

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-145008
(P2015-145008A)

(43) 公開日 平成27年8月13日(2015.8.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1J 35/04 (2006.01)	BO1J 35/04	301E 4D048
BO1D 53/86 (2006.01)	BO1D 53/86	222 4G169
BO1D 53/90 (2006.01)	BO1D 53/90	ZAB
BO1D 53/94 (2006.01)	BO1D 53/94	222
BO1J 29/76 (2006.01)	BO1D 53/94	400

審査請求 有 請求項の数 20 O L 外国語出願 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-39918 (P2015-39918)	(71) 出願人	590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(22) 出願日	平成27年3月2日(2015.3.2)		
(62) 分割の表示	特願2012-550521 (P2012-550521)の分割	(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆
原出願日	平成23年2月1日(2011.2.1)	(74) 代理人	100101199 弁理士 小林 義教
(31) 優先権主張番号	61/300,279	(72) 発明者	ラルフ、ドーツェル ドイツ連邦共和国ニュルンベルク、ミットラレ、ツピンガーシュトラーセ、9
(32) 優先日	平成22年2月1日(2010.2.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 押出しSCRフィルタ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するための触媒を含み、押出しソリッド本体を含むウォールフローフィルタの提供。

【解決手段】押出しソリッド本体は、10-100重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び0-80重量%のセリアを含む。触媒は少なくとも1つの金属を含み、金属は、(i) 押出しソリッド本体の全体に渡って存在、(ii) 押出しソリッド本体の全体に渡って存在し、ソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在、(iii) 押出しソリッド本体の全体に渡って存在し、ソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容、又は(iv) 押出しソリッド本体の全体に渡って存在、ソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在し、ソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容される。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するための触媒を備えてなるウォールフローフィルタであって、

前記ウォールフローフィルタが、押出しソリッド本体を備えてなり、

前記押出しソリッド本体が、

10-100重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、

5-90重量%のゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び

0-80重量%の選択的に安定化したセリアを含んでなり、

前記触媒が少なくとも1つの金属を含んでなり、

(i) 前記少なくとも1つの金属が、前記押出しソリッド本体の全体に渡って存在してなり、

(ii) 前記少なくとも1つの金属が、前記押出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在してなり、

(iii) 前記少なくとも1つの金属が、前記押出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなり、又は

(iv) 前記少なくとも1つの金属が、前記押出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在し、前記押出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなるものである、ウォールフローフィルタ。

【請求項 2】

前記押出しソリッド本体が、

10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、

0-80重量%のスピネル、

それぞれが少なくとも1つの金属を含む、5-90重量%のゼオライト、非ゼオライトモレキュラーシープ又はこれらのうち2つ以上の混合物、

0-80重量%の選択的に安定化したセリア、及び

0-25重量%の無機繊維を含む、請求項1に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3】

前記押出しソリッド本体が、基本的に、

10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、

それぞれが少なくとも1つの金属を含む、50-90重量%のゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び

0-25重量%の無機繊維を含む、請求項2に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 4】

前記押出しソリッド本体が、基本的に、

10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、選択的にドーピングされたアルミナ、スピネル、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、

それぞれが少なくとも1つの金属を含む、5-50重量%のゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ又はこれらのうち2つ以上の混合物、

20-80重量%の選択的に安定化したセリア、及び

0-25重量%の無機繊維を含む、請求項2に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 5】

前記ウォールフローフィルタの孔隙率が、30-80%である、請求項1~4の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

ゼオライトモレキュラーシープ又は非ゼオライトモレキュラーシープを含んでなり、前記ゼオライトモレキュラーシープ又は非ゼオライトモレキュラーシープが、次のフレームワーク形態のコード：

国際ゼオライト協会の構造委員会により定義された A B W、A C O、A E I、A E N、A E T、A F G、A F I、A F N、A F O、A F R、A F S、A F T、A F X、A F Y、A H T、A N A、A P C、A P D、A S T、A S V、A T N、A T O、A T S、A T T、A T V、A W O、A W W、B C T、B E A、B E C、B I K、B O F、B O G、B P H、B R E、B S V、C A N、C A S、C D O、C F I、C G F、C G S、C H A、- C H I、- C L O、C O N、C Z P、D A C、D D R、D F O、D F T、D O H、D O N、E A B、E D I、E M T、E O N、E P I、E R I、E S V、E T R、E U O、E Z T、F A R、F A U、F E R、F R A、G I S、G I U、G M E、G O N、G O O、H E U、I F R、I H W、I M F、I S V、I T E、I T H、I T R、I T W、I W R、I W S、I W V、I W W、J B W、J R Y、K F I、L A U、L E V、L I O、- L I T、L O S、L O V、L T A、L T F、L T L、L T N、M A R、M A Z、M E I、M E L、M E P、M E R、M F I、M F S、M O N、M O R、M O Z、M R E、M S E、M O S、M T F、M T N、M T T、M T W、M W W、N A B、N A T、N E S、N O N、N P O、N S I、O B W、O F F、O S I、O S O、O W E、- P A R、P A U、P H I、P O N、R H O、- R O N、R R O、R S N、R T E、R T H、R U T、R W R、R W Y、S A O、S A S、S A T、S A V、S B E、S B N、S B S、S B T、S F E、S F F、S F G、S F H、S F N、S F O、S F S、S G T、S I V、S O D、S O F、S O S、S S F、S S Y、S T F、S T I、S T O、S T T、S T W、- S V R、S Z R、T E R、T H O、T O L、T O N、T S C、T U N、U E I、U O S、U O Z、U S I、U T L、V E T、V F I、V N I、V S V、W E I、- W E N、Y U G、Z O N 及びこれらのうち 2 つ以上の混合物、を有する、請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

10

20

【請求項 7】

前記ゼオライトモレキュラーシープ又は非ゼオライトモレキュラーシープが、前記国際ゼオライト協会の構造委員会で定義された最大 8 - リング孔隙開放の構造を有する、請求項 6 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 8】

前記ゼオライト又は非ゼオライトモレキュラーシープが、A E I、A F T、A F X、B E A、C H A、D D R、E R I、F A U、F E R、I T E、I T W、K F I、L E V、L T A、M E R、M F I、M O R、M T S、N S I、P A U、P H I、R H O、R T H、S T I、S Z R、U F I 及びこれらのうち 2 つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 6 又は 7 に記載のウォールフローフィルタ。

30

【請求項 9】

前記ゼオライト又は非ゼオライトモレキュラーシープが、A E I、B E A、C H A、E R I、F E R、M F I、N S I、S T I 及びこれらのうち 2 つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 6 ~ 8 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 10】

前記ゼオライトモレキュラーシープが、Z S M - 5、ベータ、フェリエライト、S S Z - 1 3 及びこれらのうち 2 つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 1 ~ 9 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

40

【請求項 11】

前記ゼオライトモレキュラーシープが、10 以上のシリカ-アルミナ比を有するアルミノ珪酸塩である、請求項 1 ~ 10 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 12】

前記ゼオライトモレキュラーシープ又は非ゼオライトモレキュラーシープが、1 つ以上の置換フレームワーク金属を含む同形体である、請求項 6 ~ 11 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

50

【請求項 13】

前記同形体が、 > 25 のシリカ-アルミナ比を有する、請求項 12 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 14】

前記同形体が、 > 20 のシリカ-フレームワーク金属比を有する、請求項 12 又は 13 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 15】

前記非ゼオライトモレキュラーシーブが、リン酸アルミニウムである、請求項 6 ~ 9 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 16】

前記リン酸アルミニウムが、 $AlPO_3$ 、金属置換された $AlPO_3$ ($MeAlPO_3$)、 $SAPO_3$ ($silicoaluminophosphate$) 又は金属置換された $SAPO_3$ ($MeAPSO_3$) である、請求項 15 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 17】

前記非ゼオライトモレキュラーシーブが、 $SAPO-18$ 、 $SAPO-34$ 、 $SPO-44$ 及び $SAPO-47$ からなる群より選択される、請求項 16 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 18】

前記リン酸アルミニウムのシリカ-アルミノ比が、 < 1.0 である、請求項 16 又は 17 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 19】

前記少なくとも 1 つの金属が、それぞれ、

(a) 前記押しソリッド本体の全体に渡って存在し、

(b) 前記押しソリッド本体の表面で更に高い濃度で存在し、

(c) 前記押しソリッド本体の表面上の 1 つ以上のコーティング層に収容されてなり、

前記 (ii)、前記 (iii) 及び前記 (iv) での金属が、他の位置に存在する前記少なくとも 1 つの金属と異なる、請求項 1 ~ 18 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 20】

ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち 2 つ以上の混合物を含んでなり、

前記少なくとも 1 つの金属が、前記ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又は前記ゼオライトモレキュラーシーブ成分と非ゼオライトモレキュラーシーブ成分の少なくとも 1 つと混合物として結合される、請求項 1 ~ 19 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 21】

前記押しソリッド本体が、前記ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又は前記ゼオライトモレキュラーシーブ成分と非ゼオライトモレキュラーシーブ成分の少なくとも 1 つと混合物として結合される少なくとも 1 つの第 1 金属と、

前記ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又は前記ゼオライトモレキュラーシーブ成分と非ゼオライトモレキュラーシーブ成分の少なくとも 1 つと混合物として結合されない少なくとも 1 つの第 2 金属とを含んでなる、請求項 20 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 22】

前記ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又は前記ゼオライトモレキュラーシーブ成分と非ゼオライトモレキュラーシーブ成分の少なくとも 1 つと混合物として結合される少なくとも 1 つの金属が、遷移金属、ランタン又はこれらのうち 2 つ以上の混合物からなる群より選択される 1 つ以上の金属を含む、請求項 20 又は 21 に記載のウォールフローフィルタ。

10

20

30

40

50

【請求項 23】

前記遷移金属が、I B 族金属、I V B 族金属、V B 族金属、V I I B 族金属及び V I I 族金属からなる群より選択される、請求項 22 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 24】

