えて、ＣＳＦは、ＣＯおよびＨＣをCO_2およびH_2Oに酸化し、またはNOをNO_2に酸化して、下流のＳＣＲ触媒作用を促進する、またはより低い温度で煤煙粒子の酸化を促進する。ＣＳＦは、ＬＮＴ触媒の後ろに位置するとき、H_2S酸化機能を有してＬＮＴ脱硫プロセスの間にH_2S排出を抑制することができる。
【００７６】
「ＳＣＲｏＦ」は、ウォールフローフィルター上に直接コーティングされたＳＣＲ触媒組成物を指す。
【００７７】
「ＧＤＩ」とは、リーン燃焼条件下で作動する、ガソリン直噴ガソリンエンジンを指す。
【００７８】
「AMO_x」は、１つ以上の金属（典型的にはＰｔであるが、それに限定されない）およびアンモニアを窒素に変換するのに好適なＳＣＲ触媒を含有する触媒である、選択的アンモニア酸化触媒を指す。
【００７９】
特に明記しない限り、全ての部およびパーセンテージは、重量に基づく。特に明記しない限り、重量パーセント（重量％）は、揮発性物質を含まない組成物全体、すなわち乾燥固形分に基づく。
【００８０】
本明細書に記載されているすべての方法は、本明細書で別途指示がない限り、または文脈によって明らかに矛盾しない限り、任意の適切な順序で実行することができる。本明細書で提供される任意および全ての例または例示的言語（例えば「等」）の使用は、材料および方法をよりよく説明することのみを意図したものであり、別途請求されない限り、範囲を限定するものではない。本明細書中のいかなる言葉も、請求されていない要素を、開示された材料および方法の実施に必須であることを示すものと解釈されるべきではない。
【００８１】
本明細書で参照される全ての米国特許出願、公開された特許出願、および特許は、参照により本明細書に組み込まれる。
【００８２】
Ｉ．触媒組成物
本発明の開示は、還元剤の存在下でリーン燃焼エンジン排気ガスからのNO_xの還元を触媒するのに効果的な選択的触媒性還元（ＳＣＲ）触媒組成物を提供し、その触媒組成物は、白金族金属（ＰＧＭ）および卑金属酸化物をその上に堆積させた多孔質耐熱金属酸化物担体を含む第１の成分と、金属で促進されたゼオライトを含む第２の成分であって、第１の成分と第２の成分とを含み、第１の成分の第２の成分に対する重量比は、約０．０５～約０．５の範囲である。いくつかの実施形態では、重量比は、約０．０５、約０．０６

、約０．０７、約０．０８、約０．０９、または約０．１から、約０．２、約０．３、約０．４、または約０．５までである。

【００８３】

触媒的に活性なＰＧＭおよび卑金属酸化物が堆積される多孔質耐熱金属酸化物担体材料は、ガソリンまたはディーゼルエンジンの排気と関連のある温度などの高温で化学的および物理的安定性を示す。例示的な多孔質耐熱金属酸化物としては、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、プラセオジミア、酸化錫など、ならびに、それらの物理的混合物または化学的組み合わせ、例えば、原子的にドープされた組み合わせ、例えば、高表面積のまたは活性化された化合物、例えば、活性アルミナが挙げられる。

【００８４】

ＰＧＭ成分および卑金属酸化物を担持するために使用するのに好適であり得る多孔質耐熱金属酸化物としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア；アルミナと、チタニア、ジルコニア、およびセリアのうちの１つ以上との混合物；アルミナにコーティングされたセリア；またはアルミナにコーティングされたチタニアが挙げられる。多孔質耐熱金属酸化物は、酸化物または混合酸化物、例えば、シリカ－アルミナ、アモルファスまたは結晶性であり得るアルミノシリケート、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－クロミア、アルミナ－セリアなどを含み得る。多孔質耐熱金属酸化物は、特に、ガンマアルミナ、シリカアルミナ、アルミナにコーティングされたセリア、アルミナにコーティングされたチタニア、またはアルミナにコーティングされたジルコニアである。シリカ－アルミナ、セリア－ジルコニア、プラセオジミア－セリア、アルミナ－ジルコニア、アルミナ－セリア－ジルコニア、ランタナ－アルミナ、ランタナ－ジルコニア－アルミナ、バリア－アルミナ、バリア－ランタナ－アルミナ、バリア－ランタナ－ネオジミアアルミナ、およびアルミナ－セリアなどの金属酸化物の組み合わせが含まれる。例示的なアルミナは、大きい細孔のベーマイト、ガンマ－アルミナ、およびデルタ／シータアルミナを含む。例示的なプロセスで出発材料として使用される有用な市販のアルミナとしては、活性アルミナ、例えば、高嵩密度のガンマ－アルミナ、低嵩密度または中嵩密度の大細孔ガンマ－アルミナ、および低嵩密度の大細孔ベーマイトおよびガンマ－アルミナが挙げられる。いくつかの実施形態では、多孔質耐熱金属酸化物は、シリカ、アルミナ、セリア、ジルコニア、セリア－ジルコニア複合材料、チタニア、またはそれらの組み合わせを含む。

【００８５】

ＳＣＲ触媒組成物は、上記の多孔質耐熱金属酸化物のいずれかを任意の量で含むことができる。例えば、ＳＣＲ触媒組成物中の多孔質耐熱金属酸化物は、触媒組成物の総乾燥重量に基づいて、約１重量％、約５重量％、約１０重量％、約１５重量％、約２０重量％、約２５重量％、約３０重量％、または約３５重量％から、約５０重量％、約５５重量％、約６０重量％、約６５重量％、または約７０重量％までであり得る。多孔質耐熱金属酸化物は、例えば、約１０～約９９重量％のアルミナ、約１５～約９５重量％のアルミナ、または約２０～約８５重量％のアルミナを含み得る。いくつかの実施形態では、多孔質耐熱金属酸化物は、約１重量％～約２０重量％の量でシリカ、および約８０重量％～約９９重量％の量でアルミナを含む。

【００８６】

いくつかの実施形態では、ＰＧＭは、白金、パラジウム、ロジウム、およびそれらの組み合わせから選択される。ＰＧＭは、例えば、可溶性前駆体（例えば、硝酸パラジウム）をその上に分散させることによって、多孔質耐熱金属酸化物担体上に分散させることができる。あるいは、ＰＧＭは、担体上に分散されるのとは対照的に、直径１～１５ナノメートル以下程度の微粒子などの粒子状形態で組成物中に提供する。多孔質耐熱金属酸化物担体上に堆積されるＰＧＭの量は変えることができる。いくつかの実施形態では、ＰＧＭは、多孔質耐熱金属酸化物担体の約０．０１～約２０重量％の量で存在する。いくつかの実施形態では、ＰＧＭは、孔質耐熱金属酸化物担体の約０．０１、約０．０２、約０．０３、約０．０４、約０．０５、約０．０６、約０．０７、約０．０８、約０．０９、または約０．１から、約０．５、約１．０、または約２．０、約５．０、約１０．０、または約

２０重量％で存在する。
【００８７】
いくつかの実施形態では、卑金属酸化物は、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｏ、Ｍｏ、Ａｇ、Ｓｎの酸化物、またはそれらの組み合わせである。特定の実施形態では、卑金属酸化物はＣｕＯである。多孔質耐熱金属酸化物担体上に堆積される卑金属酸化物の量は変えることができる。いくつかの実施形態では、卑金属酸化物は、多孔質耐熱金属酸化物担体の約０．１～約２０重量％の量で存在する。いくつかの実施形態では、卑金属酸化物は、多孔質耐熱金属酸化物担体の約０．１、約０．２、約０．３、約０．４、約０．５、約０．６、約０．７、約０．８、約０．９、または約１から、約２、約５、約１０、または約２０重量％で存在する。
【００８８】
金属で促進されるゼオライトの構造型は変えることができる。いくつかの実施形態では、ゼオライトは、ＡＥＩ、ＡＦＴ、ＡＦＶ、ＡＦＸ、ＡＶＬ、ＣＨＡ、ＤＤＲ、ＥＡＢ、ＥＥＩ、ＥＲＩ、ＩＦＹ、ＩＲＮ、ＫＦＩ、ＬＥＶ、ＬＴＡ、ＬＴＮ、ＭＥＲ、ＭＷＦ、ＮＰＴ、ＰＡＵ、ＲＨＯ、ＲＴＥ、ＲＴＨ、ＳＡＳ、ＳＡＴ、ＳＡＶ、ＳＦＷ、ＴＳＣ、ＵＦＩ、およびそれらの組み合わせから選択される構造型を有する。いくつかの実施形態では、ゼオライトは、ＣＨＡおよびＡＥＩからなる群から選択される構造型を有する。
【００８９】
ゼオライトを促進する金属は、一般に卑金属（例えば、遷移金属またはランタニド）である。いくつかの実施形態では、ゼオライトを促進する金属は、Ｃｕ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｌａ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｖ、Ａｇ、Ｃｅ、Ｎｄ、Ｍｏ、Ｈｆ、Ｙ、またはＷのうちの１つ以上である。特定の実施形態では、ゼオライトを促進する金属は、Ｃｕ、Ｆｅ、またはＣｅのうちの１つ以上である。特定の実施形態では、ゼオライトを促進する金属は、Ｃｕである。この文脈での「金属」についての言及は、任意の原子価状態の金属の存在を考慮している。例えば、ゼオライトを促進する金属は、原子価がゼロの金属性形態であり得るか、またはその金属は、酸化物形態であり得る。一般に、ゼオライトを促進する金属は酸化物形態で存在するであろう。
【００９０】
触媒組成物は、バインダー、例えば、好適な前駆体、例えば、酢酸ジルコニルまたは任意の他の好適ジルコニウム前駆体、例えば、硝酸ジルコニルから誘導されたZrO_2バインダー、を使用して調製し得る。酢酸ジルコニルバインダーは、例えば、触媒が少なくとも約６００℃の高温、例えば、約８００℃以上および約５％以上の高水蒸気環境に曝露されるとき、熱エージング後も均一で無傷のままのコーティングを提供する。他の潜在的に好適なバインダーとしては、アルミナおよびシリカが挙げられるが、それらに限定されない。アルミナバインダーとしては、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、およびオキシ水酸化アルミニウムが挙げられる。アルミニウム塩およびアルミナのコロイド状形態も使用され得る。シリカバインダーは、シリケートおよびコロイダルシリカなどのSiO_2のさまざまな形態を含む。バインダー組成物は、ジルコニア、アルミナ、およびシリカの任意の組み合わせを含み得る。
【００９１】
他の例示的な結合剤としては、ボヘマイト、ガンマ－アルミナ、またはデルタ／シータアルミナ、ならびにシリカゾルが挙げられる。バインダーは、存在する場合、一般的に、約１～５重量％の量のウォッシュコート総充填量で使用される。あるいは、バインダーは、ジルコニア系またはシリカ系、例えば、酢酸ジルコニウム、ジルコニアゾル、またはシリカゾルであることができる。存在する場合、アルミナバインダーは、典型的には、約０．０５ｇ／ｉｎ^3～約１ｇ／ｉｎ^{3}の量で使用される。
【００９２】
ＳＣＲ組成物を作製する方法
本開示によれば、ＳＣＲ触媒組成物は、一般に、白金族金属（ＰＧＭ）および卑金属酸化物をその上に堆積させた多孔質耐熱金属酸化物担体を含む第１の成分を提供することに

