



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년09월27일
(11) 등록번호 10-1660026
(24) 등록일자 2016년09월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F01N 3/20 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
F01N 3/28 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7002689
- (22) 출원일자(국제) 2009년07월06일
심사청구일자 2014년07월07일
- (85) 번역문제출일자 2011년02월01일
- (65) 공개번호 10-2011-0041502
- (43) 공개일자 2011년04월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2009/050794
- (87) 국제공개번호 WO 2010/004320
국제공개일자 2010년01월14일
- (30) 우선권주장
0812544.5 2008년07월09일 영국(GB)
- (56) 선행기술조사문현
US07062904 B1
KR1020060107757 A
KR1020020035445 A
JP11123306 A

- (73) 특허권자
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
- (72) 발명자
챈들러 구이 리차드
영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비23 1에이치비 리틀
에버스텐 하튼 로드 48
콜린스 닐 로버트
영국 로이스톤 헤트포드셔 에스지8 0큐엘 리트링
톤 쳐치 스트리트 세인트 캐더린 코트 색슨 하우
스
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 26 항

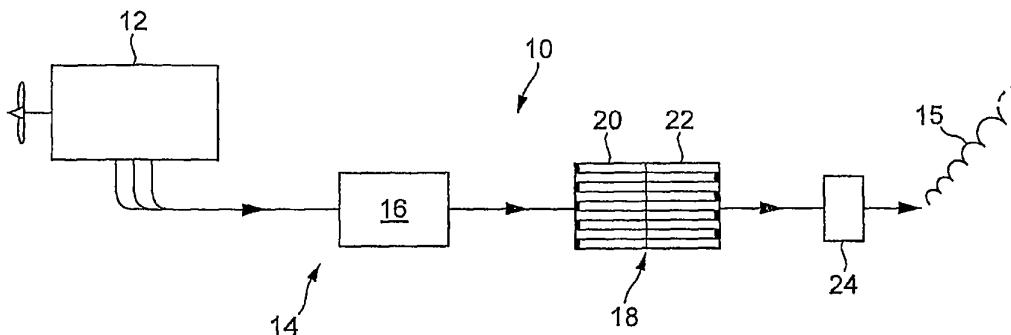
심사관 : 지항재

(54) 발명의 명칭 린번 내연 엔진용 배기 시스템

(57) 요약

산화질소(NO)를 산화시키는 촉매를 포함한 제1 담체 모노리스(16)를 포함하고, 뒤이어 하류에 입구 채널들 및 출구 채널들을 갖는 벽 유동형 필터인 제2 담체 모노리스(18)를 포함하되, 입구 채널들은 촉매 산화 성분을 포함한 NO_x 흡착 촉매(20)를 포함하고, 출구 채널들은 질소 환원제에 의한 산화질소들의 선택적 촉매 환원을 위한 촉매(22)를 포함하는 린번 내연 엔진(12)용 배기 시스템(10)을 개시한다.

대표도



(72) 발명자

필립스 폴 리차드

영국 로이스톤 허트포드셔 에스지8 5와이알 바싱
본 포춘 웨이 4

스월로우 다니엘

영국 샌디 헤트포드셔 에스지19 3디피 리틀 그랜스
덴 프림로즈 힐 37

명세서

청구범위

청구항 1

산화질소(NO)를 산화시키는 제1 촉매를 포함한 제1 담체 모노리스를 포함하고, 뒤이어 하류에 입구 채널들 및 출구 채널들 그리고 입구 단부 및 출구 단부를 갖는 벽 유동형 필터인 제2 담체 모노리스를 포함하되, 입구 채널들은 촉매 산화 성분을 포함한 NO_x 흡착 촉매(NAC) 및 NAC의 하류에 배치된 제2 SCR 촉매를 포함하고, 출구 채널들은 질소 환원제에 의한 산화질소의 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 제1 SCR 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 SCR 촉매와 제2 SCR 촉매는 동일한 조성물이고 벽 유동형 필터는 제1 SCR 촉매와 제2 SCR 촉매를 포함한 압출된 담체인 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, NAC는 벽 유동형 필터 입구 단부로부터 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 70%의 제1 구역에 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서, 제1 SCR 촉매는 벽 유동형 필터 출구 단부로부터 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 70%의 제2 구역에 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서, NAC 촉매를 함유한 제1 구역과 SCR 촉매를 함유한 제2 구역이 중첩되는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서, 제1 SCR 촉매와 제2 SCR 촉매는 동일한 촉매 조성물인 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 담체 모노리스는 관통형 담체 모노리스인 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 담체 모노리스는 부분 필터인 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 9

제1항에 있어서, 출구 채널들은 (1) 암모니아, (2) 탄화수소 및 일산화탄소, 또는 (3) 암모니아, 탄화수소 및 일산화탄소를 변환시키는 클린-업 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 10

제9항에 있어서, 클린-업 촉매는 하류 단부에 있는 필터의 길이의 5 내지 40%의 제3 구역에 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 11

제1항에 있어서, NO를 산화시키는 제1 촉매는 내화 산화물에 지지된 백금을 포함하는 것을 특징으로 하는 린번

내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 12

제1항에 있어서, NO를 산화시키는 제1 촉매는 NAC인 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 13

제9항에 있어서, 클린-업 촉매는 알루미나 상의 백금을 포함하는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 14

제1항에 있어서, NAC 촉매는 내화 산화물에 지지된 적어도 하나의 알칼리 토금속, 알칼리 금속 및 희토류 금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 15

제1항에 있어서, 제1 SCR 촉매와 제2 SCR 촉매는 전이 금속 및 제올라이트, 전이 금속 및 내화 산화물, 또는 V 및 산화텅스텐인 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 16

제11항에 있어서, NO를 산화시키는 제1 촉매는 팔라듐을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 린번 내연 엔진용 배기 시스템.

