



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월30일

(11) 등록번호 10-1992504

(24) 등록일자 2019년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 29/00 (2006.01)
B01J 29/072 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7005088

(22) 출원일자(국제) 2012년07월27일

심사청구일자 2017년06월02일

(85) 번역문제출일자 2014년02월26일

(65) 공개번호 10-2014-0064796

(43) 공개일자 2014년05월28일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2012/051818

(87) 국제공개번호 WO 2013/014467

국제공개일자 2013년01월31일

(30) 우선권주장

13/354,720 2012년01월20일 미국(US)

61/512,688 2011년07월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

W02011064666 A2*

KR1020090027726 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니

영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어

(72) 발명자

첼들러 가이 리차드

영국 캠브리지셔 씨비23 1에이치비 캠브리지 리틀
에버스덴 할튼 로드 48

플래너건 키스 안토니

영국 캠브리지셔 씨비1 8이에프 캠브리지 글렌미
어 클로즈 47

필립스 폴 리차드

영국 허트포드셔 에스지8 5와이알 로이스톤 배싱
본 포춘 웨이 4

(74) 대리인

양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 20 항

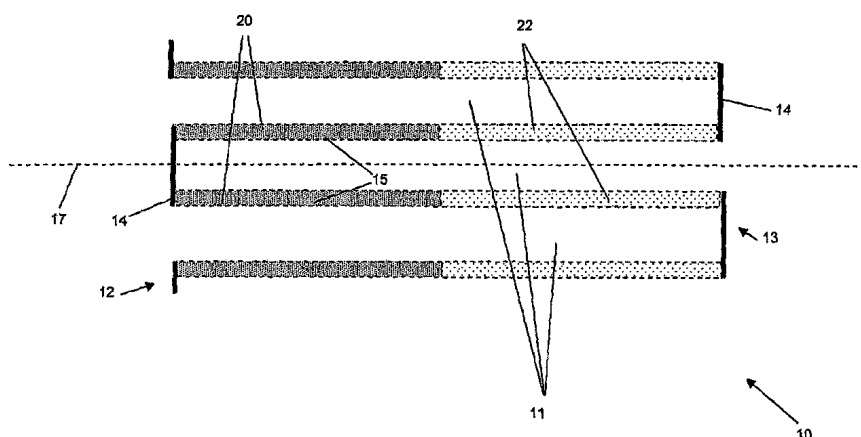
심사관 : 이동재

(54) 발명의 명칭 배기 가스 처리용 구역화된 촉매 필터

(57) 요약

기질의 유입면 및 유출면에 대하여 연속으로 배열된 구역에서 벽 유동형 필터 기질 상에 배치된 다른 SCR 촉매 조성을 갖는 SCR 코팅 필터 물품이 제공된다. 또한 이러한 SCR 코팅 필터 물품의 사용을 수반하는 배압 및 암모니아 슬립을 감소시키는 방법이 제공된다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

- a. 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스,
- b. 제1 분자체 농도의 분자체 재료 및 제1 금속 농도의 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물이며, 이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치되는 제1 SCR 촉매 조성물, 및
- c. 상기 제1 분자체 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의 상기 분자체 재료, 및 상기 제1 금속 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물이며, 이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치되는 제2 SCR 촉매 조성물

을 포함하며, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치되는 촉매 물품.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 분자체는 BEA, MFI, CHA, ERI, 및 LEV로 구성된 그룹으로부터 선택된 프레임워크를 갖는 제올라이트인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 3

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 제1 분자체 농도는 0.5 내지 2.5 g/in³인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 4

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 교환된 금속은 구리 및 철로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 5

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 제1 금속 농도는 10 내지 500 g/ft³인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 6

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 벽 유동형 모노리스는 적어도 10 마이크론의 기공 크기 및 적어도 50%의 기공도를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 7

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 벽 유동형 모노리스는 디젤 엔진 배기 가스의 그을음 입자에 대하여 적어도 70%의 여과 효율을 갖는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 8

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 제1 구역 및 상기 제2 구역은 25% 미만만큼 중첩되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 9

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 제1 구역 및 상기 제2 구역은 인접한 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 10

제9 항에 있어서, 상기 제1 구역은 상기 유입면 및 상기 유출면 사이의 길이의 10 내지 90%를 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 11

제10 항에 있어서, 상기 제1 구역은 상기 유입면 및 상기 유출면 사이의 길이의 40 내지 60%를 가지는 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 12

제1 항 또는 제2 항에 있어서, 상기 제1 및 제2 구역 사이에 및 상기 축을 따라 연속으로 배치된 하나 이상의 중간 구역을 더 포함하며, 상기 하나 이상의 중간 구역은 각각 다른 농도의 상기 분자체 및 상기 제1 금속 농도의 상기 교환된 금속을 갖는 SCR 촉매 조성물을 포함하고, 상기 하나 이상의 중간 구역은 고농도 단부 및 저농도 단부를 갖는 분자체 농도 구배를 형성하기 위해 배열되며 고농도 단부가 저농도 단부에 비해 유입면에 더 가까운 것을 특징으로 하는 촉매 물질.

청구항 13

- a. 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스,
- b. 제1 분자체 농도의 분자체 재료 및 제1 금속 농도의 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물이며, 이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치되는 제1 SCR 촉매 조성물, 및
- c. 상기 제1 분자체 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의 상기 분자체 재료, 및 상기 제1 금속 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물이며, 이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치되는 제2 SCR 촉매 조성물

을 포함하며, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치되는 촉매 물질.

청구항 14

- a. 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스,
- b. 제1 분자체 농도의 분자체 재료 및 제1 금속 농도의 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물이며, 이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치되는 제1 SCR 촉매 조성물, 및
- c. 상기 제1 분자체 농도의 상기 분자체 재료, 및 상기 제1 금속 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물이며, 이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치되는 제2 SCR 촉매 조성물

을 포함하며, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치되는 촉매 물질.

청구항 15

- a. 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스,
- b. 제1 분자체 재료 및 제1 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물이며, 이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치되는 제1 SCR 촉매 조성물, 및
- c. 제2 분자체 재료 및 제2 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물이며, 이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치되고, 여기에서 제1 분자체는 상기 제2 분자체에 비해 더 열 안정한 것인 제2 SCR 촉매 조성물

을 포함하며, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치되는 촉매 물질.

청구항 16

제15 항에 있어서, 상기 제1 분자체는 SSZ-13이고, 상기 제1 교환된 금속은 구리이고, 상기 제2 분자체는 SAPO-

34이고, 상기 제2 교환된 금속은 구리인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 17

암모니아 슬립을 감소시키는 방법으로서,

- NO_x 및 그을음을 포함하고 온도가 250 내지 550℃이고 공간 속도가 20,000 내지 120,000/시간인, 배기 가스의 공급 스트림을 발생시키는 조건 하에 디젤 엔진을 작동시키는 단계,
- 상기 공급 스트림에 환원제를 주입하여 중간 스트림을 만드는 단계, 및
- 상기 중간 스트림을 제1 항 또는 제2 항의 촉매 물품을 통해 통과시켜 상기 공급 스트림에 비해 감소된 그을음 및 NO_x 농도를 갖는 정제된 배기 가스 스트림을 만드는 단계

를 포함하며, 상기 정제된 배기 가스 스트림은 암모니아가 없거나, 중간 스트림이, SCR 촉매가 전체 가스 흐름의 방향에 대하여 균일하게 분포되는 점을 제외하면 제1 항 또는 제2 항과 동일한 촉매 물품을 통과하는 경우 존재하는 암모니아의 양보다 더 적은 암모니아의 농도를 갖는 방법.

청구항 18

배기 처리 시스템에서 배압을 감소시키는 방법으로서,

- NO_x 및 그을음을 포함하고 온도가 250 내지 550℃이고 공간 속도가 20,000 내지 120,000/시간인, 배기 가스의 공급 스트림을 발생시키는 조건 하에 디젤 엔진을 작동하는 단계,
- 상기 공급 스트림으로 환원제를 주입하여 중간 스트림을 만드는 단계, 및
- 상기 중간 스트림을 제1 항 또는 제2 항에 따른 촉매 물품을 통해 통과시켜 상기 공급 스트림에 비해 감소된 그을음 및 NO_x 농도를 갖는 정제된 배기 가스 스트림을 만드는 단계

를 포함하며, 상기 통과 단계는 중간 스트림이, SCR 촉매가 전체 가스 흐름의 방향에 대하여 균일하게 분포되는 점을 제외하면 제1 항 또는 제2 항과 동일한 촉매 물품을 통과하는 경우에 생성되는 가스 흐름 저항성의 양보다 더 적은 가스 흐름에 대한 저항성을 생성하는 방법.

청구항 19

배기 가스에서 NO_x를 감소시키는 방법으로서, 가스에서 NO_x 화합물의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 및 온도로 제1 항 또는 제2 항에 따른 촉매 물품과 가스를 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 20

- 제1 항 또는 제2 항에 따른 촉매 물품, 및
- 상기 촉매 물품의 상류에 암모니아 또는 요소 공급원을 포함하는, 엔진 배기 가스 처리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 연소 중에 발생한 배기 가스를 처리하는데 유용한 물품 및 방법에 관한 것이다. 더 특별하게는, 본 발명은 디젤 엔진에 의해 발생한 것들과 같은, 배기 가스 스트림의 NO_x 및 그을음을 감소시키는 촉매 필터에 관한 것이다.

