

(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2009-525161

(P2009-525161A)

(43) 公表日 平成21年7月9日 (2009. 7. 9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 D 53/86 (2006. 01)	B O 1 D 53/36 C	3 G O 9 0
F O 1 N 3/02 (2006. 01)	F O 1 N 3/02 3 O 1 E	3 G O 9 1
F O 1 N 3/10 (2006. 01)	F O 1 N 3/02 3 2 1 A	4 D O 4 8
B O 1 J 35/04 (2006. 01)	F O 1 N 3/02 3 O 1 D	4 G 1 6 9
B O 1 J 23/10 (2006. 01)	F O 1 N 3/02 3 O 1 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-525096 (P2008-525096)
 (86) (22) 出願日 平成18年7月28日 (2006. 7. 28)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年4月3日 (2008. 4. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2006/029823
 (87) 国際公開番号 W02007/032825
 (87) 国際公開日 平成19年3月22日 (2007. 3. 22)
 (31) 優先権主張番号 60/705, 823
 (32) 優先日 平成17年8月5日 (2005. 8. 5)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 11/495, 432
 (32) 優先日 平成18年7月27日 (2006. 7. 27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 507276151
 ビーエーエスエフ、カタリスツ、エルエル
 シー
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
 7 9 3 2、フローラム パーク、キャンパ
 ス ドライヴ、1 0 0
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ボス、ケニス、イー
 アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
 8 8 7 6、サマーヴィル、コロニアル ロ
 ード、3

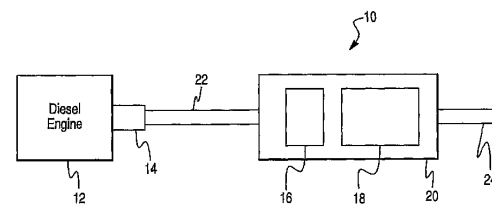
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排気装置及びそのための触媒組成物

(57) 【要約】

自己洗浄性ディーゼル 排気粒子フィルターシステム (10) が開示されており、このシステムでは、収集された粒子物質の燃焼除去が、通常の排気ガス温度で達成されており、フィルターシステムは、共形成されたセリアージルコニア複合体及び任意に卑金属酸化物の混合物が設けられ、このフィルターの存在下に、ディーゼル排気システムで容易に達成される温度（この温度は、排気温度がより低くなる、低負荷での運転条件を含む）で、フィルターの再生が許容される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 個の下流フィルターと連絡すると共に、少なくとも 1 個の上流フィルターを含む排気装置であって、

前記上流フィルターは、その上に分散させた上流触媒組成物を有する連続気泡フォームフィルターを含み、前記上流触媒組成物は、上流共形成セリارجルコニア複合体及び任意に上流卑金属酸化物を含み；

前記下流フィルターは、その上に分散させた下流触媒組成物を含み、前記下流触媒組成物は、下流共形成セリارجルコニア複合体を含み、及び任意に下流卑金属酸化物を含み；及び

前記上流フィルターは、前記下流フィルターと少なくとも同程度の多孔性を有することを特徴とする排気装置。

【請求項 2】

上流及び下流共形成セリارجルコニア複合体は、20～95質量%のセリア及び5～80質量%のジルコニアを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 3】

上流及び／又は下流共形成セリارجルコニア複合体は、30～95質量%のセリア及び5～50質量%のジルコニア、及び10～60質量%のプラゼオジミアを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 4】

上流及び下流触媒組成物は、卑金属酸化物を含み、前記上流及び下流卑金属酸化物は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、マグネシウムオキシド、ハフニウムオキシド、ランタンオキシド及びイットリウムオキシドから成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 5】

前記下流フィルターが、ハニカム壁流フィルター；ワインド又は充填ファイバーフィルター、連続気泡フォームフィルター；焼結金属粉フィルター；焼結金属ファイバーフィルター；穿孔金属ホイルフィルター及びセラミックファイバー複合フィルターから成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 6】

上流及び／又は下流触媒組成物は、更に、 $0.01 \sim 200 \text{ g / ft}^3$ の白金族金属成分を含むことを特徴とする請求項 4 に記載の排気装置。

【請求項 7】

前記上流フィルターは、前記下流フィルターよりも多孔性の程度が高いことを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 8】

上流連続気泡フィルターは、 $1 \sim 10 \text{ ppi}$ の多孔度を有することを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 9】

前記下流フィルターは、ハニカム壁流フィルターであることを特徴とする請求項 8 に記載の排気装置。

【請求項 10】

前記下流フィルターは、連続気泡フォームフィルターであることを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 11】

前記下流連続気泡フォームフィルターが、上流連続気泡フォームフィルターと同一の多孔度であることを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

【請求項 12】

下流連続気泡フォームフィルターが、上流連続気泡フォームフィルターよりも多孔性の程度が低いことを特徴とする請求項 1 に記載の排気装置。

10

20

30

40

50

【請求項 13】

ディーゼルエンジンから有害な排気放出物を低減させるための装置であって、

少なくとも1個の下流フィルターと連絡する、少なくとも1個の上流フィルターを含み、上流フィルター又は下流フィルター又はその両方が穿孔を有する金属ホイルフィルターであり、上流フィルターの多孔性は、下流フィルターの多孔性に対して少なくとも同一であることを特徴とする排気装置。

【請求項 14】

少なくとも1個の上流又は下流フィルターは、触媒組成物をその上に分散させた状態で有し、前記触媒組成物は、共形成されたセリارجルコニア複合体及び任意に上流卑金属酸化物を含むことを特徴とする請求項 13 に記載の装置。

10

【請求項 15】

上流及び／又は下流触媒組成物が、更に、 $0.01 \sim 200 \text{ g / ft}^3$ の白金族金属成分を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の装置。

【請求項 16】

前記排気物流を、少なくとも1個の下流フィルターと連絡する、少なくとも1個の上流フィルターを含む排気装置に通すことを含むディーゼルエンジンから排気物流を処理する方法であって、

前記上流フィルターは、上流触媒組成物をその上に分散させた状態で有し、前記上流触媒組成物は、上流共形成セリارجルコニア複合体及び、任意に上流卑金属酸化物を含み；

20

前記下流フィルターは、下流触媒組成物をその上に分散させた状態で有し、下流触媒組成物は、下流共形成セリارجルコニア複合体及び、任意に下流卑金属酸化物を含み；及び、

上流フィルターの多孔性は、下流フィルターの多孔性と少なくとも同一であることを特徴とする方法。

【請求項 17】

上流及び下流の、共形成されたセリارجルコニア複合体は、 $20 \sim 95$ 質量%のセリア及び $5 \sim 80$ %のジルコニアを含むことを特徴とする請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

少なくとも1個の上流及び下流フィルターが、穿孔を有する金属ホイルフィルターであることを特徴とする請求項 16 に記載の方法。

30

【請求項 19】

下流フィルターが、ハニカム壁流フィルターであることを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

下流フィルターが、連続気泡フォームフィルターであることを特徴とする請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ディーゼルエンジンからの有害な排気放出物を低減するための装置(物品：article)と触媒に関し、及び特に、排気放出物中の粒子状成分の酸化の効率を高める装置に関する。(なお、本願発明は、2005年8月5日出願の米国出願No. 60/705823、発明の名称「Diesel Exhaust Article and Catalyst Compositions Therefor」について、優先権を主張する。))

【背景技術】

【0002】

ディーゼルエンジン排気物は、一酸化炭素(「CO」)、未燃焼炭化水素(「HC」)及び酸化窒素(「NO_x」)等の気体状放出物だけでなく、しかし、いわゆる粒子又は粒

50

子状物質を構成する、濃縮相（凝縮相）（液体及び固体）をも含む、異性分から成る混合物である。放出する、全体的な粒子状物質（「TPM」）は、3種類の主成分を含んでいる。1つの成分は、炭素含有部分又は煤部分である。この乾燥炭素含有物質は、一般に、ディーゼル排気物に関連して、目視可能な煤放出に寄与する。

【0003】

TPMの第2の成分は、溶解性有機部分（「SOF」）である。この溶解性有機部分は、しばしば、揮発性有機部分（「VOF」）と称され、その専門用語がここで使用される。VOFは、ディーゼル排気温度に依存して、蒸気として、又は煙霧質(aerosol)（液体凝縮物の微細液滴）としてディーゼル排気物中に存在可能であり、そしてU. S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure等、標準測定試験に規定されているように、通常、希薄な排気物中に、52℃の標準粒子採集温度で、凝集液として存在する。これら液体は、2種の発生源：（1）ピストンが上下動する毎に、シリンダー壁から除かれる潤滑オイル；及び（2）未燃焼又は部分的に未燃焼のディーゼルオイル、から発生する。

【0004】

粒子の第3の成分は、いわゆる硫酸塩(sulfate)部分である。この硫酸塩部分は、ディーゼル燃料中に存在する少量の硫黄成分から形成される。SO₃の少量割合が、ディーゼルの燃焼の間に形成され、これが直ちに排気物中の水と化合し、硫黄性酸を形成する。硫黄性酸は、煙霧質としての粒子となって、凝縮相として集まるか、又は他の粒子成分上に吸収され、そしてTPMの集まりに加わる。

【0005】

高度の粒子還元のための、現在使用されているキーとなる後処理技術は、ディーゼル粒子状フィルターである。ディーゼル排気物から粒子を除去するために使用可能な公知のフィルター構造には多くのものがあり、これらには、ハニカム壁流フィルター、ワインド又は充填ファイバーフィルター、連続気泡フォーム(open cell foam)；焼結金属フィルター等が含まれる。しかしながら、以下に記載するセラミック壁流フィルター(ceramic wall flow filter)が、最も注目されていた。これらのフィルターは、ディーゼル排気物から粒子状物質の90%以上を除去することが可能である。このフィルターは、排気物から粒子を除去するための物理的構造物である。粒子がフィルター上に蓄積されると、エンジンのフィルターから、背後圧力(back pressure)の上昇が発生する。従って、許容可能な背後圧力を維持するために、蓄積する粒子は、連続的又は定期的に、フィルターから燃焼除去しなければならない。不運なことに、炭素煤粒子は、酸素豊富（欠乏）排気物条件下で燃焼するのに、500～550℃の温度が過剰に必要な。この温度は、代表的なディーゼル排気温度よりも高い温度である。フィルターの消極的(passive)な再生を提供するべく、通常、煤の燃焼温度を低下させるための対策がなされる。触媒の存在は、煤の燃焼を促進し、従って、実際の作動サイクル下のディーゼルエンジンの排気において、フィルターの再生を、許容可能な温度で促進することがわかった。このようにして、触媒化された煤フィルター(CSF)又は触媒化されたディーゼルフィルター(CDPF)は、蓄積する煤の消極的燃焼除去に沿った、90%を超える(>90%)粒子低減を提供するために、従ってフィルター再生のための有効な方法であり得る。

【0006】

多孔性の程度が低いCSFs（CSFの複数形）の使用にしばしば発生する問題は、フィルター上に粒子状物質が非常に速く形成されること（特に、粒子状物質は、ディーゼル排気物の温度が低い場合に速く形成される）に起因する。ディーゼル排気物の低い温度は、例えば、低負荷の場合、及びスタートアップの場合に観察される。低い（より低い）ディーゼル排気温度では、フィルター上に設けられた触媒は、フィルター上に集められた粒子状物質の燃焼の触媒化に効果的でなくなり、そして、排気系内の背後圧力は上昇する。過去に、CSFs上の粒子の構築、及び次の背後圧の形成の処理を探索する種々の試みがなされたが、以下にこれら過去に行われた試みを記載する。

【0007】

例えば、特許文献1 (U. S. Patent No. 4902487) には、ディーゼル排気物を処理する方法が記載されており、この方法では、排気物がフィルターに通され、排出の前に排気物から粒子が除去される。そして、フィルター上に沈殿(deposit)した粒子は、排気物流中で触媒的に発生した、酸化窒素(NO_2)を含むガスで燃焼される。このことを達成するために、フィルターの上流に触媒を配置することが開示されている。排気物流中に NO_2 (一酸化窒素(NO)を含む)を発生させるために、上流触媒が開示されている。

【0008】

特許文献2 (GB1014498) には、固体粒子を含む、内燃式エンジン排気物を濾過し、そして浄化するための方法と装置が記載されている。ガスを、ペレットタイプの酸化触媒の第1のフィルター(第1のフィルターは、粒子のより大きなものを維持するように適用されている)に、放射状に外方向に通し、そして、次に、第1のフィルターを囲む、第2のフィルター(第2のフィルターは、サイズがより小さな粒子を維持するように適用されている)を通して、放射状に外方向に通すことにより、排気物の速度は漸次低減される。第1のフィルターは、耐火性物質であり、そして耐磨耗性物質であり、そして触媒物質(例えば、直径が1.5~5mmの酸化コバルト(Co_2O_4)アルミナ粒)で含浸されたペレットでなっている。第2のフィルターは、合成ファイバーで構成されているが、第2のフィルターを形成するのに他の材料も使用である。

【0009】

特許文献3 (U. S. Patent No. 4510265) には、自己洗浄(self-cleaning)ディーゼル排気粒子状フィルターが記載されており、このフィルターは、白金族金属とバナジウム塩酸銀を含むもので、そして、これらの存在下に、粒子状物質の発火(ignition)と灰化(incineration)が開始される温度が低下されることが開示されている。この開示によれば、フィルターは、薄い多孔性壁を有するハニカム(モノリス)又は発泡構造物を含み、これらにより、排気ガスは圧力降下(圧力損失)を最小限にしてフィルターを通過する。開示された有用なフィルターは、セラミック、通常、結晶性、ガラスセラミック、ガラス、金属、セメント、樹脂、又は有機ポリマー、紙、テキスタイルファブリック、及びこれらの組合せである。

