



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월02일

(11) 등록번호 10-2527239

(24) 등록일자 2023년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/70 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

F01N 3/20 (2006.01) F01N 3/28 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 29/70 (2013.01)

B01D 53/9418 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7001575

(22) 출원일자(국제) 2016년06월16일

심사청구일자 2021년06월16일

(85) 번역문제출일자 2018년01월17일

(65) 공개번호 10-2018-0034400

(43) 공개일자 2018년04월04일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/037740

(87) 국제공개번호 WO 2016/205441

국제공개일자 2016년12월22일

(30) 우선권주장

62/181,479 2015년06월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110094024 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니

영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5타에이치 플로어

(72) 발명자

페데이코 조셉

미국 펜실베이니아 19087 웨인 테본 파크 드라이브
436 존슨 맛셰이 내

루 징

미국 펜실베이니아 19087 웨인 테본 파크 드라이브
436 존슨 맛셰이 내

첸 하이-잉

미국 펜실베이니아 19087 웨인 테본 파크 드라이브
436 존슨 맛셰이 내

(74) 대리인

양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 15 항

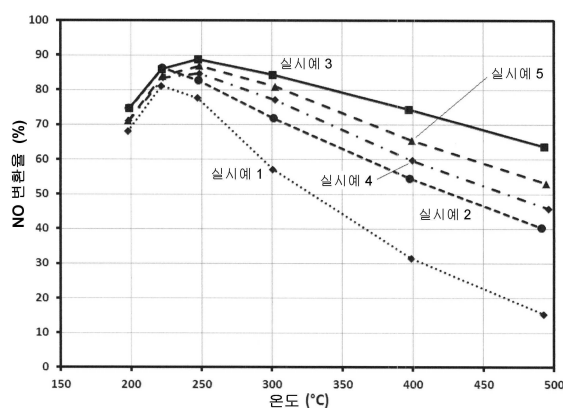
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 NH3 과용량-허용 SCR 촉매

(57) 요약

저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매와의 블렌드를 가지는 촉매들이 개시된다. 촉매는 또한 하나 또는 두 개의 추가 SCR 촉매를 함유할 수 있다. 촉매는 다양한 구성 중 하나로 존재할 수 있다. 이들 촉매를 함유하는 촉매 물질이 개시된다. 촉매 물질은 배기가스 중의 NOx의 선택적 촉매 환원(SCR) 및 암모니아 슬립의 양의 감소에 유용하다. 그런 물질의 제조 방법이 기술된다. 암모니아 슬립의 양이 감소되는, SCR 방법으로 촉매 물질을 사용하는 방법이 또한 기술된다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01D 53/9431 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/70 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 35/02 (2013.01)
B01J 37/0244 (2013.01)
B01J 37/0246 (2013.01)
F01N 3/2066 (2013.01)
F01N 3/2828 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

입구 및 출구를 가지며 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅으로 코팅된 기질을 포함하고; 여기서 제2 코팅은 제1 코팅에 적어도 부분적으로 중첩하며, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이고, 저암모니아 저장의 지지체는 m^3 의 지지체당 0.001 mmol 미만의 NH_3 을 저장하고, 저암모니아 저장의 지지체는 ≥ 100 의 실리카-대-알루미나 비율을 가지는 제올라이트를 포함하는 규산질 지지체인, 촉매 물품.

청구항 2

제1 항에 있어서, 제2 코팅은 제1 코팅에 완전히 중첩하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 3

제1 항에 있어서, 저암모니아 저장의 지지체는 ≥ 1000 의 실리카-대-알루미나 비율을 가지는 제올라이트를 포함하는 규산질 지지체인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 4

제1 항에 있어서, 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금을 포함하는 블렌드는 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 루테튬(Ru) 또는 로듐(Rh) 중 적어도 하나를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 5

제1 항에 있어서, 제1 SCR 촉매는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, ZON, BEA, MFI 및 FER 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된 분자체 상에 로딩된 Cu 또는 Fe를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 6

제1 항에 있어서, 제2 SCR 촉매는 분자체 상에 지지된 비금속이고, 비금속은 바나듐(V), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W), 크롬(Cr), 세륨(Ce), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu), 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 7

제1 항에 있어서, 제1 SCR 촉매가 제1 층으로서 존재하고 백금이 제2 층에 존재하며 NH_3 및 NO를 포함하는 가스가 제2 층을 통과하기 전에 제1 층을 통과하는 비교용 조제물을 포함하는 촉매와 비교하여, 촉매가 200℃ 내지 300℃의 온도에서 암모니아로부터 N_2 수율의 개선을 제공하며, N_2 수율의 개선은 적어도 10%인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 8

제1 항에 있어서, 제1 SCR 촉매가 제1 층으로서 존재하고 백금이 제2 층에 존재하며 NH_3 및 NO를 포함하는 가스가 제2 층을 통과하기 전에 제1 층을 통과하는 비교용 조제물을 포함하는 촉매와 비교하여, 촉매가 200℃ 내지 350℃의 온도에서 NH_3 및 NO_x 로부터 감소된 N_2O 형성을 제공하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 9

제1 항에 있어서, 기질은 코디어라이트, 고기공도 코디어라이트, 금속성 기질, 압출된 벌집형 또는 필터인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 10

제1 항에 있어서, 제2 SCR 촉매는 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 촉매의 입구측에 위치되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 11

제1 항에 있어서, 제2 SCR 촉매는 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 촉매의 출구측에 위치되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 12

제11 항에 있어서, 제2 SCR 촉매는 촉진된-Ce-Zr 또는 촉진된-MnO₂를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 13

제1 항에 있어서, 제2 코팅은 입구로부터 출구로 축을 따라 제1 코팅의 길이의 적어도 20%와 중첩하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 14

200℃ 내지 350℃의 온도에서 배기가스 중의 암모니아 및 NO_x로부터 N₂ 수율을 개선하는 방법으로서, 암모니아를 포함하는 배기가스를 제1 항의 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

암모니아 및 NO_x를 포함하는 배기가스의 처리 방법으로서, 암모니아를 포함하는 배기가스를 제1 항의 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적 촉매 환원(SCR), SCR 촉매를 함유하는 물품 및 질소 산화물(NO_x)을 환원시키기 위한 그런 물품을 제조 및 사용하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 엔진, 고정식 가스 터빈 및 다른 시스템에서의 탄화수소 연소는 질소 산화물(NO_x)을 제거하기 위해 처리되어야 하는 배기가스를 발생하는데, 질소 산화물은 NO(산화 질소) 및 NO₂(이산화 질소)를 포함하고, 형성된 NO_x의 대부분은 NO이다. NO_x는 사람들에게서 건강상의 많은 문제를 유발할뿐만 아니라 스모그와 산성 비의 형성을 포함하여 많은 유해한 환경 효과를 유발하는 것으로 알려져 있다. 배기가스 중의 NO_x로부터 인간 및 환경 둘 다에 미치는 영향을 경감시키기 위하여, 이들 바람직하지 못한 성분들을, 바람직하게는 다른 유독한 또는 독성의 물질을 발생하지 않는 방법에 의해 제거하는 것이 바람직하다.

[0003] 본 발명은 가스, 예컨대 차량 회박-연소 내연기관의 배기가스 중의 질소 산화물을, 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 촉매의 존재하에 질소 산화물을 질소 환원제와 접촉시킴으로써 질소로 변환시키는 방법에 관한 것이다.

[0004] 질소 화합물, 예컨대 암모니아 또는 우레아에 의한 NO_x의 선택적 촉매 환원(SCR)은 산업적 고정 용도를 처리하기 위해 처음 개발되었다. SCR 기법은 1970년대 후반 일본에서 화력 발전소에서 처음 사용되었고 1980년대 중반 이후에 유럽에서 광범위하게 사용되고 있는 것을 알 수 있다. 미국에서는, SCR 시스템이 1990년대에 가스 터빈에 대해 도입되었고 보다 최근에는 석탄-화력 발전소에서 사용되었다. 석탄-화력 동시발생 설비 및 가스 터빈에 더불어, SCR 용도는 화학 처리 산업의 시설 및 정제공장 히터 및 보일러, 용광로, 코크스 제조 가마, 지자체 폐

기물 시설 및 소각로를 포함한다. 보다 최근에, SCR 기술을 기반으로 한 NO_x 환원 시스템이 유럽, 일본 및 미국에서 몇몇 차량(자동차) 용도에 대해, 예컨대 디젤 배기가스를 처리하기 위해 개발되고 있다.