배경 기술

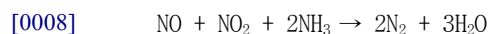
[0002] 현재 미국에서 온-로드(on-road) 차량에 의해 생성된 배기 가스는 국가의 스모그를 생성하는 공기 오염 중 약 3분의 1에 기여한다. 스모그를 감소시키기 위한 노력은 가솔린 엔진에 비교하여 디젤 엔진과 같은, 더 연료 효율적인 엔진, 및 개선된 배기 가스 처리 시스템의 사용을 포함한다.

[0003] 대부분의 연소 배기 가스의 가장 큰 부분은 비교적 유익한 질소(N₂), 수증기(H₂O), 및 이산화탄소(CO₂)를 함유하

지만, 배기 가스는 또한 불완전 연소에서 일산화탄소(CO), 불연 연료에서 탄화수소(HC), 과도한 연소 온도에서 질소 산화물(NOx), 및 미립자 물질(대부분 그을음)과 같은, 비교적 작은 부분의 유해물질 및/또는 독성물질을 함유한다. 차량 배기 가스의 가장 부담이 되는 성분 중 하나는 NOx이며, 이것은 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂), 및 아산화질소(N₂O)를 포함한다. NOx의 생성은 특히 디젤 엔진과 같은 린번 엔진에 대해서 문제이다. 배기 가스에서 NOx의 환경적인 영향을 완화하기 위해, 바람직하게 다른 유해물질 또는 독성물질을 발생시키지 않는 공정에 의해 이들 원하지 않는 성분을 제거하는 것이 바람직하다.

[0004] 디젤 엔진의 배기 가스는 가솔린 엔진에 비해 더 많은 그을음을 갖는 경향이 있다. 그을음 배출은 미립자 필터를 통해 그을음-함유 배기 가스를 통과시킴으로써 해결될 수 있다. 하지만, 필터에 그을음 미립자의 누적은 작동 중에 배기 시스템의 배압의 원하지 않는 증가를 유발하며, 이로 인해 효율을 감소시킬 수 있다. 필터를 재생시키기 위해, 누적된 탄소-기반 그을음은, 예를 들어 수동적 또는 능동적 산화에 의해 그을음을 주기적으로 연소시킴으로써 필터에서 제거되어야 한다. 이러한 한 기술은 저온에서 그을음의 촉매 산화를 수반한다. 예를 들어, 미국 특허 번호 4,902,487은 저온에서 수거된 그을음을 효과적으로 연소시키기 위해 제공되는 산화제로서 NO₂의 사용을 교시한다. 또한 촉매 그을음 필터의 성능은 벽 유동형(wall-flow) 그을음 필터 상에 다른 산화 촉매를 중첩함으로써(미국 특허 공개 번호 2009/0137386) 또는 다른 촉매 농도를 사용하여 산화 촉매를 구역화함으로써(유럽 특허 번호 1 859 864) 개선될 수 있다는 것이 제안되었다.

[0005] 디젤 배기 가스와 같은 린번 배기 가스에 대하여, 환원 반응은 일반적으로 달성하기 어렵다. 하지만, 디젤 배기 가스의 NOx를 더 많은 유익한 물질로 전환하는 한 방법은 보통 선택적 촉매 환원(Selective Catalyst Reduction; SCR)으로 불린다. SCR 공정은, 촉매의 존재하에 환원제의 지원으로, 원소 질소(N₂) 및 물로의 NOx의 전환을 수반한다. SCR 공정에서, 기체 환원제, 전형적으로 무수 암모니아, 수성 암모니아, 또는 요소는 촉매와 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 추가된다. 환원제는 촉매로 흡수되고 NOx 환원 반응은 가스가 촉매화 된 기질을 통과할 때 일어난다. SCR 공정을 위해 무수 또는 수성 암모니아를 사용하는 화학양론적 반응에 대한 화학식은 다음과 같다:



[0009] 알려진 SCR 촉매는 제올라이트(zeolite) 또는 모노리스 기질 상에 또는 내에 배치된 다른 분자체를 포함한다. 이러한 분자체의 예는 카바자이트(chabazite) 프레임워크(예를 들어, SSZ-13 및 SAPO-34), 베타 프레임워크, 모데나이트(mordenite) 프레임워크(예를 들어, ZSM-5), 등을 갖는 재료를 포함한다. 재료의 촉매 성능 및 열수(hydrothermal) 안정성을 개선하기 위해, SCR 적용을 위한 분자체는 종종 분자체의 프레임워크에 느슨하게 결합되는 교환된 금속 이온을 포함한다.

[0010] SCR 촉매는 일반적으로 불균일 촉매(즉, 기체 및/또는 액체 반응물과 접촉된 고체 촉매)의 역할을 하기 때문에, 촉매는 보통 기질에 의해 지지된다. 이동식 적용에 사용되는 바람직한 기질은 양쪽 단부가 개방되어 있고 일반적으로 기질의 유입면에서 유출면으로 연장되는, 다수의 인접하고, 평행한 채널을 포함하는 소위 허니컴(honeycomb) 기하학적 구조를 갖는 관통형(flow-through) 모노리스(monolith)를 포함한다. 각 채널은 전형적으로 사각형, 원형, 육각형, 또는 삼각형 단면을 갖는다. 촉매 재료는 전형적으로 워시코트(washcoat) 또는 기질의 벽 위에 및/또는 내에 구현될 수 있는 다른 슬러리(slurry)로서 기질에 적용된다.

[0011] 다수의 구성 요소, 심지어 다수의 SCR 촉매를 함유하는 배기 시스템이 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 번호 7,767,176은 연속으로 배열된 두 개의 기질, 바람직하게는 비-여과 관통형 허니컴을 구비한 배기 시스템을 설명하며, 각 기질은 SCR 촉매를 함유한다. SCR 촉매에 이어서 산화 촉매를 갖는 비-여과 관통형 기질을 구역화하는 것도 알려져 있다(예를 들어, US 5,516,497).

[0012] 배기 시스템에 필요한 공간의 양을 감소시키기 위해, 하나 이상의 기능을 수행하도록 개개의 배기 구성 요소를 설계하는 것이 바람직하다. 예를 들어, SCR 촉매를 관통형 기질 대신에 벽 유동형 필터 기질에 적용하는 것은 하나의 기질에 두 가지 기능, 즉 SCR 촉매에 의한 NOx의 촉매 전환 및 필터에 의한 그을음의 제거를 허용함으로써 배기 처리 시스템의 전체 크기를 감소시키는 역할을 한다. 미국 특허 공개 2010/0180580은 SCR 촉매가 벽 유동형 필터의 형태로 허니컴 기질에 적용될 수도 있다는 것을 개시한다. 벽 유동형 필터는 관통형 허니컴 기질과

그것들이 복수의 인접하고, 평행한 채널을 함유한다는 점에서 유사하다. 하지만, 관통형 허니컴 기질의 채널은 양쪽 단부가 개방되어 있는 반면에, 벽 유동형 기질의 채널은 한쪽 단부가 캡핑되어 있으며(capped), 캡핑은 인접한 채널의 양 단부에서 교대의 패턴으로 발생한다. 채널의 단부를 교대로 캡핑하는 것은 기질의 유입면으로 들어오는 가스가 채널을 통해 바로 흐르는 것 및 남아있는 것을 방지한다. 대신에, 배기 가스는 기질의 정면으로 들어오고 채널의 절반 정도로 이동하고 여기에서 채널 벽을 통해 강제되어 채널의 두 번째 절반에 들어가고 기질의 배면으로 나온다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] SCR(SCR 코팅 필터) 및 산화 촉매를 갖는 벽 유동형 필터로서, SCR 촉매는 산화 촉매의 상류에 배치되며, 영국 특허 출원 1003784.4에 설명되고, 이것은 전문이 본원에 참고로 포함된다. 하지만, 양호한 촉매 성능을 갖는 한편, 최소한의 배압을 갖는 개선된 SCR 코팅 필터 시스템에 대한 필요가 남아있다.

과제의 해결 수단

[0014] 출원인은 놀랍게도 배기 시스템에서 SCR 코팅 필터 구성 요소의 기능성이 기질을 통한 가스의 전체 흐름의 방향에 대하여 필터 기질에서 순차적으로 배열되는 둘 이상의 촉매 구역을 제공함으로써 개선될 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들어, SCR 촉매가 축 방향으로 균일하게 로딩된 필터 기질과 비교하여, 여기에 설명된 구역화된 필터는 기질을 통해 흐르는 배기 가스에 의해 생성된 배압의 감소로 이어진다. 이러한 구역은 고온에서 열 안정한 제1 SCR 촉매를 갖는 필터 기질의 전방부(가스 흐름의 전체 방향에 대하여) 및 다른 성능을 가진 SCR 촉매를 갖는 후방부를 로딩함으로써, 또는 같은 촉매 성분을 갖는 SCR 촉매 조성물을 갖는 필터의 전방부 및 후방부를 로딩하지만, 전방부에서 비교적 더 높은 농도의 성분 중 하나 이상을 로딩함으로써 만들어질 수 있다. 이 배압의 감소는 놀라운 일인데, 그것이 촉매의 농도 또는 타입이 가스가 필터 촉매(들)에 접촉하는 방향(즉, 필터 벽을 통한 침투의 방향) 대신에 필터의 축 방향을 따라 달라질 때 발생하기 때문이다. 즉, 벽 유동형 필터에서, 가스는 필터 유입면을 통해 기질로 흘러들어오고 필터 유출면을 통해 기질에서 흘러나가며, 따라서 기질의 장축에 평행한 가스 흐름의 전체 방향을 만든다. 하지만, 가스는 그것이 기질의 축에 직각인 방향에 있는 필터 벽을 통과하기 때문에 촉매 성분에 접촉한다. 이러한 축 방향으로 촉매 농도를 변화시키는 것은 축을 따라 균일하게 분포하는 촉매 농도와 비교하여 배압을 감소시킨다는 것이 발견되었다.

