



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월21일
(11) 등록번호 10-2479998
(24) 등록일자 2022년12월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
FO1N 3/20 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)
B01J 29/04 (2006.01) B01J 29/072 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) FO1N 3/035 (2006.01)
FO1N 3/10 (2006.01) FO1N 9/00 (2006.01)

(73) 특허권자
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100

(52) CPC특허분류
FO1N 3/2066 (2013.01)
B01J 23/40 (2013.01)

(72) 발명자
양, 샤오판
미국 08904 뉴저지주 하이랜드 파크 크로웰즈 로드 326씨

(21) 출원번호 10-2017-7026632

수, 웬-데이
미국 08810 뉴저지주 데이튼 블러썸 서클 912
(뒷면에 계속)

(22) 출원일자(국제) 2016년03월24일

심사청구일자 2021년03월23일

(74) 대리인

(85) 번역문제출일자 2017년09월21일

양영준, 이귀동

(65) 공개번호 10-2017-0132161

(43) 공개일자 2017년12월01일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/023926

(87) 국제공개번호 WO 2016/154391

국제공개일자 2016년09월29일

(30) 우선권주장

62/138,689 2015년03월26일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100125291 A*

KR1020140027397 A*

KR1020120008521 A*

KR100832365 B1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 29 항

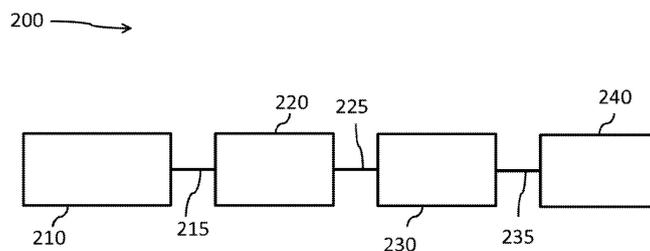
심사관 : 지항재

(54) 발명의 명칭 배기가스 처리 시스템

(57) 요약

NOx, 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 처리 시스템이 기재된다. 배기가스 처리 시스템은 3원 전환 촉매 (TWC), 희박 NOx 트랩 (LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질; 하나 이상의 촉매 물질로부터 하류의 백금-함유 촉매 물질; 및 백금-함유 촉매 물질로부터 (뒷면에 계속)

대표도



터 바로 하류의 하나 이상의 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물품을 포함하며, 하나 이상의 SCR 촉매 물품은 분자체를 포함한다. 시스템은 황에 의한 피독으로부터 SCR 촉매 물품을 안정화시킨다.

(52) CPC특허분류

- B01J 23/42* (2013.01)
- B01J 23/44* (2013.01)
- B01J 29/04* (2013.01)
- B01J 29/072* (2013.01)
- B01J 29/763* (2013.01)
- F01N 3/035* (2013.01)
- F01N 3/101* (2013.01)
- F01N 9/00* (2018.08)

리, 유진

미국 08820 뉴저지주 에디슨 이스트 드라이브 8

(72) 발명자

호호무스, 존 케이.

미국 08869 뉴저지주 라리탄 리버 파크 드라이브
333

솔라트, 매튜 제이.

미국 08550 뉴저지주 프린스턴 정선 벤틀로드 드라이브
19

명세서

청구범위

청구항 1

3원 전환 (TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 적어도 하나의 촉매 물질;
 상기 적어도 하나의 촉매 물질 하류의 백금-함유 촉매 물질; 및
 상기 백금-함유 촉매 물질 바로 하류의, 분자체를 포함하는 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질을 포함하고,
 상기 백금-함유 촉매 물질이 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체 상에 지지된 백금 및 팔라듐을 포함하고,
 백금이 백금-함유 촉매 물질 내 백금 및 팔라듐의 전체 양의 적어도 50 중량%의 양으로 존재하고,
 백금-함유 촉매 물질 내 Pt:Pd의 비는 20:1 내지 2:1의 범위인,
 NO_x, 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 촉매 물질이 TWC 촉매로 구성되는 것인 배기가스 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서, 적어도 하나의 촉매 물질이 LNT로 구성되는 것인 배기가스 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서, 적어도 하나의 촉매 물질이 TWC 촉매 및 LNT를 포함하는 것인 배기가스 시스템.

청구항 5

제4항에 있어서, TWC 촉매 및 LNT가 단일 기관 상에 통합되는 것인 배기가스 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서, 적어도 하나의 촉매 물질 및 백금-함유 촉매 물질이 단일 기관 상에 있는 것인 배기가스 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서, 백금-함유 촉매 물질이 미립자 필터 상에 있는 것인 배기가스 시스템.

청구항 8

제7항에 있어서, 미립자 필터가 벽-유동 필터인 배기가스 시스템.

청구항 9

제1항에 있어서, 백금-함유 촉매 물질이 관통형(flow through) 기관 상에 있는 것인 배기가스 시스템.

청구항 10

3원 전환 (TWC) 촉매;
 상기 TWC 촉매 하류의, 백금을 함유하는 촉매화된 매연 필터;
 상기 촉매화된 매연 필터 바로 하류의 제1 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질; 및

상기 제1 SCR 촉매 물품 바로 하류의 제2 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물품을 포함하고, 여기서 제1 및 제2 SCR 촉매 물품은 각각 독립적으로 분자체를 포함하는 것인, NO_x, 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 시스템.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, SCR 촉매 물품의 하류에 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 더 포함하는 배기가스 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서, SCR 촉매 물품이 유입구 및 유출구를 갖는 기관 상에 있고, AMOX 촉매가 유출구에 있는 것인 배기가스 시스템.

청구항 13

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 가솔린 엔진이 희박 가솔린 직접 주입 (GDI) 엔진인 배기가스 시스템.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 촉매 물품이 가솔린 엔진 배기가스 스트림이 풍부할 때 NH₃를 생성하는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 15

제1항에 있어서, 분자체가 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 분자체인 배기가스 처리 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 분자체가 프레임워크 유형 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 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 17

제16항에 있어서, 분자체가 프레임워크 유형 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT 및 SAV로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 18

제17항에 있어서, 분자체가 프레임워크 유형 AEI, CHA 및 AFX로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 19

제18항에 있어서, 분자체가 CHA 프레임워크 유형인 배기가스 처리 시스템.

청구항 20

제19항에 있어서, CHA 프레임워크 유형 분자체가 알루미늄실리케이트 제올라이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, SAPO, AIPO, MeAPSO 및 MeAPO로부터 선택되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, CHA 프레임워크 유형 분자체가 SSZ-13, SSZ-62, 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데(Linde) D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47 및 ZYT-6으로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 22

제21항에 있어서, 분자체가 SSZ-13 및 SSZ-62로부터 선택되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 23

제15항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가 Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속으로 촉진되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 24

제23항에 있어서, 분자체가 Cu, Fe 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속으로 촉진되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 25

제23항에 있어서, 분자체가 Cu로 촉진되는 것인 배기가스 처리 시스템.

청구항 26

3원 전환 (TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 적어도 하나의 촉매 물품을 거쳐 엔진 배기가스 스트림을 유동시키는 단계;

상기 적어도 하나의 촉매 물품을 빠져나가는 미립자 물질, NO_x, 황 및 암모니아를 함유하는 배기가스 스트림을 백금-함유 촉매 물품에 통과시키는 단계; 및

상기 백금-함유 촉매 물품을 빠져나가는 배기가스를 분자체 및 촉진제 금속을 포함하는 선택적 촉매적 환원 (SCR) 물품에 통과시키는 단계

를 포함하고,

상기 백금-함유 촉매 물품이 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체 상에 지지된 백금 및 팔라듐을 포함하고,

백금이 백금-함유 촉매 물품 내 백금 및 팔라듐의 전체 양의 적어도 50 중량%의 양으로 존재하고,

백금-함유 촉매 물품 내 Pt:Pd의 비는 20:1 내지 2:1의 범위인,

미립자 물질, 암모니아, NO_x 및 황을 함유하는 희박 연소 엔진의 엔진 배기가스 스트림의 처리 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 적어도 하나의 촉매 물품이 TWC로 구성되는 것인 방법.

청구항 28

제26항에 있어서, 분자체가 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함하는 것인 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 제올라이트가 구리로 촉진된 CHA 프레임워크 유형 제올라이트인 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 가솔린 엔진 배기 후처리 시스템의 분야에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 가솔린 엔진에 의해 작동되는 차량으로부터의 배기가스는 전형적으로, 화학량론적 공기/연료 조건에서 또는 그 근처에서 작동되는 엔진의 배기에서 NO_x , 일산화탄소 (CO) 및 탄화수소 (HC) 오염물질을 감소시키는데 효과적인 하나 이상의 3원 전환 (TWC) 자동차 촉매로 처리된다. 화학량론적 조건을 생성시키는 공기 대 연료의 정확한 비율은 연료 내 탄소 및 수소의 상대적인 비율에 따라 다르다. 14.65:1의 공기 대 연료 (A/F) 비 (공기의 중량 대 연료의 중량)는 평균 화학식이 $CH_{1.88}$ 인 가솔린과 같은 탄화수소 연료의 연소에 상응하는 화학량론적 비이다. 따라서 부호 λ 는 주어진 연료에 대해 구체적인 A/F 비를 화학량론적 A/F 비로 나눈 결과를 나타내도록 사용되므로, $\lambda=1$ 은 화학량론적 혼합물이고, $\lambda>1$ 은 연료-희박 혼합물이고 $\lambda<1$ 은 연료-풍부 혼합물이다.

[0003] 전자 연료 주입 시스템을 갖는 가솔린 엔진은 희박 및 풍부 배기 사이를 빠르게 및 계속적으로 순환하는, 일정하게 변하는 공기-연료 혼합물을 제공한다. 최근, 연료-경제를 개선하기 위해, 가솔린 연료 엔진이 희박 조건 하에 작동하도록 설계되고 있다. 희박 조건은 이러한 엔진에 공급되는 연소 혼합물 내 공기 대 연료의 비를 화학량론적 비보다 높게 유지하여, 생성된 배기가스가 "희박"한 것, 즉, 배기가스가 산소 함량이 상대적으로 높은 것을 지칭한다. 희박 연소 가솔린 직접 주입 (GDI) 엔진은 과량의 공기에서 연료 연소를 수행하는 온실 가스 배출에서의 감소에 기여할 수 있는 연료 효율 이점을 제공한다. 희박 연소의 주요 부산물은 NO_x 이며, 이것의 후 처리는 주요 도전으로 남아있다.