よって、また金属で促進されたゼオライトを含む第２の成分を提供することによって、調製され、第１の成分の第２の成分に対する重量比は、約０．０５～約０．５の範囲内である。

【００９３】

本発明のさまざまな実施形態による金属促進ゼオライトを調製するために、金属（例えば、銅、鉄、セリウムなど）をゼオライト中にイオン交換される。そのような金属は、概して、アルカリ金属またはNH_4ゼオライト中にイオン交換される（例えば、参照により本明細書に組み込まれる、Ｂｌｅｋｅｎ，Ｆ．ｅｔ ａｌ．Ｔｏｐｉｃｓ ｉｎ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ ２００９，５２，２１８－２２８に開示されているように、当技術分野で既知の方法によるNH_4イオン交換によって調製され得る）。

【００９４】

金属促進ゼオライトの調製は、典型的には、粒子状形態のゼオライトと金属前駆体溶液とのイオン交換プロセスを含む。例えば、銅を供給するために銅塩を使用してもよい。銅を提供するために酢酸銅が使用されるとき、銅イオン交換で使用される液体銅溶液の銅濃度は、特定の実施形態では、約０．０１～約０．４モルの範囲、より具体的には約０．０５～約０．３の範囲、さらにより具体的には約０．１～約０．２５モルの範囲、さらにより具体的には約０．１２５～約０．２５モルの範囲、さらにより具体的には約０．１５～約０．２２５モルの範囲、さらにより具体的には０．２からの範囲である。特定の実施形態では、銅などの金属は、アルカリ金属またはNH_4－チャバザイト中にイオン交換されて、Ｃｕ－チャバザイトを形成する。さらに、金属イオンは、金属前駆体として固体金属酸化物を使用することによって、またガス流またはスラリー環境においてゼオライト前駆体としてゼオライトのプロトンまたはNH_4形態を使用することによって、ゼオライト中に交換され得る。この場合、交換プロセスを容易にするために高温が必要になる場合がある。固相交換の場合、ガス流中の特定の水分レベルも利益をもたらす場合がある。

【００９５】

窒素酸化物のＳＣＲをさらに促進するために、いくつかの実施形態では、ゼオライトは、２つ以上の金属（例えば、１つ以上の他の金属と組み合わせた銅）で促進することができる。２つ以上の金属が金属促進ゼオライト系材料中に含められる場合、複数の金属前駆体（例えば、銅および鉄前駆体）が、同時にまたは別個にイオン交換され得る。特定の実施形態では、第２の金属は、第１の金属で最初に促進されたゼオライト材料中に交換され得る（例えば、第２の金属は、銅で促進されたゼオライト材料中に交換され得る）。

【００９６】

ＩＩ．触媒性物品

別の態様では、還元剤の存在下でリーン燃焼エンジン排気ガスからのNO_xの還元を触媒するのに効果的なＳＣＲ物品を提供し、そのＳＣＲ物品は、全長を規定する入口端および出口端を有する基材を含み、本明細書に開示されるようなＳＣＲ触媒組成物を、その上に配置する。

【００９７】

基材

１つ以上の実施形態では、本触媒組成物は、触媒性物品を形成するために基材上に配置される。基材を含む触媒性物品は、一般に、排気ガス処理システムの一部として用いられる（触媒物品としては、本明細書に開示されるＳＣＲ組成物を含む物品が挙げられるが、それらに限定されない）。有用な基材は、３次元であり、円柱と同様の長さ、直径、および体積を有する。形状は必ずしも円柱と同形である必要はない。長さは、入口端および出口端によって定義される軸方向の長さである。

【００９８】

１つ以上の実施形態によれば、開示される組成物（複数可）のための基材は、自動車用触媒を調製するために典型的には使用される任意の材料で構成することができ、典型的には、金属またはセラミックのハニカム構造を含むであろう。基材は、典型的には、ウォッシュコート組成物が適用および接着される複数の壁面を提供し、それによって触媒組成物

のための担体として作用する。
【００９９】
セラミック基材は、任意の好適な耐熱材料、例えば、コーディエライト、コーディエライト－α－アルミナ、チタン酸アルミニウム、チタン酸シリコン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコンムライト、スポジュメン、アルミナ－シリカ－マグネシア、ケイ酸ジルコン、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ペタライト、α－アルミナ、アルミノシリケートなどから作製され得る。
【０１００】
基材はまた、金属性であってもよく、１つ以上の金属または金属合金を含む。金属性基材は、チャネル壁に開口部または「パンチアウト」を有するものなど、任意の金属性基材を含み得る。金属性基材は、ペレット、圧縮金属性繊維、波形シート、またはモノリス形態などの様々な形状で用いられ得る。金属性基材の特定の例としては、耐熱性の卑金属合金、特に、鉄が実質的または主要な成分である合金が挙げられる。そのような合金は、ニッケル、クロム、およびアルミニウムのうちの１つ以上を含有し得、これらの金属の合計は、有利には、いずれの場合も、基材の重量に基づいて、少なくとも約１５重量％（重量パーセント）の合金、例えば、約１０～２５重量％のクロム、約１～８重量％のアルミニウム、および０～約２０重量％のニッケルを含み得る。金属性基材の例としては、直線チャネルを有するもの、ガスの流れを妨害し、チャネル間のガスの流れの連絡を開くために、軸方向チャネルに沿って突出したブレードを有するもの、およびチャネル間のガス輸送を強化してモノリス全体にわたる放射状のガス輸送を可能にするためのブレードならびに孔も有するものが挙げられる。
【０１０１】
通路が開放されて流体がそこを流れて通過する（フロースルー基材）ように、基材の入口または出口面から、そこを通って延在している微細で平行なガス流路を有するタイプのモノリシック基材などの、本明細書に開示される触媒性物品のための任意の好適な基材が用いられ得る。別の好適な基材は、基材の長手方向軸に沿って延在している複数の微細で実質的に平行なガス流路を有するタイプであり、典型的には、各流路は、基材本体の一端で遮断され、交互流路は反対側の端面で遮断されている（「ウォールフローフィルター」）。フロースルーおよびウォールフロー基材はまた、例えば、国際出願公開第ＷＯ２０１６／０７００９０号にも教示されており、それは参照により完全に本明細書に組み込まれる。
【０１０２】
いくつかの実施形態では、触媒基材は、ウォールフローフィルターまたはフロースルー基材の形態のハニカム基材を含む。いくつかの実施形態では、基材はウォールフローフィルターである。いくつかの実施形態では、基材はフロースルー基材である。フロースルー基材およびウォールフローフィルターについては、以下でさらに考察されよう。
【０１０３】
フロースルー基材
いくつかの実施形態では、基材は、フロースルー基材（例えば、フロースルーハニカムモノリシック基材を含むモノリシック基材）である。フロースルー基材は、流路が流体流に対して開いているように、基材の入口端から出口端まで延在している微細で平行なガス流路を有する。流体の入口から流体の出口までの本質的に直線の経路である流路は、壁によって画定されており、壁の上または壁の中において、触媒性コーティングは、流路を通って流れるガスが触媒性材料と接触するように、配置されている。フロースルー基材の流路は、薄壁のチャネルであり、台形、長方形、正方形、正弦波、六角形、楕円形、円形などの任意の好適な断面形状およびサイズにすることができる。フロースルー基材は、上記のようにセラミックまたは金属性であることができる。
【０１０４】
フロースルー基材は、例えば、約５０ｉｎ^3～約１２００ｉｎ^{3}の体積、約６０セル／平方インチ（ｃｐｓｉ）～約５００ｃｐｓｉまたは最大約９００ｃｐｓｉ、例えば、約２

００～約４００ｃｐｓｉのセル密度（入口開口部）、および約５０～約２００ミクロンまたは約４００ミクロンの壁厚を有する。

【０１０５】

ウォールフローフィルター基材

いくつかの実施形態では、基材は、ウォールフローフィルターであり、それは、一般に、基材の長手方向軸に沿って延在している複数の微細で実質的に平行なガス流路を有する。典型的には、各通路は、基材本体の一端でブロックされ、代替の通路は、反対の端面でブロックされる。そのようなモノリシックウォールフローフィルター基材は、断面の１平方インチあたり最大約９００以上の流路（または「セル」）を含有することができるが、使用されるのは極わずかであり得る。例えば、基材は、１平方インチあたり約７～６００、より一般的には約１００～４００のセル（「ｃｐｓｉ」）を有し得る。セルは、長方形、正方形、円形、楕円形、三角形、六角形、または他の多角形の断面を有することができる。ウォールフローフィルター基材は、上記のようにセラミックまたは金属性であることができる。

【０１０６】

図１ａを参照すると、例示的なウォールフローフィルター基材は、円筒形であり、直径Ｄおよび軸方向長さＬを有する円筒形の外面を有する。図１ｂは、例示的なウォールフローフィルターの斜視図である。モノリシックウォールフローフィルター基材セクションの断面図を図１ｂに例示してあり、交互になっている閉塞流路と開放流路（セル）が示されている。ブロックまたは閉塞端１００は、開放流路１０１と交互になっていて、各対向端はそれぞれ開放およびブロックされている。フィルターは、入口端１０２および出口端１０３を有する。多孔質セル壁１０４を横切る矢印は、開放セル端に入り、多孔質セル壁１０４を通って拡散し、開放出口セル端を出る排気ガス流を表している。閉塞端１００は、ガス流を防ぎ、セル壁を通る拡散を促進する。各セル壁は、入口側１０４ａおよび出口側１０４ｂを有するであろう。流路は細胞壁で囲まれている。

【０１０７】

ウォールフローフィルター物品基材は、例えば、約５０ｃｍ^3、約１００ｉｎ^3、約２００ｉｎ^3、約３００ｉｎ^3、約４００ｉｎ^3、約５００ｉｎ^3、約６００ｉｎ^3、約７００ｉｎ^3、約８００ｉｎ^3、約９００ｉｎ^3、または約１０００ｉｎ^{3}から、約１５００ｉｎ^3、約２０００ｉｎ^3、約２５００ｉｎ^3、約３０００ｉｎ^3、約３５００ｉｎ^3、約４０００ｉｎ^3、約４５００ｉｎ^3、または約５０００ｉｎ^{3}までの体積を有し得る。ウォールフローフィルター基材は、典型的には、約５０ミクロン～約２０００ミクロン、例えば、約５０ミクロン～約４５０ミクロン、または約１５０ミクロン～約４００ミクロンの壁厚を有する。

