

(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2005-507474

(P2005-507474A)

(43) 公表日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
FO1N 3/02	FO1N 3/02 321A	3GO90
BO1D 53/86	FO1N 3/02 321B	4DO48
BO1D 53/94	BO1D 53/36 1O1Z	
	BO1D 53/36 ZAB	
	BO1D 53/36 1O4A	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-539841 (P2003-539841)	(71) 出願人	590004718
(86) (22) 出願日	平成14年10月21日 (2002.10.21)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成16年4月27日 (2004.4.27)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(86) 国際出願番号	PCT/GB2002/004750		イギリス国ロンドン、トラファルガースクエア、コックスパー、ストリート、2-4
(87) 国際公開番号	W02003/037507	(74) 代理人	100075812
(87) 国際公開日	平成15年5月8日 (2003.5.8)		弁理士 吉武 賢次
(31) 優先権主張番号	0125890.4	(74) 代理人	100091487
(32) 優先日	平成13年10月27日 (2001.10.27)		弁理士 中村 行孝
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100094640
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), JP, KR, US		弁理士 紺野 昭男
		(74) 代理人	100107342
			弁理士 横田 修孝
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 内燃機関用排気ライン

(57) 【要約】

内燃機関用の、排ガスの組成がラムダ >1 である時は排ガス中に含まれる NO_x を吸収でき、排ガス組成が $1 \geq$ ラムダである時は NO_x 部品中に吸収された NO_x を放出できる NO_x 吸収材を備えてなる触媒作用を受ける粒子状物質フィルターを備えてなる排気機構であって、排気機構が、少なくとも排ガスの空燃比がリーンである時に NO を NO_2 に酸化できる触媒をさらに備えてなる、排気機構。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関用の排気機構であって、
排ガスの組成がラムダ >1 である時は前記排ガス中に含まれる NO_x を吸収することが可能であり、かつ、前記排ガス組成が $1 \geq$ ラムダである時は NO_x 成分に吸収された前記 NO_x を放出することが可能な NO_x 吸収材を含んでなる触媒作用を受ける粒子状物質フィルターを備えてなり、
少なくとも前記排ガスの空燃比がリーンである時に NO を NO_2 に酸化できる触媒をさらに備えてなる、排気機構。

【請求項 2】

前記粒子状物質トラップがセラミックウォールフローフィルターである、請求項 1 に記載の排気機構。

【請求項 3】

前記 NO_x 吸収材が、少なくとも一種のアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属を含んでなる、請求項 1 または 2 に記載の排気機構。

【請求項 4】

前記フィルターが酸化触媒をさらに含んでなる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の排気機構。

【請求項 5】

前記酸化触媒が白金および／またはパラジウムである、請求項 4 に記載の排気機構。

【請求項 6】

前記フィルターがロジウムをさらに含んでなる、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の排気機構。

【請求項 7】

前記少なくとも排ガスの空燃比がリーンである時に NO を NO_2 に酸化できる触媒が、白金族金属、例えば白金および／またはパラジウムを含んでなる、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の排気機構。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の排気機構を包含する内燃機関。

【請求項 9】

ディーゼルエンジン、例えば重負荷ディーゼルである、請求項 8 に記載の内燃機関。

【請求項 10】

請求項 8 または 9 に記載の内燃機関を包含する輸送手段。

【請求項 11】

内燃機関の排ガスを処理する方法であって、
前記排ガス中の NO を NO_2 に酸化し、
 NO_x 吸収材をも包含する触媒作用を受けるフィルター上に粒子状物質をトラップし、
前記排ガスの組成がラムダ >1 である時に前記フィルター上で NO を NO_2 に酸化し、
前記排ガスの組成がラムダ >1 である時に NO_2 を前記 NO_x 吸収材中に吸収し、
前記排ガス組成が $1 \geq$ ラムダである時に、前記吸収された NO_x を NO_2 として放出し、
および
前記フィルター上にトラップされた粒子状物質を NO_2 中で燃焼し、所望により排ガス温度 400°C までで燃焼することを含んでなる、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リーンバーン内燃機関用の排気機構に、代表的な一実施態様ではディーゼルエンジン用の排気機構に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

リーンバーン内燃機関、例えばディーゼルおよびガソリンエンジン、は一酸化炭素（CO）、未燃焼炭化水素（HC）、粒子状物質（PM）および酸化窒素（NO_x）を包含する多くの汚染物質を発生する。ディーゼルエンジンにより放出されるPM程肉眼には見えないが、ガソリンエンジンも＜1 μmのサイズオーダー、例えば10～100 nm、のPMを発生する。この大きさの粒子は人間の肺の中に深く浸透することができ、健康に害を及ぼすことがあるので、ガソリンPMに対する関心が高まっている。

【0003】

自動車の内燃機関が放出し得るこれらの汚染物質の量は、世界中の様々な国および地域、例えば米国やヨーロッパ、の法律により定められており、これらの量は、今後十年くらいにわたって法律が段階的に厳しくなるにつれて、減少させることが定められている。同様に、国家間の国際協定も、より効率的に燃料を使用する自動車内燃機関に向けて動いている。これらの法律は、自動車の製造業者および供給業者に、燃料効率がより高く、放出する汚染物質がより少ない新しいエンジン、および大気中に放出される前に排ガスを浄化できる排気機構を開発させる刺激になっている。

【0004】

主としてディーゼル排気を処理するためのその様な排気機構部品の一つは、排ガス中のNOをNO₂に酸化するための酸化触媒およびPMをトラップするための下流のフィルターを備えてなる。この配置を使用するディーゼルPM処理方法は、どちらもここに参考として含めるヨーロッパ特許第EP-B-0341382号明細書または米国特許第US-A-4,902,487号明細書に記載されている。この方法は、濾過されていないPMおよびNOを包含する排ガス、例えばディーゼル排ガス、を酸化触媒上に通してNOをNO₂に転化すること、煤をフィルター上に集めること、および集めた煤をNO₂との反応により燃焼させることを含んでなる。この技術は、Johnson MattheyのContinuously Regenerating TrapまたはCRT（商品名）として市販されている。さらなる工程、例えば還元体、例えばHCまたはNO_x特異性反応物、例えばNH₃または尿素、を注入することによる下流のNO_x除去、を追加することができる（例えば国際特許第WO-A-00/21647/号明細書参照）。この方法の利点は、ディーゼル煤の酸素中における燃焼は約500℃で起こるのに対し、ディーゼル煤を400℃までの温度で燃焼させることができる点である。ディーゼル排ガスは一般的にガソリンエンジンからの排ガスよりも低温であり、この方法が酸素中における煤の酸化に依存している場合には、煤がフィルター上に蓄積し、機構中に背圧の問題を引き起こす恐れがあるので、このことは非常に重要である。

