

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6625537号
(P6625537)

(45) 発行日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(24) 登録日 令和1年12月6日(2019.12.6)

(51) Int.Cl.

F 1

B 0 1 J	23/34	(2006.01)	B 0 1 J	23/34	Z A B A
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 O 1 C
B 0 1 D	53/94	(2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 4 5
B 0 1 J	23/656	(2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 2 2
F 0 1 N	3/10	(2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 8 0

請求項の数 18 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-540477 (P2016-540477)
(86) (22) 出願日	平成26年12月15日(2014.12.15)
(65) 公表番号	特表2017-501031 (P2017-501031A)
(43) 公表日	平成29年1月12日(2017.1.12)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/070356
(87) 国際公開番号	W02015/095056
(87) 国際公開日	平成27年6月25日(2015.6.25)
審査請求日	平成29年11月22日(2017.11.22)
(31) 優先権主張番号	14/107,704
(32) 優先日	平成25年12月16日(2013.12.16)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国(US)

(73) 特許権者	505470786 ビーエースエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O 7932、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、100
(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聰明
(72) 発明者	スン、シヤン アメリカ合衆国、10128 ニューヨー ク州、ニューヨーク、イー 90 ストリ ート 300、アパートメント 5ディ ー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】マンガン含有ディーゼル酸化触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

希薄燃焼エンジンからの排ガス排出物の削減のための酸化触媒複合材料であって、長さ、入口端及び出口端を有する担体基材と、前記担体上の酸化触媒の触媒材料を含み、前記酸化触媒の触媒材料が、第1の耐火性金属酸化物支持体、白金(Pt)成分及びパラジウム(Pd)成分を含み、そのPt:Pd比が10:1~1:10の範囲にある第1のウォッシュコート層；並びに

第2の耐火性のMn含有金属酸化物支持体、ゼオライト、 $10\text{ g} / \text{ft}^3 \sim 100\text{ g} / \text{ft}^3$ の範囲の量のPt成分、及び該Pt成分の10重量%以下であって、 $0.1\text{ g} / \text{ft}^3 \sim 10\text{ g} / \text{ft}^3$ の範囲の量のPd成分を含む第2のウォッシュコート層

を含み、

希薄燃焼エンジン排ガス中の炭化水素及び一酸化炭素を削減し、かつNOをNO₂に酸化するために使用され、

前記第1のウォッシュコート層が前記担体基材上にコーティングされ、前記第2のウォッシュコート層が前記第1のウォッシュコート層の上部にコーティングされる酸化触媒複合材料。

【請求項 2】

希薄燃焼エンジンからの排ガス排出物の削減のための酸化触媒複合材料であって、長さ、入口端及び出口端を有する担体基材と、前記担体上の酸化触媒の触媒材料を含み、前記酸化触媒の触媒材料が、第1の耐火性金属酸化物支持体、白金(Pt)成分及びパ

10

20

ラジウム(P d)成分を含み、その Pt : P d 比が 10 : 1 ~ 1 : 10 の範囲にある第 1 のウォッシュコート層；並びに

第 2 の耐火性の Mn 含有金属酸化物支持体、ゼオライト、Pt 成分を含む第 2 のウォッシュコート層

を含み、

希薄燃焼エンジン排ガス中の炭化水素及び一酸化炭素を削減し、かつ NO を NO₂ に酸化するために使用され、

前記第 1 のウォッシュコート層が前記担体基材上にコーティングされ、前記第 2 のウォッシュコート層が前記第 1 のウォッシュコート層の上部にコーティングされ、

前記第 2 のウォッシュコート層がパラジウムを実質的に含まない、
酸化触媒複合材料。 10

【請求項 3】

前記第 2 の耐火性金属酸化物支持体の Mn 含有量が、0.1 重量 % ~ 30 重量 % の範囲にある、請求項 1 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 4】

前記 Mn 含有量が、3 ~ 10 重量 % の範囲にある、請求項 3 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 5】

前記 Mn が、前記耐火性金属酸化物支持体を有する Mn 含有固溶体、含浸によって前記耐火性金属酸化物支持体上に分散した Mn 表面、及び前記耐火性金属酸化物支持体粒子上の別々のマンガン酸化物粒子からなる群から選択される形態で存在する、請求項 3 に記載の酸化触媒複合材料。 20

【請求項 6】

前記 Mn が、酢酸 Mn 、硝酸 Mn 、硫酸 Mn 、もしくはそれらの組み合わせから選択される可溶性 Mn 種、又は MnO 、Mn₂O₃ 、MnO₂ 、及びそれらの組み合わせから選択されるバルク Mn 酸化物由来である、請求項 3 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 7】

前記第 2 の耐火性金属酸化物支持体が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 3 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 8】

前記第 2 のウォッシュコート層が、ZSM - 5 、ベータ、モルデナイト、Y型ゼオライト、菱沸石、フェリエライト、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される 6 ~ 12 個の環構造の形態で水熱安定ゼオライトを含む、請求項 1 に記載の酸化触媒複合材料。 30

【請求項 9】

前記第 1 の耐火性金属酸化物支持体が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、又はそれらの組み合わせを含む、請求項 1 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 10】

前記第 1 のウォッシュコート層が、各成分を 10 g / ft³ ~ 100 g / ft³ の範囲の量で Pt 成分及び Pd 成分を含む、請求項 1 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 11】

前記第 2 のウォッシュコート層がバリウムを実質的に含まず、かつ前記第 1 のウォッシュコート層がゼオライトを実質的に含まない、請求項 1 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 12】

前記 Mn が、Fe 、Ni 、Co 、Cu 、Ce 、Sn 、Ir 、In 、又はそれらの組み合わせと共に添加される、請求項 3 に記載の酸化触媒複合材料。

【請求項 13】

ディーゼルエンジンの排ガス流を処理する方法であって、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の酸化触媒複合材料と排ガス流を接触させることを含む方法。

【請求項 14】

前記酸化触媒複合材料のすぐ下流の、壁流フィルター モノリス上に配置された SCR 触

10

20

30

40

50

媒組成物に前記排ガス流を通過させることをさらに含む、請求項1_3に記載の方法。

【請求項 1 5】

炭化水素、一酸化炭素、及び他の排ガス成分を含む希薄燃焼エンジンの排ガス流の処理システムであって、

排気マニホールドを介して前記希薄燃焼エンジンと流体連通する排気管；

前記担体基材がフロースルーベースである請求項1～1_2のいずれか一項に記載の酸化触媒複合材料；並びに

前記酸化触媒複合材料の下流に位置する触媒すすフィルター及びSCR触媒；を含むシステム。

【請求項 1 6】

10

さらに希薄NO_xトラップを含む、請求項1_5に記載のシステム。

【請求項 1 7】

前記希薄NO_xトラップが、バリウム成分及びロジウム成分を含む、請求項1_6に記載のシステム。

【請求項 1 8】

前記SCR触媒が前記触媒すすフィルター上にコーティングされるか、あるいは

前記SCR触媒が、前記酸化触媒複合材料のすぐ下流のフロースルーベース上にコーティングされるとともに、前記触媒すすフィルターが前記SCR触媒の下流に存在する、請求項1_5に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、マンガンを含む酸化触媒に関する。より具体的には、実施形態は、耐火性金属酸化物支持体上にマンガンを含む層状触媒組成物、かつ一酸化炭素及び炭化水素排出物を低減するため、一酸化窒素を二酸化窒素に酸化するため、並びにディーゼルエンジンシステムにおける下流のSCR性能を高めるためのそれらの使用を対象とする。

【背景技術】

【0002】

希薄燃焼エンジン、例えば、ディーゼルエンジン及び希薄燃焼ガソリンエンジンの動作は、優れた燃料経済性をユーザに提供し、燃料希薄条件下で、高い空気／燃料比でのそれらの動作により、気相の炭化水素及び一酸化炭素の排出物が少ない。さらに、ディーゼルエンジンは、その燃料経済性、耐久性、及び低速で高トルクを生み出す能力の点で、ガソリン（火花点火）エンジンを上回る有意な利点を提供する。

30

【0003】

しかしながら、排出物の観点から、ディーゼルエンジンは、その火花点火対応物よりも深刻な問題を呈する。ディーゼルエンジンの排ガスが不均質な混合物であるため、排出物問題は、粒子状物質（PM）、窒素酸化物（NO_x）、未燃炭化水素（HC）、及び一酸化炭素（CO）に関連する。

【0004】

NO_xは、とりわけ、一酸化窒素（NO）及び二酸化窒素（NO₂）を含む様々な窒素酸化物の化学種を説明するために使用される用語である。NOは、太陽光及び炭化水素の存在下での一連の反応を介して光化学スモッグ形成として知られるプロセスを経ると考えられているNO₂に上層大気中で変換すること、並びに酸性雨の著しい貢献者であることが理由で懸念されている。一方、グランドレベルのNO₂は、酸化剤としての高い可能性を有し、強い肺刺激物である。

40

【0005】

典型的には、高NO_xの変換率は還元剤に富む条件を必要とするため、希薄燃焼エンジンからのNO_xの効果的な削減を達成することは困難である。排気流のNO_x成分の無害な成分への変換は、一般的には、燃料希薄条件下での動作のために特別なNO_x削減戦略を必要とする。それらの戦略の1つはNO_xの選択的触媒還元（SCR）を利用し、これ

50

は、S C R触媒、例えば、C u、F eなどの卑金属、もしくは他の卑金属で促進されるバナジア - チタニア系触媒又はゼオライト上の還元剤（例えば、尿素）の存在下でのN O_x反応を伴う。特に、低温域（すなわち、< 250 ）においてS C R触媒に対する供給ガス中のN O₂ / N O_x の比が適切である場合に、性能向上を観察することができる。これらの汚染物質の二酸化炭素及び水への酸化を触媒することにより、炭化水素と一酸化炭素の両方のガス状汚染物質を変換するディーゼルエンジンの排ガス処理に使用するための、耐火性金属酸化物支持体上に分散した白金族金属（P G M）などの貴金属を含む酸化触媒が公知である。かかる触媒は、一般的に、大気に通気する前に排ガスを処理するために、ディーゼルエンジンからの排気流路に配置されるディーゼル酸化触媒（D O C）と呼ばれる単位に含まれている。典型的には、このディーゼル酸化触媒は、1以上の触媒コーティング組成物が堆積する際に、（例えば、フロースルーモノリス担体などの）セラミック又は金属担体基材上に形成される。気体のH C、C O、及び粒子状物質の可溶性有機画分（S O F）の変換に加えて、（典型的には、耐火性酸化物支持体上に分散した）白金族金属を含有する酸化触媒は、一酸化窒素（N O）のN O₂への酸化を促進する。

【0006】

内燃エンジンの排ガスを処理するのに使用される触媒は、エンジンの排ガスが排ガス中の有害成分の効率的な触媒変換にとって十分に高い温度ではないために、エンジン動作の最初のコールドスタート期間などの比較的低い温度動作期間中ではあまり効果的ではない。この目的のために、ガス状汚染物質、通常、炭化水素を吸着するために触媒処理システムの一部として、ゼオライトなどの吸着材料を含めて、最初のコールドスタート期間中にそれらを保持することが当技術分野で公知である。排ガス温度が上昇すると、吸着した炭化水素が吸着剤から導かれ、より高い温度での触媒処理に供される。

