

(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2013-530332
(P2013-530332A)

(43) 公表日 平成25年7月25日(2013.7.25)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
F01N 3/023 (2006.01)	F01N 3/02	321A 3G090
F01N 3/035 (2006.01)	F01N 3/28	301P 3G091
F01N 3/28 (2006.01)	F01N 3/24	ZABE 4D048
F01N 3/24 (2006.01)	F01N 3/24	B 4G169
B01D 53/94 (2006.01)	B01D 53/36	103B

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-506222 (P2013-506222)	(71) 出願人	505470786 ビー・エイ・エス・エフ、コーポレーション
(86) (22) 出願日	平成23年4月19日 (2011.4.19)		
(85) 翻訳文提出日	平成24年12月14日 (2012.12.14)		
(86) 國際出願番号	PCT/US2011/032978		アメリカ合衆国、ニュージャージー州、O
(87) 國際公開番号	W02011/133503		7932、フローラム パーク、パーク
(87) 國際公開日	平成23年10月27日 (2011.10.27)		アヴェニュー、100
(31) 優先権主張番号	61/386,997	(71) 出願人	508020155
(32) 優先日	平成22年9月27日 (2010.9.27)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
(33) 優先権主張国	米国(US)		ア
(31) 優先権主張番号	61/325,478		BASF SE
(32) 優先日	平成22年4月19日 (2010.4.19)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
(33) 優先権主張国	米国(US)		エン (番地なし)
(31) 優先権主張番号	13/087,497		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(32) 優先日	平成23年4月15日 (2011.4.15)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガソリン微粒子フィルターを有するガソリンエンジン排出処理システム

(57) 【要約】

炭化水素、窒素酸化物、および一酸化炭素等のガス排出を低減することに加えて、微粒子を捕捉するためにガソリンエンジンと組み合わせて使用するのに適した排気システムおよび構成要素を提供する。微粒子フィルター上に位置する三元変換 (TWC) 触媒を含む排気処理システムを提供する。1 ~ 4 g / ft³ の範囲のウォッシュコート充填を有する被覆粒子フィルターは、背圧に対して最小限の影響をもたらし、一方で、同時に、Euro 6等のますます厳格になる規制を満たすように、TWC触媒活性および粒子トラップ機能性を提供する。十分 ~ 高レベルの酸素吸蔵成分 (OSC) もまた、フィルター上および / またはフィルター内に送達される。フィルターは、その非被覆多孔度と実質的に同じである被覆多孔度を有することができる。TWC触媒材料は、第1の組の粒子が 7.5 μm 以下の第1の d₉₀ 粒径を有し、第2の組の粒子が 7.5 μm を超える第2の d₉₀ 粒径を有するような、粒径分布を含むことができる。本フィルターを製作および使用する方法もまた提供する。

【選択図】なし

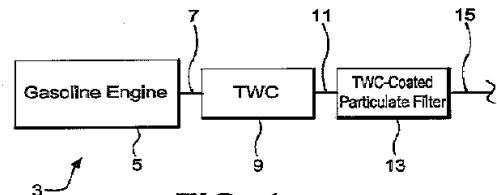


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気流を処理のために、ガソリン直噴エンジンの下流に設けられた排出処理システムであって、

非被覆多孔度を有する微粒子フィルター上または微粒子フィルター内に被覆された三元変換（TWC）触媒材料を含む、触媒微粒子フィルターを備え、

前記触媒微粒子フィルターは、前記微粒子フィルターの非被覆多孔度と実質的に同じである被覆多孔度を有する、排出処理システム。

【請求項 2】

前記TWC触媒材料は、完全な有効寿命のエージング後に、少なくとも100mg/Lの酸素を吸収する、請求項1に記載の排出処理システム。 10

【請求項 3】

前記非被覆多孔度および前記被覆多孔度は、相互の差が7%以内である、請求項1または2に記載の排出処理システム。

【請求項 4】

前記非被覆多孔度および前記被覆多孔度は、55~70%の範囲である、請求項1~3のいずれか1項に記載の排出処理システム。

【請求項 5】

前記TWC触媒材料を1.0~4.0g/in³(61~244g/L)の範囲の量で含む、請求項1~4のいずれか1項に記載の排出処理システム。 20

【請求項 6】

第1の平均細孔径は、5~30μmの範囲であり、第2の平均細孔径は、30~300μmの範囲である、請求項1~5のいずれか1項に記載の排出処理システム。

【請求項 7】

前記TWC触媒材料は、第1群の粒子が7.5μm以下の第1のd₉₀粒径を有し、第2群の粒子が7.5μmを超える第2のd₉₀粒径を有する、粒径分布を含む、請求項1~6のいずれか1項に記載の排出処理システム。

【請求項 8】

前記TWC触媒材料は、第2群の粒子を10~50重量%の範囲の量で含む、請求項1~7のいずれか1項に記載の排出処理システム。 30

【請求項 9】

前記TWC触媒材料は、単一ウォッシュコート組成物から形成され、第1の単一ウォッシュコート層は、前記微粒子フィルターの軸長の100%に沿って入口側に存在し、第2の単一ウォッシュコート層は、前記微粒子フィルターの軸長の100%に沿って出口側に存在する、請求項1~8のいずれかに記載の排出処理システム。

【請求項 10】

前記TWC触媒材料は、単一ウォッシュコート組成物から形成され、第1の単一ウォッシュコート層は、上流端から前記微粒子フィルターの軸長の50~75%に沿って前記入口側に存在し、第2の単一ウォッシュコート層は、下流端から前記微粒子フィルターの軸長の50~75%に沿って前記出口側に存在する、請求項1~8のいずれか1項に記載の排出処理システム。 40

【請求項 11】

炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気流の処理のために、ガソリン直噴エンジンの下流に設けられた排出処理システム内に設置された触媒微粒子フィルターであって、

微粒子フィルター上または微粒子フィルター内に1.0~4g/in³(122~244g/L)の範囲の量で被覆された三元変換（TWC）触媒材料を備え、

前記TWC触媒材料は、完全な有効寿命のエージング後に、少なくとも100mg/Lの酸素を吸収し、1.0~4.0g/in³(122g/L~244g/L)の範囲の量の酸素吸収成分を含み、 50

前記微粒子フィルターは、第1群の細孔が30μm以下の中の第1の平均細孔径を有し、第2群の細孔が30μmを超える第2の平均細孔径を有する、細孔径分布を含み、

前記TWC触媒材料は、第1群の粒子が7.5μm以下の第1のd₉₀粒径を有し、第2群の粒子が7.5μmを超える第2のd₉₀粒径を有するような、粒径分布を含む、触媒微粒子フィルター。

【請求項12】

炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気ガスを処理する方法であって、

1キロメートルあたり 6×10^{11} を超えない微粒子排出数をもたらすのに有効な量で微粒子フィルター上または微粒子フィルター内に被覆された三元変換(TWC)触媒材料を含む触媒微粒子フィルターを準備する工程、

前記触媒微粒子フィルターを、ガソリン直噴エンジンの下流に設置する工程、および

前記ガソリン直噴エンジンからの排気ガスを前記触媒微粒子フィルターと接触させる工程、を含む、方法。

【請求項13】

請求項11に記載の触媒微粒子フィルターを準備する工程を含む、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

触媒微粒子フィルターを製造する方法であって、

微粒子フィルターを準備する工程、

三元変換(TWC)触媒材料を準備する工程、および

前記触媒微粒子フィルターが前記微粒子フィルターの非被覆多孔度と実質的に同じ被覆多孔度を有するように、少なくとも1.0g/in³(61g/L)の量で前記微粒子フィルター上または前記微粒子フィルター内に前記TWC触媒材料を被覆して、前記触媒微粒子フィルターを形成する工程を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2010年4月19日に出願された米国特許出願第61/325,478号、および2011年9月27日に出願された第61/386,997号への、米国特許法第119条(e)項に基づく優先権を主張するものであり、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、概して、微粒子と併せて、炭化水素、一酸化炭素、および窒素酸化物を含有するガソリンエンジンのガス流を処理するために使用される、触媒を有する排出処理システムに関する。より具体的には、本発明は、煤フィルター等の微粒子フィルター上または微粒子フィルター内に被覆される三元変換(TWC)触媒または酸化触媒に関する。

【背景技術】

【0003】

ガソリンエンジンに対する微粒子排出は、来るEuro6(2014)基準を含む規制の対象となる。特に、その動作レジームが微細な微粒子の形成をもたらす特定のガソリン直噴(GDI)エンジンが開発されている。ガソリンエンジンに対する既存の後処理システムは、提案された微粒子物質基準を達成するためには適切でない。ディーゼル希薄燃焼エンジンによって生成される微粒子と対照的に、GDIエンジン等のガソリンエンジンによって生成される微粒子は、より微細で、より少ない量である傾向がある。これは、ガソリンエンジンと比較して、ディーゼルエンジンの異なる燃焼条件による。例えば、ガソリンエンジンは、ディーゼルエンジンよりも高い温度で動作する。また、炭化水素成分が、ディーゼルエンジンと比較して、ガソリンエンジンの排出において異なる。

【0004】

10

20

30

40

50

未燃焼炭化水素、一酸化炭素、および窒素酸化物混入物に対する排出基準は、より厳密になり続けている。そのような基準を満たすために、三元変換（TWC）触媒を含有する触媒コンバータが、内燃エンジンの排気ガスラインに位置する。そのような触媒は、未燃焼炭化水素および一酸化炭素の排気ガス流における酸素による酸化、ならびに窒素への窒素酸化物の還元を促進する。

【0005】

微粒子トラップ上または微粒子トラップ内に被覆されるTWC触媒を含む触媒微粒子トラップは、米国特許出願公開第2009/0193796号（Weis）において提供される。フィルターの入口側、出口側、またはそれらの両方にTWC触媒を被覆することができる。

10

【0006】

排気システムにおける背圧および容積の制約は、追加の処理構成要素を追加する能力を制限する可能性がある。いくつかのGDI排出システムにおいて、排出基準を達成するためには、NO_xトラップとSCR触媒を組み合わせた2つ以上のTWC触媒複合材料が必要とされる。そのようなシステムにとって、排気管に沿って何らかの追加のブリックまたはキャニスターを収容することが課題である。

