



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0095624
(43) 공개일자 2009년09월09일

(51) Int. Cl.

F01N 3/00 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7013720

(22) 출원일자 2007년11월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년06월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/086095

(87) 국제공개번호 WO 2008/121167

국제공개일자 2008년10월09일

(30) 우선권주장

11/947,324 2007년11월29일 미국(US)

60/868,289 2006년12월01일 미국(US)

(71) 출원인

바스프 카탈리스트 엘엘씨

미국 07932 뉴저지주 플로르함 파크 캠퍼스 드라
이브 100

(72) 발명자

보스, 케네스, 이.

미국 08876 뉴저지주 소머빌 콜로니알 로드 351

고트버그, 잉게마

스웨덴 에스-426 69 고텐베르그 카프리폴가탄 43

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 위혜숙

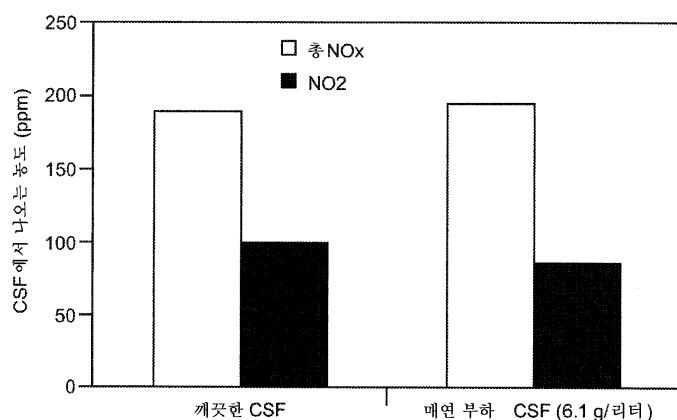
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 대역 코팅된 필터, 배출 처리 시스템 및 방법

(57) 요약

본원에서는 배기 처리 필터, 시스템 및 방법이 개시된다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 미립자 필터가 산화 촉매로 대역 코팅되고, 이것이 NO_x 환원 촉매 및 임의의 NH₃ 파괴 촉매를 포함하는 배출 처리 시스템 또는 방법에 서 사용된다.

대 표 도 - 도9



(72) 발명자
트루스다일, 스티브
미국 35758 알라바마주 매디슨 아센즈 불바드 107

바르캄프, 마리우스
미국 08016 뉴저지주 불링تون 잭슨빌 로드 605

특허청구의 범위

청구항 1

필터를 통해 유동하는 배기 스트림에 함유된 미립자를 포획하기 위한 다수의 통로 및 요소를 갖는 기재; 및 미립자 필터로부터 하류에 위치한 NO_x 환원 촉매

를 포함하고, 상기 기재는 입구 말단 및 출구 말단을 갖고, 상기 기재의 입구 말단은 약 300°C 미만의 온도에서 연료를 연소개시하고 필터에 포획된 미립자를 연소시키기에 충분한 발열을 생성하기 위하여 그 위에 배치된 다량의 귀금속류 금속 조성물을 갖는, NO_x 및 미립자 물질을 포함하는 배기 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 귀금속류 금속이 약 $20 \text{ g}/\text{ft}^3$ 이상의 부하량으로 존재하고 필터의 축 길이의 약 50% 미만으로 뻗어있는 배출 처리 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 귀금속류 금속이 약 $30 \text{ g}/\text{ft}^3$ 이상의 부하량으로 존재하고 필터의 축 길이의 약 50% 미만으로 뻗어있는 배출 처리 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 귀금속류 금속이 약 $40 \text{ g}/\text{ft}^3$ 이상의 부하량으로 존재하고 필터의 축 길이의 약 50% 미만으로 뻗어있는 배출 처리 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서, 기재가 세로 방향으로 뻗어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뻗어있는 다수의 통로를 갖는 벽 유동 단일체 형태이고, 통로가 개방 입구 말단 및 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로와 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하며, 벽이 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 갖고, 귀금속류 금속 조성물이 벽을 침투하며 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뻗어있어 입구 대역을 제공하는, 배출 처리 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 세로 방향으로 뻗어있는 벽이 그 위에 귀금속류 금속 조성물 하부에 배치된 촉매 코팅물을 가지며, 촉매 코팅물이 필터의 전체 축 길이를 따라 뻗어있는 배출 처리 시스템.

청구항 7

제6항에 있어서, 촉매 조성물이 베이스 금속 산화물을 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 8

제6항에 있어서, 촉매 조성물이 귀금속류 금속 조성물을 약 $20 \text{ g}/\text{ft}^3$ 이하의 양으로 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 9

축 길이 및 필터를 통해 유동하는 배기 스트림에 함유된 미립자 물질을 포획하기 위한 요소를 가지며, 약 300°C 미만에서 연소개시하고 필터에 포획된 매연을 연소시키기 위한 발열을 발생시키기에 충분한 양으로, 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뻗어있어 입구 대역을 제공하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 갖는 미립자 필터; 및

미립자 필터로부터 하류에 위치한 NO_x 환원 촉매

를 포함하는, NO_x 및 미립자 물질을 포함하는 배기 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서, 미립자 필터가 배기 스트림 내에 배치되고 세로 방향으로 뻗어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뻗어있는 다수의 통로를 갖는 벽 유동 단일체를 포함하며, 통로가 개방 입구 말단 및 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로와 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하고, 벽이 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 가지며, 벽 유동 단일체가 벽을 침투하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 포함하는, 배출 처리 시스템.

청구항 11

제10항에 있어서, NO_x 환원 촉매로부터 하류에 위치한 NH₃ 파괴 촉매를 추가로 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 12

제10항에 있어서, NO_x 환원 촉매가 회박 NO_x 촉매를 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서, 탄화수소 환원제와 유체 소통 상태에 있는 환원제 도입 포트를 추가로 포함하고, 환원제 도입 포트가 회박 NO_x 촉매로부터 상류에 위치하는 배출 처리 시스템.

청구항 14

제12항에 있어서, NO_x 환원 촉매가 회박 NO_x 트랩을 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 15

제12항에 있어서, NO_x 환원 촉매가 SCR 촉매를 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, SCR 촉매로부터 상류에 위치한 도입 포트를 추가로 포함하고, 도입 포트가 암모니아 원료 또는 암모니아 전구체와 유체 소통 상태에 있는 배출 처리 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 도입 포트와 유체 소통 상태에 있는 주입기를 추가로 포함하고, 주입기가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 배기 스트림 내에 주기적으로 계량첨가하도록 구성된 배출 처리 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서, SCR 촉매로부터 하류에 위치한 NH₃ 파괴 촉매를 추가로 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 19

제10항에 있어서, 벽 유동 단일체의 상류에 위치한 발열-생성제 도입 포트를 추가로 포함하고, 발열-생성제 도입 포트가 벽-유동 단일체에 축적된 미립자를 주기적으로 연소시키기에 충분한 온도를 발생시킬 수 있는 발열-생성제와 유체 소통 상태에 있는 배출 처리 시스템.

청구항 20

제19항에 있어서, 발열-생성제가 디젤 연료를 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 21

배기 스트림 내에 배치되고 세로 방향으로 뻗어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뻗어있는 다수의 통로를

갖는 벽 유동 단일체;

벽 유동 단일체로부터 하류에 위치한 SCR 촉매; 및

SCR 촉매의 상류의 배기 가스 스트림 내로 암모니아 또는 암모니아 전구체를 주입하기 위한 주입기

를 포함하고, 상기 통로는 개방 입구 말단 및 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로와 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하고, 벽은 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 가지며, 벽 유동 단일체는 벽을 침투하며 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뻗어있어 입구 대역을 제공하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 포함하는, NO_x 및 미립자 물질을 포함하는 배기 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템.

청구항 22

제21항에 있어서, SCR 촉매로부터 하류에 위치한 NH_3 파괴 촉매를 추가로 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 23

제22항에 있어서, 벽-유동 단일체의 상류에 위치한 발열-생성제 주입기를 포함하는 배출 처리 시스템.

청구항 24

미립자 물질을 함유한 배기 스트림 내에 세로 방향으로 뻗어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뻗어있는 다수의 통로를 갖는 벽 유동 단일체를 배치하고;

벽 유동 단일체로부터 하류에 NO_x 환원 촉매를 배치하고;

벽 유동 단일체의 상류에 발열-생성제를 주기적으로 도입하여 벽 유동 단일체 내에 포획된 미립자 물질을 연소시키기에 충분하게 벽 유동 단일체에서 발열을 발생시키는 것

을 포함하고, 상기 통로는 개방 입구 말단 및 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로와 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하고, 벽은 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 가지며, 벽 유동 단일체는 벽을 침투하며 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뻗어있어 입구 대역을 제공하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 포함하는, 디젤 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하는 방법.

명세서

<1>

관련 출원과의 상호참조

<2>

본 출원은 미국 가특허출원 제60/868,289호 (2006년 12월 1일 출원)의 이익을 청구하고, 또한 미국 특허출원 제11/947,324호 (2007년 11월 29일 출원)의 이익을 청구한다 (이들의 개시내용은 전체가 본원에 참고로 도입됨).

기술 분야

<3>

본 발명의 실시양태는 일반적으로 디젤 배기 처리 필터, 시스템 및 방법에 관한 것이다. 더욱 특별하게는, 본 발명의 실시양태는 산화 촉매로 코팅된 대역을 갖는 대역 코팅된 미립자 필터를 포함하는 디젤 배기 처리 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<4>

암축 점화 디젤 엔진은, 그의 고유한 연료 경제성 및 저속에서의 높은 토크 때문에, 차량 동력 트레인으로서 큰 유용성 및 이점을 갖는다. 디젤 엔진은 연료가 매우 희박한 조건 하에 높은 공기 대 연료 (A/F) 비율로 주행한다. 이 때문에, 디젤 엔진은 기체상 탄화수소 및 일산화탄소의 배출이 매우 낮다. 그러나, 디젤 배기판은 질소 산화물 (NO_x) 및 미립자의 비교적 높은 배출을 특징으로 한다. 디젤 엔진 배기물은 일산화탄소 ("CO"), 비연소 탄화수소 ("HC") 및 질소 산화물 (NO_x)과 같은 기체 배출물 뿐만 아니라 이른바 미립자 또는 미립자 물질을 구성하는 응축된 상 물질 (액체 및 고체)을 함유하는 불균질 혼합물이다. 디젤 엔진을 위한 배출 처리 시스템은, 전 세계에 걸쳐 다양한 관리 기관에 의해 설정된 배출 기준을 충족하기 위하여, 배기물의 모든 성분을

처리해야만 한다.

- <5> 디젤 배기관의 전체 미립자 물질 배출물은 3개의 주 성분을 함유한다. 하나의 성분은 고체의 건조 탄소질 분획 또는 매연 분획이다. 이러한 건조 탄소질 분획은 디젤 배기관과 일반적으로 관련된 눈에 보이는 매연 배출의 원인이 된다. 미립자 물질의 제2 성분은 가용성 유기 분획 ("SOF")이다. SOF는 디젤 배기관의 온도에 따라 증기로서 또는 에어로졸 (액체 응축물의 미세한 소적)로서 디젤 배기물 중에 존재할 수 있다. 미국 중량차 과도 운전 연방 시험 절차(U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure)와 같은 표준 측정 시험에 의해 규정된 바와 같이, 이것은 일반적으로 희석된 배기물 중에 52°C의 표준 미립자 수집 온도에서 응축된 액체로서 존재 한다. 이러한 액체는 하기 두가지 원료로부터 유래된다. (1) 피스톤이 올라가고 내려가는 각각의 시점에 엔진의 실린더 벽으로부터 쓸려나온 윤활유; 및 (2) 비연소 또는 부분 연소된 디젤 연료. 미립자 물질의 제3 성분은 이른바 황산염 분획이고, 이것은 디젤 연료에 존재하는 소량의 황 성분으로부터 형성된다.
- <6> 배기물 성분의 일부 또는 전부를 무해 성분으로 전환시키기 위하여, 촉매 조성물 및 조성물이 배치된 기재를 전형적으로 디젤 엔진 배기 시스템에 제공한다. 예를 들어, 디젤 엔진 시스템에서 디젤 산화 촉매 (DOC)라 일컬어질 수도 있는, 백금족 금속, 베이스 금속 및 이들의 조합을 함유하는 산화 촉매는, 비연소 탄화수소 (HC) 및 일산화탄소 (CO) 기체 오염물 둘 다와 미립자 물질의 일부를 이들 오염물의 산화를 통하여 이산화탄소 및 물로 전환시키는 것을 촉진함으로써 디젤 엔진 배기물의 처리를 수월하게 한다. 이러한 촉매는 일반적으로 다양한 기재 (예를 들어, 벌집형 유동 통과 단일체(monolith) 기재) 상에 배치되고, 이것은 배기물이 대기 중으로 나오기 전에 배기물을 처리하기 위해 디젤 엔진의 배기관에 위치한다. 또한, 특정 산화 촉매가 NO의 NO₂로의 산화를 촉진시킨다.
- <7> 산화 촉매의 사용에 추가로, 디젤 배출 처리 시스템에는 높은 미립자 물질 감소를 달성하기 위하여 디젤 미립자 필터가 사용된다. 디젤 배기물로부터 미립자 물질을 제거하는 공지된 필터 구조물은 벌집형 벽 유동 필터, 감기거나 충진된 섬유 필터, 개방 셀 밸포체, 소결된 금속 필터 등을 포함한다. 그러나, 하기에 기재된 세라믹 벽 유동 필터가 가장 많은 관심을 받고 있다. 이러한 필터는 디젤 배기물로부터 미립자 물질의 90% 초과를 제거할 수 있다.
- <8> 전형적인 세라믹 벽 유동 필터 기재는 내화성 재료, 예컨대 균청석 또는 탄화규소로 구성된다. 벽 유동 기재는 특히 디젤 엔진 배기 가스로부터 미립자 물질을 여과하기 위해 유용하다. 일반적인 구조는 막혀진 벌집형 구조의 입구 및 출구측에서 교대의 통로 말단을 갖는 다-통로 벌집형 구조물이다. 이러한 구조에 의하여 어느 한쪽 말단에서 체커판-형태 패턴이 얻어진다. 입구 측 말단에서 막혀진 통로는 출구 측 말단에서 개방된다. 이것은 비말동반된 미립자 물질을 갖는 배기 가스가 개방된 입구 통로로 들어가고 다공성 내벽을 통해 유동하고 개방된 출구 측 말단을 갖는 채널을 통해 방출될 수 있도록 한다. 이로써 미립자 물질이 기재의 내벽에서 여과된다. 기체 압력은, 배기 가스를 다공성 구조물 벽을 통하여 상류 측 말단에서 폐쇄되고 하류 측 말단에서 개방된 채널로 강제로 보낸다. 축적되는 입자는 엔진에서 필터로부터의 배압을 증가시킬 것이다. 따라서, 허용가능한 배압을 유지하기 위해서는, 축적되는 입자가 연속적으로 또는 주기적으로 필터에서 연소되어 나와야 한다.
- <9> 벽 유동 기재의 내벽을 따라 침착된 촉매 조성물은, 축적된 미립자 물질의 연소를 촉진함으로써 필터 기재의 재생을 돋는다. 축적된 미립자 물질의 연소는 배기 시스템 내에서 허용가능한 배압을 회복시킨다. 많은 응용을 위해 능동적인 매연 연소가 또한 요구되긴 하지만 (예를 들어, 필터의 상류에 있는 배기관에서 고온 발열의 생성), 매연 연소는 수동적일 수 있다 (예를 들어, 벽 유동 필터 위의 촉매 및 적절하게는 높은 배기 온도 사용). 이를 공정 둘 다 미립자 물질을 연소시키기 위해 O₂ 또는 NO₂와 같은 산화제를 사용한다.
- <10> 수동적 재생 공정은 미립자 물질을 디젤 배기 시스템의 일반적인 작동 범위 내의 온도에서 연소시킨다. 바람직하게는, 재생 공정에서 사용되는 산화제는 NO₂이고, 이는 매연 분획이 O₂가 산화제로서 사용될 때 필요한 것보다 훨씬 더 낮은 온도에서 연소되기 때문이다. O₂는 대기로부터 쉽게 이용가능한 반면, NO₂는 배기 스트림 내의 NO를 산화시키기 위한 상류 산화 촉매의 사용을 통하여 발생될 수 있다. 수동적 재생 공정의 예는 미국 특허 제 6,753,294호 및 동 제7,097,817호에 개시되어 있다.
- <11> 축적된 미립자 물질을 정화하기 위해 능동적 재생 공정이 일반적으로 요구되며, 이는 필터 내에서 허용가능한 배압을 회복시킨다. 미립자 물질의 매연 분획은 산소 풍부 (회박) 조건 하에 연소되기 위해 500°C 초과의 온도를 필요로 하며, 이는 디젤 배기관에 전형적으로 존재하는 것보다 더 높은 온도이다. 필터 전면부의 온도를 500 내지 630°C까지 상승시키도록 엔진 관리를 변경시킴으로써 능동적 재생 공정이 일반적으로 개시된다. 구동 방식에 따라, 재생 동안 냉각이 충분하지 않은 경우 (저속/저 부하 또는 공전(idle) 구동 방식) 필터 내에서 높

