

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-8022
(P2020-8022A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------|----------------|-------------|
| FO1N 3/10 (2006.01) | FO1N 3/10 ZABA | 3G091 |
| FO1N 3/24 (2006.01) | FO1N 3/24 E | 3G190 |
| FO1N 3/28 (2006.01) | FO1N 3/24 B | 4D058 |
| FO1N 3/035 (2006.01) | FO1N 3/24 T | 4D148 |
| FO1N 3/022 (2006.01) | FO1N 3/28 301P | |

審査請求 有 請求項の数 8 O L 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-136977 (P2019-136977)
 (22) 出願日 令和1年7月25日(2019.7.25)
 (62) 分割の表示 特願2017-233220 (P2017-233220) の分割
 原出願日 平成25年4月10日(2013.4.10)
 (31) 優先権主張番号 12164142.7
 (32) 優先日 平成24年4月13日(2012.4.13)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 61/639,091
 (32) 優先日 平成24年4月27日(2012.4.27)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)

(71) 出願人 501399500
 ユミコア・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト
 Umicore AG & Co. KG
 ドイツ連邦共和国 ハーナウ ローデンバッハー ショセー 4
 Rodenbacher Chaussee 4, D-63457 Hanau, Germany
 (74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガソリン車用の汚染物質低減装置

(57) 【要約】 (修正有)

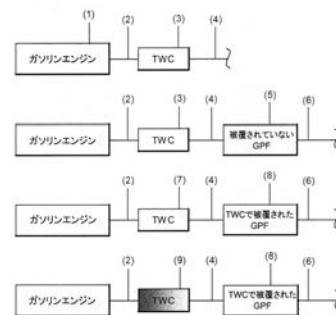
【課題】 ガソリン直接噴射エンジンによる汚染物質排出を低減する装置であって、経済的観点からも生物学的観点からもより優れた効果を発揮する装置を提供すること。

【解決手段】 上流の近位連結三元触媒 (TWC) 3 と下流の触媒化壁面流ガソリン微粒子フィルタ (GPF) 8 を備え、TWC 3 中の白金族金属の量が GPF 8 中の白金族金属の量より少なくとも 5 倍多く、2.3 倍以下であり、TWC 3 上の白金族金属の量が、 $20 \text{ g / ft}^3 \sim 200 \text{ g / ft}^3$ ($706 \text{ g / m}^3 \sim 7063 \text{ g / m}^3$) の間で変わり、GPF 8 が、 $2 \text{ g / ft}^3 \sim 20 \text{ g / ft}^3$ ($71 \text{ g / m}^3 \sim 706 \text{ g / m}^3$) の白金族金属含有量を示し、TWC 3 がハニカム型流通基材を含み、TWC 3 及び GPF 8 が白金族金属である Pd 及び Rh を含み、GPF 8 中の Pd と Rh との重量比が 1 ~ 5 : 1 である。

【選択図】 図 1

図 1:

(参照、実施例 1, 実施例 2, 実施例 3)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

近位連結三元触媒（TWC）と下流の触媒化壁面流ガソリン微粒子フィルター（GPF）とを含むガソリンエンジン排気処理装置であって、前記TWC中の白金族金属の量が前記GPF中の白金族金属の量より少なくとも5倍多い、ガソリンエンジン排気処理装置。

【請求項 2】

両方のデバイスが前記白金族金属であるPdおよびRhを含む、請求項1に記載の処理装置。

【請求項 3】

前記上流TWCが、エンジン排気口、マニホールド排気口またはターボチャージャーの下流約5～30cmに置かれる、請求項1または2に記載の処理装置。

【請求項 4】

前記下流GPFが前記エンジンの下流約60～200cmに置かれる、請求項1～3のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 5】

前記TWC中のPdとRhとの重量比が8～40：1である、請求項1～4のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 6】

前記GPF中のPdとRhとの重量比が1～10：1である、請求項1～5のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 7】

前記上流TWCがPd区画を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 8】

前記下流GPFが、平均細孔寸法が14～25μmである多孔質構造を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 9】

薄め塗膜中の粒子の粒径が、関係する前記GPFの平均細孔寸法より小さい、請求項1～8のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 10】

前記下流GPFが、多孔率が45%～75%である多孔質構造を有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 11】

ガソリンエンジンが排出する有害汚染物質を低減するための方法であって、前記排気ガスを請求項1～10のいずれか一項に記載の装置と接触させる方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガソリン燃焼機関（特に、ガソリン直接噴射エンジン（GDI））搭載車用の汚染物質低減装置に関する。さらに、本発明は、将来の排ガス規制法に適合させるための、本発明の低減装置を用いてそのようなエンジンの排気中の有害化合物を効率的に減少させる方法に関する。

【背景技術】

【0002】

大体において化学量論的である空気/燃料混合物によって作動する（例えば、ポートフューエルインジェクション（port-fuel injection）（PFI）エンジンのような）内燃機関からの排気ガスは、三元触媒コンバーターを用いた従来の方法にしたがって清浄にされる。三元触媒コンバーターは、3種類の基本的に気体のエンジン汚染物質（特に、炭化水素、一酸化炭素、および窒素酸化物）を、同時に無害な成分に変換することができる。気体の炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）および窒素酸化物（N

10

20

30

40

50

Ox) 汚染物質とは別に、ガソリンエンジンの排気ガスは、少量の超微細な粒子状物質 (PM) も含む。それは、燃料の不完全燃焼の結果として生じるものであり、煤煙から本質的になる。

【0003】

いっそう効率的な燃焼状態をもたらすあるガソリン直接噴射 (GDI) エンジン技術が、後に導入され、燃料の燃焼が改善された。しかし、そうした状態は、さらに多くの微粒子の発生をもたらす。ディーゼルの希薄燃焼エンジンによって生じる微粒子と比べて、ガソリン直接噴射エンジンによって生じる微粒子は、ずっと細くなる傾向がある。これは、ガソリンエンジンと比べてディーゼルエンジンの燃焼条件が異なるためである。例えば、ガソリンエンジンはディーゼルエンジンよりも高温で作動する。また、ガソリンエンジンの排出物中の炭化水素成分は、ディーゼルエンジンと比べて異なっている。

10

【0004】

ガソリン直接噴射 (GDI) エンジンを搭載した車は、ターボチャージャーを有するにしてもそうでないとしても、ポートフューエルインジェクション (PFI) エンジンを搭載した車と比較して、燃料節約および運転のしやすさの点で優れているので、ヨーロッパでの市場占有率を拡大しつつある。CO₂ 排出をさらに減少させ、平均排出量 (fleet average) である 130 g/km CO₂ 排出を 2012 年に実現するよう欧州連合により乗用車製造業者に対して義務づけられているため、この傾向は続くと予想される。より意欲的な CO₂ 平均排出量の目標値は、いまだに議論のさなかにある。CAFE 基準がいっそう厳しくなるにつれ、北アメリカでは、GDI 車のシェアが、PFI 車に代わって増えるであろうことが一般に予想される。