【0007】

しかしながら、微粒子基準がより厳密になるにつれ、過度に排気管を密集させ、背圧を増大させることなく、微粒子トラップ機能性を提供することが必要である。さらに、HC、NO_x、およびCO変換は、引き続き関心の対象である。ある特定のフィルター技術は、微細な微粒子物質を捕捉するように意図される比較的小さい細孔および/またはより小さい多孔度を有するが、そのようなフィルターは、概して、HC、NO_x、およびCO変換要求を満たすのに十分な触媒充填に対応することはできない。

20

【0008】

規制されたHC、NO_x、およびCO変換を達成し、一方で、微粒子物質排出を満たすことができるよう、背圧を過度に増大させることなく、効率的なフィルターと併せて十分なTWCを提供する触媒フィルターを提供することが継続して必要である。

【発明の概要】

【0009】

炭化水素、窒素酸化物、および一酸化炭素等のガス排出を処理することに加えて、微粒子を捕捉するためにガソリンエンジンと組み合わせて使用するのに適した排気システムおよび構成要素を提供する。関心の対象は、背圧への影響を最小限に抑えた完全な三元変換（TWC）機能性を提供するガソリンエンジン（GPFまたはPFG）に対する微粒子フィルターを提供することである。TWC触媒フィルターは、規制および自動車製造業者要件を満たすために、第2のTWC触媒と併せて使用する必要があり得ることが認識される。ガソリンエンジンからの微粒子物質は、低温始動時に主に生成される。これは、およそ一定の割合でエンジン動作の間中、ディーゼルエンジンから微粒子物質が生成される様式とは対照的である。

30

【0010】

態様は、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気流の処理のための、ガソリン直噴エンジンの下流にある排出処理システム内の微粒子フィルター上および/または微粒子フィルター内に被覆される三元変換（TWC）触媒を含む排気処理システムを含む。

40

【0011】

第1の態様は、被覆多孔度がその非被覆多孔度と実質的に同じである触媒微粒子フィルターを提供する。すなわち、そのような被覆フィルターは、エンジンの性能にとって有害でない背圧または圧力の損失をもたらす。有害でない圧力損失とは、被覆または非被覆のいずれかの状態にあるフィルター基板の存在下で、エンジンが、広範囲の動作モードで概して同じこと（例えば、燃料消費）を行うことを意味する。1つ以上の詳細な実施形態は、非被覆多孔度および被覆多孔度が互いに7%（または6%、または5%、または4%、

50

または3%、または2.5%、または2%、またはさらに1%)以内であることを提供する。被覆または非被覆のフィルターの多孔度は、フィルター上で測定される。多孔度を測定する一方法は、フィルターを分割し、各セクションの多孔度を測定し、結果を平均することである。例えば、フィルターを、前面/入口部分および背面/出口部分に分割することができ、各部分の多孔度を得ることができ、結果を平均することができる。

【0012】

別の態様は、少なくとも1.0 g / in³ (61 g / L) の量でフィルター上またはフィルター内に存在する三元変換 (TWC) 触媒材料を含む触媒微粒子フィルターを提供する。詳細な実施形態は、量が1.0 ~ 4.0 g / in³ (61 g / L ~ 244 g / L)、または1.5 ~ 4.0 g / in³、またはさらに2.0 ~ 4.0 g / in³ であることを提供する。別の詳細な態様は、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気流の処理のためのガソリン直噴エンジンの下流にある排出処理システム内に位置する触媒微粒子フィルターを提供し、触媒微粒子フィルターは、1.0 ~ 4.0 g / in³ (61 ~ 244 g / L) の範囲の量で微粒子フィルター上または微粒子フィルター内に被覆される三元変換 (TWC) 触媒材料を含み、TWC触媒材料は、完全有用寿命のエージング後に、少なくとも100 mg / Lの酸素を吸収し、1.0 ~ 4.0 g / in³ (61 g / L ~ 244 g / L) の範囲の量の酸素吸収成分を含み、微粒子フィルターは、第1の組の細孔が30 μm以下の第1の平均細孔径を有し、第2の組の細孔が30 μmを超える第2の平均細孔径を有するような、細孔径分布を含み、TWC触媒材料は、第1の組の粒子が7.5 μm以下の第1の平均粒径を有し、第2の組の粒子が7.5 μmを超える第2の平均粒径を有するような、粒径分布を含む。

10

20

30

【0013】

1つ以上の実施形態において、非被覆多孔度および被覆多孔度は、55 ~ 70%の範囲である。別の実施形態において、微粒子フィルターは、15 ~ 25 μmの範囲の平均細孔径を含む。さらに別の実施形態において、被覆および非被覆多孔度は、60 ~ 70%の範囲であり、微粒子フィルターは、18 ~ 23 μmの範囲の平均細孔径を有する。特定の実施形態は、被覆フィルターである触媒微粒子フィルターも13 ~ 23 μm(またはさらに16 ~ 21 μm)の範囲の平均細孔径をまた含むことができることを提供することができる。

【0014】

微粒子フィルターは、第1群の細孔が30 μm以下の第1の平均細孔径を有し、第2群の細孔が30 μmを超える第2の平均細孔径を有するような、細孔径分布を含むことができる。第1の平均細孔径は、5 ~ 30 μmの範囲であることができ、第2の平均細孔径は、30 ~ 300 μmの範囲であることができ。第1の平均細孔径は、10 ~ 30 μmの範囲であることができ、第2の平均細孔径は、30 ~ 100 μmの範囲であることができる。

30

【0015】

TWC触媒材料は、第1群の粒子が7.5 μm以下の第1のd₉₀粒径を有し、第2群の粒子が7.5 μmを超える第2のd₉₀粒径を有するような、粒径分布を含むことができる。第1の平均粒径は、1 ~ 7.5 μm(または1 ~ 6.5 μm、または1 ~ 6.0 μm、または1 ~ 5.5 μm、またはさらに1 ~ 5.0 μm)の範囲であることができ、第2の平均粒径は、7.6 ~ 100 μm(または10 ~ 100 μm、または15 ~ 100 μm、または20 ~ 100 μm、または30 ~ 100 μm、またはさらに50 ~ 100 μm)の範囲であることができる。d₉₀粒径とは、d₉₀以下のサイズを有する90%の粒子の点を提供する粒径分布曲線上の点を言う。換言すれば、10%の粒子のみが、d₉₀より大きい粒径を有する。TWC触媒材料は、10 ~ 50重量%(または10 ~ 40重量%、または10 ~ 30重量%、またはさらに10 ~ 20重量%)等の、10重量%以上の量の第2の組の粒子を含むことができる。詳細な実施形態は、第1のd₉₀粒径が6.0 μm以下であり、第2のd₉₀粒径が10.0 μm以上であることを提供する。

40

【0016】

50

一実施形態は、完全な有効寿命のエージング後に、TWC触媒材料が、少なくとも100 mg/L(またはさらに200 mg/L)の酸素を吸収することを提供する。詳細な実施形態は、酸素吸収成分が、1.0~4.0 g/in³(61 g/L~244 g/L)の範囲の量で存在することを提供する。

【0017】

TWC触媒材料は、白金族金属および酸素吸収成分を含むウォッシュコートを含むことができる。1つ以上の実施形態は、ウォッシュコートが単一層状で提供されることを提供する。粒子フィルターの入口側、出口側、または両方にウォッシュコートを提供することができる。ウォッシュコートは、ロジウム、パラジウム、セリアまたはセリア複合材料、およびアルミナを含むことができる。所望される通り、ウォッシュコートは、アルミナを含まないことが可能であり(すなわち、アルミナを故意にウォッシュコートに添加しないが、微量存在してもよい)、単に、例えば、ロジウム、パラジウム、およびセリアまたはセリア複合材料を含む。

10

【0018】

一実施形態において、第1の單一ウォッシュコート層は、微粒子フィルターの100%の軸長に沿って入口側に存在し、第2の單一ウォッシュコート層は、微粒子フィルターの100%の軸長に沿って出口側に存在する。別の実施形態において、第1の單一ウォッシュコート層は、上流端から微粒子フィルターの50~75%の軸長に沿って入口側に存在し、第2の單一ウォッシュコート層は、下流端から微粒子フィルターの50~75%の軸長に沿って出口側に存在する。さらに別の実施形態は、第1の單一ウォッシュコート層が上流端から微粒子フィルターの最大50%の軸長に沿って入口側に存在し、第2の單一ウォッシュコート層が下流端から微粒子フィルターの最大50%の軸長に沿って出口側に存在することを提供する。

20

【0019】

微粒子フィルターは、堇青石、アルミナ、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、またはムライトを含むことができる。

【0020】

さらなる実施形態は、両方ともパラジウム成分等の白金族金属を含む上流ゾーンおよび下流ゾーンを有する触媒フィルターを備え、上流ゾーンは、下流ゾーン内の白金族金属の量よりも多い量の白金族金属を含む。

30

【0021】

炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気ガスを処理する方法もまた提供する。方法は、1キロメートルあたり 6×10^{11} を超えない微粒子排出数を提供するのに有効な量で微粒子フィルター上または微粒子フィルター内に被覆される三元変換(TWC)触媒材料を含む触媒微粒子フィルターを提供することと、触媒微粒子フィルターを、ガソリン直噴エンジンの下流に位置付けることと、ガソリン直噴エンジンからの排気ガスを触媒微粒子フィルターと接触させることと、を含む。

【0022】

方法は、触媒微粒子フィルター、フロースルーベース板上のTWC触媒、またはそれらの組み合わせによって、完全なTWC機能性を提供することをさらに含むことができる。

40

【0023】

詳細な実施形態は、微粒子排出数が1キロメートルあたり 4.0×10^{11} を超えない、1キロメートルあたり 3.0×10^{11} を超えない、またはさらに1キロメートルあたり 2.0×10^{11} を超えないことを提供する。

【0024】

触媒微粒子フィルターを製作する方法もまた提供する。方法は、微粒子フィルターを提供することと、三元変換(TWC)触媒材料を提供することと、触媒微粒子フィルターが微粒子フィルターの非被覆多孔度と実質的に同じである被覆多孔度を有するように、少なくとも1.0 g/in³(61 g/L)の量で微粒子フィルター上または微粒子フィルター内にTWC触媒材料を被覆して、触媒微粒子フィルターを形成することと、を含む。

