

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4381610号
(P4381610)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

FO1N 3/02 (2006.01)

FO1N 3/02 321B

BO1D 39/14 (2006.01)

FO1N 3/02 321A

BO1D 39/20 (2006.01)

FO1N 3/02 341J

BO1D 53/94 (2006.01)

BO1D 39/14 B

FO1N 3/08 (2006.01)

BO1D 39/20 A

請求項の数 17 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-587056 (P2000-587056)
 (86) (22) 出願日 平成11年11月29日(1999.11.29)
 (65) 公表番号 特表2002-531762 (P2002-531762A)
 (43) 公表日 平成14年9月24日(2002.9.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1999/003971
 (87) 国際公開番号 W02000/034632
 (87) 国際公開日 平成12年6月15日(2000.6.15)
 審査請求日 平成18年11月29日(2006.11.29)
 (31) 優先権主張番号 9826748.7
 (32) 優先日 平成10年12月5日(1998.12.5)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)
 (31) 優先権主張番号 9913300.1
 (32) 優先日 平成11年6月9日(1999.6.9)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 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 PUB
 LIC LIMITED COMPANY
 イギリス国ロンドン、ハットン、ガーデン
 、40-42
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (74) 代理人 100094640
 弁理士 紺野 昭男
 (74) 代理人 100107342
 弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子抑制における改良

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関の排気システムであって、

(i) 排気ガス中の炭化水素(HC)を酸化する第1触媒と、
 (ii) 第1触媒から離れた排気ガス中のNOをNO₂に酸化する第2触媒と、及び
 (iii) 煤を捕集し、かつ、前記NO₂と、条件に応じて、第1触媒の後に残余したO₂
 との反応により燃焼するまで前記煤を保持してなる、フィルタとを備えてなる、排気シ
 ステム。

【請求項 2】

第1触媒が一又は二以上の白金金属を含んでなる、請求項1に記載の排気システム。

10

【請求項 3】

前記白金金属が $0.35 \sim 5.3 \text{ g/l}$ の白金である、請求項2に記載の排気シス
 テム。

【請求項 4】

第1触媒が、前記排気システムと前記内燃機関出口の結合部に近接した場所に配置され
 てなる、請求項3に記載の排気システム。

【請求項 5】

第1触媒の上流部で、前記排気ガス中に炭化水素燃料を注入する手段を備えてなる、請
 求項2～4のいずれか一項に記載の排気システム。

【請求項 6】

20

第 1 触媒がセリアを含んでなる、請求項 1 又は 2 に記載の排気システム。

【請求項 7】

請求項 2 に従属する場合において、

第 1 触媒が 7.06 g/l までの白金を含んでなる、請求項 6 に記載の排気システム。

【請求項 8】

第 2 触媒が白金金属を含んでなる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の排気システム。

【請求項 9】

前記白金金属が $0.35 \sim 5.3 \text{ g/l}$ の白金である、請求項 8 に記載の排気システム。

10

【請求項 10】

請求項 6 に従属する場合において、

第 1 触媒が第 2 触媒に近接した場所に位置する、請求項 8 又は 9 に記載の排気システム。

【請求項 11】

第 1 触媒及び第 2 触媒が、単一触媒モノリスの反対末端に配置されてなる、請求項 10 に記載の排気システム。

【請求項 12】

前記フィルタが触媒化されてなる、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の排気システム。

20

【請求項 13】

前記排気ガス中の NO_x を減少させる手段をさらに含んでなり、

前記 NO_x を減少させる手段が、前記フィルタの下流部に位置する、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記 NO_x を減少させる手段が、三元触媒、再生可能な NO_x 吸収材又は NO_x 還元触媒である、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の排気システムと組み合わせた、ディーゼル内燃機関。

30

【請求項 16】

内燃機関入口燃料噴射プロファイルを調整し、排気ガスの HC 及び CO 量の増加する手段を備えてなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の排気システム。

