



등록특허 10-2743005



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월16일

(11) 등록번호 10-2743005

(24) 등록일자 2024년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
F01N 3/20 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)  
F01N 3/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
F01N 3/2066 (2013.01)  
F01N 3/035 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7023732

(22) 출원일자(국제) 2019년02월18일

심사청구일자 2022년02월17일

(85) 번역문제출일자 2020년08월18일

(65) 공개번호 10-2020-0112891

(43) 공개일자 2020년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2019/051301

(87) 국제공개번호 WO 2019/159151

국제공개일자 2019년08월22일

(30) 우선권주장

62/632,322 2018년02월19일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

EP02230001 A1\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 22 항

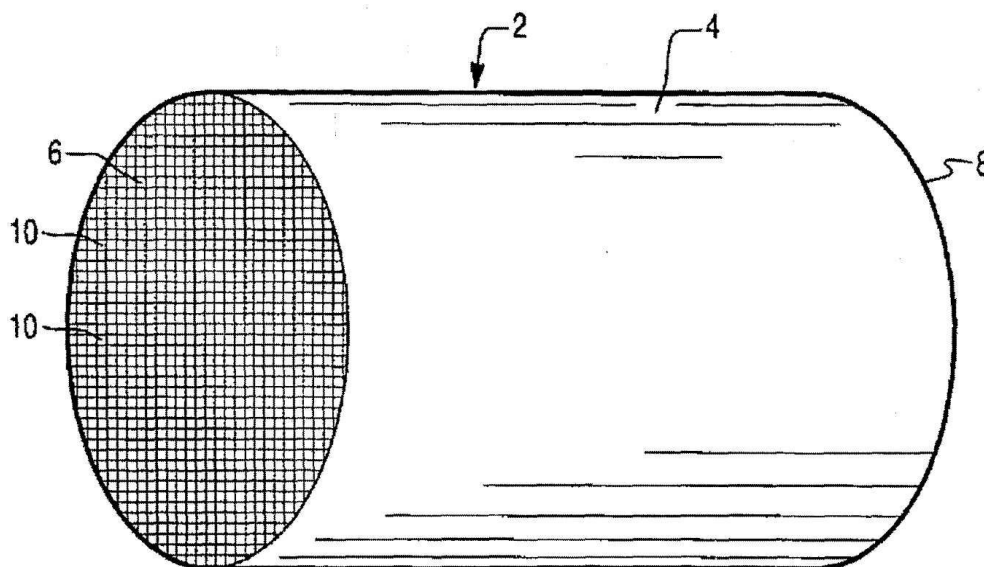
심사관 : 이재훈

(54) 발명의 명칭 업스트림 SCR 촉매를 갖는 배기 가스 처리 시스템

## (57) 요약

임의의 개재하는 촉매 없이 배기 가스 스트림을 수용하는 업스트림 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 이의 다운스트림에 위치한 디젤 산화 촉매 (DOC); 디젤 산화 촉매의 촉매화된 검댕 필터 (CSF) 다운스트림; 촉매화된 검댕 필터의 다운스트림에 위치한 제2 SCR 촉매; 및 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 함유하는, 엔진으로부터의 배기 가스 스트림의 처리를 위한 시스템이 제공된다. 본 출원은 또한 배기 가스 스트림에서 질소 산화물 (NOx) 및 탄화수소 (HC)를 감소시키기 위한 이러한 시스템의 사용을 기술한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

**F01N 3/106** (2013.01)

*F01N 2610/02* (2013.01)

*F01N 2610/1453* (2013.01)

(72) 발명자

**사 샌딥 디**

미국 뉴저지주 08830 아이셀린 우드 애비뉴 33

**영렌 데이비드 엠**

미국 뉴저지주 07083 유니온 루트 22 웨스트 2655

**톰스 앤드류**

미국 뉴저지주 08830 아이셀린 우드 애비뉴 33

**카지 엠 사자한**

미국 뉴저지주 08830 아이셀린 미들섹스-에섹스 턴  
파이크25

**도너 로버트**

독일 30173 하노버 셀리히만알리 1

(56) 선행기술조사문헌

JP2010511828 A\*

JP2015507118 A\*

KR1020170129134 A\*

W02015128247 A1\*

W02016203249 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

배기 가스 스트림과 유체 연통하는 제1 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매로서, 임의의 개재하는 촉매 없는 배기 가스 스트림을 수용하는, 제1 SCR 촉매;

상기 제1 SCR 촉매와 유체 연통하는 디젤 산화 촉매 (DOC)로서, 상기 제1 SCR 촉매의 다운스트림에 위치한, DOC;

상기 디젤 산화 촉매와 유체 연통하는 촉매화된 검댕 필터 (CSF)로서, 상기 디젤 산화 촉매의 다운스트림에 위치한, CSF;

상기 촉매화된 검댕 필터와 유체 연통하는 제2 SCR 촉매로서, 상기 촉매화된 검댕 필터의 다운스트림에 위치한, 제2 SCR 촉매; 및

상기 제2 SCR 촉매와 통합되거나, 상기 제2 SCR 촉매와 유체 연통하고 그의 다운스트림에 있는, 제1 AMOx 촉매를 포함하는, 엔진으로부터의 배기 가스 스트림의 처리를 위한 시스템으로서,

SCR/AMOx 촉매의 형태로, 상기 제1 SCR 촉매와 통합된 제2 AMOx 촉매를 추가로 포함하고,

상기 제1 AMOx 촉매가 상기 제2 SCR 촉매와 유체 연통하고 그의 다운스트림에 있고, 상기 제1 AMOx 촉매가 제3 SCR 촉매와 통합되는, 시스템.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매가 근접-커플링된 위치에 있는, 시스템.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매가 언더플로어 위치에 있는, 시스템.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제2 AMOx 촉매가 백금을 포함하는, 시스템.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 SCR/AMOx 촉매가 플로우-쓰루 기관 상에 둘 이상의 위시코트의 형태이고,

상기 플로우-쓰루 기관은 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 가지고,

상기 제2 AMOx 촉매는 백금을 포함하고, 배출구 말단에 있고, 상기 SCR/AMOx 촉매의 전장 미만으로 신장하는, 시스템.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 SCR/AMOx 촉매가 상기 플로우 쓰루 기관과 직접 접촉으로 제2 AMOx 촉매를 포함하는 하부 위시코트, 및 상기 SCR/AMOx 촉매의 전장으로 신장하는 SCR 촉매를 포함하는 최상부 위시코트를 포함하고,

상기 제2 AMOx 촉매는 SCR/AMOx 촉매의 전장 미만으로 신장하는, 시스템.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매가 바나듐 구성요소를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매가 구리-촉진된 분자체를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매가 Cu-CHA를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 제1 SCR 촉매의 배기 가스 스트림 업스트림에 제1 환원제의 첨가에 적합한 제1 주입기, 및 상기 제2 SCR 촉매의 배기 가스 스트림 업스트림에 제2 환원제의 첨가에 적합한 제2 주입기

를 포함하는 이중 주입기 시스템을 추가로 포함하는, 시스템.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 제1 환원제 및 제2 환원제가 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 CSF가 벽 유동 필터 상에 하나 이상의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 위시코트가 백금 및 팔라듐을 포함하는, 시스템.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 CSF의 하나 이상의 위시코트의 백금 및 팔라듐이 알루미나 상에 지지되고 4:1 Pt:Pd의 비로 존재하는, 시스템.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 DOC가 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 갖는 플로우-쓰루 기관 상에 하나 이상의 위시코트를 포함하고, 상기 하나 이상의 위시코트가 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는, 시스템.

#### 청구항 16

제15항에 있어서, 상기 DOC가

알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 업스트림 유입구 말단으로부터 코팅된, 1:1의 백금:팔라듐 비로 플로우-쓰루 기관의 전장 미만으로 신장하는, 제1 위시코트; 및

알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 다운스트림 배출구 말단으로부터 코팅된, 2:1 초과인 백금:팔라듐 비로 플로우-쓰루 기관의 전장 미만으로 신장하는, 제2 위시코트

를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 17

제1항에 있어서, 상기 DOC가 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 갖는 구획화된 DOC/CSF의 형태로 CSF와 연관되며, 상기 DOC가 업스트림 유입구 말단에 있고 CSF의 전장 미만으로 신장하는, 시스템.

#### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 구획화된 DOC/CSF가 벽 유동 필터 상에 2 이상의 위시코트의 형태이고, 상기 구획화된 DOC/CSF가

5:1 초과인 백금:팔라듐 비로 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 벽 유동 필터의 전장으로 신장하는 제1 위시코트, 및

5:1 초과인 백금:팔라듐 비로 알루미나 상의 백금 및 팔라듐, 및  $50 \text{ g/ft}^3$  이상의 장입을 포함하고, 벽 유동 필터의 전장 미만으로 업스트림 유입구 말단으로부터 신장하는 제2 위시코트

를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

제1항에 있어서, 상기 제2 SCR 촉매가 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 가지고, SCR 촉매의 전장 미만으로 유입구 말단으로부터 신장하는 철-촉진된 분자체를 포함하고, SCR 촉매의 전장 미만으로 배출구 말단으로부터 신장하는 구리-촉진된 분자체를 포함하는, 시스템.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 철-촉진된 분자체가 Fe-CHA이고, 상기 구리-촉진된 분자체가 Cu-CHA인, 시스템.

#### 청구항 22

제1항에 있어서, 상기 엔진이 회박 연소 엔진인, 시스템.

#### 청구항 23

제1항에 있어서, 상기 엔진이 디젤 엔진인, 시스템.

#### 청구항 24

배기 가스 스트림 내 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>)이 감소되도록 제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제18항 및 제20항 내지 제23항 중 어느 한 항의 시스템과 배기 가스 스트림을 접촉시키는 단계를 포함하는, 배기 가스 스트림을 처리하는 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 촉매 물품을 포함하는 배기 가스 처리 시스템, 및 이의 사용 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 디젤 엔진의 배출은 입자성 물질 (PM), 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>), 미연소된 탄화수소 (HC), 및 일산화탄소 (CO)를 포함한다. NO<sub>x</sub>는 그 중에서도 일산화질소 (NO) 및 이산화질소 (NO<sub>2</sub>)를 포함하는 질소 산화물의 다양한 화학 종을 기술하기 위해 사용되는 용어이다. 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매에 비해 높은 NO<sub>x</sub> 환원을 달성하기 위한 하나의 주요 문제점은 SCR 반응에 대한 적절한 배기 온도를 갖는 것이다. 특히, 이것은 종종 대형 디젤 (HDD) 온-로드 후처리 시스템에 대한 관심사이며, 여기서 SCR 촉매는 다른 촉매(전형적으로 디젤 산화 촉매 (DOC) 및 촉매화된 검댕 필터 (CSF)를 포함)의 다운스트림에 위치한다. 이러한 시스템 구성으로 인해, SCR은 다소 낮은 온도 조건을 경험하여, 특히 미국 HDTT (FTP) 인증 테스트의 초기 냉각기 분절에 걸쳐서 SCR 반응을 억제할 수 있다. 또한, 더 나은 효율을 위해 감소된 배기 가스 재순환 (EGR)을 사용하는 엔진은 증가된 엔진-배출 NO<sub>x</sub> 수준을 경험하여, 현재 목표 값을 충족하기는 것을 훨씬 어렵게 한다. N<sub>2</sub>O가 SCR 반응의 전형적인 부산물이기 때문에, 특정 HDD 시스템에 대한 또 다른 어려움은 N<sub>2</sub>O 한계를 충족시키는 것에 관한 것이다.

[0003] 이들 배기 특성은 현행 디젤 배출 촉매 기술에 대한 어려움을 야기하기 때문에, 점점 더 엄격한 환경 규제를 충족시키는 새로운 촉매 시스템에 대한 요구가 당업계에 남아 있다. 특히, 디젤 엔진으로부터 NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출을 감소시키는 데 특별하게 초점을 맞춘 그러한 시스템에 대한 구성요소를 제공하는 것이 유익할 것이다.

### 발명의 내용

[0004] 본 개시내용은 배기 가스를 효과적으로 처리하도록 설계된 일련의 촉매를 갖는 배기 가스 처리 시스템을 제공한다. 특히, 이러한 배기 가스 처리 시스템은 업스트림 SCR 촉매를 포함하고, 이러한 시스템은 이러한 업스트림

촉매 없는 비교할만한 배기 가스 처리 시스템에 비해 향상된 NO<sub>x</sub> 제거 및 줄어든 N<sub>2</sub>O 배출을 제공할 수 있다. 개시된 시스템에 걸친 총 NO<sub>x</sub> 전환은, 예를 들어, 0.1 g/bhph 미만의 브레이크 특정 NO<sub>x</sub> (BSNO<sub>x</sub>) 값으로, 95% 초과일 수 있다. 개시된 시스템에 걸친 총 N<sub>2</sub>O 배출은, 예를 들어, 0.019 g/bhph 미만의 BSN<sub>2</sub>O 값으로 될 수 있다.

- [0005] 본 개시내용의 일 양태에서 엔진으로부터의 배기 가스 스트림의 처리를 위한 시스템이 제공되며, 상기 시스템은: 배기 가스 스트림과 유체 연통하는 제1 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 여기서 상기 제1 SCR 촉매는 임의의 개재하는 촉매 없는 배기 가스 스트림을 수용함; 상기 제1 SCR 촉매와 유체 연통하는 디젤 산화 촉매 (DOC), 여기서 상기 디젤 산화 촉매는 상기 제1 SCR 촉매의 다운스트림에 위치됨; 상기 디젤 산화 촉매와 유체 연통하는 촉매화된 검댕 필터 (CSF), 여기서 상기 촉매화된 검댕 필터는 상기 디젤 산화 촉매의 다운스트림에 위치됨; 촉매화된 검댕 필터와 유체 연통하는 제2 SCR 촉매, 여기서 상기 제2 SCR 촉매는 상기 촉매화된 검댕 필터의 다운스트림에 위치됨; 및 상기 제2 SCR 촉매와 통합되거나 상기 제2 SCR 촉매와 유체 연통하여 그의 다운스트림에 있는 제1 AMO<sub>x</sub> 촉매를 포함한다. 일부 실시형태에서, 제1 SCR 촉매는 근접-커플링된 위치에 있다. 일부 실시형태에서, 제1 SCR 촉매는 언더플로어 위치에 있다.
- [0006] 개시된 시스템은, 다양한 실시형태에서, SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 형태로 제1 SCR 촉매와 통합된 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매를 포함할 수 있다. 대안적인 실시형태에서, 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는 SCR 촉매와 통합되지 않지만, SCR 촉매의 바로 다운스트림에 위치된다. 이러한 실시형태에서, 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는, 일부 실시형태에서, 백금을 포함할 수 있다. SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매는, 존재하는 경우, 특정 실시형태에서 플로우-쓰루 기재 상의 2 또는 그 초과 위시코트의 형태로 될 수 있고, 여기서 상기 플로우-쓰루 기관은 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 가지고, 및 여기서 상기 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는 백금을 포함하고 상기 배출구 말단에 있고 SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 전장 미만으로 신장한다. 예를 들어, SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매는: 플로우 쓰루 기관과 직접 접촉으로 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매를 포함하는 하부 위시코트, 여기서 상기 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는 SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 전장 미만으로 신장함; 및 SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 전장으로 신장하는 SCR 촉매를 포함하는 최상부 위시코트를 포함할 수 있다.
- [0007] 일부 실시형태에서, 제1 SCR 촉매는 바나듐 구성요소를 포함한다. 일부 실시형태에서, 제1 SCR 촉매는 구리-촉진된 분자체를 포함한다. 예를 들어, 제1 SCR 촉매는 Cu-CHA를 포함할 수 있다.
- [0008] 일부 실시형태에서, 개시된 시스템은, 제1 SCR 촉매의 배기 가스 스트림 업스트림에 제1 환원제의 첨가에 적합한 제1 주입기를 포함하며, 제2 SCR 촉매의 배기 가스 스트림 업스트림에 제2 환원제의 첨가에 적합한 제2 주입기를 포함하는, 이중 주입기 시스템을 추가로 포함할 수 있다. 제1 및 제2 환원제는 다변할 수 있고, 일부 실시형태에서, 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함한다.
- [0009] 일부 실시형태에서, CSF는 벽 유동 필터 상에 하나 이상의 위시코트를 포함하고, 여기서 상기 하나 이상의 위시코트는 백금 및 팔라듐을 포함한다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, CSF의 하나 이상의 위시코트에서 백금 및 팔라듐은 알루미나 상에 지지되고 약 4:1 Pt:Pd의 비로 존재한다.
- [0010] 일부 실시형태에서, DOC는 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 갖는 플로우-쓰루 기관 상에 하나 이상의 위시코트를 포함하고, 여기서 상기 하나 이상의 위시코트는 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함한다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, DOC는 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 업스트림 유입구 말단으로 코팅된, 약 1:1의 백금:팔라듐 비로 플로우-쓰루 기관의 전장 미만으로 신장하는, 제1 위시코트; 및 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 다운스트림 배출구 말단으로 코팅된, 2:1 초과의 백금:팔라듐 비로 플로우-쓰루 기관의 전장 미만으로 신장하는, 제2 위시코트를 포함한다.
- [0011] 다양한 실시형태에서, DOC는 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 갖는 구획화된 DOC/CSF의 형태로 CSF와 연관될 수 있으며, 여기서 상기 DOC는 업스트림 유입구 말단에 있고 CSF의 전장 미만으로 신장한다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 구획화된 DOC/CSF는 5:1 초과의 백금:팔라듐 비로, 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 벽 유동 필터의 전장으로 신장하는 제1 위시코트, 및 5:1 초과의 백금:팔라듐 비로, 알루미나 상에 백금 및 팔라듐과 약 50 g/ft<sup>3</sup> 이상의 장입을 포함하는, 벽 유동 필터의 전장 미만으로 업스트림 유입구 말단으로부터 신장하는 제2 위시코트를 포함하는, 벽 유동 필터 상에 2 이상의 위시코트의 형태로 된다.
- [0012] 일부 실시형태에서, 제1 AMO<sub>x</sub> 촉매는 제2 SCR 촉매와 유체 연통하고 그의 다운스트림에 있고, 제1 AMO<sub>x</sub> 촉매는 제3 SCR 촉매와 통합된다. 일부 실시형태에서, 제2 SCR 촉매는 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 가지고, SCR 촉매의 전장 미만으로 유입구 말단으로부터 신장하는 철-촉진된 분자체를 포함하고, SCR 촉매의 전장 미만으로 배출구 말단으로부터 신장하는 구리-촉진된 분자체를 포함한다. 철 촉진된 분자체는, 예를 들

어, Fe-CHA일 수 있고/있거나 구리-촉진된 분자체는, 예를 들어, Cu-CHA일 수 있다.

- [0013] 본원에 개시된 시스템에서, 엔진은, 일부 실시형태에서, 희박 연소 엔진일 수 있다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, 엔진은 디젤 엔진이다.
- [0014] 본 개시내용의 또 다른 양태에서 배기 가스 스트림 내 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>)이 감소되도록 본원에 개시된 바와 같은 배기 가스 처리 시스템과 배기 가스 스트림을 접촉시키는 단계를 포함하는, 배기 가스 스트림을 처리하는 방법이 제공된다. 일부 실시형태에서, NO<sub>x</sub>는 SCR 촉매 구성요소를 통해 환원되고 HC는 DOC 및/또는 CSF 구성요소 상에서 산화된다. 추가 양태에서, 본 개시내용은, 예를 들어, 개시된 시스템 구성 중 임의의 하나 이상에 따른 추가의 구성요소와 촉매를 어셈블링하는 단계를 포함한, 본원에 개시된 바와 같은 배기 가스 처리 시스템을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명은, 비제한적으로, 하기 실시형태를 포함한다.
- [0016] 실시형태 1: 엔진으로부터의 배기 가스 스트림의 처리를 위한 시스템, 상기 시스템은: 배기 가스 스트림과 유체 연통하는 제1 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 여기서 상기 제1 SCR 촉매는 임의의 개재하는 촉매 없는 배기 가스 스트림을 수용함; 상기 제1 SCR 촉매와 유체 연통하는 디젤 산화 촉매 (DOC), 여기서 상기 디젤 산화 촉매는 상기 제1 SCR 촉매의 다운스트림에 위치됨; 상기 디젤 산화 촉매와 유체 연통하는 촉매화된 검댕 필터 (CSF), 여기서 상기 촉매화된 검댕 필터는 상기 디젤 산화 촉매의 다운스트림에 위치됨; 촉매화된 검댕 필터와 유체 연통하는 제2 SCR 촉매, 여기서 상기 제2 SCR 촉매는 상기 촉매화된 검댕 필터의 다운스트림에 위치됨; 및 상기 제2 SCR 촉매와 통합되거나 상기 제2 SCR 촉매와 유체 연통하여 그의 다운스트림에 있는 제1 AMO<sub>x</sub> 촉매를 포함함.
- [0017] 실시형태 2: 제1 SCR 촉매는 근접-커플링된 위치에 있는, 이전 실시형태의 시스템.
- [0018] 실시형태 3: 제1 SCR 촉매는 언더플로어 위치에 있는, 실시형태 1의 시스템.
- [0019] 실시형태 4: SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 형태로, 제1 SCR 촉매와 통합된 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매를 더 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0020] 실시형태 5: 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는 백금을 포함하는, 이전 실시형태의 시스템.
- [0021] 실시형태 6: SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매는 플로우-쓰루 기관 상의 2 이상의 위시코트의 형태로 되고, 여기서 상기 플로우-쓰루 기관은 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 가지고, 여기서 상기 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는 백금을 포함하고 배출구 말단에 있고 그리고 SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 전장 미만으로 신장하는 실시형태 4의 시스템.
- [0022] 실시형태 7: SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매는 플로우 쓰루 기관과 직접 접촉으로 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매를 포함하는 하부 위시코트, 여기서 상기 제2 AMO<sub>x</sub> 촉매는 SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 전장 미만으로 신장함; 및 SCR/AMO<sub>x</sub> 촉매의 전장으로 신장하는 SCR 촉매를 포함하는 최상부 위시코트를 포함하는, 이전 실시형태의 시스템.
- [0023] 실시형태 8: 제1 SCR 촉매는 바나듐 구성요소를 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0024] 실시형태 9: 제1 SCR 촉매는 구리-촉진된 분자체를 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0025] 실시형태 10: 제1 SCR 촉매는 Cu-CHA를 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0026] 실시형태 11: 제1 SCR 촉매의 배기 가스 스트림 업스트림에 제1 환원제의 첨가에 적합한 제1 주입기 및 제2 SCR 촉매의 배기 가스 스트림 업스트림에 제2 환원제의 첨가에 적합한 제2 주입기를 포함함, 이중 주입기 시스템을 추가로 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0027] 실시형태 12: 제1 및 제2 환원제는 암모니아 또는 암모니아 전구체를 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0028] 실시형태 13: CSF는 벽 유동 필터 상에 하나 이상의 위시코트를 포함하고, 여기서 상기 하나 이상의 위시코트는 백금 및 팔라듐을 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0029] 실시형태 14: CSF의 하나 이상의 위시코트에서 백금 및 팔라듐은 알루미나 상에 지지되고 약 4:1 Pt:Pd의 비로 존재하는, 이전 실시형태의 시스템.
- [0030] 실시형태 15: DOC는 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 갖는 플로우-쓰루 기관 상에 하나 이상의 위시코트를 포함하고, 여기서 상기 하나 이상의 위시코트는 알루미나 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.

- [0031] 실시형태 16: DOC는 알루미늄 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 업스트림 유입구 말단으로부터 코팅된, 약 1:1의 백금:팔라듐 비로 플로우-쓰루 기관의 전장 미만으로 신장하는, 제1 위시코트; 및 알루미늄 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 다운스트림 배출구 말단으로부터 코팅된, 2:1 초과인 백금:팔라듐 비로 플로우-쓰루 기관의 전장 미만으로 신장하는, 제2 위시코트를 포함하는, 이전 실시형태의 시스템.
- [0032] 실시형태 17: DOC는 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 갖는 구획화된 DOC/CSF의 형태로 CSF와 연관되며, 여기서 상기 DOC는 업스트림 유입구 말단에 있고 CSF의 전장 미만으로 신장하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0033] 실시형태 18: 구획화된 DOC/CSF는 5:1 초과인 백금:팔라듐 비로, 알루미늄 상에 백금 및 팔라듐을 포함하는 벽 유동 필터의 전장으로 신장하는 제1 위시코트, 및 5:1 초과인 백금:팔라듐 비로, 알루미늄 상에 백금 및 팔라듐과 약  $50 \text{ g/ft}^3$  이상의 장입을 포함하는, 벽 유동 필터의 전장 미만으로 업스트림 유입구 말단으로부터 신장하는 제2 위시코트를 포함하는, 벽 유동 필터 상에 2 이상의 위시코트의 형태로 되는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0034] 실시형태 19: 제1 AMOx 촉매는 제2 SCR 촉매와 유체 연통하고 그의 다운스트림에 있고, 여기서 상기 제1 AMOx 촉매는 제3 SCR 촉매와 통합되는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0035] 실시형태 20: 제2 SCR 촉매는 업스트림 유입구 말단 및 다운스트림 배출구 말단을 가지고, SCR 촉매의 전장 미만으로 유입구 말단으로부터 신장하는 철-촉진된 분자체를 포함하고, SCR 촉매의 전장 미만으로 배출구 말단으로부터 신장하는 구리-촉진된 분자체를 포함하는, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0036] 실시형태 21: 철-촉진된 분자체는 Fe-CHA이고 구리-촉진된 분자체는 Cu-CHA인, 이전 실시형태의 시스템.
- [0037] 실시형태 22: 엔진은 희박 연소 엔진인, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0038] 실시형태 23: 엔진은 디젤 엔진인, 임의의 이전 실시형태의 시스템.
- [0039] 실시형태 24: 배기 가스 스트림 내 질소 산화물 (NOx)이 감소되도록 임의의 이전 실시형태의 시스템과 배기 가스 스트림을 접촉시키는 단계를 포함하는, 배기 가스 스트림을 처리하는 방법.
- [0040] 본 개시내용의 이들 및 다른 특징, 양태, 및 이점은 이하에서 간단히 기재되는 첨부 도면들과 함께 다음의 상세한 설명의 관독으로부터 명백해질 것이다. 본 발명은 그와 같은 특징 또는 요소가 본원에서의 특정 실시형태 설명에서 명백하게 조합되었는지 여부에 무관하게 상기 언급된 실시형태 중 임의의 2, 3, 4 또는 그 이상의 조합뿐만 아니라 본 개시내용에서 제시된 임의의 2, 3, 4 또는 그 이상의 특징 또는 요소의 조합을 포함한다. 본 개시내용은 그것의 임의의 다양한 양태 및 실시형태에서 개시된 발명의 임의의 분리가능한 특징 또는 요소가 문맥에서 달리 명확히 명시되지 않는 한 조합가능한 것으로 의도된 대로 간주되도록 전체적으로 관독되도록 의도된다. 본 발명의 다른 양태 및 이점은 다음으로부터 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0041] 본 발명의 실시형태들에 대한 이해를 제공하기 위해, 반드시 축척대로 도시된 것은 아닌, 첨부된 도면들을 참조로 하고, 여기서 참조 번호는 본 발명의 예시적인 실시형태들의 구성요소들을 지칭한다. 도면은 단지 예시적인 것이고, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- 도 1a, 1b, 1c, 1d, 1e, 및 1f는 본 개시내용에 의해 고려된 예시적인 배기 가스 처리 시스템 구성이다;
- 도 2는 본 발명에 따른 촉매 위시코트 조성물을 포함할 수 있는 벌집-유형 기재의 투시도이다;
- 도 3은 도 1에 비해 확장되고 도 1의 기관 담체의 말단 면에 평행한 평면을 따라 취해진 부분 단면도이며, 도 1에 도시된 복수의 가스 유동 통로의 확대도를 도시한다;
- 도 4는 도 1에 비해 확장된 섹션의 절단면 도이고, 여기서 도 1에서의 벌집-유형 기관은 벽 유동 필터 기관 모놀리스를 나타낸다;
- 도 5a, 5b, 5c, 5d, 5e, 및 5f는 본 개시내용에 따른 비교 및 발명 배기 가스 처리 시스템의 묘사이다;
- 도 6은 업스트림 SCR 없는 비교 시스템에 대한 DOC-인 및 SCR-1에서 배기 온도의 플롯이다;
- 도 7은 업스트림 SCR 없는 비교 시스템에 대한 CSF-아웃에서 BSN<sub>x</sub>의 플롯이다;

- 도 8은 업스트림 SCR 촉매 없는 비교 시스템에 대한 NO<sub>x</sub> 속도에 대한 우레아 주입 속도를 도시한다
- 도 9는 8 HDDT (FTP) w/침지에 걸쳐 업스트림, 근접-커플링된 SCR/AMOX를 포함하는 본 발명 시스템에 대한 배기 온도 흔적의 플롯이다;
- 도 10은 업스트림, 근접-커플링된 SCR/AMOX (NSR=0.5)를 포함하는 본 발명 시스템에 대한 CSF-아웃에서 BSNO<sub>x</sub>의 플롯이다;
- 도 11은 업스트림, 근접-커플링된 SCR/AMOX (NSR=0.5)를 포함하는 본 발명 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준의 플롯이다;
- 도 12는 업스트림, 근접-커플링된 SCR/AMOX (NSR=0.7)를 포함하는 본 발명 시스템에 대한 CSF-아웃에서 BSNO<sub>x</sub>의 플롯이다;
- 도 13은 업스트림, 근접-커플링된 SCR/AMOX (NSR=0.7)를 포함하는 본 발명 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준의 플롯이다;
- 도 14는 두 FTP 사이클 (w/침지)에 걸쳐 비교 DOC/CSF/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 경시적으로 SCR-인 및 SCR-AMOX-인에서 배기 온도의 플롯이다;
- 도 15는 두 FTP 사이클 (w/침지)에 걸쳐 표준 (비교) DOC/CSF/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 경시적으로 배기 가스 유동의 플롯이다;
- 도 16은 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐 분석된, 표준 (비교) DOC/CSF/SCR/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 BSNO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 전환의 플롯이다;
- 도 17은 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐 분석된, 표준 (비교) DOC/CSF/SCR//SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준의 플롯이다;
- 도 18은 두 FTP 사이클 (w/ 침지)에 걸쳐 업스트림 cc-SCR/AMOX를 포함하는 본 발명 배기 가스 처리 시스템에 대해 경시적으로 다양한 위치에서 배기 온도의 플롯이다;
- 도 19는 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐 분석된, 본 발명 SCR-AMOX/DOC/CSF/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 BSNO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 전환의 플롯이다;
- 도 20은 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐 분석된, 본 발명 SCR-AMOX/DOC/SCR/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준의 플롯이다;
- 도 21은 두 FTP 사이클 (w/ 침지)에 걸쳐 업스트림 SCR/AMOX를 포함하는 본 발명 배기 가스 처리 시스템에 대해 경시적으로 다양한 위치에서 배기 온도의 플롯이다;
- 도 22는 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐 분석된, 본 발명 언더플로어 SCR/AMOX-함유 시스템, 즉, SCR-AMOX/DOC/CSF/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 BSNO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 전환의 플롯이다;
- 도 23은 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐 분석된 본 발명 언더플로어 SCR/AMOX-함유 시스템, 즉, SCR-AMOX/DOC/CSF/SCR/SCR-AMOX 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준의 플롯이다;
- 도 24는 g/KWh에서 비교 (HDD) 시스템 및 2개 본 발명 시스템 (cc-SCR/AMOX를 갖는 HDD 시스템 및 cc-SCR/AMOX 및 구획화된-CSF를 갖는 HDD 시스템)에 걸친 기준선 BSNO<sub>x</sub>의 그래프이다;
- 도 25는 g/bhph에서 비교 (HDD) 시스템 및 2개 본 발명 시스템 (cc-SCR/AMOX를 갖는 HDD 시스템 및 cc-SCR/AMOX 및 구획화된-CSF를 갖는 HDD 시스템)에 걸친 기준선 BSNO<sub>x</sub>의 그래프이다;
- 도 26은 비교 (HDD) 시스템 및 2개 본 발명 시스템 (HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX 및 cc-SCR/AMOX 및 구획화된-CSF를 갖는 HDD 시스템)에 걸친 기준선 BSN<sub>2</sub>O의 그래프이다;
- 도 27은 비교 (HDD) 시스템 및 2개 본 발명 시스템 (cc-SCR/AMOX를 갖는 HDD 시스템 및 cc-SCR/AMOX 및 구획화된-CSF를 갖는 HDD 시스템)에 걸친 NO<sub>x</sub> 전환의 그래프이다;
- 도 28은 신선한 조건 하에서 핫 FTP (엔진-아웃 NSR = 1.9 g/bhphr)에 걸쳐 미관(tailpipe) NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출의