[0005] 여러 화학반응이 NH₃ SCR 시스템에서 일어나는데, 그것들은 모두 NO_x를 질소로 환원시키는 바람직한 반응을 나타낸다. 우세한 반응은 반응(1)로 나타난다.

[0006] $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (1)

[0007] 산소와의 경쟁하는, 비-선택적 반응들은 이차 방출을 유발할 수 있거나 비생산적으로 암모니아를 소비할 수 있다. 한 가지 그런 비-선택적 반응은 반응(2)에서 알 수 있는 것과 같은, 암모니아의 완전 산화이다.

[0008] $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (2)

[0009] 또한, 반응(3)으로 나타나는 것과 같이, 부반응들이 N₂O와 같은 바람직하지 못한 생성물을 유발할 수 있다.

[0010] $4\text{NH}_3 + 5\text{NO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ (3)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 질소(N₂)의 수율의 증가 및 N₂O 형성의 감소를 제공하는 촉매를 가지는 것이 바람직할 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 한 측면으로, 발명은 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품에 관한 것으로, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다.

[0013] 다른 측면으로, 발명은 기질, 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품에 관한 것으로, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 입구로부터 출구로 축을 따라 제1 코팅의 길이의 적어도 20%와 중첩한다.

[0014] 다른 측면으로, 발명은 기질, 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품, 및 배기가스 중의 NH₃ 및 NO_x를 변환시키기 위한 수단을 포함하는 배기 시스템에 관한 것으로, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다.

[0015] 또 다른 측면으로, 발명은 기질, 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품, 및 배기가스 중의 NH₃ 및 NO_x를 변환시키기 위한 수단을 포함하는 배기 시스템에 관한 것으로, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 입구로부터 출구로 축을 따라 제1 코팅의 길이의 적어도 20%와 중첩한다.

[0016] 또 다른 측면으로, 발명은 약 200℃ 내지 약 350℃의 온도에서 배기가스 중의 암모니아로부터 N₂ 수율을 개선하는 방법에 관한 것으로, 방법은 암모니아를 포함하는 배기가스를 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다.

[0017] 또 다른 측면으로, 배기가스 중의 NH₃ 및 NO_x로부터 N₂O 형성을 감소시키는 방법이 있으며, 그 방법은 암모니아를 포함하는 배기가스를 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 적어도 부

분적으로 제1 코팅과 중첩한다.

[0018] 추가의 측면으로, NH_3 및 NO_x 를 포함하는 배기가스의 처리 방법이 있고, 그 방법은 암모니아를 포함하는 배기가스를 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1a는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 % NO 변환율을 보여주는 그래프도이다.

도 1b는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 N_2O 형성의 양을 보여주는 그래프도이다.

도 1c는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 % NH_3 변환율을 보여주는 그래프도이다.

도 1d는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 % N_2 수율을 보여주는 그래프도이다.

도 2a는 $\text{SV} = 60,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm 또는 140 ppm NH_3 ($\text{ANR} = 1.0$ 또는 1.4), 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 % NO 변환율을 보여주는 그래프도이다.

도 2b는 $\text{SV} = 60,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm 또는 140 ppm NH_3 ($\text{ANR} = 1.0$ 또는 1.4), 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 N_2O 형성의 양을 보여주는 그래프도이다.

도 2c는 $\text{SV} = 60,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm 또는 140 ppm NH_3 ($\text{ANR} = 1.0$ 또는 1.4), 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 % NH_3 변환율을 보여주는 그래프도이다.

도 2d는 $\text{SV} = 60,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 100 ppm NO , 100 ppm 또는 140 ppm NH_3 ($\text{ANR} = 1.0$ 또는 1.4), 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 실시예 1 내지 5를 사용한 % N_2 수율을 보여주는 그래프도이다.

도 3a는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 300 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 시스템 1 내지 4를 사용한 % NO 변환율을 보여주는 그래프도이다.

도 3b는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 300 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 시스템 1 내지 4를 사용한 N_2O 형성의 양을 보여주는 그래프도이다.

도 3c는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 300 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 시스템 1 내지 4를 사용한 % NH_3 변환율을 보여주는 그래프도이다.

도 3d는 $\text{SV} = 120,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 300 ppm NO , 500 ppm NH_3 , 10% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O , 나머지는 N_2 를 사용하는 시스템 1 내지 4를 사용한 % N_2 수율을 보여주는 그래프도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 것과 같이, 단일 형태를 나타내는 용어들은 맥락이 분명하게 다르

게 표시하지 않는 한, 복수의 대상물을 포함한다. 그러므로, 예를 들어, "촉매"에 대한 언급은 둘 이상의 촉매의 혼합물을 포함하는 식이다.

- [0021] 본원에서 사용되는 용어 "암모니아 슬립"은 SCR 촉매를 통해 통과하는 미반응 암모니아의 양을 의미한다.
- [0022] 용어 "저암모니아 저장의 지지체"는 m^3 의 지지체당 0.001 mmol 미만의 NH_3 을 저장하는 지지체를 의미한다. 저암모니아 저장의 지지체는 바람직하게는 AEI, ANA, ATS, BEA, CDO, CFI, CHA, CON, DDR, ERI, FAU, FER, GON, IFR, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRY, ISV, ITE, ITG, ITN, ITR, ITW, IWR, IWS, IWV, IWW, JOZ, LTA, LTF, MEL, MEP, MFI, MRE, MSE, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWW, NON, NSI, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFS, SFV, SGT, SOD, SSF, SSO, SSY, STF, STO, STT, SVR, SVV, TON, TUN, UOS, UOV, UTL, UWY, VET, VNI으로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 타입을 가지는 분자체 또는 제올라이트이다. 더 바람직하게, 분자체 또는 제올라이트는 BEA, CDO, CON, FAU, MEL, MFI 및 MWW로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 타입, 더욱 바람직하게는 BEA 및 MFI로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 타입을 가진다.
- [0023] 본원에서 사용되는 용어 "하소하다" 또는 "하소"는 공기 또는 산소 중에서 물질을 가열하는 것을 의미한다. 이 정의는 하소의 IUPAC 정의와 일치한다. (IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi:10.1351/goldbook.) 하소는 금속 염을 분해하고 금속 이온의 촉매 내의 이온으로의 교환을 촉진하며 또는 촉매를 기질에 부착시키기 위해 수행된다. 하소에 사용된 온도는 하소될 물질 중의 성분에 좌우되며 일반적으로 대략 1 내지 8시간 동안 약 300℃ 내지 약 900℃이다. 일부 경우에, 하소는 약 1200℃까지의 온도에서 수행될 수 있다. 본원에 기술된 처리를 포함하는 온도에서, 하소는 일반적으로 약 400℃ 내지 약 700℃의 온도에서 대략 1 내지 8시간 동안, 바람직하게는 약 400℃ 내지 약 650℃의 온도에서 대략 1 내지 4시간 동안 수행된다.
- [0024] 본원에서 사용되는 용어 "약"은 대략적으로를 의미하고 그 용어가 관련된 값의 선택적으로 $\pm 25\%$, 바람직하게는 $\pm 10\%$, 더 바람직하게는 $\pm 5\%$ 또는 가장 바람직하게는 $\pm 1\%$ 인 범위를 나타낸다.
- [0025] 다양한 숫자 요소들에 대한 범위 또는 범위들이 제공될 때, 그 범위 또는 범위들은 다르게 명시되지 않는 한, 그 값들을 포함할 수 있다.
- [0026] 본원에서 사용되는 용어 " N_2 선택성"은 암모니아의 질소로의 퍼센트 변환율을 의미한다.
- [0027] 발명의 한 측면으로, 촉매는 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매의 조합물을 포함한다. 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매의 조합물은 (a) 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매의 블렌드이거나 또는 (b) 제1 SCR 촉매를 포함하는 탑층(top layer) 및 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금을 포함하는 바닥층(bottom layer)을 가지는 이중층이며, 이때 바닥층은 기질에 배치될 수 있다. 저암모니아 저장의 지지체는 규산질 지지체일 수 있고, 규산질 지지체는 실리카 또는 실리카-대-알루미나 비율이 ≥ 100 , ≥ 200 , ≥ 250 , ≥ 300 , ≥ 400 , ≥ 500 , ≥ 750 및 ≥ 1000 중 적어도 하나인 제올라이트를 포함할 수 있다. 발명의 각 측면에서, 제1 SCR 촉매는 바람직하게는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매, 더 바람직하게는 Cu-SCR 촉매이다.
- [0028] 블렌드에서 제1 SCR 촉매의 양 대 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금의 양의 비율은 이들 성분의 중량을 기준으로, 3:1 내지 300:1의 범위(일체를 포함함)일 수 있다. 바람직하게 블렌드 중의 제1 SCR 촉매의 양 대 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금의 양의 비율은 이들 성분의 중량을 기준으로, 7:1 내지 100:1의 범위(일체를 포함함)일 수 있다. 더 바람직하게, 블렌드 중의 제1 SCR 촉매의 양 대 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금의 양의 비율은 이들 성분의 중량을 기준으로, 10:1 내지 50:1의 범위(일체를 포함함)일 수 있다.
- [0029] 용어 "활성 성분 로딩"은 백금 지지체의 중량 + 백금 중량 + 블렌드 중의 제1 SCR 촉매의 중량을 나타낸다. 백금은 약 0.01 내지 약 0.25 중량%(일체를 포함함)의 활성 성분 로딩으로 촉매에 존재할 수 있다. 바람직하게, 백금은 0.04 내지 0.2 중량%(일체를 포함함)의 활성 성분 로딩으로 촉매에 존재할 수 있다. 더 바람직하게, 백금은 0.07 내지 0.17 중량%(일체를 포함함)의 활성 성분 로딩으로 촉매에 존재할 수 있다. 가장 바람직하게, 백금은 0.05 내지 0.15 중량%(일체를 포함함)의 활성 성분 로딩으로 촉매에 존재할 수 있다.