【請求項 17】

O_2 と、 NO_x と、未燃焼炭化水素 HC と、 CO と、および煤とを含有する内燃機関の排気ガスを処理する方法であって、

(a) HC の実質的な一部を、可能な限り NO を NO_2 とする幾つかの酸化により酸化し、

(b) 工程 (a) における生産物を処理し、 NO を NO_2 に酸化し、

(c) 前記煤を捕集し、

40

(d) NO_2 および可能な限り工程 (a) 及び工程 (b) との後に残余した O_2 との反応により、捕集した前記煤を燃焼することを含んでなる、方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、エミッションコントロール、特に、ディーゼルエンジンおよび他のリーンバーンエンジンのような内燃機関のエミッションコントロールにおける改良に関する。

【0002】

リーンバーンエンジンは、酸素存在下で NO_x エミッションを減少することが困難であるとの問題がある。圧縮着火（「ディーゼル」）エンジンおよびガソリンエンジンのいくつかのタイプは、可燃性の微粒子（「煤」）を排出する。エンジン設計、燃料供給手段、お

50

よび排気ガス再循環のような装置は、エンジン外の、 NO_x レベルを減少することができ
るけれども、現在の制限未満に、例えば、ヨーロッパ第Ⅴステージレギュレーションで
規定されているように期待される制限未満に、 NO_x と煤の両方を減少させることは困難
な状態である。

【0003】

この困難性は排気ガス温度が非常に低い場合、例えばライトデューティーターボチャー
ジャー直噴ディーゼルエンジン、特に、 EGR に適用させたようなもの、または一般的にラ
イトデューティー、のようなエンジン設計に帰着されるものと思われる。

【0004】

しかしながら、乗り物（車両）、海上船舶、固定動力源として世界中に使用されている非
常に多くの自然吸気型ディーゼルエンジンがある。多くの現在のエンジン設計はターボチ
ャージャーを用いているけれども、膨大な数の自然吸気エンジンがあり、そしてこのこと
は近い将来問題となろう。また、特に、日本を包含するいくつかの国々においては、ター
ボチャージャーの性能向上は、やりがいのあるものと認められていないし、かつ、実際
にいくつかの市場では、ターボチャージャーは、設計または再設計するトラックまたはバス
の間では最近のエンジンから除外されている、ことが言及されている。全てのディーゼル
エンジンは煤を発生しするが、しかし自然吸気エンジンからの煤は「湿潤の」煤であり、こ
れは粒子中に吸着される熟考すべき割合の炭化水素を保持する。現在、煤上に吸収された
炭化水素の種については健康に配慮することがある。本願発明の別の態様は、自然吸気デ
ィーゼル（圧縮着火）エンジンでの特別な用途を有するものであるが、そのような微粒子
を発生する他のエンジン設計において、用途をまた見出すことができる。

【0005】

特にディーゼル排気の効果的な処理の一つとして、「連続再生トラップ」（「 CRT 」）が
ジョンソンマッセイ PLC から市販されている。 EP-A-0341832 号公報に開示
されている CRT システムでは、酸化触媒が排気中の NO を NO_2 に転換し、 NO_2 に富
んだガスがフィルター中を通過して、かつ、その NO_2 が煤との燃焼を容易に引き起こし
、これによって連続的なフィルターの再生と目詰まりを防止するものである。 CRT は特
に、バス、大型トラックに用いられている、いわゆるヘビーデューティーディーゼルエン
ジンに適したものであり、これらは、一般的に排気ガス温度が比較的の高いものである。

【0006】

例えば、車、ライトトラックなどの、ライトデューティー用途として使用されているター
ボチャージャー直噴エンジンの場合には、排気ガスが比較的に低く、これにその他の要因
が一緒になって、 CRT システムはヘビーデューティーエンジンに用いた場合と比較して
その効果が幾分劣るものとなる。