청구항 17

촉매 물품으로서,

- a. 입구 채널들, 출구 채널들, 그리고 다공성 벽 구조를 가진 벽 유동형 필터,
 - b. 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 있는 NAC 코팅,
 - c. 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 있는 SCR 촉매, 그리고
 - d. 상기 다공성 벽 구조의 출구 채널측에 있는 알루미나 상의 백금을 포함하는 클린-업 촉매,
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, NAC 코팅은 필터 입구 단부에 의해 경계를 이루는 상류 단부를 가진 필터의 길이의 30 내지 70%의 구역에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 19

제17항에 있어서, SCR 촉매는 필터 출구 단부에 의해 경계를 이루는 하류 단부를 가진 필터의 길이의 30 내지 70%의 구역에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 20

제17항에 있어서, 클린-업 촉매는 SCR 촉매 위의 별개의 층인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 21

제17항에 있어서, 클린-업 촉매는 필터 출구 단부에 의해 경계를 이루는 하류 단부를 가진 필터 길이의 5 내지 40%의 구역에 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 22

촉매 물품으로서,

- a. 입구 채널들, 출구 채널들, 그리고 다공성 벽 구조를 가진 벽 유동형 필터,

- b. 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 있는 NAC 코팅,
 - c. 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 있는 SCR 촉매, 그리고
 - d. 상기 SCR 촉매 위의 별개의 층에 배치된 알루미나 상의 백금을 포함하는 클린-업 촉매,
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 23

촉매 물품으로서,

- a. 입구 채널들, 출구 채널들, 그리고 다공성 벽 구조를 가진 벽 유동형 필터,
 - b. 필터 입구 단부에 의해 경계를 이루는 상류 단부와 필터의 길이의 30 내지 70%인 길이에 의해 경계를 이루는 하류 단부를 가진 제1 구역에서 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 도포된 NAC 촉매,
 - c. 제1 구역의 하류 단부에 의해 경계를 이루는 상류 단부를 가진 필터의 길이의 30 내지 65%에 대해 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 있는 SCR 촉매, 그리고
 - d. 상기 SCR 촉매 위의 별개의 층에 배치된 알루미나 상의 백금을 포함하는 클린-업 촉매,
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 24

촉매 물품으로서,

- a. 입구 채널들, 출구 채널들, 그리고 다공성 벽 구조를 가진 벽 유동형 필터,
 - b. 필터 입구 단부에 의해 경계를 이루는 상류 단부를 가진 필터의 길이의 30 내지 70%에 대해 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 도포된, 내화 산화물에 선택적으로 지지된 적어도 하나의 알칼리 토금속, 알칼리 금속 및 희토류 금속을 포함하는 제1 촉매 구역,
 - c. 제1 촉매 구역의 하류 단부에 의해 경계를 이루는 상류 단부를 가진 필터의 길이의 30 내지 65%에 대해 상기 다공성 벽 구조의 입구 채널측에 도포된, 제올라이트 또는 내화 산화물 상에 지지된 Cu, Hf, La, Au, In, V 및 Fe로부터 선택된 금속을 포함하는 제2 구역, 그리고
 - d. 제2 구역의 하류 단부에 의해 경계를 이루는 상류 단부와 필터 출구 단부에 의해 경계를 이루는 하류 단부를 가진 필터의 길이의 5 내지 40%에 대해 상기 다공성 벽 구조 내에 도포된, 알루미나 상에 지지된 백금을 포함하는 제3 구역,
- 을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 25

제17항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 촉매 물품을 포함하는 시스템으로서, 상류 NO 산화 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 26

