

(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2016-530070

(P2016-530070A)

(43) 公表日 平成28年9月29日 (2016.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 39/20 (2006.01)</b>	B O 1 D 39/20 D	3 G O 9 1
<b>F O 1 N 3/035 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/035 A	3 G 1 9 0
<b>F O 1 N 3/022 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/022 C	4 D O 1 9
<b>F O 1 N 3/025 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/025 1 O 1	4 D 1 4 8
<b>F O 1 N 3/08 (2006.01)</b>	F O 1 N 3/08 B	4 G 1 6 9
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-517050 (P2016-517050)  
 (86) (22) 出願日 平成26年5月30日 (2014.5.30)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年1月21日 (2016.1.21)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/040290  
 (87) 国際公開番号 W02014/194229  
 (87) 国際公開日 平成26年12月4日 (2014.12.4)  
 (31) 優先権主張番号 61/829,286  
 (32) 優先日 平成25年5月31日 (2013.5.31)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590004718  
 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミ  
 テッド、カンパニー  
 JOHNSON MATTHEY PUB  
 LIC LIMITED COMPANY  
 イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリ  
 ート、25、フィフス、フロア  
 (74) 代理人 110002077  
 園田・小林特許業務法人  
 (72) 発明者 チェン、ハイーイン  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア 194  
 28、コンショホッケン、アーデン  
 ロード 320

最終頁に続く

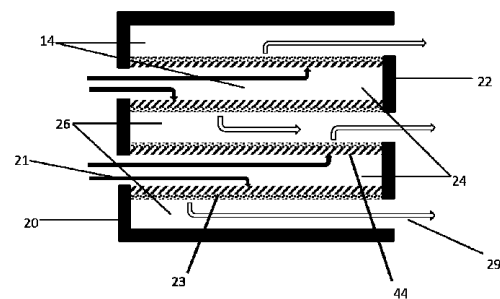
(54) 【発明の名称】 排ガスを処理するための触媒化フィルタ

## (57) 【要約】

低背圧で運転する間に排ガスからスラットを除去することが可能なディーゼルパーティキュレートフィルタが提供され、フィルタは、(a) 平均細孔サイズ、入口側 (30)、出口側 (32)、及び、入口側と出口側との間に多孔質内装材を有する、ウォールフロー型フィルタ基材 (23) ; 並びに (b) 基材の入口側からコートされる触媒組成物 (44) であって、 $d_{50}$  粒子サイズ分布を有する、触媒組成物、を含み、 $d_{50}$  粒子サイズ分布は 4.9 で割られた平均細孔サイズより小さく、出口側は本質的に触媒コーティングを含まない。

【選択図】 図 1 B

Figure 1B



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

a．平均細孔サイズ、入口側、出口側、及び、入口側と出口側との間の多孔質内装材を有する、ウォールフロー型フィルタ基材；並びに

b．基材の出口側からコートされる触媒組成物であって、 $d_{50}$  粒子サイズ分布を有する、触媒組成物

を含むディーゼルパティキュレートフィルタであって、

前記  $d_{50}$  粒子サイズ分布が 4．9 で割られた平均細孔サイズより小さく、該入口側が触媒コーティングを実質的に含まない、ディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 2】

平均細孔サイズが少なくとも約 10  $\mu\text{m}$  である、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 3】

平均細孔サイズが少なくとも約 15  $\mu\text{m}$  である、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 4】

ウォールフロー型フィルタ基材が少なくとも約 45 パーセントの空隙率をさらに含む、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 5】

ウォールフロー型フィルタ基材が少なくとも約 55 パーセントの空隙率をさらに含む、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 6】

ウォールフロー型フィルタ基材が少なくとも約 65 パーセントの空隙率をさらに含む、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 7】

前記  $d_{50}$  粒子サイズ分布が多くとも約 2．5 ミクロンである、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 8】

前記  $d_{50}$  粒子サイズ分布が多くとも約 2 ミクロンである、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 9】

前記  $d_{50}$  粒子サイズ分布が約 1 から約 2 ミクロンである、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 10】

多孔質内装材が実質的に触媒コーティングを含まない、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 11】

触媒組成物が約 0．5 - 3．0  $\text{g/in}^3$  の量で存在する、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 12】

触媒組成物が約 0．9 - 1．8  $\text{g/in}^3$  の量で存在する、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 13】

触媒組成物が単層として存在する、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 14】

フィルタの出口側からコートされる付加的な触媒層をさらに含む、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

## 【請求項 15】

触媒コーティング層が選択的還元触媒を含む、請求項 1 に記載のディーゼルパティキュ

10

20

30

40

50

レートフィルタ。

【請求項 16】

前記選択的還元触媒が、小孔モレキュラーシーブ上及び／又は内に、Cu又はFeを含む、請求項15に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項 17】

触媒コーティング層がアンモニアスリップ触媒を含む、請求項1に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ。

【請求項 18】

リーンバーン排ガスを処理するためのシステムであって：

- a．請求項1に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ；並びに
- b．ディーゼルパティキュレートフィルタと流体連通する少なくとも一つの排気システムの部品であって、ディーゼルパティキュレートフィルタの上流に配設されるNO<sub>2</sub>源、ディーゼルパティキュレートフィルタの上流に配設される還元剤源、AMOX触媒、NO<sub>x</sub>トラップ、NO<sub>x</sub>吸収剤触媒、ディーゼル酸化触媒、及びSCR触媒からなる群から選択される、排気システムの部品を含む、システム。

10

【請求項 19】

リーンバーン排ガス中のスートを低減するための方法であって：

- a．スートを運びかつ任意選択的にNO<sub>x</sub>を含む排ガス流を、請求項1に記載のディーゼルパティキュレートフィルタに接触させる工程；
- b．排ガスがディーゼルパティキュレートフィルタを通過することを可能としながら、ディーゼルパティキュレートフィルタ上及び／又は内で少なくとも一部のスートを捕捉する工程；並びに
- c．捕捉されたスートを周期的及び／又は連続的に燃焼し、フィルタを再生する工程を含む、方法。

20

【請求項 20】

- a．フィルタの入口側からコートされたSCR触媒に排ガスを接触させ、排ガス中のNO<sub>x</sub>の濃度を低減する工程
- をさらに含む、請求項19に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃焼排ガスを処理するための物品に関する。特に、本発明は、リーンバーン燃焼排ガスからスート及び他の望ましくない成分を削減するための触媒でコートされるパティキュレートフィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

大抵の燃焼排気ガスの最も大きな部分は、比較的無害な窒素(N<sub>2</sub>)、水蒸気(H<sub>2</sub>O)、及び二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)を含有するが、該排気ガスは、比較的わずかな部分で、不完全燃焼からの一酸化炭素(CO)、未燃焼の燃料からの炭化水素(HC)、過度の燃焼温度からの窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、及びパティキュレートマター(大部分はスート)のような有害及び／又は有毒な物質も含有する。大気中に放出される排ガスの環境影響を軽減するために、これらの望ましくない成分の量を、別の有害又は有毒な物質を生じないプロセスにより、除去又は削減することが望ましい。

40

【0003】

ディーゼルエンジンのような特定のリーンバーンエンジンは、相当量のスート及び他のパティキュレートマターと共に排ガスを生ずる傾向にある。スートを含む排ガスを、ウォールフロー型フィルタのようなディーゼルパティキュレートフィルタ(DFP)に通すことにより、スートの排出は是正され得る。

