



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년08월29일  
 (11) 등록번호 10-1060125  
 (24) 등록일자 2011년08월23일

(51) Int. Cl.

F01N 3/08 (2006.01) F01N 3/023 (2006.01)  
 F01N 3/20 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-7003827

(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년09월03일

심사청구일자 2008년08월29일

(85) 번역문제출일자 2005년03월04일

(65) 공개번호 10-2005-0057213

(43) 공개일자 2005년06월16일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2003/003827

(87) 국제공개번호 WO 2004/022935

국제공개일자 2004년03월18일

(30) 우선권주장

0220645.6 2002년09월05일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

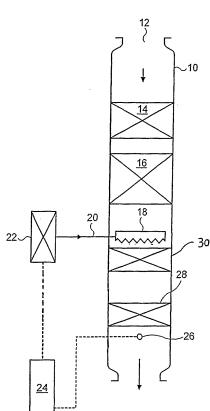
EP1008379 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 노대현

**(54) 회박 연소 I C 엔진용 배기 시스템****(57) 요 약**

산화질소( $\text{NO}_x$ ) 흡수제,  $\text{NO}_x$ 의  $\text{NO}_x$  특이적 반응물과의 선택적 촉매 환원의 촉매 작용을 위한 촉매,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 SCR 촉매의 상류의 배기 가스로 도입하기 위한 제1 수단 및 상기 제1 도입 수단에 의해  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 배기 가스로 도입하는 것을 제어하기 위한 수단을 포함하고, 상기 SCR 촉매는  $\text{NO}_x$  흡수제의 상류에, 임의로  $\text{NO}_x$  흡수제와 함께 배치하며, 상기 제어 수단은 상기 SCR 촉매가 활성일 경우에만  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 상기 제1 도입 수단에 도입하도록 배열되어  $\text{NO}_x$  특이적 반응물이 대기로 배기되는 것을 실질적으로 방지하는 것을 특징으로 하는 회박 연소 내연 엔진용 배기 시스템.

**대 표 도 - 도1**

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

산화질소( $\text{NO}_x$ ) 흡수제,  $\text{NO}_x$ 의  $\text{NO}_x$  특이적 반응물과의 선택적 촉매 환원(SCR)의 촉매 작용을 위한 제1 촉매,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 제1 SCR 촉매의 배기 가스 상류에 도입하기 위한 제1 수단 및  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 배기 가스로의 도입을 제어하기 위한 수단을 포함하는 희박 연소 내연 엔진의 배기 가스 처리 장치로서, 제1 SCR 촉매의 적어도 일부가  $\text{NO}_x$  흡수제의 상류에 배치되고, 제어 수단은 사용시

(a) 제1 SCR 촉매가 배기 가스 중의  $\text{NO}_x$ 의  $\text{N}_2$ 로의 환원에 대해 불활성인 경우  $\text{NO}_x$  흡수제가 불충분한  $\text{NO}_x$  특이적 반응물과 접촉되어  $\text{NO}_x$  흡수제 상에 저장된 전체  $\text{NO}_x$ 를 완전히 환원시키고;

(b) 제1 SCR 촉매가 활성인 경우 제1 SCR 촉매가 충분한  $\text{NO}_x$  특이적 반응물과 접촉되어 배기 가스 중의  $\text{NO}_x$ 를  $\text{N}_2$ 로 환원시키도록 배열되며, 이로써 제1 SCR 촉매를 빠져나가는  $\text{NO}_x$  특이적 반응물이  $\text{NO}_x$  흡수제 상에 저장된  $\text{NO}_x$ 를 감소시키는 것을 특징으로 하는 배기 가스 처리 장치.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 제어 수단은 사용시에,  $\text{NO}_x$  흡수제가, 저장된  $\text{NO}_x$ 의 환원이 효과적인 온도 이상인 경우에만  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 배기 가스에 도입하도록 배열된 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 제어 수단은 사용시에,  $\text{NO}_x$  흡수제가,  $\text{NO}_x$  저장이 효과적으로 열 제한되는 온도 이상인 경우에  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 배기 가스로의 도입을 중단시키도록 배열된 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 4

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 제1 SCR 촉매의 활성을 측정하기 위한 온도 센서를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 5

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 제어 수단은 사용시에, 제1 SCR 촉매가  $\text{NO}_x$  특이적 반응물을  $\text{NO}$ 로 산화시키기에 충분히 고온인 경우  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 배기 가스로의 도입을 중단시키도록 배열된 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 6

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를  $\text{NO}_x$  흡수제와 제1 SCR 촉매 사이의 배기 가스에 도입하기 위한 제2 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 제어 수단은 사용시에 제1 SCR 촉매가  $\text{NO}_x$ 의  $\text{N}_2$ 로의 환원에 대해 활성인 경우에만  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 배기 가스에 도입하도록 배열된 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 8

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서,  $\text{NO}_x$  흡수제의 하류에 배치된 제2 SCR 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

### 청구항 9

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 제1 SCR 촉매 및/또는  $\text{NO}_x$  흡수제의 하류에 위치된 배기 가스 중의  $\text{NO}_x$  특이

적 반응물 또는 그것의 전구체의 농도를 검출하기 위한 하나 이상의 센서를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 제어 수단은 사용시에, 배기 가스 중에서 검출된 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 농도에 반응하여 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 도입을 조절함으로써, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 누출을 감소시키는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 11

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 제어 수단은 사용시에, 배기 가스 온도 및/또는 미리 정해둔 엔진 속도/하중 맵의 설정에 반응하여 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 도입을 조절하는 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 12

제1항, 제2항 또는 제3항에 있어서, 제어 수단은 사용시에, 도입 수단 또는 각 도입 수단을 통해 간헐적으로 그리고 "스파이크" 농도로, 선택적으로 1 초 내지 10 분 사이의 기간 동안, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 배기 가스에 도입하도록 배열된 것을 특징으로 하는 장치.

#### 청구항 13

제1항, 제2항 또는 제3항에 따른 장치를 포함하는, 선택적으로 디젤 엔진인, 희박 연소 내연 엔진.

#### 청구항 14

산화질소(NO<sub>x</sub>) 흡수제 및 NO<sub>x</sub>의 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물과의 선택적 촉매 환원(SCR)의 촉매 작용을 위한 제1 촉매를 포함하는 장치를 사용하여 희박 연소 내연 엔진의 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 처리하는 방법으로서, 제1 SCR 촉매의 적어도 일부가 NO<sub>x</sub> 흡수제의 상류에 배치되고, 상기 방법은

(i) 제1 SCR 촉매가 NO<sub>x</sub>의 N<sub>2</sub>로의 환원에 대해 불활성인 경우, NO<sub>x</sub> 흡수제가 불충분한 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물과 접촉되어 NO<sub>x</sub> 흡수제 상에 저장된 전체 NO<sub>x</sub>를 완전히 환원시키는 것; 및

(ii) 제1 SCR 촉매가 NO<sub>x</sub>의 N<sub>2</sub>로의 환원에 대해 활성인 경우, 제1 SCR 촉매가 충분한 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물과 접촉되어 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시킴으로써, 제1 SCR 촉매를 빠져나오는 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 NO<sub>x</sub> 흡수제 상에 저장된 NO<sub>x</sub>를 감소시키는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 희박 연소 내연 엔진의 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 처리하는 방법.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매가 활성인 경우, 제1 SCR 촉매가 충분한 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물과 접촉되어 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키고, 불충분한 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 제1 SCR 촉매를 통과하여 빠져나가 NO<sub>x</sub> 흡수제에 저장된 전체 NO<sub>x</sub>를 완전히 환원시키는 것을 특징으로 하는 희박 연소 내연 엔진의 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 처리하는 방법.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 NO<sub>x</sub> 트랩 및 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물, 예컨대 NH<sub>3</sub>으로 NO<sub>x</sub>의 환원을 촉매 작용하는 촉매를 포함하는, 희박 연소 내연 엔진용 배기 시스템에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002]

본 명세서에서, "NO<sub>x</sub> 특이적 반응물"이란, 대부분의 조건에서 기상 화합물의 다른 성분 대신에 주로 NO<sub>x</sub>를 환원시키는 환원제를 의미한다. NO<sub>x</sub> 특이적 반응물의 예로는 수소화질소와 같은 질소 화합물, 예컨대 암모니아(NH<sub>3</sub>) 또는 히드라진, 또는 NH<sub>3</sub> 전구체가 있다.

