

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5637980号  
(P5637980)

(45) 発行日 平成26年12月10日(2014.12.10)

(24) 登録日 平成26年10月31日(2014.10.31)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B 0 1 J</b>	<b>29/76</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	29/76	Z A B A
<b>B 0 1 J</b>	<b>29/74</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	29/74	A
<b>B 0 1 D</b>	<b>53/94</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/36	1 O 4 Z
<b>F 0 1 N</b>	<b>3/10</b>	<b>(2006.01)</b>	F 0 1 N	3/10	A

請求項の数 15 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2011-502057 (P2011-502057)
(86) (22) 出願日	平成21年3月26日 (2009.3.26)
(65) 公表番号	特表2011-515220 (P2011-515220A)
(43) 公表日	平成23年5月19日 (2011.5.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US2009/038398
(87) 國際公開番号	W02009/120866
(87) 國際公開日	平成21年10月1日 (2009.10.1)
審査請求日	平成23年12月22日 (2011.12.22)
(31) 優先権主張番号	12/363,329
(32) 優先日	平成21年1月30日 (2009.1.30)
(33) 優先権主張国	米国(US)
(31) 優先権主張番号	61/039,879
(32) 優先日	平成20年3月27日 (2008.3.27)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501399500 ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンティットゲゼルシャフト Umicore AG & Co. KG ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローテンバッハ ショセー 4 Rod en bacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
(74) 代理人	100099483 弁理士 久野 琢也
(74) 代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単金属及び単金属改質ディーゼル酸化触媒

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

担体上に配置される1次触媒金属であって白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金及びそれらの組み合わせから成る貴金属の群から選択される前記1次触媒金属と、

加えて、イオン交換による卑金属の組み込み又は添加により改質されるセリウム酸化物含有相を含む2次触媒成分とを含むディーゼル酸化触媒であって、

卑金属改質セリウム酸化物触媒成分が、セリウム及びジルコニウム酸化物の固溶体であり、酸素イオン伝導特性を有する相純粋な固溶体(X線回折法により測定される)であり、且つ

9.5質量%以下のジルコニウム

9.5質量%以下のセリウム

希土類、イットリウム、及びそれらの混合物から成る群から選択される20質量%以下の安定剤を含み、前記卑金属が鉄である、前記ディーゼル酸化触媒。

## 【請求項2】

導入される卑金属種の濃度が、セリウム酸化物相の0.01質量%~10質量%である、請求項1に記載の酸化触媒。

## 【請求項3】

導入される卑金属種の濃度が、セリウム酸化物相の0.1質量%~2.5質量%である、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 4】

卑金属改質セリウム含有酸化物が、前記1次触媒金属であるPGM含有触媒と同じ層/パスにおいて適用される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 5】

卑金属改質セリウム含有酸化物が、前記1次触媒金属であるPGM含有触媒に後続の層/パスにおいて適用される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 6】

卑金属改質セリウム含有酸化物が、前記1次触媒金属であるPGM含有触媒の前の層/パスにおいて適用される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 7】

卑金属改質セリウム含有酸化物が、酸化触媒の出口に位置する領域において適用される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

10

## 【請求項 8】

卑金属改質セリウム含有酸化物が、酸化触媒の入口に位置する領域において適用される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 9】

卑金属改質セリウム含有酸化物が、別個の第2のモノリスにおいて適用され、更に第2のモノリスが、前記1次触媒金属であるPGM含有触媒の出口に位置する、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 10】

卑金属が、金属カチオンの水酸化アンモニウム又はアンモニア性錯体によりセリウム酸化物含有相であるレドックス活性セリウム含有酸化物に導入される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

20

## 【請求項 11】

卑金属が、金属カチオンの有機アミン錯体によりセリウム酸化物含有相であるレドックス活性セリウム酸化物含有材料に導入される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 12】

卑金属が、金属カチオンの水酸化化合物によりセリウム酸化物含有相であるレドックス活性セリウム酸化物含有材料に導入される、請求項1又は2に記載の酸化触媒。

## 【請求項 13】

請求項1又は2に記載の触媒上に排出ガスを通過させることを含む排出ガスの処理方法。

30

## 【請求項 14】

基材の周囲に配置されるハウジングと；前記基材上に配置されるディーゼル用圧縮点火酸化触媒とを含む触媒装置であって、前記圧縮点火酸化触媒が、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金及びそれらの組み合わせから成る貴金属の群から選択される、担体上に配置される1次触媒金属、加えてイオン交換による卑金属の組み込み又は添加により改質されるセリウム酸化物含有相を含む2次触媒成分を含み、前記卑金属改質セリウム酸化物触媒成分が、セリウム及びジルコニウム酸化物の固溶体であり、酸素イオン伝導特性を有する相純粋な固溶体（X線回折法により測定される）であり、且つ

95質量%以下のジルコニウム

95質量%以下のセリウム

希土類、イットリウム、及びそれらの混合物から成る群から選択される20質量%以下の安定剤

を含み、前記卑金属が鉄である、触媒装置。

## 【請求項 15】

ハウジングと基材との間に配置される保持材料を更に含む、請求項14に記載の触媒装置。

## 【発明の詳細な説明】

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本出願は、2008年3月27日に出願された仮出願第61/039,879号の利益を主張するものであって、2008年9月29日に出願された出願第12/240,170号並びに両方とも2009年1月30日に出願された出願第12/363,310号及び第12/363,329号の一部継続出願であり、それらの全ては引用され、参考として本明細書で援用される。

## 【0002】

自動車両からの排出物質は、大気汚染の重大な原因であり、健康に対する著しい有害な影響と相關してきた光化学スモッグ及び光化学オゾンの事象の主要な要因である(M. V. Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p 2 - 25)。ここ30年に亘って、ペトロール／ガソリン内燃エンジン及びディーゼル内燃エンジンの両方からの排出物を規制するためにますます厳しい法的制限が導入されてきた。例えば、ユーロ5又はユーロ6(2007年6月20日の欧洲議会及び欧洲理事会規則(EC)No 715/2007(Official Journal of the European Union L 171/1))、また、Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70 p 2 - 25及びR. M. Heck, R. J. Farrauto Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p 443 - 457並びにそれらの中の参考文献を参照。最も著しいガス状車両排出物は、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO及びNO<sub>2</sub>、集合的にNO<sub>x</sub>)、未燃焼炭化水素(HC)等の汚染物質を含む。法的に必要な改善の目的を達成するため、ガソリンエンジン及びディーゼルエンジンの両方のために排出後処理技術が開発されてきた。これらの技術としては、限定されないが、エンジン制御方法／改質、交互燃焼サイクル、後処理系、例えば望ましくない化合物をより良性の種に転化するために化学変化を促進することにより排出汚染物質を除去する触媒制御装置の使用が挙げられる。ディーゼル／圧縮着火エンジンの場合、後者の装置としては、CO、HC(DOC)及びNO<sub>x</sub>の排出物に対処するためのディーゼル酸化触媒(DOC)、ディーゼルNO<sub>x</sub>トラップ/N<sub>O</sub><sub>x</sub>貯蔵触媒(DNT/NSC)、選択触媒還元(SCR)や、粒子状物質又はすすとしても知られている同伴する固体の除去及び燃焼のための触媒ディーゼル粒子フィルタ(CDPF)の使用が挙げられる。

## 【0003】

ディーゼル排出制御のための前述の触媒系の中で、DOCは、最も広く研究され、且つ実現された技術である(例えば、U.S. 3,71,056、U.S. 4,62,907、U.S. 1,53,160、U.S. 2,74,107、J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff and E. S. Lox in Applied Catalysis B Vol 10, 1 - 3, p 53 - 68参照)。現行の「従来」のDOCは、耐火性酸化物担体、例えばアルミナ、低温性能を高めるための炭化水素貯蔵／放出成分、典型的にはゼオライト(Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p 2 - 25, Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p 443 - 457)、及び活性な貴金属(PGM)又は金属、最初はPt、又はより最近は主要な触媒材料としてPt/Pdの組み合せ(例えばU. Neuhausen, K. V. Klementiev, F. - W. Schuetze, G. Miehe, H. Fuess and E. S. Lox in Applied Catalysis B: Environmental, Vol 60, 3 - 4, (2005), p 191 - 199、及びその中の参考文献参照)を含む。これらの金属の選択は、DOC配合物内の低温及び低濃度の活性成分でのCO<sub>2</sub>及び水へのCO及び炭化水素の酸化に関して最高のターンオーバー(1秒当たりの反応数)を提供するこれらの性能に基づく。

## 【0004】

ガス状排出物の直接制御に関するDOCの要件は、それぞれなされた合法化から生じる

10

20

30

40

50

特定の新規な課題、例えば、D P F 再生を開始することを必要とする熱「ブルーム」を生成するための注入後のH C の効率燃焼の性能、又はより最近は、低温N H<sub>3</sub> - S C R 化学作用を容易にするためにN O<sub>2</sub>にN Oを酸化させる性能を満たすため、経時的に増大してきた。更に、この多機能性は、効果的な排出制御のためのD O C の主要な役割を損なわずに組み込まれなければならず、即ち、D O C は、低温「着火」を有さなければならない。従って、かかる多機能性に加えて、D O C は、「冷間始動」排出を最小にするために、低温での作動を提供しなければならない。この要件は、エンジン外N O x レベルを低下させるために用いられる排出ガス再循環又は進歩した燃焼サイクルの使用の増加から生じるC O 及びH C 排出の増加を示す現行及び次の世代のディーゼルエンジンの更により低温の操作窓がある場合、特に重要である（特許WO / 2 0 0 5 / 0 3 1 1 3 2、Method and Apparatus for Providing for High EGR Gaseous-Fuelled Direct Injection Internal Combustion Engine）。この課題は、より高濃度のC O が酸化速度に対して自己抑制的であるC O 酸化の固有の動力学により更により困難になる（A . B ourane and D . Bianchi J . Catalysis 2 2 2 ( 2 0 0 4 ) 4 9 9 - 5 1 0 及びその中の参考文献）。更なる及び最終的な要件は、注入後の炭化水素の燃焼によりD O C において生成された発熱の結果として、密接に結合した触媒について生じる通りの水蒸気の存在下での一時的高温に対する曝露の後、又はD P F に必要なアクティブ式再生戦略の間、D O C がこの高レベルの活性を維持しなければならないということである。

10

**【 0 0 0 5 】**

従って、前述の目標を満たし、更に末期の性能の目標に従うためには、従来のD O C のP G M 含有率を増加させることが必要だった。これは、次に、白金（P t）及びパラジウム（P d）の需要を増加させ、それにより、これらのP G M に対する、更に車両製造業者に対する更なる価格圧力が生じた。故に、これらの問題を軽減するために必要とされるものは、D O C における従来のP G M 機能を置き換えるか、又は増大させるための代替的な、より費用効果が優れている卑金属触媒である。これらの卑金属触媒は、ディーゼル排出環境の多様な条件下で、拮抗的な、水熱的耐久性のある、毒抵抗性の活性をもたらさなければならない。

20

**【 0 0 0 6 】**

本発明は、これらの課題に対処し得る新しい種類の卑金属D O C 及び卑金属改質D O C 系を提供するものである。この改善した技術は、新世代の卑金属イオン交換酸素貯蔵（O S）材料を含むことにより実現され、単独で又は従来のP G M 含有D O C と組み合わせてC O の低温での触媒酸化のための装置の著しい性能改善を提供する。従来のP G M 系活性とのドープされたO S C O 酸化触媒の特定の組み合わせは、低温で、且つ増加した水熱耐久性で汚染物質の高転化を可能にする相乗作用を提供する。

30

**【 0 0 0 7 】**

米国特許出願第1 2 / 3 6 3 , 3 1 0 号及び第1 2 / 3 6 3 , 3 2 9 号並びにS A E paper 2 0 0 8 - 0 1 - 0 4 8 1 、に記載されるこれらの新規なレドックス活性材料は、C O 点火（5 0 % の転化率に必要な温度）に関するD O C のための向上した水熱耐久性を提供する利益に加えて、C O 酸化についての相乗的な性能利益を更に生成することが分かった。本明細書におけるドープされたO S 材料は、実質的に相純粋な立方晶のフルオライト構造を含有するC e Z r O x 固溶体に基づくものであって、卑金属、即ち非貴金属の特定のイオン交換により生成される。適切な材料の範囲及びイオン交換の実施に関する完全な詳細は、他で記載される（米国特許出願第1 2 / 3 6 3 , 3 1 0 号及び第1 2 / 3 6 3 , 3 2 9 号）。イオン交換の様式は、理論に束縛されるものではないが、化学的に塩基性の条件、即ち、高p H 、即ち高O H<sup>-</sup> / 低ヒドロニウム（H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>）又はプロトン（H<sup>+</sup>）含有率の条件下での固溶体への活性金属 / カチオンの導入を本質的に含む。前述の研究において示されるように、得られた材料は、酸性金属、例えば金属硝酸塩の従来の含浸により実現されるいかなる促進とも対照的に高活性及び水熱耐久性を示すが、ここで結