前記遷移金属が、F e、C u、C e、H f、L a、M n、P t、A u、A g、I n、R h、V、I r、R u 及び O s からなる群より選択される、請求項 22 又は 23 に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 25】

前記ランタナイド金属が、L a、P r 及び C e から選択される、請求項 23 に記載のウォールフローフィルタ。

10

【請求項 26】

前記ゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ又は前記ゼオライトモレキュラーシープ成分と非ゼオライトモレキュラーシープ成分の少なくとも 1 つと混合物として結合される前記少なくとも 1 つの金属で前記全体金属成分が、0.1 ~ 20 重量%である、請求項 19 ~ 25 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 27】

前記少なくとも 1 つの金属が、前記ゼオライトモレキュラーシープ成分、前記非ゼオライトモレキュラーシープ成分又は前記ゼオライトモレキュラーシープ成分と前記非ゼオライトモレキュラーシープ成分のうちの少なくとも 1 つ及び混合物としての前記非ゼオライトモレキュラーシープ成分と結合されない前記押しソリッド本体の全体に渡って、前記押しソリッド本体の表面上の 1 つ以上のコーティング層に、又はアルカリ金属、アルカリ土金属、遷移金属、ランタナイド又はこれらのうち 2 つ以上の混合物からなる群より選択された少なくとも 1 つの金属を含む前記押しソリッド本体の表面で更に高い濃度で備えられる、請求項 1 ~ 26 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

20

【請求項 28】

前記少なくとも 1 つの金属が、前記ゼオライトモレキュラーシープ成分、前記非ゼオライトモレキュラーシープ成分又は前記ゼオライトモレキュラーシープ成分と前記非ゼオライトモレキュラーシープ成分のうちの少なくとも 1 つ及び混合物としての前記非ゼオライトモレキュラーシープ成分と結合されない前記押しソリッド本体の全体に渡って、前記押しソリッド本体の表面上の 1 つ以上のコーティング層に、又は遷移金属、ランタナイド又はこれらのうち 2 つ以上の混合物からなる群より選択された少なくとも 1 つの金属を含む前記押しソリッド本体の表面で更に高い濃度で備えられる全体金属成分は、0.1 ~ 20 重量%である、請求項 27 に記載のウォールフローフィルタ。

30

【請求項 29】

前記フィルタは押しソリッド本体を含んでなり、
前記押しソリッド本体が、基本的に、
10-100 重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち 2 つ以上の混合物、
0-30 重量%のシリカソース、
C u、F e 及び C e からなる群より選択される 1-20 重量%の 1 つ以上の金属を含む
50-90 重量%の非ゼオライトモレキュラーシープ、及び
0-20 重量%の無機繊維を含む、請求項 1 ~ 28 の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

40

【請求項 30】

前記押しソリッド本体の表面上の 1 つ以上のコーティング層が、少なくとも 1 つの金属を含んでなり、

前記触媒の全体金属含有量が、0.1 ~ 30 重量%である、請求項 1 ~ 29 の何れか一

50

項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 1】

固定型又は移動型発生源からの排気ガスを処理するために用いられるとき、前記押し出しソリッド本体で半径方向の亀裂及びリング亀裂を防止するのに十分な軸方向熱衝撃パラメータ(TSP)と半径方向TSPを有する、請求項 1～30の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 2】

前記半径方向TSPが、750 で > 0.4である、請求項 3 1に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 3】

前記少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分が、コーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 1～32の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 4】

前記スピネルが、 $MgAl_2O_4$ であるか、

前記MgがCo、Zr、Zn又はMnからなる群よりの金属で部分的に置換されてなる、請求項 1～33の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 5】

前記アルミナが、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、アルミナ、ランタンアルミナ及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 3 3又は3 4に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 6】

前記シリカソースが、シリカ、シリカゾル、石英、溶融又は無定形シリカ、珪酸ナトリウム、無定形アルミノ珪酸塩、アルコキシシラン、シリコン樹脂バインダ、クレー、タルク又はこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 3 3～3 5の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 7】

前記クレーが、フラース、セピオライト、スメクタイト、カオリン及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項 3 6に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 8】

前記無機繊維が、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、ホウ素繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、シリカ-アルミナ繊維、炭化珪素繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維及びセラミック繊維からなる群より選択される、請求項 3 3～3 7の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 3 9】

前記セリアが、前記セリアの熱安定性を向上させるために、少なくとも1つの非セリウム成分で安定化される、請求項 1～38の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項 4 0】

請求項 1～49の何れか一項によるウォールフローフィルタを製造する方法であって、粉末の出発物質を混合してソリッド押し出し本体を形成し、

前記粉末の出発物質が、少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分又はこれの1つ以上の前駆体、少なくとも1つの金属に結合されるゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、選択的に安定化したセリア、及び少なくとも1つの金属化合物、選択的無機繊維、選択的に添加された有機補助剤であり、

少なくとも1つの金属の金属塩を選択的に含有する酸又はアルカリ水溶液でプラスチック

10

20

30

40

50

ク化合物内に混合物を形成し、混合及び/又は混練を通じて処理し、

前記混合物は触媒本体に押し出し、前記触媒本体を乾燥させ、ソリッド押し出し本体を形成するために焼成し、

前記ソリッド押し出し本体が10-100重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、及び5-90重量%のゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び0-80重量%の選択的に安定化したセリア及び少なくとも1つの金属又は金属化合物を含有するように前記出発物質の比率を選択し、

前記ソリッド押し出し本体の表面を少なくとも1つの金属で含浸及び/又は少なくとも1つの金属を含む少なくとも1つのコーティング層で前記ソリッド押し出し本体の表面を選択的にコーティング処理することを含んでなる、製造方法。

10

【請求項41】

固定型発生源又は車両の内燃機関から発生した排気ガスを処理する方法であって、窒素性還元剤と混合された前記排気ガスを請求項1~39の何れか一項によるウォールフローフィルタと接触させることを含んでなる、方法。

【請求項42】

請求項1~39の何れか一項によるウォールフローフィルタ、窒素性還元剤ソース及び前記ウォールフローフィルタの上流側に流動する排気ガスに窒素性還元剤を注入するための手段を備えてなる、排気システム。

【請求項43】

20

内燃機関及び請求項42による排気システムを備えてなる、車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固定型発生源及び移動型装置の内燃機関で発生する排気ガスの窒素酸化物を処理するのに用いるための押し出しソリッド本体を含むウォールフローフィルタに関する。

【0002】

EP1739066は、多重貫通ホールを備える多重ハニカムユニットと、前記貫通ホールが開放されない前記ハニカムユニットのそれぞれの閉鎖された外部表面を通じてハニカムユニットを互いに連結させる封止層(seal layer)を含むハニカム構造を開示している。前記ハニカムユニットは、少なくとも1つの無機物粒子(inorganic particles)、無機繊維及び/又はウイスキー(whiskers)を含む。前記無機物粒子の例としては、アルミナ、チタニア、シリカ及びジルコニアが挙げられ、前記無機繊維の例としては、シリカアルミナ繊維が挙げられ、前記無機物バインダの例としては、シリカゾル、アルミナゾル、セピオライト及びアタパルジャイトが挙げられる。触媒成分は、ハニカム構造上に運搬され得る。前記触媒成分は、白金、パラジウム及びロジウムを含む不活性金属、ポタシウム及びソジウムのようなアルカリ金属、バリウムのようなアルカリ土金属及び酸化物の中から選択される少なくとも1つの形態を含むことができる。前記ハニカム構造は、触媒コンバータ(catalytic converter)(例えば、車両排気ガスの転換のための三元触媒又はNO_x貯蔵触媒)として使用され得る。

30

40

【0003】

WO2009/093071は、突出型のSCR(Selective Catalytic Reduction)触媒から形成された少なくとも40%の孔隙率を有するウォールフローフィルタモノリス(monolith)基材を開示している。

【0004】

US7,507,684は、還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するための押し出しモノリス触媒転換器及びこのような押し出しモノリス触媒転換器を製造する方法を開示している。

【0005】

WO2009/001131は、以下のように構成された非ゼオライト(non-ze

50

o l i t e) 基盤金属触媒の存在下で窒素酸化物を窒素還元剤と接触させる段階を含むガスストリーム内の窒素酸化物を窒素に転換する方法を開示する：(a) セリウムとジルコニウムを含む担体として混合酸化物又は複合酸化物又はその混合物に分散された少なくとも1つの遷移金属、又は(b) 不活性酸化物の担体上に分散された単一酸化物又はその複合酸化物又は前記単一酸化物と前記複合酸化物の混合物としてセリウム酸化物とジルコニウム酸化物、少なくとも1つの遷移金属に不活性担体が分散されることもあり得る。

【0006】

本発明者らは、内燃機関排気ガスの排気ガス後処理の分野で特に応用される押し出しソリッド本体と少なくとも1つの金属を備える触媒ファミリーを開発した。このような排気ガスは、固定型発生源に起因することもあり得るが、特に乗用車、トラック及びバスのような移動型発生源の排気ガスを処理するために使用する目的で開発された。

10

【0007】

一側面によれば、本発明は還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するための触媒を含むウォールフローフィルタにおいて、前記ウォールフローフィルタは、押し出しソリッド本体を含み、前記押し出しソリッド本体は、10-100重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び0-80重量%の選択的に安定化したセリアを含み、前記触媒は少なくとも1つの金属を含み、(i) 前記少なくとも1つの金属は、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在、(ii) 前記少なくとも1つの金属は、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在、(iii) 前記少なくとも1つの金属は、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容、又は(iv) 前記少なくとも1つの金属は、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在、前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在し、前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されるウォールフローフィルタを提供する。

20

【0008】

本発明に係る長所は、触媒コーティングで頻繁に用いられる触媒成分を除去することによって、コーティングの数を、例えば2つの層から1つの層に減少させたり、単一層が完全に除去され得、触媒金属は前記押し出しソリッド本体に支持され得る。それにより、排気システムでの背圧が減少し、エンジンの効率を増加させるようになる。

