

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5826285号
(P5826285)

(45) 発行日 平成27年12月2日(2015. 12. 2)

(24) 登録日 平成27年10月23日(2015. 10. 23)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 23/63 (2006. 01)
F O 1 N 3/10 (2006. 01)
B O 1 J 37/02 (2006. 01)
B O 1 D 53/86 (2006. 01)

B O 1 J 23/63 Z A B A
 F O 1 N 3/10 A
 B O 1 J 37/02 3 O 1 C
 B O 1 D 53/86 2 2 2

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-545498 (P2013-545498)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月21日(2011. 12. 21)
 (65) 公表番号 特表2014-501613 (P2014-501613A)
 (43) 公表日 平成26年1月23日(2014. 1. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2011/052539
 (87) 国際公開番号 W02012/085564
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日(2012. 6. 28)
 審査請求日 平成26年12月19日(2014. 12. 19)
 (31) 優先権主張番号 1021649. 7
 (32) 優先日 平成22年12月21日(2010. 12. 21)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 590004718
 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミ
 テッド、カンパニー
 JOHNSON MATTHEY PUB
 LIC LIMITED COMPANY
 イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリ
 ート、25、フィフス、フロア
 (74) 代理人 100109726
 弁理士 園田 吉隆
 (74) 代理人 100101199
 弁理士 小林 義敦
 (72) 発明者 ブリスリー、 ロバート ジェームズ
 イギリス国 ケンブリッジシャー シービ
 ー22 4アールティアー ダックスフォ
 ード、 イックルトン ロード 4
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO_x 吸収触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のウォッシュコート層でコートされ、耐熱支持物質に支持された窒素酸化物貯蔵成分、少なくとも1つの貴金属及び分散した希土類酸化物を含む第1成分と、窒素酸化物貯蔵物質を有さないバルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属を含む第2成分とを含む基体モノリスを有するNO_x 吸収触媒であって、第2成分中に存在する貴金属はPt、Pd又はPtとPd両方の組合せを含み、バルクの還元可能な酸化物はマンガン、鉄、コバルト、銅、すず又はセリウムのうち少なくとも1つを含む酸化物、複合酸化物又は混合酸化物であり、下層が前記第1成分を含み、前記下層を覆う層が耐熱支持物質に支持されたロジウムを含む第3成分を含み、及び、モレキュラーシーブを含む層が前記下層と前記第3成分を含む層の間に配置されるか又はモレキュラーシーブを含む層が前記第3成分を含む層を覆う、NO_x 吸収触媒。

【請求項 2】

第2成分が第1成分を含む前記下層とは別の層にある、請求項1に記載のNO_x 吸収触媒。

【請求項 3】

第1成分を含む前記下層が、バルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属を含む第4成分を含み、第2成分中に存在する貴金属が、Pt、Pd又はPtとPd両方の組合せを含む、請求項2に記載のNO_x 吸収触媒。

【請求項 4】

ドーブされるバルクの還元可能な酸化物の総重量に基づき、0.5から80wt%のジルコニウム、ケイ素、スカンジウム、イットリウム、ランタン及び希土類金属又はこれらの混合物からなる群より選択される元素の少なくとも1つの酸化物がバルクの還元可能な酸化物にドーブされる、請求項1に記載のNOx吸収触媒。

【請求項5】

第1成分中の耐熱支持物質が、アルミナ、マグネシア、非晶質シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、モレキュラーシーブ又はこれらの任意の2つ以上の混合物、複合酸化物又は混合酸化物である、請求項1に記載のNOx吸収触媒。

【請求項6】

耐熱支持体が均質なアルミン酸マグネシウムである、請求項5に記載のNOx吸収触媒。

10

【請求項7】

第1成分中の分散した希土類酸化物が、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ランタン、サマリウム及びこれらの混合物からなる群より選択される元素の酸化物を含む、請求項1に記載のNOx吸収触媒。

【請求項8】

窒素酸化物貯蔵成分が、アルカリ土類金属、アルカリ金属、希土類金属及びこれらの任意の2つ以上の組合せからなる群より選択される、請求項1に記載のNOx吸収触媒。

【請求項9】

モレキュラーシーブが、シリコアルミノホスフェート(SAPO)又はアルミノケイ酸塩ゼオライトである、請求項1に記載のNOx吸収触媒。

20

【請求項10】

外層が第2成分を含む、請求項1に記載のNOx吸収触媒。

【請求項11】

リーンバーン内燃エンジンからの排気ガスを処理する方法であって、該方法が、一酸化窒素を含むリーン排気ガスを請求項1のNOx吸収触媒と接触させるステップと、NOx吸収触媒を濃縮された排気ガスと断続的に接触させるステップを有する、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、窒素酸化物貯蔵成分及び少なくとも1つの貴金属を含むNOx吸収触媒、及びそのハイブリッド動力源（例えば電気モーター及びリーンバーン内燃エンジンの両方）により動力を供給される車両を含む、リーンバーン内燃エンジンにより動力を供給される車両からの排気ガスを処理する用途に関する。本発明のNOx吸収触媒は、ディーゼルエンジンなどの車両の圧縮着火エンジンからの排気ガスを処理する特定の用途を有する。

