

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-166083

(P2015-166083A)

(43) 公開日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)			
BO1J	29/76	(2006.01)	BO1J	29/76	A	4D048
BO1D	53/94	(2006.01)	BO1D	53/94	228	4G169

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2015-29395 (P2015-29395)	(71) 出願人	505470786 ビーエーエスエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07932、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、100
(22) 出願日	平成27年2月18日 (2015.2.18)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(62) 分割の表示	特願2009-551823 (P2009-551823) の分割	(72) 発明者	コードル, マシュー タイラー アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08690、ハミルトン、ゲーリー ドライ ヴ、9
原出願日	平成20年2月27日 (2008.2.27)	(72) 発明者	ディーテレ, マルティン アメリカ合衆国、ニュージャージー州、07302、ジャージー シティ、ワシン トン ストリート、155
(31) 優先権主張番号	60/891, 835		
(32) 優先日	平成19年2月27日 (2007.2.27)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	12/038, 459		
(32) 優先日	平成20年2月27日 (2008.2.27)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

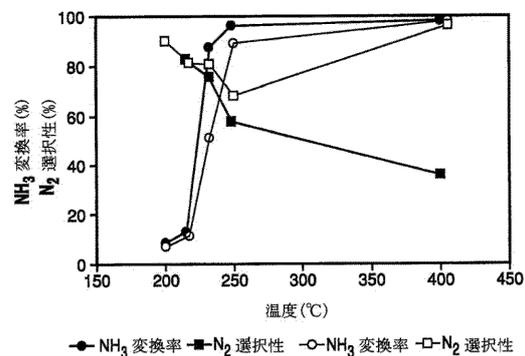
(54) 【発明の名称】 選択的アンモニア酸化用の二官能性触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ディーゼルエンジンや希薄燃焼ガソリンエンジン等の排気流の処理のための触媒、方法、及びシステムの提供。

【解決手段】触媒は、耐光性金属酸化物に担持された白金を含む第一の触媒と、CHA構造を有するゼオライトのイオン交換部位に担持された銅及び鉄から選択される金属を含む第二の触媒を含み、約300 未満の温度でもアンモニアの酸化除去用触媒として効果を有し、水熱養生によりアンモニア酸化効率の大きな低下を示さない。方法の側面では、車両のエンジン排気流をNO_x低減触媒に通過させ、このNO_x低減触媒から出るアンモニア含有排気流をアンモニア酸化触媒に通過させる。

【選択図】 図 8



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ディーゼルまたは希薄燃焼車両の排ガス流中で生産される排出物を処理する方法において、

車両のエンジン排気流を少なくとも一つの NO_x 低減触媒に通過させ、さらに該 NO_x 低減触媒から排出されるアンモニア含有の可能性のある排気流を酸化触媒に通過させる方法であって、

前記酸化触媒は、白金、周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属、耐火性金属酸化物、及びゼオライトを含み、約300未満の温度でアンモニア除去に効果を示し、水熱養生によりアンモニア酸化効率の大きな低下を示さないことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記 NO_x 低減触媒が、SCR触媒、LNT触媒、または該 NO_x 低減触媒からのアンモニアの漏出をもたらす他の NO_x 分解触媒を含んでいる請求項1の方法。

【請求項 3】

前記の NO_x 低減触媒組成物と酸化触媒組成物が、別個の基材上に配置されている請求項1の方法。

【請求項 4】

前記 NO_x 低減触媒および前記酸化触媒が、同一の基材上に配置されている請求項1の方法。

20

【請求項 5】

白金が、前記耐火性金属酸化物上に分布されている請求項1の方法。

【請求項 6】

白金が、前記ゼオライト上に分布されている請求項1の方法。

【請求項 7】

白金が、合計触媒体積に対して約 0.1 g / ft^3 ~ 約 10 g / ft^3 の範囲の量で存在している請求項1の方法。

【請求項 8】

前記周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIB族元素の一つである金属が、前記ゼオライト上に分布されている請求項1の方法。

30

【請求項 9】

前記周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIB族元素の一つである金属が、ゼオライトに対して重量で $0.1\% \sim 5\%$ の範囲の量で前記ゼオライト上に存在している請求項1の方法。

【請求項 10】

前記周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIB族元素の一つである金属が銅である請求項1の方法。

【請求項 11】

前記周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIB族元素の一つである金属が鉄である請求項1の方法。

40

【請求項 12】

前記耐火性金属酸化物が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、及びこれらの物理的な混合物または原子ドープ体等の化合物から選ばれる請求項1の方法。

【請求項 13】

前記基材上の耐火性金属酸化物支持体の総量が、合計触媒体積に対して約 $0.01 \text{ g / in}^3 \sim 2.0 \text{ g / in}^3$ の範囲である請求項1の方法。

【請求項 14】

前記ゼオライトの結晶構造が、CHA、BEA、FAU、MOR、MFIのうちの一つである請求項1の方法。

【請求項 15】

50

ゼオライト中のシリカのアルミナに対するモル比が約 2 ~ 約 250 である請求項 1 の方法。

【請求項 16】

前記基材上のゼオライトの総負荷量が、合計触媒体積に対して約 $0.1 \text{ g} / \text{in}^3 \sim 4.0 \text{ g} / \text{in}^3$ の範囲である請求項 1 の方法。

【請求項 17】

白金と、周期表の VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、または IIB 族元素の一つである第二の金属と、耐火性金属酸化物とゼオライトとを含み、約 300 未満の温度でアンモニア除去に効果を示し、水熱養生によりアンモニア酸化効率に大きな低下を示さないことを特徴とするアンモニア酸化用の触媒。

10

【請求項 18】

白金が、前記耐火性金属酸化物上に分布されている請求項 17 の触媒。

【請求項 19】

白金が、前記ゼオライト上に分布されている請求項 17 の触媒。

【請求項 20】

白金が、合計触媒体積に対して約 $0.1 \text{ g} / \text{ft}^3 \sim 10 \text{ g} / \text{ft}^3$ の範囲の量で存在している請求項 17 の触媒。

【請求項 21】

前記周期表の VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、または IIB 族元素の一つである金属が、前記ゼオライト上に分布されている請求項 17 の触媒。

20

【請求項 22】

前記周期表の VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、または IIB 族元素の一つである金属が、ゼオライトに対して重量で 0.1% ~ 5% の範囲の量でゼオライト上に存在している請求項 17 の触媒。

【請求項 23】

前記周期表の VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、または IIB 族元素の一つである金属が銅である請求項 17 の触媒。

【請求項 24】

前記周期表の VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、または IIB 族元素の一つである金属が鉄である請求項 17 の触媒。

30

【請求項 25】

前記耐火性金属酸化物が、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、及びこれらの物理的な混合物または原子ドープ体等の化合物から選ばれる請求項 17 の触媒。

【請求項 26】

前記基材上の耐火性金属酸化物支持体の総量が、合計触媒体積に対して約 $0.01 \text{ g} / \text{in}^3 \sim 2.0 \text{ g} / \text{in}^3$ の範囲である請求項 17 の触媒。

【請求項 27】

前記ゼオライトの結晶構造が、CHA、BEA、FAU、MOR、MFI のうちの一つである請求項 17 の触媒。

【請求項 28】

ゼオライト中のシリカのアルミナに対するモル比が約 2 ~ 約 250 である請求項 17 の触媒。

40

【請求項 29】

前記基材上のゼオライトの総負荷量が、合計触媒体積に対して約 $0.1 \text{ g} / \text{in}^3 \sim 4.0 \text{ g} / \text{in}^3$ の範囲である請求項 17 の触媒。

【請求項 30】

NO_x を低減する効果を示す上流にある少なくとも一つの触媒と；白金と、周期表の VB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、または IIB 族元素の一つである第二の金属と耐火性金属酸化物とゼオライトとを含み、約 300 未満の温度でアンモニア除去に効果を示し、水熱養生によりアンモニア酸化効率に大きな低下を示さない、アンモニアの除

50

去に効果を示す下流にある酸化触媒と：からなることを特徴とする NO_x 含有排気流の処理システム。

【請求項 3 1】

前記 NO_x 低減触媒が、SCR触媒、LNT触媒、または該 NO_x 低減触媒からのアンモニアの漏出をもたらす他の NO_x 分解触媒を含んでいる請求項 3 0 のエンジン処理システム。

【請求項 3 2】

前記の NO_x 低減触媒組成物と酸化触媒組成物が、別個の基材上に配置されている請求項 3 0 のエンジン処理システム。

【請求項 3 3】

前記 NO_x 低減触媒および前記酸化触媒が、同一の基材上に配置されている請求項 3 0 のエンジン処理システム。

【請求項 3 4】

アンモニアまたはアンモニア前駆体を前記排気流中に定量供給するための計量供給システムを含む請求項 3 0 のエンジン処理システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

内燃機関用の排出物処理用のシステムと触媒、それらの製造方法、およびディーゼルエンジンや希薄燃焼ガソリンエンジンなどの希薄燃焼エンジンでの利用が開示されている。

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン排出物は、一酸化炭素(CO)や、未燃焼または部分燃焼の炭化水素またはこれらの酸化物(HC)、窒素酸化物(NO_x)などのガス状排出物ばかりか、いわゆる粒子または粒子状物質を構成する凝縮相物質(液体や固体)を含む不均一な混合物である。これらの排出成分の一部または全部を無害成分に変換するために、触媒組成物やこのような触媒組成物を担持する基材が、しばしばディーゼルエンジン排出物システムに取り付けられる。例えば、ディーゼル排出物システムは、ディーゼル酸化触媒、すすフィルター、及び NO_x の低減触媒の一つ以上を有していてもよい。

【0003】

希薄排気条件の定置型発生源に用いられる有効性の実証された NO_x 低減技術は、アンモニアの選択的接触還元(SCR)である。このプロセスにおいては、通常卑金属からなる触媒上で、 NO_x (= $\text{NO} + \text{NO}_2$)がアンモニアと反応して窒素(N_2)ができる。この方法では、90%を超える NO_x の還元が可能であり、このため、厳しい NO_x 低減目標を達成するための最良のアプローチの一つである。排気温度が触媒が活性を持つ温度範囲にある限り、SCRは NO_x を効率的に変換する。

【0004】

希薄燃焼エンジン中の NO_x の排ガス目標を達成するために、 NH_3 を用いる NO_x 類の N_2 への還元に興味もたれる。 NH_3 を還元剤として用いる場合、変換が不完全であったり、排気温度が上昇したりすると、車両の排出口から NH_3 が漏出することがある。 NH_3 の漏出を防止するために、排気流中に当量より少ない量の NH_3 を注入してもよいが、 NO_x 変換率の減少が起こることとなる。逆に、 NO_x 変換率を上げるために過剰に NH_3 をシステムに投入してもよいが、その排気をさらに処理して過剰なあるいは漏出する NH_3 を除く必要がある。当量の NH_3 であっても、排気温度が上昇すると、 NO_x 低減触媒上に貯蔵されたアンモニアが放出され、 NH_3 漏出を起こすことがある。白金担持アルミナなどの従来の貴金属系の酸化触媒は、非常に効率的に NH_3 を除去できるが、これらは、望ましい生成物の N_2 に代えて、かなりの量の望ましくない副生成物の N_2O と NO_x を発生させる。したがって、225 °Cほどの低温でも NH_3 酸化に活性を示し、250 °C ~ 400 °Cで約60%を超える N_2 選択性を示す触媒組成物が求められている。

【0005】

また、長期間の車両の通常運転における熱的・化学的・物理的なストレスに対して安定なアンモニア酸化触媒が、例えば典型的なディーゼル用途では最高約450に達する温度に対して安定なアンモニア酸化触媒も求められている。また、車両排出物システムは、例えば微粒子フィルターの熱再生の間のように、800を超える温度で短時間、運転するかもしれない。アンモニア酸化触媒は、これらの短期的な熱的ストレスに対しても安定であることが重要である。このため、これらの長期及び短期ストレスの触媒活性に与える累積効果をまねる加速養生条件が見出されている。このような養生条件の一つは、最高で約10%の水蒸気が存在する大気下に、700～800で5～50時間、触媒を暴露することである。

【発明の概要】

【0006】

本発明の側面としては、排ガス処理用の触媒、方法、およびシステムがあげられる。本発明の一つ以上の実施形態によれば、ディーゼル車両の排ガス流中で生産される排出物を処理する方法が提供される。車両のエンジン排気流を NO_x 低減触媒に通す。 NO_x 低減触媒から排出されるアンモニアを含む可能性のある排気流を酸化触媒に通す。この酸化触媒は、白金と、周期表のVB、VIB、VII B、VIII B、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属と、耐火性金属酸化物とゼオライトとを含んでいる。この酸化触媒は、約300未満の温度、好ましくは250未満の温度で、アンモニアを除去するのに有効であろう。この酸化触媒は、水熱養生によりアンモニア除去性能に大きな低下を示さないであろう。一つ以上の実施形態においては、水熱養生とは、最高約700の温度、具体的には最高約800で、最長50時間、例えば約5～約25時間、大気下で約10%水蒸気の存在下で、触媒を養生させることである。

【0007】

他の本発明の実施形態は、アンモニア酸化用触媒に関する。本触媒は、耐火性金属酸化物またはゼオライト上に担持された白金成分と、白金と周期表のVB、VIB、VII B、VIII B、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属が担持されたゼオライトとの、相補的な機能を有する異なる二つの材料を含んでいる。この第二の金属は、ゼオライト上に、ゼオライト骨格上のイオン交換部位に配位した金属カチオンとして存在していてもよい。担持される白金成分は、高活性で熱安定性であるアンモニア酸化機能を与える。ゼオライト上に担持される第二の金属は、選択的接触還元反応による NH_3 と NO_x の新たな消費経路を与え、触媒の N_2 生産への選択性を増加させる。 N_2 選択性をさらに上げるために、この金属/ゼオライト成分を、低温で白金/耐火性金属酸化物成分による NH_3 酸化で生産された N_2O を N_2 に分解するように設計してもよい。この酸化触媒は、約300未満で、好ましくは250未満の温度でアンモニアを除去するのに有効であろう。この酸化触媒は、最高約700の温度での水熱養生でも、アンモニア除去性能に大きな低下を示さないであろう。一つ以上の実施形態においては、この第二の金属が銅であり、ゼオライト上のイオン交換部位に配位して銅(II)イオンとして存在する。

【0008】

本発明の他の実施形態は、 NO_x を含有する排気流の処理システムに関する。この処理システムは、 NO_x の低減に有効な上流の触媒と、アンモニア酸化に有効な下流の酸化触媒とを含んでいる。この酸化触媒は、白金と、周期表のVB、VIB、VII B、VIII B、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属と、耐火性金属酸化物とゼオライトとを含む。この酸化触媒は、約300未満で、好ましくは250未満の温度でアンモニアの除去に有効であろう。この酸化触媒は、水熱養生を行ってもアンモニア除去性能に大きな低下を示さないであろう。

【0009】

一つ以上の実施形態においては、本方法またはシステムで用いられる触媒である NO_x 低減触媒が、SCR触媒、LNT触媒、または該 NO_x 低減触媒からのアンモニアの漏出をもたらす他の NO_x 分解触媒を含んでいる。一つ以上の実施形態において、これらの NO_x 低減触媒組成物と酸化触媒組成物が、別個の基材上に配置されている。他の実施形態

10

20

30

40

50

では、これらの NO_x 低減触媒および酸化触媒が、同一の基材上に配置されている。

【0010】

一つ以上の実施様態において、白金が耐火性金属酸化物上に分布されている。白金はゼオライト上に分布されていてもよい。一つ以上の実施様態においては、白金が、合計触媒体積に対して約 $0.1 \text{ g / ft}^3 \sim 10 \text{ g / ft}^3$ の範囲の量で存在している。

