



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0064405  
(43) 공개일자 2018년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
F01N 3/08 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)  
B01J 29/74 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)  
F01N 13/00 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
F01N 3/0814 (2013.01)  
B01D 53/9422 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-7009387  
(22) 출원일자(국제) 2016년10월05일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2017년04월03일  
(86) 국제출원번호 PCT/GB2016/053089  
(87) 국제공개번호 WO 2017/060692  
국제공개일자 2017년04월13일  
(30) 우선권주장  
1517579.7 2015년10월06일 영국(GB)

(71) 출원인  
존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니  
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25  
5티에이치 플로어  
(72) 발명자  
치피 앤드류 프란시스  
영국 에스지8 5에이치이 로이스톤 헤르토포드샤이  
어 게이트 20 오차드 로드 존슨 맛셰이 피엘씨 내  
인텔렉츄얼 프로퍼티 디파트먼트  
콧스 잭  
영국 에스지8 5에이치이 로이스톤 헤르토포드샤이  
어 게이트 20 오차드 로드 존슨 맛셰이 피엘씨 내  
인텔렉츄얼 프로퍼티 디파트먼트  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
양영준, 류현경

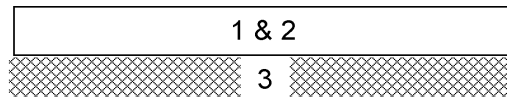
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 수동 NOx 흡착제

(57) 요약

희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매. NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 귀금속 및 분자체를 포함하며, 여기서 분자체는 귀금속을 함유하는 것인 분자체 촉매; 분자체 촉매를 보호하기 위한 산소 저장 물질; 및 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 기판을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01D 53/9481* (2013.01)

*B01J 29/743* (2013.01)

*B01J 35/0006* (2013.01)

*F01N 13/009* (2015.01)

*F01N 3/0842* (2013.01)

(72) 발명자

**미첼-다우니 로라**

영국 에스지8 5에이치이 로이스톤 헤르토포드샤이  
어 게이트 20 오차드 로드 존슨 맞췄이 피엘씨 내  
인텔렉츄얼 프로퍼티 디파트먼트

**모로 프랑수아**

영국 에스지8 5에이치이 로이스톤 헤르토포드샤이  
어 게이트 20 오차드 로드 존슨 맞췄이 피엘씨 내  
인텔렉츄얼 프로퍼티 디파트먼트

**오'브라이언 매튜**

영국 에스지8 5에이치이 로이스톤 헤르토포드샤이  
어 게이트 20 오차드 로드 존슨 맞췄이 피엘씨 내  
인텔렉츄얼 프로퍼티 디파트먼트

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 포함하는, 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매:

귀금속 및 분자체를 포함하며, 여기서 분자체는 귀금속을 함유하는 것인 분자체 촉매;

분자체 촉매를 보호하기 위한 산소 저장 물질; 및

유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 기관.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 귀금속이 팔라듐을 포함하는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 분자체가 미세 세공 분자체, 중간 세공 분자체 및 거대 세공 분자체로부터 선택되는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, ZON 및 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물 또는 상호성장물로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는 미세 세공 분자체인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 미세 세공 분자체가 AEI 또는 CHA인 프레임워크 유형을 갖는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체가 알루미늄노실리케이트 프레임워크 및 10 내지 200의 실리카 대 알루미늄 몰비를 갖는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 분자체 촉매를 보호하기 위한 산소 저장 물질이 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물을 포함하며, 여기서 망가니즈 화합물은 망가니즈 산화물 또는 망가니즈 알루미늄산염을 포함하는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 산소 저장 물질이 세륨 산화물을 포함하는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 산소 저장 물질이, 세륨 산화물 상에 지지된, 팔라듐 및 임의로 백금을 포함하는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 산소 저장 물질 및 분자체 촉매의 혼합물을 포함하는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

매.

#### 청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 영역의 상류에 배치된 제1 영역을 포함하며, 여기서 제1 영역은 산소 저장 물질을 포함하고, 제2 영역은 분자체 촉매를 포함하는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 제1 영역이 제1 구역이고, 제2 영역이 제2 구역인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 제1 영역의 부분이 제2 영역 상에 배치되는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 제2 영역의 부분이 제1 영역 상에 배치되는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 층 및 제2 층을 포함하며, 여기서 제1 층은 산소 저장 물질을 포함하고, 제2 층은 분자체 촉매를 포함하고, 여기서 제1 층은 제2 층 상에 배치되는 것인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) 영역을 추가로 포함하는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 기관이 관통형 단일체 또는 여과형 단일체인 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매.

