

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3942636号
(P3942636)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int.C1.

F 1

B O 1 J	29/74	(2006.01)	B O 1 J	29/74	Z A B A
B O 1 D	53/86	(2006.01)	B O 1 D	53/36	G
B O 1 J	20/18	(2006.01)	B O 1 J	20/18	E

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-522766
(86) (22) 出願日	平成8年10月4日(1996.10.4)
(65) 公表番号	特表2000-502282(P2000-502282A)
(43) 公表日	平成12年2月29日(2000.2.29)
(86) 國際出願番号	PCT/US1996/015992
(87) 國際公開番号	W01997/022404
(87) 國際公開日	平成9年6月26日(1997.6.26)
審査請求日	平成15年9月9日(2003.9.9)
(31) 優先権主張番号	08/576,423
(32) 優先日	平成7年12月18日(1995.12.18)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	エンゲルハード・コーポレーション アメリカ合衆国ニュージャージイ州O 8 8 3 0 イセリン・ウッドアベニュー 1 0 1
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(74) 代理人	弁理士 小田島 平吾
(72) 発明者	フアロート, ロバート・ジエイ アメリカ合衆国ニュージャージイ州O 7 0 9 0 ウエストフィールド・セネカプレイス 2 2 7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ディーゼルエンジン排気ガス中の炭化水素を吸着して酸化させるゼオライト類

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マグネシウム交換した塩基性又は中性のベータゼオライトと少なくとも1種の白金族金属成分を含む炭化水素含有排気ガス流を浄化するための触媒用組成物。

【請求項 2】

該ゼオライトから独立した少なくとも1種の卑金属成分を更に含む請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項 3】

該卑金属成分がセリア、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される酸化物を含む請求の範囲第2項記載の組成物。

10

【請求項 4】

該白金族金属成分が白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよびそれらの混合物から選択される請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項 5】

該ゼオライトが実質的にプロトン活性を持たない請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項 6】

該ゼオライトが実質的に分解活性を持たない請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項 7】

更に塩基性化合物を全組成物が結果として塩基性になるに充分な量で含む請求の範囲第1項記載の組成物。

20

【請求項 8】

該塩基性化合物がアルカリ金属カチオンおよびアルカリ土類金属カチオンから成る群から選択されるカチオンを含む請求の範囲第7項記載の組成物。

【請求項 9】

炭化水素を含む気体流れを処理する方法であつて、

該炭化水素をマグネシウム交換した塩基性又は中性のベータゼオライトに低い吸着温度範囲で吸着させ、

該炭化水素を該ゼオライトから高い放出温度範囲で放出させ、

該炭化水素を酸化させる、

段階を含む方法。

10

【請求項 10】

該ゼオライトが実質的に分解活性を持たない請求の範囲第9項記載の方法。

【請求項 11】

該低い吸着温度範囲が200未満であり、該高い放出温度範囲が200以上であり、そして該炭化水素を少なくとも200の温度で酸化させる請求の範囲第9項記載の方法。

【請求項 12】

担体基質、および

該担体基質に支持されている請求の範囲1～8に記載の少なくとも1種の塩基性又は中性的ゼオライトを含む組成物、

20

を含む触媒品。

【請求項 13】

該組成物が担体基質に支持されている層の形態であり、更に酸化触媒組成物を含むアンダーコート層、及び／又は酸化触媒組成物を含むオーバーコート層を含む請求の範囲第12項記載の品。

【請求項 14】

該組成物で被覆されている通路壁で限定されている複数の平行な排気流れ通路が中を貫いて伸びている耐火性モノリスを該担体基質が含む請求の範囲第12項記載の品。

【請求項 15】

該気体流れがディーゼルエンジン排気からのものである請求の範囲第9項記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】**関連出願の交差参照**

本出願は、1993年11月19日付け提出した出願連続番号07/973,461の一部継続出願である1993年3月29日付け提出した連続番号08/038,378の継続出願である1994年6月7日付け提出した連続番号08/255,389の一部継続出願であり、それらは全部引用することによって本明細書に組み入れられる。

発明の背景**発明の分野**

本発明は、自動車のディーゼルエンジン排気に含まれる気体状の被酸化性炭化水素成分を酸化させる目的で用いる触媒組成物および方法に関する。

40

背景および関連技術

よく知られているように、ディーゼルエンジンの排気は不均一な材料であり、それには気体状の汚染物、例えば一酸化炭素（「CO」）および未燃焼炭化水素（「HC」）など、そして（「NO_x」）として表される窒素酸化物ばかりでなく、煤粒子が含まれており、上記煤粒子には乾燥した固体状の炭素質画分および可溶な有機画分の両方が含まれる。この可溶な有機画分は時として揮発性有機画分（「VOF」）と呼ばれており、本明細書でもこの用語を用いる。VOFはディーゼル排気内にそのディーゼル排気の温度に応じて蒸気としてか或はエーロゾル（液状凝集物の微細液滴）として存在し得る。

ディーゼルエンジンの排気を処理して気体状のHCおよびCO汚染物と粒状物、即ち煤粒子の両方を酸化させて上記汚染物を二酸化炭素と水に変換する時の触媒として耐火性金属

50

酸化物支持体上に分散させた白金族金属を含む酸化触媒が用いられるることは公知である。また、従来技術には、ディーゼル排気の処理でゼオライト類（金属を添加したゼオライト類を包含）を用いることの認識も示されている。例えば米国特許第4,929,581号にはディーゼル排気用フィルターが開示されており、そこでは排気が触媒壁を通って流れるように拘束することで煤粒子を濾過している。上記フィルターの詰まりを取り除く目的で、上記フィルターの壁に白金族金属添加ゼオライトを含む触媒を分散させて、それを煤酸化用触媒として用いている。

