

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6929302号
(P6929302)

(45) 発行日 令和3年9月1日(2021.9.1)

(24) 登録日 令和3年8月12日(2021.8.12)

(51) Int.Cl.	F I	
B O 1 J 29/74 (2006.01)	B O 1 J 29/74	Z A B A
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04	3 O 1 E
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 J 35/04	3 O 1 L
F O 1 N 3/08 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 2 2
F O 1 N 3/24 (2006.01)	B O 1 D 53/94	2 4 5
請求項の数 25 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-556372 (P2018-556372)	(73) 特許権者	505470786
(86) (22) 出願日	平成29年4月25日 (2017.4.25)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2019-520193 (P2019-520193A)		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
(43) 公表日	令和1年7月18日 (2019.7.18)		7 9 3 2、フローラム パーク、パーク
(86) 国際出願番号	PCT/IB2017/052380		アヴェニュー、1 0 0
(87) 国際公開番号	W02017/187344	(74) 代理人	100100354
(87) 国際公開日	平成29年11月2日 (2017.11.2)		弁理士 江藤 聡明
審査請求日	令和2年4月24日 (2020.4.24)	(72) 発明者	ホーク, ジェフリー ビー.
(31) 優先権主張番号	62/327, 640		アメリカ合衆国、0 8 9 0 2 ニュージャ
(32) 優先日	平成28年4月26日 (2016.4.26)		ージー州、ノース ブランズウィック、ル
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		ーク ストリート 1 3 7 4
		審査官	森坂 英昭
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 酸化触媒の組合せのためのゾーン化構成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

H C および C O の削減のための第 1 の酸化触媒成分であって、前記第 1 の酸化触媒成分が、担体基材上に配置された第 1 の触媒組成物を含み、前記第 1 の触媒組成物が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含む、第 1 の酸化触媒成分と、

N O x の削減のための選択的触媒還元 (S C R) 成分であって、前記 S C R 成分が担体基材上に配置された第 2 の触媒組成物を含み、前記第 2 の触媒組成物が、金属イオン交換されたモレキュラーシーブを含む、選択的触媒還元 (S C R) 成分と、

C O の削減のための第 2 の酸化触媒成分であって、前記第 2 の酸化触媒成分が、担体基材上に配置された第 3 の触媒組成物を含み、前記第 3 の触媒組成物が、酸素貯蔵成分に含

浸された白金族金属成分を含む、第 2 の酸化触媒成分と
を含む排気ガス処理システムであって、前記第 1 の触媒成分が内燃機関の下流に位置し、前記 S C R 成分が前記第 1 の酸化触媒成分の下流に位置し、前記第 2 の酸化触媒成分が前記 S C R 成分の下流に位置する、排気ガス処理システム。

【請求項 2】

前記白金族金属成分がパラジウムであり、前記酸素貯蔵成分がセリアである、請求項 1 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 3】

前記第 3 の触媒組成物が、M n O x と C u O の組合せを約 1 : 1 0 ~ 約 1 0 : 1 の質量比で含む塩基金属酸化物成分である、請求項 1 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 4】

前記塩基金属酸化物成分が、V I I I 族、I I I B 族、希土類金属、I V B 族、V I B 族、I B 族、I I B 族、またはこれらの組合せから選択される塩基金属酸化物をさらに含む、請求項 3 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 5】

前記塩基金属酸化物成分が、耐火性酸化物担体に含浸されている、請求項 3 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 6】

触媒化された煤煙フィルター (C S F) 成分をさらに含み、前記 C S F 成分が、担体基材上に配置された触媒組成物を含み、前記触媒組成物が耐火性酸化物材料または酸素貯蔵成分のいずれかに含浸された白金族金属成分を含み、前記 C S F 成分が、前記内燃機関の下流であって前記第 2 の酸化触媒成分の上流に位置する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システム。

10

【請求項 7】

前記白金族金属成分がパラジウム、白金またはこれらの組合せであり、前記耐火性酸化物材料がアルミナである、請求項 6 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 8】

第 3 の酸化触媒成分をさらに含み、前記第 3 の酸化触媒成分が担体基材上に配置された第 4 の触媒組成物を含み、前記第 4 の触媒組成物が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含み、前記第 3 の酸化触媒成分が前記第 2 の酸化触媒成分の上流にこれに隣接して位置する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システム。

20

【請求項 9】

前記第 1 および / または第 4 の触媒組成物中に存在する前記白金族金属成分がパラジウムと白金の約 10 : 1 ~ 約 1 : 1 の質量比での組合せであり、白金族金属の全充填量が少なくとも約 90 g / f t³ である、請求項 8 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 10】

前記第 1 および / または第 4 の触媒組成物の前記耐火性酸化物材料がアルミナである、請求項 9 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 11】

前記第 1 の触媒成分が、前記担体基材上に配置されたボトム触媒コーティングと、前記ボトムコーティング上に配置された前記第 1 の触媒組成物を含むトップ触媒コーティングとを含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システム。

30

【請求項 12】

前記ボトム触媒コーティングが、アルミナに含浸された白金およびパラジウムを含み、前記トップ触媒コーティングがアルミナおよびゼオライトに含浸された白金およびパラジウムを含む、請求項 11 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 13】

前記金属イオン交換されたモレキュラーシーブが、助触媒金属としての銅または鉄および少なくとも 1 種の追加の金属を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システム。

40

【請求項 14】

前記モレキュラーシーブが C H A 構造型を有するアルミノシリケートゼオライトである、請求項 13 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 15】

前記担体基材の 1 種または複数種がハニカム基材である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 16】

前記ハニカム基材がウォールフロー型フィルター基材である、請求項 15 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 17】

50

前記内燃機関がディーゼルエンジンである、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 18】

排気ガス流中に存在する一酸化炭素を低減させるための方法であって、

a．内燃機関を脱出する排気ガスを、第 1 の酸化触媒成分および選択的触媒還元（SCR）触媒で処理する工程であって、前記 SCR 触媒が、前記第 1 の酸化触媒成分の下流に配置され、この処理によって、内燃機関を脱出する未処理の排気流と比較して、CO、HC および NOx 含有量が減少した処理済み排気ガス流を形成する工程と、

b．前記処理済み排気ガス流を第 2 の酸化触媒成分で処理する工程であって、前記第 2 の酸化触媒成分が、担体基材上に配置された第 3 の触媒組成物を含み、前記第 3 の触媒組成物が、酸素貯蔵成分に含浸された白金族金属成分を含み、且つ、前記第 1 の酸化触媒成分単独での処理と比較して、CO、HC、および NOx がより多く低減される工程とを含む、方法。

10

【請求項 19】

前記第 1 の酸化触媒が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記白金族金属成分が、約 10 : 1 ~ 約 1 : 1 の質量比で存在するパラジウムと白金の組合せであり、前記耐火性酸化物材料がアルミナである、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

20

前記 SCR 触媒が、銅または鉄を含み、CHA 構造型を有する、金属イオン交換されたモレキュラーシーブを含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 22】

前記第 2 の酸化触媒が、酸素貯蔵成分に含浸された白金族金属成分を含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 23】

前記白金族金属成分がパラジウムであり、前記酸素成分がセリアである、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】

前記処理済み排気ガス流を第 3 の酸化触媒で処理して、前記処理済み排気ガス流中に存在する CO および HC をさらに酸化させ、この処理によって、前記第 1 の酸化触媒を脱出する前記処理済み排気ガス流と比較して、CO、HC および NOx 含有量が減少した処理済み排気ガス流を形成する工程であって、前記第 3 の酸化触媒が、耐火性酸化物担持材料に含浸された白金族金属成分を含み、前記第 3 の酸化触媒が前記第 2 の酸化触媒成分の上流にこれに隣接して位置する工程をさらに含む、請求項 18 に記載の方法。

30

【請求項 25】

前記白金族金属成分が約 10 : 1 ~ 約 1 : 1 の質量比で存在するパラジウムおよび白金の組合せであり、前記耐火性酸化物担体がアルミナである、請求項 24 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は一般に、酸化触媒の分野および一酸化炭素および炭化水素を還元するための排気ガス処理システムにおけるこれらを使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リーンバーンエンジン、例えばディーゼルエンジンの作動は、燃料希薄条件下、高い空気 / 燃料比でのこれらの作動によりユーザーに優れた燃費を提供する。しかし、ディーゼルエンジンはまた、微粒子物質（PM）、未燃の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）、および窒素酸化物（NOx）を含有する排気ガス排出物を放出し、中でも NOx は、一酸化窒素および二酸化窒素を含む窒素酸化物の様々な化学種を表す。

50

【 0 0 0 3 】

耐火性金属酸化物担体の上に分散された金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムなどの貴金属を含む酸化触媒は、ディーゼルエンジンの排気処理において、炭化水素（ HC ）および一酸化炭素（ CO ）の気体汚染物質の酸化を触媒することによってこれらの汚染物質の両方を、二酸化炭素および水に変換するために使用されることで知られている。このような触媒は、ディーゼル酸化触媒（ DOC ）に含有されていてもよく、これらのディーゼル酸化触媒は、排気ガス流を処理するために、ディーゼル駆動エンジンからの排気流路内に配置される。通常、ディーゼル酸化触媒はセラミックまたは金属担体の基材上に製造され、この基材の上に1種または複数種の触媒コーティング組成物が堆積される。気体 HC 、 CO および微粒子物質の溶解性有機画分の変換に加えて、耐火性酸化物担体上に分散した貴金属を含有する酸化触媒は、一酸化窒素の二酸化窒素への酸化を促進することができる。

10

【 0 0 0 4 】

当技術分野で周知の通り、エンジン排気は、排気内の有害成分の効率的な触媒転換にとって十分高い温度ではないので、内燃機関の排気を処理するために使用される触媒は、比較的低温での作動期間中、例えば、エンジン作動の最初のコールドスタート期間中などはあまり有効ではない。このため、普通は炭化水素である気体の汚染物質を吸着させ、最初のコールドスタート期間中にこれを保持するように、触媒処理系の一部として吸着剤を含めることは当技術分野で公知であり、この吸着剤はゼオライトであってよい。排気ガス温度が増加するにつれて、吸着した炭化水素は吸着剤から追い出され、より高い温度で触媒による処理に供される。

20

【 0 0 0 5 】

記述されているように、耐火性金属酸化物担体上に分散させた、貴金属を含む酸化触媒は、ディーゼルエンジンからの排気ガス排出物の処理における使用で知られている。白金（ Pt ）は依然として、リーン条件下での高温経年劣化後、 DOC 中で CO および HC を酸化させるための主な白金族金属である。パラジウム（ Pd ）ベースの触媒を使用する主要な利点の1つは、白金と比較した場合パラジウムのコストが低いことである。しかし、白金ベースの DOC へのパラジウムの添加は白金の焼結を確かに阻止し、高温経年劣化後の CO および HC 酸化性能を改善するが、その一方で過剰なパラジウムを有することは、特に HC 貯蔵材料と共に使用した場合、パラフィンを変換する、および/または、一酸化窒素を酸化する白金の活性を低減させることもあり、また触媒が硫黄毒作用の影響を受けやすくなり得る。これらの特徴により、通常、リーンバーン運転において、特に大部分の走行条件に対してエンジン温度が 250°C 未満のままである軽負荷ディーゼル用途に対しては、酸化触媒として Pt の代わりに Pd を使用することができなかった。

30

【 0 0 0 6 】

加えて、予混合圧縮着火（ HCCI ）などの新しい最先端の燃焼技術を利用する現在のディーゼルエンジンは、エンジンシリンダー内の燃焼火炎温度を減少させ、着火前の燃料装荷の均一性および混合を増加させることによって、 NO_x のエンジン排出量および微粒子物質（ PM ）排出物を減少させることができる。しかし、 NO_x および PM 排出物を低下させるための、燃焼プロセスを変化させるプロセスにおいて、 CO および HC 排出物の全体的な量が増加する可能性があり、形成される HC の性質が変化する可能性があり、排気温度が低下し得る。ある場合には、最先端の燃焼ディーゼルエンジンからの CO および HC 排出物は、従来のディーゼルエンジンからの HC および CO 排出物より $50\% \sim 約100\%$ 多い。さらに、車両製造業者らが長期的な燃費世界水準の達成を追求するにつれて、エンジン排気温度は有意に低下することが予想され、これによって DOC が、 CO 、 HC および NO_x を酸化させるためにさらにより低い温度で機能することは困難となる。 CO および HC に対してより低い点火を有する DOC 触媒が必要とされる。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

