

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第5部門第1区分

【発行日】平成30年2月22日(2018.2.22)

【公表番号】特表2016-524066(P2016-524066A)

【公表日】平成28年8月12日(2016.8.12)

【年通号数】公開・登録公報2016-048

【出願番号】特願2016-509545(P2016-509545)

【国際特許分類】

F 01 N	3/08	(2006.01)
B 01 J	23/46	(2006.01)
B 01 D	53/94	(2006.01)
F 01 N	3/10	(2006.01)
F 01 N	3/28	(2006.01)
F 01 N	3/24	(2006.01)
F 01 N	3/035	(2006.01)

【F I】

F 01 N	3/08	Z A B B
B 01 J	23/46	3 1 1 A
B 01 D	53/94	2 4 5
B 01 D	53/94	2 8 0
B 01 D	53/94	2 2 2
B 01 D	53/94	2 4 1
F 01 N	3/08	A
F 01 N	3/10	A
F 01 N	3/28	3 0 1 P
F 01 N	3/28	3 0 1 B
F 01 N	3/24	E
F 01 N	3/24	B
F 01 N	3/035	A

【誤訳訂正書】

【提出日】平成30年1月12日(2018.1.12)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

排気系を備える火花点火式エンジンであって、前記排気系が、火花点火式内燃機関から排出される排気ガスから粒子状物質を濾過するための触媒化フィルタを備え、前記フィルタが、合計基材長さを有するとともに入口表面および出口表面を有する多孔質基材を含み、第1の平均孔径の孔を含む第1の多孔質構造によって前記入口表面が前記出口表面から分離され、少なくとも1つの貴金属を含むNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物または選択接触還元(SCR)触媒ウォッシュコート組成物であるウォッシュコート組成物で前記多孔質基材がコーティングされ、前記ウォッシュコートされた多孔質基材の第2の多孔質構造が第2の平均孔径の孔を含み、前記第2の平均孔径が前記第1の平均孔径よりも小さく、前記NO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコートまたはSCR触媒ウォッシュコートが、前記合計基材長さよりも短い第1の基材長さの前記入口表面を含む第1の区域、および前

記合計基材長さよりも短い第2の基材長さの前記出口表面を含む第2の区域として、前記多孔質基材上に軸方向で配置され、前記第1の区域の前記基材長さおよび前記第2の区域の前記基材長さの合計が100%以上であり、

(i) 前記第1の区域のウォッシュコート充填が前記第2の区域のウォッシュコート充填より大きいか、あるいは、

(ii) 前記ウォッシュコート組成物がNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物であり、前記第1の区域のウォッシュコート充填および合計貴金属充填の両方が前記第2の区域のウォッシュコート充填および合計貴金属充填の両方より大きく、

前記第1の区域が前記第2の区域の上流側に配設される、火花点火式エンジン。

#### 【請求項2】

前記ウォッシュコート組成物がNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物であり、前記NO<sub>x</sub>吸収剤触媒が、セリアルジルコニア混合酸化物または任意に安定化アルミナ上で支持されたロジウムの混合物、ならびに、アルミナ系高表面積支持体およびセリア上で支持された白金および/もしくはパラジウム、またはセリアおよびアルカリ土類金属を含む混合酸化物、アルカリ金属、またはセリアもしくはセリアを含む混合酸化物上で支持されたランタニドを含む、請求項1に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項3】

前記ウォッシュコート組成物がSCR触媒ウォッシュコート組成物であり、前記SCR触媒が、AEI、MFI(ZSM-5)、ERI、モルデナイト、フェリエライト、BEA、Y、CHA、およびLEVから成る群から選択された合成アルミニケイ酸ゼオライトの分子ふるい上で支持されたCu、Fe、および/またはCe、またはCu、Fe、および/またはCe交換された、AEI、MFI(ZSM-5)、ERI、モルデナイト、フェリエライト、BEA、Y、CHA、およびLEVから成る群から選択された合成アルミニケイ酸ゼオライトの分子ふるいを含む、請求項1に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項4】

前記第1の区域における前記ウォッシュコート充填が97.6g/l(1.60g/in<sup>-3</sup>)より大きい、請求項1、2、または3に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項5】

前記第1の区域における基材長さが前記第2の区域のものと異なる、請求項1から4のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項6】

前記第1の区域における前記基材長さが前記第2の区域における前記基材長さより短い、請求項5に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項7】

前記第1の区域における前記基材長さが前記合計基材長さの45%未満である、請求項6に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項8】

前記ウォッシュコート組成物が、請求項1、2、または4から7のいずれか一項における特徴(iii)に記載のNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物であり、前記NO<sub>x</sub>吸収剤触媒の前記第1の区域における前記合計貴金属充填が1.77g/l(50gft<sup>-3</sup>)より大きい、火花点火式エンジン。

#### 【請求項9】

表面ウォッシュコートを含み、ウォッシュコート層が前記多孔質構造の表面孔を実質的に覆い、前記ウォッシュコートされた多孔質基材の前記孔が、前記ウォッシュコート中の前記粒子間の空間(粒子間孔)によって部分的に画成される、請求項1から8のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項10】

固体ウォッシュコート粒子の平均径が1~40μmの範囲である、請求項1から9のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

#### 【請求項11】

固体ウォッシュコート粒子のD90が0.1~20μmの範囲である、請求項9または10に記載の火花点火式エンジン。

【請求項12】

前記多孔質基材が壁流フィルタである、請求項1から11のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

【請求項13】

コーティングされていない前記多孔質基材が40%より大きい孔隙率を有する、請求項1から12のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

【請求項14】

前記多孔質基材の前記多孔質構造の第1の平均孔径が8~45μmである、請求項1から13のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

【請求項15】

前記排気系が、前記触媒化フィルタの上流側に配設される、三元触媒組成物を含む流動モノリス基材を備える、請求項1から14のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

【請求項16】

前記多孔質基材が選択接触還元(SCR)触媒ウォッシュコート組成物でコーティングされ、前記系が、前記触媒化フィルタの上流側を流れる排気ガスに窒素還元剤を注入する手段を備える、請求項1、3から7、または9から15のいずれか一項に記載の火花点火式エンジン。

【請求項17】

火花点火式内燃機関の排気ガス中の窒素および粒子状物質の酸化物を同時に変換する方法であって、合計基材長さを有するとともに入口表面および出口表面を有する多孔質基材を含む触媒化フィルタを前記ガスと接触させるステップを含み、第1の平均孔径の孔を含む多孔質構造によって前記入口表面が前記出口表面から分離され、少なくとも1つの貴金属を含むNOx吸収剤触媒ウォッシュコート組成物または選択接触還元(SCR)触媒ウォッシュコート組成物であるウォッシュコート組成物で前記多孔質基材がコーティングされ、前記ウォッシュコートされた多孔質基材の前記多孔質構造が第2の平均孔径の孔を含み、前記第2の平均孔径が前記第1の平均孔径よりも小さく、前記NOx吸収剤触媒ウォッシュコートまたはSCR触媒ウォッシュコートが、前記合計基材長さよりも短い第1の基材長さの前記入口表面を含む第1の区域、および前記合計基材長さよりも短い第2の基材長さの前記出口表面を含む第2の区域として、前記多孔質基材上に軸方向で配置され、前記第1の区域の前記基材長さおよび前記第2の区域の前記基材長さの合計が100%以上であり、

(i) 前記第1の区域のウォッシュコート充填が前記第2の区域のウォッシュコート充填がより大きいか、あるいは、

(ii) 前記ウォッシュコート組成物がNOx吸収剤触媒ウォッシュコート組成物であり、第1の区域のウォッシュコート充填および合計貴金属充填の両方が第2の区域のウォッシュコート充填および合計貴金属充填の両方より大きく、

前記ガスが前記第2の区域に接触するよりも先に前記第1の区域に接触する、方法。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】触媒化したゾーンコーティングを施したフィルタ基材を備える火花点火式エンジンおよび排気系

【技術分野】

【0001】

本発明は、火花点火式内燃機関から排出された排気ガスから粒子状物質を濾過する、触

媒化フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

火花点火式エンジンは、火花点火を使用して炭化水素と空気の混合物の燃焼を引き起こす。対照的に、圧縮点火機関は、炭化水素を圧縮空気に注入することによって炭化水素の燃焼を引き起こす。火花点火式エンジンは、ガソリン燃料、メタノールおよび／もしくはエタノールを含むオキシジェネートとブレンドしたガソリン燃料、液体石油ガス、または圧縮天然ガスによって燃料供給することができる。