【0004】

50

排気システムに必要な空間の量を減らすために、個々の排気成分が一以上の機能を発揮するように設計することは、多くの場合望ましい。例えば、ウォールフロー型フィルタ基材に触媒コーティングを塗布することは、一つの基材が二つの機能を果たすことを可能とすることにより、排気処理システムの全体のサイズを削減するのに役立つ。しかしながら、運転可能な量の触媒でフィルタをコーティングすることは、フィルタの全体の背圧を望ましくなく上昇させ得、それが今度は、エンジン性能及び燃費を低減させる。これは、ゼオライトの活性を高める遷移金属を含む選択的触媒的還元 ( S C R ) 触媒のような、高性能触媒ウォッシュコートに特にあてはまる。

【 0 0 0 5 】

適切に高い触媒量及び適切に低い背圧を有するウォッシュコートされた D P F を調製しようとする多くの試みがなされてきた。しかしながら、有効な量の S C R 触媒でコートされたときに相対的に低い背圧を生ずる D F P の必要性は残ったままである。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 6 】

出願人は、触媒ウォッシュコートでフィルタを入口側のみからコートすることにより、ウォールフロー型フィルタの全体の背圧が低減し得ることを驚くべきことに発見した、ただし、ウォッシュコートは、フィルタの平均細孔サイズに対して小さい触媒粒子を含む。特に、小粒子ウォッシュコートでフィルタの入口側のみからコートすることは、フィルタの入口側からのみ塗布される対応量の同じ触媒コーティングを有する同一のフィルタ又はフィルタの入口側と出口側の両方から均等に塗布される対応量の同一の触媒コーティングを有する同一のフィルタと比べ、フィルタの全体のスートが担持した背圧を予想外に低減する。同じフィルタの入口側にのみ塗布される大粒子ウォッシュコートが、同等の有益性を生じず、実際には、より高い背圧という結果になるため、この結果も驚くべきことである。

【 0 0 0 7 】

したがって、( a ) 平均細孔サイズ、入口側、出口側、及び、入口側と出口側との間の多孔質内装材を有する、ウォールフロー型フィルタ基材；並びに、( b ) 基材の入口側からコートされる触媒組成物であって、 $d_{50}$  粒子サイズ分布を有する、触媒組成物、を含むディーゼルパティキュレートフィルタが提供され、前記  $d_{50}$  粒子サイズ分布が、 $4.9 \pm 0.1$  で割られた平均細孔サイズより小さく、出口側は触媒コーティングを実質的に有さない。

【 0 0 0 8 】

本発明の別の態様では、( a ) 本明細書に記載のディーゼルパティキュレートフィルタ；及び ( b ) ディーゼルパティキュレートフィルタと流体連通する少なくとも一つの排気システムの部品であって、ディーゼルパティキュレートフィルタの上流に配設される  $\text{NO}_2$  源、ディーゼルパティキュレートフィルタの上流に配設される還元剤源、A M O X 触媒、 $\text{NO}_x$  トラップ、 $\text{NO}_x$  吸収剤触媒、ディーゼル酸化触媒、及び S C R 触媒からなる群から選択される、排気システムの部品、を含むリーン燃焼排ガスを処理するためのシステムが提供される。

【 0 0 0 9 】

本発明のさらに別の態様では、( a ) スートを運び、 $\text{NO}_x$  を含んでいてもよい排ガス流と本明細書に記載のディーゼルパティキュレートフィルタとを接触させる工程；( b ) 排ガスがディーゼルパティキュレートフィルタを通過することを可能としつつ、ディーゼルパティキュレートフィルタ上及び / 又は内で少なくとも一部のスートを捕捉する工程；( c ) 捕捉されたスートを周期的及び / 又は連続的に燃やし、フィルタを再生する工程；及び任意選択的に ( d ) 排ガスをフィルタの外側からコートされた S C R 触媒に接触させ、排ガス中の  $\text{NO}_x$  の濃度を低減する工程、を含むリーン燃焼排ガス中のスートを低減するための方法が提供される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 0 】

【図 1 A】ディーゼルパティキュレートフィルタである。

【図 1 B】ディーゼルパティキュレートフィルタの断面図である。

【図 2 A】ディーゼルパティキュレートフィルタの薄い多孔質壁の線図である。

【図 2 B】本発明の一実施態様による触媒コーティングを有するディーゼルパティキュレートフィルタの薄い多孔質壁の線図である。

【図 3】本発明の一実施態様による触媒コーティングを有するディーゼルパティキュレートフィルタの断面図である。

【図 4】本発明の一実施例及び比較データの、スートロード背圧曲線を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

【0011】

本発明は、部分的に、環境大気質を改善するための、特にディーゼル及び他のリーンバーンエンジンにより生じる排ガス排出を改善するための触媒フィルタに向けられる。排ガス排出は、 $\text{NO}_x$  及び  $\text{NH}_3$  のような、一又は複数のガス成分を低減すること、及びリーン排ガス中のパティキュレート濃度を低減することにより、少なくとも部分的に改善される。したがって、好ましい触媒フィルタは、ディーゼルパティキュレートフィルタ (DFP) のような、多孔質基材を含み、それは多孔質基材を通過する排ガス流からパティキュレートを機械的に除去すること、及び排ガス中の望ましくないガス成分を除去するために有用な触媒組成を支持することの両方を果たす。

【0012】

20

ある実施態様では、フィルタは、特定の平均細孔サイズ、入口側、出口側、入口側と出口側との間の多孔質内装材、及び、基材の入口側だけからコートされる  $d_{50}$  粒子サイズ分布を有する触媒組成物を有するウォールフロー型フィルタであり、 $d_{50}$  粒子サイズ分布が、4.8、4.9又は5.0で割られた平均細孔サイズよりも小さく、出口側は触媒コーティングを実質的に含まない。

【0013】

好ましいフィルタ基材はディーゼルパティキュレートフィルタを含み、可動式用途における使用のために好ましいディーゼルパティキュレートフィルタは、ウォールフロー型セラミックモノリスのような、ウォールフロー型フィルタを含む。他のフィルタ基材は、金属若しくはセラミックの発泡体又は繊維質のフィルタのような、フロースルーフィルタを含む。コーディエライトに加え、シリコンカーバイド、セラミック、多孔質基材のために用いられ得る他の材料は、アルミナシリカ、アルミニウムナイトライド、シリコンナイトライド、アルミニウムチタネート、 $\alpha$ -アルミナ、ムライト、ボルサイト、ジルコン、ジルコニア、スピネル、ホウ化物、長石、チタニア、溶融シリカ、ホウ化物、セラミック繊維組成物、これらのいずれかの混合物、又はこれらの二又はそれ以上のセグメントを含む組成物、を含むがこれらに限定されない。特に好ましい基材は、コーディエライト、シリコンカーバイド、及びアルミニウムチタネート (AT) を含み、ATは主に結晶相である。

30

【0014】

図 1 A に目を向けると、本発明の一実施態様によるウォールフロー型フィルタ基材 10 が示される。ウォールフロー型フィルタは、前部 20 及び後部 22 を有し、前部 20 は濾過の前に排ガス 21 を受け入れるように設計され、後部 22 は洗浄された排ガス 29 がフィルタ 10 から出るように設計される。

40

【0015】

図 1 B では、ウォールフロー型フィルタの一部の断面図が示される。ウォールフロー型フィルタ基材は、触媒ウォッシュコート 44 で入口側からコートされる薄い多孔質壁 23 により区切られる、多数の正方形平行チャンネル 14 を有する。チャンネル 14 は、基材の前部 20 から基材の後部 22 へ、軸方向に延びる。チャンネル 14 は、一端のみが開いている。チャンネルの反対側の端は、塞がれている。塞がれた端は、前部と後部の間にチェッカーボードパターン 12 で、交互に配置され、それにより排ガス 21 が基材の前部に開