[0015] 따라서, 본 발명의 한 양태는 (a) 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 가진 벽 유동형 모노리스, (b) 제1 체 농도의 분자체 재료 및 제1 금속 농도의 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물(이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치됨), 및 (c) 상기 제1 체 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의 상기 분자체 재료, 및 상기 제1 금속 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물(이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치됨)을 포함하는 촉매 물품을 제공하며, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (a) 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스, (b) 제1 체 농도의 분자체 재료 및 제1 금속 농도의 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물(이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치됨), 및 (c) 상기 제1 체 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의 상기 분자체 재료, 및 상기 제1 금속 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물(이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치됨)을 포함하는 촉매 물품이 제공되며, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치된다.

[0017] 본 발명의 또 다른 양태에서, (a) 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스; (b) 제1 체 농도의 분자체 재료 및 제1 금속 농도의 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물(이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치됨), 및 (c) 상기 제1 체 농도의 상기 분자체 재료, 및 상기 제1 금속 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물(이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치됨)을 포함하는 촉매 물품이 제공되며; 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치된다.

- [0018] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (a) 유입면 단부 및 유출면 및 상기 유입면에서 상기 유출면으로의 가스 흐름의 축을 갖는 벽 유동형 모노리스; (b) 분자체 재료 및 교환된 금속을 포함하는 제1 SCR 촉매 조성물(이 제1 SCR 촉매는 제1 구역에 배치됨), 및 (c) 제2 분자체 재료 및 제2 교환된 금속을 포함하는 제2 SCR 촉매 조성물(이 제2 SCR 촉매는 제2 구역에 배치됨)을 포함하는 촉매 물품이 제공되며, 상기 제1 분자체는 상기 제2 분자체에 비해 더 열 안정하고, 상기 제1 구역 및 제2 구역은 상기 벽 유동형 모노리스의 일부 내에 및 상기 축을 따라 연속으로 배열되고, 상기 제1 구역은 상기 유입면에 가까이 배치되고, 상기 제2 구역은 상기 유출면에 가까이 배치된다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (a) NO_x 및 그을음을 포함하고 온도는 약 250 내지 550℃이고 공간 속도는 약 20,000 내지 약 120,000/시간인 배기 가스의 공급 스트림(feed stream)을 발생시키는 조건 하에 디젤 엔진을 작동시키는 단계, (b) 상기 공급 스트림에 환원제를 주입하여 중간 스트림을 만드는 단계, 및 (c) 상기 중간 스트림을 SCR 코팅 필터에 따른 촉매 물품을 통해 통과시켜 상기 공급 스트림에 비해 그을음 및 NO_x 농도가 감소된 정제된 배기 가스 스트림을 만드는 단계를 포함하는, 암모니아 슬립(slip)을 감소시키는 방법이 제공되며, 상기 정제된 배기 가스 스트림은 암모니아가 없거나, 중간 스트림이, SCR 촉매가 전체 가스 흐름의 방향에 대하여 균일하게 분포된다는 것을 제외하면 여기에 설명된 것과 같은 SCR 코팅 필터를 통해 통과되는 경우 존재하는 암모니아의 양보다 적은 암모니아의 농도를 갖는다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (a) NO_x 및 그을음을 포함하고 온도가 약 250 내지 550℃이고 공간 속도가 약 20,000 내지 약 120,000/시간인 배기 가스의 스트림을 발생시키는 조건 하에 디젤 엔진을 작동시키는 단계, (b) 상기 스트림에 환원제를 주입하여 중간 스트림을 만드는 단계, 및 (c) 상기 중간 스트림을 여기에 설명된 SCR 코팅 필터에 따른 촉매 물품을 통해 통과시켜 상기 공급 스트림에 비해 그을음 및 NO_x 농도가 감소된 정제된 배기 가스 스트림을 만드는 단계를 포함하는, 배기 처리 시스템에서 배압을 감소시키는 방법이 제공되며, 상기 통과 단계는 중간 스트림이, SCR 촉매가 전체 가스 흐름의 방향에 대하여 균일하게 분포되는 것을 제외하면 여기에 설명된 SCR 코팅 필터와 유사한 촉매 물품을 통과한 경우 생성되는 가스 흐름 저항성의 양보다 적은 가스 흐름에 대한 저항성을 생성한다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 배기 가스에서 NO_x를 환원시키는 방법으로서, 가스에서 NO_x 화합물의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 및 온도에 대하여 가스를 여기에 설명된 바와 같은 SCR 코팅 필터에 따른 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법이 제공된다.
- [0022] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, (a) 여기에 설명된 SCR 코팅 필터에 따른 촉매 물품; 및 (b) 상기 촉매 물품의 상류에 암모니아 또는 요소의 공급원을 포함하는, 엔진 배기 가스 처리 시스템이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1a 및 1b는 종래의 벽 유동형 필터 기질의 일부의 도면을 나타낸다.
- 도 2a 및 2b는 본 발명의 구체예에 따르는 구역화된 촉매를 갖는 벽 유동형 필터 유닛의 일부의 단면도를 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 한 구체예에 따르는 구역화된 촉매를 갖는 벽 유동형 필터 유닛의 일부의 단면도를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 또 다른 구체예에 따르는 구역화된 촉매를 갖는 벽 유동형 필터 유닛의 일부의 단면도를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 한 구체예에 따르는 구역화된 촉매를 갖는 벽 유동형 필터 유닛 및 벽 유동형 필터 상에 균일하게 분포된 촉매에 대한 배압 데이터를 비교하는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 한 구체예에 따르는 구역화된 촉매를 갖는 벽 유동형 필터 유닛 및 벽 유동형 필터 상에 균일하게 분포된 촉매에 대한 누적 NO_x 질량 데이터를 비교하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명은 린번 엔진(예를 들어, 디젤 엔진)의 배기 가스 스트림과 같은 배기 가스 스트림으로부터 NO_x 및 미립자를 효과적으로 및 경제적으로 제거하는 촉매 여과 장치를 제공한다. 바람직한 구체예에서, 복수의 촉매 구역을 갖는 벽 유동형 필터 기질이 제공된다. 구역은 기질 벽의 별도의 부분들에서 다른 SCR 촉매 및/또는 다른 농도의 같은 SCR 촉매 성분을 구현함으로써 만들어진다. 바람직하게는, 구역은 필터 기질을 통한 배기 가스 흐름

의 전체 방향에 대하여 연속으로 배열된다.

[0025] 도 1a 및 1b를 보면, 차량 배기 시스템에 사용되는 종래의 벽 유동형 필터 기질(10)의 일부의 도면이 나타나있다. 벽 유동형 기질은 서로 거의 평행하고 기질을 통한 가스 흐름의 축(17)(즉, 배기 가스가 들어오고 정제된 가스가 나가는 방향)을 따라 기질의 유입면(12)에서 기질의 유출면(13)으로 연장되는 다수의 채널(11)을 갖는다. 디젤 엔진에 대한 종래의 벽 유동형 필터 기질은 전형적으로 400-800개의 채널을 함유하지만, 편의상 몇 개의 채널만을 이들 도면에 나타낸다. 채널은 다공성 벽(15)에 의해 한정되고 각 채널은 기질의 유입면 또는 유출면에 캡(14)을 갖는다. 다공성 벽은 또한 벽을 통한 가스 흐름의 방향에 관하여, 상류 측면(18) 및 하류 측면(19)에 의해 한정된다. 이들과 같은 차량 배기 시스템에 사용되는 벽 유동형 필터 기질은 다양한 공급원에서 상업적으로 이용 가능하다.

[0026] 도 2a 및 2b는 본 발명의 한 구체예에 따른 촉매 물품의 일부의 단면도를 나타낸다. 여기에서, 촉매 물품은 벽 유동형 필터 기질(10), 유입면(12)에 가까운 기질 벽(15)의 일부에서 구현되는 제1 SCR 촉매 구역(20), 및 유출면(13)에 가까운 기질 벽(15)의 또 다른 일부에서 구현된 제2 SCR 촉매 구역(22)을 포함한다. 따라서, 제1 구역 및 제2 구역은 벽을 통한 가스 흐름의 방향(즉, 벽의 상류 측면에서 하류 측면으로)에 대하여 반드시 연속으로 배열되어야 하는 것은 아니다. 대신에, 제1 구역 및 제2 구역은 축(17)과 평행한 화살표(28)로 나타낸 바와 같이 기질을 통한 예측된 배기 가스 흐름의 전체 방향에 대하여 연속으로 배열된다.

