



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월12일  
(11) 등록번호 10-1620644  
(24) 등록일자 2016년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 53/94 (2006.01) F01N 3/023 (2006.01)  
F01N 3/20 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-7015233  
(22) 출원일자(국제) 2008년12월12일  
심사청구일자 2013년12월12일  
(85) 번역문제출일자 2010년07월09일  
(65) 공개번호 10-2010-0101143  
(43) 공개일자 2010년09월16일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/086510  
(87) 국제공개번호 WO 2009/076574  
국제공개일자 2009년06월18일  
(30) 우선권주장  
12/330,663 2008년12월09일 미국(US)  
61/012,947 2007년12월12일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US06877313 B1  
US20050056004 A1  
US20070277507 A1

(73) 특허권자  
바스프 코퍼레이션  
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100  
(72) 발명자  
홀스트롬, 에이., 케빈  
미국 08809 뉴저지주 클린톤 하버 팜 로드 22  
쿠마르, 브이., 사나트  
미국 08902 뉴저지주 노쓰 브런스윅 에이미 드라이브 79  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
양영준, 이귀동, 장수길, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 12 항

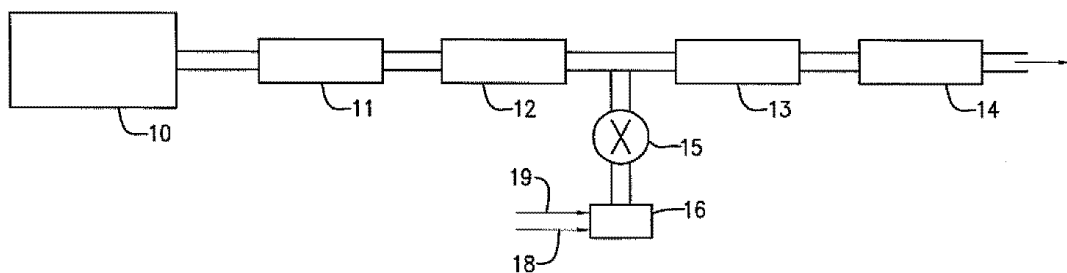
심사관 : 최경연

(54) 발명의 명칭 배출물 처리 시스템

(57) 요약

디젤 엔진 배기 스트림에 존재하는 질소 산화물( $\text{NO}_x$ ), 미립자 물질 및 기체상 탄화수소를 경감시키기 위한 배출물 처리 시스템 및 방법이 기술된다. 이 배출물 처리 시스템은  $\text{NO}_x$  환원 촉매 상류에 위치한 매연 필터의 상류에 산화 촉매를 가진다.

대표도



(72) 발명자

스티벨스, 수산네

독일 38528 아텐부텔 인 덴 악케른 5

바르캄프, 마를루스

미국 08016 뉴저지주 벌링톤 잭슨빌 로드 605

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

NO<sub>2</sub>를 포함하는 배기 가스 스트림의 경로에서 엔진 하류에 배치되고, 디젤 산화 촉매의 작동 윈도우의 90%에 대해서 디젤 산화 촉매를 통과한 후의 배기 가스 스트림에서 추가의 NO<sub>2</sub>를 생성하지 않는 촉매를 함유하는 디젤 산화 촉매,

디젤 산화 촉매 하류에 배치되고, 촉매화된 매연 필터 상에 산화 촉매 조성물을 포함하고, 촉매화된 매연 필터를 나가는 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 0.6 내지 1.4로 최적화하는 촉매화된 매연 필터, 및

촉매화된 매연 필터 하류에 위치하고, 선택적 촉매적 환원 촉매를 포함하는 NO<sub>x</sub> 환원 촉매

를 포함하는, NO<sub>x</sub> 및 미립자 물질을 포함하는 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하기 위한 배출물 처리 시스템.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 촉매화된 매연 필터와 NO<sub>x</sub> 환원 촉매 사이에 배치되는 환원제 주입 시스템을 더 포함하는 배출물 처리 시스템.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, NO<sub>x</sub> 환원 촉매 하류에 배치되는 암모니아 산화 촉매를 더 포함하는 배출물 처리 시스템.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 촉매화된 매연 필터를 나가는 NO/NO<sub>2</sub> 비가 0.7 내지 1.3인 배출물 처리 시스템.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 촉매화된 매연 필터를 나가는 NO/NO<sub>2</sub> 비가 1:1이 되도록 하는 것을 목표로 하는 배출물 처리 시스템.

#### 청구항 8

디젤 산화 촉매를 나가는 배기 스트림에서 NO<sub>2</sub>를 생성하지 않는 디젤 산화 촉매를 NO<sub>2</sub>를 함유하는 배기 스트림 내에 배치하는 것,

개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 가지는 유입 통로 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 가지는 유출 통로를 포함하고 종방향으로 연장되는 벽이 경계를 짓고 상기 벽 상에서 촉매 조성물을 포함하고 종방향으로 연장되는 다수의 통로를 가지고, 촉매화된 매연 필터를 나가는 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 0.6 내지 1.4로 최적화하는 촉매화된 매연 필터

를 디젤 산화 촉매 하류에 배치하는 것,

선택적 촉매적 환원 촉매를 촉매화된 매연 필터 하류에 배치하는 것, 및

디젤 엔진으로부터의 배기 스트림을 디젤 산화 촉매, 촉매화된 매연 필터 및 선택적 촉매적 환원 촉매를 통해 통과시키는 것

을 포함하는,  $\text{NO}_x$  및 미립자 물질을 포함하는 디젤 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하는 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 촉매화된 매연 필터를 나가는 배기 스트림에 환원제를 정기적으로 첨가하는 환원제 주입 시스템을 촉매화된 매연 필터와 선택적 촉매적 환원 촉매 사이에 배치하는 것을 더 포함하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 선택적 촉매적 환원 촉매 다음에 암모니아 산화 촉매를 배치하는 것을 더 포함하는 방법.

#### 청구항 11

디젤 산화 촉매를 통과하는 배기 가스의  $\text{NO}_2$  생성을 억제하는 것, 및 하류의 촉매화된 매연 필터를 통해  $\text{NO}/\text{NO}_2$  비를 제어하여 하류의 선택적 촉매적 환원 촉매의 제어를 향상시키는 것을 포함하는,  $\text{NO}_x$  및 미립자 물질을 포함하는 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 스트림을 처리하는 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 선택적 촉매적 환원 촉매에 들어가기 전에 배기 스트림에 환원제를 정량 주입하는 것을 더 포함하는 방법.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 선택적 촉매적 환원 촉매로부터 나온 후에 잔류 환원제를 산화시키는 것을 더 포함하는 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서,  $\text{NO}/\text{NO}_2$  비가 0.6 내지 1.4로 제어되는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본원은 2007년 12월 12일자로 출원된 미국 특허 출원 61/012,947을 35 U.S.C. § 119(e) 하의 우선권 주장의 기초로 하는 출원이고, 이 미국 특허 출원은 전체를 본원에 참고로 인용한다.

[0002] 본 발명은 선택적 촉매적 환원(SCR) 촉매로부터 상류에 위치한 촉매화된 매연 필터(CSF)로부터 상류에 위치하는 디젤 산화 촉매(DOC)를 가지는 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 하나 이상의 실시태양에서, 이 시스템은 디젤 엔진 배기 스트림에 존재하는 질소 산화물( $\text{NO}_x$ ), 미립자 물질, CO 및 기체상 탄화수소를 동시에 경감시키는 효과적인 방법을 제공한다.

#### 배경 기술

[0003] 디젤 엔진 배기 가스는 기체상 배출물, 예를 들어 일산화탄소("CO"), 비연소 탄화수소("HC") 및 질소 산화물(" $\text{NO}_x$ "), 뿐만 아니라 소위 미립자 또는 미립자 물질을 구성하는 응축상 물질(액체 및 고체)도 함유하는 불균질 혼합물이다. 종종, 이러한 배기 성분 중 일부 또는 전부를 무해 성분으로 전환하기 위해 디젤 엔진 배기 시스템에 촉매 조성물, 및 이 조성물이 배치되는 기체가 제공된다. 예를 들어, 디젤 배기 시스템은 디젤 산화 촉매, 매연 필터 및  $\text{NO}_x$  환원 촉매를 함유할 수 있다.

[0004] 백금족 금속, 비(卑)금속 및 이들의 조합을 함유하는 산화 촉매는 HC 및 CO 기체상 오염물질 및 약간의 비율의 미립자 물질이 이들 오염물질의 산화를 통해 이산화탄소 및 물로 전환되는 것을 촉진함으로써 디젤 엔진 배기 가스 처리를 촉진하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 이러한 촉매는 디젤 엔진 배기 가스가 대기 중으로 새어 나오기 전에 배기 가스를 처리하기 위해 배기 가스에 놓이는 디젤 산화 촉매(DOC)라고 불리는 단위체에 함유된다. 기체상 HC, CO 및 미립자 물질의 전환 이외에도, 백금족 금속(전형적으로 내화성 산화물 지지체 상에 분

산됨)을 함유하는 산화 촉매는 또한 일산화질소( $\text{NO}$ )가  $\text{NO}_2$ 로 산화하는 것을 촉진한다.