30

【0009】

また、コーティングされていない触媒の可能性を提供することによって、前記押し出しソリッド本体は、更に高いセル密度、増加した強度及び減少したセル壁の厚さに製造され得、これはライトオフ性能を改善させることができ、物質移動(m a s s t r a n s f e r) を通して活性を増加させることができる。

【0010】

押し出しソリッド本体内で不活性基材モノリス上のコーティングに対する活性成分の量が増加することもあり得る。例えば、不活性基材モノリス上の窒素性還元剤を用いて窒素酸化物を還元させるための非ゼオライト基盤触媒の一般的な触媒コーティングは、約 2.2 g i n^{-3} であって、同一の触媒が 7.5 h i n^{-3} で押し出され得る。また、本発明者らは、WO2009/001131に開示された触媒が約 2.7 g i n^{-3} でコーティングされ得、等価の物質が 1.2 g i n^{-3} でソリッド本体として押し出され得ることを見つけた。このように増加した触媒密度により長期間の耐久力と触媒性能を改善させ、これは自己診断装置(O n - B o a r d D i a g n o s t i c s 、 O B D) において重要である。

40

【0011】

自動車において「自己診断装置(O B D) 」は、適切な電子管理システムに連結されたセンサネットワークを備える車両システムの自己診断及び能力報告を説明する一般用語である。初期のOBDシステムでは、問題が検出された際に問題の根本的な情報を提供せず、単に故障指示灯を灯すものであった。より最近のOBDシステムは、標準化されたデジタルポートを用い、標準化された診断問題コードと車両システムの迅速な問題の確認及び

50

解決を可能にするリアルタイムデータの選択を提供できる。

【0012】

現在のOBDは、排気ガスが義務基準を超える排気システムの故障又は低下の場合に、ドライバが認知しなければならないことを要求している。従って、例えば、ユーロ(Euro)4に対するOBDは、以下のように制限する。ディーゼル乗用車(70/156/EECで定義されたカテゴリM車両)用98/69/ECは、一酸化炭素(CO)-3.2g/km、炭化水素(HC)-0.4g/km、窒素酸化物(NO_x)-1.2g/km、及び粒子性物質(PM)0.18g/km。ガソリン車両の場合に、ユーロ4は以下のように制限する。CO-3.2g/km、HC-0.4g/km、NO_x-0.6g/km、及びPM-無制限。

10

【0013】

それ以上の車両排気ガス法律(特に、米国と欧州で)は、診断機能において更に高い感度を要求し、排気ガス法律を満たす排気システム後処理触媒の能力を連続的にモニタリングするようにする。例えば、現在提案されたOBDは、ユーロ5に対して以下のように制限する。ディーゼル乗用車用715/2007/ECは、CO-1.9g/km、非メタン炭化水素(NMHC)-0.25g/km、NO_x-0.54g/km、PM-0.05g/kmであり、ガソリン乗用車は、CO-1.9g/km、NMHC-0.25g/km、NO_x-0.54g/km、及びPM-無制限である。

【0014】

米国で、ガソリン/ディーゼルエンジンの触媒モニタリングのためのOBDII法律(Title 13, California Code Regulations, Section 1968.2, Malfunction and Diagnostic System Requirements for 2004 and Subsequent Model-Year Passenger Cars, Light-Duty Trucks and Medium-Duty Vehicle and Engines)は、触媒システムのモニタリングされた部分のNMHC転換効率のための平均FTP(Federal Test Procedure)が50%以下に低下する故障信号を必要とする。

20

【0015】

本発明に係る押しソリッド本体は、均一化された大きさと第1端部から第2端部まで延びる平行なチャンネルを備える八ニカム形態の一体構造を一般に含む。一般に、前記チャンネルは第1及び第2端部の両方で開放され、いわゆる「流れ-貫通(flow-through)構造である。前記チャンネルを限定するチャンネル壁は、多孔性である。一般に、外部「スキン(skin)」は、前記押しソリッド本体の前記チャンネルを取り囲む。前記押しソリッド本体は、好ましい断面(例えば、円形、正四角形又は楕円)で形成され得る。多数のチャンネルで個別チャンネルは、正四角形、三角形、六角形、円形などであり得る。第1の上流側端部でのチャンネルは例えば、適切なセラミックセメントで閉鎖され得、前記チャンネルは第1の上流側端部で閉鎖されず、第2の下流側端部で閉鎖され得るため、いわゆるウォールフローフィルタを形成することもできる。一般に、第1の上流側端部で閉鎖されたチャンネルの配列は、チェッカーボード(chessboard)と類似しており、閉鎖され開放された下流側チャンネル端部の類似する配列を有する。

30

40

【0016】

EP1739066に開示された八ニカム構造は、八ニカム構造が共に固まった個別八ニカムユニットの組立体を含むため、単一の一体の押出物として用いられるにはあまりにも低い熱衝撃パラメータ(TSP:Thermal Shock Parameter)を有するということが明確である。商業的に利用可能なシリコンカーバイド八ニカムでも確認できるこのような構造は、前記押出物質の相対的に高い熱膨張係数(CTE)の結果として熱衝撃による重大な触媒基材の故障を避けるように設計される。しかしながら、個別八ニカムユニットからの八ニカム構造の製造は複雑、かつ、困難であり、時間と費用が多くかかり、単一の押し出しに比べて可能な物理的損傷モード(例えば、セメント結合)の数が増加する。TSPとCTEについてのより詳細な説明は、“Catalytic Ai

50

r Pollution Control-Commercial Technology" (Second Edition, R.M. Heck et al., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002 Chapters 7 (流れ貫通モノリスに対して) and 9 (ウォールフローフィルタに対して))にある。

【0017】

これにより、本発明者らは、本発明に係る触媒の前記押し出しソリッド本体が、固定型又は移動型排気ガス発生源からの排気ガスを処理するために用いられるとき、前記押し出しソリッド本体で半径方向の亀裂とリング亀裂を避けるのに十分な軸方向TSPと半径方向TSPを有すると主張する。このように、前記押し出しソリッド本体は、単一の一体の押出物から形成され得る。特に、大きな断面を有する押し出しソリッド本体に対して、共に結合するために前記押し出しソリッド本体のセグメントを押し出す必要がある。しかしながら、これはこのような大きな断面の押出物を加工するにおける困難又は押出物ダイ工具の大きさにおける制限のためである。しかしながら、個別적으로見ると、固定型又は移動型排気ガス発生源からの排気ガスを処理するために用いられるとき、全体触媒の各セグメントは、軸方向TSPと半径方向TSPが個別押し出しソリッド本体セグメントで半径方向の亀裂及びリング亀裂を避けるのに十分な機能的な制限を満足させる。一実施形態において、半径方向TSPは750 で > 0.4 (例えば、 > 0.5 、 > 0.6 、 > 0.7 、 > 0.8 、 > 0.9 又は > 1.0) である。800 で、半径方向TSPは好ましくは > 0.4 であり、1000 で好ましくは > 0.8 である。

10

【0018】

ウォールフローフィルタのCTEは、ワンピースの押出物から形成されるために、好ましくは $20 \times 10^{-7} /$ である。

20

【0019】

実施形態において、前記少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分は、コーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択されることができ

【0020】

スピネルは $MgAl_2O_4$ であり得るか、前記MgはCo、Zr、Zn又はMnからなる群よりの金属で部分的に置換され得る。実施形態において、 $MgAl_2O_4$ で Al_2O_3 に対するMgOの含有量は $0.8 \sim 2.5$ (好ましくは、 < 1.0) であり得る。

30

【0021】

前記アルミナバインダ/マトリックス成分は、好ましくは アルミナであるが、他の遷移アルミナ(即ち、アルミナ、アルミナ、(chi)アルミナ、(eta)アルミナ、(rho)アルミナ、(kappa)アルミナ、(theta)アルミナ、アルミナ、ランタンアルミナ及びこのような遷移アルミナの2つ以上の混合物)であり得る。

【0022】

前記アルミナは、前記アルミナの熱安定性を増加させるために、少なくとも1つの非アルミニウム成分でドーピングされることが好ましい。適切なドーパント(dopant)は、シリコン、ジルコニウム、バリウム、ランタナイド及びこれらのうち2つ以上の混合物を含む。適切なランタナイドドーパントは、La、Ce、Nd、Pr、Gd及びこれらのうち2つ以上の混合物を含む。

40

【0023】

シリカソースは、シリカ、シリカゾル、石英、溶融シリカ又は無定形のシリカ、珪酸ナトリウム、無定形のアルミノ珪酸塩、アルコキシシラン(alcoxysilane)、シリコン樹脂バインダ(例えば、メチルフェニルシリコン樹脂)、クレー、タルク又はこれらのうち2つ以上の混合物を含むことができる。

【0024】

50

このリストで、前記シリカは、長石 (f e l d s p a r)、ムライト (m u l l i t e)、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、シリカ-ジルコニア、シリカ-トリア (t h o r i a)、シリカ-ベリリア、シリカ-チタニア、ターナリー (t e r n a r y) シリカ-アルミナ-ジルコニア、ターナリー-シリカ-アルミナ-マグネシア (m a g n e s i a)、ターナリー-シリカ-マグネシア-ジルコニア、ターナリー-シリカ-アルミナ-トリア及びこれらのうち2つ以上の混合物のような $S i O_2$ であり得る。これとは異なり、前記シリカは、押出混合物に付加された T M O S (T e t r a M e t h y l O r t h o S i l i c a t e) から得られる。

【 0 0 2 5 】

適切なクレーは、フラース、セピオライト、ヘクトライト (h e c t o r i t e)、スメクタイト (s m e c t i t e)、カオリン (k a o l i n) 及びこれらのうち2つ以上の混合物を含み、前記カオリンは、サブベントナイト (s u b b e n t o n i t e)、アナウキサイト (a n a u x i t e)、ハロイサイト (h a l l o y s i t e)、カオリナイト (k a o l i n i t e)、ディッカイト (d i c k i t e)、ナクライト (n a c r i t e) 及びこれらのうち2つ以上の混合物から選択されることができる。前記スメクタイトは、モンモリロナイト (m o n t m o r i l l o n i t e)、ノントロナイト (n o n t r o n i t e)、蛭石 (v e r m i c u l i t e)、サボナイト (s a p o n i t e) 及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択されることができる。前記フラースは、モンモリロナイト又はパリゴルスカイト (アタバルジャイト) であり得る。