【0007】

本発明は O_2 と、 NO_x と、未燃焼炭化水素（「 HC 」）と、 CO と、および煤とを含有
する内燃機関の排気ガスを処理する方法を提供するものであり、その方法は、

- i . HC の実質的な一部を、可能な限り NO を NO_2 とするいくつかの酸化により、酸化し、
- ii . 工程 i の生産物を処理して、 NO を NO_2 に酸化し、
- iii . 煤を捕集し、
- iv . NO_2 および可能な限り工程 i と工程 ii との後に残余した O_2 との反応により、捕
集した煤を燃焼することを含んでなるものである。

【0008】

本発明はまた、そのような内燃機関の排気ガスを処理するためのシステムを提供するもの
であり、そのシステムは、

エンジン排気を受け取るものであり、かつ、その場で特に HC を酸化することを効果的に
促進するものである第1の触媒と、

- ii . 第1の触媒の生産物を受け取るものであり、かつ、 NO を NO_2 に酸化することを
効果的に促進するものである第2の触媒と、

i i i . 煤を効果的に捕集し、かつ、前記 NO_2 と、前記第 1 の触媒の後に残余した O_2 とにより燃焼するまで煤を保持してなる、フィルターとを含んでなるものである。

【 0 0 0 9 】

ガスは煤を含有するので、第 1 の触媒および第 2 の触媒は、微細固体粒子の通過を許容する構造上に好適には支持される。この構造は好ましくは通路を通過しうるものであり、例えば、少なくとも 50 を有するハニカム、より可能であるなら、一般的に好ましくは $100 - 900 \text{ セル} / \text{in}^2$ (SI 単位に換算すると「 $15.5 \sim 139.5 \text{ セル} \text{ cm}^{-2}$ 」である)、より好ましくは $100 - 400 \text{ セル} / \text{in}^2$ (SI 単位に換算すると「 $15.5 \sim 62.0 \text{ セル} \text{ cm}^{-2}$ 」である) である。

【 0 0 1 0 】

ハニカムは、構造的にセラミックまたは金属から構成されてよい。そのようなセラミックは、例えばアルミナ、シリカ、ジルコニア、または例えばコージエライトまたはシリコンカーバイドのような混合物であってよい。そのような金属は例えばフェクラロイ (Fecralloy) のような再生スチールであってよい。そのような金属は 1 平方インチあたり多くの通路、例えば 1200 まで付与することができる。代わりに、モノリス支持体をも可能であり、それはルーチン試験が要求されるかまたはそれに従うことで、静電的な流動性混合物およびその他同種のものを包含する傾向にある。

【 0 0 1 1 】

支持体構造は触媒的な活性成分として高表面積の支持金属の被覆 (「ウオッシュコート」) を担持する。第 1 の触媒にあつては、実質的に HC を全て除去することを効果的であるように、被覆およびこれらの成分は選択される。(それは、通常、CO を CO_2 に酸化し得るであろうし、かつ、NO を NO_2 に酸化する程度までにおこなわれるであろう)。NO を NO_2 に酸化する以前に気体状の HC を除去することは、そのような NO の酸化を抑制する要因が除去されるものと、我々は確信しているが、けれども我々はそのような説明によつて本発明が限定して解釈されることを希望するものではない。NO の一部が第 1 の触媒上で NO_2 に変換されうるけれども、未変換の NO が第 2 の触媒上でより効果的に変換されてもよい。本発明の第 2 の態様によれば、「湿潤の」煤上に吸収された HC は第 1 の触媒上で燃焼されるものである。

