(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2019-143632
(P2019-143632A)
(43)公開日　令和1年8月29日(2019.8.29)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
F01N 3/035	(2006.01)	F01N	3/035	ZABA	3G091
F01N 3/08	(2006.01)	F01N	3/035	E	3G190
F01N 3/022	(2006.01)	F01N	3/08	A	4D148
F01N 3/28	(2006.01)	F01N	3/08	B	4G169
B01D 53/94	(2006.01)	F01N	3/022	C	

審査請求 有　請求項の数 24　ＯＬ　外国語出願　（全 81 頁）　最終頁に続く

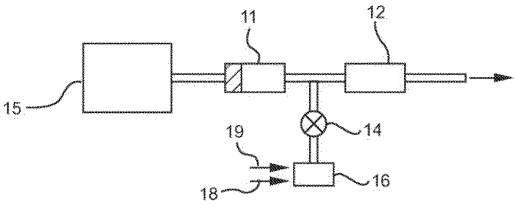
(21)出願番号　特願2019-38228(P2019-38228)
(22)出願日　平成31年3月4日(2019.3.4)
(62)分割の表示　特願2017-78732(P2017-78732)の分割
原出願日　平成19年11月30日(2007.11.30)
(31)優先権主張番号　60/868,289
(32)優先日　平成18年12月1日(2006.12.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関　米国(US)
(31)優先権主張番号　11/947,324
(32)優先日　平成19年11月29日(2007.11.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関　米国(US)

(71)出願人　505470786
ビーエーエスエフ　コーポレーション
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、０７９３２、フローラム　パーク、パーク　アヴェニュー、１００
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤　聡明
(72)発明者　ボス，ケニス，イー.
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、０８８７６、サマービル、コロニアル　ロード、３５１
(72)発明者　ゴットベルク，インゲマル
スウェーデン、Ｓ－４２６　６９、ゴテンベルク、カプリフォルガタン、４３

最終頁に続く

(54)【発明の名称】領域的に被覆されたフィルター、排気処理システム及び方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】粒子フィルター上の触媒の高温に曝されることによる劣化を軽減する。
【解決手段】所定の基材を含む粒子フィルター１１とNO_X還元触媒１２を含む排気処理システムにおいて、上記基材は、入口端と出口端を有し、上記入口端には、貴金属組成物が配置され、上記貴金属組成物は、約３００℃未満の温度で、フィルター内に捕捉された粒子状物質を燃焼処理させる。上記貴金属が、少なくとも２０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、上記フィルターの軸方向長さの５０％未満とする。上記貴金属が、少なくとも３０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、上記フィルターの軸方向長さの５０％未満とする。
【選択図】図１Ａ



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＮＯ$_X$及び粒子状物質を含む排気流を処理するための排気処理システムであって、
フィルターを通って流れる排気流中に含まれる粒子状物質を捕捉するための複数の通路と要素を有する基材、及び
粒子フィルターより下流側に配置されたＮＯ$_X$還元触媒を有し、
前記基材は、入口端と出口端を有し、前記入口端は、貴金属組成物を、その上に配置した状態で有し、前記貴金属組成物は、約３００℃未満の温度で、燃料に火を付け、及びフィルター内に捕捉された粒子状物質を燃焼処理させるために十分な発熱を発生させることを特徴とする排気処理システム。
【請求項２】
前記貴金属が、少なくとも２０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、そして前記フィルターの軸方向長さの５０％未満の範囲に広がっていることを特徴とする請求項１に記載の排気処理システム。
【請求項３】
前記貴金属が、少なくとも３０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、そして前記フィルターの軸方向長さの５０％未満の範囲に広がっていることを特徴とする請求項１に記載の排気処理システム。
【請求項４】
前記貴金属が、少なくとも４０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、そして前記フィルターの軸方向長さの５０％未満の範囲に広がっていることを特徴とする請求項１に記載の排気処理システム。
【請求項５】
前記基材が、壁流モノリスの状態であり、
該壁流モノリスは、縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる通路を複数有し、
前記通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、
前記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、その平均孔径は、少なくとも５ミクロンであり、及び貴金属組成物が壁に浸透し、そして壁部の軸方向長さよりも短い長さで、入口端から出口端へと伸びて入口領域を形成していることを特徴とする請求項４に記載の排気処理システム。
【請求項６】
縦方向に伸びる壁部が、触媒被覆物を、貴金属組成物の下側に有し、
前記触媒被覆物は、フィルターの軸方向長さの全体に伸びていることを特徴とする請求項５に記載の排気処理システム。
【請求項７】
前記触媒組成物が、卑金属酸化物を含むことを特徴とする請求項６に記載の排気処理システム。
【請求項８】
前記触媒組成物が、貴金属組成物を、約２０ｇ／ｆｔ^{3}以下の量で含むことを特徴とする請求項６に記載の排気処理システム。
【請求項９】
ＮＯ$_X$及び粒子状物質を含む排気流を処理するための排気処理システムであって、
軸方向長さを有する粒子フィルター、及び
前記粒子フィルターから下流側に配置されたＮＯ$_X$還元触媒、
を有し、
前記粒子フィルターは、該フィルターを通って流れる排気流中に含まれる粒子状物質を捕捉するための要素、及び点火酸化触媒組成物を有し、
該点火酸化触媒組成物は、前記粒子フィルターの入口端から出口端に向けて、壁部の軸

方向長さよりも短い長さで伸びて入口領域を形成し、且つ約３００℃以下の温度で火を付けるのに十分な量を有し、フィルターに捕捉した煤を燃やすための発熱を発生させることを特徴とする排気処理システム。

【請求項１０】

前記粒子フィルターが、壁流モノリスを有し、

該壁流モノリスは、排気流内に配置され、及び縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる複数の通路を有し、

該通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、

前記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、その平均孔径は、少なくとも５ミクロンであり、及び、

前記壁流モノリスは、前記壁部に浸透した点火酸化触媒組成物を有することを特徴とする請求項９に記載の排気処理システム。

【請求項１１】

更に、前記NO_X還元触媒より下流側に配置されたNH_3破壊触媒を有することを特徴とする請求項１０に記載の排気処理システム。

【請求項１２】

前記NO_X還元触媒が、希薄NO_X触媒を有することを特徴とする請求項１０に記載の排気処理システム。

【請求項１３】

更に、還元剤導入ポートを、炭化水素還元剤と流体的に連結した状態で有し、前記還元剤導入ポートは、前記希薄NO_X触媒よりも上流側に配置されていることを特徴とする請求項１２に記載の排気処理システム。

【請求項１４】

前記NO_X還元触媒が、希薄NO_Xトラップを有することを特徴とする請求項１２に記載の排気処理システム。

【請求項１５】

前記NO_X還元触媒が、ＳＣＲ触媒を有することを特徴とする請求項１２に記載の排気処理システム。

【請求項１６】

更に、ＳＣＲ触媒よりも上流側に配置された導入ポートを有し、該導入ポートは、アンモニア供給源又はアンモニア前駆体と流体的に連結していることを特徴とする請求項１５に記載の排気処理システム。

【請求項１７】

更に、導入ポートと流体的に連結している状態のインジェクターを有し、該インジェクターは、アンモニア又はアンモニア前駆体を排気流に、定期的に計量導入するように構成されていることを特徴とする請求項１６に記載の排気処理システム。

【請求項１８】

更に、ＳＣＲ触媒よりも下流側に配置されたNH_3破壊触媒を有することを特徴とする請求項１７に記載の排気処理システム。

【請求項１９】

更に、壁流モノリスの上流側に配置された発熱生成剤導入ポートを有し、該発熱生成剤導入ポートは、発熱生成剤と流体的に連結されており、そして壁流モノリス内に蓄積された粒子状物質を定期的に燃焼させるのに十分な温度を発生させることが可能であることを特徴とする請求項１０に記載の排気処理システム。

【請求項２０】

発熱生成剤がディーゼル燃料を含むことを特徴とする請求項１９に記載の排気処理システム。

【請求項２１】

NO_X及び粒子状物質を含む排気流を処理するための排気処理システムであって、

排気流内に配置され、及び縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる複数の通路を有する壁流モノリス、
前記壁流モノリスよりも下流側に配置されたＳＣＲ触媒、
アンモニア又はアンモニア前駆体を、前記ＳＣＲ触媒の上流側の排気流に投入するためのインジェクターを有し、
前記壁流モノリスの前記通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、
前記壁流モノリスの前記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、平均孔径は、少なくとも５ミクロンであり、及び
前記壁流モノリスは、点火酸化触媒組成物を有し、該点火酸化触媒組成物は、前記壁部に浸透し、及び入口端から出口端に向けて、前記壁部の軸方向長さよりも短い長さで伸びて入口領域を形成していることを特徴とする排気処理システム。
【請求項２２】
更に、前記ＳＣＲ触媒より下流側に配置されたNH_3破壊触媒を有することを特徴とする請求項２１に記載の排気処理システム。
【請求項２３】
前記壁流モノリスよりも上流側に配置された発熱生成剤インジェクターを有することを特徴とする請求項２２に記載の排気処理システム。
【請求項２４】
ディーゼルエンジンからの排気流を処理する方法であって、
粒子状物質を含む排気流内に、壁流モノリスを配置する手順、
NO_X還元触媒を前記壁流モノリスより下流側に配置する手順、及び
壁流モノリスの上流で、発熱生成剤を定期的に導入し、前記壁流モノリス内に捕捉した粒子状物質を燃焼させるのに十分な発熱を前記壁流モノリス内で発生させる工程を含み、
前記壁流モノリスは、縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる複数の通路を有し、
該通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、
前記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、その平均孔径は、少なくとも５ミクロンであり、及び
前記壁流モノリスは、点火酸化触媒組成物を有し、該点火酸化触媒組成物は、前記壁部に浸透し、及び入口端から出口端に向けて、壁部の軸方向長さよりも短い長さで伸びて入口領域を形成していることを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の実施の形態は、概してディーゼル排気処理フィルター、システム及び方法に関する。より特定的には、本発明の実施の形態は、酸化触媒で領域的に被覆された、領域的被覆粒子フィルター(zone coated particulate filter)を含むディーゼル排気処理システム及び方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
圧縮点火ディーゼルエンジンは、非常に有用であり、そして本質的（特性的）に燃料が経済的で、低速で高いトルクを有するので、乗物の伝導機構として有利性を有する。ディーゼルエンジンは、燃料が非常に少ない状態で、燃料に対する空気の割合（Ａ／Ｆ割合）を高くして作動する。このことが理由で、圧縮点火ディーゼルエンジンは、ガス相の炭化水素及び二酸化炭素の放出が非常に低い。しかしながら、ディーゼル排気（ディーゼル排気物）は、酸化窒素（NO_X）と粒子状物質の排出量が比較的多いという特性を有している。ディーゼルエンジン排気は、一酸化炭素（ＣＯ）未燃焼炭化水素（ＨＣ）、及び酸化窒素（NO_X）等のガス状放出物のみならず、いわゆる粒子状物質又は粒子状物を形成す

る凝縮物質（液体及び固体）をも含む異成分からなる混合物である。ディーゼルエンジン用の排気処理システムは、世界中の種々の規制機関により設定された排気基準に適合するように、排気物中の全ての成分を処理する必要がある。

【０００３】

ディーゼル排気中の全体の粒子状物質は、主に３種の主成分を含んでいる。一成分は、固体の乾燥した炭素質部分又は煤部分である。この乾燥した炭素質部分は、ディーゼル排気には付き物である、目視可能な煤の排出の要因となるものである。粒子状物質の第２の成分は、溶解性有機部分（ＳＯＦ）である。ＳＯＦは、ディーゼル排気の温度に依存して、ディーゼル排気中に蒸気としてでも、エアロゾル（噴霧質：液体凝縮物の微細な液滴）としてでも存在可能である。（Ｕ．Ｓ．等の標準測定テストによって規定された）希薄な排気物中で、５２℃の粒子状物質標準収集温度では、ＳＯＦは、凝縮した液体として存在する。これらの液体は、二つの発生源から発生する：（１）ピストンが往復動作する度にエンジンのシリンダー壁から排出される潤滑油；及び（２）未燃焼又は部分的に燃焼したディーゼル燃料である。粒子状物質の第３の成分は、いわゆるサルフェート部分である。サルフェート部分は、ディーゼル燃料中に存在する硫黄成分（の少量）で形成されている。

【０００４】

通常では、触媒組成物とこの組成物が配置される基材がディーゼルエンジン排気システムに備えられ、これら排気成分を部分的又は全てを無害の成分に変換する。例えば、酸化触媒（酸化触媒は、ディーゼルエンジンでは、ディーゼル酸化触媒（ＤＯＣｓ）とも称され、白金族金属、卑金属及びこれらの組合せを含む）は、未燃焼炭化水素（ＨＣ）と一酸化炭素（ＣＯ）のガス状汚染物質、及び粒子状物質について、これらの汚染物質を二酸化炭素と水に変換することによって、ディーゼルエンジン排気の処理を促進する。これらの触媒は、通常、種々の基材（例えば、モノリス基材を通るハニカム）上に配置され、上記基材は、ディーゼルエンジンの排気中に配置され、排気物が大気中に排出される前に処理される。所定の酸化触媒も、ＮＯのNO_2への酸化を促進する。

【０００５】

酸化触媒の使用に加え、ディーゼル粒子フィルターが使用され、そしてディーゼル排気処理システム中での粒子状物質の低減が達成される。ディーゼル排気から粒子状物質を除去するフィルターで、公知のものは、ハニカム壁流フィルター、巻き(wound)又は充填(packed)ファイバーフィルター、連続気泡フォーム、焼結金属フィルター等である。しかしながら、以下に記載するセラミック壁流が、最も注目を集めている。これらのフィルターは、ディーゼル排気から、９０％以上の粒子状物質を除去することができる。

【０００６】

代表的なセラミック壁流フィルター基材は、コージライト又はシリコンカーバイド等の耐火材料で構成されている。ディーゼルエンジン排気ガスから粒子状物質をろ過するために、壁流基材が特に有用である。ハニカム構造の入口側と出口側の端部で、通路が交互に閉塞した多通路ハニカム構造が共通する構造である。この構造により、各端部で、チェッカーボード型パターンが得られる。入口軸端部で閉塞した通路は、出口軸端部で開口している。これにより、粒子状物質を伴った排気ガスが、開口した入口通路に入り、多孔性内部壁を通って流れ、そして開口した出口軸端部を有する流路(channel)を通って流れ出る。ここで、粒子状物質は、基材の内部壁上でろ過される。ガス圧力により、排気ガスは、多孔性構造壁を通って流路（該流路は、上流軸端部が閉塞し、そして下流軸端部が開口している）へと導かれる。粒子が蓄積すると、エンジンのフィルターからの背圧が増す。従って、連続的又は定期的に、蓄積する粒子をフィルターから燃焼処理し、背圧を許容可能（範囲）に維持する必要がある。

【０００７】

壁流基材の内部壁にそって堆積(deposit)した触媒組成物は、フィルター基材の再生を補助（該再生の補助は、蓄積した粒子状物質の燃焼を促進することによる）する。蓄積した粒子状物質の燃焼は、排気システム内の背圧を、許容可能に回復させる。煤燃焼につい

て、多くの適用例では、積極的な煤燃焼（例えば、フィルターの上流での排気物中の高温発熱効果の生成）が必要とされているが、しかしながら、煤燃焼は、消極的なもの（例えば、壁流フィルター上の触媒及び適切な高排気温度）であっても良い。両方の方法（工程）は、粒子状物質を燃焼するために、O_2又はN_2等のオキシダント（酸化体）を使用する。

【０００８】

消極的再生法は、ディーゼル排気システムの通常の運転範囲内の温度で、粒子状物質を燃焼させる。再生法（再生工程）で使用されるオキシダントは、NO_2が好ましい。この理由は、オキシダントとしてO_2を使用した場合よりも、かなり低い温度で煤部分が燃焼するからである。O_2は、大気から容易に得ることができ、この一方で、NO_2は、上流の酸化触媒を使用して排気流中のＮＯを酸化することによって生成される。消去的再生法の例が、特許文献１（アメリカ合衆国特許Ｎｏ．６，７５３，２９４）及び特許文献２（アメリカ合衆国特許Ｎｏ．７，０９７，８１７）に開示されている。

【０００９】

積極的再生法は、通常、蓄積された粒子状物質を除去し、そしてフィルター内の背圧を許容可能な背圧に回復させるために必要とされる。粒子状物質の煤部分は、酸素リッチ（希薄）下で燃焼させるのに、５００℃以上の温度が必要であるが、この温度は、ディーゼル排気中に存在する一般的な温度よりも高い温度である。積極的再生法は、通常、エンジンの運転状態を変え、フィルターの前側で、５００～６３０℃の温度に上昇させることにより開始される。運転モード(driving mode)に依存して、再生の間の冷却が充分でない場合（低速／低負荷又はアイドリングモード）には、フィルター内部で高い発熱を発生させることができる。このような発熱は、フィルター内で、８００℃以上であって良い。積極的再生を達成するために開発された、ある通常の方法では、可燃性材料（例えば、ディーゼル燃料）を排気中に導入し、フィルターの上流に設けられたディーゼル酸化触媒（ＤＯＣ）に流入、燃焼させている。この補助的な燃焼による発熱は、フィルター内の煤を短時間（例えば、約２～２０分）で燃焼させるのに必要な顕熱(sensible heat)（例えば、約５００～７００℃）を与える。

【００１０】

システムの例は、特許文献３（アメリカ合衆国特許Ｎｏ．６，９２８，８０６）に示されている。積極的な再生モードの間、ＤＯＣは、低温（例えば、約２５０～３００℃）の排気物に導入（直接的導入又はエンジンを介しての導入）された燃料に点火し、及び燃焼させ、そしてこれにより発熱を生成し、粒子フィルターに入る排気物を、フィルターから、蓄積した煤を燃焼させるのに充分な温度（約５００～６５０℃）に加熱し、これによりフィルターを再生して、運転での（煤の蓄積による）フィルターの圧力損失を低減させる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１１】

【特許文献１】アメリカ合衆国特許Ｎｏ．６，７５３，２９４

【特許文献２】アメリカ合衆国特許Ｎｏ．７，０９７，８１７

【特許文献３】アメリカ合衆国特許Ｎｏ．６，９２８，８０６

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

白金族金属を含む組成物に起因して、材料コストが高くなるので、（積極的再生のため）触媒被覆物の劣化を遅くするか防止する必要がある。壁流フィルターに設けられた触媒被覆物は、活性触媒成分として白金族金属成分をしばしば含み、ディーゼル排気物のガス状放出物（ＨＣ、ＣＯ）の無害な成分（例えば、CO_2、H_2O）への許容可能な変換を確実にしている。このような成分の積載（備えること）は、触媒が老化した後であっても、触媒基材が排気規定に適合するように調整される。この結果、白金族金属の使用の効率と

耐久性が（基材に沿って）最大となる被覆設計が望ましい。

【００１３】

壁流基材の（ある）通常の被覆物設計は、触媒被覆物の、内壁の軸方向長さの全長にわたる均質な分布を有している。このような設計では、白金族金属の濃度は、一般的には、最も厳しい条件下で排気要件（排気規定）に適合するように調整される。このような条件は、触媒が老化（熟成）した後の触媒の特性を対象とすることが最も多い。必要とされる白金族金属濃度に関するコストは、所望とするコストよりも高くなることがしばしば有る。

【００１４】

上述したことから理解されるように、現在の粒子フィルターシステムは、貴金属材料コストと粒子フィルター上の触媒の（高温に曝されることによる）劣化に関していくつかの問題を有している。従って、これらの問題の一つ以上を軽減する、替わりとなるディーゼルエンジン中排気処理システムと方法を提供することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

要約

従って、本発明の実施の形態によれば、粒子フィルター(particulate filter)とNO_X還元触媒を含む、排気処理システムが提供される。一つ以上の実施の形態では、所定の基材を含む粒子フィルターが設けられるが、上記基材は、フィルターを通って流れる排気流中に含まれる粒子状物質を捕捉するための通路と要素を有し、及び上記基材は、入口端と出口端を有し、上記入口端は、貴金属組成物を、その上に配置した状態で有し、上記貴金属組成物は、約３００℃未満の温度で、燃料に火を付け、及びフィルター内に捕捉された粒子状物質を燃焼処理させるために十分な熱を発生させるものである。一実施の形態では、上記貴金属が、少なくとも２０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量(loading amount)で存在し、そして上記フィルターの軸方向長さの５０％未満の範囲に広がっている。他の実施の形態では、上記貴金属が、少なくとも３０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、そして上記フィルターの軸方向長さの５０％未満の範囲に広がっている。他の実施の形態では、上記貴金属が、少なくとも４０ｇ／ｆｔ^{3}の積載量で存在し、そして上記フィルターの軸方向長さの５０％未満の範囲に広がっている。特定の実施の形態では、上記基材が、壁流モノリスの状態であり、この壁流モノリスは、縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる通路を複数有し、上記通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、上記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、その平均孔径は、少なくとも５ミクロンであり、及び貴金属組成物が壁に浸透し、そして壁部の軸方向長さよりも短い長さで、入口端から出口端へと伸びて入口領域を形成している。

【００１６】

一実施の形態では、縦方向に伸びる壁部が、触媒被覆物を、貴金属組成物の下側に有し、上記触媒被覆物は、フィルターの軸方向長さの全体に伸びている。一実施の形態では、触媒組成物は、卑金属酸化物(base metal oxide)を有する。触媒組成物は、貴金属組成物を２０ｇ／ｆｔ^{3}以下の量で有していても良い。

【００１７】

他の実施の形態は、NO_X及び粒子状物質を含む排気流を処理するための排気処理システムであって、軸方向長さを有する粒子フィルター、；及び上記粒子フィルターから下流側に配置されたNO_X還元触媒、；を有し、前記粒子フィルターは、該フィルターを通って流れる排気流中に含まれる粒子状物質を捕捉するための要素、及び点火酸化触媒組成物を有し、該点火酸化触媒組成物は、前記粒子フィルターの入口端から出口端に向けて、壁部の軸方向長さよりも短い長さで伸びて入口領域を形成し、且つ約３００℃以下の温度で火を付けるのに十分な量を有し、フィルターに捕捉した煤を燃やすための発熱を発生させることを特徴とする排気処理システムに関するものである。

【００１８】

本発明の一実施の形態に従えば、NO_X及び粒子状物質を含む排気流を処理するための排気処理システムが提供される。このシステムは、壁流モノリスを有し、該壁流モノリスは、排気流内に配置され、及び縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる複数の通路を有し、該通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、上記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、その平均孔径は、少なくとも５ミクロンである。上記壁流モノリスは、更に、上記壁部に浸透した点火酸化触媒組成物を有し、そして、この点火酸化触媒組成物は、入口端部から出口端部に向けて、壁部の長さよりも短い長さで伸びて入口領域を形成している。このシステムは、更に壁流モノリルから下流側に配置されたNO_X還元触媒を有している。ある実施の形態では、このシステムは、上記NO_X還元触媒より下流側に配置されたNH_3破壊触媒を有していても良い。

【００１９】

一つ以上の実施の形態では、NO_X還元触媒が、希薄NO_X触媒(lean NOx catalyst)を有する。希薄NO_X触媒を含む実施の形態では、システムは更に、還元剤導入ポートを、炭化水素還元剤と流体的に連結した状態で有していて良く、還元剤導入ポートは、希薄NO_X触媒よりも上流側に配置されていても良い。他の実施の形態では、NO_X還元触媒が、希薄NO_Xトラップを有する。