- [0005] 디젤 배기 가스의 전체 미립자 물질 배출물은 3 가지 주요 성분으로 이루어진다. 한 성분은 건조한 고체 탄소 질 분획 또는 매연 분획이다. 이 건조한 탄소질 물질은 디젤 배기 가스와 흔히 연관 있는 눈에 보이는 매연 배출물에 기여한다. 미립자 물질의 제 2 성분은 가용성 유기 분획("SOF")이다. 가용성 유기 분획은 때로는 휘발성 유기 분획("VOF")이라고 불리고, 이 용어는 본원에서 사용될 것이다. VOF는 디젤 배기 가스의 온도에 의존해서 디젤 배기 가스에 증기로서 또는 에어로졸(액체 응축물의 미세한 방울)로서 존재할 수 있다. 일반적으로, 그것은 표준 측정 시험, 예를 들어 미국 연방 대형 차량 과도 시험 절차(U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure)에서 규정하는, 희석된 배기 가스 중에  $52^\circ\text{C}$ 의 표준 미립자 수집 온도에서 응축된 액체로서 존재한다. 이 액체는 두 가지 원천, 즉 (1) 피스톤이 위아래로 움직일 때마다 엔진의 실린더 벽으로부터 끌어내린 윤활유; 및 (2) 비연소 또는 부분 연소 디젤 연료로부터 생긴다.
- [0006] 미립자 물질의 제 3 성분은 소위 황산염 분획이다. 황산염 분획은 디젤 연료 및 오일에 존재하는 소량의 황 성분으로부터 생성된다. 디젤 연소시 낮은 비율의  $\text{SO}_3$ 가 생성되고, 이것은 다시 배기 가스 중의 물과 신속하게 결합하여 황산을 생성한다. 황산은 응축된 상으로서 수집되고 미립자는 에어로졸로서 수집되거나, 또는 황산이 다른 미립자 성분 상에 흡착됨으로써, TPM 질량에 추가한다.
- [0007] 높은 미립자 물질 저감을 위해 이용되는 한가지 중요한 후처리 기술은 디젤 미립자 필터이다. 디젤 배기 가스로부터 미립자 물질을 제거하는 데 효과적인 필터 구조는 많이 공지되어 있고, 예를 들어 벌집형 벽 유동 필터, 권취된 또는 충전된 섬유 필터, 개방 기포형 발포체, 소결된 금속 필터 등이 있다. 그러나, 아래에서 기술하는 세라믹 벽 유동 필터가 가장 많은 주목을 받는다. 이 필터는 디젤 배기 가스로부터의 미립자 물질을 90% 넘게 제거할 수 있다. 이 필터는 배기 가스로부터 입자를 제거하기 위한 물리적 구조체이고, 축적하는 입자는 엔진에서 필터로부터 배압을 증가시킬 것이다. 따라서, 축적하는 입자는 허용되는 배압을 유지하기 위해 필터로부터 연속적으로 또는 정기적으로 연소하여야 한다. 불행하게도, 탄소 매연 입자는 산소 풍부(희박) 배기 가스 조건 하에서 연소하기 위해서는  $500^\circ\text{C}$  초과를 필요로 한다. 이 온도는 디젤 배기 가스에 전형적으로 존재하는 것보다 더 높다.
- [0008] 일반적으로, 필터의 수동 재생을 제공하기 위해 매연 연소 온도를 낮추는 설비가 도입된다. 촉매의 존재는 매연 연소를 촉진시킴으로써, 실제 의무 주기 하에서의 디젤 엔진의 배기 가스 내에서 접근가능한 온도에서 필터를 재생한다. 이 방법에서, 촉매화된 매연 필터(CSF) 또는 촉매화된 디젤 미립자 필터(CDPF)는 축적하는 매연의 수동 연소와 함께 >80%의 미립자 물질 저감을 제공하고 이렇게 함으로써 필터 재생을 촉진하는 데 효과적이다.
- [0009] 전 세계적으로 채택되는 차량의 배출물 기준은 또한 디젤 배기 가스로부터  $\text{NO}_x$  저감을 역점을 두어 다룰 것이다. 희박 배기 조건을 이용한 고정 배출원에 적용되는 입증된  $\text{NO}_x$  감축 기술은 선택적 촉매적 환원(SCR)이다. 이 방법에서는, 전형적으로 비금속으로 이루어진 촉매 위에서  $\text{NO}_x$ 가 암모니아( $\text{NH}_3$ )와 반응해서 질소( $\text{N}_2$ )로 환원된다. 이 기술은  $\text{NO}_x$ 를 90% 넘게 저감할 수 있고, 따라서 그것은 공격적  $\text{NO}_x$  저감 목표를 달성하기 위한 가장 좋은 접근법 중 하나를 대표한다. 암모니아의 원천으로 우레아(전형적으로, 수용액으로 존재함)를 이용하는 SCR이 자동차 응용을 위해 개발 중에 있다. 배기 온도가 촉매의 활성 온도 범위, 즉 작동 윈도우 내이기만 하면, SCR은  $\text{NO}_x$ 의 효율적 전환을 제공한다.
- [0010] 전 세계적으로 디젤 엔진에 대한 새로운 배출물 규제는 더 진보된 배출물 제어 시스템의 사용을 강요하고 있다. 이 시스템은 전체 미립자 물질 및  $\text{NO}_x$  양자 모두를 약 90% 감소시킬 것을 필요로 할 것이다. 엔진 제조업체는 새로운 규제를 충족시키기 위한 다수의 배출물 시스템 선택사항을 가지지만, 하나의 선택사항은 미립자 저감을 위한 능동 필터 시스템 및 선택적 촉매적 환원 시스템의 조합이다.
- [0011] 문헌에서 제안된 한 시스템 구성은 엔진 하류에 위치하는 디젤 산화 촉매(DOC), DOC 하류에 위치하는 촉매화된 매연 필터(CSF), CSF 하류에 위치하는 환원제 주입 시스템, 환원제 주입 시스템 하류에 위치하는 선택적 촉매적 환원(SCR) 촉매, 및 임의로, SCR 촉매 하류에 위치하는 암모니아 산화(AMOX) 촉매를 포함한다. 또, 이 시스템은 전형적으로 엔진 하류에, DOC 상류에 위치하는 탄화수소 주입 시스템을 포함한다.
- [0012] 이 시스템 구성은 전체 시스템 기능성에 몇 가지 이점을 제공한다. 첫 번째 위치에 DOC를 가지는 것은 DOC가 엔진에 가능한 가깝게 놓일 수 있게 함으로써 차가운 출발 HC 및 CO 배출물의 신속한 가열 및 능동 필터 재생을

위한 최대 DOC 유입 온도를 보장한다. CSF가 SCR 앞에 있는 것은 미립자, 오일 회분 및 다른 바람직하지 않은 물질이 SCR 촉매에 침착되는 것을 방지할 것이고, 따라서 촉매의 내구성 및 성능을 개선한다. SCR 앞에 산화 촉매를 가지는 것은 SCR에 들어가는 NO<sub>2</sub> 대 NO(또는 NO<sub>2</sub> 대 NO<sub>x</sub>) 비의 증가를 허용하고, 이것은 적절히 제어되는 경우 SCR에서 일어나는 NO<sub>x</sub> 환원의 반응 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 시스템의 한 예는 미국 특허 출원 공개 2005/0069476에 기술되어 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 현재로서는, NO<sub>x</sub> 및 미립자 물질을 함유하는 배기 가스 스트림의 처리를 개선하는 대안 시스템 전략을 연구하여 제공하는 것이 필요하다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 발명의 요약

[0015] 본 출원인은 SCR 촉매 상류에 위치한 CSF 상류에 DOC가 위치하는 유형 같은 시스템에서, 필터에 들어가는 NO 대 NO<sub>2</sub> 비의 최적 제어는 SCR 앞에 있는 DOC 및 CSF에 존재하는 많은 부피의 산화 촉매에 관한 문제일 수 있다고 결정하였다. 본 발명의 하나 이상의 실시태양에 따르면, SCR에 흘러들어가는 배기 가스의 NO 대 NO<sub>2</sub> 비의 더 나은 제어는 DOC 및 CSF의 새로운 조합을 이용함으로써 제공된다. 따라서, 본 발명의 실시태양은 NO<sub>x</sub> 및 미립자 물질을 포함하는 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하기 위한 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 배출물 처리 시스템은 엔진 하류에 위치하는 디젤 산화 촉매를 포함한다. NO<sub>x</sub>는 적어도 NO 및 NO<sub>2</sub>로 이루어진다. 배기 가스 스트림의 경로 내에 DOC가 놓인다. 디젤 산화 촉매는 디젤 산화 촉매를 통과한 후의 배기 가스 스트림에서 추가의 NO<sub>2</sub>를 실질적으로 생성하지 않는 데 효과적이다. DOC는 이러한 방법으로 디젤 산화 촉매의 작동 윈도우의 약 90%에 걸쳐서 작동한다. 촉매화된 매연 필터는 디젤 산화 촉매 하류에 위치한다. CSF는 종방향으로 연장되는 벽이 경계를 짓고 종방향으로 연장되는 다수의 통로를 가진다. 통로는 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 가지는 유입 통로, 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 가지는 유출 통로를 포함한다. 촉매화된 매연 필터는 벽에 산화 촉매 조성물을 포함하고, 촉매화된 매연 필터는 필터를 나가는 NO 대 NO<sub>2</sub>의 비를 최적화하는 데 효과적이다. 촉매화된 매연 필터 하류에 NO<sub>x</sub> 환원 촉매가 위치한다.

[0016] 다른 실시태양에 따르면, 배출물 처리 시스템은 NO<sub>x</sub> 환원 촉매로서 선택적 촉매적 환원 촉매를 가진다.

