

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6689263号
(P6689263)

(45) 発行日 令和2年4月28日 (2020.4.28)

(24) 登録日 令和2年4月9日 (2020.4.9)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 29/80 (2006.01)	B O 1 J 29/80	Z A B A
B O 1 J 23/63 (2006.01)	B O 1 J 23/63	A
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 2 2
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 8 0
F O 1 N 3/08 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 4 5
請求項の数 25 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-522007 (P2017-522007)	(73) 特許権者	505470786
(86) (22) 出願日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2017-533093 (P2017-533093A)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
(43) 公表日	平成29年11月9日 (2017.11.9)		7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/056708		アヴェニュー、1 0 0
(87) 国際公開番号	W02016/065034	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成28年4月28日 (2016.4.28)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
審査請求日	平成30年10月22日 (2018.10.22)		ンハルト
(31) 優先権主張番号	62/066,509	(74) 代理人	100098501
(32) 優先日	平成26年10月21日 (2014.10.21)		弁理士 森田 拓
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 TWC触媒とSCR-HCT触媒を用いるエミッション処理システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を含む内燃機関の排気流のためのエミッション処理システムであって、

排気マニホールドを介して前記内燃機関と流体連通する排気管；

前記排気管内の前記内燃機関の下流に配置された第1の三元変換触媒（TWC-1）；

前記排気管内の前記TWC-1の下流に選択的接触還元（SCR）触媒及び炭化水素トラップ（HCT）を含むSCR-HCT触媒；及び

前記排気管内の前記SCR-HCT触媒の下流の第3の触媒、ここで前記第3の触媒は白金族金属（PGM）を含有する、を含む、前記エミッション処理システム。

【請求項 2】

前記SCR-HCT触媒が第1のモレキュラーシープを含むSCR触媒材料と、前記第1のモレキュラーシープとは異なる第2のモレキュラーシープを含むHCT材料とを含み、その際、SCR触媒材料とHCT材料が共にモノリシック基材上に堆積される、請求項1に記載のエミッション処理システム。

【請求項 3】

前記第1のモレキュラーシープがCu-CHAゼオライトを含み、前記第2のモレキュラーシープがベータゼオライトを含む、請求項2に記載のエミッション処理システム。

【請求項 4】

前記 S C R 触媒材料及び前記 H C T 材料が 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 の質量比で存在する、請求項 2 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 5】

前記モノリシック基材がフロースルー基材又はウォールフローフィルタである、請求項 2 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 6】

前記第 1 のモレキュラーシーブが金属助触媒を含有する 8 員環の小孔ゼオライトを含み且つ前記第 2 のモレキュラーシーブが 1 0 員環の中孔ゼオライト又は 1 2 員環の大孔ゼオライトを含む、請求項 2 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 7】

前記 1 0 員環の中孔ゼオライト又は前記 1 2 員環の大孔ゼオライトが金属助触媒を含む、請求項 6 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 8】

前記 8 員環のゼオライトが、C H A、S A P O、又は A E I 構造を有する銅及び鉄のうち 1 つ以上とイオン交換される、請求項 6 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 9】

前記 1 0 員環のゼオライト又は前記 1 2 員環のゼオライトが H^{+} 、 NH_4^{+} 、Cu 交換又は Fe 交換の形で Z S M - 5、ベータ、又は M F I の構造型を有する、請求項 7 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 0】

前記 H C T 材料及び前記 S C R 触媒材料が前記モノリシック基材上の均一混合層内にある、請求項 2 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 1】

前記 H C T 材料及び前記 S C R 触媒材料が前記モノリシック基材上の層状構造内にある、請求項 2 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 2】

前記 H C T 材料及び前記 S C R 触媒材料が前記モノリシック基材上のゾーン化構造内にある、請求項 2 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 3】

前記第 3 の触媒が第 2 の三元変換 (T W C - 2) 触媒、酸化触媒 (O C)、及びリーン N O x トラップ (L N T) からなる群から選択される、請求項 1 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 4】

前記第 3 の触媒が外部熱源によって加熱される、請求項 1 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 5】

前記 T W C - 1 及び前記第 3 の触媒が共に担体を含み、前記第 3 の触媒の担体が前記 T W C - 1 の担体よりも小さい熱質量を有する、請求項 1 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 6】

前記 T W C - 1 が密結合位置に配置され；且つ前記 S C R - H C T 触媒と前記第 3 の触媒が床下位置に配置される、請求項 1 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 7】

前記 T W C - 1、前記 S C R - H C T 触媒、及び前記第 3 の触媒が全て 1 つのモジュール内に配置される、請求項 1 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 8】

前記 S C R - H C T 触媒と前記第 3 の触媒が共に 1 つのモジュール内に配置される、請求項 1 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 1 9】

前記 S C R - H C T 触媒の上流に空気供給源を更に含む、請求項 1 に記載のエミッショ

10

20

30

40

50

ン処理システム。

【請求項 2 0】

請求項 1 に記載のエミッション処理システムであって、

排気マニホールドを介して内燃機関と流体連通する排気管；

前記排気管内の内燃機関の下流に配置された第 1 の三元変換触媒 (T W C - 1) ；

前記排気管内の前記 T W C - 1 の下流に選択的接触還元 (S C R) 触媒と炭化水素トラップ (H C T) を含む S C R - H C T 触媒、ここで、前記 S C R 触媒は第 1 のモレキュラーシーブを含み且つ前記 H C T 触媒は前記第 1 のモレキュラーシーブとは異なる第 2 のモレキュラーシーブを含む；及び

前記排気管内の前記 S C R - H C T 触媒の下流の第 2 の三元変換触媒 (T W C - 2) 、ここで前記 T W C - 2 は白金族金属 (P G M) 及び酸素吸蔵成分を含有する、を含む、前記エミッション処理システム。

10

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載のエミッション処理システムであって、前記第 1 のモレキュラーシーブが、銅又は鉄とイオン交換される C H A 、 S A P O 、又は A E I 構造を有する 8 員環ゼオライトを含み且つ前記第 2 のモレキュラーシーブが、 H^{+} 、 NH_4^{+} 、C u 交換又は F e 交換の形で Z S M - 5 、ベータ、又は M F I 構造を有する 1 0 員環ゼオライト又は 1 2 員環ゼオライトを含み、前記 H C T 及び前記 S C R 触媒がモノリシック基材上の層状構造内にある、前記エミッション処理システム。

【請求項 2 2】

20

前記第 1 のモレキュラーシーブが C u - C H A ゼオライトを含み、前記第 2 のモレキュラーシーブがベータゼオライトを含む、請求項 2 0 に記載のエミッション処理システム。

【請求項 2 3】

炭化水素 (H C) 、一酸化炭素 (C O) 、及び窒素酸化物 (N O x) を含むガス流と、請求項 1 から 2 2 までのいずれか 1 項に記載のエミッション処理システムとを接触させることを含む、排気ガスの処理方法。

【請求項 2 4】

前記 T W C - 1 との接触時に、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物がほぼ同時に変換されてアンモニアが生成し；

S C R - H C T 触媒との接触時に、アンモニアが S C R 触媒に吸蔵されて、破過 N O x の還元で使用され、且つ炭化水素が冷間始動中に前記 H C T に捕捉されて高温で放出され；且つ

30

第 3 の触媒との接触時に、前記 H C T から放出される炭化水素がライトオフされる、請求項 2 3 に記載の方法。

【請求項 2 5】

エミッション処理システムの製造方法であって、

排気管内の内燃機関の下流に配置された第 1 の三元変換 (T W C - 1) 触媒を用意すること；

前記排気管内の T W C - 1 の下流に選択的接触還元 (S C R) 触媒及び炭化水素トラップ (H C T) を含む S C R - H C T 触媒を配置すること；及び

40

前記排気管内の前記 S C R - H C T 触媒の下流に第 3 の触媒を配置すること、ここで第 3 の触媒は白金族金属 (P G M) を含有するを含む、前記製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の属する技術分野

本発明は、排気ガス浄化用触媒を用いたエミッション処理システムに関し、特に異なる機能を有するかかる触媒の組み合わせ及び使用方法に関する。

【0 0 0 2】

50

発明の背景

U S L E V I I I や E U R O 7 などの軽量ガソリン車に対する厳しい排出規制は、先進の三元変換 (T W C) 触媒システムを必要とする。例えば 2 0 2 5 年までに、超低エミッション車 (S U L E V) は、北米において相当の市場占有率を獲得することを予定しており、車両平均で 1 5 年及び 1 5 K マイルの保証で 3 0 m g / マイル未満の非メタン炭化水素 (N M H C) 及び N O x エミッションを併せ持つことを必要とする。

【 0 0 0 3 】

一般に、 T W C 触媒システムはアンモニアを生成することが認識されている。Kinugasa らの米国特許第 6 , 1 0 9 , 0 2 4 号明細書 (U.S. Patent No. 6,109,024) には、アンモニア吸着脱硝触媒と T W C 触媒の下流の N O x 吸着還元触媒が共に配置されている内燃機関の排気ガス浄化装置が記載されている。Qi らの米国特許第 8 , 6 6 1 , 7 8 8 号明細書 (U.S. Patent No. 8,661,788) には、 T W C 触媒の下流にアンモニア - S C R 触媒を配置するシステムが記載されている。

10

【 0 0 0 4 】

テールパイプ炭化水素 (H C) エミッションを削減する目的で、特にエンジンの冷間始動時に、 H C の放出を遅らせるために H C 吸着剤成分 (通常、 1 種以上の微孔性ゼオライト系材料) が提案されている。Yamamoto らの米国特許第 7 , 1 6 3 , 6 6 1 号明細書 (U.S. Patent No. 7,163,661) は、第 1 の三元触媒の下流の H C 吸着 / 浄化触媒及び H C 吸着 / 浄化触媒の下流の第 2 の三元触媒を含むエミッション処理システムを用いて冷間始動炭化水素 (H C) の放出に対処することを意図している。

20

【 0 0 0 5 】

厳しさを増す排出基準を満たす高性能の T W C システムの開発が必要とされている。特に、冷間始動時の破過 (breakthrough) H C と高温段階時の破過 N O x を共に低減することが引き続き必要とされている。