은 발열이 발생할 수 있다. 이러한 발열은 필터 내에서 800°C 이상을 초과할 수 있다. 능동적 재생을 달성하기 위해 개발된 한가지 일반적인 방법은, 연소 가능한 물질 (예를 들어, 디젤 연료)을 배기관에 도입하고, 이것을 필터의 상류에 설치된 유동 통과 디젤 산화 촉매 (DOC)에 걸쳐서 연소시키는 것이다. 이러한 보조 연소로부터의 발열은 단시간 (예를 들어, 약 2 내지 20분)에 필터로부터 매연을 연소시키는 데 필요한 현저한 열 (예를 들어, 약 500 내지 700°C)을 제공한다.

<12> 시스템의 예는 미국 특허 제6,928,806호에 나타나 있다. 능동적 재생 방식 동안 DOC가 기능하여 저온 (예를 들어, 약 250 내지 300°C) 배기관 내로 (직접적으로 또는 엔진을 통해) 주입된 연료를 연소개시(light-off)하고 연소시키고, 이로써 발열이 발생되어 미립자 필터로 들어가는 배기물을 필터로부터 축적된 매연을 연소시키기 위해 필요한 온도 (약 500 내지 650°C)까지 가열하고, 이로써 필터가 재생되어 매연 축적과 관련된 필터에 걸친 작동 압력 강하를 감소시킨다.

<13> 백금족 금속-함유 조성물과 관련된 높은 재료 비용은, 능동적 재생 수행에 기인하는 촉매 코팅물의 분해를 느리게 하거나 막을 필요를 증대시킨다. 벽 유동 필터 상에 배치된 촉매 코팅물은, 디젤 배기관의 기체 배출물 (HC, CO)의 무해 성분 (예를 들어, CO₂, H₂O)으로의 허용 가능한 전환을 보장하기 위하여, 종종 능동적 촉매 성분으로서 백금족 금속 성분을 함유한다. 이러한 성분의 부하량을 일반적으로 촉매 기재가 심지어 촉매 노화 후에도 배출 기준을 충족하도록 조절한다. 결과적으로, 기재와 함께 백금족 금속 사용의 효율 및 내구성을 최대화하는 코팅물 설계가 요망된다.

<14> 벽 유동 기재에 대한 특정한 통상적인 코팅물 설계는 내벽의 전체 축 길이를 따라서 촉매 코팅물을 균일하게 분포하는 것이다. 이러한 설계에서는, 전형적으로 가장 엄격한 조건 하에서의 배출 요구를 충족하도록 백금족 금속 농도를 조절한다. 대부분, 이러한 조건은 촉매가 노화된 후에 촉매의 성능에 관련된다. 요구되는 백금족 금속 농도와 관련된 비용은 요망되는 것보다 종종 더 높다.

<15> 상기 내용으로부터 이해될 수 있듯이, 현재의 미립자 필터 시스템은 귀금속 물질 비용 및 고온으로의 노출에 기인하는 미립자 필터 상에서의 촉매의 분해와 관련된 다수의 문제를 제기한다. 따라서, 하나 이상의 이들 문제를 경감시키는 대안적인 디젤 엔진을 배기 처리 시스템 및 방법에 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 요약

<17> 본 발명의 실시양태에 따르면, 미립자 필터 및 NO_x 환원 촉매를 포함하는 배출 처리 시스템이 제공된다. 하나 이상의 실시양태에서, 필터를 통해 유동하는 배기 스트림에 함유된 미립자를 포획하기 위한 다수의 통로 및 요소를 갖는 기재를 포함하는 미립자 필터가 제공되며, 상기 기재는 입구 말단 및 출구 말단을 갖고, 상기 기재의 입구 말단은 약 300°C 미만의 온도에서 연료를 연소개시하고 필터에 포획된 미립자를 연소시키기에 충분한 발열을 생성하기 위해 그 위에 배치된 다량의 귀금속류 금속 조성물을 갖는다. 일 실시양태에서, 귀금속류 금속은 약 20 g/ft³ 이상의 부하량으로 존재하고 필터의 축 길이의 약 50% 미만으로 뺀어있다. 다른 실시양태에서, 귀금속류 금속은 약 30 g/ft³ 이상의 부하량으로 존재하고 필터의 축 길이의 약 50% 미만으로 뺀어있다. 다른 실시양태에서, 귀금속류 금속은 약 40 g/ft³ 이상의 부하량으로 존재하고 필터의 축 길이의 약 50% 미만으로 뺀어있다. 특정 실시양태에서, 기재는 세로 방향으로 뺀어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뺀어있는 다수의 통로를 갖는 벽 유동 단일체 형태이고, 통로는 개방 입구 말단 및 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로와 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하며, 벽은 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 갖고, 귀금속류 금속 조성물은 벽을 침투하며 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뺀어있어 입구 대역을 제공한다.

<18> 하나 이상의 실시양태에서, 세로 방향으로 뺀어있는 벽은 그 위에 귀금속류 금속 조성물 하부에 배치된 촉매 코팅물을 가지며, 상기 촉매 코팅물은 필터의 전체 축 길이를 따라 뺀어있다. 일 실시양태에서, 상기 촉매 조성물은 베이스 금속 산화물을 포함한다. 촉매 조성물은 귀금속류 금속 조성물을 약 20 g/ft³ 이하의 양으로 포함할 수 있다.

<19> 다른 실시양태는 NO_x 및 미립자 물질을 포함하는 배기 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템에 관한 것이며, 이 배출 처리 시스템은, 축 길이, 및 필터를 통해 유동하는 배기 스트림에 함유된 미립자 물질을 포획하기 위한 요소를 가지며, 약 300°C 미만에서 연소개시하고 필터에 포획된 매연을 연소시키기 위한 발열을 발생시키기에 충분한 양으로, 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뺀어있어 입구 대역을 제공

하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 갖는 미립자 필터; 및 미립자 필터로부터 하류에 위치한 NO_x 환원 촉매를 포함한다.

<20> 본 발명의 실시양태에 따르면, NO_x 및 미립자 물질을 포함한 배기 스트림의 처리를 위한 배출 처리 시스템이 제공된다. 이 시스템은 배기 스트림 내에 배치되고 세로 방향으로 뻗어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뻗어있는 다수의 통로를 갖는 벽 유동 단일체를 포함하며, 상기 통로는 개방 입구 말단과 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로, 및 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하고, 상기 벽은 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 갖는다. 벽 유동 단일체는, 벽을 침투하며 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뻗어있어 입구 대역을 제공하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 추가로 포함한다. 시스템은 벽 유동 단일체로부터 하류에 위치한 NO_x 환원 촉매를 추가로 포함한다. 특정 실시양태에서, 시스템은 NO_x 환원 촉매로부터 하류에 위치한 NH_3 파괴 촉매를 포함할 수 있다.

<21> 하나 이상의 실시양태에서, NO_x 환원 촉매는 희박 NO_x 촉매를 포함한다. 희박 NO_x 촉매를 포함하는 실시양태에서, 시스템은 탄화수소 환원제와 유체 소통 상태에 있는 환원제 도입 포트를 추가로 포함할 수도 있고, 환원제 도입 포트는 희박 NO_x 촉매로부터 상류에 위치한다. 다른 실시양태에서, NO_x 환원 촉매는 희박 NO_x 트랩을 포함한다.

<22> 하나 이상의 실시양태에서, NO_x 환원 촉매는 SCR 촉매를 포함한다. SCR 촉매를 포함하는 실시양태에서, 시스템은 SCR 촉매로부터 상류에 위치한 임의의 도입 포트를 포함할 수 있고, 상기 도입 포트는 암모니아 원료 또는 암모니아 전구체와 유체 소통 상태에 있다. 시스템은 도입 포트와 유체 소통 상태에 있는 주입기를 추가로 포함할 수도 있고, 주입기는 암모니아 또는 암모니아 전구체를 배기 스트림 내에 주기적으로 계량첨가하도록 구성된다.

<23> 하나 이상의 실시양태에서, 시스템은 SCR 촉매로부터 하류에 위치한 NH_3 파괴 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 시스템은 벽 유동 단일체의 상류에 위치한 발열-생성제 도입 포트를 또한 포함할 수 있고, 이러한 발열-생성제 도입 포트는 벽-유동 단일체에 축적된 미립자를 주기적으로 연소시키기에 충분한 온도를 발생시킬 수 있는 발열-생성제와 유체 소통 상태에 있다. 발열-생성제는 디젤 연료와 같은 연료를 포함할 수 있다.

<24> 본 발명의 다른 실시양태는, 세로 방향으로 뻗어있는 벽에 의해 한정된 세로 방향으로 뻗어있는 다수의 통로를 갖는 벽 유동 단일체를 미립자 물질을 함유한 배기 스트림 내에 배치하는 것을 포함하는, 디젤 엔진으로부터의 배기 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이며, 상기 통로는 개방 입구 말단 및 폐쇄 출구 말단을 갖는 입구 통로와 폐쇄 입구 말단 및 개방 출구 말단을 갖는 출구 통로를 포함하고, 상기 벽은 5 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기로 40% 이상의 다공성을 가지며, 상기 벽 유동 단일체는 벽을 침투하며 벽의 축 길이보다 작은 길이로 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 뻗어있어 입구 대역을 제공하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 포함한다. 상기 방법은, 벽 유동 단일체로부터 하류에 NO_x 환원 촉매를 배치하고, 벽 유동 단일체의 상류에 발열-생성제를 주기적으로 도입하여 벽 유동 단일체 내에 포획된 미립자 물질을 연소시키기에 충분하게 벽 유동 단일체에서 발열을 발생시키는 것을 추가로 포함할 수 있다.

발명의 상세한 설명

<36> 정의

<37> 하기 용어들은 하기에 기재된 의미를 갖는다.

<38> "활성화 알루미나"는 하나 이상의 감마-, 세타- 및 엘타 알루미나를 포함하는, 높은 BET 표면적 알루미나라는 일반적인 의미를 갖는다.

<39> "BET 표면적"은 N_2 흡수에 의해 표면적을 측정하기 위한 브루노어, 엠렛, 텔러(Brunauer, Emmett, Teller) 방법이라 일컬어지는 일반적인 의미를 갖는다. 구체적으로 언급되지 않는 한, 본원에서 촉매 지지체 성분 또는 기타 촉매 성분의 표면적에 관한 모든 언급은 BET 표면적을 의미한다.

<40> "벌크 형태"는, 물질 (예를 들어, 세리아)의 물리적 형태를 설명하기 위해 사용될 때, 감마 알루미나와 같이 다른 물질 상에 용액으로 분산되는 것과 대조적으로, 물질이 1 내지 15 마이크로미터 직경 또는 그 미만만큼 차을 수 있는 개별적 입자로서 존재함을 의미한다. 예를 들어, 본 발명의 일부 실시양태에서는, 예를 들어 세리아

전구체의 수용액에 알루미나 입자를 함침시켜, 이것을 소성시킴에 따라 알루미나 입자 상에 배치된 세리아로 전환시키는 것과 대조적으로, 세리아가 벌크 형태로 존재하도록 세리아의 입자를 감마 알루미나의 입자와 혼합한다.