[0017] 배출물 처리 시스템의 추가의 실시태양은 또한 환원제 주입 시스템을 포함한다. 환원제 주입 시스템은 촉매화된 매연 필터와 NO<sub>x</sub> 환원 촉매 사이에 위치한다. 환원제 주입 시스템을 포함하는 일부 실시태양에서는, NO<sub>x</sub> 환원 촉매 하류에 암모니아 산화 촉매가 배치된다.

[0018] 배출물 처리 시스템의 상세한 실시태양은 약 0.6 내지 약 1.4의 NO/NO<sub>2</sub> 비로 촉매화된 매연 필터를 나가는 기체 배기 스트림을 나타낸다. 더 상세한 실시태양에서, NO/NO<sub>2</sub> 비는 약 0.7 내지 약 1.3이다. 훨씬 더 상세한 실시태양은 약 1:1이 되도록 하는 것을 목표로 하는 촉매화된 매연 필터를 나가는 NO/NO<sub>2</sub> 비를 가진다. 물론, 본 발명은 특별한 NO/NO<sub>2</sub> 비에 제한되지 않고, 더 높은 비 및 더 낮은 비도 가능하다는 것을 이해할 것이다.

[0019] 본 발명의 추가의 실시태양은 NO<sub>x</sub> 및 미립자 물질을 포함하는 디젤 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 배기 스트림 내에 디젤 산화 촉매를 배치하는 것을 포함한다. 디젤 산화 촉매는 배기 스트림에서 추가의 NO<sub>2</sub>를 거의 또는 전혀 생성하지 않는다. 디젤 산화 촉매 하류에 촉매화된 매연 필터가 배치된다. 촉매화된 매연 필터는 종방향으로 연장되는 벽이 경계를 짓고 종방향으로 연장되는 다수의 통로를 가진다. 통로는 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 가지는 유입 통로, 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 가지는 유출 통로를 포함하고, 촉매화된 매연 필터는 벽 상에 촉매 조성물을 포함한다. 촉매화된 매연 필터는 필터를 나가는 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 최적화하는 데 효과적이다. 촉매화된 매연 필터 하류에 선택적 촉매적 환원 촉매가 배치된다. 이 방법은 디젤 엔진으로부터의 배기 스트림을 DOC, CSF 및 SCR을 통해 통과시키

는 것을 더 포함한다.

- [0020] 추가의 실시태양은 촉매화된 매연 필터와 선택적 촉매적 환원 촉매 사이에 환원제 주입 시스템을 배치하는 것을 포함한다. 환원제 주입 시스템은 촉매화된 매연 필터를 나가는 배기 스트림에 환원제를 정기적으로 첨가하거나 또는 정량 주입한다. 이러한 변화의 일부 실시태양은 SCR 촉매 하류에 위치하는 암모니아 산화 촉매를 가진다.
- [0021] 추가의 실시태양은  $\text{NO}_x$  및 미립자 물질을 포함하는 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 디젤 산화 촉매를 통과하는 배기 가스의  $\text{NO}_2$  생성을 억제하는 것, 하류의 촉매화된 매연 필터를 통해  $\text{NO}/\text{NO}_2$  비를 제어하는 것을 포함한다. 이것은 하류의 선택적 촉매적 환원 촉매의 제어를 향상시킨다.
- [0022] 추가의 실시태양은 배기 스트림에 환원제를 정량 주입하는 것을 포함한다. 선택적 촉매적 환원 촉매에 들어가기 전에 환원제가 첨가될 수 있다. 또, 이러한 종류의 일부 실시태양은 선택적 촉매적 환원 촉매를 나간 후에 어떠한 잔류 환원제도 산화하는 것을 포함한다.
- [0023] 이 방법의 상세한 실시태양은  $\text{NO}/\text{NO}_2$  비가 약 0.6 내지 약 1.4로 제어되게 한다. 추가의 상세한 실시태양에서,  $\text{NO}/\text{NO}_2$  비는 약 0.7 내지 약 1.3, 또는 약 0.8 내지 약 1.2로 제어된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 한 실시태양에 따르는 배출물 처리 시스템의 한 실시태양의 개략도이다.
- 도 2는 벽 유동 필터 기재의 투시도이다.
- 도 3은 벽 유동 필터 기재의 단면의 절취도이다.
- 도 4는 우레아 저장기 및 주입기를 포함하는 본 발명의 배출물 처리 시스템의 한 실시태양을 나타내는 도면이다.
- 도 5는  $\text{NO}_x$  중의  $\text{NO}_2$ 의 백분율을 온도 함수로 나타낸 그래프이다.
- 도 6은  $\text{NO}_x$  중의  $\text{NO}_2$ 의 백분율을 온도 함수로 나타낸 그래프이다.
- 도 7은  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  비에 대한 SCR 성능을 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 유출  $\text{NO}_2$ 에 대한 DOC의 기여도를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 DOC 유출물에서의  $\%\text{NO}_2/\text{NO}_x$ 를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 3 시간의 매연 부하 시험 동안의 FTIR 방출을 시간의 함수로서 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 275 °C에서 DOC를 가로질러서 일어나는  $\text{NO}_2$  전환을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 발명의 상세한 설명
- [0026] 본 발명의 몇 가지 전형적인 실시태양을 설명하기에 앞서, 본 발명이 다음 설명에서 나타나는 구조 또는 공정 단계의 상세 사항에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시태양을 포함할 수 있고, 다양한 방법으로 실시되거나 또는 수행될 수 있다.
- [0027] "활성화된 알루미나"는 감마 알루미나, 제타 알루미나 및 델타 알루미나 중 하나 이상을 포함하는 높은 BET 표면적을 가지는 알루미나라는 통상의 의미를 가진다.
- [0028] "BET 표면적"은  $\text{N}_2$  흡착에 의해 표면적을 결정하는 브루нау어, 에메트, 텔러 방법을 언급하는 통상의 의미를 가진다. 구체적으로 달리 언급되지 않으면, 촉매 지지체 성분 또는 다른 촉매 성분의 표면적에 관한 모든 언급은 BET 표면적을 의미한다.
- [0029] "벌크 형태"가 어떤 물질(예: 세리아)의 물리적 형태를 기술하는 데 이용될 때, 그것은 물질이 용액으로 다른 물질, 예를 들어 감마 알루미나 상에 분산되는 것과 대조적으로 직경이 1 내지 15  $\mu\text{m}$  또는 그 미만 정도로 작은



수 있는 분리된 입자로서 존재하는 것을 의미한다. 예를 들어, 본 발명의 일부 실시태양에서는, 예를 들어 알루미늄 입자가 세리아 전구체의 수용액으로 함침되어 하소시 알루미늄 입자 상에 배치되는 세리아로 전환되는 것과 대조적으로 세리아가 벌크 형태로 존재하도록 세리아 입자가 감마 알루미늄 입자와 혼합될 수 있다.

