

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4679583号
(P4679583)

(45) 発行日 平成23年4月27日 (2011. 4. 27)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011. 2. 10)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/78 (2006. 01)
B O 1 D 53/94 (2006. 01)
F O 1 N 3/10 (2006. 01)
F O 1 N 3/02 (2006. 01)

B O 1 J 23/78 Z A B A
 B O 1 D 53/36 1 O 4 B
 F O 1 N 3/10 A
 F O 1 N 3/02 3 2 1 A

請求項の数 15 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2007-536981 (P2007-536981)
 (86) (22) 出願日 平成17年10月14日 (2005. 10. 14)
 (65) 公表番号 特表2008-516756 (P2008-516756A)
 (43) 公表日 平成20年5月22日 (2008. 5. 22)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/037196
 (87) 国際公開番号 W02006/044764
 (87) 国際公開日 平成18年4月27日 (2006. 4. 27)
 審査請求日 平成19年6月12日 (2007. 6. 12)
 (31) 優先権主張番号 60/619, 382
 (32) 優先日 平成16年10月14日 (2004. 10. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/619, 314
 (32) 優先日 平成16年10月14日 (2004. 10. 14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 509352945
 田中貴金属工業株式会社
 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号
 (74) 代理人 110000268
 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエ
 ツ
 (72) 発明者 アライブ, ケシャバラジャ
 アメリカ合衆国 93033 カリフォル
 ニア州, オックスナード, フィスク プレ
 イス 1640, カタリティックソリュー
 ションズ, インコーポレイテッド

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル微粒子フィルター上の微粒子をろ過するための白金族金属非含有触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

白金族金属を含まない触媒組成物を備えたディーゼル微粒子フィルターにおいて、
 ディーゼルエンジン排気からの微粒子をろ過するための基材と、
 焼成後に第1成分、第2成分及び第3成分が酸化物形態であり、
 セリウムからなる第1成分、コバルト、銅、マンガン及びその混合物からなる群から選択
 される少なくとも1つの第2成分、及びストロンチウムを含む第3成分を含み、
 a) 第2成分がコバルトを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比が 3 5 ~
 7 0 : 5 ~ 4 5 : 5 ~ 3 5 の範囲内であり、
 b) 第2成分がマンガンを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比が 1 5 ~
 6 0 : 3 0 ~ 7 0 : 5 ~ 3 5 の範囲内であり、
 c) 第2成分がマンガン及び銅の組合せを含むとき、マンガンと銅のモル比は 3 0 ~ 9 5
 : 7 0 ~ 5 である触媒組成物と、
 基材上に酸化アルミニウムを含むウォッシュコートと、を含むものであり、
 酸化アルミニウムはアルミナコロイドの形態で基材に塗布されたものであり、
 酸化物に基づく触媒組成物の添加量は、30 g / L ~ 60 g / L の範囲内である触媒含
 有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 2】

基材が織物、金網、円板型ろ過器、セラミックハニカムモノリス、セラミック発泡体、金
 属発泡体及びウォールフロー型フィルターからなる群から選択される請求項 1 の触媒含有

10

20

ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 3】

基材が金属、アルミナ、シリカアルミナ、コージライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素、リン酸ナトリウムジルコニウム及びムライトからなる群から選択される物質から作られる請求項 1 の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 4】

第 1 成分、第 2 成分及び第 3 成分が最初に水溶性塩の形態である請求項 1 の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 5】

水溶性塩を水に溶解して水溶液を形成し、その水溶液を基材に含浸させた請求項 4 の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 6】

水溶液を基材に含浸させた後に基材を焼成し、それによって触媒組成物を形成する、請求項 5 の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 7】

触媒組成物がウォッシュコート上に担持されている請求項 1 記載の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 8】

ウォッシュコートの添加量が $5 \text{ g/L} \sim 100 \text{ g/L}$ の範囲内である請求項 1 の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 9】

ウォッシュコートが、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、酸化セリウム、酸化ランタニド、酸化ジルコニウム及びその混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの酸化物をさらに含む、請求項 1 の触媒含有ディーゼル微粒子フィルター。

【請求項 10】

ディーゼルエンジン由来の排気ガスからの微粒子を除去する方法であって：

排気ガスを触媒含有ディーゼル微粒子フィルターに接触させ、それにより排気ガスからの微粒子を除去することを含み、

触媒含有ディーゼル微粒子フィルターが基材及び白金族金属を含まない触媒組成物並びにウォッシュコートをさらに含み、

触媒組成物が、焼成後に第 1 成分、第 2 成分及び第 3 成分が酸化物形態であり、セリウムからなる第 1 成分、コバルト、銅、マンガン及びその混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの第 2 成分、及びストロンチウムを含む第 3 成分を含み、

a) 第 2 成分がコバルトを含むとき、第 1 成分、第 2 成分及び第 3 成分のモル比が $35 \sim 70 : 5 \sim 45 : 5 \sim 35$ の範囲内であり、

b) 第 2 成分がマンガンを含むとき、第 1 成分、第 2 成分及び第 3 成分のモル比が $15 \sim 60 : 30 \sim 70 : 5 \sim 35$ の範囲内であり、

c) 第 2 成分がマンガン及び銅の組合せを含むとき、マンガンと銅のモル比は $30 \sim 95 : 70 \sim 5$ であり、

ウォッシュコートが、アルミナコロイドの形態で塗布された酸化アルミニウムを含み、触媒含有ディーゼル微粒子フィルター上への触媒組成物の添加量（酸化物基準）は、 $30 \sim 60 \text{ g/L}$ の範囲内である前記方法。

【請求項 11】

ウォッシュコートが、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、酸化セリウム、酸化ランタニド、酸化ジルコニウム及びその混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの酸化物をさらに含む請求項 10 の方法。

【請求項 12】

触媒含有ディーゼル微粒子フィルターを酸化性ガスに接触させることにより、触媒含有ディーゼル微粒子フィルターからの一部の微粒子を除去することをさらに含む請求項 10 の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

酸化性ガスが O_2 、 NO 及び NO_2 からなる群から選択される請求項 12の方法。

【請求項 14】

100 ~ 800 の温度で触媒含有ディーゼル微粒子フィルターを酸化性ガスに接触させる請求項 12の方法。

【請求項 15】

排気ガスを触媒含有ディーゼル微粒子フィルターに接触させる前に排気ガスをディーゼル酸化触媒に接触させる請求項 10の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明の実施形態は、ディーゼル微粒子フィルター上の微粒子の燃焼温度を低下させるための白金族金属(PGM)非含有触媒組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車用ディーゼルエンジンは燃費に優れ、高い耐久性を有している。しかし残念なことに、ディーゼルエンジンからの排出ガスは高濃度の窒素酸化物(NO_x)及び微粒子を含んでいる。アメリカ及びヨーロッパは共に、ディーゼルエンジンからの窒素酸化物及び微粒子の排出を厳しく制限する条例を制定している。2004年現在で、アメリカのトラックについての微粒子及び窒素酸化物の上限はそれぞれ0.1 g/bhp-hr及び2 g/bhp-hrである。2007年にはその上限は0.01 g/bhp-hr及び0.2 g/bhp-hrまで下がる。

20

【0003】

ディーゼル微粒子フィルター(DPF)は排気流から微粒子を除去するために、長年にわたってバス及びディーゼル自動車に取り付けられてきた。そのフィルターはフィルター上に微粒子が堆積することによって詰まる恐れがある。フィルター上の微粒子濃度が増加するにつれて、フィルターを介した圧力損失が増加することがある。その詰まったフィルターは再生させるか交換しなければならないことがある。

【0004】

微粒子は固体潤滑油、炭素粒子及び無機灰の混合物からなりうる。固体潤滑油及び炭素粒子は燃焼させることでディーゼル微粒子フィルターから除去することができる。炭素粒子の燃焼温度は通常約600 °Cである。ディーゼル排気温度はめったにそのように高くない。排気ガス温度はタイミングを遅らせることで上昇させることができるが、燃料効率を犠牲にする。あるいは、電気ヒーターを用いてフィルターを加熱することも可能である。電気ヒーターを加熱することはエネルギーを必要とし、燃料効率が良くない。

