

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7407917号
(P7407917)

(45)発行日 令和6年1月4日(2024.1.4)

(24)登録日 令和5年12月21日(2023.12.21)

(51)国際特許分類		F I	
B 0 1 D	53/94 (2006.01)	B 0 1 D	53/94 2 4 5
B 0 1 J	35/57 (2024.01)	B 0 1 J	35/04 3 0 1 E
B 0 1 J	23/58 (2006.01)	B 0 1 J	23/58 A Z A B
B 0 1 J	23/656(2006.01)	B 0 1 J	23/656 A
F 0 1 N	3/20 (2006.01)	B 0 1 J	35/04 3 0 1 L
請求項の数 17 (全69頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-520467(P2022-520467)	(73)特許権者	590004718
(86)(22)出願日	令和2年10月13日(2020.10.13)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リ
(65)公表番号	特表2022-550855(P2022-550855		ミテッド、カンパニー
	A)		JOHNSON MATTHEY PUB
(43)公表日	令和4年12月5日(2022.12.5)		L I C L I M I T E D C O M P A N Y
(86)国際出願番号	PCT/GB2020/052547		イギリス国ロンドン、ファリドン、スト
(87)国際公開番号	WO2021/074605		リート、25、フィフス、フロア
(87)国際公開日	令和3年4月22日(2021.4.22)	(74)代理人	100145403
審査請求日	令和4年4月1日(2022.4.1)		弁理士 山尾 憲人
(31)優先権主張番号	19203640.8	(74)代理人	100132263
(32)優先日	令和1年10月16日(2019.10.16)		弁理士 江間 晴彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	シフィー、アンドリュウ フランシス
(31)優先権主張番号	2004769.2		イギリス国 ハートフォードシャー州 S
(32)優先日	令和2年3月31日(2020.3.31)		G 8 5 H E ロイストン、オーチャード
最終頁に続く			ロード、ジョンソン マッセイ ビーエル
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 圧縮点火内燃機関用の複合ゾーン化酸化触媒

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

重量ディーゼル車両用の圧縮点火内燃機関（30）であって、排気システム（32）を含み、前記排気システムは、複合酸化触媒（12、42）と、前記複合酸化触媒の下流に配置された煤煙フィルタ基材（44、50）とを含み、前記複合酸化触媒（12、42）は、
全長L及び長手方向軸を有し、第1の基材端部（I）と第2の基材端部（O）との間に軸方向に延在する基材表面を有する、基材（5）、と、
前記基材表面上及び前記基材表面に沿って軸方向に直列に配置された2つの触媒ウォッシュコートゾーン（1、2）であって、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）は、長さL₁を有し、第1の触媒ウォッシュコート層（9）を含み、L₁<Lであり、一端において、前記第1の基材端部（I）によって画定され、第2の端部において、長さL₂を有し、第2の触媒ウォッシュコート層（11）を含む第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）の第1の端部（15）によって画定され、L₂<Lであり、前記第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）は、その第2の端部において、前記第2の基材端部（O）によって画定され、前記複合酸化触媒（12、42）の前記第1の基材端部（I）は、上流に向けられ、前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）は、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む、その上に支持された2つ以上の白金族金属成分とを含み、前記第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）は、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族

金属成分とを含む、2つの触媒ウォッシュコートゾーン（1、2）と、

使用時にリン及び／又は亜鉛汚染から下層の前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）の少なくとも一部保護するため、前記第1の基材端部（I）から軸方向に延在し、それによって前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）の活性を保持するウォッシュコート被覆層（G）であって、 48.8 g/l を超える（ 0.8 g/in^3 を超える）担持量を有する粒子状金属酸化物を含む、ウォッシュコート被覆層（G）と、を含み、

基材体積の1リットルあたりの白金族金属のグラム数（ g/l ）で定義された前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）における総白金族金属担持量は、前記第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）における総白金族金属担持量よりも大きく、前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）は、前記第1の耐熱性金属酸化物支持材料に支持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分を含み、

前記ウォッシュコート被覆層における前記粒子状金属酸化物は、白金族金属を支持し、前記白金族金属は、白金、又はPt：Pdの重量比が1：1以上である白金とパラジウムとの組み合わせである、圧縮点火内燃機関。

【請求項2】

前記ウォッシュコート被覆層における前記白金族金属担持量は、 $0.0353 \sim 1.2360 \text{ g/l}$ （ $1 \sim 35 \text{ g/ft}^3$ ）である、請求項1に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項3】

前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）中の白金とパラジウムとの前記重量比は、1：1未満～1：3以上である、請求項1又は2に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項4】

前記ウォッシュコート被覆層における前記粒子状金属酸化物は、 10 nm 以上の平均細孔径を有し、及び／又は前記ウォッシュコート被覆層は、 10 nm 以上の平均粒子間細孔径を有する、請求項1、2又は3に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項5】

前記ウォッシュコート被覆層における前記粒子状金属酸化物は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、及びそれらの任意の2つ以上の混合酸化物若しくは複合酸化物、又はアルミノケイ酸塩ゼオライトからなる群から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項6】

前記ウォッシュコート被覆層における前記粒子状金属酸化物の比表面積は $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える、請求項1～5のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項7】

前記ウォッシュコート被覆層は、前記第1の基材端部から下層の前記第1の触媒ウォッシュコート層の軸方向長さの最大150%、任意選択に最大120%まで軸方向に延在する、請求項1～6のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項8】

元素金属として計算すると、前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）における総白金族金属担持量は、 3.53 g/l 未満（ 100 g/ft^3 未満）である、請求項1～7のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項9】

元素金属として計算すると、前記基材（5）に全体として $0.177 \sim 2.119 \text{ g/l}$ （ $5 \sim 60 \text{ g/ft}^3$ ）の総白金族金属担持量を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項10】

L_1 は50%未満である、請求項1～9のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項11】

元素金属として計算すると、前記第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）における総アルカリ土類金属担持量は、 $0.353 \sim 3.531 \text{ g/l}$ （ $10 \sim 100 \text{ g/ft}^3$ ）である、請求項1～10のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2】

前記第 1 の触媒ウォッシュコートゾーン (1) における総元素アルカリ土類金属と総元素白金族金属との重量比は 1 : 1 未満である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項 1 3】

少なくとも前記第 1 の耐熱性金属酸化物支持材料は、ヘテロ原子をドーブしたアルミナを含む、の請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項 1 4】

前記ヘテロ原子をドーブしたアルミナが、シリカをドーブしたアルミナである、請求項 1 3 に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項 1 5】

その第 2 の端部において、前記第 2 の基材端部によって画定された触媒ウォッシュコートゾーンはマンガンを含み、及び／又は前記第 2 の触媒ウォッシュコート層はマンガンを含む、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項 1 6】

前記基材 (5) が、ハニカムフロースルー基材モノリスである、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【請求項 1 7】

前記第 1 のアルカリ土類金属成分が、バリウムである、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の圧縮点火内燃機関。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、車両用、好ましくは重量ディーゼル車両用の圧縮点火内燃機関によって生成される排気ガス、及び排気システム内の粒子状物質フィルタの上流を処理するために、排気システム内で使用するための複合ゾーン化酸化触媒に関する。本発明は更に、複合ゾーン化酸化触媒を含む排気システム又は車両に関する。本発明はまた、下流の粒子状物質フィルタを再生するための発熱をもたらす複合ゾーン化酸化触媒の使用、及び複合ゾーン化酸化触媒を調製するための方法にも関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

燃焼機関は、一酸化炭素 (CO)、未燃炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x)、及び粒子状物質 (PM) などの汚染物質を含有する排気ガスを生成する。特に車両エンジン用の燃焼機関によって生成される排気ガス中の汚染物質の排出基準は、ますます厳しくなっている。これらの基準を満たすことができ、費用効果が高い、このような排気ガス中の汚染物質を処理及び除去するための改善された触媒及び排気システムを提供する必要がある。

【0 0 0 3】

ガソリン及びディーゼルエンジンからの排気ガスは、通常、(i) 一酸化炭素 (CO) を二酸化炭素 (CO₂) に、及び (ii) 炭化水素 (HC) を水 (H₂O) 及び二酸化炭素 (CO₂) に、酸化できる触媒で処理される。三元触媒 (TWC) は、典型的には、酸化反応 (i) 及び (ii) と同時に、窒素酸化物 (NO_x) を窒素 (N₂)、水 (H₂O)、及び二酸化炭素 (CO₂) に還元することによって、ガソリンエンジンの排気ガスを処理するために用いられる。ディーゼルエンジンなどの圧縮点火機関の排気ガスは、典型的には、酸化反応 (i) 及び (ii) を行う酸化触媒 (一般にディーゼル酸化触媒 (DOC) と呼ばれる) で処理される。いくつかのディーゼル酸化触媒はまた、一酸化窒素 (NO) を二酸化窒素 (NO₂) に酸化することもでき、これは追加の下流にある排出ガス制御装置を使用する NO_x の除去を支援することができる。

【0 0 0 4】

圧縮点火内燃機関用の酸化触媒は、典型的には、1 つ以上の白金族金属を含有する。

10

20

30

40

50

酸化触媒に含有させるために選択される特定の白金族金属は、特定の汚染物質を目的とする反応性、及び異なる排気ガス条件、コスト、高温での耐久性、支持材料及び触媒の任意の他の成分との化学的適合性、並びに不純物による汚染に対する感受性などの様々な要因に依存する。例えば、白金（Pt）及びパラジウム（Pd）はそれぞれ、圧縮点火機関の排気ガス中の一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を酸化することができる。パラジウムは、白金と比較して、燃料中の硫黄による汚染の影響を受けやすいが、より高い熱耐久性を有する。

【0005】

内燃機関がディーゼルエンジンなどの、車両に動力を供給するための圧縮点火機関である場合、車両は軽量ディーゼル車両又は重量ディーゼル車両であってよい。

【0006】

用語「軽量ディーゼル車両（LDV）」は、米国又は欧州法令で定義される。米国では、軽量ディーゼル車両（LDV）は、 $\leq 8,500$ ポンド（米国ポンド）の総重量を有するディーゼル車両を指す。

【0007】

欧州では、軽量ディーゼル車両は、 $\leq 2610\text{ kg}$ の基準質量（EU5/6）を用いて、カテゴリM₁、M₂、N₁、及びN₂の車両として定義されている。

【0008】

米国では、法令で定義される重量ディーゼル車両（HDV）は、連邦管轄区では $> 8,500$ ポンド（USポンド）、カリフォルニア州では $14,000$ ポンド超（1995年以降のモデル）の定格車両総重量を有するディーゼル車両である。

【0009】

欧州では、EU法令（理事会指令2007/46/EC）に従う重量ディーゼル車両とは、物品運送用に設計かつ構成されており、3.5トン（すなわち、メートルトン）を超えるが12トン以下（N₂カテゴリ）又は12トン超（N₃カテゴリ）の最大質量（すなわち、「技術的に許容される最大積載質量」）を有する車両、すなわちトラック、又は、運転席に加えて8つを超える座席を備え、5トン以下（M₂カテゴリ）、若しくは5トン超（M₃カテゴリ）のいずれかの最大質量を有する、乗客を運搬するように設計及び構築された車両、すなわち、バス及びコーチである。中国は、大まかには欧州の定義に従う。

【0010】

日本では、HDVは、 $> 7500\text{ kg}$ の車両総重量を有すると定義された重量商用車両である。

【0011】

ロシア及び韓国では、重量車両の排出基準は欧州基準に基づくため、欧州の上記定義が適用される。

【0012】

ブラジルでは、HDVは、 $3,856\text{ kg}$ を超える最大総重量又は $2,720\text{ kg}$ を超える空車重量を有する、旅客及び／又は物品運送用の動力車である。

【0013】

インドでは、HDVは、車両総重量 $> 3,500\text{ kg}$ の車両である。

【0014】

重量ディーゼルエンジンの現行の排出基準を満たすための方策は、典型的には、一連の触媒化された基材及び燃料噴射装置を備える排気システム構成を採用する。上流から下流まで（上流は排気システムに接続されている又は接続可能なエンジンに対して）順に、排気システムは、炭化水素燃料噴射装置と、ディーゼル酸化触媒（DOC）と、触媒煤煙フィルタ（CSF、すなわち、触媒ディーゼル微粒子フィルタ（DPF））と、尿素（アンモニア前駆体）噴射装置と、1種以上の選択的触媒還元（SCR）触媒と、アンモニア酸化（AMOX）としても知られるアンモニアスリップ（ASC）触媒と、を備える。

【0015】

通常運転中のDOCの機能は、CO及びHC排出を制御すること、下流側パッシブフ

10

20

30

40

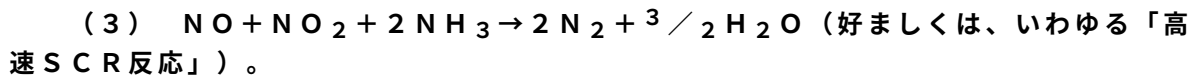
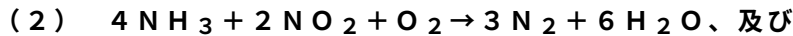
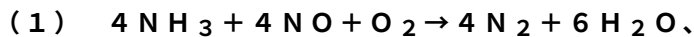
50

フィルタ再生のためNOからNO₂への変換を促進すること（排気ガス中のO₂よりも低い排気ガス温度でのNO₂内のフィルタに保持された粒子状物質の燃焼、すなわち、いわゆるCRT（登録商標）効果）、並びに、炭化水素燃料の排気ガスへの噴射を介して行われる能動的なCSF再生中に発熱生成触媒として作用することである。誤解を避けるために、燃料噴射／発熱生成事象は通常運転中に発生せず、通常運転は、燃料噴射／発熱生成事象間の期間であると考えられている（以下で説明する（C. Ruehl et alの論文を参照する）。CSFは、粒子状物質（PM）の排出を制御し、NO→NO₂変換を促進して、SCR性能を向上させる。アンモニアの前駆体である尿素をCSFの下流に噴射し、排気ガスと混合する。NO_xは、SCR触媒上でアンモニア（NH₃）との反応を介して変換され、未反応NH₃は、アンモニアスリップ触媒（ASC）上で酸化される。

10

【0016】

SCR触媒は、窒素系還元剤、典型的には尿素などのアンモニア前駆体から誘導され得るNH₃を選択的に使用してNO_xの還元を触媒するように設計されており、還元剤は、SCR触媒の上流の流動排気ガス中に、以下の主なNO_x還元反応を促進する量で噴射される。



【0017】

反応（1）～（3）のそれぞれは並行して生じ得るが、動力学的に最も速い反応が有利であることが理解されるであろう。したがって、NO₂:NO_x比が0.5である排気ガスでは、速度論的に有利な高速SCR反応が優位に立つ。全てではないが、ほとんどの用途において、ある程度の排気再循環（EGR）を使用して、エンジンから排出されるNO_xを、その後尿素－SCR後処理によって更に低減することができるレベルまで低減する。DPFは、EGRの使用に起因して生じるエンジンから排出されるPMの増加を低減するため、並びにEuro VIの微粒子数の放出限界に対する適合性を確保するために必要とされる。高効率SCRを使用すると、一部のEuro VIエンジンは、例えば、一時的及び／又は非冷却EGRによってEGRの使用を低減し、又はEGRを完全に排除することができる。これは、3つの主要なEuro VIエンジン戦略につながっている。

20

1. 冷却EGR+SCR、

2. 高温（非冷却）EGR+SCR、及び

3. SCRのみ。

【0018】

これらの戦略を使用すると、典型的な重量エンジンからの排出物は、約60ppmのCO及び約10ppmの未燃炭化水素燃料である。しかしながら、全てのこのようなシステムは、ディーゼル微粒子フィルタを含む。車両用ディーゼル粒子状物質フィルタシステムは、フィルタ材料と再生技術との相互作用を伴う。「再生」は、フィルタに保持されたディーゼル粒子状物質を燃焼させる選択された方法である。再生はめったに行われないが、再生事象間の期間は、エンジンの設計、通常運転中の濾過効率、通常運転中のエンジン負荷など、いくつかの要因に依存する。最近の論文によると、重量ディーゼルトラックの経験的再生頻度は3～100時間と23～4078マイルの範囲で変化する（C. Ruehl et al, Environ. Sci. Technol, 2018, 52(10), pp 5868～5874を参照する）。

30

40

【0019】

再生技術は、受動的、能動的、並びに受動的及び能動的両方の組み合わせのカテゴリに大別することができる。受動的システムでは、粒子状物質の酸化温度は、通常の車両運転中にフィルタが自動再生され得るレベルまで低下する。その受動的システムの例は、濾材を触媒する工程と、フィルタ上の粒子状物質が煤煙燃焼を促進するための組成物触媒に含まれるように、触媒燃料添加剤を添加する工程と、フィルタ上に保持された粒子状物質

50

を燃焼させるために、フィルタの上流に二酸化窒素（ NO_2 ）を生成する工程とを含み、粒子状物質は、酸素中よりも低い温度で NO_2 中で燃焼する。これは、いわゆるC R T（登録商標）効果である（例えば、欧州特許第0341832号を参照されたい）。

【0020】

能動的システムは、フィルタ内に捕捉された粒子状物質の温度を上昇させることによって、フィルタ再生を能動的に引き起こす。実際には、これは、車両が既に持っている炭化水素燃料を燃焼させることによって、及び／又は電気加熱によって車両上で行うことができる。燃料を燃焼させるための2つの方法は、追加燃料の後期サイクル噴射、又は排気ガス中、即ち、排気ガスがエンジンシリンダ自体を出た後の燃料の噴射及び燃焼などのシリンダ内エンジン管理方法を含む。

【0021】

受動能動的システムでは、「受動的」フィルタ触媒又は上流（C R T（登録商標）効果促進）の NO 酸化触媒などにより、非触媒活性システムと比較して、より低い排気ガス温度及び／又はより短い時間での能動的再生を行うことができる。いずれの場合も、能動的再生に関与する燃費のエコノミーペナルティを最小化することができる（触媒の追加コストで）。より低い温度での再生はまた、熱応力を低下させ、フィルタの耐用期間を延長することができる。

【0022】

本発明は、能動的再生システム又は能動受動的再生システムに関する。

【0023】

出願人による国際公開第2013/088152（A1）号は、ディーゼルエンジン排気ガス用の触媒後処理システムを開示しており、このシステムは、ディーゼル酸化触媒（DOC）と、DOCの下流に位置する後処理装置であって、この後処理装置は定期的な熱処理を必要とする、後処理装置と、後処理装置内で温度上昇をもたらすための手段と、を備え、当該DOCは、DOCの残部よりも、炭化水素（HC）に対する酸化活性がより高い、0.5～2インチ（12.7～50.81mm）の長さの上流ゾーンを含む。この開示は、フィルタの能動的再生中に、最初に「着火」された上流のDOCが噴射された炭化水素燃料と接触している間にもたらされた発熱が、驚くべきことに、DOCが噴射された炭化水素燃料と接触している間でさえ消火され得ることを説明している。

【0024】

欧州特許第2000639（A1）号は、高濃度炭化水素を燃焼させることができる温度の範囲が広くなると言われている、又は高温のガスがより急速に後段触媒に供給される方法を開示している。内燃機関から排出される排気ガスの精製方法は、排気ガスの温度を上昇させて排気ガスを精製するための触媒を使用する工程を含み、炭化水素が、排気ガスの流れにおける温度上昇触媒の上流側の内燃機関の排気ガス通路内に、メタン量に関して排気ガスの1,000～40,000vol. ppmの量で導入されることを特徴とする。すなわち、欧州特許第639（A1）号で使用される定義に従って、ディーゼル燃料炭化水素化合物が16個の炭素原子の鎖である場合、この炭化水素鎖はメタン（ CH_4 ）の量の16倍を表す。

【0025】

欧州特許第639（A1）号の触媒は、耐熱性三次元構造体上に、（a）白金、（b）マグネシウム、アルカリ土類金属、並びに、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、及びカリウムからなる群から任意に選択されるアルカリ金属からなる群から選択される、少なくとも1種の金属の酸化物、並びに、（c）パラジウム及びロジウムからなる群から選択される少なくとも1つの部材からなる、触媒活性成分（A）を、耐熱性無機酸化物粉末（B）上に担持し、上部に担持された触媒活性成分を有する無機酸化物粉末を担持することによって、得られる。

【0026】

出願人による国際公開第2015/015182号は、ディーゼルエンジンの排気ガスを処理するための酸化触媒であって、基材と、基材上に配置された第1のウォッシュコ

10

20

30

40

50

ート領域であって、第1の白金族金属と、第1の支持材料と、を含む、第1のウォッシュコート領域と、第1のウォッシュコート領域に隣接する第2のウォッシュコート領域であって、第2の白金族金属と、第2の支持材料と、を含む、第2のウォッシュコート領域と、基材上に配置された第3のウォッシュコート領域であって、第3のウォッシュコート領域が、第3の白金族金属と、第3の支持材料と、を含み、(i)第3のウォッシュコート領域が第2のウォッシュコート領域に隣接する、又は、(ii)第2のウォッシュコート領域が第3のウォッシュコート領域上に配置又は支持される、第3のウォッシュコート領域と、を含む、酸化触媒を開示している。第1のウォッシュコート領域は、アルカリ土類金属を含んでも含まなくてもよい。

【0027】

出願人による国際公開第2014/132034(A1)号は、燃焼機関によって生成された排気ガスを処理するための酸化触媒を開示しており、この酸化触媒は、基材と、触媒層と、を含み、触媒層は、第1の支持材料と、第1の白金族金属と、第2の白金族金属と、を含み、触媒層は、基材の表面上に配置され、触媒層は、基材の表面に垂直な方向に第1の白金族金属の不均一な分布を有する。酸化触媒を使用して、このような排気ガス中の、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、及び窒素酸化物(NO_x)もまた酸化することができる。

【0028】

国際公開第2009/076574号は、排気処理システムを開示しており、ディーゼルエンジン排気流中に存在する窒素酸化物(NO_x)、粒子状物質、及びガス状炭化水素を修復するための方法が記載されている。排出処理システムは、NO_x還元触媒の上流の煤煙フィルタの上流に酸化触媒を有する。酸化触媒は、軸方向長さを有する吸入ゾーンと、軸方向長さを有する吐出ゾーンとを含み、吸入ゾーンは、第1の担持量で白金及びパラジウムのうちの少なくとも1つを含み、吐出ゾーンは、第2の担持量でパラジウムを含み、吐出ゾーンは、実質的に白金を含まず、これは、白金が意図的にゾーン中に提供されないが、非意図的に金属の約1重量%未満の白金を含み得ることを意味し、第1の担持量は第2の担持量よりも大きく、吸入ゾーンの軸方向長さは吐出ゾーンの軸方向長さ以下である。ディーゼル酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒の動作範囲の約90%でディーゼル酸化触媒を通過した後、排気ガス流に実質的に追加のNO₂を生成しない効果的な触媒を含有する。

【0029】

出願人による国際公開第2006/056811号は、圧縮点火機関と、排気ガスを処理するための少なくとも1つの排気システム構成要素を含む圧縮点火機関用の排気システムと、少なくとも1つの排気システム構成要素を加熱するための発熱をもたらす手段であって、発熱生成手段は、触媒と、触媒上での燃焼のために炭化水素を排気ガス内に噴射するための手段とから本質的になり、触媒は、パラジウム(Pd)成分及び白金(Pt)成分の両方から本質的になる、手段と、基材モノリス上に配置された任意の支持材料と、を備える、装置を開示している。

【0030】

出願人による国際公開第2014/080200号は、圧縮点火機関の排気ガス中の一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)を処理するための酸化触媒を含む、圧縮点火機関の排気システムを開示しており、酸化触媒は、白金(Pt)成分、パラジウム(Pd)成分、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される白金族金属(PGM)成分と、アルカリ土類金属成分と、ヘテロ原子成分を組み込む修飾アルミナを含む支持材料と、基材と、を含み、白金族金属(PGM)成分、アルカリ土類金属成分、及び支持材料が、基材上に配置されている。実施例では、 $\geq 100 \text{ g/f t}^3$ のアルカリ土類金属担持量を使用した軽量ディーゼル排気ガス組成物について実施した試験が示されている。

【0031】

出願人による国際公開第2014/080202号は、濾過基材上に配置された圧縮点火機関の排気ガス中の一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)を処理するための酸化

10

20

30

40

50

触媒を含む、触媒煤煙フィルタを開示しており、酸化触媒は、白金（Pt）成分、パラジウム（Pd）成分、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される白金族金属（PGM）成分と、アルカリ土類金属成分と、ヘテロ原子成分を組み込む修飾アルミナを含む支持材料とを含む。実施例 8 では、一酸化窒素の酸化が、このような触媒配合物中の酸化バリウムが存在によって影響を受けることが示されている。

【0032】

国際公開第 2010/118125 号は、少なくとも 2 つのウォッシュコート層を含む、ディーゼルエンジンの未燃炭化水素（HC）及び一酸化炭素（CO）の酸化、並びに窒素酸化物（NOx）の還元のための酸化触媒複合物を開示し、第 1 のウォッシュコートはパラジウム成分を含み、第 2 のウォッシュコートは白金を含有し、白金総量の少なくとも約 50% は触媒の後側にある。

10

【0033】

出願人による国際公開第 2015/110818（A1）号は、ディーゼルエンジンの排気ガスを処理するための酸化触媒、及び酸化触媒を含む排気システムを開示している。酸化触媒は、一酸化炭素（CO）及び炭化水素（HC）を酸化するための第 1 のウォッシュコート領域であって、第 1 の白金族金属（PGM）と、第 1 の支持材料と、を含む、第 1 のウォッシュコート領域と、酸化窒素（NO）を酸化するための第 2 のウォッシュコート領域であって、白金（Pt）と、マンガン（Mn）と、第 2 の支持材料と、を含む、第 2 のウォッシュコート領域と、吸入端及び吐出端を有する基材と、を含み、第 2 のウォッシュコート領域は、排気ガスが第 1 のウォッシュコート領域と接触した後に、排気ガスと基材の吐出端で接触するように配置される。

20

【0034】

出願人による国際公開第 2017/093720 号は、ディーゼルエンジンによって生成された排気ガスを処理するための酸化触媒を開示しており、酸化触媒は、基材と、ディーゼルエンジンによって生成された排気ガス中の少なくとも 1 つのリン含有不純物及び／又は少なくとも 1 つの硫黄含有不純物を捕捉するための捕捉材料と、基材上に配置された触媒領域と、を含み、触媒領域は、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、及び白金（Pt）とパラジウム（Pd）との組み合わせからなる群から選択される白金族金属（PGM）を含む触媒材料を含む。

【0035】

30

国際公開第 2014/151677（A1）号は、3:1 未満の Pt/Pd 比で、基材の基材吸入端に隣接する第 1 のウォッシュコートゾーンを有する基材上のゾーンコーティングされたディーゼル酸化触媒と、基材の吐出端に隣接する第 2 のウォッシュコートゾーンの少なくとも 2 倍の PGM 担持量とを含む酸化触媒複合物を開示し、ここで第 1 のウォッシュコートゾーンは第 2 のウォッシュコートゾーンよりも短い長さを有する。

【0036】

欧州特許第 3170553（A2）号は、その軸方向長さに沿って複数のチャネルを有する単一のモノリシックハニカム基材上にコーティングされた排気物品（触媒）を開示する。異なるウォッシュコート組成物は、基材の軸方向の吸入端又は軸方向の吐出端のいずれかから始まる基材のチャネル壁の長さに沿って堆積し、それぞれ吸入触媒層及び吐出触媒層を形成する。説明されたコーティングプロセスでは、チャネル壁は、基材の軸方向長さよりも短い長さになるように、触媒ウォッシュコート組成物でコーティングされる。得られた触媒層のいわゆる「構造」は、基材の長さに沿って複数のゾーンを画定すると言われる。

40

【0037】

2019 年 6 月 26 日に出願され、「Composite, Zoned Oxidation Catalyst for a Compression Ignition Internal Combustion Engine」と題された出願人による欧州特許出第 19182733.6 号は、車両用の大型圧縮点火内燃機関によって生成される排気ガス、及び排気システム内の粒子状物質フィルタの上流を処理するために、排気システム

50

内で使用するための複合酸化触媒を開示し、複合酸化触媒は、全長 L 及び長手方向軸を有し、第1の基材端部と第2の基材端部との間に軸方向に延在する基材表面を有する基材と、基在表面上及びそれに沿って軸方向に直列に配置された2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンであって、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、長さ L_1 を有し、 $L_1 < L$ であり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の端部において、長さ L_2 を有する第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によって画定され、 $L_2 < L$ であり、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金対パラジウムの重量比が1以上の白金とパラジウムとの両方を含む、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーン、とを含み、基材体積の1立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) で定義された第1の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量よりも大きく、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料に支持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分、好ましくはバリウムを含む。