플롯이다;

도 29는 산화 촉매를 함유하는 업스트림 Cu-계 SCR 촉매 및 산화 촉매를 배제하는 업스트림 Cu-계 SCR 촉매의 비활성화를 도시하는 플롯이다;

도 30은 낮은 온도에서 업스트림 위치에서 탄화수소 주입에 기인한 Cu-SCR의 비활성화의 플롯이다;

도 31은 탄화수소 주입 (HCl) 사건 이전 및 후 업스트림 Cu-SCR 촉매의 DeNOx 성능의 플롯이다;

도 32는 모의실험된 저 부하 구동의 몇 시간 후 업스트림 위치에서 Cu-CHA SCR 촉매에 걸쳐 215℃ SCR-인에서 DeNOx 내 드롭-오프를 나타내는, 경시적으로 NOx 전환의 플롯이다;

도 33은 이러한 낮은 온도에서 HCl 사건에 기인한 상당한 비활성화를 나타내지 않는, SCR 촉매 안으로 함입된 신규한 촉매 기능성으로, HCl 사건 이전 및 후에 200℃에서 업스트림 Cu-SCR 촉매의 DeNOx 성능의 플롯이다;

도 34는 V-SCR/Cu-CHA-AMOX 시스템의 더 높은 견고성을 나타내는, 모의실험된 저 부하 구동의 몇 시간 후 업스트림 위치에서 Cu-CHA SCR/AMOX 촉매에 걸쳐 그리고 바나듐-함유 SCR (V-SCR) 및 Cu-CHA AMOX에 걸쳐 200℃에서 NOx 전환에 대한 데이터를 제공한다;

도 35는 업스트림 V-SCR 촉매에 걸쳐 HCl 사건과 관련된 데이터의 플롯이다; 그리고

도 36은 HCl 사건 이전 및 후에 V-SCR 촉매에 걸쳐 DeNOx 활성의 플롯이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 본 발명의 몇 개의 예시적인 실시형태들을 설명하기 전에, 본 발명은 하기 설명에서 제시된 구성 또는 처리 단계들의 세부 사항들로 제한되지 않음을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시형태가 가능하며 다양한 방식으로 실시 또는 수행될 수 있다. 비록 본원에서 발명이 특정 실시형태를 참고로 설명되었지만, 이들 실시형태는 단지 본 발명의 원리 및 적용을 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 본 발명의 방법 및 장치에 대한 다양한 변형 및 변동이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위 및 그것의 등가물의 범위 내에 있는 변형 및 변동을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0043] 본 명세서 전체에서 "일 실시형태", "특정 실시형태", "하나 이상의 실시형태" 또는 "실시형태"에 대한 언급은 실시형태와 관련하여 설명된 특정 특징, 구조, 물질 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나에 실시형태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체의 여러 곳에서 "하나 이상의 실시형태에서", "특정 실시형태에서", "일 실시형태에서" 또는 "실시형태에서"와 같은 어구의 출현이 본 발명의 동일한 실시형태를 반드시 언급하는 것은 아니다. 또한, 특정한 특징, 구조, 물질 또는 특성은 하나 이상의 실시형태에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다. 관사 "a" 및 "an"은 본원에서 물품의 문법적 대상 중 하나 이상(즉, 적어도 하나)을 지칭하기 위해 사용된다. 본원에 인용된 임의의 범위는 포괄적이다. 본 명세서에 걸쳐서 사용된 용어 "약"은 작은 변동을 기술하고 설명하기 위해 사용된다. 예를 들어, 용어 "약"은  $\pm 5\%$  이하, 예컨대  $\pm 2\%$  이하,  $\pm 1\%$  이하,  $\pm 0.5\%$  이하,  $\pm 0.2\%$  이하,  $\pm 0.1\%$  이하 또는  $\pm 0.05\%$  이하를 지칭할 수 있다. 본원에서 모든 수치는 명백하게 표시되어 있는지 여부에 관계없이 용어 "약"으로 변형된다. 물론 용어 "약"에 의해 변형된 값은 특정 값을 포함한다. 예를 들어 "약 5.0"은 5.0을 포함해야 한다.
- [0044] 본 개시내용에서 사용된 용어와 관련하여, 하기 정의가 제공된다.
- [0045] 용어 "촉매" 또는 "촉매 물질" 또는 "촉매적 물질"은 반응을 촉진시키는 물질을 지칭한다.
- [0046] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "촉매 물품"은 원하는 반응을 촉진시키는 데 사용되는 원소를 지칭한다. 예를 들어, 촉매 물품은 기관, 예를 들어 별집 기관 상에 촉매 중, 예를 들어 촉매 조성물을 함유하는 위시코트를 포함할 수 있다.
- [0047] 용어 "위시코트"는 별집-유형 담체 부재와 같은 캐리어 기관 물질에 적용된 촉매 또는 다른 물질의 얇은 부착성 코팅의 분야에서 그것의 통상적인 의미를 가지며, 이는 충분히 다공성이어서 처리되는 가스 스트림의 통과를 허용한다. 당업계에서 이해되는 바와 같이, 위시코트는 슬러리에서 입자의 분산물로부터 얻어지며, 이는 기관에 적용되고, 건조되고 소성되어 다공성 위시코트를 제공한다.
- [0048] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "스트림"은 고체 또는 액체 입자성 물질을 함유할 수 있는 유동 가스의 임의의 조합을 광범위하게 지칭한다. 용어 "가스성 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은 엔진의 배기 가스와 같은 가스성 구성성분의 스트림을 의미하며, 이는 액적, 고체 미립자 등과 같은 비발동반된 비-가스성 구성요소를 함유할

수 있다. 엔진의 배기 가스 스트림은 전형적으로 연소 생성물, 불완전한 연소의 생성물, 질소의 산화물, 연소가 능한 및/또는 탄소계 입자성 물질(검댕), 및 비-반응된 산소 및 질소를 추가로 포함한다.

[0049] 본원에 사용된 바와 같이, 용어들 "층" 및 "층상"은 표면, 예를 들어 기관 상에 지지된 구조를 지칭한다.

[0050] "실질적으로"는 적어도 약 90%, 예를 들어, 적어도 약 95%, 적어도 약 98%, 적어도 약 99%, 또는 적어도 약 99.5%의 양을 지칭한다.

[0051] 백금 족 금속(PGM) 구성요소는 PGM, 더 구체적으로, Pt, Pd, 및/또는 Rh를 포함하는 임의의 화합물을 지칭한다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, PGM은 실질적으로(예를 들어, 적어도 약 90중량 %) 또는 전체적으로 금속 형태(제로 밸런스)일 수 있거나, 또는 PGM은 산화물 형태일 수 있다. PGM 구성요소에 대한 언급은 임의의 밸런스 상태에서 PGM의 존재를 허용한다.

[0052] "BET 표면적"은  $N_2$ -흡착 측정에 의해 표면적을 결정하는 Brunauer-Emmett-Teller 방법을 참조하여, 그것의 통상적인 의미를 갖는다. 달리 언급되지 않는 한, "표면적"은 BET 표면적을 지칭한다.

[0053] 촉매 물질 또는 촉매 위시코트에서의 "지지체"는 침전, 회합, 분산, 침투 또는 다른 적합한 방법을 통해 촉매(예를 들어 귀금속, 안정화제, 촉진제, 결합제 등을 포함함)를 받는 물질을 지칭한다.

[0054] "내화 금속 산화물 지지체"는 본 개시내용에 따라 사용될 수 있는 예시적인 유형의 지지체이고, 벌크 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 실리카, 마그네시아, 네오디미아, 및 이러한 용도로 공지된 다른 물질을 포함한다. 이러한 물질은 생성된 촉매 물품에 내구성을 제공하는 것으로 간주된다.

[0055] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "분자체", 예컨대 제올라이트 및 다른 제올라이트 골격 물질(예를 들어, 동형으로 치환된 물질)은 미립 형태로 특정 촉매 물질, 예를 들어 백금족 금속을 지지할 수 있는 물질을 지칭한다. 분자체는 일반적으로 사면체 유형 부위를 함유하고 실질적으로 균일한 기공 분포를 갖는 광범위한 산소 이온의 3차원 네트워크에 기초한 물질이다. 본원에서 유용한 예시적인 분자체는 평균 기공 크기가 20 Å 이하인 미세다공성 물질이다. 분자체의 기공 크기는 고리 크기에 의해 정의된다.

[0056] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "제올라이트"는 실리콘 및 알루미늄 원자를 포함하는 분자체의 특정 예를 지칭한다. 제올라이트는 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라 직경이 약 3 내지 10 옹스트롬 범위인 다소 균일한 기공 크기를 갖는 결정질 물질이다. 제올라이트는 일반적으로 2 이상의 실리카 대 알루미나(SAR) 몰비를 포함한다.

[0057] 어구 "8-고리" 제올라이트는 8-고리 기공 개구들 및 이중-6 고리 이차 빌딩 단위를 가지고 4 고리 (s4r)에 의해 이중 6-고리 (d6r) 빌딩 단위의 연결에 기인한 우리-유사 구조를 갖는 제올라이트를 지칭한다. 제올라이트는 이차 빌딩 단위(SBU) 및 복합체 빌딩 단위(CBU)로 구성되고, 많은 상이한 프레임워크 구조로 나타난다. 이차 빌딩 단위는 최대 16 사면체 원자를 함유하고 비-키랄이다. 복합체 빌딩 단위는 비키랄일 필요가 없고, 전체 프레임워크를 구축하는 데 반드시 사용될 수는 없다. 예를 들어, 제올라이트 중 한 그룹은 그것의 프레임워크 구조에 단일 4-고리 (s4r) 복합체 빌딩 단위를 갖는다. 4-고리에서, "4"는 사면체 실리콘 및 알루미늄 원자의 위치를 나타내고, 산소 원자는 사면체 원자 사이에 위치한다. 다른 복합체 빌딩 단위는, 예를 들어, 단일 6-고리 (s6r) 단위, 이중 4-고리 (d4r) 단위, 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 포함한다. d4r 단위는 2개의 s4r 단위를 결합함에 의해 만들어 진다. d6r 단위는 2개의 s6r 단위를 결합함에 의해 만들어 진다. d6r 단위에서, 12개의 사면체 원자가 있다. d6r 이차 빌딩 단위를 갖는 제올라이트성 구조 유형은 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, 및 WEN을 포함한다.

[0058] 용어 "높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체"는 구체적으로 20 Å 보다 더 큰 기공 및 넓은 기공 분포를 갖는 입자를 지지하는 것을 지칭한다. 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체, 예를 들어 "감마 알루미나" 또는 "활성화된 알루미나"라고도 하는 알루미나 지지체 물질은 전형적으로 그램 당 60 제곱미터( $m^2/g$ )를 초과하고, 종종 최대 약 200  $m^2/g$  이상인 신선한 물질의 BET 표면적을 나타낸다. 이러한 활성화된 알루미나는 일반적으로 알루미나의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 또한 상당한 양의 에타, 카파 및 켄타 알루미나 상을 함유할 수 있다.

[0059] "희토류 금속 산화물"은 원소 주기율표에 정의된 바와 같은 스칸듐, 이트륨 및 란타넘 계열의 하나 이상의 산화물을 지칭한다. 희토류 금속 산화물은 예시적인 산소 저장 구성요소 및/또는 촉진제 물질일 수 있다. 적합한 산소 저장 구성요소의 예는 세리아, 프라세오디미아 또는 이들의 조합을 포함한다. 세리아의 전달은 예를 들어 세

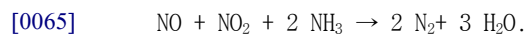
리아, 세륨과 지르코늄의 혼합 산화물, 및/또는 세륨, 지르코늄 및 다른 희토류 원소(들)의 혼합 산화물을 사용함으로써 달성될 수 있다. 적합한 촉진제는 란타넘, 텅스텐, 세륨, 네오디뮴, 가돌리늄, 이트륨, 프라세오디뮴, 사마륨, 하프늄 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 비-환원성 산화물을 포함한다.

[0060] "알칼리토금속 산화물"은 예시적인 안정화제 물질인 II 족 금속 산화물을 지칭한다. 적합한 안정화제는 비제한적으로, 비-환원성 금속 산화물을 포함하며, 여기서 금속은 바륨, 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 특정 실시형태에서, 안정화제는 바륨 및/또는 스트론튬의 하나 이상의 산화물을 포함한다.

[0061] "워시코트"는 벌집 플로우-쓰루 모놀리스 기관 또는 필터 기관과 같은 불응성 기관에 적용된 촉매 또는 다른 물질의 얇은 부착성 코팅이며, 이는 충분히 다공성이어서 처리되는 가스 스트림의 이를 통한 통과를 허용한다. "워시코트 층"은 따라서 지지체 입자를 포함하는 코팅으로 정의된다. "촉매화된 워시코트 층"은 촉매 구성요소로 함침된 지지체 입자로 구성된 코팅이다.

[0062] "모놀리스 기관"은 동중이고 연속적이며 별도의 기관 조각을 함께 부착함으로써 형성되지 않은 일원화된 구조이다.

[0063] "선택적 촉매 환원"(SCR)은 적절한 양의 산소의 존재에서 환원제와 함께 질소 산화물의 촉매 환원을 사용한다. 환원제는 예를 들어 탄화수소, 수소, 우레아 및/또는 암모니아일 수 있다. 예를 들어, 암모니아의 존재에서 SCR 반응은 다음 두 반응에 따라 주로 질소와 증기의 형성으로 발생한다:



[0066] "AMOX"는 배기가스 시스템에서 과잉 암모니아를 질소 ( $\text{N}_2$ )로 전환시키기에 적합한 하나 이상의 금속을 함유하는 촉매이고, 일반적으로 지지체 물질 상에 지지된 암모니아 산화 촉매를 지칭한다.

[0067] 배기 가스 처리 시스템

[0068] 전술한 바와 같이, 일 실시형태에서, 본 개시내용은 2 이상의 촉매의 조합 및, 특히, 디젤 산화 촉매 (DOC), 촉매화된 검댕 필터 (CSF), 추가의 SCR 촉매, 및/또는 추가의 AMOX 촉매 중 하나 이상과 업스트림 SCR 또는 SCR/AMOX 촉매의 조합을 제공한다. 일반적으로 본원에서 이용된 바와 같이 "다운스트림"은 서로에 대한 시스템에서 2 이상의 구성요소의 상대적인 위치결정을 지칭하고, 시스템을 통한 전형적인 가스 유동 방향의 수단에 의한 이러한 위치결정을 기술한다 (즉, 가스 유동은 그것이 "업스트림" 구성요소와 접촉 후 "다운스트림" 구성요소와 접촉한다).

[0069] 특정 예시적인 실시형태에서, 배기 가스 처리 시스템은 도 1a-1d에 도시된 구성으로 제시된다. 이들 도면에서, 가스성 오염물 (예를 들어, 입자성 물질, 미연소된 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물)을 함유하는 배기 가스 스트림은 검정색 화살표로 제시되고, 도시된 바와 같이, 직접적으로 업스트림 SCR 또는 SCR/AMOX 촉매로 유입한다. 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 또는 업스트림 SCR/AMOX는 언더플로어 위치에 있다.

[0070] 특정 바람직한 실시형태에서, 업스트림 SCR 또는 업스트림 SCR/AMOX 촉매는 "근접-커플링된" 위치이 있다. 이들 시스템의 맥락에서, "근접-커플링된" 위치는 당업계에서 일반적으로 의도된 바와 같이, 즉, (차량의 플로어 아래인) 전통적 "언더플로어" 위치에서보다 엔진에 더 근접한 것으로 이해된다. 여기에 제한되는 것은 아니지만, 일반적으로 이러한 "근접-커플링된" 위치는 엔진실 내부, 즉 차량의 후드 아래에 있고 배기가스 매니폴드에 인접하고, 이러한 위치에서 근접-커플링된 촉매는 통상적으로 엔진이 예열된 후 엔진에서 즉시 배출되는 고온 배기 가스에 노출된다 (그리고 따라서 종종 콜드 스타트 동안, 즉, 주변 조건에서 엔진을 시동한 직후, 탄화수소 배출을 감소시키는 역할을 한다). 본원의 다양한 실시형태에서, 업스트림 SCR 또는 업스트림 SCR/AMOX를 설명하기 위해 사용되는 용어 "근접-커플링된"은 예를 들어, 우레아 주입, 활성 재생을 위한 연료 분사 등을 위한 충분한 공간을 남기고, 일부 실시형태들에서, (예를 들어, 차량에서 충분한 공간 이용가능성을 보장하기 위해 더 작은 SCR 또는 SCR/AMOX를 요할 수 있는) 진정으로 근접-커플링된 DOC를 위한 충분한 공간을 남겨두기 위해 엔진에 충분히 가깝게 장착되는 것을 의미한다. 개시된 배출 처리 시스템에서 업스트림 SCR 또는 업스트림 SCR/AMOX 촉매는 일반적으로 DOC 또는 구획화된 CSF의 바로 업스트림에 장착된다.

[0071] 구성요소가 개별 구성요소로 도시되어 있지만, 일부 실시형태에서, 인접한 촉매가 단일 기관 상에 조합될 수 있

다 (예를 들어, DOC는 다음 실시형태에서 CSF와 관련될 수 있다)는 것을 이해해야 한다. 업스트림 SCR 또는 업스트림 SCR/AMOX 촉매에 부가하여, 본 발명의 배기 가스 처리 시스템은 도 1에서 예시된 바와 같이, NO<sub>x</sub> 배출을 추가로 감시시키기 위해 하나 이상의 다운스트림 SCR 촉매 또는 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 포함할 수 있다. 도 1에는 명시적으로 도시되어 있지 않지만, 전형적으로 환원제 주입기가 SCR 또는 SCR/AMOX 촉매의 바로 업스트림 (즉, 유입구 근처)에 위치한다는 것을 이해해야 한다. SCR 및 SCR/AMOX 촉매가 통합된 (예를 들어, 단일 기관 상에 결합된) 실시형태에서, 단일 환원제 주입기가 통합된 촉매 구성요소로 충분할 수 있다.

[0072] 도 1a는 제1/업스트림 SCR 촉매, 이어서 다운스트림 디젤 산화 촉매 (DOC), 다운스트림 촉매화된 검댕 필터 (CSF), 및 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 도시한다. 도 1b는 제1/업스트림 SCR/AMOX 촉매, 이어서 다운스트림 디젤 산화 촉매 (DOC), 다운스트림 촉매화된 검댕 필터(CSF), 및 제2 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 도시한다. 도 1c는 제1/업스트림 SCR 촉매, 이어서 다운스트림 디젤 산화 촉매 (DOC), 다운스트림 촉매화된 검댕 필터(CSF), 제2 다운스트림 SCR 촉매, 및 다운스트림 AMOX 촉매를 도시한다. 도 1d는 제1/업스트림 SCR/AMOX 촉매, 이어서 다운스트림 디젤 산화 촉매 (DOC), 다운스트림 촉매화된 검댕 필터(CSF), 다운스트림 SCR 촉매, 및 다운스트림 AMOX 촉매를 도시한다. 도 1e는 제1/업스트림 SCR 촉매, 이어서 다운스트림 디젤 산화 촉매 (DOC), 다운스트림 촉매화된 검댕 필터(CSF), 다운스트림 SCR 촉매, 및 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 도시한다. 도 1f는 제1/업스트림 SCR/AMOX 촉매, 이어서 다운스트림 디젤 산화 촉매 (DOC), 다운스트림 촉매화된 검댕 필터(CSF), 다운스트림 SCR 촉매, 및 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 도시한다. 이들 도면에 도시된 시스템에서 업스트림 SCR 촉매 및 업스트림 SCR/AMOX 촉매는 근접-커플링된 위치 또는 언더-플로어 위치에 있다.

[0073] 개시된 배기 가스 처리 시스템 내에서 이러한 촉매는 별도의 기관 상에 있을 수 있거나, 단일 기관 상 (예를 들어, 구획화된 구성으로) 제공될 수 있다. 원하는 목적(들)을 제공하기에 적합한 촉매 조성물은 일반적으로 하기 본원에 개시된 바와 같이 다양할 수 있다.

[0074] 업스트림 SCR (또는 SCR/AMOX) 촉매

[0075] 상기 본원에 언급된 바와 같이, 개시된 시스템은 일반적으로 SCR 촉매 또는 SCR/AMOX 촉매 (본원에서 "업스트림" SCR 또는 SCR/AMOX 촉매로 지칭됨)를 포함한다. 업스트림 SCR 또는 SCR/AMOX 촉매는 전형적으로 그 사이에 개재하지 않는 촉매를 갖는 엔진으로부터의 배기 가스 스트림을 받도록 위치된다. 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매 또는 SCR/AMOX 촉매는 언더플로어 위치(본원에서 "uf-SCR" 또는 "uf-SCR/AMOX"로 지칭됨)에 있다. 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매 또는 SCR/AMOX 촉매는 근접-커플링된 위치(본원에서 "cc-SCR" 촉매 또는 "cc-SCR/AMOX" 촉매로 지칭됨)에 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "선택적 촉매 환원"(SCR)은 질소성 환원제를 사용하여 질소의 산화물을 이질소 (N<sub>2</sub>)로 환원시키는 촉매 공정을 지칭한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어들 "질소 산화물" 및 "NO<sub>x</sub>"은 질소의 산화물을 지정하다.

[0076] 업스트림 SCR 또는 SCR/AMOX 촉매의 조성물은 본원에서 하기에 기재된 바와 같이 다양할 수 있다. 또한, 예시적인 SCR 및 SCR/AMOX 촉매 조성물은 Byrne의 미국 특허 제4,961,917호 및 Speronello et al.의 제5,516,497호에 기재되어 있으며, 이것은 그 전체내용이 본원에 인용되어 포함된다. SCR 촉매는, 예를 들어, 하나 이상의 금속 산화물(예를 들어, 혼합된 산화물), 분자체 (예를 들어, 금속-촉진된 분자체), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0077] 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매는 하나 이상의 분자체 물질을 포함한다. 일부 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 금속 촉진제를 함유하는 8-원 고리 작은 기공 분자체를 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "작은 기공"은 약 5 옹스트롬보다 더 작은 (예를 들어, 약 2-5 Å, 약 2-4 Å, 약 3-5 Å, 또는 약 3-4 Å, 예를 들어 ~3.8 옹스트롬의 정도인 기공 개구들을 지칭한다. 하나의 특정한 8-원 고리 작은 기공 분자체는 8-원 고리 작은 기공 제올라이트이다.

[0078] 일부 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 d6r 단위를 포함하는 제올라이트를 포함한다. 따라서, 하나 이상의 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, WEN, 및 이들의 조합으로부터 선택된 구조 유형을 갖는 제올라이트를 포함한다. 특정 특정 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 구조 유형을 갖는 제올라이트를 포함한다. 또 추가의 특정 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 CHA 및 AEI로부터 선택된 구조 유형을 갖는 제올라이트를 포함한다. 하나 이상의 매우 특정한 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 CHA 구조 유형을 갖는 제올라이트를 포함한다.

[0079] 특정 실시형태에서, SCR 촉매 물질은 (Ca,Na<sub>2</sub>,K<sub>2</sub>,Mg)Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> · 6H<sub>2</sub>O (예를 들어, 수화된 칼슘 알루미늄 실리케이

트)에 의해 제시된 대략적인 구조식을 갖는 제올라이트 그룹의 자연 발생 텍토실리케이트 미네랄인 제올라이트성 캐버자이트를 포함한다. 본원에 개시된 SCR 촉매에 사용될 수 있는 제올라이트성 캐버자이트의 3가지 합성 형태는 John Wiley & Sons에 의해 1973년에 발행된, D. W. Breck의 "Zeolite Molecular Sieves"에 기재되어 있으며, 이것은 전부 본원에 인용되어 포함된다. Breck에 의해 보고된 3가지 합성 형태는 문헌 [J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al.]에 기재된 제올라이트 K-G; 영국 특허 제868,846호(1961)에 기재된 제올라이트 D; 및 Milton의 미국 특허 제3,030,181호에 기재된 제올라이트 R이고, 이것은 전부 본원에 인용되어 포함된다. 제올라이트성 캐버자이트의 또 다른 합성 형태인, SSZ-13의 합성은 Zones의 미국 특허 제4,544,538에 기재되어 있으며, 이것은 본원에 인용되어 포함된다. 캐버자이트 구조인, SAPO-44를 갖는 또 다른 합성 분자체를 제조하는 방법은 Liu et al.의 미국 특허 제6,162,415호에 기재되어 있으며, 이것은 본원에 인용되어 포함된다.

[0080] SCR 촉매 물질로서 유용한 분자체에서 실리카 대 알루미늄의 비는 넓은 범위에 걸쳐 변할 수 있다. 하나 이상의 실시형태에서, SCR 촉매 물질로서 유용한 분자체는 5 내지 250; 5 내지 200; 5 내지 100; 및 5 내지 50을 포함하여 2 내지 300의 범위에서 실리카 대 알루미늄 몰비(SAR)를 갖는다. 하나 이상의 특정 실시형태에서, 분자체는 10 내지 200, 10 내지 100, 10 내지 75, 10 내지 60, 10 내지 50, 15 내지 100, 15 내지 75, 15 내지 60, 15 내지 50, 20 내지 100, 20 내지 75, 20 내지 60, 및 20 내지 50의 범위인 실리카 대 알루미늄 몰비(SAR)를 갖는다. 보다 특정한 실시형태에서, 직전의 SAR 범위 중 어느 하나를 갖는 분자체와 관련하여, 분자체의 구형 입자율 약 1.0 내지 약 5 마이크론, 그리고 더 구체적으로, 약 1.0 내지 약 3.5 마이크론의 범위인 입자 크기 d50을 가지고, 분자체 구성요소의 개별 결정은 약 100 내지 약 250 nm의 범위인 결정 크기를 갖는다.

[0081] 그 중에서도, 철-촉진 및 구리-촉진된 제올라이트 촉매를 포함하여, 암모니아로 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 위한, 금속-촉진된 제올라이트 촉매가 또한 적합하다. 촉진제 금속은 Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag, 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시형태에서, 촉진제 금속은 Cu, Fe, 또는 이들의 조합이다. CHA 구조 유형 및 1초과의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖는 금속-촉진된, 특히 구리 촉진된 알루미늄 실리케이트 제올라이트가 최근에 질소성 환원제를 사용한 회박 연소 엔진에서 질소 산화물의 SCR에 대한 촉매로서 높은 관심이 요구되었다. 산화물로서 계산된 이러한 촉매에서 촉진제 금속 함량은, 하나 이상의 실시형태에서, 휘발성-유리 기준으로 보고될 때, 적어도 약 0.1 중량%이다. 특정 실시형태에서, 촉진제 금속은 Cu를 포함하고, CuO로 계산될 때 Cu 함량은 휘발성-유리 기준으로 보고된 하소된 제올라이트 구성요소의 총 중량을 기준으로 각 경우에 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 및 0.1 중량%를 포함하여, 최대 약 10 중량%의 범위 내이다. 특정 실시형태에서, CuO로 계산된 Cu 함량은 약 1 내지 약 4 중량%의 범위 내이다.

[0082] SCR 촉매 물질로 유용할 수 있는 또 다른 예시적인 분자체는 알루미늄오포스페이트이다. 알루미늄오포스페이트의 유형은: 실리코알루미늄오포스페이트 (SAPO), 금속 알루미늄오포스페이트 (MeAPO), 및 금속 실리코알루미늄오포스페이트 (MeSAPO)를 포함한다. 예시적인 알루미늄오포스페이트 분자체의 합성 형태인, 실리코알루미늄오포스페이트 34 (SAPO-34)의 합성은 Lok et al.의 미국 특허 제4,440,871호 및 Van Den et al.의 제7,264,789호에 기재되어 있으며, 이것은 본원에 인용되어 포함된다. 또 다른 합성 분자체인, SAPO-44를 제조하는 방법은 Liu et al.의 미국 특허 제6,162,415호에 기재되어 있으며, 이것은 본원에 인용되어 포함된다.

[0083] 일부 실시형태에서, 개시된 배기 처리 시스템의 업스트림 SCR 촉매는 금속 산화물, 예를 들어, 혼합된 산화물을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "혼합된 산화물"은 몇 개의 산화 상태에서 1 초과의 화학 원소의 양이온 또는 단일 원소의 양이온을 함유하는 산화물을 지칭한다. 일부 실시형태에서, SCR 촉매로 적합한 혼합된 산화물은 Fe/티타니아 (예를 들어  $FeTiO_3$ ), Fe/알루미나 (예를 들어  $FeAl_2O_3$ ), Mg/티타니아 (예를 들어  $MgTiO_3$ ), Mg/알루미나 (예를 들어  $MgAl_2O_3$ ), Mn/알루미나, Mn/티타니아 (예를 들어  $MnO_x/TiO_2$ ) (예를 들어  $MnO_x/Al_2O_3$ ), Cu/티타니아 (예를 들어  $CuTiO_3$ ), Ce/Zr (예를 들어  $CeZrO_2$ ), Ti/Zr (예를 들어  $TiZrO_2$ ), 및 이들의 혼합물을 포함한다. SCR 촉매로 혼합된 산화물의 추가의 예에 대해서는, Schafer-Sindelindger et al.의 미국 특허 출원 공개 제2001/0049339호 및 Brennan et al.의 미국 특허 제4,518,710호, Hegedus et al.의 제5,137,855호, Kapteijn et al.의 제5,476,828호, Hong et al.의 제8,685,882호, 및 Jurng et al.의 제9,101,908호를 참고하며, 이것은 모두 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다.