[0004] 질소 산화물 (NO_x)의 배출은 배출 규정 표준을 충족하도록 감소되어야 한다. TWC 촉매는 가솔린 엔진이 배기 내 과량의 산소 때문에 희박하게 가동될 때 NO_x 배출을 감소시키는데 효과적이지 않다. 산소-풍부 환경 하에 NO_x 를 감소시키기 위한 가장 유망한 기술 중 2 개는 우레아 선택적 촉매적 환원 (SCR) 및 희박 NO_x 트랩 (LNT)이다.

[0005] 우레아 SCR 시스템은 주입 시스템이 있는 제2 유체 탱크를 요구한 결과, 시스템 복잡성을 증가시킨다. 우레아 SCR에 대한 다른 우려는 우레아 조적구조, 우레아 용액의 잠재적 동결 및 운전자가 주기적으로 우레아 용액 저장고를 충전할 필요성을 포함한다.

[0006] 가솔린 엔진의 배기는 알칼리 또는 알칼리 토금속 성분 (Ba, K 등)을 함유하는 촉매/ NO_x 흡착제로 처리될 수 있으며, 이것은 희박 (산소-풍부) 작동 기간 동안 NO_x 를 저장하고, 풍부 (연료-풍부) 작동 기간 동안 저장된 NO_x 를 방출한다. 풍부 (또는 화학량론적) 작동 기간 동안, 촉매/ NO_x 흡착제의 촉매 성분이 배기 내 존재하는 HC, CO 및/또는 수소와 NO_x (NO_x 흡착제로부터 방출된 NO_x 를 포함함)의 반응에 의해 질소로의 NO_x 의 환원을 촉진한다. 그러나, NO_x 흡수 성분은 또한 배기 내 황 산화물과 쉽게 반응하여 더 안정한 금속 황산염을 형성하므로, NO_x 저장 용량을 감소시킨다. 고온 (> 650 °C)에서 환원 환경에서의 처리는 LNT 촉매로부터 황을 제거하고 NO_x 저장 용량을 회복하도록 요구된다.

[0007] 도 1은 종종 선행 기술의 가솔린 엔진에서 사용되는 견본이 되는 엔진 배기 시스템 구성을 도시한다. 구체적으로, 도 1은 배기 도관 (115)을 통해 가솔린 엔진 (110)으로부터 하류의 TWC 촉매 (120), 배기 도관 (125)을 통해 TWC 촉매 (120)로부터 하류의 임의의 가솔린 미립자 필터 (130) 및 배기 도관 (135)을 통해 TWC 촉매 (120) 및 임의의 가솔린 미립자 필터 (130)로부터 하류의 SCR 촉매 물품 (140)을 포함하는 엔진 배기 시스템 (100)을 도시한다. 가솔린 미립자 필터 (130)는 하나 이상의 백금족 금속, 특히 팔라듐 및 로듐으로 촉매화될 수 있다.

[0008] 현재 정부 배출 규정을 충족하기 위해, 가솔린 엔진 적용에서 SCR 촉매의 황 피독 및 NO_x 배출을 해결하는 기술에 대한 필요성이 있다.

발명의 내용

[0009] 본 발명의 첫 번째 측면은 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 처리 시스템에 관한 것이다. 첫 번째 실시양태에서, NO_x , 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가

스 시스템은, 3원 전환 (TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 적어도 하나의 촉매 물질; 적어도 하나의 촉매 물질로부터 하류의 백금-함유 촉매 물질; 및 백금-함유 촉매 물질로부터 바로 하류의, 분자체를 포함하는 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질을 포함한다.

- [0010] 두 번째 실시양태에서, 첫 번째 실시양태의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 적어도 하나의 촉매 물질은 TWC 촉매로 구성된다.
- [0011] 세 번째 실시양태에서, 첫 번째 실시양태의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 적어도 하나의 촉매 물질은 LNT로 구성된다.
- [0012] 네 번째 실시양태에서, 첫 번째 실시양태의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 적어도 하나의 촉매 물질은 TWC 촉매 및 LNT를 포함한다.
- [0013] 다섯 번째 실시양태에서, 네 번째 실시양태의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 TWC 및 LNT는 단일 기관 상에 통합된다.
- [0014] 여섯 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 다섯 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 적어도 하나의 촉매 물질 및 백금 함유 촉매 물질은 단일 기관 상에 있다.
- [0015] 일곱 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 다섯 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 백금-함유 촉매는 미립자 필터 상에 있다.
- [0016] 여덟 번째 실시양태에서, 일곱 번째 실시양태의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 미립자 필터는 벽-유동 필터이다.
- [0017] 아홉 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 다섯 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 백금-함유 촉매는 관통형(flow through) 기관 상에 있다.
- [0018] 본 발명의 두 번째 측면은 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 시스템에 관한 것이다. 열 번째 실시양태에서, NO_x, 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 시스템은, 3원 전환 (TWC) 촉매; TWC 촉매로부터 하류의, 백금을 함유하는 촉매화된 매연 필터; 촉매화된 매연 필터로부터 바로 하류의 제1 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질; 및 제1 SCR 촉매 물질로부터 바로 하류의 제2 선택적 촉매적 환원 촉매 (SCR)를 포함하며; 여기서 제1 및 제2 SCR 촉매 물질은 각각 독립적으로 분자체를 포함한다.
- [0019] 열한 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 여덟 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 백금-함유 촉매 물질은 Pd, Rh, Ru, Ir 및 Os으로부터 선택된 추가 백금족 금속 (PGM)을 더 포함하고, 여기서 백금은 백금-함유 촉매 물질 내 전체 PGM의 적어도 50 중량%의 양으로 존재한다.
- [0020] 열두 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 여덟 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, SCR 촉매 물질의 하류에 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 더 포함한다.
- [0021] 열세 번째 실시양태에서, 첫 번째 실시양태의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 SCR 촉매 물질은 유입구 및 유출구를 갖는 기관 상에 있고, 유출구에 암모니아 산화 촉매 (AMOX)를 포함한다.
- [0022] 열네 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 열세 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 가솔린 엔진은 희박 가솔린 직접 주입 (GDI) 엔진이다.
- [0023] 열다섯 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 여덟 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 적어도 하나의 촉매 물질은 배기가스가 풍부할 때 NH₃를 생성한다.
- [0024] 열여섯 번째 실시양태에서, 열한 번째 실시양태의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 추가 백금족 금속은 팔라듐이다.
- [0025] 열일곱 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 열 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 분자체이다.
- [0026] 열여덟 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 열일곱 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 프레임워크 유형 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 조합으로 구성된 군으로부터

터 선택된다.