【００２０】

一つ以上の実施の形態では、NO_X還元触媒が、ＳＣＲ触媒を有する。ＳＣＲ触媒を有する実施の形態では、このシステムは、ＳＣＲ触媒よりも上流側に配置された（任意の）導入ポートを有していて良く、この導入ポートは、アンモニア供給源又はアンモニア前駆体と流体的に連結しても良い。このシステムは、更に、導入ポートと流体的に連結している状態のインジェクターを有していても良く、該インジェクターは、アンモニア又はアンモニア前駆体を排気流に、定期的に計量導入するように構成されていても良い。

【００２１】

一つ以上の実施の形態では、このシステムは、更に、ＳＣＲ触媒よりも下流側に配置されたNH_3破壊触媒を有していても良い。このシステムは、壁流モノリスの上流側に配置された発熱生成剤導入ポートを有していても良く、該配置発熱生成剤導入ポートは、発熱生成剤と流体的に連結されていても良く、そして壁流モノリス内に蓄積された粒子状物質を定期的に燃焼させるのに十分な温度を発生させることが可能であっても良い。発熱生成剤は、ディーゼル燃料等の燃料を含んでいても良い。

【００２２】

本発明の他の実施の形態は、ディーゼルエンジンからの排気流を処理する方法であって、粒子状物質を含む排気流内に、壁流モノリスを配置する手順を含み、上記壁流モノリスは、縦方向に伸びる壁部によって境界付けられた、縦方向に伸びる複数の通路を有し、該通路は、開口入口端と閉鎖出口端を有する入口通路、及び閉鎖入口端と開口出口端を有する出口通路を有し、上記壁部は、多孔率が少なくとも４０％で、その平均孔径は、少なくとも５ミクロンであり、及び上記壁流モノリスは、点火酸化触媒を有し、該点火酸化触媒は、上記壁部に浸透し、及び入口端から出口端に向けて、壁部の軸方向長さよりも短い長さで伸びて入口領域を形成していることを特徴とする方法に関する。この方法は、更に、NO_X還元触媒を上記壁流モノリスより下流側に配置する手順を含んで良く、及び壁流モノリスの上流で、発熱生成剤を定期的に導入し、壁流モノリス内に捕捉した粒子状物質を燃焼させるのに十分な発熱を壁流モノリス内で発生させる工程を含んでも良い。

【図面の簡単な説明】

【００２３】

【図１Ａ】図１Ａは、本発明の実施の形態に従う排気処理システムの概略図である。

【図１Ｂ】図１Ｂは、本発明の他の実施の形態に従う排気処理システムの概略図である。

【図２】図２は、壁流フィルター基材の斜視図である。

【図３】図３は、壁流フィルター基材の断面図である。

【図４】図４は、ウレア容器及びインジェクターを有するシステムの実施の形態を示して

いる。
【図５】図５は、粒子フィルター出口排気ガス温度を、テスト実行時間（粒子フィルターの上流側で排気物中にディーゼル燃料を補足的に導入している）の関数として示したグラフである。
【図６】図６は、粒子フィルター出口排気ガス温度を、粒子フィルターの上流側で排気物中に導入した、補足的なディーゼル燃料の関数として示したグラフである。
【図７】図７は、内部温度を測定するために、粒子フィルター基材内に導入された、熱電対の位置を示したダイアグラムである。
【図８】図８は、燃料点火テストの間の、粒子フィルターの内部温度（更に、入口及び出口排気ガス温度）を、粒子フィルターの位置の関数として示したグラフである。
【図９】図９は、ＦＴＩＲによって測定されたNO_X及びNO_2の、粒子フィルター出口での合計濃度を示したグラフで、「クリーン」な、煤のない条件と、煤を有する条件についてのものある。
【図１０】図１０は、積極的再生テストの間における、粒子フィルターに煤が積載された状態での、粒子フィルターの排気温度とデルタＰ(Delta P)を示したグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００２４】
発明の詳細な説明
以下に用語について説明する。
【００２５】
「活性アルミナ」は、１種以上のガンマー、シーター、及びデルタアルミナを含む、高ＢＥＴ表面積アルミナという通常の意味を有している。
【００２６】
「ＢＥＴ表面積」は、N_2吸収によって表面積を測定するためのＢｒｕｎａｕｅｒ、Ｅｍｍｅｔｔ、Ｔｅｌｌｅｒ法で使用される、通常の意味を有している。他に特別の記載がなければ、触媒担体成分又は他の触媒成分の表面積は、ＢＥＴ表面積を意味する。
【００２７】
「バルク状態」は、材料（例えば、セリア）の物理的状態を記載するのに使用される場合、材料が、（直径が１～１５ミクロンまたはそれ以下の）バラバラの粒子の状態で存在することを意味し、これは溶液中に分散しているものを、ガンマアルミナ等の他の材料上に設ける場合と対立するものである。例えば、本発明のある実施の形態では、セリアの粒子が、ガンマアルミナの粒子と混合され、セリアがバルク状態で存在する。これは、例えば、アルミナ粒子をセリア前駆体の水溶液で含浸させ、そして「か焼」を行い、アルミナ粒子上に設けられたセリアに変換することに対して対立するものである。
【００２８】
「セリウム成分」は、セリウムの１種以上の酸化物（例えば、CeO_2）を意味する。
【００２９】
「上流側」及び「下流側」は、物品、触媒基材又は領域を記載するために使用される場合、排気ガス流の流れの方向を基準にした、排気システムの相対位置を意味する。
【００３０】
「高表面積担体」は、ＢＥＴ表面積が約１０m^2／ｇ以上、好ましくは１５０m^2／ｇの担体材料を意味する。
【００３１】
「白金族金属成分」又は「ＰＧＭ」は、白金族金属又はその酸化物を意味する。好ましい白金族金属は、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム成分及びこれらの組合せである。
【００３２】
「ディーゼル酸化触媒」又は「ＤＯＣ」は、ディーゼル排気中の、ディーゼル粒子状物質の有機部分、ガス相炭化水素、及び／又は一酸化炭素の放出を低減する、触媒促進の酸化工程に関する。

【００３３】
「積極的再生」は、燃焼可能な物質（例えば、ディーゼル燃料）を排気中に導入し、そして酸化触媒の箇所でこれを燃焼させ、これにより発熱を生成し、フィルターから煤等の粒子状物質を燃焼させるのに必要な熱（例えば、約５００～７００℃）を与えることを意味する。
【００３４】
アンモニア破壊触媒又はＡＭＯＸは、NH_3を、理想的には窒素、しかし通常では窒素NO_X及びN_2Oの混合物に酸化することを促進する触媒を示す。
【００３５】
「粒子フィルター」は、排気ガス中から煤等の粒子状物質を除去するように設計されたフィルターであり、そして粒子フィルターは、ハニカム壁流フィルター、部分ろ過フィルター、ワイヤーメッシュフィルター、巻ファイバーフィルター、焼結金属フィルター；及びフォームフィルターを含むが、これらに限定されるものではない。
【００３６】
本発明の、例示としての実施の形態をいくつか記載する前に、本発明は、以下に記載した構成や工程（方法）の詳細に限定されるものではないことが理解されるべきである。本発明は、他の実施の形態も可能であり、そして種々の方法（手段）で行うことが可能なものである。
【００３７】
本発明の一つ以上の実施の形態では、分離した状態の、上流側の点火酸化触媒が、ディーゼルエンジン排気処理システムから除去されて、そして粒子フィルターに直接導入される。この場合、この直接導入は、点火／酸化触媒成分をフィルター流路(filter channel)（フィルター流路は、フィルターの入口端部から出口端分に向けて適切な長さで伸びている）の入口端部に配置することによって行われる。このようにして、積極的再生の間、導入された燃焼性燃料が点火され、そしてフィルターの入口端部で燃焼し、これにより、フィルター内で約５００～７００℃の温度で必要な発熱を生成し、フィルターに蓄積した煤を燃焼させる。
【００３８】
本発明の実施の形態に従えば、積極的再生は、フィルターだけで行うことができ、又はフィルター上だけで行うことが可能であり、そしてシステム内で、分離状態の（別個に設けられる状態の）点火酸化触媒が除去される。システムからこの成分（要素）を除去することにより、基材と関連するシステムの被覆が除去されるという利益が得られる。更に、この分離した（別個の）成分の除去は、システムの全体的な大きさ(volume)を小さくし、そして、システムに必要とされる高価な貴金属（ＰＧＭ）を相当量、低減することを可能にする。更に、点火／酸化触媒を粒子フィルターに設けることにより、エンジンにおける、（燃料消費に関連する）システム全体の背圧を低減できる。更に、（粒子フィルターと粒子状煤フィルターが別々の要素として設けられたシステムと比較して、）NO_X還元触媒を含むシステムでは、例えば、統合された点火酸化／粒子フィルターから下流側のＳＣＲ触媒又は希薄NO_X触媒が、これら下流側の装置のために大量の熱を発生させる。統合された点火酸化／粒子フィルターは、エンジンのより近くに移動させることができる。酸化触媒と煤フィルターの統合でシステムのサイズを小さくすることにより、粒子フィルターリングサブシステムからの熱損失が低減され、これにより下流側の要素（成分）を高温で運転することができる。通常、高温により、触媒の活性が高くなる。そして従って、酸化触媒を粒子フィルターに統合することにより、粒子フィルター内の（粒子フィルターリングサブシステムの下流側に存在する）NO_X成分の挙動（特性）が良好になる。
【００３９】
NO_X還元触媒が、還元剤としてNH_3又はNH_3前駆体を使用する場合、別個の（分離した）インジェクターをＳＣＲ触媒の上流側に設けることができる。ＳＣＲ触媒の下流側に設けられた（フィルター再生のための）燃料添加箇所を使用すると、窒素還元触媒は、粒子フィルターの積極的再生に関して極端な高温に曝されることがない。強制的なフィル

ターの再生に起因する高温に曝されることがないので、ＳＣＲ触媒の体積を小さくでき、これに対応してコスト低減が図られ、そしてパッキングに有利性が得られる。更に、高温に曝されることがないと、ＳＣＲ触媒組成に使用できる材料の範囲が広くなる。例えば、バナジウムをゼオライトの替わりに、又はゼオライトと一緒に使用することができ、これによりＳＣＲ触媒のコスト低減が図られ、及びその効率が改善される。更に、アンモニア破壊触媒を、ＳＣＲ触媒が備えられた基材の出口端に統合することができ、これにより、アンモニア破壊触媒を別に設ける必要がなくなる。システムの更なる最適化では、NH_3破壊触媒を領域被覆(zone coating)又は均一被覆として煤フィルターに統合することができる。これにより、システム全体の体積（ボリューム）が縮小され、対応してコストの低減が図られそしてパッキングに有利性が得られる。

【００４０】

点火酸化触媒組成物で被覆された壁流基材を使用することにより、点火／酸化触媒機能と粒子状物質除去機能を単一の触媒物品に統合することができる。点火／酸化触媒は、貴金属組成物を充分な量で積載しており、これにより約３００℃未満の温度（例えば、２２０℃～３００℃）で点火が可能となり、フィルターに収集された煤を燃焼除去する発熱を生成する。発熱によって生成された温度は、代表例では、５００℃～７００℃の範囲である。粒子フィルターに点火／燃焼機能を導入する方法は多数存在するが、ある方法では、上流側の、粒子フィルター基材（例えば、ハニカム、壁流フィルター基材）の入口端に設けられた触媒の領域として、上記機能の粒子フィルターへの導入が行われ得る。この入口触媒領域は、比較的低温の排気温度である２２０～３００℃に曝され、及び点火を行うのに充分な触媒活性を有し、加えて、導入された燃料を適切に燃焼させて高温例えば、約５００～７００℃を発生するが、この入口触媒領域がフィルターの再生に必要とされる。このことを達成できる触媒組成は種々のものが存在するが、組成物の一例では、貴金属（ＰＧＭ’ｓ）を適切な担体上に分散した状態で、及び導入された燃料の点火と燃焼に適切な積載量で含む。この詳細を以下に記載する。入口領域は、代表例では、フィルターの軸方向の長さの少なくとも１０％に亘って延び、そして種々の実施の形態では、入口領域は、フィルターの軸方向長さの少なくとも約２０％、２５％、３０％、３５％、４０％、４５％、５０％で延び、又は約７５％以下で延びる。入口領域は、フィルターの壁に直接的に設けられて良く、又は入口領域は、フィルターの軸方向長さ全体に延びる触媒被覆物に形成されても良い。下側に位置する触媒被覆物は、銅、コバルト、クロム、セリウム等の酸化物等の卑金属酸化物又は貴金属組成物であって良い。下側に位置する被覆物が貴金属組成物の場合、積載量は、代表例では、１０ｇ／ｆｔ^{3}以下である。従って、粒子フィルターは、白金又は他の適切な貴金属の触媒被覆物を１０ｇ／ｆｔ^{3}で軸方向全体にわたって有していて良い。

【００４１】

本発明の排気処理システムの一実施の形態を図１Ａに示す。図１Ａに示したように、ガス状の汚染物（未燃焼炭化水素、二酸化炭素及びNO_Xを含む）と粒子状物質を含む排気物が、エンジン１５から粒子フィルター１１へと運ばれる。ここで、粒子フィルター１１は、少なくとも壁部の入口領域に浸透した点火酸化触媒組成物を有する壁要素を含むが、このことについては後に詳述する。粒子フィルター１１の壁部に浸透した点火酸化触媒では、未燃焼ガス状及び非揮発性炭化水素(すなわち、ＳＯＦ)及び一酸化炭素が大幅に燃焼され、二酸化炭素と水を生成する。酸化触媒を使用してＶＯＦの相当の割合を除去することで、特に、粒子フィルター１１に粒子状物質が過度に堆積することの防止が補助される（粒子フィルター１１に粒子状物質が過度に堆積すると、閉塞が発生する）。更に、ＮＯとNO_X成分の相当割合が、粒子フィルター１１の酸化触媒部分でNO_2に酸化される。煤部分とＶＯＦを含む粒子状物質は、粒子フィルターによっても相当量（８０％以上）が除去される。粒子フィルター上に堆積した粒子状物質は、フィルターの積極的再生によって燃焼され、そして、この工程は、統合されたＤＯＣ組成物の存在によって補助される。

【００４２】

粒子フィルターの下流側には、還元剤、例えば、アンモニアがノズル（図示せず）を通

してスプレーとして排気流に導入（注入）される。ライン１８（矢印１８）で示した水性ウレアは、アンモニア前駆体として作用することができ、この水性ウレアは、ライン１９（矢印１９）で示した空気と、任意の混合ステーション１６で混合可能である。水性ウレアの正確な量を計量するために、導入ポート又はバルブ１４が使用可能であり、そして計量導入された水生ウレアは、排気流内でアンモニアに変換される。アンモニアが加えられた排気流は、ＳＣＲ触媒として示されたNO_X還元触媒１２へと運ばれる。該触媒は、ハニカム等の適切な基材上に被覆されても良い。排気ガス流のNO_X成分は、還元触媒１２を通過し、アンモニアを使用してのNO_Xの選択的還元により窒素に変換される。

【００４３】

NO_X除去の所望のレベルに依存して、NO_X還元触媒１２の下流側に、一個以上のNO_X還元触媒を配置することができる。例えば、NO_X還元触媒１２の下流側の、追加的なＳＣＲ触媒をモノリス状、ハニカム流通基材、セラミックフォーム基材、又は金属基材に配置することができる。

【００４４】

図１Ｂに任意の配置構成（形態）が示されており、この配置構成では、排気処理システムに、NH_3－破壊触媒、例えば、スリップ酸化触媒１３が、ＳＣＲ触媒として示されたNO_X還元触媒１２の下流側に設けられている。スリップ酸化触媒は、例えば、卑金属と０．５質量％未満の白金を含む組成物で被覆することができる。この構成は、排気物を大気中に放出する前に、過剰のNH_3を酸化するのに使用することができる。一つ以上の実施の形態では、NH_3破壊触媒は、粒子フィルター上に配置することができる。

【００４５】

壁流基材

粒子フィルターは、種々の形態で具体化することができる。例えば、粒子フィルターは、ハニカム壁流フィルター、粒子状ろ過フィルター、ワイヤーメッシュフィルター、巻ファイバーフィルター、焼結金属フィルター及びフォームフィルターの状態であって良い。特定の実施の形態では、粒子フィルターは、壁流フィルターである。酸化触媒組成物を担持する有用な壁流基材は、微細で、実質的に平行なガス流通路を複数有しており、このガス流通路は、基材の長さ方向軸に沿って伸びている。代表例では、各通路は、基材本体の一端部で閉塞されており、これと交互する通路が反対側の端面で閉塞されている。このようなモノリス担体は、断面の１平方インチ当たり、約７００以上の通路を有していて良いが、通路の上述した数は、これよりも少なくても良い。例えば、担体は、１平方インチ当たり約７～６００セル、より好ましくは約１００～４００セル（ｃｐｓｉ）である。セルは、断面が、長方形、正方形、長円形、三角形、六角形であることが可能であり、又は他の多角形形状が可能である。壁流基材は、代表例では、壁厚さが０．００２～０．１インチの範囲である。適切な壁流基材の例では、壁厚さは、０．００２～０．０１５インチの範囲である。

【００４６】

図２及び図３は、通路５２を複数有している壁流フィルター基材３０を表している。通路は、フィルター基材の内壁５３によって境界付けられ、又は包まれている。基材は、入口端５４及び出口端５６を有している。交互する通路が、入口プラグ５８（入口栓５８）で入口端が閉塞されており、そして、出口プラグ６０（出口栓６０）で出口端が閉塞されており、これにより、入口５４と出口５６で、対向するチェッカーボードパターンを形成している。ガス流６２は、閉塞されていない流路入口６４を通って入り、出口プラグ６０で止められ、そして流路壁５３（流路壁５３は多孔性である）を通って出口サイド６６へ拡散する。ガスは、入口プラグ５８にために、壁部の入口サイドには戻ることができない。

【００４７】

適切な壁流フィルター基材は、セラミック状材料、例えばコージライト、α－アルミナ、シリコンカーバイド、シリコンニトライド、ジルコニア、ムライト、リシア輝石、アルミナ－シリカ－マグネシア、アルミニウムチタネート、又はジルコニウムシリケート、又

は多孔性、耐火性材料で構成されたものである。壁流基材は、セラミックファイバー複合材料で形成されても良い。適切な壁流基材の例は、コージライト及びシリコンカーバイドから形成される。このような材料は、環境、特に排気流を処理する時の高温に耐えるものである。

【００４８】

本発明のシステムに使用するための適切な壁流基材は、多孔性壁を有するハニカム（モノリス）であって、背圧又は物品での圧力の過剰な増加を引き起こすことなく、流体流が通過するものである。本発明の実施の形態では、このシステムに使用されるセラミック壁流基材は、多孔率（細孔率）が少なくとも４０％（例えば５０～７５％）で、平均孔径が少なくとも５ミクロン（例えば、５～３０ミクロン）の材料から形成される。ある実施の形態では、基材は、多孔率が少なくとも５５％で、平均孔径が少なくとも１０もミクロンである。これらの多孔率とこれらの平均孔径を有する基材が、以下に記載する技術で被覆された場合、ＳＣＲ触媒組成物を適切なレベルで、基材に積載すること(load)ができ、卓越したNO_X変換効率が達成される。これらの基材は、ＤＯＣ触媒を積載しているにもかかわらず、なお、適切な排気流特性を維持可能、すなわち、許容可能な背圧を維持可能である。適切な壁流基材の開示に関して、この記載により、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．４，３２９，１６２は、ここに導入される。壁流基材は、金属性、すなわち、多孔性ではないもので、壁流フィルターの孔径よりも孔径が非常に小さいものであっても良い。

【００４９】

本発明の実施の形態に従い使用される多孔性壁流フィルターは、上述した要素の壁部が、１種以上の触媒材料を、その上に有するか又はその中に含でいるという特徴を有している。セラミック材料が、要素壁部の入口サイドだけに存在していても良く、出口サイドだけに存在していても良く、入口サイドと出口サイドの両方に存在していても良く、又は壁部自体が全て、部分的に触媒材料で構成されていても良い。ＤＯＣ触媒組成物で壁流基材を被覆するために、基材を触媒スラリーの部分に、（基材の頂部がスラリーの表面のちょうど上側に位置するように）縦に浸漬される。この方法で、スラリーが各ハニカム壁の入口面と接触するが、しかし各壁の出口面と接触することが防止される。これにより、基材の入口端の壁部の部分が被覆され、入口領域を形成する。基材が、スラリーから除去され、そして過剰のスラリーが（流路から排出させ、そして圧縮空気でスラリーが浸透した方向に対してブローし、次にスラリーが浸透した方向に対して真空引きすることにより）壁流基材から除去される。この技術を使用することにより、触媒スラリーが基材の壁部に浸透し、そして孔は、仕上げられた基材中に過剰の背圧が形成される程に塞がれることがない。ここで使用したように、「浸透」という用語は、触媒スラリーが基材上に分散した状態を記載するのに使用される場合には、触媒組成物は、基材の壁部に分散しているが、被覆層として壁部の外側表面には分散していないことを意味する。被覆は、適切な如何なる技術、例えば、アメリカ合衆国特許番号６，４７８，８７４；５，８６６，２１０及び５，９６３，８４３２に記載されているように、基材を被覆物中に浸漬させ、真空引を使用し被覆物を基材の流路内に引くことによって施すことができる。上記文献は、この記載により、その全てがここに導入される。

【００５０】

触媒で被覆した後、基材は代表例では、少なくとも１００℃で乾燥され、そしてより高い温度（例えば、３００～４５０℃）で「か焼」される。か焼の後、基材の被覆された質量と、被覆されていない質量とを計算して、触媒搭載量を測定（計測）することができる。この技術分野の当業者にとっては公知なように、被覆スラリーの固体含有量を変えることによって、触媒、積載を変性（改質）することができる。この代わりに、基材を被覆スラリーに繰り返し浸漬することも行うことができ、これに続いて上述したような過剰のスラリーの除去が行われる。

【００５１】

酸化触媒組成物

粒子フィルター上に形成された酸化触媒は、未燃焼ガス状及び非揮発性炭化水素（すな

わち、ＶＯＦ）及び一酸化炭素の燃焼を提供する如何なる組成物からでも形成可能である。更に、酸化触媒は、NO_XのＮＯの相当割合をNO_2に変換するのに効果的であるべきである。ここに使用されているように、「NO_XのＮＯの相当割合のNO_2への変換」は、少なくとも２０％、及び好ましくは３０～６０％の範囲を意味する。これらの特性を有する触媒組成物は、この技術分野では公知であり、そして白金族金属、及び卑金属(base metal)ベースの組成物を含む。排気処理システムに使用して良い酸化触媒組成物の例は、白金族成分（例えば、白金、パラジウム、又はロジウム成分）で、高比表面積の耐火性酸化物担体（例えば、γ－アルミナ）上に分散されたものである。適切な白金族成分は、白金である。

【００５２】

酸化触媒の形成に使用するために適切な白金族ベース組成物は、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．５，１００，６３２（’６３２ｐａｔｅｎｎｔ）にも記載されている。この記載により、この文献は、ここに導入される。’６３２ｐａｔｅｎｎｔには、白金、パラジウム、ロジウム、及びルテニウム及びアルカリ土類金属酸化物、例えば、マグネシウムオキシド、カルシウムオキシド、ストロンチウムオキシド、又はバリウムオキシドの混合物を有し、白金族金属とアルカリ土類金属の割合が約１：２５０～約１：１、及び特に約１：６０～約１：６の原子割合の組成物が記載されている。