50

【0025】

別の態様は、炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物、および微粒子を含む排気ガスを処理する方法を提供し、方法は、先の実施形態のうちのいずれかの排出処理システムを、ガソリン直噴エンジンの下流に位置付けることと、エンジンからの排気ガスを触媒微粒子フィルターと接触させることと、を含む。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】詳細な実施形態による、エンジン排出処理システムを示す概略図である。

【図2】実施形態による、統合エンジン排出処理システムを示す概略図である。

【図3】壁流フィルター基板の斜視図である。

10

【図4】壁流フィルター基板の一部の切断図である。

【図5】種々の多孔度の実施形態に対するエンジン速度の関数としての触媒圧力損失のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

炭化水素、窒素酸化物、および一酸化炭素等のガス排出を低減することに加えて、微粒子を捕捉するためにガソリン直噴（GDI）エンジン等のガソリンエンジンと組み合わせて使用するのに適した排気システムおよび構成要素を提供する。概説的には、そのようなガソリンエンジンは、化学量論的に動作する（ $\lambda = 1$ ）が、ある特定のGDIエンジンは、希薄（ $\lambda > 1$ ）レジームを使用してもよい。しかしながら、ガソリン排気システムにおける背圧および容積の制約は、追加の処理要素を追加する能力を制限する可能性がある。そのようなシステムが排気管に沿って何らかの追加のブリックまたはキャニスターを収容することは課題である。しかしながら、微粒子基準がより厳密になるにつれ、背圧を過度に増大させることなく、微粒子トラップ機能性を提供することが必要である。我々は、ガソリンエンジン（GPFまたはPFG）に対する触媒微粒子フィルターは、微細なガソリンエンジン微粒子物質の適切な濾過効率を達成しながら、完全なTWC機能性をもって設計することができることを見出した。第1の態様において、（非対称細孔径分布である）2つ以上の平均細孔径を有する細孔径分布を有する微粒子フィルターを、所望される通り、指定の粒径を有するウォッシュコートで被覆することができる。このようにして、フィルター壁の表面と併せて、フィルターの様々なサイズの細孔を、背圧への影響を最小限に抑えてTWC機能性に対して触媒することができ、一方で、濾過効率は、より大きい細孔のウォッシュコートの存在によって向上する。第2の態様において、ウォッシュコート量（例えば、1~4 g / in³）が、背圧への影響を最小限に抑えて微粒子フィルター上に充填され、一方で、同時に、Euro 6等のますます厳密になる規制を満たすように、TWC触媒活性および粒子トラップ機能性を提供する。十分~高レベルの酸素吸蔵成分（OSC）もまた、フィルター上および/またはフィルター内に送達される。フィルターは、その非被覆多孔度と実質的に同じである被覆多孔度を有することができる。すなわち、被覆フィルターは、非被覆フィルターと同様の背圧を有し、エンジントレイン電力性能全体への影響が最小限となる。第3の態様において、微粒子フィルターの点火の向上は、ゾーン区分設計により達成することができる。必要に応じて、被覆フィルター内の十分な温度を達成するために、機械的変更および熱管理を利用することができる。これらの態様は、単独または互いに組み合わせて行うことができる。

20

【0028】

微粒子（または粒子）フィルターに関して、典型的に、微細な微粒子物質を捕捉するためには、比較的小さい細孔および/または低い多孔度が望ましいと考えられる。詳細な実施形態において、より大きい細孔径およびより高い多孔度は、ウォッシュコート充填が存在する場合に、濾過の向上を示すことができるこれが予想外に発見された。濾過の向上が達成されるだけでなく、さらに、より大きい細孔径/より高い多孔度フィルター上のウォッシュコート充填はまた、ガス（HC、NO_x、およびCO）排出基準を満たすことができる。一定の粒径分布およびウォッシュコート充填での経時的な濾過の向上もまた、小さ

30

40

50

い細孔径 / 低い多孔度フィルターと比較して、大きい細孔径 / 高い多孔度フィルターによって予想外に達成される。理論にとらわれる意図はないが、小さい細孔径 / 低い多孔度フィルターは、概して、背圧の影響により、H C、N O x、およびC O変換要求を満たすのに十分な触媒充填に対応することができないと考えられる。

【0029】

1つ以上の実施形態において、フィルター基板は、2つ（またはそれ以上）の平均細孔径を有し、つまり、細孔径分布測定が行われる時に1つを超える平均細孔径があることができることを意味する。そのような測定は、フィルター基板上で行うことができる。例えば、細孔径分布測定において、2つの異なるピークが存在することができる。一実施形態において、細孔径分布の非対称勾配に起因して、フィルターは、第1の平均細孔径が30、25、20、15、またはさらに10 μm以下となり、第2の平均細孔径が30、50、70、またはさらに100 μm以上となるような、細孔径分布を有する。

10

【0030】

同様に、触媒材料を、2つ（またはそれ以上）の平均粒径を有すると特徴付けることができ、つまり、触媒材料に1つを超える平均粒径が存在することができることを意味する。これを実証する一方方法は、非対称粒径分布曲線による。そのような曲線は、1つ以上の単峰性（すなわち、対照的）分布の和から生じる。例えば、触媒材料の粒径分布測定において、2つの異なるピークが存在することができる。本発明の特定の実施形態に従って、触媒または触媒材料は、第1の d_{90} 粒径が7.5 μm（例えば、約6.5、6.0、5.5、5.5、4、3、2、またはさらに1 μm）以下となり、第2の d_{90} 粒径が7.5 μm（例えば、7.6、10、15、20、30、またはさらに50 μm）より大きくなるような、粒径分布が提供される。1つを超える平均粒径を有する触媒材料の送達は、2つ以上の平均粒径の粒径分布を有する1つ以上のウォッシュコートを提供することによって、またはそれぞれ異なる単峰性もしくは単一粒径分布を有する1つ以上のウォッシュコートを提供することによって、あるいはそれらの組み合わせによって行うことができる。一実施形態において、2つの平均（ d_{50} ）および / または d_{90} 粒径があるような、粒径分布を有する1つのウォッシュコートが提供される。別の実施形態において、それぞれ異なる単峰性粒径分布を有する2つのウォッシュコートが提供される。さらなる実施形態は、第1のウォッシュコートが2つの平均（ d_{50} ）および / または d_{90} 粒径の粒径分布を有し、第2のウォッシュコートが単峰性粒径分布を有することを提供する。理論にとらわれる意図はないが、1つを超える平均粒径を伴う粒径分布を有する触媒材料の使用は、1つを超える平均細孔径を伴う細孔径分布を有するフィルター上およびフィルター内での被覆を強化すると考えられる。そこで、排出の触媒処理を依然として提供しながら、微細なG D Iエンジン微粒子をトラップするのに適した全体的な多孔度 / 細孔径分布を、背圧を犠牲にすることなく提供することができる。

20

30

【0031】

「完全なT W C機能性」への言及は、規制機関および / または自動車製造業者の要求に従って、H CおよびC O酸化ならびにN O x還元を達成することができることを意味する。このようにして、H C、C O、およびN O x変換を達成するために、白金、パラジウム、およびロジウム等の白金族金属成分が提供され、かつ様々なA / F（空気燃料）比の環境下で適切なH C、N O x、およびC O変換を確実にするのに十分な酸素吸蔵容量を達成するために、十分な酸素吸蔵成分（O S C）が提供される。十分な酸素吸蔵容量とは、概して、自動車製造業者によって定義されるような完全有用寿命のエージング後に、触媒が最小量の酸素を吸蔵し、放出できることを意味する。一実施例において、有用な酸素吸蔵容量は、酸素1リットルあたり100 mgであることができる。別の実施例では、十分な酸素吸蔵容量は、1050での80時間の発熱エージング後、酸素1リットルあたり200 mgであることができる。十分な酸素吸蔵容量は、オンボード診断（O B D）システムが機能する触媒を確実に検出するために必要とされる。十分な酸素吸蔵容量が存在しない場合、O B Dは、機能していない触媒の警報を鳴らす。高酸素吸蔵容量は、十分な量を上回り、触媒の動作窓を広くし、かつ自動車製造業者に対してエンジン管理の

40

50

さらなる柔軟性を可能にする。

【0032】

酸素吸蔵成分(ОСC)への言及は、多数の価電子状態を有し、酸化条件下で酸素もしくは亜酸化窒素等の酸化体と活発に反応することができるか、または還元条件下で一酸化炭素(CO)もしくは水素等の還元体と反応することができる実体を言う。適切な酸素吸蔵成分の例は、セリアを含む。プラセオジミアもまた、ОСCとして含めることができる。ウォッシュコート層へのОСCの送達は、例えば、混合酸化物の使用によって達成することができる。例えば、セリアは、セリウムとジルコニウムの混合酸化物、および/またはセリウムと、ジルコニウムと、ネオジムの混合酸化物によって送達することができる。例えば、プラセオジミアは、プラセオジムとジルコニウムの混合酸化物、および/またはプラセオジムと、セリウムと、ランタンと、イットリウムと、ジルコニウムと、ネオジムの混合酸化物によって送達することができる。

10

【0033】

本発明のいくつかの例示的な実施形態を記述する前に、本発明は、以下の記述に記載される構成または工程ステップの詳細に限定されないことが理解される。本発明は、他の実施形態が可能であり、種々の方法で実施または実行することが可能である。

【0034】

図1を見ると、排出処理システム3は、ライン7を通して随意の第1のTWC触媒9に排気を運ぶガソリンエンジン5を備える。いくつかの場合において、第1のTWC触媒は、ライン11を通って排気流を受容する下流のTWC被覆微粒子フィルター13のために他で必要とされるよりも小さいことが可能である。TWC被覆微粒子フィルター13が完全なTWC機能性を提供する場合において、第1のTWCは必要とされなくてもよい。ライン15は、さらなる処理要素および/またはテール管に通じることができ、そしてシステムの外に出ることができる。他の場合において、TWC被覆微粒子フィルター13は、排出要求を満たすために、第1のTWC触媒と併せて作動するように設計されているTWC触媒充填を含有する。