- [0030] "세류 성분"이 촉매에 존재할 때, 그것은 하나 이상의 세류 산화물(예:  $\text{CeO}_2$ )을 의미한다.
- [0031] "하류" 및 "상류"가 물품, 촉매 기재 또는 대역을 기술하는 데 이용될 때, 그것은 배기 가스 스트림의 유동 방향에서 분별되는 배기 시스템에서의 상대적 위치를 의미한다. 촉매 또는 촉매 대역이 다른 한 촉매 또는 대역으로부터 "하류" 또는 "상류"에 있을 때, 그것은 상이한 기재 또는 브릭(brick) 상에 있을 수 있거나, 또는 동일 기재 또는 브릭의 상이한 영역 상에 있을 수 있다.
- [0032] "고표면적 지지체"는 약  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  초과, 예를 들어  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  초과의 BET 표면적을 가지는 지지체 물질을 의미한다.
- [0033] "백금족 금속 성분" 또는 "PGM"은 백금족 금속 또는 그의 산화물을 의미한다. 적합한 백금족 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 성분, 및 이들의 조합이다.
- [0034] "디젤 산화 촉매" 또는 "DOC"는 디젤 미립자의 유기 분획, 기체상 탄화수소 및/또는 일산화탄소의 배출을 감소시키기 위한 디젤 배기 가스의 산화 과정을 촉진하는 촉매를 의미한다.
- [0035] "능동 재생"은 배기 가스에 가연성 물질(예: 디젤 연료)을 도입하고, 그것을 산화 촉매를 가로질러서 연소시켜 필터로부터 미립자 물질, 예를 들어 매연을 연소시키는 데 필요한 열(예: 약  $500 - 700^\circ\text{C}$ )을 제공하는 발열을 생성하는 것을 의미한다.
- [0036] 암모니아 분해 촉매 또는 AMOX는  $\text{NH}_3$ 의 산화를 촉진하는 촉매를 의미한다.
- [0037] "미립자 필터" 또는 "매연 필터"는 배기 가스 스트림으로부터 미립자 물질, 예를 들어 매연을 제거하도록 설계된 필터이고, 미립자 필터는 벌집형 벽 유동 필터, 부분 여과 필터, 와이어 메쉬 필터, 권취된 섬유 필터, 소결된 금속 필터 및 발포체 필터를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0038] 본원에서 사용되는 "작동 윈도우"는 엔진 작동 동안에 촉매 성분이 부딪치는 온도 및 공간 속도 값을 의미한다. 작동 윈도우의 온도는  $0^\circ\text{C}$  내지  $800^\circ\text{C}$ 로 다양할 수 있고, 공간 속도는  $0$  내지  $1,000,000/\text{h}$ 로 다양할 수 있다.
- [0039] 전세계의 차량의 대형 차량 배출물 규제를 충족시키기 위해서는, 미립자 저감 및  $\text{NO}_x$  저감 배출물 제어 시스템을 이용하는 것이 필요할 것이다. 한 접근법은 선택적 촉매적 환원 시스템과 함께 능동 미립자 필터 시스템을 이용하는 것이다. 이 시스템은 많은 방식으로 구성될 수 있지만, 디젤 산화 촉매(DOC) - 촉매화된 매연 필터(CSF) - 우레아 주입 - 선택적 촉매적 환원 촉매(SCR) - 임의로, 암모니아 산화 촉매(AMOX) 순서의 구성이 관심을 끄는 설계 이익을 제공하는 것으로 보인다.
- [0040] 본 발명의 실시태양은 DOC로부터 나오는  $\text{NO}_2$ 가 필터에서의 미립자 산화에 무시할 수 있을 정도의 영향을 미치거나 또는 전혀 영향을 미치지 않도록 DOC를 가로질러서  $\text{NO}_2$ 를 최소한으로 생성하거나 또는 전혀 생성하지 않게 엔진의 실린더 내에 또는 배기 가스에의 후주입으로 연료 주입에 의해서 필터의 능동 재생을 위해 연료를 연소하도록 특수 설계된 DOC를 이용한다. CSF는 SCR 시스템을 가로질러서 최적의  $\text{NO}_x$  환원을 촉진하기 위해 필터로부터 나오는  $\text{NO}/\text{NO}_2$  비를 최적화하도록 특수 설계된다.
- [0041] 본 발명의 실시태양은 디젤 엔진 배기 가스의 미립자 물질,  $\text{NO}_x$  및 다른 기체상 성분의 동시 처리를 효과적으로 제공하는 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 시스템에 실시되는 촉매 조성물의 선택사양으로 인해, 다양한 온도의 배기 스트림에 효과적인 오염물질 감축이 제공된다. 이 특징은 디젤 차량의 엔진으로부터 배출되는 배기 온도에 상당한 영향을 주는 다양한 부하 및 차량 속도 하에서 디젤 차량을 작동하는 데 유리하다.
- [0042] 본 발명의 배출물 처리 시스템의 한 실시태양을 도 1에 개략적으로 나타내었다. 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 기체상 오염물질(비연소 탄화수소, 일산화탄소 및  $\text{NO}_x$  포함) 및 미립자 물질을 함유하는 배기 가스가 엔진(10)으로부터 산화 촉매(11)로 운반된다. 산화 촉매(11)에서, 비연소 기체상 및 비휘발성 탄화수소(즉, VOF) 및 일산화탄소가 대부분 연소하여 이산화탄소 및 물이 생성된다. 산화 촉매를 이용하여 VOF의 실질적 비율을 제거하는 것은 시스템에서 하류에 위치하는 매연 필터(12) 상에 미립자 물질의 너무 많은 침착(즉, 막힘)을 방지하는 데 특히 도움이 된다. 추가로, 산화 촉매에서는  $\text{NO}_2$ 가 실질적으로 전혀 생성되지 않는다. 예를 들어,



산화 촉매에 들어가는 NO<sub>2</sub>의 양은 산화 촉매를 나가는 양과 실질적으로 동일하거나 또는 그 양보다 적다.

- [0043] 배기 스트림은 매연 필터 (12)로 운반된다. 매연 필터를 통과할 때, 미립자 물질은 여과되고, 가스는 대략 동일한 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 함유한다.
- [0044] 또, 매연 분획 및 VOF를 포함하는 미립자 물질은 매연 필터에 의해 대부분(80% 초과) 제거된다. 매연 필터 상에 침착된 미립자 물질은 필터의 재생을 통해 연소하고, 미립자 물질의 매연 분획이 연소하는 온도는 매연 필터 상에 배치된 촉매 조성물의 존재에 의해 낮아진다.
- [0045] 도 1에 나타난 실시태양에서, 환원제, 이 경우는 암모니아는 매연 필터의 하류에서 배기 스트림에 노출(나타내지 않음)에 의해 분사액으로서 주입된다. 라인 (18)로 나타난 수성 우레아는 암모니아 전구체로서 기능을 할 수 있고, 이것은 혼합 스테이션 (16)에서 다른 라인 (19)의 공기와 혼합될 수 있다. 밸브 (15)를 이용해서 배기 스트림에서 암모니아로 전환되는 수성 우레아의 정확한 양을 정량 주입할 수 있다.
- [0046] 매연 필터 (12)의 하류에 선택적 촉매적 환원 촉매(SCR)가 있다. SCR에서 NO 및 NO<sub>2</sub>를 함유하는 배기 가스가 N<sub>2</sub>로 환원된다.
- [0047] 배출물 처리 시스템에는 SCR 촉매 (13)의 하류에 슬립(slip) 산화 촉매 (14)가 구비될 수 있다. 슬립 산화 촉매는 예를 들어 비금속 및 0.5 중량% 미만의 백금을 함유하는 조성물로 코팅될 수 있다. 이 설비는 과량의 NH<sub>3</sub>가 대기 중으로 새어나가기 전에 그것을 산화시키는 데 이용될 수 있다.
- [0048] 이 시스템에 사용하기 위한 적합한 SCR 촉매 조성물은 전형적으로 낮은 배기 온도와 관련 있는 낮은 담지량 조건 하에서조차도 충분한 NO<sub>x</sub> 수준을 처리할 수 있도록 NO<sub>x</sub> 성분의 환원을 효과적으로 촉매할 수 있다. 하나 이상의 실시태양에서, 촉매 물품은 시스템에 첨가되는 환원제의 양에 의존해서 NO<sub>x</sub> 성분의 50% 이상을 N<sub>2</sub>로 전환시킬 수 있다. 추가로, 시스템에 사용하기 위한 SCR 촉매 조성물은 또한 미립자 물질의 매연 분획이 연소하는 온도를 낮춤으로써 필터 재생에 이상적으로 도움을 줄 수 있다. 조성물의 다른 한 바람직한 특성은 조성물이 NH<sub>3</sub>가 대기 중으로 배출되지 않도록 O<sub>2</sub>와 과량의 NH<sub>3</sub>가 반응하여 N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O를 생성하는 반응을 촉매하는 능력을 가진다는 점이다.
- [0049] 또, 시스템에 이용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 650 °C 초과에 대해 내열성을 가진다. 이러한 고온은 매연 필터의 재생 동안에 종종 부딪힌다. 추가로, SCR 촉매 조성물은 디젤 배기 가스 조성물에 종종 존재하는 황 성분에 노출될 때 분해에 대해 내성을 가져야 한다.
- [0050] 적합한 SCR 촉매 조성물은 예를 들어 미국 특허 4,961,917('917 특허) 및 5,516,497에 기술되어 있고, 이 두 문헌은 전체를 본원에 참고로 인용한다. '917 특허에 기재된 조성물은 촉진제 및 제올라이트의 총 중량의 약 0.1 내지 30 중량%, 구체적인 예로는 약 1 내지 5 중량%의 양으로 제올라이트에 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 둘 모두를 포함한다. NO<sub>x</sub>가 NH<sub>3</sub>와 반응해서 N<sub>2</sub>로 환원되는 것을 촉매하는 능력 이외에도, 또한, 기재된 조성물은 특히 촉진제 농도가 더 높은 조성물의 경우 과량의 NH<sub>3</sub>를 O<sub>2</sub>로 산화시키는 것을 촉진할 수 있다.
- [0051] 이러한 조성물에 사용되는 제올라이트는 황 피독에 내성이 있고, SCR 공정을 위한 높은 수준의 활성을 유지하고, 산소로 과량의 암모니아를 산화시킬 수 있다. 이러한 제올라이트의 구체적인 비제한적 예는 USY, 베타 및 ZSM-20을 포함한다. 적합한 SCR 촉매의 추가의 예는 CHA 구조를 가지는 제올라이트, 예를 들어 SSZ-13, 및 CHA 구조를 가지는 비제올라이트 분자체, 예를 들어 실리코알루미노포스페이트, 예를 들어 SAPO-34, SAPO-18, SAPO-44를 포함한다. 특별한 비제한적 예는 Cu 및/또는 Fe, 예를 들어 Cu/SSZ-13 및 Cu/SAPO-34, Cu/SAPO-18 및 CuSAPO-44로 촉진되는 CHA 구조를 가지는 물질이다.
- [0052] SCR 촉매 조성물을 지지하는 데 유용한 벽 유동 기체는 기체의 종축을 따라서 연장되는 다수의 미세하고 실질적으로 평행한 기체 유동 통로를 가진다. 전형적으로, 각 통로는 기체 몸체의 한 단부에서 막히고, 통로들은 번갈아서 대향하는 단부 면에서 막힌다. 이러한 모놀리스 담체는 단면적 1 제곱 인치 당 최대 약 700 개 이상까지의 유동 통로(또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 더 적은 수가 이용될 수도 있다. 예를 들어, 담체는 약 7 내지 600 셀/제곱 인치(cell per square inch; "cps"), 더 통상적으로는 약 100 내지 400 cps를 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형의 단면을 가질 수 있거나, 또는 다른 다각형 모양을 가질 수 있다. 벽 유동 기체는 전형적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 가진다. 적합한 벽 유동 기체의 한 예는 약 0.002 내지 0.015 인치의 벽 두께를 가진다.

