



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년04월04일  
 (11) 등록번호 10-1133009  
 (24) 등록일자 2012년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*FOIN 3/20* (2006.01) *FOIN 3/035* (2006.01)  
*FOIN 3/28* (2006.01) *FOIN 3/08* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2005-7004240  
 (22) 출원일자(국제) 2003년09월15일  
 심사청구일자 2008년09월10일  
 (85) 번역문제출일자 2005년03월11일  
 (65) 공개번호 10-2005-0052497  
 (43) 공개일자 2005년06월02일  
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2003/004002  
 (87) 국제공개번호 WO 2004/025093  
 국제공개일자 2004년03월25일  
 (30) 우선권주장  
 0221228.0 2002년09월13일 영국(GB)  
 0303660.5 2003년02월18일 영국(GB)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20020053202 A1  
 전체 청구항 수 : 총 17 항

(73) 특허권자  
**존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니**  
 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패딩턴 스트리트 25  
 5티에이치 플로어  
 (72) 발명자  
**필립스, 폴 리차드**  
 영국 로이스톤 에스지8 5와이알 배싱본 포춘 웨이  
 4  
**트위그, 마틴 빈센트**  
 영국 캠프리지 씨비3 8피큐 캅스톤 어민 스트리트  
 108  
 (74) 대리인  
**송봉식, 정삼영**

심사관 : 노대현

(54) 발명의 명칭 **압축 점화 엔진 및 그것을 위한 배기 시스템**

**(57) 요약**

제 1 정상 운전 모드 및 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생성하는 제 2 모드에서 작동가능한 압축 점화 엔진 및 사용시에 두 모드 사이에서 엔진 작동을 전환하기 위한 수단, 이때 엔진은 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 지지된 팔라듐(Pd) 촉매 및 Pd 촉매와 결합된 및/또는 Pd 촉매의 하류에 있는 선택적으로 지지된 백금(Pt) 촉매를 포함하는 배기 시스템을 포함하고, CO는 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화된다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

제 1 정상 운전 모드 및 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생산하는 제 2 모드에서 작동가능한 압축 점화 엔진과,

사용하는 중에 두 모드 사이에서 엔진 작동을 전환하기 위한 수단과,

엔진으로부터의 유동 배기 가스를 운반하기 위한 도관 및 (i) 산화 촉매; (ii) NO<sub>x</sub>-트랩; (iii) 4-방향 촉매; 및 (iv) 하류에 위치한 비촉매 필터와 조합된 NO 산화 촉매로 이루어지는 균으로부터 선택된 배기 가스 후처리 장치로 이루어지는 배기 시스템을 포함하며,

상기 후처리 장치는 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 지지된 팔라듐(Pd) 촉매 및 Pd 촉매와 결합된 선택적으로 지지된 백금(Pt) 촉매를 포함하는 기관을 포함하며,

CO가 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화되며,

상기 기관은 Pd 촉매가 지지되는 제 1 지지재 및 Pt 촉매가 지지되는 제 2 지지재를 포함하고,

상기 기관이

(a) 지지된 Pt 촉매를 포함하는 제 1 층, 및 제 1 층 위에 놓인, 지지된 Pd 촉매 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제를 포함하는 제 2 층;

(b) 지지된 Pd 촉매, 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제 및 지지된 Pt 촉매를 포함하며, Pd 촉매와 Pt 촉매가 각각 별도의 분리된 미립자 지지재 상에 지지되어 있는 단일 위시코트 층; 및

(c) 지지된 Pd 촉매 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제의 하류에 위치한 지지된 Pt 촉매

로 이루어지는 균으로부터 선택된 지지된 촉매들의 배열을 포함하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 기관이

(a) Pt 촉매를 포함하는 제 1 층, 및 제 1 층 위에 놓인, 지지된 Pd 촉매 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제를 포함하는 제 2 층; 및

(b) 지지된 Pd 촉매 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제의 하류에 위치한 Pt 촉매

로 이루어지는 균으로부터 선택된 Pd 촉매와 Pt 촉매의 배열을 포함하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, Pd 촉매와 Pt 촉매가 모두 동일한 지지재 상에 배치된 것을 특징으로 하는 내연기관.

### 청구항 6

제 1 정상 운전 모드 및 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생산하는 제 2 모드에서 작동가능한 압축 점화 엔진과,

사용하는 중에 두 모드 사이에서 엔진 작동을 전환하기 위한 수단과,

엔진으로부터의 유동 배기 가스를 운반하기 위한 도관 및 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 제 1 지지재 상에 지지된, 지지된 팔라듐 촉매(Pd) 및 Pd 촉매와 결합된 제 2 지지재 상에 지지된, 지지된 백금(Pt) 촉매를

포함하는 촉매 그을음 필터로 이루어지는 배기 가스 후처리 장치로 이루어지는 배기 시스템을 포함하며,

적어도 하나의 비금속 촉진제는 환원성 산화물이며, 미립자 산화세륨 또는 망간, 철, 구리, 주석 및 코발트로 이루어지는 균으로부터 선택된 금속의 산화물이고,

기관은, (a) 지지된 Pd 촉매, 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제 및 지지된 Pt 촉매를 포함하며, Pd 촉매와 Pt 촉매가 각각 별도의 분리된 미립자 지지체 상에 지지되어 있는 단일 워시코트 층; 및 (b) 지지된 Pd 촉매 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제의 하류에 위치한 지지된 Pt 촉매를 포함하며,

CO가 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화되는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 엔진은 제 2 모드에서 운전시 2000ppm 보다 많은 CO를 생산하도록 구성된 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 두 모드 사이의 전환을 위한 수단은 Pt 촉매의 온도가 250°C 보다 낮을 때에 제 1 모드로부터 제 2 모드로 전환시키는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 적어도 하나의 환원성 산화물은  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CuO$ ,  $CoO$  및 미립자  $CeO_2$ 로 이루어지는 균으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 망간, 철, 구리, 주석 및 코발트로 이루어지는 균으로부터 선택된 금속의 산화물이 Pd 촉매 지지체 상에 분산된 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 11**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, Pd 촉매 지지체 자체가 미립자 벌크 환원성 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 지지체 또는 각 지지체가 알루미늄; 실리카-알루미늄; 세리아; 마그네시아; 티타니아; 지르코니아; 제올라이트; 및 이들의 어떤 2종 이상의 혼합물, 복합 산화물 또는 혼합 산화물로 이루어지는 균으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 촉매가 촉매 총 중량을 기준으로 Pt와 Pd를 합하여 0.1 내지 30중량%, 선택적으로 0.5-15중량%, 바람직하게 1-5중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 14**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 촉매가 95:5 내지 10:90 Pd:Pt의 중량비를 함유하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 15**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 배기 시스템이  $30-300 \text{ g/ft}^3$  Pd 및  $30-300 \text{ g/ft}^3$  Pt를 포함하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 16**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 촉매가 촉매 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량% Pt를 함유하고, 촉매 총 중

량을 기준으로 0.1 내지 20중량%를 함유하는 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 17**

제 1 항 또는 제 6 항에 있어서, 엔진은 디젤 엔진인 것을 특징으로 하는 내연기관.

**청구항 18**

제 1 정상 운전 모드 및 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생산하는 제 2 모드에서 작동가능한 압축 점화 엔진과,

사용하는 중에 두 모드 사이에서 엔진 작동을 전환하기 위한 수단과,

엔진으로부터의 유동 배기 가스를 운반하기 위한 도관 및 (i) 산화 촉매; (ii) NOx-트랩; (iii) 4-방향 촉매; 및 (iv) 하류에 위치된 비촉매 필터와 조합된 NO 산화 촉매로 이루어지는 군으로부터 선택된 배기 가스 후처리 장치로 이루어지는 배기 시스템을 포함하며,

상기 후처리 장치가 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 지지된 팔라듐(Pd) 촉매 및 Pd 촉매와 결합된 선택적으로 지지된 백금(Pt) 촉매를 포함하는 기관을 포함하는 내연기관을 작동하기 위한 방법으로서,

상기 방법은 엔진을 제 1 정상 운전 모드에서 운전하는 단계와,

엔진을 제 2 운전 모드로 전환하여 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생산하는 단계를 포함하고,

CO는 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화되며,

전환 단계는 엔진 상태를 표시하는 하나 이상의 측정가능한 파라미터 값이 정해진 범위 이내이거나 또는 정해진 범위를 벗어났을 때 행해지며,

하나 이상의 측정가능한 파라미터는 배기 가스 온도; 촉매층 온도; 시스템 내 배기 가스의 질량 유동; 매니폴드 진공; 점화 타이밍; 엔진 속도; 쓰로틀 위치(가속기 위치); 배기 가스의 람다 값; 엔진에 분사된 연료량; 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 그에 따른 EGR의 양; 부스트 압력; 및 엔진 냉각제 온도로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내연기관을 작동하기 위한 방법.