- [0027] 열아홉 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 열여덟 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 프레임워크 유형 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT 및 SAV로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0028] 스무 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 열아홉 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 프레임워크 유형 AEI, CHA 및 AFX로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0029] 스물한 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 스무 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 CHA 프레임워크 유형이다.
- [0030] 스물두 번째 실시양태에서, 스물한 번째 실시양태의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 CHA 프레임워크 유형 분자체는 알루미늄실리케이트 제올라이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, SAPO, AIPO, MeAPSO 및 MeAPO로부터 선택된다.
- [0031] 스물세 번째 실시양태에서, 스물한 번째 및 스물두 번째 실시양태 중 어느 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 CHA 프레임워크 유형 분자체는 SSZ-13, SSZ-62, 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데(Linde) D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47 및 ZYT-6으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0032] 스물네 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 스물한 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 SSZ-13 및 SSZ-62로부터 선택된다.
- [0033] 스물다섯 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 스물네 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 Cu, Fe, Co, Ni, La, Ce, Mn, V, Ag 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속으로 촉진된다.
- [0034] 스물여섯 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 스물다섯 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 Cu, Fe 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속으로 촉진된다.
- [0035] 스물일곱 번째 실시양태에서, 첫 번째 내지 스물여섯 번째 실시양태 중 임의의 것의 배기가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 Cu로 촉진된다.
- [0036] 본 발명의 세 번째 측면은 희박 연소 엔진의 엔진 배기가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 스물여덟 번째 실시양태에서, 미립자 물질, 암모니아, NO_x 및 황을 함유하는 희박 연소 엔진의 엔진 배기가스 스트림의 처리 방법이 제공되며, 여기서 방법은 3원 전환(TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩(LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 적어도 하나의 촉매 물품을 거쳐 엔진 배기가스 스트림을 유동시키는 것; 적어도 하나의 촉매 물품을 빠져나가는 미립자 물질, NO_x, 황 및 암모니아를 함유하는 배기가스 스트림을 백금-함유 촉매 물품에 통과시키는 것; 및 백금-함유 촉매 물품을 빠져나가는 배기가스를 분자체 및 촉진제 금속을 포함하는 선택적 촉매적 환원(SCR) 물품에 통과시키는 것을 포함한다.
- [0037] 스물아홉 번째 실시양태에서, 스물여덟 번째 실시양태의 방법이 변형되며, 여기서 적어도 하나의 촉매 물품은 TWC 촉매로 구성된다.
- [0038] 서른 번째 실시양태에서, 스물여덟 번째 및 스물아홉 번째 실시양태 중 어느 것의 방법이 변형되며, 여기서 분자체는 이중 6-고리(d6r) 단위를 갖는 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함한다.
- [0039] 서른한 번째 실시양태에서, 서른 번째 실시양태의 방법이 변형되며, 여기서 제올라이트는 구리로 촉진된 CHA 프레임워크 유형 제올라이트이다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 선행 기술에 따른 가솔린 엔진에 사용되는 배기가스 시스템 구성의 도표이고;
- 도 2는 하나 이상의 실시양태에 따른 가솔린 엔진에 사용되는 견본이 되는 배기가스 시스템 구성의 도표이고;
- 도 3은 벽 유동 필터 기관의 부분의 단면도를 도시하고;
- 도 4는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 도시하고;
- 도 5는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 발명의 여러 견본이 되는 실시양태를 기재하기 전에, 본 발명은 다음의 설명에 기재된 구성 또는 공정 단계의 세부사항에 제한되지 않는 것이 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시양태일 수 있고 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다.
- [0042] 도 1에 나타난 그것과 같은 가솔린 배기 처리 시스템에서, SCR 촉매 물질(140)의 성능은 연료의 구성에 달려있다. 가솔린은 특히 디젤 연료의 황 함량과 비교하여 많은 양의 황을 함유하고, SCR 촉매는 특히 황에 감수성이 있어 성능을 제한한다. 황은 SCR 촉매를 피독시켜, 촉매의 NO_x 제거 성능을 파괴한다.
- [0043] 황산화된 SCR 촉매의 재생은 약 500 °C의 온도를 요구한다. 가솔린 엔진에 대해, 이러한 고온은 풍부 순환에서만 달성될 수 있다. 풍부 순환을 가동시키는 것은 차량의 연료 경제에 부정적인 영향을 미치기 때문에, 상표 부착 제조업체 (original equipment manufacturer) (OEM) 고객은 오랜 시간 동안 풍부하게 가동되지 않는 시스템을 선호한다. 희박하게 가동되는 것은 연료 경제를 개선시킨다. 따라서, 황산화된 SCR 촉매의 열적 재생은 종종 배기 온도에 의해 억제되며, 특히 희박 GDI 엔진 적용에 대해, 이것은 약 250 °C의 온도에서만 희박하게 가동된다. 따라서, 시간이 지남에 따라, 이러한 시스템에서의 SCR 촉매의 NO_x 감소 성능은 상당히 떨어진다.
- [0044] 놀랍게도 하나 이상의 선택적 촉매적 환원 (SCR) 물질로부터 바로 상류의 백금-함유 촉매 물질의 사용이 연료 및 배기가스 스트림 내의 황의 유해한 영향에 대해 SCR 촉매 물질(들)을 안정화시키고, 동시에, SCR 촉매 물질(들)이 효과적으로 NO_x 배출을 감소시킬 수 있게 하는 것이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 실시양태에 따라, 3원 전환 (TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질; 하나 이상의 촉매 물질로부터 하류의 백금-함유 촉매 물질; 및 백금-함유 촉매 물질로부터 바로 하류의, 분자체를 포함하는 하나 이상의 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질을 포함하는, NO_x, 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 시스템이 제공된다.
- [0045] 본 발명의 실시양태의 배기가스 처리 시스템은 도 2 내지 5를 참고하여 더 쉽게 이해될 수 있다. 도 2를 참고하면, 엔진 배기 시스템 (200)의 견본이 되는 실시양태는 배기 도관 (215)을 통해 가솔린 엔진 (210)으로부터 하류의, TWC 촉매, LNT 또는 통합된 LNT-TWC 촉매로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (220), 배기 도관 (225)을 통해 하나 이상의 촉매 물질 (220)으로부터 하류의 백금-함유 촉매 물질 (230) 및 배기 도관 (235)을 통해 백금-함유 촉매 물질 (230)으로부터 바로 하류의 하나 이상의 SCR 촉매 물질 (240)을 포함한다. 견본이 되는 구성 및 물질을 포함하는, 다양한 성분의 세부사항이 이제 상세하게 기재될 것이다. 도 2가 하나 이상의 촉매 물질 (220)으로부터 하류의 별도의 물질으로서 백금 함유 물질 (230)을 도시하는 반면, 본 발명의 실시양태는 백금 함유 촉매가 하나 이상의 촉매 물질 (220)의 유출구 말단 근처에 및 동일한 브릭(brick) 상에 있을 수 있는 실시양태를 포함한다. 따라서, 본 명세서에 언급되는 "하류"는 백금 함유 촉매가 엔진으로부터 더 멀리 위치한다는 사실을 지칭한다.
- [0046] 본 개시에 사용되는 용어에 관하여, 다음의 정의가 제공된다.
- [0047] 본원에 사용되는 용어 "촉매" 또는 "촉매 물질" 또는 "촉매적 물질"은 반응을 촉진하는 물질을 지칭한다.
- [0048] 본원에 사용되는 용어 "촉매 물질"은 원하는 반응을 촉진하기 위해 사용되는 요소를 지칭한다. 예를 들어, 촉매 물질은 기관, 예를 들어 벌집 기관 상에 촉매 층, 예를 들어 촉매 조성물을 함유하는 위시코트를 포함할 수 있다.
- [0049] 본원에 사용되는 용어 "층" 및 "층상"은 표면, 예를 들어 기관 상에 지지된 구조를 지칭한다.
- [0050] 본원에 사용되는 용어 "가솔린 엔진"은 가솔린으로 가동되도록 설계된 스파크 점화가 있는 임의의 내연 엔진을 지칭한다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 엔진은 희박 가솔린 직접 주입 엔진이다. 가솔린 직접 주입 (GDI) 엔진은 희박 연소 조건 및 층상 연소를 가져, 그 결과 미립자가 생성될 수 있다. 디젤 희박 연소 엔진에 의해 생성된 미립자와 대조적으로, GDI 엔진에 의해 생성된 미립자는 더 미세하고 더 적은 양인 경향이 있다.
- [0051] 본원에 사용되는 용어 "위시코트"는 처리되고 있는 가스 스트림의 통과를 가능하게 하도록 충분히 다공성인, 벌집형 담체 부재와 같은 담체 기관 물질에 적용되는 촉매 또는 다른 물질의 얇은, 접착성 코팅의 분야에서 이것의 일반적 의미를 갖는다. 당업계에서 이해되는 바와 같이, 위시코트는 슬러리 내 입자의 분산으로부터 얻어지며, 이것은 기관에 적용되고, 건조되고 소성되어 다공성 위시코트를 제공한다.

- [0052] 본원에 사용되는 용어 "스트림"은 고체 또는 액체 미립자 물질을 함유할 수 있는 유동 가스의 임의의 조합을 넓게 지칭한다. 용어 "가스 스트림" 또는 "배기가스 스트림"은 액체 소적, 고체 미립자 및 기타와 같이 혼입된 기체가 아닌 성분을 함유할 수 있는 엔진의 배기와 같은 가스 구성성분의 스트림을 의미한다. 엔진의 배기가스 스트림은 전형적으로 연소 생성물, 불완전 연소의 생성물, 질소의 산화물, 가연성 및/또는 탄소질 미립자 물질(매연) 및 반응하지 않은 산소 및 질소를 더 포함한다.
- [0053] TWC 촉매, LNT, 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질:
- [0054] 하나 이상의 실시양태에서, 배기가스 처리 시스템은 3원 전환 (TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT) 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (220) (도 2에서의)을 포함한다.
- [0055] 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 촉매 물질은 TWC로 구성된다. TWC 촉매에 관한 특별한 요구조건은 없다; 당업계에 알려진 임의의 TWC 촉매가 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매는 산소 저장 성분 및/또는 내화 금속 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속 및 임의로, 제2 내화 금속 산화물 지지체 또는 제2 산소 저장 성분 상에 지지된 추가 백금족 금속 성분을 포함한다.
- [0056] 본원에 사용되는 용어 "내화 금속 산화물 지지체" 및 "지지체"는 그 위에 추가 화학적 화합물 또는 원소가 담지된, 아래에 있는 높은 표면적 물질을 지칭한다. 지지체 입자는 20 Å 초과와 공극 및 넓은 공극 분포를 갖는다. 본원에 정의된 바와 같이, 이러한 금속 산화물 지지체는 분자체, 특히 제올라이트를 제외한다. 특정 실시양태에서, 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체, 예를 들어, 전형적으로 60 그램 당 제곱미터 (" m^2/g ") 초과와, 종종 최대 약 200 m^2/g 이상의 BET 표면적을 나타내는, "감마 알루미늄" 또는 "활성 알루미늄"로도 지칭되는 알루미늄 지지체 물질이 사용될 수 있다. 이러한 활성 알루미늄은 일반적으로 알루미늄의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 또한 상당한 양의 에타, 카파 및 세타 알루미늄 상을 함유할 수 있다. 활성 알루미늄 이외의 내화 금속 산화물이 주어진 촉매 내 적어도 일부의 촉매 성분을 위한 지지체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미늄, 실리카, 티타니아 및 다른 물질이 이러한 용도로 알려져 있다.
- [0057] 본 발명의 하나 이상의 실시양태는 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 알루미늄-크로미아, 세리아, 알루미늄-세리아 및 이들의 조합으로 구성된 균으로부터 선택된 활성 화합물을 포함하는 내화 금속 산화물 지지체를 포함한다. 이들 중 많은 물질이 활성 알루미늄보다 상당히 낮은 BET 표면적을 갖는 문제점을 겪지만, 이 문제점은 생성된 촉매의 더 큰 내구성 또는 성능 향상에 의해 상쇄되는 경향이 있다. 본원에 사용되는 용어 "BET 표면적"은 N₂ 흡착에 의해 표면적을 결정하는 브루нау어(Brunauer), 에메트(Emmett), 텔러(Teller) 방법으로 지칭되는 이것의 일반적 의미를 갖는다. 공극 직경 및 공극 부피는 또한 BET-유형 N₂ 흡착 또는 탈착 실험을 사용하여 결정될 수 있다.
- [0058] 하나 이상의 실시양태에서, 내화 금속 산화물 지지체는 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 알루미늄-크로미아, 세리아, 알루미늄-세리아 및 이들의 조합으로 구성된 균으로부터 선택된, 활성화되거나, 안정화되거나, 둘 다인 화합물을 독립적으로 포함한다.
- [0059] 본원에 사용되는 용어 "산소 저장 성분" (OSC)은 다중 원자가 상태를 갖고 환원 조건 하에 일산화탄소 (CO) 또는 수소와 같은 환원제와 활발하게 반응한 다음 산화 조건 하에 산소 또는 아산화질소와 같은 산화제와 반응할 수 있는 독립체를 지칭한다. 적합한 산소 저장 성분의 예는 희토류 산화물, 특히 세리아를 포함한다. 또한 OSC는 세리아에 추가로 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 니오비아, 유로피아, 사마리아, 이테르비아, 이트리아, 지르코니아 및 이들의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 희토류 산화물은 벌크 (예를 들어 미립자) 형태일 수 있다. 산소 저장 성분은 산소 저장 성질을 나타내는 형태로 산화세륨 (세리아, CeO₂)을 포함할 수 있다. 세리아의 격자 산소가 풍부 A/F 조건 하에 일산화탄소, 수소 또는 탄화수소와 반응할 수 있다. 희박 노출일 때, 환원된 세리아가 공기 및/또는 NO_x 중으로부터 산소를 탈환하는 능력을 갖고, 따라서 NO_x의 전환을 촉진시킨다.
- [0060] 하나 이상의 실시양태에서, 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아 복합체 또는 희토류-안정화된 세리아-지르코니아를 포함한다.
- [0061] 본원에 사용되는 용어 "백금족 금속" 또는 "PGM"은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rh), 오스뮴 (Os), 이리듐

(Ir) 및 루테튬 (Ru) 및 이들의 혼합물을 포함하는, 원소의 주기율표에 정의된 하나 이상의 화학 원소를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매는 산소 저장 성분 (OSC) 및/또는 내화 금속 산화물 지지체 상에 지지된 적어도 하나의 백금족 금속 및 임의로, 제2 내화 금속 산화물 지지체 또는 제2 산소 저장 성분 상에 지지된 추가 백금족 금속을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금족 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 백금족 금속 성분은 팔라듐을 포함한다. 일반적으로, TWC 촉매의 팔라듐 함량에 관한 한 특별한 제한은 없다.

