



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월10일

(11) 등록번호 10-2396154

(24) 등록일자 2022년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/42 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

B01J 23/02 (2006.01) B01J 23/44 (2006.01)

B01J 23/58 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

F01N 3/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/42 (2013.01)

B01D 53/944 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7006273(분할)

(22) 출원일자(국제) 2013년11월21일

심사청구일자 2021년04월01일

(85) 번역문제출일자 2021년03월02일

(65) 공개번호 10-2021-0027525

(43) 공개일자 2021년03월10일

(62) 원출원 특허 10-2015-7015935

원출원일자(국제) 2013년11월21일

심사청구일자 2018년11월16일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2013/053066

(87) 국제공개번호 WO 2014/080200

국제공개일자 2014년05월30일

(30) 우선권주장

1220912.8 2012년11월21일 영국(GB)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

EP01306530 A3\*

EP02255875 A1\*

US05643542 A\*

US20120128557 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니

영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25  
5티에이치 플로어

(72) 발명자

버질 데이비드

영국 웨어 허트포드셔 에스퀴2 0엑스웨이 더 호  
손스 21

치피 앤드류 프란시스

영국 웨어 허트포드셔 에스퀴2 9엘비 스프링 뷰  
로드 8

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 12 항

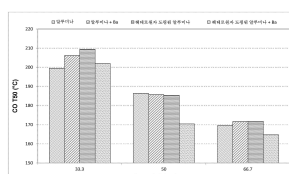
심사관 : 조한솔

(54) 발명의 명칭 압축 점화 엔진의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매

## (57) 요약

압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스에서 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HCs)를 처리하기 위한 산화 촉매를 포함하는 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템으로서, 여기서 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질; 및 기판을 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질이 기판 상에 배치된다.

## 대표도



(52) CPC특허분류

*B01D 53/945* (2013.01)  
*B01J 23/02* (2013.01)  
*B01J 23/44* (2013.01)  
*B01J 23/58* (2013.01)  
*B01J 29/7415* (2013.01)  
*B01J 35/0006* (2013.01)  
*B01J 37/0205* (2013.01)  
*B01J 37/0244* (2013.01)  
*F01N 3/103* (2013.01)

(72) 발명자

**굿윈 존 벤자민**

영국 로이스톤 허트포드셔 에스취8 5엘와이 브레이  
 번 워크 33

**해처 다니엘**

영국 로이스톤 허트포드셔 에스취8 5에이치이 오차  
 드 로드 게이트 20 그룹 인텔렉처 프로퍼티 디파트  
 먼트 존슨 맛썬이 피엘씨 내

**모로 프란코이스**

영국 캠브리지 캠브리지셔 씨비1 3피엑스 마드라스  
 로드 29

**라이 아그네스**

영국 로이스톤 허트포드셔 에스취8 5에이치이 오차  
 드 로드 게이트 20 그룹 인텔렉처 프로퍼티 디파트  
 먼트 존슨 맛썬이 피엘씨 내

**라자람 라이 라오**

영국 슬라우 버크셔 에스엘3 7피에이치 버클랜드  
 에비뉴 34

**필립스 폴 리차드**

영국 로이스톤 허트포드셔 에스취8 5와이알 바싱본  
 포춘 웨이 4

**프렌더가스트 카살**

영국 갠게이 허트포드셔 에스취19 3에이치비 스  
 테이션 로드 101

(30) 우선권주장

61/728,834 2012년11월21일 미국(US)  
 1308934.7 2013년05월17일 영국(GB)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

디젤 압축 점화 엔진으로서,

상기 디젤 압축 점화 엔진은 상기 엔진용 배기 시스템을 포함하고,

상기 배기 시스템은 상기 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매 및 적어도 하나의 배출물 제어 장치를 포함하고,

상기 산화 촉매는

백금(Pt) 성분 및 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분, 및 실리카로 도핑된 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 포함하는 제1 층 - 상기 알칼리 토금속 성분은 상기 지지체 물질 상에 지지됨 - ;

백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하는 제2 층; 및

기관 - 상기 기관은 플로-스로 모노리스임 - ;

을 포함하고,

제1 층은 기관 상에 배치되고, 제2 층은 제1 층 상에 배치되고, 제1 층은 제2 층과 조성이 상이하고,

알칼리 토금속 성분의 총량은 0.35 내지 17.66 g L<sup>-1</sup> (10 내지 500 g ft<sup>-3</sup>)이고,

상기 배출물 제어 장치는 디젤 미립자 필터(DPF), NOx 흡착제 촉매(NAC), 희박 NOx 촉매(LNC), 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매, 디젤 산화 촉매(DOC), 촉매화된 그을음 필터(CSF), 선택적 촉매 환원 필터(SCRf) 촉매 및 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는,

디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 제1 층은 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분의 조합을 포함하고, 제1 층은 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비를 >2:3으로 포함하는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 알칼리 토금속 성분은 스트론튬(Sr) 또는 바륨(Ba)을 포함하는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 적어도 하나의 백금족 금속(PGM) 성분이 지지체 물질 상에 지지되는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 제1 층은 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하고, 제2 층은 백금(Pt) 성분으로 구성된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 제1 층은 백금(Pt) 성분 및 팔라듐(Pd) 성분과 백금(Pt) 성분의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하고, 제2 층은 팔라듐(Pd) 성분으로 구성된

백금족 금속(PGM) 성분을 포함하는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 제1 층은 백금(Pt) 성분으로 구성된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하고, 제2 층은 팔라듐(Pd) 성분과 백금(Pt) 성분의 조합으로 구성된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 제2 층은 제2 지지체 물질을 포함하는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 알칼리 토금속 성분의 총량이  $2.65 \text{ 내지 } 8.83 \text{ g L}^{-1}$  ( $75 \text{ 내지 } 250 \text{ g ft}^{-3}$ )인, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매 중 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비가  $\geq 1:1$ 인, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화 촉매가 로듐(Rh)을 포함하지 않는, 디젤 압축 점화 엔진.

#### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 디젤 엔진을 포함하는 차량.

#### 청구항 13

삭제

#### 청구항 14

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 산화 촉매, 특히 디젤 산화 촉매를 포함하는 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템, 및 이 배기 시스템을 포함하는 차량에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 산화 촉매의 제조 과정, 산화 촉매 자체 및 그것의 사용에 관한 것이다. 더 나아가, 본 발명은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 일반적으로, 전세계 정부간 조직에 의해서 규제되는 4가지 부류의 오염물질로 일산화탄소(CO), 미연소 탄화수소(HCs), 질소 산화물(NOx) 및 미립자 물질(PM)이 있다. 차량 엔진으로부터의 배기 가스 중 오염물질의 허용가능한 배출에 대한 배출물 표준이 점점 강화되고 있으므로 이들 기준을 만족할 수 있고 비용-효과적인 개선된 촉매를 제공해야 할 필요가 있다.

[0003] 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진의 경우, 이러한 엔진에 의해서 생성된 배기 가스를 처리하기 위해 산화 촉매(디젤 산화 촉매(DOC)라고 알려져 있다)가 전형적으로 사용된다. 디젤 산화 촉매는 일반적으로 (1) 일산화탄소(CO)의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로의 산화, 및 (2) HCs의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 및 물(H<sub>2</sub>O)로의 산화를 촉매한다. 라이트-듀티 디젤 차량에서 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진의 배기 가스 온도는 비교적 낮으며(예를 들어, 약 400°C), 그래서 낮은 "라이트-오프"(light-off) 온도를 가진 내구성 있는 촉매 체제를 개발하는 것이 하나의 난제이다.

[0004] DOC와 같은 산화 촉매의 활성은 주로 "라이트-오프" 온도로서 측정되는데, 이것은 촉매가 특정 촉매 반응을 수

행하기 시작하는 온도 또는 해당 반응을 특정 수준까지 수행하는 온도이다. 보통 "라이트-오프" 온도는 일산화탄소의 전환과 같은, 반응물의 특정 수준의 전환으로서 주어진다. 따라서, 촉매가 50%의 효율로 반응물의 전환을 촉매하는 최저 온도인  $T_{50}$  온도가 주로 "라이트-오프" 온도로서 인용된다.

[0005] EP 2000639는 내연 엔진, 특히 디젤 엔진으로부터의 배기 가스의 온도를 증가시키기 위한 방법을 설명한다. EP 2000639는 촉매의 하류에 배치된 미립자 필터의 재생을 보조할 수 있기 때문에 배기 가스의 온도를 증가시키는 것과 관련된다. EP 2000639에 설명된 방법은 촉매의 상류에서 배기 가스에 메탄으로 전환했을 때 부피 기준으로 1,000 내지 40,000ppm의 양으로 탄화수소(HC)를 도입하는 것을 포함한다. 촉매는 내화성 무기 산화물 분말(B) 상에 (a) 백금, (b) 마그네슘, 알칼리 토금속 및 알칼리 금속으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속의 산화물, 및 (c) 팔라듐 및 로듐의 군으로부터 선택적 적어도 하나의 구성원으로 구성된 촉매 활성 성분(A)을 지지하고, 내화성 3차원 구조체 상에 무기 산화물을 지지함으로써 얻어진다.

### 발명의 내용

[0006] 압축 점화 엔진에서 배출된 배기 가스 중의 일산화탄소(CO), 탄화수소(HCs) 및 때로는 또한 질소 산화물( $NO_x$ )의 산화에 사용되는 촉매는 일반적으로 적어도 하나의 백금족 금속, 예컨대 백금 또는 팔라듐을 포함한다. 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스에서 CO 및 HC의 산화를 촉매하는데 있어서 백금이 팔라듐보다 더 활성이며, 이러한 촉매에 팔라듐을 포함시키는 것은 팔라듐의 황폐화 감수성 때문에 일반적으로 회피되었다. 그러나, 초저황 연료의 사용, 백금에 대한 팔라듐의 상대적 비용, 및 팔라듐의 포함에 의해서 얻어질 수 있는 촉매 내구성의 개선은 팔라듐을 포함하는 촉매 제제를 가져왔으며, 특히 팔라듐과 백금을 모두 포함하는 제제가 선호되고 있다.

[0007] 일반적으로, 팔라듐의 비용은 역사적으로 볼 때 백금보다 낮았지만 팔라듐과 백금은 모두 고가의 금속이다. 백금과 팔라듐의 총량의 증가 없이 개선된 촉매 활성을 나타내거나, 또는 백금과 팔라듐의 더 적은 양으로 기존의 산화 촉매와 유사한 촉매 활성을 나타내는 산화 촉매가 바람직하다.

[0008] 제1 양태에서, 본 발명은 전형적으로 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스에서 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HCs)를 처리하기 위한 산화 촉매를 포함하는 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템을 제공하며, 여기서 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질; 및 기판을 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질은 기판 상에 배치된다.

[0009] 예외로 본 발명자들은 (i) 알칼리 토금속 성분과 (ii) 헤테로원자 성분을 포함하도록 변성된 알루미늄 지지체 물질의 조합이 백금과 팔라듐 중 적어도 하나를 포함하는 촉매 제제에 포함된 때 유의한 활성을 가진 산화 촉매가 얻어질 수 있다는 것을 발견했다. 이러한 촉매는 훌륭한 저온 CO 산화 활성을 갖는 것으로 판명되었다. 이 촉매는 특히 250°C 이하의 온도에서 압축 점화 엔진에 의해서 생성된 배기 가스에서 상대적으로 높은 수준의 CO를 전환하는데 특히 효과적이다. 이 촉매는 또한 저온에서 HCs, 특히 알켄과 같은 불포화 HCs에 대한 우수한 산화 활성을 나타낼 수 있다. 촉매의 상대적으로 저온 산화 활성은 배기 시스템에서 다른 배출물 제어 장치와 조합하여 사용하기에 촉매를 특히 적합하게 만든다. 특히, 이 산화 촉매는 산화질소( $NO$ )를 이산화질소( $NO_2$ )로 산화할 수 있으며, 이것은 산화 촉매가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 또는 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매의 상류에 있을 때 유의할 수 있다.

[0010] 새로 제조된 산화 촉매의 초기 산화 활성은 주로 촉매가 노화 상태에 도달할 때까지 열화된다. 고온 배기 가스에 산화 촉매의 반복된 노출은 노화 상태에 도달할 때까지 촉매의 백금족 금속(PGM) 성분의 소결 및/또는 합금화를 야기할 수 있다. 활성의 이런 열화는, 특히 배기 시스템에서 산화 촉매와 하나 이상의 다른 배출물 제어 장치가 쌍을 이루었을 때 문제가 될 수 있다. 본 발명의 산화 촉매는 산화질소( $NO$ )의 이산화질소( $NO_2$ )로의 산화에 대해 안정한 활성을 가질 수 있다(즉,  $NO$ 에 대한 촉매의 "신선한" 산화 활성은 촉매의 "노화된" 산화 활성과 동일하거나 유사하다). 이것은  $NO$  산화의 양이 상대적으로 적을 수 있을 때조차도 산화 촉매가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 또는 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매와 조합된 배기 시스템에서 특히 유의한데,  $NO:NO_2$ 의 비율이 안정한 배기 가스가 SCR 촉매 또는 SCRF 촉매로 보내질 수 있기 때문이다.

[0011] 본 발명의 제2 양태는 압축 점화 엔진 및 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템을 포함하는 차량에 관한 것이며, 여기서 배기 시스템은 산화 촉매를 포함하고, 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄

나를 포함하는 지지체 물질; 및 기관을 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질은 기관 상에 배치된다.

[0012] 제3 양태에서, 본 발명은 산화 촉매 및 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 그것의 사용에 관한 것이다. 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질; 및 기관을 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질은 기관 상에 배치된다. 본 발명은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스에서 일산화탄소(CO)를 산화하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스에서 일산화탄소(CO), 탄화수소(HCs) 및 선택적으로 산화질소(NO)와 같은 질소 산화물(NOx)을 산화하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이다.

[0013] 제4 양태에서, 본 발명은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법을 제공하며, 이 방법은 배기 가스를 산화 촉매와 접촉시키는 것을 포함하고, 여기서 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질; 및 기관을 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질은 기관 상에 배치된다. 이 방법은 일반적으로 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스에서 일산화탄소(CO)를 처리하는, 바람직하게 일산화탄소(CO), 탄화수소(HCs) 및 선택적으로 산화질소(NO)와 같은 질소 산화물(NOx)을 처리하는 방법이다.

[0014] 본 발명의 제5 양태는 산화 촉매를 제조하는 과정에 관한 것이며, 이 과정은 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질을 기관 위에 배치하는 것을 포함하고, 여기서 백금족 금속(PGM) 성분은 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 지지체 물질은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 백금과 팔라듐의 다양한 양을 포함하는 촉매 제제에 대한 50% 전환율(CO T<sub>50</sub>)에서 일산화탄소 "라이트-오프" 온도(°C)의 측정을 나타낸 히스토그램이다. x-축은 제제에서 백금족 금속의 총 함량에 대한 백금의 중량%를 나타낸다. x-축 상의 각 포인트에서 첫 번째 막대(좌측으로부터)는 표준 알루미늄을 함유하고 바륨을 함유하지 않은 샘플이고, 두 번째 막대는 알루미늄과 바륨을 함유하는 샘플이고, 세 번째 막대는 변성 알루미늄을 함유하고 바륨을 함유하지 않은 샘플이고, 네 번째 막대는 변성 알루미늄과 바륨을 함유하는 샘플이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 알칼리 토금속 성분을 포함하는 산화 촉매에 관한 것이다. 유익한 산화 활성, 특히 낮은 CO T<sub>50</sub>을 가진 촉매가 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 촉매 제제에서 얻어질 수 있다는 것이 예상외로 발견되었다.