【0005】

ガソリンエンジンの一形態は、化学量論的およびリーン条件下で作動する様に設計されたガソリン直噴エンジンである。リーン作動の際には形成されるNO_xのレベルが比較的低いが、このNO_xは、排ガス中に比較的高いレベルの酸素が存在するで、還元（除去）できない。化学量論的またはリッチ作動条件下では、リーン作動条件よりも存在する酸素が比較的小さいので、還元性化学種、例えばHC、がNO_xをN₂に還元することができる。

【0006】

リーンバーンエンジン中でNO_xを制御するために、エンジンがリーン作動している時にNO_xを例えば硝酸塩として貯蔵することができるNO_x吸収剤／触媒が考案されている。化学量論的またはリッチ環境では、硝酸塩は熱力学的に不安定であることが分かっており、貯蔵されたNO_xが放出され、排ガス中に存在する還元性化学種により還元される。このNO_x吸収剤／触媒は、一般的にNO_xトラップと呼ばれ、ヨーロッパ特許第EP-A-0560991号明細書に記載されている。エンジンを定期的に調整し、化学量論的に、またはリッチで作動させることにより、貯蔵されたNO_xが放出され、NO_xトラップは再生される。

【0007】

典型的なNO_xトラップ処方物は、触媒作用による酸化成分、例えば白金、NO_x貯蔵成分、例えばバリウム、および還元触媒、例えばロジウム、を包含する。この処方物に関して、リーンエンジン作動の際におけるNO_x貯蔵に一般的に考えられる機構の一つは、

(i) $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 、および
 (ii) $\text{BaO} + \text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
 である。

【0008】

第一段階で、白金上の活性酸化箇所では酸化窒素が酸素と反応し、 NO_2 を形成する。第二段階では、貯蔵材料により NO_2 が無機硝酸塩の形態で吸着される。

【0009】

エンジンがリッチ条件下または高温で作動する時、硝酸塩化学種は熱力学的に不安定になり、分解し、下記の等式(iii)に従って NO または NO_2 を生成する。リッチ条件下では、これらの酸化窒素が続いて一酸化炭素、水素および炭化水素により N_2 に還元されるが、これらの反応は還元触媒上で起こり得る。 10

(iii) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO} + 3/2\text{O}_2$ または $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 、および

(iv) $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ (および他の反応)。

【0010】

上記の反応(i)~(iv)で、反応性バリウム化学種は酸化物として与えられる。しかし、空気の存在下では、バリウムの大部分は炭酸塩または場合により水酸化物の形態にあると理解されている。従って、上記の反応図式は、酸化物以外のバリウム化学種に当てはめることができる。 20

【0011】

リッチ／リーンサイクル化のための高度なエンジン管理技術およびコモンレール燃料噴射を使用して、自動車の製造業者は NO_x トラップ技術をディーゼル排気機構に取り入れている。そのような機構の一つは、ヨーロッパ特許第E P - A - 0 7 5 8 7 1 3号明細書に記載されている。 NO_x トラップを再生するための、ラムダにより規定される、排ガスのレドックス組成物を還元する手段は、 HC をエンジン下流の排ガス中に注入すること、少なくとも一個のエンジンシリンダーの点火タイミングを調節すること、またはエンジンの空燃比を調節することを包含する。

【0012】

排出ガスの制御に使用できる別の技術は、排ガス再循環(EGR)である。この技術では、排ガスの一部をエンジンのエア・インテークに戻し、エンジンに空気と排ガスの混合物を供給する。得られる混合物は空気中よりも酸素が少なく、燃焼時の温度が下がるので、排ガス中の NO_x が減少する。この技術はPMの増加を引き起こすので、 NO_x がPMで相殺されるが、EGRのエンジン負荷に対する比率を管理することにより、汚染物質の放出を全体的に下げることができる。 30

【0013】

日本国特許第2 7 2 2 9 8 7号明細書およびヨーロッパ特許第E P - A - 1 0 7 9 0 8 4号明細書で、トヨタは、上に記載した触媒特徴のあるものを組み合わせた部品を包含する排気機構を開示している。実質的に、この特許は NO_x トラップを包含する触媒作用を受ける粒子状物質トラップを開示している。特に、この部品は、排ガスの空燃比がリーンである時には排ガス中に含まれる NO_x を吸収することができ、排ガスの空燃比が実質的に化学量論的空燃比またはリッチに等しくなった時には NO_x 部品中に吸収されている NO_x を放出することができる NO_x 吸収材を備えてなる、粒子状物質トラップ装置を備えてなる。 40

【0014】

粒子状物質トラップ上にトラップされた煤の燃焼には、リーン作動の際に、高濃度の酸素 O_2 が O_2^- または O^{2-} の形態で白金(Pt)の表面上に堆積するという機構が提案されている。流れている排ガス中に含まれる NO がPt表面上で O_2^- または O^{2-} と反応し、 NO_2 を形成する($2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$)。次いで、この様にして形成された NO_2 の一部は、Pt上で酸化される間に NO_x 吸収材中に吸収され、BaOと結合する間に硝酸塩イオン NO_3^- の形態で拡散する。 50

【0015】

空燃比がリッチに調節されると、排ガス中の酸素濃度は下がり、その結果、Pt表面上で形成される NO_2 の量は減少する。生成する NO_2 の量が減少すると、反応は逆方向($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$)に進み、従って、硝酸塩イオン NO_3^- は NO_2 の形態で吸収材から放出される。

【0016】

示唆されているのは、「活性化された酸素」化学種、例えば O_2^- および O^{2-} 、はリッチおよびリーン作動の際に粒子状物質の燃焼を受け持つが、 NO_2 も、特にリッチ作動の際に粒子状物質の燃焼を受け持つことができるということである。

