



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B01D 46/24 (2018.08); B01D 53/34 (2018.08); B01D 53/9431 (2018.08); B01D 53/9445 (2018.08); B01D 53/9472 (2018.08); B01J 23/40 (2018.08); B01J 29/06 (2018.08); B01J 35/006 (2018.08); B01J 35/04 (2018.08); F01N 13/009 (2018.08); F01N 13/0097 (2018.08); F01N 3/021 (2018.08); F01N 3/035 (2018.08); F01N 3/101 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2015150059, 23.04.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2014

Дата регистрации:
26.09.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.04.2013 GB 1307421.6;
24.04.2013 US 61/815,443

(43) Дата публикации заявки: 29.05.2017 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 26.09.2018 Бюл. № 27

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 24.11.2015

(86) Заявка РСТ:
GB 2014/051254 (23.04.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/174277 (30.10.2014)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БЛЭЙКМАН Филип Джеральд (CN),
ГРИНВЭЛЛ Дэвид Роберт (GB)

(73) Патентообладатель(и):

ДЖОНСОН МЭТТИ ПАБЛИК
ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2449135 C2, 27.04.2012. RU
99118166 A, 27.09.2001. US 20060057046 A1,
16.03.2006. US 20110158871 A1, 30.06.2011. EP
2315924 B1, 30.10.2013.

(54) ДВИГАТЕЛЬ С ПРИНУДИТЕЛЬНЫМ ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ ТОПЛИВА И ВЫХЛОПНОЙ СИСТЕМОЙ, СОДЕРЖАЩЕЙ КАТАЛИЗИРУЕМУЮ ФИЛЬТРУЮЩУЮ ПОДЛОЖКУ С ПОКРЫТЫМИ ЗОНАМИ

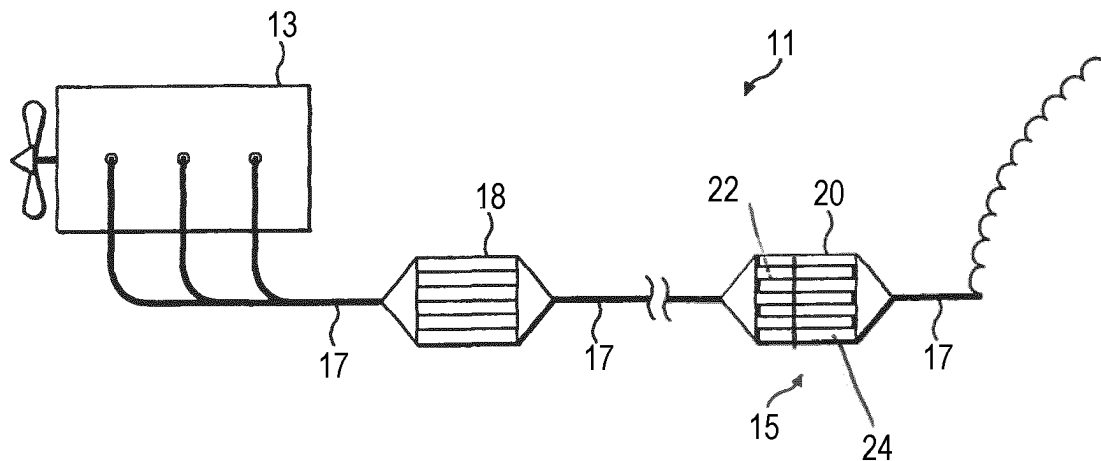
(57) Реферат:

Изобретение относится к каталитическому фильтру, который отфильтровывает твердые частицы от выхлопного газа, выпускаемого из двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива. Двигатель с принудительным воспламенением

топлива включает выхлопную систему, содержащую каталитический фильтр, который отфильтровывает твердые частицы от выхлопного газа, выпускаемого из двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива, причем в данном

фильтре сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне $\geq 100\%$ полной длины подложки, причем: (i) содержание грунтовочного покрытия в первой зоне больше, чем во второй зоне; или (ii) в том случае, где в качестве грунтовочной покровной композиции присутствует абсорбирующая NO_x каталитическая грунтовочная покровная композиция, то как

содержание грунтовочного покрытия, так и полное содержание драгоценного металла в первой зоне больше, чем во второй зоне, и при этом первая зона располагается выше по потоку относительно второй зоны. Техническим результатом является уменьшение полного объема компонентов выхлопной системы. 3 н. и 14 з.п. ф-лы, 3 ил., 3 табл.



ФИГ.3



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

F01N 3/021 (2006.01)*F01N 3/035* (2006.01)*F01N 3/10* (2006.01)*B01D 46/24* (2006.01)*B01J 21/04* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

B01D 46/24 (2018.08); *B01D 53/34* (2018.08); *B01D 53/9431* (2018.08); *B01D 53/9445* (2018.08); *B01D 53/9472* (2018.08); *B01J 23/40* (2018.08); *B01J 29/06* (2018.08); *B01J 35/006* (2018.08); *B01J 35/04* (2018.08); *F01N 13/009* (2018.08); *F01N 13/0097* (2018.08); *F01N 3/021* (2018.08); *F01N 3/035* (2018.08); *F01N 3/101* (2018.08)

(21)(22) Application: **2015150059, 23.04.2014**

(24) Effective date for property rights:
23.04.2014

Registration date:
26.09.2018

Priority:

(30) Convention priority:
24.04.2013 GB 1307421.6;
24.04.2013 US 61/815,443

(43) Application published: **29.05.2017** Bull. № **16**(45) Date of publication: **26.09.2018** Bull. № **27**(85) Commencement of national phase: **24.11.2015**

(86) PCT application:
GB 2014/051254 (23.04.2014)

(87) PCT publication:
WO 2014/174277 (30.10.2014)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i
Partnery"

(72) Inventor(s):

BLEJKMAN Filip Dzherald (CN),
GRINVELL Devid Robert (GB)

(73) Proprietor(s):

DZHONSON METTI PABLIK LIMITED
KOMPANI (GB)

(54) **POSITIVE IGNITION ENGINE AND EXHAUST SYSTEM COMPRISING CATALYSED ZONE-COATED FILTER SUBSTRATE**

(57) Abstract:

FIELD: engines and pumps.

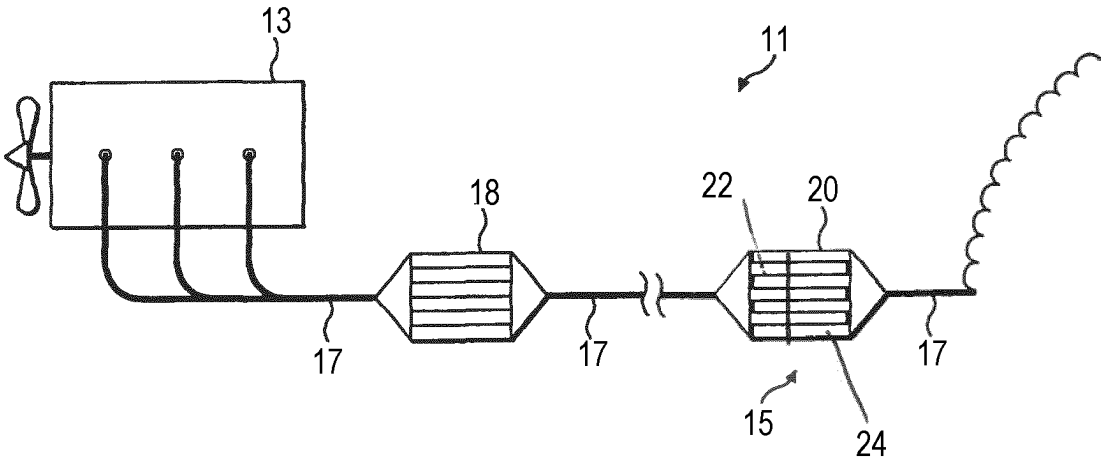
SUBSTANCE: invention relates to a catalysed filter for filtering particulate matter from exhaust gas emitted from a positive ignition internal combustion engine. Positive ignition engine comprises an exhaust system, which comprises a catalysed filter for filtering particulate matter from exhaust gas emitted from a positive ignition internal combustion engine, where in

said filter, the sum of the substrate length in the first zone and the substrate length in the second zone is ≥ 100 % of the full substrate length, wherein: (i) a washcoat loading in the first zone is greater than in the second zone; or (ii) where the washcoat composition is NO_x absorber catalyst washcoat composition, both a washcoat loading and the total precious metal loading in the first zone is greater than in the second zone, and

wherein the first zone is located upstream of the second zone.

EFFECT: reduction of the total volume of

components of the exhaust system.
17 cl, 3 dwg, 3 tbl



ФИГ.3

RU 2 6 6 8 1 9 1 C 2

RU 2 6 6 8 1 9 1 C 2

Настоящее изобретение относится к каталитическому фильтру, который отфильтровывает твердые частицы от выхлопного газа, выпускаемого из двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива.

В двигателях с принудительным воспламенением топлива горение смеси углеводородов и воздуха осуществляется с использованием искрового зажигания. С другой стороны, в двигателях с компрессионным воспламенением горение углеводородов инициируется посредством впрыскивания углеводородов в сжатый воздух. В двигателях с принудительным воспламенением топлива можно использовать в качестве топлива бензин, смесь бензина с кислородсодержащими соединениями, такими как метанол и/или этанол, сжиженный нефтяной газ или сжатый природный газ.

Трехкомпонентный катализатор (TWC) как правило, содержит один или более металлов платиновой группы, в качестве которых выбираются, в частности, металлы из подгруппы, которую составляют платина, палладий и родий.

Трехкомпонентные катализаторы (TWC) предназначены, чтобы катализировать три одновременно протекающие реакции: (i) окисление монооксида углерода до диоксида углерода, (ii) окисление несгоревших углеводородов до диоксида углерода и воды и (iii) восстановление оксидов азота до азота и кислорода. Эти три реакции протекают наиболее эффективно, когда в TWC поступает выхлопной газ из двигателя, работающего в стехиометрическом или близком к стехиометрическому режиме. Как хорошо известно в технике, на количество, в котором выпускаются монооксид углерода (CO), несгоревшие углеводороды (HC) и оксиды азота (NO_x), когда бензиновое топливо сгорает в двигателе внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива (например, с искровым зажиганием), влияет преимущественно соотношение воздуха и топлива в камере сгорания цилиндра. Выхлопной газ, имеющий стехиометрически сбалансированный состав, представляет собой газ, в котором концентрации газообразных окислителей (NO_x и O_2) и газообразных восстановителей (HC и CO) являются практически соответствующими стехиометрии. Соотношение воздуха и топлива, при котором получается такой стехиометрически сбалансированный состав выхлопного газа, как правило, составляет 14,7:1.

