



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년02월21일
(11) 등록번호 10-1708961
(24) 등록일자 2017년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
F01N 3/02 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7011145
(22) 출원일자(국제) 2010년10월04일
심사청구일자 2015년09월16일
(85) 번역문제출일자 2012년04월30일
(65) 공개번호 10-2012-0091164
(43) 공개일자 2012년08월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/051261
(87) 국제공개번호 WO 2011/041769
국제공개일자 2011년04월07일
(30) 우선권주장
12/572,730 2009년10월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2004060494 A*
JP2007239752 A
JP63185425 A
KR1020070053331 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
부르스, 알., 사뮈엘
미국 08558 뉴저지주 스킨만 페어뷰 로드 172
디에테를레, 마틴
미국 07302 뉴저지주 저지 시티 워싱턴 스트리트 155
(74) 대리인
양영준, 이귀동, 장수길, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 8 항

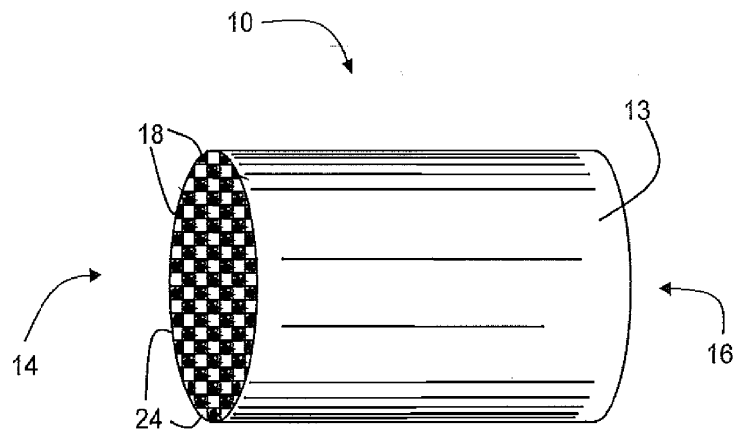
심사관 : 김동욱

(54) 발명의 명칭 4원 디젤 촉매 및 사용 방법

(57) 요약

본 발명은 디젤 엔진 배기 스트림 중 존재하는 일산화탄소, 산화질소 (NOx), 미립자 물질 및 가스상 탄화수소를 동시에 정화하기 위한 촉매 물품, 배출물 처리 시스템 및 방법을 제공한다. 특정 실시양태의 배출물 처리 시스템은 단일 촉매 물품으로 디젤 엔진 배기물을 효과적으로 처리한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

통로를 한정하고 형성하는 세로로 연장된 다공성 벽에 의해 형성되는 복수의 세로로 연장된 통로, 및 유입구 말단과 배출구 말단 사이에 연장된 축 길이

를 갖는 벽 유동 여과기를 포함하는 촉매 물품으로서,

상기 통로가 유입구 말단에서 열리고 배출구 말단에서 닫힌 유입구 통로, 및 유입구 말단에서 닫히고 배출구 말단에서 열린 배출구 통로를 포함하고,

SCR 촉매 조성물이 다공성 벽 내에 배치되어 침투하고,

산화 촉매가, 배출구 말단으로부터 연장되고 벽 유동 여과기의 축 길이보다 짧은 배출구 통로의 벽 상에 배치되며,

배출구 말단에서 시작하고 벽 유동 여과기의 축 길이를 따라 부분적으로 연장되는 가스 불투과성 구역을 포함하는

촉매 물품.

청구항 2

제1항에 있어서, 가스 불투과성 구역이 산화 촉매에 의해 형성되는 것인 촉매 물품.

청구항 3

제1항에 있어서, 가스 불투과성 구역이 알루미늄 및 백금족 금속을 포함하는 조성물로부터 형성되는 것인 촉매 물품.

청구항 4

제1항에 있어서, SCR 촉매가 다공성 벽을 균일하게 침투하는 것인 촉매 물품.

청구항 5

제2항에 있어서, 산화 촉매가 가스 불투과성 구역에서 실질적으로 배출구 통로의 벽 상에만 배치되는 것인 촉매 물품.

청구항 6

통로를 한정하고 형성하는 세로로 연장된 다공성 벽에 의해 형성되는 복수의 세로로 연장된 통로, 및 유입구 말단과 배출구 말단 사이에 연장된 축 길이를 갖는 벽 유동 여과기를 통해 디젤 엔진으로부터의 배기물을 유동시키는 것을 포함하며,

상기 통로가 유입구 말단에서 열리고 배출구 말단에서 닫힌 유입구 통로, 및 유입구 말단에서 닫히고 배출구 말단에서 열린 배출구 통로를 포함하고,

배기 가스 스트림이 다공성 벽 내에 배치된 SCR 촉매 조성물과 접촉된 후, 배기 가스 스트림이 배출구 말단으로부터 연장되고 벽 유동 여과기의 축 길이보다 짧은 배출구 통로의 벽 상에 배치된 산화 촉매와 접촉되며,

벽 유동 여과기는 배출구 말단에서 시작하고 벽 유동 여과기의 축 길이를 따라 부분적으로 연장되는 가스 불투과성 구역을 포함하는 것인,

CO, 탄화수소, NOx 및 그을음을 포함하는 린번 (lean burn) 디젤 배기 가스 스트림의 처리 방법.

청구항 7

엔진의 하류에 위치한 제1항의 촉매 물품을 포함하는, 린번 디젤 엔진으로부터의 배기물을 처리하기 위한 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 촉매의 상류에 위치한 우레아 주입기를 추가로 포함하는 시스템.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 특허 출원은 전체가 본원에 참조로 포함된, 계류 중인 미국 특허 출원 제12/572730호 (2009년 10월 2일 출원)의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 촉매 물품, 배출물 처리 시스템 및 배기 가스의 처리 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 실시양태는 4원 디젤 촉매 및 이러한 촉매를 사용하는 시스템에 관한 것이다. 추가로, 4원 디젤 촉매의 사용 및 제조 방법을 기재한다. 본 발명의 실시양태는 디젤 엔진 배기 스트림 중에 존재하는 이산화탄소, 산화질소(NO_x), 미립자 물질 및 가스상 탄화수소를 효과적으로 정화하는 방법을 제공한다.

배경 기술

[0003] 디젤 엔진 배기물은 가스상 배출물, 예를 들어 일산화탄소 (" CO "), 미연소 탄화수소 (" HC ") 및 산화질소 (" NO_x ")뿐만 아니라 소위 미립자 또는 미립자 물질을 구성하는 응축상 재료 (액체 및 고체)를 함유하는 불균질 혼합물이다. 종종, 특정한 또는 모든 배기물 성분을 무해한 성분으로 변환시키기 위해서 촉매 조성물 및 촉매 조성물이 상부에 배치되는 기체가 디젤 엔진 배기물 시스템에 제공된다. 예를 들어, 디젤 배기물 시스템은 디젤 산화 촉매, 그을음 여과기 및 NO_x 의 환원을 위한 촉매 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0004] 백금족 금속, 비금속 (base metal) 및 이들의 조합을 함유하는 산화 촉매는 HC 및 CO 가스상 오염원 모두 및 일정 비율의 미립자 물질을 이들 오염원의 산화를 통해 이산화탄소 및 물로 변환시키는 것을 촉진함으로써 디젤 엔진 배기물의 처리를 용이하게 하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 촉매는 일반적으로 디젤 엔진의 배기물이 대기로 배출되기 전에 배기물을 처리하기 위해서 디젤 엔진의 배기물 내에 위치하는 디젤 산화 촉매 (DOC's)로 지칭되는 유닛 내에 함유되어 있다. 가스상 HC , CO 및 미립자 물질의 변환에 추가하여, 백금족 금속 (전형적으로 내화 산화물 지지체 (refractory oxide support) 상에 분산됨)을 함유하는 산화 촉매는 또한 일산화질소 (NO)의 NO_2 로의 산화를 촉진한다.

[0005] 디젤 배기물의 총 미립자 물질 배출물은 3개의 주요 성분으로 구성된다. 한 성분은 건조 고체 탄소질 부분 또는 그을음 부분이다. 건조 탄소질 물질은 통상적으로 디젤 배기물과 연관된 가시적인 그을음 배출물에 기여한다. 미립자 물질의 제2 성분은 가용성 유기 부분 (" SOF ")이다. 가용성 유기 부분은 때때로 본원에서 사용된 용어인 휘발성 유기 부분 (" VOF ")으로 지칭된다. VOF는 디젤 배기물의 온도에 따라 디젤 배기물 중에 증기 또는 에어로졸 (액체 응축물의 미세 액적)로서 존재할 수 있다. VOF는 일반적으로 표준 측정 시험, 예를 들어 미국 중량차 과도운전 연방 시험 절차 (U.S. Heavy Duty Transient Federal Test Procedure)에 의해 규정된 것과 같이 52°C 의 표준 미립자 수집 온도에서 회석된 배기물 중 응축된 액체로서 존재한다. 이러한 액체는 다음과 같은 두 공급원으로부터 발생한다: (1) 피스톤이 아래 위로 움직일 때마다 엔진의 실린더 벽으로부터 소산되는 윤활유; 및 (2) 미연소 또는 부분적으로 연소된 디젤 연료.

