

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5876727号
(P5876727)

(45) 発行日 平成28年3月2日(2016.3.2)

(24) 登録日 平成28年1月29日(2016.1.29)

(51) Int.Cl.		F I	
BO1D 53/94	(2006.01)	BO1D 53/94	241
BO1J 29/80	(2006.01)	BO1D 53/94	222
BO1J 29/76	(2006.01)	BO1J 29/80	ZABA
FO1N 3/28	(2006.01)	BO1J 29/76	A
FO1N 3/10	(2006.01)	FO1N 3/28	301P

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-551535 (P2011-551535)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成22年2月26日 (2010.2.26)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2012-518537 (P2012-518537A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成24年8月16日 (2012.8.16)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2010/050347	(74) 代理人	100109726
(87) 国際公開番号	W02010/097638		弁理士 園田 吉隆
(87) 国際公開日	平成22年9月2日 (2010.9.2)	(74) 代理人	100101199
審査請求日	平成25年2月25日 (2013.2.25)		弁理士 小林 義教
(31) 優先権主張番号	0903262.4	(72) 発明者	ルーズ、アーノルド
(32) 優先日	平成21年2月26日 (2009.2.26)		イギリス国メルボルン、ラセット、ウェイ、10
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		
(31) 優先権主張番号	0922612.7		
(32) 優先日	平成21年12月24日 (2009.12.24)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 圧縮点火エンジンから排出される排ガスから微粒子状物質を集塵するためのフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

圧着点火エンジンから排出される排ガスから微粒子状物質 (PM) を集塵するためのフィルタであって、

前記フィルタが、入口表面および出口表面と第 1 平均孔サイズの基材孔とを有する多孔性基材を備えてなり、

前記多孔性基材の入口表面がフレームワーク内に少なくとも 1 つの遷移金属を有するモレキュラーシーブを含む非透過性ウォッシュコートでコーティングされてなり、

前記非透過性ウォッシュコートが、第 2 平均孔サイズの孔を含んでなり、

前記第 2 平均孔サイズが、前記第 1 平均孔サイズ未満であり、

前記多孔性基材の出口表面がフレームワーク内に少なくとも 1 つの遷移金属を有するモレキュラーシーブを含むウォッシュコートでウォッシュコートコーティングされてなり、

前記入口表面上の非透過性ウォッシュコートの平均孔サイズが、前記多孔性基材のウォッシュコートコーティングされた出口表面上の平均孔サイズ未満である、フィルタ。

【請求項 2】

前記多孔性基材の多孔性構造の前記第 1 平均孔サイズが、8 ~ 45 μm であり、前記第 2 平均孔サイズが、5 . 0 nm ~ 5 . 0 μm である、請求項 1 に記載のフィルタ。

【請求項 3】

前記ウォッシュコートが、前記入口および/または出口表面で前記基材孔を覆う一または複数の層である、請求項 1 又は 2 に記載のフィルタ。

10

20

【請求項4】

前記ウォッシュコートが、前記基材孔を狭めるように配置される、請求項1～3のいずれか一項に記載のフィルタ。

【請求項5】

前記多孔性基材が、セラミックウォールフローフィルタである、請求項1～4の何れか一項に記載のフィルタ。

【請求項6】

前記少なくとも1つのモレキュラーシーブが、A E I、Z S M - 5、Z S M - 2 0、E R I、L E V、モルデナイト (m o r d e n i t e)、B E A、Y、C H A、M C M - 2 2、および E U - I で構成されたグループから選択され、前記遷移金属が、Cr、Co、Cu、Fe、Hf、La、Ce、In、V、Mn、Ni、Zn、Gaおよび貴金属であるAg、Au、Pt、PdおよびRhで構成された群から選択される、請求項1に記載のフィルタ。

10

【請求項7】

深層集塵によって圧縮点火エンジンから排出される排ガスから微粒子状物質 (P M) をトラップするための方法であって、

前記方法が、前記微粒子状物質 (P M) を含む排ガスと、入口表面および出口表面と第1平均孔サイズの基材孔とを有する多孔性基材を備えるフィルタとを接触させるステップを含んでなり、

前記多孔性基材の入口表面がフレームワーク内に少なくとも一つの遷移金属を有するモレキュラーシーブを含んでなる非透過性ウォッシュコートでコーティングされてなり、

20

前記非透過性ウォッシュコートが、第2平均孔サイズの孔を含んでなり、

前記第2平均孔サイズが、前記第1平均孔サイズ未満であり、

前記多孔性基材の出口表面がフレームワーク内に少なくとも一つの遷移金属を有するモレキュラーシーブを含むウォッシュコートでウォッシュコーティングされてなり、

前記入口表面上の非透過性ウォッシュコートの平均孔サイズが、前記多孔性基材のウォッシュコーティングされた出口表面上の平均孔サイズ未満である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、圧縮点火エンジンから派生される微粒子状物質 (p a r t i c u l a t e m a t t e r 「 P M 」) と窒素酸化物の処理に使用するためのフィルタに関する。

30

【0002】

圧縮点火エンジンは、圧縮された空気内に炭化水素を噴射させることによって、炭化水素の燃焼を発生させ、ディーゼル燃料、バイオディーゼル燃料、バイオディーゼル燃料および圧縮天然ガスの混合物を燃焼として使用する。本発明の目的は、英国特許出願第1003244.9号(出願日付2010年2月26日、発明の名称:フィルタ)とは異なる発明である。前記英国特許出願第1003244.9号における発明の目的は、ポジティブの点火エンジンの排ガスにおける微粒子状物質用フィルタに関することである。

【0003】

環境微粒子状物質(PM)は、ほとんどの学者達によって空気動学的直径を基にして、次のカテゴリーに分類される(前記空気動学的直径は、測定された粒子で同一設定速度の 1 g/cm^3 密度の球形の直径として定義される)。

40

(i) P M - 1 0 : 1 0 μm 未満の空気動学的直径の粒子

(ii) 2 . 5 μm (P M - 2 . 5) 以下の直径を有する微細粒子

(iii) 0 . 1 μm (または 1 0 0 n m) 以下の直径を有する超微細粒子

(iv) 5 0 n m 未満の直径で特徴付けられるナノ粒子

【0004】

1990年中半以来、内燃機関から排出される粒子の粒子サイズ分布は、微細および超微細粒子の健康上に悪影響を与える可能性が指摘されている。環境空気中の前記P M - 1

50

0 粒子の濃度は米国では法規制されている。前記PM - 2.5の新しく追加的な周囲空気質に対する基準が、人間の死亡率と2.5 μm以下の微細粒子の濃度との密接な相関関係を示す健康調査の結果として1997年に米国から導入された。

【0005】

現在、関心はディーゼルおよびガソリンエンジンによって発生するナノ粒子に関心が移されている。なぜなら、これらは、より大きいサイズの粒子より人間の肺内により深く貫通するものとみなされ、結果的には、これらは、2.5 ~ 10.0 μm範囲の粒子に対する調査の結果から推定されるさらに大きい粒子より最も有害なものと判明される。

【0006】

ディーゼル粒子のサイズ分布は、粒子核と凝集メカニズム (agglomeration mechanism) に対応される、より確率されたバイモーダル (bimodal) 特性を有しており、ここで、前記対応される粒子形態は、核モードおよび凝集モードとして各々言及される (図1参照)。図1から分かるように、前記核モードでは、ディーゼル粒子は相当小さい質量を保有する数多くの小さい粒子で構成される。ほとんど全てのディーゼル粒子は、1 μm未満の相当小さいサイズとなっており、すなわち、これらは、1997年米国の法の下において規定された微粒子、超微粒子、およびナノ粒子の混合物を含んでいる。