**청구항 19**

제 1 정상 운전 모드 및 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생산하는 제 2 모드에서 작동가능한 압축 점화 엔진과,

사용하는 중에 두 모드 사이에서 엔진 작동을 전환하기 위한 수단과,

엔진으로부터의 유동 배기 가스를 운반하기 위한 도관과, 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 제 1 지지재 상에 지지된, 지지된 팔라듐 촉매(Pd) 및 Pd 촉매와 결합된 제 2 지지재 상에 지지된, 지지된 백금(Pt) 촉매를 포함하는 촉매 그늘음 필터로 이루어지는 배기 가스 후처리 장치로 이루어지는 배기 시스템을 포함하며,

적어도 하나의 비금속 촉진제는 환원성 산화물이며, 미립자 산화세륨 또는 망간, 철, 구리, 주석 및 코발트로 이루어지는 군으로부터 선택된 금속의 산화물이고,

기관이 (a) 지지된 Pd 촉매, 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제 및 지지된 Pt 촉매를 포함하며, Pd 촉매와 Pt 촉매가 각각 별도의 분리된 미립자 지지재 상에 지지되어 있는 단일 위시코트 층; 및 (b) 지지된 Pd 촉매 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제의 하류에 위치된 지지된 Pt 촉매를 포함하는 내연기관을 작동하기 위한 방법으로서,

상기 방법은 엔진을 제 1 정상 운전 모드에서 운전하는 단계와,

엔진을 제 2 운전 모드로 전환하여 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생산하는 단계를 포함하고,

CO는 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화되며,

전환 단계는 엔진 상태를 표시하는 하나 이상의 측정가능한 파라미터 값이 정해진 범위 이내이거나 또는 정해진

범위를 벗어났을 때 행해지며,

하나 이상의 측정가능한 파라미터는 배기 가스 온도; 촉매층 온도; 시스템 내 배기 가스의 질량 유동; 매니폴드 진공; 점화 타이밍; 엔진 속도; 쓰로틀 위치(가속기 위치); 배기 가스의 램다 값; 엔진에 분사된 연료량; 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 그에 따른 EGR의 양; 부스트 압력; 및 엔진 냉각제 온도로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 내연기관을 작동하기 위한 방법.

**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

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진, 및 그것을 위한 배기 시스템에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 디젤 엔진 같은 종래의 압축 점화 엔진은 가솔린 엔진보다 적은 가스질 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)을 생산하며, 유동형(flow through) 허니콤 모노리스 상에 배치된 백금(Pt)-기재 디젤 산화 촉매(DOC)를 사용하여 이들 성분에 대한 현재의 법률 규제를 충족할 수 있다. 디젤 질소 산화물(NOx)의 방출은 현재 배기 가스 재순환(EGR) 같은 엔진 관리에 의해 제어된다. 그러나, 그 결과로서, 미연소 탄화수소(HC)의 휘발성 및 가용성 유기분획(각각 VOF 및 SOF)을 포함하는 디젤 미립자 물질(PM) 방출이 증가된다. DOC를 사용하여 VOF 및 SOF를 처리함으로써 PM에 대한 현재의 법률 규제를 충족하고 있다.
- [0003] 그러나, 방출 기준이 해마다 강화됨에 따라, 숙련된 엔지니어의 도전과제는 그들을 어떻게 충족하느냐 하는 것이다.
- [0004] 현재와 미래의 방출 기준을 만족시키는 디젤 엔진 같은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 장치는 DOC, CRT<sup>®</sup>, 촉매화 그을음 필터(CSF), NOx 트랩, 희박 NOx 촉매(LNC)(또한, 탄화수소 선택적인 촉매 환원(HC-SCR) 촉매 또는 비-선택적 촉매 환원(NSCR) 촉매라고 알려짐) 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 포함하며, 즉 암모니아 또는 암모니아 전구물질, 예를 들어 유레아 같은 NOx-특이적 반응물을 사용한다.
- [0005] 디젤 배기물 중 미립자들의 CO, HC 및 VOF 성분을 처리하기 위한 DOC 조성물의 실례가 WO 94/22564에 개시되는데, 이 촉매는 세리아와 제올라이트 그리고 선택적으로 Pt 또는 팔라듐(Pd)의 선택적 분산 금속 성분을 지닌 알루미늄을 포함한다. 대안으로서, 또는 추가적으로, 제올라이트는, 예를 들어 이온-교환에 의해서, 특히 Pt 및/또는 Pd으로 선택적으로 도핑된다.
- [0006] 본 출원인의 EP0341832에서 본 출원인은 400℃ 이하에서 이산화질소(NO<sub>2</sub>) 중에서 필터 상에 부착된 디젤 미립자를 연소하기 위한 공정을 개시하는데, 이 공정에서 NO<sub>2</sub>는 필터 상류에 배치된 적절한 촉매 위에서 배기 가스 중의 일산화질소(NO)를 산화시킴으로써 얻어진다. NO 산화 촉매는 Pt, Pd, 루테튬(Ru), 로듐(Rh) 또는 이들의 조합 같은 백금족 금속(PGM)를 포함할 수 있으며, 특히 Pt를 포함한다. 필터는 비금속(base metal) 촉매, 예를 들어 산화 바나듐, La/Cs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 또는 귀금속 촉매 같은 고온 연소를 촉진하는 재료로 코팅될 수 있다. 이러한 시스템이 CRT<sup>®</sup>로서 Johnson Matthey에 의해 판매된다.
- [0007] WO 00/29726는 디젤 엔진 배기물을 포함하여, 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 장치를 개시하는데, 이 장치는 제 1 촉매 및 제 1 촉매와 소통하는 제 2 촉매를 포함하는 CSF를 포함한다. 제 1 촉매는 PGM 성분의 혼합물을 포함하는 하나 이상의 제 1 PGM; 제 1 세류 성분; 및 바람직하게 지르코늄 성분을 포함할 수 있다. 제 2 촉매는 제 2 세류 성분 및 선택적으로 하나 이상의 제 2 PGM을 포함할 수 있다. 제 2 촉매는 별도의 촉매 요소이거나, 또는 필터의 일부일 수 있으며, VOF의 산화에 의해 디젤 배기 미립자 방출물을 환원시키도록 설계되는 것이 바람직하다. 예들 중 어떤 것도 Pd을 포함하는 제 1 또는 제 2 촉매를 기술하지 않는다.
- [0008] NOx 흡수제 상에서 희박 내연엔진 배기 가스로부터 NOx를 흡수하고, 배기 가스 중의 산소 농도를 간헐적으로 감소시켜 흡수된 NOx를 방출하여 적절한 촉매 위에서 환원제를 사용하여 환원시킴으로써, NOx 흡수제를 재생하는 방법이 EP0560991에 개시된다.
- [0009] 이러한 장치의 문제점은 배기 가스 온도가 너무 낮을 때, 예를 들어 공전 또는 서행 상태의 광범위한 기간 동안에 장치 중의 촉매가 차선적으로 활성이라는 점이다. 따라서, CO, HC 및 NOx 같은 법률상 오염물질의 방출이 증가하고 필터가 PM으로 로딩되게 된다. 예를 들어, NOx 트랩의 경우, NO 산화 촉매는 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시킬 수 있을 만큼 충분히 가열되어야 하고, 이로써 NO<sub>2</sub>가 적합한 NOx 흡수제 상에 흡수될 수 있다. CSF의 사용시에는 필터 위에 분사된 HC 연료를 연소시켜 필터 온도를 약 600℃까지 상승시킴으로써 필터가 활성 재생될 수 있다. 그러나, 필터가 HC 분사 전에 약 250-300℃ 이상이 되지 않으면, HC가 필터 위에서 연소될 수 없거나 또는 연소가 불완전해질 수 있고, 따라서 HC 및 CO 방출이 증가한다.
- [0010] CRT<sup>®</sup> 및 NOx 트랩을 포함하는 시스템에서의 온도 증가 방법이 EP0758713에 개시된다.
- [0011] DOC, CRT<sup>®</sup>, CSF 또는 NOx 트랩을 포함하는 배기 시스템에서 온도를 증가시키기 위한 선행기술 방법이 갖는 문제점은 그들이 일반적으로 연료 패널티를 증가시킨다는 점이다.
- [0012] 배기 가스 후처리에 더하여 사용될 수 있는 디젤 방출물을 감소시키는 두 가지 방식은 엔진 관리 및 엔진 설계

이다. 보다 최근에는, 연소 온도를 저하시키기 위한 일련의 엔진 관리 기술을 사용하는 신세대 압축 엔진이 개발되었다. 대체로, 이러한 신세대 엔진은 "연소 시작 전에 연소 연료의 실질적으로 전부가 연소 챔버 안으로 분사되는 압축 점화 엔진"으로 정의될 수 있다. 이러한 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템은 2002년 9월 13일의 최초 우선일을 주장하는, 동일자 출원된 본 출원의 관련 출원, 발명의 명칭 "압축 점화 엔진 배기 가스 처리 방법"의 주제이다. 의심을 피하기 위해서, 본 출원은 상기 정의된 바와 같은 신세대 압축 점화 엔진을 포함하지 않는다.