【発明の具体的な説明】

10

【0017】

我々は、トヨタの組合せ粒子状物質フィルター- NO_x トラップを調査し、非常に驚くべきことに、ヨーロッパ特許第EP-B-0341832号明細書または米国特許第US-A-4,902,487号明細書に記載されている配置と類似の配置で、フィルター/トラップの上流にNOから NO_2 への酸化に活性な酸化触媒を導入することにより、そのフィルターの再生が、粒子状物質フィルター- NO_x トラップだけを使用するフィルター再生と比較して、改良されることを見出した。我々はこれを、作業台に取り付けたエンジンで機構中の背圧を測定することにより、示すことができる。背圧の増加は、粒子状物質の蓄積が増加した、すなわちその粒子状物質堆積と粒子状物質の燃焼が釣り合っていないことを示している。また、この機構は、 NO_x 吸収材から放出された NO_x がトラップされた粒子状物質を燃焼させることができるが、HCから二酸化炭素(CO_2)および水(H_2O)への酸化、および一酸化炭素COから CO_2 への酸化も行うという点で、ヨーロッパ特許第EP-A-758713号明細書に記載されている機構に対する改良であることも考えられる。従って、本機構により、排気機構中の汚染物化学種の制御も改善される。

20

【0018】

本発明により、内燃機関用の、排ガスの組成がラムダ >1 である時は排ガス中に含まれる NO_x を吸収でき、排ガス組成が $1 \geq$ ラムダである時は NO_x 部品中に吸収された NO_x を放出できる NO_x 吸収材を備えてなる触媒作用を受ける粒子状物質フィルターを備えてなる排気機構であって、排気機構が、少なくとも排ガスの空燃比がリーンである時にNOを NO_2 に酸化できる触媒をさらに備えてなる、排気機構を提供する。

30

【0019】

我々は、粒子状物質フィルター- NO_x トラップのみを包含する排気機構は、トラップされた粒子状物質の燃焼がPtまたは他のウォッシュコート成分と接触した時にのみ起こるので、粒子状物質の燃焼に対する活性が低いと考えている。従って、フィルタートラップの表面から遠い粒子状物質は、表面により近い粒子状物質の後に燃焼する。本発明では、トラップ上でPtと接触する粒子状物質は、Ptと接触しない粒子状物質と同時に燃焼することができるが、これは、Ptと接触しない粒子状物質は、酸化触媒の下流にある NO_2 濃度が高い排ガス中で燃焼するためである。

【0020】

本発明は、機構中の背圧を下げることにより、燃料の経済性が向上し、エンジンの消耗が軽減または排除される点で有利である。

40

【0021】

NOおよび O_2 から NO_2 を形成するための公知の触媒を使用し、粒子状物質を燃焼させるための NO_2 酸化体を発生させることができる。その様な触媒は、自動車排ガスの触媒作用による転化に広範囲に使用されている。これには、例えばPt、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、パラジウム(Pd)またはそれらの組合せ、白金族金属酸化物、例えば RhO_3 、等が挙げられる。触媒は、モノリス基材、例えばセラミックまたは金属ハニカム、上に塗布するのが好都合である。

【0022】

フィルターは、通常の形態および構造でよい。典型的には、これは適切な細孔径を有する

50

セラミックウォールフローフィルターを含むが、一種以上の好適な金属、例えばステンレス鋼、等のワイヤメッシュも使用できる。

【0023】

NO_x吸収材は、例えば担体としてアルミナ、およびその担体上に担持された、例えばアルカリ金属、例えばカリウム（K）、ナトリウム（Na）、リチウム（Li）およびセシウム（Cs）、アルカリ土類金属、例えばバリウム（Ba）およびカルシウム（Ca）、および希土類金属、例えばランタン（La）およびイットリウム（Y）、および貴金属、例えばPt、から選択された少なくとも一種を包含する。還元触媒、例えばロジウム、も包含することができる。

【0024】

別の態様により、本発明は本発明の排気機構を包含する内燃機関を提供する。このエンジンは、ディーゼルエンジン、例えば重負荷ディーゼルエンジン（関連するヨーロッパまたは米合衆国またはカリフォルニア州の法律により定められている様な）または軽負荷ディーゼルエンジン、例えば乗用車またはバン用のディーゼルエンジン、でよい。エンジンは、ガソリンエンジン、例えばガソリン直噴エンジンを包含するリーンバーンガソリンエンジンでもよい。しかし、エンジンは代替燃料手段、例えばCNG、LPGまたはメタノール、により駆動されるものでもよく、これらの代替燃料により駆動されるエンジンは、本発明の範囲内に入る。

【0025】

さらに別の態様で、本発明は、本発明の内燃機関を包含する輸送手段を含む。しかし、本排気機構は、固定式の動力設備に関連して使用することもできる。

【0026】

さらに別の態様で、本発明は、内燃機関の排ガスを処理する方法であって、排ガス中のNOをNO₂に酸化すること、NO_x吸収材も包含する触媒作用を受けるフィルター上に粒子状物質をトラップすること、排ガスの組成がラムダ>1である時にフィルター上でNOをNO₂に酸化すること、排ガスの組成がラムダ>1である時にNO₂をNO_x吸収材中に吸収すること、排ガス組成が1≧ラムダである時に、吸収されたNO_xをNO₂として放出すること、およびフィルター上にトラップされた粒子状物質をNO₂中で、所望により排ガス温度400℃までで燃焼させること、を含んでなる方法を提供する。

【0027】

本発明をより深く理解するために、添付の図面を参照しながら、下記の例を説明のためのみ記載する。

【0028】

例

ディーゼル粒子状物質ウォールフローフィルター（直径5.66インチ（14.38cm）x長さ6インチ（15.24cm）、200セル／平方インチ（31セル／cm²））を、公知の初期湿式溶液含浸および通常の被覆技術を使用して製造した、担持された白金およびバリウムを含んでなる従来のNO_xトラップ組成物で被覆した。被覆したフィルターを空気流中、500℃で燃焼した。

【0029】

得られた製品（NO_x粒子状物質トラップ（NPT）と呼ぶ）を、標準的な手順を使用してステンレス鋼製の缶に取り付け、作業台に取り付けた1.9リットルのコモンレールディーゼルエンジンの排気機構に取り付けた。このエンジンを通常の様式でダイナモメータに接続し、エンジンとダイナモメータの両方をコンピュータで制御した。NPTの前と後の位置で排出ガスを10秒間隔で測定した。NPTの前と後の位置におけるガス圧と温度も同じ時間間隔で測定した。

【0030】

エンジンは、リーン作動およびリッチ作動条件のサイクルを与える様に操作した。エンジンを2300rpmで作動させ、NPTガス入口温度が350℃になる様にトルクを調節した。60秒間のリーン作動後、燃料後噴射、エア・インテークスロットリング、および