本技術分野では、粒子状の炭化水素を分解させる目的でゼオライト酸類を用いる試みが成されてきた。ヨーロッパ特許第0 499 931 B1号は、ディーゼルエンジンに含まれる粒子および排気ガスの量および／またはサイズを小さくする目的で触媒を用いることに向けたものである。上記触媒は、長鎖および芳香族炭化水素の分解で酸性特性を有するゼオライト類、例えばファウジャサイト、ペンタシルまたはモルデナイトなどを用いることを特徴とする。上記特許は、長鎖炭化水素の分解で酸性ゼオライト類を用いることを開示しているドイツ特許第4 105 534 C2号に由来する優先権を主張している。更に、ドイツ特許第4 226 111 A1号およびドイツ特許第4 226 112 A1号もまた酸性ゼオライトの使用を開示している特許である。ドイツ特許第4 226 111 A1号には、粒子の質量および／またはサイズを小さくする触媒として用いる組成物として貴金属と酸性ゼオライト類が開示されている。ドイツ特許第4 226 112 A1号には、同様な理由で遷移金属酸化物と酸性ゼオライトを用いた組成物が開示されている。米国特許第5,330,945号には、ディーゼル排気の粒子を触媒で処理することが開示されている。上記構成物には、触媒金属の非常に微細な粒子およびシリカとの組み合わせで、交換可能なカチオンをカチオン部位に有するゼオライトが開示されている。そこでの目的も再び分解を受けさせるべき炭化水素を透過させて酸化させることにある。

本技術分野でよく知られているように、内燃機関の排気処理で用いられる触媒が比較的低い温度の運転期間中、例えばエンジン運転の初期冷機起動中に示す効果は、エンジンの排気温度がこの排気に含まれる有害成分の接触変換に充分なほど高くないことから低い。この目的で吸着材（これはゼオライトであり得る）を触媒処理系の一部として含めてそれに気体状汚染物（通常は炭化水素）を吸着させてそれらを初期冷機起動期間の間保持することは公知である。排気ガスの温度が高くなると、その吸着されていた炭化水素が吸着材から追い出されて、より高い温度で触媒処理を受ける。これに関しては、例えば米国特許第5,125,231号〔これには白金族金属添加ゼオライトを低温で炭化水素吸着材として用いるばかりでなく酸化触媒として用いることが開示されている（コラム5-6）〕を参照のこと。

この上に示したように、ゼオライト類は、寸法が典型的に分子の寸法に匹敵するユニークな孔構造を有しておりかつしばしば酸官能に変化する交換可能カチオンを有する点で極めて有効で実用的な材料である。これらは、そのような特性組み合わせを有することから、酸触媒反応、例えば接触分解および異性化などで用いるに特に有用である。ディーゼルエンジンの排気内に存在する粒状物の分解では特に酸性ゼオライト類が用いられる。この用途では、酸性度が高ければ高いほど性能が良好になると予測されていた。

発明の要約

本発明はある組成物、上記組成物の製造方法および使用に関する。この組成物に、中性ゼオライト類および塩基性ゼオライト類の群から選択されるゼオライトから本質的に成る少なくとも1種のゼオライトを含める。この組成物を基質である担体、例えばハニカム型支持体などに支持させてもよく、上記支持体は耐火性材料または金属材料で作られていてよい。上記組成物に更に酸化触媒成分、例えば少なくとも1種の白金族金属を含めてもよい。この組成物に更に少なくとも1種の卑金属化合物を含めてもよい。

本発明の組成物は炭化水素を含む気体流れの処理で用いるに特に有用である。特に本方法が適用可能な気体流れには、炭化水素を含むディーゼルエンジン排気流れが含まれる。この方法に、中性ゼオライト類および塩基性ゼオライト類から成る群から選択されるゼオライトを含む組成物にディーゼル排気ガス流れを送り込むことを含める。上記炭化水素の少

10

20

30

40

50

なくともいくらかを低い吸着温度範囲、典型的には200未満、より典型的には室温から175の範囲の温度で上記ゼオライトに吸着させる。上記ディーゼルエンジン排気ガスが加熱されて高い放出温度範囲、典型的には175以上、より典型的には200以上の温度になると、上記ゼオライト組成物から炭化水素が放出される。次に、この放出された炭化水素を酸化させる。

この酸化を上記ゼオライトを含む組成物（この組成物内には酸化触媒成分が上記ゼオライトから独立して位置する）内で起こさせることができる。別法として、上記酸化を、酸化触媒が入っているアンダーコート（undercoat）層、オーバーコート（overcoat）層または下流層（類）内で起こさせることも可能である。酸化が起こり始めるライトオフ（light off）温度を、好適には、炭化水素がそれらが吸着されているゼオライトから放出される温度である高い放出温度範囲またはそれより低い温度にする。10