40

50

果として生じる非活性化を伴う新しい材料におけるバルク酸化物相の形成及びかかる酸化物相の急激な焼結が基準である。金属イオンによるH<sup>+</sup>種の提案された交換は、酸化物マトリックス内で高分散での特定の一価イオン（例えば、K<sup>+</sup>）、二価イオン（例えば、Cu<sup>2+</sup>）、三価イオン（例えば、Fe<sup>3+</sup>）、より高い原子価のイオンの組み込み及び安定化を可能にする。しかるに組み込まれる卑金属の選択は、特に興味深く、又は触媒的に重要な反応に活性であることが知られている酸化物に基づくことができる。特定の触媒的に重要性のある金属としては、Ag、Cu、Co、Mn、Fe、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、車両排出の従来の操作窓内の条件下でN<sub>2</sub>のその後の分解及び還元を受け得る安定した硝酸塩NO<sub>x</sub><sub>ads</sub>を形成することが知られている他の金属又は半金属が挙げられる。「遷移金属」という用語は、元素の周期律表の第3～12族における38の元素を指す。

#### 【0008】

酸素貯蔵(OS)材料は、例えばセリア - ジルコニア(CeZrO<sub>x</sub>)固溶体に基づく周知の固体電解質である。それらは、局所的燃料リッチ(還元)又は燃料低品質(酸化)条件に対する触媒における活性成分を「緩衝する」それらの性能によるガソリン車両用後処理触媒の広範に分布する成分である。OS材料は、酸素が枯渇した一時的現象下で急激で且つ再現可能な方法でそれらの三次元構造から活性酸素を放出し、酸素リッチな条件が生じる際に気相からの吸着によりこの「失われた」酸素を再生することによりこれを行う。この酸化還元(以下、レドックス)化学作用は、局所的O<sub>2</sub>含有率に応じてCeの酸化状態を伴うCe<sup>4+</sup> Ce<sup>3+</sup>レドックス対に起因する。酸素のこの高可用性は、一般的な酸化/還元化学作用、例えば、ガソリン三元触媒のための又はより最近は触媒ディーゼル粒子フィルタ(CDPF)における粒子状物質(すす)の直接接触酸化のためのCO/N<sub>O</sub>化学作用の促進に重要である(例えば、US2005/0282698A1)。

#### 【0009】

故に、Ce-Zr系OS材料の化学作用、合成、改質及び最適化に対する広範囲に亘る研究があった。例えば、排出制御用途のための低原子価イオンがドープされたセリア - ジルコニア材料の使用は、広範囲に亘って研究されてきた(例えば、US6,468,941、US6,585,944及びUS2005 0282698 A1)。これらの研究は、低原子価ドーパントイオン、例えば、希土類金属(例えば、Y、La、Nd、Pr等)、遷移金属(例えば、Fe、Co、Cu等)、アルカリ土類金属(例えば、Sr、Ca、Mg)が、全て、酸素イオン伝導性に対して有益な影響を有する可能性があることを示す。これは、固溶体の好ましい立方晶のフルオライト格子内における酸素空格子点の形成から生じることが提案されるが、それは、結晶バルクから表面までの酸素イオン移動に対するエネルギー障壁を低下させ、それにより典型的なガソリン(三元)触媒用途の排気流内で起きる空燃一時的現象を緩衝する固溶体の性能が高まる。

#### 【0010】

更に、上記のドーパントの具体例の使用は、特定の利益を有することが確認されるYによりセリア - ジルコニア固溶体のための好ましい立方晶のフルオライト格子構造の完全安定化を提供することができる事が示された(US6,468,941及びUS6,585,944)。好ましい立方晶のフルオライト結晶の存在は、結晶の表面及びバルクの両方からのCe<sup>4+</sup> Ce<sup>3+</sup>についての最も容易なレドックス化学と関連し、従ってバルクCeO<sub>2</sub>と比較して酸素貯蔵及び放出容量を非常に増大させることができた。この利益は、典型的な排出環境に存在する水熱の極限のため材料が結晶成長/焼結を受ける場合に特に顕著である。また、特にY並びにより小さい程度にはLa及びPrの組み込みは、よりCeリッチな立方晶相とよりZrリッチな正方相とから成る複合物への単一立方晶相セリア - ジルコニアの不均化(固溶体のレドックス機能、表面積等の著しい減少をもたらす過程)を限定する又はある場合においては回避することも示された。

#### 【0011】

最後に、US6,468,941、US6,585,944、12/363,310及び12/363,329は、卑金属、即ち、直接合成方法(US6,468,941、U

10

20

30

40

50

S 6 , 5 8 5 , 9 4 4 ) 又は改質後のイオン交換 (米国特許出願第 1 2 / 3 6 3 , 3 1 0 号及び第 1 2 / 3 6 3 , 3 2 9 号) のいずれかによる立方晶のフルオライト格子の中への非貴金属系 (Pt、Pd、Rh、Au等) ドーパント金属を用いる可能性を教示する。これらの方針を介した固溶体の改質は、特に興味深いことが確認される Fe、Ni、Co、Cu、Ag、Mn、Bi 及びこれらの元素の混合物で Ce のレドックス化学作用を促進するための代替手段であることが示された。故に、非促進 OS 材料は、典型的には、約 600 度 H<sub>2</sub> 昇温還元 (TPR) 方法により測定されるレドックス最大値を示すが、格子内の卑金属の含有により、この温度は、貴金属を用いることにより負う犠牲の一部の 200 超低下する可能性がある。従って、同様に、本発明者らは、O イオン輸送及び反応性のこの劇的な増大が、CO の酸化に、実際には H<sub>2</sub> の酸化に同様に適用可能であることを提案する。故に、従来の DOC の中にこれらの活性卑金属酸化物を含むことにより、触媒点火に必要な温度を低下させることができることになる。

#### 【0012】

しかし、これらの卑金属を Ce Zr O<sub>x</sub> 格子内に有益に組み込むことができ、この組込みにより新しい材料のための低温レドックス機能を著しく促進することができるが、これらの元素の付加は、新しい及びエージングされた相の純度を低下させ、且つ、水熱耐久性を著しく減少させる（結晶の焼結及び材料の高密度化を促進する）可能性もあり、それによりエージングした性能低下が生じる（更なる卑金属を有さない塩基組成物参照）。更に、従来のエージングサイクルの間、気相と Ce Zr 材料との間に反応が生じる可能性があり、それは立方晶のフルオライト格子からのこれらの更なる卑な元素の抽出をもたらす可能性がある。これは、次に、低い固有の触媒活性を有する別々のバルク相、又は、最悪のケースシナリオにおいて、OS 又は他の触媒成分と直接相互作用する相の形成をもたらす可能性があり、これは触媒の直接的又は間接的な活性低下をもたらす。故に、最近まで、電気的中性及び相保存の両方を確保すると共に立方晶のフルオライト結晶への促進剤のより低い原子価のイオンの組み込みを可能にするために特定の合成上の注意が必要であった。従って、米国特許出願第 1 2 / 3 6 3 , 3 1 0 号に示されるように、約 40 % の Ce を有する立方晶のフルオライト結晶に「ドープ」された特定の低原子価卑金属促進剤 (Ag) を含有する OS 材料の合成は、レドックス性能の著しい低下を伴う Ce リッチ領域及び Ce 不十分領域への相不均化をもたらした。これは、ディーゼル排出制御触媒に用いるための高活性及び水熱耐久性を有する当量組成を提供することが可能であった新しく開発された塩基交換方法と対照を成した。それにより、高められた酸化及び水熱耐久性のこの組み合わせは、商業用途のための所望の性能の改善を提供する。

#### 【0013】

利益及び特性としては、以下：

- a ) CO の低温での酸化を促進するための従来の DOC 技術の範囲内の相乗的方法で作動することができる「独立型」卑金属 DOC 又は卑金属成分の提供；
- b ) 活性 O 種へのガス状反応物の高アクセシビリティをもたらす Ce Zr O<sub>x</sub> の中の促進する卑金属部位の高分散に起因する CO 酸化性能の向上；
- b ) 等しい PGM 含有率での向上した該活性又は減少した PGM コストでの同等の性能を可能にするための活性卑金属成分の提供；
- c ) 卑金属促進剤の高度に堅牢な性質による従来の DOC 配合物に対する水熱耐久性の向上；
- d ) 所望の構造的及び組織的特性、例えば単相立方晶系、高く且つ耐久性のある細孔容積及び SA のメソ多孔質系を有する予め形成された OS 材料の効果を利用し、故に、改質後の関連の性能利益を更に高める性能；
- e ) 格子パラメータ、相純度、欠陥密度、表面酸性度 / 塩基性度等の崩壊のない化学的改質の大きな柔軟性の可能性；
- f ) 特定の用途に「チューン」された特性及び特徴を有するある範囲のあつらえた、特注の材料を製造するための一般的な既存の市販材料の特定の改質後を可能にする堅牢な合成、が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0014】

この戦略は、従来のDOC系において用いられるものと対照を成し、ここで卑金属成分を含むこと、例えば、「触媒活性な成分としてのバルクCeO<sub>2</sub>が、微粒子の液体部分の触媒酸化について報告される」(R. J. FARRAUTO, K. E. VOSS, Applied Catalysis B, Vol 10, 1-3, 14 (1996), p 29-51からの引用、また、US5,462,907、US6,153,160、US6,248,684、US6,255,249及びUS7,078,004参照)。故に、本発明の第2の新規な特性は、関連する利益を有するCOの直接酸化のための活性成分を含むことであり、それは、DOC配合物の水熱耐久性に対するCeZrO<sub>x</sub>OS化合物の添加の影響に典型的ではない。

10

## 【0015】

もちろん、セリウム酸化物と組み合わせた銅又は他の卑金属の使用は唯一ではない。実際、かかる系は、適用の範囲について広く検討されてきた(例えば、J. Catal. Vol. 230 (2), 2005, P 464 - 475 (steam reforming of methanol of Cu/ZrO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>)、Applied Cat. A, Vol. 331, 2007, P 112 - 120 (PGM doped CuO-CeO<sub>2</sub> catalyst for selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich streams)又はCatalysis Comm. Vol. 8 (12), 2007, P 2110 - 2114 (diesel soot oxidation with a NO/O<sub>2</sub> mixture)参照)。しかし、本明細書において、卑金属の導入の方法と「現実の」適用条件下で得られた材料が示す利益との両方が新規であることが示される。

20

## 【0016】

本明細書において、触媒、卑金属促進剤、及びその使用方法が開示される。一実施態様において、酸化触媒は、担体に配置される触媒材料を含むことができる。触媒は、触媒配合物の全質量に対して約10質量%～50質量%の卑金属改質立方晶のフルオライトのCe-Zr混合酸化物成分及び約10質量%～約50質量%のゼオライトを更に含む。

## 【0017】

一実施態様において、触媒装置は、基材に配置された圧縮点火酸化触媒を有する基材の周りに配置されたハウジングを含むことができる。また、圧縮点火排気流の処理方法は：圧縮点火酸化触媒にディーゼル排気流を導入する工程；及び排気流成分を酸化させる工程を含むことができる。

30

## 【0018】

金属をドープしたOSを含む触媒材料は、アルミナ又は他の適切な担体を他の触媒材料と組み合わせて混合物を形成し、乾燥させ(アクティブ式又はパッシブ式で)、場合により仮焼することにより配合物に含まれ得る。更に具体的には、スラリーは、アルミナ、ドープされたOS粉末及び水並びに場合によりpH調節剤(例えば、無機又は有機酸及び塩基)及び/又は他の成分を組み合わせることにより形成され得る。触媒材料(例えば、Pt等の触媒金属)は、塩(例えば、無機塩及び/又は有機塩)として添加され得る。次いで、このスラリーは、適切な基材上にウォシュコートされ得る。ウォシュコートされた生成物は、基材上にウォシュコートを固定するために乾燥及び熱処理され得る。

40

## 【0019】

触媒は、ゼオライトを更に含むことができる。可能なゼオライトとしては、Y型ゼオライト、ゼオライト( )、ZSM-5、シリカアルミナリン酸塩(SAPO、例えばSAPO34)等、並びに上記ゼオライトの少なくとも1種を含む組み合わせが挙げられる。ゼオライトは、例えば、約15～約80、又は更に具体的には約35～約60のアルミナに対するシリカの比(Si:Al)を有することができる。ゼオライトが用いられる場合、触媒材料と共にスラリーにそれを加えることができる(例えば、触媒材料が仮焼される前)。

## 【0020】

50

このスラリーは、最終触媒配合物を形成するために、例えば約500～約1,000、更に具体的には約500～約700の温度で乾燥及び熱処理され得る。或いは、又は更に、上記のようにスラリーを基材上にウォシュコートし、次いで熱処理して、表面積及び担体の結晶質の性質を調整することができる。一旦担体が熱処理されると、触媒金属は、場合により担体上に配置され得る。従って、触媒金属は、更なるウォシュコート工程により、及び／又は、触媒金属を含有する液体にウォシュコート基材を曝露する工程によりウォシュコートが基材上に固定された後で添加され得る。