【 0 0 1 2 】

第 1 の触媒の効果は、NO を NO_2 に変換させる速度が過剰な NO_2 を十分に付与できるレベルで、第 2 触媒の入り口での温度を増加することであり、連続煤燃焼反応もまた、そのとき早いものである。その結果、勿論、温度は NO_2 形成が制限された平衡での範囲であるべきではない。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 1 の態様では、気体状の HC の反応のために、第 1 の触媒上で十分な反応速度をうることが好ましい。その入り口温度は、好ましくはエンジン出口に可能な限り近接したところでその触媒を配置することで最大にすることができる。従つて、それは、典型的には、シリンダーブロック領域で、例えば必要であればダーボチャージャーの前後で排気ガスマニフォールド上に、配置してなる。そのような温度上昇を獲得しまたは増加させるために、追加の燃料、例えばディーゼル燃料を第 1 の触媒の上流部に添加されてよく、その場で酸化されてよい。代替的にまたは追加的に、エンジン入り口燃料注入プロファイルは、HC、または非常に都合のよい CO、未燃焼排気ガス成分、を増加することを調整してもよい。好ましくはガス温度の増加を測定はリーンガス組成物を供給するために継続される。HC および / または CO の補強は連続的であっても、好ましくは断続的にであっても良く、および適切な排気ガス条件の検出に基づいて決定されてもよい。しかしながら、達成させるために、第 1 の触媒段階での出口温度は好ましくは少なくとも 200、そして例えば 500 までである。

【 0 0 1 4 】

好ましくは、第 1 の触媒は HC および CO の酸化として非常に低い着火温度を有するものである。これは、排気ガス温度が典型的に低い、例えばアイドリング状態であるときに、

10

20

30

40

50

エンジン操作サイクルの一部の時に、追加の効果といえる。

【0015】

第2の態様によれば、第1の触媒は湿潤の煤の上に吸収されたある種の炭化水素を酸化することが可能な成分を含有したものである。セリアの好適な形態は特に示されるものであり、そしてそのような触媒は他の成分、好ましくは酸化物支持材の上に分散された一以上の白金金属触媒と同様なものを、含んでなるものであってもよく、それは、好ましくは、モノリス触媒支持体に担持されてなる。

【0016】

第2の態様の特に好ましい第1の触媒は、セリア、またはセリアを包含する金属酸化物ウォッシュコート上に分散された白金を含んでなるものである。白金担持量は、 200 g / c u f t (S I単位に換算すると「 7.06 g / l 」である)までであってよい。他の触媒または促進成分もまた存在してもよい。セリアは白金触媒化アルミナまたは他の触媒の上にウォッシュコートとして存在していてもよい。

【0017】

第2の触媒は第1の触媒と同様の組成物を有しても良いが、一方で、NOをNO₂への反応、温度および空間速度、を非常に効果的にするために好ましくは設計されてよく、例えば、二つの触媒は異なるものであってもよい。従って、HC酸化およびNO酸化の条件は独立的に最適化されてもよい。第2の触媒工程での温度は、好ましくは150~350である。(NOの酸化は全く発熱のものではないので、入り口温度および出口温度の間はほとんど異ならない)。

【0018】

触媒では、活性金属は一般的には白金金属(「PGM」)、特に、白金および/またはパラジウム、必要に応じて、他のPGM、例えば、ロジウムを含んでなる。触媒の正確な組成物はローカル要求に適合するように選択される。好ましくは、これらは比較的高い(例えば $10 - 150\text{ g / f t}^3$ (S I単位に換算すると「 $0.35 \sim 5.3\text{ g / l}$ 」である))白金の担持量を有し、必要に応じて、例えばロジウムまたはパラジウムのような触媒成分または触媒促進成分を有してもよい。