20

【0005】

GDI 車に関連した問題は、このタイプのエンジンから生じる既述の粒子排出であり、特にその比較的小さい粒径 (こうした粒子は、それゆえにいっそう有害である可能性がある) に起因する。2011 年の初めにユーロ 5b (Euro 5b) 排出規制の段階が実施されてからは、新たに登録されるディーゼル乗用車はすべて、4.5 mg/km という微粒子質量制限 (particulate mass limit) ならびに 6×10^1 (個) / km という固体粒子数制限 (表 1) に適合しなければならない。ガソリン車の粒子数制限の導入は、2014 年 9 月に有効になるユーロ 6 (Euro 6) 排出規制の段階に延期された。火花点火自動車に対する制限は、圧縮点火自動車に対するものと同じになり、技術とは無関係な排出規制になるであろうことが予想される。

30

【0006】

【表 1】

表 1 : ユーロ 6 の乗用車排出制限

| | | 圧縮点火自動車 | 火花点火自動車 |
|--------------------|----------|----------------------|---------|
| THC | mg / km | 非適用 | 100 |
| NMHC | mg / km | 非適用 | 68 |
| HC+NO _x | mg / km | 170 | 非適用 |
| NO _x | mg / km | 80 | 60 |
| CO | mg / km | 500 | 1000 |
| 粒子質量 | mg / km | 4.5 | 4.5 |
| 粒子数 | (個) / km | 6.0x10 ¹¹ | TBD |

10

20

【 0 0 0 7 】

ポートフューエルインジェクションのガソリン車は通常、1キロメートル当たり600億個の粒子という提案されている粒子排出目標値に適合する。Braisherらの研究により、直接噴射の車による排出粒子数は、ポートフューエルインジェクションの車よりも数桁多く、その粒子の大部分は走行サイクルのコールドスタートの間に排出されることが明らかにされた（非特許文献1）。排出される微粒子の質量も同じ傾向を示した。

【 0 0 0 8 】

いくつかの研究において、こうしたエンジンの排出粒子数を、目標値である 6×10^{11} （個）/km未満まで減少させるには、壁面流フィルターのみが効果的であること示された。コーディエライト型の壁面流フィルターは、酷使されるディーゼル車の標準的な解決策となってきたし、またディーゼル乗用車用途についてもかなり検討されるようになった。最近の研究では、GDI車の排気ガスの粒子処理にコーディエライトフィルターがうまく応用されることが示された（非特許文献2）。

30

【 0 0 0 9 】

排気ガス粒子の処理規制のほかに、炭化水素、一酸化炭素、および窒素酸化物といった未燃焼の汚染物質の排出基準も引き続きますます厳しくなっている（表1）。そのような基準を満たすために、専用の三元触媒（TWC）を含む触媒コンバーターをガソリン燃焼機関の排気ガスラインに取り付ける必要がある。前述のように、前記触媒は、排気ガス流中における、酸素による未燃焼炭化水素および一酸化炭素の酸化ならびに窒素への窒素酸化物の還元を促進する。さらに、昨今、ガソリン直接噴射エンジンへ応用するための、あらゆる種類の排出汚染物質を扱う特別に設計されたフィルタータイプが提案されてきた。排出煤煙の粒径はディーゼルエンジンの場合と比べて小さいので、それは、見かけ上の背圧ペナルティー（back pressure penalty）を考慮して、濾過効果のバランスを取る方法をさらにふさわしく調べることに相当する（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、非特許文献3）。

40

【 0 0 1 0 】

GDIエンジンが排出する汚染物質すべてを効果的に処理しようとする触媒系は、すでに提案されてきた。場合によっては、そうした系は、近位連結（close-coupled）TWCの後に壁面流フィルター（触媒化されたガソリン微粒子フィルター；GPF）が続くような配置に設計される。場合によっては、壁面流フィルターも触媒機能を持っ

50

ている（例えば、更なるTWC）。

【0011】

例えば、特許文献6は、火花点火エンジン用の排気ガス排出の後処理装置を取り上げている。その明細書で述べられている装置の様々な実施形態は、近位連結TWCデバイスと床下処理デバイスの両方を含む。床下処理デバイスは、TWCまたはNO_x還元機能のいずれかを有することができる。開示されている図1によれば、装置はTWC被覆壁面流フィルターエレメント(8)を含むことができる。図4に関しては、フィルター上のTWC触媒配合物は、粒子状物質、ならびに従来のTWCデバイスによって処理される気体を減少させる働きをすると述べられている。それゆえに、壁面流フィルターは、その点火温度に達すると、HC、CO、NO_xを減らすことができ、あらゆる運転条件下で効果的に排出粒子状物質を減らすことができる。しかし、近位連結TWCの含量およびTWC被覆フィルターに関する詳細は、この開示に示されていない。

10

【0012】

同様に、特許文献7は、気体排出物(炭化水素、窒素酸化物、および一酸化炭素など)を減少させるだけでなく微粒子を捕捉するための、ガソリンエンジンと一緒に使用するのに適した排気装置を開示している。TWC被覆の微粒子フィルターは、背圧ペナルティーを最小限に抑えるために、少なくとも1~4g/in³の範囲の薄め塗膜量を有する。被覆フィルターの多孔率は、55~70%の範囲であってよく、ある特定の平均細孔径分布を有しうる。触媒化フィルターは、規制および自動車製造業者の要件を満たすために、第2TWCと一緒に使用する必要がある場合がある(図1)。しかし、上流TWCは、下流TWC被覆微粒子フィルターがあるため、普通なら必要とされるよりも小さくても良いか、あるいは、そのフィルターが十分なTWC機能を提供する場合には、省略することさえできる。触媒化微粒子フィルターは、上流区画が、下流区画のパラジウム成分量よりも多いパラジウム成分を含む、区画化配置を含んでもよい。触媒化フィルターは、上流区画に2~100g/ft³のパラジウムを含み、下流区画に1~20g/ft³のパラジウムを含むべきであると述べられている。この出願で試験された装置は、TWCおよび触媒化フィルターに、30g/ft³以上の貴金属担持量(precious metal loadings)を含む。パラジウムとロジウムとの比率は、どちらの触媒デバイスについてもそれぞれの場合に27/3である。

20

【0013】

同じように、特許文献8も、車のポジティブ点火内燃機関(vehicular positive ignition internal combustion engine)用の排気装置に関する。その装置は、フィルター(これも、TWC薄め塗膜で被覆されている)の上流に配置された基材モノリスに施された三元触媒薄め塗膜を含む。上流デバイスは、排気装置の三元触媒薄め塗膜の全質量の75%以下を含むと述べられている。フィルター基材の平均細孔寸法およびその薄め塗膜量を考慮して、壁面流フィルターの挙動が調べられていた。開示されている特許出願を考慮すると、近位連結TWCは、下流TWC被覆セラミック壁面流フィルターのようなTWC薄め塗膜を含んでいる。その実施例では、壁面流フィルター基材は、例えば、含有量が85g/ft³で、PdとRhとの比率が16:1である。近位連結TWCは、同じ含有量で被覆されていた。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/0239478号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2010/0275579号明細書

【特許文献3】米国特許第8066963号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2011/0030346号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2009/0193796号明細書

【特許文献6】米国特許出願公開第2010/0293929号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2011/0252773号明細書