#### 【0021】

担体触媒は、PGM( Pt、Pd、Rh等)、(改質)アルミナ及びゼオライト、場合により金属をドープしたOSが添加されるシリカを含むことができる。担体触媒中のこれらの成分の量は：約0.1質量%～約10質量%のPGM、約50質量%～約80質量%の(改質)アルミナ、約10質量%～約50質量%の金属をドープしたOS、及び約10質量%～約50質量%のゼオライト；又は、更に具体的には、約1質量%～約5質量%のPGM、約40質量%～約60質量%の改質アルミナ、約25質量%～約45質量%の金属をドープしたOS、及び約25質量%～約45質量%のゼオライトであり得る。

10

#### 【0022】

担体触媒は、基材上に配置され得る。基材は、所望の環境、例えば圧縮着火エンジン(例えば、ディーゼルエンジン)環境に用いるために設計されたあらゆる材料を含むことができる。幾つかの可能な材料としては、コーチェライト、炭化ケイ素、金属、金属酸化物(アルミナ等)、ガラス等、上記材料の少なくとも1種を含む混合物が挙げられる。これらの材料は、パッキング材料、押出物、箔、プレフォーム、マット、繊維質材料、モノリス(ハニカム構造等)、他の多孔質構造(例えば、多孔質ガラス、スポンジ)、発泡体、モレキュラーシーブ等(特定の装置に依存する)、及び上記材料及び形態の少なくとも1種を含む組み合わせ、例えば、金属箔、開気孔アルミナスポンジ及び多孔質超低膨張ガラスの形態であつてよい。更に、これらの基材は、酸化物及び／又はヘキサアルミニン酸塩(例えば、ヘキサアルミニン酸塩スケールで被覆されたステンレス鋼箔)で被覆され得る。

20

#### 【0023】

基材は、あらゆる大きさ又は形状を有することができるにもかかわらず、大きさ及び形状は、好ましくは、所定の排出ガス排出制御装置設計パラメータにおいて表面積を最適化するように選択される。典型的には、基材は、製造の容易さ及び表面積の増加により好ましい実質的に正方形、三角形、五角形、六角形、七角形又は八角形の、或いは同様の形状を有する、任意の複数面形状又は丸い形状を有するチャネルを通る櫛を有するハニカム形状を有する。

30

#### 【0024】

一旦被支持触媒材料が基材上にあると、基材は、コンバータを形成するためにハウジング内に配置され得る。ハウジングは、あらゆるデザインを有することができ、その適用に適切なあらゆる材料を含むことができる。ハウジングに適切な材料は、金属、合金等、例えば、フェライト系ステンレス鋼(例えばSS-409、SS-439、SS-441等の400系等のステンレス鋼を含む)や、他の合金(例えば作動温度又は酸化又は還元雰囲気下での安定性及び／又は耐食性の増加を可能にするための、例えばニッケル、クロム、アルミニウム、イットリウムを含有するもの)を含むことができる。

40

#### 【0025】

また、ハウジングと同様の材料(エンドコーン、エンドプレート、排気マニホールドカバー)は、一方又は両端の周りに同心状に装着することが可能であり、ハウジングに固定されて気密シールを提供することができる。これらの成分は、別々に形成(例えば成形等)することができるか、又は例えばスピンドル成形の方法を用いてハウジングに一体的に形成することができる。適切な装置は、Nunanchuk.U.S.2005/0129588A1に示される。

#### 【0026】

保持材料は、ハウジングと基材との間に配置され得る。保持材料は、マット、微粒子等

50

の形態であってよいが、膨張性材料、例えばバーミキュライト成分、即ち加熱時に膨張する成分を含む材料、非膨張性材料、又はそれらの組み合わせであってよい。これらの材料は、セラミック材料、例えばセラミック繊維や他の材料、例えば有機結合剤、無機結合剤等、又は上記材料の少なくとも1種を含む組み合わせを含むことができる。

#### 【0027】

従って、金属をドープしたOS増大DOCを含有する被覆モノリスは、圧縮着火エンジンの排出フローに組み込まれる。これは、より環境に優しい生成物への触媒転化／酸化を容易にするための純酸化条件（酸素リッチ）下で前述の圧縮点火酸化触媒の後で該ディーゼル排気流を通すことにより環境毒の濃度を減少させる該圧縮点火排気流の処理手段を提供する。

10

#### 【0028】

上記の触媒及び方法並びに他の特性は、以下の詳細な説明、図面及び添付の特許請求の範囲から当業者により認められ、且つ理解されるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0029】

【図1】OS3及び2質量%CuをドープしたOS3のTPR比較を示す図である。

【図2】5Ag-OS1と5Cu-OS1についてのSGBにおけるCO及びHC点火を示す図である。

【図3】5Cu-OS1と5Cu-OS2についてのSGBにおけるCO及びHC点火を示す図である。

20

【図4】SGB点火試験についてのCO棒グラフの比較を示す図である。

【図5】SGB点火試験及びエージングについての70gcf充填における5質量%Cu-OS3と従来のPt DOCを示す図である。

【図6】SGB点火試験及びエージングについての70gcf充填におけるDOC粉末に対するPt DOC (35gcf) 粉末を混合した5質量%Cu-OS3粉末を示す図である。

【図7】SGB点火試験及びエージングについての120gcf充填におけるDOCに対するPt DOC (35gcf) を混合した5Cu-OS3を示す図である。

【図8】SGB点火試験におけるDOCコア性能に対するSOx含有率の影響を示す図である。

30

【図9a】初期試料についてのダイナモータエージング及び試験的実験：CO性能を示す図である。

【図9b】初期試料についてのダイナモータエージング及び試験的実験：HC性能を示す図である。

【図10】初期試料についての車両性能比較を示す図である。

【図11】初期試験からの部分A (2:1における60gcf PtPd) についてのSOxエージング後の再活性化を示す図である。

【図12】ダイナモータエージング及び試験：卑金属成分2Cu-OS3 (部分C) の破局的非活性化を克服するためのスプリットブリック／領域の使用を示す図である。

【図13】OS3のみ及び参照DOCに対する2CU-OS3の利益を示すダイナモータエージング及び試験の比較を示す図である。

40

【図14】2:1 (部分D) における市販のPtPd DOC 60gcfに対する初期部分のダイナモータエージング及び試験的実験を示す図である。

【図15】車両性能比較2:参照に対する部分を含む2Cu-OS3の利益を示す前のオープンエージングの60 2:1におけるPtPd DOC (部分A - 60 + BM) の比較を示す図である。

【図16】ダイナモータエージング及び試験的実験：低PGM含有率DOCの比較を示す図である。

【図17】別個の層 (部分F) としての又は単層 (部分H) における2Cu-OS3を有する部分に対する2:1における30gcf PtPd、参照の部分Gのダイナモータ

50

エージング及び試験を示す図である。

【図18】ダイナモーダエージング及び試験を示す図である。

【図19】ダイナモーダエージング及び試験的実験：30gcf Pt:Pd(2:1)によるPtPd DOC部分についての点火の間及び水熱エージングの後のSOx被毒及びDeSOx特性に対する領域被覆の効果を示す図である。

【図20】ダイナモーダエージング及び試験的実験：30 2:1におけるPtPd DOCについての点火の間及びフィルタ再生エージングサイクルの後のSOx被毒及びDeSOx特性に対する領域被覆の効果を示す図である。

### 【0030】

凡例：全ての組成物は質量%で提示される。

OS1 = 40% CeO<sub>2</sub>; 50% ZrO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>; 5% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>  
OS2 = 31.5% CeO<sub>2</sub>; 58.5% ZrO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>; 5% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
OS3 = 44% CeO<sub>2</sub>; 42% ZrO<sub>2</sub>/HfO<sub>2</sub>; 9.5% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4.5% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>

### 【0031】

図1は、2質量%のCuの合成後の塩基交換の前後のCeZrLaPrO<sub>2-x</sub>混合酸化物(OS3)のH<sub>2</sub>昇温還元性能を比較するものである(以下、全ての試料は、XMe-OS''Z''、例えば2Cu-OS1と呼ばれる)。銅(Cu)の組込みは、OSのレドックス特性の劇的な促進をもたらし、交換された材料は、T < 300 で高レドックス機能を示す(約575 で最大のレドックスを示す非交換材料参照)。

### 【0032】

図2は、シミュレートされたディーゼル流の酸化についての合成ガスベンチ(SGB)性能データを報告するものである。試験条件は、ユーロV排出を模倣するように選択され、1000ppmのCO、600ppmのC1n-オクタン、180ppmのC1メチルベンゼン、75ppmのC1プロパン、75ppmのC1メタン、80ppmのNO、3.5%のCO<sub>2</sub>、13%のO<sub>2</sub>、3.5%のH<sub>2</sub>O、残部N<sub>2</sub>、勾配12 / 分及び全流量51 / 分を含んだ。反応器の吸入口に置かれた0.5gのゼオライト(シリカアルミナ比40)粉末と、排出口、即ちゼオライトHCトラップの後に置かれた1.5gの卑金属酸化触媒粉材(新品)とを用いて試験を行った。データは、CO及びHCの両方の触媒による酸化についてCu及びAg両方をドープしたOS1の有効性を確認するが、前者は、CO酸化に関する特別な利益を示す。

### 【0033】

図3は、5%CuをドープしたOS1及びOS2について、図2に記載される条件を用いた標準的SGB試験における触媒性能に対するOS組成物の影響を検討するものである。また、両方の試料は、PGMが存在しなくてもCO及びHCの酸化について新しい活性を示す。この場合、COの酸化は、5%OS1を用いることが好ましく、このことは、この材料の高Ce含有率に一致し、且つCO酸化反応と連結する高レドックス活性の前述の概念に一致する。

### 【0034】

図4は、図2で概説される条件を再度用いてSGB試験におけるイオン交換OS材料の範囲についてのCO点火温度をまとめたものである。試験された様々な試料の中で、従来の、即ち非促進OSとより一致する活性を示した1Au-OS2を除いて、全てが良好な活性を示した。また、データは、イオン交換方法を用いて、同時に多数のドーパントを導入し、なお良好な活性を達成することが可能であることをも反映する。故に、1Fe-1Ag-1Cu-OS1及び1Ag-1Cu-1Co-OS3の活性は、5Cu-OS2と同等であり、即ち、より低いドーパント含有率での同等の性能である。これは、共にそのアプローチの柔軟性を示すが、更に多機能性酸化物を開発する可能性、例えば、米国特許出願第12/363,310号及び第12/363,329号による直接すす酸化の促進のためのAgの組み込み及びCu酸化活性の最大の促進のためのCuの含有を開く。

### 【0035】

10

20

30

40

50

最初の試験において示される望みのある性能の場合、 $5\text{ Cu}-\text{OS}3$  試料と市販の Pt のみの DOC 粉末との活性の間の比較を行った（1立方フィートの Pt につき 70 グラム、以下、70 g c f Pt）。等しいゼオライト充填を得るために OS 試料が 0.7 g のゼオライト（前床）及び 1.3 g の  $5\text{ Cu}-\text{OS}3$  粉末に基づいたことを除き、実験条件を図 2 に記載する。更に、SGB 上でその場で試料をエージングさせ、不連続的なエージング間隔でそれらの活性を検討した。各エージング工程は、700、750、800、850 及び 900 の增加する温度間隔で、各温度で 4 時間の図 2 の完全な反応性ガス環境への試料の曝露を含んだ。全ての場合において、床温をモニタし、炉よりも約 10 ~ 15 熱いことが分かったが、これは、反応性ガス混合気の中での燃料（CO 及び HC）の燃焼に起因する。図 5 の比較は示唆的である。Pt - DOC の新しい性能が明らかにより良好である場合、これは高温エージング後の場合ではない。故に、700 での 4 時間後では、Pt - DOC はここで小さな利益を示すのみであるが、一方で第 2 のエージングサイクルの付加後（750 で 4 時間）では、800 での更なるエージング後の場合のように 2 つの材料の性能は同じである。実際、ドープされた OS の性能は、700 及び 750 での連続的なエージング工程後で新しいものからの劣化を示さないことに注意するべきである。しかし、850 及び 900 のより厳密なエージング工程は、 $5\text{ Cu}-\text{OS}3$  についてのより大きな非活性化ペナルティをもたらす。これは、これらの厳しい条件下での表面積崩壊の低下に起因する。しかし、本明細書における条件は、車両用途において明らかにされる温度での時間に関してあらゆる水熱的極値を上回る可能性がある。この所見にもかかわらず、本明細書に強調されるべきことは、卑金属触媒の性能が市販の Pt 系 DOC と同等であるということであり、これは多少重要性な結果である。

#### 【0036】

CO 酸化についての卑金属をドープした OS の利益は、70 g c f Pt 粉末と  $5\text{ Cu}-\text{OS}3$  試料との 1 : 1 の混合物（即ち 35 g c f の効果的 Pt 充填に相当する）と 70 g c f Pt の性能を比較する図 6 において更に強調される。図 5 に従ってエージング及び試験を行った。また、70 g c f の参照は、著しく減少するものの新しい利益を示す（卑金属粉末のみ参照）。しかし、エージング後は、逆の場合である。従って、15 ~ 18 %、混合 Pt - 卑金属試料の CO  $T_{50}$  / CO 酸化活性がより低く（70 g c f Pt 試料参照）、即ち、PGM 含有率を 50 % 減少させると共により優れた性能が実現される。更に、混合粉末は、850 及び 900 の後で同じ著しい非活性化を示さないが、これは、高温での燃料種の発熱燃焼中に促進されると思われるドープされた OS の表面積崩壊を回避する Pt と卑金属成分との間の相乗作用に起因する。