- [0053] 도 2 및 3은 다수의 통로(52)를 가지는 벽 유동 필터 기재 (30)을 도시한다. 통로는 필터 기재의 내벽 (53)에 의해 관 모양으로 둘러싸인다. 기재는 유입 단부 (54) 및 유출 단부 (56)을 가진다. 통로들은 번갈아서 유입 단부에서는 유입구 플러그 (58)로, 유출 단부에서는 유출구 플러그 (60)으로 막혀서, 유입구 (54) 및 유출구 (56)에서 대향하는 체커보드 패턴을 형성한다. 가스 스트림 (62)은 막히지 않은 채널 유입구 (64)를 통해 들어 가서 유출구 플러그 (60)에 의해 정지되고 채널 벽 (53)(다공성)을 통해 유출측 (66)으로 확산한다. 가스는 유입구 플러그 (58) 때문에 벽의 유입측으로 도로 통과할 수 없다.
- [0054] 적합한 벽 유동 필터 기재는 세라믹 유사 물질, 예를 들어 코디어라이트,  $\alpha$ -알루미나, 실리콘 카바이드, 실리 콘 니트라이드, 지르코니아, 몰라이트, 스포두멘, 알루미나-실리카-마그네시아, 알루미늄 티타네이트 또는 지르 코늄 실리케이트로 이루어지거나, 또는 어떠한 다른 적합한 다공성 내화성 금속으로도 이루어진다. 또, 벽 유 동 기재는 세라믹 섬유 복합체 물질로 형성될 수 있다. 적합한 벽 유동 기재는 코디어라이트 및 실리콘 카바이 드로부터 형성된다. 이러한 물질은 배기 스트림 처리에서 부닥치는 환경, 특히 고온을 견뎌낼 수 있다.
- [0055] 본 발명의 시스템에 사용하기 위한 적합한 벽 유동 기재는 물품을 가로질러서 배압 또는 압력을 너무 높게 증가 시키지 않으면서 유체 스트림이 통과하는 얇은 다공성 벽을 가진 벌집(모놀리스)을 포함한다. 정상적으로, 깨 끗한 벽 유동 물품의 존재는 1 인치 물기둥 내지 10 psig의 배압을 생성할 것이다. 시스템에 사용되는 세라믹 벽 유동 기재는 5  $\mu\text{m}$  이상(예: 5 내지 30  $\mu\text{m}$ )의 평균 공극 크기를 가지고 50% 이상(예: 50 내지 75%)의 다공 도를 가지는 물질로 형성될 수 있다. 이러한 다공도 및 평균 공극 크기를 가지는 기재가 하기하는 기술로 코팅 될 때, 충분한 수준의 SCR 촉매 조성물이 기재 상에 담지될 수 있어서 우수한  $\text{NO}_x$  전환 효율을 달성할 수 있다. 이들 기재는 SCR 촉매 담지에도 불구하고 충분한 배기 가스 유동 특성, 예를 들어 허용되는 배압을 보유할 수 있다. 미국 특허 4,329,162는 적합한 벽 유동 기재에 관한 게재 내용과 관련하여 본원에 참고로 인용한다.
- [0056] 적합한 벽 유동 필터는 본 발명에서 이용되는 벽 유동 필터보다 낮은 벽 다공도, 예를 들어 약 35% 내지 50% 의 벽 다공도로 형성될 수 있다. 일반적으로, 적합한 상업용 벽 유동 필터의 공극 크기 분포는 매우 넓고, 평 균 공극 크기는 17  $\mu\text{m}$  미만이다.
- [0057] 본 발명의 실시태양에 따라서 사용되는 다공성 벽 유동 필터는 상기 요소의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 벽 위에 가지거나 또는 벽 안에 함유한다는 점에서 촉매화된다. 촉매 물질은 요소 벽의 유입측에만 존재할 수 있 거나, 또는 유출측에만 존재할 수 있거나, 또는 유입측 및 유출측 둘 모두에 존재할 수 있거나, 또는 벽 자체가 전부 또는 일부 촉매 물질로 이루어질 수 있다. 본 발명은 요소의 유입측 및/또는 유출측 벽 상에 1 층 이상의 촉매 물질 및 1 층 이상의 촉매 물질의 조합을 이용하는 것을 포함한다.
- [0058] 벽 유동 기재를 촉매 조성물로 코팅하기 위해, 기재의 상부가 슬러리 표면 바로 위에 위치하도록 기재를 촉매 슬러리의 일부에 수직으로 침지한다. 이 방법으로, 슬러리는 각 벌집 벽의 유입구 면과 접촉하지만, 각 벽의 유출구 면과는 접촉하지 못한다. 샘플을 슬러리에 약 30 초 동안 둔다. 기재를 슬러리로부터 제거하고, 먼저 과량의 슬러리가 채널로부터 흘러나가게 둔 후, 압축 공기를 송풍하고(슬러리 침투 방향에 맞서서), 이어서 슬 러리 침투 방향으로부터 진공을 빨아들임으로써 과량의 슬러리를 벽 유동 기재로부터 제거한다. 이 기술을 이 용함으로써, 촉매 슬러리는 전형적으로 기재의 벽에 스며들지만, 완성된 기재에서 부적합한 배압이 증가하는 정 도로 공극이 폐쇄되지는 않는다. 본원에서 사용되는 "스며들다"는 용어가 기재 상에 촉매 슬러리의 분산을 기 술하는 데 사용될 때, 그것은 촉매 조성물이 기재의 벽 전체에 분산된다는 것을 의미한다.
- [0059] 코팅된 기재는 전형적으로 약 100  $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조되고, 더 높은 온도(예: 300 내지 450  $^{\circ}\text{C}$ )에서 하소된다. 하소 후, 기재의 코팅된 중량 및 코팅되지 않은 중량을 계산함으로써 촉매 담지량을 결정할 수 있다. 당업계 숙련자 에게 명백한 바와 같이, 촉매 담지량은 코팅 슬러리의 고체 함량을 변화시킴으로써 변경할 수 있다. 별법으로, 코팅 슬러리에 기재를 반복적으로 침지할 수 있고, 이어서 과량의 슬러리를 상기한 바와 같이 제거한다.
- [0060] 배기 스트림에  $\text{NO}_x$  환원제를 주입하기 위해 매연 필터의 하류, SCR 촉매의 상류에 환원제 투여 시스템이 제공된 다. 미국 특허 4,963,332에 기재된 바와 같이, 촉매 전환기의 상류 및 하류에서  $\text{NO}_x$ 를 감지할 수 있고, 펄스화 된 투여 밸브가 상류 및 하류의 신호에 의해 제어될 수 있다. 별법의 구성으로, 미국 특허 5,522,218에 기재된 시스템에서는, 환원제 주입기의 펄스 폭이 배기 가스 온도 및 엔진 작동 조건, 예를 들어 엔진 rpm, 변속기 기 어 및 엔진 속도의 지도로부터 제어된다. 또, 미국 특허 6,415,602에서는 환원제 펄스 정량 주입 시스템에 관 한 논의를 언급하고, 이 문헌의 논의는 참고로 본원에 인용한다.
- [0061] 도 4의 실시태양에서, 수성 우레아 저장기 (22)는 필터 및 압력 조절기를 포함하는 펌프 (21)을 통해 우레아 주

입기 (16)으로 펌핑되는 우레아/물 용액을 저장한다. 우레아 주입기 (16)은 제어 밸브에 의해 우레아 주입기 (16)에 펄스화되는 압력 조절 공기를 라인 (19)로 받아들이는 혼합 챔버이다. 분무화된 우레아/물/공기 용액이 생성되고, 이것은 노즐 (23)을 통해 SCR 촉매 (13)의 상류에 있는 배기 파이프 (24)에 펄스 주입된다.

[0062] 본 발명은 도 4에 나타난 수성 우레아 정량 주입 배열에 제한되지 않는다. 기체상 질소 기반 시약이 이용될 수 있는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 우레아 또는 시아누르산 프릴(prill) 주입기가 우레아의 고체 펠렛을 배기 가스에 의해 가열되는 챔버에 정량 주입하여 고체 환원제(승화 온도 범위: 약 300 내지 400 °C)를 기화할 수 있다. 시아누르산은 이소시아나산(HNCO)으로 기화할 것이고, 우레아는 암모니아 및 HNCO로 기화할 것이다. 어느 환원제를 이용하든, 가수분해 촉매가 챔버에 제공될 수 있고, 배기 가스의 슬립 스트림이 챔버(배기 가스는 충분한 수증기를 함유함)에 정량 주입되어 HNCO를 가수분해(약 150 내지 350 °C의 온도)하여 암모니아를 생성할 수 있다.

[0063] 우레아 및 시아누르산 이외에도, 본 발명의 제어 시스템에 사용하기에 특히 적합한 다른 질소 기반 환원 시약 또는 환원제는 아멜리드, 아멜린, 암모늄 시아네이트, 뷰렛, 시아누르산, 암모늄 카르바메이트, 멜라민, 트리스 아노우레아, 및 이들의 어떠한 혼합물도 포함한다. 그러나, 더 넓은 의미에서 본 발명은 질소 기반 환원제에 제한되지 않고, 탄화수소를 함유하는 어떠한 환원제도 포함할 수 있고, 예를 들어 알콜, 에테르, 유기-질소 화합물 및 기타 등등(예: 메탄올, 에탄올, 디에틸 에테르 등)을 포함하는 증류 연료유, 및 구아니딘, 메틸 아민 카르보네이트, 헥사메틸아민 등을 포함하는 다양한 아민 및 그의 염(특히, 그의 탄산염)을 포함할 수 있다.