50

【特許文献 8】米国特許出願公開第 2011/0158871 号明細書

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献 1】Braisher, M., Stone, R., Price, P., "Particle Number Emissions from a Range of European Vehicles," SAE Technical Paper 2010-01-0786, 2010, doi:10.4271/2010-01-0786

【非特許文献 2】Saito, C., Nakatani, T., Miyairi, Y., Yuuki, K., Makino, M., Kurachi, H., Heuss, W., Kuki, T., Furuta, Y., Kattouah, P., and Vogt, C.-D., "New Particulate Filter Concept to Reduce Particle Number Emissions," SAE Technical Paper 2011-01-0814, 2011, doi:10.4271/2011-01-0814

【非特許文献 3】SAE 2011-01-0814

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明の目的は、ガソリン直接噴射エンジンによる汚染物質排出を低減する装置であって、経済的観点からも生物学的観点からも先行技術に開示されている装置より優れた効果を発揮する装置を提供することであった。特に、本発明の装置は、議論されている将来の規制基準を確実に満たすのに役立つはずである。さらに、この目的は、先行技術の装置に関連するものより安い貴金属コストで有利に達成されるはずである。また、ガソリン直接噴射エンジンの排気ガスを効率的に処理するための方法が提供されるはずである。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記および他の目的は、当業者には明らかであり、請求項 1 に記載の装置によって達成される。本発明の装置の好ましい実施形態は、請求項 1 に関係する従属請求項 2 ~ 10 で保護される。請求項 11 は、本発明の方法に関する。

【0018】

第 1 の態様では、本発明は、近位連結三元触媒 (TWC) と下流の触媒化壁面流ガソリン微粒子フィルター (GPF) とを含む、ガソリンエンジン排気処理装置に関する。この装置は、近位連結 TWC と下流の触媒化ガソリン微粒子フィルターとの、ある特定の貴金属含量比率を特徴とする。特に、TWC 中の白金族金属 (例えば、Pd および Rh) が、GPF 中の白金族金属 (例えば、Pd および Rh) の量より少なくとも 5 倍多い。この装置は、比較的簡単であるにも関わらず驚くような仕方で上述の目的を達成できる。装置の貴金属分を本発明による仕方で分散させることにより、少ない貴金属量で同じ結果を達成でき、それによって今度は (有害汚染物質をよりうまく減少させるのに役立つ) 本発明の装置を安く (または同じコストで) 製造できることが分かるであろう。

【0019】

上流 TWC および下流 GPF は両方とも有利には、貴金属であるパラジウム、ロジウム、白金またはそれらの混合物を含む。他の貴金属 (例えば、イリジウム、レニウム、ルテニウム、銀、金) が存在してもよい。しかし、存在する場合、後者の PGM は、それぞれパラジウムおよびロジウムと比べて含まれる量が少ない。上流 TWC および下流 GPF 中に存在する白金族金属は、パラジウムとロジウムのみであることがもっとも好ましい。

【0020】

本発明の別の好ましい実施形態では、上流 TWC の白金族金属と下流 GPF の白金族金属との比率は、少なくとも 6、より好ましくは少なくとも 7、さらにいっそう好ましくは少なくとも 8 または 9、もっとも好ましくは少なくとも 10 である。これが特に好ましい

10

20

30

40

50

のは、装置に含まれる白金族金属が P d と R h のみである場合である。

【 0 0 2 1 】

下流のガソリン微粒子フィルターの白金族金属分は、フィルターに蓄積した煤煙の燃焼を促進するのに役立つことが見出された。それゆえに、T W C の白金族金属 / G P F の白金族金属の比率の上限は、G P F が、経済的かつ生態学的な仕方で上流 T W C の機能を補うのに十分な助けとなる T W C 機能を依然として有するべきであり、かつ煤煙粒子の燃焼を促進できることを依然として示すべきであるということから導き出される。これに関連して、上流 T W C 中の白金族金属の量は、コスト的要素と、本発明の装置によって有害排気汚染物質を減少させる効率との間でバランスを取らなければならないことも明らかである。こうした要素は、関係するエンジンの種類およびその排気ガスの組成、ならびに P G M が問題のデバイスにおいてどれほど効果的か（例えば、時間経過に伴う活性の減少、使用される担体など）に大きく左右されうることに注意すべきである。当業者は、上述のパラメータにしたがって白金族金属の比率の上限を見つける方法が分かるであろう。しかし、この上限は、様々であり、有利には、1 0 ~ 2 3、好ましくは 1 5 ~ 2 0、もっとも好ましくは 1 6 ~ 1 9 である。これを考慮に入れると、上流 T W C の白金族金属（例えば、P d および R h ）の量は様々であり、有利には、2 0 ~ 2 0 0 g / f t ³、より好ましくは 2 5 ~ 1 2 0 g / f t ³、もっとも好ましくはおよそ 3 0 ~ 8 0 g / f t ³ である。これに対して、下流 G P F は、白金族金属分が、好ましくは 2 ~ 2 0 g / f t ³、より好ましくは 2 ~ 1 5 g / f t ³、およびもっとも好ましくはおよそ 2 ~ 1 0 g / f t ³ である。

10

20

【 0 0 2 2 】

有利な別の実施形態では、上流 T W C 中の白金族金属は、ある特定の相互比率で存在する。例えば、パラジウムとロジウムだけが問題の白金族金属である場合、上流 T W C は、P d と R h との重量比が、8 ~ 4 0 : 1、好ましくは 1 0 ~ 2 5 : 1、もっとも好ましくはおよそ 1 1 ~ 1 9 : 1 で様々である。白金族金属の濃度がそれほど高くない下流 G P F も同様に、ある特定の比率のこうした白金族金属を含む。この場合も、例えば、パラジウムとロジウムだけが問題の白金族金属である場合、下流 G P F は、P d と R h との重量比が、1 ~ 1 0 : 1、好ましくは 1 ~ 5 : 1、もっとも好ましくはおよそ 1 ~ 3 : 1 である。

30

【 0 0 2 3 】

本発明は、ガソリン直接噴射エンジン用の排気処理装置を提供する。この装置は、T W C デバイスとその後に続く G P F（これも、T W C 機能を有する触媒で被覆されている）を含む。T W C は、（本発明によれば）排気装置の上流部に配置される。本発明の好ましい実施形態では、T W C デバイスは、いわゆる近位連結位置に置かれる。これは、近位連結排出物処理デバイスが、排気マニホールドの排気口（e x h a u s t o u t p u t）、エンジン排気口（e n g i n e e x h a u s t o u t p u t）自体またはターボチャージャーの近くに配置されることを意味する。すなわち、その T W C は、好ましくは、エンジンの下流約 2 ~ 4 0 c m、より好ましくは約 5 ~ 3 0 c m に配置し、もっとも好ましくは排気口 / ターボチャージャーそれぞれから 5 ~ 2 0 c m 離す。