【０１０８】

ウォールフローフィルターの壁は、多孔質であり、一般に、機能性コーティングを配置する前に、少なくとも約４０％または少なくとも約５０％の壁多孔度を有し、平均細孔径は少なくとも約１０ミクロンである。例えば、いくつかの実施形態におけるウォールフローフィルター物品基材は、≧４０％、≧５０％、≧６０％、≧６５％、または≧７０％の多孔度を有するであろう。例えば、ウォールフローフィルター物品基材は、触媒性コーティングを配置する前に、約５０％、約６０％、約６５％、または約７０％から、約７５％までの壁多孔度および約１０または約２０から、約３０ミクロンまたは約４０ミクロンまでの。平均細孔径を有するであろう。「壁の多孔度」および「基材の多孔度」という用語は、同じ意味であり、交換可能である。多孔度は、空隙容量（または細孔容積）を基材材料の総体積で割った割合である。細孔径および細孔径分布は、典型的には、Ｈｇポロシメトリー測定によって決定される。

【０１０９】

基材のコーティングプロセス

本開示のＳＣＲ触媒性物品を製造するために、本明細書に記載の基材は、本明細書に開示されるＳＣＲ触媒組成物でコーティングされる。コーティングは、「触媒性コーティン

グ組成物」または「触媒性コーティング」である。「触媒組成物」および「触媒性コーティング組成物」は同義語である。

【０１１０】

一般に、触媒組成物は、調製され、基材上にコーティングされる。この方法は、本明細書に一般に開示される触媒組成物（または触媒組成物の１つ以上の成分）を溶媒（例えば、水）と混合して、触媒基材をコーティングするためのスラリーを形成することを含むことができる。触媒組成物（すなわち、多孔質耐熱金属酸化物、ＰＧＭ、卑金属酸化物、ゼオライト、および金属）に加えて、スラリーは、任意選択で、さまざまな追加の成分を含有し得る。典型的な追加の成分としては、本明細書で上記したような結合剤、例えば、スラリーのｐＨおよび粘度を制御するための添加剤が挙げられるが、それらに限定されない。追加の成分としては、炭化水素（ＨＣ）貯蔵成分（例えば、ゼオライト）、会合性増粘剤、および／または界面活性剤（アニオン性、カチオン性、非イオン性または両性界面活性剤を含む）を挙げることができる。スラリーの典型的なｐＨ範囲は、約３～約６である。酸性または塩基性の種をスラリーに添加して、それによりｐＨを調整してもよい。例えば、いくつかの実施形態では、スラリーのｐＨは、酢酸水溶液の添加によって調整される。

【０１１１】

スラリーを粉砕して、粒径を小さくし、粒子の混合および均質な材料の形成を向上させることができる。粉砕は、ボールミル、連続ミル、または他の同様の機器で達成され得、スラリーの固形分は、例えば、約２０～６０重量％、より具体的には、約２０～４０重量％であり得る。一実施形態では、粉砕後のスラリーは、約１～約４０ミクロン、好ましくは２～約２０ミクロン、より好ましくは約４～約１５ミクロンのD_{90}粒径によって特徴付けられる。

【０１１２】

本触媒組成物は、典型的には、本明細書に開示されるようなＳＣＲ触媒組成物成分を含有する１つ以上のウォッシュコートの形態で適用することができる。ウォッシュコートは、液体ビヒクル中の触媒組成物（または触媒組成物の１つ以上の成分）の特定の固形分（例えば、約１０～約６０重量％）を含有するスラリーを調製することによって形成され、次いで、それを、当技術分野で知られている任意のウォッシュコート技術を使用して基材に適用し、乾燥および焼成してコーティング層を提供する。複数のコーティングが適用される場合、各ウォッシュコートが適用された後、および／または所望の数の複数のウォッシュコートが適用された後、基材は、乾燥および／または焼成される。１つ以上の実施形態では、触媒性材料（複数可）は、ウォッシュコートとして基材に適用される。

【０１１３】

焼成の後に、上記のウォッシュコート技術により得られる触媒充填量は、基材のコーティングされた重量とコーティングされていない重量の差を計算することにより求めることが可能である。当業者に明らかであるように、触媒充填量は、スラリーのレオロジーを変えることにより修正することが可能である。さらに、ウォッシュコート層（コーティング層）を生成させるためのコーティング／乾燥／焼成プロセスを必要に応じて繰り返して、コーティングを、所望の充填水準または厚さに構築する、すなわち２つ以上のウォッシュコートを適用し得ることを意味している。

【０１１４】

本触媒性コーティングは、１つ以上のコーティング層を含むことができ、その少なくとも１つの層は、本触媒組成物または触媒組成物の１つ以上の成分を含む。触媒性コーティングは、基材の少なくとも一部の上に配置され、かつ粘着した状態の、１つ以上の薄い粘着コーティング層を含み得る。コーティング全体は、個々の「コーティング層」を含む。

【０１１５】

いくつかの実施形態では、本触媒性物品は、１つ以上の触媒層の使用、および１つ以上の触媒層の組み合わせを含み得る。触媒性材料は、基材壁の入口側のみ、出口側のみ、入口側および出口側の両方に存在し得るか、または壁自体がすべてもしくは部分的に触媒性材料で構成され得る。触媒性コーティングは、基材壁表面上および／または基材壁の細孔

内、すなわち、基材壁の「中」および／または「上」にあってもよい。したがって、「基材上に配置されたウォッシュコート」という句は、任意の表面上、例えば、壁面上および／または細孔表面上を意味している。

【０１１６】

ウォッシュコート（複数可）は、異なるコーティング層が基材と直接接触し得るように適用することができる。あるいは、１つ以上の「アンダーコート」が存在することができ、その結果、触媒性コーティング層またはコーティング層の少なくとも一部は、基材と直接接触しない（むしろ、アンダーコートと接触する）。コーティング層（単数または複数）の少なくとも一部がガス流または大気に直接曝露されないように（むしろオーバーコートと接触するように）、１つ以上の「オーバーコート」も存在し得る。

【０１１７】

あるいは、本触媒組成物は、底部コーティング層の上を覆うトップコーティング層中に存在し得る。触媒組成物は、トップ層および底部層中に存在し得る。任意の１つの層は、基材の軸方向の長さ全体に延ばすことができ、例えば、底部層は、基材の軸方向の長さ全体に延ばすことができ、トップ層はまた、底部層の上を覆って基材の軸方向の長さ全体に延在し得る。トップ層および底部層の各々は、入口端または出口端のいずれかから延在し得る。

【０１１８】

例えば、底部コーティング層およびトップコーティング層の両方は、同じ基材端から延在することができ、トップ層は、部分的または完全に底部層をオーバーレイし、また底部層は、基材の部分長または全長に延在し、トップ層は、基材の部分長または完全長に延在している。あるいは、トップ層が、底部層の一部をオーバーレイすることができる。例えば、底部層は、基材の全長まで延在することができ、トップ層は、入口端または出口端のいずれかから、基材の長さの約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、または約９０％まで延在し得る。

【０１１９】

あるいは、底部層は、入口端または出口端のいずれかから、基材の長さの約１０％、約１５％、約２５％、約３０％、約４０％、約４５％、約５０％、約５５％、約６０％、約６５％、約７０％、約７５％、約８０％、約８５％、または約９５％まで延在することができ、およびトップ層は、入口端または出口端のいずれかから、基材長さの約１０％、約１５％、約２５％、約３０％、約４０％、約４５％、約５０％、約５５％、約６０％、約６５％、約７０％、約７５％、約８０％、約８５％、または約９５％まで延在することができ、ここでトップ層の少なくとも一部は底部層をオーバーレイしている。この「オーバーレイ」ゾーンは、例えば、基材の長さの約５％～約８０％、例えば、約５％、約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、約５０％、約６０、または約７０％まで延在し得る。

【０１２０】

いくつかの実施形態では、本明細書に開示される基材上に配置される、本明細書に開示されるＳＣＲ触媒組成物は、（ａ）ＰＧＭ成分および卑金属酸化物をその上に堆積させた多孔質耐熱金属酸化物担体と、（ｂ）金属成分で促進されたゼオライトと、の混合物を含む第１のウォッシュコートであって、その第１のウォッシュコートは触媒基材の長さの少なくとも一部の上に配置されている、第１のウォッシュコートと、金属成分で促進されたゼオライトを含む第２のウォッシュコートであって、その第２のウォッシュコートは触媒基材の長さの少なくとも一部の上に配置されている、第２のウォッシュコートと、を含む。

【０１２１】

いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、触媒基材上に直接配置され、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、触媒基材上に直接配置され、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に直接配置され、第２のウォッシュコートは、第１のウォッ

シュコートの少なくとも一部の上に配置される。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、入口端から、全長の約５０％～約１００％の長さまで、触媒基材上に直接配置され、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約２０％～約４０％の長さまで、触媒基材上に直接配置され、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に直接配置され、第２のウォッシュコートは、第１のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約２０～約４０％の長さまで、触媒基材上に直接配置され、第２のウォッシュコートは、入口端から出口端まで延在している。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、出口端から、全長の約５０％～約１００％の長さまで、触媒基材上に直接配置され、第１のウォッシュコートは、第２のウォッシュコートの少なくとも一部の上に配置される。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして触媒基材上に直接配置され、第２のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして第１のウォッシュコート上に配置される。いくつかの実施形態では、第２のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして触媒基材上に直接配置され、第１のウォッシュコートは、全長の１００％をカバーして第２のウォッシュコート上に配置される。

【０１２２】

触媒性コーティングは、有利には、「ゾーン化」させることができ、ゾーン化された触媒性層を含む、すなわち、触媒性コーティングは、基材の軸方向の長さにわたってさまざまな組成物を含有する。これは、「横方向にゾーン化させた」と記載することもできる。例えば、層は、入口端から出口端に向かって延在することができ、基材の長さの約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、または約９０％まで延在することができる。別の層は、出口端から入口端に向かって延在することができ、基材の長さの約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、約５０％、約６０％、約７０％、約８０％、または約９０％まで延在することができる。異なるコーティング層が互いに隣接していて、互いにオーバーレイしていない場合がある。あるいは、異なるレイヤーが互いの一部にオーバーレイして、第３の「中間」ゾーンを提供する場合がある。中間ゾーンは、例えば、基材の長さの約５％～約８０％、例えば、約５％、約１０％、約２０％、約３０％、約４０％、約５０％、約６０、または約７０％まで延在し得る。

【０１２３】

本開示のゾーンは、コーティング層の関係によって画定される。異なるコーティング層に関しては、いくつかの可能なゾーニング構成が存在する。例えば、上流ゾーンおよび下流ゾーンが存在することができ、上流ゾーン、中間ゾーン、および下流ゾーンが存在することができ、４つの異なるゾーンなどが存在することができる。２つの層が隣接していてオーバーラップしていないとき、上流ゾーンおよび下流ゾーンが存在する。２つの層がある程度オーバーラップしているとき、上流、下流、および中間のゾーンが存在する。例えば、コーティング層が基材の全長にわたって延在し、異なるコーティング層が出口端から特定の長さで延在し、第１のコーティング層の一部をオーバーレイする場合、上流および下流のゾーンが存在する。