【0003】

三元触媒（TWC）は、一般的に1つ以上の白金族金属を、特に白金、パラジウム、およびロジウムから成る群から選択されたものを含有する。

【0004】

TWCは、

(i)一酸化炭素から二酸化炭素への酸化、(ii)未焼炭化水素から二酸化炭素および水への酸化、ならびに(iii)窒素酸化物から窒素および酸素への還元という3つの併発反応を触媒することを意図する。これら3つの反応は、TWCが、化学量論点またはその付近で稼働しているエンジンからの排気ガスを受け取ったときに、最も効率的に生じる。当該分野において周知であるように、ガソリン燃料を火花点火式（例えば、スパーク点火式）内燃機関で燃焼させたときに排出される一酸化炭素(CO)、未焼炭化水素(HC)、および窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の量は、主として燃焼シリンドラ内の空燃比によって影響を受ける。化学量論的に均衡がとれた組成を有する排気ガスは、酸化ガス(NO<sub>x</sub>およびO<sub>2</sub>)と還元ガス(HCおよびCO)の濃度が実質的に一致したものである。この化学量論的に均衡がとれた排気ガス組成を生成する空燃比は、一般的に14.7:1として与えられる。

【0005】

理論上、化学量論的に均衡がとれた排気ガス中のO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、およびHCを、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、およびN<sub>2</sub>（ならびに残りのO<sub>2</sub>）へと完全に変換することが可能であるべきであり、これがTWCの役割である。したがって、理想的には、エンジンは、燃焼混合物の空燃比によって化学量論的に均衡がとれた排気ガス組成を生成するような形で運転されるべきである。

【0006】

排気ガスの酸化ガスと還元ガスとの組成の均衡を定義する方法は、排気ガスのラムダ(λ)値であり、それは式(1)に従って定義することができる。

実際のエンジンの空燃比 / 化学量論的なエンジンの空燃比 (1)  
式中、1のラムダ値は化学量論的に均衡がとれた（または化学量論的）排気ガス組成を表し、1超過のラムダ値はO<sub>2</sub>およびNO<sub>x</sub>が過剰であることを表し、組成は「希薄」として説明され、1未満のラムダ値はHCおよびCOが過剰であることを表し、組成は「濃厚」として説明される。また、当該分野では一般に、空燃比が発生させる排気ガス組成に応じて、エンジンが作動する空燃比を「化学量論的」、「希薄」、または「濃厚」と呼び、したがって、化学量論的に運転されるガソリンエンジンまたは希薄燃焼ガソリンエンジンである。

【0007】

排気ガス組成が化学量論よりも希薄であるとき、TWCを使用したNO<sub>x</sub>からN<sub>2</sub>への還元はより低効率であることが認識されるべきである。同様に、排気ガス組成が濃厚であるとき、TWCはCOおよびHCを酸化させることができない。したがって、TWCに流入する排気ガスの組成を可能な限り化学量論的組成の近くで維持することは困難である。

【0008】

当然ながら、エンジンが定常状態のとき、空燃比が化学量論的であることを担保するのは比較的簡単である。しかしながら、エンジンが車両を推進するのに使用されるとき、必要な燃料の量は、運転者がエンジンに与える負荷需要に応じて過渡的に変化する。これに

よって、三元変換のために化学量論的排気ガスを発生させるように、空燃比を制御することが特に困難になる。実際には、空燃比は、排気ガス組成に関する情報を排気ガス酸素（EGO）（またはラムダ）センサから受信する、エンジン制御部によって制御され、いわゆる閉ループフィードバックシステムである。かかるシステムの特徴は、空燃比の調節と関連付けられるタイムラグが存在するため、化学量論（または制御設定）点のわずかに濃厚側とわずかに希薄側との間で空燃比が振動（または摂動）するという点である。この摂動は、空燃比および応答周波数（Hz）の振幅によって特徴付けられる。

#### 【0009】

一般的なTWC中の有効成分は、高表面積酸化物上で支持された、白金およびパラジウムの一方もしくは両方とロジウムの組合せ、またはさらにはパラジウムのみ（ロジウムなし）と、酸素貯蔵成分とを含む。

#### 【0010】

排気ガス組成が設定点よりもわずかに濃厚側であるとき、少量の酸素が未反応COおよびHCを消費する、即ち反応をより化学量論的にする必要がある。反対に、排気ガスがわずかに希薄側になると、余分な酸素を消費する必要がある。これは、摂動中に酸素を発散または吸収する酸素貯蔵成分が生じることによって達成された。現在のTWCで最も一般に使用されている酸素貯蔵成分(OSC)は、酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)またはセリウムを含有する混合酸化物、例えばCe/Zr混合酸化物である。

#### 【0011】

周囲のPMは、ほとんどの著者によって、それらの空気動力学的直径に基づいて次の種類に分類される（空気動力学的直径は、空气中における沈降速度が測定された粒子と同じである密度1g/cm<sup>3</sup>の球体の直径として定義される）。

- (i) 空気動力学的直径が10μm未満のPM10粒子、
- (ii) 直径2.5μm未満の微細粒子(PM2.5)、
- (iii) 直径0.1μm(100nm)未満の超微粒子、および、
- (iv) 50nm未満の直径によって特徴付けられるナノ粒子。

#### 【0012】

1990年代中盤以降、内燃機関から排気される粒子の粒度分布は、微細粒子および超微粒子の潜在的な健康への悪影響という理由から、より一層注目を集めてきた。周囲空気中のPM10微粒子の濃度は、米国では法律で規制されている。PM2.5に対する新しい付加的大気環境質基準は、人間の死亡率と2.5μm未満の微細粒子の濃度との強い相関関係を示した健康研究の結果として、1997年に米国で導入された。

#### 【0013】

ディーゼルエンジンおよびガソリンエンジンによって発生するナノ粒子は、2.5~10.0μm範囲の微粒子に関する研究の発見から推定して、より大径の微粒子よりも深くヒトの肺に進入し、結果としてより大径の粒子よりも有害であると考えられるので、現在はこれらのナノ粒子に関心が移っている。

#### 【0014】

ディーゼル粒子の粒度分布は、粒子の核生成および凝集メカニズムに相当する十分に確立された双峰性の性質を有し、対応する粒子タイプはそれぞれ、核モードおよび集積モードと呼ばれる（図1を参照）。図1から分かるように、核モードでは、ディーゼルPMは非常に小さい質量を有する多数の小さい粒子で構成される。ディーゼル微粒子はほぼすべてが1μmを大幅に下回る径を有し、即ち、1997年の米国法に基づいて、超微粒子およびナノ粒子の範囲に入る細粒の混合物を含む。

#### 【0015】

核モード粒子は、大部分が揮発性の凝縮物（炭化水素、硫酸、硝酸など）で構成され、灰分および炭素などの固体材料をほとんど含まないと考えられる。集積モード粒子は、凝縮物および吸着材料（重炭化水素、硫黄種、窒素酸化物誘導体など）と相互混合された固体（炭素、金属灰など）を含むものと理解される。粗大モード粒子は、ディーゼル燃焼プロセスで発生するとは考えられず、粒子状材料が沈着し、それに続いて、エンジンシリ

ダ、排気系、または微粒子サンプリングシステムの壁から再飛散するなどのメカニズムによって、形成されてもよい。これらのモード間の関係は図1に示される。

#### 【0016】

粒子を核化する構成は、エンジンの運転条件、環境条件（特に温度と湿度）、希釈およびサンプリングシステム条件に伴って変化することがある。実験室研究および理論によつて、ほとんどの核モード形成および成長は低い希釈比範囲で生じることが示されている。この範囲では、重炭化水素および硫酸など、揮発性粒子前駆物質のガスから粒子への変換は、核モードにおける同時の核生成および成長、ならびに集積モードにおける既存の粒子上への吸着に結び付く。実験室試験（例えば、SAE 980525およびSAE 2001-01-0201を参照）によって、空気希釈温度の減少に伴つて核モード形成が強固に増加することが示されているが、湿度が影響するか否かについては証拠が矛盾している。