【００５３】

酸化触媒に適切な触媒組成物は、触媒剤として卑金属を使用することによって形成しても良い。例えば、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．５，４９１，１２０（この文献は、この記載により、ここに導入される）は、酸化触媒組成物を開示しており、この酸化触媒は、ＢＥＴ表面積が少なくとも１０m^2／ｇで、そして主として、チタニア、ジルコニア、セリア－ジルコニア、シリカ、アルミナ－シリカ及びα－アルミナの１種以上であって良いバルク第２金属酸化物から成る触媒材料を含んでいる。

【００５４】

また、有用なものは、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．５，４６２，９０７（’９０７ｐａｔｅｎｔ、この開示文献は、この記載により、ここに導入される）にも開示されている。’９０７ｐａｔｅｎｔは、セリア及びアルミナを含む触媒材料を含む組成物を教示しており、この場合、それぞれは、表面積が、少なくとも１０m^2／ｇで、例えば、セリア及び活性化アルミナが約１．５：１～１：１．５の割合になっている。この代わりに、パラジウムが、所望の如何なる量で、触媒材料中に含まれていても良い。追加的に、有用な組成物が、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．７，０７８，０７４に開示されており、この記載により、この文献の全てがここに導入される。

【００５５】

ＰＧＭの入口領域での積載量は、約２０ｇ／ｆｔ^3～２００ｇ／ｆｔ^{3}の範囲、より特定的には、約３０ｇ／ｆｔ^3～１５０ｇ／ｆｔ^{3}の範囲、及び特定の実施の形態では、約４０ｇ／ｆｔ^3～１００ｇ／ｆｔ^{3}の範囲で変化可能である。これらの量は、これらの範囲内で、５ｇ／ｆｔ^{3}の量で追加的に変化することができる。特定の実施の形態では、ＰＧＭは、Ｐｔ及び／又はＰｄから選ぶことができ、両方とも炭化水素の良好な酸化触媒である。白金の現状の値段は、パラジウムの値段よりもかなり高く、従って、後者を使用するとコストが低くなるが、このことは、ＰＧＭ需要に依存して、将来変化しても良いものである。白金は、炭化水素の酸化反応について非常に活性を有し、そして汚染に対して抵抗性を有している。パラジウムは、活性が低く、そして汚染の影響、例えば硫黄の影響を受けやすい。しかしながら、希薄排気条件下、及び８００℃を超えて良い温度条件下では、白金は熱的に焼結され、従って、酸化活性が低下する。パラジウムの添加及びパラジウムの白金との相互作用により、白金の高温焼結が実質的に低減され、そして従って、その酸化活性が維持される。露出の温度が低温に維持された場合、Ｐｔ－ｏｎｌｙ（Ｐｔのみ）が、可能な最も高い酸化活性を得るための良好な選択であると考えられる。しかしながら、高温（例えば、８００℃）が、特にフィルターの内部で見込まれる場合、Ｐｄを含めることが望ましい。許容し得るＰｔ安定性と最も高い酸化活性を得るＰｔ：Ｐｄ割合は、約１０

：１～４：１の範囲であるが、しかし２：１～１：１の範囲の低い割合も本発明の範囲である。より高いＰｔ含有量（例えば、１：２）も本発明の範囲内である。ある実施の形態では、白金を添加しないＰｄが使用されても良い。

【００５６】

ＰＧＭは、適切な担体材料例えば、表面積が広く、熱的安定性が良好な耐火性酸化物、例えば高表面積酸化アルミニウムに分散される。高表面積アルミナが、ＰＧＭ用の適切な担体であり、そして表面積が１３８～１５８m^2／ｇで、孔体積が０．４４～０．５５ｃm^3／ｇ（N_2）のＳＢａ－１５０（Ｓａｓｏｌ　Ｎｏｒｔｈ　Ａｍｅｒｉｃａ）が、適切なアルミナ担体の例である。セカンドオキシド(second oxide)で安定化されたアルミナも適切な担体である。アルミナのランタナ安定化により、ＰＧＭ用の適切な担体が得られる。例えば、表面積が１９０～２５０m^2／ｇで、孔体積が０．５ｃm^3／ｇ（N_2）のＧＡ－２００Ｌ（４質量％La_2O_3）安定化アルミナ（Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ，Ｐｏｒｔ　Ａｌｌｅｎ，ＬＡ）が、適切な安定化アルミナである。アルミナの混合物、例えば５０：５０質量、ＳＢａ－１５０プラスＧＡ－２００Ｌも適切な担体である。ドープ、又はSiO_2、ZrO_2、TiO_2、等の酸化物で処理され、安定化又は表面化学が改良された他のアルミナも使用することができる。ZrO_2及びTiO_2を含む（但し、これらに限定されるものではない）他の安定化担材料も使用することができる。上述したＰＧＭ担体酸化物に加え、他の触媒的に機能する酸化物を触媒領域に組み込むことが有用であることがわかった。これら例は、CeO_2、Pr_6O_{11}、V_2O_5及びMnO_2及びこれらの組合せ及び固溶体酸化物混合物等を含む。これらの酸化物(oxide)は、炭化水素、特に重質油由来の炭化水素、及び導入した燃料の不均衡化（すなわち、脱水素又は酸化脱水素）に由来する堆積（沈澱）したコークス／煤の燃焼に寄与し、そして、このようにして、追加的な燃焼活性を触媒領域に与え、更に、コークスに由来する炭化水素の堆積によるＰＧＭの不活性化を防止する。

【００５７】

フィルター基材上の領域内に酸化触媒を積載することは、代表例では限定される。これは、フィルター基材の孔を満たす触媒被覆物の物理的堆積の寄与を制御することと、フィルター壁部を通っての流れ抵抗、従って背圧への悪影響を制御するためである。他方では、担体酸化物上のＰＧＭの高い積載量について、ＰＧＭを良好に分散するために、充分な表面積を与える必要がある。一例として、入口領域のＰＧＭの積載量が、約６０ｇ／ｆｔ^3、この領域のドライゲイン（ＤＧ）が０．５ｇ／ｉｎ^{3}が許容できる。最適のＰＧＭ積載量、アルミナの他の（より密度の高い）酸化物に対する質量比、及び他の要因を考慮してＤＧを調節することができる。

【００５８】

この領域の長さ／体積の総合フィルター長さ／体積に対する割合は、約０．２０～０．９の範囲で変動することができ、例えば、この値は０．２５、０．５又は０．７５であることができる。従って、例えば、直径「１１．２５」×長さ「１４．０」のフィルター基材、領域（ゾーン）長さ／深さが約「３．０」のものが使用可能であり、又はフィルターの合計長さ／体積の割合が０．２１のものが使用可能である。しかしながら、最も効果的な領域長さ／体積割合を決定することは、特定の排気放出制御システム設計の、触媒化されたフィルターを最適化することの一部である。

【００５９】

導入された燃料の点火と燃焼のための入口触媒領域（長さ／体積割合は変化することができる）。フィルターの非領域化部分(non-zoned portion)は、ブランク（空白）であることが可能であり、触媒化されていなくても、触媒化さえていても良い。このことは、フィルター基材の燃料長さ(fuel length)範囲に被覆物を施すことによって達成される。このことは、酸化触媒領域被覆を施す前に行うことができるが、しかし、このことは、必ずしも必要なわけではなく、そして領域被覆の後に主要本体被覆を施すことができる。主要本体被覆は、代表例では（しかし必ずしも必要なわけではない）、ＰＧＭ積載量が少なく、そしてスラリーワッシュコートを有している。ＰＧＭが少ないと、コストが低くなり、

そしてＤＧが低いとフィルターの圧力損失が少なくなる。この被覆を、分離した出口領域被覆として施すことが可能である。これは、入口燃料燃焼領域被覆を所望の長さ／深さで、フィルター基材の一端部に施し、そして次に出口被覆を基材の反対側の端部に、所望の長さ／深さで施すことによって行うことができる。この触媒被覆は、フィルター壁部の多孔性構造内に施され、そして、フィルター壁部の別個の（不連続の）被覆としては存在しない。主要本体(main body)又は出口領域の被覆物の組成は、種々に変化可能である。代表例では、触媒被覆は、アルミナ上のＰＧＭから形成される。ある例での触媒は、ＳＢａ－１５０＋ＧＡ－２００Ｌアルミナ（５０：５０質量割合）に担持された１０ｇ／ｆｔ^{3}Ｐｔ－Ｐｄ（１０：１割合）から構成され、そしてＤＧ＝０．２５ｇ／ｉｎ^{3}で、フィルター担体の全長さにわたって施される。主要本体被覆は、（入口蝋域被覆物では完全に燃焼しない）導入された如何なる燃料の更なる燃焼にも寄与（貢献）する。これにより、全ての炭化水素と、一酸化炭素等の発生し得る部分酸化生成物が、フィルターを出る前に、完全に（そして確実に）酸化される。

【００６０】

NO_X還元触媒

２００７年に開始したＵＳヘビーデューティーディーゼルアプリケーションにとって、エンジン設計と較正（キャリブレーション）は、NO_X基準に適合するのに充分なものである。しかしながら、アメリカ合衆国では、（特に２０１０年に開始する、）より厳格なNO_X排出基準は、エンジン設計と較正基準だけでは適合しないと考えられており、そしてNO_X還元後処理触媒が必要とされると考えられる。本発明の一つ以上の実施も形態に従うNO_X還元触媒は、選択的触媒還元（ＳＣＲ）触媒、希薄NO_X触媒、希薄NO_Xトラップ（ＬＮＴ）、又はこれらの組合せを含むことができる。これは、ライトデューティーディーゼルアプリケーションに施す（適用する）ことができる。

【００６１】

エンジン出口NO_Xは、主としてNO_2レベルの低いＮＯの状態であり、そして領域化粒子フィルターの領域（ゾーン）と本体内に使用された、ＰＧＭ積載量と割合を調整して、フィルター出口でのNO_2のＮＯに対する割合を制御することができる。$NO+1/2O_2 \rightarrow NO_2$で表される酸化反応を、ＰＧＭ機能で制御することができる。NO_2／ＮＯ割合を制御することにより、下流側ＳＣＲ又はＬＮＴの効果を高めることができる。

【００６２】

ＳＣＲ反応について、NO_2／ＮＯ割合に依存して、３種の反応条件が考えられる。

（１）標準：

$4NH_3+4NO+O_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$

（２）「速い」

$4NH_3+2NO+2NO_2 \rightarrow 4N_2+6H_2O$

（３）「遅い」

$4NH_3+3NO_2 \rightarrow 3.5N_2+6H_2O$

【００６３】

上記３種の条件から、NO_2のＮＯに対する割合が１：１の場合、所望する「速い」又はより効果的なＳＣＲ反応が発生すると考えられ、そして、NO_2のエンジン出口に対する相対量を増すために、酸化機能が必要であると考えられる。本発明の実施の形態に従えば、領域化された粒子フィルター上のＰＧＭは、この機能に貢献することができ、そして、このことを達成するために、ＰＧＭ積載量と割合の調整を使用できる。１：１の割合が、下流側ＳＣＲの最良の状態を与えると信じられている。NO_2のレベルがより高いと、ＳＣＲ反応が遅くなる点で不利が生じる。ＬＮＴ運転（操作）について、エンジン出口ＮＯをできるだけNO_2に酸化することが必要である。この理由は、ＬＮＴは、主に硝酸塩(nitrate)としてNO_Xを吸収するからである。領域化したＣＳＦのＰＧＭ積載量と割合の調整により、このことが達成される。ＬＮＴ運転には、ＰＧＭ（ＰＧＭは、全てがＰｔの状態でなければ、最大がＰｔの状態である）のより高い積載レベルが必要になると考えられる。このシステムに使用するための適切なＳＣＲ触媒の組成物は、６００℃未満の温度

で、NO_X成分の還元に効果的な触媒作用を及ぼすことが可能であり、これにより（低い排気温度について積載量が低い条件下であっても）適切なNO_Xレベルを処理することができる。好ましくは、触媒物品は、システムに加えられた還元剤の量に依存して、少なくとも５０％のNO_X成分をN_2に変換することができる。この組成物のための更なる望ましい特性は、この組成物は、O_2と如何なる過剰のNH_3とN_2及びH_2Oへの反応に触媒作用を及ぼす機能を有し、これによりNH_3が大気に放出されないということである。本発明のシステムに使用される有用なＳＣＲ触媒組成物は、硫黄成分（硫黄成分は、ディーゼル排気ガス組成物中にしばしば存在する）に曝された場合に劣化に対する耐性を有しているべきである。

【００６４】

適切な、触媒組成物は、例えば、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．４，９６１，９１７（’９１７ｐａｔｅｎｔ）及び５，５１６，４９７に記載されており、これらの文献は、この記載により、その全てがここに導入される。’９１７ｐａｔｅｎｔに開示された組成物は、鉄又は銅促進剤（助触媒）の一方又は両方をゼオライト中に含み、その量は、促進剤とゼオライトとを合わせた合計質量の、０．１～３０質量％、好ましくは１～５質量％である。更に、NH_3を有するNO_XのN_2への還元に触媒作用を及ぼす機能に加え、この開示された組成物は、（特に、促進剤の濃度が高い組成物の場合、）O_2を有する過剰のNH_3の酸化を促進することもできる。他の適切なＳＣＲ触媒組成物は、バナジア－チタニアを含む。

【００６５】

このような組成物に使用されるゼオライトは、硫黄汚染に対して耐性（抵抗性）を有し、ＳＣＲ工程のために、活性を高いレベルに維持する。これらのゼオライトの孔の大きさは、以下のものである。すなわち、上記孔のサイズは、短期間の硫黄汚染に起因する酸化硫黄分子の存在下、及び／又は長期間にわたる硫黄汚染に起因するサルフェートの堆積下に、ＮＯとNH_3が孔（孔系）内に適切に入り込み、そして生成分子N_2とH_2Oが孔（孔系）から適切に排出される程度に充分に大きいものである。適切なサイズの孔系は、３つの全ての結晶学的寸法と相互に関連している。ゼオライト技術の当業者に公知であるように、ゼオライトの結晶構造は、連結、交差、及びこれらに類似したものが繰り返される複雑な多孔性構造を示す。

【００６６】

直径又は断面形状が設定されている等の特定の特性を有する孔は、これらの孔が、孔のような他のものと交差することがなければ、１次元的と称される。孔が、孔のような他のものと、与えられた平面内でのみ交差する場合、このような特性を有する孔は、２（結晶学）次元で交差するといわれる。孔が、同一の平面及び他の平面に位置する他の孔のようなもの（孔状物）と、交差する場合、このような孔状物は、３次元で交差するといわれ、すなわち「３次元的」といわれる。ＳＣＲ工程とアンモニアの酸素による酸化の両方のために、表面汚染に対して強い耐性を有し、及び良好な活性を有し、そして高温、熱水条件及びサルフェート毒に曝された場合であっても良好な活性を維持するゼオライトは、孔径が少なくとも約７オングストロームの孔を有し、そして３次元で交差するゼオライトであることがわかった。本発明の実施の形態は、特定の理論と結びつくことはないが、３次元における、孔径が少なくとも約７オングストロームの孔が、ゼオライト構造内におけるサルフェート分子に良好な移動性（流動性：mobility）を与え、これにより、サルフェート分子を触媒から除去し、反応物質NO_XとNH_3分子及び反応物質NH_3とO_2分子のための有用な吸着体の箇所から大量に除去できるようになると信じられている。前述の基準に適合する如何なるゼオライトも本発明に使用するのに適切であり；この基準に適合する特定のゼオライトは、ＵＳＹ，Ｂｅｔａ及びＺＳＭ－２０である。他のゼオライトが上述した基準を満たしても良い。

【００６７】

NO_X還元触媒は、希薄NO_X触媒（リーンNO_X触媒）を含んでも良い。希薄NO_X触媒は、一般的には、低温NO_X触媒又は高温NO_X触媒の何れにも分類される。低温希薄ＮＯ

$_X$触媒は、白金ベース（Ｐｔ－ベース）であり、そして活性なゼオライトを有している必要はないが、しかし、Ｐｔ／ゼオライト触媒は、（副生成物としての）N_2Oの形成に対して、（他の触媒、例えばＰｔ／アルミナ触媒よりも、）良好な選択性を有していると考えられる。通常、低温希薄NO_X触媒は、触媒的に活性な範囲を約１８０℃～３５０℃の範囲（約２５０℃で効果が最大になる）に有している。高温希薄NO_X触媒は、卑金属／ゼオライト組成、例えばＣｕ／ＺＳＭ－５を有している。高温NO_X触媒は、約３００～３５０℃の低温範囲を有しており、最も高い効率が４００℃付近で得られる。本発明の異なる実施の形態では、低温又は高温希薄NO_X触媒のいずれもが、ＨＣ還元剤と一緒に使用される。

【００６８】

NO_X還元触媒は、希薄NO_Xトラップを含んでいても良い。希薄NO_Xトラップは、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ　Ｎｏ．５，８７５，０５７及び６，４７１，９２４に開示されており、これらの文献は、この記載により、その全てがここに導入される。通常、希薄NO_X触媒トラップは、（選択した期間、例えば、ガス状流の温度が、触媒による希薄NO_X低減に不適切な場合、NO_Xをトラップメンバー上に吸着する）NO_X吸着剤と酸化触媒との組合せを含む。他の期間、例えば、処理されるガス状流の温度が、触媒による希薄NO_X低減に適切な場合、トラップ上の燃焼性成分が酸化され、トラップメンバーからNO_Xが熱的に脱着される。希薄NO_Xトラップは、通常、触媒金属成分、例えば、１種以上の白金族金属及び／又は卑金属触媒金属成分、例えば、１種以上の銅、コバルト、バナジウム、鉄、マンガン等の酸化物を含む。

【００６９】

NO_X還元触媒組成物は、耐火金属性又はセラミック（例えば、コージライト）材料で形成されたハニカム流通モノリス基材に被覆することができる。この代わりに、この技術分野では公知の金属性又はセラミックフォーム基材に、酸化触媒を形成しても良い。

【００７０】

これらの酸化触媒は、これらが被覆された基材（例えば、連続気泡セラミックフォーム）により、及び／又はその固有の酸化触媒活性のために、所定のレベルで粒子状物質を除去する。

【００７１】

本発明の一つ以上の実施の形態では、還元剤付与システムが、NO_X還元触媒の上流側及び粒子状物質の下流側に設けられ、排気システム内にNO_X還元剤を導入する。Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．４，９６３，３３２に開示されているように、触媒的変換器(catalytic converter)の上流側及び下流側のNO_Xを検知することができ、そして、上流側と下流側の信号により、パルス状に付与した値(pulsed dosing value)を制御することができる。この代わりの形態について、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．５，５２２，２１８に開示されたシステムでは、排気温度とエンジン条件、例えば、エンジンｒｐｍ、トランスミッションギア、及びエンジン速度の状態(map)から、還元剤導入器のパルス幅が制御される。Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．６，４１５，６０２に記載された還元剤パルス計量導入システムについて参照しても良く、この文献はこれにより、ここに導入される。

【００７２】

図４に示した実施の形態では、（乗り物に設けられる）水性ウレア容器２２は、ウレア／水の溶液を貯蔵しており、フィルターと圧力調整器を含むポンプ２１によってくみ上げられて、ウレアインジェクター１６に導入される。ウレアインジェクター１６は、ライン１９の圧力調整された空気を受け入れる混合チャンバーである。アトマイズ化（霧化）したウレア／水／空気溶液が得られ、この溶液は、ノズル２３を介して排気パイプ２４（排気パイプ２４は、粒子フィルター１１の下流側及びNO_X還元触媒１２の上流側に位置する）にパルス状に投入される。ここで、NO_X還元触媒１２は、任意のものであって良いNH_3破壊触媒１３の上流側に位置している。

【００７３】

本発明は、図４に示した水性ウレア計量導入装置に限られるものではない。ガス状窒素

ベースの試薬も使用され得るものと考えられる。例えば、ウレア又はシアヌル酸小球インジェクターは、ウレアの固体ペレットを排気ガスで加熱されたチャンバーに計量導入し、固体還元剤をガス化（昇華温度範囲は、約３００～４００℃）することができる。シアヌル酸はイソシアン酸（ＨＮＣＯ）にガス化し、そしてウレアはアンモニアとＨＮＣＯにガス化する。何れの還元剤を使用しても、加水分解触媒をチャンバー内に設けることができ、そして、チャンバーに計量導入された排気ガスの後流(slip stream)が、ＨＮＣＯを加水分解（温度が、約１５０～３５０℃）してアンモニアを生成する（排気ガスは、充分な水蒸気を含んでいる）。

【００７４】

ウレアとシアヌル酸に加え、本発明の制御システムに使用するのに特に適切な、他の窒素ベースの還元試薬又は還元剤は、アンメライド(ammelide)、アンメリン、アンモニウムシアネート、ビウレット、シアヌル酸、アンモニウムカルバメート、メラミン、トリシアノウレア、及びこれらの任意の混合物を含む。しかしながら、本発明は、より広い意味で、窒素ベースの還元剤に限られるものではない。本発明は、炭化水素、例えば、アルコール、エーテル、有機－ニトロ化合物及びこれらに類似するもの（例えば、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル等）を含む留出燃料、及びグアニジン、メチルアミンカーボネート、ヘキサメチルアミン等を含む種々のアミンとその塩（特にそのカーボネート）を含む如何なる還元剤をも含むことができる。

【００７５】

NH_3破壊触媒組成物

一つ以上の実施の形態では、NH_3破壊触媒は、耐火無機酸化物担体に分散された白金族成分で構成されている。NH_3破壊触媒が、モノリス担体に堆積された場合、白金族金属成分は、代表例では、０．１～４０ｇ／ｆｔ^{3}及び好ましくは、０．５～１０ｇ／ｆｔ^{3}で存在する。これらの濃度で、白金族金属成分は、アンモニアを酸化してN_2を形成するのに効果的であるが、アンモニアのNO_Xへの酸化を発生させる傾向は少ない。上述のように、組成物中の白金の濃度がより高いと、過剰のアンモニアをNO_Xに変換する傾向があるが、N_2に変換する傾向は少ない。更に白金族成分のより低いレベルが、大気に排出される粒子状物質の塊状化に寄与するサルフェートの形成を最小限にするために望まれる。

【００７６】

適切な白金族金属成分は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウム成分を含む。白金が特に適切である。NH_3破壊触媒として白金が使用される本発明の実施の形態では、白金成分は、サルフェート化して、白金成分の触媒活性を更に適度にし（和らげ）、そしてNO_X形成を制御する。サルフェート化（sulfation）は、組成物を硫酸で処理することによって行なうことができ、又この代わりに、最終的に被覆された組成物を排気流（該排気流は、硫黄成分を高いレベル（例えば、＞３５０ｐｐｍ）で含む燃料を使用する内燃エンジンから由来する）に配置することによって行うことができる。