[0003]

"NH<sub>3</sub> 전구체"란, NH<sub>3</sub>가 예를 들면, 가수분해에 의해 유도될 수 있는 1 이상의 화합물을 의미한다. 이들로는 수용액 또는 고형물로서 우레아(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) 또는 암모늄 카르바메이트(NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>)가 있다. 우레아가 수용액으로서 사용되는 경우, 공용 혼합물, 예컨대 32.5% NH<sub>3</sub>(aq)이 바람직하다. 결정화 온도를 감소시키기 위하여 첨가제가 수용액에 포함될 수 있다.

[0004]

우레아는 반응식 (1)에 따라서 160°C 이상의 온도에서 가수분해되어 NH<sub>3</sub> 자체를 방출한다. 또한, 이는 반응식 (2) 및 (3)에 따라서 이 온도 이상에서 열 분해되어 NO<sub>x</sub>가 환원된다.

[0005]



[0006]



[0007]



- [0008]  $\text{NH}_3$ 은, 예를 들면 무수물 형태로 또는 수용액일 수 있다.
- [0009] IC 엔진, 특히 희박 연소 IC 엔진으로부터의  $\text{NO}_x$  방출을 처리하기 위한  $\text{NH}_3$  SCR 기술의 분야는 널리 알려져 있다. 몇 가지 화학 반응이  $\text{NH}_3$  SCR 시스템에서 일어나며, 이 전부는  $\text{NO}_x$ 를 원소 질소로 환원시키는 바람직한 반응을 나타낸다. 우세한 반응 메카니즘은 반응식 (4)로 나타낸다.
- [0010]  $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (4)
- [0011] 산소와의 비선택적 반응과 경쟁하는 것은 2차 방출물을 생성할 수 있거나, 또는 비생산적으로  $\text{NH}_3$ 를 소비할 수 있다. 한 가지 그러한 비선택적 반응은 반응식 (5)로 나타내는,  $\text{NH}_3$ 의 완전 산화이다.
- [0012]  $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$  (5)
- [0013] 현재, 우레아는 자동차용  $\text{NH}_3$ 의 바람직한 공급원인데, 그 이유는 이것이  $\text{NH}_3$ 보다 덜 독성이고, 이송 및 취급이 용이하며, 저렴하고 통상 입수가 가능하기 때문이다.
- [0014] 배기 시스템에서  $\text{NH}_3$ 의 공급원으로서 우레아를 사용하는 초기 방법은 임의로 인라인 가수분해 촉매 상에서 배기 가스로 직접 우레아를 주입하는 것을 수반하였다(EP-A-0487886호 참조, 본 명세서에서 참고 인용함). 그러나, 모든 우레아가 그러한 배열에서, 특히 저온에서 가수분해되는 것은 아니다.
- [0015] 우레아의 불완전 가수분해는 관련 방출 테스트 사이클을 충족시키기 위한 테스트에서 PM 방출 증가를 초래할 수 있는데, 그 이유는 부분 가수분해된 우레아 고형물 또는 액적이 PM용의 법적 테스트에 사용되고, PM 매스로서 계수되는 여과지에 포획될 수 있다. 더욱이, 불완전 우레아 가수분해의 일정한 산물, 예컨대 시아누르산의 방출은 환경적으로 바람직하지 않다. 다른 방법은 우레아가 가수분해되는 온도 이상에서 유지시킨 예비 주입 가수분해 반응기(미국 특허 제5,968,464호 참조, 본 명세서에서 참고 인용함)를 사용하는 것이다.
- [0016] 약 100 내지 200°C 이하의 저온에서도  $\text{NH}_3$ 는 반응식 (6)에 따라서  $\text{NO}_2$ 와 반응하여 폭발성 질산암모늄( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )를 생성한다는 것은 이해될 것이다:
- [0017]  $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_2$  (6)
- [0018] 불확실함을 피하기 위하여, 본 발명은 그러한 반응 또는 그러한 반응이 일어나는 조건의 촉진을 포용하지 않는다. 예를 들면, 상기 반응은 온도가 약 200°C 이하로 떨어지지 않게 하거나, 또는  $\text{NO}_x$ 와의 화학량론적 반응에 필요한  $\text{NH}_3$ 의 정확한 양(1 대 1 몰비) 미만으로 가스 스트림에 공급함으로써 피할 수 있다. 콜드 스타트용의 경우, 물이 촉매에 접촉하는 것을 방지하기 위한 측정기를 채택할 수 있다. 이는 충분히 가열될 때까지 촉매를 접촉하는 수증기의 양을 감소시키기도록 촉매의 상류에 워터 트랩, 예컨대 제올라이트를 배치하는 것을 포함한다. 또한, 워터 트랩을 촉매의 하류에 배치하여 대기 중의 습한 공기가 배기관 위로 이동하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 전기 히터를 사용하여 촉매 예비 콜드 스타트에서 습기를 제거할 수 있다. 그러한 배열은 본원인의 EP 0747581호(본 명세서에서 참고 인용함)에 기재되어 있다.
- [0019] 배기 및 미래의 방출 법령을 충족시키기 위하여, 일반적으로 자동차 배기 시스템은 1 이상의 구성요소, 예컨대 촉매를 포함한다. 법제화된 배기 가스 성분 중 하나는  $\text{NO}_x$ 이다. 정상 조작 중에, 예를 들면 희박 연소 내연 엔진에 의해 생성되는 배기 가스는 과량의 산소와 산화 화학종을 포함한다. 산화 또는 희박 분위기에서  $\text{NO}_x$ 를  $\text{N}_2$ 로 환원시키기는 매우 어렵다. 희박 배기 가스 내에서  $\text{NO}_x$ 를 처리하기 위하여, 엔진의 정상 희박 연소 조작 중에  $\text{NO}_x$ 를 흡수하는 성분이 개발되고 있다. 이 성분은 통상적으로  $\text{NO}_x$  트랩이라고 불리우며, 대체로 (i) 배기 가스 내  $\text{NO}$ 를 산화 분위기에서  $\text{NO}_2$ 로 산화시키는 산화 촉매(예컨대, 백금); (ii)  $\text{NO}_2$ 를, 예컨대 질산염으로 저장하는  $\text{NO}_x$  저장 성분(일반적으로, 상기  $\text{NO}_x$  저장 성분은 알칼리 금속 또는 알칼리토, 예컨대 산화바륨의 염기성 화합물이다); 및 환원 촉매, 예컨대 로듐을 포함한다. 그러나, 임의의 환경에서  $\text{NO}_x$  저장 성분만을 포함하거나, 또는  $\text{NO}_x$  저장 성분과 산화 및 환원 촉매 중 하나 또는 다른 것을 포함하는  $\text{NO}_x$  트랩 제제를 사용하는 것이 가능하다.
- [0020] 간헐적으로, 엔진은 예컨대, 1 이상의 실린더로 연료 주입의 순간을 조절하거나, 또는 환원제 예컨대, 탄화수소 연료를 배기 가스로 주입하여 저장된  $\text{NO}_x$ 를 제거하고, 이를  $\text{N}_2$ 로 환원시킴으로써 잘 작동한다. 또한, 이는 다른

저장 재생 사이클을 위한 흡수물을 재생한다.