【0010】

特許文献4 (U. S. Patent No. 4426320) (“the ‘320 patent”) には、ガスを粗フィルターに通し、そして次に微細フィルターに通すことにより、内部燃焼排気物から炭素と鉛粒子を除去する方法が開示されている。微細フィルターの前に、比較的粗いフィルターを使用することにより、ガスが第2の微細フィルターに達する前に粗いフィルターが比較的粗い粒子を除去することが可能になり、そして、微細フィルターの寿命を延ばすことも可能にする。記載によれば、このフィルターの配置は、粒子がフィルターに蓄積するに従い上昇する背後圧の上昇速度を低減すると記載されている。フィルター上には、触媒材料が沈殿しており、この触媒は、排気物中の1種以上の汚染物を無害の物質に変換し、そしてガス中の浮遊粒子を除去するものである。連続気泡フォームフィルターが好ましいフィルターであると開示されている。

【0011】

‘320 patentに開示された、炭素粒子の燃焼に適した触媒材料は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び亜鉛等の、第1の遷移列(first transition series)の元素を含む。‘320 patentに開示された組成は、炭化水素、一酸化炭素、及び酸化窒素汚染物の転換にも有用である。このような触媒材料は、貴金属、第1の遷移列、及びこれらの混合物を有すると記載されている。

【0012】

‘320 patentの記載によれば、(1) フィルターを水溶性、熱分解性無機塩又は金属錯体又は複数種金属錯体に含浸させ；(2) 含浸したフィルターを乾燥させ；そして(3) 次に乾燥したフィルターをか焼させる、ことにより、触媒材料の沈殿が、セラミックフォーム担体(support)上に直接的に沈殿されると記載している。この代わりに、

10

20

30

40

50

触媒材料は、多孔性、耐火性無機酸化物上に担持することができる。

【0013】

特許文献5 (U. S. Patent No. 4535588) (“the ‘588 patent”) には、炭素粒子洗浄装置の使用が開示されており、この文献には、異なる透過性を有する2種の異なるフィルターが直列状に配置された実施の形態が示されている。ステンレススチールウールの複数のフィルターが記載されており、この記載では、高い透過性を有するフィルターが、比較的低い空気透過性の第2のフィルターの上流側に配置されている。これに代わる実施の形態では、異なる空気透過性を有するセラミック又は金属フォームフィルターが、ステンレスウールフィルターの代わりに使用されている。フィルターは、白金、パラジウム及びロジウム等の酸化触媒で被覆されている。

10

【0014】

特許文献6 (U. S. Patent No. 4828807) (“the ‘807 patent”) は、ハウジングの、排気物が通過する部分に導入され、且つ連続的に配置されたフィルター要素の使用が開示されている。このフィルター要素では、煤の点火温度（発火温度）を低下させ、及び煤の燃焼除去を補助する触媒を帯びた (carry) 少なくとも1個のフィルター要素が、ガス状汚染物の燃焼を補助する触媒を帯びた、少なくとも1種のフィルター要素と、数回にわたり入替っている。使用可能なフィルター要素は、開口した多孔性（多孔性の孔が開口している）になるように焼結された、フィルター化されたディスク、プレスしたセラミックファイバー、特に Al_2O_3 、 SiO_2 、アルミニウムシリケート、 ZrO_2 のファイバーから形成されたディスク；焼結された金属から形成されたディスク；プレスされたスチールウールから形成されたディスク、耐温度（耐熱）セラミック又は金属材料の充填ベッドを含む。

20

【0015】

‘807 patent には、粒子の点火と燃焼除去を補助する触媒が幾つか開示されている。これら触媒は、(a) リチウムオキシド；(b) バナジウムペントオキシド；(c) バナジウムペントオキシドと、これに加え、開示された37種の要素の1種以上、この要素は、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム及びジルコニウムを含む；(d) (c) の基に列挙された1種以上の金属のバナジウム酸塩；及び(e) ペルヘネート (perhenate)、好ましくはリチウム、カリウム、銀又はバナジウム、を含む。開示によれば、これら触媒は、担体材料（この担体材料 (carrier material) は、 MgO 、 Al_2O_3 、 CeO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 、 NbO_5 、 WO_3 、マグネシウム、シリケート、アルミニウムシリケート、及び／又はマグネシウムチタネート及びこれらの組合せであることが可能である。）と組合せられる。

30

【0016】

‘807 patent には、ガス状汚染物の燃焼を補助する触媒も記載されており、この触媒は、フィルター要素の少なくとも1種に被覆されており、そして、白金族の元素を1種以上と、任意に1種以上の卑金属を耐熱性担体材料と組合せた状態で含んでいる。好ましい担体材料は、 MgO 、 Al_2O_3 、特に、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 CeO_2 、 SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 ThO_2 、 NbO_5 、 WO_3 、マグネシウム、シリケート、アルミニウムシリケート及び／又はマグネシウムチタネート又はこれらの組合せを含む。この担体材料は、触媒と混合しても良く、又はフィルター要素に施しても良く、そして、触媒のベースとして作用する。

40

【0017】

【特許文献1】 U. S. Patent No. 4902487

【特許文献2】 GB1014498

【特許文献3】 U. S. Patent No. 4510265

【特許文献4】 U. S. Patent No. 4426320

【特許文献5】 U. S. Patent No. 4535588

【特許文献6】 U. S. Patent No. 4828807

【発明の開示】

50

【0018】

本発明の要約

本発明は、ディーゼル排気放出物中の粒子成分を酸化させる効率を高めるための装置(article)に関する。本発明は、収集用及び次の粒子状物質の燃焼用の、少なくとも1個の下流フィルターと連絡した、少なくとも1個の上流フィルターと共に得られるものである。少なくとも1個の上流フィルターと少なくとも1個の下流フィルターは、両方共、共形成(co-form)されたセリアージルコニア複合体を含む触媒組成物を、その上に分散させた状態で有している。

【0019】

図面の簡単な説明

図1は、本発明の装置の1実施の形態（この実施の形態では、単一の容器（キャニスター）内に上流煤フィルターと下流煤フィルターとを有している）を示している。

【0020】

図2は、本発明の装置の他の実施の形態（この実施の形態では、一連になった幾つかの連続気泡フィルターを含んでいる）を示している。

【0021】

図3は、本発明の装置の更に他の実施の形態（この実施の形態では、キャニスターハウジング、触媒が被覆された上流連続気泡フォームフィルター、及び触媒が被覆された下流ハニカムタイプ壁流フィルターを有している）を示している。

【0022】

図4は、壁流フィルターの長さ方向の断面、及びフィルターを通るガス流を示している。

【0023】

図5は、モデルSOF（Lube Oil）及びモデル煤（カーボンブラック）と混合した触媒試験粉の、空气中温度の関数としてのTGA（熱重力測定:Thermogravimetric）－DTA（温度微分分析:Differential Thermal Analysis）結果を示している。

【0024】

図6～10は、モデルSOF及びモデル煤と混合した特定の触媒粉の、空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【0025】

図11～15は、モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来した煤と混合した特定の触媒試験粉の、ヘリウム／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【0026】

図16～20は、モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来したモデル煤と混合した特定の触媒粉の、ヘリウム－NO₂／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【0027】

図21は、穿孔を有し、及び波形になった金属ホイル基体（この金属ホイル基体は、基体(substrate)の表面の上に、上方に伸長する複数の「タブ(tab)」を有する）と組み合わさった、穿孔を有するフラット金属ホイル基体を含むハニカム体の外観を示している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

発明の詳細な説明

本発明の装置は、通常壁流基体を単体で用いた場合よりも、ディーゼル粒子放出を大きく低減する。更に、この装置は、フィルターシステムを使用することにより粒子の低減を達成し、そして、ディーゼル排気システム内で容易に達成される温度で、フィルターの再生を許容するものあり、この再生は、排気温度がより低い（すなわち<500℃）低負荷の運転条件を含むものである。従って、本発明の排気装置中のフィルターは、粒子状物質の蓄積に起因する閉塞の傾向が大きく低減されている。

【0029】

この排気装置は、粒子状物質の収集と次の燃焼用の、少なくとも1個の下流フィルターと連絡した、少なくとも1個の上流フィルターを有している。上流及び下流フィルターは、それぞれ、粒子が燃焼する温度を低下させる触媒組成物を有しており、そして、この触媒組成物は、排気物中のガス状汚染物質の酸化を容易にする。上流フィルターは、連続気泡フォームフィルター(open cell foam filter)であって良く、そしてこのフィルターは低効率であるという特性を有して良く、このために排気物中の合計粒子の一部しか上流フィルターで収集されないものである。これに代わる実施の形態では、上流フィルターは、穿孔を有する金属ホイルであることが可能である。収集されなかった煤は、上流フィルターの下流に位置する1個以上のフィルターによって収集される。この配置構成は、一般的には、触媒が被覆されたハニカムタイプ壁流フィルター等の、排気流中の粒子を捕捉し、そして燃焼させる高効率の単一の煤フィルターの使用に頼った通常の排気装置とは、対照をなすものである。

10

【0030】

図1は、本発明の排気装置の1実施の形態の概略図である。この場合、本発明の排気装置は符号10で表され、そしてディーゼルエンジンと連結して使用されている。図示のように、エンジン排気物出口14を有するディーゼルエンジン12が、本発明の排気装置10と、流体連絡(流体結合: fluid communication)の状態にある。排気装置10は、下流煤フィルター18と流体連絡の状態にある上流フィルター16(上流フィルター16は、触媒化された連続気泡フィルターであって良い。)を含んでいる。この実施の形態では、単一のキャニスター20が、上流煤フィルター16と下流煤フィルター18の両方を収容している。キャニスター20は、エンジン出口14から、ディーゼル排気物を受け取るための入口22及び下流フィルター18と流体連絡の状態にある出口24を含んでいる。

20

【0031】

ディーゼルエンジン12の運転の間、粒子とガス状汚染物を含むディーゼル排気物流が、出口14から、排気装置10をその長さ方向に沿って流れる。排気流は、最初に上流煤フィルター16を通過し、排気流中の粒子が少なくとも部分的に上流煤フィルター16に収集される。次に、排気流は、下流煤フィルター18を通り、粒子がフィルター18で更に収集され、そして、排気流から除去される。触媒組成物は、上流フィルター16と下流フィルター18のそれぞれに被覆されており、各フィルターを再生させるための煤の燃焼を促進させている。この触媒被覆組成物は、粒子、特に煤部分が燃焼する温度を低下させるのに有効である。従って、触媒組成物は、フィルターを再生するのに有用であり、そして、フィルターに集められた煤に起因する、排気装置内の背後圧を低下させるのに有用である。煤フィルター上に沈殿(deposit)した組成物は、追加的に、排気流中のガス状汚染物を無害な生成物(例えば、二酸化炭素、水)に変換する。

30

【0032】

上流フィルター(例えば、連続気泡フォーム又は穿孔を有する金属ホイルフィルター)として低効率のフィルターを使用することは、高い効率のフィルターに収集されるべき粒子の量と比較して、触媒被覆フィルターに収集される粒子の量を低下させる結果になる。

「低効率」という用語について、この用語は、排気流中の粒子の除去量が50質量%未満であるか、又は代表例では、排気流中の粒子の20質量%未満であることを意味する。例えば、孔径が0.08インチ及びウェブ径が0.01インチの連続気泡フィルターでは、約5 p p iの多孔度(有孔度: porosity)がこのような粒子収集の低効率を達成する。フィルターに収集される粒子が低減するので、蓄積された粒子を燃焼するのに(フィルター上の粒子の沈殿がより厚い場合に必要とされる温度よりも)低い温度が使用可能である。また、上流触媒化フィルターの使用は、1個以上の下流煤フィルターによって収集され、そして燃焼されることが必要な粒子の量をも低減する。従って、単一の高効率触媒煤フィルターに頼った排気構成よりも、フィルターの再生が容易に達成される。

40

【0033】

上流フィルターは、1個以上の下流フィルターと組合わせて使用される。他の連続気泡

50

フォーム又は穿孔を有する金属ホイルフィルターが、下流フィルターのために使用可能であり、又他のタイプのフィルターが使用可能である。例えば、下流フィルターはハニカム壁流フィルター；ワインド又は充填ファイバーフィルター、焼結金属粉フィルター；焼結金属ファイバーフィルター；穿孔金属ホイルフィルター；又はセラミックファイバー複合フィルターが可能である。下流フィルターの多孔度は、上流連続気泡フォームフィルターと同等であるか、又はより少ないことが好ましい。各フィルターの効率は、各フィルターに捕捉される粒子の相対的な程度を最適にし、及び捕捉粒子をフィルター間に分配し、これにより背後圧を最小にし、装置全体について、良好な捕捉効率を維持するように選択される。

【0034】

ある実施の形態では、排気装置は、幾つかの一連となった、連続気泡フォームフィルター（このフィルターは、多孔度が等しく、及び粒子濾過効率が等しい。）を含む。例えば、図2に示されているように、装置25は、3～5個の触媒被覆フォームフィルターを含むことができる。図2は、例えば、触媒で被覆された3個の連続気泡フォームフィルター32、34及び36を収納したキャニスター30を示しており、連続気泡フォームフィルター32、34及び36は、キャニスター30内に一続きとなって配列されている。図の（実線の）矢印は、入口38と出口39を含むキャニスター30内の、排気物の流れの方向を示している。装置25のある例では、3個の全てのフィルターは、低効率（例えば、約5 p p i）である。他の例では、上流フィルター32は低効率フィルターであり、第1の下流フィルター34は中程度の効率（例えば、約10 p p i）であり、そして第2の下流フィルター36は、高効率（約20 p p i）である。当業者にとっては明らかなように、これらフィルターは、同一のキャニスターに収納される必要はない、別々になった複数のキャニスターが使用される場合、これらは互いに流体連絡の状態になる。