50

口するチャンネル 24 に入り、薄い多孔質壁 23 を通過し、基材の後部に開口するチャンネル 26 に入り、その後、基材から出る。壁 23 は、通気性のために十分な、空隙率及び細孔サイズを有するが、特に本明細書に記載される触媒組成物と組み合わせるときに、スートを含むパティキュレートマターの大部分を捕捉するのに効果的である。すなわち、排ガスがフィルタを通過するに伴い、排ガスにより運ばれるパティキュレートマターが薄い多孔質壁により捕捉されるようになり、そのため、パティキュレートフリーな排ガスがフィルタを出ることを可能にする。パティキュレートは、フィルタが再生されるまで、フィルタ上に蓄積する。

#### 【0016】

チャンネルの断面形状は、特に限定されず、例えば、正方形、円形、楕円形、長方形、三角形、六角形などであり得る。ディーゼルエンジンのためのウォールフロー型フィルタ基材は、約 100 - 800 cpsi (平方インチあたりのチャンネル) を典型的に含み、例えば、約 100 から約 400 cpsi、約 200 から約 300 cpsi、又は約 500 から約 600 cpsi である。ある実施態様では、壁は、約 0.1 から約 1.5 mm の平均壁厚を有し、例えば、約 0.15 から約 0.25 mm、約 0.25 から約 0.35 mm、又は約 0.25 から約 0.50 mm である。

#### 【0017】

図 2A 及び 2B に目を向けると、多孔質壁 23 は、壁を通る排ガス流 34 の典型的な方向に対して、入口側 30 及び出口側 32 を有する。入口側 30 は、基材の前部に開口するチャンネル 24 に露出される入口表面 40 を有し、出口側 32 は、基材の後部に開口するチャンネル 26 に露出される出口表面 42 を有する。フィルタは、出口表面 42 及び入口表面 40 から等距離にある中心 50 も有する。ここで用いられるように、薄い多孔質壁に関する「入口側(inlet side)」30 という用語は、入口表面 40 及び入口表面 40 と出口表面 42 の間の距離の約 10 パーセント以下、より好ましくは、約 10、約 5、又は約 1 パーセントまでの深さである入口表面 40 から壁 23 の部分を意味する。薄い多孔質壁に関する「出口側(outlet side)」32 という用語は、出口表面 42 及び出口表面 42 と入口表面 40 の間の距離の約 10 パーセント以下、より好ましくは、約 10、約 5、又は約 1 パーセントまでの深さである出口表面 42 から壁 23 の部分を意味する。多孔質壁は、入口側 30 及び出口側 32 の間にある内装材部も有する。ある実施態様では、内装材の厚さは、全壁厚の約 80 パーセント、より好ましくは約 90 パーセントである。触媒コーティングはフィルタ基材の入口側から適用され、触媒コーティング勾配 44 を、出口側内、内装材内、及び / 又は入口表面上に、最も高い濃度が入口表面に向かうように形成する。

#### 【0018】

図 3 は、本発明の一実施態様による触媒が担持されたフィルタの断面図を示す。ここで、排ガス流は、入口チャンネル 24 から、触媒コーティング 44 を通り、出口チャンネル 26 に入る、方向 21 であることが分かり得る。

#### 【0019】

フィルタの空隙率及び平均細孔サイズの有用な範囲は特に限定されないが、触媒コーティングの粒子サイズと互いに関係し、又は触媒コーティングの粒子サイズを決定するために用いられる。ここに記載されるように、フィルタ基材の空隙率及び平均細孔サイズは、ありのままのフィルタ (例えば、触媒コーティング無しに) に基づいて決定される。一般に、基材の空隙率は、少なくとも約 40 %、より好ましくは少なくとも約 50 %、例えば、約 50 から約 80 %、約 50 から約 70 パーセント、又は約 55 から約 65 パーセントである。空隙率は、水銀ポロシメトリーを含む、任意の許容される手法によって決定され得る。一般に、基材の平均細孔サイズは、約 8 から約 40  $\mu\text{m}$ 、例えば、約 8 から約 12  $\mu\text{m}$ 、約 12 から約 20  $\mu\text{m}$ 、又は約 15 から約 25  $\mu\text{m}$  である。ある実施態様では、少なくとも 50 %、より好ましくは少なくとも 75 % の孔が、全細孔容積及び / 又は全細孔数に基づくこれらの範囲内である。平均細孔サイズは、水銀ポロシメトリーを含む、任意の許容される手法によって決定され得る。ある実施態様では、フィルタ基材は、約 12 から約 15  $\mu\text{m}$  の平均細孔サイズ及び約 50 から約 55 % の空隙率を有する。好ましい実施

態様では、フィルタ基材は、約 18 から約 20  $\mu\text{m}$  の平均細孔サイズ及び約 55 から約 65 % の空隙率を有する。これらの範囲は、約 3.75 から約 5 ミクロンの  $d_{50}$  粒子分布である好ましい触媒組成物に対応する。

#### 【0020】

ある実施態様では、ウォールフロー基材は、高効率フィルタである。効率は、ウォールフロー基材を通過する際に未処理排ガスから除去される、特定のサイズを有するパティキュレートマターの重量パーセントにより、決定される。したがって、効率は、スート及び他の類似するサイズのパティキュレート並びに典型的に従来型のディーゼル排ガス中に見出されるパティキュレート濃度と関係がある。ディーゼル排気中のパティキュレートは、0.05 ミクロンから 2.5 ミクロンまでのサイズにおける範囲に及び得る。ゆえに、効率はこの範囲に基づく。本発明と共に使用されるウォールフロー型フィルタは、好ましくは、少なくとも 70 %、少なくとも約 75 %、少なくとも約 80 %、又は、少なくとも約 90 % という、効率を有する。特定の実施形態では、効率は、好ましくは、約 75 から約 99 % まで、約 75 から約 90 % まで、約 80 から約 90 % まで、又は、約 85 から約 95 % までであろう。

10

20

30

40

50

#### 【0021】

細孔相互連結性は、基材の全空隙体積のパーセンテージとして測定されるものであり、孔、空隙、及び/又はチャンネルが結合され、多孔質基材を通る連通路、すなわち入口面から出口面まで、を形成するかの尺度となる。細孔相互連結性の対照は、閉孔体積の合計及び基材表面に一つだけの流路を有する孔の体積である。好ましくは、多孔質基材は、少なくとも約 30 %、より好ましくは、少なくとも 40 % の細孔相互連結性体積を有する。

#### 【0022】

ある実施態様では、ウォールフロー型フィルタ基材は、押出触媒体である。押出触媒体は、非触媒基材から区別できる。なぜなら、前者が基材の多孔質壁の部分として触媒組成物を含み、その一方で、後者は、その多孔質壁に適用される触媒コーティングを任意選択的に有する不活性基材を含むからである。そのため、ある実施態様では、フィルタ基材の薄い多孔質壁は、一又は複数の触媒を含むが、触媒コーティングを含まない。ある実施態様では、フィルタ基材の薄い多孔質壁は、触媒コーティングを除いて触媒を含まない。ある実施態様では、不活性基材が、それらの構造的及び性能特性及びそれらの多様性のために、好まれる。

#### 【0023】

非常に一般的に、触媒源を含む押出成形体の製造は、触媒材料、結合剤、任意選択的に有機粘性強化剤を、均一なペーストにブレンドし、その後、結合剤/マトリックス組成物、又はその前駆体、及び任意の一又は複数の安定化セリカ、及び無機繊維へ添加することを含む。ブレンドは、混合又は混練装置、又は押出形成装置にて圧縮される。混合物は、濡れ性を高め、それによって均一なバッチを生産する加工助剤として、結合剤、孔形成剤、可塑剤、界面活性剤、潤滑剤、分散剤のような有機性助剤を有する。得られた可塑性材料は、その後、特に押出プレス又は押出金型を含む押出機を用いて鑄造され、得られた鑄造物は、乾燥及び焼成される。有機助剤は押出成形体の焼成段階で「焼失」する。