【0019】

フィルターは、過剰なバックプレッシャーを引き起こすことなく、煤を捕集することが可能ないずれのものであってもよい。その詳しい仕様書は、特にエンジン特性および適合されるべき規定に従って選択されるべきである。それは、セラミック形態フィルター、セラミックファイバーフィルター、焼結金属またはワイヤーフィルターのいずれも好適である。それは、排気ガス中で測定される煤の50 - 100%、好ましくは少なくとも60%、より好ましくは85%、またはそれ以上の除去を提供するものである。フィルターがある種のエンジン操作条件下で別の方法で無意味化または妨害されうる状態を満たすために、安全装置バイパスまたは二段階フィルターがあってもよい。望ましい場合には、フィルターは燃焼を支持する触媒化または一部触媒化されてもよい。様々な触媒は好適なものとして知られており、これらはバナジウム、セリウム、およびLa / Cs / V酸化物混合物の一またはそれ以上のものを包含してなり、そしてPGMに支持されている。本発明は要求される場合、煤の初期燃焼の可能性、例えば、エンジン操作条件が熟考する煤を発生しまたは発生したが、ガス温度が十分な燃焼温度に達していない場合、例えば運転当初にフィルターの一部を電気加熱を加えることをを包含する。煤は通常、炭素および/または重炭化水素であり、かつ、酸化炭素および水蒸気に転換する。

【0020】

低硫黄含有ディーゼル燃料、好ましくは50 ppm未満、より好ましくは「USLD」または10 ppmまたはそれ以下である超低級硫黄ディーゼル燃料を使用することが好ましい。

【0021】

本発明は本明細書において定義したシステムおよびエンジンの操作の方法と組み合わせたエンジンをも提供するものである。

【 0 0 2 2 】

この組合せにあって、第 1 の態様において、第 1 の触媒は排気ガス源の近くに配置されもよく、そこで最大限の簡便な温度および反応速度を操作することが得られるものである。この触媒からの出口ガスは、第 2 の触媒に入る以前に、例えば非隔離されたまたは細分化されたパイプで冷却して行っても良い。

【 0 0 2 3 】

第 2 の態様の組合せでは、第 1 の触媒は好適には、第 2 の触媒とフィルターと同じように、ハウジングまたは「缶」に接近して配置されてなるのが好ましい。単一触媒モノリスまたは「ブリック」、第 1 の触媒を担持した端の一つ、および第 2 の触媒を担持した他の端、適切な触媒設計および触媒製造技術を付与すること、およびガス流速および空間速度が好適であるようにすること、を熟考することは可能である。

10

【 0 0 2 4 】

この組合せは E G R のような手法を包含してもよい。

【 0 0 2 5 】

この組合せは、燃料組成物、エンジン入り口での空燃比、臨界段階での排気ガス組成、圧力損失のいずれか一つのセンサーを包含してもよい。エンジン入り口調整および / または燃料注入を用いる場合、その時は第 1 の触媒の後に、および可能であればその触媒の前におよび / または N O 酸化触媒の入り口に、温度センサーが好ましくは付与される。このコントロールシステムはまた、エンジン操作情報を表示する手段と、センサーからのデータを効果的に評価するコンピューター手段と、例えば、スター時、可変負荷、および変動機会を考慮して所望の操作条件にエンジンを効果的に調整するコントロール抑制連結具と、そして希望する場合、排気ガスに燃料を注入すること、をもまた包含してもよい。

20

【 0 0 2 6 】

好ましくは、エンジンは、ディーゼルエンジン、けれども直噴ガソリンエンジンを包含する他のエンジンは、また本発明において効果的なものである。エンジンは、乗り物の動力源であってよく、または固定動力源または予備動力源であってよい。第 1 の態様として最も有用なものは、先に本明細書で開示したように、ライトデューティーエンジン、特に乗用車またはライトトラックまたはバンに用いられる。一般的に、「ライト」は 3 5 0 0 k g 乗用重量未満を意味する。これは典型的にはシリンダー許容値が 6 . 0 リットルまでであり、かつ、出力が 3 0 0 k W までのものに対応する。本発明は他のデューティー用エンジンとして価値ある性能を有する。好ましくは、第 2 の態様が「ヘビーデューティー」エンジンに適用される。