30

【0005】

Johnson Mattheyは“連続再生トラップ”(“CRTTM”)と呼ばれるシステムについて記載している。白金ベースのディーゼル酸化用触媒(DOC)は排気流中の NO を NO_2 に酸化するためにディーゼル微粒子フィルターの上流に配置される。排気流内の NO_2 はディーゼル排気ガス中の酸素よりも低い温度でディーゼル微粒子フィルター上の炭素粒子及び固体潤滑油を酸化し得る。CRTTMシステムは、例えばCooperらに付与された米国特許第4,902,487号に記載されている。

40

【0006】

CRTTMDOC中の白金は高価である。さらに、白金触媒はディーゼル燃料内の硫黄により害される恐れがある。低硫黄ディーゼル燃料は高価である。

【0007】

ディーゼル微粒子フィルター上の炭素粒子の燃焼温度を低下させるために、触媒がディーゼル燃料に溶解又は懸濁されている。燃料添加触媒(fuel-borne catalyst)を使用するには、例えば燃料添加剤用タンク、供給システム及び添加剤タンクを満たすための構造のようなさらなる構成要素を必要とする。特に燃料添加剤(fuel-borne additive)が白金族金属(PGM)であれば、燃料添加剤は高価であり得る。さらに燃料添加剤はディーゼル微粒

50

子フィルター上に堆積し得る微粒子を形成でき、ディーゼル微粒子フィルターの変更が必要となる。

【0008】

微粒子の燃焼温度を低下させるためにディーゼル微粒子フィルター上に触媒を配置することは燃料添加触媒に代わるもので、魅力的であり得る。Hartwigは白金族金属及びバナジウム酸銀を含む触媒を記載している（米国特許第4,510,265号）。Homeierの触媒は、例えばチタニア又はジルコニアのような耐硫黄性の支持体上に白金、パラジウム又はロジウムを含む（米国特許第4,759,918号）。Dettlingは1種又はそれ以上の白金族金属及び、例えば酸化マグネシウムのような1種又はそれ以上のアルカリ土類酸化物の混合物である触媒を利用している（米国特許第5,100,632号）。Hartwig、Homeier及びDettlingらの触媒は白金族金属を含んでいる。白金族金属触媒は高価である。

10

【0009】

炭素粒子の燃焼温度を低下させるためのバナジウム触媒を含むディーゼル微粒子フィルターはDeGussa A. G.に付与された米国特許第4,900,517号に記載されている。他のバナジウム触媒はRedemに譲渡された米国特許第6,013,599号において論じられている。

【特許文献1】米国特許第4,902,487号

【特許文献2】米国特許第4,510,265号

【特許文献3】米国特許第4,759,918号

【特許文献4】米国特許第5,100,632号

【特許文献5】米国特許第4,900,517号

【特許文献6】米国特許第6,013,599号

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

酸化バナジウム類は揮発性であり、毒性がある。炭素粒子が燃焼する間、ディーゼル微粒子フィルターが高温となることで、ディーゼル微粒子フィルター上のバナジウム触媒は気化でき、一般大衆に健康障害をもたらす可能性がある。高価な白金族金属又は有毒なバナジウム化合物を含まないDPF触媒が必要とされている。

【0011】

多くのDPF触媒の表面積は狭い。触媒を担持するためにディーゼル微粒子フィルターにウォッシュコートを加え、ウォッシュコート上に触媒を分散させることにより、触媒の表面積を増加することができる。担持DPF触媒の表面積を増加させるために支持体上に設けることができるウォッシュコートが必要とされている。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の1つの観点はディーゼル排気からの微粒子の燃焼温度を低下させるための触媒組成物に関連する。該触媒組成物は、焼成（カ焼）後に第1成分、第2成分及び第3成分が酸化物形態である、(a)セリウム、ランタニド及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1成分、(b)コバルト、銅、マンガン及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2成分、及び(c)ストロンチウムを含む少なくとも1つの第3成分を含む。

40

【0013】

有利には、第2成分がコバルトを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は35～70：5～45：5～35の範囲内でよく、第2成分がマンガンを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は15～60：30～70：5～35の範囲内でよい。好ましくは、第2成分がマンガン及び銅の組み合わせを含むとき、マンガンと銅のモル比は30～95：70～5の範囲内でよい。

【0014】

本発明の他の観点はディーゼルエンジン排気からの微粒子をろ過するための基材を含む触媒含有ディーゼル微粒子フィルターに関し、その触媒組成物は、焼成後に第1成分、第

50

2成分及び第3成分が酸化物形態である、(a)セリウム、ランタニド及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1成分、(b)コバルト、銅、マンガン及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2成分、及び(c)ストロンチウムを含む少なくとも1つの第3成分を含む。

【0015】

有利には、その基材は織物、金網、円板型ろ過器、セラミックハニカムモノリス、セラミック発泡体、金属発泡体及びウォールフロー型フィルターからなる群から選択される。好ましくは、その基材は金属、アルミナ、シリカアルミナ、コージライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素、リン酸ナトリウムジルコニウム及びムライトからなる群から選択される物質から作られ得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

一実施形態において、第2成分がコバルトを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は35~70:5~45:5~35の範囲内でよく、第2成分がマンガンを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は15~60:30~70:5~35の範囲内でよい。有利には、第1成分、第2成分及び第3成分は最初に水溶性塩の形態でよい。好ましくは、その水溶性塩を水に溶解して水溶液を形成し、その水溶液を基材に含浸(浸透)させてもよい。

【0017】

一実施形態において、その水溶液を該基材に含浸させた後、その基材を焼成してもよく、それによって、触媒組成物を形成する。有利には、触媒含有ディーゼル微粒子フィルター上への触媒組成物の添加量は約5 g/L~約90g/Lの範囲内でよく、その添加量は酸化物に基づいている。一実施形態において、触媒含有ディーゼル微粒子フィルターはまた、基材上にウォッシュコートを含んでもよい。好ましくは、触媒組成物をウォッシュコート上に担持してもよい。有利には、ウォッシュコートは酸化アルミニウムを含んでもよい。一実施形態において、酸化アルミニウムをアルミナコロイドの形態で基材に塗布してもよい。

【0018】

一実施形態において、アルミナコロイドをナノ粒子技術を用いて調製してもよい。好ましくは、ウォッシュコートの添加量は約5 g/L~約100 g/Lの範囲内でよい。他の実施形態において、酸化アルミニウムを硝酸アルミニウムから製造してもよい。有利には、ウォッシュコートはまた、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、酸化セリウム、酸化ランタニド、酸化ジルコニウム及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの酸化物を含んでもよい。

【0019】

さらに本発明の別の観点では、ディーゼルエンジン由来の排気ガスからの微粒子を除去する方法に関する。その方法は、排気ガスを触媒含有ディーゼル微粒子フィルターに接触させ、それによって排気ガスからの微粒子を除去することを含んでよい。ここで、触媒含有ディーゼル微粒子フィルターは基材と触媒組成物を含んでよく、触媒組成物は、焼成後に第1成分、第2成分及び第3成分が酸化物形態である、(a)セリウム及びランタニドからなる群から選択される少なくとも1つの第1成分、(b)コバルト、銅、マンガン及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2成分、及び(c)ストロンチウムを含む少なくとも1つの第3成分を含む。

有利には、第2成分がコバルトを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は35~70:5~45:5~35の範囲内でよく、第2成分がマンガンを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は15~60:30~70:5~35の範囲内でよい。

【0020】

好ましくは、触媒含有ディーゼル微粒子フィルター上への触媒組成物の添加量は約10 g/L~約60 g/Lの範囲内でよく、その添加量は酸化物に基づいている。一実施形態において、触媒含有ディーゼル微粒子フィルターはまた、ウォッシュコートを含んでもよい。好ましくは、ウォッシュコートは酸化アルミニウムを含む。有利には、ウォッシュコートはま

10

20

30

40

50

た、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、酸化セリウム、酸化ランタニド、酸化ジルコニウム及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの酸化物を含んでもよい。