【0007】

核モード粒子は、ほとんど揮発性凝集物 (炭化水素、硫酸、硝酸など) で構成されたものと判明され、灰 (ash) および炭素のような少量の固相物質を含んでいる。凝集モード粒子は、凝集物と吸着物質 (重質炭化水素 (heavy hydrocarbons)、硫黄種 (sulfur species)、窒素酸化物誘導体など) と互いに混合される固体 (炭素、金属性灰 (ash) など) を含むこととみなされる。粗粒モードの粒子は、ディーゼル燃焼プロセスからは発生しないものとみなされ、エンジンシリンダー、排気システム、または特定のサンプリングシステムの壁から粒子状物質の堆積およびそれ以後による再飛散 (re-entrainment) のようなメカニズムを介して形成されることができる。これらのモードの関係は図1に示される。

【0008】

核粒子の組成は、エンジンの作動状態、周囲環境 (特に、温度および湿度)、希釈およびサンプリングシステムの状態によって変化されることができる。実験室における研究と理論は、ほとんどの核モード形成および成長が小さい希釈比範囲で発生するということを見せている。前記範囲において、重質炭化水素および硫酸のような揮発性粒子前駆体のガス対粒子変換は、前記核モードの同時的な核生成および成長と、凝集モードで存在する粒子に吸着される。実験室での試験 (例えば、SAE 980525およびSAE 2001-01-0201参照) は、空気希釈温度が減少するにしたがって核モード形成が相当増加するが、湿度が影響を及ぼすについては、矛盾する証拠があるということを示している。

【0009】

一般的に、低い温度、低い希釈比、高い湿度および長い残留時間は、ナノ粒子の形成および成長を助ける。研究は、ナノ粒子が非常に高い荷重のみで固形粉の証拠として重質炭化水素と硫酸のように主に揮発性物質で構成するということを見せている。

【0010】

ディーゼル粒子フィルタでディーゼル粒子の集塵は、多孔性隔膜 (porous barrier) を使用して気相からガスを媒介とする粒子 (gas-borne particles) を分離する原理に基づいている。ディーゼルフィルタは、深層透過フィルタおよび/または表面型フィルタで規定されることができる。前記深層透過フィルタにおいて、フィルタ媒体の平均孔径は集塵された粒子の平均直径よりさらに大きい。前記粒子は、拡散沈着 (ブラウン運動)、内部体積 (固着)、および流れライン遮断 (ブラウン運動および慣性) を含む深層集塵メカニズムの組み合わせによって前記媒体上に沈着される。

【0011】

10

20

30

40

50

表面型フィルタにおいては、前記フィルタ媒体の孔径は、前記微粒子状物質（PM）の直径以下であり、したがって、前記微粒子状物質（PM）は、ふるい分け（sieving）によって分離される。分離が前記集塵されたディーゼル粒子自体の蓄積によってなり立ち、前記蓄積物は、「集塵ケーキ」と呼ばれ、その工程は「ケーキ集塵」と呼ばれる。

【0012】

セラミックウォールフローモノリスのようなディーゼル粒子フィルタは、深層および表面の集塵の組み合わせによって作動することができ、集塵ケーキは、深層集塵容量が飽和されるときにより高い煤煙荷重（soot loads）に成長し、特定層は、集塵面を覆い始めるものとみなされている。深層集塵は、ケーキ集塵より多少、より低い集塵容量とより低い圧力降下で特徴付けられる。

10

【0013】

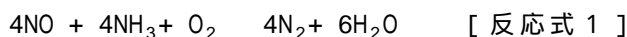
初期には、産業定置用アプリケーション（industrial stationary applications）を処理するため、アンモニアまたは尿素のような窒素化合物によるNO_xの選択的な触媒還元剤（SCR）が発展された。前記SCR技術は、1970年代末、日本の熱発電所から始めて使用され、1980年以来にヨーロッパに広く使用されてきた。米国において、SCRシステムは、1990年ガスタービンに導入され、より最近には、化石燃料燃焼発電所で使用されてきている。前記化石燃料燃焼発電所およびガスタービン以外にも、前記SCRは、工場、精錬所のヒーター、化学加工産業、炉、石炭炉、一般廃棄物の処理施設および火葬炉のボイラーに使用される。より最近には、前記SCR技術に基づき基NO_xの還元システムは、ディーゼル排ガスを処理するためにヨーロッパ、日本、および米国などで多数の車両（自動車）に適用するために発展している。

20

【0014】

いくつかの化学反応がNH₃ SCRシステムで発生するが、これらの全てはNO_xを窒素に還元する望ましい反応などを示している。その主な反応式は、次の[反応式1]に表示される。

【0015】



【0016】

これとは競争的に、酸素による非選択的な反応は、2次排出物を発生させることができるか、非生産的にアンモニアを消耗する。このような非選択的な反応は、次の[反応式2]に図示されたように完全なアンモニアの酸化である。

30

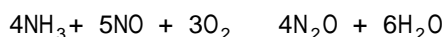
【0017】



[反応式 2]

または、副反応などが次の（反応式3）に示されたようにN₂Oのような望ましくない生産物に導くことができる。

【0018】



[反応式 3]

40

V₂O₅ / WO₃ / TiO₂、Fe / Beta、Fe / Betaのような遷移金属 / ゼオライト（US 4,961,917 参照）、および遷移金属 / 小孔のゼオライト（WO 2008/132452 参照）を含むNH₃ - SCRを増進させるための多様な触媒が公知されている。

【0019】

EP 1663458は、SCRフィルタを開示しており、ここで前記フィルタは、ウォールフローモノリス（wall flow monolith）であり、SCR触媒合成物は、前記ウォールフローモノリスの壁へ浸透する。前記特許文献は、前記ウォールフローフィルタの壁（ウォール）がその上に又はその内に（つまり、2つではない）1つ以上の触媒物質を含むことができるということを一般的に開示している。前記説明において、前

50

記ウォールフローモノリス上に触媒スラリーの拡散を説明するために使用される「浸透」という用語の意味は、前記触媒合成物がその基材の壁を通じて拡散されることを意味する。

【0020】

また、WO 2008/136232A1は、多孔性セル壁基材で構成され、その内部流れ側のみで、またはその内部流れ側およびその外部流れ側の全部に設置されるセル壁と、表面層を具備しており、次のような要求条件(1)ないし(5)を満足させる八ニカムフィルタを開示している。(1)前記表面層のピーク孔径は、前記セル壁基材の平均孔径と同一であるか、またはさらに小さく、前記表面層の多孔率は、前記セル壁基材の多孔率よりさらに大きく；(2)前記表面層に対して、前記ピーク孔径は0.3ないし20 μm 以下であり、その多孔率は60%以上95%未満(水銀注入法によって測定される)であり；(3)前記表面層の厚さ(L1)は、前記セル壁の厚さ(L2)の0.5%以上30%未満であり；(4)前記集塵面積当たりの表面層の質量は0.01 mg/cm^2 以上6 mg/cm^2 未満であり；(5)前記セル壁基材に対し、前記平均孔径は10 μm 以上60 μm 未満であり、その多孔率は40%以上65%未満である(また、SAE論文2009-01-0292参照)。

10

【0021】

NO_x 吸収触媒(NACs)は、例えば、米国特許第5,473,887号に記載されており、この触媒は、リーン排ガス($\lambda > 1$)から窒素酸化物(NO_x)を吸収し、また前記排ガスの酸素濃度が減少するとき、 NO_x を除去できるように設計される。除去された NO_x は、例えば、NACその自体のロジウムのような触媒成分によって促進されるか、またはNACの下流に位置する適切な還元剤によって、例えば、ガソリン燃料が N_2 に還元されることができ。実質的に、酸素濃度の制御は、前記NACの計算された残留 NO_x 吸着能力に対して断続的に所望の酸化還元組成で、例えば、正常エンジン駆動作動よりさらにリッチに(しかし、化学量論的または $\lambda = 1$ の組成よりは依然としてリーンする)、または化学量論的に、または化学量論的にリッチに($\lambda > 1$)調整されることができ。前記酸素濃度は、多数の手段、例えば、スロットリング(throttling)、排気行程中のようにエンジンシリンダー内に追加の炭化水素燃料を注入すること、またはエンジンマニホールドの排ガス下流部内に炭化水素燃料を直接噴射することによって調整されることができ。