50

より厳しくなりつつある排出規制と併せて、これらの所見により、低いエンジン排気温度でのCOおよびHC排出物に対処するため、改善されたCOおよびHC酸化能力を有する排ガス処理システムを開発する必要性が高まった。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、気体COおよびHC排出物の少なくとも部分的な変換のための排出処理システムを提供する。排ガス処理システムは、排気ガス排出物の処理のための1種または複数種の成分、例えば、第1のディーゼル酸化触媒(DOC)、第2のディーゼル酸化触媒(本明細書でCO酸化触媒と呼ばれる)、および/または選択的触媒還元(SCR)触媒などを含み、さらに任意の追加の成分、例えば、煤煙フィルター成分、LNT成分および/または追加の酸化触媒などもまた含み得るが、ただし、排出処理システムの様々な成分の相対的な配置は変動し得る。この特定の酸化触媒は、NOおよび高分子量HCの濃度が高い未処理の排気ガス流からのCOおよびHCの除去と比較して、すでに処理済み排気ガス流からのCOおよびHCの除去がより効率的であるため、CO酸化触媒成分は、排出処理システム内でNOおよび高分子量HCの濃度が低い場所に位置することが好ましい。特に、すでに処理済み排気ガス流に曝露される際のCO酸化触媒に対する点火温度は有意に低く、したがって、未処理の排気ガス流に曝露された際の同じCO酸化触媒の酸化性能と比較して、残留COおよびHCの酸化に対する効率の増加を実証している。

【0009】

したがって、本発明の一態様は、

HC、COおよびNO_xの削減のためのLNTまたはHCおよびCOの削減のための第1の酸化触媒成分から選択される第1の触媒成分であって、前記第1の酸化触媒が、担体基材上に配置された第1の触媒組成物を含み、前記第1の触媒組成物が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含む第1の触媒成分と、

NO_xの削減のためのSCR成分であって、前記SCR成分が、担体基材上に配置された第2の触媒組成物を含み、前記第2の触媒組成物が、金属イオン交換されたモレキュラーシーブを含み、第1の触媒成分がLNTである場合、SCR成分が任意に存在しないSCR成分と、

COの削減のための第2の酸化触媒成分であって、前記第2の酸化触媒成分が、担体基材上に配置された第3の触媒組成物を含み、前記第3の触媒組成物が、白金族金属成分、塩基金属酸化物成分、またはこれらの組合せから選択される、第2の酸化触媒成分を含む排気ガス処理システムであって、第1の触媒成分が内燃機関の下流に位置し、SCR成分が存在する場合、SCR成分が第1の触媒成分の下流に位置し、SCR成分が存在する場合、第2の酸化触媒成分がSCR成分の下流に位置する排気ガス処理システムについて記載している。

【0010】

一部の実施形態では、第1の触媒成分は第1の酸化触媒である。他の実施形態では、第1の触媒成分はLNTである。

【0011】

一部の実施形態では、第3の触媒組成物は、酸素貯蔵成分に含浸された白金族金属成分を含む。一部の実施形態では、白金族金属成分は白金、パラジウムまたはこれらの組合せである。一部の実施形態では、酸素貯蔵成分はセリアである。

【0012】

他の実施形態では、第3の触媒組成物は、MnO_x、CuO、またはこれらの組合せを含む塩基金属酸化物成分である。一部の実施形態では、塩基金属酸化物成分は、約1:10~約10:1の質量比でMnO_xとCuOの組合せを含む。一部の実施形態では、塩基金属酸化物成分は、V I I I族、I I I B族、希土類金属、I V B族、V I B族、I B族、I I B族、またはこれらの組合せから選択される塩基金属酸化物をさらに含む。一部の実施形態では、塩基金属酸化物成分を耐火性酸化物担体に含浸させる。

【0013】

一部の実施形態では、排気ガス処理システムはC S F成分をさらに含み、C S F成分は担体基材上に配置された触媒組成物を含み、前記触媒組成物は、耐火性酸化物材料または酸素貯蔵成分のいずれかに含浸された白金族金属成分を含む。

【0014】

一部の実施形態では、C S F成分は、内燃機関の下流であって第2の酸化触媒成分の上流に位置する。一部の実施形態では、白金族金属成分はパラジウム、白金またはこれらの組合せである。一部の実施形態では、耐火性酸化物材料はアルミナである。

【0015】

一部の実施形態では、排気ガス処理システムは、第3の酸化触媒成分をさらに含み、前記第3の酸化触媒成分は、担体基材上に配置された第4の触媒組成物を含み、前記第4の触媒組成物は、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含み、前記第3の酸化触媒成分は、第2の酸化触媒成分の上流にこれに隣接して位置する。一部の実施形態では、第1および/または第4の触媒組成物中に存在する白金族金属成分はパラジウムと白金の組合せである。一部の実施形態では、白金およびパラジウムは約10:1~約1:1の質量比で存在する。一部の実施形態では、第1の担体基材への第1および/または第4の触媒組成物の白金族金属の全充填量は少なくとも約90 g / f t³である。一部の実施形態では、第1および/または第4の触媒組成物の耐火性酸化物材料はアルミナである。

【0016】

一部の実施形態では、排気ガス処理システムは、担体基材上に配置されたボトム触媒コーティングと、ボトムコーティングの上に配置された第1の触媒組成物を含むトップ触媒コーティングとを含む。一部の実施形態では、ボトム触媒コーティングは、アルミナに含浸された白金およびパラジウムを含む。一部の実施形態では、トップ触媒コーティングは、アルミナおよびゼオライトに含浸された白金およびパラジウムを含む。一部の実施形態では、金属イオン交換されたモレキュラーシーブは、助触媒金属および少なくとも1種の追加の金属を含む。一部の実施形態では、助触媒金属は銅または鉄である。一部の実施形態では、モレキュラーシーブはC H A構造型を含む。一部の実施形態では、C H A結晶構造はアルミノシリケートゼオライトである。

【0017】

一部の実施形態では、1種または複数種の担体基材はハニカムである。一部の実施形態では、ハニカムはウォールフロー型フィルター基材を含む。一部の実施形態では、少なくとも2種の触媒組成物がゾーン化構成で基材上に配置される。一部の実施形態では、第3の触媒組成物および第4の触媒組成物が基材上に配置され、前記基材はハニカムである。

【0018】

一部の実施形態では、内燃機関はディーゼルエンジンである。

【0019】

本発明の別の態様は、排気ガス流に存在する一酸化炭素を還元するための方法であって、

a. 内燃機関を脱出する排気ガスを、第1の触媒成分およびS C R触媒で処理する工程であって、第1の触媒成分がL N Tまたは第1の酸化触媒から選択され、S C R触媒が第1の触媒成分の下流に配置され、第1の触媒成分がL N Tである場合、任意に存在しなくてもよく、この処理によって、内燃機関を脱出する排気流と比較して、C O、H CおよびN O_x含有量が減少した処理済み排気ガス流を形成する工程と、

b. 処理済み排気ガス流を第2の酸化触媒成分で処理する工程であって、第1の触媒成分単独で処理した場合と比較して、C O、H C、およびN O_xがより還元される工程とを含む方法について記載している。

【0020】

一部の実施形態では、本方法は、第3の酸化触媒をさらに含み、第3の酸化触媒が、耐火性酸化物担持材料に含浸された白金族金属成分を含み、第3の酸化触媒が、第2の酸化触媒成分の上流にこれに隣接して位置し、第1の酸化触媒を脱出する処理済み排気ガス流を処理して、処理済み排気ガス流中に存在するC OおよびH Cをさらに酸化し、この処理

10

20

30

40

50

によって、第1の酸化触媒を脱出する処理済み排気ガス流と比較して、CO、HCおよびNOx含有量が減少した処理済み排気ガス流を形成する。

【0021】

本発明は、制限なしで、以下の実施形態を含む。

【0022】

実施形態1：CO、HCおよびNOxの削減のためのリーンNOxトラップ(LNT)またはHCおよびCOの削減のための第1の酸化触媒成分から選択される第1の触媒成分であって、前記第1の酸化触媒が、担体基材上に配置された第1の触媒組成物を含み、前記第1の触媒組成物が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含む第1の触媒成分と、NOxの削減のための選択的触媒還元(SCR)成分であって、前記SCR成分が担体基材上に配置された第2の触媒組成物を含み、前記第2の触媒組成物が金属イオン交換されたモレキュラーシーブを含み、第1の触媒成分がLNTである場合、SCR成分が任意に存在しないSCR成分と、COの削減のための第2の酸化触媒成分であって、前記第2の酸化触媒成分が、担体基材上に配置された第3の触媒組成物を含み、前記第3の触媒組成物が、白金族金属成分、塩基金属酸化物成分、またはこれらの組合せから選択される第2の触媒組成物とを含む排気ガス処理システムであって、第1の触媒成分が内燃機関の下流に位置し、SCR成分が存在する場合、SCR成分が第1の触媒成分の下流に位置し、SCR成分が存在する場合、第2の酸化触媒成分がSCR成分の下流に位置する、排気ガス処理システム。

10

【0023】

実施形態2：第3の触媒組成物が、酸素貯蔵成分に含浸された白金族金属成分を含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

20

【0024】

実施形態3：白金族金属成分がパラジウムであり、酸素貯蔵成分がセリアである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【0025】

実施形態4：第3の触媒組成物が、MnOxとCuOの組合せを約1：10～約10：1の質量比で含む塩基金属酸化物成分である、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【0026】

実施形態5：塩基金属酸化物成分が、VII族、IIIB族、希土類金属、IVB族、VIB族、IB族、IIB族、またはこれらの組合せから選択される塩基金属酸化物をさらに含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

30

【0027】

実施形態6：塩基金属酸化物成分が耐火性酸化物担体に含浸されている、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【0028】

実施形態7：触媒化された煤煙フィルター(CSF)成分をさらに含み、CSF成分が担体基材上に配置された触媒組成物を含み、前記触媒組成物が、耐火性酸化物材料または酸素貯蔵成分のいずれかに含浸された白金族金属成分を含み、前記CSF成分が内燃機関の下流であって第2の酸化触媒成分の上流に位置する、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

40

【0029】

実施形態8：白金族金属成分がパラジウム、白金またはこれらの組合せであり、耐火性酸化物材料がアルミナである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【0030】

実施形態9：第3の酸化触媒成分をさらに含み、前記第3の酸化触媒成分が担体基材上に配置された第4の触媒組成物を含み、前記第4の触媒組成物が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含み、前記第3の酸化触媒成分が第2の酸化触媒成分の上流に

50

これに隣接して位置する、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 1 】

実施形態 1 0 : 第 1 および / または第 4 の触媒組成物中に存在する白金族金属成分がパラジウムと白金の約 1 0 : 1 ~ 約 1 : 1 の質量比での組合せであり、白金族金属の全充填量が少なくとも約 9 0 g / f t ³ である、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 2 】

実施形態 1 1 : 第 1 および / または第 4 の触媒組成物の耐火性酸化物材料がアルミナである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

10

【 0 0 3 3 】

実施形態 1 2 : 第 1 の触媒成分が担体基材上に配置されたボトム触媒コーティングと、ボトムコーティング上に配置された第 1 の触媒組成物を含むトップ触媒コーティングとを含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 4 】

実施形態 1 3 : ボトム触媒コーティングが、アルミナに含浸された白金およびパラジウムを含み、トップ触媒コーティングが、アルミナおよびゼオライトに含浸された白金およびパラジウムを含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 5 】

20

実施形態 1 4 : 金属イオン交換されたモレキュラーシーブが、助触媒金属としての銅または鉄および少なくとも 1 種の追加の金属を含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 6 】

実施形態 1 5 : 前記モレキュラーシーブが、C H A 構造型を有するアルミノシリケートゼオライトである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 7 】

実施形態 1 6 : 担体基材のうちの 1 種または複数種がハニカム基材である、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

30

【 0 0 3 8 】

実施形態 1 7 : ハニカム基材がウォールフロー型フィルター基材である、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 3 9 】

実施形態 1 8 : 内燃機関がディーゼルエンジンである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の排気ガス処理システム。

【 0 0 4 0 】

実施形態 1 9 : 排気ガス流中に存在する一酸化炭素を還元するための方法であって、内燃機関を脱出する排気ガスを、第 1 の触媒成分および選択的触媒還元 (S C R) 触媒で処理する工程であって、第 1 の触媒成分がリーン N O x トラップ (L N T) または第 1 の酸化触媒から選択され、S C R 触媒が、第 1 の触媒成分の下流に配置され、第 1 の触媒成分が L N T である場合、任意に存在しなくてもよく、この処理によって、内燃機関を脱出する排気流と比較して、C O、H C および N O x 含有量が減少した処理済み排気ガス流を形成する工程と、第 2 の酸化触媒成分で、処理済み排気ガス流を処理する工程であって、第 1 の触媒成分単独で処理した場合と比較して、C O、H C、および N O x がより多く還元される工程とを含む、方法。