【0035】

他の実施の形態では、図3に示されているように、装置40は、上流低効率連続気泡フォームフィルター44及び粒子濾過効率がより高い下流フィルター46を収納したキャニスター42を含む。好ましい実施の形態では、下流フィルター46は、触媒が被覆されたハニカムタイプの壁流フィルターである。キャニスター42は、排気ガスがキャニスター42を通過するための入口48と出口49を含んでいる。図の（実線の）矢印は、キャニスター42内の排気ガス流の方向を示している。

【0036】

煤フィルター

本発明にとって有用な煤フィルターは、連続気泡フォームフィルター、ハニカム壁流フィルター；ワインド又は充填ファイバーフィルター、焼結金属粉フィルター；焼結金属ファイバーフィルター；穿孔金属ホイルフィルター；又はセラミックファイバー複合フィルターを含む。このような煤フィルターは、代表例では、セラミック又は金属等の耐火材料から形成される。本発明の実施の形態では、触媒化されたフィルターは、代表例では、キャニスター（ハウジングとも称される）内に配置され、キャニスターは、処理の対象となる流体流を、キャニスターの入口を通過してフィルターの入口側に導くものである。本発明の目的のために有用な煤フィルターは、排気物流が、装置内で、背後圧、又は圧力降下を過度に増加させる要因となることなく通過する構造体を含む。

【0037】

連続気泡フォームフィルターは、ディーゼル排気システム内で熱的、機械的に十分な安定性を有する耐火金属又は耐火セラミック上に形成することができる。このようなフォームフィルターは、この技術分野では公知であり、フィルターの濾過効率は、その製造状態 (manufacture) とフォームの多孔度に依存して変化させることができる。フォームフィルターは、複数の内部結合したボイド（空間部分）を含んでおり、ボイドは、排気流が、フィルターの入口から出口に流れる間、排気流に不規則な通路を提供する。壁流フィルター中の排気ガス流中の乱れと比較して、フォームフィルター内のこのような不規則性によって形成された排気ガス流の乱れ (turbulence) が大きくなるに従い、フォーム物質内の粒子

収集効率が大きくなる。

【0038】

セラミックフォームを形成するために使用されるセラミック材料は、アルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニア、クロミア等の耐火金属酸化物、又はこれらの混合物（例えば、きんせい石(cordierite)）、又は耐火金属シリケート、又はカーバイドであることが可能である。セラミックフォームの例は、米国 Patent Nos. 4264347、及び6077060に開示されており、これら文献は、本明細書に参照として導入される。

【0039】

1実施の形態では、好ましい上流フィルターは、金属性連続気泡フィルターである。金属性フォームの形成に使用される材料は、スチール、ステンレススチール、アルミニウム、銅、ニッケル、ジルコニウム、及びこれらの組合せを含む。例えば、幾つかのニッケルベースのフォームフィルターが、米国 Patent Nos. 3111396に開示されており、この開示内容は、本明細書に参照として導入される。

【0040】

好ましい金属性連続気泡フォームフィルターは、鉄-クロム-アルミニウム-イットリウム(FeCrAlY)の合金から形成されるもので、例えば、Porvair Fuel Cell Technology, Inc. (Hendersonville, NC)から入手可能である。代表例では、担体上の触媒ワッシュコート(catalyst washcoat)の粘着(付着)を改良するために、FeCrAlYフィルターは、事前か焼工程又はニッケル-アルミニド等のバインダー材料を含んだサーマルスプレーの供給が必要である。

【0041】

本発明の排気物処理装置中の上流フィルターとして使用するために適切な連続気泡フォームフィルターは、代表例では、インチ(ppi)当たり1~20個の孔を含み、そしてより好ましくは1~10ppiである。このような孔密度は、排気物流中の粒子集団の一部分だけを捕捉する機能をフィルターに与えるもので、これにより、上流フィルターが閉塞することが防止される。10~20ppiの孔密度を有するフォームフィルターのために、フィルターは、80~95%の多孔度(すなわち、5~15%の理論密度)を有している。

【0042】

本発明の他の実施の形態では、上流フィルターは、1枚以上の金属ホイル(metal foil)のシート(このシートは、代表例では、厚さが約5~約100 μ mである。)を含んでいる。代表例では、ホイル(箔)は、従来技術の金属ホイル基体を使用されるものと同一の金属又は金属合金を含み、この金属、合金は、例えば、チタン、ステンレススチール、及び以下の、鉄、ニッケル、クロム及び/又はアルミニウムを含む合金である。金属ホイルは、1個以上のフォームに使用して良く、例えば、金属ホイルは、平坦な非構造化ホイルであって良く；金属ホイルは構造化ホイル、例えば、波形、うねり、台形構造、隆起(ridge)、等を含む(波形になったホイルは蛇行又は「ジグザグ」状のものを含む)ホイルであって良く；金属ホイルは、複数の開口部、例えば穿孔を有するホイルであって良く；金属ホイルは、波形と複数の開口部の両方を有するホイルであって良く；金属ホイルは、ホイルの表面から上方に伸長する「タブ」を有するホイルであって良く；金属ホイルは、これら特徴の組合せ、例えば、波形、複数の開口部及び複数のこのような「タブ」、及びこれらに類似するものを有するホイルであって良い。好ましい実施の形態では、金属ホイルは、穿孔を有する金属ホイル、例えば、Emitec Corp.、Auburn Hills, MIからのPE-katホイルフィルターである。金属ホイルフィルターについては、一般譲渡(commonly assigned)の、併願のU. S. Patent Application Serial No. 10/926157(出願日2004年8月25日)にも記載されており、この文献は、参照として本明細書に導入される。

【0043】

複数の開口部を有する金属ホイル基体の場合、本発明の目的のために、このような開口部は、スリット、穿孔、通常は多角形状のホール（孔）、通常は楕円形状のホール及び／又は通常は、円形状又は上述した開口部の２種以上の組合せを有するホールであっても良いと理解される。開口部は、直径の範囲が約２～約１０mm、好ましくは４～８mmの楕円形状又は円形状を有するホールを有することが好ましい。このような開口部は、代表例では、約１０～約８０％、好ましくは２０～６０％のホイルの面積を有する。この実施の形態は、図２１に示されている。同図は、ハニカム体７０の概観を示したもので、ハニカム体７０は、波形金属ホイル基体７３と結び付いた、穿孔されていても良い平坦な金属ホイル基体７２を含んでおり、波形金属ホイル基体７３は、複数の波形７４と、波形金属ホイル基体の表面の上に伸長する複数のタブ７６を有している。複数の穿孔７８が、平坦な金属基体７２と波形金属ホイル基体７３に含まれていても良い。

10

【００４４】

１実施の形態では、下流フィルターは、ハニカム壁流フィルターである。壁流フィルターを形成するために使用される材料は、その上に分散される触媒組成物に対して比較的不活性であるべきである。壁流フィルター(wall flow filter)及びその上に沈殿される触媒組成物は、必然的に多孔性である。この理由は、担体構造から排出されるために、排気物が、担体の壁を通らなければならないからである。

【００４５】

壁流フィルターは、フィルター体の長さ方向に延びる、複数の微細な、実質的に平行なガス流通路を有している。代表例では、各通路は、フィルター体の一端部で塞がれており、これと交互する通路が、対向端面で塞がれている。このようなモノリス状担体は、断面の単位平方インチ当たり、７００以上の流路（又は「セル」）を含んでいて良く、しかし、これよりも少ない数の流路も使用して良い。例えば、担体は、単位平方インチ当たり（“cpsi”）、約７～６００個、より通例的には、約１００～４００個のセルを有していて良い。セルは、長方形、正方形、円、楕円、三角形、六角形の断面を有することが可能であり、また、他の多角形状を有することもできる。

20

【００４６】

図４は、複数の通路５２を有する壁流フィルター５０を説明している。通路５２は、フィルター５０の内部壁５４によって管状に囲まれている。フィルター５０は、入口端５５と出口端５６を有している。入口端５５において、入口プラグ５８を使用し、そして出口端５６において、出口プラグ６０を使用することにより、交互する通路が塞がれており、入口端５５と出口端５６で、対向するチェッカーボードパターンが形成されている。ガス流６２は、閉塞されていないチャンネル入口６４（流路入口６４）を通して流入し、そして、通路５２を通して流れる。ガス流は、出口プラグ６０によって止められ、そして内部壁５４（内部壁５４は多孔性である。）を通して出口側６６に分散（拡散）する。ガスは、入口プラグ５８のために、壁の入口側に戻ることができない。

30

【００４７】

壁流フィルターは、きんせい石、 α -アルミナ、シリコンカーバイド、シリコンナイトライド、ジルコニア、ムライト、リシア輝石、アルミナーシリカマグネシア、ジルコニウムシリケート等のセラミック状物質、又はステンレススチール等の耐火金属で構成されることが好ましい。壁流フィルターは、きんせい石、及びシリコンカーバイドから形成されることが好ましい。このような材料は、排気ガス流の処理で遭遇する環境、特に高い温度に対して抵抗可能なものである。

40

【００４８】

セラミック壁流フィルターは、代表例では、多孔性が、約５０～６０％の材料で形成され、そして、代表例では、本発明の排気ガス処理装置中の下流フィルターとして使用される。例えば、ある設定例では、５３％の多孔度及び約１４ミクロンの平均孔径を有するきんせい石壁流が、適切な排気流を提供する。小さな圧力降下を提供する他の設定例では、多孔度が６０％で、平均孔径が２６ミクロンの壁流フィルターが使用される。

【００４９】

50

更に、セル密度と壁厚さの両方が、排気システム（排気系）内で観察される排気流の特性と圧力降下に影響を与える。100 c p s iを有し、及び17 m i l w a l lを有する壁流フィルター、及び200 c p s iを有し、及び12 m i l w a l lを有する壁流フィルターを使用する例（実施の形態例）では、両方とも、本発明の装置に有用な、フィルターを通過する流れと圧力降下を提供する。

【0050】

本発明に使用される多孔性壁流フィルターは触媒化され、触媒化において、要素の壁は、その上に1種以上の触媒材料を有するか、又はその中に1種以上の触媒材料を含む。触媒材料は、要素壁の入口側に単独で、出口側に単独で、入口と出口側の両方に存在して良く、又壁はそれ自体、全てが又は部分的にセラミック材料でなっていて良い。本発明は、触媒材料の1層以上の層の使用、及び要素の入口及び／又は出口壁上の触媒材料の1層以上の層の組合せを含む。

10

【0051】

触媒組成

本発明の煤フィルターは、粒子とガス状汚染物（例えば、未燃焼ガス状炭化水素、一酸化炭素）の燃焼のために効果的な触媒組成物で被覆される。このような触媒組成物は、通常、共形成(co-formed)されたセリアージルコニア複合体、卑金属酸化物、及び任意に1種以上の白金族金属成分を含む。この共形成されたセリアージルコニア複合体及び卑金属酸化物は、基体上に沈殿した（互いに重なり合う）別々の層に形成することができ、又セリア複合体及び卑金属酸化物は混合物の状態で使用することができる。

20

【0052】

ここで、使用されたように、「共形成されたセリアージルコニア複合体」という用語は、セリアとジルコニアの共形成された複合体であり、そして任意に、ランタン、プラセオジム及びネオジムから選ばれる他の希土酸化物成分を含むことができるバルクマテリアル(bulk material)を意味する。共形成されたセリアージルコニア複合体は、共ゲル化(co-gelling)、共沈殿及びこれらに類似するもの等の技術によって形成することができる。得られた生成物が、セリアとジルコニアを、仕上げられた生成物内の粒子のマトリックス全体に分散させた状態で含むならば、セリア複合体を製造するための他の適切な技術が使用できる。このような技術は、「セリア粒子の表面上、又は表面層内にジルコニアを単に分散させたもので、このためにセリア粒子の実質的な核が、その内部にジルコニアが分散することなく残る」という技術から区別される。共沈殿したセリアージルコニア複合体を形成するための適切な技術は、米国 Patent Nos. 5057483及び5898014に開示されており、そしてこれら文献に開示された記載は、本明細書に参照として導入される。

30

【0053】

共形成されたセリアージルコニア複合体を製造するために有用なセリウムとジルコニア塩は、クロリド、サルフェート、ニトレート、アセテート等である。複合体が共沈殿した技術によって形成される場合、中間の共沈殿物は、洗浄の後、スプレー乾燥させるか、又はフリーズ乾燥させて水を除去し、そして次に空気中で約500℃でか焼し、共形成されたセリアージルコニア複合体を形成することができる。共形成されたセリアージルコニア複合体は、表面積が少なくとも10 m²/gであり、そして少なくとも20 m²/gであることが好ましい。セリアとジルコニアだけを含む、共形成されたセリアージルコニア複合体の中で、共形成されたセリアージルコニア複合体中のセリアの割合は、通常、20質量%～95質量%であり、そしてより好ましくは40～80質量%である。ジルコニアの割合は、代表例では、共形成されたセリアージルコニア複合体の10質量%～60質量%であり、そしてより好ましくは10質量%～40質量%である。