- [0030] SCR 촉매
- [0031] 다양한 구체예에서, 조성물은 하나, 둘 또는 세 개의 SCR 촉매를 포함할 수 있다. 조성물에 언제나 존재하는 제 1 SCR 촉매는 (1) 저암모니아 저장의 지지체 상의 Pt와의 블렌드로 또는 (2) 촉매들이 이중층에 존재하고 Pt가 바닥층에 존재할 때 탑층에 존재할 수 있다. 제1 SCR 촉매는 바람직하게는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매, 더 바람직하게는 Cu-SCR 촉매이다. Cu-SCR 촉매는 구리 및 분자체를 포함한다. Fe-SCR 촉매는 철 및 분자체를 포함한다. 분자체는 아래에서 추가로 기술된다. 구리 또는 철은 분자체의 프레임워크 내에 및/또는 분자체 내부의 프레임워크-외부(교환 가능한) 자리(site)에 위치할 수 있다.
- [0032] 제2 및 제3 SCR 촉매는 동일하거나 상이할 수 있다. 제2 및 제3 SCR 촉매는 비금속(base metal)의 산화물, 분자체, 금속 교환된 분자체 또는 그것들의 혼합물일 수 있다. 비금속은 바나듐(V), 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W), 크롬(Cr), 세륨(Ce), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 구리(Cu), 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 그것들의 조합과 같은 내화금속 산화물 상에 지지된 바나듐으로 구성되는 SCR 조성물은 잘 알려져 있고 차량 용도에서 상업적으로 광범위하게 사용된다. 전형적인 조성물은 미국 특허 번호 4,010,238호 및 4,085,193호에 기술되고, 이것들의 전체 내용은 본원에 참조로 포함된다. 상업적으로, 특히 차량 용도로 사용된 조성물은 TiO_2 를 포함하고, 그 위에 WO_3 및 V_2O_5 가 각각 5 내지 20 중량% 및 0.5 내지 6 중량% 범위의 농도로 분산되어 있다. 제2 SCR 촉매는 촉진된-Ce-Zr 또는 촉진된-MnO₂를 포함할 수 있다. 이들 촉매는 결합제 및 촉진제로서 작용하는 SiO₂ 및 ZrO₂와 같은 다른 무기 물질을 함유할 수 있다.
- [0033] SCR 촉매가 비금속 또는 혼합된 비금속 산화물일 때, 촉매 물품은 적어도 하나의 비금속 촉진제를 더 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 "촉진제"는 촉매에 첨가될 때, 촉매의 활성을 증가시키는 물질을 의미하는 것으로 인지된다. 비금속 촉진제는 금속, 금속의 산화물 또는 그것들의 혼합물의 형태로 있을 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제는 네오디뮴(Nd), 바륨(Ba), 세륨(Ce), 란타넘(La), 파라세오디뮴(Pr), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 망간(Mn), 아연(Zn), 니오븀(Nb), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 주석(Sn), 탄탈륨(Ta), 스트론튬(Sr) 및 그것들의 산화물로부터 선택될 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제는 바람직하게는 MnO₂, Mn₂O₃, Fe₂O₃, SnO₂, CuO, CoO, CeO₂ 및 그것들의 혼합물일 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제는 수용액 중의 염의 형태, 예컨대 니트레이트 또는 아세테이트의 형태로 촉매에 첨가될 수 있다. 적어도 하나의 비금속 촉매 촉진제 및 적어도 하나의 비금속 촉매, 예컨대 구리는 수용액으로부터 산화물 지지 물질(들) 위로 침지될 수 있고, 산화물 지지 물질(들)을 포함하는 워시코트로 첨가될 수 있거나, 또는 앞서 워시코트로 코팅된 지지체에 침지될 수 있다.
- [0034] SCR 촉매는 분자체 또는 금속 교환된 분자체를 포함할 수 있다. 본원에서 사용되는 "분자체"는 가스 또는 액체에 대한 흡착제로서 사용될 수 있는 정밀하고 균일한 크기의 아주 작은 기공들을 함유한 준안정성 물질을 의미하는 것으로 인지된다. 기공을 통과하기에 충분히 작은 분자들은 흡착되는 한편 더 큰 분자들은 그렇지 않다. 분자체는 제올라이트 분자체, 비-제올라이트 분자체 또는 그것들의 혼합물일 수 있다.
- [0035] 제올라이트 분자체는 국제 제올라이트 협회(International Zeolite Association(IZA))에 의해 공개된 제올라이트 구조 데이터베이스에서 열거된 프레임워크 구조들 중 임의의 하나를 가지는 미세다공성 알루미늄실리케이트이다. 프레임워크 구조는 한정하는 것은 아니지만, CHA, FAU, BEA, MFI, MOR 타입의 것들을 포함한다. 이들 구조를 가지는 제올라이트의 비-제한적인 실례는 캐버자이트, 파우자사이트, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, 베타 제올라이트, 모르데나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X 및 ZSM-5를 포함한다. 알루미늄실리케이트 제올라이트는 적어도 약 5, 바람직하게는 적어도 약 20의 실리카/알루미나 몰비율(SAR)(SiO_2/Al_2O_3 으로서 규정됨)을 가질 수 있고, 유용한 범위는 약 10 내지 200이다.
- [0036] SCR 촉매는 어느 것이든지 소기공, 중간 기공 또는 대기공 분자체, 또는 그것들의 혼합물을 포함할 수 있다. "소기공 분자체"는 8개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체이다. "중간 기공 분자체"는 10개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체이다. "대기공 분자체"는 12개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체이다. 제2 및/또는 제3 SCR 촉매는 알루미늄실리케이트 분자체, 금속-치환된 알루미늄실리케이트 분자체, 알루미늄포스페이트(AlPO) 분자체, 금속-치환된 알루미늄포스페이트(MeAlPO) 분자체, 실리코-알루미늄포스페이트(SAPO) 분자체 및 금속 치환된 실리코-알루미늄포스페이트(MeAPSO) 분자체, 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다.