【0007】

ディーゼルエンジンからの排ガス排出物を処理するのに使用するための、耐火性金属酸化物支持体上に分散した白金族金属（P G M）を含む酸化触媒が公知である。白金（P t）は、依然として、希薄条件下でかつ燃料硫黄の存在下での高温熟成後に、D O C中のC O及びH Cを酸化するのに最も効果的な金属として存在する。パラジウム（P d）系触媒を使用することの主な利点の1つは、P tに比べてP dのコストが低いことである。しかしながら、P dベースのディーゼル酸化触媒は、典型的には、特に、（高硫黄含有燃料からの）高レベルの硫黄を含有する排ガスを処理するために使用される場合、又はH C貯蔵材料と共に使用される場合に、C O及びH Cの酸化のためにより高いライトオフ温度を示す。特定の成分の「ライトオフ」温度は、その成分の50%が反応する温度である。P d含有D O Cは、H Cを変換し、かつ／又はN O_xを酸化するP tの活性に害を与え、また触媒を硫黄被毒に対してより感受性にさせ得る。それらの特性は、典型的には、特に、エンジン温度がほとんどの運転条件について250 未満のままである低負荷ディーゼル用途では、希薄燃焼動作におけるP dに富む酸化触媒の使用を制限している。

【0008】

ディーゼル酸化触媒の改良が継続的に必要とされている。D O Cから出る排ガスのN O₂含有量の増加をもたらすディーゼル酸化触媒（D O C）を提供することが望ましい。N O₂含有量の増加は、下流のN O_x除去、特に、下流のS C R触媒の性能を改善することが望ましい。さらに、C Oのライトオフ温度を低下させるディーゼル酸化触媒を提供することが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0009】

第1の態様は、酸化触媒複合材料に関する。第1の実施形態において、希薄燃焼エンジンからの排ガス排出物の削減のための酸化触媒複合材料は、長さ、入口端、及び出口端を有する担体基材、担体上の酸化触媒の触媒材料を含み、この酸化触媒の触媒材料は、第1の耐火性金属酸化物支持体、P t : P d比が約10 : 1 ~ 1 : 10の範囲の白金（P t）成分及びパラジウム（P d）成分を含む第1のウォッシュコート層；第2の耐火性のM n

10

20

30

40

50

含有金属酸化物支持体、ゼオライト、Pt成分、及び必要に応じて、Pd成分を含む第2のウォッシュコート層を含む。該酸化触媒複合材料は、希薄燃焼エンジン排ガス中の炭化水素及び一酸化炭素を削減し、かつNOをNO₂に酸化するのに効果的である。

【0010】

第2の実施形態において、第1の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2のウォッシュコート層は、さらにパラジウム成分を含み、第2のウォッシュコート層のPt:Pd比は1:0~10:1の範囲にある。

【0011】

第3の実施形態において、第1及び第2の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2のウォッシュコート層は、パラジウムを実質的に含まない。

10

【0012】

第4の実施形態において、第2の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2の層のパラジウム成分は、約0.1g/ft³~約10g/ft³の範囲の量で存在する。

【0013】

第5の実施形態において、第1~第4の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第1のウォッシュコート層は担体基材上にコーティングされ、第2のウォッシュコート層は第1のウォッシュコート層の上部にコーティングされる。

【0014】

第6の実施形態において、第1~第5の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2の耐火性金属酸化物支持体はMnを含有し、そのMn含有量は、0.1重量%~30重量%の範囲にある。

20

【0015】

第7の実施形態において、第1~第6の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、そのMn含有量は、3~10重量%の範囲にある。

【0016】

第8の実施形態において、第6及び第7の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、Mnは、耐火性金属酸化物を有するMn含有固溶体、含浸によって耐火性金属酸化物上に分散したMn表面、及び耐火性金属酸化物粒子上の別々のマンガン酸化物粒子からなる群から選択される形態で存在する。

【0017】

30

第9の実施形態において、第6~第8の実施形態の酸化触媒が改良され、Mnは、可溶性Mn種又はバルクMn酸化物に由来する。

【0018】

第10の実施形態において、第9の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、可溶性Mn種は、酢酸Mn、硝酸Mn、硫酸Mn、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0019】

第11の実施形態において、第9及び第10の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、バルクMn酸化物は、MnO、Mn₂O₃、MnO₂、又はそれらの組み合わせから選択される。

40

【0020】

第12の実施形態において、第6~第8の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2の耐火性金属酸化物支持体は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、又はそれらの組み合わせの酸化物を含む。

【0021】

第13の実施形態において、第1~第12の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2のウォッシュコート層は、約10g/ft³~100g/ft³の範囲の量でPt成分を含む。

【0022】

第14の実施形態において、第13の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2の

50

ウォッシュコート層は、さらに、約 $0.1 \text{ g} / \text{ft}^3$ ~ $10 \text{ g} / \text{ft}^3$ の範囲の量で Pd 成分を含む。

【0023】

第15の実施形態において、第13及び第14の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2のウォッシュコート層は、ZSM-5、ベータ、モルデナイト、Y型ゼオライト、菱沸石、フェリエライト、又はそれらの組み合わせから選択される6~12員の環構造の形態で水熱安定ゼオライトを含む。

【0024】

第16の実施形態において、第1~第15の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第1の耐火性金属酸化物支持体は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、又はそれらの組み合わせの酸化物を含む。 10

【0025】

第17の実施形態において、第1~第16の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第1のウォッシュコート層は、約 $10 \text{ g} / \text{ft}^3$ ~ $100 \text{ g} / \text{ft}^3$ の範囲の量で Pt 成分を含む。

【0026】

第18の実施形態において、第1~第17の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第1のウォッシュコート層は、約 $10 \text{ g} / \text{ft}^3$ ~ $100 \text{ g} / \text{ft}^3$ の範囲の量で Pd 成分を含む。 20

【0027】

第19の実施形態において、第1~第18の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2のウォッシュコート層はバリウムを実質的に含まず、第1のウォッシュコート層はゼオライトを実質的に含まない。

【0028】

第20の実施形態において、第1~第19の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第2のウォッシュコート層は担体基材上にコーティングされ、第1のウォッシュコート層は第2のウォッシュコート層の上部にコーティングされる。

【0029】

第21の実施形態において、第1~第20の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、担体基材はフロースルーモノリスを含む。 30

【0030】

第22の実施形態において、第1~第21の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、第1のウォッシュコート層及び第2のウォッシュコート層は共に担体上にコーティングされる。

【0031】

第23の実施形態において、第6~第8の実施形態の酸化触媒複合材料が改良され、Mnは、Fe、Ni、Co、Cu、Ce、Sn、Ir、In、及びそれらの組み合わせと共に添加される。

【0032】

本発明の第2の態様は、ディーゼルエンジンの排ガス流を処理する方法を対象とする。 40
第24の実施形態において、本方法は、第1~第23の実施形態の酸化触媒複合材料と排ガス流を接触させることを含む。

【0033】

第25の実施形態において、第24の実施形態の方法が改良され、本方法は、さらに、酸化触媒のすぐ下流で SCR触媒組成物に排ガス流を通過させることを含む。

【0034】

第26の実施形態において、第24及び第25の実施形態の方法が改良され、SCR触媒組成物は壁流フィルターモノリス上に配置される。

【0035】

本発明の第3の態様は、炭化水素、一酸化炭素、及び他の排ガス成分を含む希薄燃焼工 50

ンジンの排ガス流の処理システムを対象とする。第27の実施形態において、該システムは、排気マニホールドを介して希薄燃焼エンジンと流体連通する排気管；担体基材がフロースルーベースである第1～第23の実施形態の酸化触媒複合材料；並びに酸化触媒の下流に位置する触媒すすフィルター及びSCR触媒を含む。

【0036】

第28の実施形態において、第27の実施形態のシステムが改良され、第1～第23の実施形態のMn含有酸化触媒は、希薄NO_xトラップに添加される。

【0037】

第29の実施形態において、第27及び第28の実施形態のシステムが改良され、希薄NO_xトラップは、バリウム成分及びロジウム成分を含む。

10

【0038】

第30の実施形態において、第27～第29の実施形態のシステムが改良され、SCR触媒は、触媒すすフィルター上にコーティングされる。

【0039】

第31の実施形態において、第27～第30の実施形態のシステムが改良され、SCR触媒は、酸化触媒のすぐ下流のフロースルーベース上に存在し、触媒すすフィルターはSCR触媒の下流に存在する。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】1以上の実施形態による酸化触媒複合材料を含み得るハニカム型耐火性担体部材の斜視図である。

20

【図2】図1に示したガス流路の1つの拡大図を示す、図1に関して拡大した部分断面図である。

【図3】図1に示したガス流路の1つの拡大図を示す、図1に関して拡大した部分断面図である。

【図4】様々な実施形態による酸化触媒複合材料の断面図である。

【図5】1以上の実施形態によるエンジン処理システムの概略図である。

【図6】1以上の実施形態によるエンジン処理システムの概略図である。

【図7】1以上の実施形態によるエンジン処理システムの概略図である。

【図8A】実施例に従って調製した触媒のCO吸収を示すIRスペクトルである。

30

【図8B】実施例に従って調製した触媒のCO吸収を示すIRスペクトルである。

【図8C】実施例に従って調製した触媒のCO吸収を示すIRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0041】

本発明のいくつかの代表的な実施形態を説明する前に、それらの実施形態は、本発明の原理及び用途の単なる例示であることを理解されたい。したがって、代表的な実施形態に対して多数の変更が行われてもよく、開示されているような本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなく、他の配置が考案され得ることを理解されたい。

【0042】

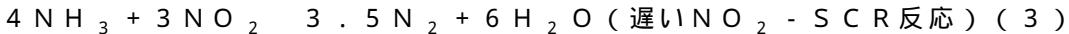
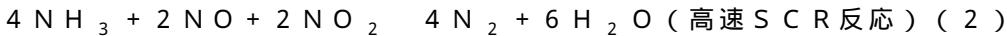
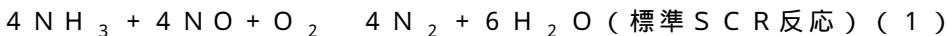
本発明の実施形態によると、耐火性金属酸化物支持体にマンガンを組み込むと、DOC、潜在的には同様にフィルターから出る排ガスのNO₂含有量を増加させ、したがって、下流のSCR反応を改善する酸化触媒が得られることが判明した。1以上の実施形態において、該酸化触媒は、該酸化触媒のすぐ下流に位置するSCR触媒成分上でNO_xの低温SCRに十分なNO₂を生成する。本明細書で使用する「下流」は、該酸化触媒とSCR触媒との間に触媒が介在することを排除しない。もちろん、還元剤噴射弁は、SCR触媒の上流、1以上の実施形態によると、SCR触媒のすぐ上流に位置する。還元剤は、典型的には、アンモニア又は尿素もしくは尿素溶液などのアンモニア前駆体などの窒素還元剤である。1以上の実施形態によると、CO及びHCライトオフを低下させるなどのディーゼル酸化触媒の他の機能が改善される。

【0043】

40

50

当技術分野で公知であるように、アンモニアの存在下での NO_x のSCRは、以下の反応を含む：



【0044】

反応「(2)」は、高速SCR反応と呼ばれる。出願人らは、SCR触媒がディーゼル酸化触媒のすぐ下流にある時、例えば、SCR触媒がフィルター上に存在する時、又はSCR触媒がDOCの下流のフロースルーベースを通る流れにある時に、炭化水素は高速SCR反応を阻害する傾向があると判断した。さらに、低温、例えば、150～300、又は150～250の間では、従来のディーゼル酸化触媒は、300未満及び250未満の温度で NO_x のSCRを促進するのに十分な NO_2 を提供しない。本発明の1以上の実施形態によるディーゼル酸化触媒は、低温、例えば、300未満、いくつかの実施形態において、250未満で NO_x のSCRを促進する。1以上の実施形態において、ディーゼル酸化触媒は、HCを捕集し、HCがディーゼル酸化触媒の下流のSCR触媒における高速SCR反応を阻害するのを防止する。