40

【0054】

触媒組成物は、ディーゼル排気システム中に使用される煤フィルターを再生するのに有用である。ディーゼルエンジンが低負荷で作動しているか、又はスタート時の場合等、排気物が冷めている（冷たい）場合、例えば300℃以下又は典型的には200℃以下の場

50

合に、触媒組成物は特に有用である。

【0055】

共形成されたセリアージルコニア複合体は、任意に、ランタン、プラセオジウム、及びネオジウム成分の1種以上から選ばれる、付加的な希土類金属元素を含むことができる。セリア以外に、希土類金属酸化物は通常、共形成されたセリアージルコニア複合体組成物の10～60質量%を形成する。好ましい、共形成されたセリアージルコニア複合体は、セリア及びジルコニアに加え、プラセオジミア(praseodymia)を含む。このような複合体は、粒子、及び特に、煤部分が燃焼する温度を低下させる場合に特に有効である。これら共形成されたセリアージルコニア複合体（プラセオジミアを含む）の導入は、沈殿した粒子を含む煤フィルターの再生に有益である（以下の実施例、参照）。理論による結合はないが、この構成により、プラセオジミアは、他の希土類金属酸化物を超えて、活性酸素を捕捉された（煤部分を含む）炭素含有成分に比較的容易に移動させることができ、このために、プラセオジミアは、共形成された複合体の触媒効果を高めるのに貢献すると出願人は信じている。プラセオジウムを含む、共形成されたセリアージルコニア複合体について、通常、30～95質量%セリア、5～40質量%ジルコニア、および10～60質量%プラセオジミアが複合体中に存在する。好ましくは、このような共形成された複合体は、40～80質量%セリア、5～25質量%ジルコニア、及び20～40質量%プラセオジミアを含む。

10

【0056】

上述のように、プラセオジミアを含む、好ましい共形成されたセリアージルコニア複合体は、セリウム、プラセオジウム、及びジルコミウムの混合物の溶解性塩の共ゲル化及び共沈殿等の技術によって形成されることが好ましい。3種の全ての成分が上述した技術によって混合され、3種の全ての成分が複合体マトリックスに均一に分散されることが好ましい；しかし、共形成されたセリアージルコニア複合体に、プラセオジミウムの塩、例えばプラセオジミウムニトレートの溶液を含浸させ、プラセオジミウム成分を加えることも可能であるが、好ましさの程度は高くない。事前形成されたセリアージルコニア複合体の含浸は、米国 Patent No. 6423293に開示されており、この文献は本明細書に導入される。

20

【0057】

本発明の装置中の煤フィルターを被覆するのに使用される触媒組成物は、卑金属酸化物を含んでも良い。理論によって結合されてはいないが、卑金属は、触媒ワッシュコート of the フィルター基体(filter substrate)上の粘着（付着）を改良し、そしてワッシュコートに結合作用を与え、内部粘着性となるものと信じている。卑金属酸化物は、相拡散を改良する、開口したワッシュコート組織をも与える。ある実施の形態では、卑金属は、白金族金属成分用の触媒担体としても作用する。

30

【0058】

好ましい卑金属酸化物は、アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、シリカーアルミナ、マグネシウムオキシド、ハフニウムオキシド、ランタンオキシド、及びイットリウムオキシドの1種以上である。卑金属は、典型例では、バルク形態(bulk form)で使用され、そして通常、表面積が、少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ であり、そして好ましくは、表面積は少なくとも $20\text{ m}^2/\text{g}$ である。好ましい卑金属オキシドは、アルミナ（アルミナは、ガンマアルミナが好ましい）である。例えば、ガンマアルミナは、卑金属酸化物成分として使用された場合には、 $120\sim180\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積を有することができる。

40

【0059】

卑金属酸化物は、通常、触媒組成物の10～90質量%の量で使用される。好ましくは、卑金属酸化物は、20～80質量%の濃度で触媒組成物に導入することができる。より好ましくは、触媒組成物は、40～60質量%の卑金属濃度を含む。例えば、煤フィルター上に沈殿した触媒組成物は、50質量%の共形成されたセリアージルコニア複合体と組合せて50質量%の卑金属酸化物を含むことができる。

【0060】

50

ある実施の形態では、アルミナの水酸化状態のもの等（例えば、シュードボエマイト）のワッシュコートバインダーを含み、触媒組成物のフィルター基体上の粘着（付着）を改良することが好ましくても良い。本発明に有用な他のバインダーは、シリカ、シリカーアルミナ及びジルコニアから形成されるバインダーを含む。本出願の目的のために、このようなバインダーは、触媒ワッシュコートの卑金属酸化物成分の一部であると考えられる。

【0061】

ある実施の形態では、触媒組成物中に、白金族金属成分を含むことが好ましくても良い。有用な白金族金属成分は、白金、パラジウム、及びロジウム成分から選ばれる。白金族金属の含有は、未燃焼炭化水素及び一酸化炭素等のガス状成分の無害放出物への燃焼に触媒作用を及ぼすのに有用である。更に、白金族金属を含有することも、一酸化窒素（NO）から亜酸化窒素（NO₂）を生成し、粒子の燃焼を補助するのに有用である。NO₂は、分子酸素等の他のオキシダントが可能であるよりも低い排気温度で、煤フィルターに沈殿した粒子に触媒作用を及ぼすために、特に有用である強力なオキシダントとして公知である。

【0062】

白金族金属成分は、共形成されたセリア-ジルコニア複合体の粒子上、卑金属酸化物の粒子上、又は両者に沈殿させることにより、触媒組成物中に分散させることができ、この沈殿は、白金族金属の水溶性の塩又は錯体の水溶液（「白金族金属前駆体」とも称される）を使用して行うことができる。代表例では、含浸手順（処理）は、セリア複合体及び／又は卑金属酸化物成分の粒子上に白金族金属を分散させるために使用される。例えば、カリウムプラチナクロリド、アンモニウムプラチナチオシアネート、アミン-溶解化プラチナヒドロキシド、クロロプラチン酸(chloroplatinic acid)、パラジウムニトレート、及びパラジウムクロリドが白金族金属前駆体（この白金族金属前駆体は、共形成されたセリア-ジルコニア複合体及び／又は卑金属成分の粒子の含浸を達成するのに使用可能である。）である。触媒組成物のか焼において、白金族金属前駆体は、触媒的に活性な金属又はその酸化物に変換される。白金族金属成分の、共形成されたセリア-ジルコニア複合体及び／又は卑金属酸化物上への含浸は、触媒組成物を基体(substrate)上に被覆した後に行うことができる；しかしながら、含浸は、触媒組成物を被覆する前に行うことが好ましい。

【0063】

白金族金属が触媒組成物中に導入される実施の形態では、最終的な、か焼されたフィルター基体中に、通常0.1～200 g / f t³の白金族金属が存在する。本発明の排気装置では、流通基体(flow-through substrate)上に導入される上流ディーゼル酸化触媒を導入する必要がない。このために、本発明の排気装置は、好ましいことに、白金族金属成分の十分な濃度がフィルター基体上に沈殿され、排気物（ガス状未燃焼炭化水素及び一酸化炭素）のガス状成分を無害な生成物に変換する。更に、上述のように、排気物中のNOから十分なNO₂を生成させ、粒子、特に煤部分の燃焼温度を低下させることが望ましい。触媒組成物中に、好ましくは10～100 g / f t³、より好ましくは20～80 g / f t³の白金族金属が存在する。白金族金属は、白金であることが好ましい。

【0064】

例えば、粒子中の硫酸塩の形成を最小限にすることが望まれる場合、より低い濃度の白金族金属（例えば、0.1～10 g / f t³）を使用することができる。例えば、より高いレベルの硫黄を含むディーゼル燃料（ウルトラローディーゼル燃料ではない）では、硫黄性酸(sulfuric acid)の形成を低減するために、硫黄がSO₃に酸化されることを最小限にすることが望ましい。

【0065】

連続気泡フォーム基体（担体）上に沈殿した上流触媒組成物は、通常、約0.10 g / i n³～約5.14 g / i n³の濃度で沈殿される。使用する煤フィルターのタイプに依存して、下流触媒組成物は、0.1 g / i n³～2.64 g / i n³の濃度で沈殿可能である。例えば、下流フィルターが壁流フィルター基体の場合、触媒組成物は、0.25 g / i

$n^3 \sim 0.60 \text{ g} / \text{in}^3$ の濃度、又は $0.45 \text{ g} / \text{in}^3 \sim 0.60 \text{ g} / \text{in}^3$ の濃度で沈殿することが好ましい。

【0066】

フォームフィルターの被覆

以下に、上流及び下流触媒フィルターの実施の形態に適用可能な触媒組成物の通常の製造方法について記載する。本発明の共形成されたセリアージルコニア複合材料及び卑金属酸化物（例えばガンマアルミナ）は、共形成されたセリアージルコニア複合粒子及び卑金属酸化物粒子の水性スラリーの状態で作成することができ、また粒子は、任意に、白金族金属成分で含浸することができる。代表例では、共形成されたセリアージルコニア及び卑金属酸化物粒子は、水と酢酸、硝酸、又は硫黄性酸等の酸性化剤(acidifier)と混合され、そして、所望の粒子サイズになるまでボールミルにかけられる。このスラリーは、次にフィルター基体に施され、乾燥され、そして「か焼」されてその上に触媒材料被覆（「ワッシュコート」）を形成する。

【0067】

任意の触媒金属成分、例えば白金は、使用される場合には、共形成されたセリアージルコニア複合粒子上に、卑金属酸化物粒子上に、又は複合及び卑金属酸化物粒子の両方の上に分散されることが好ましい。このような導入は、共形成されたセリアージルコニア複合粒子及び卑金属酸化物粒子を含むスラリーを、適切なフィルター基体上にワッシュコートとして被覆した後に行うことが好ましい。このことは、被覆された基体を、白金族金属前駆体の化合物の溶液で含浸させ、次に乾燥とか焼を行うことにより行われて良い。しかしながら、スラリーの被覆が担体(carrier)に施される前に、セリアージルコニア複合粒子、卑金属酸化物粒子、又はこの両方に、白金族金属前駆体を含浸させることが好ましい。何れの場合であっても、任意の白金族金属は、共形成されたセリアージルコニア複合粒子及び卑金属酸化物粒子に含浸するように作用する溶液を使用して、共形成されたセリアージルコニア卑金属酸化物触媒に、白金族金属前駆体として加えて良い。白金族金属前駆体は、次に処理されて、化学的に又はか焼によって、白金族金属が粒子上に固定される。例えば、白金前駆体として、アミン-溶解化白金ヒドロキシドが使用された場合、スラリーのpHは、代表例では、酸（例えば酢酸）を加えることにより低下され、アミン-白金錯体が分解され、そして、白金成分が低溶解性白金ヒドロキシドとして、共形成されたセリアージルコニア及び／又は卑金属酸化物粒子に固定される。次に粒子は、乾燥し、そしてか焼することができる。

【0068】

通常、共形成されたセリアージルコニア複合粒子及び卑金属酸化物粒子のスラリーは、（白金族金属前駆体溶液で含浸されなくても、又は含浸されても、）フィルター基体の上に沈殿され、そして次に、乾燥及びか焼して触媒材料が基体に粘着（付着）され、そして白金族金属成分が存在する場合には、白金族金属成分は元素金属又はその酸化物に戻される。上述した処理に使用するための、適切な白金族金属前駆体は、この技術分野では公知のように、カリウム白金クロリド、アンモニウム白金チオシアネート、アミン-溶解化白金ヒドロキシド、クロロプラチン酸(chloroplatinic acid)、パラジウムニトレート、及びパラジウムクロリドを含む。

【0069】

これに代わる触媒組成物デザインの中で、バルク状(bulk)に共形成されたセリアージルコニア複合粒子、バルク状卑金属酸化物及び任意にバルク状活性化アルミナの分離した層の層が使用される。これら分離した層は、担体上に互いに重ねられた別々の被膜（被覆物）として施される。このような分離した層を施す順序は重要ではなく、そして（共形成されたセリアージルコニア複合粒子、及び卑金属酸化物の）各層は、最初に施された又は内部被膜又は層、最後に施された又は外部被膜又は層又は、第3の層が存在する場合には、中間被膜又は層を含む。与えられた材料の層は、2回以上繰り返されても良い。白金族金属が存在する場合には、白金族金属は、別々になった被膜又は層の何れの1層以上のものに分散されて良い。

【0070】

本発明の連続気泡フォームフィルターを、触媒組成物で被覆する場合、ある実施の形態では、組成物の、基体上への粘着を改良するために、フォーム基体を事前処理することが好ましい。例えば、FeCrAlY連続気泡フォーム基体を使用する場合、基体は、触媒スラリーを施す前に、か焼工程に付する（処する）ことが好ましい。触媒組成物のより厚いワッシュコートを沈殿させる必要がある場合には、フォーム基体を、化学的組成物で熱的にスプレーし、基体上に金属アンカー層を沈殿させることができる。この沈殿は、ニッケル、Ni/Al、Ni/Cr、Ni/Cr/Al/Y、Co/Cr、Co/Cr/Al/Y、Co/Ni/Cr/Al/Y、Fe/Al、Fe/Cr、Fe/Cr/Al、Fe/Cr/Al/Y、Fe/Ni/Al、Fe/Ni/Cr、300シリーズステンレススチール、400シリーズステンレススチール、及びこれらの2種以上の混合物からなる群から選ばれる金属供給ストックを電気アークスプレーすることによって行うことができる。本出願の目的のために、金属アンカー層は、触媒組成物の一部とはみなされない。金属アンカー層を沈殿させる方法は、WO 99/56853に開示されており、この文献は本明細書に参照により導入される。