[0017] 전형적으로, 알칼리 토금속 성분은 망간(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 알칼리 토금속 성분은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 또는 바륨(Ba), 더 바람직하게 스트론튬(Sr) 또는 바륨(Ba)을 포함하는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게 알칼리 토금속 성분은 바륨(Ba)을 포함한다.

[0018] 일반적으로, 알칼리 토금속 성분은 망간(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 구성된 군으로부터 선택된 단일 알칼리 토금속을 포함한다. 바람직하게, 알칼리 토금속 성분은 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba), 더 바람직하게 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)으로 구성된 군으로부터 선택된 단일 알칼리 토금속을 포함하며, 가장 바람직하게 알칼리 토금속 성분은 바륨(Ba)인 단일 알칼리 토금속을 포함한다.

[0019] 전형적으로, 알칼리 토금속 성분의 양은 0.07 내지 3.75 mol ft<sup>-3</sup>, 특히 0.1 내지 3.0 mol ft<sup>-3</sup>, 더 구체적으로 0.2 내지 2.5 mol ft<sup>-3</sup>(예를 들어, 0.25 내지 1.0 mol ft<sup>-3</sup>), 예컨대 0.3 내지 2.25 mol ft<sup>-3</sup>, 특별히 0.35 내지 1.85 mol ft<sup>-3</sup>, 바람직하게 0.4 내지 1.5 mol ft<sup>-3</sup>, 훨씬 더 바람직하게 0.5 내지 1.25 mol ft<sup>-3</sup>이다. 이론과 결부되기를 원하지는 않지만, 존재하는 알칼리 토금속 원자의 수가 촉매의 유익한 활성에 기여하고, 이 활성은 알칼리 토금속 원자의 수가 특정한 양에 도달한 후에는 "안정"된다고 생각된다. 너무 많은 알칼리 토금속 성분은 촉매의 HC 및 NO 산화 성능에 영향을 미칠 수 있다. 불충분한 수의 알칼리 토금속 원자에서는 유익한 활성이 얻어지지 않을 수 있다.



- [0020] 일반적으로, 알칼리 토금속 성분의 총량은 10 내지 500 g ft<sup>-3</sup>(예를 들어, 60 내지 400 g ft<sup>-3</sup> 또는 10 내지 450 g ft<sup>-3</sup>), 특히 20 내지 400 g ft<sup>-3</sup>, 더 구체적으로 35 내지 350 g ft<sup>-3</sup>, 예컨대 50 내지 300 g ft<sup>-3</sup>, 특별히 75 내지 250 g ft<sup>-3</sup>이다.
- [0021] 산화 촉매는, 일반적으로, 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게 0.5 내지 17.5 중량%, 더 바람직하게 1 내지 15 중량%, 및 훨씬 더 바람직하게 1.5 내지 12.5 중량%의 알칼리 토금속 성분의 양을 포함한다. 알칼리 토금속 성분의 양은 1.0 내지 8.0 중량%, 예컨대 1.5 내지 7.5 중량%, 특히 2.0 내지 7.0 중량%(예를 들어, 2.5 내지 6.5 중량% 또는 2.0 내지 5.0 중량%)일 수 있다. 알칼리 토금속 성분의 양은 5.0 내지 17.5 중량%, 예컨대 7.5 내지 15 중량%, 특히 8.0 내지 14 중량%(예를 들어, 8.5 내지 12.5 중량% 또는 9.0 내지 13.5 중량%)일 수 있다.
- [0022] 전형적으로, 알칼리 토금속 성분의 총 질량 대 백금족 금속(PGM) 성분의 총 질량의 비는 0.25:1 내지 20:1(예를 들어, 0.3:1 내지 20:1)이다. 알칼리 토금속 성분의 총 질량 대 백금족 금속(PGM) 성분의 총 질량의 비는 0.5:1 내지 17:1인 것이 바람직하며, 더 바람직하게 1:1 내지 15:1, 특히 1.5:1 내지 10:1, 더욱더 바람직하게 2:1 내지 7.5:1, 및 훨씬 더 바람직하게 2.5:1 내지 5:1이다. 백금(Pt) 성분이 존재할 때, 바람직하게 알칼리 토금속 성분의 총 질량은 백금(Pt) 성분의 총 질량보다 많다.
- [0023] 지지체 물질은 전형적으로 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된다. 알루미늄에 포함되는 헤테로원자 성분은 일반적으로 알루미늄 자체와 비교해서 그리고 일반적으로 또한 알루미늄과 헤테로원자 성분의 혼합물과 비교해서 물질의 화학적 속성, 물리적 구조 및/또는 물리적 특성을 변화시킨다. 헤테로원자 성분의 존재는 알루미늄과 알칼리 토금속 성분의 상호작용을 변형시킨다고 생각된다. 변성된 알루미늄은 전형적으로 감마 형태(즉,  $\gamma$ -알루미늄)로 존재하거나, 또는 감마 형태로부터 기원한다.
- [0024] 전형적으로, 헤테로원자 성분은 주기율표의 란타늄 및 제1족 내지 제14족 중 어느 하나로 구성된 군으로부터 선택된 원소를 포함한다(주기율표의 족들의 번호에 대한 IUPAC 명명법이 여기서 사용되며, 이로써 제1족은 알칼리 금속을 포함하고, 제4족은 Ti, Zr 등을 포함하고, 제14족은 C, Si 등을 포함한다). 바람직하게, 헤테로원자 성분은 주기율표의 제2족(예를 들어, Mg, Ca, Sr 또는 Ba), 제4족(예를 들어, Ti 또는 Zr), 제14족(예를 들어, Si) 및 란타늄(예를 들어, La 또는 Ce)으로부터 선택된 원소, 예컨대 주기율표의 제4족(예를 들어, Ti 또는 Zr), 제14족(예를 들어, Si) 및 란타늄(예를 들어, La 또는 Ce)으로부터 선택된 원소를 포함한다. 헤테로원자 성분은 원소, 이온 또는 화합물일 수 있지만, 알루미늄은 아니며, 바람직하게 알루미늄의 구성 원소나 이온도 아니다(예를 들어, 산소, O<sup>2-</sup>, 알루미늄 또는 Al<sup>3+</sup>).
- [0025] 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄은 일반적으로 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄, 알칼리 토금속 알루미늄에이트 또는 이들의 혼합물을 포함하거나 또는 그것들로 필수적으로 구성된다. 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄은 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄 또는 알칼리 토금속 알루미늄에이트를 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된다.
- [0026] 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄이 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄일 때, 전형적으로 헤테로원자 성분은 규소, 마그네슘, 바륨, 란타늄, 세륨, 티타늄, 또는 지르코늄 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함한다. 헤테로원자 성분은 규소 산화물, 마그네슘 산화물, 바륨 산화물, 란타늄 산화물, 세륨 산화물, 티타늄 산화물 또는 지르코늄 산화물을 포함할 수 있거나 또는 그것으로 필수적으로 구성될 수 있다. 바람직하게, 헤테로원자 성분은 규소, 마그네슘, 바륨, 또는 세륨 또는 이들의 산화물, 특히 규소, 또는 세륨, 또는 이들의 산화물을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된다. 더 바람직하게, 헤테로원자 성분은 규소, 마그네슘 또는 바륨, 또는 이들의 산화물, 특히 규소, 또는 마그네슘, 또는 이들의 산화물, 특별히 규소 또는 그것의 산화물을 포함하거나 그것으로 필수적으로 구성된다.
- [0027] 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄의 예들은 실리카로 도핑된 알루미늄, 산화마그네슘으로 도핑된 알루미늄, 바륨 또는 산화바륨으로 도핑된 알루미늄, 산화란타늄으로 도핑된 알루미늄, 또는 세리아로 도핑된 알루미늄, 특히 실리카로 도핑된 알루미늄, 산화란타늄으로 도핑된 알루미늄, 또는 세리아로 도핑된 알루미늄을 포함한다. 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄은 실리카로 도핑된 알루미늄, 바륨 또는 산화바륨으로 도핑된 알루미늄, 또는 산화마그네슘으로 도핑된 알루미늄인 것이 바람직하다. 더 바람직하게, 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄은 실리카로 도핑된 알루미늄 또는 산화마그네슘으로 도핑된 알루미늄이다. 훨씬 더 바람직하게, 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄은 실리카로 도핑된 알루미늄이다. 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄은 본 분야에 공지된 방법을 사용하여, 또는 예를 들어 US 5,045,519에 설명된 방법에 의해서 제조될 수 있다.

- [0028] 전형적으로, 헥테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄은 0.5 내지 45 중량%의 헥테로원자 성분, 바람직하게 1 내지 40 중량%의 헥테로원자 성분, 더 바람직하게 1.5 내지 30 중량%의 헥테로원자 성분, 특히 2.5 내지 25 중량%의 헥테로원자 성분을 포함한다.
- [0029] 헥테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄이 실리카로 도핑된 알루미늄을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된 때, 알루미늄은 0.5 내지 45 중량%, 바람직하게 1 내지 40 중량%, 더 바람직하게 1.5 내지 30 중량%(예를 들어, 1.5 내지 10 중량%), 특히 2.5 내지 25 중량%, 더 구체적으로 3.5 내지 20 중량%(예를 들어, 5 내지 20 중량%), 훨씬 더 바람직하게 4.5 내지 15 중량%의 양으로 실리카로 도핑된다.
- [0030] 헥테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄이 산화마그네슘으로 도핑된 알루미늄을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된 때, 알루미늄은 상기 한정된 양으로 또는 5 내지 30 중량%, 바람직하게 10 내지 25 중량%의 양으로 마그네슘으로 도핑된다.
- [0031] 헥테로원자 성분이 알칼리 토금속을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된다면, 일반적으로 산화 촉매는 헥테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄과 별도로, 또는 그것과 다른 부분으로서 알칼리 토금속 성분을 포함한다. 따라서, 산화 촉매는 변성 알루미늄에 존재할 수 있는 어떤 알칼리 토금속에 더하여 알칼리 토금속 성분을 포함한다.
- [0032] 일반적으로, 헥테로원자 성분이 알칼리 토금속을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된 때, 바람직하게 알칼리 토금속 성분은 헥테로원자 성분과 상이하다. 헥테로원자 성분과 알칼리 토금속 성분은 상이한 알칼리 토금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0033] 변성 알루미늄의 헥테로원자 성분이 알칼리 토금속을 포함한다면, 예컨대 그것이 헥테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄에서 도판트일 때나 알칼리 토금속 알루미늄에이트의 일부일 때, "알칼리 토금속 성분"의 양은 변성 알루미늄의 일부로서 존재하는 어떤 알칼리 토금속의 양은 포함하지 않는다. 유사하게, 헥테로원자 성분의 양은 존재하는 알칼리 토금속 성분의 양을 포함하지 않는다. 산화 촉매의 제조 동안 각 성분의 양을 제어하는 것이 가능하다.
- [0034] 용어 "알칼리 토금속 알루미늄에이트"는 일반적으로 식  $MA_2O_4$ 의 화합물을 말하며, 여기서 "M"은 알칼리 토금속, 예컨대 Mg, Ca, Sr 또는 Ba를 나타낸다. 이러한 화합물은 일반적으로 스피넬 구조를 포함한다. 이들 화합물은 본 분야에 잘 공지된 종래의 방법을 사용하여, 또는 예를 들어 EP 0945165, US 6,217,837 또는 US 6,517,795에 설명된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0035] 전형적으로 알칼리 토금속 알루미늄에이트는 마그네슘 알루미늄에이트( $MgAl_2O_4$ ), 칼슘 알루미늄에이트( $CaAl_2O_4$ ), 스트론튬 알루미늄에이트( $SrAl_2O_4$ ), 또는 바륨 알루미늄에이트( $BaAl_2O_4$ ), 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물이다. 바람직하게, 알칼리 토금속 알루미늄에이트는 마그네슘 알루미늄에이트( $MgAl_2O_4$ )이다.
- [0036] 일반적으로, 지지체 물질이 알칼리 토금속 알루미늄에이트를 포함할 때, 알칼리 토금속 알루미늄에이트의 알칼리 토금속("M")은 알칼리 토금속 성분과 상이하다. 알칼리 토금속 알루미늄에이트와 알칼리 토금속 성분은 상이한 알칼리 토금속을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 산화 촉매는 일반적으로  $0.1 \text{ 내지 } 5 \text{ g in}^{-3}$ , 바람직하게  $0.2 \text{ 내지 } 4 \text{ g in}^{-3}$ (예를 들어,  $0.5 \text{ 내지 } 3.5 \text{ g in}^{-3}$ )의 지지체 물질의 총량을 포함한다. 산화 촉매가 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질에 더하여 제2 지지체 물질을 포함할 때, 총량은 제2 지지체 물질과 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 모두의 양을 말한다.
- [0038] 산화 촉매가 디젤 산화 촉매로서 사용될 때, 일반적으로 지지체 물질의 총량은  $1 \text{ 내지 } 2.5 \text{ g in}^{-3}$ 이다. 산화 촉매가 촉매화된 그을음 필터로서 사용될 때, 지지체 물질의 총량은 일반적으로  $0.2 \text{ 내지 } 4 \text{ g in}^{-3}$ 이다.
- [0039] 산화 촉매가 제2 지지체 물질을 포함할 때, 전형적으로 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질의 양은  $0.1 \text{ 내지 } 3.0 \text{ g in}^{-3}$ , 바람직하게  $0.2 \text{ 내지 } 2.5 \text{ g in}^{-3}$ , 더욱더 바람직하게  $0.3 \text{ 내지 } 2.0$ , 및 훨씬 더 바람직하게  $0.5 \text{ 내지 } 1.75 \text{ g in}^{-3}$ 이다.
- [0040] 일반적으로, 알칼리 토금속 성분의 총 질량 대 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질의 총 질량의 비는 1:200



내지 1:5, 바람직하게 1:150 내지 1:10, 훨씬 더 바람직하게 1:100 내지 1:20이다.