#### 【0017】

一般に、低温、低い希釈比、高湿、および長い滞留時間は、ナノ粒子の形成および成長に好都合である。研究によつて、固体が非常に高負荷でのみ分画するという証拠により、ナノ粒子は主に重炭化水素および硫酸などの揮発性材料から成ることが示されている。

#### 【0018】

対照的に、定常状態運転におけるガソリン微粒子のエンジン出口粒度分布は、ピークが約60～80nmの単峰分布を示している（例えば、SAE 1999-01-3530の図4を参照）。ディーゼル粒度分布と比較すると、ガソリンPMは主として超微細であつて、集積および粗大モードは無視できる程度である。

#### 【0019】

ディーゼル微粒子フィルタにおけるディーゼル微粒子の集塵は、多孔質隔膜を使用してガス中粒子をガス相から分離する原理に基づく。ディーゼルフィルタは、ディープベッド形フィルタおよび/または表面形フィルタとして定義することができる。ディープベッド形フィルタでは、フィルタ媒質の平均孔径は収集した粒子の平均径よりも大きい。粒子は、拡散沈着（ブラウン運動）、慣性沈着（衝突）、およびフローラインの遮断（ブラウン運動または慣性）を含む、深層濾過メカニズムの組合せによって媒質上に沈着する。

#### 【0020】

表面形フィルタでは、フィルタ媒質の孔径はPMの直径未満なので、PMはふるい分けによって分離される。分離は、収集したディーゼルPM自体の集積によって行われ、その集積物は一般に「濾過ケーキ」と呼ばれ、プロセスは「ケーキ濾過」と呼ばれる。

#### 【0021】

セラミックの壁流モノリスなどのディーゼル微粒子フィルタは、深層濾過および表面濾過の組合せによって働いてもよいことが理解され、深層濾過容量が飽和し、微粒子層が濾過表面を覆い始めると、濾過ケーキが発展してすすの負荷がより多くなる。深層濾過は、ケーキ濾過よりも多少濾過効率が低く圧力降下が少ないとすることによって特徴付けられる。

#### 【0022】

当該分野において示唆される、ガソリンPMをガス相から分離するための他の技術としては、渦流による回収が挙げられる。

#### 【0023】

2014年9月1日以降の欧州における排出規制（ユーロ6）は、ディーゼル式およびガソリン（火花点火）式両方の乗用車から放出される粒子数を制御することを要している。ガソリン式のEU軽量自動車の場合、許容限度は、一酸化炭素 $1000\text{mg/km}$ 、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>） $60\text{mg/km}$ 、全炭化水素 $100\text{mg/km}$ （そのうち、 $68\text{mg/km}$ は非メタン炭化水素）、粒子状物質（（PM）、直接噴射式エンジンの場合のみ） $4.5\text{mg/km}$ である。ユーロ6 PM基準は数年にわたつて段階的に実行されることになっており、2014年初めからは $\text{km}$ 当たり $6.0 \times 10^{-2}$ に設定され（ユーロ6）、2017年初めからは $\text{km}$ 当たり $6.0 \times 10^{-1}$ で設定されている（ユーロ6+）。

#### 【0024】

米国連邦LEV III基準は、2017～2021年より、US FTPサイクルを超える3mg / マイル(1.86mg / km)の質量限界(現行は10mg / マイル(6.21mg / km))で設定されていることが理解されている。この限界は次に、2025年より1mg / マイル(0.62mg / km)までさらに厳しくされるが、このより低い標準の実施は2022年まで前倒しにされるかも知れない。

#### 【0025】

新しいユーロ6(ユーロ6およびユーロ6+)排出基準は、ガソリン排出基準を満たすための多数の困難な設計上の問題を提示する。特に、PMガソリン(火花点火)排出の数を低減すると同時に、例えばEU駆動サイクルの最大オンサイクル背圧によって測定されるような、すべて許容可能な背圧における、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、一酸化炭素(CO)、および未焼炭化水素(HC)の1つ以上など、非PM汚染物質に対する排出基準も満たす、フィルタを、またはフィルタを含む排気系をいかに設計するか。

#### 【0026】

三元触媒化微粒子フィルタに関する最低限の粒子還元が、等価の流動触媒に対するユーロ6のPM数基準を満たすのは50%であることが想到される。それに加えて、等価の流動触媒に対して三元触媒化壁流フィルタのある程度の背圧増加は不可避なので、本発明者らの経験上、大部分の乗用車に関して、MVEG-B駆動サイクルにわたるピーク背圧(「未使用」からの3回の試験にわたる平均)は、<180mbar、<150mbar、および好ましくは120mbarなど、<200mbar、例えば<100mbarに制限されるべきである。

#### 【0027】

WO2011/077139は、少なくとも1つの白金族金属、少なくとも1つのNO<sub>x</sub>貯蔵材料、およびハニカム状の基材モノリス上の第1の層に均一に沈着したバルクセリアまたはバルクセリウムを含有する混合酸化物を含み、第1の層に均一に沈着した成分が、炭化水素および一酸化炭素を酸化させる、第2の下流側の区域に比べて活性が向上した第1の上流側の区域と、第1の上流側の区域に比べて、脱硫の間に熱を発生させる向上した活性を有する第2の下流側の区域とを有し、第2の下流側の区域が希土類酸化物の分散を含み、第2の下流側の区域におけるg in<sup>-3</sup>単位での希土類酸化物の充填(loading)が、第1の上流側の区域における希土類酸化物の充填よりも大きい、NO<sub>x</sub>トラップを開示している。

#### 【0028】

WO2011/110919は、排気マニホールドと、介在触媒を何ら含まずに排気マニホールドと直接接続されているフィルタ基材とを有するディーゼルエンジンを備え、フィルタ基材がその入口側に、非コーラス化分子ふるいを組み込んだSCR触媒を含む、ディーゼルエンジン後処理システムを開示している。

#### 【0029】

新しい排出基準により、火花点火式内燃機関から排出される排気ガスから粒子状物質を濾過するため、フィルタを使用することを強いられるであろう。しかしながら、かかる粒子状物質の径はディーゼルエンジンから排出される粒子状物質よりもはるかに微細であるため、設計上の問題は、火花点火排気ガスからの粒子状物質を、ただし許容可能な背圧で濾過することである。

#### 【0030】

本発明者らは、車両の火花点火式エンジンの排気系で使用されるフィルタを触媒化し、それによって排気系の構成要素の総体積を別個のフィルタおよび触媒基材の構成要素と比べて低減する方法を既に発見しており、これは、空間が制限されている可能性がある乗用車の場合に特に重要であるが、均質にコーティングされた、即ちウォッシュコートの充填と同じにして入口端および出口端の両方を介してコーティングが施された、触媒化フィルタよりも低い背圧を有する。

#### 【発明の概要】

#### 【0031】

1つの態様によれば、本発明は、排気系を備える火花点火式エンジンを提供し、該排気系は、火花点火式内燃機関から排出される排気ガスから粒子状物質を濾過するための触媒化フィルタを備え、該フィルタは、合計基材長さを有するとともに入口表面および出口表面を有する多孔質基材を含み、第1の平均孔径の孔を含む第1の多孔質構造によって入口表面が出口表面から分離され、少なくとも1つの貴金属を含むNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物または選択接触還元(SCR)触媒ウォッシュコート組成物であるウォッシュコート組成物で多孔質基材がコーティングされ、ウォッシュコートされた多孔質基材の第2の多孔質構造は第2の平均孔径の孔を含み、第2の平均孔径が第1の平均孔径よりも小さく、該NO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコートまたはSCR触媒ウォッシュコートが、合計基材長さよりも短い第1の基材長さの入口表面を含む第1の区域、および合計基材長さよりも短い第2の基材長さの出口表面を含む第2の区域として、多孔質基材上に軸方向で配置され、第1の区域の基材長さおよび第2の区域の基材長さの合計が100%であり、

(i) ウォッシュコート充填が第1の区域 > 第2の区域であるか、あるいは、

(ii) ウォッシュコート組成物がNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物であり、ウォッシュコート充填および合計貴金属充填の両方が第1の区域 > 第2の区域であり、第1の区域は第2の区域の上流側に配設される。

