

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6476115号
(P6476115)

(45) 発行日 平成31年2月27日 (2019.2.27)

(24) 登録日 平成31年2月8日 (2019.2.8)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 29/48 (2006.01)	B O 1 J 29/48 Z A B A
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 C
B O 1 J 35/04 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 E
B O 1 J 29/69 (2006.01)	B O 1 J 35/04 3 O 1 N
B O 1 D 53/94 (2006.01)	B O 1 J 37/02 3 O 1 L
請求項の数 15 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2015-527027 (P2015-527027)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成25年8月16日 (2013.8.16)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2015-530921 (P2015-530921A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成27年10月29日 (2015.10.29)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2013/052181	(74) 代理人	110002077
(87) 国際公開番号	W02014/027207		園田・小林特許業務法人
(87) 国際公開日	平成26年2月20日 (2014.2.20)	(72) 発明者	パウアー、 ユルゲン
審査請求日	平成28年6月9日 (2016.6.9)		ドイツ国 96215 リヒテンフェルス
(31) 優先権主張番号	61/684,352		, ティールシュタインシュトラーセ 2
(32) 優先日	平成24年8月17日 (2012.8.17)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】ゼオライトで活性化されるV/TiW触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の成分と第2の成分のブレンドを含む排気ガスを処理するための触媒組成物であって、ブレンド中の触媒的に活性な成分の全重量に基づき、15から25重量パーセントの該第1の成分及び85から75重量パーセントの該第2の成分を含み、該第1の成分は、モレキュラーシーブ成分であり、該モレキュラーシーブは、Feイオン交換されているMFI、BEA、又はFERアルミノシリケートであり、該第2の成分は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカ、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物の担体上に担持されているバナジウム酸化物である、触媒組成物。

【請求項2】

モレキュラーシーブが、1から10重量パーセントのイオン交換したFeを含む請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】

金属酸化物の担体が、チタン酸化物である請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項4】

第2の成分が、更にタングステン酸化物を含む請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項5】

第2の成分が、更にバナジン酸鉄を含む請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項6】

ブレンドが、第1及び第2の成分の重量に基づいて0.5から5重量パーセントのバナ

ジウム酸化物を含む請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 7】

一又は複数の充填剤、結合剤、加工助剤、水、及びドーパ剤を更に含む請求項 1 に記載の触媒組成物を含む触媒ウォッシュコートスラリー。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の触媒組成物でコーティングされている基材又は請求項 1 に記載の触媒組成物を含有する基材を含む触媒体であって、該基材が金属製フロースルー基材、セラミック製フロースルー基材、ウォールフロー型フィルター、焼結金属フィルター、パーシャルフィルター、及び押出成形触媒ハニカムから選択される、触媒体。

【請求項 9】

選択的に NO_x を還元し、及び／又は NH_3 を酸化するための第 2 の触媒組成物を有するウォッシュコートを更に含む、請求項 8 に記載の触媒体。

【請求項 10】

前記第 2 の触媒組成物が、(a) 請求項 1 に記載の触媒ブレンド、(b) 遷移金属で活性化されているモレキュラーシーブ、(c) 白金族金属触媒、又は (d) バナジウム系触媒から選択される、請求項 9 に記載の触媒体。

【請求項 11】

基材は、アンモニアを酸化するための白金族金属を含有する第 1 層と、請求項 1 に記載の触媒組成物を含む第 2 層とを含み、該第 1 層は、該基材上又は中に直接配され、該第 2 層は、該第 1 層を覆う、請求項 8 に記載の触媒体。

【請求項 12】

アンモニアスリップ触媒 (ASC) の上流に選択的接触還元 (SCR) 触媒を含む、排気ガスを処理するためのシステムであって、前記 SCR 及び ASC 触媒の少なくとも一つが請求項 1 に記載の触媒組成物を含む、システム。

【請求項 13】

前記選択的接触還元触媒の上流に配される白金族金属を有するディーゼル酸化触媒を更に含む、請求項 12 に記載のシステム。

【請求項 14】

a. 請求項 1 に記載の触媒組成物存在下、 NO_x 及び／又は NH_3 を含有する排気ガス流と接触させる工程、及び

b. 前記 NO_x の少なくとも一部を N_2 に転化する工程、及び／又は NH_3 の少なくとも一部を N_2 及び NO_2 の少なくとも一種に転化する工程を含む、排気ガスを処理するための方法。

【請求項 15】

前記排気ガスが、体積で 4 : 1 から 1 : 3 までの NO と NO_2 の比を含む、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化水素燃料の燃焼の結果として生じる排気ガス、特に、ディーゼルエンジンによって産生される排気ガスのような窒素酸化物を含む排気ガスを処理するために有用である、触媒、システム、及び方法に関する。

【背景技術】

【0002】

大抵の燃焼排気ガスの最も大きな部分は、比較的穏和な窒素 (N_2)、水 (H_2O)、及び二酸化炭素 (CO_2) を含有するが、該排気ガスは、比較的小さな部分で、不完全燃焼からの一酸化炭素 (CO)、未燃焼の燃料からの炭化水素 (HC)、過度の燃焼温度からの窒素酸化物 (NO_x)、及びパティキュレートマター (大部分はスート) のような有害及び／又は有毒な物質も含有する。大気中に放出される排気ガスの環境影響を軽減するために、これらの望ましくない成分の量を、別の有害又は有毒な物質を生じないプロセス

10

20

30

40

50

により、除去又は削減することは望まれる。

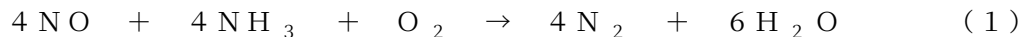
【0003】

車両の排気ガスから除去する最も負担となる成分の一つは、 NO_x であり、一酸化窒素(NO)、二酸化窒素(NO_2)及び／又は一酸化二窒素(N_2O)を含む。排気ガスが十分な酸素を含有し還元のために酸化反応を好むので、ディーゼルエンジンにより生じるような、リーンバーン排気ガス中の NO_x の N_2 への還元は、特に問題である。しかし、選択的接触還元(SCR)として一般に知られるプロセスにより NO_x はディーゼル排気ガス中で還元され得る。SCRプロセスは、触媒の存在下で、還元剤の補助により、 NO_x の単純な窒素(N_2)と水への転化を伴う。SCRプロセスにおいて、アンモニアのようなガス状の還元剤は、排気ガスをSCR触媒と接触させる前に、排気ガス流に添加される。該還元剤は該触媒上に配され、ガスが該触媒化された基材中又はその上を通過する間に NO_x 還元反応は起こる。