30

【 0 0 2 7 】

下記に説明することは、確信しえるものであるが、けれども我々は本発明の範囲がこの理論によって制限されるものではないことを希望する。本発明の好ましい態様のシステムおよび方法は第 1 の領域で炭化水素を燃焼しうるものであり、第 2 の領域で十分な N O₂ を発生させて、典型的なディーゼルエンジンの操作条件下で、微粒子トラップで燃焼するのに、N O₂ と炭素との正しい平衡を付与する。

【 0 0 2 8 】

所望の場合、本発明は本発明のシステムに残存するガス中の N O_x を減少させるために追加の手段と組み合わせてもよく、それは、三元触媒型の触媒または還元剤添加を包含するシステムを含んでなる N O_x 還元触媒と再生可能な吸収剤の一または両者を含むものである。そのような手段は一般的に知られている。

40

【 0 0 2 9 】

本発明の第 1 の態様は、添付した図面の関連において説明される。図 1 は、本発明によるシステムの概要図である。図 2 は H C 存在下（従来技術）、H C 不存在下（本発明）での、N O の N O₂ への転換を比較したグラフである。

【 0 0 3 0 】

図 1 について言及すると、ライトデューティーターボチャージャー直噴ディーゼルエンジン（図中には示していない）が、その場で H C と煤とを含有する排気を領域 1 4 でのガス

50

フローと一緒に結合してなる反応器 10 および 12 を含んでなるシステムに向けて排出している。領域 14 は、波線によって表されているが、それは、結合が短くてもよいし、比較的長くてもよい、例えばエンジン出口で反応器 10 に結合してもよく、および乗り物本体の下で反応器 12 に結合してもよい。そのような長い結合はそれ自体で冷却してもよいし、またはひれ領域を包含してもよい。反応器 10 は必要に応じてその入り口 16 において分散スプレーインジェクター 18 を包含してもよい。本質的には、HC と CO との酸化のための初期触媒の床 20 を包含してもよく、床 20 に入るガスの HC 成分はエンジンから排出された HC であり、可能であれば 18 で注入される HC で増大されてもよい。コントロール手段（図中に示していない）は 18 でエンジン入り口と HC 注入を調整しているガス放出床 20 の温度に应答して、十分急速な HC 酸化を非常に満足しうる床 20 の温度に保つ。

10

【0031】

反応器 12 はその入り口に NO を NO₂ に酸化するための初期触媒の床 22 を含有する。床 22 から放出されるガスは、NO₂ に富んでおり、それは煤フィルター 24 を通過し、そこでは煤が捕集され、NO₂ と O₂ との反応により酸化される。床 22 および 24 は「CRT」システムを構成している。ガス、現在実質的に煤無しは、大気品質基準に適合するのであるならば大気中に放出してもよい。必要に応じて、システムは同じ反応器または可能であれば別のもの、床 26、NO_x 吸収剤とにチャージされた、可能であるなら 24 と 26 との間に還元剤またはアンモニアを、可能であるなら NO_x を N₂ に還元するための触媒とを包含してもよい。

20

【0032】

システムの互いの床は、セラミックハニカムの形態であり、活性金属を担持したアルミナウォッシュコートと有するものである。

【実施例】

例 1

下記の組成物（v/v）を用いた合成排気ガス

CO ₂	4.5%
H ₂ O	4.5%
O ₂	12.0%
CO	200 ppm
NO	400 ppm
C ₃ H ₆	0 または 400 ppm または 800 ppm
N ₂	残部

30

【0033】

これを、試験反応器に粒子形態でガンマーアルミナ触媒上に 1% w/w の白金に、温度 150 と 500 との間で通過させた。この反応器はハニカム上のアルミナウォッシュコートの白金を含有する排気触媒を意味するものとして知られている。出口ガスの組成物は図 2 に示した通りである。