- <41> "세륨 성분"은 하나 이상의 세륨 산화물 (예를 들어, CeO₂)을 의미한다.
- <42> "하류" 및 "상류"는, 물품, 촉매 기재 또는 대역을 설명하기 위해 사용될 때, 배기 가스 스트림의 유동 방향에서 감지되는 배기 시스템에서의 상대적인 위치를 가리킨다.
- <43> "고 표면적 지지체"는 대략 10 m²/g 초과, 바람직하게는 150 m²/g 초과의 BET 표면적을 갖는 지지체 물질을 의미한다.
- <44> "백금족 금속 성분" 또는 "PGM"은, 백금족 금속 또는 그의 산화물을 가리킨다. 바람직한 백금족 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 성분 및 이들의 조합이다.
- <45> "디젤 산화 촉매" 또는 "DOC"는 디젤 미립자의 유기 분획, 기체상 탄화수소 및/또는 일산화탄소의 배출을 감소시키기 위한 디젤 배기관에서의 산화 과정을 촉진하는 촉매를 가리킨다.
- <46> "능동적 재생"은, 배기관으로 연소성 물질 (예를 들어, 디젤 연료)을 도입하고 이것을 산화 촉매에 걸쳐서 연소시켜 발열을 발생시키고 그로부터 필터로부터 매연과 같은 미립자 물질을 연소시키기 위해 필요한 열 (예를 들어, 약 500 내지 700°C)을 제공하는 것을 가리킨다.
- <47> 암모니아 파괴 촉매 또는 AMOX는 NH₃를 이상적으로는 질소로, 일반적으로는 NO_x와 N₂O의 질소 혼합물로 산화시키는 것을 촉진하는 촉매를 가리킨다.
- <48> "미립자 필터"는, 매연과 같은 배기 가스 스트림으로부터의 미립자 물질을 제거하도록 설계된 필터이고, 미립자 필터는 별집형 벽 유동 필터, 부분 여과 필터, 와이어 메쉬 필터, 감긴 섬유 필터, 소결 금속 필터 및 발포체 필터를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.
- <49> 본 발명의 일부 예시적 실시양태를 설명하기에 앞서서, 본 발명은 하기 상세한 설명에 개시된 구성 또는 공정 단계의 세부사항으로 한정되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시양태일 수 있으며, 이는 다양한 방식으로 실행되거나 수행될 수 있다.
- <50> 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, 별도의 상류 연소개시 산화 촉매를 디젤 엔진 배출 처리 시스템으로부터 제거하고, 필터의 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 적절한 길이로 뻗어있는 필터 채널의 입구 말단에 연소개시/산화 촉매 성분을 넣음으로써 미립자 필터 자체에 직접적으로 혼입한다. 이러한 방식으로, 능동적 재생 동안, 도입된 연소성 연료가 연소개시되고 필터의 입구 말단에서 연소되며, 따라서 필터에서 촉적된 매연을 연소시키기 위해 필터 내에 약 500 내지 700°C의 온도의 필요한 발열을 생성한다.
- <51> 본 발명의 실시양태에 따르면, 필터 단독에 의해 또는 그 위에서 능동적 재생이 달성될 수 있고, 시스템에서 별도의 연소개시 산화 촉매의 필요성이 없어진다. 시스템으로부터 성분의 제거는 기재의 제거 및 관련된 시스템의 간소화(canning)라는 이점을 제공한다. 또한, 별도의 성분의 제거는 전체 시스템 용적을 감소시키고, 잠재적으로 시스템에 요구되는 고가의 귀금속류 금속 (PGM)의 양을 감소시킨다. 또한, 통합된 연소개시/산화 촉매를 미립자 필터에 제공하는 것은 연료 소모와 관련되는 엔진에서의 전체 시스템 배압을 감소시킨다. 추가로, NO_x 환원 촉매를 포함하는 시스템에서, 예를 들어 통합된 연소개시 산화/미립자 필터로부터 하류에 있는 SCR 촉매 또는 희박 NO_x 촉매는, 미립자 필터 및 미립자 매연 필터가 별도의 성분으로서 제공되는 시스템에 비하여, 이들 하류 장치에 보다 많은 양의 열을 제공한다. 통합된 연소개시 산화/미립자 필터는 엔진에 더욱 가깝게 이동될 수 있다. 산화 촉매 및 매연 필터를 통합함으로써 시스템의 크기를 감소시키면 미립자 여과 부-시스템으로부터 열 손실이 감소되고, 이로써 임의의 하류 성분이 보다 고온에서 작동될 수 있다. 일반적으로 보다 높은 온도는 촉매 활성을 더욱 높이고, 따라서 미립자 필터에 산화 촉매를 통합하는 것은 미립자 여과 부-시스템의 하류의 NO_x 제거 성분의 성능을 보다 양호하게 할 것이다.
- <52> NO_x 환원 촉매가 환원제로서 NH₃ 또는 NH₂ 전구체를 사용할 때, 별도의 주입기가 SCR 촉매의 상류에 제공될 수 있다. SCR 촉매의 하류에 (필터 재생을 위해) 연료 첨가 지점을 제공하면, 질소 환원 촉매가 미립자 필터의 능동적 재생과 관련된 과다한 온도에 노출되지 않는다. 강제 필터 재생에 의해 유발된 고온 노출이 없으면, 상용하는 비용 절감 및 포장의 이점과 함께 SCR 촉매 부피를 더욱 작게 할 수 있다. 추가로, 고온 노출이 없으면

더 넓은 범위의 물질을 SCR 촉매 조성물에 사용할 수 있다. 예를 들어, SCR 촉매의 비용을 감소시키고 그의 효율을 향상시키기 위하여 제올라이트 대신에 또는 제올라이트와 함께 바나듐 물질을 사용할 수 있다. 추가로, 암모니아 파괴 촉매가 SCR 촉매를 갖는 기재의 출구 말단에 통합될 수 있고, 이것은 별도의 암모니아 파괴 촉매의 필요성을 없앨 것이다. 추가의 시스템 최적화에서, NH₃ 파괴 촉매는 대역 또는 균일한 코팅물로서 매연 필터 내에 통합될 수 있다. 이렇게 함으로써, 상응하는 비용 및 포장의 이점과 함께 전체 모든 시스템 부피가 감소된다.

<53> 연소개시 산화 촉매 조성물로 코팅된 벽 유동 기재를 사용하여, 연소개시/산화 촉매 기능과 미립자 제거 기능의 단일 촉매 물품 내로의 통합을 달성할 수 있다. 연소개시/산화 촉매 조성물은, 필터에 수집된 매연을 연소시키기 위한 발열을 발생시키기 위하여 약 300°C 미만 (예를 들어, 약 220°C 내지 300°C)의 온도에서 연소개시를 달성하기에 충분한 부하량의 귀금속류 금속 조성물을 함유한다. 발열에 의해 발생된 온도는 전형적으로 약 500°C 내지 700°C이다. 미립자 필터 자체에 연소개시/연소 기능을 혼입하기 위한 다수의 방법이 존재할 수 있긴 하지만, 한 가지 방법은 미립자 필터 기재 (예를 들어, 별집형, 벽-유동 필터 기재)의 입구 말단의 상류에서 촉매 대역으로서 미립자 필터에 이러한 기능을 적용하는 것이다. 비교적 낮은 배기 온도 (220 내지 300°C)에 노출되는 이러한 입구 촉매 대역은, 필터 재생에 요구되는 고온, 예를 들어 약 500 내지 700°C를 생성하기 위하여 주입된 연료의 적당히 완전한 연소와 함께 연소개시를 달성하기에 충분히 높은 촉매 활성을 가져야 할 것이다. 이를 달성할 수 있는 다양한 촉매 조성물이 존재하긴 하지만, 일례의 조성물은 주입된 연료의 연소개시 및 연소에 적합한 부하량 수준으로 적합한 지지체 상에 분산된 귀금속류 금속 (PGM)을 포함할 것이며, 이것은 하기에서 더욱 상세히 설명된다. 입구 대역은 전형적으로 필터의 측 길이의 적어도 10%로 뻗어있고, 다양한 실시양태에서 입구 대역은 필터의 벽에 직접적으로 존재할 수 있거나, 또는 입구 대역은 필터의 전체 측 길이로 뻗어있는 촉매 코팅물 상에 형성될 수 있다. 하부에 배치된 촉매 코팅물은 구리, 코발트, 크롬, 세륨 등의 산화물과 같은 베이스 금속 산화물 또는 귀금속류 금속 조성물일 수 있다. 하부에 배치된 코팅물이 귀금속류 금속 조성물인 실시양태에서, 부하량은 전형적으로 10 g/ft³ 이하이다. 따라서, 미립자 필터는, 필터 벽의 전체 측 길이를 덮는 10 g/ft³의 부하량의 백금 또는 기타 적합한 귀금속류 금속의 촉매 코팅물, 및 필터의 측 길이의 단지 일부로 입구 말단으로부터 뻗어있는, 연소개시하고 필터에 수집된 매연을 연소시키기 위한 발열을 생성하기에 충분한 보다 높은 부하량의 제2 코팅물을 가질 수 있다.

<54> 본 발명의 배출 처리 시스템의 일 실시양태를 도 1A에 나타내었다. 도 1A에서 볼 수 있듯이, 기체 오염물 (비 연소 탄화수소, 일산화탄소 및 NO_x 포함) 및 미립자 물질을 함유하는 배기물을 하기위에 추가로 설명되는 바와 같이 엔진 (15)로부터 적어도 벽의 입구 대역을 침투하는 연소개시 산화 촉매 조성물을 갖는 벽 요소를 포함하는 미립자 필터 (11)로 운반한다. 미립자 필터 (11)의 벽을 침투하는 연소개시 산화 촉매에서, 비연소 기체 및 비-휘발성 탄화수소 (즉, SOF) 및 일산화탄소가 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 형성한다. 산화 촉매를 사용하여 VOF의 상당한 비율을 제거하는 것은, 과다한 미립자 물질에 의해 막히게 될 수 있는 미립자 필터 (11) 상에 과다한 미립자 물질이 침착되는 것을 막는 데 특히 도움이 된다. 추가로, NO_x 성분 중 상당한 비율의 NO를 미립자 필터 (11)의 산화 촉매 부분에서 NO₂로 산화시킨다. 매연 분획 및 VOF를 포함한 미립자 물질이 또한 미립자 필터에 의하여 대부분 (80% 이상) 제거된다. 미립자 필터 상에 침착된 미립자 물질이 필터의 능동적 재생을 통해 연소되고, 이러한 과정은 통합된 DOC 조성물의 존재에 의해 도움을 받는다.

<55> 미립자 필터 (11)의 하류에서 환원제, 예를 들어 암모니아를 노즐 (도시되지 않음)을 통해 배기 스트림 내로 분무물로서 주입한다. 하나의 라인 (18) 상에 나타낸 수성 우레아가 암모니아 전구체로서 작용할 수 있으며, 이것은 임의의 혼합 장소 (16)에서 다른 라인 (19) 위의 공기와 혼합될 수 있다. 배기 스트림에서 암모니아로 전환된 수성 우레아의 정확한 양을 계량하기 위하여 도입 포트 또는 벨브 (14)를 사용할 수 있다. 암모니아가 첨가된 배기 스트림을 SCR 촉매로서 나타낸 NO_x-환원 촉매 (12) (이는 별집형과 같은 적절한 기재 상에 코팅될 수 있음)로 운반한다. 환원 촉매 (12)를 통과할 때, 배기 가스 스트림의 NO_x 성분이 암모니아에 의한 NO_x의 선택적인 촉매 환원을 통하여 질소로 전환된다.

<56> 요망되는 NO_x 제거 수준에 따라, 하나 이상의 NO_x 환원 촉매가 NO_x 환원 촉매 (12)의 하류에 배치될 수 있다. 예를 들어, 추가의 SCR 촉매가 NO_x 환원 촉매 (12)의 하류에서 단일체 별집형 유동 통과 기재, 세라믹 밸포체 기재 또는 금속 기재 상에 배치될 수 있다.

- <57> SCR 촉매로서 나타낸 NO_x 환원 촉매 (12)의 하류에 슬립 산화 촉매 (13)과 같은 NH₃-파괴 촉매와 함께 배출 처리 시스템이 제공되는 임의의 구성을 도 1B에 나타내었다. 슬립 산화 촉매는, 예를 들어 베이스 금속 및 0.5 중량 % 미만의 백금을 함유하는 조성물로 코팅할 수 있다. 대기로 나오기 전에 임의의 과량의 NH₃를 산화시키기 위하여 이러한 설비를 사용할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, NH₃-파괴 촉매를 미립자 필터 상에 배치할 수 있다.
- <58> **벽 유동 기재**
- <59> 미립자 필터는 많은 형태로 구현될 수 있다. 예를 들어, 미립자 필터는 별집형 벽 유동 필터, 부분 여과 필터, 와이어 메쉬 필터, 감긴 섬유 필터, 소결된 금속 필터 및 발포체 필터의 형태일 수도 있다. 특정 실시양태에서, 미립자 필터는 벽 유동 필터이다. 산화 촉매 조성물을 지지하기 위해 유용한 벽 유동 기재는 기재의 세로방향 축을 따라 뻗어있는 다수의 미세하고 실질적으로 평행한 기체 유동 통로를 갖는다. 전형적으로, 각각의 통로는 기재 본체의 한쪽 말단에서 봉쇄되고, 교대의 통로가 반대쪽 말단 면에서 봉쇄된다. 이러한 단일체 캐리어는, 훨씬 더 적은 수가 사용될 수도 있긴 하지만, 단면적의 평방인치 당 약 700개까지 또는 그 이상의 유동 통로 (또는 "셀")을 함유할 수도 있다. 예를 들어, 캐리어는 평방 인치 당 약 7 내지 600개, 더욱 일반적으로 약 100 내지 400개 셀 ("cpsi")을 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형 또는 기타 다각형 형상의 단면적을 가질 수 있다. 벽 유동 기재는 전형적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 갖는다. 적합한 벽 유동 기재의 예는 0.002 내지 0.015 인치의 벽 두께를 갖는다.
- <60> 도 2 및 3은 다수의 통로 (52)를 갖는 벽 유동 필터 기재 (30)을 나타낸다. 통로는 필터 기재의 내벽 (53)에 의해 한정되거나 밀폐된다. 기재는 입구 말단 (54) 및 출구 말단 (56)을 갖는다. 교대의 통로는 입구 말단에서 입구 마개 (58)로 막히고, 출구 말단에서 출구 마개 (60)로 막혀서 입구 (54) 및 출구 (56)에서 반대되는 채커판 패턴을 형성한다. 기체 스트림 (62)는 막히지 않은 채널 입구 (64)를 통해 들어가고 출구 마개 (60)에 의해 종단되며 채널 벽 (53) (다공성임)을 통하여 출구측 (66)으로 확산된다. 기체는 입구 마개 (58) 때문에 벽의 입구측으로 다시 통과될 수 없다.
- <61> 적합한 벽 유동 필터 기재는 균청석, α-알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 유휘석 (spodumene), 알루미나-실리카-마그네시아, 알루미늄 티타네이트 또는 지르코늄 실리케이트 또는 다공성 내화성 금속과 같은 세라믹-유사 재료로 구성된다. 벽 유동 기재는 세라믹 섬유 복합 재료로 형성될 수도 있다. 적합한 벽 유동 기재의 예는, 균청석 및 탄화규소로부터 형성된다. 이러한 재료는 배기 스트림을 처리할 때 직면하게 되는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다.
- <62> 본 발명의 시스템에서 사용하기에 적합한 벽 유동 기재는 얇은 다공성 벽의 별집형 (단일체)를 포함하고, 그를 통하여 배압 또는 물품에 걸친 압력의 너무 큰 증가를 일으키지 않으면서 유체 스트림이 통과된다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 시스템에서 사용되는 세라믹 벽 유동 기재는 5 마이크로미터 이상 (예를 들어, 5 내지 30 마이크로미터)의 평균 공극 크기를 갖는 40% 이상 (예를 들어, 50 내지 75%)의 다공성을 갖는 재료로 형성된다. 특정 실시양태에서, 기재는 55% 이상의 다공성을 갖고 10 마이크로미터 이상의 평균 공극 크기를 갖는다. 이러한 다공성 및 이러한 평균 공극 크기를 갖는 기재를 하기에 기재된 기술로 코팅할 때, 적절한 수준의 SCR 촉매 조성물이 기재 상에 부하되어 뛰어난 NO_x 전환 효율을 달성할 수 있다. 이러한 기재는 DOC 촉매 부하에도 불구하고 여전히 적절한 배기물 유동 특징, 즉 허용가능한 배압을 보유할 수 있다. 미국 특허 제4,329,162호는 적합한 벽 유동 기재의 개시내용에 대해 본원에 참고로 도입된다. 또한, 벽 유동 기재는 금속성일 수 있고, 다시 말해서 다공성을 갖지 않을 수 있고, 공극 크기는 벽 유동 필터의 크기보다 전형적으로 작다.
- <63> 본 발명의 실시양태에 따라 사용된 다공성 벽 유동 필터는 촉매화되고, 여기에서 상기 요소의 벽은 그 위에 있거나 그 안에 함유된 하나 이상의 촉매 물질을 갖는다. 촉매 물질은 요소 벽의 입구측 단독, 출구측 단독, 입구측과 출구측 둘 다에 존재할 수 있거나, 또는 벽 자체가 촉매 물질로 전부 또는 일부 구성될 수 있다. 벽 유동 기재를 DOC 촉매 조성물로 코팅하기 위하여, 기재의 정상부가 슬러리의 표면 바로 위에 위치하도록 기재를 촉매 슬러리의 일부분에 수직으로 침지시킨다. 이러한 방식으로, 슬러리가 각각의 별집형 벽의 입구 면에 접촉되지만, 각각의 벽의 출구 면과 접촉되는 것은 방지된다. 그 결과, 기재의 입구 말단에서의 벽의 일부분이 코팅되어 입구 대역을 형성한다. 슬러리로부터 기재를 제거하고, 이를 채널로부터 배출시킨 다음 압축 공기를 불어넣고 (슬러리 침투 방향 반대로) 이어서 슬러리 침투 방향으로부터 진공을 뽑아냄으로써 먼저 벽 유동 기재로부터 과량의 슬러리가 제거된다. 이러한 기술을 사용함으로써, 촉매 슬러리가 기재의 벽에 침투하지만, 최종 기재에서 과도한 배압이 형성될 정도까지 공극이 페색되지는 않는다. 본원에서 사용된 용어 "침투하다"는, 기