40

【 0 0 4 1 】

実施形態 2 0 : 第 1 の酸化触媒が、耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

【 0 0 4 2 】

50

実施形態 2 1 : 白金族金属成分が、約 1 0 : 1 ~ 約 1 : 1 の質量比で存在するパラジウムと白金の組合せであり、耐火性酸化物材料がアルミナである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

【 0 0 4 3 】

実施形態 2 2 : S C R 触媒が、銅または鉄を含み、C H A 構造型を有する金属イオン交換されたモレキュラーシーブを含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

【 0 0 4 4 】

実施形態 2 3 : 第 2 の酸化触媒が、酸素貯蔵成分に含浸された白金族金属成分を含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

10

【 0 0 4 5 】

実施形態 2 4 : 白金族金属成分がパラジウムであり、酸素成分がセリアである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

【 0 0 4 6 】

実施形態 2 5 : 処理済み排気ガス流を第 3 の酸化触媒で処理して、処理済み排気ガス流中に存在する C O および H C をさらに酸化し、この処理によって、第 1 の酸化触媒を脱出する処理済み排気ガス流と比較して、C O、H C および N O x 含有量が減少した処理済み排気ガス流を形成する工程であって、第 3 の酸化触媒が、耐火性酸化物担持材料に含浸された白金族金属成分を含み、第 3 の酸化触媒が第 2 の酸化触媒成分の上流にこれに隣接して位置する工程をさらに含む、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

20

【 0 0 4 7 】

実施形態 2 6 : 白金族金属成分が、約 1 0 : 1 ~ 約 1 : 1 の質量比で存在するパラジウムと白金の組合せであり、耐火性酸化物担体がアルミナである、その前または後のいずれかの実施形態に記載の方法。

【 0 0 4 8 】

本開示のこれらおよび他の特徴、態様、および利点は、以下に簡潔に記載されている添付の図と共に以下の詳細な記載を読むことにより明らかとなる。本発明は、このような特徴または要素が本明細書に記載の特定の実施形態で明示的に組み合わせられているかどうかに関わらず、2 つ、3 つ、4 つ、またはそれを超える上記の実施形態の任意の組合せならびに本開示に記載の任意の 2 個、3 個、4 個、またはそれを超える特徴または要素の組合せを含む。本開示は全体的に、文脈が明確に他を指示していない限り、開示された発明の任意の分離可能な特徴または要素が、その様々な態様および実施形態のいずれかにおいて、結合可能であることを意図しているとみなされるべきであるように解釈されることを意図する。本発明の他の態様および利点は、以下から明らかとなろう。

30

【 0 0 4 9 】

本発明の実施形態の理解を得るために、添付された図について言及がなされるが、これらの図は、必ずしも一定の縮尺で描かれておらず、参照番号は、本発明の例示の実施形態の成分を指す。図は単なる例示に過ぎず、本発明を限定するものと解釈されるべきではない。

【図面の簡単な説明】

40

【 0 0 5 0 】

【図 1】本発明の D O C および C O 酸化触媒成分が利用される排出処理システムの実施形態の概略的描写を示している。

【図 2】本発明の 2 種の D O C および C O 酸化触媒成分が利用され、1 種の D O C が C O 酸化触媒成分のすぐ上流にある排出処理システムの実施形態の概略的描写を示している。

【図 3】L N T および S C R 成分が利用され、L N T が S C R 成分のすぐ上流にあり、S C R 成分が本発明の C O 酸化触媒成分に隣接している排出処理システムの実施形態の概略的描写を示している。

【図 4】本発明の L N T および C O 酸化触媒成分が利用され、L N T が C O 酸化触媒成分のすぐ上流にある、排出処理システムの実施形態の概略的描写を示している。

50

【図5】本発明に従い使用することができる触媒組成物を含み得るハニカム型基材の透視図である。

【図6】図5よりも拡大された、図5の基材の端面に並行した平面に沿った部分断面図である。これは、モノリシック構造のフロースルー基材を表し、図5に示された複数の気体流通路の拡大図を示している。

【図7】図5よりも拡大された（および端面に垂直な）セクションの断面図である。図5のハニカム型基材はウォールフロー型フィルター基材モノリスを表している。

【図8】本発明のゾーン化された酸化触媒の断面図を示している。

【発明を実施するための形態】

【0051】

本発明はここで、本明細書でこれより以降より完全に記載されることになる。しかし、本発明は多くの異なる形態に実施形態化することができ、本明細書で示された実施形態に限定されると解釈されるべきではなく、むしろ、これらの実施形態は、本開示が十分および完全であるように提供され、本発明の範囲は当業者へ完全に伝達されることになる。本明細書および特許請求の範囲で使用される場合、単数形「a」、「an」および「the」は、文脈が明確に他を指示しない限り、複数の指示対象を含む。

【0052】

本発明は、気体COおよびHCの排出物の少なくとも部分的な変換のための排出処理システムを提供する。一部の実施形態では、本発明の排ガス処理システムは、排気ガス排出物の処理のための1種または複数種の成分、例えば、ディーゼル酸化触媒(DOC)、CO酸化触媒、および/または選択的触媒還元(SCR)触媒を含み、さらに任意の追加の成分、例えば、煤煙フィルター成分、リーンNOxトラップ成分(LNT)、および/または追加の酸化触媒なども含んでもよいが、ただし、排出処理システムの様々な成分の相対的配置は変動し得る。CO酸化触媒成分は、NOおよび高分子量HCの濃度が排出処理システム内で低い場所に好ましくは位置する。例えば、CO酸化触媒成分は、排出処理システム内に存在する他の成分の下流に位置し、排気ガスのCO酸化触媒成分への曝露前に、排気ガスはすでに処理されている。一部の実施形態では、CO酸化触媒は、排気ガス流中に存在するCOおよびHCを酸化するDOC、および/または排気ガス流成分中に存在するNOxを還元するSCR成分の下流に位置する。他の実施形態では、CO酸化触媒はLNT成分、および任意にSCR成分(排気ガス流中に存在するNOxを還元する)の下流に位置する。CO酸化触媒は、NOおよび高分子量HCの濃度が高い未処理の排気ガス流中のCOおよびHCの除去と比較して、すでに処理済み排気ガス流中に存在する任意の残留COおよびHCを除去するのにより効率的である。特に、すでに処理済みの排気ガス流に曝露されたときのCO酸化触媒に対する点火温度は有意に低く、したがって未処理の排気ガス流に曝露されたときのCO酸化触媒の酸化性能と比較して、COおよびHC酸化に対してより高い効率を実証する。一部の実施形態では、追加のDOC成分は排出処理システム内のCO酸化触媒成分のすぐ上流に位置し、CO酸化触媒への曝露前の排気ガス流からの追加のHC除去をもたらす。一部の実施形態では、排気ガス処理システムは、第1、第3および/または第4の触媒組成物を含み、これらはそれぞれが耐火性酸化物材料に含浸された白金族金属成分を含む。例えば、一部の実施形態では、第1、第3および/または第4の触媒組成物から選択される少なくとも2種の触媒組成物の耐火性酸化物材料は、各触媒組成物に対して異なるPGM成分を含浸させた同じ材料である。一部の実施形態では、第1、第3および/または第4の触媒組成物のPGM成分は、選択されたPGMまたは存在するPGMの組合せ、PGMの質量比、および耐火性酸化物材料へのPGM成分の充填量により異なる。一部の実施形態では、第1、第3および/または第4の触媒組成物の少なくとも2種のPGM成分は同じであり、耐火性酸化物材料に含浸されており、この耐火性酸化物材料は、排気ガス処理システム中に存在する少なくとも2種の触媒組成物に対して同じでも異なってもよい。

【0053】

以下の用語は、本出願の目的のため、以下に示されたそれぞれの意味を有するものとす

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 5 4 】

本明細書で使用される場合、「選択的触媒還元」(SCR)という用語は、窒素性還元剤(例えば、アンモニア、ウレアなど)を使用して、窒素の酸化物を二窒素(N_2)へと還元する触媒プロセスを指す。

【 0 0 5 5 】

本明細書で使用される場合、「触媒」または「触媒組成物」という用語は、反応を促進させる材料を指す。

【 0 0 5 6 】

本明細書で使用される場合、「上流」および「下流」という用語は、エンジンから排気管へのエンジンの排気ガス流の流れに従った相対的な方向を指し、エンジンは上流に配置し、排気管および任意の汚染削減物品、例えば、フィルターおよび触媒などはエンジンの下流に存在する。

10

【 0 0 5 7 】

本明細書で使用される場合、「流れ」という用語は、固体または液体の微粒子物質を含有し得る流動気体の任意の組合せを幅広く指す。「気体流」または「排気ガス流」という用語は、気体の構成物質の流れ、例えば、リーンバーンエンジンの排気などを意味し、取り込まれた非気体成分、例えば、液体小滴、固体微粒子などを含有し得る。リーンバーンエンジンの排気ガス流は通常、燃焼生成物、不完全燃焼の生成物、窒素の酸化物、硫黄の酸化物、可燃性のおよび/または炭素質の微粒子物質(煤煙)、および未反応酸素および窒素をさらに含む。

20

【 0 0 5 8 】

本明細書で使用される場合、「基材」という用語は、その上に触媒組成物が配置されるモノリシック構造材料を指し、通常その上に触媒組成物を含有する複数の粒子を含有するウォッシュコート形態である。ウォッシュコートは、液体媒体中に粒子のある特定の固形分(例えば、15~60質量%)を含有するスラリーを製造し、次いで基材上にこれをコーティングし、乾燥させて、ウォッシュコート層を得ることによって形成される。

【 0 0 5 9 】

本明細書で使用される場合、「ウォッシュコート」という用語は、基材材料、例えば、ハニカム型担体部材などに適用される触媒または他の材料の薄い、接着性コーティングである当技術分野におけるその通常の意味を有し、処理される気体流を通過させるのに十分多孔質である。

30

【 0 0 6 0 】

本明細書で使用される場合、「触媒物品」という用語は、所望の反応を促進させるために使用される要素を指す。例えば、触媒物品は、基材上の、触媒組成物を含有するウォッシュコートを含み得る。

【 0 0 6 1 】

「隣接する」という用語は、ギャップまたは他の介入組成物なしに、組成物、すなわち、触媒のすぐ隣にあることを意味する。

【 0 0 6 2 】

「削減」という用語は、任意の手段により引き起こされる量の低減を意味する。

40

【 0 0 6 3 】

本明細書で使用される場合、「含浸させた」または「含浸」とは、担持材料の多孔質構造へ触媒物質を透過させることを指す。

【 0 0 6 4 】

本明細書中に使用される場合、「偽晶」という用語は、顕微鏡下でも結晶であるように見えるが、真の結晶性回折パターンを有さない物質を指す。

【 0 0 6 5 】

本明細書中に使用される場合「点火温度」という用語は、触媒反応がディーゼル酸化触媒により開始される温度を指す。

50

【0066】

本明細書中に使用される場合、「～上に配置された」という用語は、例えば、触媒組成物を含む触媒コーティング組成物の形態で、例えば「～上に存在する」ことを意味する。

【0067】

排出処理システム

本発明の排ガス処理システムは、ディーゼルエンジンからの排気ガス排出物の処理のための1種または複数種の成分、例えば、ディーゼル酸化触媒(DOC)、CO酸化触媒(CO O_x)、および/または選択的触媒還元(SCR)触媒などを含む。排出処理システムはまた、煤煙フィルター成分、リーンNO_xトラップ(LNT)成分、および/または追加の酸化触媒をさらに含んでもよいが、ただし、排出処理システムの様々な成分の相対的配置は変動し得る。

10

【0068】

本発明の排気ガス処理システムのディーゼル酸化触媒(DOC)成分は、例えば、SCR成分および/または煤煙フィルターの上流に位置してもよい。排出処理システムにおける使用に対して適切なDOC触媒成分は、COおよびHCの二酸化炭素(CO₂)への酸化を有効に触媒することができる。好ましくは、酸化触媒は、排気ガス中に存在するCOまたはHC成分の少なくとも50%を変換することが可能である。