20

【0035】

図2は、TWC触媒セクション32、微粒子フィルターセクション34、随意のNO_xトラップ36、およびSCR38を備える統合排出処理システム30を示す。排気ガス排出流の処理中、排気ガスは、未燃焼炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、および微粒子物質等の排気ガス排出混入物の処理および/または変換のために、エンジンから統合排出処理システムを通って流れる。排気ガスは、順番に、上流のTWC触媒セクション32、微粒子フィルターセクション34、随意のNO_xトラップ36、およびSCR触媒38を通って流れる。代替的な統合システムにおいて、TWC触媒を微粒子フィルター上に被覆することができ、それによって、1つのセクションを排除することができる。

30

【0036】

良好な活性および長い寿命を示すTWC触媒は、高表面積の耐熱性金属酸化物支持体、例えば、高表面積アルミナ被覆等上に配置される1つ以上の白金族金属(例えば、白金、パラジウム、ロジウム、レニウム、およびイリジウム)を含む。支持体は、耐熱性セラミックもしくは金属ハニカム構造を含むモノリス担体、または適切な耐熱性材料の球体もしくは突出した短いセグメント等の耐熱性粒子等の、適切な担体または基板上に搬送される。耐熱性金属酸化物支持体は、ジルコニア、チタニア、アルカリ土類金属酸化物、例えば、バリア、カルシア、もしくはストロンチア、または最も一般的には希土類金属酸化物、例えば、セリア、ランタナ、および2つ以上の希土類金属酸化物の混合物等の材料によって、熱分解に対して安定化されてもよい。例えば、米国特許第4,171,288号(Keith)を参照。TWC触媒はまた、酸素吸蔵成分を含むように作成することもできる。

40

【0037】

触媒ウォッシュコート層における「支持体」への言及は、会合、分散、含浸、または他

50

の適切な方法によって、貴金属、安定剤、助触媒、結合剤等を受容する材料を指す。支持体の例としては、高表面積耐熱性金属酸化物、および酸素吸蔵成分を含有する複合材料とを含むがこれらに限定されない。高表面耐熱性金属酸化物支持体とは、20より大きい細孔および広い細孔分布を有する支持体粒子を指す。高表面積耐熱性金属酸化物支持体、例えば「ガンマアルミナ」または「活性アルミナ」とも呼ばれるアルミナ支持体材料は、典型的には1グラムあたり60平方メートル(「 m^2/g 」)を超える、しばしば最大約 $200m^2/g$ 以上のBET表面積を示す。そのような活性アルミナは、通常、アルミナのガンマおよびデルタ相の混合物であるが、かなりの量のエータ、カッパー、およびシータアルミナ相を含有してもよい。所与の触媒中の触媒成分のうちの少なくともいくつかに對する支持体として、活性アルミナ以外の耐熱性金属酸化物を使用することができる。例えば、バルクセリア、ジルコニア、アルファアルミナ、および他の材料が、そのような使用に對して既知である。これらの材料の多くは、活性アルミナよりもかなり低いBET表面積を有するという欠点があるが、その欠点は、結果として生じる触媒のより大きな耐久性によって相殺される傾向がある。「BET表面積」は、 N_2 吸収によって表面積を判定するためのBrunauer、Emmett、Teller方法を指すその通常の意味を有する。

10

【0038】

1つ以上の実施形態は、アルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-セリア-ジルコニア、ランタナ-アルミナ、ランタナ-ジルコニア-アルミナ、バリア-アルミナ、バリアランタナ-アルミナ、バリアランタナ-ネオジミアアルミナ、およびアルミナ-セリアから成る群から選択される活性化合物を含む高表面積耐熱性金属酸化物支持体を含む。酸素吸蔵成分を含有する複合材料の例としては、セリア-ジルコニアおよびセリア-ジルコニア-ランタナを含むがこれらに限定されない。「セリア-ジルコニア複合材料」への言及は、いずれの成分の量をも指定することなく、セリアおよびジルコニアを含む複合材料を意味する。適切なセリア-ジルコニア複合材料は、例えば、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、またはさらに95%のセリア含有量を有する複合材料を含むがこれらに限定されない。ある特定の実施形態は、支持体が、100%の名目上のセリア含有量(すなわち、>99%純度)を有するバルクセリアを含むことを提供する。1つ以上の実施形態において、支持体材料は、触媒の酸素吸蔵容量を最大にするために、実質的にアルミナを含まない。「実質的にアルミナを含まない」への言及は、アルミナが、触媒材料の合計充填の5%を超えない量で存在することを意味する。所望される通り、触媒材料は、アルミナを完全に含まないことができ、すなわち、アルミナがないことが可能である。

20

【0039】

本明細書で使用される場合、ゼオライト等の分子ふるいは、微粒子の形態で触媒貴金属を支持し得る材料を言い、材料は、実質的に均一な細孔分布を有し、平均細孔径は、20より大きくない。触媒ウォッシュコート層における「非ゼオライト支持体」への言及は、分子ふるいまたはゼオライトでなく、会合、分散、含浸、または他の適切な方法によって、貴金属、安定剤、助触媒、結合剤等を受容する材料を言う。そのような支持体の例としては、高表面積耐熱性金属酸化物を含むがこれに限定されない。

30

【0040】

「含浸された」への言及は、貴金属含有溶液が支持体の細孔内に入ることを意味する。詳細な実施形態において、貴金属の含浸は、初期湿潤によって達成され、ここで希釀された貴金属含有溶液の体積は、支持体本体の細孔容積とおよそ等しい。初期湿潤含浸は、概して、支持体の細孔系全体にわたる前駆物質の溶液の実質的に均一な分布につながる。「密接な接触」への言及は、直接接触する、および/またはOSCがPd成分の前に酸素成分に接触するように実質的に近接する、同じ支持体上のそのような接触(例えば、PdおよびOSC)での有効量の成分を有することを含む。

40

【0041】

50

TWC触媒材料は、白金族金属および酸素吸蔵成分複合材料を含む第1のウォッシュコートを含むことができる。随意に、フィルターは、何らかの白金族金属含有ウォッシュコートの前に、セリアと、随意に、ランタン、ジルコニウム、プラセオジム、イットリウム、およびネオジムから成る群から選択される安定剤とを含む下地ウォッシュコートで被覆することができる。酸素吸蔵成分は、0.5～4.0 g / in³ (30.5 g / L ~ 24.4 g / L) の範囲の量で存在することができる。一実施形態は、アルミナを実質的に含まないTWC触媒材料を提供する。別の実施形態は、TWC触媒材料がNO_xトラップ成分を含まないことを提供する。さらに別の実施形態において、TWC触媒材料は、完全有用寿命のエージング後に、少なくとも200 mg / L の酸素を吸蔵する。

【0042】

10

ゾーン区分実施形態において、触媒微粒子フィルターは、両方ともパラジウム成分を含む上流ゾーンおよび下流ゾーンを含み、上流ゾーンは、下流ゾーン内のパラジウム成分の量よりも多い量のパラジウム成分を含む。一実施例は、上流ゾーン内に20～100 g / ft³ (0.7～3.5 g / L) のパラジウムがあり、下流には1～20 g / ft³ あることを提供する。

【0043】

微粒子トラップ

微粒子トラップへの言及は、直噴ガソリンエンジンにおける燃焼反応によって生成される微粒子を捕捉するようにサイズ決定および構成されるフィルターを意味する。微粒子の捕捉は、例えば、微粒子（または煤）フィルターの使用によって、微粒子の流れの方向の変化が排気流から微粒子を脱落させるような内部蛇行状経路を有するフロースルーベース板の使用によって、波形金属担体等の金属基板の使用によって、または当業者には既知の他の方法によって、起こり得る。排気流から粒子を落とすことができる粗面を伴う管等の、他の濾過デバイスが適切であってもよい。屈曲のある管もまた適切であり得る。

20

【0044】

フィルターに関して、図3は、微粒子フィルターに適した例示的な壁流フィルター基板の斜視図を示す。TWCまたは酸化触媒組成物を支持するのに有用な壁流基板は、基板の縦軸（または軸長）に沿って延在する、複数の微細な、実質的に平行なガス流路を有する。典型的に、各流路は、基板本体の一端で遮断され、交互の流路は反対側の端面で遮断される。そのようなモノリス担体は、断面1平方インチあたり最大約300の流路（またはセル）を含有してもよいが、それよりかなり少ない数が使用されてもよい。例えば、担体は、約7～300、より一般的には約200～300の1平方インチあたりのセル数（「cells」）を有してもよい。セルは、長方形、正方形、円形、橢円形、三角形、六角形、または他の多角形である断面を有することができる。壁流基板は、典型的に、0.008～0.016インチの壁厚を有する。特定の壁流基板は、0.010～0.012インチの壁厚を有する。被覆がフィルターの軸帳に沿って提供されるように、軸方向のゾーン区分が所望され得る。入口側において、上流端54から測定されると、被覆は、最大50%の軸長（例えば、1～49.9%、または10～45%）、50～75%の軸長、またはさらに100%の軸長まで伸長してもよい。出口側において、下流端56から測定されると、被覆は、最大50%の軸長（例えば、1～49.9%、または10～45%）、50～75%の軸長、またはさらに100%の軸長まで伸長してもよい。

30

【0045】

40

図3および4は、複数の流路52を有する壁流フィルター基板50を示す。流路は、フィルター基板の内壁53によって管状に囲まれる。基板は、入口または上流端54および出口または下流端56を有する。交互の流路は、入口54および出口56で対向する碁盤の目状を形成するように、入口端において入口栓58で塞がれ、出口端において出口栓60で塞がれる。ガス流62は、上流端54において、塞がれていないチャネル入口64を通って入り、出口栓60によって止められ、（多孔性である）チャネル壁53を通って出口側66へと拡散する。フィルターの入口側の被覆とは、ガス流62が最初に入口被覆に接触するように、被覆が壁53上または壁53内に存在することを意味する。フィルター

50

の出口側の被覆とは、ガス流 6 2 が入口被覆の後に出入口被覆に接触するように、被覆が壁 5 3 上または壁 5 3 内に存在することを意味する。ガスは、入口栓 5 8 のために、壁の入口側に戻ることはできない。