10

【 0 0 2 6 】

無機繊維は、炭素繊維、ガラス繊維、金属繊維、ホウ素繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、シリカ-アルミナ繊維、炭化珪素繊維、チタン酸カリウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維及びセラミック繊維からなる群より選択される。

20

【 0 0 2 7 】

前記各ゼオライトモレキュラーシーブ又は前記各非ゼオライトモレキュラーシーブは、次のフレームワーク形態のコードから選択されることができる：国際ゼオライト協会の構造委員会により定義された A B W、A C O、A E I、A E N、A E T、A F G、A F I、A F N、A F O、A F R、A F S、A F T、A F X、A F Y、A H T、A N A、A P C、A P D、A S T、A S V、A T N、A T O、A T S、A T T、A T V、A W O、A W W、B C T、B E A、B E C、B I K、B O F、B O G、B P H、B R E、B S V、C A N、C A S、C D O、C F I、C G F、C G S、C H A、- C H I、- C L O、C O N、C Z P、D A C、D D R、D F O、D F T、D O H、D O N、E A B、E D I、E M T、E O N、E P I、E R I、E S V、E T R、E U O、E Z T、F A R、F A U、F E R、F R A、G I S、G I U、G M E、G O N、G O O、H E U、I F R、I H W、I M F、I S V、I T E、I T H、I T R、I T W、I W R、I W S、I W V、I W W、J B W、J R Y、K F I、L A U、L E V、L I O、- L I T、L O S、L O V、L T A、L T F、L T L、L T N、M A R、M A Z、M E I、M E L、M E P、M E R、M F I、M F S、M O N、M O R、M O Z、M R E、M S E、M O S、M T F、M T N、M T T、M T W、M W W、N A B、N A T、N E S、N O N、N P O、N S I、O B W、O F F、O S I、O S O、O W E、- P A R、P A U、P H I、P O N、R H O、- R O N、R R O、R S N、R T E、R T H、R U T、R W R、R W Y、S A O、S A S、S A T、S A V、S B E、S B N、S B S、S B T、S F E、S F F、S F G、S F H、S F N、S F O、S F S、S G T、S I V、S O D、S O F、S O S、S S F、S S Y、S T F、S T I、S T O、S T T、S T W、- S V R、S Z R、T E R、T H O、T O L、T O N、T S C、T U N、U E I、U O S、U O Z、U S I、U T L、V E T、V F I、V N I、V S V、W E I、- W E N、Y U G、Z O N 及びこれらのうち2つ以上の混合物。

30

40

【 0 0 2 8 】

好適な実施形態において、前記ゼオライトモレキュラーシーブ又は非ゼオライトモレキュラーシーブは、国際ゼオライト協会の構造委員会により定義されたもののような最大 8-リング孔隙の開放構造を有する。

50

【0029】

一実施形態において、本発明で用いるためのゼオライトは、A-、X-又はY-ゼオライト、モルデン沸石(mordenite)、ベータ、XSM-5又はUSYではない。即ち、このようなゼオライトは、請求の範囲から除外され得る。

【0030】

好ましいゼオライト及び非ゼオライトモレキュラーシーブは、AEI、AFT、AFX、BEA、CHA、DDR、ERI、FAU、FER、ITE、ITW、KFI、LEV、LTA、MER、MFI、MOR、MTS、NSI、PAU、PHI、RHO、RTH、STI、SZR、UFI及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される。

10

【0031】

特に好ましいゼオライト又は非ゼオライトモレキュラーシーブは、AEI、BEA、CHA、ERI、FER、MFI、NSI、STI及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される。特に好ましいゼオライトモレキュラーシーブは、ZSM-5、ベータ、フェリエライト、SSZ-13及びこれらのうち2つ以上の混合物である。

【0032】

たとえ自然のゼオライトモレキュラーシーブが本発明で使用され得ても、10以上(改善された熱安定性のために例えば、15~150、20~60又は25~40)のシリカ-アルミナ比を有する人造アルミノ珪酸塩(aluminosilicate)ゼオライトモレキュラーシーブが好ましい。

20

【0033】

他の実施形態において、ゼオライトモレキュラーシーブ又は非ゼオライトモレキュラーシーブは、1つ以上の置換されるフレームワーク金属を含む同形体(isomorph)である。このような実施形態において、前記各置換されるフレームワーク金属は、As、B、Be、Ce、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Li、Mg、Mn、Zn及びZrからなる群より選択されることができ、また、好ましい同形体のゼオライト又は非ゼオライトモレキュラーシーブは、AEI、BEA、CHA、ERI、FER、MFI、NSI、STI及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択され得、特に好ましくは、フレームワークでFeを含むBEAである。1つ以上の置換されるフレームワーク金属を含有するこのような同形体を製造する過程は、最終製品でフレームワーク内で単独で又はイオン置換されて存在し得る。

30

【0034】

1つ以上の置換されるフレームワーク金属を含有する同形体でシリカ-アルミナ比は、>25(例えば、30~100又は40~70)であり得る。対照的に、前記同形体は、>20(例えば、30~200又は50~100)のシリカ-フレームワーク金属比を有することができる。

【0035】

好適な実施形態において、前記非ゼオライトモレキュラーシーブは、AlPOsを含むリン酸アルミニウム(aluminophosphate)、MeAlPOs、SAPOs又はMeAPSOsである。好ましい非ゼオライトモレキュラーシーブは、SAPO-18、SAPO-34、SAPO-44及びSAPO-47を含む。

40

【0036】

前記リン酸アルミニウムのシリカ-アルミナ比は、一般に同一のフレームワーク形態のコードを共有するアルミノ珪酸塩ゼオライトよりも遥かに低い。一般に、リン酸アルミニウムのシリカ-アルミナ比は、<1.0であるが、<0.5又は<0.3であり得る。

【0037】

セリア成分は、セリアの熱安定性を増加させるために、少なくとも1つの非セリウム成分で選択的に安定化され得る。好ましいセリア安定化剤は、ジルコニウム、ランタナイド及びこれらのうち2つ以上の混合物を含む。ランタナイド安定化剤は、La、Nd、Pr、Gd及びこれらのうち2つ以上の混合物を含む。CeO₂:ZrO₂重量比は、80:

50

20又は20：80の間であり得る。商業的に利用可能な物質は、30重量%の CeO_2 、63重量%の ZrO_2 、5重量%の Nd_2O_3 、2重量%の La_2O_3 、及び40重量%の CeO_2 、50重量%の ZrO_2 、4重量%の La_2O_3 、4重量%の Nd_2O_3 及び2重量%の Y_2O_3 を含む。

【0038】

大体に、前記少なくとも1つの金属は、以下のように存在し得る。特徴(iii)、(v)及び(vi)で、(a)前記押し出しソリッド本体の全体に渡って(即ち、前記少なくとも1つの金属が押し出し物構造内に存在、(b)前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在、及び/又は(c)前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容、(a)、(b)及び(c)で互いに異なる位置のそれぞれに存在する少なくとも1つの金属と異なる。そのため、前記少なくとも1つの金属は、(a)、(a)プラス(b)又は(a)プラス(b)プラス(c)の位置に存在し得る。前記少なくとも1つの金属が(a)と(b)、(a)と(c)又は(a)、(b)と(c)に存在する場合、各位置で前記少なくとも1つの金属は同一であるか、異なり得る。

10

【0039】

前記少なくとも1つの金属が位置(a)に存在する場合に(即ち、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って)、前記少なくとも1つの金属は、ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物と共に結合され得る。「結合されるもの」の例は、前記ゼオライトモレキュラーシーブ成分、前記非ゼオライトモレキュラーシーブ成分又はこれらのうち少なくとも1つを含む混合物とのイオン交換を含む。2つ以上の分子体の混合物で1つの分子体と結合されている前記少なくとも1つの金属を備えることも可能である。例えば、第1分子体は銅とイオン交換され、乾燥し、焼成された後、追加の金属結合なしに他の分子体と混合され得る。

20

【0040】

これとは異なり、混合物内の2つの分子体のうち1つは、例えばイオン交換のような方法で第1の少なくとも1つの金属と結合された後、第2の少なくとも1つの金属が前記押し出し物構造に加えられ得る(即ち、前記第2の少なくとも1つの金属は、前記第2分子体と特に結合されない)。

【0041】

前記各分子体成分と結合されるのに適した少なくとも1つの金属は、遷移金属、ランタナイド又はこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より個別的に選択されることができる。適切な遷移金属は、IB族金属、IVB族金属、VB族金属、VIIIB族金属及びVII族金属を含む。好ましくは前記少なくとも1つの遷移金属は、Fe、Cu、Ce、Hf、La、Mn、Pt、Au、Ag、In、Rh、V、Ir、Ru及びOsとこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される。前記ランタン金属は、La、Pr、Ce及びこれらのうち2つ以上の混合物であり得る。

30

【0042】

前記各分子体成分と結合されている前記少なくとも1つの金属の全体金属成分は、0.1~20重量%(例えば、1~9重量%)である。

【0043】

前記少なくとも1つの金属は以下のように存在し、アルカリ金属、アルカリ土金属、遷移金属、ランタナイド又はこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択されることができる：前記分子体との結合なしに前記押し出しソリッド本体の全体に渡って、前記押し出しソリッド本体の表面に位置する前記少なくとも1つの金属の大部分に、前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に、又は前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で。

40

【0044】

本発明で用いるための触媒金属を支持するための適切なコーティングは、1つ以上のアルミナ(Al_2O_3)(特に、 γ -アルミナ)、シリカ(SiO_2)、チタニア(TiO_2)、セリア(CeO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、バナジア(V_2O_5)、ランタン