[0062] 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매는 추가 백금족 금속을 포함하지 않는다. 다른 실시양태에서, TWC 촉매는 추가 백금족 금속을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 추가 백금족 금속이 존재할 때, 백금, 로듐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 추가 백금족 금속 성분은 로듐을 포함한다. 일반적으로 TWC 촉매의 로듐 함량에 관한 한 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, TWC 촉매는 팔라듐 및 로듐의 혼합물을 포함한다. 다른 실시양태에서, TWC 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐의 혼합물을 포함한다.

[0063] 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 촉매 물품 (220) (도 2에서의)은 LNT로 구성된다. LNT에 관한 특별한 요구조건은 없다; 당업계에 알려진 임의의 LNT가 사용될 수 있다. 환원 환경에서, 희박 NO_x 트랩 (LNT)은 NO_x를 감소시키기 위한 환원제로서 H₂를 제공하도록 탄화수소의 스팀 변형 반응 및 수성 가스 이동 (WGS) 반응을 촉진함으로써 반응을 활성화시킨다. 수성 가스 이동 반응은 이산화탄소 및 수소를 형성하도록 일산화탄소가 수증기와 반응하는 화학 반응이다. LNT 내 세리아의 존재는 WGS 반응을 촉매화하며, SO₂ 탈황산화에 대한 LNT의 저항성을 개선하고 PGM을 안정화시킨다. 알루미늄이나 지지체 상에 분산된 백금과 같은 백금족 금속 촉매와 조합하여 Mg, Ca, Sr 및 Ba의 산화물과 같은 알칼리 토금속 산화물, Li, Na, K, Rb 및 Cs의 산화물과 같은 알칼리 금속 산화물 및 Ce, La, Pr 및 Nd의 산화물과 같은 희토류 금속 산화물을 포함하는 NO_x 저장 (흡착제) 성분은 내연 엔진으로부터의 배기가스의 정제에 사용될 수 있다. NO_x 저장을 위해, 산화바륨이 일반적으로, 이것이 희박 엔진 작동에서 질산염을 형성하고 풍부 조건 하에 상대적으로 쉽게 질산염을 방출하기 때문에 바람직하다.

[0064] 하나 이상의 실시양태에서, LNT는 희토류 산화물 상에 지지된 알칼리 토금속 및 적어도 하나의 백금족 금속 성분을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 희토류 산화물은 Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Yb 및 La 및 이들의 혼합물로부터 선택된 희토류 금속의 적어도 하나의 산화물로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 희토류 산화물은 란타넘, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 니오븀, 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 오스뮴, 루테튬, 탄탈럼, 지르코늄, 하프늄, 이트륨, 니켈, 망가니즈, 철, 구리, 은, 금, 가돌리늄 및 이들의 조합과 같은 하나 이상의 다른 성분과 혼합될 수 있다.

[0065] 하나 이상의 실시양태에서, LNT는 높은 표면적 내화 금속 상에 지지된 알칼리 토금속 및 적어도 하나의 백금족 금속을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 높은 표면적 내화 금속 산화물은 당업계에 알려진 임의의 높은 표면적 내화 금속 산화물을 포함한다. 예를 들어, 높은 표면적 내화 금속 산화물은 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 알루미늄-크로미아, 세리아 및 알루미늄-세리아 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0066] 하나 이상의 특정 실시양태에서, LNT는 희토류 산화물-높은 표면적 내화 금속 산화물 상에 지지된 적어도 하나의 백금족 금속을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 희토류 산화물-높은 표면적 내화 금속 산화물은 세리아-알루미나를 포함한다.

[0067] 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 촉매 물품 (220) (도 2에서의)은 TWC 촉매 및 LNT를 둘 다 포함한다. 이러한 실시양태에서, TWC 촉매가 LNT의 상류에 있을 수 있거나, 다른 실시양태에서, LNT는 TWC의 상류에 있을 수 있다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, LNT는 TWC 촉매의 상류에 있다.

[0068] 본원에 사용되는 용어 "상류" 및 "하류"는 엔진으로부터 배기관으로의 엔진 배기가스 스트림의 유동에 따른 상대적인 방향을 지칭하며, 상류 위치에 엔진이 있고 엔진으로부터 하류에 배기관 및 필터 및 촉매와 같은 임의의 오염 감소 물품이 있다. 촉매 또는 촉매 구역이 또 다른 촉매 또는 구역으로부터 "하류" 또는 "상류"에 있을 때, 이것은 상이한 기관 또는 브릭 상에 또는 동일한 기관 또는 브릭의 상이한 영역 상에 있을 수 있다.

[0069] 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 촉매 물품 (220) (도 2에서의)은 통합된 LNT-TWC를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 통합된 LNT-TWC는 TWC 활성 및 LNT 관능기의 균형을 맞추는 층상 촉매 복합체이다. 희박 작동에서, 통합된 LNT-TWC 촉매 복합체는 일산화탄소 (CO) 및 탄화수소 (HC)의 전환 및 NO_x의 저장을 가능

하게 한다. 풍부 작동에서, 통합된 LNT-TWC 촉매 복합체는 CO 및 HC를 전환하고 NO_x를 방출하고 환원하기에 효과적이다. 화학량론적 작동에서, 통합된 LNT-TWC 촉매 복합체는 CO, HC 및 NO_x의 동시적 전환을 가능하게 한다.

[0070] 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매, LNT 또는 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (220) (도 2에서의)은 배기가스가 풍부할 때 암모니아 (NH₃)를 생성한다.

[0071] 백금-함유 촉매 물질:

[0072] 도 2를 참고하면, 하나 이상의 실시양태에서, 배기가스 시스템은 하나 이상의 촉매 물질 (220)으로부터 하류의 및 하나 이상의 선택적 촉매적 환원 물질 (240)의 바로 상류의 백금-함유 촉매 물질 (230)을 포함한다. 이론에 구애받지 않고, TWC 촉매, LNT 또는 통합된 LNT-TWC 중 하나 이상으로부터 하류에 및 하나 이상의 SCR 촉매 물질의 바로 상류에 백금-함유 촉매 물질을 배치하는 것이 NO₂의 양을 조절하고 가솔린 내 황에 더 안정한 시스템을 생성할 것이라고 생각된다. 백금-함유 촉매 물질이 하나 이상의 SCR 촉매 물질의 NO_x 환원 성능이 파괴되는 것을 방지하므로, SCR 촉매 물질(들)이 NO_x 배출을 효과적으로 감소시킬 수 있게 한다고 생각된다.

[0073] 본원에 사용되는 용어 "바로 상류"는 엔진으로부터 배기관으로의 엔진 배기가스 스트림의 유동에 따른 상대적인 방향을 지칭한다. 바로 상류는 백금-함유 촉매 물질 및 하나 이상의 SCR 촉매 물질 간에 다른 촉매 물질이 없다는 것을 의미한다.

[0074] 하나 이상의 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 (230) (도 2에서의)은 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체에 분산된 백금을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체는 당업계에 알려진 임의의 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체를 포함한다. 예를 들어, 높은 표면적 내화 금속 산화물 지지체는 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 세리아, 실리카-알루미늄, 지르코니아-알루미늄, 티타니아-알루미늄, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 지르코니아-실리카, 티타니아-실리카 또는 지르코니아-티타니아 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0075] 일반적으로, 백금-함유 촉매 물질의 백금 함량에 관한 한 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금 로딩은 약 1 g/ft³ 내지 약 100 g/ft³의 범위이다.

[0076] 하나 이상의 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 (230) (도 2에서의)은 Pd, Rh, Ru, Ir 및 Os으로부터 선택된 추가 백금족 금속 (PGM)을 더 포함한다. 추가 PGM이 존재하는 이러한 실시양태에서, 백금은 적어도 55 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 적어도 90 중량% 및 적어도 95 중량% (예를 들어, 약 50 중량% 및 약 95 중량%)을 포함하여, 백금-함유 촉매 물질 내 전체 PGM의 적어도 50 중량%의 양으로 존재한다.

[0077] 하나 이상의 실시양태에서, 추가 PGM은 팔라듐을 포함한다. 이러한 실시양태에서, 백금은 적어도 55 중량%, 적어도 60 중량%, 적어도 65 중량%, 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 적어도 90 중량% 및 적어도 95 중량% (예를 들어, 약 55 중량% 내지 약 95 중량%)을 포함하여, 백금-함유 촉매 물질 내 백금 및 팔라듐의 전체 양의 적어도 50 중량%의 양으로 존재한다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 내 Pt:Pd의 비는 약 50:1 내지 약 5:1의 범위 및 약 20:1 내지 약 2:1의 범위를 포함하여, 약 100:1 내지 약 1:0의 범위이다. 특정 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 내 Pt:Pd의 비는 약 10:1이다.

[0078] 하나 이상의 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 (230) (도 2에서의)은 관통형 기관 상에 있다. 다른 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 (230) (도 2에서의)은 미립자 필터 상에 코팅된다. 미립자 필터는 가솔린 미립자 필터 또는 매연 필터로부터 선택될 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "미립자 필터" 또는 "매연 필터"는 매연과 같은 배기가스 스트림으로부터 미립자 물질을 제거하도록 설계된 필터를 지칭한다. 미립자 필터는 벌집 벽 유동 필터, 부분 여과 필터, 와이어 메쉬 필터, 권선형(wound) 섬유 필터, 소결된 금속 필터 및 발포체 필터를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0079] 특정 실시양태에서, 미립자 필터는 백금-함유 촉매화된 매연 필터 (CSF)이다. 백금-함유 CSF는 포획된 매연을 연소시켜 제거하고/거나 NO₂를 산화시키기 위해 백금을 함유하는 위시코트 층으로 코팅된 기관을 포함한다. 백금-함유 CSF는 연소되지 않은 탄화수소 및, 어느 정도는, 미립자 물질의 연소를 위해 백금 및 하나 이상의 높은

표면적 내화 산화물 금속 산화물 지지체 (예를 들어, 알루미늄, 실리카, 실리카 알루미늄, 지르코니아, 지르코니아 알루미늄 및 세리아-지르코니아)로 코팅된다.