- [0041] 전형적으로, 지지체 물질, 특히 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄은 미립자 형태이다. 지지체 물질은  $\leq 20 \mu\text{m}$ 의  $d_{90}$  입경을 가질 수 있다(종래의 레이저 회절 기술에 의해서 결정된다). 지지체 물질의 입경 분포는 기관에 대한 부착을 보조할 수 있도록 선택된다. 입자는 일반적으로 밀링에 의해서 얻어진다.
- [0042] 일반적으로, 지지체 물질은 50 내지  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 가진다(DIN 66131에 따라서 또는 3시간 동안  $550^\circ\text{C}$ 에서 활성화 후 BET에 의해서 측정된다). 지지체 물질은 50 내지  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 더 바람직하게 100 내지  $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 갖는 것이 바람직하다.
- [0043] 산화 촉매는 선택적으로 제2 지지체 물질을 더 포함한다. 전형적으로, 알칼리 토금속 성분은 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 및/또는 제2 지지체 물질 상에 배치되거나 지지된다. 산화 촉매가 복수의 층을 포함할 때, 제2 지지체 물질 및 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질은 바람직하게 상이한 층에 존재한다.
- [0044] 일반적으로, 알칼리 토금속 성분은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된 적어도 하나의 지지체 물질 상에 배치되거나 지지된다. 전형적으로, 본 발명의 위한 촉매는 단일 지지체 물질을 포함하며, 이 지지체 물질은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하거나 또는 그것으로 필수적으로 구성된다.
- [0045] 제2 지지체 물질이 존재한다면, 특히 제2 지지체 물질이 제1 지지체 물질과 동일한 층에 존재할 때는, 알칼리 토금속 성분은 실질적으로 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 배치되거나 지지되는 것이 바람직하다(이와 관련하여 용어 "실질적으로"는 전형적으로 층에 존재하는, 또는 아니면 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 배치된 알칼리 토금속 성분의 질량의 적어도 90%, 바람직하게 적어도 99%, 더 바람직하게 적어도 99%를 말한다). 알칼리 토금속 성분은 단지 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 배치되거나 지지되는 것이 더 바람직하다. 동일한 층에서 지지체 물질들의 일부 조합에 대해서, 용해성 때문에 알칼리 토금속 성분의 정확한 위치를 제어하는 것은 어려울 수 있으며, 알칼리 토금속 성분은 지지체 물질의 전체 상에 배치되거나 지지될 수 있다.
- [0046] 산화 촉매는 또한 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함한다. 본 발명의 산화 촉매는 단일 백금족 금속(PGM) 성분을 포함할 수 있으며, 이것은 백금(Pt) 성분 또는 팔라듐(Pd) 성분이다.
- [0047] 일반적으로, 산화 촉매는 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분을 포함하는 것이 바람직하다(즉, 백금족 금속(PGM) 성분이 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분이다). 백금(Pt) 성분의 총 질량 대 팔라듐(Pd) 성분의 총 질량의 비는, 특별히 배타적으로 그런 것은 아니지만 산화 촉매가 복수의 층을 포함할 때, 전형적으로 3:1 내지 1:3, 바람직하게 2:1 내지 1:2, 및 더 바람직하게 1.5:1 내지 1:1.5이다.
- [0048] 전형적으로, 백금족 금속(PGM) 성분의 총량(예를 들어, 백금(Pt) 성분 및/또는 팔라듐(Pd) 성분의 총량)은 5 내지  $500 \text{ g ft}^{-3}$ 이다. 바람직하게, PGM 성분의 총량은 10 내지  $400 \text{ g ft}^{-3}$ , 더 바람직하게 20 내지  $300 \text{ g ft}^{-3}$ , 더욱더 바람직하게 25 내지  $250 \text{ g ft}^{-3}$ , 및 훨씬 더 바람직하게 35 내지  $200 \text{ g ft}^{-3}$ 이다.
- [0049] 산화 촉매가 디젤 산화 촉매로서 사용될 때, 일반적으로 백금족 금속(PGM) 성분의 총량은 25 내지  $200 \text{ g ft}^{-3}$ , 더 바람직하게 40 내지  $160 \text{ g ft}^{-3}$ 이다. 산화 촉매가 촉매화된 그을음 필터로서 사용될 때, 백금족 금속(PGM) 성분의 총량은 5 내지  $100 \text{ g ft}^{-3}$ , 더 바람직하게 10 내지  $40 \text{ g ft}^{-3}$ 이다.
- [0050] 전형적으로, 산화 촉매는 질량 기준으로 2.0 내지 8.0g의 백금족 금속(PGM) 성분의 총량을 포함한다. 사용되는 PGM 성분의 총량은 특히 기관의 크기 및 산화 촉매의 의도된 용도에 따른다.
- [0051] 백금족 금속(PGM) 성분에 더하여, 본 발명의 산화 촉매는 귀금속 성분을 더 포함할 수 있다. 귀금속 성분은 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 금(Au), 은(Ag) 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 귀금속을 포함한다. 귀금속 성분은 금, 은 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 귀금속을 포함하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게, 귀금속 성분은 금을 포함하거나 그것으로 구성된다. 촉매가 금(Au)을 포함할 때, 백금족 금속(PGM) 성분, 바람직하게 팔라듐(Pd) 성분은 금(Au)과의 합금으로서 존재한다(예를 들어, 팔라듐-금 합금). 금(Au)을 포함하는 촉매는 본 출원인에 의해서 WO 2012/120292에서 설명된 방법을 사용하여 제조될

수 있다.

- [0052] 본 발명의 산화 촉매는 선택적으로 탄화수소 흡착제를 더 포함한다. 탄화수소 흡착제는 제올라이트, 활성 charcoal, 다공질 그래파이트 및 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택될 수 있다. 탄화수소 흡착제는 제올라이트 인 것이 바람직하다. 더 바람직하게, 제올라이트는 중간 기공 제올라이트(예를 들어, 8개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 가진 제올라이트) 또는 큰 기공 제올라이트(예를 들어, 10개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 가진 제올라이트)이다. 적합한 제올라이트 또는 제올라이트 타입의 예들은 파우자사이트, 클리네톨로라이트, 모데나이트, 실리칼라이트, 페리어라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정 제올라이트 Y, AEI 제올라이트, ZSM-5 제올라이트, ZSM-12 제올라이트, ZSM-20 제올라이트, ZSM-34 제올라이트, CHA 제올라이트, SSZ-3 제올라이트, SAPO-5 제올라이트, 오프레타이트, 베타 제올라이트 또는 구리 CHA 제올라이트를 포함한다. 제올라이트는 바람직하게 ZSM-5, 베타 제올라이트 또는 Y 제올라이트이다.
- [0053] 전형적으로, 제올라이트는 적어도 25:1, 바람직하게 적어도 25:1의 실리카 대 알루미늄의 몰 비를 가지며, 유용한 범위는 25:1 내지 1000:1, 50:1 내지 500:1 뿐만 아니라 25:1 내지 100:1, 25:1 내지 300:1, 100:1 내지 250:1 이다. 실리카 대 알루미늄의 몰 비가 높은 제올라이트는 개선된 열수 안정성을 나타낸다.
- [0054] 촉매가 탄화수소 흡착제를 포함할 때, 전형적으로 탄화수소 흡착제의 총량은 0.05 내지 3.00 g in<sup>-3</sup>, 특히 0.10 내지 2.00 g in<sup>-3</sup>, 더 구체적으로 0.2 내지 0.8 g in<sup>-3</sup>이다.
- [0055] 본 발명의 촉매는 선택적으로 산소 저장 물질을 더 포함한다. 이러한 물질은 본 분야에 잘 알려져 있다. 산소 저장 물질은 세리아(CeO<sub>2</sub>) 및 세리아-지르코니아(CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), 예컨대 세리아-지르코니아 고용체로부터 선택될 수 있다.
- [0056] 전형적으로, 적어도 하나의 백금족 금속(PGM) 성분은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 지지된다. 따라서, 백금(Pt) 성분 또는 팔라듐(Pd) 성분 또는 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분 둘 다 지지체 물질 상에 지지된다.
- [0057] 일반적으로, 알칼리 토금속 성분 및 적어도 하나의 백금족 금속(PGM) 성분은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 지지된다. 따라서, 본 발명의 산화 촉매는 동일한 지지체 물질, 즉 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 지지된 팔라듐(Pd) 성분 및/또는 백금(Pt) 성분 및 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있다. 팔라듐(Pd) 성분, 백금(Pt) 성분 및 알칼리 토금속 성분은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 지지되는 것이 바람직하다.
- [0058] 상기 언급된 대로, 산화 촉매는 제2 지지체 물질을 더 포함할 수 있거나, 또는 더 포함하지 않을 수 있다. 제2 지지체 물질은 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택될 수 있다. 제2 지지체 물질은 바람직하게 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아 및 이들 중 둘 이상의 혼합물, 특히 알루미늄, 실리카, 티타니아 및 이들 중 둘 이상의 혼합물로 구성된 균으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 제2 지지체 물질은 알루미늄을 포함하거나 그것으로 구성된다.
- [0059] 산화 촉매가 제2 지지체 물질을 포함할 때, 바람직하게 적어도 하나의 백금족 금속(PGM) 성분은 제2 지지체 물질 상에 지지된다. 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분, 또는 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분 둘 다 제2 지지체 물질 상에 지지될 수 있다.
- [0060] 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 지지되는 것에 더하여 또는 그것에 대한 대안으로서, 알칼리 토금속 성분이 제2 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 그러나, 알칼리 토금속 성분은 단지 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 상에 지지되는 것이 바람직하다(즉, 알칼리 토금속 성분이 제2 지지체 물질 상에 지지되지 않는 다).
- [0061] 산화 촉매가 귀금속 성분 및/또는 산소 저장 물질을 포함한다면, 귀금속 성분 및/또는 산소 저장 물질은 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 및/또는 존재한다면 제2 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 산화 촉매가 산소 저장 물질 및 제2 지지체 물질을 추가로 포함할 때, 산소 저장 물질 및 제2 지지체 물질은 상이하다(예를 들어, 산소 저장 물질과 제2 지지체 물질은 둘 다 세리아 또는 세리아-지르코니아는 아니다).
- [0062] 일반적으로, 백금족 금속(PGM) 성분(들), 알칼리 토금속 성분, 지지체 물질 및 어떤 선택적 귀금속 성분, 산소 저장 물질, 탄화수소 흡착제 및/또는 제2 저장 물질은 기판 상에 배치되거나 지지된다.
- [0063] 본 발명의 산화 촉매는 기판을 포함한다. 산화 촉매는 복수의 기판(예를 들어, 2, 3 또는 4개 기판), 더 바람

직하게 2개 기관(즉, 오직 2개의 기관)을 포함할 수 있다. 2개의 기관이 있을 때, 제1 기관은 제2 기관과 접촉하거나 분리될 수 있다. 제1 기관이 제2 기관과 분리된 때, 바람직하게 제1 기관의 출구 단부(예를 들어, 출구 단부면)와 제2 기관의 입구 단부(예를 들어, 입구 단부면) 사이의 거리(예를 들어, 면들 간 수직 거리)는 0.5mm 내지 50mm, 바람직하게 1mm 내지 40mm, 더 바람직하게 1.5mm 내지 30mm(예를 들어, 1.75mm 내지 25mm), 예컨대 2mm 내지 20mm(예를 들어, 3mm 내지 15mm), 및 더욱더 바람직하게 5mm 내지 10mm이다.

- [0064] 일반적으로, 산화 촉매는 단일 기관(즉, 오직 하나의 기관)을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0065] 압축 점화 엔진의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매를 지지하기 위한 기관은 본 분야에 잘 알려져 있다. 일반적으로, 기관은 세라믹 물질 또는 금속 물질이다.
- [0066] 기관은 코디어라이트( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), 탄화규소( $\text{SiC}$ ), Fe-Cr-Al 합금, Ni-Cr-Al 합금, 또는 스테인리스 스틸 합금으로 제조되거나 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0067] 전형적으로, 기관은 모노리스이다. 모노리스는 플로-스로 모노리스 또는 여과 모노리스인 것이 바람직하다.
- [0068] 일반적으로, 본 발명의 산화 촉매는 디젤 산화 촉매(DOC) 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용하기 위한 것이다. 실제로 DOC와 CSF에서 이용된 촉매 제제는 유사하다. 일반적으로, 그러나, DOC와 CSF의 주요 차이는 촉매 제제가 코팅되는 기관과 코팅 중 PGM 성분의 양이다.
- [0069] 플로-스로 모노리스는 전형적으로 관통 연장된 복수의 채널을 가진 허니콤 모노리스(예를 들어, 금속 또는 세라믹 허니콤 모노리스)를 포함하며, 이 채널들은 양 단부에서 개방된다. 기관이 플로-스로 모노리스일 때, 본 발명의 산화 촉매는 전형적으로 디젤 산화 촉매(DOC)이거나, 또는 디젤 산화 촉매(DOC)로서 사용된다.
- [0070] 여과 모노리스는 일반적으로 복수의 입구 채널과 복수의 출구 채널을 포함하며, 여기서 입구 채널은 상류 단부에서 개방되고(즉, 배기 가스 입구측) 하류 단부에서 차단되거나 밀봉되며(즉, 배기 가스 출구측), 출구 채널은 상류 단부에서 차단되거나 밀봉되고 하류 단부에서 개방되며, 여기서 각 입구 채널은 다공질 구조에 의해서 출구 채널과 분리된다. 기관이 여과 모노리스일 때, 본 발명의 산화 촉매는 전형적으로 촉매화된 그을음 필터(CSF)이거나, 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용된다.
- [0071] 모노리스가 여과 모노리스일 때, 여과 모노리스는 월플로 필터인 것이 바람직하다. 월플로 필터에서, 각 입구 채널은 다공질 구조의 벽에 의해서 출구 채널과 교대로 분리되며, 그 반대도 가능하다. 입구 채널과 출구 채널은 허니콤 배열을 갖는 것이 바람직하다. 허니콤 배열일 때, 입구 채널에 수직 측면 인접한 채널은 상류에서 차단되는 것이 바람직하며, 그 반대도 가능하다(즉, 출구 채널에 수직 측면 인접한 채널이 하류 단부에서 차단된다). 어느 한 단부에서 봤을 때 교대로 차단되고 개방된 채널 단부들은 체스판의 외형을 취한다.
- [0072] 원칙적으로, 기관은 어떤 모양이나 크기를 가질 수 있다. 그러나, 기관의 모양 및 크기는 일반적으로 배기 가스에 촉매의 촉매 활성 물질의 노출을 최적화할 수 있도록 선택된다. 기관은, 예를 들어 관형, 섬유형 또는 미립자 형태를 가질 수 있다. 적합한 지지 기관의 예들은 모노리스 허니콤 코디어라이트 타입의 기관, 모노리스 허니콤 SiC 타입의 기관, 층상 섬유 또는 편직 섬유 타입의 기관, 폼 타입의 기관, 직교류 타입의 기관, 금속 와이어 메시 타입의 기관, 금속 다공체 타입의 기관 및 세라믹 입자 타입의 기관을 포함한다.
- [0073] 일반적으로, 본 발명의 산화 촉매는 기관 상에 배치된 단일층 또는 복수의 층(예를 들어, 2, 3 또는 4개 층)을 포함한다. 전형적으로, 각 층은 기관 위에 위치코트 코팅을 적용함으로써 형성된다.
- [0074] 본 발명의 산화 촉매는 기관 및 기관 상에 배치된 단일층을 포함할 수 있거나 그것들로 구성될 수 있으며, 여기서 단일층은 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 포함한다. 단일층은 귀금속 성분 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 탄화수소 흡착제 및/또는 제2 저장 물질을 더 포함할 수 있다. 단일층은 탄화수소 흡착제 및 선택적으로 산소 저장 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0075] 산화 촉매가 기관 및 기관에 배치된 단일층을 포함하거나 또는 구성된 때, 바람직하게 단일층은 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분을 포함한다(즉, 백금족 금속(PGM) 성분이 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분이다). 단일층이 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분을 포함할 때, 팔라듐(Pd) 성분에 대한 백금(Pt) 성분의 상대적 양은 변할 수 있다.
- [0076] 전형적으로 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는  $\geq 35:65$ (예를 들어,  $\geq 7:13$ )이다. 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는  $\geq 40:60$ (예를 들어,  $\geq 2:3$ )인 것이 바람직하며, 더 바람직하게  $\geq 42.5:57.5$ (예를

들어,  $\geq 17:23$ ), 특히  $\geq 45:55$ (예를 들어,  $\geq 9:11$ ), 예컨대  $\geq 47.5:52.5$ (예를 들어,  $\geq 19:21$ ) 및 더욱더 바람직하게  $\geq 50:50$ (예를 들어,  $\geq 1:1$ )이다. 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비(즉, 질량 비율)는 전형적으로 80:20 내지 35:65(예를 들어, 4:1 내지 7:13)이다. 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는 75:25 내지 40:60(예를 들어, 3:1 내지 2:3)인 것이 바람직하며, 더 바람직하게 70:30 내지 42.5:57.5(예를 들어, 7:3 내지 17:23), 더욱 바람직하게 67.5:32.5 내지 45:55(예를 들어, 27:13 내지 9:11), 예컨대 65:35 내지 47.5:52.5(예를 들어, 13:7 내지 19:21) 및 더욱더 바람직하게 60:40 내지 50:50(예를 들어, 3:2 내지 1:1)이다.