Теоретически должна обеспечиваться возможность достижения полного превращения O_2 , NO_x , CO и HC в выхлопной газ, имеющий стехиометрически сбалансированный состав, включающий CO_2 , H_2O и N_2 (а также остаточный O_2), и эту функцию выполняет трехкомпонентный катализатор (TWC). В идеальном случае, таким образом, двигатель должен работать в таком режиме, чтобы соотношение воздуха и топлива в предназначенной для сгорания смеси производило выхлопной газ, имеющий стехиометрически сбалансированный состав.

Величину, определяющую баланс состава выхлопного газа, содержащего газообразные окислители и газообразные восстановители, представляет собой величина ламбда (λ) выхлопного газа, которую можно вычислить согласно уравнению (1) следующим образом:

Фактическое соотношение воздуха и топлива в двигателе/Стехиометрическое соотношение воздуха и топлива в двигателе (1)

причем величина λ , составляющая 1, представляет собой стехиометрически сбалансированный (или стехиометрический) состав выхлопного газа; величина λ , составляющая более чем 1 представляет собой избыток O_2 и NO_x , и такой состав определяется как "бедный"; а величина λ , составляющая менее чем 1, представляет

собой избыток HC и CO , и такой состав определяется как "богатый". Кроме того, в технике определяется соотношение воздуха и топлива, при котором режим работы двигателя представляет собой "стехиометрический", "бедный" или "богатый", в зависимости от состава выхлопного газа, который производит данное соотношение воздуха и топлива, и, таким образом, определяется работающий в стехиометрическом режиме бензиновый двигатель или работающий в обедненном режиме бензиновый двигатель.

Следует понимать, что восстановление NO_x до N_2 с использованием TWC оказывается менее эффективным, когда состав выхлопного газа является обедненным или стехиометрическим. В равной степени уменьшается способность TWC окислять CO и HC , когда состав выхлопного газа является обогащенным. Таким образом, возникает проблема сохранения состава выхлопного газа, который поступает в TWC, на уровне, в максимально возможной степени приближенном к стехиометрическому составу.

Разумеется, когда двигатель работает в равномерном режиме, оказывается относительно нетрудным обеспечение стехиометрического соотношения воздуха и топлива. Однако когда двигатель используется, чтобы приводить в движение транспортное средство, требуемое количество топлива постепенно изменяется в зависимости от нагрузки, которую устанавливает для двигателя водитель. Это делает особенно затруднительным регулирование соотношения воздуха и топлива таким образом, чтобы получался стехиометрический выхлопной газ для превращения с использованием трехкомпонентного катализатора. На практике соотношение воздуха и топлива регулирует блок управления двигателем, который получает информацию о состав выхлопного газа от датчика, определяющего содержание кислорода в выхлопном газе (EGO) или величину λ , и получается так называемая система замкнутого контура обратной связи. Отличительная особенность такой системы заключается в том, что соотношение воздуха и топлива проявляет колебания (или возмущения) в интервале от слабообогатенного относительно стехиометрического (или контрольного уровня) до слабообедненного уровня, потому что существует задержка по времени, связанная с изменением соотношения воздуха и топлива. Эти колебания характеризуются амплитудой соотношения воздуха и топлива и частотой отклика (Гц).

Активные компоненты в типичном TWC представляют собой платина и/или палладий в сочетании с родием или даже только палладий (без родия) на подложке из имеющего высокую удельную площадь поверхности оксида и аккумулирующий кислород компонент.

Когда состав выхлопного газа является слабообогатенным относительно стехиометрического уровня, требуется небольшое количество кислорода, чтобы окислить непрореагировавшие CO и HC , т. е. чтобы сделать реакцию более стехиометрической. С другой стороны, когда выхлопной газ является слабообедненным, требуется нейтрализация избытка кислорода. Это было достигнуто посредством разработки аккумулирующего кислород компонента, который высвобождает или поглощает кислород в течение колебаний состава смеси. Наиболее часто используемый аккумулирующий кислород компонент (OSC) в современных TWC представляет собой диоксид церия (CeO_2) или смешанный оксид, содержащий церий, например, смешанный оксид Ce/Zr .

Присутствующие в атмосфере твердые частицы (PM) разделяются большинством авторов на следующие категории на основании их аэродинамического диаметра (аэродинамический диаметр определяется как диаметр шара, имеющего плотность 1

г/см³ и такую же скорость осаждения в воздухе, как измеряемая частица):

(i) частицы РМ-10, у которых аэродинамический диаметр составляет менее чем 10 мкм;

(ii) тонкодисперсные частицы РМ-2,5, у которых аэродинамический диаметр составляет менее чем 2,5 мкм;

(iii) сверхтонкодисперсные частицы, у которых аэродинамический диаметр составляет менее чем 0,1 мкм (или 100 нм); и

(iv) наночастицы, у которых аэродинамический диаметр составляет менее чем 50 нм.

Начиная с середины 1990 гг., распределение частиц по размеру в случае твердых частиц, выпускаемых из двигателей внутреннего сгорания, привлекает все возрастающее внимание вследствие возможного неблагоприятного воздействия тонкодисперсных и сверхтонкодисперсных частиц на здоровье. Законодательство США регулирует концентрации твердых частиц РМ-10 в атмосферном воздухе. Новый стандарт, дополнительно повышающий требуемое качество атмосферного воздуха в отношении частиц РМ-2,5, был введен в США в 1997 г. в результате исследований в области здравоохранения, которые показали сильную корреляцию между человеческой смертностью и концентрацией тонкодисперсных частиц мельче 2,5 мкм.

В настоящее время интерес сместился к производимым дизельными и бензиновыми двигателями наночастицам, потому что они, естественно, глубже проникают в легкие человека, чем твердые частицы большего размера, и, следовательно, они считаются более вредными, чем более крупные частицы, на основе экстраполяции результатов исследования твердых частиц в интервале от 2,5 до 10,0 мкм.

Распределение по размеру выпускаемых дизельными двигателями твердых частиц имеет четко определенный бимодальный характер, которому соответствуют механизмы зародышеобразования и агломерации частиц, и поэтому соответствующие типы частиц называются, соответственно, "тип зародышеобразования" и "тип агломерации" (см. фиг. 1). Как можно видеть на фиг. 1, для типа зародышеобразования выпускаемые дизельными двигателями твердые частицы представляют собой многочисленные мелкие частицы, имеющие очень малую массу. Почти все выпускаемые дизельными двигателями твердые частицы имеют размеры, составляющие значительно меньше, чем 1 мкм, т. е. они представляют собой смесь, содержащую тонкодисперсные частицы, т. е. описываемые законом США от 1997 г., сверхтонкодисперсные частицы и наночастицы.

Считается, что частицы типа зародышеобразования представляют собой, главным образом, продукты конденсации летучих соединений (углеводороды, серная кислота, азотная кислота и т. д.) и содержат в небольшом количестве твердый материал, такой как зола и углерод. Частицы типа агломерации представляют собой частицы, которые содержат твердые вещества (углерод, металлосодержащая зола и т. д.), с которыми перемешаны продукты конденсации и адсорбированные материалы (тяжелые углеводороды, соединения серы, производные оксидов азота и т. д.). Считается, что частицы крупнодисперсного типа не образуются в процессе сгорания дизельного топлива, но могут образовываться посредством таких механизмов, как осаждение и последующего повторного увлечения твердого материала со стенок цилиндров двигателя, выхлопной системы или системы отбора проб твердых частиц. Соотношение между этими типами проиллюстрировано на фиг. 1.

Состав частиц типа зародышеобразования может изменяться, что определяют условия работы двигателя, условия окружающей среды (в частности, температура и влажность), условия системы разбавления и отбора проб. Лабораторные и теоретические исследования показали, что процессы зародышеобразования и роста происходят,

главным образом, в условиях низкого соотношения разбавления. В этих условиях превращение в частицы газообразных летучих предшественников частиц, таких как тяжелые углеводороды и серная кислота, вызывает одновременные процессы зародышеобразование и роста, а также адсорбцию на существующих частицах по типу агломерации. Лабораторные исследования (см., например, SAE 980525 и SAE 2001-01-0201) продемонстрировали, что процессы зародышеобразования значительно усиливаются при понижении температуры используемого для разбавления воздуха, но существуют противоречивые сообщения о том воздействии, которое производит влажность.

Как правило, низкая температура, низкая степень разбавления, высокая влажность и продолжительное время выдерживания способствуют образованию и росту наночастиц. Исследования показали, что наночастицы составляют, главным образом, летучие материалы, такие как тяжелые углеводороды и серная кислота, причем твердая фракция наблюдается только при очень высоких нагрузках.

С другой стороны, распределение по размерам выпускаемых из бензинового двигателя твердых частиц в режиме равномерной работы представляет собой одномодальное распределение с максимумом в интервале от 60 до 80 нм (см., например, фиг. 4 в SAE 1999-01-3530). По сравнению с распределением по размерам выпускаемых из дизельного двигателя твердых частиц, выпускаемые из бензинового двигателя твердые частицы преимущественно представляют собой сверхтонкодисперсные частицы, содержащие в незначительном количестве агломераты и крупнодисперсные частицы.

Сбор выпускаемых дизельными двигателями твердых частиц на фильтре для выпускаемых дизельными двигателями твердых частиц осуществляется согласно принципу отделения содержащихся в газовой фазе твердых частиц от газовой фазы с использованием пористого барьера. Фильтры для дизельных двигателей можно определить как фильтры с глубоким слоем и/или фильтры поверхностного типа. В фильтрах с глубоким слоем средний размер пор фильтрующего материала составляет более чем средний диаметр собираемых частиц. Частицы осаждаются на фильтрующем материале посредством сочетания механизмов глубокого фильтрования, включая диффузионное осаждение (броуновское движение), инерционное осаждение (уплотнение) и отклонение потока (броуновское движение или инерция).

В фильтрах поверхностного типа диаметр пор фильтрующего материала составляет менее чем диаметр твердых частиц, и, таким образом, твердые частицы отделяются посредством просеивания. Это отделение осуществляется посредством агломерации собранных выпускаемых дизельным двигателем твердых частиц, причем данный агломерат обычно называется термином "осадок на фильтре", а соответствующий процесс называется термином "фильтрование с образованием осадка".

Следует понимать, что фильтры для выпускаемых дизельными двигателями твердых частиц, такие как керамические монолиты с проточными стенками, могут работать посредством сочетания глубинного и поверхностного фильтрования: осадок на фильтре образуется при более высоких содержаниях сажи, когда насыщается емкость глубинного фильтрования, и слой твердых частиц начинает покрывать эффективность фильтрования. Глубинное фильтрование характеризуется несколько меньшей эффективностью фильтрования и пониженным перепадом давления по сравнению с фильтрованием с образованием осадка.