【0069】

酸化触媒の使用を介して排気ガス排出物を処理することに加えて、本発明は、微粒子物質の除去のための煤煙フィルターを利用することができる。煤煙フィルターは、DOCの上流または下流に位置することができるが、ただし通常、煤煙フィルターはDOCの下流に位置する。一実施形態では、煤煙フィルターは、触媒化された煤煙フィルター(CSF)である。CSFは、トラップした煤煙を燃焼させ、および/または排気ガス流排出物を酸化させるための1種または複数種の触媒を含有するウォッシュコート粒子でコーティングした基材を含み得る。一般に、煤煙燃焼触媒は煤煙を燃焼するための任意の公知の触媒であってよい。例えば、CSFは、COおよび未燃の炭化水素およびある程度までの微粒子物質を燃焼させるための1種または複数種の表面積の高い耐火性酸化物(例えば、酸化アルミニウムまたはセリア-ジルコニア)でコーティングすることができる。煤煙燃焼触媒は、1種または複数種の貴金属触媒(例えば、白金、パラジウム、および/またはロジウム)を含む酸化触媒であってよい。

20

30

【0070】

本発明の排気ガス処理システムは、選択的触媒還元(SCR)成分をさらに含み得る。SCR成分は、DOCおよび/または煤煙フィルターの上流または下流に位置し得る。好ましくは、SCR成分は煤煙フィルター成分の下流に位置する。排出処理システムにおける使用に対して適切なSCR触媒成分は、通常低い排気温度に伴う低い充填量の条件下でさえNO_xレベルの減少を達成できるように、600 未満の温度でNO_x排気成分の還元を有効に触媒することができる。好ましくは、触媒物品は、システムに添加した還元剤の量に応じて、NO_x成分の少なくとも50%をN₂に変換することが可能である。組成物に対する別の望ましい特質は、NH₃が大気に放出されないように、組成物が、O₂と任意の過剰のNH₃との反応を触媒して、低レベルのNO_xおよびH₂Oを形成する能力を保有することである。排出処理システムに使用される有用なSCR触媒組成物はまた、650 より高い温度に対して熱的耐性を有するべきである。このような高温は、上流の触媒化した煤煙フィルターの再生中に遭遇し得る。

40

【0071】

適切なSCR触媒組成物は、例えば、両方ともこれらの全体が参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第4,961,917号および第5,516,497号に記載されている。このシステムは、NO_x貯蔵および放出(NSR)触媒物品をさらに含み得る。ある特定の実施形態では、SCRまたはNSR触媒物品のうち的一方または他方がシステムに含まれている。

【0072】

50

さらに、本発明の排気ガス処理システムは、PGM成分、例えば、Pd/CeO₂触媒を含浸させた酸素貯蔵成分を含むCO酸化触媒成分を含む。CO酸化触媒成分は、DOC、SCR、および/またはCSFから選択される少なくとも1種の成分で以前に処理された、排気ガス中に存在する残留COおよびHCをさらに酸化させる。好ましくは、CO酸化触媒は、処理された排気ガス中に存在する残留COおよびHCの少なくとも50%を変換することが可能である。しかし、より重要なことに、CO酸化触媒は、必要とされる排気管排出基準を満たすために十分な残留COおよびHCを除去すべきである。一部の実施形態では、CO酸化触媒成分は排出処理システム内でNOおよび高分子量HCの濃度が低い場所に位置する。例えば、CO酸化触媒成分は、CO酸化触媒成分の前に、HCおよびNO_xをエンジン排気から除去するDOC、CSFおよび/またはSCR成分の下流に位置する。CO酸化触媒は、NOおよび高分子量HCの濃度が高い未処理の排気ガス流中のCOおよびHCの除去と比較して、すでに処理済みの排気ガス流中に存在する任意の残留COおよびHCを除去するのにより効率的である。したがって、上流DOC、CSF、およびSCR成分により、排気ガス中に存在するHCおよびNO濃度を減少させることによって、下流のCO酸化触媒成分、例えば、Pd/CeO₂触媒がより高い効率で機能することが可能となる。加えて、処理済み排気ガス流へ曝露されるCO酸化触媒の点火温度は、未処理の排気ガス流に曝露されるCO酸化触媒の点火温度と比較して有意により低い。CO酸化触媒成分活性のさらなる増強はまた、別個の成分中のまたは現存するDOC、CSF、またはSCR成分のいずれかと組み合わせたCO酸化触媒成分の上流に追加のHCおよびNO_x吸着成分を包含することによって達成される。DOC、CSF、およびSCR成分の下流にCO酸化触媒成分を配置することによって、CO酸化触媒成分はより低い温度に曝露され得るが、CO酸化性能は、局所的なNOおよびHC濃度の減少により増強することになる。CO酸化は局所的CO濃度により大きく影響を受ける自己阻害反応であるため、DOCまたはCSF成分によるCOの任意の還元はまた、下流のCO酸化触媒成分、例えば、Pd/CeO₂触媒の活性を増強することになる。排出処理システムにおける最終成分としてのCO酸化触媒成分の配置が好ましいが、NOおよびHC濃度が低い他の位置への配置は本発明の範囲内に含まれる。加えて、CO酸化触媒成分、例えば、Pd/CeO₂触媒は、別個の成分内に配置する必要はなく、同じ成分、例えば、DOC、CSF、またはSCR成分などの中にも含めることもでき、この場合、このような成分に対する触媒組成物はゾーン化構成で担体基材に適用される。

【0073】

例示された排出処理システムは、本発明の本実施形態による排出処理システム320の概略的表示を描いている図1を参照することで、より容易に認識することができる。図1を参照すると、気体の汚染物質を含有する排気ガス流（例えば、未燃の炭化水素、一酸化炭素およびNO_x）および微粒子物質は、ライン360を介して、エンジン340から、本発明の組成物であるディーゼル酸化触媒（DOC）380に送られる。DOC380において、未燃の気体および非揮発性炭化水素および一酸化炭素は主として燃焼されて二酸化炭素および水を形成する。加えて、NO_x成分のある割合のNOはDOC内でNO₂へと酸化され得る。排気流は次に、ライン400を介して、存在する場合、触媒化された煤煙フィルター（CSF）420に送られ、ここで、排気ガス流内に存在する微粒子物質がトラップされる。CSF420は再生性能の増強のために任意に触媒化される。CSF420を介して微粒子物質を除去した後、排気ガス流は、NO_xの処理および/または変換のために、ライン440を介して下流の選択的触媒還元（SCR）成分460に送られる。CSF420が存在しない場合、排気流は、ライン480を介して直接選択的触媒還元（SCR）成分460へ送られてもよい。代わりに、SCR触媒成分をCSF上にコーティングして、これにより、別個のCSFおよびSCR成分を用意する必要性を排除することもできる。

【0074】

本発明の選択的触媒還元（SCR）成分460は、任意のNO_x種に関して排気の処理をさらに提供する。排気ガスは、触媒組成物が所与の温度で排気ガス中のNO_xレベルを

10

20

30

40

50

減少させる（還元剤と組み合わせる）のに十分な時間を与える流速でSCR成分460を通過する。排気流は次にライン490を介して本発明のCO酸化触媒450に送られて、システムを脱出する前に、排気ガス中に残留する任意の残留COおよびHCがさらに除去される。

【0075】

本発明の排ガス処理システムの別の実施形態が図2に示されており、この図は、同様に本発明の本実施形態による排出処理システム920の概略的表示を表している。図2を参照すると、気体の汚染物質（例えば、未燃の炭化水素、一酸化炭素およびNO_x）および微粒子物質を含有する排気ガス流は、ライン860を介して、エンジン840から、本発明の組成物であるディーゼル酸化触媒（DOC）880に送られる。次に、排気流は、ライン700を介して、存在する場合、触媒化された煤煙フィルター（CSF）820に送られ、ここで、排気ガス流内に存在する微粒子物質がトラップされる。CSF820はまた再生性能の増強のために任意に触媒化される。CSF820を介して微粒子物質を除去した後、排気ガス流は、NO_xの処理および/または変換のために、ライン900を介して下流の選択的触媒還元（SCR）成分960に送られる。CSF820が存在しない場合、排気流は、ライン780を介して、選択的触媒還元（SCR）成分960へ送られてもよい。代わりに、SCR触媒成分をCSF上にコーティングして、これにより、別個のCSFおよびSCR成分を用意する必要性を排除することもできる。

【0076】

排気ガスは、触媒組成物が所与の温度で排気ガス中のNO_xレベルを減少させる（例えば、還元剤と組み合わせる）のに十分な時間を与える流速でSCR成分960を通過する。排気流は次にライン990を介して本発明の第2のDOC触媒930に送られて、排気流990中に存在する任意の残留COおよびHCをさらに減少させる。DOC触媒成分930の直後に、本発明のCO酸化触媒940が続き、排気ガスが処理システムを出る前に、存在する任意の残留COおよびHCをさらに除去する。

【0077】

DOC成分/CO酸化触媒成分の組合せ、すなわち、図2に記載の930、940は実施例3においても調査されている。

【0078】

実施例3は、DOC成分/CO酸化触媒成分の組合せを用いて750で25時間エンジンのエージングを行い、シミュレートした、典型的なディーゼル排気供給気体および気体時空間速度（GHSV）70,000/時間を用いてフロー反応器システムで試験した際に測定された、CO酸化に対する約136またはそれ未満のT₅₀を示している。ある特定の実施形態では、本発明は、上述のようにエージングし、試験した場合、CO酸化に対して、約130またはそれ未満、約127またはそれ未満、または約125またはそれ未満、または約123またはそれ未満のT₅₀を特徴とするDOC成分/CO酸化触媒成分の組合せを提供する。ある特定の実施形態では、DOC成分/CO酸化触媒成分の組合せは、DOC成分のみを含む比較用触媒のCO酸化に対するT₅₀よりも約6低い（例えば、少なくとも約6低い）、CO酸化に対するT₅₀を特徴とすることができる。

【0079】

本発明の排ガス処理システムの別の実施形態が図3に示されており、この図は、同様に本発明の本実施形態による排出処理システム500の概略的表示を表している。図3を参照すると、気体の汚染物質を含有する排気ガス流（例えば、未燃の炭化水素、一酸化炭素およびNO_x）および微粒子物質は、ライン530を介して、エンジン520から、ディーゼルリーンNO_xトラップ（LNT）540に送られる。次に、排気流は、ライン550を介して、存在する場合、触媒化された煤煙フィルター（CSF）560に送られ、ここで、排気ガス流内に存在する微粒子物質はトラップされる。CSF560はまた、再生性能の増強のために任意に触媒化される。CSF560を介して微粒子物質を除去した後、排気ガス流は、NO_xの処理および/または変換のために、ライン570を介して下流

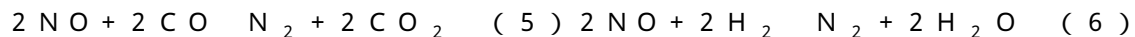
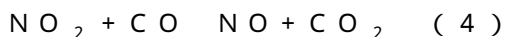
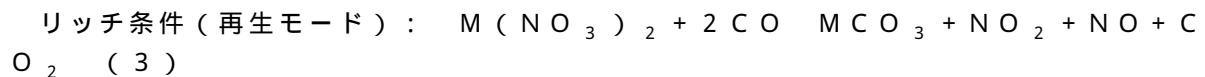
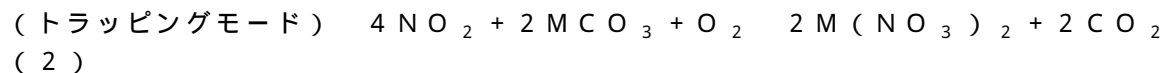
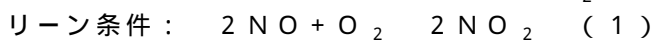
の選択的触媒還元（ＳＣＲ）成分５８０に送られる。ＣＳＦ５６０が存在しない場合、排気流はまた、ライン５９０を介して、選択的触媒還元（ＳＣＲ）成分５８０に送られてもよい。代わりに、ＳＣＲ触媒成分をＣＳＦ上にコーティングして、これにより、別個のＣＳＦおよびＳＣＲ成分を用意する必要性を排除することもできる。ＳＣＲ触媒成分５８０の直後に、本発明のＣＯ酸化触媒６２０が続き、排気ガスが処理システムを出る前に、存在する任意の残留ＣＯおよびＨＣをさらに除去することもできる。

