



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0132875
(43) 공개일자 2018년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
FO1N 3/20 (2006.01) FO1N 13/00 (2010.01)
FO1N 3/035 (2006.01) FO1N 3/10 (2006.01)
FO1N 3/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
FO1N 3/2066 (2013.01)
FO1N 13/0093 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2018-7032868
(22) 출원일자(국제) 2018년04월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년11월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/027214
(87) 국제공개번호 WO 2017/180114
국제공개일자 2017년10월19일

(71) 출원인
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링턴 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
나세리 모그한
미국 19403 펜실베이니아주 오듀본 스위트 100 포
지 애비뉴 900 존슨 맛셰이 이씨티 내
아이던 세렌
미국 19403 펜실베이니아주 오듀본 스위트 100 포
지 애비뉴 900 존슨 맛셰이 이씨티 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 류현경

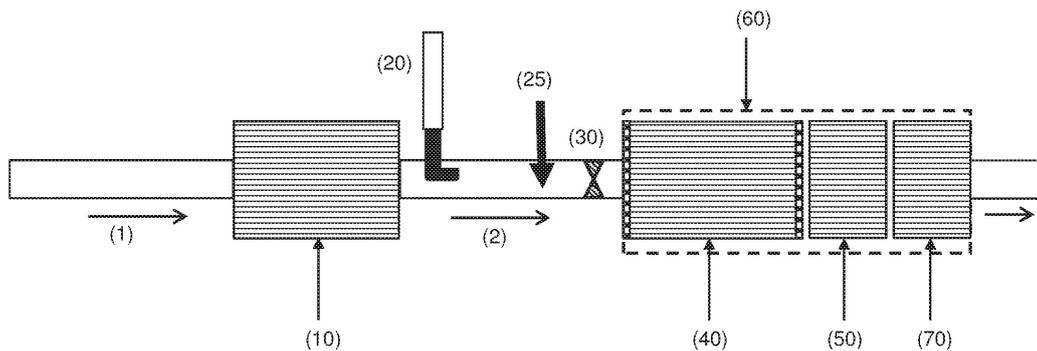
전체 청구항 수 : 총 33 항

(54) 발명의 명칭 **디젤 엔진용 배기 시스템**

(57) 요약

(a) CO 및/또는 HC를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치이며, 여기서 배출물 제어 장치는 백금족 금속 (PGM) 및 기관을 포함하고, 여기서 PGM은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd) 및 그의 조합으로부터 선택된 것인 배출물 제어 장치; (b) 배출물 제어 장치의 하류에 있는, 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기; (c) 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 하류에 있는 제1 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매이며, 여기서 제1 SCR 촉매는 기관 및 제1 SCR 조성을 포함하고, 여기서 기관은 관통형(flow-through) 기관 또는 여과형(filtering) 기관인 제1 선택적 촉매 환원 촉매; (d) 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 하류에 있는 제2 SCR 촉매이며, 관통형 기관 및 제2 SCR 조성을 포함하는 제2 SCR 촉매를 포함하며, 여기서 배출물 제어 장치 및 제1 SCR 촉매 중 적어도 하나가 여과형 기관을 갖는 것인 디젤 엔진용 배기 시스템이 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

F01N 13/0097 (2015.01)

F01N 3/035 (2013.01)

F01N 3/103 (2013.01)

F01N 3/2892 (2013.01)

(72) 발명자

플라 샬담

미국 19403 펜실베이니아주 오듀본 스위트 100 포
지 애비뉴 900 존슨 맞씨어 이씨티 내

콘웨이 레이몬드

미국 19403 펜실베이니아주 오듀본 스위트 100 포
지 애비뉴 900 존슨 맞씨어 이씨티 내

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치이며, 여기서 배출물 제어 장치는 백금족 금속 (PGM) 및 기관을 포함하고, 여기서 백금족 금속 (PGM)은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd) 및 그의 조합으로부터 선택된 것인 배출물 제어 장치;

(b) 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류에 있는, 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기;

(c) 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 하류에 있는 제1 선택적 촉매 환원 촉매이며, 여기서 제1 선택적 촉매 환원 촉매는 기관 및 제1 선택적 촉매 환원 조성물을 포함하고, 여기서 기관은 관통형 (flow-through) 기관 또는 여과형 (filtering) 기관인 제1 선택적 촉매 환원 촉매; 및

(d) 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 하류에 있는 제2 선택적 촉매 환원 촉매이며, 관통형 기관 및 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 조성물을 포함하는 제2 선택적 촉매 환원 촉매

를 포함하며,

여기서 배출물 제어 장치 및 제1 선택적 촉매 환원 촉매 중 적어도 하나가 여과형 기관을 갖는 것인

디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단을 추가로 포함하며, 여기서 기체상 암모니아를 도입하기 위한 수단은 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류 및 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 상류에 배치되는 것인 배기 시스템.

청구항 3

제2항에 있어서, 암모니아 전구체로부터 기체상 암모니아를 발생시키기 위한 수단이

(i) 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기; 및

(ii) 암모니아 전구체를 기체상 암모니아로 전환시키기 위한 가수분해 촉매

를 포함하며, 여기서 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기는 가수분해 촉매의 상류에 있는 것인 배기 시스템.

청구항 4

제3항에 있어서, 2차 배기 가스 도관이 터보차저의 상류에 있는 디젤 엔진의 배기 매니폴드에 커플링되는 것인 배기 시스템.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치와 제1 선택적 촉매 환원 촉매 사이에, 전기 가열가능 도관을 추가로 포함하는 배기 시스템.

청구항 6

제5항에 있어서, 전기 가열가능 도관이, 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 유출구와 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 유입구 사이의 배기 가스 도관의 일부인 배기 시스템.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물

제어 장치가 (i) 디젤 산화 촉매 (DOC), (ii) 촉매화 그을음 필터 (CSF), (iii) 냉시동(cold start) 개념 촉매; (iv) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF); 및 (v) 냉시동 개념 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 것인 배기 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 배출물 제어 장치가

- (i) 촉매화 그을음 필터 (CSF);
- (ii) 여과형 기관을 갖는 냉시동 개념 촉매;
- (iii) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF); 또는
- (iv) 냉시동 개념 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이며;

제1 선택적 촉매 환원 촉매가 관통형 기관을 갖는 것인 배기 시스템.

청구항 9

제7항에 있어서, 배출물 제어 장치가

- (i) 디젤 산화 촉매 (DOC); 또는
- (ii) 관통형 기관을 갖는 냉시동 개념 촉매이며;

제1 선택적 촉매 환원 촉매가 여과형 기관을 갖는 것인 배기 시스템.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치가 냉시동 개념 촉매를 포함하며, 여기서 냉시동 개념 촉매는 기관 상에 지지된 촉매 재료를 포함하고, 여기서 촉매 재료는 귀금속 및 분자체를 포함하는 분자체 촉매를 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 11

제10항에 있어서, 귀금속이 팔라듐을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 분자체가 소기공 분자체, 중기공 분자체 및 대기공 분자체로부터 선택된 것인 배기 시스템.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가, ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물 또는 상호성장물(intergrowth)로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는 소기공 분자체인 배기 시스템.

청구항 14

제13항에 있어서, 소기공 분자체가 AEI 또는 CHA에 의해 나타내어진 FTC를 갖는 프레임워크 구조를 갖는 것인 배기 시스템.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, (b) 분사기가, 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 배기 가스 내로 도입하기 위한 액체 분사기인 배기 시스템.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 선택적 촉매 환원 조성물이 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형, 분자체 기반 SCR 촉매 제형 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 제1 선택적 촉매 환원 조성물이, 내화성 산화물 상에 지지된 바나듐 또는 텅스텐 또는 그의 혼합물을 포함하는 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 제1 선택적 촉매 환원 조성물이, 전이 금속 교환된 분자체를 포함하는 분자체 기반 SCR 촉매 제형을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, 전이 금속 교환된 분자체의 전이 금속이 구리 및 철로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 배기 시스템.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 전이 금속 교환된 분자체가, CHA 및 AEI로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는 소기공 분자체인 배기 시스템.

청구항 21

제16항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 SCR 촉매 조성물이, 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형과 분자체 기반 SCR 촉매 제형의 혼합물을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 22

제21항에 있어서, 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이 티타니아 상에 지지된 바나듐 산화물 및 임의로 텅스텐 산화물을 포함하고, (b) 분자체 기반 SCR 촉매 제형이 전이 금속 교환된 분자체를 포함하며, 여기서 전이 금속 교환된 분자체의 전이 금속은 철인 배기 시스템.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, (d) 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매가 관통형 단일체인 관통형 기관이며, 여기서 비코팅된 관통형 단일체는 45 내지 60%의 다공도를 갖는 것인 배기 시스템.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 선택적 촉매 환원 조성물이 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형, 분자체 기반 SCR 촉매 제형 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 25

제24항에 있어서, 제2 선택적 촉매 환원 조성물이, 내화성 산화물 상에 지지된 바나듐 또는 텅스텐 또는 그의 혼합물을 포함하는 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 제2 선택적 촉매 환원 조성물이, 전이 금속 교환된 분자체를 포함하는 분자체 기반 SCR 촉매 제형을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 27

제26항에 있어서, 전이 금속 교환된 분자체의 전이 금속이 구리 및 철로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 배기 시스템.

청구항 28

제26항 또는 제27항에 있어서, 전이 금속 교환된 분자체가, CHA 및 AEI로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는 소기공 분자체인 배기 시스템.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 SCR 촉매 조성물이, 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형과 분자체 기반 SCR 촉매 제형의 혼합물을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 30

제29항에 있어서, 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이 티타니아 상에 지지된 바나듐 산화물 및 임의로 텅스텐 산화물을 포함하고, (b) 분자체 기반 SCR 촉매 제형이 전이 금속 교환된 분자체를 포함하며, 여기서 전이 금속 교환된 분자체의 전이 금속은 철인 배기 시스템.

청구항 31

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, (d) 제2 선택적 촉매 환원 (SCR)이 하류 구역을 포함하며, 여기서 하류 구역은 암모니아 슬립(slip) 촉매 (ASC) 제형을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 32

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 하류에 암모니아 슬립 촉매 (ASC)를 추가로 포함하며, 여기서 암모니아 슬립 촉매 (ASC)는 기관 상에 배치된 암모니아 슬립 촉매 제형을 포함하는 것인 배기 시스템.

청구항 33

디젤 엔진 및 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 배기 시스템을 포함하는 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디젤 엔진용 배기 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 또한 배기 시스템을 포함하는 차량, 및 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 엔진은, 일반적으로 전세계적으로 정부간 조직에 의해 법제화된 다음의 적어도 4가지 부류의 오염물질을 함유하는 배기 배출물을 생성한다: 일산화탄소 (CO), 미연소 탄화수소 (HC), 질소 산화물 (NO_x) 및 미립자 물질 (PM). 각 유형의 오염물질 중 1종 이상을 처리하기 위해 다양한 배출물 제어 장치가 존재한다. 이들 배출물 제어 장치는 종종, 배기 가스가 환경으로 배출되기 전에 모든 4가지 부류의 오염물질이 처리되는 것을 보장하기 위해 배기 시스템의 일부로서 조합된다.

[0003] 디젤 엔진, 특히 대형(heavy duty) (HD) 디젤 엔진은 개선된 연료 경제를 갖도록 설계되고 있다. 이와 같은 설계의 결과로서, 디젤 엔진은 더 높은 수준의 질소 산화물 (NO_x)을 산출하며, 이러한 엔진용 배기 시스템은 배출 법규를 만족시키기 위해 점점 더 높은 NO_x 전환율을 제공하는 것이 필요하다.

[0004] 선택적 촉매 환원 (SCR)은 디젤 엔진, 특히 HD 디젤 엔진에 대한 NO_x 배출 요건 및 법규를 만족시키는데 효과적인 해결책인 것으로 입증된 바 있다. 개선된 연료 경제에 대한 요구의 증가와 함께, SCR 시스템의 NO_x 배출 감소를 개선시키면 보다 높은 엔진 아웃(engine out) NO_x 배출이 가능할 것이다. 그러나, 이러한 요건은, 전형적으로 디젤 산화 촉매 (DOC), 촉매화 그을음 필터 (CSF) 및 SCR 촉매로 이루어진 현행 배기 시스템 설계에 있어서 문제가 된다.

[0005] 한 접근법은 하류에 관통형(flow-through) SCR 촉매를 유지하면서 CSF를 SCR 촉매 조성물로 코팅된 디젤 미립자 필터 (DPF)로 교체하는 것이다. 이러한 배기 시스템의 예는 SAE 2014-01-1525에 기재되어 있다. 필터 기관 상의 선택적 촉매 환원 촉매는 높은 NO_x 전환 능력을 갖는 것으로 나타났다 (SAE 2008-01-0072, SAE 2011-01-1312

및 SAE 2012-01-0843 참조).

[0006] 또한, 배기 가스 배출물 중의 아산화질소 (N_2O)의 양을 최소화시키는 것이 바람직하다. 미국 환경보호청 (Environmental Protection Agency)에 따르면 대기의 온난화에서 1 파운드의 아산화질소 (N_2O)의 영향이 1 파운드의 이산화탄소 (CO_2)의 영향의 300배를 넘는다고 적시되어 있다. 아산화질소 (N_2O)는 또한 오존-고갈성 물질 (ODS)이다. 아산화질소 (N_2O) 분자는 약 120년 동안 대기 중에 머무른 후 제거 또는 파괴되는 것으로 추정되었다. 엔진 배출물의 규제를 위한 현행 법안은 아산화질소 (N_2O)가 온실 가스 (GHG)로서 별도로 규제되기 때문에 그를 제한하지 않는다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은, 특히 저온에서 (예를 들어, "냉시동(cold start)" 시에 - 디젤 엔진이 저온에서부터 시동을 거는 경우에) 매우 높은 NO_x 전환율을 제공할 수 있는 배기 시스템에 관한 것이다. 배기 시스템은 또한 NO_x 환원 동안 부산물로서 발생하는 N_2O 의 양을 최소화할 수 있다.

[0008] 본 발명은,

[0009] (a) 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치이며, 여기서 배출물 제어 장치는 백금족 금속 (PGM) 및 기관을 포함하고, 여기서 백금족 금속 (PGM)은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd) 및 그의 조합으로부터 선택된 것인 배출물 제어 장치;

[0010] (b) 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류에 있는, 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기;

[0011] (c) 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 하류에 있는 제1 선택적 촉매 환원 촉매이며, 여기서 제1 선택적 촉매 환원 촉매는 기관 및 제1 선택적 촉매 환원 조성물을 포함하고, 여기서 기관은 관통형 기관 또는 여과형(filtering) 기관인 제1 선택적 촉매 환원 촉매; 및

[0012] (d) 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 하류에 있는 제2 선택적 촉매 환원 촉매이며, 관통형 기관 및 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 조성물을 포함하는 제2 선택적 촉매 환원 촉매

[0013] 를 포함하며,

[0014] 여기서 배출물 제어 장치 및 제1 선택적 촉매 환원 촉매 중 적어도 하나가 여과형 기관을 갖는 것인

[0015] 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템을 제공한다.

