



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월27일
(11) 등록번호 10-2583157
(24) 등록일자 2023년09월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/064 (2006.01) B01J 23/34 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01) B01J 29/72 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 29/064 (2013.01)
B01J 23/34 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7008046
- (22) 출원일자(국제) 2016년08월18일
심사청구일자 2021년08월18일
- (85) 번역문제출일자 2018년03월21일
- (65) 공개번호 10-2018-0075480
- (43) 공개일자 2018년07월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/047560
- (87) 국제공개번호 WO 2017/034920
국제공개일자 2017년03월02일
- (30) 우선권주장
62/208,136 2015년08월21일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020110028426 A
KR1020140064796 A
WO2015049110 A1

- (73) 특허권자
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
엔.이. 캠퍼스 가부시기가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 하마마츠쵸 2쵸메 4-1
- (72) 발명자
쟁, 샤오라이
미국 08550 뉴저지주 프린스턴 정선 쿠벌리 로드 44
디바, 미셸
미국 08816 뉴저지주 이스트 브런스윅 페어뷰 애비뉴 30
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 38 항

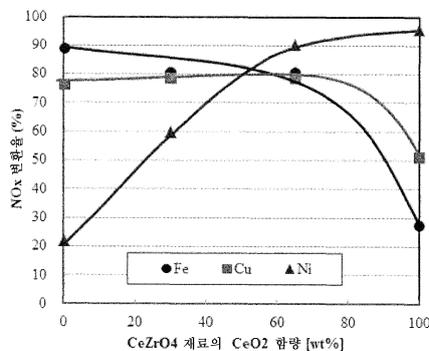
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 배기 가스 처리 촉매

(57) 요약

가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적인 촉매가 기재된다. 이러한 촉매는 제1 및 제2 재료가 그 위에 배치된 기판을 포함하며, 제1 재료는 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이고, 제2 재료는 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적이며, 제1 재료는 낮은 로딩에서 구리 및/또는 철로 촉진된 분자체를 포함하고, 제2 재료는 Ce, Ce-Zr, Zr, Mn, Pr 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 지지체 상에 Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu의 적어도 하나의 산화물을 포함한다. 가솔린 엔진 배기 가스 처리 시스템 및 가솔린 엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 방법이 또한 기재된다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

B01J 23/74 (2013.01)

B01J 29/72 (2013.01)

B01J 29/85 (2013.01)

F01N 3/2066 (2013.01)

(72) 발명자

양, 샤오관

미국 08904 뉴저지주 하이랜드 파크 크로웰스 로드
326씨

푸, 치

미국 44139 오하이오주 솔론 워터 페퍼 서클 6860

마셰르만, 크누트

미국 08540 뉴저지주 프린스턴 셰이르 드라이브 58

나가타, 마코토

일본 410-0314 시즈오카켄 누마즈시 이폰마츠 678

간노, 야스하루

일본 410-0314 시즈오카켄 누마즈시 이폰마츠 678

나카야마, 히로키

일본 410-0314 시즈오카켄 누마즈시 이폰마츠 678

명세서

청구범위

청구항 1

가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적인 촉매이며,

촉매는 제1 및 제2 재료가 그 위에 배치된 기관을 포함하고, 여기서 제1 재료는 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이고, 제2 재료는 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적이고;

여기서 a) 제1 재료는 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 0.01% 내지 2%의 양의 구리 또는 철로 촉진된 분자체를 포함하고; b) 제2 재료는 Ce, Ce-Zr, Zr, Mn, Pr 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 지지체 상에 Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물을 포함하며,

여기서 제1 재료 및 제2 재료는 실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는 것인, 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 기관은 벌집형 기관이고 제1 재료 및 제2 재료는 기관 상의 단일 층에 혼합된 것인 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 재료는 제1 층에 존재하고 제2 재료는 기관의 제2 층에 존재하는 것인 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서, 기관은 축방향 길이 및 상류 단부 및 하류 단부를 가지며, 제1 층은 상류 단부에 배치되고 제2 층은 하류 단부에 배치된 것인 촉매.

청구항 5

제3항에 있어서, 기관은 축방향 길이 및 상류 단부 및 하류 단부를 가지며, 제1 층은 하류 단부에 배치되고 제2 층은 상류 단부에 배치된 것인 촉매.

청구항 6

제3항에 있어서, 제1 층은 직접적으로 기관 상에 존재하고, 제2 층은 제1 층 상에 적어도 부분적으로 놓인 것인 촉매.

청구항 7

제3항에 있어서, 제2 층은 직접적으로 기관 상에 존재하고, 제1 층은 제2 층 상에 적어도 부분적으로 놓인 것인 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서, 기관은 유입구 통로 및 유출구 통로를 갖는 벽 유동형 필터인 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서, 제1 재료는 유입구 통로에 배치되고 제2 재료는 유출구 통로에 배치된 것인 촉매.

청구항 10

제8항에 있어서, 제2 재료는 유입구 통로에 배치되고 제1 재료는 유출구 통로에 배치된 것인 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서, 분자체는 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 작은 세공 분자체인 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서, 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, 및 WEN으로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 13

제1항에 있어서, 분자체는 프레임워크 유형 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, 및 LEV로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 14

제1항에 있어서, 분자체는 프레임워크 유형 AEI, CHA, 및 AFX로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 15

제1항에 있어서, 분자체는 프레임워크 유형 CHA의 분자체를 포함하는 것인 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서, 분자체는 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, 및 Ti-SAPO-34로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 17

제16항에 있어서, 분자체는 10 내지 75의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖는 SSZ-13인 촉매.

청구항 18

제16항에 있어서, 분자체는 구리-촉진된 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 2 중량% 미만의 구리로 촉진된 것인 촉매.

청구항 19

제16항에 있어서, 분자체는 구리-촉진된 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 0.5% 내지 2 중량%의 양의 구리로 촉진되며, 연방 시험 절차(FTP) 주행 사이클에서, 촉매는 10시간 초과 동안 850°C 이상의 온도에서 연료-차단 엔진 에이징 조건에 대한 노출 후에 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 의해 배기 가스 중 질소 산화물의 적어도 30%를 변환시키는데 효과적인, 촉매.

청구항 20

제1항에 있어서, 제2 재료는 Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물을 포함하는 것인 촉매.

청구항 21

제1항에 있어서, 제2 재료는 Ni의 산화물을 포함하는 것인 촉매.

청구항 22

제1항에 있어서, 제2 재료는 Ce의 산화물을 포함하는 지지체 상에 침착된 Ni의 산화물을 포함하는 것인 촉매.

청구항 23

제18항에 있어서, 제2 재료는 Ce의 산화물을 포함하는 지지체 상에 침착된 Ni의 산화물을 포함하는 것인 촉매.

청구항 24

제23항에 있어서, 제1 재료는 제1 층에 존재하고 제2 재료는 제2 층에 존재하며, 제1 층 및 제2 층은 구역화된 구성으로 기판 상에 배치되고, 제1 층이 제2 층 상에 놓인 것인 촉매.

청구항 25

제1항에 있어서, Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 0.1 내지 30 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 26

제25항에 있어서, Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 2 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 27

하기를 포함하는 배기 가스 처리 시스템:

화학량론적 가솔린 엔진;

엔진으로부터의 하류에 삼원 변환 (TWC) 촉매, 여기서 TWC 촉매는 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 변환 시키는데 효과적이고, 여기서 TWC 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 적어도 하나의 백금족 금속을 포함함; 및

TWC 촉매로부터의 하류에 위치한, 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 촉매를 포함하는 제2 촉매.

청구항 28

제27항에 있어서, TWC 촉매는 엔진 하류에 제1 근접-장착 위치에 위치하고 제2 촉매는 TWC 촉매 바로 하류에 제2 근접-장착 위치에 위치하는 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 29

제27항에 있어서, TWC 촉매는 엔진 하류에 근접-장착 위치에 위치하고 제2 촉매는 TWC 촉매 하류에 언더플로어 위치에 위치하는 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 30

제27항에 있어서, 제2 촉매는 800°C 초과 온도 갖는 회박 및 풍부 배기 가스에 노출된 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 31

제27항에 있어서,

엔진으로부터의 하류에 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를 추가로 포함하며, SCR 촉매는 구리 및 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 제2 분자체를 포함하고, 여기서 구리는 제2 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 0.01 중량% 내지 2 중량%의 양으로 존재하고, 여기서 SCR은 화학량론적 엔진 작동 조건 하에 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적인 것인, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 32

제31항에 있어서, 제2 분자체는 프레임워크 유형 CHA의 분자체를 포함하는 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 33

제31항에 있어서, 제2 분자체는 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 및 Ti-SAPO-34로부터 선택된 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 34

제33항에 있어서, 제2 분자체는 10 내지 75의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖는 SSZ-13인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 35

제31항에 있어서, 엔진은 적어도 850℃의 온도를 갖는 배기 가스를 생성하는 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 36

제35항에 있어서, 제2 분자체는 2시간 동안 배기 가스에 대한 노출 후에 400 m²/g 초과 표면적을 갖는 것인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 37

제35항에 있어서, 제2 분자체는 2시간 동안 배기 가스에 대한 노출 후에 새로운 표면적의 75%의 에이징된 표면적을 가지며, 여기서 새로운 표면적은 배기 가스에 대한 노출 전에 분자체의 표면적인 배기 가스 처리 시스템.

청구항 38

일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 변환시키는데 효과적인 삼원 촉매 (TWC) 촉매와 배기 가스를 접촉시키는 것을 포함하며, 여기서 TWC 촉매는 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 백금족 금속 및 제1항 내지 제26항 중 어느 한 항의 촉매를 포함하는 제2 촉매를 함유하고, 여기서 제2 촉매는 TWC 촉매로부터의 하류에 위치하는 것인, 화학량론적 가솔린 엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 가솔린 배기 가스 처리 촉매의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가솔린 엔진에 의해 작동되는 차량으로부터의 배기 가스는 전형적으로, 화학량론적 또는 그에 근접한 공기/연료 조건에서 작동되는 엔진의 배기에서 NO_x, 일산화탄소 (CO) 및 탄화수소 (HC) 오염물질을 저감시키는데 효과적인 하나 이상의 3원 변환 (TWC) 자동차 촉매로 처리된다. 화학량론적 조건을 형성하는 공기 대 연료의 정확한 비율은 연료 내의 탄소와 수소의 상대적 비율에 따라 달라진다. 공기-대-연료 (A/F) 비는 가솔린과 같은 탄화수소 연료의 이산화탄소 (CO₂) 및 물로의 완전한 연소에 상응하는 화학량론적 비이다. 따라서, 특정한 A/F 비를 주어진 연료에 대한 화학량론적 A/F 비로 나눈 결과를 나타내는 기호 λ가 사용되며: λ=1이 화학량론적 혼합물이고, λ>1이 연료-희박 혼합물이고, λ<1이 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. 가솔린 엔진에 의해 움직이는 차량으로부터의 배기 가스는 전형적으로, 화학량론적 또는 그에 근접한 공기/연료 조건에서 작동되는 엔진의 배기물에서 NO_x, 일산화탄소 (CO) 및 탄화수소 (HC) 오염물질을 감소시키는데 효과적인 1종 이상의 TWC 촉매로 처리된다. 화학량론적-연소 가솔린 엔진을 위한 전형적인 배기 후-처리 시스템은 2개의 삼원 변환 (TWC) 촉매, 배기 매니폴드 및 엔진실 근처의 위치 (근접-장착 위치, CC)에 장착된 제1/상류 TWC 촉매, 및 제1 TWC의 옆에 가까운 위치 (제2 근접-장착 위치, CC2) 또는 차량 본체의 아래 (언더플로어 위치, UF)에 놓인 제2/하류 TWC 촉매로 이루어진다. 제1 TWC 촉매는 저온 시동 동안에 빠르게 가열되어, NO_x, HC 및 CO를 포함하는 오염물을 대부분 변환시킨다. 제2 TWC 촉매는 특히 라이트-오프(light-off) 후에 촉매 활성을 보완한다. 과량의 잔류 환원제가 존재하고 공기가 부족한 풍부 조건 하에, NO_x의 분획은 근접-장착 TWC 촉매 상에서 과-환원되어 수동적으로 암모니아를 발생시킨다.

[0004] 질소 산화물 (NO_x)의 배출은 배출 규정 표준을 충족하도록 감소되어야 한다. TWC 촉매는 전형적으로, 산소 저장 성분 및/또는 내화성 금속 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속 (PGM), 및 임의로, 제2 내화성 금속 산화물 지지체 또는 제2 산소 저장 성분 상에 지지된 추가의 백금족 금속 성분을 포함한다. 그러나, TWC 촉매는 가솔린 엔진이 배기 가스 중의 과도한 산소 때문에 희박하게 가동될 때 NO_x 배출을 감소시키는데 효과적이지 않다.

NO_x를 감소시키기 위한 가장 유망한 기술 중 2개는 우레아 선택적 촉매 환원 (SCR) 및 희박 NO_x 트랩 (LNT)이다.

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

[0006] 가솔린 엔진은 연료 효율을 개선시키고 CO₂ 배출을 감소시키기 위한 유의한 잠재력을 제공한다. 가솔린 적용을 위한 배기 구조체 중 하나는 수동적 NH₃-SCR 시스템이며, 이는 NO_x 환원을 위한 하류 NH₃-SCR에 의해 사용되는 암모니아 (NH₃) (연료-풍부 조건 동안)를 생성시키기 위해 상류 촉매를 사용하는 것을 수반한다. 성능 및 비용 감소의 관점에서, 분자체-기반의 수동적 NH₃-SCR 촉매를 사용하여 통상적인 PGM-기재 제2 근접-장착 또는 언더플로어 제2 TWC 촉매를 대체하거나 축소해야 하는 것에 대한 지속적인 필요성이 있다.

발명의 내용

[0007] 본 발명의 제1 측면은 화학량론적 가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 효과적으로 저감시키는 촉매에 관한 것이다. 제1 실시양태에서, 촉매는 제1 및 제2 재료가 그 위에 배치된 기관을 포함하며, 여기서 제1 재료는 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이고 제2 재료는 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적이고; 여기서 제1 재료는 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 양의 구리 또는 철로 촉진된 분자체를 포함하고/거나 제2 재료는 Ce, Ce-Zr, Zr, Mn, Pr 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 지지체 상에 Ni, Fe, Mn, Co 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물을 포함하고, 여기서 제1 재료 및 제2 재료는 실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는다.

[0008] 제2 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 기관은 벌집형 기관이고, 여기서 제1 재료 및 제2 재료는 기관 상의 단일 층에 혼합된다.

[0009] 제3 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제1 재료는 제1 층에 존재하고 제2 재료는 기관 상의 제2 층에 존재한다.

[0010] 제4 실시양태에서, 제3 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 기관은 축방향 길이 및 상류 단부 및 하류 단부를 갖고, 여기서 제1 층은 상류 단부에 배치되고 제2 층은 하류 단부에 배치된다.

