

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7391045号
(P7391045)

(45)発行日 令和5年12月4日(2023.12.4)

(24)登録日 令和5年11月24日(2023.11.24)

| | | |
|-------------------------|---------------|---------|
| (51)国際特許分類 | F I | |
| B 0 1 J 23/63 (2006.01) | B 0 1 J 23/63 | A Z A B |
| B 0 1 J 35/10 (2006.01) | B 0 1 J 35/10 | 3 0 1 F |
| B 0 1 J 37/02 (2006.01) | B 0 1 J 37/02 | 3 0 1 D |
| B 0 1 D 53/94 (2006.01) | B 0 1 D 53/94 | 2 2 2 |
| B 0 1 D 39/14 (2006.01) | B 0 1 D 53/94 | 2 4 5 |
| 請求項の数 12 (全40頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-------------------|----------------------------------|----------|---|
| (21)出願番号 | 特願2020-563812(P2020-563812) | (73)特許権者 | 505470786 ビーエーエスエフ コーポレーション アメリカ合衆国、ニュージャージー州、 07932、フローラム パーク、パーク アヴェニュー、100 |
| (86)(22)出願日 | 平成31年2月4日(2019.2.4) | (74)代理人 | 100100354 弁理士 江藤 聡明 |
| (65)公表番号 | 特表2021-512790(P2021-512790 A) | (72)発明者 | ヴァルツ, フロリアン ドイツ、30173 ハノーファー、ゼ リヒマンアレー 1 |
| (43)公表日 | 令和3年5月20日(2021.5.20) | (72)発明者 | シアニ, アッティリオ 中国、201206 シャンハイ、ルー チャオ ロード ナンバー239 |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP2019/052635 | (72)発明者 | シュミッツ, トマス ドイツ、30173 ハノーファー、ゼ 最終頁に続く |
| (87)国際公開番号 | WO2019/149929 | | |
| (87)国際公開日 | 令和1年8月8日(2019.8.8) | | |
| 審査請求日 | 令和4年2月1日(2022.2.1) | | |
| (31)優先権主張番号 | 18155095.5 | | |
| (32)優先日 | 平成30年2月5日(2018.2.5) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁(EP) | | |

(54)【発明の名称】 改善されたフィルタ特性を有する四元変換触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガソリンエンジンの排ガス流を処理するための四元変換触媒を調製するための方法であって、該触媒が、

入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材であって、前記複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを有する入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを有する出口通路とを有する、多孔質壁流フィルタ基材、を有し；

前記多孔質内壁の細孔内及び前記多孔質内壁の表面において、前記表面は前記多孔質内壁と前記通路の間の界面を画定し、前記触媒が、酸素吸蔵化合物と耐火性金属酸化物に担持された白金族金属を有する三元変換触媒コーティングを含み；

前記多孔質内壁の細孔内において、前記三元変換触媒コーティングは、インウォールコーティングとして存在し、前記多孔質内壁の表面上において、前記三元変換触媒コーティングは、オンウォールコーティングとして存在し；

前記三元変換触媒コーティングの他に、前記触媒は、前記多孔質内壁の細孔内にさらなるコーティングを含まず、前記多孔質内壁の表面上にさらなるコーティングを含まないこと；

前記方法が、以下を含む；

(i) 入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔

質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を提供すること、前記複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを有する入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを有する出口通路とを含み、前記内壁は、9から22マイクロメートルの範囲の平均気孔径を有し、前記内壁の平均気孔率は、20から75%の範囲にある；

(i i) 前記三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むウォッシュコートスラリーを提供すること、前記粒子は、11から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、(i i) は；

(i i . 1) 耐火性金属酸化物担体に白金族金属の源を含浸させ；

前記耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの1つ以上と混合し、前記三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、21マイクロメートルを超える体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し；及び、

前記スラリーを粉砕し、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、

(i i . 1) による前記スラリーを粉砕することが、前記スラリーの40から60質量%を粉砕して第1のスラリーを得ること、ここで第1のスラリーに含まれる粒子が、16から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第2のスラリーを得ること、ここで第2のスラリーに含まれる粒子が、4から8マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、及び前記第1のスラリーと前記第2のスラリーを混合することを含む；

(i i . 2) 前記酸素吸蔵化合物に白金族金属源を含浸させ；

前記酸素吸蔵化合物上に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの1つ以上と混合し、前記三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、11から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し；及び、

前記スラリーを粉砕し、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有する；

(i i . 3) (i i . 1) から得られたスラリーと(i i . 2) から得られたスラリーとを混合し、前記三元変換触媒コーティングの源を含むウォッシュコートスラリーを得ること、

を含み；

(i i i) (i) で提供された多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁を(i i) で提供されたウォッシュコートスラリーの粒子でコーティングすること；
を特徴とする、方法。

【請求項2】

前記四元変換触媒は、総担持量 $l (total)$ が 0.1 から $5 g / in^3$ の範囲の三元変換触媒コーティングを有し、前記総担持量は、 $l (in - wall coating)$ と $l (on - wall coating)$ の合計であり、ここで $l (in - wall coating)$ はインウォールコーティングの担持量であり、 $l (on - wall coating)$ はオンウォールコーティングの担持量である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

95から100質量%の範囲の前記四元変換触媒は、前記多孔質壁流フィルタ基材及び前記三元変換触媒コーティングで構成されている、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記インウォールコーティングを有する前記多孔質内壁は、20から99%の範囲の相対平均気孔率を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

前記壁流フィルタ基材は、基材軸方向長さの x % の入口コーティング長さで前記三元変換触媒コーティングを有し、ここで $0 < x < 100$ であり；及び前記壁流フィルタ基材は、基材の軸方向長さの y % の出口コーティング長さで前記三元変換触媒コーティングを構成し、ここで $0 < y < 100$ であり； $x + y > 0$ である、請求項1～4のいずれか1項に

10

20

30

40

50

記載の方法。

【請求項 6】

前記三元変換触媒コーティングは、1つ以上の白金族金属を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記三元変換触媒インウォールコーティングは、酸素吸蔵化合物を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記三元変換触媒コーティングは、耐火性金属酸化物担体を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記三元変換触媒コーティングは、促進剤を有する、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

前記三元変換触媒コーティングは、請求項 8 による耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属；請求項 7 による酸素吸蔵化合物上に担持された白金族金属、及び請求項 9 による促進剤を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

(i i . 1) による前記スラリーを粉砕することが、前記スラリーの 45 から 55 質量 % を粉砕して第 1 のスラリーを得ること、ここで前記第 1 のスラリーに含まれる粒子が、17 から 21 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第 2 のスラリーを得ること、ここで前記第 2 のスラリーに含まれる粒子が、4.5 から 7 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、及び前記第 1 のスラリーと前記第 2 のスラリーを混合することを含み、及び / 又は、(i i . 2) による前記スラリーを粉砕することが、前記スラリーの 40 から 60 質量 % を粉砕して第 1 のスラリーを得ること、ここで前記第 1 のスラリーに含まれる粒子が、16 から 21 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第 2 のスラリーを得ること、ここで前記第 2 のスラリーに含まれる粒子が、4 から 8 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、及び前記第 1 のスラリーと前記第 2 のスラリーを混合することを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

(i i i) により、(i) で提供された多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁を (i i) で提供されたウォッシュコートスラリーの粒子でコーティングすることが、前記多孔質壁流フィルタ基材を前記ウォッシュコートスラリーに浸漬すること、前記多孔質壁流フィルタ基材を前記ウォッシュコートスラリーに一定時間で曝すこと、及び前記ウォッシュコートスラリーから前記多孔質壁流フィルタ基材を取り出すことを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガソリンエンジンの排ガス流の処理のための四元変換触媒に関し、前記触媒は、インウォールコーティングとオンウォールコーティングを有する多孔質壁流フィルタ基材を含む。さらに、本発明は、前記触媒を調製するための方法に関する。さらに、本発明は、前記触媒を含む排ガス処理システムに関する。

【背景技術】

【0002】

四元変換 (F W C) 触媒は、将来の厳しい排出粒子数規制 (ユーロ 6 c) に準拠するように、それぞれのエンジンから排出される粒子状物質をフィルタリングするためにガソリン用途に使用することができる。現在の最先端の F W C 触媒では、未処理基材の背圧上昇

10

20

30

40

50

を最小限に抑えるために、触媒ウォッシュコートがフィルタ壁中に適用されている（完全なインウォールコーティング）。US 2012/124974 A1は、壁流基材を含む触媒を開示しており、該触媒は、基材壁を透過するコーティングと、基材壁の上に配置されるコーティングとを含む。しかしながら、上述のようなフィルタ壁に触媒ウォッシュコートを備えた触媒を記載しているUS 2012/124974 A1の唯一の例は、1ウォッシュコート構成を示す（比較）実施例1のみである。所望の粒子ろ過効率を達成するためには、粒子フィルタに適用される触媒担持量は、通常変化され、特に、より高いろ過効率を達成するために、より高い触媒担持量が使用される。さらに、所望のろ過率は、フィルタの新鮮な状態ですでに達成されている必要があり、したがって、車両での使用中にフィルタ上に蓄積する灰や煤がないことが必要である。しかしながら、より高い触媒担持量は、後処理システム内の背圧の上昇をもたらす、車両のFWCの寿命中に生じる背圧の急激な上昇をもたらす。このような急な背圧上昇は、車両の出力や燃費の低下のために回避する必要がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】US 2012/124974 A1

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

従って、本発明の目的は、改善された粒子ろ過効率を示し、同時に背圧上昇がないか、又は適度な程度の上昇しかない四元変換触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

驚くべきことに、本発明によるガソリンエンジンの排ガス流処理のための四元変換触媒は、背圧上昇がないか、あるいは適度な程度の上昇しか示さずに、粒子ろ過効率を向上させることが明らかになった。

【0006】

したがって、本発明は、ガソリンエンジンの排ガス流を処理するための四元変換触媒に関し、該触媒は、

30

入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を含み、該複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み；

多孔質内壁の細孔内、及び多孔質内壁と通路との間の界面を画定する多孔質内壁の表面上において、触媒が、酸素吸蔵化合物及び耐火性金属酸化物に担持された白金族金属を含む三元変換触媒コーティングを含み；

多孔質内壁の細孔内において、三元変換触媒コーティングはインウォールコーティングとして存在し、多孔質内壁の表面上において、三元変換触媒コーティングはオンウォールコーティングとして存在し；

40

前記三元変換触媒コーティングの他に、触媒は、多孔質内壁の細孔内にさらなるコーティングを含まず、多孔質内壁の表面上にさらなるコーティングを含まない。

【0007】

本発明の文脈において、「多孔質内壁の表面」という用語は、壁の「裸の」又は「むき出しの」又は「空白の」表面、すなわち、表面が汚染される可能性のある任意の不可避な不純物を除いて、壁の材料からなる未処理状態の壁の表面、と理解されるべきである。

【0008】

特に、本発明の四元変換触媒は、新鮮な触媒、すなわち、ガソリンエンジンの排ガス流の処理に曝されていない触媒である。

【0009】

50

好ましくは、四元変換触媒に含まれる三元変換触媒コーティングは、総担持量 l (total) が 0.1 から 5 g/in^3 の範囲内、より好ましくは 0.5 から 4 g/in^3 の範囲内、より好ましくは 0.8 から 3 g/in^3 の範囲内で存在し、ここで総担持量は、 l (in-wall coating) と l (on-wall coating) の合計であり、 l (in-wall coating) はインウォールコーティングの担持量であり、 l (on-wall coating) はオンウォールコーティングの担持量である。

【0010】

好ましくは、触媒において、インウォールコーティングの担持量、 l (in-wall coating) に対するオンウォールコーティングの担持量、 l (on-wall coating) として規定される担持比、すなわち l (on-wall coating) : l (in-wall coating) として規定される前記担持比は、 $1 : 99$ から $50 : 50$ の範囲内、より好ましくは $2 : 98$ から $35 : 65$ の範囲内、より好ましくは $5 : 95$ から $20 : 80$ の範囲内である。

10

【0011】

好ましくは、 95 から 100 質量%、より好ましくは 98 から 100 質量%、より好ましくは 99 から 100 質量%、より好ましくは 99.5 から 100 質量%、より好ましくは 99.9 から 100 質量% の四元変換触媒は、多孔質壁流フィルタ基材及び三元変換触媒コーティングで構成されている。

【0012】

好ましくは、本発明による四元変換触媒は、壁流フィルタ基材と三元変換触媒コーティングで構成されている。

20

【0013】

三元変換触媒コーティングは、インウォールコーティングとオンウォールコーティングで構成されていることが好ましい。

【0014】

したがって、本発明は、ガソリンエンジンの排ガス流を処理するための四元変換触媒に関し、該触媒は、入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を含み、該複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み；

30

多孔質内壁の細孔内、及び多孔質内壁と通路との間の界面を画定する多孔質内壁の表面上、触媒が、酸素吸蔵化合物及び耐火性金属酸化物に担持された白金族金属を含む三元変換触媒コーティングを含み；

多孔質内壁の細孔内において、三元変換触媒コーティングはインウォールコーティングとして存在し、多孔質内壁の表面上において、三元変換触媒コーティングはオンウォールコーティングとして存在し；

三元変換触媒コーティングの他に、触媒は、多孔質内壁の細孔内にさらなるコーティングを含まず、多孔質内壁の表面上にさらなるコーティングを含まず、

四元変換触媒は、総担持量 l (total) が 0.1 から 5 g/in^3 の範囲内、より好ましくは 0.5 から 4 g/in^3 の範囲内、より好ましくは 0.8 から 3 g/in^3 の範囲内で三元変換触媒コーティングを含み、ここで総担持量は、 l (in-wall coating) と l (on-wall coating) の合計であり、 l (in-wall coating) はインウォールコーティングの担持量であり、 l (on-wall coating) はオンウォールコーティングの担持量であり、触媒において、インウォールコーティングの担持量、 l (in-wall coating) に対するオンウォールコーティングの担持量、 l (on-wall coating) として規定される担持比、すなわち l (on-wall coating) : l (in-wall coating) として規定される前記担持比は、 $1 : 99$ から $50 : 50$ の範囲内、より好ましくは $2 : 98$ から $35 : 65$ の範囲内、より好ましくは $5 : 95$ から $20 : 80$ の範囲内であり、 95 から 100 質量%、より好ましくは 98 から 100 質量%、より好ましくは 99

40

50

から100質量%、より好ましくは99.5から100質量%、より好ましくは99.9から100質量%の四元変換触媒は、多孔質壁流フィルタ基材及び三元変換触媒コーティングで構成されている。

【0015】

本発明の文脈において、インウォールコーティングを有する多孔質内壁は、好ましくは20から99%の範囲、より好ましくは50から98%の範囲、より好ましくは75から97%の範囲の相対平均気孔率を有し、相対平均気孔率は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔率に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔率として定義され、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される。より好ましくは、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔率は、20から75%の範囲、より好ましくは30から70%の範囲、より好ましくは40から65%の範囲にあり、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される。