【００８０】

通常、 NO_x トラップ（ＬＮＴ）システムはアルカリ土類元素を含有する。例えば、 NO_x 吸着剤成分は、アルカリ土類金属酸化物、例えば、 Mg 、 Ca 、 Sr および Ba の酸化物などを含む。他のリーンＬＮＴシステムは、希土類金属酸化物、例えば、 Ce 、 La 、 Pr および Nd の酸化物などを含有することができる。 NO_x 吸着剤は、内燃機関からの排気ガスの精製において、白金族金属触媒、例えば、アルミナ担体上に分散させた白金などと組み合わせて使用することができる。

【００８１】

従来のＬＮＴは通常、 NO_x 貯蔵のための塩基性吸着剤成分（例えば、 BaO/BaCO_3 および/または CeO_2 ）および触媒の NO_x 酸化および還元のための白金族金属（ＰＧＭ、すなわち、 Pt 、 Pd および Rh ）を含有する。ＬＮＴ触媒は循環リーン（トラッピングモード）およびリッチ（再生モード）排気条件下で作動し、この間エンジンアウト NO は方程式１～６に示されている通り N_2 に変換される：



【００８２】

ゼオライトなどのモレキュラーシーブは、触媒が冷たくて、炭化水素を CO_2 に酸化することができない状態（コールドスタート）の車両スタートアップの間に、エンジン排気からの炭化水素（ HC ）を吸着するという目的のために、ディーゼル酸化触媒（ DOC ）ならびにリーン NO_x トラップ（ＬＮＴ）に適用させて通常使用される。触媒中の白金族金属が活性となる時点まで排気の温度が増加したら、炭化水素はモレキュラーシーブから放出され、続いて CO_2 に酸化される。したがって、ＬＮＴシステムはまた、排気ガス処理システムにおいて CO および HC を酸化させるための酸化触媒としても使用することができる。

【００８３】

また、本発明の排ガス処理システムの別の実施形態が図４に示されており、この図は、同様に本発明の本実施形態による排出処理システム７００の概略的表示を表している。図４を参照すると、以前に記載したような気体の汚染物質を含有する排気ガス流および微粒子物質は、ライン７３０を介して、エンジン７２０からディーゼルリーン NO_x トラップ（ＬＮＴ）７４０に送られる。次に、排気流は、ライン７５０を介して、存在する場合、触媒化された煤煙フィルター（ＣＳＦ）７６０に送られ、ここで、排気ガス流内に存在する微粒子物質がトラップされる。ＣＳＦ７６０はまた、再生性能の増強のために任意に触媒化される。ＣＳＦ７６０を介して微粒子物質を除去した後、排気ガス流は、排気ガスが処理システムを出る前に、存在する残留 CO および HC の処理および/または変換のために、ライン７７０を介して、本発明の下流の酸化触媒成分（ CO O_x ）７８０に送られる。ＣＳＦ７６０が存在しない場合、排気流はまた、ライン７９０を介して、酸化触媒成分（ CO O_x ）７８０に送られてもよい。

【００８４】

触媒組成物

DOC、CO酸化触媒および任意にLNTシステムは、多孔質耐火性酸化物担体または酸素貯蔵成分に含浸されたPGM成分を含む。本明細書で使用される場合、「白金族金属」または「PGM」とは、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、オスミウム(Os)、イリジウム(Ir)、およびこれらの混合物を含めた、白金族金属またはその酸化物を指す。ある特定の実施形態では、PGM成分は、例えば、約1:10~約10:1などの質量比の白金とパラジウム、より典型的には、白金とパラジウムとの質量比が約1:1と等しいまたはそれを超える、約1.5:1と等しいまたはそれを超える、または約2:1と等しいまたはそれを超える白金族金属の組合せを含む。他の実施形態では、PGM成分は白金またはパラジウムを含む。PGM成分(例えば、Pt、Pdまたはこれらの組合せ)の濃度は変動し得るが、通常では、含浸させた多孔質耐火性酸化物担体または酸素貯蔵成分の質量に対して約0.1質量%~約10質量%(例えば、含浸させた担持材料に対して約1質量%~約6質量%)である。

【0085】

一部の実施形態では、CO酸化触媒は塩基金属酸化物成分を含む。塩基金属酸化物は以前、ディーゼル排気ガスにおいて、CO、HC、およびNOの酸化のための触媒組成物に使用されていた。本明細書で使用される場合、「塩基金属成分」とは、銅、鉛、鉄、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、スズ、タングステン、モリブデン、タンタル、コバルト、ビスマス、カドミウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモン、マンガン、ベリリウム、クロム、ゲルマニウム、バナジウム、ガリウム、ハフニウム、インジウム、ニオブ、レニウム、タリウム、およびこれらの組合せから選択される塩基金属酸化物を指す。一部の実施形態では、塩基金属成分は、マンガン(Mn)、銅(Cu)、またはこれらの組合せの金属酸化物を含む。Mnは、その環境に応じて、その酸化物形態でのいくつか可能な酸化状態(例えば、+2、+3、および+4)を示し、したがって MnO_x (式中、xは金属の酸化状態の代表である)と呼ばれる。酸化物形態のCuは一般に、+2の酸化状態を示すが、ただし、+1もまた公知である。ある特定の実施形態では、塩基金属酸化物成分は、約1:10~約10:1などの質量比での MnO_x とCuOの組合せを含む。

【0086】

一部の実施形態では、塩基金属酸化物成分は、VII族、IIIB族、希土類金属、IVB族、VB族、VIB族、IB族、IIB族、およびこれらの組合せから選択される金属酸化物と組み合わせた塩基金属酸化物 MnO_x および/またはCuOを含む。一部の実施形態では、塩基金属酸化物は、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、チタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデンタングステン、およびこれらの組合せから選択される金属酸化物と組み合わせる。一部の実施形態では、塩基金属酸化物成分中に存在するすべての個々の金属酸化物の割合は変動し得る。例えば、一部の実施形態では、 MnO_x および/またはCuOは、全金属酸化物成分の少なくとも約1質量%~約95質量%の量で、塩基金属酸化物成分中に存在する。

【0087】

本明細書で使用される場合、「多孔質耐火性酸化物」とは、高温で、例えば、ディーゼルエンジン排気に伴う温度などで、化学的および物理的安定性を示す多孔質金属含有の酸化物材料を指す。例示的な耐火性酸化物として、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、ならびに原子的にドーブした組合せを含めたこれらの物理的混合物または化学的組合せが挙げられ、高い表面積または活性化した化合物、例えば、活性化したアルミナなどが含まれる。例示的アルミナとして、大きな細孔のベーマイト、ガンマアルミナ、およびデルタ/シータアルミナが挙げられる。有用な市販のアルミナとして、活性化アルミナ、例えば、高いかさ密度のガンマアルミナ、低いまたは中程度のかさ密度の大きな細孔のガンマアルミナ、および低いかさ密度の大きな細孔のベーマイトおよびガンマアルミナなどが挙げられる。

【0088】

高い表面積の耐火性酸化物担体、例えば、アルミナ担持材料などは、「ガンマアルミナ」または「活性化アルミナ」とも呼ばれ、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、多くの場合約 200 m

10

20

30

40

50

$^2 / \text{g}$ まで、またはこれより高いBET表面積を通常示す。このような活性化アルミナは普通、アルミナのガンマとデルタ相の混合物であるが、相当量のイータ、カッパおよびシータアルミナ相を含有してもよい。「BET表面積」は、 N_2 吸着により表面積を判定するためのBrunauer、Emmett、Teller法を参照するというその通常の意味を有する。望ましくは、活性のあるアルミナは、 $60 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、典型的には $90 \sim 250 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する。

【0089】

本明細書で使用する場合、「OSC」は、酸素貯蔵成分を指し、この酸素貯蔵成分は、多価の酸化状態を有し、酸化条件下で酸素(O_2)もしくは一酸化窒素(NO_2)などの酸化剤と活発に反応することができる、または還元条件下で、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、もしくは水素(H_2)などの還元剤と反応する単位である。ある特定の例示的なOSCは、希土類金属酸化物であり、これは、元素周期表で定義されたスカンジウム、イットリウム、およびランタン系の1種または複数種の酸化物を指す。適切な酸素貯蔵成分の例として、セリアおよびプラセオジウムおよびこれらの組合せが挙げられる。

【0090】

本発明のSCR成分は、金属イオン交換されたモレキュラーシーブ(例えば、助触媒金属を含有するモレキュラーシーブ)を含む。一部の実施形態では、金属交換されたモレキュラーシーブは少なくとも1種の追加の金属を含浸している。ある特定の実施形態では、モレキュラーシーブに含浸された助触媒金属と追加の金属の組合せは、対応する金属酸化物の質量比として表現され、約1:10~約10:1の範囲である。金属イオン交換されたモレキュラーシーブ内に存在する助触媒金属の濃度は変動し得るが、典型的には、金属酸化物として計算したイオン交換されたモレキュラーシーブの質量に対して、約0.1質量%~約10質量%である。同様に、改変された金属イオン交換されたモレキュラーシーブ内に存在する追加の金属の濃度は変動し得るが、典型的には、金属酸化物として計算したイオン交換されたモレキュラーシーブの質量に対して、約0.1質量%~約10質量%である。一部の実施形態では、銅または鉄が金属として選択される(例えば、助触媒金属)。一部の実施形態では、アルミニウムが追加の金属として選択される。さらなる実施形態では、モレキュラーシーブは菱沸石(CHA)ゼオライト担体である。

【0091】

助触媒金属は、モレキュラーシーブに意図的に添加されることによって、金属が意図的に添加されていないモレキュラーシーブと比較して、モレキュラーシーブの触媒活性を増強させる。したがって、1つまたは複数の実施形態のモレキュラーシーブは、1種または複数種の助触媒金属、例えば、銅(Cu)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、バナジウム(V)、銀(Ag)、およびセリウム(Ce)、ネオジウム(Nd)、プラセオジウム(Pr)、チタニウム(Ti)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)、スズ(Sn)、ニオブ(Nb)、モリブデン(Mo)、ハフニウム(Hf)、イットリウム(Y)、およびタングステン(W)などとイオン交換することができる。特定の実施形態では、モレキュラーシーブ成分は Cu で助触媒される。

【0092】

追加の金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびIIIB族、IVB族、VB族、VIB族、VIIIB族、VIIIB族、VIIIB族、IB族、およびIIB族の遷移金属、IIIA族の元素、IVA族の元素、ランタニド、アクチニドならびにこれらの組合せからなる群から選択することができる。一実施形態では、追加の金属は、アルミニウム、鉄、銅、ジルコニウム、およびこれらの組合せから選択される。一部の実施形態では、助触媒金属および追加の金属は同じ金属ではない。

【0093】

本発明のモレキュラーシーブは、ゼオライトおよび他のフレームワーク材料(例えば、同形置換された材料)などの担持材料を指し、微粒子形態であってもよいし、触媒として使用される1種または複数種の助触媒金属と組み合わせてもよい。

【0094】

1つまたは複数の実施形態では、本発明のモレキュラーシーブは、例えば、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、RWR、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などの構造型、またはこれらの組合せなどの任意の構造型を含むゼオライトを使用することができる。

10

【0095】

20

1つまたは複数の実施形態では、モレキュラーシーブは、菱沸石(CHA)結晶構造ゼオライトを含み、アルミノシリケートゼオライト、ボロシリケート、ガロシリケート、SAPO、およびALPO、MeAPSO、およびMeAPOから選択される。一部の実施形態では、CHA構造を有するゼオライトが使用され、これらには、SSZ-13、SSZ-62、天然菱沸石、ゼオライトK-G、Linde D、Linde R、LZ-218、LZ-235、LZ-236、ZK-14、SAPO-34、SAPO-44、SAPO-47、CuSAPO-34、CuSAPO-44、CuSAPO-47、およびZYT-6が含まれるがこれらに限定されない。

【0096】

ゼオライトの粒径は変動し得る。一般には、CHAゼオライトの粒径は、約10～約40ミクロン、好ましくは約10～約30ミクロン、より好ましくは10ミクロン～約20ミクロンのD90粒径を特徴とすることができる。D90とは、90%がこれより微細な粒径を有する粒子の粒径として定義される。

30

【0097】

ゼオライト担持材料は通常、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ を超える、多くの場合約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ まで、またはこれより高いBET表面積を示す。「BET表面積」は、 N_2 吸着により表面積を判定するためのBrunauer、Emmett、Teller法を参照するというその通常の意味を有する。1つまたは複数の実施形態では、BET表面積は少なくとも約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、または少なくとも約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 、または少なくとも約 $600\text{ m}^2/\text{g}$ である。