제25항에 있어서, 상류 NO 산화 촉매가 NAC인 것을 특징으로 하는 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 NO_x 흡착 촉매(NAC) 및 질소 환원제를 이용한 산화질소(NO_x)의 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 촉매를 포함하는 린번 내연 엔진(lean burn internal combustion engine)용, 보다 구체적으로 디젤(압축 점화) 엔진용 배기 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] NAC는 예컨대 미국 특히 제5,473,887호(그 내용 전체는 본원에 참조로 포함됨)로부터 공지되어 있고, 희박 조건의 배기 가스(λ > 1)로부터 산화질소(NO_x)를 흡착하고 배기 가스 중의 산소 농도가 감소할 때에 NO_x 를 탈착하도록 구성된다. 탈착된 NO_x 는 NAC 그 자체의 촉매 성분 또는 NAC의 하류에 위치한 촉매 성분, 예컨대 로듐에 의해 촉진되는 적절한 환원제로써 환원될 수 있다. 실제로 있어서, 산소 농도는 NAC의 계산된 잔여 NO_x 흡착 용량에 응하여 단속적으로 원하는 산화 환원 반응 조성으로, 예컨대 통상의 엔진 운전 작동보다 농후한 조성(그러나 여전히 화학양론적으로 희박한 또는 $\lambda = 1$ 의 조성), 화학양론적 조성, 또는 화학양론적으로 농후한 조성($\lambda < 1$)으로 조정된다. 산소 농도는 다수의 수단들에 의해, 예컨대 쓰로틀링(throttling)에 의해, 예를 들어 배기 행정 동안 부가의 탄화수소 연료를 엔진 실린더에 분사하는 것에 의해, 또는 엔진 매니폴드의 하류에서 배기 가스에 탄화수소 연료를 직분사하는 것에 의해 조정될 수 있다. 디젤 엔진의 보다 정교한 커먼 레일 연료 분사 시스템들은 연료의 양을 매우 정밀하게 계측하여 배기 가스 조성을 조정하는데 사용될 수 있다.
- [0003] 전형적인 NAC 조성물은 백금과 같은 촉매 산화 성분, 바륨과 같은 NO_x 저장 성분, 및 로듐과 같은 환원 촉매를 포함한다. 본 조성물에 있어서 희박 배기 가스로부터의 NO_x 저장에 대해 일반적으로 주어지는 하나의 메커니즘은 다음과 같다:
- [0004] (반응식 1)
- [0005] $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$
- [0006] (반응식 2)
- [0007] $\text{BaO} + \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- [0008] 반응식 1에서, 산화질소는 백금 상의 활성 산화 지점들에 있는 산소와 반응하여 NO_2 를 형성한다. 반응식 2는 유기 질화물의 형태의 저장 재료에 의한 NO_2 의 흡착을 수반한다.
- [0009] 낮은 산소 농도 및/또는 고온에서, 질화물 종은 열역학적으로 불안정해져 분해됨으로써 아래의 반응식 3에 따라 NO 또는 NO_2 를 생성한다. 이어서, 적절한 환원제의 존재 하에 그 산화질소들이 일산화탄소, 수소, 및 탄화수소에 의해 N_2 로 환원되는데, 그러한 환원은 환원 촉매 위에서 일어날 수 있다(반응식 4 참조).
- [0010] (반응식 3)
- [0011] $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO} + 3/2\text{O}_2$ 또는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{BaO} + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- [0012] (반응식 4)
- [0013] $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{CO}_2$ (및 기타 반응들)
- [0014] 반응식 1 내지 반응식 4의 반응들에서, 반응성 바륨 종은 산화물로서 주어진다. 그러나 공기의 존재 하에서 대부분의 바륨은 탄화물 또는 어찌면 수산화물의 형태로 존재한다. 당업자라면 산화물 이외의 다른 바륨 종들에 적합하게 상기 반응 방식들을 구성할 수 있을 것이다. 마찬가지로, 당업자라면 바륨 이외의 다른 NO_x 흡착 성분들, 예컨대 다른 알칼리 토금속들 또는 알칼리 금속들에 적합하게 상기 반응 방식들을 구성할 수 있을 것이다.
- [0015] 환경에 대한 관심의 증가 및 연료 가격 상승으로 인해, 매우 많은 자동차용 및 경량 상용차용 디젤 엔진들이 도입되기에 이르렀다. 현재, 엔진 배출물 규제 규정들은 CO, 탄화수소(HC), 및 NO_x 는 물론 "수트(soot)" 또는 입상 물질(particulate matter)(PM)의 엄격한 규제를 포함하고 있다. PM의 규제를 위해, 유동 필터의 한 가지 형태는 벽 유동형 필터(wall-flow filter)로서 공지되어 있는데, 그 구성은 당업자에게 주지되어 있다.
- [0016] 일반적으로, 실제의 벽 유동형 필터들은 대개 PM 연소 온도를 낮추는 촉매 및/또는 배기 가스 중의 NO 를 NO_2 로 변환하는 것에 대한 촉매 작용을 할 수 있는 NO_2/PM 반응용 산화 촉매에 의해 촉매화된다.
- [0017] WO 01/12320은 개방 상류 채널들의 상류 단부에 있는 거의 가스 불투과성의 구역에 예컨대 백금족 금속을 함유한 산화 촉매를 포함하고, 산화 촉매의 하류에 수트 트랩핑(trapping)을 위한 가스 투과성 필터 구역을 포함하

는 내연 엔진의 배기 시스템용 벽 유동형 필터를 개시하고 있다. 필터의 하류 채널들은 NO_x 흡착 촉매(NAC)를 포함할 수 있고, 선택적으로 NAC 하류에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 포함할 수도 있다.

WO 2004/022935는 산화질소(NO_x) 흡착제, NO_x 특유 환원제, 예컨대 암모니아에 의해 NO_x 의 선택적 촉매 환원(SCR)에 대한 촉매 작용을 하는 촉매, NO_x 특유 환원제 또는 그 전구체, 예컨대 요소를 SCR 촉매의 상류의 배기 가스 중에 도입하는 제1 수단, 및 NO_x 특유 환원제 또는 그 전구체를 제1 도입 수단을 경유하여 배기 가스 중에 도입하는 것을 제어하는 수단을 포함하되, SCR 촉매가 NO_x 흡착제의 상류에 및 선택적으로 NO_x 흡착제와 함께 배치되고, 제어 수단이 SCR 촉매가 활성화될 때에만 NO_x 특유 환원제 또는 그 전구체를 제1 도입 수단을 경유하여 배기 가스 중에 도입하도록 배치됨으로써 NO_x 특유 환원제가 대기로 배출되는 것을 방지하는 런번 내연 엔진용 배기 시스템을 개시하고 있다.