【0038】

内燃機関の排気ガスを処理するための触媒が汚染され得る2つの基本機構、つまり、(i) 汚染物質が活性部位又は触媒支持体と直接反応し、活性の低下又は活性の壊滅的な損失を引き起こす選択的汚染物、及び(ii) 支持体又は活性部位の表面が汚れる(又はマスキングされる) ことにより、触媒支持体中の活性部位又は細孔へのアクセスを立体的に妨げることによって性能損失を引き起こす非選択的汚染物、があると考えられる。本発明者らは、亜鉛及び(低温の) リン(リン酸液滴として) 及びそれ自体の油滴(全て燃料又は潤滑剤由来) が、出願人による国際公開第2013/088152(A1) 号に開示されている能動的又は能動受動的システムの酸化触媒の発熱生成機能の非選択的汚染物であることを見出した。触媒成分と化学的に反応する汚染物(機構(i)) としては、(高温の) リンが挙げられ、酸化触媒の発熱生成機能を害する場合もある。排気ガス中のリン及び亜鉛の主な供給源は、無機系油、又は合成油亜鉛ジチオホスフェート(ZDTP) で使用される添加剤の亜鉛ジアルキルジチオホスフェート(ZDDP) 由来である可能性が高い。これらの添加剤は、使用による摩耗から、カムシャフトなどのエンジンの移動部品を保護するために使用される。重量車両のエンジン油は、乗用車に使用されるものなどの軽量車両用エンジンで使用する潤滑剤よりも高い濃度の添加剤を有するため、亜鉛及びリン不活性化の問題は、重量車両用エンジンにとって特に問題となる。リン及び亜鉛堆積物は、排気システム内の酸化触媒及び他の触媒成分の熱失活を引き起こす可能性がある条件(すなわち、非常に高い操作温度) を除き、触媒から除去することができない。リン及び亜鉛を含む汚染及び汚染機構に関する総説は、例えば、A. J. J. Wilkins et al., Platinum Metals Review, 1990, 34(1) 16-24に見出すことができる。

【0039】

欧州特許第2051799(A1号) は、自動車の排気ガス処理システムに対する石油由来及び/又はガソリン燃料添加剤化合物の悪影響を最小限に抑えるためのシステムを開示する。エンジン油及び/又はガソリン燃料添加剤汚染の悪影響を軽減するために、同文献は、多孔質耐熱性酸化物及び1つ以上の貴金属含有ウォッシュコート層上にコーティングされた1つ以上の卑金属酸化物を含む100%オーバーコート層を含む触媒を説明する。オーバーコートは、リン及び他の汚染堆積物が汚れたり、下層の貴金属含有ウォッシュコートと負の相互作用をしたりすることを防止することを目的とする。代替の実施形態において、本発明は、オーバーコート層による触媒部材の上流端の部分的コーティングを提供し、それによって上流汚染物捕捉ゾーンを形成する。本開示は、100%オーバーコート層又は部分的オーバーコート層を含む均一にコーティングされた三元触媒によって例示される。

【0040】

本発明は、一般的にディーゼル酸化触媒中に存在する白金族金属の総量を低減すること、より具体的には白金対パラジウムの重量を低減すること、及び／又は、所望のフィルタ吸入部温度を達成するためにより少ない量の燃料を使用して能動的フィルタ再生の効率を改善すること、及び／又は、そこから発熱を精製するために従来技術の酸化触媒の上流に噴射された同じ量の燃料に対して、より高いフィルタ吸入部温度を達成すること、及び／又は、酸化触媒の上での発熱生成を、酸化触媒吸入部におけるより低い初期の排気温度から可能にすることを目的とした、出願人による国際公開第2013/088152(A1)号に開示されている能動的又は能動受動的システムに基づくものである。更に、本発明者らは、単一の基材上の複合酸化触媒、すなわち多機能触媒構成を開発し、上記目標のうちの1つ以上を、下流の触媒機能の操作のための安定したNO₂生成と組み合わせることができ、下流フィルタ上の粒子状物質の燃焼に対するCRT(登録商標)効果、及び／又は選択的触媒還元(SCR)触媒に対するいわゆる高速反応の促進を含む。好ましい構成の更なる利点は、改善された炭化水素スリップ制御を有する多官能触媒である。好ましい構成では、上述の利点の1つ以上又は全てに加えて、保護床特徴部を複合酸化触媒設計に組み込むことにより、エンジン潤滑添加剤由来のリン及び／又は亜鉛による触媒汚染を低減又は防止し、それによって触媒性能、すなわち耐久性をより長期にわたって実質的に維持することができる。

【発明の概要】

【0041】

本発明者らは、驚くべきことに、車両用の圧縮点火機関、特に車両用の重量ディーゼルエンジンのシステム内のフィルタ基材の上流に配置された酸化触媒の吸入端で、触媒ウォッシュコートゾーン内に、重量基準でパラジウムリッチな白金及びパラジウムPGM成分をアルカリ土類金属成分と組み合わせることにより、所望の改善のうちの1つ以上が得られることを見出した。

【0042】

第1の態様によれば、本発明は、車両用、好ましくは重量ディーゼル車両用の圧縮点火内燃機関によって生成される排気ガス、及び排気システム内の粒子状物質フィルタの上流を処理するために、排気システム内で使用するための複合酸化触媒を提供し、複合酸化触媒は、

全長L及び長手方向軸を有し、第1の基材端部と第2の基材端部との間で軸方向に延在する基材表面を有する、基材と、基材表面上及び基材表面に沿って軸方向に直列に配置された2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンであって、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、長さL₁を有し、L₁<Lであり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の端部において、長さL₂を有する第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によって画定され、L₂<Lであり、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む、その上に支持された2つ以上の白金族金属成分とを含み、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを備える2つの触媒ウォッシュコートゾーンとを含み、基材体積の1立方フィート当たりの白金族金属のグラム数(g/ft³)で定義された第1の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量よりも大きく、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に支持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分、好ましくはバリウムを含む、2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンと、を含む。

【0043】

つまり、出願人による欧州特許第19182733.6号に開示された出願人による発明を区別するために、本発明による複合酸化触媒において、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの白金とパラジウムとの重量比は1以上ではない。

【0044】

特許請求される製品はまた、以下に記載される第2～第5の発明態様のいずれかに適

合されたときに、第1の基材端部が上流側に向けられるべきであるという指示付きで表示され得る。

【0045】

触媒ウォッシュコートゾーンの軸長を決定する特徴は、基材体積の立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) での白金族金属担持量であることが理解されるであろう。典型的には、触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さに沿った任意の点での白金族金属担持量は、全体としてゾーンの軸方向長さに沿った平均の $+/-20\%$ 以内、任意選択に $+/-15\%$ 、例えば $+/-10\%$ で変化する。局在化した白金族金属担持量は、X線蛍光法 (XRF) 又は電子プローブマイクロ分析法 (EPMA) によって決定することができる。

10

【0046】

第2の態様によれば、本発明は、第1の発明態様による複合酸化触媒と、複合酸化触媒の下流側に配置された煤煙フィルタ基材と、を備える、車両用圧縮点火機関のための排気システムを提供し、酸化触媒の第1の基材端部は上流側に向けられている。

【0047】

第3の態様によれば、本発明は、第2の発明態様による排気システムを備える、重量ディーゼル車両用圧縮点火内燃機関を提供し、複合酸化触媒の第1の基材端部は上流側に向けられている。

【0048】

第4の態様によれば、本発明は、第3の発明態様による排気システムを備える重量ディーゼル車両、すなわち、上記本明細書の背景技術の項に記載されている任意の関連する地域的定義による重量車両を提供する。そのため、例えば、本出願が米国で審査されている場合、本明細書の背景技術の米国に適合する重量車両の定義が適用されるものとする。同様に、本出願が欧州特許庁で審査されている場合、上記本明細書の背景技術の項のEUについての重量車両の定義が適用されるものとする。

20

【0049】

第5の態様によれば、本発明は、複合酸化触媒を高濃度の炭化水素燃料を含む排気ガスと接触させることにより、通常の動作条件に対して排気システム内を流れる排気ガス中の高濃度の炭化水素燃料から発熱がもたらされることによって、車両用圧縮点火機関の排気システムにおいて複合酸化触媒の下流に配置された煤煙フィルタを加熱するための、第1の発明態様による複合酸化触媒の使用を提供する。

30

【0050】

第6の態様によれば、本発明は、車両用の圧縮点火内燃機関によって生成される排気ガスを処理するために、排気システム内で使用するための複合酸化触媒、任意選択に、第1の発明態様による複合酸化触媒の製造方法を提供し、複合酸化触媒は、全長 L 及び長手方向軸を有し、第1の基材端部と第2の基材端部との間で軸方向に延在する基材表面を有する、基材表面上及び基材表面に沿って軸方向に直列に配置された2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンであって、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、長さ L_1 を有し、 $L_1 < L$ であり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の端部において、長さ L_2 を有する第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によって画定され、 $L_2 < L$ であり、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む、その上に支持された2つ以上の白金族金属成分とを備え、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含む、2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンと、を含み、基材体積の1立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) で定義された第1の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量よりも大きく、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に支持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分、好ましくはバリウムを含み、この方法は、

40

50

(a) 触媒ウォッシュコート層を、基材表面に、基材の1つの端部から延在する長さ分適用する工程であって、触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含む、工程と、

(b) 第1の基材端部によって1つの端部で画定された長さ L_1 のゾーン内の触媒ウォッシュコート層に、1つ以上の白金族金属を含有する溶液を含浸させる工程と、を含み、

1つ以上のアルカリ土類金属成分は、工程(a)の触媒ウォッシュコート層及び／又は工程(b)で使用される含浸溶液中に存在する。工程(a)及び(b)の組み合わせにより、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む2つ以上の支持された白金族金属成分を備えた長さ L_1 を有する第1の触媒ウォッシュコートゾーンに到達する限りにおいて、工程(a)の触媒ウォッシュコート層は、白金成分、パラジウム成分、又は白金とパラジウム成分との両方を含み、工程(b)の溶液は、白金、パラジウム、又は白金とパラジウムとの両方を含むことが理解される。

10

【0051】

第7の態様では、本発明による複合酸化触媒は、第6の発明態様による方法により得られる、又は得ることができる生成物として定義することができる。

【0052】

本発明の態様のより具体的な特徴は、エンジン潤滑剤由来のリン及び／又は亜鉛汚染に耐えるための複合酸化触媒の耐久性を改善することができ、及び窒素酸化物(NO_x)の選択的触媒還元などの下流プロセスのNO酸化の管理を改善することができる。

20

【0053】

ここで、本発明を更に説明する。以下の節において、本発明の異なる態様は、より詳細に定義される。そのように定義された各態様は、別途明確に示されていない限り、任意の他の態様又は複数の態様と組み合わせることができる。特に、好ましい又は有利であると示された任意の特徴は、好ましい又は有利であると示された任意の他の特徴又は複数の特徴と組み合わせることができる。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】全長 L を有するフロースルーハニカム基材モノリス(5)の吸入端(I)に配置された第1の触媒ウォッシュコートゾーン(1)と、基材(5)の吐出端(O)に配置された、第1の触媒ウォッシュコートゾーン(1)に隣接する第2の触媒ウォッシュコートゾーン(2)とを含む、本発明による好ましい複合酸化触媒(12)を示し、第1の触媒ウォッシュコートゾーン及び第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、基材の表面上及び表面に沿って直列に配置される。すなわち、使用中、複合酸化触媒の基材は、エンジンの排気ガスが最初に吸入(又は上流)端(I)を介して複合酸化触媒に入り、吐出(又は下流)端(O)を介して複合酸化触媒を出て、排気ガス流が参照番号10で矢印によって示される方向であるように、向けられる。複合酸化触媒を排気ガスと接触させるこの同じ向き及び順序は、図1～図5に開示され、本明細書に記載の全ての実施形態に適用される。

30

【0055】

図1の複合酸化触媒は、基材(5)をその軸方向長さ L 全体に沿って、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属塩の水溶液と、を含む、第1の触媒ウォッシュコート層でコーティングし、コーティングした部分を乾燥して焼成し、次いで、第1の触媒ウォッシュコート層でコーティングされた基材の一部分のみを、長さ L_1 ($L_1 < L$)まで、比較的高濃度の1つ以上の白金族金属及び任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属成分の水溶液を含浸させ、第1の触媒ウォッシュコートゾーン(1)を形成することによって作製でき、第2の触媒ウォッシュコート(2)は、未含浸の第1の触媒ウォッシュコート層を含む。あるいは、含浸媒体中に存在するアルカリ土類金属成分ではなく、第1の触媒ウォッシュコート層自体が1つ以上のアルカリ土類金属成分を含み得る。もちろん、アルカリ土類金属成分は、含浸媒体及び第1の触媒ウォッシュコート層の両方に存在してもよい。「含浸」技術の説明については、以下を参照されたい。この構成は、最終生成物において、長さ L_1 を有する第1の触媒ウォッシュコート層の部分が、白金とパラ

40

50

ジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む2つ以上の支持された白金族金属成分を含むようになる。

【0056】

あるいは、図1に示される複合酸化触媒は、基材(5)を、その第1の端部から、第1のウォッシュコート触媒ゾーンを形成し、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金及びパラジウムの両方を含む2つ以上の白金族金属成分(例えば白金及びパラジウムは、唯一の白金族金属成分である)と、1つ以上のアルカリ土類金属成分と、を含むための第1の触媒ウォッシュコート層を、軸方向長さ L_1 (図1中9と標示された項目を参照)で、並びに、第2の酸化触媒ゾーンを形成するための、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の第2の白金族金属と、任意選択的に1つ以上の第2のアルカリ土類金属成分とを含む、第2の異なる触媒ウォッシュコート層(11と標示された項目を参照)を、軸方向長さ L_2 で、いずれかの順序でコーティングすることによって得られ得る、又は得ることができ得、これにより、第1の触媒ウォッシュコート層(9)の第2の端部(13)及び第2の(11)触媒ウォッシュコート層の第1の端部(15)が、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との間で実質的に重なることなく、互いに当接する。図1の実施形態を作製する後者の方法では、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さ L_1 は、第1の触媒ウォッシュコート層(9)の軸方向長さと同じであるか、又は実質的に同じであり、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さ L_2 は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン L_2 の軸方向長さと同じであるか、又は実質的に同じであることが理解されるであろう。

【0057】

図1、及び図2～図5に示す実施形態のそれぞれは、第1の触媒ウォッシュコートゾーン(1)を被覆する多孔質ウォッシュコート被覆層の好ましい任意の特徴部を保護床として含み、第1の触媒ウォッシュコートゾーンが、ZDDP又はZDTPなどの潤滑添加剤由来のリン及び／又は亜鉛堆積物によって汚染されることを低減又は防止する。任意の保護床特徴部(「G」)は、図1～5の実施形態のそれぞれにおいて点線で示される。

【0058】

【図2】同じ製造原理に基づいた本発明による複合酸化触媒(それぞれ14、16)を示し、すなわち、第2の触媒ウォッシュコート層(7)は、基材(5)の第2の端部(吐出端(O)に相当)から、フロースルーハニカム基材モノリス(5)の全軸長 L 未満の軸方向長さ L_4 (すなわち $L_4 < L$)だけ適用される。第2の触媒ウォッシュコート層は、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、任意選択的に1つ以上の第2のアルカリ土類金属成分と、を含む。次いで、第2の触媒ウォッシュコート層(7)でコーティングされた基材は、それ自体が、第1の触媒ウォッシュコート層(6)で、基材(5)の反対側の端部(吸入端、つまり第1の基材の端部(I)に相当)から、第2の触媒ウォッシュコート層の基材(5)上へのコーティングが始まった場所までコーティングされる。第1の触媒ウォッシュコート層は、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、任意選択的に1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分と、を含む。第1の触媒ウォッシュコート層(6)の軸方向コーティング長さ(L_3)は、基材の軸方向全長 L より短い、第2の触媒ウォッシュコート層(7)の長さ(L_4)と重なるのに十分な長さであり、第1の触媒ウォッシュコート層(6)及び第2の触媒ウォッシュコート層(7)が2層構造で存在する領域、すなわち「ゾーン」を形成する。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重複ゾーンの軸方向長さは、「 L_5 」と定義することができ、図2の「2」、すなわち、第2のウォッシュコート触媒ゾーン、及び図3の「4」、すなわち、第4のウォッシュコート触媒ゾーンとして示される。

【図3】同じ製造原理に基づいた本発明による複合酸化触媒(それぞれ14、16)を示し、すなわち、第2の触媒ウォッシュコート層(7)は、基材(5)の第2の端部(吐出端(O)に相当)から、フロースルーハニカム基材モノリス(5)の全軸長 L 未満の軸方向長さ L_4 (すなわち $L_4 < L$)だけ適用される。第2の触媒ウォッシュコート層は、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、任意選択的に1つ以上

の第2のアルカリ土類金属成分と、を含む。次いで、第2の触媒ウォッシュコート層（7）でコーティングされた基材は、それ自体が、第1の触媒ウォッシュコート層（6）で、基材（5）の反対側の端部（吸入端、つまり第1の基材の端部（I）に相当）から、第2の触媒ウォッシュコート層の基材（5）上へのコーティングが始まった場所までコーティングされる。第1の触媒ウォッシュコート層は、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、任意選択的に1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分と、を含む。第1の触媒ウォッシュコート層（6）の軸方向コーティング長さ（ L_3 ）は、基材の軸方向全長 L より短い、第2の触媒ウォッシュコート層（7）の長さ（ L_4 ）と重なるのに十分な長さであり、第1の触媒ウォッシュコート層（6）及び第2の触媒ウォッシュコート層（7）が2層構造で存在する領域、すなわち「ゾーン」を形成する。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重複ゾーンの軸方向長さは、「 L_5 」と定義することができ、図2の「2」、すなわち、第2のウォッシュコート触媒ゾーン、及び図3の「4」、すなわち、第4のウォッシュコート触媒ゾーンとして示される。

10

【0059】

第1の触媒ウォッシュコート層（6）及び第2の触媒ウォッシュコート層（7）の重なりを含む長さ L_5 のゾーンは、重複した領域内の第1の触媒ウォッシュコート層（6）及び第2の触媒ウォッシュコート層（7）の両方に存在する1つ以上の白金族金属と任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属の量の合計を含むことが理解され得る。また、第1の触媒ウォッシュコート層（6）及び第2の触媒ウォッシュコート層（7）の重複領域が、それ自体のゾーンを表すため、第1の触媒ウォッシュコート層（6）及び第2の触媒ウォッシュコート層（7）の重複領域の第2の（下流、つまり吐出側）端部によって第1の端部（17）において、かつ、第2の基材端部（つまり吐出端（O））によって第2の端部において画定された第2の触媒ウォッシュコート層（7）の単一層を含むゾーン（図2及び図3の両方で3と標示）は、直前の隣接する上流重複ゾーン（図2のゾーン2、及び図3のゾーン4）よりも、低い総白金族金属担持量を有することも理解され得る。

20

【0060】

図2に示される構成では、第1の触媒ウォッシュコート層（6）と第2の触媒ウォッシュコート層（7）の重複ゾーンは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンである（図2で2と標示）。第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1と標示）であり、吸入／第1の基材端部（I）によって第1の端部において、かつ、第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）の第1の（上流、すなわち吸入端に最も近い）端部（19）によって第2の端部（第2の触媒ウォッシュコート層（7）の第1の、つまり上流端に対応する点でもある）において画定される、第1の触媒ウォッシュコート層（6）の全長の一部は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）よりも高い総白金族金属担持量（ $g/f t^3$ ）を含む。図2に示されるゾーン2は、第1のウォッシュコート層（6）及び第2のウォッシュコート層（7）の重なりを含むため、第1の触媒ウォッシュコート層（6）の軸方向長さ L_3 は、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）及び第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）の軸方向長さの合計と同等であることが理解され得る。また、第1のウォッシュコートゾーン（1）内に存在する第1の触媒ウォッシュコート層（6）の長さは、触媒ウォッシュコート層6の全長から、重複ゾーン2内に存在する第1のウォッシュコート層の長さを引いた長さ、すなわち L_5 である。

30

40

【0061】

実際には、図2～図5に示す実施形態のそれぞれにおいて、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）における総白金族金属担持量が第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）における総白金族金属担持量よりも大きいという特徴は、下層の第1の触媒ウォッシュコート層（6）の所望の長さ（8）（ L_1 ）に、比較的高い濃度の、例えば、任意選択に1つ以上のアルカリ土類金属の水溶性塩もまた含有する、その水溶液中の白金族金属塩を含浸させることによって得ることができる。「含浸」は、当業者に既知の方法であり、例えば、「Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology」, 3rd Edition, Ronald M. Hec

50

k et al., John Wiley & Sons, Inc. (2009) at paragraph 2.3に開示されている。図2では、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1と標示）の軸方向長さ L_1 は、実質的に、第1の触媒ウォッシュコート層（6）が第2の触媒ウォッシュコート層（7）と点19で重なり始める点までの第1の触媒ウォッシュコート層（6）の長さである。

【0062】

第1の触媒ウォッシュコート層（6）を形成するためのウォッシュコートが白金及びパラジウムのうちの1つを含まない場合、例えば、含浸媒体は、第1の触媒ウォッシュコート層（6）中にいずれも存在しない、パラジウム又は白金の溶質塩を含有すべきであり、下層の第1の触媒ウォッシュコート層の所望の長さ（8）（ L_1 ）は、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を備える2つ以上の支持された白金族金属成分を含む。もちろん、いかなる組み合わせにおいても、第1の触媒ウォッシュコート層自体は、白金、パラジウム、又は白金とパラジウムとの両方を含み得、これとは別に、含浸媒体は、白金、パラジウム、又は白金とパラジウムとの両方を含み得、すなわち、第1の触媒ウォッシュコート層及び含浸媒体のPGM含有量は、同じであっても異なってもよいが、これは、下層の第1の触媒ウォッシュコート層の得られた所望の長さ（8）（ L_1 ）が、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む2つ以上の支持された白金族金属成分を含む場合に限る。

【0063】

第1の触媒ウォッシュコート層（6）を形成するためのウォッシュコートが、1つ以上のアルカリ土類金属成分を含まない場合、例えば、含浸媒体は、1つ以上のアルカリ土類金属の塩を含有するべきである。もちろん、第1の触媒ウォッシュコート層（6）を形成するためのウォッシュコート及び含浸媒体の両方が、1つ以上のアルカリ土類金属を含有することも可能であり、その場合、ウォッシュコート組成物中及び含浸媒体中のアルカリ土類金属又は金属のそれぞれは、同じであっても異なってもよい。

【0064】

第3の触媒ウォッシュコートゾーン（3と標示）は、第2の基材端部によって第2の（つまり吐出（O））端部において画定され、軸方向長さ L_6 を有する。第3の触媒ウォッシュコートゾーン（3）の第1の端部、すなわち第1の基材（つまり吸入（I））端部に最も近い端部は、上記（17）として定義される。

【0065】

図2に示され、上述される構成から、各触媒ウォッシュコートゾーンは、触媒ウォッシュコート層の軸方向長さの一部分のみから部分的に作製され得ることが理解され得る。したがって、下層の耐熱性金属酸化物は、触媒ウォッシュコート層が部分的である触媒ウォッシュコートゾーン中の材料を支持する。その結果、触媒ウォッシュコートゾーンが触媒ウォッシュコート層の重なりを含む場合、その重なりから形成された触媒ウォッシュコートゾーン中の耐熱性金属酸化物支持材料は、その重なり中に存在する触媒ウォッシュコート層のそれぞれに耐熱性金属酸化物支持体を含むことになる。そのため、重複ゾーンにおける第1の触媒ウォッシュコート層内の耐熱性金属酸化物支持材料が、第2の触媒ウォッシュコート層内の耐熱性金属酸化物支持材料とは異なる場合、全体として、重複する触媒ウォッシュコートゾーン中に2つ（又はそれ以上）の耐熱性金属酸化物支持材料が存在する。当然ながら、個々の触媒ウォッシュコート層が、2つ以上の異なる耐熱性金属酸化物支持材料を含むことも可能であり、この場合、触媒ウォッシュコート層の単層から形成された触媒ウォッシュコートゾーンは、2つ以上の異なる耐熱性金属酸化物支持材料を含有する。同様に、耐熱性金属酸化物支持材料が、重複によって基材上に触媒ウォッシュコートゾーンを形成する2つの触媒ウォッシュコート層のそれぞれにおいて同じである場合、その重複する触媒ウォッシュコートゾーンには1つのみの耐熱性金属酸化物支持材料が存在する。

【0066】

図3に示される構成は、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1と標示）の軸方向長

さ L_1 が、例えば、第1の触媒ウォッシュコート層(6)でコーティングされた基材(5)のより短い長さ(8)に、比較的高濃度の水性の1つ以上の白金族金属塩を、及び任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属の塩もまた含浸させることによって形成された、第1の触媒ウォッシュコート層(6)の単層の長さより短いことを除いて、図2に示され、上記で説明したものと同様である。この実施形態では、第2の触媒ウォッシュコートゾーン(2と標示)は、第1の触媒ウォッシュコートゾーン1、例えば第1の触媒ウォッシュコート層(6)の含浸(8)の範囲の第2の端部(21)によって、第1の端部、すなわち第1の基材端部又は吸入部に最も近い端部において、かつ、吸入端(I)に最も近く下に第2の触媒ウォッシュコート層(7)を有する第1の触媒ウォッシュコート層(6)の重複領域の第1の端部(23)によって、第2の端部において、画定される。第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量が、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量よりも大きいという特徴は、例えば、1つ以上の白金族金属成分を含む、下層の第1の触媒ウォッシュコート層に、比較的高濃度の1つ以上の白金族金属を含浸させることによって満たされる。このような含浸媒体はまた、1つ以上のアルカリ土類金属の水性塩も含み得る。

【0067】

本発明の定義によれば、第3の触媒ウォッシュコート層(3と標示)は、第2の基材端部によってその第2の(つまり吐出(O))端部において画定される。したがって、図3に示される実施形態では、第1の触媒ウォッシュコート層(6)と第2の触媒ウォッシュコート層(7)の重複から構成されるゾーンは、第2の触媒ウォッシュコートゾーン(2)と第3の触媒ウォッシュコートゾーン(3)との間に軸方向に配置されており、第4の触媒ウォッシュコートゾーンとして番号付けされ、図3において「4」と標示される。図3より、第1のウォッシュコート層(6)の軸方向長さは、第1(1)、第2(2)及び第4(4)の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さの合計であることが理解され得る。また、ゾーン2の軸方向長さは、第1の触媒ウォッシュコート層(6)の軸方向全長 L_3 から、重複ゾーン、すなわち L_5 に等しいゾーン4と、第1の触媒ウォッシュコートゾーン1の長さ L_1 の両方の軸方向長さを引いたものであることが分かる。ゾーン3の軸方向長さは、第2の基材端部によって第2の(吐出(O)、つまり下流端)において画定され、軸方向長さ L_6 を有する。

【0068】

【図4】図4に示される構成(それぞれ、複合酸化触媒18及び20)は、図4及び図5に示される実施形態では第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、所望により上面に担持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分と、を含む、第1のウォッシュコート層(6)が、吸入端(I)から長さ L_3 まで最初にフローズルーハニカム基材モノリス(5)上にコーティングされることを除いて、それぞれ図2及び図3に示されるものと同様である。次に、第1の触媒ウォッシュコート層(6)でコーティングされた基材は、それ自体が、第2の触媒ウォッシュコート層(7)(すなわち、 $L_4 < 1$ である長さまで)で、基材(5)の反対側の端部(吐出端(O)に相当)から、第1の触媒ウォッシュコート層(6)の基材(5)上へのコーティングが始まった場所までコーティングされる。第2の触媒ウォッシュコート層(7)の軸方向コーティング長さは、基材の軸方向全長 L より短い、第1の触媒ウォッシュコート層(6)と重なるのに十分な長さであり、第2の触媒ウォッシュコート層(7)及び第1の触媒ウォッシュコート層(6)が2層のゾーンで存在する領域を形成する。繰り返しを回避するために、出願人は、類推によって、軸方向ゾーン長さ、ゾーン境界定義、総ゾーン白金族金属担持量、ゾーン耐熱性金属酸化物支持材料の説明などの記述に関して、読者には上述の説明を参照するよう勧める。

【図5】図5に示される構成(それぞれ、複合酸化触媒18及び20)は、図4及び図5に示される実施形態では第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、所望により上面に担持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分と、を含む、第1のウォッシュコート層(6)が、吸入端(I)から長さ L_3 まで最初にフローズルーハ

10

20

30

40

50

ニカム基材モノリス（５）上にコーティングされることを除いて、それぞれ図２及び図３に示されるものと同様である。次に、第１の触媒ウォッシュコート層（６）でコーティングされた基材は、それ自体が、第２の触媒ウォッシュコート層（７）（すなわち、 $L_4 < 1$ である長さまで）で、基材（５）の反対側の端部（吐出端（〇）に相当）から、第１の触媒ウォッシュコート層（６）の基材（５）上へのコーティングが始まった場所までコーティングされる。第２の触媒ウォッシュコート層（７）の軸方向コーティング長さは、基材の軸方向全長 L より短い、第１の触媒ウォッシュコート層（６）と重なるのに十分な長さであり、第２の触媒ウォッシュコート層（７）及び第１の触媒ウォッシュコート層（６）が２層のゾーンで存在する領域を形成する。繰り返しを回避するために、出願人は、類推によって、軸方向ゾーン長さ、ゾーン境界定義、総ゾーン白金族金属担持量、ゾーン耐熱性金属酸化物支持材料の説明などの記述に関して、読者には上述の説明を参照するよう勧める。

10

【００６９】

【図６】本発明の実施形態による、第１の触媒ウォッシュコートゾーンの層などの単一層の概略図であり、第１の白金族金属（例えば、 Δ で表される白金族金属１）の均一又は均質な分布と、第２の白金族金属（例えば、 $\bigcirc$ で表される白金族金属２）の不均一（すなわち不均質）な分布とを有する。

【００７０】

【図７】本発明の単層触媒ウォッシュコートゾーンの実施形態における、２つの白金族金属（例えば、 Δ で表される白金族金属１及び $\bigcirc$ で表される白金族金属２）の均一な分布を示す概略図である。