【0045】

1以上の実施形態によると、酸化触媒複合材料は、長さ、入口端及び出口端を有する担体基材、担体基材上の酸化触媒の触媒材料を含み、この酸化触媒の触媒材料は、第1の耐火性金属酸化物支持体並びにPt成分及びPd成分を含む第1のウォッシュコート層と、第2の耐火性のMn含有金属酸化物支持体、ゼオライト、及びPt成分を含む第2のウォッシュコート層と、を含む。1以上の実施形態において、該酸化触媒複合材料は、希薄燃焼エンジン排ガス中の炭化水素及び一酸化炭素を削減し、かつNOを NO_2 に酸化するのに効果的である。

【0046】

本明細書で使用する用語に関して、以下の定義を提供する。

【0047】

本明細書で使用する用語「触媒複合材料」は、触媒成分、例えば、CO、HC、及びNOの酸化を触媒するのに効果的なPGM成分を含有する1以上のウォッシュコート層を有する担体基材、例えば、ハニカム基材を含む触媒物品を指す。

【0048】

本明細書中で使用する用語「ウォッシュコート」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の、ハニカム型担体部材などの担体基材材料に適用される触媒材料又は他の材料の薄い接着性コーティングの技術分野における通常の意味を有する。当技術分野で理解されるように、ウォッシュコートはスラリー中の粒子の分散液から得られ、これを基材に適用し、乾燥して、焼成すると、多孔質ウォッシュコートが得られる。

【0049】

本明細書で使用する用語「耐火性金属酸化物支持体」及び「支持体」は、追加の化学化合物又は元素が運ばれる際の下地の高表面積材料を指す。支持体粒子は、20より大きい孔で、広い細孔分布を有する。本明細書で定義されるように、かかる金属酸化物支持体は、分子篩、特に、ゼオライトを除外する。特定の実施形態において、高表面積の耐火性金属酸化物支持体は、例えば、「ガンマアルミナ」又は「活性化アルミナ」とも呼ばれ、典型的には、1グラムにつき60平方メートルを超えるBET表面積(m^2/g)を示し、最高で約 $200\text{m}^2/\text{g}$ 又はそれ以上の場合も多いアルミナ支持体材料を利用することができます。かかる活性化アルミナは、通常、アルミナのガンマ及びデルタ相の混合物であるが、実質的な量のイータ、カッパ及びシータアルミナ相を含んでもよい。活性化アルミナ以外の耐火性金属酸化物は、所定の触媒中の触媒成分の少なくとも一部の支持体として使用することができる。例えば、かかる使用のためのバルクセリア、ジルコニア、アルファアルミナ、シリカ、チタニア、及び他の材料が公知である。本発明の1以上の実施形態は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、セリア、シリカ・アルミナ、ジルコニア

10

20

30

40

50

- アルミナ、チタニア - アルミナ、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、ジルコニア - シリカ、チタニア - シリカ、もしくはジルコニア - チタニア、又はそれらの組み合わせからなる群から選択される活性化化合物を含む耐火性金属酸化物支持体を含む。これらの材料の多くは、活性化アルミナよりもかなり低い BET 表面積を有するという欠点があるが、その欠点は、生じる触媒のより高い耐久性又は性能向上によって相殺される傾向がある。本明細書で使用する用語「BET 表面積」は、N₂ 吸着によって表面積を決定するためのブルナウアー・エメット・テラー法を指すその通常の意味を有する。細孔径及び細孔容積も、BET - 型 N₂ 吸着又は脱着実験を用いて決定することができる。

10

【0050】

1 以上の実施形態によると、第 1 のウォッシュコート層は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、又はそれらの組み合わせの酸化物を含む第 1 の耐火性金属酸化物支持体を含む。具体的な実施形態において、第 1 のウォッシュコート層は、BET 表面積が 60、70、80、90、100、150、180、200、250、及び 300 m² / g を含む 60 ~ 300 m² / g のアルミナ、より具体的には、ガンマアルミナ又は活性化アルミナを含む。

【0051】

1 以上の実施形態によると、第 2 のウォッシュコート層は、マンガン (Mn) 酸化物を含有する第 2 の耐火性金属酸化物支持体を含む。1 以上の実施形態において、Mn 含有量は、第 2 の耐火性金属酸化物支持体の重量に基づいて、0.1 重量% ~ 20 重量% (0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、15.0、及び 20.0 重量% を含む) の範囲にある。特定の実施形態において、Mn 含有量は、3 ~ 10 重量% の範囲にある。

20

【0052】

理論に束縛されるものではないが、特許請求の範囲の形態のアルミナマンガンは、硫黄被毒に中性であると考えられている。言い換えれば、Mn は、宿主の硫黄耐性を変更しない。本明細書で使用する用語「硫黄熟成」又は「硫黄耐性」又は「硫黄抵抗性」は、硫黄酸化物 (SO_x) の影響後も排ガスに含まれる NO、CO、及び HC を酸化する酸化触媒の abilities を指す。Mn は、バルク形態もしくは表面形態のいずれかで、又は別々のマンガン酸化物形態として耐火性金属酸化物支持体に組み込むことができる。1 以上の実施形態において、Mn は、酢酸 Mn、硝酸 Mn、硫酸 Mn、又はそれらの組み合わせから選択される水溶性 Mn 種に由来する。他の実施形態において、Mn は、MnO、Mn₂O₃、MnO₂、及びそれらの組み合わせから選択されるバルク Mn 酸化物に由来する。

30

【0053】

1 以上の実施形態によると、耐火性金属酸化物支持体を Mn 塩と共に含浸する。本明細書で使用する用語「含浸」は、Mn 含有溶液が、ゼオライト又は耐火性金属酸化物支持体などの材料の孔の中に入れられることを意味する。詳細な実施形態において、金属の含浸は初期湿潤によって達成され、希釈された Mn 含有溶液の容積は、支持体の細孔容積にほぼ等しい。初期湿潤含浸は、一般的に、材料の細孔システム全体に前駆体溶液の実質的に均一な分布をもたらす。金属を添加する他の方法も、当技術分野において公知であり、使用することができる。

40

【0054】

したがって、1 以上の実施形態によると、耐火性金属酸化物支持体にプラネタリーミキサー中に Mn 溶液を滴下処理し、Mn を有する供給源を含浸させる。他の実施形態において、耐火性の Mn 含有金属酸化物支持体は、商業的供給源から入手することができる。具体的な実施形態において、第 2 のウォッシュコート層は、Mn / アルミナ耐火性金属酸化物支持体、ゼオライト、及び Pt 成分を含む。

【0055】

マンガンは、耐火性酸化物支持体材料とマンガンが共に固溶体中に存在するように、マ

50

ンガンと耐火性酸化物支持体前駆体を共沈殿させ、次いで、共沈殿材料を焼成することにより耐火性酸化物支持体と共に含めることができる。したがって、1以上の実施形態によると、マンガン、アルミニウム、セリウム、ケイ素、ジルコニウム及びチタンの酸化物を含有する混合酸化物を形成することができる。

【0056】

マンガンは、別々のマンガン酸化物粒子として耐火性酸化物支持体の表面上に分散させることもできる。

【0057】

1以上の実施形態において、Mnは、Fe、Ni、Co、Cu、Ce、Sn、Ir、及びInから選択される1以上の金属と共に添加することができる。Mnが1種以上の金属と共に添加されるような場合には、混合酸化物を形成できることが理解されるであろう。10

【0058】

理論に束縛されるものではないが、マンガンは白金と有益に相互作用すると考えられる。1以上の実施形態において、白金がマンガン含有支持体上に担持されているマンガンと白金の組み合わせは、NO酸化を改善するのに相乗効果をもたらす。Ptを含まず、マンガンを含む酸化触媒は、マンガン単独の実質的な活性を示す既存の特許文献とは対照的に、非常に低いNO酸化活性を有することが判明した。しかしながら、1以上の実施形態によると、マンガンが白金を促進すると、マンガンと白金の組み合わせを含む酸化触媒複合材料が作製され、これは、白金単独ベースの触媒よりも効果的な触媒をもたらすという予想外の相乗効果が見出された。20

【0059】

本明細書で使用する用語「白金族金属」又は「PGM」は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、及びそれらの混合物を含む、元素の周期律表で定義される1以上の化学元素を指す。1以上の実施形態において、白金族金属は、白金及びパラジウム、並びにそれらの混合物からなる群から選択される。他の実施形態において、ロジウムは、ウォッシュコート層のうちの1以上に添加することができる。

【0060】

第1のウォッシュコート層中の白金対パラジウム比は、広範囲にわたって変化し得る。一般的には、第1のウォッシュコート層の白金対パラジウム重量比に関する限り、特別な制限はない。1以上の実施形態において、第1のウォッシュコート層の白金対パラジウム重量比は、10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、及び1:10を含む約10:1~1:10の範囲にある。第1のウォッシュコート層のPGM添加量は、約10g/ft³~200g/ft³の範囲であり得る。一般的に、第1のウォッシュコート層のパラジウム含有量に関する限り、特別な制限はない。また、第1のウォッシュコート層の白金含有量に関する限り、特別な制限はない。具体的な実施形態において、第1のウォッシュコート層中のPtの添加量は、約10g/ft³~100g/ft³の範囲にあり、第1のウォッシュコート層中のPdの添加量は、約10g/ft³~100g/ft³の範囲にある。3040

【0061】

したがって、1以上の実施形態において、該酸化触媒複合材料は、長さ、入口端、及び出口端を有する担体基材、担体基材上の酸化触媒の触媒材料を含み、この酸化触媒の触媒材料は、第1の耐火性金属酸化物支持体、Pt:Pd比が約10:1~1:10の範囲のPt成分及びPd成分を含む第1のウォッシュコート層と、第2の耐火性のMn含有金属酸化物支持体、ゼオライト、及びPt成分を含む第2のウォッシュコート層と、を含む。1以上の実施形態において、第2のウォッシュコート層は、必要に応じて、Pt:Pd比が1:0~10:1であるようにPd成分を含む。一般的に、第2のウォッシュコート層の全白金含有量に関する限り、特別な制限はない。1以上の実施形態において、第2のウォッシュコート層中のPtの添加量は、約10g/ft³~100g/ft³の範囲にあ50

り、第2のウォッシュコート層中のPdの添加量は、約0.1g / ft³ ~ 10g / ft³の範囲にある。かかる実施形態において、第2のウォッシュコート層中のPGMの重量でPdが10%以下の量の第2のPt含有ウォッシュコートに、Pdが低レベルで添加される。具体的な実施形態において、Pdは、約9重量%、8重量%、7重量%、6重量%、5重量%、4重量%、3重量%、2重量%、及び1重量%未満を含めて、約10重量%未満存在する。

【0062】

1以上の実施形態によると、ガス状汚染物質、通常は、炭化水素を吸着し、最初のコードスタート期間中にそれらを保持するために、ゼオライトであり得る吸着材料を触媒複合材料の一部として含めてよい。排ガス温度が上昇すると、吸着した炭化水素が吸着剤から導かれ、より高い温度での触媒処理に供される。したがって、1以上の実施形態において、第2のウォッシュコート層は、ゼオライトなどの炭化水素貯蔵化合物を含む。ゼオライトなどの、本明細書で使用する用語「分子篩」は、特定の形態で触媒貴重金属を担持し得る材料を指し、この材料は実質的に均一な細孔分布を有し、平均孔径が20以下である。

【0063】

典型的には、ABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWI、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON、又はこれらの組み合わせの構造型などのゼオライト／アルミニノケイ酸塩の全ての構造型を使用することができます。