[0016] 본 발명자들은 본 발명의 배기 시스템을 사용하여 탁월한 NO_x 전환율이 수득될 수 있음을 발견하였다. 배기 시스템에 의해 제공된 NO_x 전환율은, (a) NH_3 가스를, 특히 저온에서, 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 바로 상류에 투입함으로써 및/또는 (b) 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치로부터의 배기 가스를, 특히 배기 가스 온도가 비교적 낮을 때 가열함으로써 추가로 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 본 발명의 배기 시스템은 과도(transient) FTP 시험 사이클 하에 >95% NO_x 전환율을 제공할 수 있으며, 이로써 디젤 엔진이 미래의 배출 법규 및 연료 경제 목표를 만족시키는 것이 가능할 것이다.

[0017] 본 발명은 추가로 차량을 제공한다. 차량은 디젤 엔진 및 본 발명에 따른 배기 시스템을 포함한다.

[0018] 본 발명은 또한, 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다. 방법은, 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스를 배기 시스템, 특히 본 발명에 따른 배기 시스템에 통과시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 내지 5는 본 발명에 따른 배기 시스템의 측면의 개략적 도해이다.

도 1은 배기 시스템을 도시하며, 이 경우 디젤 엔진의 터보차저로부터의 배기 가스(1) 유출물은 산화 촉매(10) 내로 유동하고, 상기 촉매는 디젤 산화 촉매 (DOC) 또는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매일 수 있다. 산화 촉매로부터의 배기 가스(2) 유출물은 도관을 통해 제1 선택적 촉매 환원 촉매 쪽으로 유동하고, 상기 촉매는 선택적 촉매 환원 필터 촉매(40)이다. 측면 유동(side flow) NH_3 투입기(doser)(20)는 기체상 NH_3 를 도관 내로 도입할

수 있다. 통상의 우레아 투입기(25)가 도관에 또한 위치한다. 측면 유동 NH₃ 투입기(20) 및 우레아 투입기(25) 둘 모두는 혼합기(30)의 상류에 있다. 혼합기는 선택적 촉매 환원 필터 촉매 (SCR-DPF)(40)의 유입면에 인접한다. 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매(50), SCR-DPF(40) 및 SCR 촉매(50)는 근접-커플링되며, 동일한 용기(60) 내에 배치될 수 있다. 이어서, SCR 촉매(50)의 유출구로부터의 배기 가스는 임의적 암모니아 슬립 (slip) 촉매(70)로 보내질 수 있다.

도 2는, 도 1 내 산화 촉매(10)가 촉매화 그을음 필터(80)로 교체된 것을 제외하고는, 도 1에 도시된 것과 동일한 배기 시스템을 도시한다. 제1 SCR 촉매는 관통형 기관을 갖는다.

도 3은, 촉매화 그을음 필터(80)에 추가로 산화 촉매(10)가 존재하는 것을 제외하고는, 도 2 내 배기 시스템과 유사한 배기 시스템을 도시한다. 산화 촉매는 디젤 산화 촉매 (DOC) 또는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매일 수 있다.

도 4는 측면 유동 NH₃ 투입기 배열을 도시하는 개략도이다. 디젤 엔진으로부터의 배기 가스는 배기 시스템 내의 배기 매니폴드(5)에서부터 터보차저(15)로 보내진다. 바이패스(35)는 배기 가스(3)의 일부가 측면 유동 NH₃ 투입을 위한 배열로 보내지는 것을 가능하게 한다. 배열은 임의로 촉매화 그을음 필터(45)를 함유할 수 있다. 측면 유동 NH₃ 투입기(20)는 통상의 우레아 투입기(55), 및 NH₃의 생성을 위한 우레아 가수분해 촉매(65)를 함유하며, NH₃은 터보차저(15)로부터 주요 배기 가스 스트림(1) 내로 도입될 수 있다.

도 5는 도 1에 도시된 배기 시스템과 유사한 배기 시스템을 도시한다. 산화 촉매(10)는 디젤 산화 촉매 (DOC), 촉매화 그을음 필터 (CSF), 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매, 또는 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF)의 조합일 수 있다. 측면 유동 NH₃ 투입기(20)에 추가로 또는 그의 대안으로서, 배기 시스템은 전기 히터 (75)를 함유할 수 있으며, 이는 산화 촉매(10)로부터의 유출물인 배기 가스를 가열하기 위해 사용될 수 있다.

도 6은 대형차 과도 FTP 사이클에서 실시예 1 및 2에 대한 NO_x 전환율 (%)을 도시하는 히스토그램이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 추가로 기재할 것이다. 하기 섹션은 배기 시스템의 상이한 부품들에 관한 것이며, 각 부품을 보다 상세히 규정하고, 또한 본 발명의 차량 및 방법에 관한 것이다. 이와 같이 규정된 본 발명의 각각의 부분 또는 측면은, 반대로 명확히 나타내지 않는 한, 본 발명의 임의의 다른 부분 또는 측면과 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 유리한 것으로 나타낸 임의의 특징은, 바람직하거나 유리한 것으로 나타낸 임의의 다른 특징 또는 특징들과 조합될 수 있다.
- [0021] 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치
- [0022] 배출물 제어 장치는 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC), 바람직하게는 CO 및 HC를 산화시키는데 적합하다. 배출물 제어 장치는 산화질소 (NO)를 이산화질소 (NO₂)로 산화시키는데 추가로 적합할 수 있다.
- [0023] 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치는 다음으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:
- [0024] (i) 디젤 산화 촉매 (DOC);
- [0025] (ii) 촉매화 그을음 필터 (CSF);
- [0026] (iii) 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매;
- [0027] (iv) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF); 및
- [0028] (v) 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF).
- [0029] 배출물 제어 장치가 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 DOC가 CSF의 상류에, 바람직하게는 그의 바로 상류에 있다. 따라서, DOC의 유출구는 CSF의 유입구에 커플링 (예를 들어, 배기 가스 도관에 의해 유체 커플링)된다.

- [0030] 배출물 제어 장치가 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매 및 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 냉시동 개념 촉매가 CSF의 상류에, 바람직하게는 그의 바로 상류에 있다. 따라서, 냉시동 개념 촉매의 유출구는 CSF의 유입구에 커플링 (예를 들어, 배기 가스 도관에 의해 유체 커플링)된다.
- [0031] 배출물 제어 장치가 (i) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF) 또는 (ii) 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 DOC 및 CSF 또는 냉시동 개념 촉매 및 CSF가 근접-커플링된다. 이는 디젤 산화 촉매 또는 냉시동 개념 촉매의 유출구 단부와 촉매화 그을음 필터의 유입구 단부 사이의 거리가 1.0 mm 내지 300 mm, 바람직하게는 3 mm 내지 200 mm, 보다 바람직하게는 5 mm 내지 150 mm (예를 들어, 8 mm 내지 100 mm), 예컨대 10 mm 내지 80 mm (예를 들어, 12 mm 내지 70 mm), 보다 더 바람직하게는 15 mm 내지 50 mm임을 의미한다. 이는 열 전달 및 공간 절감에 유리하다.
- [0032] 배출물 제어 장치가 (i) 촉매화 그을음 필터 (CSF), (ii) 여과형 기관을 갖는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매, (iii) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF) 또는 (iv) 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 제1 선택적 촉매 환원 촉매가 관통형 기관을 갖는다.
- [0033] 배출물 제어 장치가 (i) 디젤 산화 촉매 (DOC) 또는 (ii) 관통형 기관을 갖는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매이면, 바람직하게는 제1 선택적 촉매 환원 촉매가 여과형 기관을 갖는다 (즉, 제1 SCR 촉매가 SCR-DPF임).
- [0034] 일반적으로, 본 발명의 배기 시스템이 단일 여과형 기관을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0035] 일반적으로, 배출물 제어 장치의 유입구는 터보차저에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링), 바람직하게는 터보차저에 직접 유체 커플링된다. 따라서, 주요 배기 가스 스트림은 디젤 엔진에서부터 터보차저를 거쳐 배출물 제어 장치로 보내진다.
- [0036] 전형적으로, 디젤 산화 촉매 (DOC) 및/또는 촉매화 그을음 필터 (CSF)는 각각, 기관 상에 배치 또는 지지된 촉매 조성물을 포함한다. 촉매 조성물은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd) 및 그의 조합으로부터 선택된 백금족 금속 (PGM)을 포함한다.
- [0037] 배출물 제어 장치가 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화 그을음 필터이면, 상기 또는 각각의 촉매 조성물이 독립적으로 적어도 1종의 지지체 재료를 추가로 포함할 수 있다. 상기 또는 각각의 지지체 재료는 독립적으로 내화성 산화물을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0038] 전형적으로, 상기 또는 각각의 내화성 산화물은 독립적으로 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 그의 혼합 또는 복합 산화물, 예컨대 이들 중 2종 이상의 혼합 산화물 또는 복합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 내화성 산화물은 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아, 실리카-알루미나, 티타니아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-알루미나, 티타니아-실리카, 지르코니아-실리카, 지르코니아-티타니아, 세리아-지르코니아 및 알루미나-마그네슘 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 또는 각각의 내화성 산화물이 독립적으로 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 세리아-알루미나 및 세리아-지르코니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 또는 각각의 내화성 산화물은 독립적으로 알루미나 및 실리카-알루미나로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0039] 각각의 백금족 금속 (PGM)은 전형적으로 지지체 재료 상에 배치 또는 지지된다. PGM은 지지체 재료 상으로 직접 배치될 수 있거나 또는 그에 의해 직접 지지된다. 예를 들어, 백금 및/또는 팔라듐은 지지체 재료 상에 분산될 수 있다.
- [0040] 배출물 제어 장치가 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화 그을음 필터이면, 각 촉매 조성물의 백금족 금속 (PGM)이 바람직하게는 백금 (Pt), 및 백금 (Pt)과 팔라듐 (Pd)의 조합으로부터 선택된다. 각 촉매 조성물의 백금족 금속 (PGM)이 백금 (Pt)과 팔라듐 (Pd)의 조합인 것이 바람직하다.
- [0041] 백금족 금속 (PGM)이 백금 (Pt)과 팔라듐 (Pd)의 조합이면, 백금 및 팔라듐의 개별 입자가 존재할 수 있고, 이는 분리 또는 혼합될 수 있으며, 또는 백금 및 팔라듐이 합금, 바람직하게는 이금속성 합금의 형태일 수 있다.
- [0042] 일반적으로, 디젤 산화 촉매는 20 내지 200 g ft⁻³, 바람직하게는 25 내지 175 g ft⁻³, 보다 바람직하게는 30 내지 160 g ft⁻³의 백금족 금속의 총 부하량을 가질 수 있다.

- [0043] 촉매화 그을음 필터는 0.5 내지 10 g ft⁻³, 바람직하게는 1 내지 7.5 g ft⁻³, 보다 바람직하게는 4 내지 6 g ft⁻³의 백금족 금속의 총 부하량을 가질 수 있다.
- [0044] 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화 그을음 필터는 각각 독립적으로 5:1 내지 1:5 (예를 들어, 3:1 내지 1:3), 예컨대 2:1 내지 1:2의 백금의 총 질량 대 팔라듐의 총 질량의 비를 포함할 수 있다. 백금의 총 질량이 팔라듐의 총 질량보다 더 큰 것이 바람직하다. 바람직하게는, 백금의 총 질량 대 팔라듐의 총 질량의 비는 5:1 내지 1.1:1 (예를 들어, 4:1 내지 7:6), 예컨대 3:1 내지 1.25:1 (예를 들어, 2.5:1 내지 1.25:1)이다.
- [0045] 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화 그을음 필터는 각각 독립적으로 0.1 내지 4.5 g in⁻³ (예를 들어, 0.25 내지 4.0 g in⁻³), 바람직하게는 0.5 내지 3.0 g in⁻³, 보다 바람직하게는 0.6 내지 2.5 g in⁻³ (예를 들어, 0.75 내지 1.5 g in⁻³)의 지지체 재료의 총량을 포함할 수 있다.
- [0046] 배출물 제어 장치가 디젤 산화 촉매이면, 디젤 산화 촉매가 하류 구역을 포함할 수 있다. 하류 구역은 기관의 유출구 단부에 배치된다. 하류 구역은 특정 기능, 예컨대 휘발된 백금의 포획 및/또는 트랩핑 또는 산화질소(NO)의 이산화질소(NO₂)로의 산화를 수행하도록 제형화될 수 있다.
- [0047] 하류 구역은 휘발된 백금의 포획 및/또는 트랩핑을 위한 조성물을 가질 수 있다. 이러한 구역은 휘발된 백금이 하류 선택적 촉매 환원 촉매 상에서 응축되는 것을 감소 또는 방지한다. 휘발된 백금의 포획 및/또는 트랩핑을 위한 조성물은 WO 2013/088133 A1, WO 2013/088132 A1, WO 2013/088128 A1, WO 2013/050784 A2 및 국제 특허 출원 번호 PCT/GB2016/050285에 기재되어 있다.
- [0048] 하류 구역은 백금, 망가니즈 또는 그의 산화물, 및 알루미늄을 포함하는 지지체 재료를 포함할 수 있다. 백금 및 망가니즈 또는 그의 산화물은 바람직하게는 지지체 재료 상에 배치 또는 지지된다. 망가니즈 또는 그의 산화물이 하류에 포함될 때 탁월한 NO 산화 활성이 획득될 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0049] 하류 구역이 망가니즈를 포함할 때, 지지체 재료는 바람직하게는 실리카-알루미나, 또는 실리카로 도핑된 알루미늄을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어진다.
- [0050] 하류 구역이 망가니즈를 포함하면, 하류 구역은 팔라듐, 예컨대, 지지체 재료 상에 배치 또는 지지된 팔라듐을 추가로 포함할 수 있다. 하류는 바람직하게는 ≥ 2:1 (예를 들어, Pt:Pd 1:0 내지 2:1), 보다 바람직하게는 ≥ 4:1 (예를 들어, Pt:Pd 1:0 내지 4:1)의 백금 대 팔라듐의 중량비를 갖는다.
- [0051] 디젤 산화 촉매는 탄화수소 흡착제 재료를 추가로 포함할 수 있다. 탄화수소 흡착제 재료는 제올라이트일 수 있다. 제올라이트는 바람직하게는 전이 금속 교환된 제올라이트가 아니다.
- [0052] 제올라이트가 중기공 제올라이트 (예를 들어, 10개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트) 또는 대기공 제올라이트 (예를 들어, 12개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트)인 것이 바람직하다. 제올라이트가 소기공 제올라이트 (예를 들어, 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트)가 아닌 것이 바람직할 수 있다.
- [0053] 적합한 제올라이트 또는 제올라이트 유형의 예는 파우자사이트(faujasite), 클리노프틸로라이트(clinoptilolite), 모르데나이트(mordenite), 실리카라이트(silicalite), 페리에라이트(ferrierite), 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정(ultrastable) 제올라이트 Y, AEI 제올라이트, ZSM-5 제올라이트, ZSM-12 제올라이트, ZSM-20 제올라이트, ZSM-34 제올라이트, CHA 제올라이트, SSZ-3 제올라이트, SAPO-5 제올라이트, 오프레타이트(offretite), 베타 제올라이트 또는 구리 CHA 제올라이트를 포함한다. 제올라이트는 바람직하게는 ZSM-5, 베타 제올라이트 또는 Y 제올라이트이다.
- [0054] 디젤 산화 촉매가 탄화수소 흡착제 재료를 포함하면, 탄화수소 흡착제 재료의 총량은 전형적으로 0.05 내지 3.00 g in⁻³, 특히 0.10 내지 2.00 g in⁻³, 보다 특히 0.2 내지 1.0 g in⁻³이다. 예를 들어, 탄화수소 흡착제 재료의 총량은 0.8 내지 1.75 g in⁻³, 예컨대 1.0 내지 1.5 g in⁻³일 수 있다.
- [0055] 배기 시스템에서 디젤 산화 촉매 (DOC)를 포함하는 것의 이점은, DOC에 의해 발생된 N₂O의 양이 극미하다는 것이다.
- [0056] 배기 시스템에서 촉매화 그을음 필터 (CSF)를 포함하는 것의 이점은, CSF가 매연 (즉, 미립자 물질)을 제거한다

는 것이다. CSF는 매연 제거의 역할만을 할 수 있거나 (예를 들어, 제1 SCR 촉매가 관통형 기관을 가질 때) 또는 배기 시스템의 전체 매연 제거에 기여할 수 있다 (예를 들어, 제1 SCR 촉매가 SCR-DPF일 때).