20

【００７１】

【図８Ａ】本発明の第１の態様による複合酸化触媒を含む様々なシステム構成を示し、例えば、図１～図５のそれぞれに開示されたもののいずれかである。

【図８Ｂ】本発明の第１の態様による複合酸化触媒を含む様々なシステム構成を示し、例えば、図１～図５のそれぞれに開示されたもののいずれかである。

【図８Ｃ】本発明の第１の態様による複合酸化触媒を含む様々なシステム構成を示し、例えば、図１～図５のそれぞれに開示されたもののいずれかである。

【図８Ｄ】本発明の第１の態様による複合酸化触媒を含む様々なシステム構成を示し、例えば、図１～図５のそれぞれに開示されたもののいずれかである。

30

【発明を実施するための形態】

【００７２】

誤解を避けるため、本明細書に記載される複合酸化触媒は、圧縮点火機関の通常のリーンバーン運転中に排気ガス中の汚染物質を酸化することができ、リーン排気ガス、主に一酸化炭素及び未燃炭化水素を生成するため、「酸化触媒」と称される。複合酸化触媒はまた、排気ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化し、CRT（登録商標）効果などの下流の触媒活性を促進することができ、かつ／又は、選択的触媒還元反応を促進することができ、そのようなNO酸化活性は、本明細書に添付の従属請求項のうちの１つ以上の特徴を使用することによって向上させることができる。ディーゼル圧縮点火機関によって生成される排気ガスを処理するために使用されることが好ましいため、「ディーゼル酸化触媒」とも称され得る。しかしながら、まれには、本発明による複合酸化触媒は、排気ガス中に導入された追加の炭化水素から発熱をもたらし、それによって下流の粒子状物質フィルタを加熱し、そのことによってそれを再生する（すなわち、上面に捕集された煤を燃焼する（能動的再生））ことを意図している。

40

【００７３】

複合酸化触媒の活性は酸化反応に限定されるものではないが、酸化触媒は、通常のリーンバーン運転中に圧縮点火機関の排気ガス中の１つ以上の汚染物質を酸化できなくてはならない。例えば、適切な条件であると仮定して、酸化触媒は、還元剤として排気ガス中の炭化水素を使用して、還元反応、例えば、窒素酸化物（ NO_x ）の還元（いわゆる、リーン NO_x 触媒作用、De NO_x 触媒作用、又は炭化水素－SCR）を追加的に行える場

50

合があり、かつ／又は、 NO_x 及び／若しくは炭化水素の一時的な吸着など、1つ以上の汚染物質を排気ガスから一時的に貯蔵できる場合もある。更に誤解を避けるため、排気ガス中に噴射される追加の炭化水素燃料から発熱をもたらすために複合酸化触媒を使用することは、「通常使用」ではない（上記背景技術の項における再生頻度についての説明を参照されたい）。すなわち、「正常なリーンバーン運転」は、発熱生成事象間の時間である。

【0074】

NO 酸化活性に関して、好ましくは、複合酸化触媒は全体として、通常使用中に酸化触媒の動作範囲の10%超、例えば、20%超、30%超、40%超又は50%超にわたって NO 酸化を促進する。これは、上記国際公開第2009/076574号に開示された酸化触媒とは著しく異なり、ここで、ディーゼル酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒の動作範囲の約90%を超えてディーゼル酸化触媒を通過した後、排気ガス流に実質的に追加の NO_2 を生成しないように効果的である。本発明による複合酸化触媒は、酸化触媒中に、 >1 、例えば $>1.5:1$ 又は $>2:1$ の白金とパラジウムとの重量比、任意選択的に、その特定のゾーンに白金族金属のみが存在するとき、すなわち、 $1:0$ （又は「無限」(∞))の白金とパラジウムとの重量比であるとき、白金のみを有する少なくとも1つのゾーンを含むことによって、これを行う。任意選択的に、第1の触媒ウォッシュコートゾーン以外の触媒ウォッシュコートゾーンについては、そのような他のゾーンは、第1の触媒ウォッシュコートゾーン以外のゾーンに存在するアルカリ土類金属担持量が少ない、又は実質的にアルカリ土類金属が存在しない場合、増加した NO 酸化を示す場合がある。

【0075】

第1の態様によれば、好ましくは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、その第2の端部において、第2の基材端部によって画定され得る。すなわち、複合酸化触媒は全体として、2つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む（例えば、図1に示される構成を参照されたい）。

【0076】

2つの触媒ウォッシュコートゾーンを有する好ましい触媒を製造する方法は、第6の発明態様による方法を含み、工程(a)において、触媒ウォッシュコートは、基材の全長Lに沿って延在する。この方法では、第1の耐熱性金属酸化物支持材料は、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と同じであることが理解されるであろう。あるいは、図1に示される複合酸化触媒は、基材(5)を、その第1の端部から、第1のウォッシュコート触媒ゾーンを形成し、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金及びパラジウムの両方を含む2つ以上の白金族金属成分と、1つ以上のアルカリ土類金属成分と、を含むための第1の触媒ウォッシュコート層を、軸方向長さ L_1 （図1中9と標示された項目を参照）で、並びに、第2の酸化触媒ゾーンを形成するための、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の第2の白金族金属と、任意選択的に1つ以上の第2のアルカリ土類金属成分とを含む、第2の異なる触媒ウォッシュコート層（11と標示された項目を参照）を、軸方向長さ L_2 で、いずれかの順序でコーティングすることによって得られ得る、又は得ることができ得、これにより、第1の触媒ウォッシュコート層（9）の第2の端部（13）及び第2の（11）触媒ウォッシュコート層の第1の端部（15）が、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との間で実質的に重なることなく、互いに当接する。図1の実施形態を作製する後者の方法では、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さ L_1 は、第1の触媒ウォッシュコート層（9）の軸方向長さと同じであるか、又は実質的に同じであり、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さ L_2 は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン L_2 の軸方向長さと同じであるか、又は実質的に同じであることが理解されるであろう。第1の発明態様による2ゾーン複合酸化触媒の製造方法の更なる詳細は、図1に関連して上述されている。

【0077】

あるいは、第1の態様によれば、複合酸化触媒は、3つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンを含むことができ、第3の耐熱性金属酸化物支持材料と、上面に担持された1つ以上の白金族金属成分と、を含む、第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の基材端部

10

20

30

40

50

によってその第2の端部において画定され、基材体積の立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) で定義される、第3の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量よりも小さい。

【0078】

本発明の第1の態様による複合酸化触媒は、4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含むことができ、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンと第3の触媒ウォッシュコートゾーンとの間に配置され、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第4の耐熱性金属酸化物支持材料と、上面に担持された1つ以上の白金族金属成分と、を含み、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第2の端部によってその第1の端部において、かつ、第3の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によってその第2の端部において画定され、基材体積の立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) で定義される、第4の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン及び第3の触媒ウォッシュコートゾーンのそれぞれにおける総白金族金属担持量よりも大きい。

【0079】

好ましくは、4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む本発明の第1の態様による複合酸化触媒において、複合酸化触媒は、第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層を含み、第1の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、上面に担持された1つ以上の白金族金属成分と、を含み、長さ L_3 を有し、このとき $L_3 < L$ であり、第1の基材端部によって一方の端部で画定され、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、上面に担持された1つ以上の白金族金属成分と、を含み、長さ L_4 を有し、このとき $L_4 < L$ であり、第2の基材端部によって第2の端部において画定され、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層の2層重複領域を含み、第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、重複領域に含まれない第2の触媒ウォッシュコート層の単一層を含む。このような複合酸化触媒の製造方法は、図3及び図5に示される実施形態を参照して、更に図2及び図4に示される実施形態及びそれらの関連する説明を参照して上述されている。

【0080】

3つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む複合酸化触媒は、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第2の端部によってその第1の端部において画定される第3の触媒ウォッシュコートゾーンを含み得る（例えば、図2及び図4に示される構成を参照）。

【0081】

このような複合酸化触媒は、第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層を含み、第1の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、上面に担持された1つ以上の白金族金属成分と、を含み、長さ L_3 を有し、このとき $L_3 < L$ であり、第1の基材端部によって一方の端部において画定され、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、上面に担持された1つ以上の白金族金属成分と、を含み、長さ L_4 を有し、このとき $L_4 < L$ であり、第2の基材端部によって第2の端部において画定され、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層の2層重複領域を含み、第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、重複領域に含まれない第2の触媒ウォッシュコート層の単一層を含み得る。

【0082】

上記の3つ及び4つのゾーン構成において、好ましくは、第3の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属成分は、白金から本質的になる。第1及び第2の触媒ウォッシュコート層の重なりを特徴とする構成において、第3の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属が白金から本質的になる場合、第3の触媒ウォッシュコートゾーンを形成する第2の触媒ウォッシュコート層もまた、白金から本質的になることが理解されるであろう。

【0083】

本明細書に記載される2つのゾーンを有する好ましい複合酸化触媒において、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、1つ以上のアルカリ土類金属、例えば、バリウム及び／又はストロンチウム、好ましくはバリウムを含み得ることが更に理解される。

【0084】

また、本明細書に記載される3つのゾーンを有する複合酸化触媒において、第2の触媒ウォッシュコートゾーン、第3の触媒ウォッシュコートゾーン、又は第2の触媒ウォッシュコートゾーン及び第3の触媒ウォッシュコートゾーンの両方はそれぞれ、1つ以上のアルカリ土類金属、例えばバリウム及び／又はストロンチウム、好ましくはバリウムを含み得ることも理解されよう。

【0085】

更に、本明細書に記載される4つのゾーンを有する複合酸化触媒において、第2の触媒ウォッシュコートゾーン、第3の触媒ウォッシュコートゾーン及び／又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンはそれぞれ、1つ以上のアルカリ土類金属、例えばバリウム及び／又はストロンチウム、好ましくはバリウムを含み得ることが理解されよう。

【0086】

更に、本明細書に記載される3つ又は4つのゾーンを有する複合酸化触媒において、第1の触媒ウォッシュコート層、第2の触媒ウォッシュコート層、並びに／又は第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層の両方はそれぞれ、1つ以上のアルカリ土類金属、例えばバリウム及び／又はストロンチウム、好ましくはバリウムを含み得ることが理解されよう。

【0087】

本発明による3つ又は4つのゾーンを有する複合酸化触媒を製造する方法は、第6の発明態様による方法を含み、工程(a)において、触媒ウォッシュコート層は、第1の基材端部から基材の全長未満まで延在する第1の触媒ウォッシュコート層であり、この方法は更に、工程(a)の前又は工程(a)の後であるが、いずれの場合も工程(b)の前に、第2の基材端部から基材の全長未満まで延在する長さで第2の触媒ウォッシュコート層を基材に適用して、第1の触媒ウォッシュコート層が部分的に第2の触媒ウォッシュコート層に重なるか、又は第2の触媒ウォッシュコート層が部分的に第1の触媒ウォッシュコート層と重なるようにする工程(a')を含み、ここでは、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含み、2つの重なる層を含むウォッシュコート触媒ゾーンの白金族金属組成は、ゾーンの2つの重なる層のそれぞれに存在する総白金族金属を含むことが理解される。

【0088】

上記方法が、3つ以上のゾーンを有する本発明による複合酸化触媒を作製するために使用される場合、含浸工程の軸方向長さ L_1 は、軸方向基材長さに沿って存在する触媒ウォッシュコートゾーンの数を決めることが理解されるであろう。これは、本明細書の図2、図3、図4及び図5を参照して更に説明される。

【0089】

L_1 が、第1の基材端部と、第1の触媒ウォッシュコート層と第1の基材端部に最も近い第2の触媒ウォッシュコート層との重なり領域の端部を表す、第2の触媒ウォッシュコートの第1の端部との間の軸方向長さよりも短い場合、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコートゾーン L_1 の第2の端部によって一方の端部において、かつ、第1の触媒ウォッシュコート層の重複領域の第1の端部と第1の基材端部に最も近い第2の触媒ウォッシュコート層によって第2の端部において画定された、第1の触媒ウォッシュコート層の単一層を含む。この場合、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の基材端部に最も近い第1及び第2のウォッシュコート層の重複領域の第1の端部によって画定され、白金族金属担持量($g/f t^3$)は、第1の触媒ウォッシュコートゾーン>第4の触媒ウォッシュコートゾーン>第2の触媒ウォッシュコートゾーン、である。第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層が延在し始める

10

20

30

40

50

基材端部の反対側の基材端部によって第2の端部において、かつ、第1の触媒ウォッシュコート層と第2の触媒ウォッシュコート層が延在し始める端部に最も近い第2の触媒ウォッシュコート層との重複領域の端部によって第1の端部において画定され、すなわち、第4の触媒ウォッシュコートゾーンの第2の端部にも対応する。この構成は、本明細書の図3及び図5に示される。

【0090】

L_1 が、第1の基材端部から第1の触媒ウォッシュコート層が第2の触媒ウォッシュコートゾーンの重複領域に入るまで延在する、第1の触媒ウォッシュコート層の単層の軸方向長さと同じ長さである場合、酸化触媒は、全体として、3つの軸方向に配置された触媒ウォッシュコートゾーンを含み、第1の触媒ウォッシュコート層の酸化触媒全体は、第1の基材端部から、第1、第2、及び第3の触媒ウォッシュコートゾーンとして順番に番号付けされ得る。

【0091】

あるいは、本発明による3つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンを有する酸化触媒は、以下のように、上記の2つの触媒ウォッシュコートゾーンを有する第6の発明態様による酸化触媒の製造方法に適合させて作製することができる。最初に、基材は、その全長 L に沿って第1の触媒ウォッシュコート層でコーティングされる。2番目に、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分とを含む第2の触媒ウォッシュコート層を、第1の触媒ウォッシュコート層の上面の第1の基材端部から、全基材長さ L 未満の軸方向長さまでコーティングすることができ、あるいは、第1の触媒ウォッシュコート層に、1つ以上の白金族金属塩及び任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属塩を含む含浸溶液を、第1の基材端部から全基材長さ L 未満の長さまで含浸させることができる。第2の触媒ウォッシュコート層又は含浸された第1の触媒ウォッシュコート層は、基材に沿って軸方向に配置された3つの触媒ウォッシュコートゾーンの中央又は第2の部分的部分的に形成する。3番目に、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含み、第1の触媒ウォッシュコートゾーン L_1 である、第3の触媒ウォッシュコート層を、第2の触媒ウォッシュコート層の上面の第1の基材端部から第2の触媒ウォッシュコート層又は上記第2の工程の第1の含浸の軸方向長さよりも短い軸方向長さまで、コーティング（あるいは、第1の触媒ウォッシュコートゾーンに相当するゾーン長さ L_1 だけ、含浸された第1のウォッシュコート層上に含浸）することができる。第1の触媒ウォッシュコートゾーン L_1 の白金族金属含有量は、下層の第1の触媒ウォッシュコート層、第2の触媒ウォッシュコート層又は含浸溶液、及び第3の触媒ウォッシュコート層又は含浸溶液の白金族金属組成の組み合わせを含むが、これは、 L_1 中に全体として、層と含浸溶液の組み合わせが、重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む場合に限ることが理解される。1つ以上のアルカリ土類金属成分は、第1、第2、及び／又は第3の適用工程のウォッシュコート又は含浸工程において存在し得る。

【0092】

少なくとも第3の工程は、第6の発明態様の工程（b）に対応する長さ L_1 までの含浸として実施されることが好ましい。これは、複数の層上コーティングが、ガスの通過を可能にする基材の開放前面領域の断面積を減少させ、それによって、システム内の背圧を不必要に増加させるからである。したがって、少なくとも1つの触媒ウォッシュコートゾーンが、下層の触媒ウォッシュコート層の含浸工程、好ましくは、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの形成に対応する第3の工程から形成される複合酸化触媒が好ましい。

【0093】

車両用圧縮点火機関の排気システムでの使用において、第1の触媒ウォッシュコートゾーンを含む本発明の第1の態様による酸化触媒の第1の基材端部は、上流側、すなわちエンジンの最も近くに向けられる。すなわち、第1の基材端部は、第1の上流側の吸入基材端部として画定され得、第2の基材端部は、第2の下流側の基材（又は吐出）端部として画定され得る。

【0094】

白金族金属担持量

一般的に、本発明による複合酸化触媒の各触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコートゾーン以外で、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、及びそれらの任意の2つ以上の混合物又は合金からなる群から選択される、1つ以上又は2つ以上の白金族金属成分を含み、本発明の第1の態様によれば、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む。以下の実施例1～4から分かるように、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中のPt：Pdの重量比は3：1以上であることが好ましい。触媒ウォッシュコートゾーン（第1の触媒ウォッシュコートゾーン以外）が、1つの白金族金属のみを含む場合、好ましくは白金であり、すなわち、1つ以上の白金族金属成分は、白金から本質的になるか、又は白金からなる。

10

【0095】

具体的には、第1の触媒ウォッシュコートゾーン及び／又は第1の触媒ウォッシュコート層中の2つ以上の白金族金属成分は、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含み、例えば、2つ以上の白金族金属成分は、白金及びパラジウムから本質的になり、又は白金及びパラジウムからなる。好ましくは、第1の触媒ウォッシュコートゾーン及び／又は第1の触媒ウォッシュコート層中に存在する唯一の白金族金属は、白金及びパラジウムである。以下の実施例1～4から分かるように、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中のPt：Pdの重量比は3：1以上であることが好ましい。第1の触媒ウォッシュコート層が白金及びパラジウムの両方を含む場合、第1の触媒ウォッシュコート層を含む任意の触媒ウォッシュコートゾーンもまた、白金及びパラジウムの両方を含むことが理解されるであろう。

20

【0096】

更に好ましくは、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属成分は、白金とパラジウムとの両方などの白金を含み、すなわち意図的に含み、又は、白金は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中に存在する唯一の白金族金属であり得、例えば、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの1つ以上の白金族金属成分は白金からなり、又は、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの複数の白金族金属成分は、白金とパラジウムとの両方からなる。所望により、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金の含有量は、ゾーン中の耐熱性金属酸化物支持材料上に担持された白金族金属及び卑金属（例えば、アルカリ土類金属）を含む総金属の1重量%超である。この特徴は、上記の背景技術の項で確認された国際公開第2009/076574号の開示と区別することを意図している。

30

【0097】

好ましくは、基材が3つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンを含む場合、第3の触媒ウォッシュコートゾーン又は第2の触媒ウォッシュコート層は、白金とパラジウムとの両方などの白金を含み、すなわち意図的に含み、又は、白金は、第3の触媒ウォッシュコートゾーン又は第2の触媒ウォッシュコート層中に存在する唯一の白金族金属であり得る。所望により、第3の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金の含有量は、ゾーン中の耐熱性金属酸化物支持材料上に担持された白金族金属及び卑金属（例えば、アルカリ土類金属）を含む総金属の1重量%超である。この特徴は、上記の背景技術の項で確認された国際公開第2009/076574号の開示と区別することを意図している。

40

【0098】

好ましい構成では、白金は、第2の触媒ウォッシュコート層中の唯一の白金族金属であり、すなわち、第2の触媒ウォッシュコート層中の1つ以上の白金族金属成分は、白金（Pt：Pdの重量比が1：0）からなり、図4及び5に示すように、この特徴は、特に第2の触媒ウォッシュコート層が第1の触媒ウォッシュコート層と重なる構成では、下流の触媒機能の動作のためのより安定したNO₂生成を提供するためである。したがって、安定したNO₂生成のために、第2の触媒ウォッシュコート層中の1つ以上の白金族金属成分が白金からなる構成が好ましく、このとき、第2の触媒ウォッシュコート層は第1の触媒ウォッシュコート層と重なる。白金が、第3の触媒ウォッシュコートゾーン又は第2の触媒ウォッシュコート層中に存在する唯一の白金族金属である、すなわち、Pt：Pd

50

の重量比が1：0である好ましい構成では、第3の触媒ウォッシュコートゾーン又は第2の触媒ウォッシュコート層はマンガンを含む（以下を参照のこと）。

【0099】

好ましくは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは白金及びパラジウムの両方を含み、例えば、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の2つ以上の白金族金属成分が、白金及びパラジウムからなるが、これは、この特徴が炭化水素スリップ制御を改善するからである。

【0100】

したがって、一般的に、本明細書の上記背景技術の項で確認された国際公開第2009/076574号の開示と区別するために、基材の第2の（吐出）端部によってその第2の端部において画定される任意の触媒ウォッシュコートゾーンは意図的に白金を含み、所望により、触媒ウォッシュコートゾーン中の白金の含有量は、ゾーン中の耐熱性金属酸化物支持材料上に担持された白金族金属及び卑金属（例えば、アルカリ土類金属）を含む総金属の1重量%を超える。

【0101】

典型的には、重量ディーゼルエンジン排気システムに適用するための基材上の総白金族金属担持量は、全体として（元素金属として計算）、 $5 \sim 60 \text{ g} / \text{ft}^3$ 、好ましくは $8 \sim 50 \text{ g} / \text{ft}^3$ である。

【0102】

第1の触媒ウォッシュコートゾーンの白金族金属担持量（元素金属として計算）は、好ましくは $100 \text{ g} / \text{ft}^3$ 未満、好ましくは $25 \sim 75 \text{ g} / \text{ft}^3$ 、最も好ましくは $35 \sim 65 \text{ g} / \text{ft}^3$ である。第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層、一般的には単一層の第1の触媒ウォッシュコート層内に「下層の」白金族金属担持量を含み得、これはその後、乾燥及び焼成される前に、白金族金属塩の高濃度溶液で含浸されることが理解されるであろう。結果として、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層及び含浸溶液の両方由来の白金族金属担持量の組み合わせである。

【0103】

第2及び後続の触媒ウォッシュコートゾーン中の全体としての白金族金属担持量、すなわち、第1の触媒ウォッシュコートゾーン以外の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属（元素金属として計算）は、使用される実施形態に依存し得る。したがって、例えば、図1に示されるような、合計2つのゾーンのみを含む実施形態では、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、好ましくは $1 \sim 10 \text{ g} / \text{ft}^3$ である。

【0104】

しかしながら、第2の触媒ウォッシュコートゾーンが第1及び第2の触媒ウォッシュコート層の重複領域を含む、3つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態（例えば、図2及び4の実施形態参照）、又は、第4の触媒ウォッシュコートゾーンが第1及び第2の触媒ウォッシュコート層の重複領域を含む、4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態（例えば、図3及び5の実施形態参照）では、第2の（又は第4の）触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、 $10 \sim 40 \text{ g} / \text{ft}^3$ 、好ましくは $15 \sim 35 \text{ g} / \text{ft}^3$ であり得る。

【0105】

図2～図5のいずれか1つに示すような3つ又は4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態では、第3の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量は、 $1 \sim 30 \text{ g} / \text{ft}^3$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{ g} / \text{ft}^3$ であり得る。

【0106】

図3又は図5に示されるような4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態では、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、 $1 \sim 30 \text{ g} / \text{ft}^3$ 、好ましくは $5 \sim 20 \text{ g} / \text{ft}^3$ であり得る。しかしながら、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総ウォッシュコート量は、第3の触媒ウォッシュコートゾーンよりも常に大

10

20

30

40

50

きい。

【0107】

耐熱性金属酸化物支持材料上に担持された1つ以上の白金族金属成分、及び／又は、1つ以上のアルカリ土類金属成分は、それと共にウォッシュコート層を形成する前に、耐熱性金属酸化物支持材料に予め固定することができ、そのため、このようなウォッシュコートコーティングでコーティングされた任意のウォッシュコート層全体に存在する。しかしながら、好ましい方法では、1つ以上の白金族金属成分の溶質塩、及び任意選択的に1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の溶質塩は、例えば、「新しい」耐熱性金属酸化物材料もまた含有する水性ウォッシュコートスラリー中に存在して、基材に適用され、1つ以上の白金族金属成分及び1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分は、基材上にウォッシュコートスラリーをコーティングした後、乾燥及び焼成プロセスを通じて耐熱性金属酸化物支持材料に固定される。「新しい耐熱性金属酸化物材料」とは、白金族金属成分及び／又はアルカリ土類金属成分が、耐熱性金属酸化物成分に予め固定されていないことを意味する。この方法は、エネルギー消費が低く、すなわち、最初に支持された予め固定された耐熱性金属酸化物生成物を調製し、次いでこの予め固定された生成物を使用してコーティング用ウォッシュコートスラリーを調製する2工程プロセスを回避するため、好ましい。更に、本発明者らは、少なくとも第1の触媒ウォッシュコート層が、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上のアルカリ土類金属成分の不均一な分布をその厚さ（すなわち、基材の表面に垂直な方向は、触媒層の厚さを表す）全体にわたって有することが、発熱生成に有利であり得ることを発見した。この有利な特徴は、白金族金属又はアルカリ土類金属が耐熱性金属酸化物支持材料に予め固定される所望の効果を達成するために、又は達成するのと同程度まで、利用可能ではない。

10

20

【0108】

出願人による発明のこの態様の説明については、以下を参照されたい。

【0109】

以下にも記載される第6の発明態様によれば、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、部分的に、

(a) 触媒ウォッシュコート層を、基材表面に、基材の1つの端部から延在する長さ分適用する工程であって、触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含む、工程と、

30

(b) 第1の基材端部によって1つの端部で画定された長さ L_1 のゾーン内の触媒ウォッシュコート層に、1つ以上の白金族金属を含有する溶液を含浸させる工程と、によって得られる又は得ることが可能である。

【0110】

したがって、触媒ウォッシュコート層、例えば、耐熱性金属酸化物支持材料上に担持された1つ以上の白金族金属成分を含む第1の触媒ウォッシュコート層は、それ自体が1つ以上の白金族金属成分を含む溶液で含浸され、得られるゾーンの白金族金属組成は、下層の触媒ウォッシュコート層と含浸溶液との組み合わせであることが理解されよう。したがって、例えば、全体としての第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金対パラジウム質量（すなわち重量）比は、触媒ウォッシュコート層、すなわち第1の触媒ウォッシュコート層と含浸溶液の両方に由来する白金及びパラジウムの合計から得られる。

40

【0111】

更に、第6の発明態様によれば、工程(a)において、触媒ウォッシュコート層は、第1の基材端部から基材の全長未満まで延在する第1の触媒ウォッシュコート層であり、この方法は更に、工程(a)の前であるが、いずれの場合も、第2の基材端部から基材の全長未満まで延在する長さにはわたって第2の触媒ウォッシュコート層を基材に適用して、第1の触媒ウォッシュコート層が部分的に第2の触媒ウォッシュコート層に重なるか、又は第2の触媒ウォッシュコート層が部分的に第1の触媒ウォッシュコート層と重なるようにする工程(b)の前に、工程(a')を含み、ここでは、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含むことが理解され

50

よう。

【0112】

図4及び図5に関して上述したように、好ましくは、第1の触媒ウォッシュコート層は第1の基材端部から延在し、第2の触媒ウォッシュコート層は第2の基材端部から延在し、それによって、第2の触媒ウォッシュコート層は、第1の触媒ウォッシュコート層と部分的に重なる。

【0113】

本発明によれば、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、白金(Pt)とパラジウム(Pd)との重量比が1未満の白金(Pt)とパラジウム(Pd)との両方を含む。アルカリ土類金属成分と組み合わせると、この特徴により、発熱の着火温度が改善され(着火温度が低下する)、能動的及び能動受動的再生システムにおいて、より低い排気ガス温度からの発熱生成の増加を可能にすることが見出されたため、好ましい。

10

【0114】

好ましくは、特に3つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態では、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属は、白金及びパラジウムの両方を含む。特に好ましい特徴では、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金とパラジウムとの質量比は、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金とパラジウムとの質量比よりも大きい。第2の触媒ウォッシュコートゾーンの白金族金属担持量と組み合わせると、第2の触媒ウォッシュコートゾーンのこのPt:Pd質量比の利点は、触媒が炭化水素スリップ制御、CO酸化及びNO酸化を改善することである。

20

【0115】

この点に関して、例えば、製造方法から任意の重なりを可能にする(以下の「定義」の項を参照する)、図1に示すような2つのゾーンからなる好ましい実施形態では、好ましくは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、好ましくは10:1以上、5:1以上、3:1以上又は2:1以上の重量比でパラジウムを含む、PtリッチPGM組成を含む。1:1未満のPt:Pdを含む第1の触媒ウォッシュコートゾーンと組み合わせると、この特徴は、Ptのみ(すなわち、Pt:Pdの重量比が1:0)の第2触媒ウォッシュコートゾーンが、経時処理した触媒の発熱による着火とHCスリップに有害であることが見出されたため、有利であることが見出されている。この点に関して、第2の触媒ウォッシュコートゾーンにおいてPtに加えPdが存在することにより、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの経時変化に対する安定性を改善することができ、すなわち、経時変化中に酸化活性を維持することができる。しかし、マンガンと組み合わせると、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の1:0のPt:Pd重量比は、NO酸化に有益であることが見出された(実施例12及び以下を参照する)。