[0006] 미립자 물질의 제3 성분은 소위 술페이트 부분이다. 술페이트 부분은 디젤 연료에 존재하는 소량의 황 성분으로부터 형성된다. 적은 비율의 SO_3 는 디젤의 연소 중 형성되고, 이는 이어 배기물 중 물과 빠르게 결합하여 황산을 형성한다. 황산은 에어로졸로서 미립자와 함께 응축상으로 모이거나, 또는 기타 미립자 성분 상에 흡착되어, TPM의 덩어리에 추가된다.

- [0007] 높은 미립자 물질 감소를 위해 사용하는 중요한 후처리 기술 중 하나는 디젤 미립자 여과기이다. 디젤 배기물로부터 미립자 물질을 제거하는데 효과적인 공지된 많은 여과기 구조가 있고, 예를 들어 벌집형 벽 유동 여과기, 권취되거나 또는 패킹된 섬유 여과기, 개방 셀 (open cell) 발포체, 소결 금속 여과기 등이 있다. 그러나, 하기 기재된 세라믹 벽 유동 여과기가 가장 주목을 받는다. 상기 여과기는 디젤 배기물로부터 90% 초과 의 미립자 물질을 제거할 수 있다. 여과기는 배기물로부터 입자를 제거하기 위한 물리적인 구조이고, 축적되는 입자는 엔진 상 여과기로부터의 배압을 증가시킬 것이다. 따라서, 허용가능한 배압을 유지하기 위해서 축적되는 입자를 여과기로부터 연속적으로 또는 주기적으로 연소시켜야 한다. 유감스럽게도, 탄소 그을음 입자는 산소가 풍부한 (희박한) 배기물 조건 하에서 연소시키기 위해서 500℃ 초과 의 온도를 필요로 한다. 이 온도는 전형적으로 디젤 배기물 중에 존재하는 것보다 높다.
- [0008] 여과기의 수동적 (passive) 재생을 제공하기 위해서 일반적으로 공급물을 도입하여 그을음 연소 온도를 낮춘다. 촉매의 존재는 그을음 연소를 촉진시켜 현실적인 작동 사이클 (duty cycle) 하에 디젤 엔진의 배기물 내에서 접근가능한 온도에서 여과기를 재생한다. 이러한 방식으로, 촉매화된 그을음 여과기 (CSF) 또는 촉매화된 디젤 미립자 여과기 (CDPF)는 축적되는 그을음의 수동적 연소와 함께 80% 초과 의 미립자 물질 감소를 제공하여 여과기 재생을 촉진시키는데 효과적이다.
- [0009] 입자 제거의 또다른 메커니즘은 산화제로서 배기 스트림 중 NO₂를 사용하는 것이다. 따라서, 300℃ 초과 의 온도에서 산화제로서 NO₂를 사용하여 산화에 의해 미립자를 제거할 수 있다. 엔진으로부터의 배기물 중에 이미 존재하는 NO₂는 배기물 중에 또한 존재하는 NO를 상류 DOC 산화 촉매를 사용하여 산화시켜 추가로 보충될 수 있다. 상기 수동적 재생 메커니즘은 여과기의 그을음 적재를 추가로 감소시킬 수 있고 재생 주기의 횟수를 감소시킬 수 있다.
- [0010] 또한, 전세계에서 채택되는 미래의 배출물 표준은 디젤 배기물로부터의 NO_x 환원을 다룰 것이다. 희박한 배기물 조건의 고정 오염원 (stationary source)에 적용되는 증명된 NO_x 경감 기술은 선택적 촉매 환원 (SCR)이다. 이 공정에서, NO_x는 전형적으로 비금속으로 구성된 촉매 상에서 암모니아 (NH₃)에 의해 질소 (N₂)로 환원된다. 상기 기술은 90% 초과 의 NO_x 환원을 가능하게 하여, 적극적인 NO_x 환원 목적을 달성하기 위한 최고의 접근법 중 하나에 해당한다. 암모니아 공급원으로서 (전형적으로 수성 용액 중 존재하는) 우레아를 이용하는 SCR이 자동차 응용분야를 위해서 개발 중에 있다. SCR은 배기물 온도가 촉매의 활성 온도 범위 내에 있는 한 NO_x의 효과적인 변환을 제공한다.
- [0011] 배기물의 개별 성분을 다루기 위한 촉매를 각각 함유하는 별개의 기재를 배기물 시스템에 제공할 수 있으나, 시스템의 전체 크기를 감소시키고, 시스템의 조립을 쉽게 하고, 시스템의 전체 비용을 감소시키기 위해서는 더 적은 수의 기재를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 목적을 달성하기 위한 한 접근법은 그을음 여과기를 NO_x를 무해한 성분으로 변환시키는데 효과적인 촉매 조성물로 코팅하는 것이다. 상기 접근법으로, SCR 촉매화된 그을음 여과기는 다음과 같은 두 가지 촉매 기능을 갖는다: 배기물 스트림의 미립자 성분의 제거 및 배기물 스트림의 NO_x 성분의 N₂로의 변환.
- [0012] NO_x 환원 목적을 달성할 수 있는 코팅된 그을음 여과기는 그을음 여과기 상에 SCR 촉매 조성물이 충분히 적재되어야 한다. 배기물 스트림의 일부 유해 성분들의 노출을 통해 경시적으로 발생하는 조성물의 촉매 효과의 점차적인 감소는 SCR 촉매 조성물의 더 많은 촉매 적재에 대한 필요성을 증가시킨다. 그러나, 촉매 적재가 더 많은 코팅된 그을음 여과기의 제조는 배기물 시스템 내에 허용불가능한 높은 배압을 유도할 수 있다. 따라서, 벽 유동 여과기 상에 더 높은 촉매 적재를 허용하지만, 여전히 여과기가 허용가능한 배압을 달성하는 유동 특징을 유지하도록 하는 코팅 기술이 바람직하다.
- [0013] 벽 유동 여과기를 코팅하는데 있어서 추가로 고려해야 할 측면은 적절한 SCR 촉매 조성물의 선택이다. 우선, 촉매 조성물은 내구성이 있어서 심지어 여과기 재생 특유의 더 높은 온도에서의 연장된 노출 후에도 그의 SCR 촉매 활성을 유지할 수 있어야 한다. 예를 들어, 미립자 물질의 그을음 부분의 연소 결과 종종 온도가 700℃를 초과한다. 이러한 온도는 통상적으로 사용되는 많은 SCR 촉매 조성물, 예를 들어 바나듐 및 티타늄의 혼합 산화물이 촉매적으로 덜 효과적이게 한다. 둘째로, SCR 촉매 조성물은 바람직하게는 충분히 넓은 작동 온도 범위를 가져서 차량이 작동하는 가변적 온도 범위에 맞출 수 있어야 한다. 300℃ 미만의 온도는, 예를 들어 낮은 부하 조건에서, 또는 개시 시점 (startup)에서 전형적으로 나타난다. SCR 촉매 조성물은 바람직하게는 배기물의 NO_x 성분의 환원을 촉매화하여, 심지어 더 낮은 배기물 온도에서도 NO_x 환원 목적을 달성할 수 있다.

[0014] 국제 특허 출원 공개 WO 제2008/101585호에는 산화 기능 촉매가 여과기의 전체 길이를 따라 분산되어 있으나 단지 벽의 단면적의 절반에 걸쳐서만 분산되어 있는 촉매 배치가 제시되어 있다 (상기 공개된 출원의 도 3 및 4 참고). SCR 촉매는 여과기의 전면에 있는 한 구역 내의 벽 상에 또는 여과기의 길이를 따라 벽에 단지 여과기의 단면 절반에 걸쳐 배치되며, 벽의 나머지는 산화 촉매로 채워진다. 제1 배치는 SCR 촉매 주위로 가스가 우회할 가능성이 있고 (가스 흐름이 SCR 층을 통해 강제되지 않기 때문에), 미처리된 상태로 NOx가 여과기를 통과할 수 있고 또한 NH₃가 NOx로 산화될 수 있다. 추가로, 두 배치는 모두 SCR 촉매의 부피가 산화 촉매의 부피보다 더 큰 것으로 경험상 예상되기 때문에 배압이 증가될 가능성이 있다. 이러한 배치는 SCR 촉매를 벽의 더 적은 부분으로 제한하며, SCR 촉매가 벽 단면적 중 많은 백분율의 기공 부피를 채우거나 또는 유입구 채널에서의 유동을 제한할 것이기 때문에 더 높은 배압이 생기게 한다.