【０１２４】

例えば、物品は、（ａ）ＰＧＭ成分と卑金属酸化物とがその上に堆積された多孔質耐熱金属酸化物担体と、（ｂ）金属成分で促進されたゼオライトとの混合物を含む第１のウォッシュコート層を含む上流ゾーンと、金属成分で促進されたゼオライトを含む第２のウォッシュコート層を含む下流ゾーンと、を含むことができる。

【０１２５】

あるいは、上流ゾーンは第２のウォッシュコート層を含むことができ、下流ゾーンは第１のウォッシュコート層を含むことができる。

【０１２６】

いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、入口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に配置され、第２のウォッシュコートは、出口端から、全長の約５０％～約９０％の長さまで、触媒基材上に配置される。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートは、出口端から、全長の約１０％～約５０％の長さまで、触媒基材上に配置され、第２のウォッシュコートは、入口端から、全長の約５０％～約９０％の長さまで、触媒基材上に配置される。

【０１２７】

いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比は約０．１～約１０である。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比は約０．２～約５である。いくつかの実施形態では、第１のウォッシュコートでは、多孔質耐熱金属酸化物のゼオライトに対する重量比は約０．２５である。

【０１２８】

図２ａ、２ｂ、および２ｃは、２つのコーティング層を有するいくつかの可能なコーティング層構成を示している。コーティング層２０１（トップコート）および２０２（底部コート）が配置されている基材壁２００が示されている。これは簡略化された図であり、多孔質ウォールフロー基材の場合、細孔および細孔壁に粘着したコーティングは示されておらず、また閉塞端も示されていない。図２ａでは、底部コーティング層２０２は、出口から基材長の約５０％延在し、トップコーティング層２０１は、入口から基材長の５０％を超えて延在し、層２０２の一部をオーバーレイし、上流ゾーン２０３、中間オーバーレイゾーン２０５、および下流ゾーン２０４を提供する。図２ｂでは、コーティング層２０１および２０２は、各々、基材の全長に延在し、トップ層２０１は底部層２０２にオーバーレイしている。図２ｂの基材は、ゾーン化コーティング構成を含有しない。図２ｃは、出口から基材長の約５０％延在して、下流ゾーン２０４を形成するコーティング層２０２と、入口から基材長の約５０％延在して、上流ゾーン２０３を提供するコーティング層２０１と、を有するゾーン化構成を例示している。図２ａ、２ｂ、および２ｃは、ウォールスルー基材またはフロースルー担体上のコーティング組成物を例示するのに有用であり得る。

【０１２９】

本明細書に開示されるＳＣＲ物品は、還元剤の存在下で、リーン燃焼エンジン排気ガスからのNO_xの還元を触媒するのに効果的である。現在の物品は、さまざまな温度にわたってNO_xの還元を触媒するのに有効であり、特により低温で効果的である。いくつかの実施形態において、NO_xの効果的な還元は、約１５０℃より高く、かつ約７００℃より低い温度のときである。いくつかの実施形態では、NO_xの効果的な還元は、約２００℃～約６００℃の温度のときである。いくつかの実施形態では、NO_xの変換は、基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で少なくとも１０％だけ増加する。いくつかの実施形態では、NO_xの変換は、基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で４０％以上だけ増加する。いくつかの実施形態では、NO_xの変換は、基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で１０％だけ増加する。いくつかの実施形態では、NO_xの窒素（N_2）と水への変換は、基材上に配置された銅－チャバザイトウォッシュコートのみを有する基準触媒性物品と比較して、２００℃で、１５％、２０％、２５％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、またはそれを超えて増加する。

【０１３０】

ＩＩＩ．排気ガス処理システム

さらなる態様では、排気ガス流を生成するリーン燃焼エンジンと、本明細書に開示されるようなＳＣＲ物品とを含む排気ガス処理システムを提供する。エンジンは、例えば、化学量論的燃焼に必要とされる空気を超える空気を伴う燃焼条件、すなわちリーン条件で作動するディーゼルエンジンであることができる。他の実施形態では、エンジンは、リーン

燃焼ガソリンエンジン、または固定電源（例えば、発電機またはポンプ場）と関連のあるエンジンであることができる。排気ガス処理システムは、一般に、排気ガス流と流体連通するようにエンジンの下流に配置された２つ以上の触媒性物品を含有する。システムは、例えば、本明細書に開示される選択的触媒性還元触媒（ＳＣＲ）と、ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）と、還元剤注入器、煤煙フィルター、アンモニア酸化触媒（ＡＭＯｘ）、またはリーンＮＯｘトラップ（ＬＮＴ）を含有する１つ以上の物品と、を含有し得る。還元剤インジェクターを含有する物品は還元物品である。還元システムは、還元剤インジェクターおよび／またはポンプおよび／またはリザーバなどを含む。本処理システムは、煤煙フィルターおよび／またはアンモニア酸化触媒をさらに含み得る。煤煙フィルターは、無触媒化または触媒化（ＣＳＦ）され得る。例えば、本処理システムは、上流から下流まで、ＤＯＣを含有する物品、ＣＳＦ、尿素インジェクター、ＳＣＲ物品、およびＡＭＯｘを含有する物品を含み得る。リーンＮＯｘトラップ（ＬＮＴ）も含まれる場合がある。

【０１３１】

排出処理システム内に存在するさまざまな触媒性成分の相対的な配置は変えることができる。本排気ガス処理システムおよび方法では、排気ガス流は、上流端に入り、下流端を出ることによって、物品（複数可）または処理システムに受け入れられる。基材または物品の入口端は、「上流」端または「前」端と同義である。出口端は、「下流」端または「後」端と同義である。処理システムは、一般に、内燃機関の下流にあり、内燃機関と流体連通している。

【０１３２】

１つの例示的な排出処理システムは、排出処理システム２０の概略図を示している図３で例示される。示されるように、排出処理システムは、リーン燃焼ガソリンエンジンなどのエンジン２２の下流に直列にある複数の触媒構成要素を含み得る。触媒構成成分のうちの少なくとも１つは、本明細書に記載されるような本発明のＳＣＲ触媒であろう。本発明の触媒組成物は、多数の追加の触媒材料と組み合わせることができ、追加の触媒材料と比較して様々な位置に置くことができる。図３は、直列の５つの触媒構成要素２４、２６、２８、３０、３２を例示するが、触媒構成要素の総数は変動する可能性があり、５つの構成要素は単なる一例である。

【０１３３】

限定することなく、表１は、１つ以上の実施形態のさまざまな排気ガス処理システム構成を提示する。各触媒は、エンジンが触媒Ａの上流にあり、それが触媒Ｂの上流にあり、それが触媒Ｃの上流にあり、それが触媒Ｄの上流にあり、それが触媒Ｅの上流にある（存在する場合）ように排気導管を介して次の触媒に接続されることに留意されたい。表内の成分Ａ～Ｅに対する参照は、図３の同じ記号で相互参照され得る。

【０１３４】

表１に記載されるＬＮＴ触媒は、NO_xトラップとして従来から使用されている任意の触媒であることができ、典型的には、卑金属酸化物（ＢａＯ、ＭｇＯ、CeO_2など）および触媒によるＮＯの酸化および還元のための白金族金属（例えば、ＰｔおよびＲｈ）を含むNO_x吸着剤組成物を含む。

【０１３５】

表１に記載されているＬＴ－ＮＡ触媒は、低温（＜２５０℃）でNO_x（例えば、ＮＯまたはNO_2）を吸着し、高温（＞２５０℃）でそれをガス流に放出することができる任意の触媒であることができる。放出されたNO_Xは、一般に、下流ＳＣＲまたはＳＣＲｏＦ触媒上でN_2およびH_2Oに変換される。典型的には、ＬＴ－ＮＡ触媒は、Ｐｄ促進ゼオライトまたはＰｄ促進耐熱金属酸化物を含む。

【０１３６】

表中のＳＣＲへの言及は、本発明のＳＣＲ触媒組成物を含み得るＳＣＲ触媒を指している。ＳＣＲｏＦ（すなわち、フィルター上のＳＣＲ）への言及は、本発明のＳＣＲ触媒組成物を含むことができる微粒子または煤煙フィルター（例えば、ウォールフローフィルター）を指している。ＳＣＲおよびＳＣＲｏＦの両方が存在する場合、１つもしくは両方が

本発明のＳＣＲ触媒を含むことができるか、または触媒の１つが従来のＳＣＲ触媒（例えば、従来の金属充填レベルのＳＣＲ触媒）を含むことができよう。

【０１３７】

表中のＡＭＯｘへの言及は、本発明の１つ以上の実施形態の触媒の下流に提供されて、漏れたあらゆるアンモニアを排気ガス処理システムから除去することができるアンモニア酸化触媒を指している。特定の実施形態では、ＡＭＯｘ触媒は、ＰＧＭ構成成分を含み得る。１つ以上の実施形態では、ＡＭＯｘ触媒は、ＰＧＭを有するボトムコートおよびＳＣＲ機能を有するトップコートを含み得る。

【０１３８】

当業者によって認識されるように、表１に列挙された構成では、成分Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、またはＥのうちの任意の１つ以上は、ウォールフローフィルターなどの微粒子フィルター上に、またはフロースルーハニカム基材上に配置することができる。１つ以上の実施形態では、エンジン排気システムは、エンジンの近くの位置（直結位置、ＣＣ）に取り付けられた１つ以上の触媒組成物を含み、追加の触媒組成物は車体の下の位置（床下位置、ＵＦ）にある。１つ以上の実施形態では、排気ガス処理システムは、尿素噴射成分をさらに含み得る。

【表１】

表１．可能な排気ガス処理システム構成

成分 A	成分 B	成分 C	成分 D	成分 E
DOC	SCR	任意の AMOx	-	-
DOC	SCRoF	任意の AMOx	-	-
DOC	SCRoF	SCR	任意の AMOx	-
DOC	SCR	SCRoF	任意の AMOx	-
DOC	CSF	SCR	任意の AMOx	-
LNT	CSF	SCR	任意の AMOx	-
LNT	SCRoF	SCR	任意の AMOx	-
DOC/LT-NA	SCRoF	SCR	任意の AMOx	-
DOC/LT-NA および/または LNT	SCRoF	SCR	任意の AMOx	-
DOC/LT-NA および/または LNT	CSF	SCR	任意の AMOx	-

【０１３９】

エンジン排気の処理方法

本発明の別の態様は、リーン燃焼エンジン、特に、リーン燃焼ガソリンエンジン、またはディーゼルエンジンの排気ガス流を処理する方法に関する。本方法は、本発明の１つ以上の実施形態によるＳＣＲ触媒物品をエンジンの下流に置くこと、およびエンジン排気ガス流を触媒の上に流すことを含むことができる。１つ以上の実施形態では、本方法は、上記のように、エンジンの下流に追加の触媒構成要素を置くことをさらに含む。本触媒組成物、本物品、本システム、および本方法は、内燃機関、例えば、ガソリン、小型ディーゼルおよび大型ディーゼルエンジンの排気ガス流の処理に好適である。触媒組成物はまた、静止した工業プロセスからの排出の処理、室内空気からの有害または有毒物質の除去、または化学反応プロセスにおける触媒作用にも好適である。

