

(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2006-520264

(P2006-520264A)

(43) 公表日 平成18年9月7日(2006.9.7)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36 103B	3G090
<b>BO1J 23/42 (2006.01)</b>	BO1J 23/42 ZABA	3G091
<b>BO1J 35/04 (2006.01)</b>	BO1J 35/04 301E	3G301
<b>BO1J 35/10 (2006.01)</b>	BO1J 35/04 301L	3G384
<b>BO1D 39/20 (2006.01)</b>	BO1J 35/10 301F	4D019
	審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2006-505908 (P2006-505908)	(71) 出願人 590004718 ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY イギリス国ロンドン、ハットン、ガーデン、40-42
(86) (22) 出願日 平成16年3月5日(2004.3.5)	(74) 代理人 100075812 弁理士 吉武 賢次
(85) 翻訳文提出日 平成17年9月2日(2005.9.2)	(74) 代理人 100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 国際出願番号 PCT/GB2004/000882	(74) 代理人 100094640 弁理士 紺野 昭男
(87) 国際公開番号 W02004/079167	(74) 代理人 100107342 弁理士 横田 修孝
(87) 国際公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)	
(31) 優先権主張番号 0304939.2	
(32) 優先日 平成15年3月5日(2003.3.5)	
(33) 優先権主張国 英国 (GB)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼルエンジンおよびディーゼルエンジン用の触媒作用を付与したフィルター

## (57) 【要約】

排気機構を備えてなるディーゼルエンジンであって、平均細孔直径が $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ であり、多孔率が少なくとも40%であり、バルク体積熱容量が $500$ で少なくとも $0.50\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ である多孔質材料から製造された粒子状フィルターを備えてなり、該フィルターは、フィルター前端部区域に配置された、一酸化炭素、炭化水素および酸化窒素を酸化するためのディーゼル酸化触媒を含んでなり、該エンジンは、使用中に、十分な酸化窒素または炭化水素を含んでなる排ガスおよび/またはフィルター中の粒子状物質を燃焼させるのに十分に高い温度を有する排ガスを連続的または間欠的に供給するエンジン管理手段を備えてなる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

排気機構を備えてなるディーゼルエンジンであって、

前記排気機構が、平均細孔直径が  $5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$  であり、多孔率が少なくとも  $40\%$  であり、バルク体積熱容量が  $500$  で少なくとも  $0.50\ \text{J cm}^{-3}\ \text{K}^{-1}$  である多孔質材料から製造された粒子状フィルターを備えてなり、

前記フィルターが、前記フィルターの前端部にある区域に配置された、一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、炭化水素 ( $\text{HC}$ ) および一酸化窒素 ( $\text{NO}$ ) を酸化するためのディーゼル酸化触媒 ( $\text{DOC}$ ) を含んでなり、

前記エンジンが、使用中に、十分な酸化窒素 ( $\text{NO}_x$ ) または  $\text{HC}$  を含んでなる排ガスおよび / または前記フィルター中の粒子状物質 ( $\text{PM}$ ) を燃焼させるのに十分に高い温度を有する排ガスを連続的または間欠的に供給するエンジン管理手段を備えてなる、エンジン。 10

## 【請求項 2】

前記フィルターの前記多孔率が  $50\% \sim 70\%$  である、請求項 1 に記載のエンジン。

## 【請求項 3】

前記フィルターの上流末端を、排気マニホールドまたはターボから、1メートルまで、所望により  $50\ \text{cm}$  までの所に配置してなる、請求項 1 または 2 に記載のエンジン。

## 【請求項 4】

前記フィルターが、ハニカム形状を有してなり、 20

該ハニカムが、入口末端および出口末端と、および前記入口末端から前記出口末端に伸びる複数のセルを有してなり、

前記セルが多孔質の壁を有し、前記セルの総数の一部が、前記入口末端で、前記セルの長さの一部に沿って塞がれており、

前記入口末端で開いている前記セルの残り部分が、前記出口末端で前記セルの長さの一部に沿って塞がれてなり、これにより、

前記入口末端から前記ハニカムの前記セルを通して流れる排ガスは、前記開いたセルの中に流れ込み、前記セルの壁を通り、及び、前記出口末端にある前記開いたセルを通して前記フィルターから排出される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 5】 30

前記フィルター材料が、セラミック材料を含んでなる、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 6】

前記フィルター材料が、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、アルミナ、焼結金属、コーゼライト、ムライト、ポリユーサイト或いは  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Ni}$  または  $\text{B}_4\text{C} / \text{Fe}$  のようなサーメット、の少なくとも一種を含んでなる、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 7】

前記フィルター材料が、炭化ケイ素と窒化ケイ素の混合物を含んでなるものである、請求項 6 に記載のエンジン。 40

## 【請求項 8】

前記フィルターが、前記フィルターの長さの少なくとも一部に沿って粒子状耐火性酸化物を含んでなるウォッシュコートを含んでなる少なくとも一つの区域を備えてなる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 9】

前記フィルターが、同一または異なったウォッシュコートをそれぞれ含んでなる少なくとも二つの区域を備えてなる、請求項 8 に記載のエンジン。

## 【請求項 10】

少なくとも一つの区域が前記フィルターの上流側にあり、少なくとも一つの区域が前記フィルターの下流側にある、請求項 9 に記載のエンジン。 50

## 【請求項 1 1】

少なくとも一つのウォッシュコート区域が、ウォッシュコート厚さの縦方向勾配を含んでなる、請求項 8 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 1 2】

少なくとも一つのウォッシュコート区域が、ウォッシュコート厚さの横方向勾配を含んでなる、請求項 8 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 1 3】

前記 D O C が少なくとも一種の P G M を含んでなる、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 1 4】

前記少なくとも一種の P G M が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびそれらの 2 種類以上の混合物から選択されるものである、請求項 1 3 に記載のエンジン。

## 【請求項 1 5】

総 P G M 装填量または存在する各 P G M の P G M 装填量が、 $25 \sim 200 \text{ g f t}^{-3}$ 、所望により  $50 \sim 150 \text{ g f t}^{-3}$  である、請求項 1 4 に記載のエンジン。

## 【請求項 1 6】

前記フィルターが、同一または異なった触媒をそれぞれ含んでなる少なくとも二つの触媒区域を備えてなる、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 1 7】

少なくとも一つの触媒区域が、前記フィルターの下流側にある、請求項 1 6 に記載のエンジン。

## 【請求項 1 8】

前記または各触媒区域が、触媒装填量の縦方向勾配を備えてなる、請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 1 9】

前記または各触媒区域が、触媒装填量の横方向勾配を備えてなる、請求項 1 3 ~ 1 8 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 2 0】

請求項 8 ~ 1 2 のいずれか一項に付随する場合、少なくとも一種の触媒区域が、ウォッシュコート区域として前記フィルターの同じ部分を覆っている、請求項 1 3 ~ 1 9 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 2 1】

前記少なくとも一種の触媒が、前記ウォッシュコート中の粒子状担体上に担持されている、請求項 2 0 に記載のエンジン。

## 【請求項 2 2】

前記少なくとも一種の追加触媒が、少なくとも一種の白金族金属 ( P G M ) を含んでなる、請求項 1 6 ~ 2 0 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 2 3】

前記少なくとも一種の P G M が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムまたはそれらの 2 種類以上のものである、請求項 2 2 に記載のエンジン。

## 【請求項 2 4】

前記 P G M 装填量が、 $0.10 \sim 200 \text{ g / f t}^3$  であり、好適には  $0.25 \sim 120 \text{ g / f t}^3$  であり、所望により  $1.00 \sim 50 \text{ g / f t}^3$  である、請求項 2 2 または 2 3 に記載のエンジン。