- [0057] 배출물 제어 장치는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 (단독으로 또는 촉매화 그을음 필터 (CSF)와 함께) 포함할 수 있다. DOC 및 CSF와 비교해서, 냉시동 개념 촉매 (이하, 본원에서 "냉시동 촉매"라 지칭됨)는 비교적 저온에서 높은 저장 효율로 NO_x를 저장할 수 있다. 냉시동 촉매는 (배기 가스의 조성물이 "과농(rich)"이 될 때 NO_x를 방출하는 희박 NO_x 트랩 (LNT) 또는 NO_x 저장 촉매 (NSC)와 달리) 특정 온도에 도달할 때 NO_x를 방출한다.
- [0058] 냉시동 촉매의 이점은, 제1 선택적 촉매 환원 촉매 및 제2 선택적 촉매 환원 촉매가 NO_x의 환원에 유효한 작동 온도에 도달하지 못하도록, 배기 시스템의 온도가 비교적 낮을 때 NO_x를 저장할 수 있다는 것이다. 냉시동 촉매의 NO_x 방출 온도는 제1 선택적 촉매 환원 촉매 및/또는 제2 선택적 촉매 환원 촉매의 유효 작동 온도보다 더 높을 수 있거나 또는 그와 동일할 수 있다. 이는 배기 시스템이 제1 선택적 촉매 환원 촉매 및/또는 제2 선택적 촉매 환원 촉매가 NO_x를 효과적으로 환원시킬 수 있는 온도에 도달하였을 때 냉시동 촉매가 NO_x를 방출할 수 있음을 의미한다.
- [0059] 전형적으로, 냉시동 촉매는 기관 상에 배치 또는 지지된 촉매 재료를 포함한다. 촉매 재료는 분자체 촉매를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 분자체 촉매는 귀금속 및 분자체를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어진다. 분자체 촉매는 WO 2012/166868에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0060] 일반적으로, 분자체 촉매는 귀금속-교환된 분자체를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어진다.
- [0061] 귀금속은 전형적으로 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt), 로듐 (Rh), 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt) 및 그의 혼합물로부터 선택된다.
- [0062] 일반적으로, 귀금속이 팔라듐 (Pd), 및 임의로 백금 (Pt) 및 로듐 (Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 금속을 포함하거나 또는 그로 이루어지는 것이 바람직하다. 보다 더 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐 (Pd) 및 임의로 백금 (Pt)을 포함하거나 또는 그로 이루어진다. 보다 바람직하게는, 분자체 촉매는 팔라듐을 단독의 귀금속으로서 포함한다.
- [0063] 귀금속이 팔라듐 (Pd) 및 제2 금속을 포함하거나 또는 그로 이루어지면, 팔라듐 (Pd) 대 제2 금속의 질량비는 > 1:1이다. 보다 바람직하게는, 팔라듐 (Pd) 대 제2 금속의 질량비는 > 1:1이고, 팔라듐 (Pd) 대 제2 금속의 몰비는 > 1:1이다.
- [0064] 분자체 촉매는 비귀금속(base metal)을 추가로 포함할 수 있다. 따라서, 분자체 촉매는 귀금속, 분자체 및 임의로 비귀금속을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 분자체 촉매는 귀금속- 및 비귀금속-교환된 분자체를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0065] 비귀금속은 철 (Fe), 구리 (Cu), 망가니즈 (Mn), 크로뮴 (Cr), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 아연 (Zn) 및 주석 (Sn), 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 비귀금속이 철, 구리 및 코발트, 보다 바람직하게는 철 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 보다 더 바람직하게는, 비귀금속은 철이다.
- [0066] 대안적으로, 분자체 촉매에는 비귀금속, 예컨대 철 (Fe), 구리 (Cu), 망가니즈 (Mn), 크로뮴 (Cr), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 아연 (Zn) 및 주석 (Sn), 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비귀금속이 실질적으로 없을 수 있다. 따라서, 분자체 촉매는 비귀금속을 포함하지 않을 수 있다.
- [0067] 일반적으로, 분자체 촉매가 비귀금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0068] 분자체는 전형적으로 알루미늄, 규소 및/또는 인으로 구성된다. 분자체는 일반적으로, 산소 원자의 공유에 의해 연결된 SiO₄, AlO₄ 및/또는 PO₄의 3차원 배열 (예를 들어, 프레임워크)을 갖는다. 분자체는 음이온성 프레임워크를 가질 수 있다. 음이온성 프레임워크의 전하는 양이온, 예컨대 알칼리 원소 및/또는 알칼리 토원소 (예를 들어, Na, K, Mg, Ca, Sr 및 Ba)의 양이온, 암모늄 양이온 및/또는 양성자에 의해 상쇄될 수 있다.
- [0069] 전형적으로, 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크, 알루미늄포스페이트 프레임워크 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는다. 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 또는 알루미늄포스페이트 프레임워크를 가질 수 있다. 분자체가 알루미늄실리케이트 프레임워크 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖

는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크를 갖는다.

- [0070] 분자체가 알루미늄실리케이트 프레임워크를 가지면, 분자체가 바람직하게는 제올라이트이다.
- [0071] 일반적으로, 분자체는 귀금속-교환된 분자체 (예를 들어, 알루미늄실리케이트 또는 알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는 귀금속-교환된 분자체)일 수 있다. 귀금속은 분자체의 채널, 공동(cavity) 또는 케이지(cage) 내에 또는 분자체의 외부 표면 상의 부가적-프레임워크(extra-framework) 자리 상에 존재할 수 있다.
- [0072] 분자체 촉매는 일반적으로, (예를 들어, 분자체의 기공 안쪽에 위치하는 것과 같은 교환에 의해) 귀금속을 적어도 1 중량% (즉, 분자체 촉매의 귀금속의 양의), 바람직하게는 적어도 5 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 10 중량%, 예컨대 적어도 25 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 50 중량% 갖는다.
- [0073] 분자체는 소기공 분자체 (즉, 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체), 중기공 분자체 (즉, 10개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체) 및 대기공 분자체 (즉, 12개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체)로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는, 분자체는 소기공 분자체 및 중기공 분자체로부터 선택된다.
- [0074] 제1 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 소기공 분자체이다. 소기공 분자체는 바람직하게는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물 또는 상호성장물(intergrowth)로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 상호성장물은 바람직하게는 KFI-SIV, ITE-RTH, AEW-UEI, AEI-CHA, 및 AEI-SAV로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 소기공 분자체는 AEI, CHA 또는 AEI-CHA 상호성장물인 FTC를 갖는 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 더 바람직하게는, 소기공 분자체는 FTC가 AEI 또는 CHA, 특히 AEI인 프레임워크 구조를 갖는다.
- [0075] 바람직하게는, 소기공 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는다. 보다 바람직하게는, 소기공 분자체는 특히 소기공 분자체가 AEI, CHA 또는 AEI-CHA 상호성장물, 특히 AEI 또는 CHA인 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 때, 알루미늄실리케이트 프레임워크 (즉, 분자체가 제올라이트임)를 갖는다.
- [0076] 제2 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 AEI, MFI, EMT, ERI, MOR, FER, BEA, FAU, CHA, LEV, MWW, CON 및 EUO, 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다.
- [0077] 제3 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 중기공 분자체이다. 중기공 분자체는 바람직하게는 MFI, FER, MWW 및 EUO, 보다 바람직하게는 MFI로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다.
- [0078] 제4 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 대기공 분자체이다. 대기공 분자체는 바람직하게는 CON, BEA, FAU, MOR 및 EMT, 보다 바람직하게는 BEA로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다.
- [0079] 각각의 제1 내지 제4 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 바람직하게는 알루미늄실리케이트 프레임워크를 갖는다 (예를 들어, 분자체가 제올라이트임). 각각의 상기한 3-문자 코드는 "제올라이트 명명법에 대한 IUPAC 위원회" 및/또는 "국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association)의 구조 위원회(Structure Commission)"에 따른 프레임워크 유형을 나타낸다.
- [0080] 분자체는 전형적으로 10 내지 200 (예를 들어, 10 내지 40), 예컨대 10 내지 100, 보다 바람직하게는 15 내지 80 (예를 들어, 15 내지 30)의 실리카 대 알루미나 몰비 (SAR)를 갖는다. SAR은 일반적으로 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트) 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크, 바람직하게는 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트)를 갖는 분자체에 관한 것이다.
- [0081] 제1, 제3 및 제4 분자체 촉매 실시양태의 분자체 촉매 (및 또한 제2 분자체 촉매 실시양태의 프레임워크 유형 중 일부)는, 특히 분자체가 제올라이트일 때, (분자체 자체에 대한 흡수 피크에 추가로) 750 cm^{-1} 내지 1050 cm^{-1} 범위의 특징적인 흡수 피크를 갖는 적외선 스펙트럼을 가질 수 있다. 바람직하게는, 특징적인 흡수 피크는 800 cm^{-1} 내지 1000 cm^{-1} 의 범위, 보다 바람직하게는 850 cm^{-1} 내지 975 cm^{-1} 의 범위에 있다.

- [0082] 일반적으로, 냉시동 촉매는 $\geq 1 \text{ g ft}^{-3}$, 바람직하게는 $> 1 \text{ g ft}^{-3}$, 보다 바람직하게는 $> 2 \text{ g ft}^{-3}$ 의 귀금속 (즉, 특히 제1 영역 내 분자체 촉매의)의 총 부하량을 포함한다.
- [0083] 냉시동 촉매는 전형적으로 1 내지 250 g ft^{-3} , 바람직하게는 5 내지 150 g ft^{-3} , 보다 바람직하게는 10 내지 100 g ft^{-3} 의 귀금속 (즉, 분자체 촉매의)의 총 부하량을 포함한다.
- [0084] 일반적으로, 상기 또는 각각의 기관 (즉, 배출물 제어 장치의)은 단일체 (본원에서 기관 단일체라고도 지칭됨)이다. 이러한 단일체는 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다.
- [0085] 기관, 특히 기관 단일체는 바람직하게는 ≥ 7 인치 (예를 들어, $\geq 17.8 \text{ cm}$)의 직경을 갖는다. 이러한 기관 단일체는 대형 디젤 적용예에 사용되는 경향이 있다.
- [0086] 전형적으로, 디젤 산화 촉매는 관통형 기관 (예를 들어, 관통형 단일체)인 기관을 포함한다. 촉매화 그을음 필터는 여과형 기관 (예를 들어, 여과형 단일체)인 기관을 포함한다. 냉시동 촉매는 관통형 기관 (예를 들어, 관통형 단일체) 또는 여과형 기관 (예를 들어, 여과형 단일체)인 기관을 포함한다. 냉시동 촉매가 관통형 기관인 기관을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0087] 관통형 단일체는 전형적으로, 그를 관통하여 연장되어 있는 복수의 채널을 갖는 벌집형(honeycomb) 단일체 (예를 들어, 금속 또는 세라믹 벌집형 단일체)를 포함하며, 상기 채널은 양쪽 단부에서 개방되어 있다.
- [0088] 여과형 단일체는 벽 유동형(wall flow) 필터 기관 단일체일 수 있다. 벽 유동형 필터 기관 단일체는 일반적으로 복수의 유입구 채널 및 복수의 유출구 채널을 포함하며, 여기서 유입구 채널은 상류 단부 (즉, 배기 가스 유입구 측면)에서 개방되어 있고 하류 단부 (즉, 배기 가스 유출구 측면)에서 막혀있거나 밀봉되어 있으며, 유출구 채널은 상류 단부에서 막혀있거나 밀봉되어 있고 하류 단부에서 개방되어 있으며, 각각의 유입구 채널은 벽 (예를 들어, 다공성 구조를 갖는 벽)에 의해 유출구 채널로부터 분리되어 있다.
- [0089] 벽 유동형 필터 기관 단일체에서, 각각의 유입구 채널은 벽 (예를 들어, 다공성 구조의)에 의해 유출구 채널로부터 교대로 분리되어 있으며, 그 반대의 경우도 마찬가지이다. 유입구 채널 및 유출구 채널이 벌집형 배열로 배열되는 것이 바람직하다. 벌집형 배열이 존재할 때, 유입구 채널에 수직으로 및 측방향으로 인접한 채널이 상류 단부에서 막혀있는 것이 바람직하며, 그 반대의 경우도 마찬가지이다 (즉, 유출구 채널에 수직으로 및 측방향으로 인접한 채널이 하류 단부에서 막혀있음). 어느 한 단부로부터 바라볼 때, 채널의 교대로 막힌 단부 및 개방된 단부는 체스판(chessboard)의 외양을 취한다.
- [0090] 일반적으로, 기관은 튜브형, 섬유상 또는 미립자 형태를 가질 수 있다. 적합한 지지 기관의 예는 단일체 벌집형 코디어라이트(cordierite) 유형의 기관, 단일체 벌집형 SiC 유형의 기관, 층상 섬유 또는 편직물 유형의 기관, 발포체 유형의 기관, 교차흐름(crossflow) 유형의 기관, 금속 와이어 메쉬 유형의 기관, 금속 다공성 물체 유형의 기관 및 세라믹 입자 유형의 기관을 포함한다.
- [0091] 전형적으로, 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화 그을음 필터 및/또는 냉시동 촉매에는 로듐이 실질적으로 없고/거나, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어진 NO_x 저장 성분이 실질적으로 없다. 보다 바람직하게는, 디젤 산화 촉매 및/또는 촉매화 그을음 필터 및/또는 냉시동 촉매는 로듐을 포함하지 않고/거나, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어진 NO_x 저장 성분을 포함하지 않는다.
- [0092] 분자체 촉매에 백금이 실질적으로 없는 것이 바람직할 수 있다. 보다 바람직하게는, 분자체 촉매는 백금을 포함하지 않는다.
- [0093] 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기
- [0094] 본 발명의 배기 시스템은 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기를 포함한다. 불확실함을 피하기 위해, 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 하기 기재된 바와 같은 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단이 아니다 (예를 들어, 그와 상이한 구성요소를 포함함).
- [0095] 전형적으로, 분사기는 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 배기 가스 내로 도입하기에 적합한 액체 분사기이다.
- [0096] 암모니아 전구체는 바람직하게는 우레아 또는 암모늄 포르메이트, 보다 바람직하게는 우레아이다. SCR 촉매를

위한 우레아 투입 시스템은 관련 기술분야에 공지되어 있다.