30

【0116】

3つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む本発明による複合酸化触媒では、好ましくは白金とパラジウムとの質量比は、第1の触媒ウォッシュコートゾーンから第2の触媒ウォッシュコートゾーン、第3のウォッシュコートゾーンへと増加する。これは、例えば、第2の触媒ウォッシュコート層(7)は、第1の触媒ウォッシュコート層よりも大きいPt:Pd質量比、好ましくは1:0の質量比を有し、すなわち、Ptのみで実質的にPdがないので、第3の触媒ウォッシュコートゾーン(3)の第2の触媒ウォッシュコート層の単層は、基材に配置された触媒ウォッシュコートゾーンのいずれかの中で最も高いPt:Pd比を有する、図2及び図4に示す実施形態において行うことができる。しかしながら、2つの触媒ウォッシュコートゾーンのみを含む複合酸化触媒に関連して記載されたものと同じ解説が適用される。すなわち、ある程度、例えば $\geq 10:1$ 、 $\geq 5:1$ 、 $\geq 3:1$ 又は $\geq 2:1$ のパラジウムを含むことにより、第3の触媒ウォッシュコートゾーンの経時変化に対する安定性を改善すると同時に、第1の触媒ウォッシュコートゾーンから第2の触媒ウォッシュコートゾーン、第3の触媒ウォッシュコートゾーンへと増加する白金とパラジウムとの質量比の好ましい配置を依然として維持することができる。3ゾーン複合酸化触媒の文脈では、第3の触媒ウォッシュコートゾーン(3)中にマンガ

40

50

ンも含めることによる利益も参照される（実施例 1 2 及び以下を参照する）。

【0117】

更に、4つの触媒ウォッシュコートゾーンを有する複合酸化触媒では、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの後、基材長さLに沿って直列に配列された吸入端における各連続する触媒ウォッシュコートゾーン中の白金とパラジウムとの質量比は、直前の触媒ウォッシュコートゾーンよりも大きい。これは、例えば、第2の触媒ウォッシュコート層（7）は、第1の触媒ウォッシュコート層よりも大きいPt：Pd質量比、好ましくは1：0の質量比を有し、すなわち、Ptのみで実質的にPdがないので、第3の触媒ウォッシュコートゾーン（3）の第2の触媒ウォッシュコート層の単層は、触媒ウォッシュコートゾーンのいずれかの中で最も高いPt：Pd比を有する、図3及び5に示す実施形態において達成することができる。しかしながら、2つの触媒ウォッシュコートゾーンのみを含む複合酸化触媒に関連して記載されたものと同じ解説が適用される。すなわち、ある程度、例えば $\geq 10:1$ 、 $\geq 5:1$ 、 $\geq 3:1$ 又は $\geq 2:1$ のパラジウムを含むことにより、第3の触媒ウォッシュコートゾーンの経時変化に対する安定性を改善することができると同時に、第1の触媒ウォッシュコートゾーンから第2の触媒ウォッシュコートゾーン、第3の触媒ウォッシュコートゾーンへと増加する白金とパラジウムとの質量比の好ましい配置を依然として維持することができる。4ゾーン複合酸化触媒の文脈では、第3の触媒ウォッシュコートゾーン（3）中にマンガンも含めることによる利益も参照される（実施例 8 及び以下を参照されたい）。

【0118】

本発明による4ゾーン複合酸化触媒の文脈では、「吸入端の第1の触媒ウォッシュコートゾーンの後には基材長さLに沿って直列に配列された各連続する触媒ウォッシュコートゾーンにおいて、直前の触媒ウォッシュコートゾーンよりも大きい」という特徴は、図3及び図5の触媒ウォッシュコートゾーンの番号とは異なる順序であることを理解されたい。すなわち、図3及び図5では、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）からのウォッシュコート触媒ゾーンの番号の順序は、 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 4 \rightarrow 3$ である。これは、第3の触媒ウォッシュコートゾーン（3）が第2の基材端部（又は吐出端）によって第2の端部において画定されるためである。しかし、「吸入端の第1の触媒ウォッシュコートゾーンの後には基材長さLに沿って直列に配列された各連続する触媒ウォッシュコートゾーンにおいて、直前の触媒ウォッシュコートゾーンよりも大きい」特徴は、例えば、第4の触媒ウォッシュコートゾーンのPt：Pd質量比が、直前の第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）の質量比よりも大きいこと、第3の触媒ウォッシュコートゾーン（3）のPt：Pd質量比が、直前の第4の触媒ウォッシュコートゾーン（4）よりも大きいことを必要とする。

【0119】

好ましくは、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属は、白金及びパラジウムの両方を含み、白金とパラジウムとの質量比は、 $> 1:1$ 、好ましくは $10:1 > 3:2$ 、例えば $5:1 > 3:2$ である。

【0120】

典型的には、第1の触媒ウォッシュコートゾーン又は第1の触媒ウォッシュコート層は、ロジウムを含まない。

【0121】

第2の触媒ウォッシュコートゾーン又は第2の触媒ウォッシュコート層がロジウムを含まないことが好ましい場合がある。

【0122】

第3又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、ロジウムを含まなくてもよい。

【0123】

本発明による複合酸化触媒は、ロジウムを実質的に含まないことが更に好ましい場合がある。

【0124】

本発明者らはまた、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ

土類金属成分の不均一な分布が、基材の表面に垂直な方向に存在する場合、改善された発熱生成の利点が存在し得ることもまた見出した。これは、以下の見出しの下でより詳細に説明される。

【0125】

アルカリ土類金属成分

本発明による複合酸化触媒中のアルカリ土類の目的は、上述のリーン NO_x 触媒プロセスによる後の放出及び還元のために NO_x を貯蔵しないためであることが理解されるであろう。これは、アルカリ土類金属、白金族金属、及び任意選択的にセリア、ドーブされたセリア又はセリア混合酸化物成分も含むことができる、リーン NO_x トラップ(LNT)と呼ばれる特別に設計された触媒の目的であるが、LNTは特別にプログラムされたエンジン制御ユニットと組み合わせて使用しなければならない。このエンジン制御は、リーンである理論空燃比運転モードで動作し、その間、 NO_x はLNTに吸収され、運転モードでは、CO及び／又は炭化水素などの追加の還元種を含有するリッチな排気ガスのパルスがLNTと接触し、それによって吸収された NO_x を脱着し、白金族金属上のリーン NO_x 触媒反応を介して還元する。LNTの使用では、リーン／リッチサイクルの周期は、リーン約60秒、リッチ5秒の順である。LNTの脱硫酸は頻度が低い、リッチ化の期間はより長くなり得る。しかしながら、脱硫酸事象の制御はまた、特別にプログラムされたエンジン制御ユニットを必要とする。

【0126】

本発明の複合酸化触媒は、少なくとも2つの顕著な理由でLNTと区別され得る。第1に、LNTは、代わりにSCR触媒を使用する重量ディーゼルエンジンからの排気ガスの処理に使用されない。これは主に、重量ディーゼル車両用のLNT触媒が、必要とされる白金族金属のコストが触媒のコストを高額にするほど、非常に大量である必要があるからである。第2に、好ましくは、本発明の複合酸化触媒は、セリア、ドーブされたセリア又はセリア混合酸化物又は複合酸化物成分を実質的に含有しない。

【0127】

第1の発明態様によれば、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に支持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分を含む。本発明者らは、炭化水素燃料から発熱を生じさせる目的で、好ましくはバリウムを含むアルカリ土類金属成分の存在は、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属の量を約 7 g/f t^3 低減できる程度にまで、HC変換を改善し、依然として同じ活性を有することを見出した。第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の比較的高い白金族金属担持量は、発熱反応を急速に開始し、促進する一方で、1つ以上のアルカリ土類金属の存在は、例えば焼結を軽減し、熱耐久性を改善することによってPGMを安定化させると考えられる。

【0128】

第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上のアルカリ土類金属成分は、好ましくはバリウム(Ba)又はストロンチウム(Sr)、好ましくはBaであり、例えば、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分はバリウムからなる。

【0129】

他のアルカリ土類金属よりバリウムが好ましい理由は、以下の「ウォッシュコート層中のアルカリ土類金属成分及び／又は白金族金属成分の不均一な分布」という見出しの下で説明される。

【0130】

元素金属として計算されると、第1の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総アルカリ土類金属成分担持量は、 $10\sim 100\text{ g/f t}^3$ 、好ましくは $20\sim 80\text{ g/f t}^3$ であり得る。過度に多くのアルカリ土類金属成分は、発熱生成に有害であり得る。この点に関して、アルカリ土類金属成分の総質量と白金族金属(PGM)成分の総質量との比は、 $1:1\sim 1:2$ 、好ましくは $1:1\sim 50:80$ であり得る。

【0131】

第6の発明態様の方法によれば、1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分は、工程（a）で適用される触媒ウォッシュコート層、及び／又は工程（b）の含浸溶液中に存在することができるが、好ましくは、第6の発明態様の工程（a）の触媒ウォッシュコート層、例えば第1の触媒ウォッシュコート層に存在する。これは、アルカリ土類金属塩、例えばバリウム塩が工程（b）の含浸媒体中に存在する場合、含浸媒体中の白金族金属塩を使用するための好ましいpH範囲を用いて制御することがより困難である場合があり、そのため、多くは、標的とする第1の触媒ウォッシュコートゾーンから吸い上げることによって移動するためである。アルカリ土類金属成分がウォッシュコート中に存在し、次にコーティング後に乾燥及び焼成される最終生成物中の最終的なアルカリ土類金属の位置をより制御できるため、この代替物が好ましい。

10

【0132】

1つ以上のアルカリ土類金属を含む触媒ウォッシュコート層、例えば、第1の触媒ウォッシュコート層が、第6の発明態様の工程（a）において適用され、触媒ウォッシュコート層がそれ自体が1つ以上のアルカリ土類金属成分を含む第6の発明態様の工程（b）における溶液で含浸される場合、得られる含浸ゾーンの組成は、下層の触媒ウォッシュコート層及び含浸溶液中のアルカリ土類金属成分の含有量の組み合わせであることが理解されよう。

【0133】

第2の触媒ウォッシュコートゾーンはまた、好ましくはバリウムを含む1つ以上のアルカリ土類金属成分を含み得る。これは、工程（a）の第6の発明態様の触媒ウォッシュコート層、例えば、第1の触媒ウォッシュコート層中に、又は複合酸化触媒が第3又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンを含む場合は第2の触媒ウォッシュコート層中に存在している、1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分、好ましくはバリウム由来であり得る。第2の触媒ウォッシュコート層中に存在する1つ以上のアルカリ土類金属成分は、本明細書では、1つ以上の第2のアルカリ土類金属成分と称され得る。第3及び第4の触媒ウォッシュコート層はまた、1つ以上の第2のアルカリ土類金属成分、好ましくはバリウムを含んでもよい。

20

【0134】

本発明者らはまた、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の不均一な分布が、基材の表面に垂直な方向に存在する場合、少なくとも第1の触媒ウォッシュコートゾーンからの改善された発熱生成の利点が存在し得ることもまた見出した。これは、以下の見出しの下でより詳細に説明される。

30

【0135】

耐熱性金属酸化物支持材料

第1、第2、第3、若しくは第4の耐熱性金属酸化物支持材料、又は第1及び／若しくは第2の触媒ウォッシュコート層の耐熱性金属酸化物支持材料は、それぞれ一般的に、アルミナ、マグネシア、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、及び複合酸化物、又はこれらの2つ以上の混合酸化物からなる群から選択される。原則として、任意の好適な耐熱性金属酸化物支持材料を、第1の耐熱性金属酸化物支持材料として使用することができる。第1、第2、第3、若しくは第4の耐熱性金属酸化物支持材料、又は第1若しくは第2の触媒ウォッシュコート層の耐熱性金属酸化物支持材料のそれぞれの支持材料は、互いに同じであっても、互いに異なっていてもよい。しかしながら、図1に示される複合酸化触媒が、第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）及び第2の触媒ウォッシュコートゾーン（2）を画定するために、第1の端部において軸長 L_1 まで含浸された長さ L の単一ウォッシュコート層であり得る場合、第1及び第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の耐熱性金属酸化物支持材料は同じであることが理解されるであろう。

40

【0136】

更に、図2～図5に示す3つ及び4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態では、第1の触媒ウォッシュコート（6）で使用される耐熱性金属酸化物支持材料が「X

50

」である場合、第1、第2、及び（存在する場合）第4の触媒ウォッシュコートゾーンが、第1の触媒ウォッシュコート層（6）の全長 L_3 の一部のみを含むため、第1、第2、及び（存在する場合）第4の触媒ウォッシュコートゾーンのそれぞれは、耐熱性金属酸化物支持材料「X」を含み、すなわち、第1、第2、及び（存在する場合）第4の耐熱性金属酸化物支持材料は同じである。同様に、図2～図5に示す実施形態における第2の触媒ウォッシュコート層（7）が、耐熱性金属酸化物支持材料「Y」を含む場合、第3の触媒ウォッシュコートゾーン、及び存在する場合、重複領域を含む第2又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の触媒ウォッシュコート層（7）の全長 L_4 の一部のみを含むため、これらのゾーンのそれぞれは、耐熱性金属酸化物支持材料「Y」を含む。

【0137】

好ましくは、耐熱性金属酸化物支持材料が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、セリア、及びそれらの2つ以上の複合酸化物又は混合酸化物からなる群から選択され、最も好ましくは、アルミナ、シリカ及びジルコニア、並びにそれらの2つ以上の複合酸化物又は混合酸化物からなる群から選択される。混合酸化物又は複合酸化物は、シリカーアルミナ及びセリアージルコニア、最も好ましくはシリカーアルミナを含む。好ましくは、耐熱性金属酸化物支持材料は、セリア、又はセリアを含む混合酸化物若しくは複合酸化物を含まない。より好ましくは、耐熱性酸化物は、アルミナ、シリカ、及びシリカーアルミナからなる群から選択される。耐熱性酸化物はアルミナであってもよい。耐熱性酸化物はシリカであってもよい。耐熱性酸化物はシリカーアルミナであってもよい。

【0138】

第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に支持された1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分を含むため、好ましくは、第1の触媒ウォッシュコートゾーン又は下層の触媒ウォッシュコート、例えば第1の触媒ウォッシュコートの第1の耐熱性金属酸化物支持材料は、ヘテロ原子成分をドーピングしたアルミナを含むか、又はそれから本質的になる。ヘテロ原子成分は、典型的には、ケイ素、マンガン（以下を参照）、マグネシウム、バリウム、ランタン、セリウム、チタン、若しくはジルコニウム、又はこれらの2つ以上の組み合わせを含む。ヘテロ原子成分は、ケイ素の酸化物、マンガンの酸化物、マグネシウムの酸化物、バリウムの酸化物、ランタンの酸化物、セリウムの酸化物、チタンの酸化物、又はジルコニウムの酸化物を含み得るか、又はこれらから本質的になり得るか、又はこれらからなり得る。より好ましくは、ヘテロ原子成分をドーピングしたアルミナは、シリカをドーピングしたアルミナ、又は酸化マグネシウムをドーピングしたアルミナ、又は酸化マンガンをもドーピングしたアルミナである。更により好ましくは、ヘテロ原子成分をドーピングしたアルミナは、シリカをドーピングしたアルミナである。ヘテロ原子成分をドーピングしたアルミナは、当該技術分野において既知の方法を使用して、又は例えば、米国特許第5,045,519号に記載の方法によって調製することができる。

【0139】

ドーパントを含めることにより、耐熱性金属酸化物支持材料を安定化させるか、又は担持白金族金属の触媒反応を促進することができる。典型的には、ドーパントは、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、サマリウム（Sm）、ネオジウム（Nd）、バリウム（Ba）、及びこれらの酸化物からなる群から選択され得る。一般に、ドーパントは、耐熱性金属酸化物（すなわち、耐熱性金属酸化物のカチオン）とは異なる。したがって、例えば、耐熱性金属酸化物がチタニアである場合、ドーパントはチタン又はその酸化物ではない。

【0140】

耐熱性金属酸化物支持材料がドーパントでドーピングされるとき、典型的には、耐熱性金属酸化物支持材料は、0.1～10重量%のドーパントの総量を含む。好ましくは、ドーパントの総量は0.25～7重量%、より好ましくは2.5～6.0重量%である。好ましくは、白金族金属及びアルカリ土類金属と組み合わせるこのような支持材料を含む酸化触媒が、酸化反応、例えばCO及び炭化水素酸化を促進するため、ドーパントはシリカである。

【0141】

耐熱性金属酸化物支持材料がシリカーアルミナである場合、一般的に、耐熱性酸化物は、20～95重量%のアルミナ及び5～80重量%のシリカ（例えば、50～95重量%のアルミナ及び5～50重量%のシリカ）、好ましくは35～80重量%のアルミナ及び20～65重量%シリカ（例えば、55～80重量%アルミナ及び20～45重量%のシリカ）、更により好ましくは45～75重量%のアルミナ及び25～55重量%のシリカから本質的になる。シリカ含有量がより高い、例えばシリカ含有量が約30重量%であるシリカーアルミナは、複合酸化触媒全体に、より高い硫黄耐性を提供することができる。

【0142】

耐熱性酸化物がセリアージルコニアである場合、一般的に、耐熱性酸化物は、20～95重量%のセリア及び5～80重量%のジルコニア（例えば、50～95重量%のセリア及び5～50重量%のジルコニア）、好ましくは、35～80重量%のセリア及び20～65重量%のジルコニア（例えば、55～80重量%のセリア及び20～45重量%のジルコニア）、更により好ましくは45～75重量%のセリア及び25～55重量%のジルコニアから本質的になる。

【0143】

典型的には、第1及び第2の触媒ウォッシュコート層は、 $0.1 \sim 3.5 \text{ g in}^{-3}$ （例えば、 $0.25 \sim 3.0 \text{ g in}^{-3}$ ）、好ましくは $0.3 \sim 2.5 \text{ g in}^{-3}$ 、なおより好ましくは $0.5 \sim 2.0 \text{ g in}^{-3}$ 、更により好ましくは $0.6 \sim 1.75 \text{ g in}^{-3}$ （例えば $0.75 \sim 1.5 \text{ g in}^{-3}$ ）の第1の耐熱性金属酸化物支持材料の量を含む。

【0144】

一般に、本発明で使用する耐熱性金属酸化物支持材料は、微粒子状である。第1の支持材料は、 $\leq 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $\leq 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $\leq 20 \mu\text{m}$ の D_{90} 粒径を有し得る（従来のレーザー回折法によって決定される）。耐熱性金属酸化物支持材料の粒径分布は、基材への接着を補助するように選択される。粒子は、一般に粉碎によって得られる。

【0145】

加えて、第1、第2、第3、若しくは第4の耐熱性金属酸化物支持材料及び／又は第1若しくは第2の触媒ウォッシュコートの耐熱性金属酸化物支持材料のそれぞれにおける各支持材料は、炭化水素吸着剤を含んでも又は含んでいなくてもよく、あるいは炭化水素吸着剤から本質的になってもよく、又はそうでなくてもよい。炭化水素吸着剤は、ゼオライト、活性炭、多孔質黒鉛、及びこれらの2つ以上の組み合わせから選択されてもよい。存在する場合、好ましくは炭化水素吸着剤はゼオライトであり、最も好ましくはアルミノケイ酸塩ゼオライトである。

【0146】

支持材料が炭化水素吸着剤を含む場合、典型的には、炭化水素吸着剤の総量は、 $0.05 \sim 3.00 \text{ g in}^{-3}$ 、特に $0.10 \sim 2.00 \text{ g in}^{-3}$ （例えば、 $0.2 \sim 0.8 \text{ g in}^{-3}$ ）である。

【0147】

炭化水素吸着剤がゼオライトであるとき、好ましくは、各ゼオライトは中細孔ゼオライト（例えば、最大で10個の四面体原子の環サイズを有するゼオライト）又は大細孔ゼオライト（例えば、最大で12個の四面体原子の環サイズを有するゼオライト）である。

【0148】

好適なゼオライトの例又はゼオライトの種類は、フォージャサイト（FAU）、クリノプチロライト、モルデナイト、シリカライト（MFI）、フェリエライト、X型ゼオライト（FAU）、Y型ゼオライト（FAU）、超安定Y型ゼオライト（FAU）、AEIゼオライト、ZSM-5ゼオライト、ZSM-12ゼオライト（MTW）、ZSM-20ゼオライト、ZSM-34ゼオライト、CHAゼオライト、SSZ-13ゼオライト、SAPO-5ゼオライトAFI）、オフレタイト、ベータ型ゼオライト、又は銅CHAゼオ

10

20

30

40

50

ライトを含む。存在する場合、ゼオライトは、好ましくは、ZSM-5（中細孔ゼオライト）、ベータ型ゼオライト（大細孔ゼオライト）又はY型ゼオライト（大細孔ゼオライト）である。存在する場合、Y型ゼオライト又はベータ型ゼオライトが好ましいが、ベータ型ゼオライトが最も好ましい。

【0149】

しかし、本発明によれば、ゼオライトが発熱生成事象中に水熱分解され得、それらを含むことが望ましくないため、酸化触媒（任意のリン及び／又は亜鉛保護床層を含まない、この特徴の説明については以下参照）が炭化水素吸着剤、特にゼオライトを全く含まないことが好ましい。重量ディーゼルエンジンから放出される排気ガス温度が、炭化水素吸着が全体サイクルの炭化水素変換を改善するのに望ましい温度未満で使用に変動することがめったにないため、重量車両用の酸化触媒に炭化水素吸着剤を含める必要性も低い。

【0150】

触媒ウォッシュコートゾーン長さ

図1に示すような2つの触媒ウォッシュコートゾーンのみを含む実施形態では、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの長さは、全基材長さの50未満%、好ましくは20～40%であり得る。

【0151】

しかし、3つ又は4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態では、例えば、図2～図5のいずれか1つに示すものは、第1のウォッシュコートゾーンの長さは、全基材長さ（L）の15～35%であり得る。

【0152】

3つ又は4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態、例えば、図2～5のいずれか1つに示すものでは、第1の触媒ウォッシュコート層（6）及び第2の触媒ウォッシュコート層（7）の重複領域の長さ、すなわち、図2及び図4の第2の触媒ウォッシュコートゾーンの長さ、又は図3及び図5の第4の触媒ウォッシュコートゾーンの長さは、全基材長さ（L）の10～40%、好ましくは10～30%であり得る。

【0153】

3つ又は4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態、例えば、図2～5のいずれか1つに示すものでは、第3の触媒ウォッシュコートゾーンの長さは、全基材長さ（L）の10～40%、より好ましくは全基材長さ（L）の15～35%、例えば20～30%であり得る。

【0154】

4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む実施形態、例えば、図3及び図5に示すものでは、図3及び図5の第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、全基材長さ（L）の1～40%、好ましくは5～30%であり得る。

【0155】

特に好ましい実施形態では、吸入部触媒ウォッシュコート層6は、まず、Lの約80%の長さまで基材上にコーティングされ、次に、吐出部触媒ウォッシュコート層7は、Lの約50%の長さまで基材上にコーティングされ、すなわち、触媒ウォッシュコート層6は、Lの30%重なる。第1のウォッシュコートゾーンの長さは、全基材長さ（L）の15～35%であり得る。

【0156】

基材の長さは変化し得るため、第1、第2、及び存在する場合、第3及び第4の触媒ウォッシュコートゾーンの長さを、軸方向全基材長さに対する軸方向長さとして、すなわち百分率又は割合として指すことがより有用である。一般に、本発明における用途を有する基材は、長さが3～6インチ、より典型的には4～6インチである。したがって、ゾーン長さの百分率×全基材長さ（L）を参照することによって、ウォッシュコート層の長さ又はウォッシュコートゾーンの長さを指すことが可能である。

【0157】

ウォッシュコート層中のアルカリ土類金属成分及び／又は白金族金属成分の不均一な

10

20

30

40

50

分布

この態様は、図 6 及び図 7 に例示され、本明細書の図面の簡単な説明に簡潔に記載されている。

【0158】

第 1 の発明態様では、第 1 の触媒ウォッシュコートゾーンは、電子プローブマイクロ分析法（EPMA）によって決定されるとき、基材の表面に垂直の方向に、1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上の第 1 のアルカリ土類金属成分の不均一な分布を有することができ、1 つ以上の白金族金属成分及び／又は第 1 のアルカリ土類金属成分の濃度は、EPMA によって決定されるとき、基材の表面に向かって垂直方向に減少する。

【0159】

1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上の第 1 のアルカリ土類金属成分の不均一な垂直分布は、単一層内で達成され得ることが見出された。したがって、触媒の層によってこれらの成分の不均一な垂直分布を達成するための層化に関連する利点は、単一層又はより少ない層を使用することによって得ることができる。

【0160】

本発明の複合酸化触媒において、第 1 の触媒ウォッシュコートゾーンは、1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上の第 1 のアルカリ土類金属成分の不均一な分布を、任意選択的に、単一層、例えば、第 1 の触媒ウォッシュコート層などの触媒ウォッシュコート層（すなわち、触媒層は複数の層を含まない）である基材の表面に対して垂直な方向に有してもよい。

【0161】

好ましくは、触媒ウォッシュコート層は、その厚さ全体にわたって（すなわち、基材の表面に垂直な方向は、触媒層の厚さを表す）、1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上のアルカリ土類金属成分、最も好ましくは、1 つ以上の白金族金属成分及び 1 つ以上のアルカリ土類金属成分の両方の不均一な分布を有する。

【0162】

典型的には、触媒ウォッシュコート層は、第 1 の表面及び第 2 の表面を有する。一般に、第 1 の表面は、第 2 の表面に平行（例えば、実質的に平行）である（すなわち、第 1 の表面を含む平面は、第 2 の表面を含む平面に平行である）。第 1 の表面及び第 2 の表面は、典型的には、基材の表面に平行である。したがって、基材の表面に垂直な方向は、第 1 の表面及び／又は第 2 の表面にも垂直である。

【0163】

第 1 の表面と第 2 の表面との間の垂直距離は、一般に、触媒ウォッシュコート層の厚さである。

【0164】

第 1 の表面は、触媒層の露出表面であってもよく、又は追加の層（例えば、第 2 の層）は、第 1 の表面上に配置又は支持されてもよい。第 1 の表面は、一般に、触媒層の上側である（すなわち、上面である）。露出とは、第 1 の表面が別の材料によって完全に又は実質的に覆われておらず、典型的には、触媒を通過する排気ガスが第 2 の表面の前に第 1 の表面と接触することを意味する。

【0165】

第 2 の表面は、触媒ウォッシュコート層の露出面ではない。一般に、第 2 の表面は、基材の表面及び／又は別の層の表面と直接接触している。したがって、第 2 の表面は、一般に、触媒ウォッシュコート層の下側である（すなわち、底面又は最下面である）。

【0166】

好ましくは、1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上の第 1 のアルカリ土類金属成分の量は、基材の表面に向かって垂直方向に減少する（すなわち、1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上の第 1 のアルカリ土類金属成分の量は、第 1 の表面から第 2 の表面へと減少する）。1 つ以上の白金族金属成分及び／又は 1 つ以上の第 1 のアルカリ土類金属成分の量は、基材の表面に向かって垂直方向に連続的に減少又は不連続的に減少

10

20

30

40

50

してもよく、好ましくは連続的に減少してもよい。したがって、例えば、第1の触媒ウォッシュコートゾーンが、触媒ウォッシュコート層である単一層を含む場合、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の量は、触媒ウォッシュコート層の露出面から基材の表面に向かって減少する。

【0167】

触媒ウォッシュコート層は、基材の表面に向かって垂直方向に、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の量が線形又は非線形的に減少してもよい（すなわち、第1の表面から第2の表面へ垂直方向に、第1の白金族金属の量が線形又は非線形的に減少）。

【0168】

典型的には、（例えば、触媒ウォッシュコート層の）1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の総量の少なくとも60％は、第1の表面と、第1の表面と第2の表面との間の触媒ウォッシュコート層中の中間点又は中間面（例えば、第1の表面と第2の表面との間の垂直距離の50％）との間に分布させることができる。平面は、典型的には、第1の表面に平行である。この文脈における「中間」への言及は、一般に、第1の表面と第2の表面との間の平均中間距離を指す。（例えば、触媒ウォッシュコート層の）1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の総量の少なくとも70％、より好ましくは少なくとも75％、例えば少なくとも80％、更により好ましくは少なくとも90％は、第1の表面と、第1の表面と第2の表面との間の触媒ウォッシュコート層中の中間点又は中間面との間に分布させることができることが好ましい。

【0169】

一般的に、（例えば、触媒ウォッシュコート層の）1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の総量の少なくとも60％は、第1の表面と、第1の表面から第2の表面への垂直距離の25％である触媒ウォッシュコート層中の点又は面との間に分布させることができる。平面は、典型的には、第1の表面に平行である。（例えば、触媒ウォッシュコート層の）1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の総量の少なくとも70％、より好ましくは少なくとも75％、例えば少なくとも80％、更により好ましくは少なくとも90％は、第1の表面と、第1の表面から第2の表面への垂直距離の25％である触媒ウォッシュコート層中の点又は面との間に分布させることができることが好ましい。

【0170】

（例えば、触媒ウォッシュコート層の）1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の総量の少なくとも60％は、第1の表面と、第1の表面から第2の表面への垂直距離の10％である触媒ウォッシュコート層中の点又は面との間に分布させることができる。平面は、典型的には、第1の表面に平行である。（例えば、触媒ウォッシュコート層の）1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の総量の少なくとも70％、より好ましくは少なくとも75％、例えば少なくとも80％、更により好ましくは少なくとも90％は、第1の表面と、第1の表面から第2の表面への垂直距離の10％である触媒ウォッシュコート層中の点又は面との間に分布させることができることが好ましい。

【0171】

基材の表面に垂直な方向における第1の白金族金属の不均一な分布は、一般に、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の段階的な分布であってもよい。あるいは、基材の表面に垂直な方向における第1の白金族金属の不均一な分布は、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の階段状の分布であってもよい。

【0172】

触媒ウォッシュコート層は、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の均一な水平分布又は不均一な水平分布を有し得る。