- [0037] SCR 촉매는 어느 것이든지 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SFW, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게 소기공 분자체는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된다.
- [0038] SCR 촉매는 어느 것이든지 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN, 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된 중간 기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 중간 기공 분자체는 MFI, FER 및 STT로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된다.
- [0039] SCR 촉매는 어느 것이든지 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWV, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFW, SOF, SOS, STO, SSF, SSV, USI, UWY 및 VET, 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된 대기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 대기공 분자체는 MOR, OFF 및 BEA로 구성되는 프레임워크 타입의 군으로부터 선택된다.
- [0040] 금속 교환된 분자체는 분자체의 채널, 공동 또는 케이지의 외면의 프레임워크-외부 사이트 위에 또는 그것들 내에 침착된 주기율표의 제 VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB 또는 IIB 족의 하나로부터의 적어도 하나의 금속을 가질 수 있다. 금속은 한정되는 것은 아니지만, 0가의 금속 원자 또는 클러스터, 분리된 양이온, 단핵 또는 다핵 옥시양이온 또는 연장된 금속 산화물을 포함하여, 여러 형태 중 하나로 있을 수 있다. 바람직하게, 금속은 철, 구리 및 그것들의 혼합물 또는 조합물일 수 있다.
- [0041] 금속은 적합한 용매에서 금속 전구체의 혼합물 또는 용액을 사용하여 제올라이트와 조합될 수 있다. 용어 "금속 전구체"는 제올라이트에 분산되어 촉매적으로 활성인 금속 성분을 얻을 수 있는 임의의 화합물 또는 착체를 의미한다. 바람직하게 용매는 다른 용매를 사용하는 경제적 및 환경적 측면 둘 다를 인해 물이다. 바람직한 금속으로 구리가 사용될 때 적합한 착체 또는 화합물은, 한정하는 것은 아니지만, 무수 및 수화된 황산 구리, 질산 구리, 아세트산 구리, 아세틸아세톤산 구리, 산화 구리, 수산화 구리, 및 구리 아민의 염(예컨대 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$)을 포함한다. 본 발명은 특정 타입, 조성 또는 순도의 금속 전구체에 한정되지 않는다. 분자체는 현탁액을 형성하기 위하여 금속 성분의 용액에 첨가될 수 있고, 그것은 다음에 반응이 허용되어 금속 성분이 제올라이트에 분포된다. 금속은 분자체의 외면에뿐 아니라 기공 채널에 분포될 수 있다. 금속은 이온 형태로 또는 금속 산화물로서 분포될 수 있다. 예를 들어, 구리는 구리(II) 이온, 구리(I) 이온 또는 산화 구리로서 분포될 수 있다. 금속을 함유하는 분자체는 현탁액의 액상으로부터 분리되고, 세척되고 건조될 수 있다. 그 결과의 금속-함유 분자체는 다음에 하소되어 금속이 분자체에 고정될 수 있다. 바람직하게, 제2 및 제3 촉매는 Cu-SCR, Fe-SCR, 바나듐, 촉진된 Ce-Zr 또는 촉진된 MnO_2 를 포함한다.
- [0042] 금속 교환된 분자체는 약 0.10 중량% 내지 약 10 중량% 범위의, 분자체의 채널, 공동 또는 케이지의 외면의 프레임워크 외부 사이트에 또는 그것들 내에 위치한 제 VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB 또는 IIB족 금속의 군을 함유할 수 있다. 바람직하게, 프레임워크 외부 금속은 약 0.2 중량% 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.
- [0043] 금속 교환된 분자체는 촉매의 총 중량의 약 0.1 내지 약 20.0 중량%의 구리를 가지는 구리(Cu) 지지된 분자체일 수 있다. 더 바람직하게 구리는 촉매의 총 중량의 약 0.5 중량% 내지 약 15 중량%로 존재한다. 가장 바람직하게 구리는 촉매의 총 중량의 약 1 중량% 내지 약 9 중량%로 존재한다.
- [0044] 발명의 제1 측면으로, 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드는 팔라듐(Pd), 금(Au), 은(Ag), 루테튬(Ru) 또는 로듐(Rh) 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0045] 촉매용 기질은 관통형 또는 필터 구조, 예컨대 벌집형 구조, 압출된 지지체, 금속성 기질 또는 SCRf를 포함하는 자동차 촉매를 제조하기 위해 전형적으로 사용되는 임의의 물질일 수 있다. 바람직하게 기질은 기질의 입구로부터 출구면으로 뻗어 있는 복수의 미세한, 평행 가스 흐름 통로를 가져서, 통로가 유체 흐름에 대해 열려 있다. 그런 모노리스 캐리어는 단면적의 제곱 인치당 최대 약 700 이상의 흐름 통로(또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 더 적은 수도 사용될 수 있다. 예를 들어, 캐리어는 약 7 내지 600, 보다 통상적으로 약 100 내지 600개의

제곱 인치당 셀("cpsi")을 가질 수 있다. 본질적으로 유체 입구로부터 유체 출구까지의 직선 길인 통로들은 그 위에 SCR 촉매가 "워시코트"로서 코팅되는 벽에 의해 규정되어 통로들을 통과하여 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하게 된다. 모노리스 기질의 흐름 통로는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 삼각형, 사인 곡선형, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면형의 것일 수 있는 얇은-벽 채널들이다. 발명은 특정 기질 유형, 물질 또는 기하학적 형상에 제한되지 않는다.

[0046] 세라믹 기질은 임의의 적합한 내화 물질, 예컨대 코디어라이트, 코디어라이트- α 알루미나, α -알루미나, 탄화 규소, 질화 규소, 지르코니아, 물라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르코늄 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페달라이트, 알루미노실리케이트 및 그것들의 혼합물로 만들어질 수 있다.

[0047] 벽 흐름 기질은 또한 세라믹 섬유 복합 물질, 예컨대 코디어라이트와 탄화 규소로부터 형성된 것들로 형성될 수 있다. 그런 물질은 배기 스트림을 처리할 때 조우하게 되는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다.

[0048] 기질은 고기공도 기질일 수 있다. 용어 "고기공도 기질"은 약 40 내지 약 80%의 기공도를 가지는 기질을 나타낸다. 고기공도 기질은 바람직하게는 적어도 약 45%, 더 바람직하게는 적어도 약 50%의 기공도를 가질 수 있다. 고기공도 기질은 바람직하게는 약 75% 미만, 더 바람직하게는 약 70% 미만의 기공도를 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 기공도는 바람직하게는 수은 기공도 측정계로 측정되는 바 총 기공도를 나타낸다.

[0049] 바람직하게, 기질은 코디어라이트, 고기공도 코디어라이트, 금속성 기질, 압출된 SCR, 필터 또는 SCRF일 수 있다.

[0050] 저 NH_3 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매의 블렌드를 포함하는 워시코트는, 제1 SCR 촉매가 바람직하게 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매인 경우, 기술분야에 공지된 방법을 사용하여 기질의 입구측에 적용될 수 있다. 워시코트의 적용 후에, 조성물은 건조되고 하소될 수 있다. 조성물이 제2 SCR을 포함할 때, 제2 SCR은 상기 기술된 것과 같이, 별도의 워시코트로 바닥층을 가지는 하소된 물품에 적용될 수 있다. 제2 워시코트가 적용된 후, 그것은 제1 층에 대해 수행된 것과 같이 건조되고 하소될 수 있다.

[0051] 백금 함유층을 가진 기질은 건조되고 300°C 내지 1200°C, 바람직하게는 400°C 내지 700°C, 더 바람직하게는 450°C 내지 650°C의 범위 내의 온도에서 하소될 수 있다. 하소는 바람직하게는 건조 조건하에서 시행되지만, 또한 열수에 의해, 즉 약간의 습기 함량의 존재하에 수행될 수 있다. 하소는 약 30분 내지 약 4시간, 바람직하게는 약 30분 내지 약 2시간, 더 바람직하게는 약 30분 내지 약 1시간의 시간 동안 수행될 수 있다.

[0052] 발명의 한 측면으로, 배기 시스템은 (1) 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품, 이때 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩하는 촉매 물품 및 (2) 배기가스 중의 NH_3 및 NO_x 를 변환시키기 위한 수단을 포함한다. 배기 시스템은 시스템의 적어도 일부의 조작 시간 동안 >1.0의 ANR을 가질 수 있다. 배기 시스템은 <100%의 NO_x 변환율을 제공하는 제3 SCR 촉매를 더 포함할 수 있고, 여기서 제3 SCR 촉매는 Cu-제올라이트 단독 촉매이고 제3 촉매는 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품의 상류의 배기가스 흐름에 놓이며, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다. 제2 SCR 촉매는 촉진된-Ce-Zr 또는 촉진된-MnO₂를 포함할 수 있다.

[0053] 발명의 다른 측면으로, 배기 시스템은 (1) 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품, 이때 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 입구로부터 출구로 축을 따라 제1 코팅의 길이의 적어도 20%와 중첩하는 촉매 물품 및 (2) 배기가스 중의 NH_3 및 NO_x 를 변환시키기 위한 수단을 포함한다. 배기 시스템은 적어도 일부의 시스템 조작 시간 동안 >1.0의 ANR을 가질 수 있다. 배기 시스템은 <100%의 NO_x 변환율을 제공하는 제3 SCR 촉매를 더 포함할 수 있고, 여기서 제3 SCR 촉매는 Cu-제올라이트 단독 촉매이고 제3 촉매는 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품의 상류의 배기가스 흐름에 놓이며, 여기서 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다. 제2 SCR 촉매는 촉진된-Ce-Zr 또는 촉진된-MnO₂를 포함할 수 있다.