[0011] 제5 실시양태에서, 제3 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 기관은 축방향 길이 및 상류 단부 및 하류 단부를 가지며, 여기서 제1 층은 하류 단부에 배치되고 제2 층은 상류 단부에 배치된다.

[0012] 제6 실시양태에서, 제3 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제1 층은 직접적으로 기관 상에 존재하고 제2 층은 적어도 부분적으로 제1 층 상에 놓인다.

[0013] 제7 실시양태에서, 제3 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제2 층은 직접적으로 기관 상에 존재하고 제1 층은 적어도 부분적으로 제2 층 상에 놓인다.

[0014] 제8 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 기관은 유입구 통로 및 유출구 통로를 갖는 벽 유동형 필터이다.

[0015] 제9 실시양태에서, 제8 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제1 재료는 유입구 통로에 배치되고 제2 재료는 유출구 통로에 배치된다.

[0016] 제10 실시양태에서, 제8 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제2 재료는 유입구 통로에 배치되고 제1 재료는 유출구 통로에 배치된다.

[0017] 제11 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 작은 세공 분자체이다.

[0018] 제12 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 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, 및 WEN으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0019] 제13 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 분자체는 프레임워크 유형 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, 및

LEV로 이루어진 균으로부터 선택된다.

- [0020] 제14 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 프레임워크 유형 AEI, CHA 및 AFX로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0021] 제15 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 프레임워크 유형 CHA의 분자체를 포함한다.
- [0022] 제16 실시양태에서, 제15 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 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, 및 Ti-SAPO-34로 이루어진 균으로부터 선택된다.
- [0023] 제17 실시양태에서, 제16 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 약 10 내지 약 75의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖는 SSZ-13이다.
- [0024] 제18 실시양태에서, 제16 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 금속-촉진된 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 2 중량% 미만의 구리로 촉진된다.
- [0025] 제19 실시양태에서, 제16 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 분자체는 금속-촉진된 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 0.5 내지 약 2 중량% 범위의 구리로 촉진되며, 여기서 FTP 주행 사이클에서, 촉매는 10시간 초과 동안 850℃를 초과한 온도에서 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 의해 배기 가스 중 질소 산화물의 적어도 약 30%를 변환시키는데 효과적이다.
- [0026] 제20 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제2 재료는 Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물을 포함한다.
- [0027] 제21 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제2 재료는 Ni 산화물을 포함한다.
- [0028] 제22 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제2 재료는 Ce 산화물을 포함하는 지지체 상에 침착된 Ni의 산화물을 포함한다.
- [0029] 제23 실시양태에서, 제18 실시양태의 촉매가 변형되며, 여기서 제2 재료는 Ce 산화물을 포함하는 지지체 상의 Ni의 산화물을 포함한다.
- [0030] 제24 실시양태에서, 제23 실시양태의 촉매가 변형되며, 제1 재료는 제1 층에 존재하고 제2 재료는 제2 층에 존재하며, 여기서 제1 층 및 제2 층은 구역화된 구성으로 기판 상에 배치되고, 여기서 제1 층이 제2 층 상에 놓인다.
- [0031] 제25 실시양태에서, 제1 실시양태의 촉매가 변형되며, Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 0.1 내지 약 30 중량%의 양으로 존재한다.
- [0032] 제26 실시양태에서, 제25 실시양태의 촉매가 변형되며, Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 2 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다.
- [0033] 본 발명의 제2 측면은 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이다. 제27 실시양태에서, 배기 가스 처리 시스템은 하기를 포함하고: 화학량론적 가솔린 엔진; 엔진으로부터의 하류에 삼원 변환 (TWC) 촉매 (여기서 TWC 촉매는 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 효과적으로 변환하고, 여기서 TWC 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 적어도 하나의 백금족 금속을 포함함); 제1 내지 제26 실시양태의 촉매는 삼원 변환 촉매로부터의 하류에 위치한다.
- [0034] 제28 실시양태에서, 제27 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 TWC 촉매는 엔진 하류에 제1 근접-장착 위치에 위치하고 제1 실시양태의 촉매는 TWC 촉매 바로 하류에 제2 근접-장착 위치에 위치한다.
- [0035] 제29 실시양태에서, 제27 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 TWC 촉매는 엔진 하류에 제1 근접-장착 위치에 위치하고 제1 실시양태의 촉매는 TWC 촉매 하류에 언더플로어 위치에 위치한다.
- [0036] 제30 실시양태에서, 제27 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 제1 실시양태의 촉매는 800 °C를 초과하는 온도를 갖는 희박 및 풍부한 배기 가스에 노출된다.
- [0037] 본 발명의 제3 측면은 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이다. 제31 실시양태에서, 제27 실시양태의 배기 가스 처리 시스템은 하기: 화학량론적 가솔린 엔진; 엔진으로부터의 하류에 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를

포함하며, SCR 촉매는 구리 및 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 분자체를 포함하고, 여기서 구리는 금속-촉진된 제2 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 존재하고, 여기서 SCR은 화학량론적 엔진 작동 조건 하에 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이다.

- [0038] 제32 실시양태에서, 제31 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 제2 분자체는 프레임워크 유형 CHA의 분자체를 포함한다.
- [0039] 제33 실시양태에서, 제31 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 제2 분자체는 SSZ-13, SSZ-62, 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데 D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6 및 Ti-SAPO-34로부터 선택된다.
- [0040] 제34 실시양태에서, 제33 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 제2 분자체는 약 10 내지 약 75의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖는 SSZ-13이다.
- [0041] 제35 실시양태에서, 제31 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 배기 가스는 적어도 850°C의 온도를 갖는다.
- [0042] 제36 실시양태에서, 제31 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 분자체는 2시간 동안 약 850°C의 온도를 갖는 배기 가스에 대한 노출 후에 400 m²/g 초과와 표면적을 갖는다.
- [0043] 제37 실시양태에서, 제35 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 분자체는 배기 가스에 대한 노출 후에 새로운 표면적의 약 75%의 에이징된 표면적을 갖고, 여기서 분자체의 새로운 표면적은 배기 가스에 대한 노출 전이다.
- [0044] 제38 실시양태에서, 제31 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, 여기서 Ni, Fe, Mn, Co 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 0.1 내지 약 30 중량%의 양으로 존재한다.
- [0045] 제39 실시양태에서, 제38 실시양태의 배기 가스 처리 시스템이 변형되며, Ni, Fe, Mn, Co 및 Cu로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 2 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다.
- [0046] 본 발명의 제4 측면은 화학량론적 가솔린 엔진으로부터 배기 가스를 처리하기 위한 방법에 관한 것이다. 제40 실시양태에서, 화학량론적 가솔린 엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 방법은 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 변환시키는데 효과적인 삼원 촉매 (TWC) 촉매를 포함하며, 여기서 TWC 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 적어도 하나의 백금족 금속 및 제1 내지 제26 실시양태의 촉매를 함유하며, 여기서 촉매는 화학량론적 가솔린 엔진 및 TWC 촉매로부터의 하류에 위치한다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 벽 유동형 필터 기관의 부분의 단면도를 도시하고;
- 도 2는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 도시하고;
- 도 3은 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 나타내고;
- 도 4는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 나타내고;
- 도 5는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 나타내고;
- 도 6은 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 나타내고;
- 도 7은 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 물품 시스템의 부분 단면도를 나타내고;
- 도 8은 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 가솔린 엔진에서 사용되는 예시적 배기 가스 시스템 구성의 다이어그램이고;
- 도 9는 실시예들에 따라 제조된 샘플에 대해 공기 에이징 및 희박/풍부 에이징 후에 BET 표면적을 나타내는 막대 그래프이고;

도 10은 다양한 CeO₂ 함량을 갖는 상이한 지지체 상에 지지된 비귀금속 산화물을 갖는 촉매 조성물의 탈-NO_x 성능을 나타내는 선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 본 발명의 여러 예시적 실시양태를 기재하기 전에, 본 발명은 하기 명세서에 기재되는 구성 또는 공정 단계의 상세 내용에 제한되는 것이 아님을 이해해야 한다. 본 발명은 기타의 실시양태 및 다양한 방식으로 수행 또는 실시될 수 있다.
- [0049] 본 발명의 실시양태는 화학량론적 가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적인 촉매에 관한 것이다. TWC 시스템으로의 SCR 촉매의 통합은 배기관(tailpipe) NO_x 성능을 개선하고 2차 배출물로서의 NH₃을 감소시킨다고 여겨진다. 그러나, 2 내지 4%의 CuO 및/또는 Fe₂O₃ 로딩(loading)을 갖는 구리 및/또는 철 교환된 분자체는 회박/풍부 에이징 조건 하에 안정하지 않다. 이론에 얽매는 것을 의도하지는 않지만, 높은 Cu- 및/또는 Fe-로딩된 SCR 성분의 불안정성은 제올라이트 마이크로세공에서의 Cu(II) 및/또는 Fe(III) 양이온의 근접성으로 인한 것으로, 이들이 고온에서 풍부 에이징 조건 하에 환원되어 금속성 Cu 및/또는 금속성 Fe 나노입자를 형성한다. 회박 조건 하에, 그러한 금속성 Cu 및/또는 금속성 Fe 종은 부위-격리된 Cu 및/또는 Fe 양이온 대신에 응집된 형태로 CuO 및/또는 Fe₂O₃으로 산화된다. 그 결과, 제올라이트 구조는 연속적으로 Cu 및/또는 Fe 양이온 종을 잃고, 결국 붕괴된다. 놀랍게도, 상대적으로 낮은 Cu 및/또는 Fe 로딩을 포함하는 촉매는 특히 고온 (예를 들어, 850°C)에서, 회박/풍부 에이징 하에 보다 높은 열적 안정성을 나타낸다는 것을 밝혀내었다.
- [0050] 따라서, 본 발명의 제1 측면의 실시양태에 따라, 화학량론적 가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적인 촉매가 제공되며, 상기 촉매는 제1 및 제2 재료가 그 위에 배치된 기관을 포함하고, 제1 재료는 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이고, 제2 재료는 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는데 효과적이며, 제1 재료는 제1 재료의 중량을 기준으로 하여 산화물 중량 기준으로 비교적 낮은 로딩 양으로의 구리 및/또는 철로 축진된 분자체를 포함하며, 제2 재료는 Ce, Ce-Zr, Zr, Mn, Pr 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 지지체 상에 Ni, Fe, Mn, Co, 및 Cu의 적어도 하나의 산화물을 포함하고, 여기서 촉매는 백금족 금속을 함유하지 않는다.
- [0051] 본 개시내용에서 사용된 용어에 관하여, 하기 정의가 제공된다.
- [0052] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 달리 명백하게 지시되지 않는 한 복수 지시대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어 "촉매"라는 지칭은 2종 이상의 촉매의 혼합물 등을 포함한다.
- [0053] 본원에 사용된 용어 "저감하다"는 양을 감소시킴을 의미하며, "저감"이란 임의의 수단에 의해 초래된 양의 감소를 의미한다.
- [0054] 본원에 사용된 용어 "실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는다"는 제1 및 제2 재료를 함유하는 촉매에 의도적으로 첨가된 추가의 백금족 금속이 없는 것을 의미하며, 일부 실시양태에서 촉매 조성물의 중량 퍼센트를 기준으로 약 0.01 중량% 미만의 임의의 추가적 백금족 금속이 존재함을 의미한다. 일부 실시양태에서, "실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는다"는 "백금족 금속을 함유하지 않는다"를 포함한다.
- [0055] 본원에 사용된 용어 "촉매" 또는 "촉매 재료" 또는 "촉매적 재료"는 반응을 촉진하는 재료를 지칭한다.
- [0056] 본원에 사용된 용어 "촉매 물품"은 목적하는 반응을 촉진하기 위해 사용되는 요소를 지칭한다. 예를 들어, 촉매 물품은 기관, 예를 들어 벌집형 기관 상에 촉매 중, 예를 들어 촉매 조성물을 함유하는 위시코트를 포함할 수 있다.
- [0057] 본원에 사용된 용어 "층" 및 "층상"은 표면, 예를 들어 기관 상에 지지된 구조를 지칭한다.
- [0058] 본원에 사용된 용어 "가솔린 엔진"은 가솔린으로 가동되도록 설계된 스파크 점화가 있는 임의의 내연 엔진을 지칭한다. 최근, 연료-경제를 개선시키기 위해, 가솔린-급유 엔진은 회박 조건 하에 작동하도록 설계되고 있다. 회박 조건은 이러한 엔진에 공급되는 연소 혼합물 내 공기 대 연료의 비를 화학량론적 비보다 높게 유지하여, 생성된 배기 가스가 "회박"한 것, 즉, 배기 가스가 산소 함량이 상대적으로 높은 것을 지칭한다. 회박 연소 가솔린 직접 주입 (GDI) 엔진은 과량의 공기에서 연료 연소를 수행하여 온실 가스 배출에서의 감소에 기여할 수 있는 연료 효율 이점을 제공한다. GDI 엔진은 회박 연소 조건 및 층상 연소를 가져 미립자를 생성할 수 있다.

디젤 희박 연소 엔진에 의해 생성된 미립자와 대조적으로, GDI 엔진에 의해 생성된 미립자는 보다 미세하고 보다 적은 양인 경향이 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 엔진은 화학량론적 가솔린 엔진 또는 희박 가솔린 직접 주입 엔진이다. 다른 구체적인 실시양태에서, 가솔린 엔진은 화학량론적 가솔린 엔진이다.