50

(La_2O_3)及びゼオライトを含む。前記セリアとアルミナは、前記押し出しソリッド本体で用いられる安定化剤と同一のものをを用いて選択的に安定化され得る。適切な触媒金属は、1つ以上の貴金属(Au、Ag及びPt、PdとRhを含む白金族金属)を含む。

【0045】

少なくとも1つの金属を前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で位置させるための技術は、含浸法を含むが、濃縮含浸法(thickened impregnation)(即ち、増粘剤で濃縮された含浸媒体)が好ましい。乾燥方法は、前記押し出しソリッド本体の表面で金属を濃縮するために使用されることもあり得る。例えば、金属が表面で濃縮される、いわゆる「エッグシェル(egg shell)」技術は、含浸された押し出しソリッド本体を相対的に徐々に乾燥させ、金属が表面に蒸着されて得られる。塩とpH条件の特別な選択は直接金属蒸着に例えば、前記押し出しソリッド本体の等電点(isoelectric point)を決定した後、前記金属塩のカチオン又はアニオンと前記押し出しソリッド本体間の静電気の引力により利得を得る正確なpHと金属塩の組み合わせを用いることで、使用され得る。

10

【0046】

適切な遷移金属は、IB族金属、IVB族金属、VB族金属、VIB族金属、VII B族金属及びVII I族金属を含む。好ましくは、前記遷移金属は、Fe、Ni、W、Cu、Ce、Hf、La、Mn、Pt、Au、Ag、In、V、Ir、Ru、Rh、Os及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される。ランタニド金属は、La、Pr又はCe又はこれらのうち2つ以上の混合物であり得る。アルカリ金属は、KとCsを含む。アルカリ土金属は、Ba及びSrから選択されることができる。

20

【0047】

前記各分子体成分と結合されない前記押し出しソリッド本体の全体に渡る、前記押し出しソリッド本体の表面に位置、及び/又は前記押し出しソリッド表面に更に高く濃縮された全体金属成分は、0.1~20重量%(例えば、1~9重量%)であり得る。

【0048】

前記押し出しソリッド本体の全体金属成分(即ち、前記各分子体と結合されているあらゆる金属を含む)は、0.1~25重量%(例えば、1~15重量%)であり得る。

【0049】

少なくとも1つの金属を含む前記押し出しソリッド本体の表面の1つ以上のコーティング層を含む前記触媒の全体金属成分は、0.1~30重量%(例えば、1~25重量%)であり得る。

30

【0050】

特定の例において、本発明に係る触媒は、10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、0-80重量%のスピネル、それぞれが1つ以上の金属を選択的に含む5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、0-80重量%の選択的に安定化したセリア、及び0-25重量%の無機繊維、を含む押し出しソリッド本体を含む。

40

【0051】

前記少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分の成分は、>15重量%、>20重量%、>30重量%、>35重量%、>40重量%、>45重量%、>50重量%、>55重量%、>60重量%、>65重量%、>70重量%、>75重量%、>80重量%、>85重量%又は>90重量%であり得る。

【0052】

前記スピネルの成分は、>10重量%、>15重量%、>20重量%、>30重量%、>35重量%、>40重量%、>45重量%、>50重量%、>55重量%、>60重量%、>65重量%又は>70重量%であり得る。

【0053】

50

前記分子体の全体成分は、> 5 重量%、> 10 重量%、> 15 重量%、> 20 重量%、> 30 重量%、> 35 重量%、> 40 重量%、> 45 重量%、> 50 重量%、> 55 重量%、> 60 重量%、> 65 重量%、> 70 重量%、> 75 重量%、> 80 重量%、> 85 重量%又は> 90 重量%であり得る。

【0054】

前記選択的に安定化したセリアの成分は、> 5 重量%、> 10 重量%、> 15 重量%、> 20 重量%、> 30 重量%、> 35 重量%、> 40 重量%、> 45 重量%、> 50 重量%、> 55 重量%、> 60 重量%、> 65 重量%又は> 70 重量%であり得る。

【0055】

前記無機繊維の成分は、> 5 重量%、> 10 重量%、> 15 重量%又は> 20 重量%であり得る。

10

【0056】

窒素性還元剤を利用する窒素酸化物を還元させるための触媒に特に好適な実施形態において、前記押し出しソリッド本体は、基本的に以下のようになされる：10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、それぞれが1つ以上の金属を選択的に含む50-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び0-25重量%の無機繊維。このような押し出しソリッド本体は、流れ貫通基材モノリスとして配置されたり、ウォール

20

フローフィルタを製造するのに使用され得る。好適な実施形態は無機繊維を含む。

【0057】

他の実施形態は、基本的に次のような構成の押し出しソリッド本体を用いることができる：10-37重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、選択的にドーピングされたアルミナ、スピネル、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、60-88重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、それぞれは1つ以上の金属を選択的に含む、0-20重量%の無機繊維、又は：15-30重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、選択的にドーピングされたアルミナ、スピネル、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、2-20重量%のシリカソース、50-81重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、それぞれは1つ以上の金属を選択的に含む、及び2-10重量%の無機繊維。

30

【0058】

他の実施形態において、前記押し出しソリッド本体は、基本的に以下のように構成され得る：10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、選択的にドーピングされたアルミナ、スピネル、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、それぞれが1つ以上の金属を選択的に含む0-50重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、20-80重量%の選択的に安定化したセリア、及び0-25重量%の無機繊維。好適な実施形態は、ゼオライトと無機繊維を含む。

40

【0059】

特別な実施形態において、前記アルカリ土金属（例えば、Ba及び/又はSr）及び/又はアルカリ金属（例えば、K及び/又はCs）は、前記選択的に安定化したセリア上でスプレー乾燥することができ、スプレー乾燥した物品は、前記押し出しソリッド本体を形成するようになる。

【0060】

本発明によってNO_x吸収剤触媒として用いるために開発された押し出しソリッド本体で

50

、本発明者らは69重量%の CeO_2 、及び23重量%の $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び8重量%のガラス繊維の構成を有する押し出しソリッド本体は、強度が低いことを見つけた。強度の向上のための提案は、「グリーン」押し出しソリッド本体の焼成(calcinations)中に表面損傷を低減させるための CeO_2 物質を事前-焼成する段階、アルミナ成分を50%+まで増加させる段階、アルミナ(例えば、商業的に利用可能なPuralTMからDisperalTMまで)及び/又は選択的に安定化したセリアの粒子サイズを変更する段階、機械的な安定性を増加させるために不活性バインダ(例えば、クレー)を添加する段階、他のアルミナ(例えば、アルミナゾル)を用いる段階、他のバインダシステム(例えば、 TiO_2 ゾル、 CeO_2 ゾル、酢酸セリウム、酢酸ジルコニウム)をテストする段階、pH最適化段階、表面改善剤(例えば、アルミニウム塩又は他の有機界面活性剤)を添加する段階を含む。事前テストで、本発明者らはシリカの存在が NO_x トラップの性能に影響を及ぼすことを見つけた。しかしながら、研究は続けられ、このような選択は更に調べられるだろう。しかしながら、一実施形態において、シリカソースの成分は減少するか、完全に除去される。

10

20

30

40

50

【0061】

前記押し出しソリッド本体がウォールフローフィルタで製造される場合に、前記ウォールフローフィルタの孔隙率は、30-80%(例えば、40-70%)であり得る。本発明で用いるための前記押し出しソリッド本体の好ましい特徴は、優れた相互連結性を有し、できるだけ閉鎖されるか、「デッドエンド」が少ないという点にある。適切な平均孔隙の直径は、8-25 μm (例えば15-20 μm)である。ここで表現される孔隙率値は、水銀気孔率の測定(mercury porosimetry)又は電子顕微鏡により測定され得る。

【0062】

本発明に係る更に特定された例において、還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するためのウォールフローフィルタは、基本的に次のような構成の押し出しソリッド本体を含む。10-100重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、0-30重量%のシリカソース、Cu、Fe及びCeからなる群より選択された1-20重量%の1つ以上の金属を含有する50-90重量%の非ゼオライトモレキュラーシーブ、及び0-20重量%の無機繊維。

【0063】

他の側面によれば、本発明は、本発明に係るウォールフローフィルタを製造する方法であって、次の粉末の出発物質を混合してソリッド押し出し本体を形成する段階：少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分又はこれの1つ以上の前駆体、少なくとも1つの金属に結合されるゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、選択的に安定化したセリア、及び少なくとも1つの金属化合物、選択的無機繊維、選択的に添加された有機補助剤(organic auxiliary agent)、少なくとも1つの金属の金属塩を選択的に含有する酸又はアルカリ水溶液でプラスチック化合物内に混合物を形成するように、混合及び/又は混練を通じて処理する段階、前記混合物は触媒本体に押し出し、前記触媒本体を乾燥させ、ソリッド押し出し本体を形成するために焼成する段階、前記ソリッド押し出し本体が10-100重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、及び5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び0-80重量%の選択的に安定化したセリア及び少なくとも1つの金属又は金属化合物を含有するように前記出発物質の比率を選択し、前記ソリッド押し出し本体の表面を少なくとも1つの金属で含浸及び/又は少なくとも1つの金属を含む少なくとも1つのコーティング層で前記ソリッド押し出し本体の表面を選択的にコーティング処理する段階を含む製造工程を提供する。

【0064】

一般に、例えばEP1837063に開示されたように、ウォールフローフィルタを形成する押出し基材モノリスでチャンネルの端部を浸透できないように防ぐためにセメントが用いられる。

【0065】

一般に、押出しソリッド本体の製造において、バインダ、有機増粘化合物及び混合を通じて前記物質を均質なペーストに転換するために液体がバインダ/マトリックス成分又はその前駆体及び選択的分子体、選択的に安定化したセリア、選択的無機繊維及び選択的に少なくとも1つの金属化合物に添加され、前記混合物は混合又は混練装置又は押出器で圧縮される。前記混合物は、バインダ、可塑剤、界面活性剤、潤滑剤、分散剤のような有機添加剤を含み、工程で濡れ性を向上させ、均一な配置を生成する。結果プラスチック物質は、特に押出プレス又は押出ダイを備える押出器を用いて成形され、結果成形物は乾燥し焼成される。前記有機添加剤は、押出しソリッド本体の焼成過程で燃焼してしまう。