- [0097] 일반적으로, 분사기는 암모니아 전구체 또는 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 배기 가스 내로 분사 시에, 예컨대 암모니아 전구체 또는 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 분무함으로써 아토마이징한다. 분사기는 무공기(airless) 분사기 또는 공기-보조형(air-assisted) 분사기일 수 있다.
- [0098] 분사기는 암모니아 전구체를 선택적 촉매 환원 필터 촉매 상류의 배기 가스 내로 도입하도록 구성된다. 분사기가 소정량의 암모니아 전구체를 선택적 촉매 환원 필터 촉매 상류의 배기 가스 내로 제어가능하게 도입하도록 구성되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 분사기는 0.7 내지 1.3 (예를 들어, 0.9 내지 1.2), 예컨대 1.0 내지 1.2 (예를 들어, 약 1:1)의 암모니아 대 NO_x 몰비 (ANR)를 제공하기 위해 소정량의 암모니아 전구체를 선택적 촉매 환원 필터 촉매 상류의 배기 가스 내로 제어가능하게 도입하도록 구성된다.
- [0099] 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류에, 바람직하게는 그의 유출구의 하류에 있다 (예를 들어, 위치한다). 배출물 제어 장치가 (i) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF) 또는 (ii) 냉시동 개념 (dCSCTM) 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 분사기가 CSF의 유출구의 하류에 있다 (예를 들어, 위치한다).
- [0100] 전형적으로, 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치는, 배기 가스 도관에 의해 선택적 촉매 환원 필터 촉매의 유입구에 커플링된, 바람직하게는 유체 커플링된 유출구를 갖는다. 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 바람직하게는 배출물 제어 장치의 유출구와 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 유입구 사이에 위치한다. 분사기는 바람직하게는 배출물 제어 장치의 유출구와 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 유입구 사이의 배기 가스 도관에 연결된다.
- [0101] 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 전형적으로 암모니아 전구체 저장 탱크에 커플링, 바람직하게는 유체 커플링된다. 따라서, 본 발명의 배기 시스템은 암모니아 전구체 저장 탱크를 추가로 포함할 수 있다.
- [0102] 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 엔진 관리 시스템에 전기적으로 커플링될 수 있다. 엔진 관리 시스템은, 배기 가스의 온도가 $\geq T_1$ 일 때 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 분사시키는 분사기를 작동시키도록 구성될 수 있으며, 여기서 T_1 은 200°C, 바람직하게는 215°C, 보다 바람직하게는 230°C이다. 엔진 관리 시스템은, 배기 가스의 온도가 $\geq T_1$ 일 때 및 배기 가스의 몰 ANR이 < 0.7 , 바람직하게는 < 0.9 일 때 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 분사시키는 분사기를 작동시키도록 구성되는 것이 특히 바람직하다.
- [0103] 엔진 관리 시스템, 및/또는 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 선택적 촉매 환원 필터 촉매의 상류에, 바람직하게는 그의 바로 상류에 위치한 온도 센서 (예를 들어, 열전쌍)에 전기적으로 커플링될 수 있다. 온도 센서는 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류에 위치한다. 온도 센서는 T_1 을 결정하기에 적합하다.
- [0104] 부가적으로 또는 대안적으로, 엔진 관리 시스템, 및/또는 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기는 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 상류에, 바람직하게는 그의 바로 상류에 위치한 NO_x 센서에 전기적으로 커플링될 수 있다. NO_x 센서는 바람직하게는 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 하류에 위치한다.
- [0105] 배기 시스템은 혼합기를 추가로 포함할 수 있으며, 여기서 혼합기는 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 상류 및 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 하류에 있다 (예를 들어, 배기 가스 도관에서와 같이 위치한다).
- [0106] 제1 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매
- [0107] 본 발명의 배기 시스템은 제1 선택적 촉매 환원 촉매를 포함한다. 제1 SCR 촉매는 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 하류에 있다 (예를 들어, 위치한다). 제1 SCR 촉매는 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 상류에 있다.
- [0108] 제1 SCR 촉매는 기관 및 제1 SCR 촉매 조성물을 포함한다. 기관은 관통형 기관 또는 여과형 기관일 수 있다. 표현 "제1 선택적 촉매 환원 조성물"에서 용어 "제1"은 배기 시스템에 존재하는 다른 선택적 촉매 환원 조성물

로부터 상기 조성물을 서술하기 위해 사용된다.

- [0109] 제1 SCR 촉매가 관통형 기판을 가지면, 기판이 제1 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있거나 (즉, 제1 SCR 촉매가 압출에 의해 수득됨), 또는 제1 SCR 촉매 조성물이 기판 상에 배치 또는 지지될 수 있다 (즉, 제1 SCR 촉매 조성물이 워시코팅(washcoating) 방법에 의해 기판 상으로 적용됨). 제1 SCR 촉매 조성물이 기판 상에 배치 또는 지지되는 것이 바람직하다.
- [0110] 일반적으로, 제1 SCR 촉매가 여과형 기판을 갖는 것이 바람직하다. 제1 SCR 촉매가 여과형 기판을 가지면, 이는 선택적 촉매 환원 필터 촉매 (본원에서 약어 "SCR-DPF"라 지칭됨)이다. SCR-DPF는 여과형 기판 및 제1 선택적 촉매 환원 (SCR) 조성물을 포함한다.
- [0111] 제1 선택적 촉매 환원 조성물은 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형, 분자체 기반 SCR 촉매 제형 또는 그의 혼합물을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 이러한 SCR 촉매 제형은 관련 기술분야에 공지되어 있다.
- [0112] 제1 선택적 촉매 환원 조성물은 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형은 내화성 산화물 상에 지지된 바나듐 또는 텅스텐 또는 그의 혼합물을 포함한다. 내화성 산화물은 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0113] 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이, 티타니아 (예를 들어, TiO_2), 세리아 (예를 들어, CeO_2), 및 세륨 및 지르코늄의 혼합 또는 복합 산화물 (예를 들어, $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$, 여기서 $x = 0.1$ 내지 0.9 , 바람직하게는 $x = 0.2$ 내지 0.5)로 이루어진 군으로부터 선택된 내화성 산화물 상에 지지된 바나듐 산화물 (예를 들어, V_2O_5) 및/또는 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 것이 바람직할 수 있다.
- [0114] 내화성 산화물이 티타니아 (예를 들어, TiO_2)이면, 바람직하게는 바나듐 산화물의 농도가 0.5 내지 6 wt.% (예를 들어, 금속 산화물 기반 SCR 제형의)이고/거나, 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)의 농도가 5 내지 20 wt.%이다. 보다 바람직하게는, 바나듐 산화물 (예를 들어, V_2O_5) 및 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)은 티타니아 (예를 들어, TiO_2) 상에 지지된다.
- [0115] 내화성 산화물이 세리아 (예를 들어, CeO_2)이면, 바람직하게는 바나듐 산화물의 농도가 0.1 내지 9 wt.% (예를 들어, 금속 산화물 기반 SCR 제형의)이고/거나, 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)의 농도가 0.1 내지 9 wt.%이다.
- [0116] 일반적으로, 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이, 티타니아 (예를 들어, TiO_2) 상에 지지된 바나듐 산화물 (예를 들어, V_2O_5) 및 임의로 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 것이 바람직하다. 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형은, 특히 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이 구리 함유 분자체 기반 SCR 촉매 제형의 상류에 배치될 때 부산물로서의 N_2O 를 유의하게 더 적게 생성하는 것으로 밝혀졌다.
- [0117] 제1 선택적 촉매 환원 조성물은 분자체 기반 SCR 촉매 제형을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 분자체 기반 SCR 촉매 제형은 분자체를 포함하며, 이는 임의로 전이 금속 교환된 분자체이다. SCR 촉매 제형이 전이 금속 교환된 분자체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0118] 일반적으로, 분자체 기반 SCR 촉매 제형은, 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트), 알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어, $AlPO$), 실리코알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어, $SAPO$), 헤테로원자-함유 알루미늄실리케이트 프레임워크, 헤테로원자-함유 알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어 $MeAlPO$, 여기서 Me는 금속임), 또는 헤테로원자-함유 실리코알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어 $MeAPSO$, 여기서 Me는 금속임)를 갖는 분자체를 포함할 수 있다. 헤테로원자 (즉, 헤테로원자-함유 프레임워크 내)는 붕소 (B), 갈륨 (Ga), 티타늄 (Ti), 지르코늄 (Zr), 아연 (Zn), 철 (Fe), 바나듐 (V) 및 이들 중 임의의 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 헤테로원자가 금속인 것이 바람직하다 (예를 들어, 각각의 상기 헤테로원자-함유 프레임워크가 금속-함유 프레임워크일 수 있음).
- [0119] 분자체 기반 SCR 촉매 제형이, 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트) 또는 실리코알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어, $SAPO$)를 갖는 분자체를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 것이 바

람직하다. 보다 바람직하게는, 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트)를 갖는다.

- [0120] 분자체가 알루미늄실리케이트 프레임워크를 가지면 (예를 들어, 분자체가 제올라이트임), 전형적으로 분자체는 5 내지 200 (예를 들어, 10 내지 200), 바람직하게는 10 내지 100 (예를 들어, 10 내지 30 또는 20 내지 80), 예컨대 12 내지 40, 보다 바람직하게는 15 내지 30의 실리카 대 알루미늄 몰비 (SAR)를 갖는다.
- [0121] 전형적으로, 분자체는 미공성(microporous)이다. 미공성 분자체는 2 nm 미만의 직경을 갖는 기공을 갖는다 (예를 들어, "미공성"에 대한 IUPAC 규정에 따라 [문헌(*Pure & Appl. Chem.*, 66(8), (1994), 1739-1758) 참조]).
- [0122] 분자체 기반 SCR 촉매 제형은 소기공 분자체 (예를 들어, 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체), 중기공 분자체 (예를 들어, 10개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체) 또는 대기공 분자체 (예를 들어, 12개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체) 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함할 수 있다.
- [0123] 분자체가 소기공 분자체이면, 소기공 분자체가 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및/또는 상호성장물로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 소기공 분자체는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 바람직하게는, 소기공 분자체는 CHA 및 AEI로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 소기공 분자체는 FTC CHA로 나타내는 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 소기공 분자체는 FTC AEI로 나타내는 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 소기공 분자체가 제올라이트이고 FTC CHA로 나타내는 프레임워크를 가지면, 제올라이트가 카바자이트 (chabazite)일 수 있다.
- [0124] 분자체가 중기공 분자체이면, 중기공 분자체가 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, -PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및/또는 상호성장물로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 중기공 분자체는 FER, MEL, MFI 및 STT로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 바람직하게는, 중기공 분자체는 FER 및 MFI, 특히 MFI로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 중기공 분자체가 제올라이트이고 FTC FER 또는 MFI로 나타내는 프레임워크를 가지면, 제올라이트가 페리에라이트, 실리카라이트 또는 ZSM-5일 수 있다.
- [0125] 분자체가 대기공 분자체이면, 대기공 분자체는 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWV, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, -RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY 및 VET, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및/또는 상호성장물로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 대기공 분자체는 AFI, BEA, MAZ, MOR 및 OFF로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 바람직하게는, 대기공 분자체는 BEA, MOR 및 MFI로 이루어진 군으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 대기공 분자체가 제올라이트이고 FTC BEA, FAU 또는 MOR로 나타내는 프레임워크를 가지면, 제올라이트가 베타 제올라이트, 파우자사이트, 제올라이트 Y, 제올라이트 X 또는 모르테나이트일 수 있다.
- [0126] 일반적으로, 분자체가 소기공 분자체인 것이 바람직하다.
- [0127] 분자체 기반 SCR 촉매 제형은 바람직하게는 전이 금속 교환된 분자체를 포함할 수 있다. 전이 금속은 코발트, 구리, 철, 망가니즈, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테튬 및 레늄으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 전이 금속이 구리 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0128] 전이 금속은 철일 수 있다. 철 교환된 분자체를 함유하는 SCR 촉매 제형의 이점은, 그러한 제형이, 예를 들어 구리 교환된 분자체보다 더 높은 온도에서 탁월한 NO_x 환원 활성을 갖는다는 것이다. 철 교환된 분자체는 또한 최소량의 N₂O를 발생시킬 수 있다 (다른 유형의 SCR 촉매 제형과 비교해서).
- [0129] 전이 금속은 구리일 수 있다. 구리 교환된 분자체를 함유하는 SCR 촉매 제형의 이점은, 그러한 제형이 탁월한

저은 NO_x 환원 활성을 갖는다는 것이다 (예를 들어, 철 교환된 분자체의 저은 NO_x 환원 활성에 비해 더 우수할 수 있음).

