

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-523442

(P2013-523442A)

(43) 公表日 平成25年6月17日 (2013.6.17)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
B O 1 J	29/80	(2006.01)	B O 1 J	29/80	Z A B A	3 G O 9 0
B O 1 D	53/94	(2006.01)	B O 1 D	53/36	1 O 2 D	3 G O 9 1
F O 1 N	3/10	(2006.01)	F O 1 N	3/10	A	4 D O 4 8
F O 1 N	3/28	(2006.01)	F O 1 N	3/28	3 O 1 P	4 G 1 6 9
F O 1 N	3/24	(2006.01)	F O 1 N	3/28	3 O 1 E	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-503212 (P2013-503212)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年4月8日 (2011.4.8)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ
(85) 翻訳文提出日	平成24年12月5日 (2012.12.5)		ア
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/051526		B A S F S E
(87) 国際公開番号	W02011/125050		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開日	平成23年10月13日 (2011.10.13)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	10159369.7	(74) 代理人	100100354
(32) 優先日	平成22年4月8日 (2010.4.8)		弁理士 江藤 聡明
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	シュティーベルス, ズザンネ
			ドイツ、38528、アーデンビュテル、イン、デン、アケルン、5
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Fe-BEA/Fe-MFI 混合ゼオライト触媒及びガス流中のNO_x処理方法

(57) 【要約】

本発明は、触媒、好適には選択的触媒還元 (SCR) に用いられる触媒に関し、触媒は、MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類、及び BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類を含有し、MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類の少なくとも一部及び BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類の少なくとも一部はそれぞれ鉄 (Fe) を含有する。さらに、本発明は上記触媒を有する排気ガス処理システム、及び上記触媒を用いた NO_x を含有するガス流の処理方法に関する。

【選択図】図 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

選択的触媒還元 (SCR) の使用に好適に用いられる触媒であって、
MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類と、
BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類と、を含み、
MFI 構造型の少なくとも 1 以上のゼオライト類の少なくとも一部及び BEA 構造型の
1 以上のゼオライト類の少なくとも一部がそれぞれ鉄 (Fe) を含有することを特徴とする
触媒。

【請求項 2】

MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類の質量比が、BEA 構造型の 1 以上のゼオライト
類に対して、1 : 10 ~ 10 : 1 の範囲、好適には 1 : 5 ~ 5 : 1、より好適には 1 : 2
~ 2 : 1、より好適には 0.7 : 1 ~ 1 : 0.7、より好適には 0.8 : 1 ~ 1 : 0.8
、及びより好適には 0.9 : 1 ~ 1 : 0.9 の範囲内であることを特徴とする請求項 1 に
記載の触媒。

10

【請求項 3】

1 以上のゼオライト類、好適には全てのゼオライト類が、それぞれのゼオライト構造中
に Al 及び Si の双方を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒。

【請求項 4】

MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類においてアルミナに対するシリカのモル比 (SAR)
が 5 ~ 150 の範囲、好適には 15 ~ 100、より好適には 20 ~ 50、より好適に
は 23 ~ 30、さらにより好適には 25 ~ 27 の範囲内であることを特徴とする請求項 3
に記載の触媒。

20

【請求項 5】

BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類においてアルミナに対するシリカのモル比 (SAR)
が 5 ~ 150 の範囲、好適には 20 ~ 100、より好適には 30 ~ 70、より好適に
は 35 ~ 45、さらにより好適には 38 ~ 42 の範囲内であることを特徴とする請求項 3
または 4 に記載の触媒。

【請求項 6】

MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類に含有される Fe の量が、1 以上の上記ゼオライ
ト類の質量を基準として 0.1 ~ 15 質量% の範囲、好適には Fe の量が 0.5 ~ 10 質
量% の範囲、より好適には 1.0 ~ 7.0 質量%、より好適には 2.5 ~ 5.5 質量%、
より好適には 3.5 ~ 4.2 質量%、より好適には 3.7 ~ 4.0 質量% の範囲内である
ことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の触媒。

30

【請求項 7】

BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類に含有される Fe の量が、1 以上の上記ゼオライ
ト類の質量を基準として 0.05 ~ 10 質量% の範囲、好適には Fe の量が 0.1 ~ 5 質
量% の範囲、より好適には 0.5 ~ 2 質量%、より好適には 1.0 ~ 1.6 質量% の範囲
内であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 8】

上記触媒がさらに基体を有し、該基体は、好適には 1 以上のゼオライト類が施されたハ
ニカム基体であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の触媒。

40

【請求項 9】

基体は、フロースルー基体及びウォールフロー基体からなるグループから選択され、
該グループは、好適にはコーディライトフロースルー基体及びウォールフロー基体から
なり、好適にはゼオライト類が単一の層に含有されていることを特徴とする請求項 8 に記
載の触媒。

【請求項 10】

触媒は 1 以上の層を含有し、該層は、好適には基体に施されたウォッシュコート層であ
り、1 以上の単一の層または 2 以上の分離層にゼオライト類が含有され、好適にはゼオラ
イト類が単一の層に含有されることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の触媒。

50

【請求項 1 1】

M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類、B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類のいずれか、または M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類の双方がそれぞれ、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/in}^3$ の負荷量、好適には $0.7 \sim 2.0 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.0 \sim 1.7 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.15 \sim 1.55 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.25 \sim 1.45 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.32 \sim 1.38 \text{ g/in}^3$ 、さらにより好適には $1.34 \sim 1.36 \text{ g/in}^3$ の負荷量内で触媒中に存在することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 1 2】

上記触媒は、内燃機関を有する排気ガス処理システム、及び内燃機関と流体伝達を行う排気ガス導管に含まれ、

上記触媒は、排気ガス導管内に存在し、

内燃機関は、好適にはリーン燃焼エンジンであり、より好適にはディーゼルエンジンであることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の触媒。

【請求項 1 3】

内燃機関及び該内燃機関と流体伝達を行う排気ガス導管を備えた排気ガス処理システムであって、

請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の触媒を排気ガス導管中に含み、

内燃機関は、好適にはリーン燃焼エンジンであり、より好適にはディーゼルエンジンであることを特徴とする排気ガス処理システム。

【請求項 1 4】

酸化触媒及び／または触媒煤フィルタ (C S F) をさらに含み、

酸化触媒及び／または C S F は好適には請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の触媒の上流に配置され、

酸化触媒は、内燃エンジンがディーゼルエンジンである場合においてディーゼル酸化触媒であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の排気ガス処理システム。

【請求項 1 5】

ガス流を処理する方法であって、

上記ガス流は、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の触媒を覆い及び／または通過せしめられた上記ガス流を含有する NO_x を含有し、

上記ガス流は、好適には排気ガス流であり、より好適には内燃エンジンから生じたガス流であり、より好適にはディーゼル排気ガス流であることを特徴とする NO_x を含有するガス流の処理方法。

【請求項 1 6】

上記ガス流は、

アンモニア及び／または尿素を含有することを特徴とする請求項 1 5 に記載の NO_x を含有するガス流の処理方法。

【請求項 1 7】

触媒に接触する前のガス流に含有される NO_2 含有量が、 NO_x の 1 0 0 質量％を基準として 9 0 質量％またはそれ以下、好適には NO_2 含有量が 1 0 ～ 8 0 質量％の範囲内、より好適には 4 0 ～ 6 0 質量％、さらにより好適には 4 5 ～ 5 5 質量％の範囲内であることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の NO_x を含有するガス流の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、選択的触媒還元 (S C R) において好適に用いられる触媒、この触媒を含有する排気ガス処理システム、及び NO_x を含有するガス流の処理方法に関する。特に、本発明は、窒素酸化物の還元方法、特に、酸素の存在下で金属で促進されたゼオライト触媒を用いて、窒素酸化物をアンモニアにより選択的に還元することに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

自動車両の排気ガス中に存在するエミッションは、2つのグループに分けられる。

【 0 0 0 3 】

“最初の排出物”の語は、エンジンにおける燃料の燃焼プロセスを通して直接的に形成され、あるいは排気ガス処理システムを通過する前の未処理の排出物中に既に存在する汚染ガスのことを意味する。2番目の排出物は、排気ガス処理システムにおける副生成物として生成され得る汚染ガスのことを意味する。

【 0 0 0 4 】

リーンバーンエンジンの排気ガスは、一酸化炭素 CO 、炭化水素 HC 及び窒素酸化物 NO_x の通常の最初のエミッションや、比較的高く 15 質量% までの酸化物を含有する。