本発明は最新技術よりも有利な点をいくつか与えるものである。最初に、炭化水素を含有する低温の気体が本組成物の上を通過すると、それらは上記中性または塩基性ゼオライトに捕捉または吸着される。上記気体が加熱されると（例えばエンジンが温まった時のディーゼル排気ガス）、その排気ガスは、上記排気ガスから炭化水素を吸着したゼオライトの上を通過することに加えて、上記ゼオライトを含有する組成物を加熱するばかりでなく上記組成物に含まれる酸化触媒成分または下流に位置する個別層もしくは被覆組成物層に含まれる酸化触媒成分を加熱する。上記炭化水素の温度が、好適には、それらが接触酸化を受けて無害な成分、例えば二酸化炭素と水になり得る温度になる。20

発明の背景で開示したいろいろな特許に示されている最新技術は本発明と同様にディーゼルエンジンの排気を取り扱うものである。しかしながら、中性もしくは塩基性ゼオライトを用いることに関しては認識も開示も全くなされていない。そのようなゼオライト類は、炭化水素の吸着が起こる低い温度で長鎖炭化水素の分解を触媒する作用をほとんどか或は全く持たない。排気ガス内に存在する長鎖炭化水素の分解に向けて開示されたのは酸性ゼオライト類である。本発明では、低い温度では分解能力をほとんどか或は全く持たないが炭化水素を吸着する能力を有しており存在させる酸化触媒が酸化を触媒するに充分なほど高い温度に加熱された時に上記炭化水素を放出する能力を有する種類のゼオライト類を用いる。

本発明の目的で、アルミナがゼオライトから実質的に除去されていてゼオライトの結晶構造を保持しているゼオライトであるとして中性のゼオライトを定義する。加うるに、本発明の目的で、中性もしくは塩基性のゼオライトは、B. C. Gates、「Chemistry of Catalytic Processes」、McGraw Hill、64頁（1978）（引用することによって本明細書に組み入れられる）に示されているように、実質的にプロトン性質も分解活性も示さないゼオライト類である。従って、ナトリウムYゼオライトは、「Chemistry of Catalytic Processes」に示されているように、酸が触媒として作用する反応で活性を示す触媒ではない。具体的な好ましい態様における好適な塩基性ゼオライト類は、交換可能な酸基の実質的に全部がアルカリ金属カチオンまたはアルカリ土類金属カチオンで交換されているものである。30

【図面の簡単な説明】

図1は、実施例1の酸性ベータゼオライトを用いた時のヘプタン吸着を時間に対して示す曲線である。

図2は、実施例2でナトリウムベータゼオライトを用いた時のヘプタン吸着を時間に対して示す曲線である。

図3は、実施例3でマグネシウムベータゼオライトを用いた時のヘプタン吸着を時間に対して示す曲線である。

図4は、実施例4でカルシウムベータゼオライトを用いた時のヘプタン吸着を時間に対して示す曲線である。

好適な態様の説明

10

20

30

40

50

本発明は、中性ゼオライト類および塩基性ゼオライト類の群から選択されるゼオライトを含む組成物、関連した製造および使用方法そして製品に向けたものである。本組成物は炭化水素を含む気体、特に炭化水素を含むディーゼルエンジン排気ガス流れの処理で用いるに特に有用である。上記中性および塩基性ゼオライト類は炭化水素をより小さい分子に分解させることなく低温で炭化水素を捕捉する。この炭化水素は、エンジンが温まってその排気ガスでゼオライト組成物が加熱されることで上記ゼオライトの温度が上昇した時にそのゼオライトから放出される。次に、酸化触媒成分（これは上記ゼオライトの粒子から独立した粒子としてか、上記ゼオライト組成物の一部としてか、或は個別の酸化触媒組成物内に存在する）を用いて、その放出された炭化水素を酸化させることができる。そのような組成物は上記ゼオライト組成物のアンダーコートまたはオーバーコートとして使用可能であるか或は上記ゼオライト組成物の下流で使用可能である。

本発明のゼオライト組成物に、それとの混合物の状態で、本技術分野で知られる種類のディーゼル用酸化触媒、例えば1994年6月7日付けで提出したYavuz他の共通譲渡米国連続番号08/255,289、1995年3月16日付けで提出したVoss他の米国連続番号08/405,279、そして1995年6月1日付けで提出したFarrauto他の米国連続番号08/457,557（これらは全部引用することによって本明細書に組み入れられる）に開示されている如き酸化触媒を含めることができる。

本発明のゼオライト組成物を酸化用組成物と組み合わせて用いる場合、本ゼオライト組成物がその一緒にした組成物の10から90パーセント、好適には20から70パーセント、より好適には30から60パーセントを構成するようにする。

本発明の更に別の面では、本ゼオライト含有組成物で被覆した通路壁で限定されている複数の平行またはフロースルー（flow through）排気流れ通路が中を貫いて伸びている耐火性担体基質を含みそして更に任意に白金族金属成分、好適には白金またはパラジウム金属成分を上記ゼオライトの粒子から独立した粒子上に含んでいてもよい製品（白金が触媒材料上に約0.1から約60g / 立方フィート、例えば0.1から15、好適には0.1から5g / 立方フィートの量で分散して担持されているか、或はパラジウムが触媒材料上に約0.1から200、好適には20から120g / 立方フィートの量で分散して担持されている）を提供する。

本発明の方法の面に従い、炭化水素を含むディーゼルエンジン排気流れを処理する方法を提供し、この方法は、中性もしくは塩基性ゼオライトを含有する組成物に上記流れを低い吸着温度範囲、典型的には200未満、より典型的には周囲温度から175の範囲の温度で接触させることを含む。このゼオライト触媒が高い放出温度、典型的には約175