【0173】

典型的には、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の、基材の表面に平行な方向（すなわち、長手方向平面）、及び基材の長手方向中心軸に垂直な方向（すなわち、基材の吸入端面及び／又は吐出端面に平行な方向）への分布は、均一又は不均一である。第1の白金族金属の、基材の表面に平行な方向、及び基材の長手方向中心軸に垂直な方向への分布が均一であることが好ましい。

【0174】

一般に、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の、基材の表面に平行な方向（すなわち、長手方向平面）、及び基材の長手方向中心軸に平行な方向（すなわち、基材の吸入端面及び／又は吐出端面に垂直な方向）への分布は、均一又は不均一であってよい。1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の、基材の表面に平行な方向、及び基材の長手方向中心軸に平行な方向への分布が均一であることが好ましい。

【0175】

第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の、基材の表面に垂直な方向への不均一な分布を得る方法は、1つ以上の白金族金属と、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、を含む、ウォッシュコートコーティングに含浸された1つ以上の白金族金属成分の溶質塩の通常の加熱乾燥であり、1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分は、ウォッシュコートコーティング中に、及び／又は1つ以上の白金族金属成分の溶質塩を有する含浸媒体中の溶質塩として存在する。好ましくは、第1のアルカリ土類金属成分は、1つ以上の白金族金属成分を含浸するウォッシュコートコーティング中に存在する。含浸は、例えば、Heck et al., 「Catalytic Air Pollution Control-Commercial Technology」、third edition (2009), John Wiley & Sons, Incの2. 3章に記載される、一般的な一般知識の手法である。この参照の章では、加熱乾燥と焼成についても論じている。本発明者らは、代替的な乾燥方法である、凍結乾燥（例えば、国際公開第2009/080155号を参照されたい）は、基材の表面に垂直な方向に十分によく分散したアルカリ土類金属粒子を形成し、有用な発熱がより低いことを見出した。更なる説明は、以下の「製造方法」の見出しの下に見出すことができる。

【0176】

アルカリ土類金属はバリウムであることが好ましい。本発明者らは、バリウム以外のアルカリ土類金属を、例えば酢酸塩として用いる際に、このバリウム以外のアルカリ土類金属の塩は、乾燥工程において移動度が低く、したがって、ストロンチウム、カルシウム、又はマグネシウムなどのアルカリ土類金属塩の場合では、そのような不均一な分布を形成しない傾向があることを見出した。出願人は、例えば、いわゆる「クラスト」内の触媒ウォッシュコート層の上面における白金族金属、特にパラジウム、及びバリウムの存在が、本発明の複合酸化触媒の主要な意図である発熱生成機能に有益であると考えた。したがって、好ましくは、EPMAによって測定されるとき、基材の表面に垂直な方向にバリウム成分の不均一な分布が存在することに加えて、濃度は、バリウム成分が基材の表面に向かって垂直方向に減少する場合、パラジウムの濃度もまた、基材の表面に向かって垂直方向に減少する。

【0177】

リン及び／又は亜鉛保護床

本明細書への導入において説明したように、重量車両用潤滑剤は、亜鉛及び／又はリンを含む添加剤の比較的高い含有量を有する。その結果、使用中、車両使用の耐用期間にわたって、重量車両の排気システム内の触媒は、比較的大量の亜鉛及び／又はリン化合物に曝露される。出願人の発明者らは、車両耐用期間の終了時（約1,000,000キロメートル）に、Euro 6重量ディーゼルエンジンの下流の排気システム内に配設された第1の触媒基材であった酸化触媒を分析し、基材吸入端から測定したコーティングされ

た基材の最初から4分の1の酸化触媒上に、1.0～1.5重量%のリンが存在することを発見した。

【0178】

本発明では、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、基材上で最も高い白金族金属担持量を有し、使用時に吸入端に対応する第1の基材端部に画定されたゾーン内に存在する。本発明によれば、パラジウムリッチな白金とパラジウムとの組み合わせにおける白金族金属の最も高い担持量は、排気ガス中に存在する増加した炭化水素量から発熱を発生させるための複合酸化触媒の重要な特徴である。したがって、複合酸化触媒の吸入端に入る排気ガス中の触媒を汚染する亜鉛及び／又はリンの存在は、所望の発熱温度を達成するために追加の炭化水素を必要として、間接的に車両の燃費を低下させることによって、及び／又は、炭化水素の着火温度、すなわち、触媒が炭化水素を酸化し始めるために活性を生じる温度を上昇させ、そのために同じウォッシュコート組成で均一にコーティングされた酸化触媒に対して発熱を生じさせることによって、炭化水素から発熱を生じさせるための触媒の活性の低下について、不均衡な効果を有し得る（以下、実施例8、9及び10も参照する）。したがって、通常は特定の発熱が生成されることが予想される比較的低温で排気ガス中に導入される炭化水素により、発熱が低下し、炭化水素スリップが増加するため、大気への炭化水素排出量が高くなる、及び／又は下流排気システム構成要素若しくはプロセスの炭化水素汚染、及び／又はオンボード診断（OBD）故障モードにつながる場合もある。

10

【0179】

その研究を通じて、出願人の発明者らはまた、パラジウムリッチな触媒が、同様の総白金族金属担持量の白金リッチな触媒よりも、リン及び／又は亜鉛化合物によるより重大な汚染に苦しむ可能性があることを見出した。

20

【0180】

出願人の発明者らは、複合酸化触媒機能に対するリン及び／又は亜鉛化合物の汚染効果を低減又は防止する方法を研究したところ、ウォッシュコート層を第1の触媒ウォッシュコートゾーン上の被覆層として、十分な担持量（ウォッシュコート層の厚さに相当する）で配置することによって（このとき任意に、ウォッシュコートは、十分な平均細孔径の粒子状金属酸化物を含有し、及び／又は、得られるウォッシュコートは、十分な平均粒子間孔径を有する）、下層の第1の触媒ウォッシュコートゾーンとリン及び／又は亜鉛化合物との接触を防止又は低減することができ、触媒が使用されている間に保持される最初の触媒活性を、そのような追加の特徴を使用していない触媒よりも高い割合で保持する一方で、下層の第1の触媒ウォッシュコートゾーンへの排気ガスの質量移動アクセスを維持する。

30

【0181】

したがって、好ましい構成では、本発明の第1の態様による複合酸化触媒は、使用時にリン及び／又は亜鉛汚染から下層の第1の触媒ウォッシュコートゾーンの少なくとも一部を保護するために、第1の基材端部から軸方向に延在するウォッシュコート被覆層を含み、このウォッシュコート被覆層は、 0.8 g/in^3 以上の粒子状金属酸化物担持量を含む。

40

【0182】

出願人による研究は、 0.5 g/in^3 のウォッシュコート被覆層の比較的低い担持量が、 1.0 g/in^3 のウォッシュコート被覆層担持量と同程度に効果的でないことが見出されるため、リン及び／又は亜鉛化合物の保護床として所望の機能を達成するために、ウォッシュコート被覆層の深さが重要であると思われることを見出した（以下、実施例8、9及び10を参照する）。

【0183】

ウォッシュコート被覆層は、粒子状金属酸化物から本質的になり得、ウォッシュコート被覆層は、処理を支援するための特定の結合剤又は添加剤、例えば、粉体流、ウォッシュコートレオロジー調整剤などを含み得る。すなわち、バリウム又は1つ以上の白金族金

50

属などの触媒成分は、複合酸化触媒の製造中に、下層からウォッシュコート被覆層中に吸い上げられ、又は移動し得るが、粒子状金属酸化物は、例えば、そのような金属を含まないウォッシュコート中でコーティングされ、そのような金属がウォッシュコート被覆層に入るべきであることを意図するものではない。この文脈において、本明細書で使用される用語「から本質的になる」は、任意のそのような金属がウォッシュコート被覆層内に意図せず移動している最終生成物を包含することを意図する。

【0184】

典型的には、ウォッシュコート被覆層は、 $0.8 \sim 3.5 \text{ g in}^{-3}$ 、好ましくは $0.9 \sim 2.5 \text{ g in}^{-3}$ 、更により好ましくは $1.0 \sim 2.0 \text{ g in}^{-3}$ 、例えば $1.1 \sim 1.75 \text{ g in}^{-3}$ の粒子状金属酸化物の担持量を有する。

10

【0185】

好ましくは、ウォッシュコート被覆層は、第1の触媒ウォッシュコートゾーンのウォッシュコート上に直接コーティングされる。しかしながら、第1の触媒ウォッシュコートゾーンと好ましい配置のウォッシュコート被覆層との間に1つ以上のウォッシュコート層が存在することは、本発明の範囲内である。

【0186】

保護床特徴部の適用は、本発明の全ての実施形態に一般的に適用可能であり、したがって、任意の点線特徴部「G」によって示され、特に図1～図5に開示される実施形態で示されるように、本発明の各実施形態及び全ての実施形態と容易に組み合わせ可能であることが理解されるであろう。

20

【0187】

ウォッシュコート被覆層は、以下の追加の任意の特徴のうちの1つ以上を含むことができる。

(a) ウォッシュコート被覆層中の粒子状金属酸化物は、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均細孔径を有し、及び／又はウォッシュコート被覆層は、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均粒子間細孔径を有する。

(b) ウォッシュコート被覆層の粒子状金属酸化物は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、及びこれらのうちのいずれか2つ以上の混合酸化物若しくは複合酸化物、又はアルミノケイ酸塩ゼオライトからなる群から選択される。好ましくは、粒子状金属酸化物は、シリカをドーブしたアルミナ又は平均細孔径が $\geq 15 \text{ nm}$ のアルミナである。

30

(c) ウォッシュコート被覆層中の粒子状金属酸化物は、 $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。

(d) ウォッシュコート被覆層は、重量ディーゼルエンジンの排気システムで使用されるときにリン及び／又は亜鉛汚染から防止するために、第1の基材端部から下層の第1の触媒ウォッシュコート層の軸方向長さの最大150%、好ましくは、下層の第1の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さの50%超、例えば、その軸方向長さの60%超、70%超、80%超、90%超又は100%超、又は最大120%まで軸方向に延在する。

(e) ウォッシュコート被覆層における粒子状金属酸化物は、白金、又は1:1以上のPt:Pd重量比の白金とパラジウムとの組み合わせである白金族金属を担持し、任意選択に、ウォッシュコート被覆層の白金族金属担持量は $1 \sim 35 \text{ g ft}^{-3}$ である。白金族金属は、ウォッシュコート被覆層中に意図的に導入される。

40

【0188】

粒子状金属酸化物は、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均細孔径及び粒子間細孔径の一方又は両方を有することができる。好ましくは、平均細孔径又は粒子間細孔径は、 $\geq 12 \text{ nm}$ 又は $\geq 15 \text{ nm}$ である。出願人は、粒子状金属酸化物の特定のパラメータが、下層の第1の触媒ウォッシュコートゾーンの炭化水素酸化活性を不必要に低減し得ることを見出した。したがって、出願人が、ウォッシュコート被覆層で使用するための可能な粒子状金属酸化物としてコロイド状シリカ(Ludox(商標))の試験を行ったときに、ウォッシュコート層が、下層の第1の触媒ウォッシュコート層の酸化機能を維持するのに十分に多孔質かつ透過性であるには不十分であることを見出した。すなわち、粒子状金属酸化物としてコロイド

50

状シリカを含む複合酸化触媒中の炭化水素酸化は、ガス質量移動が制限された。コロイド状シリカの担持量を低くすると質量移動を改善することができるが、ウォッシュコート被覆層の保護効果は不十分であると予想された（上記 $\geq 0.8 \text{ g/in}^3$ のウォッシュコート負荷制限を参照）。したがって、複合酸化触媒の主要な炭化水素酸化機能をより良好に維持するために、粒子状金属酸化物は $\geq 10 \text{ nm}$ の平均細孔径を有し、及び／又はウォッシュコート被覆層は、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均粒子間細孔径を有する。

【0189】

担持された白金族金属を有さないウォッシュコート被覆層を特徴とする実施形態では、出願人の発明者らは、比較的低い平均細孔径を有する特定の粒子状金属酸化物、例えば、 8 nm の初期平均細孔径を有する粒子状セリアが、本発明において有効であり得ることを見出した。しかしながら、好ましくは、ウォッシュコート被覆層中の粒子状金属酸化物は、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均細孔径を有し、及び／又はウォッシュコート被覆層は、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均粒子間細孔径、好ましくは $\geq 10 \text{ nm}$ の平均細孔径を有する。すなわち、本質的に低い平均細孔径を有する粒子状金属酸化物、例えばセリア材料は、ウォッシュコート層中の平均粒子間細孔径が $\geq 10 \text{ nm}$ となるように、適切な粒径分布を選択する（以下も参照）ことによって本発明において応用され得る。

【0190】

ウォッシュコート被覆層の平均粒子間細孔径は、水銀ポロシメトリーによって測定することができる。

【0191】

粒子状金属酸化物の平均細孔径は、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法を使用する、 N_2 等温吸湿脱湿曲線によって決定することができる。

【0192】

粒子状金属酸化物が二峰性細孔径を有する場合、2つのモードのうちの少なくとも1つが $\geq 10 \text{ nm}$ の粒径を超える場合に要件は満たされる。誤解を避けるため、シリカをドーブした好ましい粒子状耐熱性金属酸化物アルミナは、少なくともこのパラグラフにおける一般的な定義を満たす。

【0193】

アルミノケイ酸塩ゼオライトは、一般に、 $\geq 10 \text{ nm}$ の平均細孔径の要件を満たさない。 $\geq 10 \text{ nm}$ の粒子間細孔径である特徴は、粒径、すなわち粒径分布の適切な選択によって得ることができる。コロイド状シリカに関連して上述したように、ウォッシュコートの粒子が小さすぎると、粒子間細孔が小さすぎて、下層の第1の触媒ウォッシュコート層での排気ガスの質量移動の維持ができない。粒径の適切な選択により、粒子間細孔径が $\geq 10 \text{ nm}$ である好ましい条件を満たすように、適切なサイズの粒子間の粒子間細孔を得ることが可能である。

【0194】

例えば、粒子状金属酸化物の粒子は、 < 100 マイクロメートルの D_{90} を有し得る。粒子状金属酸化物の粒子は、好ましくは、 < 75 マイクロメートル、例えば < 50 マイクロメートル（例えば < 30 マイクロメートル）、より好ましくは < 20 マイクロメートル、例えば < 15 マイクロメートルの D_{90} を有し得る。耐熱性酸化物がより小さい D_{90} を有する場合、より良好な充填及び接着性を得ることができる。

【0195】

当該技術分野において既知であるように、 D_{90} は、分布中の粒子の90%がこの値を下回る粒径を有する粒径の値である。誤解を避けるため、 d_{90} 測定値は、体積ベースの手法であるMalvern Mastersizer 2000（商標）を使用したレーザー回折粒径分析によって得ることができ（すなわち、 D_{90} は、 D_v90 （又は $D(v, 0.90)$ ）とも称され得る）、数学的Mie理論モデルを適用して粒径分布を求める。

【0196】

典型的には、粒子状金属酸化物の粒子は、 > 0.1 マイクロメートルの D_{90} を有する。粒子状金属酸化物の粒子が、 > 1.0 マイクロメートル、例えば > 5.0 マイクロメ

10

20

30

40

50

ートルのD90を有することが好ましい。

【0197】

好ましい構成に従って保護床ウォッシュコート被覆層で使用するための必要条件を満たし、本発明における用途を有する粒子状金属酸化物としては、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、及びこれらのいずれか2つ以上の混合酸化物又は複合酸化物、例えばシリカをドーブしたチタニア、セリアージルコニア混合酸化物が挙げられ、好ましいのは、シリカをドーブしたアルミナ又はアルミノケイ酸塩ゼオライトである。例えば、粒子状金属酸化物は、アルミナ、セリア、シリカをドーブしたアルミナ、チタニアーアルミナ、ジルコニアーアルミナ、セリアーアルミナ、セリアージルコニアーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、ジルコニアーチタニア、セリアージルコニア、及びアルミナー酸化マグネシウムからなる群から選択されてもよい。好ましくは、粒子状金属酸化物は、アルミナ、シリカをドーブしたアルミナ、チタニアーアルミナ、ジルコニアーアルミナ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、ジルコニアーチタニア、及びアルミナー酸化マグネシウムからなる群から選択され、すなわち、粒子状金属酸化物は、上述のようにセリウムを含まない。

10

【0198】

粒子状金属酸化物は、任意選択的に、（例えば、ドーパントで）ドーブされてもよい。ドーパントは、ジルコニウム（Zr）、チタン（Ti）、ケイ素（Si）、イットリウム（Y）、ランタン（La）、プラセオジウム（Pr）、サマリウム（Sm）、ネオジウム（Nd）、及びこれらの酸化物からなる群から選択され得る。ドーパントを含めることにより、粒子状金属酸化物を熱的に安定化させることができる。この文脈において「ドーブされた」への任意の言及は、粒子状金属酸化物のバルク又はホスト格子が、ドーパントによって置換ドーブされた、又は格子間ドーブされた材料を指すことを理解されたい。場合によっては、少量のドーパントが粒子状金属酸化物の表面に存在してもよい。しかしながら、ドーパントの大部分は、一般に、粒子状金属酸化物の主要部に存在する。

20

【0199】

粒子状金属酸化物がドーブされるとき、ドーパントの総量は、粒子状金属酸化物の0.5～15重量%、好ましくは1～10重量%（例えば、約5重量%）である。好ましい粒子状金属酸化物は、シリカをドーブした耐熱性金属酸化物アルミナであり、10nm以上の平均細孔径を有する必要条件を満たすことができ、また、約120m²/g以上の比表面積を有することができる（以下参照）。

30

【0200】

粒子状金属酸化物がアルミノケイ酸塩ゼオライトを含む実施形態では、好適なゼオライト又はゼオライトフレームワーク型の例としては、フォージャサイト、クリノプチロライト、モルデナイト、シリカライト、フェリエライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、超安定Y型ゼオライト、AEIゼオライト、ZSM-5ゼオライト、ZSM-12ゼオライト、ZSM-20ゼオライト、ZSM-34ゼオライト、CHAゼオライト、SSZ-13ゼオライト、オフレタイト、ベータ型ゼオライト、又は銅CHAゼオライトが挙げられる。ゼオライトは、好ましくは、ZSM-5、ベータ型ゼオライト又はY型ゼオライトである。アルミノケイ酸塩ゼオライトは、1つ以上の卑金属、例えば銅、鉄、又はマンガンのうちの少なくとも1つを含み得る。例えば、アルミノケイ酸塩ゼオライトがCHAフレームワーク型コードを有する場合、CHAは銅で促進され得る。あるいは、アルミノケイ酸塩ゼオライトは、卑金属を含まないことが意図され得る。

40

【0201】

粒子状金属酸化物は、耐熱性金属酸化物であってもよく、この用語は、本出願で使用する定義に従うと、アルミノシリケートゼオライトを除外する。

【0202】

本発明で使用するのに特に好ましい粒子状金属酸化物は、白金族金属を含む貴金属を意図的に含まない、本明細書に開示されるシリカドーパントの総量内のアルミナをドーブした耐熱性金属酸化物シリカである。≥15nmの平均細孔径を有するアルミナも好まし

50

い。このような材料は、本明細書では「広細孔アルミナ」と呼ばれ、例えば欧州特許第1077769(A1)号から知られている。

【0203】

粒子状金属酸化物の比表面積はまた、粒子状金属酸化物成分の比表面積が高いほど、ウォッシュコート被覆層の、例えば潤滑添加剤から誘導されたガラス状のリン酸亜鉛化合物の予測される吸着能が高くなるため、重要であると考えられる。

【0204】

本発明による新しい複合酸化触媒のウォッシュコート被覆層に使用するための粒子状金属酸化物の粒子は、 $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$)、好ましくは $\geq 120 \text{ m}^2/\text{g}$ ($> 120 \text{ m}^2/\text{g}$)、例えば $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ($> 150 \text{ m}^2/\text{g}$)、 $\geq 180 \text{ m}^2/\text{g}$ ($> 180 \text{ m}^2/\text{g}$)、又は $\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ($> 200 \text{ m}^2/\text{g}$)の平均比表面積(SSA)を有する。一般に、アルミノケイ酸塩ゼオライトは、 $\geq 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 超のSSAを有する。

10

【0205】

耐熱性酸化物の粒子の平均比表面積(SSA)は、容積法を用いる -196°C での窒素物理吸着によって決定することができる。平均SSAは、BET吸着等温式を用いて決定される。

【0206】

好ましい実施形態では、ウォッシュコート被覆層における粒子状金属酸化物は、白金、又は1:1以上のPt:Pd重量比の白金とパラジウムとの組み合わせである白金族金属を担持する。1:0のPt:Pd重量比、すなわち、Ptのみが、「1:1以上」の範囲内にあることが理解される。

20

【0207】

好ましくは、ウォッシュコート被覆層中の白金族金属担持量は、 $1 \sim 35 \text{ g ft}^{-3}$ 、好ましくは $2.5 \sim 25 \text{ g ft}^{-3}$ 、例えば $5 \sim 17.5 \text{ g ft}^{-3}$ である。

【0208】

改善されたNO₂管理及び発熱挙動のための吐出触媒ウォッシュコート層へのマンガンの添加

図5に示す4ゾーン複合酸化触媒の開発の研究中、出願人は、第2の(吐出)基材端部から適用される第2の触媒ウォッシュコート層(7)の一部としての第2の(すなわち吐出)基材端部によってその第2の端部で画定される第3の触媒ウォッシュコートゾーンにマグネシウムを添加すると、有利には、発熱生成を促進し、及び/又は能動的フィルタ再生中の発熱の消失を回避し、下流SCR触媒の活性を向上させて窒素酸化物(NO_x)をN₂に還元し、及び/又は、下流SCR触媒で使用するための窒素還元剤噴射管理を改善することができることを見出した。これらの観察結果は、とりわけ、本発明による2、3、及び4ゾーン複合酸化触媒に等しく適用することができる。

30

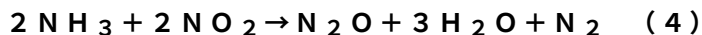
【0209】

上記のように、下流SCR触媒の活性を向上させてNO_xをN₂に還元することに関して、一酸化窒素と二酸化窒素との両方を含む排気ガスにおいて、SCRの触媒作用は、反応(1)～(3)を含むSCR反応の組み合わせを介して進行することが知られ、これらの全ては、NO_xを元素窒素(N₂)に還元する。

40

【0210】

関連する望ましくない非選択的な副反応は、反応(4)に従う。



【0211】

実際には、反応(1)～(3)は同時に起こり、主な反応は、とりわけ、反応の動力学及び反応物質の相対濃度に応じて有利である。動力学的に、反応(2)は反応(1)と比較して比較的遅く、反応(3)は全てのうちで最も速い。したがって、この化学的性質によれば、SCR触媒は、下流SCR触媒に入る排気ガス中のNO₂/NO_x比が約0.5、すなわち反応(3)によると、1:1のNO:NO₂の比である場合に最も効率よく

50

作用する。

【0212】

出願人の研究者らは、第2の触媒ウォッシュコート層(7)の一部として図5に示す複合酸化触媒の第3の触媒ウォッシュコートゾーンにマンガンを含むことにより、ピーク受動的NO酸化活性、すなわち活性発熱／再生事象間に起こるNO酸化活性が抑制され得ることを見出した。「ピーク受動的NO酸化活性」は、表7及び8の「300℃における初期NO₂／NO_x(%)」列の値によって示される。

【0213】

マンガンを使用してピーク酸化活性を抑制することにより、出願人の研究者らは、「初期」及び「経時変化する」複合酸化触媒のNO₂／NO_xが、車両の耐用期間のかなり部分に対して、より安定した0.55～0.45、すなわち、下流SCR触媒上で、速度論的に遅く、効率的に劣るNO_x還元反応(2)の代わりに、反応(3)を実施するための「スイートスポット」まで抑え得ることを見出した。NOを受動的に酸化する初期触媒の活性が高すぎる場合、排気ガス中のピークNO₂／NO_x含有量は、排気ガス組成を、下流SCR触媒において反応(3)を促進するための好ましいNO₂比である1:1から遠ざけるだけではなく、二次的に、最も遅い反応(2)を促進する、0.65を超えるまで増加することがある。更に、過剰なNO₂は、望ましくないことに、反応(4)によるN₂Oの生成をもたらし得る。

【0214】

下流SCR触媒で使用するための窒素系還元剤噴射管理を改善すると、出願人の研究者らはまた、第3のゾーンがマンガンを含む場合、複合酸化触媒全体の受動的NO酸化活性の初期と経時変化後との間の差(Δ)が減少することも見出した(表7及び8に示す結果を参照する)。すなわち、複合酸化触媒の下流の排気ガス中の得られるNO₂／NO_x値は、触媒が新たに開始し、使用を通して着実に経時変化するため、車両排気システムの耐用期間にわたってより予測可能であった。実際には、SCR触媒反応は、一般に、窒素還元剤の提供を必要とするため、この観察結果は重要である(上記反応(1)～(3)を参照されたい)。典型的には、この窒素系還元剤はアンモニア(NH₃)であり、これは、噴射装置を介して流れる排気ガス中に送達するための前駆体、尿素の形態で車両で運ばれている。高温の排気ガスと接触して、尿素はアンモニア及び水蒸気に分解する。反応(1)～(3)から、任意の特定の時間にどの反応が優勢であるかに応じて、NH₃スリップが回避される場合、NO_x全体の最も効率的な還元を達成するために、微妙に異なる量のアンモニア窒素還元剤が必要とされることが分かる。

【0215】

更に複雑であるのは、NOをNO₂に酸化する酸化触媒の能力が、一般に使用を通じて経時的に軽減することである(いわゆる「経時変化」)。この活性の経時的な損失は、システムプログラムアルゴリズムにおいて、徐々に減少する活性を相殺する必要があるため、窒素系還元剤を送達するための制御システムの設計における負担を増加させる。しかしながら、より高いNO酸化活性を抑制することによって、本明細書で上述したように、NO₂／NO_xを約0.5に「集中させる」ことに加えて、初期酸化活性と経時変化した酸化活性との間のΔを低下させることによって、車両の耐用期間にわたる窒素系還元剤噴射のシステムプログラミング制御を管理することは、重量ディーゼル車両の製造業者にとってはあまり複雑ではないはずである。

【0216】

第3に、かつ非常に驚くべきことに、以下の実施例11に示すように、出願人の研究者らは、第3のウォッシュコートゾーン／第2のウォッシュコート層にマンガンを含むことにより、有利には、発熱生成を促進し、及び／又は能動的フィルタ再生中の発熱の消失を回避できることを見出した。この観察により、非常に高コストの白金族金属を低コストの卑金属、すなわちマンガンに交換しつつも、複合酸化触媒の機能性を維持することが可能であった。

【0217】

排気システム後処理では、マンガンは硫黄汚染によって影響され得る。パラジウムもまた、パラジウム汚染に悩まされることも知られている。このため、マンガン含有触媒ウォッシュコート層及び／又はゾーン中のマンガンに加えてパラジウムを含むことを回避することが好ましい場合がある。しかしながら、上述したように、比較的低い含有量のパラジウムは、ゾーン中の白金成分の安定性を改善することができる。この点に関し、マンガン含有触媒ウォッシュコート層及び／又はゾーンが、白金リッチなPt:Pd重量比（例えば10:1以上）を含むこと、あるいはマンガン含有触媒ウォッシュコート層及び／又はゾーン中の1つ以上の白金族金属が、白金から本質的になる、又は白金からなることができる（例えば、Pt:Pd重量比が1:0）ことが好ましい。

【0218】

マンガンを含有することによる記載された技術的效果から利益を得るために、マンガン含有触媒ウォッシュコート層及び／又はゾーン中の白金族金属担持量は、好ましくは 2 g f t^{-3} 以上、好ましくは $5\sim 15\text{ g f t}^{-3}$ 、例えば $7\sim 13\text{ g f t}^{-3}$ である。

【0219】

更に、出願人は、マンガンによって減少する初期対経時変化するNO₂へのNO酸化「Δ」の技術的效果は、第2の基材端部、例えば、第3の触媒ウォッシュコートゾーンにより、その第2の端部において画定された触媒ウォッシュコートゾーン中、及び／又は第2の触媒ウォッシュコート層中の、耐熱性金属酸化物支持材料を適切に選択することによって強化され得ることを見出した。

【0220】

この点に関し、出願人は、ヘテロ原子支持材料をドーブしたアルミナの利益を指摘し、このとき好ましくは、ヘテロ原子は、ケイ素及び／又はマンガンであり、又は混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物である。マンガンは、そのようなヘテロ原子として存在し、及び／又は、ウォッシュコート耐熱性金属酸化物支持材料、例えば混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物若しくはシリカをドーブしたアルミナ支持材料と組み合わせた可溶性塩として、例えば、硝酸マンガンとして導入することができ、その後、還元剤を使用し、例えば、クエン酸、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ギ酸、アスコルビン酸などを使用し、支持材料上に沈殿させる。次に、ドーブされたマンガンを含む耐火性金属酸化物支持体に、追加のマンガンを含浸させることができる。

【0221】

したがって、マンガン含有ゾーン又は層内の耐熱性金属酸化物支持材料は、シリカをドーブしたアルミナ、マンガンをドーブしたアルミナ、シリカ及びマンガンの両方をドーブしたアルミナ、混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物、又はマンガンをドーブした「予め形成された」混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物を含むことができる。含浸されたマンガン成分は、耐熱性金属酸化物支持材料上に担持されることができる。