## 【請求項 2 5】

前記少なくとも一種の追加触媒が、溶融塩、好適にはアルカリ金属塩またはバナジウム、タングステンまたはモリブデンのランタン塩または五酸化バナジウムを含んでなる、請求項 1 6 ~ 2 0 のいずれか一項に記載のエンジン。

## 【請求項 2 6】

前記フィルターが、前記排ガスがリーンである時に、 $\text{NO}_2$  を吸収するための触媒を含

10

20

30

40

50

んでなる、請求項 1 ~ 25 のいずれか一項に記載のエンジン。

【請求項 27】

前記  $\text{NO}_2$  を吸収するための触媒が、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属およびそれらの混合物の少なくとも一種を含んでなる、請求項 26 に記載のエンジン。

【請求項 28】

前記少なくとも一種のアルカリ金属が、カリウムまたはセシウムである、請求項 27 に記載のエンジン。

【請求項 29】

前記少なくとも一種のアルカリ土類金属が、バリウム、ストロンチウム、カルシウムまたはマグネシウムである、請求項 27 に記載のエンジン。

10

【請求項 30】

前記少なくとも一種の希土類金属が、ランタンまたはセシウムである、請求項 27 に記載のエンジン。

【請求項 31】

前記エンジン管理手段が、使用中、間欠的に前記排ガスの酸素濃度を減少させ、および/または  $\text{NO}_2$  吸収材を再生するための通常走行条件に対して高温排ガスを付与する、請求項 26 ~ 30 のいずれか一項に記載のエンジン。

【請求項 32】

前記または各金属触媒成分が、フィルター材料自体により担持される、請求項 13 ~ 31 のいずれか一項に記載のエンジン。

20

【請求項 33】

前記粒子状耐火性酸化物が、バルクセリア、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、または混合酸化物またはそれらのいずれか 2 種類以上の複合酸化物を含んでなる、請求項 8 ~ 31 のいずれか一項に記載のエンジン。

【請求項 34】

前記粒子状担体が、バルクセリアと、ジルコニウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、プラセオジウムおよびネオジウムの少なくとも一種とを含んでなる混合酸化物または複合材料を含んでなる、請求項 33 に記載のエンジン。

【請求項 35】

前記粒子状担体が、 $\text{Ce} : \text{Zr}$  の重量比が 95 : 5 ~ 5 : 95 である、バルクセリアとジルコニアの混合酸化物または複合酸化物を含んでなる、請求項 34 に記載のエンジン。

30

【請求項 36】

排ガス再循環 (EGR) 率を調節することにより、前記排ガス中に十分な  $\text{NO}_x$  を間欠的に供給し、前記フィルター中の PM を燃焼させる、請求項 1 ~ 35 のいずれか一項に記載のエンジン。

【請求項 37】

2 列のシリンダーを備えてなり、各列が、請求項 1 ~ 36 のいずれか一項に記載の粒子状フィルターを含んでなる排気マニホールドを備えてなる、請求項 1 ~ 36 のいずれか一項に記載のエンジン。

【請求項 38】

50 ppm 硫黄 w/w % 未満の燃料で走行する、請求項 1 ~ 37 のいずれか一項に記載のエンジン。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子状フィルターを備えてなる排気機構を備えてなるディーゼルエンジンに関する。特に、本発明は、触媒作用を付与した煤フィルターを備えてなるそのようなエンジンに関する。

【背景技術】

【0002】

50

内燃機関、例えばディーゼルエンジン、から許容される放出物は、政府により規制されている。規制されている排ガス種としては特に、酸化窒素（ $\text{NO}_x$ ）、一酸化炭素（ $\text{CO}$ ）、炭化水素（ $\text{HC}$ ）および粒子状物質（ $\text{PM}$ ）が挙げられる。これらの化学種の許容される放出レベルは、今後10～15年間に益々低下して行く。独自装置製造業者（ $\text{OEM}$ ）は、エンジン設計と排ガス後処理の組合せにより、これらの法的必要条件に適合させようとしている。

#### 【0003】

ディーゼル $\text{PM}$ に対する既存および将来の法的必要条件に適合させるために、排ガス後処理用に提案されている装置の一つは粒子状フィルターである。ここで「フィルター」とは、我々は、排ガスから固体粒子を除去する装置、および粒子が排気機構を通過して進行するのを遅延させようとする装置を意味する。後者の群の装置は、例えばヨーロッパ特許第EP1057519号明細書（ここに参考として含める）に記載されている。

10

#### 【0004】

粒子状フィルターの一例は、フィルターがハニカム形態にあるウォール-フロ-フィルターである。このハニカムは、入口末端および出口末端、および入口末端から出口末端に向けて伸びる複数のセルを有し、セルは多孔質の壁を有し、セルの総数の一部は、入口末端で、例えば5～20mmの深さに、それらの長さの一部に沿って塞がれており、セルの残り部分（入口末端で開いている）は、出口末端でそれらの長さの一部に沿って塞がれているので、入口末端からハニカムのセルを通過して流れる排ガスは、開いたセルの中に流れ込み、セルの壁を通り、出口末端にある開いたセルを通過してフィルターから出る。セルを塞ぐための組成物は、米国特許第4,329,162号明細書（ここに参考として含める）に記載されている。典型的な配置では、特定面上の一つおきのセルが、碁盤縞のパターンで塞がれている。

20

#### 【0005】

煤の燃焼温度を下げ、エンジン/車両の通常運転の際に経験する排気温度、典型的には300～400で、 $\text{PM}$ の酸化によりフィルターを受動的に再生し易くするために、そのようなフィルターに触媒作用を付与することは公知である。触媒の非存在下では、 $\text{PM}$ は、500を超える温度でかなりの速度で酸化し得るが、この温度は、ディーゼルエンジンの通常運転ではほとんど見られない。そのような触媒作用を付与したフィルターは、触媒作用を付与した煤フィルター（または $\text{CSF}$ ）と呼ばれることが多い。

30

#### 【0006】

受動的フィルター再生に伴う一般的な問題は、フィルターに触媒作用を付与することにより容易に得られるようになった低い温度（フィルター上への $\text{PM}$ 蓄積を信頼性良く阻止するのに十分であることが多い）さえ、排ガス温度が走行条件により到達できなくなることである。そのような走行条件は、長時間のエンジンアイドリングまたは都市部の低速走行を包含し、この問題は、軽負荷ディーゼルエンジンから出る排ガスで特に顕著である。 $\text{OEM}$ により採用されている、この問題の解決策の一つは、規則的な間隔で、または予め決められたフィルター背圧が検出された時に、受動的再生に加えて、フィルターを再生する能動的な技術を使用することである。軽負荷ディーゼル車両における典型的な配置では、 $\text{CSF}$ の上流にある別のモノリス上にディーゼル酸化触媒（ $\text{DOC}$ ）を配置し、様々なエンジン管理技術によりシリンダー内における燃料の燃焼を制御し、排ガス中に導入される未燃焼燃料の量を増加する。この追加された燃料が $\text{DOC}$ 上で燃焼し、下流にある $\text{CSF}$ 中の温度を十分に上昇させ、その上における $\text{PM}$ 燃焼を促進する。

40

#### 【0007】

ヨーロッパ特許第EP-A-0341382号明細書または米国特許第US-A-4,902,487号明細書（両方ともここに参考として含める）は、濾過されていない $\text{PM}$ および $\text{NO}_x$ を包含するディーゼル排ガスを酸化触媒上で処理し、 $\text{NO}$ を $\text{NO}_2$ に転化し、 $\text{PM}$ を酸化触媒下流にあるフィルター上に集め、トラップされた $\text{PM}$ を $\text{NO}_2$ 中で燃焼させる方法を記載している。この技術は、Johnson Mattheyの $\text{CRT}$ （商品名）として市販されている。この方法の利点は、 $\text{NO}_2$ 中での $\text{PM}$ の燃焼が400まで、すなわち