以上、より典型的には200以上の温度に加熱されると、この上に記述した触媒組成物は酸化条件（エンジンが冷えた状態で運転されていて上記触媒組成物が炭化水素を吸着しながら炭化水素の酸化を少なくともある程度触媒するに足りるほど高い温度を含む）下で放出を起こす。

本発明の組成物に、気体流れ内、特にディーゼル排気ガス流れ内に存在する揮発性有機成分の酸化ばかりでなく一酸化炭素および炭化水素の酸化を高める添加剤を含めることも可能である。そのような材料は本技術分野でよく知られていて、この上で引用した共通譲渡の同時係属中特許出願に記述されている。そのような材料には卑金属成分が含まれ得る。特に好適な卑金属成分にはセリア、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される卑金属酸化物が含まれ得る。有用な組成物にはかさ高いセリアおよび/またはかさ高いアルミナ（これらは各々担体基質上に少なくとも約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 、より典型的には少なくとも約 $20\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する）が含まれ得る。アルミナには典型的に約120から180 m^2/g の表面積を持たせ、そしてかさ高いセリアには約70から150 m^2/g の表面積を持たせることができる。

中性もしくは塩基性ゼオライト

この使用するゼオライトは、両方とも、温度が比較的低い運転期間中の低い吸着温度範囲では炭化水素を吸着してゼオライトの孔内に気相炭化水素を捕捉する働きをする。このゼオライト組成物に更に酸化触媒成分の個別粒子を含めると、その捕捉された気相炭化水素

10

20

30

40

50

は上記酸化触媒と密に接触することで、上記炭化水素の酸化が助長される。如何なる場合にも、上記ゼオライトの孔は、また、起動期間中または触媒が比較的冷えている他の期間、従って酸化反応をあまり効果的に触媒しない期間中には気相炭化水素のいくらかを捕捉しそして上記触媒がより高い温度に加熱された時のみに上記炭化水素を放出する働きをする。このように温度がより高くなると、その捕捉されている炭化水素の分子がゼオライトの孔から出て行くのを可能にするばかりでなくまた上記酸化触媒に接触している上記炭化水素の酸化を高め得るに充分なエネルギーがそれらに与えられる。

上記ゼオライトの調製は如何なるゼオライトを用いて出発されてもよく、酸形態のゼオライトを用いて出発することさえ可能である。中性ゼオライトの調製は、本技術分野で知られている脱アルミ化 (dealumination) 技術を用いて実施可能である。このような脱アルミ化は、本技術分野で公知の方法を用いてアルミナに対するシリカのモル比を高めることで達成可能である。10

例えば、ベータゼオライトを酸と反応させることなどで、アルミナに対するシリカのモル比を高くすることができます。Scherzer, The Preparation and Characterization of Alumin-Deficit Zeolites, Catalytic Materials, American Chemical Society 1984 (0097 6156/84/02480157) 157 - 200 頁は、アルミニウム欠乏ゼオライトを製造する方法に向けたものである。3方法には、熱もしくは水熱脱アルミ化、化学脱アルミ化、および熱脱アルミ化と化学脱アルミ化の組み合わせが含まれる。熱もしくは水熱処理を用いることも可能であるが、この場合には結果として起こる骨組の脱アルミ化は部分的で、アルミニウムがゼオライトのケージ (cages) またはチャンネル (channels) 内に残存する。好適な化学処理はいろいろな試薬を用いて実施可能であり、結果としてゼオライトからアルミニウムが可溶形態または揮発形態で除去される。好適な化学脱アルミ化は、ゼオライトと適切な試薬の反応を溶液 (水溶液または非水溶液) 中で行うか或はゼオライトと試薬の反応を高温気相中で行うことで達成可能である。好適には、ゼオライトを酸、塩または関連作用剤、最も好適には酸が入っている溶液と反応させることを通して、脱アルミ化を溶液中で達成する。有用な酸には鉛酸、例えば硫酸、塩酸および硝酸が含まれ、硫酸が最も好適である。Breck (上記) は、特定のゼオライトを酸で処理することでその骨組からアルミニウムを除去できることを開示していて、塩酸を用いた処理によってアルミナに対するケイ素の比率を高くする例を与えている (Breck, 上記、505 - 507 頁)。20

上記ゼオライトと上記酸を好適には反応容器に入れて周囲圧力下周囲温度で反応させる。その結果として生じた反応生成物を分離し、脱イオン水で洗浄した後、濾過を行う。次に、その反応生成物を乾燥させる。アルミナに対するシリカのモル比は公知方法で測定可能であり、好適にはX線蛍光で測定可能である。SiO₂ / Al₂O₃ 比の測定に好適な分析手順は、サンプルの焼成を1,000で1時間行う手順である。そのサンプルを10重量部の融剤 (好適には重量比が80/20のメタホウ酸リチウムとテトラホウ酸リチウム) と一緒に混合する。この混合物を1,200で約5分間融合させる。その結果として生じたボタン形態の混合物をX線蛍光で分析する。これを基準との比較で行う。30