[0080] 백금-함유 CSF 조성물을 지지하는데 유용한 벽 유동 기관은 기관의 종방향 축을 따라 연장된 복수 개의 미세한, 실질적으로 평행한 가스 유동 통로를 갖는다. 전형적으로, 각 통로는 기관 몸체의 하나의 말단에서 차단되고, 대안의 통로는 반대 말단-면에서 차단된다. 이러한 단일체 기관은, 훨씬 적게 사용될 수 있지만, 단면적의 제곱인치 당 최대 약 900 개 이상의 유동 경로 (또는 "셀")를 함유할 수 있다. 예를 들어, 기관은 제곱인치 당 셀 ("cpsi")을 약 7 내지 600 개, 보다 일반적으로 약 100 내지 400 개 가질 수 있다. 본 발명의 실시양태에서 사용된 다공성 벽 유동 필터는 촉매화될 수 있으며, 여기서 상기 요소의 벽이 그 위에 백금을 갖거나 그 안에 백금을 함유하고, 이러한 백금-함유 CSF 촉매 조성물은 상기 본원에 기재된다. 백금-함유 촉매 물질은 요소 벽의 유입구 측면 상에 단독으로, 유출구 측면 상에 단독으로, 유입구 및 유출구 측면 모두 위에 존재할 수 있거나, 벽 그 자체가 모두 또는 부분적으로 백금-함유 촉매 물질로 구성될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 요소의 유입구 및/또는 유출구 벽 상에의 백금-함유 촉매 물질의 하나 이상의 위시코트 층 및 백금-함유 촉매 물질의 하나 이상의 위시코트 층의 조합의 사용을 포함할 수 있다.

[0081] 도 3은 복수 개의 경로 (52)를 갖는 벽 유동 필터 기관 (50)을 나타낸다. 통로는 필터 기관의 채널 벽 (53)에 의해 관형으로 둘러싸인다. 기관은 유입구 말단 (54) 및 유출구 말단 (56)을 갖는다. 대안의 통로는 유입구 플러그 (58)로 유입구 말단에서 및 유출구 플러그 (60)로 유출구 말단에서 막혀 유입구 말단 (54) 및 유출구 말단 (56)에 마주보는 체커보드(checkerboard) 패턴을 형성한다. 가스 스트림 (62)은 막히지 않은 채널 유입구 (64)를 통해 진입하고, 유출구 플러그 (60)에 의해 정지되고 채널 벽 (53) (이것은 다공성임)을 통해 유출구 측면 (66)으로 확산된다. 가스는 유입구 플러그 (58) 때문에 벽의 유입구 측면으로 다시 통과할 수 없다.

[0082] 도 2를 참고하면, 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매, LNT 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (220) 및 백금-함유 촉매 물질 (230)은 별도의 기관 상에 있다. 하나 이상의 촉매 물질 (220) 및 백금 함유 촉매 물질 (230)이 별도의 기관 상에 있는 실시양태는 도 4에 더 구체적으로 나타난다. 도 4를 참고하면, 도시된 배기가스 시스템의 부분 (300)은 축으로 구역화된 배열이며, 여기서 TWC 촉매, LNT 또는 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (320)은 백금-함유 촉매 물질 (330)의 상류에 위치하고 촉매 물질 (320) 및 백금-함유 촉매 물질 (330)은 별도의 기관, 즉 제1 기관 (305) 및 제2 기관 (315) 상에 있다. TWC 촉매, LNT 또는 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (320)이 제1 기관 (305) 상에 배치되고, 백금-함유 촉매 물질 (330)이 별도의 제2 기관 (315) 상에 배치된다. 제1 및 제2 기관 ((305) 및 (315))은 동일한 물질 또는 상이한 물질로 구성될 수 있다. 제1 기관 (305)은 축 길이 L1를 정의하는 유입구 말단 (325) 및 유출구 말단 (330)을 갖는다. 제2 기관 (315)은 축 길이 L2를 정의하는 유입구 말단 (335) 및 유출구 말단 (340)을 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 제1 및 제2 기관 ((305) 및 (315))은 일반적으로 별집 기관의 복수 개의 채널 (350)을 포함하며, 명확성을 위해 이것의 하나의 채널만이 단면으로 도시된다. TWC 촉매, LNT 또는 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (320)이 제1 기관 (305)의 전체 축 길이 L1를 통해 제1 기관 (305)의 유입구 말단 (325)으로부터 유출구 말단 (325)으로 연장된다. 하나 이상의 촉매 물질 (320)의 길이는 도 4에 제1 구역 길이 (305a)로 나타난다. 백금-함유 촉매 물질 (330)은 제2 기관 (315)의 전체 축 길이 L2를 통해 제2 기관 (315)의 유출구 말단 (335)으로부터 유입구 말단 (340)으로 연장된다. 백금-함유 촉매 물질 (330)은 도 4에 제2 구역 길이 (315a)를 정의한다. 기관의 길이 (305a) 및 기관의 길이 (315a)가 달라질 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0083] 도 2를 참고하면, 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매, LNT 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (220) 및 백금-함유 촉매 물질 (230)이 단일 기관 상에 있다. 단일 기관 상에, 디자인은 구역화되고 층상인 시스템을 포함할 수 있다. 하나 이상의 촉매 물질 (220) 및 백금 함유 촉매 물질 (230)이 층상 관계로 단일 기관 상에 있는 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질은 제1 층 (또는 하단 코트)을 형성하도록 기관 상에 코팅되고, 하나 이상의 촉매 물질 (220)은 제2 층 (또는 상단 코트)을 형성하도록 제1 층의 상단 상에 위시코팅된다. 하나 이상의 촉매 물질의 상단 코트/제2 층이 백금-함유 촉매 물질의 하단 코트/제1 층의 상류에 있다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다.

[0084] 하나 이상의 실시양태에서, 기관은 관통형 별집 단일층을 포함하고, 촉매 물질(들)은 위시코트로서 기관에 적용된다. 본원에 사용되는 용어 "기관"은 그 위에 촉매 물질이 전형적으로 위시코트의 형태로 배치된 단일체 물질을 지칭한다. 위시코트는 액체 운반체 내 촉매의 특정 고체 함량 (예를 들어, 약 30-90 중량%)을 함유하는 슬러리를 제조함으로써 형성되며, 그 다음 이것은 기관 상에 코팅되고 건조되어 위시코트 층을 제공한다. 본원에 사용되는 용어 "위시코트"는 처리되고 있는 가스 스트림의 통과를 가능하게 하도록 충분히 다공성인, 별집형 담

체 부재와 같은 기관 물질에 적용되는 촉매 또는 다른 물질의 얇은, 접착성 코팅의 분야에서 이것의 일반적 의미를 가진다.

- [0085] 하나 이상의 실시양태에서, 기관은 벌집 구조를 갖는 세라믹 또는 금속이다. 통로가 그곳을 관통하는 유체 유동에 개방되도록 기관의 유입구 또는 유출구 면으로부터 그곳을 통해 연장된 미세한, 평행한 가스 유동 통로를 갖는 유형의 단일체 기관과 같은 임의의 적합한 기관이 사용될 수 있다. 그들의 유체 유입구로부터 그들의 유체 유출구로의 본질적으로 직선 경로의 통로는, 통로를 통해 유동하는 가스가 촉매 물질과 접촉하도록 그 위에 촉매 물질이 위시코트로서 코팅된 벽에 의해 정의된다. 단일체 기관의 유동 통로는 얇은 벽의 채널이며, 이것은 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선형, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상 및 크기일 수 있다. 이러한 구조는 단면적의 제곱인치 당 약 60 내지 약 900 개 이상의 가스 유입 개구 (즉, 셀)를 함유할 수 있다.
- [0086] 금속 기관은 채널 벽에 개구 또는 "펀치-아웃(punch-out)"이 있는 그것과 같은 임의의 금속 기관을 포함할 수 있다.
- [0087] 세라믹 기관은 임의의 적합한 내화 물질, 예를 들어 근청석(cordierite), 근청석- α -알루미나, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카-마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트, α -알루미나, 알루미늄실리케이트 및 기타로 이루어질 수 있다.
- [0088] 또한 본 발명의 실시양태의 촉매 물질에 유용한 기관은 사실상 금속일 수 있고 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 금속 기관은 펠렛, 골판 시트 또는 단일체 형태와 같은 다양한 형상으로 사용될 수 있다. 금속 기관의 특정 예는 열-저항성, 비철-금속 합금, 특히 철이 상당한 또는 주요 성분인 그것을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크로뮴 및 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있고, 이들 금속 전체가 유리하게는 합금의 적어도 약 15 중량%, 예를 들어, 약 10 내지 25 중량%의 크로뮴, 약 1 내지 8 중량%의 알루미늄 및 약 0 내지 20 중량%의 니켈을 포함할 수 있다.
- [0089] 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매, LNT 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 및 백금-함유 촉매 물질은 축으로 구역화된 구성으로 배열된다. 본원에 사용되는 용어 "축으로 구역화된"은 서로에 대한 상류 구역 및 하류 구역의 위치를 지칭한다. 축으로는 상류 구역 및 하류 구역이 하나가 다른 하나 옆에 위치하도록 나란히를 의미한다.
- [0090] 도 2를 참고하면, 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매, LNT 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (220) 및 백금-함유 촉매 물질 (230)이 축으로 구역화된 구성에서 공통 기관 상에 있으며, 여기서 하나 이상의 촉매 물질 (220)은 백금-함유 촉매 물질 (230)의 상류에 있다. 이러한 실시양태는 도 5를 참고하여 더 쉽게 이해될 수 있다. 도 5를 참고하면, 축으로 구역화된 시스템 (400)의 견본이 되는 실시양태가 도시된다. TWC 촉매, LNT 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (420)이 공통 기관 (405) 상에서 백금-함유 촉매 물질 (430)의 상류에 위치한다. 기관 (405)은 축 길이 L을 정의하는 유입구 말단 (425) 및 유출구 말단 (435)을 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관 (405)은 일반적으로 벌집 기관의 복수 개의 채널 (450)을 포함하며, 명확성을 위해 이것의 하나의 채널만이 단면으로 도시된다. TWC 촉매, LNT 및 통합된 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물질 (420)이 기관 (405)의 전체 축 길이 L보다 짧은 길이를 통해 기관 (405)의 유입구 말단 (425)으로부터 연장된다. 하나 이상의 촉매 물질 (420)의 길이는 도 5에 제1 구역 길이 (420a)로 나타낸다. 백금-함유 촉매 물질 (430)은 기관 (405)의 전체 축 길이 L보다 짧은 길이를 통해 기관 (405)의 유출구 말단 (435)으로부터 연장된다. 백금-함유 촉매 물질 (430)의 길이는 도 5에 제2 구역 길이 (430a)로 나타낸다.
- [0091] 하나 이상의 실시양태에서, 도 5에 나타난 바와 같이, 하나 이상의 촉매 물질 (420)은 백금-함유 촉매 물질 (430)을 직접 접하고 있다. 여전히 추가 실시양태에서, 하나 이상의 촉매 물질 (420) 및 백금-함유 촉매 물질 (430) 간의 틈이 있을 수 있다 (도시되지 않음). 하나 이상의 촉매 물질 (420) 및 백금-함유 촉매 물질 (430)이 적어도 부분적으로 중첩하고 있을 수 있다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다 (도시되지 않음). 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 촉매 물질 (420)이 백금-함유 촉매 물질 (430)과 적어도 부분적으로 중첩하고 있다. 다른 실시양태에서, 백금-함유 촉매 물질 (430)은 하나 이상의 촉매 물질 (420)과 적어도 부분적으로 중첩하고 있다.
- [0092] 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질:
- [0093] 하나 이상의 실시양태에서, 배기가스 시스템은 백금-함유 촉매 물질 (230)으로부터 바로 하류에 하나 이상의 선

택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물질 (240) (도 2에서의)을 포함하며, 하나 이상의 SCR 촉매 물질 (240)은 분자체를 포함한다.