50

ディーゼル排ガスに対する通常の運転範囲に近い温度で起こることであり、これに対して、酸素中でのPM燃焼は550～600で起こる。

【0008】

我々の国際特許第WO01/12320号明細書(ここに参考として含める)は、PMを包含する汚染物を除去するための排ガス処理に特に好適な反応器を記載しているが、この反応器は、多孔質壁および交互に閉塞した末端を有するウォール-フロ-フィルター構造を備えてなり、触媒を担持するウォッシュコートが、フィルターの上流末端で開いた通路の上流末端にある区域に塗布されている。

【発明の具体的な説明】

【0009】

ここで我々は、ディーゼルエンジン、特に軽負荷ディーゼルエンジン、から出る排ガスの、より限られた温度および排ガス温度変動をより効率的に利用する受動的-能動的フィルター再生方式で使用するCSFを考案した。

【0010】

本発明は、一態様で、排気機構を備えてなるディーゼルエンジンを提供するが、該排気機構は、平均細孔直径が $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ であり、多孔率が少なくとも40%、例えば50%～70%であり、バルク体積熱容量が500で少なくとも $0.50\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ である多孔質材料から製造された粒子状フィルターを備えてなり、該フィルターは、フィルター前端部区域に配置された、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および一酸化窒素(NO)を酸化するためのディーゼル酸化触媒(DOC)を含んでなり、該エンジンは、使用中に、十分な酸化窒素( $\text{NO}_x$ )またはHCを含んでなる排ガスおよび/またはフィルター中の粒子状物質(PM)を燃焼させるのに十分に高い温度を有する排ガスを連続的または間欠的に供給するエンジン管理手段を備えてなる。

【0011】

本発明の触媒作用を付与した煤フィルターは、多くの非常に有用な機能を組み合わせている、すなわちこのフィルターは、排ガスから煤を集め、集めた煤の酸素中での受動的酸化を促進し、ヨーロッパ特許第0341832号明細書に記載されている方法によりNO酸化を促進し、集めた煤の $\text{NO}_2$ 中での受動的燃焼を促進し、排ガス中のCOおよびHCを比較的低い温度で転化する。さらに、DOCをフィルターの前部に配置することにより、追加されたHCの燃焼から発する熱がフィルターの直接加熱に貢献する、すなわち上流のDOCと下流のCSFとの間に温度損失が無いので、フィルターの能動的再生が促進される。従って、能動的再生がより効率的になり、フィルター温度を増加して再生を行うのに必要な燃料が少なくて済む。

【0012】

比較的高いバルク体積熱容量フィルターを能動的再生機構に選択することは、バルク体積熱容量がフィルターモノリスにより吸収され得る熱的エネルギーの量を決定するので、驚くべきことである。低熱容量フィルターは、フィルター温度を急速に増加し、モノリスを加熱するためのエネルギー損失を最少に抑えて、急速に再生することができるので、能動的再生には低熱容量フィルターが望ましいと一般的には理解されている。我々は、比較的高いバルク体積熱容量を有するフィルターの上流末端にDOC成分を配置することにより、熱はフィルター中により容易に保持され、機構中におけるHC、COおよび煤の転化が改良されることを見出した。

【0013】

本発明で使用するのに好適なフィルターモノリス材料は、圧損が比較的 low、濾過効率が比較的高い。当業者には公知のように、多孔率と機械的強度との間には妥協すべき点があり、細孔径が小さく、多孔率が低い基材は、高多孔率の基材よりも強度が高い。熱的特性は、熱容量と熱伝導性の両方共、多孔率の増加と共に低下する。しかし、本発明のフィルターは、触媒および所望により例えば約 $50\text{g/dm}^3$ のウォッシュコートを担持することを意図しているので、好適なフィルター材料は、典型的には多孔率が45～55%であり、約 $100\text{g/dm}^3$ までの高ウォッシュコート装填量で $\text{NO}_x$ 貯蔵成分を含んでな

10

20

30

40

50

るフィルターには、さらに60%以上である。そのような材料の好ましい特徴は、細孔の相互接続性が良好であり、閉じた、または「行き止まり」の細孔ができるだけ少ないことである。好適な平均細孔直径は、8~25 $\mu\text{m}$ 、例えば15~20 $\mu\text{m}$ である。ここで示す多孔率の値は、水銀細孔測定法または電子顕微鏡法により測定することができる。

#### 【0014】

典型的には、フィルター材料は、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、焼結金属、アルミナ、コーギーライト、ムライト、ポリユーサイト（例えば国際特許第WO02/38513号（ここに参考として含める）参照）、サーメット（thermet）、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ または $\text{B}_4\text{C}/\text{Fe}$ 、の少なくとも一種、またはこれらの2種類以上を含んでなる組成物、を含んでなるセラミック材料を含んでなる。

10

#### 【0015】

本発明のフィルターを製造するための好ましい材料は、コーギーライト（マグネシウムアルミニウムシリケート）、炭化ケイ素およびチタン酸アルミニウムである。概算化学量論的量 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ を有する好適なコーギーライト型材料は、国際特許第WO01/91882号明細書（ここに参考として含める）および国際特許第WO2004/002508号明細書（ここに参考として含める）に開示されているが、代替品、例えばアルミノケイ酸リチウムセラミックも、必要な特性を有していれば、使用できる。コーギーライト型材料は、一般的に熱膨脹率（CTE）が比較的低く、（E）弾性率が低いのが特徴である。

20

#### 【0016】

本発明で使用するチタン酸アルミニウム材料は、60~90%のチタン酸鉄-アルミニウム固溶体、および10~40%の、国際特許第WO2004/011124号明細書（ここに参考として含める）に開示されているムライト、または国際特許第WO03/078352号明細書（ここに参考として含める）に開示されているストロンチウム長石チタン酸アルミニウムを包含することができる。

#### 【0017】

本発明の特徴は、バルク体積熱容量が500で少なくとも $0.50\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ であることである。これには少なくとも二つの理由がある。第一に、フィルターがある温度に到達した後、過渡期の運転中に排ガス温度が変動しても、フィルターは熱を保持する。この理由から、過渡期の運転中にCO酸化およびHC酸化に対して良好な結果を観察している（例参照）。これは、一般的に重負荷ディーゼルエンジン排ガスより低い軽負荷ディーゼル排ガスを処理するのに特に有利である。

30

#### 【0018】

第二に、バルク体積熱容量が比較的高い場合、発熱エネルギーがフィルター材料自体により吸収されるので、煤の燃焼から生じる熱がフィルターおよび/または触媒被覆を損傷する危険性が阻止または軽減される。バルク体積熱容量に好適な値は、500で $>0.67\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ であるが、ある種のチタン酸アルミニウム系材料は、はるかに高い値、例えば500で $>3.0\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ 、例えば国際特許第WO2004/011124号明細書に記載されている材料では500で少なくとも $3.9\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ 、を有することができる。

40

#### 【0019】

典型的には、本発明で使用するフィルターは、ハニカム形状を有し、このハニカムは、入口末端および出口末端、および入口末端から出口末端に向けて伸びる複数のセルを有し、セルは多孔質の壁を有し、セルの総数の一部は、入口末端で、それらの長さの一部に沿って塞がれており、セルの残り部分（入口末端で開いている）は、出口末端でそれらの長さの一部に沿って塞がれているので、入口末端からハニカムのセルを通して流れる排ガスは、開いたセルの中に流れ込み、セルの壁を通り、出口末端にある開いたセルを通してフィルターから出る。