#### 【0037】

図 7 は、SGB 上の 5 % Cu - OS3 - 35 g c f Pt 試料の見込みを更に示す。本明細書において、再度、図 5 に定義されるエージング及び試験プロトコルを用いて、120 g c f Pt DOC に対する試料が対照される。この場合、高充填 Pt DOC は、PGM 含有率に関して相当な犠牲のみで全ての条件下で優れた性能を示す。図 5 ~ 7 の分析により、SGB スクリーニング及びエージングに基づいて、 $5\text{ Cu}-\text{OS}3$  の性能利益は、従来の DOC における約 60 g c f Pt 含有率（相当な可能性の除外）に匹敵することが示唆される。

#### 【0038】

概念の水熱耐久性利益が確立されたので、次の工程は、SOx 被毒許容性 / 耐性を検討することであった。これは、最初に SGB について検討された。これらの試験において、被覆モノリスコア（1'' により 0.75 ''）を、勾配 12 / 分及び全流量 51 / 分で 1000 ppm の CO、375 ppm の C1  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、300 ppm の NO、8 % の  $\text{CO}_2$ 、10 % の  $\text{H}_2\text{O}$ 、5 % の  $\text{O}_2$  及び残部  $\text{N}_2$  を含有するシミュレートされた排出混合物を用いて試験した。各コアの点火を、この混合物を用いて 2 回、次いで SOx 被毒に影響を及ぼす 5 ppm の  $\text{SO}_2$  の添加 ( $\text{SO}_2$  としての 5 ppm は、50 ppmw の燃料硫黄に相当する) によるこの混合物を用いて更に 2 回試験した。図 8 において、3 つのコア A、B 及び C を試験した。コア A は、 $2\text{ Cu}-\text{OS}3 + \text{ゼオライト}$  を含む第 2 層を加えた 60 g

c f Pt / Pd (2 : 1で60、即ち40g c f Pt 及び20g c f Pd)を有するDOCを含んだ。コアBは、PGM含有率が1 : 5で60g c f、即ち10g c f Pt 及び50g c f Pdであったこと以外は同一の組成物及び構成を用いた。コアCは、この試料が0g c f PGMを含有したこと以外は同じ構成及び卑金属酸化物比を用いた。試験の前に、SO<sub>2</sub>を有さない反応性ガス混合気の中で、650°Cで1時間のエージングにより全ての試料を「安定」させた。データ(図8)は、幾つかの非常に顕著な問題を示す。第1に、2Cu-OS3のみの性能は、以前の試験よりも大幅に弱い。これは、プロトコルに用いられるHCの種分化、即ち高いプロパンのみの含有率に起因する。この場合、ゼオライトは、このHC部分と相互作用せず、故に選択吸着はOSの活性部位で起こり、それによりCOのアクセスを防止し、点火の大きな阻害をもたらす。更に、SO<sub>2</sub>の導入の際、コアCの活性は、段階的で且つ破局的な非活性化を受けることが認められる。また、これは、材料内に含まれる活性Cu部位の特定の感受性を反映する。対照的に、PGMと共に2Cu-OS3を用いる場合、現在の高活性が保持される。従って、コアAについて、性能は、高度に安定で且つ再現可能であり、全てのCO T<sub>50</sub>値は実験誤差の範囲内である。コアBの活性は、わずかにより弱く、多少の系統的な非活性化を示し、特にSO<sub>2</sub>の導入後、上昇する数は、Ptに対するPdのより高いSO<sub>2</sub>感受性に起因する。しかし、活性は、依然として比較的高いが、車両用途において、卑金属促進剤とPGMとの組み合わせが最適な結果を生む可能性があることを示唆する。

#### 【0039】

図9a及び図9bは、70g c f Pt 参照技術に対するDOCウォッシュコートA, B及びCの現寸部分(長さ6''で4''ラウンド、1平方インチにつき400セル)のダイナモーメタ(以下、dyno)性能を示す。500ppm Sの燃料源を用いて燃焼サイクルからの排出流におけるdyno上で20時間のエージング後、オープンエージング(700、10%水蒸気、25時間の空気)の後で全ての部分を試験し、最後に、dyno上で脱硫酸化/更なる水熱エージングの後、650のDOC入口温度で熱排出ガスに試料を5時間曝露した(注。このエージングは、標準的超低Sディーゼル燃料を用いて行われる)。データは、図8のSGB試験からの結果を反映する。また、PGMのない2Cu-OS3は、劣った活性を示し、CO又はHCのいずれかについての点火は、検討されるいすれの試験又はエージングサイクル下でも認められない。これにより、排出物中の毒性のHC及びSOx種による卑金属触媒の強い阻害が確認される。また、対照的に、部分A及びBの性能は、著しく良好である。全ての条件下で、部分AのCO酸化活性は参照を上回り、顕著により少ないPGMでも同様である。低Pt含有率及び従来は好適でないPt : Pd比にもかかわらず、部分BのCO性能も驚異的であり、参照にほとんど適合する。PGM含有部分についてのHC活性における傾向は、等しく興味深い。70g c f Pt部分について、HC点火は、密接にCO T<sub>50</sub>に適合するが、このことは、両方についての点火過程が共通の部位により基本的に連結されることを示唆する。対照的に、CO T<sub>50</sub>と、部分A及びBについてのHC点火との間には著しい差がある。両方の場合において、CO点火は、HC点火より10~25低い温度で起きるが、これは、CO酸化についての2Cu-OS3粉末の利益に起因するものであり、このことは、この過程に必要な異なる部位によるHC酸化について認められない性能の向上をもたらす。

#### 【0040】

図10は、車両試験において図9a / 9bにおいて試験された部分のdyno性能を確認するものである(データは、700のエージングオープンサイクルの後の活性を報告する)。また、卑金属のみの試料(部分C)が、CO及びHCについての劣った活性を示す。対照的に、部分A(2 : 1における60Pt / Pdによる2Cu-OS3)は、明確なCO性能効果を示すが、これは、優れたECE性能、即ち冷間始動/点火利益から誘導される。最後に、部分B(1 : 5における2Cu-OS3 + 60Pt / Pd)は、まずまずの性能を示すが、それはまた、PGMの種類及び含有率と一致しない。

#### 【0041】

図9a / bのスクリーニングからの更に且つ非常に興味深い所見は、SOxエージング

10

20

30

40

50

及びその後の D e - S O x / 限定された水熱エージング（5時間、650°C）の後の部分 A の応答である。故に、図 11 は、初期オーブンエージング、硫酸化及び脱硫酸化の後の CO 点火曲線を示す。硫黄の影響が明確で且つ明白である場合、水熱エージング後にはほとんど完全な活性が回復されることも明らかである。この効果は、PGM 中心及び特に Cu - OS3 の両方の容易な脱硫酸化に起因する。この効果は、後の図において更に詳細に検討される。

#### 【0042】

2Cu - OS3 のみの試料の予想外の活性の場合、更なる dyno エージング及び試験の研究を行った。本明細書において、70gcf Pt の長さ 6 インチ部分の性能を 70gcf Pt の 3 インチ部分と対照し、70gcf Pt の 3 インチ部分の後で 2Cu - OS3 の長さ 3 インチ部分と対照し、2Cu - OS3 の長さ 3 インチ部分の後で 70gcf Pt の 3 インチ部分と対照する。これにより、観察される相乗作用が、「ゾーン化」又はスプリットブリック法を用いて実現され得るかどうかが決定される。図 12 のデータにより、かかる相乗作用がなお生じ得ることが確認される。故に、70gcf Pt 3'' / 2Cu - OS3 3'' の性能は、70gcf Pt 3'' 又は 2Cu - OS3 3'' / 70gcf Pt 3'' のいずれかに対する明確な効果を示し、それにより、従来の DOC 領域が排出流の中の有毒成分に対する活性卑金属触媒部位の「保護」をもたらすことが確認され、それにより、第 2 ( 卑金属のみ ) の煉瓦が更なる CO 酸化機能を提供することが容易になる。同じことは、逆構成については当てはまらず、2Cu - OS3 3'' / 70gcf Pt 3'' 及び 70gcf Pt 3'' 系の活性は実験変動の範囲内である。

#### 【0043】

前記利益を更に示す / 区別するため、改質なしでの OS3 に対する 2Cu - OS3 の性能利益の直接比較を行った。図 13 に結果を示す。本明細書において、従来の DOC 90gcf Pt : Pd 3 : 1 及び DOC 90gcf Pt : Pd 3 : 1 + OS3 の性能は、両方の標準点火プロトコル下でエージング後に同等である。対照的に、90gcf Pt : Pd 3 : 1 + 2Cu - OS3 試料は、点火プロトコルに応じて約 7 ~ 10°C の CO T<sub>50</sub> 利益を提供する。全ての部分がほとんど同じ金属充填に基づいて選択され、且つ全ての部分についてのエージングサイクルが同等であったことから、前記利益は、標準的 OS 材料によってではなく、卑金属改質 OS によってのみ提供される促進効果によるものと明らかに考えることができる。

#### 【0044】

2Cu - OS3 の有益な役割を再確認するため、図 9a からの選択部分を用いて更なる dyno エージング及び試験を行ったが、ここで卑金属のみの試料 ( 部分 C ) は、市販の 2 : 1 における Pt Pd 60DOC ( 部分 D とラベルが付いている ) 、即ち PGM に関して部分 A と同等のものと置き換えた。図 14 は、その後の水熱及び注入後 / フィルタ再生エージングサイクルにおける性能を報告するものである。本明細書において、卑金属成分の利益は、シミュレートされた排出物 ( ヨーロッパ又は 5 ) の特定のエージング及び種類に応じて、8 ~ 25% の点火利益を提供する部分 A により明らかに明白である。部分 B 及び 70gcf Pt 参照の比較は更に興味深く、以前は参考は優れた活性を示していたが、エージングの苛酷性の増加と共に、卑金属による高 Pd 含有率技術は、現在、参考を上回り始めており、その利益は、より要求のきびしいヨーロッパ 5 の点火条件について特に明白である。

#### 【0045】

図 15 は、標準車両性能試験における図 14 の技術を比較するものである。本明細書において、卑金属なしの 2 : 1 における 60gcf に対する部分 A ( 2Cu - OS3 卑金属による 2 : 1 における 60gcf ) の利益が確認される ( オーブンエージング後に行われる試験 )。また、高められた活性は、ECE の間の優れた変換効率、即ち高められた点火活性に起因する。

#### 【0046】

臨界条件下であらゆる性能促進度を決定するために、より低い総 PGM 含有率で前記概

10

20

30

40

50

念の更なる試験を行った。図16から、卑金属成分の使用により、総PGM含有率及び種類のいっそう劇的な減少がもたらされることを認めることができる。故に、3種の2Cu-Os3含有部分の全て（部分A（2:1における60）、部分E（2:1における21）及び部分F（2:1における30））は、70gcfPt参照に対してかなり拮抗的な性能を提供する。実際、以前示された部分Aの高性能に加えて、データにより、部分Aから50%の更なるPGMの減少で部分Fが参照と同等の性能を提供することがここで確認される。また、この高められた性能は、SOx被毒及び更なる水熱エージング後のその後の回復による著しい非活性化効果において反映されるように、PtPd機能のみに起因し得るあらゆる利益を上回る可能性がある。

## 【0047】

10

図17は、部分F（2Cu-Os3及びゼオライトの第2層による2:1における30）対、市販の参照技術部分G（また、2:1における30）対、部分H（PGM、アルミニウム及びゼオライトと同じ層における2Cu-Os3による2:1における30、しかし含有率50%（部分F参照））のdynoエージング及び試験性能を比較するものである。また、促進剤のより高い充填に一致する最高の性能を示す部分Fによるオープンエージングの後、2Cu-Os3含有部分は参照を上回る。SOxエージングの後、全ての部分は等しく、卑金属機能の被毒に一致し、即ち唯一の活性はここでPtPd機能から誘導され、故に全ての部分は、等しいPGM充填及び種類が与えられる場合に等しい。更なる水熱エージング及び関連のDe-SOxの後、2Cu-Os3部分は著しい性能効果を回復し、またその順位は、卑金属促進剤の充填に続くものであることが認められる。最後に、フィルタ再生エージングサイクルの後、部分Fのみが参照に対する拮抗的効果を維持することが認められる。実際、混合PGM/卑金属単層との注入後のエージングの組み合わせは、望ましくなく、著しい性能低下をもたらすと思われる。従って、卑金属促進剤をPGMと同じ層に用いることができるが、かかる構成は、DOCがDPF再生を容易にしなければならない適用に適していないという結論を下すことができる。しかし、DPF再生が必要である場合、積層PGM/卑金属触媒設計の使用が適切であるだけでなく、従来のDOC設計に対する著しい性能効果を実際に再度提供することは、同様に明らかである。