[0015] 유의한 공간을 차지하지 않으면서 효과적인고 경제적인 방식으로 디젤 엔진으로부터의 일산화탄소, 산화질소, 탄화수소 및 미립자 물질을 처리하기 위한 촉매 물품, 방법 및 시스템이 당업계에서 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

[0016] 본 발명의 실시양태는 디젤 배기물에 대한 4원 촉매에 관한 것이다. 명칭으로부터 알 수 있듯이, 배기물 중 주요 4가지 모든 배출물인 CO, HC, NOx 및 그을음은 단일 성분으로 또는 단일 격납된 (housed) 성분으로 제거된다. 그을음을 제거하기 위해서, 4원 성분 기체는 여과기이거나 또는 여과 능력을 갖는다. 여과기 상의 촉매 코팅을 위해서 고려해야 할 두 가지는 배압을 최소화하는 것과 여과기에 배치된 촉매 주위로 배기물이 우회하는 것을 방지하는 것이다. 배압의 최소화는 직접적으로 연료 절감으로 연결되고, 잠재적으로 엔진 수명으로도 연결된다. 촉매(들) 주위로의 배기 가스의 우회를 방지하는 것은 요구되는 변환을 보증하고, 극한의 경우에, 예를 들어 NH₃의 NOx로의 산화로부터의 추가 배출물의 가능성을 방지하기 위해서 중요하다. 촉매 주위로의 우회는 다수의 가스 경로가 채널 하부 및 여과기 벽에 대해 이용가능하기 때문에 여과기 기재에서 가능하다.

[0017] NH₃, CO 및 HC로 NOx를 제거하기 위해서 별개의 SCR 및 산화 촉매 재료를 사용하는 4원 성분의 경우, 배기물은 우선 SCR 촉매를 통과한 후, 산화 촉매를 통과해야 한다. 배기물이 SCR 촉매를 우회하여 산화 기능에 먼저 노출되면, 환원제 (예를 들어, NH₃ 또는 탄화수소)는 NOx로 산화될 것이고, NH₃가 환원제로서 사용되는 경우 촉매로 들어간 것보다 더 많은 NOx가 배출되는 정도까지 NOx 경감 기능은 손상될 것이다.

[0018] 본 발명의 예시적 일 실시양태에서, 배압 및 가스 우회 논점을 모두 다룬다. 일부 실시양태에서, SCR 촉매는 여과기의 벽 전체 길이를 따라, 그리고 벽의 전체 단면적에 걸쳐 배치된다. 이것은 SCR 촉매가 확산되는 여과기 구멍 내 부피를 최대화 하여 배압을 최소화한다. 산화 기능 촉매는 여과기의 배출구 말단에서 하나의 구역으로서 배출구 채널의 벽의 상부에 분산된다. 이로 인해 벽에 분산된 SCR 촉매 상에 벽의 상부에 층이 형성된다. 산화 촉매는 여과기 벽 상에 불투과성 구역을 만들어서 가스가 여과기의 전면에서 벽을 지나가도록 배치될 수 있다. 별법의 예시적 일 실시양태에서, 가스가 산화 촉매를 지나가기 전에 NOx 및 NH₃가 모두 제거되도록 벽에 충분한 SCR 촉매가 있으면 산화 촉매는 벽 바로 아래에 벽을 가로지르는 일부 가스 통로를 허용할 수 있다.

[0019] 하나 이상의 본 발명의 실시양태는 통로를 한정하고 형성하는 세로로 연장된 다공성 벽에 의해 형성되는 복수의 세로로 연장된 통로 및 유입구 말단과 배출구 말단 사이에 연장된 축 길이를 갖는 벽 유동 여과기를 포함하는 촉매 물품에 관한 것이다. 통로는 유입구 말단에서 열리고 배출구 말단에서 닫힌 유입구 통로, 및 유입구 말단에서 닫히고 배출구 말단에서 열린 배출구 통로를 포함한다. SCR 촉매 조성물은 다공성 벽 내에 배치되고, 산화 촉매는 배출구 말단으로부터 연장되고 벽 유동 여과기의 축 길이보다 짧은 배출구 통로의 벽 상에 배치된다. 하나 이상의 실시양태에서, 일부 산화 촉매는 또한 바로 그 아래의 여과기 벽으로 침투할 수 있다. 상세한 실시양태에서, 촉매 물품은 배출구 말단에서 시작하여 벽 유동 여과기의 축 길이를 따라 부분적으로 연장되는 가스 불투과성 구역을 추가로 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 산화 촉매에 의해 형성된다. 일부 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 배기 가스 성분과 반응하지 않는 재료로부터 형성된다. 일부 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 알루미늄 및 백금족 금속, 또는 HC 및 CO를 산화시킬 수 있는 임의의 기타 재료를 포함하는 조성물로부터 형성된다. 일부 구체적인 실시양태에서, 산화 촉매는 실질적으로 가스 불투과성 구역에서 배출구 통로의 벽 상에만 배치된다. 상세한 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 벽 유동 여과기의 축 길이의 약 70%까지 연장된다. 다른 상세한 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 벽 유동 여과기의 축 길이의 약 50%까지 연장된다. 다른 상세한 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 벽 유동 여과기의 축 길이의 약

30%까지 연장된다. 다른 상세한 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 벽 유동 여과기의 축 길이의 약 10%까지 연장된다.

[0020] 상세한 실시양태에서, SCR 촉매 조성물은 여과기의 전체 축 길이로 연장된다. 구체적인 실시양태의 SCR 촉매는 다공성 벽에 균일하게 스며든다. 구체적인 실시양태에서, 다공성 벽은 실질적으로 균일한 다공성을 갖는다. 다른 상세한 실시양태에서, SCR 촉매는 여과기의 전체 축 길이보다 짧은 한 구역 내에서 여과기 벽에 스며든다. 나머지 여과기 벽 부피는 불활성 재료로 채울 수 있다.

[0021] 구체적인 실시양태에서, 촉매 물품은 배기 스트림으로부터 약 70% 이상의 그을음을 제거하는데 효과적이다. 구체적인 실시양태에서, 촉매 물품은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 스트림으로부터 일산화탄소, 탄화수소, 산화질소 및 그을음을 제거하는데 효과적이다.

[0022] 본 발명의 추가의 실시양태는 CO, 탄화수소, NOx 및 그을음을 포함하는 린번 (lean burn) 디젤 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 배기 가스 스트림을 앞서 기재한 것과 같은 촉매 물품으로 통과시키는 것을 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 촉매 물품은 벽 유동 여과기의 축 길이를 따라 배출구 말단으로부터 연장되는 가스 불투과성 구역을 추가로 포함한다.

[0023] 본 발명의 추가의 실시양태는 린번 디젤 엔진으로부터의 배기물을 처리하는 시스템에 관한 것이다. 상기 시스템은 엔진의 하류에 위치한, 앞서 기재한 촉매 물품을 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 촉매 물품은 배출구 말단에서 시작하여 벽 유동 여과기의 축 길이를 따라 연장되는 가스 불투과성 구역을 추가로 포함한다. 상세한 실시양태에서, 시스템은 촉매의 상류에 위치한 우레아 주입기를 추가로 포함한다.

[0024] 일부 본 발명의 실시양태는 CO, 탄화수소, NOx 및 그을음을 포함하는 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 배기 가스 스트림을 유입구 말단, 배출구 말단 및 축 길이를 갖는 벽 유동 여과기를 포함하는 단일 촉매 물품으로 통과시키는 것을 포함한다. 벽 유동 여과기는 배기 스트림 중 실질적으로 모든 NOx를 제거하는 전체 축 길이로 연장되는 제1 영역, 및 CO, 탄화수소 또는 그을음 중 하나 이상을 산화시키기 위한, 축 길이보다 짧은 벽 유동 여과기의 배출구 말단으로부터 연장되는 제2 영역을 포함한다.

[0025] 본 발명의 추가의 실시양태는 CO, 탄화수소, NOx 및 그을음을 포함하는 배기물 스트림의 처리를 위한 촉매 물품에 관한 것이다. 촉매 물품은 유입구 말단, 배출구 말단 및 축 길이를 갖는 벽 유동 여과기를 포함한다. 벽 유동 여과기는 전체 축 길이로 연장되는 제1 영역, 및 축 길이보다 짧은 벽 유동 여과기의 배출구 말단으로부터 연장되는 제2 영역을 포함하고, 여기서 제1 영역은 배기 스트림 중 실질적으로 모든 NOx를 제거하는데 효과적이며, 제2 영역은 CO, 탄화수소 및 그을음 중 하나 이상을 산화시키는데 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 벽 유동 여과기 기재의 투시도를 나타낸다.

도 2는 벽 유동 여과기 기재의 한 구획의 절단도 (cutaway view)를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 벽 유동 여과기 기재의 한 구획의 절단도를 나타낸다.

도 4는 우레아 주입기를 포함하는 본 발명의 배출물 처리 시스템의 일 실시양태를 나타낸다.