10

【0066】

前記少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分は、コーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、選択的にドーピングされたアルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される。アルミナ前駆体は、アルミニウム水酸化物又はペーサイト (boehmite) が使用され得る。アルミニウム酸化物が用いられる場合に、前記アルミニウム酸化物との結合を確実にするために、水溶性金属塩の水溶液をアルミニウム酸化物又はアルミニウム酸化物の前駆体基材に他の出発物質を添加する前に添加することが有利である。

20

【0067】

実施形態において、前記シリカソースは、シリカ、シリカゾル、石英、溶融又は無定形シリカ、珪酸ナトリウム、無定形アルミノ珪酸塩、アルコキシシラン、シリコン樹脂バインダ、クレー、タルク、又はこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択されることができ。

【0068】

特定の実施形態において、前記シリカソースは、シリコン樹脂バインダであり、前記シリコン樹脂バインダ用ソルベントは、イソプロピルアルコール又は二塩基性エステルである。

30

【0069】

本発明に係る工程の一実施形態は、選択的にドーピングされたアルミナ又はその前駆体を溶液と混合する第1の混合段階と、前記ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物と無機繊維を混合する追加の混合段階とを含む。

【0070】

本発明に係る工程で用いるための前記有機補助剤は、セルロース誘導体 (cellulose derivative)、有機可塑剤、潤滑剤及び水溶性樹脂からなる群より選択された1つ以上であり得る。適切なセルロース誘導体の例は、メチルセルロース (methylcellulose)、エチルセルロース (ethylcellulose)、カルボキシメチルセルロース (carboxymethylcellulose)、エチルヒドロキシエチルセルロース (ethylhydroxyethylcellulose)、ヒドロキシエチルセルロース (hydroxyethylcellulose)、ヒドロキシプロピルセルロース (hydroxypropylcellulose)、メチルヒドロキシエチルセルロース (methylhydroxyethylcellulose)、メチルヒドロキシプロピルセルロース (methylhydroxypropylcellulose) 及びこれらのうち2つ以上の組み合わせからなる群より選択されたセルロースエーテルを含む。セルロース誘導体は、最終製品の孔隙率を増加させ、ソリッド触媒本体の触媒活性に長所を提供する。初期に前記セルロースは、前記水性サスペンション (suspension) で膨張するが、結局のところ、焼成過程で除去される

40

50

。

【0071】

本発明の工程で用いるための前記有機可塑剤は、ポリビニールアルコール、ポリビニールブチラル (butyral)、イオノマー (ionomer)、アクリル、コポリエチレン/アクリル酸 (copolyethylene/acrylic acid)、ポリウレタン、熱可塑性弾性重合体 (elastomer)、相対的に低い分子量のポリエステル、亜麻仁油 (linseed oil)、リシノール酸塩 (ricinoleate) 及びこれらのうち2つ以上の組み合わせからなる群より選択される。

【0072】

前記水溶性樹脂は、ポリアクリレート (polyacrylate) であり得る。

10

【0073】

本発明に係る工程で用いるための前記潤滑剤は、グリコール、ステアリン酸 (stearic acid)、ステアリン酸ナトリウム (stearate)、グリセリン及びグリコールからなる群の少なくとも1つから選択される。

【0074】

前記押出物の組成によって、前記 pH は酸性であるか、アルカリ性であり得る。前記工程が酸性水溶液を用いる場合、前記溶液の前記 pH-値は 3 ~ 4 であり得る。好ましくは、酢酸が前記溶液を酸性化するために用いられる。

【0075】

前記工程がアルカリ性水溶液を用いる場合、前記溶液の pH-値は 8 ~ 9 であり得る。アンモニアがアルカリ側で pH を調節するために使用され得る。

20

【0076】

他の側面によれば、本発明は、固定型発生源又は車両で発生した粒子性物質又は窒素酸化物を含む内燃機関から発生する排気ガスを処理する方法を提供するが、前記方法は、窒素性還元剤と混合された前記排気ガスを本発明に係るウォールフローフィルタのフィルタリング表面と接触させる段階を含む。一実施形態において、窒素酸化物内の酸化窒素は、前記ウォールフローフィルタのフィルタリング表面の上流側で二酸化窒素に酸化される。排気ガスが触媒と接触する温度は、 > 100 (例えば、 > 150 、 > 175 、 > 200 、 > 225 、 > 250 、 > 275 、又は > 300) であることが好ましい。好ましくは、排気ガスが触媒と接触する温度は、 < 600 (例えば、 < 550 、 < 525 、又は < 500) である。

30

【0077】

他の側面によれば、本発明は、内燃機関用排気システムを提供するが、前記排気システムは、本発明に係るウォールフローフィルタ、窒素性還元剤ソース及び前記ウォールフローフィルタの上流側に流動する排気ガスに窒素性還元剤を注入するための手段を含む。好適な実施形態において、窒素酸化物を二酸化窒素に酸化するための酸化触媒は、排気システムで窒素性還元剤を流動する排気ガスに注入するための手段の上流に位置する。

【0078】

本発明に係る他の側面において、内燃機関及び本発明に係る排気システムを含む車両 (例えば、自動車) が提供される。前記内燃機関は、圧縮点火エンジン又はポジティブ点火エンジンであり得る。ポジティブ点火エンジンは、一般にガソリン燃料の提供を受けるが、メタノール及び/又はエタノールと混合されたガソリン燃料、LPG 又は CNG を含む他の燃料が使用されてもよい。圧縮点火エンジンは、ディーゼル燃料、ディーゼル燃料とバイオディーゼルの混合又はフィッシャー-トラフシュー (Fischer-Tropsch) 誘導燃料、バイオディーゼル又は天然ガスの提供を受ける。現代式圧縮点火エンジンは、DCCS (Dilution Controlled Combustion System) として知られたものを含む (例えば、トヨタのスモークレスリッチ燃焼概念 (smoke-less rich combustion concept))、HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) エンジンからの排気ガスが処理されることもできる。特に、実質的に燃焼用のあらゆる燃料が

40

50

燃焼開始前に燃焼室に注入される現代式エンジンが処理され得る。好適な実施形態において、前記内燃機関は圧縮点火エンジンである。

【0079】

本発明を更に十分に理解できるように、次の実施形態が添付された図面と共に参照されて説明される。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】図1は、流れ-貫通の構造で製造された参照製品に対して多様な孔隙変更剤(modifier)を用いて製造された多様な V_2O_5/WO_x-TiO_2 の孔隙体積と孔隙率を比較するグラフである。

10

【図2】図2は、 V_2O_5/WO_x-TiO_2 の参照及び商業的に利用可能な壁流動フィルタ基材に対して孔隙変更剤の数による孔隙半径に対する孔隙体積を示すグラフである。

【0081】

実施形態1：押出し V_2O_5/WO_x-TiO_2 フィルタ

混練可能なペーストを製造するために、表1に記載された成分A、B、FとSを水と混合することで、参照押出し V_2O_5/WO_x-TiO_2 ソリッド本体が実施形態1及び5と類似に用意された。添加剤H(孔隙変更剤)が追加され、前記物質は孔隙変更剤を分散させるために、10分間混練された。結果組成物は、実施形態1及び5で説明されたように押し出され、乾燥し、焼成された。最終的に焼成された製品に存在する無機ソリッド量の百分率は100%である。焼成過程で燃焼により除去される添加剤(HとS)の量は、100%無機ソリッド成分に対して重量%で提供される。

20

【表1】

表1

活性成分		バインダ			安定化剤	押出し添加剤			追加の添加剤		
A1	A2	B1	B2	B3	F1	H1	H2	H3	S1	S2	S3
82, 90	1, 70	3, 00	3, 00	1, 40	8, 00	1, 00	1, 00	0, 30	1, 76	9, 20	0, 56

30

A1 = TiW (98, 9%、MC 10 / Cristal)

A2 = V_2O_5 from AMV (78% V_2O_5 、GFE)

B1 = ベントナイト (90%、ACE / Mizuka)

B2 = カオリン (97, 9%、TK0177 / Thiele)

B3 = SiO_2 (100%、Tixosil / Novus)

F1 = ガラス繊維 (Vetrotex 4、5mm / Saint Gobain)

H1 = セルコース (QP10000H / Nordmann)

H2 = PEO (Alkox / Alroko)

H3 = Zusoplast (Zschimmer & Schwarz)

40

S1 = MEA (Imhoff & Stahl)

S2 = NH_3

S3 = $C_3H_6O_3$ (fauth)

【0082】

次の孔隙変更剤が表1の押出し添加剤H1、H2及びH3の代りに用いられ、表1の方法による無機ソリッドの全体重量に対する量が表された。

【表 2】

表 2

孔隙変更剤	表1で用いられた重量%	孔隙体積 (mm ³ /g)	孔隙半径 (Å)	孔隙率 (%)
参照	表1参照	310.1	1783.6	39.8
セルロースCMC-QP10000H (Nordmann)	20			
BC200 (Kremer Pigmente GmbH&Co. KG)	13			
PAN繊維	13			
再生 (recycling)	9	333.6	1930.9	41.2
アーボセル (schwarzwalder Textil-Werke)	10	427	2950	47.2
HOP繊維 (Osthoff-PETRASCH GmbH)	10	426	2629	48.8
アーボセル (Schwarzwalder Textil-Werke)	15	524	5281	50.2
HOP繊維 (Osthoff-Petrasch GmbH)	15	543	3085	5404