Другие способы, предлагаемые в технике для отделения выпускаемых бензиновым двигателем твердых частиц от газовой фазы, включают вихревое отделение.

Введенный 01 сентября 2014 г. европейским законодательством стандарт выбросов

(евро 6) требует сокращения числа частиц, которые выпускают дизельные и бензиновые (имеющие принудительное воспламенение топлива) легковые автомобили. Для бензиновых легковых автомобилей установленные в Европейском Союзе ограничения представляют собой 1000 мг/км монооксида углерода, 60 мг/км оксидов азота (NO_x),

100 мг/км суммы углеводородов (из которых менее чем 68 мг/км составляют не представляющие собой метан углеводороды) и 4,5 мг/км твердых частицы (PM) (только для двигателей с непосредственным впрыскиванием). Стандарт евро 6 для твердых частиц вводится в действие постепенно в течение нескольких лет с начала 2014 г. на уровне $6,0 \cdot 10^{12}$ частиц/км (евро 6), причем с начала 2017 г. устанавливается уровень $6,0 \cdot 10^{11}$ частиц/км (евро 6+).

Следует понимать, что федеральные стандарты США LEV III установили предельный уровень выбросов, составляющий 3 мг на милю (1,87 мг/км) (в настоящее время 10 мг на милю (6,2 мг/км) для цикла федеральной испытательной процедуры (FTP) США на период 2017-2021 гг. Данный предельный уровень затем будет дополнительно снижен до 10 мг на милю (0,62 мг/км) с 2025 г., хотя введение в действие этого более строгого стандарта может быть осуществлено до 2022 г.

Новый стандарт выбросов евро 6 (евро 6 и евро 6+) представляет собой ряд возникающих конструкционных проблем бензиновых двигателей для соблюдения этих стандартов выбросов. В частности, возникают проблемы конструкции фильтра или выхлопной системы, включающей фильтр, который уменьшает числа твердых частиц, выпускаемых бензиновыми двигателями с принудительным воспламенением топлива, при одновременном соблюдении стандартов выбросов не представляющих собой твердые частицы загрязняющих веществ, таких как один или несколько оксидов азота (NO_x), монооксид углерода (CO) и несгоревшие углеводороды (HC), во всех случаях при приемлемом обратном давлении, мерой которого является, например, максимальное обратное давление в ездовом испытательном цикле согласно стандартам Европейского Союза.

Рекомендуется, чтобы минимальное уменьшение числа частиц, которое обеспечивает трехкомпонентный каталитический фильтр для твердых частиц, в целях соблюдения стандарта евро 6, по сравнению с эквивалентным проточным катализатором составляло более чем 50%. Кроме того, хотя является неизбежным некоторое увеличение обратного давления в случае трехкомпонентного каталитического фильтра с проточными стенками по сравнению с эквивалентным проточным катализатором, согласно опыту авторов настоящего изобретения, максимальное обратное давление в течение ездового испытательного цикла MVEG-B (среднее значение для трех испытаний, использующих "свежий" образец) для большинства легковых автомобилей должно быть ограничено уровнем, составляющим менее чем 200 мбар (200 ГПа), в том числе менее чем 180 мбар (180 ГПа), менее чем 150 мбар (150 ГПа) и предпочтительно менее чем 120 мбар (120 ГПа), например, менее чем 100 мбар (100 ГПа).

Международная патентная заявка № 2011/077139 описывает ловушку NO_x , в которой содержатся компоненты, представляющие собой, по меньшей мере, один металл платиновой группы, по меньшей мере, один аккумулирующий NO_x материал и массивный диоксид церия или массивный содержащий церий смешанный оксид, равномерно нанесенный в первом слое на ячеистую монолитную подложку, причем равномерно нанесенные компоненты в первом слое образуют первую расположенную выше по потоку зону, имеющую повышенную активность по отношению к расположенной ниже по потоку второй зоне для окисления углеводородов и монооксида углерода, и вторую

расположенную ниже по потоку зону, имеющую повышенную активность по производству тепла в течение стадии десульфирования по отношению к расположенной выше по потоку первой зоне, причем расположенная ниже по потоку вторая зона содержит дисперсию оксида редкоземельного металла, причем содержание оксида редкоземельного металла, выраженное в граммах на кубический дюйм, в расположенной ниже по потоку второй зоне составляет более чем содержание оксида редкоземельного металла в расположенной выше по потоку первой зоне

Международная патентная заявка № 2011/110919 описывает систему последующей обработки выхлопных газов дизельного двигателя, включающую дизельный двигатель, имеющий выхлопной коллектор и фильтрующую подложку в непосредственном соединении с выхлопным коллектором без какого-либо промежуточного катализатора, причем фильтрующая подложка включает на стороне своего впуска катализатор SCR, включающий не подвергающееся коксованию молекулярное сито.

Новые стандарты выбросов приведут к необходимости использования фильтров, которые отфильтровывают твердые частицы от выхлопного газа, выпускаемого из двигателей внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива. Однако поскольку такие твердые частицы имеют значительно меньший размер, чем твердые частицы, выпускаемые из дизельных двигателей, конструкционная проблема заключается в том, чтобы отфильтровывать твердые частицы от выхлопного газа, выпускаемого из двигателей с принудительным воспламенением топлива, но при приемлемом обратном давлении.

Авторы настоящего изобретения обнаружили способ изготовления каталитического фильтра для использования в выхлопной системе автомобильного двигателя с принудительным воспламенением топлива, и в результате этого уменьшается полный объем компонентов выхлопной системы по сравнению с отдельными фильтрующими и каталитическими компонентами подложки, что имеет большое значение, в частности, для легковых автомобилей, в которых пространство может быть ограниченным, но при этом получается меньшее обратное давление по сравнению с равномерно покрытым каталитическим фильтром, т. е. имеющим покрытия, нанесенные через впускной и выпускной концы, при одинаковом содержании грунтовочного покрытия.

Согласно одному аспекту, настоящее изобретение предлагает двигатель с принудительным воспламенением топлива, включающий выхлопную систему, причем данная выхлопная система включает каталитический фильтр, который отфильтровывает твердые частицы от выхлопного газа, выпускаемого из двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива, причем в данном фильтре содержится пористая подложка, имеющая полную длину подложки и имеющая впускные поверхности и выпускные поверхности, причем впускные поверхности отделяет от выпускных поверхностей первая пористая структура, содержащая поры, имеющие первый средний размер пор, причем на пористую подложку нанесена грунтовочная покровная композиция, в качестве которой присутствует абсорбирующая NO_x каталитическая грунтовочная покровная композиция, содержащая, по меньшей мере, один драгоценный металл; или осуществляющая селективное каталитическое восстановление (SCR) каталитическая грунтовочная покровная композиция, причем вторая пористая структура содержащей грунтовочное покрытие пористой подложки содержит поры, имеющие второй средний размер пор, причем второй средний размер пор составляет менее чем первый средний размер пор, причем данное абсорбирующее NO_x каталитическое грунтовочное покрытие или осуществляющее SCR каталитическое грунтовочное покрытие аксиально располагается на пористой подложке как первая

зона, включающая впускные поверхности первой длины подложки, составляющей менее чем полная длина подложки, и вторая зона, включающей выпускные поверхности второй длины подложки, составляющей менее чем полная длина подложки, причем сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне составляет не менее чем 100%, причем:

(i) содержание грунтовочного покрытия в первой зоне составляет более чем во второй зоне; или

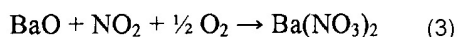
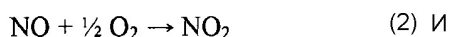
(ii) в том случае, где в качестве грунтовочной покровной композиции присутствует абсорбирующая NO_x каталитическая грунтовочная покровная композиция, как содержание грунтовочного покрытия, так и полное содержание драгоценного металла в первой зоне составляет более чем во второй зоне, причем первая зона располагается выше по потоку относительно второй зоны.

Что касается содержания грунтовочного покрытия и полного содержания драгоценного металла в условии (i), которое конкретно не упоминается в определении условия (i), такое условие равномерно применяется между впускными и выпускными поверхностями. Таким образом, например, поскольку условие (i) определяет только содержание грунтовочного покрытия, полное содержание драгоценного металла в абсорбирующем NO_x катализаторе является практически одинаковым (однородным) в обеих зонах, включая первую зону и вторую зону.

Средний размер пор можно определять методом ртутной порометрии.

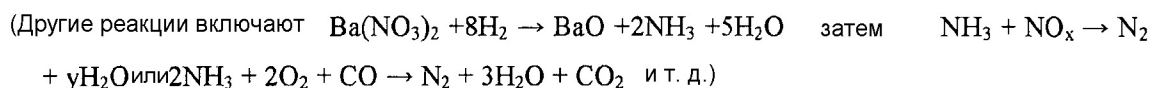
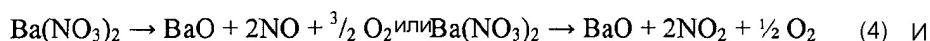
Абсорбирующие NO_x катализаторы (NAC) являются известными, например, из патента США № 5473887 и предназначаются, чтобы поглощать оксиды азота (NO_x) из бедного выхлопного газа (значение λ составляет более чем 1) и десорбировать NO_x , когда уменьшается концентрация кислорода в выхлопном газе. После десорбции NO_x можно восстанавливать до N_2 , используя подходящий восстановитель, например, бензиновое топливо, чему способствует каталитический компонент, такой как родий, который содержится в самом NAC или располагается ниже по потоку относительно NAC. На практике можно осуществлять периодическое регулирование концентрации кислорода в зависимости от желательного окислительно-восстановительного состава согласно вычисленной остаточной способности NAC поглощать NO_x , например, на уровне, который является обогащенным, чем в случае обычной работы двигателя (но все же обедненным по отношению к стехиометрическому составу, для которого λ равняется 1), стехиометрическим или обогащенным по отношению к стехиометрическому (λ составляет менее чем 1). Концентрацию кислорода можно регулировать различными способами, такими как, дросселирование, введение дополнительного углеводородного топлива в цилиндр двигателя, в том числе в течение фазы выхлопа, или введение углеводородного топлива непосредственно в выхлопной газ ниже по потоку относительно коллектор двигателя.

Типичная композиция NAC содержит компонент для каталитического окисления, такой как платина, аккумулирующий NO_x компонент, такой как барий или диоксид церия (CeO_2) в значительном количестве, которое существенно превышает требуемое количество для использования в качестве промотора, такого как промотор в TWC, и катализатор восстановления, например, родий. Один механизм, который обычно приводится для аккумулирования NO_x из бедного выхлопного газа для этого состава, осуществляется следующим образом:



причем в реакции (2), оксид азота(II) реагирует с кислородом на активных центрах платины, образуя NO_2 . Реакция (3) включает адсорбцию NO_2 аккумулярующим материалом в форме неорганического нитрата.