도 5는 우레아 주입기 및 임의적인 엔진 성분을 포함하는 본 발명의 배출물 처리 시스템의 일 실시양태를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 본 발명의 실시양태는 디젤 엔진 배기물의 미립자 물질, NOx 및 기타 가스상 성분의 동시 처리를 효과적으로 제거하는 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 배출물 시스템을 위해 요구되는 무게 및 부피를 유의하게 최소화하기 위해서 배출물 처리 시스템은 통합 그을음 여과기 및 SCR 촉매를 사용한다. 또한, 시스템에서 사용되는 촉매 조성물의 선택으로 인해, 효과적인 오염원 경감이 다양한 온도의 배기물 스트림에 대해 제공된다. 상기 특성은 차량의 엔진으로부터 배출되는 배기물 온도에 유의하게 영향을 미치는 다양한 부하 및 차량 속도 하에서 디젤 차량을 작동하는데 유리하다. 추가로, 배기물 시스템 크기의 감소는 또한 그의 열 질량을 감소시켜 촉매가 효과적인 온도까지 가열되는 속도를 감소시킨다. 그 결과, 시스템의 효율이 증가한다.

[0028] NOx 환원 및 미립자 제거 기능을 단일 촉매 물품으로 통합하는 것은 SCR 촉매 조성물로 코팅된 벽 유동 기재를 사용하여 달성된다. 본 발명자들은 SCR 촉매 조성물을 벽 유동 기재에 도포하여 높은 여과 효율이 요구되는 응

용분야에서 사용될 수 있는 기재를 형성하는 방법을 발견하였다. 예를 들어, 이러한 방법으로 형성된 기재는 본 발명의 일 실시양태의 배출물 처리 시스템에서 미립자 물질을 효과적으로 (예를 들어, 80% 초과) 제거하는데 적합하다. 본원에 개시된 코팅 방법은 배출물 처리 시스템에서 사용되는 경우 코팅된 물품에 과도한 배압을 유발하지 않으면서 실용적인 수준의 SCR 촉매가 벽 유동 기재에 적재되도록 한다.

[0029] 벽 유동 기재 상에서 실용적인 수준의 SCR 촉매 조성물을 달성하는 것은 규정된 NOx 환원 수준을 달성하기에 충분한 촉매 활성을 제공하고, 여과기 상에 붙잡힌 그을음 부분의 연소 온도를 낮추기 위해서 중요하다. 또한, 그을음 여과기 상에서 SCR 위시코트 (washcoat) 조성물의 적절한 수준을 달성하는 것은 촉매의 적절한 내구성을 확보하기 위해서 중요하다. 배출물 처리 시스템을 연장 사용하는 동안, 촉매는 윤활유의 분해를 거쳐 유도되거나 또는 디젤 연료 중의 불순물로부터 생길 수 있는 다양한 수준의 촉매 독 (poison)에 항상 노출된다. 이러한 촉매 독의 예로는 인, 아연, 알칼리 및 알칼리 토류 원소가 포함된다. 따라서, 더 높은 수준의 촉매 조성물이 촉매 활성의 불가피한 손실을 극복하기 위해서 전형적으로 촉매 기재 상에 침착된다.

[0030] 본원에서 사용된 "실질적으로 모든"은 약 95 중량% 초과를 가리킨다. 보다 구체적인 실시양태에서, "실질적으로 모든"은 약 99 중량% 초과를 가리킨다. 본원에서 사용된 "단면적 중 실질적으로 균일한 다공성"은 벽의 단면적에 걸친 기공 크기 및 분포가 유사한 다공성을 가리킨다. 예를 들어, "단면적 중 실질적으로 균일한 다공성"은 벽 단면적에서 기공 크기가 의도적으로 변화되는, 예를 들어 기공이 배출구 표면 부근의 기공과 비교하여 유입구 표면 부근에서 더 큰 벽 구조를 포함하지 않는다.

[0031] 본원에서 사용된 "백금족 금속"은 백금족 금속 또는 이들의 산화물 중 하나를 나타낸다.

[0032] 도 1 및 2는 복수의 통로 (12)를 갖는 전형적인 벽 유동 여과기 기재 (10) (벽 유동 여과기로도 지칭됨)을 보여준다. 통로는 여과기 기재의 내부 벽 (13)에 의해 관형으로 둘러싸여 있다. 기재는 유입구 말단 (14) 및 배출구 말단 (16)을 갖는다. 교호 통로는 유입구 말단에서 유입구 플러그 (18)로, 그리고 배출구 말단에서 배출구 플러그 (20)로 막혀서 유입구 (14) 및 배출구 (16)에서 서로 대립되는 체크판 패튼을 형성한다. 가스 스트림 (22)은 막히지 않은 채널 유입구 (24)를 통해 들어가고, 배출구 플러그 (20)에 의해 정지되어 채널 벽 (13) (다공성임)을 통해 배출구 측면 (26)으로 발산된다. 가스는 유입구 플러그 (18) 때문에 벽의 유입구 측면으로 뒤로 통과할 수 없다.

[0033] 도 3은 본 발명의 예시적 실시양태의 단면적의 확대도를 보여준다. 제시된 촉매 물품은 통로 (24) 및 (26)을 한정하고 형성하는 세로로 연장된 다공성 벽 (13)에 의해 형성되는 복수의 세로로 연장된 통로 및 유입구 말단 (14)와 배출구 말단 (16) 사이에 연장된 축 길이 'L'을 갖는 벽 유동 여과기를 포함한다. 일부 상세한 실시양태에서, 다공성 벽은 전체에 걸쳐 실질적으로 균일한 다공성을 갖는다. 통로 (24) 및 (26)은 유입구 말단 (14)에서 열리고 배출구 말단 (16)에서 닫힌 유입구 통로 (24) 및 유입구 말단 (14)에서 닫히고 배출구 말단 (16)에서 열린 배출구 통로 (26)을 포함한다. SCR 촉매 조성물 (30)은 다공성 벽 (13) 내에 배치된다. 산화 촉매 (32)는 배출구 말단 (16)으로부터 연장되고 벽 유동 여과기의 축 길이 'L'보다 작은 배출구 통로 (26)의 벽 (13) 상에 배치된다. 하나 이상의 실시양태에 따라, 산화 촉매 (32)는 벽에 스며드는 것이 아니라 벽 상에 존재하는 것으로 인식될 것이다. 즉, 일부 산화 촉매는 벽에 스며들 수 있으나, 대부분의 산화 촉매 (32)는 벽 내에 들어가지 못하고 벽 상에 존재한다.

[0034] 배기 가스 스트림 (22)은 유입구 통로 (24)로 들어가 벽 유동 여과기의 배출구 말단 (16)을 향해 흐른다. 가스는 유입구 통로로부터 배출구 통로 (26)으로 다공성 벽 (13)을 통과 (34)하는 것을 포함하여 (여과기의 배출구 말단 (16)을 통해 나갈 수 있음), 여과기를 통과하는 다수의 경로를 취할 수 있다. 유동 경로 (36)에서, 가스는 다공성 벽 (13)으로 들어가지만 산화 촉매 (32), 또는 벽을 불투과성으로 만드는 일부 기타 재료의 존재로 인해 벽에 존재할 수 없다. 또다른 별법의 통로 (38)로서, 일부 배기 가스 (22)가 SCR 촉매 (30)을 함유하는 다공성 벽 (13) 및 산화 촉매 (32)를 통해 발산될 수 있다. 산화 촉매, 또는 일부 추가 층이 상기 영역을 실질적으로 가스 불투과성으로 만들더라도 발산은 일어날 수 있다.

[0035] SCR 촉매 (30)은 모든 또는 일부 다공성 벽 (13) 내에 배치될 수 있다. 상세한 실시양태에서, SCR 촉매 (30)은 실질적으로 균일하게 다공성 벽 (13)에 스며든다. 구체적인 실시양태에서, SCR 촉매 조성물은 여과기의 전체 축 길이에 연장되어 있다. 상세한 실시양태에서, SCR 촉매 조성물 (30)은 여과기의 축 길이의 약 10% 이상에 걸쳐 연장되어 있다. 다른 상세한 실시양태에서, SCR 촉매 조성물 (30)은 여과기의 축 길이의 약 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% 또는 90% 이상에 연장되어 있다.

[0036] 일부 실시양태에서, 촉매 물품은 배출구 말단에서 시작하여 벽 유동 여과기의 축 길이를 따라 부분적으로 연장

되는 가스 불투과성 구역을 추가로 포함한다. 용어 "불투과성 구역"은 가스 유동이 훨씬 더 큰 저항과 마주쳐서, 보통의 유동 조건 하에서, 가스가 2배 미만, 보다 구체적으로 5배 또는 10배 미만으로 더 느리게 유동하는 여과기 벽의 영역을 의미하는 것으로 정의된다. 일부 상세한 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 산화 촉매에 의해 형성된다. 상세한 추가 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 배기 가스 성분과 반응하지 않는 재료로 형성된다. 상세한 추가 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 산화 촉매로서 기능하지 않으나 가스상 종과 반응하는 재료일 수 있다. 별법으로, 가스 불투과성 구역은 산화 촉매, 불활성 재료 및/또는 상이한 반응도를 갖는 재료의 조합으로 제조할 수 있다. 구체적인 일 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 알루미늄 및 백금족 금속을 포함하는 조성물로 형성된다.