10

【0004】

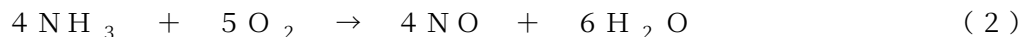
N_2 を還元剤として用いる選択的接触還元(SCR)システムにおいて、いくつかの化学反応は起こり、これらの全ては、 NO_x を還元して単純な窒素にする望ましい反応を示す。主要な反応機構は式(1)に示される。



【0005】

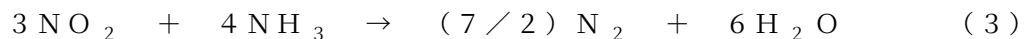
競争的な、酸素との非選択的な反応は、二次的な排出を生じ得るか、又は非生産的に NH_3 を消費し得る。このような非選択的な反応の一つは、 NH_3 の完全な酸化であり、式(2)に示される。

20



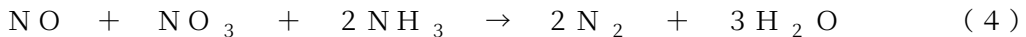
【0006】

更に、 NO_x 中に存在する NO_2 の NH_3 との反応は、反応(3)により進行すると考えられる。



【0007】

更に、 NH_3 と NO と NO_2 の間の反応は、反応(4)により示される。



【0008】

30

反応(1)、(3)、及び(4)の反応速度は、反応温度及び使用した触媒の種類に依存して大きく変わり、一般に、反応(4)の反応速度は、反応(1)及び(3)の2から10倍である。

【0009】

車両のICエンジンから NO_x 排出を処理するSCR技術の応用、特にリーンバーンICエンジンは、よく知られている。この目的のために開示された典型的な従来技術のSCR触媒は、 TiO_2 上に担持される V_2O_5 ／ WO_3 を含む(国際公開第99／39809号参照)。しかし、いくつかの応用において、バナジウム系触媒の熱耐久性及び熱性能は、容認できない。

【0010】

40

内燃機関の排気ガスから NO_x を処理するために研究されてきたSCR触媒の一分類は、遷移金属で交換されたゼオライトである(国際公開第99／39809号及び米国特許第4961917号参照)。しかし、使用中に、ZSM-5のような特定のアルミノシリケートのゼオライト及びベータゼオライトは、多くの欠点を有する。これらは、特にCu／ベータ及びCu／ZSM-5触媒を用いると、高温水熱熟成の間に脱アルミニウム化を受けやすくなり酸性度の低下をもたらし、ベータ系及びZSM-5系の両方の触媒は、比較的低い温度で触媒に吸着される炭化水素によっても影響を受け、そして、触媒システムの温度が重要な発熱物の生成を増進されるように酸化され、熱的に触媒を損傷し得る。この問題は、車両ディーゼルの応用において特に深刻であり、炭化水素のかなりの量は、コールドスタートの間触媒に吸着され得る。ベータ及びZSM-5の両方のゼオライトは、

50

炭化水素によりコークス化する傾向があり、それは触媒性能を低下させる。従って、選択的接触還元プロセスに対し改善される触媒の必要が残る。

【発明の概要】

【0011】

出願人は、バナジウム系SCR又はASC触媒を特定のモレキュラーシーブとブレンドすることは、これらの成分のそれぞれが単独であるとみなされる場合にみられない触媒性能を改善することを発見した。特に、本発明の触媒は、既知のSCR触媒及びASC触媒と比べ、改善される高温性能、改善される水熱安定性、高い耐硫黄性、及び改善される耐 NO_2 性を達成する。このようなブレンドは、好ましくはH+型又はFe等の遷移金属でイオン交換される中で好ましくは特定のアルミノシリケート又はフェロシリケートのモレ

10

【0012】

従って、第1の成分と第2の成分のブレンドを含む排気ガスを処理するための触媒組成物が提供され、該第1の成分は、アルミノシリケート又はフェロシリケートのモレキュラーシーブ成分であり、該モレキュラーシーブは、H+型であるか又は一又は複数の遷移金属でイオン交換され、該第2の成分は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、シリカ、及びこれらの組み合わせから選択される金属酸化物上に担持するバナジウム酸化物である。

【0013】

発明のもう一つの態様によると、ここに記載されるような触媒ブレンドを含む触媒のウォッシュコートが提供される。

20

【0014】

発明のもう一つの態様によると、ここに記載されるような触媒ブレンドを含む触媒体、好ましくはフロースルーモノリスが提供される。

【0015】

発明の更にもう一つの態様によると、ディーゼル内燃機関により発生される排気ガスのような排気ガス中で NO_x 又は NH_3 を処理するための方法が提供され、ここで該方法は、排気ガスをここに記載されるような触媒のブレンドと接触させることを伴い、それにより排気ガス中の NO_x 又は NH_3 の濃度が削減される。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施例に記載のフレッシュ触媒についての NO_x 転化率のデータ、及び従来技術で知られている触媒についての比較例のデータを示すグラフである。

【図2】本発明の実施例に記載のフレッシュ触媒についての NO_x 転化率のデータ、及び従来技術で知られている触媒についての比較例のデータを示すグラフである。

【図3】本発明の実施例に記載のフレッシュ触媒についての NO_x 転化率のデータ、及び従来技術で知られている触媒についての比較例のデータを示すグラフである。

【図4】本発明の実施例に記載の熟成触媒についての NO_x 転化率のデータ、及び従来技術で知られている熟成触媒についての比較例のデータを示すグラフである。

40

【図5】本発明の実施例に記載の二種の異なる触媒についての NO_x 転化率のデータ、及び従来技術で知られている触媒についての比較例のデータを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