10

20

30

40

50

排ガス再循環（EGR）速度増加により、エンジン条件をリッチ条件に2秒間変化させた。リーン60秒間およびリッチ2秒間のサイクルで2時間後、エンジンをリーン作動条件に維持し、NPTガス入口温度が450℃になる様にトルクを増加させた。これらのリーン作動条件を1時間維持した。この期間内の煤とNO₂の反応を、系の背圧低下により監視した。

【0031】

上記の試験条件を、ディーゼル酸化触媒の後にNPTフィルターを備えてなる組合せ機構で繰り返した。

【0032】

DOCは、通常の被覆技術を使用し、コーギーライトモノリス（直径5.66インチ（14.38cm）x長さ3インチ（7.62cm）、400セル／平方インチ（62セル／cm²））を、アルミナ上に担持された白金で被覆することにより製造した。DOCは、ステンレス鋼製の缶の中に取り付け、ディーゼルエンジンの排気機構に取り付けた。次いで、NPTフィルターをDOCの1インチ（2.54cm）後ろに取り付けた。排出ガスと背圧の測定を、上に詳細に説明したリーナーリッチサイクルおよびリーンのみの条件で行った。

【0033】

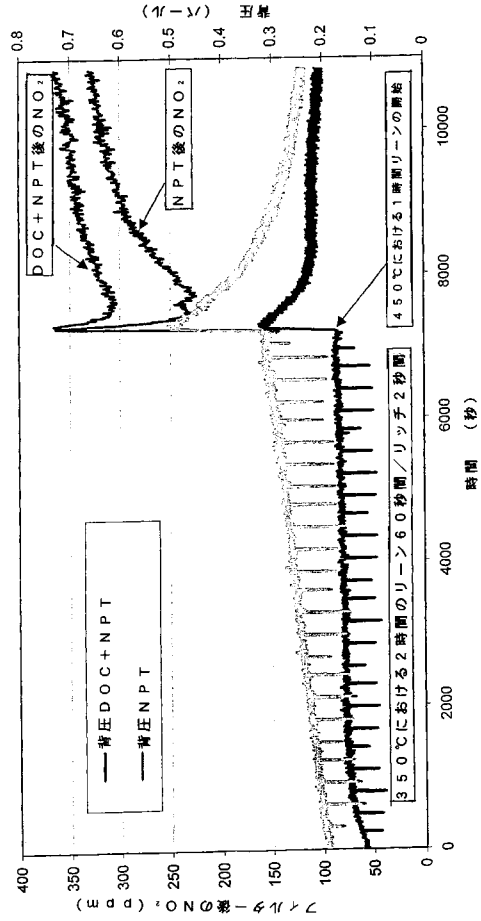
図1から分かる様に、リッチーリーンサイクルの間は、NPTの上流にDOCを包含する機構の背圧は、DOCを含まない機構における背圧よりも常に低い。さらに、一定のリーン作動に切り換えた後、両方の機構でNPTの下流でNO₂が増加しているのが分かる。これは、NO_x吸収材が「一杯」であるか、または実質的にすべてのNO_x吸収材が硝酸塩形態にあるためである。硝酸塩を還元し、NO_x吸収材を再生するためのリッチ再生が起こらないと、DOC+NPTを包含する機構は、実質的にヨーロッパ特許第EP-B-341832号明細書に記載されているCRTになる。NPT上のNO_xトラップのPtにより発生したNO₂は、NPTだけを含む機構上の粒子状物質の燃焼を引き起こすと考えられる。両方の場合、増加したNO₂はNPTの下流で検出される。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、予備NO酸化触媒および組合せNO_x粒子状物質トラップの効果を表すグラフを示す。

【図 1】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/037507 A1

- (51) International Patent Classification: B01J 23/38, Technology Centre, Orchard Road, Royston SG8 5H11 (GB). PHILLIPS, Paul, Richard [GB/GB]; 71 Redwing Rise, Royston SG8 7XU (GB).
- (21) International Application Number: PCT/GB02/04750
- (22) International Filing Date: 21 October 2002 (21.10.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 0126346.6 2 November 2001 (02.11.2001) GB
- (71) Applicant (for all designated States except US): JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY [GB/GB]; 2-4 Coopers Street, Trafalgar Square, London SW1Y 5BQ (GB).
- (74) Agent: NUNN, Andrew, Dominic; Johnson Matthey Technology Centre, Blounts Court, Sonning Common, Reading RG4 9NII (GB).
- (81) Designated States (national): JP, KR, US.
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, SK, TR).
- Published:
with international search report
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): CHIFFEY, Andrew, Francis [GB/GB]; Johnson Matthey Plc, CSD
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/037507 A1

(54) Title: EXHAUST LINE FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57) Abstract: An exhaust system for an internal combustion engine comprises a catalysed particulate filter comprising a NO_x absorbent capable of absorbing NO_x contained in an exhaust gas when the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, and capable of releasing the NO_x absorbed in the NO_x component when the exhaust gas composition is $1 \geq \lambda$, characterised in that the exhaust system further comprises a catalyst capable of oxidising NO to NO₂ at least when the air-fuel ratio of the exhaust gas is lean.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

EXHAUST LINE FOR AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE

5 The present invention relates to an exhaust system for a lean burn internal combustion engine, and in one illustrative embodiment, to an exhaust system for a diesel engine.

10 Lean burn internal combustion engines, such as diesel engines and gasoline engines, produce a number of pollutants including carbon monoxide (CO), unburnt hydrocarbon (HC), particulate matter (PM) and nitrogen oxides (NOx). Whilst not as visible to the naked eye as PM emitted by diesel engines, gasoline engines produce PM of the size-order of $< 1\mu\text{m}$ such as 10-100nm. Interest in gasoline PM is growing as particles of this size can penetrate deep into the human lungs and can be detrimental to health.

15 The amount of these pollutants that can be emitted by vehicular internal combustion engines is prescribed by legislation in various countries and regions of the world, such as the USA and Europe, and these amounts are set to decrease as the legislation tightens step-wise over the next ten years or so. Similarly, International agreements between countries have led to moves toward vehicular internal combustion engines that use fuel more efficiently. The legislation acts as a stimulus to vehicle manufacturers and to their suppliers to devise new engines that are more fuel-efficient and that emit fewer pollutants and to exhaust systems that can clean up the exhaust gas before it passes to atmosphere.

