

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-504182

(P2016-504182A)

(43) 公表日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 23/66 (2006.01)	BO1J 23/66 ZABA	3G091
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	3G190
BO1J 37/02 (2006.01)	BO1J 37/02 3O1C	4D048
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94 222	4G169
BO1J 29/74 (2006.01)	BO1J 29/74 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-544451 (P2015-544451)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成25年11月27日 (2013.11.27)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成27年7月21日 (2015.7.21)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2013/074838		BASF SE
(87) 国際公開番号	W02014/083045		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成26年6月5日 (2014.6.5)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	61/730,984	(71) 出願人	505470786
(32) 優先日	平成24年11月29日 (2012.11.29)		ビーエーエスエフ コーポレーション
(33) 優先権主張国	米国 (US)		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
		(74) 代理人	100100354
			弁理士 江藤 聡明
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 パラジウム、金およびセリアを含むディーゼル酸化触媒

(57) 【要約】

本発明は、担体基材、ならびに金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された金、およびセリア含有化合物を含み、基材上に配置された第1の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒、ならびにそのような触媒の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体基材、および

金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された金、およびセリア含有化合物を含み、基材上に配置された第 1 の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒。

【請求項 2】

第 1 の薄め塗膜層が、パラジウムを、 0.1 から 200 g / ft^3 、好ましくは 1 から 100 g / ft^3 、より好ましくは 10 から 50 g / ft^3 の量で、金を、 0.1 から 100 g / ft^3 、好ましくは 1 から 80 g / ft^3 、より好ましくは 20 から 60 g / ft^3 の量で、およびセリア含有化合物に含まれるセリアを、 0.001 から 10 g / inch^3 の量で含む、請求項 1 に記載のディーゼル酸化触媒。

10

【請求項 3】

第 1 の薄め塗膜層が、元素として計算して、第 1 の薄め塗膜層の質量に対して最大で $0.1 \text{ wt} \%$ の白金、第 1 の薄め塗膜層の質量に対して最大で $0.1 \text{ wt} \%$ のゼオライト、ならびに酸化バリウムとして計算して、第 1 の薄め塗膜層の質量に対して最大で $1 \text{ wt} \%$ のバリウムを含む、請求項 1 または 2 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 4】

パラジウムが支持される支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される金属酸化物を含み、前記支持体材料は、好ましくはアルミナおよび / またはランタナ - アルミナ、より好ましくは - アルミナおよび / またはランタナ - - アルミナを含み、ならびに金が支持される支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される金属酸化物を含み、前記支持体材料は、好ましくはアルミナおよび / またはランタナ - アルミナ、より好ましくは - アルミナおよび / またはランタナ - - アルミナを含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

20

30

【請求項 5】

セリア含有化合物が、セリアを、該化合物の質量に対して少なくとも $90 \text{ wt} \%$ の量で含有し、場合により、好ましくは、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、好ましくは、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムからなる群から選択されるセリウム以外の希土類金属、およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択され、より好ましくは、ジルコニウム、セリウム以外の希土類金属およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される少なくとも 1 種の安定化成分を含有する、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 6】

第 1 の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を含まない、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

40

【請求項 7】

第 1 の薄め塗膜層上に配置された少なくとも 1 つのさらなる薄め塗膜層を含み、少なくとも 1 つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも 1 層はゼオライトを含み、および少なくとも 1 つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも 1 つが、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の貴金属を含み、貴金属は、金属酸化物を含む、好ましくはアルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジル

50

コニア - アルミナ、およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から選択される金属酸化物を含む支持体材料に支持されており、少なくとも 1 つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも 1 層が、好ましくは 2 種の異なった貴金属、好ましくは白金およびパラジウムを含み、ならびに好ましくは、少なくとも 1 つさらなる薄め塗膜層のいずれも、元素として計算して、さらなる薄め塗膜層の質量に対して 0.1 wt % を超える金を含まない、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 8】

金属酸化物が、好ましくはシリカ - アルミナに対して最大で 5 wt % のシリカ含有率を有するシリカ - アルミナである、請求項 7 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 9】

パラジウムを、または白金を、またはパラジウムおよび白金を含み、およびゼオライトを含み、第 1 の薄め塗膜層上に配置された第 2 の薄め塗膜層を含み、パラジウムは、金属酸化物を含む支持体材料に支持され、白金は、金属酸化物を含む支持体材料に支持されており、好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から独立に選択される、第 2 の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を好ましくは含有しない、請求項 7 または 8 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 10】

第 2 の薄め塗膜層が、パラジウムを、0.1 から 200 g / f t ³、好ましくは 0.5 から 50 g / f t ³、より好ましくは 1 から 20 g / f t ³ の量で、および / または白金を、0.1 から 200 g / f t ³、好ましくは 1 から 100 g / g / f t ³、より好ましくは 20 から 80 g / f t ³ の量で含む、請求項 9 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 11】

第 2 の薄め塗膜層が、第 2 の薄め塗膜層の質量に対して最大で 0.1 wt % のセリア、および / または元素として計算して、第 2 の薄め塗膜層の質量に対して最大で 0.1 wt % の金を含む、請求項 9 または 10 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 12】

第 1 の薄め塗膜層上に配置された第 2 の薄め塗膜層であって、金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウムおよび / または金属酸化物を含む支持体材料に支持された白金を含み、さらにゼオライトを含む第 2 の薄め塗膜層、および第 2 の薄め塗膜層上に配置された第 3 の薄め塗膜層であって、金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、および / または金属酸化物を含む支持体材料に支持された白金を含む第 3 の薄め塗膜層を含み、

好ましくは、第 2 のおよび第 3 の薄め塗膜層の金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの 2 種以上の組合せからなる群から独立に選択される、

第 3 の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を好ましくは含有しない、請求項 7 または 8 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 13】

第 2 の薄め塗膜層が、パラジウムを、0.1 から 50 g / f t ³、より好ましくは 0.5 から 20 g / f t ³、より好ましくは 1 から 10 g / f t ³ の量で含む、請求項 12 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 14】

第 2 の薄め塗膜層が、少なくとも 1 種のゼオライトを含み、少なくとも 1 種のゼオライトは、第 2 の薄め塗膜層中に好ましくは 0.001 から 10 g / i n c h ³、より好まし

10

20

30

40

50

くは 0.01 から 4 g/inch^3 、より好ましくは 0.05 から 1.5 g/inch^3 、より好ましくは 0.25 から 0.75 g/inch^3 、より好ましくは 0.4 から 0.6 g/inch^3 の量で含まれる、請求項 12 または 13 に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 15】

第 2 の薄め塗膜層がセリア含有化合物を含み、第 2 の薄め塗膜層は、セリア含有化合物中に含有されるセリアを、好ましくは 0.05 から 4 g/inch^3 、より好ましくは 0.1 から 1.0 g/inch^3 、より好ましくは 0.2 から 0.7 g/inch^3 、より好ましくは 0.4 から 0.6 g/inch^3 の量で含む、請求項 12 から 14 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 16】

第 3 の薄め塗膜層が、パラジウムを、 0.1 から 200 g/ft^3 、好ましくは 0.5 から 50 g/ft^3 、より好ましくは 1 から 20 g/ft^3 の量で、および/または白金を、 0.1 から 200 g/ft^3 、好ましくは 10 から 80 g/ft^3 、より好ましくは 30 から 60 g/ft^3 の量で含む、請求項 12 から 15 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 17】

第 3 の薄め塗膜層が、第 3 の薄め塗膜層の質量に対して最大で $0.1 \text{ wt}\%$ のセリア含有化合物を、および/または第 3 の薄め塗膜層の質量に対して最大で $0.1 \text{ wt}\%$ ゼオライトを含む、請求項 12 から 16 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 18】

第 3 の薄め塗膜が、バリウムを、酸化バリウムとして計算して、好ましくは 0.01 から 3 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 2 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 1 g/inch^3 の量で含む、請求項 12 から 17 のいずれか一項に記載のディーゼル酸化触媒。

【請求項 19】

ディーゼル酸化触媒の製造方法であって、

a) 担体基材を用意する工程、

b) 金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第 1 の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、 450 から 700 の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

c) 場合により、上に第 1 の薄め塗膜層を配置させた、b) で得られた基材上に第 2 の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、 450 から 700 の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

d) 場合により、上に第 1 の薄め塗膜層を配置させ、第 1 の薄め塗膜層上に第 2 の薄め塗膜層を配置させた、c) で得られた基材上に、第 3 の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、 450 から 700 の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

e) 場合により、上に第 1 の薄め塗膜層を配置させ、第 1 の薄め塗膜層上に第 2 の薄め塗膜層を配置させ、第 2 の薄め塗膜層上に第 3 の薄め塗膜層を配置させた、d) で得られた基材上に、さらなる薄め塗膜を適用し、場合により続いて、 450 から 700 の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；を含み、

好ましくは、第 1 の薄め塗膜のみ、または第 1 のおよび第 2 の薄め塗膜のみ、または第 1 のおよび第 2 のおよび第 3 の薄め塗膜のみのいずれかが適用される、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項 20】

c)、または c) および d)、または c) および d) および e) を含む方法であって、第 2 の、第 3 の、またはさらなる薄め塗膜の少なくとも 1 層がゼオライトを含み、および第 2 の、第 3 の、またはさらなる薄め塗膜の少なくとも 1 層が、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される貴金属を含み

10

20

30

40

50

、貴金属は金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されている、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

ディーゼルエンジンの排気ガス流を処理する系であって、
排気マニホールドを通してディーゼルエンジンと流体連絡する排気導管、
担体基材が壁流基材またはフロースルー基材である、請求項 1 から 18 のいずれか一項
に記載のディーゼル酸化触媒、および

層化されたディーゼル酸化触媒複合体と流体連絡する：触媒付き煤煙フィルタ (CSF)
)、選択的接触還元 (SCR) 物品、NO_x 貯蔵物品および還元 (NSR) 触媒物品の 1
つまたは複数を含む系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Pd、Au およびセリアを含むディーゼル酸化触媒ならびにこの触媒の製造
方法に関する。さらに、本発明は、ディーゼルエンジンの排気ガス流を処理するこの触媒
を含む系に関する。

【背景技術】

【0002】

希薄燃焼エンジン、例えばディーゼルエンジンおよび希薄燃焼ガソリンエンジンの作動
は、使用者に優れた燃料経済性を提供し、且つ燃料が希薄な条件下の高い空気 / 燃料比に
おけるそれらの作動に基づいて、気相炭化水素および一酸化炭素の放出が非常に低い。特
にディーゼルエンジンは、それらの燃料経済性、耐久性、および低速において高いトルク
を生ずるそれらの能力に関してガソリンエンジンに優る大きな利点を提供する。しかしな
がら、放出の観点から、ディーゼルエンジンは、一般的に、それらの電気点火の対応物よ
り深刻な問題を示す。放出の問題は、粒子状物質、酸化窒素 (NO_x)、未燃焼炭化水素
(HC) および一酸化炭素 (CO) に関係し、ここで NO_x は、とりわけ一酸化窒素およ
び二酸化窒素を含む酸化窒素の種々の化学種を表す。

【0003】

耐火性金属酸化物の支持体上に分散している金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジ
ウム、ルテニウムおよびオスミウムなどの貴金属を含む酸化触媒は、炭化水素および一酸
化炭素の両者のガス状汚染物質を、これらの汚染物質を酸化することにより、二酸化炭素
および水に変換することを触媒するために、ディーゼルエンジンの排気を処理することに
使用することが知られている。そのような触媒は、ディーゼル酸化触媒 (DOC) または
、さらに一般的に、ディーゼル燃料で作動するエンジンからの排気流路に置かれて排気ガ
ス流を処理する触媒変換器中に含まれてもよい。典型的には、ディーゼル酸化触媒は、1
種または 2 種以上の触媒コーティング組成物が配置されているセラミックまたは金属の担
体基材上で製造される。ガス状 HC、CO および粒子状物質の可溶性有機部分の変換に加
えて、耐火性酸化物支持体上に分散された貴金属を含有する酸化触媒は、一酸化窒素の二
酸化窒素への酸化を促進し得る。

【0004】

当技術分野において周知のように、内燃機関の排気を処理するために使用される触媒は
、エンジン作動初期の冷えた開始期間などの比較的低い温度における作動期間中には、エ
ンジンの排気が、排気中の有害成分の効率的な触媒的変換のために十分高い温度にないの
で、効率が比較的低い。この目的で、ガス状汚染物質、通常炭化水素を吸着して、それら
を初期の冷開始期間中保持するために、吸着剤材料 (ゼオライトであってもよい) を、触
媒的処理系の一部として含むことが、当技術分野において知られている。排気ガス温度が
上昇するにつれて、吸着された炭化水素は吸着剤から追い出されてより高い温度で触媒に
よる処理にかけられる。

【0005】

言及したように、耐火性金属酸化物の支持体上に分散された貴金属を含む酸化触媒は、

10

20

30

40

50

ディーゼルエンジンからの排気ガス放出の処理に使用するために知られている。白金は、混合比の低い条件下および燃料中のイオウの存在下における高温エージング後にCOおよびHCを酸化するのに最も効果的なDOC中の白金族金属であり続ける。それにも拘わらず、パラジウムを主成分とする触媒を使用する主要な利点の1つは、白金と比較して低いパラジウムのコストである。しかしながら、パラジウムを主成分とするDOCは、典型的には、特にHC貯蔵材料で使用された場合に、COおよびHCの酸化のためのより高い着火温度を示し、HCおよびまたはCO着火に遅延を生じさせる可能性がある。パラジウムを含有するDOCは、白金のパラフィンを変換しおよび/または一酸化窒素を酸化する活性を低下させることがあり、且つ該触媒を、イオウ被毒をより受けやすくすることもあり得る。これらの特性は、通常、エンジン温度が大部分の駆動条件に対して250未満にとどまる場合、特に比較的軽度の積み荷に耐えるように作られたディーゼル車の用途のための希薄燃焼作動における酸化触媒としてのPdの使用を妨げてきた。