20

## 【0048】

繰り返し言及されたように、卑金属改質DOCの性能の特に興味深い特性は、SOxに対するそれらの応答である。この方法は、更に詳細に検討され、図18におけるデータが与えられる。本明細書において、70gcfPtのみの参照の活性は、70gcfPt+2%Cu-Os3（第2層において）と、更に3:1における120gcfPtPd（また、第2層における改質OSによる）と比較される。両方の試料は、以前のデータにより、650（CO<sub>T<sub>50</sub></sub>について5~12）での20時間のdynoエージングの後の活性利益を示す。また、全ての以前の結果に一致して、この利益はSOxエージングの後に失われる。実際、この場合、卑金属含有試料の両方は、20時間のSOxエージングの後の参照よりも弱い性能を示した。Ptのみの参照についてのSOxエージングペナルティは、部分J及びKについてのものの部分でもあり、このより高い被毒許容性は、単に2Cu-Os3改質材の欠如に起因していることに注意するべきである。しかし、短い発熱への部分の曝露（この場合は650の入口で15分間（DPF再生サイクルをシミュレートするため））の後、両試料の以前のレベルの高活性が回復される。この再生はPtPd及びPtのみの試料の両方について起きるので、効果は、DeSOxサイクル後のPtPdについて認められる典型的な再生に起因され得ないが、その代わり、2Cu-Os3のDe-SOxに起因するに違いない。次いで、第2の15分間650°Cサイクルを行ったが、全ての試料は、以前の試験及びSOx曝露の前に行った試験に対する実験変動の範囲内の性能を示した。これらの所見は、卑金属成分の脱硫酸化が急激且つ容易であり、車両の通常の走行サイクルの範囲内で組み込まれ、即ち、SOx曝露が卑金属成分のCO酸化機能に徐々に有害となるが、DPFの周期的な再生がCu-Os3を完全に再生/脱硫酸化するのに十分であるので試料は完全な非活性化を決して示さないことを示す。

40

## 【0049】

50

図19及び図20は、 $2\text{Cu}-\text{OS}_3$ 材料の $\text{SO}_x$ 及び $\text{De}-\text{SO}_x$ 特性を更に示す。この場合、領域被覆の影響、更に具体的には $\text{SO}_x$ に対するCO酸化性能への領域被覆の方向が検討される。故に、図19において、4種の部分を比較するが、それらの全ては2:1( $\text{Pt}:\text{Pd}$ )における30gcf PtPdを含み、1つが $2\text{Cu}-\text{OS}_3$ のない市販の参照であり、他の3種全ては卑金属促進剤の50%の第2層領域を含む。第1に、その「正確な」配向における部分L、即ち入口での卑金属/ゼオライトの領域があり、次は「逆の」配向における部分L、即ち出口での卑金属/ゼオライトの領域であるが、一方で部分Mは、入口領域のみにおいて、即ち「正確な」配向において卑金属促進剤を含む。全ての部分を650で20時間エージングし、次いで $\text{SO}_x$ エージングに2時間曝露したが、CO「点火」性能は2つの連続的「勾配」試験である(即ち、試料は約150~約350の反応性ガスフロー下で加熱され、これは、標準熱交換器組立品を用いて20/分の勾配速度で達成される)。データは、2つの興味深い傾向を示す。第1に、卑金属改質DOCは、以前の $\text{SO}_x$ エージングサイクル(例えば図18)において認められるものと同程度の非活性化を示さない。実際、全ての3つの試験部分は、著しい $T_{50}$ 利益をなお提供するが、このことは、領域内の卑金属の使用が $\text{SO}_x$ に基づくエージングサイクルに有利であり得ることを示唆する。第2に、上昇1から上昇2までのCO $T_{50}$ の著しい改善は、両方の部分L技術について認められる。実際、650での更なる1時間のエージング後の後続の $T_{50}$ 値との比較は、同じ性能(実験変動の範囲内)を示す。従って、部分Lについて、両方のフロー方向において、350もの低い温度は、蓄積された大部分の $\text{SO}_x$ を除去し、且つ $2\text{Cu}-\text{OS}_3$ の完全な活性を回復させるために十分であり得ると思われる。更に、データは、キャンニングの「逆の」方向が、特に $\text{SO}_x$ 曝露に対する更なる性能利益を提供できることを示唆する。対照的に、繰り返される上昇の影響は、参考及び部分Mについてはるかにより小さいことが認められ、ほとんどの $T_{50}$ 値は実験変動の範囲内である。

#### 【0050】

次いで、図19において導入された部分のより広範囲に亘る $\text{SO}_x$ エージングを行い、図20に示す通りの結果を得た。本明細書において、試料を $\text{SO}_x$ において更に20時間エージングした後、反復上昇試験において再度試験した。この場合、再活性化は、はるかにより顕著でないことが分かったが、「逆の部分L」のみが、第1の上昇の後に統計学的に有意な回復を示した。しかし、また、全ての3種の $2\text{Cu}-\text{OS}_3$ 含有部分は、 $\text{SO}_x$ エージングに関して以前の弱さを示さず、全ての部分は、参考と比較して等しい又はより良好であり、このことにより、かかるエージングサイクルのための領域アプローチの適合性が確認された。更に、100DPF再生サイクルを用いたエージング後、卑金属促進剤を含むことによりDOCに提供される優れた水熱耐久性を再度明らかに認めることができ、6~16の $T_{50}$ 利益は、逆構成において再度部分Lにより明らかであり、それにより最高の性能が提供される。

#### 【0051】

本発明は、排出処理触媒用卑金属促進剤の開発及び使用に関する。卑金属促進剤は、本技術分野で周知のCeZrO<sub>x</sub>タイプの実質的に相純粋な立方晶のフルオライト(XRD法により測定される)から誘導される。続いて、この母材は、卑金属、例えば米国特許出願第12/363,310号及び第12/363,329号に定義される通りの遷移金属又は他の金属の導入により改質される。この改質は、理論により束縛されるものではないが、この目的のために選択される卑金属元素/イオンにより、表面及びより小さい程度には結晶のバルクの両方の中に存在するCe<sup>3+</sup>-OHヒドロキシルのイオン交換から生じ、CeZrO<sub>x</sub>のレドックス/酸素イオン伝導性の著しい促進をもたらすことが提案される。

#### 【0052】

卑金属促進CeZrO<sub>x</sub>材料/卑金属促進剤は、有利には、ディーゼル(又は他の低品質の燃料)用途のための排出制御触媒に適用され得る。本明細書に記載される特定の一例は、(特に)CO及びHCの触媒酸化の領域におけるこれらの材料の適用のためのもので

ある。この新世代の改質OS材料は、非改質OS材料と比較して、CO及びHCの低温酸化に影響を及ぼす特定の利益を有することが示された。

#### 【0053】

本明細書における「第1」、「第2」等の用語は、いかなる重要性の順序も示すものではなく、むしろある要素を別のものと区別するために用いられ、本明細書における「1つの(a)」及び「1つの(an)」という用語は、量の限定を示すものではなく、むしろ参照されたものの少なくとも1つの存在を示すことに更に注意するべきである。更に、本明細書に開示される全ての範囲は、包括的であり、且つ組み合わせることが可能である（例えば、「約25質量パーセント（質量%）以下、望ましくは約5質量%～約20質量%、及びより望ましくは約10質量%～約15質量%」の範囲は、前記範囲の端点及び全ての中間値を含み、例えば「約5質量%～約25質量%、約5質量%～約15質量%」等である）。

10

#### 【0054】

金属促進剤の製造方法は、向上したレドックス過程のための塩基交換と呼ばれる。この過程は、酸素貯蔵材料(OSM)としても知られている従来のセリウム-ジルコニウム系混合酸化物の改質方法を表す。前記過程は、塩基性の、可能な場合ドーパント金属のアンモニア性溶液によるOSMの処理を含む。卑金属、即ち、この過程において現在用いられる常金属としては、限定されないが、遷移金属、例えば銀、銅、コバルト；アルカリ金属、例えばカリウム；アルカリ土類金属、例えばカルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられる。交換に必要な卑金属が空気中で安定なアンモニア性錯体、例えばアルミニウムや鉄を形成しない場合、有機アミンの安定塩基性錯体を用いることができる。本明細書で用いられる通りの「遷移金属」という用語は、元素の周期律表の第3～12族における38の元素を意味する。

20

#### 【0055】

前記過程における变量としては、(1)選択されるOSM/混合酸化物、(2)使用される卑金属、(3)金属の濃度が挙げられる。正常に用いられる金属濃度は、0.02～5.0質量%の範囲であった。しかし、より高い金属交換レベルで、OSMとの相乗的共役を保持しないバルク金属酸化物を形成することが可能である。故に、イオン交換のために最も好ましい範囲は0.1～2.5質量%である。

30

#### 【0056】

卑金属は、典型的には、金属塩又は塩（例えば、硝酸塩）の溶液として得られる。上記のように、ほとんどの卑金属は、水酸化アンモニウムにより水溶性錯体を形成する。アンモニア性錯体が不安定である場合は、代わりに有機アミン、例えばトリエタノールアミンを用いることができる。前記過程において、酸性金属溶液の溶液は、アンモニア性塩基の添加により化学的に塩基性の形態に転化される。使用される塩基の化学作用及び量は、使用される金属により変化する。次いで、得られた溶液を用いて混合酸化物粉末に含浸し、それにより表面及びサブ表面Ce-OHヒドロキシル（合成の条件下で酸性中心としての役割を果たす表面終端及びバルク欠陥）がイオン交換される。この交換過程が、しかるに改質された混合酸化物のレドックス作用の改善の原因であると考えられるものである。含浸された混合酸化物は、無機アニオン（例えば、硝酸イオンやアンモニウムイオン）を分解するために十分な温度、典型的には350超で、最初に仮焼されなければならない。仮焼の後、添加された金属がここで前者のCe-OH中心に結合する。

40

#### 【0057】

本発明の混合酸化物/OSM材料は、任意の公知の又は予測されたセリウム含有又はCe-Zr系安定固溶体を含む。好ましくは、固溶体は、標準X線回折法により測定される単相を有するカチオン性格子を含む。より好ましくは、この単相は立方晶構造であり、立方晶のフルオライト構造が最も好ましい。更に、交換カチオンの濃度が立方晶のフルオライト格子のCe-OH「濃度」を上回らないならば、XRDにより測定される更なるバルク相を形成することなくイオン交換過程を行うことができることに注意されたい。様々な実施態様において、OS材料としては、その内容全体が参考として本明細書で援用される

50

米国特許第6,585,944号；第6,468,941号；第6,387,338号及び第6,605,264号に開示されるそれらのOS材料を挙げることができる。しかし、その塩基交換の柔軟性は、このように改質され且つ高められる全ての現行の公知のセリウム酸化物及びCe-Zr系固溶体材料の改質を提供する。

#### 【0058】

塩基交換方法により改質されたOS材料は、Ce<sup>4+</sup>の還元エネルギー及び格子内の「O」の移動性のための活性化エネルギーを低下させるために十分な量のジルコニウムと、所望の酸素貯蔵容量を提供するために十分な量のセリウムとのバランスを有する組成物を含む。別の一実施態様において、OSは、好ましい立方晶の結晶相における固溶体を安定させるために、十分な量の安定剤、例えば、イットリウム、希土類(La/Pr等)又はそれらの組み合わせを含む。10

#### 【0059】

塩基交換方法により改質されるOS材料は、好ましくは、従来のXRD法により測定される実質的な立方晶のフルオライト構造を特徴とする。交換前及び後の両方の立方晶構造を有するOS材料の割合は、好ましくは約95%超であり、典型的には約99%超であり、本質的には100%の立方晶構造が一般に得られる(即ち、現行の測定技術に基づいて測定不可能な量の正方相)。交換されたOS材料は、米国特許出願第12/363,310号及び第12/363,329号に詳細に記載される通りの容易な酸素貯蔵及び増加した放出容量に関する耐久レドックス活性の大きな改善があることを更に特徴とする。20

#### 【0060】

これらの卑金属改質CeZrO<sub>x</sub>材料の組み込みは、低品質の燃料の条件下で(特に)CO及びHCの触媒酸化のための著しい活性利益を提供することが分かった。故に、従来のディーゼル酸化触媒(DOC)へのそれらの組込みは、「実」生活条件下で触媒性能の驚異的で且つ新規な増大をもたらすことが分かった。20

#### 【0061】

卑金属材料は、単独で、又はより好ましくは従来のPGM含有触媒と共に、有利には適用され得ることが分かった。従って、卑金属材料は、従来のPGM配合物の前に、又はより好ましくはそれに続いて被覆された個別の層として種々の構成で、例えば単一の「パス」で、即ちPGM含有配合物との完全混合物として適用され得る。更に、卑金属材料は、均一な被膜として、又は全モノリス長の一部を覆う部分的又は領域被膜として適用され得る。最後に卑金属材料は、従来のPGM含有DOCの下流側に位置する別個の第2のモノリス煉瓦に用いることが可能である。これらの構成の全てにおいて、かなりの性能利益が実現され、その後の排出制御触媒の水熱耐久性の改善も認められる。30