[0021] 가스 스트림으로부터  $\text{NO}_x$ 를 제거하기 위한 다른 접근법은 선택적 촉매 환원(SCR)에 의한 것으로서, 예컨대  $\text{NH}_3$ 을 가스에 첨가하고,  $\text{NO}_x$  및  $\text{NH}_3$ 를 질소로 반응시키는 데 효과적인 촉매에 혼합물을 통과시키는 것을 포함한다. 다른 접근법은 본원인의 WO 00/21647호(본 명세서에서 참고 인용함)에 기재된 것으로서, 디젤 엔진 배기 가스로부터의  $\text{NO}_x$ 는 고형 흡수체에서 이를 흡수시킴으로써 제거한다. 흡수제는  $\text{NO}_x$  특이적 반응물의 작용에 의해 재생된다.

[0022] 그러한 공정은, 예컨대  $\text{NH}_3$ 의, 각각  $\text{NH}_3$  또는  $\text{NO}_x$ 의 방출을 초래하는 상향 또는 하향 공급을 피하도록 신중한 제어를 요한다.  $\text{NH}_3$ 은 자극제이고, 불쾌한 냄새가 나며, 따라서  $\text{NH}_3$ 가 대기로 누출되어 바람직하지 않다. 실제로, 이는 누출된  $\text{NH}_3$ 를  $\text{NO}_x$ 로 산화시키기 위하여 SCR 촉매 또는  $\text{NO}_x$  트랩의 하류에 산화 "정화(clean-up)" 촉매를 배치하는 것을 의미한다. 그러므로, 부적당한 레벨의  $\text{NH}_3$  제공에 의한  $\text{NO}_x$  자체, 또는  $\text{NH}_3$ 의 누출은 배기 시스템의 전체 효율을 감소시켜서 방출을 제한하는 효과를 가진다.

[0023]  $\text{NH}_3$  SCR 기술과 관련된 한 가지 문제점은 배기 가스 온도가 비교적 낮을 때, 예컨대 장기간 공전 중 또는 콜드 스타트 후에 양호한  $\text{NO}_x$  전환을 유지하는 것이다.  $\text{NO}_x$  전환은 Pt 계 촉매를 사용하여 150°C 정도로 낮은 온도에서  $\text{NH}_3$ 을 사용하여 달성될 수 있지만,  $\text{NH}_3$ 의 바람직한 전달 형태인 우레아 수용액은 200°C 이하에서 유의적으로 분해되지 않는다. Pt 계 촉매는 약 225°C 이상에서 반응식 (5)에 따라 일산화질소( $\text{NO}$ )를 발생한다.

[0024] 엔진 테스트 사이클 변화는 현 유로 III 표준에 도입되어 있으며, 새로운 차량의 유로 IV 타입 승인을 받을 것이다. 특히, 새로운 테스트 사이클은 유럽 정상 사이클(European Stationary Cycle; ESC); 유럽 경과 사이클(European Transient Cycle; ETC); 및 유럽 하중 반응(ELR) 테스트 상의 매연 불투명도에 대한 테스트를 포함한다. 타입 승인을 받기 위하여, 새로운 차량은 ETC 및 ESC/ELR 테스트 둘 다를 통과해야 할 것이다.

[0025] 본원인의 WO 00/21647호에는 "[ $\text{NH}_3$  SCR] 촉매 시스템이 [ $\text{NO}_x$ ] 흡수제와 관련된 경우, 즉 흡수체가 '촉매 작용된' 경우, 촉매 재료는, 예를 들면  $\text{NO}_x$  흡수제와 공침전 또는 공침지 또는 공침착되거나, 1 이상의 개재된 층으로서 또는 흡수제의 층 상에 또는 층 내에, 또는 흡수제의 입자 중에 미세(예컨대, 10 내지 500 미크론) 입자로서 존재한다"고 설명되어 있다.

[0026] WO 00/21647호에서, 본 발명자들은  $\text{NO}_x$  특이적인 반응물의 주입 지점이 필터의 하류, 즉  $\text{NO}_x$  흡수제의 상류에 있을 수 있고, "이 경우, 온도는 통상적으로 150 내지 300°C 범위이다"라고 설명하였다.

[0027] 본 발명자들은 바륨( $\text{NO}_x$  흡수제)을 세륨 및 철 함유 SCR 촉매에 넣는 것을 주시하였으며, 조성물이  $\text{NO}_x$ 를 흡수하고 제거하는 기능이 손상되지 않아도 SCR 기능은 상당히 감소되었다. 본원인의 WO 02/068099호에서, 본 발명자들은  $\text{NO}_x$  트랩 촉매에  $\text{NH}_3$ (또는 우레아) 주입을 사용하여 희박 작동 조건 중에 저장된  $\text{NO}_x$ 를 환원시키는 원리를 설명하였다. 이 배열은 디젤용에 특히 유용하다. WO 02/068099호에서, 본 발명자들은 "어느 [ $\text{NO}_x$  저장] 화합물을 사용하건 간에,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물[ $\text{NH}_3$ 를 포함함]과 니트록시 염의 반응을 촉진하는 데 효과적인 1 이상의 촉매, 예컨대 귀금속도 제공할 수 있다. 그러한 촉매도 SCR 촉매로 알려져 있으며, 철/제올라이트 또는  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 를 포함할 수 있다.  $\text{NO}_x$  흡수제 및 SCR 촉매를 한 가지 구체예에서 합체한 경우, 이들은 분리된다. "분리된다(segregate)"란, 이들이 적어도 개별 지지체 상에 지지되어야 하고, 따라서 다른 성분 위 및/또는 아래의 개별 층 또는 동일 층 내에 배치될 수 있다는 것을 의미한다. 대안으로, 이들은 동일 기재 '브릭'의 상이한 영역 또는 동일 시스템 내에 배치된 개별 기재 상에 코팅될 수 있다"고 설명하였다.

### 발명의 상세한 설명

[0028] 이제, 본 발명자들은 SCR 촉매의 하류에 배치된  $\text{NO}_x$  흡수제를 사용하여 SCR 촉매로부터  $\text{NH}_3$  누출을 방지하고, 전체적으로 시스템으로부터  $\text{NO}_x$  및  $\text{NH}_3$  누출을 방지할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 본 발명자들은 촉매가 소정의 온도 이상에 있는 SCR 촉매를 통과하여 조절된 양의  $\text{NH}_3$ 를 고의로 누출시킴으로써 본원인의 WO 02/068099호에 설명된 방식으로  $\text{NO}_x$  흡수제를 재생할 수 있다는 것을 발견하였다.