【0021】

一実施形態において、その方法はまた、触媒含有ディーゼル微粒子フィルターを酸化性ガスに接触させることにより、触媒含有ディーゼル微粒子フィルターからの少なくとも一部の微粒子を除去することを含んでよい。好ましくは、酸化性ガスは酸素、一酸化窒素及び二酸化窒素からなる群から選択され得る。有利には、約100～約800の温度で触媒含有ディーゼル微粒子フィルターを酸化性ガスに接触させてよい。好ましくは、排気ガスを触媒含有ディーゼル微粒子フィルターに接触させる前に排気ガスをディーゼル酸化用触媒に接触させてもよい。

10

【0022】

本発明の実施形態はディーゼル微粒子フィルター(DPF)上の微粒子の燃焼温度を低下させるための触媒組成物及び方法を教示する。白金族金属(PGM)又はバナジウムは一部の実施形態において触媒組成物に加えてもよいが、触媒組成物は白金族金属を含まなくてよい。白金族金属は高価であり、バナジウム化合物は揮発性であり、有毒である。触媒組成物は一部の実施形態においてディーゼル微粒子フィルター上のウォッシュコート上に担持されてもよい。下記の実施例において説明するように、ウォッシュコートの一部の実施形態は触媒組成物の熱水安定性を増加させ得る。

20

【0023】

ディーゼル微粒子フィルター上の微粒子物質は固体成分、可溶性有機成分及び硫酸塩の3種の主な成分を含みうる。固体成分は微粒子物質の約54%、可溶性有機成分は微粒子物質の約32%、そして硫酸塩は微粒子物質の約14%を含みうる。

【0024】

固体成分(以下、SOL)は微粒子物質の約41%の炭素及び約13%の灰分を含み、合計で微粒子物質の約54%を含みうる。炭素の燃焼温度は、触媒非存在下において、約600又はそれ以上であり得る。

【0025】

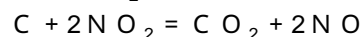
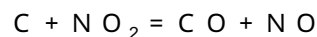
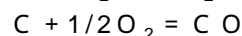
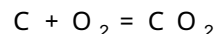
可溶性有機成分(以下、SOF)は微粒子物質の約7%の燃料SOF及び約25%の潤滑油SOFを含み、合計で微粒子物質の約32%を含みうる。SOFの燃焼温度は、触媒非存在下において、約350であり得る。

30

【0026】

微粒子を酸化することによりDPFが再生するとき、複雑な一連の反応が起こり得る。炭素は以下の反応によりDPFから除去できる。

【0027】



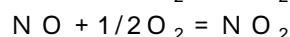
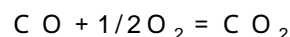
NO₂(二酸化窒素)を用いた炭素の反応は、排気ガス中の酸素を用いた炭素の反応よりも早く、そして低い温度で起こり得る。従って、排気流中の高濃度のNO₂はDPFから炭素を除去する効率及び速度を増加させ得る。

40

【0028】

ディーゼル酸化用触媒(DOC)は以下の反応を触媒するためにDPFの上流に配置してよい。

【0029】



排気ガス中の一酸化炭素を二酸化炭素に酸化することで、排気ガス中の一酸化炭素濃度を減少させ得る。排気ガスがDOCを通過した後、排気ガス中のCO濃度が下がることで、COの排出規制を達成するのに役立つ可能性がある。排気ガス中のNOをNO₂に酸化することで

50

、排気ガス中の NO_2 濃度を増加させ得る。排気ガスがDOCを通過した後、排気ガス中の NO_2 濃度が高まることで、DPFから炭素を除去する効率が向上し得る。

【0030】

触媒含有ディーゼル微粒子フィルター(CDPF)を形成するために、DPF上に本発明の実施形態に係る触媒組成物を配置することで、DPF上の微粒子を酸化することによりDPFが再生し得る温度を低下させ得る。本発明の実施形態に係る触媒組成物はセリウム、ランタニド及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1成分、コバルト、銅、マンガニ及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2成分、及びストロンチウムを含む少なくとも1つの第3成分を含んでよい。触媒組成物はまた、これに限られないが、セリウム、ランタニド及びその混合物からなる群から選択される第1成分の表面積を安定させるための1つ又はそれ以上の成分を含むその他の成分を含んでもよい。

10

【0031】

第2成分がコバルトを含むとき、触媒組成物は第1成分、第2成分及び第3成分を約60:15:25のモル比で含んでよい。モル比は35~75:5~45:5~35、より好ましくは40~70:10~30:10~30、そして最も好ましくは55~65:10~20:20~30の範囲内でよい。

【0032】

第2成分がマンガニを含むとき、触媒組成物は第1成分、第2成分及び第3成分を約35:50:15のモル比で含んでよい。モル比は15~60:30~70:5~35、より好ましくは25~45:40~60:10~30、そして最も好ましくは30~40:45~55:10~20の範囲内でよい。

【0033】

第2成分がマンガニに加えて銅を含む一実施形態において、第2成分のマンガニと銅のモル比は約80:20の範囲でよい。モル比は30~95:70~5、より好ましくは50~95:50~5、そして最も好ましくは70~95:30~5でよい。

20

【0034】

第2成分が銅とマンガニの混合物を含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比の範囲は、第2成分が銅を含まずマンガニを含む場合と同じでよい。

【0035】

一実施形態において、セリウム成分は CeO_2 からなってもよい。ランタニド成分は Ln_2O_3 からなることができ、Lnは少なくとも1つのランタニドである。一実施形態において、コバルト成分は Co_3O_4 からなることができる。一実施形態において、ストロンチウム成分はSrOからなることができる。銅成分は Cu_2O 又は CuO からなってもよい。マンガニは Mn_2O_3 、 MnO_2 又はその混合物からなることができる。セリウム、ランタニド、コバルト、マンガニ及びストロンチウムの他の酸化物又は化合物を他の実施形態において利用してもよい。酸化セリウム、酸化ランタニド、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガニ及び酸化ストロンチウムの複合酸化物も適切であり得る。

30

【0036】

DPFは基材を含んでよい。DPFの基材はいずれかの適切な微粒子用フィルターでよい。基材のいくつかの適切な形態としては、織物フィルター、特に織物セラミック繊維フィルター、金網、円板型ろ過器、セラミックハニカムモノリス、セラミック又は金属発泡体、ウォールフロー型フィルター及びその他の適切なフィルターを挙げることができる。ウォールフロー型フィルターは自動車排出ガス触媒用のハニカム基材に似ている。排気ガスがウォールフロー型フィルターの入口から出口まで移動する間に、排気ガスがウォールフロー型フィルターの多孔質な壁を介して流れざるを得ないように、ウォールフロー型フィルターの通路が入口と出口で交互に閉じられるという点で、ウォールフロー型フィルターは普通自動車排出ガス触媒を形成するために使用され得るハニカム基材とは異なりうる。微粒子はCDPF上に堆積し、それにより排気ガスから除去され得る。

40

【0037】

基材は様々な材料から作ることができる。フィルター上で微粒子を燃焼させることで基材が高温となり得るために、高温に耐えられる材料が好ましいことがある。ディーゼル微粒子フィルターの基材を形成するためのいくつかの適切な高温材料としては、これに限定

50

されないが、金属、アルミナ、シリカアルミナ、コージライト、窒化ケイ素、炭化ケイ素、リン酸ナトリウムジルコニウム、ムライト及び当業者に周知の他の適切な高温材料を挙げることができる。適切な金属としてはこれに限定されないが、鋼及び特殊鋼を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

触媒含有ディーゼル微粒子フィルター(CDPF)は本発明の実施形態に係る触媒組成物及びDPFからなり得る。CDPFを形成するために、あらゆる適切な方法で触媒組成物をDPF上に配置することができる。

【 0 0 3 9 】

一実施形態において、触媒含有ディーゼル微粒子フィルター(CDPF)上への触媒組成物の添加量は約5 g/L～約90 g/Lの範囲内でよく、触媒組成物の添加量はその酸化物に基づいている。

10

【 0 0 4 0 】

下記の実施例において説明するように、5 g/L、10 g/L、30 g/L、60 g/L及び90 g/Lの触媒添加量は触媒含有微粒子フィルター上の微粒子の燃焼温度を低下させるのに効果的であり得る。少なくとも実施例において検証した触媒組成物、基材及び作動条件では、触媒組成物の添加量が約5 g/Lよりも少ないと、より多く添加した場合ほど触媒含有ディーゼル微粒子フィルター上の微粒子の燃焼温度を低下させるのに効果的ではないかもしれない。