【0011】

一つ以上の実施様態においては、前記白金と、周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIIB族元素の一つである金属とが、前記ゼオライト上に分布されている。前記金属は、ゼオライトに対して重量で $0.1\% \sim 5\%$ の範囲の量でゼオライト上に存在してもよい。特定の実施様態では、この金属が銅、鉄、またはこれらの混合物である。

10

【0012】

一つ以上の実施様態においては、前記耐火性金属酸化物が、アルミナや、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、またこれらの物理的な混合物または原子ドープ体などの化合物から選ばれる。特定の実施様態においては、前記基材上の耐火性金属酸化物支持体の総量が、合計触媒体積に対して約 $0.01 \text{ g / in}^3 \sim 2.0 \text{ g / in}^3$ の範囲である。一つ以上の実施様態においては、前記ゼオライトが、結晶構造がCHAやBEA、FAU、MOR、MFIのうちの一つを有する。ある実施様態においては、ゼオライト中のシリカのアルミナに対するモル比が約 $2 \sim 250$ である特定の実施様態においては、前記基材上のゼオライトの総負荷量が、合計触媒体積に対して約 $0.1 \text{ g / in}^3 \sim 4.0 \text{ g / in}^3$ の範囲である。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、ある排出物処理システムの実施様態を示す模式図である。

【図2】図2は、以下の二触媒での定常状態での NH_3 酸化の状況を示す：黒符号 = 0.57% のPtを担持する Al_2O_3 、触媒担持量 = 0.5 g / in^3 、Pt負荷量 = 5 g / ft^3 ；白符号 = 0.57% のPtを担持する Al_2O_3 、触媒担持量 = 0.5 g / in^3 、Pt負荷量 = $5 \text{ g / ft}^3 + 2.5 \text{ g / in}^3$ 鉄交換ベータゼオライト ($\text{Fe} = \text{Fe}_2\text{O}_3$ として 1.1% 、 $\text{SAR} = 30$)。 $\text{NH}_3 = 500 \text{ ppm}$ 、 $\text{NO} = 0$ 、 $\text{O}_2 = 10\%$ (空気として)、 $\text{H}_2\text{O} = 5\%$ 、残り = N_2 、 $\text{GHSV} = 100,000 / \text{hr}$ 。実線は、データ点を連結する直線である。

30

【図3】図3は、過渡的な NH_3 酸化の評価のための、パルスランブ NH_3 触媒作動開始試験の際の NH_3 供給口濃度状況と反応器温度状況を示す。ガス組成： $\text{O}_2 = 10\%$ 、 $\text{H}_2\text{O} = 5\%$ 、 $\text{CO}_2 = 5\%$ 、残り = N_2 、 $\text{GHSV} = 100,000 / \text{hr}$ 。

【図4】図4は、パルスランブ触媒作動開始試験により評価された一つの代表的な二官能性アンモニア酸化触媒の瞬間的な排出物の状況を示す。触媒 = 1.8 重量%のPtを担持する $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.0 \text{ g / in}^3$ 、Pt負荷量 = $30 \text{ g / ft}^3 + 0.5 \text{ g / in}^3$ ベータゼオライト。

【図5】図5は、パルスランブ触媒作動開始試験により評価された一つの代表的な二官能性アンモニア酸化触媒の過渡的な排出物の状況を示す。触媒 = 1.8 重量%のPtを担持する Al_2O_3 、 1.0 g / in^3 、Pt負荷量 = $30 \text{ g / ft}^3 + 0.5 \text{ g / in}^3$ ベータゼオライト。

40

【図6】図6は、パルスランブ触媒作動開始試験により評価された触媒中の異なるレベルの鉄交換ベータゼオライトを有する一連の二官能性のアンモニア酸化触媒の NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) に対する選択性を示す。実線は、データの最小二乗回帰直線である。

【図7】図7は、パルスランブ触媒作動開始試験により評価された一連の二官能性のアンモニア酸化触媒において、触媒中の鉄交換ベータゼオライトの量の関数としての表したアンモニアの部分変換率を示す。実線は、データの最小二乗回帰直線である。

【図8】図8は、次の二触媒の定常状態での NH_3 酸化状態を示す：黒符号 = 0.57% のPtを担持する Al_2O_3 、触媒担持量 = 0.5 g / in^3 、Pt負荷量 = 5 g / ft^3 ；

50

白符号 = 0.57%のPtを担持するAl₂O₃、触媒担持量 = 0.5g/in³、Pt負荷量 = 5g/ft³ + 銅交換チャバザイト、触媒担持量 = 2.5g/in³ (銅 = CuOとして2.5%、SAR = 30)。NH₃ = 500ppm、NO = 0、O₂ = 10% (空気として)、H₂O = 5%、残り = N₂、GHSV = 100,000/hr。実線は、データの点を連結する直線である。

【0014】

詳細な説明

本発明の例示的な実施様態をいくつか述べる前に、本発明は、以下の明細書に記載の構成または加工工程の詳細に限定されるものではないことを理解すべきである。本発明には他の実施様態も可能であり、いろいろな方法で実行または実施可能である。

10

【0015】

本明細書および添付の請求項においては、特に明記される場合を除いて、「ある」や「一種の」などの単数で表示される対象物は、複数の対象物をも含むものとする。したがって、例えば、「ある触媒」は、二種以上の触媒の混合物等も含んでいる。本明細書において、「低減する」とは、何らかの方法により量を減少させること意味し、「低減」とは量の減少を意味する。本明細書に見られる「排気流」や「エンジン排気流」は、エンジンからの排出物、及び一種以上の他の触媒システム要素の、特に限定されるわけではないが例えばディーゼル酸化触媒及び/又はすすフィルターの下流の排出物をいうものとする。

【0016】

本発明の一つ以上の実施様態によれば、希薄燃焼またはディーゼル車両の排ガス流中で作られる排出物を処理する方法が提供される。ある実施様態においては、車両のエンジン排気流がNO_x低減触媒中に導かれる。NO_x低減触媒を出る排気流は、アンモニアを含むことがあるため、酸化触媒を通過させられる。この酸化触媒は、白金と、周期表のVB、VIB、VII B、VIII B、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属と、耐火性金属酸化物と、ゼオライトとを含んでいる。この酸化触媒は、約300未満の温度で、好ましくは250未満の温度でアンモニアの除去に有効であろう。この酸化触媒は、大気下で約10%水蒸気の存在下で、最高約700の温度で、好ましくは最高約800の温度で最長50時間処理しても、アンモニア除去性能に大きな低下は示さないであろう。

20

【0017】

一つ以上の実施様態において、本NO_x低減触媒は、選択的接触還元(SCR)触媒、希薄NO_xトラップ(LNT)触媒、または結果的にNO_x低減触媒からアンモニアを排出または漏出させることとなる可能性のあるNO_x分解用の他の触媒を含んでいる。

30

【0018】

このNO_x低減触媒と酸化触媒の組成物は、同一の基材上に薄膜層として配置してもよいし、異なる基材上に薄膜層として配置してもよい。また、SCR触媒と選択的アンモニア酸化触媒は、同一の触媒容器中に収められていてもよいし、異なる触媒容器に収められていてもよい。

【0019】

他の側面は、アンモニア酸化用の触媒に関する。ある実施様態においては、この触媒は、次の二つの互いに相補的な機能を有する明らかに異なる材料を含んでいる：耐火性金属酸化物またはゼオライト上に担持された白金成分と、周期表のVB、VIB、VII B、VIII B、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属を担持するゼオライト。この第二の金属は、ゼオライト上に、ゼオライト骨格上のイオン交換部位に配位する金属カチオンとして存在していてもよい。この担持される白金成分が、高活性で熱安定性であるアンモニア酸化性能をもたらす。ゼオライト上に担持される第二の金属は、さらに選択的接触還元反応によりNH₃とNO_xとを消費する経路を提供し、この触媒のN₂生産への選択性を増加させる。この金属/ゼオライト成分を、低温で白金/耐火性金属酸化物成分によるNH₃の酸化により生産されるN₂OをN₂に分解するように設計して、さらにN₂選択性を上げてよい。この酸化触媒は、約300未満の温度で、好ましくは250未

40

50

満の温度で、アンモニアの除去効率がよいであろう。この酸化触媒は、大気下で約10%水蒸気の存在下で、最高約700の温度で、好ましくは最高約800の温度で最長50時間養生しても、アンモニア除去性能の大きな減少が示さないであろう。一つ以上の実施形態において、この第二の金属は銅であり、これはゼオライト上のイオン交換部位に配位した銅(II)イオンとして存在している。

【0020】

他の実施形態は、NO_x含有排気流の処理システムに関する。ある実施形態においては、この処理システムは、NO_xの低減に有効な上流の触媒とアンモニア酸化に有効な下流の酸化触媒を含んでいる。この酸化触媒は、白金と、周期表のVB、VIB、VII B、VIII B、IB、またはIIB族元素の一つである第二の金属と、耐火性金属酸化物と、ゼオライトとを含んでいる。この酸化触媒は、約300未満の温度で、好ましくは250未満の温度でアンモニア除去に有効であろう。この酸化触媒は、大気下で約10%水蒸気の存在下で、最高約700の温度で、好ましくは最高約800の温度で最長50時間養生しても、アンモニア除去性能の大きな減少が示さないであろう。

10

【0021】

ひとつ以上の実施形態において、このエンジン処理システムは、連続的にまたは特定間隔で周期的に、アンモニア、またはアンモニア前駆体、または異なるアンモニア前駆体の混合物を排気流中に計量供給する計量供給システムを含んでいる。

【0022】

本発明の排出物処理システムの一つの実施形態を、模式的に図1に示す。図1から分かるように、ガス状汚染物質(未燃焼の炭化水素と一酸化炭素とNO_xを含む)と粒子状物質を含む排出物が、11Aで示される排出物処理システムに供給されている。このガス状汚染物質(未燃焼の炭化水素と一酸化炭素とNO_xを含む)と粒子状物質を含む排出物は、本排出物システム中でエンジン19から下流の位置に運ばれ、ここで、還元剤、例えばアンモニアまたはアンモニア前駆体が、この排気流に添加される。この還元剤は、ノズル(図示せず)を通して噴霧状で排気流中に注入される。ライン25に示す尿素水溶液をアンモニア前駆体とし、もう一つのライン26の空気と混合装置24中で混合することもできる。バルブ23を用いて正確な量の尿素水溶液を投入し、排気流でアンモニアに変換させてもよい。

20

【0023】

一つ以上の実施形態においては、アンモニアが添加された排気流は、CuCHAを含む上記のSCR触媒担持基材12(また、請求の範囲も含め本明細書では「第一の基材」とも呼ぶ)に運ばれる。第一の基材12を通過する間に、排気流のNO_x成分は、NO_xのNH₃による選択的接触還元により、N₂とH₂Oに変換される。また、供給口ゾーンから出てくる過剰のNH₃を、下流のCuCHA含有アンモニア酸化触媒(図示せず)による酸化でN₂とH₂Oに変換することもできる。通常、この第一の基材はガス流通性のモノリス基材である。後ほど明らかとなるように、SCR触媒に入る前の一定距離の混合後の時点での排ガス流に直交する方向のアンモニア濃度の分布は、均一であっても、不均一であってもよい。SCR触媒16中で、NO_xは、NH₃によりN₂とH₂Oに変換される。残存するNH₃は、SCR触媒16から下流のNH₃酸化触媒16に漏出する。NH₃酸化触媒中

30

40

【0024】

基材

一つ以上の実施形態において、このアンモニア酸化触媒用の基材は、通常自動車用触媒の製造に用いられるいかなる材料であってもよいが、通常、金属またはセラミックのハニカム構造を有している。いずれの適当な基材も使用可能であり、例えば、モノリス型ガス流通性基材で、基材の供給口から排出口面に伸びる複数の平行の微細ガス流路を持ち流路が流体通過に開放されているものが使用可能である。この流路、すなわち流体供給口から流体排出口に至る実質的に直線状の流路は、触媒材料が「薄膜状」に塗布された壁面により形成されており、流路を通過するガスは触媒材料と接触する。モノリス基材の流路は、

50

薄壁の流路であり、その断面形状は、台形、長方形、正方形、正弦的、六角型、卵型、丸型等のいずれでもよい。これらの構造は、平方インチ断面当たり約60～約1200個(cpsi)以上のガス導入用開口部(即ち、「セル」)を有していてもよい。市販のガス流通性基材の一例はコーニング400/6コーゼライト材料であり、これは、コーゼライト製で、開口部数が400cpsiで、壁厚が6ミルである。しかしながら、本発明は、特定の基材の型式や、材料、幾何形状に限定されるものではない。

【0025】

このセラミック基板は、いずれの適当な耐火性材料であってもよく、その例としては、コーゼライト、コーゼライト-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リチア輝石、アルミナ-シリカマグネシア、ジルコンケイ酸塩、ミリマイト、珪酸マグネシウム、ジルコン、ペタル石、アルミナ、アルミノケイ酸塩などが挙げられる。

10

【0026】

本発明の実施様態の二官能性触媒複合体に有用な基材は、元来金属的であってもよく、一種以上の金属または金属合金を含んでいてもよい。金属製支持体の例としては、チタンやステンレス鋼などの耐熱製の金属や金属合金、鉄がほぼすべてあるいは主成分である他の合金があげられる。これらの合金は、ニッケル、クロム及び/又はアルミニウムの一種以上を含んでいてもよく、これらの金属の総量は、合金の少なくとも15重量%であること、例えば、10～25重量%のクロム、3～8重量%のアルミニウム、および最高20重量%のニッケルであることが好ましい。これらの合金は、少量または微量の一種以上の他の金属類、例えばマンガンや銅、バナジウム、チタンを含んでいてもよい。これらの金属性基材は、波板状またはモノリス状等のいろいろな形状で使用可能である。市販の金属基材の一例が、エミテックにより製造されている。しかしながら、本発明は、特定の基材の型式や材料、幾何形状に限定されるものではない。金属基材の表面を、高温下で、例えば1000以上で酸化して基材表面に酸化物層を形成し、合金の耐食性を向上させてもよい。このような高温誘起による酸化は、耐火性金属酸化物支持体と触媒促進作用を持つ金属成分の基材への接着性を上げることとなる。

20

【0027】

触媒支持体

一つ以上の実施様態においては、高表面積の耐火性金属酸化物支持体上に白金が付着している。高表面積耐火性金属酸化物の例としては、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、これらの物理的混合物や、原子ドープ体等の化合物があげられるが、これらの例には限定されるものではない。この耐火性金属酸化物は、シリカ-アルミナ、結晶性または非晶性のアルミノケイ酸塩、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-ランタニア、アルミナ-バリア-ランタニア-ネオジミア、アルミナ-クロミア、アルミナ-バリア、アルミナ-セリア等の複合酸化物からなるか、これを含んでいてもよい。耐火性金属酸化物の一例は、比表面積が約50～約300m²/gであるガンマアルミナである。

30

【0028】

いくつかの実施様態では、ゼオライト成分が、周期表のVB、VIB、VEB、VIIIB、IB、またはIIB族の金属の一つが付着した多孔性のアルミノケイ酸塩を含んでいる。これらの金属の例としては、鉄や銅があげられる。このゼオライト成分は、国際ゼオライト協会(IZA)出版のゼオライト構造データベース中にあげられているいずれか一つの骨格構造を持っていてもよい。この骨格構造としては、CHAやFAU、BEA、MFI、MORなどの型があげられるが、これらに限定されるわけではない。

40

【0029】

いくつかの実施様態では、その白金成分が、国際ゼオライト協会(IZA)出版のゼオライト構造データベース中にあげられているいずれか一つの骨格構造を持つゼオライト上に担持されていてもよい。この骨格構造としては、CHAやFAU、BEA、MFI、MORなどの型があげられるが、これらに限定されるわけではない。