10

【0016】

インウォールコーティングを有する多孔質内壁が、10から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から19.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは14から18マイクロメートルの範囲の相対平均気孔径を有することが好ましく、ここで、相対平均気孔径は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔径に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔径として定義され、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定される。より好ましくは、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔径は、9.5から21.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から20マイクロメートルの範囲、より好ましくは13.5から18.5マイクロメートルの範囲であり、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定される。

20

【0017】

本発明によると、壁流フィルタ基材は、基材軸方向長さのx%の入口コーティング長さで三元変換触媒コーティングを有していることが好ましく、ここで $0 < x < 100$ であり；及び、壁流フィルタ基材は、基材の軸方向長さのy%の出口コーティング長さで三元変換触媒コーティングを有していることが好ましく、ここで $0 < y < 100$ であり； $x + y > 0$ である。

【0018】

より好ましくは $0 < x < 100$ 、より好ましくは $50 < x < 100$ 、より好ましくは $75 < x < 100$ 、より好ましくは $90 < x < 100$ 、より好ましくは $95 < x < 100$ 、より好ましくは $99 < x < 100$ 、及び $0 < y < 5$ 、より好ましくは $y = 0$ である。代替的に、より好ましくは、 $0 < y < 100$ 、より好ましくは $50 < y < 100$ 、より好ましくは $75 < y < 100$ 、より好ましくは $90 < y < 100$ 、より好ましくは $95 < y < 100$ 、より好ましくは $99 < y < 100$ 、及び、 $0 < x < 5$ 、より好ましくは $x = 0$ である。さらなる代替として、より好ましくは、 $0 < x < 100$ 、より好ましくは $10 < x < 90$ 、より好ましくは $20 < x < 80$ 、より好ましくは $30 < x < 70$ 、より好ましくは $40 < x < 60$ 、より好ましくは $45 < x < 55$ 、及び $0 < y < 100$ 、より好ましくは $10 < y < 90$ 、より好ましくは $20 < y < 80$ 、より好ましくは $30 < y < 70$ 、より好ましくは $40 < y < 60$ 、より好ましくは $45 < y < 55$ である。

30

40

【0019】

したがって、本発明は、ガソリンエンジンの排ガス流を処理するための四元変換触媒に関し、該触媒は、入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を含み、複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み；

多孔質内壁の細孔内、及び多孔質内壁と通路との間の界面を画定する表面に、触媒が、酸素吸蔵化合物及び耐火性金属酸化物に担持された白金族金属を含む三元変換触媒コーティングを含み；

多孔質内壁の細孔内において、三元変換触媒コーティングはインウォールコーティング

50

として存在し、多孔質内壁の表面において、三元変換触媒コーティングはオンウォールコーティングとして存在し；

三元変換触媒コーティングの他に、触媒は、多孔質内壁の細孔内にさらなるコーティングを含まず、多孔質内壁の表面上にさらなるコーティングを含まず、

インウォールコーティングを有する多孔質内壁は、20から99%の範囲、より好ましくは50から98%の範囲、より好ましくは75から97%の範囲の相対平均気孔率を有し、ここで、相対平均気孔率は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔率に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔率として定義され、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定され、

インウォールコーティングを有する多孔質内壁が、10から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から19.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは14から18マイクロメートルの範囲の相対平均気孔径を有し、相対平均気孔径は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔径に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔径として定義され、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定され、

壁流フィルタ基材は、基材軸方向長さのx%の入口コーティング長さで三元変換触媒コーティングを有し、ここで $0 < x < 100$ であり；及び壁流フィルタ基材は、基材の軸方向長さのy%の出口コーティング長さで三元変換触媒コーティングを有し、ここで $0 < y < 100$ であり； $x + y > 0$ である。

【0020】

壁流基材の材料に関しては、材料が触媒の意図する用途に適していれば、特に制限はない。好ましくは、壁流基材は、コーディエライト、炭化ケイ素、又はチタン酸アルミニウムを含み、より好ましくは、それらからなる。

【0021】

好ましくは、三元変換触媒コーティングは、炭化水素(HC)酸化成分、一酸化炭素(CO)酸化成分、及び窒素酸化物(NO_x)還元成分を含む。

【0022】

好ましくは、三元変換触媒コーティングは、1つ以上の白金族金属、より好ましくは1つ以上のルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ及びイリジウム、より好ましくは1つ以上のパラジウム、ロジウム、プラチナ、より好ましくは1つ以上のパラジウム及びロジウム、より好ましくはパラジウム及びロジウムを含む。

【0023】

好ましくは、三元変換触媒のインウォールコーティングは、酸素吸蔵化合物を含む。

【0024】

より好ましくは、酸素吸蔵化合物はセリウム、より好ましくは、酸化セリウム、酸化セリウムを含む酸化物の混合物、及びセリウムを含む混合酸化物の1つ以上を含み、セリウムを含む混合酸化物は、好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、ランタン、及びプラセオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、及びランタンのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、及びランタンを含む。さらに、セリウムを含む酸素吸蔵化合物は、2つ以上の異なる混合酸化物を含んでよく、これらの混合酸化物のそれぞれは、セリウムと、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、ランタン、及びプラセオジムのうちの1つ以上を含むことができる。

【0025】

より好ましくは、酸素吸蔵化合物は、0.05から1.5ml/gの範囲、より好ましくは0.1から1.0ml/gの範囲、より好ましくは0.15から0.8ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は、本明細書の参考例1に従って決定される。

【0026】

三元変換触媒コーティングは耐火性金属酸化物担体を含むことが好ましい。

【0027】

より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は、アルミニウムを含み、より好ましくは、酸

10

20

30

40

50

化アルミニウム、酸化アルミニウムを含む酸化物の混合物、及びアルミニウムを含む混合酸化物のうちの1つ上を含み、アルミニウムを含む混合酸化物は、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、セリウム、ランタン、バリウム、及びネオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は、酸化アルミニウム、より好ましくは、ガンマ酸化アルミニウムを含む。

【0028】

より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は、0.05から1.5ml/gの範囲、より好ましくは0.1から1.0ml/gの範囲、より好ましくは0.15から0.8ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は、本明細書の参考例1に従って決定される。

【0029】

好ましくは、三元変換触媒コーティングは、促進剤を含む。本発明の文脈で使用される時「促進剤」という用語は、全体的な触媒活性を促進する化合物に関する。より好ましくは、促進剤は、ジルコニウム、バリウム、ストロンチウム、ランタン、ネオジウム、イットリウム、及びプラセオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、促進剤は、ジルコニウム及びバリウムのうちの1つ以上を含む。より好ましくは、促進剤は、酸化バリウムと酸化ストロンチウムの混合物、及びバリウムとストロンチウムの混合酸化物のうちの1つ以上を含み、より好ましくは、それらである。

【0030】

したがって、本発明は、ガソリンエンジンの排ガス流を処理するための四元変換触媒に関し、該触媒は、入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を含み、複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み；

多孔質内壁の細孔内、及び多孔質内壁と通路との間の界面を画定する多孔質内壁の表面上に、触媒が、酸素吸蔵化合物及び耐火性金属酸化物に担持された白金族金属を含む三元変換触媒コーティングを含み；

多孔質内壁の細孔内において、三元変換触媒コーティングはインウォールコーティングとして存在し、多孔質内壁の表面において、三元変換触媒コーティングはオンウォールコーティングとして存在し；

三元変換触媒コーティングの他に、触媒は、多孔質内壁の細孔内にさらなるコーティングを含まず、多孔質内壁の表面上にさらなるコーティングを含まず、

三元変換触媒コーティングは、1つ以上の白金族金属、より好ましくはルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ及びイリジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム、ロジウム及びプラチナのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム及びロジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム及びロジウムを含み、

三元変換触媒インウォールコーティングは、酸素吸蔵化合物を含み、より好ましくは、酸素吸蔵化合物はセリウムを含み、より好ましくは、酸化セリウム、酸化セリウムを含む酸化物の混合物、及びセリウムを含む混合酸化物の1つ以上を含み、セリウムを含む混合酸化物は、好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジウム、ランタン、及びプラセオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジウム、及びランタンのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジウム、及びランタンを含み、

三元変換触媒コーティングは耐火性金属酸化物担体を含み、より好ましくは、アルミニウムを含む耐火性金属酸化物担体は、より好ましくは、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムを含む酸化物の混合物、及びアルミニウムを含む混合酸化物のうちの1つ以上を含み、

アルミニウムを含む混合酸化物は、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、セリウム、ランタン、バリウム、及びネオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は、酸化アルミニウム、より好ましくは、ガンマ酸化アルミニウムを含み、三元変換触媒コーティングは、促進剤を含み、

10

20

30

40

50

より好ましくは、インウォールコーティングを有する多孔質内壁が、20から99%の範囲、より好ましくは50から98%の範囲、より好ましくは75から97%の範囲の相対平均気孔率を有し、相対平均気孔率は、インウォールコーティングを含まない内壁の平均気孔率に対するインウォールコーティングを含む内壁の平均気孔率として規定され、平均気孔率は、本明細書の参考例3にしたがって決定され、

より好ましくは、インウォールコーティングを有する多孔質内壁が、10から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から19.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは14から18マイクロメートルの範囲の相対平均気孔径を有し、相対平均気孔径は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔径に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔径として定義され、平均気孔径は、本明細書の参考例3にしたがって決定される。

10

【0031】

好ましくは、三元変換触媒コーティングは、上記で定義される耐火性金属酸化物担体上に担持された白金族金属、より好ましくはロジウム；上記で定義される酸素吸蔵化合物に担持された白金族金属、より好ましくはパラジウム；及び上記で定義される促進剤を含む。

【0032】

95から100質量%、より好ましくは98から100質量%、より好ましくは99から100質量%、より好ましくは99.5から100質量%、より好ましくは99.9から100質量%の三元変換触媒は、上記で定義される耐火性金属酸化物担体上に担持された白金族金属、より好ましくはロジウム；上記で定義される酸素吸蔵化合物に担持された白金族金属、より好ましくはパラジウム；及び上記で定義される促進剤を含むことが好ましい。

20

【0033】

より好ましくは、三元変換触媒コーティングは、1から200 g / f t³の範囲、より好ましくは3から180 g / f t³の範囲、より好ましくは4から150 g / f t³の範囲の担持量で耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属と、0.1から3 g / i n³の範囲、より好ましくは0.15から2.5 g / i n³の範囲、より好ましくは0.2から2 g / i n³の範囲の担持量で担持された前記耐火性金属酸化物担体を含み；三元変換触媒コーティングはさらに、1から200 g / f t³、より好ましくは3から180 g / f t³、より好ましくは4から150 g / f t³の範囲の担持量で酸素吸蔵化合物上に担持された白金族金属と、0.1から3 g / i n³の範囲、より好ましくは0.15から2.5 g / i n³、より好ましくは0.2から2 g / i n³の範囲の担持量の前記酸素吸蔵化合物を含み；三元変換触媒コーティングはさらに、0.001から1.0 g / i n³の範囲、より好ましくは0.005から0.5 g / i n³の範囲、より好ましくは0.005から0.2 g / i n³の範囲の担持量で促進剤を含む。

30

【0034】

本発明によると、四元変換触媒は、ガソリンエンジンの下流側においてガソリンエンジンと流体連通する排ガス処理システムに含まれることが好ましい。

【0035】

本発明はさらに、上記のような四元変換触媒を調製するための方法に関するものであり、前記方法は、

40

(i) 入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を提供すること、

該複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み、内壁は、9から22マイクロメートルの範囲の平均気孔径を有し、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定され、内壁の内壁平均気孔率は、20から75%の範囲であり、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される；

(i i) 三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むウォッシュコートスラリーを提供

50

すること、

前記粒子は、11から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $Dv90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $Dv90$ は、参考例4に記載されているように決定される；
(iii) (ii)で提供されるウォッシュコートスラリーの粒子によって、(i)で提供される多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁をコーティングすること、
を含む。

【0036】

好ましくは、(i)による内壁は、11から20.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは13から19マイクロメートルの範囲の平均気孔径を有し、平均気孔径は、本明細書中の参考例3に従って決定される。

【0037】

好ましくは、(i)による内壁の平均気孔率は、30から70%の範囲、より好ましくは40から65%の範囲であり、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される。

【0038】

(ii)による粒子は、11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $Dv90$ を有することが好ましく、体積ベースの粒度分布 $Dv90$ は、参考例4に記載されているように決定される。

【0039】

好ましくは、(iii)で提供されるウォッシュコートスラリーは、参考例5に記載されているように決定された 300 s^{-1} の剪断速度で、5から35 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ の範囲の粘度を有する。この粘度は、調製後のスラリーの粘度である。スラリーが塗布される前に、塗布されたウォッシュコート担持量に合わせて、例えば脱イオン水でそれぞれ希釈することにより、スラリー固体乾燥質量を調整することが考えられる。例えば、粘度を、50から60 g/l の範囲の所望のウォッシュコート担持量に対して最大7 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ の値、又は60から75 g/l の範囲の所望のウォッシュコート担持量に対して最大10 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ の値、又は75から90 g/l の範囲の所望のウォッシュコート担持量に対して最大13 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ の値、又は90 g/l を超える所望のウォッシュコート担持量に対して最大25 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ の値に調整することが考えられる。

【0040】

前記工程の(ii)に関して、(ii)に従ってウォッシュコートスラリーを提供することが、

(ii.1) 耐火性金属酸化物担体に白金族金属源を含浸させ；

耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの一つ以上と混合し、三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、21マイクロメートルを超える体積ベースの粒度分布 $Dv90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $Dv90$ は、参考例4に記載されているように決定され；

前記スラリーを粉砕して、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $Dv90$ を有する；

(ii.2) 酸素吸蔵化合物に白金族金属源を含浸させること；

酸素吸蔵化合物上に担持される白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの一つ以上と混合し、三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $Dv90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $Dv90$ は、参考例4に記載されているように決定され；

前記スラリーを粉砕し、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの

10

20

30

40

50

範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_v90を有する；

(ii.3) (ii.1)から得られたスラリーと(ii.2)から得られたスラリーとを混合し、三元変換触媒コーティングの源を含むウォッシュコートスラリーを得ること、を含む。

【0041】

好ましくは、(ii.1)による前記スラリーを粉砕することが、前記スラリーの40から60質量%、より好ましくは45から55質量%を粉砕して第1のスラリーを得ること、ここで第1のスラリーに含まれる粒子が、16から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは17から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは18から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_v90を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第2のスラリーを得ること、ここで第2のスラリーに含まれる粒子が、4から8マイクロメートル、より好ましくは4.5から7マイクロメートルの範囲、より好ましくは5から6マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_v90を有し、及び前記第1のスラリーと前記第2のスラリーを混合することを含み、好ましくはそれらからなる。

10

【0042】

好ましくは、(ii.2)による前記スラリーを粉砕することが、前記スラリーの40から60質量%、より好ましくは45から55質量%を粉砕して第1のスラリーを得ること、ここで第1のスラリーに含まれる粒子が、16から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは17から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは18から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_v90を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第2のスラリーを得ること、ここで前記第2のスラリーに含まれる粒子が、4から8マイクロメートル、より好ましくは4.5から7マイクロメートルの範囲、より好ましくは5から6マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_v90を有し、及び前記第1のスラリーと前記第2のスラリーを混合することを含み、より好ましくはそれらからなる。