好ましい実施態様において、本発明は、環境大気質を改善するための触媒、特にディーゼル及び他のリーンバーンエンジンにより生じる排気ガス排出を改善するための触媒に向けられる。排気ガス排出は、少なくとも一部には、リーンバーン排気ガス中、幅広い操作上の温度範囲を超えて、 NO_x 及び／又は NH_3 スリップ濃度により改善される。有用な触媒は、選択的に NO_x を還元し、及び／又は酸化雰囲気でアンモニアを酸化する（アンモニアスリップ）触媒（すなわち、SCR触媒、及び／又はASC触媒）である。

50

【0018】

好ましい実施態様において、(a) 鉄で活性化されたアルミノシリケートのモレキュラーシーブ又はMFI、BEA、及びFERからなる群から選択される骨格を有するフェロシリケートのモレキュラーシーブ（アモルファスの鉄のモレキュラーシーブとしても知られる）を含むモレキュラーシーブ成分と、(b) 酸化チタンを含む金属酸化物担体上に担持される一又は複数のバナジウムの酸化物を含むバナジウム成分とのブレンドを含む触媒組成物は提供される。

【0019】

ここで用いられるように、「ブレンド」という用語は、各成分がブレンドとして同じ目的のために単独で使用され得る二種又はそれ以上の触媒成分の本質的に均一な組み合わせを意味する。ブレンド中で組み合わされる時、個々の触媒成分は容易に分離されない。そして、少なくとも一部には、組み合わせの相乗作用の性質のため、構成部分の触媒効果は、互いに区別がつかない。

【0020】

好ましい実施態様において、触媒組成物は、重量に基づきモレキュラーシーブ成分（鉄を含めて）と比較して、大部分のバナジウム成分（金属酸化物の担体を含めて）を含む。特定の実施態様において、該触媒組成物は、バナジウム成分とモレキュラーシーブ成分を約1：1から約99：1の重量比で含む。好ましくは、該バナジウム成分とモレキュラーシーブ成分は、約2：1から約4：1、約5：1から約10：1、又は約10：1から約50：1の重量比で存在する。ここで、該バナジウム成分は、酸化チタンの酸化物（類）、バナジウムの酸化物（類）、及び任意にブレンド中に存在し、もし存在するのであれば別の非触媒金属酸化物を含まないタングステンに対する酸化物（類）の量に基づく重量比のために計算される。該組成物中に存在するかもしれない非触媒金属酸化物の非限定の例は、結合剤並びにアルミナ、ジルコニア、セリア、シリカ、アルミナ又はセリアの混合物、アルミナ上に覆われるセリア、及び（非ゼオライト）シリカーアルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナクロミア、及びアルミナセリア等の混合酸化物のような他種の添加剤を含む。結合剤は、SCRプロセス用の触媒的に活性な金属で活性化されず、及び／又は触媒金属酸化物と比較して更により大きい粒径を有するので、該組成物中の触媒金属酸化物とは異なる。当業者は、該比がブレンド中の触媒的に活性な成分の相対比率を示し、フィラー、繊維状補強剤、加工助剤、水、及びスラリー、ウォッシュコート、及び押出可能なペースト等の触媒組成物の種々の形態中に存在するかもしれないもののような他の成分を示さないことも認識するであろう。

【0021】

もう一つの実施態様において、触媒組成物は、ブレンド中の触媒的に活性な成分の全重量に基づき、約60から約99重量パーセントのバナジウム成分と、約1から約40重量パーセントのモレキュラーシーブ成分を含む。特定の実施態様において、該触媒組成物は、約60から約70、約75から約85、又は約90から約97重量パーセントのバナジウム成分と約30から約40、約15から約25、又は約3から約10重量パーセントのモレキュラーシーブ成分を含む。

【0022】

好ましいバナジウム成分は、チタンの酸化物と任意にタングステンの酸化物を含む担体上にバナジウムの酸化物を含む。特定の実施態様において、チタンの酸化物とバナジウムの酸化物は、約30：1から約2：1、より好ましくは約20：1から約5：1、及び更により好ましくは約15：1から約7：1の重量比で存在する。特定の実施態様において、触媒組成物は、バナジウム成分の全重量に基づき、約25重量パーセントまで、好ましくは約1から約25重量パーセントまで、より好ましくは約5から約20重量パーセントまで、及び更により好ましくは約7から約15重量パーセントまでのタングステンの酸化物を含む。

【0023】

チタンの好ましい酸化物は、チタニア又は酸化チタン（IV）としても知られている二

10

20

30

40

50

酸化チタン (TiO_2) であり、好ましくはアナターゼ形である。特定の実施態様において、 TiO_2 は、ルチル形と比較してアナターゼ形が、少なくとも 90 重量パーセント、及びより好ましくは少なくとも 95 重量パーセントである。特定の実施態様において、 TiO_2 は、例えば硫酸処理の最終製品として、化学的に安定化され及び／又は予備焼される。このような化学的に安定化される TiO_2 は、X線回折法で TiO_2 格子に特有である X線反射を示す。

【0024】

典型的には、 TiO_2 は、バナジウムの酸化物 (類) のための高表面積担体として用いられ、好ましい実施態様は五酸化バナジウム (V_2O_5) であり、バナジウム (V) 酸化物又はバナジアとしても知られている。特定の実施態様において、バナジウムの酸化物 (類) は、一又は複数の五酸化バナジウム、三酸化バナジウム、二酸化バナジウム、又はバナジン酸鉄のようなバナジン酸の遷移金属塩若しくは希土類金属塩である。担体は、タングステンの酸化物 (類)、好ましくは、タングステン (IV) 酸化物としても知られる三酸化タングステン (WO_3) も含む。このように、 V_2O_5 - TiO_2 又は V_2O_5 - TiO_2 / WO_3 は、自己担持触媒粒子である。種々の実施態様において、触媒金属酸化物は、約 10 から約 300 m^2/g 又はより大きい表面積 (BET) を有するであろう。特定の実施態様において、 TiO_2 又は TiO_2 / WO_3 は、約 10 から約 250 ナノメートル (nm)、好ましくは約 10 から約 100 nm の平均粒径を有するであろう。