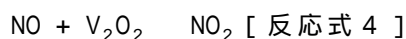
20

30

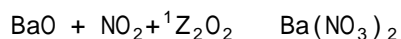
【0022】

通常的なNAC形成は、プラチナのような触媒酸化成分、TWCにおいて促進剤のように促進剤として使用されるように求められることより実質的にさらに多いバリウムのような NO_x 貯蔵成分の相当量およびロジウムのような還元触媒を含む。前記形成のために、リーン排ガスからの NO_x 貯蔵用として通常的に与えられる1つのメカニズムは、次のとおりである。

【0023】



【0024】



40

[反応式 5]

[反応式 4]において、二酸化窒素は、 NO_2 を形成するために、プラチナ上の活性酸化のところで酸素と反応する。[反応式 5]は、無機硝酸塩形態にある貯蔵物質による前記 NO_2 の吸着を含む。

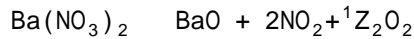
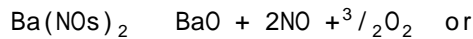
【0025】

より低い酸素濃度および/または上昇された温度で、前記硝酸塩の種は熱力学的に不安定であり、したがって、分解されて下の[反応式 6]にしたがって NO または NO_2 を生成する。適切な還元剤が存在することにより、これら窒素酸化物は、一酸化炭素、水素、および炭化水素によって N_2 に連続的に還元し、これは前記還元触媒上で発生することができる([反応式 5]参照)。

50

【 0 0 2 6 】

[反応式 6]



【 0 0 2 7 】

[反応式 7]



(他の反応は、 $\text{NH}_3 + \text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + y\text{H}_2\text{O}$ または $2\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 + \text{CO}$

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 等に続いて、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ を含む)。

10

【 0 0 2 8 】

前記反応式 4 ないし 7、反応バリウム種は酸化物として与えられる。しかし、空气中に存在する大部分のバリウムは炭酸塩または水酸化物の形態である。したがって、当業者は、酸化物と異なるバリウムの種と排気ストリームで触媒コーティングのシーケンス (sequence) のために、前記反応式を採択することができる。

【 0 0 2 9 】

ヨーロッパにおける排出は、2000年度 (Euro 3 排出基準) 以後に、新しいヨーロッパ式駆動サイクル (NEDC) 上でテストされる。これは、排出サンプリングを始める以前に、40秒のウォーム - アップ (warm-up) がなく、以前のECE 15 駆動サイクルプラス1つのエキストラアーバン駆動サイクル (EUDC) の4回の繰り返しで構成される。前記変更された冷間起動テストは、「MVEG - B」駆動サイクルとも呼ばれる。全ての排出は、g / kmと表示される。

20

【 0 0 3 0 】

Euro 5 / 6 実装法は、旧式方法と新式方法を使用した結果における差を考慮して、微粒子状物質 (PM) 質量排出限界を調整するUN / ECE 粒子測定プログラム (PMP) によって発展された新しい微粒子状物質 (PM) 質量排出測定方法を導入する。また、前記Euro 5 / 6 法は、前記質量を基にした限界に追加して、粒子数排出限界 (PMP 方法) を導入する。

【 0 0 3 1 】

2014年9月1日から施行されるヨーロッパの排ガス法 (ユーロ6) は、ディーゼルおよびガソリン乗客車両の両方から排出される粒子の数に対する制御を求めている。EUのディーゼル軽量用車両に対しては、その許容可能な限界は次のとおりである：一酸化炭素は500mg / kmであり；窒素酸化物 (NO_x) は80mg / kmであり；炭化水素と NO_x の全体は170mg / kmであり；微粒子状物質 (PM) は4.5mg / km；粒子数基準でkm当たり 6.9×10^{11} である。本発明は、この数が適当な時に採択されるという仮定に基いている。

30

【 0 0 3 2 】

触媒成分でフィルタをコーティングすることにおいて、困難な点は、ウォッシュコート荷重 (washcoat loading) によって一般的に増加される所望の触媒活性と、使用時に前記フィルタによって発生される背圧 (増加されるウォッシュコート荷重は一般的に背圧を増加させる) および集塵効率 (フィルタ集塵を犠牲しつつより大きい平均孔サイズと、より大きい多孔率の基材を採択することによって、背圧を減少させることができる) との均衡を合わせることである。

40

【 0 0 3 3 】

非常に驚くべきことに、私たちは今、EP 1 6 6 3 4 5 8 に記載されたウォッシュコートで前記フィルタ壁を浸透させることとは反対に、ウォッシュコートでフィルタ基材モリスの表面上をコーティングすることによって、背圧、集塵および触媒活性の有利な均衡を成すことができるということを見出した。また、モレキュラーシーブ (molecular sieves) の大きさを適切に選択することによって、類似した触媒活性で前記フィルタの背圧を同調させることが可能であることを発見した。

50

【0034】

一態様によって、本発明は、圧縮点火エンジンから排出される排ガスから微粒子状物質(PM)を集塵するためのフィルタを提供し、前記フィルタは内部面と外部面を有する多孔性基材を含み、前記内部面は第1平均サイズの孔サイズの孔を包含する多孔性構造によって前記外部面から分離され、前記多孔性構造は少なくとも1つの遷移金属に促進されるモレキュラーシーブを含む多数の固相粒子を包含するウォッシュコートにコーティングされ、前記ウォッシュコートされた多孔性基材の多孔性構造は、第2平均孔サイズの孔を含み、前記2平均孔サイズは前記第1平均孔サイズ未満である。

【0035】

平均孔サイズは、水銀多孔度によって決定されることができる。

10

【0036】

本発明の利点は、基材の多孔率に実質的に関係がないということが理解できるであろう。多孔率は、多孔性基材で空隙空間のパーセント測定値であり、排気システムで背圧、一般的に、より低い多孔率とより高い背圧とに関連される。しかし、本発明に使用するためのフィルタの多孔率は、通常 > 40% または > 50% であり、50% ないし 65% または 55% ないし 60% のような 45% ないし 75% の多孔率が有利に使用され得る。ウォッシュコートされた多孔性基材の平均孔サイズは、集塵をするためには重要である。すなわち、平均孔サイズが比較的大きいため、粗粒フィルタである比較的高い多孔率の多孔性基材を備えることが可能である。

【0037】

前記多孔性基材は、焼結金属のような金属、または例えば、炭化ケイ素のようなセラミック、堇青石(コーディエライト)、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、アルミナ、堇青石、ムライト(mullite)、例えば、針状ムライト(例えば、WO 01/16050 参照)、ポルサイト(pollucite)、 Al_2O_3/ZFe 、 Al_2O_3/Ni or B_4C/ZFe のようなサーメット(thermet)、またはこれらのうちのいずれか2個以上のセグメントを含む合成物になり得る。好ましい実施態様において、前記フィルタは、多数の入口チャネルと多数の出口チャネルを備えるセラミック多孔性フィルタ基材を備えるウォールフローフィルタであり、ここで、各入口チャネルおよび各出口チャネルは、多孔性構造のセラミック壁によって部分的に形成され、各入口チャネルは、多孔性構造のセラミック壁によって出口チャネルから分離される。また、前記フィルタ装置は、SAE 810114 に開示されており、追加の詳細は前記書類を参照することができる。代案的に、前記フィルタは、フォーム(foam)、または EP 1057519、もしくは WO 01/080978 に記載されたそれと同じような、いわゆる部分フィルタ(partial filter)になり得る。