【 0 0 0 5 】

ディーゼルエンジンの場合、ガス状の最初の排出物に加えて、有機集塊物の有無に関わらず、シリンダにおける部分的不完全燃焼から生じる付加的な粒子排出物（煤残留物で主に構成される）が存在する。

【 0 0 0 6 】

ディーゼルエンジンでは、粒子排出物の除去のためには、特定のパーティキュレートフィルタの使用は不可避である。さらに、ヨーロッパ及び米国における法律により規定された排出物制限により、排気ガスから窒素酸化物を除去することが要求されている（脱窒素作用）。このように、リーン排気ガスからの一酸化炭素及び炭化水素汚染物は、好適な酸化触媒を介して容易に無害化されるものの、窒素酸化物から窒素への還元は、排気ガス流の酸化物含有量の高さのために困難となっている。

【 0 0 0 7 】

排気ガスから窒素酸化物を除去する公知の方法は、窒素酸化物吸蔵触媒を用いる第1の方法、及び好適な触媒すなわち SCR 触媒上でアンモニアを用いた選択的触媒還元（ SCR ）による第2の方法が存在する。

【 0 0 0 8 】

窒素酸化物吸蔵触媒は、吸蔵触媒の吸蔵材料により、エンジンのリーン運転段階において主に硝酸塩の形態で吸蔵された窒素酸化物に対して清浄化作用をもたらす。 NSC の吸蔵容量が使い果たされた場合は、触媒は、エンジンの後続するリッチ運転段階で再生されるものである。これは、予め生成された硝酸塩は分解され、再度放出された窒素酸化物は、吸蔵触媒を介して還元排気ガス成分と反応されて窒素、二酸化炭素及び水を生じること

【 0 0 0 9 】

ディーゼルエンジンにおけるリッチ運転段階の実行が容易でなく、かつ NSC の再生に要求されるリッチ排気ガス条件を確立するためにしばしば排気ガスラインに燃料を後噴射するといった補助手段が必要となることから、他の SCR 方法が、ディーゼル自動車両の排気ガスの脱窒素作用のために好適に用いられる。この方法では、エンジンの設計及び排気ガスシステムの構成に従って、“能動” SCR 方法と“受動” SCR 方法とが区別される。“受動” SCR 方法では、脱窒素用の還元剤として、排気ガスシステムにおいて意図的に生成したアンモニアの第2排出物を使用する。

【 0 0 1 0 】

例えば、米国特許第 6 3 4 5 4 9 6 号 B 1 には、エンジンの排気ガスの清浄化方法が開示されている。空気 / 燃料混合物のリーン及びリッチ状態が交互に繰り返され、従って、生成された排気ガスは、流入側においてリッチ排気ガスの下のみで NO_x から NH_3 に変換する触媒を有する排気ガスシステムを通過する。一方、流出側に配置された別の触媒は、リーン排気ガスの NO_x を吸収または吸蔵し、それをリッチ状態の下で放出する。これにより、 NO_x は、流入側の触媒によって生成された NH_3 と反応して窒素を生じさせ得る。一方、米国特許第 6 3 4 5 4 9 6 号によれば、 NH_3 吸着材及び酸化触媒は、流出側に配置され、リッチ状態の下で NH_3 を吸蔵し、リーン状態の下で脱着し、酸素で酸化させて窒素と水を生じさせる。さらに同様の方法が、公知である。しかし、窒素酸化物吸蔵

触媒の使用のように、このような“受動”SCR方法は、還元剤として本来の位置でアンモニアの発生に一般的に要求される不可欠な要素のひとつがリッチ排気ガス状態での供給であるといった不具合がある。

【0011】

これと比較すると、“能動”SCR方法では、還元剤は、車両内で運搬されている据付タンクから噴射ノズルによって排気ガスライン内に計量投入される。使用されるこのような還元剤は、アンモニアとは別の、アンモニアに容易に分解可能な化合物、例えば尿素またはカルバミン酸アンモニウムである。アンモニアは、少なくとも、窒素酸化物に対する化学量論比で排気ガスに供給される。自動車両の運転状態が大きく変化するので、正確にアンモニアを計量して添加することは容易ではない。これは、場合により、多量のアンモニアがSCR触媒の下流に突破してしまうことにつながる。第2のアンモニア排出を抑制するために、通常、酸化触媒は、アンモニアを酸化して窒素に還元するSCR触媒の下流に配置される。このような触媒を以後、アンモニアスリップ触媒と称する。

【0012】

ディーゼル自動車両の排気ガスから粒子排出物を除去するためには、これらの特性を改善するために酸化触媒含有コーティング材が施された特定のディーゼルパティキュレートフィルタが用いられる。このようなコーティングにより、酸素による微粒子の燃焼（煤燃焼）に用いる活性化エネルギーが低下し、従って、フィルタの煤着火温度を低下させて、受動的再生特性を、排気ガス中に存在する一酸化窒素を酸化することによって改善し、炭化水素及び一酸化炭素排出物の突破を抑制する。

【0013】

法的排出基準により脱窒素作用及びディーゼル自動車両の排気ガスからの微粒子の除去の双方が要求される場合には、個別の汚染ガスを除去するために開示された手法が、対応する従来の排気ガスシステムに並んで組み合わせられる。例えば、国際公開99/39809には、排気後処理システムが開示されており、 NO_x におけるNOを NO_2 に酸化するための酸化触媒、パティキュレートフィルタ、還元剤用の測定ユニット及びSCR触媒が互いに連結している。アンモニアの突破を抑制するために、一般的に、アンモニアスリップ触媒がSCR触媒の下流に設けられることが要求され、SCR触媒の流出側の触媒の列に連続する。

【0014】

この点では、合成及び天然のゼオライト、及びこれらを使用して酸素の存在下における窒素酸化物の選択的還元を含むある種の反応を促進することは、公知の技術である。

【0015】

ゼオライトは、ゼオライトの型及びゼオライト格子に含有されたカチオンの種類及び量に依存して、直径に対しておよそ3～10オングストロームの範囲で相当程度に均一な孔サイズを有するアルミノケイ酸結晶体状材料である。

【0016】

例えば、ヨーロッパ特許公開公報第1961933号は、酸化触媒コーティング、SCR-活性コーティング、及びアンモニア吸蔵材料が施されたフィルタボディを有する排気ガス処理用のディーゼルパティキュレートフィルタに関する。SCR反応中における触媒活性成分として用いられる材料の中で、上記文献は、ベータゼオライト、Y-ゼオライト、ファージャサイト、モデナイト、及び鉄または銅で交換されてもよいZSM-5から選択されたゼオライト類の使用について言及している。

【0017】

一方、ヨーロッパ特許公開公報第1147801号は、アンモニアを用いた、SCRによる内燃エンジンからのリーン排気ガス中に存在する窒素酸化物を還元する方法に関する。還元触媒は、好適には、銅または鉄で交換されたZSM-5を含有する。上記文献は、ハニカム基体を有するSCR触媒に関し、このハニカム基体には、鉄で交換されたZSM-5を含有するコーティングが施されている。

【0018】

ヨーロッパ特許公開公報第 2 1 2 3 6 1 4 号の一部は、ゼオライト類及び無機バインダを含有するハニカム構造に関する。特に、上記構造に含まれる第 1 のゼオライトは、Cu、Mn、Ag 及び V を含む金属のイオンをイオン交換する。Fe、Ti 及び Co を含む金属と交換された第 2 のゼオライトが、更に含まれる。第 1 及び第 2 のゼオライトに用いられるゼオライト類のタイプに関して、これらは、ゼオライトベータ、ゼオライト Y、フェリエ沸石、ZSM-5 ゼオライト、モデナイト、ファージャサイト、ゼオライト A、及びゼオライト L が含まれる。

【 0 0 1 9 】

最後に、米国特許第 7 3 3 2 1 4 8 号には、銅または鉄を含有する安定化されたアルミノケイ酸塩ゼオライトが開示されており、安定化されたゼオライトには、ZSM-5、ZSM-8、ZSM-11、ZSM-12、ゼオライト X、ゼオライト Y、ゼオライトベータ、モデナイト、及びエリオン沸石が含まれる。