재 상의 촉매 슬러리의 분산을 설명하기 위해 사용될 때, 코팅 층으로서 벽의 단지 외면 위가 아니라 기재의 벽 전체에 걸쳐 촉매 조성물이 분산되는 것을 의미한다. 미국 특허 제6,478,874호; 동 제5,866,210호; 및 동 제5,963,832호 (이들 각각의 특허 전체가 본원에 참고로 도입됨)에 기재된 바와 같이, 임의의 적합한 기술에 의하여, 예컨대 기재의 채널 안으로 코팅물을 끌어당기기 위해 진공을 사용하여 기재를 코팅물 내에 침지시킴으로써 코팅물이 적용될 수 있다.

<64> 촉매로의 코팅 후에, 기재를 전형적으로 약 100°C 이상에서 건조시키고 더 높은 온도 (예를 들어 300 내지 450 °C)에서 소성시킨다. 소성 후에, 기재의 코팅 및 비코팅 중량의 계산을 통하여 촉매 부하량을 결정할 수 있다. 당업자에게 명백하듯이, 코팅 슬러리의 고체 함량을 변경함으로써 부하량을 변화시킬 수 있다. 별법으로, 코팅 슬러리에서의 기재의 침지를 반복하여 수행한 다음 상기에 기재된 바와 같이 과다한 슬러리를 제거할 수 있다.

산화 촉매 조성물

<66> 비연소 기체 및 비-휘발성 탄화수소 (즉, VOF) 및 일산화탄소의 효율적인 연소를 제공하는 임의의 조성물로부터, 미립자 필터 상에 형성된 산화 촉매를 형성할 수 있다. 추가로, 산화 촉매는 NO_x 성분 중 NO의 상당한 비율을 NO₂로 전환시키기 위해 효과적이어야 한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "NO_x 성분 중 NO의 NO₂로의 상당한 전환"은 20% 이상, 바람직하게는 30 내지 60%를 의미한다. 이러한 성질을 갖는 촉매 조성물은 당업계에 공지되어 있고, 이는 백금족 금속- 및 베이스 금속-기재 조성물을 포함한다. 배출 처리 시스템에서 사용될 수 있는 산화 촉매 조성물의 일례는 고 표면적 내화성 산화물 지지체 (예를 들어, γ-알루미나) 상에 분산된 백금족 성분 (예를 들어, 백금, 팔라듐 또는 로듐 성분)을 함유한다. 적합한 백금족 금속 성분은 백금이다.

<67> 산화 촉매를 형성하는 데 사용하기에 적합한 백금족 금속-기재 조성물은 또한 미국 특허 제5,100,632호 (이하, '632 특허) (본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다. '632 특허에는 백금, 팔라듐, 로듐 및 루테늄, 및 알칼리 토금속 산화물, 예컨대 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬 또는 산화바륨의 혼합물을 약 1:250 내지 약 1:1, 바람직하게는 약 1:60 내지 약 1:6의 백금족 금속 및 알칼리 토금속의 원자비로 갖는 조성물이 기재되어 있다.

<68> 촉매제로서 베이스 금속을 사용하여 산화 촉매에 적합한 촉매 조성물을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 미국 특허 제5,491,120호 (그의 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)는 약 10 m²/g 이상의 BET 표면적을 갖는 촉매 물질을 포함하고 하나 이상의 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미나-실리카 및 α-알루미나 일 수 있는 별크 제2 금속 산화물을 주성분으로 하는 산화 촉매 조성물을 개시하고 있다.

<69> 또한, 미국 특허 제5,462,907호 ('907 특허, 그의 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 개시된 촉매 조성물이 유용하다. '907 특허는 각각 약 10 m²/g 이상의 표면적을 갖는 세리아 및 알루미나를 함유하는 촉매 물질, 예를 들어 세리아 및 활성 알루미나를 약 1.5:1 내지 1:1.5의 중량비로 함유하는 촉매 물질을 포함하는 조성물을 교시하고 있다. 별법으로, 임의의 요망되는 양의 팔라듐이 촉매 물질에 포함될 수도 있다. 추가의 유용한 조성물은 미국 특허 제7,078,074호 (그의 전체 내용은 본원에 참고로 도입됨)에 개시되어 있다.

<70> 입구 대역에서의 PGM 부하량은 약 20 g/ft³ 내지 200 g/ft³, 더욱 특별하게는 약 30 g/ft³ 내지 150 g/ft³, 특정 실시양태에서는 약 40 g/ft³ 내지 100 g/ft³으로 변할 수 있다. 이러한 양은 상기 범위 내에서 5 g/ft³의 양으로 증진적으로 변할 수 있다. 특정 실시양태에서, PGM은 Pt 및/또는 Pd로부터 선택될 수 있고, 이들 둘 다 탄화수소에 대해 양호한 산화 촉매이다. 백금의 현재 가격은 팔라듐보다 훨씬 더 비싸고, 따라서 팔라듐이 비용 감소의 이점을 제공하지만, 이것은 PGM 수요에 따라 미래에 변할 수도 있다. 백금은 탄화수소 산화 반응에 대해 매우 활성이고, 피독(poisoning)에 대해 다소 내성을 갖는다. 팔라듐은 보다 덜 활성일 수 있고, 예를 들어 황에 의한 피독에 민감하다. 그러나, 희박 배기 조건 및 800°C를 넘을 수 있는 온도 하에, 백금은 열 소결을 겪을 수 있고 이로써 산화 활성이 감소된다. 팔라듐의 첨가 및 그의 백금과의 상호작용에 의하여 백금의 고온 소결이 실질적으로 감소되고 이로써 그의 산화 활성이 유지된다. 노출 온도가 낮게 유지된다면, 가능한 한 최고의 산화 활성을 얻기 위하여 Pt-단독이 양호한 선택일 수도 있다. 그러나, 고온 (예를 들어, 800°C)이 예상되는 구조에서는, 특히 필터의 내부에 일부 Pd의 포함이 요망된다. 최고의 산화 활성과 함께 허용가능한 Pt 안정성을 얻기 위한 Pt:Pd 비율은 약 10:1 내지 4:1이지만, 2:1 내지 1:1만큼 낮은 비율도 본 발명의 범위 내에 있다. 더 높은 Pd 함량 (예를 들어, 1:2)도 본 발명의 범위 내에 있다. 특정 실시양태에서는, 백금 없이 Pd가 사용될 수도 있다.

- <71> PGM은 고 표면적 산화알루미늄과 같이 고 표면적 및 양호한 열 안정성을 갖는 내화성 산화물과 같은 적절한 지지체 물질 상에 분산된다. 고 표면적 알루미나는 PGM에 대한 적합한 지지체이고, 138 내지 $158 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 0.44 내지 $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ (N_2)의 공극 부피를 갖는 SBa-150 (사솔 노스 아메리카(Sasol North America))이 적합한 알루미나 지지체의 일례이다. 또한, 제2 산화물로 안정화된 알루미나가 적합한 지지체이다. 알루미나의 란타나 안정화는 PGM에 대한 적합한 지지체를 제공한다. 예를 들어, 190 내지 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 및 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ (N_2)의 공극 부피를 갖는 GA-200L (4 중량% La_2O_3) 안정화 알루미나 (엥겔하드(Engelhard, 미국 루이지애나주 포트 알렌 소재))가 적합한 안정화 알루미나이다. 또한, 알루미나의 혼합물, 예를 들어 50:50 중량비의 SBa-150 + GA-200L의 혼합물이 적합한 지지체이다. 안정화 또는 개선된 표면 화학을 제공하기 위해 산화물 (예컨대 SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 등)로 처리되거나 도핑된 다른 알루미나가 또한 사용될 수 있다. 다른 적합한 지지체 물질은 ZrO_2 를 포함하나 이에 제한되지는 않고, TiO_2 가 사용될 수도 있다. 상기에서 논의된 PGM 지지체 산화물에 추가로, 촉매 대역 내에 혼입하기 위하여 다른 촉매적 기능 산화물을 포함하는 것이 유용한 것으로 입증될 수 있다. 이들의 예는 CeO_2 , Pr_6O_{11} , V_2O_5 및 MnO_2 및 이들의 조합 및 고용체 산화물 혼합물 등을 포함한다. 이러한 산화물은 탄화수소, 특히 중유 유래 탄화수소, 및 주입된 연료의 불균등화반응(disproportionation) (즉, 탈수소화반응 또는 산화적 탈수소화반응)으로부터 유래된 침착된 코크스/매연의 연소에 기여할 수 있고, 이러한 방식으로 촉매 대역에 추가의 연소 활성을 제공하며, 또한 침착 탄화수소 유래 코크스에 의한 PGM의 불활성화를 방지한다.
- <72> 필터 기재의 공극 부피를 채우고 이로써 필터 벽을 통한 유동 저항성 및 그에 따른 배압에 부정적인 영향을 미치는 촉매 코팅물의 물리적 부피의 기여도를 조절하기 위하여, 전형적으로 필터 기재의 대역에서의 산화 촉매의 부하량을 제한한다. 다른 한편, 지지체 산화물 상에 고 부하량의 PGM을 사용하면, 양호한 PGM 분산을 위해 충분한 표면적을 제공해야 한다. 일례로서, 입구 대역에서 PGM 부하량이 약 $60 \text{ g}/\text{ft}^3$ 인 경우, 이 대역에서 $0.5 \text{ g}/\text{in}^3$ 의 전조 획득량 (DG)이 허용가능하다. 최적의 PGM 부하량, 알루미나 대 기타 (더욱 조밀한) 산화물 중량비 및 기타 요인을 고려하여 DG를 조절할 수 있다.
- <73> 대역 길이/부피 대 총 필터 길이/부피의 비율은 약 0.20 내지 0.9로 변할 수 있고, 예를 들어 이 값은 0.25, 0.5 또는 0.75일 수 있다. 따라서, 예를 들어 11.25" 직경 \times 14.0" 길이 필터 기재, 약 3.0"의 대역 길이/깊이가 사용될 수 있거나, 또는 0.21의 필터 총 길이/부피의 비율이 사용될 수 있다. 그러나, 가장 효과적인 대역 길이/부피 비율을 결정하는 것이, 특정한 배기 배출 제어 시스템 설계를 위한 촉매화 필터 최적화의 일부일 것이다.
- <74> 주입된 연료의 연소개시 및 연소를 위해 입구 촉매 대역 (길이/부피 비율)이 변할 수 있다. 필터의 비-대역화된(zoned) 부분은 비어있을 수 있고 비-촉매화 또는 촉매화될 수 있다. 이것은 코팅물을 필터 기재의 전체 길이에 적용함으로써 달성된다. 이것은 산화 촉매 대역 코팅물의 적용에 앞서서 이루어질 수 있지만, 이것이 반드시 그러할 필요는 없고, 대역 코팅 후에 주요 본체 코트를 적용할 수 있다. 주요 본체 코트는 전형적으로 (반드시 그러하지는 않음) 입구 대역 코트에 비하여 보다 낮은 PGM 부하량 및 슬러리 워시코트 DG를 갖는다. 보다 낮은 PGM은 비용을 낮추고, 보다 낮은 DG는 필터에 걸친 낮은 압력 강하를 부여한다. 이러한 코팅물을 별도의 출구 대역 코트로서 적용하는 것이 가능하다. 이것은 입구 연료 연소 대역 코트를 요망되는 길이/깊이로 필터 기재의 한쪽 말단에 적용한 다음, 출구 코트를 기재의 반대쪽 말단에 요망되는 길이/깊이로 적용함으로써 달성될 수 있다. 이러한 촉매 코팅물을 필터 벽의 공극 구조물 내에 적용하고, 이것은 필터 벽 상에서 개별적 코팅물로서 나타나지 않는다. 주요 본체 또는 출구 대역 코팅물의 조성은 변할 수 있다. 전형적으로, 촉매 코팅물은 알루미나(들) 상의 PGM으로 이루어진다. 일례의 촉매는 SBa-150 + GA-200L 알루미나 (50:50 중량비) 상에 지지된 $10 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의 Pt-Pd (10:1 비율)로 이루어진 코팅물을 가지며, 이는 $\text{DG} = 0.25 \text{ g}/\text{in}^3$ 으로 필터 지지체의 전체 길이에 적용된다. 주요 본체 코팅물은 입구 대역 코트에서 완전히 연소되지 않은 임의의 주입 연료의 추가 연소에 기여한다. 이것은 모든 탄화수소 및 임의의 가능한 부분 산화 생성물, 예컨대 일산화탄소가 필터 밖으로 배출되기 전에 완전히 산화되도록 보장한다.
- <75> **NO_x 환원 촉매**
- <76> 2007년에 시작된 대부분의 US 중량차 디젤 분야에 있어서, NO_x 기준을 충족하기에 엔진 설계 및 교정이 충분할

것이다. 그러나, 특히 2010년에 시작하는 더욱 엄격한 NO_x 배출 기준은 엔진 설계 및 교정 수단만으로는 충족되지 못할 것으로 예상되고, NO_x 환원 후 처리 촉매가 요구될 것이다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 NO_x 환원 촉매는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 희박 NO_x 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이것은 또한 경량차 디젤 분야에도 적용될 수 있다.