10

20

30

【0083】

孔隙率と孔隙体積と孔隙半径は、例えばMIP (Mercury Intrusion Porosimetry) を利用して測定され得る。

【0084】

孔隙体積と孔隙率を含む表2の結果は、図1にも示されている。このような結果から参照の前記孔隙率と孔隙体積は、適切な孔隙変更剤の選択により増加され得るため、このような孔隙変更剤を用いて製造された押し出しソリッド本体は、ウォールフローフィルタの製造に使用され得る。

40

【0085】

このような結果は、孔隙率、孔隙体積など前記ソリッド押し出し本体の活性成分に独立した性質を増加させるのに包括的である。即ち、たとえこのような実施形態6の孔隙率と孔隙体積などを増加させることがV₂O₅/WO_x-TiO₂活性物質を用いて説明されていても、このような実施形態6で開示された孔隙率と孔隙体積などを増加させる原理は、あらゆる活性物質（例えば、三元触媒を含むガソリン媒煙フィルタで用いるための押し出しソリッド本体）の押し出し物に適用され得るが、これは前記孔隙変更剤が焼成過程で燃焼し、後で無機ソリッドとして活性物質とフィルタなどを残すためである。

【0086】

図2は、他の参照の孔隙体積を表2に記載された他の孔隙変更剤を用いて製造されたV

50

$\text{ZrO}_2/\text{WO}_x\text{-TiO}_2$ 物質と比較するが、商業的に利用可能な壁流動フィルタ (NGK) とも比較される。グラフから、孔隙変更剤を含めることによって、参照押し出しソリッド本体の孔隙率と孔隙体積が改善され、物質が商業的に利用可能なウォールフローフィルタのそれに接近する性質を有することが確認される。

【0087】

実施形態2：押し出しゼオライトモノリス基材

押し出しゼオライトモノリス基材がUS7,507,684に開示されたものと類似の方法で製造された。水素形態の商業的に利用可能な粉末ゼオライトがガラス繊維、カオリンフィラー及び粉末合成ペーマイト (Pural SB) と混合され、5-6のpH値を有する水溶液で処理され、好ましい孔隙率を有するように実施形態1で選択された量でセルローズ (CMC-QP1000H)、可塑剤Zusoplast (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KGのブランド名) と有機補助剤PEOアルコックス (ポリエチレン酸化物) の混合物により成形可能であり、流動可能なスリップに製造される。前記出発物質の量的比率は最終ソリッド触媒本体の活性物質が69重量%のゼオライト、23重量%の $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び5重量%のガラス繊維及び3重量%のカオリンを含むように選択される。前記成形可能な混合物は、300 cpsiのセル密度を有する流れ貫通八ニカム触媒本体 (即ち、連続したチャネルと円形の断面を有する) 内に押し出される。次に、前記触媒本体は、WO2009/080155 (全体内容が参照としてここに含まれる) に説明された方法により1時間2 mbarで冷却乾燥し、ソリッド触媒本体を形成するために、580 の温度で焼成される。

10

20

【0088】

実施形態3：鉄-ゼオライトを含有する押し出しゼオライトモノリス基材

水素形態の商業的に利用可能な粉末ゼオライトが鉄水酸化物 (iron hydroxide)、ガラス繊維、低アルカリクレイフィラー (low alkaline clay filler) 及び粉末合成ペーマイト (Pural SB) と混合され、5-6のpH値を有する水溶液で処理されて成形可能であり、流動可能なスリップに製造された。前記混合物が適宜焼成されたとき、セルローズが全体無機ソリッド成分100%に対して8重量%で添加された。前記出発物質の量的比率は、最終ソリッド触媒本体の活性物質が好ましい水準の孔隙率を提供するように案内されたものであって、実施形態1を用いて選択された量で55重量%のゼオライト、25重量%のクレイ、7重量%の $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、8重量%のガラス繊維及び5重量%の鉄及び鉄化合物を含むように選択される。前記成形可能な混合物は、400 cpsiのセル密度を有する流れ貫通八ニカム触媒本体 (即ち、連続したチャネルと円形の断面を有する) 内に押し出される。次に、前記触媒本体は、WO2009/080155 (全体内容が参照としてここに含まれる) に説明された方法により1時間2 mbarで冷却乾燥し、ソリッド触媒本体を形成するために、580 の温度で2010年8月21日出願されたPCT特許出願番号PCT/EP2010/005140 (全体内容が参照としてここに含まれる) に記載された方法により還元的に焼成される。説明された方法を利用することで、前記混合物内に注入された鉄の少なくとも一部がゼオライトとイオン交換されることが確認される。

30

40

【0089】

実施形態4：押し出しウォールフローSCRフィルタ

これは例示的な実施形態である。WO2009/093071と類似するウォールフローフィルタモノリス基材が、以下のように製造され得る。非ゼオライトモレキュラーシーブを含む押し出しモノリス基材がUS7,507,684に記載されたものと類似する方法と実施形態1により製造され得る。3重量%の銅を含有する活性物質であるイオン交換されたSAPO-34がガラス繊維及び粉末合成ペーマイト (Pural SB) と混合され、3.5のpH値を有する水溶液で処理され、3.5重量%のセルローズ (CMC-QP1000H)、1.8重量%の可塑剤Zusoplast (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KGのブランド名) と、3.5重量%の有機補助剤PEOアルコックス (ポリエチレン酸化物) と、13重量%の孔隙変更剤Rettenmaier BC

50

200、天然セルロース物質及びポリアクリロニトリル(PAN)繊維を含む成形可能であり、流動可能なスリップに製造される。前記出発物質の量的比率は、最終ソリッド触媒本体の活性物質が60重量%の銅-交換SAPO-34、35重量%の $-Al_2O_3$ 、5重量%のガラス繊維を含むように選択される。前記成形可能な混合物は、300cpsのセル密度を備え、連続したチャンネルと円形の断面を有する流れ貫通ハニカム触媒本体内に押し出される。次に、前記触媒本体は、WO2009/080155(全体内容が参照としてここに含まれる)に説明された方法により1時間2mbarで冷却乾燥し、ソリッド触媒本体を形成するために、580の温度で焼成される。前記押し出しゼオライトモノリス基材は、約14cmの直径を有する流入領域と約19cmを有する流れ-貫通長さを有するものと予測される。結果製品は、一般に約10 μ mの平均孔隙大きさを有するようになる。

10

【0090】

多数のチャンネルを含む前記押し出し流れ-貫通モノリス基材は、ウォールフローフィルタ構造で製造され得、多数の第1チャンネルが上流側端部に閉鎖され、上流側端部で閉鎖されない多数の第2チャンネルは下流側端部で閉鎖され、前記第1及び第2チャンネルの構造は、EP1837063(全体内容がここで参照として含まれる)による好ましいパターンで前記チャンネルの端部で実質的にガス不浸透性プラグを挿入することで、水平、垂直に隣接するチャンネルがチェッカーボードの形態で反対側端部で閉鎖される。このようなフィルタ構造は、SAE810114(全体内容がここで参照として含まれる)にも開示されている。前記焼成された製品は含浸された。

20

【0091】

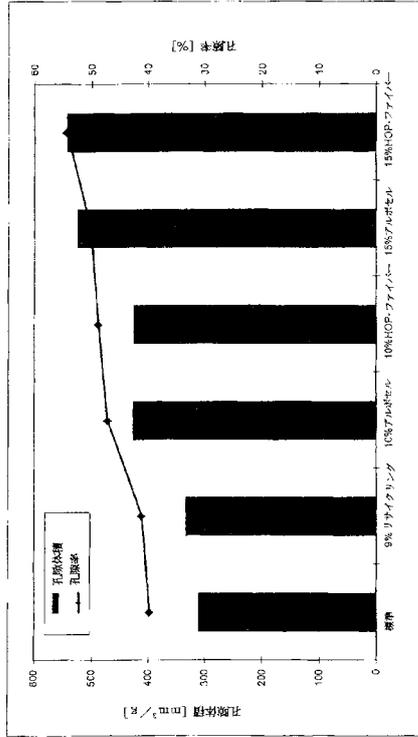
前記ウォールフローフィルタは、2011年1月4日に出願されたWO99/47260又はPCT/GB2011/050005に開示された方法によりウォッシュコートでコーティングされ得る。後者の方法は、次のような段階を含む:(i)ハニカムモノリス基材を実質的に垂直に維持させる段階と、(ii)液体の予め設定された量を前記基材の下端で前記チャンネルの開口端部を通じて前記基材内に供給する段階と、(iii)供給された液体を前記基材内で封止可能に維持させる段階と、(iv)前記収容された液体を含む前記基材をひっくり返す段階と、(v)前記基材のチャンネルに沿って前記液体を吸い込むために前記基材の前記ひっくり返った下端で前記基材のチャンネルの開口端部に真空を加える段階。

30

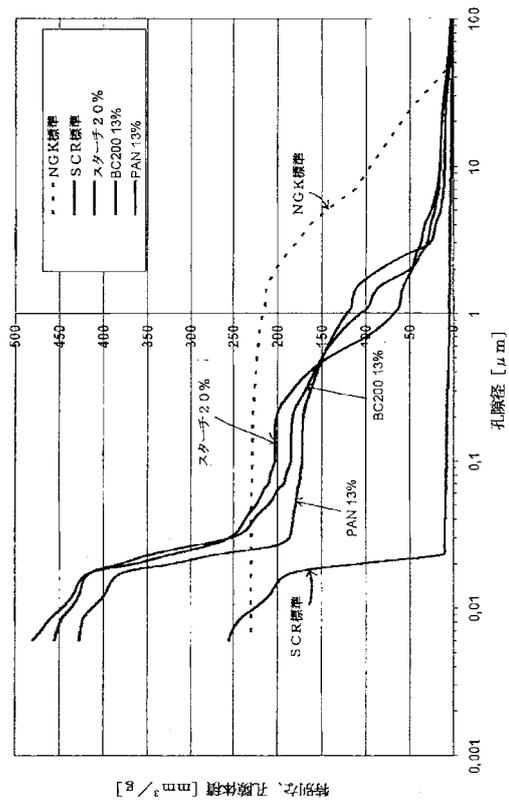
【0092】

疑問の余地を無くすために、ここで引用された文献の全体内容が参照としてここに含まれる。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成27年3月27日 (2015.3.27)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するための触媒を備えてなるウォールフローフィルタであって、