次に、この酸処理で脱アルミ化を受けたゼオライトを水で洗浄することで、ゼオライト骨組の脱アルミ化で用いた酸を除去してもよい。40

塩基性ゼオライト類は通常の含浸またはイオン交換技術で調製可能である。このようなイオン交換技術は本技術分野でよく知られていて、John Wiley & Sons (ニューヨーク) が1974年に出版したZeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, 7巻 Ion-Exchange Reactions and Zeolitesの中でBreckが論評している (529頁以降)。有用なイオン交換用化合物にはアルカリ金属カチオンを含有する材料、例えばアルカリ土類金属カチオンを含有する材料などが含まれる。そのようなカチオン含有材料には水溶性の塩、例えば硝酸塩、硫酸塩、しづう酸塩、塩化物などが含まれ、硝酸塩が好適である。アルカリもしくはアルカリ土類金属の塩と上記ゼオライトを水溶液中で塩基性のイオン交換ゼオライトが生じるに充分な温度で充分な時間混合することを通して反応を起こさせることができる。典型的な反応時間は、周囲温度から100、より典50

型的には50から75で0.5から4.0時間の範囲である。次に、この交換を受けたゼオライトを濾過し、水で洗浄した後、適切な乾燥温度、典型的には50から150の温度で空気乾燥させる。次に、このゼオライトに焼成を受けさせてもよいか、或はスラリーにして担体基質に被覆した後に焼成を受けさせてもよく、上記焼成を400から600の範囲の温度で0.5から12.0時間行う。

担体基質上にウォッシュコート(wash coat)として充填する時の触媒の量(表面積1立方インチ当たりグラムで表す)は1立方インチ当たり0.5から20.0グラムまたはそれ以上の範囲であり得る。

担体基質

本発明で用いる担体は、その上に分散させる触媒組成物に関して比較的不活性であるべきである。好適な担体はセラミック様材料、例えばコーナーライト、-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、スピジュメン、アルミナ-シリカ-マグネシアまたはケイ酸ジルコニウムなど、または耐火性金属、例えばステンレス鋼などで作られた担体である。この担体を、好適には、時にはハニカム型もしくはモノリス型(monolithic)担体と呼ばれる種類の物[これは単体本体、通常は形態が円柱形の本体を含み、その中に微細な気体流れ通路が実質的に平行に複数伸びていて上記担体の両末端表面の所で連結していることで「フロースル」型の担体を与えている]にする。そのようなモノリス型担体はフローチャンネル(「セル」)を断面1平方インチ当たり約700以上の数に及んで含み得るが、より少ない数も使用可能である。例えば、上記担体にセルを1平方インチ当たり約7から600個、より通常には約200から400個(「cpsi」)持たせてもよい。

このような考察および以下に示す実施例はフロースル型の担体基質に関するが、またウォールフロー(wall-flow)型の担体(フィルター)を用いることも可能である。ウォールフロー型の担体は一般に構造的にフロースル型の担体に類似しているが、チャンネルが交互に反対側の末端面の所で遮断されるように各チャンネルが担体本体の一末端の所で遮断されている点が異なる。ウォールフロー型担体基質およびそれに付着させる支持体である被膜は、排気が担体の壁を通り抜けて担体構造から出るようにする必要があることから、必然的に多孔質である。

触媒材料

上記中性もしくは塩基性ゼオライトは触媒材料と組み合わせて使用可能である。この触媒材料と同じ組成物または層内で用いる場合には、上記ゼオライトが有する中性もしくは塩基性特性に悪影響を与えないように、ゼオライト粒子上ではなく個別の粒子上に位置させる。このような組成物は、それを触媒材料上に分散させる場合には、セリア、アルミナ(任意)およびゼオライト粒子そして白金またはパラジウム触媒金属成分(これを上記触媒金属成分上に分散させる場合には)が入っている水スラリーの形態で調製可能である。次に、このスラリーを担体に塗布し、乾燥させ、焼成を受けさせることで、その上に触媒材料の被膜(「ウォッシュコート」)を生じさせる。典型的には、上記触媒粒子とゼオライト粒子を水および酸性化剤(acidifier)、例えば酢酸、硝酸または硫酸などを一緒に混合した後、ボールミルにかけて所望の粒子サイズにする。白金族金属を卑金属酸化物粒子上に固定させる場合、焼成を行うか、或は硫化水素による処理または他の公知手段で上記金属を水に不溶な形態にすることを通して上記固定を行うことができる。上記過程で用いるに適切な白金化合物には、本技術分野でよく知られているように、塩化カリウム白金、チオシアン酸アンモニウム白金、アミンで可溶化した水酸化白金およびクロロ白金酸が含まれる。焼成中、または少なくとも触媒の初期使用段階中に、上記化合物(存在させる場合)を触媒活性を示す元素状白金金属またはその酸化物に変化させる。硝酸パラジウムまたは上述した白金化合物のパラジウム類似物を用いてパラジウムを与えること也可能である。このような触媒粒子が上記ゼオライト粒子組成物に添加可能である。