【0064】

ゼオライトは、天然、又はフォージャサイト、菱沸石、クリノプチロライト、モルデナイト、シリカライト、ゼオライトX、ゼオライトY、超安定ゼオライトY、ZSM-5、ZSM-12、SSZ-3、SAPO-5、オフレタイト、もしくはベータゼオライトなどの合成ゼオライトであり得る。具体的な実施形態において、ゼオライト材料は、高いシリカ対アルミナ比を有する。ゼオライトは、少なくとも25:1、特に、少なくとも50:1のシリカ：アルミナモル比を有してよく、有用な範囲は、25:1 ~ 1000:1、50:1 ~ 500:1及び25:1 ~ 300:1、100:1 ~ 250:1であるか、あるいは35:1 ~ 180:1も例示される。ゼオライトの具体例としては、ZSM-5、Y型ゼオライト、及びベータゼオライトが挙げられる。

【0065】

1以上の実施形態において、第2のウォッシュコート層は、ZSM-5、ベータゼオライト、モルデナイト、Y型ゼオライト、チャバサイト、フェリエライト、又はそれらの組み合わせから選択される6~12員の環構造の形態で水熱安定ゼオライトを含む。具体的な実施形態において、第2のウォッシュコート層は、ベータゼオライトを含む。第2のウ

10

20

30

40

50

オッショコート層は、0.3～0.8 g / in³を含む、0.1～1 g / in³の合計量でゼオライトを含む。具体的な実施形態において、第2のウォッシュコート層は、約0.5 g / in³の合計量でゼオライトを含む。

【0066】

1以上の実施形態によると、第1のウォッシュコート層は、ゼオライトを実質的に含まない。本明細書で使用する用語「ゼオライトを実質的に含まない」は、第1のウォッシュコート層に意図的に添加されるゼオライトが存在しないこと、かつ第1のウォッシュコート層においてゼオライトが約5重量%未満存在することを意味する。

【0067】

1以上の実施形態において、白金は、NO酸化を高めるために上部のウォッシュコート層中に濃縮される。したがって、1以上の実施形態によると、担体基材上にコーティングされ、第1の耐火性金属酸化物支持体、Pt : Pd比が約10 : 1 ~ 1 : 10の範囲の白金(Pt)成分及びパラジウム(Pd)成分を含む第1のウォッシュコート層；並びに第1のウォッシュコート層の上(上部)にコーティングされ、第2の耐火性のMn含有金属酸化物支持体、ゼオライト、及びPt成分を含む第2のウォッシュコート層を含む酸化触媒複合材料が提供され、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、及び99%を含む白金の少なくとも50%は、第2のウォッシュコート層に濃縮される。

【0068】

本発明による酸化触媒複合材料の層の各々は、上記のようにそれぞれの支持体材料を含有するウォッシュコート組成物から形成される。結合剤及び安定剤などの他の添加剤も、ウォッシュコート組成物に含めることができる。米国特許第4,727,052号に開示されているように、活性化アルミナなどの多孔質担体材料を熱的に安定化させ、高温でガンマからアルファへの望ましくないアルミナ相変換を遅延させることができる。安定剤は、マグネシウム、バリウム、カルシウム及びストロンチウムからなる群から選択されるアルカリ土類金属成分から選択することができる。存在する場合、安定剤材料は、コーティング中に約0.01 g / in³ ~ 0.15 g / in³で添加される。

【0069】

1以上の実施形態において、第1のウォッシュコート層は、Mg、Ca、Sr、又はBaから選択されるアルカリ土類金属をさらに含むことができる。具体的な実施形態において、第1のウォッシュコートゾーンは、さらにBaを含む。アルカリ土類は、約20 g / ft³ ~ 約120 g / ft³(20、30、40、50、60、70、80、90、100、110、及び120 g / ft³を含む)の量で存在することができる。

【0070】

1以上の実施形態において、第2のウォッシュコート層は、アルカリ土類金属を実質的に含まない。具体的な実施形態において、第2のウォッシュコート層は、バリウムを実質的に含まない。本明細書で使用する用語「バリウムを実質的に含まない」は、第2のウォッシュコート層に意図的に添加されるバリウムが存在しないこと、かつ第2のウォッシュコート層においてバリウムが約5重量%未満存在することを意味する。しかしながら、微量のバリウムが第2のウォッシュコート層に存在し得るように、添加中に、第1のウォッシュコート層に存在する一部のバリウムが第2のウォッシュコート層に移動できることは当業者なら理解する。具体的な実施形態において、第2のウォッシュコート層中に約4重量%、3重量%、2重量%、及び1重量%未満のバリウムを含む、約5重量%未満のバリウムが存在する。

【0071】

1以上の実施形態によると、該酸化触媒複合材料は、担体基材と第1のウォッシュコート層の間に位置する下塗り層をさらに含むことができる。1以上の実施形態において、下塗り層は、アルミナ、特にガンマ-アルミナを含む。下塗り層が存在する実施形態において、下塗り層を担体基材上にコーティングし、次いで、第1のウォッシュコート層は、下塗り層の上(上部)にコーティングすることができる。1以上の実施形態において、下塗

10

20

30

40

50

り層は、1種類以上の白金族金属及び／又はゼオライトを含むことができる。

【0072】

1以上の実施形態において、第1及び第2のウォッシュコート層を含む酸化触媒は、その後、セラミック又は金属製のフロースルーモノリス、又は壁流フィルターに適用される。本明細書で使用する用語「ウォッシュコート層」は、担体基材上にディーゼル酸化触媒の位置を示すために使用される。ウォッシュコートの層化の特定の順序がないことが理解されるであろう。1以上の実施形態において、第1のウォッシュコート層が担体基材上にコーティングされ、次いで、第2のウォッシュコート層が第1のウォッシュコート層の上部（又は上）にコーティングされる。他の実施形態において、第2のウォッシュコート層が担体基材上にコーティングされ、第1のウォッシュコート層が第2のウォッシュコート層の上部（又は上）にコーティングされる。さらなる実施形態において、一方のウォッシュコートが上流であり、他方のウォッシュコートが下流であり、かつ担体基材上に単一層があるように、第1のウォッシュコート層と第2のウォッシュコート層の両方が担体基材上にコーティングされる。10

【0073】

本明細書で使用する用語「上流」と「下流」は、エンジンが上流の位置にあり、排気管並びにフィルター及び触媒などの任意の汚染除去物品がエンジンの下流に存在する場合、エンジンから排気管に向かうエンジン排ガス流の流れに応じた相対的な方向を指す。

【0074】

本明細書で使用する用語「流」は、固体又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広く指す。用語「ガス流」又は「排気流」は、液滴、及び固体粒子などの混入した非ガス成分を含有し得る希薄燃焼エンジンの排ガスなどのガス状成分の流れを意味する。希薄燃焼エンジンの排ガス流は、典型的には、燃焼生成物、不完全燃焼生成物、窒素酸化物、可燃性及び／又は炭素質粒子状物質（すす）、並びに未反応酸素及び窒素をさらに含む。20

【0075】

担体基材

本明細書で使用する用語「担体」及び「基材」は、耐火性金属酸化物支持体が、典型的には、その上に触媒種を有する複数の支持体を含有する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す。1以上の実施形態によると、この基材は、典型的には、D O C触媒を調製するために使用される材料のいずれかであり得、典型的には、金属又はセラミックハニカム構造体を含む。流路がそれを通る流体の流れに対して開いているよう、基材の入口面又は出口面からそれを通って延びる微細な平行ガス流路を複数有する種類のモノリシック基材などの任意の適切な基材を用いてもよい。本質的に、流体入口から流体出口への直線路である流路は、その流路を通って流れるガスが触媒材料と接触するように、触媒材料が「ウォッシュコート」としてコーティングされる壁によって画定される。ウォッシュコートを、液体媒体中の支持体の指定された固形分（例えば、30～50重量%）を含有するスラリーを調製することによって形成した後、担体基材上にコーティングして、乾燥させると、ウォッシュコート層が得られる。30

【0076】

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、橢円形、円形などの任意の適切な断面形状及びサイズのものであり得る薄壁チャネルである。かかる構造は、断面の1平方インチ当たり約60～約600以上のガス入口開口部（すなわち、「セル」）を含有してよい。

【0077】

セラミック基材は、任意の適切な耐火性材料、例えば、コーデュライト、コーデュライト-アルミナ、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ジルコニアムライト、リシア輝石、アルミナ-シリカマグネシア、ジルコンシリケート、シリマナイト、マグネシウムシリケート、ジルコン、ペタライト、-アルミナ、及びアルミニノケイ酸塩から作られ得る。

1以上の実施形態による層状酸化触媒複合材料に有用な基材は、本質的に金属であって50

もよく、1以上の金属又は金属合金で構成されてもよい。金属基材は、波形シート又はモノリス形態など様々な形状で使用されてよい。適切な金属支持体は、チタン及びステンレス鋼などの耐熱性金属並びに金属合金だけでなく、鉄が実質成分又は主要成分である他の合金を含む。

【0078】

触媒複合材料の調製

1以上の実施形態による酸化触媒複合材料は、単層又は複数層で形成されてよい。場合により、触媒材料の1種類のスラリーを調製し、このスラリーを使用して、基材上に複数の層を形成することが適切であり得る。触媒複合材料は、公知の方法、例えば、初期湿潤により調製することができる。代表的な方法を以下に記載する。

10

【0079】

触媒複合材料は、モノリス基材上の層の中に調製することができる。特定のウォッシュコートの第1の層については、ガンマアルミナなどの高表面積の耐火性金属酸化物の微細に分割された粒子を、適切なビヒクル、例えば、水でスラリー化する。次いで、この基材をかかるスラリー中に1回以上浸漬するか、又は金属酸化物の所望の添加量が基材上に堆積されるように、このスラリーを基材上にコーティングしてよい。貴金属（例えば、パラジウム、白金、ロジウム、及び／又はそれらの組み合わせ）と、安定剤及び／又は促進剤などの成分を組み込むために、かかる成分を、水溶性もしくは水分散性の化合物又は複合体の混合物として基材コーティングの前にこのスラリー中に組み込んでもよい。その後、コーティングされた基材は、例えば、400～600で、約10分～約4時間加熱して焼成する。白金及び／又はパラジウムが望まれる場合には、白金及びパラジウム成分は、耐火性金属酸化物支持体、例えば、活性化アルミナ上で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使用される。本明細書で使用する用語「白金成分」及び「パラジウム成分」は、その焼成又は使用時に分解するか、又は触媒活性形態、通常は、金属もしくは金属酸化物に別の方法で変換される任意の化合物又は錯体などを指す。一般的に、貴金属の可溶性化合物又は錯体の水溶液が使用される。適切な化合物の非限定的な例としては、硝酸パラジウム、硝酸テトラアンミンパラジウム、塩化白金、酢酸テトラアンミン白金、及び硝酸白金が挙げられる。焼成工程中、又は少なくとも複合材料の使用の初期段階中に、かかる化合物は、金属又はその化合物の触媒活性形態に変換される。

20

【0080】

層状触媒複合材料の任意の層を調製する適切な方法は、所望の貴金属化合物（例えば、白金化合物及び／又はパラジウム化合物）と、細かく分割された高表面積の耐火性金属酸化物支持体、例えば、ガンマアルミナなどの少なくとも1種類の支持体の溶液の混合物を調製し、実質的に溶液の全てを吸収させるために十分に乾燥させて、湿った固体を形成し、後に水と組み合わせて、コーティング可能なスラリーを形成するというものである。1以上の実施形態において、このスラリーは酸性で、例えば、pHは約2～約7未満である。このスラリーのpHは、十分な量の無機酸又は有機酸をこのスラリーに添加することによって低下させてよい。酸と原料の適合性を考慮した場合に、両方の組み合わせを使用することができる。無機酸としては、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、及びクエン酸などが挙げられるが、これらに限定されない。その後、必要に応じて、水溶性もしく水分散性の化合物及び／又は安定剤、例えば、酢酸バリウム、並びにプロモーター、例えば、硝酸ランタンをこのスラリーに添加してよい。