- [0094] 본원에 사용되는 용어 "선택적 촉매적 환원" (SCR)은 질소함유 환원제를 사용하여 이질소 (N₂)로 질소의 산화물을 환원시키는 촉매 공정을 지칭한다. 본원에 사용되는 용어 "질소 산화물" 및 "NO_x"는 질소의 산화물, 특히 산화이질소 (N₂O), 일산화질소 (NO), 삼산화이질소 (N₂O₃), 이산화질소 (NO₂), 사산화이질소 (N₂O₄), 오산화이질소 (N₂O₅) 및 과산화질소 (NO₃)를 지칭한다.
- [0095] 본원에 사용되는 용어 "바로 하류"는 엔진으로부터 배기관으로의 엔진 배기가스 스트림의 유동에 따른 상대적인 방향을 지칭한다. 바로 하류는 백금-함유 촉매 물질 및 하나 이상의 SCR 촉매 물질 간에 다른 촉매 물질이 없다는 것을 의미한다.
- [0096] 본원에 사용되는 어구 "분자체"는 제올라이트 및 기타 프레임워크 물질 (예를 들어 동형으로 치환된 물질)과 같은 프레임워크 물질을 지칭하며, 이것은 촉매로 사용되는 하나 이상의 촉진제 금속과 조합하여 미립자 형태일 수 있다. 분자체는 일반적으로 사면체 유형 부위를 함유하고, 평균 공극 크기가 20 Å 이하인 실질적으로 균일한 공극 분포를 갖는 산소 이온의 광범위 3-차원 네트워크를 기재로 하는 물질이다. 공극 크기는 고리 크기에 의해 정의된다. 본원에 사용되는 용어 "제올라이트"는 규소 및 알루미늄 원자를 포함하는, 분자체의 특정 예를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에 따라, 그들의 프레임워크 유형에 의해 분자체를 정의함으로써, 프레임워크 유형 및 제올라이트 물질과 동일한 프레임워크 유형을 갖는 SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질과 같은 임의의 및 모든 동형 프레임워크 물질을 포함하는 것으로 의도되는 것이 이해될 것이다.
- [0097] 보다 특정 실시양태에서, 알루미늄실리케이트 제올라이트 프레임워크 유형에 대한 언급은 프레임워크에 치환된 인 또는 다른 금속을 포함하지 않는 분자체로 물질을 제한한다. 그러나, 명확하게 하기 위해, 본원에 사용되는 "알루미늄실리케이트 제올라이트"는 SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질과 같은 알루미늄포스페이트 물질을 제외하고, 더 넓은 용어 "제올라이트"는 알루미늄실리케이트 및 알루미늄포스페이트를 포함하는 것으로 의도된다. 제올라이트는 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라, 직경이 약 3 내지 10 옹스트롬 범위인, 다소 균일한 공극 크기를 갖는 결정질 물질이다. 제올라이트는 일반적으로 2 이상의 실리카 대 알루미늄 (SAR) 몰 비를 포함한다.
- [0098] 용어 "알루미늄포스페이트"는 알루미늄 및 포스페이트 원자를 포함하는, 분자체의 또 다른 특정 예를 지칭한다. 알루미늄포스페이트는 다소 균일한 공극 크기를 갖는 결정질 물질이다.
- [0099] 일반적으로, 분자체, 예를 들어 제올라이트는 코너-공유(corner-sharing) TO₄ 사면체로 구성된 개방 3-차원 프레임워크 구조인 알루미늄실리케이트로 정의되며, 여기서 T는 Al 또는 Si, 또는 임의로 P이다. 음이온 프레임워크의 전하와 균형을 맞추는 양이온은 프레임워크 산소와 느슨하게 결합되고, 남아있는 공극 부피는 물 분자로 충전된다. 프레임워크가 아닌 양이온은 일반적으로 교환가능하고, 물 분자는 제거가능하다.
- [0100] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 독립적으로 SiO₄/AlO₄ 사면체를 포함하고 3-차원 네트워크를 형성하도록 공통 산소 원자에 의해 연결된다. 다른 실시양태에서, 분자체 물질은 SiO₄/AlO₄/PO₄ 사면체를 포함한다. 하나 이상의 실시양태의 분자체 물질은 주로 (SiO₄)/AlO₄ 또는 SiO₄/AlO₄/PO₄ 사면체의 경직된 네트워크에 의해 형성된 공간의 기하학에 따라 구별될 수 있다. 공간으로의 입구는 유입 개구를 형성하는 원자에 대해 6, 8, 10 또는 12 개의 고리 원자로부터 형성된다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 6, 8, 10 및 12 개를 포함하는, 12 개 이하의 고리 크기를 포함한다.
- [0101] 하나 이상의 실시양태에 따라, 분자체 물질은 이에 의해 구조가 확인되는 프레임워크 토폴로지를 기초로 할 수 있다. 전형적으로, ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSS, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI,

UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON 또는 이들의 조합의 프레임워크 유형과 같은, 제올라이트의 임의의 프레임워크 유형이 사용될 수 있다.

[0102] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 8-고리 작은 공극 알루미늄노실리케이트 제올라이트를 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "작은 공극"은 약 5 옹스트롬보다 작은, 예를 들어 ~3.8 옹스트롬 정도의 공극 개구를 지칭한다. 어구 "8-고리" 제올라이트는 8-고리 공극 개구 및 이중-6 고리 2차 빌딩 단위를 갖고 4 개의 고리에 의해 이중 6-고리 빌딩 단위의 연결로부터 생성된 구조와 같은 케이지(cage)를 갖는 제올라이트를 지칭한다. 제올라이트는 2차 빌딩 단위 (SBU) 및 복합체 빌딩 단위 (CBU)로 구성되고, 많은 상이한 프레임워크 구조에서 나타난다. 2차 빌딩 단위는 최대 16 개의 사면체 원자를 함유하고 키랄성이 없다. 복합체 빌딩 단위는 아키랄성일 필요가 없고, 반드시 전체 프레임워크를 세우는데 사용될 수는 없다. 예를 들어, 제올라이트의 군집은 그들의 프레임워크 구조에 단일 4-고리 (s4r) 복합체 빌딩 단위를 갖는다. 4-고리에서, "4"는 사면체 구조 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 2 개의 s4r 단위를 연결함으로써 만들어진다. d6r 단위는 2 개의 s6r 단위를 연결함으로써 만들어진다. d6r 단위에, 12 개의 사면체 원자가 있다. d6r 2차 빌딩 단위를 갖는 제올라이트 프레임워크 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.

[0103] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 d6r 단위를 포함한다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 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 프레임워크 유형을 갖는다. 다른 특정 실시양태에서, 분자체 물질은 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다. 여전히 추가 특정 실시양태에서, 분자체 물질은 CHA, AEI 및 AFX로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다. 하나 이상의 매우 특정 실시양태에서, 분자체 물질은 CHA 프레임워크 유형을 갖는다.

[0104] 제올라이트 CHA-프레임워크 유형 분자체는 근사 화학식: $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ (예를 들어, 수화된 칼슘 알루미늄 실리케이트)을 갖는 제올라이트 군집의 천연 텍토실리케이트 광물을 포함한다. 제올라이트 CHA-프레임워크 유형 분자체의 3 개의 합성 형태는 참고문헌으로 본원에 도입되는, 존 와일리 & 선스(John Wiley & Sons)에 의해 1973 년에 출판된 문헌 ["Zeolite Molecular Sieves," by D. W. Breck]에 기재된다. 브렉(Breck)에 의해 보고된 3 개의 합성 형태는 문헌 [J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al]에 기재된 제올라이트 K-G; 영국 특허 No. 868,846 (1961)에 기재된 제올라이트 D; 및 U.S. 특허 No. 3,030,181에 기재된 제올라이트 R이며, 이들은 참고문헌으로 본원에 도입된다. 제올라이트 CHA 프레임워크 유형의 또 다른 합성 형태, SSZ-13의 합성은 참고문헌으로 본원에 도입되는 U.S. 특허 No. 4,544,538에 기재된다. CHA 프레임워크 유형을 갖는 분자체의 합성 형태, 실리코알루미늄오포스페이트 34 (SAPO-34)의 합성은 참고문헌으로 본원에 도입되는 U.S. 특허 4,440,871 및 No. 7,264,789에 기재된다. CHA 프레임워크 유형을 갖는 또 다른 합성 분자체, SAPO-44의 제조 방법은 참고문헌으로 본원에 도입되는 U.S. 특허 No. 6,162,415에 기재된다.

[0105] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 모든 알루미늄노실리케이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, MeAPSO 및 MeAPO 조성물을 포함할 수 있다. 이들은 SSZ-13, SSZ-62, 천연 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데 D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6, CuSAPO-34, CuSAPO-44 및 CuSAPO-47을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0106] 알루미늄노실리케이트 분자체 성분의 실리카 대 알루미늄의 비는 넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 5 내지 250; 5 내지 200; 5 내지 100; 및 5 내지 50을 포함하는, 2 내지 300의 범위의 실리카 대 알루미늄 몰 비 (SAR)를 갖는다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 분자체 물질은 10 내지 200, 10 내지 100, 10 내지 75, 10 내지 60 및 10 내지 50; 15 내지 100, 15 내지 75, 15 내지 60 및 15 내지 50; 20 내지 100, 20 내지 75, 20 내지 60 및 20 내지 50의 범위의 실리카 대 알루미늄 몰 비 (SAR)를 갖는다.