- [0059] 본원에 사용된 용어 "워시코트"는, 처리되는 기체 스트림의 통과를 허용하기에 충분히 다공성인, 벌집형 캐리어 부재와 같은, 캐리어 기판 물질에 도포된 촉매 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅이라는 관련 기술분야에서의 그의 통상적 의미를 갖는다. 관련 기술분야에서 이해되고 있는 바와 같이, 워시코트는 슬러리로 입자의 분산액 으로부터 수득되는데, 분산액을 기판에 도포하고, 건조시킨 다음, 소성시켜 다공성 워시코트를 제공한다.
- [0060] 본원에 사용된 용어 "스트림"은 광범위하게는 고체 또는 액체 미립자 물질을 함유할 수 있는 유동 기체의 임의의 조합을 지칭한다. 용어 "기체상 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은 액체 액적, 고체 미립자 등과 같은 비-기체상 성분을 함유할 수 있는 엔진의 배기와 같은 기체상 구성성분의 스트림을 의미한다. 엔진의 배기 가스 스트림은 전형적으로 연소 생성물, 불완전 연소의 생성물, 질소의 산화물, 가연성 및/또는 탄소질 미립자 물질 (매연) 및 반응하지 않은 산소 및 질소를 추가로 포함한다.
- [0061] 제1 재료
- [0062] 하나 이상의 실시양태에서, 화학량론적 가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는 데 효과적인 촉매는 제1 및 제2 재료가 그 위에 배치된 기판을 포함하며, 제1 재료는 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이다.
- [0063] 본원에 사용된 용어 "선택적 촉매 환원" (SCR)은 질소함유 환원제를 사용하여 질소의 산화물을 이질소 (N₂)로 환원시키는 촉매 공정을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "질소 산화물" 및 "NO_x"는 질소의 산화물을 가리킨다.
- [0064] SCR 공정은 암모니아를 사용한 질소 산화물의 촉매 환원을 사용하여 질소 및 물을 형성한다:
- [0065] $4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$ (표준 SCR 반응)
- [0066] $2NO_2 + 4NH_3 \rightarrow 3N_2 + 6H_2O$ (느린 SCR 반응)
- [0067] $NO + NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$ (빠른 SCR 반응)
- [0068] SCR 공정에서 사용되는 촉매는 이상적으로는 열수 조건 하에 광범위한 사용 온도 조건, 예를 들어 약 200°C 내지 약 600°C 또는 그 초과에 걸쳐 우수한 촉매 활성을 유지할 수 있어야 한다. 열수 조건은 실제로 종종, 예컨대 입자 제거에 사용되는 배기 가스 처리 시스템의 성분인 그을음 필터의 재생 동안 직면하게 된다.
- [0069] 하나 이상의 실시양태에서, FTP 주행 사이클 내에, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 하나 이상의 실시양태의 촉매는 10시간 이상 동안 약 850°C의 온도에서 연료 차단 엔진 에이징 조건에 대한 노출 후에 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원에 의해 배기 가스 중 질소 산화물의 적어도 약 30%를 변환시키는 것이 효과적이다.
- [0070] 본원에 사용된 용어 "연방 시험 절차 (FTP) 주행 사이클"은 빈번한 중단을 포함하는 시내 주행 파트 및 하이웨이 주행 파트를 갖는 통근 사이클을 나타내기 위해, 미국에 의해 만들어진 차량 속도 지점 대 시간의 세트를 지칭한다. FTP 주행 사이클은, 상이한 차량이 비교될 수 있도록, 때때로 정규화된 방식으로 차량의 연료 소비량 및 오염물을 평가하는데 사용된다. 주행 사이클은 새시 동력계에서 수행될 수 있으며, 여기서 차량의 배기관 배출물을 배출 비를 평가하기 위해 수집하고 분석한다. FTP 주행 사이클은 도로 주행 조건의 전형적인, 많은 속도 변화를 포함하는 일시적 사이클이다.
- [0071] 본원에 사용된 어구 "분자체"는 제올라이트 및 다른 프레임워크 물질 (예를 들어 동형으로 치환된 물질)과 같은 프레임워크 물질을 지칭하며, 이것은 촉매로서 사용되는 하나 이상의 촉진제 금속과 조합한 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 기체로 하는 물질이다. 공극 크기는 고리 크기에 의해 정의된다. 본원에 사용된 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.

- [0072] 보다 특정한 실시양태에서, 알루미늄실리케이트 제올라이트 프레임워크 유형에 대한 언급은 프레임워크에 치환된 인 또는 다른 금속을 포함하지 않는 분자체로 물질을 제한한다. 그러나, 명백히, 본원에 사용된 "알루미늄실리케이트 제올라이트"는 알루미늄포스페이트 재료, 예컨대 SAPO, ALPO 및 MeAPO 재료를 배제한 것이며, 보다 폭넓은 용어 "제올라이트"는 알루미늄실리케이트 및 알루미늄포스페이트를 포함하는 것이다. 제올라이트는, 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자 내에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라 약 3 내지 10 옹스트롬 범위의 직경을 갖는 다소 균일한 세공 크기를 갖는 결정성 물질이다. 제올라이트는 일반적으로 2 이상의 실리카 대 알루미늄의 몰비 (SAR)를 포함한다.
- [0073] 용어 "알루미늄포스페이트"는 알루미늄 및 포스페이트 원자를 포함하는, 분자체의 또 다른 특정 예를 지칭한다. 알루미늄포스페이트는 다소 균일한 공극 크기를 갖는 결정질 물질이다.
- [0074] 일반적으로, 분자체, 예를 들어 제올라이트는 코너-공유(corner-sharing) TO_4 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.
- [0075] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 독립적으로 3-차원 네트워크를 형성하도록 공통 산소 원자에 의해 연결된 SiO_4/AlO_4 사면체를 포함한다. 다른 실시양태에서, 분자체는 $SiO_4/AlO_4/PO_4$ 사면체를 포함한다. 하나 이상의 실시양태의 분자체 재료는 주로 $(SiO_4)/AlO_4$ 또는 $SiO_4/AlO_4/PO_4$ 사면체의 경직된 네트워크에 의해 형성된 공극의 기하학에 따라 구별될 수 있다. 공극으로의 입구는 유입 개구를 형성하는 원자에 대해 6, 8, 10 또는 12 개의 고리 원자로부터 형성된다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 6, 8, 10 및 12를 포함한 12 이하의 고리 크기를 포함한다.
- [0076] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 분자체는 구조가 확인된 프레임워크 토폴로지를 기반으로 할 수 있다. 전형적으로, 제올라이트의 임의의 프레임워크 유형, 예컨대 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 그의 조합의 구조 유형이 사용될 수 있다.
- [0077] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 8-고리 작은 세공 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함한다. 본원에 사용된 용어 "작은 세공"은 약 5 옹스트롬 미만, 예를 들어 대략 ~3.8 옹스트롬인 세공 개구부를 지칭한다. 어구 "8-고리" 제올라이트는 8-고리 공극 개구 및 이중-6 고리 2차 빌딩 단위를 갖고 4개의 고리에 의해 이중 6-고리 빌딩 단위의 연결로부터 생성된 구조와 같은 케이지(cage)를 갖는 제올라이트를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 세공 분자체이다.
- [0078] 제올라이트는 2차 빌딩 단위 (SBU) 및 복합체 빌딩 단위 (CBU)로 구성되고, 많은 상이한 프레임워크 구조로 나타난다. 2차 빌딩 단위는 최대 16개의 사면체 원자를 함유하고 키랄성이 없다. 복합체 빌딩 단위는 비키랄성일 필요가 없고, 반드시 전체 프레임워크를 세우는데 사용될 수는 없다. 예를 들어, 제올라이트의 균은 그들의 프레임워크 구조에 단일 4-고리 (s4r) 복합체 빌딩 단위를 갖는다. 4-고리에서, "4"는 사면체 규소 및 알루미늄 원자의 위치를 표시하고, 산소 원자는 사면체 원자 사이에 위치한다. 다른 복합체 빌딩 단위는, 예를 들어, 단일 6-고리 (s6r) 단위, 이중 4-고리 (d4r) 단위 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 포함한다. d4r 단위는 2개의 s4r 단위를 연결함으로써 만들어진다. d6r 단위는 2개의 s6r 단위를 연결함으로써 만들어진다. d6r 단위에, 12개의 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.
- [0079] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 d6r 단위를 포함한다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 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 그의 조합으로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다. 다른 특정 실시양태에서, 분자체는 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV 및 그의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다. 또 다른 추가의 특정한 실시양태에서, 분자체는 CHA, AEI 및 AFX로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다. 하나 이상의 매우 특정한 실시양태에서, 분자체는 CHA 프레임워크 유형을 갖는다.

[0080] 제올라이트 CHA-프레임워크 유형 분자체는 근사 화학식: $(Ca, Na_2, K_2, Mg)Al_2Si_{40}O_{12} \cdot 6H_2O$ (예를 들어, 수화된 칼슘 알루미늄 실리케이트)을 갖는 제올라이트 군의 자연 발생 텍토실리케이트 광물을 포함한다. 제올라이트 CHA-프레임워크 유형 분자체의 3개의 합성 형태는 본원에 참조로 포함되는, 존 와일리 & 선스(John Wiley & Sons)에 의해 1973년에 출판된 문헌 ["Zeolite Molecular Sieves," by D. W. Breck]에 기재된다. 브렉(Breck)에 의해 보고된 3개의 합성 형태는, 문헌 [J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al.; Zeolite D]에 기재된 제올라이트 K-G; 영국 특허 번호 868,846 (1961)에 기재된 제올라이트 D; 및 미국 특허 번호 3,030,181에 기재된 제올라이트 R (이들 문헌은 본원에 참조로 포함됨)이다. 제올라이트 CHA 프레임워크 유형의 또 다른 합성 형태, SSZ-13의 합성은 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 번호 4,544,538에 기재되어 있다. CHA 프레임워크 유형을 갖는 분자체의 합성 형태, 실리코알루미늄오포스페이트 34 (SAPO-34)의 합성은 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 번호 4,440,871 및 7,264,789에 기재되어 있다. CHA 프레임워크 유형을 갖는 또 다른 합성 분자체, SAPO-44의 제조 방법은 본원에 참조로 포함되는 미국 특허 번호 6,162,415에 기재되어 있다.

[0081] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 모든 알루미늄실리케이트, 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, Ti-SAPO-34, 및 CuSAPO-47을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 알루미늄실리케이트 분자체의 실리카 대 알루미늄의 비는 넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체는 약 5 내지 약 250; 약 5 내지 약 200; 약 5 내지 약 100; 및 약 5 내지 약 50을 비롯한 약 2 내지 약 300의 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비 (SAR, silica to alumina molar ratio)를 갖는다. 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 분자체는 약 10 내지 약 200, 약 10 내지 약 100, 약 10 내지 약 75, 약 10 내지 약 60, 또는 약 10 내지 약 50; 약 15 내지 약 100, 약 15 내지 약 75, 약 15 내지 약 60, 또는 약 15 내지 약 50; 약 20 내지 약 100, 약 20 내지 약 75, 약 20 내지 약 60, 또는 약 20 내지 약 50의 범위의 실리카 대 알루미늄 몰비 (SAR)를 갖는다.

[0082] 본원에 사용된 용어 "촉진된"은 분자체 내 고유 불순물과 반대로, 분자체 재료에 의도적으로 첨가되는 성분을 지칭한다. 따라서, 촉진제는, 의도적으로 첨가된 촉진제를 갖지 않는 촉매와 비교하여 촉매의 활성을 향상시키기 위해 의도적으로 첨가된다. 하나 이상의 실시양태에서, 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉진시키기 위해, 적합한 금속(들)은 독립적으로 분자체 내로 교환된다. 하나 이상의 실시양태에 따라, 분자체는 구리 (Cu) 및/또는 철 (Fe)로 촉진된다. 특정한 실시양태에서, 분자체는 구리 (Cu)로 촉진된다. 다른 실시양태에서, 분자체는 구리 (Cu) 및 철 (Fe)로 촉진된다. 추가 실시양태에서, 분자체는 철 (Fe)로 촉진된다.

[0083] 놀랍게도, 낮은 촉진제 금속 함량이 800°C 이상, 특히 850°C 이상의 온도에서 희박/풍부 에이징 조건 하에 고도로 안정적인 촉매를 유도한다는 것을 밝혀내었다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체의 중량을 기준으로 하여, 산화물로서 계산된, 촉매의 촉진제 금속 함량은 약 2 중량% 이하이다. 구체적 실시양태에서, 산화물로서 계산된 촉진제 금속 함량은 각 경우에 금속-촉진된 분자체의 중량을 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 범위, 예컨대 약 0.01 내지 약 2 중량%, 약 0.01 내지 약 1.5 중량%, 약 0.01 내지 약 1 중량%, 약 0.5 내지 약 2 중량%, 약 0.1 내지 약 2 중량%, 약 0.1 내지 약 1.5 중량% 및 약 0.1 내지 약 1 중량%의 범위이다. 하나 이상의 실시양태에서, 촉진제 금속 함량은 휘발물질이 없는 것을 기준으로 하여 보고된다.

[0084] 따라서, 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 촉매는 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적인 제1 재료를 포함하며, 제1 재료는 분자체의 중량을 기준으로 하여, 산화물 기준으로 약 0.01% 내지 약 2%의 범위의 양의 구리 및/또는 철로 촉진된 분자체를 포함한다. 구체적 실시양태에서, 촉진제 금속은 Cu를 포함하고, CuO로서 계산된 Cu 함량은 금속-촉진된 분자체의 중량을 기준으로 하여, 약 2% 미만이다.

[0085] 제2 재료

[0086] 하나 이상의 실시양태에서, 화학량론적 가솔린 엔진 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 일산화탄소를 저감시키는 데 효과적인 촉매는 제1 및 제2 재료가 그 위에 배치된 기판을 포함하며, 제2 재료는 탄화수소 및 일산화탄소를

저감시키는데 효과적이다.