[0013] 본 출원인의 EP0602865는 내연 엔진의 배기 가스 중의 CO를 CO<sub>2</sub>로 산화시키기 위한 촉매를 개시하는데, 이 촉매는 귀금속 입자들이 균일하게 조합된 금속 산화물 입자들로 이루어지며, 이것은 예를 들어 공-침전에 의해 획득 가능하다. 금속 산화물 입자는 CeO<sub>2</sub> 일 수 있고, 귀금속은 Pt, Pd, Rh 및 금(Au) 중 하나 이상일 수 있다.

[0014] 본 출원인의 WO 96/39576는 냉 시동(cold start) 후에 HC 산화 촉매를 활성화(light-off)하기 위해 CO 산화로부터 발열을 발생시키기 위한 EP0602865에 개시된 CO 산화 촉매를 포함하는 배기 시스템을 포함하는 디젤 엔진 같은 내연 엔진을 개시한다. 이 엔진은 냉 시동 후 배기 가스 중에 증가된 수준의 CO를 생성하도록 구성되며, 배기 시스템은 CO 활성화 온도(light-off temperature)를 감소시키기 위해 다음의 특징들 중 하나 이상을 포함하는 것이 바람직하다: CO 산화 촉매 상류의 HC 트랩 및/또는 워터 트랩; CO 산화 촉매 하류의 워터 트랩; 및 CO 촉매 건조 수단, 예를 들어 시동에 앞서 건조된 주변 공기를 CO 산화 촉매 위로 통과시키기 위한 펌프.

[0015] DE4117364는 냉 시동 후 주 촉매를 활성화하기 위해 주 촉매의 상류에 보조 촉매를 두는 것을 특징으로 하는 촉매를 개시한다. 주 촉매는 화학양론의 가솔린 배기 가스를 처리하기 위한 5Pt/1Rh 3-방향 촉매이다. 보조 촉매는 "CO의 산화에 뛰어난" Pt인 것이 바람직하지만, 또한 보다 고가의 5Pt/1Rh 촉매 또는 Pd일 수도 있으며, 단 "확실히 Pd는 Pt보다 덜 활성이다".

[0016] JP5-59937는 시동 전략에서 하류 배기물 정제 촉매를 가열하기 위해 CO 산화 촉매 상류에 HC 트랩을 포함하는 가솔린 엔진으로부터의 시동 배기 가스를 처리하기 위한 시스템을 설명한다. CO 산화 촉매는 0.5% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>일 수 있고, 이것은 배기물 정제 촉매와 공존할 수 있으며, 하류 말단의 배기물 정제 촉매를 갖는 브릭의 상류측에 코팅되거나, 또는 배기물 정제 촉매와 층을 이룬다. 엔진 관리는 냉 시동시 6% 피크 CO를 제공한 다음 20초 후에 1% CO로 떨어지지만, 선택적으로 필요에 따라 배기물 정제 촉매가 위밍업될 때까지 3% CO를 유지할 수 있다.

[0017] 본원에서 "금속"이란, 배기 가스의 구성성분에 존재하는 산화성 화합물을 의미하지만, 일반적으로 이들은 질산염, 탄산염 또는 수산화물로서 존재할 수 있다.

[0018] 본 출원인은 CO 산화를 위한 Pd 촉매를 연구하였으며, Pd 촉매가 반응에 있어서 CO에 대해 적어도 0차 속도법칙을 나타낸다는 것, 즉 반응 속도가 CO 농도에 관계없이 동일하게 유지된다는 것을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 특정한 촉진되고 지지된 Pd 촉매에 대해서는 반응 속도가 CO에 대해 1차 속도법칙을 나타낸다는 것, 즉 CO가 더 많을수록 반응 속도가 더 빨라진다는 것을 발견하였다. 이와는 대조적으로, DOC에서 널리 사용되는 PGM인 백금(Pt)은 CO에서 음의 차수일 수 있는데, 즉 CO가 많을수록 반응 속도가 저하된다.

[0019] 더욱이, 본 출원인은 시험에서 본 발명자의 지지되고 촉진된 Pd 촉매가 특정한 포화 HC의 산화를 촉매하는데 있어서 Pt보다 더 우수할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0020] 이제, 본 출원인은 디젤 엔진 같은 압축 점화 엔진의 배기 시스템에서 본 발명자의 관찰을 이용함으로써 전체적인 방출을 더욱 줄일 수 있는 방식을 발견하였다.

**발명의 상세한 설명**

[0021] 한 양태에 따르면, 본 발명은 제 1 정상 운전 모드 및 제 1 모드에 비해 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생성하는 제 2 모드에서 작동가능한 압축 점화 엔진, 및 사용시에 두 모드 사이에서 엔진 작동을 전환하기 위한 수단을 제공하며, 엔진은 하나 이상의 비금속 촉진제와 결합된 지지된 팔라듐(Pd) 촉매 및 Pd 촉매와 결합된 및/또는 Pd 촉매 하류의 선택적으로 지지된 백금(Pt) 촉매를 포함하는 배기 시스템을 포함하고, 이때 CO는 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화된다.

[0022] 본 출원인이 발견한 본 발명의 이점은 Pt와 Pd 모두를 포함하는 배기 시스템이 정상 운전 상태 동안, 즉 Pt 및/또는 Pd 촉매가 HC 산화를 위한 활성화 온도 이상인 배기 가스 온도에서 포화 및 불포화 HC를 처리하는데 더욱 효과적이라는 점이다. 더욱이, Pt 촉매의 온도가 HC의 산화를 촉매하기 위한 활성화 온도 이하인 경우, 예를 들어 약 250°C 이하인 경우에는, 제 2 모드 작동으로 전환됨으로써 배기 가스 중의 CO 농도가 증가될 수 있고,



이로써 Pd 촉매 위에서 발생된 발열이 Pt 촉매를 HC 활성화 온도 이상으로 가열할 수 있다. 실제로, 본 출원인은 본 출원인의 결과가 본 발명에 따라서 압축 점화 배기 가스를 처리하기 위해 Pd와 Pt 촉매를 조합 사용하는데 시너지 관계가 존재한다는 것을 보여준다고 믿는다.