10

【0006】

WO2010/083313に、少なくとも2つ、特に3つの異なった層を含み、その少なくとも1つはパラジウムおよび白金などの貴金属成分の大部分と別の層中に存在する酸素貯蔵化合物を含有するディーゼル酸化触媒が開示されている。その中で開示された触媒は、改善された着火性能を目標とする。

【0007】

EP1938893A2には、白金を含有する第1の支持された触媒ならびにパラジウムおよび金を含有する第2の支持された触媒を含むエンジン排気触媒が開示されている。該触媒は、車両からのCO放出の減少を指向する。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】WO2010/083313

【特許文献2】EP1938893A2

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、放出の規制はさらに厳しくなるので、改善された性能、例えば、着火性能を提供するディーゼル酸化触媒系を開発することは絶えざる目標である。その結果、改善されたCO転化率および着火温度を示すディーゼル酸化触媒を提供することが本発明の目的であった。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

驚くべきことに、この目的は、担体基材上に配置された薄め塗膜層（ウォッシュコート層）を含むディーゼル酸化触媒であって、この薄め塗膜層には、パラジウム、金、およびそれに加えてセリア含有化合物が含有され、パラジウムは金属酸化物を含む支持体材料に支持され、金は金属酸化物を含む支持体材料に支持される触媒により解決することができるが見出された。

40

【0011】

それ故、本発明は、担体基材、および金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された金、およびセリア含有化合物を含み、基材上に配置された第1の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒に関する。

【0012】

さらに、本発明は、ディーゼル酸化触媒、特に上記のディーゼル酸化触媒の製造方法であって

a) 担体基材を用意する工程、

b) 金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化

50

合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第1の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

c) 場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させた、b) で得られた基材上に第2の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

d) 場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させ、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層を配置させた、c) で得られた基材上に、第3の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

e) 場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させ、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層を配置させ、第2の薄め塗膜層上に第3の薄め塗膜層を配置させた、d) で得られた基材上に、さらなる薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

を含み、

好ましくは、第1の薄め塗膜のみ、または第1のおよび第2の薄め塗膜のみ、または第1のおよび第2のおよび第3の薄め塗膜のみのいずれかが適用される製造方法に関する。

【0013】

さらになお、本発明は、ディーゼルエンジンの排気ガス流を処理する系であって、排気マニホールドを通してディーゼルエンジンと流体連絡する排気導管、担体基材が壁流基材またはフロースルー基材である上記のディーゼル酸化触媒、および層化されたディーゼル酸化触媒複合体と流体連絡する以下のもの：触媒付き煤煙フィルタ(CSF)、選択的接触還元(SCR)物品、NO_x貯蔵物品および還元(NSR)触媒物品の1つまたは複数を含む、系に関する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】3層ならびに第1の薄め塗膜層中にセリア含有化合物を含まない比較の触媒を含む実施例3において提供されるDOCを使用して、ディーゼル燃料排気の処理から得られたCO着火曲線を示す図である。図の「温度/」と表されたx-軸は、それぞれの触媒導入口の温度を100から300までの範囲で示し、それに対して「転化率CO/%」と表されたy-軸は、対応するCOのCO₂への転化率を%で0%から100%の範囲で示す。

【図2】3つの層を含む実施例3において提供されたDOCならびに第1の薄め塗膜層中にセリア含有化合物を含まない比較の触媒を使用して、ディーゼル燃料の排気処理から得られたHC着火曲線を示す図である。図の「温度/」と表されたx-軸は、それぞれの触媒導入口の温度を100から300までの範囲で示し、それに対して「転化率HC/%」と表されたy-軸は、対応するHCのCO₂およびH₂Oへの転化率を、%で0%から100%の範囲で示す。

【図3】第3の薄め塗膜層を含む実施例3において提供されたDOC(1)および第1の薄め塗膜層中にセリア含有化合物を含まない比較の触媒(2)をそれぞれ使用して、NEDC(New European Driving Cycle)から得られたCOおよびHC変換データを示す図である。図の左の「転化率/%」と表されたy-軸は、CO(点を打った)およびHC(縞をつけた)の転化率を、それぞれ、パーセントで0%から100%の範囲で示す。「TECE/」と表された図の右のy-軸は、NEDCのECE(都市)サイクルにおけるガス供給の温度()を示す。

【図4】第2の薄め塗膜層がゼオライトとしてH-(1)およびUSZ1(2)を含む、実施例2において供給された2つの薄め塗膜を含むDOCを、それぞれ使用して、NEDC(New European Driving Cycle)から得られたCOおよびHC変換データを示す図である。図の左の「COおよびHC転化率/%」と表されたy-軸は、CO(点を打った)およびHC(縞をつけた)転化率を、それぞれ、パーセントで0%から100%の範囲で示す。「TECE/」と表された図の右のy-軸は、NE

10

20

30

40

50

DCのECE（都市）サイクルにおけるガス供給の温度（ ）を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

驚くべきことに、担体基材、および金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された金、およびセリア含有化合物を含み、基材上に配置された第1の薄め塗膜層（第1のウォッシュコート層）を含む、本発明によるディーゼル酸化触媒は、CO酸化に関して、特に排気処理工程の冷開始期間中に、改善された性能をもたらすことが見出された。

【0016】

担体基材についても、それがディーゼル酸化触媒の第1の薄め塗膜層および/またはさらなる薄め塗膜層を支持すること、ならびにそれが排気ガス処理工程中の条件に耐えることという条件で、任意の材料を使用することができる。適当な基材の材料は、典型的には、触媒を製造するために使用される材料を含み、通常セラミックまたは金属ハニカム構造を含むであろう。

【0017】

担体基材は、それが流体と該基材中に存在する薄め塗膜層（ウォッシュコート層）の少なくとも一部分との接触を可能にする限り、任意の考えられる形状を有することができる。好ましくは、基材は単一体であり、より好ましくは、単一体はフロースルーの単一体である。したがって、単一体の基材は、好ましくは、基材の導入口から排出口面に伸びる細い平行なガス流路を含み、その結果、流路は流体の流れに対して開いている。そのような基材は、一般にハニカムフロースルー基材と称される。それらの流体導入口からそれらの流体排出口まで本質的に真っ直ぐな通路である流路は、薄め塗膜が配置された壁により境界を定められ、その結果、その通路を通して流れるガスは触媒の材料と接触する。単一体の基材の流路は、一般的に壁の薄いチャンネルであり、台形、長方形、正方形、正弦波状、六方晶系、楕円形、または円形などの任意の適当な断面形状およびサイズであってよい。そのような構造は、好ましくは、1平方インチの断面当たり60から1,300個、好ましくは60から400個のガス導入開口部（即ち、小部屋）を含む。

【0018】

基材は、当技術分野において一般的に知られた材料から作製することができる。この目的のために、多孔質材料は、基材材料として好んで使用され、特にセラミックおよびセラミック様材料、例えば、コーディエライト、またはアルミナなどのアルミナ、アルミノシリケート、コーディエライト-アルミナ、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、ジルコン、ジルコンムライト、ジルコンシリケート、ケイセン石、ケイ酸マグネシウム、葉長石、黝輝石、アルミナ-シリカ-マグネシアおよびジルコニウムシリケート、ならびに多孔質の耐火性金属およびそれらの酸化物などが使用される。本発明により、用語「耐火性金属」は、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、およびレニウムからなる群から選択される1種または2種以上の金属を指す。基材は、セラミック繊維の複合体材料で形成することもできる。好ましくは、アルミノシリケートが基材材料として使用され、より好ましくはコーディエライトが使用される。

【0019】

本発明の実施形態の触媒のために有用な担体基材は、金属そのままであってよく、1種または2種以上の金属または金属合金で構成されてもよい。金属基材は、波形のシートまたは一枚岩的形態などの種々の形状で使用することができる。適当な金属支持体としては、チタンおよびステンレス鋼ならびに鉄が実質的または主要な成分である他の合金などの耐熱性金属および金属合金が含まれる。そのような合金は、ニッケル、クロムおよび/またはアルミニウムの1種または2種以上を含有することができ、これらの金属の量の合計は、少なくとも15wt%の合金成分、例えば、10から25wt%のクロム、3から8wt%のアルミニウムおよび20wt%までのニッケルを有利に含むことができる。合金は、少量または痕跡量の1種または2種以上のマンガン、銅、バナジウム、チタンなどの

10

20

30

40

50

他の金属を含んでいてもよい。表面または金属基材は、高温、例えば、1000 以上で酸化され得て、基材表面に酸化層が形成されることにより、合金の腐蝕に対する耐性が改善される。そのような高温で誘発される酸化は、薄め塗膜の組成物の、基材へのその後の接着を強化することができる。

【0020】

例えば、第1の薄め塗膜層の担体基材への接着を改善するために、中間体層を担体基材と第1の薄め塗膜層との間に配置することは考えられるが、第1の薄め塗膜層が担体基材に直接配置されることが特に好ましく、それは、担体基材と第1の薄め塗膜層の間に存在する中間体層が特にないことを意味する。

【0021】

第1の薄め塗膜層

本発明による第1の薄め塗膜層中におけるパラジウム含有率、金含有率およびセリア含有化合物の含有率に関して、一般的に、特別の制限は存在しない。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、0.1から200 g / ft³、より好ましくは0.5から150 g / ft³、より好ましくは1から100 g / ft³、より好ましくは5から75 g / ft³、より好ましくは10から50 g / ft³、より好ましくは20から40 g / ft³、より好ましくは25から37 g / ft³、より好ましくは30から34 g / ft³の量で含む。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、金を、元素として計算して、0.1から100 g / ft³、より好ましくは1から80 g / ft³、より好ましくは10から70 g / ft³、より好ましくは20から60 g / ft³、より好ましくは30から50 g / ft³、より好ましくは35から45 g / ft³、より好ましくは38から42 g / ft³の量で含む。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、セリアを、CeO₂として計算して、0.001から10 g / inch³、より好ましくは0.01から4 g / inch³、より好ましくは0.05から1 g / inch³、より好ましくは0.2から0.6 g / inch³、より好ましくは0.3から0.5 g / inch³の量で含む。

【0022】

好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、0.1から200 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、0.1から100 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.001から10 g / inch³の量で含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、0.5から150 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、1から80 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.01から4 g / inch³の量で含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、1から100 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、10から70 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.05から1 g / inch³の量で含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、5から75 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、20から60 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.2から0.6 g / inch³の量で含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、10から50 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、30から50 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.3から0.5 g / inch³の量で含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、25から37 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、35から45 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.3から0.5 g / inch³の量で含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、パラジウムを、元素として計算して、30から34 g / ft³の量で、金を、元素として計算して、38から42 g / ft³の量で、およびセリアを、CeO₂として計算して、0.3から0.5 g / inch³の量で含む。

【0023】

一般的に、第1の薄め塗膜層は、金およびパラジウム以外の他の貴金属、例えば白金な

10

20

30

40

50

どを、場合により金属酸化物を含む支持体材料に支持されて含有してもよい。これらの貴金属に関する第1の薄め塗膜層の含有率に関する限り、特別の制限はない。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、金およびパラジウム以外の貴金属を、第1の薄め塗膜層の質量に対しておよび元素として計算して最大で0.1wt%含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、金およびパラジウム以外の貴金属を、第1の薄め塗膜層の質量に対して元素として計算して最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、およびより好ましくは最大で0.01wt%含む。第1の薄め塗膜は、これらの貴金属を含まないことが最も好ましい。本発明の関係で使用される用語「貴金属を含まない」は、上記の貴金属が全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけであるかのいずれかであることを意味する。

10

【0024】

本発明の第1の薄め塗膜層中に含まれるセリア含有化合物は、好ましくは、セリアを、該化合物の質量の合計に対して、好ましくは、少なくとも90wt%の量で含有する。セリアに加えて、セリア含有化合物は、少なくとも成分を安定化するものなどのさらなる成分を含むことができる。セリアのために、特にディーゼル酸化触媒に含まれるセリアのために適当な安定化成分として、一般的に当技術分野において知られた任意の安定化成分は、セリア含有化合物中に含まれ得る。好ましくは、少なくとも1種の安定化成分は、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、好ましくは、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムからなる群から選択されるセリウム以外の希土類金属、およびそれらの2種以上の組合せからなる群の少なくとも1種を含有する。より好ましくは、少なくとも1種の安定化成分は、ジルコニウム、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムからなる群から選択される希土類金属、およびそれらの2種以上の組合せからなる群の少なくとも1種を含有する。より好ましくは、第1の薄め塗膜層中に含まれるセリア含有化合物は、セリアを、該化合物の質量に対して、少なくとも92wt%、より好ましくは少なくとも94wt%、より好ましくは少なくとも96wt%、より好ましくは少なくとも98wt%、より好ましくは少なくとも99wt%、より好ましくは少なくとも99.9wt%の量で含有する。好ましくは、セリア含有化合物はセリアからなる。

20

【0025】

セリア含有化合物中に含まれるセリアは、好ましくは、少なくとも $50\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $120\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有する。好ましくは、セリア含有化合物中に含まれるセリアの表面積は、900で5時間の処理後、少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $35\text{ m}^2/\text{g}$ である。該表面積は、BET表面積のことであり、DIN66135に従って定量される。セリア含有化合物中に含まれるセリアは、好ましくは、少なくとも $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $0.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 、より好ましくは少なくとも $0.3\text{ m}^3/\text{g}$ の細孔体積を有する。空孔率は、DIN66133に従ってHg-ポロシメトリーにより定量される。セリア含有化合物中に含まれるセリアの粒子サイズは、好ましくは、1から50マイクロメートル、好ましくは10から25マイクロメートルの範囲内(Dv90)である。