【 0 0 0 6 】

発明の概要

本開示は、一般に、触媒物品及びかかる触媒物品を含む触媒システムを提供する。特に、かかる物品及びシステムは、選択的接触還元 (S C R) 触媒と炭化水素トラップ (H C T) との組み合わせであり、好ましくは単一のモノリシック基材上に形成される S C R - H C T 触媒を含む。 S C R - H C T 触媒は、いくつかの実施形態では、 1 つ以上の更なる種類の触媒と共に使用される。例えば、このような更なる触媒は、白金族金属 (P G M) 含有触媒を含んでよく、冷間始動中の破過 H C と高温段階の破過 N O x を共に低減できるシステムを提供する。

30

【 0 0 0 7 】

一態様は、内燃機関のための排気流のためのエミッション処理システムを提供し、前記排気流は炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を含み、エミッション処理システムは、排気マニホールドを介して内燃機関と流体連通する排気管；前記排気管内の内燃機関の下流に配置された第 1 の三元変換触媒 (T W C - 1) ；前記排気管内の前記 T W C - 1 の下流の選択的接触還元 (S C R) 触媒及び炭化水素トラップ (H C T) を含む S C R - H C T 触媒；及び前記排気管内の S C R - H C T 触媒の下流の第 3 の触媒を含み、前記第 3 の触媒は白金族金属 (P G M) を含む。 P G M は、特定の実施形態では、炭化水素を酸化するのに有効な量で存在する。

40

【 0 0 0 8 】

S C R - H C T 触媒は、いくつかの実施形態では、第 1 のモレキュラーシープを含む S C R 触媒材料を含み、 H C T 材料は、第 1 のモレキュラーシープとは異なる第 2 のモレキュラーシープを含み、その際、 S C R 触媒材料と H C T 材料は共にモノリシック基材に堆積される。特定の実施形態では、第 1 のモレキュラーシープは C u - C H A ゼオライトを含んでいてよく、第 2 のモレキュラーシープはベータゼオライトを含んでいてよい。 S C R 触媒材料及び H C T 材料は、いくつかの実施形態では、 1 0 : 1 ~ 1 : 1 0 の質量比で存在する。モノリシック基材は、例えばフロースルー基材又はウォールフローフィルタで

50

あってもよい。

【0009】

第1のモレキュラーシープは、金属助触媒を含む8員環の小孔ゼオライトを含んでいてよく、第2のモレキュラーシープは、10員環の中孔又は12員環の大孔ゼオライトを含んでいてよい。特定の実施形態では、10員環の中孔又は12員環の大孔ゼオライトは、金属助触媒を含む。8員環ゼオライトは、いくつかの実施形態では、CHA、SAPO、又はAEI構造を有する、銅及び鉄のうち1つ以上とイオン交換されていてよい。10員環又は12員環のゼオライトは、特定の実施形態では、金属助触媒を含み、 H^+ 、 NH_4^+ 、Cu交換又はFe交換の形でZSM-5、ベータ、又はMFIの構造型を有することができる。

10

【0010】

HCT材料とSCR触媒材料は、例えばモノリシック基材上の均一混合層内に、モノリシック基材上の層状構造内に、又はモノリシック基材上のゾーン化構造内であってもよい。

【0011】

第3の触媒は、様々な実施形態では、第2の三元変換(TWC-2)触媒、酸化触媒(OC)、又はリーンNO_xトラップ(LNT)からなる群から選択され得る。第3の触媒は外部熱源(external source)によって加熱され得る。第3の触媒は、TWC-1の担体よりも小さい熱質量を有する担体を含み得る。熱質量は、熱を吸収して蓄える材料の能力を表す。このような特定の実施形態では、第3の触媒とTWC-1は共に担体(例えばモノリス基材)と結合し、より低い熱質量の第3の触媒の担体は、より速く温度変化に反応し得る(例えば放出されたHCのライトオフ(light-off)の促進において)。

20

【0012】

特定の実施形態では、TWC-1は、密結合位置に配置されていてよく；SCR-HCT触媒及び第3の触媒は、床下位置に配置されていてよい。いくつかの実施形態では、TWC-1、SCR-HCT触媒、及び第3の触媒は全て1つのモジュール内に配置されていてよい。いくつかの実施形態では、SCR-HCT触媒及び第3の触媒は共に1つのモジュール内に配置されていてよい。エミッション処理システムは、任意にSCR-HCT触媒の上流に空気供給源を更に含み得る。

【0013】

30

別の態様は、内燃機関の排気流のためのエミッション処理システムを提供し、前記排気流は炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を含み、前記ガス処理システムは、排気マニホールドを介して内燃機関と流体連通する排気管；前記排気管内の内燃機関の下流に配置された第1の三元変換触媒(TWC-1)；前記排気管内の前記TWC-1の下流の選択的接触還元(SCR)触媒及び炭化水素トラップ(HCT)を含むSCR-HCT触媒(ここで、前記SCR触媒は第1のモレキュラーシープを含み且つ前記HCT触媒は前記第1のモレキュラーシープとは異なる第2のモレキュラーシープを含む)；及び前記排気管内の前記SCR-HCT触媒の下流の第2の三元変換触媒(TWC-2)(ここで前記TWC-2は白金族金属(PGM)及び酸素吸蔵成分を含有する)を含む。一般的に、TWC-1は、(例えば、下流のSCR触媒に関して使用するのに十分な量で)アンモニアを生成するのに有効である。PGMと酸素吸蔵成分は、いくつかの実施形態では、炭化水素を酸化するのに有効な組み合わせた量であってもよい。第1のモレキュラーシープは、いくつかの実施形態では、銅又は鉄とイオン交換されたCHA、SAPO、又はAEI構造を有する8員環ゼオライトを含んでいてよく、第2のモレキュラーシープは、 H^+ 、 NH_4^+ 、Cu交換又はFe交換の形でZSM-5、ベータ、又はMFIを有する10員環ゼオライト又は12員環ゼオライトを含んでいてよく、ここで前記10員環ゼオライト又は12員環ゼオライトは任意にイオン交換される。特定の実施形態では、HCT及びSCR触媒は、モノリシック基材上の層状構造内であってもよい。第1のゼオライトは、いくつかの実施形態では、Cu-CHAを含んでいてよく、第2のゼオライトはベータゼオライトを含んでいてよい。

40

50

【0014】

更なる態様では、本開示は、ガス流を接触させることを含む排気ガスの処理方法を提供し、前記方法は、炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、及び窒素酸化物（NO_x）を含む気体流を、本明細書に開示されたエミッション処理システムのいずれかと接触させることを含む。このようなガス流は、一般に内燃機関からの排気流であってよい。様々な実施形態では、TWC-1との接触時に、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物がほぼ同時に変換されて（例えば、SCR触媒に有効な量で）アンモニアが生成し；SCR-HCT触媒との接触時に、アンモニアがSCR触媒に吸蔵されて、破過NO_xの還元で使用され、且つ炭化水素が冷間始動中に前記HCTに捕捉されて高温で放出され；且つ第3の触媒との接触時に、前記HCTから放出される炭化水素がライトオフされる。第3の触媒がTWC-2である場合、TWC-2との接触時に、HCTから放出される炭化水素がライトオフされ、破過CO、HC、NO_xが変換される。

10

【0015】

本明細書で提供された別の態様は、エミッション処理システムの製造方法であり、前記方法は、排気管内の内燃機関の下流に配置された第1の三元変換（TWC-1）触媒を用意すること；前記排気管内のTWC-1の下流に選択的接触還元（SCR）触媒及び炭化水素トラップ（HCT）を含むSCR-HCT触媒を配置すること；及び前記排気管内の前記SCR-HCT触媒の下流に第3の触媒を配置することを含み、ここで第3の触媒は白金族金属（PGM）を含む。前記PGMは、特定の実施形態では、炭化水素を酸化するのに有効な量で提供され得る。

20

【0016】

本開示は、添付図面に関連する本開示の様々な実施形態の以下の詳細な説明を考慮することにより、より完全に理解され得る。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1A～1Dは、化学量論的ガソリンエンジンの下流の例示的なSCR-HCT統合TWCシステムの流れ図を示す。

【図2】図2は、リーンガソリン直噴エンジンの下流の例示的なSCR-HCT統合TWCシステムのフロー図を示す。

【図3】図3は、例示的なSCR-HCT触媒の概略図である。

30

【図4】図4A及び図4Bは、他の例示的なSCR-HCT触媒の概略図である。

【図5】図5A及び図5Bは、更に別の例示的なSCR-HCT触媒の概略図である。

【図6】図6は、反応器でシミュレートされたFTP-72駆動サイクルにおけるNO_x、HC及びCOの性能を示すグラフである。

【図7】図7は、累積NO_xプロファイルを示すグラフである。

【図8】図8は、累積アンモニア（NH₃）プロファイルを示すグラフである。

【図9】図9は、累積HCプロファイルを示すグラフである。

【0018】

好ましい実施形態の詳細な説明

本発明の複数の例示的な実施形態を説明する前に、本発明は以下の説明に記載された構成又は工程段階の詳細に限定されないことが理解されるべきである。本発明は、他の実施形態が可能であり且つ様々な方法で実施又は実行することが可能である。本明細書では特定の実施形態を参照して本発明を説明してきたが、これらの実施形態は本発明の原理と応用を単に例示するものであることが理解されるべきである。本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、本発明の方法及び装置に対して様々な変更及び変形が可能であることは当業者には明らかであろう。従って、本発明には、添付の特許請求の範囲及びその等価物の範囲内にある変更及び変形が含まれることが意図されている。

40

【0019】

本明細書を通じて、「一実施形態」、「特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」又は「ある実施形態」は、実施形態に関連して記載された特定の特徴、構造、材料又は特性

50

が本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。従って、本明細書を通して様々な場所における「1つ以上の実施形態では」、「特定の実施形態では」、「一実施形態では」又は「ある実施形態では」などの表現は、必ずしも本発明の同じ実施形態を指しているわけではない。また、特定の特徵、構造、材料、又は特性は、1つ以上の実施形態において任意の適切な方法で組み合わせられ得る。冠詞「a」及び「an」は、本明細書では、冠詞の文法的な対象のうち1つ又は複数（即ち、少なくとも1つ）を指すために使用される。本明細書に記載されている全ての範囲は包括的である。本明細書を通して使用される「約」という用語は、小さな変動を記載し且つ説明するために使用される。例えば、「約」という用語は、 $\pm 5\%$ 以下、例えば $\pm 2\%$ 以下、 $\pm 1\%$ 以下、 $\pm 0.5\%$ 以下、 ± 0.2 以下、 $\pm 0.1\%$ 以下又は $\pm 0.05\%$ 以下を意味し得る。本明細書の全ての数値は、明示されているか否かにかかわらず、「約」という用語によって変更される。「約」という用語によって変更された値は、当然ながら、特定の値を含む。例えば、「約5.0」は5.0を含まなければならない。

