



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011139081/05, 26.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.02.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

26.02.2009 GB 0903262.4;

24.12.2009 GB 0922612.7

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2013 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 2008/0202107 A1, 28.08.2008. EP  
1663458 B1, 14.01.2009. WO 2008/136232 A1,  
13.11.2008. RU 2007117927 A, 20.11.2008

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 26.09.2011

(86) Заявка РСТ:  
GB 2010/050347 (26.02.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/097638 (02.09.2010)

Адрес для переписки:  
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО  
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

**АРНОЛЬД Луиз (GB),**

**БРИСЛИ Роберт (GB),**

**ЧАНДЛЕР Гай Ричард (GB),**

**ЧИФФИ Эндрю Фрэнсис (GB),**

**ФЛАНАГАН Кит Энтони (GB),**

**ГРИНВЕЛЛ Дейвид (GB),**

**МОРГАН Кристофер (GB)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДЖОНСОН МЭТТЕЙ ПАБЛИК**

**ЛИМИТЕД КОМПАНИ (GB)**

**(54) ФИЛЬТР ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ИЗ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ ДВИГАТЕЛЯ  
С ВОСПЛАМЕНЕНИЕМ ОТ СЖАТИЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к фильтру, предназначенному для очистки выхлопов от твердых частиц и оксидов азота, и способу улавливания твердых частиц с помощью фильтра. Фильтр содержит пористую подложку, имеющую впускные и выпускные поверхности, и поры подложки первого среднего размера, при этом пористая подложка покрыта увеличивающим площадь поверхности покрытием, включающим молекулярное сито, промотированное

переходным металлом, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие представляет собой непропитывающее пористое покрытие на впускной и/или выпускной поверхности, и один из слоев имеет поры второго среднего размера, который меньше первого среднего размера пор. Изобретение обеспечивает равновесие обратного давления, эффективную фильтрацию и каталитическую активность. 2 н. и 15 з.п. ф-лы, 7 ил., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 527 462** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

**B01D 53/94** (2006.01)

**B01J 29/06** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

**F01N 3/035** (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011139081/05, 26.02.2010**

(24) Effective date for property rights:  
**26.02.2010**

Priority:

(30) Convention priority:  
**26.02.2009 GB 0903262.4;**  
**24.12.2009 GB 0922612.7**

(43) Application published: **10.04.2013** Bull. № 10

(45) Date of publication: **27.08.2014** Bull. № 24

(85) Commencement of national phase: **26.09.2011**

(86) PCT application:  
**GB 2010/050347 (26.02.2010)**

(87) PCT publication:  
**WO 2010/097638 (02.09.2010)**

Mail address:  
**109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"**

(72) Inventor(s):

**ARNOL'D Luiz (GB),**  
**BRISLI Robert (GB),**  
**ChANDLER Gaj Richard (GB),**  
**ChIFFI Ehndrju Frehnsis (GB),**  
**FLANAGAN Kit Ehntoni (GB),**  
**GRINVELL Dejvid (GB),**  
**MORGAN Kristofer (GB)**

(73) Proprietor(s):

**DZhONSON MEhTTEJ PABLIK LIMITED**  
**KOMPANI (GB)**

## (54) FILTER FOR ABSORPTION OF SOLID PARTICLES FROM COMPRESSION-IGNITION ENGINE EXHAUST GASES

(57) Abstract:

FIELD: process engineering.

SUBSTANCE: invention relates to filter designed to remove solid particles and nitrogen oxides from exhaust gases. Filter comprises porous substrate with inlet and outlet surfaces and substrate pores of the first average size. Note here that said porous substrate is coated by material increasing the surface area. Said material includes molecular sieve promoted by

transition metal wherein aforesaid coat represents a porous untreated coat on inlet and/or outlet surface. One of plies has pores of the second average size, smaller than the first one.

EFFECT: balanced backpressure, efficient filtration and catalytic activity.

17 cl, 7 dwg, 3 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к фильтру, предназначенному для очистки выхлопов от твердых частиц (PM) и оксидов азота, генерируемых двигателями с воспламенением от сжатия.

5 Двигатели с воспламенением от сжатия сжигают углеводород, впрыскивая углеводород в сжатый воздух, они могут работать на дизельном топливе, биодизельном топливе, смесях дизельного и биодизельного топлива и сжиженном природном газе. Цель настоящего изобретения отличается от цели изобретения, заявленного в заявке на патент Великобритании №1003244.9, поданной 26 февраля 2010 г. и имеющей название  
10 «Фильтр». Цель изобретения по данной заявке на патент заключается в создании фильтра для поглощения твердых частиц, находящихся в отработавших газах двигателей с принудительным воспламенением топлива.

Уровень техники

Большинство авторов подразделяют твердые частицы, присутствующие в  
15 окружающей среде, на следующие категории в зависимости от их аэродинамического диаметра (аэродинамический диаметр определяют как диаметр сферической частицы единичной плотности  $1 \text{ г/см}^3$ , имеющий такую же скорость осаждения в воздухе, как и рассматриваемая частица):

- (i) PM-10 - частицы, аэродинамический диаметр которых составляет менее 10 мкм;
- 20 (ii) Тонкодисперсные частицы диаметром менее 2,5 мкм (PM-2.5);
- (iii) Ультратонкодисперсные частицы диаметром менее 0,1 мкм (или 100 нм); и
- (iv) Наночастицы, характеризующиеся диаметром менее 50 нм.

С середины 90-х годов возрастает внимание к распределению по размеру частиц в  
25 выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания по причине вероятного неблагоприятного воздействия на здоровье тонкодисперсных и ультратонкодисперсных частиц. В США содержание в окружающей атмосфере частиц отработавших газов PM-10 регламентируется законом. В результате исследований в области здравоохранения, которые указывали на заметную корреляцию между смертностью населения и  
30 концентрацией тонкодисперсных частиц диаметром менее 2,5 мкм, в 1997 в США был введен новый дополнительный стандарт качества окружающего воздуха для частиц PM-2,5.

В настоящее время интерес сместился к наночастицам, генерируемым дизельными и бензиновыми двигателями, поскольку, если экстраполировать результаты исследований  
35 твердых частиц выхлопных газов размером в диапазоне 2,5-10,0 мкм, подразумевается, что они глубже проникают в легкие человека, чем твердые частицы большего размера, и, следовательно, считаются более вредными, чем более крупные частицы.

Распределение по размеру твердых частиц выхлопных газов дизельного двигателя носит ярко выраженный бимодальный характер, который соответствует механизмам  
40 нуклеации и агломерации частиц, при этом соответствующие типы частиц обозначаются как мода ядер и мода аккумуляции соответственно (см. фиг.1). Как можно видеть на фигуре 1, в моде ядер, твердые частицы отработавших газов дизельных двигателей состоят из многочисленных мелких частиц, обладающих очень малой массой. Размер почти всех твердых частиц отработавших газов дизелей значительно меньше 1 мкм, то  
45 есть они состоят из смеси тонкодисперсных, следовательно, подпадающих под закон США от 1997 г., ультратонкодисперсных и наночастиц.

Считается, что частицы моды ядер состоят главным образом из летучих конденсатов (углеводороды, серная кислота, азотная кислота и тому подобное) и содержат небольшое количество твердого материала, такого как зола и углерод. Считается, что частицы

моды аккумуляции состоят из твердых веществ (углерод, металлическая зола и тому подобное), перемешанных с конденсатами и адсорбированным материалом (тяжелые углеводороды, соединения серы, производные оксида азота и тому подобное). Полагают, что в процессе сгорания в дизельном двигателе грубые частицы не образуются, и они могут сформироваться в результате таких механизмов как осаждение и последующий вторичный унос зернистого материала со стенок цилиндра двигателя, выхлопной системы, или системы отбора проб твердых частиц выхлопов. Зависимость между этими модами показана на фигуре 1.

Состав частиц, служащих центрами кристаллизации, может изменяться в зависимости от условий работы двигателя, условий окружающей среды (в частности, температуры и влажности), разбавления и условий пробоотборной системы. Лабораторные исследования и теоретические выкладки показали, что образование и рост большей части моды ядер происходит в диапазоне низкой степени разбавления. В этом диапазоне преобразование летучих предшественников частиц, таких как тяжелые углеводороды и серная кислота, в твердые частицы приводит к одновременному образованию центров кристаллизации и росту моды ядер и адсорбции на существующих частицах в моде аккумуляции. Лабораторные опыты (см., например, SAE 980525 и SAE 2001-01-0201) показали, что формирование моды ядер значительно увеличивается при уменьшении температуры разбавляющего воздуха, но существуют противоречивые данные о том, оказывает ли влияние влажность.

Как правило, низкая температура, низкая степень разбавления, высокая влажность и продолжительное время пребывания благоприятствуют формированию и росту наночастиц. Опыты показали, что наночастицы состоят в основном из летучих материалов, таких как тяжелые углеводороды и серная кислота, при этом твердая фракция появляется только при очень больших нагрузках.