#### 【0024】

本発明のウォールフロー型フィルタ基材は、フィルタの入口側、好ましくは入口だけから、及び好ましくはコーティングとして、担持される触媒組成物を含有する。疑義を避けるため、フィルタの入口側の触媒組成物は、触媒組成物の少なくとも 90 重量パーセントが、フィルタの入口側及び内装部にあることを意味する。ある実施態様では、触媒組成物の少なくとも 95 重量パーセントが、フィルタの出口側及び内装部にある。好ましくは、本質的に全ての触媒組成物は、フィルタの出口側及び内装部にある。

#### 【0025】

好ましくは、触媒組成物は、フィルタの入口表面とフィルタの出口側の間に濃度勾配を形成し、濃度は入口表面に向かって最大となる。ある実施態様では、触媒組成物の少なくとも 50、75、90、95、又は 99 重量パーセントは、入口表面とフィルタ壁の中心

の間である。

【0026】

ウォールフロー型フィルタ基材は、触媒コーティングを実質的に含まない出口側を好ましくは有する。フィルタ上の特定の区域に関する「実質的に含まない(substantially free)」という用語は、触媒コーティングを含まない、又は触媒コーティングが存在する場合、コートされていないフィルタ又はこのようなコーティングの無いフィルタに対して、典型的な運転条件の間に生ずる中間のストのロードにおいて、フィルタの全体で背圧を5%より大きく上昇しないようにローディングが十分低いことを意味する。例えば、実質的に触媒を含まない入口側を有するフィルタは、 $0.1 \text{ g/in}^3$  未満、より好ましくは  $0.05 \text{ g/in}^3$  未満、さらにより好ましくは  $0.01 \text{ g/in}^3$  未満、の入口側コーティング含み得る。ある実施態様では、フィルタの入口側は実質的に触媒コーティングを含まない、入口側上の触媒コーティングの全量が、フィルタ上の全触媒コーティングの約5重量パーセント未満、より好ましくは約1重量パーセント未満、さらにより好ましくは約0.1重量パーセント未満であり、フィルタの出口側上の触媒コーティングの、約5重量パーセント未満、より好ましくは約1重量パーセント未満、さらにより好ましくは約0.1重量パーセント未満である。疑義を避けるため、ここで参照される触媒コーティングは、基材の部分形成する触媒材料(例えば、押出触媒体)を含まない。

10

【0027】

いくつかの実施態様では、ウォールフロー型フィルタ基材は、実質的に触媒コーティングを含まない内装材を有する。例えば、実質的に触媒を含まない内装材を有するフィルタは、 $0.2 \text{ g/in}^3$  未満、より好ましくは  $0.05 \text{ g/in}^3$  未満の内装材コーティングを含み得る。触媒コーティングがフィルタの内装壁上に存在する一実施態様では、触媒コーティングの全量が、フィルタ上の全触媒コーティングの約5重量パーセント未満、より好ましくは約1重量パーセント未満、さらにより好ましくは約0.1重量パーセント未満であり、かつ、フィルタの出口側上の全触媒コーティングの、好ましくは約5重量パーセント未満、より好ましくは約1重量パーセント未満、さらにより好ましくは約0.1重量パーセント未満である。疑義を避けるため、ここで参照される触媒コーティングは、基材の部分形成する触媒材料(例えば、押出触媒体)を含まない。

20

【0028】

ここに参照される触媒コーティングは、非触媒膜、又は、加工助剤(例えば、触媒コーティングのフィルタ壁への接着性を改良する)、不動態化層、としてフィルタに適用され得、フィルタ壁を補強、強化、安定化する、他の非触媒薄層コーティングを含まない。好ましくは、非触媒層は、もし存在するならば、フィルタの背圧に著しく影響しない厚さ及び/又は担持量を有し、例えば、非触媒コーティングの無い同様のフィルタ基材と比較して、背圧を約5%より大きく上昇又は低下させない。そのため、ある実施態様では、フィルタ基材は、触媒コーティング(例えば、不動態化基材に適用される触媒コーティング)に加え、非触媒層を含む。他の実施態様では、フィルタ基材は触媒コーティングを含むが、非触媒コーティング(例えば、不動態化されていない基材に適用される触媒コーティング)は含まない。

30

【0029】

ある実施態様では、フィルタの入口側から担持される触媒組成物は、単一の層又は区域として配置される。他の実施態様では、フィルタの入口側上の触媒組成物は、二又はそれ以上の層又は区域として配置され、各層又は区域は、同一又は異なる触媒組成物を含む。二又はそれ以上の層を含む触媒組成物の実施態様については、 $d_{50}$  粒子サイズ分布は全体として触媒組成物に基づく。

40

【0030】

ある好ましい実施態様では、触媒コーティングは、基材の出口側上に、連続する第一の触媒層及び第二の触媒層を含む。ここで用いられるように、層に関する「連続する(secutive)」という用語は、各層がそれぞれの隣接する層(一又は複数)と接触し、層が全体として、基材上に積み重なって配置されていることを意味する。ここで用いられるよう

50



に、「第一の層(first layer)」及び「第二の層(second layer)」という用語は、触媒物品を通して流れる、通過する及び／又は超える排ガスの通常方向に関して、触媒物品内の触媒層の相対的な位置を記述するために用いられる。通常の排ガス流の条件下では、排ガスは、第二の層に接触する前に第一の層と接触する。ある実施態様では、第一の層は、不活性な基材に最下の層として適用され、第二の層は、第二の層上に適用される、最上層である。

#### 【0031】

触媒組成物は、フィルタの平均細孔サイズに対して小さい粒子サイズを好ましくは有する。好ましくは、触媒組成物は、4.9で割られた平均細孔サイズより小さい $d_{50}$ 粒子サイズ分布を有する。「 $d_{50}$ 粒子サイズ分布( $d_{50}$  particle size distribution)」という用語は、メディアン径又は粒子サイズ分布の中央値を意味する。それは、累積分布内の50%における粒径の値である。ここで用いられるように、「粒子サイズ分布(particle size distribution)」という用語は、試料内の全てのサイズの総数のパーセンテージとしてあるサイズ範囲に分類される。粒子の数を意味する。

10

#### 【0032】

ある実施態様において、触媒組成物の粒子サイズ分布は、触媒的に活性な成分の粒子サイズに基づいて測定される。他の実施態様では、触媒組成物の粒度は、触媒組成物全体に基づいて測定される。ある実施態様では、触媒組成物は、ウォッシュコートの部分であり、別の実施態様では、触媒組成物は、ウォッシュコート(すなわち他の非触媒成分を含む)又は触媒コーティングである。すなわち、粒子サイズ分布の測定は、コーティング内の触媒粒子に限られないが、その代わりに、結合剤、レオロジー調整剤などのコーティング内の全粒子を含む。ある実施態様では、分布における粒子は、触媒粒子の少なくとも50%、より好ましくは少なくとも75%(数及び／又は重量)を含む。

20

#### 【0033】

粒子サイズ分布は、任意の従来手段で測定され得る。ある実施態様では、触媒コーティングは、約1.0から約2.0  $\mu\text{m}$ のような、約0.1から約5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは約0.5から約3  $\mu\text{m}$ 、の $d_{50}$ 粒子サイズ分布を有する。好ましくは、フィルタ基材は相対的に大きい平均細孔サイズ(例えば、約10  $\mu\text{m}$ より大きい)を有し、触媒コーティングは相対的に小さい $d_{50}$ 粒子サイズ分布(例えば、約3  $\mu\text{m}$ より大きい)を有する。ある実施態様では、フィルタは、約12から約15  $\mu\text{m}$ 又は約17から約21  $\mu\text{m}$ のような、約10から約25  $\mu\text{m}$ の平均細孔サイズ、約55から約70%の空隙率、を有し、及び触媒コーティングが、約0.5から約2.0  $\mu\text{m}$ の $d_{50}$ 粒子サイズ分布を有する。