10

【0071】

アンカー層の沈殿なしに、ワッシュコート組成物は、約6.0 g/in³以下の濃度で、金属性連続気泡フォーム基体上に沈殿されることが好ましい。アンカー層が金属性連続気泡フォームフィルターに沈殿される場合には、約10 g/in³以下のより高濃度のワッシュコートを沈殿させることができる。セラミック連続気泡フォームフィルターは、通常、15 g/in³まで適合可能である。

20

【0072】

金属ホイルフィルターの被覆

好ましい実施の形態では、被覆法は以下の工程：（a）基体を、その長さの少なくとも約30%、好ましくは約50%まで、所望の触媒組成物のスラリーを含む容器に浸漬させる工程；（b）工程（a）で得られたフィルター基体を遠心分離処理し、これにより、被覆触媒組成物を実質的に均一な層としてフィルター基体上に分配し、及びフィルター基体上に存在することが望まれる被覆触媒組成物の過剰な部分を除去する工程；（c）工程（c）で得られた被覆されたフィルター基体を乾燥する工程；及び（d）工程（c）で得られた、乾燥された、被覆されたフィルター基体を「か焼」する工程、を含む。

30

【0073】

代表例では、工程（c）は、約70℃～約180℃、好ましくは約80℃～約120℃の温度で、約1～60分、好ましくは15～30分行われる。工程（d）は、代表例では、約400～約700℃、好ましくは450～550℃の温度で、約20分～約5時間、好ましくは約30分～約3時間行われる。

【0074】

所望の場合には、以下の工程（a）での変形例：基体を、その長さの約30%～約70%まで、被覆触媒組成物の第1のスラリー中に浸漬し、そしてその後、残りの長さを、1種以上の他の被覆触媒組成物の他のスラリーに再度浸漬するように、フィルター基体を浸漬することにより、2種以上の異なる被覆触媒組成物を実質的に均一にフィルター基体上に被覆しても良い。

40

【0075】

本発明の被覆方法は、直径が約2～約6インチ、そして長さが約1.7インチ～約4インチの被覆フィルター基体に、実質的に均一に被覆するのに使用される。

【0076】

本発明の被覆方法は、上述のように、それ自身、所望により、フィルター基体上に多くの実質的に均一な被覆層を与える。工程（a）と（b）は、所望する同一又は異なる被覆材料スラリーで、所望する多数回を繰り返しても良い。好ましくは、被覆フィルター基体は、このような各被覆作業の後に乾燥され、そして最も好ましくは、被覆フィルター基体は、このような各被覆作業の後に、乾燥とか焼の両方が行われる。

50

【0077】

壁流フィルターの被覆

触媒組成物は、基体の均一な被覆を達成可能な如何なる方法によっても、壁流基体に施すことができる。例えば、本発明の触媒組成物を含む水性スラリーは、スプレー被覆、ブラシがけ、又は表面をスラリー中に浸すことによって施すことができる。代表例では、触媒が施された後、多孔性の壁をスラリーが塞ぐことを防止するために、壁流基体を通して空気が吹き付けられる。触媒スラリーは、壁流基体に別々の層で、分散させることができるが、しかし、基体の通路を囲む多孔性の壁全体に、触媒組成物を均一に分散させることが好ましい。

【実施例】

10

【0078】

以下の実施例は、本発明を説明することを目的としており、そして、本発明を、ここに開示した範囲に限定するものと解釈されるべきではない。

【0079】

実施例モデル粒子材料燃焼試験及び試験結果

モデル粒子材料を酸化（燃焼）する機能について、種々の触媒粉を評価した。この評価は、熱重力分析(Thermogravimetric Analysis) (TGA) 及び温度微分分析(Differential Thermal Analysis) (DTA) を使用し、酸化条件下（すなわち、大気下）で行われた。TGAは、材料の質量損失を温度の関数として測定することができ、そしてDTAは、材料の熱の放出（発熱）又は熱の吸収を温度の関数として測定することができる。このようにして、ディーゼル粒子材料の酸化が測定可能であり、そして異なる触媒組成物の酸化特性が比較可能である。

20

【0080】

ディーゼル粒子のVOF及び煤部分（及び2種類のもの）をシミュレート（模擬実験）するために、モデル粒子材料を使用した。モデルディーゼル粒子材料の一つは、市販されているカーボンブラック（Thermal Powder N-991、Cancarb of Medicine Hat, Alberta, Canadaより）を70質量%とし、及びルーベオイル(lube oil)（Cummins SAE-15W Premium Blue Diesel Engine Lube Oil）を30質量%とした、混合物を含んでいた。上記市販されているカーボンブラックは、炭素含有煤部分をシミュレートするためのもので、上記ルーベオイルは、ディーゼルエンジン排気物中のVOFをシミュレートするためのものである。この材料は、モデル粒子材料P1と称された。ルーベオイルが、モデル粒子材料に組み込まれたが、これは、多くのディーゼルエンジンでは、ディーゼル排気物中のVOFが、主にルーベオイル（ルーベオイルは、シリンダー壁から除去され、そしてバルブガイド及びターボチャージャシールを通ってくる。）から成るという事実に基づくものである。

30

【0081】

第2のモデル粒子材料（モデル粒子材料P2として設計）は、70質量%の実際の煤（この煤は、高負荷のディーゼルエンジンから収集したものである）に、30質量%のルーベオイル（このルーベオイルは、モデル粒子材料P1に使用したものと同一である。）を混合したものを含んでいた。モデル粒子材料P2中の煤部分は、モデル年'98 7.2 L, 300HPエンジンから、1800RPM及び10%負荷下で収集したものである。この条件下での排気温度は、195℃であった。この煤収集のために、エンジンは、Phillips μ LS fuel (3 ppm wt. S) で作動した。

40

【0082】

Rheometrics (Polymer Labs) STA1500 Simultaneous TGA/DTA装置を使用して、実験室試験を行った。この装置は、酸化ガスを試料に供給するための手段を備えていた。以下に記載する評価において、ディーゼル排気物中で遭遇することになる狭い条件(lean condition)とガス組成をシミュレートす

50

るために、3種類の酸化ガスを使用した。酸化ガスは、以下の何れかであった。

1. 流通空気 (20% O_2)
2. ヘリウムと空気の混合物 (10% O_2)
3. 空气中ヘリウム中 NO_2 混合物 (5000 ppm NO_2 及び 10% O_2)

評価した触媒試験粉は、以下のものであった。

1. 試験触媒粉 A と称される、セリウム酸化物粉 (CeO_2 、100 質量%)
2. 試験触媒粉 B と称される、共形成されたセリアージルコニア複合体粉 (70 質量% CeO_2 - 30 質量% ZrO_2)
3. 試験触媒粉 C と称される、ランタン酸化物を含む共形成されたセリアージルコニア複合体粉 (55 質量% CeO_2 - 15 質量% ZrO_2 - 35 質量% La_2O_3)
4. 試験触媒粉 D と称される、プラゼオジミアを含む共形成されたセリアージルコニア複合体粉 (55 質量% CeO_2 - 15 質量% ZrO_2 - 35 質量% Pr_6O_{11})
5. 試験触媒粉 E と称される、ガンマアルミナ (表面積 $150 m^2/g$) の上に 6 質量% 白金を 4 部、及び共形成されたセリアージルコニア複合体粉 (70 質量% CeO_2 - 30 質量% ZrO_2) を 1 部含む触媒組成物
6. 制御粉 A と称される、微細に粉碎されたきんせい石壁流フィルター基体材料 (Coring Ex-80)

10

20

30

40

試験触媒粉又は制御粉のそれぞれを、モデルディーゼル材料と完全に混合し、均一な試験試料混合物を得た。この混合物は、20 質量% のモデル粒子混合物、及び 80 質量% の触媒粉 (又は制御粉) を含んでいた。次に、小部分 (30 mg) の試験試料混合物を TGA/DTA 装置の試料パン (sample pan) に配置し、そして酸化ガス流下に、 $10^\circ C/min$ の速度で、試料を加熱した。TGA 及び DTA 応答を、温度の関数として測定した。

【0083】

このような TGA-DTA 測定から得られた結果が図 5 に例示されている。同図は、酸化ガスとして空気を使用した、モデル粒子材料 P1 と混合された触媒試験粉の結果を示している。TGA 質量損失に対応する曲線が実曲線 (solid curve) で示されている。図 5 に示した触媒についてルーベオイルに関し、一つの質量損失と発熱が低温領域 ($150 \sim 400^\circ C$) で観察されており、そして、カーボンブラックに関し、高温領域 ($500 \sim 800^\circ C$) で第 2 の質量損失と発熱が観察されている (以下の表 2 の CB)。TGA 曲線における 2 箇所 (2 個) の明確な質量損失は、「開始 (onset)」、「屈曲 (inflection)」、及び「終了 (end)」部分を有している。「屈曲」点は、熱損失の速度が最も速い部分に関する温度に位置する。同様に、DTA 曲線 (破線で示している) の発熱は、「開始」、「ピーク」及び「終了」点を有している。DTA ピークポイントは、関連する燃焼過程 (燃焼工程) からの最大発熱温度に対応する。TGA 及び DTA 曲線における、これら特徴点は、異なる触媒粉のために、相対的特性を評価するための、「図から得られる長所 (figure-of-merit)」として使用可能である。表 2 に示した結果は、TGA の開始及び屈曲温度であり、これらは、その相対的特性のために明確に区別可能なものである。更に、DTA 応答のために、開始温度及びピーク温度が使用され、これらは曲線から明確に区別可能なものである。

【0084】

酸化ガスとして空気 (20% O_2) を使用し、そしてモデル粒子材料 P1 を使用した第 1 の評価セット

第 1 セットで選別した触媒粉は、触媒粉 A、触媒粉 B、触媒粉 C、触媒粉 D 及び制御 A を含んでいた。以下の表 1 では、触媒粉のための組成が要約されており、そして以下の表 2 では、TGA-DTA 結果が要約されている。各試験で形成された TGA-DTA 曲線は、図 6 ~ 10 に示されている。

【0085】

【表 1】

表 1

試験粉	酸化物組成	CeO ₂	ZrO ₂	La ₂ O ₃	きんせい石
A	CeO ₂	100			
B	CeO ₂ -ZrO ₂	70	30		
C	CeO ₂ -ZrO ₂ -La ₂ O ₃	55	15	30	
D	CeO ₂ -ZrO ₂ -Pr ₆ O ₁₁	55	15	30	
制御粉 A	きんせい石粉				100

【0086】

【表 2】

表 2

試験粉	TGA温度 (°C)		DTA温度 (°C)			
	CB開始点	CB屈曲	ルーベ ピーク	CB開始点	CB肩	CBピーク
A	495	591	242	440	526	599
B	494	617	227	420	530	607
C	543	631	296	466	無	621
D	476	541	309	419	無	541
制御粉 A	584	667	無	530	無	684

【0087】

表 2 から、全ての試験触媒粉が、粉 A（粉 A は、きんせい石粉を含んでいる）の場合よりも、カーボンブラック（CB）のものについて、低く、特徴的な TGA-DTA 温度を示していることがわかる。従って、触媒粉は全て、認識可能な効果を示した。更に、試験触媒粉を含む試験試料混合物は、ルーベオイルの燃焼（DTA ピーク）に活性を示し、一方、非触媒制御粉を含む試験試料混合物は、ルーベオイル発熱を示すことがなく、従って、酸化が発生しなかったことを示している。制御物（きんせい石）を含む試験試料混合物で行った試験では、ルーベオイルの質量損失は、本質的に揮発によるものであった。

【0088】

触媒試験粉を含む試験試料混合物で行った試験において、触媒粉 D（CeO₂-ZrO₂-Pr₆O₁₁を含む）は、カーボンブラック燃焼について、試験触媒粉の中で、最も低い TGA 温度応答（CB onset = 476 °C、CB inflection = 541 °C）を示した。きんせい石制御を使用して得られたものと比較して、これらの値は、それぞれ 108 °C 及び 126 °C 低いものであった。この比較は、試験触媒粉 D の明確な触媒効果を示

している。

【0089】

主たるDTA応答では、触媒粉D及び触媒粉B ($\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$) が、 419°C と 420°C という、最も低い温度をそれぞれ示した。これらの値は、きんせい石制御粉を含む試験試料混合物について得られた結果よりも 110°C 低いものであった。触媒試験粉Aは、カーボンブラックの燃焼について、評価した試験試料の中で、最も低いCBピーク温度(541°C)を示した；しかしながら、純粋なセリアを含む試験試料混合物(触媒粉A)は、カーボンブラックの燃焼について、 526°C で肩(shoulder)を示した。触媒粉Bを含む試験試料混合物は、ルーベオイルの酸化について、もっとも低いDTAピーク(227°C)を示した。

10

【0090】

触媒粉Cは、 La_2O_3 が Pr_6O_{11} の代わりに使用されたこと以外は、触媒粉Dに類似した組成を有していた。触媒粉Cのための、TGA-DTAカーボンブラック酸化についての結果は、触媒粉Dについて得られた結果程度には良好ではなかった。このデータは、 Pr_6O_{11} が、触媒粉Dと関連して、煤部分の燃焼を高めるのに重要な役割を担っていることの強力な証拠を提供するものである。

【0091】

試験した触媒粉の内、触媒粉Dは、ルーベオイル及びカーボンブラックの空气中燃焼のために、総合的に最良の特性を示すと判断される。理論的な結合はないが、試験した触媒粉に関して、この高められた特性は、非常に高いラチス酸素移動性(lattice oxygen mobility)を有する Pr_6O_{11} が存在するためであると信じられている。これら金属酸化物触媒の酸化機能の重要な成分は、酸素を粒子に輸送し、その酸化に寄与する性能に関するものであると信じられている。