【0034】

400 ppm または 800 ppm HC（プロピレン）含有ガスのガスプロットは、200 未満では非常に転換率が低いことを示している。しかしながら、炭化水素不存在（床 20 を除去して）では、150 で転換率が 20% であり、200 では転換率が 85% となっている。このことは、一度 HC（C₃H₆）が第 1 の酸化工程で除去され、NO を NO₂ への酸化が非常に完全に行われ、連続工程での CRT で微粒子の燃焼に対して過剰の NO₂ を与えることを証明している。現在のライトデューティディーゼルエンジン設計に適合した冷たい排気ガス温度に関しては、実施的に 200 未満の温度であっても実質的に転換は解消されており、その結果、ガス状の HC は除去されるので、特に有用である。

40

【0035】

例 2

50

EGR付き、4シリンダーターボチャージャー直噴ディーゼルエンジン2.5リットル許容および約30の空燃比(重量)で操作した排気ガスを図1の図面に表したシステムの二つの触媒段階に供給した。入り口排気ガス組成(v/v)は下記の通りであった。

【0036】

CO ₂	5.0%
H ₂ O	4.9%
O ₂	13.0%
CO	800ppm
NO	100ppm
N ₂	残部

10

【0037】

触媒20と触媒22は400cpsicージェライトハニカム上にアルミナ含有ウォッシュコートに支持した白金金属を含んでなるものであった。触媒20はターボチャージャーの後のエンジン排気マニフォールドの外側にちょうど配置し、触媒22はアンダーフロアーの下流部1.0mであった。走行させるに当たり、散布18を用いてディーゼル燃料の注入を調整し、低いがしかしリーンまでの空燃比を与えた。比較走行を20で、触媒成分を除く他の同様のウォッシュコートハニカムを用いて行った。走行は負荷レベルで行われ、22入り口の測定で、225 ~ 325 の範囲で温度を付与した。排出ガスをそれぞれ別個に測定したNO、および全NO_x、およびNO₂を分析した。下記の表は表示した温度でのNOおよびNO₂の濃度を表したものである。

20

【0038】

温度℃	225℃		275℃		325℃	
窒素酸化物	NO	NO ₂	NO	NO ₂	NO	NO ₂
触媒	82	5	78	36	68	63
燃料なし 触媒なし	96	1	80	18	70	54
触媒	71	3	73	33	84	42
燃料あり 触媒なし	65	3	78	26	88	36

【0039】

添加燃料の存在において非常に低い温度を除いては、第1の工程触媒は実質的に非常に高い濃度のNO₂を付与するので、フィルター22上において捕集した煤を非常に効率よく燃焼することを証明している。

30

【0040】

本発明による第2の態様は下記の例によって示される。粒状形態での様々な酸化触媒支持体を、初期の湿潤技術によって、Pt塩の水溶液を用いて、表1に表したPtwt%で含浸させた。粉末試料を90 で乾燥させた。すべての試料を空气中で500 、3時間で焼結した。

【0041】

試料を市販のディーゼルエンジン潤滑油を試料の10wt%で含浸し、そして物理的に混合してその油を吸収させた。熱重量分析および示差熱分析を約40mgの試料に対して、空気雰囲気を用いるSTA1500器械を使用して、斜温10 /分で実行した。燃焼初期の温度を測定して、そしてDTAピーク下での面積(基本時間を表示して、かつ、試料重量の標準化した)を油燃焼対油蒸発の相対的な測定値として与えた。試料の潤滑油のTGA/DTAプロットは、240 と400 との間で生じた蒸発と、400 で生じた燃焼とを示したものであった。セリアとY-アルミナの結果は下記の表1に示した通りであった。

40

【0042】

表 1

例	試料	P t 担持 (w t %)	DTA 初期 温度 (℃)	DTA ピーク面積 ($\mu V-S/mg$ 試料)
1	Y-アルミナ	0.0	226	1098
2	Y-アルミナ	0.25	209	1108
3	セリア	0.0	134	2104
4	セリア	0.009	138	2165
5	セリア	0.0375	140	2125
6	セリア	0.25	132	2361