【背景技術】

【0002】

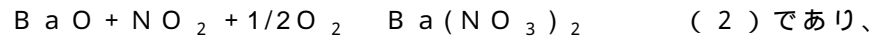
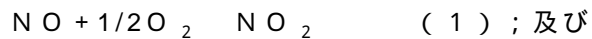
NOx吸収触媒(NAC)は例えば米国特許第5,473,887号などで知られ、リーン排気ガス(ラムダ>1)中の窒素酸化物(NOx)を吸着し、排気ガス中の酸素濃度が(受動的ではなく)能動的に低下するとNOxを脱着するように設計されている。このような酸素濃度の能動的な低下はNACのNOx吸着活性の「再生」又はNACに吸着されたNOxの「ページ」として知られている。脱着されたNOxは、例えばガソリン燃料などの適切な還元剤を用いて、NAC自体の若しくはNACの下流に配置されたロジウムなどの触媒成分に助長され、N₂に還元されうる。実際には、酸素濃度は、NACの残りのNOx吸着容積の計算に应答して断続的に所望のレドックス組成に、例えば通常のエンジン走行運転よりもリッチ(だが理論空燃比は依然としてリーンである)に、理論空燃比に(すなわちラムダ=1組成)又は理論空燃比がリッチ(ラムダ<1)に、能動的に調節されうる。酸素濃度は数々の手段により調節可能であり、例えばスロットリング、排気行程中などにエンジンシリンダーなどの追加で炭化水素燃料を噴射する、又は炭化水素燃料をエンジンマニホールドの下流で排気ガスに直接噴射するなどがある。

40

50

【 0 0 0 3 】

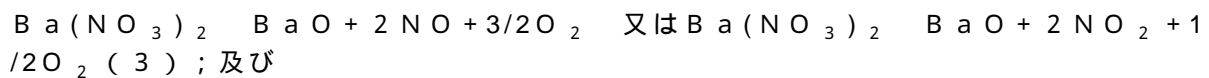
先行技術に開示された典型的なN A C配合物には、白金などの触媒的酸化成分、かなりの量すなわちプロモーターに必要とされる量よりも実質的に多くの量のバリウムなどのNOx貯蔵成分、及び例えばロジウムなどの還元触媒が含まれる。この配合物で排気ガスからNOx貯蔵に一般に与えられる反応機構は、



反応式(1)では、一酸化窒素は白金の活性酸化部位と反応してNO₂を生成する。反応式(2)では、NO₂が貯蔵物質により無機硝酸塩として吸着される。

【 0 0 0 4 】

低酸素濃度及び又は高温では、硝酸塩種は熱力学的に不安定になり、以下の反応(3)に従い分解してNO及び/又はNO₂を産生する。適切な還元剤の存在下で、これらの窒素酸化物は次いで一酸化炭素、水素及び炭化水素によりN₂に還元され、これは還元触媒上で生じうる(反応式(4)を参照のこと)。



(他の反応式として、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ 、次いで $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y\text{H}_2\text{O}$ 又は $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ などが挙げられる)。

【 0 0 0 5 】

上述の反応式(1)~(4)では、反応性バリウム種が酸化物として与えられている。しかし、大気の下ではほとんどのバリウムは炭酸塩の形態であるか又は水酸化物の形態でありうるということが理解される。当業者であれば、酸化物以外のバリウム種に応じて上記反応スキーム及び排気ストリームの触媒コーティングのシーケンスを適合させることが可能である。

【 0 0 0 6 】

特開平8-117601号は、複合酸化物MO・nAl₂O₃(M:アルカリ土類金属)を含むNOx吸収触媒を開示しており、ここで組成比nは好ましくはn=0.8~2.5の範囲である。実施例では、MOはMgOであったが、ここでnは0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0であり、n=1.5の値は純粋相の産物を生じる。得られたMgO・nAl₂O₃産物は、アルカリ金属のカリウム又はリチウム、白金及びロジウムの両方又はパラジウム単体、及びバリウムと組み合わせられてNOx吸収触媒を生成する。

【 0 0 0 7 】

米国特許第6,350,421号は、大面積の支持物質に、アルカリ土類金属のマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウム、及びアルカリ金属のカリウム及びセシウムの酸化物、混合酸化物、炭酸塩又は水酸化物の形態で、窒素酸化物の少なくとも1つの貯蔵成分を有する窒素酸化物貯蔵物質を開示している。支持物質は、ドーパされた酸化セリウム、セリウム/ジルコニウム混合酸化物、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムなどでありうる。酸化セリウムドーパントの目的は、酸化セリウムの特定の表面積を安定化することである。ドーパントは、ケイ素、スカンジウムなどから選択される。大多数の例では、ドーパントはジルコニウムであり、貯蔵成分の支持体はセリウム/ジルコニウム混合酸化物である。代表的な例は、3つの粉末:セリウム/ジルコニウム混合酸化物上のバリウム;酸化アルミニウム上の白金;及び酸化アルミニウム上のロジウムからなる。純粋な酸化セリウム上のバリウムが参照例で使用されている(米国特許第6,350,421号、比較例4)。

【 0 0 0 8 】

欧州特許公開第1317953号は、特開平8-117601号及び米国特許第6,350,421号の教示を組み合わせたNOx吸収触媒を開示している。特に、触媒は、白

10

20

30

40

50

金及びパラジウム的一方又は両方及び、酸化セリウム又はセリウム/ジルコニウム混合酸化物などのセリウム混合酸化物などの金属酸化物に支持された酸化物、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムの炭酸塩又は水酸化物、アルカリ金属、希土類金属またはこれらの混合物などの窒素酸化物貯蔵成分を支持する酸化マグネシウムと酸化アルミニウムの均質な混合酸化物を、この混合酸化物の総重量に基づき1から40wt%の濃度で含む。酸化セリウム又はセリウム混合酸化物の支持物質上に固定される窒素酸化物貯蔵成分としてのストロンチウム又はバリウムの使用は、特に有益であるとされている。さらに白金(Catalyst C1bを参照)又はパラジウム(Catalyst C2bを参照)の部分的な量を窒素酸化物貯蔵物質に直接堆積させてよい。再生段階の間、脱着された窒素酸化物のなるべく完全な転換を獲得するために、別の支持物質、好ましくは任意の安定化アルミナに支持されたロジウムを添加するのが有益であるといわれている。