- [0023] 한 구체예에 따르면, 제 2 모드에서 운전될 때, 엔진은 > 2000ppm CO, 예를 들어 > 2500-10000ppm CO, 예를 들어 > 3000ppm CO, > 4000ppm CO, > 5000ppm CO, > 6000ppm CO, > 7000ppm CO, > 8000ppm CO 또는 > 9000ppm CO를 생성하도록 구성된다.
- [0024] 제 2 모드 운전은 엔진 하류 및 부분 산화, 예를 들어, 세리아-, 니켈- 또는 Rh-기재 촉매 상류의 배기 가스에 HC를 분사하는 단계; 적어도 하나의 엔진 실린더의 점화 타이밍을 조정하는 단계; 및/또는 적어도 하나의 엔진 실린더의 엔진 공기-대-연료 비를 조정하는 단계에 의해서 종래의 직접 분사 디젤 엔진에서 행해질 수 있다. 이러한 기술은 정상 회박 운전 작동 동안 NOx 흡수제를 재생하기 위해 엔진 배기 가스 조성을 램다 < 1 쪽으로 간헐적으로 제어하기 위해 알려진 것이다. 추가의 HC가 연소됨으로써 배기 가스 중의 CO가 증가하는데 더하여, 배기 가스 중의 미연소 HC 함량도 또한 증가할 수 있다. 그러나, 본 출원인은 숙련된 엔지니어는 엔진 관리 기술에 의해서 배기 가스 중의 미연소 HC의 양을 실질적으로 증가시키지 않고 배기 가스 중의 CO를 증가시킬 수 있다는 것을 이해한다. 제 2 모드 상태에서 배기 가스의 CO 함량은 중앙 처리 장치(CPU) 및 엔진 제어 장치(ECU) 등의 프로세서에 적합하게 프로그램된 본 분야에 공지된 방법을 사용하는 적합한 엔진 제어에 의해 발열 요건에 따라 조절될 수 있다.
- [0025] 한 구체예에서, 두 모드 사이의 전환을 위한 수단은 Pt 촉매가 < 250°C, 예를 들어 200°C 미만 또는 150°C 미만 일 때 제 1 모드와 제 2 모드를 전환한다.
- [0026] 제 2 모드 운전으로의 전환은 CO의 "스파이크" 농도를 제공하도록 간헐적으로 행해질 수 있다. 특정 구체예에서, 예를 들어 필터를 포함하는 구체예에서, 필터 재생을 확보하기 위해 "약간 및 종종" 제 2 모드 운전으로 전환되는 것이 바람직할 수 있다. 한 이러한 전략은 10초 내지 10분 동안 제 2 모드 운전으로 전환되는 것을 포함할 수 있으며, 이 기간은 지속 기간 내에 250밀리초 내지 5초의 배기 가스 중 증가된 CO의 일련의 펄스를 포함한다. 이러한 전략은 운전용이성 문제점을 방지하거나 줄인다.
- [0027] 전환 수단은 배기 가스 또는 촉매층 온도에 대응하여 제어될 수 있다. 대안으로서, 또는 추가하여, 전환 수단은 엔진 상태를 표시하는 하나 이상의 측정가능한 파라미터, 예를 들어 시스템 내 배기 가스의 질량 유동; 매니폴드 진공; 점화 타이밍; 엔진 속도; 쓰로틀 위치(가속기 위치); 배기 가스의 램다 값; 엔진에 분사된 연료량; 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 그에 따른 EGR의 양; 부스트 압력; 및 엔진 냉각제 온도에 대응하여 제어될 수 있다. 모든 이러한 파라미터들을 측정하기 위한 센서가 당업자에게 알려져 있다.
- [0028] 현재의 디젤 엔진은 특정 작동 조건 하에서, 예를 들어 워밍업 전략의 일부로서 냉 시동시에 또는 완전 가속 후에, > 2000ppm CO를 포함하는 배기 가스를 생성할 수 있다고 알려져 있다. 의심을 피하기 위해서, 본 발명의 제 2 모드는 시동 전략의 일부인 엔진 모드나, 또는 우연한, 즉 완전 가속 등에 의해 야기된 배기 가스 CO 농도의 의도치 않은 증가를 포함하지 않는다.
- [0029] 더욱이, 범위 > 2000ppm CO는 임의로 선택되지 않으며, 이는 본 출원인이 디젤 엔진 같은 압축 점화 엔진의 배기 가스에서, 이 범위가 본 발명의 촉진되고 지지된 Pd 촉매와 종래의 Pt 촉매 상에서 CO 산화의 속도 사이의 경계영역에 근접한다는 것을 발견했기 때문이다.
- [0030] 한 구체예에서, 배기 시스템은 제 1 기관을 포함하는 촉매 컨버터를 포함하고, 제 1 기관은 지지된 Pd 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제를 포함한다. 제 1 기관을 포함하는 한 구체예에서, 지지된 Pd 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제는 기관의 상류 부분에 배치되고, 하류 부분에는 Pt 촉매가 배치된다. 다른 구체예에서, 제 1 기관은 Pt 촉매를 포함하는 제 1 층 및 제 1 층 위에 놓인 제 2 층을 포함하고, 제 2 층은 지지된 Pd 및 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제를 포함한다. 더 이상의 구체예에 따르면, 제 1 기관은 지지된 Pd, 결합된 적어도 하나의 비금속 촉진제 및 Pt 촉매를 포함하는 단일 위시코트 층으로 코팅되며, 이때 Pd 촉매와 Pt 촉매는 각각 별도의 분리된 미립자 지지재 상에 지지된다. 대안으로서, Pd 촉매와 Pt 촉매가 동일한 지지재 상에 배치될 수 있다.
- [0031] 제 1 기관을 또한 포함하는 대안의 구체예에서, 촉매 컨버터는 제 1 기관의 하류에 제 2 기관을 포함하고, 이때 제 2 기관은 Pt 촉매를 포함한다.
- [0032] 촉매 컨버터는 세라믹, 예를 들어 코디어라이트, 또는 금속, 예를 들어 Fec-rally™ 유동형 허니콤 등의 종래의 기관을 포함할 수 있다. 대안으로서, 제 1 기관, 존재하는 경우, 제 2 기관 또는 제 1 기관과 제 2 기관은 미

립자 필터를 포함하며, 이때 제 1 기관과 제 2 기관이 상이할 경우에는, 비-필터 기관은, 예를 들어 유동형 허니콤 기관일 수 있다. 촉매는 원한다면 하류 말단 위에 코팅될 수 있다.

[0033] 필터를 포함하는 구체에는 CRT<sup>®</sup>, CSF 및 4-방향 촉매(FWC)를 포함한다(하기 참조).

[0034] 약 250°C 이상의 온도에서 NO는 NO<sub>2</sub>로 산화되고, PM은 약 400°C 이하의 온도에서 NO<sub>2</sub> 중에서 연소된다. 이 공정은 본 출원인의 EP0341832에 설명된다. 그러나, 저온에서는 Pt가 NO 산화를 위한 활성화 온도 이하일 수 있으므로, 필터로 들어가는 배기 가스 중에 NO<sub>2</sub>가 불충분하기 때문에, EP0341832에 개시된 공정의 성능이 원하는 것보다 느려질 수 있다. 배기 가스 온도가 필터의 재생을 위해 NO가 NO<sub>2</sub>로 효과적으로 산화되는 온도 이하인 경우, Pd 촉매 위에서 제 2 모드 운전 동안 생성된 CO를 연소시킴으로써 발열이 발생할 수 있고, 이로써 결합된 Pt 촉매가 NO 활성화 온도 이상으로 가열되어 NO<sub>2</sub> 중에서 필터 위의 그을음의 연소를 촉진한다. 본 출원인은 최적의 NO 산화 능력을 유지하기 위해서 Pt/Pd 합금의 형성이 방지되어야 한다는 것을 발견하였다. 따라서, Pt와 Pd를 상이한 지지체 상에 배치하는 것이 바람직하다. CRT<sup>®</sup> 구체예에서, 필터는, 예를 들어 La/Cs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 촉매 또는 귀금속으로 촉매화될 수 있거나, 또는 촉매화되지 않을 수 있다.

[0035] CSF를 포함하는 구체예에서, Pt 촉매는 필터 상에 있을 수 있고, Pd 촉매 및 선택적으로 Pt 촉매도 필터 상류의 제 1 기관, 예를 들어 유동형 모노리스 위에 배치될 수 있다. 대안으로서, Pd 및 Pt 촉매는 필터 상에 있을 수 있고, 선택적으로 Pd는 필터의 유입 단부 위에 배치된다. 제 2 모드 운전으로의 간헐적 전환이 필터의 재생을 위한 쉽게 이용가능한 발열을 제공할 수 있다.

[0036] 더 이상의 구체예에서, 배기 시스템은 지지된 Pd 촉매의 하류에 배치된 적어도 하나의 NO<sub>x</sub>-특이적 반응물에 의한 NO<sub>x</sub>의 선택적 촉매 환원(SCR)을 촉매하기 위한 촉매를 포함한다. 제 1 및 제 2 모드 운전 사이의 전환과 그에 따른 하류 SCR 촉매의 가열을 위한 발열의 촉진을 행함으로써 NO<sub>x</sub> 환원을 위한 최적 온도 범위에서 또는 그 근처에서 SCR 촉매를 유지할 수 있다.

[0037] SCR 촉매는 Pt 촉매를 포함할 수 있다. 대안으로서, SCR 촉매는 바나듐-기재, 예를 들어 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>; 또는 제올라이트, 예를 들어 ZSM-5, 모테나이트, 감마-제올라이트 또는 베타-제올라이트일 수 있다. 제올라이트는 Cu, Ce, Fe 및 Pt로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 이 금속은 이온교환되거나 또는 제올라이트 상에 함침될 수 있다.