20

【0043】

(ii.1)により、白金族金属は、好ましくはルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ、イリジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム、ロジウム、プラチナのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウムとロジウムのうちの1つ以上、より好ましくはロジウムであり、白金族金属の源は、より好ましくは白金族金属の塩を含み、より好ましくは白金族金属の硝酸塩を含む。

30

【0044】

(ii.1)により、耐火性金属酸化物担体はアルミニウムを含み、より好ましくは、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムを含む酸化物の混合物、及びアルミニウムを含む混合酸化物のうちの1つ以上を含むことが好ましく、アルミニウムを含む混合酸化物は、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、セリウム、ランタン、バリウム、及びネオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は酸化アルミニウム、より好ましくは、ガンマ酸化アルミニウムを含み、耐火性金属酸化物担体は、0.05から1.5ml/gの範囲、より好ましくは0.1から1.0ml/gの範囲、より好ましくは0.15から0.8ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は本明細書の参考例1に従って決定される。

40

【0045】

(ii.1)により、及び、耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属を、補助剤及び促進剤の源の1つ以上と混合する前に、白金族金属の源を含浸させた耐火性金属酸化物の源は、好ましくはガス雰囲気中で、より好ましくは300から590の範囲、より好ましくは300から570の範囲、より好ましくは300から550の範囲のガス雰囲気中で焼成され、ガス雰囲気は、より好ましくは酸素を含む。

【0046】

(ii.1)により、補助剤は、水、ポリアクリレート、メチルセルロース、アルコー

50

ルのうちの1つ以上であることが好ましい。

【0047】

(ii.1)によると、促進剤の源が、ジルコニウムを含む促進剤、バリウムを含む促進剤、ストロンチウムを含む促進剤、ランタンを含む促進剤、ネオジムを含む促進剤、イットリウムを含む促進剤、プラセオジムを含む促進剤のうち1つ以上、より好ましくはジルコニウムを含む促進剤及びバリウムを含む促進剤のうち1つ以上、より好ましくは、ジルコニウムを含む促進剤及びバリウムを含む促進剤の源であることが好ましい。より好ましくは、(ii.1)により、促進剤の源は、それぞれの促進剤元素の塩、より好ましくは、硝酸塩、より好ましくは硝酸ジルコニウム及び硝酸バリウムを含む。

【0048】

(ii.2)により、白金族金属は、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ、及びイリジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム、ロジウム、プラチナのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウムとロジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウムであり、白金族金属の源は、好ましくは白金族金属の塩を含み、より好ましくは白金族金属の硝酸塩を含むことが好ましい。

【0049】

(ii.2)により、酸素吸蔵化合物は、好ましくは、セリウムを含み、より好ましくは、酸化セリウム、酸化セリウムを含む酸化物の混合物、及びセリウムを含む混合酸化物のうちの1つ以上を含み、セリウムを含む混合酸化物は、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、ランタン及びプラセオジムの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム及びランタンを含み、酸素吸蔵化合物は、好ましくは、0.05から1.5 ml/gの範囲、より好ましくは、0.1から1.0 ml/gの範囲、さらに好ましくは、0.15から0.8 ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は参考例1に従って決定される。さらに、セリウムを含む酸素吸蔵化合物は、2つ以上の異なる混合酸化物からなることができ、これらの混合酸化物のそれぞれは、セリウムと、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、ランタン及びプラセオジムのうちの1つ以上を含むことができる。

【0050】

(ii.2)により、及び酸素吸蔵化合物に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの1つ以上と混合する前に、白金族金属の源を含浸させた酸素吸蔵化合物を、好ましくはガス雰囲気中で、より好ましくは300 から590 の範囲、より好ましくは300 から450 の範囲のガス雰囲気中で焼成し、ガス雰囲気は、好ましくは酸素を含む。

【0051】

(ii.2)により、補助剤は、好ましくは水、ポリアクリレート、メチルセルロース、アルコールのうちの1つ以上、より好ましくはオクタノールである。

【0052】

(ii.2)により、促進剤の源は、ジルコニウムを含む促進剤、バリウムを含む促進剤、ストロンチウムを含む促進剤、ランタンを含む促進剤、ネオジムを含む促進剤、イットリウムを含む促進剤、プラセオジムを含む促進剤のうち1つ以上、より好ましくはジルコニウムを含む促進剤とバリウムを含む促進剤のうち1つ以上、より好ましくはジルコニウムを含む促進剤とバリウムを含む促進剤の源であることが好ましい。

【0053】

好ましくは、(ii.2)により、促進剤の源は、それぞれの促進剤元素の塩、より好ましくは硝酸塩、より好ましくは硝酸ジルコニウム及び硝酸バリウムを含む。

【0054】

好ましくは、(i)により、多孔質壁流基材は、コーディエライト、炭化ケイ素、又はチタン酸アルミニウムを含み、より好ましくは、それからなる。

【0055】

10

20

30

40

50

(i i i) により、(i) で提供される多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁を(i i) で提供されるウォッシュコートスラリーの粒子でコーティングすることは、好ましくは、多孔質壁流フィルタ基材をウォッシュコートスラリーに浸漬すること、多孔質壁流フィルタ基材をウォッシュコートスラリーに一定時間、より好ましくは0.5から10秒、より好ましくは1から6秒の範囲で曝すこと、及びウォッシュコートスラリーから多孔質壁流フィルタ基材を取り出すことを含む。

【0056】

より好ましくは、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路はウォッシュコートスラリーに曝され、多孔質壁流フィルタ基材の出口通路はウォッシュコートスラリーに曝されず、入口通路は基材軸方向長さの $x\%$ にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < x < 100$ 、より好ましくは $50 < x < 100$ 、より好ましくは $75 < x < 100$ 、より好ましくは $90 < x < 100$ 、より好ましくは $95 < x < 100$ 、より好ましくは $99 < x < 100$ の範囲内である。あるいは、より好ましくは、多孔質壁流フィルタ基材の出口通路はウォッシュコートスラリーに曝され、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路はウォッシュコートスラリーに曝されず、出口通路が基材軸方向長さの $y\%$ にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < y < 100$ 、より好ましくは $50 < y < 100$ 、より好ましくは $75 < y < 100$ 、より好ましくは $90 < y < 100$ 、より好ましくは $95 < y < 100$ 、より好ましくは $99 < y < 100$ である。さらなる代替として、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路及び出口通路は、より好ましくはウォッシュコートスラリーに曝され、入口通路は、基材軸方向長さの $x\%$ にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < x < 100$ 、より好ましくは $10 < x < 90$ 、より好ましくは $20 < x < 80$ 、より好ましくは $30 < x < 70$ 、より好ましくは $40 < x < 60$ 、より好ましくは $45 < x < 55$ であり、出口通路は、基材の軸方向長さの $y\%$ にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < y < 100$ 、より好ましくは $10 < y < 90$ 、より好ましくは $20 < y < 80$ 、より好ましくは $30 < y < 70$ 、より好ましくは $40 < y < 60$ 、より好ましくは $45 < y < 55$ である。

【0057】

(i i i) により、ウォッシュコートスラリーから取り出された多孔質壁流フィルタ基材は、ガス雰囲気中で、より好ましくは300から590の範囲、より好ましくは400から590の範囲、より好ましくは450から590の範囲の温度のガス雰囲気中で焼成に供されることが好ましく、ガス雰囲気は酸素を含むのが好ましい。

【0058】

したがって、本発明は、好ましくは、上記のように四元変換触媒を調製するための方法に関し、前記方法は、

(i) 入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を提供することであって、該複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み、内壁は、9から22マイクロメートルの範囲の平均気孔径を有し、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定され、内壁の内壁平均気孔率は、20から75%の範囲であり、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される；

(i i) 三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むウォッシュコートスラリーを提供すること、前記粒子は、11から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ は、参考例4に記載されているように決定され、ここで(i i) は；

(i i . 1) 耐火性金属酸化物担体に白金族金属の源を含浸させ；

耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの1つ以上と混合し、三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、21マイクロメートルを超える体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ は、参考例4に記載されているように決定され；及び、

10

20

30

40

50

前記スラリーを粉砕し、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布Dv90を有する；

(ii.2) 酸素吸蔵化合物に白金族金属源を含浸させ；

酸素吸蔵化合物上に担持される白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの1つ以上と混合し、三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布Dv90を有し、体積ベースの粒度分布Dv90は、参考例4に記載されているように決定され；及び、

10

前記スラリーを粉砕し、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布Dv90を有する；

(ii.3) (ii.1)から得られたスラリーと(ii.2)から得られたスラリーとを混合し、三元変換触媒コーティングの源を含むウォッシュコートスラリーを得ること、

を含み；

(iii) (i)で提供された多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁を(ii)で提供されたウォッシュコートスラリーの粒子でコーティングすること、好ましくは、(i)で提供された多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁を(ii)で提供されたウォッシュコートスラリーの粒子でコーティングすることは、多孔質壁流フィルタ基材をウォッシュコートスラリーに浸漬すること、多孔質壁流フィルタ基材をウォッシュコートスラリーに一定時間、より好ましくは0.5から10秒、より好ましくは1から6秒の範囲で曝すこと、及びウォッシュコートスラリーから多孔質壁流フィルタ基材を取り出すことを含み、

20

より好ましくは、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路はウォッシュコートスラリーに曝され、多孔質壁流フィルタ基材の出口通路はウォッシュコートスラリーに曝されず、入口通路は基材軸方向長さのx%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < x < 100$ 、より好ましくは $50 < x < 100$ 、より好ましくは $75 < x < 100$ 、より好ましくは $90 < x < 100$ 、より好ましくは $95 < x < 100$ 、より好ましくは $99 < x < 100$ の範囲内；又は、

30

より好ましくは、多孔質壁流フィルタ基材の出口通路はウォッシュコートスラリーに曝され、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路がウォッシュコートスラリーに曝されず、出口通路が基材軸方向長さのy%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < y < 100$ 、より好ましくは $50 < y < 100$ 、より好ましくは $75 < y < 100$ 、より好ましくは $90 < y < 100$ 、より好ましくは $95 < y < 100$ 、より好ましくは $99 < y < 100$ ；又は、

より好ましくは、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路及び出口通路は、ウォッシュコートスラリーに曝され、入口通路は、基材軸方向長さのx%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < x < 100$ 、より好ましくは $10 < x < 90$ 、より好ましくは $20 < x < 80$ 、より好ましくは $30 < x < 70$ 、より好ましくは $40 < x < 60$ 、より好ましくは $45 < x < 55$ であり、出口通路は、基材の軸方向長さのy%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < y < 100$ 、より好ましくは $10 < y < 90$ 、より好ましくは $20 < y < 80$ 、より好ましくは $30 < y < 70$ 、より好ましくは $40 < y < 60$ 、より好ましくは $45 < y < 55$ である。

40

【0059】

本発明はさらに、四元変換触媒、好ましくは、本発明による及び上述のような四元変換触媒であって、本発明の方法によって及び上述のように、得られ得る若しくは得られる、又は、調製され得る若しくは調製される、四元変換触媒に関する。前記四元変換触媒は、

50

本発明の方法によって、得られ得る若しくは得られる、又は、調製され得る若しくは調製されることがより好ましく、前記方法は、(i)、(ii)及び(iii)から構成される。

【0060】

本発明はさらに、ガソリンエンジンの下流で、ガソリンエンジンと流体連通する排ガス処理システムに関し、このシステムは、本発明による四元変換触媒を含む。好ましくは、ガソリンエンジンは、ガソリン直噴エンジンである。好ましくは、ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、及び微粒子を含む。より好ましくは、ガソリンエンジンは、ガソリン直噴エンジンであり、ガソリンエンジンの排気ガス流は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、及び微粒子を含む。

10

【0061】

本発明はさらに、ガソリンエンジンからの排ガス流の処理のための、本発明による四元変換触媒の使用に関する。好ましくは、前記ガソリンエンジンは、ガソリン直噴エンジンである。好ましくは、前記ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、及び微粒子を含む。より好ましくは、ガソリンエンジンは、ガソリン直噴エンジンであり、ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、及び微粒子を含む。

【0062】

本発明はさらに、ガソリンエンジンからの排ガス流を処理する方法に関し、前記排ガス流を本発明による四元変換触媒に通過させることを含む。好ましくは、ガソリンエンジンは、ガソリン直噴エンジンである。好ましくは、ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、及び微粒子を含む。より好ましくは、ガソリンエンジンは、ガソリン直噴エンジンであり、ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO_x)、及び微粒子を含む。

20

【0063】

本発明は、続く実施形態の組、及び示された従属と後方参照による実施形態の組み合わせによってさらに説明される。特に、実施形態の範囲が言及される各例において、例えば「実施形態1~4のいずれか1つの四元変換触媒」のような用語の文脈は、この範囲のすべての実施形態が当業者にとって明示的に開示されることを意図しており、すなわち、この用語の表現は、「実施形態1、2、3、及び4のいずれか1つの四元変換触媒」と同義であると当業者に理解されることに留意されたい。

30

【0064】

実施形態1. ガソリンエンジンの排ガス流を処理するための四元変換触媒であって、前記触媒は、

入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材であって、複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み；

40

多孔質内壁の細孔内、及び多孔質内壁と通路との間の界面を画定する多孔質内壁の上に、触媒が、酸素吸蔵化合物及び耐火性金属酸化物に担持された白金族金属を含む三元変換触媒コーティングを含み；

多孔質内壁の細孔内において、三元変換触媒コーティングはインウォールコーティングとして存在し、多孔質内壁の表面において、三元変換触媒コーティングはオンウォールコーティングとして存在し；

三元変換触媒コーティングの他に、触媒は、多孔質内壁の細孔内にさらなるコーティングを含まず、多孔質内壁の表面上にさらなるコーティングを含まない。

【0065】

実施形態2. 総担持量l(total)が0.1から5g/in³の範囲、より好ま

50

しくは0.5から4 g/in³の範囲、より好ましくは0.8から3 g/in³の範囲の三元変換触媒コーティングを含み、総担持量は、l(in-wall coating)とl(on-wall coating)の合計であり、l(in-wall coating)はインウォールコーティングの担持量であり、l(on-wall coating)はオンウォールコーティングの担持量である、実施形態1に記載の四元変換触媒。

【0066】

実施形態3. 触媒において、インウォールコーティングの担持量l(in-wall coating)に対するオンウォールコーティングの担持量l(on-wall coating)として規定される担持比、l(on-wall coating):l(in-wall coating)として規定される前記担持比は、1:99から50:50の範囲内、より好ましくは2:98から35:65の範囲内、より好ましくは5:95から20:80の範囲内である、実施形態1又は2に記載の四元変換触媒。

10

【0067】

実施形態4. 95から100質量%、好ましくは98から100質量%、より好ましくは99から100質量%、より好ましくは99.5から100質量%、より好ましくは99.9%から100質量%の四元変換触媒は、多孔質壁流フィルタ基材及び三元変換触媒コーティングで構成されている、実施形態1~3のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