10

【0020】

化学量論的燃焼ガソリンエンジンの従来の排気低減システムは、典型的には、2つのTWC触媒の直列システムを有する。第1/上流のTWC触媒は、排気マニホールドとエンジンルーム（密結合位置：CC）に近い位置に載せられ、第2/下流のTWC触媒は、第1のTWCのすぐ隣（第2の密結合位置、CC2）に又は車体の下（床下位置、UF）に置かれる。第1のTWCは、冷間始動中に急速に加熱され、NO_x、HC及びCOを含む汚染物質の大部分の変換を行い；第2のTWCは主にライトオフ後の触媒変換を補う。過剰な残留燃料と欠乏した空気の下におけるリッチ条件の下で、NO_xの一部が第1のTWC触媒で過還元されてアンモニアを生成することはよく知られている。

20

【0021】

本開示は、選択的接触還元（SCR）触媒と炭化水素トラップ（HCT）との組み合わせであるSCR-HCT触媒を提供する。いくつかの実施形態では、SCR-HCT触媒は、TWC触媒の下流に置かれていてよく、このような実施形態では、TWC触媒上で生成されたアンモニアを変換するのに有効である。様々な他の触媒は、いくつかの実施形態では、本明細書でより完全に説明されるように、SCR-HCT触媒及び/又はTWC触媒と組み合わせて使用されていてよい。

【0022】

本明細書では以下の定義が使用される。

30

【0023】

「実質的に」とは、少なくとも約90%、例えば少なくとも約95%、少なくとも約98%、少なくとも約99%、又は少なくとも約99.5%の量を指す。

【0024】

白金族金属（PGM）成分とは、PGM、より具体的には、Pt、Pd、及び/又はRhを含むあらゆる化合物を指す。例えば、特定の実施形態では、PGMは実質的に（例えば、少なくとも約90質量%）又は完全に金属の形（ゼロ価）であり得るか、又はPGMは酸化物の形であり得る。PGM成分に言及すると、PGMはあらゆるバランス状態で存在することが可能である。

40

【0025】

「BET表面積」は、N₂吸着測定によって表面積を測定するためのブルナウアー-エメット-テラー（Brunauer-Emmett-Teller）法に関して、その通常の意味を有する。特に記載のない限り、「表面積」はBET表面積を指す。

【0026】

触媒材料又は触媒ウォッシュコートにおける「支持体」とは、沈殿、会合、分散、含浸、又は他の適切な方法を通して触媒（例えば、貴金属、安定剤、促進剤、結合剤等を含む）を受ける材料を指す。

【0027】

「耐火性金属酸化物支持体」は、本開示に従って使用され得る例示的な種類の支持体で

50

あり、バルクアルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、シリカ、マグネシア、ネオジミア、及びこのような用途で知られている他の材料を含む。このような材料は、得られる触媒製品に耐久性を与えると考えられる。

【 0 0 2 8 】

本明細書で使用される、「モレキュラーシーブ」という用語、例えばゼオライト及び他のゼオライト骨格材料（例えば、同形置換材料）は、粒子の形で、ある種の触媒材料、例えば白金族金属を支持し得る材料を指す。モレキュラーシーブは、一般に四面体型の部位を含み且つ実質的に均一な細孔分布を有する酸素イオンの広範な三次元ネットワークに基づく材料である。本明細書で有用な例示的なモレキュラーシーブは、平均細孔径が 20 未満の微孔質材料である。モレキュラーシーブの細孔径は環の大きさによって規定される。

10

【 0 0 2 9 】

本明細書で使用される、「ゼオライト」という用語は、ケイ素及びアルミニウム原子を含むモレキュラーシーブの具体例を指す。ゼオライトは、ゼオライトの種類と、ゼオライト格子に含まれるカチオンの種類と量に応じて、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性物質である。ゼオライトは、一般的に、2 以上のアルミナ (SAR) に対するシリカのモル比を含む。

【 0 0 3 0 】

「8 員環」ゼオライトという句は、8 員環の孔開口部及び二重 6 員環二次構造単位を有し且つ 4 つの環 (s 4 r) による二重 6 員環 (d 6 r) 構成単位の連結から生じるかご状構造を有するゼオライトを指す。ゼオライトは、二次構造単位 (SBU) と複合構造単位 (CBU) で構成され、多くの異なる枠組み構造で見られる。二次構造単位は、16 個までの四面体原子を含み且つ非キラルである。複合構造単位はアキラルである必要はなく、必ずしも枠組み全体を構築するために使用することはできない。例えば、ゼオライトの 1 つの基は、その骨格構造内に単 4 員環 (s 4 r) 複合構造単位を有する。4 員環において、「4」は四面体のケイ素とアルミニウムの原子の位置を表し、酸素原子は四面体の原子の間に位置する。他の複合構造単位は、例えば、単 6 員環 (s 6 r) 単位、二重 4 員環 (d 4 r) 単位、及び二重 6 員環 (d 6 r) 単位を含む。d 4 r 単位は、2 つの s 4 r 単位の結合により作られる。d 6 r 単位は、2 つの s 6 r 単位の結合により作られる。d 6 r 単位には、12 個の四面体の原子がある。d 6 r 二次構造単位を有するゼオライト構造の種類としては、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、及び WEN が挙げられる。

20

30

【 0 0 3 1 】

「アルミノホスフェート」という用語は、アルミニウム及びリン原子を含む、モレキュラーシーブの別の具体例を指す。アルミノホスフェートは、かなり均一な細孔径を有する結晶性物質である。アルミノホスフェートは、一般に 1 以下のアルミナに対するシリカ (SAR) のモル比を含む。

【 0 0 3 2 】

「高表面積耐火性金属酸化物支持体」という用語は、具体的には、20 よりも大きい細孔と広い細孔分布を有する支持体粒子を指す。「ガンマアルミナ」又は「活性アルミナ」とも呼ばれる高表面積耐火性金属酸化物支持体、例えばアルミナ支持体材料は、典型的には 1 グラム当たり 60 平方メートル (m^2/g) を超える、しばしば約 200 m^2/g まで又はそれよりも高い新しい材料の BET 表面積を示す。このような活性アルミナは、通常、アルミナのガンマ相とデルタ相の混合物であるが、かなりの量のイータ、カッパ、及びシータアルミナ相も含有し得る。

40

【 0 0 3 3 】

「希土類金属酸化物」は、元素の周期律表で定義されるように、スカンジウム、イットリウム、及びランタン系列の 1 つ以上の酸化物を指す。希土類金属酸化物は、例示的な酸

50

素吸蔵成分及び／又は助触媒材料であり得る。適切な酸素吸蔵成分の例としては、セリア、プラセオジミア、又はそれらの組み合わせが挙げられる。セリアの送達は、例えばセリア、セリウムとジルコニウムの混合酸化物、及び／又はセリウム、ジルコニウム及び他の希土類元素の混合酸化物の使用によって達成され得る。適切な助触媒としては、ランタン、タングステン、セリウム、ネオジミウム、ガドリニウム、イットリウム、プラセオジミウム、サマリウム、ハフニウム、及びそれらの混合物からなる群から選択される１種以上の希土類金属の１種以上の非還元性酸化物が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

「アルカリ土類金属酸化物」とは、例示的な安定剤材料である第Ⅱ族金属酸化物を指す。適切な安定剤としては、金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム及びこれらの混合物からなる群から選択される非還元性金属酸化物が挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、安定剤は、バリウム及び／又はストロンチウムのうち１つ以上の酸化物を含む。

10

【 0 0 3 5 】

「ウォッシュコート」は、処理されているガス流を通過させるのに十分に多孔質である、ハニカム貫流モノリス基材又はフィルター基材などの耐火性基材に適用される触媒又は他の材料の薄い付着性のコーティングである。従って「ウォッシュコート層」は、支持体粒子を含むコーティングとして定義されている。「触媒付きウォッシュコート層」は、触媒成分が含浸された支持体粒子からなるコーティングである。

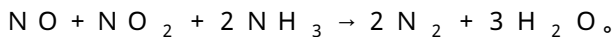
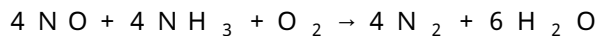
【 0 0 3 6 】

20

「モノリシック基材」は、均質で且つ連続的な単一構造であり、別々の基材片を貼り合わせることによって形成されていない。

【 0 0 3 7 】

「選択的接触還元」(SCR)は、適切な量の酸素の存在下で窒素酸化物の還元剤による接触還元を使用する。還元剤は、例えば炭化水素、水素、及び／又はアンモニアであってよい。アンモニアの存在下でのSCR反応は、主に次の２つの反応による窒素と水蒸気の生成に伴って起こる：



【 0 0 3 8 】

30

「炭化水素トラップ」(HCT)とは、炭化水素が周囲温度で１つ以上の材料(例えば、ゼオライト系材料)によって保持され、動作温度で放出されることを意味する炭化水素の捕捉機能を指す。

【 0 0 3 9 】

「SCR-HCT触媒」は、SCRとHCTの両方の機能を与える単一のモジュールである。

【 0 0 4 0 】

「TWC」とは、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物がほぼ同時に変換される三元変換の機能を指す。典型的には、TWC触媒は、パラジウム及び／又はロジウム及び任意に白金などの１種以上の白金族金属；酸素吸蔵成分；及び任意に助触媒及び／又は安定剤を含む。リッチ条件下で、TWC触媒はアンモニアを生成する。

40

【 0 0 4 1 】

「LNT」とは、一般に例えばセリア及び／又はアルカリ土類金属酸化物を含む白金族金属とNO_x捕捉成分を含有するリーンNO_xトラップを指す。LNT触媒は、リーン条件下でNO_xを吸着し且つリッチ条件下で吸蔵されたNO_xを窒素に還元することが可能である。

【 0 0 4 2 】

「GDI」とは、(ガソリンを吸気管又はシリンダーポートに噴射する従来の多点式燃料噴射とは反対に)高圧ガソリンを、コモンレール燃料ラインを介してエンジンシリンダーの燃焼室に直接噴射するガソリン直噴、燃料噴射技術を指す。