Сбор твердых частиц, присутствующих в выхлопных газах дизельного двигателя, сажевым фильтром для дизельного двигателя основан на принципе отделения образовавшихся в газе частиц от газовой фазы с помощью пористого барьера. Сажевые фильтры для дизельных двигателей можно определить как толстослойные фильтры и/или фильтры поверхностного типа. У толстослойных фильтров средний размер пор фильтрующего материала больше среднего диаметра собранных частиц. Частицы откладываются на материале за счет сочетания механизмов глубинной фильтрации, включая диффузионное осаждение (броуновское движение), инерционное осаждение (уплотнение) и перехват потока (броуновское движение или инерция).

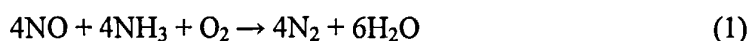
В фильтрах поверхностного типа диаметр пор фильтрующего материала меньше диаметра твердых частиц, таким образом, твердые частицы выхлопов отделяют просеиванием. Отделение происходит путем удерживания собственно собираемых твердых частиц, присутствующих в выхлопных газах дизельных двигателей, при этом удержанные частицы обычно называют «фильтрационным осадком», а процесс «удерживанием осадка».

Считается, что сажевые фильтры для дизельных двигателей, такие как керамические монолиты с проницаемыми стенками, могут работать, сочетая глубинную и поверхностную фильтрацию: фильтрационный осадок образуется при более высоком содержании сажи, когда возможности глубинной фильтрации исчерпаны, и слой твердых частиц начинает покрывать фильтрующую поверхность. Глубинная фильтрация характеризуется несколько более низкой эффективностью фильтрации и меньшим падением давления, чем удержание осадка.

Избирательное каталитическое восстановление (SCR)  $\text{NO}_x$  азотными соединениями,

такими как аммиак или мочеви́на, первоначально было разработано для стационарных процедур очистки в промышленности. Технологи́ю SCR сначала применяли на тепловых электростанциях в Японии в конце 70-х, а с середины 80-х она получила широкое распространение в Европе. В США системы SCR были внедрены для газовых турбин в 90-х, а позднее стали применяться для тепловых электростанций, работающих на угле. Помимо станций по комбинированному производству тепла и электроэнергии, работающих на угле, и газовых турбин технология SCR используется в нагревательных установках энергоблоков и нефтеперерабатывающих заводов и бойлерах на предприятиях химической перерабатывающей промышленности, котлах центрального отопления, коксовых печах, станциях очистки городских отходов и мусоросжигательных заводах. Недавно были разработаны системы снижения выбросов NO<sub>x</sub> на базе технологии SCR для ряда самоходных (мобильных) установок в Европе, Японии и США, например для очистки выхлопов дизельных двигателей.

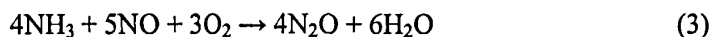
В системе NH<sub>3</sub> SCR происходит ряд химических реакций, и все они являются желательными реакциями, которые восстанавливают NO<sub>x</sub> до азота. Преобладающей реакцией является реакция (1).



В ходе параллельных неизбирательных реакций с кислородом могут образовываться вторичные выбросы или может непродуктивно расходоваться аммиак. Одна из таких неизбирательных реакций, являющаяся реакцией полного окисления аммиака, приведена как реакция (2).



Побочные реакции могут также приводить к образованию нежелательных продуктов, таких как N<sub>2</sub>O, как это представлено реакцией (3).



Известны различные катализаторы, стимулирующие нейтрализацию NH<sub>3</sub>-SCR, в том числе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> и переходный металл /цеолиты, такие как Fe/Beta (см. US 4,961,917) и переходный металл /цеолиты с мелкими порами (см. WO 2008/132452).

В документе EP 1663458 раскрывается фильтр SCR, который представляет собой монолит с проницаемыми стенками и в котором композиция катализатора SCR пропитывает стенки монолита с проницаемыми стенками. Описание раскрывает в общих чертах то, что стенки фильтра с проницаемыми стенками могут удерживать на себе или внутри себя (но не в обеих позициях) один или несколько каталитических материалов. Согласно раскрытию сущности «пермеат» при использовании для описания распределения каталитической суспензии на подложке в виде монолита с проницаемыми стенками означает, что композиция катализатора распределяется через стенку подложки.

В документе WO 2008/136232A1 раскрывается фильтр со структурой в виде пчелиных сот, в котором стенка ячейки состоит из основного материала пористой стенки ячейки и поверхностного слоя, нанесенного только на стороне впуска или на стороне впуска и на стороне выпуска, и соответствующий следующим требованиям (1)-(5), использующийся как фильтр твердых частиц выхлопа дизельных двигателей: (1) пиковый диаметр пор поверхностного слоя идентичен среднему диаметру пор основного материала стенки ячейки или меньше него, и пористость поверхностного слоя больше пористости основного материала стенки ячейки; (2) в поверхностном слое пиковый диаметр пор составляет от 0,3 до менее чем 20 мкм, и пористость составляет от 60 до менее чем 95% (при измерении методом проникновения ртути); (3) толщина (L1)

поверхностного слоя составляет от 0,5 до менее чем 30% толщины (L2) стенки ячейки; (4) масса поверхностного слоя на площадь фильтрации составляет от 0,01 до менее чем 6 мг/см<sup>2</sup>; и (5) в основном материале стенки ячейки средний диаметр пор составляет от 10 до менее чем 60 мкм, и пористость составляет от 40 до менее чем 65%. См. также публикацию Общества автомобильных инженеров (SAE) 2009-01-0292.

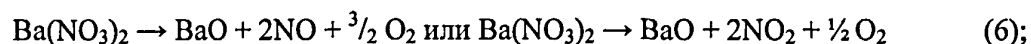
Катализаторы абсорбции NO<sub>x</sub> (NACs) известны, например, из патента США №5,473,887 и предназначены для адсорбции оксидов азота (NO<sub>x</sub>) из бедных выхлопных газов (лямбда >1) и для десорбции NO<sub>x</sub>, когда концентрация кислорода в выхлопных газах снижается. Десорбированный NO<sub>x</sub> может быть восстановлен до N<sub>2</sub> подходящим восстановителем, например бензиновым топливом, активированным каталитическим компонентом, таким как родий, присутствующим в самом NAC, или расположенном после NAC по ходу потока. На практике можно периодически корректировать концентрацию кислорода для получения требуемой окислительно-восстановительной композиции в зависимости от расчетной остаточной способности NAC к адсорбции NO<sub>x</sub>, то есть более богатой, чем при обычной работе двигателя (но при этом композиции, бедной по стехиометрическому составу или лямбда =1), стехиометрической или богатой по стехиометрическому составу (лямбда <1). Концентрацию кислорода можно корректировать несколькими способами, например дросселированием, впрыском дополнительного углеводородного топлива в цилиндр двигателя, в частности во время такта выпуска, или впрыском углеводородного топлива непосредственно в отработавшие газы после коллектора двигателя по ходу потока.

В состав типичного NAC входит окислительный каталитический компонент, такой как платина, значительное количество, то есть существенно превышающее количество, необходимое для применения в качестве промотора в трехкомпонентном катализаторе, компонента для накопления NO<sub>x</sub>, такого как барий, и катализатор восстановления, например родий. Ниже описан один из обычно приводимых механизмов накопления NO<sub>x</sub> из бедных отработавших газов для этого состава:



при этом в реакции (4) оксид азота реагирует с кислородом на активных окислительных центрах на платине с образованием NO<sub>2</sub>. Реакция (5) включает адсорбцию NO<sub>2</sub> материалом для накопления в форме неорганического нитрата.

При более низкой концентрации кислорода и/или при повышенной температуре нитратные соединения становятся термодинамически нестабильными и разлагаются с образованием NO или NO<sub>2</sub> в соответствии с реакцией (6) ниже. В присутствии подходящего восстановителя эти оксиды азота затем восстанавливаются окисью углерода, водородом и углеводородами до N<sub>2</sub>, что может происходить над катализатором восстановления (см. реакцию (5)).



(другие реакции включают  $\text{Ba(NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  с последующим  $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{uH}_2\text{O}$  или  $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  и тому подобные).

В реакциях (4)-(7) выше в качестве вступающего в реакцию соединения бария указан

оксид. При этом очевидно, что в присутствии воздуха большая часть бария находится в форме карбоната или, возможно, гидроокиси. Специалист сможет соответствующим образом адаптировать приведенные выше схемы реакций для соединений бария, отличных от оксида, и последовательность каталитических покрытий в потоке

5 выхлопных газов.

В Европе с 2000 г. (норматив содержания токсичных веществ в выхлопе Euro 3) отработавшие газы тестируют с применением Нового Европейского цикла движения (NEDC). Процедура состоит из четырех повторов предыдущего ездового испытательного цикла ECE 15 плюс один загородный цикл езды (EUDC) без 40-секундного периода

10 разогрева до начала отбора проб отработавших газов. Это видоизмененное испытание на запуск холодного двигателя также называют ездовой испытательный цикл "MVEG-B". Все выхлопы выражают в г/км.

Закон, внедряющий стандарт Euro 5/6, вводит новый способ измерения массы твердых частиц выхлопа, разработанный в рамках Программы измерения содержания твердых

15 частиц в выхлопе ООН/ЕЭК (PMP), который корректирует пределы содержания массы твердых частиц в выхлопе с учетом разницы результатов при использовании старого и нового методов. Закон, внедряющий стандарт Euro 5/6, также вводит предельное значение количества частиц в выхлопах (метод PMP) в дополнение к предельным значениям содержания твердых частиц по массе.