触媒組成物の調製

一般的には、本組成物の粒子が入っているスラリーを上記担体基質に付着させ、乾燥させた後、焼成を受けさせることで、上記触媒材料を担体に付着させ、そして白金化合物また

10

20

30

40

50

はパラジウム化合物を分散させて存在させる場合には、上記白金化合物またはパラジウム化合物を元素状の金属またはその酸化物に戻す。

上記触媒材料または任意成分を適切なハニカム型担体、例えばこの上に記述した如き担体に塗布する場合、本明細書および請求の範囲では、通常、そのような成分の量を触媒単位体積当たりの成分重量として表す、と言うのは、このような尺度を用いると、担体壁の厚み、気体流れ通路の寸法などが異なることで存在させる触媒組成物の空隙サイズが異なっていても、それに順応させることができるからである。本明細書および請求の範囲では、比較的多く存在させる成分、例えばゼオライト材料などの量を表す場合には立方インチ当たりのグラム（「g / 立方インチ」）単位を用い、そして使用量が僅かな材料、例えば白金金属などの量を表す場合には立方フィート当たりのグラム（「g / 立方フィート」）単位を用いる。典型的なディーゼル排気用途では、本発明のゼオライトまたはゼオライト+触媒材料が被覆担体基質1立方インチ当たり一般に約0.25から約4.0g、好適には約0.25から約3.0g / 1立方インチを構成するようにしてもよい。上記触媒材料に、任意にまた、分散している白金を約0.1から6.0、好適には約0.1から1.5g / 立方フィート含めてもよいか或は分散しているパラジウムを約0.1から2.0g、好適には約2.0から1.20g / 立方フィート含めてもよい。

本発明の好適な特定態様に關係させて本発明を詳細に記述してきたが、それにも拘らず、本発明の範囲および添付請求の範囲内に入るその変形も可能であると理解されるであろう。

実施例

10

実施例 1

20

酸性H - ベータゼオライトの調製

ベータゼオライトをEngelhard Corporationから入手した。酸形態のベータゼオライトを下記の如く調製した。800mlの水に硝酸アンモニウムを150g溶解させてpHを3に調整する。ベータゼオライト（受け取ったまま）を200g加えて70で2時間混合する。次に、この混合物を濾過して1リットルの水で洗浄した。次に、この濾過したベータ材料を100で一晩乾燥させた。この交換を受けさせたベータ（100g）にさらなる交換を下記の如く受けさせた：400mlの水に硝酸アンモニウムを100g溶解させる。この溶液のpHをpH3に調整した。この硝酸塩溶液に乾燥ベータを100g加えて交換を70で2時間起こさせた。次に、このベータゼオライトを濾過して1リットルの水で洗浄した。次に、この湿っているケーキを水に入れてスラリー状にすることで固体含有量が45%のスラリーを生じさせた。次に、このスラリーを1.5"×3.0"のハニカム型基質に被覆した。ウォッシュコート充填量が1.7g / 立方インチになるように調整した。次に、この触媒を100で乾燥させた後、焼成を550で2時間行うことで、酸性H - ベータゼオライトを生じさせた。この触媒を基準触媒1（R-1）と呼ぶ。この触媒に手順1に従う試験を受けさせて、その結果を図1に示す。この酸性ベータゼオライトがHCを捕捉する最大効率は約80%であった。

30

実施例 2

30

塩基性Na - ベータの調製

40

塩基性Na - ベータの調製を、下記の交換手順を用い、硝酸ナトリウムによる交換で行った：600mlの水に硝酸ナトリウムを150g溶解させる。受け取ったままのベータゼオライトを100g加えて70で2時間混合する。この交換を受けさせたベータゼオライトを濾過し、1リットルの水で洗浄した後、100で一晩乾燥させた。同じ手順を用いて手順を再び繰り返した。この材料を濾過して水で洗浄した。次に、この湿っているケーキを水に入れてスラリー状にすることで固体量を45%にした。このスラリーを1.5"×3.0"の基質に被覆し、100で乾燥させた後、焼成を550で2時間行った。ウォッシュコート充填率は1.9g / 立方インチであった。この触媒を実験サンプル（E-1）と表示した。このNa - ベータゼオライトに手順1に従う試験を受けさせて、その試験結果を図2に示す。Na₂O交換を受けさせたベータゼオライトの如き塩基性の酸化物材料がヘプタンの如き炭化水素を有效地に捕捉する能力を有することは試験結果から明

50

らかである。

実施例 3

Mg / ベータの調製

300ml の水に硝酸マグネシウムを 100 g 溶解させる。ベータゼオライト（受け取ったまま）を 100 g 加えて 70 °C で 2 時間混合する。次に、この触媒を濾過して 1 リットルの水で洗浄した。次に、この湿っているケーキを固体含有量が 30 % のスラリーにした。このスラリーを 1.5 " × 3.0 " の基質に被覆した。焼成材料を基準にして 1.96 g / 立方インチのウォッシュコート充填率が有効に得られるように触媒の被覆を 2 回行った。次に、この触媒を 100 °C で乾燥させた後、焼成を 550 °C で 2 時間行った。この触媒を実験サンプル 2 (E-2) と呼ぶ。この Mg / ベータが示す捕捉能力を手順 1 で試験して、その試験結果を図 3 に示す。この Mg / ベータ材料と酸性ベータゼオライト (H-ベータ) の比較は、この Mg / ベータ材料がヘプタンを捕捉する能力の方が H-ベータのそれよりも高いことを明らかに示していた。この Mg / ベータがヘプタンを吸着する時のピークは H-ベータのそれよりも有意に幅広く、このことは HC を捕捉する能力がより高いことを示している。