30

#### 【0034】

本発明のための触媒コーティングは、例えば、約0.2  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$ 、又は0.7  $\mu\text{m}$ である、約0.1から1.0  $\mu\text{m}$ 未満の $d_{10}$ 粒子サイズ分布を有する。本発明のための触媒コーティングは、例えば、約4  $\mu\text{m}$ 、3  $\mu\text{m}$ 、又は2  $\mu\text{m}$ である、約8  $\mu\text{m}$ 未満、好ましくは約5  $\mu\text{m}$ 未満の $d_{90}$ 粒子サイズ分布を有する。ここで用いられる、「 $d_{10}$ 粒子サイズ分布( $d_{10}$  particle size distribution)」は、サンプル内の粒子の90パーセントが所定の値よりも大きいことを意味する。ここで用いられる、「 $d_{90}$ 粒子サイズ分布( $d_{90}$  particle size distribution)」は、サンプル内の粒子の90パーセント未満が所定の値未満であることを意味する。

40

#### 【0035】

触媒コーティングの担持濃度は、特に限定されないが、ただし触媒組成物は対象とされる排ガス成分を触媒するのに効果的な量で存在する。好ましくは、触媒組成物は、少なくとも約0.1、好ましくは少なくとも約0.3 g/in<sup>3</sup>の濃度において存在する。ある実施態様では、触媒組成物は、約0.5から約4 g/in<sup>3</sup>、より好ましくは約0.75から約2 g/in<sup>3</sup>、さらにより好ましくは約1.0から約1.5 g/in<sup>3</sup>又は約1.5から約2.5 g/in<sup>3</sup>の担持量を有する。担持濃度は活性な触媒性成分に基づいて、好ましくは測定されるが、触媒コーティング全体に基づいてもよい。

#### 【0036】

50

好ましい触媒組成物は、排ガス中の、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{CO}$ 及び/又は炭化水素、の濃度を低減するために有用なそれらを含む。他の有用な触媒は、 $\text{NO}_x$ 吸着材及び $\text{NO}_x$ トラップを含む。好ましくは、触媒は、モレキュラーシーブ又は耐熱性金属酸化物のような、高表面積材料上及び/又は内に金属を含む、不均一触媒である。金属は、好ましくは含浸され、ドーブされ、又は高表面積材料により担持される。

#### 【0037】

好ましい金属は、遷移金属及び/又は白金族金属である。有用な金属の例は、銅、ニッケル、亜鉛、鉄、すず、タングステン、モリブデン、コバルト、ビスマス、チタン、ジルコニウム、アンチモン、マンガン、クロム、バナジウム、ニオブ、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、金、銀、インジウム、プラチナ、イリジウム、レニウム、及びこれらの混合物を含み、特に好ましくは、銅、マンガン、及び鉄を伴う。触媒は、カルシウム、マグネシウム、カリウム、及び/又はセリウム及びランタンのような希土類金属などの、他の安定化金属も含み得る。これらの材料は、SCR触媒、AMOX触媒、 $\text{NO}_x$ トラップ、 $\text{NO}_x$ 吸着剤、酸化触媒などとしての使用のために特によく適している。

10

#### 【0038】

好ましくは、高表面積材料は、粒子、結晶、又は粒子若しくは結晶の凝集体であり、粒子、結晶、又は凝集体は、ここに記載される $d_{50}$ 粒子サイズ分布を有する。高表面積材料の他の例は、アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、タングステンの酸化物、モリブデンの酸化物、及びこれらの混合物のような、金属酸化物を含む。これらの材料は、担体として用いられるとき、PGM系触媒及びバナジウム系触媒について特に有用である。例えば、非ゼオライト系SCR触媒は、 $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ により担持される $\text{V}_2\text{O}_5$ を含み得る。他の実施態様では、酸化触媒、AMOX触媒、 $\text{NO}_x$ 吸着剤触媒、又は $\text{NO}_x$ トラップは、Pt、Pd、Rhのような、PGM金属、及びアルミナ、チタニアなどにより担持されるこれらの組合せを含み得る。

20

#### 【0039】

適する高表面積材料の他の例は、アルミノシリケート（ゼオライト）、シリコアルミノホスフェート（SAPOs）、フェロシリケートなどのような、モレキュラーシーブを含む。好ましいモレキュラーシーブの例は、小孔フレームワークを有する（すなわち8の最大環サイズを有する）ゼオライト及びSAPOsを含む。小孔モレキュラーシーブの例は、ACO、AEI、AEN、AFT、AFX、ANA、APC、APD、ATT、CDO、CHA、DDR、DFT、EAB、EDI、EPI、ERI、GIS、IHW、ITE、ITW、LEV、KFI、MER、MON、NSI、OWE、PAU、PHI、RHO、RTH、SAT、SAV、SIV、THO、TSC、UEI、VNI、YUG、及びZONからなる群から選択されるフレームワーク型コードを有するそれらを含む。特に好ましいフレームワークは、AEI、AFT、AFX、CHA、DDR、RHO、MER、LTA、UFI、RTH、SAV、PAU、LEV、ERI、及びKFIを含み、特に好ましくはCHA及びAEIを伴う。特定のフレームワーク型コードを有するゼオライトが、フレームワーク型コードにより定義される、全てのアイソタイプのフレームワーク材料を含むことが認められるだろう。

30

#### 【0040】

好ましいゼオライトは、約30未満、より好ましくは約5から約30、例えば、約10から約25、約14から約20まで、約20から約30まで、又は約15から約17まで、のシリカ/アルミナ比（SAR）を有する。ゼオライトのシリカ/アルミナ比は、従来の分析法により決定され得る。この比は、ゼオライト結晶の堅い原子フレームワークにおける比を、できる限り近く表し、及び、チャンネル内の結合剤中又はカチオンの又は他の形状の、シリコン又はアルミナを除外することを意味する。結合剤材料、特にアルミナ結合剤と組み合わせられた後に、ゼオライトのシリカ対アルミナの比を直接的に測定することは困難であり得るため、これらのシリカ対アルミナの比は、ゼオライト自身のSARで表現される、すなわち、それはゼオライトが他の触媒成分と組み合わせられる前である。

40

#### 【0041】

50

ある実施態様では、小孔モレキュラーシーブは、A B C - 6、A E I / C H A、A E I / S A V、A E N / U E I、A F S / B P H、B E C / I S V、ベータ、フォージャサイト、I T E / R T H、K F I / S A V、ロヴダル石、モンテソンマ沸石、M T T / T O N、ペンタシル類、S B S / S B T、S S F / S T F、S S Z - 3 3、及びZ S M - 4 8からなる群から選択される不規則なフレームワーク、を含み、から本質的になり、又はからなる。好ましい一実施態様では、一又は複数の小孔モレキュラーシーブは、S A P O - 3 4、A I P O - 3 4、S A P O - 4 7、Z Y T - 6、C A L - 1、S A P O - 4 0、S S Z - 6 2、若しくはS S Z - 1 3から選択されるC H Aフレームワーク型コードを含み得、及び/若しくはA I P O - 1 8、S A P O - 1 8、S I Z - 8、又はS S Z - 3 9から選択されるA E Iフレームワーク型コードを含み得る。一実施態様では、混相組成物は、A E I / C H A混相組成物である。モレキュラーシーブ中の各フレームワーク型の比は、特に限定されない。例えば、A E I / C H Aの比は、約5 / 9 5から約9 5 / 5まで、好ましくは、約6 0 / 4 0から4 0 / 6 0に及び得る。例示的な一実施態様では、A E I / C H Aの比は、約5 / 9 5から約4 0 / 6 0までに及び得る。