- [0054] 발명의 다른 측면으로, 약 200℃ 내지 약 350℃의 온도에서 배기가스 중의 암모니아로부터의 N_2 수율을 개선하는 방법은 암모니아를 포함하는 배기가스를 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 이때 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다. 수율의 개선은 제1 SCR 촉매가 제1 층으로서 존재하고 지지된 백금이 제2 층에 존재하며 NH_3 및 NO를 포함하는 가스가 제2 층을 통과하기 전에 제1 층을 통과하는 비교용 조제물을 포함하는 촉매와 비교하여 약 10% 내지 약 20%일 수 있다.
- [0055] 발명의 다른 측면으로, 배기가스 중의 NH_3 및 NO_x 로부터 N_2O 형성을 감소시키는 방법은 암모니아를 포함하는 배기가스를 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 이때 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다. N_2O 형성의 감소는 제1 SCR 촉매가 제1 층으로서 존재하고 지지된 백금이 제2 층에 존재하며 NH_3 및 NO를 포함하는 가스가 제2 층을 통과하기 전에 제1 층을 통과하는 비교용 조제물을 포함하는 촉매와 비교하여 약 20% 내지 약 80%일 수 있다.
- [0056] 발명의 다른 측면으로, NH_3 및 NO_x 를 포함하는 배기가스를 기질; 저암모니아 저장의 지지체 상의 백금과 제1 SCR 촉매와의 블렌드를 포함하는 제1 코팅; 제2 SCR 촉매를 포함하는 제2 코팅; 입구 및 출구를 포함하는 촉매 물품으로 처리하는 방법이 있고, 이때 제1 코팅은 기질에 배치되고, 제1 SCR 촉매는 Cu-SCR 촉매 또는 Fe-SCR 촉매이며, 제2 코팅은 적어도 부분적으로 제1 코팅과 중첩한다.
- [0057] 다음의 실시예는 단순히 발명을 예시한다; 숙련된 사람은 발명의 사상 및 청구범위의 범주 내에 있는 많은 변형을 인지할 것이다.
- [0058] 실시예
- [0059] 실시예 1 - 이중-층 조제물 - Cu-SCR 탑층을 가지는 알루미나 상의 Pt
- [0060] 알루미나 상의 Pt 바닥층 및 SCR 탑층을 가지는 이중-층 조제물을 비교 실시예로서 사용하였다.
- [0061] 바닥층을 알루미나상의 0.3 중량%의 Pt를 포함하는 위시코트를 사용하여 세라믹 기질에 적용하였다. 위시코트를 세라믹 기질에 적용한 후 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 물품 상의 Pt의 로딩은 3 g/ft³이었다.
- [0062] 탑층을 Cu-CHA를 포함하는 제2 위시코트를 사용하여 바닥층이 코팅된 기질에 적용한 후, 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 탑층의 Cu-CHA의 로딩은 1.8 g/in³이었다. 이 물질이 실시예 1이다. 노화된 샘플을 실시예 1의 샘플을 50시간 동안 620℃에서 10% H_2O 를 함유하는 분위기에서 노화시킴으로써 제조하였다.
- [0063] 실시예 2 - 이중-층 조제물 - 더 높은 로딩의 Cu-SCR 탑층을 가지는 알루미나 상의 Pt
- [0064] 알루미나 상의 Pt 바닥층 및 SCR 탑층을 가지는 이중-층 조제물을 비교 실시예로서 사용하였다.
- [0065] 바닥층을 알루미나와 베어(bare) 제올라이트의 블렌드 상의 0.17 중량%의 Pt를 포함하는 위시코트를 사용하여 세라믹 기질에 적용하였다. 위시코트를 세라믹 기질에 적용한 후 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 물품 상의 Pt의 로딩은 3 g/ft³이었다.
- [0066] 탑층을 Cu-CHA를 포함하는 제2 위시코트를 사용하여 바닥층이 코팅된 기질에 적용한 후, 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 탑층의 Cu-CHA의 로딩은 2.7 g/in³이었다. 이 물질이 실시예 2이다. 노화된 샘플을 실시예 2의 샘플을 50시간 동안 620℃에서 10% H_2O 를 함유하는 분위기에서 노화시킴으로써 제조하였다.
- [0067] 실시예 3 - Cu-CHA 탑층에 의해 덮인 Pt 바닥층의 전체 길이를 가지는 바닥층의 MFI 제올라이트(SAR = 2100) 상의 1 중량%의 Pt 및 Cu-CHA와 탑층의 Cu-CHA의 이중층 블렌드

- [0068] 바닥층을 ZSM-5(SAR = 2100인 MFI 프레임워크) 상의 4 중량%의 Pt와 Cu-CHA의 블렌드를 포함하는 위시코트를 사용하여 세라믹 기질에 적용하였다. 위시코트를 세라믹 기질에 적용한 후 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 물품 상의 Pt, 제올라이트 및 Cu-CHA의 로딩은 각각 3 g/ft³, 0.18 g/in³ 및 1.8 g/in³이었다.
- [0069] 탑층을 Cu-CHA를 포함하는 제2 위시코트를 사용하여 바닥층이 코팅된 기질에 적용한 후, 위시코트를 진공을 사용하여 기질의 길이의 약 50%의 거리로 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 탑층의 Cu-CHA의 로딩은 1.8 g/in³이었다. 물품을 적절한 위치에서 물품의 길이를 따라 절단하여 Cu-CHA 탑층에 의해 덮인 100%의 블렌드 바닥층을 가진 새로운 작은 물품을 형성하였다. 이 물질이 실시예 3이다. 노화된 샘플을 실시예 3의 샘플을 50시간 동안 620℃에서 10% H₂O를 함유하는 분위기에서 노화시킴으로써 제조하였다.
- [0070] 실시예 4 - Cu-CHA 탑층에 의해 덮인 Pt 바닥층의 전체 길이를 가지는 바닥층의 MFI 제올라이트(SAR = 2100) 상의 2 중량%의 Pt 및 Cu-CHA와 탑층의 Cu-CHA의 이중층 블렌드
- [0071] 바닥층을 ZSM-5(SAR = 2100인 MFI 프레임워크) 상의 4 중량%의 Pt와 Cu-CHA의 블렌드를 포함하는 위시코트를 사용하여 세라믹 기질에 적용하였다. 위시코트를 세라믹 기질에 적용한 후 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 물품 상의 Pt, 제올라이트 및 Cu-CHA의 로딩은 각각 3 g/ft³, 0.09 g/in³ 및 0.9 g/in³이었다.
- [0072] 탑층을 Cu-CHA를 포함하는 제2 위시코트를 사용하여 바닥층이 코팅된 기질에 적용한 후, 위시코트를 진공을 사용하여 기질의 길이의 약 50%의 거리로 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 탑층의 Cu-CHA의 로딩은 1.8 g/in³이었다. 물품을 적절한 위치에서 물품의 길이를 따라 절단하여 Cu-CHA 탑층에 의해 덮인 100%의 블렌드 바닥층을 가진 새로운 작은 물품을 형성하였다. 이 물질이 실시예 4이다. 노화된 샘플을 실시예 4의 샘플을 50시간 동안 620℃에서 10% H₂O를 함유하는 분위기에서 노화시킴으로써 제조하였다.
- [0073] 실시예 5 - Cu-CHA 탑층에 의해 덮인 Pt 바닥층의 전체 길이를 가지는 바닥층의 MFI 제올라이트(SAR = 2100) 상의 4 중량%의 Pt 및 Cu-CHA와 탑층의 Cu-CHA의 이중층 블렌드
- [0074] 바닥층을 ZSM-5(SAR = 2100인 MFI 프레임워크) 상의 4 중량%의 Pt와 Cu-CHA의 블렌드를 포함하는 위시코트를 사용하여 세라믹 기질에 적용하였다. 위시코트를 세라믹 기질에 적용한 후 위시코트를 진공을 사용하여 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 물품 상의 Pt, 제올라이트 및 Cu-CHA의 로딩은 각각 3 g/ft³, 0.045 g/in³ 및 0.9 g/in³이었다.
- [0075] 탑층을 Cu-CHA를 포함하는 제2 위시코트를 사용하여 바닥층이 코팅된 기질에 적용한 후, 위시코트를 진공을 사용하여 기질의 길이의 약 50%의 거리로 기질에서 잡아당겼다. 물품을 건조시키고 약 500℃에서 약 1시간 동안 하소하였다. 탑층의 Cu-CHA의 로딩은 1.8 g/in³이었다. 물품을 적절한 위치에서 물품의 길이를 따라 절단하여 Cu-CHA 탑층에 의해 덮인 100%의 블렌드 바닥층을 가진 새로운 작은 물품을 형성하였다. 이 물질이 실시예 5이다. 노화된 샘플을 실시예 5의 샘플을 50시간 동안 620℃에서 10% H₂O를 함유하는 분위기에서 노화시킴으로써 제조하였다.
- [0076] 도 1은 GHSV = 120,000 h⁻¹에서 실시예 1 내지 5의 NO + NH₃ 반응 성능을 도시한다. 실시예 1 및 2와 비교하여, 실시예 3, 4 및 5는 N₂O 형성을 상당히 감소시켰고, 200 내지 300℃에서 85%까지 N₂O를 감소시켰다. 실시예 3, 4 및 5에서 NO 변환율 및 N₂ 수율 또한 상당히 더 높다. 이들 결과는 실시예 3, 4 및 5, Cu 상의 SCR 반응이 촉진되고 Pt 상에서의 비선택적인 NH₃ + NO 반응(일차 생성물은 N₂O임) 및 Pt 상에서의 기생하는 NH₃ 산화(Cu 상의 SCR 반응에 대해 활용할 수 있는 NH₃를 환원시킴)가 최소화되는 것을 시사한다. 비록 실시예 2, 4 및 5가 동일한 양의 Cu-SCR 촉매를 함유하였지만, N₂O 형성은 훨씬 더 낮았고 NO 변환율은 Example 4 및 5에서 훨씬 더 높았다. 이들 결과는 제올라이트 + Cu-SCR 블렌드상의 Pt 바닥층 조성이 환원된 N₂O 형성 감소 및 개선된 N₂ 선택성에 주로 기여한 반면, 탑층의 Cu-SCR의 양을 단순히 증가시키는 것에 의해 이루어질 수 있는 유익은 거의 없