[0077] 산화 촉매는 팔라듐(Pd) 성분의 질량이 백금(Pt) 성분의 질량보다 적을 경우에 유익한 활성을 가진다고 생각된다. 따라서, 본 발명의 촉매는 바람직하게 65:35 내지 52.5:47.5(예를 들어, 13:7 내지 21:19), 더 바람직하게 60:40 내지 55:45(예를 들어, 3:2 내지 11:9)의 질량비로 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분을 포함한다.

[0078] 전형적으로 알칼리 토금속 성분 대 백금족 금속(PGM) 성분의 질량비(즉, 질량 비율)은 0.25:1 내지 20:1이다. 알칼리 토금속 성분 대 백금족 금속(PGM) 성분의 질량비는 0.5:1 내지 17:1인 것이 바람직하며, 더 바람직하게 1:1 내지 15:1, 특히 1.5:1 내지 10:1, 더욱더 바람직하게 2:1 내지 7.5:1, 및 훨씬 더 바람직하게 2.5:1 내지 5:1이다.

[0079] 산화 촉매는 바람직하게 복수의 층, 예컨대 2, 3 또는 4 층을 포함한다.

[0080] 복수의 층이 존재할 때, 산화 촉매는 복수의 기관, 바람직하게 2개의 기관을 포함할 수 있다. 복수의 기관이 존재할 때(예를 들어, 2개의 기관), 바람직하게 제1 층은 제1 기관에 배치되고, 제2 층은 제2 기관에 배치된다. 따라서, 기관에 배치된 제1 층에 대한 이후의 언급은 제1 기관에 배치된 제1 층을 말할 수 있다. 유사하게, 제2 층에 대한 이후의 언급은 제2 기관에 배치된 제2 층을 말할 수 있다.

[0081] 복수의 기관이 존재할 때, 제1 기관은 제2 기관의 상류에 있을 수 있다. 또는 달리, 제2 기관이 제1 기관의 상류에 있을 수 있다.

[0082] 일반적으로, 산화 촉매는 특히 산화 촉매가 복수의 층을 포함할 때, 단일 기관을 포함하는 것이 바람직하다.

[0083] 복수의 층이 존재할 때, 일반적으로 제1 층은 기관에 배치된다(예를 들어, 제1 층이 기관의 표면과 접촉하도록 제1 층은 바람직하게 기관 상에 직접 배치된다). 제1 층은 제3 층 또는 제4 층에 배치될 수 있다. 제1 층이 기관 상에 직접 배치되는 것이 바람직하다.

[0084] 제2 층은 기관에 배치될 수 있거나(예를 들어, 아래 설명된 대로 제1 층과 분리되거나, 또는 부분적으로 중첩된 구역을 형성하도록), 또는 제2 층은 제1 층에 배치될 수 있다.

[0085] 제2 층이 제1 층에 배치된 때, 그것은 제1 층과 완전히 또는 부분적으로 중첩될 수 있다(즉, 피복한다). 촉매가 제3 층을 포함한다면, 제3 층은 제2 층 및/또는 제3 층에 배치될 수 있고, 바람직하게 제3 층은 제1 층에 배치된다. 촉매가 제4 층을 포함한다면, 제4 층은 제3 층 및/또는 제2 층에 배치될 수 있다.

[0086] 제2 층이 기관에 배치된 때(예를 들어, 구역을 형성하도록), 제2 층은 기관 상에 직접 배치될 수 있거나(즉, 제2 층이 기관의 표면과 접촉한다), 또는 그것은 제3 층 또는 제4 층에 배치될 수 있다.

[0087] 제1 층은 구역(예를 들어, 제1 구역)일 수 있고, 및/또는 제2 층은 구역(예를 들어, 제2 구역)일 수 있다. 의심을 피하기 위해서, "제1 층" 및 "제2 층"에 관해, 특히 "제1 층" 및 "제2 층"의 구성에 관해 여기 설명된 특징들은 각각 "제1 구역" 및 "제2 구역"을 말하기도 한다.

[0088] 제1 층은 제1 구역일 수 있고, 제2 층은 제2 구역일 수 있는데, 예컨대 제1 구역과 제2 구역은 동일한 기관 상에 나란히 있거나, 또는 제1 구역은 제1 기관에 배치되고, 제2 구역은 제2 기관에 배치되며(즉, 제1 기관과 제2 기관이 상이하), 제1 기관과 제2 기관이 나란히 있는 경우가 있다. 바람직하게, 제1 구역과 제2 구역은 동일한 기관에 배치된다.

[0089] 제1 구역은 제2 구역의 상류에 있을 수 있다. 제1 구역이 제2 구역의 상류에 있을 경우, 입구 배기 가스는 제2 구역에 앞서 제1 구역과 접촉할 것이다. 또는 달리, 제2 구역이 제1 구역의 상류에 있을 수 있다. 유사하게, 제2 구역이 제1 구역의 상류에 있을 경우, 입구 배기 가스는 제1 구역에 앞서 제2 구역과 접촉할 것이다.

[0090] 제1 구역과 제2 구역이 동일한 기관에 배치된 때, 제1 구역은 제2 구역과 인접할 수 있거나, 또는 제1 구역은 제2 구역과 분리될 수 있다. 제1 구역이 제2 구역과 인접한다면, 바람직하게 제1 구역은 제2 구역과 접촉한다. 제1 구역이 제2 구역과 분리된 경우, 전형적으로 제1 구역과 제2 구역 사이에 틈이나 공간이 존재한다.



- [0091] 전형적으로 제1 구역은 기관의 길이의 10 내지 80%(예를 들어, 10 내지 45%), 바람직하게 기관의 길이의 15 내지 75%(예를 들어, 15 내지 40%), 더 바람직하게 기관의 길이의 20 내지 60%(예를 들어, 25 내지 45%), 더욱 더 바람직하게 25 내지 50%의 길이를 가진다.
- [0092] 전형적으로 제2 구역은 기관의 길이의 10 내지 80%(예를 들어, 10 내지 45%), 바람직하게 기관의 길이의 15 내지 75%(예를 들어, 15 내지 40%), 더 바람직하게 기관의 길이의 20 내지 60%(예를 들어, 25 내지 45%), 더욱 더 바람직하게 25 내지 50%의 길이를 가진다.
- [0093] 바람직한 산화 촉매는 2개의 층(예를 들어, 오직 2개 층)을 포함하며, 여기서 제1 층은 기관 상에 배치되고, 제2 층은 제1 층 상에 배치된다.
- [0094] 전형적으로 제2 층은 제1 층과 완전히 또는 부분적으로 중첩된다.
- [0095] 제1 층과 제2 층은 상이한 길이를 가질 수 있거나, 또는 제1 층과 제2 층은 대략 동일한 길이를 가질 수 있다. 일반적으로, 제1 층의 길이와 제2 층의 길이는 각각 실질적으로 균일하다.
- [0096] 전형적으로 제1 층은, 특히 기관이 모노리스일 때, 기관의 채널의 실질적으로 전체 길이만큼 연장된다.
- [0097] 복수의 층을 포함하는 산화 촉매에서, 제2 층은 기관의 하류 단부에서 실질적으로 균일한 길이의 구역에 배치될 수 있다. 하류 단부의 이 구역은 입구 단부보다 기관의 출구 단부에 더 가까이 있는 것이 바람직하다. 차등적 길이의 층상 코팅을 제조하는 방법은 본 분야에 공지되어 있다(예를 들어, 본 출원인의 WO 99/47260 참조).
- [0098] 산화 촉매가 복수의 층을 포함할 때, 다양한 방식으로 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질이 이 층들 중에 분포될 수 있다.
- [0099] 일반적으로, 제1 층(또는 제1 구역)은 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하고, 제2 층(또는 제2 구역)은 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함한다. 제1 층/구역은 제2 층/구역과 상이한 것이 바람직하다(예를 들어, 조성에서). 예를 들어, 제1 및 제2 층/구역은 상이한 백금족 금속(PGM) 성분을 포함할 수 있고, 및/또는 제1 및 제2 층/구역은 백금족 금속(PGM) 성분의 상이한 총량을 포함할 수 있다.
- [0100] 제1 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 Pd 성분 및 Pd 성분과 Pt 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 PGM 성분을 포함하고, 제2 층(또는 제2 구역)은 Pt 성분으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 이것은 제1 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분과 선택적으로 Pt 성분을 포함하고, 제2 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분을 포함한다는 것을 의미한다. 바람직하게, 제1 층/구역은 Pd 성분과 Pt 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 따라서, 제1 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분과 Pd 성분을 둘 다 포함하고, 제2 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0101] 전형적으로, 제1 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함하고, 및/또는 제2 층(또는 제2 구역)은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함한다. 제1 층/구역이 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0102] 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함할 때, 제1 층/구역은 제2 지지체 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게, 제2 지지체 물질은 세리아, 세리아-지르코니아, 알루미늄 또는 실리카-알루미늄이다. 제2 지지체 물질은 세리아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 세리아-지르코니아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 알루미늄일 수 있다. 제2 지지체 물질은 실리카-알루미늄일 수 있다. 더 바람직하게, 제1 층/구역은 Pd 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 PGM 성분, 및 제2 지지체 물질을 포함하며, 여기서 제2 지지체 물질은 세리아이다.
- [0103] 제2 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 Pt 성분 및 Pd 성분과 Pt 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 PGM 성분을 포함하고, 제2 층(또는 제2 구역)은 Pd 성분으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 이것은 제1 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분과 선택적으로 Pd 성분을 포함하고, 제2 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함한다는 것을 의미한다. 바람직하게, 제1 층/구역은 Pd 성분과 Pt 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 따라서, 제1 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분과 Pd 성분을 둘 다 포함하고, 제2 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 전형적으로 제1 층/구역에서 Pt 성분의 양은 제1 층/구역에서 Pd 성분의 양보다 많다(양은  $\text{g ft}^{-3}$  또는 몰 양으로 측정된다).

- [0104] 제2 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함할 수 있고, 및/또는 제2 층(또는 제2 구역)은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함할 수 있다. 제1 층/구역이 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0105] 제2 구체예에서, 제2 층/구역은 전형적으로 제2 지지체 물질을 포함한다. 바람직하게, 제2 지지체 물질은 세리아, 세리아-지르코니아, 알루미늄 또는 실리카-알루미늄이다. 제2 지지체 물질은 세리아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 세리아-지르코니아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 알루미늄일 수 있다. 제2 지지체 물질은 실리카-알루미늄일 수 있다.
- [0106] 제3 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 Pt 성분 및 Pd 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 PGM 성분을 포함하고, 제2 층(또는 제2 구역)은 Pd 성분과 Pt 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 이것은 제1 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분 또는 Pd 성분을 포함하고, 제2 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분과 Pd 성분을 포함한다는 것을 의미한다. 바람직하게, 제1 층/구역은 Pt 성분으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 따라서, 제1 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분을 포함하고, 제2 층/구역은 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분과 Pd 성분을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0107] 제3 구체예에서, 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분을 포함할 때, 전형적으로 제2 층/구역의 Pt 성분 대 제2 층/구역의 Pd 성분의 질량비는  $\leq 2:1$ , 바람직하게  $< 2:1$ 이다. 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함할 때, 전형적으로 제2 층/구역에서 Pd 성분의 양은 제2 층/구역에서 Pt 성분의 양보다 적다(양은  $\text{g ft}^{-3}$  또는 몰 양으로 측정된다).
- [0108] 전형적으로, 제3 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함하고, 및/또는 제2 층(또는 제2 구역)은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함한다. 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분을 포함할 때, 제1 층/구역은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다. 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함할 때, 제2 층/구역은 알칼리 토금속 성분 및 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0109] 제3 구체예에서, 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함할 때, 제1 층/구역은 제2 지지체 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게, 제2 지지체 물질은 세리아, 세리아-지르코니아, 알루미늄 또는 실리카-알루미늄이다. 제2 지지체 물질은 세리아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 세리아-지르코니아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 알루미늄일 수 있다. 제2 지지체 물질은 실리카-알루미늄일 수 있다.
- [0110] 제4 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 Pt 성분과 Pd 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 PGM 성분을 포함하고, 제2 층(또는 제2 구역)은 Pd 성분과 Pt 성분의 (즉, 둘 다의) 조합으로 구성된 PGM 성분을 포함한다. 이것은 제1 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분과 Pd 성분을 포함하고, 제2 층/구역이 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분 또는 Pd 성분을 포함한다는 것을 의미한다. 제4 양태에서, 제1 층/구역과 제2 층/구역은 전형적으로 Pt 성분 대 Pd 성분의 상이한 질량비를 포함한다. 따라서, 제1 층/구역에서 Pt 성분 대 Pd 성분의 질량비는 제2 층/구역에서 Pt 성분 대 Pd 성분의 질량비와 상이하다.
- [0111] 제4 구체예에서, 제1 층/구역에서 Pd 성분의 양이 제1 층/구역에서 Pt 성분의 양보다 적을 때(양은  $\text{g ft}^{-3}$  또는 몰 양으로 측정된다), 바람직하게 제2 층/구역에서 Pd 성분의 양은 제2 층/구역에서 Pt 성분의 양보다 많다. 또는 달리, 제1 층/구역에서 Pd 성분의 양이 제1 층/구역에서 Pt 성분의 양보다 많을 때(양은  $\text{g ft}^{-3}$  또는 몰 양으로 측정된다), 바람직하게 제2 층/구역에서 Pd 성분의 양은 제2 층/구역에서 Pt 성분의 양보다 적다.
- [0112] 일반적으로, 특히 제1 또는 제2 구체예의 제1 층/구역, 제3 구체예의 제2 층/구역, 또는 제4 구체예의 제1 층/구역 및/또는 제2 층/구역, 바람직하게 제4 구체예의 제2 층/구역에서 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는  $\geq 35:65$ (예를 들어,  $\geq 7:13$ )이다. 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는  $\geq 40:60$ (예를 들어,  $\geq 2:3$ )인 것이 바람직하며, 더 바람직하게  $\geq 42.5:57.5$ (예를 들어,  $\geq 17:23$ ), 특히  $\geq 45:55$ (예를 들어,  $\geq 9:11$ ), 예컨대  $\geq 47.5:52.5$ (예를 들어,  $\geq 19:21$ ) 및 더욱더 바람직하게  $\geq 50:50$ (예를 들어,  $\geq 1:1$ )이다.
- [0113] 특히 제1 또는 제2 구체예의 제1 층/구역, 제3 구체예의 제2 층/구역, 또는 제4 구체예의 제1 층/구역 및/또는 제2 층/구역, 바람직하게 제4 구체예의 제2 층/구역에서 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는 80:20



내지 35:65(예를 들어, 4:1 내지 7:13)인 것이 바람직하며, 특히 75:25 내지 40:60(예를 들어, 3:1 내지 2:3), 더 바람직하게 70:30 내지 42.5 :57.5(예를 들어, 7:3 내지 17:23), 훨씬 더 바람직하게 67.5:32.5 내지 45:55(예를 들어, 27:13 내지 9:11), 예컨대 65:35 내지 47.5:52.5(예를 들어, 13:7 내지 19:21), 및 더욱더 바람직하게 60:40 내지 50:50(예를 들어, 3:2 내지 1:1)이다. 제3 구체예의 제2 층에 대해, 백금(Pt) 성분 대 팔라듐(Pd) 성분의 질량비는 2:1 내지 7:13, 특히 13:7 내지 2:3, 더 바람직하게 60:40 내지 50:50(예를 들어, 3:2 내지 1:1)인 것이 특히 바람직하다.