【００７７】

一例としてのNH_3破壊触媒材料は、バルクセリア(bulk ceria)及び活性化アルミナの一方又は双方に分散された白金で構成されている。このような組成（構成）は、Ｕ．Ｓ．Ｐａｔ．Ｎｏ．５，４６２，９０７に記載されているものに類似するものである。この文献は、この記載により、ここに導入される。触媒材料は、セリアとアルミナ粒子の水性スラリーの状態で製造することができ、粒子は、水分散性又は水溶性白金前駆体で含浸される。次にスラリーを、担体に施し、乾燥及びか焼して、その上に触媒材料被覆物(ワッシュコート)を形成することができる。代表例では、セリアとアルミナ粒子を水と酸化剤(acidifier)、例えば、酢酸、硝酸、又は硫酸と混合し、そしてボールミル処理して所望の粒子サイズに形成される。この代わりに、担体の上に被覆する前に、スラリーを乾燥し、そして「か焼」することもできる。

【００７８】

白金触媒金属成分は、セリア粒子に導入するか、又はセリアとアルミナ粒子に導入する

ことが好ましい。セリアーアルミナは、触媒として作用するだけではなく、白金触媒金属成分の担体としても作用する。白金前駆体とのこのような結合は、セリアーアルミナ触媒材料を、ワッシュコートとして適切な担体に被覆した後に行うこともでき、この結合は、被覆した担体を、適切な白金前駆動体の溶液に含浸させ、次に乾燥とか焼をすることによって行うことができる。しかしながら、担体にセリアーアルミナ触媒材料の被覆物を担体に施す前に、セリア粒子又はセリアとアルミナの両粒子を、適切な白金前駆動体に含浸することが好ましい。何れの場合であっても、白金金属は、例えば溶解性白金化合物の溶液としてセリアーアルミナ触媒材料に加えられ、この溶液は、セリア及びアルミナ粒子（又は担体上のセリアーアルミナ被覆）に含浸し、そして次に乾燥を行って良く、白金がその上に固定される。固定は、か焼によって行うことができ、又、硫化水素で処理することによって行うことができ、又は（金属を溶液の状態にする）他の公知の方法で行うことができる。

【００７９】

通常、セリアと活性化アルミナ粒子のスラリーは、白金溶液と一緒に、担体基材の上に堆積（沈澱）され、そして乾燥され、及びか焼されて触媒材料が担体に付着（接着）し、そして、白金成分が元素金属又はその酸化物に戻る。上述した工程で使用するのに適切な白金前駆体は、この技術分野では公知の、カリウム白金クロリド、アンモニウム白金チオシアネート、アミンー可溶化白金ホドロキシド及びクロロ白金酸を含む。か焼の間、又は少なくとも触媒の使用の初期フェース（initial phase）の間、このような化合物は、存在する場合には、活性元素白金金属又はその酸化物（オキシド）に変換される。

【００８０】

触媒材料が、薄い被覆物として（上述したような）適切な担体に施される場合、成分の割合は、通常、触媒の総単位体積当たりの材料の質量として表される。この理由は、この手段は、異なるセル密度、壁厚さ、ガス流通路等の存在に適合するからである。比較的豊富な成分、例えばセリアーアルミナ触媒材料の量を現すのには、立方インチ当たりのグラム（ｇ／ｉｎ^3）が使用され、そして僅かにしか使用されない成分、例えば白金金属の量を表すのには、立方フィート当たりのグラム（ｇ／ｆｔ^3）が使用される。代表的なディーゼル排気用途のために、セリアーアルミナ触媒材料は、通常、約０．２５～約４．０ｇ／ｉｎ^3、好ましくは約０．２５～約３．０ｇ／ｉｎ^{3}の被覆担体基材、及び約０．１～１０ｇ／ｆｔ^{3}の白金を含んでも良い。

【００８１】

通常、他の成分、例えば、アルミナ用の通常の熱安定剤、例えば、希土類金属オキシド、例えばセリアも触媒組成物に加えて良い。触媒的な効果が低い、低表面積への相変換を防止する、高表面積セリアとアルミナの熱安定剤は、この技術分野では公知である。このような熱安定剤は、バルクセリア又はバルク活性化アルミナに導入しても良い。この熱安定剤の導入は、セリア（又はアルミナ）粒子を、例えば安定剤金属の可溶性化合物の溶液（例えば、バルクセリアを安定化させる場合には、硝酸アルミニウム溶液）で含浸することによって行っても良い。このような含浸の後、次に乾燥とか焼を行い、含浸された硝酸アルミニウムがアルミナに変換される。

【００８２】

更に、触媒成分は、他の成分、例えば他の卑金属促進剤またはこれに類似するものを含んでも良い。しかしながら、一実施の形態では、本発明の触媒組成物は、原則的に、高表面積セリア及び高表面積アルミナだけで構成されて良く、この場合、これらは１．５：１～１：１．５で存在し、熱安定剤成分を使用しても使用しなくても良く、そして白金が０．１～１０ｇ／ｆｔ^{3}であることが好ましい。

【００８３】

実施例

以下に実施例を使用して本発明を説明するが、実施例は、本発明を限定するものではない。

【００８４】

実施例１　領域被覆（領域的に被覆すること）された触媒化粒子フィルターサンプルの製造

本発明に合致する領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）を以下のように製造した。

【００８５】

コージライト壁流フィルター基材（Ｃｏｒｎｉｎｇ　ＣＯ）で、断面が円形で、直径が１０．５”、長さＸが１２．０”であり、そしてセルスペーシングが２００ｃｐｓｉで、フィルター壁厚さが０．０１２”のものを使用した。

【００８６】

この基材の被覆は、以下のもので構成されている。

【００８７】

ａ．基材全体に施された、乾燥後はＤＧ＝０．２５ｇ／ｉｎ^{3}である、僅かに水溶性(fugitive water soluble)の、任意のものである第１の被覆物、Ｒｈｏｐｌｅｘ　Ｐ－３７６（Ｒｏｈｍ&Ｈａａｓ）。このポリマー被覆の目的は、コージライトフィルター孔中の孔の最小部を満たし、そしてフィルター基材の壁部における、次の触媒被覆の分散を良好にすることにある。

【００８８】

ｂ．壁流フィルター基材の全長にわたって施された第１の触媒被覆物。この被覆物は、ランタン安定化アルミナ、ＧＡ－２００Ｌ（Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ）、（４％La_2O_3を含む）及びアルミナ、ＳＢａ－１５０（Ｓａｓｏｌ　Ｎｏｒｔｈ　Ａｍｅｒｉｃａ）の５０：５０混合物に含浸された白金及びパラジウムから構成されている。白金が、最初にモノエタノールアミン安定化Ｐｔ（ＩＶ）ヒドロキシドの水溶液として、アルミナの混合物に含浸され、そして次にパラジウムが、硝酸Ｐｄ（ＩＩ）の水溶液として含浸される。得られた（ＰｔのＰｄに対する割合が、１０：１である）ＰＧＭ含浸アルミナ混合物を水中で粉砕し、粒子径分布を９０％が７ミクロン未満とし、次に得られたスラリーをｐＨ＝４に調整し、そして被覆用固体（にした）。第１の触媒被覆を一通過(one pass)で、壁流フィルター基材の全長に施し、ＤＧ＝０．２６ｇ／ｉｎ^{3}とし、及びＰｔ＋Ｐｄ合計が、積載が１０ｇ／ｆｔ^{3}で、ＰｔのＰｄに対する割合が１０：１であった。

【００８９】

ｃ．次に第２の領域触媒被覆(zone catalytic coat)を、壁流フィルター基材の入口端に、３”の長さ（深さ）に施した。この被覆は、ランタン安定化アルミナ、ＧＡ－２００Ｌ（Ｅｎｇｅｌｈａｒｄ）、（４％La_2O_3を含む）及びアルミナ、ＳＢａ－１５０（Ｓａｓｏｌ　Ｎｏｒｔｈ　Ａｍｅｒｉｃａ）の５０：５０混合物に含浸された白金及びパラジウムから構成されていた。白金が、最初にモノエタノールアミン安定化Ｐｔ（ＩＶ）ヒドロキシドの水溶液として、アルミナの混合物に含浸され、そして次にパラジウムが、硝酸Ｐｄ（ＩＩ）の水溶液として含浸された。得られた（ＰｔのＰｄに対する割合が、１０：１である）ＰＧＭ含浸アルミナ混合物を水中で粉砕し、粒子径分布を９０％が７ミクロン未満とし、次に得られたスラリーをｐＨ＝４に調整し、そして被覆用固体（にした）。この第２の領域触媒被覆物を一通過(one pass)で、壁流フィルター基材の入口３”に施し、領域内でＤＧ＝０．５３ｇ／ｉｎ^{3}とし、及びＰｔ＋Ｐｄ合計が積載が６０ｇ／ｆｔ^{3}で、ＰｔのＰｄに対する割合が１０：１であった。

【００９０】

これにより、全体の合計Ｐｔ＋Ｐｄ積載レベルが２５．０ｇ／ｆｔ^{3}で、全体のＰｔに対するＰｄの割合が、１０：１である領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）が得られた。

【００９１】

実施例２－燃料点火超過領域化ＣＳＦ（Fuel Light-Off Over Zoned CSF）

領域化ＣＳＦの積極的再生機能を実証するために、エンジンテストセル内で燃料点火テストを行った。このテストは、エンジンテストセルにターボチャージした７．６リットル、２２５ＨＰディーゼルエンジンを導入し、そして動力計に連結して行った。

【００９２】

点火テストのために、領域化触媒(zoned catalyst)煤フィルターをエンジンの排気ライ

ンについて、エンジンのターボチャージャーの１０ｆｔ下流に設けた。排気ラインは、燃料インジェクターを備え、これを通して補足燃料を排気流中に導入可能であった。この燃料インジェクターは、ガソリンエンジンに使用される標準タイプで、そしてこれは、エンジンのターボチャージャー下流側直下に設けられた。ディーゼル燃料インジェクター及び領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）の間に、インラインミキサーが設けられた。このインラインミキサーは、アトマイズ化した状態の導入燃料と排気流との混合を補助するためのものである。エンジン運転と排気中に導入した補足燃料のために、超低硫黄ディーゼル燃料（＜１５ｐｐｍ　Ｓ）を使用して、全てのテストを行った。

【００９３】

テストのために、エンジンは、１５７０ｒｐｍの速度で、及び７４５Ｎｍのトルクで運転され、これにより、領域化触媒煤フィルター（ＣＳＦ）の入口での排気温度が、（ＣＳＦの表面の上流側直下（ちょうど上流側）に設けられた熱電対によって測定して、）３００℃で、合計排気流が７４０ｓｔｄ．m^3／ｈｒであった。ＣＳＦ出口表面の下流側直下（ちょうど下流側）にも熱電対を設け、その箇所での排気温度を測定した。

【００９４】

比較的清浄な、煤のない領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）から出発して、システムを温度について平衡化(equilibrate)及び安定化させた。これに続いて（実施時間約１２２分）、上述した燃料インジェクターを使用して、ディーゼル燃料を種々のレベルで、排気中に導入し、そして、ＣＳＦの入口と出口で、排気温度を監視した。結果を図５に示す。最初は、ＣＳＦ入口及びＣＳＦ出口温度は同一（３００℃）であったが、しかし、上流側排気流に導入する燃料の量が増加するに従い、ＣＳＦ出口温度が上昇した。

【００９５】

ディーゼル燃料が１．２ｇ／ｓｅｃで排気中に導入された１区分（約１３０～１３５分の実施時間）では、ＣＳＦ出口排気ガス温度は、５４５℃で、この温度は、入口排気ガス温度よりも２４５℃上昇したものであった。この排気温度は、積極的再生条件下で、フィルター内で煤燃焼を発生させるのに十分な範囲であった。この区分の間での排気ガス合計炭化水素含有量の測定値は、ＣＳＦ入口箇所で約１３，０００ｐｐｍＣ１であったが、ＣＳＦ出口箇所ではわずか約２．７ｐｐｍＣ１であり、ＣＳＦ内で、導入された補足ディーゼル燃料が、実質的に完全に燃焼していることがわかる。

【００９６】

図６は、点火テストについて、入口と出口の排気温度データの関係を、ディーゼル燃料の（領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）の上流の排気中への）導入速度の関数として示している。この図は、燃料の導入量が増加するに従い、ＣＳＦ出口排気温度が規則的に上昇し、そして、１．５ｇ／ｓｅｃの導入速度で、６００℃の温度が達成可能であったことを示している。ある導入速度レベルでは、排気温度データは、バー（棒状）又は範囲として示されているが、これは、ある導入速度から次のより高い導入速度に変化する際の、温度－時間加熱応答を反映している。

【００９７】

上記のように測定した実施例２でのテスト（あるエンジン速度と負荷条件下での、導入された燃料の点火の、排気ガス温度への影響）。６００℃の高いＣＳＦ出口排気温度が達成された。この温度は、積極的再生のために、ＣＳＦ内で煤の（適度に）迅速な燃焼を達成するのに良好な範囲である。

【００９８】

実施例３のテストは、調査を広げ、領域化触媒化フィルター内の温度の測定を含めた。これらの測定は、ＣＳＦ内での軸方向及び径方向の温度分布の両方の特性化を可能とし、導入された燃料の点火がどのように展開するかということと、その均一性を明確にした。更に、積極的再生の間、ＣＳＦ内の温度は、煤燃焼が発生した同一の領域内での局所温度の代表であった。

【００９９】

更に、実施例３のテストは、異なる排気流を生成する異なるエンジン速度で行われ、更

にこれらの速度では、異なるトルクが使用され、実施例２の実施内容の温度よりも低い入口排気温度を形成した。

【０１００】

これらのテストのために、領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）に、内部熱電対が設けられ、内部フィルター温度を測定したことを除いては、実施例２で使用したものと同一のエンジンとテストセットアップ（テスト構成）を使用した。図７に示した配置で、１０個の熱電対をフィルターに導入した。この形態は、フィルターの中心線下に５個の熱電対を有し、フィルター本体の中央の温度を測定した。これらの熱電気対は、入口面から１”（ＴＣ１）に、入口面から３”及び入口領域の後部（ＴＣ２）に、入口面から６”及びフィルター軸方向中心点（ＴＣ３）に、入口面から９”（ＴＣ４）に、及び入口面から１１”（ＴＣ５）に、配置された。更に、５個の熱電対が、領域化触媒化煤フィルターの外部端から径方向１”に位置する線（ライン）に導入され。これらは、フィルターの入口面から１”（ＴＣ１１）、３”（ＴＣ１２）、６”（ＴＣ１３）、９”（ＴＣ１４）及び１１”（ＴＣ１５）の箇所に対応する位置に配置された。

【０１０１】

ＣＳＦの入口及び出口面の近傍の排気ガス温度を測定するために実施例２で使用した熱電対を、このテストで排気ガス温度測定のために配置した。

【０１０２】

テストは、３種の特徴的エンジン速度、Ａ速度＝１５８０ｒｐｍ、Ｂ速度＝１９４０ｒｐｍ、Ｃ速度＝２６８０ｒｐｍで、導入した燃料を使用しての点火テストを実施することによって構成された。導入した燃料の速度は、各速度条件に一定に維持され、そしてエンジントルクを変化させ、異なる入口排気ガス温度を３５０℃～２５０℃の範囲で発生させた。安定化した温度を、入口及び出口排気ガス及びＣＳＦに設けられた内部熱電対について記録した。

【０１０３】

Ａ速度テストの結果を以下の表Ｉに示す。

【０１０４】

【表１】

表Ｉ、燃料点火のためのＡ速度データ

A 速度 = 1580 rpm
燃料導入速度 = 1.66g/sec

テスト箇所	1	2	3	4
排気流 (std. m3/hr)	739	720	700	682
領域化ＣＳＦ入口ガス温度（℃）	305	285	268	256
領域化ＣＳＦ出口ガス温度（℃）	658	629	604	607
フィルター内部温度				
TC1 中心線 1" 温度（℃）	498	454	433	419
TC2 中心線 3" 温度（℃）	537	499	470	465
TC3 中心線 6" 温度（℃）	599	565	533	532
TC4 中心線 9" 温度（℃）	663	634	604	608
TC5 中心線 11" 温度（℃）	700	669	635	641
TC11 端部 1" 温度（℃）	489	446	408	351
TC12 端部 3" 温度（℃）	528	488	465	455
TC13 端部 6" 温度（℃）	598	565	533	531
TC14 端部 9" 温度（℃）	653	615	589	592
TC15 端部 11" 温度（℃）	700	669	635	641

【０１０５】
ディーゼル燃料導入速度が１．６６ｇ／ｓｅｃ及び入口排気温度が、３０５℃～２５６℃の範囲、及び排気流が、７３９～６８２ｓｔｄ．ｍ^3／ｈｒで、ＣＳＦ出口排気温度について、６５８℃～６０７℃の範囲（この温度は、フィルター内の適度に迅速な煤燃焼にとって、良好な範囲である）が達成可能であった。
【０１０６】
更に、（フィルターから煤を、適当な迅速さで燃焼させるのに十分な温度である）高内部温度＞５００℃を、フィルター内でフィルターの長さにわたって達成することができる。
【０１０７】
フィルターの中心線下及びフィルターの外部端から１”の内部温度は、点火テストの間、フィルター内で、温度の良好な均一性を示した。フィルターの入口表面から１”で測定した内部温度は、入口表面から更に内側で測定した温度よりも低い値であった。しかし、導入された燃料の点火は、この領域から開始されたということで、このことが理解される。更に、ＣＳＦの入口表面から１”の内部温度は、入口排気ガス温度よりも１６３℃～１９３℃高いものであった。
【０１０８】
Ａ速度テスト箇所１のための排気ガス及び内部基材温度（入口ガス温度３０５℃）を図８に、グラフ的に示す。ＣＳＦの長さにおいて、実質的に、温度＞５００℃で、直線的に内部基材温度が上昇し、ＣＳＦの大半の長さ部分で、積極的再生のために、フィルター内での適当に迅速な煤の燃焼を容易にしていることがわかる。更に、フィルターの中心線（の内部温度）とフィルターの外部端から１”のＣＳＦ内部温度は、ほとんど同一であり、点火と活性燃料燃焼が均一なことがわかる。
【０１０９】
Ｂ速度テストの結果を以下の表ＩＩに示す。
【０１１０】
【表２】

表ＩＩ、燃料点火のためのＢ速度データ

B 速度 = 1940 rpm
燃料導入速度 = 2.25g/sec

テスト箇所	1	2	3	4
排気流 (std. m3/hr)	979	968	935	928
領域化ＣＳＦ入口ガス温度（℃）	294	281	271	261
領域化ＣＳＦ出口ガス温度（℃）	646	652	657	656
フィルター内部温度				
TC1 中心線 1" 温度（℃）	463	458	447	431
TC2 中心線 3" 温度（℃）	498	497	489	482
TC3 中心線 6" 温度（℃）	551	560	556	556
TC4 中心線 9" 温度（℃）	631	645	645	638
TC5 中心線 11" 温度（℃）	679	696	698	698
TC11 端部 1" 温度（℃）	447	423	375	326
TC12 端部 3" 温度（℃）	491	490	480	467
TC13 端部 6" 温度（℃）	550	557	549	543
TC14 端部 9" 温度（℃）	610	621	621	616
TC15 端部 11" 温度（℃）	673	691	691	691

【０１１１】

これらの結果は近似しているが、しかし、より多い排気体積流の条件のため、及び従ってＡ速度テストのためよりも短い接触時間のためのものである。５００℃～約７００℃の範囲のＣＳＦ出口排気ガス温度及び内部フィルター温度が達成されるべきであり、この温度範囲は、これら積極的な再生条件下で、フィルターから煤を、適当な迅速さで燃焼させる。

【０１１２】

Ｃ速度テストの結果を以下の表ＩＩＩに示す。

【０１１３】

【表３】

表ＩＩＩ、燃料点火のためのＣ速度データ

C速度 = 2680 rpm
燃料導入速度 = 1.80g/sec

テスト箇所	1	2	3	4	5	6	7
排気流 (std. m3/hr)	969	917	874	830	770	723	713
領域化CSF入口ガス温度（℃）	351	330	317	301	281	262	251
領域化CSF出口ガス温度（℃）	645	650	651	651	659	668	678
フィルター内部温度							
TC1 中心線 1" 温度（℃）	515	503	499	492	479	460	448
TC2 中心線 3" 温度（℃）	546	535	531	527	524	505	511
TC3 中心線 6" 温度（℃）	590	584	582	581	585	586	587
TC4 中心線 9" 温度（℃）	649	650	651	653	665	670	685
TC5 中心線 11" 温度（℃）	679	685	686	689	702	712	730
TC11 端部 1" 温度（℃）	513	503	498	491	478	457	446
TC12 端部 3" 温度（℃）	540	532	527	525	519	504	503
TC13 端部 6" 温度（℃）	587	582	579	578	584	586	587
TC14 端部 9" 温度（℃）	634	633	633	634	648	653	665
TC15 端部 11" 温度（℃）	673	678	682	682	697	712	730

【０１１４】

これらのテストの結果は類似しており、そして導入した燃料の良好な点火を示した。この良好な点火は、十分に高いＣＳＦ出口ガス温度と内部フィルター温度とを与え、積極的な再生下に、適当に迅速な煤の燃焼を与えるものである。

【０１１５】

実施例４　ディーゼル粒子（煤）蓄積の、（下流側ＳＣＲのための）領域化ＣＳＦ出口NO_2／NO_X割合への影響

NO_X還元触媒機能（例えばＳＣＲ）の上流側に設けられた、排気中の領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）は、煤を除去し、そして排気からの炭化水素を変換する機能を有する。ここで、上記炭化水素は、NO_X還元反応のためのＳＣＲ触媒上の触媒個所に干渉するものである。更に、ＣＳＦは、エンジン出口のＮＯをNO_2に酸化可能であり、このことは、上述したいわゆる「迅速な」ＳＣＲ反応を促進するのに有利である。この反応では、最良の結果を得るために、ＮＯのNO_2に対する割合が、１：１であるか、又はNO_2の合計NO_Xに対する割合が０．５０であることを必要とする。従って、その出口NO_2／NO_X割合について、領域化ＣＳＦの性能を評価することが重要であった。更に、ＣＳＦ内で生成したNO_2は、ＣＳＦ内で煤と反応することができ、そしてＣＳＦ出口NO_2／NO_X割合を、フィルター内の煤の蓄積と共に測定することが重要であった。

【０１１６】

このことは、上記実施例１－３からのものと同じ領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）を使用して行われた。領域化ＣＳＦは、上述のように積極的に再生され、そして次に空気中６００℃で、ファーネス（炉）内で残留する煤を燃焼除去し、「清浄：クリーン」なフ

ィルターを得、そして「清浄」な風袋フィルター質量を得る。「清浄」なＣＳＦが、６．６リットル３３０ＨＰエンジンの排気流中に設けられ、そしてＣＳＦの下流側に、サンプリング箇所を有するＦＴＩＲが設けられ、排気流中のNO_X及びNO_2レベルを測定する。エンジンは、３２００ｒｐｍの速度及び１２５Ｎｍのトルクで３時間作動し、そして排気中ＣＳＦ温度が約２６０℃で、そしてエンジン出口粒子放出レベルは、領域化ＣＳＦ内で６．１ｇ／リットルの粒子（煤）の蓄積が発生すものであった。図９に示すように、ＦＴＩＲで測定したＣＳＦ出口の合計NO_X及びNO_2レベルは、実行の開始時（「清浄」なＣＳＦ）から実行の終了時（煤を積載したＣＳＦ）までほとんど変化がなかった。更に、実行中のNO_2／NO_X割合は、開始時に０．５２及び終了時に０．４４で、この値は、下流側の「迅速な」ＳＣＲ反応にとって、望ましい割合の範囲であり、そしてフィルター内の煤の蓄積が、ＣＳＦ出口NO_2／NO_X割合にほとんど影響を与えないことを示している。フィルター壁内に堆積した領域化ＣＳＦ内、及び従って、フィルター内に蓄積した煤ケーキの下流側に触媒被覆を設けたことの結果であると考えられる。