- [0130] 전이 금속은 분자체의 채널, 공동 또는 케이지 내에 또는 분자체의 외부 표면 상의 부가적-프레임워크 자리 상에 존재할 수 있다.
- [0131] 전형적으로, 전이 금속 교환된 분자체는 전이 금속 교환된 분자체를 0.10 내지 10 중량%의 양, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량% 양으로 포함한다.
- [0132] 일반적으로, 제1 선택적 촉매 환원 촉매는 제1 선택적 촉매 환원 조성물을 0.5 내지 4.0 g in⁻³, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 또는 4.0 g in⁻³의 총 농도로 포함한다
- [0133] 제1 SCR 촉매 조성물이 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형과 분자체 기반 SCR 촉매 제형의 혼합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. (a) 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이 티타니아 (예를 들어, TiO₂) 상에 지지된 바나듐 산화물 (예를 들어, V₂O₅) 및 임의로 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO₃)을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지고, (b) 분자체 기반 SCR 촉매 제형이 전이 금속 교환된 분자체를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 전이 금속 교환된 분자체의 전이 금속은 철이다. 제올라이트는 바람직하게는 MFI로 나타내는 프레임워크 구조를 갖는다.
- [0134] 제1 SCR 촉매가 SCR-DPF이면, 여과형 기관이 바람직하게는, 촉매화 그을음 필터와 관련하여 상기 기재된 바와 같은 벽 유동형 필터 기관 단일체이다.
- [0135] 벽 유동형 필터 기관 단일체 (예를 들어, SCR-DPF의)는 전형적으로 60 내지 400 cpsi (제곱인치 당 셀 수)의 셀 밀도를 갖는다. 벽 유동형 필터 기관 단일체가 100 내지 350 cpsi, 보다 바람직하게는 200 내지 300 cpsi의 셀 밀도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0136] 벽 유동형 필터 기관 단일체는 0.20 내지 0.50 mm, 바람직하게는 0.25 내지 0.35 mm (예를 들어, 약 0.30 mm)의 벽 두께 (예를 들어, 평균 내벽 두께)를 가질 수 있다.
- [0137] 일반적으로, 비코팅된 벽 유동형 필터 기관 단일체는 50 내지 80%, 바람직하게는 55 내지 75%, 보다 바람직하게는 60 내지 70%의 다공도를 갖는다.
- [0138] 비코팅된 벽 유동형 필터 기관 단일체는 전형적으로 적어도 5 μm의 평균 기공 크기를 갖는다. 평균 기공 크기가 10 내지 40 μm, 예컨대 15 내지 35 μm, 보다 바람직하게는 20 내지 30 μm인 것이 바람직하다.
- [0139] 벽 유동형 필터 기관은 대칭적 셀 설계 또는 비대칭적 셀 설계를 가질 수 있다.
- [0140] 일반적으로 SCR-DPF에 있어서, 제1 선택적 촉매 환원 조성물은 벽 유동형 필터 기관 단일체의 벽 내에 배치된다. 부가적으로, 제1 선택적 촉매 환원 조성물은 유입구 채널의 벽 상에 및/또는 유출구 채널의 벽 상에 배치될 수 있다.
- [0141] 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매
- [0142] 본 발명의 배기 시스템은 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를 포함한다. 제2 SCR 촉매는 제1 SCR 촉매의 하류에, 바람직하게는 그의 바로 하류에 있다. 따라서, 제1 SCR 촉매의 유출구는 전형적으로 제2 SCR 촉매의 유입구에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)된다.
- [0143] 제1 SCR 촉매 및 제2 SCR 촉매는 근접-커플링될 수 있다. 제2 SCR 촉매와 제1 SCR 촉매의 유출구 사이의 거리는 1.0 mm 내지 300 mm, 바람직하게는 3 mm 내지 200 mm, 보다 바람직하게는 5 mm 내지 150 mm (예를 들어, 8 mm 내지 100 mm), 예컨대 10 mm 내지 80 mm (예를 들어, 12 mm 내지 70 mm), 보다 더 바람직하게는 15 mm 내지 50 mm일 수 있다. 이는 열 전달 및 공간 절감에 유리하다.
- [0144] 제2 SCR 촉매는 관통형 기관 및 제2 선택적 촉매 환원 (SCR) 조성물을 포함한다. 표현 "제2 선택적 촉매 환원 조성물"에서 용어 "제2"는 배기 시스템에 존재하는 다른 선택적 촉매 환원 조성물로부터 상기 조성물을 서술하기 위해 사용된다. 제2 SCR 촉매가 2종 이상의 선택적 촉매 환원 조성물을 가질 필요는 없다.
- [0145] 제2 선택적 촉매 환원 조성물은 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형, 분자체 기반 SCR 촉매 제형 또는 그의 혼합물을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 제2 선택적 촉매 환원 조성물은 제1 선택적 촉매 환원

조성물과 동일하거나 또는 상이할 수 있다.

- [0146] 제2 선택적 촉매 환원 조성물은 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형은 내화성 산화물 상에 지지된 바나듐 또는 텅스텐 또는 그의 혼합물을 포함한다. 내화성 산화물은 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 그의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다.
- [0147] 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이, 티타니아 (예를 들어, TiO_2), 세리아 (예를 들어, CeO_2), 및 세륨 및 지르코늄의 혼합 또는 복합 산화물 (예를 들어 $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$, 여기서 $x = 0.1$ 내지 0.9 , 바람직하게는 $x = 0.2$ 내지 0.5)로 이루어진 균으로부터 선택된 내화성 산화물 상에 지지된 바나듐 산화물 (예를 들어, V_2O_5) 및/또는 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 것이 바람직할 수 있다.
- [0148] 내화성 산화물이 티타니아 (예를 들어, TiO_2)이면, 바람직하게는 바나듐 산화물의 농도가 0.5 내지 6 wt.% (예를 들어, 금속 산화물 기반 SCR 제형의)이고/거나, 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)의 농도가 5 내지 20 wt.%이다. 보다 바람직하게는, 바나듐 산화물 (예를 들어, V_2O_5) 및 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)은 티타니아 (예를 들어, TiO_2) 상에 지지된다.
- [0149] 내화성 산화물이 세리아 (예를 들어, CeO_2)이면, 바람직하게는 바나듐 산화물의 농도가 0.1 내지 9 wt.% (예를 들어, 금속 산화물 기반 SCR 제형의)이고/거나, 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)의 농도가 0.1 내지 9 wt.%이다.
- [0150] 일반적으로, 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이, 티타니아 (예를 들어, TiO_2) 상에 지지된 바나듐 산화물 (예를 들어, V_2O_5) 및 임의로 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO_3)을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 것이 바람직하다. 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이 부산물로서의 N_2O 를 유의하게 더 적게 생성하는 것으로 밝혀졌다.
- [0151] 제2 선택적 촉매 환원 조성물은 분자체 기반 SCR 촉매 제형을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 분자체 기반 SCR 촉매 제형은 분자체를 포함하며, 이는 임의로 전이 금속 교환된 분자체이다. SCR 촉매 제형이 전이 금속 교환된 분자체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0152] 일반적으로, 분자체 기반 SCR 촉매 제형은, 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트), 알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어, AIPO), 실리코알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어, SAPO), 헤테로원자-함유 알루미늄실리케이트 프레임워크, 헤테로원자-함유 알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어 MeAIPO, 여기서 Me는 금속임), 또는 헤테로원자-함유 실리코알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어 MeAPSO, 여기서 Me는 금속임)를 갖는 분자체를 포함할 수 있다. 헤테로원자 (즉, 헤테로원자-함유 프레임워크 내)는 붕소 (B), 갈륨 (Ga), 티타늄 (Ti), 지르코늄 (Zr), 아연 (Zn), 철 (Fe), 바나듐 (V) 및 이들 중 임의의 2종 이상의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 헤테로원자가 금속인 것이 바람직하다 (예를 들어, 각각의 상기 헤테로원자-함유 프레임워크가 금속-함유 프레임워크일 수 있음).
- [0153] 분자체 기반 SCR 촉매 제형이, 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트) 또는 실리코알루미늄포스페이트 프레임워크 (예를 들어, SAPO)를 갖는 분자체를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어지는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어, 제올라이트)를 갖는다.
- [0154] 분자체가 알루미늄실리케이트 프레임워크를 가지면 (예를 들어, 분자체가 제올라이트임), 전형적으로 분자체가 5 내지 200 (예를 들어, 10 내지 200), 바람직하게는 10 내지 100 (예를 들어, 10 내지 30 또는 20 내지 80), 예컨대 12 내지 40, 보다 바람직하게는 15 내지 30의 실리카 대 알루미늄 몰비 (SAR)를 갖는다.
- [0155] 전형적으로, 분자체는 미공성이다. 미공성 분자체는 2 nm 미만의 직경을 갖는 기공을 갖는다 (예를 들어, "미공성"에 대한 IUPAC 규정에 따라 [문헌(*Pure & Appl. Chem.*, 66(8), (1994), 1739-1758) 참조]).
- [0156] 분자체 기반 SCR 촉매 제형은 소기공 분자체 (예를 들어, 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체), 중기공 분자체 (예를 들어, 10개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체) 또는 대기공 분자체 (예를 들어, 12개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체) 또는 이들 중 2종 이상의 조합을 포함할 수 있다.

- [0157] 분자체가 소기공 분자체이면, 소기공 분자체가 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및/또는 상호성장물로 이루어진 균으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 소기공 분자체는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 이루어진 균으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 바람직하게는, 소기공 분자체는 CHA 및 AEI로 이루어진 균으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 소기공 분자체는 FTC CHA로 나타내는 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 소기공 분자체는 FTC AEI로 나타내는 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 소기공 분자체가 제올라이트이고 FTC CHA로 나타내는 프레임워크를 가지면, 제올라이트가 카바자이트일 수 있다.
- [0158] 분자체가 중기공 분자체이면, 중기공 분자체가 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWV, NAB, NAT, NES, OBW, -PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및/또는 상호성장물로 이루어진 균으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 중기공 분자체는 FER, MEL, MFI 및 STT로 이루어진 균으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 바람직하게는, 중기공 분자체는 FER 및 MFI로 이루어진 균으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 중기공 분자체가 제올라이트이고 FTC FER 또는 MFI로 나타내는 프레임워크를 가지면, 제올라이트가 페리에라이트, 실리카라이트 또는 ZSM-5일 수 있다.
- [0159] 분자체가 대기공 분자체이면, 대기공 분자체는 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWV, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, -RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY 및 VET, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 및/또는 상호성장물로 이루어진 균으로부터 선택된 프레임워크 유형 코드 (FTC)에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 대기공 분자체는 AFI, BEA, MAZ, MOR 및 OFF로 이루어진 균으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 보다 바람직하게는, 대기공 분자체는 BEA, MOR 및 MFI로 이루어진 균으로부터 선택된 FTC에 의해 나타내어진 프레임워크 구조를 갖는다. 대기공 분자체가 제올라이트이고 FTC BEA, FAU 또는 MOR로 나타내는 프레임워크를 가지면, 제올라이트가 베타 제올라이트, 파우자사이트, 제올라이트 Y, 제올라이트 X 또는 모르테나이트일 수 있다.
- [0160] 일반적으로, 분자체가 소기공 분자체인 것이 바람직하다.
- [0161] 분자체 기반 SCR 촉매 제형은 바람직하게는 전이 금속 교환된 분자체를 포함한다. 전이 금속은 코발트, 구리, 철, 망가니즈, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테튬 및 레늄으로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 전이 금속이 구리 및 철로 이루어진 균으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0162] 전이 금속은 철일 수 있다. 철 교환된 분자체를 함유하는 SCR 촉매 제형의 이점은, 그러한 제형이, 예를 들어 구리 교환된 분자체보다 더 높은 온도에서 탁월한 NO_x 환원 활성을 갖는다는 것이다. 철 교환된 분자체는 또한 최소량의 N₂O를 발생시킬 수 있다 (다른 유형의 SCR 촉매 제형과 비교해서).
- [0163] 전이 금속은 구리일 수 있다. 구리 교환된 분자체를 함유하는 SCR 촉매 제형의 이점은, 그러한 제형이 탁월한 저온 NO_x 환원 활성을 갖는다는 것이다 (예를 들어, 철 교환된 분자체의 저온 NO_x 환원 활성에 비해 더 우수할 수 있음).
- [0164] 전이 금속은 분자체의 채널, 공동 또는 케이지 내에 또는 분자체의 외부 표면 상의 부가적-프레임워크 자리 상에 존재할 수 있다.
- [0165] 전형적으로, 전이 금속 교환된 분자체는 전이 금속 교환된 분자를 0.10 내지 10 중량%의 양, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%의 양으로 포함한다.
- [0166] 제2 SCR 촉매 조성물이 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형과 분자체 기반 SCR 촉매 제형의 혼합물을 포함하는 것이 바람직할 수 있다. (a) 금속 산화물 기반 SCR 촉매 제형이 티타니아 (예를 들어, TiO₂) 상에 지지된 바나듐 산화물 (예를 들어, V₂O₅) 및 임의로 텅스텐 산화물 (예를 들어, WO₃)을 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루

어지고, (b) 분자체 기반 SCR 촉매 제형이 전이 금속 교환된 분자체를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 전이 금속 교환된 분자체의 전이 금속은 철이다.

- [0167] 일반적으로, 제2 SCR 촉매는 제2 선택적 촉매 환원 조성물을 0.5 내지 4.0 g in⁻³, 예컨대 1.0 내지 3.5 g in⁻³의 총 농도로 포함한다.
- [0168] 제2 SCR 촉매는 관통형 기관을 포함한다. 관통형 기관은 바람직하게는, 디젤 산화 촉매와 관련하여 상기 기재된 바와 같은 관통형 단일체이다.
- [0169] 관통형 단일체 (예를 들어, 제2 SCR 촉매의)는 전형적으로 200 내지 1000 cpsi (제공인치 당 셀 수)의 셀 밀도를 갖는다. 관통형 단일체가 400 내지 1000 cpsi, 보다 바람직하게는 500 내지 900 cpsi (예를 들어, 600 내지 800 cpsi)의 셀 밀도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0170] 관통형 단일체는 0.05 내지 0.35 mm, 바람직하게는 0.06 내지 0.25 mm, 보다 바람직하게는 0.07 내지 0.15 mm (예를 들어, 0.07 내지 0.12 mm)의 벽 두께 (예를 들어, 평균 내벽 두께)를 가질 수 있다.
- [0171] 제2 SCR 촉매의 기관이 제2 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있거나 (즉, 제2 SCR 촉매가 압출에 의해 획득됨), 또는 제2 SCR 촉매 조성물이 기관 상에 배치 또는 지지될 수 있다 (즉, 제2 SCR 촉매 조성물이 워시코팅 방법에 의해 기관 상으로 적용됨). 제2 SCR 촉매 조성물이 기관 상에 배치 또는 지지되는 것이 바람직하다.
- [0172] 일반적으로, 비코팅된 관통형 단일체는 20 내지 80%, 바람직하게는 40 내지 70%, 보다 바람직하게는 45 내지 60%의 다공도를 갖는다. 비코팅된 관통형 단일체가 높은 다공도를 갖는 것이 유리한데, 그 이유는 그로써 비교적 높은 농도의 제2 SCR 촉매 조성물이 기관 상에 배치되는 것이 가능하기 때문이다.
- [0173] 제2 SCR 촉매는, 바람직하게는 기관의 유출구 단부에 하류 구역을 포함할 수 있다. 하류 구역은 전형적으로 암모니아 슬립 촉매 (ASC) 제형을 포함한다. 암모니아 슬립 촉매 (ASC) 제형은 암모니아 (예를 들어, 제2 선택적 촉매 환원 조성물에 의해 질소로 산화되지 않은 암모니아)를 산화시키기에 적합하다. 암모니아 슬립 촉매 (ASC) 제형은 관련 기술분야에 공지되어 있다.
- [0174] 전기 가열가능 도관
- [0175] 본 발명의 배기 시스템은 전기 가열가능 도관을 추가로 포함할 수 있다. 전기 가열가능 도관은 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치와 제1 선택적 촉매 환원 촉매 사이에 (즉, 배출물 제어 장치의 하류 및 제1 SCR 촉매의 상류에) 있다 (예를 들어, 위치한다). 전기 가열가능 도관은 비교적 저온을 가질 때 배출물 제어 장치로부터의 배기 가스 유출물을 가열하기 위한 것이다. 이 위치에서 배기 가스를 전기적으로 가열함으로써, 신속하게 배기 가스가 NO_x의 처리를 위한 하류 제1 SCR 촉매 및 제2 SCR 촉매의 유효 작동 온도로 되는 것이 가능하다.
- [0176] 전기 가열가능 도관은 전형적으로 배출물 제어 장치의 유출구와 선택적 촉매 환원 필터 촉매의 유입구 사이의 배기 가스 도관의 일부 (즉, 그의 단지 일부)이다. 배출물 제어 장치가 (i) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF) 또는 (ii) 냉시동 개념 (dCSCTM) 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 전기 가열가능 도관이 CSF의 유출구의 하류에 있다 (예를 들어, 위치한다).
- [0177] 전기 가열가능 도관이 배출물 제어 장치의 유출구에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링), 바람직하게는 직접 커플링되는 것이 바람직하다.
- [0178] 전형적으로, 전기 가열가능 도관은 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 상류에 있다. 배기 시스템이 온도 센서 (예를 들어, T₁의 결정을 위한) 및/또는 NO_x 센서를 포함하면, 바람직하게는 전기 가열가능 도관이 온도 센서 (예를 들어, T₁의 결정을 위한) 및/또는 NO_x 센서의 상류에 있다 (예를 들어, 위치한다).
- [0179] 전기 가열가능 도관은 전형적으로 전력 연결부, 바람직하게는 적어도 2개의 전력 연결부, 보다 바람직하게는 단지 2개의 전력 연결부를 포함한다. 각각의 전력 연결부는 전기 가열가능 기관 및 전원에 전기적으로 연결될 수 있다. 전기 가열가능 도관은 주울(Joule) 가열에 의해 가열될 수 있으며, 이 경우 전류는 저항기를 거쳐 전기 에너지를 열 에너지로 전환시킨다.
- [0180] 전기 가열가능 도관은 사용되고 있는 전기 가열식 도관이다.
- [0181] 전기 가열가능 도관은 엔진 관리 시스템에 전기적으로 커플링될 수 있다. 엔진 관리 시스템은 배기 가스의 온