US 7062904는 필터 요소들의 입구 측에서 NO_x 흡착제/촉매로 코팅되고 필터 요소들의 출구 측에서 SCR 촉매로 코팅된 필터를 개시하고 있다. NO_x 흡착제/촉매는 그것이 흡착하지 않는 NO_x 중의 NO 에 대한 NO_2 의 비를 높축시키는 것이 바람직하다. 그 문헌의 설명으로부터 분명한 바와 같이, SCR 촉매는 NO_x 흡착제와 결합될 수 있거나 NO_x 흡착제로부터 분리되어 그 상류에 있을 수 있다. 그러나 SCR 촉매는 NO_x 흡착제와 결합되는 동시에 NO_x 흡착제의 상류에 위치할 수는 없다.

DE 10 2005 005 663 A1은 벽 유동형 필터가 입구 셀들에 코팅된 NO_x 트랩 또는 NO_x 흡착 촉매(NAC) 및 출구 셀들에 코팅된 SCR 촉매를 탑재할 수 있음을 개시하고 있다. 그러한 구성이 상업화된 적이 있는지는 분명치 않다.

DE 10 2005 005 663 A1에 개시된 벽 유동형 필터에 따른 문제점은 그것이 NAC 재생 이벤트들 이후에 암모니아의 배출물들을 증가시킬 수 있고, 예컨대 뉴 유럽피언 드라이브 사이클(New European Drive Cycle)(NEDC)의 제1 ECE 사이클로부터의 냉간 시동(cold start)으로부터 나오는 냉간 시동 배출물들을 처리함에 있어 열악하다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

이제, 본 발명자들은 선행 기술과 관련된 문제점들을 줄이거나 극복한 콤팩트 4-웨이(four-way) 변환 시스템, 즉 탄화수소, 일산화탄소, 입상 물질, 및 산화질소를 처리할 수 있는 변환 시스템을 개발하였다.

과제의 해결 수단

제1 양태에 따라, 본 발명은 산화질소(NO_x)를 산화시키는 촉매를 포함한 제1 담체 모노리스(substrate monolith)를 포함하고, 뒤이어 하류에 입구 채널들 및 출구 채널들을 갖는 벽 유동형 필터인 제2 담체 모노리스를 포함하되, 입구 채널들이 촉매 산화 성분을 포함한 NO_x 흡착 촉매(NAC)를 포함하고, 출구 채널들이 질소 환원제에 의한 산화질소들(NO_x)의 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 촉매를 포함하는 런번 내연 엔진용 배기 시스템을 제공한다.

촉매 산화 성분을 포함한 NAC와 SCR 성분들을 선택적으로 후술하는 바와 같은 클린-업(clean-up) 촉매와 함께 벽 유동형 필터에 결합함으로써, 본 발명의 배기 시스템은 전체적으로 선행 기술의 시스템들보다 더 효율적으로 HC, CO, PM, 및 NO_x 를 처리한다. 그러한 한 가지 이유는 NAC 기능에서 발생되는 발열이 벽 유동형 필터로부터 상류에 배치된 별개의 담체 모노리스에 NAC가 있는 시스템들보다 더 고온으로 벽 유동형 필터를 유지할 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 그러한 효과의 이점은 고온에 의해 NO_2 중에서의 수동 PM 변환이 촉진되어 산소 중에서의 PM 연소에 필요한 온도로 벽 유동형 필터의 온도를 높이는데 에너지가 덜 필요하기 때문에 능동 PM 연소가 연비 손실(fuel penalty)이 덜한 수준에서 이뤄진다는 것이다. 그것은 또한 전체적으로 NO_x 변환에도 유리한데, 그 이유는 일단 온도가 상승하면 벽 유동형 필터에 있는 NAC 및 SCR 촉매가 NO_x 변환 활성에 유리한 온도 구간으로 유지될 수 있기 때문이다. 즉, 벽 유동형 필터의 상대적으로 높은 열용량이 배기 시스템에서의 온도의 극한들을 평활화할 수 있기 때문이다. 그것은 배기 가스 온도가 구동 사이클 내내, 특히 ECE 사이클 내

내 변동할 수 있고, 실제 구동 조건에서 전형적으로 운전자가 가속 페달로부터 자신의 발을 들어올려 배기 가스 온도를 낮출 때에 엔진에의 연료 공급이 차단되는 승용 디젤 엔진 자동차에 특히 유리하다.

[0025] 실제에 있어서, NAC는 그것을 엔진 관리 수단에 의해 발생되는 농축 배기 가스와 단속적으로 접촉시킴으로써 및 /또는 엔진 하류에서 환원제를 배기 가스 중에 도입함으로써 재생된다. 그러한 농축은 흡착된 NO_x의 탈착 및 존재하는 환원 촉매, 예컨대 로듐 또는 백금에서의 NO_x의 환원을 촉진한다. 그러나 농축된 배기 가스는 NAC의 산화 촉매 성분에 있는 NO_x로부터 암모니아(NH₃)를 발생시키기도 하는데, 그러한 NH₃는 하류에서 SCR 촉매에 흡착되어 회박 배기 가스 조건에서 NAC를 지나쳐 빠져나가는 NO_x의 NO_x 환원에 이용될 수 있다.