[0037] 추가의 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 벽 유동 여과기의 축 길이의 약 70%까지 연장된다. 일부 상세한 실시양태의 가스 불투과성 구역은 여과기의 배출구 말단에서 시작하여 유입구 말단으로 연장된다. 상세한 실시양태에서, 가스 불투과성 구역은 벽 유동 여과기의 축 길이의 약 60%, 50%, 40%, 30%, 20% 및 10%까지 연장된다. 일부 실시양태에서, 산화 촉매는 실질적으로 가스 불투과성 구역에서 배출구 통로의 벽 상에만 배치된다. 가스 불투과성 구역이 산화 촉매 외의 조성물에 의해 생성되는 경우, 산화 촉매는 모든 또는 그보다 적은 불투과성 조성물을 덮을 수 있다. 추가로, 산화 촉매는 가스 불투과성 조성물보다 더 긴 축 길이를 덮을 수 있다.

[0038] 일부 구체적인 실시양태에 따라, 촉매 물품은 배기 스트림으로부터 약 50%, 60%, 70%, 80% 또는 90% 이상의 그을음을 제거하는데 효과적이다. 다른 구체적인 실시양태에서, 촉매 물품은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 스트림으로부터 약 80%, 85%, 90%, 95% 초과 또는 실질적으로 모든 일산화탄소, 탄화수소, 산화질소 및 그을음을 제거하는데 효과적이다.

[0039] 본 발명의 추가의 실시양태는 CO, 탄화수소, NOx 및 그을음을 포함하는 배기 스트림을 처리하기 위한 촉매 물품에 관한 것이다. 촉매 물품은 전체 축 길이에 연장되어 있는 제1 영역 및 축 길이보다 작게 연장되어 있는 제2 영역을 포함하는 축 길이를 갖는 벽 유동 여과기를 포함한다. 제1 영역은 배기 스트림 중 실질적으로 모든 NOx를 제거하는데 효과적이며, 제2 영역은 CO, 탄화수소 및 그을음 중 하나 이상을 산화시키는데 효과적이다.

[0040] 본 발명의 추가의 실시양태는 린번 디젤 엔진으로부터의 배기물을 처리하기 위한 시스템에 관한 것이다. 상기 시스템은 엔진의 하류에 위치한, 앞서 기재한 4원 촉매 물품을 포함한다. 본 발명의 배출물 처리 시스템의 일 실시양태가 도 4에 도시되어 있다. 도 4에서 볼 수 있는 것과 같이, 가스상 오염원 (미연소 탄화수소, 일산화탄소 및 NOx를 포함함) 및 미립자 물질을 함유하는 배기물은 앞서 기재한 것과 같이 엔진 (41)로부터 연결기 (42)를 통해 4원 촉매 (43)으로 이송된다. 4원 촉매 (43) 이후, 배기 가스는 배기관 (tailpipe) (44)를 통해 시스템을 떠난다. 4원 촉매 (43) 전에 추가 성분이 사용되지 않는 경우 연결기 (42)는 요구되지 않을 수 있다. 이러한 실시양태에서, 4원 촉매 (43)은 엔진 (41)에 직접 커플링된다. 엔진과 4원 촉매 사이의 거리는 매우 짧아서 소위 "근접 (close) 커플링"된 촉매 배열이 될 수 있다. 별법으로, 엔진에서부터 촉매로의 거리가 더 길어서 "언더플로어 (underfloor)" 배치가 될 수 있다.

[0041] 상세한 실시양태에서, 도 4에 제시된 것과 같이 배출물 처리 시스템은 촉매의 상류에 위치한 우레아 주입기를 추가로 포함한다. 산화 촉매의 하류에서, 환원제, 이 경우 우레아가 노즐 (제시되지 않음)을 통해 분무물로서 배기 스트림으로 주입된다. 선 (48)로 제시된 수성 우레아는 혼합 스테이션 (46)에서 또다른 선 (49) 상에서 공기와 혼합될 수 있는 암모니아 전구체로서 기능할 수 있다. 밸브 (45)는 배기물 스트림 중에서 암모니아로 변환되는 수성 우레아의 정확한 양을 계량하는데 사용될 수 있다. 암모니아가 첨가된 배기물 스트림은 4원 촉매 성분 (43)으로 이송된다.

[0042] 도 4의 예시적 실시양태에서, 배출물 처리 시스템은 앞서 기재한 단일 4원 촉매 물품 (43)을 포함한다. 시스템은 다른 성분, 예를 들어 우레아 주입기를 포함할 수 있으나, 단지 단일 촉매 성분 (43)만 포함한다.

[0043] 도 5에 제시된 것과 같이, 처리 시스템의 일부 실시양태는 하나 이상의 별개의 임의적 성분 (47)을 포함한다. 이러한 임의적 성분 (47)은 디젤 산화 촉매, 암모니아 산화 촉매, 환원제 주입기, 공기 주입기, 촉매 부분 산화 촉매, 미립자 여과기 및 선택적 촉매 환원 촉매 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 목적인 수준의 NOx 제거에 따라, 추가의 SCR 촉매는 4원 촉매 (43)의 상류 또는 하류에 배치될 수 있다. 예를 들어, 추가의 SCR 촉매는 그을음 여과기의 하류에서 모놀리식 벌집형 유통 기재 또는 세라믹 발포체 기재 상에 배치될 수 있다. 이러한 실시양태에서조차, 코팅된 SCR 그을음 여과기를 사용하면 NOx 환원 목적을 충족시키는데 필요한 촉매의 총 부피의 감소가 여전히 달성된다. 목적인 수준의 탄화수소 제거에 따라, 추가의 산화 촉매가 4원 촉매 (43)의 상류 또는 하류에 배치될 수 있다.

- [0044] 또한, VOF 및 그을음 부분을 포함하는 미립자 물질은 그을음 여과기에 의해 대부분 (80% 초과) 제거된다. 그을음 여과기 상에 침착된 미립자 물질은 또한 SCR 촉매 조성물의 존재에 의해 도움을 받는 공정인 여과기의 재생을 통해 연소된다. 미립자 물질의 그을음 부분이 연소되는 온도는 그을음 여과기 상에 배치된 촉매 조성물의 존재에 의해 낮아진다. 추가로, 그을음이 제거되는 온도는 산소 원자보다 더 낮은 온도에서 그을음 산화에 효과적인 배기물 스트림 중 NO_2 의 존재에 의해 낮아진다.
- [0045] 하나 이상의 본 발명의 실시양태는 CO, 탄화수소, NO_x 및 그을음을 포함하는 린번 디젤 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 배기 가스 스트림을 앞서 기재한 4원 촉매 물품으로 통과시키는 것을 포함한다. 상세한 일 실시양태에서, 우레아는 스트림을 4원 촉매 물품으로 통과시키기 전에 가스 스트림으로 주입된다. 별법의 방법 시스템의 실시양태에서, SCR 반응을 촉매화하기 위해서 기타 적합한 환원제를 공급할 수 있다. 이러한 환원제는 배기 가스로부터 공급되거나 또는 디젤 연료와 같이 배기물 스트림으로 별도로 주입되는 탄화수소를 포함할 수 있다.
- [0046] SCR 촉매
- [0047] 시스템에서 사용하기에 적합한 SCR 촉매 조성물은 600°C 미만의 온도에서 NO_x 성분의 환원을 효과적으로 촉매화할 수 있어서, 전형적으로 더 낮은 배기물 온도와 관련된 낮은 부하 조건 하에서조차 적절한 NO_x 수준을 처리할 수 있다. 구체적인 실시양태에서, SCR 촉매는 250°C 에서 약 25% 이상의 시스템 NO_x 변환율 및 약 $80,000 \text{ h}^{-1}$ 의 공간 속도를 제공하도록 선택된다. 구체적인 실시양태에서, SCR 촉매는 동일한 조건 하에서 약 50% 이상의 시스템 NO_x 변환율을 제공하도록 선택된다. 또한, 특정 실시양태에 따른 시스템에서 사용하기 위한 SCR 촉매 조성물은 미립자 물질의 그을음 부분이 연소되는 온도를 낮춤으로써 여과기의 재생을 도울 수 있다. 조성물에 대한 또다른 바람직한 속성은 이것이 O_2 와 임의의 과량의 NH_3 의 반응을 촉매화하여 N_2 및 H_2O 로 변환시킴으로써 NH_3 가 대기로 배출되지 않도록 하는 능력이 있다는 것이다.
- [0048] 또한, 본 발명의 시스템에서 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 650°C 초과 온도에 대한 내열성을 갖는다. 이러한 높은 온도는 종종 그을음 여과기의 재생 중 발생한다. 추가로, 하나 이상의 실시양태에 따라, SCR 촉매 조성물은 종종 디젤 배기 가스 조성물 중 존재하는 황 성분에 노출되는 경우 분해에 견딜 수 있어야 한다.
- [0049] 적합한 SCR 촉매 조성물은, 예를 들어 둘 모두 전체가 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제4,961,917호 ('917 특허) 및 제5,516,497호에 기재되어 있다. '917 특허에 개시된 조성물은 촉진제와 제올라이트를 합한 총 중량의 약 0.1 내지 30 중량%, 구체적으로 약 0.5 내지 5 중량%의 양으로 제올라이트 중에 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 둘 다를 포함한다. NH_3 에 의한 NO_x 의 N_2 로의 환원을 촉매화하는 그의 능력에 추가하여, 개시된 조성물은 또한, 특히 촉진제 농도가 더 높은 조성물의 경우, O_2 에 의한 과량의 NH_3 의 산화를 촉진시킬 수 있다.
- [0050] 이러한 조성물에서 사용되는 제올라이트는 황 피독 (poisoning)에 내성이 있고, SCR 공정에 대해 높은 수준의 활성을 지속시키며, 산소로 과량의 암모니아를 산화시킬 수 있다. 이러한 제올라이트는 단기 황 피독으로 인한 산화황 분자 및/또는 장기 황 피독으로 인한 황화물 침착물의 존재 하에 반응물 분자 NO 및 NH_3 의 기공 시스템으로의 적절한 이동 및 생성물 분자 N_2 및 H_2O 의 기공 시스템으로부터의 적절한 이동을 가능하게 하는데 충분히 큰 기공 크기를 갖는다. 적합한 크기의 기공 시스템은 모든 결정학적 3차원 구조에서 상호연결된다. 제올라이트 분야의 당업자들에게 잘 공지된 것과 같이, 제올라이트의 결정질 구조는 다소 규칙적으로 나타나는 연결점, 교차점 등을 갖는 복잡한 기공 구조를 나타낸다. 특정 특징, 예를 들어 소정의 치수 직경 또는 단면적 배치를 갖는 기공은 만일 이러한 기공이 기타 유사 기공과 교차하지 않으면 1차원으로 지칭된다. 기공이 기타 유사 기공과 단지 소정의 평면 내에서만 교차하는 경우, 상기 특징의 기공은 2차원 (결정학적)으로 상호연결된 것으로 지칭된다. 기공이 동일한 평면 및 기타 평면 모두에 위치하는 기타 유사 기공과 교차하는 경우, 이러한 유사 기공들은 3차원으로 상호연결된 것으로 지칭되며, 즉 "3차원"이라 지칭된다. 황화물 피독에 대해 높은 내성을 갖고 SCR 공정 및 산소를 이용한 암모니아의 산화 모두에 대해 양호한 활성을 제공하며 높은 온도, 열수 조건 및 황화물 독에도 양호한 활성을 유지하는 제올라이트는 약 7 \AA 이상의 기공 직경을 나타내고 3차원으로 상호연결된 기공을 갖는 제올라이트라는 것이 밝혀졌다. 임의의 특정 이론에 얽매이지 않음 없이, 7 \AA 이상의 직경의 기공의 3차원에서의 상호연결은 황화물 분자에 제올라이트 구조에서의 양호한 이동성을 제공하여 촉매로부터 배출되는 황화물 분자가 반응물 NO_x 및 NH_3 분자 및 반응물 NH_3 및 O_2 분자에 대한 이용가능한 다수의 흡착 부위를 내놓을 수 있도록 한다고 여겨진다. 상기 기준을 만족시키는 임의의 제올라이트가 본 발명의 하나 이상의 실시양태에서 사용하기에 적합하다. 상기 기준을 만족시키는 특정 제올라이트는 USY, 베타 (Beta)