【０１４０】

本明細書に記載される組成物、方法、および用途に対する好適な修正および適合が、任意の実施形態またはそれらの態様の範囲から逸脱することなく行われ得ることは、関連技術の当業者には容易に明らかであろう。提供される組成物および方法は例示的なものであり、特許請求される実施形態の範囲を限定することを意図するものではない。本明細書に開示される様々な実施形態、態様、および選択肢のすべては、すべての変更で組み合わさ

れ得る。本明細書に記載される組成物、配合物、方法、およびプロセスの範囲には、本明細書の実施形態、態様、選択肢、例、および選好のすべての実際のまたは潜在的な組み合わせが含まれる。本明細書で引用された全ての特許および刊行物は、組み込まれた他の特定の記述が具体的に提供されない限り、記載されるように、それらの特定の教示について参照によって本明細書に組み込まれる。

【０１４１】

本発明を以下の実施例を参照して説明する。本発明のいくつかの例示的な実施形態を記載する前に、本発明は、以下の説明に記載される構成またはプロセスステップの詳細に限定されないことを理解されたい。本発明は、他の実施形態が可能であり、様々な方法で実施または実行することができる。

【０１４２】

実験

本発明の態様は、以下の実施例によってさらに完全に例示され、これらは、本発明の特定の態様を記載するために例示されるのであって、本発明を限定するものとして解釈されるべきではない。

【実施例１】

【０１４３】

ＳＣＲ組成物および物品（ＳＣＲｏＦ）の調製

フィルター基材上に配置された、本明細書に開示される特定の実施形態による選択的触媒性還元（ＳＣＲ）触媒組成物（ＳＣＲｏＦ物品）の例は、高多孔度ＳｉＣフィルター基材上にＳＣＲ触媒性成分をウォッシュコーティングすることによって作製した。ＳｉＣ基材は、６３％の多孔度、２３・mの平均細孔径、３００セル／ｉｎ^{2}のセル密度、および０．３mmの壁厚を有する正方形のセグメント（３４mm×３４mm×１５２mm）であった。基材は非対称セル設計を有し、入口チャネルのための大きな開口部および出口チャネルのための小さな開口部を有していた。したがって、このタイプのセル設計では、フィルターの背圧を過度に増加させることなく、対称な設計と比較して、フィルターがより多くの灰を保持することができた。

【０１４４】

２つのタイプのスラリーを基材上に順次コーティングし、１つはＰｔを含有し、もう１つはＣｕ－ＣＨＡを含有していた。Ｐｔ含有スラリーの主な配合成分は、Ｐｔアミン前駆体および硝酸銅溶液をアルミナ系担体（５％SiO_2でドープしたアルミナ）に順次含浸させることによって作製されたＰｔ－ＣｕＯ粉末であった。各含浸の後に、焼成処理（５００℃／２時間）を適用した。いくつかのＰｔ－ＣｕＯ粉末は、８００℃で４時間さらに焼成した。担持されたＰｔ－ＣｕＯ粉末の詳細な説明を表２に示す。

【表２】

表２．Ｐｔ－ＣｕＯ粉末組成物および熱処理に関する説明。

粉末 ID	Pt 充填 (重量%)	CuO 充填 (重量%)	第 1 の焼成 (温度/時間)	第 2 の焼成 (温度/時間)
P1	2.9	0	500℃/2 時間	無し
P2	2.9	0	500℃/2 時間	800℃/4 時間
P3	2.9	5.0	500℃/2 時間	無し
P4	2.9	5.0	500℃/2 時間	800℃/4 時間
P5	2.9	2.5	500℃/2 時間	無し
P6	2.9	2.5	500℃/2 時間	800℃/4 時間
P7	2.9	10.0	500℃/2 時間	無し
P8	2.9	10.0	500℃/2 時間	800℃/4 時間

【０１４５】

表３は、Ｐｔ含有スラリーが第１のコーティングとしてコーティングされた、本開示の

特定の実施形態によるＳＣＲｏＦ物品のコーティング設計を提供する。物品のこの群に関する参照試料は、Ｐｔ成分を含まないＣｕ－ＣＨＡのみの配合（Ｓ０）であった。物品Ｓ１～Ｓ１０は、第１のコートスラリーの一部として、Ｐｔ含有粉末のさまざまな配合物を含有していた。物品Ｓ９およびＳ１０は、第１のコート中にAl_2O_3材料を含有していたのに対し、物品Ｓ１～Ｓ８は、それらの第１の中にいくらかのＣｕ－ＣＨＡも含有していた。Ｐｔ含有スラリーは、出口面からフィルター長の３３％をカバーしていた。Ｓ１～Ｓ１０の第２のコートは同じであった（例えば、入口端からコーティングされフィルターの１００％をカバーしているＣｕ－ＣＨＡ）。各コーティングの後に、焼成（４５０℃で１時間）ステップを実施した。物品Ｓ１～Ｓ１０のウォッシュコートゾーニング設計およびコーティング順序は図４に例示してある。

【表３】

表３．第１のコート（Ｓ１－Ｓ１０）におけるＰｔ－ＣｕＯ粉末を有する触媒物品設計＊

物品 ID	Pt-CuO 粉末 (g/in^3)	Cu-CHA(g/in^3)	Al_2O_3(g/in^3)	ウォッシュコート被覆範囲 (%)	コーティング方向
S0	無し	1.0	無し	100	入口
S1	0.1 P1	0.4	無し	33	出口
S2	0.1 P2	0.4	無し	33	出口
S3	0.1 P3	0.4	無し	33	出口
S4	0.1 P4	0.4	無し	33	出口
S5	0.1 P5	0.4	無し	33	出口
S6	0.1 P6	0.4	無し	33	出口
S7	0.1 P7	0.4	無し	33	出口
S8	0.1 P8	0.4	無し	33	出口
S9	0.1 P1	無し	0.4	33	出口
S10	0.1 P2	無し	0.4	33	出口

Ｓ１～Ｓ１０の第２のコートは、入口からコーティングされ、フィルター長の１００％をカバーする１ｇ／ｉｎ^{3}のＣｕ－ＣＨＡであった。Ｓ９およびＳ１０におけるAl_2O_3は、５％SiO_2でドープされたアルミナであった。基準Ｓ０は、１つのコーティングで作製した。

【０１４６】

表４は、Ｐｔ含有スラリーが第２のコートとしてコーティングされた、特定の実施形態によるＳＣＲｏＦ物品のコーティング設計を示している（Ｓ１１～Ｓ２０）。Ｃｕ－ＣＨＡは、最初に、入口端から、１００％被覆率でフィルター基材上にコーティングした。第２のコートは、Ｐｔ含有コートであり、Ｐｔ－ＣｕＯ粉末（表２に示した）と、Ｃｕ－ＣＨＡまたはAl_2O_3との組み合わせであった。第２のコートは、出口端からコーティングし、３３％の長さをカバーした。物品Ｓ１１～Ｓ２０は、物品１～１０のミラー設計である。物品Ｓ１１～Ｓ２０のウォッシュコートゾーニング設計およびコーティング順序を図５に模式的に示す。

【表４】

表４．第２のコート（Ｓ１１～Ｓ２０）におけるＰｔ－ＣｕＯ粉末を有する触媒設計＊

物品 ID	Pt-CuO 粉末 (g/in^3)	Cu-CHA(g/in^3)	Al_2O_3(g/in^3)	ウォッシュコート被覆率 (%)	コーティング方向
S0	無し	1.0	無し	100	入口
S11	0.1 P1	0.4	無し	33	出口
S12	0.1 P2	0.4	無し	33	出口
S13	0.1 P3	0.4	無し	33	出口
S14	0.1 P4	0.4	無し	33	出口
S15	0.1 P5	0.4	無し	33	出口
S16	0.1 P6	0.4	無し	33	出口
S17	0.1 P7	0.4	無し	33	出口
S18	0.1 P8	0.4	無し	33	出口
S19	0.1 P1	無し	0.4	33	出口
S20	0.1 P2	無し	0.4	33	出口

Ｓ１１～Ｓ２０の第１のコートは、入口からコーティングされ、フィルター長の１００％をカバーする１ｇ／ｉｎ^{3}のＣｕ－ＣＨＡであった。Ｓ１９およびＳ２０におけるAl_2O_3は、５％SiO_2でドープされたアルミナであった。基準試料Ｓ０は、１つのコーティングで作製した。

【０１４７】

実施例２．触媒物品の評価

上で特定された触媒物品は、２００Ｌ／分のガスを流すことができる定常状態の実験室反応器で試験した。反応供給原料は、ＧＨＳＶ＝６００００ｈ$^{-1}$で、５００ｐｐｍのＮＯ、５５０ｐｐｍのNH_3、（NH_3／NO_x＝１．１）、５００ｐｐｍのＣＯ、１０％O_2、５％CO_2、５％H_2O、残りはN_2を含有していた。触媒化フィルター物品試料は、最初に、２００℃で３０分間、ＮＯおよびNH_3を含まない主供給ガスで平衡化させた。次いで、ＮＯおよびNH_3を、それぞれ１５分および２５分の平衡化時間で２００℃においてシステムに順次添加した。完全な反応性供給によって、反応器入口温度は、２．５℃／分で２００℃から５００℃に上昇した。全ての触媒物品を、新鮮な状態のとき（調製されたままの状態）およびエージング後（空気中１０％H_2Oで８００℃で１６時間）に試験した。結果を図６～１２に示し、以下で考察する。

【０１４８】

図６は、触媒物品Ｓ１について得られた例示的な試験結果を図示しており、反応温度の関数としてのNO_x変換およびN_2O形成をグラフで示している。明確にするために、２００および５００℃でのNO_x変換、ならびにピークN_2O形成のみを、図７～１２において物品Ｓ０～Ｓ２０について比較する。

【０１４９】

図７ａおよび７ｂは、２００℃での新鮮な触媒物品（それぞれＳ１～Ｓ１０およびＳ１１～Ｓ２０）のNO_x変換を、ゼオライトのみの比較基準（Ｓ０）と比較している。第１のコート（Ｓ１～Ｓ１０）中にＰｔを有する試料の場合、Ｓ９およびＳ１０を除いて、全ての試料は、基準よりも（８～１９％だけ）高いNO_x変換を示した。第２のコート（Ｓ１１～２０）中にＰｔを有する物品の場合、２つの試料（Ｓ１４およびＳ１６）は、高いNO_x変換を示したが、他の試料は、基準（Ｓ０）と同等またはそれよりも低くかった（Ｓ１９およびＳ２０）。

【０１５０】

図８ａおよび８ｂに示されているように、これらの新鮮な触媒物品（それぞれＳ１～Ｓ１０およびＳ１１～Ｓ２０）についての５００℃におけるNO_x変換は、互いに同等であり、基準Ｓ０と同等であった（８７～９０％）。