[0027] 촉매 필터(26)에 의해 처리되지 않은 배기 가스는 그것이 기질 벽(15)의 상류 측면(18)에 접촉하는 경우 기질 채널로 흘러들어간다. 엔진의 작동 중에, 차압이 기질의 유입면 및 유출면 사이에 존재하며(유출면보다 유입면에서 더 높은 압력), 따라서 차압은 기질 벽(15)의 상류 측면(18) 및 하류 측면(19) 사이에도 존재한다. 벽의 가스 투과 가능한 성질에 따라, 이 차압은 유입면으로 개방된 채널로 흐르는 배기 가스(26)가 다공성 벽(15)의 상류 측면(18)에서 상부 벽의 하류 측면(19), 및 이후 기질의 유출면으로 개방된 인접한 채널로 통과한다. 배기 가스는 축(17)과 직각인 방향, 즉, 기질(10)을 통한 가스 흐름(28)의 전체 방향으로 벽을 통과한다.

[0028] 기질 벽은 그것을 가스 투과 가능하게 하는 기공도 및 기공 크기를 갖지만, 가스가 벽을 통과하기 때문에 그을음과 같은 가스의 미립자 물질의 대부분을 가둔다. 바람직한 벽 유동형 기질은 고효율 필터이다. 본 발명과 함께 사용되는 벽 유동형 필터는 바람직하게 적어도 70%, 적어도 약 75%, 적어도 약 80%, 또는 적어도 약 90%의 효율을 갖는다. 특정 구체예에서, 효율은 약 75 내지 약 99%, 약 75 내지 약 90%, 약 80 내지 약 90%, 또는 약 85 내지 약 95%일 것이다. 여기에서, 효율은 그을음 및 다른 유사한 크기의 미립자 및 종래의 디젤 배기 가스에서 전형적으로 발견되는 미립자 농도에 비례한다. 예를 들어, 디젤 배기의 미립자는 0.05 미크론 내지 2.5 미크론의 크기의 범위에 있을 수 있다. 따라서, 효율은 이 범위 또는 0.1 내지 0.25 미크론, 0.25 내지 1.25 미크론, 또는 1.25 내지 2.5 미크론과 같은 하위 범위를 기반으로 할 수 있다.

[0029] 배기 시스템의 정상 작동 중에, 그을음 및 다른 미립자는 벽의 상류 측면 상에 누적되며, 배압의 증가로 이어진다. 배압의 증가를 완화하기 위해, 필터 기질은 산화 촉매의 사용을 포함하는 알려진 기술에 의해 누적된 그을음의 연소를 포함하는 능동적 또는 수동적 기술에 의해 연속적으로 또는 주기적으로 재생된다.

[0030] 다공성 기질 벽을 통과하는 배기 가스는 또한 벽에서 구현된 SCR 촉매에 접촉하고, 따라서 배기 가스의 NO_x 성분의 대부분을 제거한다. 예상 외로 본 발명의 벽 유동형 필터 기질 상에서 SCR 촉매의 구역화는 필터 벽을 통해 더 균일하게 배치되는 같은 양의 유사한 SCR 촉매와 비교하여, 같거나 더 나은 촉매 성능, 특히 NO_x 환원 성능과 함께 개선된 배압 성능을 제공한다는 것이 발견되었다. 이 구역화된 필터의 개선된 성능은 또한 촉매 성능이 필터를 통한 가스 흐름의 방향(즉, 본 발명의 촉매 조성물과 접촉된 가스 흐름의 방향)에 의존적이지 않지만, 대신에 기질을 통한 배기 가스의 전체 흐름에 의존적이기 때문에 놀라운 일이다.

[0031] 본 발명의 구역화된 SCR 코팅 필터 물품은 또한 균일하게 로딩된 SCR 코팅 필터 물품과 비교하여 개선된 암모니아 저장 성능을 제공한다. 더 특별하게는, 하기 더 상세한 설명에 설명된 바와 같이 본 발명의 특정 구체예에 따른 SCR 촉매의 구역화(예를 들어, 유출면에 가까운 구역에 비해 유입면에 가까운 구역에서 분자체 농도의 증가)는 엔진 작동 중에 신속하게 가열될 가능성이 큰 필터 기질의 섹션에서 증가된 암모니아 저장 수용력을 제공하는 한편, 특히 SCR 코팅 필터는 높은 온도 및 높은 공간 속도를 갖는 배기 가스를 처리할 때, 또한 암모니아 슬립의 가능성을 감소시키는 필터 기질의 유출면 근처에서 감소된 암모니아 저장 수용력을 제공한다.

[0032] 본 발명과 함께 사용되는 바람직한 SCR 촉매는 하나 이상의 전이 금속을 함유하는 하나 이상의 분자체를 포함한다. 본 발명에 사용에 적합한 분자체의 타입은 특별히 제한되지 않는다. 하지만, 바람직한 분자체는 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)에 의해 정의된 바와 같이, BEA, MFI(예를 들어, ZSM-5), 또

는 CHA, ERI, 및 LEV와 같은 소기공 분자체로부터 선택된 프레임워크 타입을 갖는다. 특정 바람직한 구체예에서, 분자체는 8개의 4면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소기공 프레임워크 타입을 갖는다. 특히 바람직한 소기공 프레임워크 타입은 CHA, ERI 및 LEV, 가장 바람직하게 CHA를 포함한다. 분자체의 프레임워크 타입 코드(Framework Type Code)가 CHA인 경우, CHA의 이소타입 프레임워크 구조는, 예를 들어, SAPO-34, SSZ-62, 및 SSZ-13으로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다. ERI 프레임워크 타입을 갖는 분자체는, 예를 들어, 에리온이트(erionite), ZSM-34 또는 린데 타입(Linde Type) T일 수 있다. LEV 프레임워크 타입 코드 이소타입 프레임워크 구조 또는 타입 재료는, 예를 들어, 레비니트(levynite), Nu-3, LZ-132 또는 ZK-20일 수 있다.

[0033] 특정 바람직한 구체예에서, 분자체는 알루미늄노규산염 또는 실리코-알루미늄노-인산염이다. 바람직한 알루미늄노규산염 분자체는 약 10보다 큰, 더 바람직하게 약 15 내지 약 250, 더 바람직하게 약 20 내지 약 50의 실리카 대 알루미늄의 몰 비를 갖는다. 분자체의 실리카 대 알루미늄 비율은 종래의 분석법에 의해 결정될 수도 있다. 이 비율은 분자체 결정의 원자 프레임워크의 실리카 대 알루미늄 비율을, 최대한 가깝게, 나타내는 것을 의미하고 바람직하게는 바인더(binder) 또는 채널 내 양이온 또는 다른 형태의 알루미늄을 제외한다. 분자체가 바인더 재료와 결합된 후 이의 실리카 대 알루미늄 비율을 직접적으로 측정하는 것은 매우 어려울 수도 있다고 생각될 것이다. 따라서, 실리카 대 알루미늄 비율은 다른 촉매 성분과 이 분자체의 조합 전에 측정된 바와 같이, 모체 분자체, 즉, 촉매를 제조하기 사용된 분자체의 실리카 대 알루미늄에 관하여 상기 표현되었다.

[0034] 바람직하게는, 촉매 조성물은 재료의 촉매 성능 및/또는 열 안정성을 개선하기 위해 분자체 및 적어도 하나의 여분 프레임워크 금속을 포함한다. 여기에 사용된 바와 같이, "여분-프레임워크 금속"은 분자체 내에 및/또는 분자체 표면의 적어도 일부에 있는 것이고, 알루미늄을 포함하지 않으며, 분자체의 프레임워크를 구성하는 원자를 포함하지 않는다. 여분-프레임워크 금속은 이온 교환, 함침(impregnation), 동형 치환(isomorphous substitution), 등과 같은, 어떤 알려진 기술을 통해서도 분자체에 추가될 수 있다. 여분-프레임워크 금속은 금속-교환된 분자체를 형성하기 위해 촉매 산업에서 사용되는 인정된 촉매 활성 금속 중 어느 하나일 수도 있다. 한 구체예에서, 적어도 하나의 여분-프레임워크 금속은 촉매의 성능을 증가시키기 위해 분자체와 함께 사용된다. 바람직한 여분-프레임워크 금속은 구리, 니켈, 아연, 철, 주석, 텅스텐, 세륨, 몰리브덴, 코발트, 비스무트, 티타늄, 지르코늄, 안티몬, 망간, 크롬, 바나듐, 니오븀, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 금, 은, 인듐, 백금, 이리듐, 레늄, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된다. 더 바람직한 여분-프레임워크 금속은 크롬, 세륨, 망간, 철, 코발트, 니켈, 및 구리, 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 것들을 포함한다. 바람직하게는, 여분-프레임워크 금속 중 적어도 하나는 구리이다. 다른 바람직한 여분-프레임워크 금속은, 특히 구리와 조합된, 철 및 세륨을 포함한다. 알루미늄노규산염이 CHA 프레임워크를 갖는 구체예에서, 바람직한 여분-프레임워크 금속은 구리이다.

[0035] 한 예에서, 금속-교환된 분자체는 촉매 활성 금속의 가용성 전구체를 함유하는 용액과 분자체를 혼합함으로써 생성된다. 용액의 pH는 분자체 구조상에 또는 내에 촉매 활성 양이온의 침전을 유발하도록 조정될 수도 있다. 예를 들어, 바람직한 구체예에서, 카바자이트를 이온 교환에 의해 분자체로의 촉매 활성 구리 양이온의 통합을 허용하기에 충분한 시간 동안 질산 구리를 함유하는 용액에 담가둔다. 교환되지 않은 구리 이온은 침전된다. 적용에 따라, 교환되지 않은 이온의 일부는 자유 구리로서 분자체 재료에 남을 수 있다. 금속-치환된 분자체는 세척되고, 건조되고 하소될 수도 있다. 철 또는 구리가 금속 양이온으로 사용될 때, 중량으로 촉매 재료의 금속의 함량은 바람직하게 분자체 재료의 약 0.1 내지 약 15 중량 퍼센트, 더 바람직하게 약 1 내지 약 10 중량 퍼센트, 및 더 바람직하게 약 1 내지 약 5 중량 퍼센트를 포함한다.