[0084] 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매는 하나 이상의 바나듐-함유 구성요소를 포함한다. 이러한 조성물은 일반적으로 본원에서 "바나디아-계 조성물"로 지칭된다. 이러한 실시형태에서, 바나듐은, 예를 들어, 비제한적으로, 유리 바나듐, 바나듐 이온, 또는 바나듐 산화물 (바나디아), 예컨대 바나듐 펜톡사이드 ( $V_2O_5$ )를 포함한 다양한 형태로 될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, "바나디아" 또는 "바나듐 산화물"은 바나듐 펜톡사이드를 포함한, 임의의 바나듐 산화물을 커버하는 것으로 의도된다. 특정 실시형태에서, 바나디아-계 조성물은

바나디아를 포함한 혼합된 산화물을 포함한다. 혼합된 산화물에서 바나디아의 양은 다양할 수 있고, 일부 실시 형태에서, 혼합된 산화물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10 중량 퍼센트의 범위일 수 있다. 예를 들어, 바나디아의 양은 중량으로 약 10 퍼센트의 상한으로 적어도 1 퍼센트, 적어도 2 퍼센트, 적어도 3 퍼센트, 적어도 4 퍼센트, 적어도 5 퍼센트, 또는 적어도 6 퍼센트일 수 있거나 또는 중량으로 약 1 퍼센트 하한으로 10 퍼센트 이하, 9 퍼센트 이하, 8 퍼센트 이하, 7 퍼센트 이하, 6 퍼센트 이하, 5 퍼센트 이하, 또는 4 퍼센트 이하일 수 있다.

[0085] 내화 금속 산화물 예컨대 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 및 이들의 조합 상에 지지된 바나듐을 포함한 특정 유용한 SCR 조성물이 Shiraishi et al.의 미국 특허 제4,010,238호 및 Nakajima et al.의 제 4,085,193호뿐만 아니라 Chen et al.의 미국 특허 출원 공개 제2017/0341026호에 기재되어 있으며, 이것은 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다. 특정 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매는, 예를 들어, 바나디아가 그 위에 분산된 티타니아의 형태인, 바나디아/티타니아 ( $V_2O_5/TiO_2$ )를 포함한 혼합된 산화물을 포함한다. 바나디아/티타니아는 텅스텐 (예를 들어,  $WO_3$ )으로 선택적으로 활성화되거나 또는 안정화되어, 예를 들어,  $V_2O_5$  및  $WO_3$ 가 그 위에 분산된 티타니아의 형태인  $V_2O_5/TiO_2/WO_3$ 을 제공할 수 있다. 일부 실시형태에서, 바나디아는 진정으로 혼합된 금속 산화물의 형태로 되지 않고; 오히려, 금속 산화물 구성요소 (예를 들어, 티타니아 및 바나디아)가 별개의 입자로 존재할 수 있다는 것이 인지된다. 이러한 실시형태에서 텅스텐의 양은 다양할 수 있고, 예를 들어, 혼합된 산화물의 총 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 10 중량 퍼센트의 범위일 수 있다. 예를 들어, 텅스텐의 양은 중량으로 약 10 퍼센트의 상한으로 적어도 0.5 퍼센트, 적어도 1 퍼센트, 적어도 2 퍼센트, 적어도 3 퍼센트, 적어도 4 퍼센트, 적어도 5 퍼센트, 또는 적어도 6 퍼센트일 수 있거나 또는 중량으로 약 0.5 퍼센트 하한으로 10 퍼센트 이하, 9 퍼센트 이하, 8 퍼센트 이하, 7 퍼센트 이하, 6 퍼센트 이하, 5 퍼센트 이하, 또는 4 퍼센트 이하일 수 있다.

[0086] 예시적인 바나디아-계 SCR 조성물은, 비제한적으로,  $V_2O_5/TiO_2$ ,  $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ ,  $V_2O_5/WO_3/TiO_2/SiO_2$ , 또는 이들의 조합을 포함한 구성요소를 포함할 수 있다. 추가의 바나듐-함유 SCR 촉매 조성물은, 예를 들어, Lindsey의 미국 특허 제4,782,039호 및 Schermanz et al.의 제8,975,206호뿐만 아니라 Schermanz et al.의 국제 출원 공개 제 WO2010/121280호에 기재되어 있으며, 이것은 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다.

[0087] 특정 바나디아-계 SCR 조성물은 다른 활성 구성요소 (예를 들어, 다른 금속 산화물)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 본 개시된 시스템에 사용하기에 적합한 바나디아-계 SCR 조성물은 바나디아 및 안티몬을 포함한다. 특정 실시형태에서, 그와 같은 바나디아-계 SCR 조성물은 내화 금속 산화물 상에 지지될 수 있는, 바나듐 및 안티몬을 포함한 복합체 산화물 (예를 들어,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , 또는 이들의 조합)을 포함한다. 바나디아 및 안티몬을 포함하는 예시적인 바나디아-계 SCR 조성물은 Inoue et al.의 미국 특허 제 4,221,768호; Zhao et al.의 국제 출원 공개 제WO2017/101449호; 및 2016년 12월 30일자로 출원된 국제 출원 번호 PCT/CN2016/113637호; 2015년 4월 17일자로 출원된 PCT/CN2015/076895호, 및 2015년 12월 17일자로 출원된 PCT/CN2015/097704호에 개시되어 있으며, 이들 모두는 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다.

[0088] 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매는 유익하게는 바나디아-계 조성물을 포함하며, 이러한 조성물은, 예를 들어, Cu-계 SCR 조성물보다 보다 낮은 고유  $N_2O$ 를 만드는 것을 입증할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 특정 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매는 바나듐-계 SCR 조성물 및 분자체의 혼합물을 포함한다.

[0089] 일부 실시형태에서, 업스트림 SCR 촉매는 통합된 SCR/AMOX 촉매의 형태로 될 수 있다. 암모니아 산화 (AMOX)는 일반적으로  $NH_3$ 가 산소와 반응하여  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ , 또는 바람직하게는  $N_2$ 를 생성하는 공정을 지칭한다. 예시적인 SCR/AMOX 촉매는, 예를 들어, Caudle et al.의 미국 특허 제8,524,185호, Boorse et al.의 제8,283,182호, 및 Speronello et al.의 제5,516,497호에 기재되어 있으며, 이는 본원에 인용되어 포함된다. 적합한 SCR/AMOX 촉매는 SCR 촉매와 AMOX 촉매가 적어도 부분적으로 분리되도록 구획화되거나 또는 층상화될 수 있다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, SCR 촉매는 유입구 말단 및 배출구 말단을 갖는 기관 상에 있고, SCR 촉매는 유입구 (업스트림) 말단에 위치되고 AMOX 촉매는 배출구 (다운스트림) 말단에 위치되는 SCR/AMOX 촉매가 제공된다. 다른 실시형태에서, SCR/AMOX 촉매는 AMOX 촉매를 포함하는 하부 코트 및 SCR 기능성을 갖는 상부 코트를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, AMOX 촉매 조성물은 SCR/AMOX 촉매의 전장 미만으로 신장하고, SCR 촉매 조성물은 SCR/AMOX 촉매의 전장에 (예를 들어, 상부 위시코트로서) 신장한다. 이들 상대적 위치는 유익하게는 AMOX 촉매가 SCR 촉매로부터 빠져나온 암모니아를 제거할 수 있게 한다.

- [0090] AMOx 촉매의 조성물은 특별히 제한되지 않고 이러한 목적을 위해 적합한 것으로 알려진 다양한 조성물이 본 개시된 배기 가스 처리 시스템의 맥락에서 이용될 수 있다. 하나 이상의 실시형태에 따르면, AMOx 촉매는 배기 가스 스트림으로부터 암모니아를 제거하는데 효과적인 지지된 귀금속 구성요소이다. 하나 이상의 실시형태에서, 귀금속 구성요소는 루테튬, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은 또는 금을 포함한다. 특정 실시형태에서, 귀금속 구성요소는 루테튬, 로듐, 이리듐, 팔라듐, 백금, 은 및 금의 물리적 혼합물과 화학적 및 원자적으로-도핑된 조합을 포함한다. 특정 실시형태에서, AMOx 촉매는 백금 그룹 금속 예컨대 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 이들의 조합을 포함한다. 보다 특정한 실시형태에서, AMOx 촉매는 백금을 포함한다.
- [0091] AMOx 촉매의 귀금속은, 예를 들어, 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체 상에 전형적으로 지지된다. 적합한 높은 표면적 내화 금속 산화물의 예는 비제한적으로, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 세리아, 및 지르코니아, 뿐만 아니라 이들의 물리적 혼합물, 화학적 조합 및/또는 원자적으로-도핑된 조합을 포함한다. 특정 실시형태에서, 내화 금속 산화물은 혼합된 산화물 예컨대 실리카-알루미늄, 비정질 또는 결정성 알루미늄실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-란타나, 알루미늄-크로미아, 알루미늄-바리아, 알루미늄-세리아, 등을 함유할 수 있다. 예시적인 내화 금속 산화물은 약 50 내지 약 300 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 높은 표면적  $\gamma$ -알루미늄을 포함한다.
- [0092] AMOx 촉매는 선택적으로 제올라이트성 또는 비-제올라이트성 분자체를 포함할 수 있으며, 이것은 업스트림 SCR 촉매에 관하여 상기에 열거된 임의의 하나의 프레임워크 구조를 가질 수 있다. AMOx 촉매 내에 봉입하기에 적합한 프레임워크 구조는 CHA, FAU, BEA, MFI, 및 MOR 유형을 포함하지만 이들로 제한되지 않는다. 일 실시형태에서, 분자체 구성요소는 산화물-지지된 백금 구성요소와 물리적으로 혼합될 수 있다. 대안적인 실시형태에서, 백금은 분자체의 외부 표면 상에 또는 채널, 공동, 또는 케이지 내에 분포될 수 있다.
- [0093] 전술한 것은 통합된 SCR/AMOx 촉매와 관련하여 AMOx 촉매를 언급하지만, 다른 실시형태에서, AMOx 촉매는 예를 들어 시스템이 업스트림 SCR을 (이들과 통합되기 보다는) 이로부터 바로 다운스트림에 AMOx 촉매와 함께 포함하도록 업스트림 SCR 촉매로부터 분리될 수 있음에 유의한다.
- [0094] 다운스트림 DOC
- [0095] 본 개시된 배기 가스 처리 시스템에서, DOC는 전형적으로 업스트림 SCR을 떠난 배기 가스가 직접적으로 DOC를 경유하도록 업스트림 SCR 또는 SCR/AMOx 촉매에 직접적으로 인접하여 (그리고 직접적으로 이들의 다운스트림) 위치된다. DOC는 일반적으로 배기 가스 스트림 내에 존재하는 일산화탄소 (CO), 가스성 탄화수소 (HC), 및 임의의 휘발성 유기 분획 (VOC)의 산화성 제거를 위해 제공된다. DOC의 조성물은 특별히 제한되지 않고, 이러한 목적을 위해 적합한 것으로 알려진 다양한 조성물이 본 개시된 배기 가스 처리 시스템의 맥락에서 이용될 수 있다. DOC 조성물은 당해 분야에서 잘 알려져 있고, 예를 들어, 하나 이상의 백금 족 금속 (PGM) 및 선택적으로, 하나 이상의 베이스 금속을 포함할 수 있다. 전형적으로, DOC는 백금 및/또는 팔라듐을 포함한다. 당해 분야의 숙련가는 이들 촉매 조성물 내에 합체하기에 유용한 PGM의 촉매 양을 쉽게 이해할 수 있다.
- [0096] 일부 이러한 실시형태에서, DOC는, 예를 들어, 전방 (업스트림) 구역에 Pt 및 후방 (다운스트림) 구역에 Pd를 국소화하기 위해 유익하게는 구획화될 수 있는 반면, 다른 실시형태는 역 구성인 그러한 구획을 제공한다. 하나의 특정 실시형태에서, DOC는 광-소거 기능을 위해 및/또는 활성 재생을 개시하고 더 높은 Pt/Pd 비를 갖는 NO<sub>2</sub> 산화 구역으로 NO 다운스트림을 위해 설계된, 낮은 Pt/Pd 비를 갖는 업스트림 구역을 포함한다. 일 실시형태에서, DOC는 높은 금속 장입 (예를 들어, 적어도 약 50 g/ft<sup>3</sup>)을 갖는, 알루미늄 상에 백금 및 팔라듐 (예를 들어, 약 1:1 비를 가짐)을 포함하는 업스트림 구역 및 비교적 낮은 금속 장입 (예를 들어, 약 20-24 g/ft<sup>3</sup>)을 갖는, 더 높은 백금 함량으로 알루미늄 상에 백금 및 팔라듐 (예를 들어, 약 5:1 Pt:Pd 비를 가짐)을 포함하는 다운스트림 구역을 포함한다. 본 개시된 시스템에 사용하기에 적합한 예시적인 DOC 조성물이, 예를 들어, Voss et al.의 미국 특허 제7,078,004호 및 Kazi et al.의 제9,333,490호, 및 모두 Sung et al.의 국제 특허 출원 공개 W02018/025208호, W02018/0029016호, 및 W02017/216728호, Dumbuya et al.의 W02017/019958호, 및 Gerlach의 W02009/074308호에 기재되어 있으며, 이것은 본원에 인용되어 포함된다.
- [0097] 다운스트림 CSF
- [0098] CSF는 검댕 필터 상에 침착된 촉매를 일반적으로 포함하는 물품이다. 전형적으로, CSF의 촉매는 포획된 검댕을 연소시키고/시킴거나 배기 가스 스트림 배출을 산화시키는데 효과적이다. 일반적으로, 검댕 연소 촉매는 검댕의 연소를 위한 임의의 알려진 촉매일 수 있다. 예를 들어, CSF는 미연소된 탄화수소 및 어느 정도까지의 입자성 물질의 연소를 위한 하나 이상의 높은 표면적 내화 산화물 (예를 들어, 산화알루미늄 또는 세리아-지르코니아)

로 코팅될 수 있다. 검댕 연소 촉매는, 예를 들어, NO를 NO<sub>2</sub> 산화로 촉진하는 하나 이상의 귀금속 (PM) 촉매 (백금, 팔라듐, 및/또는 로듐)를 포함하는 산화 촉매일 수 있다. 특정 실시형태에서, CSF의 촉매는 내화 금속 산화물 지지체 (예를 들어, 알루미늄) 상에 백금 및 팔라듐을 포함한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, CSF는 필터 기관 상에 약 4 g/ft<sup>3</sup>의 장입으로 4:1 비로 알루미늄 상에 지지된 백금 및 팔라듐을 포함하는 위시코트를 포함한다. 검댕 필터는 하기 본원에서 설명된 바와 같은, 기관에 대해 적합한 임의의 내화 재료로 제작될 수 있다. 필터는 유익하게는, 기관의 다른 부분의 배기 가스가 통로의 벽을 통해 연통할 수 있는, 플로우-쓰루 기관으로 정의된 벽 유동 필터이다.

[0099] 특정 실시형태에서, 상기 언급된 DOC 및 다운스트림 CSF는 단일 기관 상에서 조합되어 촉매 복합체 DOC/CSF(또한 통상적으로 "구획화된 CSF"로 지칭됨)를 제공한다. 이러한 실시형태에서, CSF는, 예를 들어, 배기 가스 스트림에 존재하는 일산화탄소 (CO), 가스성 탄화수소 (HC), 및 임의의 휘발성 유기 분획 (VOC)의 산화성 제거에 효과적인 DOC 촉매 및 벽 유동 필터 상에 침착된 촉매인, 검댕/입자성 물질을 연소하는데 효과적인 촉매 둘 모두를 포함하는 구획화된 촉매 복합체일 수 있다. 하나의 예시적인 DOC/CSF 시스템은 광-제거와 활성 재생을 위해 주입된 연료의 연소에 적합한 하나 이상의 구성요소를 포함한다. 예를 들어, DOC/CSF는 CSF의 유입구 상에 상기에 기재된 바와 같은 DOC 코팅을 제공함에 의해 특정 DOC 조성물(상기 언급된 바와 같음)과 전형적으로 관련된 연료-광 제거 기능을 갖는 유입구 구역으로 설계될 수 있으며, 이것은, 예를 들어, 필터에서 수동적인 검댕 연소를 촉진하고 배출구 NO<sub>2</sub>를 제공하여 다운스트림 SCR1 촉매 상에서 NOx 환원 반응을 촉진하도록, NO 대 NO<sub>2</sub> 산화를 위해 그 위에 전장 알루미늄-지지된 Pt/Pd 층을 갖는다. 본 발명에 사용하기에 적합한 추가의 DOC/CSF 시스템은 Voss, et al.의 미국 특허 제8,800,268호 및 Punke et al.의 제8,858,904호에 기재된 것들을 포함하며, 이것은 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다.

[0100] 다운스트림 SCR (SCR1)

[0101] 본원에 개시된 특정 배기 가스 처리 시스템에서 다운스트림 SCR 촉매는, 예를 들어, 업스트림 SCR 촉매에 관하여 상기에 기재된 바와 같은, NOx 전환에 대해 적합한 임의의 촉매 물질을 포함할 수 있다. 특정 바람직한 실시형태에서, 다운스트림 SCR은, 예를 들어, 비제한적으로, Cu-CHA 및/또는 Fe-CHA를 포함한, 금속-촉진된 분자체를 포함한다. 특정 실시형태에서, 다운스트림 SCR 촉매는 순수한 Cu-CHA, 순수한 Fe-CHA, 또는 Cu-CHA와 Fe-CHA의 혼합물을 동일한 위시코트에 포함한다. 원한다면, 다운스트림 SCR 촉매는 Cu-CHA의 상부 상에 층상화된 Fe-CHA를 포함할 수 있다. 하나의 특정 실시형태에서, 다운스트림 SCR은 2 이상의 촉매 조성물로 구획화된다. 예를 들어, 다운스트림 SCR은 촉매 코팅을 포함한 촉매 복합체로 제공될 수 있으며, 여기서 상기 촉매 코팅은 Fe-CHA를 함유하는 유입구 구역 및 Cu-CHA를 함유하는 배출구 구역을 포함한다. 원한다면, Fe-베타 제올라이트가 상기-언급된 다운스트림 SCR 촉매에서 Fe-CHA 대신에 사용될 수 있지만, 본 발명은 Fe-베타 제올라이트가 그것의 더 작은 구조 고리 크기에 기인하여 CHA보다 탄화수소 흡수에 보다 취약할 수 있다는 것을 인지한다.

[0102] 다운스트림 AMOx

[0103] 본원에 개시된 특정 배기 가스 처리 시스템에서 다운스트림 AMOx 촉매는 선택적인 업스트림 통합된 SCR/AMOx 촉매의 AMOx 구성요소와 동일한 조성물 또는 상이한 조성물을 가질 수 있다. 다시, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, 또는 바람직하게는 N<sub>2</sub>를 생성하기 위해 산소와 NH<sub>3</sub>의 반응을 촉진시키기에 적합한 임의의 조성물이 이 위치에서 사용될 수 있다. 특정한 바람직한 실시형태에서, 다운스트림 AMOx는 알루미늄 상에 백금을 포함한다.

[0104] 일부 실시형태에서, 이 다운스트림 AMOx는 통합된 SCR/AMOx 촉매의 형태로 된다. 특정 실시형태에서, 다운스트림 AMOx는 DOC로 배출하는 배기 가스 스트림이 SCR1 촉매 및 AMOx 촉매를 포함하는 통합된 SCR/AMOx 촉매로 흐르도록 상기 언급된 SCR1과 조합될 수 있다. 예를 들어, 도 1a 및 1b에서의 배기 가스 처리 시스템 구성을 참고한다.

[0105] 특정 예시적인 실시형태에서, 본 발명의 배기 가스 처리 시스템에 사용하기에 적합한 다운스트림 SCR/AMOx 촉매는 알루미늄 상에 백금을 포함한 하부 코트 및 Cu-CHA, Fe-CHA, 또는 이들의 혼합물을 포함한 상부 코트를 포함한다. 본 발명은 또한 후방 AMOx 구역 및 전장 SCR 상부 코트를 포함하는 구획화된 SCR/AMOx 촉매를 고려한다. 또 다른 예시적인 구성은 모두 동일한 상부 코트 내에 있는, 유입구 SCR-단독 구역 및 후방 AMOx 구역을 포함한다. SCR 상부 코트의 건조 이득은 다양할 수 있고, 특정 실시형태에서 0.8 g/in<sup>3</sup> 내지 3g/in<sup>3</sup>의 범위이다. 일부 실시형태에서, 다운스트림 AMOx는 DOC를 벗어난 배기 가스 스트림이 SCR1 촉매로 흐르고 그 다음 SCR1 촉매로부터 통합된 SCR/AMOx 촉매로 흐르도록 추가의 SCR 촉매와 대신에 조합된다. 예를 들어, 도 1e 및 1f에서 배기 가

스 처리 시스템 구성을 참고한다.

[0106] 기관(들)

[0107] 전술한 촉매는 하나 이상의 촉매 복합체 (즉, 기관 상의 하나 이상의 층에서 촉매 물질)를 제공하는, 하나 이상의 기관 상에 전형적으로 지지된다. 본원에 기재된 바와 같은 촉매 물질 중 임의의 하나 이상의 분산물이 위시코트에 대한 슬러리를 형성하기 위해 사용될 수 있다. 슬러리에 임의의 원하는 추가 성분 예컨대 다른 백금족 금속, 다른 지지체, 다른 안정화제 및 촉진제, 등이 첨가될 수 있다. 상기에 개시된 촉매 중 임의의 2개 이상이 단일 기관 상에 조합될 수 있거나, 또는 단일 코팅된 기관으로 제공될 수 있다.

[0108] 상기 본원에 기재된 촉매 조성물에 대한 기관(들)은 자동차 촉매를 제조하기 위해 전형적으로 사용된 임의의 물질로 구축될 수 있고 전형적으로 금속 또는 세라믹 벌집 구조를 포함할 것이다. 기관은 전형적으로 촉매 위시코트 조성물이 그 위에 적용되고 부착되며, 그것에 의해 촉매 조성물에 대한 담체로 작용하는 복수의 벽 표면을 제공한다.

[0109] 예시적인 금속 기관은 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인레스강뿐만 아니라 철이 실질적인 또는 주요한 구성요소인 다른 합금을 포함하는 것들을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크로뮴, 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있고, 이들 금속의 총량은 유익하게는 적어도 15 중량%의 합금, 예를 들어, 10-25 중량%의 크로뮴, 3-8 중량%의 알루미늄, 및 최대 20 중량%의 니켈을 포함한다. 합금은 또한 작은 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수 있다. 표면 또는 금속 기관은 높은 온도, 예를 들어, 700℃ 이상에서 산화되어 기관의 표면 상에 산화물 층을 형성할 수 있어, 합금의 부식 내성을 개선하고 금속 표면에 위시코트 층의 접착을 용이하게 한다.

[0110] 기관을 구축하기 위해 사용된 세라믹 재료는 임의의 적합한 내화 재료, 예를 들어, 코디라이트, 멀라이트, 코디라이트-α 알루미나, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리만나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페탈라이트, α 알루미나, 알루미노실리케이트 등을 포함할 수 있다.

[0111] 통로가 유체 유동을 위해 개방되도록 기관의 유입구로부터 배출구 면으로 신장하는 복수의 미세한, 평행한 가스 유동 통로를 갖는 모놀리스 플로우-쓰루 기관과 같은 임의의 적합한 기관이 이용될 수 있다. 유입구로부터 배출구로 본질적으로 똑바른 경로인 통로는 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질에 접촉하도록 촉매 물질이 위시코트로 코팅된 벽에 의해 한정된다. 모놀리스 기관의 유동 통로는 임의의 적합한 단면 형상, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선, 육각형, 타원형, 원형, 등일 수 있는 박벽 채널이다. 이러한 구조는 단면의 제곱인치당 약 60 내지 약 1200 이상 가스 유입구 개구들(즉, "셀") (cpsi), 더 일반적으로 약 300 내지 600 cpsi를 함유할 수 있다. 플로우-쓰루 기관의 벽 두께는 0.002와 0.1 인치 사이인 전형적인 범위로 다양할 수 있다. 대표적인 상업적으로-이용가능한 플로우-쓰루 기관은 400 cpsi 및 벽 두께 6 mil (0.006 인치), 또는 600 cpsi 및 벽 두께 4 mil (0.004 인치)을 갖는 코디라이트 기관이다. 그러나, 본 발명은 특정 기관 유형, 물질, 또는 기하구조로 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다.

[0112] 대안적인 실시형태에서, 기관은 벽-유동 기관일 수 있고, 여기서 각각의 통로는 반대편 말단-면에서 차단된 대안적 통로를 갖는, 비다공성 플러그를 갖는 기관 본체의 일 말단에서 차단된다. 이는 기관의 배출구 말단을 빠져나가기 위해 기관의 전면 또는 유입구 말단으로 들어가는 가스가 벽-유동 기관의 다공성 벽을 통해 유동할 것을 요한다. 이러한 모놀리스 기관은 최대 약 700 이상 cpsi, 예컨대 약 100 내지 400 cpsi 및 보다 전형적으로는 약 200 내지 약 300 cpsi를 함유할 수 있다. 셀의 단면 형상은 상기에 기재된 바와 같이 다양할 수 있다. 벽-유동 기관은 전형적으로 0.002와 0.1 인치 사이의 벽 두께를 갖는다. 대표적인 상업적으로 이용가능한 벽-유동 기관은 다공성 코디라이트로 구축되며, 이의 예는 200 cpsi 및 10 mil 벽 두께 또는 8 mil 벽 두께를 가진 300 cpsi 및 45 내지 65% 사이의 벽 다공성을 갖는다. 다른 세라믹 재료 예컨대 알루미늄-티타네이트, 탄화규소 및 질화규소가 또한 벽-유동 필터 기관으로 사용된다. 그러나, 본 발명은 특정 기관 유형, 물질, 또는 기하구조로 제한되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 기관이 벽-유동 기관인 경우, 촉매 조성물은 벽의 표면 상에 배치되는 것에 부가하여 다공성 벽의 기공 구조 (즉, 기공 개구를 부분적으로 또는 완전히 폐쇄함) 내로 침투할 수 있다.

[0113] 도 2 및 3은 본원에 기재된 바와 같은 촉매 조성물로 코팅된 플로우-쓰루 기관의 형태인 예시적인 기관(2)을 예시한다. 도 2를 참조하면, 예시적인 기관(2)은 원통형 형상 및 원통형 외부 표면(4), 업스트림 말단 면(6) 및 말단 면(6)과 동일한, 상응하는 다운스트림 말단 면(8)을 가진다. 기관(2)은 그 안에 형성된, 복수의 미세한 평행한 가스 유동 통로(10)를 갖는다. 도 3에서 나타난 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고, 업스트림 말단 면(6)으로부터 다운스트림 말단 면(8)까지 담체(2)를 통해 연장되며, 통로(10)는 이의 가스 유동

통로(10)를 통한 담체(2)를 통해 중방향으로 유체, 예를 들어 가스 스트림의 유동을 허용하도록 방해받지 않는다. 도 3에 보다 용이하게 도시된 바와 같이, 벽(12)은 가스 유동 통로(10)가 실질적으로 규칙적인 다각형 형상을 갖도록 치수화되고 구성된다. 도시된 바와 같이, 촉매 조성물은 원하는 경우 다수의 별개의 층으로 적용될 수 있다. 예시된 실시형태에서, 촉매는 담체 부재의 벽(12)에 부착된 별개의 하부층(14) 및 하부층(14) 위에 코팅된 제2 별개의 상부층(16) 양자로 구성된다. 본 발명은 하나 이상(예를 들어, 2, 3, 또는 4)의 촉매 층으로 실시될 수 있고, 예시된 2-층 실시형태로 제한되지 않는다. 코팅된 층의 임의의 수 또는 배열이 가능하다. 본 발명의 산화 촉매는 또한 기관 상에 구역-코팅될 수 있으며, 이는 산화 촉매가, 전형적으로 다른 구역에서의 다른 조성물의 제 2 촉매 물질과 조합하여, 기관의 유입구 구역 또는 배출구 구역에만 존재한다는 것을 의미한다. 코팅된 구역의 임의의 수 또는 배열이 가능하다.

[0114] 도 4는 본원에 기재된 위시코트 조성물로 코팅된 형태에서 벽 유동 필터 기관의 예시적인 기관(2)을 예시한다. 도 4에서 나타낸 바와 같이, 예시적인 기관(2)은 복수의 통로(52)를 갖는다. 통로는 필터 기관의 내부 벽(53)에 의해 관형으로 둘러싸인다. 기관은 유입구 말단(54) 및 배출구 말단(56)을 갖는다. 대안적인 통로는 유입구 플러그(58)로 유입구 말단에서, 배출구 플러그(60)로 배출구 단부에서 막혀서 유입구(54) 및 배출구(56)에 대향하는 바둑판 패턴을 형성한다. 가스 스트림(62)은 막히지 않은 채널 유입구(64)를 통해 들어가고, 배출구 플러그(60)에 의해 정지되고 채널 벽(53) (다공성임)을 통해 배출구 측(66)으로 확산된다. 가스는 유입구 플러그(58)로 인해 벽의 유입구 측으로 다시 통과할 수 없다. 본 개시내용에 사용된 다공성 벽 유동 필터는 상기 기관의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 그 위에 갖거나 그 안에 함유한다는 점에서 촉매화된다. 촉매 물질은 기관 벽의 유입구 측 단독, 배출구 측 단독, 또는 유입구 측 및 배출구 측 둘 모두에 존재할 수 있다. 본 개시내용은 기관의 유입구 및/또는 배출구 벽 상에서뿐만 아니라 벽 내에 하나 이상의 촉매 물질 층의 사용을 포함한다.

[0115] 일부 실시형태에서, 기관은 축 방향으로 구획화된 구성에서 2개의 별개의 위시코트 슬러리로 적어도 2회 코팅될 수 있다. 예를 들어, 동일한 기관은 하나의 위시코트 슬러리로 1회 코팅되고 다른 슬러리로 두 번째 코팅될 수 있으며, 여기서 각각의 위시코트는 상이하다. 일부 실시형태에서, 2개의 별개의 위시코트는 별도의 촉매 조성물(즉, 제1 촉매 조성물 및 제2 촉매 조성물) 또는 동일한 촉매 조성물의 촉매 구성요소를 포함할 수 있다. 일 실시형태에서, 하나의 촉매 구성요소는 먼저 기관 유입구 말단으로부터 코팅될 수 있고 ("제1 위시코트 구역"을 제공함), 또 다른 촉매 구성요소가 기관 배출구 말단으로부터 두 번째로 코팅될 수 있다 ("제2 위시코트 구역"을 제공함). 또 다른 실시형태에서, 하나의 촉매 구성요소는 먼저 기관 배출구 말단으로부터 코팅될 수 있고 ("제2 위시코트 구역"을 제공함), 또 다른 촉매 구성요소가 기관 유입구 말단으로부터 두 번째로 코팅될 수 있다 ("제1 위시코트 구역"을 제공함). 특정 실시형태의 제1 위시코트 구역은 기관의 전면 또는 유입구 말단으로부터 기관의 길이의 약 5% 내지 약 95%, 약 5% 내지 약 75%, 약 5% 내지 약 50%, 또는 약 10% 내지 약 35%의 범위를 통해 연장된다. 제2 위시코트 구역은 기관의 배출구 말단의 후방으로부터 기관의 총 축 길이의 약 5% 약 95%, 약 5% 내지 약 75%, 약 5% 내지 약 50%, 또는 약 10% 내지 약 35%로 연장된다. 일부 실시형태에서, 제2 위시코트 구역은 제1 위시코트 구역과 적어도 부분적으로 중첩된다. 일부 실시형태에서, 제1 위시코트 구역은 제2 위시코트 구역과 적어도 부분적으로 중첩된다. 다른 실시형태에서, 2개의 위시코트 구역 사이에는 상당한 중첩이 없다.