는 것을 시사한다.

[0077] 도 2는 $GHSV = 60,000 \text{ h}^{-1}$ 에서 실시예 1, 3 및 5에서 가변적인 ANR(암모니아 대 NO 비율)에서의 NO + NH_3 반응 성능을 도시한다. ANR을 1.0에서 1.4로 증가시키는 것은 모든 촉매에서 NO 변환율을 개선시키고, 그것은 $\text{ANR} > 1$ 이 최적의 NOx 제거 효율에 바람직한 것을 시사한다. 1.4의 높은 ANR(즉 Cu-SCR 성분으로부터 NH_3 슬립을 초래하는 모든 NH_3 와 반응하기에 충분하지 않은 NO)에서, 모든 세 촉매 시험은 250°C 이상에서 거의 NH_3 슬립이 없는 것을 나타냈다. 이것은 NH_3 산화에 고도로 활성인 모든 세 촉매에서 Pt의 존재 때문에 예상된 것이다. 그러나, 250°C 에서, 실시예 3 및 5에서 NO 변환율은 약 10% 더 높고 N_2O 형성은 75% 더 낮다. 실시예 3 및 5는 Cu-촉매된 SCR 반응이 촉진되고 Pt-촉매된 비선택적 NO + NH_3 반응이 NOx 및 NH_3 이 둘 다 공급물에 존재할 때 최소화되는 것을 증명한다.

[0078] 시스템의 비교:

[0079] 시스템 조성

[0080] 1) 100% Cu-SCR 상류($SV = 75,000 \text{ h}^{-1}$) + 실시예 1 하류($SV = 120,000 \text{ h}^{-1}$)

[0081] 2) 50% Cu-SCR 상류($SV = 150,000 \text{ h}^{-1}$) + 실시예 1 하류($SV = 120,000 \text{ h}^{-1}$)

[0082] 3) 100% Cu-SCR 상류($SV = 75,000 \text{ h}^{-1}$) + 실시예 5 하류($SV = 120,000 \text{ h}^{-1}$)

[0083] 4) 50% Cu-SCR 상류($SV = 150,000 \text{ h}^{-1}$) + 실시예 5 하류($SV = 120,000 \text{ h}^{-1}$)

[0084] 도 3은 상류에서 다양한 부피의 Cu-SCR 촉매 및 Cu-SCR의 하류에서 실시예 1 및 5를 사용하는 시스템상에서 NO + NH_3 반응 성능을 도시한다.

[0085] 시스템 1과 시스템 3의 비교:

[0086] 두 시스템 모두 300ppm NO + 300ppm NH_3 을 완전히 제거하기 위하여 충분한 크기를 가진 동일한 전체 크기의 SCR을 전방에 가졌다. 후방 SCR 촉매는 단지 200 ppm의 미반응 NH_3 을 산화시키는 데 기여하였다. 예상과 같이, NO 및 NH_3 변환율에서 두 시스템 간에 차이는 거의 없었다. 그러나, N_2O 형성은 실시예 5가 더 낮은 N_2O 형성으로 인해 ASC 촉매로서 하류에 있는 시스템 3에서 훨씬 더 낮았다.

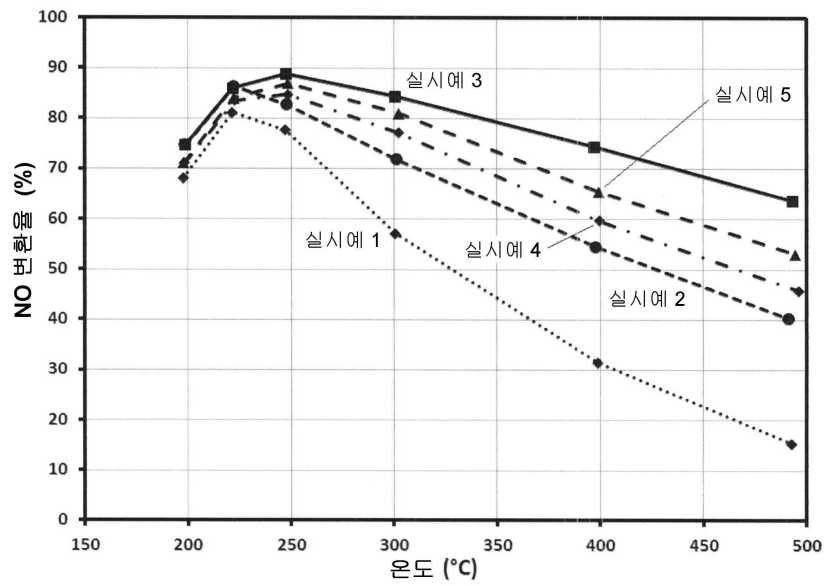
[0087] 시스템 2와 시스템 4의 비교:

[0088] 두 시스템 모두 300 ppm의 NO를 완전히 제거하기에 불충분한 부피를 가진 동일한 크기의 SCR을 전방에 가져서, NO 및 NH_3 슬립을 초래하였다. 실시예 1 하류를 사용하여, 전방 SCR 부피가 감소함에 따라 NO 변환율은 상당히 감소되었고 N_2O 형성은 상당히 증가되었으며, 그것은 Pt 상에서 NH_3 산화 및 비선택적인 NH_3 + NO 반응이 일어난 것을 나타낸다. 대조적으로 실시예 5 하류를 사용하여, NO 변환율에는 주지할만한 감소가 없고, N_2O 형성에도 거의 증가가 없는데, 그것은 Pt 상에서 비선택적인 NH_3 + NO 반응이 최소화된 것을 시사한다.