- [0029] 제1 양태에 따라서, 본 발명은 회박 연소 내연 엔진용 배기 시스템을 제공하며, 상기 시스템은 산화질소( $\text{NO}_x$ ) 흡수제,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물과의 선택적 촉매 환원의 촉매 작용을 위한 촉매,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 SCR 촉매의 상류의 배기 가스로 도입하기 위한 제1 수단 및 상기 제1 도입 수단에 의해  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 배기 가스로 도입하는 것을 제어하기 위한 수단을 포함하고, 상기 SCR 촉매는  $\text{NO}_x$  흡수제의 상류에, 임의로  $\text{NO}_x$  흡수제와 함께 배치하며, 상기 제어 수단은 상기 SCR 촉매가 활성일 경우에만  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 상기 제1 도입 수단에 도입하도록 배열되어  $\text{NO}_x$  특이적 반응물이 대기로 배기되는 것을 실질적으로 방지한다.
- [0030] 한 가지 구체예에서, 상기 SCR 촉매의 활성은 그 온도에 의해 결정된다. 또 다른 구체예에서, 상기  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체는 SCR 촉매가 제1 소정 온도 이상인 경우에 도입된다.
- [0031] 다른 구체예에서, 상기  $\text{NO}_x$  흡수제는 제1 기재 상에 지지되고, 상기 SCR 촉매는 제2 기재 상에 지지된다.
- [0032] 다른 구체예에서, 또한 상기 제어 수단은 SCR 촉매가  $\text{NO}_x$  특이적 반응물을 NO로 산화시키기에 충분히 고온인 경우에  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 배기 가스로의 공급을 중단하도록 배열된다.
- [0033] 한 가지 구체예에서,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 공급은 SCR 촉매가 제2 소정 온도 이상인 경우 중단된다.
- [0034] 특정 구체예에 따르면, 배기 시스템은  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 도입하기 위한 제2 수단을 포함하며, 상기 제2 도입 수단은  $\text{NO}_x$  흡수제의 상류 및 SCR 촉매의 하류에 배치된다. 바람직하게는, 상기 제어 수단은 또한  $\text{NO}_x$  흡수제가,  $\text{NO}_x$  재생이 효과적인 온도 이상일 경우에만  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 배기 가스에 공급하고, 임의로  $\text{NO}_x$  흡수제가,  $\text{NO}_x$  저장이 효과적으로 제한되는 온도 이상인 경우에  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체가 배기 가스에 공급되는 것을 중단하도록 배열된다.
- [0035] 한 가지 구체예에서,  $\text{NO}_x$  재생이 효과적인 온도는 제3 소정 온도이다. 본 명세서에서 " $\text{NO}_x$  재생이 효과적인"이란, 배기 가스의 배기 가스 질량 유동 및 람다 조성, 실제  $\text{NO}_x$  흡수제 재생 전략을 이용하는 것이 가능한 것 이상의  $\text{NO}_x$  흡수제의 온도와 같은 조건에 의존하는 것을 의미한다. 예를 들면, 특정 온도에서 수행시,  $\text{NO}_x$  흡수제 성능을 회복하기 위하여 제2 재생 추이가 제1 재생 추이 후 10 초가 요한다면, 그러한 전략은 연료 연료 페널티 및 구동성 문제가 늘어난다는 점에서 비효율적이다.
- [0036] 다른 구체예에서,  $\text{NO}_x$  저장이 효과적으로 열 제한되는 온도는 제4 소정 온도이다. 본 명세서에서 "효과적으로 열 제한되는"이란,  $\text{NO}_x$  흡수제를 사용하는  $\text{NO}_x$  전환이 실제로 적용하기에 너무 낮은 온도를 의미한다. 이는  $\text{NO}_x$  흡수제 상의  $\text{NO}_x$  저장이 열적으로 불안정한  $\text{NO}_x$  흡수제의 질산염으로 인하여 감소되기 때문이다.
- [0037] 본 발명자들은  $\text{NO}_x$  특이적 반응물이 SCR 촉매의 배기 가스 상류로 도입되기 때문에, 특정 반응물, 예컨대  $\text{NH}_3$ 이 SCR 촉매에 흡착될 수 있다는 것을 관찰하였다. 적당한 제어 방법은 이를 허용하게 만들 수 있으며, 특정 배열에서, 흡착 현상은, 예를 들면  $\text{NO}_x$  전환을 수행하기 위하여 저 레벨의  $\text{NO}_x$  특이적 반응물을 SCR 촉매 저온 활성(light off) 온도 아래에서 SCR 촉매에 공급하는 데 유용할 수 있다. 그러나, 흡착은 본원인의 WO 02/068099호에 기재된 공정을 수행하기 위해  $\text{NO}_x$  특이적 반응물을 하류  $\text{NO}_x$  흡수제에 공급하는 것을 제어하는 것은 복잡하게 될 수 있다. 따라서, 한 가지 구체예에서, 제2의, 별도의  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 도입 수단을 SCR 촉매의 하류에 제공하고,  $\text{NO}_x$  특이적 반응물 또는 그것의 전구체는 SCR 촉매가 저온 활성 온도 아래에 있는 경우에 이 제2 도입 수단에 의해서만 도입된다("저온 활성"은 특정 반응의 50% 전환율이 달성되는 촉매의 온도이다).
- [0038] 제1 및 제2 소정 온도는 SCR 촉매(하기 참조)의 성질 및 다른 인자, 예컨대 처리하고자 하는 배기 가스의 조성 및 온도 범위에 의존한다. 그러나, 일반적으로 제1 소정 온도는 100 내지 600°C, 바람직하게는 150 내지 500°C 및 가장 바람직하게는 200 내지 450°C 범위이며, 제2 소정 온도는 450 내지 900°C, 바람직하게는 550 내지 800°C 및 가장 바람직하게는 650 내지 700°C이다.

- [0039] SCR 촉매와 마찬가지로, 제3 및 제4 소정 온도는 NO<sub>x</sub> 흡수제(하기 참조)의 성질 및 다른 인자, 예컨대 처리하고자 하는 배기 가스의 조성 및 온도 범위에 의존한다. 그러나, 일반적으로 제3 소정 온도는 75 내지 200°C, 바람직하게는 100 내지 175°C 및 가장 바람직하게는 125 내지 600°C이고, 제4 소정 온도는 350 내지 600°C, 바람직하게는 400 내지 550°C 및 가장 바람직하게는 450 내지 500°C이다.
- [0040] 다른 구체예에서, 제1 소정 온도는 제3 소정 온도와 동일할 수 있다.
- [0041] 다른 구체예에 따르면, 배기 시스템은 NO<sub>x</sub> 흡수제의 하류에 배치된 제2 SCR 촉매를 포함한다.
- [0042] 특정 구체예에 따르면, 배기 시스템은 배기 가스 내 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키기 위한 촉매 및 400°C 이하에서 NO<sub>2</sub> 연소를 위한 배기 가스 내 미립자 물질을 수집하기 위한 필터를 포함한다. 그러한 배열은 본원인의 EP 0341832호 또는 미국 특허 제4,902,487호(본 명세서에서 그 전체를 참고 인용함)에 기재되어 있으며, 존슨 매시 plc에서 CRT(등록상표)로서 시판하고 있다.
- [0043] 도 1에 도시된, 한 가지 그러한 구체예에서, SCR 촉매는 필터의 하류에 있다. 다른 구체예에서, SCR 촉매는 필터에 의해 담지된다. 또 다른 구체예에서, SCR 촉매와 NO<sub>x</sub> 흡수제는 필터에 배치된다.
- [0044] CRT(등록상표)의 특징을 다른 구체예에서, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물은 SCR 촉매의 상류, 예컨대 CRT(등록상표) 산화촉매와 필터 사이의, 도 1에 도시된 바와 같은 필터의 하류 또는 심지어 CRT(등록상표) 산화촉매의 상류로 주입될 수 있다.
- [0045] 이 최종 배열은 본 명세서에서 그 전체를 참고 인용하는 WO 00/74823호에 기재된 바와 같이, 필터 상의 미립자 물질을 연소시키기 위한 배기 시스템 내 NO<sub>x</sub>를 증가시키는 데 유용할 수 있다.
- [0046] 시스템의 제어는 제어 수단에 의해 수행된다. 바람직한 구체예에서, 제어 수단은 배기 시스템 내 적당한 지점에 위치된 센서로부터 입력을 수용하여 그 특정 조건을 검출한다. 이는 NO<sub>x</sub> 흡수제 및/또는 SCR 촉매의 온도 및 배기 가스의 NO<sub>x</sub> 조성을 포함할 수 있다. NO<sub>x</sub> 특이적 반응물의 누출을 방지하도록 시스템을 제어하기 위하여, 적절한 센서를 사용할 수 있다. 이는 SCR 촉매의 하류 및/또는 NO<sub>x</sub> 흡수제의 하류에 위치할 수 있다. 또한, 또는 대안으로, 제어 수단은 엔진 속도/하중 맵의 소정 세팅에 따라서, 또는 배기 가스 온도에 따라서 시스템을 제어할 수 있다.
- [0047] NO<sub>x</sub> 특이적 반응물의 공급은 연속적, 반연속적 또는 주기적일 수 있다. 임의의 경우에서, 제어 수단은 "스파이크(spike)" 농도로 간헐적으로 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체를 공급하도록 배열될 수 있으며, 예를 들면 NO<sub>x</sub> 흡수제를 재생하는 방법에 유용할 수 있다. NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 또는 그것의 전구체의 공급이 주기적인 경우, 공급 추이 간의 각각의 그러한 기간은 1 초 내지 10 분 사이에서 선택될 수 있다.
- [0048] 또 다른 양태에 따라서, 본 발명은 임의의 선행 청구범위에 따라서 배기 시스템을 포함하는 희박 연소 내연 엔진을 제공한다. 한 가지 구체예에 따르면, 희박 연소는 디젤 엔진 또는 가솔린 엔진이다. 특히, 본 발명자들은 10 ppm 미만의 황의 연료로 구동될 수 있는 엔진을 선호한다.
- [0049] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 희박 연소 내연 엔진으로부터 배기 가스 내 NO<sub>x</sub>를 처리하는 방법을 제공하며, 상기 엔진은 산화질소(NO<sub>x</sub>) 흡수제 및 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물을 이용한 NO<sub>x</sub>의 선택적 촉매 환원(SCR)을 촉매 작용하기 위한 촉매를 포함하는 배기 시스템을 포함하며, 상기 SCR 촉매는 NO<sub>x</sub> 흡수제의 상류에 배치되고, 임의로 NO<sub>x</sub> 흡수제를 가지며, 상기 방법은 상기 SCR 촉매가 비활성인 경우, 이를 충분한 NO<sub>x</sub> 특이적인 반응물과 접촉시켜서 배기 가스 내 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 것을 포함하여 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 대기로 배기되는 것을 실질적으로 방지한다.
- [0050] 한 가지 구체예에 따르면, SCR 촉매 활성은 제1 소정 온도에 대한 온도에 의해 결정된다.
- [0051] 본 방법의 다른 구체예에서, SCR 촉매가 활성인 경우, NO<sub>x</sub> 흡수제를 접촉하기 위한 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물은 전술한 바와 같이 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물의 SCR 촉매로의 흡착에 관한 이유로 상기 촉매를 접촉하지 않는다. 즉, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물은 SCR 촉매의 하류 지점에서 배기 가스로 도입될 수 있다.