#### 【0062】

##### 実施例

試験技術として用いられた部分A及びBの製造手順は、以下の通りである。pH約4.5のスラリー・アルミナを4~6ミクロンのd<sub>50</sub>(粒子の50%の直径)に粉碎し、d<sub>90</sub>を確認する。次に、粉碎したアルミナスラリーに溶液を滴加する前に必要に応じて、必要な濃度のPt硝酸塩溶液を取り、徐々にレオロジー変形剤で希釈する。スラリーは、金属添加の前及びPtの添加の間に6.0未満のpHでなければならず、pHをモニタし、塩基の妥当な使用によりスラリーが3.0未満のpH値になることを阻止する。金属の添加後、塩基により3.5に調整し、スラリーを2時間攪拌する。次に、金属添加の間に再度、必要な濃度のPd硝酸塩溶液を滴加し、pHをモニタし、塩基の妥当な使用によりスラリーが3.0未満のpH値になることを阻止する。得られた混合物を1時間攪拌し、金属の完全な化学吸着を可能にする。次いで、1パスでモノリスを被覆し、540℃以上の温度で1時間以上仮焼する。次に、スラリー粘度/重量を維持するために必要な最小限の更なるDI水と共に、既に調製した2Cu-OS3(詳細は米国特許出願第12/363,310579A参照)粉末及びスラリーを取り、4~6ミクロンのd<sub>50</sub>に粉碎し、d<sub>90</sub>を確認する。再度最小限のD.I.水と共にゼオライト粉末(強熱減量について正確な)の必要な固体を添加する。均一になるように混合物を軽く粉碎する。d<sub>50</sub>及びd<sub>90</sub>を再確認4050

する。比重及び pH を確認し、ワンパスでの被覆を容易にするために調整する。次いで、1 パスでモノリスを被覆し、540 以上の温度で 1 時間以上仮焼する。

#### 【0063】

試験技術に用いられる通りの部分 C の製造手順は、以下の通りである。pH 約 4.5 のスラリー・アルミナを 4 ~ 6 ミクロンの  $d_{50}$  (粒子の 50 % の直径) に粉碎し、 $d_{90}$  を確認する。次いで、1 パスでモノリスを被覆し、540 以上の温度で 1 時間以上仮焼する。次に、スラリー粘度 / 重量を維持するために必要な最小限の更なる D I 水と共に、既に調製した 2 Cu - OS3 (詳細は米国特許出願第 12 / 363,310 参照) 粉末及びスラリーを取り、4 ~ 6 ミクロンの  $d_{50}$  に粉碎し、 $d_{90}$  を確認する。再度最小限の D . I . 水と共にゼオライト 粉末 (強熱減量について正確な) の必要な固体を添加する。均一になるように混合物を軽く粉碎する。 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認する。比重及び pH を確認し、ワンパスでの被覆を容易にするために調整する。次いで、1 パスでモノリスを被覆し、540 以上の温度で 1 時間以上仮焼する。

#### 【0064】

試験技術として用いられる通りの部分 H の製造手順は、以下の通りである。7 ミクロン ( $\pm 1$ ) の  $d_{50}$ 、 $d_{90} = 20 \sim 25$ 、及び 100 % パス < 60 ミクロンに粉碎しながらアルミナを徐々に添加する。あらゆる必要なレオロジー改変剤と共に Pt 硝酸塩と少なくとも 30 分間混合し、次いでアルミナスラリーに滴加する。スラリーは、金属添加の前及び金属添加の間に 6.0 未満の pH でなければならず、スラリーの pH をモニタし、塩基の妥当な使用によりそれが 3.0 未満の pH 値になることを阻止する。得られたスラリーを 2 時間攪拌し、 $d_{10}$ 、 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認する。次に、金属添加の間に Pd 硝酸塩溶液を滴加し、スラリーの pH をモニタし、塩基の妥当な使用によりそれが 3.0 未満の pH 値になることを阻止する。得られたスラリーを 1 時間攪拌して化学吸着を可能にし、次いで  $d_{10}$ 、 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認する。次に、スラリー粘度 / 重量を維持するために必要な最小限の D I 水と共にスラリー 2 Cu - OS3 粉末を  $d_{50} = 4 \sim 6$  に粉碎し、 $d_{90}$  を確認する。ゼオライト 粉末 (強熱減量について正確な) を添加し、更に 15 分間混合する。アルミナ - PGM スラリーに混合物を添加し、pH をモニタしながら直接ボルテックスで混合する。添加の間、pH を 3 ~ 4 の間に維持しなければならない。pH が逸脱する場合、スラリーの比重と固体含有率とをできるだけ高く維持しながら必要に応じて酸又は塩基で調整する。 $d_{10}$ 、 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認する。最後に、pH を 3.0 ~ 3.5 に、及び比重を調整して 1 パス被覆を可能にし、次いで、1 パスでモノリスを被覆し、540 以上の温度で 1 時間以上仮焼する。

#### 【0065】

試験技術として用いられる通りの部分 L (領域被覆 DOC) の製造手順は、以下の通りである。7 ミクロン ( $\pm 1$ ) の  $d_{50}$ 、 $d_{90} = 20 \sim 25$ 、及び 100 % パス < 60 ミクロンに粉碎しながらアルミナを徐々に添加する。あらゆる必要なレオロジー改変剤と共に Pt 硝酸塩と少なくとも 30 分間混合し、次いでアルミナスラリーに滴加する。スラリーは、金属添加の前及び金属添加の間に 6.0 未満の pH でなければならず、スラリーの pH をモニタし、塩基の妥当な使用によりそれが 3.0 未満の pH 値になることを阻止する。得られたスラリーを 2 時間攪拌し、 $d_{10}$ 、 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認する。次に、金属添加の間に Pd 硝酸塩溶液を滴加し、スラリーの pH をモニタし、塩基の妥当な使用によりそれが 3.0 未満の pH 値になることを阻止する。得られたスラリーを 1 時間攪拌して化学吸着を可能にし、次いで  $d_{10}$ 、 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認する。次に、3 ~ 4 の間でなければならない pH をモニタしながらゼオライト 粉末 (強熱減量について必要な正確な質量) をスラリーにボルテックスで添加し、必要であれば塩基で調整する。スラリーの比重と固体とをできるだけ高く維持する。 $d_{10}$ 、 $d_{50}$  及び  $d_{90}$  を再確認し、1 パス被覆のために pH (3.0 ~ 3.5 に) 及び比重を調整し；被覆し、540 以上の温度で 1 時間以上仮焼する。次に、スラリー粘度 / 重量を維持するために必要な最小限の更なる D I 水と共にスラリー 2 Cu - OS3 粉末を 4 ~ 6 ミクロンの  $d_{50}$  に粉碎し、 $d_{90}$  を確認する。ゼオライト 粉末 (強熱減量について正確な質量) を最小限の D . I . 水と共にスラリーにボルテ

10

20

30

40

50

ックスで添加し、スラリー特性を維持する。軽い粉碎パスを用いてスラリーを均一化し、 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 及び $d_{90}$ を再確認する。最後に、pHを3.0～3.5に、及び比重を調整して1パス被覆を可能にし、次いで、1パスでモノリスを被覆し、540以上的温度で1時間以上仮焼する。ピストンコーラーを用いて、モノリスの長さのわずか50%に沿った被覆を容易にする。

#### 【0066】

本発明は、例示的な実施態様を参照して上記で記載されたが、本発明の範囲及び一般的原理から逸脱することなく、様々な変更を為すことができ、且つ同等物でその要素を置き換えることができることは、当業者により理解されるであろう。更に、その本質的な範囲から逸脱することなく本発明の教示に特定の状況又は材料を適合させるために多くの改変を為すことができる。従って、本発明は、本発明の実施のために検討される最良の形態として開示される特定の実施態様に限定されるものではないが、本発明は、添付の特許請求の範囲の中にある全ての実施態様を含むものであることが意図される。

10

#### 【0067】

本発明は、以下のように特徴付けることができる：

・担体上に配置される1次触媒金属であって白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金及びそれらの組み合わせから成る貴金属の群から選択される前記1次触媒金属と、

加えて、卑金属及び場合によりゼオライトの組み込み又は添加により更に改質されるセリウム酸化物含有相を含む2次触媒成分とを含む酸化触媒。

20

・酸化触媒が、いかなる貴金属も含有しないが、卑金属及び場合によりゼオライトの組み込み又は添加により更に改質されるセリウム酸化物含有相を含む触媒成分のみを含有する、酸化触媒。

・卑金属改質セリウム酸化物触媒成分が、セリウム及びジルコニア酸化物の固溶体である、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウムジルコニア酸化物が、酸素イオン伝導特性を有する実質的に相純粋な固溶体（従来のX線回折法により測定される）であり、且つ

a. 約95%以下のジルコニア

b. 約95%以下のセリウム

c. 希土類、イットリウム、及びそれらの混合物から成る群から選択される約20%以下の安定剤

30

を含む、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、及びIIIB族金属から成る群から選択される1種以上のドーパント卑金属種を含有する、上記酸化触媒。

・導入される卑金属種の濃度が、セリウム酸化物相の約0.01質量%～約10質量%である、上記酸化触媒。

・導入される卑金属種の濃度が、セリウム酸化物相の0.1質量%～約2.5質量%である、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、PGM含有触媒と同じ層/パスにおいて適用される、上記酸化触媒。

40

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、PGM含有触媒に後続の層/パスにおいて適用される、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、PGM含有触媒の前の層/パスにおいて適用される、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、酸化触媒の出口に位置する領域において適用される、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、酸化触媒の入口に位置する領域において適用される、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、別個の第2のモノリスにおいて適用され、更に第2

50

のモノリスが、1次PGM含有触媒の出口に位置する、上記酸化触媒。

・卑金属改質セリウム含有酸化物が、ハイウェイ運転又はDPF再生サイクルにおける車両の作動と関連する典型的な高温熱行程の間SO<sub>x</sub>誘導毒の蓄積により被毒され得るCO酸化機能の容易及び完全な再生を受ける、上記酸化触媒。

・卑金属が、金属カチオンの水酸化アンモニウム／アンモニア性錯体によりレドックス活性セリウム含有酸化物に導入される、上記酸化触媒。

・卑金属が、金属カチオンの有機アミン錯体によりレドックス活性セリウム酸化物含有材料に導入される、上記酸化触媒。

・卑金属が、金属カチオンの水酸化化合物によりレドックス活性セリウム酸化物含有材料に導入される、上記酸化触媒。

・セリウム含有酸化物生成物が、従来のX線回折法による相解析が実質的に相純粋な立方晶のフルオライト相(95%超)を保持するように高レベルの分散度で卑金属を含有し、更にあらゆるバルク金属酸化物ドーパント相が5%未満で記録され、且つ線幅の広がり／シェラーの式の方法により測定されるドーパント金属酸化物の粒径が約30～約100である、卑金属改質セリウム酸化物含有相を含有する、上記酸化触媒。

・前記セリウム含有酸化物成分が、XRDによる相解析により、促進された材料が1000での水熱酸化エージングの後で少なくとも95%の立方晶のフルオライト相を維持することが明らかにされるような高レベルの分散度で卑金属を含有する、卑金属改質セリウム酸化物含有相を含有する、上記酸化触媒。

・セリウム含有酸化物が、未改質セリウム含有酸化物と比較して従来の昇温還元(TPR)方法により測定される、低温での酸素イオン伝導性の著しい促進を示す、卑金属改質セリウム酸化物含有相を含有する、上記酸化触媒。

・TPRにより測定されるレドックスの促進が、未改質セリウム含有酸化物と比較して、ディーゼル酸化触媒(DOC)としてのその適用に適切な温度で高い水熱耐久性、即ち水蒸気の存在下で1000までの温度における酸化条件下での耐久性を示す、上記酸化触媒。

・実質的に純粋な立方晶フルオライト構造を有する、CeZrO<sub>x</sub>固溶体がベースのレドックス活性材料に卑金属を導入する、上記酸化触媒の製造方法であって、前記固溶体への活性金属／カチオンの導入を、化学的に塩基性の条件下で、

金属カチオンの水酸化アンモニウム／アンモニア性錯体によって、又は

金属カチオンの有機アミン錯体によって、又は

金属カチオンの水酸化化合物によって、

行う、前記製造方法。

・上記方法により得られる、酸化触媒。

・上記触媒上に排出ガスを通過させることを含む排出ガスの処理方法。

・基材の周囲に配置されるハウジングと；前記基材上に配置される圧縮点火酸化触媒であって、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、それらの合金及びそれらの組み合わせから成る貴金属の群から選択される、担体上に配置される1次触媒金属、加えて卑金属及び場合によりゼオライトの組み込み又は添加により更に改質されるセリウム酸化物含有相を含む2次触媒成分を含む圧縮点火酸化触媒とを含む、触媒装置。