【 0 0 4 6 】

壁流フィルター基板を、董青石、アルミナ、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、ムライト等のセラミック様材料で、または耐熱性金属で構成することができる。壁流基板はまた、セラミック繊維複合材料から形成されてもよい。特定の壁流基板は、董青石、炭化ケイ素、およびチタン酸アルミニウムから形成される。そのような材料は、排気流の処理で遭遇する環境、特に高温に耐えることができる。

【 0 0 4 7 】

本発明のシステムで使用するための壁流基板は、薄い多孔性の壁で囲まれたハニカム（モノリス）を含むことができ、流体流は、大きすぎる背圧または圧力の増加を引き起こすことなく、そこを通って物品を通過する。システムで使用されるセラミック壁流基板は、少なくとも 40 %（例えば、40 ~ 70 %）の多孔度を有する材料で形成することができる。有用な壁流基板は、10 ミクロン以上の全体平均細孔径を有することができる。ある特定の壁流基板は、30 μm を超えない第1の平均細孔径と、30 μm を下回らない第2の平均細孔径とを有する非対称細孔径分布を有する。特定の実施形態において、基板は、少なくとも 55 % の多孔度、ならびに 10 ~ 30 ミクロンの範囲の第1の平均細孔径および 31 ~ 100 ミクロンの範囲の第2の平均細孔径を有することができる。これらの多孔度およびこれらの平均細孔径を伴う基板が、後述する技術で被覆される時、適切なレベルの TWC 組成物を、優れた炭化水素、CO、および / または NO_x 変換効率を達成するように基板上に充填することができる。これらの基板は、依然として、触媒充填にかかわらず、適切な排気フロー特性、すなわち容認可能な背圧を保持することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

本発明で使用される多孔性壁流フィルターは、要素の壁が、1つ以上の触媒材料をフィルター上に有する、またはフィルター内に含有するという点において触媒される。触媒材料は、要素壁の入口側のみ、出口側のみ、または入口および出口側の両方に存在してもよく、あるいは壁自体が、触媒材料の全てまたは一部から成ってもよい。本発明は、要素の入口および / または出口壁上での、触媒材料の1つ以上のウォッシュコート、ならびに触媒材料の1つ以上のウォッシュコートの組み合わせの使用を含む。

【 0 0 4 9 】

壁流フィルターを TWC または酸化触媒組成物で被覆するために、基板の上部がスラリーの表面のちょうど上方に位置するように、基板は、触媒スラリーの一部に垂直に浸漬される。このようにして、スラリーは、各ハニカム壁の入口面に接触するが、各壁の出口面に接触することはできないように妨げられる。試料は、スラリー中に約 30 ~ 60 秒間放置される。フィルターは、スラリーから除去され、過剰スラリーは、最初に、チャネルから排出するようにされ、次いで、（スラリー浸透の方向に対して）圧縮空気で吹き、次いで、スラリー浸透の方向から真空にすることによって、壁流フィルターから除去される。この技術を使用することによって、触媒スラリーは、フィルターの壁に浸透するが、過度の背圧が完了フィルター中に蓄積する程度までには、細孔は閉塞されない。本明細書で使用される場合、用語「浸透する」は、フィルター上の触媒スラリーの分散を記述するために使用される場合、触媒組成物がフィルターの壁全体にわたって分散されることを意味する。

【 0 0 5 0 】

被覆フィルターは、典型的に、約 100 で乾燥し、より高い温度（例えば、300 ~ 450 および最大 590 ）で焼成される。焼成後、触媒充填を、フィルターの被覆重量および非被覆重量の計算によって判定することができる。当業者には明らかなように、被覆スラリーの固形分を変化させることによって、触媒充填を変更することができる。代替的に、被覆スラリーにおいてフィルターの繰り返し浸漬を行うことができ、続いて、上述のように過剰スラリーを除去することができる。

【0051】

金属基板に関して、有用な基板は、1つ以上の金属または金属合金で構成されてもよい。金属担体は、波形シートまたはモノリス形態等の種々の形で利用されてもよい。特定の金属支持体は、チタンまたはステンレス鋼等の耐熱金属および金属合金、ならびに鉄が大きな、または主な成分である他の合金を含む。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うちの1つ以上を含有してもよく、これらの金属の総量は、合金の少なくとも15重量%、例えば、10~25重量%のクロム、3~8重量%のアルミニウム、および最大20重量%のニッケルを有利に含んでもよい。合金はまた、マンガン、銅、バナジウム、チタン等の、少量または微量の1つ以上の他の金属を含有してもよい。担体の表面上に酸化層形成することによって、合金の腐食に対する耐性を向上させるために、金属担体の表面は、高温で、例えば、1000で酸化されてもよい。そのような高温で誘発された酸化は、担体の触媒材料の粘着性を増強させ得る。

10

【0052】

触媒複合材料ウォッシュコートの調製

触媒複合材料は、単一層状または多数の層状で形成されてもよい。いくつかの場合において、触媒材料の1つのスラリーを調製し、担体上で多数の層を形成するためにこのスラリーを使用することが適切であり得る。複合材料は、当技術分野において既知の工程によって容易に調製することができる。代表的な工程を以下に記載する。本明細書で使用する場合、用語「ウォッシュコート」は、処理されるガス流が通過するのを可能とするのに十分に多孔性であるハニカム型の担体部材の基板担体材料に適用される触媒材料または他の材料の薄い粘着性の被覆分野におけるその通常の意味を有する。したがって、「ウォッシュコート層」は、支持体粒子で構成される被覆として定義される。「触媒ウォッシュコート層」は、触媒成分で含浸される支持体粒子で構成される被覆である。

20

【0053】

触媒複合材料は、担体上に層状で容易に調製することができる。特定のウォッシュコートの第1の層では、ガンマアルミナ等の高表面積耐熱性金属酸化物の微粉粒子が、適切な媒体中、例えば、水中でスラリー化される。貴金属（例えば、パラジウム、ロジウム、白金、および/またはそれらの組み合わせ）、安定剤、および/または助触媒等の成分を取り込むために、そのような成分は、水溶性または水分散性化合物または複合物の混合物としてスラリーに取り込まれてもよい。典型的に、パラジウムが所望される場合、パラジウム成分は、耐熱性金属酸化物支持体、例えば、活性アルミナ上で成分の分散を達成するために、化合物または複合物の形態で利用される。用語「パラジウム成分」とは、その焼成または使用の際に、触媒的に活性な形態、通常、金属または金属酸化物に分解するか、そうでなければ変換する何らかの化合物、複合物等を意味する。金属成分の水溶性化合物もしくは水分散性化合物または複合体は、金属成分を耐熱性金属酸化物支持体粒子上に含浸または堆積するために使用される液体媒体が、触媒組成物中に存在し得る金属もしくはその化合物もしくはその複合物または他の成分と不利に反応せず、加熱および/または真空を適用すると、揮発または分解によって金属成分から除去されることが可能な限り、使用することができる。いくつかの場合において、触媒が使用され、動作時に遭遇する高温にさらされるまで、液体の除去の完了は起こらない場合がある。概して、経済および環境様の両方の観点から、貴金属の可溶性化合物または複合物の水溶液が利用される。例えば、適切な化合物は、硝酸パラジウムまたは硝酸ロジウムである。

30

【0054】

本発明の積層触媒複合材料の任意の層を調製する適切な方法は、所望の貴金属化合物（例えば、パラジウム化合物）の溶液と、微粉化された高表面積耐熱性金属酸化物支持体、例えば、被覆可能なスラリーを形成するために後に水と組み合わせて湿潤固体を形成するために、溶液の実質的に全てを吸収するのに十分に乾燥しているガンマアルミナ等の少なくとも1つの支持体との混合物を調製することである。1つ以上の実施形態において、スラリーは、酸性であり、例えば、約2から約7未満のpHを有する。スラリーのpHは、適量の無機酸または有機酸のスラリーへの添加によって低下させてもよい。酸および原材

40

50

料の適合性が考慮される場合、両方の組み合わせを使用することができる。無機酸は、硝酸を含むがこれに限定されない。有機酸は、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタミン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、酒石酸、クエン酸等を含むがこれらに限定されない。その後、所望される場合、酸素吸収成分の水溶性または水分散性化合物、例えば、セリウム-ジルコニウム複合体、安定剤、例えば、酢酸バリウム、および助触媒、例えば、硝酸ランタンをスラリーに添加してもよい。

【0055】

一実施形態において、スラリーは、その後、平均直径で約30ミクロン未満、すなわち、約0.1～15ミクロンの粒径を有する固体の実質的に全てをもたらすように粉碎される。粉碎は、ボールミル、サーチュラーミル、または他の同様の機器で達成されてもよく、スラリーの固形分は、例えば、約20～60重量%、より具体的には、約30～40重量%であってもよい。

10

【0056】

追加の層、すなわち、第2および第3の層を調製して、担体上への第1の層の堆積のために上述した方法と同じ方法で、第1の層上に堆積されてもよい。

【実施例】

【0057】

以下の非限定的な実施例は、本発明の種々の実施形態を例示するのに用いられるものとする。実施例のそれぞれにおいて、担体は、董青石である。

【0058】

20

実施例1

比較

1 g / in³ (61 g / L) のウォッシュコート充填を伴うハニカムフロースルーベース板上の三元変換 (TWC) 触媒を調製した。フロースルーベース板は、4.66 * 5" のサイズ、300 / 12 cpsi、1.4 L 容積、30 g / ft³ 白金族金属 (PGM)、および0 / 27 / 3 のPt / Pd / Rh のPGM比率を有した。

【0059】

実施例2

基板壁内に三元変換 (TWC) 触媒を有する低多孔度の粒子フィルターを、1 g / in³ (61 g / L)、2 g / in³ (122 g / L) (2 g / in³)、および3 g / in³ (183 g / L) のウォッシュコート充填で調製した。フィルター基板は、4.66 * 5" のサイズ、300 / 12 cpsi、1.4 L 容積、30 g / ft³ 白金族金属 (PGM)、および0 / 27 / 3 のPt / Pd / Rh のPGM比率を有した。フィルター基板は、45% の多孔度および13 μm の平均細孔径を有した。