【 0 0 4 1 】

20

引き続き、CDPF上の触媒添加量を5 g/Lから60 g/Lに増加させることで微粒子の酸化効果を高めることができる。下記の実施例において説明するように、触媒添加量を60 g/Lより増加させても、微粒子の酸化における触媒組成物の効果は大きく向上しないかもしれない。少なくとも実施例に記載した触媒及び基材の実施形態では、5 g/L～60 g/Lの範囲内の触媒添加量が最適であり得る。60 g/Lを超える触媒添加量は、約5 g/L～約60 g/Lの範囲内の触媒添量よりもCDPF上の微粒子物質の酸化において、もはや効果が無いかもしれない。

【 0 0 4 2 】

CDPF上の最適な触媒添加量は使用する基材の種類に依存し得る。約5 g/L～約60 g/Lの範囲はコージライト基材に最適であり得る。異なる触媒添加量が他の基材に適し得る。異なる触媒添加量はまた、触媒組成物の他の形態に最適であり得る。

30

【 0 0 4 3 】

理論に縛られたくないが、少なくとも下記の実施例において検証したコージライト基材及び触媒組成物で、CDPF上の触媒添加量が約60 g/Lよりも多いとき、触媒組成物の焼結が起こることがあると考えられる。触媒組成物の焼結はCDPF上の微粒子の燃焼温度を低下させる触媒組成物の効果を低下させる恐れがある。

【 0 0 4 4 】

一実施形態において、ウォッシュコートはDPF上に配置してもよい。一部の実施形態において、触媒組成物をウォッシュコート上に担持してもよい。ウォッシュコートはアルミナ、シリカアルミナ、ゼオライト、シリカ、ランタニド、ランタニドの混合物、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウムの混合物又は固溶体、酸化ランタニド及び酸化ジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1つの成分、安定剤及び当業者に周知の他の適切なウォッシュコート成分を含んでもよい。ウォッシュコートは酸化物、酸化物の前駆体塩又は酸化物及び酸化物の前駆体塩の混合物を含んでもよい。

40

【 0 0 4 5 】

有利には、ウォッシュコートは酸化アルミニウムを含んでもよい。一実施形態において、ウォッシュコート中の酸化アルミニウムを硝酸アルミニウムから調製してもよい。硝酸アルミニウムを焼成して酸化アルミニウムを形成してもよい。別の実施形態において、ウォッシュコート中の酸化アルミニウムは酸化アルミニウムコロイドを含んでもよい。酸化アルミニウムは酸化アルミニウムコロイド又はアルミナコロイドとして基材に塗布しても

50

よいが、基材及びアルミナウォッシュコートを焼成すると、アルミナコロイドにおいて相転移が起こることがある。

【 0 0 4 6 】

DPF上のウォッシュコートにおける酸化アルミニウムの添加量は、全て Al_2O_3 に基づいて、約5 g/L～約100 g/L、より好ましくは約10 g/L～約80 g/L、最も好ましくは約10 g/L～約65 g/Lの範囲内でよい。ウォッシュコートはアルミナに加えて、他の成分を含んでもよい。一部の実施形態において、ウォッシュコートはアルミナを含まなくてもよい。

【 0 0 4 7 】

下記の実施例において説明するように、アルミナコロイドを用いて調製したウォッシュコートのBET表面積及び細孔容積は硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートのBET表面積及び細孔容積よりも大きいことがある。

10

【 0 0 4 8 】

通常、ウォッシュコートが大きなBET表面積及び細孔容積を有することは好ましい。例えば、大きな表面積及び細孔容積を有するウォッシュコート上に担持された触媒は、小さな表面積及び細孔容積を有するウォッシュコート上に担持された触媒よりも大きな表面積及び/又は活性を有し得る。通常、アルミナコロイドを用いてウォッシュコートを形成することは、硝酸アルミニウムから調製したアルミナからウォッシュコートを形成することよりも好ましい。

【 0 0 4 9 】

一実施形態において、アルミナコロイドは酸化アルミニウムのコロイド分散体からなりうる。有利には、酸化アルミニウムのコロイド分散体をナノ粒子技術を用いて調製してもよい。様々な形態の酸化アルミニウムのコロイド分散体はDPF基材上のウォッシュコートを調製するのに適し得る。

20

【 0 0 5 0 】

アルミナコロイドの1つの適切な形態は、Nyacol Nano Technologies, Inc., Ashland, MA 01721から市販されているNYACOL (登録商標) AL20である。NYACOL (登録商標) AL20は、粒子サイズが約50 nmのアルミナコロイドの20wt%分散体である。アルミナコロイドの他の形態もまた、DPF上のウォッシュコートを形成するために適切であり得る。アルミナはアルミナコロイドとして基材に付けてもよいが、アルミナコロイドを焼成することで、アルミナコロイドにおいて相変化をもたらすことがある。焼成アルミナコロイドは例えば、
、
、
、
若しくはアルミナ又はその混合物を含んでもよい。焼成アルミナコロイドは、任意の適切なアルミナの相を含んでもよい。

30

【 0 0 5 1 】

下記の実施例において説明するように、アルミナを含むウォッシュコートは、本発明の実施形態に係る触媒組成物の熱水安定性を増加し得る。

【 0 0 5 2 】

ウォッシュコートはこれに限定されないが、例えば酸化セリウム、酸化ジルコニウム、ゼオライト、酸化ランタニド若しくはその混合物、その固溶体又はその複合酸化物のような酸化物又は酸化物の前駆体をさらに含んでもよい。酸化物前駆体を焼成したとき、その前駆体は対応する酸化物に変化し得る。

40

【 0 0 5 3 】

本発明の実施形態に係る触媒組成物を形成し得る第1成分、第2成分及び第3成分は酸化物又は塩でもよい。焼成されたとき、通常その塩は酸化物に変化し得る。

【 0 0 5 4 】

触媒組成物の様々な前駆体の塩を使用することができる。触媒組成物用の前駆体の塩のいくつかの適切な形態はこれに限定されないが、塩酸塩、硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩又はアセチルアセトン酸塩でよい。触媒組成物の前駆体を焼成したとき、その前駆体の塩は触媒組成物に変化し得る。

【 0 0 5 5 】

一実施形態において、それぞれの触媒組成物前駆体塩を別々に焼成し、酸化物を形成し

50

てもよい。触媒組成物を形成するために、酸化物を混合してもよい。別の実施形態において、2つ又はそれ以上の触媒組成物前駆体塩を混合し、触媒組成物前駆体塩の混合物を焼成して触媒組成物を形成してもよい。別の実施形態において、混合物を焼成する前に、全ての触媒組成物前駆体塩を混合してもよい。触媒組成物前駆体塩の混合物は固体触媒組成物前駆体塩、水溶性触媒組成物前駆体塩の水溶液、又は固体触媒組成物前駆体塩及び水溶性触媒組成物前駆体塩を含む溶液の組み合わせの混合物からなってもよい。一実施形態において、触媒組成物をDPF上に配置する前に形成してもよい。

【0056】

一実施形態において、触媒組成物の水溶性前駆体の塩を水に溶解し、水溶液を形成してもよく、触媒組成物の水溶性前駆体の塩を含むその水溶液をDPF基材及び/又は基材上のウォッシュコートに含浸させてもよい。触媒組成物前駆体塩の水溶液を乾燥し、水を除去してもよい。触媒組成物前駆体塩を焼成することで、その前駆体塩は酸化物に変化し、それによって触媒組成物を形成し得る。一実施形態において、前駆体塩の水溶液をDPF基材に含浸させる前に、後に、又は同時にウォッシュコートをDPF上に配置してもよい。水溶液はDPF、ウォッシュコート又はDPF及びウォッシュコートの両方に含浸させてもよい。一実施形態において、触媒組成物を基材上のウォッシュコートに担持してもよい。

10

【0057】

水溶性塩を焼成することで、水溶性塩を対応する酸化物に変化させ得る。通常、焼成は約550 の温度で行われ得る。焼成は約150 ～約850 、より好ましくは約200 ～約800 、最も好ましくは約450 ～約750 で行われ得る。