[0116] 일부 실시형태에서, 기관은 2개의 별개의 구역에서 2개 유형의 위시코트 슬러리로 코팅될 수 있으며, 여기서 제1 촉매 조성물 또는 제1 촉매 구성요소의 위시코트를 포함하는 제1 위시코트 구역 및 제2 촉매 조성물 또는 제2 촉매 구성요소의 위시코트를 포함하는 제2 위시코트 구역은 구역의 중첩 없이 기관의 길이를 따라 나란히 위치한다.

[0117] 조성물의 촉매 금속 구성요소 또는 다른 구성요소의 양을 설명함에 있어서, 촉매 기관의 단위 부피당 구성요소의 중량 단위를 사용하는 것이 편리하다. 따라서, 단위, 입방체 인치당 그램("g/in<sup>3</sup>") 및 입방체 피트당 그램("g/ft<sup>3</sup>")은 기관의 공동 공간의 부피를 포함하여 기관의 부피당 구성요소의 중량을 의미하기 위해 본원에서 사용된다. g/L과 같은 다른 부피당 중량 단위도 때때로 사용된다. 모놀리스 플로우-쓰루 기관과 같은 촉매 기관 상에 (함침된 금속 및 지지 물질 둘 모두를 포함한) 촉매 조성물의 총 장입은 전형적으로 약 0.5 내지 약 6 g/in<sup>3</sup>, 및 더욱 전형적으로 약 1 내지 약 5 g/in<sup>3</sup>이다. 본원에 개시된 촉매에서 개별 촉매 구성요소의 총 장입은 일반적으로 당해 분야의 숙련가에게 공지되어 있다. 단위 부피당 이들 중량은 전형적으로 촉매 위시코트 조성물로 처리 전 및 후에 촉매 기관을 청량함으로써 계산되며, 처리 공정은 촉매 기관을 고온에서 건조 및 하소시키는 단계를 포함하기 때문에, 이들 중량은 본질적으로 위시코트 슬러리의 모든 물이 본질적으로 제거된 때 용매-없는 촉매를 나타낸다.

[0118] 촉매 조성물을 제조하는 방법

[0119] 금속-함침된 지지 물질의 제조는 전형적으로 (PGM-함유 촉매의 맥락에서) 백금 용액 및 팔라듐 용액 중 하나 이상과 같은 금속 용액으로 미립자 형태의 지지 물질을 함침시키는 것을 포함한다. 다수의 금속 구성요소 (예를 들어, 백금 및 팔라듐)는 동시에 또는 별도로 함침될 수 있고, 동일한 지지체 입자 또는 별도의 지지체 입자 상에 함침될 수 있다. 지지체 입자는 전형적으로 모든 용액을 실질적으로 흡수하기에 충분히 건조하여 습윤 고체를 형성한다. 수용성 화합물 또는 금속 구성요소(들)의 착물의 수성 용액은 전형적으로 (Pd- 또는 Pt-함유 촉매의 맥락에서) 팔라듐 또는 백금 니트레이트, 테트라암민 팔라듐 또는 백금 니트레이트, 또는 테트라암민 팔라듐 또는 백금 아세테이트와 같이 이용된다. 이산 콜로이드성 금속 입자를 함유하는 용액이 또한 사용될 수 있다. 금속 용액으로 지지체 입자의 처리 후, 입자를 예를 들어 일정 기간 (예를 들어, 1 내지 3시간) 동안 상승된 온도 (예를 들어, 100 내지 150℃)에서 열처리함에 의해 입자를 건조시키고, 그 다음 금속 구성요소를 보다 촉매적 활성 형태로 전환시키기 위해 하소시켰다. 예시적인 하소 공정은 약 400 내지 600℃의 온도에서 약 0.5 내지 3시간 동안 공기 중에서 열 처리를 포함한다. 상기 공정은 원하는 수준의 금속 침투에 도달하기 위해 필요에 따라 반복될 수 있다. 수득한 물질은 건조 분말 또는 슬러리 형태로 보관될 수 있다. 건조 및 하소는 상기에 기재된 바와 같이 함침된 분말 상에서 직접적으로, 또는 대안 적으로, 함침된 분말로부터 제조된 슬러리를 적합한 기관 상에 위시코팅한 후에 달성될 수 있다. 또 다른 실시형태에서, 금속은 지지 물질이 기관에 코팅으로서 적용된 후에 지지 물질에 첨가될 수 있다.

[0120] 기관 코팅 공정

[0121] 상기 언급된 촉매 조성물은 전형적으로 물과 혼합되어 벌집-유형 기관과 같은 촉매 기관을 코팅하기 위해 슬러리를 형성한다. 촉매 입자에 부가하여, 슬러리는 선택적으로 결합체로서 알루미늄, 탄화수소 (HC) 보관 구성요소 (예를 들어, 제올라이트), 수용성 또는 수-분산성 안정화제 (예를 들어, 바륨 아세테이트), 촉진제 (예를 들어, 란탄 니트레이트), 연관 증점제, 및/또는 계면활성제 (음이온성, 양이온성, 비-이온성 또는 양쪽성 계면활성제를 포함함)를 함유할 수 있다. 지지체 입자 크기를 기관 상에 코팅하기에 적합한 범위로 감소시키기 위한 슬러리의 밀링이 전형적으로 요구된다. 특정 실시형태에서, 촉매 물질 내에서 바람직하지 않은 합금화를 유발할 수 있는 해리된 금속 이온 또는 관련된 금속 종의 형성을 피하기 위해 슬러리에 산의 첨가를 피하는 것이 또한 유리하다. 따라서, 특정 실시형태에서, 촉매 기관을 코팅하기 위해 사용된 슬러리는 실질적으로 또는 완전히 산-유리일 수 있다. 슬러리에 대한 전형적인 pH 범위는 약 3 내지 약 7이다.

[0122] 선택적으로, 디젤 시스템에서 일반적이지는 않지만, 슬러리는 탄화수소 (HC)의 흡착을 위한 하나 이상의 탄화수소 (HC) 보관 구성요소를 함유할 수 있다. 임의의 알려진 탄화수소 보관 물질이 사용될 수 있고, 그 예는 미세 다공성 물질 예컨대 제올라이트 또는 제올라이트-유사 물질이다. 바람직하게는, 탄화수소 보관 물질은 제올라이트이다. 제올라이트는 천연 또는 합성 제올라이트 예컨대 파우자사이트, 캐버사이트, 클라이놉타일로라이트, 모데나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정한 제올라이트 Y, ZSM-5 제올라이트, 오프레타이트, 또는 베타 제올라이트일 수 있다. 바람직한 제올라이트 흡착제는 높은 실리카 대 알루미늄 비를 갖는다. 제올라이트는 적어도 약 10:1, 바람직하게는 적어도 약 50:1로부터, 유용한 범위로 약 10:1 내지 1000:1, 50:1 내지 500:1, 뿐만 아니라 약 25:1 내지 300:1의 실리카/알루미늄 몰비를 가질 수 있다. 바람직한 제올라이트는 ZSM, Y 및 베타 제올라이트를 포함한다. 특히 바람직한 흡착제는 미국 특허 제6,171,556호에 개시된 유형의 베타 제올라이트를 포함할 수 있으며, 이는 그 전체 내용이 본원에 인용되어 포함된다. 존재할 때, 제올라이트 또는 다른 HC 보관 구성요소는 전형적으로 약 0.05 g/in<sup>3</sup> 내지 약 1 g/in<sup>3</sup>의 양으로 사용된다. 존재할 때, 알루미늄 결합체는 전형적으로 약 0.05 g/in<sup>3</sup> 내지 약 1 g/in<sup>3</sup>의 양으로 사용된다. 알루미늄 결합체는, 예를 들어, 보에마이트, 감마-알루미늄, 또는 델타/제타 알루미늄일 수 있다.

[0123] 슬러리는 입자의 혼합과 동종 물질의 형성을 고양하기 위해 분쇄될 수 있다. 입자 크기 감소는 코팅에 적합한 레올로지를 갖는 슬러리를 제조하기 위해 종종 필요하다. 밀링은 볼 밀, 연속적 밀, 또는 다른 유사한 장비에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고체 함량은, 예를 들어, 약 20 내지 60 중량%, 더 상세하게는 약 30 내지 40 중량% 일 수 있다. 일 실시형태에서, 분쇄된 슬러리는 약 20 내지 약 30 마이크론의 D90 입자 크기에 의해 특성화된다. D90은 입자 중 약 90%가 보다 미세한 입자 크기를 갖는 입자 크기로 정의된다.

[0124] 슬러리는 그런 다음 당업계에서 알려진 위시코트 기술을 사용하여 촉매 기관 상에 코팅된다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "위시코트"는 기관에 적용된 촉매 물질의 얇은 부착성 코팅의 기술 분야에서 그것의 통상적인 의미를 갖는다. 일 실시형태에서, 촉매 기관은 슬러리에 1회 이상 침지되거나 달리는 슬러리로 코팅된다. 그 후

에, 코팅된 기관을 일정 기간(예를 들어, 0.5 내지 3시간) 동안 상승된 온도(예를 들어, 100 내지 150℃)에서 건조시키고 그 다음, 예를 들어 400 내지 600℃에서 전형적으로 약 10분 내지 약 3시간 동안 가열함에 의해 하소시킨다. 건조 및 하소에 이어서, 최종 위시코트 코팅 층은 본질적으로 용매-유리로 관찰될 수 있다.

[0125] 하소 후, 촉매 장입은 기관의 코팅된 중량과 코팅되지 않은 중량에서의 차이의 계산을 통해 결정될 수 있다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 장입은 슬러리 레올로지를 변경하거나 코팅의 수를 다양화함으로써 변형될 수 있다. 코팅을 원하는 장입 수준 또는 두께로 구축하기 위해 필요에 따라 코팅/건조/하소 공정이 반복될 수 있다. 촉매 조성물은 단일 층 또는 다중 층으로 적용될 수 있다. 일 실시형태에서, 촉매 조성물은 각각의 층이 상이한 조성을 갖는 다중 층으로 적용된다.

[0126] 배기 가스를 처리하는 방법

[0127] 개시된 배기 가스 처리 시스템 (예를 들어, 비제한적으로, 도 5b, 5c, 5d, 5e, 및 5f에 도시된 것들)은 입자성 물질 (PM), 질소 산화물 ( $\text{NO}_x$ ), 미연소된 탄화수소 (HC), 및 일산화탄소 (CO)의 감소에 효과적이다. 특히, 업스트림 SCR 촉매의 함입으로, 본 개시된 시스템은 업스트림 SCR 촉매가 없는 비교할만한 시스템보다 낮은  $\text{NO}_x$  및  $\text{N}_2\text{O}$  배출을 제공할 수 있다.

[0128] 일부 실시형태에서, 개시된 배기 가스 처리 시스템은 업스트림 SCR 촉매가 없는 상응하는 시스템보다 엔진 배기 가스에서의 총  $\text{NO}_x$ 를 더 큰 정도로 감소시킬 수 있다. 특히, 본 개시된 배기 가스 처리 시스템은 종래의 배기 가스 처리 시스템에 비해 브레이크 특정  $\text{NO}_x$  값을 상당히 감소시킬 수 있다. 이 맥락에서, 용어 "브레이크 특정  $\text{NO}_x$ " ( $\text{BSNO}_x$ )는 사용된 주어진 엔진에 의해 생성된 일 (브레이크 마력 시간(bhph))로 나눈  $\text{NO}_x$ 의 양(그램 단위)을 지칭한다. 일부 실시형태에서, 본 발명의 배기 가스 처리 시스템은 약 0.2 g/KWh 미만, 약 0.15 g/KWh 미만, 약 0.10 g/KWh 미만, 약 0.09 g/KWh 미만, 또는 약 0.08 g/KWh 미만의 미관에서의  $\text{BSNO}_x$  값을 제공할 수 있다. 이러한  $\text{BSNO}_x$  값은 약 0.15 g/bhph 미만, 약 0.12 g/bhph 미만, 약 0.10 g/bhph 미만, 약 0.09 g/bhph 미만, 약 0.08 g/bhph 미만, 또는 약 0.07 g/bhph 미만인 것으로 기술될 수 있다. 또한, 일부 실시형태에서, 본 개시된 시스템을 사용한 배기 가스의 처리는 업스트림 SCR 촉매가 없는 상응하는 시스템으로부터 배출된 것보다 낮은  $\text{N}_2\text{O}$ 를 갖는 처리된 배기 가스를 제공할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 본 개시된 배기 가스 처리 시스템은 약 0.018 g/bhph 미만, 약 0.017 g/bhph 미만, 또는 약 0.016 g/bhph 미만의 브레이크 특정  $\text{N}_2\text{O}$  값을 제공할 수 있다. 용어 "브레이크 특정  $\text{N}_2\text{O}$ " ( $\text{BSN}_2\text{O}$ )은 사용된 주어진 엔진에 의해 생성된 일 (브레이크 마력 시간(bhph))로 나눈  $\text{N}_2\text{O}$ 의 양(그램 단위)을 지칭한다. 특정 실시형태에서, 본 개시된 시스템에 걸쳐서 총  $\text{N}_2\text{O}$  배출은, 예를 들어, 0.019 g/bhph 미만의  $\text{BSN}_2\text{O}$  값으로 될 수 있다.

[0129] 실험

[0130] 본 발명의 양태는 본 발명의 특정 양태를 설명하기 위해 제시되고 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 하는 하기 실시예에 의해 보다 완전하게 예시된다.

#### [0131] 실시예 1 - 표준 시스템

[0132] 근접-커플링된 DOC, 이어서 다운스트림 CSF, 다운스트림 SCR ("SCR1") 촉매, 및 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 갖는 표준 배기 시스템이 도 5a에 도시된 일반적인 구조로 제조되었다. DOC는 400 cpsi 및 4 mil 벽 두께를 갖는 13" × 6" 플로우-쓰루 기관 상에 코팅된 플로우-쓰루 DOC였다. 그것은 알루미늄 상에 Pt 및 Pd로 제형화되었다. DOC는 총 촉매 길이의 33% (즉, 2")인 유입구 구역으로 구획화되고, 활성 재생을 위한 연료 L/O 기능을 위해 설계되었다. DOC는 1:1 비에서 60 g/ft<sup>3</sup> Pt 및 Pd를 가졌다. 촉매 길이의 후방 구역 67% (즉 4")는  $\text{NO}_2$ 로 NO를 산화시키기 위한 것이고 5:1 비에서 30 g/ft<sup>3</sup> Pt 및 Pd를 가졌다. 이 DOC 상에 전체적인 백금-족 금속 장입은 40g/ft<sup>3</sup> (2:1 비)였다. CSF는 300 cpsi 및 9 mil 벽 두께를 갖는 13" × 7" 필터 기관이었다. 필터 기관은 알루미늄 상에 지지된 4:1 비에서 4 g/ft<sup>3</sup> Pt 및 Pd로 코팅되었다. 3" 유입구 구역의 Fe-CHA (2.35%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 및 3.5" 배출구 구역의 Cu-CHA (2.35% CuO)를 갖는 SCR1 촉매는 Fe/Cu-CHA 구획화된 SCR을 함유했다. 각각의 구역에서 건조 이득(DG)은 2.5 g/in<sup>3</sup>였다. SCR/AMOX는 600 cpsi 및 3 mil 벽 두께를 갖는 13" × 5.5" 플로우-쓰루 기관이었다. 그것은 알루미늄 상에 Pt-단독의 2" 길이 후방 AMOX 하부 구역 (구역에서 2g/ft<sup>3</sup>)으로

구획화된 SCR/AMOX 구성을 가졌다. 그것은 또한  $2.5\text{g/in}^3$  DG 장입에서 Cu-캐버자이트 (2.35% CuO)의 전장 SCR 상부코트를 가졌으며, 이는 또한 후방 AMOX 구역을 커버했다.

[0133] 13 리터 HDD 디젤 엔진 온-로드 상에서 시험이 수행되었고 시스템 구성요소는 시험 전에  $650^\circ\text{C}$ 에서 50시간 에이징되었다. 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광 가스 분석기는 CSF-아웃 (FT1), SCR1-아웃 (FT2), 및 SCR/AMOX 아웃 (FT3)에 위치되었다. 직접적인 벤치는 엔진-아웃 (D2) 및 SCR/AMOX 아웃 (D1)에 있었다. 이 비교 배기 시스템으로, 일련의 8 HDDT(대형 디젤 트럭) (연방 테스트 절차, FTP) 사이클이 수행되었고 사이클 사이에 20분 침지를 가졌다. 도 6에서 나타낸 바와 같이, DOC-인 및 SCR1-인에서 배기가스 온도가 분석되었고, 사이클의 초기에 걸쳐서 SCR1로 배기가스 온도는 상당히 낮았고( $\sim 164^\circ\text{C}$ /분) 사이클의 후기 단계에서 단지 그것의 피크( $\sim 274^\circ\text{C}$ )에 도달했다는 것이 밝혀졌다. SCR1-인에서 낮은 배기 온도 때문에, 컨트롤은 사이클의 더 차가운 단계에서 우레아를 주입하지 않았고 그 결과 이 테스트에 대한 효과적인 사이클 NSR은 단지  $\sim 0.83$  수준이어서, NOx 전환이 제한되었다.

[0134] BSN<sub>x</sub>는 CSF-아웃에서 분석되었고 (CSF-아웃 (기준선), SCR1-아웃, 및 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서 이 테스트에 대한 사이클 누적 BSN<sub>x</sub> 수준은 도 7에 도시되어 있다. 기준선 (CSF-아웃) BSN<sub>x</sub> 수준은  $5.3\text{--}5.4\text{g/KWh}$ 의 범위로 되었다. 본 시스템은 SCR1에 걸쳐서  $\sim 70\%$  deNO<sub>x</sub>를 달성하여 BSN<sub>x</sub>를  $\sim 1.6\text{g/KWh}$  만큼 낮게 감소시켰다. 약 10% 추가의 NOx 감소가 SCR/AMOX에 걸쳐서 달성되어 미관에서  $\sim 1.13\text{--}1.07\text{g/KWh}$  BSN<sub>x</sub>를 제공하였다. 이 수준은 원하는  $0.27\text{g/KWh}$  ( $0.2\text{g/bhph}$ ) BSN<sub>x</sub> 한계를 초과하였고, 이론에 제한되는 것을 의도하지 않지만 이 결과는 낮은 배기 온도로 인한 제한된 NSR에 기인한 것으로 여겨진다. 누적 NOx 속도에 대한 우레아 주입 속도가 또한 분석되었고, 이 테스트의 결과는 도 8에 제공되어 있다. 도시된 바와 같이, 우레아 주입 속도는 NOx 피크가 있을 때 FTP 사이클의 초기 낮은-온도 단계 동안 본질적으로 0이었다. 이 시스템에 대한 BSN<sub>20</sub> 수준은 CSF-아웃, SCR1-아웃, 및 SCR/AMOX-아웃에서 상당히 낮은 것으로 밝혀졌다. SCR/AMOX-아웃 (미관) BSN<sub>20</sub>조차도 전류 및 제안된 한계 미만이었다. 그러나, SCR-1 및 SCR/AMOX 촉매에 걸쳐서 NOx 전환 수준은 상대적으로 낮으며, 이는 결과적으로 SCR-함유 촉매에 걸쳐서 N<sub>2</sub>O이 만들어지는 것을 제한했다는 것에 주목하였다. 이와 같이, SCR-1 인에서 이러한 낮은 배기 온도를 갖는 테스트 조건 하에서, 이 시스템은 BSN<sub>x</sub> 한계를 충족하지 못했다.

#### [0135] 실시예 2 - 본 발명 시스템 A

[0136] 근접-커플링된 SCR, 이어서 다운스트림 DOC, 이어서 다운스트림 CSF, 다운스트림 SCR ("SCR1") 촉매, 및 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 갖는, 시스템의 다른 구성요소의 근접-커플링된 SCR (cc-SCR) 업스트림을 갖는 배기가스 시스템이 도 5b에 도시된 일반적인 구조로 제조되었다. 이 분석을 위한 cc-SCR은 실제로 근접-커플링되지 않았지만, 액세스 목적을 위해 터보-아웃으로부터 약 8.5 피트만큼 엔진의 다운스트림에 위치되었다. 그럼에도 불구하고, cc-SCR은 엔진-아웃에 더 가까운 위치에서 더 높은 온도를 이용하도록 위치되었다. 이 시스템은 또한 이중 우레아 주입(cc-SCR의 일 주입 업스트림 및 SCR-1의 일 주입 업스트림)을 요했다.

[0137] 이 시험에서 사용된 cc-SCR은  $10.5\text{"}\times 9\text{"}/600/4.5\text{HP}$  기관 상에 코팅된 구획화된 SCR/AMOX 촉매였다. 본 촉매는  $2\text{g/ft}^3$  Pt-단독 하부 코트를 갖는 3" 배출구 AMOX 구역을 가졌다. 전장 상부 코트는 Cu-CHA ( $3.25\%$  CuO)를 포함했고  $2.75\text{g/in}^3$ 의 DG를 가졌다. DOC는 400 cpsi 및 4 mil 벽 두께를 갖는  $13\text{"}\times 6\text{"}$  플로우-쓰루 기관 상에 코팅된 플로우-쓰루 DOC였다. 그것은 알루미늄 상에 Pt 및 Pd로 제형화되었다. DOC는 총 촉매 길이의 33% (즉, 2")인 유입구 구역으로 구획화되고, 활성 재생을 위한 연료 L/O 기능을 위해 설계되었다. DOC는 1:1 비에서  $60\text{g/ft}^3$  Pt 및 Pd를 가졌다. 촉매 길이의 후방 구역 67% (즉 4")는 NO<sub>2</sub>로 NO를 산화시키기 위한 것이고 5:1 비에서  $30\text{g/ft}^3$  Pt 및 Pd를 가졌다. 이 DOC 상에 전체적인 백금-족 금속 장입은  $40\text{g/ft}^3$  (2:1 비)였다. CSF는 300 cpsi 및 9 mil 벽 두께를 갖는  $13\text{"}\times 7\text{"}$  필터 기관이었다. 필터 기관은 알루미늄 상에 지지된 4:1 비에서  $4\text{g/ft}^3$  Pt 및 Pd로 코팅되었다. SCR1 촉매는 FeCHA의 전장 코트를 함유했다. SCR/AMOX는 600 cpsi 및 3 mil 벽 두께를 갖는  $13\text{"}\times 5.5\text{"}$  플로우-쓰루 기관이었다. 그것은 알루미늄 상에 Pt-단독의 2" 길이 후방 AMOX 하부 구역 (구역에서  $2\text{g/ft}^3$ )으로 구획화된 SCR/AMOX 구성을 가졌다. 그것은 또한  $2.5\text{g/in}^3$  DG 장입에서 Cu-캐버자이트 (2.35% CuO)의 전장 SCR 상부코트를 가졌으며, 이는 또한 후방 AMOX 구역을 커버했다.

[0138] 13 리터 HDD 디젤 엔진 온-로드 상에서 시험이 수행되었고 시스템 구성요소는 시험 전에  $650^\circ\text{C}$ 에서 50시간 에이징되었다. 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광 가스 분석기는 cc-SCR/AMOX-아웃, SCR1-아웃, 및 SCR/AMOX 아웃에 위치되었다. 직접적인 벤치는 엔진-아웃 및 SCR/AMOX 아웃에 있었다. 이 비교 배기 시스템으로, 일련의 8 HDDT

(FTP) 사이클이 다시 한번 수행되었고 사이클 사이에 20분 침지를 가졌다. cc-SCR/AMOX-인 및 SCR1-인에서 HDDT (FTP) 사이클 7에 걸쳐서 배기 온도 흔적의 확대도가 도 9에 제공되어 있다. 도시된 바와 같이, 사이클의 초기 60%에 걸쳐서, cc-SCR/AMOX-인 온도는 SCR1-인 온도보다 상당히 더 높았다는 것이 관측되었다. 사이클의 초기, 차가운 부분에 걸쳐서, cc-SCR/AMOX는 다운스트림 SCR1 촉매보다 53 내지 61℃ 더 높은 배기 온도를 보였다. 이 테스트를 위해, cc-SCR/AMOX에 우레아 주입은 다음 단순한 NOx를 통한 NSR=0.5에서였다. 다운스트림 SCR (SCR 1)에 사이클 누적 우레아 주입은 SCR의 업스트림에서 감지된 NOx의 수준에 기초하여 NSR~1.1이었다.

[0139] 이 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 및 NOx 전환은 도 10에서 나타난 바와 같이 8 HDDT (FTP)에 걸쳐서 분석되었다. BSN<sub>2</sub>O는 엔진-아웃에서 분석되었고 기준선인, 엔진-아웃 BSN<sub>2</sub>O 수준은 5.6-5.7g/KWh (4.2-4.3g/bhph)의 범위에서 실행되었다. NSR=0.5에서 cc-SCR/AMOX에 우레아 주입은 ~48% NOx 전환을 초래하여 ~2.9gKWh (2.2g/bhph)를 제공했다. 기준선 NOx의 88%로 추가의 감소가 SCR1-아웃에서 달성되어 ~0.65g/KWh (0.48g/bhph)의 BSN<sub>2</sub>O를 제공했다. 추가의 NOx 감소 (~95%)는 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서, 즉, BSN<sub>2</sub>O 배출 한계 바로 아래에서 0.26g/KWh (0.19g/bhph) BSN<sub>2</sub>O를 달성했다. 전반적으로, 이 시스템은 상당한 NOx 감소를 입증하였고 이것은 cc-SCR/AMOX-인에서 더 높은 배기 온도의 이점을 나타냈다.

[0140] 도 11에서 나타난 바와 같이, 이 테스트에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준은 매우 낮았다. cc-SCR/AMOX에 걸친 48% deNOx는 베이스 시스템을 갖는 CSF-아웃에 대해서와 대략 동일한 단지 ~0.022g/KWh (0.016g/bhph)의 BSN<sub>2</sub>O를 초래했다(도 5). SCR1의 88% 다운-스트림의 NOx 전환은 BSN<sub>2</sub>O를 단지 ~0.038g/KWh (0.028g/bhph)로 증가시켰고 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서 95% deNOx 경우 BSN<sub>2</sub>O는 ~0.044g/KWh (0.033g/bhph)였다. 이들 BSN<sub>2</sub>O 한계는 0.1g/bhph (0.13g/KWh)의 현재 HDD 온-로드보다 훨씬 낮을뿐만 아니라 0.05g/bhph (0.067g/KWh)의 EPA의 새로 제안된 BSN<sub>2</sub>O 한계 미만이었다. 전술한 바와 같이, 이들 매우 낮은 BSN<sub>2</sub>O 수준은 침지로 작동하는 HDDT (FTP)에 대한 현재 EPA BSN<sub>2</sub>O 목표를 충족하고 그것에 의해 낮은 배기 온도를 충족하면서 달성되었다.

[0141] 이 테스트는 NSR=0.7 수준에서 cc-SCR/AMOX에 우레아 주입으로 반복되었다. 결과는 도 12에 도시되어 있다. 다시 이것은 다운-스트림 SCR1 촉매에 대한 cc-SCR/AMOX 및 DAF/CES 엔진 ECU 컨트롤에 대한 전략에 따라 간단한 NOx를 통해 수행되었다. 이 시험에 대해, cc-SCR/AMOX-인 및 SCR1-인에서 배기가스 온도는 이전 테스트에 대한 것과 본질적으로 동일하였다. cc-SCR/AMOX에 NSR=0.7을 사용한 테스트에 대한 BSN<sub>2</sub>O 배출 수준은 이 테스트에 대해 증가했고 6.4-6.7g/KWh 범위로 되었다. 이것은 (보정의 경우, 보다 낮은 NOx는 엔진-아웃 NOx를 약간 높이 구동한다는 이해에 기초하여) 다운-스트림 NOx 센서로부터 엔진 컨트롤에 대한 피드백에 기인할 수 있다. 더 높은 엔진-아웃 BSN<sub>2</sub>O에도 불구하고, cc-SCR/AMOX로 우레아 주입의 NSR=0.7 수준은 66% deNOx에 대해 ~2.2g/KWh (1.6g/bhph)의 cc-SCR/AMOX-아웃에서 보다 낮은 BSN<sub>2</sub>O를 제공하였다. SCR1-아웃에서 NOx 전환은 ~.55g/KWh (0.41g/bhph)의 BSN<sub>2</sub>O 수준에 대해 92%였고 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서는 96%의 전체적인 deNOx에 대해 0.20g/KWh (0.15g/bhph)였다. 이들 결과는 cc-SCR/AMOX에 더 높은 수준의 우레아 주입 (NSR=0.7)은 0.2g/bhph (0.27g/KWh)의 BSN<sub>2</sub>O 목표에 더 많은 마진을 초래했음을 나타냈다.

[0142] 도 13에서 나타난 바와 같이, cc-SCR/AMOX-아웃에서 BSN<sub>2</sub>O 수준은 0.5 수준에서 NSR로 테스트에 대한 것보다 약간 더 높은, ~0.037g/KWh (0.028g/bhph)였으며, 이것은 보다 큰 deNOx 수준, 즉, 감소된 BSN<sub>2</sub>O의 양에 기인될 수 있다. SCR1-아웃 및 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서 BSN<sub>2</sub>O 수준은, 더 높은 수준의 NOx 전환에 기인하여, 이 테스트에 대해 또한 약간 더 높았다. 그러나, 미관 BSN<sub>2</sub>O는 여전히 0.05g/bhph (0.067g/KWh)의 제안된 EPA 한계 아래였고 0.1g/bhph (0.13g/KWh)의 현재 BSN<sub>2</sub>O 한계보다 매우 낮았다. 침지 및 낮은 배기 온도로 HDDT (FTP)에 걸친 이 테스트는 NSR=0.7에서 cc-SCR로 우레아 주입이 미국에서 대형 디젤 적용 온-로드에 대한 현재 NOx 및 제안된 N<sub>2</sub>O 한계에 비하여 양호한 마진으로 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서 BSN<sub>2</sub>O 및 BSN<sub>2</sub>O 수준 양자를 제공하였다는 것은 나타났다. 이 테스트에 대한 NH<sub>3</sub> 슬립 수준은 매우 낮았고 SCR1-아웃에서는 ~1 ppm 평균 및 ~11 ppm 피크 이었고, 반면 SCR/AMOX-아웃 (미관)에서는 0.1 ppm 평균 및 0.6 ppm 피크였다. 이들 수준은 측정의 한계 이하였고 25ppm 피크의 EPA 목표보다 매우 낮았다. 전반적으로, cc-SCR/AMOX가 장착된 시스템의 시험은 현재 BSN<sub>2</sub>O 목표 및 제안된 EPA BSN<sub>2</sub>O 목표를 충족하는 매우 양호한 성능을 나타냈다.

### [0143] 실시예 3 - 표준과 본 발명 시스템의 비교

[0144] 도 5a (비교 시스템 A, 하기) 5b (본 발명 시스템 B, 하기) 및 5c (본 발명 시스템 C, 하기)에 의해 제시된 시스템이 본 실시예에 따라 비교되었다. 모든 시험은 13 리터 HDD 디젤 엔진 온-로드 상에서 수행되었고, 시스템

구성요소는 시험 전에 650℃에서 50시간 에이징되었다. 본 실시예에 대한 시험은 일시적 사이클 (8 FTP 및 6 WHTC)에 걸쳐서 수행되었고 사이클 사이에 20분 침지를 가졌다.