【0068】

実施形態5. 多孔質壁流フィルタ基材と三元変換触媒コーティングで構成されている、実施形態1~4のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

20

【0069】

実施形態6. 三元変換触媒コーティングは、インウォールコーティングとオンウォールコーティングで構成されている、実施形態1~5のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

【0070】

実施形態7. インウォールコーティングを有する多孔質内壁は、20から99%の範囲、好ましくは50から98%の範囲、より好ましくは75から97%の範囲の相対平均気孔率を有し、相対平均気孔率は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔率に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔率として定義され、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される、実施形態1~6のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

30

【0071】

実施形態8. インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔率は、20から75%の範囲、好ましくは30から70%の範囲、より好ましくは40から65%の範囲にあり、平均気孔率は、本明細書の参考例3に従って決定される、実施形態7に記載の四元変換触媒。

【0072】

実施形態9. インウォールコーティングを有する多孔質内壁が、10から21マイクロメートルの範囲、好ましくは12から19.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは14から18マイクロメートルの範囲の相対平均気孔径を有し、相対平均気孔径は、インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔径に対するインウォールコーティングを有する内壁の平均気孔径として定義され、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定される、実施形態1~8のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

40

【0073】

実施形態10. インウォールコーティングを有しない内壁の平均気孔径は、9.5から21.5マイクロメートルの範囲、好ましくは11.5から20マイクロメートルの範囲、より好ましくは13.5から18.5マイクロメートルの範囲であり、平均気孔径は、本明細書の参考例3に従って決定される、実施形態9に記載の四元変換触媒。

【0074】

実施形態11. 壁流フィルタ基材は、基材軸方向長さのx%の入口コーティング長さで三元変換触媒コーティングを有し、ここで0 < x < 100であって；及び、壁流フィル

50

タ基材は、基材の軸方向長さの y % の出口コーティング長さで三元変換触媒コーティングを有し、ここで $0 < y < 100$ であって； $x + y > 0$ である、実施形態 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の四元変換触媒。

【0075】

実施形態 12 . $0 < x < 100$ 、好ましくは $50 < x < 100$ 、より好ましくは $75 < x < 100$ 、より好ましくは $90 < x < 100$ 、より好ましくは $95 < x < 100$ 、より好ましくは $99 < x < 100$ 、及び $0 < y < 5$ 、好ましくは $y = 0$ である、実施形態 11 に記載の四元変換触媒。

【0076】

実施形態 13 . $0 < y < 100$ 、好ましくは $50 < y < 100$ 、より好ましくは $75 < y < 100$ 、より好ましくは $90 < y < 100$ 、より好ましくは $95 < y < 100$ 、より好ましくは $99 < y < 100$ 、及び $0 < x < 5$ 、好ましくは $x = 0$ である、実施形態 11 に記載の四元変換触媒。

10

【0077】

実施形態 14 . $0 < x < 100$ 、好ましくは $10 < x < 90$ 、より好ましくは $20 < x < 80$ 、より好ましくは $30 < x < 70$ 、より好ましくは $40 < x < 60$ 、より好ましくは $45 < x < 55$ 、及び、 $0 < y < 100$ 、好ましくは $10 < y < 90$ 、より好ましくは $20 < y < 80$ 、より好ましくは $30 < y < 70$ 、より好ましくは $40 < y < 60$ 、より好ましくは $45 < y < 55$ である、実施形態 11 に記載の四元変換触媒。

【0078】

実施形態 15 . 壁流基材は、コーディエライト、炭化ケイ素、又はチタン酸アルミニウムを含み、より好ましくは、それらからなる、実施形態 1 ~ 14 のいずれか 1 つに記載の四元変換触媒。

20

【0079】

実施形態 16 . 三元変換触媒コーティングは、炭化水素 (HC) 酸化成分、一酸化炭素 (CO) 酸化成分、及び窒素酸化物 (NO_x) 還元成分を含む、実施形態 1 ~ 15 のいずれか 1 つに記載の四元変換触媒。

【0080】

実施形態 17 . 三元変換触媒コーティングは、1 つ以上の白金族金属、好ましくはルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ及びイリジウムのうちの 1 つ以上を含み、より好ましくはパラジウム、ロジウム、プラチナのうちの 1 つ以上を含み、より好ましくはパラジウム及びロジウムのうちの 1 つ以上を含み、より好ましくはパラジウム及びロジウムを含む、実施形態 1 ~ 16 のいずれか 1 つに記載の四元変換触媒。

30

【0081】

実施形態 18 . 三元変換触媒インウォールコーティングは、酸素吸蔵化合物を含み、酸素吸蔵化合物は好ましくはセリウムを含み、より好ましくは、酸化セリウム、酸化セリウムを含む酸化物の混合物、及びセリウムを含む混合酸化物のうちの 1 つ以上を含み、セリウムを含む混合酸化物は、好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジウム、ランタン、及びプラセオジウムのうちの 1 つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジウム、及びランタンのうちの 1 つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジウム、及びランタンを含む、実施形態 1 ~ 17 のいずれか 1 つに記載の四元変換触媒。

40

【0082】

実施形態 19 . 酸素吸蔵化合物は、 0.05 から 1.5 ml/g の範囲、好ましくは 0.1 から 1.0 ml/g の範囲、より好ましくは 0.15 から 0.8 ml/g の範囲の気孔率を有し、気孔率は本明細書の参考例 1 に従って決定される、実施形態 18 に記載の四元変換触媒。

【0083】

実施形態 20 . 三元変換触媒コーティングは耐火性金属酸化物担体を含み、アルミニウムを含む耐火性金属酸化物担体は、好ましくは、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム

50

を含む酸化物の混合物、及びアルミニウムを含む混合酸化物のうちの1つ上を含み、アルミニウムを含む混合酸化物は、好ましくは、さらに、ジルコニウム、セリウム、ランタン、バリウム、及びネオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は、酸化アルミニウムを含み、より好ましくは、ガンマ酸化アルミニウムを含む、実施形態1～19のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

【0084】

実施形態21．耐火性金属酸化物担体は、0.05から1.5 ml/gの範囲、好ましくは0.1から1.0 ml/gの範囲、より好ましくは0.15から0.8 ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は、本明細書の参考例1に従って決定される、実施形態20に記載の四元変換触媒。

10

【0085】

実施形態22．三元変換触媒コーティングは、促進剤を含み、促進剤は、好ましくは、ジルコニウム、バリウム、ストロンチウム、ランタン、ネオジム、イットリウム、及びプラセオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、促進剤は、ジルコニウム及びバリウムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、促進剤は、酸化バリウムと酸化ストロンチウムの混合物、及びバリウムとストロンチウムとの混合酸化物のうちの1つ以上を含み、より好ましくは、それらである、実施形態1～21のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

【0086】

実施形態23．三元変換触媒コーティングは、実施形態20又は21で定義されるような耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属、好ましくはロジウム；実施形態18又は19で定義されるような酸素吸蔵化合物上に担持された白金族金属、好ましくはパラジウム、及び実施形態22で定義されるような促進剤、を含む、実施形態1～22のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

20

【0087】

実施形態24．95から100質量%、好ましくは98から100質量%、より好ましくは99から100質量%、より好ましくは99.5から100質量%、より好ましくは99.9から100質量%の三元変換触媒は、実施形態20又は21で定義される耐火性金属酸化物担体上に担持された白金族金属、好ましくはロジウム；実施形態18又は19で定義される酸素吸蔵化合物に担持された白金族金属、好ましくはパラジウム；及び実施形態22で定義される促進剤、を含む、実施形態1～23のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

30

【0088】

実施形態25．三元変換触媒コーティングは、1から200 g/ft³の範囲、好ましくは3から180 g/ft³の範囲、より好ましくは4から150 g/ft³の範囲の担持量で耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属と、0.1から3 g/in³の範囲、より好ましくは0.15から2.5 g/in³の範囲、より好ましくは0.2から2 g/in³の範囲の担持量で担持された前記耐火性金属酸化物を含み；三元変換触媒コーティングはさらに、1から200 g/ft³、より好ましくは3から180 g/ft³、より好ましくは4から150 g/ft³の範囲の担持量で酸素吸蔵化合物上に担持された白金族金属と、0.1から3 g/in³の範囲、より好ましくは0.15から2.5 g/in³、より好ましくは0.2から2 g/in³の範囲の担持量の前記酸素吸蔵化合物を含み；三元変換触媒コーティングはさらに、0.001から1.0 g/in³の範囲、より好ましくは0.005から0.5 g/in³の範囲、より好ましくは0.005から0.2 g/in³の範囲の担持量で促進剤を含む、実施形態24に記載の四元変換触媒。

40

【0089】

実施形態26．ガソリンエンジンの下流側にあつてガソリンエンジンと流体連通する排ガス処理システムに含まれる、実施形態1～25のいずれか1つに記載の四元変換触媒。

【0090】

実施形態27．実施形態1から26のいずれか1つの四元変換触媒を調製するための

50

方法であって、

前記方法は、

(i) 入口端、出口端、入口端と出口端との間に延在する基材の軸方向長さ、及び多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁によって画定される複数の通路を含む多孔質壁流フィルタ基材を提供すること、

該複数の通路は、開放された入口端と閉塞された出口端とを備える入口通路と、閉塞された入口端と開放された出口端とを備える出口通路とを含み、内壁は、9 から 22 マイクロメートルの範囲の平均気孔径を有し、平均気孔径は、本明細書の参考例 3 に従って決定され、内壁の内壁平均気孔率は、20 から 75 % の範囲であり、平均気孔率は、本明細書の参考例 3 に従って決定される；

(i i) 三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むウォッシュコートスラリーを提供すること、

前記粒子は、11 から 21 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ は、参考例 4 に記載されているように決定される；

(i i i) (i i) で提供されるウォッシュコートスラリーの粒子によって、(i) で提供される多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁をコーティングすること、

実施形態 28 . (i) による内壁は、11 から 20 . 5 マイクロメートルの範囲、好ましくは 13 から 19 マイクロメートルの範囲の平均気孔径を有し、平均気孔径は、本明細書中の参考例 3 に従って決定される、実施形態 27 に記載の方法。

【0091】

実施形態 29 . (i) による内壁の平均気孔率は、30 から 70 % の範囲、好ましくは 40 から 65 % の範囲であり、平均気孔率は、本明細書の参考例 3 に従って決定される、実施形態 27 又は 28 に記載の方法。

【0092】

実施形態 30 . (i i) による粒子は、11 . 5 から 17 . 5 マイクロメートルの範囲、より好ましくは 12 から 13 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ は、参考例 4 に記載されているように決定される、実施形態 27 から 29 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0093】

実施形態 31 . (i i) で提供されるウォッシュコートスラリーは、参考例 5 に記載されているように 300 s^{-1} の剪断速度で、5 から $35 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲の粘度を有する、実施形態 27 から 30 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0094】

実施形態 32 . (i i) によるウォッシュコートスラリーを提供することが、

(i i . 1) 耐火性金属酸化物担体に白金族金属源を含浸させ；

耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの 1 つ以上と混合して、三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、21 マイクロメートルを超える体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ は、参考例 4 に記載されているように決定され；及び、

前記スラリーを粉砕し、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11 から 21 マイクロメートルの範囲、より好ましくは 11 . 5 から 17 . 5 マイクロメートルの範囲、より好ましくは 12 から 13 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有する；

(i i . 2) 酸素吸蔵化合物に白金族金属源を含浸させ；

酸素吸蔵化合物上に担持される白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの 1 つ以上と混合して、三元変換触媒コーティングの源の粒子を含むスラリーを得て、前記粒子は、11 から 21 マイクロメートルの範囲、より好ましくは 11 . 5 から 17 . 5 マイクロメートルの範囲、より好ましくは 12 から 13 マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ を有し、体積ベースの粒度分布 $D_v 90$ は、参考例 4 に記載されているように決定され；及び、

10

20

30

40

50

前記スラリーを粉砕して、スラリーを得て、前記スラリー中に含まれる粒子は、11から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは11.5から17.5マイクロメートルの範囲、より好ましくは12から13マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_{v90}を有する；

(ii.3) (ii.1)から得られたスラリーと(ii.2)から得られたスラリーとを混合し、三元変換触媒コーティングの源を含むウォッシュコートスラリーを得ること、を含む、実施形態27から31のいずれか1つに記載の方法。

【0095】

実施形態33. (ii.1)による前記スラリーを粉砕することが、前記スラリーの40から60質量%、より好ましくは45から55質量%を粉砕して第1のスラリーを得ること、ここで第1のスラリーに含まれる粒子が、16から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは17から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは18から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_{v90}を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第2のスラリーを得ること、ここで第2のスラリーに含まれる粒子が、4から8マイクロメートル、より好ましくは4.5から7マイクロメートルの範囲、より好ましくは5から6マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_{v90}を有し、及び前記第1のスラリーと前記第2のスラリーを混合することを含み、好ましくはそれらからなる、実施形態32に記載の方法。

10

【0096】

実施形態34. (ii.2)による前記スラリーの粉砕することが、前記スラリーの40から60質量%、より好ましくは45から55質量%を粉砕して第1のスラリーを得ること、ここで第1のスラリーに含まれる粒子が、16から21マイクロメートルの範囲、好ましくは17から21マイクロメートルの範囲、より好ましくは18から21マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_{v90}を有し、前記スラリーの残りの部分を粉砕して第2のスラリーを得ること、ここで前記第2のスラリーに含まれる粒子が、4から8マイクロメートル、より好ましくは4.5から7マイクロメートルの範囲、より好ましくは5から6マイクロメートルの範囲の体積ベースの粒度分布D_{v90}を有し、及び前記第1のスラリーと前記第2のスラリーを混合することを含み、より好ましくはそれらからなる、実施形態32又は33に記載の方法。

20

【0097】

実施形態35. (ii.1)により、白金族金属は、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ、イリジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム、ロジウム、プラチナのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウムとロジウムのうちの1つ以上、より好ましくはロジウムであり、白金族金属の源は、好ましくは白金族金属の塩を含み、より好ましくは白金族金属の硝酸塩を含む、実施形態32から34のいずれか1つに記載の方法。

30

【0098】

実施形態36. (ii.1)により、耐火性金属酸化物担体は、アルミニウムを含み、好ましくは、酸化アルミニウム、酸化アルミニウムを含む酸化物の混合物、及びアルミニウムを含む混合酸化物のうちの1つ以上を含み、アルミニウムを含む混合酸化物は、好ましくは、さらに、ジルコニウム、セリウム、ランタン、バリウム、及びネオジムのうちの1つ以上を含み、より好ましくは、耐火性金属酸化物担体は酸化アルミニウム、より好ましくは、ガンマ酸化アルミニウムを含み、耐火性金属酸化物担体は、好ましくは0.05から1.5ml/gの範囲、より好ましくは0.1から1.0ml/gの範囲、より好ましくは0.15から0.8ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は本明細書の参考例1に従って決定される、実施形態32から35のいずれか1つに記載の方法。