10

【0043】

Y - アルミナの両試料は、比較的高い D T A 初期温度を有するが、しかしセリアの全ての試料はディーゼル排気ガスに一般的に適合した温度範囲で、非常に十分な還元性を示している。全てのセリア系試料は低温度で炭化水素油の十分な燃焼を示している。

【0044】

追加試験を実質的に同様の方法で、しかし Y - アルミナで触媒化したセリアおよび白金の混合物に、油の 10 w t % で含浸させたセリアおよびアルミナの一または両方を用いた。その結果は下記の表 2 に示した通りであった。

【0045】

表 2

NO	試料	Pt(Al ₂ O ₃) 担持 (w t %)	DTA 初期 温度 (℃)	DTA ピーク面積 ($\mu V-S/mg$ 試料)
1	セリアオイル/アルミナ	0.25	147	1182
2	セリア/アルミナオイル	0.25	159	1147
3	セリアオイル/アルミナオイル	0.25	156	1355
4	(セリア/アルミナ) オイル	0.25	148	1915

20

【0046】

セリアの存在の利便的な効果は全ての試料において見ることができる。

【図面の簡単な説明】

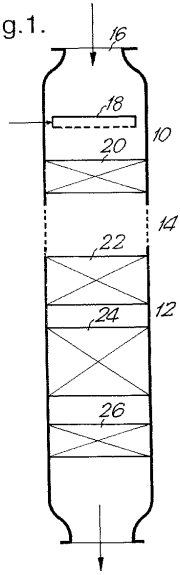
30

【図 1】 図 1 は、本発明によるシステムの概要図である。

【図 2】 図 2 は、H C 存在下（従来技術）、H C 不存在下（本発明）での、N O の N O₂ への転換を比較したグラフである。

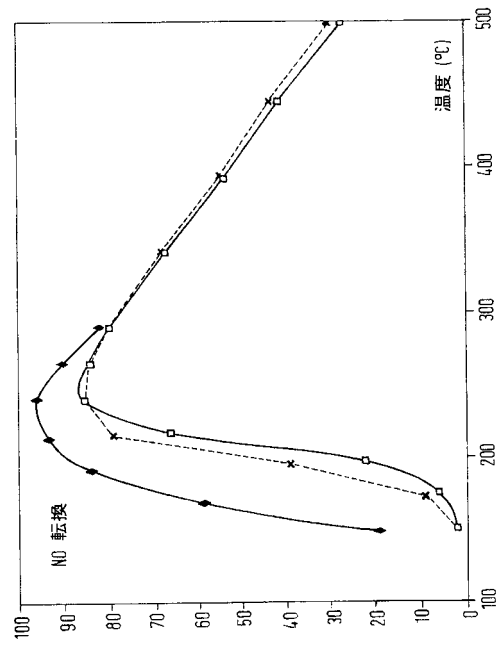
【図 1】

Fig.1.



【図 2】

表示 :
 無 HC
 HC 400 ppm
 HC 800 ppm



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>39/20</i>	<i>D</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/36</i>	<i>1 0 3 B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 D</i>	<i>53/36</i>	<i>1 0 3 C</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/08</i>	<i>B</i>
<i>F 0 1 N</i>	<i>3/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>F 0 1 N</i>	<i>3/10</i>	<i>A</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/18</i>	<i>B</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/24</i>	<i>E</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/28</i>	<i>3 0 1 E</i>
			<i>F 0 1 N</i>	<i>3/36</i>	<i>A</i>

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 ポール、リチャード、フィリップス

イギリス国ロイストン、トール、トゥリーズ、1 0

(72)発明者 マーティン、ピンセント、トゥイッグ

イギリス国ケンブリッジ、キャクストン、アーミン、ストリート、1 0 8

審査官 亀田 貴志

(56)参考文献 特開平 0 3 - 1 3 5 4 1 7 (J P , A)

特開平 0 9 - 0 5 3 4 4 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

F01N 3/02

F01N 3/08 - 3/36

B01D 39/14 - 39/20

B01D 53/94