- [0052] 다른 구체예에서, 상기 SCR 촉매가 활성인 경우, 충분한 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 SCR 촉매를 접촉하여 배기 가스 내 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키고, SCR 촉매를 통과하여 누출되어 NO<sub>x</sub> 흡수제를 접촉함으로써 저장된 NO<sub>x</sub>를 환원시키며, 이 방법은 누출된 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 저장된 전체 NO<sub>x</sub>를 완전히 산화시키기에는 불충분하도록 제어된다. 이 구체예에서, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물은 SCR 촉매의 상류 및 또한, 임의로 필요에 따라 그 하류에서 배기 가스로 도입될 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 방법에서, 제1 소정 온도는 예를 들면, 100 내지 600°C, 바람직하게는 150 내지 500°C 및 가장 바람직하게는 200 내지 450°C일 수 있다.
- [0054] NO<sub>x</sub> 흡수제 재생을 제어하기 위한 방법 양태는 본원인의 WO 02/068099호에 설명된 것과 유사할 수 있으며, 재생의 말미에 NO<sub>x</sub> 흡수제가 재생의 개시에 존재하는 NO<sub>x</sub>의 함량의 5 내지 50%를 함유하는 양태; 흡수제가 NO<sub>x</sub> 누출이 일어나는 NO<sub>x</sub> 함량의 5 내지 50%를 함유할 때 재생이 시작되는 양태; NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 NO<sub>x</sub> 흡수제를 담지하는 기재의 길이를 따른 지점부 경로에서 검출되는 경우, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 기재 간의 지점에서 검출되는 경우, 엔진 속도/하중 맵의 소정 데이터를 토대로 규정된 NO<sub>x</sub> 함량의 레벨에 도달한 경우, NO<sub>x</sub> 특이적 반응물 누출의 초기 관찰로부터 반복적으로 설정된 NO<sub>x</sub> 함량의 레벨에 도달한 경우 중 한 경우에서 재생이 중지되도록 제어되는 양태; 및 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 그것의 전구체로부터 계내 생성되는데, 이때 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물이 촉매 반응에 의해 전구체로부터 유리될 수 있는 양태를 포함한다.
- [0055] NO<sub>x</sub> 흡수제 및 임의의 촉매는 세라믹 또는 금속 별집형 또는 폼형 기재에 적절히 지지되며, 상기 세라믹은 1 종 이상의 알루미나, 실리카, 티타니아, 코디어라이트, 세리아, 지르코니아, 제올라이트 등, 일반적으로 이들 중 임의의 2 종 이상의 산화, 재료 또는 혼합물 또는 혼합된 산화물을 포함한다. 탄화규소는 다른 가능한 기재 재료이다. 별집형 또는 폼형 기재는 와쉬코드 및 그 위에 1 이상의 층으로 활성 흡수 및/또는 촉매 재료를 담지하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 별집형은 구조적으로 금속으로 구성된 경우, 50 이상, 예컨대 50 내지 400 셀/제곱 인치(cpsi)(7.8 내지 62.0 셀 cm<sup>-2</sup>), 가능하게는 예컨대, 800 cpsi(124 셀 cm<sup>-2</sup>), 또는 1200 cpsi(186 셀 cm<sup>-2</sup>) 이하를 가진다. 일반적으로, 200 내지 800 cpsi(31 내지 124 셀 cm<sup>-2</sup>) 범위가 니트록시 염 또는 흡수제 및 임의의 촉매를 포함하는 기재에 바람직하다.
- [0056] NO<sub>x</sub> 흡수제는 흡수 조건에서 적당한 안정성의 니트록시 염(질산염 및/또는 아질산염)을 형성할 수 있고, 재생 조건에서 NO<sub>x</sub> 특이적 반응물과 반응할 수 있는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속, 예컨대 란탄 계열 및 전이 금속 중에서 선택될 수 있다. "조건"은 가스 온도 및, 예를 들면 람다로 표시되는 바와 같은 산화환원 상태; 및/또는 흡착 재료, 예컨대 제올라이트, 탄소 및 고-면적 산화물을 포함할 수 있다.
- [0057] NO<sub>x</sub> 흡수제로서 사용하는 데 적당한 알칼리 금속은 칼륨 또는 세슘 중 1 종 이상일 수 있고, 알칼리 토금속은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨 중 1 종 이상일 수 있으며, 란탄 계열은 란탄, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 세륨 중 1 종 이상일 수 있다.
- [0058] 흡수제 화합물을, 예를 들면 알칼리토 금속 및 구리의 학제 산화물, 예컨대 Ba-Cu-O 또는 MnO<sub>2</sub>-BaCuO<sub>2</sub>, 가능하게는 Ce 산화물이 추가되거나, 또는 Y-Ba-Cu-O 및 Y-Sr-Co-O로 존재할 수 있다(산화물은 간단하게 언급되지만, 실제로는 온도 및 가스 조성에 따라서 수산화물, 탄산염 및 카르복실산염, 예컨대 아세트산염으로 존재한다).
- [0059] NO<sub>x</sub> 흡수제는 NO<sub>x</sub>를 저장하는 절차에 유용하거나, 또는 방출된 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키는 일정한 공정을 수행하기 위하여 1 이상의 백금족 금속(PGM)과 화합할 수 있다. 그러한 PGM은 백금, 팔라듐 및 로듐일 수 있다. 한 가지 구체예에서, NO<sub>x</sub> 트랩 PGM은 백금 단독으로 구성되는 반면에(임의의 환원 작용이 하류에서 수행될 수 있기 때문), 다른 구체예에서, 이는 백금과 로듐을 둘 다 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명에 사용하기 위한 SCR 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 것일 수 있고, 전술한 바와 같이, SCR 촉매의 선택은 촉매가 작용하는 데 요하는 조건에 따를 수 있다.
- [0061] 예를 들면, Pt계 SCR 촉매는 약 175°C 내지 약 250°C에서 NH<sub>3</sub>로 NO<sub>x</sub>의 환원을 촉매 작용할 수 있다. 250°C 이상에서, NH<sub>3</sub>의 NO로의 산화가 우세하므로, 그 선택성이 순상된다. 중온 바나듐계 촉매, 예컨대 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>는 약 260