20

30

【0038】

一実施形態において、前記第1平均孔サイズ、すなわち、多孔性フィルタ基材の多孔性構造で表面孔のサイズは、8% ないし 45% μm 、例えば、8% ないし 25% μm 、10% ないし 20% μm 、または 10% ないし 15% μm である。特定の実施例において、前記第1平均孔サイズは 15% ないし 45% μm 、20% ないし 45% μm 、例えば、20% ないし 30% μm 、または 25% ないし 45% μm のように > 18% μm である。

40

【0039】

実施形態において、前記フィルタは、> 0.5 g in^{-3} または 0.80 g in^{-3} 、例えば、0.80 to 3.00 g in^{-3} のように > 0.25 g in^{-3} であるウォッシュコート荷重を有する。好ましい実施形態において、前記ウォッシュコート荷重は 1.2 g in^{-3} 、> 1.5 g in^{-3} 、> 1.6 g in^{-3} 、または > 2.00 g in^{-3} 、または例えば、1.6% ないし 2.4 g in^{-3} のように > 1.00 g in^{-3} である。前記フィルタ平均粒子サイズとウォッシュコート荷重との特定組み合わせは、受け入れ可能な背圧で粒子集塵と触媒活性の望ましいレベルを組み合わせる。

【0040】

50

第1の好ましい実施形態において、前記フィルタは、表面ウォッシュコートを含み、前記ウォッシュコート層は、多孔性構造の表面孔を実質的に覆い、前記ウォッシュコーティングされた多孔性基材の孔は、前記ウォッシュコートで粒子間の空間（粒子間孔）によって部分的に限定される。したがって、実質的にどのようなウォッシュコートも前記多孔性基材の多孔性構造内に入らない。表面コーティングされた多孔性フィルタ基材の製造方法は、ポリマー（polymer）、すなわち、ポリビニルアルコール（poly vinyl alcohol（PVA））を多孔性基材に導入するステップと、前記ポリマーを含む多孔性フィルタ基材にウォッシュコートを適用して乾燥するステップと、前記ポリマーを燃焼させるために、前記コーティングされた基材を焼成（calcining）するステップとを含む。第1実施形態の概略図は、図2Aに示される。

10

【0041】

多孔性フィルタをコーティングする方法は、当業者で公知されており、制限なく、WO 99/47260に開示された方法、すなわち、単一支持体をコーティングするための方法を含む。ここで、前記方法は、（a）支持体の上部に封じ込め手段を配置するステップと、（b）前記封じ込め手段内に所定量の液体成分を投与するステップと、ここでは、前記（a）の次に（b）、または（b）の次に（a）の順にすることができ、（c）圧力または真空を付与し、前記支持体の少なくとも一部内に液体成分を注いで、前記支持体内に実質的に全ての量を保有するステップを含む。前記プロセスステップは、選択的な燃焼/焼成ステップで前記第1コーティングの乾燥をした次に、前記単一体の他の端部から繰り返されることができる。

20

【0042】

第1実施形態において、前記多孔性ウォッシュコートの平均粒子間孔サイズは0.1ないし1.0 μm のような5.0 nmないし5.0 μm である。

【0043】

第1の表面コーティングの実施形態において、D90の固相ウォッシュコート粒子は、前記多孔性フィルタ基材の平均孔サイズよりさらに大きいこともありえるし、15ないし30 μm または12ないし25 μm のような10ないし40 μm の範囲になり得る。本願で使用される「D90」とは、存在する90%の粒子が規定された範囲内の直径を有するウォッシュコートで粒子サイズ分布を規定する。代案的に、実施形態において、前記固相ウォッシュコート粒子の平均サイズは1ないし20 μm の範囲である。ウォッシュコートで粒子サイズの範囲が広くなればなるほど、ウォッシュコートは、前記多孔性基材の多孔性構造内にもっとよく入ることができるということが理解できるであろう。したがって、前記記載された「実質的にどのようなウォッシュコートも前記基材の多孔性構造内に入らない」ということは、前記意味にしたがって解釈されなければならない。

30

【0044】

第2実施形態にしたがって、前記ウォッシュコートは入口および/または出口の表面上にコーティングされることができ、また、前記多孔性基材の多孔性構造内にコーティングされることができる。表面コーティングは、前記入口および/または出口の表面で孔開口周囲にあり、したがって、例えば、ベア（bare）フィルタ基材の表面孔サイズを狭め、前記孔体積を実質的に制限せず、微粒子状物質（PM）を含む気相の相互作用を促進させることにより、背圧の相当な増加を発生させない。すなわち、前記多孔性構造の表面の孔は、孔開口を含み、前記ウォッシュコートは、実質的に全ての孔開口の狭めを発生させる。第2実施形態の概略図は、図2Bに示される。

40

【0045】

前記第2実施形態に係るフィルタを製造する方法は、当業者に公知されたウォッシュコートの適切な形成を含むことができ、前記ウォッシュコートの適切な形成は、多孔性基材のコーティング以後に、粘度、表面湿度特性、および適切な真空の適用を調整するステップを含む（また、WO 99/47260参照）。

【0046】

私たちの研究と開発作業において、私たちは、前記第1または第2実施形態によるコー

50

ティングされたフィルタは、そのコーティングされた部分を排出したことに引き続き、ウォッシュコート成分にそれをディップコーティング(dip coating)させ、その次に乾燥および焼成するステップに入る以前に超過されたウォッシュコートを除去するために、低い真空を適用させることによって得られることが分かった。前記方法は表面コーティング(走査電子顕微鏡(SEM)によって決定される)を発生させ、このような点からEP1663458に開示されている前記SCR触媒がフィルタ壁に「浸透」するコーティングされたフィルタと区別される。

【0047】

前記第1および第2実施形態において、前記ウォッシュコートの少なくとも一部分は、多孔性基材の入口および/または出口の表面上にコーティングされ、前記ウォッシュコートは、内部面上、前記外部面上、または前記内部および外部面の両方にコーティングされることができ、代案的に、前記入口および出口表面中の少なくとも1つまたは2つ両方は、多数のウォッシュコート層を含むことができ、前記多数の層内の各ウォッシュコート層は同一であるか、または互いに異なることもあり、すなわち、第1層で平均孔サイズは、第2層の平均孔サイズと異なることがある。実施形態において、出口表面上にコーティングするためのウォッシュコートは、入口表面をコーティングするためのウォッシュコートと必ずしも同一ではない。

10

【0048】

前記入口および出口表面がコーティングされる所では、前記ウォッシュコート形成が同一であるか、または互いに異なることがある。前記入口および出口表面がウォッシュコーティングされる所では、前記入口表面のウォッシュコートの平均孔サイズは、前記出口表面上のウォッシュコートの平均孔サイズとは異なることがある。例えば、前記入口表面上のウォッシュコートの平均孔サイズは、前記出口表面上のウォッシュコートの平均孔サイズ未満であり得る。後者の場合に、前記出口表面上のウォッシュコートの平均孔サイズは、前記多孔性基材の平均孔サイズよりさらに大きいこともある。

20

【0049】

前記多孔性基材の平均孔サイズより前記入口表面に適用されるウォッシュコートの平均孔サイズをさらに大きく適用させることが可能であることにより、どのような燃焼灰または破片も前記多孔性基材から入ることを防止するか、または減少させるために、前記入口表面上のウォッシュコートの多孔性基材よりさらに小さい孔を有するウォッシュコートを備えることができるという長所がある。

30

【0050】

第2実施形態において、前記ウォッシュコートの少なくとも一部分は多孔性構造であり、固相ウォッシュコート粒子のサイズ、例えば、平均サイズは、前記多孔性基材の平均孔サイズ未満になり得るし、例えば、1ないし18 μm 、1ないし16 μm 、2ないし15 μm 、または3ないし12 μm のように0.1ないし20 μm 範囲のサイズになり得る。特定実施形態において、前記固相ウォッシュコート粒子の上述されたサイズは、平均サイズの代りにD90である。

【0051】

追加の特定実施形態において、前記ウォッシュコートの表面多孔率は、その中の空隙を含むことにより増加する。このような特徴を有する排ガス触媒は、例えば、本出願人のWO 2006/040842およびWO 2007/116881号に開示されている。