40

【0081】

1以上の実施形態において、このスラリーは、実質的に全ての固体の粒径が18ミクロン未満になるように粉碎される。粉碎は、ボールミル又は他の類似の装置で達成することができ、スラリーの固形分は、例えば、約20～60重量%又は30～40重量%であつてよい。

【0082】

50

基材上への第1の層の堆積について説明したのと同様に、追加の層、すなわち、第2の層を調製し、第1層上に堆積させてよい。

【0083】

1 以上 の 実 施 形 態 に よ る 触 媒 複 合 材 料 は 、 図 1 及 び 図 2 を 参 照 す る こ と に よ つて よ り 容 易 に 理 解 さ れ 得 る 。 図 1 及 び 図 2 は 、 1 以 上 の 実 施 形 態 に よ る 耐 火 基 材 部 材 2 を 示 す 。 図 1 を 参 照 す る と 、 耐 火 基 材 部 材 2 は 、 円 筒 状 の 外 表 面 4 、 上 流 側 端 面 6 及 び 端 面 6 と 同 一 で ある 下 流 側 端 面 8 を 有 す る 円 筒 状 で ある 。 基 材 部 材 2 は 、 そ の 中 に 形 成 さ れ る 複 数 の 微 細 な 平 行 ガ ス 流 路 10 を 有 す る 。 図 2 に 見 ら れ る よ う に 、 流 路 10 は 、 壁 12 に よ つて 形 成 さ れ 、 基 材 2 を 通 つて 上 流 側 端 面 6 か ら 下 流 側 端 面 8 に 延 び 、 流 路 10 は 、 流 体 の 流 れ 、 例 え ば 、 ガ ス 流 が そ の ガ ス 流 路 10 を 経 て 基 材 2 を 通 つて 長 手 方 向 に 流 れ る の を 可 能 に す る た め に 妨 げ ら れ て い な い 。 よ り 簡 単 に 図 2 に 示 さ れ て い る よ う に 、 壁 12 は 、 ガ ス 流 路 10 が 実 質 的 に 正 多 角 形 、 図 示 し た 実 施 形 態 に お い て は 実 質 的 に 正 方 形 で あ る が 、 米 国 特 許 第 4,335,023 号 に 従 つて 丸 い 角 を 有 す る よ う に 寸 法 が 測 ら れ 、 構 成 さ れ て い る 。 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 14 は 、 基 材 部 材 の 壁 12 上 に 接 着 さ れ る か 、 又 は コ ー ト イ ン グ さ れ る 。 図 2 に 示 す よ う に 、 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 16 は 、 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 14 上 に コ ー ト イ ン グ さ れ る 。 1 以 上 の 実 施 形 態 に お い て 、 ア ン ダ ー コ ー ト (図 示 せ ず) を 、 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 14 の 下 の 基 材 に 適 用 す る こ と が 可 能 で あ る 。

【0084】

図 2 に 示 す よ う に 、 基 材 部 材 2 は 、 ガ ス 流 路 10 に よ つて 提 供 さ れ る 空 隙 を 含 み 、 かつ そ れ ら の 流 路 10 の 断 面 積 及 び 流 路 を 画 定 す る 壁 12 の 厚 さ は 、 基 材 部 材 の 種 類 に よ つて 变 化 す る 。 同 様 に 、 か か る 基 材 に 適 用 さ れ る ウ オ ッ シ ュ コ ー ト の 重 量 は 、 場 合 に よ つて 異 なる 。 そ の 結 果 、 ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 又 は 触 媒 金 属 成 分 又 は 組 成 物 の 他 の 成 分 の 量 を 記 載 す る 際 に は 、 触 媒 基 材 の 単 位 体 積 当 た り の 成 分 の 重 量 单 位 を 使 用 す る の が 便 利 で あ る 。 し た が つ て 、 本 明 細 書 で 使 用 す る 立 方 イ ン チ 当 た り の グ ラ ム (「 g / i n³ 」) の 单 位 と 立 方 フ ィ ー ト 当 た り の グ ラ ム (「 g / f t³ 」) の 单 位 は 、 基 材 部 材 の 空 隙 の 体 積 を 含 む 、 基 材 部 材 の 体 積 当 た り の 成 分 の 重 量 を 意 味 す る 。

【0085】

他 の 実 施 形 態 に お い て 、 図 3 に 示 さ れ る よ う に 、 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 16 は 、 基 材 部 材 の 壁 12 上 に 接 着 さ れ る か 、 又 は コ ー ト イ ン グ さ れ る 。 次 い で 、 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 14 は 、 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 16 の 上 又 は 上 部 に コ ー ト イ ン グ さ れ る 。 本 明 細 書 で 使 用 す る 「 上 」 又 は 「 上 部 」 は 、 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 と 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 の 間 に 介 在 す る 層 が な い こ と 、 かつ 第 2 の 層 が 第 1 の 層 の 上 に 直 接 あ る こ と を 意 味 す る 。 1 以 上 の 実 施 形 態 に お い て 、 ア ン ダ ー コ ー ト (図 示 せ ず) を 、 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 16 の 下 の 基 材 に 適 用 す る こ と が 可 能 で あ る 。

【0086】

別 の 実 施 形 態 に お い て 、 ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 は 、 ウ オ ッ シ ュ コ ー ト が 基 材 上 に コ ー ト イ ン グ さ れ た 单 層 を 形 成 す る よ う に コ ー ト イ ン グ さ れ て い る 。 場 合 に よ つて 、 ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 は 、 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 が 基 材 の 上 流 端 上 に あ り 、 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 层 が 基 材 の 下 流 端 上 に あ る よ う に コ ー ト イ ン グ さ れ た ゾ ー ン で あ つて い る 。 例 え ば 、 上 流 又 は 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 を 基 材 の 一 部 の 上 流 領 域 上 に コ ー ト イ ン グ し て 、 下 流 又 は 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト ゾ ー ン を 基 材 の 一 部 の 下 流 領 域 上 に コ ー ト イ ン グ す る こ と が 可 能 で あ る 。

【0087】

第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 及 び 第 2 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト 層 を 含 む 触 媒 複 合 材 料 の 実 施 形 態 は 、 図 4 を 参 照 す る こ と で よ り 容 易 に 理 解 さ れ 得 る 。 図 4 は 、 デ ィ ゼ ル エ ネ ジ ン か ら の 排 ガ 斯 排 出 物 の 削 減 の た め の ゾ ー ン 型 酸 化 触 媒 複 合 材 料 20 の 実 施 形 態 を 示 す 。 長 さ 24 及 び 入 口 す な わ ち 上 流 端 部 34 並 び に 出 口 す な わ ち 下 流 端 部 32 を 有 す る 基 材 22 、 例 え ば 、 ハ ニ カ ム モ ノ リ ス は 、 2 つ の 別々 に コ ー ト イ ン グ さ れ た ウ オ ッ シ ュ コ ー ト ゾ ー ン を 含 有 す る 。 第 1 の ウ オ ッ シ ュ コ ー ト ゾ ー ン 26 は 、 基 材 22 の 上 流 す な わ ち 入 口 端 部 34 に 隣 接 す る 位置 し 、 第 1 の 耐 火 性 金 属 酸 化 物 支 持 体 、 P t : P d 比 が 約 10 : 1 ~ 1 : 10 の 範

10

20

30

40

50

囲の白金(Pt)成分及びパラジウム(Pd)成分を含む第1のウォッシュコート層を含む。第2のウォッシュコートゾーン28は、出口すなわち下流端部32に隣接して位置し、第2の耐火性のMn含有金属酸化物支持体、ゼオライト、及びPt成分を含む。第2のウォッシュコート層は、必要に応じて、パラジウムを含むことができる。

【0088】

他の実施形態において、第1のウォッシュコートゾーン26は、基材22の上流すなわち入口端部34に隣接して位置し、第2の耐火性のMn含有金属酸化物支持体、ゼオライト、及びPt成分を含む第2のウォッシュコート層を含み、この第2のウォッシュコート層は、第1の耐火性金属酸化物支持体上にパラジウムを実質的に含まない。第2のウォッシュコートゾーン28は、出口すなわち下流端部32に隣接して位置し、Pt:Pd比が約10:1~1:10の範囲の白金(Pt)成分及びパラジウム(Pd)成分を含む第1のウォッシュコート層を含む。10

【0089】

酸化触媒複合材料は、ディーゼル排ガス排出物の処理のために1以上の追加の成分を含む統合された排気物処理システムで使用することができる。したがって、本発明の第2の態様の実施形態は、ディーゼルエンジンからガス排気流を処理するためのシステムを対象とする。該システムは、本発明の層状酸化触媒複合材料、排気マニホールドを介してディーゼルエンジンと流体連通する排気管、層状酸化触媒複合材料と流体連通する以下のもののうちの1以上：触媒すすフィルター(CSF)、選択触媒還元(SCR)物品、NO_xの吸収及び還元(NSR)触媒物品を含む。20

【0090】

1以上の実施形態による酸化触媒複合材料の使用を介して排ガスを処理することに加えて、粒子状物質を除去するためにすすフィルターを使用してよい。すすフィルターは、該酸化触媒複合材料の上流又は下流に配置することができるが、典型的には、すすフィルターは、該酸化触媒複合材料の下流に配置される。1以上の実施形態において、すすフィルターは、触媒すすフィルター(CSF)である。CSFは、捕集されたすすを燃焼し、かつ/又は排ガス流を酸化するための1種以上の触媒を含有するウォッシュコート層でコーティングされた基材を含んでよい。一般的に、すす燃焼触媒は、すすの燃焼のための任意の既知の触媒であり得る。例えば、CSFは、未燃炭化水素及びある程度の粒子状物質の燃焼のために、1以上の高表面積の耐火性酸化物(例えば、酸化アルミニウム又はセリアジルコニア)でコーティングすることができる。すす燃焼触媒は、1以上の貴金属(PM)触媒(白金、パラジウム、及び/又はロジウム)を含有する酸化触媒であり得る。30

【0091】

代表的な排気物処理システムは、本発明の1以上の実施形態による、排気物処理システムの概略図を示す図5~7を参照することによってより容易に理解され得る。1以上の実施形態において、該システムは、排気マニホールドを介してディーゼルエンジンと流体連通する排気管；基材がフロースルーベース又は壁流基材である1以上の実施形態による酸化触媒複合材料、並びに必要に応じて、該酸化触媒複合材料の下流に位置する触媒すすフィルター及びSCR触媒を含む。図5を参照すると、特定の実施形態において、SCR触媒27は酸化触媒23のすぐ下流に配置され、酸化触媒とSCR触媒との間に触媒材料は介在しない。具体的な実施形態において、任意の触媒すすフィルター(CSF)33は、SCR触媒の下流に配置される。40

【0092】

一般的に、例えば、ハニカム壁流フィルター、巻き付けるか又はパックされた纖維フィルター、オープンセル発泡体、焼結金属フィルターなどを含む任意の公知のフィルター基材を使用することができ、壁流フィルターが特に適切である。CSF組成物を担持するのに有用な壁流基材は、基材の縦軸に沿って延びる微細で、実質的に平行なガス流路を複数有している。典型的には、各流路は基材本体の一方の端部で遮断され、代替流路は反対側の端面で遮断されている。はるかに少ない量が使用されてもよいが、かかるモノリス担体は、断面の1平方インチ当たり最大約700又はそれ以上の流路(又は「セル」)を含有50

してよい。例えば、担体は、1平方インチ当たり約7~600個、より一般的には、約100~400個のセル（「cpsi」）を有してよい。それらのセルは、長方形、正方形、円形、橢円形、三角形、六角形、又は他の多角形である断面を有することができる。壁流基材は、典型的には、0.002~0.1インチの壁厚を有する。