℃ 내지 약 450℃의 온도 범위에서 작동한다. 또한, 이 고온 이상에서는 선택성이 손실되고, NO가 생성된다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매의 노출 온도가 특정 레벨을 초과할 경우, TiO<sub>2</sub>의 활성의 고 표면적 아나타제 상은 표면적이 10 m<sup>2</sup>/g 미만인 루틸로 비가역적으로 전환된다. 보통, 이 전환은 약 550℃ 이상에서 일어나지만, 촉매는 그 열 내 구성을 증가시키기 위하여 안정화제를 포함할 수 있다. 일부 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> 촉매는 약 700℃까지 열 안정한 것으로 보고되었다. 일정 상황에서, 기재 금속 함유 SCR 촉매와 함께 텅스텐 및 몰리브덴 중 1 종 이상을 포함하는 것이 유용할 수 있다.

[0062] 제올라이트는 그 결정 구조 및 SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비로 특징지워진다. 예를 들면, 일반 모데나이트는 비율이 약 10이다. NO<sub>x</sub>가 배기 가스에 존재하는 경우, 제올라이트계 SCR 촉매는 NH<sub>3</sub>를 NO<sub>x</sub>로 산화시키지 않는다. 그러므로, Pt 또는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매와는 달리, NO<sub>x</sub> 전환에 대한 그 선택성은 온도에 따라 연속적으로 증가한다. 그러나, 제올라이트계 촉매는 수증기의 존재 하에 고온에 노출될 경우 안정성 문제를 가질 수 있다. 고 함수 공정 스트림 내 600℃ 이상의 노출 온도에서, 제올라이트는 탈알루미늄화에 의해 탈활성화되는 경향이 있는데, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 골격 내 Al<sup>3+</sup> 이 온이 이 구조 밖으로 이동한다. 이는 영구 탈활성화를 초래하며, 극단적인 경우에서, 결정 구조의 붕괴를 초래 한다.

제올라이트는 약 350℃ 내지 약 600℃의 온도 범위에서 작동할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매에서 사용하기 적합한 제올라이트는 ZSM-5, 모오데나이트, 감마-제올라이트 또는 베타-제올라이트를 포함한다. 이들은 적어도 하나의 금속을 포함할 수 있거나, 또는 적어도 하나의 금속과 금속화될 수 있으며, 이온 교환되거나 함침될 수 있고, 이때 금속은 Cu, Ce, Fe 또는 Pt 중 하나 이상에서 선택될 수 있다.

[0063] 물론, 제올라이트는 촉매 상의 NH<sub>3</sub> 흡착이 요구되는 것이 바람직하다. WO 99/55446 참조.

[0064] 임의의 금속계 SCR 촉매에 대한 비제올라이트 지지체는 1 종 이상의 알루미나, 티타니아, 실리카, 실리카-알루미나, 세리아, 지르코니아 또는 이들의 임의의 2 이상의 혼합물 또는 혼합된 산화물을 포함할 수 있다.

[0065] 본 명세서에서 정의되는 "고형 흡수제", "흡수제" 및 "흡수제 물질", "저장 성분은 호환적으로 사용되며; 본 명세서에서 "NO<sub>x</sub> 흡수제"는 임의로 지지된 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 금속 또는 전이 금속 그 자체, 즉 추가 촉매 금속이 없는 것을 의미하고, "NO<sub>x</sub> 트랩"은 NO<sub>x</sub> 흡수제 및 임의의 추가 촉매 물질, 예컨대 PGM을 포함하는 기재를 말한다.

[0066] 본 발명에 대한 배기 시스템은 IC 엔진에 대한 것이며, 특히 희박 연소 IC 엔진에 관한 것이다. 이는 가솔린 희박 연소 엔진, 예컨대 가솔린 직접 주입(GDI) 엔진을 포함한다. 또한, 디젤 엔진도 포함한다. 특히, 디젤 엔진은 중량 디젤 엔진(유럽에서 유럽 지침 88/77/EEC 및 1999/96/EC로 규정됨)을 포함할 수 있다. 미국에서, 중량 차량은 미국 연방 관할구에서 총 차량 중량 등급(GVWR) 8,500 lb로 규정되며, 캘리포니아에서는 14,000 lb(1995년 이후 모델)로 정의된다. 중량 디젤 카테고리는 경중량 디젤 엔진: <8,500 lb < LHDDE < 19,500 lb(14,000 lb < LHDDE < 19,500, 캘리포니아, 1995+); 중(中)중량 디젤 엔진: 19,500 lb < MHDDE < 33,000 lb; 및 중(重)중량 디젤 엔진(도시 버스 포함): HHDDE > 33,000 lb로 세분화된다. 또한, 디젤 엔진은 유럽에서 유럽 지침 70/220/EEC로로 규정되고, 93/59/EC 및 98/69/EC로 보정된 경량 디젤 엔진일 수 있다. 미국 승용차에서, 6000 lb GVWR 및 중(重)경량트럭(HLDT), 6000 lb 이상인 경경량 트럭(LLDT)은 경량 디젤 카테고리에 포함된다.

[0067] 본 발명을 보다 완전하게 이해시키기 위하여, 하기 구체예 및 실시예를 단지 예시에 의해 첨부 도면을 참고로 제공한다.

## 실시 예

[0076] 코디어라이트 모놀리스(5.66 인치 직경(14.4 cm), 6 인치(15.24 cm) 길이, 400 셀/평방 인치(62.0 셀 cm<sup>-2</sup>) 및 천분의 6 인치(0.15 mm) 두께 벽)를, 45%의 고형분 함량을 제공하도록 충분한 고형물을 탈이온수에 슬러리화함으로써 제조된 물 중의 감마 알루미나(표면적 120 m<sup>2</sup>/g<sup>-1</sup>)로 구성된 와쉬코트로 코팅하였다. 슬러리를 세라믹 모놀리스의 채널 위 및 아래로 주입하였다. 과잉의 슬러리를 압축 공기에 의해 채널에서 제거하였다. 그 다음, 물을 고온 기류(150℃)에서 건조시킴으로써 와쉬코트에서 제거하였다. 그 다음, 건조 코팅된 모놀리스를 500℃에서 1 시간 동안 하소하였다. 코팅된 모놀리스 상의 총 와쉬코트 하중은 2.5 g in<sup>-3</sup>(152.6 g l<sup>-1</sup>)이었다. 그 다음, 코팅된 모놀리스를 백금 테트라아민 용액에 5 분 동안 침지하고, 제거하였으며, 과량의 용액을 흡입 제거

하였다. 그 다음, 모놀리스를 고온 기류( $150^{\circ}\text{C}$ )에서 건조시키고,  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 하소하였다. 용액의 농도는  $100 \text{ g ft}^{-3}$  ( $3.53 \text{ g l}^{-1}$ )의 백금 하중이 모놀리스 상에 달성되도록 선택하였다. 그 다음, 모놀리스는 바륨 아세테이트 수용액으로 침지하였다. 모놀리스를 5분 동안 용액에 침지하고, 제조하였으며, 과잉의 용액을 흡입 제거하였다. 모놀리스를 고온 기류( $150^{\circ}\text{C}$ )에서 건조시키고,  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 하소하였다. 용액의 농도는  $800 \text{ g ft}^{-3}$  ( $28.24 \text{ g l}^{-1}$ )의 최종 바륨 하중이 모놀리스 상에 달성되도록 선택하였다.