10

【0009】

国際公開第2005/092481号は、欧州特許公開第1317953号の窒素酸化物貯蔵物質のバリエーションを開示しており、該バリエーションは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルカリ金属、希土類金属及びこれらの混合物からなる群より選択される元素の貯蔵化合物をベースとする窒素酸化物貯蔵物質を含み、ここで酸化セリウムでドーブされた均質のマグネシウム-アルミニウム混合酸化物が貯蔵化合物と白金の支持物質であり、ここで白金は化合物とは別の(酸化活性成分と呼ばれる)酸化セリウムでドーブされた均質のマグネシウム-アルミニウム混合酸化物上か、又は貯蔵化合物と同じ酸化セリウムでドーブされた均質のマグネシウム-アルミニウム混合酸化物が貯蔵化合物上のいずれかに存在する。白金が貯蔵化合物と同じ酸化セリウムでドーブされた均質のマグネシウム-アルミニウム混合酸化物が貯蔵化合物上に存在する場合は、窒素酸化物貯蔵物質は、セリウムベースの酸素貯蔵物質、特にCe-Zr混合酸化物を含む。白金に加えてパラジウムが酸化活性成分に担持されうる。貯蔵触媒の再生の間脱着される窒素酸化物を極めて完全に転換させるためには、ロジウムは任意安定化された酸化アルミナなどの別の支持物質に担持されうる。特定の例では、セリウムベースの酸素貯蔵物質に支持された白金族の金属はなく、そのような提言も特にない。

20

【0010】

国際出願第2008/067375号は、熱エージングに耐性があるといわれるNOx貯蔵物質及びトラップを開示している。窒素酸化物貯蔵触媒は、酸化バリウムなどのアルカリ土類酸化物を有し支持するセリア粒子を含む窒素酸化物貯蔵物質を含む、基体のコーティングを有し、セリアの晶子サイズは約10から20nm、アルカリ土類酸化物の晶子サイズは約20から40nmである。コーティングはさらに触媒成分を含み、該触媒成分は耐熱酸化物粒子(すなわちセリア粒子ではなく)に支持された少なくとも1つの白金族金属のメンバーを含む。実施例での使用にスクリーンされる耐熱酸化物粒子としては、酸化セリウムでドーブされたアルミナ又は酸化セリウムと酸化ジルコニウムの混合物、例えば90%の Al_2O_3 、10%の CeO_2 ; 82%の Al_2O_3 、11%の CeO_2 、7%の ZrO_2 ; 及び80%の Al_2O_3 、20%の CeO_2 が挙げられる。しかし、試験された耐熱酸化物はいずれも酸化セリウムベースではない。

30

【0011】

米国特許第2002/0053202号は、第1フロースルー基体モノリスに配置した H_2 供給触媒(Pt/CeO_2)と可溶性有機分(SOF)吸着酸化触媒($Pt/La-SiO_2$)の混合物及び第1基体モノリスの下流に配置した第2フロースルー基体モノリスに配置したNOx吸着触媒($Ba/Pt-Rh/Al_2O_3$)を備えたディーゼルエンジンの排気ガス浄化システムを開示している。

40

【0012】

国際出願第2004/025093号は、NOx吸収剤、少なくとも1つの卑金属プロモーターと会合した第1支持物質に支持されたパラジウム及び第2支持物質に支持された白金を含む基体モノリスを開示している。卑金属プロモーターは、マンガン、鉄、銅、すず、コバルト又はセリウムの酸化物などの還元可能な酸化物であり、第1支持物質上に分

50

散されてもよく、又は支持物質自体が粒子状のバルクの還元可能な酸化物であってもよい。NO_x吸収剤は、少なくとも1つのアルカリ金属、少なくとも1つのアルカリ土類金属、少なくとも1つの希土類金属、例えばランタン又はイットリウム又はこれらの任意の2つ以上の組合せでありうる。特定の実施態様では、NO_x吸収剤はPtとRhの両方を含み、RhはNO_x吸収剤の下流に配置されうるがNO_xのN₂への還元を触媒する。一実施態様では、支持されたPt成分は第1層に存在し、支持されたPd成分及び会合した少なくとも1つの卑金属プロモーターは第1層を覆う第2層に存在する。あるいは、全成分は一つのウォッシュコート層に存在しうる。基体モノリスは、フロースルー基体モノリス又はフィルターでありうる。

【0013】

歴史的に、車両のディーゼルエンジンは、4つの特徴：燃料効率；NO_x排出制御；パワー出力；及び微粒子物質の制御、のいくつかの組合せを満たすように設計されている。初期の排出基準は、一酸化炭素と炭化水素の許容可能な排出量を制限し、基準を満たすためディーゼル酸化触媒の装備を義務づけた。ユーロ5の開始により、排出基準は、エンジンを調整してNO_x排出を制御し、排気システムにフィルターを設けて微粒子物質を捕集する（いわゆるNO_x/微粒子物質トレードオフ）ことで最も容易に満たされた。ユーロ6及び米国での提案では、追加で触媒ベースのNO_x除去戦略が必要であろうと、フィルター無しで（現在は微粒子数排出を低減する要件を含む）微粒子排出基準を満たすことは困難と考えられる。従って、欧州排出基準遵守のために使用される、フィルター非存在下でフロースルー基体モノリス上のNO_x吸収触媒を含む排気システムを想到することは可能ではあるが、一般には、フロースルー基体モノリス上にNO_x吸収触媒を含むシステムがフィルターとの何らかの組合せで使用されるか、又はNO_x吸収触媒が例えばウォールフローフィルターなどのフィルタリング基体モノリスにコートされることが予想される。