【0030】

薄膜層

50

一つ以上の実施様態においては、この触媒は、基材上に付着した、すなわち塗布により接着した薄膜層として利用される。白金成分を製造するのに好適な方法は、白金前駆体を適当な溶媒、例えば水に加えた混合物または溶液を準備することである。一般的には、経済性および環境的側面の視点から、白金の可溶性化合物または錯体の水溶液が好ましい。通常、前駆体を支持体上に分散させるのに化合物または錯体の形の白金前駆体を用いられる。本発明の目的において、「白金前駆体」とは、焼成によりあるいは使用初期に、分解するか触媒活性な形に転換するいずれかの化合物や錯体等を意味する。好適な白金錯体または化合物としては、白金塩化物類（例えば、 $[PtCl_4]^{2-}$ 、 $[PtCl_6]^{2-}$ の塩類）や、白金水酸化物類（例えば、 $[Pt(OH)_6]^{2-}$ の塩類）、白金アンミン類（例えば、 $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ 、 $[Pt(NH_3)_4]^{4+}$ の塩類）、白金水和物類（例えば、 $[Pt(OH_2)_4]^{2+}$ ）の塩類、白金ビス（アセチルアセトネート）、混合化合物や錯体（例えば、 $[Pt(NH_3)_2(Cl)_2]$ ）があげられるが、これらに限定されるわけではない。代表的な市販の白金源は、ストレムケミカルズ社の99%ヘキサクロロ白金酸アンモニウムで、これは他の貴金属を微量含んでいる。しかしながら、本発明は、特定の型や組成、純度の白金前駆体に限定されるわけではない。白金前駆体の混合物または溶液を、いろいろな化学的手段の一つにより支持体に加える。これらの手段としては、支持体の白金前駆体の溶液への含浸があげられ、含浸の後に、酸性成分（例えば、酢酸）または塩基性成分（例えば、アンモニウムヒドロキシド）を用いる固定工程を行ってもよい。この湿った固体を、化学的に還元しても、焼成しても、あるいはそのまま使用してもよい。あるいは、この支持体を適当な媒体（例えば、水）中に懸濁し、溶液中で白金前駆体と反応させてもよい。支持体がゼオライトの場合は、後者の方法が通常用いられ、白金前駆体をゼオライト骨格のイオン交換部位に固定することが望ましい。他の加工工程としては、酸性成分（例、酢酸）または塩基性成分（例えば、アンモニウムヒドロキシド）や、化学還元、焼成による固定などが含まれる。

10

20

30

40

50

【0031】

一つ以上の実施様態において、この薄膜層は、周期表のVB、VIB、VIIB、VIIIB、IB、またはIIB族の一つの金属が表面上に分布しているゼオライトを含んでいる。ゼオライトの例としては、結晶構造がCHAやBRA、FAU、MOR、MFIの一つをもつゼオライトがあげられるが、これに限定されるわけではない。この系列の金属の一例は銅である。金属をゼオライト上に分布させる好適な方法は、金属前駆体を適当な溶媒、例えば水に加えた混合物か溶液をまず準備することである。一般的には、経済性や環境的な面の視点から、可溶性の化合物または金属錯体の水溶液が好ましい。本発明の目的において、「金属前駆体」とは、ゼオライト支持体上に分散して触媒活性な金属成分を与えうるいずれかの化合物や錯体等である。例えばIB族金属の銅の場合、適当な錯体または化合物としては、無水および水和の硫酸銅や、硝酸銅、酢酸銅、銅アセチルアセトネート、酸化銅、水酸化銅、銅アンミン塩類（例えば、 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ）があげられるが、これらに限定されるわけではない。代表的な市販の銅源は、ストレムケミカルズ社の97%酢酸銅であり、これは微量の他金属を、特に鉄とニッケルを含んでいることがある。しかしながら、本発明は、特定の型や組成、純度の金属前駆体に限定されているわけではない。この金属成分の溶液にゼオライトを添加して懸濁液を形成することもできる。この懸濁液を反応させて、銅成分をゼオライト上に分布させることができる。この結果、銅がゼオライトの空孔流路中およびゼオライト外表面上に分布することとなる。銅は、銅(II)イオン、銅(I)イオンまたは酸化銅として分布できる。銅をゼオライト上に分布させた後に、このゼオライトを懸濁液液相から分離し、洗浄、乾燥できる。焼成して銅を固定してもよい。

【0032】

基材上に触媒層を形成するために、白金成分及び/又は金属ゼオライト成分からなる微分散触媒粒子を適当な媒体、例えば水に懸濁してスラリーを形成する。他の促進剤及び/又は安定剤及び/又は界面活性剤を、混合物、水溶液または水混和性媒体の溶液としてスラリーに添加してもよい。一つ以上の実施様態において、このスラリーを微粉碎して、実

質的にすべての固体が、約10ミクロン未満の粒度をとるように、すなわち平均粒径で約0.1~8ミクロンとなるようにする。ボールミル、連続アイガミル等を用いてこの粉碎を行ってもよい。一つ以上の実施様態においては、この懸濁液またはスラリーのpHが、約2~約7未満である。必要なら、適量の無機酸または有機酸をスラリーに添加して、スラリーのpHを調整してもよい。スラリー中の固体含量は、例えば約20~60重量%であってよく、特に好ましくは約35~45重量%である。次いで、この基材をスラリー中に浸し、あるいはスラリーを基材上に塗布し、基材上に所望量の触媒層が形成するようにする。その後、この塗膜を有する基板を、約100℃で乾燥し、例えば300~650℃に加熱して約1~約3時間焼成する。乾燥と焼成は、通常大気下で行われる。必要なら、この塗布、乾燥、焼成プロセスを繰返し、最終的な所望量の触媒を支持体上に形成してもよい。いくつかの場合には、触媒が使用に供され運転時に遭遇する高温に曝されるまで、液体や他の揮発性成分が完全に除去されないこともある。

10

【0033】

焼成後の触媒担持量は、塗布前後の基材重量の差から計算して求めることができる。当分野の熟練者には明らかなように、塗布スラリーの固体含量とスラリー粘度を変更することで、この触媒担持量を変えることができる。あるいは上述のように、基材を塗布スラリー中に繰返し浸漬し、その後過剰のスラリーを除去してもよい。ある特定の実施様態においては、基材上の薄膜層の塗布量は約0.2~約3.0g/in³であり、通常約2.0g/in³である。

20

【0034】

実施例

実施例1：二官能性アンモニア酸化触媒の調整

二官能性のAMOX触媒の製造は、通常、初期湿潤法により酸化物支持体上に塩基性のPt(IV)前駆体を含浸させることにより始めた。続く有機酸の含浸により表面pHを低下させ、Pt(IV)の沈殿させて、このPt(IV)を支持体上に固定した。次いで、得られた粉末を脱イオン水中に懸濁して固体含量が約40%のスラリーを得て、連続ミルまたは標準的なボールミルにより粉碎し、粒子数の90%が10μm未満となる粒度分布とした。pHを連続測定して5を越えないようにして、Pt(IV)の再溶解を防止した。これとは別に、通常、遷移金属でイオン交換したゼオライトからなる第二成分を水中に懸濁して、固体含量が約40%のスラリーを得て、粒子数の90%が10μm未満である凝集物径分布とした。この懸濁液に、約3%(固体量)のZrO₂を酢酸ジルコニウムの溶液として添加した。これは、二つのスラリーを混合する際のゲル化を防止するのに必要であった。所望の担持Pt/金属交換ゼオライト成分比を与える量で、これらの二つのスラリーを混合した。得られたスラリーを分析してPt含量を補正し、外径が1.0"で長さが3.0"であり、セル密度が400セル/in₂、壁厚が6milである標準的な円柱状セラミックモノリス上に塗布した。塗布は、このモノリスを流路方向に平行にスラリー中に浸漬し、過剰のスラリーを気流で除き、得られた湿潤触媒コアを乾燥焼成して行った。いくつかの場合には、目的の塗布量とするのに、特に合計塗布量が>1.0g/in³の場合には、繰返し塗布が必要であった。触媒コアは、通常触媒活性の評価の前に高温下で焼成した。各々の評価に置ける具体的な養生条件を以下に述べる。

30

40

【0035】

実施例2：二官能性Pt/Al₂O₃+FeBEA触媒の定常状態での評価

図2は、Al₂O₃上に0.57重量%のPtが担持された(0.5g/in³)、合計Pt担持量が5g/ft³である触媒のNH₃変換率(%)とN₂選択性(%)のプロットである(黒符号)。この触媒は、評価前に大気下、750℃で5時間処理した。このデータは、250℃でほぼ完全なNH₃の変換を示しているが、この触媒は、温度が上昇するとN₂選択性が徐々に減少するという望ましくない性質を有していた。400℃では、N₂選択性はわずかに36%であり、これは車両用途には適当でない。高温下における低選択性は、式1に従った担持Pt触媒による相当量のNO_xの製造の結果である。一酸化窒素が、車両排気の運転温度における担持白金上でのアンモニアの主な酸化生成物であること

50

はよく知られている。



【0036】

図2に併記しているのは、 Al_2O_3 上に担持された0.57重量% Pt混合物 (0.5 g/in^3)と鉄交換ベータゼオライト (2.5 g/in^3)からなる触媒での NH_3 変換データと N_2 選択性データである(白符号)。モノリス上の総触媒担持量は 3.0 g/in^3 であった。鉄交換ベータゼオライトの鉄含量は、 Fe_2O_3 として1.1重量%であった。白符号のデータは、鉄ベータ成分を含まない触媒とほぼ同等の NH_3 変換率を示している。これは、担持Pt成分の合計負荷量が上に同じであるため、予測できたものであり、Pt/ Al_2O_3 上での主な酸化プロセス、式1は、鉄ベータ成分の存在でほとんど影響を受けない。しかしながら、 N_2 選択性は、鉄交換ベータゼオライト成分の存在下では、高温下で実質的に改善された。400℃では、鉄ベータ含有触媒では N_2 選択性が70%にまで増加し、これは、Pt/ Al_2O_3 触媒と較べると二倍の改良である。鉄交換ゼオライトは、SCR反応、式2により NH_3 とNOから高選択的に N_2 を均化製造するためのよく知られた触媒である。これにより、鉄ベータゼオライトの存在下での選択性の増加の理由を理解することができる。担持Pt成分は、式1のように NH_3 をNOに転換する。この鉄ベータゼオライトは、次いで、式2の化学量論的なSCR反応にしたがって、未反応 NH_3 と同等のものを用いて、このNO中間体を N_2 に転換させる。この機構により、式2の速度が式1の速度と同等か早い場合に、最高の選択性が得られるだろうことが容易にわかる。その結果、われわれは、触媒中のSCR成分の量が増加すると、 NO_x の生産の減少と N_2 選択性の増加が観察されると予測した(例5参照)。したがって、これらのデータは、選択的アンモニア酸化用の触媒を設計するに当たり二官能性の概念が価値あることを示している。



【0037】

実施例3：アンモニア酸化触媒のパルスランブ試験

パルスランブ試験は、過渡的な条件下でアンモニア酸化触媒の活性と選択性を測定するために開発された。これらの試験は、外径が0.75"で長さが2.5"で、セル密度が400セル/ in^2 で、壁厚が6milであるの円柱状ガス流通性モノリス上に形成された触媒上で実施された。この試験は、三段階からなる。まず、触媒を、500ppmのアンモニアと10%の酸素、5%の水蒸気、5%の二酸化炭素を含み、残りが窒素であるガス流に、温度が150℃で、1800秒間暴露した。合計触媒体積あたりのGHSVは、100,000/hrであった。次いで、アンモニア供給を停止し、この触媒をさらに1200秒間平衡化させた。この後では、気相中には NH_3 が観測されなかった。この時点で、温度を150℃から500℃へ3000秒間かけて直線的に上昇させた。この温度上昇の間に、気流の中にアンモニアを定期的に、パルス時間が5秒で停止時間が55秒間であるパルス状で0.07mmol添加した。停止期間中には、アンモニアを添加しなかった。図3は、ブランクのコーゼライト基材に対するこの試験的アンモニア添加の状況を示すものであり、アンモニア吸脱着前平衡相の間のアンモニア濃度とパルスランブ相の間のアンモニア濃度とを示している。

【0038】

実施例4：典型的な二官能性アンモニア酸化触媒での瞬間的な排出挙動

図4は、担持白金触媒での典型的な瞬間的な排出挙動を示す。この触媒は、 1 g/in^3 のSBA-150アルミナとその上に担持された 30 g/ft^3 のPt、および 0.5 g/in^3 のベータゼオライトとからなっていた。このデータによると、アンモニアが未消費の低温領域では、ゼオライト成分による NH_3 の保持のため、 NH_3 パルス幅のかなり大きな広がり認められる。このような幅の増加は、ゼオライトを有さない触媒では認められなかった。200℃を超える温度に上げると、 NH_3 が触媒上で消費されて排出口のN

H₃量が減少した。これに伴い、直ちに排気流中にN₂Oが出現した。300 まででは、N₂Oが主な非N₂排出物であったが、その後は、NO_xが主体となった。この排出物パターンは、他の触媒機能を持たない担持白金触媒に特徴的なものであった。したがって、触媒製剤に第二の触媒的機能を与える目的は、NO_x及び/又はN₂Oの生産を減少させることであった。

【0039】

実施例5：代表的な二官能性アンモニア酸化触媒での累積排出物データ

図4の瞬間的排出物データを積分すると、図5に示すアンモニア酸化の累積排出物組成図となる。触媒部は、実施例3のものと同じである。200 ~ 250 でのNH₃累積量の変曲は、触媒作動開始領域を示し、250 を超える温度でのNH₃の平坦ラインは、この温度を超えるとアンモニアの排出がないことを示している。このデータは、明らかに、225 でのN₂Oの生産開始と300 でのNO_xの生産開始を示している。積分データを用いて、試験期間中のN₂以外のN含有成分の正味排出量を決定した。正味窒素生産量は、NH₃酸化の生成物がN₂とNO、NO₂、N₂Oのみであると仮定して、物質収支の計算により決定した。各々の成分の触媒選択性は、被転換NH₃の総量に対するその成分の総排気量の比率として計算した。

10

【0040】

実施例6：担持白金と鉄ベータゼオライトとからなる二官能性のアンモニア酸化触媒の、鉄ベータ含量の関数としてのNO_x選択性

図6は、触媒のNO_x生産への正味選択性を、触媒組成物中の鉄ベータゼオライト含量の関数として表した図である。図6の作成に用いた触媒の組成を表1に示す。図6は、アルミナSBA-150、シリカ-アルミナシラロックス1.5、及びチタニアINE108上に担持されたPtでのデータを示す。これらの試料すべてでの一般的な傾向は、鉄ベータゼオライトの含量が増加すると、NO_x種の生産レベルが低下することである。