[0064] 환원제 투여 시스템의 상류에 산화 촉매(또는 DOC)가 있다. 산화 촉매는 비연소 기체상 비휘발성 탄화수소(즉, VOF) 및 일산화탄소의 효과적인 연소를 제공하는 어떠한 조성물로도 형성될 수 있다. 추가로, 산화 촉매는 산화 촉매에 들어가기 전의 배기 가스의 NO<sub>2</sub> 양과 비교해서 산화 촉매를 나가는 배기 가스에 추가의 NO<sub>2</sub>가 실질적으로 없도록 NO<sub>x</sub> 성분 중 NO의 실질적 비율이 NO<sub>2</sub>로 전환되는 것을 피하는 데 효과적이어야 한다. 산화 촉매를 나가는 NO<sub>2</sub>의 양을 조절하는 정확한 촉매 조성 및 담지량은 특정 응용 및 요인, 예를 들어 엔진이 대형 디젤 엔진인지 소형 디젤 엔진인지, 작동 온도, 공간 속도 및 다른 요인에 의존할 것이다. 산화를 위한 적합한 촉매는 백금족 금속 기반 조성물 및 비금속 기반 조성물을 포함한다. 촉매 조성물은 내화성 금속성 또는 세라믹(예: 코디에라이트) 물질로 형성된 벌집형 유동 모놀리스 기재 상에 코팅될 수 있다. 별법으로, 산화 촉매는 당업계에 잘 알려진 금속성 또는 세라믹 발포체 기재 상에 형성될 수 있다. 이 산화 촉매는 그것이 코팅되는 기재(예: 개방 기포형 세라믹 발포체)에 의해, 및/또는 고유 산화 촉매 활성화에 의해 어느 정도의 미립자 제거 수준을 제공한다. 필터 상의 미립자 질량의 감소는 강제 재생 전에 시간을 잠재적으로 연장하기 때문에, 산화 촉매는 벽 유동 필터의 상류에서 배기 스트림으로부터 미립자 물질을 어느 정도 제거할 수 있다.

[0065] 배출물 처리 시스템에 사용될 수 있는 적합한 산화 촉매 조성물은 제올라이트 성분(예: 베타 제올라이트)과 조합된 고표면적 내화성 산화물 지지체(예: γ-알루미나) 상에 분산된 백금족 금속(PGM) 성분(예: 백금, 팔라듐 또는 로듐 성분)을 함유한다.

[0066] 산화 촉매 형성에 사용하기에 적합한 백금족 금속 기반 조성물은 또한 미국 특허 5,100,632('632 특허)에 기술되어 있고, 이 문헌은 본원에 참고로 인용한다. '632 특허는 백금, 팔라듐, 로듐 및 루테튬, 및 알칼리토 금속 산화물, 예를 들어 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬 또는 산화바륨의 혼합물을 가지는 조성물을 기술한다.

[0067] 산화 촉매에 적합한 촉매 조성물은 또한 촉매체로서 비금속을 이용해서 생성될 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 5,491,120(이 특허의 기재 내용은 참고로 본원에 인용함)은 약 10 m<sup>2</sup>/g 이상의 BET 표면적을 가지는 촉매 물질을 포함하고, 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미늄-실리카, 및 α-알루미나 중 하나 이상일 수 있는 벌크 이차 금속 산화물을 주성분으로 하는 산화 촉매 조성물을 개재한다.

[0068] 상기한 바와 같이, 도 1에 나타난 구성은 전체 시스템 기능성에 몇 가지 이점을 제공한다. 첫째, 첫 번째 위치에 DOC를 가지는 것은 DOC가 엔진에 가능한 가깝게 놓일 수 있게 함으로써 차가운 출발 HC 및 CO 배출물의 신속한 가열 및 능동 필터 재생을 위한 최대 DOC 유입 온도를 보장한다.

[0069] 둘째, CSF가 SCR 앞에 있는 것은 미립자, 오일 회분 및 다른 바람직하지 않은 물질이 SCR 촉매에 침착되는 것을 방지할 것이고, 따라서 촉매의 내구성 및 성능을 개선한다.

[0070] 셋째, SCR 앞에 산화 촉매를 가지는 것은 SCR에 들어가는 NO<sub>2</sub> 대 NO 비의 증가를 허용하고, 이것은 적절히 제어

되는 경우 SCR에서 일어나는 NO<sub>x</sub> 환원의 반응 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.

[0071] 그러나, 필터에 들어가는 NO 대 NO<sub>2</sub> 비의 최적의 제어는 SCR 앞의 DOC 및 CSF에 존재하는 큰 부피의 산화 촉매와 관련된 문제일 수 있다. 하나 이상의 실시태양에 따르면, 적절한 시스템 설계는 DOC 및 디젤 필터 촉매의 새로운 조합을 이용해서 SCR에 들어가는 NO 대 NO<sub>2</sub> 비의 제어를 제공한다.

[0072] 엔진으로부터 나오는 NO<sub>x</sub> 중의 NO<sub>2</sub> 백분율이 엔진 설계, 배기 온도 및 담지량에 의존해서 달라질 수 있음을 데이터로부터 알 수 있다. 도 5를 참조한다. 선택적 촉매적 환원 반응 속도를 개선하기 위한 최적의 NO 대 NO<sub>2</sub> 비는 1:1(농도 50%)이고, 도 6의 데이터에서, 엔진으로부터 나오는 NO<sub>2</sub>조차도 최적의 비보다 높을 수 있음을 알 수 있다. DOC가 지나치게 활성화되고, 백금을 이용하는 CSF의 능동 재생을 위한 연료 연소에 필요한 상당한 양의 백금을 함유하는 경우, NO<sub>2</sub> 농도는 종종 최적의 NO 대 NO<sub>2</sub>(또는 NO<sub>2</sub> 대 NO<sub>x</sub>) 비를 초과한다. 도 6을 참조한다. 이것은 NO<sub>2</sub> 농도가 너무 높으면, NO<sub>x</sub> 환원 반응이 억제되기 때문에 문제가 될 수 있다. 도 7을 참조하고, 도 7에서는 총 NO<sub>x</sub>에 대한 NO<sub>2</sub>가 80%일 때 그래프에 짧은 막대로 나타낸 낮은 NO<sub>x</sub> 전환율이 발생한다. 그러나, 유사한 조건 하에서, 총 NO<sub>x</sub>에 대한 NO<sub>2</sub>의 비가 56%일 때 NO<sub>x</sub> 전환율이 더 높다.

[0073] 추가로, SCR 촉매의 유입물에서 이용가능한 NO<sub>2</sub>의 대부분이 CSF에서 생성된다는 것을 데이터로부터 알 수 있다. 도 8을 참조한다. SCR 촉매에 들어가는 NO<sub>2</sub>의 전체 양에 극히 작은 영향을 주는 것 이외에, DOC로부터 나오는 NO<sub>2</sub>는 엔진으로부터 나오는 CO 및 HC 농도에 의해 영향을 받을 수 있다. 도 9를 참조한다.

[0074] DOC에서 생성된 NO<sub>2</sub>가 CSF를 통과해야 하고, CSF가 유입 채널 벽 상에 매연 층을 쌓기 때문에, DOC에 의해 생성된 NO<sub>2</sub>는 매연과 반응해서 NO로 다시 복원될 것이다. 이 반응의 정도는 매연 층의 두께에 의존할 것이고, 따라서 그것은 가변적일 것이다. 따라서, 실제로 SCR에 도달하는 DOC에 의해 생성되는 NO<sub>2</sub>의 양은 가변적이고 신뢰성이 없다. 그러나, DOC가 엔진으로부터 나오는 HC 및 CO 중 거의 전부를 산화하기 때문에 CSF에서의 NO<sub>2</sub> 생성이 훨씬 더 제어가능하고, 필터에서의 매연의 양과 상관없이 주어진 조건 하에서 CSF PGM 담지는 NO 대 NO<sub>2</sub>를 평형에 도달하게 할 것이다. 도 10을 참조한다.

[0075] 본 발명의 실시태양은 최적의 SCR 작업을 위한 적절한 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 제공하도록 설계된 최적화된 CSF와 함께, 엔진으로부터 나오는 것과 비교해서 NO<sub>2</sub>를 거의 또는 전혀 생성하지 않는 DOC를 이용할 수 있다. 도 11을 참조한다.

[0076] 적절히 설계된 DOC는 엔진으로부터 나오는 배출물과 비교해서 NO<sub>2</sub>를 거의 또는 전혀 생성하지 않는 데 효과적인 촉매를 함유하도록 구성될 수 있다. 표 1 및 도 11을 참조한다.