Согласно законодательству Европы по выхлопам отработавших газов, вступающему в силу с 1 сентября 2014 (Euro 6), требуется контроль числа твердых частиц в выхлопных

20 газах как дизельных двигателей, так и двигателей легковых автомобилей, работающих на бензине. Для дизельных грузовых автомобилей малой грузоподъемности в Европе установлены следующие допустимые пределы: 500 мг/км оксида углерода; 80 мг/км оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ); 170 мг/км в целом углеводородов +  $\text{NO}_x$ ; 4,5 г/км твердых частиц (PM); и стандарт на число твердых частиц составляет  $6,0 \times 10^{11}$  на км. Настоящее описание основано на допущении, что это число будет принято с течением времени.

Сложность при покрытии фильтра композицией катализаторов заключается в том,

30 чтобы уравновесить требуемую каталитическую активность, которая обычно увеличивается при возрастании плотности нанесения подложки, с обратным давлением, которое создается фильтром при использовании (увеличение плотности нанесения подложки обычно приводит к повышению обратного давления) и эффективностью фильтрации (обратное давление может быть снижено выбором пор с большим средним

35 размером и подложек с более высокой пористостью в ущерб эффективности фильтрации).

Раскрытие изобретения

Удивительным образом авторами было обнаружено, что при нанесении увеличивающего площадь поверхности покрытия (wash coat) на поверхность монолита подложки фильтра вместо пропитки увеличивающим площадь поверхности покрытием

40 стенок фильтра по способу, раскрытому в EP 1663458, можно обеспечить разумное равновесие обратного давления, эффективности фильтрации и каталитической активности. Более того, авторы обнаружили, что соответствующим подбором размера молекулярного сита можно корректировать обратное давление фильтра при той же каталитической активности, тем самым увеличить количество вариантов конструкции.

Согласно одному из аспектов изобретение предоставляет фильтр для улавливания

45 твердых частиц (PM) из отработавших газов двигателей с воспламенением от сжатия, содержащий пористую подложку, имеющую впускные и выпускные поверхности, в которой впускные поверхности отделены от выпускных поверхностей пористой структурой, имеющей поры первого среднего размера, в котором пористая подложка

покрыта увеличивающим площадь поверхности покрытием, включающим множество твердых частиц, держащих молекулярное сито, промотированное по меньшей мере одним переходным металлом, в котором пористая структура покрытой пористой подложки имеет поры второго среднего размера, который меньше первого среднего размера пор.

Средний размер пор можно определить методом ртутной порометрии.

Считается, что преимущество изобретения в значительной степени не зависит от пористости подложки. Пористость - это процентный показатель пустого пространства в пористой подложке, и он связан с обратным давлением в выхлопной системе: как правило, чем ниже пористость, тем выше обратное давление. При этом пористость фильтров, применяемых в настоящем изобретении, обычно составляет более 40% или более 50%, предпочтительно следует применять фильтры пористостью 45-75%, такой как 50-65% или 55-60%. Для фильтрации важен средний размер пор покрытой увеличивающим площадь поверхности покрытием пористой подложки. Так, можно иметь пористую подложку с относительно высокой пористостью, которая является плохим фильтром по причине того, что средний размер пор также относительно велик.

Пористой подложкой может быть металл, такой как спеченный металл, или керамика, например карбид кремния, кордиерит, нитрид алюминия, нитрид кремния, титанат алюминия, оксид алюминия, кордиерит, муллит, например игольчатый муллит (см. например, WO 01/16050), поллцит, термически обработанная смесь металлов или керамических материалов, такая как  $Al_2O_3/Fe$ ,  $Al_2O_3/Ni$  или  $B_4C/Fe$ , или композитные материалы, включающие сегменты любых двух или большего числа вышеназванных. По предпочтительному способу осуществления фильтр представляет собой фильтр с проницаемыми стенками, включающий керамическую пористую подложку фильтра, в которой имеется множество впускных каналов и множество выпускных каналов, причем каждый впускной канал и каждый выпускной канал частично ограничивается керамической стенкой пористой структуры, и каждый впускной канал отделяется от выпускного канала керамической стенкой пористой структуры. Такая конфигурация фильтра также раскрывается в SAE 810114, и для дополнительных сведений можно дать ссылку на этот документ. Альтернативно фильтр может быть вспененный, или так называемый частичный фильтр, типа тех, какие были раскрыты в EP 1057519 или WO 01/080978.

В одном из вариантов осуществления первый средний размер пор, в частности размер поверхностных пор пористой структуры пористой подложки фильтра составляет от 8 до 45 мкм, например от 8 до 25 мкм, от 10 до 20 мкм или от 10 до 15 мкм. В конкретных вариантах осуществления изобретения первый средний размер пор составляет >18 мкм, то есть от 15 до 45 мкм, от 20 до 45 мкм, например от 20 до 30 мкм или от 25 до 45 мкм.

В вариантах осуществления плотность нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия на фильтр составляет  $>0,25 \text{ г/дюйм}^3$ ,  $>0,50 \text{ г/дюйм}^3$  или  $\geq 0,80 \text{ г/дюйм}^3$ , например от 0,80 до  $3,00 \text{ г/дюйм}^3$ . В предпочтительных вариантах осуществления плотность нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия составляет  $>1,00 \text{ г/дюйм}^3$ , например  $\geq 1,2 \text{ г/дюйм}^3$ ,  $>1,5 \text{ г/дюйм}^3$ ,  $>1,6 \text{ г/дюйм}^3$  или  $>2,00 \text{ г/дюйм}^3$  или, например, от 1,6 до  $2,4 \text{ г/дюйм}^3$ . В конкретных сочетаниях среднего размера пор фильтра и плотности нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия фильтр сочетает требуемую степень удерживания твердых частиц и каталитическую активность при приемлемом обратном давлении.

По первому предпочтительному варианту осуществления фильтр имеет поверхностное



увеличивающее площадь поверхности покрытие, в нем слой увеличивающего площадь поверхности покрытия практически покрывает поверхностные поры пористой структуры, и поры покрытой увеличивающей площадь поверхности покрытия пористой подложки частично ограничиваются пространствами между частицами

5 (междучастичными порами) увеличивающего площадь поверхности покрытия. Таким образом, увеличивающее площадь поверхности покрытие практически не проникает в пористую структуру пористой подложки. Способы изготовления пористых подложек фильтров с поверхностным покрытием включают введение полимера, например поливинилового спирта (PVA), в пористую структуру, нанесение увеличивающего  
10 площадь поверхности покрытия на пористую подложку фильтра, включающую полимер, и высушивание, затем прокаливание подложки с покрытием для выжигания полимера. Схематическое представление первого варианта осуществления изобретения показано на фигуре 2А.

Способы нанесения покрытия на пористые подложки фильтров известны  
15 специалистам в этой области и включают помимо прочего способ, раскрытый в WO 99/47260, то есть способ нанесения покрытия на монолитную основу, включающий стадии (а) размещения средств локализации в верхней части основы, (b) дозированной подачи определенного количества жидкого компонента в указанные средства  
20 локализации, либо в последовательности (а) затем (b), либо (b) затем (а), и (с) приложения давления или вакуума, втягивания упомянутого жидкого компонента по меньшей мере в часть основы и удерживания практически всего упомянутого количества в основе. Эти технологические стадии можно повторять с другого конца монолитной основы с последующим высушиванием первого покрытия с возможным обжигом/ прокаливанием.

В этом первом варианте осуществления изобретения средний размер междучастичных  
25 пор пористого увеличивающего площадь поверхности покрытия составляет от 5,0 нм до 5,0 мкм, в частности 0,1-1,0 мкм.

D90 твердых частиц увеличивающего площадь поверхности покрытия в  
поверхностном покрытии по этому первому варианту осуществления изобретения может превышать средний размер пор пористой подложки фильтра и находится в  
30 диапазоне от 10 до 40 мкм, в частности от 15 до 30 мкм или от 12 до 25 мкм. Термин «D90», используемый в этом документе, означает распределение частиц по размерам в увеличивающем площадь поверхности покрытии, при котором диаметр 90% присутствующих частиц находится в указанном диапазоне. Альтернативно, в вариантах  
35 осуществления изобретения средний размер твердых частиц увеличивающего площадь поверхности покрытия находится в диапазоне от 1 до 20 мкм. Считается, что чем шире диапазон размера частиц в увеличивающем площадь поверхности покрытии, тем больше вероятность того, что указанное покрытие может внедриться в пористую структуру пористой подложки. Поэтому термин «увеличивающее площадь поверхности покрытие практически не проникает в пористую структуру пористой подложки» следует толковать  
40 соответствующим образом.

По второму варианту осуществления увеличивающее площадь поверхности покрытие можно наносить на впускные и/или выпускные поверхности, а также внутри пористой структуры пористой подложки. Авторы полагают, что нанесение поверхностного  
45 покрытия вокруг отверстий пор на впускные и/или выпускные поверхности, приводящее к уменьшению размера поверхностных пор непокрытой подложки фильтра, способствует взаимодействию с газообразной фазой, включающей твердые частицы отработавших газов, практически не ограничивая объем пор, следовательно, не приводя к значительному повышению обратного давления. То есть поры на поверхности пористой

структуры имеют отверстия пор, и увеличивающее площадь поверхности покрытие вызывает сужение практически всех отверстий пор. Схематическое представление второго варианта осуществления показано на фигуре 2В.