및 ZSM-20이다. 또한, 기타 제올라이트도 상기 언급된 기준을 만족시킬 수 있다.

- [0051] 벽 유동 여과기 기재에 침착되는 경우, 이러한 SCR 촉매 조성물은 0.8 g/in^3 이상의 농도로 침착되어 목적인 NOx 환원 및 미립자 제거 수준이 달성되도록 하고 연장된 사용에 대해 촉매의 적절한 내구성을 유지하도록 한다. 상세한 일 실시양태에서, 1.0 g/in^3 이상, 특히 1.0 내지 2.0 g/in^3 의 SCR 조성물이 벽 유동 여과기 상에 침착된다.
- [0052] 기재
- [0053] 본 발명의 실시양태에서 사용하기에 적합한 벽 유동 기재는 기재의 세로 축을 따라 연장된 미세한, 실질적으로 평행인 복수의 가스 유동 통로를 갖는다. 전형적으로, 각각의 통로는 기재 몸체의 한 말단에서 차단되고, 교호 통로는 반대편 말단 면에서 차단된다. 이러한 모놀리식 캐리어는 단면적 1 in^2 당 약 400개까지 또는 그 이상의 유동 통로 (또는 "셀")를 함유할 수 있으나, 훨씬 더 적은 수의 셀을 사용할 수 있다. 예를 들어, 캐리어는 1 in^2 당 약 100 내지 400개, 보통 약 200 내지 300개의 셀 ("cps")을 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형이거나 또는 기타 다각형의 형상인 단면을 가질 수 있다. 벽 유동 기재의 벽 두께는 전형적으로 0.01 내지 0.03 in 이다. 구체적인 벽 유동 기재의 벽 두께는 0.012 내지 0.015 in 이다.
- [0054] 적합한 일부 벽 유동 여과기 기재는 세라믹-유사 재료, 예를 들어 근청석, α -알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 밀라이트, 리티아 휘석, 알루미나-실리카-마그네시아 또는 지르코늄 실리케이트, 또는 다공성의 내화 금속으로 구성된다. 또한, 벽 유동 기재는 세라믹 섬유 복합 재료로 형성될 수 있다. 특히 유용한 벽 유동 기재는 근청석 및 탄화규소로부터 형성되는 재료를 포함한다. 이러한 재료는 배기물 스트림을 처리하면서 마주칠 수 있는 환경, 특히 높은 온도를 견딜 수 있다.
- [0055] 본 발명의 시스템에서 사용하기에 적합한 기타 벽 유동 기재는 배압 또는 물품에 대한 압력을 크게 증가시키지 않고 유체 스트림이 통과하는 얇은 다공성 벽이 있는 벌집형 (모놀리식)을 포함한다. 구체적인 실시양태에서, 시스템에서 사용되는 세라믹 벽 유동 기재는 $5 \mu\text{m}$ 이상 (예를 들어, 5 내지 $30 \mu\text{m}$)의 평균 기공 크기 및 50% 이상 (예를 들어, 50 내지 85%)의 다공성을 갖는 재료로 형성된다. 보다 구체적인 실시양태에서, 기재는 55% 이상의 다공성을 갖고 $15 \mu\text{m}$ 이상의 평균 기공 크기를 갖는다. 이러한 다공성 및 평균 기공 크기를 갖는 기재를 하기 기재한 기술로 코팅하는 경우, 적절한 수준의 SCR 촉매 조성물을 기재 상에 적재하여 뛰어난 NOx 변환 효율을 달성할 수 있다. 이러한 기재는 SCR 촉매 적재에도 불구하고 여전히 적절한 배기물 유동 특징, 즉 허용 가능한 배압을 유지할 수 있다. 적합한 벽 유동 기재에 대해서 개시하고 있는 미국 특허 제4,329,162호는 본원에 참고로 포함된다.
- [0056] 상업적 용도의 전형적인 벽 유동 여과기는 전형적으로 본 발명의 실시양태에서 사용되는 벽 유동 여과기보다 더 낮은 벽 다공성, 예를 들어 약 35% 내지 50%의 벽 다공성을 갖도록 형성된다. 일반적으로, $17 \mu\text{m}$ 보다 작은 평균 기공 크기를 갖는 상용 벽 유동 여과기의 기공 크기 분포는 전형적으로 매우 넓다.
- [0057] 벽 유동 기재를 SCR 촉매 조성물로 코팅하기 위해서, 기재를 액체 중 고체 입자의 촉매 슬러리 일부에 수직으로 담가서 기재의 상부가 슬러리의 표면의 바로 위에 위치하도록 한다. 샘플을 슬러리에 약 30초간 둔다. 기재를 슬러리로부터 제거하고, 우선 채널을 배수시킨 후, 압축 공기를 (슬러리 통과 방향과 반대로) 불어서 과량의 슬러리를 벽 유동 기재로부터 제거한다. 상기 기술을 사용함으로써, 촉매 슬러리는 기재의 벽에 스며들지만, 지나친 배압이 완성된 기재에서 일어날 정도로 기공이 흡장되지는 않는다. 기재 상에서의 촉매 슬러리의 분산을 기재하기 위해서 사용되는 경우, 본원에서 사용된 용어 "스며들다"는 촉매 조성물이 기재의 벽에 분산되는 것을 의미한다.
- [0058] 코팅된 기재는 전형적으로 약 100°C 에서 건조되고, 더 높은 온도 (예를 들어, 300 내지 450°C)에서 하소된다. 하소 후, 기재의 코팅 중량 및 비코팅 중량을 계산하여 촉매 적재량을 결정할 수 있다. 당업자에게 명백하듯이, 촉매 적재량은 코팅 슬러리의 고체 함량을 변화시켜 변경할 수 있다. 별법으로, 코팅 슬러리에 기재를 반복해서 담근 후 상기 기재한 것과 같이 과량의 슬러리를 제거할 수 있다.
- [0059] 우레아 주입기
- [0060] 환원제 주입 시스템으로도 지칭되는 우레아 주입기가 4원 촉매의 상류에 제공되어 NOx 환원제를 배기 스트림으로 주입할 수 있다. 미국 특허 제4,963,332호에 개시된 것과 같이, 촉매 변환기 상류 및 하류의 NOx를 감지할 수 있고, 상류 및 하류 신호에 의해 펄스형 주입 밸브를 조정할 수 있다. 별법의 배치에서, 환원제 주입기의

펄스 폭이 엔진 작동 조건, 예를 들어 엔진 rpm, 트랜스미션 기어 및 엔진 속도, 및 배기 가스 온도의 지도 (map)로부터 조정되는 시스템이 미국 특허 제5,522,218호에 개시되어 있다. 또한, 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제6,415,602호의 환원제 펄스 계량 시스템에 대한 논의를 참조한다.