【０１５１】

図９ａおよび図９ｂは、低温領域（２００～３００℃）における新鮮な触媒物品（それ

ぞれＳ１～Ｓ１０およびＳ１１～Ｓ２０）によるピークN_2O形成を示している。はるかに高いピークN_2O形成は、Ｓ０（８ｐｐｍ）に対して、Ｓ２０、Ｓ２、Ｓ１９、Ｓ６、およびＳ１０（９５～５２ｐｐｍ）について観察された。他の物品は、わずかに高いN_2O形成を実証した。

【０１５２】

図１０ａおよび１０ｂは、１６時間８００℃で水熱エージングした後に、それぞれＳ１～Ｓ１０およびＳ１１～Ｓ２０に関する、２００℃におけるNO_x変換を示している。２つの物品（Ｓ７およびＳ９）は、基準Ｓ０（２５％）よりもはるかに高いNO_x変換（それぞれ７０％および６２％）を実証した。他の全ての物品は、わずかに高いNO_x変換（２９～３６％）を示した。

【０１５３】

図１１ａおよび１１ｂは、エージングした触媒物品Ｓ１～Ｓ１０およびＳ１１～Ｓ２０それぞれについての５００℃でのNO_x変換を示している。物品Ｓ７およびＳ９は、基準Ｓ０よりも高い変換を実証した（基準の８３％に対して、それぞれ９０および８９％）が、Ｓ１０、Ｓ１５、Ｓ１９、およびＳ２０は、あまり活性ではなかった（それぞれ６８、７６、４２、および４４％の変換）。他の物品は、基準Ｓ０と同等NO_x変換を示した。

【０１５４】

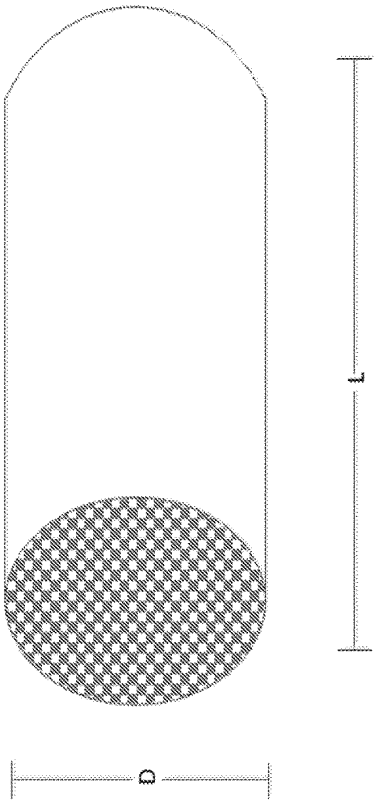
図１２ａおよび１２ｂは、エージングした触媒物品Ｓ１～Ｓ１０およびＳ１１～Ｓ２０それぞれに関するピークN_2O形成を示している。非常に高いN_2O形成が、Ｓ１０、Ｓ１９、およびＳ２０（６９～１１６ｐｐｍ）で観察され、Ｓ７およびＳ９（２１および３６ｐｐｍ）でわずかに高いN_2Oが観察され、全ての他の物品でN_2O形成はＳ０と同等（５～７ｐｐｍ）であった。

【０１５５】

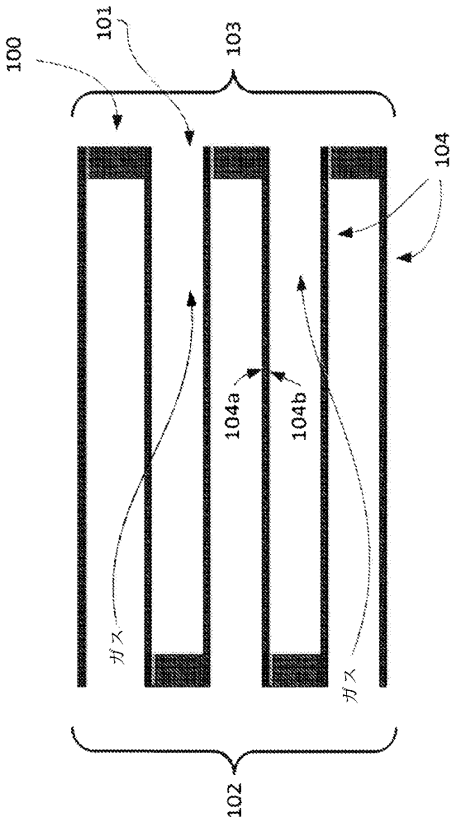
全体として、全ての性能データを考慮すると、物品Ｓ７が最も好ましいプロファイルを示した。理論によって束縛されることを望まないが、通常は、Ｐｔは強すぎる酸化成分であり、ＳＣＲ条件下で、NH_3をN_2OおよびNO_xに酸化し、その結果、NO_x変換が減少し、N_2O形成が高くなると考えられる。理論によって束縛されることを望まないが、同じ担体上にＣｕおよびＰｔを含浸および固定することによって、その場でのＮＯ酸化にとって十分な酸化活性を提供しながら、Ｐｔの酸化機能を緩和し得ると考えられる。