10

実施例 4

Ca / ベータの調製

Ca 交換ベータゼオライトの調製を下記の如く行った：400ml の水に Ca (NO₃)₂ を 100 g 溶解させる。ベータゼオライトを 100 g 加えて 70 °C で 2 時間混合する。この触媒を濾過して 1 リットルの水で洗浄した。次に、この CaO / ベータを固体含有量が 40 % のスラリーにした。このスラリーを 1.5 " × 3.0 " のセラミック基質 (1 平方インチ当たり 400 個のセル) に被覆することで、焼成後 1.9 g / 立方インチのウォッシュコート充填率を得た。次に、この被覆した触媒を 100 °C で乾燥させた後、焼成を 550 °C で 2 時間行った。この触媒を手順 1 に従って試験して、その結果を図 1 に示す。図 1 は、Ca / ベータゼオライトがヘプタンを 150 °C で有効に捕捉し得ることを示している。

20

手順 1

HC 捕捉試験手順

上記酸性ベータゼオライトおよびアルカリ金属ベータゼオライトおよびアルカリ土類金属ベータゼオライトが炭化水素を捕捉する効率を診断用反応槽内で試験した。ヘプタンをモデル炭化水素化合物として用いて触媒の試験を行った。上記材料を最初に空气中で 150 °C にまで加熱した。このサンプルを 150 °C に維持しながら、この上に、O₂ が 1.5 % で C1 (C7H16 に由来) が 2200 ppm で蒸気が 10 % で SO₂ が 50 ppm で残りが N₂ で構成されている気体供給材料混合物を 150 °C で導入した。空間速度を 15,000 / 時にした。次に、上記材料がヘプタンを捕捉する効率を 20 分から 35 分間に渡って 150 °C で記録した。ヘプタン捕捉効率を時間の関数として測定した。

30

本発明の好ましい実施の態様は次のとおりである。

1. 塩基性のマグネシウムベータゼオライトと少なくとも 1 種の白金族金属成分を含む組成物。

40

2. 該ゼオライトから独立した少なくとも 1 種の卑金属成分を更に含む上記第 1 記載の組成物。

3. 該卑金属成分がセリア、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される酸化物を含む上記第 2 項記載の組成物。

4. 該卑金属成分がアルミナおよびセリアから成る群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物を含む上記第 2 項記載の組成物。

5. 該卑金属の酸化物がセリアである上記第 2 項記載の組成物。

6. 該白金族金属成分が白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよびそれらの混合物から選択される上記第 1 項記載の組成物。

7. 該ゼオライトが実質的にプロトン活性を持たない上記第 1 項記載の組成物。

8. 該ゼオライトが実質的に分解活性を持たない上記第 1 項記載の組成物。

50

9 . 更に塩基性化合物を全組成物が結果として塩基性になるに充分な量で含む上記第 1 項記載の組成物。

10 . 該塩基性化合物がアルカリ金属カチオンおよびアルカリ土類金属カチオンから成る群から選択されるカチオンを含む上記第 9 項記載の組成物。

11 . 該塩基性化合物が酸化ナトリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選択される酸化物である上記第 10 項記載の組成物。

12 . 炭化水素を含む気体流れを処理する方法であつて、

該炭化水素を塩基性ゼオライトに低い吸着温度範囲で吸着させ、

該炭化水素を該ゼオライトから高い放出温度範囲で放出させ、

該炭化水素を酸化させる、

段階を含む方法。

10

13 . 該ゼオライトが塩基性のマグネシウムベータゼオライトである上記第 12 項記載の方法。

14 . 該ゼオライトが実質的に分解活性を持たない上記第 13 項記載の方法。

15 . 炭化水素を含むディーゼルエンジン排気ガス流れを処理する方法であつて、

該ディーゼルエンジン排気ガス流れを塩基性ゼオライトを含む組成物に送り込み、

該炭化水素を該ゼオライトに低い吸着温度範囲で吸着させ、

該炭化水素を該ゼオライトから高い放出温度範囲で放出させ、そして

該炭化水素を酸化させる、

段階を含む方法。

20

16 . 該ゼオライトが塩基性のマグネシウムベータゼオライトである上記第 15 項記載の方法。

17 . 該ゼオライトが実質的に分解活性を持たない上記第 16 項記載の方法。

18 . 該低い吸着温度範囲が約 200 未満である上記第 15 項記載の方法。

19 . 該高い放出温度範囲が約 150 以上である上記第 15 項記載の方法。

20 . 該高い放出温度範囲が約 200 以上である上記第 19 項記載の方法。

21 . 該炭化水素を少なくとも 200 の温度で酸化させる上記第 18 項記載の方法。

22 . 触媒品であつて、

担体基質、および

該担体基質に支持されている少なくとも 1 種の塩基性ゼオライトを含む組成物、

30

を含む触媒品。

23 . 該ゼオライトが塩基性のマグネシウムベータゼオライトである上記第 22 項記載の品。

24 . 該ゼオライトが実質的に分解活性を持たない上記第 23 項記載の品。

25 . 少なくとも 1 種の白金族金属成分を更に含む上記第 22 項記載の品。

26 . 該ゼオライトから独立した少なくとも 1 種の卑金属成分を更に含む上記第 22 項記載の品。

27 . 該卑金属成分がセリア、アルミナ、チタニアおよびジルコニアから成る群から選択される酸化物を含む上記第 25 項記載の品。

28 . 該卑金属成分がアルミナおよびセリアから成る群から選択される少なくとも 1 種の金属酸化物を含む上記第 25 項記載の品。

40

29 . 該卑金属の酸化物が酸素貯蔵成分である上記第 25 項記載の品。

30 . 該白金族金属成分が白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよびそれらの混合物から選択される上記第 22 項記載の品。