40

【0098】

アルミノシリケートモレキュラーシーブに対して、このようなモレキュラーシーブのシリカとアルミナとの比は、幅広い範囲にわたり変動し得る。1つまたは複数の実施形態では、モレキュラーシーブは、5～250；5～200；5～100；および5～50を含めた、2～300の範囲のシリカとアルミナとのモル比(SAR)を有する。1つまたは複数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、および10～50；15～100、15～75、15～60、および15～50；20～100、20～75、20～60、および20～50の範囲のシリカとアルミナとのモル比(SAR)を有する。

【0099】

50

基材

1つまたは複数の実施形態によると、DOC、SCR、CSF、LNTおよびCO酸化触媒成分の組成物のための基材は、自動車触媒を製造するために通常使用される任意の材料で構築することができ、通常金属またはセラミックハニカム構造を含むことになる。基材は通常複数の壁表面を提供し、この上にウォッシュコート組成物が適用および接着されて、触媒組成物用の担体基材として作用する。

【0100】

例示的な金属の基材として、熱抵抗性金属および金属合金、例えば、チタニウムおよびステンレススチールならびに鉄が実質的成分または主成分である他の合金などが挙げられる。このような合金は、ニッケル、クロム、および/またはアルミニウムの1種または複数種を含有していてもよく、これらの金属の総量は、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、および20質量%までのニッケルを含んでもよい。合金はまた、少量または微量の1種または複数種の他の金属、例えば、マンガン、銅、バナジウム、チタニウムなどを含有してもよい。表面または金属担体は、高温、例えば、1000 およびそれより高い温度で酸化することによって、基材の表面に酸化物層を形成してもよく、これによって、合金の耐食性を改善し、ウォッシュコート層の金属表面への接着性を促進させる。

【0101】

基材を構築するために使用されるセラミック材料として、任意の適切な耐火性材料、例えば、コーディエライト、ムライト、コーディエライト- アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リチア輝石、アルミナ- シリカ苦土、ジルコンケイ酸塩、珪線石、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、葉長石、 アルミナ、アルミノシリケートなどを挙げることができる。

【0102】

任意の適切な基材設計、例えば、通路が流体流に開かれるように、基材の入口面から出口面に延びる複数の微細な、並行した気体流通路を有するモノリシック構造のフロースルー基材などを利用することができる。入口から出口まで本質的には直線経路である通路は、通路を介して流動する気体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た壁により境界が規定される。モノリシック構造の基材の流路は、任意の適切な断面形状、例えば、台形、長方形、正方形、正弦波、六方晶形、楕円形、円形などに行うことができる薄壁のチャンネルである。このような構造は、断面1平方インチ当たり(cpsi)約60~約1200個またはそれを超える、さらに普通、約300~600 cpsiの気体入口の開口(すなわち、「セル」)を含有し得る。フロースルー基材の壁厚は変動してもよく、典型的な範囲は0.002~0.1インチの間である。代表的な市販のフロースルー基材は、400 cpsiおよび壁厚6 mil、または600 cpsiおよび壁厚4 milを有するコーディエライト基材である。しかし、本発明は特定の基材型、材料、または形状に限定されないことを理解されたい。

【0103】

代替の実施形態では、基材は壁流基材であってよく、この場合各通路は、非多孔質プラグで基材本体の1個の末端が遮断され、通路は交互に反対側の端面が遮断されている。これにより、出口に到達するためには、気体は、壁流基材の多孔質の壁を介して流れなくてはならない。このようなモノリシック構造の基材は、約700 cpsiまでまたはそれより多く、例えば、約100~400 cpsi、およびより典型的には約200~約300 cpsiを含有し得る。セルの断面形状は上に記載されているように変動し得る。壁流基材は、通常0.002~0.1インチの間の壁厚を有する。代表的な市販の壁流基材は、多孔質コーディエライトから構築され、この例は、200 cpsiおよび10 milの壁厚または300 cpsiと8 milの壁厚、および45~65%の間の壁多孔度を有する。他のセラミック材料、例えば、アルミニウム- チタネート、炭化ケイ素および窒化ケイ素などもまた壁流フィルター基材に使用される。しかし、本発明は特定の基材型、材料、または形状に限定されないことを理解されたい。基材が壁流基材である場合、触媒組成物

10

20

30

40

50

は、壁の表面上に配置されることに加えて、多孔質壁の細孔構造に浸透させることができる（すなわち、細孔開口を部分的または完全に閉塞する）ことに注目されたい。

【0104】

図5および6は、本明細書に記載のウォッシュコート組成物でコーティングしたフロースルー基材の形態の例示的基材2を例示している。図5を参照すると、例示的基材2は円柱状の形状および円柱状の外面4、上流の端面6、ならびに端面6と同一である、対応する下流の端面8を有する。基材2は、その中に形成された複数の微細な、並行した気体流通路10を有する。図6に見られるように、流路10は壁12により形成され、担体2を介して、上流端面6から下流の端面8に延び、通路10は、流体の流動、例えば、その気体流通路10を介し、担体2を通じて縦方向に流れる気体流の流動を可能にするために、妨げられていない。図6においてより簡単に見ることができる通り、壁12は、気体流通路10が実質的に規則的な多角形の形状を有するように、寸法がとられ、設計されている。示されている通り、ウォッシュコート組成物は、所望する場合、複数の、異なる層に適用することができる。例示された実施形態では、ウォッシュコートは、担体部材の壁12に接着された、別個のボトムウォッシュコート層14と、ボトムウォッシュコート層14上にコーティングされた、第2の別個のトップウォッシュコート層16との両方からなる。本発明は、1種または複数種の（例えば、2、3、または4種の）ウォッシュコート層を用いて実施することができ、例示された2層の実施形態に限定されない。

【0105】

代わりに、図5および7は、本明細書に記載のウォッシュコート組成物をコーティングしたウォールフロー型フィルター基材の形態の例示的基材2を例示することができる。図5に見られるように、例示的な基材2は、複数の通路52を有する。通路はフィルター基材の内壁53に管状に封入されている。基材は、入口端54および出口端56を有する。通路は、交互に、入口プラグ58で入口端が閉塞され、出口プラグ60で出口端が閉塞されて、入口54および出口56において対向するチェッカーボードパターンを形成している。気体流62は、閉塞されていないチャネル入口64を介して入り、出口プラグ60により停止し、チャネル壁53（多孔質である）を介して出口側66へと拡散する。気体は、入口プラグ58があるため壁の入口側に戻ることができない。本発明に使用される多孔質ウォールフロー型フィルターは、前記要素の壁がその上に1種もしくは複数種の触媒の材料を有する、またはその中に1種もしくは複数種の触媒の材料を含有するという意味で、触媒化されている。触媒材料は、要素の壁の入口側のみ、出口側のみ、入口側と出口側の両方に存在してもよいし、または壁それ自体が、すべて、または部分的に、触媒材料からできていてもよい。本発明は、要素の入口および/または出口の壁上に1種または複数種の触媒の材料の層を使用することを含む。

【0106】

一部の実施形態では、同じ担体基材が、軸方向にゾーン化された構成で、別個のウォッシュコートスラリー中に含有された少なくとも2種の触媒組成物でコーティングされる。例えば、同じ担体基材は、1種の触媒組成物のウォッシュコートスラリーおよび別の触媒組成物のウォッシュコートスラリーでコーティングされ、各触媒組成物は異なる。これは図8を参照することにより、より簡単に理解し得る。図8は、第1のウォッシュコートゾーン24および第2のウォッシュコートゾーン26が、担体基材22の全長に沿って並んで位置する実施形態を示している。特定の実施形態の第1のウォッシュコートゾーン24は、担体基材22の入口端25から、担体基材22の長さの約5%～約95%の範囲を介して延びている。第2のウォッシュコートゾーン26は、担体基材22の出口27から、担体基材22の全軸長の約5%～約95%延びている。記載されている処理システム内の少なくとも2種の成分の触媒組成物は、同じ担体基材上でゾーン化することができる。一部の実施形態では、DOCおよびSCR成分の触媒組成物は、同じ担体基材上でゾーン化される。他の実施形態では、DOCおよびCO酸化触媒成分の触媒組成物は同じ担体基材上でゾーン化される。追加の実施形態では、3種の異なる触媒組成物を使用して同じ担体基材がゾーン化される。

【0107】

ウォッシュコートまたは触媒の金属成分または組成物の他の成分の量を記載する際に、触媒基材の単位体積当たりの成分の質量の単位を使用することが好都合である。したがって、本明細書では、単位、1立方体インチ当たりのグラム数（「 g/in^3 」）および1立方フット当たりのグラム数（「 g/ft^3 」）を使用して、基材の空隙空間の体積を含む、基材の1体積当たりの成分の質量を表す。1体積当たりの質量の他の単位、例えば、 g/L などもまた時には使用する。モノリシック構造のフロースルー基材などの担体基材上への触媒組成物の全充填量は、典型的には約 $0.5 \sim 6 \text{ g/in}^3$ であり、より典型的には約 $1 \sim 5 \text{ g/in}^3$ である。担持材料を含まないPGM成分の全充填量（すなわち、PtまたはPdまたはこれらの組合せ）は典型的には、それぞれ個々の担体基材に対して約 $10 \sim 200 \text{ g/ft}^3$ の範囲である。

10

【0108】

1単位体積当たりのこれらの質量は通常、触媒ウォッシュコート組成物での処理前および処理後に触媒基材を秤量することによって算出され、処理プロセスは高温で触媒基材を乾燥およびか焼することを含むため、これらの質量は、ウォッシュコートスラリーの水のすべてが除去されるので、本質的に無溶媒の触媒コーティングを表すことに注意されたい。

【0109】

触媒組成物を作製する方法

PGMを含浸させた耐火性酸化物材料または酸素貯蔵成分の製造は通常、微粒子形態の耐火性酸化物担持材料または酸素貯蔵成分に、PGM溶液、例えば、白金溶液もしくはパラジウム溶液、またはこれらの組合せなどを含浸させることを含む。複数のPGM成分（例えば、白金およびパラジウム）は、同時にまたは別々に含浸させることができ、初期の湿式技術を使用して、同じ担体粒子または別個の担体粒子に含浸させることができる。

20

【0110】

キャピラリー含浸または乾燥含浸とも呼ばれる初期湿式含浸法技術は一般に、不均一な材料、すなわち、触媒の合成のために使用した。通常、金属前駆体を水溶液または有機溶液中に溶解し、次いで、添加される溶液の容量と同じ細孔容積を含有する触媒担体に金属含有溶液を添加する。キャピラリー作用により、溶液が担体の細孔へと引き込まれる。担体細孔容積を超える溶液の添加により、キャピラリー作用プロセスから拡散プロセスへと変化するように溶液を移動させるが、この拡散プロセスはずっと遅い。次いで、触媒を乾燥させ、か焼することによって、溶液内の揮発性成分を除去し、触媒表面上に金属を堆積させることができる。最大充填量は、溶液中の前駆体の溶解度により限定される。含浸させた材料の濃度プロファイルは、含浸および乾燥中の細孔内の質量移動条件に依存する。

30

【0111】

担体粒子は通常、湿った固体を形成する実質的にすべての溶液を十分に吸収するように乾燥させる。水溶性化合物またはPGM成分の複合体の水溶液、例えば、パラジウムまたは白金硝酸塩、テトラアンミンパラジウムまたは白金硝酸塩、またはテトラアンミンパラジウムまたは白金アセテートなどが通常利用される。PGM溶液で担体粒子を処理した後、粒子を乾燥させ、例えば、粒子を高温で（例えば、 $100 \sim 150$ ）ある期間（例えば、 $1 \sim 3$ 時間）加熱処理し、次いでか焼することによって、PGM成分をより触媒活性のある形態へと変換する。例示的な焼プロセスは、大気中、約 $400 \sim 550$ の温度で $1 \sim 3$ 時間加熱処理することを含む。上記プロセスは、PGM含浸の所望のレベルに到達するために、必要に応じて繰り返すことができる。生成した材料は、乾燥粉末として、またはスラリー形態で貯蔵することができる。

40

【0112】

金属イオン交換されたモレキュラーシーブの製造は通常、金属前駆体溶液を用いた、微粒子形態のモレキュラーシーブのイオン交換プロセスを含む。複数の金属前駆体は、同時にまたは別々にイオン交換でき、同じ外液または別個の外液を使用することができ、同じ担体粒子上でイオン交換される。