【0014】

小型ディーゼル車の典型的な排気システムの構成は、フロースルー基体モノリス上のNO_x吸収触媒及びその下流に配置された触媒加工を施したスートフィルター（CSF）を備える。このようなシステムで使用されるNO_x吸収触媒の開発に関する典型的な問題としては、低温下、比較的高い流量と比較的高い炭化水素排気ガス条件下でのNO_x貯蔵とNO_x再生が挙げられる。現代のディーゼル自動車は一般に、NO_x排出をよりよく制御するために排気ガス再循環（EGR）として知られる設計対策を使用し、ここで排気ガスの一部分が、内部プログラムされたエンジンスピード/ロードマップの少なくとも幾らかの間、エンジン吸気口に循環される。EGRのために排気ガスが取られる排気システムのポイントは、上記の問題の一因となっている。典型的な構成ではCSFの下流からEGR排気ガスを取っており、いわゆる低圧（又は「ロングループ」）EGRと呼ばれる。

【0015】

酸化マグネシウムと酸化アルミニウムの均質な混合酸化物（すなわちアルミン酸マグネシウム）に支持された第1成分のPtPd及び欧州特許出願第1317953号の実施例及び表3のCe-Zr混合酸化物に支持された第2成分のバリウム化合物を含むNO_x吸収触媒の活性を調査した。各成分を別々に準備した。第1と第2成分が別々に準備され、触媒成分が物理的に混合されると、再構成された触媒の新鮮なNO_x貯蔵活性のNO_x貯蔵率は低いことが見いだされた。しかし、別々に準備した成分をウォッシュコートで組み合わせると、NO_x貯蔵活性は著しく向上した。

【0016】

驚くべきことに、実質的に窒素酸化物貯蔵物質を有さないバルクの還元可能な酸化物に支持されたPt、Pd又はPtとPd両方の組合せを含むNO_x吸収触媒が、有益な活性NO_x吸収触媒を提供することが見いだされた。我々は特に、本発明によるNO_x吸収触媒は特に、(i) NO_x吸収触媒が（新鮮な活性と比べて）老化している場合に脱着NO_x及びリッチな排気ガスに含まれるNO_xを転換し(ii) リーン排気ガス中の一酸化炭素及び炭化水素を比較的低温で酸化する活性があることを見いだした。バルクの還元可能

10

20

30

40

50

な酸化物の好ましい実施態様には、バルクの酸化セリウム (CeO_2 又はセリアとも呼ばれる) 又はバルクの混合酸化物又は酸化セリウムベースの複合酸化物が含まれる。本発見の一態様は、バルクの還元可能な酸化物に支持された Pt、Pd 又は PtPd が、排気ガスが酸化可能な成分で濃縮されるので水性ガスシフト反応 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (緩やかな発熱)) を通じて相当な発熱及び / 又は水素ガス (H_2) を生成し、該発熱が NO_x 吸収触媒に触媒される他の所望の反応を促進することにあると考えられる。

【発明の概要】

【0017】

本発明は、1 または複数のウォッシュコート層でコートされ、耐熱支持物質に支持された窒素酸化物貯蔵成分、少なくとも1つの貴金属及び分散した希土類酸化物を含む第1成分と、窒素酸化物貯蔵物質を実質的に有さないバルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属を含む第2成分とを含む基体モノリスを有する NO_x 吸収触媒であり、ここで第2成分中に存在する貴金属が Pt、Pd 又は Pt と Pd 両方の組合せを含み、バルクの還元可能な酸化物はマンガ、鉄、コバルト、銅、すず又はセリウムのうち少なくとも1つを含む酸化物、複合酸化物又は混合酸化物である。

10

【発明の詳細な説明】

【0018】

ここではセリア (又は任意他の成分) などの還元可能な酸化物を指す「バルク」という用語は、セリアがその固体粒子として存在することを意味する。これらの粒子は通常非常に細かく、少なくともおよそ90パーセントの粒子の粒径が約0.5から15ミクロンである。「バルク」という用語の意図は、セリアなどの還元可能な酸化物が、耐熱支持物質上に、例えば硝酸セリウムの溶液から支持物質に含浸されるか又は成分の何か他の液体分布により「分散され」、次いで乾燥焼成されて含浸された硝酸セリウムを転換し、耐熱支持体表面にセリア粒子を分散させた状況と区別することである。得られたセリアはこうして耐熱支持体の表面層の上及び多かれ少なかれ内部に「分散する」。分散したセリアはバルクの形態では存在しないが、これはバルクのセリアがセリアの細かい固体粒子を有するからである。分散はまた、ゾル、すなわち、例えばセリアのナノメートルスケールで細分割した粒子の形態をとりうる。

20

【0019】

本発明によると、耐熱支持物質に支持された窒素酸化物貯蔵成分、少なくとも1つの貴金属及び分散した希土類酸化物を含む第1成分と、実質的に窒素酸化物貯蔵物質を有さないバルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属を含む第2成分とを含む1つまたは複数のウォッシュコート層でコートされた基体モノリスを有する NO_x 吸収触媒が提供され、ここで第2成分中に存在する貴金属は、Pt、Pd 又は Pt と Pd 両方の組合せを含み、バルクの還元可能な酸化物は、マンガ、鉄、コバルト、銅、すず又はセリウムのうち少なくとも1つを含む酸化物、複合酸化物又は混合酸化物である。

30

【0020】

反応(1)から(4)に関して上述したように、 NO_x の貯蔵、放出及び還元のプロセスは、(a) NO_x 貯蔵と、(b) NO_x 放出及び還元の段階に分けることができる。本発明の NO_x 吸収触媒はいずれの段階にも有益である。

40

【0021】

NO_x の放出及び還元の段階に関しては、驚くべきことに、老化に次いで例えばリッチパーズの間、 < 300 のリッチ条件下での NO_x 転換を担うと広く考えられているロジウム成分は、第2成分の還元可能な酸化物に支持された白金及び / 又はパラジウムよりも NO_x 還元活性が低いことが見いだされた。当業者であれば、オンサイクルの、例えば MVEG-B のディーゼル排気ガス温度は、一般にオンサイクルのガソリン排気ガス温度よりも低いことがわかるであろう。このように、排気ガス低温での NO_x 還元活性はディーゼル用途では重要である。我々の調査では、リッチ条件下では、バルクの還元可能な酸化物が CeO_2 の場合の老化した第2成分の NO_x 転換活性は、 < 300 で、PtPd / $\text{CeO}_2 > \text{Pd} / \text{CeO}_2 > \text{Pt} / \text{CeO}_2 >$ 支持された Rh 成分であることが見いださ