도가 < T₁일 때 전기 가열가능 도관을 활성화시키도록 구성될 수 있으며, 여기서 T₁은 230℃, 바람직하게는 215℃, 보다 바람직하게는 200℃이다.

[0182] 부가적으로 또는 대안적으로, 전기 가열가능 도관은 선택적 촉매 환원 필터 촉매의 상류에, 바람직하게는 그의 바로 상류에 위치한 온도 센서 (예를 들어, 열전쌍)에 커플링될 수 있다. 온도 센서는 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류에 위치한다. 온도 센서는 T₁을 결정하기에 적합하다.

[0183] 기체상 암모니아 투입기

[0184] 본 발명의 배기는 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있다. 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단은 바람직하게는, 특히 배기 가스의 온도가 < T₁일 때 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 직접 도입하기 위한 수단이며, 여기서 T₁은 230℃, 바람직하게는 215℃, 보다 바람직하게는 200℃이다. 불확실함을 피하기 위해, 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단은 기체상 형태의 암모니아를 배기 가스 스트림 내로 직접 도입한다. 기체상 암모니아는, 예컨대 암모니아 전구체로부터 주요 배기 가스 스트림 내에서 계내 발생되지 않는다.

[0185] 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단은 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치의 하류 및 제1 선택적 촉매 환원 촉매의 상류에 배치된다. 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단이 0.7 내지 1.3 (예를 들어, 0.9 내지 1.2), 예컨대 1.0 내지 1.2 (예를 들어, 약 1:1)의 암모니아 대 NO_x 몰비 (ANR)를 제공하기 위해 소정량의 기체상 암모니아를 제1 선택적 촉매 환원 촉매 상류의 배기 가스 내로 제어가능하게 도입하도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0186] 기체상 암모니아를 특히 비교적 저온에서 배기 가스 내로 도입하면 제1 SCR 촉매 및/또는 제2 SCR 촉매 상에서의 NO_x의 전환이 용이해질 수 있는 것으로 밝혀졌다. 암모니아 전구체, 예컨대 우레아를 비교적 저온에서 배기 가스 내로 분사하는 것은 불가능한데, 그 이유는 암모니아가 그러한 온도에서 계내 형성되지 않을 것이기 때문이다. 사실상, 우레아는 저온의 배기 시스템 내에서 결정화될 수 있다.

[0187] 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단은 암모니아 투입기 (예를 들어, 기체상 암모니아 투입기)를 포함할 수 있다. 암모니아 투입기는 전형적으로, 일산화탄소 (CO) 및/또는 탄화수소 (HC)를 산화시키기 위한 배출물 제어 장치 및 선택적 촉매 환원 필터 촉매 사이 (즉, 배출물 제어 장치의 유출구의 하류 및 제1 SCR 촉매의 유입구의 상류)의 도관에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)된다. 배출물 제어 장치가 (i) 디젤 산화 촉매 (DOC)와 촉매화 그을음 필터 (CSF) 또는 (ii) 냉시동 개념 (dCSCTM) 촉매와 촉매화 그을음 필터 (CSF)이면, 바람직하게는 암모니아 투입기가 CSF의 유출구의 하류에 있다 (예를 들어, 위치한다).

[0188] 배기 시스템이 혼합기를 포함하면, 바람직하게는 암모니아 투입기가 혼합기의 상류에 배치된다.

[0189] 암모니아 투입기는 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 상류 또는 하류에 배치될 수 있다. 암모니아 투입기가 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기의 상류에 배치되는 것이 바람직하다.

[0190] 배기 시스템이 전기 가열가능 도관을 포함하면, 암모니아 투입기가 전기 가열가능 도관의 상류 또는 하류에 배치될 수 있다. 암모니아 투입기가 전기 가열가능 도관의 하류에 배치되는 것이 바람직하다.

[0191] 기체상 암모니아를 배기 가스 내로 도입하기 위한 수단은, 암모니아 전구체로부터 기체상 암모니아를 발생시키기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있다. 암모니아 전구체로부터 기체상 암모니아를 발생시키기 위한 수단은 암모니아 투입기에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)된다. 암모니아 전구체로부터 기체상 암모니아를 발생시키기 위한 수단은 2차 배기 가스 도관에 위치한다. 암모니아 투입기는 주요 배기 시스템 내에 위치한다.

[0192] 전형적으로, 암모니아 전구체로부터 기체상 암모니아를 발생시키기 위한 수단은,

[0193] (i) 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기; 및

[0194] (ii) 암모니아 전구체를 기체상 암모니아로 전환시키기 위한 가수분해 촉매

[0195] 를 포함하며, 여기서 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기는 가수분해 촉매의 상류에 있다 (예를 들어, 위치한다).

- [0196] 불확실함을 피하기 위해, 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기는, 암모니아 전구체를 주요 배기 가스 스트림 내로 도입하기 위한 상기 기재된 분사기에 추가된 분사기이다. 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기는 본원에서 "제2 분사기"라 지칭된다.
- [0197] 전형적으로, 제2 분사기는 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기에 적합한 액체 분사기이다. 암모니아 전구체는 바람직하게는 우레아 또는 암모늄 포르메이트, 보다 바람직하게는 우레아이다.
- [0198] 2차 분사기는 암모니아 전구체 또는 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 가수분해 촉매 상류의 2차 배기 가스 도관 내로 분사 시에, 예컨대 암모니아 전구체 또는 암모니아 전구체를 포함하는 용액을 분무함으로써 아토마이징한다. 2차 분사기는 무공기 분사기 또는 공기-보조형 분사기일 수 있다.
- [0199] 2차 분사기는 암모니아 전구체를 가수분해 촉매 상류의 2차 배기 가스 도관 내로 도입하도록 구성된다. 2차 분사기가 소정량의 암모니아 전구체를 가수분해 촉매 상류의 2차 배기 가스 도관 내로 제어가능하게 도입하도록 구성되는 것이 바람직하다.
- [0200] 2차 분사기는 전형적으로 암모니아 전구체 저장 탱크에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)되고, 바람직하게는 암모니아 전구체 저장 탱크는 암모니아 전구체를 배기 가스 내로 도입하기 위한 분사기 (즉, 주요 분사기)에 커플링된다.
- [0201] 암모니아 전구체를 기체상 암모니아로 전환시키기 위한 가수분해 촉매는 전형적으로 기관, 및 기관 상에 배치 또는 지지된 가수분해 촉매 조성물을 포함한다. 기관은 바람직하게는 관통형 기관, 보다 바람직하게는 코디어 라이트 관통형 기관이다. 우레아를 가수분해하기 위한 촉매 조성물은 관련 기술분야에 공지되어 있다.
- [0202] 가수분해 촉매 조성물은 이산화티타늄 (TiO₂), 예컨대 Au-도핑된 TiO₂를 포함하거나 또는 그로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0203] 가수분해 촉매 조성물의 유출구는 전형적으로 암모니아 투입기에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)된다.
- [0204] 일반적으로, 2차 배기 가스 도관은 디젤 엔진의 배기 매니폴드에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)된다. 제2 배기 가스 도관이 터보차저의 상류에 있는 배기 매니폴드에 커플링되는 것이 바람직하다. 2차 배기 가스 도관은 터보차저를 우회한다. 이와 같은 구성에서, 소량의 고온 배기 가스 (대략 1.5 내지 7.0%)가 엔진에서부터 2차 배기 가스 도관 (즉, 측면 유동 시스템) 내로 견인된다. 배기 가스가 터보차저에서부터 2차 배기 가스 도관으로 분기되는 경우, 2차 배기 가스 도관 내 배기 가스의 온도는 주요 배기 가스 스트림 내 온도보다 유의하게 더 높다.
- [0205] 암모니아 전구체로부터 기체상 암모니아를 발생시키기 위한 수단은 미립자 필터, 바람직하게는 촉매화 그을음 필터 (CSF)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0206] 미립자 필터 또는 CSF는 암모니아 전구체를 2차 배기 가스 도관 내로 도입하기 위한 분사기 상류의 제2 배기 가스 도관에 배치된다. 미립자 필터 또는 CSF는 또한 암모니아 전구체를 기체상 암모니아로 전환시키기 위한 가수분해 촉매의 상류에 있다.
- [0207] 2차 배기 가스 도관은 2차 배기 가스 도관을 폐쇄하기 위한 밸브를 포함할 수 있다 (예를 들어, 배출물 제어 장치와 제1 SCR 촉매 사이의 배기 가스의 온도 (T₁)이 ≥ 200°C, 바람직하게는 215°C, 보다 바람직하게는 230°C일 때). 밸브는 엔진 관리 시스템에 전기적으로 커플링될 수 있다.
- [0208] 전형적으로, 밸브는 2차 분사기의 상류에, 바람직하게는 미립자 필터 또는 CSF의 상류에 배치된다.
- [0209] 암모니아 슬립 촉매 (ASC)
- [0210] SCR 촉매의 하류 구역에 존재하는 암모니아 슬립 촉매 (ASC) 제형에 추가로 또는 그의 대안으로서, 배기 시스템은 암모니아 슬립 촉매 (ASC) (즉, 별도의 ASC)를 추가로 포함할 수 있다. ASC는 기관 (즉, 제2 SCR 촉매의 기관과 별도인 기관) 상에 배치된 암모니아 슬립 촉매 제형을 포함한다.
- [0211] 전형적으로, 암모니아 슬립 촉매는 제2 SCR 촉매의 하류에, 바람직하게는 그의 바로 하류에 있다. 따라서, 제2 SCR 촉매의 유출구는 전형적으로 암모니아 슬립 촉매의 유입구에 커플링 (예를 들어, 유체 커플링)된다.
- [0212] 암모니아 슬립 촉매의 기관은 바람직하게는 관통형 단일체이다.

- [0213] 차량
- [0214] 본 발명은 추가로 차량을 제공한다. 차량은 디젤 엔진 및 본 발명의 배기 시스템을 포함한다. 디젤 엔진은 전형적으로 통상의 (즉, 전통적인) 디젤 엔진이다.
- [0215] 디젤 엔진은 엔진 관리 시스템을 포함할 수 있다.
- [0216] 차량은 미국 또는 유럽 법안에서 규정된 바와 같은 소형(light-duty) 디젤 차량 (LDV)일 수 있다. 소형 디젤 차량은 전형적으로 < 2840 kg의 중량, 보다 바람직하게는 < 2610 kg의 중량을 갖는다.
- [0217] 미국에서, 소형 디젤 차량 (LDV)이란 $\leq 8,500$ 파운드 (US lb)의 총중량을 갖는 디젤 차량을 지칭한다. 유럽에서, 용어 소형 디젤 차량 (LDV)이란, (i) 운전자 좌석에 추가로 8개 이하의 좌석을 포함하고 5톤을 초과하지 않는 최대 질량을 갖는 승용차, 및 (ii) 12톤을 초과하지 않는 최대 질량을 갖는 화물 운송용 차량을 지칭한다.
- [0218] 차량이 미국 법안에서 규정된 바와 같은 대형 디젤 차량 (HDV), 예컨대 $> 8,500$ 파운드 (US lb)의 총 중량을 갖는 디젤 차량인 것이 바람직하다.
- [0219] 디젤 엔진은 ≤ 50 ppm의 황, 보다 바람직하게는 ≤ 15 ppm의 황, 예컨대 ≤ 10 ppm의 황, 보다 더 바람직하게는 ≤ 5 ppm의 황을 포함하는 디젤 연료에 대해 가동될 수 있다. 이러한 디젤 연료는 종종 "초저유황(ultra-low-sulfur) 디젤" (ULSD)이라 지칭된다.
- [0220] 정의
- [0221] 본원에 사용되는 용어 "혼합 산화물"이란 일반적으로, 관련 기술분야에 통상적으로 공지된 바와 같이 단일 상의 산화물의 혼합물을 지칭한다. 본원에 사용되는 용어 "복합 산화물"이란 일반적으로, 관련 기술분야에 통상적으로 공지된 바와 같이 1개 초과 상을 갖는 산화물의 조성을 지칭한다.
- [0222] 불확실함을 피하기 위해, 소정 영역, 구역 또는 층과 관련하여 본원에 사용되는 용어 "백금 (Pt) 및 팔라듐 (Pd)의 조합"이란, 백금 및 팔라듐 둘 모두가 존재하는 것을 지칭한다. 단어 "조합"은 백금 및 팔라듐이 혼합물 또는 합금으로서 존재하여야 하는 것은 아니지만, 상기 용어가 이러한 혼합물 또는 합금을 포괄한다.
- [0223] 본원에 사용되는 표현 "본질적으로 이루어진"은 특징의 범주를 명시된 재료, 및 그와 같은 특징의 기본 특성에 물질적으로 영향을 미치지 않는 임의의 다른 재료 또는 단계, 예컨대 미량 불순물을 포함하도록 제한한다. 표현 "로 본질적으로 이루어진"은 표현 "이루어진"을 포괄한다.
- [0224] 전형적으로 위시코트 영역, 위시코트 층 또는 위시코트 구역의 함량과 관련하여 재료와 관련하여 본원에 사용되는 표현 "가 실질적으로 없는"이란, 미량, 예컨대 ≤ 5 중량%, 바람직하게는 ≤ 2 중량%, 보다 바람직하게는 ≤ 1 중량%의 재료를 의미한다. 표현 "가 실질적으로 없는"은 표현 "포함하지 않는다"를 포괄한다.
- [0225] 수치 범위의 끝점과 관련하여 본원에 사용되는 표현 "약"은 명시된 수치 범위의 정확한 끝점을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 파라미터를 최대 "약 0.2"인 것으로 규정하는 표현은 파라미터가 최대 0.2 및 그를 포함함을 포함한다.
- [0226] 실시예
- [0227] 이하, 본 발명을 하기 비제한적 실시예로 예시할 것이다.
- [0228] 실시예 1
- [0229] 고다공도 기관을 갖는 SCR 촉매, 선택적 촉매 환원 필터 촉매 및 디젤 산화 촉매 (DOC)의 조합을 포함하는 배기 시스템을 하기 기재된 바와 같이 시험하였다.
- [0230] 디젤 산화 촉매 및 SCR 촉매는 WO 99/47260, WO 2011/080525 및 WO 2014/195685에 기재된 바와 같이 통상의 공정을 사용하여 제조하였다. 선택적 촉매 환원 필터 촉매는 WO 2015/145122에 기재된 방법을 사용하여 제조하였다.
- [0231] 디젤 산화 촉매 (DOC)의 기관은 크기가 10.5" x 4"이었다. 기관은 400 cpsi의 셀 밀도 및 7 mil의 벽 두께를 가졌다. 촉매 조성물의 부하량은 40 g ft⁻³이었다. 촉매 조성물은 Pt, Pd 및 Al₂O₃을 함유하였다.
- [0232] 선택적 촉매 환원 필터 촉매의 기관은 크기가 10.5" x 12"이었다. 벽 유동형 기관은 300 cpsi의 셀 밀도 및 12 mil의 벽 두께를 가졌다. 위시코트 부하량은 1.7 g in⁻³이었다. 촉매 조성물은 CHA 프레임워크를 갖는 Cu 제올