[0026] 일 실시예에서, 벽 유동형 필터의 입구 채널들은 NAC의 하류에 배치된 SCR 촉매를 포함한다. 그러한 SCR 촉매는 벽 유동형 필터 상에 별개의 코팅으로서 존재할 수 있거나, 벽 유동형 필터와 일체로 이뤄질 수 있다. 후자의 경우에는, 예컨대 SCR 촉매가 미성형 벽 유동형 필터(virgin wall-flow filter)에 염 용액으로서 함침될 수 있거나, SCR 촉매가 담체 모노리스의 구조체를 형성하는 성분들과 결합될 수 있는데, 담체 모노리스 구조체는 이어서 관통형(flow-through) 모노리스로 압출되고, 건조 및 소결 후에 담체 모노리스의 일 단부에서 채널들의 하나씩 거른 단부들이 바둑판 패턴 배열로 폐색되고, 담체 모노리스의 반대쪽 단부에서 채널들의 폐색되지 않은 단부들이 유사한 배열로 번갈아 폐색된다. 그러한 후자의 배열은 건조 및 소결 후의 압출물의 다공도가 벽 유동형 필터로서의 기능을 하는데 충분할 것을 필요로 한다. 즉, 담체 모노리스의 다공도가 적어도 45%, 예컨대 50%와 같은 적어도 40% 또는 적어도 55% 또는 70%까지 될 것을 필요로 한다. 압출된 타입의 SCR 관통형 담체로부터 얻어지는 벽 유동형 필터는 2008년 1월 23일 출원된 "촉매화 필터"라는 명칭의 영국 특허 제0801161.1호에 기재되어 있다.

[0027] 코팅의 경우, 모든 입구 셀이 그와 같이 코팅될 필요는 없지만, 현재는 각각의 셀을 코팅하는 것이 바람직하다. 각각의 코팅의 기하학적 비율은 액 50:50인 것이 편리하지만, 다른 비율들이 사용될 수도 있다. 필요하다면, 입구 셀들과 출구 셀들 중의 어느 하나 또는 그 모두에 다른 촉매 기능들이 통합될 수도 있다. 특히, 후술하는 바와 같이, 알루미나 촉매 상에 상대적으로 낮게 담지된 예컨대 < 5gft⁻³의 저담지(low-loaded) 백금과 같은 클린-업 촉매가 필터의 출구 셀들 또는 필터의 하류에 배치된 별개의 담체에 코팅될 수 있다.

[0028] 전형적으로 "담층(washcoat)"으로 지칭되는 적절한 코팅 조성물은 벽 표면에서의 또는 벽 구조체 내의 다공들 간의 상호 연결부에서의 다공 폐색을 피하거나 감소시키도록 구성된다. 결과적으로, 당업자에 이용될 수 있는 존 코팅(zone-coating) 기법들(예컨대, EP 1064094 참조)을 사용하여 벽 유동형 필터의 일 단부로부터 채널들로 도입되는 촉매, 예컨대 SCR 촉매는 필터의 다공 구조를 통해 이동하여 벽 구조체의 다공들 내에 자리를 잡거나 심지어 벽 유동형 필터의 반대쪽 단부의 채널들의 표면에 나타날 수도 있다. 그 결과, 적절한 담층 조성물들을 채용한다면, SCR 촉매 담층을 필터 하류 측으로부터, 즉 벽 유동형 필터의 반대쪽 단부로부터 벽 유동형 필터 내로 도입함으로써 소위 필터 입구 측으로 의도된 채널들의 하류 단부들을 SCR 촉매로 코팅하는 것이 가능하게 된다. 이어서, NAC 코팅을 유입 셀들의 상류 쪽에 도포할 수 있다. 코팅들의 중첩이 있을 수도 있고, 없을 수도 있다. 얼마간의 중첩이 있다면, NAC 코팅이 SCR 코팅에 중첩된다.

[0029] 본 발명의 실시예들에 따라, 벽 유동형 필터는 입구 단부부터 출구 단부까지 연장되는 길이를 포함하되, 상류 구역 단부가 벽 유동형 필터 입구 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 70%의 거의 일정한 길이의 제1 구역에 NAC가 위치한다. SCR 촉매는 하류 단부가 벽 유동형 필터 출구 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 70%의 거의 일정한 길이의 제2 구역에 위치할 수 있고, 제1 구역과 제2 구역은 중첩될 수 있다.

[0030] 대안적 실시예에서, NAC와 SCR 촉매는 본 발명자들의 WO 02/068099에 기재된 바와 같이 동일한 촉매로 결합될 수 있다.

[0031] 벽 유동형 필터는 사용 용도에 의존하여 임의의 적절한 셀 밀도를 가질 수 있다. 디젤 배기 시스템에 사용하기 위한 전형적 셀 밀도는 제곱인치당 100 내지 400셀이다. 벽 유동형 필터 그 자체가 코디어라이트(cordierite), 탄화규소, 또는 알루미늄 티타네이트(aluminum titanate) 등과 같은 임의의 적절한 재료로 제작될 수 있다.

[0032] 일 실시예에서, NO 산화 촉매는 예컨대 적절화 내화 산화물 지지체에 지지된 백금을 함유한 또는 백금과 팔라듐의 양자를 함유한 산화 촉매이다. 대안적으로, NO 산화 촉매는 NAC일 수 있다. 그러한 NO 산화 촉매 성분은 엔진 가까이에, 예컨대 배기 매니폴드에 또는 배기 매니폴드와 터보 과급기 사이에 장착되는 것이 바람직하다. 벽 유동형 필터는 NO 산화 촉매의 바로 하류에서 예컨대 동일한 캔(can) 또는 케이싱에 위치할 수 있거나, 더 하류에서 예컨대 차량의 하부플로어에 위치할 수 있다. 산화 촉매의 경우, NO 산화는 필터에서의 수동 PM 연소

를 지원하기에 충분하다. NO 산화 촉매의 산화 촉매 실시예 및 NAC 실시예는 모두 전체적인 HC 및 CO 변환을 개선하는데 기여하는데, 그렇지 않으면 필터에의 NO_x 저장을 방해할 수 있다. 또한, 그 양자는 모두 NO_x를 필터의 NAC에 질화물로서 더욱 효율적으로 흡착하기 위해 NO를 NO₂로 변환한다. 도 4A와 도 4B를 비교하면, SCR을 사용한 NO_x 환원을 위한 NH₃의 대부분이 상류 NAC에서 발생된다는 것을 알 수 있다.