20

【0041】

【表 1】

表 1

触媒番号	触媒組成				
	P t	金属酸化物	金属酸化物 量	F e B E A 量	総量
	g/ft ³		g/in ³	g/in ³	g/in ³
A 1 (無白金コントロール)	0.00	なし	1.00	0.00	1.00
A 2 (無白金コントロール)	0.00	なし	1.00	0.00	1.00
A 3	5	Al ₂ O ₃ /CeO ₂	2.44	0	2.44
A 4	30	SBA-150	1	0.5	1.50
A 5	6.1	シロックス1.5	0.45	0.45	0.90
A 6	10	シロックス1.5	0.83	0.83	1.66
A 7	10.00	シロックス1.5	0.83	2.25	3.08
A 8	6.10	シロックス1.5	0.45	0.45	0.90
A 9	6.10	シロックス1.5	0.45	0.45	0.90
A 1 0	6.10	シロックス1.5	0.45	0.45	0.90
A 1 1	6.10	シロックス1.5	0.45	0.45	0.90
A 1 2	90	シロックス1.5	2.05	0	2.05
A 1 3	27.00	シロックス1.5	0.38	1.27	1.65
A 1 4	26.00	シロックス1.5	0.38	1.63	2.01
A 1 5	28	シロックス1.5	0.98	1.3	2.28
A 1 6	25.00	INE108	0.35	1.13	1.48
A 1 7	26.40	INE108	0.38	1.68	2.06
A 1 8	25.00	INE108	0.35	1.12	1.47
A 1 9	25.00	INE108	0.35	2.08	2.43
A 2 0	25.00	INE108	0.35	2.03	2.38
A 2 1	28.00	INE108	0.75	2.13	2.88
A 2 2	5.3	FeBEA	0.42	0.42	0.84
A 2 3	10	FeBEA	0.81	0.81	1.62
A 2 4	5.30	FeBEA	0.42	0.42	0.84

【0042】

実施例 7：担持白金と鉄ベータゼオライトからなる二官能性アンモニア酸化触媒の、鉄ベータ含量を関数とするアンモニア変換率

二官能性のアンモニア酸化触媒の二つの機能が速度論的には独立して、各々の成分の活性が相互に影響を受けないことを示すことが重要である。鉄ベータゼオライトはそれ自体、式 1 のアンモニア酸化に有効な触媒ではなく、正味のアンモニア変換率は、担持される白金成分に支配されている。このことは、図 7 に明らかに示されており、この中で、

10

20

30

40

50

アンモニア変換率、したがってアンモニア酸化の比率は、試料中の鉄ベータゼオライトの量により影響を受けていない。この鉄ベータ成分はアンモニア酸化に非常に有効というわけではなかったが、担持されている白金成分上でのアンモニア酸化の開始を阻害するわけでもなかった。データはまた、鉄ベータ成分が N_2O 生産に影響を与えないことを示し、これは、鉄系の触媒が400未満では N_2O と反応しないという観測と一致する。これは、担持された白金成分と鉄ベータ成分とが速度論的に独立していることを強く示している。

【0043】

実施例8：二官能性のPt/Al₂O₃+CuCHA触媒の定常状態での評価

図1と図2に示す図は、SCR活性成分の量の増加により、あるいは根本的により活性なSCR成分を使用することにより、 N_2 選択性を増加させることができることを示している。この後者の戦略を、0.57重量%のPtを担持するAl₂O₃(0.5g/ft³担持量)と銅交換チャバザイトゼオライト(CuCHA、2.5g/ft³負荷量)からなり合計触媒担持量が3.0g/in³である触媒の製造でもって説明する。担持Pt成分の総量は、実施例2の量(5g/ft³のPt)と同じであった。この触媒を750で5時間、大気下で焼成した。この触媒を定常状態のNH₃酸化条件下で評価した。図8では、NH₃変換率と N_2 選択性を白符号でプロットし、担持Ptのみの比較試料のものを黒符号でプロットした。実施例2のように、CuCHA成分を持つ触媒も持たない触媒も、NH₃変換率はほぼ同じであった。しかしながら、 N_2 選択性はCuCHA含有触媒の方が、比較試料と比べると実質的に高く、またFeBEA含有試料よりも高かった。400では、この触媒は、100%のNH₃を N_2 に転換し、実質的にNO_x生成がなかったが、FeBEA含有触媒は、400で約30%のNO_xを生成した。これは、CuCHAがFeBEAよりSCR反応の触媒活性が高いという別の観察とも一致する。

【0044】

本明細書中の「一つの実施様態」、「特定の実施様態」、「一つ以上の実施様態」または「ある実施様態」は、その実施様態に関して述べられたある特定の形体、構造、材料、または特徴が、本発明の少なくとも一つの実施様態に含まれていることを意味する。したがって、この明細書中のいろいろな場所で出現する、「一つ以上実施様態において」、「特定の実施様態において」、「ある実施様態においては」、または「ある実施様態において」は、必ずしも本発明の同一の実施様態に関するものではない。また、一つ以上の実施様態において、上記特定の形体、構造、材料、または特徴を、結合して用いることもできる。

【0045】

特定の実施様態をもとに本発明を説明してきたが、これらの実施様態は、単に本発明の原理と利用法を叙述するためのものであることを理解する必要がある。当業界の熟練者には明らかなように、本発明の精神及び範囲から外れることなく、本発明のいろいろな変更や変化が可能である。したがって、添付の請求項及びそれらに相当するものの範囲内にある限り、本発明の変更や変化も本発明に属するものである。

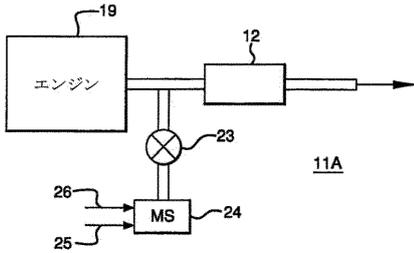
【0046】

関連出願の相互参照

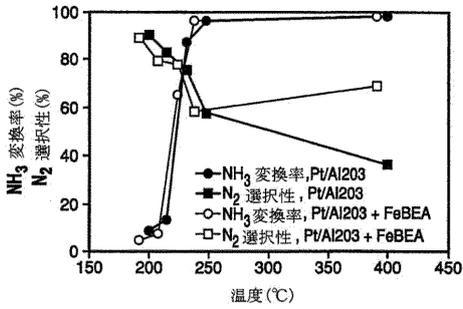
本出願は、2007年2月27日出願の米国特許出願60/891,835および2008年2月27日出願の米国特許出願12/038,459の35U.S.C. § 119(e)による優先権を主張するもので、これらの出願全体を本出願に組み込むものとする。

。

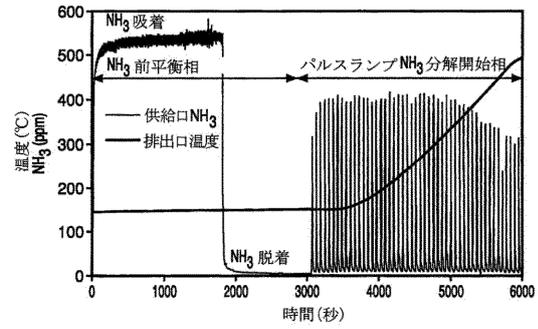
【 図 1 】



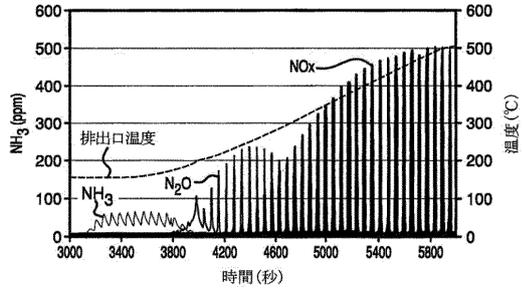
【 図 2 】



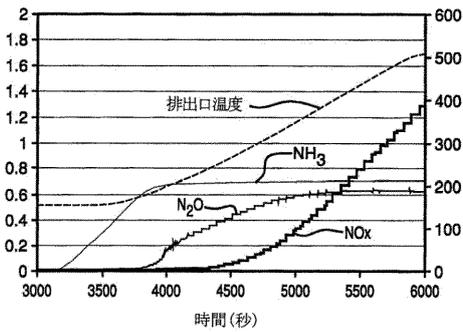
【 図 3 】



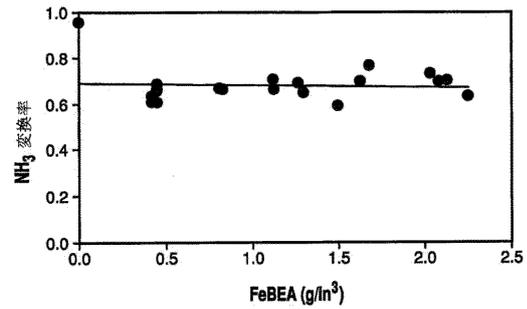
【 図 4 】



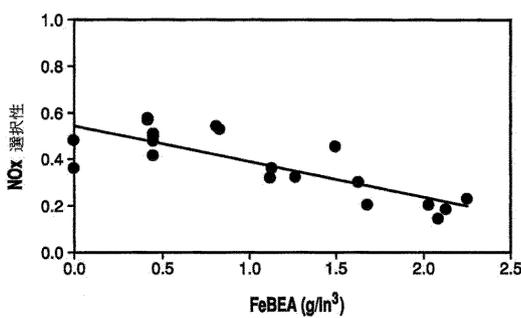
【 図 5 】



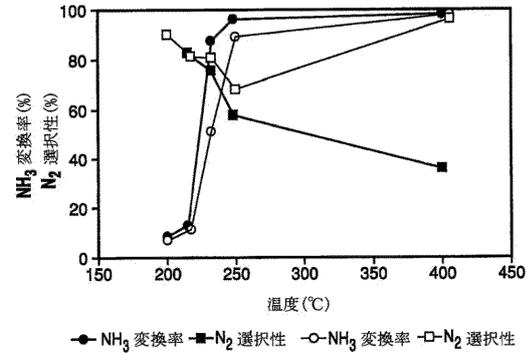
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



【手続補正書】

【提出日】平成27年2月24日(2015.2.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アンモニア酸化機能を有する第一の触媒及び N_2 選択性が増加した第二の触媒を含み、該第一の触媒は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、及びこれらの物理的な混合物または原子ドープ体を含む化合物から選ばれる耐火性金属酸化物とそれに担持された白金を含み、

前記第二の触媒は、CHAの結晶構造を有するゼオライトと該ゼオライトのイオン交換部位に担持された銅及び鉄から選択される第二の金属を含むことを特徴とする二官能性酸化触媒組成物。

【請求項2】

白金が、前記耐火性金属酸化物としてのアルミナ上に分布されている請求項1の触媒組成物。

【請求項3】

白金が、前記ゼオライト上に分布されている請求項1の触媒組成物。

【請求項4】

白金が、合計触媒体積に対して $0.1 / (0.3048)^3 \text{ g/m}^3 \sim 10 / (0.3048)^3 \text{ g/m}^3$ の範囲の量で存在している請求項1の触媒組成物。

【請求項5】

銅及び鉄から選択される第二の金属が、ゼオライトに対して重量で $0.1\% \sim 5\%$ の範囲の量でゼオライト上に存在している請求項1の触媒組成物。

【請求項6】

第二の金属が銅である請求項1の触媒組成物。

【請求項7】

第二の金属が鉄である請求項1の触媒組成物。

【請求項8】

前記耐火性金属酸化物の総量が、合計触媒体積に対して $0.01 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3 \sim 2.0 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ の範囲である請求項1の触媒組成物。

【請求項9】

ゼオライト中のシリカのアルミナに対するモル比が $2 \sim 250$ である請求項1の触媒組成物。

【請求項10】

前記ゼオライトの総負荷量が、合計触媒体積に対して $0.1 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3 \sim 4.0 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ の範囲である請求項1の触媒組成物。

【請求項11】

$250 \sim 400$ で 60% を超える N_2 選択性を示す請求項1の酸化触媒組成物。

【請求項12】

前記第二の触媒がCuCHAである請求項1の酸化触媒組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

一つ以上の実施様態において、白金が耐火性金属酸化物上に分布されている。白金はゼオライトの上に分布されていてもよい。一つ以上の実施様態においては、白金が、合計触媒体積に対して約 $0.1 / (0.3048)^3 \text{ g/m}^3$ ~ 約 $10 / (0.3048)^3 \text{ g/m}^3$ の範囲の量で存在している。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

一つ以上の実施様態においては、前記耐火性金属酸化物が、アルミナや、シリカ、ジルコニア、チタニア、セリア、またこれらの物理的な混合物または原子ドープ体などの化合物から選ばれる。特定の実施様態においては、前記基材上の耐火性金属酸化物支持体の総量が、合計触媒体積に対して約 $0.01 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ ~ $2.0 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ の範囲である。一つ以上の実施様態においては、前記ゼオライトが、結晶構造がCHAやBEA、FAU、MOR、MFIのうちの一つを有する。ある実施様態においては、ゼオライト中のシリカのアルミナに対するモル比が約2 ~ 約250である特定の実施様態においては、前記基材上のゼオライトの総負荷量が、合計触媒体積に対して約 $0.1 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ ~ $4.0 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ の範囲である。

。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

基材

一つ以上の実施様態において、このアンモニア酸化触媒用の基材は、通常自動車用触媒の製造に用いられるいかなる材料であってもよいが、通常、金属またはセラミックのハニカム構造を有している。いずれの適当な基材も使用可能であり、例えば、モノリス型ガス流通性基材で、基材の供給口から排出口面に伸びる複数の平行の微細ガス流路を持ち流路が流体通過に開放されているものが使用可能である。この流路、すなわち流体供給口から流体排出口に至る実質的に直線状の流路は、触媒材料が「薄膜状」に塗布された壁面により形成されており、流路を通過するガスは触媒材料と接触する。モノリス基材の流路は、薄壁の流路であり、その断面形状は、台形、長方形、正方形、正弦的、六角型、卵型、丸型等のいずれでもよい。これらの構造は、平方インチ断面当たり約60 ~ 約1200個 ($0.044482216152605 / (25.4)^2 \text{ N/mm}^2$) 以上のガス導入用開口部 (即ち、「セル」) を有していてもよい。市販のガス流通性基材の一例はコーニング400 / 6 コージェライト材料であり、これは、コージェライト製で、開口部数が $400 \times 0.044482216152605 / (25.4)^2 \text{ N/mm}^2$ で、壁厚が $6 \times 0.0254 \text{ mm}$ である。しかしながら、本発明は、特定の基材の型式や、材料、幾何形状に限定されるものではない。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

焼成後の触媒担持量は、塗布前後の基材重量の差から計算して求めることができる。当分野の熟練者には明らかなように、塗布スラリーの固体含量とスラリー粘度を変更することで、この触媒担持量を変えることができる。あるいは上述のように、基材を塗布スラリ

一中に繰返し浸漬し、その後過剰のスラリーを除去してもよい。ある特定の実施様態においては、基材上の薄膜層の塗布量は約 $0.2 / (25.4)^3 \sim 約 3.0 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$ であり、通常約 $2.0 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$ である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

実施例

実施例 1：二官能性アンモニア酸化触媒の調整

二官能性の Al_2O_3 触媒の製造は、通常、初期湿潤法により酸化物支持体上に塩基性の Pt (IV) 前駆体を含浸させることにより始めた。続く有機酸の含浸により表面 pH を低下させ、Pt (IV) の沈殿させて、この Pt (IV) を支持体上に固定した。次いで、得られた粉末を脱イオン水中に懸濁して固体含量が約 40% のスラリーを得て、連続ミルまたは標準的なボールミルにより粉碎し、粒子数の 90% が $10 \mu\text{m}$ 未満となる粒度分布とした。pH を連続測定して 5 を越えないようにして、Pt (IV) の再溶解を防止した。これとは別に、通常、遷移金属でイオン交換したゼオライトからなる第二成分を水中に懸濁して、固体含量が約 40% のスラリーを得て、粒子数の 90% が $10 \mu\text{m}$ 未満である凝集物径分布とした。この懸濁液に、約 3% (固体量) の ZrO_2 を酢酸ジルコニウムの溶液として添加した。これは、二つのスラリーを混合する際のゲル化を防止するのに必要であった。所望の担持 Pt / 金属交換ゼオライト成分比を与える量で、これらの二つのスラリーを混合した。得られたスラリーを分析して Pt 含量を補正し、外径が $1.0''$ で長さが $3.0''$ であり、セル密度が $400 / (25.4)^2 \text{ セル / mm}^2$ 壁厚が $6 \times 0.0254 \text{ mm}$ である標準的な円柱状セラミックモノリス上に塗布した。塗布は、このモノリスを流路方向に平行にスラリー中に浸漬し、過剰のスラリーを気流で除き、得られた湿潤触媒コアを乾燥焼成して行った。いくつかの場合には、目的の塗布量とするのに、特に合計塗布量が $> 1.0 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$ の場合には、繰返し塗布が必要であった。触媒コアは、通常触媒活性の評価の前に高温下で焼成した。各々の評価に置ける具体的な養生条件を以下に述べる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