#### 【0020】

50

一般的なセルの幾何学的構造には、100/17、すなわち1平方インチあたり100セル(cpsi)(31セル $\text{cm}^{-2}$ )および壁厚0.017インチ(0.43mm)、200/12(62セル $\text{cm}^{-2}$ /0.30mm)、200/14(62セル $\text{cm}^{-2}$ /0.36mm)、200/19(62セル $\text{cm}^{-2}$ /0.48mm)および300/12(93セル $\text{cm}^{-2}$ /0.30mm)の構造が挙げられる。例えば200/19構造は、機械的堅牢度がより高く、バルク体積熱容量が大きいフィルターを与える。従って、本発明で使用するためのセル密度は、50~600psi(15.5セル $\text{cm}^{-2}$ ~186セル $\text{cm}^{-2}$ )でよい。

#### 【0021】

CTEが低く、Eモジュラスが低いフィルターモノリスは、亀裂を生じ難く、交換の必要性が少ないので、好ましい。亀裂は、フィルター中の引張応力(フィルター再生の際に局所的な熱放出により引き起こされる高い熱勾配の結果生じる)がフィルターの引張強度を超える時に起こる。炭化ケイ素材料(CTE $\sim 10^{-6}$ / )の場合のように、CTEおよびEが比較的高い場合、熱衝撃許容度は比較的乏しいことがある。耐熱衝撃性の尺度は、熱衝撃パラメータ(TSP)、すなわち機械的ひずみ許容度と、温度勾配により加えられる熱ひずみとの比である。TSPが高い程、その材料の熱衝撃容量は優れている。この問題に対する最も一般的な解決策は、フィルターの断面積を制限することである。フィルターは、2個以上の縦方向部分が一つに結合されて形成されている。炭化ケイ素の場合、結合材料は、典型的にはシリカ-アルミナ繊維、シリカゾル、カルボキシメチルセルロースまたは炭化ケイ素粉末を基剤とする。複合ケイ素-炭化ケイ素材料(炭化ケイ素粒子間の結合材として、再結晶化された炭化ケイ素の代わりに金属ケイ素を使用)を、結合剤(segmentation)の代わりに、またはそれに加えて、使用することができる。

#### 【0022】

対照的に、約 $10^{-7}$ / の比較的低いCTEを有する材料を、一体の、すなわち分割されていない形態で使用することができる。

#### 【0023】

本発明で使用するのに考えられる材料に好適なCTE値は、 $25 \sim 800$  で  $-30 \times 10^{-7}/ \sim +30 \times 10^{-7}/$ 、例えば  $-20 \times 10^{-7}/ \sim +10 \times 10^{-7}/$  (  $25 \sim 800$  )、である。例えばコーギーライト材料には、CTEは、 $4 \times 10^{-7}/ \sim 17 \times 10^{-7}/$ 、例えば  $4 \sim 13 \times 10^{-7}/$  (国際特許第WO2004/002608号明細書および第WO01/91882号明細書参照)、でよく、好適なチタン酸アルミニウム材料は、 $-10 \times 10^{-7}/ \sim +15 \times 10^{-7}/$  (  $25 \sim 1000$  )、および  $-0.5 \times 10^{-7}/ \sim 6 \times 10^{-7}/$  (  $25 \sim 800$  ) (国際特許第WO03/078352号明細書参照)のCTEを有することができる。

#### 【0024】

国際特許第WO01/91882号明細書の比較的高いバルク体積熱容量を有するフィルター材料は、高温用途、例えばフィルターの長さを横切って低い圧損を示す粒子状フィルター、に好適である。

#### 【0025】

あるいは、フィルター材料は、炭化ケイ素と窒化ケイ素の混合物を含んでなることができる。この実施態様では、粒子状フィルターはこれらの材料のブロックを一つに接着したものを含んでなることができる。

#### 【0026】

本発明で使用するための、CO、HCおよびNOを酸化するためのディーゼル酸化触媒は、フィルターの前端部にある区域に配置する。選択するこの区域の寸法は、フィルターのサイズによって異なり、当業者は、過度の実験を行わずに、容易に最適化することができる。一実施態様では、直径5.66インチ(144mm)、長さ9.75インチ(248mm)で、セル密度が200セル/平方インチ(cpsi)(31セル $\text{cm}^{-2}$ )で壁厚が0.019インチ(0.48mm)のフィルターで、DOC区域は、フィルターの入口末端から3インチ(7.62cm)伸びている。

## 【0027】

DOCは、一種以上の白金族金属(PGM)、例えば白金、パラジウム、ロジウムまたはルテニウム、あるいはそれらの2種類以上のいずれかの組合せを含んでなることができる。好ましくは、総または個別PGM装填量は、 $25 \sim 200 \text{ g/ft}^3$ でよく、 $50 \sim 150 \text{ g/ft}^3$ が好適である。触媒は、フィルター材料自体の上に含浸させるか、または好適な粒子状の高表面積耐火性酸化物の上に担持することができる。好適な粒子状耐火性酸化物ウォッシュコート成分には、バルクセリア、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアおよび混合酸化物およびそれらのいずれか2種類以上の複合酸化物、例えばシリカ-アルミナまたはセリア-アルミナ、が挙げられる。ウォッシュコートがバルクセリアを包含する場合、その熱的耐久性、硫黄耐性および/または他の特性を改良するために、ジルコニウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、プラセオジウムおよびネオジウムの少なくとも一種と混合された、または複合材料の酸化物の形態にあるのが好適である。特別な実施態様では、バルクセリアは、ジルコニウムと、セリウムとジルコニウムの重量比5:95~95:5で混合された、または複合材料の酸化物に組み合わされる。

10

## 【0028】

ここで「複合酸化物」とは、少なくとも2種類の金属からなる真の混合された酸化物ではない、少なくとも2種類の元素の酸化物を含んでなる大部分が無定形の酸化物材料を意味する。

## 【0029】

機構中の熱利用をさらに最大限にするために、一実施態様では、フィルターの上流末端を、排気マニホールドまたはターボから、上流または下流のどちらかで、1メートルまで、例えば50cmまで、例えば20cmまでの所に配置する。粒子状フィルターをエンジン排気マニホールドの1メートル以内に配置する構造は、ここではマニホールドに対して「クローズ-カップリングされた」または「ニヤ-カップリングされた」位置と呼ぶ。本明細書に関して「クローズ-カップリング」の機能的用語は、「エンジン出口とフィルター入口との間の温度低下を制限すること」として定義することができる。長いカップリング距離、例えば70~100cm、にわたる温度損失を制限するために、排気導管を二重壁パイプにし、同軸区域内を真空にするか、またはしないでおくか、断熱材で包むか、または同様に絶縁することができる。

20

## 【0030】

特別な実施態様では、フィルターは、その長さの少なくとも一部に沿って粒子状耐火性酸化物を含んでなるウォッシュコートを含んでなる少なくとも一つの区域を含んでなる。

30

## 【0031】

一実施態様では、フィルターは、同一の、または異なったウォッシュコートをそれぞれ含んでなる少なくとも二つの区域を含んでなる。例えば、少なくとも一つの区域はフィルターの上流側に位置し、少なくとも一つの区域はフィルターの下流側に位置することができる。

## 【0032】

別の実施態様では、少なくとも一つのウォッシュコート区域がウォッシュコート厚さの縦方向勾配を含んでなり、例えばウォール-フロ-フィルターで、開いた通路の上流末端が、その下流よりもウォッシュコート装填量が多い。そのような勾配は、等級的な、すなわち段階的な勾配、または傾斜した勾配でよい。どちらの配置も、この分野で良く知られている技術により製造することができる。例えば、段階的な勾配は、好適なウォッシュコート中に必要な深さまで浸漬し、乾燥させて第一ウォッシュコート層を有するフィルターを形成する。次いで、被覆されたフィルターを、第一層の一部だけが被覆されるように、より浅い深さに再度浸漬し、得られたフィルターを次いで乾燥させる。再浸漬工程を所望の回数繰り返し、例えば所望の、一連の「段階が付いた」ウォッシュコート勾配装填量を得ることができる。