30

【0026】

一般的に、第1の薄め塗膜層は、ゼオライトも含むことができる。通常、第1の薄め塗膜層のゼオライト含有率に関する限り、特別の制限はない。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、第1の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1wt%のゼオライトを含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、第1の薄め塗膜層の質量に対して、最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%ゼオライトを含む。第1の薄め塗膜層はゼオライトを含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「ゼオライトを含まない」は、ゼオライト全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけのいずれかであることを意味する。

40

【0027】

50

本発明のこの関係で使用される用語「ゼオライト」に関して、任意の天然または合成ゼオライトは、構造タイプ A B W、A C O、A E I、A E L、A E N、A E T、A F G、A F I、A F N、A F O、A F R、A F S、A F T、A F X、A F Y、A H T、A N A、A P C、A P D、A S T、A S V、A T N、A T O、A T S、A T T、A T V、A W O、A W W、B C T、B E A、B E C、B I K、B O G、B P H、B R E、C A N、C A S、S C O、C F I、S G F、C G S、C H A、C H I、C L O、C O N、C Z P、D A C、D D R、D F O、D F T、D O H、D O N、E A B、E D I、E M T、E O N、E P I、E R I、E S V、E T R、E U O、F A U、F E R、F R A、G I S、G I U、G M E、G O N、G O O、H E U、I F R、I H W、I S V、I T E、I T H、I T W、I W R、I W W、J B W、K F I、L A U、L E V、L I O、L I T、L O S、L O V、L T A、L T L、L T N、M A R、M A Z、M E I、M E L、M E P、M E R、M F I、M F S、M O N、M O R、M O Z、M S O、M T F、M T N、M T T、M T W、M W W、N A B、N A T、N E S、N O N、N P O、N S I、O B W、O F F、O S I、O S O、O W E、P A R、P A U、P H I、P O N、R H O、R O N、R R O、R S N、R T E、R T H、R U T、R W R、R W Y、S A O、S A S、S A T、S A V、S B E、S B S、S B T、S F E、S F F、S F G、S F H、S F N、S F O、S G T、S O D、S O S、S S Y、S T F、S T I、S T T、T E R、T H O、T O N、T S C、U E I、U F I、U O Z、U S I、U T L、V E T、V F I、V N I、V S V、W I E、W E N、Y U G、Z O Nなどの任意の典型的な立体網状構造タイプ、またはそれらの1種または2種以上の混合を有することが意味される。それらのH型または任意の他の形態にあるゼオライトも、同様に、任意のシリカ対アルミナの比で、または当技術分野において知られた典型的なイオン交換手順の結果生ずる任意の可能な金属ドーピングで含まれる。

10

20

30

40

50

【0028】

一般的に、第1の薄め塗膜層は、バリウムなどのアルカリ土類金属も含有することができる。第1の薄め塗膜層のバリウム含有率に関する限り、通常、特別の制限はない。バリウム含有率に関して、バリウムは、その元素の形態であると同様に、酸化バリウム、酢酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸および炭酸水素バリウムなどのバリウム含有化合物中に存在すると理解されるべきである。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、酸化バリウムとして計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して最大で1wt%バリウムを含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、酸化バリウムとして計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して、最大で0.75wt%、より好ましくは最大で0.5wt%、より好ましくは最大で0.25wt%、より好ましくは最大で0.1wt%、より好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%のバリウムを含む。第1の薄め塗膜層はバリウムを含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「バリウムを含まない」は、バリウムが全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけのいずれかであることを意味する。

【0029】

さらに、第1の薄め塗膜層のアルカリ土類金属の含有率に関する限り、特別の制限はない。アルカリ土類金属含有率に関して、アルカリ土類金属は、その元素の形態にあるだけでなく、アルカリ土類金属化合物中でも存在すると理解されるべきである。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、元素として計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して、最大で1.0wt%のアルカリ土類金属を含む。より好ましくは、第1の薄め塗膜層は、元素として計算してよび第1の薄め塗膜層の質量に対して、最大で0.75wt%、より好ましくは最大で0.5wt%、より好ましくは最大で0.25wt%、より好ましくは最大で0.1wt%、より好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%のアルカリ土類金属を含む。第1の薄め塗膜層は、アルカリ土類金属を含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「アルカリ土類金属を含まない」は、アルカリ土類金属が全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけであるか

のいずれかであることを意味する。

【0030】

さらに、第1の薄め塗膜層のアルカリ金属含有率に関する限り、特別の制限はない。アルカリ金属含有率に関して、アルカリ金属は、その元素の形態であるだけでなく、アルカリ金属化合物でも存在すると理解されるべきである。好ましくは、第1の薄め塗膜層は、元素として計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して、最大で1.0wt%のアルカリ金属を含む。より好ましくは第1の薄め塗膜層は、元素として計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して、最大で0.75wt%、より好ましくは最大で0.5wt%、より好ましくは最大で0.25wt%、より好ましくは最大で0.1wt%、より好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%のアルカリ金属を含む。第1の薄め塗膜層は、アルカリ金属を含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「アルカリ金属を含まない」は、アルカリ金属が、全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含まれるだけであることを意味する。

10

【0031】

自動車の排気ガス処理中の条件に耐えることができる限り、一般的に任意の金属酸化物を含む支持体材料が使用され得る。好ましくは、金およびパラジウムが支持されている金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナからなる群から選択される、より好ましくは、 - アルミナ、ランタナ - - アルミナおよびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種の金属酸化物、およびそれらの2種以上の組合せを含む。

20

【0032】

金属酸化物を含む支持体材料の表面積は、好ましくは、50から300m²/g、より好ましくは100から200m²/g、より好ましくは120から180m²/g、より好ましくは130から170m²/gの範囲内である。

【0033】

金属酸化物を含む支持体材料は、好ましくは、粒子の形態で使用される。より好ましくは、第1の薄め塗膜層に含まれる、それぞれのDv90値により特徴づけられる金属酸化物を含む支持体材料の粒子サイズは、好ましくは、0.1から50マイクロメートル、より好ましくは1から20マイクロメートル、より好ましくは4から15マイクロメートル、より好ましくは6および10マイクロメートルの範囲内にある。本発明の関係で称される用語「Dv90値」は、金属酸化物を含む支持体材料の粒子の90体積%が、それより小さいサイズを有する平均粒子サイズを表す。特に、本発明の関係で称されるDv90値は、参照実施例1で特に説明される装置およびそれぞれのパラメータを使用して決定されると理解されるべきである。

30

【0034】

本発明により、第1の薄め塗膜層中に含まれる金は、パラジウムが支持される支持体材料とは異なる支持体材料に支持され得る。好ましくは、金は、金属酸化物を含む支持体材料に支持された第1の薄め塗膜層中に含有され、上記金属酸化物は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択され、より好ましくは、 - アルミナ、ランタナ - - アルミナおよびそれらの混合物からなる群から選択され、パラジウムは、金属酸化物を含む支持体材料に支持された第1の薄め塗膜層中に含有され、上記金属酸化物は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそ

40

50

これらの2種以上の組合せからなる群から選択され、より好ましくは、 - アルミナ、ランタナ - - アルミナおよびそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、金が支持されている支持体材料およびパラジウムが支持されている支持体材料は、同じ支持体材料である。

【0035】

本発明の実施形態により、第1の薄め塗膜層は、金属酸化物を含む支持体材料に支持された金、金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、およびセリア含有化合物からなる。

【0036】

それ故、本発明は、担体基材、および基材上に直接配置された第1の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒であって、第1の薄め塗膜層は、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - - アルミナに支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - - アルミナに支持された金、およびセリア含有化合物、好ましくはセリアからなる、ディーゼル酸化触媒にも関する。さらになお、本発明は、担体基材、および基材上に直接配置された第1の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒であって、第1の薄め塗膜層は、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - - アルミナに支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - - アルミナに支持された金、およびセリア含有化合物、好ましくはセリアからなり、ここで、パラジウムは、元素として計算して、0.1から200 g / ft³、より好ましくは0.5から150 g / ft³、より好ましくは1から100 g / ft³、より好ましくは5から75 g / ft³、より好ましくは10から50 g / ft³、より好ましくは20から40 g / ft³、より好ましくは25から37 g / ft³、より好ましくは30から34 g / ft³の量で含まれ、金は、元素として計算して、0.1から100 g / ft³、より好ましくは1から80 g / ft³、より好ましくは10から70 g / ft³、より好ましくは20から60 g / ft³、より好ましくは30から50 g / ft³、より好ましくは35から45 g / ft³、より好ましくは38から42 g / ft³の量で含まれ、およびセリアは、CeO₂として計算して、0.001から10 g / inch³、より好ましくは0.01から4 g / inch³、より好ましくは0.05から1 g / inch³、より好ましくは0.2から0.6 g / inch³、より好ましくは0.3から0.5 g / inch³の量で含まれる、ディーゼル酸化触媒に関する。

【0037】

さらなる薄め塗膜層

第1の薄め塗膜層に加えて、本発明のディーゼル酸化触媒は、追加の薄め塗膜層を含むことができる。一般的に、本発明のディーゼル酸化触媒の薄め塗膜層の数に関する限り、特別の制限はない。本発明の関係で、担体基材上に直接配置された薄め塗膜層は、第1の薄め塗膜層と称される。

【0038】

本発明の一実施形態によれば、ディーゼル酸化触媒は、好ましくは第1の薄め塗膜層を含み、第1の薄め塗膜層上に配置された追加の薄め塗膜層は含まない。

【0039】

それ故、本発明は、担体基材、および基材上に直接配置された第1の薄め塗膜層からなるディーゼル酸化触媒であって、第1の薄め塗膜層は、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - - アルミナに支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - - アルミナに支持された金、およびセリア含有化合物、好ましくはセリアからなる、ディーゼル酸化触媒に関する。さらになお、本発明は、担体基材、および基材上に直接配置された第1の薄め塗膜層からなるディーゼル酸化触媒であって、第1の薄め塗膜層は、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ -

- アルミナに支持されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは - アルミナまたはランタナ - アルミナに支持された金、およびセリア含有化合物、好ましくはセリアからなり、ここで、パラジウムは、元素として計算して、0.1から200 g / ft³、より好ましくは0.5から150 g / ft³、より好ましくは1から100 g / ft³、より好ましくは5から75 g / ft³、より好ましくは10から50 g / ft³、より好ましくは20から40 g / ft³、より好ましくは25から37 g / ft³、より好ましくは30から34 g / ft³の量で含まれ、金は、元素として計算して、0.1から100 g / ft³、より好ましくは1から80 g / ft³、より好ましくは10から70 g / ft³、より好ましくは20から60 g / ft³、より好ましくは30から50 g / ft³、より好ましくは35から45 g / ft³、より好ましくは38から42 g / ft³の量で含まれ、およびセリアは、CeO₂として計算して、0.001から10 g / inch³、より好ましくは0.01から4 g / inch³、より好ましくは0.05から1 g / inch³、より好ましくは0.2から0.6 g / inch³、より好ましくは0.3から0.5 g / inch³の量で含まれる、ディーゼル酸化触媒に関する。

10

20

30

40

50

【0040】

本発明の他の実施形態により、ディーゼル酸化触媒は、第1の薄め塗膜層に加えて、第1の薄め塗膜層上に他の層が次々に重ねて配置された1、2、3、4、5または6層以上の薄め塗膜、好ましくは1層または2層の薄め塗膜を含む。他の好ましい一実施形態によれば、ディーゼル酸化触媒は、第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層を含み、第2の薄め塗膜層上に配置された追加の薄め塗膜層は含まない。他の好ましい一実施形態によれば、ディーゼル酸化触媒は、第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層、第2の薄め塗膜層上に配置された第3の薄め塗膜層を含み、第3の薄め塗膜層上に配置された追加の薄め塗膜層は含まない。

【0041】

本発明のディーゼル酸化触媒が、第1の薄め塗膜層に加えて少なくとも1つの薄め塗膜層を含有する場合、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層は、好ましくは、少なくとも1種のゼオライトを含み、および好ましくは、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層は、好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属を含み、貴金属は、好ましくは、金属酸化物を好ましくは含む支持体材料に支持されている。

【0042】

少なくとも1種のゼオライトは、天然ゼオライトであっても合成ゼオライトであってもよい。典型的には、立体網状構造タイプABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YU

G、ZON、またはこれらの立体網状構造タイプの1種もしくは2種以上の混合物もしくは混合構造を有するゼオライトなどの任意のゼオライトが使用され得る。好ましくは、少なくとも1種のゼオライトはBEA立体網状構造を有する。好ましくは、ゼオライトが使用される。

【0043】

少なくとも1種のゼオライトが、任意の適当なシリカ対アルミナの比を示すことができる。好ましくはシリカ対アルミナのモル比は、1:1から300:1、より好ましくは50:1から200:1、より好ましくは90:1から180:1の範囲内にある。シリカ対アルミナの比が、少なくとも400、より好ましくは少なくとも500、より好ましくは少なくとも600、より好ましくは少なくとも630であることも好ましい。好ましくは、ゼオライトは、そのH型で存在する。

10

【0044】

少なくとも1種のゼオライトは、ディーゼル酸化触媒のさらなる薄め塗膜の数と独立に使用することができる。それ故、これらのゼオライトは、ディーゼル酸化触媒が2、3、4、5または6層以上薄め塗膜層を含む場合にも、本発明によるディーゼル酸化触媒に含有され得る。一般的に、薄め塗膜層中の異なるゼオライトの数に関する限り、特別の制限はない。したがって、薄め塗膜層は、1、2、3または4種以上のゼオライトを含むことができる。

【0045】

一般的に、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に存在するゼオライトの量に関する限り、特別の制限はない。好ましくは、少なくとも1種のゼオライトが、好ましくは、少なくとも1つの薄め塗膜層の少なくとも1層中に、0.001から10 g/inch³、より好ましくは0.01から4 g/inch³、より好ましくは0.05から1.5 g/inch³、より好ましくは0.25から0.75 g/inch³、より好ましくは0.4から0.6 g/inch³の量で含有される。