50

【 0 0 4 3 】

「 AMOX 」とは、アンモニアを変換するのに適した金属を1種以上含有し、且つ一般的には支持体材料に支持されている触媒である、アンモニア酸化触媒を指す。

【 0 0 4 4 】

排気ガス流システム

上記のように、一実施形態では、本開示は、2種以上の触媒の組み合わせ、特に、 TWC 触媒と前記 TWC 触媒の下流の SCR-HCT 触媒との組み合わせを提供する。本明細書で一般的に使用されている「下流」とは、システム内の2つ以上の構成要素の互いに対する相対位置を指し、システムを通る典型的なガス流の方向によってこのような位置決めを説明する（即ち、ガス流は「上流」の構成要素に接触した後に「下流」の構成要素に接

10

【 0 0 4 5 】

軽量ガソリン車の排気後処理システムに適用される場合、本明細書に記載された SCR-HCT 触媒は、炭化水素（ HC ）と窒素酸化物（ NOx ）を更に変換して、従来の排気ガスシステムを補完し、ますます厳しい規制を満たすという目標に到達させる。上流の TWC 触媒によって生成される二次的なエミッションとしてのアンモニアは、有利には SCR-HCT 触媒上で実質的に変換される。このような連続触媒システムは、パッシブ NH_3 - SCR 反応の結果として、冷間始動中の炭化水素（ HC ）及びライトオフ後の窒素酸化物（ NOx ）の性能を向上させる。

【 0 0 4 6 】

20

このような TWC 触媒と SCR-HCT 触媒との組み合わせは、1つ以上の追加の触媒成分を更に含んでいてよく、そのうちの1つが SCR-HCT 触媒の下流に配置されていてよい。1つ以上の追加の触媒成分は、全ての望ましくないエミッション（直接エミッション及び/又は受動エミッション）を低減するのに有効な任意の成分を含み得る。このような追加の触媒成分としては、追加の TWC 触媒、酸化触媒（ OC ）、リーン NOx トラップ（ LNT ）触媒等、及びそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。例えば、このような構成における TWC 触媒と SCR-HCT 触媒は、炭化水素の酸化に有効な白金族金属（ PGM ）を有する下流触媒と組み合わせ使用され得る。有効な PGM 含量は一般に当業者に知られており、本明細書において以下で更に説明される。このような実施形態では、 SCR-HCT 触媒は、冷間始動中に炭化水素を効果的に吸蔵し且

30

つ高温段階中に NOx を変換することができる。炭化水素が高温段階の SCR-HCT 触媒から放出される際に、下流の触媒は炭化水素を変換し得る。

【 0 0 4 7 】

図を見ると、図1～2は、 SCR-HCT 触媒と統合された例示的な TWC システムを示す。これらのシステムに関連して、「密結合」位置は、当該技術分野において一般に意図されるように理解される、即ち、従来の「床下」位置（これは車体の床の下にある）よりもエンジンに近い。一般的に、このような「密結合」位置は、エンジンルーム内、即ち、車体のフードの下であり、且つ排気マニホールドに隣接しており、このような位置では、密結合触媒は一般に高温に曝され、排気ガスはエンジンが温まるとすぐにエンジンを出る（従って、しばしば冷間始動中、即ち、周囲条件からエンジンを始動した直後の期間の炭化水素のエミッションを低減する役割を果たす）。

40

【 0 0 4 8 】

図1では、化学量論的ガソリンエンジンに関する様々なシステムが提示されている。図1Aは、ゼオライト系触媒のエージング温度が低いという利点を活かして、密結合位置における第1/上流の三元変換（ TWC-1 ）触媒と、床下位置における SCR-HCT 触媒、それに続く第2の三元変換（ TWC-2 ）触媒を示す。場合により、エアインジェクタは SCR-HCT 触媒の上流に空気を供給する。

【 0 0 4 9 】

図1Bは、第1/上流の三元変換（ TWC-1 ）触媒、それに続く SCR-HCT 触媒、それに続く第2の三元変換（ TWC-2 ）触媒を示し、これらは全て密接結合位置にあ

50

る。任意に、エアインジェクタは空気をSCR-HCTコンビネーションの上流に供給する。

【0050】

図1Cは、密結合位置にある第1ノ上流の三元変換(TWC-1)触媒と、それに続く床下位置にある第2の三元変換(TWC-2)触媒及びそれに並ぶSCR-HCT触媒を示し、即ち、SCR-HCT触媒とTWC-2は同じモジュール内にある(又は別々のモジュール内にあってもよい)。本明細書で使用される「モジュール」は、その通常の意味、即ち、それによって結び付けられる(例えば、その中に含まれるか又はその上に配置される)1つ以上の触媒を有するユニットを意味することが意図される。任意に、空気インジェクタは空気をSCR-HCT/TWC-2触媒の上流に供給する。

10

【0051】

図1Dは、密集位置にある上流の三元変換(TWC)触媒と、それに続く床下位置にあるSCR-HCTコンビネーションを示し、ここで空気インジェクタは空気をSCR-HCT触媒とそれに続く酸化触媒(OC)の上流に供給し、ここで第2の空気がSCR活性とHC変換を高める。更なる選択肢は、TWC-1、SCR-HCT触媒、及び第3のPGM触媒を全て1つのモジュール内に配置することであるか又はそれであってもよい。必要に応じて、SCR-HCT触媒は、粒子状物質除去の要件を満たすために、ガソリンバティキュレートフィルター(GPF)上に置かれてもよい。

【0052】

特定の実施形態(TWC触媒、SCR-HCT触媒、及びPGM含有触媒を含む)は、次のように機能し得る。化学量論的ガソリンエンジンの運転では、空燃比が化学量論的条件のリッチとリーンの間で変動する。密結合TWC触媒は、過剰の還元剤及び不足した酸素のリッチ条件下で、大部分のエミッション汚染物質を変換し、NOxの過還元によりアンモニアを受動的に発生させる。SCR-HCT触媒は、冷間始動中に破過炭化水素を捕捉し、比較的高い排気温度で吸蔵されたHCを放出する。同時に、SCR-HCT触媒は、上流のTWC触媒により生成したアンモニアを吸蔵し、NH₃-SCR反応により破過NOxを変換する。下流のPGM含有触媒は、比較的高い排気温度でSCR-HCT触媒から放出された炭化水素を変換し、追加の破過エミッション汚染物質を低減する。

20

【0053】

図2は、密結合位置にある上流の結合三元変換(TWC)触媒を含み且つ床下位置にあるSCR-HCT触媒及びそれに続くリーンNOxトラップ触媒を含む、リーンガソリン直噴(GDI)エンジンシステムを示す。必要に応じて、SCR-HCT触媒は、粒子状物質の要求を満たすガソリンバティキュレートフィルター(GPF)上に置かれてもよい。

30

【0054】

リーンガソリン直噴エンジンの運転では、空燃比は主に、リッチ化学量論的条件下にある周期的な再生事象において、リーンの化学量論的条件に維持される。従って、リーンNOxトラップ(LNT)触媒はSCR-HCT触媒の下流に配置され、SCR-HCT触媒から放出される炭化水素を変換し、リーン条件下でNOxを吸蔵し且つリッチ条件下で吸蔵されたNOxを低減する。

40

【0055】

SCR-HCT触媒

本明細書に記載されるSCR-HCT触媒は、独立して提供され得るか又は触媒システムの一部を含み得る。SCR-HCTコンビネーションは、例えば、第1のゼオライトを含むSCR触媒材料と、第1のゼオライトとは異なる第2のゼオライトを含むHCT材料とを含み得る。いくつかの実施形態では、SCR触媒材料とHCT触媒材料が共にモノリシック基材上に堆積される。この二成分設計は、第1のゼオライトと第2のゼオライトとの質量比を変えることによりSCRとHCTの機能を広範囲に調整することができる。1つ以上の実施形態では、第1のゼオライト対第2のゼオライトの比は、10:1~1:10の範囲にある。この比を調整する能力は、いくつかの実施形態では、SCR機能(例え

50

ば、第1のゼオライト対第2のゼオライトの質量比が1:1を上回る、例えば1:1~10:1である)を、別の実施形態では、HCT機能(例えば、第1のゼオライト対第2のゼオライトの質量比が1:1未満、例えば1:10~1:1である)をより重視することを可能にするので有益であり得る。いくつかの実施形態では、実質的に同等の質量比が有用であり、例えば、第1のゼオライト対第2のゼオライトの比は約2:1~1:2又は1.5:1~1:1.5である(例えば、約1:1)。SCR-HCT触媒は、有利には実質的に(完全に)PGMを含まない。SCR-HCT触媒は任意に卑金属酸化物などの他の成分を含み得る。このような追加成分は、例えば、触媒材料のいずれかに添加され得るか又は所望の更なる官能性に対応するために別個の層又はゾーンとして含まれ得る。

【0056】

SCR及びHCT触媒材料は、互いに様々な方法で配置され得る。図3に示すように、一実施形態では、例示的なSCR-HCT触媒10は、SCR及びHCT材料の両方を均質混合物として含み、基材12上の単一層14に堆積される。他の実施形態では、各触媒材料は、基材上に任意の順序で別々に積層され得る。図4Aでは、SCR-HCT触媒20は、基材22上に堆積されたHCT材料を含む内層26上にSCR触媒材料を含む外層28を含む。図4Bでは、SCR-HCT触媒30は、基材32上に堆積されるSCR触媒材料を含む内層38上にHCT触媒材料を含む外層36を含む。他の実施形態では、各触媒材料は、(任意の順序で)ゾーン化され得る。図5Aでは、SCR-HCT触媒40は、SCR触媒材料を含む上流ゾーン48と、基材42上に堆積されるHCT材料を含む下流ゾーン46とを含む。SCR触媒材料は、上流端から基材の10~90%の範囲の任意のパーセントに及び得る第1のゾーンに存在していてよく、HCT材料は、下流端から基材の90~10%の範囲の任意のパーセントに及び得る。図5Bでは、SCR-HCTコンビネーション50は、HCT材料を含む上流ゾーン56と、基材52上に堆積されるSCR触媒材料を含む下流ゾーン58とを含む。HCT材料は、いくつかの実施形態では、上流端からの基材の面積の10~90%の範囲の任意のパーセントに及び得る第1のゾーンに存在していてよく、SCR触媒材料は、下流端から基材の面積の90~10%の範囲の任意のパーセントに及び得る。