40

【0099】

実施形態37. (ii.1)により、及び、耐火性金属酸化物上に担持された白金族金属を、補助剤及び促進剤の源の1つ以上と混合する前に、白金族金属の源を含浸させた耐火性金属酸化物の源は、ガス雰囲気中で、好ましくは300 から590 の範囲、よ

50

り好ましくは300 から570 の範囲、より好ましくは300 から550 の範囲のガス雰囲気中で焼成され、ガス雰囲気は、好ましくは酸素を含む、実施形態32から36のいずれか1つに記載の方法。

【0100】

実施形態38. (ii.1)により、補助剤は、水、ポリアクリレート、メチルセルロース、アルコールのうちの1つ以上である、実施形態32から37のいずれか1つに記載の方法。

【0101】

実施形態39. (ii.1)により、促進剤の源が、ジルコニウムを含む促進剤、バリウムを含む促進剤、ストロンチウムを含む促進剤、ランタンを含む促進剤、ネオジムを含む促進剤、イットリウムを含む促進剤、プラセオジムを含む促進剤のうち1つ以上、好ましくはジルコニウムを含む促進剤及びバリウムを含む促進剤のうち1つ以上、より好ましくは、ジルコニウムを含む促進剤及びバリウムを含む促進剤の源である、実施形態32から38のいずれか1つに記載の方法。

10

【0102】

実施形態40. (ii.1)により、促進剤の源は、それぞれの促進剤元素の塩、好ましくは硝酸塩、より好ましくは硝酸ジルコニウム及び硝酸バリウムを含む、実施形態39に記載の方法。

【0103】

実施形態41. (ii.2)により、白金族金属は、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、プラチナ、及びイリジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウム、ロジウム、プラチナのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウムとロジウムのうちの1つ以上、より好ましくはパラジウムであり、白金族金属の源は、好ましくは白金族金属の塩を含み、より好ましくは白金族金属の硝酸塩を含む、実施形態32から40のいずれか1つに記載の方法。

20

【0104】

実施形態42. (ii.2)により、酸素吸蔵化合物は、セリウムを含み、好ましくは、酸化セリウム、酸化セリウムを含む酸化物の混合物、及びセリウムを含む混合酸化物のうちの1つ以上を含み、セリウムを含む混合酸化物は、好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム、ランタン及びプラセオジムの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム及びランタンの1つ以上を含み、より好ましくは、さらに、ジルコニウム、イットリウム、ネオジム及びランタンを含み、酸素吸蔵化合物は、好ましくは、0.05から1.5 ml/gの範囲、より好ましくは、0.1から1.0 ml/gの範囲、より好ましくは、0.15から0.8 ml/gの範囲の気孔率を有し、気孔率は本明細書の参考例1に従って決定される、実施形態32から41のいずれか1つに記載の方法。

30

【0105】

実施形態43. (ii.2)により、及び酸素吸蔵化合物に担持された白金族金属を補助剤及び促進剤の源のうちの1つ以上と混合する前に、白金族金属の源を含浸させた酸素吸蔵化合物を、ガス雰囲気中で、好ましくは300 から590 の範囲、より好ましくは300 から450 の範囲のガス雰囲気中で焼成し、ガス雰囲気は、好ましくは酸素を含む、実施形態32から42のいずれか1つに記載の方法。

40

【0106】

実施形態44. (ii.2)により、補助剤は、水、ポリアクリレート、メチルセルロース、アルコールのうちの1つ以上、好ましくはオクタノールである、実施形態32から43のいずれか1つに記載の方法。

【0107】

実施形態45. (ii.2)により、促進剤の源は、ジルコニウムを含む促進剤、バリウムを含む促進剤、ストロンチウムを含む促進剤、ランタンを含む促進剤、ネオジムを含む促進剤、イットリウムを含む促進剤、プラセオジムを含む促進剤のうち1つ以上、

50

好ましくはジルコニウムを含む促進剤とバリウムを含む促進剤のうちの1つ以上、より好ましくはジルコニウムを含む促進剤とバリウムを含む促進剤の源である、実施形態32から44のいずれか1つに記載の方法。

【0108】

実施形態46. (ii.2)により、促進剤の源は、それぞれの促進剤元素の塩、好ましくは、硝酸塩、より好ましくは硝酸ジルコニウム及び硝酸バリウムを含む、実施形態45に記載の方法。

【0109】

実施形態47. (i)により、多孔質壁流基材は、コーディエライト、炭化ケイ素、又はチタン酸アルミニウムを含み、好ましくは、それからなる、実施形態27から46のいずれか1つに記載の方法。

10

【0110】

実施形態48. (iii)により、(i)で提供される多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁を(ii)で提供されるウォッシュコートスラリーの粒子でコーティングすることは、多孔質壁流フィルタ基材をウォッシュコートスラリーに浸漬すること、多孔質壁流フィルタ基材をウォッシュコートスラリーに一定時間、好ましくは0.5から10秒、より好ましくは1から6秒の範囲で曝すこと、及びウォッシュコートスラリーから多孔質壁流フィルタ基材を取り出すことを含む、実施形態27から47のいずれか1つに記載の方法。

【0111】

実施形態49. 多孔質壁流フィルタ基材の入口通路はウォッシュコートスラリーに曝され、多孔質壁流フィルタ基材の出口通路はウォッシュコートスラリーに曝されず、入口通路は基材軸方向長さのx%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < x < 100$ 、好ましくは $50 < x < 100$ 、より好ましくは $75 < x < 100$ 、より好ましくは $90 < x < 100$ 、より好ましくは $95 < x < 100$ 、より好ましくは $99 < x < 100$ の範囲内である、実施形態48に記載の方法。

20

【0112】

実施形態50. 多孔質壁流フィルタ基材の出口通路はウォッシュコートスラリーに曝され、多孔質壁流フィルタ基材の入口通路はウォッシュコートスラリーに曝されず、出口通路が基材軸方向長さのy%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < y < 100$ 、好ましくは $50 < y < 100$ 、より好ましくは $75 < y < 100$ 、より好ましくは $90 < y < 100$ 、より好ましくは $95 < y < 100$ 、より好ましくは $99 < y < 100$ である、実施形態48に記載の方法。

30

【0113】

実施形態51. 多孔質壁流フィルタ基材の入口通路及び出口通路は、ウォッシュコートスラリーに曝され、入口通路は、基材軸方向長さのx%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < x < 100$ 、好ましくは $10 < x < 90$ 、より好ましくは $20 < x < 80$ 、より好ましくは $30 < x < 70$ 、より好ましくは $40 < x < 60$ 、より好ましくは $45 < x < 55$ であり、出口通路は、基材の軸方向長さのy%にわたってウォッシュコートスラリーに曝され、ここで $0 < y < 100$ 、好ましくは $10 < y < 90$ 、より好ましくは $20 < y < 80$ 、より好ましくは $30 < y < 70$ 、より好ましくは $40 < y < 60$ 、より好ましくは $45 < y < 55$ である、実施形態48に記載の方法。

40

【0114】

実施形態52. (iii)により、ウォッシュコートスラリーから取り出された多孔質壁流フィルタ基材は、ガス雰囲気中で、好ましくは300から590の範囲、好ましくは400から590の範囲、より好ましくは450から590の範囲の温度のガス雰囲気で焼成に供され、ガス雰囲気は酸素を含む、実施形態48から51のいずれか1つに記載の方法。

【0115】

実施形態53. 好ましくは、実施形態1から26のいずれか1つによる四元変換触媒

50

であって、実施形態 27 から 52 のいずれか 1 つによる方法によって、得られ得る若しくは得られる、又は、調製され得る若しくは調製される、四元変換触媒。

【0116】

実施形態 54 . 実施形態 27 から 52 のいずれか 1 つによる方法が (i)、(i i) 及び (i i i) からなる、実施形態 53 に記載の四元変換触媒。

【0117】

実施形態 55 . ガソリンエンジンの下流で、ガソリンエンジンと流体連通する排ガス処理システムであって、実施形態 1 から 26、53 及び 54 のいずれか 1 つによる四元変換触媒を含む排ガス処理システム。

【0118】

実施形態 56 . ガソリンエンジンがガソリン直噴エンジンである、実施形態 56 に記載の排ガス処理システム。

【0119】

実施形態 57 . ガソリンエンジンの排ガス流が炭化水素 (H C)、一酸化炭素 (C O)、窒素酸化物 (N O x)、及び微粒子を含む、実施形態 55 又は 56 に記載の排ガス処理システム。

【0120】

実施形態 58 . ガソリンエンジンからの排ガス流の処理のための、実施形態 1 から 26、53 及び 54 のいずれか 1 つによる四元変換触媒の使用。

【0121】

実施形態 59 . ガソリンエンジンがガソリン直噴エンジンである、実施形態 58 に記載の使用。

【0122】

実施形態 60 . ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素 (H C)、一酸化炭素 (C O)、窒素酸化物 (N O x)、及び微粒子を含む、実施形態 58 又は 59 に記載の使用。

【0123】

実施形態 61 . 前記排ガス流を、実施形態 1 から 26、53 及び 54 のいずれか 1 つによる四元変換触媒に通過させることを含む、ガソリンエンジンからの排ガス流を処理する方法。

【0124】

実施形態 62 . ガソリンエンジンがガソリン直噴エンジンである、実施形態 60 に記載の方法。

【0125】

実施形態 63 . ガソリンエンジンの排ガス流は、炭化水素 (H C)、一酸化炭素 (C O)、窒素酸化物 (N O x)、及び微粒子を含む、実施形態 61 又は 62 に記載の方法。

【0126】

本発明は、以下の参考例、実施例、及び比較例によってさらに説明される。

【0127】

実施例

参考例 1 : 多孔質酸化化合物の気孔率の測定

多孔質酸化化合物、例えば酸化アルミニウム又はセリウム - ジルコニウム混合酸化物の気孔率は、N₂の物理吸着と、D I N 6 6 1 3 4 に準拠した B J H (B a r e t t , J o y n n e r , H a l e n d a) 分析による物理吸着等温線を分析することにより決定した。

【0128】

参考例 2 : アルミナの B E T 比表面積の測定

アルミナの B E T 比表面積は、液体窒素を用いて、D I N 6 6 1 3 1 又は D I N - I S O 9 2 7 7 により決定した。

【0129】

参考例 3 : 多孔質壁流基材の平均気孔率及び平均気孔径の測定

多孔質壁流基材の平均気孔率を、D I N 6 6 1 3 3 及び I S O 1 5 9 0 1 - 1 により水

10

20

30

40

50

銀ポロシメトリーを用いて水銀圧入により決定した。

【0130】

参考例4：体積ベースの粒度分布の決定

粒度分布は、シンパテック社製HELOS(3200)&QUIXEL装置を用いて静的光散乱法により測定した、試料の光学濃度は6~10%の範囲内であった。

【0131】

参考例5：ウォッシュコートスラリーの粘度の測定

スラリーの動的粘度は、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製のHAAKER Rheo stress 6000を用いて測定した。ここで報告された値は、 300 s^{-1} の剪断速度で測定されたものである。粘度は20 で測定した。

10

【0132】

参考例6：一般的コーティング方法

本発明による三元変換コーティングで多孔質壁流基材をコーティングするために、壁流基材を、塗布するコーティングの目標長さに等しい基材の特定長さだけ、ウォッシュコートの一部に垂直に浸漬させた。このようにして、ウォッシュコートは基材の多孔質壁に接触した。試料は、特定の時間、通常は1~10秒の間、ウォッシュコート中に放置された。次いで、基材をウォッシュコートから取り出し、余分なスラリーを基材から排出させることにより基材から除去し、次いで、圧縮空気を用いて(ウォッシュコートの浸透方向に反対に)吹き付けた。次いで、コーティングされた基材を450 で3時間焼成した。

20

【0133】

比較例1：インウォールコーティングのみを有するFWC触媒

以下の方法に従って、300CPSI(cell per square inch)、壁厚8ミル、平均気孔率65%、平均気孔径17マイクロメートルを有する 4.66^*5 インチサイズのコーディエライト基材上に、ウォッシュコート担持量 1.48 g/in^3 (90 g/L)で、基材壁(インウォールコーティングのみ)を透過する三元変換(TWC)触媒を有する多孔質壁流基材を調製した：

(1) 1374 g の高表面積ガンマアルミナ(BET比表面積= $144\text{ m}^2/\text{g}$;総気孔容積= 0.843 ml/g ;平均気孔半径= 109 オングストローム)に、 962 g の脱イオン水を加えた 8.51 質量%の硝酸ロジウム($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$)水溶液 121.5 g を含浸させた。Rh含浸アルミナを、 590 の温度の空气中で3時間焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、 8 g のn-オクタノール、 125 g の 58.56 質量%の硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)及び 139 g の 21.5 質量%の硝酸ジルコニウム($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$)を含む 2136 g の脱イオン水に加えた。得られた混合物を連続粉碎装置を用いて、粒子のDv90値が 4.82 マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布は、参考例4に記載されているように測定した。

30

【0134】

(2) 3748 g の酸素吸蔵成分(OSC)、Ce(CeO_2 として計算される 40 質量%)とZr(ZrO_2 として計算される 45 質量%)を含み、さらにNd、La及びY(それぞれ X_2O_3 として計算される合計 15 質量%)を含み、 31 マイクロメートルのDv90値を有する混合酸化物を、 1183 g の脱イオン水を加えた、 179.1 g の 19.64 質量%の硝酸パラジウム($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$)水溶液に含浸させた。Pd含浸OSCを 590 の温度で焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、 8 g のn-オクタノール、 290 g の 58.56 質量%の硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)及び 209 g の 21.5 質量%のジルコニウムニترات($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$)を含む 5004 g の脱イオン水に加えた。得られた混合物を、粒子のDv90値が 4.92 マイクロメートルとなるように上記の装置を用いて粉碎した。なお、粒度分布の測定は参考例4に記載されているように測定した。

40

【0135】

(3) (1)及び(2)で得られた材料を混合し、最終的なTWCウォッシュコート形成した。最終的なスラリーの粘度は、参考例5に記載されているように測定して、2

50

1. 4 mPa・sであった。

【0136】

(4) 多孔質壁流基材を、上記の参考例6に記載されているように、(3)から得られたウォッシュコートで、入口端から入口の100%にわたってコーティングした。

【0137】

実施例1：アルミナを含むインウォールコーティング及びオンウォールコーティングを有するFWC触媒

基材壁に浸透する三元変換(TWC)触媒(オンウォールコーティング及びインウォールコーティング)を備えた多孔質壁流基材を、比較例1に記載されているように、以下の変更を加えて調製した。

【0138】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物を、Dv90の値が13.82マイクロメートルになるように連続ボール粉砕した。

【0139】

(2) 得られた酸素吸蔵成分が含浸された混合物を、Dv90の値が13.13マイクロメートルとなるように連続ボール粉砕した。

【0140】

(3) 最終的なウォッシュコートの粘度は22.5 mPa・sであった。

【0141】

(4) 多孔質壁流基材に、上記の参考例6に記載されているように、(3)で得られたウォッシュコートを、入口端から入口の50%、出口端から出口の50%にわたって、約3mmの小さな重なりでコーティングした。