#### 【0032】

特徴(i)における、ただし特徴(i)の定義では具体的に言及されていない、ウォッシュコート充填および合計貴金属充填に関して、かかる特徴は、入口および出口表面の間で均質に適用される。したがって、例えば、特徴(i)はウォッシュコート充填のみを定義しているので、NO<sub>x</sub>吸収剤触媒における合計貴金属充填は、第1の区域および第2の区域の両方で実質的に同じ(均質)である。

#### 【0033】

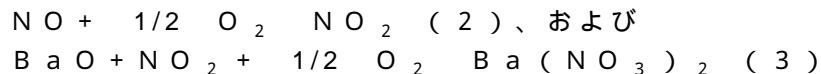
平均孔径は水銀孔隙率測定によって決定することができる。

#### 【0034】

NO<sub>x</sub>吸収剤触媒(NAC)は、例えば米国特許第5,473,887号によって知られており、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を希薄排気ガス(ラムダ>1)から吸着し、排気ガス中の酸素濃度が減少するとNO<sub>x</sub>を脱着するように設計される。脱着されたNO<sub>x</sub>は、NAC自体の、またはNACの下流側に位置する、ロジウムなどの触媒成分で促進された適切な還元剤(例えば、ガソリン燃料)を用いて、N<sub>2</sub>に還元されてもよい。実際には、酸素濃度の制御は、NACの計算された残りのNO<sub>x</sub>吸着容量に応答して、所望の酸化還元組成物に合わせて断続的に、例えば通常のエンジン稼働動作よりも濃厚(ただし依然として化学量論よりも希薄、もしくはラムダ=1の組成物)、化学量論的、または化学量論よりも濃厚(ラムダ<1)に調節することができる。酸素濃度は、多数の手段によって、例えばスロットリング、排気行程中などにエンジンシリンダ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下流側で排気ガスに炭化水素燃料を直接注入することによって、調節することができる。

#### 【0035】

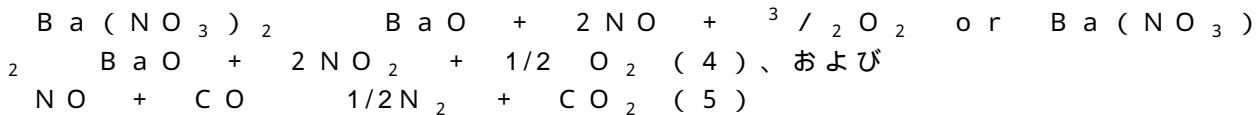
一般的なNAC調合物は、白金などの触媒酸化成分と、相当量の、即ちTWC中の助触媒などの助触媒として使用するのに必要であるよりも大幅に多い、バリウムまたはセリア(CeO<sub>2</sub>)などのNO<sub>x</sub>貯蔵成分と、還元触媒(例えば、ロジウム)とを含む。この調合物の希薄排気ガスからのNO<sub>x</sub>貯蔵に関して一般に与えられる1つのメカニズムは次の通りである。



式中、反応(2)で、酸化窒素は白金の活性酸化部位で酸素と反応して、NO<sub>2</sub>を形成する。反応(3)は、無機硝酸の形態の貯蔵材料によるNO<sub>2</sub>の吸着を伴う。

## 【0036】

より低い酸素濃度および／または高温では、硝酸種は熱力学的に不安定になり分解して、以下の反応(4)に従ってNOまたはNO<sub>2</sub>を生成する。適切な還元剤の存在下において、これらの窒素酸化物は続いて、一酸化炭素、水素、および炭化水素によってN<sub>2</sub>に還元されるが、これは還元触媒の上で起こり得る(反応(5)を参照)。



(他の反応は、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 8H<sub>2</sub> BaO + 2HN<sub>3</sub> + 5H<sub>2</sub>O、それに続くNH<sub>3</sub> + NO<sub>x</sub> N<sub>2</sub> + yH<sub>2</sub>O、または2NH<sub>3</sub> + 2O<sub>2</sub> + CO N<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>などを含む)。

## 【0037】

上記(2)～(5)の反応では、反応性バリウム種が酸化物として与えられる。しかしながら、空気の存在下では、ほとんどのバリウムが炭酸塩または場合によっては水酸化物の形態であることが理解される。当業者であれば、上述の反応スキームを、酸化物以外のバリウム種、および排気流中の連続の触媒コーティング、および他の任意のアルカリ土類金属、アルカリ金属、またはNO<sub>x</sub>吸着のために含まれるラントニドに対して、適宜適応させることができる。

## 【0038】

ハニカム状の流動モノリス基材上にコーティングされた現在のNO<sub>x</sub>吸収剤触媒は、一般的に、層化した構成で配置される。しかしながら、フィルタ基材上に塗布された複数層は背圧の問題をもたらす場合がある。したがって、本発明で使用されるNO<sub>x</sub>吸収剤触媒が「単層」NO<sub>x</sub>吸収剤触媒であることが非常に好ましい。特に好ましい「単層」NO<sub>x</sub>吸収剤触媒は、セリアジルコニア混合酸化物または任意に安定化したアルミナ(例えば、シリカもしくはランタンもしくは別の希土類元素で安定化したもの)上で支持されたロジウムの第1の成分と、白金および／またはパラジウムを支持する第2の成分との組合せを含む。第2の成分は、アルミナ系の高表面積支持体上で支持された白金および／もしくはパラジウムと、微粒子状の「バルク」セリア(CeO<sub>2</sub>)成分、即ち微粒子支持体上で支持された可溶性セリアではなく、Ptおよび／もしくはPdをそのようにして支持することができる「バルク」セリアとを含む。微粒子状セリアは、NO<sub>x</sub>吸収剤成分を含み、白金および／またはパラジウムに加えて、アルカリ土類金属および／またはアルカリ金属、好ましくはバリウムを支持する。アルミナ系の高表面積支持体は、アルミニン酸マグネシウム、例えばMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>であることができる。

## 【0039】

好ましい「単層」NAC組成物は、ロジウムと白金および／またはパラジウム支持体成分の混合物を含む。これらの成分は、別個に調製することができ、即ちそれらを混合物中で組み合わせる前に予備形成することができ、またはロジウム、白金、およびパラジウムの塩類ならびに支持体および他の成分を組み合わせ、ロジウム、白金、およびパラジウムの成分を優先的に加水分解して、所望の支持体上に沈着させることができる。

## 【0040】

SCR触媒は、耐火酸化物または分子ふるい上で支持される、Cu、Hf、La、Au、In、V、ラントニド、およびFeなどのVII族遷移金属の少なくとも1つから成る群から選択することができる。適切な耐火酸化物としては、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、およびそれらのうち2つ以上を含む混合酸化物が挙げられる。また、非ゼオライト触媒としては、タンゲステン酸化物、例えばV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> / TiO<sub>2</sub>、WO<sub>x</sub>/CeZrO<sub>2</sub>、WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>、またはFe/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>を挙げることができる。

## 【0041】

特定の実施形態では、S C R触媒ウォッシュコートは、アルミニケイ酸ゼオライトまたはS A P Oなど、少なくとも1つの分子ふるいを含む。少なくとも1つの分子ふるいは、例えば、小孔、中間の孔、または大孔の分子ふるいであることができる。「小孔の分子ふるい」によって、本明細書では、C H Aなど、最大リングサイズ8を含む分子ふるいを意味し、「中間の孔の分子ふるい」によって、本明細書では、Z S M - 5など、最大リングサイズ10を含む分子ふるいを意味し、「大孔の分子ふるい」によって、本明細書では、ベータなど、最大リングサイズ12を有する分子ふるいを意味する。小孔の分子ふるいは、S C R触媒で使用するのに潜在的に有利である（例えば、W O 2 0 0 8 / 1 3 2 4 5 2を参照のこと）。

## 【0042】

本発明においてS C R触媒としての用途を有する特定の分子ふるいは、A E I、Z S M - 5、Z S M - 2 0 、Z S M - 3 4 を含むE R I、モルデナイト、フェリエライト、ベータを含むB E A、Y、C H A、N u - 3 を含むL E V、M C M - 2 2 およびE U - 1、好みしくはA E IまたはC H Aから成る群から選択され、約15対約40など、約10対約50のシリカ対アルミナ比を有する、合成アルミニケイ酸ゼオライトの分子ふるいである。