40

## 【0033】

傾斜した勾配を包含するフィルターは、好適なフィルター、例えばウォール-フロ-フ

50

フィルターを、例えば我々の国際特許第W O 9 9 / 4 7 2 6 0号明細書(ここに参考として含める)に記載されているような、モノリス基材を自動的に被覆する装置の中に導入することにより、製造することができる。より詳しくは、予め決められた量、すなわち意図する担体中に実質的に完全に保持されるような量、の液体成分を供給する手段、該量の液体成分を受け取る担体の最上部の上に配置できる液体成分収容手段、および担体の底部に作用し、液体成分の全体を、循環使用せずに、収容手段から担体の少なくとも一部の中に吸引できる真空圧力手段を備えてなる、モノリス型担体被覆装置である。

**【0034】**

勾配を付けたウォッシュコート実施態様の利点は、縦方向でウォッシュコート装填量を調節することにより、縦方向でフィルター壁に沿って圧力低下を変えることができる、すなわちウォッシュコートが透過性勾配を設定することである。例えば、入口末におけるウォッシュコート装填量がその下流よりも高いことを特徴とする実施態様では、より多くの煤が、入口通路の下流末端に向けられる。これによって、入口通路の上流末端に向かって煤が局所的に燃焼し、DOCおよび他の存在する触媒すべての熱的エージングが促進される危険性が軽減または阻止され、該または各触媒の活性が維持されるので、有利である。

10

**【0035】**

当業者には明らかな様に、フィルターは、使用中に機構内の背圧が高すぎて、フィルターを再生する前に、フィルターが十分な量の煤を集める機能を果たせなくなる程度まで、ウォッシュコートを塗布すべきではない。許容できる背圧は、使用中、600で600  $\text{kg hr}^{-1}$ の流量で0.8バールまでである。当業者には明らかな様に、当業者は、この閾に到達して能動的再生を開始する前に十分な煤を集めることができるように、ウォッシュコートの装填量を適切に調節できる。

20

**【0036】**

別の実施態様では、少なくとも一つのウォッシュコート区域が、ウォッシュコート装填量の横方向勾配を含んでなる。そのような配置は、国際特許第W O 9 9 / 4 7 2 6 0号明細書の装置を使用しても得ることができる。例えば、そこに記載されているように、収容手段の基底部が、ある区域で異なった透過性を有し、流動を容易にし、従って、より多くの被覆を堆積させるか、または基底部自体が、例えば八ニカムモノリスを機械加工することにより、ある輪郭を持った収容手段として作用し、特定区域が大量の液体成分を含み、その液体成分が、基底部の下に位置する担体の対応する部分に直接送られるようにする。

30

**【0037】**

好適な粒子状耐火性酸化物ウォッシュコート成分は、DOCに関して上に挙げたどの成分でもよい。

**【0038】**

ウォッシュコートの粒子サイズは、ディーゼルPMを濾過するための所望の範囲にある細孔直径を閉塞しないように選択するのが好適である。粒子サイズは、公知の技術、例えば粉碎、により調節することができる。

**【0039】**

DOC、その他の存在する触媒はすべて、フィルター材料自体に含浸させることにより、例えばフィルターを好適な貴金属塩中に浸漬し、乾燥させ、得られた物体をか焼することにより、付けることができる。フィルターは、この特徴を有し、触媒装填量が異なった、一つ以上の区域を包含することができる。一実施態様では、フィルターは、それぞれ同一の、または異なった触媒を含んでなる、少なくとも二つの触媒区域を、所望によりフィルターの下流側にある少なくとも一つの触媒区域と共に含んでなる。

40

**【0040】**

一実施態様では、少なくとも一つの触媒区域は、触媒装填量の縦方向勾配を含んでなり、この勾配は段階的、すなわち等級的でも、傾斜した勾配でもよい。この配置は、クロス-カップリングされた配置におけるフィルター温度が入口で700でよいが、出口では1100まで高くてもよいことが分かったので、特に有利である。これらの温度で、下流末端に向かう触媒はすべて、焼結などにより時間と共に活性が低下すると考えられる

50

。さらに、入口通路の下流末端は車両の寿命期間にわたって灰分で満たされることがあるので、煤は通路のこの部分にある触媒と良く接触しないと考えられる。従って、勾配の使用により、貴金属、例えば白金、を節約し、フィルター上の、触媒が過剰になるか、または失活することがある所に金属が配置されるのを防ぐことができる。

【0041】

この少なくとも一つの触媒区域は、フィルターの、ウォッシュコート区域と同じ部分を覆うこともできるが、その必要はない、すなわち触媒とウォッシュコート装填は互いに独立してしてよい。典型的には、ウォッシュコート塗布したフィルターを浸漬し、好適な金属塩で含浸させ、得られた材料を乾燥させ、か焼する。しかし、一実施態様では、例えば好適な塩で最初に湿式含浸させ、続いて乾燥およびか焼により、触媒を粒子状担体材料に予備固定することができる。次いで、触媒装填した粒子を好適なウォッシュコート組成物に処方し、上に説明したようにフィルターに塗布することができる。

10

【0042】

無論、上記のウォッシュコート実施態様と類似の、少なくとも一つの触媒区域が触媒装填量の横方向勾配を含んでなる実施態様も可能である。

【0043】

フィルターの下流部分における触媒過剰を回避する一つの方法は、フィルターの出口通路の下流末端上に触媒を配置することである。そのような配置は、フィルターの強制的または能動的再生から発生したCOを処理するのに望ましい。触媒は、この位置に使用する場合には、熱耐久性を持たせるように処方することができる。

20

【0044】

さらに、または代わりに、DOCの下流区域で使用するための少なくとも一種の触媒は、溶融塩、好適にはアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはバナジウム、タングステンまたはモリブデンのランタン塩または五酸化バナジウム、を含んでなる煤燃焼触媒でよい。アルカリ土類金属成分には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムまたはそれらの2種類以上の混合物が挙げられる。銅および銀系の触媒、例えば銀または銅のバナジン酸塩も使用できる。

【0045】

該少なくとも一種の触媒は、上記の粒子状耐火性酸化物材料のいずれかの上に担持することができ、その際、すでにウォッシュコート塗布したフィルターに好適な金属塩を含浸させるか、またはフィルターにウォッシュコート塗布する前に、粒子状担体に含浸させ、含浸した担体を乾燥させ、次いでか焼することにより、触媒を固定する。後者の方法により、当業者は、2種類以上の異なった粒子状耐火性酸化物を含んでなるウォッシュコート系の中で、どの粒子状耐火性酸化物が触媒金属を担持すべきであるかを選択することができる。例えば、当業者が白金を、パルクセリアおよびジルコニアの混合または複合酸化物上ではなく、アルミナ上に付けたい場合、白金を担持したウォッシュコート成分を別に調製し、次いで2成分をウォッシュコート中で所望の比率で混合することにより、これを行うことができる。