【0142】

実施例2：アルミナを含むインウォールコーティング及びオンウォールコーティングを有するFWC触媒

基材壁に浸透する三元変換(TWC)触媒(オンウォールコーティング及びインウォールコーティング)を備えた多孔質壁流基材を、比較例1に記載されているように、以下の変更を加えて調製した。

【0143】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物の半分を、Dv90値が4.97マイクロメートルになるまで連続ボール粉砕し、残りの半分をDv90値が18.37マイクロメートルになるまで粉砕した。

【0144】

(2) 得られた酸素吸蔵成分が含浸された混合物の半分を、Dv90値が5.29マイクロメートルになるまで連続ボール粉砕し、残りの半分をDv90値が21.04マイクロメートルになるまで粉砕した。

【0145】

(3) 最終スラリーのDv90値は12.09マイクロメートル、粘度は19.9 mPa・sであった。

【0146】

(4) 多孔質壁流基材に、上記の参考例6に記載されているように、(3)で得られたウォッシュコートを、入口端から入口の50%、出口端から出口の50%にわたって、約3mmの小さな重なりでコーティングした。

【0147】

実施例3：コールドフロー背圧評価

比較例1及び実施例2に記載されているようにして得られた粒子フィルタの背圧を、スーパーフローコールドフローベンチSF-1020スーパーベンチで、周囲条件で測定した。700 m³/hの体積流量で記録された背圧データを表1に報告する。

【0148】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

コールドフロー背圧データ

| | 背圧/mbar |
|-------|---------|
| 比較例 1 | 77.17 |
| 実施例 1 | 88.04 |
| 実施例 2 | 74.90 |

【0149】

実施例 1 の背圧の上昇は、ウォッシュコートの全てがフィルタの壁内にある比較例 1 と比較して、壁上にウォッシュコートが部分的に塗布されていることを示している。

10

【0150】

実施例 4

比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 に記載されているようにして得られた粒子フィルタの、調製された状態のろ過効率を、エンジンベンチ（ダイムラー M 2 7 4 T G D I 2 0 . I エンジン）で測定した。エンジンベンチでの評価に先立ち、コーティングされたフィルタをステンレス製のキャンニングに入れて缶詰した。粒子数を、さまざまな静的エンジン動作点での缶詰されたフィルタの後のテールパイプ位置で、A V L パーティクルカウンタ（A V L T S I C P C 3 7 9 1 プラス）で測定し、エンジンのそれぞれの未処理排出量と比較した。結果を表 2 に示す。

20

【0151】

【表 2】

表 2

ろ過効率

| エンジンセット ポイント | ろ過効率 ¹⁾ 比較例 1 | ろ過効率 ¹⁾ 実施例 1 | ろ過効率 ¹⁾ 実施例 2 |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 25kg/h, 475° C | 68.6 % | 85.3 % | -測定されず- |
| 50kg/h, 574° C | 48.6 % | 68.1 % | 77.8 % |
| 100kg/h, 681° C | 50.5 % | 66.3 % | 70.9 % |
| 150kg/h, 753° C | 48.7 % | 63.6 % | 66.7 % |
| 200 kg/h, 792° C | 48.9 % | 62.4 % | 64.1 % |

30

【0152】

1) ろ過効率 = $100 - (100 / \text{PN 未処理排出量}) * \text{ろ過後の PN}$ 、PN = 粒子数
実施例 5 :

比較例 1 及び実施例 1 の粒子フィルタを缶詰して、2.0 L 直噴ターボエンジンを搭載したダイナミックエンジンベンチ上の密結合（C C）位置で、ニュー・ヨーロッパ・ドライブ・サイクル（N E D C）の下で測定した。P M P プロトコルに準拠した粒子状物質の排出量をシステム全体で測定し、ろ過効率を計算するためにエンジンの未処理排出量と比較した。結果を表 3 に示す。

40

【0153】

50

【表 3】

表 3

エンジンベンチでの N E D C 排出結果

| | 比較例 1 | 実施例 1 | エンジンの未処理排出量 |
|---------------------|---------|----------|-------------|
| 粒子数(#/km) | 5.39E10 | 3.805E10 | 1.7E11 |
| エンジンの未処理排出量に基づくろ過効率 | 68.2 % | 77.6 % | -適用なし- |

【 0 1 5 4 】

実施例 1 は、比較例 1 と比較して改善されたる過効率を示す。

実施例 6 :

比較例 1、実施例 1 及び実施例 2 の粒子フィルタを 4 1 0 m m のキャンニングに埋め込み、2 . 0 L 直噴ターボエンジンを搭載したダイナミックエンジンベンチ上の密結合 (C C) 位置で、乗用車等の国際調和排出ガス・燃費試験法 (W L T C) の下で測定した。P M P プロトコルに準拠した粒子状物質の排出量をシステム全体で測定し、ろ過効率を計算するためにエンジンの未処理排出量と比較した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 5 5 】

【表 4】

表 4

W L T C 排出結果

| | 比較例 1 | 実施例 1 | 実施例 2 | エンジンの未処理排出量 |
|---------------------|---------|---------|---------|-------------|
| 粒子数(#/km) | 5.99E10 | 4.97E10 | 4.77E10 | 1.26E11 |
| エンジンの未処理排出量に基づくろ過効率 | 52 % | 60 % | 62 % | -適用なし- |

【 0 1 5 6 】

実施例 1 は、改善されたる過効率を示す。

【 0 1 5 7 】

実施例 7 :

比較例 1 及び実施例 1 の粒子フィルタを缶詰して、ユーロ 5 を適用した 2 . 0 L 直噴車両を装備したローラーベンチの床下 (U F) 位置で、ニューヨークピアンドライブサイクル (N E D C) の下で測定した。P M P プロトコルに準拠した粒子状物質の排出量を、テールパイプの位置でシステム全体で測定した。同時に、エンジン出力の排出量が測定され、表 5 に示す効率計算の基礎として使用した。

【 0 1 5 8 】

【表 5】

表 5

N E D C 排出結果

| | 比較例 1 | 実施例 1 |
|---------------------|---------|---------|
| 粒子数(#/km) エンジンアウト | 2.81E12 | 2.82E12 |
| 粒子数(#/km) テールパイプ | 1.33E12 | 6.45E11 |
| エンジンの未処理排出量に基づくろ過効率 | 53% | 77% |

【 0 1 5 9 】

実施例 1 は、改善されたる過効率を示す。

【 0 1 6 0 】

比較例 2 : インウォールコーティングのみを有する F W C 触媒

以下の方法に従って、300CPSI (cell per square inch)、壁厚8ミル、平均気孔率65%、平均気孔径17マイクロメートルを有する4.66*4.72インチサイズのコーディエライト基材上に、ウォッシュコート担持量1.97g/in³ (120 g/L)で、基材壁(インウォールコーティングのみ)を透過する三元変換(TWC)触媒を有する多孔質壁流基材を調製した:

(1) 2067gの高表面積ガンマアルミナ(BET比表面積=100m²/g)に、6.49質量%の硝酸ロジウム(Rh(NO₃)₃)水溶液180.1gに1139gの脱イオン水を加えて含浸させた。Rh含浸アルミナを大気中で、590の温度で3時間焼成してそれぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、12gのn-オクタノール、188gの58.5質量%の硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)、214gの21.0質量%の硝酸ジルコニウム(Zr(NO₃)₄)を含む3208gの脱イオン水に加えた。得られた混合物を連続粉碎装置を用いて、粒子のD_{v90}値が5.77マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布を、シンパテック社製HELOS(3200)&QUIXEL装置を用いた静的光散乱法により測定した。

【0161】

(2) 5662gの酸素吸蔵成分(OSC)、Ce(CeO₂として計算される40質量%)とZr(ZrO₂として計算される45質量%)を含み、さらにNd、La及びY(それぞれX₂O₃として計算される合計15質量%)を含み、31マイクロメートルのD_{v90}値を有する混合酸化物を、1824gの脱イオン水を加えて、214.2gの18.57質量%の硝酸パラジウム(Pd(NO₃)₂)水溶液に含浸させた。Pd含浸OSCを590の温度で焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、12gのn-オクタノール、438gの58.5質量%の硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)及び321gの21.0質量%の硝酸ジルコニウム(Zr(NO₃)₄)を含む7518gの脱イオン水に加えた。得られた混合物を、上記の装置を用いて、粒子のD_{v90}値が5.86マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布を、シンパテック社製HELOS(3200)&QUIXEL装置を用いた静的光散乱法により測定した。

【0162】

(3) (1)及び(2)で得られた材料を混合し、最終的なTWCウォッシュコート形成した。最終的なスラリーは、24.8mPa・sの粘度を有していた。

【0163】

(4) 多孔質壁流基材を、参考例6に記載されているように(3)から得られたウォッシュコートで、基材の入口側から長さの50%プラス3mm浸漬し、続いて、450で3時間乾燥及び焼成し、次いで、基材の出口側から長さの50%プラス3mm浸漬し、続いて乾燥することを繰り返し、コーティングした。

【0164】

実施例8:アルミナを含むインウォールコーティングとオンウォールコーティングを有するFWC触媒

基材壁(オンウォールコーティング及びインウォールコーティング)に浸透する三元変換(TWC)触媒を備えた多孔質壁流基材を、比較例2に記載されているように、以下の変更を加えて調製した。

【0165】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物の半分を5.57マイクロメートルのD_{v90}値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を21.26マイクロメートルのD_{v90}値まで粉碎した。

【0166】

(2) 得られた含浸酸素吸蔵成分との混合物の半分を5.77マイクロメートルのD_{v90}値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を20.04マイクロメートルのD_{v90}値まで粉碎した。

【0167】

(3) 最終スラリーのD_{v90}値は14.44マイクロメートル、粘度は10mPa

10

20

30

40

50

・ s であった。

【 0 1 6 8 】

(4) 最終スラリーは、参考例 6 に記載されているように、入口端から基材の長さの 1 0 0 % までだけコーティングした。

【 0 1 6 9 】

実施例 9 : アルミナを含むインウォールコーティングとオンウォールコーティングを有する F W C 触媒

基材壁 (オンウォールコーティング及びインウォールコーティング) に浸透する三元変換 (T W C) 触媒を備えた多孔質壁流基材を、実施例 8 に記載されているように、以下の変更を加えて調製した。

10

【 0 1 7 0 】

(4) 多孔質壁流基材を、参考例 6 に記載されているように、(3) から得られたウォッシュコートで、基材の入口側の長さの 5 0 % プラス 3 m m 浸漬し、続いて、4 5 0 で 3 時間乾燥及び焼成し、次いで、基材の出口側から長さの 5 0 % プラス 3 m m 浸漬し、乾燥後、焼成を繰り返すことにより、コーティングした。次に、コーティングされた基材を 4 5 0 で 3 時間焼成した。

【 0 1 7 1 】

実施例 1 0 : 比較例 2、実施例 8 及び実施例 9 の粒子フィルタを 4 1 0 m m のキャンニングに埋め込み、2 . 0 L 直噴ターボエンジンを搭載したダイナミックエンジンベンチ上の密結合 (C C) 位置で、乗用車等の国際調和排出ガス・燃費試験法 (W L T C) の下で測定した。P M P プロトコルに準拠した粒子状物質の排出量をシステム全体で測定し、ろ過効率を計算するためにエンジンの未処理排出量と比較した。結果を表 6 に示す。

20

【 0 1 7 2 】

【表 6】

表 6
W L T C の結果

| 試料 | ろ過効率 |
|------|-------|
| 比較例2 | 55.3% |
| 実施例8 | 75.5% |
| 実施例9 | 68.1% |

30

【 0 1 7 3 】

比較例 3 : インウォールコーティングのみを有する F W C 触媒

以下の方法に従って、3 0 0 C P S I (c e l l p e r s q u a r e i n c h)、壁厚 8 ミル、平均気孔率 6 5 %、平均気孔径 1 7 マイクロメートルを有する 4 . 6 6 * 4 . 7 2 インチサイズのコーディエライト基材上に、ウォッシュコート担持量 1 . 4 8 g / i n 3 (9 0 g / L) で、基材壁 (インウォールコーティングのみ) を透過する三元変換 (T W C) 触媒を有する多孔質壁流基材を調製した :

40

(1) 2 2 6 1 g の高表面積ガンマアルミナ (B E T 比表面積 = 1 0 0 m ² / g) に、1 4 9 3 の脱イオン水を加えた、8 . 1 質量%の硝酸ロジウム (R h (N O ₃) ₃) 水溶液 2 5 7 . 1 g を含浸させた。R h 含浸アルミナを大気中で、5 9 0 の温度で 3 時間焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、1 3 g の n - オクタノール、2 0 3 g の 5 8 . 4 質量%の硝酸バリウム (B a (N O ₃) ₂)、2 3 1 g の 2 1 . 0 質量%の硝酸ジルコニウム (Z r (N O ₃) ₄) を含む 3 4 8 0 g の脱イオン水に加えた。得られた混合物を連続粉碎装置を用いて、粒子の D v 9 0 値が 5 . 0 6 マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布は、シンパテック社製 H E L O S (3 2 0 0) & Q U I X E L 装置を用いた静的光散乱法により測定した。

【 0 1 7 4 】

(2) 6 1 2 9 g の酸素吸蔵成分 (O S C)、C e (C e O ₂ として計算される 4 0

50

質量%)とZr (ZrO₂として計算される45質量%)を含み、さらにNd、La及びY (それぞれX₂O₃として計算される合計15質量%)を含む、31マイクロメートルのDv90値を有する混合酸化物を、1486gの脱イオン水を加えた、987.9gの18.98質量%の硝酸パラジウム(Pd(NO₃)₂)水溶液に含浸させた。Pd含浸OSCを590の温度で焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、13gのn-オクタノール、475gの58.4質量%の硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)及び347gの21.0質量%の硝酸ジルコニウム(Zr(NO₃)₄)を含む8322gの脱イオン水に加えた。得られた混合物を、上記の装置を用いて、粒子のDv90値が5.22マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布を、シンパテック社製HELOS(3200)&QUIXEL装置を用いた静的光散乱法により測定した。

10

【0175】

(3) (1)及び(2)で得られた材料を混合し、最終的なTWCウォッシュコートを形成した。最終的なスラリーは、23.2mPa・sの粘度を有していた。

【0176】

(4) 多孔質壁流基材に、参考例6に記載されているように、(3)から得られたウォッシュコートを、基材の入口側から長さの50%プラス3mm浸漬し、続いて、450で3時間乾燥及び焼成し、次いで、基材の出口側から長さの50%プラス3mm浸漬し、続いて乾燥することを繰り返し、コーティングした。次に、コーティングされた基材を450で3時間焼成した。

【0177】

実施例11：アルミナを含むインウォールコーティングとオンウォールコーティングを有するFWC触媒

20

基材壁(オンウォールコーティング及びインウォールコーティング)に浸透する三元変換(TWC)触媒を備えた多孔質壁流基材を、比較例3に記載されているように、以下の変更を加えて調製した。