【０１１７】

実施例５　フィルター内に煤を積載した領域化触媒化煤フィルターの積極的再生

実施例１－４でテストするために使用した、同一の領域化触媒化煤フィルター（ＣＳＦ）に、３２００ｒｐｍの速度及び１２５Ｎｍのトルクでの、６．６リットル３３０ＨＰエンジン上で、煤を積載した。煤を積載したフィルター（２．８ｇ／リットル煤）を、実施例２－３で使用した７．６リットル２２５ＨＰエンジンの排気ラインに配置した。該排気ラインを、積極的再生のために使用した、同一の補足ディーゼル燃料インジェクターを備えていた。エンジンは、１５６６ｒｐｍの速度及び６８０Ｎｍのトルクに調整されており、３０３℃のＣＳＦ入口排気ガス温度、７０５ｓｔｄ．m^3／ｈｒの排気流を形成した。これらの条件下で、フィルターの圧力損失（デルタＰ）が安定化すると、８．５７ＫＰａとして測定された。排気中への補足ディーゼル燃料の導入（１．６２ｇ／ｓｅｃ）が確立され、積極的再生を開始した。該積極的再生は、約２５分間続いた。この積極低再生の結果を図１０に示した。ＣＳＦ出口排気ガス温度が、補足燃料導入によって、（煤の積極的燃焼にとって適切である）６５６℃のレベルにまで上昇したことがわかる。デルタＰのレベルも排気温度の上昇と共に上昇したが、しかし実行時間の約２分後、約１１．５ＫＰａのピークに達し、この後、デルタＰは減少し、そして実行(run)の終了時には、出口排気温度が６５６℃で、約９．３ＫＰａであり、ピークデルタＰから２．２ＫＰａ減少していた。次に、補足燃料導入を終了させ、そしてＣＳＦ出口排気ガス温度は、排気ガス温度（３０３℃）中のＣＳＦと同じレベルに戻った。この時点でのフィルターのデルタＰのレベルは、５．８７ＫＰａとして測定され、積極的活性の前のレベルに対して２．７０ＫＰａ減少していた。積極的再生の後にフィルターを計量すると、フィルター内の煤のレベルは、６０％低減していた。このことは、最適化された工程又はテストであるとは考えられないが、しかし、これは、（フィルターデルタＰと煤の積載について）領域化触媒化フィルター（ＣＳＦ）を使用した積極的再生を明確に実証している。

【０１１８】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、基本的な範囲内で、他の及び更なる実施の形態も考えられ得る。そして本発明の範囲は、請求項によって決定されるものである。

【０１１９】

（関連する出願の相互参照）

なお、本願は、Ｕ．Ｓ．暫定特許出願Ｓｅｒ．Ｎｏ．６０／８６８，２８９（出願日、２００６年１２月０１日）の優先権（利益）、及びＵ．Ｓ．特許出願Ｓｅｒ．Ｎｏ．１１／９４７，３２４（出願日、２００７年１１月２９日）の優先権を主張する。この記載により、上記文献は、全てここに導入される。

【符号の説明】

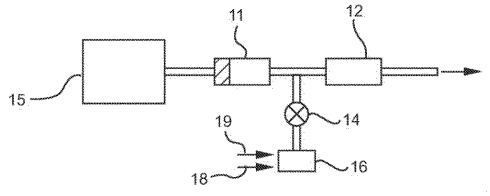
【０１２０】

１１　粒子フィルター

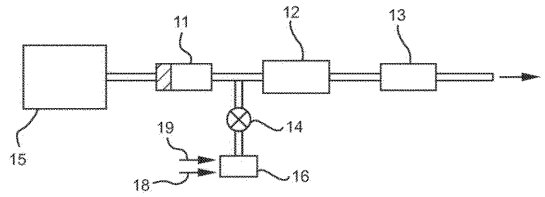
１２　NO_X還元触媒

１３　スリップ酸化触媒
１４　バルブ
１５　エンジン
１６　混合ステーション
１８　ライン（矢印）
１９　ライン（矢印）
２１　ポンプ
２２　水性ウレア容器
２３　ノズル
２４　排気パイプ
３０　壁流フィルター基材
５３　内壁
５４　入口端
５６　出口端
５８　入口プラグ（入口栓）
６０　出口プラグ（出口栓）
６２　ガス流６２
６４　流路入口
６６　出口サイド

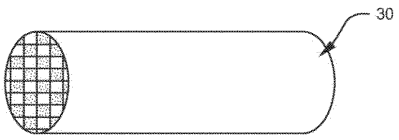
【図１Ａ】



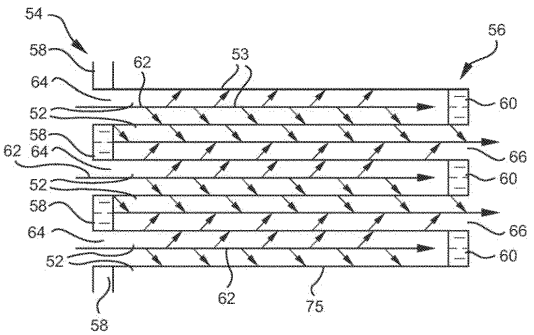
【図１Ｂ】



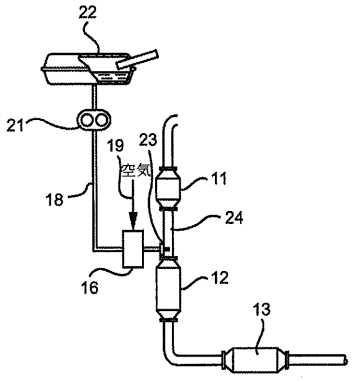
【図２】



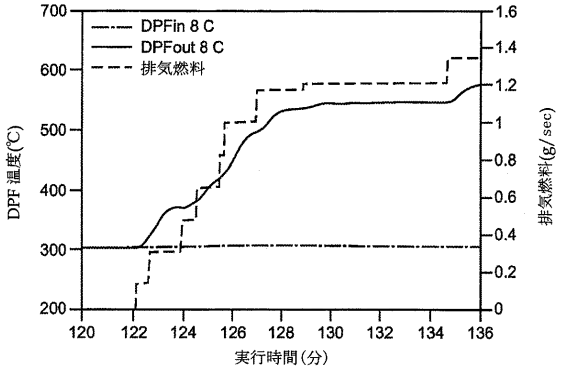
【図３】



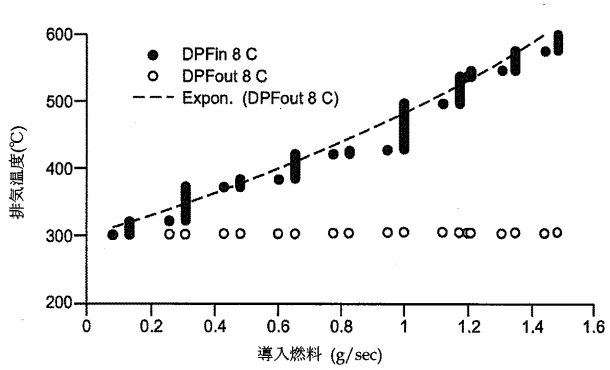
【図４】



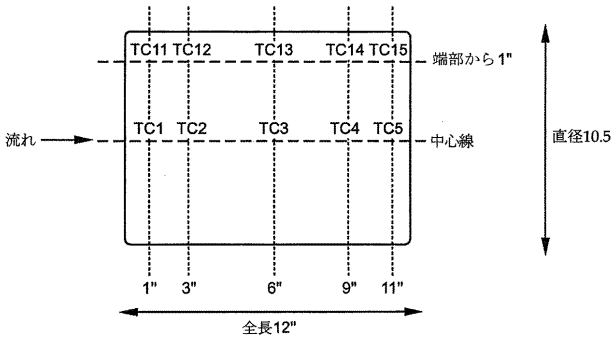
【図５】



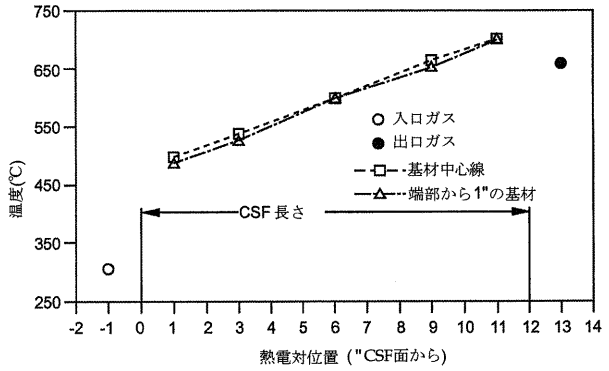
【図６】



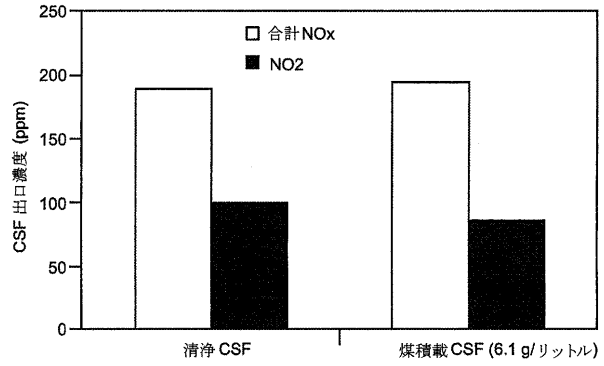
【図７】



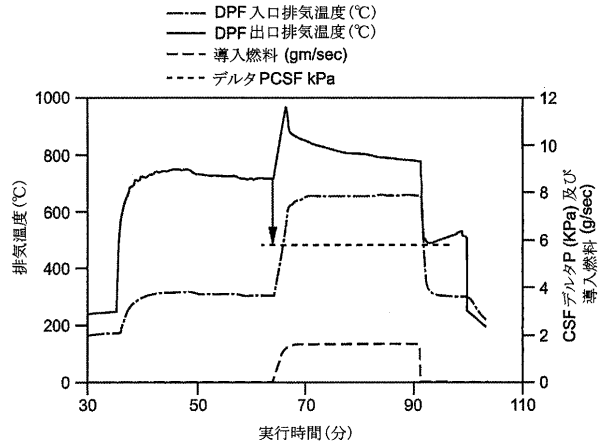
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
Ｂ０１Ｊ	***35/04***	***(2006.01)***	Ｆ０１Ｎ	3/022	Ｚ	
Ｂ０１Ｊ	***23/63***	***(2006.01)***	Ｆ０１Ｎ	3/28	３０１Ｄ	
			Ｂ０１Ｄ	53/94	２２２	
			Ｂ０１Ｄ	53/94	２２８	
			Ｂ０１Ｄ	53/94	２４１	
			Ｂ０１Ｄ	53/94	４００	
			Ｂ０１Ｊ	35/04	３０１Ｅ	
			Ｂ０１Ｊ	23/63	Ａ	

(72)発明者　トゥルースデイル，スティーブ
アメリカ合衆国、アラバマ州、３５７５８、マディソン、アシンズ　ブールバード、１０７
(72)発明者　バールカムプ，マリウス
アメリカ合衆国、ニュージャージー州、０８０１６、バーリントン、ジャクソンビル　ロード、６０５

Ｆターム(参考) 3G091 AA18 AB02 AB05 AB06 AB13 AB15 BA07 BA11 BA14 BA15 BA19 BA39 CA17 CA18 GB03W GB06W GB07W GB17X HA09 HA10 HA16
3G190 AA12 BA02 BA17 BA41 BA43 CA03 CA13 CB15 CB19 CB23 CB25 CB26 DA39
4D148 AA06 AA08 AA14 AB01 AB02 AC02 AC03 AC04 BA03X BA06Y BA07Y BA08Y BA11Y BA18X BA19Y BA23Y BA28Y BA30X BA31X BA33Y BA35Y BA36Y BA37Y BA41X BB02 BB14 BB16 CC32 CC47 CC61 DA01 DA03 DA06 DA10 DA20 EA04
4G169 AA03 AA11 BA01B BA13B BB02B BC42B BC72B BC75B CA03 CA07 CA08 CA13 CA18 CD05 DA06 EA19 EA27 EB12X EB15Y EB17X EB18Y EC28 EC29 EE09 FA06 FB07 FB14 FB19 FB23 FC08

【外国語明細書】

1

ZONE COATED FILTER, EMISSION TREATMENT SYSTEMS AND METHODS

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATION

[0001] This application claims the benefit of U.S. Provisional Patent Application Ser. No. 60/868,289, filed on December 1, 2006, and also claims the benefit of U.S. Patent Application Ser. No. 11/947,324 filed November 29, 2007, the disclosures of which are hereby incorporated by reference in their entirety.

FIELD OF THE INVENTION

[0002] Embodiments of the invention relate generally to diesel exhaust treatment filters, systems, and methods. More particularly, embodiments of the present invention pertain to diesel exhaust treatment systems and methods that include zone coated particulate filters having a zone coated with an oxidation catalyst.

BACKGROUND

[0003] Compression ignition diesel engines have great utility and advantage as vehicle power trains because of their inherent fuel economy and high torque at low speed. Diesel engines run at a high air to fuel (A/F) ratio under very fuel lean conditions. Because of this, they have very low emissions of gas phase hydrocarbons and carbon monoxide. However, diesel exhaust is characterized by relatively high emissions of nitrogen oxides (NO_x) and particulates. Diesel engine exhaust is a heterogeneous mixture which contains not only gaseous emissions such as carbon monoxide ("CO"), unburned hydrocarbons ("HC") and nitrogen oxides ("NO_x"), but also condensed phase materials (liquids and solids) which constitute the so-called particulates or particulate matter. Emissions treatment systems for diesel engines must treat all of the components of the exhaust to meet emissions standards set by various regulatory agencies throughout the world.

[0004] The total particulate matter emissions of diesel exhaust contain three main components. One component is the solid, dry, carbonaceous fraction or soot fraction. This dry carbonaceous fraction contributes to the visible soot emissions commonly associated with diesel exhaust. A second component of the particulate matter is the soluble organic fraction ("SOF"). The SOF can exist in diesel exhaust either as a vapor or as an aerosol (fine droplets of liquid condensate) depending on the temperature of the diesel exhaust. It is generally present as condensed liquids at the standard particulate collection temperature of 52° C in diluted exhaust, as prescribed by a standard measurement test, such as the U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure. These liquids arise from two sources: (1) lubricating oil swept from the cylinder walls of the engine each time the pistons go up and down; and (2) unburned or partially burned diesel fuel. The third component of the particulate matter is the so-called sulfate fraction, which is formed from small quantities of sulfur components present in the diesel fuel.

[0005] Catalyst compositions and substrates on which the compositions are disposed are typically provided in diesel engine exhaust systems to convert certain or all of these exhaust components to innocuous components. For instance, oxidation catalysts, which, in diesel engine systems may be referred to as diesel oxidation catalysts (DOCs), containing platinum group metals, base metals and combinations thereof, facilitate the treatment of diesel engine exhaust by promoting the conversion of both unburned hydrocarbons (HC) and carbon monoxide (CO) gaseous pollutants, and some proportion of the particulate matter through oxidation of these pollutants to carbon dioxide and water. Such catalysts have generally been disposed on various substrates (e.g., honeycomb flow through monolith substrates), which are placed in the exhaust of diesel

engines to treat the exhaust before it vents to the atmosphere. Certain oxidation catalysts also promote the oxidation of NO to NO_2.

[0006] In addition to the use of oxidation catalysts, diesel particulate filters are used to achieve high particulate matter reduction in diesel emissions treatment systems. Known filter structures that remove particulate matter from diesel exhaust include honeycomb wall flow filters, wound or packed fiber filters, open cell foams, sintered metal filters, etc. However, ceramic wall flow filters, described below, receive the most attention. These filters are capable of removing over 90% of the particulate material from diesel exhaust.

[0007] Typical ceramic wall flow filter substrates are composed of refractory materials such as cordierite or silicon-carbide. Wall flow substrates are particularly useful to filter particulate matter from diesel engine exhaust gases. A common construction is a multi-passage honeycomb structure having the ends of alternate passages on the inlet and outlet sides of the honeycomb structure plugged. This construction results in a checkerboard-type pattern on either end. Passages plugged on the inlet axial end are open on the outlet axial end. This permits the exhaust gas with the entrained particulate matter to enter the open inlet passages, flow through the porous internal walls and exit through the channels having open outlet axial ends. The particulate matter is thereby filtered on to the internal walls of the substrate. The gas pressure forces the exhaust gas through the porous structural walls into the channels closed at the upstream axial end and open at the downstream axial end. The accumulating particles will increase the back pressure from the filter on the engine. Thus, the accumulating particles have to be continuously or periodically burned out of the filter to maintain an acceptable back pressure.

[0008] Catalyst compositions deposited along the internal walls of the wall flow substrate assist in the regeneration of the filter substrates by promoting the combustion of the accumulated particulate matter. The combustion of the accumulated particulate matter restores acceptable back pressures within the exhaust system. Soot combustion can be passive (e.g., with catalyst on the wall flow filter and adequately high exhaust temperatures), though for many applications active soot combustion is also required (e.g., production of a high temperature exotherm in the exhaust up-stream of the filter). Both processes utilize an oxidant such as O_2 or NO_2 to combust the particulate matter.

[0009] Passive regeneration processes combust the particulate matter at temperatures within the normal operating range of the diesel exhaust system. Preferably, the oxidant used in the regeneration process is NO_2 since the soot fraction combusts at much lower temperatures than those needed when O_2 serves as the oxidant. While O_2 is readily available from the atmosphere, NO_2 can be generated through the use of upstream oxidation catalysts to oxidize NO in the exhaust stream. An example of a passive regeneration process is disclosed in United States Patent Nos. 6,753,294 and 7,097,817

[0010] Active regeneration processes are generally needed to clear out the accumulated particulate matter, and restore acceptable back pressures within the filter. The soot fraction of the particulate matter generally requires temperatures in excess of 500° C to burn under oxygen rich (lean) conditions, which are higher temperatures than those typically present in diesel exhaust. Active regeneration processes are normally initiated by altering the engine management to raise temperatures in front of the filter up to 500-630° C. Depending on driving mode, high exotherms can occur inside the filter when the cooling during regeneration is not sufficient

(low speed/low load or idle driving mode). Such exotherms may exceed 800° C or more within the filter. One common way that has been developed to accomplish active regeneration is the introduction of a combustible material (e.g., diesel fuel) into the exhaust and burning it across a flow-thru diesel oxidation catalyst (DOC) mounted up-stream of the filter. The exotherm from this auxiliary combustion provides the sensible heat (e.g. about 500-700° C) needed to burn soot from the filter in a short period of time (e.g. about 2-20 min.).

[0011] An example of a system is shown in United States patent no. 6,928,806. The DOC functions during active regeneration mode to light-off and burn fuel injected into the low temperature (e.g., about 250-300° C) exhaust (directly or via the engine) and thereby produce an exotherm to heat the exhaust entering the particulate filter to the temperatures required (about 500-650° C) to combust accumulated soot from the filter, thereby regenerating the filter to reduce the operating pressure drop across the filter associated with the soot accumulation.

[0012] High material costs associated with platinum group metal-containing compositions augment the need to slow or prevent the degradation of catalyst coatings due to active regeneration events. Catalyst coatings disposed on wall flow filters often contain platinum group metal components as active catalyst components to ensure acceptable conversions of the gaseous emissions (HC, CO) of the diesel exhaust to innocuous components (e.g., CO_2, H_2O). The loadings of such components are generally adjusted so that the catalyst substrate meets emissions regulations even after catalyst aging. Consequently, coating designs that maximize the efficiency and durability of platinum group metal usage along the substrate are desirable.

[0013] Certain conventional coating designs for wall flow substrates have a homogeneous distribution of catalyst coating

along the entire axial length of the internal walls. In such designs the platinum group metal concentrations are typically adjusted to meet the emissions requirements under the most stringent conditions. Most often such conditions refer to the catalyst's performance after the catalyst has aged. The cost associated with the required platinum group metal concentration is often higher than is desired.

[0014] As can be appreciated from the above, current particulate filter systems pose a number of issues concerning precious metals material costs and degradation of the catalyst on the particulate filter due to exposure to high temperatures. Accordingly, it would be desirable to provide alternatives diesel engine in exhaust treatment systems and methods that alleviate one or more of these issues.

SUMMARY

[0015] According to an embodiment of the invention, an emission treatment system is provided which includes a particulate filter and a NOx reducing catalyst. In one or more embodiments, the particulate filter is provided which comprises a substrate having a plurality of passages and elements for trapping particulate contained in an exhaust stream flowing through the filter, the substrate having an inlet end and an outlet end, the inlet end of the substrate having a quantity of precious group metal composition disposed thereon to light off fuel at a temperature of less than about 300° C and to produce an exotherm sufficient to burn off trapped particulate in the filter. In one embodiment, the precious group metal is present in a loading amount of at least about 20 g/ft^3 and extends for less than about 50% of the axial length of the filter. In another embodiment, the precious group metal is present in a loading amount of at least about 30 g/ft^3 and extends for less than about 50% of the axial length of the filter. In another embodiment, the precious group metal is present in a loading

amount of at least about 40 g/ft^3 and extends for less than about 50% of the axial length of the filter. In a specific embodiment, the substrate is in the form of a wall flow monolith having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns and precious group metal composition permeating the walls and extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone.

[0016] In one or more embodiments, the longitudinally extending walls have a catalytic coating thereon underlying the precious group metal composition, the catalytic coating extending the entire axial length of the filter. In one embodiment, the catalytic composition comprises a base metal oxide. The catalytic composition may comprise a precious group metal composition in an amount less than or equal to about 20 g/ft^3.

[0017] Another embodiment pertains to an emission treatment system for treatment of an exhaust stream comprising NO_x and particulate matter, the emission treatment system comprising a particulate filter having an axial length and elements for trapping particulate matter contained in an exhaust stream flowing through the filter a light-off oxidation catalyst composition extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone in an amount sufficient to light-off at less than about 300° C and generate an exotherm to burn soot trapped in the filter; and a NOx reducing catalyst located downstream from the particulate filter.

[0018] According to an embodiment of the invention, an emission treatment system for treatment of an exhaust stream comprising NOx and particulate matter is provided. The system comprises a wall flow monolith disposed within the exhaust stream and having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns. The wall flow monolith further comprises a light-off oxidation catalyst composition permeating the walls and extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone. The system further comprises a NOx reducing catalyst located downstream from the wall flow monolith. In certain embodiments, the system may include an NH_3 destruction catalyst located downstream from the NOx reducing catalyst.

[0019] In one or more embodiments, the NOx reducing catalyst comprises a lean NOx catalyst. In embodiments including a lean NOx catalyst, the system may further comprise a reductant introduction port in fluid communication with a hydrocarbon reductant, the reductant introduction port located upstream from the lean NO_x catalyst. In other embodiments, the NOx reducing catalyst comprises a lean NO_x trap.

[0020] In one or more embodiments, the NOx reducing catalyst comprises an SCR catalyst. In embodiments including an SCR catalyst, the system may include an optional introduction port located upstream from the SCR catalyst, the introduction port in fluid communication with an ammonia source or ammonia precursor. The system may further include an injector in fluid communication with the introduction port, the injector

configured to periodically meter the ammonia or an ammonia precursor into the exhaust stream.