10

【 0 0 2 0 】

従って、先行技術は、とりわけ、特にアンモニアによる窒素酸化物の選択的触媒還元用の、鉄で促進された及び銅で促進されたゼオライト触媒を含有する金属で促進されたゼオライト触媒の有用性の認識に関する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 2 1 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 6 3 4 5 4 9 6 号

20

【 特許文献 2 】 国際公開 9 9 / 3 9 8 0 9

【 特許文献 3 】 ヨーロッパ特許公開公報第 1 9 6 1 9 3 3 号

【 特許文献 4 】 ヨーロッパ特許公開公報第 1 1 4 7 8 0 1 号

【 特許文献 5 】 ヨーロッパ特許公開公報第 2 1 2 3 6 1 4 号

【 特許文献 6 】 米国特許第 7 3 3 2 1 4 8 号

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 2 】

しかし、現在、排出物、特に自動車両の排気ガス排出に関する厳しい規制の増大により、改良された触媒類及びこのような触媒類を処理方法に用いる排気ガス処理システムが要求される。このように、欧州連合の排気ガス排出ステージユーロ 6 における排気ガス排出規制には、ディーゼルエンジンを動力源とするほとんどの乗用車の NO_x 排出の削減が要求されている。このため、排気ガスエミッションは、European Union Directive 70/220 EEC において定められる New European Driving Cycle (NEDC) (MVEG (Motor Vehicle Emission Group Cycle) とも称される) が用いられて試験される。この要求を満たすためのひとつの手段として、問題となっている車両の排気ガスシステムに対する SCR 触媒技術の装置が含まれる。

30

【 0 0 2 3 】

以前の European driving cycle (ECE-15) とは対照的に、NEDC の特徴は、いわゆる extra-urban driving cycle を統合し、その試験はヨーロッパでの車両の典型的な使用法を良好に反映している。

40

【 0 0 2 4 】

従って、典型的な排出パターンはこれに関連づけられている。より詳細には、NEDC においては、以前の European driving cycle (ECE-15) が、0 ~ 800 秒の時間で実行されているのに対して、extra-urban driving cycle は 1200 秒までの時間で実行される。

【 0 0 2 5 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、改良された触媒、特に選択的触媒還元で使用する触媒であって、例えば NEDC において行われる自動車両の

50

使用に伴う実際の排出状況に良好に適合する触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0026】

この点において、以下概略を述べる本発明によれば、驚くべきことに、改良された触媒が提供される。特に、それぞれ鉄を含有するMFI及びBEA構造型の双方のゼオライト類を含有する触媒は、特に、SCR用途に用いられた際に、改良された触媒の特性を明らかに示すことが予期せずに判明した。

【0027】

このように、本発明は、触媒、好適には選択的触媒還元（SCR）に用いられる触媒に関し、この触媒は、

1以上のMFI構造型のゼオライト類と、

1以上のBEA構造型のゼオライト類と、を含み、

MFI構造型の1以上のゼオライト類の少なくとも一部、及びBEA構造型の1以上のゼオライト類の少なくとも一部がそれぞれ鉄（Fe）を含有することを特徴とする。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は、実施例1及び比較例2による触媒成分のNEDC試験の結果を示すものであり、単位秒当たりの試験時間がx軸にプロットされ、単位グラム当たりのNO_x排出量がy軸にプロットされる。背景には、European Union Directive 70/220/EECとして規定された、自動車両の速度変化の観点で所定期間に亘って試験されたNEDCの予め規定された方法が示されている。

【発明を実施するための形態】

【0029】

本発明の趣旨の範囲内において、“SCR”と略される“選択的触媒還元”の語は、窒素酸化物NO_xと還元剤との反応を含む任意の触媒プロセスを意味する。特に、SCRは還元反応を意味し、NO_xは、還元生成物、好適にはN₂に変換される。“還元剤”の語に関して、この語は、SCRプロセス用の任意の好適な還元剤を意味し、好適にはアンモニア及び/または尿素及び/またはカルバミン酸アンモニウム等の任意のアンモニア前駆体である。なお、尿素は、アンモニア前駆体に含まれる。より好適には、“還元剤”の語は、アンモニアを意味する。しかし、“還元剤”の語は、例えば、自動車両の燃料及び/または自動車両の排気ガス、特にディーゼル燃料及び/またはディーゼル排気ガス中に見られる炭化水素、及び/または酸化された炭化水素等の炭化水素誘導体を更に含有し得る。

【0030】

本発明によれば、MFIまたはBEA構造型の任意に想定し得るゼオライトはそれぞれ、この種の構造型の典型的な構造的特性を示していれば、用いることができる。1以上のMFI構造のゼオライト類に関して、これらは例えば、ZSM-5、[Al-Si-O]-MFI、[Fe-Si-O]-MFI、[Ga-Si-O]-MFI、AMS-1B、AZ-1、Bor-C、ボラライトC、エンシライト、FZ-1、LZ-105、単斜晶H-ZSM-5、ムティーナ沸石、NU-4、NU-5、シリカライト、TS-1、TSZ、TSZ-III、TZ-01、USC-4、USI-108、ZBH、ZKQ-TB、有機フリーZSM-5、及びこれらの2以上の混合物からなるグループから選択された1以上のゼオライト類を含有する。本発明の好適な実施の形態によれば、MFI構造型の1以上のゼオライト類は、ZSM-5を含む。

【0031】

BEA構造型の1以上のゼオライト類に関して、これらは、ベータ、[B-Si-O]-BEA、[Ga-Si-O]-BEA、[Ti-Si-O]-BEA、Al-リッチベータ、CIT-6、ツァーニック沸石、純シリカベータ及びこれらの2以上の混合物からなるグループから選択された1以上のゼオライト類を含有し得る。本発明の好適な実施の形態によれば、BEA構造型の1以上のゼオライト類はゼオライトベータを含有する。

【 0 0 3 2 】

さらに述べるように本発明の実施の形態によれば、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類は、Z S M - 5 を含有し、B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類は、ゼオライトベータを含有する。特に好適な実施の形態によれば、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類は Z S M - 5 であり、B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類はゼオライトベータである。

【 0 0 3 3 】

本発明によれば、1 以上の M F I 型ゼオライト類の少なくとも一部及び 1 以上の B E A 型ゼオライト類の少なくとも一部はそれぞれ、鉄を含有する。

【 0 0 3 4 】

1 以上の M F I 型ゼオライト類の少なくとも一部及び 1 以上の B E A 型ゼオライト類の少なくとも一部に含有される鉄に関して、上記金属はそれぞれ任意の想定し得る態様及び任意の想定し得る状態で含有され得る。このように、本発明によれば、触媒に含有される鉄の酸化状態に関しても、それぞれの型のゼオライトに含有される手法に関しても、特に制限はない。しかし、好適には、鉄は、それぞれのゼオライトにおいて酸化状態を示す。

【 0 0 3 5 】

さらに、鉄は、ゼオライトの表面及び / またはそれぞれのゼオライト構造の多孔性構造内に含有される。鉄は、ゼオライトの表面及び / またはそれぞれのゼオライト構造の多孔性構造内に含まれることに加えてあるいは択一的に、ゼオライト構造に含有される。例えば、同形置換が挙げられる。好適な実施の形態によれば、鉄は、それぞれのゼオライトの表面及び / またはそれぞれのゼオライト構造の多孔性構造内に担持され、より好適にはそれぞれのゼオライトの表面及びそれぞれのゼオライト構造の多孔性構造内の双方に担持される。本発明の特に好適な実施の形態によれば、鉄は、酸化状態において M F I 及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類の少なくとも一部にそれぞれ含有されており、ゼオライト構造の多孔性構造内に含有されていることも含め、それぞれのゼオライトの表面に支持されている。

【 0 0 3 6 】

本発明によれば、触媒は、任意の想定し得る質量比で M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類を含有する。好適には、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類と B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類との質量比は、1 : 1 0 ~ 1 0 : 1、より好適には 1 : 5 ~ 5 : 1、より好適には 1 : 2 ~ 2 : 1、より好適には 0 . 7 : 1 ~ 1 : 0 . 7、より好適には 0 . 8 : 1 ~ 1 : 0 . 8、及びさらに好適には 0 . 9 : 1 ~ 1 : 0 . 9 である。