20

【0058】

一実施形態において、少なくとも1つの触媒組成物の水溶性前駆体塩を含む水溶液に沈殿剤を加えてもよい。少なくとも1つの触媒前駆体塩は沈殿剤によって沈殿し得る。

【0059】

適切な沈殿剤はこれに限定されないが、水酸化アンモニウム及び水酸化アルカリでよい。沈殿した触媒組成物の前駆体塩を焼成することで、沈殿した触媒組成物の前駆体塩を対応する酸化物に変化させることができる。触媒組成物を形成するために、1種以上の酸化物を前述のように他の塩又は酸化物と組み合わせてもよい。

【0060】

触媒組成物及びウォッシュコートを形成する他の方法もまた適切であり得る。触媒組成物及びウォッシュコートを形成する適切な方法は当業者に周知である。

30

【0061】

一実施形態において、ディーゼルエンジンの排気ガスから微粒子を除去するための方法を教示する。その方法は、排気ガスを触媒含有微粒子フィルター(CDPF)に接触させることを含んでよく、触媒含有微粒子フィルターは本発明の実施形態に係る基材及び触媒組成物を含む。適切な触媒組成物は、セリウム、ランタニド及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第1成分、コバルト、銅、マンガン及びその混合物からなる群から選択される少なくとも1つの第2成分、及びストロンチウムを含む第3成分を含んでよい。第2成分がコバルトを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分は約60:15:25のモル比、より好ましくは約55~65:10~20:20~30のモル比でよい。

40

【0062】

第2成分がマンガンを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分は約35:50:15のモル比、より好ましくは約30~40:45~55:10~20のモル比でよい。

【0063】

第2成分がマンガン及び銅の組み合わせを含むとき、第1成分、第2成分及び第3成分のモル比は、第2成分が銅を含まず、マンガンを含む場合と同じモル比でよい。

【0064】

排気ガス及び微粒子をCDPFに接触させることで、排気ガスから少なくとも一部の微粒子を除去し得る。微粒子はCDPF上に堆積し、それによって排気ガスから微粒子を除去し得る。

50

【 0 0 6 5 】

CDPF及びCDPF上に堆積した微粒子を例えば酸素又はNO₂のような酸化性ガスに接触させ、CDPF上の微粒子を酸化させることにより、CDPFから少なくとも一部の微粒子を除去し得る。ある条件下においては、NOが酸化性ガスとして作用し得ることが考えられる。理論に縛られたくはないが、少なくとも一部のNOは本発明の触媒組成物の存在下、NO₂に酸化され得ると考えられる。本出願において、NO、NO₂及びO₂は全て酸化性ガスと見なされる。CDPF及び微粒子が酸化性ガスに接触したとき、本発明の実施形態に係る触媒組成物は微粒子が酸化する温度を低下させ得る。

【 0 0 6 6 】

微粒子及びCDPFは約100 ～ 約800 の温度、より好ましくは約150 ～ 約750 の温度、最も好ましくは約200 ～ 約700 の温度で酸化性ガスに接触させることができる。

10

【 0 0 6 7 】

その方法は、排気ガスをCDPFに接触させる前に、その排気ガスをディーゼル酸化用触媒(DOC)に接触させることをさらに含んでもよい。排気ガスをDOCに接触させ、NOをNO₂に酸化させることにより、ディーゼル排気ガス中のNO₂の量を増加させ得る。

【 0 0 6 8 】

排気ガスがDOCを通過する前に、排気ガス中のNO_xは通常約5～10%のNO及び約90～95%のNO₂を含みうる。DOCを通過した後、排気ガス中のNO_xは約50%のNO及び約50%のNO₂を含みうる。当然ながらその比率は、組成、DOCの作動条件及びディーゼルエンジンの作動条件に依存して変化し得る。

20

【 0 0 6 9 】

排気ガスをCDPF上の微粒子に接触させる前に、排気ガス中のNO₂量を増加させるために排気ガスをCDPFに接触させる前に、排気ガスをDOCに接触させることは、本発明の方法の別の実施形態である。排気ガスがDOCに接触した後に、排気ガス中のNO₂濃度が増加することで、CDPFからの微粒子の除去効率を改善し得る。

【 実施例 】

【 0 0 7 0 】

下記の実施例は本発明の様々な観点の実施形態を説明する。これらの実施例は特許請求の範囲を制限することを意味しない。

【 0 0 7 1 】

30

基材上へのすすの堆積

基材に約2 g/Lのすすが堆積するまで、ホンダのディーゼル発電機(モデルNo.EB12D)からの排気ガスをディーゼル微粒子フィルター基材に接触させた。

【 0 0 7 2 】

実施例 1 温度の関数としてのすす堆積基材からのオフガス中のCO₂濃度の測定

すす堆積DPF基材を、約10%の酸素、約8%の水、約150 ppmのNO及び約150 ppmのNO₂を含むガス流に接触させた。基材の温度を200 から650 又は700 に上昇させ、温度の関数として排気ガス中のCO₂濃度をモニターした。

【 0 0 7 3 】

図1は2 g/Lのすすが堆積し、本発明の実施形態に係る触媒組成物を有する基材及び有しない基材の温度に対する排気流中のCO₂濃度のグラフを表す。図1の下側の曲線である図1Aは、本発明の実施形態に係る触媒組成物を含まない、すす堆積コージライト基材であるブランク基材を用いた排気ガス中のCO₂濃度のグラフである。実施例1～5の触媒組成物は約60:15:25のモル比でセリウム、コバルト及びストロンチウムを含む。

40

【 0 0 7 4 】

図1の上側の曲線である図1Bは、約30 g/Lの本発明の実施形態に係る触媒組成物を含む、すす堆積コージライト基材に対する排気ガス中のCO₂濃度を表す。30 g/Lの触媒を含むサンプルで、約345 及び約580 にCO₂濃度における2つのピークがある。ブランクサンプルの低温のピークは約550 に現れた。図1において、高温のCO₂ピークはブランクサンプルに対して見られないが、第2の高温のピークの存在が、図1の右側でのCO₂濃度の上

50

昇により示唆される。高温のピークがブランクサンプルにおいて存在するならば、650よりも高い温度で現れ得る。

【0075】

本発明の実施形態に係る触媒組成物を含まないブランクサンプルの低温ピークが約550に現れたのに対し、30 g/Lの本発明の実施形態に係る触媒を含むサンプルの低温ピークは約345に現れた。本発明の実施形態に係る触媒組成物をサンプルに加えることで、低温CO₂ピークの温度が約205に低下した。

【0076】

本発明の実施形態に係る触媒組成物を含まないブランクサンプルの低温ピークにおけるCO₂濃度が約50 ppmであったのに対し、30 g/Lの本発明の実施形態に係る触媒組成物を含むサンプルの低温ピークにおけるCO₂濃度は約220 ppmであった。排気ガス中のCO₂量は、酸化された微粒子物質の指標であり得る。排気ガス中に高濃度のCO₂が存在することは、排気ガス中に低濃度のCO₂が存在する場合よりも、より完全に微粒子が酸化されることを示し得る。

【0077】

本発明の実施形態に係る触媒組成物を用いたサンプルについての排気ガス中のCO₂量の増加及び燃焼温度の低下は、微粒子物質を酸化する速度及び効果を増加させることにおける本触媒組成物の有効性を表している。

【0078】

ブランクの低温ピークにおけるオフガス中のCO₂の一部は、O₂よりもむしろNO₂による微粒子の酸化に起因し得る。オフガス中のNO₂は、排気ガス中のO₂よりも容易に微粒子と反応し得る。どの程度の微粒子がNO₂により酸化されるか、そしてどの程度がO₂により酸化されるのかを決定するためにはより多くのデータが必要である。O₂及びNO₂は共に酸化性ガスであり得る。NOもまた、本発明の実施形態に係る触媒の存在下において酸化性ガスであり得ると考えられる。

【0079】

実施例2 オフガス中のCO₂濃度に対する触媒添加量の効果

図2は、様々な量の本発明の実施形態に係る触媒を用いた基材の温度に対するCO₂濃度についての一連の曲線を表す。全ての添加量は酸化物に基づいている。

【0080】

曲線2Aは5 g/Lの触媒を添加した基材についての曲線であり、曲線2Bは10 g/Lの触媒を添加し、曲線2Cは30 g/Lの触媒を添加し、曲線2Dは60 g/Lの触媒を添加し、曲線2Eは90 g/Lの触媒を添加し、そして曲線2Fは触媒を含まない基材であるブランクについての曲線である。