[0061] 본 발명은 도 4에 제시된 수성 우레아 계량 배열에 제한되지 않는다. 가스상 질소 기재 시약을 사용하는 것이 고려된다. 예를 들어, 우레아 또는 시아누르산 프릴 (prill) 주입기는 고체 환원제 (약 300 내지 400℃의 승화 온도 범위)를 기화시키기 위해서 배기 가스에 의해 가열된 챔버에 우레아의 고체 펠렛을 계량투입할 수 있다. 시아누르산은 이소시아나산 (HNCO)으로 기화될 것이고, 우레아는 암모니아 및 HNCO로 기화될 것이다. 어떠한 환원제와도, 가수분해 촉매가 챔버 내에 제공될 수 있고, 챔버로 계량투입되는 배기 가스 (배기 가스는 충분한 수 증기를 함유함)의 슬립 (slip) 스트림은 HNCO를 가수분해 (약 150 내지 350℃의 온도)하여 암모니아를 생산한다.

[0062] 우레아 및 시아누르산에 추가하여, 본 발명의 실시양태에 따른 조절 시스템에서 사용하기에 특히 적합한 기타 질소 기재 환원 시약 또는 환원제는 암멜리드, 암멜린, 암모늄 시아네이트, 비우렛 (biuret), 시아누르산, 암모늄 카르바메이트, 멜라민, 트리시아노우레아, 및 이들 중 임의의 수의 혼합물을 포함한다. 그러나, 보다 넓은 의미에서 본 발명은 질소 기재 환원제에 제한되지 않고, 알코올, 에테르, 오르가노-니트로 화합물 등 (예를 들어, 메탄올, 에탄올, 디에틸 에테르 등)을 포함하는 탄화수소, 예를 들어 증류액 연료, 및 구아니딘, 메틸 아민 카보네이트, 헥사메틸아민 등을 포함하는 다양한 아민 및 그의 염 (특히 그의 탄산염)을 함유하는 임의의 환원제를 포함할 수 있다. 또한, 탄화수소 환원제는 SCR 반응을 촉매화하기에 충분한 양의 탄화수소일 수 있다. 탄화수소 환원제는 별도로 공급될 수 있거나, 또는 SCR 반응이 일어나는 촉매 성분을 통해 유동하는 배기 가스의 일부분일 수 있다.

[0063] 산화 촉매

[0064] 산화 촉매는 미연소 가스상 및 비-휘발성 탄화수소 (즉, VOF) 및 일산화탄소의 효과적인 연소를 제공하는 임의의 조성물로부터 형성될 수 있다. 배출물 처리 시스템에서 사용할 수 있는 일 특정 산화 촉매 조성물은 제올라이트 성분 (예를 들어, 베타 제올라이트)과 배합될 수 있는 표면적이 큰 내화 산화물 지지체 (예를 들어, γ -알루미나) 상에 분산된 백금족 성분 (예를 들어, 백금, 팔라듐 또는 로듐 성분)을 함유한다. 구체적인 실시양태에서, 백금족 금속 성분은 백금이다. 조성물이 내화 산화물 기재, 예를 들어 유동 벌집형 기재 (flow through honeycomb substrate) 상에 배치되는 경우, 백금의 농도는 전형적으로 약 10 내지 120 g/ft³이다.

[0065] 또한, 산화 촉매를 형성하는데 사용하기에 적합한 백금족 금속-기재 조성물은 본원에 참고로 포함된 미국 특허 제5,100,632호 ('632 특허)에 기재되어 있다. '632 특허에는 백금족 금속 대 알칼리 토류 금속의 원소 비율이 약 1:250 내지 약 1:1, 보다 구체적으로 약 1:60 내지 약 1:6인 백금, 팔라듐, 로듐 및 루테튬 및 알칼리 토류 금속 산화물, 예를 들어 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬 또는 산화바륨의 혼합물을 갖는 조성물이 기재되어 있다.

[0066] 또한, 산화 촉매에 적합한 촉매 조성물은 촉매 작용제로서 비금속을 사용하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 개시 내용이 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제5,491,120호에는 약 10 m²/g 이상의 BET 표면적을 갖는 촉매 재료를 포함하고, 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미나-실리카 및 α -알루미나 중 하나 이상일 수 있는 벌크 제2 금속 산화물로 본질적으로 구성되는 산화 촉매 조성물이 개시되어 있다.

[0067] 또한, 개시 내용이 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제5,462,907호 ('907 특허)에 개시된 촉매 조성물이 유용하다. '907 특허는 각각의 표면적이 약 10 m²/g 이상인 세리아 및 알루미나, 예를 들어, 중량 비율이 약 1.5:1 내지 1:1.5인 세리아 및 활성화된 알루미나를 함유하는 촉매 재료를 포함하는 조성물에 대해서 교시한다. 임의로, 백금은 CO 및 미연소 탄화수소의 가스상 산화를 촉진시키는데 효과적인 양으로 '907 특허에 기재된 조성물 중에 포함될 수 있으나, SO의 SO₂로의 과도한 산화는 불가능하게 하도록 제한된다. 별법으로, 임의의 목적한 양의 팔라듐을 촉매 재료 중에 포함할 수 있다.

[0068] 하기 실시예는 본 발명을 추가로 설명하지만 물론 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석해서는 안된다.

[0069] 실시예 1. 여과기 상에 SCR에 대한 Pd 알루미나를 갖는 4원 촉매 샘플의 합성.

[0070] 근청석 벽 유동 여과기 샘플 (1" 직경 × 3" 길이, 대략 65%의 벽 다공성의 표면을 갖고 막혀있음)을 SCR 촉매

로 코팅하였다. 촉매는 Cu CHA 제올라이트이었고, 30초간 물과 혼합한 제올라이트의 슬러리에 담그고, 제거 및 배수 후 압축 공기로 잔류 슬러리를 불어서 여과기로부터 제거하여 여과기의 벽으로 적재하였다. 촉매적으로 적재된 여과기를 건조시키고 450℃에서 1시간 동안 하소하였다. 생성된 촉매 적재량은 1.3 g/in³이었다. 표면적이 큰 알루미늄 상에 분산된 Pd 질산염을 사용 및 함유하는 제2 슬러리를 제조하였다. DI 물로 슬러리를 대략 23% 고형분으로 희석한 후, 배출구 말단으로부터 1" 거리까지 여과기를 적셔서 SCR 적재된 여과기를 Pd 알루미늄 슬러리로 코팅하였다. 슬러리를 배출구 말단으로부터 배수하고, 압축 공기를 사용하여 나머지 과량의 재료를 유입구 말단으로부터 여과기 밖으로 제거하였다. 생성된 Pd 적재량은 10 g/ft³ (/구역 ft³)이었다. 여과기를 다시 건조하고 450℃에서 1시간 동안 하소하였다.

[0071] 실시예 2. 비교 실시예, 산화 구역 코팅이 없는 여과기 상 SCR의 합성.

[0072] 실시예 1에 개략적으로 나타낸 코팅 기술을 사용하여, 근청석 벽 유동 여과기 (1" 길이 × 3" 직경, 대략 59%의 벽 다공성의 표면을 갖고 막혀있음)를 SCR 촉매로 코팅하였다. 촉매는 Cu CHA 제올라이트이었고, 1.14 g/in³로 적재하였다. 450℃에서 하소한 후, 추가 코팅 또는 처리는 실시하지 않았다.

[0073] 실시예 3. 4원 촉매의 반응기 시험.

[0074] 하기 혼합물의 반응 가스를 공급하여 실시예 1에서 제조한 샘플을 동시 SCR 및 산화 활성화에 대해 반응기 시험하였다: NO 및 NH₃ (각각 500 ppm), C₃H₆ (50 ppm), CO (100 ppm), CO₂ (8%), H₂O (5%) 및 N₂ (나머지). 가스는 코팅된 대로 유입구 측면으로부터 배출구 측면으로 유동하였다. 여과기 코어 (core)에서의 공간 속도는 17,500 hr⁻¹이었다. 가스 유동 하에 각각의 시험 온도로 경사이동시키고 유입구 가스뿐만 아니라 N₂O 및 NO₂의 배출구 농도를 FTIR 측정하기 전에 적어도 15분간 평형을 유지하게 하여 200 내지 450℃의 온도에서 샘플을 시험하였다. 하기 표 1에 측정된 배출구 농도뿐만 아니라 계산된 변환율을 제시하였다.