【 0 0 3 7 】

特に好適な本発明の実施の形態によれば、M F I 型ゼオライトと B E A 型ゼオライトとの質量比は、およそ 1 : 1 である。

【 0 0 3 8 】

本発明によれば、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類及び / または B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類はそれぞれ、これらの構造中に A l 及び S i の双方を含有することが好適である。このように、本発明によれば、1 以上のゼオライト類、及びより好適にはゼオライト類の全ては、それぞれのゼオライト構造中に A l 及び S i の双方を含有することがより好適である。

【 0 0 3 9 】

ゼオライト類の 1 以上がそれらの構造中に A l 及び S i の双方を含有する本発明の実施の形態に関して、上記ゼオライト類は、原則として A l 及び S i の任意の比率を示す。

【 0 0 4 0 】

しかし、M F I 構造型のゼオライト類の 1 以上がそれらの構造中に A l 及び S i の双方を含有する本発明の実施の形態に関しては、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類中のアルミナに対するシリカのモル比率 (S A R) が、5 ~ 1 5 0 の範囲であることが好適であり、より好適には 1 5 ~ 1 0 0、より好適には 2 0 ~ 5 0、より好適には 2 3 ~ 3 0、およびさらに好適には 2 5 ~ 2 7 の範囲である。さらに、B E A 構造型の 1 以上のゼオライ

10

20

30

40

50

ト類の構造中に A 1 及び S i の双方を含有する本発明の実施の形態では、B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は、5 ~ 1 5 0 の範囲、より好適には 3 0 ~ 7 0 の範囲、より好適には 3 5 ~ 4 5 の範囲、さらにより好適には 3 8 ~ 4 2 の範囲である。

【 0 0 4 1 】

M F I 及び B E A 構造型の双方の 1 以上のゼオライト類のそれらの構造中に A 1 及び S i の双方を含有する本発明の特に好適な実施の形態によれば、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 5 ~ 1 5 0 の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 5 ~ 1 5 0 の範囲、より好適には M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 1 5 ~ 1 0 0 の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 2 0 ~ 1 0 0 の範囲、より好適には M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 2 0 ~ 5 0 の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 3 0 ~ 7 0 の範囲、より好適には M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 2 3 ~ 3 0 の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 3 5 ~ 4 5 の範囲、さらにより好適には M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 2 5 ~ 2 7 の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における S A R は 3 8 ~ 4 2 の範囲であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

M F I 及び B E A 型ゼオライト類にそれぞれ含有される鉄に関しては、本発明によれば、それぞれの含有量には特に制限はない。しかし、本発明によれば、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄 (F e) の量は、M F I 構造型の上記 1 以上のゼオライト類の質量を基準として 0 . 1 ~ 1 5 質量 % の範囲で含有していることが好適であり、より好適には鉄の量は 0 . 5 ~ 1 0 質量 % の範囲、より好適には 1 . 0 ~ 7 . 0 質量 % の範囲、より好適には 2 . 5 ~ 5 . 5 質量 % の範囲、より好適には 3 . 5 ~ 4 . 2 質量 % の範囲、及びさらにより好適には 3 . 7 ~ 4 . 0 質量 % の範囲が好ましい。さらに、本発明によれば、B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄 (F e) の量は、B E A 構造型の上記 1 以上のゼオライト類の質量を基準として 0 . 0 5 ~ 1 0 質量 % の範囲が好適であり、より好適には F e の量は 0 . 1 ~ 5 質量 % の範囲であり、より好適には 0 . 5 ~ 2 質量 % 、及びさらにより好適には 1 . 0 ~ 1 . 6 質量 % の範囲である。本発明の特に好適な実施の形態によれば、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 0 . 1 ~ 1 5 質量 % の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 0 . 0 5 ~ 1 0 質量 % の範囲、より好適には、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 1 . 0 ~ 7 . 0 質量 % の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 0 . 1 ~ 5 質量 % の範囲、より好適には、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 2 . 5 ~ 5 . 5 質量 % の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 0 . 5 ~ 2 質量 % の範囲、より好適には、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 3 . 5 ~ 4 . 2 質量 % の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 0 . 5 ~ 2 質量 % の範囲、さらにより好適には、M F I 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 3 . 7 ~ 4 . 0 質量 % の範囲、及び B E A 構造型の 1 以上のゼオライト類における鉄の量は 1 . 0 ~ 1 . 6 質量 % の範囲である。

【 0 0 4 3 】

本発明によれば、触媒は、例えば粉状、顆粒状、またはモノリス状といった任意の想定し得る形状で供給される。この点では、触媒は、1 以上のゼオライト類が施される基体をさらに含むことが特に好適である。一般的に、基体は、公知の材料から形成される。

【 0 0 4 4 】

このため、基体材料として多孔質材料が用いられる。特に、コーディライト、 γ -アルミナ、アルミノケイ酸塩、コーディライトアルミナ、炭化ケイ素、アルミニウムチタネート、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、ジルコン、ジルコンムライト、ジルコンケイ酸塩、シリマナイト、マグネシウムケイ酸塩、ペタライト、スポジュメン、アルミナケイ素、マグネシウム及びジルコニウムケイ素、多孔質難燃金属及びこれらの酸化物類といったセラミック及びセラミック類似の材料が好適に用いられる。本発明によれば、" 難燃性金属

10

20

30

40

50

”は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W及びReからなるグループから選択された1以上の金属を意味する。基体もまた、セラミック繊維組成材料から形成されていてもよい。本発明によれば、基体は、好適にはコーディライト、炭化ケイ素、及び/またはアルミニウムチタネート、及びさらに好適にはコーディライト及び/または炭化ケイ素から形成される。

【0045】

本発明の実施の形態の触媒に有用な基体はまた、金属製であって1以上の金属または合金から構成される。金属基体は、コルゲートシートまたはモノリス状といった種々の形状を採用することができる。好適な金属支持体は、チタニウム及びステンレス鋼、鉄が実質的なまたは主要な成分である合金といった熱抵抗金属及び金属合金を含有する。

10

【0046】

このような合金は、ニッケル、クロミウム及び/またはアルミニウムのうちの1つ以上を含有し、これら金属の総量は、例えば、10～25質量%のクロミウム、3～8質量%のアルミニウム及び20質量%までのニッケルといった少なくとも合金の15質量%であることが好ましい。合金はまた、マンガン、銅、バナジウム、チタン及びこれに類する物といった少量または微量の1以上の金属を含有する。表面または金属基体は、例えば1000℃またはそれ以上の高温で酸化され、基体の表面における酸化層の形成による合金の腐蝕に対する抵抗を改良する。

【0047】

さらに、本発明による基体は、MFI及びBEA構造型の1以上のゼオライト類の少なくとも一部と流体が接触することを可能としていれば、任意の想定可能な形状であってもよい。好適には、基体はモノリスであり、より好適にはモノリスはフロールーモノリスである。好適な基体は、触媒を調製するために典型的に用いられる任意の材料を含有し、通常は、セラミックまたは金属ハニカム構造を有する。従って、モノリス状の基体は、(ハニカムフロールー基体として言及した)液体流に対して開かれた流路となるように、基体の表面において入口から出口まで延びる細く平行なガス流路を有する。

20

【0048】

液体入口から液体出口まで必然的に真っ直ぐな流路は、流路を流下するガスがMFI及びBEA構造型の1以上のゼオライト類に接触するように、MFI及びBEA構造型の1以上のゼオライト類がそれぞれ配置された壁によって区画されている。モノリス状の基体の流路は、薄い壁状の溝であり、台形状、長方形状、四角状、洞状、六角形状、楕円状、または円形状といった任意の好適な断面形状及びサイズを有する。このような構造は、断面の単位平方インチ当たりで900個までのガス入口開口部(例えばセル)を有し、本発明によれば、構造は、好適には単位平方インチ当たりで50～600個の開口部、より好適には300～500個、さらにより好適には350～400個の開口部を有する。

30

【0049】

このように、本発明の好適な実施の形態によれば、触媒は、モノリス状の基体、好適にはハニカム基体を有する。

【0050】

本発明のさらに好適な実施の形態によれば、基体はウォールフローモノリスで形成されている。これらの実施の形態では、基体は、好適にはハニカムウォールフローフィルタ、湾曲またはバックされた繊維フィルタ、オープンセルフフォーム、または焼結金属フィルタであり、ウォールフローフィルタが特に好適である。等しく好適なフロールーモノリスに関しては、有用なウォールフロー基体は、基体の軸線に沿って延びる複数の細くかつ実質的に平行なガス流路を有する。典型的には、それぞれの流路は基体本体の一端で閉塞されており、他の流路は反対側の端面で閉塞されている。本発明に用いられる特に好適なウォールフロー基体は、薄い多孔質壁状のハニカムモノリスを含み、触媒を交差する背圧または圧力の過大な増大を生じることなく液体流が流下する。本発明に用いられるセラミックウォールフロー基体は、少なくとも40%、より好適には40～70%の多孔質性を有する材料で好適に形成され、5ミクロンの実質的な孔の大きさを有し、好適には5～30