#### 【0042】

S C Rアプリケーションにおいて有用な触媒の例は、C H A、A E Iなどのような、小孔フレームワークを有するゼオライト上に、銅又は鉄を含む。ある実施態様において、特に銅及び/又は鉄を含む、触媒金属は、モレキュラーシーブの全重量に基づき約0 . 1から約1 0重量パーセント(w t %)の濃度で、例えば、約0 . 5 w t %から約5 w t %まで、約0 . 5から約1 w t %まで、約1 w t %から約5 w t %まで、約2 w t %から約4 w t %、及び約2 w t %から約3 w t %で、レキュラーシーブ材料上又は内に存在する。液相交換若しくは固体イオン交換を含む、従来からよく知られている技術を用いて、又はインシピエントウェットネスプロセスにより、金属は、本発明における使用のためのモレキュラーシーブ中に組み込まれ得る。本発明におけるS C R触媒として有用な他のモレキュラーシーブフレームワークは、特に一又は複数の小孔モレキュラーシーブと共に含まれるとき、B E A、M O R及びM F Iを含む。

#### 【0043】

触媒組成物は、触媒を含むウォッシュコートの形状であり得、好ましくは、ディーゼルパティキュレートフィルタをコートするために適するウォッシュコートである。触媒的に活性な成分に加えて、ウォッシュコートは、結合剤、レオロジー調整剤、孔形成剤、分散剤、湿潤剤など触媒的に不活性な成分を含み得る。ここで用いられるように、ウォッシュコートの「触媒的に活性(catalytically active)」な成分は、分子成分としてN O<sub>x</sub>の触媒的還元及び/又はN H<sub>3</sub>並びに他の窒素系S C R還元剤の酸化のような、所望のプロセスで、分子成分として直接的に関与するものである。結果により、「触媒的に不活性(catalytically inactive)」とは、所望のプロセスにおいて、分子成分として直接的に関与しないウォッシュコート中の成分である。好ましい不活性成分は、アルミナ、シリカ、(非ゼオライト)シリカ-アルミナ、天然起源の粘土、T i O<sub>2</sub>、Z r O<sub>2</sub>及びS n O<sub>2</sub>のような、結合剤を含む。同様な組成の材料も、触媒的に活性な成分として用いられ得るが、材料の触媒的に不活性な形状は、典型的に、粒子サイズのような物理的性質に基づいて識別可能である。

#### 【0044】

触媒コーティングは、まず機能的な触媒のスラリーを形成し、フィルタ基材をスラリーと接触させることにより、フィルタ基材の出口側上に堆積され得、スラリーは、出口表面をコートし、及び/又は、好ましくは、フィルタの出口側の深さより大きくない、所望の深さまで、フィルタに浸透する。より具体的には、スラリーはフィルタの後上にドーズされ、又はスラリーがフィルタの出口チャンネルに入るように、フィルタの後がスラリーに浸漬される。スラリーは、その後、膜タイプのコーティングを出口表面上に形成し、及び/又はフィルタ壁の開多孔質構造に部分的に浸透し、そのため、フィルタの出口側上に触媒コーティングを形成すし、ある実施態様では、真空システムが、パティキュレートフィルタの前に取り付けられてもよく、部分的にチャンネル壁を通して触媒ウォッシュコート

を引き込む。過剰なスラリーは、排液、エアナイフ又は他の技術によりパティキュレートフィルタから除去される。ある実施態様では、圧縮空気のような圧縮流体が、フィルタチャンネルに注入され得、残留するスラリーを除去することについて補助する。その後、パティキュレートフィルタは乾燥される。

#### 【0045】

ある実施態様では、触媒は950 までの温度に曝露される。ある実施態様では、約150 から約850 の温度で使用できる。特定の一実施態様では、温度範囲は、175 から550 までである。他の実施態様では、温度範囲は、175 から400 までである。

#### 【0046】

本発明の他の態様によれば、排ガスから、スートを含む、パティキュレートマターを除去するための、及び反応を触媒し、排ガス中の少なくとも一つの成分の濃度に影響を与えるための方法が提供される。入口チャンネルに入ると、排ガスは、好ましくは触媒コーティングに接触する前に、排ガスからスートを除去するフィルタの薄い多孔質壁に、接触し、かつ、通過する。パティキュレートマター（例えば、スート）が壁上及び多孔質壁に堆積するために、チャンネルの通気性は減少し、そのため、背圧の上昇を引き起こす。パティキュレートフィルタの通気性は、堆積したスートの燃焼を典型的に含む、フィルタを再生することにより回復され得る。再生は、能動的に又は受動的に生じ得、能動的な再生では、フィルタの上流の排ガスは、例えば、排ガス流に炭化水素をドーズすること及び炭化水素をフィルタの上流の酸化触媒上で熱に変換することにより、周期的に増加する。熱の増加は、スートの燃焼を促進し、フィルタからスートを除去し、そのため、背圧を低下する。

#### 【0047】

受動的な再生では、チャンネル壁上に堆積したスートは、排ガス流中に存在する $\text{NO}_2$ と反応し、スートが燃焼し、 $\text{NO}$ を生じる。スートがパティキュレートフィルタのチャンネル壁上に堆積するため、スートのロードが、パティキュレートフィルタの所定の動作限界を下回る、あるバランス点に達するとき、スートと排ガス流中に存在する $\text{NO}_2$ の間の反応は、スートのローディング率とバランスする。

#### 【0048】

パティキュレートマター濃度を低減することに加え、ある実施態様では、触媒物品は、排ガス中の $\text{NO}_x$ の濃度を低減する。他の実施態様では、触媒物品は、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ の濃度を上昇させ、又は $\text{NO}:\text{NO}_2$ の比率を調整する。ある実施態様では、触媒は、排ガス中の $\text{NH}_3$ の濃度を低減する。

#### 【0049】

ある非常に好ましい実施態様では、ここに記載される触媒組成物は、還元剤、好ましくはアンモニア、と窒素酸化物とを含む反応を促進し得、酸素及びアンモニアの競争反応に相対して、元素窒素( $\text{N}_2$ )及び水( $\text{H}_2\text{O}$ )を選択的に形成する。一実施態様では、触媒は、アンモニアを用いた窒素酸化物の還元（すなわちSCR触媒）に有利に処方され得る。他の実施態様では、触媒は、酸素を用いた窒素酸化物の酸化（すなわちアンモニア酸化(AMOX)触媒）に有利に処方され得る。アンモニアの源は、SCRプロセスにより消費されないアンモニア還元剤を含む（すなわちアンモニアスリップ）。さらに別の実施態様では、SCR触媒及びAMOX触媒はシリーズで用いられ、該両触媒がここに記載される金属含有ゼオライトを含み、かつ、該SCR触媒はAMOX触媒の上流である。ある実施態様では、AMOX触媒は、酸化性下層上に最上層として堆積され、下層は、アルミナのような高表面積担体上に、白金族金属(PGM)触媒（例えば、Pt又はPt/Pd）又は非PGM触媒を含む。AMOX触媒は、ウォッシュコートとして基材に塗布され得、好ましくは約0.3から2.3 g/in<sup>3</sup>の担持量を達成する。

#### 【0050】

SCRプロセス用の還元剤（還元試薬としても知られている）は、排ガス中の $\text{NO}_x$ の還元を促進する任意の化合物を広く意味する。本発明に有用な還元剤の例は、アンモニア

、ヒドラジン又は任意の適切なアンモニア前駆体、例えば尿素 ( $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ )、炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム又はギ酸アンモニウム、及びディーゼル燃料のような炭化水素等々を含む。特に好ましい還元剤は、窒素に基づき、特に好ましくはアンモニアを伴う。特定の実施態様において、還元剤は、メタン、ディーゼル燃料等の炭化水素であり得る。