【0025】

好ましくは、モレキュラーシーブは、アルミノシリケートであり、好ましくは骨格中に置換された金属がなく、あるいはフェロシリケートである。好ましい骨格は、FER、MFI、及び BEA を含む。特定の実施態様において、モレキュラーシーブは、微細孔モレキュラーシーブではない。モレキュラーシーブ、特にアルミノシリケートは、H+型又は遷移金属でイオン交換される。好ましくは、アルミノシリケートには、実質的にアルカリ又はアルカリ土類金属はない。H+型のモレキュラーシーブには、好ましくは、非骨格金属はない。有用な遷移金属の例は、Fe、Cu、Ni、Co、Zn、及び Ni を含み、Fe 及び Cu は好ましく、Fe は特に好ましい。特定の実施態様において、モレキュラーシーブは、本質的に Fe 以外のいかなる非骨格金属もない。好ましくは、モレキュラーシーブの合成の後にイオン交換が起こる。

【0026】

好ましいブレンドは、鉄で活性化されたモレキュラーシーブ又は MFI、BEA、及び FER から選択される少なくとも一つの骨格を有するフェロシリケートのモレキュラーシーブを含む。該モレキュラーシーブは、ゼオライト及び非ゼオライト材料から選択される。ゼオライトは、一般にアルミノシリケートであると考えられるが、非ゼオライトモレキュラーシーブは、特定のゼオライト結晶構造 (例えば、IZA Framework Type) を有するモレキュラーシーブであり、しかし、アルミノシリケートの代わりに非ゼオライトモレキュラーシーブは、その結晶格子中に存在する一又は複数の非アルミニウム／非シリコンカチオン、例えば、リン、鉄等、を有する。非ゼオライトモレキュラーシーブの有用な型は、シリコアルミノリン酸塩 (SAPOs) 及びフェロシリケートを含む。Fe 含有 MFI、BEA、及び FER 等の鉄含有アルミノシリケートモレキュラーシーブは、特に好ましく、MFI を用いるのが好ましい。

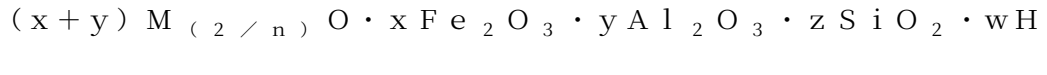
【0027】

有用な MFI のアイソタイプは、ZSM-5、[Fe-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、ボラライト、エンシライト、FZ-1、LZ-105、ムティーナ沸石、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-II、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-1B、及び ZMQ-TB を含み、ZSM-5 が特に好ましい。有用な FER のアイソタイプは、フェリエライト、[Si-O]-FER、FU-9、ISI-6、単斜晶系フェリエライト、NU-23、Sr-D、及び ZSM-35 を含む。有用な BEA のアイソタイプは、ベータ、[Ti-Si-O]-*BEA、CIT-6、及びツァーニック沸石を含む。このような材料に対

する典型的な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、30から100であり、典型的な $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比は、20から300、20から100等である。

【0028】

好ましくは、BEA骨格は、鉄で交換されるか又は鉄と同型のBEA分子構造（BEA型フェロシリケートとしても参照される）を含み、鉄と同型のBEA分子構造が特に好ましい。特定の好ましい実施態様において、BEA型フェロシリケート分子構造は、（1）約20から約300のモル比の $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ を有する鉄含有BEA骨格構造、及び／又は（2）フレッシュ状態で孤立鉄イオン、 Fe^{3+} として少なくとも80%含有される鉄、を有する結晶性シリケートである。本発明において有用な好ましいBEA型フェロシリケートは、次の組成式により表される組成を有する。



式中、 n はカチオンMの原子価であり、 x 、 y 、及び z はそれぞれ Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、及び SiO_2 のモル分率を表し、 $x+y+z=1$ 、 w は少なくとも0の数であり、 z/x は20から300であり、 y は0であってもよく、任意に z/y は少なくとも100である。

【0029】

好ましくは、鉄含有BEA骨格構造は、 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ のモル比が約25から約300、約20から約150、約24から約150、約25から約100、又は約50から約80である。モルを単位にした $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ の上限は、特に制限されず、該モルを単位にした $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ は、少なくとも2であることを提供される（すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、少なくとも100である）。該モルを単位にした $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ は、好ましくは少なくとも2.5（すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、少なくとも310である）、より好ましくは少なくとも3である（すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、少なくとも1000である）。該モルを単位にした $\log(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ が4を超える場合は、すなわち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比は、少なくとも10000になる。

【0030】

特定の実施態様において、 Fe-BEA アルミノシリケートモレキュラーシーブは、予備熟成される。予備熟成される Fe-BEA アルミノシリケートは、一般的な Fe-BEA よりもかなり良い結果を生じ得る。従って、より一般的な処理である 500°C 1時間の熟成の代わりに、該 Fe-BEA アルミノシリケートは、好ましくは $600-900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650-850^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $700-800^\circ\text{C}$ 、及び更により好ましくは $725-775^\circ\text{C}$ で熟成され、3-8時間、好ましくは4-6時間、より好ましくは4.5-5.5時間、更により好ましくは4.75-5.25時間熟成される。予備熟成される Fe-BEA アルミノシリケートを用いる実施態様は、 N_2O の生成が望ましくない応用において有利である。

【0031】

特定の実施態様において、鉄は、モレキュラーシーブの全重量に基づき約0.1から約10重量パーセント（wt%）の濃度で、モ例えば、約0.5wt%から約5wt%まで、約0.5から約1wt%まで、約1wt%から約5wt%まで、約2wt%から約4wt%まで、及び約2wt%から約3wt%まで、レキュラーシーブ材料中に存在する。従来からよく知られている技術を使用する、液相交換若しくは固体のイオン交換を含む、又はインシピエントウェットネスプロセスによる本発明における使用のために、鉄は、モレキュラーシーブ中に導入され得る。このような材料は、ここでは鉄含有又は鉄で活性化されるモレキュラーシーブと呼ばれる。鉄含有アルミノシリケートゼオライトの製造のために、*Journal of Catalysis* 232(2)318-334 (2005)、欧州特許出願公開第2072128号、国際公開第2009/023202号を参照し、これらは出典明示によりここに援用される。