【0057】

選択的接触還元(SCR)触媒と炭化水素トラップ(HCT)又はSCR-HCT触媒との組み合わせは、冷間始動中に炭化水素を吸蔵し、高温段階中に窒素酸化物(NO_x)を変換するのに有効である。特定の実施形態では、SCR-HCT触媒の下流にある酸化触媒を使用して、高温段階の間にSCR-HCT触媒から放出される炭化水素を変換することが有益である。

【0058】

SCR-HCT触媒に関連する有効量の触媒は、一般に当業者に理解されている。特定の一実施形態では、Cu-CHA及びH-ベータを含むSCR-HCT触媒は、例えばこのような触媒組成物をウォッシュコートとしてセラミック基材上にコーティングすることによって使用される。これらの成分は、互いに変動する比で、例えば約10:1~1:10の質量比、例えば約2:1~1:2の質量比、例えばおおよそ1:1の質量比であり得る。特定の実施形態では、全触媒充填量は、SCR-HCTが約1~約10 g/in³(例えば、約1~6 g/in³又は約2~4 g/in³)のウォッシュコート充填量(か焼後)を含むような量であってよく、ここでウォッシュコートは、例えば、約1~6質量%のCuO、例えば約2~約4質量% CuOを含み得る。

【0059】

SCR触媒材料

特定の実施形態では、SCR触媒材料は、1つ以上のモレキュラーシーブ材料を含む。いくつかの実施形態では、SCR触媒材料は、金属助触媒を含有する8員環小孔モレキュラーシーブを含む。本明細書で使用される「小孔」とは、約5オングストローム未満(例えば、約2~5、約2~4、約3~5、又は約3~4、例えば約3.8オングストロームのオーダー)の細孔開口部を指す。特定の8員環小孔モレキュラーシーブは、8

10

20

30

40

50

員環小孔ゼオライトである。

【0060】

いくつかの実施形態では、SCR触媒材料は、 $d6r$ 単位を含むゼオライトを含む。従って、1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料は、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、EMT、ERI、FAU、GME、JSR、KFI、LEV、LTL、LTN、MOZ、MSO、MWW、OFF、SAS、SAT、SAV、SBS、SBT、SFW、SSF、SZR、TSC、WEN、及びそれらの組み合わせから選択される構造型を有するゼオライトを含む。他の特定の実施形態では、SCR触媒材料は、CHA、AEI、AFX、ERI、KFI、LEV、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される構造型を有するゼオライトを含む。更に別の特定の実施形態では、SCR触媒材料は、CHA及びAEIから選択される構造型を有するゼオライトを含む。1つ以上の非常に特別な実施形態では、SCR触媒材料は、CHA構造型のゼオライトを含む。

10

【0061】

ある実施形態では、SCR触媒材料は、 $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ （例えば、水和カルシウムアルミニウムシリケート）で表される近似式を有するゼオライト基の天然に存在するテクトケイ酸塩鉱物であるゼオライト系チャバザイトを含む。本明細書に開示されたSCR触媒での使用が見出され得るゼオライト系チャバザイトの3つの合成型態は、John Wiley & Sonsによって1973年に出版されたD. W. Breckによる“Zeolite Molecular Sieves”に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。Breckによって報告された3つの合成型態は、BarrerらによりJ. Chem. Soc., 第2822頁(1956年)に記載されたゼオライトK-G；英国特許第868,846号明細書(British Patent No. 868,846) (1961年)に記載されたゼオライトD；及びMiltonにより米国特許第3,030,181号明細書(U.S. Patent No. 3,030,181)に記載されたゼオライトRであり、これらの全てが参照により本明細書に組み込まれる。別の合成型態のゼオライト系チャバザイト、SSZ-13の合成は、Zonesにより米国特許第4,544,538号明細書(U.S. Pat. No. 4,544,538)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。チャバザイト構造を有する更に別の合成モレキュラーシーブ、SAPO-44の製造方法はLiuらにより米国特許第6,162,415号明細書(U.S. Patent No. 6,162,415)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0062】

SCR触媒材料として有用なモレキュラーシーブ中のシリカとアルミナの比は、広範囲に変化し得る。1つ以上の実施形態では、SCR触媒材料として有用なモレキュラーシーブは、2~300(5~250；5~200；5~100；5~50を含む)の範囲のアルミナに対するシリカのモル比(SAR)を有する。1つ以上の特定の実施形態では、モレキュラーシーブは、10~200、10~100、10~75、10~60、10~50、15~100、15~75、15~60、15~50、20~100、20~75、20~60、及び20~50の範囲のアルミナに対するシリカのモル比(SAR)を有する。より具体的な実施形態では、直前のSAR範囲のいずれかを有するモレキュラーシーブに関して、モレキュラーシーブの球状粒子は、約1.0~約5ミクロンの範囲、更に具体的には約1.0~約3.5ミクロンの範囲の粒径 $d50$ を有し、モレキュラーシーブ成分の個々の結晶は、約100~約250nmの範囲の結晶サイズを有する。

30

40

【0063】

窒素酸化物のアンモニアによる選択的接触還元のために、金属促進性ゼオライト触媒、特に、鉄促進性及び銅促進性ゼオライト触媒も適している。助触媒金属は、Cu、Fe、Co、Ni、La、Ce、Mn、V、Ag、及びそれらの組み合わせから選択され得る。特定の実施形態では、助触媒金属は、Cu、Fe、又はそれらの組み合わせである。CHA構造型及び1よりも大きいアルミナに対するシリカのモル比を有する金属促進性、特に銅促進性アルミノケイ酸塩ゼオライトは、近年、窒素還元剤を用いたリーン燃焼エンジンにおける窒素酸化物のSCR用の触媒として高い関心を集めている。酸化物として計算された、このような触媒中の助触媒金属含有率は、1つ以上の実施形態では、揮発物不含基

50

準で報告された、少なくとも約 0.1 質量%である。特定の実施形態では、助触媒金属は Cu を含み、CuO として計算される Cu 含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成されたゼオライト成分の総質量を基準として約 10 質量%までの範囲、例えば 9 質量%、8 質量%、7 質量%、6 質量%、5 質量%、4 質量%、3 質量%、2 質量%、1 質量%、0.5 質量%、及び 0.1 質量%である。特定の実施形態では、CuO として計算される Cu 含有率は、約 1 質量%～約 4 質量%の範囲にある。

【0064】

2～300のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。5～250のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。5～200のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。5～100のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。10～200のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。10～100のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。10～75のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。

【0065】

10～60のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。10～50のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。15～100のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。15～75のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1～10質量%、又は0.5～8質量%、又は0.8～6質量%、又は1～4質量%、又は更に2～3質量%の範囲にあり得る。

量%、又は0.8~6質量%、又は1~4質量%、又は更に2~3質量%の範囲にあり得る。15~60のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1~10質量%、又は0.5~8質量%、又は0.8~6質量%、又は1~4質量%、又は更に2~3質量%の範囲にあり得る。15~50のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1~10質量%、又は0.5~8質量%、又は0.8~6質量%、又は1~4質量%、又は更に2~3質量%の範囲にあり得る。

【0066】

10

20~100のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1~10質量%、又は0.5~8質量%、又は0.8~6質量%、又は1~4質量%、又は更に2~3質量%の範囲にあり得る。20~75のSARを有する特定の金属促進性ゼオライト触媒の場合、Cu含有率は、それぞれの場合に揮発物不含基準で報告された焼成ゼオライト成分の総質量を基準として、0.1~10質量%、又は0.5~8質量%、又は0.8~6質量%、又は1~4質量%、又は更に2~3質量%の範囲にあり得る。

【0067】

SCR触媒材料として有用であり得る別の例示的なモレキュラーシーブはアミノホスフェートである。アミノホスフェートの種類としては、シリコアルミノホスフェート(SAPO)、金属アルミノホスフェート(MeAPO)、及び金属シリコアルミノホスフェート(MeSAPO)が挙げられる。例示的なアルミノホスフェートモレキュラーシーブ、シリコアルミノホスフェート34(SAPO-34)の合形成態の合成は、Lokらによる米国特許第4,440,871号明細書(U.S. Patent 4,440,871)及びVan Denらによる米国特許第7,264,789号明細書(U.S. Patent 7,264,789)に記載されており、これらは参照により本明細書に組み込まれる。更に別の合成モレキュラーシーブSAPO-44の製造方法は、Liuらによる米国特許第6,162,415号明細書(U.S. Patent No. 6,162,415)に記載されており、これは参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0068】

30

HCT材料

炭化水素捕捉材料は、様々な実施形態では、一般に、ケイ酸塩、亜酸化物、Y型、ZSM-5、MFI及び/又はベータ-ゼオライトなどの様々な種類のゼオライトである。例示的なHCT触媒材料は、10員環又は12員環(任意にイオン交換され得る)を含むチャンネル構造のゼオライトである。エンジンアウト炭化水素は様々なサイズを有するので、HCT成分の1つの設計は、ほとんどのHC種を捕捉するために異なる気孔率を有する複数の材料(例えば、複数のゼオライト)の組み合わせを含む。例示的なHCT材料は、5~1000の範囲にあるアルミナに対するシリカの比(SAR)を有し得る。比較的低いSAR(即ち、5~100)を有するゼオライトは、ゼオライト骨格中により多くの酸性部位を有し、不飽和炭化水素をオリゴマー化することが知られており、これは特定のHC種を保持するのに望ましい特徴である。一方、相対的に高いSAR(100~1000)を有するゼオライトは熱的に安定しているため、より大きなHC種を捕捉するのに理想的であり得る。結果として、2つ以上のゼオライトの組み合わせ(即ち、多成分HCT)が有利に使用され、いくつかの実施形態では、このような組み合わせは5~100のSARを有する第1のゼオライト及び100~1000のSARの第2のゼオライトを含み得る。Fe又はCu交換された形のゼオライトもHCT材料として使用され得る。

40

【0069】

白金族金属(PGM)含有触媒

白金族金属(PGM)は、本明細書に開示されるシステム及び方法で使用される様々な種類の触媒で使用され得る。例えば、ある実施形態では、PGM触媒材料は、SCR-H

50

C T 触媒の上流に配置された T W C 触媒に含まれていてよく、及び / 又は、ある実施形態では、P G M 触媒材料は、S C R - H C T 触媒の下流の第 3 の触媒（これは例えば T W C 触媒、リーン N O x トラップ（L N T）、酸化触媒等であってよい）に含まれていてよい。当業者は、このような P G M 含有触媒内に組み込む P G M の有用な触媒量を容易に理解し得る。例えば、様々な実施形態では、P G M の量は、所与の触媒組成物（例えばウォッシュコート）の約 1 ~ 約 5 0 質量%の範囲内であってよく、例えば、全ウォッシュコートを基準として約 1 ~ 約 2 5 質量%又は約 1 ~ 約 1 0 質量%であってよい。