50

れた。一般に、支持されたRh成分は、NACが新鮮であり、ディーゼル排気ガスの温度が例えば>300などの高温の場合、第2成分よりも高活性であることが見いだされた。

【0022】

いかなる説に束縛されることもなく、この効果は、リッチパージの間NOx脱着率が増加した結果、おそらくはPt-、Pd-又はPtPd/バルクの還元可能な酸化物、例えばCeO₂などの成分により生成される発熱及び/又はH₂が増加した結果であると考えられる。また、この発熱及び/又はH₂の生成効果は、パージ後の貯蔵改善に貢献するが、これはおそらくは新たなNOx脱着サイクルが開始する前にNOx貯蔵容積をより完全に「空にする」のを支援するからであろう。

10

【0023】

NOx貯蔵段階については、上記(1)の反応が促進されるように、一酸化炭素及び炭化水素の除去が重要であることが見いだされた。これは、低い温度で正味のCO及び炭化水素の酸化が正味のNO酸化よりも選択的に起こるからである(競合反応は、NO₂+CO→CO₂+NO(容易); NO₂+“HC”→H₂O、CO₂+NO(約100で生じる); 及びNO₂+微粒子物質→NO+COを含む)。驚くべきことに、我々は、バルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属と接触する窒素貯蔵物質は、第2成分がCO及びHCを酸化する活性を減ずることを見いだした。第2成分を実質的にNOx貯蔵物質なしとすることにより、NOx貯蔵プロセスが促進されるのみならず、触媒が排気ガス中のCOと炭化水素を転換する全体的活性が改善されたが、これはユーロ5又はユーロ6などの関連排出基準の遵守に重要である。

20

【0024】

実施態様では、第1成分と第2成分は同じウォッシュコート層中に存在する。この実施態様の好ましい構成では、第1成分はウォッシュコート層の第2成分とは別のゾーンに存在する。

【0025】

代替の実施態様によると、第2成分は第1成分とは別の層に存在する。この代替の実施態様の好ましい実施態様では、第1成分を有する層は、バルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属を含む第4の成分を含み、ここで第2成分に存在する貴金属は、Pt、Pd又はPtとPd両方の組合せを含む。特に、バルクの還元可能な酸化物はマンガン、鉄、コバルト、銅、すず又はセリウムのうち少なくとも1つを含む酸化物、複合酸化物又は混合酸化物でありうる。

30

【0026】

また、特定の実施態様では、貴金属/還元可能な酸化物、例えばPd/CeO₂又はPtPd/CeO₂は、NOx吸収触媒の受動的なNOx貯蔵に貢献することも見いだされた(国際出願第2008/041470号参照)。

【0027】

第2成分は、例えばバルクのセリア支持体上の貴金属塩などの初期湿式含浸、固体化学又は共沈などを含む標準的手法を用いて得られうる。欧州特許公開第0602865号によると、共沈により特に活性な触媒が得られている。

40

【0028】

例えばセリアなどのバルクの還元可能な酸化物に白金と組合せて支持されたパラジウムの存在は、白金成分(が存在するところ)の焼結を回避するというさらなる利点を提供しうる。Ptは、反応(1)で高活性なので、NOx吸収触媒活性で重要な役割を果たす。しかし、使用中Ptは焼結しうるので、表面積が減少し、結果としてその触媒活性も低下する。PtとPdを組み合わせることでPtの表面積が維持できる結果、NO₂の産生がより安定し、従ってNOx吸収触媒が使用により老化しても触媒活性が維持される。しかし、驚くべきことに、バルクの還元可能な酸化物上にPdが存在する場合、PdはNOx貯蔵を促進できることが見いだされた。

【0029】

50

特定の実施態様によると、第2成分中に存在する実質的に唯一の貴金属は、Pd又はPtとPd両方の組合せである。関連の実施態様によると、第2成分中に存在する貴金属は、基本的にPd又はPtとPd両方の組合せからなる。関連の別の実施態様によると、第2成分中に存在する貴金属は、Pd又はPtとPd両方の組合せからなる。

【0030】

NO_x貯蔵を促進する別の考察としては、十分なNO酸化が生じてNO_x貯蔵の主要反応（反応（2））が生じうる十分な触媒量及び／又は酸化活性が挙げられる。

【0031】

実施態様では、バルクの還元可能な酸化物は、MnO₂、Fe₂O₃、CuO、CoO、SnO₂及びCeO₂である。これらのうち、CeO₂又はCeO₂ベースの混合酸化物又は複合酸化物が好ましい。

10

【0032】

産物の熱水安定を増大させるために、バルクの還元可能な酸化物に、貯蔵物質の総重量に基づき、0.5から80wt%のジルコニウム、ケイ素、スカンジウム、イットリウム、ランタン及び希土類金属又はこれらの混合物からなる群より選択される元素の少なくとも1つの酸化物がドーブされうる。しかし、我々は、セリア-ジルコニア混合酸化物において、還元可能性（例えば昇温還元法などで測定される）もまた、パージの間NO_xを支援するのに重要でありうることを見いだした。ここで、例えば90モル%の高Ceや例えば30モル%などの低Ceを有する他の混合酸化物よりも、Ceのモル%成分が約60%のセリア-ジルコニア混合酸化物のほうが還元性が高く、NO_x還元プロセスを促進する