【0032】

本発明の触媒組成物は、バナジウム成分とモレキュラーシーブ成分をブレンドすることにより調製され得る。ブレンド技術の様式は、特に限定されない。特定の実施態様において、 TiO_2/WO_3 の懸濁液は、 V_2O_5 粉末と鉄で活性化されるモレキュラーシーブの粉末が加えられて調製される。得られた懸濁液は、ウォッシュコートとして処方されるか、又は乾燥され粉末の形状で焼かれ得て、その後、ウォッシュコート又は押出成形可能な材料を調製するために使用される。

【0033】

ここで記載される触媒ゼオライトは、酸素とアンモニアの競争反応に対して、還元剤の、好ましくはアンモニアの、窒素酸化物との反応を促進し、選択的に単純な窒素(N_2)と水(H_2O)を生成し得る。一実施態様において、該触媒は、窒素酸化物のアンモニアとの反応に有利になるように処方され得る(すなわち、SCR触媒)。もう一つの実施態様において、該触媒は、SCR触媒反応中に消費されないアンモニアを処理するために処方され得る(すなわち、アンモニアスリップ)。ここで、アンモニアスリップ触媒(ASC)は、アンモニアの酸素との反応に有利になるように処方される。更にもう一つの実施態様において、SCR触媒とASC触媒は、連続して使用され、両方の触媒は、ここで記載される触媒ブレンドを含み、SCR触媒は、ASC触媒の上流にある。

【0034】

特定の実施態様において、ASC触媒は、酸化下層上の最上層として配され、該下層は、白金族金属(PGM)触媒又は非PGM触媒を含む。特定の実施態様において、ASC触媒は、押出成形されたハニカムレンガ状の塊であるか又は基材、好ましくはフロースルー金属製又はコーディエライト製のハニカムのような、最小の背圧で、大きな接触面を提供するために計画される基材に塗布される。例えば、好ましい基材は、低背圧を保証するために約25から約300平方インチ当たりのセル数(CPSI)を有する。低背圧を達成することは、低圧のEGR性能に対してASC触媒の効果を最小化するために特に重要である。ASC触媒は、ウォッシュコートとして基材に塗布され得、好ましくは約0.3から3.5 g/in³の担持を達成するために塗布され得る。更なる NO_x 転化を提供するために、基材の前方部分は、まさにSCRコーティングで覆われ得て、後方は、アルミナ担体上にPt又はPt/Pdを更に含み得るSCR及びASC触媒で覆われる。

【0035】

本発明のもう一つの態様によると、排気ガス中の NO_x 化合物の選択的接触還元及び NH_3 の選択的接触酸化のための方法が提供され、その方法は、排気ガス中の NO_x 及び/又は NH_3 化合物の濃度を減少するのに十分な時間、排気ガスをここに記載する触媒ブレンドに接触することを含む。特定の実施態様において、窒素酸化物は、還元剤とともに触媒ブレンドの存在下、少なくとも約100℃の温度で、還元される。特定の実施態様において、 NO_x 化合物は、約200℃から約650℃の温度で還元される。450℃よりも高い温度を利用する実施態様は、例えば、炭化水素をフィルターの上流の排気システムに注入することにより、活発に再生される(任意に触媒化される)ディーゼルパティキュレートフィルターを含む排気システムを備える大型及び軽量ディーゼルエンジンからの排気ガスを処理するために特に有用であり、本発明の使用のための該ゼオライト触媒は、フィルターの下流に配置される。別の実施態様において、モレキュラーシーブSCR触媒は、フィルター基材上に導入される。本発明の方法は、一又は複数の次の工程、(a)触媒フィルターの入口と接触しているスートを蓄積及び/又は燃焼する工程、(b)触媒フィルターと接触する前に、好ましくは NO_x と該還元剤の処理を必要とする触媒化工程の介在なく、窒素系還元剤を排気ガス流中に導入する工程、(c) NO_x 吸着触媒上で NH_3 を生成する工程、及び好ましくは下流のSCR反応で還元剤として NH_3 を使用する工程、(d)排気ガス流をDOCと接触し、可溶性有機成分(SOF)に基づく炭化水素及び/又は CO_2 中の一酸化炭素を酸化し、及び/又は NO_2 中のNOを酸化する工程、同様に、パティキュレートフィルター中のパティキュレートマターを酸化するために使用されてもよく、及び/又は排気ガス中のパティキュレートマター(PM)を還元する工程、(e)排気ガスを還元剤の存在下、一又は複数のフロースルーSCR触媒装置(類)と接触し

、排気ガス中の NO_x 濃度を減少させる工程、(f) 排気ガスを大気中に放出する前に、排気ガスをASC触媒と、好ましくはSCR触媒の下流で、接触し、全てではないが、ほとんどのアンモニアを酸化する工程、又は排気ガスがエンジンに入る／再入する前に、排気ガスを再循環ループに通す工程、を含み得る。

【0036】

SCR過程のための還元剤（還元試薬としても知られている）は、排気ガス中で NO_x の還元を促進するいかなる化合物も広く意味する。本発明において有用な還元剤の例は、アンモニア、ヒドラジン又は尿素（ $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ）、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム若しくはヒ酸アンモニウムのようないかなる適切なアンモニア前駆体、及びディーゼル燃料のような炭化水素などを含む。特に好ましい還元剤は、窒素に基づき、特に好ましくはアンモニアを伴う。特定の実施態様において、還元剤は、メタン、ディーゼル燃料等の炭化水素であり得る。

10

【0037】

特定の実施態様において、全て又は少なくとも一部の窒素系還元剤、特に NH_3 は、SCR触媒、例えば、ウォールフロー型フィルター上に配される本発明のSCR触媒、の上流に配される NO_x 吸収触媒(NAC)、リーン NO_x トラップ(LNT)、又は NO_x 吸蔵／還元触媒(NSRC)により供給され得る。本発明に有用なNAC成分は、塩基性材料（アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、及びこれらの組み合わせを含むアルカリ金属、アルカリ土類金属、又は希土類金属など）及び貴金属（白金等）、及び任意にロジウムのような還元性触媒成分を含む。NACにおいて有用な塩基性材料の具体的な種類は、酸化セシウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、及びこれらの組み合わせを含む。貴金属は、好ましくは約10から約200 g / f t³、例えば、20から60 g / f t³存在する。あるいは、触媒の貴金属は、約40から約100グラム / f t³までであり得る平均濃度により特徴づけられる。