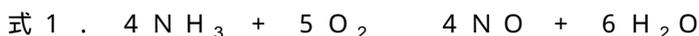
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

実施例 2：二官能性 Pt / $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeBEA}$ 触媒の定常状態での評価

図 2 は、 Al_2O_3 上に 0.57 重量% の Pt が担持された ($0.5 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$)、合計 Pt 担持量が $5 / (0.3048)^3 \text{ g / m}^3$ である触媒の NH_3 変換率 (%) と N_2 選択性 (%) のプロットである (黒符号)。この触媒は、評価前に大気下、 750 で 5 時間処理した。このデータは、 250 でほぼ完全な NH_3 の変換を示しているが、この触媒は、温度が上昇すると N_2 選択性が徐々に減少するという望ましくない性質を有していた。 400 では、 N_2 選択性はわずかに 36% であり、これは車両用途には適当でない。高温下における低選択性は、式 1 に従った担持 Pt 触媒による相当量の NO_x の製造の結果である。一酸化窒素が、車両排気の運転温度における担持白金上でのアンモニアの主な酸化生成物であることはよく知られている。



【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

図2に併記しているのは、 Al_2O_3 上に担持された0.57重量%Pt混合物($0.5 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$)と鉄交換ベータゼオライト($2.5 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$)からなる触媒での NH_3 変換データと N_2 選択性データである(白符号)。モノリス上の総触媒担持量は $3.0 / (25.4)^3 \text{ g/mm}^3$ であった。鉄交換ベータゼオライトの鉄含量は、 Fe_2O_3 として1.1重量%であった。白符号のデータは、鉄ベータ成分を含まない触媒とほぼ同等の NH_3 変換率を示している。これは、担持Pt成分の合計負荷量が上に同じであるため、予測できたものであり、Pt/ Al_2O_3 上での主な酸化プロセス、式1は、鉄ベータ成分の存在でほとんど影響を受けない。しかしながら、 N_2 選択性は、鉄交換ベータゼオライト成分の存在下では、高温下で実質的に改善された。400では、鉄ベータ含有触媒では N_2 選択性が70%にまで増加し、これは、Pt/ Al_2O_3 触媒と較べると二倍の改良である。鉄交換ゼオライトは、SCR反応、式2により NH_3 とNOから高選択的に N_2 を均化製造するためのよく知られた触媒である。これにより、鉄ベータゼオライトの存在下での選択性の増加の理由を理解することができる。担持Pt成分は、式1のように NH_3 をNOに転換する。この鉄ベータゼオライトは、次いで、式2の化学量論的なSCR反応にしたがって、未反応 NH_3 と同等のものを用いて、このNO中間体を N_2 に転換させる。この機構により、式2の速度が式1の速度と同等か早い場合に、最高の選択性が得られるだろうことが容易にわかる。その結果、われわれは、触媒中のSCR成分の量が増加すると、 NO_x の生産の減少と N_2 選択性の増加が観察されると予測した(例5参照)。したがって、これらのデータは、選択的アンモニア酸化用の触媒を設計するに当たり二官能性の概念が価値あることを示している。



【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

実施例3：アンモニア酸化触媒のパルスランブ試験

パルスランブ試験は、過渡的な条件下でアンモニア酸化触媒の活性と選択性を測定するために開発された。これらの試験は、外径が0.75"で長さが2.5"で、セル密度が $400 / (25.4)^2 \text{ セル/mm}^2$ で、壁厚が $6 \times 0.0254 \text{ mm}$ であるの円柱状ガス流通性モノリス上に形成された触媒上で実施された。この試験は、三段階からなる。まず、触媒を、500ppmのアンモニアと10%の酸素、5%の水蒸気、5%の二酸化炭素を含み、残りが窒素であるガス流に、温度が150で、1800秒間暴露した。合計触媒体積あたりのGHSVは、100,000/hrであった。次いで、アンモニア供給を停止し、この触媒をさらに1200秒間平衡化させた。この後では、気相中には NH_3 が観測されなかった。この時点で、温度を150から500へ3000秒間かけて直線的に上昇させた。この温度上昇の間に、気流の中にアンモニアを定期的に、パルス時間が5秒で停止時間が55秒間であるパルス状で0.07mmol添加した。停止期間中には、アンモニアを添加しなかった。図3は、ブランクのコーゼライト基材に対するこの試験的アンモニア添加の状況を示すものであり、アンモニア吸脱着前平衡相の間のアンモニア濃度とパルスランブ相の間のアンモニア濃度とを示している。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

実施例4：典型的な二官能性アンモニア酸化触媒での瞬間的な排出挙動

図4は、担持白金触媒での典型的な瞬間的排出挙動を示す。この触媒は、 $1 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$ のSBA-150アルミナとその上に担持された $30 / (0.3048)^3 \text{ g / m}^3$ のPt、および $0.5 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$ のベータゼオライトとからなっていた。このデータによると、アンモニアが未消費の低温領域では、ゼオライト成分によるNH₃の保持のため、NH₃パルス幅のかなり大きな広がり認められる。このような幅の増加は、ゼオライトを有さない触媒では認められなかった。200 を超える温度に上げると、NH₃が触媒上で消費されて排出口のNH₃量が減少した。これに伴い、直ちに排気流中にN₂Oが出現した。300 まででは、N₂Oが主な非N₂排出物であったが、その後は、NO_xが主体となった。この排出物パターンは、他の触媒機能を持たない担持白金触媒に特徴的なものであった。したがって、触媒製剤に第二の触媒的機能を与える目的は、NO_x及び/又はN₂Oの生産を減少させることであった。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

実施例8：二官能性のPt / Al₂O₃ + CuCHA触媒の定常状態での評価

図1と図2に示す図は、SCR活性成分の量の増加により、あるいは根本的により活性なSCR成分を使用することにより、N₂選択性を増加させることができることを示している。この後者の戦略を、0.57重量%のPtを担持するAl₂O₃ ($0.5 / (0.3048)^3 \text{ g / m}^3$ 担持量)と銅交換チャバザイトゼオライト (CuCHA, $2.5 / (0.3048)^3 \text{ g / m}^3$ 負荷量) からなり合計触媒担持量が $3.0 / (25.4)^3 \text{ g / mm}^3$ である触媒の製造でもって説明する。担持Pt成分の総量は、実施例2の量 ($5 / (0.3048)^3 \text{ g / m}^3$ のPt)と同じであった。この触媒を750 で5時間、大気下で焼成した。この触媒を定常状態のNH₃酸化条件下で評価した。図8では、NH₃変換率とN₂選択性を白符号でプロットし、担持Ptのみの比較試料のものを黒符号でプロットした。実施例2のように、CuCHA成分を持つ触媒も持たない触媒も、NH₃変換率はほぼ同じであった。しかしながら、N₂選択性はCuCHA含有触媒の方が、比較試料と比べると実質的に高く、またFeBEA含有試料よりも高かった。400 では、この触媒は、100%のNH₃をN₂に転換し、実質的にNO_x生成がなかったが、FeBEA含有触媒は、400 で約30%のNO_xを生成した。これは、CuCHAがFeBEAよりSCR反応の触媒活性が高いという別の観察とも一致する。

【手続補正12】

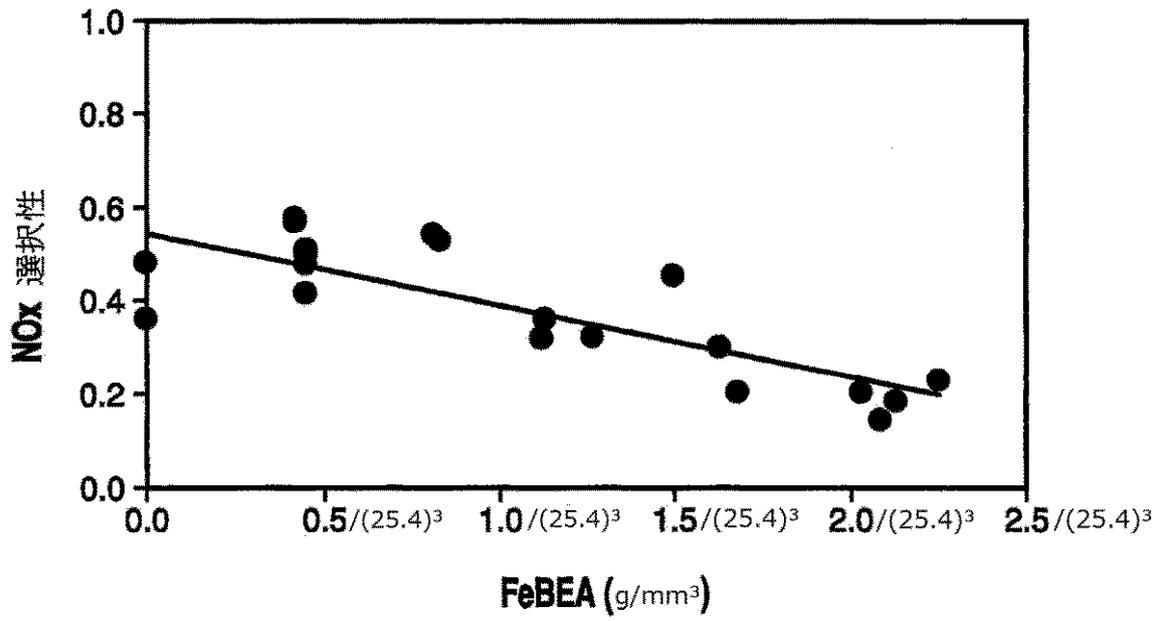
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 6 】



【 手続補正 1 3 】

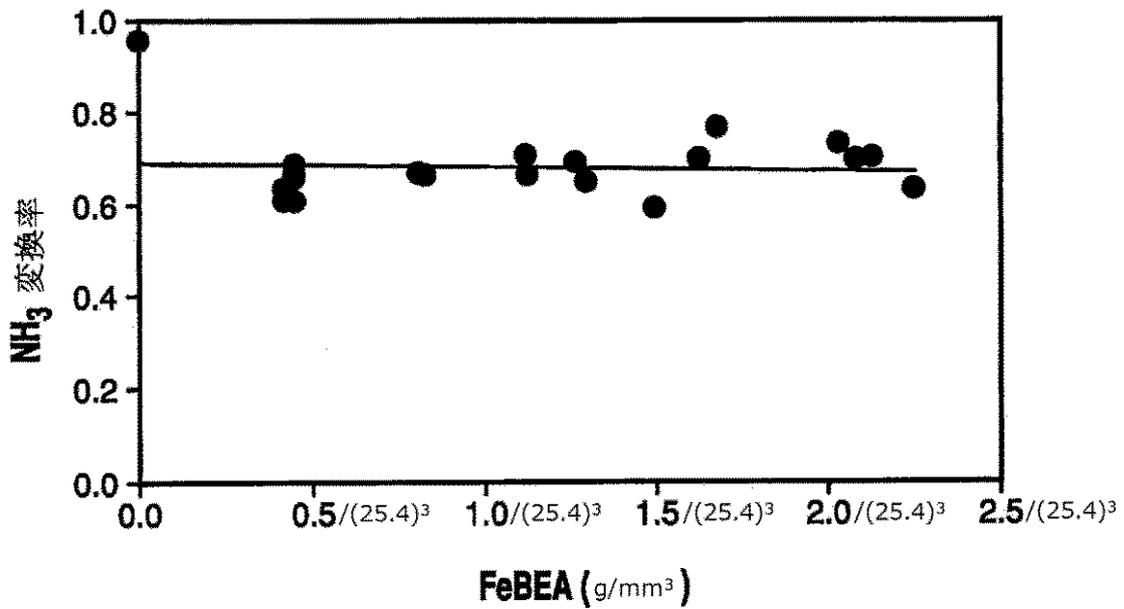
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 7

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 ロス,スタンレイ エイ.

アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア州、19067、ヤードレイ、クレストビュー ウェイ、167

(72)発明者 シュエ,ウェン-メイ

アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08810、デイトン、ブラッサム サークル、912

Fターム(参考) 4D048 AA08 AB01 BA03X BA08X BA11X BA30X BA35X BA36X BA41X BB02

4G169 AA03 BA01A BA01B BA05C BA07A BA07B BC31A BC31B BC66A BC66B

BC75A BC75B CA03 CA07 CA17 DA06 EA19 FA02 FB07 FB15

FB24 FB30 ZA14A ZA14B ZA19B ZD06 ZF03B ZF05A ZF05B

【外国語明細書】

BIFUNCTIONAL CATALYSTS FOR SELECTIVE AMMONIA OXIDATION

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

[0001] This application claims the benefit of priority under 35 U.S.C. § 119(e) to U.S. Patent Application No. 60/891,835, filed February 27, 2007, and U.S. Patent Application No. 12/038,459 filed February 27, 2008, which are hereby incorporated by reference in their entirety.

TECHNICAL FIELD

[0002] Exhaust emissions treatment systems and catalysts for internal combustion engines and methods for their manufacture and use with lean burn engines, including diesel engines and lean burn gasoline engines, are disclosed.

BACKGROUND

[0003] Diesel engine exhaust is a heterogeneous mixture which contains not only gaseous emissions such as carbon monoxide ("CO"), unburned or partially burned hydrocarbons or oxygenates thereof ("HC") and nitrogen oxides ("NO_x"), but also condensed phase materials (liquids and solids) which constitute the so-called particulates or particulate matter. Often, catalyst compositions and substrates on which the compositions are disposed are provided in diesel engine exhaust systems to convert certain or all of these exhaust components to innocuous components. For example, diesel exhaust systems can contain one or more of a diesel oxidation catalyst, a soot filter and a catalyst for the abatement of NO_x.

[0004] A proven NO_x abatement technology applied to stationary sources with lean exhaust conditions is ammonia Selective Catalytic Reduction (SCR). In this process, NO_x (= NO + NO₂) is reacted with ammonia to form dinitrogen (N₂) over a catalyst typically composed of base metals. This technology is capable of NO_x reduction greater than 90%, and thus it represents one of the best approaches for achieving aggressive NO_x abatement goals. SCR provides efficient conversions of NO_x as long as the exhaust temperature is within the active temperature range of the catalyst.

[0005] Reduction of NO_x species to N₂ using NH₃ is of interest for meeting NO_x emission targets in lean burn engines. A consequence of using NH₃ as a reductant is that under conditions of incomplete conversion or exhaust temperature upswings, NH₃ can slip from the exhaust of the vehicle. To avoid slippage of NH₃, a sub-stoichiometric quantity of NH₃ can be injected into the exhaust stream, but there will be decreased NO_x conversion. Alternatively,

the NH_3 can be overdosed into the system to increase NO_x conversion rate, but the exhaust then needs to be further treated to remove excess or slipped NH_3 . Even at a substoichiometric dosage of NH_3 , an increase in exhaust temperature may release ammonia stored on the NO_x abatement catalyst, giving an NH_3 slip. Conventional precious-metal based oxidation catalysts such as platinum supported on alumina can be very efficient at NH_3 removal, but they produce considerable N_2O and NO_x as undesired side products instead of the desired N_2 product. Thus, there is a need for a catalyst composition that is active for NH_3 oxidation at temperatures as low as 225°C and that has N_2 selectivity in excess of about 60% between 250°C and 400°C .