- [0087] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 재료는 지지체 상에 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "비귀금속"은 일반적으로 공기 및 수분에 노출될 때 비교적 용이하게 산화 또는 부식되는 금속을 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에서, 비귀금속은 바나듐 (V), 텅스텐 (W), 티타늄 (Ti), 구리 (Cu), 철 (Fe), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 크롬 (Cr), 망가니즈 (Mn), 네오디뮴 (Nd), 바륨 (Ba), 세륨 (Ce), 란타넘 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 아연 (Zn), 니오븀 (Nb), 지르코늄 (Zr), 몰리브덴 (Mo), 주석 (Sn), 탄탈럼 (Ta), 세륨 (Ce) 및 스트론튬 (Sr) 또는 그의 조합으로부터 선택된 하나 이상의 비귀금속 산화물을 포함한다. 구체적 실시양태에서, 제2 재료는 니켈 (Ni), 철 (Fe), 망가니즈 (Mn), 코발트 (Co) 및 구리 (Cu)의 적어도 하나의 산화물을 포함한다. 다른 구체적 실시양태에서, 제2 재료는 니켈 (Ni), 철 (Fe) 및 구리 (Cu)의 적어도 하나의 산화물을 포함한다. 매우 구체적인 실시양태에서, 제2 재료는 니켈 (Ni)의 산화물을 포함한다.
- [0088] 일반적으로 제2 재료에서 사용된 비귀금속 산화물의 양은 특별히 제한되지 않는다. 하나 이상의 실시양태에서, 존재하는 비귀금속 산화물의 양은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 1 내지 약 20 중량%, 및 약 2 내지 약 10 중량%를 포함하는, 약 0.1 내지 약 30 중량%이다. 하나 이상의 실시양태에서, 비귀금속 산화물의 양은 휘발물질이 없는 것을 기준으로 하여 보고된다. 다른 실시양태에서, Ni, Fe, Mn, Co, 또는 Cu 산화물의 양은, 각 경우에 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 1 내지 약 20 중량%, 및 약 2 내지 약 10 중량%를 포함하는, 약 0.1 내지 약 30 중량%이다. 하나 이상의 실시양태에서, 제2 재료는 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로, 니켈 (Ni), 철 (Fe) 및 구리 (Cu)로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 금속 산화물 약 1 내지 20 중량%를 포함한다. 구체적 실시양태에서, 제2 재료는 니켈 (Ni), 철 (Fe) 및 구리 (Cu)로부터 선택된 금속의 적어도 하나의 금속 산화물 약 2 내지 10 중량%를 포함한다. 각각의 경우에 중량%는 금속-함유 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준이다. 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 제2 재료는 Ni의 산화물을 포함하고, Ni의 산화물은 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로, 약 1 내지 20 중량%, 및 약 2 내지 10 중량%를 포함하는, 약 0.1 내지 30 중량%의 양으로 존재한다.
- [0089] 본원에 사용된 용어 "내화성 금속 산화물 지지체" 및 "지지체"는 그 위에 추가 화학적 화합물 또는 원소가 담지된, 아래에 있는 고표면적 물질을 지칭한다. 지지체 입자는 20 Å 초과인 세공 및 광범위한 세공 분포를 갖는다. 본원에 정의된 바와 같이, 이러한 내화성 금속 산화물 지지체는 분자체, 구체적으로 제올라이트를 제외한다. 특정 실시양태에서, 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어, 전형적으로 그램 당 60 제곱미터 (m^2/g) 초과인, 종종 약 200 m^2/g 이상의 BET 표면적을 나타내는, "감마 알루미나" 또는 "활성 알루미나"로도 지칭되는 알루미나 지지체 물질이 이용될 수 있다. 이러한 활성화 알루미나는 통상적으로 알루미나의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 상당량의 에타, 카파, 및 세타 알루미나 상을 또한 함유할 수 있다. 활성화 알루미나 이외의 내화성 금속 산화물은 제시된 촉매 층의 촉매 성분 중 적어도 일부에 대한 지지체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 베클 세리아, 지르코니아, 알파 알루미나, 실리카, 티타니아, 및 다른 물질이 그러한 용도로 공지되어 있다.
- [0090] 본원에 사용된 용어 "BET 표면적"은 N_2 흡착에 의해 표면적을 결정하는 브루нау어(Brunauer), 에메트(Emmett), 텔러(Teller) 방법으로 지칭되는 이것의 일반적 의미를 갖는다. 세공 직경 및 세공 부피는 BET-유형 N_2 흡착 또는 탈착 실험을 사용하여 또한 결정될 수 있다.
- [0091] 본원에 사용된 용어 "산소 저장 성분" (OSC)은, 다중-원자가 상태를 갖고 환원 조건 하에 일산화탄소 (CO) 및/또는 수소와 같은 환원제와 활발하게 반응한 다음 산화 조건 하에 산소 또는 질소 산화물과 같은 산화제와 반응할 수 있는 물질을 지칭한다. 산소 저장 성분의 예는 희토류 산화물, 특히 세리아, 및 세리아에 추가로 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 니오비아, 유로피아, 사마리아, 이테르비아, 이트리아, 지르코니아, 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0092] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 재료는 세륨 (Ce), 세륨-지르코늄 (CeZr), 망가니즈 (Mn), 프라세오디뮴 (Pr) 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 지지체를 포함한다. 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 지지체는 세리아 (Ce)의 산화물을 포함한다. 따라서, 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 제2 재료는 니켈 (Ni), 철 (Fe) 및 구리 (Cu) 약 1 내지 20 중량%, 및 약 2 내지 10 중량%를 포함하는, 약 0.1 내지 30 중량%를 포함하고, 지지체는 세리아 (Ce)의 산화물을 포함하고; 각각의 경우에 중량%는 세리아 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준이다. 하나 이상의 구체적인 실시양태에서, 제2 재료는 Ni의 산화물을 포함하고, 지지체는 세리아 (Ce)의

산화물을 포함하고, Ni의 산화물은 세리아 지지체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 1 내지 20 중량%, 및 약 2 내지 10 중량%를 포함하는, 약 0.1 내지 30 중량%의 양으로 존재한다.

- [0093] 본원에 사용된 용어 "백금족 금속" 또는 "PGM"은 백금 (Pt), 팔라듐, 로듐, 오스뮴, 이리듐 및 루테튬, 및 그의 혼합물을 포함하는, 원소 주기율표에 규정된 1종 이상의 화학적 원소를 지칭한다.
- [0094] 본원에 사용된 "백금족 금속 성분", "백금 성분", "로듐 성분", "팔라듐 성분", "이리듐 성분" 등은, 촉매의 조성 또는 사용 시, 분해하거나 또는 달리는 촉매 활성 형태, 통상적으로 금속 또는 금속 산화물로 변환하는 각각의 백금족 금속 화합물, 착물 등을 지칭한다.
- [0095] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 제1 재료 및 제2 재료는 실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는다. 본원에 사용된 용어 "실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는다" 또는 "백금족 금속을 함유하지 않는다"는 제1 재료 또는 제2 재료에 백금족 금속이 의도적으로 첨가되지 않았고, 제1 재료 및 제2 재료 중 백금족 금속이 약 1000 ppm 이하, 예컨대 약 100 ppm 이하, 약 10 ppm 이하, 또는 약 1 ppm 이하인 것을 의미한다. 그러나, 관련 기술 분야의 통상의 기술자는, 로딩/코팅 동안 미량의 백금족 금속이 어느 한 위시코트 성분으로부터 또 다른 것으로 이동할 수 있어, 제1 재료 및 제2 재료에 미량의 백금이 존재할 수 있음을 인지할 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료가 그 위에 코팅된 기판을 포함하는 촉매는 실질적으로 백금족 금속을 함유하지 않는다.
- [0096] 기판
- [0097] 하나 이상의 실시양태에서, 촉매의 제1 및 제2 재료는 기판 상에 배치된다. 본원에 사용된 용어 "기판"은 그 위에 촉매 재료가 전형적으로 위시코트의 형태로 배치된 모노리식(monolithic) 물질을 지칭한다. 위시코트는 액체 중 촉매의 명시된 고형물 함량 (예를 들어, 30-90 중량%)을 함유하는 슬러리를 제조한 다음, 이를 기판 상에 코팅하고, 건조시켜 위시코트 층을 제공함으로써 형성된다. 본원에 사용된 용어 "위시코트"는, 처리되는 기체 스트림의 통과를 허용하기에 충분히 다공성인, 벌집형 캐리어 부재와 같은, 기판 물질에 도포된 촉매 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅이라는 관련 기술분야에서의 그의 통상적 의미를 갖는다.
- [0098] 하나 이상의 실시양태에서, 기판은 관통형 벌집형 모노리스, 또는 미립자 필터 중 하나 이상으로부터 선택되며, 촉매 재료(들)는 위시코트로서 기판에 도포된다.
- [0099] 하나 이상의 실시양태에서, 기판은 벌집형 구조를 갖는 세라믹 또는 금속이다. 기판의 유입구 또는 유출구 면으로부터 그를 통해 연장되어 그를 통한 유체 유동에 대하여 통로가 개방되는 미세한 평행한 기체 유동 통로를 갖는 유형의 모노리식 기판과 같은, 임의의 적합한 기판이 사용될 수 있다. 유체 유입구로부터 그의 유체 유출구까지 본질적으로 직선 경로인 통로는, 촉매 재료가 위시코트로서 코팅되어 있는 벽들에 의해 한정되어 있어서, 통로를 통해 유동하는 가스가 촉매 재료와 접촉한다. 모노리스 기판의 유동 통로는 박벽형 채널이며, 이는 임의의 적합한 단면 형상 및 크기, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인 곡선형, 육각형, 타원형, 원형 등의 것일 수 있다. 이러한 구조는 단면 제곱인치 당 약 60 내지 약 900개 이상의 기체 유입구 개구부(즉, 셀)를 함유할 수 있다.
- [0100] 세라믹 기판은 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어 코디어라이트, 코디어라이트- α -알루미나, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카-마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트, α -알루미나, 알루미노실리케이트 등으로 이루어질 수 있다. 본 발명의 실시양태의 촉매에 유용한 기판은 또한 성질상 금속성이며, 1종 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 금속성 기판은 채널 벽에 개구부 또는 "펀치-아웃"을 갖는 것들과 같은 임의의 금속성 기판을 포함할 수 있다. 금속성 기판은 다양한 형상, 예컨대 펠릿, 파형 시트 또는 모노리스 형태로 사용될 수 있다. 금속성 기판의 구체적 예는 내열성, 비귀금속 합금, 특히 철이 실질적이거나 주요 성분인 것들을 포함한다. 그러한 합금은 니켈, 크롬 및 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있고, 이러한 금속 전체는 각 경우에 유리하게는 기판의 중량을 기준으로 하여, 적어도 약 15 중량%의 합금, 예를 들어 약 10 내지 25 중량%의 크롬, 약 1 내지 8 중량%의 알루미늄, 및 약 0 내지 20 중량%의 니켈을 포함할 수 있다.
- [0101] 기판이 미립자 필터인 하나 이상의 실시양태에서, 미립자 필터는 가솔린 미립자 필터 또는 그을음 필터로부터 선택될 수 있다. 본원에 사용된 용어 "미립자 필터" 또는 "그을음 필터"는 매연과 같은 배기 가스 스트림으로부터 미립자 물질을 제거하도록 설계된 필터를 지칭한다. 미립자 필터는 벌집형 벽 유동형 필터, 부분 여과 필터, 와이어 메쉬 필터, 권선형(wound) 섬유 필터, 소결 금속 필터 및 발포체 필터를 포함하나, 이에 제한되지는 않는다.

- [0102] 구체적 실시양태에서, 미립자 필터는 촉매화 그을음 필터 (CSF)이다. 촉매화 CSF는 포획된 그을음을 연소 제거하고/거나 NO를 NO₂로 산화시키기 위해 백금족 금속을 함유하는 워시코트 층으로 코팅된 기관을 포함한다. 촉매화 CSF는 미연소 탄화수소, 및 어느 정도는 미립자 물질의 연소를 위해 백금족 금속 및 1종 이상의 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 (예를 들어, 알루미늄, 실리카, 실리카 알루미늄, 지르코니아, 지르코니아 알루미늄, 및 세리아-지르코니아)로 코팅된다.
- [0103] 하나 이상의 실시양태의 촉매 재료를 지지하는데 유용한 벽 유동형 기관은 기관의 종축을 따라 연장되어 있는 복수의 미세하고 실질적으로 평행한 가스 유동 통로를 갖는다. 전형적으로, 각각의 통로는 기관 본체의 한쪽 단부에서 막혀있고, 교호하는 통로는 반대 단부 면에서 막혀있다. 그러한 모노리스 기관은 단면 제곱인치 당 최대 약 900개 또는 그 초과와 유동 통로 (또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 더 적은 개수가 사용될 수 있다. 예를 들어, 기관은 제곱인치 당 약 7개 내지 600개, 보다 통상적으로는 약 100개 내지 400개의 셀 ("cps")을 가질 수 있다. 본 발명의 실시양태에서 사용된 다공성 벽 유동형 필터는 촉매화될 수 있으며, 여기서 상기 요소의 벽은 백금족 금속을 그 위에 갖거나 또는 그 안에 함유한다. 촉매 재료는 요소 벽의 유입구 측면 단독에, 유출구 측면 단독에, 유입구 및 유출구 측면 둘 다에 존재할 수 있거나, 또는 벽 그 자체가 모두, 또는 부분적으로 촉매 재료로 이루어질 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 요소의 유입구 및/또는 유출구 벽 상의 촉매 재료의 하나 이상의 워시코트 층의 사용 및 촉매 재료의 하나 이상의 워시코트 층의 조합의 사용을 포함할 수 있다.
- [0104] 도 1은 복수의 통로(52)를 갖는 벽 유동형 필터 기관(50)을 도시한다. 통로는 필터 기관의 채널 벽(53)에 의해 관형으로 둘러싸인다. 기관은 유입구 단부(54) 및 유출구 단부(56)를 갖는다. 교호하는 통로는 유입구 플러그(58)로 유입구 단부에서 및 유출구 플러그(60)로 유출구 단부에서 막혀 유입구 단부(54) 및 유출구 단부(56)에 마주보는 체커보드(checkerboard) 패턴을 형성한다. 가스 스트림(62)은 막히지 않은 채널 유입구(64)를 통해 들어가서 유출구 플러그(60)에 의해 정지되고 채널 벽(53)(다공성)을 통해 유출측(66)으로 확산한다. 가스는 유입구 플러그(58) 때문에 벽의 유입측으로 도로 통과할 수 없다.
- [0105] 하나 이상의 실시양태에서, 촉매의 제1 및 제2 재료는 기관 상에 배치된다. 예를 들어, 이러한 실시양태에서, 촉매는 관통형 기관 상에 배치될 수 있다. 다른 실시양태에서, 촉매는 벽 유동형 필터 상에 배치될 수 있다 (즉, 필터 상 SCR). 추가 실시양태에서, 촉매는 미립자 필터 상에 배치될 수 있다.
- [0106] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료는 기관 상의 층에 혼합된다. 하나 이상의 실시양태에서, 혼합물은 균질 혼합물이다. 본원에 사용된 용어 "균질하게 혼합된" 또는 "균질 혼합물"은, 워시코트가 전반에 걸쳐 동일한 것이도록 제1 재료 및 제2 재료가 워시코트 전반에 걸쳐 균일하게 분산된 것인 워시코트 혼합물을 지칭한다.
- [0107] 기관 상에, 디자인은 구역화되고 층상인 시스템을 포함할 수 있다. 제1 재료 및 제2 재료가 기관 상의 단일 층에 혼합된 것인 실시양태는 도 2에 보다 구체적으로 도시하였다. 도 2를 참조하면, 도시된 층상 촉매(100)는 제1 재료 및 제2 재료가 단일 층(110)에 혼합되고 기관(105) 상에 침착된 경우이다. 기관(105)은 유입구 단부(115) 및 유출구 단부(120)를 가지며, 이는 축방향 길이(L1)를 한정한다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관(105)은 일반적으로 벌집형 기관의 복수의 채널(130)을 포함하며, 명확성을 위해 이들 중 단지 1개의 채널만이 단면으로 도시된다. 제1 재료 및 제2 재료는 기관(105)의 유입구 단부(115)로부터 기관(105)의 축방향 길이 L1을 통해 유출구 단부(120)까지 연장된 단일 층(110)에 혼합된다. 단일 층(110)에 혼합된 제1 재료 및 제2 재료의 길이는 도 2에서 길이(105a)로서 표시된다.
- [0108] 다른 실시양태에서, 제1 재료는 기관 상의 층으로서 배치될 수 있고, 제2 재료는 제1 층 상부의 층으로서 배치될 수 있다. 추가 실시양태에서, 제2 재료는 기관 상의 층으로 배치될 수 있고, 제1 재료는 제2 층 상부의 층으로서 배치될 수 있다. 제1 재료 및 제2 재료가 2개의 층으로 기관 상에 배치된 것인 실시양태는 도 3에 보다 구체적으로 도시되었다. 도 3을 참조하면, 나타난 층상 촉매(200)는 제1 재료가 기관(205) 상에 제1 층(210)으로서 배치된 경우이다. 제2 재료는 제1 층(210) 상부에 제2 층(212)으로서 배치된다. 기관(205)은 유입구 단부(215) 및 유출구 단부(220)를 가지며, 이는 축방향 길이(L2)를 한정한다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관(205)은 일반적으로 벌집형 기관의 복수의 채널(230)을 포함하며, 명확성을 위해 이들 중 단지 1개의 채널이 단면으로 제시되어 있다. 제1 층(210) 및 제2 층(212)은 기관(205)의 유입구 단부(215)로부터 전체 축방향 길이(L2)를 통해 기관(205)의 유출구 단부(220)까지 연장된다. 제1 층(210) 및 제2 층(212)의 길이는 도 3에서 길이(205a)로서 표시된다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료의 위치가 역전되어, 제2 재료가 기관 상에 제1 층을 형성하고 제1 재료가 제1 층의 상부에 배치된 제2 층을 형성하도록 할 수 있다는 것을 관련 기술본

야의 통상의 기술자는 인지할 것이다.