【 0 0 7 0 】

上流の T W C 触媒

上流の T W C 触媒は、典型的には、パラジウム（P d）及び / 又はロジウム（R h）及び場合により白金（P t）などの 1 つ以上の白金族金属；酸素吸蔵成分（O S C）；及び任意に、1 種以上の助触媒及び / 又は安定剤を含む。T W C 触媒は、特定の化学的性質を高めて、様々なエンジン設計に対応するために、成分の特定の場所で層に設計され得る。本明細書に開示された特定のシステムは、（アンモニアが S C R - H C T 触媒内の S C R に関与し得るので）密結合位置（C C 1 として T W C）で上流の T W C 触媒からのアンモニア生成を利用する。S C R - H C T 触媒の上流でアンモニア生成を促進するための例示的な設計としては、トップコート（T / C）中に P d を有する T W C 触媒；P t を含む T W C 触媒；及びリーン G D I 用途のために P t と B a O の両方を有する T W C 触媒（例えば T W C - L N T）が挙げられるが、これらに限定されない。1 つの可能な設計は、P d のみの T W C 触媒である。

【 0 0 7 1 】

当業者であれば、T W C 触媒の触媒充填量に変化し得ることを認識するであろう。例えば、特定の一実施形態では、上流の T W C 触媒は、1 つ以上の白金族金属、1 つ以上の卑金属酸化物、及び 1 つ以上の希土類金属酸化物を含んでいてよく、例えば約 1 ~ 1 0 g / i n ³、例えば約 1 ~ 5 g / i n ³ の全ウォッシュコート充填量（任意の数の層、例えば 1 ~ 5 層又は約 1 ~ 3 層を含む）で、例えばウォッシュコートの約 1 質量% ~ 約 6 質量%、例えばウォッシュコートの約 1 ~ 約 3 質量%の全白金族金属含有率、ウォッシュコートの約 5 0 質量% ~ 約 8 0 質量%、例えばウォッシュコートの約 5 0 質量% ~ 約 7 0 質量%の全卑金属酸化物含有率（例えば酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化バリウム）、及びウォッシュコートの約 7 . 5 質量% ~ 約 1 5 質量%、例えば約 7 . 5 質量% ~ 約 1 2 . 5 質量%の希土類金属酸化物含有率を有し、ここで、担体（例えばアルミナ）は例えば約 1 5 ~ 約 4 0 質量%である。

【 0 0 7 2 】

下流の P G M 含有触媒

典型的な下流の白金族金属（P G M）含有触媒は、少なくとも炭化水素を酸化するのに有効な触媒材料を含有する。このような触媒は、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を実質的に同時に変換するのに有効な O S C を含有する従来の三元変換（T W C）触媒として設計され得る。特定の実施形態では、H C ライトオフ及び水蒸気改質を改善する T W C 触媒（例えば、3 つの金属（P d、R h 及び P t）を全て有するもの及び / 又は過剰の R h を有するもの）が望ましいことがある。

【 0 0 7 3 】

別の P G M 含有触媒は、酸化バリウム（B a O）及び / 又はセリア（C e O ₂）などの N O x 捕捉成分及び、任意に 1 つ以上の O S C 成分を含有するリーン N O x トラップ（L N T）であってよい。

【 0 0 7 4 】

別の例示的な P G M 含有触媒は酸化触媒（O C）である。特定の P G M 含有触媒は、いくつかの実施形態では、次の任意の種類の酸素吸蔵成分（O S C）、N O x 捕捉成分、及び H C 捕捉成分のうち 1 つ以上を含まない酸化触媒としてのみ有効であり得る。本明細書に開示されたシステムで使用するための 1 つの例示的な O C は、プラチナのみの設計である。いくつかの実施形態では、白金 - パラジウム酸化触媒が望ましいことがある。ある実

施形態では、支持された白金族金属（例えば、 $Pt - Al_2O_3$ ）と共に銅ゼオライトを含むアンモニア酸化（ AMO_x ）触媒も望ましいことがある。

【0075】

下流のPGM含有触媒は、追加の有益な機能を提供するために必要に応じて層状化又はゾーン化され得る。また、当業者は、これらの様々な種類のPGM含有触媒内に組み込むPGMの有用な触媒量を容易に理解することができる。例えば、様々な実施形態では、PGMの量は、所与の触媒組成物（例えばウォッシュコート）の約1～約50質量%の範囲内にあってよく、例えば全ウォッシュコートを基準として約1質量%～約25質量%又は約1質量%～約10質量%であってよい。

【0076】

触媒複合材

触媒複合材は、担体上の1つ以上の層の触媒材料から調製され得る。本明細書に記載される触媒材料のいずれか1つ以上の分散液を用いてウォッシュコート用のスラリーが形成され得る。スラリーには、他の白金族金属、他の支持体、他の安定剤及び助触媒、及び典型的にはTWC触媒のための1つ以上の酸素吸蔵成分などの望ましい追加成分が添加され得る。

【0077】

1つ以上の実施形態では、スラリーは酸性であり、約2～約7のpHを有する。スラリーのpHは、適切な量の無機酸又は有機酸をスラリーに添加することで下げられ得る。酸と原料の相溶性を考慮する際に、無機酸と有機酸の両方の組み合わせを使用してスラリーのpHを変えることができる。無機酸として硝酸が挙げられるが、これに限定されない。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタミン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられるが、これらに限定されない。触媒物質という背景において望ましくない元素が酸の添加によって導入されないように酸の選択が適切であることに留意されたい。その後、必要に応じて、酸素吸蔵成分の水溶性又は水分散性化合物、例えばセリウム-ジルコニウム複合体、安定剤、例えば酢酸バリウム、及び助触媒、例えば硝酸ランタンがスラリーに添加され得る。その後、スラリーが粉碎されて、平均直径で約20ミクロン未満、即ち、約0.1～15ミクロンの粒径を有する実質的に全部の固体がもたらされ得る。粉碎は、ボールミル又は他の同様の装置内で行われてよく、スラリーの固形分は、例えば約10～50質量%、より具体的には約10～40質量%であってよい。次に、所望の充填量、例えば約1.0～約6.5 g/in³のウォッシュコート/金属酸化物複合材が担体上に堆積されるように、担体がかかるスラリーに1回以上浸漬され得るか又はスラリーが担体上にコーティングされ得る。その後、被覆された担体は、例えば500～600で、焼成するのに十分な時間（例えば、約1～約3時間）にわたり加熱することによって焼成される。

【0078】

典型的には、白金族金属が触媒複合材の成分として望ましい場合、金属成分は、耐火性金属酸化物支持体、例えば、活性アルミナ又はセリア-ジルコニア複合材上への成分の分散を達成するために化合物又は錯体の形態で利用される。本明細書での目的のために、「金属成分」という用語は、焼成又はその使用の際に、触媒活性形態、通常、金属又は金属酸化物に分解又は変換する任意の化合物、錯体等を指す。金属成分を耐火性金属酸化物支持体粒子上に含浸又は堆積させるために使用される液体媒体が、触媒組成物中に存在し得る金属又はその化合物又はその複合材又は他の成分と不利に反応しない限り、金属成分の水溶性又は水分散性化合物又は複合材は使用され得る。更に、このような実施形態では、液体媒体は、加熱時及び/又は真空の適用時に、揮発又は分解によって金属成分から更に除去可能でなければならない。場合によっては、触媒が使用され、運転中に直面する高温に曝されるまで、液体の除去が完了しないことがある。一般に、経済性と環境面の両面から、貴金属の可溶性化合物又は錯体の水溶液は有益に使用される。か焼段階の間、又は少なくとも複合材の使用の初期段階の間に、そのような化合物は金属又はその化合物の触媒的に活性な形に変換される。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

任意の層を担体上に堆積させるために上記と同じ方法で、更なる層が調製されて、前の層の上に堆積され得る。

【 0 0 8 0 】

担体

好ましい実施形態では、全ての種類の触媒材料が、例えば排気ガス用途のために担体上に配置される。本開示の文脈において有用な 1 つの例示的な種類の担体は、モノリシック基材である。

【 0 0 8 1 】

担体は、触媒複合材を調製するために通常使用される材料のいずれかであってよく、好ましくはセラミック又は金属ハニカム構造を含むであろう。流路が流体流通するように開いた基材（ハニカム流通基材と呼ぶ）の流入口面又は流出口面から貫通する微細な平行ガス流路を有するタイプのモノリシック基材などの任意の適切な担体を利用され得る。流入口から流出口までの実質的に直線的な経路である通路は、通路を流れるガスが触媒材料に接触するように、触媒材料がウォッシュコートとして被覆された壁によって画定される。モノリシック基材の流路は、台形、長方形、正方形、正弦波、六角形、楕円形、円形等の任意の適切な断面形状とサイズであり得る薄壁チャネルである。このような構造は、断面 1 平方インチ当たり約 60 ~ 約 900 以上のガス入口開口部（即ち、セル）を含有し得る。

10

【 0 0 8 2 】

担体はまた、いくつかの実施形態では、チャネルが交互にブロックされ、ガス流が一方向（入口方向）からチャネルに入り、チャネル壁を流れて他の方向（出口方向）からチャネルを出るようにさせる、ウォールフローフィルタ基材であってもよい。デュアル酸化触媒組成物などの触媒がウォールフローフィルタ上に被覆され得る。このような担体を使用される場合、得られるシステムは、ガス状汚染物質とともに粒子状物質を有利に除去することができる。ウォールフローフィルタ担体は、コージェライト又はシリコンカーバイドなどの当該技術分野で一般に知られている材料から作られ得る。