- [0114] 팔라듐(Pd) 성분의 질량이 백금(Pt) 성분의 질량보다 적은 산화 촉매는, 특별히 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 알칼리 토금속 성분이 모두 동일한 층/구역에 존재할 때 유익한 활성을 가진다고 생각된다. 따라서, 제1 구체예의 제1 층/구역, 제2 구체예의 제1 층/구역, 제3 구체예의 제2 층/구역, 또는 제4 구체예의 제1 층/구역 및/또는 제2 층/구역, 바람직하게 제4 구체예의 제2 층/구역에서 본 발명의 산화 촉매는 바람직하게 65:35 내지 52.5:47.5(예를 들어, 13:7 내지 21:19), 더 바람직하게 60:40 내지 55:45(예를 들어, 3:2 내지 11:9)의 질량 비로 백금(Pt) 성분과 팔라듐(Pd) 성분을 포함한다.
- [0115] 제5 구체예에서, 제1 층(또는 제1 구역)은 Pt 성분 및 Pd 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 PGM 성분을 포함하고, 제2 층(또는 제2 구역)은 Pd 성분 및 Pt 성분으로 구성된 군으로부터 선택된 PGM 성분을 포함하며, 여기서 제1 및 제2 층/구역은 각각 동일한 PGM 성분을 포함한다. 이것은 제1 층/구역 및 제2 층/구역이 각각 유일한 PGM 성분으로서 Pt 성분 또는 Pd 성분을 포함한다는 것을 의미한다. 전형적으로, 제1 층/구역에서 PGM 성분의 총량은 제2 층/구역에서 PGM 성분의 총량과 상이하다.
- [0116] 제1 층/구역과 제2 층/구역이 모두 각각 유일한 PGM 성분으로서 Pd 성분을 포함할 때, 바람직하게 제1 층/구역은 제2 지지체 물질을 포함하고, 및/또는 제2 층/구역은 제2 지지체 물질을 포함한다. 제2 지지체 물질은 세리아, 세리아-지르코니아, 알루미늄나 또는 실리카-알루미늄나인 것이 바람직하다. 제2 지지체 물질은 세리아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 세리아-지르코니아일 수 있다. 제2 지지체 물질은 알루미늄나일 수 있다. 제2 지지체 물질은 실리카-알루미늄나일 수 있다.
- [0117] 제1 내지 제5 구체예에서, 제1 층/구역은 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있고, 제2 층/구역은 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있다. 제1 층/구역이 알칼리 토금속 성분을 포함할 때, 제2 층/구역은 알칼리 토금속 성분을 포함하지 않을 수 있다. 또는 달리, 제2 층/구역이 알칼리 토금속 성분을 포함할 때, 제1 층/구역은 알칼리 토금속 성분을 포함하지 않을 수 있다.
- [0118] 제1 내지 제5 구체예에서, 제1 층/구역은 변성 알루미늄나를 포함하는 지지체 물질을 포함할 수 있고, 및/또는 제2 층/구역은 변성 알루미늄나를 포함하는 지지체 물질을 포함할 수 있다. 전형적으로, 백금(Pt) 성분을 포함하는 층 또는 구역은 또한 변성 알루미늄나를 포함하는 지지체 물질을 포함한다.
- [0119] 제1 내지 제5 구체예에서, 제1 층/구역은 제2 지지체 물질을 포함할 수 있고, 및/또는 제2 층/구역은 제2 지지체 물질을 포함할 수 있다. 제1 층/구역 및 제2 층/구역은 상이한 지지체 물질을 포함할 수 있다. 제2 지지체 물질 및 변성 알루미늄나를 포함하는 지지체 물질은 상이한 층/구역에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0120] 일반적으로, 알칼리 토금속 성분 및 변성 알루미늄나를 포함하는 지지체 물질은 동일한 층/구역 중 적어도 하나에 존재한다.
- [0121] 제1 층/구역이 알칼리 토금속 성분을 포함할 때, 전형적으로 제1 층에서 알칼리 토금속 성분의 질량 대 백금족 금속(PGM) 성분의 질량의 비는 0.25:1 내지 20:1, 바람직하게 0.5:1 내지 17:1, 더 바람직하게 1:1 내지 15:1, 특히 1.5:1 내지 10:1, 더욱더 바람직하게 2:1 내지 7.5:1, 및 훨씬 더 바람직하게 2.5:1 내지 5:1이다.
- [0122] 제2 층/구역이 알칼리 토금속 성분을 포함할 때, 전형적으로 제2 층에서 알칼리 토금속 성분의 질량 대 백금족 금속(PGM) 성분의 질량의 비는 0.25:1 내지 20:1, 바람직하게 0.5:1 내지 17:1, 더 바람직하게 1:1 내지 15:1, 특히 1.5:1 내지 10:1, 더욱더 바람직하게 2:1 내지 7.5:1, 및 훨씬 더 바람직하게 2.5:1 내지 5:1이다.
- [0123] 제1 내지 제 5 구체예에서, 제1 층/구역은 선택적으로 귀금속 성분 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 탄화수소 흡착제를 더 포함할 수 있다. 바람직하게, 제1 층/구역은 탄화수소 흡착제를 더 포함한다.
- [0124] 제1 내지 제5 구체예에서, 제2 층/구역은 선택적으로 귀금속 성분 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 탄화수소 흡착제를 더 포함할 수 있다. 바람직하게, 제2 층/구역은 탄화수소 흡착제를 더 포함한다.
- [0125] 제1 구체예의 한 양태에서, 제1 층/구역은 전형적으로 Pd 성분, Pt 성분, 알칼리 토금속 성분 및 변성 알루미늄나를 포함하는 지지체 물질을 포함하고, 제2 층/구역은 Pt 성분 및 제2 지지체 물질 또는 변성 알루미늄나를 포함하

는 지지체 물질, 및 선택적으로 알칼리 토금속 성분을 포함한다. 제2 층/구역이 제2 지지체 물질을 포함할 때, 바람직하게 제2 지지체 물질은 알루미늄이다.

[0126] 제4 구체예의 한 양태에서, 제1 층/구역은 전형적으로 Pt 성분, Pd 성분, 알칼리 토금속 성분 및 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 포함하고, 제2 층/구역은 Pt 성분, Pd 성분 및 제2 지지체 물질 또는 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질, 및 선택적으로 알칼리 토금속 성분을 포함한다. 제2 층/구역의 Pt 성분 대 제2 층의 Pd 성분의 질량비는  $\leq 10:1$ (예를 들어, 10:1 내지 1:2)인 것이 바람직하며, 더 바람직하게  $\leq 15:2$ (예를 들어, 7.5:1 내지 1:1.5), 및 더욱더 바람직하게  $\leq 5:1$ (예를 들어, 5:1 내지 1.5:1)이다. 제2 층/구역이 제2 지지체 물질을 포함할 때, 바람직하게 제2 지지체 물질은 알루미늄이다.

[0127] 제1 층이 제1 구역이고, 제2 층이 제2 구역일 때, (a) 제1 및 제3 구체예에서 제1 층/구역은 제2 층/구역의 상류에 있는 것이 바람직하고, (b) 제2 구체예에서 제2 층/구역은 제1 층/구역의 상류에 있는 것이 바람직하고, (c) 제5 구체예에서 제2 지지체 물질을 포함하는 층/구역은 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 포함하는 층/구역의 상류에 있다.

[0128] 제2 지지체 물질이 있는 구체예에서, 특히 제2 지지체 물질이 세리아 또는 세리아-지르코니아일 때, 배기 가스 와 접촉하는 제2 지지체 물질을 포함하는 층 또는 구역은 나머지 층 또는 구역 뒤에 배치하는 것이 유익할 수 있다. 따라서, 제2 지지체 물질이 있을 때, 특히 제2 지지체 물질이 세리아 또는 세리아-지르코니아일 때, (a) 제1 및 제3 구체예에서 제1 층/구역은 제2 층/구역의 하류에 있는 것이 바람직하고, (b) 제2 구체예에서 제2 층/구역은 제1 층/구역의 하류에 있는 것이 바람직하고, (c) 제5 구체예에서 제2 지지체 물질을 포함하는 층/구역 은 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질을 포함하는 층/구역의 하류에 있는 것이 바람직하다.

[0129] 일반적으로, 본 발명의 산화 촉매는 로듐을 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다. 산화 촉매는 루테튬, 로듐 및 이리듐을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0130] 본 발명의 산화 촉매의 다른 일반적인 특징은 어떤 세륨 또는 세리아가 존재할 때 전형적으로 지지체 물질의 유일한 헤테로원자 성분은 세륨 또는 세리아를 포함한다는 것이다. 본 발명의 산화 촉매는, 특히 지지체 물질 또는 산소 저장 물질로서 세리아를 포함하지 않는 것이 더 바람직하다.

[0131] 본 발명의 산화 촉매의 추가의 일반적인 특징은 알칼리 금속, 특히 나트륨 또는 칼륨, 특히 칼륨이 존재할 때, 특히 탄화수소 흡착제가 제올라이트일 때 바람직하게 유일한 탄화수소 흡착제는 알칼리 금속을 포함한다는 것이다. 본 발명의 산화 촉매는 알칼리 금속, 특히 나트륨 또는 칼륨을 포함하지 않는 것이 더 바람직하다.

[0132] 본 발명의 다른 일반적인 특징은 본 발명의 산화 촉매가 NOx 흡착제 조성물을 포함하지 않는다는 것이다. 따라서, 본 발명의 산화 촉매는 NOx 흡착제 촉매(또한 NOx 트랩이라고도 한다)이 아니거나, 또는 NOx 흡착제 촉매로 사용되지 않는 것이 바람직하다.

[0133] 전형적으로, 산화 촉매는 디젤 산화 촉매(DOC) 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용하기 위한 것이다.

[0134] 본 발명의 제1 양태는 상기 정의된 산화 촉매를 포함하는 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템에 관한 것이다. 본 발명의 제3 양태는 산화 촉매의 사용에 관한 것이다. 본 발명의 산화 촉매의 유익한 활성, 특히 그것의 낮은 CO "라이트-오프" 온도는 산화 촉매를 특정한 다른 배출물 제어 장치와 조합하여 사용하기에 특히 적합하게 한다.

[0135] 전형적으로, 배기 시스템은 적어도 하나의 배출물 제어 장치를 더 포함할 수 있거나, 또는 산화 촉매는 적어도 하나의 배출물 제어 장치와 조합해서 사용된다. 배출물 제어 장치는 디젤 미립자 필터(DPF), NOx 흡착제 촉매(NAC), 회박 NOx 촉매(LNC), 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매, 디젤 산화 촉매(DOC), 촉매화된 그을음 필터(CSF), 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매 및 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택될 수 있다. 디젤 미립자 필터(DPF), NOx 흡착제 촉매(NAC), 회박 NOx 촉매(LNC), 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매, 디젤 산화 촉매(DOC), 촉매화된 그을음 필터(CSF) 및 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매의 용어로 나타낸 배출물 제어 장치가 모두 본 분야에 잘 알려져 있다.

[0136] 본 발명의 산화 촉매와 함께 사용하기 위한 또는 본 발명의 배기 시스템에 포함시키기 위한 배출물 제어 장치의 예들이 아래 제공된다.

[0137] 디젤 미립자 필터는 바람직하게 기관을 포함하며, 여기서 기관은 상기 정의된 여과 모노리스이다. 기관은 촉매 제제로 코팅될 수 있다.