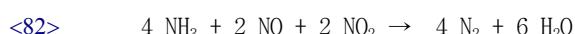
<77> 엔진에서 나온 NO_x 는 낮은 수준의 NO_2 와 함께 주로 NO 의 형태로 존재하고, 필터에서 나온 NO_2 대 NO 의 수준을 조절하기 위하여 대역화된 미립자 필터의 대역 및 본체에서 사용되는 PGM 부하량 및 비율을 조정할 수 있음을 주목해야 한다. $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ 로 표시되는 산화 반응은 PGM 기능에 의해 조절될 수 있다. NO_2/NO 비율의 조절에 의하여 하류 SCR 또는 LNT의 효율이 향상될 수 있다.

<78> SCR 반응에 대하여, NO_2/NO 비율에 따라 하기 세가지 반응 조건이 고려될 수 있다.

<79> (1) 표준:



<81> (2) "고속":



<83> (3) "저속"



<85> 상기 세가지 조건으로부터, NO_2 대 NO 비율이 1:1이라면 요망되는 "고속" 또는 보다 효율적인 SCR 반응이 일어나는 것을 알 수 있으며, 엔진에서 나오는 것에 비하여 NO_2 의 상대적 양을 증가시키기 위해 산화 기능을 필요로 할 것으로 예상된다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 대역화된 미립자 필터에서의 PGM이 이러한 기능에 기여할 수 있고, 이것을 달성하기 위하여 PGM 부하량 및 비율의 조정을 이용할 수 있다. 1:1 비율이 최선의 하류 SCR 반응을 제공하는 것으로 여겨진다. 더욱 높은 수준의 NO_2 는, 더욱 느린 SCR 반응을 제공한다는 점에서 해롭다.

LNT 작동을 위하여, LNT가 주로 질산염으로서 NO_x 를 흡수하기 때문에 엔진에서 나온 NO 를 가능한 한 충분히 NO_2 로 산화시키는 것이 필수적이다. 대역화된 CSF의 PGM 부하량 및 비율을 조정하는 것이 이것을 달성한다. LNT 작동은 높은 부하량 수준의 PGM을 요구할 것으로 예상되며, 전부는 아니어도 대부분의 PGM을 Pt의 형태로 필요로 한다.

<86> 시스템에서 사용하기 위해 적합한 SCR 촉매 조성물은 600°C 미만의 온도에서 NO_x 성분의 환원을 효과적으로 촉매할 수 있고, 따라서 보다 낮은 배기 온도와 전형적으로 관련된 낮은 부하량 조건 하에서도 적절한 NO_x 수준을 처리할 수 있다. 바람직하게는, 촉매 물품은 시스템에 첨가된 환원제의 양에 따라 50% 이상의 NO_x 성분을 N_2 로 전환할 수 있다. 조성물에 대한 다른 바람직한 속성은, 조성물이 O_2 와 임의의 과량의 NH_3 가 N_2 및 H_2O 로 반응하는 것을 촉매하는 능력을 갖고, 따라서 NH_3 가 대기로 방출되지 않는다는 것이다. 본 발명의 시스템에서 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 또한, 종종 디젤 배기 가스 조성물에 존재하는 황 성분에 대한 노출시 분해를 견뎌야 한다.

<87> 적합한 SCR 촉매 조성물은, 예를 들어 미국 특허 제4,961,917호 ('917 특허) 및 동 제5,516,497호 (이들 둘 다 전체내용이 본원에 참고로 도입됨)에 기재되어 있다. '917 특허에 개시된 조성물은 제올라이트에 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 이들 둘 다를 촉진제 + 제올라이트의 총 중량의 약 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 5 중량%의 양으로 포함한다. NO_x 를 NH_3 에 의해 N_2 로 환원시키는 것을 촉매하는 능력에 추가로, 개시된 조성물은 또한, 특히 더 높은 촉진제 농도를 갖는 조성물의 경우 과량의 NH_3 를 O_2 에 의해 산화시키는 것을 촉진할 수 있다. 다른 적합한 SCR 촉매 조성물은 바나니아-티타니아를 포함한다.

<88> 이러한 조성물에 사용된 제올라이트는 황 피독에 대해 내성을 갖고 SCR 공정에 대한 높은 수준의 활성을 유지한다. 이러한 제올라이트는, 단기간 황 피독으로부터 발생하는 황 산화물 분자 및/또는 장기간 황 피독으로부터 발생하는 황산염 침전물의 존재 하에, 공극 시스템으로 들어가는 반응물 분자 NO 및 NH_3 및 그로부터 나오는 생

성물 분자 N_2 및 H_2O 의 적절한 이동을 허용하기에 충분히 큰 공극 크기를 갖는다. 적합한 크기의 공극 시스템은 결정학상 3 차원 모두에서 상호연결된다. 제올라이트 분야의 숙련가에게 공지된 바와 같이, 제올라이트의 결정 구조는 다소 규칙적으로 반복되는 연결, 교차 등을 갖는 복잡한 공극 구조를 나타낸다. 특정한 특징, 예컨대 주어진 치수 직경 또는 단면 구조를 갖는 공극은, 이러한 공극이 다른 유사 공극과 교차하지 않는다면 1 차원이라고 언급된다. 공극이 주어진 평면 내에서만 다른 유사 공극과 교차한다면, 그러한 특징을 갖는 공극은 (결정학상) 2 차원으로 상호연결된다고 언급된다. 공극이 동일한 평면과 다른 평면 둘 다에 있는 다른 유사 공극과 교차한다면, 이러한 공극들은 3 차원으로 상호연결된다고 언급되고, 다시 말해서 "3 차원"이라고 언급된다. 황화독에 대해 높은 내성을 갖고, SCR 공정 및 산소에 의한 암모니아 산화 둘 다에 대해 양호한 활성을 제공하며, 고온, 열수 조건 및 황산염 독소로 처리될 때에도 양호한 활성을 유지하는 제올라이트는, 약 7Å 이상의 공극 직경을 나타내고 3 차원으로 상호연결된 공극을 갖는 제올라이트임이 밝혀졌다. 본 발명의 실시양태는 임의의 특정한 이론에 의해 국한되지 않긴 하지만, 3 차원으로 7Å 이상의 직경을 갖는 공극의 상호연결이 제올라이트 구조 전체에 걸쳐 황산염 분자의 양호한 이동성을 제공하며, 이로써 황산염 분자가 촉매로부터 반응물 NO_x 및 NH_3 분자 및 반응물 NH_3 및 O_2 분자에 대한 이용가능한 다수의 자유 흡착 부위로 방출될 수 있는 것으로 여겨진다. 상기 기준을 충족하는 임의의 제올라이트는 본 발명의 실행에서 사용하기에 적합하고, 이러한 기준을 충족하는 특정 제올라이트는 USY, 베타 및 ZSM-20이다. 다른 제올라이트가 상기 언급된 기준을 충족할 수도 있다.

<89> NO_x 환원 촉매는 희박 NO_x 촉매를 포함할 수 있다. 희박 NO_x 촉매는 전형적으로 저온 NO_x 촉매로서 또는 고온 NO_x 촉매로서 분류된다. 저온 희박 NO_x 촉매는 백금 기재 (Pt-기재)이고, 존재하는 제올라이트가 활성이어야 할 필요는 없지만, Pt/제올라이트 촉매는 다른 촉매, 예컨대 Pt/알루미나 촉매에 비하여 부산물로서 N_2O 의 형성에 대해 보다 양호한 선택성을 갖는 것으로 나타난다. 일반적으로, 저온 희박 NO_x 촉매는 약 180 내지 350°C의 촉매적 활성 온도 범위를 갖고, 약 250°C의 온도에서 가장 높은 효율을 갖는다. 고온 희박 NO_x 촉매는 베이스 금속/제올라이트 조성물, 예를 들어 Cu/ZSM-5를 갖는다. 고온 NO_x 촉매는 약 300 내지 350°C의 보다 저온 범위를 갖고, 약 400°C에서 가장 높은 효율이 나타난다. 본 발명의 상이한 실시양태들은 HC 환원제와 함께 고온 또는 저온 희박 NO_x 촉매를 사용한다.

<90> NO_x 환원 촉매는 희박 NO_x 트랩을 포함할 수 있다. 희박 NO_x 트랩은 미국 특허 제5,875,057호 및 동 제6,471,924호 (이들 각각의 특허의 전체 내용은 본원에 참고로 도입됨)에 개시되어 있다. 일반적으로, NO_x 흡착제 및 산화 촉매의 조합을 함유하는 희박 NO_x 트랩은, 소정의 기간 동안, 예를 들어 기체 스트림의 온도가 촉매 희박 NO_x 감소를 위해 적합하지 않을 때 트랩 부재 상에 NO_x 를 흡착한다. 다른 기간 동안, 예를 들어 처리되는 기체 스트림의 온도가 촉매적 희박 NO_x 감소에 적합할 때, 트랩 위의 연소성 성분을 산화시켜 트랩 부재로부터 NO_x 를 열적으로 탈착시킨다. 희박 NO_x 트랩은 전형적으로 하나 이상의 백금족 금속 및/또는 베이스 금속 촉매 금속 성분과 같은 촉매적 금속 성분, 예컨대 하나 이상의 구리, 코발트, 바나듐, 철, 망간 등의 산화물을 포함한다.

<91> NO_x 환원 촉매 조성물을 내화성 금속 또는 세라믹 (예를 들어, 균청석) 재료로 형성된 별집형 유동 통과 단일체 기재 상에 코팅할 수 있다. 별법으로, 산화 촉매가 당업계에 공지된 금속 또는 세라믹 발포체 기재 상에 형성될 수 있다. 이러한 산화 촉매는, 이들로 코팅된 기재 (예를 들어, 개방 셀 세라믹 발포체) 및/또는 그들의 고유한 산화 촉매 활성에 의하여, 어느 정도의 미립자 제거를 제공한다.

<92> 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, 배기 스트림 내로 NO_x 환원제를 주입하기 위하여, NO_x 환원 촉매의 상류 및 미립자의 하류에 환원제 투여 시스템이 제공된다. 미국 특허 제4,963,332호에 개시된 바와 같이, 촉매 전환기의 상류 및 하류에서 NO_x 를 감지할 수 있고, 상류 및 하류 신호에 의하여 펄스 투여 밸브를 조절할 수 있다. 대안적인 구성으로, 미국 특허 제5,522,218호에 개시된 시스템에서는, 배기 가스 온도의 지도 및 엔진 rpm, 전송 기어 및 엔진 속도와 같은 엔진 작동 조건으로부터 환원제 주입기의 펄스 폭을 조절한다. 또한, 미국 특허 제6,415,602호 (그의 개시내용이 본원에 참고로 도입됨)에서의 환원제 펄스 계량 시스템에 대한 논의를 참조한다.

<93> 도 4의 실시양태에서, 수성 우레아 저장기 (22)는 전달 수단으로부터 우레아/물 용액을 저장하고, 이는 펌터 및 압력 조절장치를 포함하는 펌프 (21)을 통해 우레아 주입기 (16)으로 펌프질된다. 우레아 주입기 (16)은 조절

밸브에 의하여 우레아 주입기 (16)으로 펠스발생되는 라인 (19) 상의 압력 조절된 공기를 수용하는 혼합 챔버이다. 분무화(atomized) 우레아/물/공기 용액이 얻어지고, 이것은 미립자 필터 (11)의 하류와 NO_x 환원 촉매 (12)의 상류에 있는 배기 파이프 (24) 내로 노즐 (23)을 통해 펠스 주입되며, NO_x 환원 촉매 (12)는 임의의 NH₃ 파괴 촉매 (13)의 상류에 있다.

<94> 본 발명은 도 4에 나타낸 수성 우레아 계량 배열에 한정되지는 않는다. 기체 질소 기체 시약을 이용하는 것이 고려된다. 예를 들어, 우레아 또는 시아누르산 프릴(prill) 주입기는 우레아의 고체 펠렛을 배기 가스에 의해 가열된 챔버에 계량첨가하여 고체 환원제를 기체화할 수 있다 (약 300 내지 400°C의 승화 온도 범위). 시아누르산은 이소시안산 (HNCO)으로 기체화되고 우레아는 암모니아 및 HNCO로 기체화된다. 어느 환원제에 의해서도, 가수분해 촉매가 챔버에 제공될 수 있고, 배기 가스의 누출 스트림을 챔버 내로 계량첨가하여 (배기 가스가 충분한 수증기를 함유함) HNCO를 가수분해 (약 150 내지 350°C의 온도)하여 암모니아를 생성할 수 있다.