30

【0046】

本発明で使用する追加触媒中のPGM装填量は、 $0.10 \sim 200 \text{ g / ft}^3$ 、好適には $0.25 \sim 120 \text{ g / ft}^3$ 、所望により $1.00 \sim 50 \text{ g / ft}^3$ でよい。フィルターが二つ以上の触媒区域を含んでなる場合、各区域は、異なった触媒装填量を含んでなることができる。好適な触媒には、PGM、例えば白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウム、特に白金が挙げられる。特別な一実施態様では、DOCはアルミナ系担体上にPtを100の $\text{g / ft}^3$ 装填量で含んでなり、フィルターの残りの部分は、複数の区域を含んでなる段階的な触媒配置を含んでなり、その際、上記の理由から、入口通路の最も下流の区域は $10 \text{ g / ft}^3 \text{ Pt / アルミナ系担体}$ を含んでなる。

40

【0047】

別の実施態様では、フィルターは、排ガスがリーンである時にNO<sub>2</sub>を吸収するための触媒を包含する。排ガスからNO<sub>2</sub>を吸収するための触媒は、例えばヨーロッパ特許第E

50

P - A - 0 5 6 0 9 9 1号明細書(ここに参考として含める)から公知であり、アルカリ金属、例えばカリウムまたはセシウム、アルカリ土類金属、例えばバリウム、ストロンチウム、カルシウムまたはマグネシウム、典型的にはバリウム、または希土類金属、例えばランタンまたはセシウム、またはそれらの混合物、の少なくとも一種の化合物を包含する。典型的には酸化物として存在するが、使用中、これらの化合物は水酸化物、硝酸塩または炭酸塩の形態を取ることができる。

【0048】

そのような触媒は、PGM、典型的には排ガス組成がリーンである時、排ガス中のNOをNO<sub>2</sub>に酸化するためのPt、および排ガス組成がリッチである時、NO<sub>x</sub>をNO<sub>2</sub>に還元するためのロジウム、を包含することができる。DOCは、NO酸化機能を果たすことができるので、追加のPtは不要である。

10

【0049】

走行サイクル全体にわたる排ガス温度および排ガス組成の自然変動を利用し、吸収材を再生することは可能であるが、一般的にエンジン管理手段を使用し、この目的のために、通常走行条件に対して間欠的に排ガスを濃縮する、および/または高温排ガスを与えることができる。一実施態様では、排ガス再循環(EGR)率を調節することにより、排ガス中に十分なNO<sub>x</sub>を間欠的に供給し、フィルター中の煤を燃焼させることができる。

【0050】

エンジンは、どのようなディーゼルエンジンでもよい。エンジンは、例えばコモンレール注入、および/またはターボを使用する直噴式を包含することができる。

20

【0051】

軽負荷ディーゼルエンジンは、ヨーロッパの法律ではEuropean Directive 70/220/EEC、93/59/ECおよび98/69/EC改訂、により規定されている。米国では、乗用車、軽負荷トラック(LLDT)、6000 lbs未満総車両重量率(GVWR)および6000 lbsを超える重負荷トラック(HLDT)、が軽負荷ディーゼル区分に入る。軽負荷ディーゼルエンジンから放出される排ガス温度は、一般的に重負荷ディーゼルエンジンのそれより低い(関連する法律により規定)。

【0052】

一実施態様では、エンジンは、例えばV構造に配置された2列のシリンダーを備えてなり、各列は本発明で使用するディーゼル粒子状フィルターを含んでなる排気マニホールドを備えてなるか、2個のマニホールドの接合部の下流にフィルターを備えてなる。

30

【0053】

好ましくは、先行する請求項に記載のエンジンは50 ppm硫黄w/w%未満の燃料で走行する。

【0054】

本発明をより深く理解できるように、下記の例を、添付の図面を参照しながら、例示のためにのみ記載する。

【0055】

European Stage 3法的必要条件に関して証明された、市販の2.2リットル、16バルブ、ターボ過給、直噴式、コモンレールディーゼル車両に、本発明の触媒作用を付与した煤フィルター(CSF)をターボ過給器出口から8インチ(203mm)下流に取り付けた。このセラミックフィルター基材は、直径5.66インチ(144mm)、長さ9.75インチ(248mm)、セル密度200セル/平方インチ(cpsi)(31セルcm<sup>-2</sup>)および壁厚0.019インチ(0.48mm)で、バルク体積熱容量820kJkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>である。アルミナ系粒子状担体で予め被覆したフィルター上にPtを、段階を付けた2区域配置で装填し、その際、本発明の好ましい範囲のPt装填量(g/ft<sup>3</sup>)の約80%をフィルターの前部に配置してDOCを形成し、残りの20%をフィルターの残りの部分全体に均質に塗布した。

40

【0056】

50 ppm硫黄含有ディーゼル燃料を供給した後、車両をマイル数積算ダイナモメータ

50

上に配置し、A M Aマイル数積算サイクルで走行させた。このサイクルは、法律的に認められた触媒耐久性サイクルであり、6 kmコースを11周し、平均速度46 km hr<sup>-1</sup>、最高速度113 km hr<sup>-1</sup>、サイクル時間約88分間を含んでなる。

【0057】

触媒データを0.1 Hzで連続的に記録した。温度は、触媒への入口および後面からフィルター中に1インチ(25 mm)入った所で監視した。背圧も監視した。マイル数積算の受動的再生工程の際は、C S F入口温度は約250 ~ 最高約350 であった。テールパイプNO<sub>x</sub>放出は、機構中で観察される温度でのC S Fの部分的な受動的再生に十分なNO<sub>x</sub>利用できることを示唆している。さらに、車両製造から供給された校正により、C S Fが予め決められた間隔で再生された。能動的再生の期間中、後部C S F温度は700 ~ 1000 に増加した。

10

【0058】

合計80,000 kmのA M Aエージングを完了し、Euro III放出物および粒子状データを0、5、10、20、40、60および80,000 kmで集めた(表1)。テールパイプ放出物は、80,000 km耐久性全体にわたって安定していることが分かる。

【0059】

【表1】

積算距離(km)	HC (gkm <sup>-1</sup> )	CO (gkm <sup>-1</sup> )	PM (gkm <sup>-1</sup> )
0	0.053	0.147	0.003
5,000	0.024	0.121	0.001
10,000	0.021	0.109	0.001
20,000	0.015	0.093	0.001
40,000	0.017	0.108	0.005
60,000	0.015	0.113	0.005
80,000	0.016	0.114	0.006

20

表1 Euro III試験サイクルを使用し、80,000 km道路積算距離にわたり、積算したテールパイプバッグ放出物

【0060】

同一規格の車両に同一規格のC S Fを同じ排気位置に取り付け、20,000 kmの道路距離を走行させた。この20,000 kmは、都市部および自動車道路の走行を組み合わせ積算した。温度および背圧を0.1 Hzで記録し、C S Fフィルター温度のピークは650 ~ 700 にあった。放出物データは、A M Aマイル数積算の際に集めたものと類似のテールパイプ放出物で、0、5、10および20,000 km距離積算後に集めた(表2)。

30

【0061】

【表2】

積算距離(km)	HC (gkm <sup>-1</sup> )	CO (gkm <sup>-1</sup> )	PM (gkm <sup>-1</sup> )
0	0.040	0.172	0.002
5,000	0.047	0.226	0.003
10,000	0.036	0.202	0.004
20,000	0.044	0.253	0.007

40

表2 Euro III試験サイクルを使用し、20,000 km道路積算距離にわたり、積算したテールパイプバッグ放出物

【0062】

図1は、低温活性後のCO放出物は平らであることを示しており、これは、C S Fが加熱された後、フィルター基材の熱容量(thermal mass)が、排ガス温度が変動する際にも、