40

【0052】

ここで、前記ウォッシュコート層の「空隙」によって、私たちは固相ウォッシュコート材により形成された層に空間が存在するということが分かった。空隙は、ある間隙、微細孔、トンネル形状(シリンダー型、プリズム型、コラム型)、スリットなどを含むことができ、前記フィルタ基材上のコーティング用ウォッシュコート合成物でコーティングされたフィルタ基材の焼成の間に燃焼される材料、例えば、分解または燃焼時にガス形成によって製造される孔を促進させるための細断綿布(chopped cotton)または切断材料である材料を含むことにより、前記空隙が形成されることができ、

50

【0053】

前記ウォッシュコートの平均空隙率は5ないし80%になり得るし、その反面、前記空隙の平均直径は、10ないし250 μm と同じような0.2ないし500 μm になり得る。

【0054】

プロモーター金属(Promoter metal)は、Cu、Hf、La、Au、In、V、ランタン系元素、耐火酸化物上に支持されるFeのようなグループVIII遷移金属のうち、少なくとも1つで構成されたグループから選択されることができる。本発明に使用するためのモレキュラーシープは、アルミノケイ酸塩ゼオライト(alumino silicate zeolite)、金属置換されたアルミノケイ酸塩ゼオライト(metal-substituted alumino silicate zeolite)または非-ゼオライト・モレキュラーシープ(non-zeolitic molecular sieve)になることができる。本発明に適用される金属置換されたモレキュラーシープは、モレキュラーシープのフレームワーク内で合体される1つ以上の金属、例えば、Betaフレームワーク内へのFeおよびCHAフレームワーク内へのCuを有することを含む。

10

【0055】

前記モレキュラーシープが非-ゼオライト・モレキュラーシープである場合に、これはアルミノリン酸塩(aluminophosphate(AlPO))モレキュラーシープ、金属置換されたアルミノリン酸塩・モレキュラーシープ(MeAlPO)ゼオライト、シリコ-アルミノリン酸塩(silico-aluminophosphate(SAPO))モレキュラーシープおよび、金属置換されたシリコ-アルミノリン酸塩(MeAPSO)モレキュラーシープになることができる。

20

【0056】

特に、前記モレキュラーシープは、小さい、中間、または大きい孔のモレキュラーシープになり得る。ここで、「小さい孔のモレキュラーシープ」は、CHAのような8の最大のリングサイズを含むモレキュラーシープを意味し、「中間孔のモレキュラーシープ」は、ここでZSM-5と同じような10の最大のリングサイズを含むモレキュラーシープを意味し、「大きい孔のモレキュラーシープ」は、ここで、ベタ(beta)と同じような12の最大のリングサイズを含むモレキュラーシープを意味する。本発明において、特別に適用される小さい孔のモレキュラーシープは、WO 2008/132452の表1にリストされたことの中の何れもなることができる。

30

【0057】

有用なモレキュラーシープの特定例は、AEI、ZSM-5、ZSM-20、ERI、LEV、モルデナイト(mordenite)、BEA、Y、CHA、MCM-22、およびEU-Iで構成されたグループから選択される。

【0058】

前記金属代替物および/または前記遷移金属プロモーターは、周期律表でIB、HB、IIIA、IIIB、VB、VIB、VIBおよびVIIIGグループで構成されたそのグループから選択されることができる。

40

【0059】

実施形態において、前記金属は、Cr、Co、Cu、Fe、Hf、La、Ce、In、V、Mn、Ni、Zn、Gaおよび、貴金属であるAg、Au、Pt、PdおよびRhで構成されたグループから選択されることができる。

【0060】

いわゆる、「NH₃-SCR」と呼ばれる遷移金属プロモーターとして使用するための特定目的の金属は、Ce、Fe、およびCuで構成されたグループから選択される。適切な窒素還元剤は、アンモニアである。アンモニアは、前記フィルタの上流に位置するNACのリッチ再生の間に発生することができる(その代案として、[反応式6]および[反応式7]参照)。代案的に、前記窒素還元剤またはその前駆体は、前記排ガス内に直接噴

50

射され得る。適切な前駆体は、ギ酸アンモニウム (ammonium formate) 、尿素、およびカルバミン酸アンモニウム (ammonium carbamate) を含む。アンモニアおよびその副産物の他に、その前駆体の分解は、熱水分解または触媒加水分解によってなされることができる。

【 0 0 6 1 】

他の実施形態により、本発明は圧縮点火エンジン用排ガスシステムを提供し、ここで前記システムは本発明によるフィルターを含む。本発明の前記実施形態に使用するための圧縮点火エンジンは、ディーゼル燃料、バイオディーゼル燃料、ディーゼルおよびバイオディーゼル燃料の混合物、および圧縮天然ガスをその燃料として使用することができる。

【 0 0 6 2 】

一態様において、前記排気システムは、窒素還元剤またはその前駆体を前記フィルタの排ガス上流内へ注入するための手段を含む。特定実施形態において、前記窒素還元剤は流体である。

【 0 0 6 3 】

他の態様において、本発明は本発明による排気システムを含む圧縮点火エンジンを提供する。

【 0 0 6 4 】

追加の態様において、本発明は、深層集塵により、圧縮点火エンジンから排出される排ガスから微粒子状物質 (PM) をトラップするための方法を提供し、前記方法は、前記微粒子状物質 (PM) を含む排ガスと、入口表面および出口表面を有する多孔性基材を含むフィルタを接触させるステップを含み、前記入口表面は、第 1 平均孔サイズの孔を含む多孔性構造によって前記出口表面から分離され、前記多孔性基材は、少なくとも 1 つの金属で促進されるモレキュラーシープを含む多数の固相粒子を含むウォッシュコートでコーティングされ、前記ウォッシュコーティングされた多孔性基材の多孔性構造は、第 2 平均孔サイズの孔を含み、前記第 2 平均孔サイズは、前記第 1 平均孔サイズ未満である。

【 0 0 6 5 】

追加の態様によって、本発明は、第 1 の遷移金属で促進されたモレキュラーシープ SCR 触媒でフィルタをコーティングすることによって、圧縮点火エンジンの排気システムでフィルタ背圧を調整し、前記フィルタ背圧が所定の背圧要求条件を満足させるかを決定するために前記フィルタ背圧をテストし、前記第 1 の遷移金属で促進されたモレキュラーシープ SCR 触媒でコーティングされたフィルタを包含するシステムで背圧を減少させるために第 2 の遷移金属で促進されたモレキュラーシープ SCR 触媒を選択する方法を提供し、ここで、前記第 2 モレキュラーシープの孔サイズは、前記第 1 モレキュラーシープの孔サイズを超過 (>) する。

【 0 0 6 6 】

本発明をより明らかに理解できるように、添付した図面を参照して説明する。

【 0 0 6 7 】

図 1 は、ディーゼル機関の排ガスで微粒子状物質 (PM) のサイズ分布を示したグラフである。比較のために、ガソリンのサイズ分布は、SAE 1999 - 01 - 3530 の図 4 に示される。

【 0 0 6 8 】

図 2 A および 2 B は、本発明によるウォッシュコーティングされた多孔性フィルタ基材の 3 つの実施例の概略図である。

【 0 0 6 9 】

図 3 は、多孔性フィルタ基材、多孔性ウォッシュコート層、および多孔性表面のウォッシュコート層を含む多孔性フィルタ基材の孔サイズ分布に関連した水銀多孔度の概略的なグラフである。

【 0 0 7 0 】

図 4 は、2 つの互いに異なる酸化触媒ウォッシュコート荷重 (g / i n ³) でコーティングされた 5 . 6 6 インチ × 6 インチ SiC ウォールフローフィルタとベアフィルタ (本

10

20

30

40

50

発明に従わない)を同一のウォッシュコート荷重でF e / B e t aゼオライトの選択的な触媒還元(S C R)触媒(本発明に従う)として煤煙荷重に対する背圧を比較する煤煙荷重背圧の結果を示すグラフである。