40

50

ミクロンの孔の大きさを有する。さらに好適には、基体は少なくとも 50% の多孔質性を有し、実質的な孔の大きさは少なくとも 10 ミクロンである。

【0051】

このように、本発明によれば、触媒中に好適に含まれる基体は、フロースルー基体及びウォールフロー基体からなるグループから選択され、より好適にはコーディライトフロースルー基体及びウォールフロー基体、及び炭化ケイ素フロースルー基体及びウォールフロー基体からなるグループから選択される。

【0052】

一般的に、さらに基体を有する本発明の実施の形態によれば、ゼオライト類は任意の想定し得る形状で基体に設けられ、これらは、好適には、ウォッシュコート層として 1 以上の層の形態で設けられる。本発明の好適な実施の形態では、触媒は基体を含みかつこの基体に設けられた 2 以上の層を有し、ゼオライト類は上記 2 以上の層に任意の可能な方法で施される。従って、本発明は、例えば、単一の 2 以上の層に含有されるゼオライト類といった好適な実施の形態、及び単一以上で 2 以上の層に含有されるゼオライト類といった実施の形態を有する。しかし、ゼオライト類は、基体に存在する層の数に関わりなく、単層に含有されることが好適である。

【0053】

このように、触媒が基体を含む本発明の好適な実施の形態によれば、触媒が 1 以上の層を有することがさらに好適であり、単一の層または 2 以上の分離層に含有されるゼオライト類が基体に付与され、単一の層にゼオライト類が好適に含有されるウォッシュコート層がより好適である。

【0054】

基体及び基体に付与された 2 以上の層を有する本発明のさらなる実施の形態では、上記の層の 1 以上にゼオライト類が含有され、ゼオライト類を含有する 1 以上の層のうち、MFI 及び BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類の分布に関しては、特に制限はない。

【0055】

このように、原則として、本発明によれば、例えば、ゼオライト類を含有する層のそれぞれに、MFI 及び BEA 型ゼオライト類がそれぞれ含有され、または、ゼオライト類を含有する層の部分のみが MFI 及び BEA 型ゼオライト類の双方を含有する。さらに、本発明のさらなる実施の形態によれば、単一の層も MFI 及び BEA 型のゼオライト類の双方を含有しておらず、ゼオライト類は、触媒の分離層において含有されている。

【0056】

しかし、本発明それ自体によれば、このような実施の形態の層の少なくとも 1 つは、MFI 及び BEA 型ゼオライト類の双方を含有し、さらにより好適には、ゼオライト類を含有する上記実施の形態の 2 以上の層のそれぞれが MFI 及び BEA 型ゼオライト類の双方を含有していることである。

【0057】

原則として、本発明による改良された触媒が得られれば、MFI 及び BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類はそれぞれ、任意の想定し得る量において触媒中に存在する。このように、MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類も、BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類も、MFI 構造型の 1 以上のゼオライト類及び BEA 構造型の 1 以上のゼオライト類の双方も、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/in}^3$ の負荷量で触媒中にそれぞれ存在し、これらの負荷量は、好適には $0.7 \sim 2.0 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.0 \sim 1.7 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.15 \sim 1.55 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.25 \sim 1.45 \text{ g/in}^3$ 、より好適には $1.32 \sim 1.38 \text{ g/in}^3$ 、さらにより好適には $1.34 \sim 1.36 \text{ g/in}^3$ の量である。特に、MFI 及び BEA 型ゼオライト類のそれぞれの負荷は、互いに独立しており、好適な負荷量が MFI 型または BEA 型ゼオライト類のいずれかに適用され得るという意味において、他方の構造型に属する 1 以上のゼオライト類の負荷量はそれぞれ特に制限されず、これにより、任意の負荷量でよくまたは種々の量の負荷に制限される。このように、本発明は、例えば、MFI 型ゼオライト類の負荷量は $0.1 \sim 5.0 \text{ g/in}^3$

in^3 でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $1.34 \sim 1.36 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態、M F I 型ゼオライト類の負荷量は $0.7 \sim 2.0 \text{ g} / \text{in}^3$ でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $1.32 \sim 1.38 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態、M F I 型ゼオライト類の負荷量は $1.0 \sim 1.7 \text{ g} / \text{in}^3$ でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $1.25 \sim 1.45 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態、M F I 型ゼオライト類の負荷量は $1.15 \sim 1.55 \text{ g} / \text{in}^3$ でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $1.15 \sim 1.55 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態、M F I 型ゼオライト類の負荷量は $1.25 \sim 1.45 \text{ g} / \text{in}^3$ でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $1.0 \sim 1.7 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態、M F I 型ゼオライト類の負荷量は $1.32 \sim 1.38 \text{ g} / \text{in}^3$ でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $0.7 \sim 2.0 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態、M F I 型ゼオライト類の負荷量は $1.34 \sim 1.36 \text{ g} / \text{in}^3$ でありかつ B E A 型ゼオライト類の負荷量は $0.1 \sim 5.0 \text{ g} / \text{in}^3$ である実施の形態を含む。

10

【0058】

上記した触媒に加え、本発明は排気ガス流の処理システムに関する。特に、本発明の処理システムは、好適にはリーン燃焼エンジン、及びさらに好適にはディーゼルエンジンといった内燃エンジンを有する。しかし、本発明によれば、上記の処理システムにおいてリーン燃焼ガソリンエンジンを用いることもできる。

【0059】

さらに、本発明による処理システムは、内燃エンジンと流体伝達を行う排気ガス導管を有する。この点において、内燃エンジンからの排気ガスを扱うことが可能であれば、任意の想定し得る導管を用いることができ、導管は、温度や、特にディーゼルエンジンといったリーン燃焼エンジンにおける内燃エンジンの排気ガス中において晒される化学物質に十分に抗することができる。本発明の趣旨の範囲内において、排気ガス導管と内燃エンジンとの間での流体伝達は、処理システムがエンジンから導管への排気ガスの一定の通路となることを示している。

20

【0060】

本発明の排気ガス処理システムによれば、触媒は排気ガス導管中に存在する。一般的に、触媒は、排気ガスが導管を通過することによって排気ガスに接触させることができるという意味において、排気ガス導管中に存在していれば、想定し得る任意の手法で排気ガス導管に設けることができる。触媒は、好適には、本明細書で概略を説明した排気ガス導管内に備えられた基体上に付与され、基体は、好適には、フロースルーまたはウォールフローハニカム基体である。

30

【0061】

このように、本発明はまた、内燃エンジン及び内燃エンジンと流体伝達を行う排気ガス導管を有する排気ガス処理システムに関し、本発明による触媒は排気ガス導管に存在し、かつ内燃エンジンは好適にはリーン燃焼エンジン、より好適にはディーゼルエンジンである。

【0062】

この点において独立して、本発明はまた、発明に係る触媒が、内燃エンジンを有する排気ガス処理システム及び内燃エンジンと流体伝達を行う排気ガス導管に含有される実施の形態に関し、上記触媒は排気ガス導管内に存在し、かつ内燃エンジンは好適にはリーン燃焼エンジン、より好適にはディーゼルエンジンである。

40

【0063】

本発明の好適な実施の形態によれば、排気ガス処理システムはさらに、排気ガス流に還元剤を導入する手段を有し、この手段は、発明に係る M F I / B E A ゼオライト類の上流に配置されている。特に、排気ガス導管にアンモニア及び/または尿素を導入する手段が備えられていることが好適である。この点において、公知の任意の手段が備えられ、特に、上記の還元剤の直接導入を必要とする能動 S C R 手段で操作される排気ガス処理システムに通常に適用される。特に好適な実施の形態によれば、好適なアンモニア及び/または尿素である還元剤は、発明に係る触媒の上流の排気ガス導管に備えられた噴射ノズルによ