50

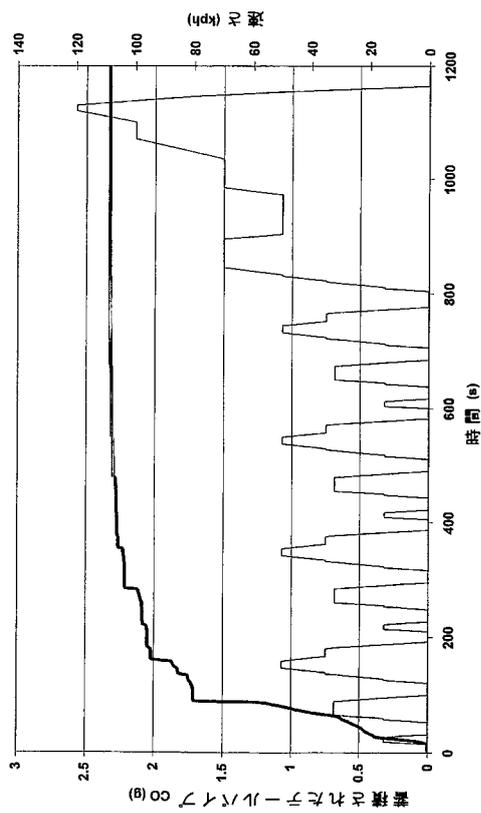
COを転化するための十分な熱を維持することを示唆している。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】図1は、本発明の触媒作用を付与した煤フィルターを取り付けた軽負荷ディーゼルエンジン車両からの、蓄積されたテールパイプCO放出物を示す。

【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成17年1月3日(2005.1.3)

## 【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】

ディーゼルエンジンと、排気機構とを備えてなる装置であって、

前記排気機構が、平均細孔直径が $5\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ であり、多孔率が少なくとも40%であり、バルク体積熱容量が $500$ で少なくとも $0.50\text{Jcm}^{-3}\text{K}^{-1}$ である多孔質材料から製造された粒子状フィルターと、および

前記フィルターが、複数の触媒区域を備えてなり、

該複数の触媒区域が、前記フィルターの前端部に配置された第1の触媒区域と、第1の触媒区域の下流に配置された少なくとも一種の触媒区域とを含んでなり、

前記第1の触媒区域が、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)および一酸化窒素(NO)を酸化するための少なくとも一種の白金族金属(PGM)を含んでなるディーゼル酸化触媒(DOC)を備えてなり、かつ、前記少なくとも一種の触媒区域が、少なくとも一種のPGMを備えてなり、前記第1の触媒区域における総PGM装填量が、前記少なくとも一種の触媒区域における総PGM装填量よりも多いものであり、

使用中に、十分な酸化窒素( $\text{NO}_x$ )またはHCを含んでなる排ガスおよび/または前記フィルター中の粒子状物質(PM)を燃焼させるのに十分に高い温度を有する排ガスを連続的または間欠的に供給するエンジン管理手段とを備えてなる、装置。

## 【請求項2】

前記フィルターの前記多孔率が50%~70%である、請求項1に記載の装置。

## 【請求項3】

前記フィルターの上流末端を、排気マニホールドまたはターボから、1メートルまで、所望により50cmまでの所に配置してなる、請求項1または2に記載の装置。

## 【請求項4】

前記フィルターが、ハニカム形状を有してなり、

該ハニカムが、入口末端および出口末端と、および前記入口末端から前記出口末端に伸びる複数のセルを有してなり、

前記セルが多孔質の壁を有し、前記セルの総数の一部が、前記入口末端で、前記セルの長さの一部に沿って塞がれており、

前記入口末端で開いている前記セルの残り部分が、前記出口末端で前記セルの長さの一部に沿って塞がれてなり、これにより、

前記入口末端から前記ハニカムの前記セルを通して流れる排ガスが、前記開いたセルの中に流れ込み、前記セルの壁を通り、及び、前記出口末端にある前記開いたセルを通して前記フィルターから排出される、請求項1~3のいずれか一項に記載の装置。

## 【請求項5】

前記フィルター材料が、セラミック材料を含んでなる、請求項1~4のいずれか一項に記載の装置。

## 【請求項6】

前記フィルター材料が、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、チタン酸アルミニウム、アルミナ、焼結金属、コーギーライト、ムライト、ポリユーサイト或いは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ または $\text{B}_4\text{C}/\text{Fe}$ のようなサーメット、の少なくとも一種を含んでなる、請求項1~5のいずれか一項に記載の装置。

## 【請求項7】

前記フィルター材料が、炭化ケイ素と窒化ケイ素の混合物を含んでなるものである、請

求項 6 に記載の装置。

【請求項 8】

前記フィルターが、前記フィルターの長さの少なくとも一部に沿って粒子状耐火性酸化物を含んでなるウォッシュコートを含んでなる少なくとも一種の区域を備えてなる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 9】

前記フィルターが、同一または異なったウォッシュコートをそれぞれ含んでなる少なくとも二つの区域を備えてなる、請求項 8 に記載の装置。

【請求項 10】

少なくとも一種の区域が前記フィルターの上流側にあり、少なくとも一種の区域が前記フィルターの下流側にある、請求項 9 に記載の装置。

【請求項 11】

少なくとも一種のウォッシュコート区域が、ウォッシュコート厚さの縦方向勾配を含んでなる、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 12】

少なくとも一種のウォッシュコート区域が、ウォッシュコート厚さの横方向勾配を含んでなる、請求項 8 ~ 11 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 13】

前記 D O C における前記少なくとも一種の P G M が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびそれらの 2 種類以上の混合物から選択されるものである、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 14】

前記 D O C における総 P G M 装填量または存在する各 P G M の P G M 装填量が、 $25 \sim 200 \text{ g f t}^{-3}$ 、所望により  $50 \sim 150 \text{ g f t}^{-3}$  である、請求項 13 に記載の装置。

【請求項 15】

触媒区域のそれぞれが、同一または異なった触媒を含んでなる、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 16】

前記下流の少なくとも一種の触媒区域が、前記フィルターの下流側にある、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 17】

前記または各触媒区域が、触媒装填量の縦方向勾配を備えてなる、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 18】

前記各触媒区域が、触媒装填量の横方向勾配を備えてなる、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 19】

請求項 8 ~ 12 のいずれか一項に付随する場合、少なくとも一種の触媒区域が、ウォッシュコート区域として前記フィルターの同じ部分を覆っている、請求項 13 ~ 18 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 20】

前記少なくとも一種の触媒が、前記ウォッシュコート中の粒子状担体上に担持されている、請求項 19 に記載の装置。

【請求項 21】

前記下流の少なくとも一種の触媒区域における前記少なくとも一種の P G M が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムおよびそれらの 2 種類以上の混合物である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 22】

前記下流の少なくとも一種の触媒区域における前記 P G M 装填量が、 $0.10 \sim 200$

$g / f t^3$  であり、好適には  $0.25 \sim 120 g / f t^3$  であり、所望により  $1.00 \sim 50 g / f t^3$  である、請求項 21 に記載の装置。

【請求項 23】

前記下流の少なくとも一種の触媒区域が、熔融塩、好適にはアルカリ金属塩またはバナジウム、タングステンまたはモリブデンのランタン塩または五酸化バナジウムを含んでなる、請求項 1 ~ 22 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 24】

前記フィルターが、前記排ガスがリーンである時に、 $NO_2$  を吸収するための触媒を含んでなる、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 25】

前記  $NO_2$  を吸収するための触媒が、アルカリ金属、アルカリ土類金属および希土類金属およびそれらの混合物の少なくとも一種を含んでなる、請求項 24 に記載の装置。