【0071】

図5は、C u / S S Z - 13ゼオライト(小さい孔のゼオライト)触媒とF e / B e t aゼオライト(大きい孔のゼオライト)触媒に対する同一の煤煙荷重の背圧においてその背圧を比較するグラフである。

【0072】

図6は、ヘアフィルタを含む同一のシステムを有し、 $6 \times 10^{11} \text{ km}^{-1}$ (U N / E C E粒子測定プログラム(P M P))のE u r o 5 / 6粒子数の排出限界を満足させるためのF e / B e t aゼオライトS C R触媒でコーティングされた $23 \mu\text{m}$ の公称平均孔サイズで3.0リットルS i Cフィルタに次いで標準のディーゼル酸化触媒が適用された2.0リットルE u r o 5を満足させる軽量ディーゼル車両から粒子数排出(キロメートル当たり粒子数)を比較する棒グラフである。

10

【0073】

図2 Aおよび図2 Bは、表面孔12を含む多孔性フィルタ基材10を介した断面図を示す。図2 Aは、第1実施例を表し、前記第1実施例は、固相ウォッシュコート粒子で構成された多孔性表面ウォッシュコート層14を特徴とし、粒子間の空間が孔(粒子間孔)を形成する。前記ウォッシュコート層14は、多孔性構造の孔12を実質的に覆い、前記粒子間孔16の平均孔サイズは、前記多孔性フィルタ基材10の平均孔サイズ12未満である。

20

【0074】

図2 Bは、入口表面16上に、そして追加的に前記多孔性基材10の多孔性基材12内にコーティングされるウォッシュコートを備える第2実施例を示す。前記ウォッシュコート層14は、表面孔12の孔開口を狭めるようにし、したがって、前記コーティングされた多孔性基材の平均孔サイズ18は、前記多孔性フィルタ基材10の平均孔サイズ12未満である。

【0075】

図3は、多孔性フィルタ基材20、多孔性ウォッシュコート層22、および表面ウォッシュコート層24を備える多孔性ディーゼルフィルタ基材の孔数に対する孔サイズに関するグラフを示す。前記フィルタ基材は、約 $15 \mu\text{m}$ 程度の平均孔サイズを有することが分かる。前記ウォッシュコート層は、粒子間孔22 A(その範囲のナノメータの終端で)と、そのスケールのマイクロメータの終端に向かう粒子内孔22 Bで構成されたバイモダル分布を有する。また、本発明によってウォッシュコートで前記多孔性フィルタ基材をコーティングすることにより、ヘアフィルタ基材の孔分布が粒子間ウォッシュコート孔サイズ18の方向に移されることになるということが分かる(矢印参照)。

30

【0076】

次の実施例はただ図示の目的のみに提供される。実施例において、煤煙荷重背圧(「S L B P」)テストはE P 1850068に記載された装置と方法を使用する。すなわち、

【0077】

(i)液体炭素含有燃料を燃焼することによって、派生される微粒子状物質を発生させて収集するための装置において、前記装置はガス入口および出口を含み、前記ガス出口はこのガス出口から大気にガスを運搬するための導管に連結される容器内に内蔵されたノズルを含むガスバーナーと、前記ガス入口を通じて流れるガスの流量を検出するための手段、酸化ガスを前記ガス入口から前記容器、ガス出口および前記導管を介して大気へ流れるようにする手段、前記導管を流れるガスから微粒子状物質を収集するためのステーションおよび、前記ガス入口から検出されたガス流量に反応してガス流れ追加手段を制御するための手段を含み、したがって、前記ガス入口におけるガス流量は容器内で化学量論的な燃料燃焼を提供するための所望の流量に維持され、したがって微粒子状物質形成を促進させる。

40

50

(i i) 酸化ガス内に液体の炭素含有燃料を燃焼することによって、派生される微粒子状物質を発生させて収集するための方法において、前記方法は容器内で内蔵され、酸化ガスを容器に対するガス入口から容器に対するガス出口を介して大気へ流れるようにし、前記ガス出口に連結された導管を包含する燃料バーナーで酸化ガスの化学量論的な量で燃料を燃焼させるステップと、前記導管内に位置されたステーションで微粒子状物質を収集するステップと、前記ガス入口で酸化ガス流量を検出するステップおよび、所望の酸化ガス流量が前記ガス入口で維持されるように前記酸化ガス流量を制御するステップを含む。

【 0 0 7 8 】

前記フィルタは、導管を介して流れるガスから微粒子状物質を収集するための前記ステーション内に挿入される。まず、新しいフィルタが煤煙荷重フィルタを再生するために車両で通常的に使用される温度である 6 5 0 で前記フィルタ入口の温度を上昇するために低硫酸ディーゼル燃料 (1 0 p p m S) を使用してリーンバーン燃料ストリームで空気流量 8 0 k g / h r に予め準備される。前記予め準備されるステップの温度は前記スタート燃焼の温度以上が良く、テストされるフィルタが初めから清らかになることを保障する。前記ステーションの上流および下流に配置された圧力センサーは前記フィルタを横切る背圧をモニターする。経時による背圧は図 4 ~ 図 6 に図示されている。前記 S L B P テストは低硫酸ディーゼル燃料 (1 0 p p m S) を燃焼する 1 8 0 k g / h o u r の空気流量で 2 5 0 のフィルタ入口温度で実行される。

【 0 0 7 9 】

実施例 1 - C S F および S C R 触媒によってコーティングされたフィルタ背圧の比較

6 0 % の多孔率と 2 0 ~ 2 5 μ m の平均孔サイズを有する 3 つの通常的に利用可能なコーティングされていない 5 . 6 6 インチ x 6 インチ S i C ウォールフローフィルタが、アルミニウム基底の金属酸化物上に支持された貴金属を含む触媒化されたスタートフィルタ (C S F) 用触媒ウォッシュコートと、 C u / B e t a ゼオライトの選択的な触媒還元 (S C R) 触媒コーティングが各々コーティングされた。前記 C S F コーティングは、W O 9 9 / 4 7 2 6 0 に記載された方法によって得られる。すなわち、単一支持体をコーティングする前記方法は、(a) 支持体の上部に閉鎖手段を位置させるステップ、(b) 前記閉鎖手段内へ液体成分の予め定められた量を投与するステップ、ここで、(a) の次に (b) 、または (b) 次に (a) になることができ、(c) 圧力または真空を適用して前記液体成分を前記支持体の少なくとも 1 部分内に引いて前記支持体内の実質的に全ての量を保有するステップを含む。前記コーティングされた製品が乾燥され、焼成されて、その後、前記処理ステップは前記ウォールフローフィルタの他の端部から反復される。前記 S C R コーティングされたフィルタは排出したことに次いで、ウォッシュコート成分にそれをディップコーティングさせ、その次に乾燥および焼成するステップをする以前に超過されたウォッシュコートを除去するために、低い真空を適用させることによって得られる。前記方法は、表面コーティング (走査電子顕微鏡 (S E M) によって決定される) を発生させ、このような点から E P 1 6 6 3 4 5 8 に開示されている前記 S C R 触媒がフィルタ壁に「浸透」するコーティングされたフィルタと区別される。2 つの互いに異なる C S F ウォッシュコート荷重は、0 . 6 g / i n ³ および 1 . 2 g / i n ³ から得られた。前記 S C R コーティングされたフィルタは 1 . 1 g / i n ³ の荷重でウォッシュコーティングされた。

【 0 0 8 0 】

前記 3 つのコーティングされたフィルタは S L B P テストを使用してテストされ、第 4 のコーティングされていないフィルタが制御用として使用された。その結果は、図 4 に図示されており、図 4 からほとんど同一のウォッシュコート荷重における C S F コーティングは、前記 S C R コーティングされたフィルタと比較して相当に大きい背圧を有することが分かった。したがって、私たちは前記 C S F コーティングされたフィルタと S C R コーティングされたフィルタの間では固有のコーティング多孔率の差異があるという結論に至った。