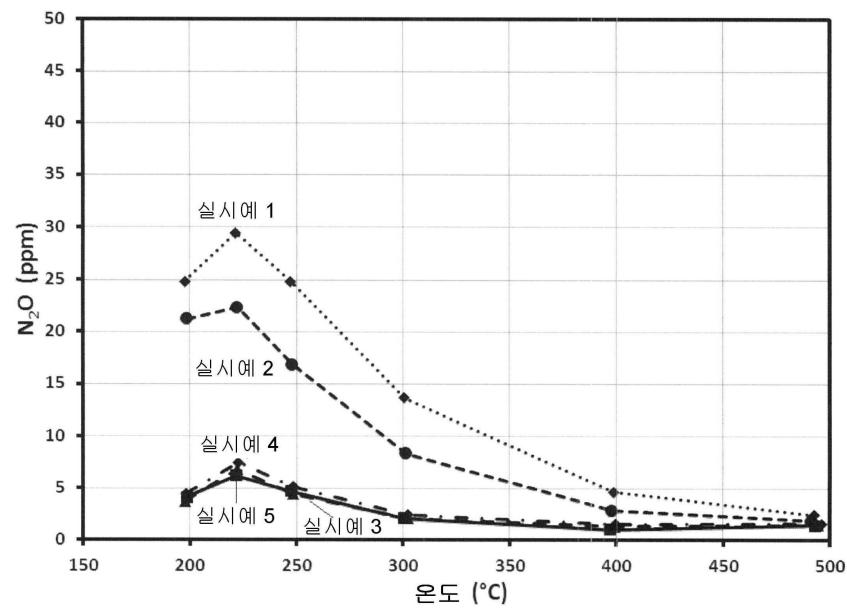
[0089] 전술한 실시예는 단지 예시로서 의도된 것이고; 다음의 청구범위가 발명의 범주를 규정한다.