[0006] There is also a need for ammonia oxidation catalysts that are stable against the long term thermal, chemical, and physical stress of normal vehicle operation, which includes temperatures up to about 450°C for a typical diesel application. In addition, a vehicle exhaust system may operate for short periods at temperatures above 800°C , for example during the thermal regeneration of a particulate filter. It is important that an ammonia oxidation catalyst be stable to these acute thermal stressors as well. For this reason, accelerated aging conditions are identified that mimics the cumulative effects of these long-term and acute stressors on the catalyst activity. Such an aging condition involves exposure of the catalyst to temperatures of 700°C to 800°C for between 5 and 50 hrs in the presence of up to about 10% water vapor in air.

SUMMARY

[0007] Aspects of the invention pertain to catalysts, methods, and systems for treating exhaust gas. According to one or more embodiments of the invention, methods for treating emissions produced in the exhaust gas stream of a diesel vehicle are provided. A vehicle's engine exhaust stream is passed through a NO_x abatement catalyst. The exhaust stream exiting the NO_x abatement catalyst, which may contain ammonia, is passed through an oxidation catalyst. The oxidation catalyst comprises platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite. The oxidation catalyst may be effective to remove ammonia at temperatures below about 300°C , preferably below 250°C . The oxidation catalyst may exhibit no significant decrease in ammonia removal efficiency upon hydrothermal aging. According to one or more embodiments, hydrothermal aging refers to aging of a catalyst at temperatures up to about 700°C , specifically up to about 800°C , for up to 50 hrs, for example, from about 5 to about 25 hours, in the presence of about 10% water vapor in air.

[0008] Other embodiments of the invention are directed to catalysts for oxidizing ammonia. The catalyst comprises two distinct materials having complementary function: A platinum component supported on a refractory metal oxide or zeolite; and a zeolite onto which a second metal, from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, is supported. The second metal may be present on the zeolite as metal cations associated with ion-exchange sites on the zeolite framework. The supported platinum component provides a highly active and thermally stable ammonia oxidation function. The second metal supported on zeolite provides an additional path for consumption of NH_3 and NO_x by the selective catalytic reduction reaction, which serves to increase the selectivity of the catalyst to N_2 production. The metal/zeolite component may also be designed to decompose N_2O , produced by the oxidation of NH_3 by the platinum/refractory metal oxide component at low temperatures, to N_2 , further improving the N_2 selectivity. The oxidation catalyst may be effective to remove ammonia at temperatures below about 300°C , preferably below 250°C . The oxidation catalyst may exhibit no significant decrease in ammonia removal efficiency upon hydrothermal aging at temperatures up to about 700°C . According to one or more embodiments, the second metal is copper, present as copper(II) ions associated with ion-exchange sites on the zeolite.

[0009] Further embodiments of the invention are directed to treatment systems for an exhaust stream containing NO_x . The treatment system comprises an upstream catalyst being effective for decreasing NO_x ; and a downstream oxidation catalyst being effective for oxidizing ammonia. The oxidation catalyst comprises platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite. The oxidation catalyst may be effective to remove ammonia at temperatures below about 300°C , preferably below 250°C . The oxidation catalyst may exhibit no significant decrease in ammonia removal efficiency upon hydrothermal aging.

[0010] According to one or more embodiments, the catalysts used in the methods or systems the NO_x abatement catalyst comprises an SCR catalyst, an LNT catalyst, or other catalyst for the destruction of NO_x that results in slippage of ammonia from the NO_x abatement catalyst. In one or more embodiments, the NO_x abatement catalyst and oxidation catalyst compositions are disposed on separate substrates. In other embodiments, the NO_x abatement catalyst and the oxidation catalyst are disposed on the same substrate.

[0011] In one or more embodiments, platinum is distributed on the refractory metal oxide. The platinum may also be distributed on the zeolite. In one or more embodiments, the platinum is present in an amount in the range of about 0.1 g/ft^3 to about 10 g/ft^3 , based on total catalyst volume.

[0012] In one or more embodiments, the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is distributed on the zeolite. The metal may be distributed on the zeolite in an amount between 0.1% and 5% by wt of zeolite. In specific embodiments, the metal is copper or iron, or a mixture of both.

[0013] According to one or more embodiments, the refractory metal oxide is selected from alumina, silica, zirconia, titania, ceria, and physical mixtures or chemical combinations thereof, including atomically doped combinations. In certain embodiments, the total loading of the refractory metal oxide support on the substrate is between about 0.01 g/in^3 and 2.0 g/in^3 , based on total catalyst volume. In one or more embodiments, the zeolite has one of the following crystal structures: CHA, BEA, FAU, MOR, MFI. In one embodiment, the mole ratio of silica to alumina in the zeolite is from about 2 to about 250. In specific embodiments, the total loading of the zeolite on the substrate is between about 0.1 g/in^3 and 4.0 g/in^3 , based on total catalyst volume.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0014] Figure 1 shows a schematic depiction of an embodiment of an emission treatment system;

[0015] Figure 2 shows the steady-state NH_3 oxidation profile for two catalysts: Closed symbols = 0.57% Pt on Al_2O_3 , catalyst loading 0.5 g/in^3 , Pt loading 5 g/ft^3 ; Open Symbols = 0.57% Pt on Al_2O_3 , catalyst loading 0.5 g/in^3 , Pt loading $5 \text{ g/ft}^3 + 2.5 \text{ g/in}^3$ iron-exchanged beta zeolite (Fe = 1.1% measured as Fe_2O_3 , SAR = 30), $\text{NH}_3 = 500 \text{ ppm}$, $\text{NO} = 0$, $\text{O}_2 = 10\%$ (as air), $\text{H}_2\text{O} = 5\%$, balance = N_2 , GHSV = 100,000/hr. Solid lines are linear interpolations between data points;

[0016] Figure 3 shows the NH_3 inlet concentration profile and reactor temperature profile for the pulse-ramp NH_3 lightoff experiment for transient NH_3 oxidation evaluation. Gas composition: $\text{O}_2 = 10\%$, $\text{H}_2\text{O} = 5\%$, $\text{CO}_2 = 5\%$, balance = N_2 , GHSV = 100,000/hr;

[0017] Figure 4 shows the instantaneous emission profile for a representative bifunctional ammonia oxidation catalyst evaluated by the pulse-ramp lightoff test. Catalyst = 1.8 wt% Pt on Al_2O_3 , 1.0 g/in^3 , Pt loading = $30 \text{ g/ft}^3 + 0.5 \text{ g/in}^3$ beta zeolite;

[0018] Figure 5 shows the instantaneous emission profile for a representative bifunctional ammonia oxidation catalyst evaluated by the pulse-ramp lightoff test. Catalyst = 1.8 wt% Pt on Al_2O_3 , 1.0 g/in^3 , Pt loading = $30 \text{ g/ft}^3 + 0.5 \text{ g/in}^3$ beta zeolite;

[0019] Figure 6 shows the selectivity to NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$) for a series of bifunctional ammonia oxidation catalysts having different levels of iron-exchanged beta zeolite in the catalyst, evaluated by the pulse-ramp lightoff test. Solid line is a linear least-squares fit to the data;

[0020] Figure 7 shows the fractional conversion of ammonia as a function of the amount of iron-exchanged beta zeolite in the catalyst, for a series of bifunctional ammonia oxidation catalysts, evaluated by the pulse-ramp lightoff test. Solid line is a linear least-squares fit to the data; and

[0021] Figure 8 shows the steady-state NH_3 oxidation profile for two catalysts: Closed symbols = 0.57% Pt on Al_2O_3 , catalyst loading 0.5 g/in^3 , Pt loading 5 g/ft^3 ; Open Symbols = 0.57% Pt on Al_2O_3 , catalyst loading 0.5 g/in^3 , Pt loading $5 \text{ g/ft}^3 +$ copper-exchanged chabazite, catalyst loading = 2.5 g/in^3 (Copper = 2.5% measured as CuO, SAR = 30). $\text{NH}_3 = 500 \text{ ppm}$, $\text{NO} = 0$, $\text{O}_2 = 10\%$ (as air), $\text{H}_2\text{O} = 5\%$, balance = N_2 , GHSV = 100,000/hr. Solid lines are linear interpolations between data points.

DETAILED DESCRIPTION

[0022] Before describing several exemplary embodiments of the invention, it is to be understood that the invention is not limited to the details of construction or process steps set forth in the following description. The invention is capable of other embodiments and of being practiced or being carried out in various ways.

[0023] As used in this specification and the appended claims, the singular forms "a", "an" and "the" include plural referents unless the context clearly indicates otherwise. Thus, for example, reference to "a catalyst" includes a mixture of two or more catalysts, and the like. As used herein, the term "abate" means to decrease in amount and "abatement" means a decrease in the amount, caused by any means. Where they appear herein, the terms "exhaust stream" and "engine exhaust stream" refer to the engine out effluent as well as to the effluent downstream of one or more other catalyst system components including but not limited to a diesel oxidation catalyst and/or soot filter.

[0024] According to one or more embodiments of the invention, methods for treating emissions produced in the exhaust gas stream of a lean-burn or diesel vehicle are provided. In

one embodiment, a vehicle's engine exhaust stream is passed through a NO_x abatement catalyst. The exhaust stream exiting the NO_x abatement catalyst, which may contain ammonia, is passed through an oxidation catalyst. The oxidation catalyst comprises platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite. The oxidation catalyst may be effective to remove ammonia at temperatures below about 300°C, preferably below 250°C. The oxidation catalyst may exhibit no significant decrease in ammonia removal efficiency upon aging at temperatures up to about 700°C, preferably up to about 800°C, for up to 50 hrs in the presence of about 10% water vapor in air.

[0025] The NO_x abatement catalyst of one or more embodiments comprises a selective catalytic reduction (SCR) catalyst, a lean NO_x trap (LNT) catalyst, or other catalyst for the destruction of NO_x that results in a possible emission or slippage of ammonia from the NO_x abatement catalyst.

[0026] The NO_x abatement catalyst and oxidation catalyst composition can be disposed as a washcoat layer on the same or separate substrates. Furthermore, the SCR catalyst and the selective ammonia oxidation catalyst may be in the same catalyst housing or may be in different catalyst housings.

[0027] Other aspects are directed to catalysts for oxidizing ammonia. In one embodiment, the catalyst comprises two distinct materials having complementary function: A platinum component supported on a refractory metal oxide or zeolite; and a zeolite onto which a second metal, from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, is supported. The second metal may be present on the zeolite as metal cations associated with ion-exchange sites on the zeolite framework. The supported platinum component provides a highly active and thermally stable ammonia oxidation function. The second metal supported on zeolite provides an additional path for consumption of NH₃ and NO_x by the selective catalytic reduction reaction, which serves to increase the selectivity of the catalyst to N₂ production. The metal/zeolite component may also be designed to decompose N₂O, produced by the oxidation of NH₃ by the platinum/refractory metal oxide component at low temperatures, to N₂, further improving the N₂ selectivity. The oxidation catalyst may be effective to remove ammonia at temperatures below about 300°C, preferably below 250°C. The oxidation catalyst may exhibit no significant decrease in ammonia removal efficiency upon aging at temperatures up to about 700°C, preferably up to about 800°C, for up to 50 hrs in

the presence of about 10% water vapor in air. According to one or more embodiments, the second metal is copper, present as copper(II) ions associated with ion-exchange sites on the zeolite.

[0028] Further embodiments are for treatment systems for an exhaust stream containing NO_x . In one embodiment, the treatment system comprises an upstream catalyst being effective for decreasing NO_x ; and a downstream oxidation catalyst being effective for oxidizing ammonia. The oxidation catalyst comprises platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite. The oxidation catalyst may be effective to remove ammonia at temperatures below about 300°C , preferably below 250°C . The oxidation catalyst may exhibit no significant decrease in ammonia removal efficiency upon aging at temperatures up to about 700°C , preferably up to about 800°C , for up to 50 hrs in the presence of about 10% water vapor in air.

[0029] The engine treatment system according to one or more embodiments includes a metering system for metering ammonia, or an ammonia precursor, or a mixture of different ammonia precursors continuously or at periodic intervals into the exhaust stream.

[0030] One embodiment of an inventive emission treatment system is schematically depicted in Figure 1. As can be seen in Figure 1, the exhaust containing gaseous pollutants (including unburned hydrocarbons, carbon monoxide and NO_x) and particulate matter is conveyed through emissions treatment system denoted as 11A. The exhaust, containing gaseous pollutants (including unburned hydrocarbons, carbon monoxide and NO_x) and particulate matter, is conveyed from the engine 19 to a position downstream in the exhaust system where a reductant, i.e., ammonia or an ammonia-precursor, is added to the exhaust stream. The reductant is injected as a spray via a nozzle (not shown) into the exhaust stream. Aqueous urea shown on one line 25 can serve as the ammonia precursor which can be mixed with air on another line 26 in a mixing station 24. Valve 23 can be used to meter precise amounts of aqueous urea which are converted in the exhaust stream to ammonia.

[0031] The exhaust stream with the added ammonia is conveyed to the SCR catalyst substrate 12 (also referred to herein including the claims as "the first substrate") containing CuCHA in accordance with one or more embodiments. On passing through the first substrate 12, the NO_x component of the exhaust stream is converted through the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 to N_2 and H_2O . In addition, excess NH_3 that emerges from the inlet zone can be converted through oxidation by a downstream ammonia oxidation catalyst

(not shown) also containing CuCHA to convert the ammonia to N_2 and H_2O . The first substrate is typically a flow through monolith substrate. As will be appreciated, after a mixing distance before it enters the SCR catalyst, the radial ammonia concentration perpendicular to the exhaust gas flow may be or may not be uniform. In the SCR catalyst 16, NO_x is converted, with the help of NH_3 , to N_2 and H_2O . Residual NH_3 slips from the SCR catalyst 16 to an NH_3 Oxidation Catalyst 16 downstream. In the NH_3 Oxidation Catalyst, the residual NH_3 is converted to N_2 and H_2O .

The Substrate

[0032] According to one or more embodiments, the substrate for the ammonia oxidation catalyst may be any of those materials typically used for preparing automotive catalysts and will typically comprise a metal or ceramic honeycomb structure. Any suitable substrate may be employed, such as a monolithic flow-through substrate and having a plurality of fine, parallel gas flow passages extending from an inlet to an outlet face of the substrate, such that passages are open to fluid flow. The passages, which are essentially straight paths from their fluid inlet to their fluid outlet, are defined by walls on which the catalytic material is coated as a "washcoat" so that the gases flowing through the passages contact the catalytic material. The flow passages of the monolithic substrate are thin-walled channels which can be of any suitable cross-sectional shape such as trapezoidal, rectangular, square, sinusoidal, hexagonal, oval, circular, etc. Such structures may contain from about 60 to about 1200 or more gas inlet openings (i.e., "cells") per square inch of cross section (epsi). A representative commercially-available flow-through substrate is the Corning 400/6 cordierite material, which is constructed from cordierite and has 400 cpsi and wall thickness of 6 mil. However, it will be understood that the invention is not limited to a particular substrate type, material, or geometry.

[0033] The ceramic substrate may be made of any suitable refractory material, e.g., cordierite, cordierite- α alumina, silicon nitride, zircon mullite, spodumene, alumina-silica magnesia, zircon silicate, sillimanite, magnesium silicates, zircon, petalite, α alumina, aluminosilicates and the like.