- [0138] 디젤 미립자 필터의 촉매 제제는 (i) 미립자 물질(PM) 및/또는 (ii) 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HCs)를 산화하기에 적합할 수 있다. 촉매 제제가 PM을 산화하기에 적합한 때, 결과의 배출물 제어 장치는 촉매화된 그을음 필터(CSF)라고 알려져 있다. 전형적으로, 촉매 제제는 상기 정의된 귀금속 및/또는 백금 및/또는 팔라듐을 포함한다.
- [0139] 디젤 미립자 필터의 촉매 제제는 NOx 흡착제 조성물일 수 있다. 촉매 제제가 NOx 흡착제 조성물일 때, 배출물 제어 장치는 NOx 흡착제 촉매(NAC)의 일레이다. 촉매 제제가 NOx 흡착제 조성물인 배출물 제어 장치는 설명되었다(예를 들어, EP 0766993 참조). NOx 흡착제 조성물은 본 분야에 잘 알려져 있다(예를 들어, EP 0766993 및 US 5,473,887 참조). NOx 흡착제 조성물은 희박 배기 가스(람다 >1)으로부터의 NOx 를 흡착하고, 배기 가스에서 산소 농도가 감소될 때 NOx를 탈착하도록 설계된다. 탈착된 NOx는 이어서 적합한 환원제(예를 들어, 엔진 연료)로 N2로 환원될 수 있고, NOx 흡착제 조성물 자체의 로듐과 같은 또는 NOx 흡착제 조성물의 하류에 위치한 촉매 성분에서 촉진될 수 있다.
- [0140] 허니콤 플로-스로 모노리스 기관 상에 코팅된 현대의 NOx 흡수제 촉매는 전형적으로 층상 배열로 배치된다. 그러나, 필터 기관 상에 적용된 다수의 층들은 배압 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 본 발명에서 사용하기 위한 NOx 흡수제 촉매는 "단일층" NOx 흡수제 촉매인 것이 아주 바람직하다. 특히 바람직한 "단일층" NOx 흡수제 촉매는 백금 및/또는 팔라듐을 지지하는 제2 성분과 조합된 세리아-지르코니아 혼성 산화물 또는 선택적으로 안정화된 알루미늄(예를 들어, 실리카 또는 란타나 또는 다른 희토류 원소로 안정화된) 상에 지지된 로듐의 제1 성분을 포함한다. 제2 성분은 알루미늄-기재 고표면적 지지체 및 미립자 "벌크" 세리아(CeO<sub>2</sub>) 성분, 즉 미립자 지지체 상에 지지된 가용성 세리아가 아니라 Pt 및/또는 Pd를 지지할 수 있는 "벌크" 세리아 상에 지지된 백금 및/또는 팔라듐을 포함한다. 미립자 세리아는 NOx 흡수제 성분을 포함하고, 백금 및/또는 팔라듐에 더하여 알칼리 토금속 및/또는 알칼리 금속, 바람직하게는 바륨을 지지한다. 알루미늄-기재 고표면적 지지체는 마그네슘 알루미늄하이드록사이드, 예를 들어 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>일 수 있다.
- [0141] 바람직한 "단일층" NAC 조성물은 로듐과 백금의 혼합물 및/또는 팔라듐 지지체 성분을 포함한다. 이들 성분은 별도로 제조될 수 있는데, 즉 혼합물 중에 이들을 조합하기 전에 미리 형성될 수 있거나, 또는 로듐, 백금 및 팔라듐 염과 지지체 및 다른 성분들이 조합되고, 로듐, 백금 및 팔라듐 성분이 우선적으로 가수분해되어 원하는 지지체 위에 부착된다.
- [0142] 일반적으로, NOx 흡착제 조성물은 알칼리 금속 성분, 알칼리 토금속 성분 또는 희토류 금속 성분 또는 이들 중 둘 이상의 조합을 포함하며, 여기서 희토류 금속 성분은 란타넘 또는 이트륨을 포함한다. 알칼리 금속 성분은 칼륨 또는 나트륨, 더 바람직하게는 칼륨을 포함하는 것이 바람직하다. 알칼리 토금속 성분은 바륨 또는 스트론튬, 더 바람직하게는 바륨을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0143] NOx 흡착제 조성물은 지지체 물질 및/또는 촉매 금속 성분을 더 포함할 수 있다. 지지체 물질은 알루미늄, 세리아, 티타니아, 지르코니아 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 촉매 금속 성분은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있다.
- [0144] 희박 NOx 촉매(LNC)는 본 분야에 잘 알려져 있다. 바람직한 희박 NOx 촉매(LNC)는 (a) 알루미늄 상에 지지된 백금(Pt) 또는 (b) 구리 교환된 제올라이트, 특히 구리 교환된 ZSM-5를 포함한다.
- [0145] SCR 촉매도 본 분야에 잘 알려져 있다. 본 발명의 배기 시스템이 SCR 촉매를 포함할 때, 배기 시스템은 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HCs)의 산화를 위한 촉매의 하류와 SCR 촉매의 상류에서 배기 가스에 질소성 환원제, 예컨대 암모니아 또는 요소나 암모늄 포메이트와 같은 암모니아 전구체를 분사하기 위한 분사장치를 더 포함할 수 있다. 이러한 분사장치는 이러한 질소성 전구체의 공급원, 예를 들어 그것의 탱크와 유체 연결되며, 배기 스트림에 전구체의 밸브-제어 투입량은 적절히 프로그램된 엔진 관리 수단 및 관련 배기 가스 조성을 모니터링하는 센서에 의해서 제공되는 피드백 또는 개루프 피드백에 의해서 조절된다. 암모니아는 또한 암모늄 카바메이트(고체)를 가열함으로써 생성될 수 있으며, 생성된 암모니아는 배기 가스에 분사될 수 있다.
- [0146] 또는 달리, 또는 분사장치에 더하여, 암모니아는, 예를 들어 필터의 상류에 배치된 NAC의 부화 재생 동안에, 또는 필터의 상류에 배치된 DOC를 엔진-구동 부화 배기 가스와 접촉시킴으로써 원위치 생성될 수 있다. 따라서, 배기 시스템은 배기 가스를 탄화수소로 부화시키기 위한 엔진 관리 수단을 더 포함할 수 있다.
- [0147] 본 발명에서 사용하기 위한 SCR 촉매는  $2\text{NH}_3 + 2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ 와 같은 바람직하지 않은 비-선택적 부반응에 우선하여 선택적으로  $4\text{NH}_3 + 4\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (즉, 1:1 NH<sub>3</sub>:NO);  $4\text{NH}_3 + 2\text{NO} + 2\text{NO}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 +$

$6\text{H}_2\text{O}$ (즉, 1:1  $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ ; 및  $8\text{NH}_3 + 6\text{NO}_2 \rightarrow 7\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ (즉, 4:3  $\text{NH}_3:\text{NO}_x$ ) 반응을 촉진한다.

- [0148] SCR 촉매는 Cu, Hf, La, Au, In, V, 란탄족 및 VIII 족 전이금속, 예컨대 Fe 중 적어도 하나로 구성된 군으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있으며, 이 금속은 내화성 산화물 또는 분자체 상에 지지된다. 특히 바람직한 금속은 Ce, Fe 및 Cu, 및 이들 중 어느 둘 이상의 조합이다.
- [0149] 내화성 산화물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  또는 이들 중 둘 이상을 함유하는 혼성 산화물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 비-제올라이트 촉매도 또한 산화텅스텐, 예를 들어  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_x/\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$  또는  $\text{Fe}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$ 를 포함할 수 있다.
- [0150] SCR 촉매 또는 그것의 위시코트가 알루미늄실리케이트 제올라이트 또는 SAPO와 같이 적어도 하나의 분자체를 포함할 때가 특히 바람직하다. 적어도 하나의 분자체는, 예를 들어 작은, 중간 또는 큰 기공 분자체일 수 있다. 여기서 "작은 기공 분자체"는 CHA와 같은 8의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체를 의미하고, "중간 기공 분자체"는 ZSM-5와 같은 10의 최대 고리 크기를 함유하는 분자체를 의미하고, "큰 기공 분자체"는 베타와 같은 12의 최대 고리 크기를 가진 분자체를 의미한다. 작은 기공 분자체가 SCR 촉매에서 사용하기에 잠재적으로 유익하며, 예를 들어 WO 2008/132452를 참조한다.
- [0151] 본 발명에서 SCR 촉매로서 용도를 가진 바람직한 분자체는 AEI, ZSM-5, ZSM-20, ZSM-34를 포함한 ERI, 모데나이트, 페리어라이트, 베타를 포함한 BEA, Y, CHA, Nu-3을 포함한 LEV, MCM-22 및 EU-1, 바람직하게 AEI 또는 CHA로 구성된 군으로부터 선택된, 약 10 내지 약 50, 예컨대 약 15 내지 약 40의 실리카-대-알루미나 비율을 가진 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트 분자체이다.
- [0152] 가장 기본적으로, 암모니아 슬립 촉매(ASC)가 반응되지 않고 상류 SCR 또는 SCRF 촉매를 지나 빠져나가는 암모니아를 산화하기 위한 산화 촉매일 수 있다. 바람직한 반응(간단한)은  $4\text{NO} + 4\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ 로 표시된다. 암모니아는 심한 냄새가 나는 화합물이고, 동물의 점막 표면, 예를 들어 눈 및 호흡 경로에 잠재적 자극제이며, 그래서 대기로의 방출이 가능한 제한되어야 한다. 가능한 암모니아 슬립 촉매는 적합한 상대적으로 높은 표면적의 산화물 지지체, 예를 들어 적합한 기관 모노리스 상에 코팅된 알루미나 상에, 예를 들어 1-15 g/ft<sup>3</sup>의 Pt를 포함해서 상대적으로 적게 로딩된 백금족 금속을 포함한다.
- [0153] 그러나, 특히 바람직한 배치에서는 백금족 금속과 지지체 물질(예를 들어, 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미나를 포함하는)이 제1 층과 중첩된 상부 제2 층 아래의 제1 층에서 기관(즉, 기관 모노리스) 상에 배치된다. 제2 층은 상기 언급된 것들 중 어느 것으로부터 선택된 SCR 촉매, 특히 Cu 또는 Fe와 같은 전이금속을 함유하는 분자체이다. 층상 배치에서 특히 바람직한 ASC는 제2 또는 상부 층의 CuCHA를 포함한다.
- [0154] 배기 시스템의 제1 구체예에서, 배기 시스템은, 바람직하게 DOC로서 본 발명의 산화 촉매, 및 촉매화된 그을음 필터(CSF)를 포함한다. 이러한 배치는 DOC/CSF라고 명명될 수 있다. 이 구체예는 또한 촉매화된 그을음 필터와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나, 또는 디젤 산화 촉매로서 사용된다. 산화 촉매 뒤에 전형적으로 촉매화된 그을음 필터(CSF)가 있다(예를 들어, 산화 촉매가 촉매화된 그을음 필터(CSF)의 상류에 있다). 따라서, 예를 들어, 산화 촉매의 출구가 촉매화된 그을음 필터의 입구와 연결된다.
- [0155] 배기 시스템의 제1 구체예는 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC)를 더 포함할 수 있다. 따라서, 이 구체예는 더 나아가 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC) 및 촉매화된 그을음 필터(CSF)와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나, 또는 디젤 산화 촉매로서 사용된다. 전형적으로, 산화 촉매 뒤에 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC)가 있고(예를 들어, 산화 촉매가 NAC의 상류에 있다), NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC) 뒤에 촉매화된 그을음 필터(CSF)가 있다(예를 들어, NAC가 CSF의 상류에 있다). 일반적으로, 산화 촉매, NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC) 및 촉매화된 그을음 필터(CSF)는 일렬로 연결된다. 따라서, 예를 들어, 산화 촉매의 출구가 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC)의 입구와 연결되고, NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC)의 출구가 본 발명에 따른 촉매화된 그을음 필터(CSF)의 입구와 연결된다. 이러한 배치는 DOC/NAC/CSF로 명명될 수 있다.
- [0156] 배기 시스템의 제2 구체예에서, 배기 시스템은 디젤 산화 촉매 및 바람직하게 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 본 발명의 산화 촉매를 포함한다. 이 배치도 또한 DOC/CSF 배치라고 명명될 수 있다. 이 구체예는 더 나아가 디젤 산화 촉매(DOC)와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터이거나, 또는 촉매화된 그을음 필터로서



사용된다. 전형적으로, 디젤 산화 촉매(DOC) 뒤에 본 발명의 산화 촉매가 있다(예를 들어, DOC가 산화 촉매의 상류에 있다). 따라서, 디젤 산화 촉매의 출구가 본 발명의 산화 촉매의 입구와 연결된다.

[0157] 배기 시스템의 제3 구체예는, 바람직하게 DOC로서 본 발명의 산화 촉매, 촉매화된 그을음 필터(CSF) 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 이러한 배치는 DOC/CSF/SCR로 명명될 수 있으며, 라이트 듀티 디젤 차량을 위한 바람직한 배기 시스템이다. 이 구체예는 또한 촉매화된 그을음 필터(CSF) 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나, 또는 디젤 산화 촉매로서 사용된다. 디젤 산화 촉매(DOC) 뒤에 전형적으로 촉매화된 그을음 필터(CSF)가 있다(예를 들어, DOC가 CSF의 상류에 있다). 촉매화된 그을음 필터 뒤에 전형적으로 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있다(예를 들어, 촉매화된 그을음 필터가 SCR 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사장치가 촉매화된 그을음 필터(CSF)와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 배치될 수 있다. 따라서, 촉매화된 그을음 필터(CSF) 뒤에 질소성 환원제 분사장치가 있을 수 있고(예를 들어, CSF가 질소성 환원제 분사장치의 상류에 있다), 질소성 환원제 분사장치 뒤에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있을 수 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사장치가 SCR 촉매의 상류에 있다).

[0158] 배기 시스템의 제4 구체예는 디젤 산화 촉매(DOC), 바람직하게 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 본 발명의 산화 촉매 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 이것도 또한 DOC/CSF/SCR 배치이다. 이 구체예의 추가의 양태는 디젤 산화 촉매(DOC) 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터(CSF)이거나, 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용된다. 디젤 산화 촉매(DOC) 뒤에 전형적으로 본 발명의 산화 촉매가 있다(예를 들어, DOC가 본 발명의 산화 촉매의 상류에 있다). 본 발명의 산화 촉매 뒤에 전형적으로 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있다(예를 들어, 본 발명의 산화 촉매가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사장치가 산화 촉매와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 배치될 수 있다. 따라서, 산화 촉매 뒤에 질소성 환원제 분사장치가 있을 수 있고(예를 들어, 산화 촉매가 질소성 환원제 분사장치의 상류에 있다), 질소성 환원제 분사장치 뒤에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있을 수 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사장치가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다).

[0159] 배기 시스템의 제5 구체예에서, 배기 시스템은, 바람직하게 DOC로서, 본 발명의 산화 촉매, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 및 촉매화된 그을음 필터(CSF) 또는 디젤 미립자 필터(DPF)를 포함한다. 이 배치는 DOC/SCR/CSF 또는 DOC/SCR/DPF이다. 이 구체예는 또한 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 및 촉매화된 그을음 필터(CSF) 또는 디젤 미립자 필터(DPF)와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나, 또는 디젤 산화 촉매로 사용된다.

[0160] 배기 시스템의 제5 구체예에서, 본 발명의 산화 촉매 뒤에 전형적으로 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있다(예를 들어, 본 발명의 산화 촉매가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사장치가 산화 촉매와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 배치될 수 있다. 따라서, 산화 촉매 뒤에 질소성 환원제 분사장치가 있을 수 있고(예를 들어, 산화 촉매가 질소성 환원제 분사장치의 상류에 있다), 질소성 환원제 분사장치 뒤에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있을 수 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사장치가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 뒤에 촉매화된 그을음 필터(CSF) 또는 디젤 미립자 필터(DPF)가 있다(예를 들어, SCR 촉매가 CSF 또는 DPF의 상류에 있다).

[0161] 배기 시스템의 제6 구체예는, 바람직하게 DOC로서 본 발명의 산화 촉매 및 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매를 포함하는 필터를 포함한다. 이러한 배치는 DOC/SCRF로 명명될 수 있다. 이 배치는 또한 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나, 또는 디젤 산화 촉매로서 사용된다. 전형적으로 본 발명의 산화 촉매 뒤에 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매가 있다(예를 들어, 본 발명의 산화 촉매가 SCRF 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사장치가 본 발명의 산화 촉매와 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매 사이에 배치될 수 있다. 따라서, 본 발명의 산화 촉매 뒤에 질소성 환원제 분사장치가 있고(예를 들어, 산화 촉매가 질소성 환원제 분사장치의 상류에 있다), 질소성 환원제 분사장치 뒤에 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매가 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사장치가 SCRF 촉매의 상류에 있다).

[0162] 배기 시스템의 제7 구체예에서, 배기 시스템은 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC) 및 바람직하게 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 본 발명의 산화 촉매를 포함한다. 이 배치도 또한 NAC/CSF 배치로 명명될 수 있다. 이 구체예는 더 나아가 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매(NAC)와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에

관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터이거나, 또는 촉매화된 그을음 필터로 사용된다. 전형적으로, 촉매화된 그을음 필터(CSF)는 NOx 흡착제 촉매(NAC)의 하류에 있다. 따라서, NOx 흡착제 촉매(NAC)의 출구가 본 발명의 산화 촉매의 입구와 연결된다.

[0163] 배기 시스템의 제7 구체에는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 더 포함할 수 있다. 따라서, 이 구체에는 더 나아가 NOx 흡착제 촉매(NAC) 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매와 조합된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매의 사용에 관한 것이며, 바람직하게 여기서 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터(CSF)이거나, 또는 촉매화된 그을음 필터로서 사용된다. 전형적으로, NOx 흡착제 촉매(NAC) 뒤에 본 발명의 산화 촉매가 있고(예를 들어, NOx 흡착제 촉매(NAC)가 본 발명의 산화 촉매의 상류에 있다), 본 발명의 산화 촉매 뒤에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있다(예를 들어, 본 발명의 산화 촉매가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 이러한 배치는 NAC/CSF/SCR로 명명될 수 있다. 질소성 환원제 분사장치가 산화 촉매와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 배치될 수 있다. 따라서, 산화 촉매 뒤에 질소성 환원제 분사장치가 있고(예를 들어, 산화 촉매가 질소성 환원제 분사장치의 상류에 있다), 질소성 환원제 분사장치 뒤에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사장치가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 또는 달리, 또는 질소성 환원제 분사장치에 추가로, 암모니아가, 예를 들어 필터의 상류에 배치된 NAC의 부화 재생 동안 원위치 생성될 수 있다.