【0093】

典型的な壁流フィルター基材は、コーデュライト、 α -アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、リシア輝石、アルミナ-シリカ-マグネシアもしくはケイ酸ジルコニウムなどのセラミック様材料、又は多孔性の耐火性金属で構成されている。壁流基材は、セラミック繊維複合材料から形成されてもよい。

【0094】

他の実施形態において、代表的な排気物処理システムは、排気物処理システム30の概略図を示す図6を参照することによってより容易に理解され得る。図6を参照すると、ガス状汚染物質（例えば、未燃焼炭化水素、一酸化炭素及び NO_x ）を含む排ガス流及び粒子状物質は、排気移送ライン40を介してディーゼルエンジンなどの希薄燃焼エンジン32から、本発明の1以上の実施形態による酸化触媒複合材料の形態であるディーゼル酸化触媒（DOC）34に運ばれる。DOC34において、未燃焼ガス状及び揮発性炭化水素（すなわち、VOF）並びに一酸化炭素が、主に燃焼して、二酸化炭素及び水を形成する。さらに、 NO_x 成分のうちのある割合のNOは、DOCにおいて NO_2 に酸化され得る。次に、排気流は、排ガス流内に存在する粒子状物質を捕集する触媒すすフィルター（CSF）36に排気ライン42を介して運ばれる。CSF36は、必要に応じて、受動再生のために触媒される。粒子状物質の除去後、CSF36を介して、排ガス流は、排気ライン44を介して運ばれる。アンモニア前駆体（例えば、水性尿素）が、ライン46を介して排気ライン44に注入される。添加されるアンモニアと共に排ガス流は、 NO_x の処理及び/又は変換のために、ライン44を介して下流の選択的触媒還元（SCR）成分38へ運ばれる。

【0095】

別の例示的な排気物処理システムを、排気物処理システム50の概略図を示す図7に示す。図7を参照すると、ガス状汚染物質を含む排ガス流（例えば、未燃焼炭化水素、一酸化炭素及び NO_x ）並びに粒子状物質は、排気ライン60を介してディーゼルエンジンなどの希薄燃焼エンジン52から、本発明の実施形態による酸化触媒複合材料の形態にあるディーゼル酸化触媒（DOC）54に運ばれる。DOC54において、未燃焼ガス状及び揮発性炭化水素（すなわち、VOF）及び一酸化炭素が、主に燃焼し、二酸化炭素及び水を形成する。さらに、 NO_x 成分のうちのある割合のNOは、DOCにおいて NO_2 に酸化され得る。次に、排気流は、排気ライン62を介して運ばれる。アンモニア前駆体（例えば、水性尿素）は、ライン66を介して排気ライン62に注入される。添加されるアンモニアと共に排ガス流は、排気ライン62を介して触媒すすフィルター（SCRoF）56内に担持される選択的触媒還元成分に運ばれ、排ガス流内に存在する粒子状物質を捕集し、 NO_x を処理し、かつ/又は変換する。必要に応じて、 NO_x のさらなる処理及び/又は変換のために、排ガス流は、ライン64を介して下流の選択的触媒還元（SCR）成分58へ運ばれてもよい。

【0096】

これらの実施形態において、適切なSCR成分は、すすフィルター成分の下流に位置する。排気物処理システムでの使用に適するSCR触媒成分は、600未満の温度で NO_x 成分の還元を効率的に触媒することができ、その結果、適切な NO_x レベルは、典型的には、より低い排気温度と関連する低負荷の条件下でさえ処理することができる。1つの実施形態において、触媒物品は、該システムに添加される還元剤の量に依存して、 NO_x 成分の少なくとも50%を N_2 に変換することができる。本組成物の別の望ましい属性は、過剰の NH_3 と O_2 の反応を触媒して、 N_2 及び H_2O にする能力を所有していることであり、その結果、 NH_3 は大気中に放出されない。排気物処理システムに使用される有用なSCR触媒組成物は、650を超える温度に対する熱抵抗性も有するべきである。

10

20

30

40

50

かかる高温は、上流の触媒すすフィルターの再生中に生じ得る。

【0097】

適切なSCR触媒組成物は、例えば、米国特許第4,961,917号('917特許)及び同第5,516,497号に記載されており、それらの両方は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。'917特許に開示されている組成物は、プロモーターとゼオライトの総重量の約0.1~30重量%、具体的には、約1~5重量%の量でゼオライト中に存在する鉄及び銅プロモーターのうちの1つ又は両方を含む。 NH_3 での NO_x の N_2 への還元を触媒する能力に加えて、開示される組成物は、特にプロモーター濃度が高い組成物については、 O_2 での過剰な NH_3 の酸化も促進することができる。本発明の1以上の実施形態に従って使用され得る他の特定のSCR組成物は、8環細孔分子篩、例えば、AEI、AFT、AFX、CHA、EAB、ERI、KFI、LEV、SAS、SAT、及びSAVからなる群から選択される構造型を有するものを含む。特定の実施形態において、8環細孔分子篩は、CHA構造を有し、ゼオライトである。CHAゼオライトは銅を含んでよい。代表的なCHAゼオライトは、アルミナに対するシリカ比(SAR)が約1.5を超える、銅含有量は約0.2重量%を超える。より具体的な実施形態において、アルミナに対するシリカのモル比は、約1.5~約2.56であり、銅含有量は約0.2重量%~約5重量%である。SCRに有用な他の組成物は、CHA結晶構造を有する非ゼオライト分子篩を含む。例えば、SAPo-34、SAPo-44及びSAPo-18などのシリコアルミノフォスフェートを、1以上の実施形態に従って使用してよい。他の有用なSCR触媒は、 V_2O_5 、 WO_3 及び TiO_2 のうちの1以上を含む混合酸化物を含むことができる。

【0098】

該システムは、 NO_x 貯蔵及び放出(NSR)触媒物品をさらに含んでよい。特定の実施形態において、SCRもしくはNSR触媒物品の一方もしくは他方又両方が、該システムに含まれる。

【0099】

本発明の第3の態様は、一酸化炭素、炭化水素、及び NO_x を含むディーゼル排ガス流を処理する方法を対象とする。1以上の実施形態において、本方法は、本発明の酸化触媒複合材料と排ガス流を接触させることを含む。

【0100】

本発明の実施形態を、以下の実施例を参照してこれから説明する。本発明のいくつかの代表的な実施形態を説明する前に、本発明は、以下の説明に記載の構成又は方法のステップの詳細に限定されるものではないことを理解されたい。本発明は、他の実施形態及び様々な方法で実施又は実行することが可能である。

【実施例】

【0101】

実施例1：担持されるMn/アルミナ添加試験：粉末試験

【0102】

触媒N1、N2、N3、N4及びN5を以下のとおりに調製した：

【0103】

ステップ1：5% SiO_2 /Al₂O₃の支持体に酢酸Mn溶液を含浸させた。このスラリーを120℃で乾燥させ、空気中で1時間、600℃で焼成した。

【0104】

ステップ2：ステップ1の焼成粉末を水で希釈した。アルミナ結合剤を添加し、Pt-アミン溶液を添加した。pHを、HNO₃を用いてpH4.5に調整した。スラリーを粉碎し、120℃で乾燥させ、空気中で1時間、450℃で焼成した。焼成粉末を碎いて篩にかけ、250~500μmの粒径を得た。この触媒を16時間、800℃で、空気中10%H₂Oで熟成させた。

【0105】

表1は、試料N1~N5の処方を示す。

10

20

30

40

50

【0106】

【表1】

表1：

試料	Mn (重量%)	Pt (重量%)
N1	0	3.5
N2	1	3.5
N3	5	3.5
N4	10	3.5
N5	20	3.5

10

【0107】

試験：試料100mgを（コランダムを有する）試料容積1mLに希釈した。測定時間：3分の平衡時間と30秒のサンプリング時間。温度()：120、125、135、150、165、180、195、210、225、250、300、350；GH SV：45000h⁻¹；供給組成：700ppmのCO、190ppm-C₁HC（デカン130ppm、プロピレン60ppm）、40ppmのNO、10%O₂、6%CO₂、5%H₂O。各触媒について2つの実験を行い、第2の実験のデータは触媒のランク付けのために使用した。

【0108】

硫黄熟成：350、20時間、9L/時間、20ppmのSO₂、100ppmのNO、2000ppmのCO、440ppmのHC、空气中5%H₂O。

20

【0109】

再生：10%H₂O/空气中、700、30分。

【0110】

表2は、熟成後、硫酸化前の様々な温度での試料N1～N5のNO₂形成結果を示す。

【0111】

【表2】

表2：

温度(℃)	195	210	225	250	300
N1	0.8	8.7	30.5	48.9	72.1
N2	0.9	19.4	43.8	61.6	81.7
N3	18.4	55.7	73.8	80.9	89.4
N4	17.7	46.6	64.3	76.0	85.6
N5	6.7	36.0	55.7	73.5	81.7

30

【0112】

表3は、硫酸化後の様々な温度での試料N1～N5のNO₂形成結果を示す。

【0113】

【表3】

表3：

温度(℃)	195	210	225	250	300
N1	0.6	3.1	9.4	24.3	52.0
N2	1.0	12.9	25.1	47.9	60.9
N3	10.2	24.8	43.1	58.9	73.0
N4	9.0	25.6	40.1	61.0	72.2
N5	9.2	32.0	43.8	57.9	76.8

40

【0114】

表4は、熱再生後の様々な温度での試料N1～N5のNO₂形成結果を示す。

【0115】

50

【表4】

表4：

温度(℃)	195	210	225	250	300
N1	6.8	17.7	33.0	51.8	61.6
N2	12.5	22.5	40.1	56.3	70.0
N3	22.4	32.9	45.7	58.0	71.3
N4	32.9	44.6	63.2	76.5	75.2
N5	29.2	43.6	56.0	69.5	71.4

【0116】

10

表2～4に見られるように、Mn含有のDOCは、非Mn触媒に比べて優れたNO₂形成を有する。さらに、安定化効果(700の再生後の良好な結果)がアルミナマンガン試料(試料N2～N5)について観察された。

【0117】

実施例2：バルクMn酸化物、Mn添加研究：粉末研究

【0118】

触媒N11、N25、N26、及びN28を以下のように調製した：

【0119】

ステップ1：ガンマアルミナを含む担体にPd硝酸塩溶液を含浸させた。Ptアミン溶液を添加した。pHを、HNO₃を用いてpH4.5に調整した。スラリーを120で乾燥させ、空气中で1時間、600で焼成した。

20

【0120】

ステップ2：ステップ1の焼成粉末を高表面積MnO₂(BET表面積：162m²/g)と混合した。水及びアルミナ結合剤を添加し、ボールミル粉碎し、120で乾燥させ、空气中で1時間、600で焼成した。焼成粉末を碎いて篩にかけ、250～500μMの粒径を得た。この触媒を16時間、800で、空气中10%H₂Oで熟成させた。

【0121】

表5は、試料N11、N25、N26、及びN28の処方を示す。

【0122】

30

【表5】

表5：

試料	Mn(重量%)	Mn供給源	Pt(重量%)	Pd(重量%)
N11	0	—	3.28	0.22
N25	5	MnO ₂	3.28	0.22
N26	10	MnO ₂	3.28	0.22
N28	20	MnO ₂	3.28	0.22

【0123】

試験を実施例1に従って行った。表6は、硫酸化前の様々な温度での試料N11、N25、N26、及びN28のNO₂形成結果を示す。

40

【0124】

【表6】

表6：

温度(℃)	195	210	225	250	300
N11	24.7	46.7	62.4	80.6	86.5
N25	27.3	42.2	59.4	72.4	78.1
N26	25.5	46.3	59.8	77.6	80.0
N28	35.5	52.5	60.9	72.8	82.7