20 One such exhaust system component primarily for treating diesel exhaust comprises an oxidation catalyst for oxidising NO in the exhaust gas to NO₂ and a downstream filter for trapping PM. A process for treating diesel PM that uses this arrangement is described in EP-B-0341382 or US-A-4,902,487, both of which are incorporated herein by reference. The process comprises passing an exhaust gas, such as a diesel exhaust gas, including PM and NO unfiltered over an oxidation catalyst to convert the NO to NO₂, collecting soot on the filter and combusting the collected soot by reaction with the NO₂. This technology is commercially available as Johnson Matthey's Continuously Regenerating Trap or CRTTM. Further steps may be added, for example

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

2

downstream NOx removal by injection of reductant e.g. HC or NOx-specific reactant e.g. NH₃ or urea (see for example our WO-A-00/21647). An advantage of this process is that it is possible to combust diesel soot at temperatures of up to 400°C, whereas combustion of diesel soot in oxygen occurs at about 500°C. This is significant since diesel exhaust gas is generally cooler than exhaust gas from gasoline engines and soot would accumulate on the filter causing back-pressure problems in the system if the process relied on combustion of soot in oxygen.

One form of gasoline engine is a gasoline direct injection engine, which is designed to operate under stoichiometric and lean conditions. When running lean, relatively low levels of NOx are formed that cannot be reduced (removed) in the presence of the relatively high levels of oxygen in the exhaust gas. Reducing species, e.g. HC, can reduce NOx to N₂ during stoichiometric- or rich-running conditions, as comparatively less oxygen is present than during lean-running conditions.

In order to control NOx in lean-burn engines, there has been devised a NOx absorber/catalyst which can store NOx, e.g. as nitrate, when an engine is running lean. In a stoichiometric or rich environment, the nitrate is understood to be thermodynamically unstable, and the stored NOx is released and is reduced by the reducing species present in the exhaust gas. This NOx absorber/catalyst is commonly called a NOx-trap and is described in EP-A-0560991. By periodically controlling the engine to run stoichiometrically or rich, stored NOx is reduced and the NOx-trap regenerated.

A typical NOx-trap formulation includes a catalytic oxidation component, such as platinum, a NOx-storage component, such as barium, and a reduction catalyst e.g. rhodium. One mechanism commonly given for NOx-storage during lean engine operation for this formulation is:

- (i) $\text{NO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$; and
- (ii) $\text{BaO} + \text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

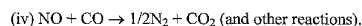
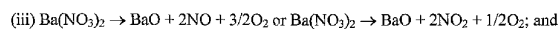
In the first step, the nitric oxide reacts with oxygen on active oxidation sites on the platinum to form NO₂. The second step involves adsorption of the NO₂ by the storage material in the form of an inorganic nitrate.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

3

When the engine runs under rich conditions or at elevated temperatures, the nitrate species become thermodynamically unstable and decompose, producing NO or NO₂ according to equation (iii) below. Under rich conditions, these nitrogen oxides are subsequently reduced by carbon monoxide, hydrogen and hydrocarbons to N₂, which can take place over the reduction catalyst.



In the reactions of (i)-(iv) above the reactive barium species is given as the oxide. However, it is understood that in the presence of air most of the barium is in the form of the carbonate or possibly the hydroxide. The above reaction schemes can be adapted accordingly for species of barium other than the oxide.

Using sophisticated engine management techniques to provide for rich/lean cycling and common rail fuel injection, vehicle manufacturers are now adopting NOx-trap technology into diesel exhaust systems. One such system is described in EP-A-0758713. Means reducing the redox composition of the exhaust gas, as defined by lambda, for the purpose of regenerating a NOx-trap include injecting HC into the exhaust gas downstream of the engine, adjusting the ignition timing of at least one engine cylinder or adjusting the engine air-to-fuel ratio.

Another technique that can be used to control emissions is exhaust gas recirculation (EGR). In this, a portion of the exhaust gas is taken returned to the engine air intake so that the engine is fed a mixture of air and exhaust gas. Because the resulting mixture is lower in oxygen than in air, the temperature of the combustion event is reduced so that there is less NOx in the exhaust gas. This technique does cause an increase in PM, so there is a pay-off between NOx and PM, but by managing the rate of EGR to the load on the engine, it is possible to obtain an overall reduction in pollutant emissions.

In Japanese patent no. 2722987 and EP-A-1079084, Toyota describes an exhaust system including a component including a combination of certain of the catalyst features described above. Essentially it describes a catalysed particulate trap including a

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

4

NOx-trap. In particular, the component comprises a particulate trapping device comprising a NOx absorbent capable of absorbing NOx contained in exhaust gas when the air-fuel ratio of the exhaust gas is lean, and capable of releasing the NOx absorbed in the NOx component when the air-fuel ratio of the exhaust gas is substantially equal to the stoichiometric air-fuel ratio or rich.

The mechanism suggested for the combustion of soot trapped on the particulate trap is that during lean running, a high concentration of oxygen O_2 is deposited in the form of O_2^- or O^{2-} on the surface of platinum (Pt). NO contained in the flowing exhaust gas reacts with O_2^- or O^{2-} on the surface of the Pt to form NO_2 ($2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$). Then, part of the NO_2 thus formed is absorbed into the NOx absorbent while being oxidised on Pt, and diffused in the form of nitrate ion NO_3^- while combining with BaO.

If the air-fuel ratio is adjusted rich, the oxygen concentration in the exhaust gas is reduced, and consequently the amount of NO_2 formed on the surface of the Pt is reduced. If the amount of NO_2 produced is reduced, the reaction proceeds in the reverse direction ($NO_3^- \rightarrow NO_2$) and thus the nitrate ion NO_3^- is released in the form of NO_2 from the absorbent.

The suggestion is that "activated oxygen" species such as O_2^- and O^{2-} are responsible for combusting particulate during rich and lean running, but also that NO_2 could also be responsible for combustion of particulate, particularly during rich running.

We have investigated Toyota's combined particulate filter-NOx trap and have found, very surprisingly, that by introducing an oxidation catalyst active for oxidation of NO to NO_2 upstream of the filter/trap in a similar arrangement to that described in EP-B-0341832 or US-A-4,902,487 that filter regeneration is improved compared with filter regeneration employing the particulate filter-NOx trap alone. We have been able to show this by measuring the back-pressure in the system on a bench mounted engine. Increased back-pressure is an indication of increased particulate build up, i.e. that particulate deposition and particulate combustion are not in balance. It is also believed that the system represents an improvement over the system described in EP-A-758713 in that NOx released from the NOx absorbent can combust trapped particulate, but also oxidise HC to carbon dioxide (CO_2) and water (H_2O) and oxidise carbon monoxide CO

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

5

to CO₂. Accordingly, the system provides an improved management of pollutant species in the exhaust gas.