40

【 0 0 2 4 】

通常、車には、エンジンと関連サブ装置（r e l a t e d s u b s y s t e m s）とデバイス（上述の近位連結排出物処理デバイスを含む）とを含むエンジン区画がある。車の床の防火壁により、エンジン区画および運転手 / 乗客の区画が、下張り床のサブ装置およびデバイスと隔てられている。デバイスが前記車の床の下に配置される場合、後者は、デバイスの床下位置または下部にある。本発明の好ましい態様では、下流 G P F は、そのような床下位置に置かれる。それゆえに、本発明の下流 G P F は、エンジン、ターボチャージャーまたはマニホールド出口（m a n i f o l d o u t p u t）と関連した上流 T W C と流体連通しており、その結果、直接噴射エンジンから生じる排気ガスは、最初に T W C デバイス（好ましくは近位連結位置にある）によって運ばれ、その後、排気管によって下流 G P F（好ましくは、床下位置に配置されている）に運ばれる。排気ガスの流れま

50

たは拡散の流体力学の理由から、最適な距離は、TWCとGPFとの間にあることが分かった。この距離は、幾つかの面（例えば、関係するエンジンおよび（TWCとGPFの活性のような）装置パラメータ）に強く左右される。したがって、GPFが、エンジン排気口またはマニホールド排気口からおよそ60～200cm下流にある場合、それは床下位置であると考えられる。より好ましい実施形態では、GPFは、前記排気口の下流60～150cmに置かれる。もっとも好ましくは、前記排気口とGPF入口との間の距離は60～120cmである。

【0025】

上流TWCおよび/または下流GPFに施される白金族金属の全部、一部、または1種だけを、それぞれのデバイス全体に均等に分散させることができるか、区画化レイアウトのそのデバイス上に存在させることができるか、または積層状に配置することができる。

10

【0026】

非常に好ましい実施形態では、上流TWCは、その上にある白金族金属の全部、一部、または1種だけに関して区画化レイアウトになっている。特に、例えば、パラジウムとロジウムだけが白金族金属として存在する場合、パラジウム分は不均一な仕方で上流TWCに分散させることができるが、ロジウム分は有利には、デバイス全体に均等に分散させる。すなわち、上流TWCだけにPd区画（Pd-zoning）がある。より好ましくは、上流TWCの入口区画のパラジウム分は、上流TWCの出口区画のパラジウム分よりも多い。このパラジウム分の重量比は、2～10：1の限界範囲、好ましくは3～7：1の限界範囲、もっとも好ましくはおよそ4～5：1の限界範囲内にあるべきである。入口区画は、デバイスの入口から、その出口に向かってその全長より短い位置までである。出口区画は、デバイスの出口から、その入口に向かってその全長より短い位置までである。両方の区画は、互いに重なり合ってもよく、間隔をあけて（または間隔をあけずに）配置されていてもよい。好ましい様式では、入口区画は、基材と比べた相対的長さが、1/5～1/2、より好ましくは1/5～1/3、もっとも好ましくは1/5～1/4である。出口区画は、好ましくは入口区画と同じ長さを有する。もっとも好ましい実施形態では、どちらの区画も長さが7～8cmであり、Pd担持量が異なっていてそれらの区画間で4～5：1である。

20

【0027】

ガソリン直接噴射エンジンが生じる粒子状物質のサイズはかなり小さいので、触媒化ガソリン微粒子フィルターの細孔および多孔率は、濾過効率と背圧ペナルティーとの間での好都合なバランスを見いださなければならないという点で重要になってくる。さらに、フィルター上に存在するTWC機能は、フィルターに施された場合、不利な薄め塗膜によって背圧をさらにいっそう生じさせうる。適している多孔率および平均細孔寸法を有するGPFにおいて、三元機能（three-way functionality）を有する特に最適化された薄め塗膜を選択することにより、背圧問題を克服できることが見出された。理論に縛られることは望まないが、ガソリン排気中の粒子状物質の粒径はディーゼルエンジン排気と比べて小さいが（上記の説明を参照）、本発明によるGPFの壁の平均細孔寸法は、 $> 14 \mu\text{m}$ 、さらには $> 20 \mu\text{m}$ というかなり大きな平均細孔寸法でありうる（SAE 2007010921）と考えられる。少なくとも、採用した細孔寸法は、文献（SAE 2011010814）に示されている推奨内容とは対立すると思われる。適切な大きさの粒子を有する薄め塗膜は、多少はGPFの壁の細孔に入り込むという事実のため、煤煙を捕捉するのに役立つが、背圧の増大を阻止する。より好ましい態様では、GPFの平均細孔寸法は、14～25、より好ましくは15～21である。GPF中またはその上に存在する薄め塗膜の量は、上述の論題に関して、米国特許出願公開第20110252773号明細書の教示にしたがって適切に求めることができる。

30

40

【0028】

こうした理由で、薄め塗膜は、少なくともある程度、本発明によるGPFの壁を覆っていないが、細孔自体の中にある。GPFの壁の多孔質構造に入ることができるために、薄め塗膜の粒子は、フィルターの平均細孔寸法より小さくなければならない。それゆえに、

50

薄め塗膜中の粒子の粒径が、関係するGPFの平均細孔寸法よりも小さい場合に有利である。そのため、薄め塗膜の粒径は、好ましくは0.1~20 μ m、より好ましくは0.1~15 μ m、もっとも好ましくは0.1~10 μ mである。

【0029】

本明細書に示されている粒径は、直径の値にいくらかの変動があると思われる。薄め塗膜中に存在する粒子の少なくとも80%、好ましくは少なくとも90%、もっとも好ましくは少なくとも95%は、直径が上述の範囲内に入ることを当業者は理解すべきである。

【0030】

本発明の他の態様では、関係する壁面流ガソリン微粒子フィルターは、ある特定の多孔率を有する。本GPFの平均細孔寸法だけが、背圧ペナルティのバランスを保つのに決定的に重要というわけではない。細孔の量によっても、壁面流フィルターの背圧が決まる。有利には、本発明による壁面流ガソリン微粒子フィルターは、多孔率が45%~75%である多孔質壁構造を有し、好ましくは、多孔質構造は、多孔率が55%~70%、もっとも好ましくは60%~65%である。

10

【0031】

本発明の非常に好ましい態様は、近位連結三元触媒(TWC)(例えば、Pd区画を有する)とTWCで触媒化された下流のガソリン微粒子フィルター(GPF)とを含む、ガソリン直接噴射エンジンの排気処理装置であって、壁面流微粒子フィルターの平均細孔寸法がおよそ18~22 μ mであり、フィルターに施された薄め塗膜の粒子の寸法が1~7 μ mであり、フィルターの多孔率がおよそ60~70%である、ガソリン直接噴射エンジンの排気処理装置に関する。

20

【0032】

本発明の別の実施形態では、本発明は、ガソリンエンジンが排出する有害汚染物質を低減するための方法であって、排気ガスを本発明による装置と接触させる、有害汚染物質を低減するための方法に関する。好ましくかつ有利なものとして述べた、本発明の装置のすべての態様および実施形態はまた、必要な変更を加えて本発明の方法に容易に適用されることを当業者は理解すべきである。

【0033】

TWC基材:

TWC触媒複合物を基材に施す。基材は、典型的には触媒を作るのに使用される任意の物質であってよく、好ましくはセラミックまたは金属のハニカム構造を含むであろう。任意の好適な基材を使用してよく、それは、基材の入口面または出口面から、貫通して伸びている並行した細いガス流通路を有するタイプのモノリシック基材などであり、通路は、そこを流体が流れるように開口している(ハニカム型流通基材(honeycomb flow through substrates)と呼ばれる)。通路は、その流体入口から流体出口までの基本的にまっすぐな経路であり、触媒物質が薄め塗膜として被覆されている壁によって画定され、結果として、通路を流れるガスは触媒物質と接触する。モノリシック基材の流路は、薄肉の導管であり、任意の好適な断面形状(台形、長方形、正方形、正弦波状、六角形、楕円形、円形など)およびサイズであってよい。そのような構造は、断面の1平方インチ当たり約60~900以上のガス注入開口部(すなわち、セル)を含みうる。

30

40

【0034】

セラミック基材は、任意の好適な耐熱性物質(例えば、コーディエライト、コーディエライト-アルミナ、窒化ケイ素、ジルコンムライト、リチア輝石、アルミナ-シリカ、グネシア、ジルコンケイ酸塩、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ベタライト、アルミナ、アルミノケイ酸塩など)でできていてよい。本発明の触媒複合物に役立つ基材は、本質的に金属であってもよく、1種または複数種の金属または金属合金からなっていることもよい。金属基材は、波板またはモノリシック形など様々な形のものを用いることができる。好ましい金属担体としては、耐熱性の金属および金属合金(チタンおよびステンレス鋼など)ならびに鉄が実質的な成分または主成分である他の合金がある。そのよう

50

な合金は、ニッケル、クロム、および/またはアルミニウムの1種または複数種を含んでよく、そのような金属の総量は有利には、合金の少なくとも約15重量%を含んでもよい(例えば、約10~25重量%のクロム、約3~8重量%のアルミニウムおよび約20重量%までのニッケル)。合金は、少量または極微量の1種または複数種の他の金属(マンガ、銅、バナジウム、チタンなど)を含んでもよい。金属基材の表面は、高温(例えば、約1000以上)で酸化させて、基材表面に酸化物層を形成させることにより、腐食に対する合金の抵抗性を改善することができる。そのような高温による酸化により、基材への耐熱性金属酸化物担体および触媒促進金属成分の密着性を向上させることができる。別の実施形態では、1種または複数種の触媒組成物を、連続気泡フォーム基材に付着させることができる。そのような基材は、当該技術分野において周知であり、典型的には耐熱性のセラミック材料または金属材料からなる。

10

【0035】

GPF基材:

本発明によれば、ガソリンエンジンの排気ガス流(特に、直接噴射ガソリンエンジンから生じるもの)の処理に特別に適するようにした壁面流微粒子フィルターを含む処理装置が提供される。有利には、ガソリンエンジンの排気ガス流に含まれる粒子状物質を効果的に排除できるようにするものであれば、任意の壁面流フィルター基材を本発明に使用できる。好ましくは、いわゆるガソリン微粒子フィルター(GPF)は、フィルター基材として使用され、ここで、本発明によれば、微粒子トラップと言う場合、ガソリンエンジン中(好ましくは、直接噴射技術によるガソリンエンジン中)の燃焼反応によって生じる微粒子を捕捉するような大きさにされかつ構成されたフィルターを意味する。

20

【0036】

それゆえに、好ましくは、GPF基材は、壁面流モノリスまたは壁面流フィルター、より好ましくはハニカム構造を有する壁面流フィルターである。有用な壁面流基材としては、基材の長手方向軸に伸びる、実質的に並行した複数の細いガス流通路を有するものがある。好ましくは、各通路は、基材本体の一端がふさがれ、反対側の端面で一つおきに通路がふさがれている。本発明にしたがって使用してよい好適な壁面流基材の開示に関しては、米国特許第4,329,162号明細書を参照により本明細書に援用する。

【0037】

微粒子フィルター基材としては、微粒子フィルターと流体連通するガソリンエンジンの機能を妨害することなく、ガソリンエンジン排気ガス中に含まれる粒子状物質を捕捉できるようにする任意の物質または物質の組合せが考えられる。この目的のため、好ましくは多孔質物質を基材物質として使用し、特にコーディエライト、アルファ-アルミナ、炭化ケイ素、チタン酸アルミニウム、窒化ケイ素、ジルコニア、ムライト、リチア輝石、アルミナ-シリカ-マグネシアおよびジルコニウムケイ酸塩などのセラミック様物質、ならびに多孔質耐熱性金属およびその酸化物を使用する。本発明によれば、「耐熱性金属」は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、およびReからなる群から選択される1種または複数種の金属を表す。微粒子フィルター基材は、セラミック繊維複合材料できていてもよい。本発明によれば、微粒子フィルター基材は、好ましくは、コーディエライト、炭化ケイ素から、かつ/またはチタン酸アルミニウムからできている。一般に、ガソリンエンジンの排気ガスの処理に使用されるときに微粒子フィルターがさらされる高温に耐えることができる物質が好ましい。

30

40

【0038】

さらに具体的には、微粒子フィルターは、好ましくは、微粒子フィルター基材、フィルター基材の1面の上またはその中に施された第1層、および任意選択的に、フィルター基材の1面の上またはその中に施された第2層を含む。本発明の非常に好ましい実施形態では、被膜は、壁面流フィルター基材の多孔質壁内の全体または少なくともそのほとんどに施されている。

【0039】

TWC薄め塗膜

50

本発明によれば、壁面流ガソリン微粒子フィルターおよび上流TWCは、三元機能を備えた触媒を持つ適切な薄め塗膜で被覆されている。両方のデバイスの薄め塗膜は同じものであっても異なるものであってもよい。原則として、本発明の制限範囲内において、ガソリンエンジンの排気ガスを効果的に処理できるならば、任意のTWC薄め塗膜を処理装置で使用してよい。単層設計または多層設計の適切なTWC薄め塗膜は、例えば、欧州特許第1974810B1号明細書、PCT/欧州特許出願公開第2011/070541号明細書、欧州特許第1974809B1号明細書、またはPCT/欧州特許出願公開第2011/070539号明細書に見いだすことができる。さらに詳しくは、背景技術として引用した文献も参照されたい。白金族金属（例えば、RhおよびPd）を含むTWC触媒が使用され、より好ましくは、PdおよびRhのみを含むものが使用される。