【0081】

ブランク（曲線1A）における低温ピークが約550に現れたのに対し、曲線2Aにおいて示すように、5 g/Lの触媒を添加した基材についての低温CO₂ピークは約450に現れた。曲線2Bにおいて示すように、触媒添加量を10 g/Lに増加させることで、低温ピークの温度が約425に低下した。触媒添加量を5 g/Lから10 g/Lに増加させることで、ピーク温度が約25に低下した。5 g/Lの触媒を添加した低温CO₂ピークにおけるCO₂濃度が130 ppmであったのに対し、10 g/Lの触媒を添加した低温CO₂ピークにおけるCO₂濃度は140 ppmであった。より多く触媒を添加することで低温CO₂ピークの温度が低下し、低温ピークにおけるCO₂濃度が増加することが示すように、CDPF上に10 g/Lの触媒を添加することは5 g/Lの触媒を添加するよりも、微粒子物質の酸化を触媒することにおいて、より効果的であった。

【0082】

曲線2Cにおいて示すように、さらに触媒添加量を30 g/Lに増加させることで、低温CO₂ピークの温度は約345に低下し、10 g/Lの触媒を添加した405のピーク温度から約60に低下した。30 g/Lというより多くの触媒を添加することで、低温ピークにおけるCO₂濃度は約140 ppmから約270 ppmまで増加した。

【0083】

10

20

30

40

50

曲線2Dが示すように、30 g/Lから60 g/Lまで添加量をさらに増加させることで、低温CO₂ピークのピーク温度が約345 から約330 まで低下し、触媒添加量を倍にすることでピーク温度が約15 低下した。触媒添加量を30 g/Lから60 g/Lまで増加したとき、オフガス中のCO₂濃度は約270 ppmから約380 ppmまで増加した。

【0084】

触媒添加量を曲線2Cにおける60 g/Lから曲線2Dにおける90 g/Lまでさらに増加させることで低温ピークが現れる温度はあまり変化しなかった。触媒の有効性は、少なくとも実施例において使用した触媒組成においては触媒添加量が60 g/Lと90 g/Lで横ばい状態であり得る。理論に縛られたくないが、例えば90 g/Lの大量の触媒を添加した触媒含有ディーゼル微粒子フィルターが高温にさらされたとき、触媒の焼結が起こり得ると考えられる。触媒組成物添加量を増加させるとき、CDPF上への触媒組成物の最適な添加量は、触媒添加量の増加によるコスト増加に対する所望の燃焼温度の低下並びにSOF及びSOL酸化の増加との間の得失評価により決まりうる。

【0085】

有益な効果は約5 g/Lの低量から約60 g/Lまでの触媒添加量について見ることができる。触媒添加量を90 g/Lまでさらに増加させることで活性は改善しないようである。10~60 g/Lの範囲内の触媒を添加することで、触媒の焼結を最少にしてSOF及びSOLの酸化を大幅に増加させ得る。最適な触媒添加量は基材、触媒及び作動条件によって依存しうる。

【0086】

実施例3 硝酸アルミニウム及びアルミナコロイドから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートの表面積及び細孔容積

図3は、硝酸アルミニウム及びアルミナコロイドから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートのg/L単位での目的の添加量に対するm²/g単位でのBET表面積のグラフを表す。

【0087】

図3の曲線3Aは、硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートの添加量に対するBET表面積のグラフを表す。図3の曲線3Bは、NYACOL(登録商標)AL20アルミナコロイドを用いて調製した酸化アルミニウムウォッシュコートの添加量に対する表面積のグラフを表す。

【0088】

曲線3Aにおいて示すように、目的の添加量が0から約40 g/Lまで増加するにつれて、硝酸アルミニウムから調製したアルミナウォッシュコートを含む基材のBET表面積は約8 m²/gから約3 m²/gまで減少した。アルミナコロイドを用いて調製したアルミナウォッシュコートを用いたBET表面積は、酸化アルミニウムの全ての添加量において、硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムを用いて調製した対応するアルミナウォッシュコートの表面積よりも大きかった。

【0089】

その一方、曲線3Bにおいて示すように、目的の添加量が0から65 g/Lまで増加するにつれて、NYACOL(登録商標)AL20アルミナコロイドを用いて調製したアルミナウォッシュコートを有する基材のBET表面積は8 m²/gから約22 m²/gまで増加した。

【0090】

図4は硝酸アルミニウム及びNYACOL(登録商標)AL20アルミナコロイドから調製した酸化アルミニウムを含むウォッシュコートのg/L単位での目的の添加量に対するcm³/g単位での細孔容積の類似のプロットを表す。曲線4Aは硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムを含むウォッシュコートについての曲線である。曲線4Bはアルミナコロイドを含むウォッシュコートについての曲線である。曲線4Aに示すように、目的の添加量が0から40 g/Lまで増加するにつれて、硝酸アルミニウムから調製したウォッシュコートの細孔容積は0.28 cm³/gから0.008 cm³/gまで減少した。

【0091】

その一方、曲線4Bにおいて示すように、添加量が0から65 g/Lまで増加するにつれて、NYACOL(登録商標)AL20アルミナコロイドを用いて調製した酸化アルミニウムウォッシュコ

ートの細孔容積は $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ から $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ まで増加した。図4に示すように、アルミナコロイドを用いて調製したアルミナウォッシュコートの細孔容積は、酸化アルミニウムの全ての添加量において、硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムを用いて調製した対応するアルミナウォッシュコートの細孔容積よりも大きかった。

【0092】

アルミナコロイドを含む酸化アルミニウムを用いて調製したウォッシュコートのBET表面積及び細孔容積は、硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムを用いて調製したウォッシュコートの表面積及び細孔容積より大きかった。

【0093】

硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムよりもむしろアルミナコロイドからウォッシュコートを調製することで、硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムを用いて調製したウォッシュコートよりも大きな表面積及び大きな細孔容積のウォッシュコートを得ることができる。通常、大きな表面積及び細孔容積はウォッシュコートの好ましい特徴であり得る。従って、アルミナコロイドを用いて調製したウォッシュコートは、硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムを用いて調製したウォッシュコートよりも有利であり得る。

【0094】

実施例4 触媒組成物の熱水安定性

図5は、すす堆積基材の温度に対する排気ガス中の CO_2 濃度についての一連の曲線を表す。曲線5Aは触媒を用いない基材であるブランクについての曲線である。曲線5Bは本発明の実施形態に係る触媒組成物を 30 g/L 添加した基材についての曲線である。曲線5Cは850で16時間、熱水老化させた後の本発明の実施形態に係る触媒組成物を 30 g/L 添加した基材についての曲線である。

【0095】

熱水老化は次の手順を含む。触媒を850で16時間、10%水/空気雰囲気オープン内に置いた。触媒をオープンから取り出し、空気中で室温まで放冷した。

【0096】

ブランクサンプルについての低温 CO_2 ピークは約550に現れた。本発明の実施形態に係る新品触媒組成物を用いた基材についての低温 CO_2 ピークは約340に現れ、ブランクのピークよりも約210低かった。

【0097】

本発明の実施形態に係る触媒を約 30 g/L 添加した基材についての排気ガス中の CO_2 濃度が約220 ppmであったのに対し、ブランクについての排気ガス中の CO_2 濃度は約0~50 ppmであった。排気ガス中の高濃度の CO_2 は、基材上の微粒子がより完全に酸化したことの指標であり得る。本発明の実施形態に係る触媒を用いた排気ガス中の高 CO_2 濃度が示すように、本発明の実施形態に係る触媒は酸化性ガスを用いて微粒子の酸化を触媒するのに効果的であった。

【0098】

曲線5Cは850で16時間、熱水老化させた後の本発明の実施形態に係る触媒組成物を約 30 g/L 添加した基材の温度に対する CO_2 濃度の曲線を表す。図5に示すように、熱水老化触媒の活性はブランクと大きく変わらないようである。