[0036] 일반적으로, 분자체로 또는 분자체 상에서 촉매 금속 양이온의 이온 교환은 약 7의 pH에서 약 1 내지 24시간의 기간 동안 상온에서 또는 약 80℃까지의 온도에서 수행될 수도 있다. 결과의 촉매 분자체 재료는 바람직하게 약 100 내지 120℃에서 하룻밤 동안 건조되고 적어도 약 550℃의 온도에서 하소된다.

[0037] 바람직하게, 분자체 촉매는 기질을 통한 배기 가스 스트림 흐름에 함유된 NOx를 환원시키기에 충분한 양으로 기질에서 구현된다. 특정 구체예에서, 기질의 적어도 일부는 배기 가스 스트림에서 암모니아를 산화하기 위해서 또는 CO의 CO₂로의 전환과 같은 다른 기능을 수행하기 위해 백금족 금속(예를 들어 백금)과 같은 산화 촉매도 함유할 수 있다.

[0038] 본 발명에 유용한 벽 유동형 기질은 기질이 유입면, 유출면, 및 유입면 및 유출면 사이의 길이를 갖는다면 배기 시스템에 사용에 적합한 어떤 모양도 가질 수 있다. 적합한 모양의 예는 원형 원기둥, 타원형 원기둥, 및 각기둥을 포함한다. 특정 구체예에서, 유입면 및 유출면은 평행평면 적합한 모양의 예는 원형 원기둥, 타원형 원기둥, 및 각기둥을 포함한다. 특정 바람직한 구체예에서, 유입면 및 유출면은 평행평면이다. 하지만, 다른 구체예

에서 유입면 및 유출면은 평행이 아니고 기질의 길이는 곡선이다.

- [0039] 기질은 바람직하게 서로 거의 평행한 복수의 채널을 함유한다. 채널은 두께가 바람직하게 약 0.002 내지 약 0.1 인치, 바람직하게 약 0.002 및 0.015 인치인 얇은 다공성 벽에 의해 한정된다. 채널의 단면의 모양은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 사각형, 원형, 타원형, 직사각형, 삼각형, 육각형, 등이 될 수 있다. 바람직하게, 기질은 평방 인치 당 약 25 내지 약 750개의 채널, 및 더 바람직하게 평방 인치 당 약 100 내지 약 400개의 채널을 함유한다.
- [0040] 벽 유동형 기질은 바람직하게, 주된 상으로서, 세라믹, 유리-세라믹, 유리, 서멧(cermet), 금속, 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 하나 이상의 재료로 구성된다. 조합은 물리적 또는 화학적 조합, 예를 들어, 혼합물, 화합물, 또는 복합체를 의미한다. 본 발명의 실행에 특히 적합한 일부 재료는 코디에리트(cordierite), 멀라이트(mullite), 클레이(clay), 활석, 지르콘(zircon), 지르코니아(zirconia), 스피넬(spinel), 알루미나(alumina), 실리카(silica), 붕소화물, 알루미노규산 리튬, 알루미나 실리카, 장석(feldspar), 티타니아(titania), 융합된 실리카, 질소화물, 붕소화물, 탄소화물, 예를 들어, 탄화 규소, 질화 규소 또는 이들의 혼합물로 만들어진 것들이지만, 본 발명이 이러한 것으로 제한된다고 생각되어서는 안 된다. 특히 바람직한 재료는 코디에리트 및 탄화 규소이다.
- [0041] 바람직하게는, 기질은 적어도 약 50%, 더 바람직하게 약 50-75%의 기공도, 및 적어도 10 마이크론의 평균 기공 크기를 갖는 재료로 구성된다.
- [0042] 바람직하게는, SCR 촉매는 벽의 기공의 적어도 일부에, 더 바람직하게 필터 벽의 기공의 표면에 있다. 기공에서 촉매는 벽을 통한 배기 가스의 흐름을 너무 제한할 수 있는, 기공을 막지 않는 방식으로 배치되는 것이 매우 바람직하다. 하나 이상의 촉매는 기공에서 서로의 상단에 적층될 수도 있다. 촉매 재료는 또한 벽의 상류 측면 및 하류 측면 사이에서 하나 이상의 농도 구배를 형성하기 위해 벽에 배치될 수도 있다. 다른 촉매는 벽의 상류 및 해당 하류 측면에 로딩될 수도 있다.
- [0043] 한 구체예에서, SCR 촉매는 도 2a에서 나타난 바와 같이 구역화된다. 이 구체예에 대하여, 제1 구역의 SCR 촉매는 교환된 금속이 로딩된 분자체 재료를 포함한다. 제1 구역의 SCR 촉매에 대하여, 제2 구역의 SCR 촉매는 같은 교환된 금속이 로딩된 같은 분자체 재료를 포함하지만, 제2 구역의 SCR 촉매의 분자체 농도는 제1 구역의 SCR 촉매의 분자체 농도보다 적어도 20%(예를 들어, 약 20 내지 약 80%, 약 25 내지 약 75%, 약 25 내지 약 50%, 약 30 내지 약 40%, 약 20 내지 약 30%, 약 30 내지 약 40%, 약 50 내지 약 75 %, 및 약 40 내지 약 60%) 더 낮은 한편, 제1 구역 및 제2 구역의 SCR 촉매에서 교환된 금속의 농도는 거의 같다. 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "적어도 20% 더 낮은"은 0%를 포함하지 않는다. 예를 들어, 제1 구역에서, 분자체 농도는 바람직하게 약 0.5 내지 약 2.5 g/in³이고, 교환된 금속 농도는 약 10 내지 약 500 g/ft³ 또는 약 10 내지 약 120 g/ft³이지만, 제2 구역에서, 분자체 농도는 제1 구역의 그것보다 적어도 20% 더 낮은 한편, 교환된 금속 농도는 거의 같다.
- [0044] 또 다른 구체예에서, SCR 촉매는 도 2a에 나타난 바와 같이 구역화된다. 이 구체예에 대하여, 제1 구역의 SCR 촉매는 교환된 금속이 로딩된 분자체 재료를 포함한다. 제1 구역의 SCR 촉매에 대하여, 제2 구역의 SCR 촉매는 같은 교환된 금속이 로딩된 같은 분자체 재료를 포함하지만, 제2 구역의 SCR 촉매의 분자체 농도 및 교환된 금속 농도는 각각 제1 구역의 SCR 촉매의 분자체 농도 및 교환된 금속 농도보다 적어도 20%(예를 들어, 약 20 내지 약 80%, 약 25 내지 약 75%, 약 25 내지 약 50%, 약 30 내지 약 40%, 약 20 내지 약 30%, 약 30 내지 약 40%, 약 50 내지 약 75 %, 및 약 40 내지 약 60%) 더 낮다. 예를 들어, 제1 구역에서, 분자체 농도는 바람직하게 약 0.5 내지 약 2.5 g/in³이고, 교환된 금속 농도는 약 10 내지 약 500 g/ft³ 또는 약 10 내지 약 120 g/ft³이지만, 제2 구역에서, 분자체 농도 및 교환된 금속 농도는 제1 구역의 그것보다 적어도 20% 더 낮다.
- [0045] 또 다른 구체예에서, SCR 촉매는 도 2a에 나타난 바와 같이 구역화된다. 이 구체예에 대하여, 제1 구역의 SCR 촉매는 교환된 금속이 로딩된 분자체 재료를 포함한다. 제1 구역의 SCR 촉매에 대하여, 제2 구역의 SCR 촉매는 같은 교환된 금속이 로딩된 같은 분자체 재료를 포함하지만, 제2 구역의 SCR 촉매의 교환된 금속 농도는 제1 구역의 SCR 촉매의 교환된 금속 농도보다 적어도 20%(예를 들어, 약 20 내지 약 80%, 약 25 내지 약 75%, 약 25 내지 약 50%, 약 30 내지 약 40%, 약 20 내지 약 30%, 약 30 내지 약 40%, 약 50 내지 약 75 %, 및 약 40 내지 약 60%) 더 낮은 한편, 제1 구역 및 제2 구역의 SCR 촉매의 분자체의 농도는 같다. 예를 들어, 제1 구역에서, 분자체 농도는 바람직하게 약 0.5 내지 약 2.5 g/in³이고, 교환된 금속 농도는 약 10 내지 약 500 g/ft³ 또는 약 10 내지 약 120 g/ft³이지만, 제2 구역에서, 교환된 금속 농도는 제1 구역의 그것보다 적어도 20% 더 낮은

한편 분자체 농도는 거의 같다.