10

【0040】

本発明の好ましい実施形態では、TWC薄め塗膜は、金属酸化物担体物質からできている触媒を含み、前記担体物質は、好ましくはアルミナ、ジルコニア、ジルコニア-アルミナ、酸化バリウム-アルミナ、酸化ランタン-アルミナ、酸化ランタン-ジルコニア-アルミナ、およびそれらの混合物からなる群から選択される。特に好ましい実施形態では、金属酸化物担体物質はガンマ-アルミナである。好ましくは、担体物質は、希土類、アルカリ土類または耐熱性金属酸化物が、好ましくは0.01~30重量%、より好ましくは0.05~15重量%、さらにより好ましくは0.1~10重量%の範囲の量だけドーブされる。特に、希土類、アルカリ土類または耐熱性金属酸化物は、好ましくは、セリア、酸化ランタン、プラセオジウム、ネオジウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、ジルコニアおよびそれらの混合物からなる群から選択され、希土類、アルカリ土類または耐熱性金属酸化物は、好ましくは酸化ランタン、酸化バリウムおよび/またはジルコニアである。本発明の特に好ましい実施形態によれば、金属酸化物担体物質は、好ましくは、希土類、アルカリ土類または耐熱性金属酸化物がドーブされたガンマ-アルミナ、より好ましくは、酸化ランタン、酸化バリウムおよび/またはジルコニアがドーブされたガンマ-アルミナである。前記担体物質に加えて、本発明によるTWC触媒は、好ましくは酸素保存成分(OSC)を含み、前記OSCは、好ましくは、セリア、プラセオジウムおよびこれらの混合物ならびにこれらの物質と他の金属酸化物との混合物からなる群から選択され、より好ましくは、セリア-ジルコニア混合物、セリア-ジルコニア-酸化ランタン混合物、セリア-ジルコニア-ネオジウム混合物、セリア-ジルコニア-プラセオジウム混合物、セリア-ジルコニア-イットリア混合物、セリア-ジルコニア-酸化ランタン-ネオジウム混合物、セリア-ジルコニア-酸化ランタン-プラセオジウム混合物またはセリア-ジルコニア-酸化ランタン-イットリア混合物からなる群から選択される。

20

30

【0041】

触媒複合物は担持体上に容易に薄く塗布することができる。特定の薄め塗膜の第1層の場合、高表面積金属酸化物（ガンマアルミナなど）の微粉粒子を適当な溶媒（例えば、水）に入れてスラリーにする。白金族金属（例えば、パラジウム、ロジウム、白金、および/またはそれらの組合せ）、安定剤および/または促進剤などの成分を含有させるために、そのような成分を、水溶性または水分散性の化合物または錯体の混合物としてスラリーに含ませることができる。典型的には、PGM成分（例えば、Pdおよび/またはRh）を薄め塗膜中に含める場合、問題の成分を化合物または錯体の形で利用して金属酸化物担体（例えば、ガンマアルミナのような活性アルミナ）上に成分を分散させることができる。TWC薄め塗膜に関して、「成分」という用語は、か焼するかまたは使用すると、分解するか、あるいはそうでなければ触媒活性形態（普通は、金属または金属酸化物）に変換される任意の化合物、錯体などを意味する。したがって、このことは、本発明にしたがって単独または別のものと組み合わせて使用されるすべての白金族元素に当てはまる。金属成分の水溶性化合物または水分散性化合物または錯体を使用してよいが、それは、金属成分を耐熱性金属酸化物担体粒子に浸しみこませるかまたはそれに付着させるのに使用する液状媒体が、金属またはその化合物またはその錯体または他の成分（触媒組成物中に存在しうるもの）と不利な反応をせず、また加熱しかつ/または真空にすると、揮発または分

40

50

解によって金属成分から除去されうるものである場合に限る。場合によっては、触媒を使用し、それから操作時に生じる高温にさらすまで、液体の完全な除去は行われないう。一般に、経済的および環境的側面の両方の観点から、貴金属の可溶性化合物または錯体の水溶液が利用される。例えば、好適な化合物は、硝酸パラジウムまたは硝酸ロジウムである。

【0042】

一般に、考えられる任意の方法により本発明による処理装置の製造に使用してよい（GPFの場合、米国特許出願公開第2009129995号明細書、欧州特許出願公開第1789191号明細書、国際特許出願公開第2006021336号パンフレット）。知られているこれらの技法を用いることにより、触媒スラリーは、基材の壁に浸透しうる。本明細書で使用される、基材上に触媒スラリーが分散するのを表すのに使用する際の「浸透する」という用語は、基材の壁全体にわたって触媒組成物が分散することを意味する。

10

【0043】

被覆基材は、典型的には約100 で乾燥させ、高温（例えば、300～450、最大550）で焼かせる。焼の後、触媒担持量は、被覆基材の重量および被覆されていない基材の重量を計算して求めることができる。当業者にとって明らかのように、触媒担持量は、塗膜スラリー（coating slurry）の固形分を変えることによって変更できる。あるいはまた、塗膜スラリー中に基材を繰り返し浸すことができ、その後、過剰のスラリーを上記したようにして除去することができる。

【0044】

本発明の触媒複合物は、単層または多層として、または区画状に形成させることができる。場合によっては、単一の触媒物質スラリーを調製し、そのスラリーを用いて担持体上に多層を形成させるのが適切でありうる。複合物は、先行技術において周知のプロセスによって容易に製造できる。代表的な方法を以下に述べる。本明細書で使用される「薄め塗膜」という用語は、基材担持体物質（ハニカム型の担持体メンバーなど）に施される触媒物質または他の物質の薄い附着性塗膜という当該技術分野における通常の意味を有し、それは、処理されるガス流が通過できるように十分に多孔質である。

20

【0045】

もっと多くの触媒または機能（例えば、SCR機能および/またはOSC機能および/またはNSC機能などのようなもの）を本装置と関連付けることができることが、はっきり述べられている（米国特許出願公開第20110158871号明細書、米国特許出願公開第20090193796号明細書）。

30

【0046】

触媒化されたガソリン微粒子フィルター（GPF）を排気後処理装置に実装することは、直接噴射ガソリンエンジンの粒子排出物を減少させるための経済的かつ持続性のある解決策となりうる。もっとも困難な課題は、規制対象汚染物質の変換効率を高く保ちつつ、同時にGDIエンジンのCO₂に関する利点を損なわないために、許容される圧力低下で粒子数を十分に減少させることである。専用の三元機能薄め塗膜を、セラミック壁面流フィルターおよび上流TWCに施すことにより、前述のすべての要件が満たされて、少なくとも来たるべきユーロ6の規制を満たすであろう。

40

【0047】

粒子濾過効率、ならびに炭化水素、一酸化炭素および亜酸化窒素類に関する触媒化GPFの変換効率に対して、触媒塗膜が有益な影響をもたらすことが証明されるであろう。床下の位置にある、2コンバーター（two converter）排気装置の三元触媒を、触媒化GPFで置き換えることは、あらゆる規制対象汚染物質の変換効率にどんな影響をも与えることなく、実施できるであろう。最近のGDIへの応用に関して、従来の三元触媒と増設ガソリン微粒子フィルターとを含む排気装置について得られたデータは、新たな濾過性能が得られることと共に、すべての規制対象汚染物質に対する排出低減性能が改善されうることを確かに示している。特に、後部排気管のNO_x排出物は、追加の触媒化GPFによって大いに減少するであろう。

50

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】実験用の構成および装置類の配置図。

【図2】NEDC排出粒子数および濾過効率。

【図3】1.4L GDTI NEDC固体排出粒子数のプロファイル。

【図4】1.4L GDTI NEDC未処理排気排出物。

【図5】NEDCの各フェーズについての、1.4L GDTIバッグ排出 (Bag emission) に関する参照と各装置の比較。

【発明を実施するための形態】

【0049】

10

実施例

実験の手順

排気分析器 (AVL / Pierburg AMA 4000) を使用して、気体排出物 CO、CO₂、NO_x、THC および O₂ を測定した。排気ガスセンサーを、TWC の 2 インチ前 (2)、TWC の 2 インチ後ろ (4)、および GPF の 2 インチ後ろ (6) に配置する。熱電対と圧力センサーを、温度および背圧の測定のために同様の位置に配置した。付加的なラムダセンサーを用いて空気 / 燃料比を測定した。Horiba MEXA 1000 を使用して、PMP にしたがって微粒子数を測定した。微粒子数 (PN) は、GPF の後ろで希釈せずに測定したので、MEXA 1000 の付加的な希釈ステップを用いた。この装置は、時間分解粒子数データを提供することができた。