[0038] 환원제의 적합한 공급원을 제공하기 위해서, 배기 시스템은 SCR 촉매 상류의 배기 시스템에 질소 화합물, 예를 들어 질소 수소화물, 암모니아, 암모니아 전구물질, 예를 들어 유레아, 암모니아 카바메이트 및 히드라진 같은 적어도 하나의 NO<sub>x</sub>-특이적 반응물을 도입하기 위한 수단을 포함할 수 있다.

[0039] 더 이상의 구체예에서, 제 2 모드 운전 전환으로 인한 Pd 촉매 위에서의 발열 발생은 H<sub>2</sub> 또는 적어도 하나의 HC 환원제 같은 적어도 하나의 비-선택적 반응물에 의한 NO<sub>x</sub>의 환원을 촉매하기 위한 하류 촉매를 가열하는데 사용될 수 있다. 한 구체예에서, NO<sub>x</sub> 환원 촉매는 Pt 촉매를 포함할 수 있다.

[0040] 더 이상의 구체예에 따르면, 배기 시스템, 제 1 기관, 존재하는 경우, 제 2 기관 또는 제 1 기관과 제 2 기관은 람다 > 1 배기 가스 중에서 NO<sub>x</sub>를 흡수하기 위한 NO<sub>x</sub> 흡수제를 포함한다. 이러한 장치는 일반적으로 정상 회박 운전 상태 동안 주기적인 공기-연료 비 강화와 조합하여 사용되며, 이로써 NO<sub>x</sub> 흡수제가 간헐적으로 재생되고 NO<sub>x</sub>가 N<sub>2</sub>로 환원된다. 이러한 용도에 사용하기 위한 NO<sub>x</sub> 흡수제는 전형적으로 적어도 하나의 알칼리 금속, 적어도 하나의 알칼리 토금속, 적어도 하나의 희토류 금속 또는 이들의 어떤 2종 이상을 포함하며, EP0560991에 설명된 바와 같이, 적어도 하나의 알칼리 금속은, 예를 들어 칼륨 또는 세슘이고; 적어도 하나의 알칼리 토금속은 칼슘, 바륨 또는 스트론튬으로부터 선택될 수 있고; 적어도 하나의 희토류 금속은 란탄 또는 이트륨일 수 있다.

[0041] 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 NO<sub>x</sub> 흡수제에 효과적으로 흡수시키기 위해서, 배기 가스 중의 NO는 먼저 NO<sub>2</sub>로 산화되어야 한다는 것이 일반적으로 이해된다. 이러한 산화는 Pt 및 Pd 촉매에 의해 수행될 수 있다. 본 구체예에서, Pd 촉매는 NO<sub>x</sub> 흡수제를 포함하는 유동형 기관 상에 또는 그 상류에 있을 수 있다. Pt 촉매는 Pd 촉매와 함께 있거나 및/또는 그것의 하류에 있을 수 있다. 그러나, 상기 언급한 것들과 유사한 이유로, NO 산화 활성의 어떤 감소를 방지하기 위해서, Pt 및 Pd 촉매를 별도의 지지체 상에서 지지하는 것이 바람직하다. 특정 구체예에서, NO<sub>x</sub> 흡수제는 Pt와 Rh를 모두 포함하며, Rh는 NO<sub>x</sub>의 NO<sub>2</sub>로의 환원을 촉매하기 위한 것이고, Rh는 NO<sub>x</sub> 흡수

제의 하류에 배치될 수 있다.

- [0042] NOx 흡수제를 재생하기 위해서 배기 가스 중의 O<sub>2</sub> 조성은 전형적으로 약 3%이다. NOx 흡수제 재생은 약 200℃ 이상의 층 온도에 제한되는데, 이는 HC 연소가 낮은 O<sub>2</sub> 농도에서 제한되기 때문이다. 제 2 모드 운전 전환에 의해, NOx 흡수제의 층 온도가 증가하여 NOx 흡수제가 정상적으로 재생되는 것이 가능해진다.
- [0043] 알칼리 토금속과 희토류 금속(Ce로 함침된 지지체 같은)이 때로 NOx 흡수제로서 NOx 흡수제 분야에서 사용되지만, 본 발명에서는 Pd 촉매를 위한 촉진제로서 사용된다는 것이 인정될 것이다. 따라서, 의심을 피하기 위해서, NOx 흡수제를 이용하는 구체예에서, 본 출원인은, 예를 들어 Pd가 NOx 흡수제와 동일한 유동형 모노리스 상에서 결합된 경우에는 촉진제로서 알칼리 토금속, 프라세오디뮴, 란탄 또는 함침된 세륨에 대한 발명청구를 하지 않는다. 물론, 이들 촉진제가 의도된 NOx 흡수제 조성의 상류에 배치된 Pd와 결합된다는 우연한 예상도 존재하지 않는다.
- [0044] FWC로 알려진 더 이상의 구체예에서, 배기 시스템은 람다 > 1 배기 가스 중에서 NOx 을 흡수하기 위한 NOx 흡수제 및 Pt 촉매 및 선택적으로 또한 Pd 촉매를 포함하는 PM용 필터를 포함한다. 물론, 추가로, Pd 촉매 및 선택적으로 Pt 촉매는 필터의 상류에 배치되어 발열을 발생시킴으로써 필터 및 NOx 흡수제를 재생할 수 있으며, NOx 흡수제는 적합한 공기-연료 비 조절과 조합된다. 특정 구체예에서, NOx 흡수제는 Pt와 Rh를 모두 포함하며, Rh는 NOx의 NO<sub>2</sub>로의 환원을 촉매하기 위한 것이고, Rh는 NOx 흡수제의 하류에 배치될 수 있다.
- [0045] 또한, Pd 촉매 위에서 발생된 발열은 디젤 산화 촉매 또는 NOx 흡수제 같이 배기 시스템 내의 배기 가스 처리 성분들을 탈황하는데 사용될 수 있다. 대안으로서, 배기 가스 재순환 밸브 또는 하류 촉매 같은 배기 시스템 성분들을 디코킹(de-coke)하는데도 사용된다.
- [0046] 본 발명에 따른 엔진이 배기 가스 재순환 밸브 및 배기 가스의 선택된 부분을 엔진 공기 흡입구까지 재순환시키는 회로를 포함하는 경우, 배기 가스는 엔진 흡입구 공기와 혼합되기 전에 냉각되는 것이 바람직하다.
- [0047] Pd 촉매 성분을 위한 적어도 하나의 비금속 촉진제는 환원성 산화물 또는 염기성 금속 또는 이들의 어떤 2종 이상의 어떤 혼합물일 수 있다. 환원성 산화물의 실례는 망간, 철, 주석, 구리, 코발트, 및 세륨 중 적어도 하나이며, 예를 들어 MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CuO, CoO 및 CeO<sub>2</sub> 중 적어도 하나이다. 환원성 산화물은 적합한 지지체 상에 분산될 수 있으며 및/또는 지지체 자체가 미립자 벌크 환원성 산화물을 포함할 수 있다. CeO<sub>2</sub>는 비교적 열에 안정하다는 이점이 있지만, 황 중독에 민감하다. 산화망간은 열에 그다지 안정하지는 않지만, 황 중독에는 보다 저항력이 있다. 산화망간의 열 안정성은 지르코늄 같은 안정제와 복합 산화물 또는 혼합 산화물 형태로 조합함으로써 개선될 수 있다. 세리아는 지르코늄 같은 적합한 안정제와 복합 산화물 또는 혼합 산화물을 형성함으로써 어느 정도까지 더욱 안정한 황 내성을 가질 수 있다.
- [0048] 본원에서 "환원성 산화물"은 금속이 1 이상의 산화 상태를 갖는 산화물로 존재한다는 의미이다. 제조시에 금속은 비-산화물 화합물로서 도입될 수 있으며, 하소에 의해 환원성 산화물로 산화될 수 있다.
- [0049] 염기성 금속은 알칼리 금속, 예를 들어, 칼륨, 나트륨 또는 세슘, 알칼리 토금속, 예를 들어 바륨, 마그네슘, 칼슘 또는 스트론튬, 또는 란탄족 금속, 예를 들어 세륨, 프라세오디뮴 또는 란탄, 또는 이들의 어떤 2종 이상의 어떤 혼합물, 복합 산화물 또는 혼합 산화물일 수 있다. 2종 이상의 염기성 금속 촉진제를 포함하는 시스템에서는 염기성 금속 사이의 상호작용을 방지하는 것이 바람직하다. 따라서, Pd 촉매의 3wt% 이하가 염기성 금속 촉진제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0050] 한 구체예에서, 염기성 금속은 세리아이고, Pd는 미립자 세리아 상에 지지되는데, 즉 미립자 세리아가 Pd 지지체 및 촉진제로서의 역할을 한다.
- [0051] 대안으로서, PGM 또는 각 PGM에 대한 지지체는 알루미늄, 마그네시아, 실리카-알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 또는 이들의 어떤 2종 이상의 혼합물, 복합 산화물 또는 혼합 산화물과 같은 본 분야에 공지된 어떤 종래의 지지체일 수 있으며, 본 분야에서 종래 하던 대로 염기성 금속으로 도핑될 수 있다. 염기성 금속 도판트의 비제한적 예는 지르코늄, 란탄, 알루미늄, 이트륨, 프라세오디뮴, 세륨, 바륨 및 네오뮴이다. 지지체는, 예를 들어 란탄-안정화 알루미늄, 또는 세리아 및 지르코니아를 포함하는 복합 산화물 또는 혼합 산화물일 수 있으며, 선택적으로 5:95 내지 95:5의 중량비이다.
- [0052] 본원에서 정의된 "복합 산화물"은 2개 이상의 원소로 구성된 진정한 혼합 산화물이 아닌, 2개 이상의 원소의 산화물을 포함하는 거의 비정질의 산화물 재료를 의미한다.