【0178】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物の半分を5.57マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を21.39マイクロメートルのDv90値まで粉碎した。

【0179】

(2) 得られた含浸酸素吸蔵成分との混合物の半分を5.24マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を19.28マイクロメートルのDv90値まで粉碎した。

30

【0180】

(3) 最終スラリーのDv90値は11.9マイクロメートル、粘度は14.4mPa・sであった。

【0181】

実施例12：

比較例3及び実施例12の粒子フィルタを410mmのキャンニングに埋め込み、2.0L直噴ターボエンジンを搭載したダイナミックエンジンベンチ上の密結合(CC)位置で、乗用車等の国際調和排出ガス・燃費試験法(WLTC)の下で測定した。PMPプロトコルに準拠した粒子状物質の排出量をシステム全体で測定し、ろ過効率を計算するためにエンジンの未処理排出量と比較した。結果を表7に示す。

40

【0182】

【表 7】

表 7

実施例 1 2 の W L T C の結果

| 試料 | ろ過効率 |
|---------|--------|
| 比較例 3 | 59.5 % |
| 実施例 1 1 | 71.4 % |

【0183】

比較例 4 : インウォールコーティングのみを有する F W C 触媒

10

以下の方法に従って、300 CPSI (cell per square inch)、壁厚 8 ミル、平均気孔率 65 %、平均気孔径 1.7 マイクロメートルを有する 5.2 * 4 インチサイズのコーディエライト基材上に、ウォッシュコート担持量 0.98 g / in³ (60 g / L) で、基材壁 (インウォールコーティングのみ) を透過する三元変換 (TWC) 触媒を有する多孔質壁流基材を調製した :

(1) 2046 g の高表面積ガンマアルミナ (BET 比表面積 = 100 m² / g) に、1523 の脱イオン水を加えた 7.96 質量% の硝酸ロジウム (Rh (NO₃)₃) 水溶液 247.5 g を含浸させた。Rh 含浸アルミナを大気中で、590 の温度で 3 時間焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、12 g の n - オクタノール、188 g の 58.7 質量% の硝酸バリウム (Ba (NO₃)₂)、224 g の 20.2 質量% の硝酸ジルコニウム (Zr (NO₃)₄) を含む 3221 g の脱イオン水に加えた。得られた混合物を連続粉碎装置を用いて、粒子の D_{v90} 値が 5.5 マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布は、シンパテック社製 HELOS (3200) & QUIXEL 装置を用いた静的光散乱法により測定した。

20

【0184】

(2) 5656 g の酸素吸蔵成分 (OSC)、Ce (CeO₂ として計算される 40 質量%) と Zr (ZrO₂ として計算される 45 質量%) を含み、さらに Nd、La 及び Y (それぞれ X₂O₃ として計算される合計 15 質量%) を含む、31 マイクロメートルの D_{v90} 値を有する混合酸化物を、1922 g の脱イオン水を加えた、59.5 g の 18.9 質量% の硝酸パラジウム (Pd (NO₃)₂) 水溶液に含浸させた。Pd 含浸 OSC を 590 の温度で焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、12 g の n - オクタノール、438 g の 58.7 質量% の硝酸バリウム (Ba (NO₃)₂) 及び 336 g の 20.2 質量% の硝酸ジルコニウム (Zr (NO₃)₄) を含む 7486 g の脱イオン水に加えた。得られた混合物を、上記の装置を用いて、粒子の D_{v90} 値が 4.77 マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布を、シンパテック社製 HELOS (3200) & QUIXEL 装置を用いた静的光散乱法により測定した。

30

【0185】

(3) (1) 及び (2) で得られた材料を混合し、最終的な TWC ウォッシュコート形成した。最終的なスラリーの D_{v90} 値は 5.18 マイクロメートル、粘度は 20.3 mPa · s であった。

40

【0186】

(4) 多孔質壁流基材に、(3) から得られたウォッシュコートで、基材の入口側から長さの 100 % に浸漬し、続いて、乾燥することにより、コーティングした。コーティングされた基材を 450 で 3 時間焼成した。

【0187】

実施例 1 3 : アルミナを含むインウォールコーティングとオンウォールコーティングを有する F W C 触媒

基材壁 (オンウォールコーティング及びインウォールコーティング) に浸透する三元変換 (TWC) 触媒を備えた多孔質壁流基材を、比較例 4 に記載されているように、以下の変更を加えて調製した。

50

【0188】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物の半分を5.74マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉砕し、残りの半分を20.29マイクロメートルのDv90値まで粉砕した。

【0189】

(2) 得られた含浸酸素吸蔵成分との混合物の半分を5.05マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉砕し、残りの半分を19.51マイクロメートルのDv90値まで粉砕した。

【0190】

(3) 最終スラリーのDv90値は15.89マイクロメートルであった。

10

【0191】

実施例14:

比較例4及び実施例13の粒子フィルタを410mmのキャンニングに埋め込み、2.0L直噴ターボエンジンを搭載したダイナミックエンジンベンチ上、密結合(CC)位置で、乗用車等の国際調和排出ガス・燃費試験法(WLTC)の下、測定した。PMPプロトコルに準拠した粒子状物質の排出量をシステム全体で測定し、ろ過効率を計算するためにエンジンの未処理排出量と比較した。結果を表8に示す。

【0192】

【表8】

表8

20

実施例14のWLTCの結果

| 試料 | ろ過効率 |
|-------|-------|
| 比較例4 | 61.6% |
| 実施例13 | 66.7% |

【0193】

比較例5: インウォールコーティングのみを有するFWC触媒

以下の方法によって、300CPSI (cell per square inch)、壁厚8ミル、平均気孔率65%、平均気孔径17マイクロメートルを有する4.66*4.72インチサイズのコーディエライト基材上に、ウォッシュコート担持量1.48g/in³ (90g/L)で、基材壁(インウォールコーティングのみ)を透過する三元変換(TWC)触媒を有する多孔質壁流基材を調製した:

30

(1) 1272gの高表面積ガンマアルミナ(BET比表面積=100m²/g)に、754gの脱イオン水を加えた7.37質量%の硝酸ロジウム(Rh(NO₃)₃)水溶液156.2gを含浸させた。Rh含浸アルミナを空気雰囲気中で、590の温度で3時間焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、7gのn-オクタノール、115gの58.5質量%の硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)及び129gの21.4質量%の硝酸ジルコニウム(Zr(NO₃)₄)を含む1983gの脱イオン水に加えた。得られた混合物を、連続粉砕装置を用いて、粒子のDv90値が4.82マイクロメートルとなるように粉砕した。粒度分布を、シンパテック社製HELOS(3200)&QUIXEL装置を用いた静的光散乱法により測定した。

40

【0194】

(2) 3448gの酸素吸蔵成分(OSC)、Ce(CeO₂として計算される40質量%)とZr(ZrO₂として計算される45質量%)を含み、さらにNd、La及びY(それぞれX₂O₃として計算される合計15質量%)を含む、31マイクロメートルのDv90値を有する混合酸化物を、1322gの脱イオン水を加えた、206.4gの18.97質量%の硝酸パラジウム(Pd(NO₃)₂)水溶液に含浸させた。Pd含浸OSCを590の温度で焼成し、それぞれの金属酸化物を形成した。焼成物を、7gのn-オクタノール、269gの58.5質量%の硝酸バリウム(Ba(NO₃)₂)及び

50

194 gの21.4質量%の硝酸ジルコニウム($Zr(NO_3)_4$)を含む4648 gの脱イオン水に加えた。得られた混合物を、連続粉碎装置を用いて、粒子のDv90値が4.67マイクロメートルとなるように粉碎した。粒度分布を、シンパテック社製HELOS(3200)&QUIXEL装置を用いた静的光散乱法により測定した。

【0195】

(3) (1)及び(2)で得られた材料を混合し、最終的なTWCウォッシュコート形成した。最終的なスラリーの粘度は22.5 mPa・s、Dv90値は4.68マイクロメートルであった。

【0196】

(4) 多孔質壁流基材を、(3)から得られたウォッシュコートで、基材の入口側から長さの100%を浸漬し、その後乾燥させることによりコーティングした。その後、コーティングされた基材を450℃で3時間焼成した。

10

【0197】

実施例15：アルミナを含むインウォールコーティング及びオンウォールコーティングを有するFWC触媒

基材壁(オンウォールコーティング及びインウォールコーティング)に浸透する三元変換(TWC)触媒を備えた多孔質壁流基材を、以下の変更を加えて比較例5に記載されているように調製した。

【0198】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物の半分を5.79マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を20.25マイクロメートルのDv90値まで粉碎した。

20

【0199】

(2) 得られた含浸酸素吸蔵成分との混合物の半分を5.47マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を18.28マイクロメートルのDv90値まで粉碎した。

【0200】

(3) 最終スラリーは、8.64マイクロメートルのDv90値に粉碎され、12.9 mPa・sの粘度を有していた。

【0201】

実施例16：アルミナを含むインウォールコーティング及びオンウォールコーティングを有するFWC触媒

基材壁(オンウォールコーティング及びインウォールコーティング)に浸透する三元変換(TWC)触媒を備えた多孔質壁流基材を、以下の変更を加えて比較例5に記載されているように調製した。

30

【0202】

(1) 得られた含浸アルミナとの混合物の半分を5.89マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を20.84マイクロメートルのDv90値まで粉碎した。

【0203】

(2) 得られた含浸酸素吸蔵成分との混合物の半分を5.85マイクロメートルのDv90値まで連続ボール粉碎し、残りの半分を21.36マイクロメートルのDv90値まで粉碎した。

40

【0204】

(3) 最終的なスラリーのDv90値は11.98マイクロメートル、粘度は10.8 mPa・sであった。

【0205】

実施例17：

比較例5、実施例15及び実施例16の粒子フィルタを410 mmのキャンニングに埋め込み、ユーロ5を適用した1.4 L直噴車両を作動させるローラーベンチの密結合(U

50

F)位置で、乗用車等の国際調和排出ガス・燃費試験法(WLTC)の下で測定した。PMPプロトコルに準拠した粒子状物質の排出量をシステム全体で測定し、ろ過効率を計算するためにエンジンの未処理排出量と比較した。結果を表9に示す。

【0206】

【表9】

表9

実施例17のWLTCの結果

| 試料 | ろ過効率 |
|-------|--------|
| 比較例5 | 69.6 % |
| 実施例15 | 73.0 % |
| 実施例16 | 95.5 % |

10

【図面の簡単な説明】

【0207】

【図1】コーティングを適用する前の、本発明に従って使用される多孔質壁流基材の一部の概略断面図である。図1で使用した参照番号は、以下の通りである：1a 壁流フィルタ基材の多孔質壁。1b 壁流フィルタ基材の多孔質壁。1c 壁流フィルタ基材の多孔質壁。2 多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁1a及び1bによって規定される入口通路。3 入口通路2の閉塞された出口端。4 壁流フィルタ基材の多孔質内壁1bの細孔。5 多孔質壁流フィルタ基材の多孔質内壁1b及び1cによって規定される出口通路。6 壁流フィルタ基材の多孔質内壁1cの細孔。7 出口通路5の閉塞された入口端。

20

【図2】本発明による触媒、特に入口のインウォール及びオンウォールコーティングを通る概略断面図である。図2で使用されている参照番号は、以下の通りである：1 壁流フィルタ基材の多孔質壁。2 入口通路7の閉塞された出口端。3 出口通路8の閉塞された入口端。4 インウォールコーティングの粒子。5 オンウォールコーティングの粒子。6 壁流フィルタ基材の多孔質内壁1の細孔。7 多孔質壁流フィルタ基材の壁1と他の壁(図示せず)によって規定される入口通路。8 多孔質壁流フィルタ基材の壁1と他の壁(図示せず)によって規定される出口通路。図の左側の矢印は、触媒の入口側を示す。

30

【図3】本発明による触媒、特に出口インウォール及びオンウォールコーティングを通る概略断面図である。図3で使用されている参照番号は、以下の通りである：1 壁流フィルタ基材の多孔質壁。2 入口通路7の閉塞された出口端。3 出口通路8の閉塞された入口端。4 インウォールコーティングの粒子。5 壁流フィルタ基材の多孔質内壁1の細孔。6 オンウォールコーティングの粒子。7 多孔質壁流フィルタ基材の壁1と他の壁(図示せず)によって定義された入口通路。8 多孔質壁流フィルタ基材の壁1と他の壁(図示せず)によって規定される出口通路。図の左側の矢印は、触媒の入口側を示す。

【図4】比較例1による標準的な四元触媒のコーティングされた基材の一部のSEM写真を示す図である。この写真によると、ウォッシュコート(明るい部分)は完全にフィルタ基材の内壁の細孔内にある。

【図5】比較例1による標準的な四元触媒のコーティングされた基材の一部のSEM写真を、図4の拡大断面と比較して示す図である。また、この写真によると、ウォッシュコート(明るい部分)は完全にフィルタ基材の内壁の細孔内にある。

40

【図6】実施例1による標準的な四元触媒のコーティングされた基材の一部のSEM写真を示す図である。この写真によると、ウォッシュコートの一部(明るい部分)はオンウォールコーティングとして存在し、ウォッシュコートの一部はフィルタ基材の内壁のインウォールコーティングとして細孔内に存在する。

【図7】実施例1による標準的な四元触媒のコーティングされた基材の一部のSEM写真を、図6の拡大断面と比較して示す図である。この写真によると、ウォッシュコートの一部(明るい部分)はオンウォールコーティングとして存在し、ウォッシュコートの一部はフィルタ基材の内壁のインウォールコーティングとして細孔内に存在する。