[0109] 하나 이상의 실시양태에서, 촉매의 제1 재료 및 제2 재료는 기관 상에 촉방향으로 구역화된 구성으로 배열된다. 본원에 사용된 용어 "촉방향으로 구역화된"은 서로에 대한 상류 구역 및 하류 구역의 위치를 지칭한다. "촉방향으로"는 상류 구역 및 하류 구역이 어느 하나가 다른 하나 옆에 위치하도록 나란히를 의미한다. 본원에 사용된 용어 "상류" 및 "하류"는 엔진으로부터 배기관을 향하는 엔진 배기 가스 스트림의 유동에 따른 상대적 방향을 지칭하며, 여기서 엔진은 상류 위치에, 및 배기관 및 임의의 오염 저감 물질, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 하류에 존재한다. 촉매 또는 촉매 구역이 또 다른 촉매 또는 구역으로부터 "하류" 또는 "상류"에 존재하는 경우에, 그것은 상이한 기관 또는 브릭(brick) 상에 있을 수 있거나, 또는 동일한 기관 또는 브릭의 상이한 영역 상에 있을 수 있다. 이러한 실시양태는 도 4-7을 참고하여 보다 쉽게 이해될 수 있다.

[0110] 도 4를 참조하면, 촉방향으로 구역화된 촉매(300)의 예시적 실시양태가 도시되어 있다. 제1 재료는, 공통 기관(305) 상에 하류 구역(312)을 형성하는 제2 재료의 상류에 위치한 상류 구역(310)을 형성한다. 기관(305)은 촉방향 길이(L3)를 규정하는 유입구 단부(315) 및 유출구 단부(320)를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관(305)은 일반적으로 벌집형 기관의 복수의 채널(330)을 포함하며, 명확성을 위해 이것의 단지 하나의 채널만이 단면으로 도시된다. 상류 구역(310)을 형성하는 제1 재료는 기관(305)의 유입구 단부(315)로부터 기관(305)의 전체 촉방향 길이(L3) 미만의 길이를 통해 연장된다. 상류 구역(310)의 길이는 도 4에서 상류 구역 길이(310a)로서 표시된다. 하류 구역(312)을 형성하는 제2 재료는 기관(305)의 유출구 단부(320)로부터 기관(305)의 전체 촉방향 길이(L3) 미만의 길이를 통해 연장된다. 하류 구역(312)의 길이는 도 4에서 하류 구역 길이(312a)로서 표시된다. 하나 이상의 실시양태에서, 도 4에 도시된 바와 같이, 상류 구역(310)을 형성하는 제1 재료는 하류 구역(312)을 형성하는 제2 재료에 직접적으로 접촉한다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료의 위치가 역전되어, 제2 재료가 기관 상의 상류 구역을 형성하고 제1 재료가 기관 상의 하류 구역을 형성하도록 할 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다.

[0111] 추가 실시양태에서, 도 5에 도시된 바와 같이, 제1 재료 및 제2 재료 사이에 갭이 있을 수 있다. 도 5를 참고하면, 축으로 구역화된 촉매(400)의 예시적인 실시양태가 도시된다. 제1 재료는, 공통 기관(405) 상에 하류 구역(412)을 형성하는 제2 재료의 상류에 위치한 상류 구역(410)을 형성한다. 기관(405)은 촉방향 길이(L4)를 규정하는 유입구 단부(415) 및 유출구 단부(420)를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관(405)은 일반적으로 벌집형 기관의 복수의 채널(430)을 포함하며, 명확성을 위해 이들 중 단지 1개의 채널만이 단면으로 도시된다. 도시된 바와 같이, 상류 구역(410)을 형성하는 제1 재료 및 하류 구역(412)을 형성하는 제2 재료 사이에 갭(g1)이 있다. 상류 구역(410)을 형성하는 제1 재료는 기관(405)의 유입구 단부(415)로부터 기관(405)의 전체 촉방향 길이(L4) 미만의 길이를 통해 연장된다. 상류 구역(410)의 길이는 도 5에서 상류 구역 길이(410a)로서 표시된다. 하류 구역(412)을 형성하는 제2 재료는 기관(405)의 유출구 단부(420)로부터 기관(405)의 전체 촉방향 길이(L4) 미만의 길이를 통해 연장된다. 하류 구역(412)의 길이는 도 5에서 하류 길이(412a)로서 표시된다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료의 위치가 역전되어, 제2 재료가 기관 상에 상류 구역을 형성하고 제1 재료가 기관 상의 하류 구역을 형성하도록 할 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다.

[0112] 다른 실시양태에서, 도 6-7에 도시된 바와 같이, 촉매의 제1 재료 및 제2 재료가 적어도 부분적으로 중첩될 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다. 예를 들어, 도 6을 참조하면, 촉방향으로 구역화된 촉매(500)의 예시적 실시양태가 나타난다. 하나 이상의 실시양태에서 상류 구역(510)을 형성하는 제1 재료는 하류 구역(512)을 형성하는 제2 재료와 적어도 부분적으로 중첩된다. 보다 구체적으로, 상류 구역(510)을 형성하는 제1 재료는, 공통 기관(505) 상에 하류 구역(512)을 형성하는 제2 재료의 상류에 위치한다. 기관(505)은 촉방향 길이(L5)를 규정하는 유입구 단부(515) 및 유출구 단부(520)를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관(505)은 일반적으로 벌집형 기관의 복수의 채널(530)을 포함하며, 명확성을 위해 이것의 단지 하나의 채널만이 단면으로 도시된다. 상류 구역(510)을 형성하는 제1 재료는 기관(505)의 유입구 단부(515)로부터 기관(505)의 전체 촉방향 길이(L5) 미만의 길이를 통해 연장된다. 상류 구역(510)의 길이는 도 6에서 상류 구역 길이(510a)로서 표시된다. 하류 구역(512)을 형성하는 제2 재료는 기관(505)의 유출구 단부(520)로부터 기관(505)의 전체 촉방향 길이(L5) 미만의 길이를 통해 연장된다. 하류 구역(512)의 길이는 도 6에서 하류 구역 길이(512a)로서 표시된다. 도시된 바와 같이, 상류 구역(510)을 형성하는 제1 재료는 하류 구역(512)을 형성하는 제2 재료와 적어도 부분적으로 중첩한다. 중첩 길이(o1)는 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료의 위치가 역전되어, 제2 재료가 기관 상에 상류 구역을 형성하고 제1 재료가 기관 상의 하류 구역을 형성하도록 할 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다.

[0113] 다른 실시양태에서, 도 7에 도시된 바와 같이, 하류 구역(612)을 형성하는 제2 재료는 상류 구역(610)을 형성하

는 제1 재료와 적어도 부분적으로 중첩한다. 보다 구체적으로, 도 7을 참조하면, 축방향으로 구역화된 촉매(600)의 예시적 실시양태가 도시되어 있다. 상류 구역(610)을 형성하는 제1 재료는, 공통 기관(605) 상에 하류 구역(612)을 형성하는 제2 재료의 상류에 위치한다. 기관(605)은 유입구 단부(615) 및 유출구 단부(620)를 가지며, 이는 축방향 길이(L6)를 한정한다. 하나 이상의 실시양태에서, 기관(605)은 일반적으로 벌집형 기관의 복수의 채널(630)을 포함하며, 명확성을 위해 이들 중 단지 1개의 채널만이 단면으로 도시된다. 상류 구역(610)을 형성하는 제1 재료는 기관(605)의 유입구 단부(615)로부터 기관(605)의 전체 축방향 길이(L6) 미만의 길이를 통해 연장된다. 상류 구역(610)의 길이는 도 7에서 상류 구역 길이(610a)로서 표시된다. 하류 구역(612)을 형성하는 제2 재료는 기관(605)의 유출구 단부(620)로부터 기관(605)의 전체 축방향 길이(L6) 미만의 길이를 통해 연장된다. 하류 구역(612)의 길이는 도 7에서 하류 구역 길이(612a)로서 표시된다. 도시된 바와 같이, 하류 구역(612)을 형성하는 제2 재료는 상류 구역(610)을 형성하는 제1 재료와 적어도 부분적으로 중첩한다. 중첩 길이(o2)는 다양할 수 있다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료의 위치가 역전되어, 제2 재료가 기관 상에 상류 구역을 형성하고 제1 재료가 기관 상의 하류 구역을 형성하도록 할 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다.

[0114] 하나 이상의 실시양태에서, 촉매는 벽 유동형 필터 상에 존재한다. 이러한 실시양태에서, 제1 재료는 벽 유동형 필터의 유입구 통로 상에 코팅되고, 제2 재료는 벽 유동형 필터의 유출구 통로 상에 코팅된다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료의 위치가 역전되어, 제2 재료가 벽 유동형 필터의 유입구 통로 상에 코팅되고, 제1 재료가 벽 유동형 필터의 유출구 통로 상에 코팅되도록 할 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다.

[0115] 배기 가스 처리 시스템

[0116] 본 발명의 추가 측면은 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 배기 가스 처리 시스템은 가솔린 엔진, 특히 화학량론적 가솔린 엔진 및 엔진으로부터의 하류에 하나 이상의 실시양태의 촉매를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 가솔린 엔진은 850°C 이상의 배기 가스 온도를 생성한다. 다른 실시양태에서, 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매는 800°C 초과 온도 및 희박 및 풍부 배기 가스에 노출된다.

[0117] 도 8을 참조하면, 하나 이상의 실시양태의 엔진 배기 시스템은 엔진으로부터 하류 및 하나 이상의 실시양태의 촉매로부터 상류에 3원 변환 (TWC) 촉매를 추가로 포함할 수 있다. TWC 촉매는 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 변환시키는데 효과적이다. 구체적으로, 도 8은 가솔린 엔진(710)으로부터 하류에 배기 도관(715)을 거쳐 TWC 촉매(720) 및 TWC 촉매(720)로부터 하류에 배기 도관(725)을 거쳐 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매(730)를 포함하는 엔진 배기 시스템(700)을 도시한다.

[0118] 하나 이상의 실시양태에서, 엔진 배기 시스템(700)은 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매(730)의 하류에 배기 도관(735)을 거쳐 배치된 임의의 촉매(740) (예를 들어, 암모니아 산화 촉매, CO 산화 촉매, SCR 촉매 등)를 추가로 포함한다. 하나의 특정한 실시양태에서, 가솔린 엔진(710) (예를 들어, 화학량론적 가솔린 엔진), 엔진으로부터의 하류에 TWC 촉매(720), TWC 촉매(720)로부터의 하류에 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매(730), 및 촉매(730)로부터의 하류에 SCR 촉매를 포함하는 임의의 배기 가스 처리 시스템이 제공되도록, 임의적인 촉매(740)는 SCR 촉매 (SCR 촉매는 예를 들어, 구리 및 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 제2 분자체를 포함하고, 여기서 구리는 제2 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 양으로 존재하고, 여기서 SCR는 화학량론적 엔진 작동 조건 하에 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적임)이다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매(730), TWC 촉매(720) 및 임의적인 촉매(740) 중 하나 이상이 필터 상에 있을 수 있다는 것을 관련 기술분야의 통상의 기술자는 인지할 것이다. 다른 실시양태에서, 엔진 배기 가스 처리 시스템은 벽 유동형 필터 또는 미립자 필터를 추가로 포함한다.

[0119] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매는 삼원 변환 (TWC) 촉매의 하류이다. 하나 이상의 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매와 TWC 촉매 사이에 위치한 1종 이상의 추가의 촉매 재료가 존재한다. 일부 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매는 TWC 촉매의 바로 하류이다. 본원에 사용된 용어 "바로 하류"는 엔진으로부터 배기관으로의 엔진 배기 가스 스트림의 유동에 따른 상대적인 방향을 지칭한다. 바로 하류는 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매와 TWC 촉매 사이에 다른 촉매 재료가 없다는 것을 의미한다.

[0120] 하나 이상의 실시양태에서, 엔진 배기 시스템은 엔진 근처의 위치에 장착된 삼원 변환 (TWC) 촉매 (근접-장착 위치, CC), 및 TWC 촉매의 옆에 가까운 위치 (제2 근접-장착 위치, CC2) 또는 차량 본체 아래 (언더플로어

위치, UF)에 있는, 본 발명에 따른 제2 촉매를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매와 관련하여 구체적인 요건은 없으며; 관련 기술분야에 공지된 임의의 TWC 촉매가 사용될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매는 산소 저장 성분 및/또는 내화성 금속 산화물 지지체 상에 지지된 백금족 금속 및 임의로, 제2 내화성 금속 산화물 지지체 또는 제2 산소 저장 성분 상에 지지된 추가 백금족 금속 성분을 포함한다.

[0121] TWC 촉매에 적합한 산소 저장 성분의 예는 희토류 산화물, 특히 세리아를 포함한다. OSC는 또한 세리아에 추가로, 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 니오비아, 유로피아, 사마리아, 이테르비아, 이트리아, 지르코니아, 및 그의 혼합물 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 희토류 산화물은 벌크 (예를 들어, 미립자) 형태일 수 있다. 산소 저장 성분은 산소 저장 특성을 나타내는 형태의 산화세륨 (세리아, CeO₂)을 포함할 수 있다. 세리아의 격자 산소는 풍부 A/F 조건 하에 일산화탄소, 수소, 또는 탄화수소와 반응할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매를 위한 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아 복합체 또는 희토류-안정화된 세리아-지르코니아를 포함한다.

[0122] 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매를 위한 내화성 금속 산화물 지지체는 독립적으로, 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 알루미늄-크로미아, 세리아, 알루미늄-세리아, 및 그의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 활성화되거나 안정화되거나 또는 둘 다인 화합물을 포함한다.