【0099】

熱水老化は微粒子の酸化を触媒することにおいて、CDPFの有効性を大幅に低下させた。

【0100】

実施例5 アルミナ存在下での触媒組成物の熱水安定性

図6は、すす堆積基材の温度に対するppm単位での CO_2 濃度の一連のグラフを表す。曲線6A、6B及び6Cは曲線5A、5B及び5Cと同じであり、ブランク基材、新品触媒を用いた基材(新品CDPF)及び熱水老化CDPFについての曲線である。

【0101】

曲線6Dは二段階で含浸させた基材についての曲線である。第一段階目で基材にAL20(コ

10

20

30

40

50

ロイドNYACOL(登録商標)AL20)を含浸させ、第二段階目で本発明の実施形態に係る触媒組成物を含有する水溶液を含浸させた。

【0102】

曲線6Eは、曲線6Dと同様に、二段階でAL20及び本発明の実施形態に係る触媒組成物水溶液を含浸させた後、熱水劣化させた基材についての曲線である。

【0103】

曲線6Fは一段階で、AL20及び本発明の実施形態に係る触媒組成物溶液を共に含む溶液を含浸させた基材についての曲線である。

【0104】

曲線6Gは、一段階でAL20及び本発明の実施形態に係る触媒組成物溶液を含浸させた後、熱水老化させた基材についての曲線である。

【0105】

データは下記の表1にまとめてある。最後列の熱水老化後のCO₂比は、サンプルを老化する前の低温ピークにおけるCO₂濃度に対するサンプルを熱水老化させた後の低温ピークにおけるCO₂濃度の比である。この最後列はCDPFが熱水老化に対してどの程度安定であるかの指標を示す。高い“熱水老化後のCO₂比”は熱水老化に対して安定であるCDPFを示している。

【表1】

表1 熱水老化データの概要 (AL20使用/非使用)

曲線	サンプルタイプ	熱水老化	低温 CO ₂ ピーク 温度(°C)	低温ピークにおける CO ₂ (ppm)	熱水老化後の CO ₂ 比
6A	ブランク	なし	550	55	—
6B	触媒のみ	なし	340	230	—
6C	触媒のみ	あり	330	45	20
6D	AL20+触媒 (2段階含浸)	なし	350	230	—
6E	AL20+触媒 (2段階含浸)	あり	380	125	54
6F	AL20+触媒 (1段階含浸)	なし	325	270	—
6G	AL20+触媒 (1段階含浸)	あり	330	140	52

【0106】

熱水老化前及び後の低温CO₂ピークの温度は、触媒のみ(曲線6B及び6C)について340及び330であり、二段階で含浸させた触媒及びAL20について350及び380であり、一段階で含浸させた触媒及びAL20(曲線6F及び6G)について325及び340であった。従って、低温CO₂ピークが現れた温度は、CDPFの熱水老化によって大きく変化しなかった。

【0107】

しかしながら、熱水老化前及び後で低温ピークのCO₂含有量に大きな違いがあった。触媒のみ(酸化アルミニウムは用いない)を用いた基材についての低温ピークのCO₂含有量は熱水老化前で220 ppm、熱水老化後で45 ppmであった(曲線6B及び6C)。熱水老化後の低温ピークにおけるCO₂濃度は、新品触媒を用いた基材についてのCO₂濃度のたった20%であった。熱水老化されたとき、触媒は著しく失活する。

【0108】

熱水老化前及び後に、触媒及びAL20を二段階で含浸させた基材についての低温ピークにおけるCO₂濃度はそれぞれ230 ppm及び125 ppmであった(曲線6D及び6E)。二段階で触媒

及びAL20を含浸させた熱水老化サンプルは熱水老化後、その新品の活性の54%を維持した。

【0109】

同様に、一段階で触媒及びAL20を含浸させた新品サンプル及び熱水老化サンプルについての低温ピークにおけるCO₂濃度はそれぞれ270 ppm及び140 ppmであった(曲線6E及び6F)。熱水老化後、酸化アルミニウムを含まない触媒組成物を用いた基材が新品の活性の20%を維持したのに対し、一段階で触媒及びAL20を含浸させたサンプルはその新品の活性の52%を維持した。

【0110】

熱水老化後、アルミナを用いない触媒を用いたサンプルが活性のたった20%しか維持しなかったのに対し、AL20及び本発明の実施形態に係る触媒組成物を含浸させた2つのサンプルは、新品サンプルの活性の54%及び48%を維持した。アルミナコロイドを含んだサンプルは、触媒組成物のみを用いたサンプルよりも熱水老化に対して非常に安定であった。ウォッシュコート中のAL20アルミナはCDPFを熱水老化に対して安定化させ得る。アルミナを加えたCDPFの向上した抵抗性は従来のCDPFの抵抗性を超えた大きな改善及び進歩である。

【0111】

実施例6 触媒含有ディーゼル微粒子フィルターの標準的な製造

以下の実施例は本発明の実施形態に係る触媒含有ディーゼル微粒子フィルターについての標準的な製造である。実施例6において使用した基材は実施例1～5に使用した基材よりも大きかったが、そのほかの点では、以下の製造は標準的な製造である。

【0112】

平方インチ当たり200のセルがあるコーニング社製のコージライトDPF基材を製造に使用した。基材は直径が5.66インチ、長さが6インチである。

【0113】

500 gのアルミナコロイド(Nyacol AL20(登録商標))のスラリーを形成した。アルミナスラリーを当業者に周知の真空ドーズシステム(vacuum dosing system)を使用してDPFフィルターの壁に塗布した。送風機を用いて室温で乾燥させた後、ウォッシュコートした基材を空气中、550℃で4時間焼成した。熱処理した後の基材上のアルミナの重量は75.5 gであり、これは30.2 g/Lのウォッシュコートの添加量に相当した。

【0114】

150 gの水の中の合計695.2 gのCe(NO₃)₃溶液(27.5重量%のCe₂O₃)、83.45 gのCo(NO₃)₂・6H₂O及び101.15 gのSr(NO₃)₂を混合して、Ce/Co/Srのモル比が60/15/25である均一な溶液を形成した。合計655 gの溶液をアルミナウォッシュコート有するDPFに含浸させた。合計566 gの溶液がDPF上に付着した。送風機を用いて室温で乾燥させた後、基材を550℃で4時間焼成した。熱処理後、基材上に付着したセリウム、コバルト及びストロンチウム成分の重量は64 gであり、これは25.6 g/Lの総触媒添加量に相当した。触媒は白金族金属(PGM)を含まない。

【0115】

本発明は本質的な特徴から外れることなく他の特定の形態で実施し得る。記載した実施形態はすべての点であくまで例示として考えるべきであり、また制限されないと考えるべきである。従って、本発明の範囲は以上の記載ではなく特許請求の範囲により示される。特許請求の範囲と同等の意味及び範囲である全ての変更はその範囲内に含まれると考えるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0116】

【図1】図1は約2 g/Lのすすが堆積したディーゼル微粒子フィルター基材の温度に対するCO₂濃度の一連のグラフを表し、曲線1Aは本発明の実施形態に係る触媒を含まない基材であるブランクについての曲線であり、曲線1Bは本発明の実施形態に係る触媒を含む基材についての曲線である。

【図2】図2は約2 g/Lのすすが堆積し、様々な添加量の本発明の実施形態に係る触媒を

含むディーゼル微粒子フィルター基材の温度に対するCO₂濃度の一連のグラフを表し、曲線2Aは5 g/Lの触媒を添加した基材についての曲線であり、曲線2Bは10 g/Lの触媒を添加した基材についての曲線であり、曲線2Cは30 g/Lの触媒を添加した基材についての曲線であり、曲線2Dは60 g/Lの触媒を添加した基材についての曲線であり、曲線2Eは90 g/Lの触媒を添加した基材についての曲線であり、曲線2Fは触媒を含まない基材であるブランクについての曲線である。

【図3】図3はg/L単位でのウォッシュコート添加量に対するm²/g単位でのBET表面積の一連のグラフを表し、曲線3Aは硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートについての曲線であり、曲線3Bはアルミナコロイドから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートについての曲線である。