Способы изготовления фильтра по второму варианту осуществления изобретения могут включать составление соответствующей композиции увеличивающего площадь поверхности покрытия, известного специалистам в этой области, в том числе корректировку вязкости и характеристик поверхностного смачивания, и создание соответствующего вакуума после нанесения покрытия на пористую подложку (см. также WO 99/47260).

В ходе своих исследовательских работ авторы обнаружили, что фильтры с покрытием согласно первому или второму варианту осуществления изобретения можно получить нанесением покрытия погружением в композицию увеличивающего площадь поверхности покрытия с последующим стеканием жидкости с части с нанесенным покрытием, затем приложением низкого вакуума для удаления избытка увеличивающего площадь поверхности покрытия перед высушиванием и прокаливанием. Этот способ позволяет получить поверхностное покрытие (что установлено сканирующим электронным микроскопом (SEM)), и в этом плане отличается от фильтра с покрытием, в котором катализатор SCR «пропитывает» стенки фильтра, который раскрыт в EP 1663458.

В первом и во втором вариантах осуществления, в которых по меньшей мере часть увеличивающего площадь поверхности покрытия наносят в виде покрытия на впускные и/или выпускные поверхности пористой подложки, указанное покрытие можно наносить на впускные поверхности, выпускные поверхности или на впускные и выпускные поверхности. Кроме того, впускные и/или выпускные поверхности могут иметь множество слоев увеличивающего площадь поверхности покрытия, при этом каждый слой увеличивающего площадь поверхности покрытия из множества слоев может быть одинаковым или отличающимся, то есть средний размер пор в первом слое может отличаться от среднего размера пор во втором слое. В вариантах осуществления изобретения увеличивающее площадь поверхности покрытие, предназначенное для нанесения в виде покрытия на выпускные поверхности, необязательно является таким же, как и для впускных поверхностей.

В случае нанесения покрытия на впускные и выпускные поверхности композиции увеличивающего площадь поверхности покрытия могут быть одинаковыми или различными. В случае нанесения указанного покрытия на впускные и выпускные поверхности средний размер пор покрытия на впускных поверхностях может отличаться от среднего размера пор покрытия на выпускных поверхностях. Например, средний размер пор увеличивающего площадь поверхности покрытия на впускных поверхностях может быть меньше среднего размера пор указанного покрытия на выпускных поверхностях. В последнем случае средний размер пор увеличивающего площадь поверхности покрытия на выпускных поверхностях может быть больше среднего размера пор пористой подложки.

Пока возможно обеспечить, чтобы средний размер пор увеличивающего площадь поверхности покрытия, нанесенного на впускные поверхности, был больше среднего размера пор пористой подложки, предпочтительно, чтобы поры указанного покрытия были меньше пор пористой подложки в указанном покрытии на впускных поверхностях для предупреждения или для уменьшения вероятности проникновения в пористую структуру золы или остатков сгорания.

Во втором варианте осуществления изобретения, в котором по меньшей мере часть

увеличивающего площадь поверхности покрытия находится внутри пористой структуры, размер, то есть средний размер твердых частиц указанного покрытия может быть меньше среднего размера пор пористой подложки фильтра, например, в пределах от 0,1 до 20 мкм, такой как от 1 до 18 мкм, от 1 до 16 мкм, от 2 до 15 мкм или от 3 до 12 мкм. В конкретных вариантах осуществления изобретения упомянутый выше размер твердых частиц увеличивающего площадь поверхности покрытия является D90, а не средним размером.

В других конкретных вариантах осуществления изобретения пористость поверхности увеличивающего площадь поверхности покрытия увеличивается включением в нее пустот. Катализаторы для отработавших газов, обладающие такими признаками, раскрыты, например, в наших заявках WO 2006/040842 и WO 2007/116881.

Под «пустотами» в слое увеличивающего площадь поверхности покрытия авторы подразумевают, что в слое, ограниченном твердым материалом указанного покрытия, существует пространство. Пустоты могут представлять собой любое свободное пространство, мелкую пору, структуру в виде туннеля (цилиндра, призматической колонны), щель и тому подобное, и могут быть созданы включением в композицию увеличивающего площадь поверхности покрытия для нанесения в виде покрытия на подложку фильтра материала, который сгорает при прокаливании подложки фильтра с нанесенным покрытием, например измельченной ваты или хлопчатобумажного материала, для создания пор, образующихся из газа, который выделяется при разложении или сгорании.

Средний процент пустот увеличивающего площадь поверхности покрытия может быть от 5 до 80%, тогда как средний диаметр пустот может быть от 0,2 до 500 мкм, например от 10 до 250 мкм.

Промотирующие металлы могут быть выбраны из группы, включающей по меньшей мере один из перечисленных: Cu, Hf, La, Au, In, V, лантаниды и переходные металлы группы VIII, такие как Fe. Молекулярное сито, используемое в настоящем изобретении, может быть алюмосиликатным цеолитом, металлзамещенным алюмосиликатным цеолитом или нецеолитным молекулярным ситом. Металлзамещенные молекулярные сита, предназначенные для использования в настоящем изобретении, включают сита с одним или несколькими металлами, включенными в структуру молекулярного сита, например Fe в структуре Beta и Cu в структуре CHA.

В тех случаях, когда молекулярное сито является нецеолитным молекулярным ситом, оно может быть алюминофосфатным молекулярным ситом, выбранным из группы, включающей алюминофосфатные (AlPO) молекулярные сита, молекулярные сита из металлзамещенных алюминофосфатных (MeAlPO) цеолитов, силико- алюминофосфатные (SAPO) молекулярные сита и металлзамещенные силико- алюминофосфатные (MeAPSO) молекулярные сита.

В частности, молекулярное сито может быть молекулярным ситом с порами малого, среднего или большого размера. Под «молекулярным ситом с порами малого размера» в описании авторы подразумевают молекулярное сито с максимальным размером кольца 8, такое как CHA; под «молекулярным ситом с порами среднего размера» в описании авторы подразумевают молекулярное сито с максимальным размером кольца 10, такое как ZSM-5; и под «молекулярным ситом с крупными порами» в описании авторы подразумевают молекулярное сито с максимальным размером кольца 12, такое как бета (beta). Молекулярными ситами с порами малого размера для конкретного применения в настоящем изобретении являются любые сита, перечисленные в таблице 1 заявки WO 2008/132452.

Конкретные примеры пригодных молекулярных сит выбраны из группы, включающей AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI, LEV, морденит, BEA, Y, CHA, MCM-22 и EU-I.

5 Металл-заместитель и/или промотор из переходного металла может быть выбран из группы, включающей группы IB, IIB, IIIA, IIIB, VB, VIB, VIB и VIII периодической таблицы.

В вариантах осуществления изобретения металл может быть выбран из группы, включающей Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga и благородные металлы: Ag, Au, Pt, Pd и Rh.

10 Металлы, представляющие особый интерес для использования в качестве промоторов из переходных металлов в так называемых NHa-SCR, выбирают из группы, включающей Ce, Fe и Cu. Подходящие азотистые восстановители включают аммиак. Аммиак может быть получен *in situ*, то есть при регенерации катализатора абсорбирующего NOx (NAC), расположенного перед фильтром (см. альтернативы реакциям (6) и (7) выше).

15 Альтернативно, азотистый восстановитель или его предшественник можно вводить напрямую в отработавший газ. Подходящие предшественники включают формиат аммония, мочевины и карбамат аммония. Разложение предшественника на аммиак и другие побочные продукты может проводиться гидротермическим или каталитическим гидролизом.

20 Согласно еще одному аспекту изобретения предоставляется выхлопную систему для двигателя с воспламенением от сжатия, включающую фильтр по изобретению. Двигатели с воспламенением от сжатия, предназначенные для использования в этом аспекте изобретения, могут работать на дизельном топливе, биодизельном топливе, смесях дизельного и биодизельного топлива и сжиженном природном газе.

25 В одном из вариантов осуществления изобретения выхлопная система включает средства для впрыска азотистого восстановителя или его предшественника в выхлопные газы перед фильтром. В конкретном варианте осуществления азотистый восстановитель представляет собой жидкость.

30 Согласно еще одному аспекту изобретения предоставляется двигатель с воспламенением от сжатия, включающий выхлопную систему по изобретению.

Согласно еще одному аспекту изобретения предоставляется способ улавливания твердых частиц (PM) из отработавших газов двигателя с воспламенением от сжатия глубинной фильтрацией, включающий контактирование отработавших газов, содержащих PM, с фильтром, включающим пористую подложку, имеющую впускные  
35 и выпускные поверхности, в которой впускные поверхности отделены от выпускных поверхностей пористой структурой, имеющей поры первого среднего размера, в котором пористая подложка покрыта увеличивающим площадь поверхности покрытием, включающим множество твердых частиц, содержащих молекулярное сито, промотированное по меньшей мере одним металлом, в котором пористая структура  
40 покрытой увеличивающим площадь поверхности покрытием пористой подложки имеет поры второго среднего размера, и в котором второй средний размер пор меньше первого среднего размера пор.