При пониженных концентрациях кислорода и/или при повышенных температурах, нитратные соединения становятся термодинамически неустойчивыми и разлагаются, образуя NO или NO_2 , согласно приведенной ниже реакции (4). В присутствии подходящего восстановителя эти оксиды азота впоследствии восстанавливаются до N_2 монооксидом углерода, водородом и углеводородами, и эти процессы могут происходить с участием катализатора восстановления (см. реакцию (5)).



В приведенных выше реакциях (2)-(5) реакционные соединения бария представлены как оксид. Однако следует понимать, что в присутствии воздуха барий присутствует, главным образом, в форме карбоната или, возможно, гидроксида. Специалист в данной области техники может изменить приведенные выше схемы реакций, учитывая соединения бария, которые не представляют собой оксид, а также последовательность каталитических покрытий, которые проходит поток выхлопного газа, и любые других щелочноземельные металлы, щелочные металлы или лантаниды, принимающие участия в абсорбции NO_x .

Современные абсорбирующие NO_x катализаторы, нанесенные на ячеистые проточные монолитные подложки, как правило, располагаются в слоистых конфигурациях. Однако множество слоев, нанесенных на фильтрующую подложку, могут создавать проблемы обратного давления. Таким образом, оказывается в высокой степени предпочтительным, если абсорбирующий NO_x катализатор для использования согласно настоящему

изобретению представляет собой "однослойный" абсорбирующий NO_x катализатор.

Особенно предпочтительные "однослойные" абсорбирующие NO_x катализаторы включают первый компонент, представляющий собой родий, нанесенный на смешанный оксид церия и циркония или необязательно стабилизированный оксид алюминия (его стабилизирует, например, диоксид кремния, или оксид лантана или другого редкоземельного элемента) в сочетании с второй компоненты который носитель платина и/или палладий. Вторые компоненты представляют собой платина и/или палладий, нанесенные на имеющий основу из оксида алюминия и высокую удельную поверхность носитель, также такой компонент, как тонкодисперсный "массивный" диоксид церия (CeO_2), т. е. не растворимый диоксид церия, нанесенный на тонкодисперсный носитель, но "массивный" диоксид церия, способный самостоятельно удерживать Pt и/или Pd .

Тонкодисперсный диоксид церия включает абсорбирующий NO_x компонент, и на него наносятся щелочноземельный металл и/или щелочной металл, предпочтительно барий,

в качестве дополнения платины и/или палладия. Имеющий основу из оксида алюминия и высокую удельную поверхность носитель может представлять собой алюминат магния, такой как, например, MgAl_2O_4 .

Предпочтительная "однослойная" композиция катализатора NAC представляет собой смесь, которую составляют компоненты носителей родия и платины и/или палладия. Эти компоненты можно изготавливать отдельно, т. е. осуществлять предварительное изготовление перед их объединением в смеси, или можно объединять соли и носители родия, платины и палладия и другие компоненты, причем компоненты родия, платины и палладия компоненты предпочтительно гидролизуются для их нанесения на желательный носитель.

Катализаторы SCR могут выбираться из группы, которую составляют, по меньшей мере, один из элементов, представляющих собой Cu, Hf, La, Au, In, V, лантаниды и переходные металлы группы VIII, такие как Fe, нанесенные на термостойкий оксид или молекулярное сито. Подходящие термостойкие оксиды включают Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и смешанные оксиды, содержащие два или более из перечисленных выше оксидов. Нецеолитный катализатор может также включать оксид вольфрама, например, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$, $\text{WO}_3/\text{CeZrO}_2$, WO_3/ZrO_2 или $\text{Fe}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$.

Согласно конкретным вариантам осуществления, осуществляющее SCR каталитическое грунтовочное покрытие включает, по меньшей мере, одно молекулярное сито, такое как алюмосиликатный цеолит или фосфоалюмосиликат (SAPO). По меньшей мере, одно молекулярное сито может представлять собой, например, мелкопористое, среднепористое или крупнопористое молекулярное сито. Термином "мелкопористое молекулярное сито" в настоящем документе обозначаются молекулярные сита, у которых максимальный размер колец составляет 8, такие как CHA; термином "среднепористое молекулярное сито" в настоящем документе обозначаются молекулярные сита, у которых максимальный размер колец составляет 10, такие как ZSM-5; и термином "крупнопористое молекулярное сито" в настоящем документе обозначаются молекулярные сита, у которых максимальный размер колец составляет 12, такие как бета-цеолит. Мелкопористые молекулярные сита являются потенциально преимущественными для использования в катализаторах SCR; см., например, международную патентную заявку № 2008/132452.

Конкретные молекулярные сита, которые применяются в качестве катализаторов SCR согласно настоящему изобретению, представляют собой синтетические алюмосиликатные цеолитные молекулярные сита, выбранные из группы, которую составляют AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI, в том числе ZSM-34, морденит, ферриерит, BEA, в том числе цеолиты бета, Y, CHA, LEV, в том числе Nu-3, MCM-22 и EU-1, предпочтительно AEI или CHA, и имеющие соотношение диоксида кремния и оксида алюминия, составляющее от приблизительно 10 до приблизительно 50, в том числе от приблизительно 15 до приблизительно 40.

В том случае, где в качестве восстановителя присутствует азотистый восстановитель (так называемый " NH_3 -SCR"), металлы, представляющие собой особенный интерес, выбираются из группы, которую составляют Ce, Fe и Cu. Подходящие азотистые восстановители включают аммиак. Аммиак можно производить на месте применения, например, в течение обогащенной регенерации NAC, который располагается выше по потоку относительно фильтра, или посредством введения в контакт TWC с произведенным двигателем богатым выхлопным газом (см. альтернативы реакций (4) и (5), которые представлены выше). В качестве альтернативы, азотистый восстановитель

или его предшественник может быть введен непосредственно в выхлопной газ. Подходящие предшественники представляют собой формиат аммония, мочевины и карбамат аммония. Разложение предшественника с образованием аммиака и других побочных продуктов может осуществляться посредством гидротермического или каталитического гидролиза.

Пористая подложка представляет собой предпочтительно монолитную подложку, и ее может составлять металл, такой как спеченный металл, или керамический материал, например, карбид кремния, кордиерит, нитрид алюминия, нитрид кремния, титанат алюминия, оксид алюминия, муллит, например, игольчатый муллит (см., например, международную патентную заявку WO 01/16050), поллуцит, термет, такой как $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ или $\text{B}_4\text{C}/\text{Fe}$, или композитные материалы, содержащие сегменты любых двух или более из перечисленных выше материалов. Согласно предпочтительному варианту осуществления, фильтр представляет собой фильтр с проточными стенками, в котором содержится керамическая пористая фильтрующая подложка, которую предпочтительно составляет карбид кремния, кордиерит или титанат алюминия, и которая содержит множество впускных каналов и множество выпускных каналов, причем каждый впускной канал и каждый выпускной канал определяется частично керамической стенкой пористой структуры, где каждый впускной канал отделяется от выпускного канала керамической стенкой пористой структуры. Данная конструкция фильтра также описана в SAE 810114, причем в этом документе представлена подробная информация. В качестве альтернативы, фильтр может представлять собой фильтр из пеноматериала или так называемый неполнопоточный фильтр, такой как фильтры, описанные в европейской патентной заявке № 1057519 или в международной патентной заявке WO 01/080978.

Конкретная отличительная особенность настоящего изобретения заключается в том, что содержание грунтовочного покрытия, которое используется в первой, расположенной выше по потоку зоне, может быть выше, чем ранее используемое максимальное содержание грунтовочного покрытия, например, содержание, описанное в примерах международной патентной заявки WO 2010/097634. Согласно конкретному варианту осуществления, содержание грунтовочного покрытия в первой зоне составляет более чем $1,60 \text{ gin}^{-3}$, в том числе более чем $2,00 \text{ gin}^{-3}$, и, согласно предпочтительным вариантам осуществления, содержание грунтовочного покрытия в первой зоне составляет более чем $2,4 \text{ gin}^{-3}$. Предпочтительно содержание грунтовочного покрытия в первой зоне составляет не более чем $3,0 \text{ gin}^{-3}$.

Согласно одному предпочтительному варианту осуществления в отношении условий (i) или (ii) первого аспекта настоящего изобретения, содержание грунтовочного покрытия второй зоны равняется нулю. В сочетании с относительно высоким содержанием драгоценных металлов в первой зоне и/или относительно высоким содержанием грунтовочного покрытия, составляющим более чем $1,6 \text{ gin}^{-3}$ в первой зоне, согласно этому предпочтительному варианту осуществления, преимущественно сочетаются высокая активность трехкомпонентного катализатора и низкое обратное давление.

В каталитическом фильтре согласно настоящему изобретению сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне составляет не менее чем 100%, т. е. отсутствует промежуток в аксиальном направлении, или существует аксиальное перекрытие между первой зоной на впускной поверхности и второй зоной на

выпускной поверхности.

Длина аксиального перекрытия между впускным и выпускным поверхностными покрытиями может составлять более чем 10%, например, от 10 до 30%, т. е. сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне составляет более чем 110%, например, от 110 до 130%.

Длина подложки в первой зоне может быть такой же или отличаться от длины подложки во второй зоне. Таким образом, в том случае, где длина первой зоны является такой же, как длина второй зоны, пористая подложка покрывается в соотношении 1:1 между впускной поверхностью и выпускной поверхностью. Однако длина подложки в первой зоне предпочтительно составляет менее чем длина подложки во второй зоне.

Согласно вариантам осуществления, длина подложки в первой зоне составляет менее чем длина подложки во второй зоне, например, составляет менее чем 45%. In предпочтительный варианты осуществления, подложка зона длина в первой зоне составляет менее чем 40%, например, составляет менее чем 35% полной длины подложки.

В каталитическом фильтре, соответствующем условию (ii) или (iii), полное содержание драгоценного металла в первой зоне составляет более чем полное содержание драгоценного металла во второй зоне. Согласно особенно предпочтительным вариантам осуществления, полное содержание драгоценного металла в первой зоне составляет более чем 50 г/фут³ (1,8 мг/см³), но составляет предпочтительно от 60 до 250 г/фут³ (от 2,1 до 8,8 мг/см³), и, как правило, от 70 до 150 г/фут³ (от 2,5 до 5,3 мг/см³). Полное содержание драгоценных металлов во второй зоне может составлять, менее чем 50 г/фут³ (1,8 мг/см³), например, составляет менее чем 30 г/фут³ (1,1 мг/см³), в том числе составляет менее чем 20 г/фут³ (0,7 мг/см³).