[0034] The substrates useful for the bifunctional catalyst composites of embodiments of the present invention may also be metallic in nature and be composed of one or more metals or metal alloys. Exemplary metallic supports include the heat resistant metals and metal alloys such as titanium and stainless steel as well as other alloys in which iron is a substantial or major component. Such alloys may contain one or more of nickel, chromium and/or

aluminum, and the total amount of these metals may comprise at least 15 wt. % of the alloy, e.g., 10-25 wt. % of chromium, 3-8 wt. % of aluminum and up to 20 wt. % of nickel. The alloys may also contain small or trace amounts of one or more other metals such as manganese, copper, vanadium, titanium and the like. The metallic substrates may be employed in various shapes such as corrugated sheet or monolithic form. A representative commercially-available metal substrate is manufactured by Emitec. However, it will be understood that the invention is not limited to a particular substrate type, material, or geometry. The surface of the metal substrates may be oxidized at high temperatures, e.g., 1000° and higher, to form an oxide layer on the surface of the substrate, improving the corrosion resistance of the alloy. Such high temperature-induced oxidation may also enhance the adherence of the refractory metal oxide support and catalytically-promoting metal components to the substrate.

The Catalyst Supports

[0035] According to one or more embodiments, platinum is deposited on a high surface area refractory metal oxide support. Examples of high surface area refractory metal oxides include, but are not limited to, alumina, silica, titania, ceria, and zirconia and physical mixtures or chemical combinations thereof, including atomically doped combinations. The refractory metal oxide may consist of or contain a mixed oxide such as silica-alumina, aluminosilicates which may be amorphous or crystalline, alumina-zirconia, alumina-lanthana, alumina-baria-lanthania-neodymia, alumina-chromia, alumina-baria, alumina-ceria, and the like. An exemplary refractory metal oxide comprises gamma alumina having a specific surface area of about 50 to about 300 m²/g.

[0036] The zeolite component of some embodiments comprises a porous aluminosilicate onto which is deposited a metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table. An example of these metals includes iron and copper. The zeolite component may have any one of the framework structures listed in the *Database of Zeolite Structures* published by the International Zeolite Association (IZA). The framework structures include, but are not limited to those of the CHA, FAU, BEA, MFI, and MOR types.

[0037] The platinum component of some embodiments may be supported on a zeolite, which may have any one of the framework structures listed in the *Database of Zeolite Structures* published by the International Zeolite Association (IZA). The framework structures include, but are not limited to those of the CHA, FAU, BEA, MFI, and MOR types.

The Washcoat Layer(s)

[0038] According to one or more embodiments, the catalyst is applied as a washcoat layer which is deposited upon, i.e., coated upon and adhered to, the substrate. A suitable method of preparing platinum component is to prepare a mixture or a solution of a platinum precursor in a suitable solvent, e.g. water. Generally, from the point of view of economics and environmental aspects, aqueous solutions of soluble compounds or complexes of the platinum are preferred. Typically, the platinum precursor is utilized in the form of a compound or complex to achieve dispersion of the precursor on the support. For purposes of the present invention, the term "platinum precursor" means any compound, complex, or the like which, upon calcination or initial phase of use thereof, decomposes or otherwise converts to a catalytically active form. Suitable platinum complexes or compounds include, but are not limited to platinum chlorides (e.g. salts of $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$), platinum hydroxides (e.g. salts of $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$), platinum amines (e.g. salts of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$), platinum hydrates (e.g. salts of $[\text{Pt}(\text{OH})_4]^{2+}$), platinum bis(acetylacetonates), and mixed compounds or complexes (e.g. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$). A representative commercially-available platinum source is 99% ammonium hexachloroplatinate from Strem Chemicals, Inc., which may contain traces of other precious metals. However, it will be understood that this invention is not restricted to platinum precursors of a particular type, composition, or purity. A mixture or solution of the platinum precursor is added to the support by one of several chemical means. These include impregnation of a solution of the platinum precursor onto the support, which may be followed by a fixation step incorporating acidic component (e.g. acetic acid) or a basic component (e.g. ammonium hydroxide). This wet solid can be chemically reduced or calcined or be used as is. Alternatively, the support may be suspended in a suitable vehicle (e.g. water) and reacted with the platinum precursor in solution. This latter method is more typical when the support is a zeolite, and it is desired to fix the platinum precursor to ion-exchange sites in the zeolite framework. Additional processing steps may include fixation by an acidic component (e.g. acetic acid) or a basic component (e.g. ammonium hydroxide), chemical reduction, or calcination.

[0039] In one or more embodiments, the washcoat layer contains a zeolite on which has been distributed a metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table. Exemplary zeolites, include, but are not limited to zeolites having one of the following crystal structures CHA, BEA, FAU, MOR, MFI. An exemplary metal of this series is copper. A suitable method for distributing the metal on the zeolite is to first prepare a

mixture or a solution of the metal precursor in a suitable solvent, e.g. water. Generally, from the point of view of economics and environmental aspects, aqueous solutions of soluble compounds or complexes of the metal are preferred. For purposes of the present invention, the term "metal precursor" means any compound, complex, or the like which, can be dispersed on the zeolite support to give a catalytically-active metal component. For the exemplary Group IB metal copper, suitable complexes or compounds include, but are not limited to anhydrous and hydrated copper sulfate, copper nitrate, copper acetate, copper acetylacetonate, copper oxide, copper hydroxide, and salts of copper amines (e.g. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$). A representative commercially-available copper source is 97% copper acetate from Strem Chemicals, Inc., which may contain traces of other metals, particularly iron and nickel. However, it will be understood that this invention is not restricted to metal precursors of a particular type, composition, or purity. The zeolite can be added to the solution of the metal component to form a suspension. This suspension can be allowed to react so that the copper component is distributed on the zeolite. This may result in copper being distributed in the pore channels of the zeolite, as well as on the outer surface of the zeolite. Copper may be distributed as copper (II) ions, copper (I) ions, or as copper oxide. After the copper is distributed on the zeolite, the zeolite can be separated from the liquid phase of the suspension, washed, and dried. It may also be calcined to fix the copper.

[0040] To apply the catalyst layer to the substrate, finely divided particles of the catalyst, consisting of the platinum component and/or the metal zeolite component, are suspended in an appropriate vehicle, e.g., water, to form a slurry. Other promoters and/or stabilizers and/or surfactants may be added to the slurry as mixtures or solutions in water or a water-miscible vehicle. In one or more embodiments, the slurry is comminuted to result in substantially all of the solids having particle sizes of less than about 10 microns, i.e., between about 0.1-8 microns, in an average diameter. The comminution may be accomplished in a ball mill, continuous Eiger mill, or other similar equipment. In one or more embodiments, the suspension or slurry has a pH of about 2 to less than about 7. The pH of the slurry may be adjusted if necessary by the addition of an adequate amount of an inorganic or an organic acid to the slurry. The solids content of the slurry may be, e.g., about 20-60 wt. %, and more particularly about 35-45 wt. %. The substrate may then be dipped into the slurry, or the slurry otherwise may be coated on the substrate, such that there will be deposited on the substrate a desired loading of the catalyst layer. Thereafter, the coated substrate is dried at about 100°C and

calcined by heating, e.g., at 300-650°C for about 1 to about 3 hours. Drying and calcination are typically done in air. The coating, drying, and calcination processes may be repeated if necessary to achieve the final desired loading of the catalyst on the support. In some cases, the complete removal of the liquid and other volatile components may not occur until the catalyst is placed into use and subjected to the high temperatures encountered during operation.

[0041] After calcining, the catalyst loading can be determined through calculation of the difference in coated and uncoated weights of the substrate. As will be apparent to those of skill in the art, the catalyst loading can be modified by altering the solids content of the coating slurry and slurry viscosity. Alternatively, repeated immersions of the substrate in the coating slurry can be conducted, followed by removal of the excess slurry as described above. In a specific embodiment, the loading of the washcoat layer upon the substrate is between about 0.2 to about 3.0 g/in³, or typically about 2.0 g/in³.

EXAMPLES

Example 1: Preparation of a bifunctional ammonia oxidation catalyst

[0042] A typical preparation of bifunctional AMO_x catalyst began with an impregnation of basic Pt(IV) precursor onto an oxide support by the incipient-wetness method. The Pt(IV) was fixed to the support by subsequent impregnation of an organic acid to decrease the surface pH and precipitate the Pt(IV). The resulting powder was then suspended in deionized water to give a slurry of approx 40% solids, and milled either by continuous mill or by standard ball mill to give a particle size distribution having 90% by particle number smaller than 10 μm. The pH was monitored and not allowed to exceed 5, to avoid resolubilization of the Pt(IV). Separately, a second component typically consisting of a transition-metal exchanged zeolite was suspended in water to give a slurry of approx 40% solids, and milled to an aggregate particle size distribution having 90% by particle number smaller than 10 μm. To this suspension was added approx 3% ZrO₂ (solids basis) as a solution of zirconium acetate. This was required to prevent gelation upon mixing of the two slurries. The two slurries were mixed in portions appropriate to give the required ratio of supported Pt and metal-exchanged zeolite components. The resulting slurry was analyzed for correct Pt content, and coated onto a standard cylindrical ceramic monolith having dimensions of 1.0" OD by 3.0" length, cell density of 400 cells/in², and a wall thickness of 6 mil. Coating was accomplished by dipping the monolith into the slurry parallel with the channels, removing excess slurry by air flow, and drying and calcining the resulting wet catalyst core. In some cases, repeat applications were

required to obtain target loadings, particularly for total loadings $> 1.0 \text{ g/in}^3$. Catalyst cores were usually aged at high temperature prior to evaluation for catalyst activity. The specific aging conditions for each evaluation are described below.

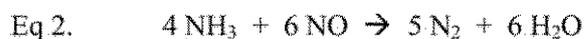
Example 2: Steady state evaluation of a bifunctional Pt/Al₂O₃ + FeBEA catalyst

[0043] Figure 2 shows a plot of the percent NH₃ conversion and percent selectivity to N₂ for a catalyst consisting of 0.57 wt% Pt on Al₂O₃ (0.5 g/in³), giving a total Pt loading of 5g/ft³ (closed symbols). The catalyst was treated at 750°C for 5 hr in air prior to evaluation. The data show nearly complete conversion of NH₃ at 250°C, but this catalyst had the undesired property of steadily decreasing N₂ selectivity as temperature was increased. At 400°C, the N₂ selectivity was only 36%, which is not likely to be suitable for vehicle application. The low selectivity at high temperature is a result of the production of considerable NO_x by the supported Pt catalyst according to Eq 1. Nitric oxide is well-known to be the primary oxidation product for ammonia over supported platinum at the operative temperatures for vehicle exhaust.



[0044] Overlaid on Figure 2 is NH₃ conversion and N₂ selectivity data for a catalyst consisting of a mixture of 0.57 wt% Pt on Al₂O₃ (0.5 g/in³) and iron-exchanged beta zeolite (2.5 g/in³), (open symbols). The total catalyst loading on the monolith was 3.0 g/in³. The iron content of the iron-exchanged beta zeolite was 1.1% by weight, measured as Fe₂O₃. The data in open symbols show nearly equivalent NH₃ conversion as for the catalyst without the iron-beta component. This was to be expected since the total loading of the supported Pt component was the same as above, and primary oxidation process over the Pt/Al₂O₃, Eq 1, is largely unaffected by the presence of the iron-beta component. However, the N₂ selectivity was substantially improved at high temperatures in the presence of the iron-exchanged beta zeolite component. At 400°C, the N₂ selectivity increased to 70% in the iron-beta containing catalyst, a two-fold improvement over the Pt/Al₂O₃ catalyst. Iron-exchanged zeolites are well-known catalysts for the comproportionation of NH₃ and NO to produce N₂ in a highly selective manner by the SCR reaction, Eq 2. This gives the means to understand the origin of the selectivity enhancement in the presence of iron beta zeolite. The supported Pt component converts NH₃ to NO according to Eq 1. The iron beta zeolite then functions to convert the NO intermediate to N₂ using an equivalent of unreacted NH₃, according to the stoichiometric SCR reaction in Eq 2. Based on this scheme, it is readily apparent that optimal selectivity will be

obtained when the rate for Eq. 2 is competitive with or faster than the rate for Eq 1. As a result, we expected to observe a decrease in NO_x production and an increase N₂ selectivity as the amount of the SCR component in the catalyst was increased (see example 5). These data thus illustrate the value of the bifunctional concept in designing catalysts for selective ammonia oxidation.



Example 3: Pulse-ramp testing of ammonia oxidation catalysts

[0045] A pulse-ramp evaluation was developed to measure the activity and selectivity of ammonia oxidation catalysts under transient conditions. These tests were run on catalysts coated onto cylindrical flow-through monoliths of dimensions 0.75" OD x 2.5" length, with cell density of 400 cells/in² and a wall thickness of 6 mil. The test involved three stages. First, the catalyst was exposed for 1800 seconds to a gas stream at 150°C containing 500 ppm ammonia, 10% dioxygen, 5% water vapor, and 5% carbon dioxide, with the balance being dinitrogen. The GHSV was 100,000/hr, based on total catalyst volume. Then the ammonia feed was turned off and the catalyst equilibrated for an additional 1200 seconds, after which there was no observable NH₃ in the gas phase. At this point, the temperature was increased linearly from 150°C to 500°C over a period of 3000 seconds. During this temperature ramp, ammonia was periodically added into the stream in 0.07 mmol pulsed, with a pulse duration of 5 seconds followed by a dwell time of 55 seconds. No ammonia was added during the dwell time. Figure 3 illustrates this experimental ammonia profile for a blank cordierite substrate, showing the ammonia concentration during the ammonia adsorption and desorption preequilibration phase and during the pulse-ramp phase.

Example 4: Instantaneous emission profiles for typical bifunctional ammonia oxidation catalyst

[0046] Figure 4 shows a typical instantaneous emission profile for a supported platinum catalyst. This catalyst consisted of 1 g/in³ SBA-150 alumina onto which was supported 30 g/ft³ Pt, along with an additional 0.5 g/in³ of beta zeolite. In the low-temperature region where ammonia is not consumed, the data show considerable broadening of the NH₃ pulses due to retention of NH₃ by the zeolite component. Such broadening was not observed in catalysts having no zeolite. As the temperature was increased above 200°C, the amount of NH₃ in the outlet decreased as NH₃ begins to be consumed over the catalyst. This was associated with the immediate appearance of N₂O in the outlet stream. N₂O was the primary non-N₂ emission

observed up to 300°C, after which NO_x became the most prevalent. This pattern of emissions was typical for a supported platinum catalyst containing no additional catalytic functionality. The objective of adding a second catalytic functionality to the catalyst formulation therefore was to decrease the production of NO_x and/or N₂O.

Example 5: Cumulative emission data for a representative bifunctional ammonia oxidation catalyst

[0047] Integration of the instantaneous emission data in Figure 4 gave the cumulative emission profile for ammonia oxidation shown in Figure 5. The catalyst part was the same as for Example 3. The inflection in the NH₃ profile between 200°C and 250°C indicates the lightoff region and the flat line for NH₃ above 250°C indicates no ammonia emission above this temperature. The data clearly shows the onset of N₂O production at 225°C, and the onset of NO_x production at 300°C. Using the integrated data, the net emission of each N-containing species over the duration of the test was determined, with the exception of N₂. Net dinitrogen production was determined from a mass balance calculation, assuming that the only products of NH₃ oxidation are N₂, NO, NO₂, and N₂O. Catalytic selectivities for each species were calculated as the ratio of the total emission of that species to the total NH₃ converted.

Example 6: NO_x selectivity as a function of iron beta content for bifunctional ammonia oxidation catalysts based on supported platinum and iron beta zeolite

[0048] Figure 6 shows a plot of the net selectivity of the catalyst to NO_x production as a function of the content of iron beta zeolite in the catalyst composition. The compositions of the catalysts used to generate Figure 6 are provided in Table 1. Figure 6 shows data for Pt supported on alumina SBA-150, on a silica-alumina Siralox 1.5, and on a titania INE 108. For all of these samples the general trend was to produce lower levels of NO_x species as the content of iron beta zeolite is increased.