[0021] In one or more embodiments, the system may further include an NH_3 destruction catalyst located downstream from the SCR catalyst. The system may also include an exotherm-producing agent introduction port located upstream of the wall flow monolith, the exotherm-producing agent introduction port in fluid communication with an exotherm-producing agent capable of generating a temperature sufficient to periodically burn particulate accumulated in the wall-flow monolith. The exotherm-producing agent may comprise a fuel such as diesel fuel.

[0022] Another embodiment of the invention pertains to a method of treating exhaust stream from a diesel engine comprising disposing within the exhaust stream containing particulate matter a wall flow monolith and having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns and the wall flow monolith comprising a light-off oxidation catalyst composition permeating the walls and extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone. The method may further comprise disposing a NOx reducing catalyst downstream from the wall flow monolith and periodically introducing an exotherm-producing agent upstream of the wall flow monolith to generate an exotherm in the wall flow monolith sufficient to combust particulate matter trapped within the wall flow monolith.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0023] Figure 1A is a schematic illustration of an emission treatment system in accordance with an embodiment of the invention;

[0024] Figure 1B is a schematic illustration of an emission treatment system in accordance with another embodiment of the invention;

[0025] Figure 2 is a perspective view of a wall flow filter substrate;

[0026] Figure 3 is a section view of a wall flow filter substrate;

[0027] Figure 4 shows an embodiment of a system including urea reservoir and injector;

[0028] Figure 5 is a graph showing particulate filter out exhaust gas temperature as a function of test run time with supplemental diesel fuel injected into the exhaust up stream of the particulate filter;

[0029] Figure 6 is a graph showing particulate filter out exhaust gas temperature as a function of supplemental diesel fuel injected into the exhaust up stream of the particulate filter;

[0030] Figure 7 is a diagram showing the location of thermocouples installed within the particulate filter substrate for measurement of internal temperatures;

[0031] Figure 8 is a graph showing internal particulate filter temperatures as a function of location in the particulate filter, plus inlet and outlet exhaust gas temperatures, during a fuel light-off test;

[0032] Figure 9 is a graph showing particulate filter out total NOx and NO_2 concentrations measured by FTIR for "clean" soot free and soot loaded conditions; and

[0033] Figure 10 is a graph showing exhaust temperatures and Delta P across a particulate filter during an active regeneration test with soot loaded in the particulate filter.

DETAILED DESCRIPTION

DEFINITIONS

[0034] The following terms shall have the meanings set for below:

[0035] "Activated alumina" has its usual meaning of a high BET surface area alumina, comprising one or more of gamma-, theta- and delta aluminas.

[0036] "BET surface area" has its usual meaning of referring to the Brunauer, Emmett, Teller method for determining surface area by N_2 absorption. Unless otherwise specifically stated, all references herein to the surface area of the catalyst support components or other catalyst components means the BET surface area.

[0037] "Bulk form," when used to describe the physical form of a material (e.g., ceria), means the material is present as discrete particles that can be as small as 1 to 15 microns in diameter or smaller, as opposed to having been dispersed in solution onto another material such as gamma alumina. By way of example, in some embodiments of the invention, particles of ceria are admixed with particles of gamma alumina so that ceria is present in bulk form, as opposed to, for example, impregnating alumina particles with aqueous solutions of ceria precursors which upon calcination are converted to ceria disposed on the alumina particles.

[0038] "Cerium component" means one or more oxides of cerium (e.g., CeO_2).

[0039] "Downstream" and "Upstream," when used to describe an article, catalyst substrate or zone, refer to the relative positions in the exhaust system as sensed in the direction of the flow of the exhaust gas stream.

[0040] "High surface area support" means support materials with a BET surface area that is approximately greater than 10 m^2/g, preferably greater than 150 m^2/g.

[0041] "Platinum group metal component" or "PGM" refers to the platinum group metals or oxides thereof. Preferred platinum group metal components are platinum, palladium, rhodium iridium components, and combinations thereof.

[0042] "Diesel oxidation catalyst" or "DOC" refers to a catalyst promoting oxidation processes in diesel exhaust, to reduce emissions of the organic fraction of diesel particulates, gas-phase hydrocarbons, and/or carbon monoxide.

[0043] "Active regeneration" refers to the introduction of a combustible material (e.g., diesel fuel) into the exhaust and burning it across an oxidation catalyst to generate an exotherm from that provides heat (e.g. about 500-700° C) needed to burn particulate matter such as soot from the filter

[0044] An ammonia destruction catalyst or AMOX refers to a catalyst that promotes the oxidation of NH_3 to ideally nitrogen but in general to a mixture of nitrogen NOx and N_2O.

[0045] "Particulate filter" is a filter designed to remove particulate matter from an exhaust gas stream such as soot, and particulate filters include, but are not limited to honeycomb wall flow filters, partial filtration filter, a wire mesh filter, wound fiber filters, sintered metal filters; and foam filters.

[0046] Before describing several exemplary embodiments of the invention, it is to be understood that the invention is not limited to the details of construction or process steps set forth in the following description. The invention is capable of other embodiments and of being practiced or being carried out in various ways.

[0047] According to one or more embodiments of the invention, a separate, upstream light-off oxidation catalyst is eliminated

from a diesel engine emission treatment system and incorporated directly onto a particulate filter itself by placing light-off/oxidation catalyst components in the inlet end of the filter channels extending an adequate length from the inlet end towards the outlet end of the filter. In this way, during active regeneration, the introduced combustible fuel is lit-off and burnt on the inlet end of the filter, thus producing the necessary exotherm at a temperature of about 500-700° C within the filter to combust accumulated soot in the filter.

[0048] According to embodiments of the invention, active regeneration can be accomplished by or on the filter alone, and the need for a separate light-off oxidation catalyst in the system is eliminated. Eliminating a component from the system provides a benefit of eliminating a substrate and associated canning of the system. In turn, this elimination of a separate component reduces overall system volume, and potentially reduces the amount of expensive precious group metal (PGM) required for the system. Furthermore, providing an integrated light-off/oxidation catalyst on the particulate filter reduces the overall system back-pressure on the engine, which is associated with fuel consumption. In addition, in systems that include a NO_x reducing catalyst, for example an SCR catalyst or lean NOx catalyst downstream from the integrated light-off oxidation/particulate filter provides a greater amount heat for these downstream devices compared to systems in which the particulate filter and particulate soot filter are provided as separate components. The integrated light-off oxidation/particulate filter can be moved closer to the engine. Reducing the size of the system by integrating the oxidation catalyst and soot filter reduces the heat loss from the particulate filtering sub-system, thereby allowing any downstream component to operate at higher temperature. Higher temperatures generally result in higher catalytic activity, and

therefore, integrating the oxidation catalyst in the particulate filter will likely result in better performance of the NOx removal components downstream of the particulate filtering sub-system.

[0049] When the NOx reducing catalyst uses NH_3 or an NH_3 precursor as the reducing agent, a separate injector can be provided upstream of the SCR catalyst. With the fuel addition point (for filter regeneration) provided downstream of the SCR catalyst, the nitrogen reducing catalyst is not exposed to the extreme temperatures associated with the active regeneration of the particulate filter. The absence of high temperature exposure caused by forced filter regenerations allows a smaller SCR catalyst volume with corresponding cost saving and packaging advantages. Further, the absence of the high temperature exposure enables a broader range of materials to be used for the SCR catalyst composition. For example, vanadium materials can be used in place of or together with zeolites, to reduce the cost of the SCR catalyst and improve its effectiveness. In addition, an ammonia destruction catalyst can be integrated onto the outlet end of the substrate having the SCR catalyst, which would eliminate the need for a separate ammonia destruction catalyst. In a further system optimization, the NH_3 destruction catalyst can be integrated into the soot filter either as zone or a uniform coating. By doing so the over all system volume is reduced with a corresponding cost and packaging advantages.

[0050] Integration of the light-off/oxidation catalyst function and particulate removal functions into a single catalyst article is accomplished using a wall flow substrate coated with a light-off oxidation catalyst composition. The light-off/oxidation catalyst composition contains a sufficient loading of precious group metal composition to achieve light-off at a temperature less than about 300° C (e.g, from about

220° C to 300° C).to generate an exotherm to burn soot collected in the filter. Temperatures generated by the exotherm typically are between about 500° C and 700° C. Although there may be a number of ways to incorporate the light-off/burning function onto the particulate filter itself, one method would be to apply this function to the particulate filter as a zone of catalyst on the up-stream, inlet end of the particulate filter substrate (e.g. honeycomb, wall-flow filter substrate). This inlet catalytic zone which will be exposed to relatively low exhaust temperatures 220-300° C) and will have to have a high enough catalytic activity to accomplish the light-off, plus reasonably complete combustion of the injected fuel to produce the high temperatures, for example, about 500-700° C required for filter regeneration. Although there are a variety of catalyst compositions that can accomplish this, an exemplary composition would be comprised of precious group metals (PGM's) dispersed on a suitable support and at a loading level suitable to light-off and burn the injected fuel., and is described in more detail below. The inlet zone will typically extend at least 10% of the axial length of the filter, and in various embodiments, the inlet zone extends at least about 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50% or up to about 75% of the axial length of the filter. The inlet zone may be directly on the walls of the filter, or the inlet zone may be formed over a catalytic coating that extends the entire axial length of the filter. The underlying catalytic coating may be a base metal oxide such as an oxide of copper, cobalt, chromium, cerium, etc. or a precious group metal composition. In embodiments in which the underlying coating is a precious group metal composition, the loading is typically less than or equal to 10 g/ft^3. Thus, the particulate filter may have a catalytic coating of platinum or other suitable precious group metal at a loading of 10 g/ft^3 covering the entire axial length of the

[0051] An embodiment of the inventive emission treatment system is shown in FIG. 1A. As can be seen in FIG. 1A, the exhaust containing gaseous pollutants (including unburned hydrocarbons, carbon monoxide and NOx) and particulate matter is conveyed from the engine 15 to a particulate filter 11 comprising wall elements having a light-off oxidation catalyst composition permeating at least an inlet zone of the walls as will described further below. In the light-off oxidation catalyst permeating the walls of the particulate filter 11, unburned gaseous and non-volatile hydrocarbons (i.e., the SOF) and carbon monoxide are largely combusted to form carbon dioxide and water. Removal of substantial proportions of the VOF using the oxidation catalyst, in particular, helps prevent deposition of excessive particulate matter on the particulate filter 11, which could become clogged by excessive particulate matter. In addition, a substantial proportion of the NO of the NOx component is oxidized to NO_2 in the oxidation catalyst portion of the particulate filter 11. The particulate matter including the soot fraction and the VOF are also largely removed (greater than 80%) by the particulate filter. The particulate matter deposited on the particulate filter is combusted through active regeneration of the filter, which process is aided by the presence of the integrated DOC composition.

[0052] Downstream of the particulate filter 11 a reductant, for example, ammonia, is injected as a spray via a nozzle (not shown) into the exhaust stream. Aqueous urea shown on one line 18 can serve as the ammonia precursor which can be mixed with air on another line 19 in an optional mixing station 16. An introduction port or valve 14 can be used to meter precise

amounts of aqueous urea which are converted in the exhaust stream to ammonia. The exhaust stream with the added ammonia is conveyed to a NOx-reducing catalyst 12, shown as an SCR catalyst, which may be coated on an appropriate substrate such as a honeycomb. On passing through the reducing catalyst 12, the NOx component of the exhaust gas stream is converted through the selective catalytic reduction of NOx with ammonia to nitrogen.

[0053] Depending on the desired level of NOx removal, one or more NOx reducing catalysts can be disposed downstream of the NOx reducing catalyst 12. For example, the additional SCR catalyst may be disposed on a monolithic, honeycomb flow through substrate, a ceramic foam substrate or metallic substrate downstream of the NOx reducing catalyst 12.

[0054] An optional configuration is shown in FIG. 1B where the emission treatment system is provided with an NH_3-destruction catalyst such as a slip oxidation catalyst 13 downstream of the NOx reducing catalyst 12, shown as an SCR catalyst. The slip oxidation catalyst can be coated, for example, with a composition containing base metals and less than 0.5 wt% of platinum. This provision can be used to oxidize any excess NH_3 before it is vented to the atmosphere. According to one or more embodiments, the NH_3-destruction catalyst may be disposed on the particulate filter.

WALL FLOW SUBSTRATES

[0055] The particulate filter may be embodied in many forms. For example, the particulate filters may be in the form of a honeycomb wall flow filter, a partial filtration filter, a wire mesh filter, a wound fiber filter, a sintered metal filters and a foam filter. In specific embodiments, the particulate filter is a wall flow filter. Wall flow substrates useful for supporting the oxidation catalyst compositions have a plurality of fine, substantially parallel gas flow passages extending

along the longitudinal axis of the substrate. Typically, each passage is blocked at one end of the substrate body, with alternate passages blocked at opposite end-faces. Such monolithic carriers may contain up to about 700 or more flow passages (or "cells") per square inch of cross section, although far fewer may be used. For example, the carrier may have from about 7 to 600, more usually from about 100 to 400, cells per square inch ("cpsi"). The cells can have cross sections that are rectangular, square, circular, oval, triangular, hexagonal, or are of other polygonal shapes. Wall flow substrates typically have a wall thickness between 0.002 and 0.1 inches. Examples of suitable wall flow substrates have a wall thickness of between 0.002 and 0.015 inches.

[0056] FIGS. 2 and 3 illustrate a wall flow filter substrate 30 which has a plurality of passages 52. The passages are bounded or enclosed by the internal walls 53 of the filter substrate. The substrate has an inlet end 54 and an outlet end 56. Alternate passages are plugged at the inlet end with inlet plugs 58, and at the outlet end with outlet plugs 60 to form opposing checkerboard patterns at the inlet 54 and outlet 56. A gas stream 62 enters through the unplugged channel inlet 64, is stopped by outlet plug 60 and diffuses through channel walls 53 (which are porous) to the outlet side 66. The gas cannot pass back to the inlet side of walls because of inlet plugs 58.

[0057] Suitable wall flow filter substrates are composed of ceramic-like materials such as cordierite, ά-alumina, silicon carbide, silicon nitride, zirconia, mullite, spodumene, alumina-silica-magnesia, aluminum titanate or zirconium silicate, or of porous, refractory metal. Wall flow substrates may also be formed of ceramic fiber composite materials. Examples of suitable wall flow substrates are formed from cordierite and silicon carbide. Such materials are able to

withstand the environment, particularly high temperatures, encountered in treating the exhaust streams.

[0058] Suitable wall flow substrates for use in the inventive system include thin porous walled honeycombs (monolith)s through which the fluid stream passes without causing too great an increase in back pressure or pressure across the article. According to embodiments of the invention, ceramic wall flow substrates used in the system are formed of a material having a porosity of at least 40% (e.g., from 50 to 75%) having a mean pore size of at least 5 microns (e.g., from 5 to 30 microns). In certain embodiments, the substrates have a porosity of at least 55% and have a mean pore size of at least 10 microns. When substrates with these porosities and these mean pore sizes are coated with the techniques described below, adequate levels of SCR catalyst compositions can be loaded onto the substrates to achieve excellent NOx conversion efficiency. These substrates are still able retain adequate exhaust flow characteristics, i.e., acceptable back pressures, despite the DOC catalyst loading. U.S. Pat. No. 4,329,162 is herein incorporated by reference with respect to the disclosure of suitable wall flow substrates. Wall flow substrates can also be metallic, i.e. have no porosity, and the pore size is typically lower than of a wall flow filter.

[0059] The porous wall flow filter used according to embodiments of the invention is catalyzed in that the wall of said element has thereon or contained therein one or more catalytic materials. Catalytic materials may be present on the inlet side of the element wall alone, the outlet side alone, both the inlet and outlet sides, or the wall itself may consist all, or in part, of the catalytic material. To coat the wall flow substrates with the DOC catalyst composition, the substrates are immersed vertically in a portion of the catalyst slurry such that the top of the substrate is located just above

the surface of the slurry. In this manner, slurry contacts the inlet face of each honeycomb wall, but is prevented from contacting the outlet face of each wall. This results in a portion of the walls on the inlet end of the substrate being coated, forming an inlet zone. The substrate is removed from the slurry, and excess slurry is removed from the wall flow substrate first by allowing it to drain from the channels, then by blowing with compressed air (against the direction of slurry penetration), and then by pulling a vacuum from the direction of slurry penetration. By using this technique, the catalyst slurry permeates the walls of the substrate, yet the pores are not occluded to the extent that undue back pressure will build up in the finished substrate. As used herein, the term "permeate" when used to describe the dispersion of the catalyst slurry on the substrate, means that the catalyst composition is dispersed throughout the wall of the substrate, and not just on an outer surface of the wall as a coating layer. The coating can be applied by any suitable technique, such as by immersing the substrate into the coating a using a vacuum to draw the coating up into the channels of the substrate, as described in United States patent nos. 6,478,874; 5,866,210 and 5,963,832, the entire of each patent incorporated herein by reference.

[0060] After coating with catalyst, the substrates are dried typically at least about 100° C and calcined at a higher temperature (e.g., 300 to 450° C). After calcining, the catalyst loading can determined be through calculation of the coated and uncoated weights of the substrate. As will be apparent to those of skill in the art, the catalyst, loading can be modified by altering the solids content of the coating slurry. Alternatively, repeated immersions of the substrate in the coating slurry can be conducted, followed by removal of the excess slurry as described above.

Oxidation Catalyst Compositions

[0061] The oxidation catalyst formed on the particulate filter can be formed from any composition that provides effective combustion of unburned gaseous and non-volatile hydrocarbons (i.e., the VOF) and carbon monoxide. In addition, the oxidation catalyst should be effective to convert a substantial proportion of the NO of the NOx component to NO_2. As used herein, the term "substantial conversion of NO of the NOx component to NO_2" means at least 20%, and preferably between 30 and 60%. Catalyst compositions having these properties are known in the art, and include platinum group metal- and base metal-based compositions. An example of oxidation catalyst composition that may be used in the emission treatment system contains a platinum group component (e.g., platinum, palladium or rhodium components) dispersed on a high surface area, refractory oxide support (e.g., γ-alumina). A suitable platinum group metal component is platinum.

[0062] Platinum group metal-based compositions suitable for use in forming the oxidation catalyst are also described in U.S. Pat. No. 5,100,632 (the '632 patent) hereby incorporated by reference. The '632 patent describes compositions that have a mixture of platinum, palladium, rhodium, and ruthenium and an alkaline earth metal oxide such as magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, or barium oxide with an atomic ratio between the platinum group metal and the alkaline earth metal of about 1:250 to about 1:1, and preferably about 1:60 to about 1:6.

[0063] Catalyst compositions suitable for the oxidation catalyst may also be formed using base metals as catalytic agents. For example, U.S. Pat. No. 5,491,120 (the disclosure of which is hereby incorporated by reference) discloses oxidation catalyst compositions that include a catalytic material having a BET surface area of at least about 10 m^2/g and consist essentially of a bulk second metal oxide which may be

one or more of titania, zirconia, ceria-zirconia, silica, alumina-silica, and ά-alumina.

[0064] Also useful are the catalyst compositions disclosed in U.S. Pat. No. 5,462,907 (the '907 patent, the disclosure of which is hereby incorporated by reference). The '907 patent teaches compositions that include a catalytic material containing ceria and alumina each having a surface area of at least about 10 m^2/g, for example, ceria and activated alumina in a weight ratio of from about 1.5:1 to 1:1.5. Alternatively, palladium in any desired amount may be included in the catalytic material. Additional useful compositions are disclosed in U.S. Pat. No.7,078,074, the entire content of which is incorporated herein by reference.

[0065] The PGM loading on the inlet zone can be varied to between about 20 g/ft^3 and 200 g/ft^3, more specifically between about 30 g/ft^3 and 150 g/ft^3, and in a specific embodiment between about 40 g/ft^3 and 100 g/ft^3. These amounts can be incrementally varied in amounts of 5 g/ft^3 between these ranges. In specific embodiments, the PGM is can be chosen from Pt and/or Pd, both of which are good oxidation catalysts for hydrocarbons. The current price of platinum is much higher than for palladium, thus the latter offers the advantage of reduced cost; however, this may change in the future depending on PGM demand. Platinum is very active for hydrocarbon oxidation reactions and is rather resistant to poisoning. Palladium can be less active and is susceptible to poisoning, e.g. by sulfur. However, under lean exhaust conditions and temperatures that might exceed 800° C, platinum can experience thermal sintering and thereby reduction in oxidation activity. Addition of palladium and its interaction with the platinum results in a substantial reduction in the high temperature sintering of the platinum and thereby maintenance of its oxidation activity. If the temperatures of exposure are kept

low, Pt-only may be a good option to obtain the highest possible oxidation activity. However, in configurations in which high temperatures (e.g. 800° C) are anticipated, especially internal to the filter, inclusion of some Pd is desired. Pt:Pd ratios to obtain acceptable Pt stability with the highest oxidation activity are between about 10:1 and 4:1; however, ratios as low as 2:1 and 1:1 are also within the scope of the invention. Higher Pd contents (e.g., 1:2) are also within the scope of the present invention. In certain embodiments, Pd with no platinum may be used.

[0066] The PGM is dispersed on a suitable support material such as a refractory oxide with high surface area and good thermal stability such as a high surface area aluminum oxide. High surface area aluminas are suitable supports for PGM and SBa-150 (Sasol North America) with surface area of 138-158 m^2/g and pore volume of 0.44-0.55 cm^3/g (N_2) is an example of a suitable alumina support. Also aluminas stabilized with a second oxide are suitable supports. Lanthana stabilization of alumina provides a suitable support for PGM. For example GA-200L (4 wt. % La_2O_3) stabilized alumina (Engelhard, Port Allen, LA) with surface area of 190-250 m^2/g and pore volume of 0.5 cm^3/g (N_2) is a suitable stabilized alumina. Also mixtures of aluminas are suitable supports, for example 50:50 wt. SBa-150 plus GA-200L. Other aluminas that are doped or treated with oxides such as SiO_2, ZrO_2, TiO_2, etc.) to provide stabilization or improved surface chemistries can also be utilized. Other suitable support materials, include, but are not limited to ZrO_2 and TiO_2 can be used. In addition to the PGM support oxides discussed above it might prove useful to include other catalytically functional oxides to incorporate into the catalytic zone. Examples of these include CeO_2, Pr_6O_{11}, V_2O_5, and MnO_2 and combinations thereof and solid solution oxide mixtures, etc. These oxides can contribute to burning of

hydrocarbons, especially heavy fuel derived hydrocarbons, and deposited coke/soot derived from disproportionation (i.e., dehydrogenation or oxidative dehydrogenation) of the injected fuel and in this way give additional combustion activity to the catalytic zone, plus prevent deactivation of the PGM by the deposition hydrocarbon derived coke.

[0067] The loading of the oxidation catalyst in the zone on the filter substrate is typically limited to control the contribution of the physical volume of the catalyst coating filling the pore volume of the filter substrate and thereby adversely affecting the flow resistance through the filter wall and thus the back-pressure. On the other hand, with high loadings of PGM on the support oxide we have to provide sufficient surface area for good PGM dispersion. As an example, a PGM loading on the inlet zone of about 60 g/ft^3, a dry gain (DG) of 0.5 g/in^3 in the zone is acceptable. The DG can be adjusted taking into consideration the optimum PGM loading, alumina to other (denser) oxide weight ratio, and other factors.