According to the invention, there is provided an exhaust system for an internal combustion engine, which system comprising a catalysed particulate filter comprising a NO_x absorbent capable of absorbing NO_x contained in an exhaust gas when the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, and capable of releasing the NO_x absorbed in the NO_x component when the exhaust gas composition is $1 \geq \lambda$, characterised in that the exhaust system further comprises a catalyst capable of oxidising NO to NO₂ at least when the air-fuel ratio of the exhaust gas is lean.

We believe that an exhaust system including the particulate filter-NO_x trap alone is less active for particulate combustion because the combustion of trapped particulate occurs only where it is in contact with the Pt or other washcoat components. Accordingly, particulate further from the surface of the filter-trap is combusted later than that which is nearer the surface. In the present invention particulate in contact with the Pt on the trap can be combusted at the same time as particulate not in contact with the Pt, because the particulate not in contact with the Pt is combusted in exhaust gas including increased levels of NO₂ downstream of the oxidation catalyst.

The invention is advantageous in that by reducing back-pressure in the system, fuel economy is improved and wear on the engine is reduced or eliminated.

Known catalysts for producing NO₂ from NO and O₂ may be used to generate the NO₂ oxidant for the purpose of combusting particulate. Such catalysts are extensively used in the catalytic conversion of automotive exhaust gases. This includes, for example, Pt, rhodium (Rh), ruthenium (Ru), palladium (Pd) or combinations thereof, platinum group metal oxides such as RhO₃ and the like. Conveniently, the catalyst is coated onto a monolith substrate e.g. a ceramic or metal honeycomb.

The filter may be in conventional form and structure. Typically this comprises a ceramic wall-flow filter of appropriate pore size, but one or more wire meshes of appropriate metal e.g. stainless steel or the like can also be used.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

6

The NOx absorbent includes alumina, for example as a support, and at least one selected from, for example, alkali metals, such as potassium (K), sodium (Na), lithium (Li) and caesium (Cs), alkaline earth metals, such as barium (Ba) and calcium (Ca), and rare earth metals, such as lanthanum (La) and yttrium (Y), and a noble metal such as Pt carried on the support. A reduction catalyst such as rhodium can also be included.

According to a further aspect, the invention provides an internal combustion engine including an exhaust system according to the invention. The engine can be a diesel engine, such as a heavy duty diesel engine (as defined by the relevant European or US Federal or California State legislation) or a diesel engine for a light duty diesel engine, such as for a passenger vehicle or van. The engine can also be a gasoline engine, such as a lean-burn gasoline engine including a gasoline direct injection engine. However, the engine can be powered by alternative fuel means such as CNG, LPG or methanol, and engines powered by these alternative fuels are within the scope of the present invention.

In a further aspect, the invention comprises a vehicle including an internal combustion engine according to the invention. However, the exhaust system can be also be used in connection with stationary power plants.

According to a further aspect, the invention provides a method of treating an exhaust gas of an internal combustion engine, which method comprising oxidising NO in the exhaust gas to NO₂, trapping particulate on a catalysed filter also including a NOx absorbent, oxidising NO to NO₂ on the filter when the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, absorbing the NO₂ in the NOx absorbent when the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, releasing the absorbed NOx as NO₂ when the exhaust gas composition is $1 \geq \lambda$ and combusting particulate trapped on the filter in NO₂, optionally at exhaust gas temperatures of up to 400°C.

In order that the invention may be more fully understood, the following Example is provided by way of illustration only and with reference to the accompanying Figure which shows a graph depicting the effect of pre-NO oxidation catalyst and combined NOx and particulate trap.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

7

EXAMPLE

5 A diesel particulate wall-flow filter (5.66 inches (14.38 cm) diameter by 6 inches (15.24 cm) long, 200 cells per square inch (31 cells cm^{-2})) was coated with a conventional NOx trap composition comprising supported platinum and barium prepared using known incipient wetness solution impregnation and conventional coating techniques. The coated filter was dried in an airflow and calcined at 500°C.

10 The resulting piece, now termed a NOx particulate trap (NPT), was mounted in a stainless steel can using standard procedures, and fitted to the exhaust gas system of a bench-mounted 1.9 litre common rail diesel engine. The engine was coupled to a dynamometer in the conventional manner, with both engine and dynamometer being controlled by computer. Exhaust emissions at pre- and post-NPT positions were measured at 10 second intervals. Gas pressures and temperatures at pre- and post-NPT positions were measured over the same time interval.

15 The engine was operated to give cycles of lean-running and rich-running conditions. The engine was run at 2300 rpm and the torque was adjusted to give a NPT gas inlet temperature of 350°C. After 60 seconds of lean-running the engine conditions were changed to rich conditions for 2 seconds by means of fuel post-injection, air intake throttling, and increased exhaust gas recirculation (EGR) rate. After two hours of cycling 60 seconds lean and 2 seconds rich the engine was kept at lean-running conditions and the torque was increased to give a NPT gas inlet temperature of 450°C. These lean-running conditions were maintained for 1 hour. The reaction between soot and NO₂ during this period was monitored by the reduction in back pressure of the system.

25 The above test conditions were repeated on a combined system comprising of diesel oxidation catalyst (DOC) followed by a NPT filter.

30

The DOC was prepared by coating a cordierite monolith (5.66 inches (14.38 cm) diameter by 3 inches (7.62 cm) long, 400 cells per square inch (62 cells cm^{-2})) with platinum supported on alumina using conventional coating techniques. The DOC was

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

8

mounted in a stainless steel can and fitted to the exhaust gas system of the diesel engine. The NPT filter was then fitted 1 inch (2.54cm) behind the DOC. Emissions and back pressure measurements were carried out over the lean-rich cycling and lean only conditions detailed above.

5

As can be seen from Figure 1, during the rich-lean cycling, the back-pressure in the system including the DOC upstream of the NPT is consistently lower than the back-pressure in the system without the DOC. Furthermore, it can be seen that following the switch to constant lean running, NO₂ increases downstream of the NPT in both systems.