Table 1

Catalyst ID	catalyst composition				
	Pt	metal oxide	metal oxide loading	FeBEA loading	Part loading
	g/ft3		g/in3	g/in3	g/in3
A1 (blank control)	0.00	none	1.00	0.00	1.00
A2 (blank control)	0.00	none	1.00	0.00	1.00

A3	5	Al ₂ O ₃ /CeO ₂	2.44	0	2.44
A4	30	SBA-150	1	0.5	1.50
A5	6.1	Siralox1.5	0.45	0.45	0.90
A6	10	Siralox1.5	0.83	0.83	1.66
A7	10.00	Siralox1.5	0.83	2.25	3.08
A8	6.10	Siralox1.5	0.45	0.45	0.90
A9	6.10	Siralox1.5	0.45	0.45	0.90
A10	6.10	Siralox1.5	0.45	0.45	0.90
A11	6.10	Siralox1.5	0.45	0.45	0.90
A12	90	Siralox1.5	2.05	0	2.05
A13	27.00	Siralox1.5	0.38	1.27	1.65
A14	26.00	Siralox1.5	0.38	1.63	2.01
A15	28	Siralox1.5	0.98	1.3	2.28
A16	25.00	INE108	0.35	1.13	1.48
A17	26.40	INE108	0.38	1.68	2.06
A18	25.00	INE108	0.35	1.12	1.47
A19	25.00	INE108	0.35	2.08	2.43
A20	25.00	INE108	0.35	2.03	2.38
A21	28.00	INE108	0.75	2.13	2.88
A22	5.3	FeBEA	0.42	0.42	0.84
A23	10	FeBEA	0.81	0.81	1.62
A24	5.30	FeBEA	0.42	0.42	0.84

Example 7: Ammonia conversion as a function of iron beta content for bifunctional ammonia oxidation catalysts based on supported platinum and iron beta zeolite

[0049] It is important to demonstrate that the two functions in the bifunctional ammonia oxidation catalyst are kinetically independent, so that the activity of each component is not negatively affected by the other. Iron beta zeolite is not an effective catalyst itself for oxidation of ammonia by Eq 1, and so the net ammonia conversion is dominated by the supported platinum component. This is clearly demonstrated in Figure 7 which shows that the ammonia conversion, and hence the rate for ammonia oxidation, was not affected by the amount of iron beta zeolite in the sample. The iron beta component did not contribute strongly to ammonia oxidation, but neither did it inhibit lightoff of ammonia oxidation over the supported platinum component. Data also showed that the iron beta component did not influence the N_2O production, which was consistent with the observation that iron-based catalysts do not react with N_2O below $400^\circ C$. This reinforces the kinetic independence of the supported platinum component and the iron beta component.

Example 8: Steady state evaluation of a bifunctional Pt/Al₂O₃ + CuCHA catalyst

[0050] The scheme embodied in Eigs. 1 and 2 suggest that the selectivity to N_2 can be increased by increasing the amount of the SCR active component, or by using an intrinsically more active SCR component. This latter strategy was illustrated by the preparation of a catalyst containing 0.57 wt% Pt on Al₂O₃ (0.5g/ft³ loading) and a copper exchanged chabazite zeolite (CuCHA, 2.5 g/ft³ loading) to give a total catalyst loading of 3.0 g/in³. The total loading of supported Pt component was identical to that in Example 2, (5g/ft³ Pt). The catalyst was aged at $750^\circ C$ for 5 hr in air. The catalyst was evaluated under steady-state NH_3 oxidation conditions. The NH_3 conversion and N_2 selectivity were plotted as open symbols in Figure 8, along with the supported Pt-only control sample in closed symbols. As in Example 2, the NH_3 conversion was similar for the catalyst with and without the CuCHA component. However, the N_2 selectivity was substantially higher for the catalyst containing CuCHA, relative to the control sample, and was also higher than the sample containing FeBEA. At $400^\circ C$, the catalyst converts 100% of the NH_3 to N_2 and there was essentially no formation of NO_x , whereas the FeBEA-containing catalyst produces approx 30% NO_x at $400^\circ C$. This is consistent with the independent observation that CuCHA is a much more active catalyst for the SCR reaction than is the FeBEA.

[0051] Reference throughout this specification to “one embodiment,” “certain embodiments,” “one or more embodiments” or “an embodiment” means that a particular feature, structure, material, or characteristic described in connection with the embodiment is included in at least one embodiment of the invention. Thus, the appearances of the phrases such as “in one or more embodiments,” “in certain embodiments,” “in one embodiment” or “in an embodiment” in various places throughout this specification are not necessarily referring to the same embodiment of the invention. Furthermore, the particular features, structures, materials, or characteristics may be combined in any suitable manner in one or more embodiments.

[0052] Although the invention herein has been described with reference to particular embodiments, it is to be understood that these embodiments are merely illustrative of the principles and applications of the present invention. It will be apparent to those skilled in the art that various modifications and variations can be made to the method and apparatus of the present invention without departing from the spirit and scope of the invention. Thus, it is intended that the present invention include modifications and variations that are within the scope of the appended claims and their equivalents.

What is claimed is:

1. A method for treating emissions produced in the exhaust gas stream of a diesel or lean-burn vehicle, the method comprising: passing a vehicle's engine exhaust stream through at least a NO_x abatement catalyst; and passing the exhaust stream exiting the NO_x abatement catalyst and possibly containing ammonia through an oxidation catalyst, comprising platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite, the oxidation catalyst already being effective to remove ammonia at temperatures less than about 300°C and exhibiting no significant decrease in ammonia oxidation efficiency upon hydrothermal aging.
2. The method of claim 1 wherein the NO_x abatement catalyst comprises an SCR catalyst, an LNT catalyst, or other catalyst for the destruction of NO_x that results in slippage of ammonia from the NO_x abatement catalyst.
3. The method of claim 1 wherein the NO_x abatement catalyst and oxidation catalyst composition are disposed on separate substrates.
4. The method of claim 1 wherein the NO_x abatement catalyst and the oxidation catalyst are disposed on the same substrate.
5. The method of claim 1 wherein platinum is distributed on the refractory metal oxide.
6. The method of claim 1 wherein platinum is distributed on the zeolite.
7. The method of claim 1 wherein platinum is present in an amount in the range of about 0.1 g/ft³ to about 10 g/ft³, based on total catalyst volume.
8. The method of claim 1 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is distributed on the zeolite.

9. The method of claim 1 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is present on the zeolite in an amount between 0.1% and 5% by wt of zeolite.

10. The method of claim 1 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is copper.

11. The method of claim 1 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is iron.

12. The method of claim 1 wherein the refractory metal oxide is selected from alumina, silica, zirconia, titania, ceria, and physical mixtures or chemical combinations thereof, including atomically doped combinations.

13. The method of claim 1 wherein the total loading of the refractory metal oxide support on the substrate is between about 0.01 g/in^3 and 2.0 g/in^3 , based on total catalyst volume.

14. The method of claim 1 wherein the zeolite has one of the following crystal structures: CHA, BEA, FAU, MOR, MFI.

15. The method of claim 1 wherein the mole ratio of silica to alumina in the zeolite is from about 2 to about 250.

16. The method of claim 1 wherein the total loading of the zeolite on the substrate is between about 0.1 g/in^3 and 4.0 g/in^3 , based on total catalyst volume.

17. A catalyst for oxidizing ammonia, comprising platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite, the oxidation catalyst already being effective to remove ammonia at temperatures less than about 300°C and exhibiting no significant decrease in ammonia oxidation efficiency upon hydrothermal aging.

18. The catalyst of claim 17 wherein platinum is distributed on the refractory metal oxide.
19. The catalyst of claim 17 wherein platinum is distributed on the zeolite.
20. The catalyst of claim 17 wherein platinum is present in an amount in the range of about 0.1 g/ft³ to about 10 g/ft³, based on total catalyst volume.
21. The catalyst of claim 17 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is distributed on the zeolite.
22. The catalyst of claim 17 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is present on the zeolite in an amount between 0.1% and 5% by wt of zeolite.
23. The catalyst of claim 17 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is copper.
24. The catalyst of claim 17 wherein the metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table is iron.
25. The catalyst of claim 17 wherein the refractory metal oxide is selected from alumina, silica, zirconia, titania, ceria, and physical mixtures or chemical combinations thereof, including atomically doped combinations.
26. The catalyst of claim 17 wherein the total loading of the refractory metal oxide support on the substrate is between about 0.01 g/in³ and 2.0 g/in³, based on total catalyst volume.
27. The catalyst of claim 17 wherein the zeolite has one of the following crystal structures: CHA, BEA, FAU, MOR, MFI.

28. The catalyst of claim 17 wherein the mole ratio of silica to alumina in the zeolite is from about 4 to about 250.

29. The catalyst of claim 17 wherein the total loading of the zeolite on the substrate is between about 0.1 g/in³ and 4.0 g/in³, based on total catalyst volume.

30. A treatment system for an exhaust stream containing NO_x, the system comprising: at least one upstream catalyst effective for decreasing NO_x; and a downstream oxidation catalyst effective for removing ammonia, the oxidation catalyst comprising platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite, the oxidation catalyst already being effective to remove ammonia at temperatures less than about 300° C and exhibiting no significant decrease in ammonia oxidation efficiency upon hydrothermal aging.

31. The engine treatment system of claim 30 wherein the NO_x abatement catalyst comprises an SCR catalyst, an LNT catalyst, or other catalyst for the destruction of NO_x that results in slippage of ammonia from the NO_x abatement catalyst.

32. The engine treatment system of claim 30 wherein the NO_x abatement catalyst and oxidation catalyst composition are disposed on separate substrates.

33. The engine treatment system of claim 30 wherein the NO_x abatement catalyst and the oxidation catalyst are disposed on the same substrate.

34. The engine treatment system of claim 30 comprising a metering system for metering ammonia or an ammonia precursor into the exhaust stream.

Catalysts, methods, and systems for treating diesel engine exhaust streams are described. In one or more embodiments, the catalyst comprises platinum, a second metal from one of the groups VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB, or IIB of the periodic table, a refractory metal oxide, and a zeolite, the oxidation catalyst already being effective to remove ammonia at temperatures less than about 300 ° C and exhibiting no significant decrease in ammonia oxidation efficiency upon hydrothermal aging. A method aspect includes first passing a vehicle's engine exhaust stream

through a NO_x abatement catalyst; and passing the exhaust stream exiting the NO_x abatement catalyst and containing ammonia through the ammonia oxidation catalyst. Systems including such catalysts are also provided.

【 図 1 】

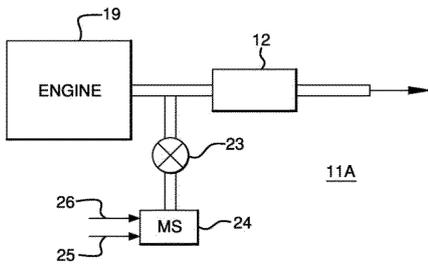


FIG. 1

【 図 2 】

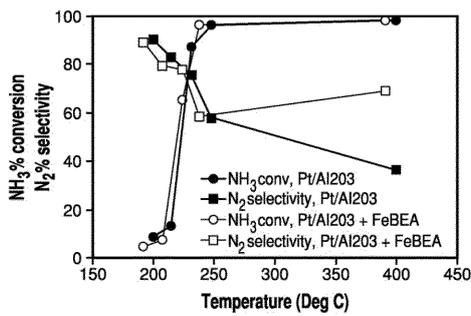


FIG. 2

【 図 3 】

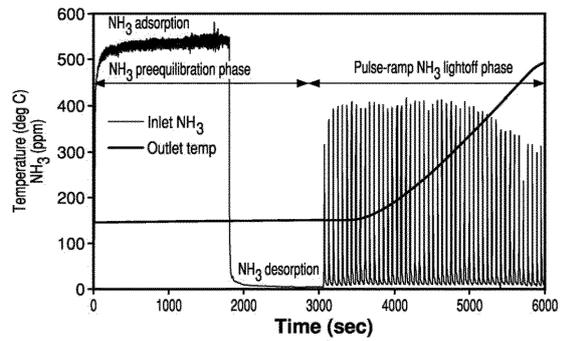


FIG. 3

【 図 4 】

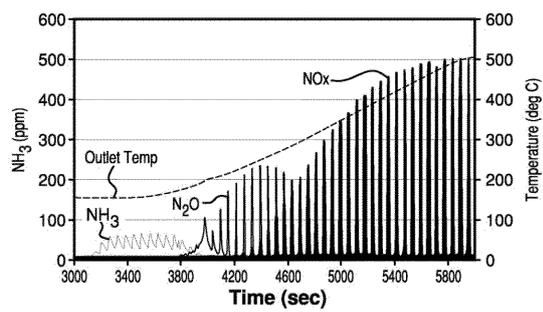


FIG. 4

【 図 5 】

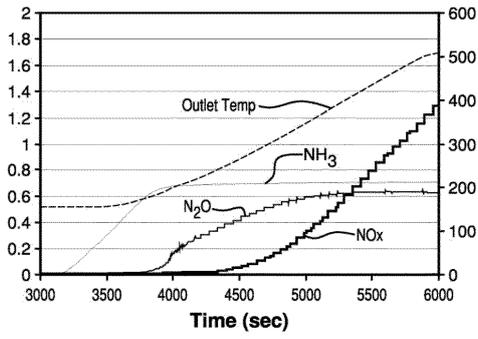


FIG. 5

【 図 7 】

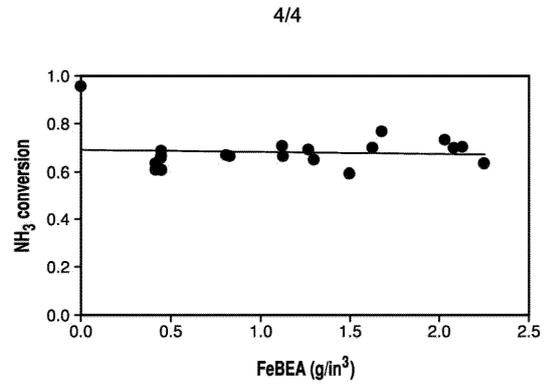


FIG. 7

【 図 6 】

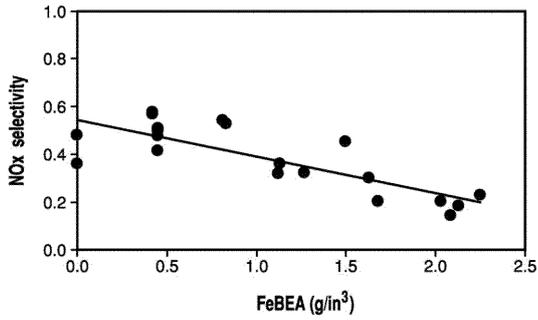


FIG. 6

【 図 8 】

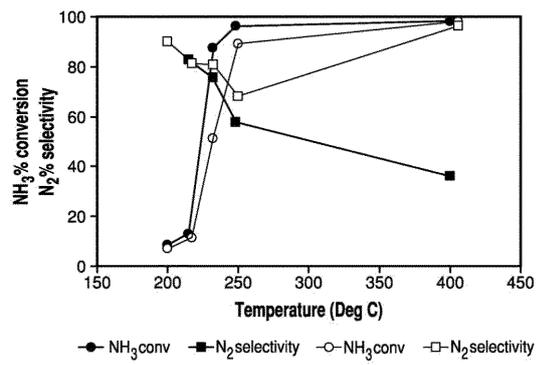


FIG. 8