[0077] 유사한 방법을 사용하여 SCR 촉매를 제조했고(5.66인치( $14.4\text{cm}$ ) 직경, 6인치 길이( $15.24\text{cm}$ ), 평방 인치 당 400개 셀( $62.0 \text{ 셀}/\text{cm}^2$ ),  $6/1000$ 인치( $0.15\text{mm}$ ) 두께 벽), 상업적으로 구입가능한  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$  촉매는 Johnson Matthey plc.로부터 구입했다.

[0078] 최종 모놀리스를 표준 과정을 사용하여 스테인레스 스틸에 장착하고, 2.2리터 4-실린더 터보-차지 디젤 엔진의 배기ガ스 시스템에 고정시켰다. 엔진을 종래의 방식 대로 디나노미터에 연결했다. 엔진과 디나노미터를 컴퓨터로 제어하여 어떤 범위의 상이한 엔진 작동 조건을 선택하였다. HC, CO,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_2$  및  $\text{CO}_2$ 의 촉매 전후의 배기 가스 배출을 종래 방식 대로 시판의 가스분석기를 사용하여 측정했다.  $\text{NH}_3$ 는 튜닝된 적외선 레이저(AltOptronic)을 사용하여 측정했고  $\text{N}_2\text{O}$ 는 Unor(독일) 기기를 사용하여 측정했다.

[0079] 엔진을  $44\text{Nm}$ 의 디나노미터 하중으로  $1200\text{rpm}$ 에서 작동시켰고, 그 결과 입구의 배기 가스 온도는  $210^{\circ}\text{C}$ 였다. 촉매 입구  $\text{NO}_x$  농도는  $120\text{ppm}$ 이었고, 엔진은 이 조건에서 계속 작동되었다.  $\text{NH}_3$  가스를 촉매의 배기 가스 상류에 10분의 긴 펄스로 주입한 다음 10분간 가스를 잡혔다. 이런 교대 작업을 5회 계속했다. 주입 기간 동안의  $\text{NH}_3$  가스 레벨은  $120\text{ppm}$ 이었다.

[0080] 실험은 베이스라인인 배기 가스 중에서 두 가지 SCR 촉매만을 사용하여 수행하였고, 두 SCR 촉매 뒤에  $\text{NO}_x$  트랩핑 제제를 사용하여 반복하였다.

[0081] 베이스라인 테스트:

[0082] 이 온도/유속/ $\text{NH}_3$  주입 레벨에서, 상당량의  $\text{NH}_3$  누출이 SCR 촉매로부터 가능하다. 이것은  $\text{NH}_3$ 를  $\text{NO}_x$  트랩핑 촉매(존재할 때)에 도달하게 하는데 바람직하며, 이로써 WO 02/068099(전체 내용이 본원에 참고자료로 수록된다)에 설명된 방법을 행할 수 있다.

[0083]  $\text{NH}_3$  누출은 주입을 지속하는 동안 점진적으로 증가했으며, 이것은 SCR 촉매내에  $\text{NH}_3$ 가 저장되기 때문이라고 여겨진다. 주입 10분 후에  $53\text{ppm}$ 의  $\text{NH}_3$  누출이 발생했다(전형적인 10분 주입 사이클에 대해 도 1에 나타냄).  $\text{NH}_3$  주입에 대해서 10분 이상의 기간을 사용하면  $73\text{ppm}$   $\text{NH}_3$ 의 일정한 누출에 도달할 때까지 더 많은  $\text{NH}_3$  누출이 발생했다는 것이 주목된다. SCR 반응으로 인한  $\text{NO}_x$  전환은 이들 작업 조건에서 20%였다.

[0084] 조합된 SCR 및  $\text{NO}_x$  트랩핑 촉매 테스트:

[0085]  $\text{NO}_x$  트랩핑 촉매가 배기 가스에 존재할 때, 상당히 더 낮은  $\text{NH}_3$  누출이 발생했는데(도 2 참조),  $\text{NH}_3$  주입 10분 후에 최대  $20\text{ppm}$ 의  $\text{NH}_3$  누출이 발생했다. 이것은  $\text{NO}_x$  트랩핑 촉매가 SCR 시스템에서  $\text{NH}_3$  누출을 방지하는데 사용될 수 있음을 나타낸다.

[0086] 더 나아가, WO 02/068099에 증명된 대로, 트랩 제제는  $210^{\circ}\text{C}$ 에서  $\text{NO}_x$ 를 저장할 수 있고  $\text{NH}_3$ 에 노출되었을 때 재생될 수 있다. 본 실시예에서 엔진으로부터 나온  $\text{NO}_x$ 의 80%는 SCR 촉매를 통해 누출되는데, 이는 그들이 이들 조건하에서 SCR 반응에 대해 충분히 비활성이기 때문이다.  $\text{NO}_x$ 의 일부는  $\text{NO}_x$  트랩핑 촉매에 저장될 수 있으며, 이  $\text{NO}_x$ 는  $\text{NH}_3$  누출을 사용하여 재생될 수 있다.

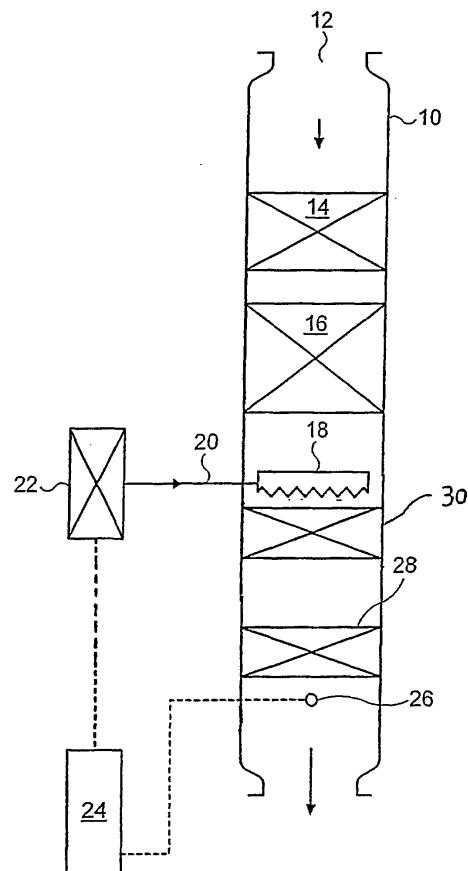
[0087] 도 3은  $\text{NH}_3$  주입 후의  $\text{NO}_x$  전환을 나타낸다. 분명히  $\text{NH}_3$ 를 잡렸을 때  $\text{NO}_x$  전환은 점진적으로 감소되는데, 이것은  $\text{NO}_x$  저장과 우리가 WO 03/054364(본원에 참고자료로서 수록된다)에 설명한 저장된  $\text{NH}_3$ 와의 SCR 반응의 조합으로 인한 것이다. 이런 효과는 여러번 반복되었다.