20

【0046】

さらに、ゼオライトの存在と独立に、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層は、好ましくは、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属を含み、貴金属は、好ましくは金属酸化物を含む支持体材料に好ましくは支持されている。より好ましくは、貴金属は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択され、貴金属は、好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料に支持されている。好ましくは、金属酸化物は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ-アルミナ、ジルコニア-アルミナ、チタニア-シリカ、チタニア-ジルコニア、チタニア-アルミナ、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される。少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に存在する貴金属は、好ましくは、0.1から200 g/ft³の量で存在する。

30

【0047】

ディーゼル酸化触媒が、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層を含む場合に、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層が2種以上の異なった貴金属、好ましくは2種の異なった貴金属を含むことが好ましい。少なくとも2種の異なった貴金属は、好ましくは、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される。1つまたは複数のさらなる薄め塗膜層が2種の異なった貴金属を含む場合、2種の異なった貴金属は、好ましくは白金およびパラジウムである。

40

【0048】

この関係で、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層は、好ましくは2種以上の貴金属を、互いに独立に、0.1から200 g/ft³、より好ましくは、0.5から150 g/ft³の量で含む。白金およびパラジウムが、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に存在する場合に、白金は好ましくは、少なくとも1つ

50

のさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に10から80 g / f t ³、より好ましくは35から65 g / f t ³、より好ましくは40から50 g / f t ³、より好ましくは43から47 g / f t ³の量で存在し、パラジウムは、好ましくは、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に、1から40 g / f t ³、より好ましくは3から20 g / f t ³、より好ましくは5から15 g / f t ³、より好ましくは6から10 g / f t ³の量で存在する。

【0049】

2種以上の貴金属、好ましくは2種の異なる貴金属は、好ましくは1種または2種以上の金属酸化物を含む支持体材料上に支持されている。好ましくは、金属酸化物は、アルミナ、好ましくは、 - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、好ましくはジルコニア - - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、好ましくはチタニア - - アルミナ、ランタナ - アルミナ、好ましくはランタナ - - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、好ましくはランタナ - ジルコニア - - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される。

10

【0050】

ディーゼル酸化触媒が、シリカ - - アルミナである少なくとも1種の金属酸化物を含む少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層を含む場合、シリカ - - アルミナのシリカ含有率は、シリカ - - アルミナに対して、好ましくは最大で50 wt %、より好ましくは最大で25 wt %、より好ましくは最大で10 wt %、より好ましくは最大で5 wt %、より好ましくは最大で3 wt %、より好ましくは最大で1 wt %である。

20

【0051】

好ましくは、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層は、シリカをそのまま、または貴金属のための支持体材料中に含まれる金属酸化物としてのいずれかで含む。シリカの存在は、ディーゼル酸化触媒のSO₂およびSO₃のようなイオウ酸化物などのイオウを含有する化合物に対する耐性を改善することができることを見出された。

【0052】

一般的に、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の1層または2層以上の金含有率に関する限り、特別の制限はない。好ましくは、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層のいずれも、それぞれのさらなる薄め塗膜層の質量に対して、元素として計算して0.1 wt %を超える、好ましくは0.075 wt %を超える、より好ましくは0.05 wt %を超える、より好ましくは0.025 wt %を超える、より好ましくは0.01 wt %を超える金を含まない。少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の全てが金を含まないことはさらにより好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「金を含まない」は、金が、全然含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけのいずれかであることを意味する。

30

【0053】

2つの薄め塗膜層

本発明の好ましい実施形態によれば、ディーゼル酸化触媒は、第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層を含み、第2の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を含まない。

40

【0054】

この実施形態により、第2の薄め塗膜層は、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から、好ましくは、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属を含み、それらの中で、パラジウム、または白金、またはパラジウムおよび白金が好ましい（単数または複数）。好ましくは、パラジウムは、金属酸化物を含む支持体材料に支持されており、および白金も、金属酸化物を含む支持体材料に支持されている。好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - - アルミナ、ジ

50

ルコニア - アルミナ、好ましくはジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、好ましくはチタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、好ましくはランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、好ましくはランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から独立に選択される。より好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナおよびシリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - アルミナからなる群から独立に選択される。

【0055】

ディーゼル酸化触媒が、第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層を含み、第2の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を含まない本発明の前記実施形態によれば、第2の薄め塗膜層中のパラジウムおよび/または白金含有率に関する限り、一般的に特別の制限はない。好ましくは、第2の薄め塗膜層は、パラジウムを、0.1から200 g / f t³、より好ましくは0.5から50 g / f t³、より好ましくは1から20 g / f t³、より好ましくは5から15 g / f t³の量で含む。好ましくは、第2の薄め塗膜層は、白金を、0.1から200 g / f t³、より好ましくは1から100 g / f t³、より好ましくは20から80 g / f t³、より好ましくは30から60 g / f t³の量で含む。より好ましくは、第2の薄め塗膜層は、パラジウムを、0.1から200 g / f t³の量で、および白金を0.1から200 g / f t³の量で含む。より好ましくは、第2の薄め塗膜層は、パラジウムを0.5から50 g / f t³の量で、および白金を1から100 g / f t³の量で含む。より好ましくは、第2の薄め塗膜層は、パラジウムを1から20 g / f t³の量で、および白金を20から80 g / f t³の量で含む。より好ましくは、第2の薄め塗膜層は、パラジウムを5から15 g / f t³の量で、および白金を30から60 g / f t³の量で含む。

【0056】

前記実施形態において、第2の薄め塗膜層は、少なくとも1種のゼオライトをさらに含む。少なくとも1種のゼオライトは、天然ゼオライトであつても合成ゼオライトであつてもよい。典型的には、立体網状構造タイプABW、ACO、AEI、AEL、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOG、BPH、BRE、CAN、CAS、SCO、CFI、SGF、CGS、CHA、CHI、CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、ISV、ITE、ITH、ITW、IWR、IWW、JBW、KFI、LAU、LEV、LIO、LIT、LOS、LOV、LTA、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MSO、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、PAR、PAU、PHI、PON、RHO、RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SGT、SOD、SOS、SSY、STF、STI、STT、TER、THO、TON、TSC、UEI、UFI、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WIE、WEN、YUG、ZON、またはこれらの立体網状構造タイプの1種もしくは2種以上の混合物もしくは混合構造を有するゼオライトなどの任意のゼオライトを使用することができる。好ましくは、少なくとも1種のゼオライトは、BEA立体網状構造、またはUSZ-1のようなゼオライトUSZなどのFAU立体網状構造を有する。好ましくは、ゼオライトまたはUSZ-1ゼオライトが使用される。該ゼオライトは、任意の適当なシリカ対アルミナの比を有することができる。好ましくはシリカ対アルミナの比は、1:1から300:1、より好ましくは50:1から200:1、より好ましくは80:1から180:1の範

10

20

30

40

50

圈内にある。シリカ対アルミナの比は、少なくとも400:1、より好ましくは少なくとも500:1、より好ましくは少なくとも600:1およびより好ましくは少なくとも630:1であることも好ましい。好ましくは、ゼオライトはそのH型で存在する。

【0057】

少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に存在するゼオライトの量に関する限り、通常、特別の制限はない。好ましくは、少なくとも1種のゼオライトが、好ましくは、第2の薄め塗膜層中に、 0.001 から 10 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 4 g/inch^3 、より好ましくは 0.05 から 1.5 g/inch^3 、より好ましくは 0.25 から 0.75 g/inch^3 、より好ましくは 0.4 から 0.6 g/inch^3 の量で含有される。

10

【0058】

前記実施形態において、第2の薄め塗膜層は、好ましくは、 CeO_2 として計算して、第2の薄め塗膜層の質量に対して、最大で $0.1\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.075\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.05\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.025\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.001\text{ wt}\%$ のセリアを含む。

【0059】

前記実施形態において、第2の薄め塗膜層は、好ましくは、元素として計算して、第2の薄め塗膜層の質量に対して、最大で $0.1\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.075\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.05\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.025\text{ wt}\%$ 、より好ましくは最大で $0.01\text{ wt}\%$ の金を含む。第2の薄め塗膜層は金を含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「金を含まない」は、金が全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけであるかのいずれかであることを意味する。

20

【0060】

一般的に、第2の薄め塗膜層は、バリウムなどのアルカリ土類金属も含有することができる。第2の薄め塗膜層のバリウム含有率に関する限り、通常、特別の制限はない。バリウム含有率に関して、バリウムは、その元素の形態にあるだけでなく、酸化バリウム、酢酸バリウム、水酸化バリウム、炭酸バリウムおよび炭酸水素バリウムなどのバリウムを含む化合物で存在すると理解されるべきである。好ましくは、第2の薄め塗膜層は、バリウムを、酸化バリウムとして計算して、 0.01 から 3 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 2 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 1 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 0.5 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 0.1 g/inch^3 の量で含む。

30

【0061】

一般的に、第2の薄め塗膜層は、1種または2種以上の結合剤を含有することもできる。本発明の関係で、任意の適当な結合剤を使用することができる。好ましくは、無機結合剤、より好ましくは金属水酸化物、より好ましくは水酸化酸化アルミニウム、より好ましくはペーサイトが使用される。好ましくは、少なくとも1種の結合剤が、第2の薄め塗膜層中に、 0.001 から 5 g/inch^3 、より好ましくは 0.01 から 0.1 g/inch^3 、より好ましくは 0.02 から 0.08 g/inch^3 、より好ましくは 0.04 から 0.06 g/inch^3 の量で含有される。

40

【0062】**3層の薄め塗膜層**

本発明の好ましい実施形態によれば、ディーゼル酸化触媒は、第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層、第2の薄め塗膜層上に配置された第3の薄め塗膜層を含み、第3の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層は含まない。

【0063】

この実施形態により、第2の薄め塗膜層は、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から、好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも1

50

種の貴金属を含み、その中で、パラジウム、または白金、またはパラジウムおよび白金が好ましい（単数または複数）。パラジウムは特に好ましい。好ましくは、少なくとも1種の貴金属が、最も好ましくはパラジウムが、金属酸化物を含む支持体材料に支持される。好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、好ましくはジルコニア - - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、好ましくはチタニア - - アルミナ、ランタナ - アルミナ、好ましくはランタナ - - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、好ましくはランタナ - ジルコニア - - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される。より好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナおよびシリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - - アルミナからなる群から選択される。最も好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は - アルミナである。

10

【0064】

前記実施形態によれば、第2の薄め塗膜層中のパラジウム含有率に関する限り、通常、特別の制限はない。好ましくは、第2の薄め塗膜層は、パラジウムを、0.1から50g / f t³、より好ましくは0.5から20g / f t³、より好ましくは1から10g / f t³の量で含む。

【0065】

前記実施形態により、第2の薄め塗膜層は、好ましくは、少なくとも1種のゼオライトを含む。少なくとも1種のゼオライトは、天然ゼオライトであっても合成ゼオライトであつてもよい。典型的には、立体網状構造タイプA B W、A C O、A E I、A E L、A E N、A E T、A F G、A F I、A F N、A F O、A F R、A F S、A F T、A F X、A F Y、A H T、A N A、A P C、A P D、A S T、A S V、A T N、A T O、A T S、A T T、A T V、A W O、A W W、B C T、B E A、B E C、B I K、B O G、B P H、B R E、C A N、C A S、S C O、C F I、S G F、C G S、C H A、C H I、C L O、C O N、C Z P、D A C、D D R、D F O、D F T、D O H、D O N、E A B、E D I、E M T、E O N、E P I、E R I、E S V、E T R、E U O、F A U、F E R、F R A、G I S、G I U、G M E、G O N、G O O、H E U、I F R、I H W、I S V、I T E、I T H、I T W、I W R、I W W、J B W、K F I、L A U、L E V、L I O、L I T、L O S、L O V、L T A、L T L、L T N、M A R、M A Z、M E I、M E L、M E P、M E R、M F I、M F S、M O N、M O R、M O Z、M S O、M T F、M T N、M T T、M T W、M W W、N A B、N A T、N E S、N O N、N P O、N S I、O B W、O F F、O S I、O S O、O W E、P A R、P A U、P H I、P O N、R H O、R O N、R R O、R S N、R T E、R T H、R U T、R W R、R W Y、S A O、S A S、S A T、S A V、S B E、S B S、S B T、S F E、S F F、S F G、S F H、S F N、S F O、S G T、S O D、S O S、S S Y、S T F、S T I、S T T、T E R、T H O、T O N、T S C、U E I、U F I、U O Z、U S I、U T L、V E T、V F I、V N I、V S V、W I E、W E N、Y U G、Z O N、またはこれらの立体網状構造タイプの1種または2種以上の混合物または混合構造を有するゼオライトなどの任意のゼオライトを使用することができる。好ましくは、少なくとも1種のゼオライトは、B E A立体網状構造を有する。好ましくは、-ゼオライトが使用される。該ゼオライトは、任意の適当なシリカ対アルミナの比を有することができる。好ましくはシリカ対アルミナの比は、1:1から300:1、より好ましくは50:1から200:1、より好ましくは80:1から180:1の範囲内にある。シリカ対アルミナの比は、少なくとも400:1、より好ましくは少なくとも500:1、より好ましくは、少なくとも600:1およびより好ましくは少なくとも630:1であることも考えられる。好ましくは、ゼオライトはそのH型で存在する。

20

30

40

【0066】

少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層中に存在するゼオライトの量に関する限り、通常、特別の制限はない。好ましくは、少なくとも1種のゼオライトが、好ましくは、第2の薄め塗膜層中に、0.001から10g / i n c h³、より好ましくは