・ハウジングと基材との間に配置される保持材料を更に含む、上記触媒装置。

DOC技術の説明のための凡例：

部分A：バス1 67.1g/L HP14/150 20Pd 40Pt バス2 9  
1.5g/L 2CuOS3 30.5g/L SAR40

部分B：バス1 67.1g/L HP14/150 50Pd 10Pt バス2 9  
1.5g/L 2CuOS3 30.5g/L SAR40

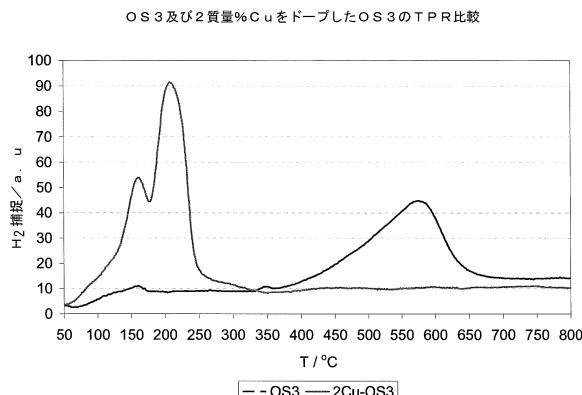
部分C：バス1 67.1g/L HP14/150 バス2 91.5g/L 2Cu  
-OS3 30.5g/L SAR40

部分D：60gcf2:1(Pt:Pd)における市販のDOC

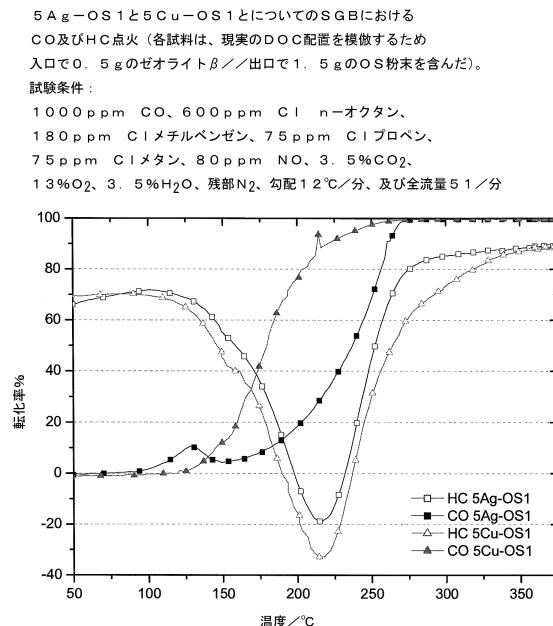
部分E：バス1 67.1g/L HP14/150 7Pd 14Pt バス2 91 50

. 5 g / L 2 Cu OS 3 30 . 5 g / L SAR 40  
部分 F : パス 1 67 . 1 g / L HP 14 / 150 10 Pd 20 Pt パス 2 9  
1 . 5 g / L 2 Cu OS 3 30 . 5 g / L SAR 40  
部分 G : 30 g c f 2 : 1 (Pt : Pd) における市販の DOC  
部分 H : パス 1 67 . 1 g / L HP 14 / 150 10 Pd 20 Pt 91 . 5 g  
/ L 2 Cu OS 3 30 . 5 g / L SAR 40  
部分 J : パス 1 67 . 2 g / L HP 14 / 150 30 Pd 90 Pt パス 2 9  
1 . 65 g / L 2 Cu - OS 3 30 . 5 g / L SAR 40  
部分 K : パス 1 85 . 5 HP 15 / 150 Zr 5 70 Pt 47 . 78 g / L  
SAR 40 パス 2 48 . 9 g / L 2 Cu - OS 3 10  
部分 L : パス 1 85 . 5 g / L HP 14 / 150 Zr 5 10 Pd 20 Pt 1  
8 . 33 g / L SAR 40  
パス 2 部分の 50 % に沿って被覆された 73 . 32 g / L 2 Cu - OS 3 12 . 2  
g / L SAR 40  
部分 M : パス 1 85 . 5 g / L HP 14 / 150 Zr 5 10 Pd 20 Pt 3  
0 . 2 g / L SAR 40  
パス 2 部分の 50 % に沿って被覆された 73 . 32 g / L 2 Cu - OS 3

【図 1】

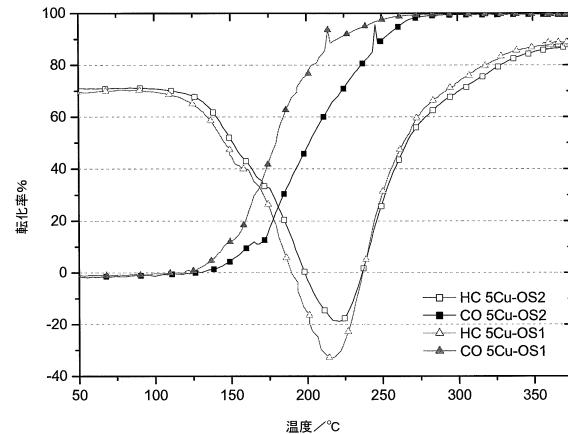


【図 2】



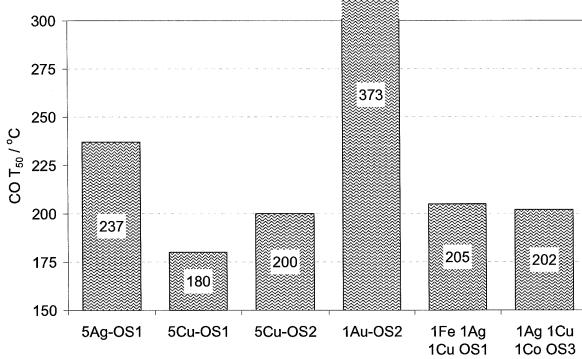
【図3】

SGB点火試験におけるCO棒グラフの比較。  
 入口でO<sub>2</sub> 5 gのゼオライトβ//出口で1. 5 gのOS粉末を含んだ)。  
 試験条件:  
 1000 ppm CO、600 ppm Cl n-オクタン、  
 180 ppm Clメチルベンゼン、75 ppm Clプロペン、  
 75 ppm Clメタン、80 ppm NO、3. 5%CO<sub>2</sub>、  
 3. 5%H<sub>2</sub>O、残部N<sub>2</sub>、勾配1.2°C/分、及び全流量5 l/分



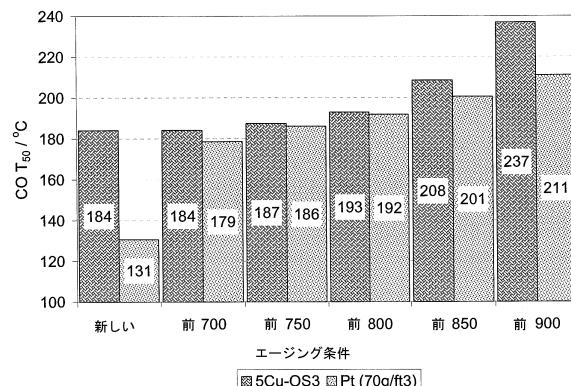
【図4】

SGB点火試験におけるCO棒グラフの比較。  
 試験条件:  
 1000 ppm CO、600 ppm Cl n-オクタン、  
 180 ppm Clメチルベンゼン、75 ppm Clプロペン、  
 75 ppm Clメタン、80 ppm NO、3. 5%CO<sub>2</sub>、  
 1.3%O<sub>2</sub>、3. 5%H<sub>2</sub>O、残部N<sub>2</sub>、勾配1.2°C/分、及び全流量5 l/分



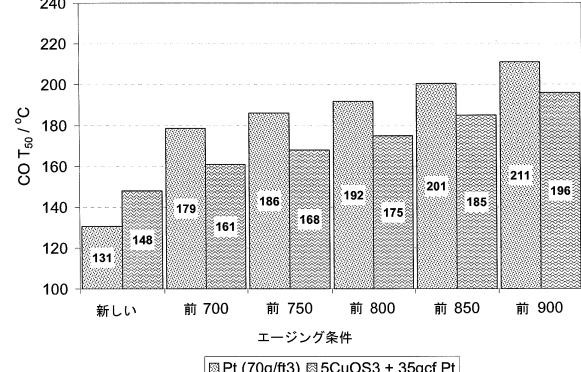
【図5】

SGB点火試験及びエージングについての70 g cf充填における  
 5質量%C u - OS 3と従来のPt DOC  
 (各試料は、現実のDOC配置を模倣するため入口でO<sub>2</sub> 7 gの  
 ゼオライトβ粉末//出口で1. 3 gの反応性触媒粉末を含んだ)。  
 試験条件:  
 1000 ppm CO、600 ppm Cl n-オクタン、  
 180 ppm Clメチルベンゼン、75 ppm Clプロペン、  
 75 ppm Clメタン、80 ppm NO、3. 5%CO<sub>2</sub>、  
 1.3%O<sub>2</sub>、3. 5%H<sub>2</sub>O、残部N<sub>2</sub>、勾配1.2°C/分、及び全流量5 l/分。  
 前700、前750は、完全な反応性ガス混合気の中での  
 700°C/750°Cの入口温度で4時間に相当する。



【図6】

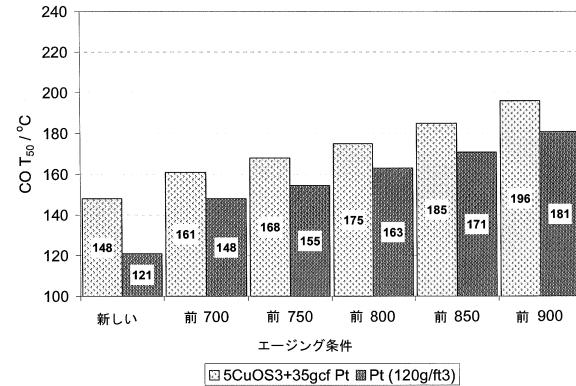
SGB点火試験及びエージングについての70 g cf充填における  
 DOC粉末に対するPt DOC (35 g cf) 粉末を混合した  
 5質量%C u - OS 3粉末 (各試料は、現実のDOC配置を模倣するため  
 入口でO<sub>2</sub> 7 gのゼオライトβ//出口で1. 3 gの反応性触媒粉末を含んだ)。  
 試験条件:  
 1000 ppm CO、600 ppm Cl n-オクタン、  
 180 ppm Clメチルベンゼン、75 ppm Clプロペン、  
 75 ppm Clメタン、80 ppm NO、3. 5%CO<sub>2</sub>、  
 1.3%O<sub>2</sub>、3. 5%H<sub>2</sub>O、残部N<sub>2</sub>、勾配1.2°C/分、及び全流量5 l/分。  
 前700、前750は、完全な反応性ガス混合気の中での  
 700°C/750°Cの入口温度で4時間に相当する。



【図7】

SGB点火試験及びエージングについての120gcf充填におけるDOCに対するPt-DOC(35gcf)を混合した5Cu-OSS(各試料は、現実のDOC配置を模倣するため入口で0.7gのゼオライトβ粉末//出口で1.3gの反応性触媒粉末を含んだ)。

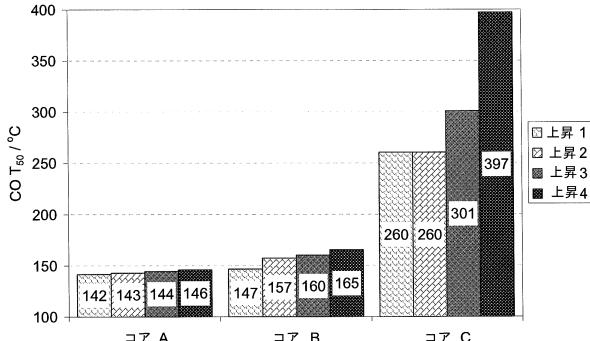
試験条件:  
 1000ppm CO、600ppm CI-n-オクタン、  
 180ppm CI-メチルベンゼン、75ppm CI-ブロベン、  
 75ppm CI-メタン、80ppm NO、3.5%CO2、  
 1.3%O2、3.5%H2O、残部N2、勾配1.2°C/分、及び全流量51l/min。  
 前700、前750は、完全な反応性ガス混合気中のでの  
 700°C/750°Cの入口温度で4時間に相当する。



【図8】

SGB点火試験におけるDOCコア性能に対するSOx含有率の影響。

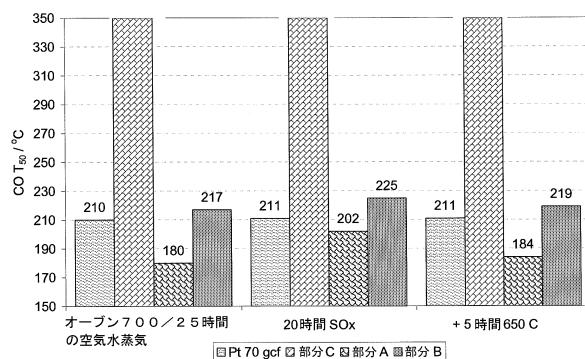
試験条件:  
 上昇1/2: 1000ppm CO、375ppm CI-C3H6、  
 300ppm NO、8%CO2、10%H2O、5%O2、  
 残部N2、勾配1.2°C/分、及び全流量51l/min。  
 上昇3/4: 上記のもの+5ppm SO2(50ppmw燃料硫黄に相当する)