50

【0113】

イオン交換プロセスの間、弱い結合強度を有し、多孔質担体、例えば、ゼオライトに宿るイオンは、目的とする外部金属イオンと交換される。例えば、細孔内に宿るナトリウムイオンで製造されたゼオライトは、異なるイオンと交換されて、イオン交換された多孔質担体、例えば、ゼオライトを形成することができる。これは、多孔質担体、例えば、ゼオライトのスラリーを、交換する目的の外部金属イオンを含有する溶液中で製造することによって達成される。加熱は、このプロセス中に任意に適用することができる。外部金属イオンは、ここで担体の細孔内に拡散し、宿るイオン、すなわち、ナトリウムと交換されて、金属イオン交換多孔質担体、例えば、ゼオライトを形成することができる。

【0114】

例えば、ある特定の実施形態では、金属イオン交換されたモレキュラーシーブは、これらの全体が参照によりこの中に組み込まれている、Bullらの米国特許第9,138,732号、およびTrukhanらの米国特許第8,715,618号に記載されているイオン交換技術を使用して以前製造されている。これらのイオン交換プロセスは、銅イオン交換されたCHAゼオライト触媒の製造について記載している。これらの粒子には、少なくとも1種の追加の金属前駆体とのさらなるイオン交換を任意に施すことができる。

【0115】

担体粒子は普通、湿った固体を形成する実質的にすべての溶液を吸収するため十分に乾燥させる。金属イオン交換されたモレキュラーシーブは高温で乾燥させ、さらに追加の金属前駆体と接触させる前に任意にか焼してもよい。水溶性化合物または金属前駆体の複合体の水溶液、例えば、金属前駆体の金属塩（例えば、リン酸塩、硝酸塩または酢酸塩）が通常利用され、具体例として、リン酸水素ジルコニウム（IV）、二塩基性酢酸アルミニウム（III）、酢酸銅（II）、酢酸鉄（II）、酢酸鉄（III）およびこれらの組合せなどが挙げられる。コロイド状溶液、例えば、アルミニウムベースの金属前駆体に対する水分散性Dispersal（登録商標）およびDispall（登録商標）などもまた使用し得る。

【0116】

金属イオン交換されたモレキュラーシーブに含浸させるために使用される金属前駆体の濃度は、金属イオン交換されたモレキュラーシーブの質量に対して、約0.1質量%～約50質量%の範囲であってよい。

【0117】

モレキュラーシーブなどの担体粒子を、金属前駆体の溶液で処理した後、例えば、粒子を高温で（例えば、100～150）ある期間（例えば、1～3時間）加熱処理することにより粒子を乾燥させ、次いでか焼して、金属成分をより触媒活性のある酸化物形態へと変換する。例示的な焼プロセスは、大気中、約500～800の温度で約1～3時間加熱処理することを含む。所望の金属交換レベルに到達するため、必要に応じて、上記プロセスを繰り返すことができる。生成した材料は、乾燥粉末として、またはスラリー形態で貯蔵することができる。

【0118】

基材コーティングプロセス

上記に記述した、PGMを含浸させた耐火性酸化物材料または酸素貯蔵成分または金属イオン交換されたモレキュラーシーブをその中に含有する担体粒子の形態の触媒組成物（複数可）を水と混合して、ハニカム型基材など触媒担体基材をコーティングする目的のため、スラリーを形成する。

【0119】

触媒粒子に加えて、スラリーは、結合剤、炭化水素（HC）貯蔵成分（例えば、ゼオライト）、水溶性または水分散性安定剤（例えば、バリウム酢酸塩）、助触媒（例えば、ランタン硝酸塩）、会合性増粘剤、および/または界面活性剤（アニオン性、カチオン性、非イオン性または両性の界面活性剤を含む）としてアルミナを任意に含有してもよい。スラリーに対する典型的なpH範囲は約3～約6である。

【 0 1 2 0 】

任意に、上述のように、スラリーは、炭化水素（H C）の吸着のための１種または複数の炭化水素（H C）貯蔵成分を含有してもよい。任意の公知の炭化水素貯蔵材料、例えば、ミクロ多孔質材料、例えば、ゼオライトまたはゼオライト様材料などを使用することができる。好ましくは、炭化水素貯蔵材料はゼオライトである。ゼオライトは、天然または合成ゼオライト、例えば、フォージャサイト型、菱沸石、斜プチロル沸石、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、Z S M - 5ゼオライト、オフレット沸石、またはベータゼオライトなどであってよい。好ましいゼオライト吸着剤は高いシリカ対アルミナ比を有する。ゼオライトは、少なくとも約25：1、好ましくは少なくとも約50：1のシリカ／アルミナモル比を有してもよく、有用な範囲は約25：1～1000：1、50：1～500：1、ならびに約25：1～300：1である。好ましいゼオライトはZ S M、Yおよびベータゼオライトを含む。特に好ましい吸着剤は、その全体参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第6,171,556号において開示されたベータゼオライトの型を含み得る。存在する場合、ゼオライトまたは他のH C貯蔵成分は、約0.05 g / i n³～約1 g / i n³の量で通常使用される。

10

【 0 1 2 1 】

存在する場合、アルミナ結合剤は、約0.05 g / i n³～約1 g / i n³の量で通常使用される。アルミナ結合剤は、例えば、ペーマイト、ガンマ-アルミナ、またはデルタ／シータアルミナであってよい。

【 0 1 2 2 】

20

スラリーは、粒子の混合および均質の材料の形成を増強するために粉砕することができる。粉砕は、ボールミル、連続ミル、または他の同様の装置で達成することができ、スラリーの固形成分含有量は、例えば、約20～60質量%、より具体的には約20～40質量%であってよい。一実施形態では、ポストミリングスラリーは、約10～約40ミクロン、好ましくは10～約30ミクロン、より好ましくは約10～約15ミクロンのD90粒径を特徴とする。D90は、粒子の90%がこれより細かい粒径を有する粒径として確定される。

【 0 1 2 3 】

次いで、スラリーは、当技術分野で公知の任意のウォッシュコート技術を使用して触媒基材上にコーティングする。一実施形態では、触媒基材はスラリー中に1回もしくは複数回浸し、またはスラリーでコーティングされる。その後、コーティングした基材を高温（例えば、100～150）ある期間（例えば、1～3時間）乾燥させ、次いで、例えば、400～600で、典型的には約10分間～約3時間加熱することによってか焼させる。乾燥およびか焼した後、最終のウォッシュコートコーティング層は本質的に無溶媒の状態として見ることができる。

30

【 0 1 2 4 】

O S Cが存在する場合、このようなO S Cのウォッシュコート層への送達は、例えば、混合した酸化物を使用することによって達成することができる。例えば、セリアは、セリウムとジルコニウムの混合酸化物、および／またはセリウム、ジルコニウム、およびネオジムの混合酸化物として送達することができる。例えば、プラセオジミアは、プラセオジウムとジルコニウムの混合酸化物、ならびに／またはプラセオジウム、セリウム、ランタン、イットリウム、ジルコニウム、およびネオジムの混合酸化物として送達することができる。

40

【 0 1 2 5 】

か焼した後、上記記載されているウォッシュコート技術により得られる触媒充填量は、基材のコーティングした質量とコーティングされていない質量の差異の計算を介して決定することができる。当業者には明らかなように、触媒充填量は、スラリーレオロジーを変えることによって改変することができる。加えて、ウォッシュコートを生成するためのコーティング／乾燥／か焼プロセスは、所望の充填量レベルまたは厚さまでコーティングを構築するため、必要に応じて繰り返すことができ、これは、１種より多くのウォッシュコー

50

トが適用され得ることを意味する。

【0126】

触媒組成物は、単層または複数の層として適用され得る。一実施形態では、触媒は単層で適用される（例えば、図6の唯一の層16）。一実施形態では、触媒組成物は各層が異なる組成物を有する複数の層で適用される。例えば、低層（例えば、図6の層14）は、耐火性酸化物材料に含浸されたPGM成分を含む本発明の酸化触媒組成物を含むことができ、最上層（例えば、図6の層16）はゼオライト材料と混合した耐火性酸化物成分に含浸されたPGM成分を含む本発明の触媒組成物を含むことができる。別の実施例では、触媒組成物は、アルミナと混合した酸素貯蔵成分に含浸されたPGM成分を含む1個の単層を含むことができる。各層の酸化触媒組成物の相対量は変動させることができ、例示的な二重層コーティングは、それぞれ、低層においてPGM成分を含む酸化触媒組成物の総質量の約10～90質量%を構成し（基材表面と隣接している）、最上層において酸化触媒組成物の総質量の約10～90質量%を構成する。

10

【0127】

〔実施例〕

本発明の態様は、以下の実施例によりさらに完全に例示され、これらの実施例は、本発明のある特定の態様を例示していることを示され、それを限定するものと解釈されてはならない。

【0128】

以下の実施例は、ディーゼルCOおよびHC削減用途における使用を目的とする一酸化炭素（CO）および炭化水素（HC）還元触媒を対象とする。実施例は、製造の方法を提供し、本発明の排気ガス処理システムにおいて使用した場合、排気ガス中に存在するCOを還元する改善された性能を例示する。

20

【実施例1】

【0129】

Pt/Pd触媒の製造

低層

およそ $150\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、およそ 0.85 cc/g の細孔容積、およびおよそ 100 の平均細孔半径を有する市販の高い表面積ガンマアルミナに、標準的な初期湿式技術を使用してパラジウム硝酸塩溶液を含浸させた（アルミナ固体に対して 0.8% Pd）。その後の水酸化バリウム粉末（アルミナ固体に対して 1.6% BaO）の添加後、生成した混合物をコロイド状Pt（アルミナ固体に基づき 1.7% Pt）の溶液に添加し、材料はPVPで安定化し、DI水中に分散させたナノメートルサイズのPt粒子を含んだ。添加中、十分な水酸化バリウムを添加して、pHを8より上に保った。追加のDI水を添加して、約 27% の固体濃度を達成した。酒石酸（全スラリー固体に対して 0.5% ）およびpH4を達成するのに十分な硝酸を添加することにより、生成したスラリーのレオロジーを調節した。続いて、当技術分野で公知の方法を使用して、スラリーを粒径 90% 約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満に粉碎した。次いで、スクロース（全スラリー固体に対して 5% ）を添加し、これに続いて、硝酸で最終のpHを4に調節した（スラリーA）。

30

【0130】

同じ高い表面積ガンマアルミナをDI水中に分散させ、硝酸を使用して生成した混合物のpHを4に調節し、次いで混合物を、粒径 90% 約 $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満に粉碎することによって、第2のアルミナのためのスラリー（スラリーB）を同様に製造した。次いで、スラリーAおよびBを $4.4:1$ の固体比で合わせ、十分に混合して、確実に均一にした。コーティング前に、市販の湿潤剤（界面活性剤）およびpHを4に減少させるのに十分な硝酸を添加することで、スラリーのレオロジーを調節した。当技術分野で公知の堆積法を使用して、最終のスラリーを直径 1 '' 、長さ 3 '' 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 120 で乾燥させ、大気中、 450 で1時間が焼した。か焼後のウォッシュコート全充填量はおよそ 1.3 g/in^3 であった。白金族金属の全充填量は 45 g/ft^3 であり、Pt/Pd質量比は $2:1$ であった。

40

50

【 0 1 3 1 】

最上層

標準的な初期湿式技術を使用して、低層に使用したのと同じ高表面積のガンマアルミナにパラジウム硝酸塩溶液を含浸させた（アルミナ固体に対して 5 . 2 % P d）。その後の水酸化バリウム粉末（アルミナ固体に対して 1 0 . 4 % B a O）の添加後、p H を 8 より上に保つために十分な水酸化バリウムを周期的に添加しながら、混合物を D I 水に徐々に添加した。酒石酸の添加によりスラリー混合物の p H を 4 . 5 に調節した後、バリウム硝酸塩（アルミナ固体に対して 1 6 % B a O）を添加した。追加の D I 水を添加して、約 2 7 % の固体濃度を達成した。十分な硝酸を添加して p H を 4 に減少させた後、当技術分野で公知の方法を使用して、スラリーを粒径 9 0 % 約 2 0 μ m 未満に粉碎した。次いで、スクロース（全スラリー固体に対して 5 %）を添加し、これに続いて、硝酸を用いて最終 p H を 4 に調節した（スラリー C）。