31 . 更に塩基性化合物を全組成物が結果として中性または塩基性になるに充分な量で含む上記第 22 項記載の品。

32 . 該塩基性化合物がアルカリ金属カチオンおよびアルカリ土類金属カチオンから成る群から選択されるカチオンを含む上記第 30 項記載の品。

33 . 該塩基性化合物が酸化ナトリウム、酸化マグネシウムおよび酸化カルシウムから選択される酸化物である上記第 31 項記載の品。

50

- 3 4 . 該組成物が担体基質に支持されている層の形態である上記第 2 2 項記載の品。
 3 5 . 酸化触媒組成物を含むアンダーコート層を更に含む上記第 3 3 項記載の品。
 3 6 . 酸化触媒組成物を含むオーバーコート層を更に含む上記第 3 3 項記載の品。
 3 7 . 該組成物で被覆されている通路壁で限定されている複数の平行な排気流れ通路が
中を貫いて伸びている耐火性モノリスを該担体基質が含む上記第 2 2 項記載の品。
 3 8 . 酸化触媒組成物を含む 1 つ以上の個別層が上に位置している個別層内に該ゼライ
ト組成物が位置している上記第 3 6 項記載の品。

FIG.1

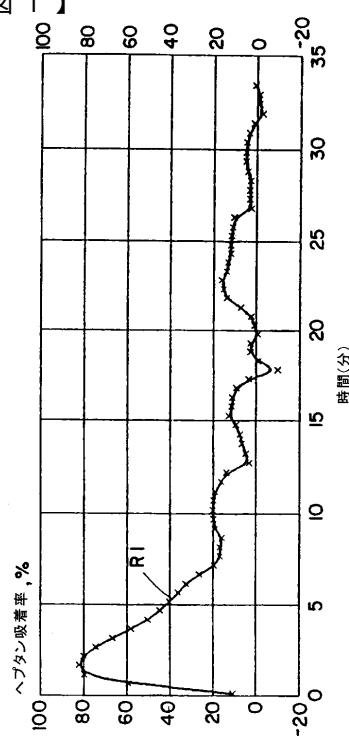


FIG.2

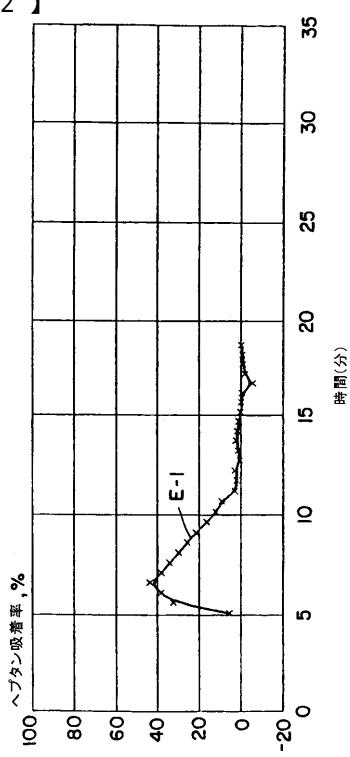


FIG.3

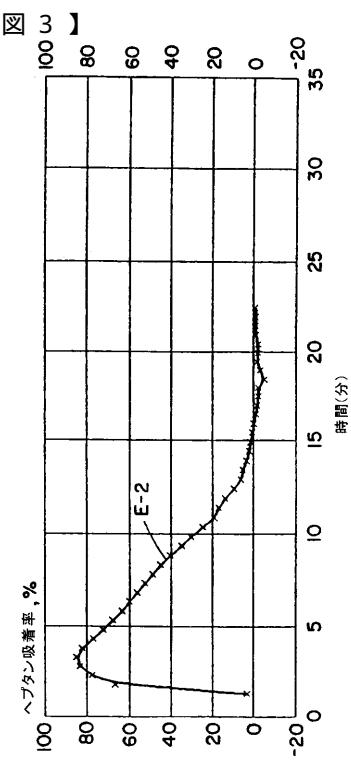
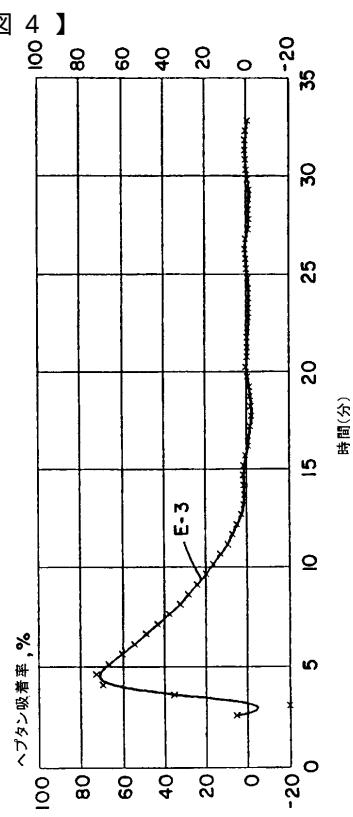


FIG.4



フロントページの続き

(72)発明者 デイーバ,マイケル

アメリカ合衆国ニュージャージイ州 08902 ノースプランズウイツク・ノースオーツプールバ
ード 2501

審査官 繁田 えい子

(56)参考文献 特開平07-308581(JP,A)

特開平07-232084(JP,A)

特開平5-220403(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 37/36

B01D 53/86