Согласно предпочтительным вариантам осуществления, первая и вторая зоны содержат поверхностное грунтовочное покрытие, причем грунтовочной покровный слой практически покрывает поверхностные поры пористой структуры, и поры имеющей грунтовочное покрытие пористой подложки определяются частично пространствами между частицами (поры между частицами) в грунтовочном покрытии. Способы изготовления поверхностного покрытия пористых фильтрующих подложек включают введение полимера, например, поливинилового спирта (PVA), в пористую структуру, нанесение грунтовочного покрытия на пористую фильтрующую подложку, включающую полимер, после чего осуществляется высушивание, а затем прокаливание покрытой подложки для выжигания полимера. Схематическая иллюстрация первого варианта осуществления представлена на фиг. 2.

Способы нанесения покрытий на пористые фильтрующие подложки являются известными специалистам в данной области техники и включают, не ограничиваясь этим, способ, который описан в международной патентной заявке № 99/47260, т. е. способ нанесения покрытия на монолитную подложку, включающий следующие стадии: (a) помещение контейнера на поверхность подложки; (b) дозирование заданного количества жидкого компонента в вышеупомянутый контейнер, в том числе в последовательности (a) и (b) или (b) и (a); и (c) применение давления или вакуума, введение вышеупомянутого жидкого компонента, по меньшей мере, в часть подложки и удерживание практически всего вышеупомянутого количества внутри подложки. Такие технологические стадии могут повторяться от другого конца монолитной подложки после высушивания первого покрытия с необязательным обжигом/прокаливанием.

В качестве альтернативы, можно использовать способ, который описывается в

международной патентной заявке № 2011/080525 и включает следующие стадии: (i) установка ячеистой монолитной подложки практически в вертикальное положение; (ii) введение заданного объема жидкости в подложку через открытые концы каналов у нижнего края подложки; (iii) герметичное удерживание введенной жидкости в объеме подложки; (iv) переворачивание подложки, содержащей удерживаемую жидкость; и (v) применение вакуума к открытым концам каналов подложки у перевернутого нижнего края подложки для введения жидкости по каналам подложки.

Согласно данному предпочтительному варианту осуществления, средний размер пор между частицами пористого грунтовочного покрытия составляет от 5,0 нм до 5,0 мкм, в том числе от 0,1 до 1,0 мкм.

Как разъясняется выше в настоящем документе, абсорбирующая NO_x каталитическая грунтовочная покровная композиция или осуществляющая SCR каталитическая грунтовочная покровная композиция для использования согласно первому аспекту настоящего изобретения, как правило, включает твердые частицы. Согласно вариантам осуществления, средний размер (D50) частиц твердого грунтовочного покрытия находится в интервале от 1 до 40 мкм.

Согласно следующим вариантам осуществления, значение D90 частиц твердого грунтовочного покрытия находится в интервале от 0,1 до 20 мкм.

Измерения D50 и D90 осуществляли методом лазерно-дифракционного анализа размеров частиц, используя прибор Malvern Mastersizer 2000, что представляет собой метод на основе объема (т. е. значения D50 и D90 можно также определять как Dv_{50} и Dv_{90} (или $D(v, 0,50)$ и $D(v, 0,90)$), с применением математической модели согласно теории Ми (Mie), чтобы определить распределение частиц по размерам. Разбавленные образцы грунтовочного покрытия изготавливали, осуществляя ультразвуковую обработку в дистиллированной воде без поверхностно-активного вещества в течение 30 секунд при мощности 35 Вт.

Предпочтительно пористая подложка представляет собой монолитную подложку. Пористая подложка для использования согласно особенно предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения представляет собой керамический фильтр с проточными стенками, который составляет, например, кордиерит или карбид кремния или какой-либо из других материалов, описанных выше.

Однако монолитные подложки, которые не представляют собой проточные монолиты, можно использовать, если это желательно, например, как неполнопоточный фильтр, такой как фильтры, описанные, например, в европейской патентной заявке № 1057519 или в международной патентной заявке № 01/080978, пенометаллические подложки и т. д.

В отношении плотности ячеек фильтры с проточными стенками для дизельных двигателей при практическом использовании могут отличаться от фильтров с проточными стенками для использования согласно настоящему изобретению тем, что плотность ячеек фильтров с проточными стенками для дизельных двигателей составляет, как правило, 300 ячеек на квадратный дюйм (45 ячеек/см^2) или менее, например, 100 или 200 ячеек на квадратный дюйм (15 или 30 ячеек/см^2), таким образом, что относительно более крупные выпускаемые дизельным двигателем твердые частицы могут входить во впускные каналы фильтра без соударения на твердой передней поверхности дизельного фильтра для твердых частиц, и в результате этого в открытые каналы поступают продукты спекания и загрязнения, в то время как фильтры с проточными стенками для использования согласно настоящему изобретению могут

иметь повышенную плотность ячеек, составляющую 300 ячеек на квадратный дюйм (45 ячеек/см^2) или более, такой как 350 ячеек на квадратный дюйм (54 ячейки/см^2), 400 ячеек на квадратный дюйм (60 ячеек/см^2), 600 ячеек на квадратный дюйм (90 ячеек/см^2),
 5 900 ячеек на квадратный дюйм (135 ячеек/см^2) или даже 1200 ячеек на квадратный дюйм (180 ячеек/см^2).

Преимущество использования фильтра, имеющего повышенную плотность ячеек, заключается в том, что такой фильтр может иметь уменьшенное поперечное сечение, например, меньший диаметр, чем фильтры для твердых частиц дизельных двигателей,
 10 что представляет собой пригодное для использования практическое преимущество, которое расширяет конструкционные возможности для установки выхлопных систем на автомобилях.

Следует понимать, что преимущество фильтров для использования согласно настоящему изобретению является практически независимым от пористости непокрытой пористой подложки. Пористость представляет собой меру процентной доли пустого пространства в пористой подложке и связана с обратными давлением в выхлопной системе: как правило, чем ниже пористость, тем выше обратное давление. Однако пористость фильтров для использования согласно настоящему изобретению, как правило, составляет более чем 40% или более чем 50%, причем можно преимущественно
 15 использовать пористость, составляющую от 45 до 75%, в том числе от 50 до 65% или от 55 до 60%. Средний размер пор имеющей грунтовочное покрытие пористой подложки имеет большое значение для фильтрования. Таким образом, оказывается возможным использование пористой подложки, имеющей относительно высокую пористость, которая представляет собой неудовлетворительный фильтр, потому что средний размер
 20 пор также является относительно высоким.

Согласно вариантам осуществления, первый средний размер пор, например, поверхностных пор пористой структуры пористой фильтрующей подложки составляет от 8 до 45 мкм, например, от 8 до 25 мкм, от 10 до 20 мкм или от 10 до 15 мкм. Согласно конкретным вариантам осуществления, первый средний размер пор составляет более
 25 чем 18 мкм, в том числе от 15 до 45 мкм, от 20 до 45 мкм, например, от 20 до 30 мкм или от 25 до 45 мкм.

Согласно предпочтительному варианту осуществления, выхлопная система двигателя с принудительным воспламенением топлива включает проточную монолитную подложку, в которой содержится трехкомпонентная каталитическая композиция,
 35 расположенная выше по потоку относительно каталитического фильтра. Двигатель предназначен, чтобы периодически работать в обогащенном режиме, например, чтобы регенерировать способность абсорбции NO_x абсорбирующего NO_x катализатора, и богатый выхлопной газ, который вступает в контакт с TWC и/или абсорбером NO_x ,
 40 может производить аммиак на месте для немедленного использования в восстановлении NO_x на расположенной ниже по потоку ячеистой подложке, включающей катализатор SCR (предпочтительно какой-либо из предпочтительных катализаторов SCR, которые описаны выше).

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления, фильтр делает каталитическим абсорбирующее NO_x каталитическое грунтовочное покрытие, а ячеистая подложка, включающая катализатор SCR (предпочтительно какой-либо из предпочтительных катализаторов SCR, которые описаны выше), располагается ниже по потоку относительно фильтра. Периодическая работа двигателя в обогащенном

режиме, например, для регенерации способности абсорбции NO_x абсорбирующего NO_x катализатора, может производить аммиак на месте применения на TWC или абсорбере NO_x для использования в восстановлении NO_x на расположенном ниже по потоку катализаторе SCR.

Таким образом, выхлопная система двигателя с принудительным воспламенением топлива согласно настоящему изобретению может включать ряд монокаталитических подложек, расположенных сверху вниз в направлении потока в такой последовательности: (i) TWC на проточной монокаталитической подложке, затем фильтрующая подложка, включающая катализатор SCR согласно первому аспекту настоящего изобретения, причем двигатель предназначен, чтобы периодически работать в обогащенном режиме, и в результате производит аммиак на месте применения на компоненте TWC; (ii) абсорбирующий NO_x катализатор на проточной монокаталитической подложке, затем фильтрующая подложка, включающая катализатор SCR согласно первому аспекту настоящего изобретения, причем двигатель предназначен, чтобы периодически работать в обогащенном режиме, и в результате производит аммиак на месте применения на абсорбирующем NO_x каталитическом компоненте; (iii) абсорбирующий NO_x катализатор на фильтрующей подложке согласно первому аспекту настоящего изобретения, затем ячеистая подложка, включающая катализатор SCR, причем двигатель предназначен, чтобы периодически работать в обогащенном режиме, и в результате производит аммиак на месте применения на абсорбирующем NO_x каталитическом компоненте; (iv) как (ii), за исключением того, что TWC на проточной монокаталитической подложке располагается выше по потоку относительно абсорбирующего NO_x катализатора на проточной монокаталитической подложке, причем аммиак может производиться одновременно на компоненте TWC и абсорбирующем NO_x каталитическом компоненте; и (v) как (iii), за исключением того, что TWC на проточной монокаталитической подложке располагается выше по потоку относительно абсорбирующего NO_x катализатора на фильтре согласно первому аспекту настоящего изобретения, причем аммиак может производиться на месте применения одновременно на компоненте TWC и абсорбирующем NO_x каталитическом компоненте.

Для выхлопных систем, включающих катализатор SCR, требуется азотистый восстановитель, чтобы способствовать реакции восстановления NO_x , т. е. в целях эффективности азотистый восстановитель должен присутствовать в выхлопном газе, который поступает в катализатор SCR. Как упоминается в предшествующих параграфах, согласно определенным предпочтительным вариантам осуществления, такой азотистый восстановитель, например, аммиак, производится на месте применения посредством введения TWC и/или абсорбирующего NO_x каталитического компонента в контакт с богатым выхлопным газом. Однако, в качестве альтернативы или в качестве дополнения производству аммиака на месте применения, согласно следующим предпочтительным вариантам осуществления, выхлопная система включает инжектор для введения предшественника азотистого восстановителя, такого как мочевины, в выхлопной газ выше по потоку относительно компонента катализатора SCR. Такой инжектор находится в гидравлическом сообщении с источником данного предшественника азотистого восстановителя, например, с соответствующим резервуаром, и регулируемое клапаном дозирование предшественника в поток выхлопного газа осуществляет надлежащим образом запрограммированное устройство управления двигателем с замкнутой или открытой обратной связью, оборудованное датчиками для наблюдения за соответствием состава выхлопного газа.