<95> 우레아 및 시아누르산에 추가로, 본 발명의 조절 시스템에서 사용하기에 특히 적합한 다른 질소 기체 환원 시약 또는 환원제는 아멜리드, 아멜린, 암모늄 시아네이트, 뷰렛, 시아누르산, 암모늄 카르바메이트, 멜라민, 트리시아노우레아, 및 임의 수의 이들의 혼합물을 포함한다. 그러나, 넓은 의미에서 본 발명은 질소 기체 환원제로 한정되지 않고, 알콜, 에테르, 유기-니트로 화합물 등 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 디에틸 에테르 등)을 포함한 중류물 연료와 같은 탄화수소를 함유하는 임의의 환원제 및 구아니딘, 메틸 아민 카르보네이트, 헥사메틸아민 등을 포함한 각종 아민 및 이들의 염 (특히 이들의 카르보네이트)을 포함할 수 있다.

NH₃-파괴 촉매 조성물

<97> 하나 이상의 실시양태에서, NH₃ 파괴 촉매는 내화성 무기 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속 성분으로 구성된다. NH₃ 파괴 촉매가 단일체 캐리어 상에 침착된 경우, 백금족 금속 성분은 전형적으로 0.1 내지 40 g/ft³, 바람직하게는 0.5 내지 10 g/ft³으로 존재한다. 이러한 농도에서, 백금족 금속 성분은 N₂를 형성하는 암모니아의 산화를 위해 효과적이지만, NO_x를 형성하는 암모니아의 산화를 일으키는 경향은 적다. 상기 기재된 바와 같이, 조성물에서 보다 높은 농도의 백금은 과량의 암모니아가 N₂가 아니라 NO_x로 전환되는 것을 촉진하기 쉽다. 또한, 대기로 방출되는 대량의 미립자 물질의 원인이 되는 황산염의 형성을 최소화하기 위하여 보다 낮은 수준의 백금족 금속 성분이 요망된다.

<98> 적합한 백금족 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐 및 이리듐 성분을 포함한다. 백금이 특히 적합하다. 본 발명의 실시양태에서, 백금이 NH₃ 파괴 촉매에 사용되는 경우에, 백금 성분의 촉매 활성을 더욱 완화시키고 NO_x 형성을 조절하기 위하여 백금 성분을 황산염화할 수 있다. 조성물을 황산으로 처리하거나, 또는 별법으로는 보다 높은 수준의 황 성분 (예를 들어, > 350 ppm)을 함유하는 연료를 사용하는 내연 엔진으로부터 유래된 배기 스트림으로 최종 코팅된 조성물을 처리함으로써 황산염화를 수행할 수 있다.

<99> 예시적인 NH₃ 파괴 촉매 물질은 벌크 세리아 및 활성 알루미나 중 하나 또는 둘 다에 분산된 백금으로 구성된다. 이러한 조성물은 미국 특허 제5,462,907호 (그의 개시내용은 본원에 참고로 도입됨)에 기재된 것과 유사하다. 촉매 물질은 세리아 및 알루미나 입자의 수성 슬러리 형태로 제조될 수 있고, 여기서는 상기 입자가 수 분산성 또는 수용성 백금 전구체에 함침된다. 이어서, 슬러리를 캐리어에 적용하고 건조시키고 소성시켜 촉매 물질 코팅물 ("워시코트")를 그 위에 형성할 수 있다. 전형적으로, 세리아 및 알루미나 입자를 물 및 산성화제, 예컨대 아세트산, 질산 또는 황산과 혼합하고, 요망되는 입자 크기로 볼 분쇄한다. 별법으로, 슬러리를 캐리어 상에 코팅하기 전에 건조시키고 소성시킬 수 있다.

<100> 백금 촉매 금속 성분을 바람직하게는 세리아 입자 내에 혼입하거나 또는 세리아 및 알루미나 입자 내에 혼입한다. 세리아-알루미나는 촉매로서 뿐만 아니라 백금 촉매 금속 성분에 대한 지지체로서 작용한다. 세리아-알루미나 촉매 물질을 적합한 캐리어 상에 워시코트로서 코팅한 후에, 코팅된 캐리어를 적합한 백금 전구체의 용액에 함침시킨 다음 건조 및 소성시킴으로써 백금 전구체로의 상기와 같은 혼입을 수행할 수도 있다. 그러나, 바람직하게는, 세리아-알루미나 촉매 물질의 코팅물을 캐리어에 적용하기 전에, 세리아 입자 또는 세리아와 알루미나 입자 둘 다를 적합한 백금 전구체에 함침시킨다. 어느 경우에도, 백금 금속을 예를 들어 가용성 백금 화합물의 용액으로서 세리아-알루미나 촉매 물질에 첨가하고, 여기서 용액은 세리아 및 알루미나 입자 (또는 캐리어 상의 세리아-알루미나 코팅물)을 함침시키는 역할을 하며, 이어서 이것을 건조시켜 그 위에 백금을 고정시킬

수 있다. 금속을 수-불용성 형태로 만들기 위하여, 소성에 의해 또는 황화수소로의 처리 또는 기타 공지된 수단에 의해 고정을 수행할 수 있다.

<101> 일반적으로, 세리아 및 활성 알루미나 입자의 슬러리를 백금 용액과 함께 캐리어 기재 상에 침착시키고, 건조시키고 소성시켜 촉매 물질이 캐리어에 부착되도록 하고 백금 화합물을 원소 금속 또는 그의 산화물로 복귀시킨다. 상기 공정에서 사용하기에 적합한 백금 전구체는 당업계에 공지된 바와 같이 칼륨 백금 클로라이드, 암모늄 백금 티오시아네이트, 아민-가용화 백금 수산화물 및 염화백금산을 포함한다. 소성 동안, 또는 적어도 촉매의 사용의 초기 단계 동안, 이러한 화합물이 존재한다면 이는 촉매적 활성 원소 백금 금속 또는 그의 산화물로 전환된다.

<102> 촉매 물질이 상기 기재된 바와 같이 적합한 캐리어에 얇은 코팅물로서 적용될 때, 성분들의 비율은 통상적으로 촉매의 총 단위 부피 당 물질의 중량으로서 표현하며, 그 이유는 이러한 척도가 상이한 셀 밀도의 존재, 벽 두께, 기체 유동 통과 등을 수용하기 때문이다. 비교적 풍부한 성분, 예컨대 세리아-알루미나 촉매 물질의 양을 표현하기 위해서는 입방인치 당 그램 ("g/in³") 단위를 사용하고, 희박하게 사용된 성분, 예컨대 백금 금속의 양을 표현하기 위해서는 입방피트 당 그램 ("g/ft³") 단위를 사용한다. 전형적인 디젤 배기 분야에서, 세리아-알루미나 촉매 물질은 일반적으로 약 0.25 내지 약 4.0 g/in³, 바람직하게는 약 0.25 내지 약 3.0 g/in³의 코팅된 캐리어 기재 및 약 0.1 내지 10 g/ft³의 백금을 포함할 수 있다.

임의의 성분

<104> 일반적으로, 알루미나에 대한 통상적인 열 안정화제, 예를 들어 화토류 금속 산화물, 예컨대 세리아와 같은 다른 성분들을 촉매 조성물에 첨가할 수 있다. 촉매적으로 효율이 적은 저 표면적 형태로의 상 전환을 막기 위해 고 표면적 세리아 및 알루미나를 열 안정화하는 것이 당업계에 공지되어 있다. 세리아 (또는 알루미나) 입자를 예를 들어 안정화제 금속의 가용성 화합물의 용액, 예를 들어 벌크 세리아를 안정화하는 경우에 질산 알루미늄 용액에 함침시킴으로써, 이러한 열 안정화제를 벌크 세리아 또는 벌크 활성 알루미나에 혼입할 수 있다. 이러한 함침에 이어서, 함침된 세리아 입자를 건조 및 소성시켜 그 안에 함침된 질산 알루미늄을 알루미나로 전환시킨다.

<105> 추가로, 촉매 조성물은 다른 베이스 금속 촉진제 등과 같은 다른 촉매 성분을 함유할 수 있다. 그러나, 일 실시양태에서, 본 발명의 촉매 조성물은, 그 안에 함침된 열 안정화제를 갖거나 갖지 않으면서, 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1.5의 중량비로 존재하는 고 표면적 세리아 및 고 표면적 알루미나, 및 0.1 내지 10 g/ft³의 백금을 단지 주성분으로 한다.

실시예

<106> 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만, 물론 어떠한 방식으로도 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

실시예 1

<108> 대역 코팅된 촉매화 미립자 필터 샘플의 제조

<109> 본 발명과 일치하는 대역화된 촉매화 매연 필터 (CSF)를 다음과 같이 제조하였다.

<110> 10.5" 직경 × 12.0 " 길이의 치수를 갖는 둥근 단면을 갖고 0.012"의 필터 벽 두께와 함께 200 cpsi의 셀 간격을 갖는 균청석 벽-유동 필터 기재 (코닝(Corning)사)를 사용하였다. 이러한 기재의 코팅물은 하기와 같이 구성되었다.

<111> a. 안정되지 않은 수용성 중합체의 임의의 제1 코팅물, 로플렉스(Rhoplex) P-376 (롬 앤드 하스(Rohm & Haas))를 전체 기재에 적용하고, 건조시킨 후에 $DG = 0.25 g/in^3$ 가 얻어졌다. 이 중합체 코팅의 한가지 목적은 균청석 필터 다공성에서 최소의 공극을 채우는 것이고, 이로써 이후의 촉매 코팅물이 필터 기재의 벽에 보다 양호하게 분포될 수 있다.

<112> b. 벽 유동 필터 기재의 전체 길이에 제1 촉매 코팅물을 적용하였다. 이 코팅물은 4% La_2O_3 및 알루미나를 함유하는 란탄 안정화 알루미나, GA-200L (엥겔하드), SBa-150 (사솔 노쓰 아메리카)의 50:50 중량비 혼합물에 함침된 백금 및 팔라듐으로 이루어졌다. 백금을 먼저 모노에탄올-아민 안정화 Pt(IV) 수산화물의 수용액으로서의

알루미나의 혼합물에 함침시키고, 이어서 Pt(II) 질산염의 수용액으로서의 팔라듐에 함침시켰다. 10:1의 Pt:Pd 비율을 갖는 알루미나 혼합물에 함침된 생성된 PGM을 물에서 분쇄하여 90%가 7 마이크로미터 미만인 입도 분포를 달성하고, 이어서 얻어진 슬러리를 코팅을 위해 고형물로, pH=4로 조절하였다. $DG = 0.26 \text{ g/in}^3$ 을 달성하고 10:1의 Pt 대 Pd 비율로 총 10 g/ft^3 의 Pt+Pd 부하량을 갖도록, 제1 측매 코팅물을 벽 유동 필터 기재의 전체 길이에 한번 통과로 적용하였다.

c. 이어서, 제2 대역 측매 코트를 벽 유동 필터 기재의 입구 말단에 3"의 길이 (깊이)까지 적용하였다. 이 코팅물은 4% La_2O_3 및 알루미나를 함유하는 란탄 안정화 알루미나, GA-200L (엥겔하드), SBa-150 (사솔 노쓰 아메리카)의 50:50 중량비 혼합물에 함침된 백금 및 팔라듐으로 이루어졌다. 백금을 먼저 모노에탄올-아민 안정화 Pt(IV) 수산화물의 수용액으로서의 알루미나의 혼합물에 함침시키고, 이어서 Pt(II) 질산염의 수용액으로서의 팔라듐에 함침시켰다. 10:1의 Pt:Pd 비율을 갖는 알루미나 혼합물에 함침된 생성된 PGM을 물에서 분쇄하여 90% 가 7 마이크로미터 미만인 입도 분포를 달성하고, 이어서 얻어진 슬러리를 코팅을 위해 고형물로, pH=4로 조절하였다. 대역 내에서 $DG = 0.53 \text{ g/in}^3$ 을 달성하고 10:1의 Pt 대 Pd 비율로 총 60 g/ft^3 의 Pt+Pd 부하량을 갖도록, 제2 대역 측매 코팅물을 벽 유동 필터 기재의 입구 3"에 한번 통과로 적용하였다.

<114> 이로부터, 10:1의 총 Pt 대 Pd 비율을 갖고 25.0 g/ft^3 의 총 Pt+Pd 부하량 수준을 갖는 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)가 얻어졌다.

실시예 2

대역화된 CSF 상에서의 연료 연소개시

<115> 대역화된 CSF의 능동적 재생 능력을 증명하기 위하여 엔진 시험 셀에서 연료 연소개시 시험을 수행하였다. 엔진 시험 셀 내에 설치되고 검력계에 연결된, 터보차저(turbocharger)가 달린 7.6 리터의 225 HP 디젤 엔진을 사용하여 이 시험을 수행하였다. 상기 실시예 1에 기재된 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)를 사용하여 시험을 수행하였다.

<116> 연소개시 시험을 위하여, 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)를 엔진의 배기 라인에 엔진의 터보차저의 하류 10피트 위치에 설치하였다. 배기 라인에 연료 주입기를 장착하였고, 이것을 통하여 보충 디젤 연료를 배기 스트림에 도입할 수 있었다. 이 연료 주입기는 가솔린 엔진에 사용되는 표준 유형이었고, 이는 엔진의 터보차저의 바로 하류에 설치하였다. 디젤 연료 주입기와 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF) 사이에, 배기 스트림과 함께 분무화된 주입 연료의 혼합을 돋기 위하여 인라인 혼합기를 설치하였다. 엔진 작동 및 배기관 내로 주입되는 보충 연료 둘 다를 위해, 극히 낮은 황 (< 15 ppm S) 디젤 연료를 사용하여 모든 시험을 수행하였다.

<117> 시험을 위하여 1570 rpm의 속도 및 745 Nm의 토크에서 엔진을 작동시켰고, 이로부터 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)의 면의 바로 상류에 장착된 열전쌍에 의해 측정할 때 300°C 의 CSF의 입구에서의 배기 온도와 함께 $740 \text{ std. m}^3/\text{시간}$ 의 총 배기물을 유동이 얻어졌다. 열전쌍을 또한 CSF 출구 면의 바로 하류에 설치하여, 그 위치에서의 배기 온도를 측정하였다.

<118> 비교적 깨끗한 무 매연 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)에서 시작하여, 시스템은 온도에 대해 평형화되고 안정화될 수 있었다. 그 후에 (약 122분 시행시간) 상기 기재된 연료 주입기를 통하여 디젤 연료를 배기관 내에 다양한 수준으로 도입하였고, CSF의 입구 및 출구에서 배기 온도를 모니터링하였다. 결과를 도 5에 나타내었다. 초기에는, CSF로 들어오고 CSF에서 나가는 배기 온도가 동일 (300°C) 하였지만, 배기관의 상류에 주입되는 연료의 양이 증가함에 따라 CSF 출구 온도가 상승하였다. 배기관 내에 1.2 g/초 디젤 연료를 주입하는 하나의 구획 (약 130 내지 135분의 시행시간)에서, CSF 출구 배기 가스 온도는 545°C 였고, 이것은 입구 배기 가스 온도보다 245°C 상승한 것이었다. 이러한 배기 온도는 능동적 재생 조건 하에 필터에서 매연 연소를 제공하기에 충분한 범위 내에 있다. 이러한 구획 동안 배기 가스의 총 탄화수소 함량의 측정치는 CSF 입구 위치에서 약 13,000 ppm C1을 나타내었지만, CSF 출구에서는 단지 2.7 ppm C1이었고, 이것은 CSF에서의 보충 주입 디젤 연료의 필수적으로 완전한 연소를 나타낸다.