표 1

정상 상태 지점	SV x000 hr <sup>-1</sup>	온도 °C	엔진으로부터 나오는 배출물 (ppm)				DOC로부터 나오는 배출물		
			NO <sub>x</sub>	NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>	HC 전환율 (%)	CO 전환율 (%)
1	87	510	412	0.073	59	413	0.095	69.9	97.6
2	64	530	336	0.08	50	472	0.065	72.1	99.1
3	38	430	217	0.158	152	1054	0.2	90.1	99.8
4	29	384	214	0.179	240	994	0.302	92.9	99.8
5	20	270	231	0.252	274	1229	0.398	94.5	99.9
6	20	260	122	0.384	410	1721	0.275	94.6	99.9
7	19.3	195±5	278	0.111	217	235	0.075	77	99.8

[0077]

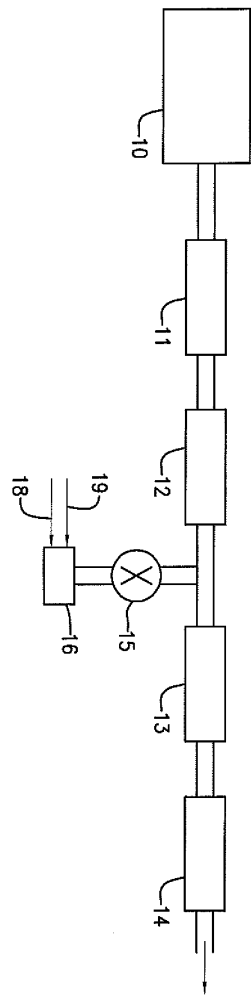
[0078] 하나 이상의 실시태양에 따르는 DOC의 최적화는 NO<sub>2</sub>를 거의 또는 전혀 생성하지 않으면서 필터의 능동 재생 및 HC 및 CO 전환을 최적화하기 위해 백금족 금속, 예를 들어 백금 및 팔라듐을 기재 상에 적합한 비, 담지량 및 분포로 이용하는 것을 포함한다. 이러한 최적화는 DOC로부터 백금(NO<sub>2</sub>를 생성을 위한 일차 촉매)의 제거를 허용할 것이고, 따라서 DOC의 전체 비용을 감소시킬 것이다. 이것은 CSF에서 더 많은 백금이 이용될 수 있게 하고, 그것은 SCR을 위한 NO<sub>2</sub> 생성에 가장 많은 이익을 제공할 것이다.



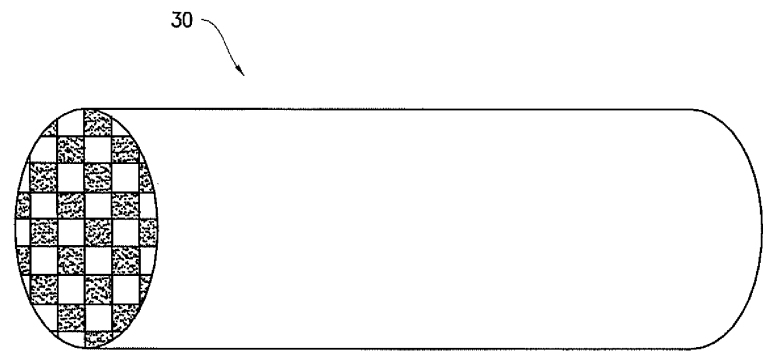
- [0079] 이러한 설계는 DOC 상의 Pt 담지량을 줄여 비용을 감소시키는 기회를 포함해서 많은 이익을 제공한다. DOC 상에 Pd 사용을 증가시키는 기회는 Pd 대 Pt 비를 증가시켜 DOC의 열 내구성을 개선한다. 필터에 더 안정한 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 허용한다. 필터에 더 많은 PGM 및 더 많은 Pt를 놓음으로써 시스템 PGM의 더 나은 이용을 허용한다. SCR을 위한 NO<sub>2</sub> 생성을 위해 필터의 최적화를 허용하고, 이것은 적절한 SCR 작업을 위한 최적의 NO 대 NO<sub>2</sub> 비를 제공할 수 있는 시스템을 생성한다.
- [0080] 따라서, 본 발명의 하나 이상의 실시태양은 NO<sub>x</sub> 및 미립자 물질을 포함하는 엔진으로부터의 배기 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 배출물 처리 시스템은 엔진 하류에 위치하는 디젤 산화 촉매를 포함한다. NO<sub>x</sub>는 적어도 NO 및 NO<sub>2</sub>로 이루어진다. DOC는 배기 가스 스트림의 경로 내에 놓인다. 디젤 산화 촉매는 디젤 산화 촉매 통과 후의 배기 가스 스트림에서 추가의 NO<sub>2</sub>를 실질적으로 전혀 생성하지 않는다. 하나 이상의 실시태양에서, DOC는 이 방법으로 디젤 산화 촉매의 작동 윈도우의 약 90%에 걸쳐서 작동한다. 임의로, 본 발명의 한 실시태양에 따르면, 디젤 산화 촉매는 제 1 백금족 금속(PGM) 대역 및 그 다음에 있는 제 2 PGM 대역을 더 포함하고, 제 2 대역은 제 1 대역과 상이한 귀금속 담지량, 상이한 유형의 PGM 및/또는 PGM 혼합물을 포함한다.
- [0081] 디젤 산화 촉매 하류에 촉매화된 매연 필터가 위치한다. 한 실시태양에 따르면, CSF는 종방향으로 연장되는 벽에 의해 경계를 짓고 종방향으로 연장되는 다수의 통로를 가지는 벽 유동 필터이다. 통로는 개방된 유입 단부 및 폐쇄된 유출 단부를 가지는 유입 통로, 및 폐쇄된 유입 단부 및 개방된 유출 단부를 가지는 유출 통로를 포함한다. 촉매화된 매연 필터는 벽 상에 산화 촉매 조성물을 포함하고, 촉매화된 매연 필터는 필터를 나가는 NO 대 NO<sub>2</sub>의 비를 최적화하는 데 효과적이다.
- [0082] 촉매화된 매연 필터 하류에 NO<sub>x</sub> 환원 촉매가 위치한다. 하나 이상의 실시태양에 따르는 배출물 처리 시스템은 NO<sub>x</sub> 환원 촉매로서 선택적 촉매적 환원 촉매를 가진다. 다른 실시태양에서는, 다른 유형의 NO<sub>x</sub> 환원 촉매, 예를 들어 회박 NO<sub>x</sub> 트랩이 이용될 수 있다.
- [0083] 또, 배출물 처리 시스템의 추가의 실시태양은 환원제 주입 시스템을 포함한다. 환원제 주입 시스템은 촉매화된 매연 필터와 NO<sub>x</sub> 환원 촉매 사이에 위치한다. 이러한 유형의 일부 실시태양에서는, NO<sub>x</sub> 환원 촉매 하류에 암모니아 산화 촉매가 배치된다.
- [0084] 본 명세서 전체에 걸쳐서 "한 실시태양", "일부 실시태양", "하나 이상의 실시태양" 또는 "실시태양"이라는 언급은 그 실시태양과 관련해서 기술된 특별한 특징, 구조, 물질 또는 특성이 본 발명의 적어도 한 실시태양에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐서 여러 곳에서 "하나 이상의 실시태양에서", "일부 실시태양에서", "한 실시태양에서" 또는 "실시태양에서" 같은 어구의 출현은 반드시 본 발명의 동일한 실시태양을 언급하는 것은 아니다. 게다가, 특별한 특징, 구조, 물질, 또는 특성은 하나 이상의 실시태양에서 어떠한 적합한 방식으로든 조합될 수 있다.
- [0085] 상기 내용은 본 발명의 실시태양에 관한 것이지만, 본 발명의 기본 범위에서 벗어남이 없이 본 발명의 다른 추가의 실시태양을 생각해 낼 수 있고, 본 발명의 범위는 다음 특허 청구의 범위에 의해 결정된다.