10 This is because the NOx absorbent is "full" or substantially all the NOx absorbent is in the nitrate form. With no rich regeneration events to reduce the nitrate and regenerate the NOx absorbent, the system including the DOC + NPT essentially becomes a CRT as described in EP-B-341832. NO₂ generated over the Pt of the NOx trap on the NPT appears to be responsible for the combustion of particulate on the NPT only system. In
15 both cases, increased NO₂ is detected downstream of the NPT.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

9

CLAIMS:

1. An exhaust system for an internal combustion engine, which system comprising a catalysed particulate filter comprising a NOx absorbent capable of absorbing NOx contained in an exhaust gas when the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, and
5 capable of releasing the NOx absorbed in the NOx component when the exhaust gas composition is $1 \geq \lambda$, characterised in that the exhaust system further comprises a catalyst capable of oxidising NO to NO₂ at least when the air-fuel ratio of the exhaust gas is lean.
- 10 2. An exhaust system according to claim 1, wherein the particulate trap is a ceramic wall flow filter.
3. An exhaust system according to claim 1 or 2, wherein the NOx absorbent comprises at least one of: an alkali metal, an alkaline earth metal and a rare earth metal.
- 15 4. An exhaust system according to claim 1, 2 or 3, wherein the filter further comprises an oxidation catalyst.
5. An exhaust system according to claim 4, wherein the oxidation catalyst is
20 platinum and/or palladium.
6. An exhaust system according to any preceding claim, wherein the filter further comprises rhodium.
7. An exhaust system according to any preceding claim wherein the catalyst capable
25 of oxidising NO to NO₂ at least when the air-fuel ratio of the exhaust gas is lean comprises a platinum group metal such as platinum and/or palladium.
8. An internal combustion engine including an exhaust system according to any preceding claim.
- 30 9. An engine according to claim 8, wherein it is a diesel engine, such as a heavy duty diesel engine.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

10

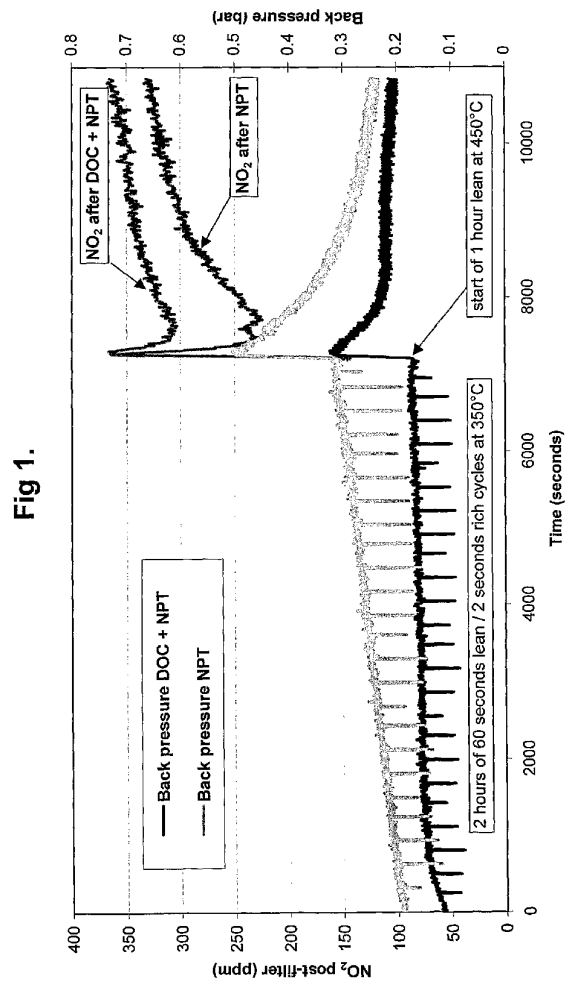
10. A vehicle including an internal combustion engine according to claim 8 or 9.

11. A method of treating an exhaust gas of an internal combustion engine, which method comprising oxidising NO in the exhaust gas to NO₂, trapping particulate on a catalysed filter also including a NO_x absorbent, oxidising NO to NO₂ on the filter when
5 the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, absorbing the NO₂ in the NO_x absorbent when the composition of the exhaust gas is $\lambda > 1$, releasing the absorbed NO_x as NO₂ when the exhaust gas composition is $1 \geq \lambda$ and combusting particulate trapped on the filter in NO₂ optionally at exhaust gas temperatures of up to 400°C.

WO 03/037507

PCT/GB02/04750

1/1



【手続補正書】

【提出日】平成15年7月16日(2003.7.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒作用を受ける粒子状物質フィルターを備えてなる内燃機関用の排気機構であって、前記フィルターが白金および／またはパラジウムを含んでなる酸化触媒と、少なくとも一種のアルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属を含んでなる NO_x 吸収材と、前記 NO_x 吸収材が、排ガスの組成が $\lambda > 1$ である時は前記排ガス中に含まれる NO_x を吸収し、かつ、前記排ガス組成が $1 \leq \lambda$ である時は NO_x 吸収材に吸収された前記 NO_x を放出するためのものであり、少なくとも前記排ガスの組成が $\lambda > 1$ である時に NO を NO_2 に酸化するために前記フィルターの上流部に位置する白金族金属触媒とを備えてなる、排気機構。