[0107] 본원에 사용되는 용어 "촉진된"은 분자체 내 고유 불순물과 반대로, 분자체 물질에 의도적으로 첨가되는 성분을 지칭한다. 따라서, 촉진제는 의도적으로 첨가된 촉진제를 갖지 않는 촉매와 비교하여 촉매의 활성을 향상시키기 위해 의도적으로 첨가된다. 하나 이상의 실시양태에서, 질소의 산화물의 SCR을 촉진시키기 위해, 적합한 금속(들)은 독립적으로 분자체 내로 교환된다. 하나 이상의 실시양태에 따라, 분자체는 구리 (Cu), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 란타넘 (La), 세륨 (Ce), 망가니즈 (Mn), 바나듐 (V) 또는 은 (Ag) 중 하나 이상으로

촉진된다. 특정 실시양태에서, 분자체는 구리 (Cu) 또는 철 (Fe) 중 하나 이상으로 촉진된다. 매우 특정 실시양태에서, 분자체는 Cu로 촉진된다.

[0108] 하나 이상의 실시양태에서, 산화물로서 계산된, 촉매의 촉진제 금속 함량은 적어도 약 0.1 중량%이며, 휘발물질이 없는 기준으로 하여 보고된다. 특정 실시양태에서, 산화물로서 계산된 촉진제 금속 함량은, 각 경우에 휘발물질이 없는 기준으로 하여 보고된 소성된 분자체의 전체 중량을 기준으로 하여 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.25 및 0.1 중량%를 포함하는, 약 0.1 중량% 내지 최대 약 10 중량%의 범위이다.

[0109] 특정 실시양태에서, 촉진제 금속은 Cu를 포함하고, CuO로서 계산된 Cu 함량은 각 경우에 휘발물질이 없는 기준으로 하여 보고된 소성된 분자체의 전체 중량을 기준으로 하여 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.25 및 0.1 중량%를 포함하는, 약 0.1 중량% 내지 최대 약 5 중량%의 범위이다. 특정 실시양태에서, CuO로서 계산된 분자체의 Cu 함량은 약 2 내지 약 5 중량%의 범위이다.

[0110] 하나 이상의 실시양태에서, 배기가스 시스템은 하나 이상의 SCR 촉매 물품 (240) (도 2에서의)의 하류에 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 더 포함한다. 암모니아 산화 촉매는 배기가스 처리 시스템으로부터 임의의 빠져나온 암모니아를 제거하도록 SCR 촉매 물품(들) (240)의 하류에 제공될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 SCR 촉매 물품은 유입구 및 유출구를 갖는 기관 상에 있고, 유출구에 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 포함한다. 특정 실시양태에서, AMOX 촉매는 백금, 팔라듐, 로듐 또는 이들의 조합과 같은 백금족 금속을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, AMOX 촉매는 PGM으로의 하단 코트 및 SCR 관능기로의 상단 코트를 포함할 수 있다.

[0111] 이러한 AMOX 촉매는 SCR 촉매를 포함하는 배기가스 처리 시스템에 유용하다. 이것의 전체 내용이 참고문헌으로 본원에 도입되는, 본원과 공동명의로의 미국 특허 No. 5,516,497에 논의된 바와 같이, 산소, 질소 산화물 및 암모니아를 함유하는 가스 스트림은 순차적으로 제1 및 제2 촉매를 통과할 수 있으며, 제1 촉매는 질소 산화물의 환원에 유리하고 제2 촉매는 과량의 암모니아의 산화 또는 기타 분해에 유리하다. 따라서, 제1 촉매는 SCR 촉매 물품일 수 있고, 제2 촉매는 임의로 제올라이트를 포함하는 AMOX 촉매 및/또는 SCR+AMOX 통합된 촉매일 수 있다.

[0112] AMOX 촉매 조성물(들)은 관통형 또는 벽-유동 필터 상에 코팅될 수 있다. 벽 유동 기관이 사용되는 경우, 생성된 시스템이 기체 오염물질과 함께 미립자 물질을 제거할 수 있을 것이다. 벽-유동 필터 기관은 근청석, 알루미늄 티타네이트 또는 탄화규소와 같은, 당업계에 흔히 알려진 물질로부터 제조될 수 있다. 벽 유동 기관 상에의 촉매 조성물의 로딩이 다공성 및 벽 두께와 같은 기관 성질에 따라 달라질 것이고, 전형적으로 관통형 기관 상의 로딩보다 낮아질 것이 이해될 것이다.

[0113] 따라서, 하나 이상의 특정 실시양태에서, 3원 전환 (TWC) 촉매; 3원 촉매로부터 하류의, 백금을 함유하는 촉매화된 매연 필터; 촉매화된 매연 필터로부터 바로 하류의 제1 선택적 촉매적 환원 (SCR) 촉매 물품; 및 촉매화된 매연 필터로부터 바로 하류의 제2 선택적 촉매적 환원 촉매 (SCR)를 포함하며, 여기서 제1 및 제2 SCR 촉매 물품은 독립적으로 분자체를 포함하는 것인, NO_x, 미립자 물질 및 황을 함유하는 가솔린 엔진 배기가스 스트림의 처리를 위한 배기가스 시스템이 제공된다. 하나 이상의 실시양태에서, 배기가스 시스템은 TWC의 상류에 LNT를 더 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 배기가스 시스템은 TWC의 하류에 LNT를 더 포함할 수 있다.

[0114] 엔진 배기의 처리 방법:

[0115] 본 발명의 또 다른 측면은 엔진의 배기가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 미립자 물질, 암모니아, NO_x 및 황을 함유하는 가솔린 엔진의 엔진 배기가스 스트림의 처리 방법은, 3원 전환 (TWC) 촉매, 희박 NO_x 트랩 (LNT) 및 통합 LNT-TWC로부터 선택된 하나 이상의 촉매 물품을 거쳐 엔진 배기가스 스트림을 유동시키는 것; 미립자 물질, NO_x, 황 및 암모니아를 함유하는 배기가스 스트림을 백금-함유 촉매 물품에 통과시키는 것; 및 백금-함유 촉매 물품을 통과한 배기가스를 분자체 및 촉진제 금속을 포함하는 하나 이상의 선택적 촉매적 환원 물품에 통과시키는 것을 포함한다.

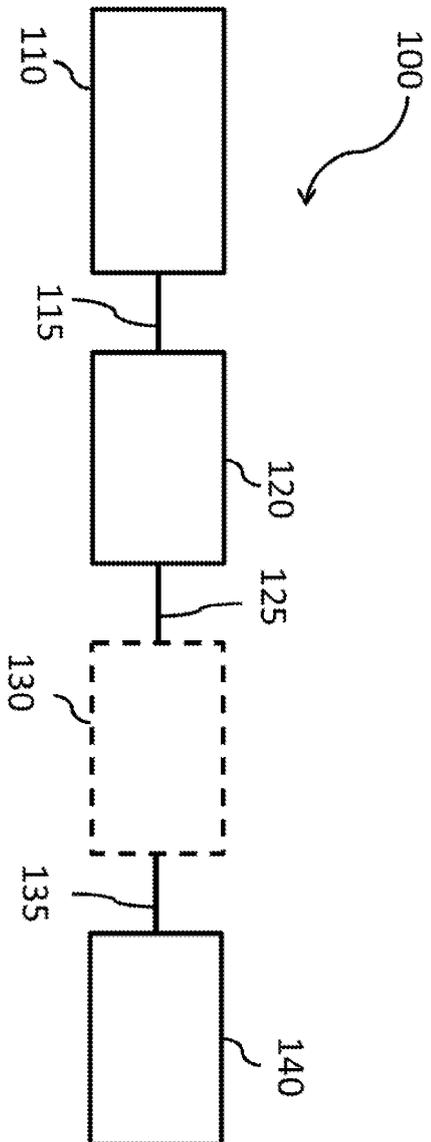
[0116] 본 발명은 이제 다음의 실시예를 참고하여 설명된다. 본 발명의 여러 건본이 되는 실시양태를 기재하기 전에, 본 발명은 다음의 설명에 기재된 구성 또는 공정 단계의 세부사항에 제한되지 않는 것이 이해되어야 한다. 본 발명은 다른 실시양태일 수 있고 다양한 방식으로 실시되거나 수행될 수 있다.

[0117] 실시예

- [0118] 실시예1 - 백금-함유 CSF의 제조
- [0119] 백금을 갖는 촉매화된 매연 필터가 유입구 코트 및 유출구 코트를 사용하여 제조되었다. 백금-함유 촉매 물질은 10:1의 비로 백금 및 팔라듐을 함유하였고 전체 백금족 금속 로딩은 25 g/ft³이었다.
- [0120] 실시예 2 - SCR 촉매
- [0121] 2 개의 SCR 촉매가 얻어졌다. 제1 SCR 촉매는 관통형 기관 상의 시판되는 새로운(fresh) CuCHA SCR 촉매였다. 제2 SCR 촉매는 이 촉매가 기관의 중량을 포함하여 SO₃의 약 1 중량%의 황 로딩으로 황산화되었다는 점을 제외하고 제1 SCR 촉매와 동일했다.
- [0122] 실시예 3 - 새로운 SCR 촉매가 있는 배기 시스템의 테스트
- [0123] 관통형 기관 상의 Pd만의 3원 촉매가 관통형 기관 상의 Pd-Rh TWC 촉매로부터 상류에 배치되었고, 이들 TWC 촉매는 실시예 2 촉매의 상류에 배치되었다. 새로운 CuCHA SCR 촉매는 실시예 1 촉매로부터 하류에 배치되었다. 이는 가솔린 엔진 모의실험에 대한 연방 테스트 프로토콜 72에 따라 테스트된 시스템이었다.
- [0124] 실시예 4 - 황산화된 SCR 촉매가 있는 배기 시스템의 테스트
- [0125] 관통형 기관 상의 Pd만의 3원 촉매가 관통형 기관 상의 Pd-Rh TWC 촉매로부터 상류에 배치되었고, 이들 TWC 촉매는 실시예 2 촉매의 상류에 배치되었다. 황산화된 CuCHA SCR 촉매는 실시예 1 촉매로부터 하류에 배치되었다. 이는 가솔린 엔진 모의실험에 대한 연방 테스트 프로토콜 72에 따라 테스트된 시스템이었다.
- [0126] 비교 실시예 5 - 새로운 SCR 촉매가 있고 백금 함유 촉매는 없는 배기 시스템의 테스트
- [0127] 실시예 2 촉매가 비어있는, 촉매화되지 않은 필터로 대체된 점을 제외하고 실시예 3이 반복되었다. 이는 가솔린 엔진 모의실험에 대한 연방 테스트 프로토콜 72에 따라 테스트된 시스템이었다.
- [0128] 비교 실시예 6 - 황산화된 SCR 촉매가 있고 백금 함유 촉매는 없는 배기 시스템의 테스트
- [0129] 실시예 2 촉매가 비어있는, 촉매화되지 않은 필터로 대체된 점을 제외하고 실시예 4가 반복되었다. 이는 가솔린 엔진 모의실험에 대한 연방 테스트 프로토콜 72에 따라 테스트된 시스템이었다.
- [0130] 전체 시스템에 대한 NO_x 전환 데이터가 얻어졌다. 하기 표 1은 실시예 3-6에 대한 결과를 나타낸다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 황산화된 SCR 촉매의 상류에 백금 함유 촉매가 있는 시스템이 가장 좋은 NO_x 전환 성능을 가졌다. 그러나, 백금 함유 촉매를 포함하지 않은 실시예 5 및 6은, 실시예 5와 비교할 때 실시예 6의 NO_x 전환 성능에서의 파괴를 나타냈다.
- [0131] <표 1>