Двигатели внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива, такие как двигатель внутреннего сгорания с искровым зажиганием, для использования согласно данному аспекту настоящего изобретения могут использовать бензиновое топливо, бензиновое топливо, смешанное с кислородсодержащими веществами, включая метанол и/или этанол, сжиженный нефтяной газ или сжатый природный газ.

Согласно второму аспекту, настоящее изобретение предлагает способ одновременного устранения оксидов азот и твердых частиц, которые содержатся в выхлопном газе двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива, причем данный способ включает стадию введения газа в контакт с каталитическим фильтром, в котором содержится пористая подложка, имеющая полную длину подложки и имеющая впускные поверхности и выпускные поверхности, причем впускные поверхности отделяет от выпускных поверхностей пористая структура, содержащая поры, имеющие первый средний размер пор, причем на пористую подложку нанесена грунтовочная покровная композиция, в качестве которой присутствует абсорбирующая NO_x каталитическая грунтовочная покровная композиция, содержащая, по меньшей мере, один драгоценный металл; или осуществляющая селективное каталитическое восстановление (SCR) каталитическая грунтовочная покровная композиция, причем пористая структура содержащей грунтовочное покрытие пористой подложки содержит поры, имеющие второй средний размер пор, причем второй средний размер пор составляет менее чем первый средний размер пор, причем данное абсорбирующее NO_x каталитическое грунтовочное покрытие или осуществляющее SCR каталитическое грунтовочное покрытие аксиально располагается на пористой подложке как первая зона, включающая впускные поверхности первой длины подложки, составляющей менее чем полная длина подложки, и вторая зона, включающей выпускные поверхности второй длины подложки, составляющей менее чем полная длина подложки, причем сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне составляет не менее чем 100%, причем:

(i) содержание грунтовочного покрытия в первой зоне составляет более чем во второй зоне; или

(ii) в том случае, где в качестве грунтовочной покровной композиции присутствует абсорбирующая NO_x каталитическая грунтовочная покровная композиция, как содержание грунтовочного покрытия, так и полное содержание драгоценного металла в первой зоне составляет более чем во второй зоне,

причем газ вступает в контакт с первой зоной перед тем, как он вступает в контакт со второй зоной.

Чтобы можно было лучше понять настоящее изобретение, следует рассмотреть сопровождающие чертежи, в числе которых:

фиг. 1 представляет график, иллюстрирующий распределение по размерам твердых частиц в выхлопном газе из дизельного двигателя; для сравнения проиллюстрировано распределение по размерам твердых частиц в выхлопном газе из бензинового двигателя, приведенное на фиг. 4 SAE 1999-01-3530;

фиг. 2 представляет схематическое изображение имеющей грунтовочное покрытие пористой фильтрующей подложки согласно варианту осуществления настоящему изобретению; и

фиг. 3 представляет схематическое изображение выхлопной системы согласно варианту осуществления настоящего изобретения.

Фиг. 2 представляет поперечное сечение пористой фильтрующей подложки 10, в

которой содержится поверхностная пора 12. Фиг. 2 представляет вариант осуществления, предусматривающий пористый поверхностный грунтовочный покровный слой 14, состоящий из частиц твердого грунтовочного покрытия, причем пространства между этими частицами определяют поры (поры между частицами). Как можно видеть, грунтовочный покровный слой 14 практически покрывает пору 12 пористой структуры, и средний размер пор между частицами 16 составляет менее чем средний размер пор 12 пористой фильтрующей подложки 10.

Фиг. 3 представляет устройство 11 согласно настоящему изобретению, включающее автомобильный двигатель с принудительным воспламенением топлива 13 и соответствующую выхлопную систему 15. Выхлопная система 15 содержит трубопровод 17, соединяющий компоненты каталитической последующей обработки, а именно содержащий Pd-Rh трехкомпонентный катализатор, которым покрыта инертная кордиеритовая проточная подложка 18, занимающая положение вблизи выхлопного коллектора двигателя (так называемое "положение плотного соединения"). Ниже по потоку относительно "плотно соединенного" катализатора 18, в свою очередь, находится разделенное на зоны грунтовочное покрытие TWC, в котором содержится катализатор SCR CuCHA, нанесенный на кордиеритовый фильтр с проточными стенками 20, имеющий полную длину и включающий впускные каналы, покрытые на длину, составляющую одну треть полной длины при измерении от расположенного выше по потоку или впускного конца фильтра с проточными стенками, при содержании грунтовочного покрытия, составляющем $2,8 \text{ gin}^{-3}$, причем данное покрытие определяет первую зону 22. Впускные каналы покрыты катализатором SCR CuCHA, который покрывает две трети полной длины фильтра с проточными стенками при измерении от расположенного ниже по потоку или выпускного конца фильтра с проточными стенками, при содержании грунтовочного покрытия, составляющем $1,0 \text{ gin}^{-3}$, причем данное покрытие определяет вторую зону 24. Управляющее двигателем устройство (не представленное на чертеже) периодически работает в обогащенном режиме, т. е. в режиме типа "импульсное обогащение", и в результате этого расположенный выше по потоку TWC вступает в контакт с обогащенным выхлопным газом и производит аммиак и другие преобразованные азотистые восстановители на месте применения и способствует превращению NO_x на расположенном ниже по потоку катализаторе SCR.

В целях более полного понимания настоящего изобретения можно ознакомиться со следующими примерами, которые представлены исключительно в качестве иллюстраций. Данные примеры не соответствуют настоящему изобретению. Однако все три примера иллюстрируют принцип помещения в фильтра аналогичного количества катализатора по сравнению со стандартными катализаторами при пониженном обратном давлении. Примеру 2 соответствует вариант осуществления, включающий абсорбирующий NO_x катализатор, причем первая расположенная выше по потоку зона имеет более высокое содержание металла платиновой группы, вторая расположенная ниже по потоку зона, что одновременно улучшает температуру воспламенения углеводородов, которая также представляет собой важный аспект активности абсорбирующего NO_x катализатора, и обратное давление. Содержание грунтовочного покрытия, описанное в примерах, было получено с использованием способа, представленного в международной патентной заявке № 2011/080525.

ПРИМЕР 1

На каждый из двух кордиеритовых фильтров с проточными стенками, имеющих размеры $4,66 \times 5,5$ дюймов ($118,4 \times 101,6$ мм), 300 ячеек на квадратный дюйм (45 ячеек/

см²), толщину стенки 0,012 дюйма (0,3048 мм), средний размер пор 20 мкм и пористость 65%, наносили композицию TWC в различных конфигурациях относительно друг друга. В каждом случае композицию TWC измельчали до размера частиц d90, составляющего менее чем 17 мкм, таким образом, что после нанесения покрытия оно должно было предпочтительно располагаться в большей степени на поверхности стенки фильтра с проточными стенками ("на стенке").

Первый фильтр (представленный в таблице 1 как имеющий "однородное" содержание грунтовочного покрытия) покрывали в каналах, предназначенных для впускной стороны фильтра, причем зона грунтовочного покрытия TWC составляла заданную треть (33,3%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (80Pd:5Rh), составляющее 85 г/фут³ (3 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия составляло 2,4 гин⁻³. Выпускные каналы покрывали на две трети (66,6%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (16Pd:2Rh), составляющее 18 г/фут³ (2,7 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия также составляло 2,4 гин⁻³. Использовали рентгеновское изображение, чтобы подтвердить перекрывание, имеющее место в продольной плоскости между зоной впускных каналов и зоной выпускных каналов. Таким образом, содержание грунтовочного покрытия было одинаковым первой и второй зонах, но содержание металлов платиновой группы в первой зоне составляло более чем во второй зоне. Следовательно, первый фильтр соответствует условию (ii) пункта 1 формулы изобретения.

Второй фильтр (представленный в таблице 1 как имеющий "разделенное на зоны" содержание грунтовочного покрытия) каналов, предназначенных для впускной стороны фильтра, причем зона грунтовочного покрытия TWC составляла заданную треть (33,3%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (80Pd:5Rh), составляющее 85 г/фут³ (12,8 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия составляло 1,0 г/дюйм³ (60,7 мг/см³). Выпускные каналы покрывали на две трети (66,6%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (16Pd:2Rh), составляло 18 г/фут³ (2,7 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия составляло 1,0 гин⁻³. Использовали рентгеновское изображение, чтобы подтвердить перекрывание, имеющее место в продольной плоскости между зоной впускных каналов и зоной выпускных каналов. Таким образом, как содержание грунтовочного покрытия, так и содержание металлов платиновой группы в первой зоне было больше, чем во второй зоне. Следовательно, второй фильтр соответствует условию (iii) пункта 1 формулы изобретения.

Полное содержание драгоценных металлов в первом и втором фильтрах было одинаковым.

Каждый фильтр подвергали гидротермической обработке в печи при 1100°C в течение 4 часов и устанавливали в глухом соединении на соответствующий стандарту евро 5 легковой автомобиль, имеющий двухлитровый двигатель с непосредственным впрыскиванием бензинового топлива. Каждый фильтр исследовали в течение, по меньшей мере, трех циклов езды MVEG-B, измеряя уменьшение содержания частиц в

выхлопном газе по сравнению со стандартным катализатором. Стандартный катализатор представлял собой катализатор TWC, равномерно нанесенный на содержащую 600 ячеек на квадратный дюйм (90 ячеек/см²) кордиеритовую проточную монолитную подложку, имеющую такие же размеры, как первый и второй фильтры, причем содержание грунтовочного покрытия составляло 3 г/ин³, а содержание драгоценных металлов (30Pd:3Rh) составляло 33 г/фут³ (5 мг/см³). Разность обратного давления определяли между датчиками, установленными выше и ниже по потоку относительно фильтра (или стандартного катализатора).

В Европе с 2000 г., согласно стандарту евро 3, выбросы исследуют, осуществляя новый европейский ездовой цикл (NEDC). Он представляет собой четыре повтора предшествующего городского ездового цикла ECE-15 плюс один загородный ездовой цикл (EUDC) без сорокасекундного периода прогрева перед началом отбора проб выхлопного газа. Это модифицированное испытание с холодным запуском также называется термином "ездовой цикл MVEG-B". Все значения выбросов выражаются в граммах на километр.