10

【図4】図4は酸化アルミニウムウォッシュコートのg/L単位でのウォッシュコート添加量に対するcm³/g単位での細孔容積の一連のグラフを表し、曲線4Aは硝酸アルミニウムから調製した酸化アルミニウムウォッシュコートの添加量に対する細孔容積の曲線であり、曲線4Bはアルミナコロイドを用いて調製した酸化アルミニウムウォッシュコートの添加量に対する細孔容積の曲線である。

【図5】図5は本発明の実施形態に係る基材及び触媒の様々な組み合わせの摂氏温度に対するppm単位でのCO₂濃度の一連のグラフを表し、曲線5Aは触媒を用いない基材であるブランクについての曲線であり、曲線5Bは本発明の実施形態にかかる新品触媒を用いた基材についての曲線であり、曲線5Cは850 で16時間、熱水老化させた後の曲線5Bの触媒を用いた基材についての曲線である。

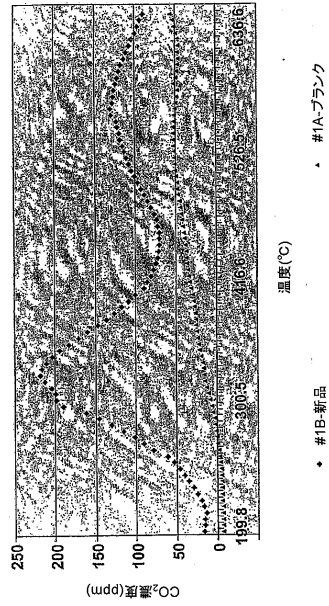
20

【図6】図6は本発明の実施形態に係る基材及び触媒の様々な組み合わせの摂氏温度に対するppm単位でのCO₂濃度の一連のグラフを表し、曲線6Aは触媒を用いない基材であるブランクについての曲線であり、曲線6Bは本発明の実施形態にかかる新品触媒を用いた基材についての曲線であり、曲線6Cは850 で16時間、熱水老化させた後の曲線6Bの触媒を用いた基材についての曲線であり、曲線6Dは一段階目でアルミナコロイドを含む溶液を含浸（浸透）させ、二段階目で本発明の実施形態に係る触媒組成物を含む溶液を含浸させた、二段階で含浸させた基材についての曲線であり、曲線6Eは850 で16時間、熱水老化させた後、曲線6Dについてと同様に二段階で含浸させた基材についての曲線であり、曲線6Fはアルミナコロイド及び本発明の実施形態に係る触媒組成物を共に含む単一溶液を含浸させた基材についての曲線であり、曲線6Gは850 で16時間、熱水老化させた後、曲線6Fについてと同様に単一溶液を含浸させた基材についての曲線である。

30

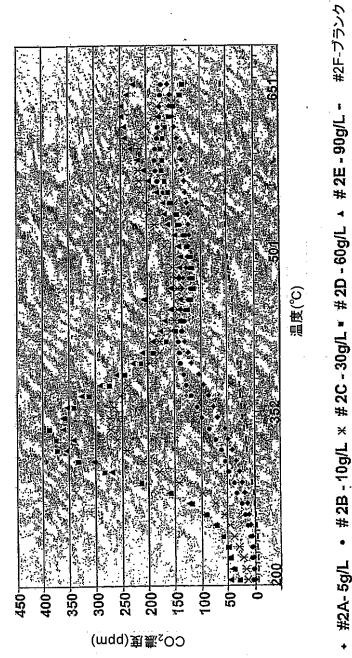
【図 1】

プランク及び新品触媒を用いたDPFについての排気ガス中のCO₂



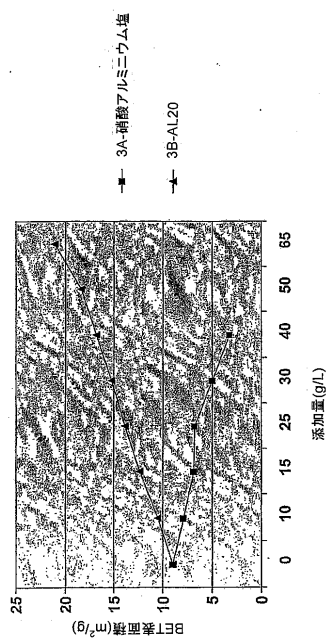
【図 2】

様々な触媒添加量のCDPFについての排気ガス中のCO₂



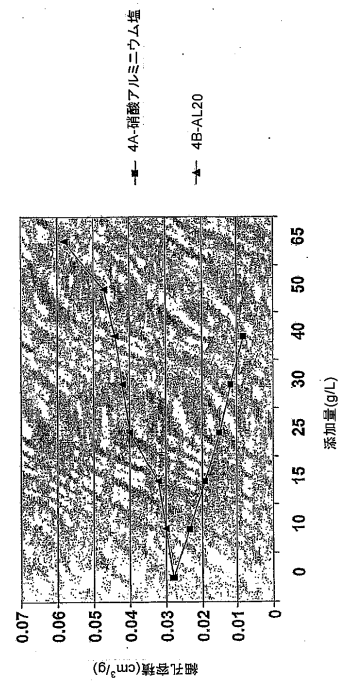
【図 3】

酸化アルミニウムの添加量の関数としてのBET表面積



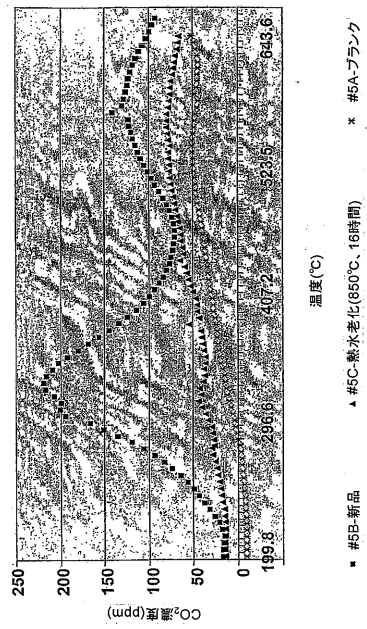
【図 4】

酸化アルミニウムの添加量の関数としての細孔容積



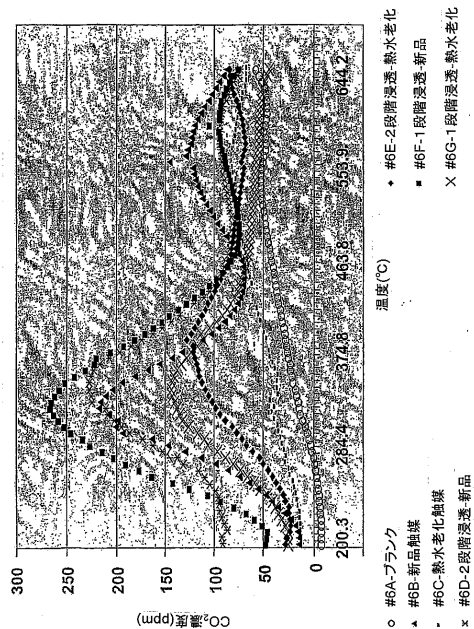
【図 5】

触媒に対する熱水老化の効果



【図 6】

新品及び熱水劣化CDFPについての排気ガス中のCO₂



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 60/619,390

(32)優先日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(33)優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(72)発明者 ボードックス, アン - ロール

アメリカ合衆国 93033 カリフォルニア州, オックスナード, フィスク プレイス 1640, カタリティックソリューションズ, インコーポレイテッド

(72)発明者 ゴールデン, ステファン, ジェイ.

アメリカ合衆国 93111 - 1818 カリフォルニア州, サンタ バーバラ, デントロ ドライブ 584

(72)発明者 イレトスカヤ, スヴェトラーナ

アメリカ合衆国 93001 カリフォルニア州, ヴェントゥーラ, サウス アン ストリート 95, アpartment ナンバー 9

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平07 - 116519 (JP, A)

特開2004 - 105792 (JP, A)

特開平09 - 220423 (JP, A)

特表2004 - 530837 (JP, A)

特開平08 - 266865 (JP, A)

特開平05 - 154384 (JP, A)

特開平09 - 206593 (JP, A)

特開2003 - 206733 (JP, A)

特開平07 - 166853 (JP, A)

特開平10 - 137590 (JP, A)

特開2002 - 361047 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/94

F01N 3/02

F01N 3/10