#### 【0051】

ある実施態様では、窒素系還元剤又はその前駆体は、排ガス流中に導入され、好ましくはSCR触媒の上流でディーゼル酸化触媒の下流に導入される。この還元剤の導入は、注入装置、噴射ノズル、又は類似の装置により達成され得る。ある実施態様では、窒素系還元剤、特に $\text{NH}_3$ 、の全て又は少なくとも一部は、SCR触媒、例えば、ウォールフロー型フィルタ上に配設される本発明のSCR触媒、の上流に配された $\text{NO}_x$ 吸収触媒(NAC)、リーン $\text{NO}_x$ トラップ(LNT)、又は $\text{NO}_x$ 吸蔵/還元触媒(NSRC)により供給され得る。本発明に有用なNAC成分は、基本材料(アルカリ金属の酸化物、アルカリ土類金属の酸化物、及びこれらの組み合わせを含む、アルカリ金属、アルカリ土類金属、又は希土類金属など)、及び貴金属(白金等)、及び任意選択的に、ロジウムのような還元性触媒成分の触媒配合を含む。NACにおいて有用な基本材料の特定の型は、酸化セシウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、及びこれらの組み合わせを含む。貴金属は、好ましくは約10から約200 g / f t<sup>3</sup>、例えば、20から60 g / f t<sup>3</sup>で存在する。あるいは、触媒の貴金属は、約40から約100グラム / f t<sup>3</sup>までであり得る平均濃度により特徴づけられる。

10

20

#### 【0052】

特定の条件下、周期的にリッチな再生現象の間、 $\text{NH}_3$ は、 $\text{NO}_x$ 吸収触媒上で生成され得る。 $\text{NO}_x$ 吸収触媒の下流のSCR触媒は、システム全体の $\text{NO}_x$ 還元効率を改善し得る。複合システムにおいて、SCR触媒は、リッチな再生事象の間、NAC触媒からの放出された $\text{NH}_3$ を吸蔵することが可能であり、通常のリーン操作条件の間、吸蔵された $\text{NH}_3$ を利用して、NAC触媒をすり抜ける $\text{NO}_x$ のいくらか又は全てを選択的に還元する。

#### 【0053】

本発明の方法は、一又は複数の次の工程：  
(a) 触媒フィルタの入口と接触しているスートを蓄積及び/又は燃焼する工程；(b) 好ましくは $\text{NO}_x$ と還元剤の処理に係る触媒化工程の介在なく、触媒フィルタと接触する前に窒素系還元剤を排ガス流中に導入する工程；(c)  $\text{NO}_x$ 吸着触媒上で $\text{NH}_3$ を生成させる工程、及び好ましくは下流のSCR反応で還元剤としてそのような $\text{NH}_3$ を使用する工程；(d) 排ガス流をDOCと接触させ、可溶性有機フラクション(SOF)に基づく炭化水素及び/又は一酸化炭素を $\text{CO}_2$ へと酸化し、及び/又はNOを $\text{NO}_2$ へと酸化する工程、ここで、 $\text{NO}_2$ は、今度は微粒子フィルタ中の粒状物質を酸化するために使用されてもよく、及び/又は排ガス中の粒状物質(PM)を還元する工程；(e) 還元剤の存在下、排ガスを一又は複数のフロースルーSCR触媒装置(類)と接触し、排ガス中の $\text{NO}_x$ 濃度を減少させる工程；(f) 排ガスを大気中に放出する前に、好ましくはSCR触媒の下流で、排ガスをAMOX触媒と接触させ、全てではないとしても、アンモニアの大部分を酸化する工程、又は、排ガスがエンジンに入る/再入する前に、排ガスを再循環ループに通す工程、を含み得る。

30

40

#### 【0054】

本発明の方法は、燃焼過程由来、例えば、内燃機関(移動式又は固定式)、ガスタービン、及び石炭又は石油火力発電所からの排ガスに対して実施され得る。該方法は、精錬することのような工業的過程からの精錬所のヒーター及びボイラー、燃焼炉、化学プロセス工業、コークス炉、都市廃棄物プラント及び焼却炉などからのガスを処理するためにも使用され得る。特定の実施態様において、該方法は、車両のリーンバーン内燃機関、例えば、ディーゼルエンジン、リーンバーンガソリンエンジン、又は液化石油ガス若しくは天然

50

ガスにより駆動されるエンジンからの排ガスを処理するために使用される。

【0055】

更なる態様によると、本発明は、車両のリーンバーン内燃機関のための排気システムを提供し、該システムは、排気ガス流れ、窒素系還元剤、及びここで記載される触媒ブレンドを運ぶための導管を含む。100 超、150 超、又は175 超などにおいて、触媒ブレンドが、所望以上の効率で、 $\text{NO}_x$  の還元を触媒することが可能であると判断されるときにだけ、該システムは、流動排ガスでの窒素系還元剤の計量のための制御装置を含み得る。窒素系還元剤の計量は、 $1:1 \text{ NH}_3 / \text{NO}$  及び  $4:3 \text{ NH}_3 / \text{NO}_2$  で計算して、理論上のアンモニアの60%から200%がSCR触媒に入る排ガス中に存在するように調整され得る。該制御方法は、電子制御ユニット(EDU)のようなあらかじめプログラムされた処理装置を含み得る。

10

【0056】

更なる実施態様では、排ガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化するための触媒は、窒素系還元剤を排ガス中で測定する地点の上流に設置され得る。一実施形態では、ディーゼル酸化触媒(DOC)は、例えば250 から450 の、酸化触媒入口における排ガス温度で、体積で約4:1から約1:3というNOの $\text{NO}_2$ に対する比率を有する、SCRゼオライト触媒に入るガス流を作り出すよう、適合している。他の実施態様では、NO対 $\text{NO}_2$ は体積で約1:2から約1:5の比率に維持される。ディーゼル酸化触媒は、フロースルーモノリス基材上に覆われる少なくとも一種の白金族金属(又はこれらのある組合せ)、例えば、白金、パラジウム、又はロジウムを含み得る。一実施態様では、少なくとも一

白金族金属は、白金、パラジウム、又は白金とパラジウム両方の組合せである。白金族金属は、高表面積ウォッシュコート成分上、例えば、アルミナ、アルミノ珪酸塩ゼオライトのようなゼオライト、シリカ、非ゼオライトシリカアルミナ、セリア、ジルコニア、チタニア、又はセリアとジルコニア両方を含有する混合若しくは複合酸化物、に担持され得る。更なる実施態様では、本発明における使用のためのゼオライト触媒は、酸化触媒の下流に配置されるフィルタ上にコートされる。フィルタが本発明における使用のためのゼオライト触媒を含む場所で、窒素系還元剤を測定する地点は、好ましくは酸化触媒とフィルタの間に配置される。

20

【0057】

更なる態様において、本発明による排気システムを含む車両のリーンバーンエンジンが提供される。車両のリーンバーン内燃機関は、ディーゼルエンジン、リーンバーンガソリンエンジン、又は液化石油ガス若しくは天然ガスにより駆動されるエンジンであり得る。

30

【0058】

ここに用いられるように、触媒組成物に関する「本質的にからなる(consists essentially of)」という用語は、組成物が指定される触媒成分を含むが、請求される発明の基本的かつ新規な特徴に実質的に影響を及ぼす付加的成分を含まないことを意味する。すなわち、触媒組成物は、所望の反応のための触媒として別の方法で役立つか又は請求する触媒の基本的な触媒の性質を高めるために役立つ付加的成分を含まない。

【実施例】

【0059】

実施例1：触媒でコートされた入口を有するディーゼルパティキュレートフィルタ  
CHAフレームワークを有する銅が含浸されたモレキュラーシブを有する触媒ウォッシュコーティングが、主としてコーディエライトで構成され、300 cpsi及び12ミル(0.3 mm)の厚さを有する、ハニカム式ウォールフロー型フィルタの入口側からウォッシュコートされ、その後、乾燥された。走査型電子顕微鏡(SEM)画像が、触媒コーティングがフィルタ壁の入口側上及び内装材部に残存することを確認した。フィルタ壁の入口側は、触媒コーティングを含まないままであった。