[0033] 상류 NO 산화 촉매의 또 다른 이점은 벽 유동형 필터가 일반적으로 제1 담체 모노리스보다 더 높은 열용량을 갖기 때문에 예컨대 MVEG-A 사이클(또는 NEDC)에 걸쳐 냉간 시동 오염물 변환을 개선한다는 것이다. 제1 담체 모노리스를 엔진에 더 가까이 위치시켜 열전달을 최대화하는 이외에, 예컨대 금속 모노리스 또는 열전달을 개선하는 더 작은 담체를 사용하여 NO 산화 촉매의 신속한 소등(light off)을 달성하도록 제1 담체 모노리스의 열용량을 선택할 수도 있다.

[0034] 부가적으로, 상류 NO 산화 촉매의 사용은 NO 산화 촉매와 필터 사이에 위치한 열전쌍(서모커플)을 사용하여 정확한 조건이 충족되게 하는 것을 보장할 수 있기 때문에 상대적으로 고온에서 능동 필터 재생 제어를 개선하는데 도움이 된다. 부적절한 제어는 필터를 과열시켜 과도한 열 노화를 유발하고, 결과적으로 시간의 경과에 따라 촉매 활성의 손실을 유발한다.

[0035] 제1 담체 모노리스는 EP 1057519 또는 WO 01/080978에 개시된 것들과 같은 관통형 담체 모노리스 또는 부분 필터(partial filter)일 수 있다.

[0036] 바람직한 실시예에서, 벽 유동형 필터의 출구 채널들은 암모니아 및/또는 탄화수소들과 일산화탄소를 변환하는 촉매를 포함한다. 그것은 회박 조건 작동 동안 또는 능동 또는 수동 필터 재생 동안 암모니아 슬립(ammonia slip)이나 탄화수소 또는 일산화탄소 배출물이 변환될 수 있다는 이점을 갖는다. 일 실시예에서, 클린-업 촉매는 하류 단부에서 벽 유동형 필터 출구 단부와 접경하는 거의 일정한 길이의 구역에 위치한다. 대안적으로, 클린-업 촉매는 SCR 촉매 위에 놓이는 별개의 층에 배치될 수도 있다.

[0037] 특정의 실시예에서, SCR 촉매는 그 상류 단부가 제1 구역의 하류 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 65%의 거의 일정한 길이의 제2 구역에 위치하고, 클린-업 촉매는 그 상류 단부가 제2 구역의 하류 단부와 접경하고 하류 단부에서 벽 유동형 필터의 출구 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 5 내지 40%의 거의 일정한 길이의 제3 구역에 배치된다.

[0038] 본 발명의 실시예들에서, 본 발명에 사용하기 위한 클린-업 촉매는 알루미나 촉매에 상대적으로 낮게 담지된 저 담지 백금이다.

[0039] 본 발명에 사용하기 위한 NAC 촉매는 선택적으로 내화 산화물에 각각 지지되는 적어도 하나의 알칼리 토금속, 알칼리 금속, 및 희토류 금속으로 이뤄진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0040] 본 발명에 사용하기 위한 SCR 촉매는 내화 산화물에 지지되는 전이 금속/제올라이트와, Cu, Hf, La, Au, In, V, 란탄족, 및 Fe와 같은 VII족 전이 금속들 중의 적어도 하나로 이뤄진 군으로부터 선택될 수 있다. 적절한 내화 산화물은 Al₂O₃, TiO₂, CeO₂, SiO₂, ZrO₂, 및 그들 중의 2개 이상을 함유한 혼합 산화물들을 포함한다. 제올라이트가 아닌 촉매는 산화텅스텐을 포함할 수도 있다.

[0041] 본 발명의 제2 양태에 따라, 제1 채널들 및 제2 채널들을 구비하되, 제1 채널들이 촉매 산화 성분을 포함한 NO_x 흡착 촉매(NAC)를 포함하고, 제2 채널들이 질소 환원제에 의한 산화질소들(NO_x)의 선택적 촉매 환원(SCR)을 위한 촉매를 포함하며, 제2 채널들이 암모니아 및/또는 탄화수소들과 일산화탄소를 변환하기 위한 클린-업 촉매를 포함하는 벽 유동형 필터가 제공된다.

[0042] 본 발명의 제2 양태에 따른 벽 유동형 필터는 본 발명의 제1 양태에 사용하기 적합한 것을 이해해야 할 것이다. 따라서 본 발명의 제1 양태와 관련하여 전술된 벽 유동형 필터의 특징들은 본 발명의 제2 양태에도 똑같이 적용된다.

[0043] 클린-업 촉매는 일 단부에서 SCR 촉매를 포함하는 채널들의 입구 단부와 접경하는 거의 일정한 길이의 구역에 위치하는 것이 바람직하다.