도면

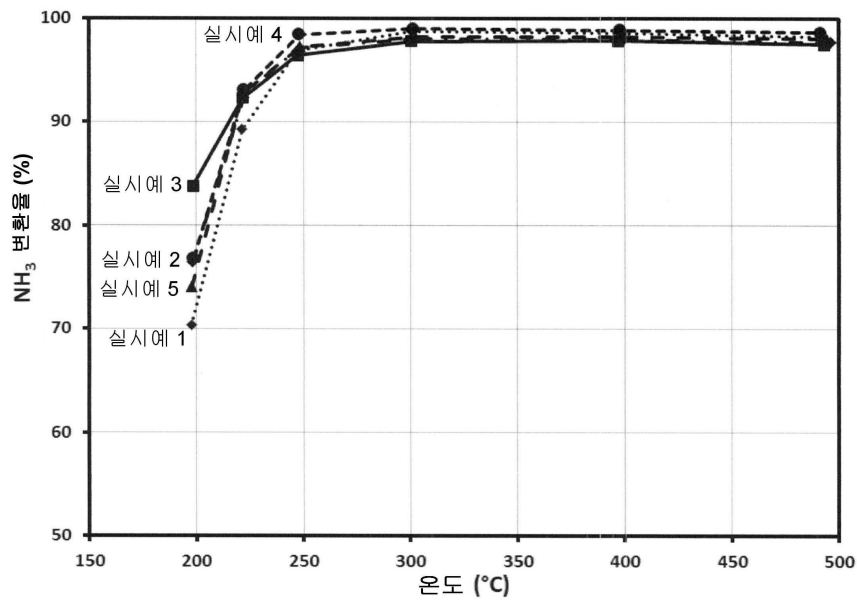
도면1a



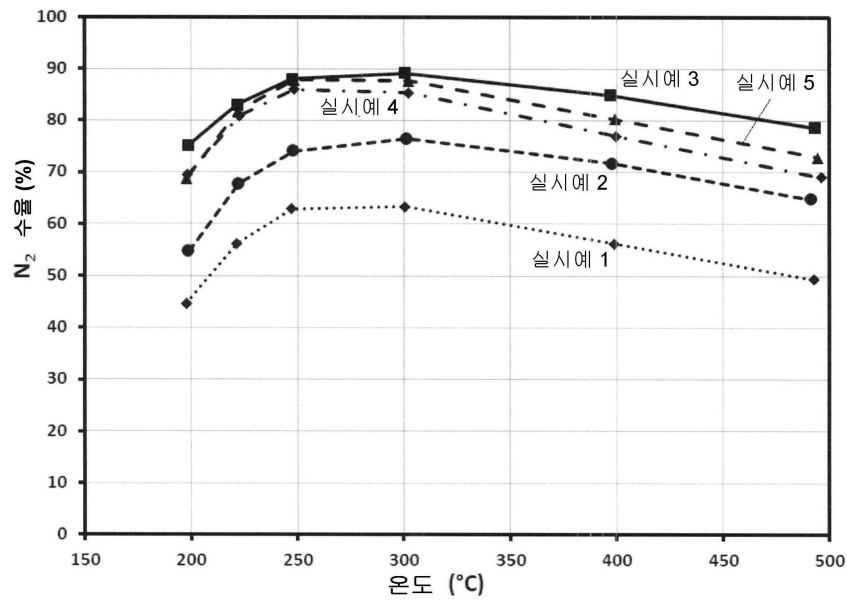
도면1b



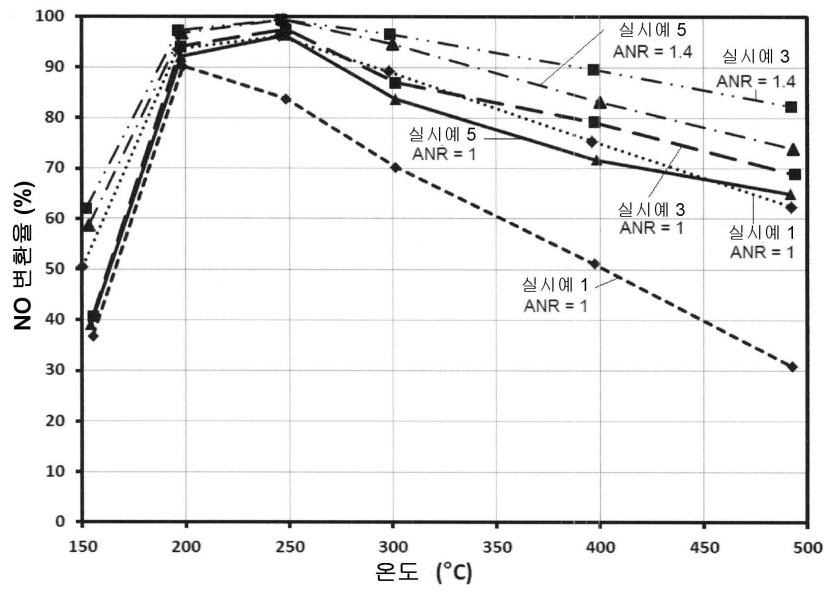
도면1c



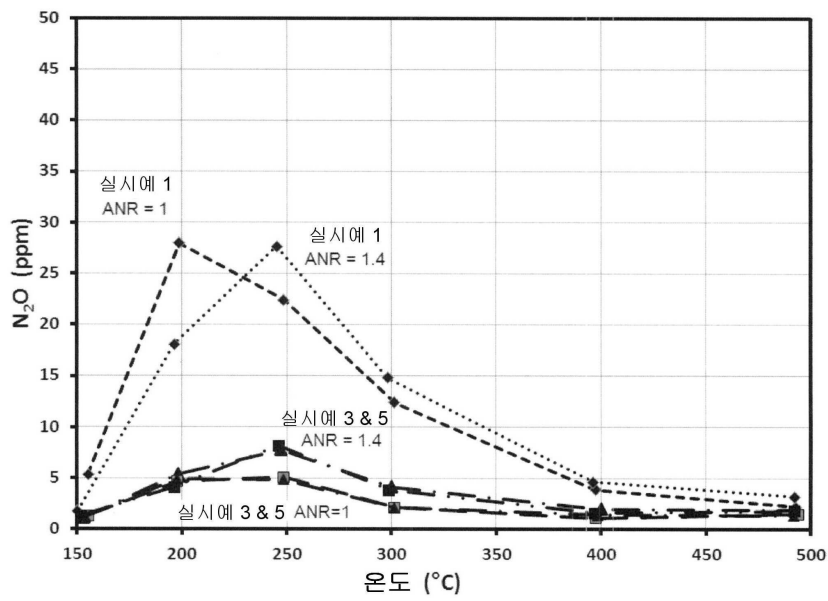
도면1d



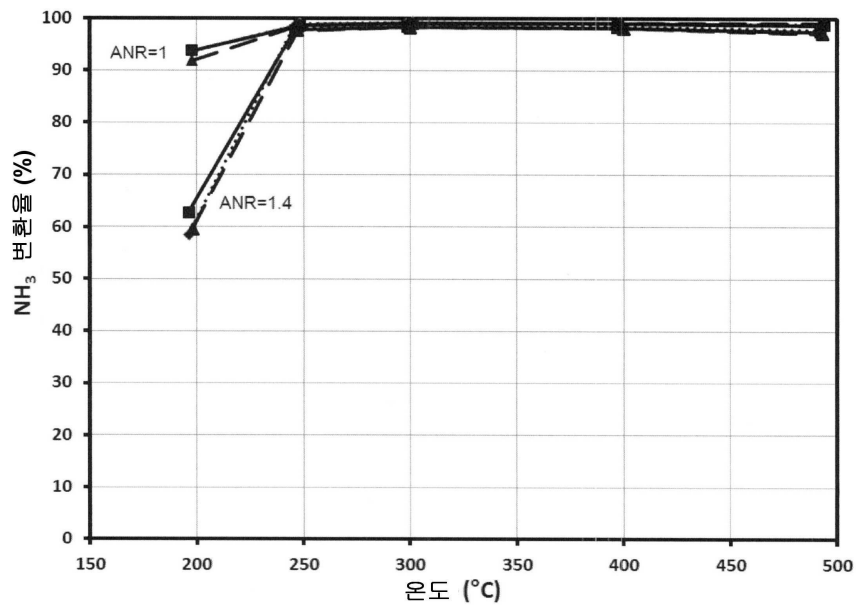
도면2a



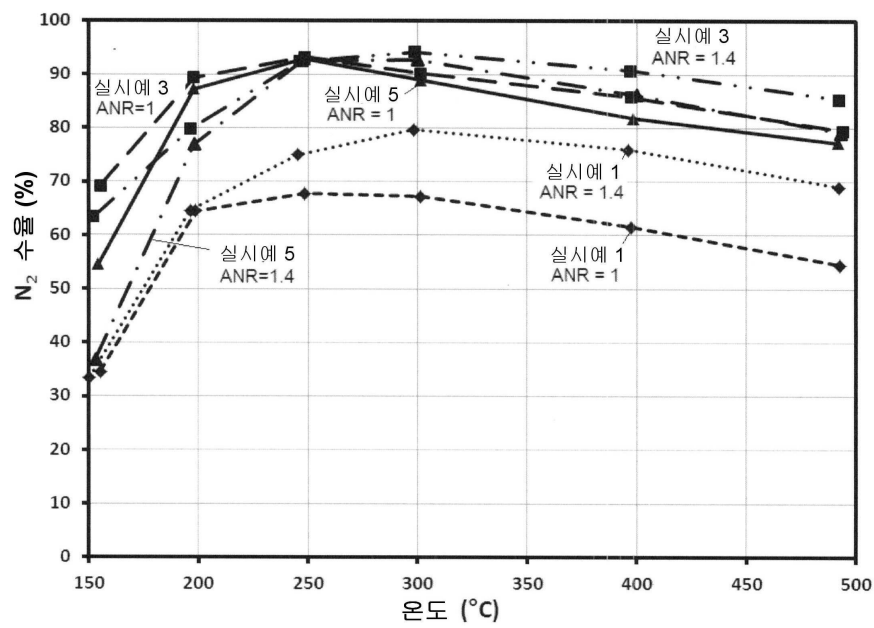
도면2b



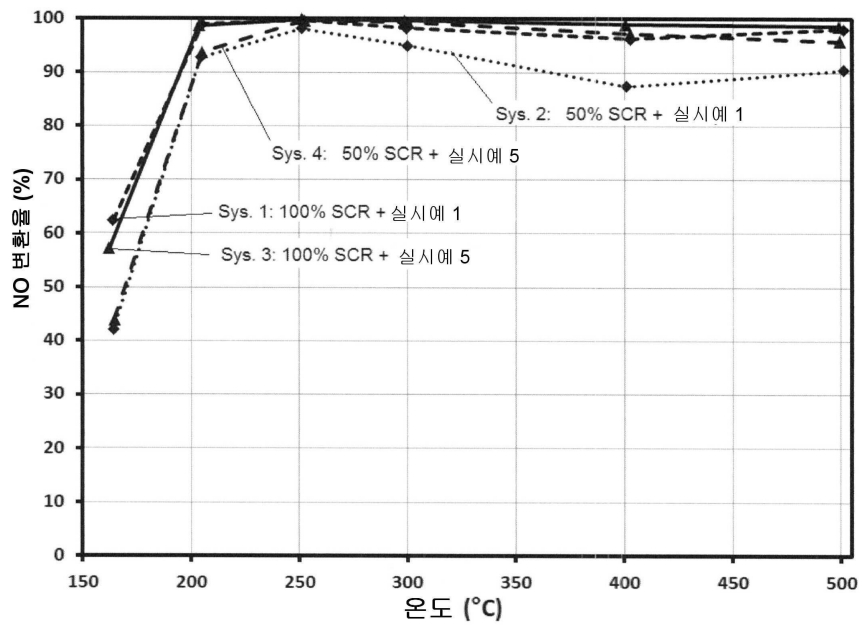
도면2c



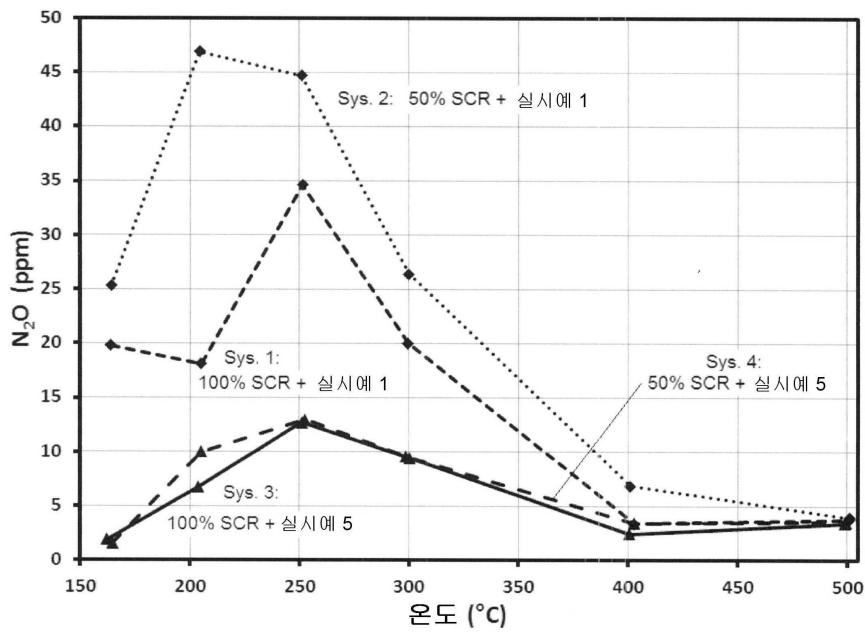
도면2d



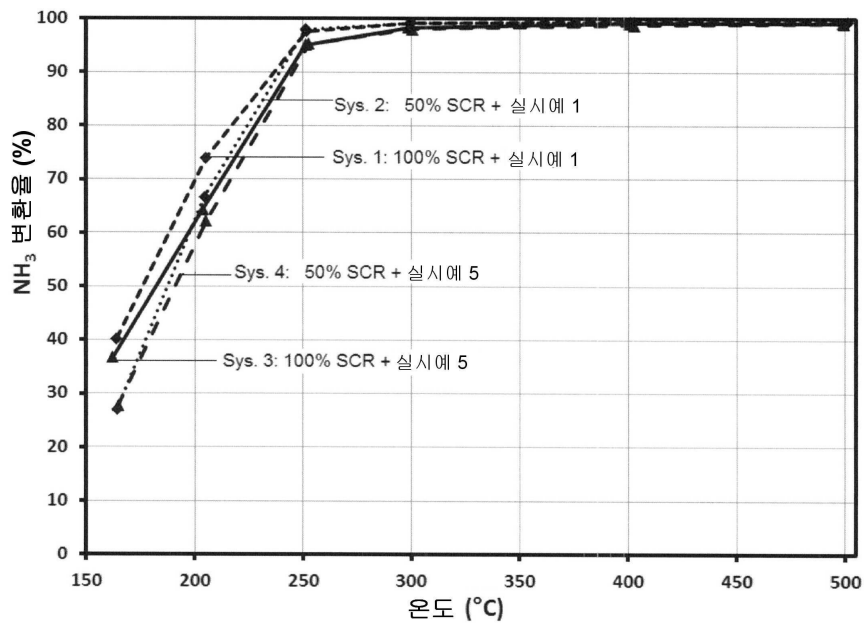
도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