20

【0038】

特定の条件下、周期的にリッチな再生現象の間、 NH_3 は、 NO_x 吸収触媒上で生成され得る。 NO_x 吸収触媒の下流のSCR触媒は、 NO_x 還元効率のシステム全体を改善し得る。該複合システムにおいて、SCR触媒は、NAC触媒から放出される NH_3 を吸蔵することが可能であり、通常のリーン操作条件中、NAC触媒をすり抜ける NO_x のいく

30

【0039】

別の実施態様において、窒素系還元剤又はこの前駆体は、排気ガス流中に導入され、好ましくはSCR触媒の上流でディーゼル酸化触媒の下流に導入される。この還元剤の導入は、注入装置、噴射ノズル、又は類似の装置により達成され得る。

【0040】

本発明の方法は、燃焼過程由来、例えば、内燃機関（移動式又は固定式）、ガスタービン、及び石炭又は石油火力発電所から、の排気ガスに対して実施され得る。該方法は、精錬することのような工業的過程から、精錬所のヒーター及びボイラー、燃焼炉、化学プロセス工業、コークス炉、都市廃棄物プラント、及び焼却炉などから、ガスを処理するためにも使用され得る。特定の実施態様において、該方法は、車両のリーンバーン内燃機関、例えば、ディーゼルエンジン、リーンバーンガソリンエンジン、又は液化石油ガス若しくは天然ガスにより駆動されるエンジン、から排気ガスを処理するために使用される。

40

【0041】

更なる態様によると、本発明は、車両のリーンバーン内燃機関のための排気システムを提供し、該システムは、排気ガス流れ、窒素系還元剤、及びここで記載される触媒ブレンドを運ぶための導管を含む。触媒ブレンドは、望まれる効果以上で、例えば、100℃より高く、150℃より高く、又は175℃より高く、 NO_x の還元を触媒することが可能であることが決定される時にのみ、該システムは、窒素系還元剤を排気ガス流れ中で測定するための制御装置を含み得る。該制御方法による決定は、排気ガスの温度、触媒床の温

50

度、アクセル開度、該システム中の排気ガスの質量流量、吸気負圧、点火時期、エンジン回転速度、排気ガスのラムダ値、エンジン中に注入される燃料の量、排気ガス再循環（EGR）バルブの位置、及びそれによるEGRの量とブースト圧からなる群から選択されるエンジンの状態の一又は複数の適切な入力により補助され得る。

【0042】

特定の実施態様において、測定は、直接的に（適切な NO_x センサーを用いて）又は間接的に排気ガス中の窒素酸化物の量に応じて制御され、例えば、あらかじめ関連する探索表又は図を用いること、すなわち、制御装置に保存され、排気ガスの予測される NO_x 含有量でエンジンの状態を示すいずれか一又は複数の上述の入力を相関させることで制御される。窒素系還元剤の測定は、60%から200%の理論的なアンモニアが、1：1の NH_3/NO 及び4：3の NH_3/NO_2 と見積もられるSCR触媒に入る排気ガス中に存在するように準備され得る。該制御方法は、電子制御ユニット（EDU）のようなあらかじめプログラムされた処理装置を含み得る。

10

【0043】

更なる実施態様において、排気ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化するディーゼル酸化触媒は、窒素系還元剤を排気ガス中で測定する地点の上流に設置され得る。一つの実施態様において、該ディーゼル酸化触媒は、例えば、250℃から450℃の酸化触媒の入口での排気ガス温度で、 NO_2 に対する NO の体積比が約4：1から約1：3であるSCRゼオライト触媒に入るガス流を生じるために適合される。もう一つの実施態様において、 NO_2 に対する NO は、約1：2から約1：5の体積比で維持される。ディーゼル酸化触媒は、フロースルーモノリス基材上に覆われる少なくとも一種の白金族金属（又はこれらのある組合せ）、例えば、白金、パラジウム、又はロジウムを含み得る。一つの実施態様において、少なくとも一種の白金族金属は、白金、パラジウム、又は白金とパラジウム両方の組合せである。白金族金属は、高表面積ウォッシュコート成分上、例えば、アルミナ、アルミノシリケートゼオライトのようなゼオライト、シリカ、非ゼオライトシリカアルミナ、セリア、ジルコニア、又はセリアとジルコニア両方を含有する混合若しくは複合酸化物、に担持され得る。

20

【0044】

更なる実施態様において、適切なフィルター基材は、ディーゼル酸化触媒とSCR触媒の間に設置される。フィルター基材は、上記のどれからでも、例えば、ウォールフロー型フィルターから、選択され得る。例えば、上述の種類の酸化触媒を用いて、フィルターが触媒化される場所、好ましくは窒素系還元剤を測定する地点は、フィルターとSCR触媒ブレンドの間に設置される。あるいは、フィルターが触媒化されない場合、窒素系還元剤を測定するための方法は、ディーゼル酸化触媒とフィルターの間に配置され得る。

30

【0045】

更なる実施態様において、本発明で使用するための触媒ブレンドは、酸化触媒の下流に配置されるフィルター上に覆われる。フィルターが触媒ブレンドを含む場所で、窒素系還元剤を測定する地点は、好ましくは酸化触媒とフィルターの間に配置される。

【0046】

更なる態様において、本発明による排気システムを含む車両のリーンバーンエンジンが提供される。車両のリーンバーン内燃機関は、ディーゼルエンジン、リーンバーンガソリンエンジン、又は液化石油ガス若しくは天然ガスにより駆動されるエンジンであり得る。

40

【0047】

ここに用いられるように、「本質的にからなる」という用語は、触媒組成物に関して、該組成物が指定される触媒成分を含有するが、請求される発明の基本的で新規な特徴に実質的に影響を及ぼす付加的成分を含有しないことを意味する。すなわち、触媒組成物は、所望の反応のための触媒として別の方法で役立つか又は請求する触媒の基本的な触媒の性質を高めるために役立つ付加的成分を含まない。