## 도면의 간단한 설명

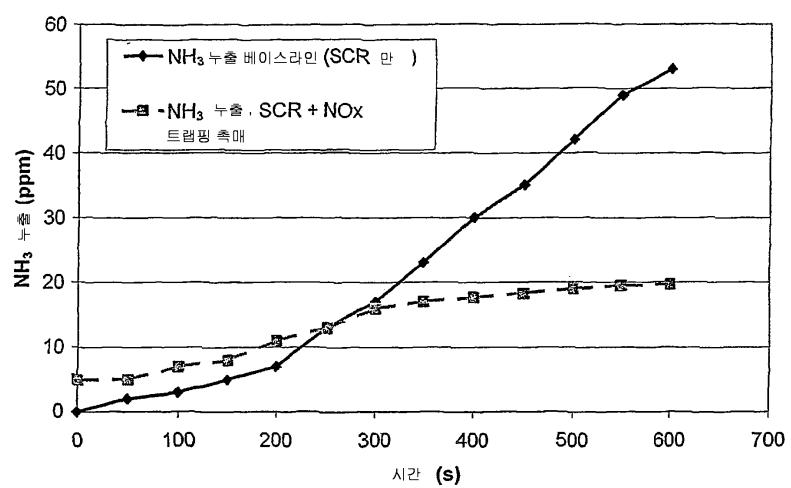
- [0068] 도 1은 희박 연소 내연 엔진용 배기 처리 시스템의 개략 단면도이다.
- [0069] 도 2는 SCR 촉매만을 포함하는 배기 시스템 내 NH<sub>3</sub> 누출을 SCR 및 NO<sub>x</sub> 트랩 촉매를 포함하는 배기 시스템과 비교한 그라프이다.
- [0070] 도 3은 NH<sub>3</sub>이 SCR 및 NO<sub>x</sub> 트랩 촉매를 포함하는 배기 시스템에서 중단된 후 NO<sub>x</sub> 전환의 점진적 손실을 보여주는 그라프이다.
- [0071] 도 1을 참조하면, 예시된 시스템은 단일 "캔"(10)으로 구성되며, 이는 10 ppm 이하의 황 함량을 가진 디젤유로 연료 공급되는 디젤 엔진(도시하지 않음)으로부터의 배기구에 지점 12에서 연결되어 있다. 캔(10)의 입구 단부에는 촉매(14)가 있는데, 이는 400 셀/in<sup>2</sup>(62.0 셀 cm<sup>-2</sup>) 세라믹 벌집형 모놀리스 상에 지지된 저온 활성 산화 촉매이다. 촉매(14)는 엔진 및 차량에 대해 CO 및 HC에 관한 방출 법규를 충족시킬 수 있도록 설계되고, 또한 400°C 이하의 온도에서 70% 이상의 효율로 출발 가스 내 NO를 NO<sub>2</sub>로 전환시킨다.
- [0072] 가스 이탈 촉매(14)는 매연 필터(16)로 통과하는데, 이는 세라믹 벽 유동형이고, 50 nm 이상의 PM을 수집한다. 가스 내 NO<sub>2</sub> 및 나머지 산소는 EP-A-0341832호에 기재된 바와 같이 250°C 부근의 온도에서 매연을 산화시킨다. 가스 이탈 필터(16)는 컴퓨터(24)의 제어 하에 고압 펌프(22)로부터 라인(20)을 경유하여 NH<sub>3</sub> 또는 NH<sub>3</sub> 전구체의 간헐적 공급을 수용하는 살포 분무 주입기(18)를 통과한다. 가스 이탈 주입기(18)는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>를 포함하는 SCR 촉매(30)로 통과한다. 컴퓨터(24)는 엔진 가동 시간 및 사용된 연료, 입구 가스 온도 및 조성, 또한 센서(26), 임의의 누출된 NO<sub>x</sub> 또는 NH<sub>3</sub>로부터의 데이터를 수용한다. 특히, 이것은 NH<sub>3</sub>이 가스 이탈 NO<sub>x</sub> 트랩(28)에서 검출되는 경우 단기간 및/또는 저속으로 NH<sub>3</sub> 공급 시간을 재산출하도록 프로그램된다.
- [0073] NO<sub>x</sub> 트랩(28)의 대체를 촉진하기 위하여, 이를 함유하는 캔 부분은 플랜지(도시하지 않음)에 의해 주상부 및 주하부에 연결될 수 있다. SO<sub>x</sub> 흡수에 대한 규정이 이루어지고 있다면, 베드(28)는 두 부분으로 되어, 하나가 다른 것의 상류에 있고, 그 상류 부분은 SO<sub>x</sub> 흡수제일 수 있다. SO<sub>x</sub> 흡수부가 대체될 예정인 경우, 이는 새로운 SO<sub>x</sub> 흡수제로 대체될 수 있고, 캔 부분은 상류 위치에서 대체되지 않은 NO<sub>x</sub> 트랩으로 재삽입된다.
- [0074] 시스템의 조작에서, 2 상이 교호한다. 흡수상에서, 가스는 NH<sub>3</sub>를 함유하지 않으며, 흡수제의 NO<sub>x</sub> 함량은 NO<sub>x</sub>가 흡수제와 반응하여 고형 니트록시 염을 제공함에 따라 서서히 증가한다. 흡수상은 SCR 촉매가 NH<sub>3</sub>과 NO<sub>x</sub>의 반응을 촉매 작용하기 위한 저온 활성 온도 이하인 경우에 발생할 수 있거나, 또는 SCR 촉매가 상기 저온 활성 온도 이상일 때 NO<sub>x</sub>가 SCR 촉매 상에서 전화되지 않는 경우가 SCR 촉매를 이탈하는 배기 가스에 존재한다. 이 상의 말단에서 재생상이 일어나는데, 니트록시 염의 일부, 적당하게는 50 내지 90% 또는 가능하게는 5 내지 50%가 반응 할 때까지 NH<sub>3</sub>을 주입한다. 재생 중에, 시스템은 NO<sub>x</sub> 트랩(28)의 하류에서 실질적으로 NH<sub>3</sub>를 누출하지 않는다.
- [0075] 재생상은 SCR 촉매가 NH<sub>3</sub>와 NO<sub>x</sub>의 반응을 촉매 작용하는 저온 활성 온도 위 아래에 있는 경우에 일어날 수 있다. SCR 촉매 저온 활성 온도 아래인 경우, NH<sub>3</sub> 또는 NH<sub>3</sub> 전구체는 실질적으로 모든 NH<sub>3</sub>가 저장된 NO<sub>x</sub>에 의해 소비되도록 계량된다. SCR 촉매가 저온 활성되면, NH<sub>3</sub> 또는 NH<sub>3</sub> 전구체는 SCR 촉매 상의 NO<sub>x</sub>에 대하여 NH<sub>3</sub>의 화학량론량 이상으로 존재하여 SCR 촉매가 NO<sub>x</sub> 트랩을 재생하기에 충분한 NH<sub>3</sub>을 누출하도록 계량된다. SCR 촉매를 통과하는 NH<sub>3</sub> 누출이 중지되면, 재생상은 종결되어, 재생상에서 얻어진 최종 레벨로부터 잔류 NO<sub>x</sub>의 흡수와 함께 흡수상이 재시작된다. 대안으로, 고의 NH<sub>3</sub> 누출에 대한 조건은 이루어지지 않으며, NO<sub>x</sub> 트랩은 SCR 촉매로부터 누출된 NH<sub>3</sub>에 의해 "수동적으로" 재생된다. 재생상이 장기간, 예를 들면 니트록시 염의 완전 종결까지 계속된다면, 흡수제(28)를 이탈하는 가스의 NH<sub>3</sub> 함량은 재생의 개시에서의 수치로 상승하여 정화 촉매가 종래의 연속 SCR에서와 같이 제공되지 않는 한, NH<sub>3</sub>를 대기로 방출할 것이다.

## 도면

## 도면1



## 도면2



도면3