20

【0092】

モデル粒子材料P2及び(1)ヘリウム/空気(50:50、10% O_2)、又は(2)ヘリウム- NO_2 /空気(5000ppm NO_2 、10% O_2)の酸化ガスを使用した、評価の第2セット

これら試験では、モデル粒子材料P2は、実際のエンジン粒子をより近似的に具体化する(より近似する)材料を提供した。これに加え、試験の第2セットで使用した酸化ガスの組成は、典型的なディーゼルエンジン排気組成という観点で、低濃度の O_2 のものに近似させた。この特定のオキシダントによる粒子酸化の影響を評価するために、 NO_2 に O_2 を含ませた。TGA-DTA試験を、触媒粉A、触媒粉B、触媒粉D、触媒粉E及び制御粉A上で行った。各粉は、ヘリウム/空気及びヘリウム- NO_2 /空気の両方について評価した。

30

【0093】

以下の表3に、触媒粉を使用して行われた、試験試料混合物のためのTGA-DTA結果を示す。酸化ガスとしてヘリウム/空気を使用した個々の試験のためのTGA-DTA曲線が、図11~15に示されている。一方、ヘリウム- NO_2 /空気を使用して行われた試験のための曲線が、図16~20に示されている。

【0094】

40

【表 3】

表 3

試験粉	ヘリウム/空気混合物				ヘリウム-NO ₂ /空気混合物			
	温度 (°C)				温度 (°C)			
	ルーベ DTA	煤 DTA		煤 TGA	ルーベ DTA	煤 DTA		煤 TGA
	ピーク	ピーク	肩	屈曲	ピーク	ピーク	肩	屈曲
A	248	685	507	604	234	545	無	520
B	279	727	無	700	267	578	無	535
E	223	682	無	670	268	541	無	500
D	309	501	638	590	313	524	無	520
制御粉 A	無	750	無	736	無	740	無	735

【0095】

ヘリウム-空気オキシダントを使用して得られた結果は、全ての触媒粉が、制御粉 A（きんせい石）の場合よりも低い温度で煤を酸化したことを示した。従って、触媒粉に触媒上の効果を見ることができる。試験した触媒粉の内、触媒粉 D（プラセオジミウムオキシドを含む共形成されたセリア-ジルコニア複合体を含む）は、DTA 煤ピーク（501°C）及び評価された煤屈曲（590°C）について、最も低い温度を示した。ガンマアルミナ上の白金及び共形成されたセリア-ジルコニア複合体の混合物を含む触媒粉 E は、最も低いルーベピーク温度を示した。

【0096】

ヘリウム-NO₂/空気オキシダントを使用して得られた結果は、触媒粉の大半について、NO₂（NO₂は、強力なオキシダントである）の存在により、DTA 煤ピークと TGA 煤屈曲温度が低下されたことを示している。ある場合では、この差異は、ヘリウム-空気オキシダントと比較して 140°C よりも大きい。唯一の例外は、触媒粉 D を含む試験混合物から得られた結果であり、NO₂が存在しているにもかかわらず、DTA 煤ピーク温度が僅かではあるが増加した。しかしながら、触媒粉 D を使用して行われた試験では、これら条件下で、最も低い DTA 煤ピーク温度（524°C）を示した。酸化ガス中に NO₂が存在することにより、触媒試験粉のための DTA 煤ピーク温度は、全て、524～578°C の範囲になった。触媒粉 E は、最も低い評価 TGA 煤屈曲温度（500°C）を示した。煤屈曲温度は、全て 500～535°C の範囲であった。制御粉 A（制御粉 A は、きんせい石粉を含んでいる）については、酸化ガス混合物に NO₂を含有しても、DTA 又は TGA 煤酸化温度に重要な影響はなかった。この観察内容は、NO₂が、触媒粉の酸化特性を改良する（特徴的 DTA-TGA 温度を低下させる）という全体的な影響について一貫したものであった。

【0097】

TGA-DTA 結果に基づいて、CeO₂-ZrO₂-Pr₆O₁₁を含む触媒粉 D は、触媒化されたディーゼル煤フィルターを再生するための触媒組成の一部として使用するのに良好な候補(candidate)になると結論された。

【0098】

本発明について、主に、好ましい実施の形態を使用して説明したが、この技術分野の当業者が好ましい装置及び方法のバリエーションを使用可能なことは明白であり、そして、本明細書に特に記載された発明以外の範囲の発明も実施可能であると意図される。従って、本発明は、請求項に記載された発明の思想と範囲内での全ての変形を含むものである。

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】本発明の装置の1実施の形態（この実施の形態では、単一の容器（キャニスター）内に上流煤フィルターと下流煤フィルターとを有している）を示している。

【図2】本発明の装置の他の実施の形態（この実施の形態では、一連になった幾つかの連続気泡フィルターを含んでいる）を示している。

【図3】本発明の装置の更に他の実施の形態（この実施の形態では、キャニスターハウジング、触媒が被覆された上流連続気泡フォームフィルター、及び触媒が被覆された下流ハニカムタイプ壁流フィルターを有している）を示している。

【図4】壁流フィルターの長さ方向の断面、及びフィルターを通るガス流を示している。

【図5】モデルSOF（Lube Oil）及びモデル煤（カーボンブラック）と混合した触媒試験粉の、空气中温度の関数としてのTGA（熱重力測定:Thermogravimetric）－DTA（温度微分分析:Differential Thermal Analysis）結果を示している。

【図6】モデルSOF及びモデル煤と混合した特定の触媒粉の、空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図7】モデルSOF及びモデル煤と混合した特定の触媒粉の、空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図8】モデルSOF及びモデル煤と混合した特定の触媒粉の、空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図9】モデルSOF及びモデル煤と混合した特定の触媒粉の、空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図10】モデルSOF及びモデル煤と混合した特定の触媒粉の、空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図11】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来した煤と混合した特定の触媒試験粉の、ヘリウム／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図12】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来した煤と混合した特定の触媒試験粉の、ヘリウム／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図13】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来した煤と混合した特定の触媒試験粉の、ヘリウム／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図14】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来した煤と混合した特定の触媒試験粉の、ヘリウム／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図15】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来した煤と混合した特定の触媒試験粉の、ヘリウム／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図16】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来したモデル煤と混合した特定の触媒粉の、ヘリウム－NO₂／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図17】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来したモデル煤と混合した特定の触媒粉の、ヘリウム－NO₂／酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA－DTA結果を示している。

【図18】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来したモデル煤と混合した特定の

10

20

30

40

50

触媒粉の、ヘリウム- NO_2 /酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA-DTA結果を示している。

【図19】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来したモデル煤と混合した特定の触媒粉の、ヘリウム- NO_2 /酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA-DTA結果を示している。

【図20】モデルSOF及びディーゼルエンジンから由来したモデル煤と混合した特定の触媒粉の、ヘリウム- NO_2 /酸化ガスとしての空气中温度の関数としてのTGA-DTA結果を示している。

【図21】穿孔を有し、及び波形になった金属ホイル基体（この金属ホイル基体は、基体の表面の上に、上方に伸長する複数の「タブ(tab)」を有する）と組み合わさった、穿孔を有するフラット金属ホイル基体を含むハニカム体の外観を示している。