[0123] 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매의 백금족 금속 성분은 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 그의 혼합물로부터 선택된다. 구체적인 실시양태에서, TWC 촉매의 백금족 금속 성분은 팔라듐을 포함한다. 일반적으로, TWC 촉매의 팔라듐 함량에 관한 한 특별한 제한은 없다.

[0124] 하나 이상의 실시양태에서, TWC 촉매는 팔라듐 이외에 추가 백금족 금속을 포함하지 않는다. 다른 실시양태에서, TWC 촉매는 추가의 백금족 금속을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 추가 백금족 금속이 존재할 때, 백금, 로듐 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 구체적 실시양태에서, 추가 백금족 금속 성분은 로듐을 포함한다. 구체적 실시양태에서, TWC 촉매는 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 백금족 금속을 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.

[0125] 추가 측면에서, 가솔린 엔진, 특히 화학량론적 가솔린 엔진 및 엔진으로부터의 하류에 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를 포함하는 엔진 배기 가스 처리 시스템이 제공된다. 하나 이상의 실시양태에서, SCR 촉매는 구리 및 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기 및 이중 6-고리 (d6r) 단위를 갖는 제2 분자체를 포함한다.

[0126] 하나 이상의 실시양태에서, 구리는 금속-축진된 분자체의 중량을 기준으로 하여 산화물 기준으로 0.01 중량% 내지 2 중량% 범위의 양으로 존재한다. SCR 촉매는 화학량론적 엔진 작동 조건 하에 암모니아의 존재 하에 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 촉매하는데 효과적이다. 구체적 실시양태에서, 분자체는 프레임워크 유형 CHA의 분자체를 포함한다. 다른 구체적 실시양태에서, 분자체는 SSZ-13, SSZ-62, 카바자이트, 제올라이트 K-G, 린데 D, 린데 R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6 및 Ti-SAPO-34로부터 선택된다. 매우 구체적인 실시양태에서, 분자체는 10 및 75의 범위의 실리카 대 알루미늄의 몰비를 갖는 SSZ-13으로부터 선택된다. 다른 추가의 구체적 실시양태에서, 5시간 이상 동안 800°C를 초과한 온도에서의 회박 및 풍부 배기 가스에 대한 노출 후에, 분자체는 400 m²/g 초과 표면적을 갖는다.

[0127] 하나 이상의 실시양태에서, 배기 가스 처리 시스템은 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 하나 이상의 실시양태의 촉매의 하류에 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 추가로 포함한다. 암모니아 산화 촉매는 배기 가스 처리 시스템으로부터 슬립된 임의의 암모니아를 제거하기 위해, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 하나 이상의 실시양태의 촉매의 하류에 제공될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 하나 이상의 실시양태의 촉매는 유입구 및 유출구를 갖는 기관 상에 존재하고, 유출구에 암모니아 산화 (AMOX) 촉매를 포함한다. 구체적 실시양태에서, AMOX 촉매는 백금, 팔라듐, 로듐 또는 그의 조합과 같은 백금족 금속을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, AMOX 촉매는 PGM으로의 하부 코트 및 SCR 관능기로의 상부 코트를 포함할 수 있다.

[0128] 이러한 AMOX 촉매는 SCR 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템에서 유용하다. 전문이 본원에 참조로 포함된 공동 양도된 미국 특허 번호 5,516,497에서 논의되는 바와 같이, 산소, 질소 산화물 및 암모니아를 함유하는 기체상 스트림은 순차적으로 제1 및 제2 촉매를 통과할 수 있으며, 제1 촉매는 질소 산화물의 환원을 선호하고, 제2 촉매는 과량의 암모니아의 산화 또는 다른 분해를 선호한다. 따라서, 제1 촉매는 SCR 촉매일 수 있고, 제2

촉매는 임의로 제올라이트를 포함하는 AMOx 촉매 및/또는 SCR+AMOx 통합 촉매일 수 있다.

[0129] AMOx 촉매 조성물(들)은 관통형 또는 벽-유동형 필터 상에 코팅될 수 있다. 벽 유동형 기관이 사용되는 경우, 생성된 시스템은 기체상 오염물과 함께 미립자 물질을 제거할 수 있다. 벽 유동형 필터 기관은 관련 기술분야에 통상적으로 공지된 물질, 예컨대 코디어라이트, 티타늄산알루미늄 또는 탄화규소로부터 제조될 수 있다. 벽 유동형 기관 상의 촉매 조성물의 로딩은 다공도 및 벽 두께 등의 기관 특성에 따라 달라지고, 이는 전형적으로 관통형 기관 상의 로딩보다 더 낮음을 이해할 것이다.

[0130] 비제한적으로, 표 1에는 하나 이상의 실시양태의 다양한 배기 가스 처리 시스템 구성이 제시되어 있다. 각 촉매는, 엔진이 촉매 A의 상류에 존재하고, 촉매 A는 촉매 B의 상류에 존재하고, 촉매 B는 촉매 C의 상류에 존재하고, 촉매 C는 촉매 D의 상류에 존재하고, 촉매 D는 촉매 E (존재하는 경우)의 상류에 존재하도록 배기 도관을 거쳐 다음 촉매에 연결됨을 참고한다:

[0131] 표 1

촉매 A	촉매 B	촉매 C	촉매 D	촉매 E
TWC	제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매 (근접-장착)	-	-	-
TWC	제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매 (언더플로어)	-	-	-
TWC	NOx 저장 촉매	제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매	-	-
TWC	NOx 저장 촉매	제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 촉매	임의적인 SCR	임의적인 AMOx

[0132]

[0133] 엔진 배기 가스를 처리하는 방법

[0134] 본 발명의 또 다른 측면은 가솔린 엔진, 특히 화학량론적 가솔린 엔진의 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 가솔린 엔진의 엔진 배기 가스 스트림의 처리를 위한 방법은 가솔린 엔진으로부터의 하류에, 제1 재료 및 제2 재료를 포함하는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매를 위치시키고, 촉매 위로 엔진 배기 가스 스트림을 유동시키는 것을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 방법은 삼원 변환 (TWC) 촉매를 엔진으로부터의 하류 및 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매로부터의 상류에 위치시키고, 배기 가스 스트림을 TWC 촉매를 통해, 이어서 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매를 통해 이동하도록 하는 것을 추가로 포함한다.

[0135] 이제 본 발명은 하기 실시예를 참조로 하여 기재된다. 본 발명의 여러 예시적 실시양태를 기재하기 전에, 본 발명은 하기 명세서에 기재되는 구성 또는 공정 단계의 상세 내용에 제한되는 것이 아님을 이해해야 한다. 본 발명은 기타의 실시양태 및 다양한 방식으로 수행 또는 실시될 수 있다.

[0136] 실시예

[0137] 실시예 1 - 비교예

[0138] 3.2% CuO Cu-SSZ-13: 기계 교반기 및 스팀 가열이 구비된 용기에 실리카-대-알루미나 비 30을 갖는 NH₄⁺-교환된 SSZ-13의 현탁액을 첨가하였다. 용기 내용물을 교반 하에 60°C로 가열하였다. 아세트산구리의 용액을 반응 혼합물에 첨가하였다. 고체를 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 공기-건조시켰다. 생성된 Cu-SSZ-13을 6시간 동안 550°C에서 공기 중에 소성시켰다. 수득된 생성물은 ICP 분석에 의해 결정 시, CuO 기준으로 3.2 중량%의 구리 함량을 갖는다.

[0139] 실시예 2 - 비교예

[0140] 2.4% CuO Cu-SSZ-13: 실시예 1의 제조 절차에 따라, ICP 분석에 의해 결정 시, CuO 기준으로 2.4 중량%의 구리 함량을 갖는 Cu-SSZ-13을 수득하였다.

[0141] 실시예 3

[0142] 1.7% CuO Cu-SSZ-13: 실시예 1의 제조 절차에 따라, ICP 분석에 의해 결정 시, CuO 기준으로 1.7 중량%의 구리

함량을 갖는 Cu-SSZ-13을 수득하였다.

- [0143] 실시예 4
- [0144] 1.1% CuO Cu-SSZ-13: 실시예 1의 제조 절차에 따라, ICP 분석에 의해 결정 시, CuO 기준으로 1.1 중량%의 구리 함량을 갖는 Cu-SSZ-13을 수득하였다.
- [0145] 실시예 5
- [0146] 0.6% CuO Cu-SSZ-13: 실시예 1의 제조 절차에 따라, ICP 분석에 의해 결정 시, CuO 기준으로 0.6 중량%의 구리 함량을 갖는 Cu-SSZ-13을 수득하였다.
- [0147] 실시예 6
- [0148] 1.7% CuO CuSAPO-34: 실시예 3의 제조 절차에 따라, 전구체로서 NH_4^+ -SAPO-34를 사용하여 ICP 분석에 의해 결정 시, CuO 기준으로 1.7 중량%의 구리 함량을 갖는 CuSAPO-34를 수득하였다.
- [0149] 실시예 7
- [0150] 5% NiO/CeO₂: 질산니켈의 용액을 180 m²/g의 표면적을 갖는 세리아 분말 상에 초기 습윤 함침 기술에 의해 함침 시켜 NiO를 기준으로 하여 5.0 중량%의 로딩에 도달하였다. 생성된 습윤 분말을 5시간 동안 120°C에서 건조시키고, 2시간 동안 550°C에서 소성시켰다.
- [0151] BET 표면적: 새로운 것: 112 m²/g; 5시간 동안 850°C에서 공기 중에 에이징된 것: 41 m²/g
- [0152] 실시예 8
- [0153] 5% NiO-1% CuO/CeO₂: 질산니켈 및 질산구리의 혼합 용액을 180 m²/g의 표면적을 갖는 세리아 분말 상에 초기 습윤 함침 기술에 의해 함침시켜 NiO를 기준으로 하여 5.0 중량%의 로딩 및 CuO를 기준으로 하여 1.0 중량%의 로딩에 도달하였다. 생성된 습윤 분말을 5시간 동안 120°C에서 건조시키고, 2시간 동안 550°C에서 소성시켰다.
- [0154] BET 표면적: 새로운 것: 112 m²/g; 5시간 동안 850°C에서 공기 중에 에이징된 것: 37 m²/g
- [0155] 실시예 9
- [0156] 5% Fe₂O₃/OSC: 질산철의 용액을 78 m²/g의 표면적을 갖는 안정화된 세리아/지르코니아 (중량비 CeO₂/ZrO₂/La₂O₃ = 40%/50%/10%)의 분말 상에 초기 습윤 함침 기술에 의해 함침시켜 Fe₂O₃을 기준으로 하여 5.0 중량%의 로딩 및 CuO를 기준으로 하여 1.0 중량%의 로딩에 도달하였다. 생성된 습윤 분말을 5시간 동안 120°C에서 건조시키고, 2시간 동안 550°C에서 소성시켰다.
- [0157] BET 표면적: 새로운 것: 74 m²/g; 5시간 동안 850°C에서 공기 중에 에이징된 것: 38 m²/g
- [0158] 실시예 10
- [0159] 다양한 지지체 (ZrO₂, 30% 및 65% CeO₂를 갖는 CeO₂-ZrO₂ 혼합 산화물, 및 CeO₂) 상에 침착된 철 (Fe), 구리 (Cu) 또는 니켈 (Ni)의 산화물을 함유하는 비귀금속 산화물 분말을, 전구체로서 상응하는 비귀금속 산화물 (BMO)의 질산 용액을 사용하여, 통상적인 초기 습식 함침 방법에 의해 제조하였다. BMO 로딩을 중량 기준으로 5 %에서 제어하였다. 샘플을 10% 물을 갖는 공기에서 12시간 동안 900°C에서 에이징시켰다.
- [0160] 도 10은 900°C에서 에이징된 후에 지지된 BMO 분말 촉매의 CO-NO 반응의 NO 변환율을 플롯팅한다. 샘플을 아넬바(ANELVA) 질량 분석기 (조건: NO 0.100%, CO 0.450%, C₃H₁₂ 0.017%, H₂O 1.000%, NH₃ 0.020%, 밸런스 기체 He, 평가 온도 400°C, 총 유량 300 cc/분, 램다 0.704, 샘플 중량 50 mg)가 구비된 모델 기체 반응기에서 시험하였다. 니켈-기체 촉매는 CeO₂-풍부 지지체의 존재 하에 목적하는 NO 변환율을 제공했다. 이러한 관찰은 CeO₂ 상의 Ni가 ZrO₂ 상의 Ni 또는 CeO₂-ZrO₂ 상의 Ni와 비교하여 보다 우수한 Ni 재현성을 갖는다는 사실과 일치한다. 대조적으로, Fe 및 Cu 촉매는 보다 낮은 CeO₂ 함량의 지지체 상에서 보다 높은 NO 활성을 나타내었다.