20

【0033】

別の実施態様では、バルクの還元可能な、マンガン、鉄、コバルト、銅、すず又はセリウムのうち少なくとも1つを含む混合酸化物又は複合酸化物はさらに、酸化ジルコニウムを含み、ここで混合酸化物又は複合酸化物のジルコニウム成分は、混合酸化物又は複合酸化物の総重量に基づき、任意で1から25wt%である。好ましいバルクの還元可能な混合酸化物又は複合酸化物は、酸化セリウム／酸化ジルコニウム及び酸化マンガン／酸化ジルコニウムを含む。

【0034】

第1成分中の耐熱支持物質は、アルミナ、マグネシア、非晶質シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニア、モレキュラーシーブ又は混合物、これらの任意の2つ以上の複合酸化物又は混合酸化物でよく、好ましくは均質のアルミン酸マグネシウムである。本発明のNO_x吸収触媒で使用するのに均質のアルミン酸マグネシウムを数多く調査し、均質のアルミン酸マグネシウムがMgO・nAl₂O₃、n=1.5として示される場合が好ましいことを見いだした。特に好ましいアルミン酸マグネシウムは、nが4の場合である。

30

【0035】

我々は、第1成分の分散した希土類酸化物は、パージの間NO_xのスリップ低減を支援しうることを見いだした。我々の調査では、リッチ排気ガスの希土類酸化物（バルク又は分散）は、緩やかな発熱反応である水性ガスシフト反応を通じて水素を生成できることが示されている。反応（3）と（4）に関して上記説明したように、NACは、吸着NO_xを含むNACが通常の運転条件よりも酸素が低濃度の、例えば理論空燃比がリッチな排気ガスと接触することで再生される。しかし、排気ガスがリッチな間はNO_xはNACに吸着されない。我々は、第1成分から例えば分散した酸化セリウムなどの分散した希土類酸化物を、及び／又は第2成分の例えばセリアなどのバルクの還元可能な酸化物を除去することで、リッチパージの間NACが本発明のNACよりも多くのNO_xを大気中にスリップさせることを見いだした。

40

【0036】

我々はまた、第1成分の分散した酸化セリウムの存在が、特にPt/Pdとの組合せで、約550より高温でNCAの脱硫酸化を促進することを見いだした。NACにNO_xを吸着するプロセスの問題点は、SO₂がNO_xの吸着と類似の機構でNACに吸着され

50

ることである。しかし、困難なのは、例えば吸着された硫酸バリウムなどの SO_x は、例えば吸着された窒化バリウムなどの NO_x よりも一般に熱水安定であり、通常の NO_x パージの間除去されないことである。これが意味するところは、エンジン燃料と潤滑剤に存在する硫酸塩がこれをブロックするNACの活性部位に吸着されることがあり、時間の経過に伴いNACの当初の目的を果たす能力が損なわれる、ということである。 NO_x 吸着活性を維持するために、NACを有する排気システムは通常、脱硫酸化レジームを断続的に駆動する構造になっており、NACは通常の NO_x パージの間よりも高温及び/又はリッチな排気ガスに曝される。しかし、このような脱硫酸化レジームは燃料ペナルティを伴う。NACが脱硫酸化する温度を下げることで、このような燃料ペナルティを有利にも低減することができ、ドライバーと車両メーカーにとって有益である。

10

【0037】

第1成分中の分散した希土類酸化物は、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ランタン、サマリウム及びこれらの混合物からなる群より選択される元素の酸化物を含む。好ましくは、希土類酸化物は、酸化セリウム及び/又はプラセオジウムであり、最も好ましくは酸化セリウムである。

【0038】

本発明で使用される窒素酸化物貯蔵成分は、アルカリ土類金属、例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム及びストロンチウム、カリウムやセシウムなどのアルカリ金属、希土類金属及びこれらの任意の2つ以上の組合せからなる群より選択してよく、バリウムとストロンチウム的一方または両方が好ましく、特にバリウムが好ましい。 NO_x 貯蔵成分を耐熱支持物質に固定する方法は当分野で知られており、初期湿式含浸などの含浸及び乾燥、任意で噴霧乾燥、共沈、固体化学などが含まれる。

20

【0039】

特定の実施態様によると、第1と第2成分の一方または両方が白金とパラジウム両方の組合せを含み、第1及び第2成分のPt:Pdの組合せの総質量比が、一定の白金族金属コストで3であり：3:1、例えば2:1、1.5:1または1:1である。Ptを除去しすぎると NO 酸化が好ましくなく低下するが、これは NO_x 貯蔵のキーであり(上述の反応(1)と(2)を参照)、我々は、一定の貴金属コストでPdのPtに対する質量比を増加させると、高温エージング後のリッチな NO_x 活性が増強されうることを見いだした。この効果はPtとPdを合金にした結果生じると考えられる。

30

【0040】

請求の発明で協働的に組み合わせられると我々が確信している効果をいくつか要約すると、第1成分は(i)CO及び炭化水素を酸化してこれらの種の関連排出基準を満たす；(ii) NO 酸化と NO_x 貯蔵に貢献する(反応(1)と(2)) (iii)発熱生成(例えば $\text{CO} + (\text{O}_2) \rightarrow \text{CO}_2$)の結果として活性リッチパージの間 NO_x の放出及び/又は H_2 生成(水性ガス反応由来)；(iv) NO_x 還元(H_2 生成により促進される)；及び(v)アンモニア(NH_3)の生成、おそらく H_2 生成によるものであり、適切な下流の選択的触媒の還元触媒、例えばCuCHA上で NO_x を減ずるのに使用されう。

【0041】

第2成分は(a)同じくCO及び炭化水素を酸化する；(ii)リーンな NO_x 貯蔵を提供する；(iii)(PGMと NO_x 貯蔵物質の相互作用を通じて) NO_x 放出を促進する；(iv)パージの間 NO_x スリップ低減を支援する；(v)追加の H_2 生成を通じて550より高温でNACの脱硫酸化を増強しう。