- [0053] 본 발명을 위한 적합한 혼합 산화물 및 복합 산화물은 중래의 수단, 즉 공-침전에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 금속의 가용성 염의 용액들을 원하는 최종 산물을 산출하기 위한 적합한 농도 및 양으로 혼합한 다음, 수산화 암모늄 같은 염기를 첨가하는 등에 의해서 동시에 침전시킬 수 있다. 대안으로서, 졸/겔 또는 겔 침전 같은, 일반적으로 알려진 기술을 이용하는 다른 예비 경로가 적합한 것으로 밝혀졌다. 슬러리로서 침전된 산화물을 여과하고, 세척하여 잔류 이온을 제거하고 건조시킨 다음, 공기 중에서 고온(> 450°C) 소성 또는 하소할 수 있다.
- [0054] 85Mn:15Zr 복합 산화물 재료가 다음과 같이 제조될 수 있다. 탈염수에 질산망간(121.76g, 0.425mol)과 질산알루미늄(28.14g, 0.075mol)을 용해하여 400mL 용액을 획득한다. 이 용액을 오버헤드 교반 암모니아 용액(150mL, 2.25mol을 500mL으로 희석)에 2분에 걸쳐서 주의 깊게 첨가하였다. 침전물 슬러리를 5분간 교반한 다음, 30분 동안 '숙성'시켰다. 여과하여 침전물을 회수하고, 여과액의 전도도가 1500 μS/cm가 될 때까지 세척하였다. 재료를 100°C에서 건조시킨 다음, 2시간 동안 350°C에서 소성하였다(램프 업 앤 다운 10°C/분).
- [0055] 촉매는 촉매 총 중량을 기준으로 0.1 내지 30중량%의 PGM을 함유할 수 있다. 한 구체예에서, 촉매는 95:5 내지 10:90 Pd:Pt의 중량비를 함유한다. 더 이상의 구체예에서, 촉매는 촉매 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량% Pt를 함유하며, 촉매 총 중량을 기준으로 0.1 내지 20중량%를 함유한다. 더 이상의 구체예에 따르면, 배기 시스템은 30-300g/ft<sup>3</sup> Pd 및 30-300g/ft<sup>3</sup> Pt를 포함한다.
- [0056] 더 이상의 양태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 디젤 엔진을 포함하는 차량을 제공한다. 차량은, 예를 들어 관련 법률에 의해 규정된 경량(light duty) 디젤 차량일 수 있다.
- [0057] 더 이상의 양태에 따라서, 본 발명은 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 지지된 팔라듐(Pd) 촉매 및 Pd 촉매와 결합된 및/또는 Pd 촉매 하류의 선택적으로 지지된 백금(Pt) 촉매를 포함하는 배기 시스템을 포함하는 압축 점화 엔진의 작동 방법을 제공하며, 상기 방법은 엔진을 제 1 정상 운전 모드에서 운전하는 단계 및 엔진을 제 1 모드에 비해서 증가된 수준의 일산화탄소(CO)를 포함하는 배기 가스를 생성하는 제 2 운전 모드로 전환하는 단계를 포함하고, 이때 CO는 제 2 모드 작동 동안 지지된 Pd 촉매에 의해 산화되며, 전환 단계는 엔진 상태를 표시하는 하나 이상의 측정가능한 파라미터 값이 정해진 범위 이내이거나 또는 그 범위를 벗어났을 때 행해진다.
- [0058] 다른 양태에 따라서, 본 발명은 압축 점화 엔진의 배기 가스 중에서 선택적으로 지지된 백금(Pt) 촉매에 의해 촉매되는 반응의 속도를 증가시키는 방법을 제공하며, 상기 방법은 배기 가스 중의 일산화탄소(CO)의 수준을 증가시키는 단계 및 적어도 하나의 비금속 촉진제와 결합된 지지된 팔라듐(Pd) 촉매 위에서 CO를 산화시킴으로써 발열을 생성하여 Pt 촉매를 가열하는 단계를 포함하고, 이때 선택적으로 지지된 Pt 촉매는 Pd 촉매와 결합되고 및/또는 Pd 촉매의 하류에 존재한다.
- [0059] 본 발명을 보다 충분히 이해하기 위해서 단지 예시로서 하기 실시예를 참조한다. 주어진 모든 온도는 유입 가스 온도를 말한다.

**실시예**

[0060] 실시예 1

[0061] 2wt% Pt-알루미나-기재 촉매(촉매 A), 2wt% Pd-알루미나-기재 촉매(촉매 B), 및 2wt% Pd-세리아-함유 촉매(촉매 C)를 모의 촉매 활성 시험(SCAT) 가스 장치에서 HC 및 CO 활성화에 대해 시험하였다. 각 촉매의 샘플을 표 1에 설정한 유동 가스 혼합물 중에서 시험하였다. 사용된 가스 혼합물의 온도를 각 시험 동안 100°C에서 500°C까지 증가시켰다.



**표 1**

촉매 A, B 및 C 에 대한 활성 시험에 사용된 가스 혼합물

	가스 혼합물 1	가스 혼합물 2	가스 혼합물 3	가스 혼합물 4
프로펜으로서 ppm HC (C1)	600	900	3000	3000
ppm CO	200	600	25000	25000
ppm NO	200	200	200	200
% H <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5
% O <sub>2</sub>	12	12	12	3
% CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5
ppm SO <sub>2</sub>	20	20	20	20
N <sub>2</sub>	잔부	잔부	잔부	잔부
유속 (리터/시간/g 샘플)	300	300	300	300
램프 속도 (°C/ 분)	10	10	10	10

[0062]

[0063]

가스 혼합물 1 및 2는 종래대로 작동된 디젤 엔진의 배기 가스의 전형으로서 HC 및 CO 가스 농도를 가진다. 가스 혼합물 3은 가스 혼합물 1 및 2보다 더 높은 HC 및 CO 농도를 가지고, 가스 혼합물 4는 가스 혼합물 1 내지 3에서 사용된 것보다 더 낮은 산소 농도를 가진다. 표 2와 3은 각 촉매 위에서 HC 및 CO의 80% 산화 전환이 달성되었을 때의 온도를 보여준다.

**표 2**

가스 혼합물 1-3 에서 촉매 A,B 및 C의 80% 전환 (T80HC/CO)을 위한 온도

T80 HC / CO (°C)	가스 혼합물 1	가스 혼합물 2	가스 혼합물 3
촉매 A	170 / <110	158 / 114	185 / 183
촉매 B	264 / 265	253 / 247	205 / 203
촉매 C	231 / 164	226 / 170	<110 / <110

[0064]

[0065]

촉매 A는 가스 혼합물 1 및 2을 사용한 HC 및 CO 산화 모두에 대해서 더 낮은 온도에서 촉매 B 또는 C보다 상당히 더 높은 활성을 나타냈지만, 높은 HC 및 CO 가스 혼합물 3에서는 저온 산화 활성에 손실이 나타났다. 촉매 A에 대한 높은 HC, CO 가스 공급에서 활성의 손실과는 대조적으로, 촉매 B는 가스 혼합물 1 또는 2에서 가스 혼합물 3까지 저온 산화 활성에 작은 개선을 나타냈다. 그러나, 더 높은 HC 및 CO 가스 공급 조건에 대해서 촉매 B의 개선된 저온 활성에도 불구하고, 전반적인 촉매 B의 활성은 촉매 A의 활성보다 불량하였다. 대조적으로, 촉매 C는 촉매 A에 비해서 가스 혼합물 1 및 2에서 더 낮은 활성을 나타냈다. 그러나, 촉매 A 및 촉매 B와 대조적으로, 촉매 C는 높은 HC 및 CO 가스 농도 혼합물 3에서 저온에서 HC 및 CO 산화에 대해 가장 높은 활성을 나타냈다.