30

【0060】

実施例3

基板壁内に三元変換 (TWC) 触媒を有する高多孔度の粒子フィルターを、1 g / in³ (61 g / L)、2 g / in³ (122 g / L)、および3 g / in³ (183 g / L) のウォッシュコート充填で調製した。フィルター基板は、4.66 * 5" のサイズ、300 / 12 cpsi、1.4 L 容積、30 g / ft³ 白金族金属 (PGM)、および0 / 27 / 3 のPt / Pd / Rh のPGM比率を有した。フィルター基板は、65% の多孔度および20 μm の平均細孔径を有した。

40

【0061】

実施例4

それぞれ1 g / in³ (61 g / L) を有する実施例1、2、および3の複合体を、2% O₂、10% H₂O、および残りの割合のN₂で900°の熱水オーブンエージング下で4時間エージングした。New European Drive Cycle (NEDC) 条件と、密結合位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う1.6 L エンジン下で、PMPプロトコルを使用して微粒子数を測定した(表1)。非メタン炭化水素 (NMHC)、全炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、およびNO_xの排出も

50

また測定した（表1）。

【0062】

【表1】

	実施例1 比較	実施例2(低多孔度)	実施例3(高多孔度)	Euro6 基準
微粒子数 (#/km)	1.61E+12	1.91E+11	7.08E+11	6.00E+11*
NMHC (g/km)	0.06	0.155	0.134	0.068
THC (g/km)	0.069	0.169	0.146	0.1
CO/10 (g/km)	0.0313	0.07	0.0585	0.1
NOx (g/km)	0.124	0.244	0.228	0.060

*European Commissionによって提唱される通り。

【0063】

実施例2および3の被覆フィルターに対するTWC触媒効率は、比較実施例1と比較して有意に低い。しかしながら、実施例1の比較フロースルーベースは、濾過効率を示さない。1 g / in³ (61 g / L) のウォッシュコート充填での実施例2の低多孔度フィルターは、Euro6基準を満たした。実施例2および3の背圧を、NEDCのEUDCセグメント中に評価した。実施例2に対する背圧は、実施例3と比較して有意に高かった。

【0064】

実施例5

様々なウォッシュコート充填での実施例2の複合体を、1000 の発熱エージング下で80時間エージングした。New European Drive Cycle (NEDC) 条件と、密結合位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う1.6 L エンジン下で、PMPプロトコルを使用して微粒子数を測定した（表2a）。微粒子量、全炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、およびNOxの排出もまた測定した（表2a）。

【0065】

【表2a】

	実施例3 1g/in ³ (61g/L)	実施例3 2g/in ³ (122g/L)	実施例3 3g/in ³ (183g/L)	Euro6 基準
微粒子数 (#/km)	4.09E+12	1.30E+11	8.3E+10	6.00E+11*
微粒子量 (g/km)	0.0005	0.0006	0.0007	0.0045
HC (g/km)	0.335	0.294	0.269	0.1
CO/10 (g/km)	0.1744	0.1585	0.1366	0.1
NOx (g/km)	0.425	0.385	0.289	0.060

*European Commissionによって提唱される通り。

【0066】

ウォッシュコート充填を増加させることにより、高多孔度フィルターは、Euro6微粒子数規制より十分低くなった。フィルターの全ての微粒子排出は、Euro6基準を容

易に満たした。より多いウォッシュコート充填は、排出、特に、 NO_x を減少させた。2 g / in³充填での高多孔度フィルターの実施例3に対する背圧は、実施例2で提供されたような低多孔度の非被覆フィルターと同様であった。

【0067】

実施例3の高多孔度フィルターの充填の多孔度の4.66 × 4.5"のフィルター基板もまた、1000の発熱エージング下で80時間エージングし、それらの酸素吸蔵容量を試験した。表2bは、501 / 26.1 kg / hでの前部 / 後部センサー遅延時間過濃 / 希薄に基づいて計算された、データの要約を提供する。

【0068】

【表2b】

10

	実施例3 1g/in ³ (61g/L)	実施例3 2g/in ³ (122g/L)	実施例3 3g/in ³ (183g/L)
酸素吸蔵 (mg)	12.0	20.9	28.9

【0069】

ウォッシュコート充填の増加は、酸素吸蔵容量もまた増加させる。

20

【0070】

実施例6

1 g / in³ (122 g / L) および 3 g / in³ (183 g / L) を有する被覆フィルターを、60 g / ft³貴金属を有するフロースルー基板上の密結合のTWC触媒と組み合わせた。これらを、フロースルー基板 (CC) 上に密結合のTWC触媒のみを有するか、またはアンダーフロア (UF) TWCと組み合わせてフロースルー基板上に密結合のTWC触媒を有する、比較システムとともに、CO₂排出に対して試験した。アンダーフロア位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う2.0 Lエンジンに関する個々のNEDC評価結果を、表3に提供する。

【0071】

30

【表3】

CO ₂ 排出 (g/km)	CC+実施例 31g/in ³ (61g/L)	CC+実施例 33g/in ³ (183g/L)	CCのみ	CC+UF TWC
試験#1	186.89	183.04	186.5	183.16
試験##2	184.03	182.9	185.97	184.3
試験##3	182.39	184.4	185.04	182.23
試験##4	180.82	182.7	-	-
試験##5	181.6	-	-	-

40

【0072】

TWC触媒のみのシステムと比較して、被覆微粒子フィルターと組み合わせた密結合のTWC触媒に対する同様のレベルのCO₂排出は、NEDCテスト条件下で燃料に不利な条件を示さなかった。

【0073】

実施例7

50

実施例 3 の 2 g / in^3 (122 g / L) 充填を添加して、実施例 6 のシステムを、次いで、 1000 の発熱エージング下で 80 時間エージングした。New European Drive Cycle (NEDC) 条件と、アンダーフロア位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う 2.0 L エンジン下で、全炭化水素 (HC) 、一酸化炭素 (CO) 、および NO_x を測定した (表 4)。

【0074】

【表 4】

	CC+実施例 3 1 g/in^3 (61 g/L)	CC+実施例 3 2 g/in^3 (122 g/L)	CC+実施例 3 3 g/in^3 (183 g/L)	CCのみ	CC+UF
HC (g/km)	0.0428	0.0411	0.0370	0.0472	0.0283
CO/10 (g/km)	0.0579	0.0601	0.0592	0.0640	0.0444
NOx (g/km)	0.0498	0.0459	0.0449	0.0615	0.0343

【0075】

アンダーフロー (UF) TWC または被覆微粒子フィルターの添加は、システムが Euro 6 排出基準を満たすことを可能にした。

【0076】

実施例 8

密結合位置にある 60 g / ft^3 白金族金属 TWC 触媒および 3 g / in^3 被覆微粒子フィルターのシステムを、 1000 発熱エージング下で 80 時間エージングし、 2.0 L エンジンを使用して、繰り返し NEDC テスト下で試験した。表 5 は、3 回の試験後の被覆フィルターに対する微粒子数を示す。次いで、この被覆フィルターを、約 130 km / h の最大速度を有し、 700 に到達する、15 分の模擬ハイウェイ走行、多重加速、および燃料削減の再生活性にさらした。次いで、NEDC テストを、さらに 4 回繰り返した。

【0077】

【表 5】

微粒子数 (#/km)	実施例 3 g/in^3 (g/L)
試験##1	$2.53\text{E}+11$
試験##2	$4.96\text{E}+10$
試験##2	$2.00\text{E}+10$
再生事象。	
試験##1b	$2.35\text{E}+11$
試験##2b	$4.89\text{E}+10$
試験##3 b	$2.68\text{E}+10$
試験##4 b	$1.68\text{E}+10$

【0078】

表 5 は、微粒子フィルターの濾過効率が経時的に向上したことを示す。加えて、被覆フィルターを予想ハイウェイ走行条件下で再生できることが示されている。再生事象後、HC、CO、または NO_x 変換に影響を及ぼさないことを示す排出データもまた得られた。

【0079】

10

20

30

40

50

実施例 9

実施例 3 の様々な充填の被覆微粒子フィルターを、アンダーフロア位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う 2.0 L エンジンを使用して、繰り返し N E D C テスト下で試験した。表 6 は、被覆フィルターに対する微粒子数を示す。

【 0 0 8 0 】

【 表 6 】

	CC+実施例 3 1g/in ³ (61g/L)	CC+実施例 3 2g/in ³ (122g/L)	CC+実施例 3 3g/in ³ (183g/L)
試験##1	6.74E+11	3.33E+11	2.35E+11
試験##2	5.26E+11	7.08E+10	4.89E+10
試験##3	5.76E+11	-	2.68E+10
試験##4	5.52E+11	-	1.68E+10

10

20

30

【 0 0 8 1 】

ウォッシュコート充填が増加すると、アンダーフロア位置にある高多孔度フィルターの濾過効率は向上した。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 0

基板壁上または基板壁内に三元変換 (T W C) 触媒を有する触媒粒子フィルターを、様々なゾーン区分構成の 2 g / in³ (1 2 2 g / L) のウォッシュコート充填で調製した。非被覆フィルター基板は、 2 0 μ m の平均細孔径を有し、 4 . 6 6 * 5 " のサイズ、 3 0 0 / 1 2 c p s i 、 1 . 4 L 容積を有した。ウォッシュコートは、 6 0 g / ft³ 白金族金属 (P G M) および 0 / 5 7 / 3 の P t / P d / R h の P G M 比率を含有した。表 7 は、実施例 1 0 A 、 1 0 B 、および 1 0 C のウォッシュコートと、非被覆フィルターと比較した、結果として生じるフィルターとの要約を提供する。多孔度に関して、前部、中央部、および後部を含むフィルターのセクションを試験した。中央部は、基板全体のごく一部であった。フィルターの多孔度は、通常、前部および後部の多孔度測定の平均から得られる。非対称粒径分布を有した、実施例 1 0 C で列挙した d 5 0 および d 9 0 粒径について、それらは、 2 つの单峰性分布の和に相当する。