10

【 0 1 3 2 】

次いで、スラリー A および C を 2 . 2 : 1 の固体比で合わせ、十分に混合して、確実に均一にした。続いて、高いシリカ対アルミナ比のゼオライトを、商業的供給元から得て、これを 1 0 % セリア結合剤でさらにスプレー乾燥させて、粒径をおよそ 2 2 μ m の D 5 0 に増加させ、スラリーに添加した。コーティングの前に、市販の湿潤剤（界面活性剤）および p H を 4 に減少させるのに十分な硝酸を添加することによってスラリーのレオロジーを調節した。当技術分野で公知の堆積方法を使用して低層でコーティングする前に、最終スラリーを直径 1 "、長さ 3 " 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 1 2 0 で乾燥させ、大気中、4 5 0 で 1 時間か焼した。か焼後、最上層のウォッシュコート充填量はおよそ 1 . 4 g / i n ³ であり、スプレー乾燥したゼオライトは 0 . 5 5 g / i n ³ を構成した。最上層中の白金族金属充填量は 4 5 g / f t ³ であり、P t / P d 質量比は 1 : 2 であった。触媒ウォッシュコート全充填量は 2 . 7 g / i n ³ であり、白金族金属の全充填量は 9 0 g / f t ³ であり、P t / P d 質量比は 1 : 1 であった。この触媒複合体を比較用のディーゼル酸化触媒組成物として使用した。

20

【実施例 2】

【 0 1 3 3 】

P d / C e O ₂ 触媒の製造

標準的な初期湿式技術を使用して、およそ 1 0 5 m ² / g の B E T 表面積、およそ 0 . 3 c c / g の細孔容積、およびおよそ 5 0 の平均細孔半径を有する市販の高表面積セリアに、パラジウム硝酸塩溶液を含浸させた（セリア固体に対して 3 . 7 % P d）。その後の水酸化バリウム粉末（セリア固体に対して 7 . 3 % B a O）の添加後、p H を 8 より上に保つために十分な水酸化バリウムを周期的に添加しながら、混合物を D I 水に徐々に添加した。続いて、およそ 1 2 0 m ² / g の B E T 表面積、およそ 0 . 5 0 c c / g の細孔容積、およびおよそ 6 0 の平均細孔半径を有し、およそ 4 % のランタンを含む市販の高表面積ガンマアルミナを混合物に添加した。これに続いて、酢酸（セリアおよびアルミナ固体に対して 1 . 5 %）、バリウム硝酸塩（セリアおよびアルミナ固体に対して 4 . 2 % B a O）および酒石酸（セリアおよびアルミナ固体に対して 1 %）を添加した。次いで、追加の D I 水を添加して、約 4 0 % の固体濃度を達成した。p H を 4 に減少させるために十分な硝酸を添加した後、当技術分野で公知の方法を使用してスラリーを粒径 9 0 % 約 1 5 μ m 未満に粉碎した。当技術分野で公知の堆積方法を使用して、最終スラリーを直径 1 "、長さ 3 " 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 1 2 0 で乾燥させ、大気中 4 5 0 で 1 時間か焼した。か焼後のウォッシュコート全充填量はおよそ 1 . 6 g / i n ³ であった。パラジウム全充填量は 4 0 g / f t ³ であった。

30

40

【実施例 3】

【 0 1 3 4 】

C O および H C T ₅₀ 点火温度についての触媒複合体の試験

50

実施例 1 および 2 のコーティングした触媒複合体を以下の通り試験した。第 1 に、コーティングしたモノリスを半分に切り、全長 1.5" の試料 2 個を得た。次いで、裏側 1.5" の長さの部分をディーゼルエンジン排気流内、750 で 25 時間エージングした。上流バーナード O C 上に注入したディーゼル燃料を燃焼させることによって、排気水蒸気の温度は 750 に上昇した。経年劣化後、温度を次第に増加させながら、小さな試料上にシミュレートしたディーゼルエンジン排気を通過させることが可能な実験用反応器システムを使用して、一酸化炭素および炭化水素の点火 (LO) についてコーティングしたモノリスを評価した。Pt / Pd 配合物は、別々に (比較用組成物) および Pd / CeO₂ 製剤と組み合わせて試験した。2 種の触媒と一緒に試験した際に、これらは、反応器内で下流または後側の位置にある Pd / CeO₂ 配合物と隣接して配置した。Pt / Pd 配合物を単独で試験した場合、空間速度は 140,000 / 時間であり、組合せに対して空間速度は 70,000 / 時間であった。

【0135】

ある特定の温度で触媒を含有するために使用したステンレススチール反応器は、反応器気体を触媒に接触させる前にこれを予熱することで制御した。入口温度は、100 ~ 310 の範囲にわたり 15 / 分のランプ速度で直線的に増加させた。すべての反応物質の入口濃度は、MKS FTIR (モデル 2030) を使用して、温度ランピング以前に確立した。温度ランプが開始した後、出口濃度を FTIR で連続的にモニタし、変換値を温度の関数として算出した。CO および HC の 50 % が変換された温度 (CO および HC の T₅₀ 点火温度) を判定することによって、触媒性能の比較による評価を達成した。最初に以下の反応物質供給用組成物を使用して触媒複合体を試験した: CO (500 ppm)、プロピレン (250 ppm C₁ ベース)、デカン (150 ppm C₁ ベース)、トルエン (150 ppm C₁ ベース)、NO (100 ppm)、水 (4%)、O₂ (10%) および残りは N₂。供給物から NO を除去し、供給物からデカンを除去し、次いで、供給気体から NO とデカンの両方を除去することによって、その後の試験を完了した。

【0136】

表 1 は、Pt / Pd / アルミナおよび Pd / CeO₂ 触媒複合体に対する CO およびプロピレン点火結果を要約している。NO とデカンの両方が供給物から除去された場合を除いて、ゾーン化された組合せに対する CO 点火結果は、単独で試験した比較用の複合体 Pt / Pd / アルミナの結果と等しかった。供給物からの NO またはデカンのいずれかの除去は、標準的供給物 (表 1 のエントリー 1 を参照されたい) と比べて、Pt / Pd / アルミナ触媒複合体の点火温度においておよそ 6 の減少をもたらしたが (表 1 のエントリー 3 および 5 を参照されたい)、後方ゾーンでの Pd / CeO₂ 触媒複合体の添加により性能における増強は観察されなかった (表 1 のエントリー 4 および 6 を参照されたい)。NO とデカンの両方を除去した場合、比較用 Pt / Pd / アルミナ触媒複合体の性能におけるさらなる変化は観察されなかった (表 1 のエントリー 7 を参照されたい)。しかし、NO とデカンが両方とも除去され、Pd / CeO₂ 触媒複合体が後方ゾーンに添加された場合、点火温度は、129 から 123 へとさらに 6 低減した (表 1 のエントリー 8 を参照されたい)。Pd / CeO₂ の CO および HC の酸化性能は、NO および高分子量炭化水素の存在により阻害される。しかし、これらが供給流から同時に除去された場合、阻害はもはや存在せず、後方ゾーンでの Pd / CeO₂ との組合せの性能は、Pt / Pd 比較用触媒単独での場合と比べてさらに増強される。プロピレンについては、Pd / CeO₂ が後方ゾーンに添加された場合、点火温度における一貫した 3 ~ 4 の減少が大部分の供給条件下で観察された。例外はデカンが供給流から除去された場合であった (表 1 のエントリー 5 および 6 を参照されたい)。それでもなお、デカンと NO の両方が除去された場合、CO に対して観察されたものと同様に、後方ゾーンに Pd / CeO₂ を有する構成の性能は 4 だけ改善された (表 1 のエントリー 7 および 8 を参照されたい)。

【0137】

したがって、NO およびデカンが供給物から除去された場合のみ、触媒複合体 Pt / Pd / アルミナと Pd / CeO₂ の組合せの性能が Pt / Pd / アルミナ触媒複合体単独の

10

20

30

40

50

性能より高かった。

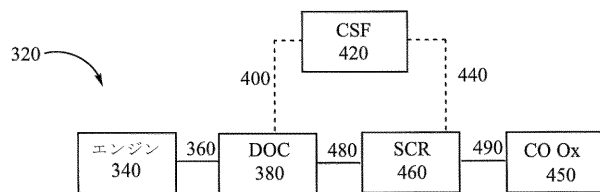
【 0 1 3 8 】

【表 1】

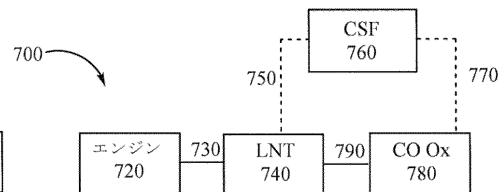
表1. CO T₅₀ 点火(LO)温度に対して試験した触媒複合体の結果

エン トリ ー	触媒配合物	CO T ₅₀ LO 温度(°C)	プロピレンT ₅₀ LO 温度 (°C)
1	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)	137	184
2	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前方ゾーンおよ びPd/CeO ₂ (40g/ft ³)後方ゾーン	136	181
3	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) - NOなし	129	161
4	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前方ゾーンおよ びPd/CeO ₂ (40g/ft ³)後方ゾーン- NOな し	129	157
5	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) -デカンなし	130	145
6	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前方ゾーンおよ びPd/CeO ₂ (40g/ft ³)後方ゾーン-デカ ンなし	131	150
7	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³) - NOとデカン なし	129	132
8	Pt/Pd (1:1 @ 90g/ft ³)前方ゾーンおよ びPd/CeO ₂ (40g/ft ³)後方ゾーン- NOと デカンなし	123	128

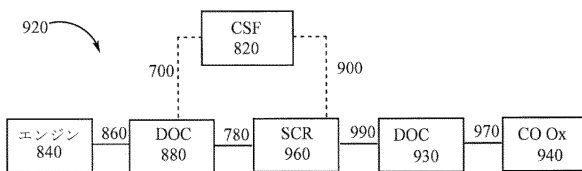
【図 1】



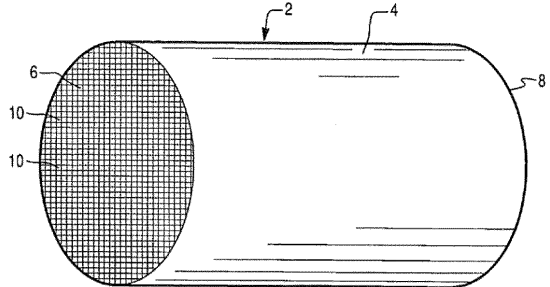
【図 4】



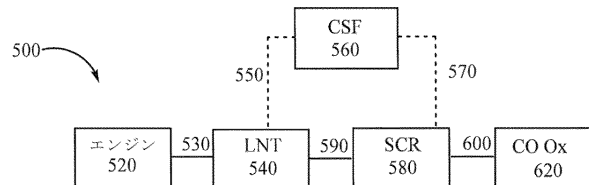
【図 2】



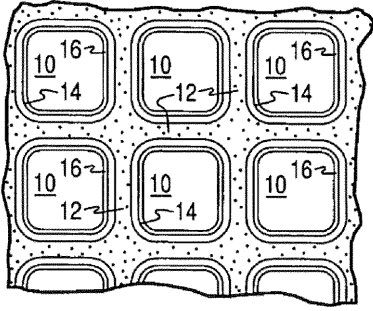
【図 5】



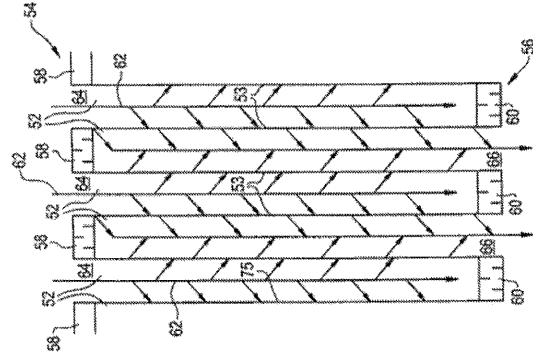
【図 3】



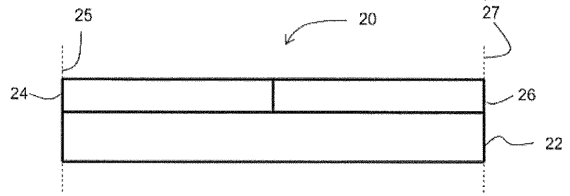
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 8 0</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/94</i>	<i>2 4 1</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</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>3/08</i>	<i>A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>C</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 E</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>E</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/035</i>	<i>A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 P</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>

(56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 2 5 8 2 2 (J P , A)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 7 3 1 4 (J P , A)
 特表 2 0 1 4 - 5 2 2 3 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J *2 1 / 0 0* - *3 8 / 7 4*
B 0 1 D *5 3 / 8 6*
B 0 1 D *5 3 / 9 4*
F 0 1 N *3 / 0 0* - *3 / 3 8*