- [0046] 또 다른 구체예에서, SCR 촉매는 도 2a에 나타난 바와 같이 구역화된다. 이 구체예에 대하여, 제1 구역의 SCR 촉매는 교환된 금속이 로딩된 분자체 재료를 포함한다. 제1 구역의 SCR 촉매에 대하여, 제2 구역의 SCR 촉매는 다른 분자체 및/또는 금속을 포함한다. 바람직하게, 제1 구역의 SCR 촉매는 제2 구역의 SCR 촉매에 비해 더 열 안정하다. 예를 들어, 제1 구역의 SCR은 CHA 프레임워크를 갖는 분자체 중의 3% 구리일 수 있고, 제2 구역의 SCR은 CHA 프레임워크를 갖는 분자체 중의 1% 철일 수 있다.
- [0047] 분자체 및 교환된 금속에 더하여, SCR 촉매 조성물은 바인더(예를 들어, 알루미늄) 및 변형제와 같은 다른 성분을 포함한다. 특정 구체예에서, 제1 구역에서 SCR 촉매 조성물의 전체 농도는 제2 구역에서 SCR 촉매 조성물의 전체 농도와 거의 같다. 다른 구체예에서, 제1 구역의 SCR 촉매 조성물의 전체 농도는 제2 구역의 SCR 촉매 조성물의 전체 농도보다 더 크다.
- [0048] 특정 구체예에서, 제1 구역 및 제2 구역은 서로 인접한다. 다른 구체예에서, 제1 구역은 제2 구역의 일부와 바람직하게 25% 미만, 및 더 바람직하게 10% 미만으로 중첩된다. 다른 구체예에서, 제2 구역은 제1 구역의 일부와 바람직하게 25% 미만, 및 더 바람직하게 10% 미만으로 제1 구역의 일부와 중첩된다. 다른 구체예에서, 제1 구역 및 제2 구역은 코팅되지 않거나 비활성 물질로 코팅된 기질 벽의 비교적 작은 섹션에 의해 분리된다. 바람직하게, 작은 섹션은 채널 길이의 약 10 퍼센트보다 더 작고(예를 들어, 약 1 내지 약 10 퍼센트), 더 바람직하게 약 5 퍼센트(예를 들어, 약 1 내지 약 5 퍼센트)보다 더 작다.
- [0049] 도 2a 및 2b에 나타난 구체예는 각각 구현되는 채널 벽의 길이의 약 절반에 대하여 연장되는 제1 촉매 구역 및 제2 촉매 구역을 포함한다. 바람직하게, 제1 구역은 구현되는 채널의 길이의 약 10 내지 약 90 퍼센트, 더 바람직하게 약 25 내지 75 퍼센트, 더 바람직하게 약 40 내지 60 퍼센트를 포함한다. 바람직하게 제2 구역은 구현되는 채널의 길이의 약 10 내지 약 90 퍼센트, 더 바람직하게 약 25 내지 75 퍼센트, 더 바람직하게 약 40 내지 60 퍼센트를 포함한다.
- [0050] 특정 구체예에서, 둘 이상의 촉매 구역이 기질에서 구현된다. 예를 들어, 기질은 바람직하게 기질을 통한 전체 가스 흐름의 촉매에 대하여 연속으로 배열된, 셋, 넷, 다섯, 여섯, 일곱, 또는 여덟 개의 구역을 포함할 수도 있다. 구역의 수는 특별히 제한되지 않지만, 대신에 기질이 설계되는 특정 적용에 의존적이다. 도 3은 기질을 통한 전체 가스 흐름(35)에 대하여 연속으로 배열된 네 개의 구역(31, 32, 33, 및 34)을 갖는 벽 유동형 기질(30)을 포함하는 본 발명의 구체예를 나타낸다. 둘 이상의 구역이 제공되는 경우, 구역은 바람직하게 가장 높은 농도가 기질의 유입면에 가깝고 가장 낮은 농도가 기질의 유출면에 가까운 농도 구배를 형성하도록 배치된다. 바람직하게는, 각 구역은 촉매 및/또는 촉매 성분의 상대적인 농도에서 적어도 20 퍼센트만큼 인접한 구역과 차별화된다.
- [0051] 특정 구체예에서, 둘 이상의 다른 SCR 촉매가 사용될 수 있다. 바람직하게, SCR 촉매는 금속 교환된 분자체 재료를 포함한다. 다른 촉매는 다른 분자체 재료, 다른 교환된 금속, 또는 둘 다를 가질 수도 있다. 바람직하게, 다른 SCR 촉매는 다른 열 안정성을 갖고 바람직하게 다른 SCR 촉매는 기질을 통한 전체 가스 흐름에 대하여 연속으로 배열된다. 바람직하게 가장 열 안정한 SCR 촉매는 유입면에 가까이 배치되고 가장 덜 열 안정한 것은 유출면에 가까이 배치된다. 도 4에서, 벽 유동형 기질(40)에 배치된 더 열 안정한 SCR 촉매(41) 및 덜 열 안정한 SCR 촉매(42)를 가지며, 더 열 안정한 SCR 촉매(41)가 기질의 유입면에 가까이 배치되는 본 발명의 구체예를 나타낸다.
- [0052] 적용:
- [0053] 여기에 설명된 촉매 분자체는 산소 및 암모니아의 경쟁 반응에 대하여 원소 질소(N_2) 및 물(H_2O)을 선택적으로 형성하기 위한 질소 산화물과 환원제, 바람직하게 암모니아의 반응을 촉진할 수 있다. 한 구체예에서, 촉매는 암모니아(즉, SCR 촉매)로 질소 산화물의 환원을 선호하도록 제조될 수 있다. 또 다른 구체예에서, 촉매는 산소(즉, 암모니아 산화(AMOX) 촉매)로 암모니아의 산화를 선호하도록 제조될 수 있다. 또 다른 구체예에서, SCR 촉매 및 AMOX 촉매는 연속으로 사용되며, 두 가지 촉매는 여기에 설명된 분자체를 함유하는 금속을 포함하고, SCR 촉매는 AMOX 촉매의 상류에 있다. 특정 구체예에서, AMOX 촉매는 산화적 하층에 대한 상층으로서 배치되며, 하층은 백금족 금속(PGM) 촉매 또는 비-PGM 촉매를 포함한다.
- [0054] SCR 공정을 위한 환원제(환원제(reducing agent)로도 알려짐)는 크게 배기 가스에서 NO_x 의 환원을 촉진하는 어떤 화합물도 의미한다. 본 발명에 유용한 환원제의 예는 암모니아, 히드라진(hydrazine) 또는 요소($(NH_2)_2CO$),

탄산 암모늄, 카르바산 암모늄, 카르바산 수소 암모늄, 또는 포름산 암모늄과 같은 어떤 적합한 암모니아 전구체, 및 디젤 연료와 같은 탄화 수소, 등을 포함한다. 특히 바람직한 환원제는 질소를 기반으로 하며, 암모니아가 특히 바람직하다.

[0055] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 가스에서 NO_x 화합물의 환원 또는 NH₃의 산화 방법이 제공되며, 이것은 가스에서 NO_x 화합물의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 동안 NO_x 화합물의 촉매 환원에 대하여 여기에 설명된 촉매 조성물과 가스를 접촉시키는 단계를 포함한다. 한 구체예에서, 질소 산화물은 적어도 100℃의 온도에서 환원제로 환원된다. 또 다른 구체예에서, 질소 산화물은 약 150 내지 750℃의 온도에서 환원제로 환원된다. 특정 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 650℃이다. 또 다른 구체예에서, 온도 범위는 175 내지 550℃이다. 또 다른 구체예에서, 온도 범위는 450 내지 750℃, 바람직하게 450 내지 700℃, 더 바람직하게 450 내지 650℃이다.

[0056] 또 다른 구체예에서, 질소 산화물의 환원은 산소의 존재 하에 수행된다. 대안의 구체예에서, 질소 산화물 환원은 산소의 부재 하에 수행된다.

[0057] 방법은 내연 기관(이동식 또는 고정식), 가스 터빈 및, 석탄 또는 석유 화력 발전소와 같은 연소 공정으로부터 유래한 가스에서 수행될 수 있다. 방법은 또한 제련과 같은 산업 공정, 정유 히터 및 보일러, 용광로, 화학 처리 산업, 코크스 제조용 가마(coke oven), 도시 폐기물 매립장 및 소각로, 등의 가스를 처리하기 위해 사용될 수도 있다. 특정 구체예에서, 방법은 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액화 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 구동되는 엔진과 같은 차량 린번 내연 기관의 배기 가스를 처리하는데 사용된다.

[0058] 추가의 양태에 따르면, 본 발명은 차량 린번 내연 기관에 대한 배기 시스템을 제공하며, 이 시스템은 흐르는 배기 가스를 운반하는 도관, 질소 환원제의 공급원, 및 여기에 설명된 분자체 촉매를 포함한다. 시스템은, 사용될 때, 분자체 촉매가 100℃ 이상, 150℃ 이상 또는 175℃ 이상에서와 같이, 원하는 효율 이상으로 NO_x 환원을 촉진할 수 있다고 결정될 때만 질소 환원제가 흐르는 배기 가스에서 계량되도록 계량 수단을 제어하는 수단을 포함한다. 제어 수단에 의한 결정은 배기 가스 온도, 촉매 장치 온도, 가속기 위치, 시스템에서 배기 가스의 질량 유량, 매니폴드(manifold) 진공, 점화 시기, 엔진 속도, 배기 가스의 람다 값, 엔진에 주입된 연료의 양, 배기 가스 재순환(EGR) 밸브의 위치 및 이로 인한 EGR 및 부스트(boost) 압력의 양으로 구성된 그룹으로부터 선택된 엔진의 상태를 나타내는 하나 이상의 적합한 센서 입력에 의해 지원될 수 있다.