Согласно еще одному аспекту изобретения предоставляется способ регулирования обратного давления фильтра в выхлопной системе двигателя с воспламенением от сжатия нанесением на фильтр покрытия в виде первого SCR катализатора на основе молекулярного сита, промотированного переходным металлом, тестированием  
45 обратного давления фильтра для определения его соответствия предварительно заданному уровню обратного давления и подбором второго SCR катализатора на

основе молекулярного сита, промотированного переходным металлом, для снижения обратного давления в системе, включающей фильтр, с покрытием в виде первого SCR катализатора на основе молекулярного сита, промотированного переходным металлом, в котором размер пор второго молекулярного сита больше размера пор первого молекулярного сита.

Для более полного понимания изобретения приведены ссылки на приложенные фигуры, где:

фигура 1 представляет собой график, показывающий распределение по размеру твердых частиц (PM) в отработавших газах дизельного двигателя. Для сравнения распределение по размеру частиц в отработавших газах бензинового двигателя приведено на фигуре 4 документа SAE 1999-01-3530;

на фигурах 2А и 2В показаны схемы трех вариантов осуществления покрытых увеличивающим площадь поверхности покрытием подложек фильтра по изобретению;

фигура 3 представляет собой схематический график ртутной порометрии, показывающий распределение пор по размеру в пористой подложке фильтра, пористом слое увеличивающего площадь поверхности покрытия и пористой подложке фильтра, включающей пористый поверхностный слой увеличивающего площадь поверхности покрытия;

фигура 4 представляет собой график, показывающий результаты исследования обратного давления с сажевой нагрузкой, в котором сравнивали обратное давление при сажевой нагрузке карбидокремниевых фильтров с проницаемыми стенками 5,66 дюймов х 6 дюймов с двумя разными плотностями нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия, содержащего катализатор окисления ( $\text{г/дюйм}^3$ ) и фильтра, не имеющего покрытия (все не по изобретению) с Fe/beta цеолитовым катализатором избирательного каталитического восстановления (SCR) (по изобретению) при аналогичной плотности нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия;

фигура 5 представляет собой график, на котором сравнивается обратное давление при тех же испытаниях обратного давления с сажевой нагрузкой у Cu/SSZ-13 цеолитового катализатора (цеолит с мелкими порами) и Fe/Beta цеолитового SCR катализатора (цеолит с крупными порами); и

фигура 6 представляет собой столбчатую диаграмму, сравнивающую выбросы твердых частиц (число твердых частиц на километр) у автомобиля, имеющего дизельный двигатель с небольшим рабочим объемом - 2,0 литра, соответствующий стандарту Euro 5, оснащенный стандартным окислительным нейтрализатором дизелей, за которым установлен карбидокремниевый фильтр на 3,0 литра с номинальным средним размером пор 23 мкм, имеющий покрытие с Fe/Beta цеолитовым SCR катализатором, для приведения двигателя в соответствие со стандартом Euro 5/6 по предельному выбросу частиц  $6 \times 10^{11} \text{ км}^{-1}$  (Программа измерения содержания твердых частиц в выхлопе ООН/ЕЭК (PMP)) с той же системой, оснащенной фильтром без покрытия.

На фигурах 2А и 2В показан поперечный разрез пористой подложки 10 фильтра, включающей поверхностную пору 12. На фигуре 2А показан первый вариант осуществления изобретения, изображающий пористый поверхностный слой 14 увеличивающего площадь поверхности покрытия, состоящий из твердых частиц увеличивающего площадь поверхности покрытия, в котором поры образованы пространствами между этими частицами (междучастичные поры). Можно видеть, что слой 14 увеличивающего площадь поверхности покрытия в значительной степени перекрывает пору 12 пористой структуры, и что средний размер междучастичных пор 16 меньше среднего размера пор 12 пористой подложки 10 фильтра.

На фигуре 2В показан второй вариант осуществления изобретения, включающий увеличивающее площадь поверхности покрытие, которое нанесено на впускную поверхность 16 и дополнительно внутрь пористой структуры 12 пористой подложки 10. Можно видеть, что слой 14 увеличивающего площадь поверхности покрытия приводит к сужению отверстия поверхностной поры 12, таким образом, средний размер пор 18 пористой подложки с покрытием оказывается меньше среднего размера пор 12 пористой подложки 10 фильтра.

На фигуре 3 показан график зависимости размера пор от числа пор для пористой подложки 20 фильтра, пористого слоя 22 увеличивающего площадь поверхности покрытия и пористой подложки фильтра для дизельного двигателя, включающей поверхностный слой 24 увеличивающего площадь поверхности покрытия. Можно видеть, что средний размер пор подложки фильтра составляет порядка 15 мкм. Слой увеличивающего площадь поверхности покрытия характеризуется бимодальным распределением, включающим междучастичные поры 22А (у конца диапазона размерностью в нанометрах), и междучастичные поры 22В, сдвинутые к концу шкалы с размерностью в микрометрах. Можно также видеть, что при покрытии пористой подложки фильтра увеличивающим площадь поверхности покрытием по изобретению распределение пор в подложке фильтра без покрытия сдвигается в направлении размера междучастичных пор увеличивающего площадь поверхности покрытия (см. стрелку).

Приведенные ниже примеры даны только для иллюстрации. В примерах с тестированием обратного давления с сажевой нагрузкой ("SLBP") использовали устройство и способ, описанные в ЕР 1850068, а именно:

(i) устройство для генерации и сбора твердых частиц, образующихся в результате сжигания жидкого углеродсодержащего топлива, включающий топливную горелку, включающее форсунку, в котором форсунка расположена в контейнере, и контейнер имеет впуск газа и выпуск газа, упомянутый выпуск газа соединен с трубкой для отведения газа от выпуска газа в атмосферу, средство для определения скорости газа, проходящего через впуск газа, и средство для форсированной подачи окисляющего газа из выпуска газа через контейнер, выпуск газа и трубку, отводящую в атмосферу, блок сбора твердых частиц из газа, проходящего через трубку, и средство регулировки средства для форсированной подачи газа в зависимости от замеренной скорости потока газа у выпуска газа, посредством чего скорость потока газа у выпуска газа поддерживается на требуемом уровне для обеспечения достехиометрического горения топлива в контейнере, тем самым стимулируя образование твердых частиц; и

(ii) способ генерации и сбора твердых частиц, образующихся в результате сжигания жидкого углеродсодержащего топлива в окисляющем газе, включающий сжигание топлива в достехиометрическом количестве окисляющего газа в топливной горелке, которая включает форсунку, причем форсунка расположена в контейнере, форсированную подачу окисляющего газа из выпуска газа контейнера в атмосферу через выпуск газа контейнера и трубку, соединенную с выпуском газа, сбор твердых частиц в блоке, расположенном в трубке, определение скорости потока окисляющего газа у выпуска газа и регулировка скорости потока окисляющего газа для поддержания требуемой скорости потока окисляющего газа у выпуска газа.

Фильтр вставлен в блок сбора твердых частиц из газа, проходящего по трубке. Новый фильтр сначала предварительно кондиционировали при потоке воздуха 80 кг/час в потоке выхлопных газов от бедной топливной смеси с применением дизельного топлива с низким содержанием серы ( $10 \cdot 10^{-6}$  S) для повышения температуры фильтра на входе до 650°C, до уровня, который обычно используется в автомобиле для

регенерации загрязненного сажей фильтра. Эта температура стадии предварительного кондиционирования значительно превышает температуру сжигания сажи, она была установлена, чтобы убедиться, что тестируемый фильтр является чистым на начальном этапе. Датчики давления расположены перед и после блока по ходу потока для  
 5 отслеживания обратного давления в фильтре. Зависимость обратного давления от времени представлена на прилагающихся фигурах 4-6. Тест SLBP был проведен при температуре фильтра на входе 250°C, при скорости воздуха 180 кг/час и сжигании дизельного топлива с низким содержанием серы ( $10 \cdot 10^{-6}$  S).

#### ПРИМЕР 1 - Сравнение обратного давления фильтров с покрытием катализаторами 10 CSF и SCR

На каждый из трех имеющихся в продаже карбидокремниевых фильтров с проницаемыми стенками 5,66 дюймов × 6 дюймов без покрытия с пористостью 60% и средним размером пор 20-25 мкм по отдельности было нанесено увеличивающее  
 15 площадь поверхности покрытие с катализатором для сажевого фильтра с катализатором (CSF), содержащее благородный металл, нанесенный на оксид металла на основе оксида алюминия, и покрытие с Cu/Beta цеолитового катализатора избирательного каталитического восстановления (SCR). Покрытие CSF было получено согласно способу, раскрытому в WO 99/47260, то есть способу нанесения покрытия на монолитную основу, включающему стадии (а) размещения средств локализации в верхней части основы, (b)  
 20 дозированной подачи определенного количества жидкого компонента в указанные средства локализации, либо в последовательности (а), затем (b), либо (b), затем (а), и (с) приложения давления или вакуума, втягивания упомянутого жидкого компонента по меньшей мере в часть основы и удерживания практически всего упомянутого количества в основе. Изделие с нанесенным покрытием высушивали и прокаливали, а  
 25 затем технологические стадии повторяли на другом конце фильтра с проницаемыми стенками. Фильтр SCR с покрытием получали нанесением покрытия погружением с последующим стеканием, приложением низкого вакуума для удаления избытка увеличивающего площадь поверхности покрытия перед высушиванием и прокаливанием. Этот способ позволяет получить поверхностное покрытие (что установлено  
 30 сканирующим электронным микроскопом (SEM)), и в этом плане отличается от способа получения фильтра с покрытием, в котором катализатор SCR «пропитывает» стенки фильтра, который раскрыт в EP 1663458. Были получены две разные плотности нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия CSF: 0,6 г/дюйм<sup>3</sup> и 1,2 г/  
 35 дюйм<sup>3</sup>. Фильтр SCR с покрытием был покрыт увеличивающим площадь поверхности покрытием с плотностью 1,1 г/дюйм<sup>3</sup>.