라이트를 함유하였다. 구리 부하량은 3.33 wt%이었다.

[0233] 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 기관은 크기가 10.5" x 6"이었다. 기관은 600 cpsi의 셀 밀도 및 4 mil의 벽 두께를 가졌다. 위시코트 부하량은 4 g in⁻³이었다. 촉매 조성물은 CHA 프레임워크를 갖는 Cu 제올라이트를 함유하였다. 구리 부하량은 3.33 wt%이었다.

[0234] DOC, SCR-DPF 및 SCR 촉매를 각각 배기 시스템의 시험 전 100시간 동안 650℃에서 열수 노화 (10%의 물 사용)시켰다.

[0235] 실시예 2

[0236] 디젤 산화 촉매 (DOC)를 냉시동 개념 (dCSCTM) 촉매로 교체한 것을 제외하고는, 실시예 1의 배기 시스템을 하기 기재된 바와 같이 시험하였다.

[0237] 냉시동 개념 (dCSCTM) 촉매의 기관은 크기가 10.5" x 6"이었다. 기관은 400 cpsi의 셀 밀도 및 4 mil의 벽 두께를 가졌다. 냉시동 개념 촉매는 2개의 층: 바닥 층 및 상단 층을 가졌다. 바닥 층 (즉, 기관 상으로 직접 코팅됨)은 3 g in⁻³의 촉매 조성물의 위시코트 부하량을 가졌다. 촉매 조성물은 Pd 함유 제올라이트였으며, 이 경우 제올라이트는 CHA 프레임워크를 가졌다. Pd의 부하량은 100 g ft⁻³이었다. 상단 층 (바닥 층 상으로 코팅됨)은 Pt (50 g ft⁻³) 및 알루미늄 (1.12 g in⁻³)을 함유하였다. 촉매 층의 Pt 대 Pd의 전체 중량비는 1:2였다.

[0238] 냉시동 개념 (dCSCTM) 촉매, SCR-DPF 및 SCR 촉매를 각각 실시예 1과 동일한 방식으로 열수 노화시켰다.

[0239] 시험 조건

[0240] 실시예 1 내지 3의 배기 시스템을 각각 2007년도 모델 커민스(Cummins) ISL 디젤 엔진을 사용하여 시험하였다. 엔진 세부사항은 표 1에 나타나 있다. 본 연구 동안, EGR은 4.0 g/hp-hr 엔진 아웃 NO_x를 갖도록 조절되었다. 우레아는 공기 보조형 그룬포스(Grundfos) 펌프에 의해 배기물 내로 운반 및 분산되었다. 배기물 내의 양호한 혼합 및 균일한 우레아 분포를 보장하도록 각 배기 시스템에서 SCR-DPF의 앞과 분사 노즐 뒤에 6 인치의 정적 혼합기를 배치하였다.

[0241] <표 1>

모델	커민스 ISL
배출물 표준	EPA 2007
배기량	8.9 L
유형	4-행정
전력	425 Hp
구성/실린더	가변 기하구조 터보차저 인라인 6 실린더
제어부	전자 제어 모듈 (ECM)
인증된 배출 수준	
NO _x (g/bhp-hr)	1.5
비-메탄 HC (g/bhp-hr)	0.14
미립자 물질 (g/bhp-hr)	0.01
시험 동안의 NO _x 배출 (EGR 조정)	
저온 FTP 동안의 NO _x (g/bhp-hr)	4.0

[0242]

[0243] 본 연구에서 이용된 동력계(dynamometer)는 호리바(Horiba)로부터의 800HP AC 자동차 동력계(motoring dyno)였다. 흡기 유동(intake air flow)은 전 규모에서 +/-1% 정확도로 0 내지 2400 kg/hr 범위의 시에라(Sierra) 공기 유동 계량기를 사용하여 측정하였다. 엔진 아웃 배출물은 전 규모에 걸쳐 +/-1% 정확도로 호리바 MEXA

7500D 이중 벤치(dual bench) (CO, HC 및 NO_x) 분석기를 사용하여 측정하였다. 또한, 시스템 아웃(system out) 배출물은 FTIR (MKS 모델 2030 HS)을 사용하여 측정하였다. SCR-DPF 백압은 압력 변환기 세트라 모델 (Setra Model) 206을 사용하여 모니터링하였다. 시스템 내 온도는 K 유형 열전쌍을 사용하여 측정하였다.

[0244] 본 시스템의 성능을 결정하기 위해 대형차 과도 사이클 (FTP) 시험을 수행하였다. 저온 및 고온 사이클을 상이한 부분의 연구 동안 사용하였다. 과도 사이클 동안 우레아 투입에 있어서 평균 암모니아 대 NO_x 비 (ANR)는 1.2 내지 1.3이었다.

[0245] 결과

[0246] *저온 FTP 사이클 하의 NO_x 환원*

[0247] 실시예 1 및 2의 각각의 배기 시스템에 대한 전체 NO_x 전환율을 1.2 내지 1.3의 암모니아 대 NO_x 비 (ANR)로 HDD 저온 FTP 사이클 동안 측정하였다. 시험 시작 전, 시스템을 능동적으로 재생시켜 매연을 제거한 다음, 시스템을 3시간 동안 냉각시킨 후 FTP 사이클을 시작하였다. 이들 시험 동안 표준 우레아 분사를 사용하였다.

[0248] 저온 FTP 동안, DOC 시스템 (실시예 1)에 의해 달성된 NO_x 전환율은 75%였다. 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매 (실시예 2)에 의해 시스템을 시험하는 경우, NO_x 전환율은 80%로 증가하였다. 이와 같은 증가는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매에 의한 NO_x의 저장 및 방출로 인한 것이었다. 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매는, 시스템이 저온이었을 때 사이클의 처음 200초에 NO_x를 저장하였다. 시스템 온도가 증가함에 따라, 사이클로 대략 300초에, 저장된 NO_x가 방출되었다. 이 때, SCR-DPF는 가온되었고, NO_x를 환원시킬 수 있었다. 사이클의 저온 구획 동안 우레아 투입은 없었지만, 가온 기간 동안 NO_x 저장 및 후속 방출은, 우레아 투입이 발생하였을 때 NO_x 전환을 가능하게 하였다. 시스템에서 DOC를 사용할 때 (실시예 1)에는, 처음 200초에 환원이 달성되지 않았다. 이전 시스템 (실시예 2)과 유사하게, 온도가 지나치게 낮아서 우레아 투입에 적합하지 않았으므로, 이 구획 동안에는 비-저장된 NO_x가 전환될 수 없었다.

[0249] 저온 FTP 시험 동안의 결과로부터, 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매 (실시예 2)로 설계된 시스템은 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매의 저장 및 방출 능력으로 인해 더 높은 NO_x 전환율이 가능한 것으로 나타났다. 두 시스템 간의 비교는 도 6에 나타나 있다. 이와 같은 수행으로부터, 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 포함하는 배기 시스템의 미래 NO_x 고전환율 시스템에 대한 유익이 입증되었다.

[0250] *저온 FTP 사이클에서의 기체상 NH₃의 효과*

[0251] 저온 FTP 사이클의 저온 조건 하에서의 NH₃ 가스의 투입 효과를 평가하였다.

[0252] 우레아가 매우 낮은 온도로 인해 투입될 수 없었던 조건에 있어서, 주요 배기 내로 NH₃ 가스를 발생 및 분사시키기 위해 측면 유동 NH₃ 투입기를 설계하였다. 측면 유동 NH₃ 투입기를 엔진 프리-터보(pre-turbo)에 연결하였고, 소량의 고온 배기 유동 (대략 1.5 내지 7.0% (예를 들어, 15 내지 25 kg/hr))을 엔진에서부터 측면 유동 시스템으로 견인하였다. 유동이 프리-터보에서부터 측면 유동 투입기로 분기되었기 때문에, 배기 유동 온도는 주요 배기 온도보다 유의하게 더 높았다. 우레아를 측면 유동 반응기 내로 분사하고, 이를 가수분해 촉매 상에서 NH₃ 가스로 전환시켰다. 생성된 NH₃을 다시 SCR-DPF 및 혼합기의 상류인 주요 배기 내로 도입하였다.

[0253] 저온 FTP 사이클의 초반 (즉, 지나치게 저온이어서 우레아 투입이 적합하지 않았을 때)부터, SCR-DPF 유입구 온도가 215°C에 도달할 때까지 NH₃을 주요 배기 스트림 내로 분사하기 위해 측면 유동 NH₃ 투입기 제어부를 사용하였다. 온도가 215°C를 초과하였을 때, NH₃ 투입이 중단되었고, 주요 (표준) 우레아 투입 시스템은 사이클의 나머지 부분 동안 우레아를 배기물 내로 분사하도록 활성화되었다. 양쪽 시스템 분사 제어 전략 모두는 대략 1.2의 전체 암모니아 대 NO_x 비 (ANR)를 유지하도록 설정되었다. 배열에 대한 개략도는 도 4에 나타나 있다.

[0254] DOC를 포함하는 배기 시스템 (실시예 1)에 있어서, NO_x 환원은 250초 후에 관찰되었다. 이는 배기 스트림 내

NH₃ 가스의 초기 이용성으로 인한 것이었다.

- [0255] 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 포함하는 배기 시스템 (실시예 2)을 사용하여 실험을 반복하였다. 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매는 처음 200초에 걸쳐 NO_x를 저장하였다. 촉매 온도가 가온됨에 따라, NO_x가 방출되었다. 사이클 초반에 이용가능한 NH₃가 없었기 때문에, 측면 유동 NH₃ 투입기를 사용한 NH₃의 첨가 없이 저온 FTP 사이클 하에 NO_x 환원이 수행되었을 때, 실시예 2의 배기 시스템과 비교해서 더 많은 NO_x가 SCR-DPF 상에서 전환되었다.
- [0256] NH₃이 저온 FTP 사이클 동안 측면 유동 NH₃ 투입기를 사용하여 첨가되었을 때, DOC를 함유하는 배기 시스템 (실시예 1)에 대한 NO_x 전환율은 기준선에서부터 80%로 증가하였다. 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 포함하는 배기 시스템 (실시예 2)에 있어서, NO_x 전환율은 83%로 증가하였다. 이 시험으로부터, 사이클의 초기 단계에서 NH₃의 존재는 NO_x 전환율의 추가 증가를 제공할 수 있는 것으로 나타났다.
- [0257] *저온 FTP 사이클에서의 미리 저장된 NH₃의 효과*
- [0258] 표준 우레아 투입과 함께 미리 저장된 NH₃의 영향을 저온 FTP 사이클 하에 평가하였다. 시스템은 기체상 NH₃의 초기 및 충분한 이용성을 시뮬레이션 하기 위해, FTP 시험 전에 암모니아로 사전-포화시켰다. 사전-포화 시험은 저온 FTP의 시작 전에 제조 사이클 동안 수행되었다. 사전-포화는, SCR-DPF 및 SCR 촉매가 NH₃으로 포화된 것으로 간주될 때까지 대략 1.2 내지 1.3의 ANR로 복수의 고온 FTP 사이클을 가동시킴으로써 수행되었다. 시스템 포화 후, 엔진은 셧다운(shut down)되었고, 시스템을 3시간 동안 냉각시켰다. 냉각 후, 정상적인 우레아 투입과 함께 시스템을 사용하여 하나의 저온 FTP 시험을 수행하였다. 부수적인 반응기로부터의 NH₃ 투입은 이 기간 동안 이용되지 않았다.
- [0259] 앞서와 같이, 배기 온도는 저온이었고, 사이클의 제1 절반의 대부분 동안 우레아는 분사되지 않았다. 실시예 1 (DOC)의 배기 시스템에 있어서, 평균 온도는 대략 245℃였다. 그러나, NO_x 환원은 온도 증가가 있었을 때 100초에서 시작되었다. NO_x 전환의 대부분은 사이클로 약 230초에 시작되었다. 이는 시스템 (SCR-DPF 및 SCR 촉매) 내 사전-포화된 NH₃의 존재로 인한 것이었다.
- [0260] 실시예 2 (냉시동 개념 (dCSC™) 촉매)의 배기 시스템에 있어서, 사이클 초반에 NO_x가 저장되었으며, 미리 저장된 NH₃을 이용가능하기 때문에 SCR-DPF는 추가로 처음 150초 만에 NO_x를 환원시킬 수 있다. NO_x는 사이클로 약 250초에 방출되기 때문에, SCR-DPF는, 미리 저장된 NH₃으로 인해 모든 NO_x를 환원시킬 수 있다.
- [0261] 저온 FTP 동안, NO_x 전환율은 사전-포화 NH₃ 전략을 사용하여 DOC 함유 시스템 (실시예 1)에 있어서 88%로 및 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매 함유 시스템 (실시예 2)에 있어서 적어도 91%로 증가되었다. 이 시험으로부터, 충분한 NH₃이 사이클의 초기 단계로부터 존재하는 경우 저온 FTP 사이클 동안 훨씬 더 높은 NO_x 전환율이 가능한 것으로 나타났다.
- [0262] *저온 FTP 사이클에서의 미리 저장된 NH₃ 및 열 관리의 효과*
- [0263] DOC (실시예 1) 또는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매 (실시예 2) 뒤 및 우레아 분사 및 SCR-DPF 앞에 전기 히터를 설치하였다 (도 5 참조).
- [0264] NH₃을 미리 저장하기 위해, ANR 1.2-1.3의 우레아 분사로 5회의 백 투 백(back to back) FTP 사이클을 가동하여 각 시스템을 전처리하였다. 저온 FTP 사이클의 가동 전 3시간 동안 시스템을 냉각시켰다. 상기 사이클 동안 1.2-1.3의 동일한 ANR을 사용하여 시스템 NO_x 환원 능력을 결정하였다.
- [0265] 전기 히터는 저온 FTP 사이클의 처음 400초 (즉, 저온 구획)에서 배기물을 가온하기 위해 사용되었다. 히터의 최대 전력은 20 KW였다. 전기 히터를 사이클로 400초에 켜었다. 이 시험은 초기 NH₃-NO_x 반응을 가능하게 하는 열 관리의 존재 뿐만 아니라 NH₃의 사전-포화를 갖는 조건을 시뮬레이션하기 위한 것이었다. 열 관리의 존재는

또한 우레아의 초기 투입을 가능하게 하였다.