10

【符号の説明】

【0100】

10 排気装置

12 ディーゼルエンジン

14 エンジン排気物出口

16 上流フィルター

18 下流煤フィルター

20 キャニスター

22 入口

20

24 出口

25 装置

32 連続気泡フォームフィルター

34 連続気泡フォームフィルター

36 連続気泡フォームフィルター

38 入口

39 出口

40 装置

44 上流低効率連続気泡フォームフィルター

46 下流フィルター

30

48 入口

49 出口

50 壁流フィルター

52 通路

70 ハニカム体

72 金属ホイル基体

73 波形金属ホイル基体

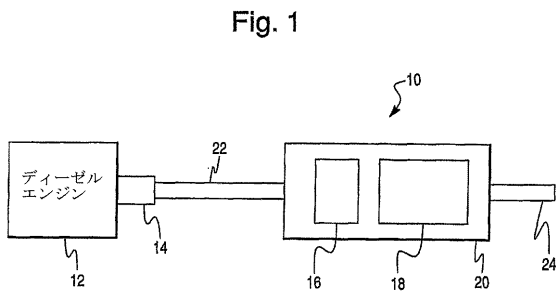
74 波形

76 タブ

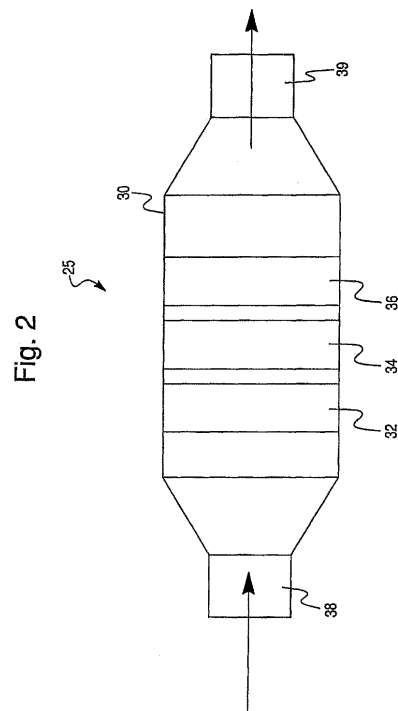
78 穿孔

40

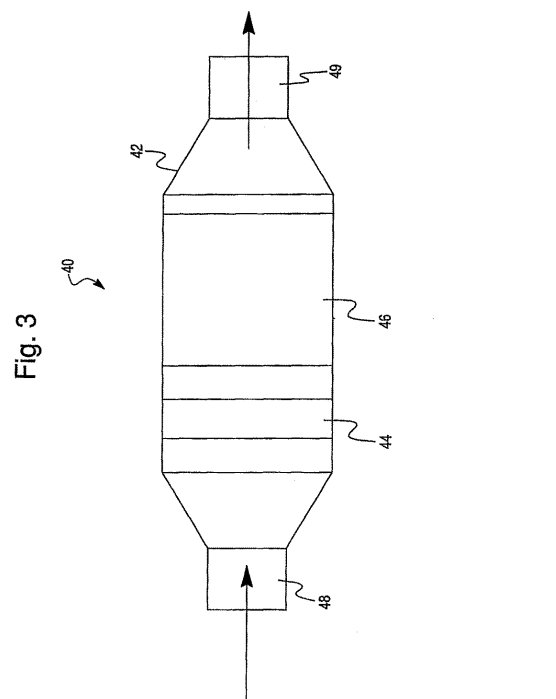
【図 1】



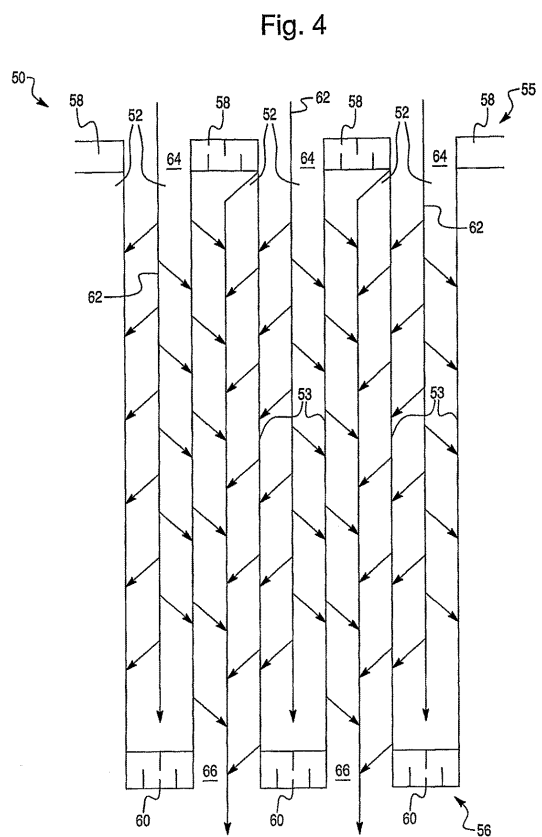
【図 2】



【図 3】

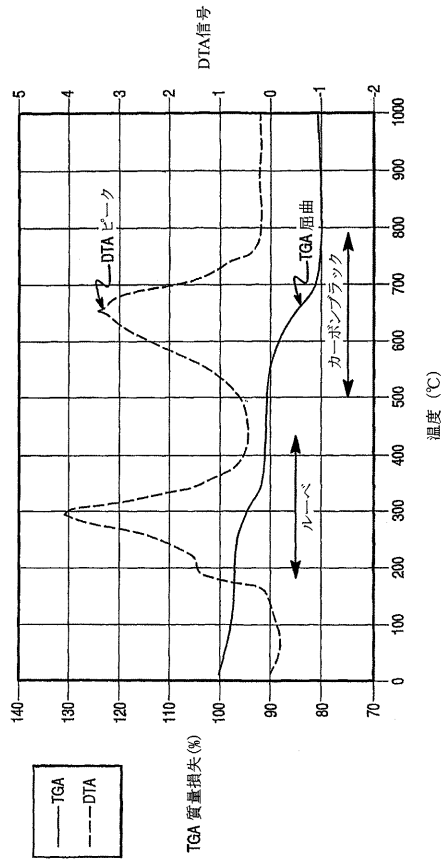


【図 4】



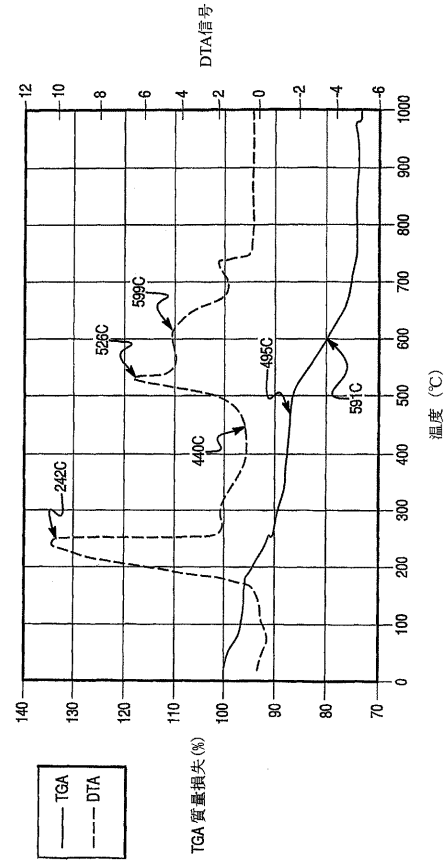
【図 5】

Fig. 5



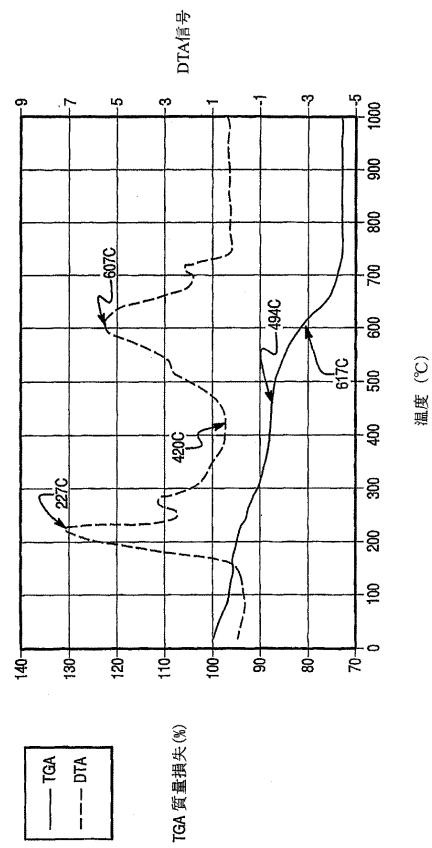
【図 6】

Fig. 6



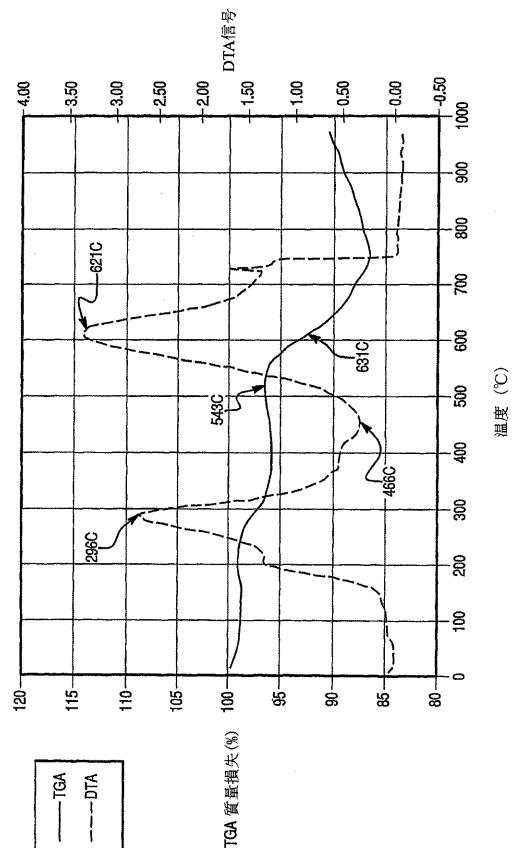
【図 7】

Fig. 7

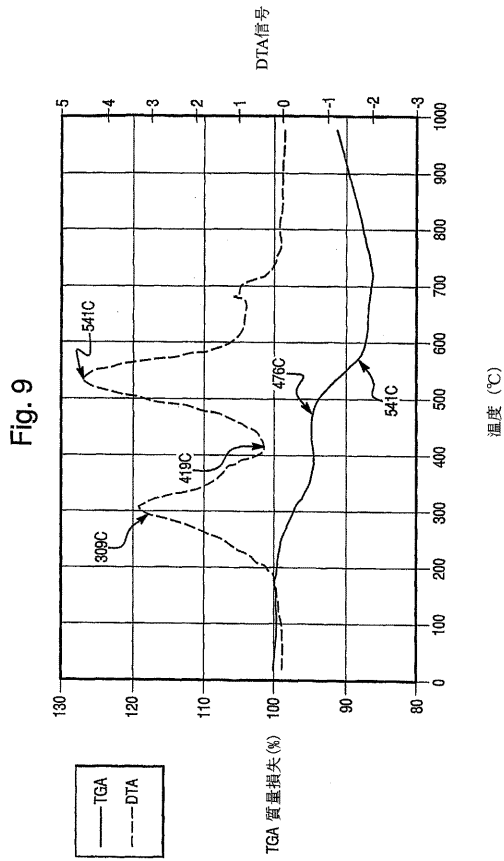


【図 8】

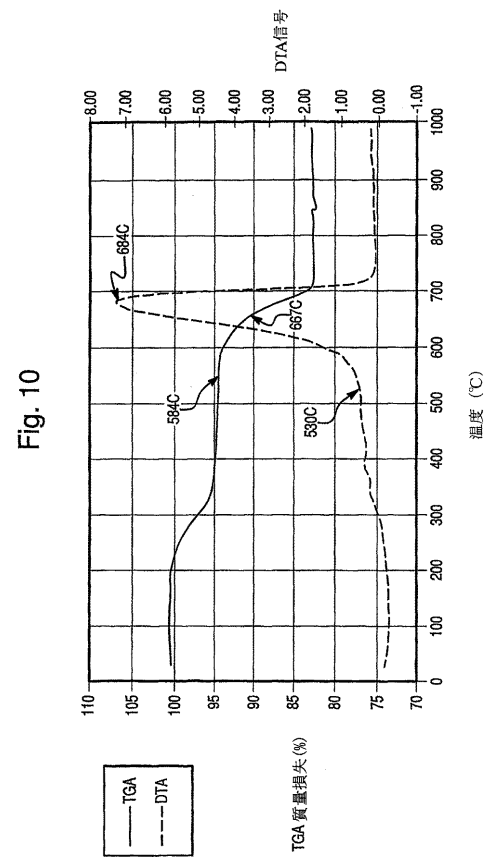
Fig. 8



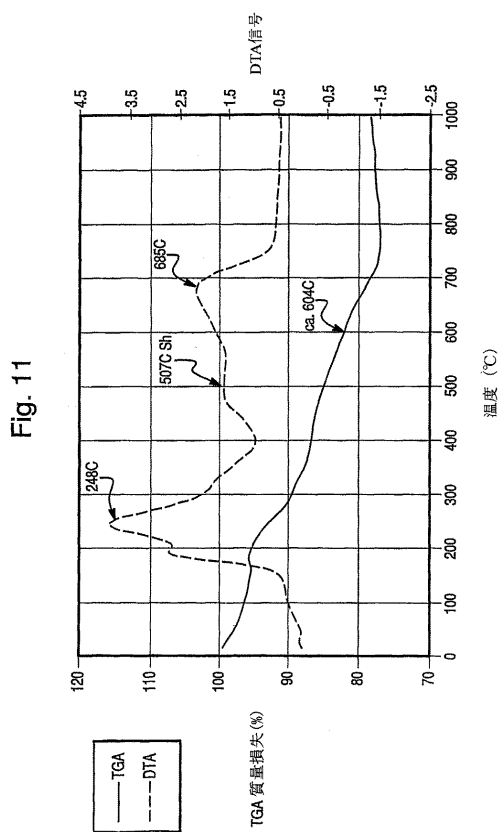
【図 9】



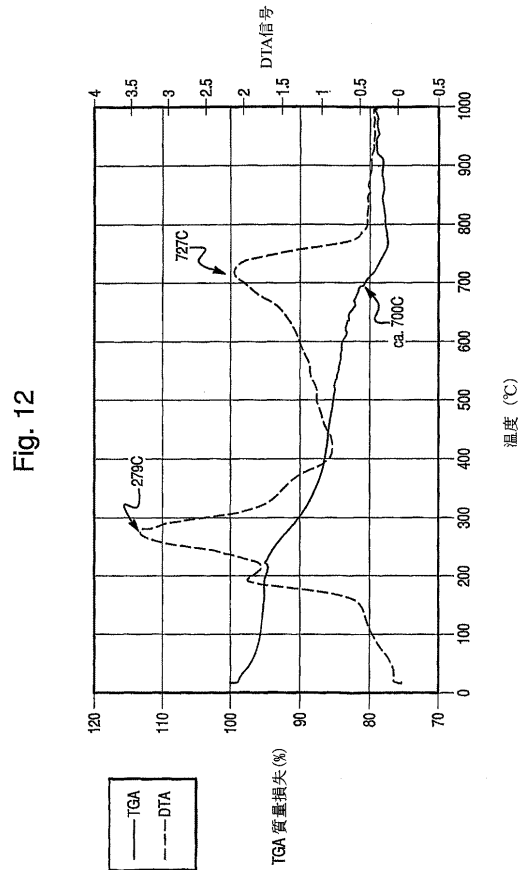
【図 10】



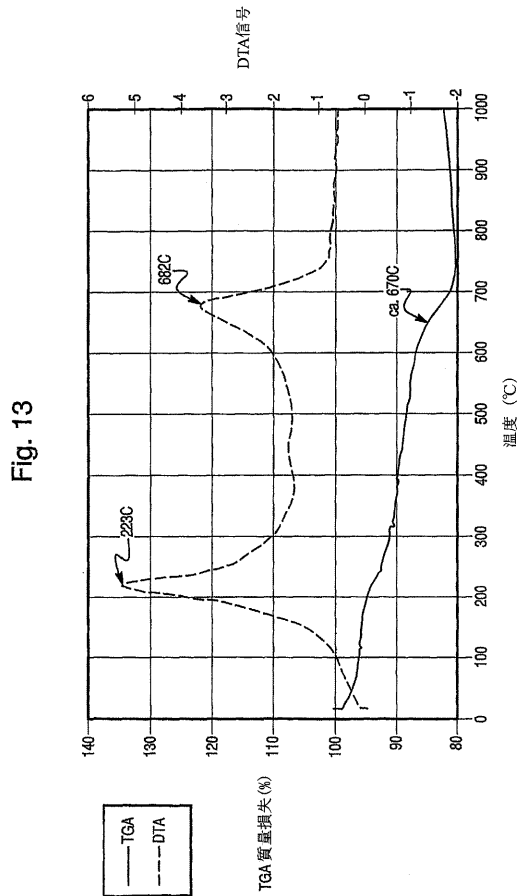
【図 11】



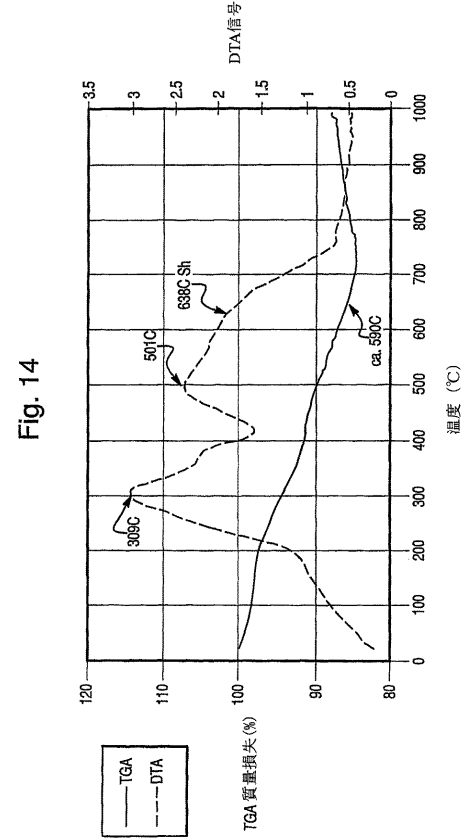
【図 12】



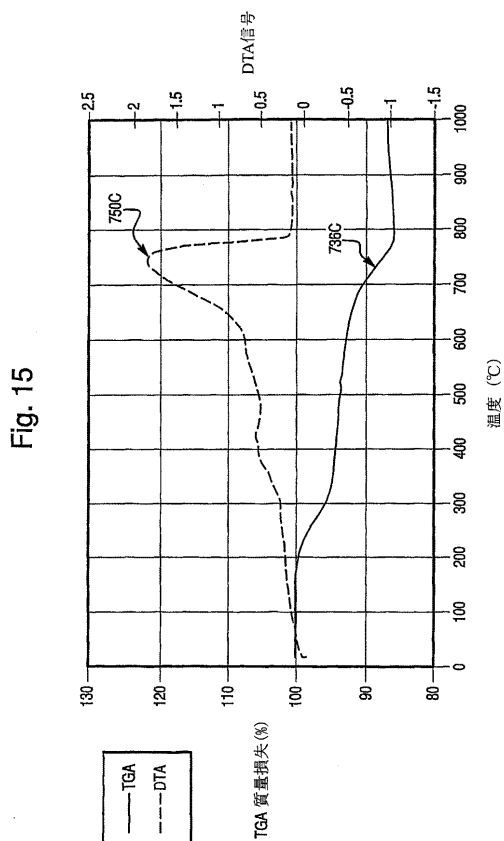
【図 13】



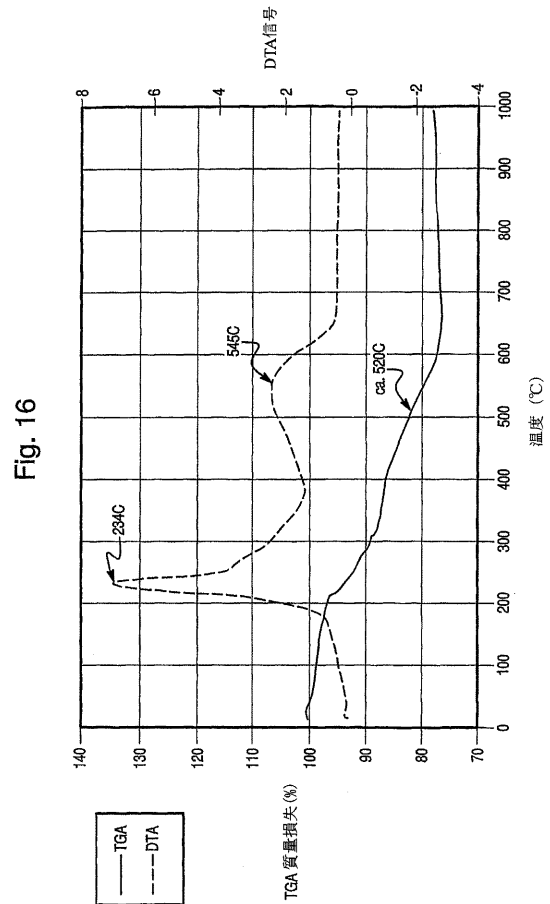
【図 14】



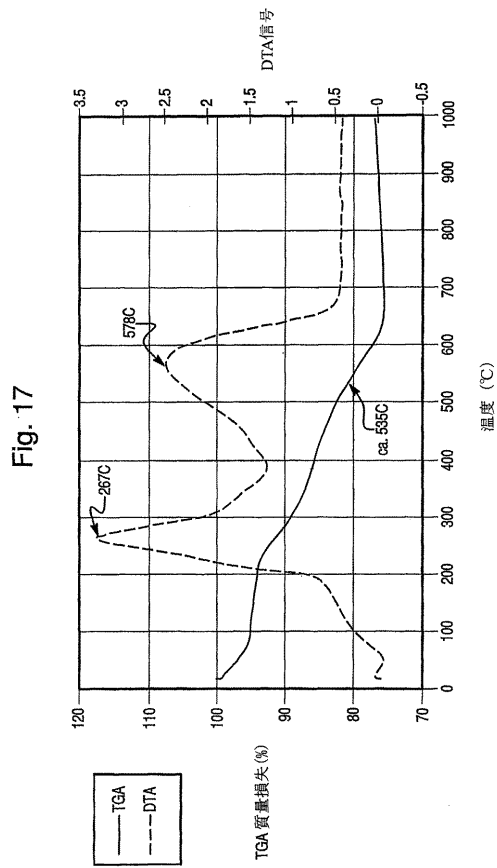
【図 15】



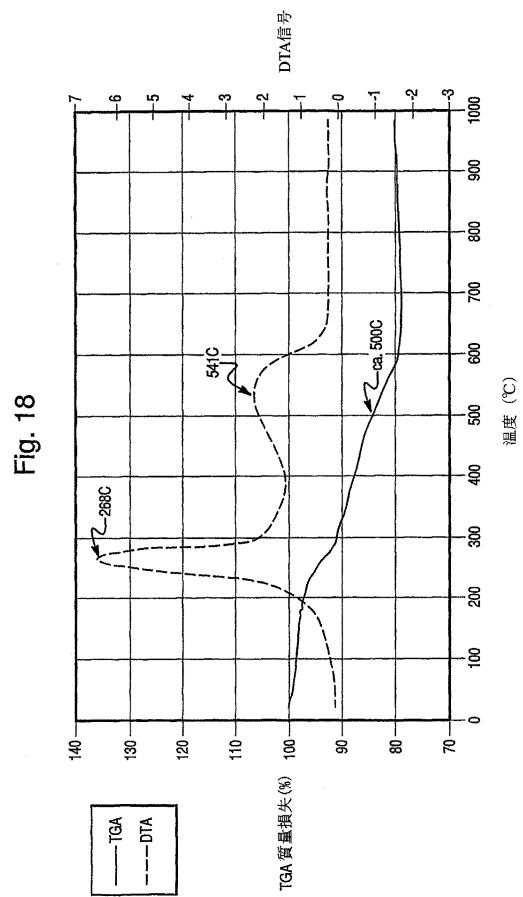
【図 16】



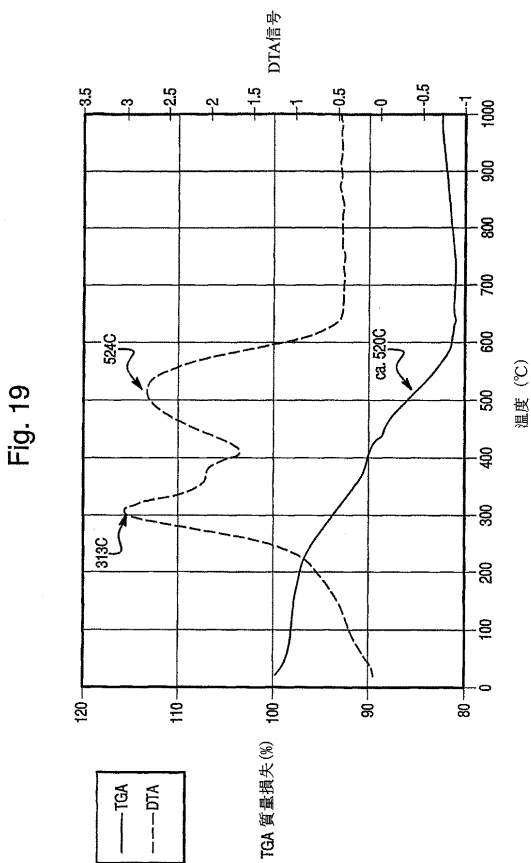
【図 17】



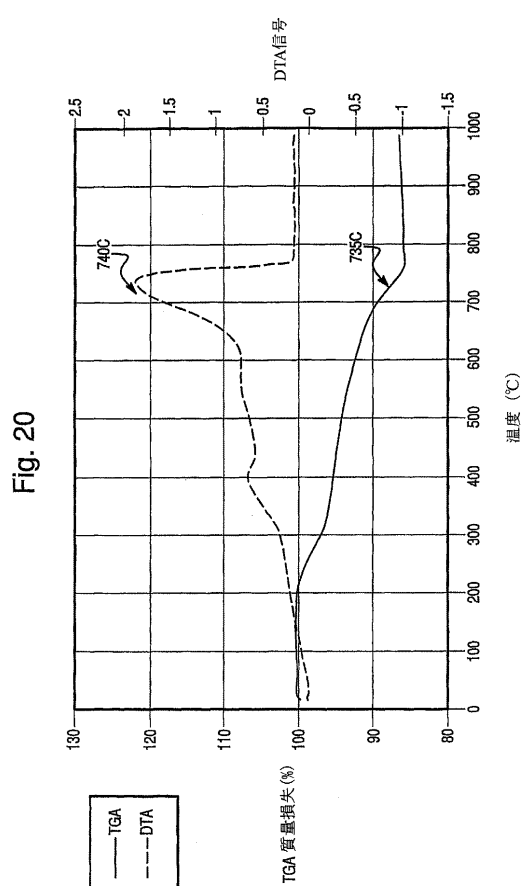
【図 18】



【図 19】

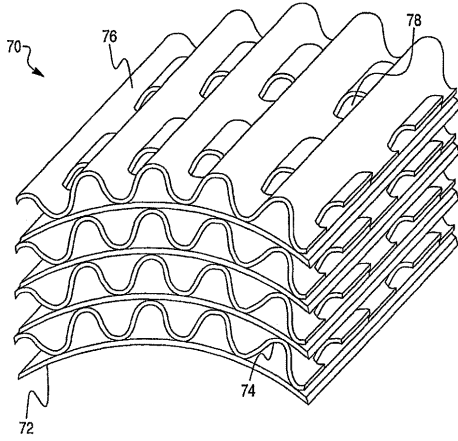


【図 20】



【図 21】

Fig. 21



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/029823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J23/56 B01D53/94 B01J37/02 F01N3/022 F01N3/035		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 154 145 A2 (DEGUSSA [DE]) 11 September 1985 (1985-09-11) page 5, line 15 - page 7, line 7; figure 1 page 7, line 18 - page 9, line 18	1,16
X	WO 96/06814 A (MICROPYRETICS HEATERS INT [US]; SEKHAR JAINAGESH A [US]; GUPTA VIKAS []) 7 March 1996 (1996-03-07) page 16, line 30 - page 17, line 20; figure 3	1,16
A	JP 2002 054423 A (HINO MOTORS LTD) 20 February 2002 (2002-02-20) abstract; figure 1	1,16
A	US 2001/046941 A1 (MUSSMANN LOTHAR [DE] ET AL) 29 November 2001 (2001-11-29) paragraph [0026] - paragraph [0029]	1-4,6
-/--		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 document 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 20 November 2006		Date of mailing of the international search report 27/11/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Tatus, Walter

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/029823

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 58 067914 A (NIPPON SOKEN) 22 April 1983 (1983-04-22) abstract	1,5,9
A	EP 0 142 858 A (NISSAN MOTOR [JP]) 29 May 1985 (1985-05-29) abstract	1,16
X	EP 1 484 484 A (O DEN CORP [JP]) 8 December 2004 (2004-12-08) abstract; figure 1	13