Три фильтра с нанесенным покрытием были протестированы с помощью теста SLBP, а четвертый фильтр без покрытия использовали в качестве контроля. Результаты  
 40 представлены на фигуре 4, из которой можно видеть, что покрытие CSF примерно при той же плотности нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия создавало значительно более высокое обратное давление по сравнению с фильтром SCR с покрытием. Поэтому авторы сделали вывод, что между CSF и SCR фильтрами с покрытием существует характерная разница в пористости покрытия.

#### ПРИМЕР 2 - Сравнение обратного давления фильтра SCR с покрытием 45 катализатором

На идентичные имеющиеся в продаже карбидокремниевые фильтры с проницаемыми стенками 5,66 дюймов × 7,5 дюймов с пористостью 60% и средним размером пор 20-25 мкм было нанесено увеличивающее площадь поверхности покрытие с загрузкой 1,1 г/

дьюм<sup>3</sup> в виде Cu/SSZ-13 цеолитового и Cu/Beta цеолитового SCR катализаторов, причем каждый катализатор имел одинаковый размер частиц D90 (90% частиц подложки имели размер) в диапазоне 4,8-5 мкм, и за исключением переходного металла/цеолита фильтры были практически идентичными во всех других аспектах. Способ изготовления состоял в нанесении на деталь покрытия погружением с последующим стеканием, приложении низкого вакуума для удаления избытка увеличивающего площадь поверхности покрытия и затем в высушивании и прокаливании. Для сравнения обработанных деталей был проведен тест SLBP.

Результаты представлены на фигуре 5, из которой видно, что фильтр с покрытием в виде Cu/Beta цеолитового катализатора характеризуется меньшей скоростью повышения обратного давления, чем фильтр с покрытием в виде Cu/SSZ-13 цеолитового катализатора. Поскольку основное различие между двумя катализаторами SCR заключается в том, что размер пор у SSZ-13 цеолита составляет 3,8×3,8 Ангстрем и 5,6-7,7 Ангстрем у Beta цеолита (источник: Структурная комиссия Международной ассоциации по цеолитам), авторами был сделан вывод о том, что существует возможность регулирования обратного давления в системе выхлопа, подбором SCR катализатора на базе молекулярного сита с соответствующим размером пор для достижения требуемого целевого обратного давления и одновременно соблюдения норм содержания в отработавших газах NOx, вследствие чего увеличивается количество вариантов конструкции.

### ПРИМЕР 3 - Тестирование автомобиля

Карбидокремниевый фильтр с пористостью 58% и номинальным средним размером пор 23 мкм с покрытием Cu/Beta цеолитовым SCR катализатором объемом 3,0 литра, изготовленный способом нанесения покрытия погружением, описанным в примере 1, был вставлен в выхлопную систему автомобиля с дизельным двигателем небольшой мощности объемом 2,0 литра, соответствующего стандарту Euro 5, после стандартного окислительного нейтрализатора для дизельных двигателей. Автомобиль, имеющий новый (то есть неизношенный) фильтр с катализатором, затем прогоняли по ездовому испытательному циклу MVEG-B, затем три раза подряд по EUDC части цикла MVEG-B для предварительного кондиционирования фильтра.

В Европе с 2000 г. (норматив содержания токсичных веществ в выхлопе Euro 3) отработавшие газы тестируют с применением Нового Европейского цикла движения (NEDC). Процедура состоит из четырех повторов предыдущего ездового испытательного цикла ECE 15 плюс один загородный цикл езды (EUDC) без 40-секундного периода разогрева до начала отбора проб отработавших газов. Это видоизмененное испытание на запуск холодного двигателя также называют ездовой испытательный цикл "MVEG-B". Все выхлопы выражают в г/км.

Закон, внедряющий стандарт Euro 5/6, вводит новый способ измерения массы твердых частиц выхлопа, разработанный в рамках Программы измерения содержания твердых частиц в выхлопе ООН/ЕЭК (PMP), который корректирует пределы содержания массы твердых частиц в выхлопе с учетом разницы результатов при использовании старого и нового методов. Закон, внедряющий стандарт Euro 5/6, также вводит предельное значение количества частиц в выхлопах (метод PMP) в дополнение к предельным значениям содержания твердых частиц по массе. Согласно стандарту Euro 5/6 новый предел количества твердых частиц в выхлопе  $6 \times 10^{11} \text{ км}^{-1}$  с использованием PMP протокола позволяет провести предварительное кондиционирование системы до тестирования системы с целью определения ее соответствия нормативам содержания токсических веществ в выхлопе во время ездового испытательного цикла MVEG-B.



Затем были проведены многократные испытания с применением ездового испытательного цикла MVEG-B с холодным двигателем после предварительного кондиционирования системы. Фильтр с покрытием был заменен в системе на фильтр без покрытия в качестве контроля. Результаты представлены в виде столбчатой диаграммы на фигуре 6, сравнивающей число твердых частиц в отработавших газах (число твердых частиц на километр), из которой можно видеть, что несмотря на предварительное кондиционирование, в результате чего следовало бы ожидать образование сажевого осадка, способствующего улучшению фильтрации, фильтр без покрытия первоначально не соответствовал стандарту по числу твердых частиц в выхлопе  $6 \times 10^{-11} \text{ km}^{-1}$ , но при проведении повторных циклов езды число твердых частиц раз за разом снижалось до уровня, установленного нормативом. Можно видеть, что фильтр с покрытием, наоборот, имел показатели в пределах норматива содержания частиц в выхлопе с самого первого ездового испытательного цикла после предварительного кондиционирования. Авторы истолковывают эти данные как означающие, что фильтр с покрытием стимулирует образование сажевого осадка, который улучшает задерживание твердых частиц, присутствующих в выхлопе дизельного двигателя, и, следовательно, обеспечивает более быстрое снижение числа частиц, хотя, как это видно в примере 2, фильтр с покрытием из Cu/Beta цеолита создает более низкое обратное давление по сравнению с фильтром с покрытием в виде SCR катализатора из Cu/SSZ-13 цеолита или покрытием CSF при той же плотности нанесения подложки (см. пример 1). Соответственно покрытие поверхности Cu/Beta SCR катализатором исключает требование о наличии слоя сажи на фильтре с более высокой пористостью/большим средним размером пор перед фильтрацией. Соответственно изобретение предоставляет преимущества по уменьшению числа частиц для приведения в соответствие нормам содержания частиц в выхлопах в «реальных» условиях езды в отличие от идеализированной совокупности условий ездового цикла.

Для исключения любых сомнений полное содержание всех процитированных здесь документов предшествующего уровня техники включено в настоящий документ путем ссылки.

### Формула изобретения

1. Фильтр для улавливания твердых частиц (РМ) из отработавших газов двигателей с воспламенением от сжатия, содержащий пористую подложку, имеющую впускные и выпускные поверхности, и поры подложки первого среднего размера, в котором пористая подложка покрыта увеличивающим площадь поверхности покрытием, включающим молекулярное сито, промотированное по меньшей мере одним переходным металлом, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие представляет собой не пропитывающее пористое покрытие на упомянутой впускной и/или выпускной поверхности, и по меньшей мере один из слоев имеет поры второго среднего размера, который меньше первого среднего размера пор.

2. Фильтр по п.1, в котором первый средний размер пор пористой структуры пористой подложки составляет от 8 до 45 мкм, а второй средний размер пор составляет от 5,0 нм до 5,0 мкм.

3. Фильтр по п.1, в котором плотность нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия составляет больше  $0,50 \text{ г/дюйм}^3$ .

4. Фильтр по п.3, в котором плотность нанесения увеличивающего площадь поверхности покрытия составляет больше  $1,00 \text{ г/дюйм}^3$ .

5. Фильтр по п.1, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие представляет собой один или несколько слоев, практически покрывающих поры подложки на впускных и выпускных поверхностях.

6. Фильтр по п.1, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие расположено так, чтобы сузить поры подложки.

7. Фильтр по п.1, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие нанесено на впускные и выпускные поверхности и в котором средний размер пор увеличивающего площадь поверхности покрытия на впускных поверхностях меньше среднего размера пор увеличивающего площадь поверхности покрытия на выпускных поверхностях.

8. Фильтр по п.7, в котором средний размер пор увеличивающего площадь поверхности покрытия на выпускных поверхностях больше среднего размера пор пористой подложки.