20

【 0 0 8 3 】

本開示によって有用な担体は、任意の適切な耐火材料、例えばコージェライト、コージェライト - アルミナ、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、ケイセン石、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ベタライト、アルミナ、アルミノシリケート等、及びそれらの組み合わせで作られ得る。本発明の触媒に有用な担体は、実質的に金属であってもよく、1 種以上の金属又は金属合金で構成されてもよい。金属性の担体は、コルゲートシート又はモノリシック形態などの様々な形状で使用され得る。好ましい金属支持体としては、耐熱金属及び金属合金、例えばチタン及びステンレス鋼、並びに鉄が実質的に又は主要な成分である他の合金が挙げられる。このような合金は、ニッケル、クロム及び / 又はアルミニウムのうち 1 種以上を含有してよく、これらの金属の全量は、有利には少なくとも 15 質量%の合金、例えば 10 ~ 25 質量%のクロム、3 ~ 8 質量%のアルミニウム及び 20 質量%までのニッケルを含み得る。合金は、マンガン、銅、バナジウム、チタン等の 1 種以上の他の金属を少量又は微量含有してもよい。金属担体の表面は、いくつかの実施形態では、高温、例えば 1000 以上で酸化されて、担体の表面上に酸化物層を形成することによって合金の耐腐食性を改善する。このような高温誘導酸化は、耐火性金属酸化物支持体と助触媒金属成分（catalytically promoting metal component）の担体への密着性を高め得る。

30

40

【 0 0 8 4 】

いくつかの実施形態では、1 つ以上の触媒材料が連続気泡フォーム基材上に堆積され得る。このような基材は当該技術分野で周知であり、典型的には、耐火性セラミック又は金属材料で形成される。

【 0 0 8 5 】

本発明の複数の例示的な実施形態を説明する前に、本発明は以下の説明に記載された構

50

成又は工程段階の詳細に限定されないことが理解されるべきである。本発明は、他の実施形態が可能であり、様々な方法で実施することができる。以下において、好ましい設計、例えば単独で又は無制限の組み合わせで使用される記載された組み合わせ、本発明の他の態様の触媒、システム、及び方法を含む使用が提供される。

【 0 0 8 6 】

具体的な実施形態

様々な実施形態を以下に列挙する。以下に列挙する実施形態が、本発明の範囲による全ての態様及び他の実施形態と組み合わせられ得ることが理解されるであろう。

【 0 0 8 7 】

実施形態 1 は、選択的接触還元触媒と炭化水素トラップとを含む S C R - H C T 触媒である。S C R 触媒材料と H C T は、例えばその上に均一な混合物で、層状構造で、又はゾーン化構造で、モノリシック基材上に堆積され得る。

10

【 0 0 8 8 】

実施形態 2 は、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を含む内燃機関の排気流のためのエミッション処理システムであって、前記システムは排気マニホールドを介して前記内燃機関と流体連通する排気管；前記排気管内の前記内燃機関の下流に配置された第 1 の三元変換触媒 (T W C - 1) ；前記排気管内の前記 T W C - 1 の下流に選択的接触還元触媒及び炭化水素トラップを含む S C R - H C T 触媒；及び前記排気管内の前記 S C R - H C T コンビネーションの下流の第 3 の触媒を含み、ここで前記第 3 の触媒は炭化水素を酸化するのに有効な量で白金族金属 (P G M) を含む、前記エミッション処理システムである。本明細書に使用される「排気マニホールド」は、その一般的な意味、即ち、エンジン排気ガスを収集するユニットを意味することが意図されており、複数のエンジン排気ガス出口が存在する場合、そこでかかるガスを組み合わせて組み合わせられた排気ガス流をもたらす働きをすることに留意されたい。通常、この組み合わせられた排気ガス流は、排気マニホールドと流体連通している「排気管」を通る。「排気管」もその一般的な意味、即ち、排気ガス (例えば、組み合わせられた排気ガス流) が放出される前に排気マニホールドから通過するチャンネルを意味する。

20

【 0 0 8 9 】

実施形態 3 は、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物を含む内燃機関の排気流のためのエミッション処理システムであって、前記システムは排気マニホールドを介して前記内燃機関と流体連通する排気管；アンモニアを生成するのに有効な前記排気管内の前記内燃機関の下流に配置された第 1 の三元変換触媒 (T W C - 1) ；前記排気管内の前記 T W C - 1 の下流に選択的接触還元 (S C R) 触媒及び炭化水素トラップ (H C T) を含む S C R - H C T 触媒 (ここで、前記 S C R 触媒は第 1 のモレキュラーシープを含み且つ前記 H C T 触媒は前記第 1 のモレキュラーシープとは異なる第 2 のモレキュラーシープを含む) ；及び前記排気管内の S C R - H C T 触媒の下流の第 2 の三元変換触媒 (T W C - 2) (ここで、前記 T W C - 2 は炭化水素を酸化するのに有効な組み合わせられた量で白金族金属 (P G M) 及び酸素吸蔵成分を含有する) を含む前記エミッション処理システムである。

30

【 0 0 9 0 】

実施形態 4 は、炭化水素 (H C) 、一酸化炭素 (C O) 、及び窒素酸化物 (N O x) を含む、ガス流を接触させることを含む排気ガスの処理方法であって、ガス流を、本明細書に開示されたエミッション処理システムのいずれかを通過させることを含み、その際、T W C - 1 との接触時に、炭化水素、一酸化炭素、及び窒素酸化物がほぼ同時に変換され、アンモニアが S C R 触媒に有効な量で生成し；S C R - H C T 触媒との接触時に、アンモニアが S C R 触媒に吸蔵され、破過 N O x の還元で使用され、且つ炭化水素が冷間始動中に前記 H C T に捕捉されて高温で放出され；且つ第 3 の触媒との接触時に、前記 H C T から放出される炭化水素がライトオフされる、前記排気ガスの処理方法である。

40

【 0 0 9 1 】

実施形態 5 は、エミッション処理の製造方法であり、前記方法は、排気管内の内燃機関の下流に配置された第 1 の三元変換 (T W C - 1) 触媒を用意すること；前記排気管内の

50

TWC - 1の下流に選択的接触還元 (SCR) 触媒及び炭化水素トラップ (HCT) を含む SCR - HCT 触媒を配置すること；及び前記排気管内の前記 SCR - HCT コンビネーションの下流に第3の触媒を配置することを含み、ここで第3の触媒は炭化水素を酸化するのに有効な量で白金族金属 (PGM) を含む、前記製造方法である。

【0092】

本明細書の実施形態1～5は、それぞれ、単独で又は組み合わせて以下の設計の特徴を有し得る：

SCR - HCT 触媒は、いくつかの実施形態では、第1のモレキュラーシーブを含む SCR 触媒材料を含み、HCT 材料は、第1のモレキュラーシーブとは異なる第2のモレキュラーシーブを含み、両方の触媒材料はモノリシック基材上に堆積し；

10

第1のモレキュラーシーブは、いくつかの実施形態では、Cu - CHA ゼオライトを含み；

第2のモレキュラーシーブは、いくつかの実施形態では、ベータゼオライトを含み；

SCR 触媒材料と HCT 材料との質量比は、いくつかの実施形態では、10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲にあり (又は 4 : 1 ~ 1 : 4 又は 1.5 : 1 ~ 1 : 1.5 又は同じ 1 : 1 である)；

モノリシック基材は、いくつかの実施形態では、フロースルー基材又はウォールフローフィルタであり；

第1のモレキュラーシーブは、いくつかの実施形態では、金属助触媒を含む8員環の小孔ゼオライトを含み、第2のモレキュラーシーブは、任意に金属助触媒を含む10員環の中孔ゼオライト又は12員環の大孔ゼオライトを含み；

20

8員環ゼオライトは、いくつかの実施形態では、CHA、SAPO、又はAEI構造を有する銅及び鉄のうち1つ以上とイオン交換され；

10員環ゼオライト又は12員環ゼオライトは、いくつかの実施形態では、金属助触媒、及びH⁺、NH⁴⁺、Cu交換又はFe交換の形でZSM - 5、ベータ、又はMFIの構造型を含み；

HCT 材料及び SCR 触媒材料は、いくつかの実施形態では、モノリシック基材上の均質に混合された層にあり；

HCT 材料及び SCR 触媒材料は、いくつかの実施形態では、モノリシック基材上の層状構造にあり；

30

HCT 材料及び SCR 触媒材料は、いくつかの実施形態では、モノリシック基材上のゾーン化構造にあり；

第3の触媒は、いくつかの実施形態では、第2の三元変換 (TWC - 2) 触媒、酸化触媒 (OC)、又はリーンNOxトラップ (LNT) のうちの1つを含み；

第3の触媒は、いくつかの実施形態では、外部熱源によって加熱され；

第3の触媒は、いくつかの実施形態では、TWC - 1のための担体に対してより小さい熱質量を有する担体を含み；

TWC - 1は、いくつかの実施形態では、密結合位置に配置されており；SCR - HCT コンビネーション及び第3の触媒は床下位置に配置されており；

TWC - 1、SCR - HCT 触媒、及び第3の触媒は、いくつかの実施形態では、全て1つのモジュール内に配置されており；

40

SCR - HCT 触媒及び第3の触媒は、いくつかの実施形態では、両方が1つのモジュールに配置されており；

エミッション処理システムは、いくつかの実施形態では、SCR - HCT 触媒の上流に空気供給源を更に含み；且つ

いくつかの実施形態では、第3の触媒がTWC - 2である場合、TWC - 2との接触時に、HCT から放出された炭化水素がライトオフされ、破過CO、HC及びNOxが変換される。

【0093】

実施例

50

以下の非限定的な例は、本発明の様々な実施形態を説明する役割を果たすであろう。各実施例では、担体はコーゼライトであった。

【0094】

実施例 1

この例は、Cu - CHA 及び H - ベータを含む SCR - HCT 触媒の調製について説明する。1 : 1 の質量比で、Cu - SSZ - 13 (SAR = 30、3% の CuO) 及び H - ベータ (SAR = 250) をスラリー中に配合し、1 平方インチ当たり 400 セルのセル密度と 4 ミル (約 100 μm) の壁厚を有するセラミック基材上に被覆した。ウォッシュコートの充填量は 550 で焼した後 3.2 g/in³ であった。SCR - HCT 触媒を、空気と 10% の蒸気の流れにおいて 850 で 10 時間エージングした。

10

【0095】

実施例 2

この例では、2 層ウォッシュコート構造を含む上流 TWC - 1 触媒の調製について説明する。2.08 g/in³ のウォッシュコート充填量を有するボトムコートは、1.53 質量% のパラジウム、20.7 質量% の高表面積ガンマアルミナ (BET 表面積: 150 m²/g)、20.9 質量% の酸化セリウム、40.8 質量% の酸化ジルコニウム、4.8 質量% の酸化バリウム、及び 11.3 質量% の希土類金属酸化物を安定剤として含有した。1.60 g/in³ のウォッシュコート充填量を有するトップコートは、0.18 質量% のロジウム、31.3 質量% の同じ高表面積のガンマ - アルミナ、6.2 質量% の酸化セリウム、50.0 質量% の酸化ジルコニウム、3.1 質量% の酸化バリウム、及び 9.4 質量% の希土類金属酸化物を安定剤として含有した。スラリーを粉砕して平均粒径を小さくし、次に 1 平方インチ当たり 600 セルのセル密度と 4 ミル (約 100 μm) の壁厚を有するセラミック基材上に被覆した。TWC - 1 触媒を 1050 のピーク温度で 50 時間にわたりガソリンエンジンでエージングした。