50

【0125】

表7は、硫酸化後の様々な温度での試料N11、N25、N26、及びN28のNO₂形成結果を示す。

【0126】**【表7】**

表7：

温度(℃)	195	210	225	250	300
N11	0.1	1.9	3.9	17.4	45.5
N25	0.4	2.6	1.5	20.1	47.2
N26	2.6	3.2	11.8	30.0	54.0
N28	11.5	22.1	33.1	49.1	63.5

【0127】

表8は、再生後の様々な温度での試料N11、N25、N26、及びN28のNO₂形成結果を示す。

【0128】**【表8】**

表8：

温度(℃)	195	210	225	250	300
N11	20	19.6	28.7	50.1	61.3
N25	9.0	8.0	22.7	46.2	60.6
N26	15.8	20.3	35.5	55.8	62.0
N28	25.8	36.5	45.0	58.9	64.1

【0129】

表6～8は、バルクMnO₂（試料N25、N26、及びN28）を含む触媒が、NO₂収率の点で非Mn含有触媒（N11）より優れていることを示す。この効果は、硫酸化後及び熱再生後に最も顕著であり、非Mn含有触媒は、特に低温で非活性化を示す。

【0130】

実施例3：アルミナ及びMn前駆体研究 - 粉末試験

【0131】

触媒を以下のように調製した：支持体にマンガン前駆体溶液を含浸させ、1時間850度焼成した。次いで、Mn含有支持体にPt前駆体溶液を含浸させ、支持体上のPt濃度が3.5重量%になった。水及びアルミナ結合剤分散物（5重量%）を添加し、混合物を攪拌した。pHを、HNO₃を使用して4.5に調整した。スラリーを粉碎した。必要に応じて、ゼオライトを添加した。このスラリーを乾燥させ、空気中で、1時間450度焼成し、その後、砕いて篩にかけ、250～500μmの粒径を得た。触媒を、空气中10%H₂O中、16時間800度熟成させた。

【0132】

試験を実施例1のように行つた。

【0133】

表9は、熟成後の触媒のNO₂形成結果を示す。

【0134】

10

20

30

40

【表9】

表9：

試料	アルミナ前駆体	Mn前駆体		含まれるゼオライト	温度	
		5%	10%		210°C	250°C
N15	偽ベーマイト		酢酸Mn	いいえ	33	63
N16	偽ベーマイト		硝酸Mn	いいえ	35	63
N17	偽ベーマイト		硫酸Mn	いいえ	22	55
N30	ガンマアルミナ	-	-	いいえ	13	48
N4	ガンマアルミナ		酢酸Mn	いいえ	47	76
N3	ガンマアルミナ	酢酸Mn		いいえ	56	81
N34	ガンマアルミナ	酢酸Mn		はい	57	75

【0135】

表9に示すように、アルミナ前駆体もしくはMn前駆体にかかわらず、又はゼオライトの有無にかかわらず、全てのMn含有試料は、非Mn参照物質よりもNO酸化について良好である。

【0136】

実施例4：実験室反応器中のコア試料試験

【0137】

パートI：Pt + Mnの相乗効果

【0138】

酸化触媒複合材料は、コーデュライトハニカムモノリス基材上にPt及び/又はPd含有水性スラリーの2層をコーティングすることによって調製した。表10は、試料A～Dのトップコートの内容物を示す。全ての試料が同じボトムコートを含有することに留意されたい。

【0139】

【表10】

表10：

	Pt, T/C	Mn, T/C
試料A	+	+
試料B	+	-
試料C	-	+
試料D	-	-

【0140】

ボトムウォッシュコート：4つの試料A～Dについて、同じウォッシュコートを400 cpsのコーデュライトハニカムコア基材コア1「DX3」Lに適用した。ウォッシュコートを以下のように調製した：ガンマ-アルミナを含む支持体材料に、初期湿潤技術を用いて水溶性Pt塩(Ptアミン)を含浸させた。その後、同一の支持体材料に、初期湿潤技術を用いて水溶性Pd塩(硝酸Pd)を含浸させた。得られたPd及びPt含浸粉末を酢酸ジルコニア(全スラリー固形分の5重量%のZrO₂)と共に脱イオン水に入れ、得られた水性スラリーのpHを有機酸の添加によってpH4.5に調整した。粉碎によって、90%が粒径10 μm未満になるまで低減した後、このスラリーをコーデュライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2～4時間、400～550 °Cの範囲で焼成した。21.9 g / ft³の総PGM添加量、9.4 g / ft³のPt添加量、及び12.5 g / ft³のPd添加量について、ボトムコート用のウォッシュコート添加量は約2.1 g / in³であった。

【0141】

試料A

トップウォッシュコート：トップウォッシュコートを以下のように調製した：5%アル

10

20

30

40

50

ミナ(Al₂O₃)Mnを含む支持体材料に、初期湿潤技術を用いてPt-アミン溶液を含浸させた。得られたPt含浸粉末を脱イオン水で希釈した。得られた水性スラリーのpHを、HNO₃を用いてpH4.9に調整した。このスラリーを十分に混合し、次いで、1.5時間粉碎し、16μmの粒径を得た。ゼオライトをこのスラリーに添加し、このスラリーを十分に混合した。次いで、アルミナ結合剤を添加し、32%の固体を得た。このスラリーを、ボトムコートの上部のコーディエライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2~4時間、400~550の範囲で焼成した。28.1g/ft³のPt添加量について、トップコート用のウォッシュコート添加量は約1.0g/in³であった。

【0142】

10

試料B

トップウォッシュコート：トップウォッシュコートを以下のように調製した：アルミナ支持体材料に、初期湿潤技術を用いてPt-アミン溶液を含浸させた。得られたPt含浸粉末を脱イオン水で希釈した。得られた水性スラリーのpHを、HNO₃の添加によってpH4.5に調整した。このスラリーを十分に混合し、次いで、粉碎し、18μmの粒径を得た。ゼオライトをこのスラリーに添加し、このスラリーを十分に混合した。次いで、アルミナ結合剤を添加し、33.3%の固体を得た。このスラリーを、ボトムコートの上部のコーディエライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2~4時間、400~550の範囲で焼成した。28.1g/ft³のPt添加量について、トップコート用のウォッシュコート添加量は約1.0g/in³であった。

【0143】

20

試料C

トップウォッシュコート：トップウォッシュコートを以下のように調製した：5%アルミナ(Al₂O₃)Mnを脱イオン水に添加した。得られた水性スラリーのpHを、HNO₃の添加によってpH4.7に調整した。このスラリーを十分に混合し、次いで、粉碎し、19μmの粒径を得た。ゼオライトをこのスラリーに添加し、このスラリーを十分に混合した。次いで、アルミナ結合剤を添加し、34%の固体を得た。このスラリーを、ボトムコートの上部のコーディエライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2~4時間、400~550の範囲で焼成した。0g/ft³のPt添加量について、トップコート用のウォッシュコート添加量は約1.0g/in³であった。

30

【0144】

試料D

トップウォッシュコート：トップウォッシュコートを以下のように調製した：アルミナ支持体を脱イオン水に添加した。このスラリーを十分に混合し、次いで、粉碎し、22μmの粒径を得た。次いで、pHを、HNO₃を用いてpH4.4に調整した。ゼオライトをこのスラリーに添加し、このスラリーを十分に混合した。次いで、アルミナ結合剤を添加し、33%の固体を得た。このスラリーを、ボトムコートの上部のコーディエライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2~4時間、400~550の範囲で焼成した。0g/ft³のPt添加量について、トップコート用のウォッシュコート添加量は約1.0g/in³であった。

40

【0145】

「新欧州ドライビングサイクル」(NEDC)の運転状況をシミュレートするために、試料A~Dを実験室動的条件下で試験した。

【0146】

表11に、安定条件下(600、4時間、空気中10%蒸気)での試料A~DのHC、CO、及びNO₂性能の結果を示す。

【0147】

【表11】

表11：

触媒	H C 変換	C O 変換	N O ₂ に対するN Oの%
試料A	81.5	76.9	36.1
試料B	80.3	73.5	29.5
試料C	59.2	60.2	4.9
試料D	54.1	58.1	6.0

【0148】

表12に、熟成条件下(800、25時間、N₂中10%蒸気/10%O₂)での試料A～DのH C、C O、及びN O₂性能の結果を示す。 10

【0149】

【表12】

表12：

触媒	H C 変換	C O 変換	N O ₂ に対するN Oの%
試料A	64.8	56.6	17.8
試料B	66.0	57.2	12.4
試料C	30.7	45.3	1.7
試料D	36.0	49.4	2.0

10

20

【0150】

表11及び12は、M n及びP t(試料A)を含む触媒がM nを含まない触媒(試料B)よりも良好なN O変換を有するように、M nとP tの間に相乗的相互作用があることを示す。この変換の改善は、M nのみを含む(P tを含まない)触媒(試料C)については観察されない。したがって、M nとP tの間に特別な相互作用がある。

【0151】

パートII：P t + M nのトップコート対P tのみのトップコート

【0152】

試料E

酸化触媒複合材料を、コーチェライトハニカムモノリス基材上にP t含有及び/又はP d含有水性スラリーの2層をコーティングすることによって調製した。 30

30

【0153】

ボトムウォッシュコート：ボトムウォッシュコートを以下のように調製した。5%S i O₂/A l₂O₃を含む支持体材料に硝酸P d溶液を含浸させた。その後、同じ支持体材料にP t-アミンを含浸させた。p Hを、H N O₃を用いてp H 4.7に調整した。スラリーを粉碎し、21μmの粒径及び38%の固形分を得た。このスラリーをハニカムモノリス上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2～4時間、400～550の範囲で焼成した。21.9g/f t³の総P GM添加量、9.4g/f t³のP t添加量、及び12.5g/f t³のP d添加量について、ボトムコート用のウォッシュコート添加量は約1.6g/in³であった。 40

40

【0154】

トップウォッシュコート：トップウォッシュコートを以下のように調製した。5%アルミナ(A l₂O₃)M nを含む支持体材料にP t-アミンを含浸させた。p Hを、H N O₃を用いてp H 4.8に調整した。スラリーを粉碎し、21μmの粒径を得た。ゼオライトを添加し、このスラリーを十分に混合した。アルミナ結合剤及び脱イオン水を添加し、37%の固形分を得た。このスラリーを、ボトムコートの上部のコーディエライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2～4時間、400～550の範囲で焼成した。28.1g/f t³のP t添加量について、トップコート用のウォッシュコート添加量は約1.2g/in³であった。

【0155】

50

試料 F

酸化触媒複合材料を、コーディエライトハニカムモノリス基材上に Pt 含有及び / 又は Pd 含有水性スラリーの 2 層をコーティングすることによって調製した。

【0156】

ボトムウォッシュコートは、試料 E と同一であった。

【0157】

トップウォッシュコート：トップウォッシュコートを以下のように調製した：5 % SiO₂ / Al₂O₃ を含む支持体材料に Pt - アミンを含浸させた。次いで、含浸溶液を脱イオン水で希釈し、十分混合した。pH を、HNO₃ を用いて pH 4.6 に調整した。スラリーを粉碎し、19.6 μm の粒径を得た。ゼオライトを添加し、このスラリーを十分に混合した。アルミナ結合剤及び脱イオン水を添加し、31 % の固形分を得た。このスラリーを、ボトムコートの上部のコーディエライト基材上にコーティングした。コーティングしたモノリスを乾燥させた後、2 ~ 4 時間、400 ~ 550 の範囲で焼成した。28.1 g / ft³ の Pt 添加量について、トップコート用のウォッシュコート添加量は約 1.2 g / in³ であった。10

【0158】

表 13 は、試料 E 及び試料 F の処方を示す。

【0159】**【表 13】**

表 13 :