50

0.01から4 g / inch³、より好ましくは0.05から1.5 g / inch³、より好ましくは0.25から0.75 g / inch³、より好ましくは0.4から0.6 g / inch³の量で含有される。

【0067】

さらにこの実施形態によれば、第2の薄め塗膜層は、好ましくはセリア含有化合物を含む。第2の薄め塗膜層中に含まれるセリア含有化合物は、好ましくはセリアを、好ましくは、化合物の全質量に対して、少なくとも90wt%の量で含有する。セリア含有化合物は、セリアに加えて少なくとも1種の安定化成分などのさらなる成分を含有してもよい。セリアのために適当な、特にディーゼル酸化触媒中に含まれるセリアのために適当な安定化成分として、一般的に当技術分野において知られた任意の安定化成分は、セリア含有化合物に含まれ得る。好ましくは、少なくとも1種の安定化成分は、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、好ましくはランタン、プラセオジウムおよびネオジウムからなる群から選択されるセリウム以外の希土類金属、およびそれらの2種以上の組合せからなる群の少なくとも1種を含有する。より好ましくは、少なくとも1種の安定化成分は、ジルコニウム、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムからなる群から選択される希土類金属、およびそれらの2種以上の組合せからなる群の少なくとも1種を含有する。より好ましくは、第1の薄め塗膜層中に含まれるセリア含有化合物は、セリアを、化合物の質量に対して、少なくとも92wt%、より好ましくは少なくとも94wt%、より好ましくは少なくとも96wt%、より好ましくは少なくとも98wt%、より好ましくは少なくとも99wt%、より好ましくは少なくとも99.9wt%の量で含有する。好ましくは、セリア含有化合物はセリアからなる。

10

20

【0068】

セリア含有化合物中に含まれるセリアは、好ましくは、少なくとも50m²/g、より好ましくは少なくとも100m²/g、より好ましくは120m²/gの表面積を有する。好ましくは、セリア含有化合物中に含まれるセリアの表面積は、900で5時間処理後、少なくとも20m²/g、より好ましくは少なくとも30m²/g、より好ましくは少なくとも35m²/gである。該表面積は、BET表面積を指し、DIN66135に従って定量される。セリア含有化合物中に含まれるセリアは、好ましくは少なくとも0.1cm³/g、より好ましくは少なくとも0.2cm³/g、より好ましくは少なくとも0.3m³/gの細孔体積を有する。空孔率は、Hg-ポロシメトリーによりDIN66133に従って定量される。セリア含有化合物中に含まれるセリアの粒子サイズは、好ましくは、1から50マイクロメートル、好ましくは10から25マイクロメートルの範囲内にある(Dv90)。

30

【0069】

好ましくは、第2の薄め塗膜層は、セリア含有化合物に含有されるセリアを、0.05から4 g / inch³、より好ましくは0.1から1.0 g / inch³、より好ましくは0.2から0.7 g / inch³、より好ましくは0.4から0.6 g / inch³の量で含む。

【0070】

前記実施形態において、第2の薄め塗膜層は、元素として計算して、第2の薄め塗膜層の質量に対して、好ましくは最大で0.1wt%、より好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%の金を含む。第2の薄め塗膜層は金を含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「金を含まない」は、金が全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけかのいずれかであることを意味する。

40

【0071】

前記実施形態において、第2の薄め塗膜層は、元素として計算して、第2の薄め塗膜層の質量に対して、好ましくは最大で0.1wt%、より好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、よ

50

り好ましくは最大で0.01wt%の白金を含む。第2の薄め塗膜層は白金を含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「白金を含まない」は、白金が全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけかのいずれかであることを意味する。

【0072】

好ましくは、第2の薄め塗膜層は、バリウムを、酸化バリウムとして計算して、0.01から3g/inch³、より好ましくは0.01から2g/inch³、より好ましくは0.01から1g/inch³、より好ましくは0.01から0.5g/inch³、より好ましくは0.01から0.1g/inch³の量で含む。

【0073】

一般的に、第2の薄め塗膜層は、1種または2種以上の結合剤を含有することもできる。本発明の関係で、任意の適当な結合剤を使用することができる。好ましくは無機結合剤、より好ましくは金属水酸化物、より好ましくは水酸化酸化アルミニウム、より好ましくはペーナイトが使用される。好ましくは、少なくとも1種の結合剤が、第2の薄め塗膜層中に、0.001から5g/inch³、より好ましくは0.01から0.1g/inch³、より好ましくは0.02から0.08g/inch³、より好ましくは0.04から0.06g/inch³の量で含有される。

【0074】

この実施形態によれば、第3の薄め塗膜層は、金、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群、好ましくは白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属を含み、その中で、パラジウム、または白金、またはパラジウムおよび白金が好ましい（単数または複数）。好ましくは、パラジウムは、金属酸化物を含む支持体材料に支持され、白金も、金属酸化物を含む支持体材料に支持されている。好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、好ましくはジルコニア - - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、好ましくはチタニア - - アルミナ、ランタナ - アルミナ、好ましくはランタナ - - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、好ましくはランタナ - ジルコニア - - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から独立に選択される。より好ましくは、金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナおよびシリカ - アルミナ、好ましくはシリカ - - アルミナからなる群から独立に選択される。

【0075】

前記実施形態により、第3の薄め塗膜層中のパラジウムおよび/または白金の含有率に関する限り、通常、特別の制限はない。第3の薄め塗膜層は、パラジウムを、好ましくは0.1から200g/ft³、より好ましくは0.5から50g/ft³、より好ましくは1から20g/ft³、より好ましくは5から15g/ft³の量で含む。第3の薄め塗膜層は、白金を、好ましくは0.1から200g/ft³、より好ましくは1から100g/ft³、より好ましくは20から80g/ft³、より好ましくは30から60g/ft³の量で含む。より好ましくは、第3の薄め塗膜層は、パラジウムを0.1から200g/ft³の量で、および白金を0.1から200g/ft³の量で含む。より好ましくは、第3の薄め塗膜層は、パラジウムを0.5から50g/ft³の量で、および白金を1から100g/ft³の量で含む。より好ましくは、第3の薄め塗膜層は、パラジウムを1から20g/ft³の量で、および白金を20から80g/ft³の量で含む。より好ましくは、第3の薄め塗膜層は、パラジウムを5から15g/ft³の量で、および白金を30から60g/ft³の量で含む。

【0076】

前記実施形態において、第3の薄め塗膜層は、元素として計算して、第2の薄め塗膜層の質量に対して、好ましくは最大で0.1wt%、より好ましくは最大で0.075wt

10

20

30

40

50

%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%の金を含む。第2の薄め塗膜層は金を含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「金を含まない」は、金が全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけのいずれかであることを意味する。

【0077】

好ましくは、第3の薄め塗膜層は、アルカリ土類金属、好ましくはバリウムを含む。より好ましくは、第3の薄め塗膜層は、バリウムを、酸化バリウムとして計算して0.01から3g/inch³、より好ましくは0.01から2g/inch³、より好ましくは0.01から1g/inch³、より好ましくは0.01から0.1g/inch³の量で含む。

10

【0078】

好ましくは、触媒中に含まれる薄め塗膜層は、バリウムを、酸化バリウムとして計算して、合計で、薄め塗膜層の全質量に対して最大で7wt%、より好ましくは最大で6wt%、より好ましくは最大で5wt%、より好ましくは最大で4wt%、より好ましくは最大で3wt%の量で含む。

【0079】

さらにこの実施形態により、第3の薄め塗膜層は、第3の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1wt%セリアを含む。より好ましくは、第3の薄め塗膜層は、CeO₂として計算して、第3の薄め塗膜層の質量に対して、最大で0.1wt%、好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、より好ましくは最大で0.01wt%のセリアを含む。第3の薄め塗膜層はセリアを含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「セリアを含まない」は、セリアが全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけのいずれかであることを意味する。

20

【0080】

さらにこの実施形態により、第3の薄め塗膜層は、最大で0.1wt%、好ましくは最大で0.075wt%、より好ましくは最大で0.05wt%、より好ましくは最大で0.025wt%、さらにより好ましくは最大で0.01wt%のゼオライトを含む。第3の薄め塗膜層は、ゼオライトを含まないことが最も好ましい。本発明のこの関係で使用される用語「ゼオライトを含まない」は、ゼオライトが、全く含有されないかまたは不純物として痕跡量で含有されるだけのいずれかであることを意味する。

30

【0081】

製造方法

本発明は、ディーゼル酸化触媒の製造方法であって、

a)担体基材を用意する工程、

b)金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第1の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程

40

c)場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させた、b)で得られた基材上に第2の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

d)場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させ、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層を配置させた、c)で得られた基材上に、第3の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

e)場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させ、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層を配置させ、第2の薄め塗膜層上に第3の薄め塗膜層を配置させた、d)で得られた基材上に、さらなる薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲

50

内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；を含み、

好ましくは、第1の薄め塗膜のみ、または第1のおよび第2の薄め塗膜のみ、または第1のおよび第2のおよび第3の薄め塗膜のみのいずれかが適用される製造方法にさらに関する。

【0082】

一般的に考えられる好ましい担体基材および個々の薄め塗膜層の一般的に考えられる好ましい成分に関しては、触媒それ自体に関する上のそれぞれの開示および考察が参照される。

【0083】

本発明による方法によれば、当技術分野において一般的に使用される任意の手段により、薄め塗膜層を、担体基材上に、または上に1種もしくは2種以上の薄め塗膜層を配置させた担体基材上に、好ましくはディップコーティング手順により適用することができる。一般に、好ましいディップコーティング手順は、目的の薄め塗膜層を適用するために一度実施することができ、前記薄め塗膜層の所望の積載を達成するために必要なだけ多くの回数繰り返すことができる。

【0084】

好ましくは、薄め塗膜層の基材上への適用に乾燥工程が続く。乾燥工程に関して、前記手順の温度および所要時間は、生ずる乾燥された製品に、コーティング手順で使用された如何なる溶媒も本質的に全くないように、一般的に選択される。好ましくは、乾燥温度は80から400の範囲内である。乾燥工程が実験室条件下で実施される場合には、乾燥温度は、好ましくは、80から130、より好ましくは90から120の範囲内であり、乾燥工程は、好ましくは10から60分、より好ましくは20から40分、より好ましくは25から35分間実施される。工業的条件下で実施される場合には、乾燥温度は、好ましくは、90から420、より好ましくは200から410、より好ましくは250から400、より好ましくは300から350の範囲内であり、乾燥工程は、好ましくは0.1から10分、より好ましくは0.5から5分、より好ましくは1から3分間実施される。

【0085】

乾燥後、場合により焼成工程が実施される。好ましくは、焼成は実施される。本発明の方法による工程b)、c)、d)および/またはe)における焼成手順に関して、前記手順の温度および所要時間は、焼成工程に典型的な化学的および物理的転換を示す製品が得られるように一般的に選択される。好ましくは、焼成手順が実施される温度は、450から700、より好ましくは500から670、より好ましくは550から630、より好ましくは575から605、より好ましくは585から595の範囲内である。焼成は、好ましくは、酸素、窒素、空気または希薄空気またはそれらの混合物の雰囲気下で実施される。

【0086】

本発明の好ましい実施形態によれば、本発明の方法は、

a) 担体基材を用意する工程、

b) 金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第1の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

c) 上に第1の薄め塗膜層が配置されたb)で得られた基材上に、第2の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；を含み、

c)の後、さらなる薄め塗膜層は適用されない。

【0087】

さらなる本発明の好ましい実施形態によれば、本発明の方法は、

10

20

30

40

50

a) 担体基材を用意する工程、

b) 金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第1の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程

;

を含み、

b)の後、さらなる薄め塗膜層は適用されない。

【0088】

さらなる本発明の好ましい実施形態により、本発明の方法は、

10

a) 担体基材を用意する工程、

b) 金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第1の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程

;

c) 上に第1の薄め塗膜層を配置させたb)で得られた基材上に、第2の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程;

d) 上に第1の薄め塗膜層が配置され、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層が配置されたc)で得られた基材上に、第3の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程;を含み

20

d)の後、さらなる薄め塗膜層は適用されない。

【0089】

好ましくは、本発明による薄め塗膜層は、適用されるべき薄め塗膜層の全ての成分を含有するスラリーを、担体基材に、場合により上に少なくとも1つの薄め塗膜層を配置させた担体基材に含浸させることにより適用される。

【0090】

適用に先立って、適当なサイズを有してスラリーに含有される粒子を得るために、スラリーを粉砕することができる。それが所望であれば、所与のスラリーは、適用に先立って2つ以上のバッチに分割することができ、各バッチは粉砕される。異なったバッチが異なった粉砕工程にかけられるならば、例えば、異なったサイズを有する粒子を含むバッチを提供することが可能である。好ましくは、異なったバッチが組み合わせられて、異なったサイズの粒子を有する、適用されるべきスラリーが得られる。

30

【0091】

好ましくは、b)による混合物中に、および担体基材に該混合物を適用後の第1の薄め塗膜中に含有される固体は、0.1から50マイクロメートル、より好ましくは1から20マイクロメートル、より好ましくは4から15マイクロメートル、より好ましくは6および10マイクロメートルの範囲内にある粒子サイズD_{v90}を有する。

【0092】

40

好ましくは、c)、d)およびe)による混合物中に、および第2の、第3の、またはさらなる薄め塗膜層中に含有される固体は、b)による混合物中および第1の薄め塗膜層中の粒子の粒子サイズより好ましくは大きく、およびより好ましくは1から50マイクロメートル、より好ましくは5から35マイクロメートル、より好ましくは10から20マイクロメートルの範囲内にある粒子サイズD_{v90}を有する。

【0093】

好ましくは、適用されるべき所与のスラリーは、前記スラリー中に含有される白金塩、パラジウム塩、および/または金塩などの貴金属塩のために、やはり好ましくは少なくとも1種の還元剤を含有する。特に、還元剤の使用は、b)による混合物の製造、即ち、第1の薄め塗膜層のためのスラリーの製造のために好ましい。あらゆる適当な還元剤を使用