[0266] 전기 히터를 켜으로써, 배기 온도가 빠르게 램프 업(ramp up)되었고, 사이클로 200초에 200℃에 도달하였다. 평균 온도는 대략 270℃였다. NH₃이 SCR-DPF 및 SCR 촉매에 미리 저장되었기 때문에, 사이클 초반부터 충분한 환원제를 이용가능하였다. 온도가 200℃ 미만인 중에는 우레아 투입이 없었다. 우레아 투입은 SCR 촉매 온도가 200℃에 도달하였을 때 사이클로 200초부터 가능하였다.

[0267] DOC를 함유하는 배기 시스템 (실시에 1)에 있어서, 이는 94%의 NO_x 환원을 가능하게 하였다. NO_x 환원은 더 높은 온도로 인해 사이클로 80초부터 시작되었다. 사이클로 100초 후에는 NO_x 배출 피크가 거의 없었다.

[0268] 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 함유하는 배기 시스템 (실시에 2)에 있어서, 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매는 사이클의 시작 시 처음 100초에 걸쳐 상당량의 NO_x를 저장할 수 있었다. 100초 후, 온도 증가에 따라, 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매는 일부 NO_x를 방출하기 시작하였으며, 250초 후 대부분이 나왔다. 한편, 히터에 의해, SCR-DPF의 유입구 온도는 사이클로 약 100초에 200℃에 도달하였으며, 이는 SCR-DPF 및 SCR 촉매에 걸쳐 NO_x 환원을 가능하게 하였다. 이는 또한 이용가능한 저장된 NH₃에 의해 뒷받침되었다. 그 결과, 처음 100초 후에는 테일파이프(tailpipe)에 NO_x 과파(breakthrough)가 없었고, 모든 NO_x가 전환되었다. 이는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 함유하는 배기 시스템인 실시에 2에 있어서 98%의 NO_x 전환율을 초래하였다.

[0269] 상기 시험으로부터의 결과는 표 2에 나타나 있으며, 이는 저온 FTP 하에 시험된 모든 옵션에 대해 DOC를 함유하는 배기 시스템 (실시에 1)과 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 함유하는 배기 시스템 (실시에 2)의 NO_x 전환율을 비교한다. 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매를 사용한 결과가 항상 DOC 함유 시스템에 비해 더 높은 시스템 NO_x 환원을 나타내었으며, 이는 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매의 유익을 입증한다.

[0270] <표 2>

	평균 온도 (°C)	NO _x 전환율 (%)	
		실시에 1	실시에 2
기준선	245	75	80
기체상 NH ₃ + 우레아 투입	245	80	83
미리 저장된 NH ₃ + 우레아 투입	245	88	91
미리 저장된 NH ₃ + 열 관리 + 우레아 투입	270	94	98

[0271]

[0272] 실시에 3

[0273] 실시에 2의 배기 시스템을 Cu 제올라이트로부터 바나듐 함유 촉매로 SCR-DPF의 촉매 조성물을 변화시킴으로써 개질시켰다. 사용된 벽 유동형 기관은 실시에 1의 선택적 촉매 환원 필터 촉매를 위해 사용된 벽 유동형 기관과 동일하였다.

[0274] SCR-DPF의 촉매 조성물은 바나듐-텅스텐-티타니아 촉매를 함유하였으며, 이 경우 바나듐의 부하량은 24 g ft⁻³이었고, 텅스텐의 부하량은 303 g ft⁻³이었으며, 티타니아의 부하량은 1.12 g in⁻³이었다. 촉매 조성물은 또한 철 교환된 제올라이트를 함유하였으며, 이 경우 제올라이트는 MFI 프레임워크를 가졌다. Fe의 부하량은 10 g ft⁻³이었고, 제올라이트의 부하량은 0.16 g in⁻³이었다.

[0275] 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매는 실시예 2에서 사용된 냉시동 개념 촉매와 동일하였다. SCR 촉매는 실시예 1에서 사용된 SCR 촉매와 동일하였다.

[0276] 냉시동 개념 (dCSC™) 촉매, SCR-DPF 및 SCR 촉매는 각각 실시예 1과 동일한 방식으로 열수 노화시켰다.

[0277] 실시예 3의 배기 시스템을 저온 FTP 사이클에서의 미리 저장된 NH₃ 및 열 관리의 효과 및 미리 저장된 NH₃의 효과를 평가하기 위해 실시예 1 및 2에 대해 사용된 동일한 방법 및 조건을 사용하여 시험하였다. 비교하기 위해 실시예 2의 배기 시스템을 재시험하였다. 실시예 2 및 3의 배기 시스템에 의해 방출된 N₂O의 양을 또한 결정하였다. 결과는 표 3에 나타나 있다.

[0278] <표 3>

	NO _x 전환율 (%)		N ₂ O (g/hp-hr)	
	실시예 2	실시예 3	실시예 2	실시예 3
미리 저장된 NH ₃ + 우레아 투입	91	92	0.13	0.04
미리 저장된 NH ₃ + 열 관리 + 우레아 투입	98	997	0.15	0.06

[0279]

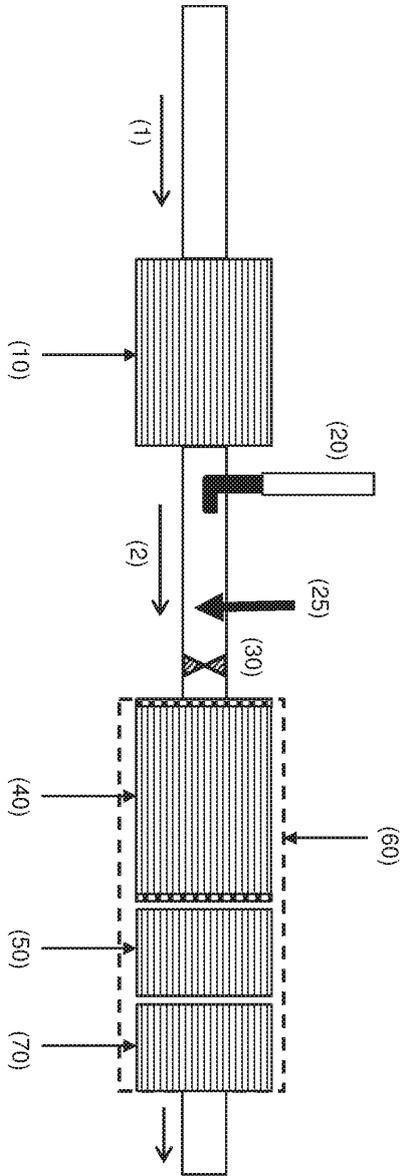
[0280] 실시예 3의 배기 시스템은 실시예 2의 배기 시스템에 필적하는 NO_x 전환율을 나타낸다. 그러나, 실시예 3의 배기 시스템에 의해 방출된 N₂O의 양이 실시예 2의 배기 시스템에 의해 방출된 N₂O의 양보다 유의하게 더 적었다.

[0281] 실험으로부터 또한, 실시예 3에서의 Cu-제올라이트 기반 SCR 촉매가 압출된 바나듐 기반 SCR 촉매로 교체된 배기 시스템으로부터 수득된 배출물이 실시예 3의 배기 시스템에 비해 더 적은 양의 N₂O를 방출할 수 있으면서도 필적하는 NO_x 전환율 제공함을 알 수 있다.

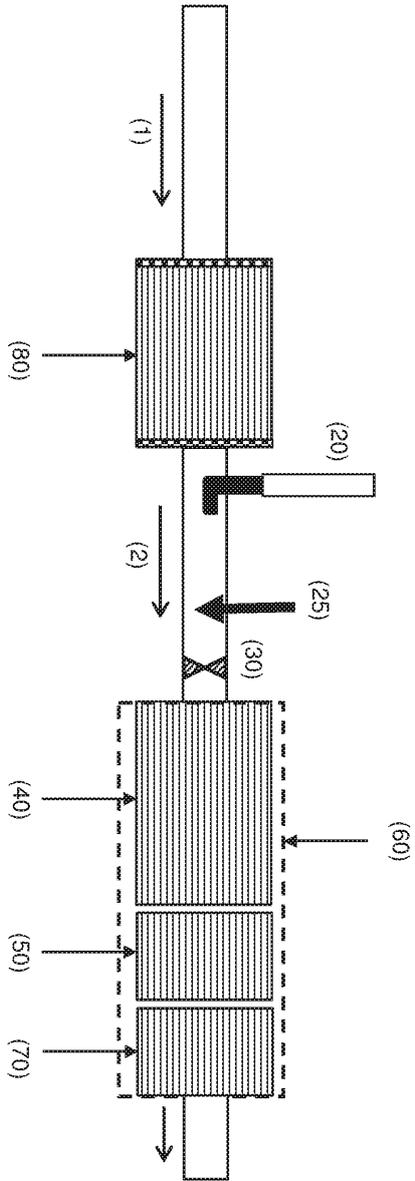
[0282] 어떠한 불확실함도 피하기 위해, 본원에 언급된 임의의 및 모든 문헌의 전체 내용은 본 출원에 참고로 포함된다.

도면

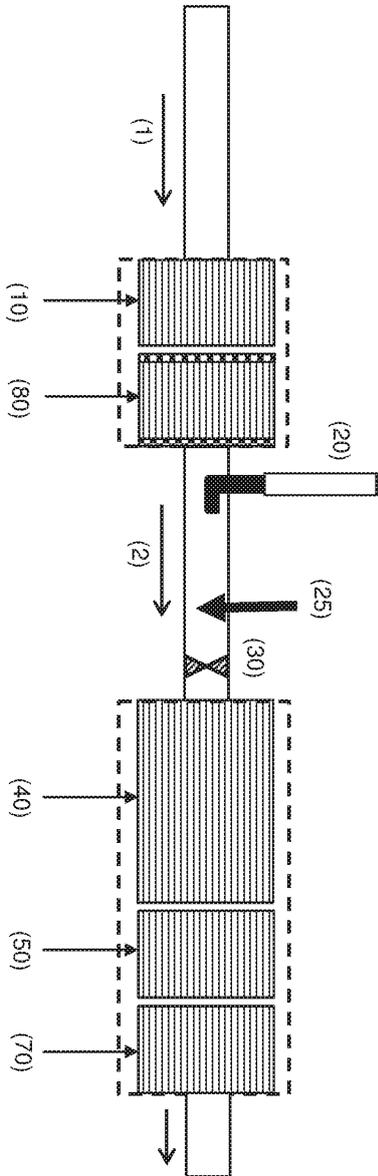
도면1



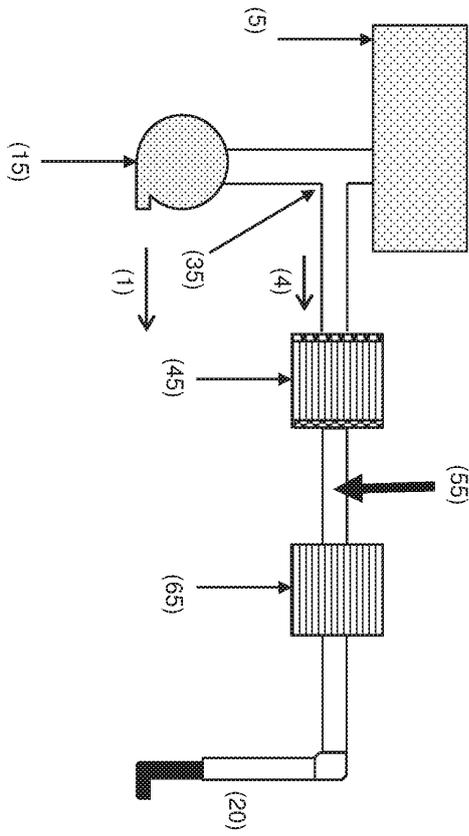
도면2



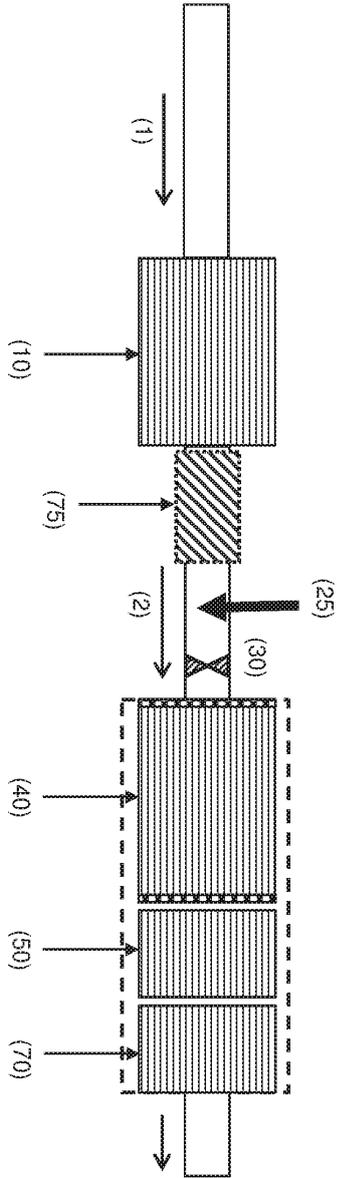
도면3



도면4



도면5



도면6