[0044] 제1 실시예에서, 클린-업 촉매는 SCR 촉매 위에 놓이는 별개의 층에 배치되되, SCR 촉매는 벽 유동형 필터 상의 별개의 코팅으로서 존재하거나 벽 유동형 필터와 일체로 이뤄진다. 후자의 경우에는, 예컨대 SCR 촉매가 미성형 벽 유동형 필터에 염 용액으로서 함침되거나, SCR 촉매가 담체 모노리스의 구조체를 형성하는 성분들과 결합

될 수 있는데, 담체 모노리스 구조체는 이어서 관통형 모노리스로 압출되고, 건조 및 소결 후에 담체 모노리스의 일 단부에서 채널들의 하나씩 거른 단부들이 바둑판 패턴 배열로 폐색되고, 담체 모노리스의 반대쪽 단부에서 채널들의 폐색되지 않은 단부들이 유사한 배열로 번갈아 폐색된다.

[0045] 본 발명의 제2 양태의 제2 실시예에 따라, 벽 유동형 필터는 제1 단부부터 제2 단부까지 연장되는 길이를 포함하되, 상류 구역 단부가 벽 유동형 필터의 제1 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 70%의 거의 일정한 길이의 제1 구역에 NAC가 위치하고, 그 상류 단부가 제1 구역의 하류 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 30 내지 65%의 거의 일정한 길이의 제2 구역에 SCR 촉매가 위치하며, 그 상류 단부가 제2 구역의 하류 단부와 접경하고 하류 단부에서 벽 유동형 필터의 제2 단부와 접경하는, 벽 유동형 필터 길이의 5 내지 40%의 거의 일정한 길이의 제3 구역에 클린-업 촉매가 배치된다.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 배기 시스템은 특히 승용 디젤(관련 법령에 의해 규정되는 바의) 차량과 같은 린번 가솔린 및 디젤 적용들을 비롯한 차량의 린번 내연 엔진으로부터 나오는 배출물들을 처리하는데 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 본 발명을 더욱 완전히 이해하도록 하기 위해, 첨부 도면들을 참조하기로 하는바, 첨부 도면들 중에서,

도 1은 본 발명의 제1 양태에 따른 배기 시스템을 나타낸 개략도이고;

도 2는 본 발명의 제2 양태에 따른 벽 유동형 필터를 나타낸 개략도이며;

도 3은 롤링 로드 엔진 다이나모미터(rolling road engine dynamometer)에서 주행되는 승용 디젤 차량에 장착된 본 발명의 제1 양태에 따른 시스템에 대해 NEDC 사이클의 반복된 ECE 사이클들에 걸쳐 얻어진 NO_x 변환을 나타낸 그래프로서, NO 산화 촉매가 NAC(도면에서 "NSC" 또는 "NO_x sorber catalyst"로 표시된)인 본 발명의 시스템 대 벽 유동형 필터에 있는 SCR 촉매가 < 10gft⁻³의 통상의 촉매화 수트 필터 촉매로 교체된 유사 시스템의 결과를 비교한 그래프이고;

도 4A 및 도 4B는 도 3의 비교 시스템에서 NAC와 벽 유동형 필터 사이(도 4A)의 배기 가스 중에 존재하는 NH₃와 벽 유동형 필터의 하류(도 4B)의 배기 가스중에 존재하는 NH₃를 나타낸 그래프들이다..

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 도 1에는, 승용 디젤 엔진(12) 및 배기 시스템(14)을 포함하고, 배기 시스템(14)이 엔진으로부터 배출되는 배기 가스를 이송하는 도관을 포함하며, 도관이 NAC(16)로 코팅된 금속 담체 모노리스이고, 유동 방향으로 그에 이어 탄화규소 벽 유동형 필터(18)가 뒤따르는 장치(10)가 도시되어 있다. 벽 유동형 필터의 입구 채널들은 입구 단부로부터 벽 유동형 필터의 총 길이의 약 50%까지 NAC 조성물(20)로 코팅되고, 벽 유동형 필터의 총 길이의 나머지 50%는 출구 단부로부터 SCR 촉매로 코팅된다. 알루미나에 상대적으로 낮게 담지된 저담지 Pt를 포함하는 클린-업 촉매가 벽 유동형 필터(18)의 하류에 배치된다.

[0049] 도 2는 종래의 세라믹 벽 유동형 필터에서 단순화를 위해 단일의 입구 채널(28) 및 그에 인접한 출구 채널들(29)만을 나타내고 있다. 채널들의 가스 투과성 벽들이 도면 부호 "30"으로 지시되어 있고, 가스 유동의 의도된 방향이 화살표로 지시되어 있다. 입구 채널(28)의 입구 단부에는 NAC 코팅(32)이 부착되어 있고, 출구 채널들(29)에는 SCR 촉매(34)가 부착되어 있는 것으로 도시되어 있다. 클린-업 촉매(36)는 출구 채널들(29)의 가장 끝의 출구 단부로부터 연장되어 SCR 촉매 코팅(34)과 만나는 것으로 도시되어 있다.

[0050] 도 3은 2개의 시스템들에 대해 MVEG(ECE) 사이클 수 대 NO_x 변환 효율을 그린 그래프를 나타낸 것으로, "NSC + FWC/CSF"로 표시된 제1 시스템은 NAC 촉매(또는 "NO_x sorber catalyst(NSC)")를 뒤따르는 벽 유동형 필터가 입구 단부로부터 총 길이의 50%까지 NAC("FWC" 또는 "four way catalyst")로 코팅되고 출구 단부로부터 출구 채널들의 50%까지 통상의 상대적 저담지 촉매화 수트 필터(CSF) 조성물(알루미나계 내화 지지체 상의 < 10gft⁻³의 Pt/Pd)로 코팅된 비교 시스템이다. 본 발명에 따른 시스템은 CSF가 SCR 촉매 코팅("SCRF"로 지시됨)을 포함하는 필터로 대체된 점을 제외하고는 비교 시스템과 동일하다. 본 시스템은 미리 프로그램된 오리지널 장비 제조자 사양에 따라 단속적으로 NAC를 재생하도록 구성된 유로 IV 승용 디젤 엔진 탑재 승용차에 장착되었다. 그러