[0145] 비교 시스템 A

[0146] 근접-커플링된 DOC, 이어서 다운스트림 CSF, 다운스트림 SCR ("SCR1") 촉매, 및 다운스트림 SCR/AMOX 촉매를 갖는 실시예 1의 시스템에 유사한 비교 배기 시스템이 도 5a에 도시된 일반적인 구조로 제조되었다. DOC는 400 cpsi 및 4 mil 벽 두께를 갖는 13" × 6" 플로우-쓰루 기관 상에 코팅된 플로우-쓰루 DOC였다. 그것은 알루미늄 상에 Pt 및 Pd로 제형화되었다. DOC는 총 촉매 길이의 33% (즉, 2")인 유입구 구역으로 구획화되고, 활성 재생을 위한 연료 L/O 기능을 위해 설계되었다. DOC는 1:1 비에서 60 g/ft<sup>3</sup> Pt 및 Pd를 가졌다. 촉매 길이의 후방 구역 67% (즉 4")는 NO<sub>2</sub>로 NO를 산화시키기 위한 것이고 5:1 비에서 30 g/ft<sup>3</sup> Pt 및 Pd를 가졌다. 이 DOC 상에 전체적인 백금-족 금속 장입은 40g/ft<sup>3</sup> (2:1 비)였다. CSF는 300 cpsi 및 9 mil 벽 두께를 갖는 13" × 7" 필터 기관이었다. 필터 기관은 알루미늄 상에 지지된 4:1 비에서 4 g/ft<sup>3</sup> Pt 및 Pd로 코팅되었다. 3" 유입구 구역의 Fe-CHA (2.35% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 3.5" 배출구 구역의 Cu-CHA (2.35% CuO)를 갖는 SCR1 촉매는 Fe/Cu-CHA 구획화된 SCR을 함유했다. 각각의 구역에서 건조 이득(DG)은 2.5 g/in<sup>3</sup>였다. SCR/AMOX는 600 cpsi 및 3 mil 벽 두께를 갖는 13" × 5.5" 플로우-쓰루 기관이었다. 그것은 알루미늄 상에 Pt-단독의 2" 길이 후방 AMOX 하부 구역 (구역에서 2g/ft<sup>3</sup>)으로 구획화된 SCR/AMOX 구성을 가졌다. 그것은 또한 2.5g/in<sup>3</sup> DG 장입에서 Cu-캐버자이트 (2.35% CuO)의 전장 SCR 상부코트를 가졌으며, 이는 또한 후방 AMOX 구역을 커버했다.

[0147] 일련의 8 HDDT(대형 디젤 트럭) (연방 테스트 절차, FTP) 사이클 및 6 WHTC(세계 표준화 일시적 사이클)이 수행되었고 사이클 사이에 20분 침지를 가졌다. FTIR은 SCR/AMOX-아웃 (FT1), SCR1-아웃 (FT2), 및 SCR/AMOX-아웃 (FT3)에서 설정되었고 직접적인 벤치는 엔진-아웃 (D1) 및 미관-아웃 (D2)에서 설정되었다.

[0148] SCR/AMOX-인 및 SCR1-인에서 배기가스 온도가 분석되었고, 도 14에서 나타난 바와 같이, 사이클의 초기 단계에 걸쳐서 SCR/AMOX 및 SCR1 둘 모두에 대한 배기가스 온도가 매우 낮았고 (대략 190℃) FTP 사이클의 후기 단계에서만 그것의 피크 (대략 350℃)에 도달했다는 것이 밝혀졌다. 이 비교 시스템에 대한 경시적인 배기 가스 유통은 도 15에 도시되어 있다. 이 시스템에 대한 BSN<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub> 전환은 도 16에서 나타난 바와 같이 8 HDDT (FTP) 및 6 WHTC에 걸쳐서 분석되었다. 이 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준은 도 17에 도시되어 있다.

[0149] 본 발명 시스템 B

[0150] 시스템의 다른 구성요소의 근접-커플링된 SCR/AMOX (cc-SCR/AMOX) 업스트림을 갖지만, 비교 시스템 A에 유사한 본 발명 시스템이 제조되었다 (도 5b에 도시된 일반적인 구조를 가짐). 실시예 2의 본 발명 시스템과 같이, 이 시스템은 또한 이중 우레아 주입을 요했다 (cc-SCR/AMOX의 일 주입 업스트림 및 SCR1의 일 주입 업스트림). 일련의 8 HDDT (FTP) 사이클 및 6 WHTC가 수행되었고 사이클 사이에 20분 침지를 가졌으며 (NSR 대 유입구-SCR/AMOX는 0.9였음), 도 18은 다양한 위치에서 FTP 사이클 6 및 7에 걸친 배기가스 온도를 나타낸다. cc-SCR/AMOX-인 (유입구-SCR/AMOX)에서 배기가스 온도는 다운스트림 SCR-인 및 SCR/AMOX-인 온도보다 상당히 더 높다. 따라서, 본 발명의 일 양태는 (이 실시예에서) 근접-커플링된 SCR 또는 근접-커플링된 SCR/AMOX가 더 나은 NO<sub>x</sub> 전환을 달성하기 위해 이들 더 높은 배기 온도를 이용할 수 있다는 인식이다. 이 시스템은 유입구 SCR/AMOX의 봉입에 기인하여 훨씬 더 낮은 미관 BSN<sub>x</sub>를 갖는 것으로 밝혀진다. 이 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준은 도 19에 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 이 시스템에 대해 초저의 BSN<sub>2</sub>O 수준이 달성되었다. 이 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준은 도 20에 도시되어 있다.

[0151] 본 발명 시스템 C

[0152] 시스템의 다른 구성요소의 언더플로어인, 유입구 SCR/AMOX 업스트림을 갖지만, 비교 시스템 A에 유사한 본 발명 시스템이 제조되었다 (도 5c에 도시된 일반적인 구조를 갖지만, 단 제1 SCR은 근접-커플링되기보다는 언더-플로어에 있음). 이 시스템은 이중 우레아 주입을 요했다 (유입구 SCR/AMOX의 일 주입 업스트림 및 SCR1의 일 주입 업스트림). FTIR은 uf-SCR/AMOX-아웃 (FT1), SCR1-아웃 (FT2), 및 SCR/AMOX-아웃 (FT3)에서 설정되었고 직접적인 벤치는 엔진-아웃 (D1) 및 미관-아웃 (D2)에서 설정되었다. 일련의 8 HDDT (FTP) 사이클 및 6 WHTC가 수행되었고 사이클 사이에 20분 침지를 가졌다.

[0153] 이 시스템은 도 21에서 나타낸 바와 같이, 다운스트림 SCR 및 SCR/AMOX에 대해 배기 온도에서 약간의 증가를 갖지만, 본 발명 시스템 B의 것과 업스트림 SCR/AMOX-인에서 본질적으로 동일한 배기 온도를 갖는 것으로 것이 밝혀졌다. 이것은 전체 크기 13" 직경 DOC + CSF와 비교하여 10.5" 직경 구획화된-CSF의 더 작은 (더 작은 열 질량)의 결과인 것으로 여겨진다. 이 시스템은, 도 22에서 나타낸 바와 같이, 캘리포니아 공기 자원위원회(ARB) 한계 (0.02 g/bhph BSN<sub>2</sub>O)에 근접한 초저의 후방 SCR/AMOX-아웃 (미관)을 갖는 것으로 밝혀졌다. 이 시스템에 대한 BSN<sub>2</sub>O 수준은 도 23에 도시되어 있다. 초저의 BSN<sub>2</sub>O 수준은 이 시스템에 걸쳐서 다시 달성되었으며, 이것은 0.134 g/KWh (0.1 g/bhph) 미국 온-로드 한계보다 훨씬 낮았다.

[0154] 비교 시스템 A와 본 발명 시스템 B 및 C 간의 비교

[0155] 도 24는 비교 시스템 A ("HDD 시스템"으로 나타냄), 본 발명 시스템 B ("HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX"), 및 본 발명 시스템 C ("HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX & 구획화된-CSF") 내의 다양한 위치에서 BSN<sub>2</sub>O 값 사이의 비교를 제공한다. 도시된 바와 같이, 비교할만한 기준선 BSN<sub>2</sub>O 값에 대해, 본 발명 시스템 B의 SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서 BSN<sub>2</sub>O 값은 비교 시스템 A의 것보다 상당히 낮다 (0.089 g/KWh v. 0.212 g/KWh). 본 발명 시스템 C의 SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서 BSN<sub>2</sub>O 값은 0.062 g/KWh의 값으로 훨씬 더 낮다. 이 그래프는 배기 가스 처리 시스템 내에 업스트림 SCR 구성요소의 봉입의 유효성을 입증한다.

[0156] 도 25는 배기 가스 처리 시스템 내의 근접-커플링된 (업스트림) SCR 구성요소의 봉입의 유효성을 다시 입증하는, g/bhph의 단위에서 이들 시스템 내의 다양한 위치에서 BSN<sub>2</sub>O 값 사이의 유사한 비교를 제공한다. 도시된 바와 같이, cc-SCR/AMOX 축매의 봉입은 0.158 g/bhph로부터 0.066 g/bhph로의 SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서 BSN<sub>2</sub>O에서의 감소를 초래했다. DOC-CSF 대신에 구획화된 CSF의 봉입은 SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서 BSN<sub>2</sub>O를 0.046 g/bhph로 더욱 감소시켰다.

[0157] 도 26은 비교 시스템 A ("HDD 시스템"으로 나타냄), 본 발명 시스템 B ("HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX"), 및 본 발명 시스템 C ("HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX & 구획화된-CSF") 내의 다양한 위치에서 BSN<sub>2</sub>O 값 사이의 비교를 제공한다. 도시된 바와 같이, HDD 시스템은 0.0194 g/bhph의 SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서의 BSN<sub>2</sub>O 값으로, 보다 많은 N<sub>2</sub>O의 생성을 초래했다. 업스트림, cc-SCR/AMOX 축매의 봉입 (본 발명 시스템 B)은 BSN<sub>2</sub>O에서 상당한 감소를 초래하여, SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서 0.0157 g/bhph의 값을 제공했다. 본 발명 시스템 B의 DOC 및 CSF 대신에 시스템 내에 구획화된 CSF의 추가의 봉입 (본 발명 시스템 C)은 SCR/AMOX-아웃 (즉, 미관 배출)에서 0.0149의 BSN<sub>2</sub>O 값을 야기하여, BSN<sub>2</sub>O에서의 추가의 감소를 나타냈다.

[0158] 도 27은 비교 시스템 A ("HDD 시스템"으로 나타냄), 본 발명 시스템 B ("HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX"), 및 본 발명 시스템 C ("HDD 시스템 w/ cc-SCR/AMOX & 구획화된-CSF") 내의 다양한 위치에서 NO<sub>x</sub> 전환 백분율 사이의 비교를 제공한다. 도시된 바와 같이, HDD 시스템은 SCR/AMOX-아웃 (미관 배출)에서 93.4%의 NO<sub>x</sub> 전환을 제공했다. 본 발명 시스템 B 및 본 발명 시스템 C 둘 모두는 NO<sub>x</sub> 감소에서 비교 시스템 A보다 성능이 뛰어나, SCR/AMOX-아웃 (미관 배출)에서 각각 97.1% NO<sub>x</sub> 전환 및 98% NO<sub>x</sub> 전환을 제공했다.

[0159] 비교 시스템 A와 본 발명 시스템 B 및 C로부터의 특정한 결과의 요약은 하기 표에 제공되어 있다.

|            | FTP 베이스 NO <sub>x</sub><br>(g/KWh) | FTP 시스템 deNO <sub>x</sub><br>(%) | FTP 미관 NO <sub>x</sub><br>(g/KWh) (g/bhph) |
|------------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|
| 비교 시스템 A   | 3.2                                | 93.2                             | 0.212 (0.158)                              |
| 본 발명 시스템 B | 3.0                                | 96.9                             | 0.089 (0.066)                              |
| 본 발명 시스템 C | 3.1                                | 98.0                             | 0.062 (0.046)                              |

|            | WHTC 베이스 NO <sub>x</sub><br>(g/KWh) | WHTC 시스템 deNO <sub>x</sub> (%) | WHTC 미관 NO <sub>x</sub><br>(g/KWh) (g/bhph) |
|------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|
| 비교 시스템 A   | 3.8                                 | 94.1                           | 0.231 (0.172)                               |
| 본 발명 시스템 B | 3.6                                 | 98.2                           | 0.068 (0.051)                               |
| 본 발명 시스템 C | 3.5                                 | 98.1                           | 0.069 (0.052)                               |

[0160]

[0161] 각각의 시스템 셋업은 0.2 g/bhph의 FTP 목표로 미관에서 각각의 배출 목표를 충족시켰으며, 2개의 본 발명의 시스템 셋업은 ARB 목표 수준 (0.02 g/bhph)에 접근했다. 각각의 시스템 셋업은 0.46 g/KWh, EU, VI)의 WHTC

목표를 추가로 충족시켰다. 미관  $\text{BSN}_2\text{O}$  수준은 또한 본 발명의 시스템 셋업에 대해서 매우 낮았으며, 0.1 g/bhph 온-로드 미국 한계보다 훨씬 낮았다.

[0162] **실시예 3**

[0163] 배기 가스 처리 시스템에서 특정 업스트림 SCR 조성물의 효과와, 특히 하기 구성: SCR/AMOX-DOC-CSF-SCR-AMOX를 포함하는 배기 가스 처리 시스템에 비교하기 위한 연구가 수행되었다.

[0164] 제1, 비교 시스템이 DOC/CSF/SCR/AMOX의 표준 유로 VI 또는 US EPA 2010 후처리 시스템의 SCR/AMOX 업스트림을 포함하는, 새로운 조건 하에서 제공되었다. ( $\text{SO}_2$  보다)  $\text{SO}_3$ 가 특히 제올라이트-계 SCR 물질에 대해 비활성화 중으로 작용한다는 것이 알려져 있다. 업스트림 SCR에 도입하는  $\text{SO}_3$ 의 분획은 그것이 그 산화 촉매 업스트림을 함유하지 않기 때문에 다운스트림 SCR에 대해서보다 상당히 낮다; 그러나, 엔진은 정상 작동 조건 하에서 여전히 저농도의  $\text{SO}_3$ 을 배출할 것이다. 업스트림 Cu-제올라이트계 SCR의 비활성화는 따라서 통상적으로 다운스트림 Cu-제올라이트 SCR에 비교하여 더 느린 속도이지만 경시적으로 발생한다.

[0165] 업스트림 SCR (엔진에 더 가까움)을 갖는 시스템의 단점은 아주 명백하다 - DOC의 제2 SCR 업스트림을 도입하는 것은 새로운 우레아 보정과 결합된 제2 우레아 도저(doser)의 적용을 요한다. 그러나 장점은 단점보다 분명하다. NA-DOC와 달리, SCR의 기능성과 현장에서의 적용은 수년간 현장에서의 배치에서 매우 잘 이해된다. 또한, DOC의 SCR 업스트림으로 이동은 초저의  $\text{NO}_2$  수준 (엔진 아웃 단독)을 보이는 SCR을 초래할 수 있다. SCR에 걸쳐 생성된  $\text{N}_2\text{O}$ 는 관찰된  $\text{NO}_2$  대  $\text{NO}_x$  비에 의해 강력하게 유도된다. 공급물에서  $\text{NO}_2$ 를 제거하면 또한 예외적으로 낮은 미관  $\text{NO}_x$  배출을 달성하면서 이러한 시스템에 비해 상당한  $\text{N}_2\text{O}$  감소를 초래한다.

[0166] 1.9g/bhphr의 E.O. 수준을 갖는 핫 FTP에 걸쳐 업스트림 Cu-제올라이트 SCR을 함유하는 본 발명 시스템이 제공되었다. 결과는 상당히 낮은 엔진-아웃  $\text{NO}_x$  수준에서뿐만 아니라 업스트림 SCR 촉매에 대해 비-최적화된 우레아 투여 전략을 사용하지만 핫 FTP에 걸쳐 제안된 초-저  $\text{NO}_x$  (UL $\text{NO}_x$ ) 및  $\text{N}_2\text{O}$  배출을 이미 충족하였다. 도 28 참고. 도시된 바와 같이, 업스트림 SCR 촉매를 함유하는 시스템은 동반적으로 예외적으로 낮은  $\text{NO}_x$  및  $\text{N}_2\text{O}$  배출을 갖는 99.61%의 de $\text{NO}_x$  수준을 달성할 수 있었다.

[0167] 새로운 조건 하에서 DOC/CSF/SCR/AMOX의 표준 유로 VI 또는 US EPA 2010 후처리 시스템의 SCR/AMOX 업스트림을 함유하는 시스템은 핫 FTP에 걸쳐 UL $\text{NO}_x$  배출을 충족할 수 있다는 것이 명백한 반면, 이러한 시스템은 여전히 극복되어야 할 필요가 있는 일부 어려움을 수반한다.  $\text{SO}_2$  보다  $\text{SO}_3$ 가 특히 제올라이트계 SCR 물질에 대해 비활성화 중으로 작용한다는 것이 알려져 있다. 업스트림 SCR에 도입하는  $\text{SO}_3$ 의 분획은 그것이 그 산화 촉매 업스트림을 함유하지 않기 때문에 다운스트림 SCR에 대해서보다 상당히 낮다; 그러나, 엔진은 정상 작동 조건 하에서 여전히 저농도의  $\text{SO}_3$ 을 배출할 것이다. 업스트림 Cu-제올라이트계 SCR의 비활성화는 따라서 다운스트림 Cu-제올라이트 SCR에 비교하여 더 느린 속도이지만 경시적으로 발생할 것이다. 플루팅된  $\text{NO}_x$  전환이 수행 동안 측정된 피크 전환 값에 기초하여 정규화된, 도 29를 참고한다.

[0168] Cu-제올라이트 SCR의 탈황산화는 일반적으로 대략 500°C 온도에서 발생한다. Cu-제올라이트 SCR이 적용되는 활성 시스템에서, SCR은 필터 재생 동안 탈황산화되는 경향이 있으며, 여기서 Cu-제올라이트 SCR을 동시에 탈황시키는 데 충분한 온도가 달성된다. 업스트림 Cu-제올라이트 SCR은 다른 경로 중에 암모늄 바이설페이트 형성을 통한 비활성화에 기인한, 그것의  $\text{NO}_x$  전환 성능을 유지하기 위해 특정 시간 간격 후에도 여전히 탈황산화될 필요가 있을 수 있다. 그러나, 이 구성요소에 걸쳐서 충분한 온도를 달성하기 위한 유일한 경로는, HC 산화 촉매가 배기 온도를 높이기 위해 이용가능한 업스트림이 아닐 수 있기 때문에, 엔진 방안을 통해서 될 수 있다. Cu-CHA SCR이 탄화수소 주입 (HCI) 사건 동안에 HC 산화 촉매로 작용할 가능성에 관하여 연구되었고, 고농도의 HC가 Cu-CHA SCR의 De $\text{NO}_x$  성능에 미칠 영향이 고려되었다. 엔진 테스트에서, DOC는 후처리 시스템에서 (Cu-CHA에 기초하여) SCR/AMOX로 대체되었다. 다양한 배기 유동 및 유입구 온도를 갖는 몇 개의 장입 지점이 HCI 사건을 시뮬레이션하기 위해 표적화되었다. SCR 촉매 부분은 상당한 HC 산화 능력을 나타내지 않았지만, AMOX는 이 부분에서의 PGM의 존재에 기인하여 특정 조건 하에서 HC를 소광시킬 수 있음이 명백하였다. HCI 사건 이전 및 이후에 구성요소의  $\text{NO}_x$  전환 테스트는 상당한 비활성화를 나타냈다. 도 30 참고.

[0169] 이 SCR 촉매는 작은 기공 제올라이트 구조 (CHA)에 기초되고, HC는 여전히 이 SCR의  $\text{NO}_x$  전환 활성을 비활성화시키는 것으로 보인다. 이론에 의해 제한되는 것을 의도하지 않지만, 코크스 형성이 이 비활성화의 근본 원인일

수 있고 후속으로 '디코킹(decoking)' 장입 지점은 그 조건 하에서 성능이 회복될 수 있는 조건을 조사하기 위한 표적화되었다. 450℃에서 회복이 보이지 않기 때문에, 온도는 490℃에서 시작하여 50℃ 간격으로 증가되었고 이 온도는 다시 30분 동안 유지되었다. Cu-CHA SCR의 DeNOx 성능이 30분 동안 540 내지 590℃의 온도를 가져야 HCl 사건 후 그것의 성능을 완전히 회복하는 것이 명백해졌다. 도 31 참고. 추가로, SCR 촉매의 성능은 490℃에서 시작하고 '디코킹 단계'당 50℃까지 증강하여 30분의 각각의 '디코킹 사건' 후에 측정되었다. 전체 회복을 위해 30분 동안 540 내지 590℃의 온도가 필요한 것으로 보인다. 회복 단계들은 우레아 투여 없이 수행되었다.

[0170] 업스트림 SCR 촉매가 HCl 사건 후 회복하기 위해 필요한 범위에서의 온도 (즉, 30분 동안 540 내지 590℃ 사이)는 일반적으로 엔진 방안을 통해 달성될 수 없다. 동반하여, 업스트림 Cu-CHA SCR 촉매는 또한 몇 시간에 걸쳐서 낮은 장입 구동에서 수행되어 저농도의 HC/검댕이 HCl 사건 후 관측된 바와 같은 SCR 촉매의 DeNOx 성능에 대해 비교할만한 영향/비활성화를 가질 수 있는지를 관찰하였다. 다시, Cu-CHA SCR 구성요소는 200 시간 엔진 사이클링 에이징에 앞서 후처리 시스템 내에 DOC의 위치에 배치되었고, 이에 의해 한 시간마다 촉매 시스템은 215, 275, 350, 및 415℃ SCR-인에 노출되어, 각각의 단계에서 15분 동안 유지하였고 그 다음 200회 반복했다. 200시간에 걸친 이 노출 후, Cu-CHA SCR 촉매는 다시 낮은 온도 수행성에서 상당한 감소를 나타냈다. 도 32 참고. HCl 사건에 기초하여, 동일한 비활성화 기전이 상정된다.

[0171] 업스트림 Cu-제올라이트 SCR에 대한 HC 및/또는 검댕의 영향에 관한 이들 결과에 기초하여, 관찰된 비활성화를 완화하는, (Cu-제올라이트 및 바나디아를 포함하는) 후처리 시스템으로 기능성을 갖는 신규한 시스템이 제공되었다. 신규한 시스템으로의 테스트는 엔진 벤치에서 수행되어 Cu-CHA SCR에 대한 HCl의 영향을 관찰하였다. 저온에서의 DeNOx 수준이 HCl 사건 이후 업스트림 SCR에 비해 현저하게 영향을 받는 이전의 테스트와 달리, DeNOx 수준은 도 33에서 볼 수 있듯이 테스트에서 새로운 촉매가 적용될 때 저온에서 거의 변하지 않은 채로 유지되었다. 바나디아 SCR의 중요한 정점은 Cu-제올라이트 SCR에 비교하여 그것의 황산화 및 탈황산화 거동이다. V-SCR 기술에 대해 황산화가 또한 관측될 수 있지만, Cu-제올라이트 SCR 기술에 비교해 훨씬 낮은 온도에서 회복이 일어난다. 또한, 장기간 낮은 장입 구동에서 V-SCR을 실행할 때, 업스트림 V-SCR은 그것의 Cu-제올라이트 SCR 등가물에 비해 상당히 덜 겪는다. 도 34 참고.

[0172] 또한, 이러한 V-SCR 기반 진전된 후처리가 CSF에서 수동적인 검댕 연소를 증가시키기 위해 '소프트-활성' 재생을 필요로 하는 경우, 업스트림 V-SCR은 또한 탁월한 HC 산화 촉매로 작용할 수 있다. V-SCR + Cu-제올라이트 AMOX로 실행한 테스트는 HCl 사건 동안 탁월한 결과를 산출하였으며, V-SCR은 이들 사건 동안 대부분의 HC를 산화시킬 수 있고 AMOX는 HC 슬립 컨트롤 촉매로서 작용한다. 표적화된 CSF-인 온도는 무시할 수 있는 HC 슬립으로 V-SCR 단독에 걸쳐서 대부분의 테스트 조건 하에서 달성될 수 있다 (도 35 참고).

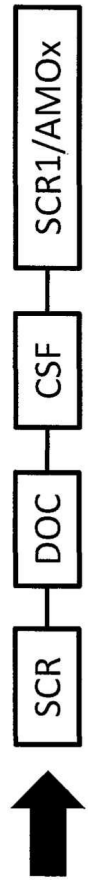
[0173] V-SCR에 걸쳐서 HCl 사건 이전 및 후의 DeNOx 시험은 더욱이 비활성화를 나타내지 않았다. Cu-제올라이트 SCR에 걸쳐 관찰된 것과 달리 DeNOx 활성은 V-SCR에 걸쳐서 HCl 사건에 의해 방해되는 것으로 보이지 않았다. 도 36 참고.

[0174] Cu-제올라이트뿐만 아니라 바나디아 둘 모두에 기초한 신규한 SCR 물질 군의 개발은 성능 경계를 훨씬 낮은 온도로 푸시하였다. 또한, 본원에 기재된 바와 같이, 대안적인 후처리 시스템 레이아웃은 더 낮은 배출 수준을 요구하는 잠재적으로 다가오는 규제를 충족시키기 위해 저온 NOx 전환 성능을 푸시할 수 있을 것이다. DOC/CSF/SCR/AMOX로 구성되는 후처리 시스템 레이아웃에 업스트림 SCR/AMOX의 도입은 매우 유망한 낮은 미관 NOx 및 N<sub>2</sub>O 수준을 산출했다. 본 실시예에서 나타낸 바와 같이, 시스템의 전체적인 성능에 영향을 미치지 않으면서, 후처리 시스템 안으로 HC 산화 기능성의 봉입이 달성되었다.

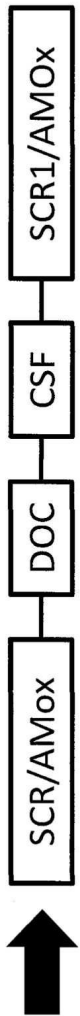
[0175] 본 발명의 많은 변형 및 다른 실시형태는 전술한 설명에 제시된 교시의 이점을 갖는 본 발명이 속하는 기술에서 통상인에게 떠오를 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 실시형태로 제한되지 않으며 변형 및 다른 실시형태는 첨부된 청구범위의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다는 것이 이해되어야 한다. 본원에서 특정 용어가 이용되지만, 이들은 일반적이고 설명적인 의미로만 사용되며 제한을 목적으로 하지는 않는다.