[0164] SCR 촉매를 가진 배기 시스템의 제7 구체에서, NOx 흡착제 촉매(NAC), 산화 촉매 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 일반적으로 산화 촉매와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 연결된 선택적 질소성 환원제 분사장치와 일렬로 연결된다. 따라서, 예를 들어, NOx 흡착제 촉매(NAC)의 출구는 산화 촉매의 입구와 연결되고, 산화 촉매의 출구는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 입구와 연결된다.

[0165] SCR 촉매(SCRF 촉매를 포함해서)를 함유하는 상기 설명된 배기 시스템의 모든 제1 구체에서 제7 구체에 중 어느 것에서, ASC 촉매는 SCR 촉매 또는 SCRF 촉매의 하류에 배치될 수 있거나(예를 들어, 분리된 기관 모노리스로서), 또는 더 바람직하게 SCR 촉매를 포함하는 기관 모노리스의 하류 또는 끝 단부의 구역이 ASC를 위한 지지체로서 사용될 수 있다.

[0166] 본 발명의 제2 양태는 압축 점화 엔진 및 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템을 포함하는 차량에 관한 것이다.

[0167] 본 발명은 또한 본 발명의 배기 시스템을 포함하는 압축 점화 엔진을 제공한다.

[0168] 압축 점화 엔진은 동중충전압축점화(HCCI) 엔진 또는 예혼합충전압축점화엔진(PCCI)(DieselNet Technology Guide "Engine Design for Low Emissions", 2010.12a 개정판 참조) 또는 더 종래의 포트 연료 분사형 압축 점화 엔진일 수 있다.

[0169] 일반적으로, 압축 점화 엔진은 디젤 엔진이다.

[0170] 차량은 미국 법령 또는 유럽의 법령에서 정의된 것과 같은 라이트-듀티 디젤 차량(LDV)일 수 있다. 라이트-듀티 디젤 차량은 전형적으로 <2840kg의 중량, 더 바람직하게 <2610kg의 중량을 가진다.

[0171] 미국에서 라이트-듀티 디젤 차량(LDV)은 ≤8,500 파운드(US lbs)의 총 중량을 가진 디젤 차량을 말한다. 유럽에서 용어 라이트-듀티 디젤 차량(LDV)은 (i) 운전사의 좌석에 더하여 8개 이하의 좌석을 포함하고 최대 질량이 5톤을 초과하지 않는 승용차, 및 (ii) 최대 질량이 12톤을 초과하지 않는 화물운송 차량을 말한다.

[0172] 또는 달리, 차량은 헤비-듀티 디젤 차량(HDV), 예컨대 미국 법령에서 정의된 >8,500 파운드(US lbs)의 총 중량을 가진 디젤 차량일 수 있다.

[0173] 본 발명의 제4 양태는 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 배기 가스를 산화 촉매 접촉시키는 것을 포함하며, 여기서 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질; 및 기관을 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질은 기관 상에 배치된다.

[0174] 전형적으로, 상기 방법은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 산화 촉매와 직접 접촉시키는 것을 수반한다. 따라서, 배기 가스를 산화 촉매와 접촉시키기 전에 일반적으로 추가의 탄화수소(HC)가 배기 가스에 분사되지 않는 것이 바람직하다. 배기 가스를 산화 촉매와 접촉시키기 전에 전형적으로 배기 가스 중 탄화수소의 양은 메탄으로 전환하여 바람직하게 1,000 부피ppm 미만, 더 바람직하게 950 부피ppm 미만, 더욱더 바람직하게 750 ppm



미만이다.

- [0175] 본 발명의 제5 양태는 산화 촉매의 제조 과정에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 과정에 의해서 얻어진 또는 얻을 수 있는 산화 촉매에 관한 것이다. 이 과정은 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분, 및 지지체 물질을 기판 위에 배치하는 것을 포함하며, 여기서 백금족 금속(PGM) 성분은 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 지지체 물질은 헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미늄을 포함한다.
- [0176] 촉매의 각 층/구역은 기판에 위시코트 코팅을 적용함으로써 기판에 형성될 수 있다. 일반적으로, 각 위시코트 코팅은 촉매의 관련 층을 구성하는 각 성분을 포함하는 수성 분산물이다. 위시코트 코팅을 구성하는 성분은 미리 형성될 수 있다.
- [0177] 전형적으로, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질을 기판 위에 배치하는 단계는 코팅된 기판을 형성하기 위해서 기판에 위시코트 코팅을 적용하는 것을 수반한다. 산화 촉매가 복수의 층을 포함할 때, 상기 과정은 복수의 층을 형성하기 위하여 기판 위에 복수의 위시코트 코팅을 적용하는 것을 수반한다. 위시코트 코팅 또는 각 위시코트 코팅을 적용한 후, 또는 복수의 위시코트 코팅을 적용한 후, 코팅된 기판을 400 내지 800℃, 바람직하게 450 내지 600℃의 온도에서 하소하는 단계가 일반적으로 수행된다.
- [0178] 2개의 층을 포함하는 산화 촉매의 경우, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지체 물질을 기판 위에 배치하는 단계는 제1 층을 형성하기 위해 기판에 제1 위시코트 코팅을 적용하고, 이어서 제2 층을 형성하기 위해 기판에 제2 위시코트 코팅을 적용하는 것을 수반한다. 적어도 제1 위시코트 코팅을 적용한 후, 바람직하게 제1 위시코트 코팅과 제2 위시코트 코팅을 적용한 후, 코팅된 기판이 얻어진다. 다음에, 과정은 코팅된 기판을 400 내지 800℃, 바람직하게 450 내지 600℃의 온도에서 하소하는 단계를 수반한다. 제1 및 제2 코팅은 각각 촉매의 제1 및 제2 층을 형성한다.
- [0179] 전형적으로, 각 위시코트 코팅은 독립적으로 백금족 금속(PGM) 염, 지지체 물질 및 선택적으로 알칼리 토금속염의 수성 분산물을 포함할 수 있다. 하소 동안, 백금족 금속(PGM) 염은 백금족 금속(PGM) 성분을 형성하고, 알칼리 토금속염은 알칼리 토금속 성분을 형성한다.
- [0180] 적합한 백금족 금속(PGM) 염이 본 분야에 잘 알려져 있으며, 예를 들어 질산백금 및 질산팔라듐을 포함한다. 적합한 알칼리 토금속염의 예들은 알칼리 토금속 질산염 및 알칼리 토금속 아세테이트를 포함한다. 사용되는 각 염의 양 및 확인은 형성되어야 하는 층의 원하는 조성에 의해서 결정된다.
- [0181] 지지체 물질은 상기 정의된 제2 지지체 물질, 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 지지체 물질은 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질인 것이 바람직하다.
- [0182] 각 위시코트 코팅은 선택적으로 귀금속염 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 탄화수소 흡착제를 더 포함할 수 있다. 적어도 하나의, 또는 각각의 위시코트 코팅이 탄화수소 흡착제를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0183] 산화 촉매를 제조하는 과정의 제1 구체예는 코팅된 기판을 형성하기 위해서 기판에 위시코트 코팅을 적용하는 단계; 및 코팅된 기판을 400 내지 800℃, 바람직하게 450 내지 600℃의 온도에서 하소하는 단계를 포함하며, 여기서 위시코트 코팅은 백금족 금속(PGM) 염, 알칼리 토금속염, 변성 알루미늄을 포함하는 지지체 물질 및 선택적으로 탄화수소 흡착제 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 귀금속염을 포함한다.
- [0184] 산화 촉매를 제조하는 과정의 제2 구체예는 제1 코팅을 형성하기 위해서 기판 위에 제1 위시코트 코팅을 적용하는 단계; 기판 위에 제2 위시코트 코팅을 적용하는 단계; 및 제1 코팅 및/또는 제2 코팅을 적용한 후 400 내지 800℃, 바람직하게 450 내지 600℃의 온도에서 기판을 하소하는 단계를 포함한다.
- [0185] 전형적으로, 제1 위시코트 코팅은 백금족 금속(PGM) 염, 알칼리 토금속염, 지지체 물질 및 선택적으로 탄화수소 흡착제 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 귀금속염 및/또는 제2 저장 물질을 포함한다. 제1 위시코트 코팅의 조성은 상기 정의된 제1 층을 형성하도록 선택된다. 제2 위시코트 코팅은 백금족 금속(PGM) 염, 알칼리 토금속염, 지지체 물질 및 선택적으로 탄화수소 흡착제 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 귀금속염 및/또는 제2 저장 물질을 포함한다. 제2 위시코트 코팅의 조성은 상기 정의된 제2 층을 형성하도록 선택된다.
- [0186] 위시코트 코팅을 제조하는 몇 가지 방법이 있으며, 주로 사용된 방법은 형성되어야 하는 촉매층에 의해서 결정된다.
- [0187] 위시코트 코팅, 바람직하게 제1 위시코트 코팅 및/또는 제2 위시코트 코팅을 제조하는 한 가지 방식은 백금족 금속(PGM) 염, 알칼리 토금속염, 지지체 물질 및 선택적으로 탄화수소 흡착제 및/또는 산소 저장 물질 및/또는

귀금속염 및/또는 제2 저장 물질을 수성 용액에 분산시키는 것에 의한다.

[0188] 위시코트 코팅, 바람직하게 제1 위시코트 코팅 및/또는 제2 위시코트 코팅을 제조하는 다른 방식은 함침된 지지체 물질을 형성하기 위해서 알칼리 토금속염 또는 알칼리 토금속 성분으로 지지체 물질을 함침시키고, 이어서 함침된 지지체 물질, 백금족 금속(PGM) 염, 및 선택적으로 탄화수소 흡착제 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 귀금속염 및/또는 제2 저장 물질을 수성 용액에 분산시키는 것에 의한다. 지지체 물질을 함침시키는 단계는 (a) 지지체 물질 위에서 알칼리 토금속염 또는 알칼리 토금속 성분을 분무 건조시키는 단계 또는 (b) 수성 용액에 알칼리 토금속염을 용해하고, 이어서 지지체 물질과 알칼리 토금속염을 포함하는 용액을 형성하기 위해서 지지체 물질을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 단계 (b)에서 지지체 물질을 첨가한 후, 지지체 물질 및 알칼리 토금속염을 포함하는 용액이 교반되고, 바람직하게 용액의 pH가 알칼리 토금속염 또는 성분을 침전시킬 수 있도록 조정된다.

[0189] 위시코트 코팅, 바람직하게 제1 위시코트 코팅 및/또는 제2 위시코트 코팅을 제조하는 추가의 방식은 PGM 함침된 지지체 물질을 형성하기 위해서 지지체 물질을 백금족 금속(PGM) 염으로 함침시키고, 이어서 PGM 함침된 지지체 물질, 알칼리 토금속염, 및 선택적으로 탄화수소 흡착제 및/또는 산소 저장 물질 및/또는 귀금속염 및/또는 제2 저장 물질을 수성 용액에 분산시키는 것에 의한다. 알루미나 지지체 물질을 PGM으로 함침시키는 방법은 본 분야에 잘 알려져 있다.

[0190] 정의

[0191] 의심을 피하기 위해서, 용어 "헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미나"는 "순수한" 알루미나(즉, 순도  $\geq 99.9\%$  알루미나), 알루미나와 헤테로원자 성분의 혼합물, 예컨대 실리카와 알루미나의 혼합물, 또는 제올라이트는 포함하지 않는다. "헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미나"와 관련하여, 중량%의 양은 원소든 이온이든 화합물 이든 알루미나의 호스트 격자에 존재하는 헤테로원자 성분의 양을 말하며, 나머지는 알루미나로 필수적으로 구성된다.

[0192] 용어 "헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나"는 일반적으로 헤테로원자 성분으로 도핑된 또는 틸간(interstitially) 도핑된 치환인 알루미나의 호스트 격자를 포함하는 물질을 말한다. 일부 예에서, 소량의 헤테로원자 성분이 알루미나의 표면에 존재할 수 있다(즉, 도판트로서). 그러나, 대부분의 도판트는 일반적으로 알루미나의 호스트 격자체 내에 존재할 것이다. 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나는 일반적으로 상업적으로 이용할 수 있거나, 또는 본 분야에 잘 공지된 종래의 방법에 의해서 또는 US 5,045,519에 설명된 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0193] 본원에서 사용된 용어 "알칼리 토금속 성분"은 달리 명시되지 않는다면 일반적으로 주기율표의 제2족의 원소 또는 이온, 주기율표의 제2족의 원소 또는 이온을 포함하는 화합물, 또는 주기율표의 제2족의 원소를 포함하는 금속 합금을 말한다. 용어 "알칼리 토금속 성분"은 전형적으로 "헤테로원자 성분을 포함한 변성 알루미나"는 포함(comprise)하지도 포함(include)하지도 않는다. "알칼리 토금속 성분"은 본원에서 설명된 "헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나" 또는 "알칼리 토금속 알루미네이트"가 아니다.

[0194] 일반적으로, "알칼리 토금속 성분"은 (i) 알칼리 토금속을 포함하는 화합물, 및/또는 (ii) 알칼리 토금속을 포함하는 금속 합금이다. 알칼리 토금속을 포함하는 화합물에서, 알칼리 토금속은 전형적으로 양이온으로 존재한다. 화합물은, 예를 들어 알칼리 토금속 산화물, 알칼리 토금속 질산염, 알칼리 토금속 탄산염, 또는 알칼리 토금속 수산화물일 수 있다. 금속 합금에서, 알칼리 토금속은 전형적으로 원소 형태로(즉, 금속으로) 존재한다. 알칼리 토금속 성분은 바람직하게 알칼리 토금속을 포함하는 화합물, 더 바람직하게 단일 알칼리 토금속을 포함하는 화합물이다.

[0195] 본원에서 사용된 용어 "백금족 금속(PGM)"은 달리 명시되지 않는다면 일반적으로 백금 또는 팔라듐을 말한다. 의심을 피하기 위해서, 이 용어는 일반적으로 로듐은 포함하지 않는다.

[0196] 본원에서 사용된 용어 "백금족 금속(PGM) 성분"은 원소 PGM(예를 들어, PGM 금속), PGM 이온(예를 들어, 양이온, 예컨대  $Pt^{2+}$ ), PGM을 포함하는 화합물(예를 들어, PGM 염 또는 PGM의 산화물) 또는 PGM을 포함하는 합금(예를 들어, 백금-팔라듐 합금)과 같은 백금족 금속(PGM)을 포함하는 어떤 부분을 말한다. 본원에서 사용된 용어 "백금(Pt) 성분"은 원소 백금(예를 들어, 백금 금속), 백금 이온(예를 들어, 양이온, 예컨대  $Pt^{2+}$ ), 백금의 화합물(예를 들어, 백금염 또는 백금의 산화물) 또는 백금을 포함하는 합금(예를 들어, 백금-팔라듐 합금)과 같은 백금을 포함하는 어떤 부분을 말한다. 본원에서 사용된 용어 "팔라듐(Pd) 성분"은 원소 팔라듐(예를 들어, 팔라듐 금속), 팔라듐 이온(예를 들어, 양이온, 예컨대  $Pd^{2+}$ ), 팔라듐의 화합물(예를 들어, 팔라듐염 또는

는 팔라듐의 산화물) 또는 팔라듐을 포함하는 합금(예를 들어, 백금-팔라듐 합금)과 같은 팔라듐을 포함하는 어떤 부분을 말한다.