- [0161] 실시예 11
- [0162] 3-층 위시코트 구조체를 갖는 상류 TWC 촉매의 제조: 3개의 위시코트 (하부 위시코트, 중간 위시코트 및 상부 위시코트) 슬러리를 제조하였다. 하부 위시코트를, 600 cpsi (제공 인치당 셀의 수)의 셀 밀도 및 3.5 mil (약 100 μm)의 벽 두께를 갖는 4.66" x 2.87" 실린더 모노리스 기관 상에 1.67 g/in³의 위시코트 로딩량으로 코팅하였다. 하부 위시코트는 2.4 중량%의 팔라듐, 36.8 중량%의 고표면적 감마-알루미나 (BET 표면적 : 150 m²/g), 22.9 중량%의 산화세륨, 25.9 중량%의 산화지르코늄, 3.9 중량%의 산화바륨 및 안정화제로서 8.1 중량%의 희토류 금속 산화물을 함유하였다. 0.6 중량%의 로듐, 30.0 중량%의 고표면적 감마-알루미나 (BET 표면적: 150 m²/g), 24.1 중량%의 산화세륨, 38.2 중량%의 산화지르코늄, 및 안정화제로서 7.1 중량%의 희토류 금속 산화물을 함유하는 중간 위시코트를, 1.24 g/in³의 위시코트 로딩량으로, 하부 코트 상에 코팅하였다. 5.6 중량%의 팔라듐, 51.5 중량%의 고표면적 감마-알루미나 (BET 표면적: 150 m²/g), 11.1 중량%의 산화세륨, 12.8 중량%의 산화지르코늄, 6.6 중량%의 산화바륨, 및 안정화제로서 12.4 중량%의 희토류 금속 산화물을 함유하는 상부 위시코트를, 1.21 g/in³의 위시코트 로딩량으로, 중간 코트 상에 코팅하였다.
- [0163] 실시예 12 - 비교예
- [0164] 비교예 1의 슬러리를 상기 기재한 바와 같이, 3.2% CuO Cu-SSZ-13을 탈이온수와 혼합함으로써 제조하였다. 슬러리에 29% ZrO₂를 함유하는 아세트산지르코늄의 용액을 첨가하였다. 슬러리를, 600 cpsi (제공 인치당 셀의 수)의 셀 밀도 및 3.5 mil의 벽 두께를 갖는 4.66" x 2.87" 실린더 모노리스 기관 상에 코팅하여 2.73 g/in³의 표적 위시코트 로딩량에 도달하였다. 코팅된 촉매를 200℃에서 관통형 건조기 상에서 플래시 건조시키고, 2시간 동안 550℃에서 소성시켰다.
- [0165] 실시예 13
- [0166] 비교예 12의 코팅 절차에 따라, 실시예 3 (1.7% CuO Cu-SSZ-13)의 모노리스 촉매를 제조하였다.
- [0167] 실시예 14
- [0168] 비교예 12의 코팅 절차에 따라, 실시예 6 (1.7% CuO SAPO-34)의 모노리스 촉매를 제조하였다.
- [0169] 실시예 15
- [0170] 본 실시예는 임의적인 PGM을 함유하지 않으며, 2-층 위시코트 구조체를 포함하는 하류 TWC 촉매의 제조를 기재한다. 1.58 g/in³의 위시코트 로딩을 갖는 하부 코트는 1.20 g/in³의 5% NiO-1% CuO/CeO₂ (실시예 8), 0.30 g/in³의 5% Fe₂O₃/OSC (실시예 9) 및 0.08 g/in³의 아세트산지르코늄 형태의 ZrO₂를 함유하였다. 2.49 g/in³의 위시코트 로딩을 갖는 상부 코트는 2.49 g/in³의 1.7% CuO SAPO-34 (실시예 6) 및 0.09 g/in³의 아세트산지르코늄 형태의 ZrO₂를 함유하였다. 평균 입자 크기를 감소시키기 위해 슬러리를 밀링한 다음, 슬러리를, 600 cpsi (제공 인치당 셀의 수)의 셀 밀도 및 3.5 mil의 벽 두께를 갖는 4.66" x 2.87" 실린더 모노리스 기관 상에 코팅하여 2.73 g/in³의 표적 위시코트 로딩량에 도달하였다. 코팅된 촉매를 200℃에서 관통형 건조기 상에서 플래시 건조시키고, 2시간 동안 550℃에서 소성시켰다.
- [0171] 에이징 및 시험
- [0172] 분말 샘플을 석영 튜브로 끼워맞춰진 수평 튜브로(tube furnace)에서 에이징시켰다. 10% 스팀의 존재 하에 공기 유동 (공기 에이징) 또는 주기적 희박/풍부 조건 (희박/풍부 에이징) 하에 5시간 동안 850℃에서 에이징을 실행하였다. 희박/풍부 에이징의 경우에, 에이징 사이클은 공기 5분, N₂ 5분, N₂로 밸런싱된 4% H₂ 5분 및 N₂ 5분을 포함하고; 이러한 사이클을 목적하는 에이징 지속시간에 도달할 때까지 반복하였다.
- [0173] 모노리스 촉매를 개별적으로 스틸 컨버터 캔에 장착하고 연료-차단 에이징 사이클 하에 가솔린 엔진의 배기 라인에서 에이징시켰다. 실시예 11의 상류 TWC 촉매를 50시간 동안 950℃의 최대 베드 온도에서 에이징시켰다. 실시예 12-15의 하류 PGM-무함유 촉매를 10시간 동안 840℃의 최대 베드 온도에서 에이징시켰다. 에이징된 촉매를 공인 절차 및 공차를 따르는 US FTP-75 주행 사이클을 작동시키는 1.8L 가솔린 엔진에서 시험하였다.

[0174] 도 9는 5시간 동안 850°C에서 공기 에이징 및 회박/풍부 에이징 후에 비교예 1 및 실시예 3 사이에 BET 표면적의 비교를 제공한다. 실시예 1은 디젤 응용을 위한 전형적인 로딩인 3.2% CuO를 함유하였다. 실시예 3은 실시예 1보다 유의하게 낮은 1.7% CuO를 함유하였다. 공기 에이징 조건 하에, 두 실시예 모두 > 550 m²/g의 BET 표면적을 보유하고 있었다. 그러나, 회박/풍부 에이징 조건 하에, BET 표면적의 상당한 열화가 실시예 1에 대해 관찰되었다. 대조적으로, 실시예 3은 회박/풍부 에이징 조건 하에 공기-에이징된 샘플에 필적할 만한 표면적을 보유하고 있었다. 표 1은 회박/풍부 에이징 후에 상이한 CuO 로딩의 Cu-SSZ-13 및 CuSAPO-34의 BET 표면적을 요약한다. 보다 낮은 CuO 로딩, 예를 들어 0.6-1.7 중량%가 TWC 응용과 보다 더 관련된 것인 회박/풍부 에이징 조건 하에 높은 열적 안정성을 위해 매우 중요하다.

[0175] 표 2

	제올라이트	CuO 로딩 (중량%) ^a	에이징 후 BET 표면적 (m ² /g) ^b
비교예 1	SSZ-13	3.2	65
비교예 2	SSZ-13	2.4	278
실시예 3	SSZ-13	1.7	578
실시예 4	SSZ-13	1.1	583
실시예 5	SSZ-13	0.6	586
실시예 6	SAPO-34	1.7	569

[0176]

[0177] ^a ICP에 의해 결정된 CuO를 기준으로 한 구리 함량. ^b 5시간 동안 850°C에서의 회박/풍부 에이징.

[0178] 표 2는 FTP-75 시험 동안 중간-베드 배출과 관련한 하류 PGM-무함유 촉매의 NO_x, HC 및 CO의 변환율을 제공한다. 모든 배출 시스템은 제1 근접-장착 위치 (CC1)에 실시예 11의 보편적 상류 TWC 촉매, 및 제2 근접-장착 위치 (CC2) 또는 언더플로어 (UF) 위치에 하류 PGM-무함유 촉매를 함유하였다. 시스템 1-4를 CC1 + CC2 구성에서 시험하였다. 시스템 1은 하류 촉매로서 3.2% CuO Cu-SSZ-13을 갖는 비교예 12의 촉매를 이용하여 16.9%의 NO_x 변환율을 제공하였다. 비교하면, 시스템 2 및 3은 각각 실시예 13 (1.7% CuO Cu-SSZ-13으로 조제됨) 및 실시예 14 (1.7% CuO CuSAPO-34로 조제됨)의 촉매를 이용하여 NO_x 변환율을 34.2-39.2%로 개선시켰다. NO_x 변환율의 개선은 회박/풍부 에이징 조건 하에 보다 낮은 CuO 제올라이트의 증진된 열적 안정성과 잘 일치한다. 시스템 4는 하류 촉매로서, 하부 코트에서의 1.7% CuO CuSAPO-34로 조제된 실시예 15의 촉매뿐만 아니라 상부 코트에서의 5% NiO-1% CuO/CeO₂ 및 5% Fe₂O₃/OSC를 이용하였다. 시스템 3과 비교하여, 시스템 4는 NO_x 변환율을 46.6%로 개선시켰을 뿐만 아니라, 또한 HC 및 CO 변환율을 각각 18.8% 및 51.3%로 증가시켰다. 이러한 성능의 개선은 아마도 탄화수소 수증기 개질의 활성 및 세리아 및 세리아-지르코니아 재료 상에 지지된 전이 금속의 수성-기체 변환 반응에서 기인할 것이다. 시스템 5를, 실시예 15의 하류 촉매를 보다 낮은 온도의 위치에 위치시키면서, CC + UF 구성에서 시험하였다. 시스템 4와 비교하여, 시스템 5는 HC 및 CO 변환의 한계 손실을 가지며 NO_x 변환율을 67.1%로 추가로 개선하였다. 요약하면, 실시예 15의 촉매는 TWC 조건 하에 중간 내지 우수한 변환율을 가지면서, NO_x, HC 및 CO를 동시에 저감시킬 수 있다.

[0179] 표 3

시스템	상류 촉매	하류 촉매	구성	HC 변환율 (%) ^a	CO 변환율 (%) ^a	NO _x 변환율 (%) ^a
시스템 1	실시예 11	비교예 12	근접-장착	21.4	41.6	16.9
시스템 2	실시예 11	실시예 13	근접-장착	19.3	16.8	39.2
시스템 3	실시예 11	실시예 14	근접-장착	22.0	11.1	34.2
시스템 4	실시예 11	실시예 15	근접-장착	28.8	51.3	46.6
시스템 5	실시예 11	실시예 15	근접-장착+ 언더플로어	20.4	38.0	67.1

[0180]

[0181] ^a FTP-75 시험 동안 중간-베드 배출과 관련한 하류 PGM-무함유 촉매의 변환율.

[0182] 이 연구에서, PGM을 갖는 CC 촉매 및 PGM을 갖지 않는 UF 촉매를 포함하는 TWC 시스템은 통상적인 화학량론적 가솔린 연소 엔진을 사용하여 잘 수행하고, TWC 촉매 조성물에서 PGM 사용을 감소시킬 수 있는 기회를 제공한다. 또한, CC 촉매는 통상적인 TWC로서 작동하나, 또한 풍부 조건 하에 특정 양의 NH₃을 생성하고, 생성

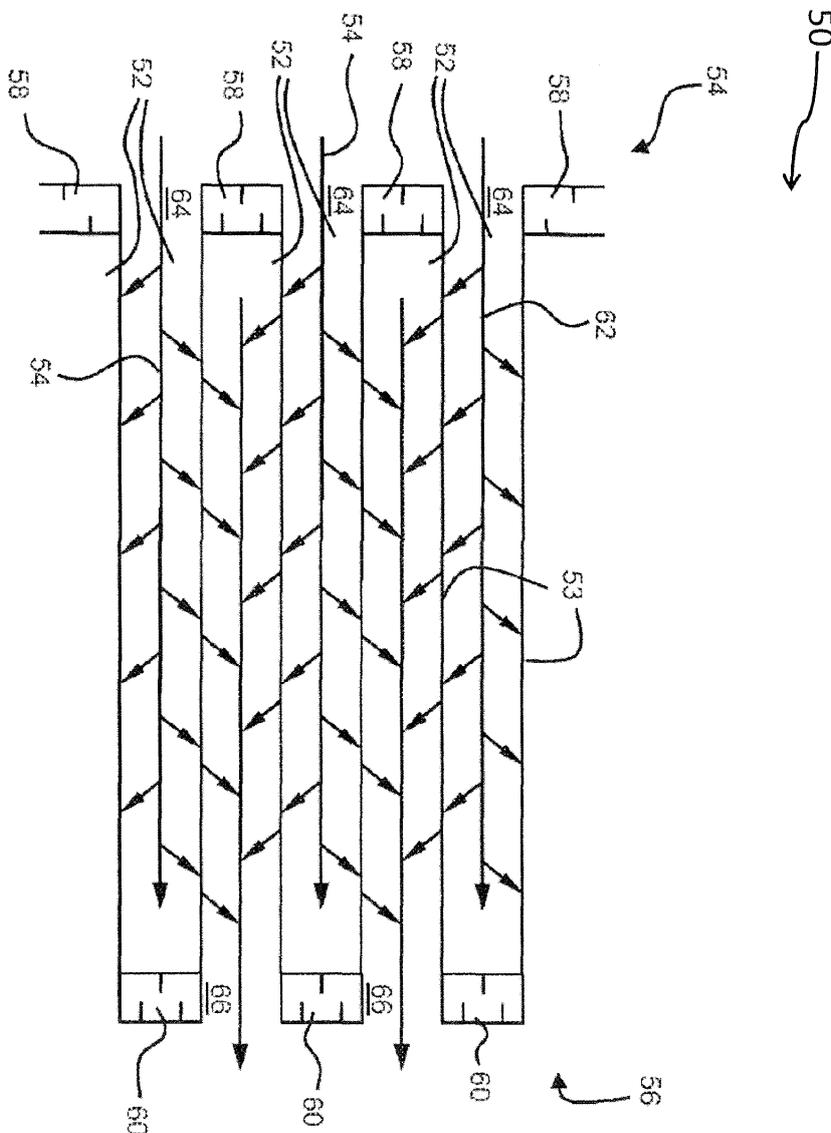
된 NH₃은 UF-비-PGM 촉매 상의 SCR 반응을 위한 환원제로서 사용된다. PGM을 갖지 않는 UF 촉매는 또한 탈NO_x 촉매로서 기능한다.

[0183] 명세서 전반에 걸쳐 있는 "한 실시양태", "특정 실시양태", "하나 이상의 실시양태" 또는 "실시양태"란 실시양태와 관련해서 기재된 특정 양태, 구조, 물질 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 여러 곳에서 나오는 "하나 이상의 실시양태에서", "특정 실시양태에서", "한 실시양태에서" 또는 "실시양태에서"와 같은 어구가 본 발명의 동일한 실시양태를 지칭할 필요는 없다. 더욱이, 특정 양태, 구조, 물질 또는 특성을 임의의 적합한 방식으로 하나 이상의 실시양태에서 조합할 수 있다.