40

【0042】

特定の実施態様では、 NO_x 吸収触媒は、複数の層を有し、ここで下層は第1成分を有し、耐熱支持物質に支持された下層を覆う層は、ロジウムを含む第3成分を含む。ロジウム支持物質は、任意で1または複数の希土類元素でドーブされた酸化ジルコニウムベースの酸化セリウム及び複合酸化物又は混合酸化物ベースのアルミナ、複合酸化物又は混合酸化物からなる群より選択されう。好ましい複合又は混合酸化物は酸化セリウムベースであり、セリア/ジルコニア混合酸化物を含む。しかし、NAC活性を改善するには、ジル

50

コニアベースの複合又は混合酸化物を使用してゾル（例えばセリアゾル）などの還元可能な酸化物と組み合わせるのが好ましい。支持されたRh成分は一般に、新鮮なNO_x吸収触媒中で、及び老化したNO_x吸収触媒中では約300より高温で、NO_x低減を促進する活性がある。

【0043】

第1と第2成分が同じウォッシュコート層内で組み合わせられる場合、NO_x貯蔵成分が第1成分から第2成分へ移動するのを阻止することは困難でありうる。NO_x貯蔵成分の移動を阻止する一方法は、例えば噴霧乾燥などによりNO_x貯蔵成分を耐熱支持物質に事前に固定し、次いで注意深くウォッシュコート層のpHをNO_x貯蔵成分の等電点に調節し維持することで、実質的にNO_x貯蔵成分がその支持体から移動するのを回避する（事前固定した場合でも）。もちろんこの方法は使用されるpHがウォッシュコート層内で他の成分の移動を促進しない場合のみ利用可能である。

10

【0044】

NO_x貯蔵成分と同じ層に配置されたバルクの還元可能な酸化物に支持されたPt及び/又はPdとNO_x貯蔵成分の接触が避けられない場合は、我々は第2成分をNO_x貯蔵成分とは別の層、例えばNO_x貯蔵成分を含む層を覆う層か、NO_x貯蔵成分と同じ「レベル」ではあるがNO_x貯蔵成分と隔離された別の区画などに配置するほうが良いと考える。

【0045】

第2成分が第1成分とは別の層に配置され、第3成分を含む層も存在する場合、好ましくは第2成分層は第3成分層を覆う、すなわち最下層（基体モノリスに直接コートされる層）は第1成分を含み、これを上述の第3成分含有層が覆い、外層が第2成分を含むようにする。我々は、250で、3層NAC構造（ここで第1（下）層がPtPd、Ba、バルクのCeO₂及び分散したセリア（セリウム塩からの）を含み、第2層触媒がロジウムを支持するセリア-ジルコニア混合酸化物を含み、第3層（ロジウム層の上）がPt/CeO₂を含む）では、NO_xパージの間、同じNACだが第3層を有さないNACよりも向上したNO_x転換が示されることを見いだした。しかし、325では、2つの触媒の間にNO_x転換の実質的な差はなかった。

20

【0046】

発明者らは、250でNO_x転換を担ったのは、Rh/CeZrO₂ではなく、実質的に窒素酸化物貯蔵物質を有さないPt/CeO₂であったと考えた。この説を試験するため、同一ではあるがロジウムを除く3層触媒を作製した。250で触媒のNO_x還元活性を比較すると、NO_xパージの間同様のNO_x還元活性を有することが見いだされた。従って、実質的に窒素酸化物貯蔵物質を有さないバルクの還元可能な酸化物に支持された貴金属の存在は、NO_x還元性能に有益であるとともに、NO酸化を促進し、NO_x貯蔵にも有益であると結論づけられる。

30

【0047】

当業者であれば、例えば出願人の国際出願第99/47260号を使用して、基体モノリスに1つまたは複数の区画を形成する方法、すなわち、（a）基体上に収容手段を配置し、（b）該収容手段の中に所定の量の液体成分を配量し、順番は（a）の次に（b）でも（b）の次に（a）でもよく、（c）圧力が真空圧をかけることにより該液体成分を支持体の少なくとも一部分に引き込み、支持体内の該量の実質的にすべてを保持する各ステップを有する方法を知っている。

40

【0048】

2つ以上の層を有する実施態様では、第1成分を含む下層を覆う層は少なくとも1つのモレキュラーシープを含みうる。このような好ましい構成は3層を有し、ここでモレキュラーシープを含む層は、下層を有する層と第3成分を有する層の間に配置される。この構成は下層の貴金属がパラジウムを有する場合特に有益である。これは、パラジウムがロジウムの触媒的還元活性を毒しうるからである。我々は、下層とロジウムを含む層の間に存在するモレキュラーシープは、特定のウォッシュコート組成において、実質的にパ

50

ラジウムがロジウムに接触するのを阻止しうることを、すなわちパラジウムがモレキュラーシープ層内に保持されることを見いだした。もちろん、後者の配置では、モレキュラーシープをロジウムを含む層に配置することも可能である。モレキュラーシープ層の代わりに又は加えて、Pdの移動は、Pd塩と嵩高い配位子の錯体を使用して、又は貴金属塩を適切に選択することで、ウォッシュコートのpHが貴金属塩の等電点であるか等電点に近似できるようにし、金属の移動を低減又は回避することで阻止されうる。

【0049】

3層を有する別の構成では、モレキュラーシープを含む層が、第3成分を含む層を覆う。我々はこの構成が着火時のHC貯蔵を促進し、COの酸化をより効果的に触媒することを見いだした。