	試料 E				試料 F			
	Mn	総 PGM	Pt	Pd	Mn	総 PGM	Pt	Pd
ボトムコート	-	21.9	9.4	12.5	-	21.9	9.4	12.5
トップコート	5%	28.1	28.1	0	-	28.1	28.1	0

20

【0160】

試料 E 及び試料 F を性能について試験した。これらの試料を、試料 A ~ D と同様の動的条件下で試験した。

【0161】

表 14 は、試料 E 及び試料 F の変換結果を示す。30

【0162】**【表 14】**

表 14 :

触媒	Mn トップコート	H C 変換	C O 変換	N O ₂ に対する N O の %
試料 E	5%	75.0	63.7	26.2
試料 F	-	72.1	59.8	18.8

【0163】

表 15 に示すように、Pt 及び Mn のトップコートを含む触媒は、トップコート中 Pt のみを含む非 Mn 含有触媒より優れている。40

【0164】

実施例 5 : フルサイズの試料

【0165】

試料 E 及び試料 F もフルサイズモノリス (4.66" × 4"、400 / 4) 上にコーティングした。これらの試料を、NEDC 試験プロトコルを用いて 3 L のディーゼルエンジン上で評価した。

【0166】

表 16 は、新鮮な触媒の HC 及び CO 変換、並びにテールパイプの NO₂ の結果を示す。50

【0167】

【表15】

表16:

触媒	トップ層中のMn	HC変換	CO変換	テールパイプ NO ₂ (g/km)
試料E	5%	79	65	0.3
試料F	-	74	61	0.2

【0168】

10

表17は、熟成させた触媒のHC及びCO変換、並びにテールパイプのNO₂の結果を示す。この触媒を、オープンで、N₂中10%蒸気/10%O₂で、800で、16時間熟成させた。

【0169】

【表16】

表17:

触媒	トップ層中のMn	HC変換	CO変換	テールパイプ NO ₂ (g/km)
試料E	5%	68	51	0.2
試料F	-	62	50	0.1

【0170】

20

これらの結果は、Mn含有触媒が、Mnを含有しない触媒と比較してNO₂へのNO酸化を改善させることを示す。利点は、NEDC試験(新鮮及び熟成)で観察される。

【0171】

実施例6:

【0172】

MCT検出器及びZnSe窓付きハリック高温環境チャンバを装備したBio-Rad社製エクスカリバーFTS 3000 IR分光計で、CO吸着DRIFT測定を実施例4の試料A及びBについて行った。これらの試料を乳鉢及び乳棒で微粉末に粉碎し、次いで、試料カップに充填した。最初に、試料粉末を40ml/分の流速で、アルゴン(Ar)流中で1時間、400で脱水し、次いで、30に冷却した。プローブ分子吸着をしていない試料のバックグラウンドスペクトルを測定した。Ar中のCOの1%をチャンバに導入した。CO露光時間と共にIRスペクトルを測定し、次いで、CO脱着を測定するために、このシステムをArガス流(CO含まず)中で、30で平衡化した。COプローブ分子を有する試料のスペクトルからプローブ分子なしの試料のバックグラウンドスペクトルを差し引くことによって、異なるスペクトルを得た。

30

【0173】

図8A~8Cに観察されるように、MnはPt-CO結合強度に影響を与える。Mn含有支持体は、Pt-CO結合強度を弱め(2090+/cm⁻¹で)、Ptに対するCO被毒にあまり影響を与えず、それによって、特に低温で、CO及びNO酸化反応を促進する。

40

【0174】

本明細書全体を通して、「一実施形態」、「特定の実施形態」、「1以上の実施形態」又は「1つの実施形態」への言及は、実施形態に関連して説明した特定の特徴、構造、材料、又は特性が、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。したがって、本明細書全体を通して様々な箇所にある「1以上の実施形態において」、「特定の実施形態において」、「1つの実施形態(one embodiment)において」又は「1つの実施形態(an embodiment)において」などの語句の出現は、必

50

すしも本発明の同じ実施形態を指すわけではない。さらに、特定の特徴、構造、材料、又は特性は、1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てよい。

【0175】

本発明は、本明細書において特定の実施形態を参照して説明してきたが、それらの実施形態は本発明の原理及び用途の单なる例示であることを理解されたい。様々な変更及び変形が、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行うことができることは、当業者には明らかであろう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲及びそれらの均等物の範囲内にある変更及び変形を含むことが意図される。

【図1】

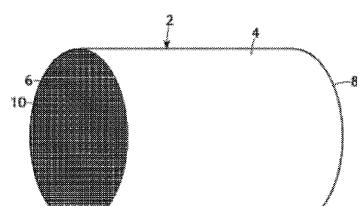


FIG. 1

【図2】

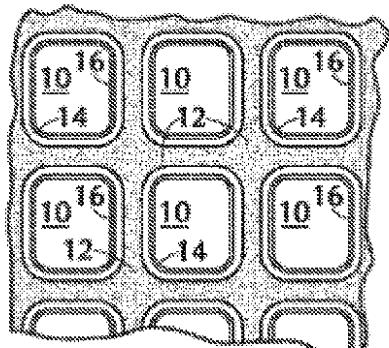


FIG. 2

【図3】

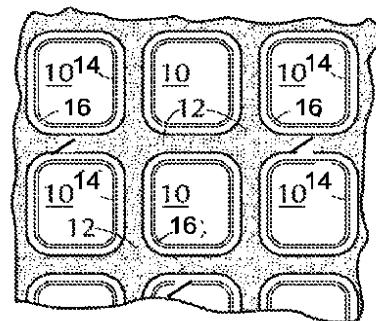


FIG. 3

【図4】

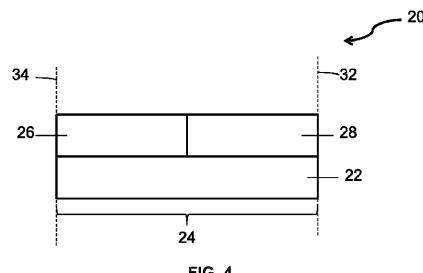
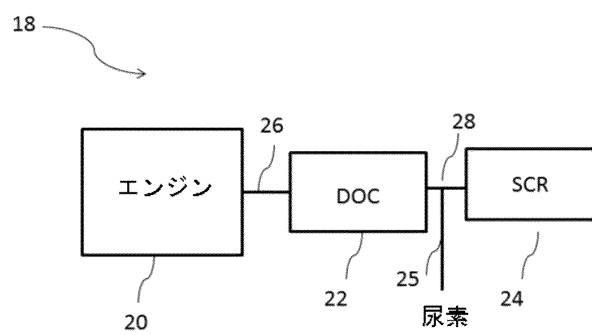
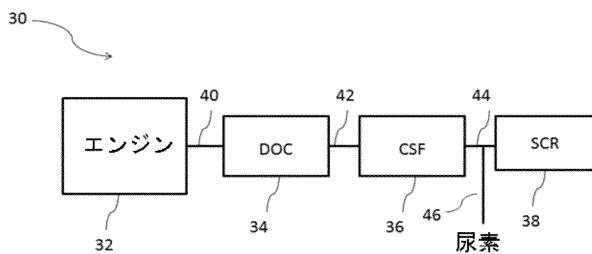


FIG. 4

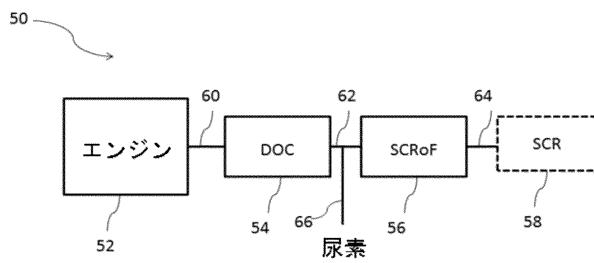
【図5】



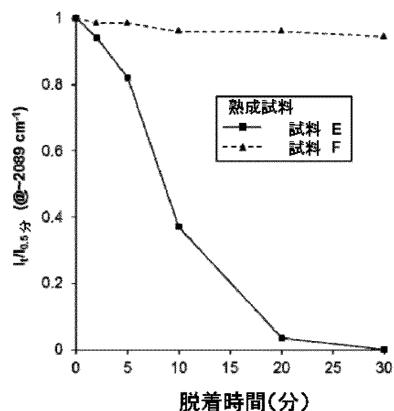
【図6】



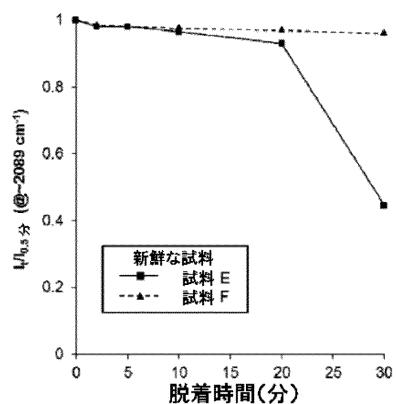
【図7】



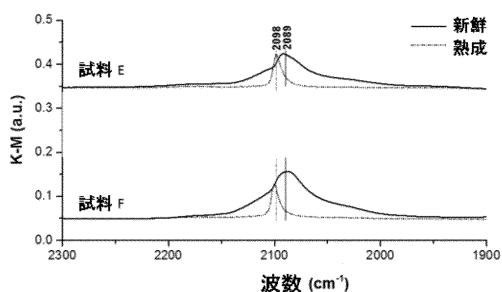
【図8 A】



【図8 B】



【図8 C】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
F 01N 3/28 (2006.01)	B 01D 53/94 223
F 01N 3/08 (2006.01)	B 01D 53/94 241
F 01N 3/24 (2006.01)	B 01J 23/656 A
F 01N 3/035 (2006.01)	F 01N 3/10 A
	F 01N 3/28 301P
	F 01N 3/28 301E
	F 01N 3/08 B
	F 01N 3/24 E
	F 01N 3/28 301F
	F 01N 3/28 301D
	F 01N 3/08 A
	F 01N 3/035 A
	F 01N 3/035 E

(72)発明者 口ス , スタンリー エイ .

アメリカ合衆国、19067 ペンシルバニア州、ヤードレイ、クレストビュー ウェイ 167

(72)発明者 ツアベル , クラウディア

ドイツ、30171 ハノーファー、クラウゼンシュトラーセ 39

(72)発明者 シュティーベルス , ズザンネ

ドイツ、38528 アーデンビュッテル、イン デン アッケン 5

(72)発明者 ズンダーマン , アンドレアス

ドイツ、64625 ベンスハイム、アンナシュトラーセ 16

(72)発明者 ガーラッハ , オルガ

ドイツ、67071 ルートヴィッヒスハーフェン、カール - ディルリンガー - シュトラーセ 1
8

審査官 壱内 信吾

(56)参考文献 国際公開第2012/085572 (WO , A2)

米国特許出願公開第2012/0240554 (US , A1)

米国特許出願公開第2013/0149220 (US , A1)

国際公開第2013/044115 (WO , A1)

特表2015-500736 (JP , A)

米国特許出願公開第2008/0045405 (US , A1)

米国特許出願公開第2010/0183490 (US , A1)

米国特許第08568674 (US , B1)

特表2012-515085 (JP , A)

特表2004-517247 (JP , A)

国際公開第2014/080220 (WO , A1)

特表2014-525822 (JP , A)

特表2014-510220 (JP , A)

特表2014-531977 (JP , A)

特表2016-505359 (JP , A)

英国特許出願公開第02510046 (GB , A)

米国特許出願公開第2013/0142714 (US , A1)

特表2015-526284 (JP , A)

米国特許出願公開第2010/0180581 (US , A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00 - 38/74

B01D53/86, 53/94

F01N3/00 - 3/38, 9/00 - 11/00