## 【0043】

還元剤が窒素還元剤（いわゆる「N H<sub>3</sub> - S C R」）である場合、特に対象となる金属は、C e、F e、およびC uから成る群から選択される。適切な窒素還元剤としてはアンモニアが挙げられる。アンモニアは、現場で、例えばフィルタの上流側に配設されたN A Cの濃厚再生中に、またはT W Cをエンジン由来の濃厚排気ガスと接触させることによって発生させることができる（上述の反応（4）および（5）の代替例を参照）。あるいは、窒素還元剤または窒素還元剤の前駆物質を排気ガスに直接注入することができる。適切な前駆物質としては、ギ酸アンモニウム、尿素、およびカルバミン酸アンモニウムが挙げられる。前駆物質のアンモニアおよび他の副産物への分解は、水熱または触媒加水分解によることができる。

## 【0044】

多孔質基材は、好みしくはモノリス基材であり、焼結金属などの金属、あるいはセラミック、例えば炭化シリコン、コーディエライト、窒化アルミニウム、窒化シリコン、チタン酸アルミニウム、アルミナ、ムライト、例えば針状ムライト（例えば、W O 0 1 / 1 6 0 5 0を参照）、ポルサイト、サーメット（A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / F e、A l<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / N i、もしくはB<sub>4</sub>C / F e）、またはそれらのうち任意の2つ以上のセグメントを含む合成物であることができる。好みしい一実施形態では、フィルタは、複数の入口チャネルおよび複数の出口チャネルを有するセラミック多孔質フィルタ基材を備える壁流フィルタであり、各入口チャネルおよび各出口チャネルは、多孔質構造のセラミック壁によって部分的に画成され、各入口チャネルは多孔質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。このフィルタ構成は、S A E 8 1 0 1 1 4にも開示されており、この文書をさらに詳細に参照することができる。あるいは、フィルタは、発泡体であるか、またはE P 1 0 5 7 5 1 9もしくはW O 0 1 / 0 8 0 9 7 8に開示されているものなど、いわゆる部分フィルタであることができる。

## 【0045】

本発明の特定の特徴は、第1の上流側の区域で使用されるウォッシュコート充填が、W O 2 0 1 0 / 0 9 7 6 3 4 の実施例に開示されているものなど、これまで見なされてきた最大のウォッシュコート充填よりも高充填であることができる。特定の一実施形態では、第1の区域におけるウォッシュコートの充填は、> 1 . 6 0 g インチ<sup>-3</sup>であり、好みしい実施形態では、第1の区域におけるウォッシュコートの充填は> 2 . 4 g インチ<sup>-3</sup>である。しかしながら、好みしくは、第1の区域におけるウォッシュコート充填は 3 . 0 g / インチ<sup>-3</sup>である。

## 【0046】

本発明の第1の態様による特徴(i)または(ii)による好ましい一実施形態では、第2の区域のウォッシュコート充填はゼロである。第1の区域における比較的高い貴金属充填、および/または第1の区域における $> 1.6 \text{ g in}^{-3}$ の比較的高いウォッシュコート充填と組み合わせて、有益には、この好ましい実施形態は良好な三元触媒活性を低い背圧と組み合わせる。

#### 【0047】

本発明による触媒化フィルタでは、第1の区域における基材長さと第2の区域における基材長さの合計は100%であり、即ち、入口表面上の第1の区域と出口表面上の第2の区域との間で軸方向のギャップはなく、または軸方向の重なりがある。

#### 【0048】

入口および出口表面のコーティング間ににおける軸方向の重なりの長さは、 $> 10\%$ 、例えば $10 \sim 30\%$ であることができ、即ち、第1の区域における基材長さと第2の区域における基材長さの合計は $> 110\%$ 、例えば $110 \sim 130\%$ である。

#### 【0049】

第1の区域における基材長さは、第2の区域のものと同じであるか、または異なることができる。したがって、第1の区域の長さが第2の区域の長さと同じである場合、多孔質基材は、入口表面と出口表面との間で1:1の比でコーティングされる。しかしながら、一実施形態では、第1の区域における基材長さ<第2の区域における基材長さである。

#### 【0050】

実施形態では、第1の区域における基材長さ<第2の区域における基材長さであり、例えば<45%である。好ましい実施形態では、第1の区域における基材の区域長さは、合計基材長さの<40%、例えば<35%である。

#### 【0051】

特徴(iii)または(iv)の触媒化フィルタでは、第1の区域における合計貴金属充填>第2の区域における合計貴金属充填である。特に好ましい実施形態では、第1の区域における合計貴金属充填は $> 50 \text{ g ft}^{-3}$ であるが、好ましくは $60 \sim 250 \text{ g ft}^{-3}$ 、一般的には $70 \sim 150 \text{ g ft}^{-3}$ である。第2の区域における合計貴金属充填は、例えば $< 50 \text{ g ft}^{-3}$ 、例えば、 $< 20 \text{ g ft}^{-3}$ などの $< 30 \text{ g ft}^{-3}$ であることができる。

#### 【0052】

好ましい実施形態では、第1および第2の区域は表面ウォッシュコートを含み、ウォッシュコート層は多孔質構造の表面孔を実質的に覆い、ウォッシュコートされた多孔質基材の孔は、ウォッシュコートの粒子間の空間(粒子間の孔)によって部分的に画成される。表面をコーティングした多孔質フィルタ基材を作成する方法は、ポリマーを、例えばポリビニルアルコール(PVA)を多孔質構造に導入することと、ポリマーを含む多孔質フィルタ基材にウォッシュコートを塗布することと、乾燥させ、次にコーティングされた基材をか焼して、ポリマーを焼き尽くすこととを含む。第1の実施形態の概略図が図2に示される。

#### 【0053】

多孔質フィルタ基材をコーティングする方法は、当業者には知られており、非限定的に、WO99/47260に開示されている方法、即ち、(a)閉込め手段を支持体の上に位置させるステップと、(b)予め定められた量の液体成分を前記閉込め手段に供与するステップとを、(a)の次に(b)または(b)の次に(a)の順序で行い、また、(c)圧力もしくは真空を適用することによって、前記液体成分を支持体の少なくとも一部分に引き込み、前記量のほぼすべてを支持体内で保持するステップを含む、モノリシック支持体をコーティングする方法を含む。かかるプロセスステップは、任意の焼成/か焼を用いて第1のコーティングを乾燥させた後、モノリシック支持体の別の端部から繰り返すことができる。

#### 【0054】

あるいは、WO2011/080525に開示されている方法、即ち、(i)ハニカム

状のモノリス基材ほぼ垂直に保つステップと、(i i) 基材の下端にあるチャネルの開放端部を介して、予め定められた量の液体を基材に導入するステップと、(i i i) 導入された液体を基材内で封止して保持するステップと、(i v) 保持された液体を含む基材を反転させるステップと、(v) 反転された基材の下端にある基材のチャネルの開放端部に真空を適用して、基材のチャネルに沿って液体を引くステップとを含む、方法を使用することができる。

#### 【0055】

この好ましい実施形態では、多孔質ウォッシュコートの平均粒子間孔径は、0.1~1.0 μmなど、5.0 nm~5.0 μmである。

#### 【0056】

上述したように、本発明の第1の態様で使用される、NO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物またはSCR触媒ウォッシュコート組成物は、一般に固体粒子を含む。実施形態では、固体ウォッシュコート粒子の平均径(D50)は1~40 μmの範囲である。

#### 【0057】

さらなる実施形態では、固体ウォッシュコート粒子のD90は0.1~20 μmの範囲である。

#### 【0058】

D50およびD90の測定値は、体積基準の技術である、Malvern Mastersizer 2000を使用したレーザー回折粒径分析によって得られ(即ち、D50およびD90はDv50およびDv90(もしくはD(v, 0.50)およびD(v, 0.90))とも呼ばれることがある)、数学的Mie理論モデルを適用して粒度分布を決定する。希釈したウォッシュコートサンプルを、35ワットで30秒間、界面活性剤を含まない蒸留水中で音波処理することによって準備した。