[0059] 특정 구체예에서, 계량은 직접적으로(적합한 NO_x 센서를 사용) 또는 간접적으로, 예를 들어, 엔진의 상태를 나타내는 상기 언급된 입력 중 하나 이상을 배기 가스의 예측된 NO_x 함량을 상관시키는, 제어 수단에 저장된 사전 상관 관계 참조표 또는 맵을 사용하는 것과 같이, 결정된 배기 가스에서의 질소 산화물의 양에 반응하여 제어된다. 질소 환원제의 계량은 이론상 암모니아 중 60% 내지 200%가 1:1 NH₃/NO 및 4:3 NH₃/NO₂에서 계산된 SCR 촉매에 들어가는 배기 가스에 존재한다. 제어 수단은 전자 제어 장치(ECU)와 같이 미리 프로그램된 처리 장치를 포함할 수 있다.

[0060] 추가의 구체예에서, 배기 가스의 이산화질소를 이산화질소로 산화하는 산화 촉매는 배기 가스로의 질소 환원제를 계량하는 지점의 상류에 위치할 수 있다. 한 구체예에서, 산화 촉매는, 예를 들어, 산화 촉매 유입시 250 내지 450℃의 배기 가스 온도에서 약 4:1 내지 약 1:3의 NO 대 NO₂의 부피 비를 갖는 SCR 분자체 촉매 진입 가스 스트림을 수득하도록 조정된다. 산화 촉매는 백금, 팔라듐, 또는 로듐과 같이, 관통형 모노리스 기질 상에 코팅된 적어도 하나의 백금족 금속(또는 이들의 일부 조합)을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 적어도 하나의 백금족 금속은 백금, 팔라듐 또는 백금 및 팔라듐 둘 다의 조합이다. 백금족 금속은 알루미늄규산염 분자체, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 또는 세리아 및 지르코니아 둘 다를 함유하는 혼합된 또는 복합 산화물과 같은 분자체인 알루미나와 같은 높은 표면적 위시코트 성분에서 지지될 수 있다.

[0061] 추가의 양태에서, 본 발명에 따른 배기 시스템을 포함하는 차량 린번 엔진이 제공된다. 차량 린번 내연 기관은 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액화 석유 가스 또는 천연 가스에 의해 구동되는 엔진일 수 있다.

[0062] 실시예

[0063] 다음 비-제한 예는 본 발명의 특정 양태를 추가로 예시하기 위해 제공된다.

[0064] 실시예 1: 균일하고 구역 코팅된 SCR-필터 제조

[0065] 평방 인치 당 300개 셀의 셀 밀도, 0.305 mm의 채널 벽 두께, 52%의 기공도 및 23 μm의 평균 기공 크기를 구비

한, 단면은 4.02 인치 x 7.81 인치(10.2 cm x 19.8cm)이고 축 길이는 6.85 인치(17.4 cm)인, 두 개의 상업적으로 이용 가능한 탄화 규소 벽 유동형 필터(NGK Insulators Ltd)를 구역 코팅된 SCR 코팅 필터 대 균일하게 코팅된 SCR 코팅 필터의 특성을 조사하기 위해 사용하였다. 두 개의 벽 유동형 필터를 구리 제올라이트(2.5 중량% 구리) 및 알루미늄 및 지르코니아 바인더 재료(총 위시코트 고체 중 18%)의 분산물을 포함하는 위시코트를 가지고 0.9 g/in³의 전체 로딩으로 코팅하였다.

[0066] SCR 촉매를 (1) 유출 방향으로부터 기질의 전체 축 길이를 따라 기질의 채널을 코팅하기에 충분한 깊이로 15 중량% 고체 슬러리를 적용함으로써 균일하게 코팅하였다. (2) 이후에 과도한 슬러리를 진공에 의해 제거하였고, (3) 필터를 100℃에서 흐르는 공기 중에서 건조하였다. 공정 단계 (1) 내지 (3) 을 벽플로 필터의 반대쪽 단부에 대하여 반복하였고 SCR 코팅 필터를 500℃에서 1시간 동안 소성시켰다. 최종 SCR 촉매 로딩은 0.9g/in³으로 균일하게 분포되었다.

[0067] 구역 코팅된 SCR 코팅 필터를 (1) 유입 방향으로부터 기질의 축 길이의 40%를 따라 기질의 채널을 코팅하기에 충분한 깊이로 34 중량% 고체 슬러리를 적용함으로써 제조하였다. (2) 이후에 과도한 위시코트를 제거하기 위해 진공을 적용하였고, (3) 필터를 100℃에서 흐르는 공기 중에서 건조하였다. (4) 17% 고체 슬러리를 유출 방향으로부터 기질의 축 길이의 60%를 따라 기질의 채널을 코팅하기에 충분한 깊이로 적용하였다. (5) 과도한 위시코트를 제거하기 위해 진공을 적용한 후, 이어서 (6) 필터를 100℃에서 흐르는 공기 중에서 건조하였고 500℃에서 1시간 동안 소성시켰다. 이 공정은 구역-코팅된 SCR 코팅 필터를 발생시켰고, 축 길이의 전방 40%를 1.4g/in³의 로딩으로 코팅하였고 축 길이의 후방 60%를 0.56g/in³의 로딩으로 코팅하였다.

[0068] 실시예 2: 성능 테스트

[0069] 미립자 물질을 함유하는 디젤 배기 가스를 사용하는 실시예 1의 각각의 필터에 대한 그을음 로딩에 관하여 배압 증가의 속도를 유럽 특허 1850068 A1에 개시되고 Cambustion Ltd.에 의해 제조된 디젤 미립자 발생기(DPG) 및 테스트 셀을 사용하여 테스트하였다. 즉, 액체 탄소-함유 연료의 연소로부터 유래한 미립자 물질을 발생시키고 수거하는 장치로서, 이 장치는 노즐을 포함하는 연료 버너(fuel burner)를 포함하고, 이 노즐이 용기에 수용된, 이 용기는 가스 유입구 및 가스 유출구를 포함하며, 상기 가스 유출구는 가스 유출구에서 대기로 가스를 수송하는 도관과 연결되며, 가스 유입구를 통한 가스 흐름의 속도를 검출하는 수단 및 산화 가스를 가스 유입구로부터 용기, 가스 유출구 및 도관을 통해 대기로 강제로 흘러나가게 하는 수단, 도관을 통한 가스 흐름으로부터 미립자 물질을 수거하는 스테이션, 가스 유입구에서 검출된 가스 유속에 반응하여 가스 흐름-강제 수단을 제어하는 수단을 포함하며, 이로써 가스 유입구에서 가스 흐름의 속도는 용기 내에서 반-화학양론적 연료 연소를 제공하기 위해 원하는 속도로 유지되며, 이로 인해 미립자 물질 형성을 촉진한다.

[0070] 필터들을 미립자-함유 배기 가스를 먼저 받기 위해 배치된 막층으로 공급자에 의해 미리 코팅된 유입 채널을 갖는 스테이션에 각각 차례로 장착하였다. 장치를 최대 50 ppm 황을 함유하는 표준 포어코트(forescourt) 펌프 디젤 연료로 작동시켰다. 약 240℃에서 유지되는 인라인(inline) 미립자 탄화 규소 필터를 구비한 DPG 유닛을 250 kg/시간의 가스 질량 유동 속도, 10 g/시간의 미립자 발생 속도로 작동시켰다. 각 필터의 미립자 물질 로딩 중에 배압을 차압 센서에 의해 결정하였고 10초 마다 컴퓨터에 로그 온(log on)하였다.

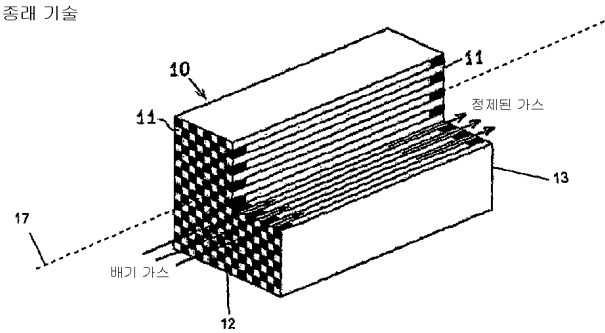
[0071] 실시예 1의 필터를 사용하는 DOC 및 SCR 코팅 필터 시스템을 2L 4기통 엔진 및 순간 동력계를 사용하여 자극된 MVEG 주기 동안 평가하였다.

[0072] 1.25L Pt Pd 오븐 시효된 DOC를 엔진 시효된 SCR 코팅 필터 촉매로 코팅된 2.5L 고 기공도 SiC 필터의 상류에 장착하였다. 상업적으로 이용 가능한 요소(urea) 투입 시스템을 사용하였고, 요소 주입은 SCR 코팅 필터의 25cm 상류의 혼합 길이를 허용한다. 최소 투입 온도는 180℃였다. 반복된 MVEG 주기를 실행하였다.