도면

도면1a



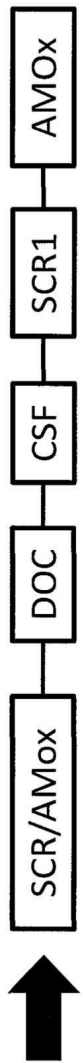
도면1b



도면1c



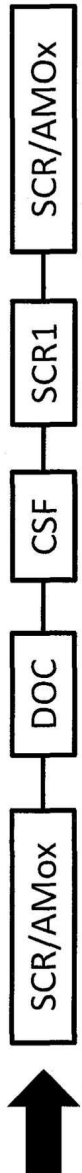
도면1d



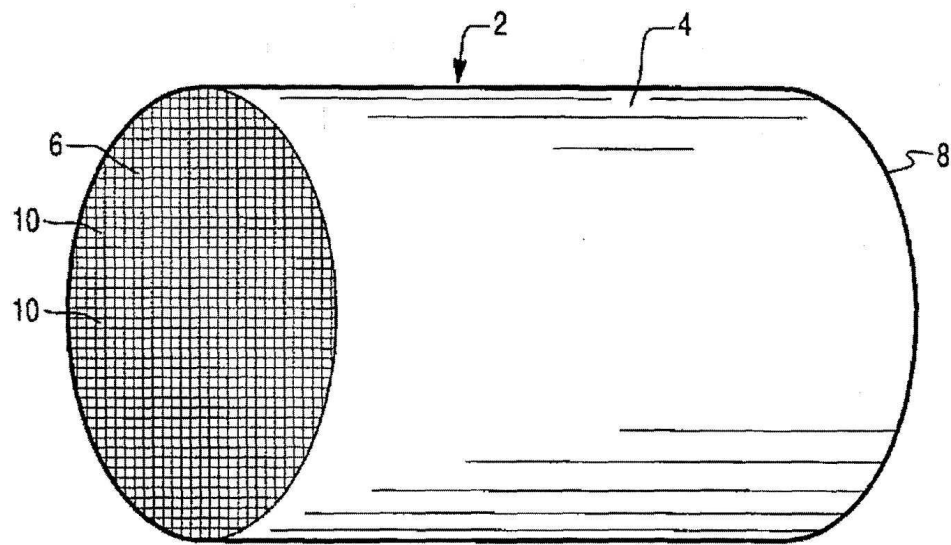
도면1e



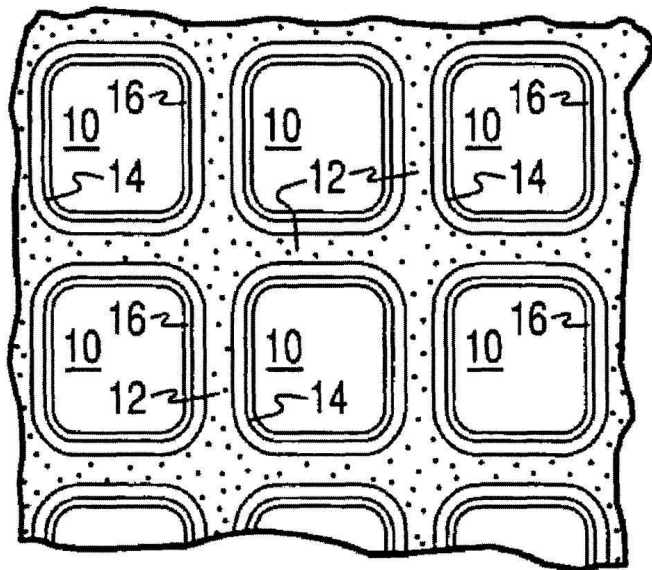
도면1f



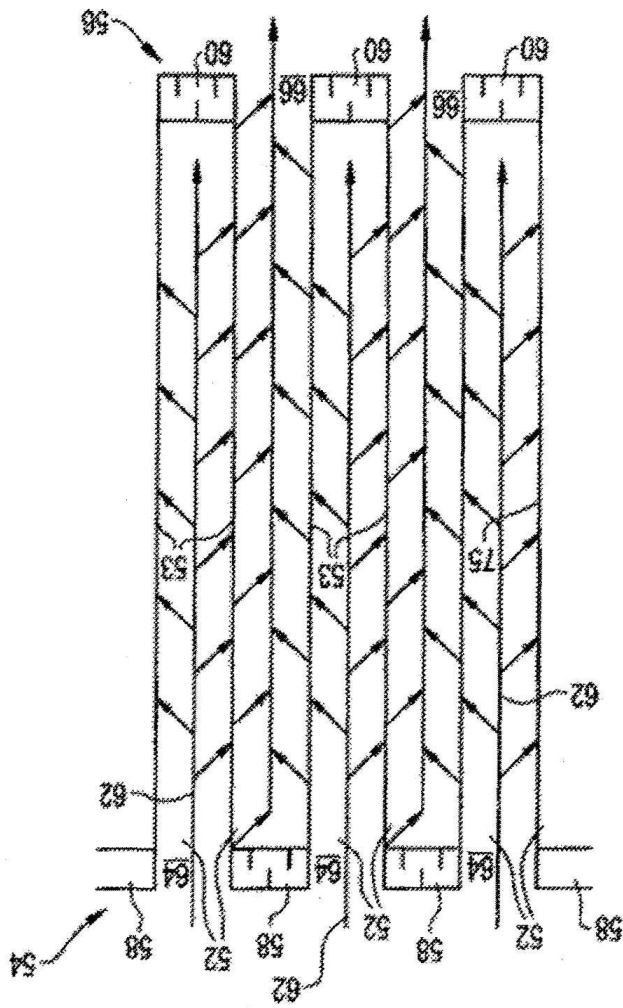
도면2



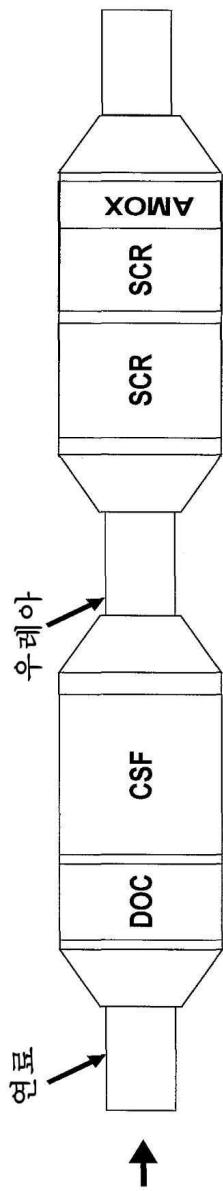
도면3



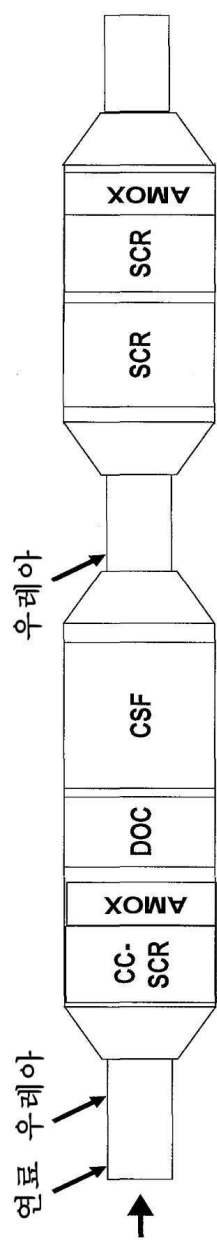
도면4



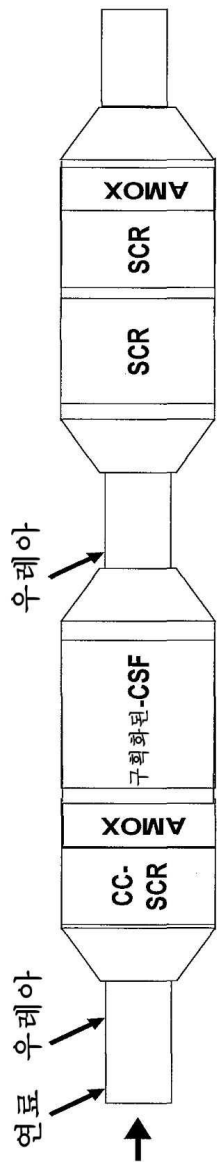
도면5a



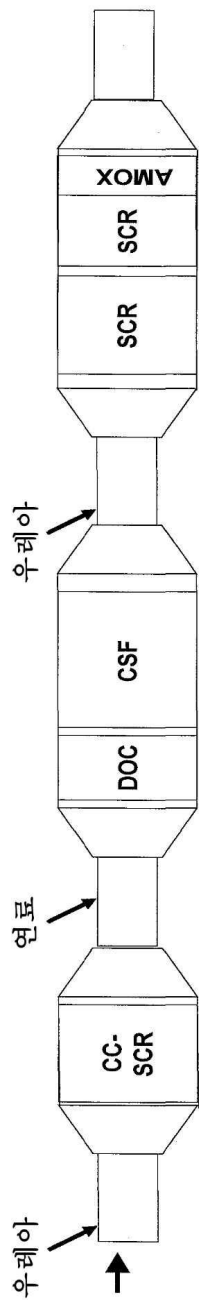
도면5b



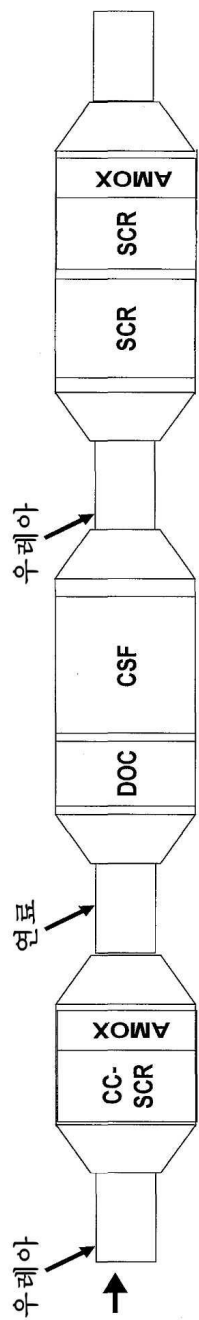
도면5c



도면5d



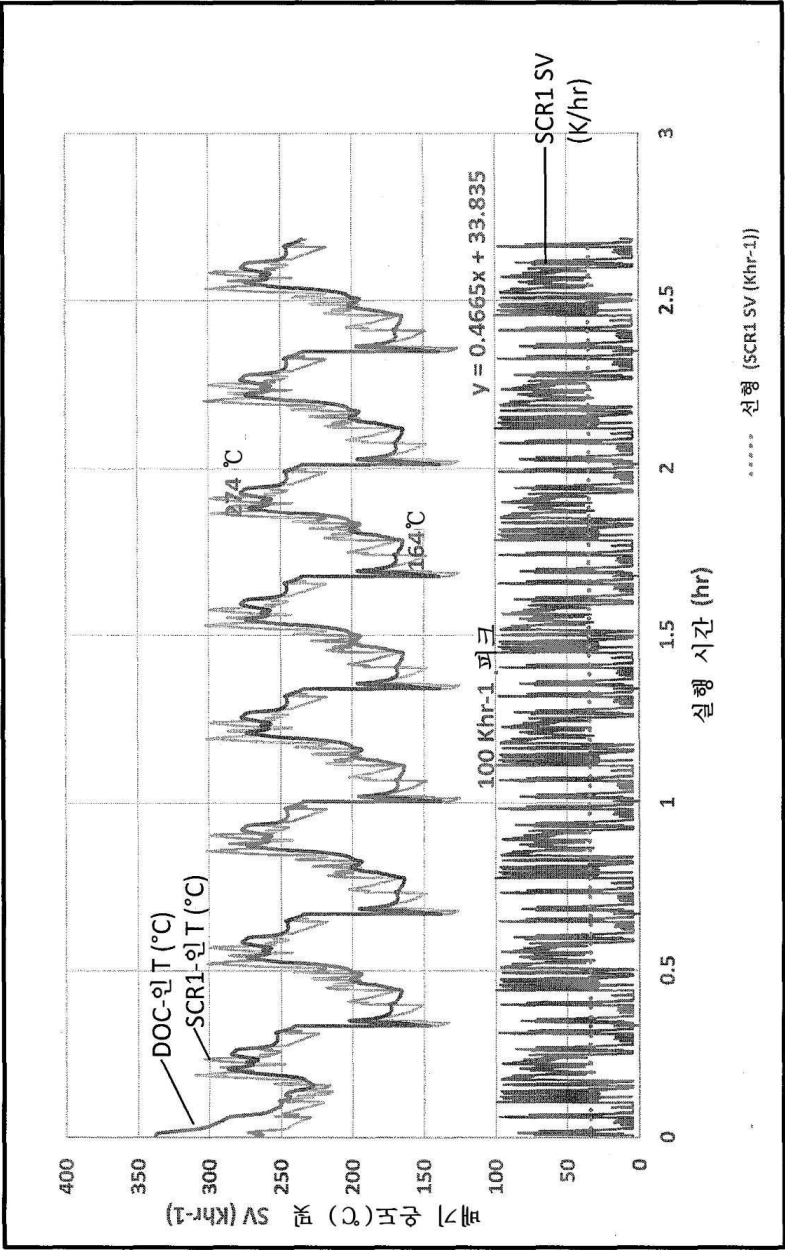
도면5e



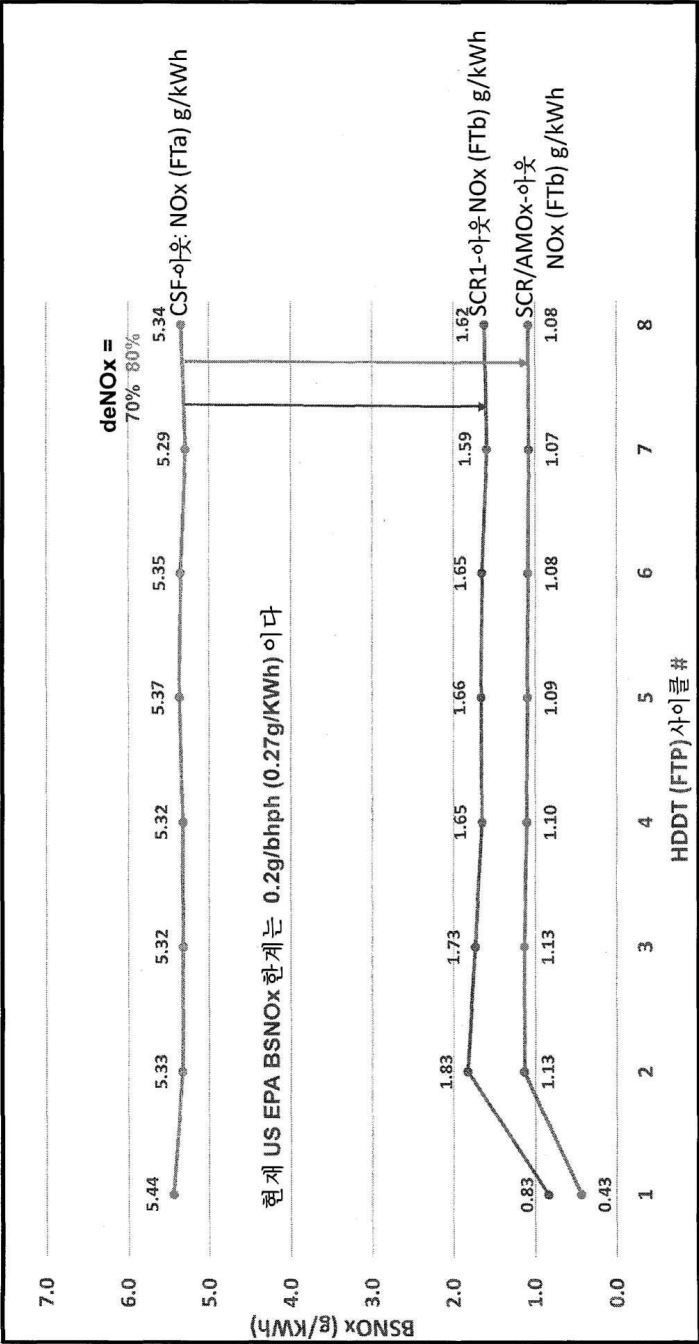
도면5f



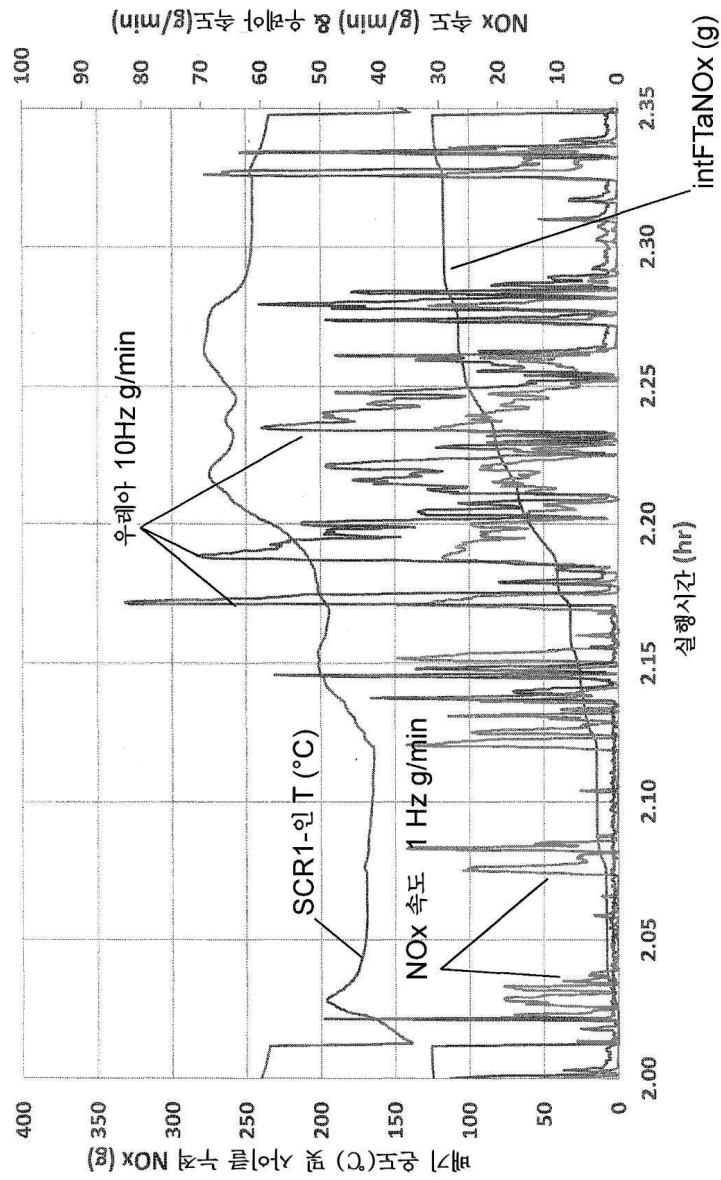
도면6