【 0 0 8 3 】

【表7】

	実施例 10A	実施例 10B	実施例 10C	非被覆フィルタ
ウォッシュユート充填 g/in ³ (g/L)	2(122)	2(122)	2(122)	—
粒子特性	単一平均サイズ 実質的に対称な 分布	単一平均サイズ 実質的に対称な 分布	2つの平均サイ ズ 非対称分布	—
ウォッシュユート粒子 d50 (μ m) 頻度	2.04 94 最大=94	2.04 94 最大=94	3.19 95 最大=99	—
ウォッシュユート粒子 d90 (μ m) 頻度	5.48 45	5.48 45	16.37 48	—
ゾーン区分	100%入口 100%出口	50%入口 50%出口	100%入口 100%出口	—
多孔度 完全多孔度 前部 (30 μ m より大きい細 孔の多孔度寄 与)	57.0% (5.7%)	58.8% (7.4%)	59.5% (4%)	62.5% (9.7%)
完全多孔度 中央部 (30 μ m より大きい 細孔の多孔度 寄与)	56.5% (5.1%)	54.4% (5.0%)	61.2% (4.1%)	63.5% (10.1%)
完全多孔度 後部 (30 μ m より大きい細 孔の多孔度寄 与)	57.5% (5.8%)	58.1% (7.2%)	60.9% (3.7%)	63.0% (10.6%)

【0084】

実施例 11

実施例 10 の触媒フィルターを、1000 の発熱エージング下で 80 時間エージングした。New European Drive Cycle (NEDC) 条件と、密結合位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う 1.6 L エンジン下で、PMPP プロトコルを使用して微粒子数を測定した (表8)。微粒子量、全炭化水素 (HC

10

20

30

40

50

)、一酸化炭素(CO)、およびNO_xの排出もまた測定した(表8)。多孔度の背圧への影響を図5に提供する。

【0085】

【表8】

	実施例10A	実施例10B	実施例10C	Euro6 基準
微粒子数(#/km)	3.97E+12	1.81E+11	1.73E+11	6.00E+11*
NMHC(g/km)	0.098	0.095	0.092	0.068
THC(g/km)	0.109	0.106	0.103	0.1
CO/10(g/km)	0.0982	0.0955	0.0903	0.1
NOx(g/km)	0.106	0.102	0.093	0.060

*European Commissionによって提唱される通り。

【0086】

表8のデータは、2つの平均粒径を有し、入口で100%被覆され、出口で100%被覆されるウォッシュコートを有する実施例10Cのより高い多孔度の触媒フィルターが、実施例10Aと比較して、一定の全充填で、より低いNO_x、CO、およびHC変換を提供することを示す。実施例10Cのウォッシュコートで濾過効率もまた向上する。

【0087】

実施例12

基板壁上または基板壁内に三元変換(TWC)触媒を有する触媒粒子フィルターを、様々なゾーン区分構成の2g/in³(122g/L)のウォッシュコート充填で調製した。非被覆フィルター基板は、20μmの平均細孔径を有し、4.66*5"のサイズ、300/12cpsi、1.4L容積を有した。ウォッシュコートは、60g/ft³白金族金属(PGM)、および0/57/3のPt/Pd/RhのPGM比率を含有した。表9は、実施例12A、12B、12C、および12Dのウォッシュコートと、結果として生じるフィルターとの要約を提供する。非被覆フィルターは、表7に示したものである。多孔度に関して、前部、中央部、および後部を含むフィルターのセクションを試験した。中央部は、基板全体のごく一部であった。フィルターの多孔度は、通常、前部および後部の多孔度測定の平均から得られる。非対称粒径分布を有する、実施例12A、12B、12C、および12Dで列挙したd₅₀およびd₉₀粒径に関して、それらは、2つの単峰性分布の和に相当する。

【0088】

10

20

30

【表9】

	実施例 12A	実施例 12B	実施例 12C	実施例 12D
ウォッシュコート充填 g/in ³ (g/L)	2(122)	2.5(152.5)	2(122)	2.5(152.5)
粒子特性 2つの平均サイズ 非対称分布	2つの平均サイズ 非対称分布	2つの平均サイズ 非対称分布	2つの平均サイズ 非対称分布	2つの平均サイズ 非対称分布
ウォッシュコート粒子 d50 (μm) 頻度	2.23	2.23	2.23	2.23
ウォッシュコート粒子 d90 (μm) 頻度	6.6	6.	6.6	6.6
ゾーン区分 50%入口 50%出口	50%入口 50%出口	50%入口 50%出口	100%入口 100%出口	100%入口 100%出口
多孔度 完全多孔度 前部 (30μm より大きい細孔の多孔度寄与)	61.2% (5.3%)	62.4% (4.8%)	60.4% (5.5%)	60.0% (3.7%)
完全多孔度 中央部 (30μm より大きい細孔の多孔度寄与)	56.4% (2.7%)	61.9% (3.1%)	60.1% (5.4%)	60.1% (3.2%)
完全多孔度 後部 (30μm より大きい細孔の多孔度寄与)	61.7% (6.0%)	62.4% (4.8%)	61.7% (5.9%)	59.9% (4.0%)

10

20

30

40

【0089】

実施例 13

実施例 12 の触媒フィルターを、1000 の発熱エージング下で 80 時間エージングする。New European Drive Cycle (NEDC) 条件と、密結合位置にあるガソリン直噴エンジンの下流に位置する複合体を伴う 1.6 L エンジン下で、PMF プロトコルを使用して微粒子数を測定する。微粒子量、全炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、および NO_x の排出もまた測定する。

【0090】

実施例 14

50

触媒材料を有する粒子フィルターを、第1の入口コートおよび第2の入口コートの2つのコートを使用して調製する。三元変換(TWC)触媒複合材料は、上流ゾーンが下流ゾーンよりも多くのパラジウムを有するように、パラジウムを含有する。コートを以下の通りに調製する。

【0091】

第1の入口コート

第1の入口コートに存在する成分は、45重量%のセリアおよびパラジウムを有するセリア-ジルコニア複合材料である。第1の入口コートは、フィルターの全長に沿って提供される。被覆後、フィルターおよび第1の入口コートを乾燥し、次いで、550の温度で1時間焼成する。

10

【0092】

第2の入口コート

第2の入口コートは、上流ゾーンを形成するように、上流端から開始してフィルターの長さに沿って、浸漬として、またはウォッシュコートスラリーとして適用される、パラジウムを含む。適用後、フィルターおよび第1の入口コートおよび第2の入口コートを乾燥し、次いで、550の温度で1時間焼成する。

【0093】

実施例15

触媒材料を有する粒子フィルターを、入口コートおよび出口コートの2つのコートを使用して調製する。三元変換(TWC)触媒複合材料は、パラジウムおよびロジウムを含有する。コートを以下の通りに調製する。

20

入口コート

【0094】

第1の入口コートに存在する成分は、パラジウムであり、このコートはセリアを含まない。被覆後、フィルタープラス入口コートを乾燥し、次いで、550の温度で1時間焼成する。

【0095】

出口コート

出口コートは、ロジウムと、45重量%のセリアを有するセリア-ジルコニア複合材料とを含む。適用後、フィルターおよび入口コートと出口コートを乾燥し、次いで、550の温度で1時間焼成する。

30

【0096】

実施例16

触媒材料を有する粒子フィルターを、入口コートおよび出口コートの2つのコートを使用して調製する。三元変換(TWC)触媒複合材料は、白金およびロジウムを含有する。コートを以下の通りに調製する。

入口コート

【0097】

第1の入口コートに存在する成分は、白金と、NO_x捕捉材料としてのバリウムである。被覆後、フィルタープラス入口コートを乾燥し、次いで、550の温度で1時間焼成する。

40

【0098】

出口コート

出口コートは、ロジウムと、45重量%のセリアを有するセリア-ジルコニア複合材料とを含む。適用後、フィルタープラス入口コートおよび出口コートを乾燥し、次いで、550の温度で1時間焼成する。

【0099】

実施例17

触媒材料を有する粒子フィルターを、入口コートおよび出口コートの2つのコートを使用して調製する。三元変換(TWC)触媒複合材料は、白金およびパラジウムを含有する

50

。コートを以下の通りに調製する。

【0100】

入口コート

第1の入口コートに存在する成分は、パラジウムであり、このコートはセリアを含まない。被覆後、フィルタープラス入口コートを乾燥し、次いで、550 の温度で1時間焼成する。

【0101】

出口コート

出口コートは、白金と、45重量%のセリアを有するセリア-ジルコニア複合材料と、炭化水素捕捉材料であるゼオライトとを含む。適用後、フィルタープラス入口コートおよび出口コートを乾燥し、次いで、550 の温度で1時間焼成する。

10

【0102】

実施例18

触媒材料を有する粒子フィルターを、1つの入口コートを使用して調製する。入口コートは、第1の平均粒径が30 μm 以下であり、第2の粒径が30 μm を超えるような、二峰性粒径分布を有する。粒子フィルターは、第1の平均細孔径が30 μm 以下であり、第2の細孔径が30 μm を超えるような、二峰性細孔径分布を有する。

【0103】

実施例19

触媒材料を有する粒子フィルターを、2つの入口コートを使用して調製する。第1の入口コートは、第1の単峰性粒径分布を有し、平均粒径は30 μm 以下であり、上流端から入口の50%に沿って被覆される。第2の入口コートは、第2の単峰性粒径分布を有し、平均粒径は30 μm を超え、フィルターの全長を被覆される。粒子フィルターは、第1の平均細孔径が30 μm 以下であり、第2の細孔径が30 μm 以上を超えるような、二峰性細孔径分布を有する。

20

【0104】

実施例20

実施例5の粒子フィルターを、第3の単峰性粒径分布を有し、平均粒径は約15 μm であり、上流端から入口の50%に沿って被覆される第2の入口コートを使用してさらに調製した。

30

【0105】

実施例21

比較

触媒材料を有する粒子フィルターを、入口コートおよび出口コートの2つのコートを使用して調製する。三元変換(TWC)触媒材料を、単峰性粒径分布を有し、平均粒径は3.5 μm である、パラジウム、ロジウム、アルミナ、およびセリア-ジルコニアのウォッシュコートから形成する。コートを以下の通りに調製する。

【0106】

入口コート

フィルターの入口側を、0.5 g / in³の充填で、TWC触媒材料ウォッシュコートで被覆する。被覆後、フィルターおよび入口コートを乾燥し、次いで、550 の温度で1時間焼成する。

40

【0107】

出口コート

フィルターの出口側を、入口側と同じウォッシュコートおよび充填で被覆する。適用後、フィルターおよび入口コートと出口コートを乾燥し、次いで、550 の温度で1時間焼成する。