【 0 0 8 1 】

実施例 2 - S C R 触媒コーティングされたフィルタの背圧比較

60%の多孔率と20~25 μ mの平均孔サイズを有して同一に市販されている5.6インチx7.5インチS i Cウォールフローフィルタは、C u / S S Z - 13ゼオライトおよびa n d C u / B e t aゼオライトS C Rの1.1g/in³にウォッシュコートされ、4.8~5 μ mの間であるが、遷移金属/ゼオライトから分離される同一粒子サイズのD90(粒子サイズを有するウォッシュコートで粒子の90%)を有する各触媒が実質的に同一の他の全ての特徴を有した。その製造方法は前記部分を排出することに次いでディップコーティングさせ、超過されたウォッシュコートを除去するために低い真空を適用させ、その後、前記部分は乾燥と焼成のステップを有する。S L B Pテストは加工された部分を比較するために行われた。

10

【0082】

その結果は図5に示し、前記図5から、C u / B e t aゼオライト触媒でコーティングされたフィルタは、C u / S S Z - 13ゼオライト触媒でコーティングされたフィルタより低い背圧率の増加を有する。前記2つのS C R触媒間の基本的な差異点はS S Z - 13ゼオライトは3.8x3.8オングストロームの孔のサイズを有し、B e t aゼオライト(根源:国際ゼオライト協会の構造委員会)の孔サイズは5.6~7.7オングストロームを有するとのことであるため、私たちは排気システムで背圧を調整することが可能であるという結論に至り、したがって、所望の背圧目的を達成するために適切な孔サイズを有すると同時に、N O_xの排気基準を満足させるモレキュラーシーブ基底のS C R触媒を選択することによって、設計上の選択の範囲を増加させる。

20

【0083】

実施例 3 - 車両テスト

実施例1に記載されたディップコーティング方法によって製造された58%の孔隙率と、23 μ mの公称平均孔サイズのC u / B e t aゼオライトS C R触媒でコーティングされたフィルタで、3.0リットル容量のS i Cフィルタが標準のディーゼル酸化触媒の後で2.0リットルE u r o 5に合う軽量ディーゼル車両の排気システムに挿入された。それに次いで、前記新しい(すなわち、経過されていない)触媒化されたフィルタを含む車両はM V E G - B駆動サイクル上で駆動され、その次に前記フィルタを予め準備するために3回連続的にM V E G - BサイクルのE U D C部分を経た。

【0084】

30

ヨーロッパで2000年度(E u r o 3排出基準)以後に、排出は新しいヨーロッパ式駆動サイクル(N E D C)上でテストされる。これは排出サンプリングを始める以前に40秒のウォーミングアップなしに、以前のE C E 15駆動サイクルプラス1のエキストラアーバン駆動サイクル(E U D C)の4回反復で構成される。前記変更された冷間機動テストは「M V E G - B」駆動サイクルにも言及される。全ての排出はg/kmに表示される。

【0085】

E u r o 5/6実装法は、旧式方法と新式方法を使用した結果から差異を考慮してP M質量排出限界を調整するU N / E C E粒子測定プログラム(P M P)によって発展された新しいP M質量排出測定方法を導入する。また、前記E u r o 5/6法は前記質量を基づき限界に追加して粒子数の排出限界(P M P方法)を導入する。P M Pプロトコルを使用する6x10¹¹km⁻¹の前記新しいE u r o 5/6粒子数の排出限界は、前記システムがM V E G - B駆動サイクルを満足させるかを決定するために前記システムをテストする以前にこのシステムを予め準備することを許容する。

40

【0086】

その後、反復された冷間M V E G - Bサイクルは、予め準備されたシステムを使用して駆動される。前記コーティングされたフィルタはコーティングされていないフィルタ用システムで制御部として交換される。その結果は、粒子数の排出(キロメートル当たり粒子数)を比較する図6で棒グラフに図示され、煤煙ケーキ(s o o t c a k e)を発展させて向上された集塵を提供することとして期待される予め準備するステップにも拘らず、

50

前記コーティングされていないフィルタは初期には $6 \times 10^{11} \text{ km}^{-1}$ の粒子数の排出限界に失敗した。しかし、反復された駆動サイクルに従い、前記粒子数はその排出基準内に一定に下った。これとは対照的に、前記コーティングフィルタは予め準備するステップの後による第1駆動サイクルからその排出標準範囲内にあるようになることが分かる。私たちは、このようなデータが次のような事項を意味すると解釈することができる。前記コーティングされたフィルタは、ディーゼル粒子集塵を向上させる煤煙ケーキを促進させ、したがって、より即刻的に粒子数を減少させるが、実施例2から分かるように、前記Cu/Betaゼオライトでコーティングされたフィルタは同一なウォッシュコート荷重（実施例1参照）でCu/SSZ-13ゼオライトSCR触媒またはCSFコーティングと比較してより低い背圧を提供する。したがって、前記表面Cu/Beta SCR触媒コーティングは集塵が発生する以前に、より高い孔隙率/平均孔サイズ上で煤煙層を有する要求条件を削除させる。したがって、本発明は、排出基準を満足させるための理想的な駆動サイクル条件の設定とは反対に、「現実世界」駆動条件で粒子数減少の利点を提供する。

10

【0087】

どのような誤解も避けるために、本願で引用される全ての従来技術文献のその全体内容は参照として本願に合体される。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】図1は、ディーゼル機関の排ガスで微粒子状物質(PM)のサイズ分布を示したグラフである。

20

【図2】図2Aおよび2Bは、本発明によるウォッシュコーティングされた多孔性フィルタ基材の3つの実施例の概略図である。

【図3】図3は、多孔性フィルタ基材、多孔性ウォッシュコート層、および多孔性表面のウォッシュコート層を含む多孔性フィルタ基材の孔サイズ分布に関連した水銀多孔度の概略的なグラフである。

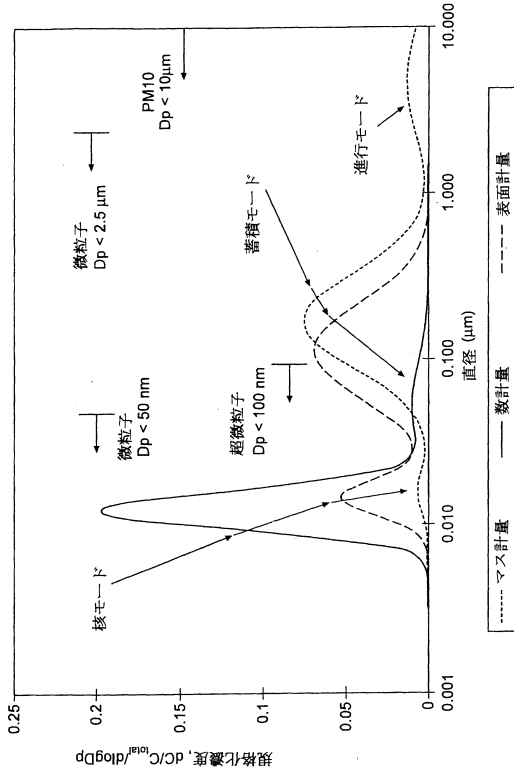
【図4】図4は、2つの互いに異なる酸化触媒ウォッシュコート荷重(g/in^3)でコーティングされた5.66インチ×6インチSiCウォールフローフィルタとベアフィルタ(本発明に従わない)を同一のウォッシュコート荷重でFe/Betaゼオライトの選択的な触媒還元(SCR)触媒(本発明に従う)として煤煙荷重に対する背圧を比較する煤煙荷重背圧の結果を示すグラフである。

30

【図5】図5は、Cu/SSZ-13ゼオライト(小さい孔のゼオライト)触媒とFe/Betaゼオライト(大きい孔のゼオライト)触媒に対する同一の煤煙荷重の背圧においてその背圧を比較するグラフである。