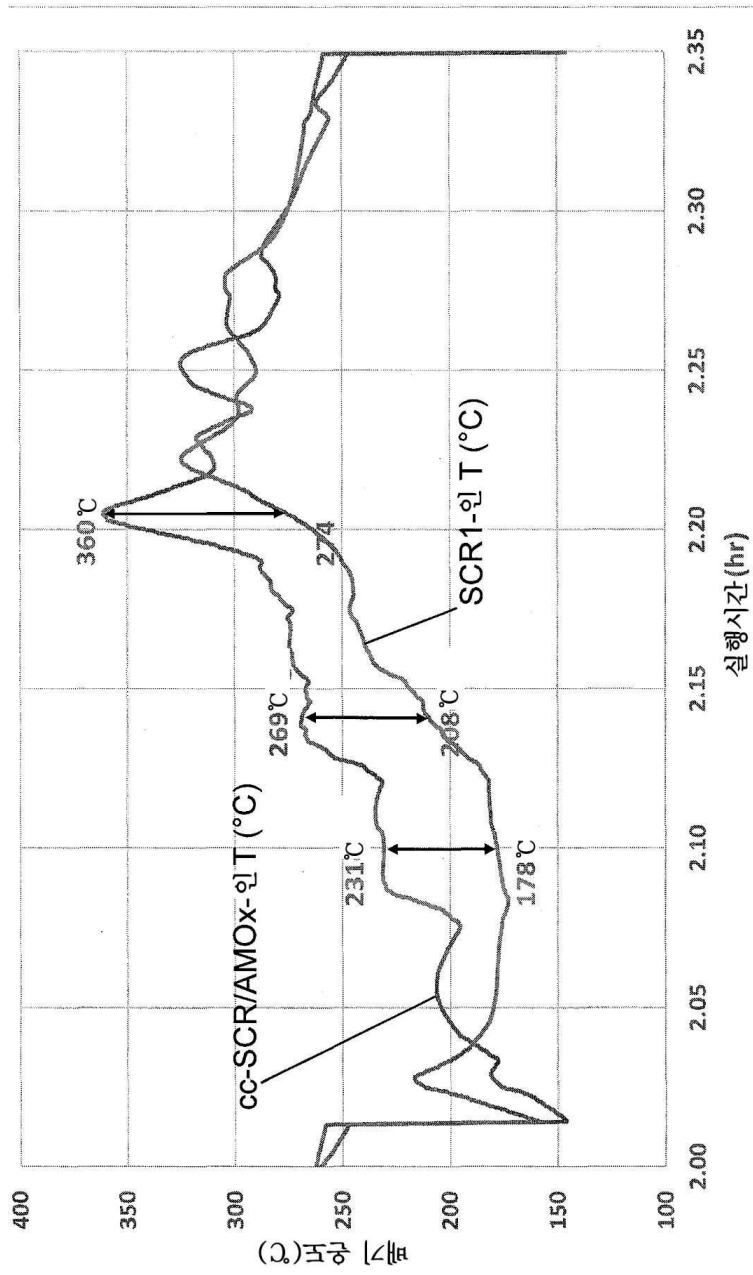
도면7



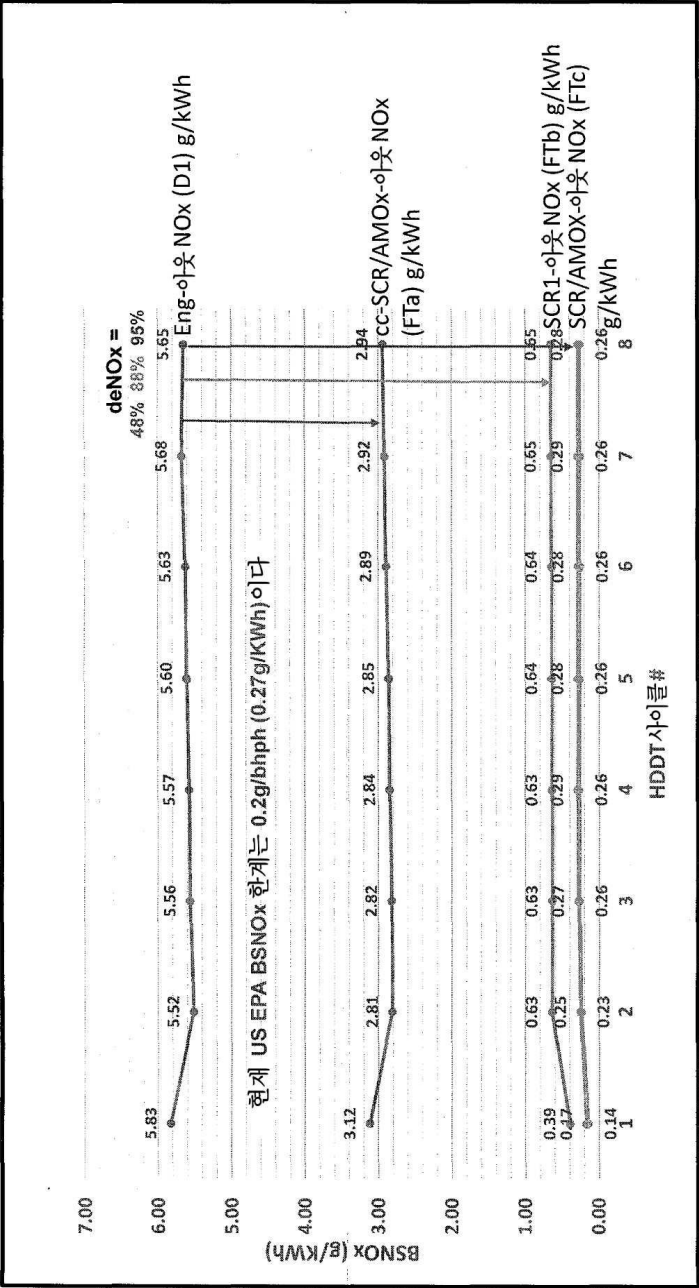
도면8



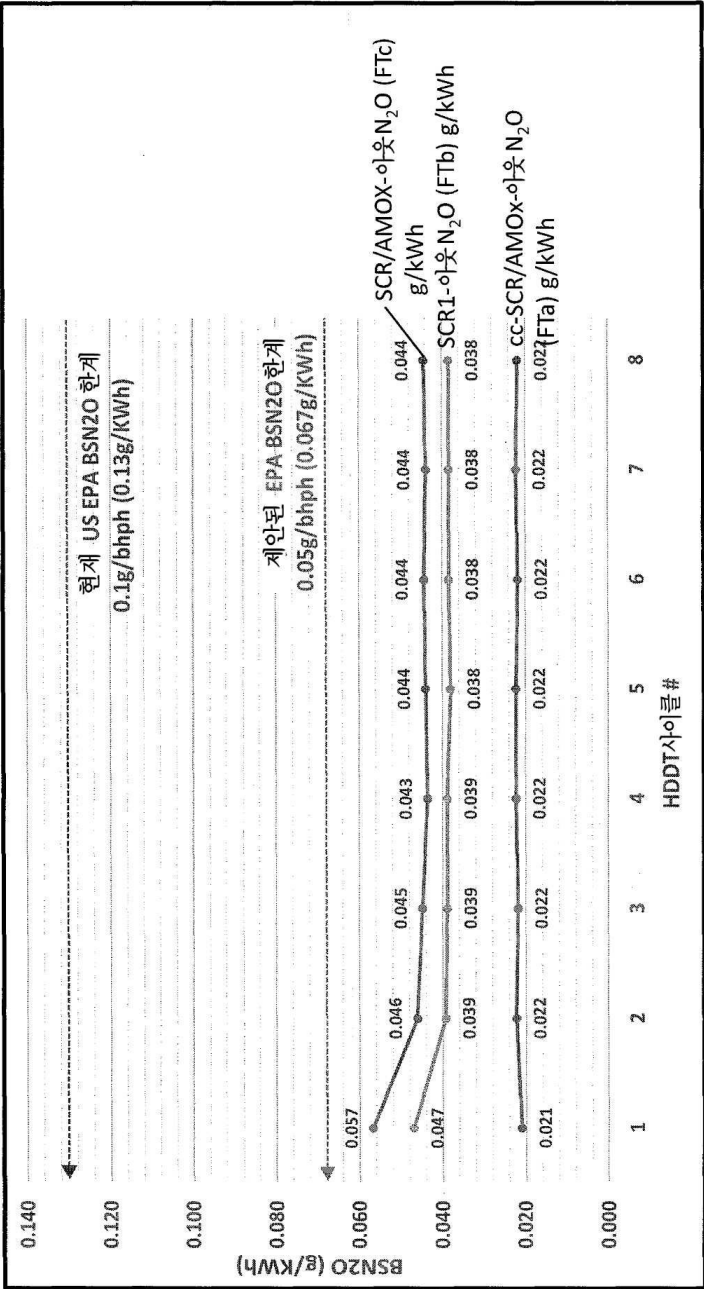
도면9



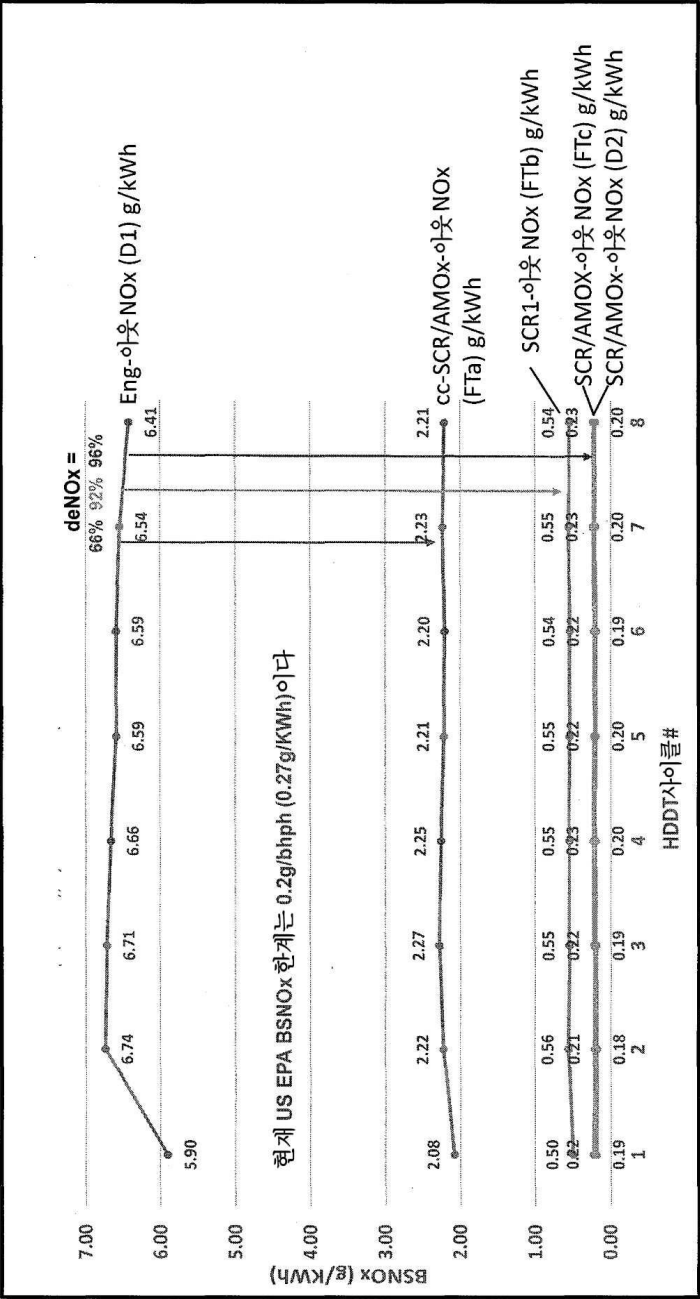
도면10



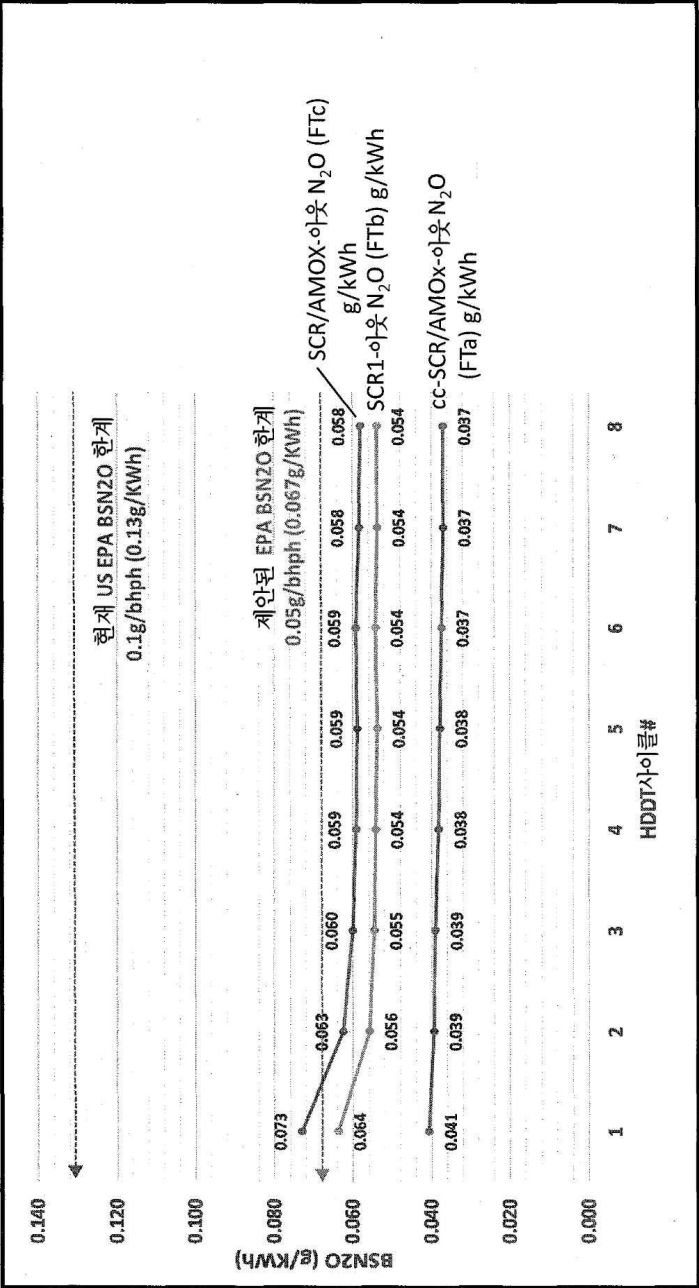
도면11



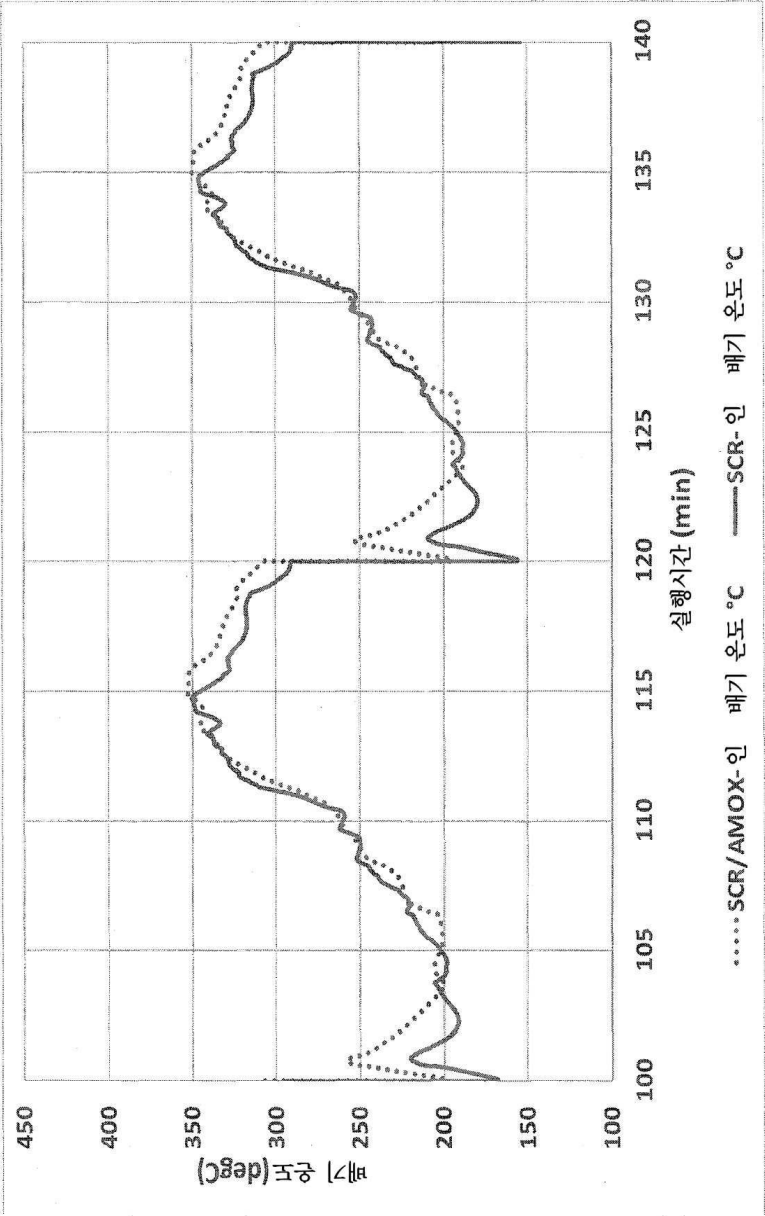
도면12



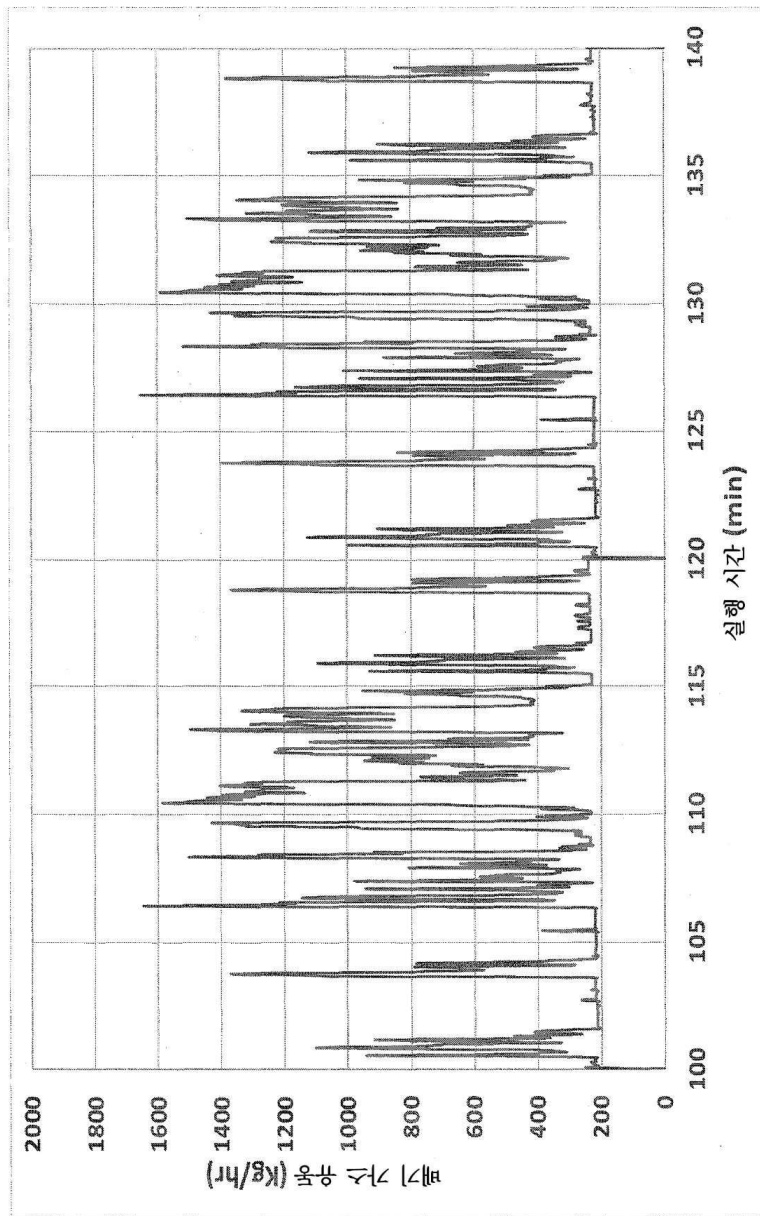
도면13



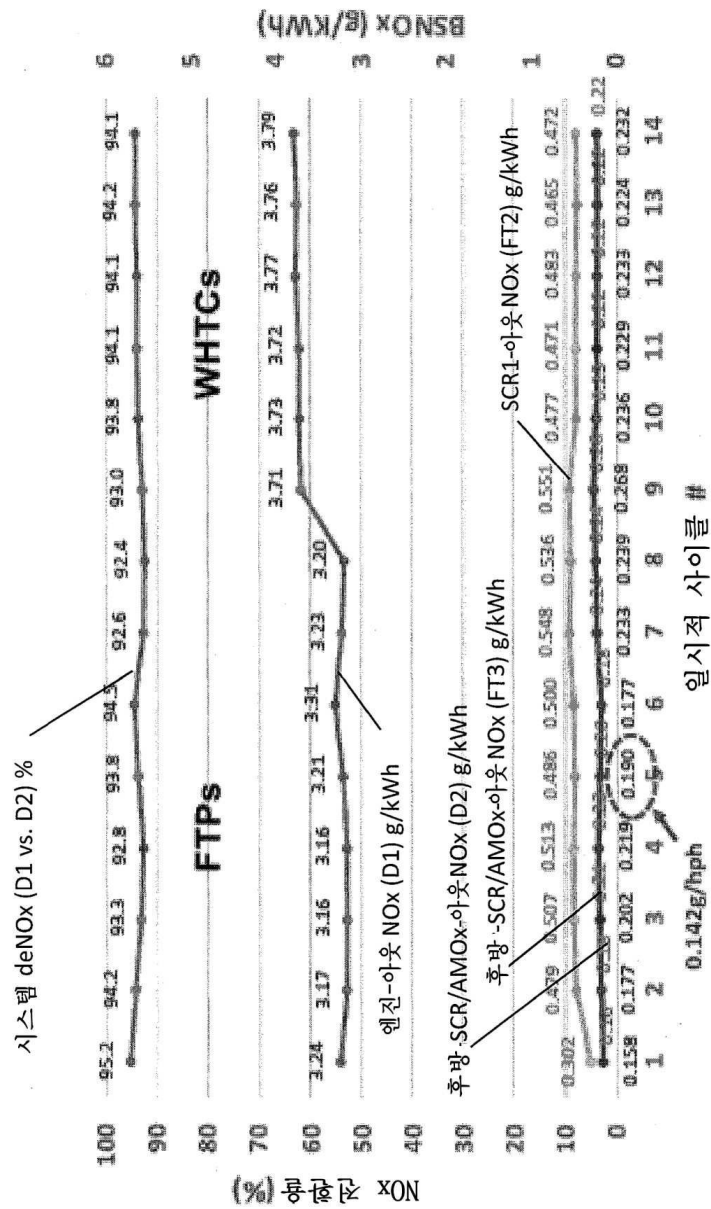
도면14



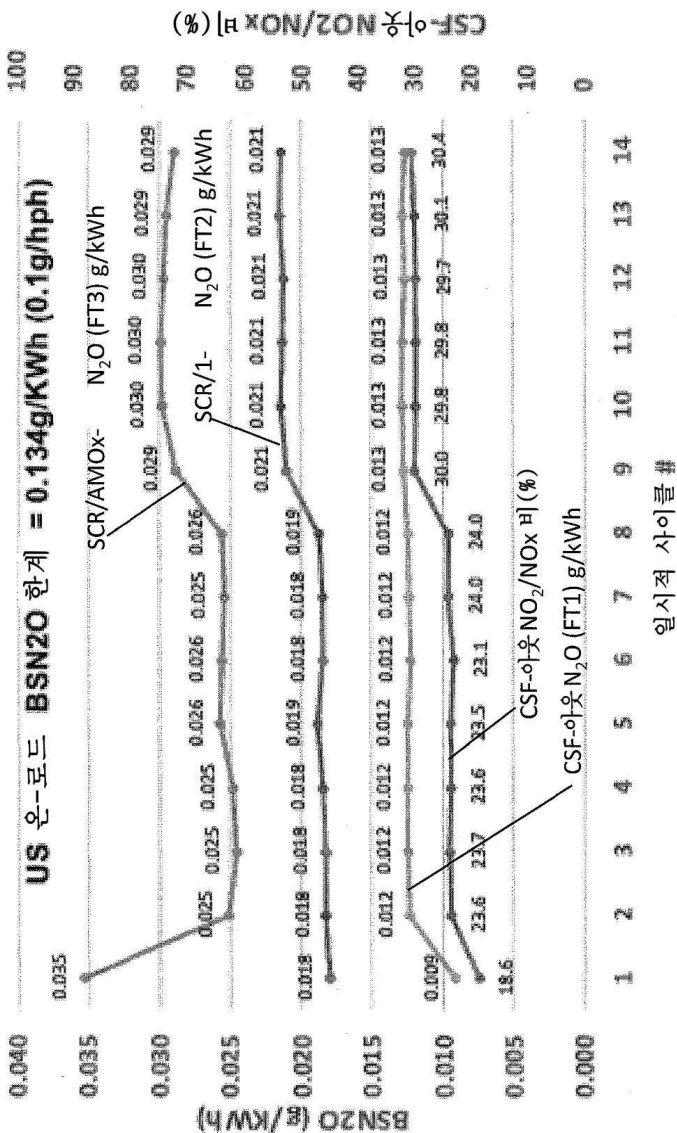
도면15



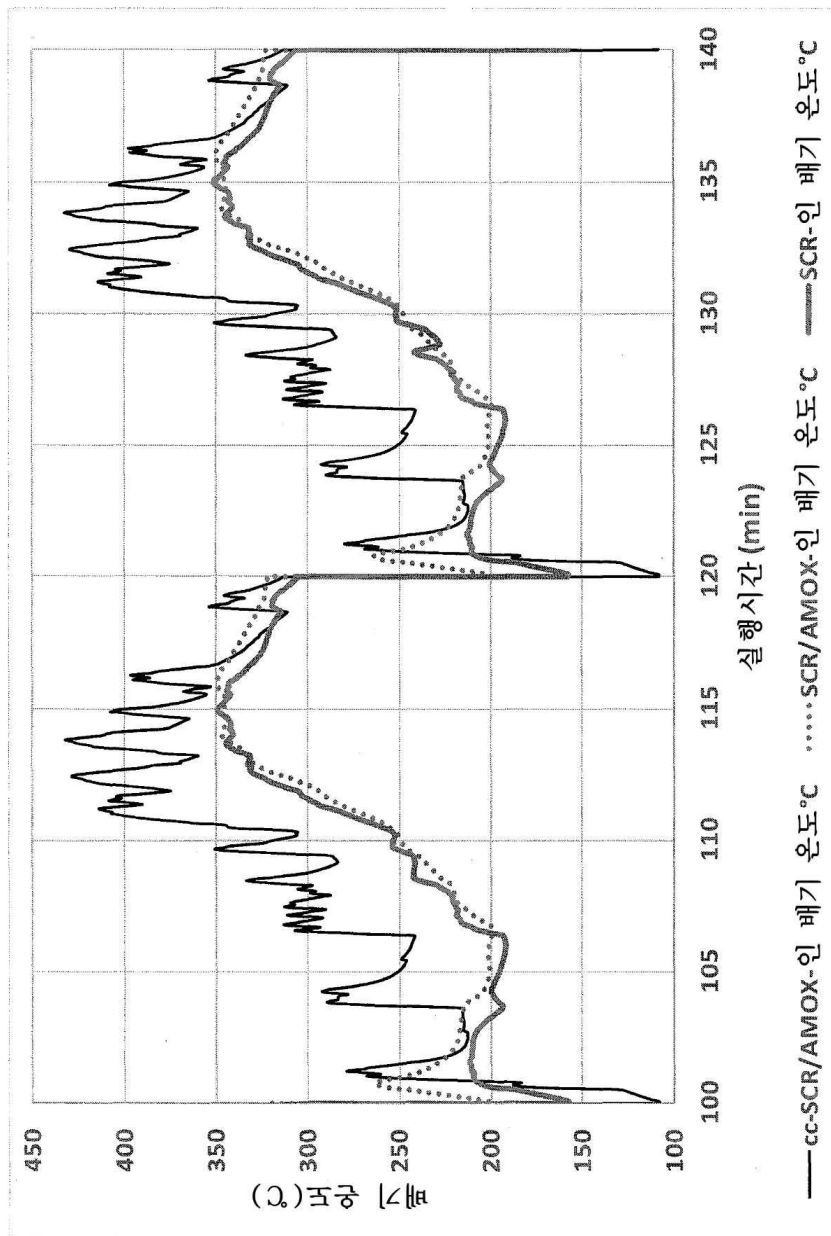
도면16



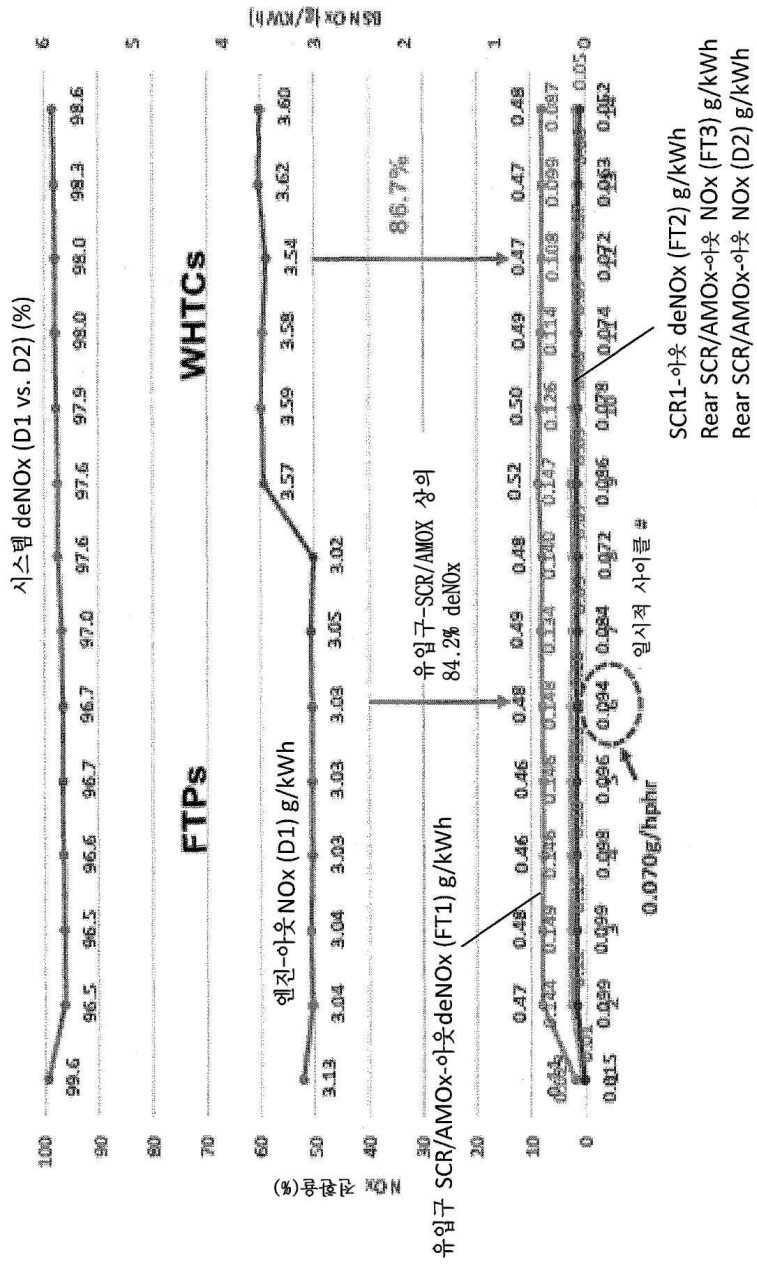
도면17



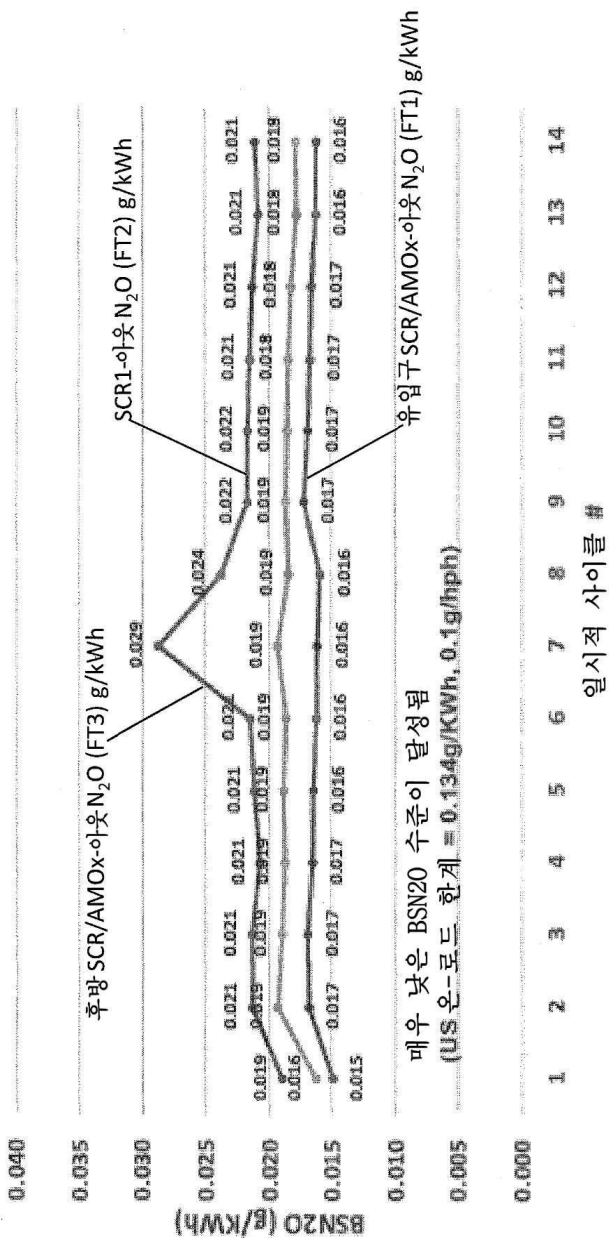
도면18



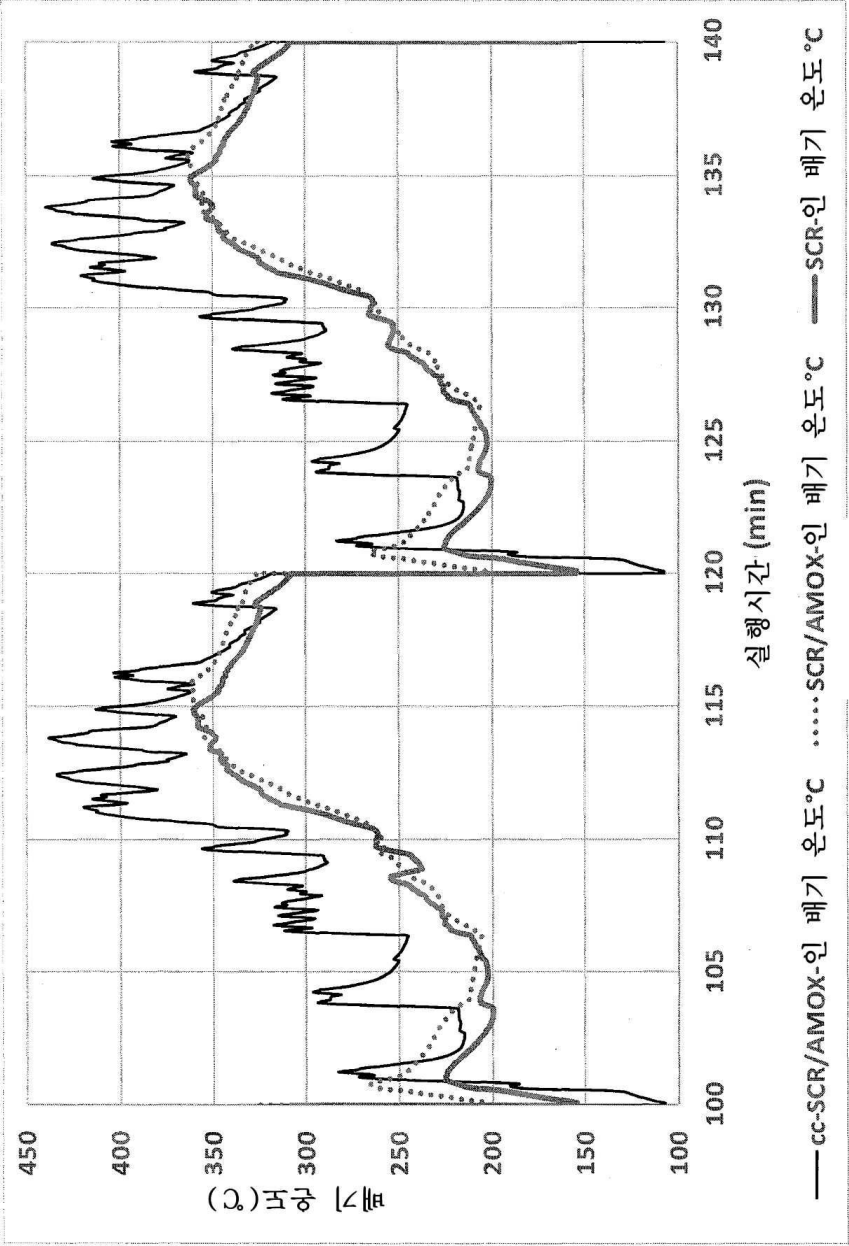
도면19



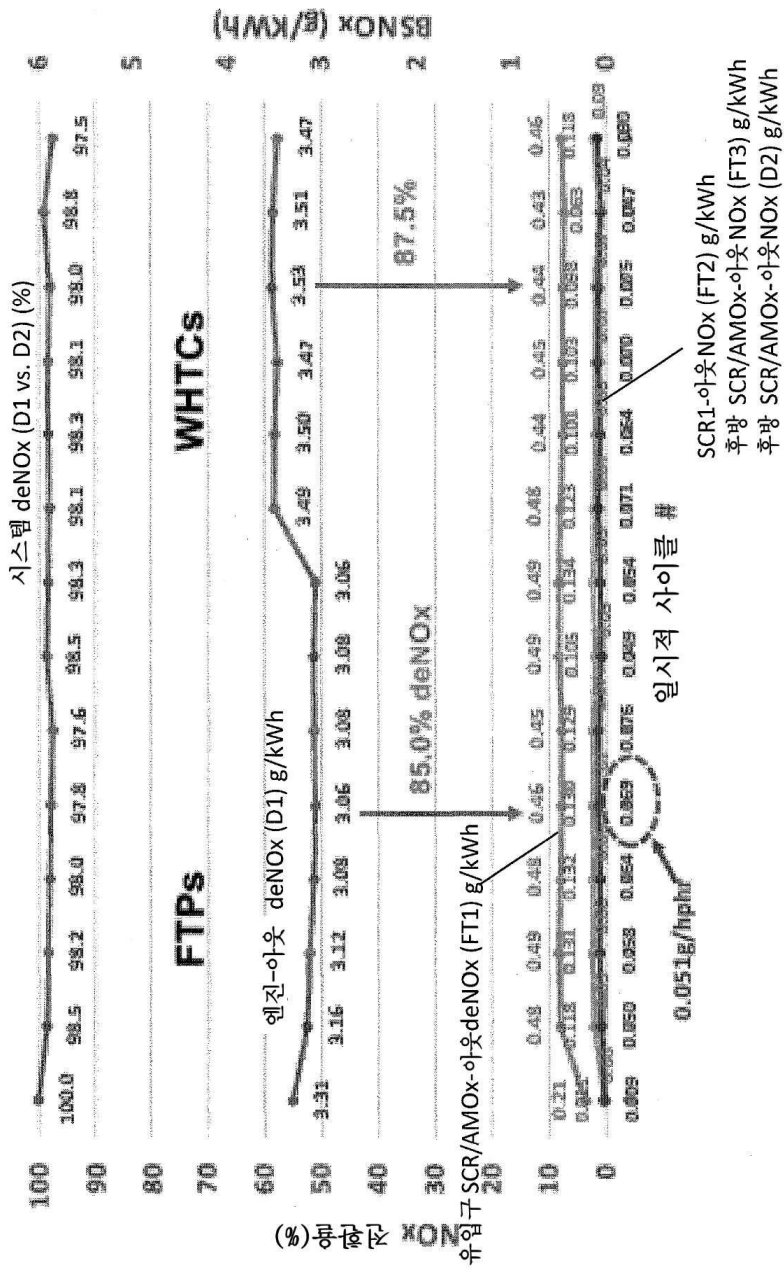