【図面】

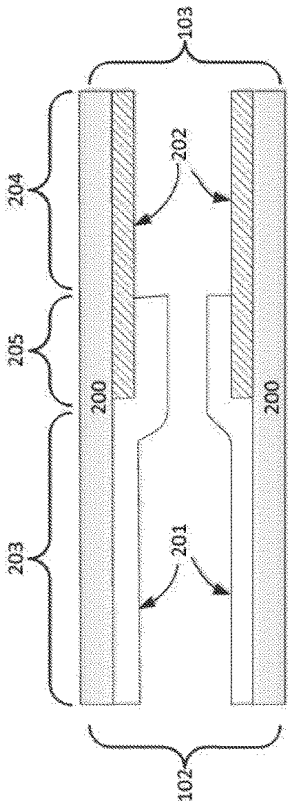
【図１ａ】



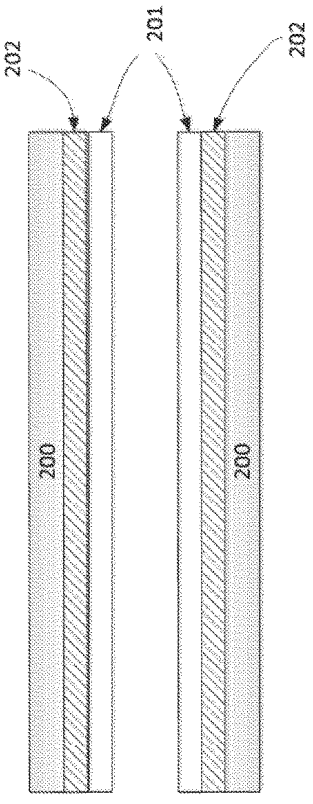
【図１ｂ】



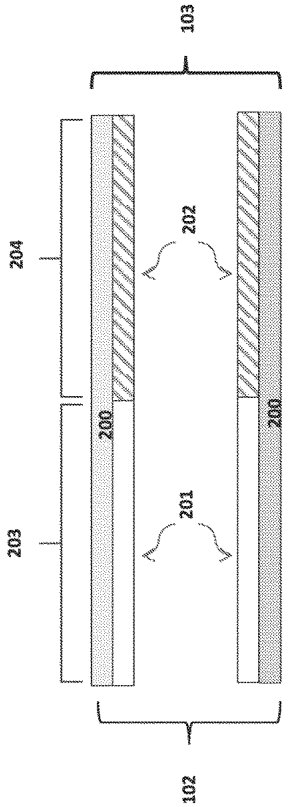
【図２ａ】



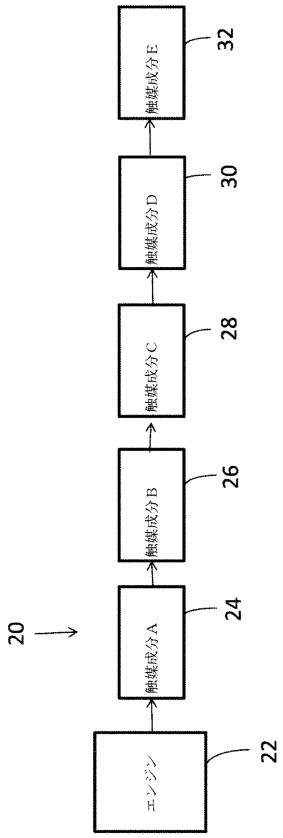
【図２ｂ】



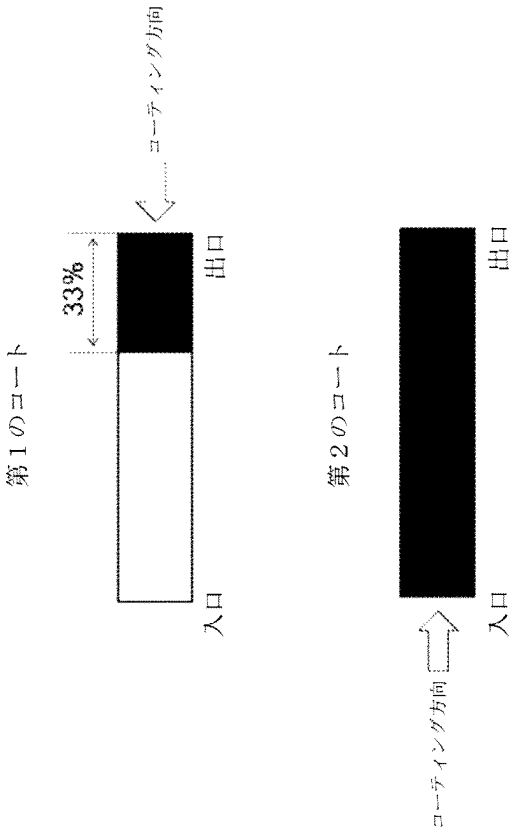
【図２ｃ】


103
204
202
200
200
203
201
102

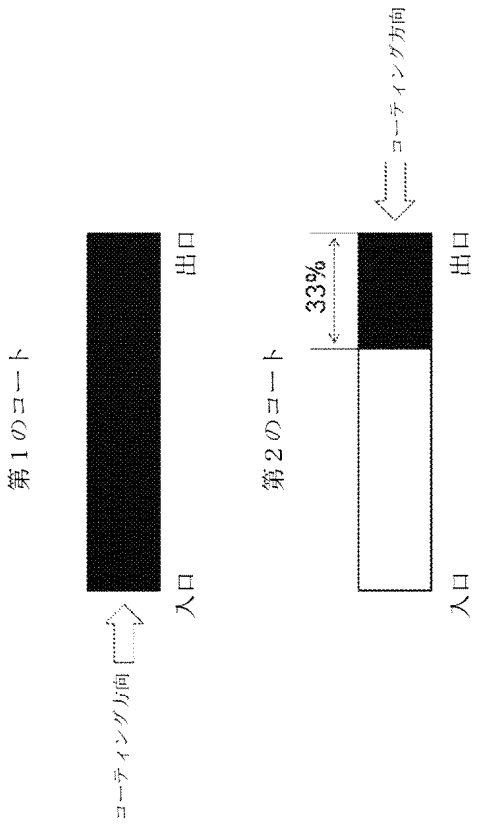
【図３】


20
エンジン
22
触媒成分A
24
触媒成分B
26
触媒成分C
28
触媒成分D
30
触媒成分E
32

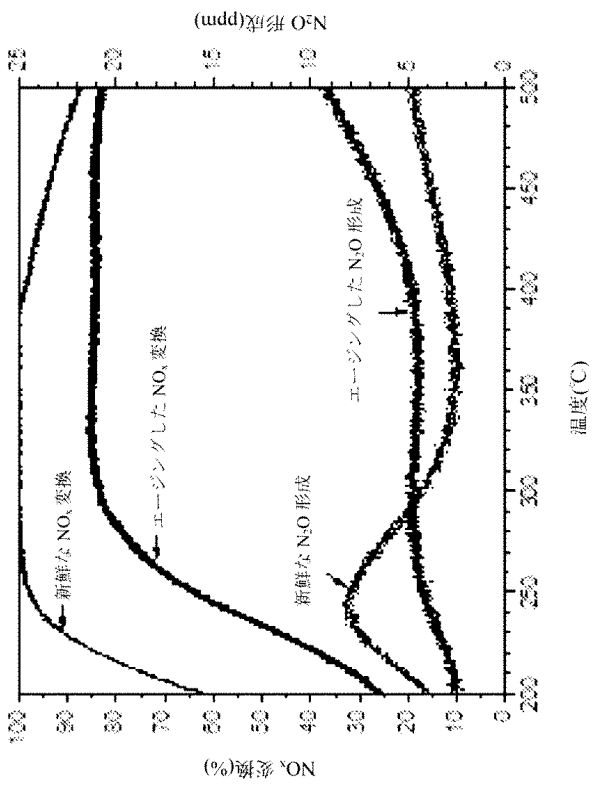
【図４】


第１のコート
33%
出口
入口
コーティング方向
第２のコート
出口
入口
コーティング方向

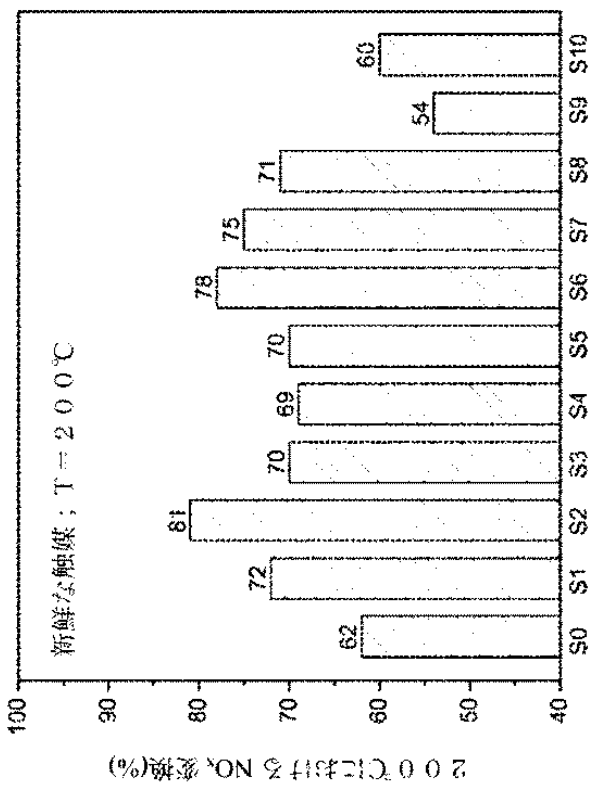
【図５】


第１のコート
出口
入口
コーティング方向
第２のコート
33%
出口
入口
コーティング方向

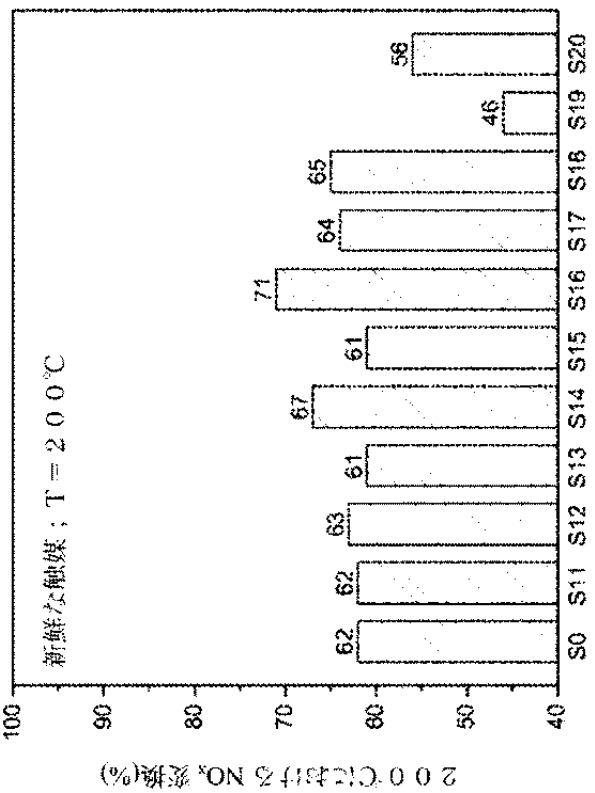
【図６】



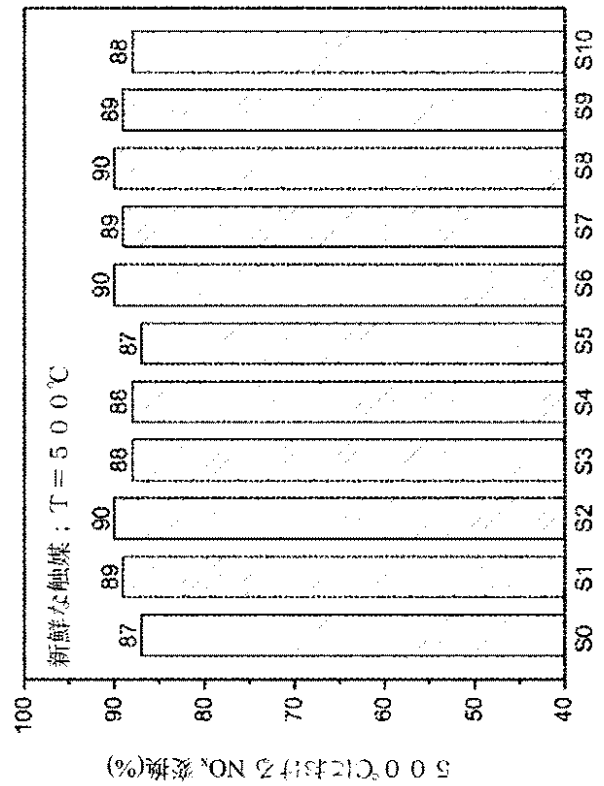
【図７ａ】



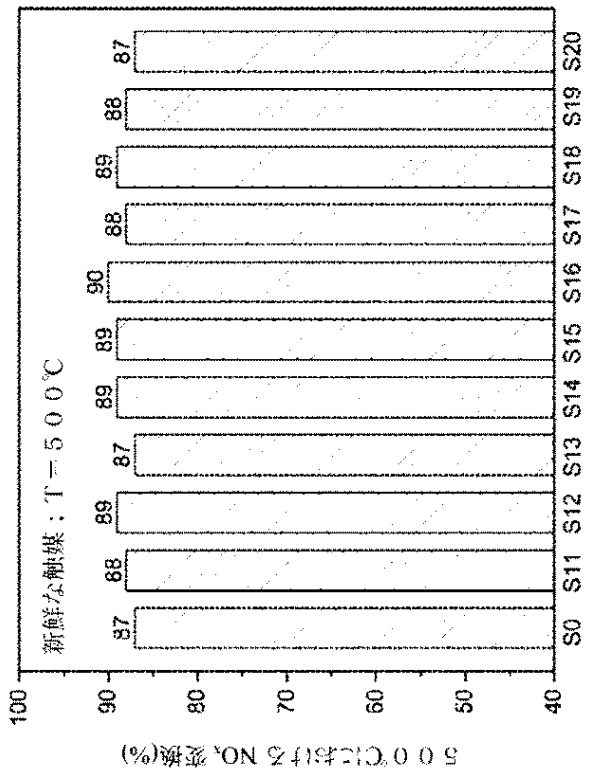
【図７ｂ】



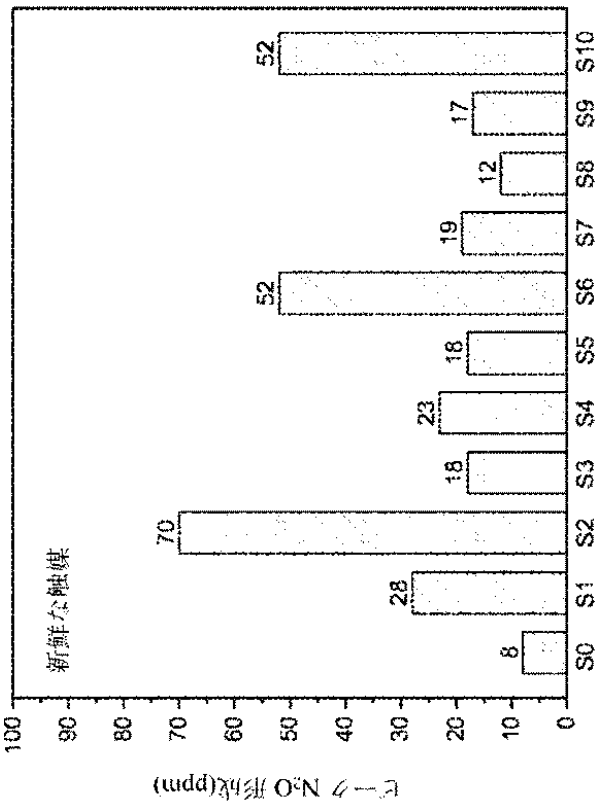
【図８ａ】



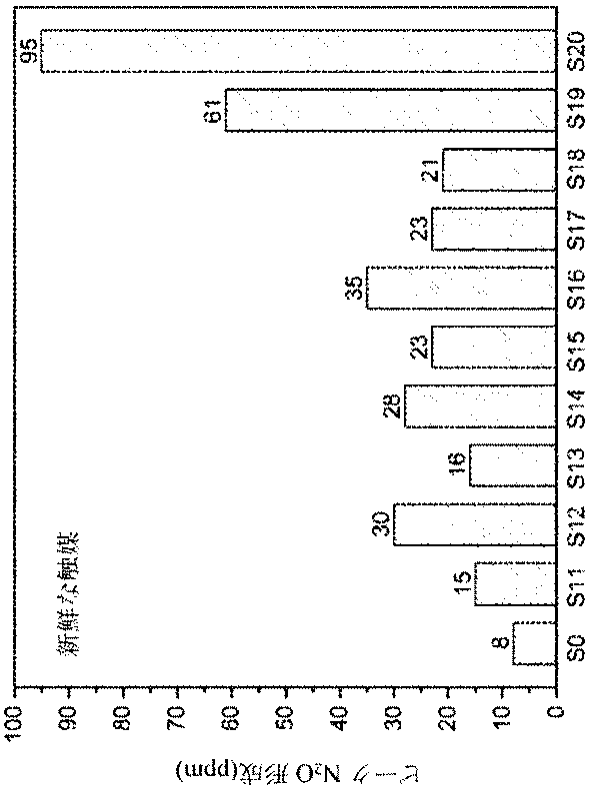
【図８ｂ】



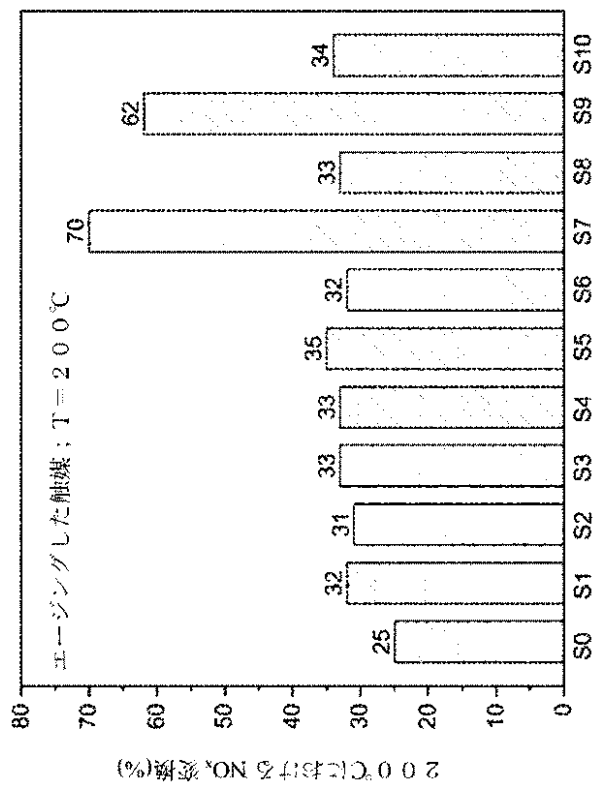
【図９ａ】



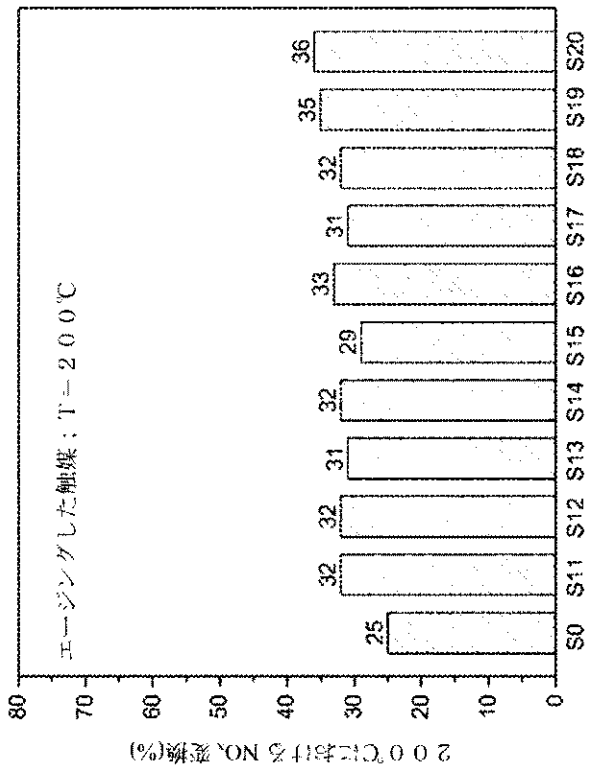
【図９ｂ】



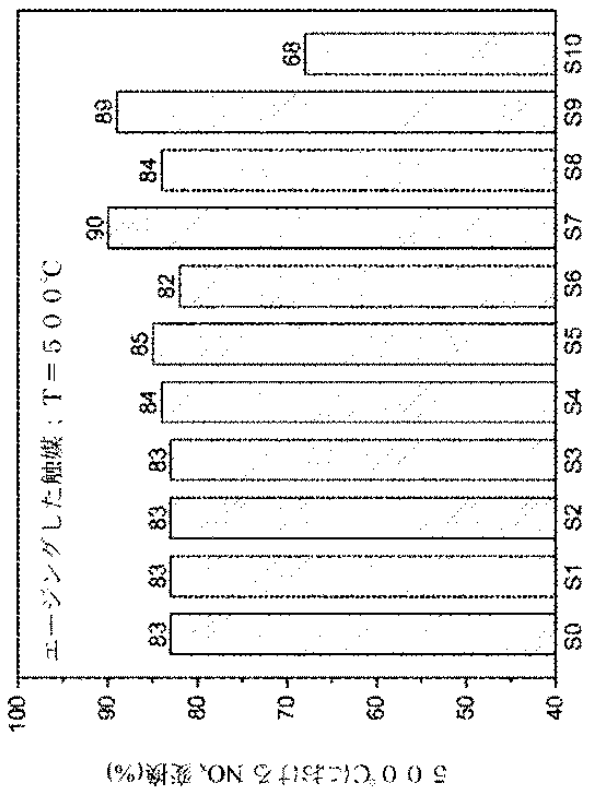
【図１０ａ】