<119> 도 6은 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)의 상류에서 배기관 내에 디젤 연료를 주입하는 속도의 함수로서의 상기 연소개시 시험에 대한 입구 대 출구 배기 온도 데이터를 나타낸다. 이것은 주입된 디젤 연료의 증가에 따른 CSF에서 나오는 배기 온도의 규칙적인 증가를 나타내며, 1.5 g/초 의 주입 속도로 600°C 의 온도가 달성될 수 있음을 나타낸다. 일부 주입 속도 수준에서, 배기 온도 데이터는 하나의 주입 속도로부터 그보다 높은 다음 속도

로 변할 때 온도-시간 가열 반응을 반영하는 막대 또는 범위로 나타난다.

실시예 3

대역화된 측매화 매연 필터 (CSF) 층에서의 온도 측정과 함께 연료 연소개시 시험

상기 실시예 2의 시험에서는 하나의 엔진 속도 및 부하 조건 하에 배기 가스 온도에 미치는 주입된 연료의 연소 개시 효과를 측정하였다. 600°C만큼 높은 CSF에서 나오는 배기 온도가 달성되었으며, 이것은 능동적 재생을 위하여 CSF에서 매연의 적당히 빠른 연소를 달성하기 위해 양호한 범위이다.

실시예 3의 시험에서는 대역화된 측매화 필터 내에서의 온도의 측정을 포함하도록 연구를 확대하였다. 이들 측정은, CSF 내에서 온도의 측 및 방사상 분포 둘 다를 특성화하여 주입된 연료의 연소개시가 어떻게 발생하는지와 그의 균일성을 증명할 수 있게 한다. 또한, CSF 내에서의 온도는 능동적 재생 동안 매연 연소가 발생하는 동일한 영역에서의 국소적 온도를 보다 잘 나타낸다.

추가로, 상이한 배기물 유동을 제공하는 상이한 엔진 속도에서 실시예 3의 시험을 수행하였으며, 실시예 2에서 시행된 것보다 더 낮은 CSF 입구 배기 온도를 제공하기 위해 이들 속도에서 상이한 토크 수준을 사용하였다.

이들 시험에서는, 내부 필터 온도를 측정하기 위하여 대역화된 측매화 매연 필터 (CSF)에 내부 열전쌍을 장착한 것을 제외하고는 실시예 2에서와 동일한 엔진 및 시험 설비를 사용하였다. 도 7에 나타낸 구성으로 필터에 10개의 열전쌍을 설치하였다. 이 구성은 필터 본체의 바로 중간에서의 온도를 측정하기 위하여 필터의 중심선 하에 설치된 5개의 열전쌍을 포함하였다. 이들 열전쌍은 입구 면으로부터 1" (TC1), 입구면으로부터 3" 및 입구 대역의 후미 (TC2), 입구 면으로부터 6" 및 필터 축 중간 지점 (TC3), 입구 면으로부터 9" (TC4) 및 입구 면으로부터 11" (TC5)에 위치하였다. 추가로, 5개의 열전쌍을, 대역화된 측매화 매연 필터의 바깥쪽 가장자리로부터 방사상으로 1"에 위치시키고 필터의 입구 면으로부터 1" (TC11), 3" (TC12), 6" (TC13), 9" (TC 14) 및 11" (TC15)의 상응하는 위치에 있는 라인에 설치하였다.

이 시험에서 배기 가스 온도 측정을 위하여, CSF의 입구 및 출구 면 근처에서 배기 가스 온도를 측정하기 위해 실시예 2에서 사용된 열전쌍을 또한 위치시켰다.

시험은 하기 3개의 특징적인 엔진 속도에서 주입된 연료로 시행되는 연소개시 시험으로 구성되었다. A-속도 = 1580 rpm, B-속도 = 1940 rpm 및 C-속도 = 2680 rpm. 주입된 연료 속도를 각각의 속도 조건에서 일정하게 유지하였으며, 350°C 내지 250°C의 상이한 입구 배기 가스 온도를 제공하도록 엔진 토크를 변화시켰다. 입구 및 출구 배기 가스에 대하여, 또한 CSF에 설치된 내부 열전쌍에 대하여 안정화 온도를 기록하였다.

A-속도 시험에 대한 결과를 하기 표 I에 나타내었다.

표 I

연료 연소개시에 대한 A-속도 테이터				
A-속도 = 1580 rpm				
연료 주입 속도 = 1.66g/초				
시험 시점	1	2	3	4
배기물 유동(std. m ³ /시간)	739	720	700	682
대역 화된 CSF에 들어가는 기체 온도(C)	305	285	268	256
대역 화된 CSF에서 나오는 기체 온도(C)	658	629	604	607
필터 내부 온도:				
TC1 중심선 1" 온도(C)	498	454	433	419
TC2 중심선 3" 온도(C)	537	499	470	465
TC3 중심선 6" 온도(C)	599	565	533	532
TC4 중심선 9" 온도(C)	663	634	604	608
TC5 중심선 11" 온도(C)	700	669	635	641
TC11 가장자리 1" 온도(C)	489	446	408	351
TC12 가장자리 3" 온도(C)	528	488	465	455
TC13 가장자리 6" 온도(C)	598	565	533	531
TC14 가장자리 9" 온도(C)	653	615	589	592
TC15 가장자리 11" 온도(C)	700	669	635	641

<131>

<132> 1.66 g/초의 디젤 연료 주입 속도로 305 내지 256°C 범위의 입구 배기 온도 및 739 내지 682 std. m³/시간 범위의 배기물 유동에서 658°C 내지 607°C 범위의 CSF 출구 배기 온도를 달성하는 것이 가능하였으며, 이것은 필터에서 적당히 빠른 매연 연소를 위해 양호한 범위를 제공한다.

<133> 추가로, 필터의 대부분의 길이에 걸쳐서, 필터 내에서 500°C 초과의 높은 내부 온도가 달성될 수 있었고, 이는 필터로부터 적당히 빠른 매연 연소를 제공하기에 충분하였다. 필터의 중심선 하에서의, 또한 필터의 바깥쪽 가장자리로부터 1"에서의 내부 온도는, 연소개시 시험 동안 필터에서 온도의 양호한 방사상 균일성을 나타내었다. 필터의 입구 면으로부터 1" 위치에서 측정된 내부 온도는 입구 면으로부터 더욱 안쪽에서 측정된 온도에 비해 더 낮았지만, 주입된 연료의 연소개시가 이 영역에서 개시된다는 점에서 이를 이해할 수 있다. 여전히, CSF의 입구 면으로부터 1"에서의 내부 온도는 입구 배기 가스 온도보다 163°C 내지 193°C 더 높았다.

<134> A-속도 시험 시점 1에서의 배기 가스 및 내부 기체 온도 (305°C의 내부 가스 온도)를 도 8에 그래프로 나타내었다. 능동적 재생을 위해 필터에서 적당히 빠른 매연 연소를 촉진하도록, CSF의 대부분의 길이에 걸쳐서 500°C 초과의 온도를 가지며, CSF의 길이 하에서 내부 기체 온도가 본질적으로 선형 증가함을 알 수 있다. 추가로, 필터의 중심선 및 필터의 바깥쪽 가장자리로부터 1"에서의 CSF 내부 온도는 거의 동일하였으며, 이것은 연소개시 및 활성 연료 연소의 양호한 균일성을 나타내었다.

<135>

B-속도 시험에 대한 결과를 하기 표 II에 나타내었다.

표 II

연료 연소개시에 대한 B-속도 테이터				
B-속도 = 1940 rpm				
연료 주입 속도 = 2.25g/초				
시험 시점	1	2	3	4
배기물 유동(std. m3/시간)	979	968	935	928
대역화된 CSF에 들어가는 기체 온도(C)	294	281	271	261
대역화된 CSF에서 나오는 기체 온도(C)	646	652	657	656
필터 내부 온도:				
TC1 중심선 1" 온도(C)	463	458	447	431
TC2 중심선 3" 온도(C)	498	497	489	482
TC3 중심선 6" 온도(C)	551	560	556	556
TC4 중심선 9" 온도(C)	631	645	645	638
TC5 중심선 11" 온도(C)	679	696	698	698
TC11 가장자리 1" 온도(C)	447	423	375	326
TC12 가장자리 3" 온도(C)	491	490	480	467
TC13 가장자리 6" 온도(C)	550	557	549	543
TC14 가장자리 9" 온도(C)	610	621	621	616
TC15 가장자리 11" 온도(C)	673	691	691	691

<136>

<137>

이들 결과는, A-속도 시험에 비해서 배기물 부피 유동 조건이 더 높고 따라서 접촉 시간이 더 짧은 것을 제외하고는, A-속도 시험과 유사하였다. 500°C 내지 약 700°C 범위의 CSF 출구 배기 가스 온도 및 내부 필터 온도가 달성되었고, 이는 이들 능동적 재생 조건 하에 필터로부터 매연의 적당히 빠른 연소를 제공할 것이다.

<138>

C-속도 시험에 대한 결과를 하기 표 III에 나타내었다.

표 III

연료 연소개시에 대한 C-속도 테이터							
C-속도= 2680 rpm							
연료 주입 속도= 1.80g/초							
시험 시점	1	2	3	4	5	6	7
배기물 유동(std. m3/시간)	969	917	874	830	770	723	713
대역화된 CSF에 들어가는 기체 온도(C)	351	330	317	301	281	262	251
대역화된 CSF에서 나오는 기체 온도(C)	645	650	651	651	659	668	678
필터 내부 온도:							
TC1 중심선 1" 온도(C)	515	503	499	492	479	460	448
TC2 중심선 3" 온도(C)	546	535	531	527	524	505	511
TC3 중심선 6" 온도(C)	590	584	582	581	585	586	587
TC4 중심선 9" 온도(C)	649	650	651	653	665	670	685
TC5 중심선 11" 온도(C)	679	685	686	689	702	712	730
TC11 가장자리 1" 온도(C)	513	503	498	491	478	457	446
TC12 가장자리 3" 온도(C)	540	532	527	525	519	504	503
TC13 가장자리 6" 온도(C)	587	582	579	578	584	586	587
TC14 가장자리 9" 온도(C)	634	633	633	634	648	653	665
TC15 가장자리 11" 온도(C)	673	678	682	682	697	712	730

<139>

<140>

이들 시험의 결과도 유사하였고, 이는 주입 연료의 양호한 연소개시를 나타내었으며, 이는 능동적 재생 하에서 필터로부터 적당히 빠른 매연 연소를 제공하기 위해 충분히 높은 CSF 출구 기체 온도 및 내부 필터 온도를 제공하였다.

<141>

실시예 4

<142>

하류 SCR에 대하여 대역화된 CSF에서 나오는 NO_2/NO_x 비율에 미치는 디젤 미립자 (매연) 축적의 효과

<143>

NO_x 환원 촉매 기능 (예를 들어, SCR)을 갖는 배기관에서 상류에 설치된 대역화된 촉매화 매연 필터 (CSF)는, NO_x 환원 반응에 대한 SCR 촉매 상의 촉매 부위를 방해하는 효과를 가질 수 있는 매연을 배기관으로부터 제거하

고 탄화수소를 전환시키는 역할을 한다. 추가로, CSF는 엔진에서 나오는 NO를 NO₂로 산화시키는 작용을 할 수 있고, 이것은 상기에서 논의된 이른바 "고속" SCR 반응을 촉진하는 데 있어서 유리할 수 있다. 이 반응은 최선의 결과를 얻기 위하여 1:1의 NO 대 NO₂ 비율 또는 0.50의 총 NO_x에 대한 NO₂의 비율을 필요로 한다. 따라서, 대역화된 CSF의 성능을 그의 출구 NO₂/NO_x 비율에 관하여 평가하는 것이 중요하였다. 또한, CSF에서 생성된 NO₂는 CSF에 있는 매연과 반응할 수 있고, 필터에서 매연의 축적과 함께 CSF에서 나오는 NO₂/NO_x 비율을 결정하는 것이 중요하였다.

<144> 상기 실시예 1 내지 3과 동일한 대역화된 촉매화 매연 필터 (CSF)를 사용하여 이것을 수행하였다. 대역화된 CSF는 상기와 같이 능동적으로 재생되었고, 이어서 공기 중에서 600°C의 노에서 잔류 매연이 없도록 연소시켜 "깨끗한" 필터를 달성하였고, "깨끗한" 필터 자체 중량을 얻었다. "깨끗한" CSF를 6.6 리터의 330 HP 엔진의 배기 스트림에 설치하고 배기 스트림에서 총 NO_x 및 NO₂ 수준을 측정하기 위하여 CSF의 하류의 샘플링 지점에 FTIR을 장착하였다. 약 260°C의 배기 온도에서 CSF와 함께 엔진을 3200 rpm의 속도 및 125 Nm의 토크로 주행시켰으며, 엔진에서 나오는 미립자 배출 수준은 3시간에 걸쳐 대역화된 CSF에서 6.1 g/리터의 미립자 (매연)의 축적을 나타내었다. FTIR에 의해 측정된 CSF에서 나오는 총 NO_x 및 NO₂ 수준은 도 9에 나타낸 바와 같이 시행 시작 ("깨끗한" CSF)부터 시행 종료 (매연 부하 CSF)까지 거의 변화를 나타내지 않았다. 또한, 시행 동안 NO₂/NO_x 비율은 시작시 0.52였고 종료시 0.44였으며, 이것은 하류 "고속" SCR 반응을 위해 바람직한 비율의 범위였고, 이는 필터에서 매연의 축적이 CSF에서 나오는 NO₂/NO_x 비율에 거의 영향을 미치지 않았음을 나타내었다. 이것은 필터 벽에 침착된 대역화된 CSF 및 이에 따라 필터에 축적되는 매연 덩어리의 하류에 촉매 코팅물을 갖는 결과인 것으로 간주된다.