50

って導入される。

【0064】

本発明の趣旨の範囲内で、排気ガス処理システムは、排気ガスの効果的な処理のための任意の更なる要素を有してもよい。特に、上記システムは、酸化触媒または触媒化煤フィルタ(CSF)または酸化触媒及びCSFの双方を好適に有している。上記実施の形態によれば、酸化触媒及び/またはCSFは、排気ガス導管内に存在する。

【0065】

本発明では、排気ガスに含有される煤を効果的に酸化しうる場合は、任意の好適なCSFが用いられる。この作用のために、本発明のCSFは、焼き切られた防臭煤及び/または酸化排気ガス流排出物用の1以上の触媒類を含有するウォッシュコート層で被覆された基体を好適に有する。一般的に、煤焼成触媒は、煤の燃焼用として公知の触媒である。例えば、CSFは、1以上の高表面領域難燃性酸化物(例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、及びジルコニアアルミナ)及び/または未燃焼炭化水素及びある程度の微粒子物質の燃焼用の酸化触媒(例えばセリアジルコニア)によって被覆され得る。しかし、煤燃焼触媒は、1以上の貴金属を含有する酸化触媒が好適であり、1以上の貴金属触媒は、好適には、プラチナ、パラジウム、及びロジウムからなるグループから選択された1以上の金属類を含有する。

【0066】

CSFに代えてまたはCSFに加えて排気ガス処理システムにおいて好適に含有される酸化触媒に関しては、排気ガスに含有される未燃焼炭化水素、CO、及び/またはNO_xを酸化するために適した任意の酸化触媒が用いられる。特に、1以上の貴金属触媒、より好適にはプラチナ、パラジウム、及びロジウムからなるグループから選択された1以上の貴金属を含む酸化触媒が好適である。本発明の特に好適な実施の形態によれば、排気ガス処理システムの内燃エンジンはディーゼルエンジンであり、酸化触媒は、好適にはディーゼル酸化触媒である。特に、本発明の趣旨の範囲内で、“ディーゼル酸化触媒”は、特に、温度及び処理において遭遇するディーゼル排気ガスの成分に関して、ディーゼル排気ガスの酸化物に特に良好に適合する任意の酸化触媒を意味する。

【0067】

特に好適な実施の形態によれば、排気ガス処理システムはさらにCSFを含有し、かつさらにより好適にはCSF及び酸化触媒の双方を含有する。より好適には、排気ガス処理システムは、さらにCSF及びディーゼル酸化触媒を含有する。

【0068】

原則として、酸化触媒及び/またはCSFをさらに含有する排気ガス処理システムの実施の形態では、排気ガスの効果的な処理がなされるという場合には、更なる要素は、任意の順序及び任意の配置で排気ガス導管内に存在してもよい。しかし、特に、上記の更なる要素の存在及び/または順序及び/または配置は、特に温度や圧力に関して型や状態に依存し、かつ処理される排気ガスの平均的な成分に依存する。このように、排気ガス処理システムの装置に依存して、本発明は、酸化触媒及び/またはCSFが本発明のMFI/BEAゼオライト触媒の上流または下流に配置される好適な実施の形態、及び酸化触媒とCSFの双方を有する好適な実施の形態を有し、酸化触媒が上流に配置されるとともにCSFが下流に配置される、または逆に、CSFが上流に配置されるとともに酸化触媒が下流に配置される。特に好適な本発明の実施の形態によれば、酸化触媒及び/またはCSFは、発明に係るMFI/BEAゼオライト触媒の上流に配置され、より好適には、排気ガス処理システムは、発明に係るMFI/BEAゼオライト触媒から上流の酸化触媒及びCSFの双方を含有する。本発明の趣旨の範囲内において、“上流”及び“下流”は、内燃エンジンと流体伝達を行う排気ガス導管を通る排気ガスの流れ方向に関する。

【0069】

このように、本発明はまた、上記のように規定された排気ガス処理システムに関し、上記の排気ガス処理システムはさらに酸化触媒及び/または触媒化煤フィルタ(CSF)を含有し、酸化触媒及び/またはCSFは、好適には発明に係るMFI/BEAゼオライト

触媒から上流に配置され、内燃エンジンがディーゼルエンジンであるという状態において酸化触媒がディーゼル酸化触媒(DOC)である。

【0070】

さらに、概略を上述したように、排気ガス処理システムは、好適には排気ガス導管に還元剤を導入する手段をさらに有し、この手段は、発明に係るMFI/BEAゼオライト触媒から上流に配置される。特に、上記手段は、アンモニア及び/または尿素を含有する還元剤を排気ガス導管に導入することを可能とする。従って、本発明は、発明に係るMFI/BEAゼオライト触媒からそれぞれ好適に上流に配置される酸化触媒及び/または触媒化煤フィルタ(CSF)を更に有することに加え、または更に有することに代え、内燃エンジンがディーゼルエンジンである場合にディーゼル酸化触媒(DOC)となる酸化触媒を有する排気ガス処理システムに関し、このシステムは、アンモニア及び/または尿素を好適に含有する還元剤を排気ガス導管に導入する手段をさらに有し、この手段は、発明に係るMFI/BEAゼオライト触媒の上流に配置される。

10

【0071】

本発明のさらに好適な実施の形態によれば、排気ガス処理システムは、MFI/BEAゼオライト触媒の下流に配置され、SCRで反応しなかった過剰なアンモニア及び/または尿素を酸化するアンモニアスリップ触媒を更に有する。好適なアンモニアスリップ触媒に関しては、上記触媒は、上記の過剰なアンモニア及び/または尿素を効果的に酸化するものであれば、公知の触媒を排気ガス導管内に配置してもよい。特に、上記の好適な実施の形態は、上述のように定義した排気ガス導管に還元剤を導入する手段を有する本発明による排気ガス処理システムを有するものである。

20

【0072】

触媒及び上記の触媒を有する排気ガス処理システムに加えて、本発明は、 NO_x を含有するガス流の処理方法に関する。一般的に、本発明のプロセスでは、 NO_x を含有する任意の好適なガス流は、本発明によるMFI/BEAゼオライト触媒と接触した際に、その状態と成分の双方が処理を受けるのに適しているのであれば、処理され得る。好適な上記処理の少なくとも一部は、上記ガス含有する少なくとも一部の NO_x の選択的触媒還元を有する。この目的のために、発明に係る方法で用いられるガス流は、好適には少なくとも1の還元剤を含有する。この還元剤は、好適にはアンモニア及び/または、尿素及び/またはカルバミン酸アンモニウムといった任意のアンモニア前駆体であり、尿素は、好適にはアンモニア前駆体に含有される。しかし、本発明の方法の更なる実施の形態によれば、用いられるガス流は、炭化水素、及び/または例えば自動車両の燃料及び/または自動車両の排気ガス、特にディーゼル燃料及び/または排気ガスに存在する含酸素炭化水素といった炭化水素誘導体含有する。

30

【0073】

上記還元剤は、発明に係る方法で処理されるガス中に、アンモニアに加えて含有されていてもよいし、あるいは他の実施の形態によれば、アンモニアに代えて上記ガス中に含有されていてもよい。しかし、本発明によれば、ガスが、特にSCRを介した排気ガス排出物の処理用の還元剤としてのアンモニア及び/または尿素を含有することが好適である。

40

【0074】

このように、本発明は、本発明で定義された NO_x を含有するガス流の処理方法に関し、ガス流は、アンモニア及び/または尿素を含有する。

【0075】

ガス流中の還元剤の含有物に関しては、上記ガス中の NO_x の少なくとも一部が本発明のMFI/BEAゼオライト触媒と接触した際にSCRによって還元されるのであれば、上記還元剤はアンモニア及び/または尿素を含有することが好ましく、この点については特に限定されるものではない。しかし、上記還元剤の含有量が、触媒によって NO_x の最大変換に必要な還元剤の量に相当程度由来するものではないことが好適である。

【0076】

この点において、 NO_x の最大変換は、発明に係る方法のある時点でSCRによって変

50

換され得る NO_x の最大量を示している。すなわち、最大変換は、還元剤との接触によって処理されるべきガス及び触媒の双方の実際の状態及び条件に対して、特に還元剤の含有量に依存し、及び好適には、還元剤に含有されるアンモニア及び／または尿素の量に依存する。従って、 NO_x の最大の変換は、直接的に還元剤の最大量を反映する。