50

【図 8】比較例 1 の (3) から得られたウォッシュコートスラリー (混合スラリー) の体積ベース粒度分布曲線を示す図である。

【図 9】比較例 1 の (1) から得られたスラリー (アルミナスラリー) の体積ベース粒度分布曲線を示す図である。

【図 10】比較例 1 の (2) から得られたスラリー (OSC スラリー) の体積ベース粒度分布曲線を示す図である。

【図 11】実施例 1 の (3) から得られたウォッシュコートスラリー (混合スラリー) の体積ベース粒度分布曲線を示す図である。

【図 12】実施例 1 の (2) から得られたスラリー (OSC スラリー) の体積ベース粒度分布曲線を示す図である。

10

【図 13】実施例 1 の (1) から得られたスラリー (アルミナスラリー) の体積ベース粒度分布曲線を示す図である。

【 0 2 0 8 】

引用された先行技術

- U S 2 0 1 2 / 1 2 4 9 7 4 A 1

20

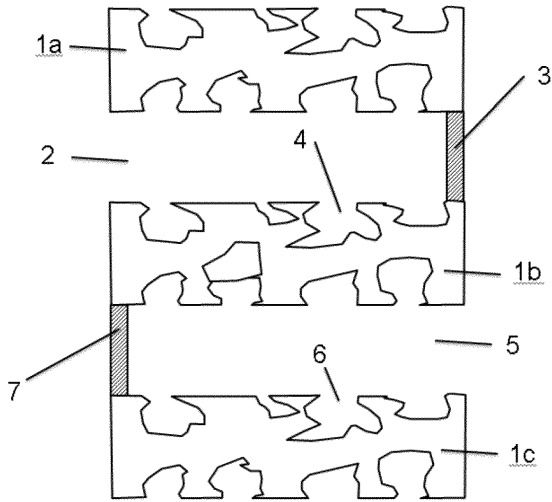
30

40

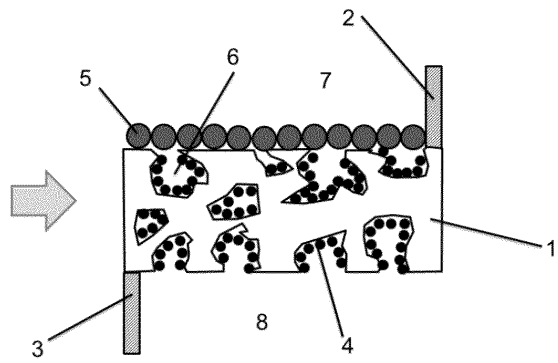
50

【図面】

【図 1】

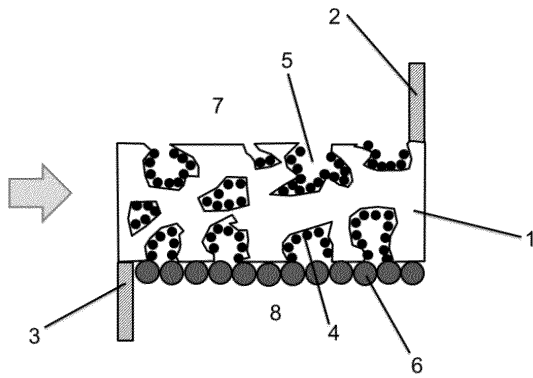


【図 2】

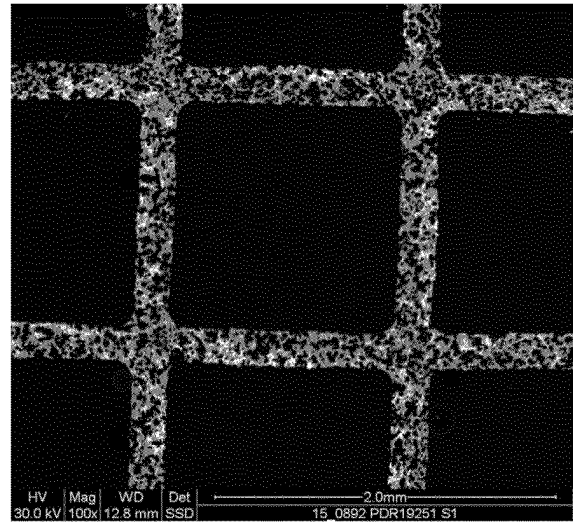


10

【図 3】



【図 4】



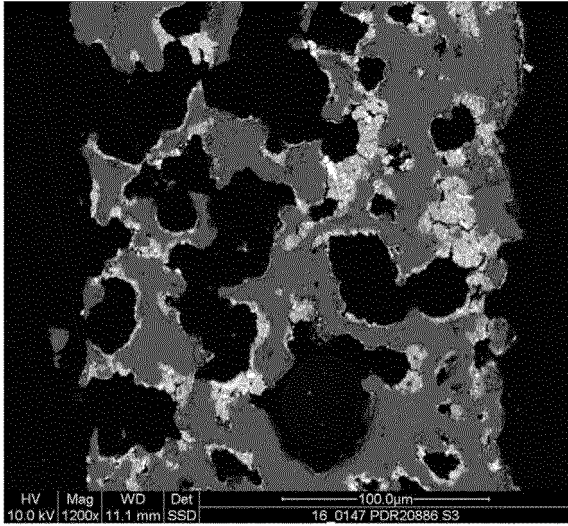
20

30

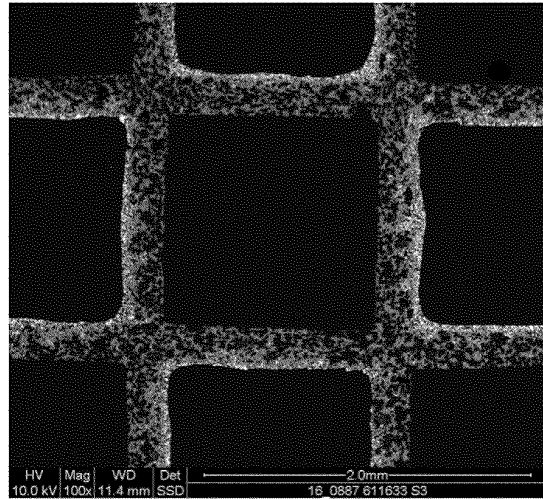
40

50

【 図 5 】

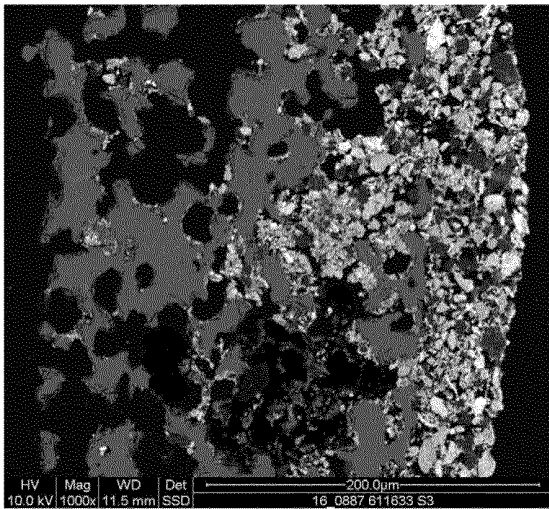


【 図 6 】

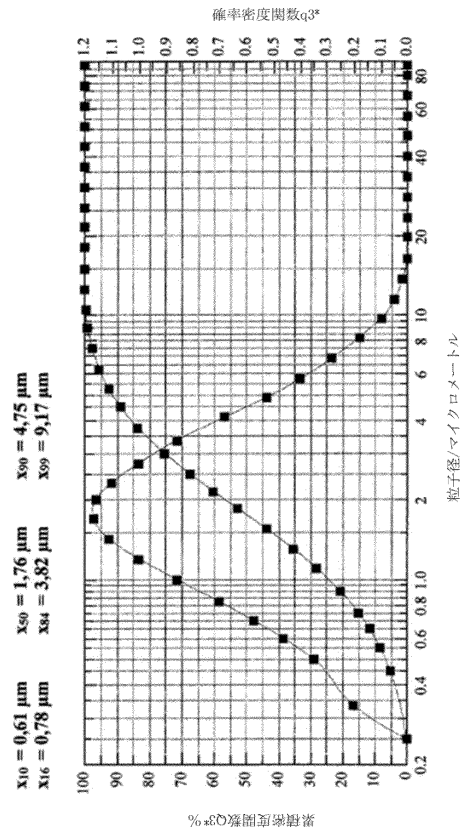


10

【 図 7 】



【 図 8 】



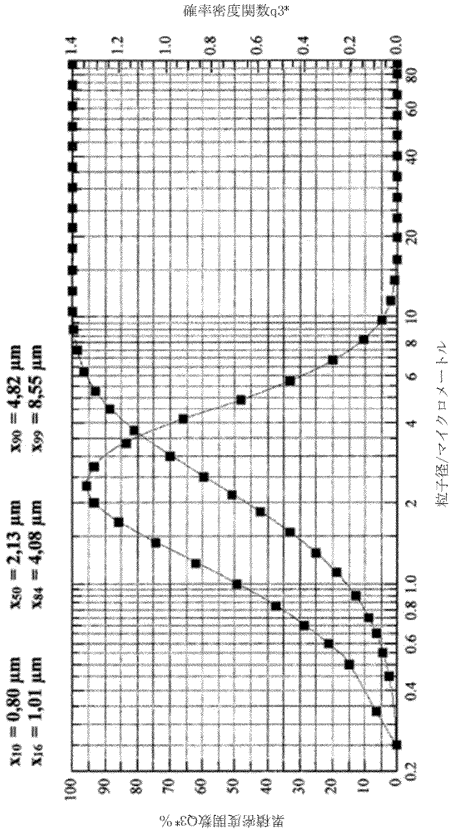
20

30

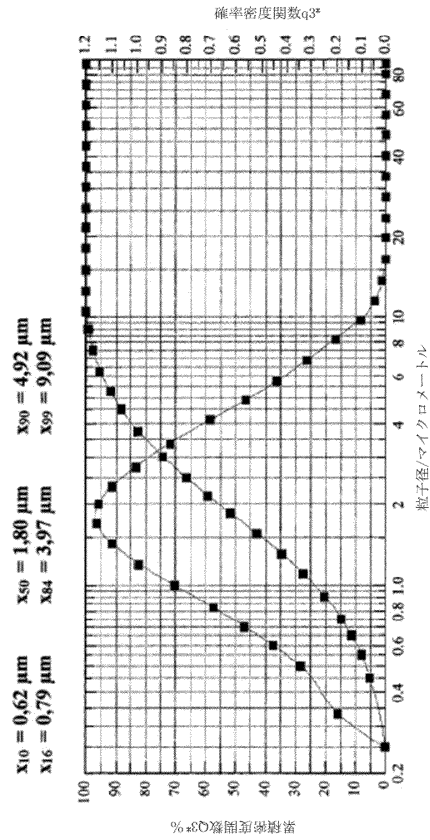
40

50

【 図 9 】



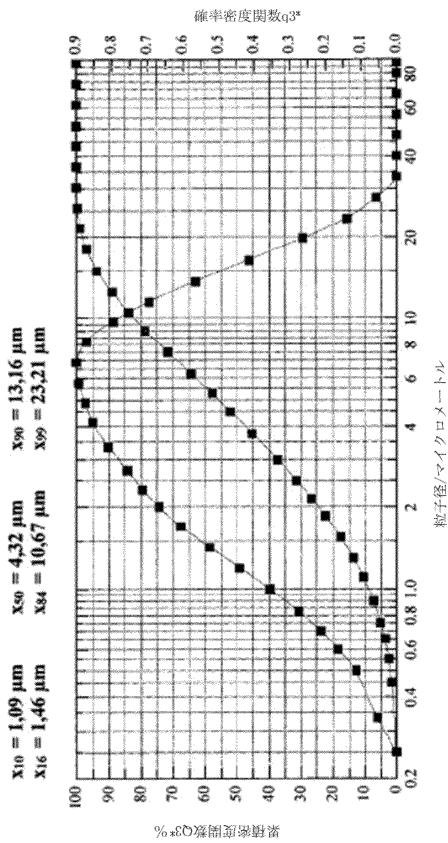
【 図 10 】



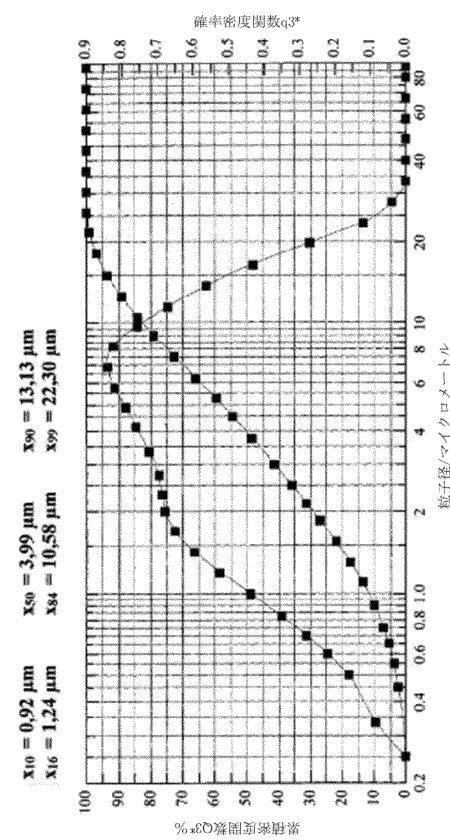
10

20

【 図 11 】



【 図 12 】

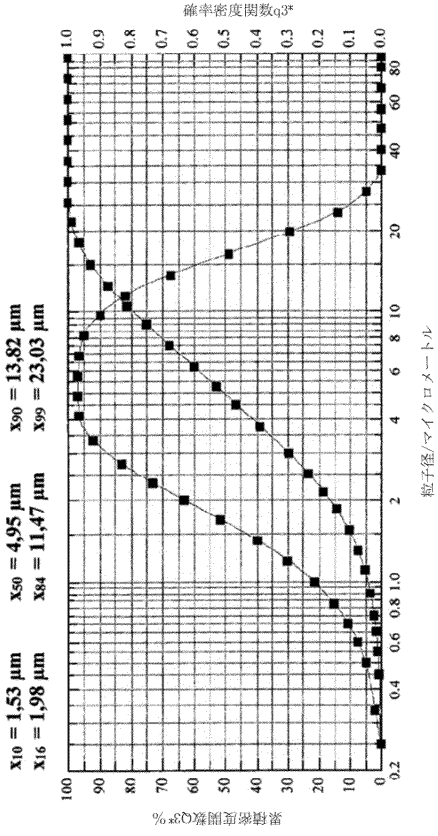


30

40

50

【 図 13 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

| | | | | |
|----------------|-----------------------|---------|-------|---------|
| | | F I | | |
| <i>F 0 1 N</i> | <i>3/10 (2006.01)</i> | B 0 1 D | 53/94 | 2 8 0 |
| <i>F 0 1 N</i> | <i>3/28 (2006.01)</i> | B 0 1 D | 39/14 | B |
| <i>F 0 1 N</i> | <i>3/022(2006.01)</i> | F 0 1 N | 3/10 | A |
| <i>F 0 1 N</i> | <i>3/035(2006.01)</i> | F 0 1 N | 3/28 | 3 0 1 A |
| | | F 0 1 N | 3/022 | C |
| | | F 0 1 N | 3/035 | A |

リヒマンアレー 1

(72)発明者 ジームント, シュテファン

ドイツ、3 0 1 7 3 ハノーファー、ゼリヒマンアレー 1

(72)発明者 シュレレート, ダフィット

ドイツ、3 1 5 8 2 ニーンブルク/ヴェーザー、グローセ ドラーケンブルガー シュトラーセ
1 3 3

(72)発明者 リー, ハオ

ドイツ、3 1 5 8 2 ニーンブルク/ヴェーザー、グローセ ドラーケンブルガー シュトラーセ
1 3 3

審査官 若土 雅之

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 7 / 1 0 9 5 1 4 (W O , A 1)

特表 2 0 1 6 - 5 1 9 6 1 7 (J P , A)

特表 2 0 1 6 - 5 3 9 8 0 3 (J P , A)

特表 2 0 1 2 - 5 1 8 7 5 3 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 0 8 2 9 1 5 (J P , A)

特開平 0 9 - 1 7 3 8 6 6 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 0 5 1 4 5 9 (W O , A 1)

特開平 0 9 - 2 2 0 4 2 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 0 1 D 3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4

5 3 / 7 3

5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0

5 3 / 9 4

5 3 / 9 6

B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4

F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8

9 / 0 0 - 1 1 / 0 0