표 1

4원 촉매 반응기 시험 결과

온도 (°C)	NO ppm 변환율		NH ₃ ppm 변환율		CO ppm 변환율		C ₃ H ₆ ppm 변환율		NO ₂ ppm	N ₂ O ppm
200	42	91.6	56	88.8	12	88	40	20	0	19
250	13	97.4	23	95.4	3	97	2	96	0	13
300	37	92.6	10	98.0	1	99	0	100	1	8
350	56	88.8	7	98.6	0	100	0	100	8	7
450	81	83.8	7	98.6	0	100	0	100	33	7

[0075]

[0076] 반응기 시험 결과는 촉매가 250℃에서 CO 및 C₃H₆을 완전하게 변환시킬 수 있으며 동시에 과량의 N₂O 또는 NO₂를 생산하지 않고 NH₃를 사용하여 NO를 변환시킬 수 있다는 것을 나타냈다.

[0077] 실시예 4. 4원 촉매 역가동 (Run in Reverse)의 반응기 시험.

[0078] 실시예 1로부터의 샘플 및 실시예 3으로부터의 시험 프로토콜을 사용하여, 4원 촉매 샘플을 역가동하였다. 따라서, 배출구 말단으로부터 유입구 말단으로 유동되었다. 하기 표 2에 배출구 농도 (본 실시예에 대해서는 유입구 말단에서 측정함) 및 역 유동 배치에 대한 계산된 변환율을 제시하였다.

표 2

4원 촉매 역가동의 시험기 반응 결과

온도 (°C)	NO		NH ₃		CO		C ₃ H ₆		NO ₂	N ₂ O
	ppm	변환율	ppm	변환율	ppm	변환율	ppm	변환율	ppm	ppm
200	41	91.8	25	95	50	50	53	-6	0	11
250	0	100	16	96.8	17	83	30	40	0	11
300	235	53	7	98.6	0	100	0	100	15	56
350	378	24.4	7	98.6	0	100	0	100	62	40
450	341	31.8	6	98.8	0	100	0	100	127	67

[0079]

[0080]

표 2의 데이터는 역 배치로 가동되었을 때 NH₃는 완전하게 변환되었음에도 불구하고 샘플이 300°C 초과 온도에서 모든 NO를 변환시키지는 않았음을 나타냈다. 추가로, 300°C 초과 온도에서 N₂O 및 NO₂의 생산은 더 많았다. 따라서, 역 유동 방향에서 SCR 촉매로서 분명히 열등하였다. CO 및 C₃H₆의 변환은 300°C 초과 온도에서 정량적이었으나, 활성 개시(light-off) 온도는 보통의 유동 방향에서보다 더 높았고, 따라서 역 유동 배치에서 마찬가지로 열등한 산화 촉매이었다.

[0081]

실시예 5. 여과기 촉매 상 비교 SCR의 반응기 시험.

[0082]

실시예 2로부터의 비교 SCR 샘플 및 실시예 3으로부터의 반응기 프로토콜을 사용하여, 조합된 SCR 및 산화 촉매 거동 시험을 실시하였다. 하기 표 3에 배출구 농도뿐만 아니라 계산된 변환율을 제시하였다.

표 3

비교 실시예 반응기 시험 결과

온도 (°C)	NO		NH ₃		CO		C ₃ H ₆		NO ₂	N ₂ O
	ppm	변환율	ppm	변환율	ppm	변환율	ppm	변환율	ppm	ppm
200	161	67.8	141	71.8	97	3	50	0	3	13
250	25	95	25	95	98	2	38	24	0	14
300	13	97.4	13	97.4	109	-9	12	76	0	12
350	37	92.6	4	99.2	87	13	3	94	0	13
450	134	73.2	2	99.6	27	73	0	100	26	19

[0083]

[0084]

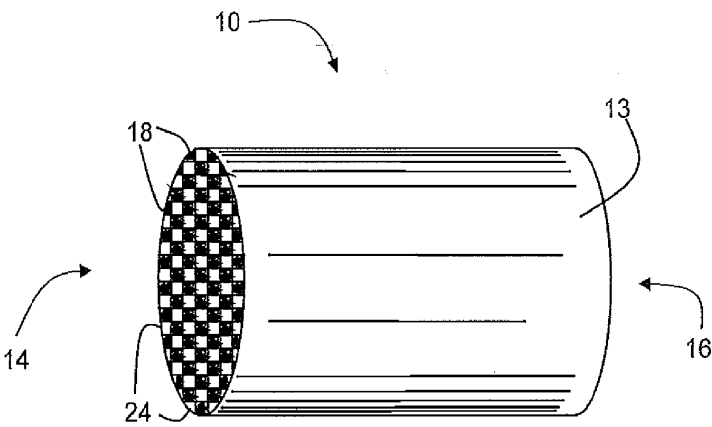
NO의 변환과 관련하여 SCR 촉매는 너무 많은 N₂O 및 NO₂를 생산하지 않으면서 양호하게 기능하였다. 그러나, 350°C 미만의 C₃H₆의 변환율과 마찬가지로 CO 변환율은 매우 낮았다. 따라서, SCR 촉매는 불충분한 산화 능력으로 인해 그 자체로 4원 촉매로서 적합하지 않았다.

[0085]

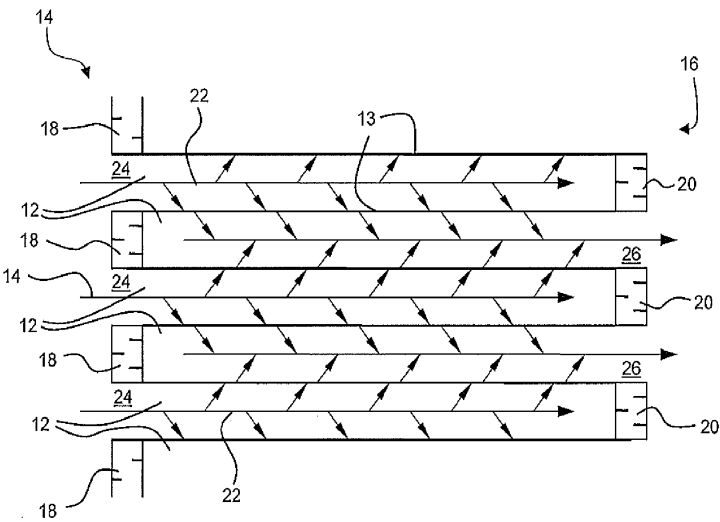
상세한 실시양태, 구체적인 실시양태 및 바람직한 실시양태들을 강조하면서 본 발명을 기재하였으나, 장치 및 방법을 변형하여 사용할 수 있으며 구체적으로 본원에 기재된 것과 다르게 본 발명을 실시할 수 있다는 것이 통상의 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 하기 청구범위에 정의된 본 발명의 본질 및 범위 내에 포함되는 모든 변형을 포함한다.

도면

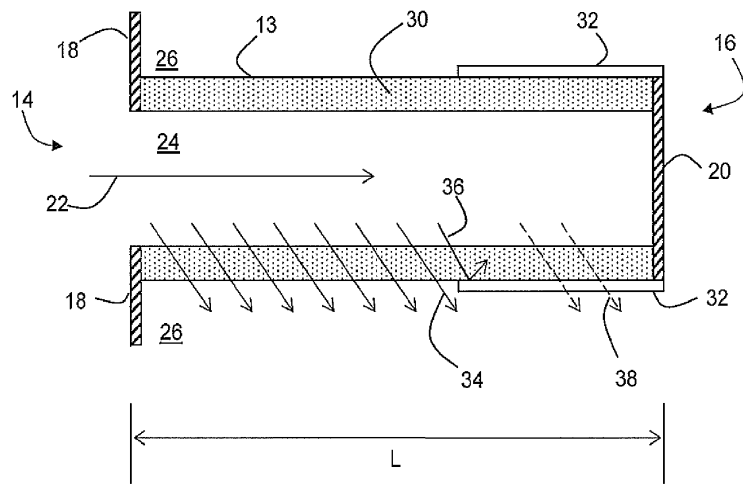
도면1



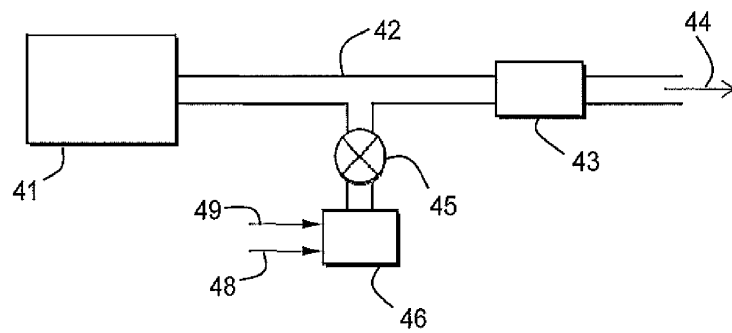
도면2



도면3



도면4



도면5