【0077】

この還元剤は、SCR工程の所定の時点で NO_x と反応するアンモニア及び／または尿素が好適である。

【0078】

本発明の好適な実施の形態によれば、発明に係る方法で用いられるガス流は、 NO_x を含有する排気ガス流が好適である。この点では、本発明の処理に適し、またはこのような触媒を用いた処理に適したガス流に加工されるのであれば、このような排気ガス流につながるプロセスに関しては、特に制限されるものではない。発明に係る方法によれば、排気ガス流は、内燃エンジンから生じる排気ガス流であることが好適であり、より好適にはリーン燃焼エンジンから生じる排気ガス流である。特に好適な実施の形態によれば、排気ガス流は、ディーゼルエンジンの排気ガス流である。

【0079】

本発明による工程では、ガス流は発明に係るMFI/BEAゼオライト触媒と接触されて処理される。この接触は、触媒をガス流で覆い、あるいはガス流を触媒に通過させることによって行われる。しかし、このような接触は、発明に係る触媒を覆って通過させることによって達成させてもよい。好適な実施の形態によれば、好適にはフロースルー基体を含有する触媒をガス流で覆い、あるいはガス流は触媒を通過せしめられる。この場合は、触媒は、好適にはウォールフロー基体を有している。しかし、ウォールフロー基体を使用する場合は、方法の条件や触媒の特定の形態及び形状に基づいて、少なくともガス流の一部で触媒が覆われる。発明に係る方法の特に好適な実施の形態では、発明に係る方法に用いられる触媒は、ウォールフローハニカム基体及びフロースルーハニカム基体の双方を含有している。

【0080】

このように、本発明は、 NO_x を含有するガス流を処理する方法に関し、この方法では、ガス流が本発明によるMFI/BEAゼオライト触媒を覆い、あるいは通過せしめられる。ガス流は、好適には排気ガス流であり、より好適には内燃エンジンから生じた排気ガス流、より好適にはディーゼル排気ガス流である。

【0081】

発明に係る方法では、ガス流中に含有される NO_x の量には、特に制限はないが、発明に係る方法で用いられるガス流中の NO_x の量は、排気ガスの総質量に基づいて10質量%以下が好適であり、より好適には1質量%以下、より好適には0.1質量%以下、より好適には0.05質量%以下、より好適には0.03質量%以下、さらにより好適には0.01質量%以下である。

【0082】

発明に係る方法で処理されるガス流中に含有される微量の NO_x の特定の成分に関しては、ガス流中に含有される特定の窒素酸化ガス NO_x の種類及び含有量について特に制限はない。しかし、本発明の特定の実施の形態によれば、 NO_x の総含有量に対する NO_2 の含有量は90質量%、または NO_x の100質量%以下が好適であり、より好適には、 NO_2 の含有量が10～80質量%の範囲、より好適には30～70質量%の範囲、より好適には35～65質量%の範囲、より好適には40～60質量%の範囲、及びさらに好適には45～55質量%の範囲である。

【0083】

一般的に、本出願で定義される発明に係る方法で用いられるガス流の成分は、発明に係る方法における成分の使用、特に触媒と成分との接触に先行する。しかし、好適には、上記成分は、触媒に接触する直前のガス流の成分を示すものである。すなわち、触媒化学変換による処理の開始直前の成分のことである。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

このように、本発明はまた、本出願で定義される NO_x を含有するガス流の処理方法に関するものであり、この処理は触媒とガス流との接触の前に行われ、 NO_2 の含有量は 90 質量%、または NO_x の 100 質量%の基準以下、より好適には、 NO_2 含有量は 10 ~ 80 質量%の範囲、より好適には 30 ~ 70 質量%、より好適には 35 ~ 65 質量%、より好適には 40 ~ 60 質量%、さらにより好適には 45 ~ 55 質量%の範囲である。

【 0 0 8 5 】

本発明に係る触媒は、公知技術の方法で容易に調製可能である。代表的な方法を、以下説明する。ここで用いられる“ウォッシュコート”の一般的な意味は、処理されたガスの通路となる十分な孔を好適に有するハニカム型キャリア部材といった基体キャリア材料として用いられる、公知技術として知られた薄くかつ附着性被覆がなされた触媒のまたは他の材料である。

【 0 0 8 6 】

触媒のいくつかのゼオライト成分は、触媒分野の当業者に自明な手法で、連続的なステップにおいて、1以上の成分の混合物として基体に適用することができる。本発明の触媒製造の典型的な方法は、MFI構造型の少なくとも1のゼオライト、及びBEA構造型の少なくとも1のゼオライトのそれぞれを、特に好適なフロースルーまたはウォールフローハニカム基体の壁部に、被覆またはウォッシュコート層として付与することである。本発明のいくつかの好適な実施の形態によれば、ゼオライト類は、基体上に単一のウォッシュコートとして設けられる。

【 0 0 8 7 】

しかし、本発明による触媒は、少なくとも1のバインダを用いて好適に調製され、触媒分野で、特に自動車のSCR触媒分野において任意に想定し得るバインダが用いられる。この点において、シリカアルミナバインダは例えば、本発明に係る触媒の調製に好適に用いられ、このバインダは1以上のゼオライト成分とともに施され、好適には、基体上の1以上の被覆中のゼオライト成分とともに施され、より好適には、1以上のウォッシュコート層のゼオライト成分とともに施される。

【 0 0 8 8 】

発明に係る触媒を調製するためには、1またはおそらくはそれ以上のウォッシュコート層がそれぞれスラリーに加工される。好適には、水性のスラリーである。基体は、過剰なスラリーが基体の壁部の上の2以上のスラリーの薄い被覆を付与するために除去された後に、個々のウォッシュコートに適用されるためにそれぞれのスラリーに浸される。

【 0 0 8 9 】

被覆された基体は乾燥され、好適にはか焼され、基体の壁部に対してそれぞれの成分の附着性を有する被覆が施される。このように、例えば、基体上に最初のウォッシュコート層が施された後、及び好適には被覆された基体が乾燥及び/またはか焼された後に、生成され被覆された基体は、最初のウォッシュコート層の上に第2のウォッシュコート層を形成するために更なるスラリーに浸される。再び、基体は乾燥及び/またはか焼され、最終的に第3のウォッシュコートが被覆され、続いて再び乾燥及び/またはか焼されて、本発明の1の実施の形態に従って仕上げの触媒が施される。この方法により被覆された触媒の乾燥、洗浄及びか焼の工程に関して、特に、被覆された触媒の洗浄に用いられる溶媒及び/または溶液に関して、乾燥及びか焼の工程において用いられる温度、持続時間、及び大気に関してはそれぞれ、触媒分野において公知の手法でそれぞれ実行される。か焼の工程に関しては、特にSCRにおける使用に関して、触媒の安定性におけるあらゆる著しい、あるいは実質的な質の低下を引き起こすことなく、工程が触媒の所望の変形につながるのであれば、任意の温度を用いることができる。このように、ある場合において、か焼の温度は700 を超えることなく、好適には650 以下、より好適には600 以下、さらにより好適には550 以下である。このように、か焼は、例えば500 ~ 650 の範囲、好適には550 ~ 650 の範囲、より好適には570 ~ 590 の範囲、さらにより好適には575 ~ 585 の温度範囲を有する温度の下で実行される。

【0090】

しかし、上記方法で発明に係る触媒が調製される場合は、施与及び任意の乾燥の後、ウォッシュコート層の洗浄が行われないことが好適である。

【0091】

従って、本発明の触媒は、以下の工程で調製される。

【0092】

(a) MFI 構造型の少なくとも1のゼオライト及びBEA 構造型のゼオライト類から選択された少なくとも1のゼオライトを供給する。MFI 構造型の1以上のゼオライト類の少なくとも一部、及びBEA 構造型の1以上のゼオライト類の少なくとも一部は、鉄を含有する。

(b) それぞれが1以上のゼオライト類を含有する1以上のウォッシュコート組成物を供給し、

(c) 基体上の1以上のそれぞれの層に1以上のウォッシュコート層を施与し、乾燥工程は、1以上の個別の層のそれぞれの施与の後に任意に実行され、

(d) 被覆された基体を任意に洗浄及び/または乾燥し、被覆された基体は好適には洗浄されないで、

(e) 被覆された基板を焼成工程に移行する。

【0093】

(実施例)

(実施例1)