【請求項 26】

前記少なくとも一種のアルカリ金属が、カリウムまたはセシウムである、請求項 25 に記載の装置。

【請求項 27】

前記少なくとも一種のアルカリ土類金属が、バリウム、ストロンチウム、カルシウムまたはマグネシウムである、請求項 25 に記載の装置。

【請求項 28】

前記少なくとも一種の希土類金属が、ランタンまたはセシウムである、請求項 27 に記載の装置。

【請求項 29】

前記エンジン管理手段が、使用中、間欠的に前記排ガスの酸素濃度を減少させ、および/または  $NO_2$  吸収材を再生するための通常走行条件に対して高温排ガスを付与する、請求項 24 ~ 28 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 30】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に付随する場合、前記または各金属触媒成分が、フィルター材料自体により担持されてなる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項または請求項 13 ~ 29 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 31】

前記粒子状耐火性酸化物が、バルクセリア、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、または混合酸化物またはそれらのいずれか 2 種類以上の複合酸化物を含んでなる、請求項 8 ~ 29 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 32】

前記粒子状担体が、バルクセリアと、ジルコニウム、ランタン、アルミニウム、イットリウム、プラセオジウムおよびネオジウムの少なくとも一種とを含んでなる混合酸化物または複合材料を含んでなる、請求項 31 に記載の装置。

【請求項 33】

前記粒子状担体が、 $Ce : Zr$  の重量比が  $95 : 5 \sim 5 : 95$  である、バルクセリアとジルコニアの混合酸化物または複合酸化物を含んでなる、請求項 32 に記載の装置。

【請求項 34】

排ガス再循環 (EGR) 率を調節することにより、前記排ガス中に十分な  $NO_x$  を間欠的に供給し、前記フィルター中の PM を燃焼させる、請求項 1 ~ 33 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 35】

2 列のシリンダーを備えてなり、各列が、請求項 1 ~ 34 のいずれか一項に記載の粒子状フィルターを含んでなる排気マニホールドを備えてなる、請求項 1 ~ 34 のいずれか一項に記載の装置。

【請求項 36】

50 ppm 硫黄 w/w % 未満の燃料で走行する、請求項 1 ~ 35 のいずれか一項に記載

の装置。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT /GB2004/000882

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 FO1N3/022 B01D53/94		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01D FO1N		
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) EPO-Internal, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/91882 A (CORNING INC) 6 December 2001 (2001-12-06) page 3, line 31 - page 6, line 26; table D	1
Y	WO 01/12320 A (JOHNSON MATTHEY PLC ; WILKINS ANTHONY JOHN JOSEPH (GB); BRISLEY ROBERT) 22 February 2001 (2001-02-22) page 2, line 2 - line 31	1
Y	US 2002/061811 A1 (MERKEL GREGORY A) 23 May 2002 (2002-05-23) paragraphs '0002!', '0015!	1
A	WO 02/083274 A (EMITEC EMISSIONSTECHNIK ; BRUECK ROLF (DE)) 24 October 2002 (2002-10-24) page 3, line 7 - page 6, line 11 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 *E* 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 *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 July 2004		Date of mailing of the international search report 27/07/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Clement, J-P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT /GB2004/000882

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 805 568 A (PEUGEOT CITROEN AUTOMOBILES SA) 31 August 2001 (2001-08-31) claim 1 -----	36
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 02, 5 February 2003 (2003-02-05) & JP 2002 295298 A (ISUZU MOTORS LTD), 9 October 2002 (2002-10-09) abstract -----	31
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 12, 12 December 2002 (2002-12-12) & JP 2002 227688 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 14 August 2002 (2002-08-14) abstract -----	31

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT /GB2004/000882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0191882	A	06-12-2001	AU 6135401 A 11-12-2001
			BR 0110263 A 05-03-2003
			CN 1430531 T 16-07-2003
			EP 1301261 A1 16-04-2003
			JP 2003534229 T 18-11-2003
			WO 0191882 A1 06-12-2001
			US 2002004445 A1 10-01-2002
			ZA 200207820 A 09-07-2003
WO 0112320	A	22-02-2001	EP 1133355 A1 19-09-2001
			WO 0112320 A1 22-02-2001
			US 6753294 B1 22-06-2004
US 2002061811	A1	23-05-2002	NONE
WO 02083274	A	24-10-2002	DE 10118327 A1 17-10-2002
			WO 02083274 A1 24-10-2002
			EP 1379322 A1 14-01-2004
			US 2004074231 A1 22-04-2004
FR 2805568	A	31-08-2001	FR 2805568 A1 31-08-2001
			AT 249575 T 15-09-2003
			DE 60100715 D1 16-10-2003
			DE 60100715 T2 01-07-2004
			EP 1132583 A1 12-09-2001
			ES 2204812 T3 01-05-2004
JP 2002295298	A	09-10-2002	NONE
JP 2002227688	A	14-08-2002	NONE

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>F 0 1 N 3/02 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/36 1 0 2 G	4 D 0 4 8
<b>F 0 2 D 45/00 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/36 1 0 2 H	4 D 0 5 8
<b>F 0 1 N 3/28 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/36 1 0 3 C	4 G 1 6 9
<b>F 0 1 N 3/10 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/36 1 0 4 A	
<b>F 0 1 N 3/24 (2006.01)</b>	B 0 1 D 53/36 1 0 4 B	
<b>F 0 2 D 41/04 (2006.01)</b>	B 0 1 D 39/20 D	
<b>B 0 1 D 46/42 (2006.01)</b>	B 0 1 D 39/20 A	
	F 0 1 N 3/02 3 2 1 A	
	F 0 2 D 45/00 3 1 4 Z	
	F 0 1 N 3/02 3 0 1 C	
	F 0 1 N 3/28 3 0 1 Q	
	F 0 1 N 3/10 A	
	F 0 1 N 3/24 E	
	F 0 2 D 41/04 3 5 5	
	F 0 1 N 3/24 S	
	B 0 1 D 46/42 B	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72) 発明者 ポール、リチャード、フィリップス

イギリス国ハートフォードシャー、ロイストン、フォーチュン、ウェイ、4

(72) 発明者 マーティン、ピンセント、トゥイッグ

イギリス国ケンブリッジ、カクストン、アーメイン、ストリート、1 0 8

F ターム(参考) 3G090 AA02 AA03 BA01 DA13 EA05 EA06  
 3G091 AA10 AA11 AB02 AB05 AB13 BA14 BA15 BA19 CB01 CB07  
 EA17 EA18 FB09 FC07 GA06 GA17 GA18 GB02W GB03W GB04W  
 GB05W GB06W GB10X GB17X HB05 HB06  
 3G301 HA02 HA11 HA13 JA21 JA25 JA26 LB11 MA01 ND02 PD12A  
 PD12Z  
 3G384 AA03 BA04 BA09 BA13 BA18 BA33 BA34 DA14 EA02 EB01  
 FA46B FA46Z  
 4D019 AA01 BA02 BA05 BB06 BC07 BD01 CA01 CB04  
 4D048 AA07 AA13 AA18 AB01 AB05 AB07 BA03Y BA04Y BA06Y BA07Y  
 BA08Y BA10Y BA14Y BA15Y BA18Y BA23Y BA26Y BA27Y BA30Y BA31Y  
 BA32Y BA33Y BA36Y BA38Y BA41Y BA42Y BA45Y BA46Y BB02 BB14  
 BB16 BB17 CC27 CC32 CC46 CD05 DA01 DA03 DA06 DA11  
 DA20 EA04  
 4D058 JA37 JB03 JB06 MA41 SA08 TA06  
 4G169 AA01 AA03 AA11 BA01A BA02A BA04A BA05A BA13A BB04A BB06A  
 BB11A BB15A BC01A BC08A BC16A BC38A BC50A BC54A BC59A BC60A

BC66A BC68A BC70A BC71A BC72A BC75A BD03A BD05A CA02 CA03  
CA07 CA13 CA14 CA15 CA18 DA06 EA19 EA27 EB12X EB16X  
EC17X EC28 ED10 EE09 FC08