【0108】

実施例22

比較

50

触媒材料を有する粒子フィルターを、1つの入口コートを使用して調製する。三元変換(TWC)触媒複合材料を、単峰性粒径分布を有し、平均粒径は3.5μmである、パラジウム、ロジウム、アルミナ、およびセリア-ジルコニアのウォッシュコートから形成する。入口コートを以下の通りに調製する。

入口コート

【0109】

フィルターの入口側を、1.0g/in³の充填で、TWCウォッシュコートで被覆する。被覆後、フィルターおよび入口コートを乾燥し、次いで、550°の温度で1時間焼成する。

【0110】

実施例23

三元変換(TWC)触媒材料を有する粒子フィルターを、1つの入口コートを使用して調製する。入口コートを、0.5~4.0g/in³の範囲の量のウォッシュコートから形成し、ウォッシュコートは、パラジウム、ロジウム、およびセリア-ジルコニアを含む。このウォッシュコートは、全触媒材料充填のうち最大5重量%のアルミナのみが存在するように、実質的にアルミナを含まない。

【0111】

実施例24

三元変換(TWC)触媒材料を有する粒子フィルターを、2つの入口コートを使用して調製する。第1の入口コートを、0.25~2.0g/in³の範囲の量のウォッシュコートから形成し、ウォッシュコートは、パラジウムおよびセリア-ジルコニアを含む。第2の入口コートを、0.25~2.0g/in³の範囲の量のウォッシュコートから形成し、ウォッシュコートは、ロジウムと、第1の入口コートのセリア-ジルコニアと同じであるか、または異なるかのいずれかであるセリア-ジルコニアと、を含む。両方のウォッシュコートは、全触媒材料充填のうち最大5重量%のアルミナのみが存在するように、実質的にアルミナを含まない。

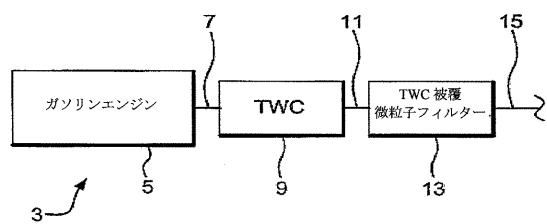
【0112】

「1つの実施形態」、「ある特定の実施形態」、「1つ以上の実施形態」、または「実施形態」への本明細書全体を通しての言及は、実施形態に関連して記述される特定の特徴、構造、材料、または特性が、本発明の少なくとも1つの実施形態に含まれることを意味する。したがって、本明細書全体を通して種々の場所における、「1つ以上の実施形態において」、「ある特定の実施形態において」、「一実施形態において」、または「実施形態において」等のフレーズの出現は、本発明の同じ実施形態を必ずしも言及しているわけではない。さらに、特定の特徴、構造、材料、または特性は、1つ以上の実施形態において、任意の適切な方法で組み合わされてもよい。

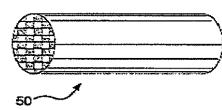
【0113】

本発明を、上述した実施形態およびその修正を具体的に参照して記述した。第三者が本明細書を読み理解する際に、さらなる修正および変更が生じ得る。全てのそのような修正および変更は、それらが本発明の範囲内にある限り包含されることが意図される。

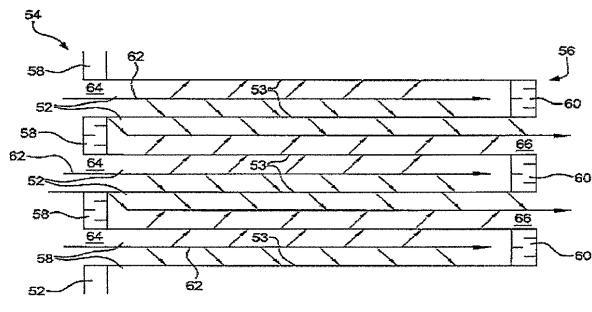
【図 1】



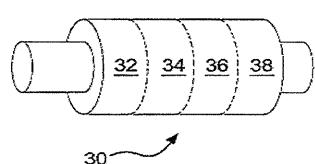
【図 3】



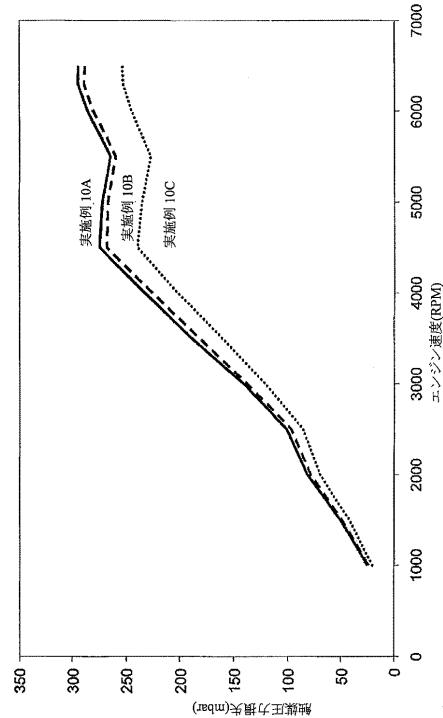
【図 4】



【図 2】



【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/032978
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
F01N 3/20(2006.01)i, B01D 53/94(2006.01)i, F01N 3/10(2006.01)i		
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) F01N 3/20; B01D 53/34; F01N 3/10; B01J 23/63; B01D 53/94; B01D 53/92; F01N 3/035		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: uncoat, catalyst, catalytic, pore, porous		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006-0133969 A1 (ANDREW CHIFFEY et al.) 22 June 2006 See paragraphs 02,08,32 and claim 1.	1-3, 11-15
A	US 2003-0180197 A1 (JOHN, G. NUNAN) 25 September 2003 See paragraphs 14, 16 and claim 23.	1-3, 11-15
A	JP 2007-283289 A (NGK INSULATORS LTD) 01 November 2007 See page 9 and claims 1, 2.	1-3, 11-15
A	US 2009-0288402 A1 (VOSS KENNETH E. et al.) 26 November 2009 See page 9, claim 21 and figures 8, 9.	1-3, 11-15
<input 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 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		
Date of the actual completion of the international search 22 DECEMBER 2011 (22.12.2011)		Date of mailing of the international search report 22 DECEMBER 2011 (22.12.2011)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Noh Dae Hyun Telephone No. 82-42-481-5637

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2011/032978			
Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)					
<p>This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely: 2. <input type="checkbox"/> Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically: 3. <input checked="" type="checkbox"/> Claims Nos.: 4-10 because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a). 					
Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)					
<p>This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims. 2. <input type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.: 4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 					
<p>Remark on Protest</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee. </td> </tr> <tr> <td style="width: 15%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation. </td> </tr> <tr> <td style="width: 15%; vertical-align: top;"> <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees. </td> </tr> </table>			<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.	<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.	<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.					
<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.					
<input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2011/032978

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006-0133969 A1	22.06.2006	AU 2002-334197 B2 CA 2464751 A1 EP 1440303 A1 EP 1458476 A1 JP 04-001865 B2 JP 2005-507474 A JP 2005-507498 A KR 10-0902272 B1 KR 10-0947811 B1 US 2005-0016164 A1 US 2005-0064599 A1 US 2009-0007727 A1 US 7439070 B2 US 7820448 B2 US 7832203 B2 WO 03-037507 A1 WO 03-038405 A1	16.08.2007 08.05.2003 28.07.2004 22.09.2004 31.10.2007 17.03.2005 17.03.2005 10.06.2009 15.03.2010 27.01.2005 24.03.2005 08.01.2009 21.10.2008 26.10.2010 16.11.2010 08.05.2003 08.05.2003
US 2003-0180197 A1	25.09.2003	US 2005-0037921 A1 US 7041622 B2 US 7563746 B2	17.02.2005 09.05.2006 21.07.2009
JP 2007-283289 A	01.11.2007	EP 1842591 A1 US 2007-0224092 A1 US 7951338 B2	10.10.2007 27.09.2007 31.05.2011
US 2009-0288402 A1	26.11.2009	CN 101918112 A EP 2231311 A2 JP 2011-506827 A KR 10-2010-0101143 A US 2009-0158719 A1 WO 2009-076574 A2	15.12.2010 29.09.2010 03.03.2011 16.09.2010 25.06.2009 18.06.2009

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 23/46 (2006.01)	B 0 1 J 23/46	3 1 1 A
B 0 1 J 23/63 (2006.01)	B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
B 0 1 J 29/068 (2006.01)	B 0 1 J 29/068	A
B 0 1 J 35/04 (2006.01)	B 0 1 J 35/04	3 0 1 E
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/04	3 0 1 L
	B 0 1 J 37/02	3 0 1 L

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100100354

弁理士 江藤 聰明

(72)発明者 アルノルト, ミルコ

ドイツ、3 0 1 7 3、ハノーファー、アン、デア、ティーフェンリーデ、4 5

(72)発明者 ズィームント, シュテファン

ドイツ、D - 3 0 9 8 2、パテンゼン、ダムトルフェルト、1 4

(72)発明者 ズィアニ, アティリオ

ドイツ、3 0 1 6 3、ハノーファー、ズィーテン、シュトラーセ、9

(72)発明者 ヴァサーマン, クヌート

アメリカ合衆国、ニュージャージー州、0 8 5 4 0、プリンストン、セイア ドライブ、5 8

F ターム(参考) 3G090 AA03 BA01 EA02

3G091 AA02 AA17 AA24 AB03 AB05 AB06 AB13 BA01 GA06 GA16
 GB03X GB04X GB05W GB06W GB07W GB09X GB10X HA15 HA16 HA47
 4D048 AA06 AA13 AA18 AB05 BA03X BA08X BA11X BA19X BA30X BA31X
 BA33X BA41X BA42X BB02 BB14 BB16 BB17 CC32 CC34 CC41
 DA03 DA11 DA20 EA04
 4G169 AA03 BA01B BA07B BB06B BC43B BC51B BC71B BC72B BC75B CA02
 CA03 CA09 DA06 EA27 EB18X EB18Y EC17X EC17Y EC27 EC29
 FA03 FB15 FB19 FC08