X	JP 11 257048 A (NISSHIN STEEL CO LTD; OHARA KINZOKU KOGYO KK) 21 September 1999 (1999-09-21) abstract	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/029823

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0154145	A2	11-09-1985	AU 565727 B2	24-09-1987
			AU 3919285 A	05-09-1985
			BR 8500848 A	15-10-1985
			CA 1250809 A1	07-03-1989
			DD 236367 A5	04-06-1986
			DE 3407172 A1	12-09-1985
			DK 85685 A	29-08-1985
			ES 8700385 A1	01-01-1987
			JP 1890078 C	07-12-1994
			JP 6017643 B	09-03-1994
			JP 60204913 A	16-10-1985
			NO 845210 A	29-08-1985
			US 4828807 A	09-05-1989
			US 4900517 A	13-02-1990
WO 9606814	A	07-03-1996	AU 2761695 A	22-03-1996
			CA 2175377 A1	07-03-1996
JP 2002054423	A	20-02-2002	NONE	
US 2001046941	A1	29-11-2001	AT 297805 T	15-07-2005
			AU 780885 B2	21-04-2005
			AU 3133901 A	04-10-2001
			BR 0101208 A	30-10-2001
			CA 2342029 A1	28-09-2001
			CN 1317366 A	17-10-2001
			CZ 20011120 A3	16-01-2002
			DE 50106490 D1	21-07-2005
			DE 50106490 T2	30-03-2006
			ES 2242673 T3	16-11-2005
			JP 2001310129 A	06-11-2001
			MX PA01003171 A	30-07-2004
			PL 346684 A1	08-10-2001
			RU 2279311 C2	10-07-2006
			ZA 200102502 A	28-09-2001
JP 58067914	A	22-04-1983	NONE	
EP 0142858	A	29-05-1985	DE 3477547 D1	11-05-1989
			JP 1593463 C	14-12-1990
			JP 2015253 B	11-04-1990
			JP 60110334 A	15-06-1985
			US 4587231 A	06-05-1986
EP 1484484	A	08-12-2004	CN 1573040 A	02-02-2005
			JP 3543969 B1	21-07-2004
			JP 2004360584 A	24-12-2004
			KR 20040108587 A	24-12-2004
			US 2004244345 A1	09-12-2004
JP 11257048	A	21-09-1999	NONE	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/63 (2006.01)	F 0 1 N 3/02 3 0 1 B	
B 0 1 D 53/94 (2006.01)	F 0 1 N 3/10 Z A B A	
	B 0 1 J 35/04 3 3 1 Z	
	B 0 1 J 35/04 3 3 1 A	
	B 0 1 J 35/04 3 0 1 K	
	B 0 1 J 23/10 A	
	B 0 1 J 23/56 3 0 1 A	
	B 0 1 D 53/36 1 0 4 B	

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

(72)発明者 ハルストロム, ケビン
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08809、クリントン、ヘイバー ファーム ロード、22

(72)発明者 カクワニ, ラメシュ
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、08889、ホワイトハウス ステーション、エイブラハム ロード、7

(72)発明者 スン, シャン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、1012、ニューヨーク、イースト 90 ストリート、300、アパートメント、5-D

Fターム(参考) 3G090 AA01 AA03 AA04 BA01
3G091 AA02 AA18 AB13 BA01 BA13 GB01W GB06W GB10W GB17X
4D048 AA14 AB01 BA01Y BA03X BA06Y BA07Y BA08X BA10Y BA18X BA19X
BA30X BA31Y BA32Y BA33Y BA39Y BA41X BA42X BB02 BB08 BB09
CC32 CC38 CC44 CD05 DA03 DA11
4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA03A BA04A BA05A BA06A BA13A BA17
BB04A BB04B BB06A BB06B BC40A BC42A BC42B BC43A BC43B BC44A
BC44B BC51A BC51B BC52A BC69A BC75B CA02 CA03 CA07 CA18
DA06 EA03X EA18 EB11 EB12X EE07 EE08 FC08