【0222】

混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物は、15重量%以下、例えば0.1~12重量%、又は2.0~10重量%の、Mgとして計算される予備焼成マグネシウム含有量を有することができる。混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物を含む焼成された支持材料は、マグネシウムを欠いた、すなわち非理論空燃比のスピネルを含み得る。最も好ましくは、マンガン含有耐熱性金属酸化物支持材料は、マンガンをドーブした「予め形成された」混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物である。マンガンをドーブしたマグネシウムアルミニウム金属酸化物中のマンガンドープメントの量は、MnO₂として計算される、1~15重量%であり得る。実施例8は、マンガンをドーブしたマグネシウムアルミニウム金属酸化物を含む試料が、初期触媒と経時変化した触媒との間の低下したNO₂/NO_x「Δ」に加えて、「連続発熱」試験によって実証されるように、より低温からの発熱生成において驚くべき改善を示したことを示す。

【0223】

基材

本発明の複合酸化触媒の触媒ウォッシュコート層及び触媒ウォッシュコートゾーン成

10

20

30

40

50

分を担持するための基材は、当該技術分野において周知である。概して、基材はセラミック材料又は金属材料から作製される。

【0224】

基材は、コーディエライト ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)、炭化ケイ素 (SiC)、チタン酸アルミニウム (AT)、 Fe-Cr-Al 合金、 Ni-Cr-Al 合金、又はステンレス鋼合金で作製又は構成されることが好ましい。

【0225】

典型的には、基材はモノリス、すなわちモノリス基材である。好ましくは、モノリスは、フロースルーハニカムモノリス基材又はフィルタリングモノリス基材であり、最も好ましくはハニカムフロースルーモノリス基材である。

【0226】

本発明の複合酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒 (DOC) 又は触媒煤煙フィルタ (CSF) として使用されることが好ましい。実際には、DOC及びCSFで使用される触媒配合物は同様である。しかしながら、一般に、DOCとCSFとの間の原理的な差は、触媒配合物がコーティングされる基材と、コーティング中の白金族金属の量である。

【0227】

典型的には、フロースルーモノリスは、それを貫通して延びる複数のチャンネルを有するハニカムモノリス (例えば、金属又はセラミックのハニカムモノリス) を含み、それらのチャンネルは両端部で開口する。基材がフロースルーモノリスである場合、本発明の複合酸化触媒は、典型的にはディーゼル酸化触媒 (DOC) と呼ばれるか、又はディーゼル酸化触媒 (DOC) として使用される。

【0228】

モノリスがフィルタリングモノリスである場合、フィルタリングモノリスはウォールフローフィルタであることが好ましい。ウォールフローフィルタでは、各吸入チャンネルは、多孔質構造のウォールによって吐出チャンネルから交互に分離されており、逆もまた同様である。吸入チャンネル及び吐出チャンネルは、ハニカム配列を有することが好ましい。ハニカム配列が存在する場合、吸入チャンネルに垂直及び横方向に隣接するチャンネルは上流端部で塞がれていることが好ましく、逆もまた同様である (すなわち、吐出チャンネルに垂直及び横方向に隣接するチャンネルは、下流端部で塞がれる)。いずれかの端部から見たとき、チャンネルの交互に塞がれ、開いている端部は、チェス盤の外観をとる。基材がフィルタリングモノリスである場合、本発明の酸化触媒は、典型的には触媒煤煙フィルタ (CSF) であるか、又は触媒煤煙フィルタ (CSF) として使用される。

【0229】

原則として、基材は、任意の形状又は大きさであってもよい。しかし、基材の形状及び大きさは、通常、触媒中の触媒活性材料の排気ガスへの曝露を最適化するように選択される。基材は、例えば、管状、繊維状、又は微粒子形態を有してもよい。好適な担持基材の例としては、モノリシックハニカムコーディエライト型の基材、モノリシックハニカムSiC型の基材、層状繊維又は編地型の基材、発泡体型の基材、クロスフロー型の基材、金属ワイヤメッシュ型の基材、金属多孔質体型の基材、及びセラミック粒子型の基材が挙げられる。

【0230】

重量エンジン

誤解を避けるため、本発明の第3の態様による重量エンジンは、本明細書の上記「背景技術」の項に記載された定義のいずれかを使用することができる。そのため、例えば、日本向けの特許出願では、日本の排出基準に必要な重量ディーゼル車両の制限を、車両に対する特許請求項に組み込むことができる。欧州又は米国などの法規制も同様である。更に誤解を避けるため、本発明で使用するための重量エンジンは、LNT触媒の通常運転又は脱硫酸に好適なリーン/リッチサイクルを動作するように管理されていない。好ましい構成では、本発明による排気システムはLNTを含まない。

【0231】

本発明の第3の態様による重量圧縮点火機関は、好ましくはディーゼルエンジン、任意選択的に圧縮天然ガス（CNG）エンジンである。重量ディーゼルエンジンは、均一予混合圧縮点火（HCCI）エンジン、予混合圧縮点火（PCCI）エンジン、又は低温燃焼（LTC）エンジンであってもよい。ディーゼルエンジンは、通常の（すなわち従来からの）ディーゼルエンジンであることが好ましい。

【0232】

製造方法

本発明の酸化触媒の製造方法は、当該技術分野において既知である。例えば、国際公開第99/47260号、同第2007/077462号、及び同第2011/080525号を参照されたい。同様に、ウォッシュコートの乾燥及び焼成の条件も周知である。

【0233】

上記に述べたように、あるいは第1の発明態様によると、酸化触媒は、3つ以上の触媒ウォッシュコートゾーン、好ましくは4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含み得る。

【0234】

このような触媒を製造する方法は、第6の発明態様によるものであり、工程（a）において、触媒ウォッシュコート層は、第1の基材端部から基材の全長未満まで延在する第1の触媒ウォッシュコート層であり、この方法は更に、工程（a）の前又は工程（a）の後であるが、いずれの場合も工程（b）の前に、第2の基材端部から基材の全長未満まで延在する長さで第2の触媒ウォッシュコート層を基材に適用して、第1の触媒ウォッシュコート層が部分的に第2の触媒ウォッシュコート層に重なるか、又は第2の触媒ウォッシュコート層が部分的に第1の触媒ウォッシュコート層と重なるようにする工程（a'）を含み、ここでは、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含む。

【0235】

この点に関して、好ましくは、第1の触媒ウォッシュコート層は第1の基材端部から延在でき、第2の触媒ウォッシュコート層は第2の基材端部から延在し、それによって、第2の触媒ウォッシュコート層は、第1の触媒ウォッシュコート層と部分的に重なる。

【0236】

実施形態では、この好ましい方法は、図4及び図5に示されるものなどの構成をもたらすことができ、すなわち、工程（a'）における第2の触媒ウォッシュコート層の適用の軸方向長さ、したがって、第1の触媒ウォッシュコート層と第2の触媒ウォッシュコート層との重なり軸方向長さに応じて、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、基材表面上に支持された第1の触媒ウォッシュコートの単一層を含む。工程（b）における適用L₁の軸方向長さに応じて、第2又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層と第2の触媒ウォッシュコート層との重なりを含み得る。第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の基材端部によってその第2の端部において、かつ第1の触媒ウォッシュコート層の第2の端部によってその第1の端部において、すなわち、第2の基材端部から第1の基材端部の方向に延在する第2の層が、第1の触媒ウォッシュコート層と重なり始める点において画定される基材表面上に支持される、単一のウォッシュコート層を含む。一般に、第3の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部は、第2又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンの第2の端部である。

【0237】

第1の吸入基材端部で本発明の酸化触媒に入る排気ガスは、一般に、第3の触媒ウォッシュコートゾーンより前に、重複領域触媒ウォッシュコートゾーンと接触するため、この構成が好ましい。重複触媒ウォッシュコートゾーン（実施形態に応じて、第2又は第4の触媒ウォッシュコートゾーンのいずれか）は、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの「安定剤」として機能する。重複領域触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの酸化反応の一部又は全てを行うという意味で「安定剤」として機能するが、重複領域触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコートゾーンのものよりもHC及び／又はCOに対してより高い着火温度を有し得る。

【0238】

本発明の第6の態様において、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、工程（a）で適用された触媒ウォッシュコートを含浸させることによって工程（b）で得られるため、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の耐熱性金属酸化物支持材料は、触媒ウォッシュコート、例えば、工程（a）で適用される第1の触媒ウォッシュコート層中の同一の耐熱性金属酸化物支持材料とすることができることが理解されよう。

【0239】

電子プローブマイクロ分析法（EPMA）によって決定されるとき、基材の表面に垂直な方向に、1つ以上の白金族金属成分、及び任意選択的に、1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の不均一な分布を有する第1の触媒ウォッシュコートゾーンであって、1つ以上の白金族金属成分及び任意選択的な第1のアルカリ土類金属成分の濃度が、EPMAによって決定されるとき、基材の表面に向かって垂直方向に減少している、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、一般に、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分が、耐熱性金属酸化物支持材料に急速に固定されず、乾燥中のウォッシュコーティング内で移動可能である方法によって得ることができる。1つ以上の白金族金属成分を含有するウォッシュコーティングを基材に適用し、続いて、コーティング中の1つ以上の白金族金属成分及び任意選択的な1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の移動を可能にする条件を使用して、熱乾燥工程及び焼成工程を行い、その後定位置に固定することができる。このような条件は、特に従来技術における条件は、一般にコーティング内での移動を防止するためにコーティング（すなわちウォッシュコートコーティング）の構成要素を迅速に固定するように選択されるため、当該技術分野において既知である。すなわち、含浸によって、乾燥中のウォッシュコート内の白金族金属塩の移動を回避するための急速な固定条件であると認識される場合、このような移動を可能にする条件であると認識される。

【0240】

蒸発中、湿潤表面への、又は湿潤表面から離れる方向への溶質の移動は、他の技術分野で知られている効果である。ウェットコーティング内での第1の白金族金属（すなわち、白金族金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩）の移動は、リチャーズ式によって表すことができる。

【0241】

【数1】

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) + 1 \right]$$

式中、 t は時間（例えば、溶媒（すなわち水）の実質的に又は完全に蒸発する前の時間）であり、 θ は典型的にはコーティングの溶媒（すなわち、水）含有量であり、 K は透水係数であり、 z は位置水頭であり、 ψ は圧力水頭である。透水係数は、第1の支持材料及び／又は存在し得る任意の他の支持材料の透水係数によって近似することができる。

【0242】

基材の表面に垂直な方向に、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の不均一な分布を有する触媒ウォッシュコートゾーンを達成する方法は、

（a）耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属成分と、を含む、水性スラリーを提供することと、

（b）水性スラリーを基材上に適用して、ウォッシュコーティングを形成することと、

（c）ウォッシュコーティングを乾燥及び焼成することであって、この乾燥条件により、少なくとも1つ以上の白金族金属成分及び、任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属成分が基材に向かって又はそれから離れる方向に流れ、例えば、基材の表面に垂直な方向に、1つ以上の白金族金属及び、任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属成分の不均

一な分布を得ることを可能にする、ことと、を含む。

【0243】

ウォッシュコーティングは、2つ以上の白金族金属成分を含むことができ、第1の白金族金属成分を第1の白金族金属成分と呼ぶことができ、第2の白金族金属成分を第2の白金族金属成分と呼ぶことができる。

【0244】

通常、耐熱性金属酸化物支持材料、第1の白金族金属成分及び第2の白金族金属成分のうちの少なくとも1つは不溶性である。しかしながら、スラリーは、例えば、耐熱性金属酸化物支持材料、第1の白金族金属成分及び第2の白金族金属成分のうちの1つ以上の前駆体が全て可溶性（すなわち、溶解される）場合、溶液を含んでもよいことを理解されたい。

10

【0245】

典型的には、耐熱性金属酸化物支持材料前駆体は、コーティングを乾燥及び／又は焼成した後に、耐熱性金属酸化物支持材料への変換を受ける化合物である。かかる耐熱性金属酸化物支持材料前駆体は、当該技術分野において周知であり、例えば、 γ -アルミナの前駆体としてのペーマイトが挙げられる。

【0246】

一般に、第1の白金族金属成分は、第1の白金族金属の塩であるか、又は第1の白金族金属である（すなわち、第1の白金族金属自体である）。好ましくは、第1の白金族金属成分は、第1の白金族金属の塩である。第1の白金族金属の塩は、第1の白金族金属の硝酸塩、第1の白金族金属の酢酸塩、又は第1の白金族金属のカルボン酸塩（例えば、クエン酸塩）であってもよい。

20

【0247】

第2の白金族金属成分は、典型的には、第2の白金族金属の塩であるか、又は第2の白金族金属である（すなわち、第2の白金族金属自体である）。第2の白金族金属成分が、第2の白金族金属の塩であることが好ましい。第2の白金族金属の塩は、第2の白金族金属の硝酸塩、第2の白金族金属の酢酸塩、又は第2の白金族金属のカルボン酸塩（例えば、クエン酸塩）であってもよい。

【0248】

2つ以上の異なる白金族金属が使用される場合（例えば、第1の白金族金属は第2の白金族金属とは異なる）、存在する金属の違いから生じる、第2の白金族金属成分と比較して第1の白金族金属成分の移動度の差がある場合があり、ウォッシュコート層中の他の（又は互いの）白金族金属と比較して、それぞれの白金族金属の異なる分布プロファイルをもたらす（図6参照）。触媒ウォッシュコート層中に存在する1つ以上の白金族金属成分に対するアルカリ土類金属の移動度の差にも当てはまる。白金族金属成分が白金族金属の塩であるときに適切なアニオンを選択することにより、白金族金属成分の触媒ウォッシュコート層内の移動度、及びまた好ましい垂直方向の流れも変化させることができる。白金族金属成分はまた、耐熱性金属酸化物支持材料と異なるように相互作用する場合があります、これを基準にして選択されてもよい。同様に、触媒ウォッシュコート層内での、アルカリ土類金属成分の移動度を、その溶質塩の適切な選択によって変えることが可能である。

30

40

【0249】

第1の白金族金属の塩の対アニオンは、第2の白金族金属の塩の対アニオンとは異なることが好ましい。例えば、第1の白金族金属成分は、硝酸パラジウムであってもよく、第2の白金族金属成分は、白金カルボン酸塩であってもよい。硝酸アニオンは、カルボン酸アニオンと異なる。

【0250】

白金族金属成分の少なくとも1つの移動度は、他の白金族金属成分と混合する前に、支持材料上に担持させること（すなわち、白金族金属成分を予め固定すること）によって変更することができる。例えば、予め固定された第1の白金族金属／第1の耐熱性金属酸化物支持材料を、第2の耐熱性金属酸化物支持材料及び水性の第2の白金族金属塩、及び

50

任意選択的に1つ以上のアルカリ土類金属の水性塩と混合してもよい。

【0251】

第1の白金族金属成分が第1の耐熱性金属酸化物支持材料前駆体上で支持され得る1つの方法は、(i)第1の耐熱性金属酸化物支持材料前駆体及び第1の白金族金属成分を溶液中で混合し、最終の第1の耐熱性金属酸化物支持材料を、好ましくは含浸するか、又は細孔を満たすこと、及び(ii)水溶液を乾燥及び／又は焼成し、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に担持された第1の白金族金属成分(例えば、第1の白金族金属)を提供すること、による。工程(i)の後に、還元剤を添加して第1の白金族金属成分を還元し、第1の支持材料を、好ましくは含浸するか、又は細孔を満たす工程(i)(a)が続く場合がある。工程(i)及び／又は(ii)(a)において、存在する白金族金属成分のみが第1の白金族金属成分であることが好ましい。

10

【0252】

したがって、上記方法の工程(a)は、(a)第1の支持材料前駆体上に担持された、第2の白金族金属成分と、第1の白金族金属成分と、を含む、水性スラリーを提供する工程であってもよい。

【0253】

工程(b)に関して、スラリー又はウォッシュコート基材に適用する方法は、当該技術分野において周知である(例えば、出願人による国際公開第99/47260号を参照されたい)。

【0254】

一実施形態において、工程(c)は、少なくとも第1の白金族金属成分及び第2の白金族金属成分が、基材表面を表す平面に垂直な方向で互いに異なる速度で流れることを可能にする乾燥条件を使用して、コーティングを乾燥させることを含む。別の実施形態では、工程(c)は、第1の白金族金属成分のみが基材に向かって又はそれから離れる方向に流れることを可能にする乾燥条件を使用して、コーティングを乾燥させることを含む。

20

【0255】

工程(c)は、白金族金属成分が、通常は基材又は耐熱性金属酸化物支持材料上に固定される点を決定する。使用される乾燥条件は、コーティング中に存在する材料(例えば、白金族金属成分、アルカリ土類金属成分、耐熱性金属酸化物支持材料など)の同一性、及び酸化触媒のサイズ(例えば、触媒の用途に応じて変化する基材のサイズ)に依存する。

30

【0256】

典型的には、乾燥条件は、コーティングを少なくとも15分、好ましくは少なくとも20分間乾燥させることを含む。第1の白金族金属及び任意のアルカリ土類金属の不均一な分布は、このような条件を使用して得ることができる。乾燥時間が約5分以下であるとき、均一な分布が得られる傾向がある。

【0257】

その後、コーティングは、400～800℃の温度、好ましくは450～600℃、より好ましくは少なくとも500℃の温度で焼成され得る。

【0258】

一例として、第1の触媒ウォッシュコート層が、第1の担持量、及び、2つ以上の白金族金属成分として白金とパラジウムとの重量比を含み、1つ以上のアルカリ土類金属成分がバリウムである場合、白金族金属及びバリウムの両方が、好ましいシリカ含有量でシリカをドーブしたアルミナである耐熱性金属酸化物支持材料上に担持され、このような第1の触媒ウォッシュコート層に、比較的高濃度の白金及びパラジウム塩の水溶液を含浸させて、上記の乾燥方法の適用後に第1の触媒ウォッシュコートゾーンを形成し、パラジウム及びバリウムは、露出した触媒ウォッシュコート層表面により容易に移動し、EPMAにより「クラスト」として観察されることが見出された。下層の耐熱性金属酸化物支持材料に予め固定されていないとき、白金成分は、第1の触媒ウォッシュコート層の断面内の同じ露出面に向かっていくらかの可動性を示し、パラジウム及びバリウムと比べて、第1の触媒ウォッシュコート層の断面にわたって比較的より均一に分布したままである。完成

40

50

した製品は、発熱生成に対する有益な活性を実証することが見出されている。この効果は、以下の実施例 1、2、3、5 及び 6 にも部分的に示される。

【0259】

排気システム

本発明の第 2 の態様による排気システムは、本発明による複合酸化触媒と、その下流に配置された煤煙フィルタ基材と、を含み、複合酸化触媒の第 1 の基材端部は上流側に向けられている。

【0260】

煤煙フィルタ基材は、触媒配合物であってもよく、典型的には、触媒配合物でコーティングされてもよい。

【0261】

煤煙フィルタの触媒配合物は、(i) 粒子状物質 (PM) 並びに／又は (ii) 一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC)、の酸化に好適であり得る。触媒配合物が PM の酸化に好適である場合、得られる排出ガス制御装置は、触媒煤煙フィルタ (CSF) として知られている。典型的には、CSF の触媒配合物は、上記に定義したような、第 1 の白金族金属及び／又は第 2 の白金族金属などの白金族金属を含む。

【0262】

SCR 触媒はまた、当該技術分野において周知であり、フロースルー基材又はウォールフローフィルタ基材などの濾過基材上にコーティングすることができる。本発明の排気システムが、例えば、フロースルー基材モノリス上にコーティングされた SCR 触媒を含む場合、排気システムは、アンモニア又は尿素などの窒素系還元剤を、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) を酸化するための触媒 (本発明による複合酸化触媒又は本発明による複合酸化触媒の下流に配置された CSF) の下流、及び SCR 触媒の上流の排気ガス中に噴射するための噴射装置を更に備えてもよい。排気システムは、複合酸化触媒を炭化水素と接触させて、下流煤煙フィルタを再生するための発熱を生成させるために、排気ガスに炭化水素を混入するエンジン管理手段を更に備えてもよい。あるいは、又はそれに加えて、炭化水素噴射は、エンジンマニホールドから下流であるが複合酸化触媒の上流で炭化水素燃料を排気ガス中に噴射するための独立型炭化水素噴射装置を介して促進され得る。

【0263】

CSF 触媒配合物の代わりに、煤煙フィルタ基材、好ましくはウォールフローフィルタを、SCR 触媒でコーティングすることができ、その場合、SCR 触媒と呼ばれる。

【0264】

一般に、SCR 触媒は、排気ガス温度 (つまり触媒の温度) が低すぎるため、圧縮点火機関の始動直後に排気ガス中の相当量の NO_x を低減することができない。リーン NO_x トラップ触媒 (例えば、 NO_x 吸着触媒) は、例えば、SCR 触媒の上流に用いられており、SCR 触媒がより高い排気ガス温度で活性状態になるまで NO_x を貯蔵することができる。しかしながら、リーン NO_x トラップ触媒は、多くの場合、排気ガスの流量が大きいとき (例えば、エンジンが高速サイクルで運転されるとき)、 NO_x を十分に貯蔵できない。

【0265】

本発明の第 2 の態様によれば、本発明に適用される排気システムは、添付の図 8 A ~ D に示される。第 1 の排気システムの実施形態 (図 8 A 参照) は、フロースルーハニカム基材モノリス (図 8 A の項目 42 を参照) 上の本発明の複合酸化触媒と、選択的触媒還元フィルタ (SCR F) 触媒とを含む。このような構成は、DOC / SCR F と呼ばれることがある。本実施形態はまた、選択的触媒還元フィルタ (SCR F) 触媒と組み合わせた、燃焼機関、特に圧縮点火機関からの排気ガスを処理するための複合酸化触媒の使用にも関する。好ましくは、複合酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒であるか、又はディーゼル酸化触媒として使用される。典型的には、本発明の複合酸化触媒の後に選択的接触還元フィルタ (SCR F) 触媒が続く (例えば、複合酸化触媒の方が上流にある)。窒素系還元剤噴射装置は、複合酸化触媒と選択的接触還元フィルタ (SCR) 触媒との間に配置され得

10

20

30

40

50

る。したがって、複合酸化触媒の後に、窒素系還元剤噴射装置が続いてもよく（例えば、複合酸化触媒の方が上流にある）、窒素系還元剤噴射装置の後に、選択的触媒還元フィルタ（ＳＣＲＦ）触媒が続いてもよい（例えば、窒素系還元剤噴射装置の方が上流にある）。【０２６６】

第２の排気システムの実施形態（図８Ｂ参照）において、排気システムは、フロースルーハニカム基材モノリス上の本発明の複合酸化触媒と、（触媒されない）ディーゼル微粒子フィルタ（ＤＰＦ）又は触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）の１つを含む。このような構成は、ＤＯＣ／ＤＰＦ又はＤＯＣ／ＣＳＦと呼ばれることがある。本実施形態はまた、ディーゼル微粒子フィルタ又は触媒煤煙フィルタと組み合わせた、燃焼機関、特に圧縮点火機関からの排気ガスを処理するための複合酸化触媒の使用にも関する。好ましくは、複合酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒であるか、又はディーゼル酸化触媒として使用される。複合酸化触媒の後に、典型的には、ディーゼル微粒子フィルタ又は触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）が続く（例えば、複合酸化触媒の方が上流にある）。したがって、例えば、複合酸化触媒の吐出部は、ディーゼル微粒子フィルタ又は触媒煤煙フィルタの吸入部に接続される。

10

【０２６７】

第３の排気システムの実施形態（図８Ｃ参照）は、フロースルーハニカム基材モノリス上の本発明の複合酸化触媒と、ディーゼル微粒子フィルタ又は触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）と、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒と、を含む、排気システムに関する。このような構成は、ＤＯＣ／ＤＰＦ／ＳＣＲ又はＤＯＣ／ＣＳＦ／ＳＣＲと呼ばれることがある。本実施形態はまた、ディーゼル微粒子フィルタ又は触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）のいずれか、及び選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒と組み合わせた、燃焼機関、特に圧縮点火機関からの排気ガスを処理するための複合酸化触媒の使用にも関し、好ましくは酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒であるか、又はディーゼル酸化触媒として使用されるものである。複合酸化触媒の後に、典型的には、ディーゼル微粒子フィルタ又は触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）が続く（例えば、複合酸化触媒の方が上流にある）。ＤＰＦ又はＣＳＦの後に、典型的には、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒が続く（例えば、ＤＰＦ又はＣＳＦの方が上流にある）。窒素系還元剤噴射装置は、ＤＰＦ又はＣＳＦと選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒との間に配置され得る。したがって、ＤＰＦ又はＣＳＦの後に、窒素系還元剤噴射装置が続いてもよく（例えば、ＤＰＦ又はＣＳＦの方が上流にある）、窒素系還元剤噴射装置の後に、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒が続いてもよい（例えば、上流にある）。

20

30

【０２６８】

第４の排気システムの実施形態（図８Ａ参照）は、ウォールフロー基材モノリス上の本発明の複合酸化触媒（ＣＳＦ、図８Ａの項目４２を参照）と、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒とを含む排気システムに関する。これは、ＣＳＦ／ＳＣＲ構成でもある。本実施形態の更なる態様は、ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）及び選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒と組み合わせた、圧縮点火機関からの排気ガスを処理するための複合酸化触媒の使用に関し、好ましくは複合酸化触媒は、触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）であるか、又はＣＳＦとして使用されるものである。ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）の後に、典型的には、本発明の複合酸化触媒の後に続く（例えば、ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）の方が上流にある）。典型的には、本発明の複合酸化触媒の後に選択的接触還元（ＳＣＲ）触媒が続く（例えば、複合酸化触媒の方が上流にある）。窒素系還元剤噴射装置は、複合酸化触媒と選択的接触還元（ＳＣＲ）触媒との間に配置されてもよい。したがって、複合酸化触媒の後に、窒素系還元剤噴射装置が続いてもよく（例えば、複合酸化触媒の方が上流にある）、窒素系還元剤噴射装置の後に、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒が続いてもよい（例えば、窒素系還元剤噴射装置の方が上流にある）。

40

【０２６９】

第５の排気システムの実施形態（図８Ｄ参照）において、排気システムは、好ましくはＤＯＣとしての本発明の複合酸化触媒と、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒と、触媒煤煙フィルタ（ＣＳＦ）又はディーゼル微粒子フィルタ（ＤＰＦ）のいずれかと、を含む。こ

50

の構成は、DOC/SCR/CSF又はDOC/SCR/DPFのいずれかである。本実施形態はまた、選択的触媒還元（SCR）触媒及び触媒煤煙フィルタ（CSF）又はディーゼル微粒子フィルタ（DPF）のいずれかと組み合わせた、燃焼機関、特に圧縮点火機関からの排気ガスを処理するための複合酸化触媒の使用にも関し、好ましくは複合酸化触媒は、ディーゼル酸化触媒であるか、又はディーゼル酸化触媒として使用されるものである。

【0270】

このような構成は、図8A～図8Dにそれぞれ示されており、図中、項目30は、重量ディーゼルエンジンであり、項目32は、重量ディーゼルエンジンの排気システムであり、項目34は、排気ガスを重量ディーゼルエンジンから排気システムの構成要素（42、44、50）に、又は排気システムから大気36まで搬送するためのパイプであり、項目38は、炭化水素燃料を、エンジンマニホールド40の下流かつ本発明による複合酸化触媒42（例えば、図1～図5に例示された複合酸化触媒のうちのいずれか1つ）の上流の排気ガス中に噴射するための噴射装置であり、第1の触媒ウォッシュコートゾーン1は、上流に向けられ、複合酸化触媒の基材は、フローズルー基材モノリス又はウォールフローフィルタ基材モノリスであり得、項目44は、ディーゼル微粒子フィルタ（DPF）又は触媒煤煙フィルタ（CSF）であり、項目46は、流れている排気ガス中に、リザーバ48内に保持された窒素系還元剤前駆体流体、例えば尿素を噴射するための噴射装置であり、項目50は、フローズルー基材モノリス又はウォールフローフィルタ基材モノリス（SCRF）上にコーティングされた選択的触媒還元触媒（SCR）である。

【0271】

代替発明の定義

本発明はまた、以下の定義のうちの1つ以上に従って定義され得る。

1. 車両用、好ましくは重量ディーゼル車両用の圧縮点火内燃機関によって生成される排気ガス、及び排気システム内の粒子状物質フィルタの上流を処理するために、排気システム内で使用するための複合酸化触媒であって、この複合酸化触媒は、

基材であって、全長L及び長手方向軸を有し、第1の基材端部と第2の基材端部との間に軸方向に延在する基材表面を有する、基材、と、

基材表面上及び基材表面に沿って軸方向に直列に配置された2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンであって、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、長さ L_1 を有し、 $L_1 < L$ であり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の端部において、長さ L_2 を有する第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によって画定され、 $L_2 < L$ であり、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む、その上に支持された2つ以上の白金族金属成分とを含み、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含む、2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンと、を含む、

基材体積の立方フィート当たりの白金族金属のグラム数（ $g/f t^3$ ）で定義される、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量よりも大きく、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に支持される、1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分を含む、複合酸化触媒。

2. 第1の触媒ウォッシュコートゾーン（1）中の白金とパラジウムとの重量比は、1：1未満～1：3以上である、1に記載の圧縮点火内燃機関。

3. 第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、その第2の端部において、第2の基材端部によって画定される、1又は2に記載の圧縮点火内燃機関。

4. 3つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンを含み、第3の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含む第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、その第2の端部において、第2の基材端部によって画定され、基材体積の1立方フィート当たりの白金族金属のグラム数（ $g/f t^3$ ）で定義された第3の触媒ウォ

ッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量よりも小さい、1又は2に記載の複合酸化触媒。

5. 4つの触媒ウォッシュコートゾーンを含み、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンと第3の触媒ウォッシュコートゾーンとの間に配置され、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第4の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、その第1の端部において、第2の触媒ウォッシュコートの第2の端部によって画定され、その第2の端部において、第3の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によって画定され、基材体積の1立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) で定義された第4の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン及び第3の触媒ウォッシュコートゾーンのそれぞれにおける総白金族金属担持量よりも大きい、4に記載の複合酸化触媒。

10

6. 第1の触媒ウォッシュコート層と、第2の触媒ウォッシュコート層とを含み、第1の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、長さ L_3 を有し、 $L_3 < L$ であり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、長さ L_4 を有し、 $L_4 < L$ であり、第2の端部において、第2の基材端部によって画定され、第4の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層の2層重複領域を含み、第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、重複領域に含まれない第2の触媒ウォッシュコート層の単一層を含む、5に記載の複合酸化触媒。

20

7. 3つの触媒ウォッシュコートゾーンを含み、第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第2の端部によってその第1の端部において画定される、4に記載の複合酸化触媒。

8. 第1の触媒ウォッシュコート層と、第2の触媒ウォッシュコート層とを含み、第1の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、長さ L_3 を有し、 $L_3 < L$ であり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含み、長さ L_4 を有し、 $L_4 < L$ であり、第2の端部において、第2の基材端部によって画定され、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層及び第2の触媒ウォッシュコート層の2層重複領域を含み、第3の触媒ウォッシュコートゾーンは、重複領域に含まれない第2の触媒ウォッシュコート層の単一層を含む、7に記載の複合酸化触媒。

30

9. 触媒ウォッシュコートゾーンは、その第2の端部において、第2の基材端部によって画定され、マンガンを含み、及び/又は第2の触媒ウォッシュコート層はマンガンを含む、2～8のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

10. マンガン含有ゾーン又は層中の耐熱性金属酸化物支持材料が、シリカをドーブしたアルミナ、マンガンドーブしたアルミナ、シリカ及びマンガンの両方をドーブしたアルミナ、混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物、又はマンガンドーブした混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物を含む、9に記載の複合酸化触媒。

40

11. 含浸されたマンガン成分が耐熱性金属酸化物支持材料上に担持されている、9又は10に記載の複合酸化触媒。

12. 第2のウォッシュコート層又は第3の触媒ウォッシュコートゾーンの1つ以上の白金族金属成分は、白金から本質的になる、4～11のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

13. 第1の触媒ウォッシュコート層の1つ以上の白金族金属成分は、白金とパラジウムとの両方からなる、6～12のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

14. 第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量が、元素金属として計算して $100 \text{ g} / \text{ft}^3$ 未満である、1～13のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

15. 第2の触媒ウォッシュコートゾーンの1つ以上の白金族金属成分は、白金とパ

50

ラジウムとの両方を含む、1～14のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

16. 第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金とパラジウムとの質量比が、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の白金とパラジウムとの質量比よりも大きい、15に記載の複合酸化触媒。

17. 第1の触媒ウォッシュコートゾーンの後の基材長さLに沿って直列に配列された各連続触媒ウォッシュコートゾーンの白金とパラジウムとの質量比は、直前の触媒ウォッシュコートゾーンよりも大きい、5～16のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

18. L_1 がLの50%未満である、1～17のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

19. 元素金属として計算されると、 $5 \sim 60 \text{ g} / \text{ft}^3$ の全体としての基材上の総白金族金属担持量を含む、1～18のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

20. 元素金属として計算されると、第1の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総アルカル金属担持量は $10 \sim 100 \text{ g} / \text{ft}^3$ である、1～19のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

21. 第1の触媒ウォッシュコートゾーンにおける総元素アルカリ土類金属と総元素白金族金属との重量比は1:1未満である、1～20のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

22. 第1の触媒ウォッシュコートゾーンのアルカリ土類金属は、バリウム(Ba)又はストロンチウム(Sr)、好ましくはBaを含む、1～21のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

23. 第1の触媒ウォッシュコートゾーンが、電子プローブマイクロ分析法(EPMA)によって決定されるとき、基材表面に垂直の方向に、1つ以上の白金族金属成分及び／又は1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分の不均一な分布を有し、1つ以上の白金族金属成分及び／又は第1のアルカリ土類金属成分の濃度は、基材表面に向かって垂直方向に減少する、1～22のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

24. 少なくとも第1の耐熱性金属酸化物支持材料は、ヘテロ原子、好ましくはシリカをドーブしたアルミナを含む、1～23のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

25. 使用時にリン及び／又は亜鉛汚染から下層の第1の触媒ウォッシュコートゾーンの少なくとも一部を保護するために、第1の基材端部から軸方向に延在するウォッシュコート被覆層を含み、ウォッシュコート被覆層は、 $0.8 \text{ g} / \text{in}^3$ を超える粒子状金属酸化物担持量を含む、1～24のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

26. ウォッシュコート被覆層における粒子状金属酸化物は、 10 nm 以上の平均細孔径を有し、及び／又はウォッシュコート被覆層は、 10 nm 以上の平均粒子間細孔径を有する、25に記載の複合酸化触媒。

27. ウォッシュコート被覆層における粒子状金属酸化物は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア、及びそれらの任意の2つ以上の混合酸化物若しくは複合酸化物、又はアルミノケイ酸塩ゼオライトからなる群から選択される、25又は26に記載の複合酸化触媒。

28. ウォッシュコート被覆層における粒子状金属酸化物は、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える比表面積を有する、25、26又は27に記載の複合酸化触媒。

29. ウォッシュコート被覆層における粒子状金属酸化物は、白金、又はPt:Pd重量比が1:1以上の白金とパラジウムとの組み合わせである白金族金属を支持する、25～28のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

30. ウォッシュコート被覆層の白金族金属担持量は $1 \sim 35 \text{ g} / \text{ft}^3$ である、29に記載の複合酸化触媒。

31. 基材はハニカムフロースルー基材モノリスである、1～30のいずれか一つに記載の複合酸化触媒。

32. 1～31のいずれか一つに記載の複合酸化触媒と、酸化触媒の下流に配置された煤煙フィルタ基材とを含み、複合酸化触媒の第1の基材端部は上流に向けられている、車両用の圧縮点火機関のための排気システム。

33. 煤煙フィルタ基材は、白金族金属触媒又は選択的触媒還元触媒で触媒される触

10

20

30

40

50

媒煤煙フィルタ基材である、32に記載の排気システム。

34. 液体炭化水素源に接続された液体炭化水素用の噴射装置を含み、噴射装置は、エンジンの下流の排気システム内を流れる排気ガス中に液体炭化水素を噴射するように配置されている、32又は33に記載の排気システム。

35. 選択的触媒還元触媒で触媒される媒煤煙フィルタ基材の下流に配置された基材を含む、32、33又は34に記載の排気システム。

36. 選択的触媒還元触媒を含み、システムは、窒素系還元剤又は窒素系還元剤前駆体源に接続された窒素系還元剤又はその前駆体用の噴射装置を含み、噴射装置は、複合酸化触媒の下流かつ選択的触媒還元触媒を含む基材の上流を流れる排気ガス中に、窒素系還元剤又は窒素還元剤前駆体を噴射するように配置されている、33、34又は35に記載の排気システム。

10

37. 32～36のいずれか一つに記載の排気システムを含む、重量ディーゼル車両用の圧縮点火内燃機関であって、複合酸化触媒の第1の基材端部は上流に向けられている、圧縮点火内燃機関。

38. 37に記載の圧縮点火内燃機関を含む、重量ディーゼル車両。

39. 酸化触媒を高濃度の炭化水素燃料を含む排気ガスと接触させることにより、通常運転条件に対して排気システム内を流れる排気ガス中の高濃度の炭化水素燃料から発熱がもたらされることにより、車両用の圧縮点火内燃機関の排気システムにおいて複合酸化触媒の下流に配置された媒煤煙フィルタを加熱するための、1～31のいずれか一つに記載の複合酸化触媒の使用。

20

40. 車両用圧縮点火内燃機関により生成される排気ガスを処理するために排気システムで使用するための複合酸化触媒を製造する方法であって、複合酸化触媒は、

全長 L 及び長手方向軸を有し、第1の基材端部と第2の基材端部との間に軸方向に延在する基材表面を有する、基材と、

基材表面上及び基材表面に沿って軸方向に直列に配置された2つ以上の触媒ウォッシュコートゾーンであって、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、長さ L_1 を有し、 $L_1 < L$ であり、一端において、第1の基材端部によって画定され、第2の端部において、長さ L_2 を有する第2の触媒ウォッシュコートゾーンの第1の端部によって画定され、 $L_2 < L$ であり、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料と、白金とパラジウムとの重量比が1未満の白金とパラジウムとの両方を含む、その上に支持された2つ以上の白金族金属成分とを含み、第2の触媒ウォッシュコートゾーンは、第2の耐熱性金属酸化物支持材料と、その上に支持された1つ以上の白金族金属成分とを含む、触媒ウォッシュコートゾーン、とを含み、

30

基材体積の立方フィート当たりの白金族金属のグラム数 (g / ft^3) で定義される、第1の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量は、第2の触媒ウォッシュコートゾーン中の総白金族金属担持量よりも大きく、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の耐熱性金属酸化物支持材料上に支持される、1つ以上の第1のアルカリ土類金属成分を含み、当該方法は、

(a) 触媒ウォッシュコート層を、基材表面に、基材の1つの端部から延在する長さ分適用する工程であって、触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分と、を含む、工程と、

40

(b) 一端において、第1の基材端部によって画定された長さ L_1 のゾーン内の触媒ウォッシュコート層に、1つ以上の白金族金属を含有する溶液を含浸させる工程と、含み、

1つ以上のアルカリ土類金属成分は、工程(a)の触媒ウォッシュコート層及び／又は工程(b)で使用される含浸溶液中に存在する、方法。

41. 工程(a)において、触媒ウォッシュコートは基材の全長 L に沿って延在する、40に記載の方法。

42. 工程(a)において、触媒ウォッシュコート層は、第1の基材端部から基材の全長未満まで延在する第1の触媒ウォッシュコート層であり、当該方法は、工程(a)の

50

前又は工程（a）の後であるが、いずれの場合も工程（b）の前に、第2の基材端部から基材の全長未満まで延在する長さで第2の触媒ウォッシュコート層を基材に適用し、第1の触媒ウォッシュコート層が部分的に第2の触媒ウォッシュコート層に重なり、又は第2の触媒ウォッシュコート層が部分的に第1の触媒ウォッシュコート層と重なるようにする工程（a'）を更に含み、第2の触媒ウォッシュコート層は、耐熱性金属酸化物支持材料と、1つ以上の白金族金属成分とを含む、40に記載の方法。

43. 第1の触媒ウォッシュコート層が第1の基材端部から延在し、第2の触媒ウォッシュコート層が第2の基材端部から延在し、それによって第2の触媒ウォッシュコート層が第1の触媒ウォッシュコート層に部分的に重なる、42に記載の方法。

【0272】

定義

白金族金属（例えば、第1の白金族金属又は第2の白金族金属）の、基材の表面に垂直な方向（例えば、直線）における分布に関する任意の言及は、一般に、触媒層が配置されている基材の同じ表面に垂直な方向を指す。参照目的のために、基材の表面は、概して水平（すなわち、長手方向）平面にある。基材の表面に垂直な方向は、典型的には、基材の表面に垂直な触媒層（すなわち、触媒層の厚さを露出させる断面平面）を通る断面平面内の方向である。断面平面は、概して垂直（すなわち、横断）面である。断面平面は、触媒層が配置されている表面に垂直である。より典型的には、断面平面は、基材の吸入端面及び／又は基材の吐出端面（すなわち、吸入端面を含む平面及び／又は吐出端面を含む平面）と実質的に平行である。この文脈における「実質的に平行」への任意の言及は、基材の断面平面と吸入端面又は吐出端面との間の、5°未満、好ましくは2.5°未満、より好ましくは1°未満（例えば0.5°未満）の角度を指す。

【0273】

「基材の表面」への任意の言及は、一般に、基材を通るチャネルの壁の表面を指す。

【0274】

本明細書で使用するとき、用語「層」（例えば、触媒層）は、基材の表面又は別の層の表面などの表面上に広がる、ある厚さの材料を指し、典型的には、明確な境界又は縁部を有する（すなわち、従来の分析技術（例えば、透過型電子顕微鏡）を使用して、組成的に異なる第2の層から第1の層を区別することが可能である）。

【0275】

白金族金属の分布に対して本明細書で使用するとき、用語「均一」は、一般に、組成物中の任意の点における白金族金属の量が、組成物全体（例えば層）における白金族金属の平均量の±20%以内である組成物（例えば、層）を指す。好ましくは、組成物中の任意の点における白金族金属の量は、組成物全体（例えば層）における白金族金属の平均量の±10%、より好ましくは±5%、更により好ましくは±1%以内である。白金族金属の平均量は、その組成物の調製中に測定される白金族金属の量に相当するべきである。組成物中の任意の点における白金族金属の量は、透過型電子顕微鏡を用いたEDX分析などの従来の分析技術を使用して決定することができる。

【0276】

本明細書で使用される用語「混合酸化物」は、概して、当該技術分野において従来知られているように、単相にての酸化物の混合物を指す。

【0277】

本明細書で使用される用語「複合酸化物」は、概して、当該技術分野において従来知られているように、2つ以上の相を有する酸化物の組成物を指す。

【0278】

用語「担持量」は、白金族金属成分、アルカリ土類金属成分、又は、触媒ウォッシュコートゾーン、触媒ウォッシュコート層中に存在する、若しくは全体として基材上に存在する、耐熱性金属酸化物支持材料上に担持される、1つ以上の白金族金属成分及び1つ以上のアルカリ土類金属成分の両方を含むウォッシュコート配合物などの成分の、濃度を定義するために使用される。EPMA又はXRF法によって、各白金族金属成分又は各ア

10

20

30

40

50

ルカリ土類金属成分の局所濃度を決定することが可能である。本明細書及び従来技術で
使用される担持量の単位は、一般に、使用される基材の体積に概ね関連する、 g ft^{-3} 若
しくは g in^{-3} 、又はそれらの SI 単位に相当するグラム／リットルで表される。体積
成分は、例えばウォッシュコート層が適用される基材の体積成分に関する。典型的には、
比較的低濃度の成分は、ある量の 100 分の 1 又は 1000 分の 1 を参照する必要がない
意味のある量にするために、「 g ft^{-3} 」として与えられ、ウォッシュコート総適用量
など、より高濃度の量が「 g in^{-3} 」として与えられる。技術常識の慣習により、担持
量の単位の「体積」成分は、基材が固体である、例えば、シリンダの全体積であると仮定
し、基材が、基材組成物から作製された壁によって画定された内部を延在するチャネルを
有すること、又は基材組成物が本質的に多孔質であるという事実を無視する。

10

【0279】

用語「含む (comprising)」は、指定された要素が必須であることを意味すること
を意図するものであるが、他の要素が追加されてもよく、それでもなお、特許請求の範囲
内の構成物を形成する。

【0280】

本明細書で使用されるとき、「本質的になる」という表現は、より広義の「含む」の
代わりになり得、ある特徴の範囲を、特定の材料又は工程、及び、その特徴若しくは他の
請求項の特徴と組み合わせたその特徴の基本的かつ新規な特性及び機能に実質的に影響を
及ぼさない任意の他の材料又は工程を含むように限定する。触媒ウォッシュコートゾーン
が白金から本質的になる場合、これは、白金からなることを意図しているが、他の白金族
金属、例えばパラジウムが、例えば、製造中にパラジウムが触媒ウォッシュコートゾーン
に移動したために、最終生成物の触媒ウォッシュコートゾーンに非意図的に存在し得るこ
とを意味する。この文脈では、「から本質的になる」は、白金から本質的になると定義さ
れる触媒ウォッシュコートゾーン中に、非意図的にパラジウムが存在することを除外しな
い。用語「から本質的になる」は、「からなる」という表現を包含し、「含む」又は「か
らなる」のいずれかと互換可能である。「からなる」は、通常それに関連する不純物を除
いて、列挙されたもの以外の材料を含めることに対して請求項を閉鎖する。

20

【0281】

本発明による複合酸化触媒に関して、本発明の基本的かつ新規な特徴は、少なくとも
2つの触媒ウォッシュコートゾーンが基材表面上及び基材表面に沿って軸方向に直列に配
置されている基材であって、一端において、基材の吸入端によって画定された第1の触媒
ウォッシュコートゾーンは、耐熱性金属酸化物支持材料と、Pt:Pdの重量比が1未満
の白金とパラジウムとの両方と、バリウムとを含み、第2の触媒ウォッシュコートゾーン
は、耐熱性金属酸化物支持材料と、白金リッチなPt:Pd比が3:2を超える白金とパ
ラジウムとの両方を含む、基材である。

30

【0282】

表現「白金族金属」（例えば、第1の白金族金属又は第2の白金族金属）の文脈にお
いて、触媒中の正確な触媒種を特徴付けることが困難であることが多く、白金族金属は、
元素金属形態で存在しない場合があることを理解されたい。「白金族金属...から本質
的になる」への任意の言及は、白金族金属の元素形態、白金族金属を含む合金、又は白
金族金属を含む化合物（例えば、白金族金属の酸化物）の「白金族金属部分」を包含する。
好ましくは、任意のそのような「白金族金属部分」は、白金族金属の元素形態又は白金族
金属を含有する合金、より好ましくは白金族金属の元素形態である。

40

【0283】

上記発明3の陳述の実施形態及び図1を参照すると、第1の触媒ウォッシュコート層
及び第2の触媒ウォッシュコート層は、「第1のウォッシュコート層と第2のウォッシュ
コート層との間で実質的に重なることなく」、互いに当接し、用語「実質的に重なる」は
、第1の触媒ウォッシュコートコーティングと第2の触媒ウォッシュコートコーティング
との間に間隙がない生成物を含むことを意図する。実際には、2つの複合ウォッシュコ
ート層の間に、それらの間の接合部においていくらかの重なりを有することなく、完全に「

50

間隙がない」コーティングを達成することは、実質的に非常に困難である。したがって、本発明の第6の態様によって包含される方法によって作製される実際の製品は、1～2 mmから軸方向長さの最大15%、例えば、最大14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、8%、6%、5%、4%、3%、2%又は1%の非意図的な重なりを有し得る。したがって、第1の態様による複合酸化触媒は、最大でこの寸法までの非意図的な重なりを有する製品に及ぶ。

【実施例】

【0284】

これから、以下の非限定的な実施例によって本発明を例示する。誤解を避けるため、全てのコーティング工程は、本出願人による国際公開第99/47260号に開示されている方法及び装置を用いて行われ、すなわち、(a) 基材の上に収容手段を配置する工程と、(b) 所定量の液体成分を、(a)の次に(b)又は(b)の次に(a)のいずれかの順で、当該収容手段に投入する工程と、(c) 真空を適用することにより、当該量の液体成分の全体を、基材の少なくとも一部に引き込み、リサイクルすることなく、基材内に当該量の実質的に全てを保持する工程と、を含む。

【0285】

実施例1 (比較例)

1平方インチ当たり400個のセルを有し、壁厚1000分の6インチ(6ミル)、全長4インチのコーディエライトがむき出しのハニカムフロースルー基材モノリスを、触媒ウォッシュコートを用いて、以下のようなゾーン構成でコーティングした。まず、白金及びパラジウムの硝酸塩水溶液と5重量%のシリカをドープしたアルミナ支持体とを含む触媒ウォッシュコートスラリー(第5の発明態様による第2の触媒ウォッシュコートに対応する)を基材モノリス上に、吐出端としてラベル付けされた一端から基板モノリスの全長の70%の軸方向長さまでコーティングし、コーティングされた基板モノリスを従来のオーブンで100℃で1時間乾燥させた。第2の触媒ウォッシュコートコーティングの白金とパラジウムとの重量比は、 8 g f t^{-3} の総白金族金属担持量で5:1であった。第2の触媒ウォッシュコートコーティングにはバリウムは存在しなかった。

【0286】

次に、白金、パラジウム、酢酸バリウムの硝酸塩水溶液と5重量%のシリカをドープしたアルミナ支持体とを含む別の触媒ウォッシュコートスラリー(第5の発明態様による第1の触媒ウォッシュコートに対応する)を基板モノリス上に、吸入端から基板モノリスの全長の30%の軸方向長さまでコーティングした。コーティングプロセスは、第1の触媒ウォッシュコートコーティングの軸方向長さ、第1の触媒ウォッシュコートコーティングと第2の触媒ウォッシュコートコーティングとの間のギャップを実質的に回避し、第2のウォッシュコートコーティングの第1のウォッシュコートコーティングの目標とする最小2mmの重なりを達成するように制御された。第1の触媒ウォッシュコートコーティングの白金とパラジウムとの重量比は、 50 g f t^{-3} の第1の触媒ウォッシュコートコーティングにおける総白金族金属担持量で1:1であった。第1の触媒ウォッシュコートコーティングのバリウム担持量は 80 g f t^{-3} であった。第1のウォッシュコートコーティング及び第2のウォッシュコートコーティングでコーティングされた得られた生成物を、従来のオーブン内で100℃で1時間乾燥させ、500℃で1時間焼成させた。

【0287】

最終生成物は、軸方向に直列に配置された2つの触媒ウォッシュコートゾーンを含む基板モノリスを含み、吸入端の第1の高担持量フロントゾーンは、第1の触媒ウォッシュコートコーティングの長さに対応し、 $1 \text{ Pt} : 1 \text{ Pd}$ の 50 g f t^{-3} の総白金族金属担持量及び 80 g f t^{-3} のバリウムを有する基板モノリスの軸方向長さの約30%として画定され、第2の触媒ウォッシュコートコーティング長に対応し、 $5 \text{ Pt} : 1 \text{ Pd}$ で 8 g f t^{-3} の総白金族金属担持量を有する基板モノリスの軸方向長さの約70%の第2触媒ウォッシュコートゾーンが軸方向に直列に続いた。基板モノリス上の全体としての総白金族金属担持量は、2.95:1に相当する11.8:4の総Pt: Pd重量比で 20 g f

t^{-3} であった。

【0288】

E P M A - W D X 画像分析を使用すると、このようにして調製された第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、基材の表面に向かって垂直方向に減少するP dの量、及び程度は低いがP tと同じく、基材の表面に向かって垂直方向に減少するバリウムの比較的強い不均一な分布も有することが見出された。換言すれば、P d及びB a（P tに対して程度は低い）の両方は、基材の吸入端に入るガスと接触してウォッシュコート層の表面に「クラスト」を形成した。

【0289】

実施例2

第1の触媒ウォッシュコートコーティングの白金とパラジウムとの重量比は、 50 g f t^{-3} の第1の触媒ウォッシュコートコーティングにおける総白金族金属担持量で1：2であることを除き、実施例1に開示されたものと同一の生成物を作製した。E P M A - W D X 画像解析を使用し、P d、B a、及びより低い程度でP tの「クラスト」を観察した。

【0290】

実施例3

第1の触媒ウォッシュコートコーティングの白金とパラジウムと重量比は、 50 g f t^{-3} の第1の触媒ウォッシュコートコーティングにおける総白金族金属担持量で1：3であることを除き、実施例1に開示されたものと同一の生成物を作製した。E P M A - W D X 画像解析を使用し、P d、B a、及びより低い程度でP tの「クラスト」を観察した。

【0291】

実施例4－実施例1～3の触媒の発熱生成比較のための試験方法と結果

実施例1及び2に従って調製された各複合酸化触媒の熱分析を、実験台に装着したディーゼルエンジンを使用して実施した。エンジンについては、エンジン運転及び排気ガス炭化水素濃縮（発熱生成）の両方について、E U V I B 7 燃料（7%バイオ燃料）を注入し、 2200 rpm で運転し、その内部に、複合酸化触媒のそれぞれが、吸入端／第1の触媒、上流に向けられた高担持量ウォッシュコートゾーンについて試験するために挿入され得る、排気配管及び取り外し可能なキャニングを含む排気システムを装備した。エンジンは、7リットル容量のE U V 6 シリンダエンジンであり、 2500 rpm で 235 kW を生み出し、排気システムには、エンジンマニホールドから下流かつ試験される複合酸化触媒の上流の排気ガス配管に、炭化水素燃料を直接噴射するために配置された「第7の噴射器」を含んだ。この燃料噴射装置は、エンジンのシリンダに関連付けられた6つの燃料噴射装置に追加されるため、「7番目の噴射器」と名付けられる。熱電対は、複合酸化触媒への吸入部に位置し、各複合酸化触媒の基材モノリスの中心線に沿った様々な軸方向位置に挿入した。

【0292】

各触媒を、 $1000\text{ kg／時の排気ガス流量で}490^{\circ}\text{C}$ の吸入部排気ガス温度にて10分間調整した後、急速冷却工程を行った。次いで、排気ガス流量を 720 kg／時 （試験した基材のサイズ及び体積では $120,000\text{ 時間}^{-1}$ の空間速度に対応）に設定し、設定した吸入部排気ガス温度が約 270°C に安定して約 1800 秒間達成されるようにエンジン負荷を制御した。

【0293】

次いで、下流熱電対及び炭化水素センサによって、複合酸化触媒基材の吐出部において 600°C と安定した炭化水素「スリップ」の両方を標的とする7番目の噴射装置を介して炭化水素燃料を噴射することによって、それぞれ安定した設定温度で発熱を生成させる複合酸化触媒の能力について試験した。複合酸化触媒の下流で測定された炭化水素スリップが 1000 ppm C_3 を超えた場合に試験を停止した。すなわち、検出された炭化水素中の炭化水素鎖の長さを問わず（典型的なディーゼル燃料中の形式上炭素鎖長は C_{16} である）、 1000 ppm C_3 相当が検出された場合に試験を停止した。したがって、

10

20

30

40

50

187.5 ppm C₁₆が検出された場合、これは1000 ppm C₃ (C₁₆は5 1 / 3 × C₃炭化水素と等価である) に相当した。

【0294】

約270℃に設定した吸入部温度での試験に続いて、システムを再び、吸入部排気ガス温度490℃で10分間、1000 kg / 時の流量でプレコンディショニングした後、急速冷却し、第2の設定温度、例えば約260℃での発熱試験を行った。このサイクルを繰り返して、約250℃、240℃及び230℃の設定温度での発熱生成を試験した。複合酸化触媒が複合酸化触媒吐出端で600℃の安定した発熱を生成できない、又は複合酸化触媒吐出部で測定された炭化水素スリップが1000 ppm (C₃) を超えた、のいずれかの場合に試験を停止した。

【0295】

比較例1と実施例2及び3で実施されたそれらの試験の結果は、以下の表1に示される。安定な発熱が許容可能な炭化水素スリップで達成され得る吸入部温度が低いほど、より有利であることが理解されるであろう。これは、フィルタ再生事象が、より低い吸入部排気ガス温度により、すなわち、通常運転では発生頻度が低い、通常運転条件下での排気ガス温度がフィルタ再生を開始するのに十分に高くなるまで待機する必要なしに開始することができるという点で、システムの設計柔軟性が増すためである。また、複合酸化触媒の吐出部で所望の排気ガス温度を達成するために多くの炭化水素を注入する必要がないため、全体的な燃料経済性が向上する。

【0296】

【表1】

表 1

	比較例1 (Pt: Pd 重量比が1:1である)	実施例2 (Pt: Pd 重量比が1:2である)	実施例3 (Pt: Pd 重量比が1:3である)
吸入部温度 (℃)	HCスリップ (C ₃)		
272	408	403	401
265	490	418	410
255	800	500	1000

【0297】

表1は、本発明による実施例2及び3の複合酸化触媒が、実施例1の比較複合酸化触媒と実施例2による複合酸化触媒と比較して、272℃及び265℃の吸入部温度でより低い安定した発熱を達成し、更に255℃まで安定した発熱を達成することを示す。

【0298】

実施例5

実施例2で使用されたものと同じ裸の基板モノリスを使用し、第1の触媒ウォッシュコートコーティングのバリウム担持量が40 g f t⁻³であることを除き、本発明による同一の酸化触媒を作製した。E P M A - W D X 画像解析を使用し、Pd、Ba、及びより低い程度でPtの「クラスト」を観察した。

【0299】

実施例6

第1の触媒ウォッシュコートコーティングのバリウム担持量が120 g f t⁻³であることを除き、実施例2に開示されたものと同じの生成物を作製した。E P M A - W D X 画像解析を使用し、Pd、Ba、及びより低い程度でPtの「クラスト」を観察した。

【0300】

実施例7 - バリウム担持量調査の試験方法と結果

実施例5、2及び6の酸化触媒を、それぞれ上記実施例4で説明したのと同じ方法で試験した。この実施例7の試験は、表1に報告された実施例2で実行された試験とは異なる日に実行された。この実施例7の試験結果では、実施例2の結果に多少の違いが見られ

るが、これらは予想される許容誤差の範囲内であり、この実施例 7 で観察及び報告された傾向は、本発明による複合酸化触媒及び比較触媒で実施された全ての試験で見られたものと同じであった。

【0301】

【表 2】

表 2

	実施例 5 (40gft ⁻³ Ba)	実施例 2 (80gft ⁻³ Ba)	実施例 6 (120gft ⁻³ Ba)
吸入部温度(°C)	HCスリップ(C ₃)(各吸入部温度の実施例 2 の 結果の正規化)		
270	1.00	1.00	1.13
260	1.07	1.00	1.67
250	失敗	1.00	0.53
240	失敗	失敗	失敗