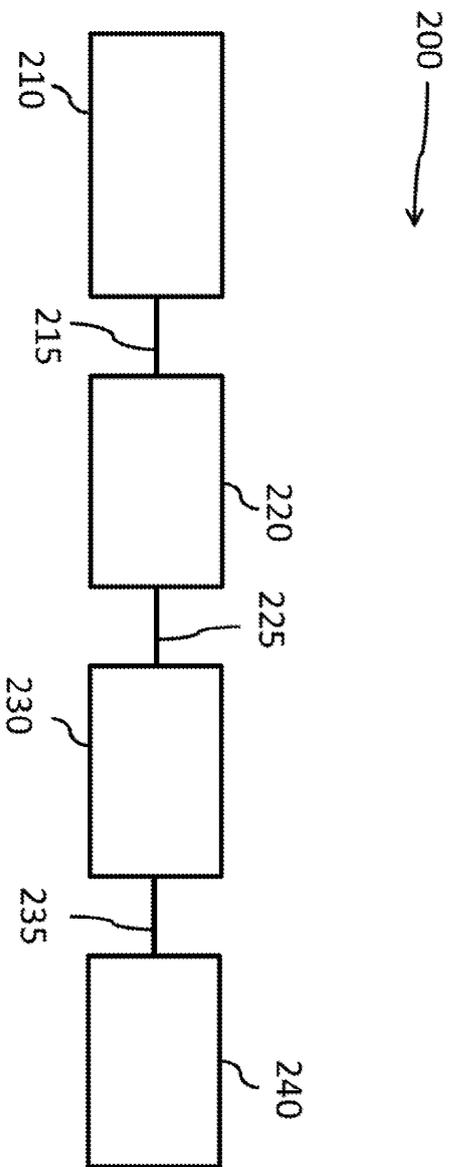
실시예 #	NO _x 전환
3	93.5
4	94.3
5	91.6
6	83.2
- [0132]
- [0133] 본 명세서 전반에 걸쳐 "하나의 실시양태", "특정 실시양태", "하나 이상의 실시양태" 또는 "실시양태"에 대한 언급은 실시양태에 관련하여 기재된 구체적인 특성, 구조, 물질 또는 특징이 본 발명의 적어도 하나의 실시양태에 포함되는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 곳에서의 "하나 이상의 실시양태에서", "특정 실시양태에서", "하나의 실시양태에서" 또는 "실시양태에서"와 같은 어구의 표현은 반드시 본 발명의 동일한 실시양태를 지칭하고 있는 것은 아니다. 또한, 구체적인 특성, 구조, 물질 또는 특징은 하나 이상의 실시양태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0134] 본원의 본 발명이 특정 실시양태를 참고하여 기재되었지만, 이들 실시양태가 단지 본 발명의 원리 및 적용의 예시라는 것이 이해되어야 한다. 본 발명의 사상 및 범위에 벗어나지 않고 본 발명의 방법 및 장치에 다양한 수정 및 변형이 이루어질 수 있다는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명이 첨부된 청구범위의 범위 및 그들의 동등물 내에 있는 수정 및 변형을 포함하는 것이 의도된다.

도면
도면1

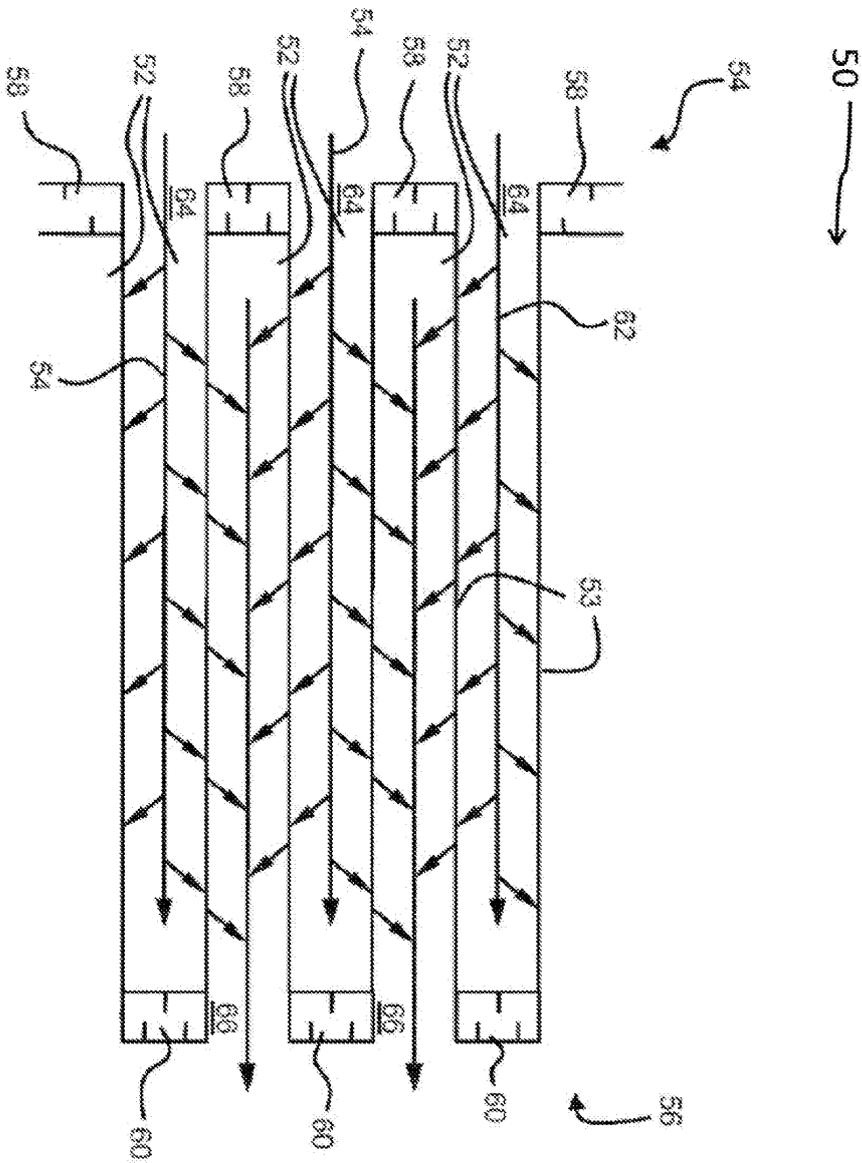


선행 기술

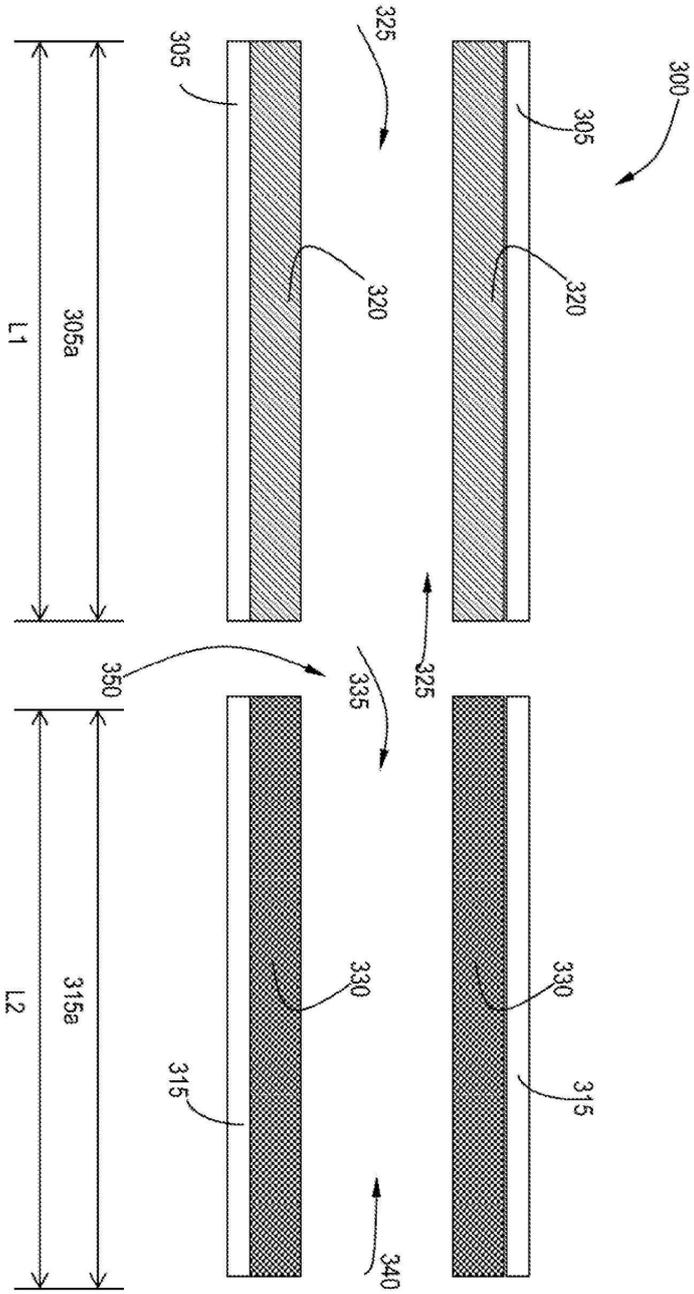
도면2



도면3



도면4



도면5