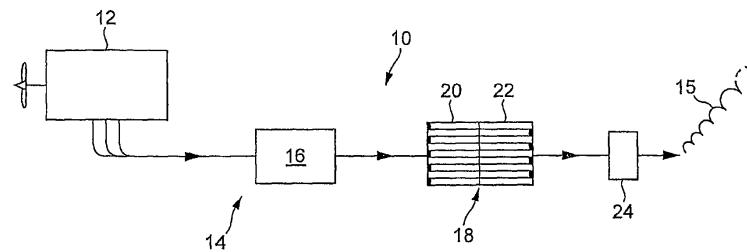
한 차량은 롤링 로드 엔진 다이나모미터를 사용하여 EUDC(MVEG-A) 배출 사이클의 ECE 부분에 걸쳐 반복적으로 주행되었다. 도 3으로부터, NO_x 변환 효율에 있어서의 개선이 명백하다.

[0051] 도 4A 및 도 4B는 도 3과 관련하여 전술된 비교 시스템에 있어서 2개의 위치들에서 시험된 배기 가스 중에 존재하는 암모니아의 양을 나타낸 그래프들이다. 제1 시험 위치는 상류 NAC와 벽 유동형 필터 사이 (도 4A)이고, 제2 시험 위치는 벽 유동형 필터의 하류, 즉 CSF 출구 구역의 하류이다. 도 4A로부터, 단속적 NAC 재생 이벤트를 동안 다량의 암모니아가 발생되는 것을 알 수 있다. 그러나 도 4B로부터, 역시 유사한 다량의 암모니아가 존재하는 것을 알 수 있다. 그러한 결과는 CSF 구역에서의 Pt 담지가 다량의 NH₃를 발생시키기에는 불충분하기 때문에 대부분의 암모니아가 상류 NAC에서 발생되는 것을 나타내는 것으로 해석된다.

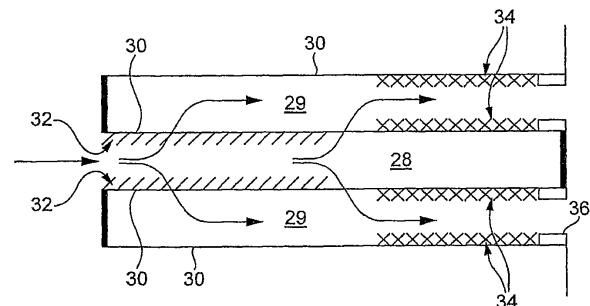
[0052] 의혹을 피하기 위해, 본 명세서에 언급된 모든 문헌들의 전체의 내용을 본원에 참조로 포함하기로 한다.

도면

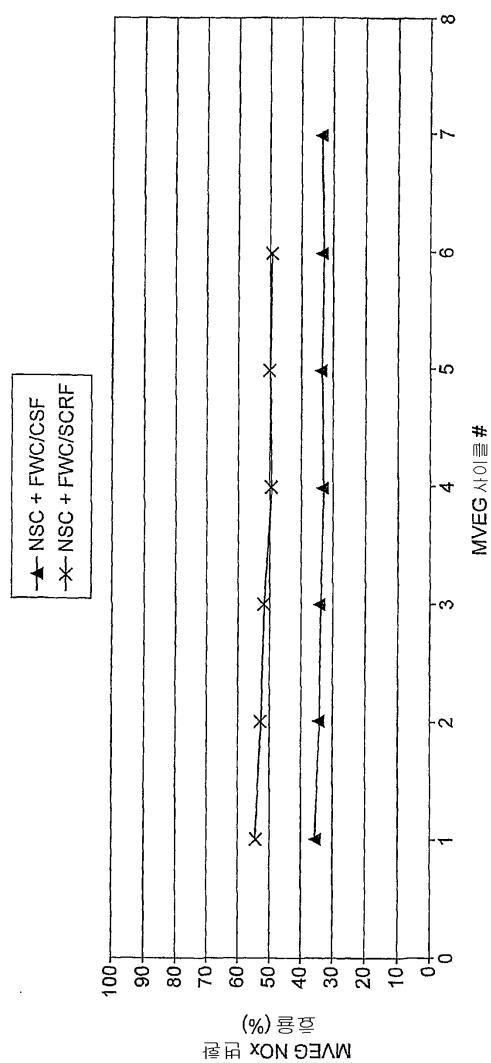
도면1



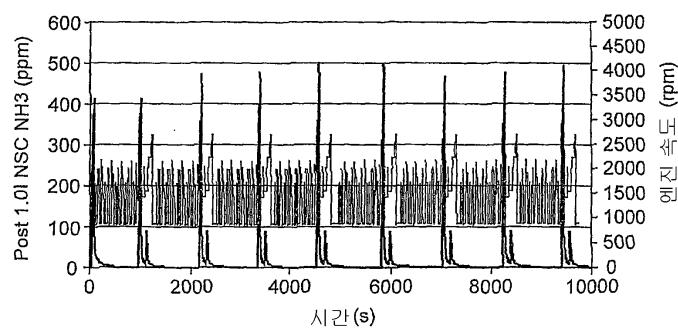
도면2



도면3



도면4a



도면4b