【請求項2】

前記粒子状物質トラップがセラミックウォールフローフィルターである、請求項1に記載の排気機構。

【請求項3】

前記フィルターがロジウムを含んでなる、請求項1又は2に記載の排気機構。

【請求項4】

前記白金族金属触媒が白金および／またはパラジウムを含んでなる、請求項1～3のいずれか一項に記載の排気機構。

【請求項5】

請求項1～4のいずれか一項に記載の排気機構を包含する内燃機関。

【請求項6】

ディーゼルエンジン、例えば重負荷ディーゼルである、請求項5に記載の内燃機関。

【請求項7】

請求項5または6に記載の内燃機関を包含する輸送手段。

【請求項8】

内燃機関の排ガスを処理する方法であって、少なくとも前記排ガスの組成が $\lambda > 1$ である時に排ガス中の NO を NO_2 に酸化し、 NO_x 吸収材をも包含する触媒作用を受けるフィルター上で粒子状物質をトラップし、前記排ガスの組成が $\lambda > 1$ である時にフィルター上で NO を NO_2 に酸化し、前記排ガスの組成が $\lambda > 1$ である時に NO_2 を前記 NO_x 吸収材中に吸収し、前記排ガス組成が $1 \leq \lambda$ である時に、前記吸収した NO_x を NO_2 として放出し、および前記フィルター上にトラップされた粒子状物質を NO_2 中で燃焼し、所望により排ガス温度 400°C までで燃焼することを含んでなり、ここで、 NO を NO_2 に酸化する工程が、前記フィルターの上流部で実行される、方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/GB 02/04750
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J23/38 B01J20/04 F01N3/08 B01D53/94		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J F01N B01D		
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 practical, search terms used)		
EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
F, X	WO 02 18753 A (JOHNSON MATTHEY PLC SWALLOW DANIEL (GB); BRISLEY ROBERT JAMES (GB) 7 March 2002 (2002-03-07) abstract page 1, line 28 - page 2, line 21 page 3, line 2 - line 22 page 4, line 9 - line 16 page 5, line 13 - line 25 page 7, line 11 - line 13 page 9, line 26 - page 11, line 14; tables figures 3-10 --- -/-	1, 3-9
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *C* earlier document 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 **I* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles 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 *** 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, each combination being obvious to a person skilled in the art *** document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 January 2003		24/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5616 Palmenlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gosselin, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		PCT/JP 02/04750
C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 21647 A (JOHNSON MATTHEY PLC ;TWIGG MARTYN VINCENT (GB)) 20 April 2000 (2000-04-20) cited in the application page 2, line 1 -page 4, line 16 page 7, line 7 - line 8 claims 17,18	1-9
Y	---	2
X	DE 196 36 041 A (VOLKSWAGENWERK AG) 12 March 1998 (1998-03-12) column 1, line 50 - line 64 column 2, line 39 -column 3, line 9 column 3, line 65 -column 4, line 50 column 5, line 34 - line 68 column 6, line 54 -column 7, line 7 column 7, line 32 - line 34 claims; figure 1	1-9
Y	---	2
X	EP 1 033 161 A (DORNIER GMBH) 6 September 2000 (2000-09-06) paragraphs '0001!', '0007!'-'0009!', '0012!', '0013!', '0016!', '0017!', '0019!', '0021! claims 1,6,8,9 figure 1	1,5,7-9
Y	---	2
X	DE 199 41 439 A (RENAULT BOULOGNE BILLANCOURT) 16 March 2000 (2000-03-16) column 3, line 49 - line 57 column 4, line 25 - line 37 figures	1,8,9
Y	---	2
Y	EP 0 984 146 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 8 March 2000 (2000-03-08) paragraphs '0014!', '0019!', '0049!', '0062!	2
X	EP 0 893 154 A (VOLKSWAGENWERK AG) 27 January 1999 (1999-01-27) column 1, line 1 - line 6 column 1, line 39 - line 48 column 3, line 6 - line 55 claims 10,11 figure 1 --- -/-	1,3-9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/04750

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 758 713 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 19 February 1997 (1997-02-19) cited in the application column 4, line 16 - line 24 column 4, line 50 - column 5, line 9 column 5, line 44 - column 6, line 10 column 6, line 49 - line 58 figure 1 -----	1,3-9
A	EP 1 079 084 A (TOYOTA MOTOR CO LTD) 28 February 2001 (2001-02-28) cited in the application paragraph '0064' claim 1 -----	
A	EP 1 008 379 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 14 June 2000 (2000-06-14) abstract paragraphs '00101', '00181', '00211', '00361', '00631' -----	1,3,8,9

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

International Application No. PCT/GB 02/04750

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box I.2

a. The present examination is solely carried out for the compositions supported by the description of the application, i.e. an exhaust line for internal combustion engine comprising as separated means an oxidation catalyst and a NOx absorber, the oxidation catalyst being upstream of the NOx absorber (i.a. page 4, line 21 to page 5, line 2 and examples). The search authority agrees with the objection put forward by the search authority as to a lack of support (Article 6 PCT) and disclosure (Article 5 PCT) for the extremely large number of possible catalysts, which have not been identified.

For the sake of completeness, it is submitted that even if embodiments, which have not been searched would be novel, it would not be possible to recognise an inventive step due to the absence of technical evidence that the claimed catalysts individually solve a technical problem or provide a technical effect. A generalisation of the results obtained with the embodiment disclosed in the application to other devices falling within the definition of claims 1 to 9 can therefore not be accepted.

b. Some of the features in the apparatus claim 1 relate to a method of using the apparatus rather than clearly defining the apparatus in terms of its technical features. The intended limitations are therefore not clear from this claim, contrary to the requirements of Article 6 PCT.

c. The order of the claims should be grouped so as to comply with the requirements of Rule 6.4c PCT. Claims 2, 4 and 6 refer to the NOx absorber and claims 3, 5 and 7 to the oxidation catalyst.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/04750

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(e).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this International application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/GB 02/04750

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0218753 A	07-03-2002	AU 8235301 A WO 0218753 A1	13-03-2002 07-03-2002
WO 0021647 A	20-04-2000	AU 6111799 A EP 1128895 A1 WO 0021647 A1	01-05-2000 05-09-2001 20-04-2000
DE 19636041 A	12-03-1998	DE 19636041 A1 WO 9610177 A1 EP 0925431 A1	12-03-1998 12-03-1998 30-06-1999
EP 1033161 A	06-09-2000	DE 19908023 A1 EP 1033161 A1	31-08-2000 06-09-2000
DE 19941439 A	16-03-2000	FR 2783280 A1 DE 19941439 A1	17-03-2000 16-03-2000
EP 0984146 A	08-03-2000	JP 2000073817 A JP 2000087732 A DE 19937952 A1 EP 0984146 A2 US 6233925 B1	07-03-2000 28-03-2000 02-03-2000 08-03-2000 22-05-2001
EP 0893154 A	27-01-1999	DE 19731623 A1 EP 0893154 A2	28-01-1999 27-01-1999
EP 0758713 A	19-02-1997	JP 9053442 A DE 69612645 D1 DE 69612645 T2 EP 0758713 A1 US 5746989 A	25-02-1997 07-06-2001 18-04-2002 19-02-1997 05-05-1998
EP 1079084 A	28-02-2001	JP 3304929 B2 JP 2001065330 A EP 1079084 A2	22-07-2002 13-03-2001 28-02-2001
EP 1008379 A	14-06-2000	FR 2787037 A1 EP 1008379 A1 JP 2000170523 A	16-06-2000 14-06-2000 20-06-2000

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
B O 1 D 53/36 1 0 4 B

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 アンドリュー、フランシス、シフエイ

イギリス国ロイストン、オーチャード、ロード、シーエスディー、テクノロジー、センター、ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー

(72)発明者 ポール、リチャード、フィリップス

イギリス国ロイストン、レドウィング、ライズ、7 1

F ターム(参考) 3G090 AA03 BA01 EA02

4D048 AA06 AA14 AB01 AB02 AB06 AB07 BA14X BA15X BA18Y BA30X

BA31Y BA32Y BA33Y BB02 BB14 CC32 CC34 CC41 CC46 DA01

DA03 DA06 DA08 EA04