Законодательство о введении в действие стандарта евро 5/6 определяет новый способ измерения массового содержания твердых частиц (PM) в выхлопном газе, разработанный в рамках программы Европейской экономической комиссии ООН по измерению содержания твердых частиц (UN/ECE PMP), которая регулирует пределы массового содержания твердых частиц в выхлопном газе, чтобы учитывать различные результаты, полученные с использованием старых и новых способов. Законодательство о стандарте евро 5/6 также вводит предельное численное содержание твердых частиц в выхлопном газе (PMP) в качестве дополнения к предельному массовому содержанию.

Результаты исследований представлены в таблице 1, из которой можно видеть, что фильтр, содержащий грунтовочное покрытие в разделенной на зоны конфигурации, проявляет улучшенное обратное давление и имеет хорошие (хотя и умеренно пониженные) уровни сокращения числа частиц по сравнению с содержащим однородное грунтовочное покрытие фильтром. Несмотря на умеренное понижение уровня сокращения числа частиц, второй фильтр все же полностью соответствует пределу, установленному стандартом евро 6+, вводимым в действие с 2017 г.

Воздействие разделенного на зоны грунтовочного покрытия на сокращение числа частиц (PN) и обратное давление (BP)

Таблица 1

Свойства образца фильтра	Тип грунтовочного покрытия	Процентное сокращение числа частиц по сравнению с проточным стандартным фильтром	Среднее обратное давление (мбар или ГПа) при скорости 70 км/ч в ездовом цикле MVEG-B	Максимальное обратное давление (мбар или ГПа) в течение любого ездового цикла MVEG-B
20 мкм 65%	Однородное	85	17.6	82.1
20 мкм 65%	Разделенное на зоны	81	12.2	59.5

ПРИМЕР 2

На каждый из двух кордиеритовых фильтров с проточными стенками, имеющих размеры 4,66×5,5 дюймов (118,4×101,6 мм), 300 ячеек на квадратный дюйм (45 ячеек/см²), толщину стенки 0,012 дюйма (0,3048 мм), средний размер пор 20 мкм и пористость 65%, наносили композицию TWC в различных конфигурациях относительно друг друга. В каждом случае композицию TWC измельчали до размера частиц d₉₀, составляющего

менее чем 17 мкм, таким образом, что после нанесения покрытия оно должно было предпочтительно располагаться в большей степени на поверхности стенки фильтра с проточными стенками ("на стенке").

Третий фильтр (представленный в таблице 2 как сравнительный пример, имеющий "однородное" содержание металлов платиновой группы) покрывали в каналах, предназначенных для впускной стороны фильтра и выпускной стороны фильтра, причем зона грунтовочного покрытия TWC составляла заданную половину (50%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (57Pd:3Rh), составляющее 60 г/фут³ (9 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия составляло 2,4 gin⁻³.

Четвертый фильтр (представленный в таблице 2 как имеющий "разделенное на зоны" содержание металлов платиновой группы (PGM)) покрывали в каналах, предназначенных для впускной стороны фильтра и выпускной стороны фильтра, причем зона грунтовочного покрытия TWC составляла заданную половину (50%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (97Pd:3Rh) составляло 60 г/фут³ (15 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия составляло 2,4 gin⁻³; а в выпускных каналах зона грунтовочного покрытия TWC составляла заданную половину (50%) полной длины фильтрующей подложки при измерении от открытых концов каналов, и грунтовочное покрытие имело содержание драгоценных металлов (17Pd:3Rh) составляло 20 г/фут³ (5 мг/см³), причем содержание грунтовочного покрытия также составляло 2,4 gin⁻³. Следовательно, четвертый фильтр соответствует условию (ii) пункта 1 формулы изобретения.

Полное содержание драгоценных металлов в третьем и четвертом фильтрах было одинаковым.

Каждый фильтр подвергали гидротермической обработке в печи при 1100°C в течение 4 часов и устанавливали в глухом соединении на соответствующий стандарту евро 5 легковой автомобиль, имеющий двигатель объемом 1,4 с непосредственным впрыскиванием бензинового топлива. Каждый фильтр исследовали в течение, по меньшей мере, трех циклов езды MVEG-B, измеряя уменьшение содержания частиц в выхлопном газе по сравнению со стандартным катализатором. Кроме того, максимальное обратное давление (BP) измеряли таким же способом, как описано в примере 1.

Температуру воспламенения углеводородов (температуру, при которой катализатор катализирует превращение углеводородов в исходном газе с эффективностью, составляющей 50% или более) измеряли, используя отдельный двигатель, установленный на лабораторный испытательный стенд. Этот двигатель представлял собой двухлитровый имеющий турбонагнетатель двигатель с непосредственным впрыскиванием бензинового топлива. Температуру выхлопного газа тщательно регулировали и повышали от 250 до 450°C в течение заданного периода времени посредством использования сочетания теплоотвода и увеличения положения дросселя, и в течение этого времени измеряли и записывали эффективность превращения с использованием катализатора.

Результаты разделенного на зоны покрытия из драгоценных металлов в фильтрующей подложке представлены в таблице 2, из которой можно видеть, что, как можно было ожидать для одинакового содержания грунтовочного покрытия в двух фильтрах,

одинаковым было и процентное сокращение числа частиц по сравнению с проточным стандартным катализатором, имеющим однородное содержание драгоценных металлов (57Pd:3Rh), составляющее 60 г/фут³ (9 мг/см³), и однородное содержание грунтовочного покрытия, составляющее 3 gin⁻³ на содержащей 600 ячеек на квадратный дюйм (90 ячеек/см²) кордиеритовой монолитной подложке, имеющей такие же размеры, как третий и четвертый фильтры. Однако температура воспламенения углеводородов в случае однородной конфигурации нанесения металлов платиновой группы (PGM) оказалась выше, чем в случае разделенной на зоны конфигурации. Это может быть обусловлено более высокой концентрацией PGM на стороне впуска.

Воздействие разделенного на зоны покрытия PGM на температуру воспламенения углеводородов (HC)

Таблица 2

Свойства образца фильтра	Разделение на зоны PGM	Температура воспламенения углеводородов (°C)	Процентное сокращение числа частиц по сравнению с проточным стандартным фильтром	Максимальное обратное давление (мбар или ГПа) в течение любого ездового цикла MVEG-B
20 мкм 65%	Однородное	391	73	37.5
20 мкм 65%	Разделенное на зоны	379	73	35.8

ПРИМЕР 3

На каждый из двух кордиеритовых фильтров с проточными стенками, имеющих размеры 4,66×5,5 дюймов (118,4×101,6 мм), 300 ячеек на квадратный дюйм (45 ячеек/см²), толщину стенки 0,012 дюйма (0,3048 мм), средний размер пор 20 мкм и пористость 65%, наносили композицию TWC в различных конфигурациях относительно друг друга. Первый стандартный фильтр имел разделенное на зоны однородное покрытие на половину (50%) полной длины фильтра от впускного конца и на половину (50%) полной длины фильтра от выпускного конца, представляющее собой такое же трехкомпонентное каталитическое грунтовочное покрытие с содержанием металлов платиновой группы, составляющим 40 г/фут³ (6 мг/см³), и полным содержанием грунтовочного покрытия, составляющим 3 gin⁻³. Второй фильтр согласно настоящему изобретению имел разделенное на зоны однородное покрытие, представляющее собой такое же трехкомпонентное каталитическое грунтовочное покрытие, которое было использовано в сравнительном примере, на половину (50%) полной длины фильтра от впускного конца. В зоне выпускного конца отсутствовало какое-либо грунтовочное покрытие. Полное содержание металлов платиновой группы в первой впускной зоне составляло 80 г/фут³ (12 мг/см³) при содержании грунтовочного покрытия, составляющем 2,4 gin⁻³, т. е. содержание металлов платиновой группы было одинаковым в фильтре согласно сравнительному примеру и в фильтре согласно настоящему изобретению.

Каждый покрытый фильтр подвергали гидротермической обработке в атмосфере, содержащей 10% воды, в течение 5 часов при 950°C. Обратное давление при холодном потоке в каждой части измеряли при комнатной температуре, используя лабораторное устройство SuperFlow® для измерения обратного давления, которое втягивает воздух при комнатной температуре и давлении. Результаты представлены в следующей таблице, из которой можно видеть, что обратное давление, полученное для исследованного интервала скорости потока через фильтр согласно сравнительному примеру, оказывается

значительно выше, чем в случае фильтра согласно настоящему изобретению при таком же содержании драгоценных металлов.

Сравнение зависимости обратного давления (мбар) от холодного потока ($\text{м}^3/\text{ч}$) через фильтр согласно настоящему изобретению и фильтр согласно сравнительному примеру

Таблица 3

Поток ($\text{м}^3/\text{ч}$)	Обратное давление (мбар или ГПа)		Процентная разность обратного давления в примере и сравнительном примере
	Фильтр с покрытой впускной зоной	Сравнительный фильтр	
200	11.7	15.3	-23.5
300	20.7	25.2	-17.9
400	31.7	36.5	-13.2
500	44.8	49.3	-9.1
600	60.0	63.6	-5.7

Во избежание какого-либо сомнения, все процитированные в настоящем описании документы предшествующего уровня техники во всей своей полноте включаются в настоящее описание посредством ссылки.

(57) Формула изобретения

1. Двигатель с принудительным воспламенением топлива, содержащий выхлопную систему, причем данная выхлопная система содержит каталитический фильтр для отфильтровывания твердых частиц от выхлопного газа, выпускаемого из двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива, причем фильтр содержит пористую подложку, имеющую полную длину подложки и имеющую впускные поверхности и выпускные поверхности, причем впускные поверхности отделяет от выпускных поверхностей первая пористая структура, содержащая поры, имеющие первый средний размер пор, причем пористая подложка покрыта грунтовочной покровной композицией, которая представляет собой абсорбирующую NO_x

каталитическую грунтовочную покровную композицию, содержащую по меньшей мере один драгоценный металл; или каталитическую грунтовочную покровную композицию селективного каталитического восстановления (SCR), причем вторая пористая структура, содержащая грунтовочное покрытие пористой подложки, содержит поры, имеющие второй средний размер пор, причем второй средний размер пор является меньше, чем первый средний размер пор, причем данное абсорбирующее NO_x каталитическое грунтовочное покрытие или SCR каталитическое грунтовочное покрытие аксиально расположено на пористой подложке как первая зона, содержащая впускные поверхности первой длины подложки, которая меньше, чем полная длина подложки, и вторая зона, содержащая выпускные поверхности второй длины подложки, которая меньше, чем полная длина подложки, причем сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне $\geq 100\%$ полной длины подложки, причем:

(i) грунтовочного покрытия в первой зоне больше, чем во второй зоне; или

(ii) в том случае, когда грунтовочная покровная композиции представляет собой абсорбирующую NO_x каталитическую грунтовочную покровную композицию, то как содержание грунтовочного покрытия, так и полное содержание драгоценного металла в первой зоне больше, чем во второй зоне, причем первая зона расположена выше по потоку относительно второй зоны.

2. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по п. 1, в котором

грунтовочная покровная композиция представляет собой абсорбирующую NO_x каталитическую грунтовочную покровную композицию, причем абсорбирующий NO_x катализатор содержит смесь, которую составляют родий, нанесенный на смешанный оксид церия и циркония, или необязательно стабилизированный оксид алюминия, и платина и/или палладий, нанесенные на имеющий основу из оксида алюминия и высокую удельную поверхность носитель, и диоксид церия или смешанный оксид, включающий диоксид церия и щелочноземельный металл, щелочной металл или лантанид, нанесенный на диоксид церия или смешанный оксид, включающий диоксид церия.

3. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по п. 1, в котором грунтовочная покровная композиция представляет собой SCR каталитическую грунтовочную покровную композицию, причем катализатор SCR включает Cu, Fe и/или Ce, нанесенные на поверхность или внедренные обменом в синтетическое алюмосиликатное цеолитное молекулярное сито, выбранное из группы, которую составляют AEI, MFI (ZSM-5), ERI, морденит, ферриерит, BEA, Y, CHA и LEV.

4. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по п. 1, в котором содержание грунтовочного покрытия в первой зоне $> 1,60 \text{ гин}^{-3}$.

5. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по любому предшествующему пункту, в котором длина подложки в первой зоне отличается от длины подложки во второй зоне.

6. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по п. 5, в котором длина подложки в первой зоне меньше, чем длина подложки во второй зоне.

7. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по п. 6, в котором длина подложки в первой зоне $\leq 45\%$ полной длины подложки.

8. Двигатель с принудительным воспламенением топлива, в котором грунтовочная покровная композиция представляет собой абсорбирующую NO_x каталитическую грунтовочную покровную композицию в соответствии с признаком (ii) по любому из пп. 1, 2 или 4-7, причем полное содержание драгоценного металла в первой зоне абсорбирующего NO_x катализатора $> 50 \text{ г/фут}^3$ ($1,7 \text{ мг/см}^3$).

9. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, включающий поверхностное грунтовочное покрытие, причем грунтовочный покровный слой по существу покрывает поверхностные поры пористой структуры, и поры, содержащие грунтовочное покрытие пористой подложки, определяются частично пространствами между частицами (поры между частицами) в грунтовочном покрытии.

10. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, причем средний размер частиц твердого грунтовочного покрытия находится в интервале от 1 до 40 мкм.

11. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по п. 9, в котором значение D90 частиц твердого грунтовочного покрытия находится в интервале от 0,1 до 20 мкм.

12. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, в котором пористая подложка представляет собой фильтр с проточными стенками.

13. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, в котором непокрытая пористая подложка имеет пористость, составляющую $> 40\%$.

14. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, в котором первый средний размер пор пористой структуры пористой подложки составляет от 8 до 45 мкм.

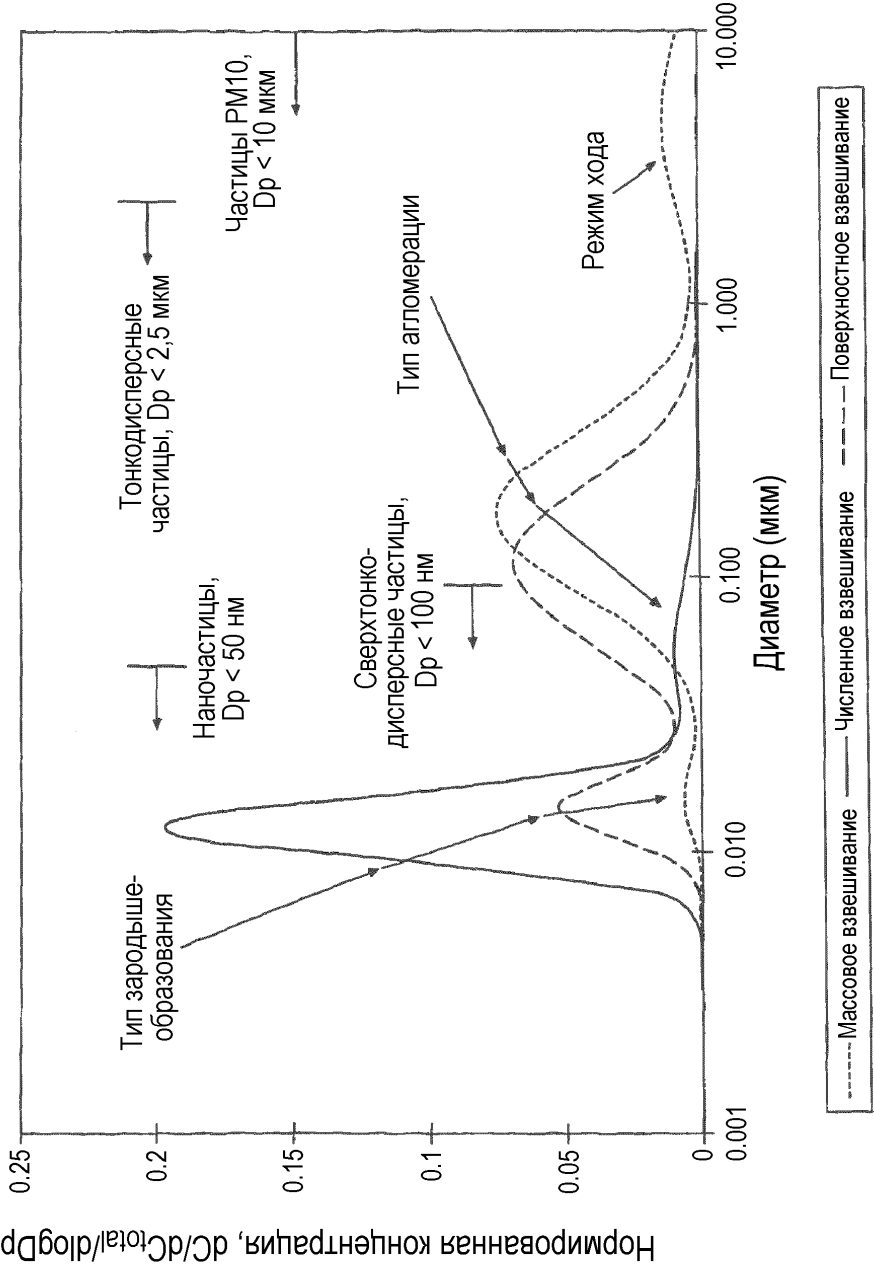
15. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, в котором выхлопная система содержит проточную монолитную подложку, содержащую

трехкомпонентную каталитическую композицию и расположенную выше по потоку относительно каталитического фильтра.

16. Двигатель с принудительным воспламенением топлива по пп. 1-4, в котором на пористую подложку нанесена каталитическая грунтовочная покровная композиция селективного каталитического восстановления (SCR), причем данная система включает средство для ввода азотистого восстановителя в поток выхлопного газа выше по потоку относительно каталитического фильтра.

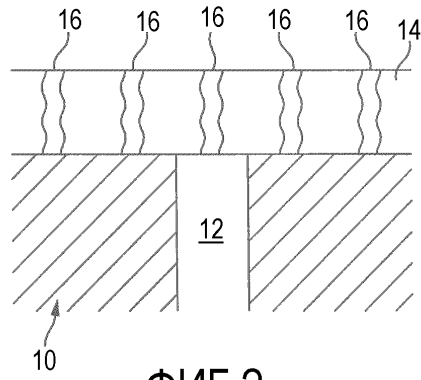
17. Способ одновременного конвертирования оксидов азота и твердых частиц, содержащихся в выхлопном газе двигателя внутреннего сгорания с принудительным воспламенением топлива, причем данный способ включает стадию контактирования газа с каталитическим фильтром, содержащим пористую подложку, имеющую полную длину подложки и имеющую впускные поверхности и выпускные поверхности, причем впускные поверхности отделены от выпускных поверхностей пористой структурой, содержащей поры, имеющие первый средний размер пор, причем пористая подложка покрыта грунтовочной покровной композицией, представляющей собой абсорбирующую NO_x каталитическую грунтовочную покровную композицию, содержащую по меньшей мере один драгоценный металл, или каталитическую грунтовочную покровную композицию селективного каталитического восстановления (SCR), причем пористая структура, содержащая грунтовочное покрытие пористой подложки, содержит поры, имеющие второй средний размер пор, причем второй средний размер пор является меньшим, чем первый средний размер пор, причем данное абсорбирующее NO_x каталитическое грунтовочное покрытие или SCR каталитическое грунтовочное покрытие аксиально расположено на пористой подложке как первая зона, содержащая впускные поверхности первой длины подложки, которая меньше, чем полная длина подложки, и вторая зона, содержащая выпускные поверхности второй длины подложки, которая меньше, чем полная длина подложки, причем сумма длины подложки в первой зоне и длины подложки во второй зоне $\geq 100\%$ полной длины подложки, причем:

- (i) грунтовочного покрытия в первой зоне больше, чем во второй зоне; или
 - (ii) в том случае, когда грунтовочная покровная композиция представляет собой абсорбирующую NO_x каталитическую грунтовочную покровную композицию, то как содержание грунтовочного покрытия, так и полное содержание драгоценного металла в первой зоне больше, чем во второй зоне,
- причем газ контактирует с первой зоной перед тем, как он контактирует со второй зоной.

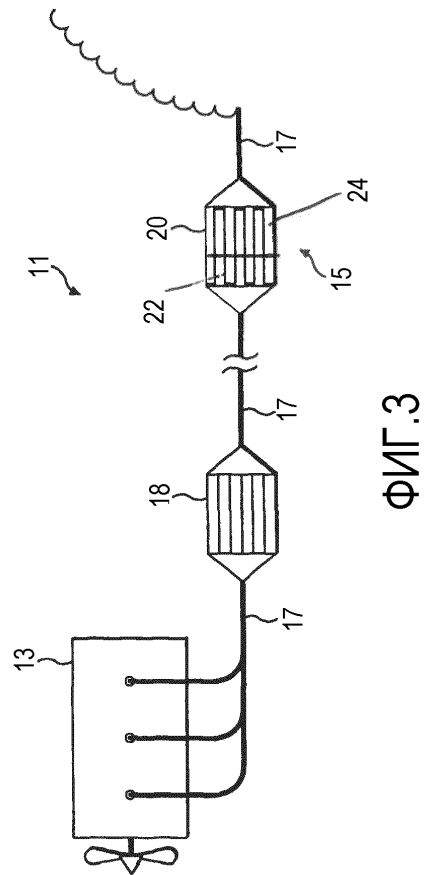


ФИГ.1

2/3



ФИГ.2



ФИГ.3