- [0197] "백금(Pt) 성분"은 전형적으로 백금 금속 또는 백금을 포함하는 합금, 특히 백금-팔라듐 합금이다. 바람직하게, "백금(Pt) 성분"은 백금 금속이다.
- [0198] "팔라듐(Pd) 성분"은 전형적으로 팔라듐 금속, 팔라듐 산화물 또는 팔라듐을 포함하는 합금, 특히 백금-팔라듐 합금이다. 바람직하게, "팔라듐(Pd) 성분"은 팔라듐 금속이다.
- [0199] 본원에서 사용된 용어 "귀금속 성분"은 귀금속의 원소 형태, 귀금속의 이온, 귀금속의 화합물 또는 귀금속을 포함하는 합금(예를 들어, 귀금속-백금 합금 또는 귀금속-팔라듐 합금)과 같은 귀금속을 포함하는 어떤 부분을 말한다. "귀금속 성분"은 귀금속 자체(즉, 원소 형태) 또는 귀금속을 포함하는 합금인 것이 바람직하다. 더 바람직하게, "귀금속 성분"은 귀금속 자체(즉, 원소 형태)이다.
- [0200] 본원에서 사용된 "백금족 금속(PGM) 성분", "백금(Pt) 성분", "팔라듐(Pd) 성분", "알칼리 토금속 성분" 또는 "귀금속 성분"의 양에 대한 언급은 일반적으로 존재하는 PGM, 백금, 팔라듐, 알칼리 토금속 또는 귀금속 각각의 양을 말한다. 따라서, 예를 들어, "백금족 금속(PGM) 성분", "백금(Pt) 성분", "팔라듐(Pd) 성분", "알칼리 토금속 성분" 또는 "귀금속 성분"이 PGM, 백금, 팔라듐, 알칼리 토금속 또는 귀금속을 각각 포함하는 화합물이면, 언급된 양은 존재하는 상기 금속의 총량을 말하는 것일 뿐이며, 그 화합물의 다른 성분들은 포함하지 않는다.
- [0201]  $g\ ft^{-3}$  또는  $g\ in^{-3}$ 의 단위로 주어진 양은 일반적으로 사용된 기관의 체적을 말한다.
- [0202] 예컨대 알칼리 토금속 성분의 양에 대하여, 중량%의 용어로 물질의 양에 대한 언급은 전형적으로 해당 물질을 포함하는 층/구역(예를 들어, 위시코트 코팅)의 전체 중량의 퍼센트를 말한다.
- [0203] 본원에서 사용된 용어 "실질적으로 회복한다"는 제2 층에 의한 제1 층의 적어도 90% 회복, 바람직하게 적어도 95% 회복, 더 바람직하게 적어도 99% 회복을 말한다.
- [0204] 본원에서 사용된 용어 "실질적으로 균일한 길이"는 층의 길이의 평균값으로부터 편차가 10%를 초과하지 않는, 바람직하게 편차가 5%를 초과하지 않는, 더 바람직하게 편차가 1%를 초과하지 않는 층의 길이를 말한다.
- [0205] 본원에서 사용된 표현 "필수적으로 구성되는"은 명시된 물질들 또는 단계들, 및 해당 특징의 기본 속성에 실제적으로 영향을 미치지 않는 물질들 또는 단계들, 예컨대 소량의 불순물을 포함하도록 특징의 범위를 제한한다. 이 표현 "필수적으로 구성되는"은 표현 "구성되는"을 포함한다.
- [0206] 본원에서 사용된 용어 "구역"은 기관의 총 길이보다 적은 길이를 가진 위시코트 영역 또는 층을 말한다. 일반적으로, "구역"은 실질적으로 균일한 길이를 가진다. 이 용어는 보통 동일한 기관 상에 둘 이상의 위시코트 영역 또는 층의 나란한 배치를 말한다.
- [0207] 실시예
- [0208] 본 발명은 이제 다음의 비제한적 실시예들에 의해서 예시될 것이다.
- [0209] 실시예 1: 제조 방법
- [0210] 알칼리 토금속 성분과 지지체 물질로서 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄을 함유하는 샘플을 다음과 같이 제조했다.
- [0211] 실리카 도핑된 알루미늄 분말을 물에 슬러리화하고  $d_{90} < 20$  마이크론까지 밀링했다. 바륨 아세테이트를 슬러리에 첨가하고, 이어서 적절한 양의 가용성 백금염과 팔라듐염을 첨가했다. 다음에, 슬러리를 교반하여 균질화했다. 결과의 위시코트를 확립된 코팅 기술을 사용하여 제공인치 당 400 셀을 가진 코디어라이트 플로-스로 모노리스에 적용했다. 이 부품을 건조시키고 500°C에서 하소했다.
- [0212] 비교 목적을 위해서, 지지체 물질로서 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미늄을 함유하고 알칼리 토금속 성분은 함유하지 않는 샘플을 또한 제조했다. 바륨 아세테이트 첨가 단계를 생략한 것을 제외하고 상기 방법을 사용하여 샘플을 제조했다.
- [0213] 추가의 비교로서, 지지체 물질로서 종래의 알루미늄을 함유하고 알칼리 토금속 성분을 함유하는 샘플과 함유하지 않는 샘플을 다음과 같이 제조했다.

[0214] 알루미늄 분말을 물에 슬러리화하고  $d_{90} < 20$  마이크론까지 밀링했다. 바륨 아세테이트를 슬러리에 첨가하고, 이어서 적절한 양의 가용성 백금염과 팔라듐염을 첨가했다. 다음에, 슬러리를 교반하여 균질화했다. 결과의 워시코트를 확립된 코팅 기술을 사용하여 제곱인치 당 400 셀을 가진 코디어라이트 플로-스로 모노리스에 적용했다. 이 부품을 건조시키고 500℃에서 하소했다.

[0215] 바륨 아세테이트 첨가 단계를 생략함으로써 알칼리 토금속 성분이 없는 유사한 알루미늄 샘플을 제조했다.

[0216] 이 제제들은  $50 \text{ g ft}^{-3}$ 의 백금족 금속의 총 로딩을 함유했다. 바륨을 함유하는 샘플은  $150 \text{ g ft}^{-3}$ 의 로딩을 사용하여 제조했다. 5% 실리카로 도핑된 알루미늄을 변성 알루미늄으로서 사용했다.

[0217] **CO  $T_{50}$ 의 측정**

[0218] 합성 가스 벤치 활성 시험(SCAT)를 사용하여 촉매 활성을 결정했다. 시험될 부품을 먼저 코어 드릴을 사용하여 코어링하고, 열수 조건(10% 물)을 사용하여 5시간 동안 750℃에서 오븐에서 노화시켰다. 노화된 코어를 표 1의 입구 가스 혼합물을 사용하여 시뮬레이션된 촉매 활성 시험(SCAT) 가스 장치에서 시험했다. 각 경우 나머지는 질소이다.

**표 1**

[0219]	CO	1500 ppm
	HC ( $C_1$ )	430 ppm
	NO	100 ppm
	CO <sub>2</sub>	4%
	H <sub>2</sub> O	4%
	O <sub>2</sub>	14%
	공간 속도	55000/시간

[0220] **결과**

[0221] 측정 결과는 도 1에 도시된다. 도 1은  $150 \text{ g ft}^{-3}$ 의 로딩으로 변성 알루미늄과 바륨을 모두 포함하는 본 발명의 촉매의 개선된 활성을 나타낸다. 본 발명의 촉매는 바륨을 함유하지 않는 비교 촉매보다 더 낮은 CO  $T_{50}$  라이트-오프 온도를 가진다. Pt:Pd의 질량비가 1:2 내지 2:1의 범위에 있을 때 이것은 특히 명백하다. 지지체 물질로서 종래의 알루미늄과 바륨을 함유하는 촉매는 종래의 알루미늄을 함유하고 바륨을 함유하지 않는 촉매와 비교하여 개선된 CO  $T_{50}$  라이트-오프 온도를 나타내지 않는다.

[0222] **실시예 2**

[0223] 5% 실리카로 도핑된 알루미늄,  $50 \text{ g ft}^{-3}$ 의 총 PGM 로딩에서 1:1의 질량비의 Pt:Pd 및 다양한 양의 바륨을 함유하는 샘플을 상기 설명된 방법을 사용하여 제조했다. CO  $T_{50}$  라이트-오프 온도를 상기 제시된 것과 동일한 과정을 사용하여 또한 측정되었다.

[0224] **결과**

[0225] CO "라이트-오프" 측정 결과는 아래 표 2에 제시된다.

**표 2**

[0226]	샘플 No.	Ba의 양 ( $\text{gft}^{-3}$ )	CO $T_{50}$ (℃)
	2-1	0	186
	2-2	150	170
	2-3	300	166

[0227] **실시예 3: 제조 방법**

[0228] 실리카 도핑된 알루미늄 분말을 물에 슬러리화하고  $d_{90} < 20$  마이크론까지 밀링했다. 스트론튬아세테이트를 슬러리에 첨가하고, 이어서 적절한 양의 가용성 백금염과 팔라듐염을 첨가했다. Pt:Pd의 질량비는  $50 \text{ g ft}^{-3}$ 의 총 PGM 로딩에서 1:1이었다. 다음에, 슬러리를 교반하여 균질화했다. 결과의 위시코트를 확립된 코팅 기술을 사용하여 제곱인치 당 400 셀을 가진 코디어라이트 플로-스로 모노리스에 적용했다. 이 부품을 건조시키고  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 하소했다. CO  $T_{50}$  라이트-오프 온도를 상기 제시된 것과 동일한 과정을 사용하여 또한 측정했다.

[0229] **결과**

[0230] CO "라이트-오프" 측정 결과는 아래 표 3에 제시된다.

**표 3**

샘플 No.	알칼리 토금속 (AEM)	AEM의 양 ( $\text{gft}^{-3}$ )	지지체	CO $T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
3-1	Ba	100	A1	164
3-2	Ba	150	A2	166
3-3	Sr	150	A1	178
3-4	Sr	300	A1	176

[0232] 스트론튬을 함유하는 촉매는 스트론튬이 없는 비교 촉매보다 낮은 CO  $T_{50}$  라이트-오프를 나타낸다(표 2의 샘플 2-1 참조). 샘플 3-1 및 3-2는 CO  $T_{50}$  라이트-오프의 감소가 두 상이한 헤테로원자 도핑된 알루미늄을 사용하여 달성된다는 것을 나타낸다. 지지체 A1은 5% 실리카 도핑된 알루미늄이고, 지지체 A2는 10% 실리카 도핑된 알루미늄이다.

[0233] 실시예 4: 제조 방법

[0234] 마그네슘 도핑된 알루미늄 분말을 물에 슬러리화하고  $d_{90} < 20$  마이크론까지 밀링했다. 바륨 아세테이트를 슬러리에 첨가하고, 이어서 적절한 양의 가용성 백금염과 팔라듐염을 첨가했다. Pt:Pd의 질량비는  $50 \text{ g ft}^{-3}$ 의 총 PGM 로딩에서 2:1이었다. 다음에, 슬러리를 교반하여 균질화했다. 결과의 위시코트를 확립된 코팅 기술을 사용하여 제곱인치 당 400 셀을 가진 코디어라이트 플로-스로 모노리스에 적용했다. 이 부품을 건조시키고  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 하소했다.

[0235] 비교 목적을 위해서, 지지체 물질로서 마그네슘 도핑된 알루미늄을 함유하고 알칼리 토금속 성분은 함유하지 않는 촉매를 바륨 아세테이트 첨가 단계를 생략한 것을 제외하고 동일한 방식으로 제조했다.

[0236] CO  $T_{50}$  라이트-오프 온도를 상기 제시된 과정을 사용하여 또한 측정했다.

[0237] **결과**

[0238] CO "라이트-오프" 측정 결과는 아래 표 4에 제시된다.

**표 4**

샘플 No.	Ba의 양 ( $\text{gft}^{-3}$ )	지지체	CO $T_{50}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
4-1	0	A1	177
4-2	130	A1	170
4-3	0	A3	193
4-4	130	A3	174
A3 = 20 중량% 마그네슘을 가진 마그네슘 알루미늄이트			

[0240] 마그네슘 알루미늄이트를 포함하는 지지체 물질을 함유하는 샘플은 바륨 없이 제조된 샘플보다 체제에 바륨이 포함될 때 더 낮은 CO  $T_{50}$  라이트-오프를 나타낸다. 라이트-오프 온도는  $19^{\circ}\text{C}$ 까지 감소된다.

[0241] 실시예 5: 제조 방법

[0242] 실리카 도핑된 알루미늄 지지체 위에 바륨 아세테이트 용액의 초기 습윤 함침을 통해서 촉매(5-1)를 제조했다.



이 물질을 105℃에서 건조시켰다. 다음에, 백금염과 팔라듐염의 제2 용액을 초기 습윤 함침에 의해서 첨가했다. 결과의 물질을 105℃에서 건조시킨 후, 500℃에서 하소했다. 최종 조성은 0.65 wt% Pt, 0.35 wt% Pd 및 10 wt% Ba였다.

[0243] 비교 촉매(5-2)를 실리카 도핑된 알루미나 지지체 위에 바륨 아세테이트 함침이 없는 것을 제외하고 동일한 방법을 사용하여 제조했다. 최종 조성은 0.65 wt% Pt 및 0.35 wt% Pd였다.

[0244] 각 촉매의 온도에 대한 % NO 산화 활성을 촉매가 신선하게 제조되었을 때(예를 들어, "신선한" 촉매)와 48시간 동안 750℃에서 각 촉매의 열수 노화 후(예를 들어, "노화된" 촉매)에 시험했다. 시험 가스 믹스는 표 5에 주어진다. 각 경우 나머지는 질소이다.

표 5

[0245]

CO	1500 ppm
HC (C <sub>1</sub> )	783 ppm
NO	100 ppm
CO <sub>2</sub>	5%
H <sub>2</sub> O	5%
O <sub>2</sub>	14%

[0246] **결과**

[0247] 각 촉매의 "신선한" 버전과 "노화된" 버전의 활성 차이는 아래 표 6에 제시된다.

표 6

[0248]

샘플 No.	"신선한" 촉매와 "노화된" 촉매의 % NO 산화 차이	
	210℃	270℃
5-1	3%	4%
5-2	21%	23%

[0249] 표 6의 결과는 촉매 5-1이 촉매 5-2보다 "신선한" 촉매와 "노화된" 촉매 사이의 % NO 산화 성능에 더 작은 차이를 가진다는 것을 나타낸다. 이 차이는 하류 배출물 제어 장치, 특히 SCR 또는 SCRF 촉매가 있는 경우 배기 시스템에 중요한데, 이러한 하류 배출물 제어 장치의 활성이 배기 가스의 NO<sub>x</sub> 함량, 특히 NO:NO<sub>2</sub> 비에 영향을 받을 수 있기 때문이다.

[0250] 어떤 의심을 피하기 위해서, 여기 인용된 모든 및 어떤 문서의 전체 내용이 본 출원에 참고로 포함된다.



도면

도면1