【実施例】

【0048】

50

実施例 1：触媒の調製

触媒組成物は、鉄交換されたMFIアルミノシリケートを $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ 懸濁液とブレンドすることによって調製された。得られた組成物は、鉄交換されたMFIアルミノシリケートと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ 固体の組み合わせられた重量に基づき、約20パーセントの鉄交換されたMFIアルミノシリケートを含有した。5重量パーセントの鉄交換されたMFIアルミノシリケートを含有する触媒、20重量パーセントの鉄交換されたFERアルミノシリケートを含有する触媒、5重量パーセントの鉄交換されたFERアルミノシリケートを含有する触媒、20重量パーセントのBEAフェロシリケートを含有する触媒、及び10重量パーセントのBEAフェロシリケートを含有する触媒を調製するために、類似の方法が続く。

10

【0049】

これらの触媒ブレンドは、押出可能な塊に成形され、混練され、引張られ、そして押出されて1インチ径×140mmのハニカムレンガ状の塊に形成された。

【0050】

更に、20重量パーセントの鉄交換されたMFIアルミノシリケートを含有する触媒材料は、押出可能な塊に成形され、混練され、引張られ、そして押出されて10.5インチ径×5.0インチ400/11のハニカム状レンガ及び10.5インチ径×7.0インチ400/11のハニカムレンガ状の塊に形成された。

【0051】

実施例 2：触媒性能（ NO_2 レベルの変化）

20

鉄交換されたMFIアルミノシリケートと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンド（20wt% Fe-MFI）を含有する押出された1インチ径×140mmのハニカムレンガ状の塊は、模擬ディーゼルエンジン排気ガスに約60000/時間の空間速度でさらされた。該模擬排気ガスは、約9.3wt%の O_2 、約7.0wt%の H_2O 、約100ppmの NO_x （ NO のみ）、約100ppmの NH_3 、及び残りの N_2 を含有した。 NO_x 転化率に対する該触媒の能力は、180、215、250、300、400、及び500°Cの温度で測定された。

【0052】

比較例のために、類似する触媒のレンガ状の塊は、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ使用して調製された。該比較例の試料は、類似する条件下で NO_x 転化率のためにも試験された。

30

【0053】

これらのフレッシュな試料（すなわち、非熟成）についての NO_x 転化率のデータは、図1に示される。ここで、該データは、0%の NO_2 で、Fe-MFIと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンドに基づく触媒が、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ含有する触媒と比較して高い温度でより良い NO_x 転化率の結果となることを示す。

【0054】

この試験は、 NO_x 流が35重量パーセントの NO_2 を含有するために調整されること以外、繰り返された。これらのフレッシュな試料についての該 NO_x 転化率のデータは、図2に示される。ここで、該データは、35%の NO_2 で、Fe-MFIと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンドに基づく触媒が、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ含有する触媒と比較して広範囲の温度にわたりより良い NO_x 転化率の結果となることを示す。

40

【0055】

この試験は、 NO_x 流が65重量パーセントの NO_2 を含有するために調整されること以外、繰り返された。これらのフレッシュな試料についての該 NO_x 転化率のデータは、図3に示される。ここで、該データは、65%の NO_2 で、Fe-MFIと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンドに基づく触媒が、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ含有する触媒と比較して広範囲の温度にわたりより良い NO_x 転化率の結果となることを示す。

【0056】

実施例 3：触媒性能（水熱熟成後）

50

鉄交換されたMFIアルミノシリケートと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンド（20重量パーセントのFe-MFI）を含有する押出された1インチ径×140mmのハニカムレンガ状の塊は、100時間580℃で熟成された。三種のフレッシュなレンガ状の塊も各々次の条件の一つ、すなわち、100時間580℃と10%の H_2O 、100時間650℃、及び100時間650℃と10%の H_2O で熟成された。

【0057】

比較例のために、二種の類似する触媒のレンガ状の塊は、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ使用して調製された。各比較例の試料は、次の条件の一つ、すなわち、100時間580℃、及び100時間650℃で熟成された。

【0058】

全てのレンガ状の塊は、模擬ディーゼルエンジン排気ガスに約60000/時間の空間速度でさらされた。該模擬排気ガスは、約9.3wt%の O_2 、約7.0wt%の H_2O 、約100ppmの NO_x （ NO のみ）、約100ppmの NH_3 、及び残りの N_2 を含有した。 NO_x 転化率に対する該触媒の能力は、180、215、250、300、400、及び500℃の温度で測定された。

【0059】

これらの熟成された試料についての該 NO_x 転化率のデータは、図4に示される。ここで、該データは、Fe-MFIと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンドに基づく触媒が、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ含有する触媒と比較して更により水熱的に安定であり、特に厳しい熟成条件下で安定であったことを示す。

【0060】

実施例4：触媒性能の比較

鉄交換されたMFIアルミノシリケートと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンド（20重量パーセントのFe-MFI）を含有する押出された1インチ径×140mmのハニカムレンガ状の塊は、模擬ディーゼルエンジン排気ガスに約60000/時間の空間速度でさらされた。該模擬排気ガスは、約9.3wt%の O_2 、約7.0wt%の H_2O 、約100ppmの NO_x （65重量パーセントの NO_2 ）、約100ppmの NH_3 、及び残りの N_2 を含有した。 NO_x 転化率に対する該触媒の能力は、180、215、250、300、400、及び500℃の温度で測定された。

【0061】

別の押出された1インチ径×140mmのハニカムレンガ状の塊であるが、鉄交換されたFERアルミノシリケートと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンド（20重量パーセントのFe-FER）を含有するハニカムレンガ状の塊は、模擬ディーゼルエンジン排気ガスに約60000/時間の空間速度でさらされた。該模擬排気ガスは、約9.3wt%の O_2 、約7.0wt%の H_2O 、約100ppmの NO_x （65重量パーセントの NO_2 ）、約100ppmの NH_3 、及び残りの N_2 を含有した。 NO_x 転化率に対する該触媒の能力は、180、215、250、300、400、及び500℃の温度で測定された。