[0068] The ratio of the zone length/volume to total filter length/volume can vary between about 0.20 to 0.9, for example, this value can be 0.25, 0.5 or 0.75. Thus for example, an 11.25″ diameter x 14.0″ long filter substrate a zone length/depth of ca. 3.0″ could be used or a ratio of 0.21 of total length/volume of the filter. However, determination of the most effective zone length/volume ratio will be part of catalyzed filter optimization for a particular exhaust emission control system design.

[0069] The inlet catalytic zone (length/volume ratio can vary) for light-off and combustion of the injected fuel. The non-zoned portion of the filter can be blank and uncatalyzed or catalyzed. This is accomplished by application of a coating to the full length of the filter substrate. This can be done

prior to the application of oxidation catalyst zone coating, but this is not necessary and the main body coat can be applied after the zone coat. The main body coat will typically (but not necessarily) have a lower PGM loading and slurry washcoat DG than the inlet zone coat. The lower PGM affords lower cost and the lower DG affords lower pressure-drop across the filter. It is possible to apply this coating as a separate, outlet zone coat. This can be accomplished by applying the inlet fuel combustion zone coat to the desired length/depth to one end of the filter substrate and then applying the outlet coat to the opposite end of the substrate to the desired length/depth. This catalyst coating is applied into the pore structure of the filter wall and does not occur as a discrete coating on the filter wall. The composition of the main body or outlet zone coating can be varied. Typically, the catalytic coating is comprised of PGM on alumina(s). An example catalyst has a coating comprised of 10g/ft^3 Pt-Pd (10:1 ratio) supported on [SBa-150 + GA-200L aluminas (50:50 wt ratio) and applied to the full length of the filter support at a DG = 0.25g/in^3. The main body coating contributes to further combustion of any injected fuel that is not completely combusted on the inlet zone coat. This ensures that all the hydrocarbon and any possible partial oxidation products such as carbon monoxide are fully oxidized before they exit the filter.

NOx Reducing Catalysts

[0070] For most US heavy duty diesel applications starting in 2007 engine design and calibration will be sufficient to meet the NOx standard. However, in the United States, particularly starting in 2010, stricter NOx emissions standards are not expected to be met by engine design and calibration measures alone and a NOx reduction after treatment catalyst will be required. The NOx reducing catalyst according to one or more embodiments of the invention can comprise a selective catalytic

reduction (SCR) catalyst, a lean NOx catalyst, a lean NOx trap (LNT), or a combination of these. This could also be applied to light duty diesel applications.

[0071] It should be noted that the engine-out NOx is mainly in the form of NO with low levels of NO_2 and that the PGM loadings and ratios employed in the zone and body of the zoned particulate filter can be tailored to control the level of filter-out NO_2 versus NO. The oxidation reaction, represented by $NO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow NO_2$, can be controlled by the PGM function. The effectiveness of the down-stream SCR or LNT can be enhanced by control of the NO_2/NO ratio.

[0072] For an SCR reaction, there are three reaction conditions can be considered depending on the NO_2/NO ratio:

(1) Standard :

$4 NH_3 + 4 NO + O_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2O$

(2) "Fast":

$4 NH_3 + 2 NO + 2 NO_2 \rightarrow 4 N_2 + 6 H_2O$

(3) "Slow":

$4 NH_3 + 3 NO_2 \rightarrow 3.5 N_2 + 6 H_2O$.

[0073] From the above three conditions, it can be seen that the desired "fast" or more efficient SCR reaction occurs if the NO_2 to NO ratio is 1:1 and relative to engine-out it is expected to require an oxidation function to increase the relative amount of NO_2. According to embodiments of the invention, the PGM on the zoned particulate filter can contribute to this function and tailoring the PGM loading and ratio can be used to achieve this. It is believed that the 1:1 ratio will give the best down-stream SCR reaction. Higher levels of NO_2 are detrimental in that it gives a slower SCR reaction. For the LNT operation, it is necessary to oxidize engine-out NO as fully as possible to NO_2 as LNT's absorb NOx principally as nitrates. Tailoring the zoned-CSF's PGM loading and ratio would achieve this. LNT

operation would be expected to require higher loading levels of PGM with most if not all the PGM in the form of Pt.

[0074] Suitable SCR catalyst compositions for use in the system are able to effectively catalyze the reduction of the NOx component at temperatures below 600° C., so that adequate NOx levels can be treated even under conditions of low load which typically are associated with lower exhaust temperatures. Preferably, the catalyst article is capable of converting at least 50% of the NOx component to N_2, depending on the amount of reductant added to the system. Another desirable attribute for the composition is that it possesses the ability to catalyze the reaction of O_2 with any excess NH_3 to N_2 and H_2O, so that NH_3 is not emitted to the atmosphere. Useful SCR catalyst compositions used in the inventive system also have should resist degradation upon exposure to sulfur components, which are often present in diesel exhaust gas compositions.

[0075] Suitable SCR catalyst compositions are described, for instance, in U.S. Pat. Nos. 4,961,917 (the '917 patent) and 5,516,497, which are both hereby incorporated by reference in their entirety. Compositions disclosed in the '917 patent include one or both of an iron and a copper promoter present in a zeolite in an amount of from about 0.1 to 30 percent by weight, preferably from about 1 to 5 percent by weight, of the total weight of promoter plus zeolite. In addition to their ability to catalyze the reduction of NOx with NH_3 to N_2, the disclosed compositions can also promote the oxidation of excess NH_3 with O_2, especially for those compositions having higher promoter concentrations. Another suitable SCR catalyst composition comprises vanadia-titania.

[0076] Zeolites used in such compositions are resistant to sulfur poisoning, sustain a high level of activity for the SCR process. These zeolites have a pore size large enough to permit adequate movement of the reactant molecules NO and NH_3 in

to, and the product molecules N_2 and H_2O out of, the pore system in the presence of sulfur oxide molecules resulting from short term sulfur poisoning, and/or sulfate deposits resulting from long term sulfur poisoning. The pore system of suitable size is interconnected in all three crystallographic dimensions. As is well known to the those skilled in the zeolite art, the crystalline structure of zeolites exhibits a complex pore structure having more or less regularly recurring connections, intersections and the like. Pores having a particular characteristic, such as a given dimension diameter or cross-sectional configuration, are said to be one dimensional if those pores do not intersect with other like pores. If the pores intersect only within a given plane with other like pores, the pores of that characteristic are said to be interconnected in two (crystallographic) dimensions. If the pores intersect with other like pores lying both in the same plane and in other planes, such like pores are said to be interconnected in three dimensions, i.e., to be "three dimensional". It has been found that zeolites which are highly resistant to sulfate poisoning and provide good activity for both the SCR process and the oxidation of ammonia with oxygen, and which retain good activity even when subject to high temperatures, hydrothermal conditions and sulfate poisons, are zeolites which have pores which exhibit a pore diameter of at least about 7 Angstroms and are interconnected in three dimensions. While embodiments of the present invention are not to be bound by any specific theory, it is believed that the interconnection of pores of at least 7 Angstroms diameter in three dimensions provides for good mobility of sulfate molecules throughout the zeolite structure, thereby permitting the sulfate molecules to be released from the catalyst to free a large number of the available adsorbent sites for reactant NOx and NH_3 molecules and reactant NH_3 and O_2 molecules. Any

zeolites meeting the foregoing criteria are suitable for use in the practices of the present invention; specific zeolites which meet these criteria are USY, Beta and ZSM-20. Other zeolites may also satisfy the aforementioned criteria.

[0077] The NOx reducing catalyst may comprise a lean NOx catalyst. Lean NOx catalysts are typically classified as either a low temperature NOx catalyst or a high temperature NOx catalyst. The low temperature lean NOx catalyst is platinum based (Pt-based) and does not have to have a zeolite present to be active, but Pt/zeolite catalysts appear to have better selectivity against formation of N_2O as a by-product than other catalysts, such as Pt/alumina catalysts. Generally, a low temperature lean NOx catalyst has catalytically active temperature ranges of about 180 to 350° C with highest efficiencies at a temperature of about 250° C. High temperature lean NOx catalysts have base metal/zeolite compositions, for example Cu/ZSM-5. High temperature NOx catalysts have a lower temperature range of about 300-350° C with highest efficiency occurring around 400° C. Different embodiments of the present invention use either high or low temperature lean NOx catalysts with an HC reductant.

[0078] The NOx reducing catalyst may comprise a lean NOx trap. Lean NOx traps are disclosed in U.S. Patent Nos. 5,875,057 and 6,471,924, the entire content of each patent incorporated herein by reference. In general, a lean NOx trap containing a combination of a NOx sorbent and an oxidation catalyst, which sorbs NOx onto the trap member during selected periods of time, e.g., when the temperature of the gaseous stream is not suited for catalytic lean NOx abatement. During other periods of time, e.g., when the temperature of the gaseous stream being treated is suitable for catalytic lean NOx abatement, the combustible component on the trap is oxidized to thermally desorb the NOx from the trap member. A lean NOx trap typically

comprises a catalytic metal component such as one or more platinum group metals and/or a base metal catalytic metal component such as oxides of one or more of copper, cobalt, vanadium, iron, manganese, etc.

[0079] The NOx reducing catalyst compositions can be coated onto honeycomb flow-through monolith substrates formed of refractory metallic or ceramic (e.g., cordierite) materials. Alternatively, oxidation catalysts may be formed on to metallic or ceramic foam substrates which are well-known in the art. These oxidation catalysts, by virtue of the substrate on which they are coated (e.g., open cell ceramic foam), and/or by virtue of their intrinsic oxidation catalytic activity provide some level of particulate removal.

[0080] According to one or more embodiments of the invention, a reductant dosing system is provided upstream of the NOx reducing catalyst and downstream of the particulate to inject a NOx reductant into the exhaust stream. As disclosed in U.S. Pat. No. 4,963,332, NOx upstream and downstream of the catalytic converter can be sensed, and a pulsed dosing valve can be controlled by the upstream and downstream signals. In alternative configurations, the systems disclosed in U.S. Pat. No. 5,522,218, where the pulse width of the reductant injector is controlled from maps of exhaust gas temperature and engine operating conditions such as engine rpm, transmission gear and engine speed. Reference is also made to the discussion of reductant pulse metering systems in U.S. Pat. No. 6,415,602, the discussion of which is hereby incorporated by reference.

[0081] In the embodiment of FIG. 4, an aqueous urea reservoir 22 stores a urea/water solution aboard the vehicle which is pumped through a pump 21 including a filter and pressure regulator to a urea injector 16. Urea injector 16 is a mixing chamber which receives pressure regulated air on line 19 which is pulsed by a control valve to urea injector 16. An atomized

urea/water/air solution results, which is pulsed injected through a nozzle 23 into exhaust pipe 24 downstream of particulate filter 11 and upstream of the NOx reducing catalyst 12, which is upstream of optional NH_3 destruction catalyst 13.

[0082] This invention is not limited to the aqueous urea metering arrangement shown in FIG. 4. It is contemplated that a gaseous nitrogen based reagent will be utilized. For example, a urea or cyanuric acid prill injector can meter solid pellets of urea to a chamber heated by the exhaust gas to gasify the solid reductant (sublimation temperature range of about 300 to 400° C). Cyanuric acid will gasify to isocyanic acid (HNCO) and urea will gasify to ammonia and HNCO. With either reductant, a hydrolysis catalyst can be provided in the chamber and a slip stream of the exhaust gas metered into the chamber (the exhaust gas contains sufficient water vapor) to hydrolyze (temperatures of about 150 to 350° C) HNCO to produce ammonia.

[0083] In addition to urea and cyanuric acid, other nitrogen based reducing reagents or reductants especially suitable for use in the control system of the present invention includes ammelide, ammeline, ammonium cyanate, biuret, cyanuric acid, ammonium carbamate, melamine, tricyanourea, and mixtures of any number of these. However, the invention in a broader sense is not limited to nitrogen based reductants but can include any reductant containing hydrocarbons such as distillate fuels including alcohols, ethers, organo-nitro compounds and the like (e.g., methanol, ethanol, diethyl ether, etc.) and various amines and their salts (especially their carbonates), including guanidine, methyl amine carbonate, hexamethylamine, etc.

NH_3-Destruction Catalyst Compositions

[0084] In one or more embodiments, the NH_3 destruction catalyst is composed of a platinum group metal component dispersed on a refractory inorganic oxide support. When the NH_3 destruction catalyst is deposited on the monolith carrier, the platinum

group metal component is typically present at from 0.1 to 40 g/ft^3, and preferably, from 0.5 to 10 g/ft^3. At these concentrations the platinum group metal component is effective for the oxidation of ammonia to form N_2, but has a diminished propensity to cause oxidation of ammonia to form NOx. As described above, higher concentrations of platinum in the composition are liable to promote the conversion of excess ammonia to NOx and not to N_2. Moreover, lower levels of platinum group metal components are desired to minimize the formation of sulfates that contribute to the mass of the particulate matter that is discharged to the atmosphere.

[0085] Suitable platinum group metal components include platinum, palladium, rhodium and iridium components. Platinum is especially suitable. In embodiments of the invention, where platinum is used in the NH_3 destruction catalyst, the platinum component can be sulfated to further moderate the catalytic activity of the platinum component and control NOx formation. The sulfation can be performed by treatment of the composition with sulfuric acid, or alternatively, by subjecting the final coated composition to an exhaust stream derived from an internal combustion engine that uses fuel that contains higher levels of sulfur component (e.g.,>350 ppm).A

[0086] An exemplary NH_3 destruction catalyst material is composed of platinum dispersed on one or both of bulk ceria and activated alumina. Such compositions are similar to those described in U.S. Pat. No. 5,462,907, the disclosure of which is hereby incorporated by reference. The catalytic material can be prepared in the form of an aqueous slurry of ceria and alumina particles, the particles being impregnated with the a water-dispersible or water-soluble platinum precursor. The slurry can then applied to the carrier, dried and calcined to form a catalytic material coating ("washcoat") thereon. Typically, the ceria and alumina particles are mixed with water

and an acidifier such as acetic acid, nitric acid or sulfuric acid, and ball milled to a desired particle size. Alternatively the slurry can be dried and calcined before being coated on the carrier.

[0087] The platinum catalytic metal component is preferably incorporated into the ceria particles or into the ceria and alumina particles. The ceria-alumina acts not only as a catalyst but also as a support for the platinum catalytic metal component. Such incorporation with the platinum precursor can also be conducted after the ceria-alumina catalytic material is coated as a washcoat onto a suitable carrier, by impregnating the coated carrier with a solution of a suitable platinum precursor, followed by drying and calcination. However, preferably, the ceria particles or both the ceria and alumina particles are impregnated with a suitable platinum precursor before a coating of the ceria-alumina catalytic material is applied to the carrier. In either case, the platinum metal is added to the ceria-alumina catalytic material as, e.g., a solution of a soluble platinum compound, the solution serving to impregnate the ceria and alumina particles (or the ceria-alumina coating on the carrier), which may then be dried and the platinum fixed thereon. Fixing can be carried out by calcination or by treatment with hydrogen sulfide or by other known means, to render the metal in water-insoluble form.

[0088] Generally, the slurry of ceria and activated alumina particles, with the platinum solution, will be deposited upon the carrier substrate and dried and calcined to adhere the catalytic material to the carrier and, to revert the platinum compound to the elemental metal or its oxide. Suitable platinum precursors for use in the foregoing process include potassium platinum chloride, ammonium platinum thiocyanate, amine-solubilized platinum hydroxide and chloroplatinic acid, as is well-known in the art. During calcination, or at least

during the initial phase of use of the catalyst, such compounds, if present, are converted into the catalytically active elemental platinum metal or its oxide.

[0089] When the catalytic material is applied as a thin coating to a suitable carrier, such as described above, the proportions of ingredients are conventionally expressed as weight of material per gross unit volume of catalyst, as this measure accommodates the presence of different cell densities, wall thicknesses, gas flow passages, etc. Grams per cubic inch ("g/in^3") units are used to express the quantity of relatively plentiful components such as the ceria-alumina catalytic material, and grams per cubic foot ("g/ft^3") units are used to express the quantity of the sparsely used ingredients, such as the platinum metal. For typical diesel exhaust applications, the ceria-alumina catalytic material generally may comprise from about 0.25 to about 4.0 g/in^3, preferably from about 0.25 to about 3.0 g/in^3 of the coated carrier substrate, and from about 0.1 to 10 g/ft^3 of platinum.

Optional Components

[0090] Generally, other ingredients may be added to the catalyst composition such as conventional thermal stabilizers for the alumina, e.g., rare earth metal oxides such as ceria. Thermal stabilization of high surface area ceria and alumina to prevent phase conversion to less catalytically effective low surface area forms is well-known in the art. Such thermal stabilizers may be incorporated into the bulk ceria or into the bulk activated alumina, by impregnating the ceria (or alumina) particles with, e.g., a solution of a soluble compound of the stabilizer metal, for example, an aluminum nitrate solution in the case of stabilizing bulk ceria. Such impregnation is then followed by drying and calcining the impregnated ceria particles to convert the aluminum nitrate impregnated therein into alumina.

[0091] In addition, the catalyst compositions may contain other catalytic ingredients such as other base metal promoters or the like. However, in one embodiment, the catalyst composition of the present invention consists essentially only of the high surface area ceria and high surface area alumina, preferably present in a weight proportion of 1.5:1 to 1:1.5, with or without thermal stabilizers impregnated therein, and, from 0.1 to 10 g/ft^3 of platinum.

EXAMPLES

[0092] The following examples further illustrate the present invention, but of course, should not be construed as in any way limiting its scope.

EXAMPLE 1 - PREPARATION OF ZONE COATED CATALYZED PARTICULATE FILTER SAMPLE

[0093] A zoned catalyzed soot filter (CSF) consistent with this invention was prepared as follows:

[0094] A cordierite wall-flow filter substrate (Corning CO) having a round cross section with dimensions of 10.5" dia. X 12.0" long and having a cell spacing of 200 cpsi with a filter wall thickness of 0.012" was used. The coating of this substrate consisted of:

[0095] a. An optional first coating of fugitive water soluble polymer, Rhoplex P-376 (Rohm & Haas) applied to the entire substrate that after drying resulted in a DG = $0.25g/in^3$. One purpose of this polymer coating is to fill the smallest of pores in the cordierite filter porosity, thereby allowing better distribution of the subsequent catalytic coating in the wall of the filter substrate.

[0096] b. A first catalytic coating applied to the full length of the wall flow filter substrate. This coating was comprised of platinum and palladium impregnated onto a 50:50 wt mixture of lanthanum stabilized alumina, GA-200L (Engelhard), containing 4% La_2O_3 and alumina, SBa-150 (Sasol North America).

Platinum was first impregnated onto the mixture of aluminas as an aqueous solution of monoethanol-amine stabilized Pt (IV) hydroxide and then with palladium as an aqueous solution of Pd (II) nitrate. The resulting PGM impregnated alumina mixture with Pt to Pd ratio of 10:1 was milled in water to achieve a particle size distribution with 90% less than 7 microns, following which the resultant slurry was adjusted for pH = 4 and solids for coating. The first catalytic coating was applied to the full length of the wall flow filter substrate in one pass to achieve a DG = 0.26g/in^3 and having a total Pt + Pd loading of 10g/ft^3 with a Pt to Pd ratio of 10:1.

[0097] c. A second, zone catalytic coat was then applied to the inlet end of the wall flow filter substrate to a length (depth) of 3". This coating was comprised of platinum and palladium impregnated onto a 50:50 wt. mixture of lanthanum stabilized alumina, GA-200L (Engelhard), containing 4% La_2O_3 and alumina, SBa-150 (Sasol North America). Platinum was first impregnated onto the mixture of aluminas as an aqueous solution of monoethanol-amine stabilized Pt (IV) hydroxide and then with palladium as an aqueous solution of Pd (II) nitrate. The resulting PGM impregnated alumina mixture with Pt to Pd ratio of 10:1 was milled in water to achieve a particle size distribution with 90% less than 7 microns, following which the resultant slurry was adjusted for pH = 4 and solids for coating. The second, zone catalytic coating was applied to the inlet 3" of the wall flow filter substrate in one pass to achieve a DG = 0.53g/in^3 within the zone and having a total Pt + Pd loading of 60g/ft^3 with a Pt to Pd ratio of 10:1.

[0098] This resulted in a zoned catalyzed soot filter (CSF) having an overall total Pt + Pd loading level of 25.0g/ft^3 with overall Pt to Pd ratio of 10:1.

EXAMPLE 2 - Fuel Light-Off Over Zoned CSF

[0099] In order to demonstrate active regeneration capability of the zoned CSF a fuel light-off test in the engine test cell was conducted. This testing was run using a turbocharged 7.6 liter, 225 HP diesel engine installed in an engine test cell and connected to a dynamometer. The testing was conducted using the zoned catalyzed soot filter (CSF) described in Example 1, above.

[0100] For the light-off testing the zoned catalyzed soot filter (CSF) was mounted in the exhaust line of the engine in a position 10 ft. down stream of the engine's turbocharger. The exhaust line was equipped with a fuel injector through which supplemental diesel fuel could be introduced into the exhaust stream. This fuel injector was a standard type used for gasoline engines and it was mounted just down stream of the engine's turbocharger. Between the diesel fuel injector and the zoned catalyzed soot filter (CSF) was mounted an inline mixer to assist mixing of the atomized, injected fuel with the exhaust stream. All tests were conducted using ultra low sulfur (< 15 ppm S) diesel fuel both for engine operation and supplemental fuel injected into the exhaust.

[0101] For the test the engine was operated at a speed of 1570 rpm and a torque of 745 Nm which resulted in a total exhaust flow of 740 std. m^3/hr with an exhaust temperature at the inlet of the zoned catalyzed soot filter (CSF) of 300°C as measured by a thermocouple mounted just up stream of the face of the CSF. A thermocouple was also mounted just down stream of the CSF outlet face to measure the exhaust temperature at that location.

[0102] Starting with a relatively clean, soot free zoned catalyzed soot filter (CSF) the system was allowed to equilibrate and stabilize for temperature. Following this (ca. 122 minutes runtime) diesel fuel was introduced at varying levels into the exhaust via the fuel injector described above

and the exhaust temperatures at the inlet and outlet of the CSF were monitored. The results are shown in Figure 5. Initially the CSF in and CSF out exhaust temperatures were the same (300°C), but as increasing amounts of fuel were injected into the up stream exhaust the CSF outlet temperature increased. For one segment (ca. 130-135 minutes runtime) with 1.2 g/sec diesel fuel injected into the exhaust the CSF outlet exhaust gas temperature was 545°C which was an increase of 245°C above the inlet exhaust gas temperature. This exhaust temperature is in the range sufficient to give soot combustion in the filter under active regeneration conditions. Measurement of the exhaust gas total hydrocarbon content during this segment showed ca. 13,000 ppm C1 at the CSF inlet location, but only 2.7 ppm C1 at the CSF outlet indicating essentially complete combustion of the supplemental injected diesel fuel in the CSF.

[0103] Figure 6 shows the inlet vs. outlet exhaust temperature data for the light-off test above as a function of the rate of injection of diesel fuel into the exhaust up stream of the zoned catalyzed soot filter (CSF). This shows a regular increase in CSF out exhaust temperature with increase in injected diesel fuel and that temperatures of 600°C can be attained for injection rates of 1.5 g/sec. At some injection rate levels the exhaust temperature data appears as bar or range which reflects the temperature-time heat up response on changing from one injection rate to the next higher one.