10

【0050】

好ましいモレキュラーシープは、CHA及びBEAフレームワークを有するものを含み、銅及び/又は鉄などの促進金属を含みうる。

【0051】

モレキュラーシープはまた、SAPO-34 (CHAの一種)などのシリコアルミノホスフェート (SAPO) を含みうる。SSZ-13 (これもCHAの一種)などのアルミノケイ酸塩ゼオライトも使用されうる。我々は、最外層にモレキュラーシープがある構成の銅促進されたモレキュラーシープは、この触媒が高温リッチ条件の間NO_xをよりよく処理できるという点において、特に有益であることを見いだした。この点で、Cu/SAPO-34はCu/SSZ-13よりも活性が高く、我々は、SAPO-CHAフレームワークのリン酸が、フレームワーク内の活性部位の銅の位置Cuで役割を果たしていると推測する。

20

【0052】

別の態様によると、本発明のNO_x貯蔵触媒を有するリーンバーン内燃エンジン用排気システムが提供される。

【0053】

別の態様によると、本発明の排気システムを有する車両が提供される。

【0054】

別の態様によると、本発明は、リーンバーン内燃エンジンの排気ガスを処理する方法を提供し、該方法は、一酸化窒素を含むリーン排気ガスを本発明のNO_x吸収触媒と接触させるステップと、断続的にNO_x吸収触媒を濃縮 (ラムダ > 1 (だが通常のエンジン運転条件よりもリッチ)、ラムダ = 理論空燃比又はラムダ < 1を含む) 排気ガスと接触させるステップを有する。

30

【0055】

以下の例は本発明の単なる例示である。当業者であれば、本発明の精神と請求項の範囲内で多くの変形を認知しよう。

【実施例】

【0056】

実施例1：触媒された基体の準備

比較基体1A：1平方インチあたりのセル数 (cpsi) 400個のフロースルーコーゼライト基体モノリスを (1) 94 g / ft³ のPt及び19 g / ft³ のPd、2 g / in³ のセリウム分散アルミナ、1 g / in³ の粒子状セリア及び400 g / ft³ のBa；及び (2) 希土類元素でドーブされた0.5 g / in³ 85 wt. %のジルコニアに支持された10 g / ft³ のRhを含むNO_x吸収触媒の配合物でコートする。NO_x吸収触媒を国際出願第99/47260号に開示の方法を用いて新しい基体モノリスにコートし、次いで100 で30分強制空気乾燥した後500 で2時間焼成する。

40

【0057】

基体1B：1平方インチあたりのセル数 (cpsi) 400個のフロースルーコーゼライト基体モノリスを (1) 84 g / ft³ のPt及び19 g / ft³ のPd、1 g / in³ のセリウム分散アルミナ、1 g / in³ の粒子状セリア及び400 g / ft³ のBa； (

50

2) さらに $1 \text{ g} / \text{in}^3$ の粒子状セリアに支持された $10 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Pt ; プラス (3) 希土類元素でドーブされた $0.5 \text{ g} / \text{in}^3$ 85 wt. % のジルコニアに支持された $10 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Rh を含む NOx 吸収触媒の配合物でコートする。NOx 吸収触媒を国際出願第 99 / 47260 号に開示の方法を用いて新しい基体モノリスにコートし、次いで 100 で 30 分強制空気乾燥した後 500 で 2 時間焼成する。

【0058】

基体 1C : 基体 1C を、NOx 吸収触媒配合物の第 1 成分が $74 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Pt を有し第 2 成分が $20 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Pt を有することを除いて基体 1B の手順に従い準備する。

【0059】

基体 1D : 基体 1D を、NOx 吸収触媒配合物の第 1 成分が $64 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Pt を有し第 2 成分が $30 \text{ g} / \text{ft}^3$ の Pt を有することを除いて基体 1B の手順に従い準備する。

【0060】

実施例 2 : NOx 試験

ディーゼルエンジンの排気に似せて合成ガス流を使用し、合成ガスリグ上 250 で実施例 1 の基体の NOx 貯蔵試験を行う。リーン - リッチサイクルは、リーンが 210 秒の後 30 秒のリッチである。結果は表 1 に示され、本発明の基体はリーン条件では NOx 貯蔵が非常に高く、リッチ条件の間は NOx スリップがかなり低いことを証明している。NOx スリップが低いことは、リッチ / 再生段階の間、脱着された窒素酸化物がより完全に転換されることを現している。

【表 1】

表 1 : NOx 貯蔵及びスリップの結果

基体	リーン期に貯蔵された NOx (g)	リッチ期にスリップした NOx (g)
1A *	0.44	0.021
1B	0.75	0.013
1C	0.70	0.012
1D	0.85	0.007

* 比較例

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 キラム, ケネス デーヴィッド
イギリス国 ハートフォードシャー エスジー 6 1 ピーエヌ レッチワース ガーデン シティ
ー, リッジ ロード 30
- (72)発明者 フェリクス, ノエリア コルテス
イギリス国 パークシャー アールジー 4 8 ディーエル レディング, クィーンズ ロード
32
- (72)発明者 マッケンナ, フィオナ・マイレッド
イギリス国 パークシャー アールジー 1 3 エルエヌ レディング, アミティー ロード 1
1
- (72)発明者 ミリントン, ボール ジェームズ
イギリス国 パークシャー アールジー 1 7 エイチエー レディング, グレート ノリーズ
ストリート 185
- (72)発明者 マウントスティーヴンス, エリザベス ヘーゼル
イギリス国 ハートフォードシャー エスジー 8 9 エイチエックス ロイストン, ザ シャイ
アズ 2
- (72)発明者 スワロー, ダニエル
イギリス国 ベッドフォードシャー エスジー 19 3 ディービー サンディー, リトル グラ
ンズデン, プリムローズ ヒル 37

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特開 2003-210988 (JP, A)
国際公開第 2010/101219 (WO, A1)
特表 2010-507480 (JP, A)
特開 2009-226349 (JP, A)
特表 2011-526203 (JP, A)
特開 2004-209324 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74
B01D53/86, 94