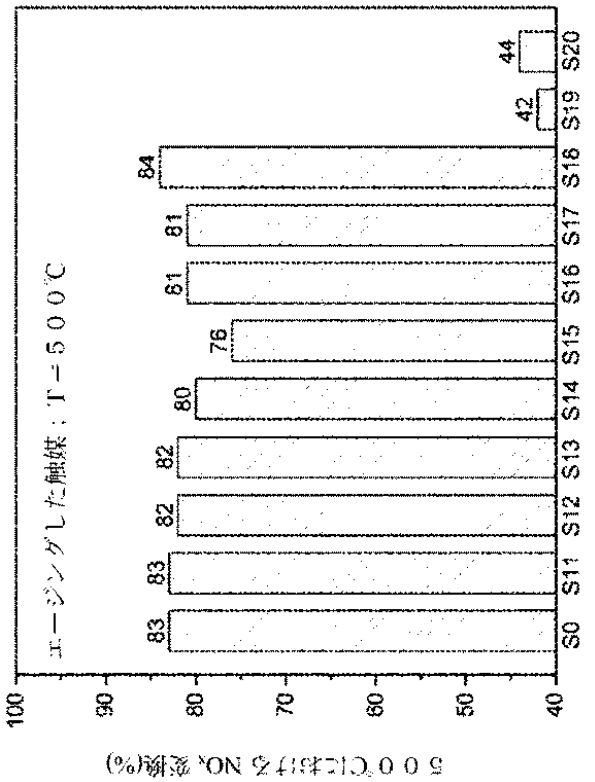
【図１０ｂ】



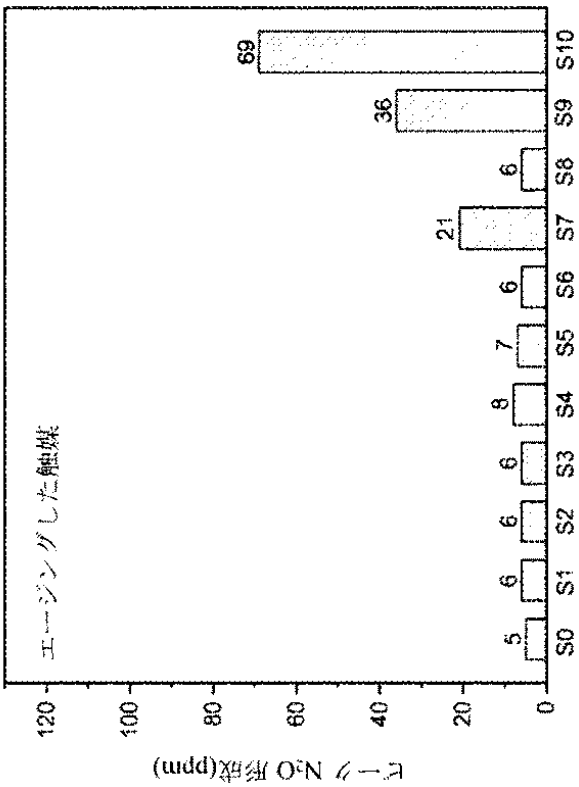
【図１１ａ】



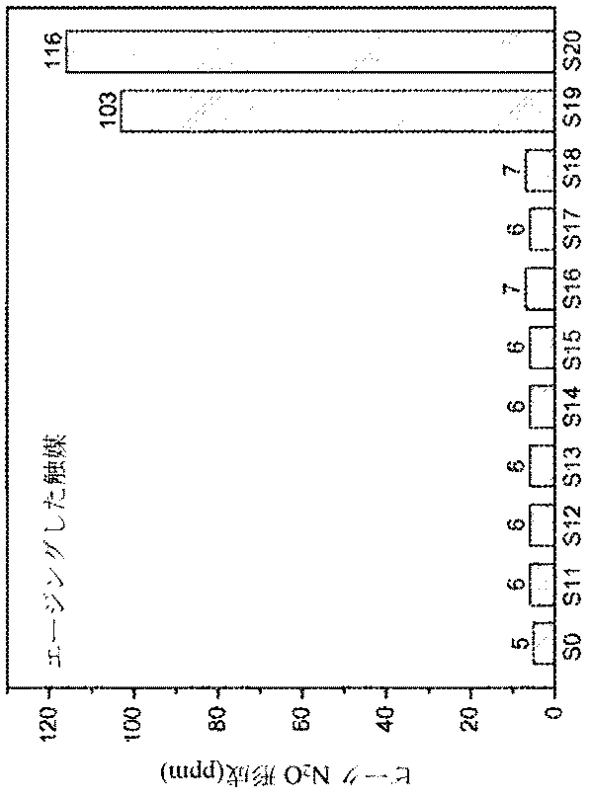
【図１１ｂ】



【図１２ａ】



【図１２ｂ】


エージングした触媒
ピーク N2O 移流(ppm)
0
20
40
60
80
100
120
S0
S11
S12
S13
S14
S15
S16
S17
S18
S19
S20
5
6
6
6
6
6
7
6
7
103
116

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ

Ｆ０１Ｎ　3/10　(2006.01)		Ｆ０１Ｎ	3/10	Ａ
Ｆ０１Ｎ　3/28　(2006.01)		Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ｑ

(74)代理人　100194135
弁理士　山口 修
(74)代理人　100206069
弁理士　稲垣 謙司
(74)代理人　100185915
弁理士　長山 弘典
(72)発明者　リー，ユエチン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州 ０８８３０、イズリン、ミドルセックス／エセックス ターンパイク ２５

審査官　森坂 英昭

(56)参考文献　特開２０１６－０７３９７１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－２１４９３０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１７－５１６６４３（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００９／０１８０９４２（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１６／０３６７９７３（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｊ　２１／００　－　３８／７４
Ｂ０１Ｄ　５３／９４
Ｆ０１Ｎ　３／００　－　３／３８