EXAMPLE 3 - Fuel Light-Off Testing with Temperature Measurements in the Zoned Catalyzed Soot Filter (CSF) Bed

[0104] The test in EXAMPLE 2 above measured the effect of light-off of injected fuel on exhaust gas temperatures under one engine speed and load condition. CSF out exhaust temperatures as high as 600°C were attained which are in a good range for achieving reasonably rapid combustion of soot in the CSF for active regeneration.

[0105] The test of EXAMPLE 3 extended investigation to include measurement of temperatures within the zoned catalyzed filter. These measurements allowed characterization of both axial and radial distribution of temperatures within the CSF to demonstrate how the light-off of injected fuel developed and its uniformity. Further, the temperatures within the CSF were more representative of local temperatures in the same regions where the soot combustion was taking place during active regeneration.

[0106] In addition the tests of EXAMPLE 3 were conducted at different engine speeds that gave different exhaust flows, plus different torque levels were employed at these speeds to give lower CSF inlet exhaust temperatures than were run for EXAMPLE 2.

[0107] For these tests the same engine and test set up were used as in EXAMPLE 2, except that the zoned catalyzed soot filter (CSF) was fitted with internal thermocouples to measure the internal filter temperatures. Ten (10) thermocouples were installed in the filter in a configuration shown in Figure 7. This configuration consisted of five (5) thermocouples installed down the centerline of the filter to measure the temperatures in the very middle of the filter body. These thermocouples were positioned at 1″ from the inlet face (TC1), 3″ from the inlet face and at the rear of the inlet zone (TC2), 6″ from the inlet face and at the filter axial mid-point (TC3), 9″ from the inlet face (TC4) and 11″ from the inlet face (TC5). In addition five (5) thermocouples were installed in a line that was located 1″ radially from the outer edge of the zoned catalyzed soot filter and were at corresponding positions from the inlet face of the filter of 1″ (TC11), 3″ (TC12), 6″ (TC13), 9″ (TC14) and 11″ (TC15).

[0108] The thermocouples used in EXAMPLE 2 to measure exhaust gas temperatures near the inlet and outlet faces of the

CSF were also in place for exhaust gas temperature measurement in this test.

[0109] The testing consisted of running light-off tests with injected fuel at three characteristic engine speeds: A-speed = 1580 rpm, B-speed = 1940 rpm and C-speed = 2680 rpm. The injected fuel rate was held constant at each speed condition and the engine torque was varied to give different inlet exhaust gas temperatures between 350°C and 250°C. Stabilized temperatures were recorded for inlet and outlet exhaust gas and for the internal thermocouples installed in the CSF.

[0110] The results for the A-speed tests are given in TABLE I, below:

TABLE I - A-Speed Data for Fuel Light-Off

A-Speed = 1580 rpm
Fuel Injection Rate = 1.66g/sec

Test Point	1	2	3	4
Exhaust Flow (std. m3/hr)	739	720	700	682
Zoned CSF-In Gas Temp.(C)	305	285	268	256
Zoned CSF-Out Gas Temp.(C)	658	629	604	607
Filter Internal Temperatures:				
TC1 Centerline 1" in Temp.(C)	498	454	433	419
TC2 Centerline 3" in Temp.(C)	537	499	470	465
TC3 Centerline 6" in Temp.(C)	599	565	533	532
TC4 Centerline 9" in Temp.(C)	663	634	604	608
TC5 Centerline 11" in Temp.(C)	700	669	635	641
TC11 Edge 1" in Temp.(C)	489	446	408	351
TC12 Edge 3" in Temp.(C)	528	488	465	455
TC13 Edge 6" in Temp.(C)	598	565	533	531
TC14 Edge 9" in Temp.(C)	653	615	589	592
TC15 Edge 11" in Temp.(C)	700	669	635	641

[0111] With a diesel fuel injection rate of 1.66 g/sec and for inlet exhaust temperatures in the range of 305°C to 256°C and exhaust flows in the range of 739 - 682 std. m^3/hr it was possible to achieve CSF outlet exhaust temperatures in the range of 658°C to 607°C which give a good range for reasonably rapid soot combustion in a filter.

[0112] Furthermore, high internal temperatures > 500°C within the filter could be attained over much of the length of the filter which are sufficient to give reasonably rapid soot combustion from the filter. The internal temperatures down the centerline of the filter and 1" from the outer edge of the filter showed good radial uniformity of temperature in the filter during the light-off test. The internal temperatures measured at the position 1" in from the inlet face of the filter were lower than those measured further in from the inlet face, but this is understandable in that light-off of the injected fuel was being initiated in this region. Still the internal temperatures 1" in from the inlet face of the CSF were 163°C to 193°C higher than the inlet exhaust gas temperature.

[0113] The exhaust gas and internal substrate temperatures for A-speed test point 1 (305°C inlet gas temperature) are shown graphically in Figure 8. It can be seen that there was essentially a linear increase in internal substrate temperature down the length of the CSF with temperatures > 500°C over most of the length of the CSF to facilitate reasonably rapid soot combustion in the filter for active regeneration. Furthermore, the CSF internal temperatures at the centerline of the filter and 1" from the outer edge of the filter were nearly identical which showed good uniformity of light-off and active fuel burning.

[0114] The results for the B-speed tests are given in TABLE II, below:

TABLE II - B-Speed Data for Fuel Light-Off

B-Speed = 1940 rpm
Fuel Injection Rate = 2.25g/sec

Test Point	1	2	3	4
Exhaust Flow (std. m3/hr)	979	968	935	928
Zoned CSF-In Gas Temp.(C)	294	281	271	261
Zoned CSF-Out Gas Temp.(C)	646	652	657	656
Filter Internal Temperatures:				
TC1 Centerline 1" in Temp.(C)	463	458	447	431
TC2 Centerline 3" in Temp.(C)	498	497	489	482
TC3 Centerline 6" in Temp.(C)	551	560	556	556
TC4 Centerline 9" in Temp.(C)	631	645	645	638
TC5 Centerline 11" in Temp.(C)	679	696	698	698
TC11 Edge 1" in Temp.(C)	447	423	375	326
TC12 Edge 3" in Temp.(C)	491	490	480	467
TC13 Edge 6" in Temp.(C)	550	557	549	543
TC14 Edge 9" in Temp.(C)	610	621	621	616
TC15 Edge 11" in Temp.(C)	673	691	691	691

[0115] These results were similar but for a higher exhaust volumetric flow condition and thus shorter contact time than for the A-speed tests. CSF outlet exhaust gas temperatures and internal filter temperatures in the range of 500°C to ca. 700°C should were attained which would give reasonably rapid combustion of soot from the filter under these active regeneration conditions.

[0116] The results from the C-speed tests are given in TABLE III,below:

TABLE III - C-Speed Data for Fuel Light-Off

C-Speed = 2680 rpm
Fuel Injection Rate = 1.80g/sec

Test Point	1	2	3	4	5	6	7
Exhaust Flow (std. m3/hr)	969	917	874	830	770	723	713
Zoned CSF-In Gas Temp.(C)	351	330	317	301	281	262	251
Zoned CSF-Out Gas Temp.(C)	645	650	651	651	659	668	678
Filter Internal Temperatures:							
TC1 Centerline 1" in Temp.(C)	515	503	499	492	479	460	448
TC2 Centerline 3" in Temp.(C)	546	535	531	527	524	505	511
TC3 Centerline 6" in Temp.(C)	590	584	582	581	585	586	587
TC4 Centerline 9" in Temp.(C)	649	650	651	653	665	670	685
TC5 Centerline 11" in Temp.(C)	679	685	686	689	702	712	730
TC11 Edge 1" in Temp.(C)	513	503	498	491	478	457	446
TC12 Edge 3" in Temp.(C)	540	532	527	525	519	504	503
TC13 Edge 6" in Temp.(C)	587	582	579	578	584	586	587
TC14 Edge 9" in Temp.(C)	634	633	633	634	648	653	665
TC15 Edge 11" in Temp.(C)	673	678	682	682	697	712	730

[0117] The results for these tests were similar and showed good light-off of injected fuel that gave high enough CSF outlet gas temperatures and internal filter temperatures to give reasonably rapid soot combustion from the filter under active regeneration.

EXAMPLE 4 - Effect of Diesel Particulate (Soot) Accumulation on Zoned CSF Out NO_2/NOx Ratio for Downstream SCR

[0118] A zoned catalyzed soot filter (CSF) mounted up stream in the exhaust of a NOx reduction catalyst function (e.g. SCR) plays a role of removing soot and converting hydrocarbons from the exhaust which could have an effect on interfering with the catalytic sites on the SCR catalyst for the NOx reduction reaction. In addition, the CSF can act to oxidize engine out NO to NO_2 which can be advantageous in promoting the so called "fast" SCR reaction discussed above. This reaction requires an NO to NO_2 ratio of 1:1 or an NO_2 to total NOx ratio of 0.50 to get the best results. Thus it was important to evaluate the performance of the zoned CSF with respect to its outlet NO_2/NOx ratio. Furthermore, the NO_2 produced in the CSF can react with

soot in the CSF and it was important to determine the CSF out NO_2/NOx ratio with the accumulation of soot in the filter.

[0119] This was done using the same zoned catalyzed soot filter (CSF) from EXAMPLES 1-3 above. The zoned CSF was actively regenerated as above and subsequently burned free of residual soot in a furnace at 600°C in air to achieve a "clean" filter and obtain a "clean" tare filter weight. The "clean" CSF was mounted in the exhaust stream of a 6.6 liter 330 HP engine and equipped with an FTIR with sampling point down stream of the CSF to measure total NOx and NO_2 levels in the exhaust stream. The engine was run at a speed of 3200 rpm and torque of 125 Nm with a CSF in exhaust temperature of ca. 260°C and an engine out particulate emission level which resulted in accumulation of 6.1 g/liter particulate (soot) in the zoned CSF over the period of 3 hrs. The CSF out total NOx and NO_2 levels measured by FTIR exhibited little change from the start of the run ("clean" CSF) to the end of the run (Soot Loaded CSF) as shown in Figure 9. Further, the NO_2/NOx ratio over the run was 0.52 at the beginning and 0.44 at the end which was in the range of the desired ratio for down stream "fast" SCR reaction and showed that accumulation of soot in the filter had little effect on the CSF out NO_2/NOx ratio. This is considered to be the result of having the catalyst coatings in the zoned CSF deposited within the filter wall and thereby down stream of the accumulating soot cake in the filter.

EXAMPLE 5 - Active Regeneration of Zoned Catalyzed Soot Filter with Soot Loading in the Filter

[0120] The same zoned catalyzed soot filter (CSF) used for testing in EXAMPLES 1-4 was loaded with soot on a 6.6 liter 330 HP engine at a speed of 3200 rpm and torque of 125 Nm. The soot loaded filter (2.8 g/liter soot) was placed in the exhaust line of the 7.6 liter 225 HP engine employed in EXAMPLES 2-3 and which was equipped with the same supplemental diesel fuel

injector used for active regeneration. The engine was adjusted to a speed of 1566 rpm and torque of 680 Nm to achieve a CSF inlet exhaust gas temperature of 303°C with exhaust flow of 705 std. m^3/hr. Once stabilized the pressure drop (Delta P) across the filter under these conditions was measured as 8.57 KPa. Supplemental diesel fuel injection into the exhaust (1.62 g/sec) was established to initiate an active regeneration which was continued for ca. 25 min. The results of this active regeneration are shown in Figure 10. It can be seen that the CSF out exhaust gas temperature increased with supplemental fuel injection to a level of 656°C suitable for active soot combustion. The level of Delta P also increased with increase in exhaust temperature but reached a peak of ca. 11.5 KPa after ca. 2 min. of runtime, following which Delta P was reduced and at the end of the run was ca. 9.3 KPa with outlet exhaust temperature at 656°C for a reduction of 2.2 KPa from peak Delta P. The supplemental fuel injection was then terminated and the CSF out exhaust gas temperature returned to the same level as the CSF in exhaust gas temperature (303°C). The level of Delta P across the filter at this point was measured as 5.87 KPa for a reduction of 2.70 KPa relative to the level before the active regeneration. Weighing of the filter after the active regeneration showed a 60% reduction in the level of soot in the filter. This was not considered to be an optimized process or test, but it clearly demonstrated active regeneration with the zoned catalyzed filter (CSF) for reduction of filter Delta P and soot loading.

[0121] While the foregoing is directed to embodiments of the present invention, other and further embodiments of the invention may be devised without departing from the basic scope thereof, and the scope thereof is determined by the claims that follow.

CLAIMS

What is claimed is:

1. An emission treatment system for treatment of an exhaust stream comprising NO_x and particulate matter, the emission treatment system comprising:

a substrate having a plurality of passages and elements for trapping particulate contained in an exhaust stream flowing through the filter, the substrate having an inlet end and an outlet end, the inlet end of the substrate having a quantity of precious group metal composition disposed thereon to light off fuel at a temperature of less than about 300° C and to produce an exotherm sufficient to burn off trapped particulate in the filter; and

a NOx reducing catalyst located downstream from the particulate filter.

2. The emission treatment system of claim 1, wherein the precious group metal is present in a loading amount of at least about 20 g/ft^3 and extends for less than about 50% of the axial length of the filter.

3. The emission treatment system of claim 1, wherein the precious group metal is present in a loading amount of at least about 30 g/ft^3 and extends for less than about 50% of the axial length of the filter.

4. The emission treatment system of claim 1, wherein the precious group metal is present in a loading amount of at least about 40 g/ft^3 and extends for less than about 50% of the axial length of the filter.

5. The emission treatment system of claim 4, wherein the substrate is in the form of a wall flow monolith having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns and precious group metal composition permeating the walls and extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone.

6. The emission treatment system of claim 5, wherein the longitudinally extending walls have a catalytic coating thereon underlying the precious group metal composition, the catalytic coating extending the entire axial length of the filter.

7. The emission treatment system of claim 6, wherein the catalytic composition comprises a base metal oxide.

8. The emission treatment system of claim 6, wherein the catalytic composition comprises a precious group metal composition in an amount less than or equal to about 20 g/ft^3.

9. An emission treatment system for treatment of an exhaust stream comprising NO_x and particulate matter, the emission treatment system comprising:

a particulate filter having an axial length and elements for trapping particulate matter contained in an exhaust stream flowing through the filter a light-off oxidation catalyst composition extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone in an amount sufficient to light-off at

less than about 300° C and generate an exotherm to burn soot trapped in the filter; and

a NOx reducing catalyst located downstream from the particulate filter.

10. The emission treatment system of claim 9, wherein the particulate filter comprises a wall flow monolith disposed within the exhaust stream and having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns and the wall flow monolith comprising a light-off oxidation catalyst composition permeating the walls.

11. The emission treatment system of claim 10, further comprising an NH_3 destruction catalyst located downstream from the NO_x reducing catalyst.

12. The emission treatment system of claim 10, wherein the NO_x reducing catalyst comprises a lean NO_x catalyst.

13. The emission treatment system of claim 12, further comprising a reductant introduction port in fluid communication with a hydrocarbon reductant, the reductant introduction port located upstream from the lean NOx catalyst.

14. The emission treatment system of claim 12, wherein the NO_x reducing catalyst comprises a lean NOx trap.

15. The emission treatment system of claim 12, wherein the NO_x reducing catalyst comprises an SCR catalyst.

16. The emission treatment system of claim 15, further comprising an introduction port located upstream from the SCR catalyst, the introduction port in fluid communication with an ammonia source or ammonia precursor.

17. The emission treatment system of claim 16, further comprising an injector in fluid communication with the introduction port, the injector configured to periodically meter the ammonia or an ammonia precursor into the exhaust stream.

18. The emission treatment system of claim 17, further comprising an NH_3 destruction catalyst located downstream from the SCR catalyst.

19. The emission treatment system of claim 10, further comprising an exotherm-producing agent introduction port located upstream of the wall flow monolith, the exotherm-producing agent introduction port in fluid communication with an exotherm-producing agent capable of generating a temperature sufficient to periodically burn particulate accumulated in the wall-flow monolith.

20. The emission treatment system of claim 19, wherein the exotherm-producing agent comprises diesel fuel.

21. An emission treatment system for treatment of an exhaust stream comprising NO_x and particulate matter, the emission treatment system comprising:

a wall flow monolith disposed within the exhaust stream and having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages

comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns and the wall flow monolith comprising a light-off oxidation catalyst composition permeating the walls and extending from the inlet end towards the outlet end to a length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone;

an SCR catalyst located downstream from the wall flow monolith; and

an injector for injecting ammonia or ammonia precursor into the exhaust gas stream upstream of the SCR catalyst.

22. The emission treatment system of claim 21, further comprising an NH_3 destruction catalyst located downstream from the SCR catalyst.

23. The emission treatment system of claim 22, comprising an exotherm-producing agent injector located upstream of the wall-flow monolith.

24. A method of treating exhaust stream from a diesel engine comprising:

disposing within the exhaust stream containing particulate matter a wall flow monolith and having a plurality of longitudinally extending passages bounded by longitudinally extending walls, the passages comprising inlet passages having an open inlet end and a closed outlet end, and outlet passages having a closed inlet end and an open outlet end, the walls having a porosity of at least 40% with an average pore size of at least 5 microns and the wall flow monolith comprising a light-off oxidation catalyst composition permeating the walls and extending from the inlet end towards the outlet end to a

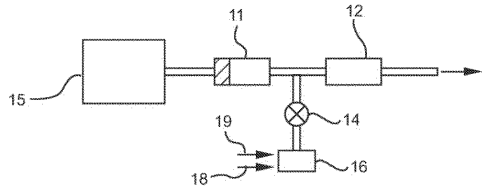
length that is less than the axial length of the walls to provide an inlet zone;

disposing a NOx reducing catalyst downstream from the wall flow monolith; and

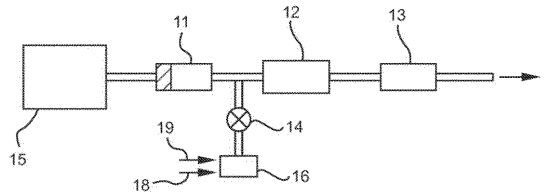
periodically introducing an exotherm-producing agent upstream of the wall flow monolith to generate an exotherm in the wall flow monolith sufficient to combust particulate matter trapped within the wall flow monolith.

Exhaust treatment filters, systems, and methods are disclosed. According to one or more embodiments, a particulate filter is zone coated with an oxidation catalyst and is used in an emission treatment system or method including a NOx reducing catalyst and an optional NH3 destruction catalyst.

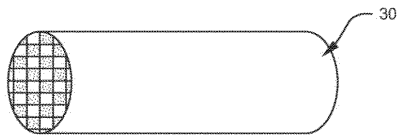
【図１Ａ】



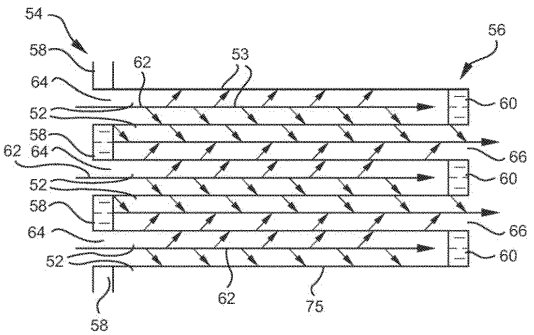
【図１Ｂ】



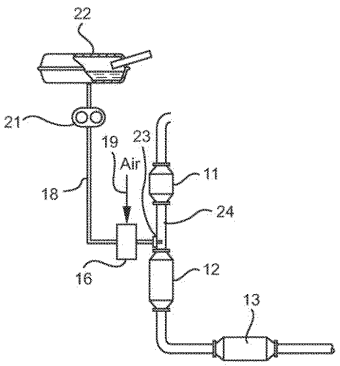
【図２】



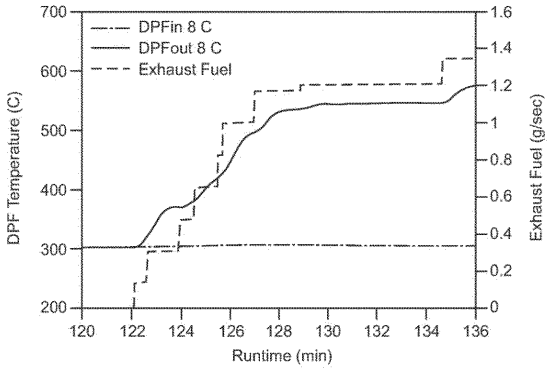
【図３】



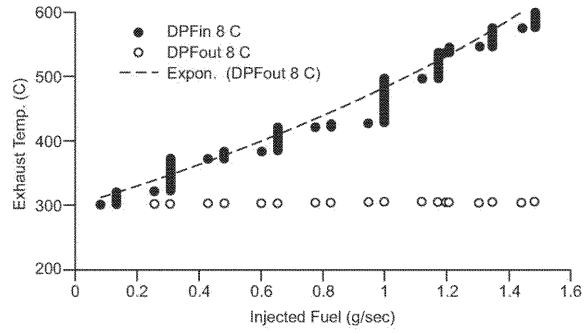
【図４】



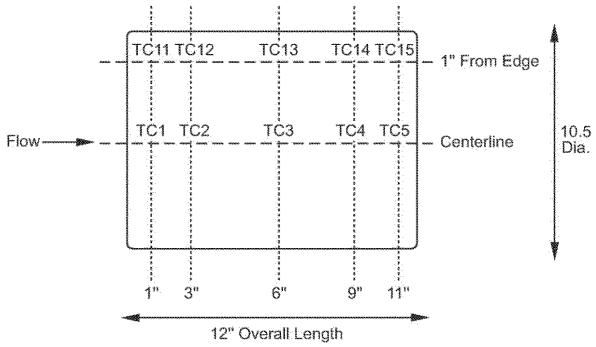
【図５】



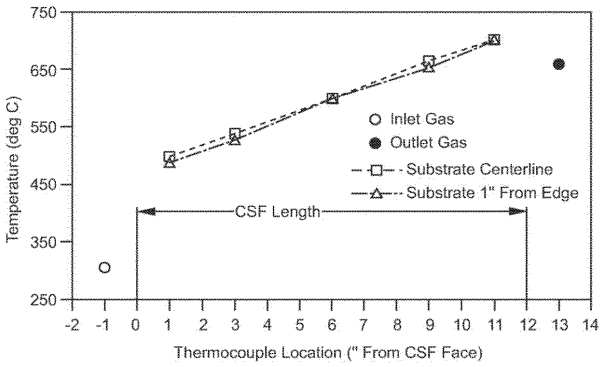
【図６】



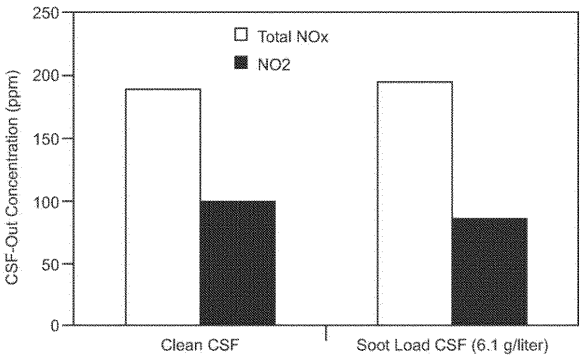
【図７】



【図８】



【図９】



【図１０】