도면

도면1

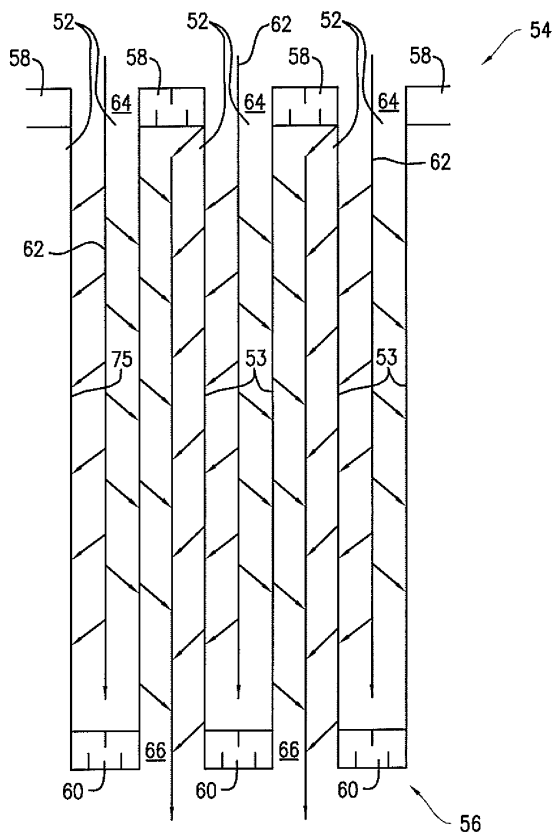


도면2

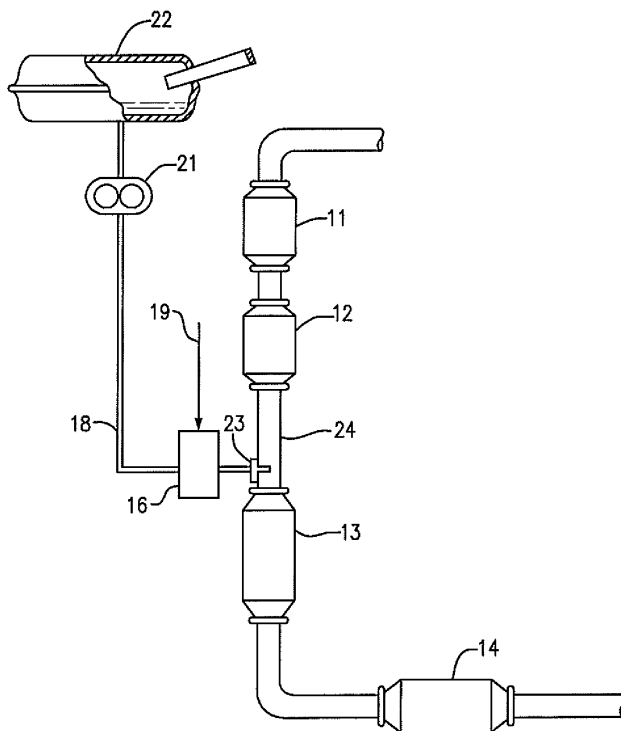




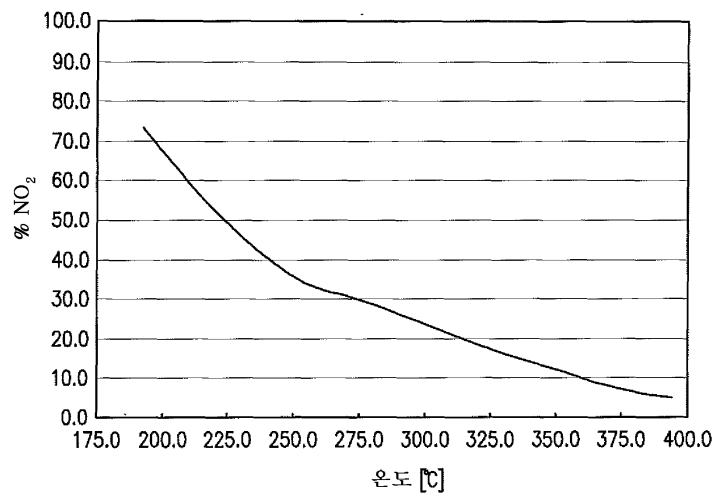
도면3



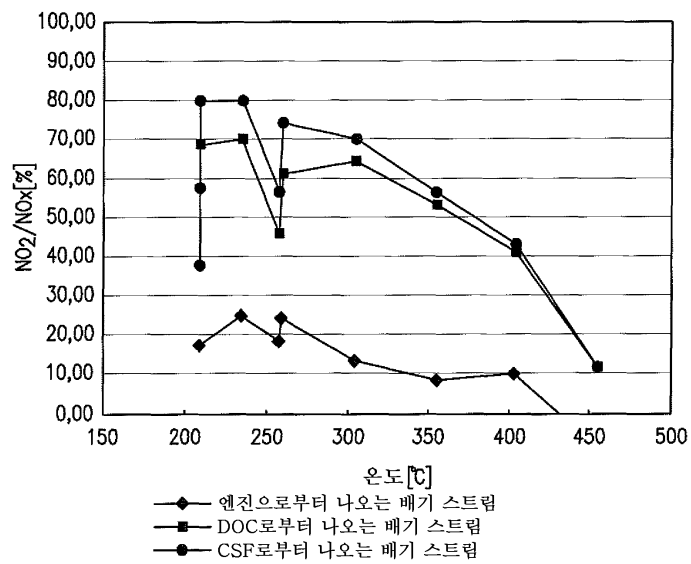
도면4



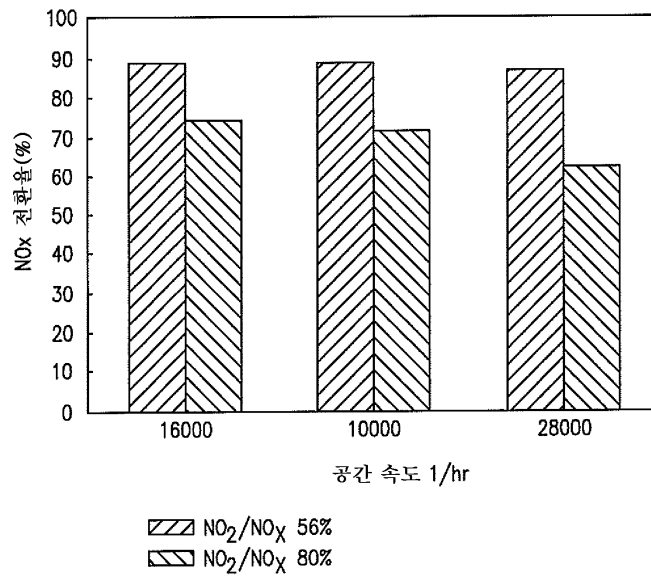
도면5



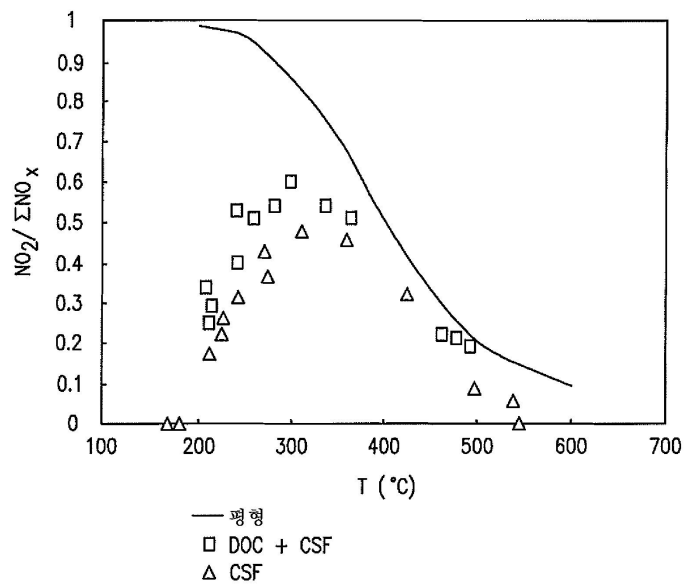
도면6



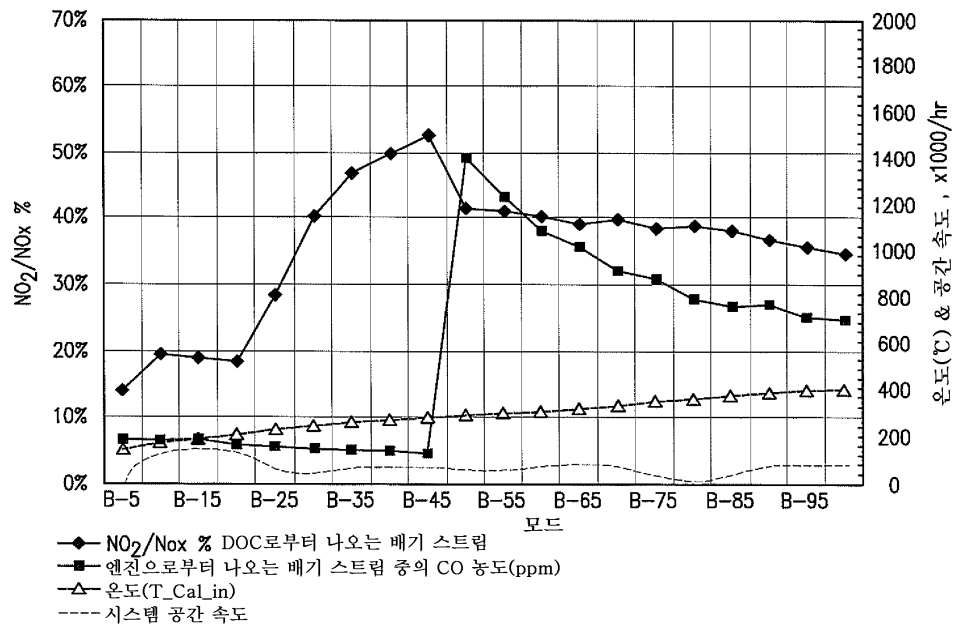
도면7



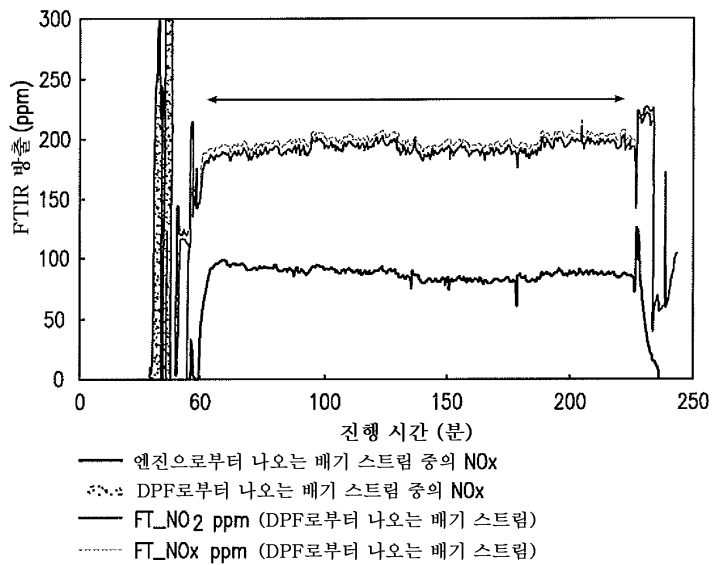
도면8



도면9



도면10



도면11