50

することができる。好ましくは、水素化ホウ素ナトリウムなどの水素化ホウ素化合物が使用される。さらに、還元剤は、1種または2種以上の適当な成分を含むことができる。好ましい水素化ホウ素ナトリウムに関して、還元剤は、それに加えて、 N_2H_4 および/または水酸化ナトリウムのような水酸化物などの塩基を含むことができる。

【0094】

好ましくは、ランタナ - 酸化アルミニウムなどの第1の薄め塗膜層のために使用される金属酸化物を含む支持体材料は、塩化パラジウムまたは硝酸パラジウムなどのパラジウムを含む塩、および塩化金酸($HAuCl_4$)などの金を含む塩で、順にまたは同時に、好ましくは同時に含浸される。金属の合計量は、金属酸化物を含む支持体材料の質量に対して最大で5wt%、より好ましくは最大で4wt%、より好ましくは最大で3wt%、より好ましくは最大で2wt%であることが好ましい。続いて、含浸された支持体材料は、上記の還元工程にかけられる。続いて、スラリーを濾過してフィルタケーキを脱イオン水で、濾液がアニオンを実質的に含まなくなるまで洗浄することが好ましい。次に、本発明の触媒の第1の薄め塗膜層のために使用するのに適したスラリーを形成するために、生成した材料をセリア含有化合物と接触させることが好ましい。それ故、第1の薄め塗膜層のために使用される金属酸化物を含む支持体材料は、i)パラジウムを含む塩および金を含む塩で同時に含浸され、その場合、金属の合計量は金属酸化物を含む支持体材料の質量に対して好ましくは最大で2wt%であること、および生成物はii)還元手順にかけられて、iii)脱イオン水で十分洗浄されることが好ましい。

10

【0095】

さらなる実施形態において、ディーゼル酸化触媒を製造する本発明の方法に関して、b)による混合物を製造するために、水酸化バリウム、特にアルカリ土類金属水酸化物が、パラジウムを沈殿させるために使用されることはないことが好ましい。それ故、好ましくは、b)による混合物に含まれるパラジウムは、水酸化バリウム、好ましくはアルカリ土類金属水酸化物で沈殿させられていない。

20

【0096】

結合剤が混合物に追加で添加されることも考えられる。本発明の関係で、任意の適当な結合剤が添加されてもよい。好ましくは、無機結合剤が、より好ましくは金属水酸化物、より好ましくは水酸化酸化アルミニウム、より好ましくはベーマイトが使用される。

【0097】

処理系

さらに、本発明は、ディーゼルエンジンの排気ガス流を処理する系にも関する。特に、本発明の系は、

排気マニホールドを通してディーゼルエンジンと流体連絡する排気導管、

本発明によるまたは本発明による方法により得られたディーゼル酸化触媒、(ここで、担体基材が、壁流基材またはフロースルー基材である)、および

層化されたディーゼル酸化触媒複合体と流体連絡する以下のもの：触媒付き煤煙フィルタ(CSF)、選択的接触還元(SCR)物品、 NO_x 貯蔵物品および還元(NSR)触媒物品の1つまたは複数

を含む。

40

【0098】

ディーゼル酸化触媒の使用による排気ガス放出物を処理することに加えて、本発明による系は、粒子状物質を除去するための煤煙フィルタを含むことができる。煤煙フィルタは、ディーゼル酸化触媒の上流または下流に設置することができる。好ましくは、ディーゼル酸化触媒の下流に設置される。好ましい実施形態において、煤煙フィルタは、触媒付き煤煙フィルタ(CSF)である。任意の適当なCSFが、本発明により使用され得る。

【0099】

好ましくは、CSFは、捕捉された煤煙を焼却するための、およびまたは排気ガス流放出物を酸化するための1種または2種以上の触媒を含有する薄め塗膜層でコーティングされた基材を含む。一般に、煤煙燃焼触媒は、煤煙の燃焼のための任意の知られた触媒であ

50

ってよい。例えば、CSFは、未燃焼炭化水素およびある程度まで粒子状物質を燃焼するために、1種または2種以上の高表面積の耐火性酸化物（例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、およびジルコニア-アルミナ）および/または酸化触媒（例えば、セリア-ジルコニア）でコーティングすることができる。しかしながら、好ましくは、煤煙燃焼触媒は1種または2種以上の貴金属触媒（白金、パラジウム、および/またはロジウム）を含む酸化触媒である。

【0100】

本発明の排気ガス処理系は、選択的接触還元（SCR）成分をさらに含むことができる。SCR成分は、DOCおよび/またはCSFの上流または下流に設置することができる。放出処理系で使用するために適当なSCR触媒の成分は、NO_x成分の還元を600 10
未満の温度で効果的に触媒することができるので、適切なNO_xレベルを、通常は比較的
低い排気温度と関連する低負荷の条件下でさえ処理することができる。好ましくは、触媒
物品は、系に加えられた還元剤の量に依存して、NO_x成分の少なくとも50%をN₂
に変換することができる。該組成物にとってさらに他の望ましい属性は、O₂と任意の過剰
NH₃との反応を触媒してN₂およびH₂Oにして、その結果NH₃が大気に放出されな
くする能力を有することである。放出処理系において使用される有用なSCR触媒組成物
は、650 を超える温度でも耐熱性を有すべきである。そのような高温は、上流にある
CSFの再生中に遭遇され得る。

【0101】

適当なSCR触媒組成物は、例えば、US4,961,917およびUS5,516, 20
497に記載されている。適当な組成物には、助触媒にゼオライトを加えた全質量の0.
1から30wt%、好ましくは1から5wt%の量でゼオライト中に存在する鉄および銅
助触媒の1つまたは両方が含まれる。NO_xをNH₃でN₂に還元することを触媒するそ
れらの能力に加えて、開示された組成物は、特により高い助触媒濃度を有するこれらの組
成物は、過剰NH₃のO₂による酸化を促進することができる。

【0102】

本発明の排気ガス処理系は、NO_x捕捉装置をさらに含むことができる。NO_x捕捉装
置は、DOCおよび/またはCSFの上流または下流に設置することができる。好ましく
は、NO_x捕捉装置はCSFの下流に設置される。本発明により、任意の適当なNO_x捕
捉装置を使用することができる。 30

【0103】

本発明は、それぞれの従属により示される以下の実施形態および実施形態の組合せによ
りさらに特徴づけられる。

【0104】

1. 担体基材、および金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、金属酸化
物を含む支持体材料に支持された金、およびセリア含有化合物を含み、基材上に配置され
た第1の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒。

【0105】

2. 第1の薄め塗膜層が、パラジウムを、0.1から200g/ft³、好ましくは1 40
から100g/ft³、より好ましくは10から50g/ft³の量で、金を、0.1か
ら100g/ft³、好ましくは1から80g/ft³、より好ましくは20から60g
/ft³の量で、およびセリア含有化合物に含まれるセリアを、0.001から10g/
inch³の量で含む、実施形態1に記載のディーゼル酸化触媒。

【0106】

3. 第1の薄め塗膜層が、元素として計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して最大
で0.1wt%の白金を含む、実施形態1または2に記載のディーゼル酸化触媒。

【0107】

4. 第1の薄め塗膜層が、第1の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1wt%のゼオ
ライトを含む、実施形態1から3のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0108】

10

20

30

40

50

5. 第1の薄め塗膜層が、酸化バリウムとして計算して、第1の薄め塗膜層の質量に対して最大で1wt%のバリウムを含む、実施形態1から4のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0109】

6. パラジウムがその上に支持される支持体材料が、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される金属酸化物を含み、前記支持体材料は、好ましくはアルミナおよび/またはランタナ - アルミナ、より好ましくは - アルミナおよび/またはランタナ - - アルミナを含み、金がその上に支持される前記支持体材料は、アルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される金属酸化物を含み、前記支持体材料は、好ましくはアルミナおよび/またはランタナ - アルミナ、より好ましくは - アルミナおよび/またはランタナ - - アルミナを含む、実施形態1から5のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

10

【0110】

7. セリア含有化合物は、セリアを、該化合物の質量に対して少なくとも90wt%の量で含有し、場合により、好ましくは、ジルコニウム、ハフニウム、スズ、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、好ましくは、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムからなる群選択されるセリウム以外の希土類金属、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択され、より好ましくは、ジルコニウム、セリウム以外の希土類金属およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される少なくとも1種の安定化成分を含有する、実施形態1から6のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

20

【0111】

8. 第1の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を含まない、実施形態1から7のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0112】

9. 第1の薄め塗膜層上に配置された少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層を含み、少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層はゼオライトを含み、および少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される少なくとも1種の貴金属を含み、貴金属は、好ましくはアルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から選択される金属酸化物を含む支持体材料に支持されている、実施形態1から7のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

30

【0113】

10. 少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層の少なくとも1層が、2種の異なる貴金属、好ましくは白金およびパラジウムを含む、実施形態9に記載のディーゼル酸化触媒。

40

【0114】

11. 金属酸化物が、好ましくはシリカ - - アルミナに対して最大で5wt%のシリカ含有率を有するシリカ - - アルミナである、実施形態9から10のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0115】

12. 少なくとも1つのさらなる薄め塗膜層のいずれも、元素として計算して、さらなる薄め塗膜層の質量に対して0.1wt%を超える金を含まない、実施形態9から11のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0116】

50

13. パラジウムを、または白金を、またはパラジウムおよび白金を含み、およびゼオライトを含み、第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層を含み、パラジウムは、金属酸化物を含む支持体材料に支持され、白金は、金属酸化物を含む支持体材料に支持されており、

金属酸化物を含む支持体材料は、好ましくはアルミナ、好ましくは - アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から独立に選択される、

第2の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を好ましくは含有しない、実施形態9から12のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0117】

14. 第2の薄め塗膜層が、パラジウムを、0.1から200 g / f t ³、好ましくは0.5から50 g / f t ³、より好ましくは1から20 g / f t ³の量で、および/または白金を、0.1から200 g / f t ³、好ましくは1から100 g / f t ³、より好ましくは20から80 g / f t ³の量で含む、実施形態13に記載のディーゼル酸化触媒。

【0118】

15. 第2の薄め塗膜層が、第2の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1 wt %のセリアを、および/または元素として計算して、第2の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1 wt %の金を含む、実施形態13または14に記載のディーゼル酸化触媒。

【0119】

16. 第1の薄め塗膜層上に配置された第2の薄め塗膜層であって、金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、および/または金属酸化物を含む支持体材料に支持された白金を含み、ゼオライトをさらに含む第2の薄め塗膜層、および

第2の薄め塗膜層上に配置された第3の薄め塗膜層であって、金属酸化物を含む支持体材料に支持されたパラジウム、および/または金属酸化物を含む支持体材料に支持された白金を含む第3の薄め塗膜層を含み、

好ましくは、第2のおよび第3の薄め塗膜層の金属酸化物を含む支持体材料は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカ - アルミナ、ジルコニア - アルミナ、チタニア - シリカ、チタニア - ジルコニア、チタニア - アルミナ、ランタナ - アルミナ、ランタナ - ジルコニア - アルミナ、およびそれらの2種以上の組合せからなる群から独立に選択される、

第3の薄め塗膜層上に配置されたさらなる薄め塗膜層を好ましくは含有しない、実施形態9から12のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0120】

17. 第2の薄め塗膜層が、パラジウムを、0.1から50 g / f t ³、より好ましくは0.5から20 g / f t ³、より好ましくは1から10 g / f t ³の量で含む、実施形態16に記載のディーゼル酸化触媒。

【0121】

18. 第2の薄め塗膜層が、少なくとも1種のゼオライトを含み、少なくとも1種のゼオライトは、第2の薄め塗膜層中に、好ましくは0.001から10 g / i n c h ³、より好ましくは0.01から4 g / i n c h ³、より好ましくは0.05から1.5 g / i n c h ³、より好ましくは0.25から0.75 g / i n c h ³、より好ましくは0.4から0.6 g / i n c h ³の量で含有される、実施形態16または17に記載のディーゼル酸化触媒。

【0122】

19. 第2の薄め塗膜層がセリア含有化合物を含み、第2の薄め塗膜層は、セリア含有化合物に含有されるセリアを、好ましくは0.05から4 g / i n c h ³、より好ましくは0.1から1.0 g / i n c h ³、より好ましくは0.2から0.7 g / i n c h ³、より好ましくは0.4から0.6 g / i n c h ³の量で含む、実施形態16から18のい

10

20

30

40

50

ずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0123】

20. 第3の薄め塗膜層が、パラジウムを、0.1から200 g / f t ³、好ましくは0.5から50 g / f t ³、より好ましくは1から20 g / f t ³の量で、および/または白金を、0.1から200 g / f t ³、好ましくは10から80 g / f t ³、より好ましくは30から60 g / f t ³の量で含む、実施形態16から19のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0124】

21. 第3の薄め塗膜層が、第3の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1 wt %のセリア含有化合物を含む、実施形態16から20のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

10

【0125】

22. 第3の薄め塗膜層が、第3の薄め塗膜層の質量に対して最大で0.1 wt %のゼオライトを含む、実施形態16から21のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0126】

23. 第3の薄め塗膜層が、バリウムを、好ましくは酸化バリウムとして計算して0.01から3 g / i n c h ³、より好ましくは0.01から2 g / i n c h ³、より好ましくは0.01から1 g / i n c h ³の量で含む、実施形態16から22のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒。

【0127】

24. ディーゼル酸化触媒の製造方法であって、

20

a) 担体基材を用意する工程、

b) 金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されたパラジウム、金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸された金、およびセリア含有化合物を含む混合物に、基材を浸漬することにより、第1の薄め塗膜層を基材上に適用し、場合により続いて、450から700 の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

c) 場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させた、b) で得られた基材上に第2の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700 の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

d) 場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させ、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層を配置させた、c) で得られた基材上に、第3の薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700 の範囲の温度で焼成を好ましくは実施する工程；