[0066]

표 3은 촉매 A의 저온 CO 활성이 12% 산소를 포함한 가스 혼합물 3에서 측정된 활성에 비해 3% 산소로 구성된 가스 혼합물 4에서 더욱 감소하였음을 나타낸다. 대조적으로, 촉매 B의 활성은 가스 혼합물 3에 비해 가스 혼합물 4에서 약간 개선되었다. 촉매 C의 저온 산화 활성은 가스 혼합물 3과 4에서 모두 매우 높게 유지되었다. 이 데이터는 Pd가 CO의 존재하에서 Pt보다 더욱 활성임을 나타낸다.

**표 3**

가스 혼합물 3 및 4에서 촉매 A,B 및 C의 80% 전환(T80-CO)을 위한 온도

T80 CO (°C)	혼합물 3	혼합물 4
촉매 A	183	239
촉매 B	203	197
촉매 C	<110	<110

[0067]

[0068]

실시예 2

[0069]

또 다른 일련의 활성 시험에서, SCAT 가스 장치에서 촉매 D(1wt% Pt-알루미나-기재) 및 촉매 E(4wt% Pd-세리아-기재)를 표 4에 설정된 가스 혼합물을 사용하여 HC 및 CO 활성화에 대해 시험하였고, 각 샘플 위를 통과한 가스

의 온도를 각 시험 동안 100℃에서 500℃까지 증가시켰다.

**표 4**

촉매 D 및 E의 활성 테스트에 사용된 가스 혼합물

	가스 혼합물 5	가스 혼합물 6	가스 혼합물 7	가스 혼합물 8	가스 혼합물 9
톨루엔으로서 ppm HC (C1)	600	600	600	600	600
ppm CO	200	950	2000	10000	25000
ppm NO	200	200	200	200	200
% H <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
% O <sub>2</sub>	12	12	12	12	12
% CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
ppm SO <sub>2</sub>	20	20	20	20	20
N <sub>2</sub>	잔부	잔부	잔부	잔부	잔부
유속 (리터/시간/g 샘플)	300	300	300	300	300
램프 속도 (°C/분)	10	10	10	10	10

[0070]

[0071]

5 내지 9의 각 가스 혼합물에 대해서, CO 농도는 점진적으로 증가하였으며, 잔류 가스는 질소 나머지와 함께 일정하게 유지되었다. 표 5는 촉매들의 HC 및 CO 활성화에 대한 CO 농도의 효과를 나타낸다.

**표 5**

가스 혼합물 5-9에서 촉매 D와 E의 80% 전환(T80-HC/CO)을 위한 온도

T80 HC/CO (°C)	가스 혼합물 5	가스 혼합물 6	가스 혼합물 7	가스 혼합물 8	가스 혼합물 9
촉매 D	188/112	192/158	194/185	212/210	231/217
촉매 E	259/135	256/130	175/<110	<110/<110	<110/<110

[0072]

[0073]

촉매 D는 CO 농도가 점진적으로 증가했을 때 저온 활성화에 손실을 나타낸 반면, 촉매 E는 더 높은 CO 가스 공급 시에 개선된 저온 활성을 나타냈다. 본 출원인은 촉매 D에 대한 활성 손실이 촉매 상의 활성 부위의 자기-중독 때문이라고 추측한다. Pt 활성 부위 상의 CO의 강한 흡착이 CO<sub>2</sub>를 형성하기 위한 산화 반응에 필요한 산소의 흡착을 차단할 수 있다는 것이 잘 알려져 있다. 촉매 E는 이러한 자기-중독 거동을 나타내지 않으며, 더 높은 CO 농도에서 CO를 산화할 수 있도록 이 촉매의 활성이 촉매 A 및 D에 비해 상당히 개선된다.

[0074]

실시예 3

[0075]

더 나아가, 촉매 D(1wt% Pt-알루미나-기재) 및 촉매 E(4wt% Pd-세리아-기재)에 대한 SCAT 장치 시험을 25000ppm CO와 두 가지 상이한 HC 농도(프로펜 또는 톨루엔 중의 하나를 사용함)를 갖는 가스 혼합물을 사용하여 수행하였다. 각 촉매의 샘플을 표 6에 나타난 가스 혼합물 중에 두고, 가스의 온도를 100℃에서 500℃까지 증가시켰다. HC(C1로서)의 농도를 HC 중으로서 프로펜 또는 톨루엔 중 하나를 사용하여 600ppm에서 3000ppm까지 증가시켰다. 촉매의 활성이 표 7에 주어진다.

표 6

측매 A와 측매 C에서 활성 테스트에 사용된 가스 혼합물

	가스 혼합물 10	가스 혼합물 11	가스 혼합물 12	가스 혼합물 13
프로펜으로서 ppm HC (C1)	600	3000	0	0
톨루엔으로서 ppm HC (C1)	0	0	600	3000
ppm CO	25000	25000	25000	25000
ppm NO	200	200	200	200
% H <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5
% O <sub>2</sub>	12	12	12	12
% CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5
ppm SO <sub>2</sub>	20	20	20	20
N <sub>2</sub>	잔부	잔부	잔부	잔부
유속 (리터/시간/g 샘플)	300	300	300	300
램프 속도 (°C/분)	10	10	10	10

[0076]

표 7

가스 혼합물 10-13 에서 측매 D와 E의 80% 전환(T80-CO/HC)을 위한 온도

T80 HC/CO (°C)	가스 혼합물 10	가스 혼합물 11	가스 혼합물 12	가스 혼합물 13
측매 D	186/184	218/218	231/217	230/231
측매 E	<110/<110	<110/<110	<110/<110	<110/<110

[0077]

[0078]

가스 혼합물 10 및 12(25000ppm CO, 600ppm HC 함유)에 대해서, 측매 E는 HC 및 CO 활성화에 대해 가장 높은 활성을 나타냈다. 측매 D의 활성화 활성은 가스 혼합물 10 또는 12에서의 활성화에 비해 가스 혼합물 11 및 13(25000ppm CO, 3000ppm HC 함유)에서 악화되었다. 사용된 모든 가스 혼합물에서 측매 E의 활성은 측매 D의 활성보다 더 높게 유지되었다.

[0079]

실시예 4

[0080]

더 나아가, 측매 A, 측매 B, 및 측매 C에 대해 10000ppm CO 및 네 가지 상이한 HC 농도(프로펜을 사용함)를 갖는 가스 혼합물을 사용하여 SCAT 장치 시험을 수행하였다. 각 측매의 샘플은 표 8의 가스 혼합물 중에서 시험하였고, 가스의 온도는 100°C에서 500°C까지 증가시켰다. HC(C1로서)의 농도는 600ppm에서 4500ppm(프로펜)까지 증가시켰다. 측매의 활성을 표 9에 나타낸다.

표 8

측매 A, B 및 측매 C의 활성 테스트에 사용된 가스 혼합물

	가스 혼합물 14	가스 혼합물 15	가스 혼합물 16	가스 혼합물 17
프로펜으로서 ppm HC (C1)	600	1800	3000	4500
ppm CO	10000	10000	10000	10000
ppm NO	200	200	200	200
% H <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5	4.5
% O <sub>2</sub>	12	12	12	12
% CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5	4.5
ppm SO <sub>2</sub>	20	20	20	20
N <sub>2</sub>	잔부	잔부	잔부	잔부
유속 (리터/시간/g 샘플)	300	300	300	300
램프 속도 (°C/분)	10	10	10	10

[0081]

표 9

가스 혼합물 14-17에서 촉매 A,B 및 C의 80% 전환(T80-CO/HC)을 위한 온도

C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ppm	촉매 A		촉매 B		촉매 C	
	CO T <sub>80</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> T <sub>50</sub>	CO T <sub>80</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> T <sub>50</sub>	CO T <sub>80</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> T <sub>50</sub>
600	159	156	169	176	121	<110
1800	159	165	179	177	130	134
3000	161	162	179	177	136	135
4500	161	170	180	179	133	142

[0082]

[0083]

촉매 C는 600ppm HC를 함유한 가스 공급에서 HC 및 CO 산화에 대해 가장 높은 활성을 나타냈다. 촉매 B는 가장 불량한 활성을 가졌다. 증가된 수준의 HC는 촉매 활성을 약간의 저하시켰지만, 심지어 가장 높은 HC 수준에서도 촉매 C는 촉매 A 및 B와 비교하여 산화 활성화에 대해서 훨씬 더 낮은 온도 활성을 가졌다.