20

【0050】

4 つの装置を組み立ててから (図 1)、1.4L DI エンジンで評価した。参考装置では、直径 101.6 mm × 長さ 152 mm の基材 (3) を使用した。セル密度は 600 cps i である。実施例 1 および 2 では、同じ参考 TWC 触媒技術を使用した。床下の位置において触媒化されていない GPF デバイス (5) と触媒化 GPF デバイス (8) をそれぞれ使用し、PGM 担持量が少し異なっていた ((3) および (9))。実施例 3 では、PGM 区画化 TWC 触媒 (9) を触媒化 GPF (8) と一緒に使用した。GPF 基材はすべてコーディエライト物質でできていて、多孔率が 65%、平均細孔寸法が大きい (約 20 μm) ものである。基材の大きさは、直径 118.4 mm × 長さ 152 mm である。セル密度は 300 cps i、壁厚は 12 ミルの壁厚である。フィルター基材は、GPF での使用に特に最適化された三元機能組成物を有する薄め塗膜スラリーで被覆した。近位連結 TWC および下部 GPF の両方の貴金属担持量を、表 2 に示してある。この研究で評価した触媒化 GPF を有する装置はすべて、参考装置よりも貴金属コストが安い。装置はすべて、近位連結 TWC 触媒の 1030 の床温での燃料カットエージング (fuel-cut aging) 手順の後に、同時にエージングさせた。

30

【0051】

【表 2】

表 2：図 1 に示す貴金属担持量および装置のコスト

| | Pd/Rh g/ft ³ | | PGM コスト \$ | |
|--|----------------------------|-----|---------------|------|
| | TWC | GPF | TWC | GPF |
| 参考 | 56/4 | | 69.16 | |
| 実施例 1 | 56/4 | 0 | 69.16 | |
| 実施例 2 | 52/3 | 2/1 | 62.37 | 6.38 |
| 実施例 3 | 46 ^a /4 | 2/1 | 58.66 | 6.38 |
| ^a Pd 区画：3” の入口で 76 g/ft ³ ； 3” の出口で 16 g/ft ³ | | | | |

10

【0052】

1.4L GDI車での試験結果

触媒化 GPF の活用の研究には、1.4L GDI 車を選んだ。それは、ターボチャージャー付きの 2005 MY 1.4L 直接噴射エンジンであった。エンジンは、ユーロ 4 排出用に調節されており、1.25l の近位連結触媒の製品を使用していた。バッグ分析 (bag analysis) 用の CVS 装置、ガス排出成分用の 3 つのオンライン分析器ライン (未処理ガス、TWC の後、および GPF の後) および微粒子計数器 (Horiba MEXA 1000) (これは、GPF の後に未希釈排気で使用した) を備えた、高ダイナミックエンジンベンチ (high dynamic engine bench) に、このエンジンを取り付けた。PMP にしたがって測定するために、更なる希釈ステップも使用する。高ダイナミックエンジンベンチから示される結果はすべて、少なくとも 5 つの試験の平均値である。

20

【0053】

粒子排出試験の結果

図 1 に示した 4 種類の排気装置に関して、欧州ドライビングサイクル (European Driving Cycle) で測定した排出粒子数を、図 2 に示す。TWC のみの参考装置における微排出粒子数のプロファイルは、車の未処理の排出と同じである。流通基材上の三元触媒と比べて、測定可能な粒子数の低減はない。ガソリン微粒子フィルターを装備した実施例 1 ~ 3 では、排出粒子の量が劇的に減少する。図 2 は、粒子排出物および濾過効率を要約している。全装置についての NEDC での微粒子排出プロファイルを図 3 に示す。各後処理装置の濾過効率は、エンジンの外側での測定値に応じて計算した。各値は、5 つの NEDC 試験の平均を表す。選択したコーディエライト型のフィルターでは、実施例 1 の濾過効率は 88% であり、排出量 (emission) は 1.7×10^{11} (個) / km となる。薄め塗膜をフィルターに施すと、実施例 2 および実施例 3 の場合、濾過効率はそれぞれ、99% および 99% に増大し、 1.4×10^{10} (個) / km および 1.2×10^{10} (個) / km となった。どちらの装置も、提案されている制限を問題なく満たす。

30

40

【0054】

CO、HC および NO_x の変換効率

欧州ドライビングサイクルで測定されたすべての規制対象汚染物質に関して得られた未処理の排出物を図 4 に示す。AVL / Pierburg AMA 4000 ガス分析装置を用いて、0 秒 ~ 1200 秒の全モード排出データをエンジンの外の位置で収集した。CO および HC 排出物の累積質量はサイクル全体にわたってほぼ直線的に増大する一方、高速

50

での最後の加速段階の間にNOx排出物の質量が著しく増大する。

【0055】

調査した後処理装置のCO、HCおよびNOxバグ排出物を、図5に要約してある。値はすべて、少なくとも5つの試験結果の平均である。フィルターを含む床下キャンニング(under floor canning)を追加したので、この使用により、燃焼挙動およびラムダ制御(lambda control)が、単一コンバーター構成と比較して少し変化する。そのため、後部排気管のHC排出物(ならびにECEのCOおよびNOxも)は、参考および実施例1(どちらも同じ近位連結TWCを有する)のそれぞれで異なる。もっとも、これらの装置は同じHC変換効率を示す。これとは対照的に、実施例3で区画化TWCを用いた場合、HC変換での明確な利点を観察することができた。似たようなPGMコストであってもPGM区画化近位連結TWCを用いると、後部排気管のCO排出物を著しく減少させることができ、他の装置と比べてCO排出物がおよそ12%削減されることは、明白である。

10

【0056】

触媒化GPF(実施例2および3)の注目すべき利点は、NOx排出物の改善が観察されることである。欧州ドライビングサイクルのEUDC部分の間での相違が明らかである。参考および実施例1の場合には、高速段階の加速時にNOxの著しい増大が観察されるが、触媒化GPFはこの現象を大幅に減少させることができる。図5は、装置において触媒化GPFを使用すると、後部排気管の総NOx排出物が、参考装置の場合よりも10mg/km低いことを示している。

20

【符号の説明】

【0057】

図1中の付与番号：

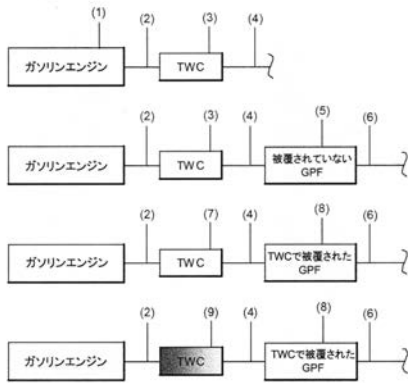
- 1： ガソリンエンジン
- 2： 排気分析器
- 3： 参照TWC
- 4： 排気分析器
- 5： 触媒化されていないGPF
- 6： 排気分析器
- 7： TWC
- 8： 触媒化GPF
- 9： 区画化TWC