#### 【0059】

好ましくは、多孔質基材はモノリス基材である。特に好ましい実施形態では、本発明で使用される多孔質基材は、例えばコーディエライト、炭化シリコン、または上述した他の材料のいずれかから作られる、セラミック壁流フィルタである。しかしながら、流動モノリス以外の基材モノリスを、例えば部分フィルタ(例えば、WO01/080978またはEP1057519を参照)、金属発泡体基材などを、所望に応じて使用することができる。

#### 【0060】

実際に使用されているディーゼル壁流フィルタのセル密度は、ディーゼル壁流フィルタのセル密度が一般に、平方インチ当たり300セル(cpsi)以下(6.45 cm<sup>2</sup>当たり300セル以下)、例えば100または200 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり100または200セル)であるので、比較的大きいディーゼルPM成分が、ディーゼル微粒子フィルタの固体前面面積に衝突し、それによって開放チャネルへのアクセスを粘結し汚損することなく、フィルタの入口チャネルに入ることができるという点で、本発明で使用される壁流フィルタとは異なることができるが、本発明で使用される壁流フィルタは、300 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり300セル)以下、または350 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり350セル)、400 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり400セル)、600 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり600セル)、900 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり900セル)、もしくはさらには1200 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり1200セル)など、300 cpsi(6.45 cm<sup>2</sup>当たり300セル)以上であることができる。

#### 【0061】

より高いセル密度を使用することの利点は、フィルタが、ディーゼル微粒子フィルタよりも低減された断面、例えば直径を有することができる点であり、それは、排気系を車両上に位置させる設計上の選択肢を増大させる有用な実用的利点である。

#### 【0062】

本発明で使用されるフィルタの利益は、コーティングされていない多孔質基材の孔隙率

に実質的に依存しないことが理解されるであろう。孔隙率は、多孔質基材における空間のパーセンテージの指標であり、排気系の背圧と関係し、一般に、孔隙率が低いほど背圧が高い。しかしながら、本発明で使用されるフィルタの孔隙率は、一般的に > 40% または > 50% であり、50 ~ 65% または 55 ~ 60% など、45 ~ 75% の孔隙率が有利に使用することができる。ウォッシュコートされた多孔質基材の平均孔径は濾過にとって重要である。したがって、平均孔径も比較的高いので、粗いフィルタである比較的高い孔隙率の多孔質基材を有することが可能である。

#### 【0063】

実施形態では、例えば多孔質フィルタ基材の多孔質構造の表面孔の、第1の平均孔径は、8 ~ 45 μm、例えば 8 ~ 25 μm、10 ~ 20 μm、または 10 ~ 15 μm である。特定の実施形態では、第1の平均孔径は、15 ~ 45 μm、20 ~ 45 μm、例えば 20 ~ 30 μm、または 25 ~ 45 μm など、> 18 μm である。

#### 【0064】

好ましい一実施形態では、火花点火式エンジンの排気系は、触媒化フィルタの上流側に配設された三元触媒組成物を含む、流動モノリス基材を備える。エンジンは、例えば NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒の NO<sub>x</sub> 吸収能力を再生するため、断続的に濃厚に稼働するように構成され、TWC および / または NO<sub>x</sub> 吸収剤に接触する濃厚排気ガスは、SCR 触媒（好ましくは、上記に開示した好ましい SCR 触媒のいずれか）を含む下流側のハニカム状基材上で NO<sub>x</sub> を還元するのに使用されるアンモニアを、現場で発生させることができる。

#### 【0065】

さらなる好ましい一実施形態では、フィルタは、NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒ウォッシュコートで触媒化され、SCR 触媒（好ましくは、上記に開示された好ましい SCR 触媒のいずれか）を含むハニカム状基材は、フィルタの下流側に配設される。例えば NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒の NO<sub>x</sub> 吸収能力を再生する、エンジンの断続的で濃厚な稼働は、下流側の SCR 触媒上で NO<sub>x</sub> を還元するのに使用される TWC または NO<sub>x</sub> 吸収剤上において現場でアンモニアを発生させることができる。

#### 【0066】

即ち、本発明による火花点火式エンジンの排気系は、次のような、上流から下流へのフロー方向で配設される一連のモノリス基材を備えることができる。（i）エンジンが断続的に濃厚に稼働し、それによって TWC 成分上で現場でアンモニアを発生させるように構成された、流動モノリス基材上の TWC、およびそれに続く本発明の第1の態様による SCR 触媒を含むフィルタ基材、（ii）エンジンが断続的に濃厚に稼働し、それによって NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒成分上で現場でアンモニアを発生させるように構成された、流動モノリス基材上の NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒、およびそれに続く本発明の第1の態様による SCR 触媒を含むフィルタ基材、（iii）エンジンが断続的に濃厚に稼働し、それによって NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒成分上で現場でアンモニアを発生させるように構成された、本発明の第1の態様によるフィルタ基材上の NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒、およびそれに続く SCR 触媒を含むハニカム基材、（iv）流動モノリス基材上の TWC が流動モノリス基材上の NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒の上流側に配設され、TWC 成分および NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒成分の両方の上でアンモニアを発生させてよいことを除いて、（ii）と同じもの、ならびに、（v）流動モノリス基材上の TWC が本発明の第1の態様によるフィルタ上の NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒の上流側に配設され、TWC 成分および NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒成分の両方の上で現場でアンモニアを発生させてよいことを除いて、（iii）と同じもの。

#### 【0067】

SCR 触媒を含む排気系は、NO<sub>x</sub> 還元反応を促進する窒素還元剤を要し、即ち有効であるためには、SCR 触媒に流入する排気ガス中に窒素還元剤が存在しなければならない。上述のパラグラフで言及したように、特定の好ましい実施形態では、かかる窒素還元剤、例えばアンモニアは、TWC および / または NO<sub>x</sub> 吸収剤触媒成分を濃厚排気ガスと接触させることによって、現場で発生させることができる。しかしながら、現場でのアンモニア発生とは別に、またはそれに加えて、さらなる好ましい実施形態では、排気系は、S

C R 触媒成分の上流側の排気ガスに尿素などの窒素還元剤前駆物質を注入する、インジェクタを備える。かかるインジェクタは、かかる窒素還元剤前駆物質源、例えばそのタンクに流体連結され、排気系への前駆物質の弁制御による供与は、適切にプログラムされたエンジン管理手段、および関連する排気ガス組成物をモニタリングするセンサによって提供される閉ループまたは開ループフィードバックによって調整される。

#### 【0068】

本発明のこの態様で使用される、スパーク点火式内燃機関などの火花点火式内燃機関は、ガソリン燃料、メタノールおよび／もしくはエタノールを含むオキシジェネートとブレンドしたガソリン燃料、液体石油ガス、または圧縮天然ガスによって燃料供給することができる。

#### 【0069】

第2の態様によれば、本発明は、火花点火式内燃機関の排気ガス中の窒素および粒子状物質の酸化物を同時に変換する方法を提供し、該方法は、合計基材長さを有するとともに入口表面および出口表面を有する多孔質基材を含む触媒化フィルタをガスと接触させるステップを含み、第1の平均孔径の孔を含む多孔質構造によって入口表面が出口表面から分離され、少なくとも1つの貴金属を含むNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物または選択接触還元(SCR)触媒ウォッシュコート組成物であるウォッシュコート組成物で多孔質基材がコーティングされ、ウォッシュコートされた多孔質基材の多孔質構造は第2の平均孔径の孔を含み、第2の平均孔径が第1の平均孔径よりも小さく、該NO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコートまたはSCR触媒ウォッシュコートが、合計基材長さよりも短い第1の基材長さの入口表面を含む第1の区域、および合計基材長さよりも短い第2の基材長さの出口表面を含む第2の区域として、多孔質基材上に軸方向で配置され、第1の区域の基材長さおよび第2の区域の基材長さの合計が100%であり、

(i) ウォッシュコート充填が第1の区域 > 第2の区域であるか、あるいは、

(ii) ウォッシュコート組成物がNO<sub>x</sub>吸収剤触媒ウォッシュコート組成物であり、ウォッシュコート充填および合計貴金属充填の両方が第1の区域 > 第2の区域であり、ガスは第2の区域に接触するよりも先に第1の区域に接触する。

#### 【0070】

本発明をより十分に理解できるようにするため、添付図面を参照する。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0071】