触媒組成物は、BEA 構造型のゼオライトを 1.35 g/in^3 含有しており、このBEA 型ゼオライトは、アルミナに対するシリカの比率(SAR)がおおよそ40であり、かつBEA 型ゼオライトの総質量を基準として1.3質量%の鉄を含有している。触媒組成物は、MFI 構造型のゼオライトを 1.35 g/in^3 含有しており、このMFI 型ゼオライトは、アルミナに対するシリカの比率(SAR)がおおよそ26であり、かつMFI 型ゼオライトの総質量を基準として3.8質量%の鉄を含有しており、 0.3 g/in^3 のシリカアルミナバインダを有している。

【0094】

(比較例2)

触媒組成物は、BEA 構造型のゼオライトを 2.7 g/in^3 含有して調製される。このBEA 型ゼオライトは、アルミナに対するシリカの比率(SAR)がおおよそ40であり、かつBEA 型ゼオライトの総質量を基準として1.3質量%の鉄を含有しており、 0.3 g/in^3 のシリカアルミナバインダを有している。

【0095】

(SCR 性能試験)

SCR 触媒の DeNO_x 性能は、MVEG (Motor Vehicle Emissions Group) とも称される New European Driving Cycle を用いた一過性の状態において評価されたものである。特に、試験状態においては、排気ガス流の微量の NO_x は、 NO_x の総含有量に基づくほぼ50質量%となる NO_2 を含有していた。

【0096】

試験では、実施例1及び比較例2による触媒組成物はそれぞれ、 $5.66'' \times 5.66'' \times 6''$ フロースルーハニカム基体で被覆されていた。この基体は、2.5Lの容量、単位平方インチ当たり400セルのセル密度、及びおおよそ $100 \mu\text{m}$ (4ミリ)の壁厚を有する。この方法で調製された触媒見本は、試験される触媒の上流にそれぞれ配置されたディーゼル酸化触媒(DOC)及び触媒煤フィルタ(CSF)を用いて、排気ガス処理システムにおいて試験される。

【0097】

NEDC 触媒試験の結果を図1に示す。図示のように、BEA 型及びMFI 型ゼオライト類の組み合わせを含む実施例1による発明に係る触媒は、BEA 型ゼオライトのみを含有

10

20

30

40

50

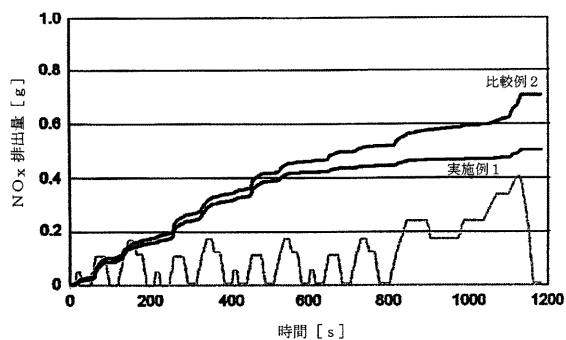
有する比較例 2 の触媒見本と対比すると、明らかに改良された特性を示している。特に、図 1 に示された結果を考慮すると、 NO_x 排出物のレベルは、NEDC 試験期間の関数として作用しており、発明に係る触媒は、以前の European driving cycle (ECE - 15) に対応する 0 ~ 800 秒の間における比較例 2 と対比すると、優れた変換特性を発揮する。

【0098】

結果として、本発明による触媒は、比較例 2 により表される先行技術による触媒と対比すると、SCR において明らかに優れた特性を示す。これは、NEDC 試験に反映されるような、自動車両の使用により生じる実際の運転状態において顕著である。特に、このように良好な結果は、本発明の触媒により規定されるゼオライト材料の特定の結合の使用に帰することとなる。

10

【図 1】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2011/051526
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
B01J29/80(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC:B01J29/-; B01J20/-; B01D 53/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI; EPODOC; CNKI; CNPAT; CA; zeolite, BEA, MFI, selective w catalytic w reduction, SCR, cataly????, Fe, iron, NO, beta, diesel		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 1711135 A (ICT CO.,LTD. et al.) 21 Dec. 2005 (21.12.2005) page 1 lines 5-6,26-29 page 2 lines 3-4,13-32, page 4 lines 24-25	1-17
Y	CN 1395501 A (KRUPP UHDE GMBH) 05 Feb. 2003 (05.02.2003) page 3 lines 10-15, page 5 lines 2-4,claim 10	1-17
A	CN 1735451 A (NORSK HYDRO ASA) 15 Feb. 2006 (15.02.2006) claims 1-14	1-17
A	EP 1078685 A2 (PRAXAIR TECHNOLOGY,INC.) 28 Feb. 2001 (28.02.2001) Paragraphs [0014]-[0030]	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 Jul.2011(01.07.2011)		Date of mailing of the international search report 01 Sep. 2011 (01.09.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer WANG Wei Telephone No. (86-10)82245730

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2011/051526

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1711135 A	21. 12. 2005	WO 2004045766 A1	03. 06. 2004
		EP 1579911 A1	28. 09. 2005
		US 2006014630 A1	19. 01. 2006
		JP 2004553189 T2	16. 03. 2006
		KR 20050072141 A	08. 07. 2005
		ZA 200503957 A	28. 06. 2006
		KR 100719074 B1	10. 05. 2007
		US 7393804 B2	01. 07. 2008
		CN 101607209 A	23. 12. 2009
		JP 4425797 B2	03. 03. 2010
		CA2506470C	26. 10. 2010
CN 1395501 A	15. 02. 2006	WO 0151181 A1	19. 07. 2001
		AU 3368801 A	24. 07. 2001
		NO 20023342 A	05. 09. 2002
		EP 1259307 A1	27. 11. 2002
		KR 20020081255 A	26. 10. 2002
		HU 0204088 A2	28. 04. 2003
		CZ 20022433 A3	18. 06. 2003
		US 2003143141 A1	31. 07. 2003
		MXPA 02006927 A	01. 12. 2002
		ZA 200205511 A	26. 11. 2003
		AU 778960 B2	23. 12. 2004
		RU 2264845 C2	27. 11. 2005
		DE 10001539 B4	19. 01. 2006
		CN 1214850 C	17. 08. 2005
		MX 238489 B	07. 07. 2006
		INCHENP 200201066 E	05. 10. 2007
		KR 100785645 B1	14. 12. 2007
		IL 150700 A	20. 07. 2009
		DE 10001539 A1	02. 08. 2001

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/051526

Continuation of information on patent family members:

		IN221362B	12. 09. 2008
		CA2397250C	15. 09. 2009
CN 1735451 A	15. 02. 2006	WO 2004047960 A1	10. 06. 2004
		AU 2002347682 A1	18. 06. 2004
		EP 1567246 A1	31. 08. 2005
		US 2006088469 A1	27. 04. 2006
		RU 2297278 C2	20. 04. 2007
EP 1078685 A2	28. 02. 2001	CA 2316664 A1	25. 02. 2001
		JP 2001087646 A	03. 04. 2001
		BR 0003765 A	03. 04. 2001
		CN 1286137 A	07. 03. 2001
		KR 20010067096 A	12. 07. 2001

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
F 0 1 N 3/08 (2006.01)	F 0 1 N	3/24	E	
F 0 1 N 3/023 (2006.01)	F 0 1 N	3/08	B	
F 0 1 N 3/035 (2006.01)	F 0 1 N	3/02	3 2 1 A	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,IL,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ヴェント, クラウディア

ドイツ、3 0 4 1 9、ハノーファー、ハルテンホフシュトラッセ、1 8 9、ベー

(72)発明者 ノイバウア, トルステン

ドイツ、3 0 8 5 3、ランゲンハーゲン、ローベルト - コッホ - シュトラッセ、2 2、アー

(72)発明者 シュナイダー, エディット

ドイツ、3 1 5 8 2、ニーンブルク、イム、フレケン、1 1

F ターム(参考) 3G090 AA03 AA06 BA01 EA02

3G091 AA02 AA12 AA18 AB02 AB05 AB13 BA14 BA39 CA16 GA06

GA21 GB01W GB06W GB07W GB09W HA10 HA16

4D048 AA06 AB02 AC04 BA11X BA36X BA41X BB01 BB02

4G169 AA03 AA08 BA07A BA07B BB04A BB04B BC66A BC66B CA03 CA08

CA13 DA06 EA02Y EA18 FA01 FA02 FB07 FB14 FB30 ZA11A

ZA11B ZA19A ZA19B ZC04 ZD06 ZF07A ZF07B