9. Фильтр по п.1, в котором пористая подложка представляет собой керамический фильтр с проницаемыми стенками.

10. Фильтр по п.1, в котором молекулярное сито представляет собой нецеолитное молекулярное сито, представляющее собой алюминофосфатное молекулярное сито, выбранное из группы, состоящей из алюминофосфатных (AlPO) молекулярных сит, молекулярных сит из металлзамещенных алюминофосфатных (MeAlPO) цеолитов, силикоалюминофосфатных (SAPO) молекулярных сит и металлзамещенных силикоалюминофосфатных (MeAPSO) молекулярных сит.

11. Фильтр по п.1, в котором по меньшей мере одно молекулярное сито представляет собой алюмосиликатный цеолит или металлзамещенный алюмосиликатный цеолит, имеющий структуру каркаса, выбранную из группы, состоящей из AEI, ZSM-5, ZSM-20, ERI, LEV, морденит, BEA, Y, CHA, MCM-22 и EU-I.

12. Фильтр по п.10, в котором переходный металл-промотор выбран из группы, состоящей из Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga и благородных металлов: Ag, Au, Pt, Pd и Rh.

13. Фильтр по п.11, в котором переходный металл выбран из группы, состоящей из Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga и благородных металлов: Ag, Au, Pt, Pd и Rh.

14. Фильтр по п.12, в котором переходный металл выбран из группы, состоящей из Cu, Fe и Ce.

15. Фильтр по п.13, в котором переходный металл выбран из группы, состоящей из Ce, Fe и Cu.

16. Способ улавливания твердых частиц (PM) из отработавших газов двигателя с воспламенением от сжатия глубинной фильтрацией, включающий контактирование отработавших газов, содержащих PM, с фильтром, включающим пористую подложку, имеющую впускные и выпускные поверхности и поры подложки первого среднего размера, в которой пористая подложка покрыта увеличивающим площадь поверхности покрытием, включающим молекулярное сито, промотированное по меньшей мере одним переходным металлом, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие представляет собой один или несколько непропитывающих пористых слоев, практически покрывающих поры подложки на впускных и/или выпускных поверхностях, в котором по меньшей мере один из слоев имеет поры второго среднего размера, который меньше первого среднего размера пор.

17. Способ улавливания твердых частиц (PM) из отработавших газов двигателя с воспламенением от сжатия глубинной фильтрацией, включающий контактирование отработавших газов, содержащих PM, с фильтром, включающим пористую подложку,

имеющую впускные и выпускные поверхности и поры подложки первого среднего размера, в котором пористая подложка покрыта непропитывающим увеличивающим площадь поверхности покрытием, включающим молекулярное сито, промотированное по меньшей мере одним переходным металлом, в котором увеличивающее площадь поверхности покрытие располагается на впускных и/или выпускных поверхностях пористой подложки так, чтобы сузить поры подложки.