40

【0060】

ウォッシュコートは、十分な量で塗布され、約 $1 \text{ g/in}^3$ の触媒担持を形成した。触媒担持は、約 $1.5 \mu\text{m}$ の $d_{50}$ 粒子サイズ分布を有した。

50

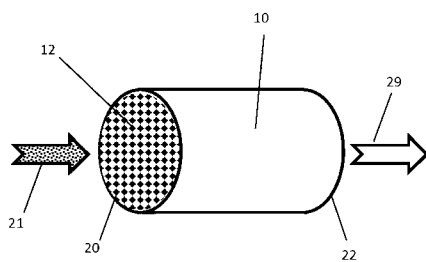
## 【 0 0 6 1 】

比較例 A - B : 触媒でコートされた出口を有するディーゼルパティキュレートフィルタ及び触媒でコートされた入口と出口の両方を有するディーゼルパティキュレートフィルタ  
 対応量の触媒が出口側だけからコートされた（比較例 A）、並びに入口及び出口側の両方から均等にコートされた（比較例 B）ことを除いて、二つの付加的な試料が、実施例 1 に記載される一般的な手順に続いて製造された。

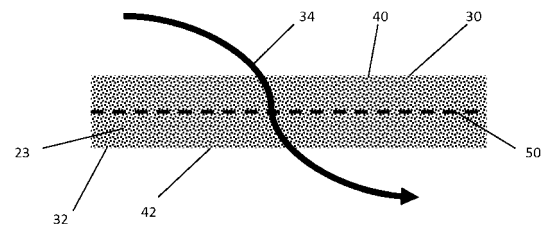
## 【 0 0 6 2 】

実施例 1 並びに比較例 A 及び B のスートロード背圧は、図 4 に示される。比較例 A 及び B のスートロード背圧は、実質的に実施例 1 よりも高い。

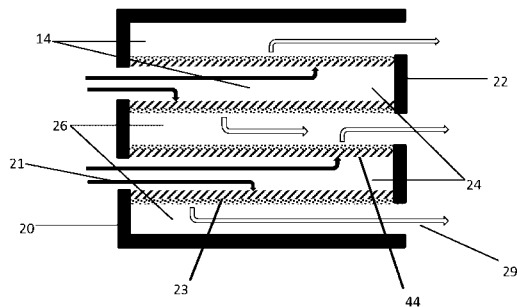
【 図 1 A 】



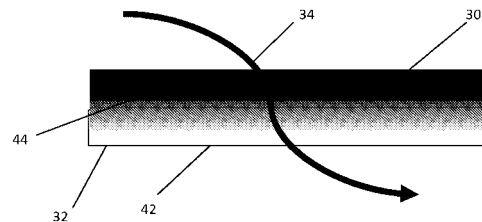
【 図 2 A 】



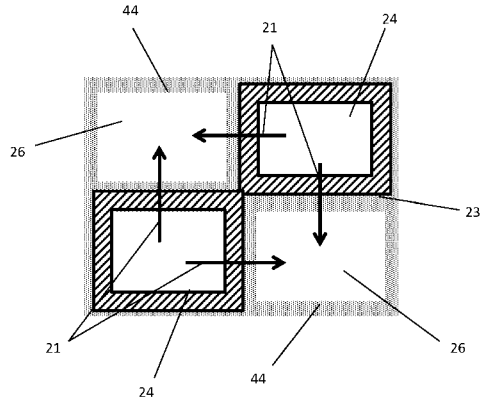
【 図 1 B 】



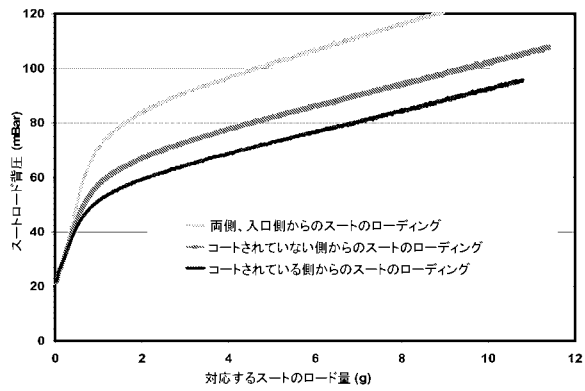
【 図 2 B 】



【図 3】



【図 4】





## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/040290

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. F01N3/035 F01N3/022  
ADD.

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)

F01N

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)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 181 749 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 5 May 2010 (2010-05-05) the whole document -----	1-20
A	EP 2 275 185 A1 (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD [JP]; HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 19 January 2011 (2011-01-19) the whole document -----	1-20
A	JP 2006 007117 A (NE CHEMCAT CORP) 12 January 2006 (2006-01-12) abstract the whole document -----	1-20
A	WO 02/26379 A1 (OMG AG & CO KG [DE]; SCHAEFER SINDLINGER ADOLF [DE]; PFEIFER MARCUS [D]) 4 April 2002 (2002-04-04) the whole document -----	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2014

Date of mailing of the international search report

15/09/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wagner, A

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/040290

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2181749	A1	05-05-2010	AT 503549 T	15-04-2011
			CN 102196853 A	21-09-2011
			EP 2181749 A1	05-05-2010
			EP 2319606 A1	11-05-2011
			JP 2012507402 A	29-03-2012
			KR 20110091736 A	12-08-2011
			RU 2011122210 A	27-12-2012
			US 2012014842 A1	19-01-2012
			WO 2010051877 A1	14-05-2010
-----				
EP 2275185	A1	19-01-2011	EP 2275185 A1	19-01-2011
			WO 2009133857 A1	05-11-2009
-----				
JP 2006007117	A	12-01-2006	NONE	
-----				
WO 0226379	A1	04-04-2002	AU 9384101 A	08-04-2002
			BR 0114205 A	07-10-2003
			CA 2423591 A1	04-04-2002
			JP 2004509740 A	02-04-2004
			KR 20030034204 A	01-05-2003
			US 2004065078 A1	08-04-2004
			US 2009285736 A1	19-11-2009
			WO 0226379 A1	04-04-2002
-----				

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>F 0 1 N 3/28 (2006.01)</b>		F 0 1 N 3/28		3 0 1 P
<b>B 0 1 D 53/94 (2006.01)</b>		B 0 1 D 53/94		2 4 1
<b>B 0 1 J 29/76 (2006.01)</b>		B 0 1 J 29/76		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,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,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,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,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(72)発明者 デ , デブナット  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 3 5 5 , モルバーン , セイジウッド ドライブ 1 6 1

(72)発明者 マニング , ウェンディ  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 5 0 4 , バート , ペパーミル ロード 3 0 0 6

(72)発明者 コックス , ジュリアン  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 3 5 5 , モルバーン , ウィンディング ウェイ 2 1

F ターム(参考) 3G091 AA18 AB02 AB04 AB09 BA07 BA13 BA14 CA17 CA18 GA06  
GA18 GB05X GB09X GB17X  
3G190 AA12 BA02 BA26 CA03 CA13 CB16 CB18 CB23 CB26 CB28  
DA03 DA39  
4D019 AA01 BA05 BB06 BC07 BD01 CA01  
4D148 AA14 AB01 BA11Y BA35Y BA36Y BB02 BB14 CC31 CD05  
4G169 AA03 BA07A BA07B BC31A BC31B CA03 CA07 CA18 DA06 EA19  
EA27 EB17X EC27 EC29 FA02 FB14 FB30 ZA14A ZA14B ZC06  
ZD01 ZD06 ZF05A ZF05B