【図1】ディーゼルエンジンの排気ガス中のPMの粒度分布を示すグラフである(比較のため、SAE 1999-01-3530の図4にガソリン粒度分布を示す)。

【図2】本発明によるウォッシュコートされた多孔質フィルタ基材の一実施形態を示す概略図である。

【図3】本発明による排気系の一実施形態を示す概略図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0072】

図2は、表面孔12を含む多孔質フィルタ基材10の断面図を示す。図2は、固体ウォッシュコート粒子で構成され、粒子間の空間が孔(粒子間孔)を画成する多孔質表面ウォッシュコート層14を特色とする、一実施形態を示す。ウォッシュコート層14が多孔質構造の孔12を実質的に覆っており、粒子間孔16の平均孔径が多孔質のフィルタ基材10の平均孔径12よりも小さいことが分かる。

#### 【0073】

図3は、車両の火花点火式エンジン13およびその排気系15を備える、本発明による装置11を示す。排気系15は、触媒後処理成分を、即ち、エンジンの排気マニホールドの近く(いわゆる密結合位置)に配設された不活性コーディエライト流動基材18上にコーティングされたPd-Rh系TWCを、連結する導管17を備える。密結合触媒18の下流側には、次に、合計長さを有し、上流側から測定した合計長さの3分の1の長さまでコーティングされた入口チャネル、または第1の区域22をコーティングが画成する2.8

$\text{g in}^{-3}$  のウォッシュコート充填を有する壁流フィルタの入口端部を備える、コーディエライト壁流フィルタ 20 上にコーティングされたゾーン C u C H A S C R 触媒がある。出口チャネルは、 $1.0 \text{ g in}^{-3}$  のウォッシュコート充填を有する壁流フィルタの下流側または出口端から測定して、壁流フィルタの合計長さの 3 分の 2 にコーティングされた、C u C H A S C R 触媒でコーティングされ、そのコーティングによって第 2 の区域 24 が画成される。エンジン管理手段（図示なし）は、断続的に濃厚に、即ち「リップスパイク」式のモードで稼働され、それによって上流側の TWC を濃縮排気ガスと接触させ、アンモニアおよび他の改質窒素還元剤種を現場で発生させ、下流側の S C R 触媒上における  $\text{NO}_x$  変換を促進する。

#### 【0074】

本発明をより十分に理解できるようにするために、以下の実施例が単なる例証として提供される。実施例は本発明によるものではない。しかしながら、3つの実施例はすべて、低減された背圧で、基準触媒と比較して類似した量の触媒をフィルタに充填する原理を例証する。実施例 2 は、 $\text{NO}_x$  吸収剤触媒の実施形態であって、第 1 の上流側の区域が第 2 の下流側の区域よりも高い白金族金属充填を有し、 $\text{NO}_x$  吸収剤触媒活性の重要な側面でもある炭化水素着火温度、および背圧の両方を改善したものに関連する。実施例で引用されるウォッシュコート充填は、WO2011/080525 に開示されている方法を使用して得た。

#### 【0075】

##### 実施例 1

寸法  $4.66 \times 5.5$  インチ ( $11.84 \times 13.97 \text{ cm}$ )、平方インチ当たり 300 セル ( $6.45 \text{ cm}^2$  当たり 300 セル)、壁厚  $0.012 \text{ inch}$  ( $0.30 \text{ mm}$ )、平均孔径  $20 \mu\text{m}$ 、および孔隙率 65 % の 2 つのコーディエライト壁流フィルタをそれぞれ、互いに異なる構成の TWC 組成物でコーティングした。各例において、塗布したときのコーティングが壁流フィルタの壁の表面（「壁上」）に優先的により多く位置することが予期されるように、TWC 組成物を  $d_{90} < 17 \mu\text{m}$  まで切削加工した。

#### 【0076】

第 1 のフィルタ（表 1 において、「均質な」ウォッシュコート充填を有するものとして参照される）は、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの目標とされる 33.3 % を延びる TWC ウォッシュコート区域を有する、フィルタの入口側とされるチャネル内において、 $85 \text{ g / ft}^3$  ( $0.03 \text{ m}^3$  当たり  $85 \text{ g}$ ) ( $80 \text{ Pd : 5 Rh}$ ) の貴金属充填を含むウォッシュコートで  $2.4 \text{ g / in}^3$  ( $16.39 \text{ cm}^3$  当たり  $2.4 \text{ g}$ ) のウォッシュコート充填でコーティングした。出口チャネルは、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの 66.6 % の長さまで、 $18 \text{ g / ft}^3$  ( $0.03 \text{ m}^3$  当たり  $18 \text{ g}$ ) ( $16 \text{ Pd : 2 Rh}$ ) の貴金属充填を含むウォッシュコートで  $2.4 \text{ g / in}^3$  ( $16.39 \text{ cm}^3$  当たり  $2.4 \text{ g}$ ) のウォッシュコート充填でコーティングした。X 線画像化を使用して、入口チャネル区域と出口チャネル区域との間の長手方向面内で重なりが生じたことを確認した。したがって、ウォッシュコート充填は第 1 および第 2 の区域の間で均質であったが、白金族金属充填は第 1 の区域 > 第 2 の区域であった。即ち、第 1 のフィルタは請求項 1 の特徴（i i）によるものである。

#### 【0077】

第 2 のフィルタ（表 1 において、「ゾーン化」ウォッシュコート充填を有するものとして参照される）は、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの目標とされる 33.33 % を延びる TWC ウォッシュコート区域を有する、入口チャネル内において、 $85 \text{ g / ft}^3$  ( $0.03 \text{ m}^3$  当たり  $85 \text{ g}$ ) ( $80 \text{ Pd : 5 Rh}$ ) の貴金属充填を含むウォッシュコートで  $2.8 \text{ g / in}^3$  ( $16.39 \text{ cm}^3$  当たり  $2.8 \text{ g}$ ) のウォッシュコート充填でコーティングした。出口チャネルは、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの 66.66 % の長さまで、 $18 \text{ g / ft}^3$  ( $0.03 \text{ m}^3$  当たり  $18 \text{ g}$ ) ( $16 \text{ Pd : 2 Rh}$ ) の貴金属充填を含むウォッシュコートで  $1.0 \text{ g / in}^3$  ( $16.39 \text{ cm}^3$  当たり  $1.0 \text{ g}$ ) のウォッシュコート充填でコーティングした。X

線画像化を使用して、入口チャネル区域と出口チャネル区域との間の長手方向面内で重なりが生じたことを確認した。したがって、ウォッシュコート充填および白金族金属充填は両方とも第1の区域 > 第2の区域であった。即ち、第2のフィルタは請求項1の特徴(i)によるものである。

## 【0078】

第1および第2のフィルタの合計貴金属含量は同一であった。

## 【0079】

各フィルタを、1100度で4時間水熱的にオーブン老化させ、2.0Lの直接噴射式ガソリンエンジンを備えたユーロ5乗用車の密結合位置に設置した。各フィルタは、最低3回のMVEG-B駆動サイクルにわたって評価して、基準触媒に対する粒子数排出の低減を測定した。基準触媒はTWCであり、第1および第2のフィルタと同じ寸法を有する、平方インチ当たり600セル(6.45cm<sup>2</sup>当たり600セル)のコーディエライトの流動基材モノリス上に、3g in<sup>-3</sup>のウォッシュコート充填および33g ft<sup>-3</sup>(30Pd:3Rh)の貴金属充填で、均質にコーティングした。背圧の差分は、フィルタ(または基準触媒)の上流側および下流側に取り付けられたセンサ間で決定した。

## 【0080】

欧州では、2000年(ユーロ3排出基準)以降、新欧州ドライビングサイクル(NEDC)にわたって排出を試験している。これは、排出サンプリングの開始前に40秒間のウォームアップ期間を有さずに、従来のECE15ドライビングサイクルに1つの都市外部ドライビングサイクル(EUDC)を加えたものを4回繰り返すことから成る。この修正した低温始動試験は、「MVEG-B」運転サイクルとも呼ばれる。排出はすべてg/km単位で表される。

## 【0081】

ユーロ5/6実施規制は、古い方法および新しい方法を使用した結果の差を計上するようにPM質量排出限界を調節する、UN/ECE微粒子測定プログラム(PMP)によって開発された、新しいPM質量排出測定方法を導入している。ユーロ5/6規制はまた、質量基準の限界に加えて、粒子数排出限界(PMP法)を導入している。