10

15

20

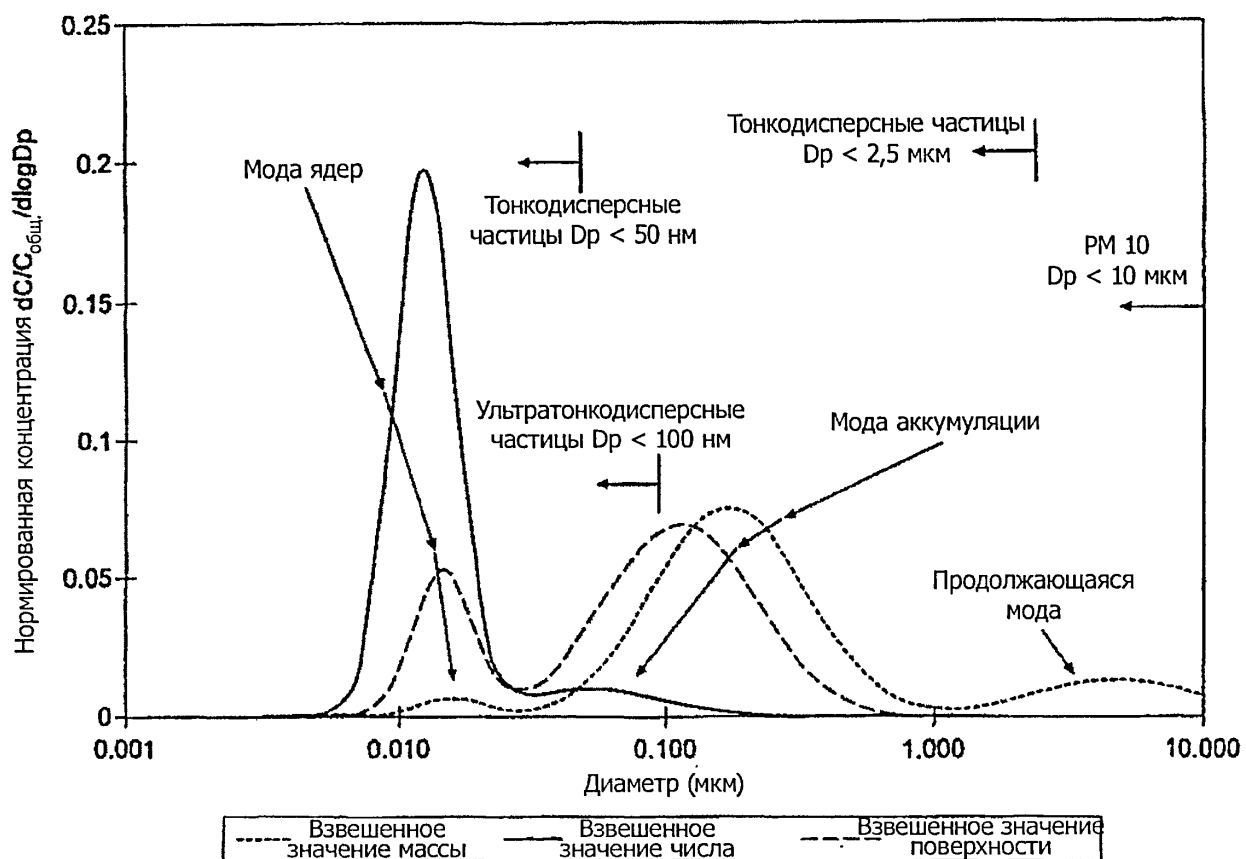
25

30

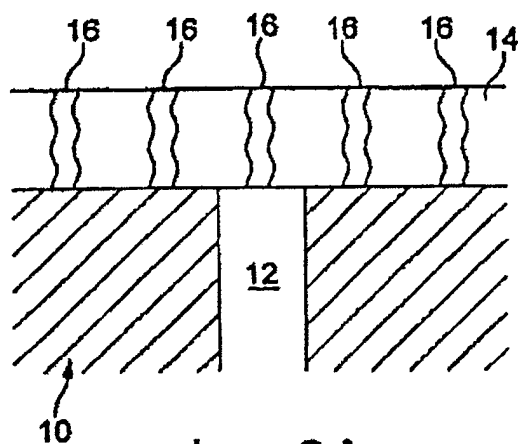
35

40

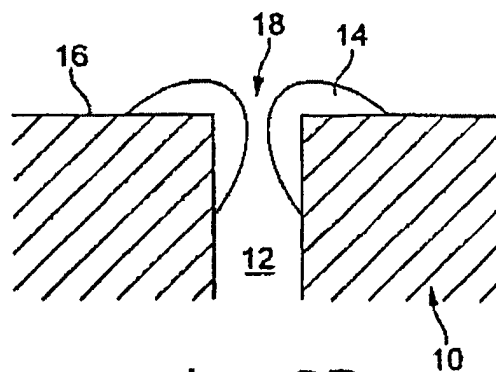
45



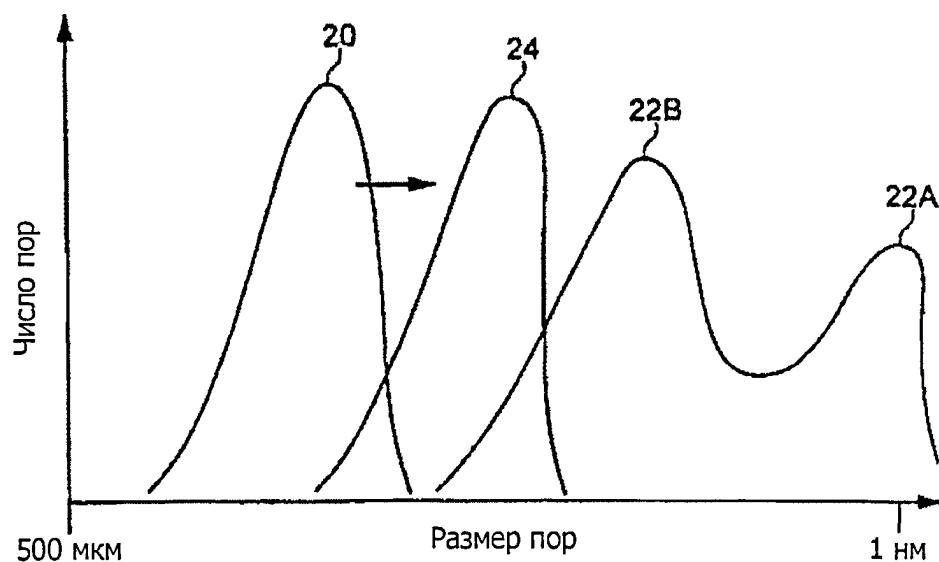
Фиг. 1



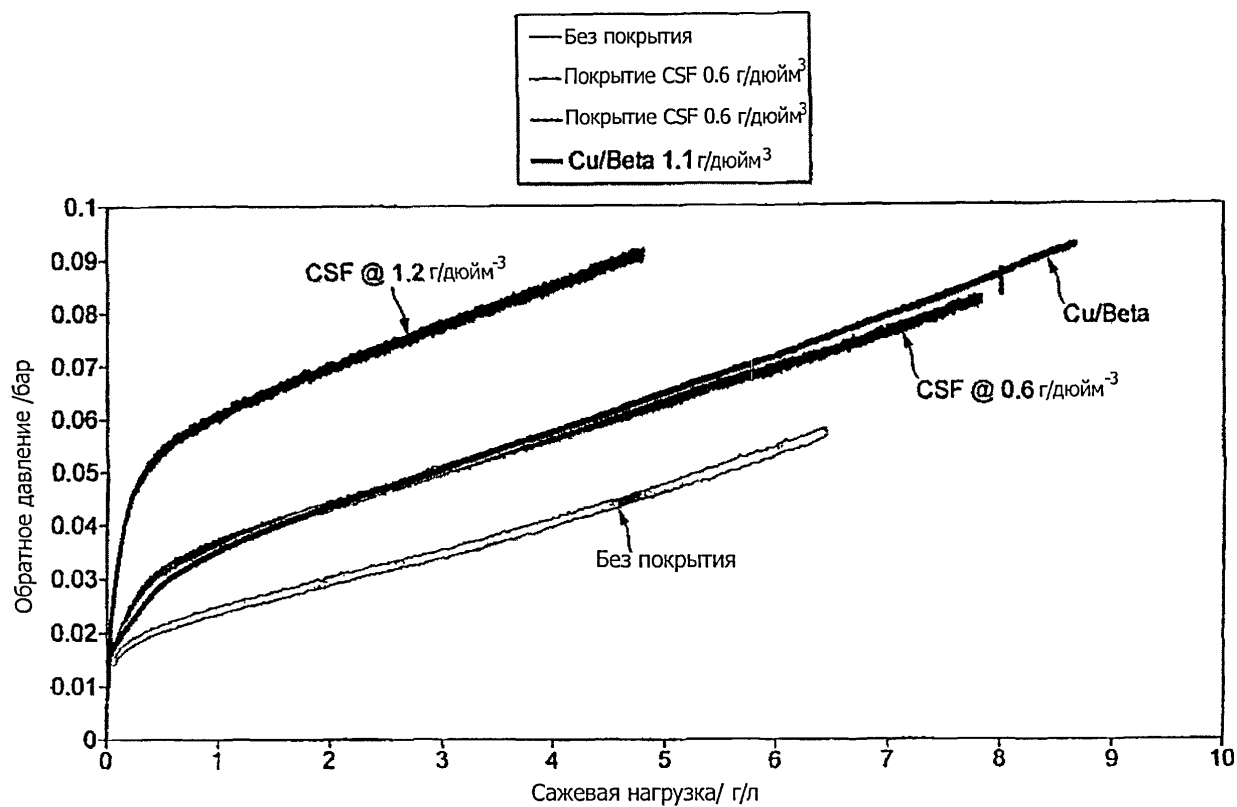
Фиг. 2А



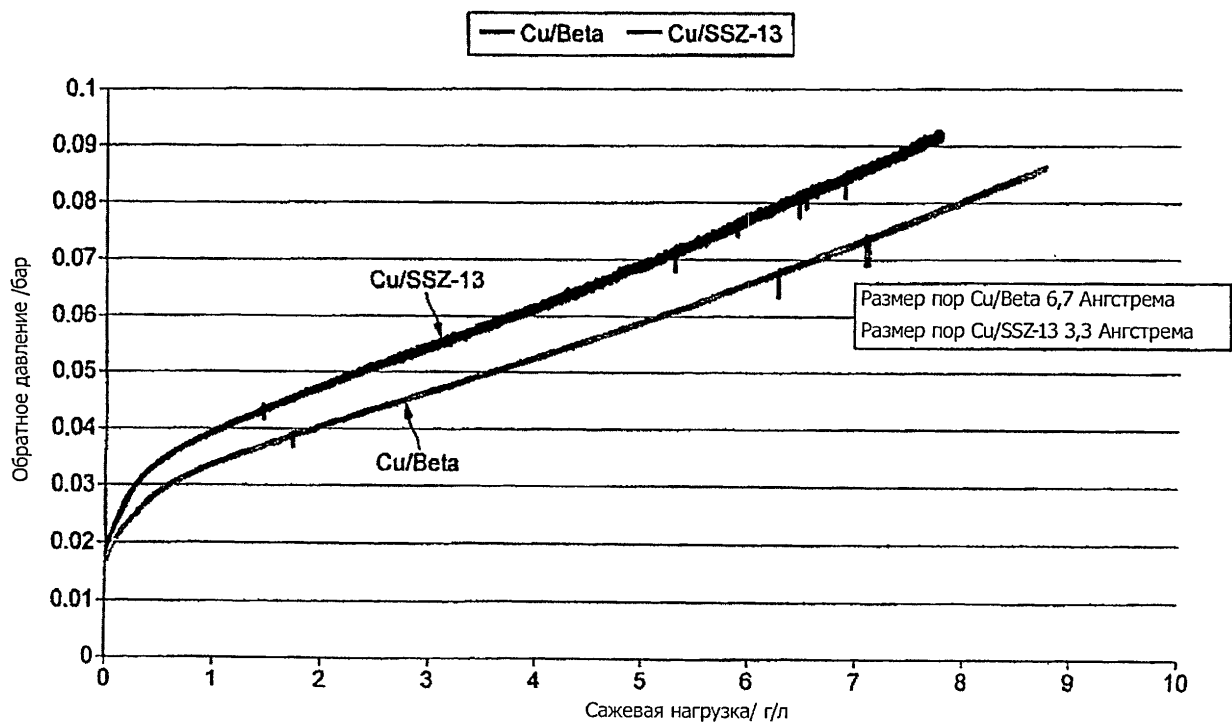
Фиг. 2В



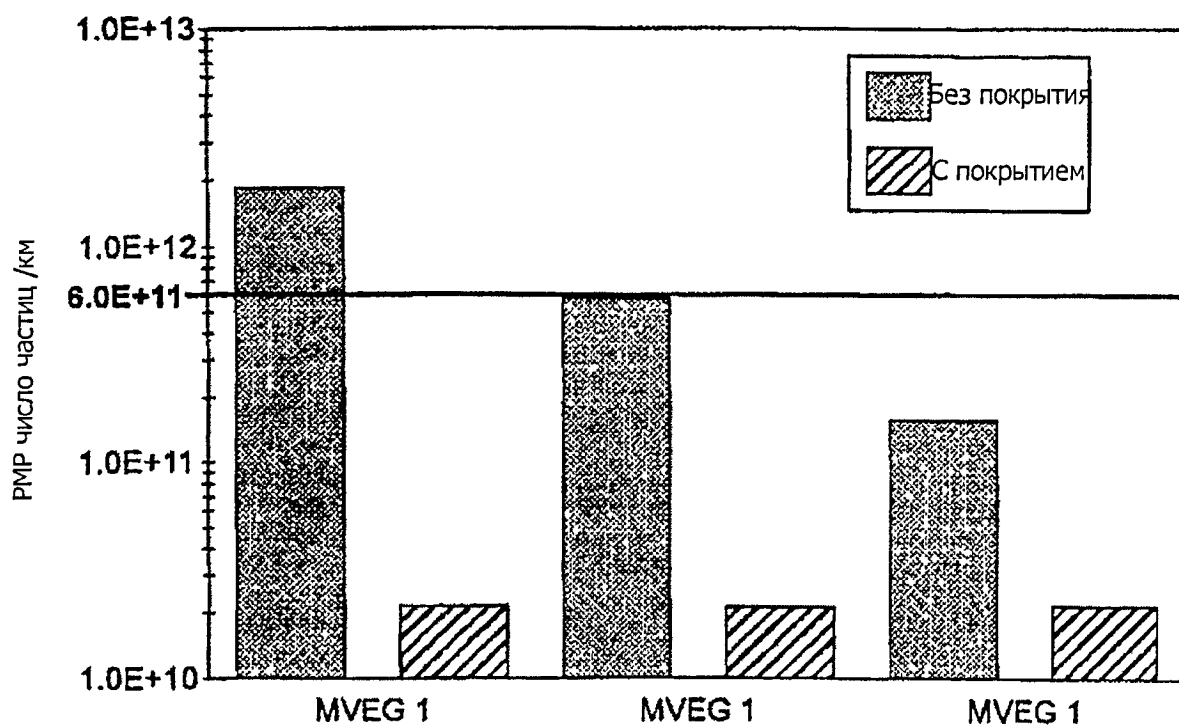
ФИГ. 3



ФИГ. 4



Фиг. 5



Фиг. 6