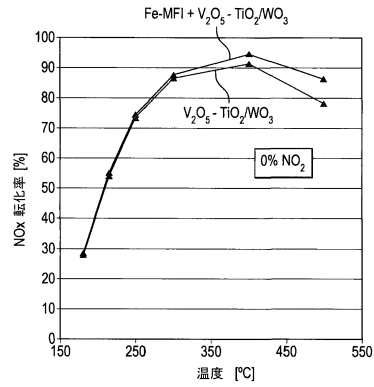
【0062】

比較のために、類似する触媒のレンガ状の塊は、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ使用して調製された。該比較例の試料は、類似する条件下で NO_x 転化率のためにも試験された。

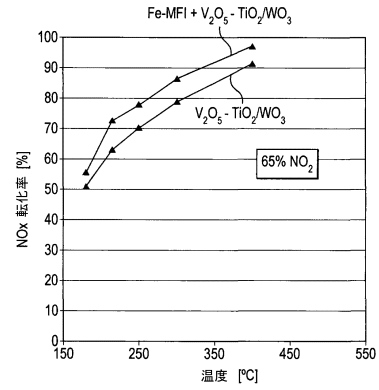
【0063】

これらの試料についての該 NO_x 転化率のデータは、図5に示される。ここで、該データは、65%の NO_2 で、Fe-MFIと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンドに基づく触媒が、Fe-FERと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ を含有する触媒と比較して高い温度でより良い NO_x 転化率の結果となることを示し、Fe-MFIと $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のブレンドに基づく触媒が、 $V_2O_5-TiO_2/WO_3$ のみ含有する触媒と比較して高い温度でより良い NO_x 転化率の結果となることを示す。

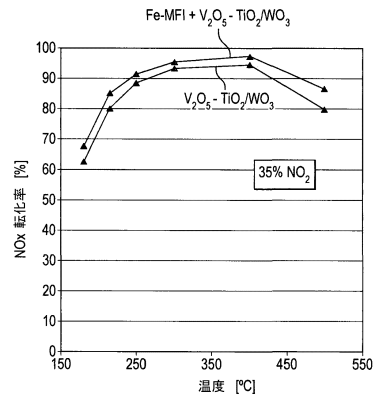
【図 1】



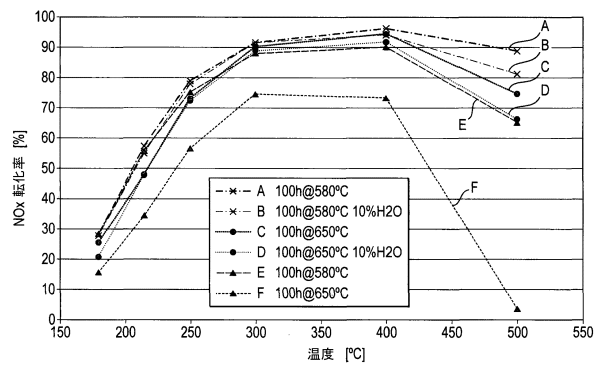
【図 3】



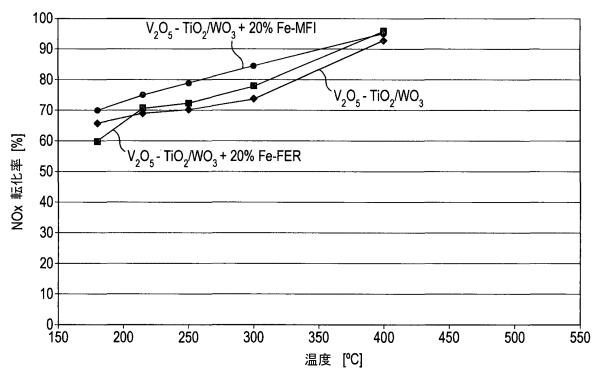
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
F 0 1 N 3/10 (2006.01) B 0 1 J 29/69 A
F 0 1 N 3/28 (2006.01) B 0 1 D 53/94 2 2 2
F 0 1 N 3/08 (2006.01) B 0 1 D 53/94 2 4 5
 B 0 1 D 53/94 2 8 0
 F 0 1 N 3/10 A
 F 0 1 N 3/28 3 0 1 P
 F 0 1 N 3/08 B
 F 0 1 N 3/28 3 0 1 E

(72)発明者 ドッツェル, ラルフ
 ドイツ国 デー 9 0 4 8 9 ニュルンベルク, ミットレール ツヴィンガーシュトラッセ 9
 (72)発明者 ヨードラウク, イェルク
 ドイツ国 6 6 6 0 6 ザンクト ヴェンデル, パウル ゲルハルト シュトラッセ 1 0
 (72)発明者 レッペルト, ライナー
 ドイツ国 9 6 2 1 5 リヒテンフェルス, アン デア ライテ 1
 (72)発明者 ミュンヒ, イェルク
 ドイツ国 9 6 2 1 5 リヒテンフェルス, アレテ コーブルガー シュトラッセ 2 1
 (72)発明者 ピラス, イレーネ
 ドイツ国 9 6 0 5 2 バンベルク, メンメルスドルファー シュトラッセ 2 4 アー
 (72)発明者 スメドラー, グドムント
 スウェーデン国 エスエー 4 7 1 9 6 ブレケット, スレットフースヴェーゲン 8

審査官 森坂 英昭

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 1 4 7 5 4 6 (J P, A)
 特表 2 0 0 7 - 5 2 7 3 1 4 (J P, A)
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 8 9 9 5 7 (W O, A 1)
 特表 2 0 1 0 - 5 1 9 0 2 0 (J P, A)
 特開平 1 0 - 3 2 3 5 7 0 (J P, A)
 特表平 0 8 - 5 0 8 4 4 2 (J P, A)
 特開平 0 5 - 1 4 6 6 3 4 (J P, A)
 特表 2 0 1 0 - 5 0 2 4 1 8 (J P, A)
 KROCHER, O. et.al, Combination of V2O5/WO3-TiO2, Fe-ZSM5, and Cu-ZSM5 Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia, Industrial & Engineering Chemistry Research, 2 0 0 8 年 1 0 月 2 3 日, Vol.47, No.22, p.8588-8593, DOI:10.1021/ie800951a

(58)調査した分野(Int.Cl., DB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