前記ウォールフローフィルタが、押し出しソリッド本体を備えてなり、

前記押し出しソリッド本体が、

10-100重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、

5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び

0-80重量%の選択的に安定化したセリアを含んでなり、

前記触媒が少なくとも1つの金属を含んでなり、

(i) 前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在してなり、

(ii) 前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押し出しソリッド本体の表面上に更に高い濃度で存在してなり、

(iii) 前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなり、又は

(iv) 前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、

前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在し、前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなるものである、ウォールフローフィルタ。

【手続補正書】

【提出日】平成27年5月27日(2015.5.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

還元剤の存在下で窒素酸化物を転換するための触媒を備えてなるウォールフローフィルタであって、

前記ウォールフローフィルタが、ゼオライトモレキュラーシーブ又は非ゼオライトモレキュラーシーブを含み、押し出しソリッド本体を備えてなり、

前記押し出しソリッド本体が、

10-95重量%の少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分、

5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ、又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び

0-80重量%のセリアを含んでなり、

前記触媒が少なくとも1つの金属を含んでなり、

(ii)前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、且つ前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在してなり、

(iii)前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、且つ前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなり、又は

(iv)前記少なくとも1つの金属が、前記押し出しソリッド本体の全体に渡って存在し、前記押し出しソリッド本体の表面に更に高い濃度で存在し、且つ前記押し出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなるものである、ウォールフローフィルタ。

【請求項2】

前記押し出しソリッド本体が、

10-95重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、アルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、

0-80重量%のスピネル、

それぞれが1つ以上の金属を含む、5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ、又はこれらのうち2つ以上の混合物、

0-80重量%のセリア、及び

0-25重量%の無機繊維を含む、請求項1に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項3】

前記ウォールフローフィルタの孔隙率が、30-80%である、請求項1又は2に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項4】

ゼオライトモレキュラーシーブ又は非ゼオライトモレキュラーシーブを含んでなり、

前記ゼオライトモレキュラーシーブ又は非ゼオライトモレキュラーシーブが、次のフレームワーク形態のコード：

国際ゼオライト協会の構造委員会により定義されたABW、ACO、AEI、AEN、AET、AFG、AFI、AFN、AFO、AFR、AFS、AFT、AFX、AFY、AHT、ANA、APC、APD、AST、ASV、ATN、ATO、ATS、ATT、

ATV、AWO、AWW、BCT、BEA、BEC、BIK、BOF、BOG、BPH、BRE、BSV、CAN、CAS、CDO、CFI、CGF、CGS、CHA、-CHI、-CLO、CON、CZP、DAC、DDR、DFO、DFT、DOH、DON、EAB、EDI、EMT、EON、EPI、ERI、ESV、ETR、EUO、EZT、FAR、FAU、FER、FRA、GIS、GIU、GME、GON、GOO、HEU、IFR、IHW、IMF、ISV、ITE、ITH、ITR、ITW、IWR、IWS、IWV、IWW、JBW、JRY、KFI、LAU、LEV、LIO、-LIT、LOS、LOV、LTA、LTF、LTL、LTN、MAR、MAZ、MEI、MEL、MEP、MER、MFI、MFS、MON、MOR、MOZ、MRE、MSE、MOS、MTF、MTN、MTT、MTW、MWW、NAB、NAT、NES、NON、NPO、NSI、OBW、OFF、OSI、OSO、OWE、-PAR、PAU、PHI、PON、RHO、-RON、RRO、RSN、RTE、RTH、RUT、RWR、RWY、SAO、SAS、SAT、SAV、SBE、SBN、SBS、SBT、SFE、SFF、SFG、SFH、SFN、SFO、SFS、SGT、SIV、SOD、SOF、SOS、SSF、SSY、STF、STI、STO、STT、STW、-SVR、SZR、TER、THO、TOL、TON、TSC、TUN、UEI、UOS、UOZ、USI、UTL、VET、VFI、VNI、VSV、WEI、-WEN、YUG、ZON及びこれらのうち2つ以上の混合物、を有する、請求項1～3の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項5】

前記ゼオライトモレキュラーシープ又は非ゼオライトモレキュラーシープが、前記国際ゼオライト協会の構造委員会で定義された最大8-リング孔隙開放の構造を有する、請求項4に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項6】

前記少なくとも1つの金属が、それぞれ、

(a) 前記押出しソリッド本体の全体に渡って存在し、

(b) 前記押出しソリッド本体の表面で更に高い濃度で存在し、

(c) 前記押出しソリッド本体の表面上の1つ以上のコーティング層に収容されてなり、

前記(ii)、前記(iii)及び前記(iv)での金属が、他の位置に存在する前記少なくとも1つの金属と異なる、請求項1～5の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項7】

ゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ、又はこれらのうち2つ以上の混合物を含んでなり、

前記少なくとも1つの金属が、前記ゼオライトモレキュラーシープ成分、非ゼオライトモレキュラーシープ成分、又は前記ゼオライトモレキュラーシープ成分と非ゼオライトモレキュラーシープ成分のいずれか又は両方の混合物と結合される、請求項1～6の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項8】

前記ゼオライトモレキュラーシープ、非ゼオライトモレキュラーシープ、又は両方のモレキュラーシープを含む2つ以上のモレキュラーシープの混合物と結合される少なくとも1つの金属がそれぞれ、遷移金属、ランタン又はこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される1つ以上の金属を含む、請求項7に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項9】

前記遷移金属が、IB族金属、IVB族金属、VB族金属、VIIB族金属及びVII族金属からなる群より選択される、請求項8に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項10】

前記遷移金属が、Fe、Cu、Ce、Hf、La、Mn、Pt、Au、Ag、In、Rh、V、Ir、Ru及びOsからなる群より選択される、請求項8又は9に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項11】

前記フィルタは押し出しソリッド本体を含んでなり、

前記押し出しソリッド本体が、

10-95重量%のコーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、アルミナ、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物、

0-30重量%のシリカソース、

Cu、Fe及びCeからなる群より選択される1-20重量%の1つ以上の金属を含む50-90重量%の非ゼオライトモレキュラーシーブ、及び

0-20重量%の無機繊維を含む、請求項1～10の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項12】

前記少なくとも1つのバインダ/マトリックス成分が、コーディエライト、窒化物、炭化物、ホウ化物、合金、リチウムアルミノ珪酸塩、スピネル、アルミナ、シリカソース、チタニア、ジルコニア、チタニア-ジルコニア、ジルコン及びこれらのうち2つ以上の混合物からなる群より選択される、請求項1～11の何れか一項に記載のウォールフローフィルタ。

【請求項13】

請求項1～12の何れか一項によるウォールフローフィルタを製造する方法であって、粉末の出発物質を混合してソリッド押し出し本体を形成し、ここで、前記粉末の出発物質が、少なくとも1つのマトリックス成分又はこれの1つ以上の前駆体、ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ、又はこれらのうち2つ以上の混合物、セリア、及び少なくとも1つの金属化合物であり、

酸又はアルカリ水溶液で混合物を形成するように、混合及び/又は混練を通じて処理し、

前記混合物を触媒本体に押し出し、前記触媒本体を乾燥させ、ソリッド押し出し本体を形成するために焼成し、

前記ソリッド押し出し本体が10-95重量%の少なくとも1つのマトリックス成分、及び5-90重量%のゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ、又はこれらのうち2つ以上の混合物、及び0-80重量%のセリア、及び少なくとも1つの金属又は金属化合物を含有するように前記出発物質の量的比率を選択することを含んでなる、製造方法。

【請求項14】

前記ゼオライトモレキュラーシーブ、非ゼオライトモレキュラーシーブ、又はこれらの混合物が、少なくとも一つの金属に結合される、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記粉末の出発物質に、無機繊維が添加される、請求項13又は14に記載の方法。

【請求項16】

前記粉末の出発物質に、有機補助剤が添加される、請求項13～15の何れか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記酸又はアルカリ水溶液が少なくとも一つの金属の金属塩を含有する、請求項13～16の何れか一項に記載の方法。

【請求項18】

固定型発生源又は車両の内燃機関から発生した排気ガスを処理する方法であって、

窒素性還元剤と混合された前記排気ガスを請求項1～12の何れか一項によるウォールフローフィルタと接触させることを含んでなる、方法。

【請求項19】

請求項1～12の何れか一項によるウォールフローフィルタ、窒素性還元剤ソース、及び前記ウォールフローフィルタの上流側に流動する排気ガスに窒素性還元剤を注入するための手段を備えてなる、内燃機関用排気システム。

【請求項 20】

内燃機関及び請求項 19 による排気システムを備えてなる、車両。

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 29/85 (2006.01)	B 0 1 J 35/04	3 0 1 P
	B 0 1 J 35/04	3 0 1 N
	B 0 1 J 35/04	3 0 1 L
	B 0 1 J 29/76	A
	B 0 1 J 29/85	A

(72)発明者 ライナー、レップルト
ドイツ連邦共和国リヒテンフェルス、アン、デア、ライテ、 1

(72)発明者 イェルク、ベルナー、ミュンヒ
ドイツ連邦共和国リヒテンフェルス、ホップフェングルント、 6

(72)発明者 フーベルト、シェデル
ドイツ連邦共和国キュプス、ヘッケンバーク、 6

Fターム(参考) 4D048 AA06 AB02 AC03 BA10X BA11X BA19Y BA41Y BB02 BB14 BB16
BB17 CC61
4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BB04A BC31A BC31B BC43A BC66A BC66B
CA02 CA03 CA08 CA13 DA06 EA19 EA27 EC27 EC29 ED06
FA01 FA06 FB04 FB14 FB15 FB57 FB67 FC05 FC08 ZA01A
ZA19B ZA35A ZA41B ZC04 ZD01 ZD06 ZF02A ZF02B

【外国語明細書】
2015145008000001.pdf