20

【0096】

実施例 3

この例は、実施例 2 と同じ組成を有する下流の TWC - 2 触媒を表す。この触媒を、空気と 10% の蒸気の流れにおいて 850 で 10 時間エージングした。

【0097】

実施例 4

この例は、ボトムコート中の 18.2 質量% のパラジウムを同量の白金で置き換えた以外は、実施例 3 と同じ組成を有する別の下流 TWC - 2 触媒を表す。触媒を空気と 10% の蒸気の流れにおいて 850 で 10 時間エージングした。この例は HC ライトオフと水蒸気改質を改善するための白金の添加を含む。

30

【0098】

実施例 5 (比較)

比較のために、密結合位置にある実施例 2 による TWC - 1 触媒と、床下位置にある実施例 3 による TWC - 2 触媒とを、本明細書に記載の方法に従って調製することによってエミッション制御触媒システムを形成した。

【0099】

実施例 6

密結合位置にある実施例 2 による TWC - 1 触媒と、床下位置にある実施例 1 による SCR - HCT 触媒及びそれに続く実施例 3 による TWC - 2 触媒とを、本明細書に記載の方法及び図 1 に従って調製することによって本発明のエミッション制御触媒システム (システム 1A) を形成した。

40

【0100】

実施例 7

密結合位置にある実施例 2 による TWC - 1 触媒と、床下位置にある実施例 1 による SCR - HCT 触媒及びそれに続く実施例 4 による TWC - 2 触媒とを、本明細書に記載の方法及び図 1 に従って調製することによってエミッション制御触媒システム (システム 1

50

A) を形成した。

【 0 1 0 1 】

実施例 8 (試験)

比較例 5 並びに実施例 6 及び実施例 7 のシステムを、 F T P - 7 2 駆動サイクルをシミュレートすることができる実験炉で試験した。全ての試験触媒は、対応するフルサイズのものリス触媒から穿孔された円筒形のコアであった。コア触媒の寸法は直径 1 インチ、長さ 1 . 5 インチであった。

【 0 1 0 2 】

残留 NO_x 、 HC 、及び CO エミッションの試験結果を図 6 にまとめる。比較例 5 と比較して、本発明のシステムの実施例 6 は、さらに 10 . 2 % の NO_x と 5 . 4 % の HC を変換した。 NO_x の利益は、図 7 と図 8 に示すように、排気管の NO_x と NH_3 が共に相関パターンで減少するので、 $\text{SCR} - \text{HCT}$ 触媒内で起こる受動的な $\text{NH}_3 - \text{SCR}$ 反応からもたらされることが理解される。 HC の利益は、一部は冷間始動からのものであり、一部は高温段階からのものであった。図 9 に示すように、 $\text{SCR} - \text{HCT}$ 触媒の HC トラップ効果は、冷間始動中の HC 放出の遅れによって明らかになった。床下 $\text{TWC} - 2$ のシステム性能への影響についても調べた。例えば、実施例 7 は、実施例 6 を参照して HC を更に 2 % 向上させた Pt 含有 $\text{TWC} - 2$ 触媒を冷間始動ゾーンで使用した。

【 0 1 0 3 】

本発明を好ましい実施形態に重点を置いて説明してきたが、好ましい装置及び方法のバリエーションが使用されてよく、本発明は本明細書に具体的に記載されたもの以外でも実施され得ることが意図されていることは当業者には明らかであろう。従って、本発明は、以下の特許請求の範囲によって規定される本発明の趣旨及び範囲内に包含される全ての変更を含む。

【 図 1 A 】

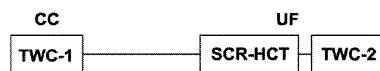


FIG. 1A

【 図 1 B 】

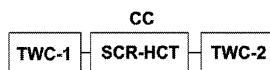


FIG. 1B

【 図 1 C 】



FIG. 1C

【 図 1 D 】

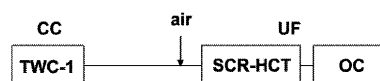


FIG. 1D

【 図 2 】

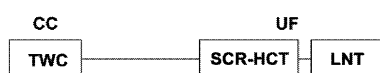


FIG. 2

【 図 3 】



FIG. 3

【 図 4 A 】

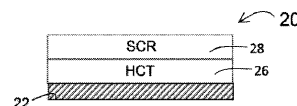


FIG. 4A

【 図 4 B 】

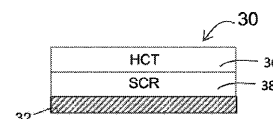


FIG. 4B

【 図 5 A 】

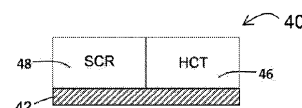
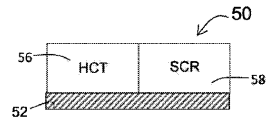
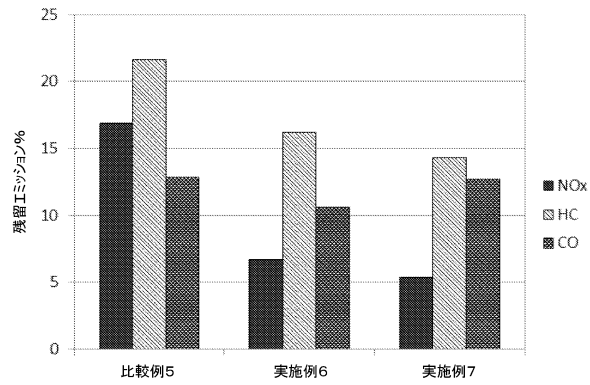


FIG. 5A

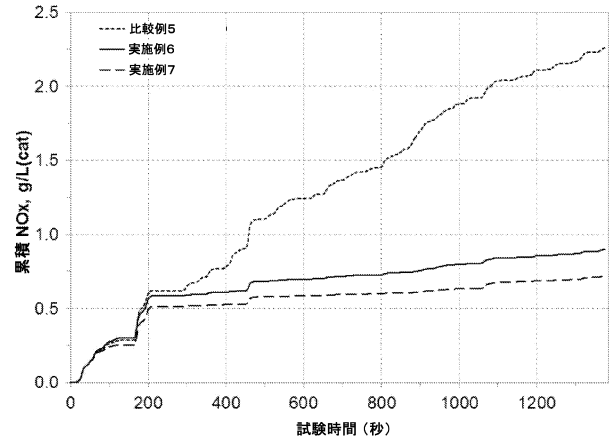
【図 5 B】



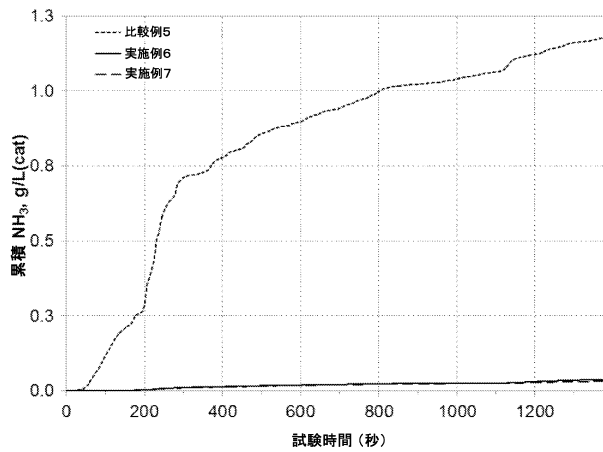
【図 6】



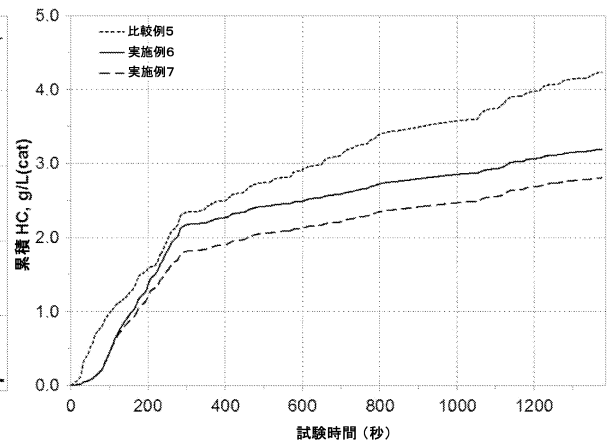
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>35/04</i> <i>3 0 1 J</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/20</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 J</i>	<i>35/04</i> <i>3 0 1 E</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/08</i> <i>B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i> <i>A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/08</i> <i>A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/20</i> <i>K</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i> <i>B</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i> <i>E</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 D</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 B</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 F</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 P</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i> <i>3 0 1 U</i>

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 シャオライ チェン

アメリカ合衆国 ニュージャージー プリンストン ジャンクション カバリー ロード 44

(72)発明者 チュンシン ジー

アメリカ合衆国 ニュージャージー ヒルズバラ ラデル コート 2

(72)発明者 ウェン - メイ シュエ

アメリカ合衆国 ニュージャージー デイトン ブラッサム サークル 912

(72)発明者 マシュー シュラッド

アメリカ合衆国 ニュージャージー プリンストン ジャンクション ベンフォード ドライブ
19

(72)発明者 シャオミン ワン

アメリカ合衆国 ニュージャージー パスキング リッジ クラーク コート 18

(72)発明者 ティアン ルオ

アメリカ合衆国 ニュージャージー ピスカタウェイ バーバー プレイス 43

(72)発明者 マイケル ディーバ

アメリカ合衆国 ニュージャージー イースト ブランズウィック フェアビュー アヴェニュー
30

(72)発明者 クヌート ヴァッサーマン

アメリカ合衆国 ニュージャージー プリンストン セイヤー ドライブ 58

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開2002-273232(JP, A)

特開2000-213336(JP, A)

米国特許出願公開第2010/0043402(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 J 21/00 - 38/74

B 0 1 D 53/86

B 0 1 D 53/94

F 0 1 N 3/00 - 3/38