30

e) 場合により、上に第1の薄め塗膜層を配置させ、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層を配置させ、第2の薄め塗膜層上に第3の薄め塗膜層を配置させた、d) で得られた基材上に、さらなる薄め塗膜を適用し、場合により続いて、450から700 の範囲内の温度で焼成を好ましくは実施する工程；を含み、

好ましくは、第1の薄め塗膜のみ、または第1のおよび第2の薄め塗膜のみ、または第1のおよび第2のおよび第3の薄め塗膜のみのいずれかが適用される、実施形態1から23のいずれかに記載の製造方法。

【0128】

40

25. b) による混合物中に含まれるパラジウムは水酸化バリウムで沈殿されていない、実施形態24に記載の方法。

【0129】

26. c)、またはc)およびd)、またはc)およびd)およびe)を含む方法であって、第2の、第3の、またはさらなる薄め塗膜の少なくとも1層がゼオライトを含み、および第2の、第3の、またはさらなる薄め塗膜の少なくとも1層が、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウムおよびオスミウムからなる群から選択される貴金属を含み、貴金属は金属酸化物を含む支持体材料に支持された、好ましくは含浸されている、実施形態24または25に記載の方法。

【0130】

50

27. 第2の、第3の、およびさらなる薄め塗膜が、元素として計算して、それぞれの薄め塗膜層の質量に対して0.1wt%を超える金を含有する、実施形態26に記載の方法。

【0131】

28. 第2の、第3の、またはさらなる薄め塗膜に含まれる固体が、1から50マイクロメートル、好ましくは10から20マイクロメートルの範囲内の粒子サイズを有する、実施形態24から27のいずれかに記載の方法。

【0132】

29. ディーゼルエンジンの排気ガス流を処理する系であって、排気マニホールドを通してディーゼルエンジンと流体連絡する排気導管、担体基材が壁流基材またはフロースルー基材である、実施形態1から23のいずれかに記載のディーゼル酸化触媒、および

層化されたディーゼル酸化触媒複合体と流体連絡する：触媒付き煤煙フィルタ(CSF)、選択的接触還元(SCR)物品、NO_x貯蔵物品および還元(NSR)触媒物品の1つまたは複数を含む系。

【0133】

本発明を、以下の実施例および比較例によりさらに例示する。本発明により、略記号「wt%」は「質量%」を表す。

【実施例1】

【0134】

1層の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒

1.1 スラリーの製造

1.7wt%のパラジウムおよび2wt%の金を含む高表面積 - アルミナ(1.16 g / inch³; BET表面積: 約150 m² / g; 細孔体積: 約1.2 cm³ / g)を、EP1938893A2、7頁、6から24行、段落[0041]に記載された方法に従って製造した。

【0135】

その結果このように得られたPd/Au/アルミナ材料を、脱イオン水と混合して固体が45wt%のスラリーを得た。続いて、0.4 g / inch³のセリア(HSA20、Rhodia(登録商標)から市販のCeO₂)を加え、酢酸を使用してpHを4から4.5の値に調節した。そのような得られたスラリーを粉碎して、90%が8マイクロメートル未満(Dv90)の粒子サイズを有する粒子を得た。

【0136】

1.2 コーティング

このスラリーを、コーディエライト担体基材(体積75.5 inch³(1.24 L)、1平方インチ当たり400単位胞の単位胞密度、壁厚さ: 約150マイクロメートル)(NGKから市販)にディップコーティングによりコーティングした。コーティングした後、コーティングされた基材を110の温度で30分間乾燥してから、500の温度で1時間焼成した。

【実施例2】

【0137】

2層の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒

第1の薄め塗膜

第1の薄め塗膜層のためのスラリーを、実施例1.1に記載したようにして製造した。

【0138】

第2の薄め塗膜

5wt%のシリカでドーブされた高表面積の - アルミナ(1.1 g / inch³; BET表面積: 約150 m² / g; 細孔体積: 約: 1.2 cm³ / g、SASOLから市販)に、2.4wt%の白金および0.6wt%のパラジウムを以下のようにして積載した。

【0139】

10

20

30

40

50

上記のドープされた γ -アルミナに、硝酸パラジウム水溶液の形態にあるパラジウム (11.25 g / ft^3) を、遊星型ミキサー (P-ミキサー) の使用により含浸して、湿潤粉末を形成した (インシipientウェットネス (incipient wetness))。続いて、水酸化バリウム (硝酸パラジウムに対して2モル当量) および脱イオン水を加えて、 $28 \text{ wt} \%$ の固体を含むスラリーを、8を超える pH で得た。このスラリーに、六水酸化白金酸 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ の水溶液の形態 (元素として計算して $15 \text{ wt} \%$ の白金) にある白金 (45 g / ft^3) を、モノエタノールアミンの存在下で5分以内に加えた。次に、ゼオライト (0.50 g / ft^3 ; H- (SAR (モルシリカ:アルミナ比) 100-170) および USZ1、それぞれ:表1参照) をスラリーに加えて 0.5 g / inch^3 の濃度を得た。

10

【0140】

続いて、pHを酒石酸で4に調節した。次に、スラリーの65%を粉砕して、粒子の50%が11マイクロメートル未満の粒子サイズを有するスラリーを得た (スラリー1)。残余のスラリー (35%) を粉砕して、粒子の90%が12マイクロメートル未満の粒子サイズを有するスラリーを得た (スラリー2)。次に、スラリー1をスラリー2と合わせた。

【0141】**薄め塗膜層の配置**

2つの薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒を製造するために、第1の薄め塗膜層を、コーディエライト担体基材 (体積 75.5 in^3 (1.24 L))、単位胞密度 1平方インチ当たり400単位胞、壁厚さ約150マイクロメートル) に、ディップコーティング (NGKから市販) によりコーティングした。コーティング後、コーティングされた基材を 110°C の温度で30分間乾燥してから、 500°C の温度で1時間焼成し、第1の薄め塗膜層が上に配置された担体基材を得た。

20

【0142】

続いて、合わされたスラリー (上記のスラリー1およびスラリー2) を、上に第1の薄め塗膜層が配置されている担体基材上にディップコーティングによりコーティングした。コーティング後、コーティングされた基材を 110°C の温度で30分間乾燥してから、 500°C の温度で1時間焼成し、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層が配置された担体基材を得た。

30

【0143】

2層の触媒は以下の組成を有した。

【0144】

【表1】

表1

2層触媒の組成

	g/ft ³	g/inch ³		g/ft ³	g/inch ³
第2の薄め塗膜層			第2の薄め塗膜層		
Pt	45.00	0.03	Pt	45.00	0.03
Pd	11.25	0.01	Pd	11.25	0.01
Au	0.00	0.00	Au	0.00	0.00
ゼオライト USZ1 ¹⁾		0.50	ゼオライト H-Beta		0.50
Siralox(登録商標) 5/180 ²⁾		1.10	Siralox(登録商標) 5/180 ²⁾		1.10
Dispall(登録商標) ³⁾		0.05	Dispall(登録商標) ³⁾		0.05
第1の薄め塗膜層			第1の薄め塗膜層		
Pt	0.00	0.00	Pt	0.00	0.00
Pd	33.37	0.02	Pd	33.37	0.02
Au	40.00	0.02	Au	40.00	0.02
Alu NS ⁴⁾		1.16	Alu NS ⁴⁾		1.16
HSA 20 ⁵⁾		0.40	HSA 20 ⁵⁾		0.40

10

20

¹⁾ Zeolystから市販²⁾ 5wt%のSiO₂を含み、BET表面積180m²/gのアルミナ(SASOLから)³⁾ Disperal(登録商標)アルミナ23N4-80(Sasolから)⁴⁾ 2wt%のPdおよび2wt%のAuが含浸されたTM100/150(Sasolからのγ-アルミナ)⁵⁾ 高表面積のセリア(Rhodiaから)

【0145】

層化された触媒複合体は、白金、パラジウムおよび金を、合計貴金属積載130g/ft³およびPt/Pd/Au比45/45/40で含有した。

【実施例3】

30

【0146】

3つの薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒

第1の薄め塗膜のスラリー

第1の薄め塗膜層のためのスラリーは、実施例1.1に記載したようにして製造した。

【0147】

さらなるスラリーを、セリアを加えずにレシピに従って製造した(比較例)。

【0148】

第2の薄め塗膜スラリー

0.25g/inch³のγ-アルミナ(TM100/150としてSasolから市販)を、0.5g/inch³のセリア(HSA20、Rhodia(登録商標)から市販のCeO₂)と混合して、脱イオン水を加え、40wt%の固体含有率を有するスラリーを得た。このスラリーに、硝酸パラジウム水溶液を加えて、最終の触媒中8g/ft³の濃度を達成した。その後で、pHを酒石酸で4の値に調節した。

40

【0149】

第2のバッチにおいて、0.5g/inch³のH-ゼオライト(SAR(シリカ:アルミナのモル比)100~170)を脱イオン水と混合して40wt%の固体含有率を有するスラリーを得た。該スラリーを30分間攪拌した。このスラリーを、上記のPd/アルミナ/セリアスラリーに加えて、0.05g/inch³ペーマイト結合剤(Disperal(登録商標)として市販のアルミナ23N4-80)を加えた。得られたスラリーを粉砕して90%が14から16マイクロメートルの範囲内の粒子サイズを有する粒

50

子を得た。

【0150】

第3の薄め塗膜スラリー

1.1 g / inch³の高表面積 - アルミナ (BET表面積: 約150 m² / g; 細孔体積: 約1.2 cm³ / g; 5 wt%をシリカでドーブした、SasolからSiralox (登録商標) 5/180として市販) を支持体材料として使用して、2.4 wt%の白金および0.6 wt%のパラジウムを以下のようにして積載した。

【0151】

硝酸パラジウム溶液の形態にあるパラジウム (11.25 g / ft³) を、遊星形ミキサー (P-ミキサー) 使用して - アルミナに含浸し、湿潤粉末を形成した (インシピエントウェットネス)。続いて、2倍量の水酸化バリウムおよび脱イオン水を加えて、28 wt%固体の固体含有率および8を超えるpHを有するスラリーを得た。このスラリーに、六水酸化白金酸H₂Pt(OH)₆の水性溶液の形態 (元素として計算して15 wt%の白金) にある白金 (45.0 g / ft³) をモノエタノールアミンの存在下で5分以内に加えた。

10

【0152】

薄め塗膜層の配置

2層の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒を製造するために、第1の薄め塗膜層を、コーディエライト担体基材 (体積: 75.5 inch³ (1.24 L)、単位胞密度: 1平方インチ当たり400単位胞、壁厚さ: 約150マイクロメートル) (NGKから市販) 上にディップコーティングによりコーティングした。コーティングの後、コーティングされた基材を、110の温度で30分間乾燥して、次に500の温度で1時間焼成し、第1の薄め塗膜層が上に配置された担体基材を得た。

20

【0153】

続いて、第2の薄め塗膜層のためのスラリーを、上に第1の薄め塗膜層が配置された担体基材に、ディップコーティングによりコーティングした。コーティングの後、コーティングされた基材を、110の温度で30分間乾燥して、次に590の温度で1時間焼成し、第1の薄め塗膜層上に第2の薄め塗膜層が配置された担体基材を得た。

【0154】

続いて、第3の薄め塗膜層のためのスラリーを、第2の薄め塗膜層が第1の薄め塗膜層上に配置され、第1の薄め塗膜層は基材上に配置された担体に、ディップコーティングによりコーティングした。コーティングの後、コーティングされた基材を110の温度で30分間乾燥して、次に590の温度で1時間焼成し、第3の薄め塗膜層が第2の薄め塗膜層上に配置され、第2の薄め塗膜層は第1の薄め塗膜層上に配置された担体基材を得た。

30

【0155】

このようにして得られた3層触媒は、以下の組成を有した。

【0156】

【表 2】

表2

3層触媒の組成

比較例	g/ft ³		本発明による		
	g/ft ³	g/inch ³		g/ft ³	g/inch ³
第3の薄め塗膜層					
Pt	45.00	0.03	Pt	45.00	0.03
Pd	11.25	0.01	Pd	11.25	0.01
Au	0.00	0.00	Au	0.00	0.00
Siralox 5/180 ¹⁾		1.50	Siralox 5/180 ¹⁾		1.50
Ba(OH) ₂		0.05	Ba(OH) ₂		0.05
第2の薄め塗膜層					
Pt	0.00	0.00	Pt	0.00	0.00
Pd	8.00	0.00	Pd	8.00	0.00
Au	0.00	0.00	Au	0.00	0.00
TM 100/150 ⁵⁾		0.25	TM 100/150 ⁵⁾		0.25
ゼオライト H-Beta ⁶⁾		0.50	ゼオライト H-Beta ⁶⁾		0.50
HSA20 ⁴⁾		0.50	HSA20 ⁴⁾		0.50
Dispal ²⁾		0.05	Dispal ²⁾		0.05
第1の薄め塗膜層					
Pt	0.00	0.00	Pt	0.00	0.00
Pd	32.00	0.02	Pd	32.00	0.02
Au	40.00	0.02	Au	40.00	0.02
Alu NS ³⁾		1.16	Alu NS ³⁾		1.16
HSA20 ⁴⁾		0.00	HSA20 ⁴⁾		0.40

¹⁾ 5wt%のSiO₂を含み、BET表面積180m²/gのアルミナ(SASOLから)

²⁾ Dispal(登録商標)アルミナ23N4-80(Sasolから)

³⁾ 2wt%のPdおよび2のwt%Auが含浸されたTM100/150(Sasolからのγ-アルミナ)

⁴⁾ 高表面積のセリア(Rhodiaから)