실시예 5

필터 내에 매연 부하를 갖는 대역화된 촉매화 매연 필터의 능동적 재생

<145> 3200 rpm의 속도 및 125 Nm의 토크로 주행하는 6.6 리터의 330 HP 엔진 상에서 실시예 1 내지 4의 시험에서 사용된 동일한 대역화된 촉매화 매연 필터 (CSF)에 매연을 부하하였다. 매연 부하 필터 (2.8 g/리터의 매연)를 실시예 2 내지 3에서 사용된 7.6 리터의 225 HP 엔진의 배기 라인에 놓고, 여기에 능동적 재생을 위해 사용된 동일한 보충 디젤 연료 주입기를 함께 장착하였다. 705 std. m³/시간의 배기물 유동으로 303°C의 CSF 입구 배기 가스 온도를 달성하도록 엔진을 1566 rpm의 속도 및 680 Nm의 토크로 조절하였다. 일단 안정화되면, 이 조건 하에 필터에 걸친 압력 강하 (델타 P)가 8.57 KPa로 측정되었다. 배기관 내로의 보충 디젤 연료 주입 (1.62 g/초)을 확립하여 능동적 재생을 개시하였고, 이를 약 25분 동안 계속하였다. 이러한 능동적 재생의 결과를 도 10에 나타내었다. 보충 연료 주입에 의하여, CSF에서 나오는 배기 가스 온도가 능동적 매연 연소를 위해 적합한 656°C의 수준으로 증가되었음을 알 수 있다. 또한, 배기 온도의 증가와 함께 델타 P의 수준이 증가하였지만, 약 2 분의 시행시간 후에 약 11.5 KPa의 피크에 도달한 후에는 델타 P가 감소하였고 시행 종료시에는 피크 델타 P로부터 2.2 KPa가 감소되어 656°C의 출구 배기 온도에서 약 9.3 KPa이었다. 이어서, 보충 연료 주입을 종결하였고, CSF에서 나오는 배기 가스 온도가 CSF로 들어가는 배기 가스 온도와 동일한 수준 (303°C)으로 되돌아갔다. 이 지점에서 필터에 걸친 델타 P의 수준은 능동적 재생 이전의 수준에 비하여 2.70 KPa 감소된 5.87 KPa로 측정되었다. 능동적 재생 후 필터의 청량에서는 필터에서의 매연 수준에서의 60% 감소가 나타났다. 이것은 최적화된 공정 또는 시험인 것으로 간주되지 않지만, 필터 델타 P 및 매연 부하의 감소에 대하여 대역화된 촉매화 필터 (CSF)에서의 능동적 재생을 명백히 증명하는 것이다.

<146> 상기 내용은 본 발명의 실시양태에 관한 것이지만, 본 발명의 기본 범위로부터 벗어나지 않으면서 본 발명의 기타 및 추가의 실시양태가 고안될 수도 있고, 본 발명의 범위는 하기 청구의 범위에 의해 결정된다.

도면의 간단한 설명

<25> 도 1A는 본 발명의 일 실시양태에 따른 배출 처리 시스템의 개략도이고;

<26> 도 1B는 본 발명의 다른 실시양태에 따른 배출 처리 시스템의 개략도이고;

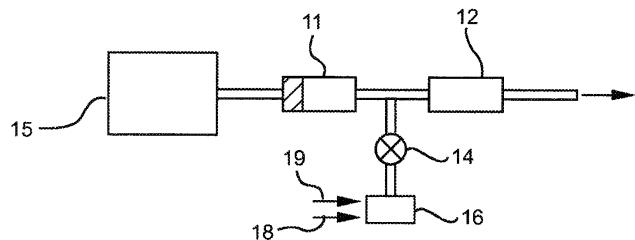
<27> 도 2는 벽 유동 필터 기재의 투시도이고;

<28> 도 3은 벽 유동 필터 기재의 부분도이고;

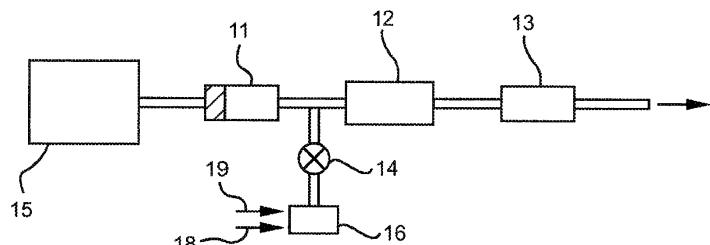
- <29> 도 4는 우레아 저장기 및 주입기를 포함하는 시스템의 일 실시양태를 나타내고;
- <30> 도 5는 미립자 필터의 상류에서 배기관 내에 주입된 보충 디젤 연료를 사용한 시험 시행시간의 함수로서의, 미립자 필터에서 나온 배기 가스 온도를 나타내는 그래프이고;
- <31> 도 6은 미립자 필터의 상류에서 배기관 내에 주입된 보충 디젤 연료의 함수로서의, 미립자 필터에서 나온 배기 가스 온도를 나타내는 그래프이고;
- <32> 도 7은 내부 온도의 측정을 위하여 미립자 필터 기체 내에 설치된 열전쌍의 위치를 나타내는 도면이고;
- <33> 도 8은 연료 연소개시 시험 동안, 입구 및 출구 배기 가스 온도와 함께, 미립자 필터에서의 위치의 함수로서의 내부 미립자 필터 온도를 나타내는 그래프이고;
- <34> 도 9는 "깨끗한" 무 매연(soot free) 상태 및 매연 부하 상태에 대하여 FTIR에 의해 측정된 미립자 필터에서 나온 총 NO_x 및 NO_2 농도를 나타내는 그래프이고;
- <35> 도 10은 미립자 필터에 매연 부하시, 능동적 재생 시험 동안 미립자 필터에 걸친 배기 온도 및 델타 P 를 나타내는 그래프이다.

도면

도면1A



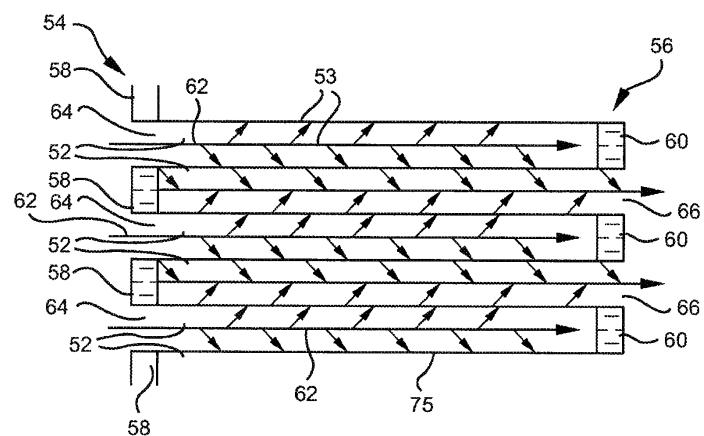
도면1B



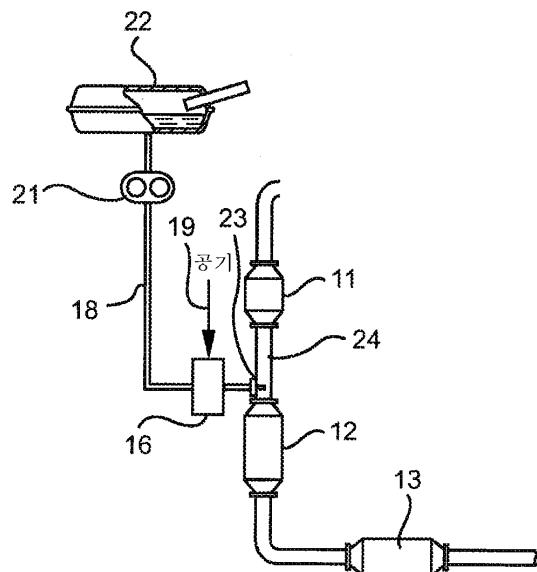
도면2



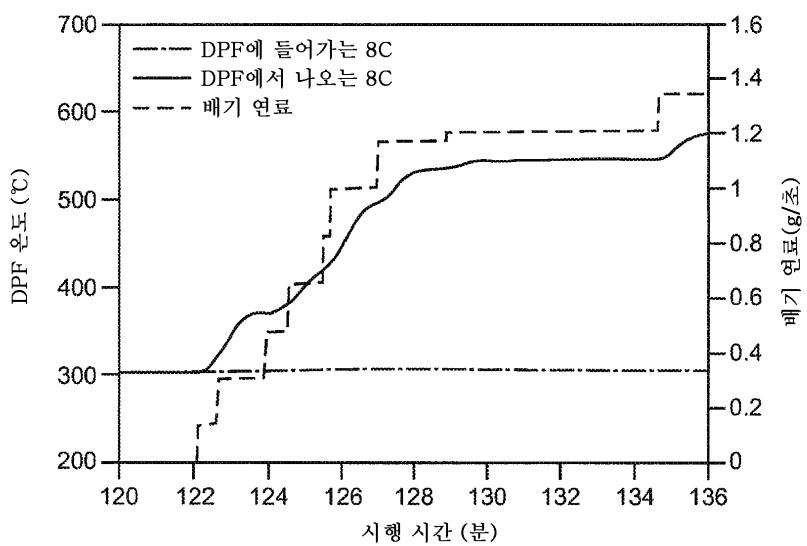
도면3



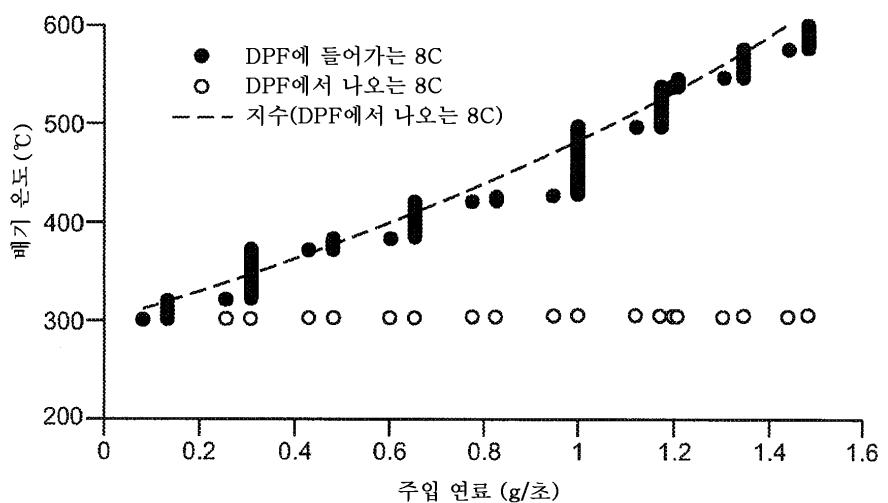
도면4



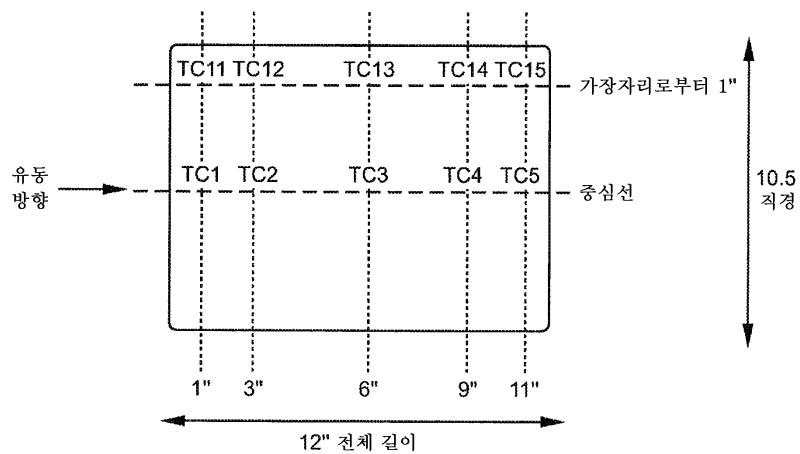
도면5



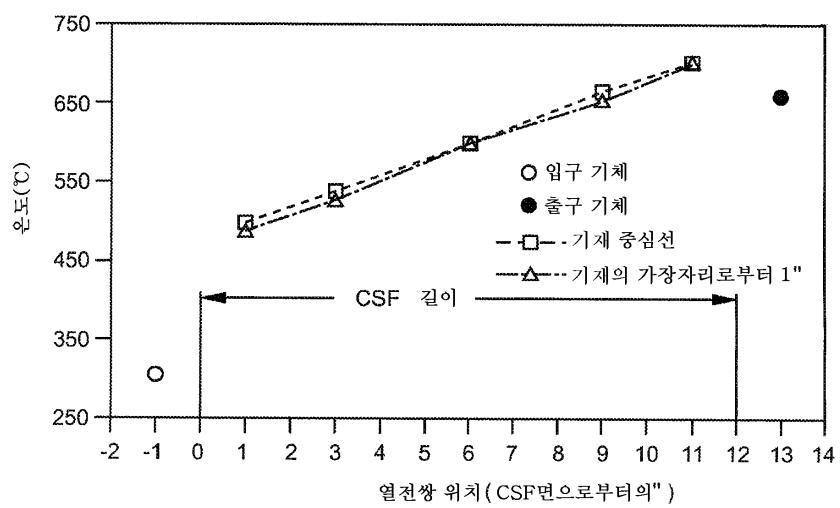
도면6



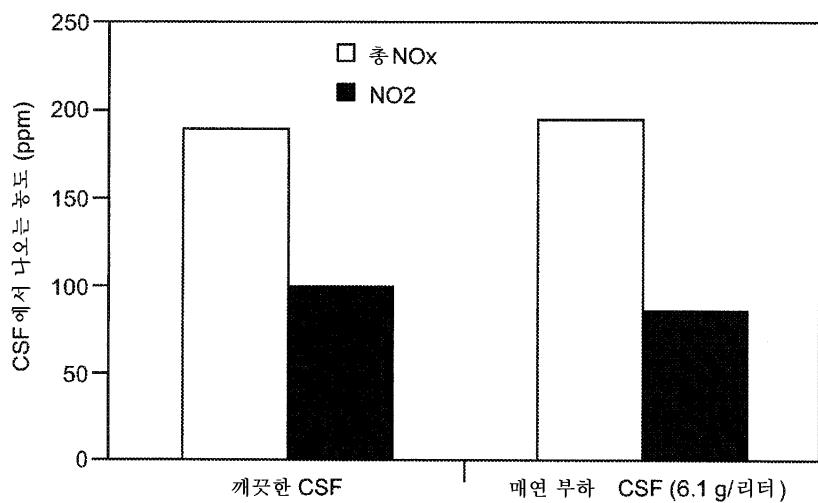
도면7



도면8



도면9



도면10