도면20



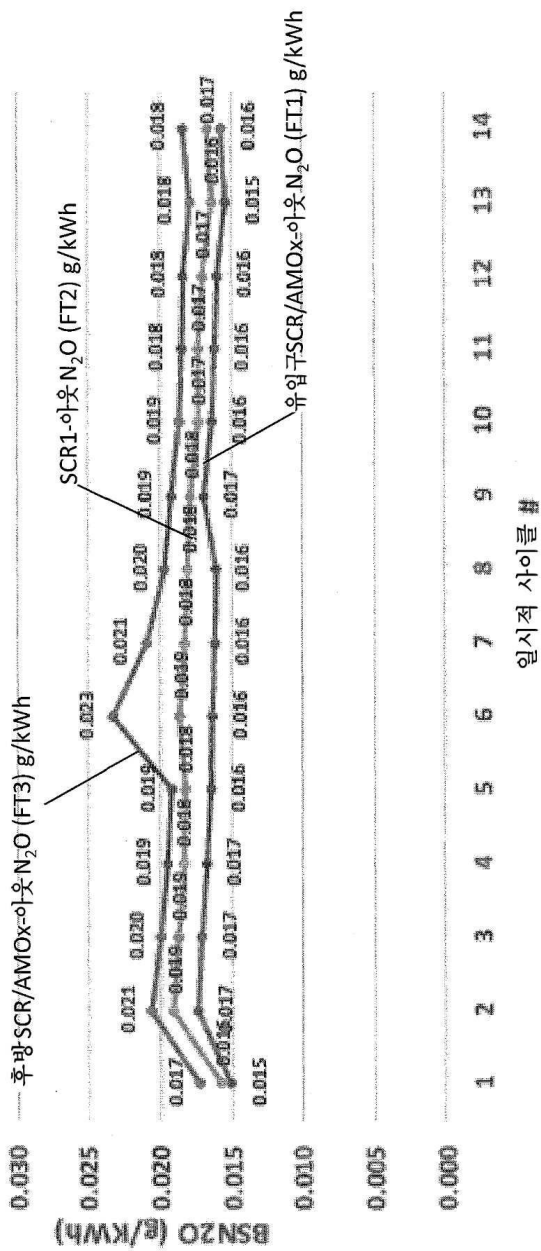
도면21



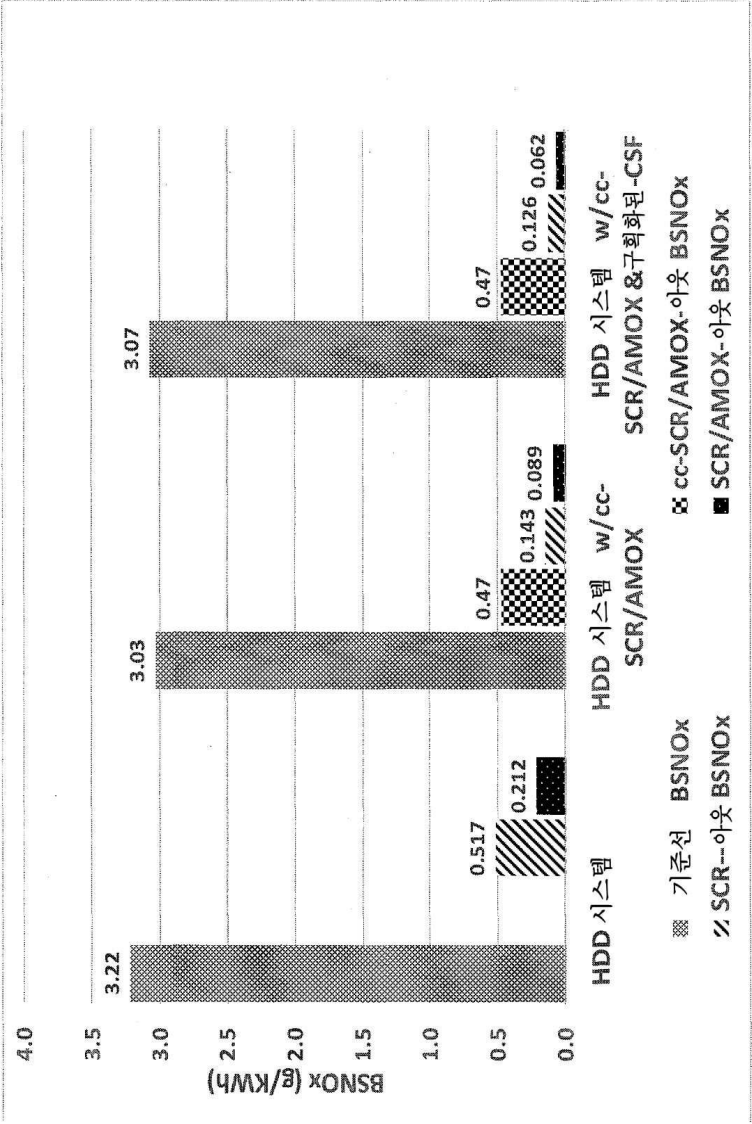
도면22



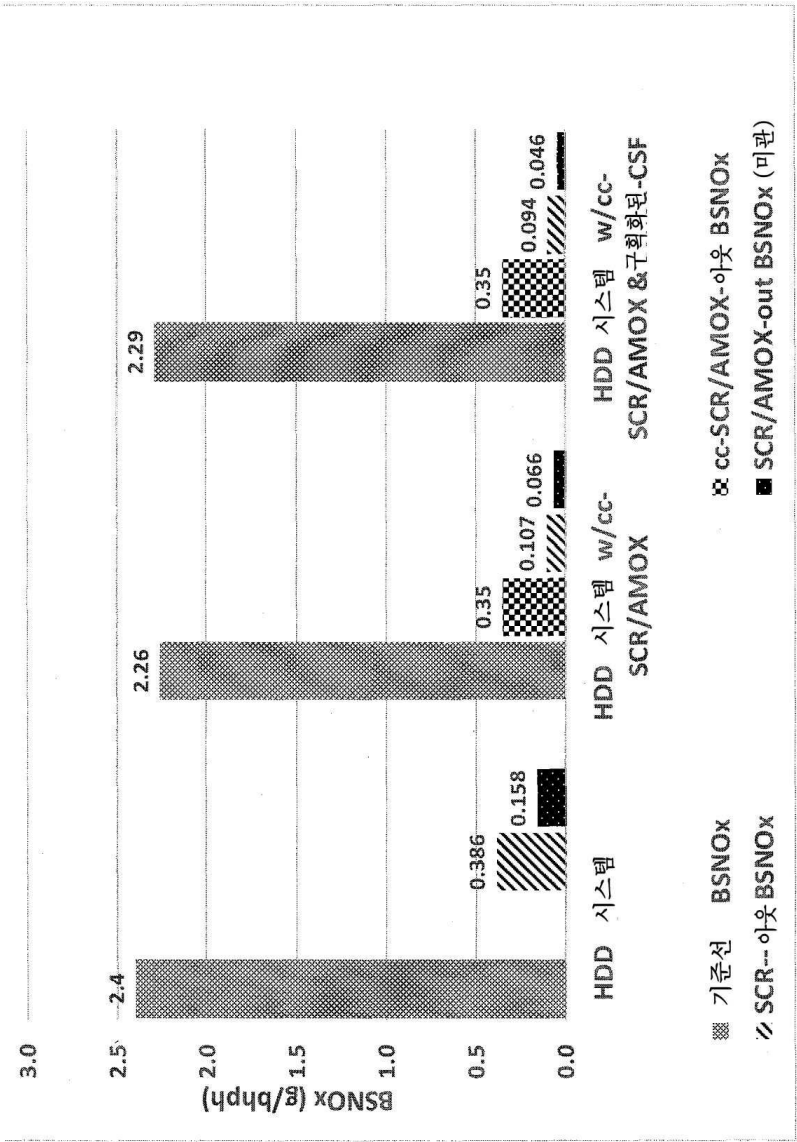
도면23



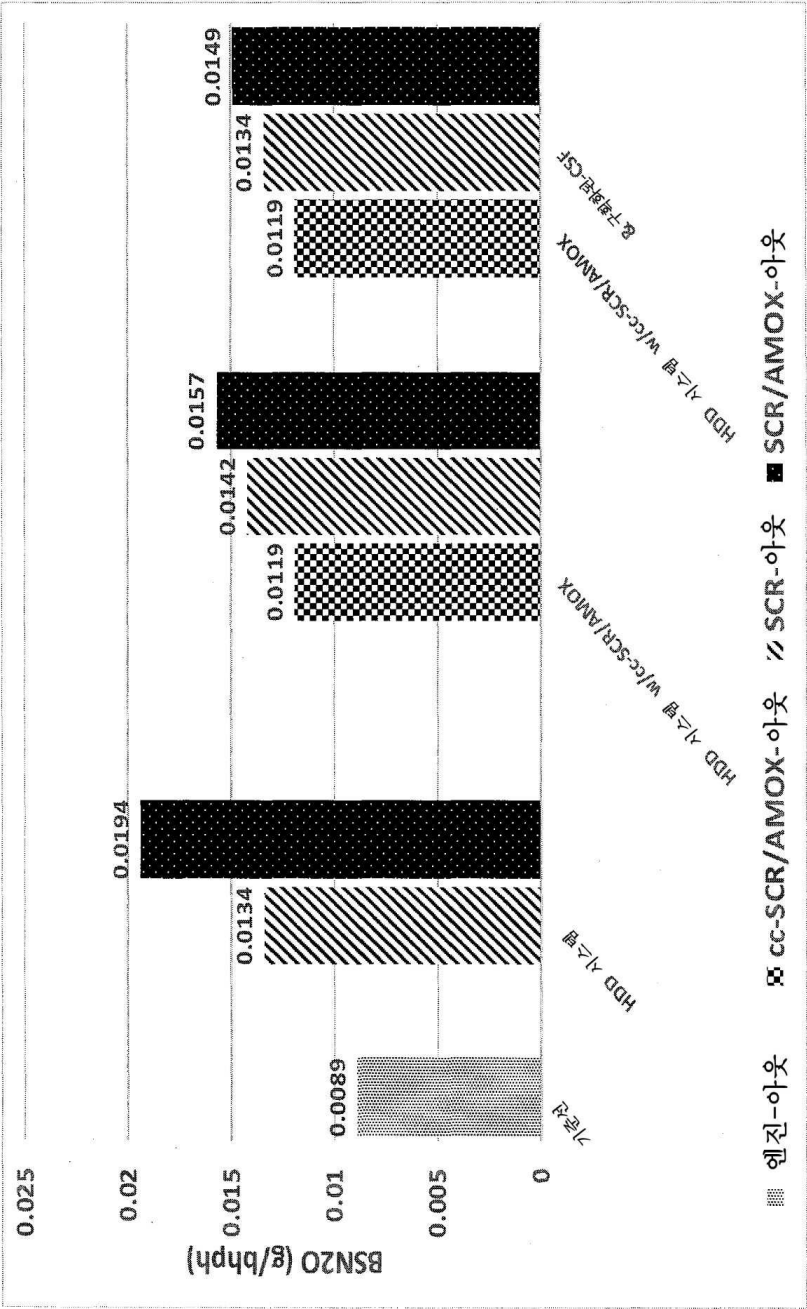
도면24



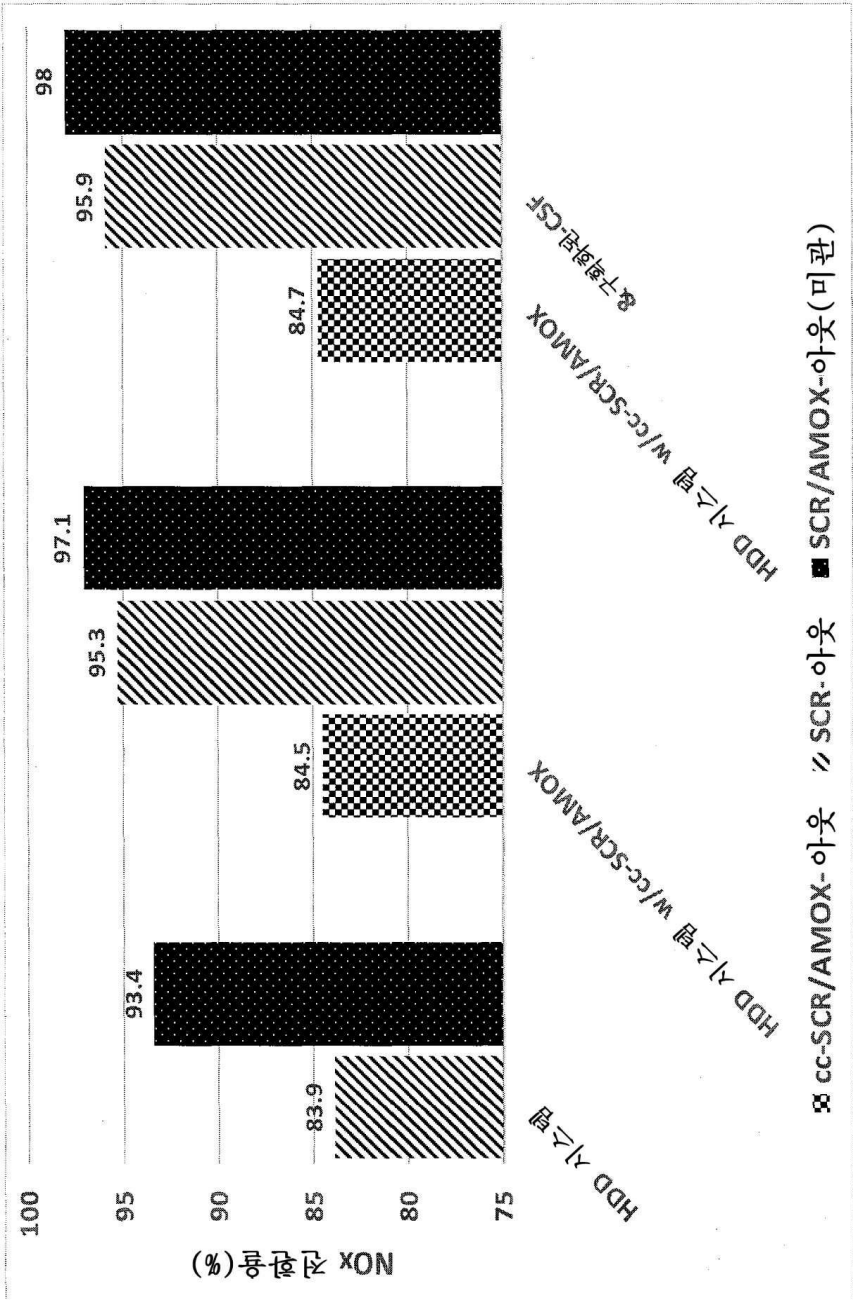
도면25



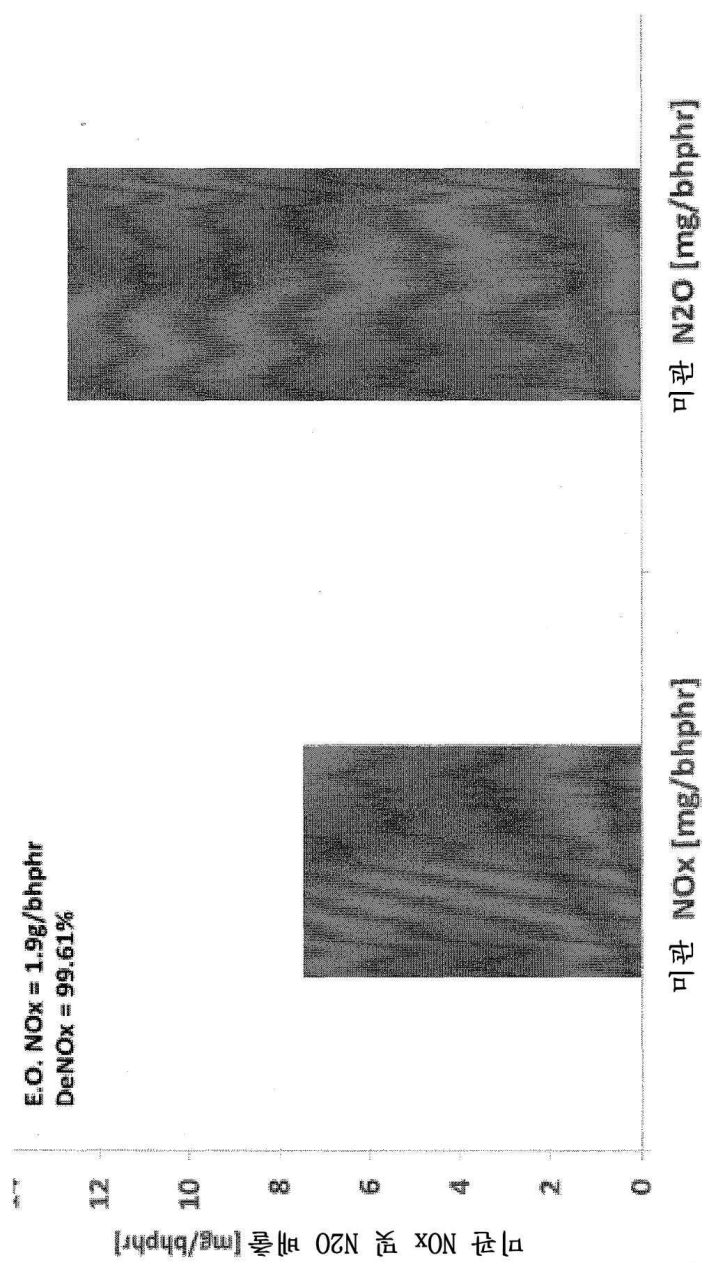
도면26



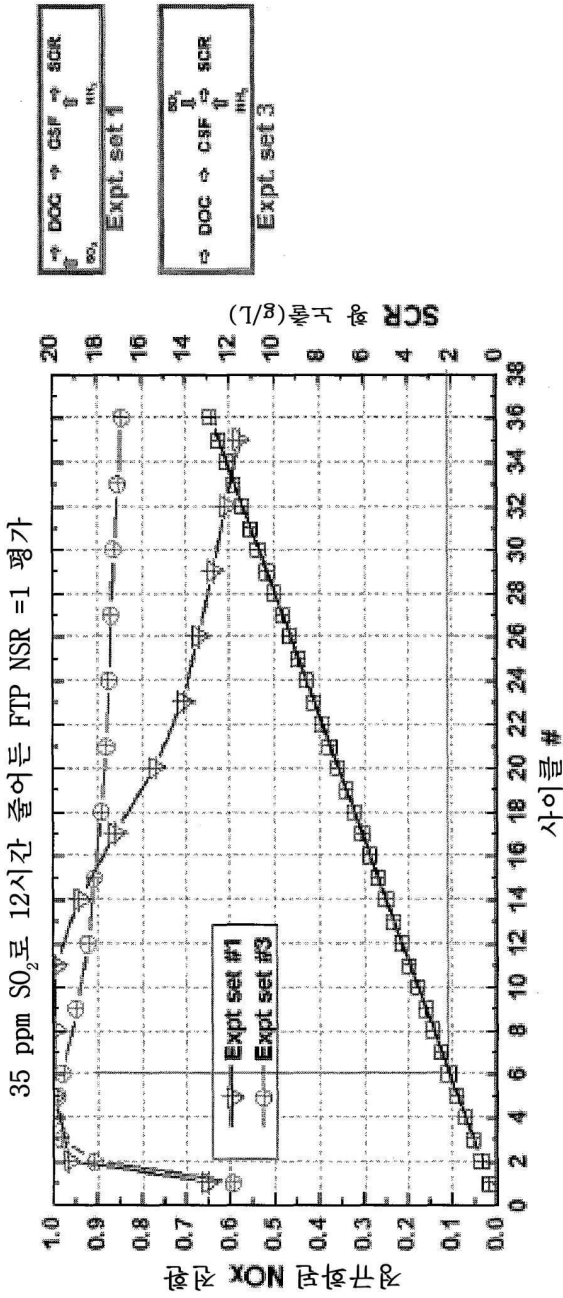
도면27



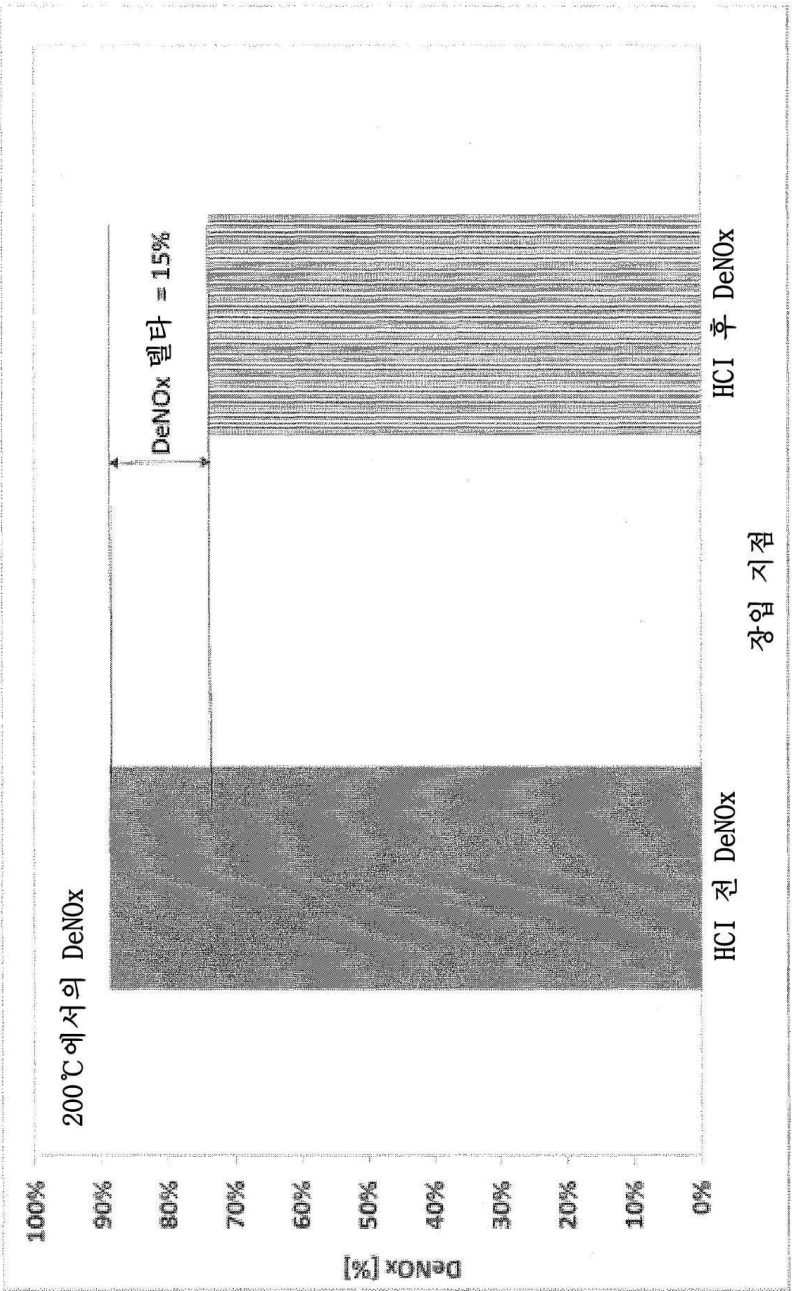
도면28



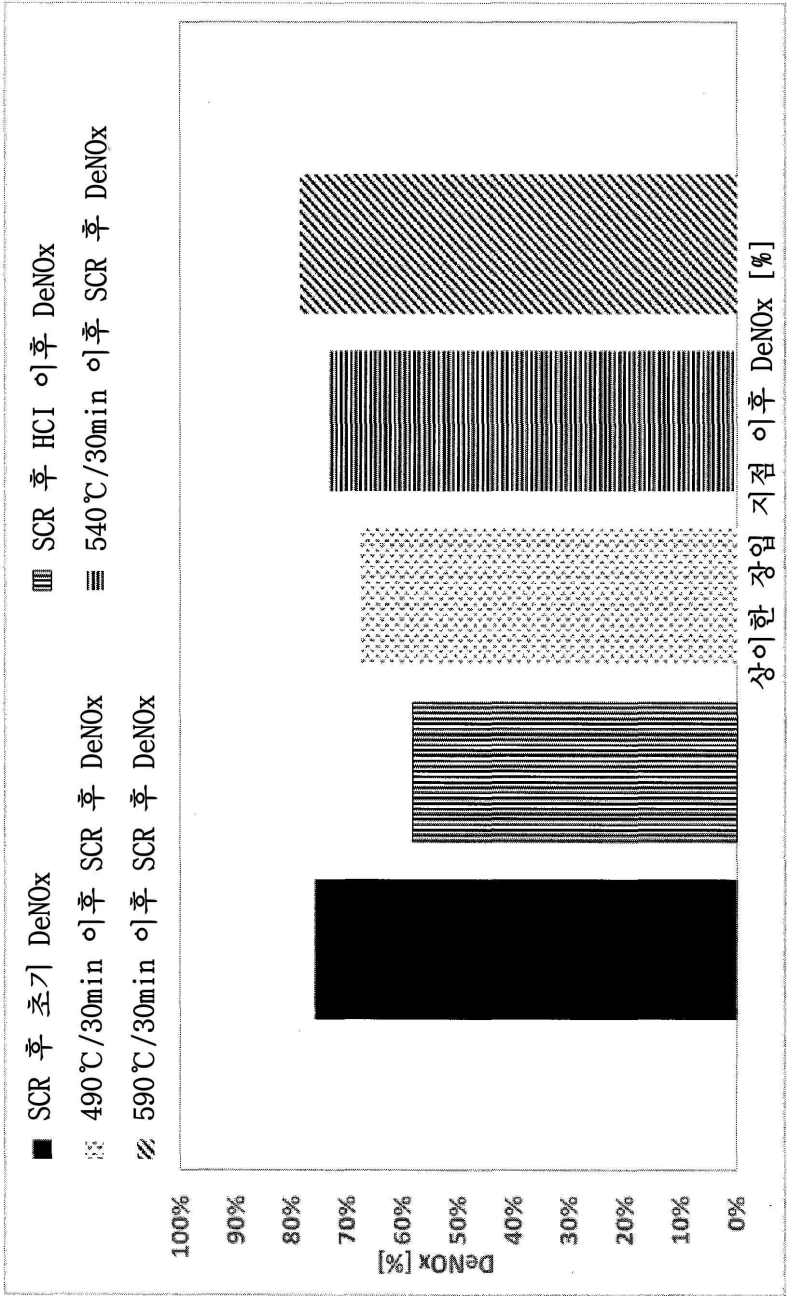
도면29



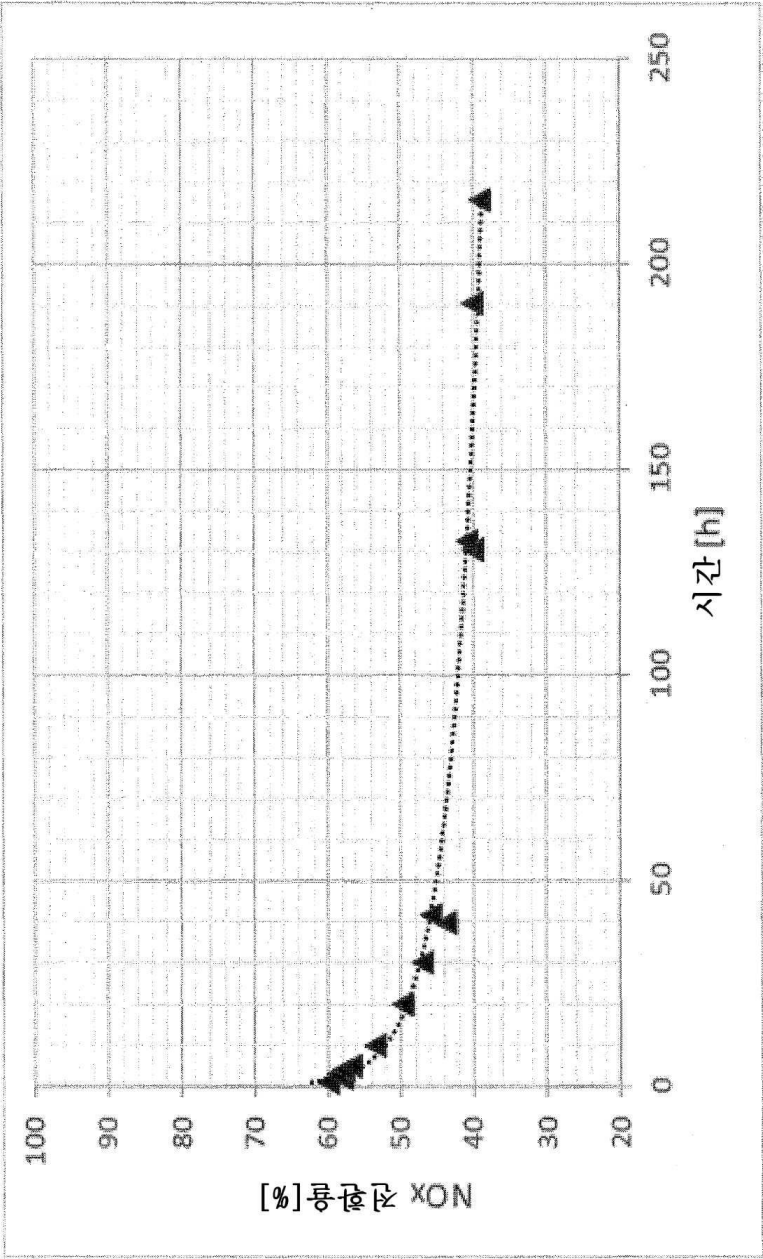
도면30



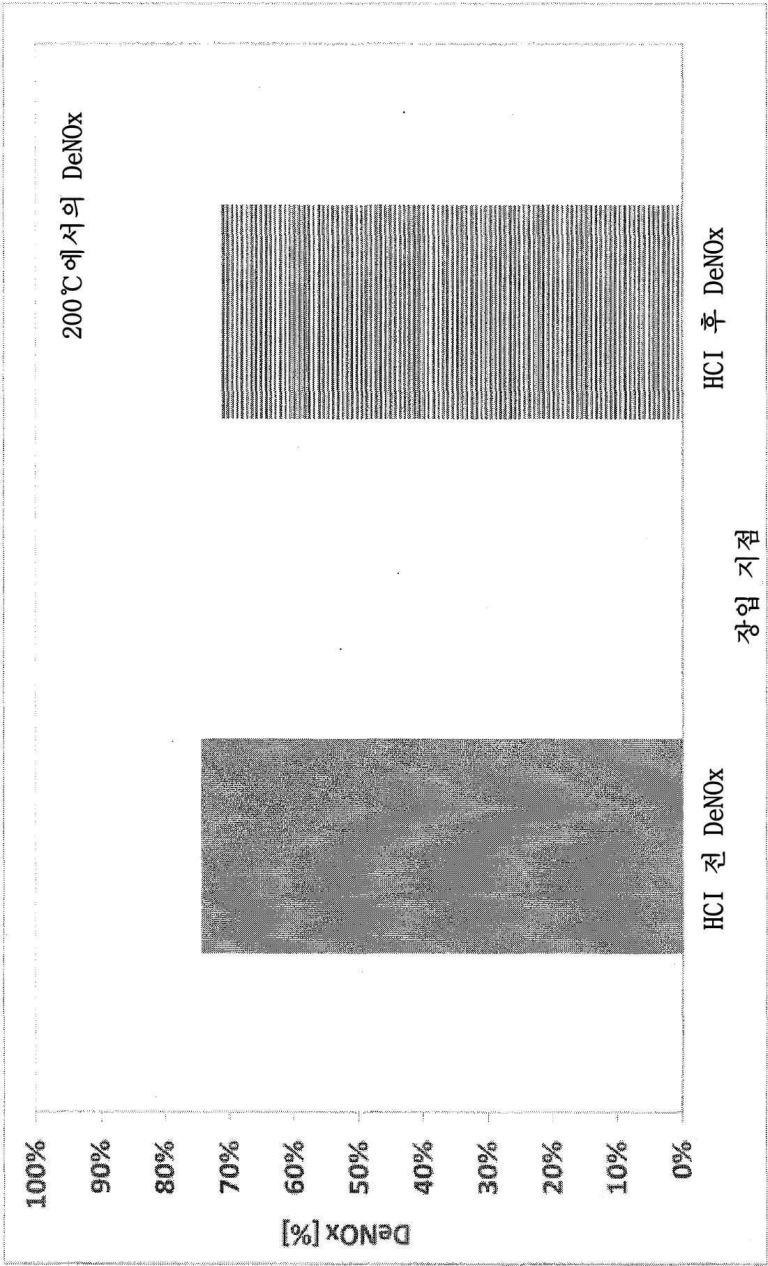
도면31



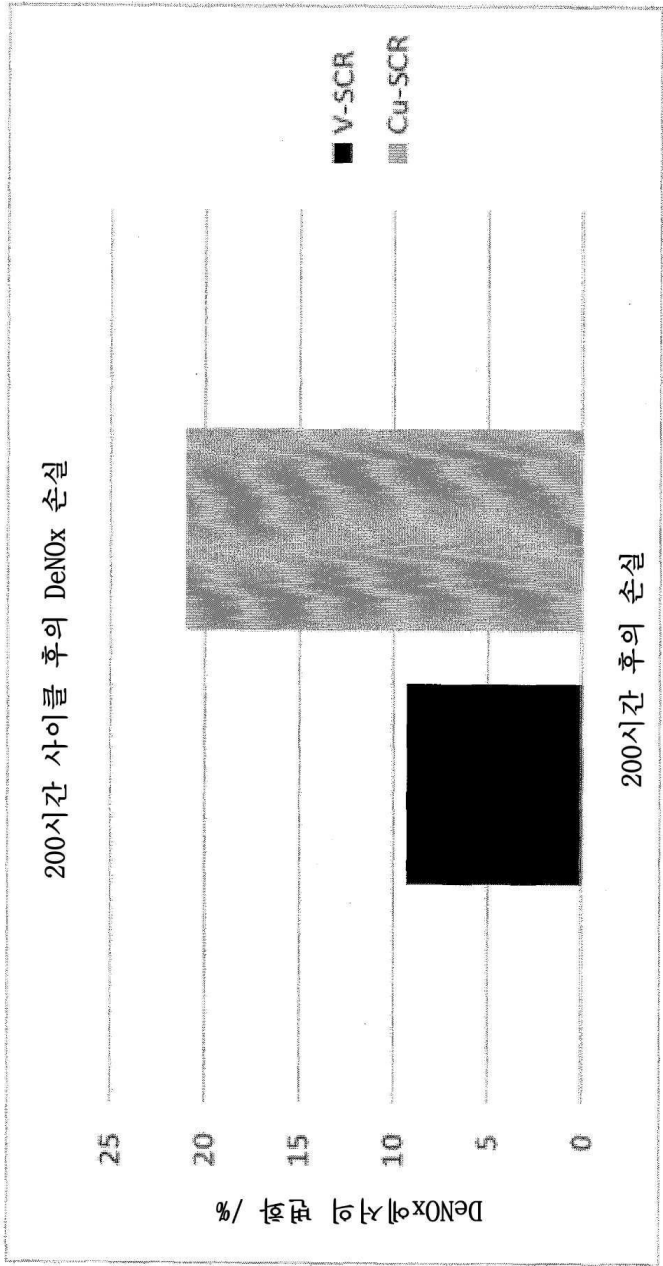
도면32



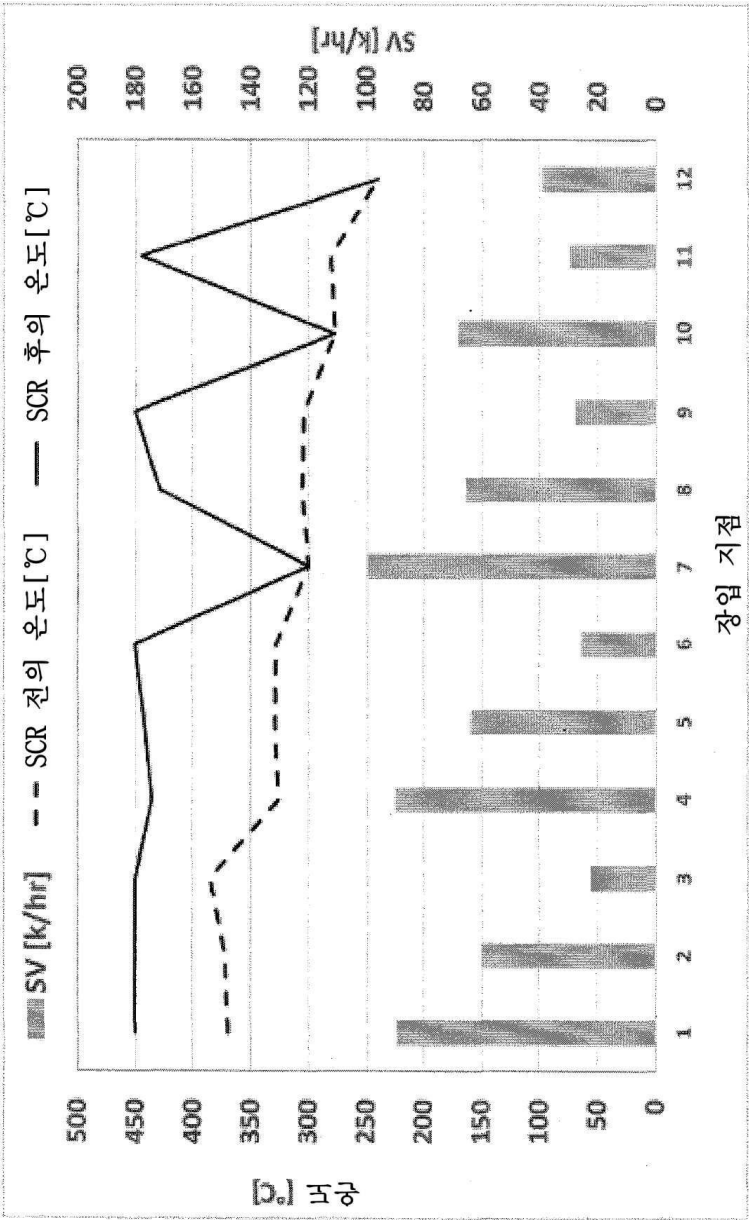
도면33



도면34



도면35



도면36