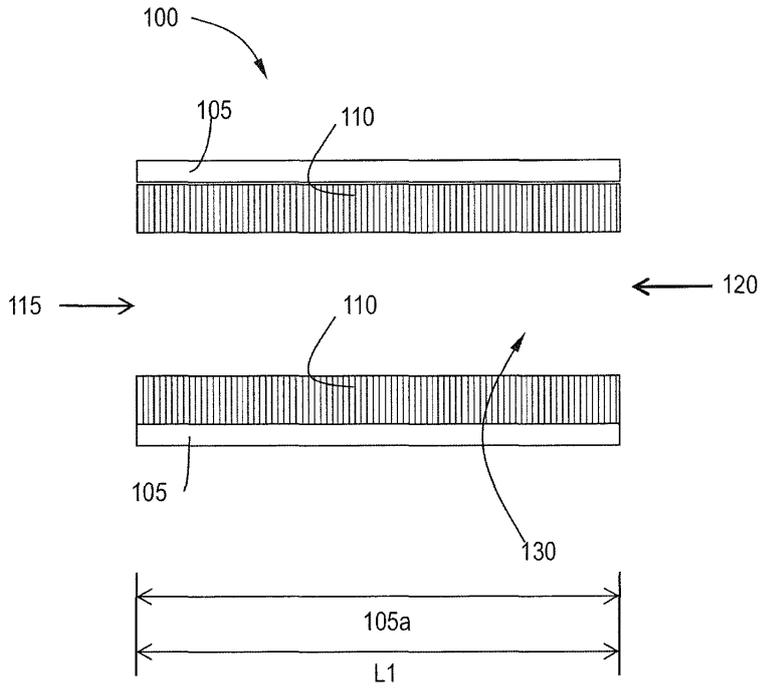
[0184] 본원에서 본 발명이 특정한 실시양태와 관련하여 기재되었지만, 이들 실시양태는 단지 본 발명의 원리 및 적용을 예시하는 것임이 이해되어야 한다. 본 발명의 취지 및 범주로부터 벗어나지 않으면서 본 발명의 방법 및 장치에 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위 및 그의 등가물의 범주 내에 있는 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

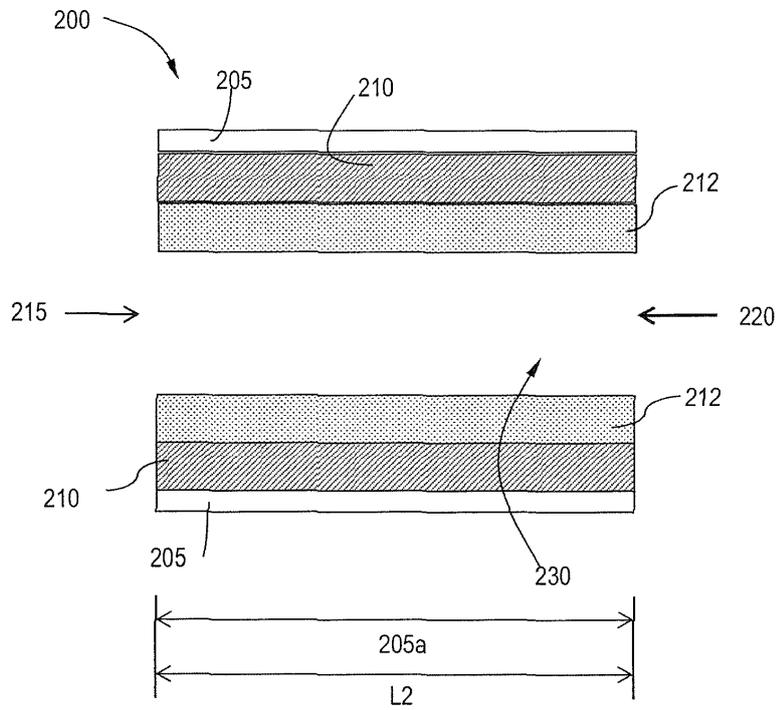
도면1



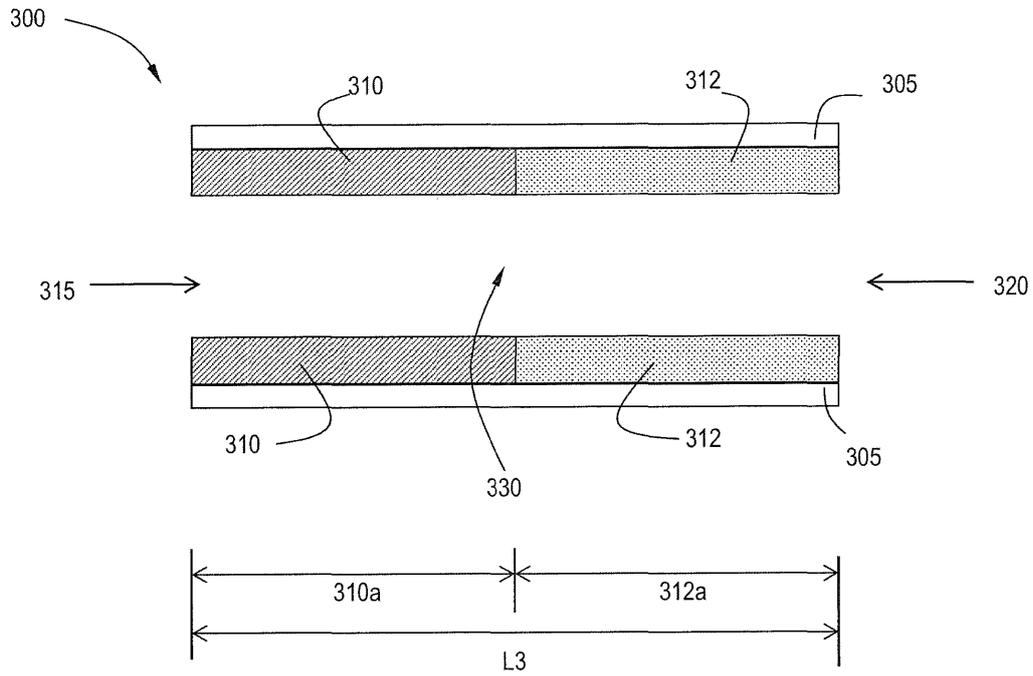
도면2



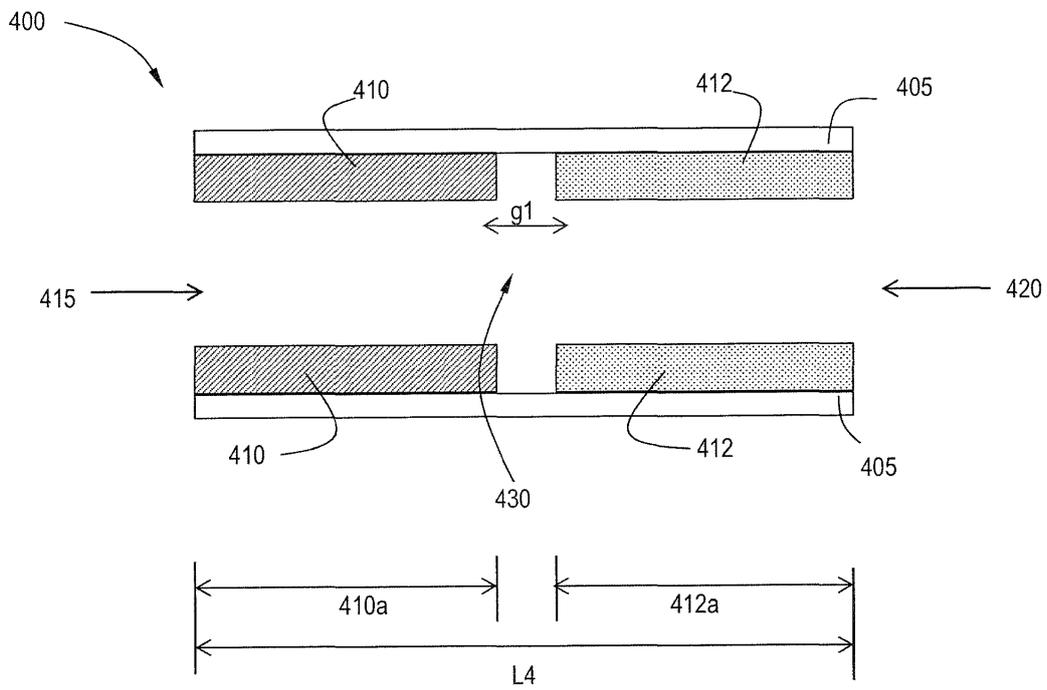
도면3



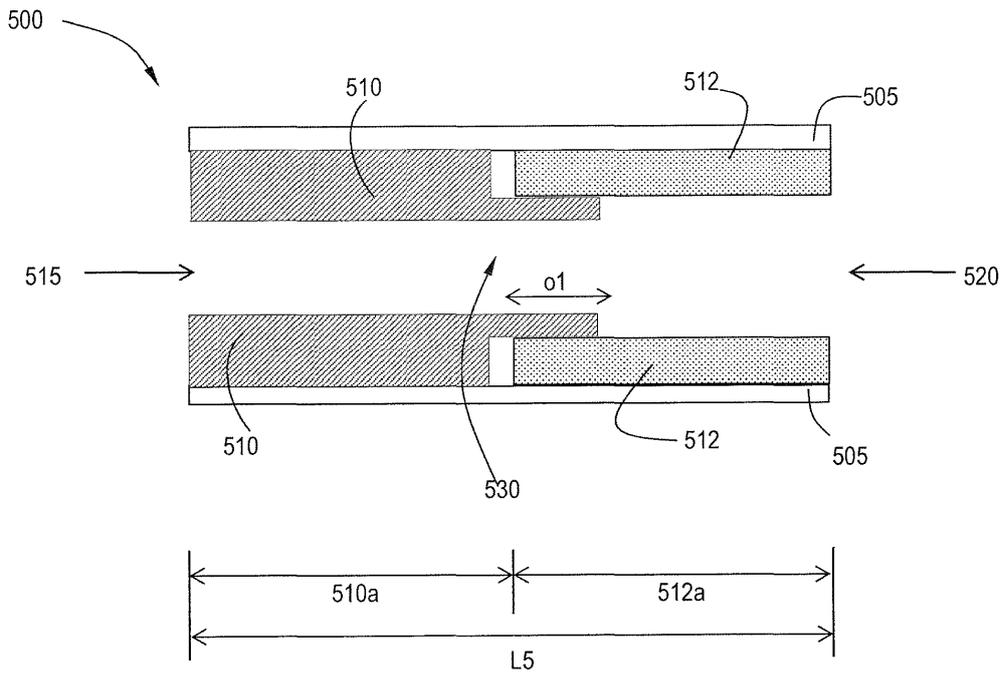
도면4



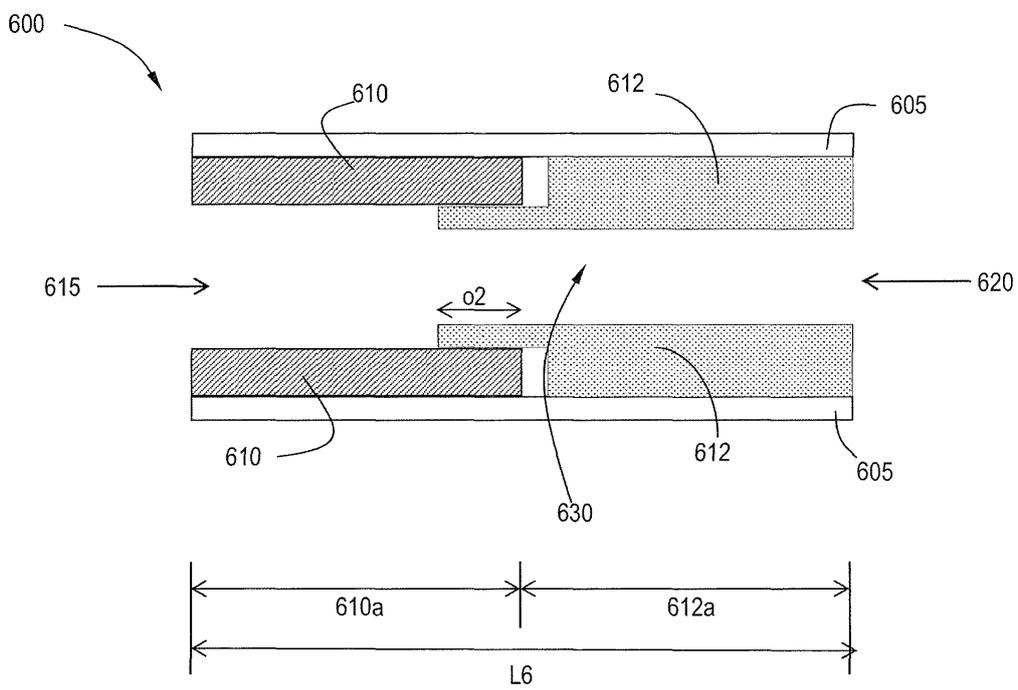
도면5



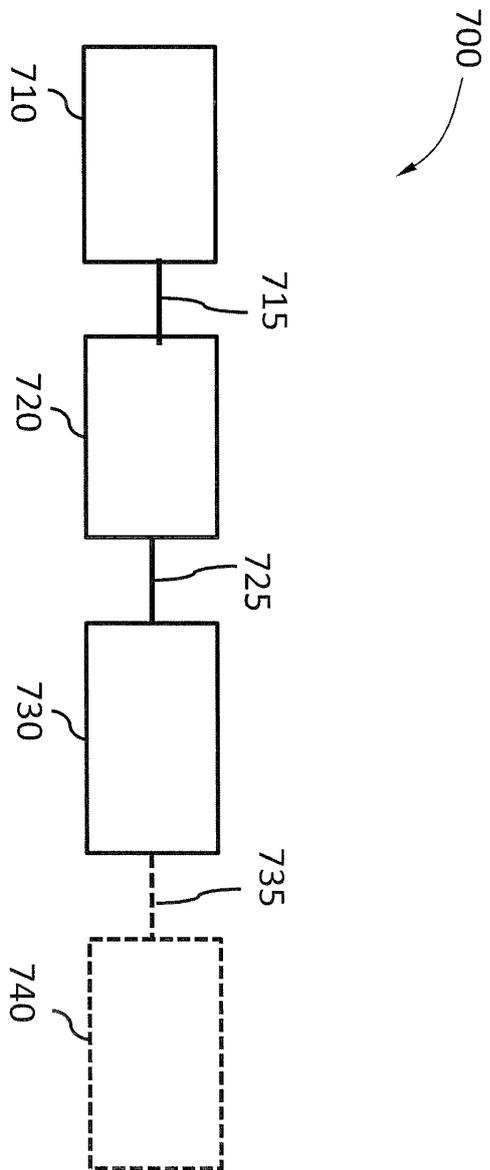
도면6



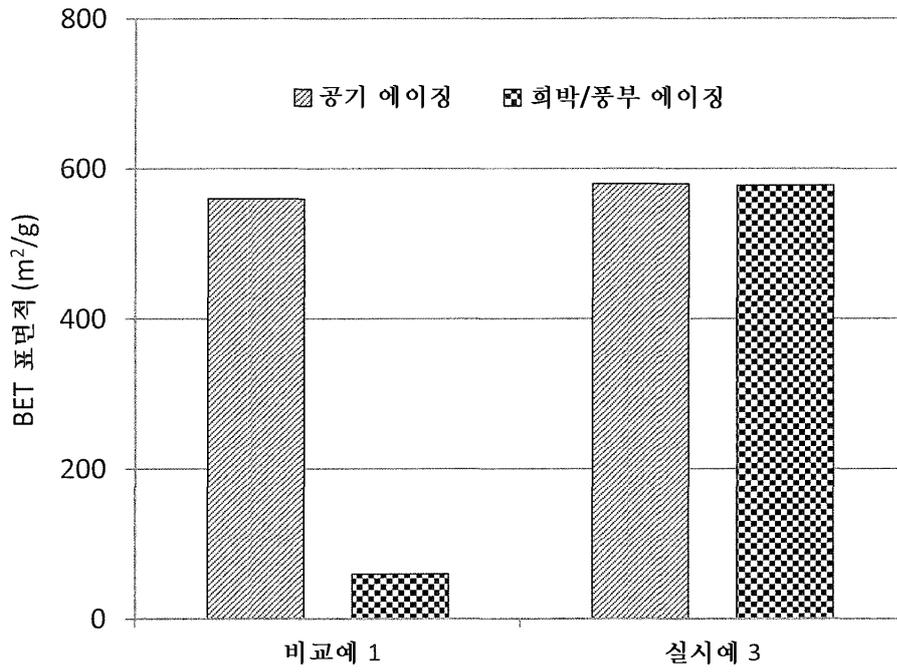
도면7



도면8



도면9



도면10