⁵⁾ Sasolから市販のγ-アルミナ

⁶⁾ BASFからのH型ゼオライトβ

【実施例 4】

【0157】

触媒試験

触媒を管式反応器中で試験した。該反応管には、直径1インチおよび長さ3インチのコーティングされたコーディエライトがコアの試料を入れた。ガスを混合して、それぞれの温度に電気で加熱して、熱的に絶縁された管に導入した。熱電対を反応器の前後1インチ(2.54cm)で使用して、触媒温度を制御した。反応ガスを測定してFTIRで分析した。

【0158】

1層の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒

実施例1による触媒を、20時間750で10体積%のスチームと90体積%の窒素の混合物をスチームでエージングした。次に、それを、各試験の前に300に10分間加熱して、140に冷却させた。続いて、触媒を、1,600体積ppmのCO、100体積ppmのNO、4体積%のH₂Oおよび550体積ppmのTHC(その中の炭化水素の合計:プロピレン45体積%、トルエン27.5体積%およびデカン27.5体積

%)を含む窒素気流下で(GHSV = 70, 000/h)試験した。温度は140 から400 に15 K/分の速度で上昇させた。

【0159】

ガスの毎時の空間速度(GHSV)は、それぞれの反応器に入る反応物の体積流速と反応器自体の体積の比を表す。

【0160】

以下の結果が得られた。

【0161】

【表3】

表3

触媒の試験結果(1層触媒)

試料	CO T50ppm基準 (°C)	プロピレン T50 (°C)	トルエン T50 (°C)
Pd/Au	185	194	192
Pd/Au/セリア	180	194	191

【0162】

結果は、本発明による触媒について、T50温度のCOに対する顕著な低下およびトルエンに対する低下を明らかに示し、それに対してプロピレンに対する値は一定のままである。用語「T50」は、それぞれの化合物の転化率が50%の値を有する温度を表す。炭化水素は水素炎イオン化検出器により検出し、一方COは赤外分光法により検出した。

【0163】

2層および3層の薄め塗膜層を含むディーゼル酸化触媒

実施例2ならびに実施例3による触媒(本発明および比較例による)を以下の試験にかけた。

【0164】

試験に先立って、試料をエンジン排気量2.7Lの4気筒軽負荷ディーゼルエンジンの排気流中で25時間エージングした。エンジンは当技術分野のエンジン台上試験の状態に据え付けた。排気流の温度をDOCの上流でバーナーを使用して上昇させ、触媒を750の定常状態でエージングさせた。空間速度は80,000/hであった。

【0165】

EUテストサイクル(NEDC)を当技術分野のエンジン台上試験の状態で行った。

【0166】

着火試験のために各試料を、3Lの排気量を有する6気筒の軽負荷ディーゼルエンジンからの排気ライン中の下流に置いた。エンジンを当技術分野のエンジン台上試験の状態に据え付けた。排気流中におけるCOおよびHC濃度は、それぞれ1,500ppmおよび350ppm(C₃に対して)で一定であった。空間速度は50,000/hに設定した。温度は、燃焼方法の制御により排気ガス流を一定にして2K/分の速度で上昇させた。

【0167】

図1は、3層の薄め塗膜層を含む本発明による触媒(破線、実施例3による)および比較例として第1の薄め塗膜層にセリア含有化合物を含まない触媒(点線)のCO着火試験の結果を示す。本発明による触媒は、同一温度で比較の触媒より有意に高いCO転化率を示す。さらに、CO転化率が有意により低い温度で100%に達する。それ故、本発明による触媒は、CO酸化およびCO着火挙動に関して改善された性能をもたらす。

【0168】

図2は、3層の薄め塗膜層を含む本発明による触媒(破線、実施例3による)および比較例として第1の薄め塗膜層にセリア含有化合物を含まない触媒(点線)のHC着火試験の結果を示す。本発明による触媒は、同一温度で比較の触媒よりも有意に高いHC転化率を示す。さらに、最大HC転化率には、有意により低い温度で達する。それ故、本発明による触媒は、CO酸化およびHC酸化およびHC着火挙動に関して改善された性能をもた

10

20

30

40

50

らす。

【0169】

図3は、3層の薄め塗膜層を含む本発明による触媒(1)および比較例として第1の薄め塗膜層にセリア含有化合物を含まない触媒(2)のそれぞれのNEDC(New European Driving Cycle)から得られたCO(点)およびHC(縞)の転化率を示す図である。実施例3における本発明による触媒は、それぞれの化合物について比較の触媒と比較してより高い転化率を示すことが示された。

【0170】

図4は、2層の薄め塗膜層を含む本発明による触媒のそれぞれのNEDC(New European Driving Cycle)から得られたCO(点)およびHC(縞)の転化率を示す図であり、ここで、第2の薄め塗膜層は、ゼオライトとしてH-(1)およびUSZ1(2)を含む。両触媒共、COおよびHCの両方に対して高い転化率を示す。

10

【0171】

参照例1：Dv90値の決定

1. 試料製造

粒子サイズが決定されるべき材料の1.0gを100gの脱イオン水に懸濁して1分間攪拌した。

【0172】

2. 使用した装置およびそれぞれのパラメータ

Mastersizer S 長床式、バージョン2.15、シリーズNo. 33544-325; 供給業者: Malvern Instruments GmbH (Herrenberg, ドイツ)

20

焦点幅: 300RFmm

ビーム長さ: 10.00mm

モジュール: MS17

シャドーイング: 16.9%

分散モデル: 3\$\$D

分析モデル: 多分散

補正: なし

30

【0173】

引用文献

WO2010/083313

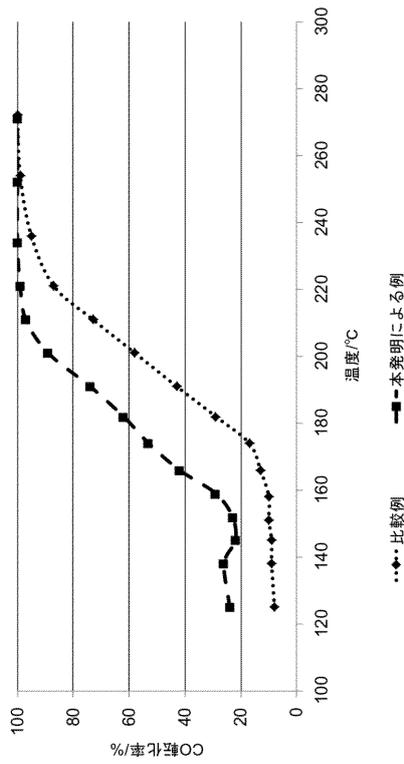
EP1938893A2

US4,961,917

US5,516,497

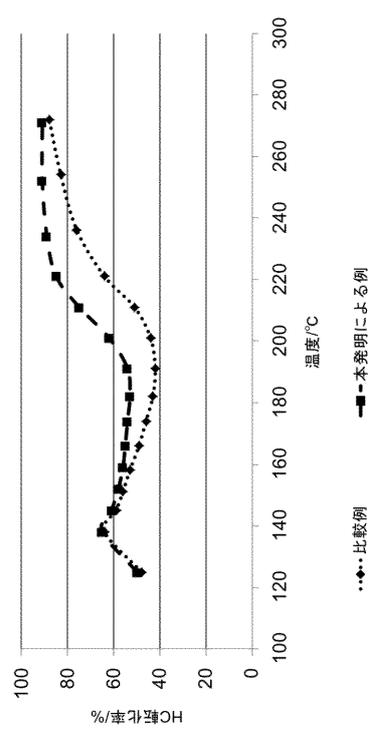
【 図 1 】

図1



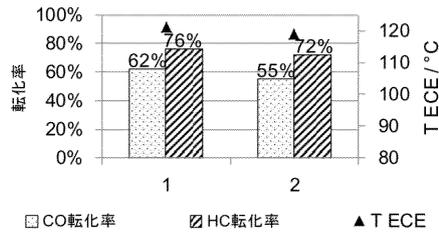
【 図 2 】

図2



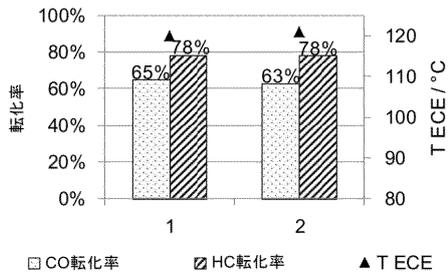
【 図 3 】

図3



【 図 4 】

図4



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/074838

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. B01J23/66	B01D53/94	B01J37/02
ADD. B01J29/70	B01J35/10	F01N3/10
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01J B01D F01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/125308 A1 (FUJDALA KYLE L [US] ET AL) 29 May 2008 (2008-05-29) paragraphs [0009] - [0011] paragraphs [0021] - [0024] paragraphs [0029] - [0036] paragraphs [0040], [0042] - [0044], [0047] example 7 claims; figures	1-21
X	US 2011/143921 A1 (HAO XIANGHONG [US] ET AL) 16 June 2011 (2011-06-16) example 3 paragraphs [0025] - [0027] figures 1C, 1D ----- -/--	1-5,7-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 March 2014		24/03/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Besselmann, Sonja

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/074838

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 939 329 A3 (RENAULT SAS [FR]) 11 June 2010 (2010-06-11) example 2 figures page 2, line 14 - line 26 page 4, line 9 - line 26 page 15, line 6 - page 17, line 28 page 8, line 11 - page 9, line 8 -----	1-6,19, 21
X	WO 97/00119 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 3 January 1997 (1997-01-03) examples 4,5 page 8, line 26 - page 9, line 7 page 13, line 23 - page 15, line 8 -----	1,2,4-6, 19,21
E	WO 2013/190268 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 27 December 2013 (2013-12-27) figure 2; example 1; table 1 claims -----	1-6,18, 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/074838

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2008125308	A1	29-05-2008	US 2008125308 A1	29-05-2008
			US 2009214396 A1	27-08-2009
US 2011143921	A1	16-06-2011	US 2011143921 A1	16-06-2011
			WO 2011072236 A2	16-06-2011
FR 2939329	A3	11-06-2010	NONE	
WO 9700119	A1	03-01-1997	AT 236704 T	15-04-2003
			AU 5879796 A	15-01-1997
			BR 9608913 A	02-03-1999
			CA 2224250 A1	03-01-1997
			CN 1187780 A	15-07-1998
			DE 69627343 D1	15-05-2003
			DE 69627343 T2	05-02-2004
			EP 0841981 A1	20-05-1998
			JP 2001517138 A	02-10-2001
			KR 19990022915 A	25-03-1999
			MX 217825 B	28-11-2003
			WO 9700119 A1	03-01-1997
			ZA 9603235 A	25-10-1996
WO 2013190268	A1	27-12-2013	DE 102013210557 A1	13-02-2014
			GB 2504819 A	12-02-2014
			US 2013333362 A1	19-12-2013
			WO 2013190268 A1	27-12-2013

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
F 0 1 N 3/10 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 4 5	
F 0 1 N 3/24 (2006.01)	B 0 1 D	53/94	2 8 0	
F 0 1 N 3/28 (2006.01)	F 0 1 N	3/10	A	
F 0 1 N 3/02 (2006.01)	F 0 1 N	3/24	E	
F 0 1 N 3/023 (2006.01)	F 0 1 N	3/28	3 0 1 E	
F 0 1 N 3/035 (2006.01)	F 0 1 N	3/28	3 0 1 P	
	F 0 1 N	3/02	3 0 1 E	
	F 0 1 N	3/02	3 2 1 A	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, H R, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG , NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ヒルゲンドルフ, マルクス
ドイツ、3 0 5 3 9 ハノーファー ベマーオーデ、アネカンブシュトラレーセ 4 9 エフ

(72) 発明者 ブンケ, アルフレート
ドイツ、3 8 1 7 9 ヴアレ、イム ドルフェ 3 6 ツェー

(72) 発明者 ミュラー シュタッハ, トルシュテン
ドイツ、3 0 1 6 3 ハノーファー、ヤコビシュトラレーセ 2 4

(72) 発明者 グルーベルト, ゲルト
ドイツ、3 0 1 6 1 ハノーファー、アウフ デム レルヒエンベルゲ 1 4 ベー

(72) 発明者 ノイバオアー, トルシュテン
ドイツ、3 0 8 5 3 ランゲンハーゲン、ロベルト コッホ シュトラレーセ 2 2 アー

(72) 発明者 ホーク, ジェフリー
アメリカ合衆国、0 8 9 0 2 ニュージャージー州、ノース ブランズウィック ミドルセックス
、ルーク ストリート 1 3 7 4

F ターム (参考) 3G091 AA02 AA18 AB02 AB13 BA01 BA15 BA19 BA39 GB01X GB03X
GB04X GB05W GB06W GB07W GB09X GB10X GB17X HA10 HA15
3G190 AA02 AA12 BA50 CA03 CA06 CA13 CB13 CB18 CB19 CB23
CB25 CB26
4D048 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 AB05 AC10 BA03X BA06X BA07Y
BA08Y BA11X BA15X BA16Y BA18Y BA19X BA21Y BA30X BA31X BA32Y
BA33Y BA34X BA41X BA42Y BB03 CC36 CC38 CC46 CD05 DA03
DA12 EA04
4G169 AA03 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA03A BA04A BA05A BA07A
BA07B BA13B BA20A BB04A BB04B BB06A BC13A BC13B BC16A BC22A
BC33A BC33B BC35A BC42A BC43A BC43B BC44A BC51A BC52A BC69A
BC72A BC72B BC75A BC75B BD01B BD05A CA03 CA07 CA08 CA09
CA13 DA06 EA08 EC22X EC22Y EC28 EE06 EE08 EE09 FA02
FA03 FB04 FB13 FB18 FB23 FB29 FB30 FC07 FC08 ZA05B
ZA19B ZF07B