## 【0082】

試験の結果が表1に示され、そこから、ゾーン化構成でウォッシュコートされたフィルタが、均質にウォッシュコートされたフィルタに比べて、改善された背圧を示すとともに良好な(ただし適度に低い)レベルの粒子数の低減を有することが分かる。より少ない粒子数低減における適度な低減にもかかわらず、第2のフィルタは依然として最大限のユーロ6+(2017年)の標準限界を満たすであろう。

サンプル フィルタ 特性	ウォッシュ コートの タイプ	%PN 低減対基準を 通るフロー	MVEG-B 運転サイクルの 70kph走行に おける平均BP (mbar)	任意の MVEG-B 運転サイクル 中のピークBP (mbar)
20 μm, 65%	均質	85	17.6	82.1
20 μm, 65%	ゾーン化	81	12.2	59.5

表1 粒子数の低減および背圧(BP)に対するウォッシュコートのゾーン化の影響

## 【0083】

実施例2

寸法 $4.66 \times 4.5$ インチ( $11.84 \times 11.52\text{ cm}$ )、平方インチ当たり300セル( $6.45\text{ cm}^2$ 当たり300セル)、壁厚 $0.012$ インチ( $0.30\text{ mm}$ )、平均孔径 $20\mu\text{m}$ 、および孔隙率65%の2つのコーディエライト壁流フィルタをそれぞれ、互いに異なる構成のTWC組成物でコーティングした。各例において、塗布したときのコーティングが壁流フィルタの壁の表面(「壁上」)に優先的により多く位置することが予期されるように、TWC組成物を $d_{90} < 17\mu\text{m}$ まで切削加工した。

#### 【0084】

第3のフィルタ(表2において、「均質な」白金族金属充填を有するものとして参照される(比較例))は、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの目標とされる50%を延びるTWCウォッシュコート区域を有する、フィルタの入口側とされるチャネル、およびフィルタの出口側とされるチャネル内において、 $60\text{ g ft}^{-3}$ (57Pd:3Rh)の貴金属充填を含むウォッシュコートで $2.4\text{ g / in}^3$ ( $16.39\text{ cm}^3$ 当たり $2.4\text{ g}$ )のウォッシュコート充填でコーティングした。

#### 【0085】

第4のフィルタ(表2において、「ゾーン化」PGM充填を有するものとして参照される)は、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの目標とされる50%を延びるTWCウォッシュコート区域を有する、フィルタの入口側とされるチャネル内において、 $100\text{ g / ft}^{-3}$ の貴金属(97Pd:3Rh)を含むウォッシュコートで $2.4\text{ g / in}^3$ ( $16.39\text{ cm}^3$ 当たり $2.4\text{ g}$ )のウォッシュコート充填でコーティングし、出口チャネルは、開いたチャネル端部から測定したフィルタ基材の合計長さの目標とされる50%を延びるTWCウォッシュコート区域で、 $20\text{ g / ft}^{-3}$ の貴金属(17Pd:3Rh)を含むウォッシュコートでやはり $2.5\text{ g / in}^3$ ( $16.39\text{ cm}^3$ 当たり $2.4\text{ g}$ )のウォッシュコート充填でコーティングした。即ち、第4のフィルタは請求項1の特徴(iii)によるものである。

#### 【0086】

第3および第4のフィルタの合計貴金属含量は同一であった。

#### 【0087】

各フィルタを、1100度で4時間水熱的にオープン老化させ、1.4Lの直接噴射式ガソリンエンジンを備えたユーロ5乗用車の密結合位置に設置した。各フィルタは、最低3回のMVEG-B駆動サイクルにわたって評価して、基準触媒に対する粒子数排出の低減を測定した。ピーク背圧(BP)も、実施例1に記載したのと同じ方法で評価した。

#### 【0088】

炭化水素着火温度(触媒が50%以上の効率で供給ガス中の炭化水素の変換を触媒する温度)を、実験室試験セル内に設置した別個のエンジン上で評価した。このエンジンは、2.0Lのターボチャージャー付きの直接噴射式ガソリンエンジンであった。排気ガス温度を慎重に調整し、温度ヒートシンクとスロットル位置の上昇の組合せを使用することによって、所与の期間にわたって $250 \sim 450$ 度に上昇させ、その間の触媒の変換効率を測定し報告した。

#### 【0089】

フィルタ基材において貴金属をゾーンコーティングした結果が表2に示され、そこから、2つのフィルタ間のウォッシュコート充填が同一であることから予期できるように、粒子数低減%対基準触媒を通るフロー(第3および第4のフィルタと同じ寸法を有する平方インチ当たり600セル( $6.45\text{ cm}^2$ 当たり600セル)のコーディエライトモノリス基材上における、 $3\text{ g in}^{-3}$ の均質なウォッシュコート充填での均質な $60\text{ g ft}^{-3}$ の貴金属含量(57Pd:3Rh))が同一であることが分かる。しかしながら、炭化水素の着火は、ゾーン化構成に比べて均質なPGM構成の方が高い。これは、入口側のPGMの濃度がより高いことに起因すると考えることができる。

サンプル フィルタ特性	PGMゾーン化	HC 着火温度(°C)	PN低減% 対基準を 通るフロー	任意の MVEG-B 運転サイクル 中のピークBP (mbar)
20 μm, 65%	均質	391	73	37.5
20 μm, 65%	ゾーン化	379	73	35.8

表2 着火温度に対するPGMゾーン化の影響

## 【0090】

## 実施例3

寸法  $4.66 \times 5.5$  インチ ( $11.84 \times 13.97$  cm)、平方インチ当たり 300 セル ( $6.45 \text{ cm}^2$  当たり 300 セル)、壁厚 0.012 インチ (0.30 mm)、平均孔径 20 μm、および孔隙率 65 % の 2 つのコーディエライト壁流フィルタをそれぞれ、互いに異なる構成の TWC 組成物でコーティングした。第 1 の参照フィルタは、入口端から合計フィルタ長さの 50 % の長さまでと、出口端から合計フィルタ長さの 50 % の長さまで、 $40 \text{ g / ft}^3$  ( $0.03 \text{ m}^3$  当たり 40 g) の合計白金族金属で、合計  $1.6 \text{ g / in}^3$  ( $16.39 \text{ cm}^3$  当たり 1.6 g) のウォッシュコート充填まで、同じ三元触媒ウォッシュコートで均質にゾーンコーティングを施した。本発明による第 2 のフィルタは、参照例で使用したものと同一の三元触媒ウォッシュコートで、入口端からフィルタの合計長さの 50 % の長さまでゾーンコーティングを施した。出口端区域はウォッシュコートが何もないままにした。第 1 の入口区域における合計の白金族金属充填は、 $2.4 \text{ g / in}^{-3}$  のウォッシュコート充填で  $80 \text{ g / ft}^{-3}$  であり、即ち、白金族金属充填は、参照例と本発明によるフィルタとの間で同一であった。

## 【0091】

コーティングを施したフィルタはそれぞれ、950 で 5 時間、10 % の水 / 空気中で水熱的にオープン老化させた。各部分のコールドフロー背圧は、室温および室内圧力の空気を引き込む SuperFlow (登録商標) 背圧実験室試験装置を使用して、室温で測定した。結果を以下の表に提示しており、そこから、試験した流量の範囲に関して、参照例によって発生した背圧は、同じ貴金属充填に対して本発明によるフィルタの場合よりも著しく高いという結果が分かる。

表3 ー 本発明によるフィルタを参照例と比較したコールドフロー背圧  
(mBar)対流量(m<sup>3</sup>/h)データの提示

流量(m <sup>3</sup> /h)	背圧(mBar)		例と基準の間の%mBar差
	入口にゾーンコーティングを施したフィルタ	基準フィルタ	
200	11.7	15.3	-23.5
300	20.7	25.2	-17.9
400	31.7	36.5	-13.2
500	44.8	49.3	-9.1
600	60.0	63.6	-5.7

【 0 0 9 2 】

いかなる不確かさも回避するために、本明細書で引用するすべての従来技術文献の全内容を参照により本明細書に組み込む。