30

【 図 1 】

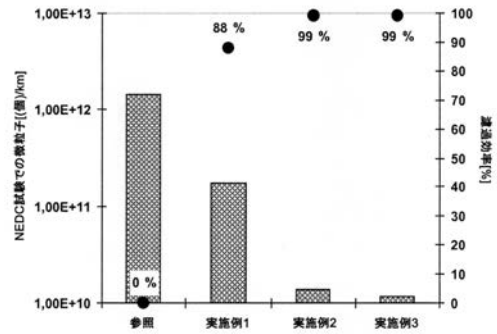
図 1:

(参照、実施例1,実施例2,実施例3)



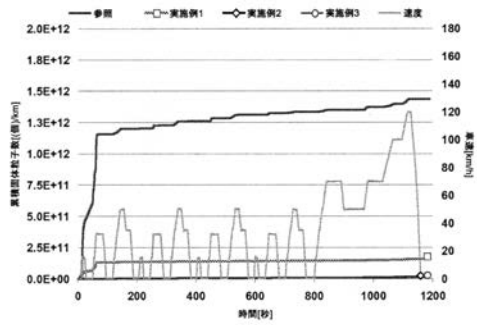
【 図 2 】

図 2:



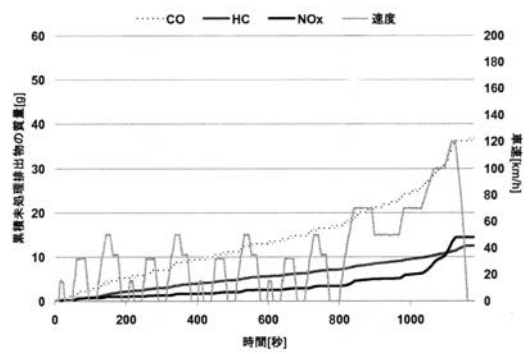
【 図 3 】

図 3:



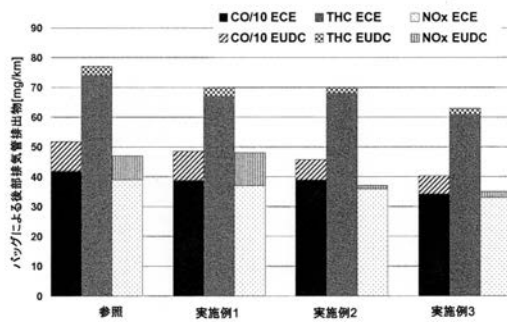
【 図 4 】

図 4:



【 図 5 】

図5:



【 手続補正書 】

【 提出日 】 令和1年7月30日 (2019.7.30)

【 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 】

近位連結三元触媒 (T W C) と下流の触媒化壁面流ガソリン微粒子フィルター (G P F) とを含むガソリンエンジン排気処理装置であって、前記装置が、触媒によって被覆もされた G P F が続く T W C 装置を含み、前記 G P F が、床下位置に配置され、

前記 T W C は、前記エンジンからの未処理ガスが前記 T W C に入るように構成され、

前記 T W C 中の白金族金属の量が前記 G P F 中の白金族金属の量より少なくとも 5 倍多く、 2 3 倍以下であり、

前記上流 T W C 上の白金族金属の量が、 $20 \text{ g} / \text{ft}^3 \sim 200 \text{ g} / \text{ft}^3$ ($706 \text{ g} / \text{m}^3 \sim 7063 \text{ g} / \text{m}^3$) の間で変わり、

前記下流 G P F が、 $2 \text{ g} / \text{ft}^3 \sim 20 \text{ g} / \text{ft}^3$ ($71 \text{ g} / \text{m}^3 \sim 706 \text{ g} / \text{m}^3$) の白金族金属含有量を示し、

前記 T W C が、ハニカム型流通基材を含み、

前記 T W C 及び前記 G P F が前記白金族金属である P d および R h を含み、

前記 G P F 中の P d と R h との重量比が 1 ~ 5 : 1 である、ガソリンエンジン排気処理装置。

【 請求項 2 】

前記上流 T W C が、エンジン排気口、マニホールド排気口またはターボチャージャーの

下流約 5 ~ 30 cm に置かれる、請求項 1 に記載の処理装置。

【請求項 3】

前記下流 GPF が前記エンジンの下流約 60 ~ 200 cm に置かれる、請求項 1 または 2 に記載の処理装置。

【請求項 4】

前記 TWC 中の Pd と Rh との重量比が 8 ~ 40 : 1 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 5】

前記上流 TWC が Pd 区画を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 6】

前記下流 GPF が、平均細孔寸法が 14 ~ 25 μm である多孔質構造を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 7】

前記下流 GPF が、多孔率が 45 % ~ 75 % である多孔質構造を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の処理装置。

【請求項 8】

ガソリンエンジンが排出する有害汚染物質を低減するための方法であって、前記排気ガスを請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の装置と接触させる方法。

フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | F I | | | テーマコード(参考) |
|--|---------|-------|-------|------------|
| B 0 1 D 53/94 (2006.01) | F 0 1 N | 3/035 | A | |
| B 0 1 D 46/00 (2006.01) | F 0 1 N | 3/022 | Z | |
| | B 0 1 D | 53/94 | 2 2 2 | |
| | B 0 1 D | 53/94 | 2 4 5 | |
| | B 0 1 D | 53/94 | 2 8 0 | |
| | B 0 1 D | 46/00 | 3 0 2 | |
| | | | | |
| (74)代理人 100133400 | | | | |
| 弁理士 阿部 達彦 | | | | |
| (72)発明者 ラオウル・クリングマン | | | | |
| ドイツ・6 3 7 5 5・アルツェナウ・トゥルペンヴェーク・1 1 | | | | |
| (72)発明者 ステファニー・シュピエス | | | | |
| ドイツ・6 0 3 8 5・フランクフルト・ハイデシュトラッセ・8 8 アー | | | | |
| (72)発明者 カ - ファイ・ウォン | | | | |
| ドイツ・6 3 5 2 6・エアレンゼー・アム・エアレンパルク・1 5 | | | | |
| (72)発明者 イェルク - ミヒャエル・リヒター | | | | |
| ドイツ・6 0 3 8 9・フランクフルト・ディートリッヒ - ボンヘッファー - ヴェーク・5 1 | | | | |
| F ターム(参考) 3G091 AA02 AA10 AA17 AA24 AB03 AB13 BA13 GA06 GA16 GB03W | | | | |
| GB04W GB06W GB07W GB17X | | | | |
| 3G190 AA02 AA13 BA11 CA03 CB18 CB24 | | | | |
| 4D058 JA32 MA44 SA08 | | | | |
| 4D148 AA06 AA13 AA18 AB01 AB02 BA31X BA32Y BA33X BA33Y BA34Y | | | | |
| BB02 BB16 BB17 CC32 CC49 CD05 DA11 | | | | |

【外国語明細書】

2020008022000001.pdf