【図6】図6は、ベアフィルタを含む同一のシステムを有し、 $6 \times 10^{11} \text{ km}^{-1}$ (UN/ECE粒子測定プログラム(PMP))のEuro 5/6粒子数の排出限界を満足させるためのFe/BetaゼオライトSCR触媒でコーティングされた $2.3 \mu\text{m}$ の公称平均孔サイズで3.0リットルSiCフィルタに次いで標準のディーゼル酸化触媒が適用された2.0リットルEuro 5を満足させる軽量ディーゼル車両から粒子数排出(キロメートル当たり粒子数)を比較する棒グラフである。

【 図 1 】



【 図 2 A 】

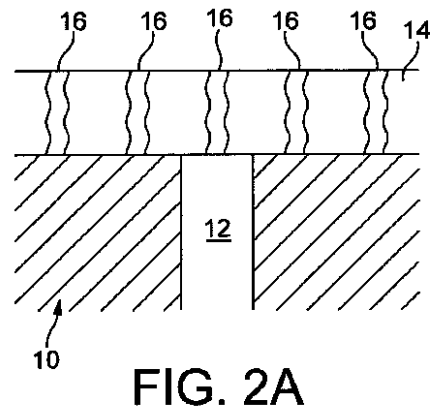


FIG. 2A

【 図 2 B 】

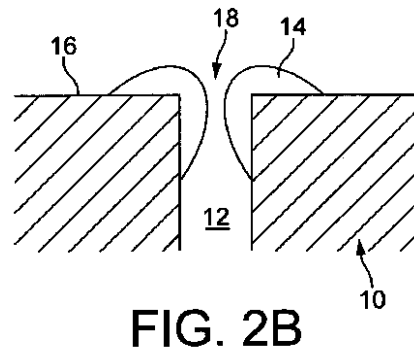
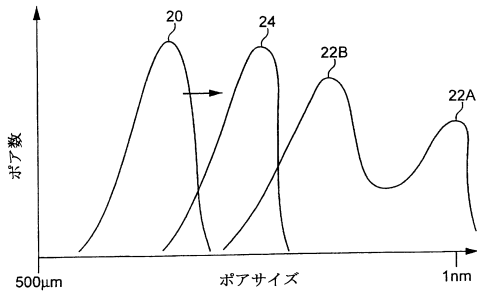
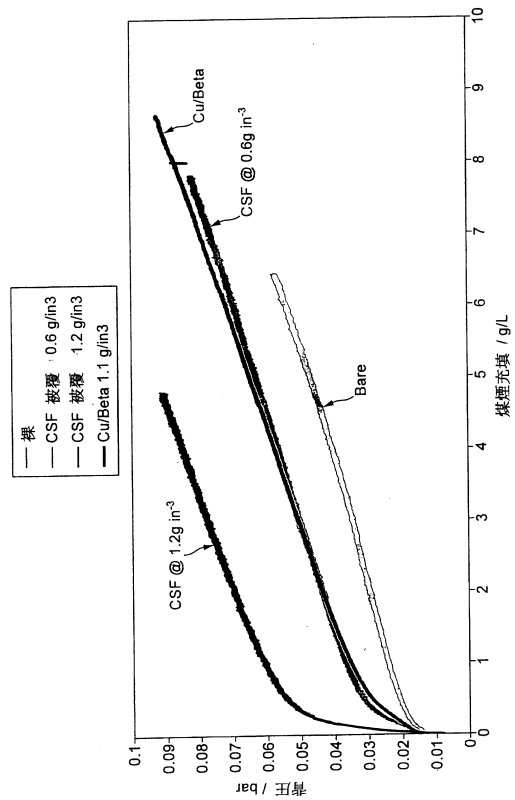


FIG. 2B

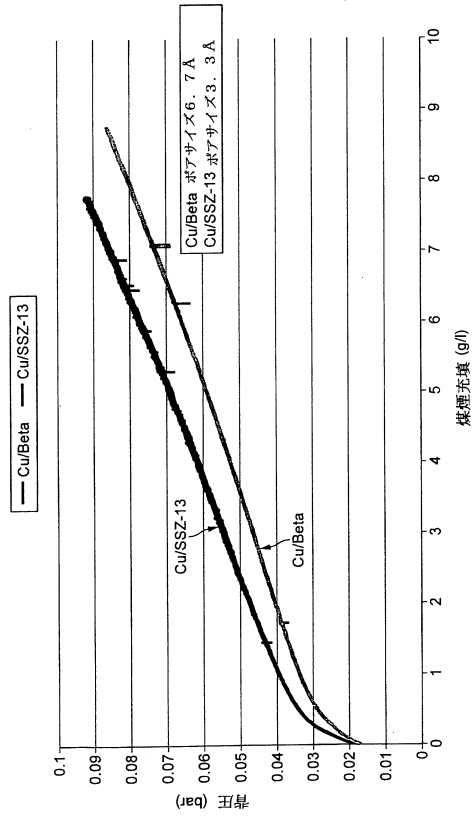
【 図 3 】



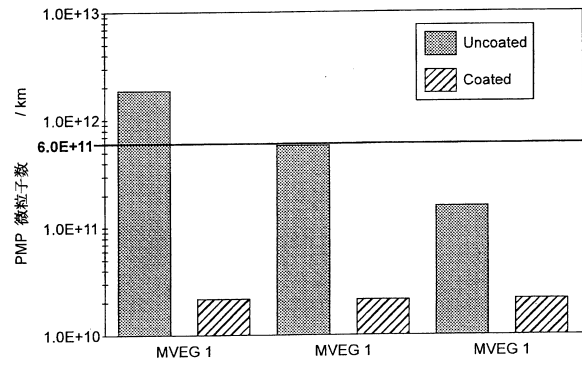
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
F 0 1 N	3/08	(2006.01)	F 0 1 N	3/10	A
F 0 1 N	3/022	(2006.01)	F 0 1 N	3/08	B
F 0 1 N	3/035	(2006.01)	F 0 1 N	3/022	C
B 0 1 D	46/00	(2006.01)	F 0 1 N	3/035	A
B 0 1 D	39/20	(2006.01)	B 0 1 D	46/00	3 0 2
			B 0 1 D	39/20	D

- (72)発明者 ロバート、プリスリー
イギリス国ダックスフォード、イックルトン、ロード、4
- (72)発明者 ガイ、リチャード、チャンドラー
イギリス国ケンブリッジシャー、リトル、エバースデン、ハールトン、ロード、48
- (72)発明者 アンドリュー、フランシス、チフェイ
イギリス国ハートフォードシャー、ウェア、スプリング、ビュー、ロード、8
- (72)発明者 キース、アンソニー、フラナガン
イギリス国ケンブリッジシャー、ケンブリッジ、グレンミア、クローズ、47
- (72)発明者 デイビッド、グリーンウェル
イギリス国ローワー、キャンボーン、ウールスウェイト、レーン、20
- (72)発明者 クリストファー、モーガン
イギリス国ロイストン、チェリー、ドライブ、1

審査官 松本 瞳

- (56)参考文献 特表2007-501353(JP,A)
国際公開第2008/106518(WO,A1)
特開2008-272664(JP,A)
特開平09-220423(JP,A)
国際公開第2002/026351(WO,A1)
特表2002-519186(JP,A)
特開2003-284923(JP,A)
特開2010-082615(JP,A)
米国特許出願公開第2009/0247396(US,A1)
特開2005-021818(JP,A)
特開平04-358541(JP,A)
国際公開第2008/136232(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 3 / 7 3
5 3 / 8 6 - 5 3 / 9 0
5 3 / 9 4 , 5 3 / 9 6
4 6 / 0 0 - 4 6 / 5 4
3 9 / 0 0 - 4 1 / 0 4
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4
F 0 1 N 3 / 0 0 - 3 / 3 8
9 / 0 0