【図9a】

初期試料についてのダイナモータエージング及び試験的実験: CO性能。

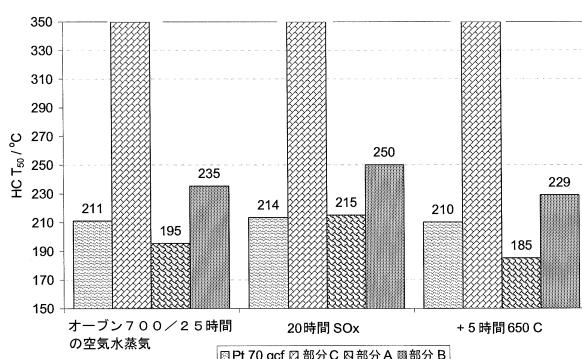
試験条件:  
 EO温度400°C/1000ppm CO/200ppm  
 HC(C1)/250ppm NOx/勾配2.0°C/分  
 流量=1000(GHSV約85h-1)  
 Dynoエージング:  
 SOx-270°C入口-500ppmの硫黄燃料による3250rpm 25Nm  
 650°Cエージング-DOCへの650°C入口-3500rpm  
 220Nmエンジンセットポイント



【図9b】

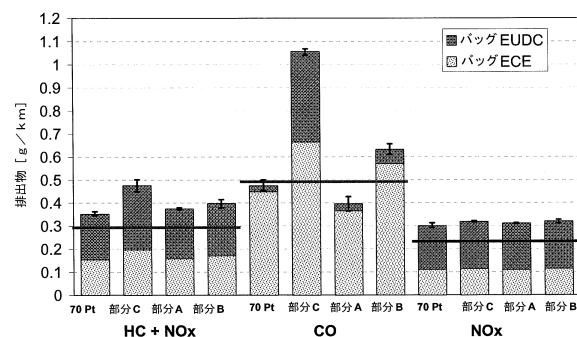
初期試料についてのダイナモータエージング及び試験的実験: HC性能。

試験条件:  
 EO温度400°C/1000ppm CO/200ppm  
 HC(C1)/250ppm NOx/勾配2.0°C/分  
 流量=1000(GHSV約85h-1)  
 Dynoエージング:  
 SOx-270°C入口-500ppmの硫黄燃料による3250rpm 25Nm  
 650°Cエージング-DOCへの650°C入口-3500rpm  
 220Nmエンジンセットポイント



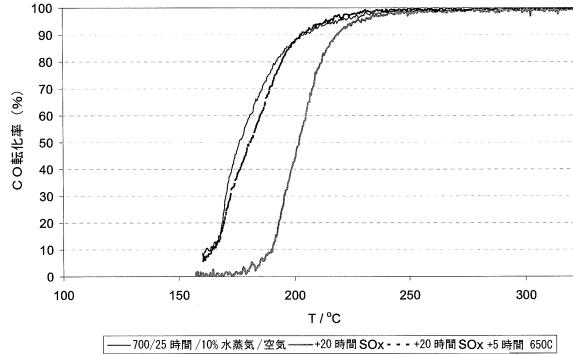
【図10】

初期試料についての車両性能比較。  
C3 DV6におけるテールパイプ排出物



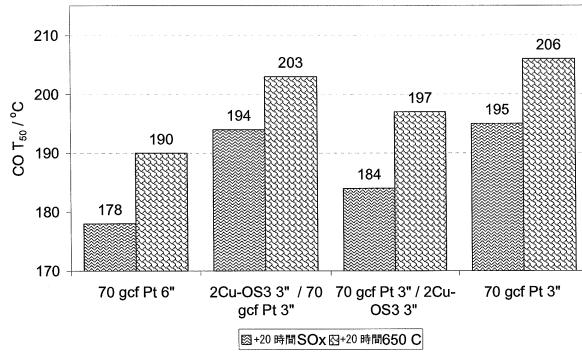
【図11】

初期試験からの部分A(2:1における60gcf PtPd)  
についてのSO<sub>x</sub>エージング後の再活性化。  
Dy noエージング及び試験条件は、図9a/9bに従う。



【図12】

ダイナモータエージング及び試験：卑金属成分2Cu-OS3  
(部分C)の破壊的非活性化を克服するためのスプリットブリック／領域の使用。  
Dy noエージング及び試験条件は、図9a/9bに従う。

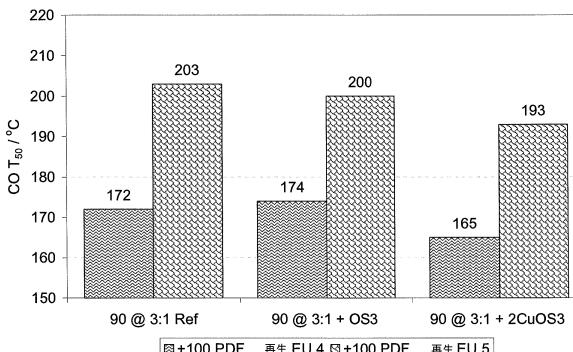


【図13】

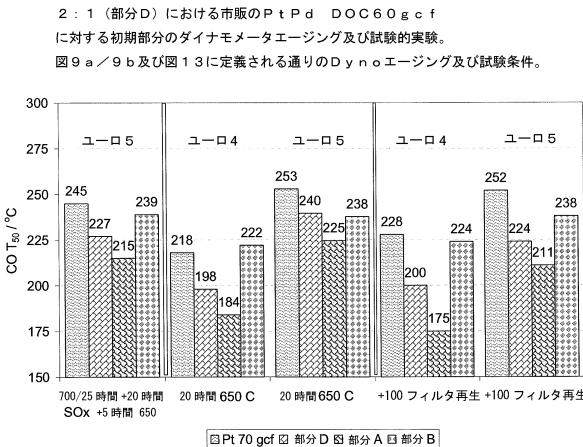
OS3のみ及び参照DOCに対する2CU-OS3の利益を示す  
ダイナモータエージング及び試験の比較。

試験条件：

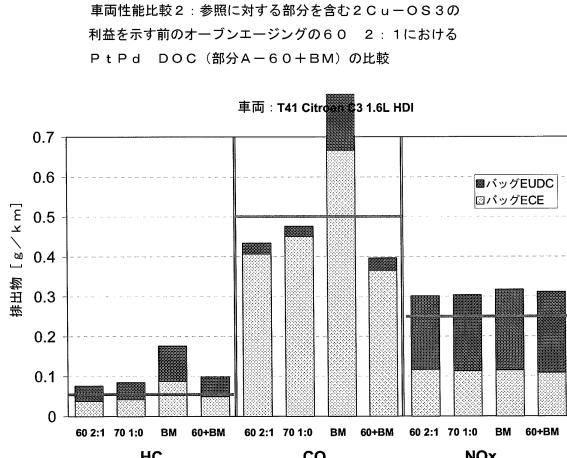
E u 4点火試験 = EO温度400°C / 1000ppm CO / 200ppm  
HC (C1) / 250ppm NOx  
E u 5点火試験 = EO温度400°C / 2250ppm CO / 750ppm  
HC (C1) / 50ppm NOx  
勾配20°C/分、流量=1000 (GHSV約85h<sup>-1</sup>)  
Dy noエージング：  
DPF再生／注入後エージング、2サイクルに基づく：  
A - 600°C入口で10分間-3550rpm 250Nm エンジンセットポイント  
B - 10分間400°C入口750°C床w/注入後-2950rpm  
110Nmエンジンセットポイント



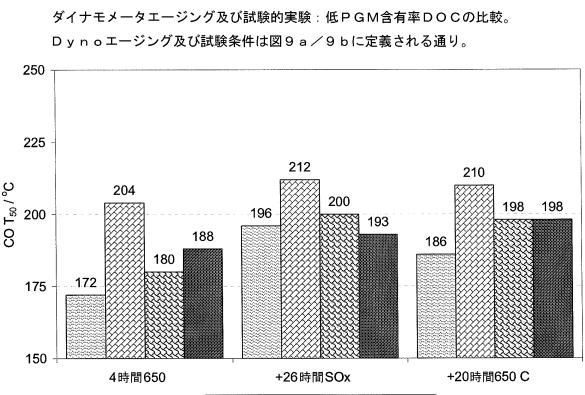
【図14】



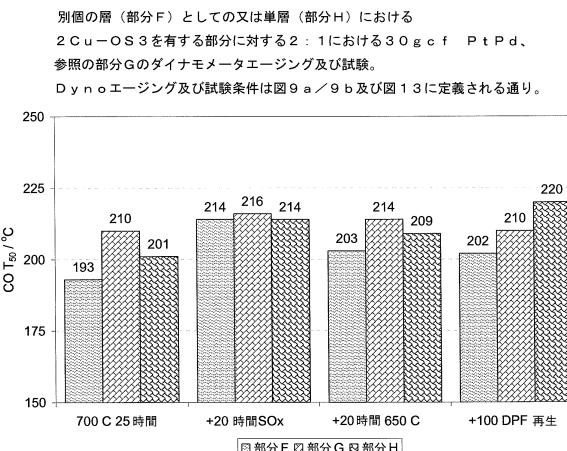
【図15】



【図16】

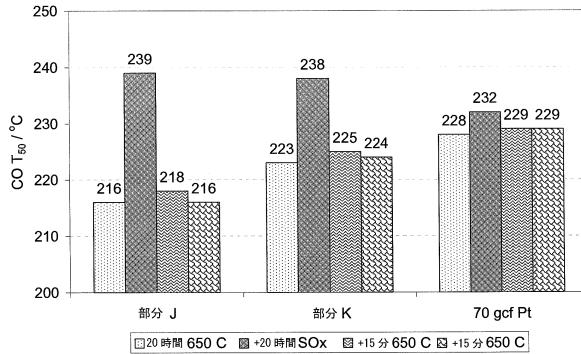


【図17】



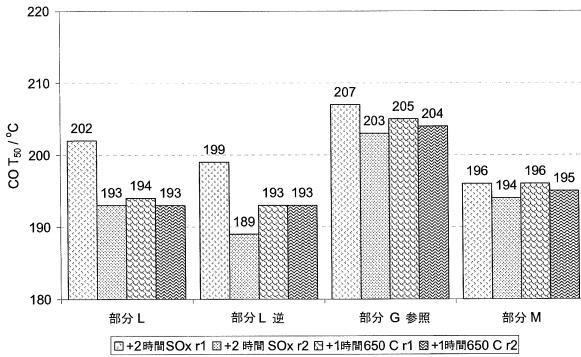
【図18】

ダイナモータエージング及び試験 (Ptのみの参考、  
2Cu-OS3のみを有する70gcf Pt、2Cu-OS3を有する  
PtPdについてのSOx被毒及びDeSOx特性の比較)。  
Dynoエージング及び試験条件は図9a/9bに定義される通り。



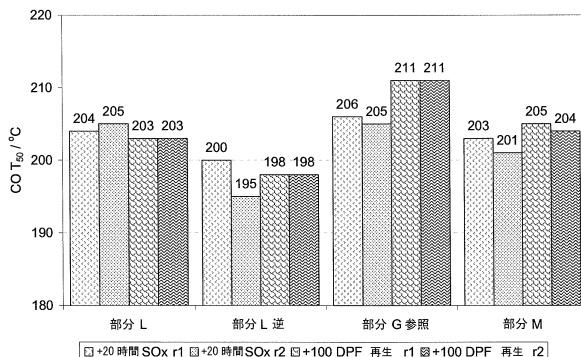
【図19】

ダイナモータエージング及び試験的実験:  
30gcf Pt:Pd(2:1)によるPtPd DOC部分についての  
点火の間及び水熱エージングの後のSOx被毒及びDeSOx特性に対する領域被覆の効果。  
Dynoエージング及び試験条件は図9a/9bに定義される通り。



【図20】

ダイナモータエージング及び試験的実験: 30 2:1における  
PtPd DOCについての点火の間及びフィルタ再生エージングサイクルの後の  
SOx被毒及びDeSOx特性に対する領域被覆の効果。  
Dynoエージング及び試験条件は図9a/9b及び図13に定義される通り。



---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 12/240,170  
(32)優先日 平成20年9月29日(2008.9.29)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 12/363,310  
(32)優先日 平成21年1月30日(2009.1.30)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(74)代理人 100112793  
弁理士 高橋 佳大  
(74)代理人 100128679  
弁理士 星 公弘  
(74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康  
(74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一  
(74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト  
(72)発明者 バリー ダブリュー.エル. サウスウォード  
ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ズィルバー・ボアン シュトラーセ 15  
(72)発明者 カート エリス  
アメリカ合衆国 オクラホマ プロークン アロウ サウス ガーデニア プレイス 2721

審査官 壱内 信吾

(56)参考文献 米国特許第06585944(US, B1)  
特開平04-334548(JP, A)  
特開平04-114742(JP, A)  
特開2006-187675(JP, A)  
特開平03-131343(JP, A)  
米国特許出願公開第2005/0282698(US, A1)  
特表2011-526198(JP, A)  
特表2011-526197(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00 - 38 / 74  
B01D53/86, 53/94