[0084]

실시예 5

[0085]

더 나아가, 일련의 SCAT 시험을 촉매 C(2wt% Pd-세리아), 촉매 F(2.5wt% Pt-알루미나-기재) 및 촉매 G(1.25wt% Pt/1wt% Pd - 촉매 C와 촉매 F의 혼합물)에 대해 1% CO 및 1000ppm(C3) 농도의 세 가지 상이한 HC 종들을 갖는 가스 혼합물을 사용하여 수행하였다. 시험 과정은 이전에 설명된 바와 같고, 가스 혼합물은 표 10에 나타난다. 시험된 촉매의 활성이 표 11에 주어진다.

표 10

촉매 C,F & G에서 활성 테스트에 사용된 가스 혼합물

	가스 혼합물 18	가스 혼합물 19	가스 혼합물 20
ppm HC (C3) 프로펜으로서	1000	0	0
에탄으로서	0	1000	0
에탄으로서	0	0	1000
ppm CO	10,000	10,000	10,000
ppm NO	200	200	200
%H <sub>2</sub> O	4.5	4.5	4.5
%O <sub>2</sub>	12	12	12
%CO <sub>2</sub>	4.5	4.5	4.5
ppm SO <sub>2</sub>	20	20	20
N <sub>2</sub>	잔부	잔부	잔부
유속 (리터/시간/g 샘플)	300	300	300
램프 속도 (°C/분)	10	10	10

[0086]

표 11

가스 혼합물 18, 19 및 20에서 촉매 C, F 및 G의 80% 및 50% 전환(CO/HC)을 위한 온도

HC 종들	촉매 C		촉매 F		촉매 G	
	CO T <sub>80</sub>	HC T <sub>50</sub>	CO T <sub>80</sub>	HC T <sub>50</sub>	CO T <sub>80</sub>	HC T <sub>50</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	136	135	161	162	137	139
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	<110	186	160	167	129	127
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<110	367	159	301	137	303

[0087]

[0088]

촉매 C가 저온에서 CO 산화에 대해 고도의 효과를 유지한 반면, 촉매 F는 프로펜을 제외한 작은 사슬 HC 산화에 대해 우수한 효과를 유지하였다. 혼합 시스템인 촉매 G는 촉매 C와 유사한 활성으로 우수한 CO 활성을 나타냈다. 촉매 G는 촉매 C와 동등한 프로펜 활성화를 나타냈으며, 에탄 및 에탄에 대해서는 상당히 낮은 활성화를 나타냈는데, 이는 두 촉매 체계의 조합에 의해서 강한 시너지 효과가 달성되었음을 증명한다.

[0089]

실시예 6

[0090]

가스 혼합물 3(높은 CO 및 HC 농도) 및 가스 혼합물 21(낮은 CO 및 HC 농도)에서 촉매 A(2wt% Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 촉매 C(2wt% Pd-Ce)와의 비교를 위해 다른 금속 지지체의 효과를 평가하였다. 평가한 추가 촉매는 촉매 H(2wt% Pd-Mn 산화물), 촉매 I(2wt% Pd-Mn:Zr[85.15]) 및 촉매 J(2wt% Pd-20% Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)였다. 시험 과정은 이전과 같



았고, 가스 혼합물은 표 12에 나타내며, 촉매 활성은 표 13에 요약된다.

표 12

촉매 A, C, H, I, 및 J에서 활성 테스트에 사용된 가스 혼합물

	가스 혼합물 21	가스 혼합물 3
프로펜으로서 ppmHC (C1)	900	3000
ppm CO	1000	25000
ppm NO	200	200
% H <sub>2</sub> O	4.5	4.5
% O <sub>2</sub>	12	12
% CO <sub>2</sub>	4.5	4.5
ppm SO <sub>2</sub>	20	20
N <sub>2</sub>	잔부	잔부
유속(리터/시간/g 샘플)	300	300
램프 속도 (°C/분)	10	10

[0091]

표 13

가스 혼합물 3 및 21에서 촉매 A, C, H, I 및 J의 80% 및 50% 전환(CO/HC)을 위한 온도

촉매	가스 혼합물 21		가스 혼합물 3	
	CO T <sub>80</sub>	HC T <sub>50</sub>	CO T <sub>80</sub>	HC T <sub>50</sub>
A	230	230	183	176
C	175	200	<110	<110
H	<110	159	<110	<110
I	152	189	<110	<110
J	202	211	167	160

[0092]

[0093]

Mn 함유 촉매인 H 및 I는 모두 높은 CO 농도에서 촉매 C와 동등한 성능을 나타냈으며, 낮은 CO 농도에서는 더 낮은 활성화를 나타냈다. Ba의 첨가(촉매 J)는 낮은 CO 농도에 비하여 높은 CO 농도에서 개선된 성능을 나타냈으며, 촉매 A에 비해서 우수한 활성을 가진다.

[0094]

실시예 7

[0095]

European Stage 3 법률 요건에 대해 인증된 1.9리터, 커먼 레일, 직접 분사, 터보 충전(charged) 디젤 차량으로서, < 10ppm 황-함유 디젤 연료가 연료 공급되는 차량에 4.66 in(118mm) 직경 및 6 in(152mm) 길이의 세라믹 지지된 촉매를 설치하였다. 촉매 K는 140 gft<sup>-3</sup>(4.85g/리터) 백금 촉매로 코팅되었고, 촉매 L은 70 gft<sup>-3</sup>(2.43g/리터) 백금 촉매 및 70 gft<sup>-3</sup>(2.43g/리터) 팔라듐 로딩 팔라듐-세리아 촉매로 코팅되었다. 시험하기 전에 촉매를 5시간 동안 700°C에서 숙성시켰다.

[0096]

엔진 배기물 방출은 일련의 배기 가스 상태를 재생하도록 변형되었다. 이들 변화는 다음의 매개변수 중 하나 이상을 변화시킴으로써 달성하였다: EGR 율, 파일럿 분사 타이밍 및 분사된 연료량, 메인 분사 타이밍, 커먼 레일 연료 압력 및 터보 충전기의 부스트 압력. 이들 검정값(calibration) 변화에 의해 엔진으로부터의 HC 및 CO 수준을 증가시키는 것이 가능하였다.

[0097]

두 촉매 모두 표준 제조 검정값(기준)에 따라 유럽식 3 시험 주기에서 평가되었다. 다음에, 이들은 기준 검정값보다 3배 더 높은 CO 방출을 생성하는 검정값으로 평가되었다. 표 14는 두 촉매에 대한 두 검정값에 따른 결과를 요약한다.

표 14

두 검정값에 대한 측매 A와 B의 결과(g/km)

		g/km	
		측매 K (Pt)	측매 L (Pt + Pd)
기준 검정값	엔진 아웃 HC	0.19	0.21
	엔진 아웃 CO	1.43	1.42
	엔진 아웃 NOx	0.38	0.38
	배기관 HC	0.014	0.009
	배기관 CO	0.042	0.041
	배기관 NOx	0.37	0.38
높은 CO 검정값	엔진 아웃 HC	0.39	0.39
	엔진 아웃 CO	4.55	4.28
	엔진 아웃 NOx	0.72	0.78
	배기관 HC	0.122	0.08
	배기관 CO	1.58	0.398
	배기관 NOx	0.73	0.77

[0098]

[0099]

표 14로부터 기준 검정값에서 측매들은 CO 제거와 관련하여 매우 유사한 성능을 가진다는 것을 볼 수 있다. 높은 CO 검정값에서는 측매 L이 측매 K보다 훨씬 더 낮은 배기관 HC 및 CO 방출을 가진다.

[0100]

또한, 엔진으로부터 CO 방출을 증가시키기 위해 사용된 방법은 NOx의 현저한 증가를 초래하였다. 이것은 이러한 높은 CO 방출을 초래하는 조건하에서 작동하도록 특수 설계된 엔진 타입에서는 일어나지 않을 것이다. 그러나, 이 결과는 두 측매의 산화 성능이 NOx 농도에 독립적임을 나타낸다. 따라서, 합성 가스 시험에서 일정한 농도의 200ppm NOx를 사용한 것은 HC 및 CO 산화에 대해 획득된 결과에 영향을 주지 않았다.