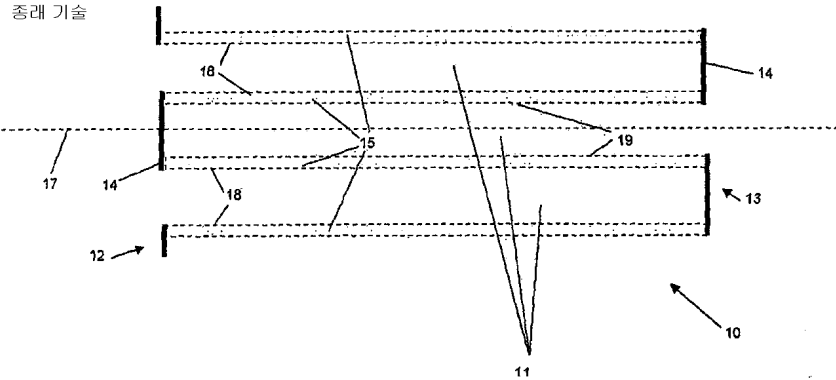
[0073] 도 5 및 6의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 구역화된 SCR 코팅 필터는 동등한 비-구역화된 SCR 코팅 필터와 비교하여 실질적으로 감소된 배압을 제공한다. 게다가, 구역화된 SCR 코팅 필터는 크게 개선된 NOx 환원 성능을 제공한다.

도면

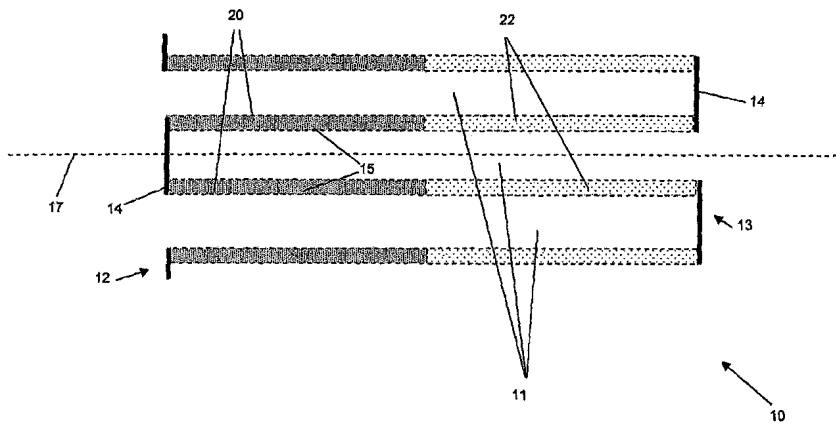
도면1a



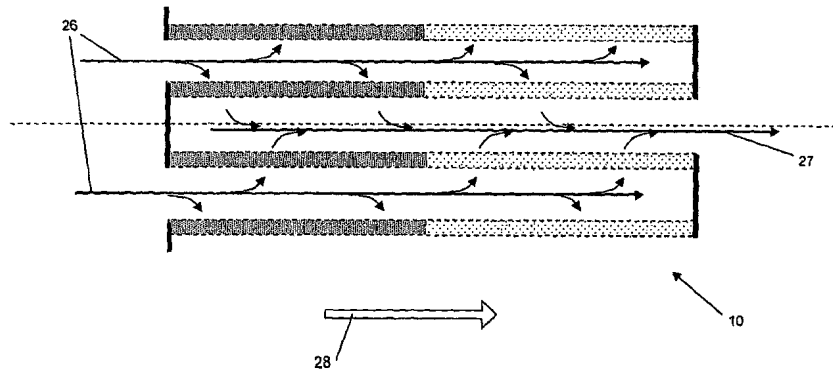
도면1b



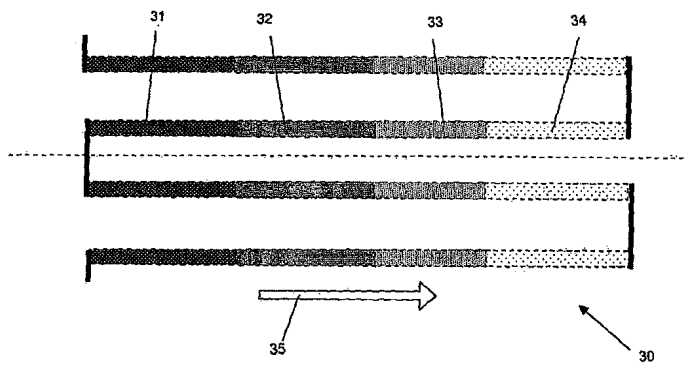
도면2a



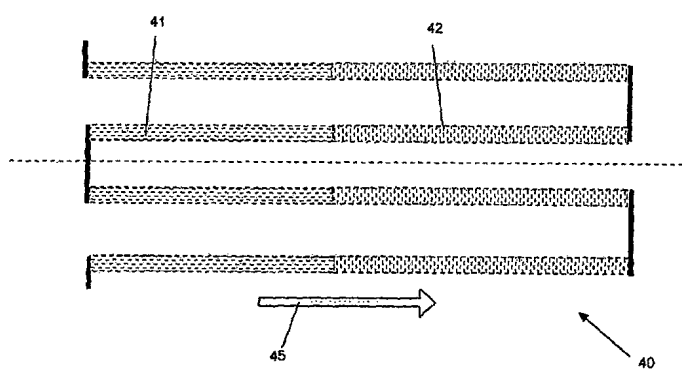
도면2b



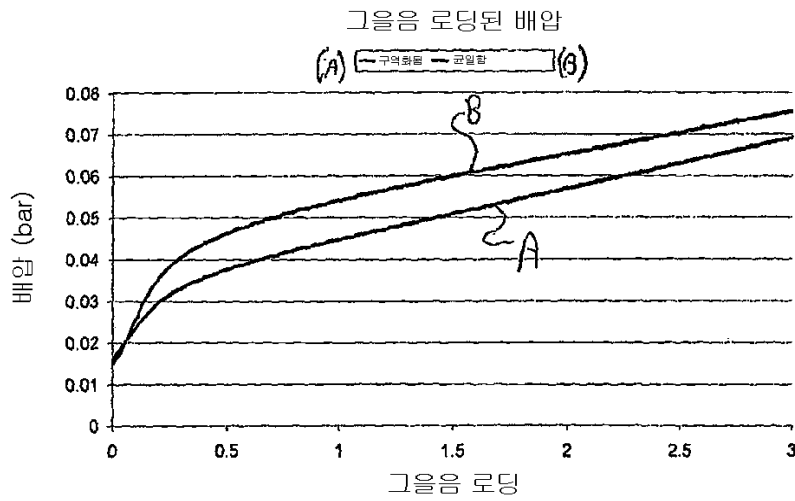
도면3



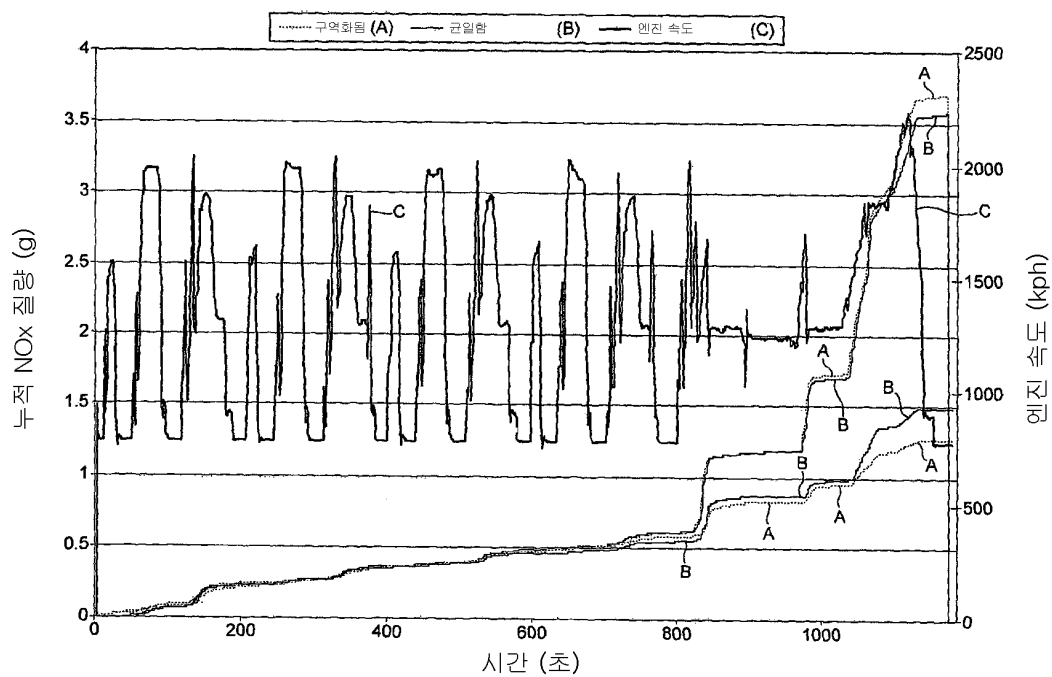
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1의 6번째 행

【변경전】

상기 제1 분자체 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의

【변경후】

상기 제1 분자체 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항14의 7번째 행

【변경전】

적어도 20% 더 낮은 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는

【변경후】

적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의 상기 교환된 금속을 포함하는

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13의 7번째 행

【변경전】

상기 제1 금속 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의

【변경후】

상기 제1 금속 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의

【직권보정 4】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 13의 6번째 행

【변경전】

상기 제1 분자체 농도보다 적어도 20% 더 낮은 농도의

【변경후】

상기 제1 분자체 농도보다 적어도 20%(w/v) 더 낮은 농도의