【0302】

「失敗」の数値は、1000ppm C₃H₂C 以上のスリップである。実施例 5 又は実施例 6 の正規化値が 1 を超える場合、結果は実施例 2 よりも優れたことが理解される。すなわち、その吸入部温度で、触媒スリップは実施例 2 よりも C₃ H₂C が少ない。しかし、実施例 5 又は 6 について 1 未満である正規化結果については、実施例 2 は、その吸入部温度点で実施例 5 又は 6 の触媒よりも優れている。

【0303】

表 2 に示す結果から分かるように、炭化水素を酸化する触媒の活性は、試験された触媒の下流で検出されたスリップした炭化水素の量によって示されるように、バリウム担持量によって変化する。更に、バリウム担持量を増やしても、全ての温度で炭化水素スリップが減少するわけではなかった。これは、軽量ディーゼルエンジンからの排気ガスの処理に使用するために例示されたアルカリ土類金属担持量（上記出願人の国際公開第 2014/080200 号を参照する）とは対照的に、これらの結果は、HC 酸化のためのアルカリ土類金属の濃度を約 80gft⁻³ 以上に増やすことには利点がないことを示し、総 PGM とバリウムとの質量比は 1.6、又はバリウムと Pt との質量比は 3.3 であることに対応することを示す。これに関して、上記出願人の国際公開第 2014/080200 号から、NO 酸化は、触媒組成物中のアルカリ土類金属の量の増加によっても影響を受ける可能性があることに留意する。出願人の記録によれば、国際公開第 2014/080200 号の実施例 5-1 のバリウム担持量は 150gft⁻³ であった。更に、所望の機能を達成するために必要な量を超えるアルカリ土類金属の添加は、余剰の原料を含めることにより、触媒の全体的なコストを向上させる。

【0304】

次に、最も広い吸入部温度での HC 酸化活性が重要であるのは、利用可能な最も広い排気ガス温度動作範囲での発熱を可能にするからであることを、当業者は理解するであろう。すなわち、吸入部排気ガス温度が 260°C 以上のときにエンジン管理が HC 酸化によってのみ発熱をトリガーして下流フィルタを再生できる場合、これはトリガー温度が 250°C 以上の状況よりも望ましくない。この点に関して、実施例 2 の結果がバランスをとってこの実施例 7 の実施例 2、5、及び 6 の最良の結果であり、これは、実施例 6 のより高いバリウム担持量の触媒が、より高い温度で実施例 2 よりも HC 酸化に対してより活性である（より少ないスリップされた HC によって証明される）にもかかわらず、実施例 2 が最低温度点（250°C）で副失敗 HC 酸化/HC スリップを達成するという結果は、実施例 2 が、試験された 3 つの触媒の意図された目的/機能にとって技術的に最良の酸化触媒であることを示すからであることを、当業者は理解するであろう。

【0305】

実施例 8 - 触媒のリン及び／又は亜鉛汚染を防止するための保護床の評価（参照） -

試料の調製

本発明によるものではないが、保護床特徴部の機能原理を示すために、図5に示す構造を有する触媒を使用した。長さ10.5インチ×直径4インチの寸法を有する円筒形のコーディエライトフロースルーハニカムモノリス基材を、5重量%のシリカをドーブしたアルミナ微粒子支持体に支持されたPt及びPdを2:1の重量比で、及び 80 g f t^{-3} のバリウムを含む基材上に吸入端(I)からの75%の軸方向コーティング長でコーティングされた第1の触媒ウォッシュコート層(6)、並びに、吐出端(O)から基材の軸方向長さの50%をコーティングした5重量%のシリカをドーブしたアルミナ微粒子支持体(バリウムなし)上にのみ支持されたPtのみを含む第2のウォッシュコート層(7)でコーティングした。第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、第1の触媒ウォッシュコート層(6)に、 50 g f t^{-3} の追加の合計PGM担持量で基材の軸長の25%にわたって、PtとPdとの重量比が1:1であることを達成するのに十分な白金及びパラジウム塩の溶液を含浸させることによって得た。複合酸化触媒は全体として、 21 g f t^{-3} の総白金族金属担持量、1.4:1に相当する7:5のPt:Pd重量比を有した。すなわち、この実施例8の第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、1:1超のPt:Pd重量比を有した。

【0306】

3つの試料を調製した。第1の試料は、あらゆる保護床を適用せずに、対照として使用した。第2の試料は、 0.5 g i n^{-3} のウォッシュコート担持量で基材(I)の吸入端から基材軸方向長さの合計30%で第1の触媒ウォッシュコートゾーン(1)上にコーティングした5重量%のシリカをドーブしたアルミナ(白金族金属を含まない)(第1の触媒ウォッシュコート層(6)及び第2の触媒ウォッシュコート層(7)で使用したものを同じシリカをドーブしたアルミナ)のウォッシュコートを有し、すなわち、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さの25%は、シリカをドーブしたアルミナ「保護床」のウォッシュコート被覆層で完全に被覆され、すなわち、第1の触媒ウォッシュコートゾーンの軸方向長さの120%はウォッシュコート被覆層でコーティングされた。使用した5重量%のシリカをドーブしたアルミナの平均細孔径は、約19nmであった。

【0307】

5重量%のシリカをドーブしたアルミナ「保護床」のウォッシュコート担持量が 1.0 g i n^{-3} であったことを除いて、第2の試料と同様に第3の試料を調製した。

【0308】

3つの試料をそれぞれ、650℃の空气中で50時間オープン中で経時処理を行った。

【0309】

実施例9－触媒のリン及び／又は亜鉛汚染を防止するための保護床の評価(参照)－
試料の試験

実施例8に従って調製した3つのコーティングした基材試料を、独自のキャニング構成で並行して同時にキャニングし、キャニングした基材を、実験台に装着した、ZDTP燃料添加剤を1750ppmの濃度まで混合したMK1燃料でかけているEuro 2排出基準認証の16リットル重量ディーゼルエンジンの排気システム内に挿入した。次いで、基材を、以下のサイクルを使用してエンジンにより経時処理し、これは、キャニングされた基材が全体として、サイクル毎に触媒基材1リットル当たり0.5gのZDTPまで曝露するように計算していた。

(i) 定常状態である470℃の基材吸入部温度をもたらすエンジン負荷において30分間「浸漬」する。

(ii) 定常状態である210℃の基材吸入部温度をもたらすエンジン負荷において15分間「浸漬」し、その後、250℃の吸入部温度で15分間、最後に325℃の吸入部温度で10分間行う。

(iii) 工程(i)及び(ii)を6回繰り返した。

【0310】

次に、試料を開缶し、次の手順に従って実施例4に記載のエンジンを使用して各試料

を試験した。

【0311】

「連続発熱」試験を以下のように行った。各触媒を490℃の吸入部温度で20分間調整した後、320℃の吸入部温度まで急速冷却し、触媒を10分間保持した。次に、7番目の噴射装置を介した炭化水素噴射を、基材吐出部において600℃をもたらす発熱を達成する速度で開始した。この発熱を定常状態で5分間維持した。次いで、720kg/hの流量で1分当たり1℃の吸入部温度低下を達成するため、エンジン負荷を連続的に調節することによって、炭化水素酸化触媒消化温度の下降を開始した。下流の触媒煤煙フィルタ吸入部の温度が425℃を下回ったとき、又は1500ppm C₃の炭化水素スリップ分析限界に達したときに、操作を停止した。

10

【0312】

各基材試料の吸入端から測定された基材の最初の4分の1のウォッシュコートコーティングを、X線蛍光(XRF)を用いて分析し、ウォッシュコートの元素組成、並びにリン及び亜鉛による汚染を特徴付けた。検出された汚染の程度を、Omnian多元素参照標準スキャンに対してゼロ合わせした。結果を以下の表3に示す。

【0313】

【表3】

表3

試料	リン(重量%)	亜鉛(重量%)
参照	2.41	0.10
0.5g/in ³ 保護床試料	2.23	0.11
1.0g/in ³ 保護床試料	2.29	0.09

20

【0314】

リン汚染は3つの部品全てにおいて一貫し、任意の2つの試料間で最大約8.0%の差があった。

【0315】

当業者であれば、本実施例で使用される手順を使用して達成されたリン汚染は、通常の使用により当該分野で報告されているよりも多いリン汚染を達成することを理解するであろう(上記参照、ここでは、事後触媒試料は、車両耐用期間終了時において、1.0~1.5重量%のリン汚染を有することが見出された)。しかし、この実施例9に記載の手順を用いて得られたリン汚染のレベルは、車両耐用期間終了時に通常の運転において経験的に見られるものと同等であった。

30

【0316】

連続発熱試験の結果を以下の表4に示す。

【0317】

【表4】

表4

試料	<500℃発熱ができなかった吸入部温度	
	650℃/50時間経時処理	更なる追加のZDTP経時処理
参照	232.4	302.8
0.5g/in ³ 保護床試料	237.2	301.9
1.0g/in ³ 保護床試料	237.6	270.6

40

【0318】

これらの結果から分かるように、保護床特徴部がない参照触媒と比較し、保護床特徴部を含む2つの試料について、500℃以上の発熱を得るために必要とされる吸入部温度において、わずかに5.2℃(2.2%)の増加があった。これは、エンジン管理が、保

50

護床特徴部を含む複合酸化触媒を含む、本発明による排気システムにおける下流フィルタ構成要素の再生のための発熱生成事象を開始することができる吸入部温度の、小さくかつ実質的にわずかな増加が存在することを示す。

【0319】

また、参照及び本発明による試料中の酸化触媒の同一のセグメントが存在する同等量の汚染リンを有するにもかかわらず、 $1.0 \text{ g} / \text{in}^3$ の担持量の保護床を含む試料は、参照と比較し、著しく高い炭化水素酸化活性を保持したことも分かる（参照試料の吸入部温度の損失が30.3%であることに對し、500℃の発熱を達成するのに必要な吸入部温度の損失は13.9%のみ）（表3を参照のこと。しかしながら、ウォッシュコート被覆層に $0.5 \text{ g} / \text{in}^3$ を含む試料は、参照に対して同様の活性損失を受けたことも理解され得る。

10

【0320】

全体として、これらの結果は、約19nmの平均細孔径を有する $1.0 \text{ g} / \text{in}^3$ 担持量のシリカをドーブしたアルミナの特徴が本発明の第1の態様による複合酸化触媒の第1の触媒ウォッシュコートゾーンを含む下層の吸入端からウォッシュコート被覆層に適用されるかについて、当業者は、この「保護床」特徴部が、酸化触媒の炭化水素酸化活性を保持するという同様の機能を実行することを期待するが、この実施例で試験された触媒は、第1の触媒ウォッシュコートゾーンで1:1以上のPt: Pd重量比を有したこと示す。すなわち、保護床特徴部の機能は、下層の触媒活性に依存しない。

【0321】

20

実施例10－触媒のリン及び／又は亜鉛汚染を防止するための保護床の更なる評価（参照）

複合酸化触媒が全体として $15 \text{ g} / \text{ft}^3$ の総白金族金属担持量、1.45:1に相当する7.24:5のPt: Pd重量比を有するが、第1の触媒ウォッシュコートゾーンは、依然としてPt: Pdの重量比が1:1を超えることを除き、実施例8に記載された触媒と同様の配合及び設計を有する（すなわち、本発明によるものではない）触媒を作製した。

【0322】

以下の試料を調製した。

【0323】

30

40

50

【表 5】

表 5

実施例番号	保護床の粒子状金属酸化物材料	保護床のウォッシュコート担持量 (g/in ³)	保護床の Pt: Pd 担持量 (g/ft ³)
10. 1	なし(参照)	—	—
10. 2	ガンマアルミナ	1. 0	—
10. 3	5重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 0	—
10. 4	5重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 5	—
10. 5	30重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 0	—
10. 6	「広細孔アルミナ」	1. 0	—
10. 7	AEIアルミノケイ酸塩ゼオライト	1. 0	—
10. 8	Cuイオン交換AEIアルミノケイ酸塩ゼオライト	1. 0	—
10. 9	セリア	1. 5	—
10. 10	5重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 0	5. 0
10. 11	ガンマアルミナ	1. 5	5. 0
10. 12	5重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 5	5. 0
10. 13	5重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 5	10. 0
10. 14	5重量%のシリカをドーブしたアルミナ	1. 5	15. 0

【0324】

実施例10. 2及び10. 11の新しい「 γ アルミナ」は、約13nmの固有平均細孔径を有した。実施例10. 3、10. 4及び10. 10及び10. 12～10. 14の新しい「5重量%のシリカをドーブしたアルミナ」は、15nmの固有平均細孔径を有した。新しい「広細孔アルミナ」は、約20nmの固有平均細孔径を有していた。実施例10. 9の新しいセリアは、約8nmの固有平均細孔径を有した。実施例10. 7及び10. 8のAEIアルミノケイ酸塩ゼオライトは、約20のシリカーアルミナ比を有した。実施例10. 8のCuイオン交換AEIアルミノケイ酸塩ゼオライト中の銅担持量は、約3. 8重量%であった。本実施例で使用される全ての粒子状金属酸化物材料は、100m²/g超の当初の比表面積を有していた。

【0325】

各保護床実施例で使用される粒子状金属酸化物を、20 μ m未満のD90、8 μ m未満のD50（平均粒径）を有するように粉碎したところ、出願人が考える組み合わせにより、10nm以上の層である保護内の平均粒子間細孔径をもたらす。

【0326】

全ての試料を、650℃の空气中で50時間オープン中で経時処理を行った。実施例は、上記の実施例9に記載のものと同一方法で試験した。結果を以下の表6に示す。

【0327】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 6

試料	<500℃発熱ができなかった吸入部温度(℃)	
	650℃／50時間経時処理	更なる追加のZDTP経時処理
10. 1	239. 3	285. 9
10. 2	256. 0	269. 3
10. 3	250. 7	272. 8
10. 4	251. 2	265. 3
10. 5	254. 6	271. 6
10. 6	247. 7	266. 1
10. 7	252. 6	272. 4
10. 8	257. 0	276. 7
10. 9	245. 3	273. 9
10. 10	250. 2	262. 5
10. 11	246. 2	265. 9
10. 12	247. 8	263. 0
10. 13	247. 1	260. 8
10. 14	242. 5	254. 9

【0328】

表 6 に示す結果から分かるように、保護床でコーティングされた全ての実施例は、239. 0℃の発熱失敗温度を有する対照（参照）実施例 10. 1 と比較し、リンによる経時変化前の発熱活性が低下する。しかし、保護床を含む実施例 10. 2 ～ 10. 14 の全ては、リンによる経時変化後の基準よりも良好な成績を収めた（285. 9℃）。最もよい成績であった実施例は、例えば、252. 0℃未満のリン経時変化前と、例えば 273. 0℃未満のリン経時変化後との間の成績に合理的なバランスを有するものであった。

【0329】

また、PGM が保護床の粒子状酸化物材料上に支持された実施例のように、より高いウォッシュコート担持量の試料（例えば、実施例 10. 4 を 10. 3 と比較）がより良い成績であったことも分かる。

【0330】

当業者は、この実施例 10 で試験された保護床は本発明の第 1 の態様による複合酸化触媒と組み合わせて使用されると信じられ、保護床の機能はこの実施例 10 で見られたリン汚染に対する保護の同じ傾向をもたらすと予想され则认为る。

【0331】

実施例 11－吐出部触媒ウォッシュコートゾーンへの組成変化による NO 酸化触媒活性についての初期対経時変化後「Δ」の調査（参照）

実施例 9 に記載のものと同様であるが、保護床がなく、図 5 に示す構造を有する一連の触媒を作製した。実施例 9 の触媒試料との唯一の他の違いは、複合酸化触媒が全体として 30 g f t^{-3} の総白金族金属担持量を有し、第 2 のウォッシュコート層（7）の配合を修正して吐出ゾーンの NO 酸化活性を調べることであり、その詳細は以下の表 7 に記載される。この実施例 11 の第 2 のウォッシュコート層中の全ての試料中の総白金族金属担持量は 12.5 g f t^{-3} であり、試験した全ての試料中の第 2 のウォッシュコート層のウォッシュコート担持量は同等であり、試験された第 2 のウォッシュコート層はバリウムを含まなかった。複合酸化触媒全体の総 Pt : Pd 重量比は、実施例 9 の試料の総 Pt : Pd 重量比とは異なった。

【0332】

各新しい触媒を、実施例 4 に記載の実験台に装着したディーゼルエンジンの試験排気システム内に挿入した。まず、新しい触媒を、550℃の触媒床温度を生成するエンジン

負荷及び速度で、30分間「調整」した。次に、得られた「調整済み」触媒を室温まで放冷させた。次いで、調整された初期触媒を、一定の1400rpmのエンジン速度及び空間速度を増加させる負荷勾配過渡試験サイクルにおいて試験し、複合酸化触媒のNO酸化活性を決定した。複合酸化触媒の下流の排気ガス中に検出されたNO₂/NO_xを、基材吸入部温度に対して記録した。次に、試験した触媒を冷却し、開缶し、600℃の空気/10% H₂O中で140時間、熱水的にオープン中で経時処理し、車両耐用期間終了時の酸化活性をシミュレートした。その後、経時変化した触媒を実験台に装着したディーゼルエンジンの排気システム内に再装着し、再調整し、新しい触媒について記載したものと同一プロトコルを用いて再試験した。

【0333】

【表7】

表7

試料	耐熱性金属 酸化物支持材料	Pt: Pd重量比 (総PGM 12.5g/ft ³)	300℃での 初期 NO ₂ /NO _x (%)	300℃で水熱 経時処理 (600℃/140時間) したNO ₂ /NO _x (%)	初期 対経時処理後 NO ₂ /NO _x 「Δ」(%)
11.1	5重量%のシリカを ドーブしたアルミナ	1:0	64.7	47.6	17.1
11.2	5重量%のシリカを ドーブしたアルミナ	2:1	54.8	40.4	14.4
11.3	「予備形成された」 3.2重量%の マンガナー／ 5重量%のシリカを ドーブしたアルミナ	1:0	49.1	42.8	6.3
11.4	5重量%シリカを ドーブしたアルミナ＋ 3.2重量%マンガナー (含浸から)*	1:0	50.1	40.3	9.8

† 焼成された材料中の5.0重量%のMnO₂に相当する。

* 5重量%のシリカをドーブしたアルミナに、所望の焼成されたマンガンの重量を達成するのに十分な濃度で硝酸マンガンを溶液を含浸させた。

【0334】

実施例12－吐出部触媒ウォッシュコートゾーンへの組成変化によるNO酸化触媒活性についての初期対経時変化後「Δ」の更なる調査（参照）

実施例11に記載したものと同様であり、図5に示す構造を有する一連の触媒を調製した。実施例11の触媒試料との唯一の違いは、第1の触媒ウォッシュコート層（6）に、複合酸化触媒が全体として、20g/ft³の総白金族金属担持量を有するように、追加の35g/ft³量のPt及びPdを1:1の重量比で有する、基材の軸方向長さの25%を含浸するのに十分な白金及びパラジウム塩の溶液を含浸させることにより、第1の触媒ウォッシュコートゾーンが得られたことであり、この実施例12の第2のウォッシュコート層中の全ての試料中の総白金族金属担持量は、7.5g/ft³であった。複合酸化触媒の総Pt: Pd重量比は1.9:1である。

【0335】

触媒の経時処理が異なることを除き、上記実施例11に記載のものと同一方法で試験を実施した。この実施例12では、新しい「コンディショニングされた」触媒を、650℃の空气中で50時間オープン中で経時処理した。

【0336】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 8

試料	耐熱性金属酸化物支持材料	300℃での 初期NO ₂ /NO _x (%)	300℃で経時処理 (650℃/50時間) したNO ₂ /NO _x (%)	初期 対経時処理後 NO ₂ /NO _x 「Δ」(%)
12. 1	5重量%のシリカをドーブした アルミナ	60. 2	41. 4	18. 8
12. 2	「予備形成された」3. 2重量%の マンガナー／5重量%のシリカを ドーブしたアルミナ	52. 1	32. 8	19. 3
12. 3	3. 5重量%のMgを含有する 混合マグネシウムアルミニウム 金属酸化物†	56. 9	39. 2	17. 7
12. 4	「予備形成された」0. 64重量%の マンガ ^{*1} をドーブした3. 5重量%の Mgを含有する混合マグネシウム アルミニウム金属酸化物†	51. 9	37. 8	14. 0
12. 5	「予備形成された」1. 9重量%の マンガ ^{*2} をドーブした3. 5重量%の Mgを含有する混合マグネシウム アルミニウム金属酸化物†	51. 3	36. 4	14. 9
12. 6	「予備形成された」3. 2重量%の マンガ ^{*3} をドーブした3. 5重量%の Mgを含有する混合マグネシウム アルミニウム金属酸化物†	47. 1	34. 7	12. 4

† 5. 7重量%MgO／94. 3重量%Al₂O₃に相当する。X線回折(XRD)によって決定されるとき、この材料は、主に単相の立方晶スピネルである。ある程度の過剰なAl₂O₃が存在してもよい。

*1 1. 0重量% MnO₂に相当。

*2 3. 0重量% MnO₂に相当。

*3 5. 0重量% MnO₂に相当。

【0337】

更に、この実施例12の複合酸化触媒は、実施例9に記載の「連続発熱」試験に従って試験されたが、ZDTP経時処理は行われなかった。結果を以下の表9に示す。

【0338】

【表 9】

表 9

試料	<500℃発熱ができなかった650℃/50時間経時処理した 触媒吸入部温度(℃)
12. 1	246. 2
12. 2	240. 6
12. 3	235. 7
12. 4	238. 4
12. 5	238. 7
12. 6	237. 0

【0339】

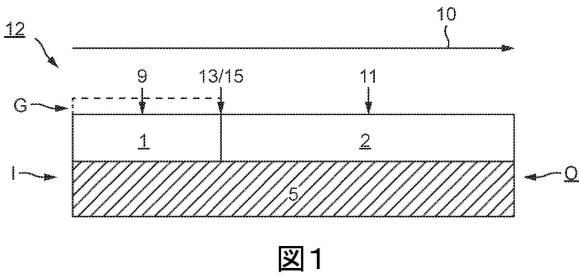
表8及び9に示される結果から、予備形成されたマンガンをドーブした理論空燃比に満たない混合マグネシウムアルミニウム金属酸化物を含む試料12. 4、12. 5及び12. 6が、初期対経時処理後NO酸化活性を低下させ、発熱生成を改善させる驚くべきかつ有益な組み合わせを示すことが分かる。

【0340】

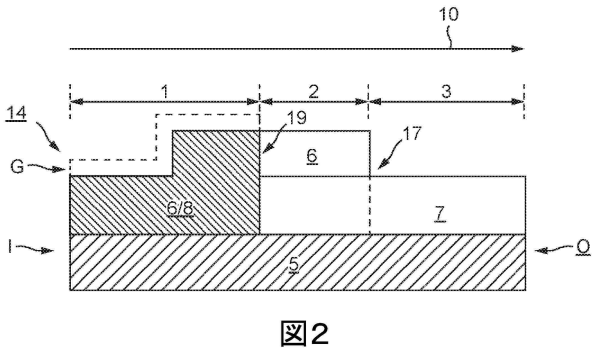
いずれの疑義も回避するために、本明細書に引用される全ての文書及び全ての文書の内容全体が、参照により本出願に組み込まれる。

【図面】

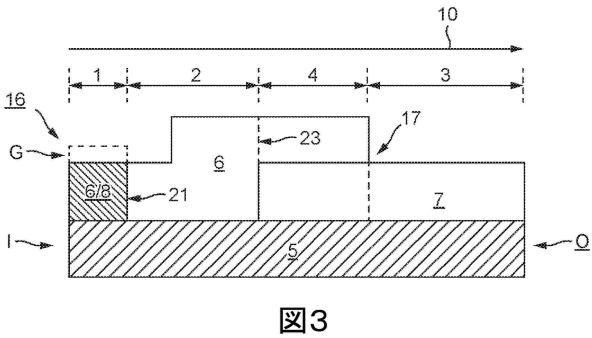
【図 1】



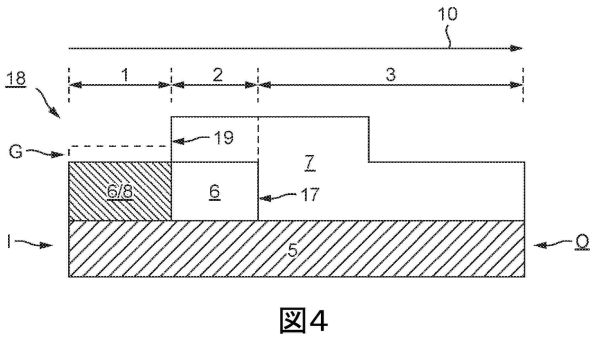
【図 2】



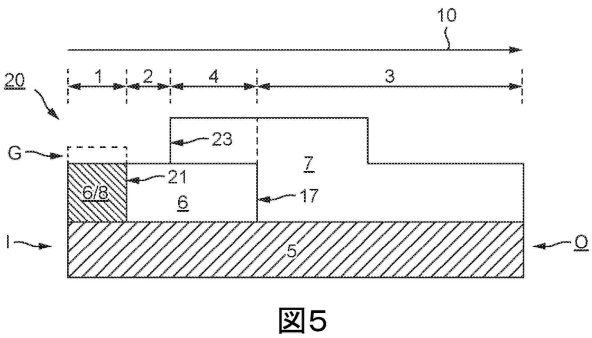
【図 3】



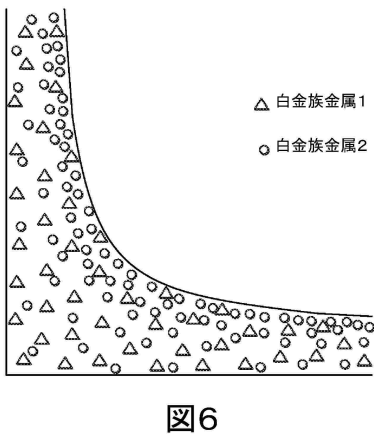
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

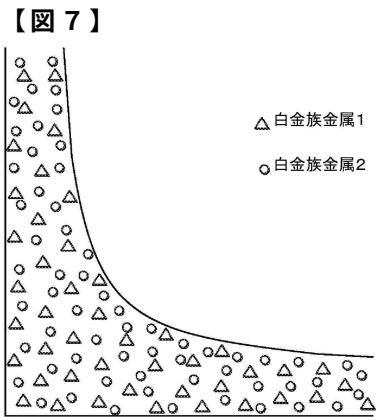


図7

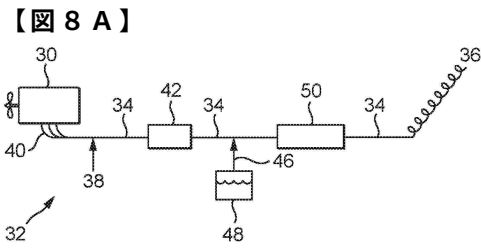


図8A

10

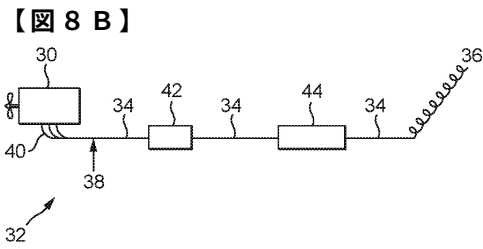


図8B

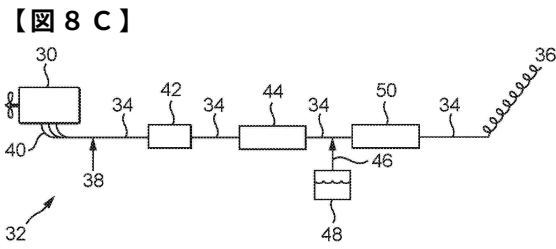


図8C

20

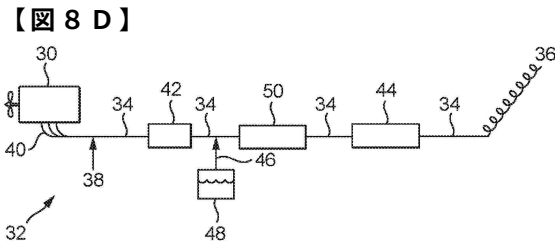


図8D

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F 0 1 N 3/28 (2006.01)

F 0 1 N 3/035(2006.01)

F I

B 0 1 D	53/94	2 2 2
B 0 1 D	53/94	2 8 0
F 0 1 N	3/20	E
F 0 1 N	3/28	3 0 1 Q
F 0 1 N	3/28	3 0 1 E
F 0 1 N	3/28	3 0 1 P
F 0 1 N	3/035	E

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(31)優先権主張番号 2009825.7

(32)優先日 令和2年6月26日(2020.6.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

シー

(72)発明者 コール、キーラン

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 クーパー、オリバー

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 ダリー、クリストファー

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 ギルバート、リー アレクサンダー

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 ハンリー、ロバート

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 ミカレフ、デイヴィッド

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 モロー、フランソワ

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 フィリップス、ポール

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

(72)発明者 ブラット、ジョージ

イギリス国 ハートフォードシャー州 S G 8 5 H E ロイストン, オーチャード ロード, ジョン
ソン マッセイ ピーエルシー

審査官 小久保 勝伊

(56)参考文献 特表2016-513584 (JP, A)

特表2010-500922 (JP, A)

特開2013-146706 (JP, A)

特表2017-508606 (JP, A)

特表2009-501079 (JP, A)

特開昭61-074650 (JP, A)

特開平09-057102 (JP, A)

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