#### 청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 및 배출물 제어 장치를 포함하는 배기 시스템.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 배출물 제어 장치가 디젤 미립자 필터 (DPF), 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT), 희박 NO<sub>x</sub> 촉매 (LNC), 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 디젤 산화 촉매 (DOC), 촉매 그을음 필터 (CSF), 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매, 암모니아 슬립 촉매 (ASC) 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 배출물 제어 장치로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 배기 시스템.

#### 청구항 20

희박 연소 엔진 및 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 또는 제18항 또는 제19항에 정의된 바와 같은 배기 시스템을 포함하는 차량.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 희박 연소 엔진이 ≤ 50 ppm의 황을 포함하는 디젤 연료로 운전되도록 구성되는 것인 차량.

#### 청구항 22

배기 가스를 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매와 접촉시키거나 또는 배기 가스를 제18항 또는 제19항에 따른 배기 시스템을 통해 통과시키는 것을 포함하는, 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 희박 연소 엔진을 위한 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 및 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 포함하는 희박 연소 엔진을 위한 배기 시스템에 관한 것이다. 본 발명은 또한 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위해 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 사용하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 희박 연소 엔진, 예컨대 디젤 엔진은 전세계적으로 정부간 기구에 의해 법률로 금지된 적어도 4가지 부류의 오염물: 일산화탄소 (CO), 미연소 탄화수소 (HC), 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>) 및 미립자 물질 (PM)을 일반적으로 함유하는 배기가스 배출물을 발생시킨다.

[0003] 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>)의 처리를 위한 다양한 배출물 제어 장치가 존재한다. 이들 장치는, 예를 들어, 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매, 희박 NO<sub>x</sub> 촉매 [예를 들어 탄화수소 (HC) SCR 촉매], 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) [또한 NO<sub>x</sub> 저장 촉매 (NSC) 또는 NO<sub>x</sub> 흡착제 촉매 (NAC)라고도 공지되어 있음] 및 수동 NO<sub>x</sub> 흡착제 (PNA)를 포함한다.

[0004] SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매는 전형적으로, 이들이 그의 효과적인 작동 온도에 도달하면, 환원에 의해 NO<sub>x</sub>를 처리하는데 있어서 높은 효율을 달성한다. 그러나, 이들 촉매 또는 장치는 그의 효과적인 작동 온도 미만에서는, 예컨대 엔진이 저온에서 시동이 걸렸거나 ("냉시동" 구간) 또는 장기간 동안 공회전 상태에 있었을 때는 상대적으로 비효율적일 수 있다.

[0005] NO<sub>x</sub>의 배출을 감소시키거나 또는 방지하기 위한 배출물 제어 장치의 또 다른 통상의 유형은 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT)이다. 정상적인 작동 동안, 희박 연소 엔진은 "희박" 조성을 갖는 배기가스 배출물을 발생시킨다. LNT는 "희박" 배기가스 배출물에 존재하는 질소 산화물 (NO<sub>x</sub>)을 저장하거나 또는 포획할 수 있다. LNT는 무기 질산염을 형성하는 NO<sub>x</sub>와 LNT의 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소 사이의 화학 반응에 의해 배기가스 배출물에 존재하는 NO<sub>x</sub>를 저장하거나 또는 포획한다. LNT에 의해 저장될 수 있는 NO<sub>x</sub>의 양은 존재하는 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소의 양에 의해 제한된다. 결국, 이상적으로는 하류 SCR 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매가 그의 효과적인 작동 온도에 도달하였을 때, LNT의 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소로부터 저장된 NO<sub>x</sub>를 방출시킬 필요가 있을 것이다. LNT로부터의 저장된 NO<sub>x</sub>의 방출은 전형적으로 농후 조건 하에 희박 연소 엔진을 운전하여 "농후" 조성을 갖는 배기가스 배출물을 발생시킴으로써 달성된다. 이들 조건 하에, NO<sub>x</sub> 저장 구성요소의 무기 질산염은 분해되어 NO<sub>x</sub>를 재형성한다. 농후 조건 하에 LNT를 퍼징하는 이러한 요건은 차량의 연료 경제성에 영향을 미치며 추가의 연료의 연소에 의해 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>)의 양을 증가시키기 때문에 이러한 유형의 배출물 제어 장치의 단점이 된다. LNT는 또한 저온에서 불량한 NO<sub>x</sub> 저장 효율을 제시하는 경향이 있다.

[0006] NO<sub>x</sub>를 위한 상대적으로 신규한 유형의 배출물 제어 장치는 수동 NO<sub>x</sub> 흡착제 (PNA)이다. PNA는 상대적으로 낮은 배기 가스 온도 (예를 들어 200°C 미만)에서, 통상적으로 흡착에 의해 NO<sub>x</sub>를 저장하거나 또는 흡착할 수 있고, 보다 고온에서 NO<sub>x</sub>를 방출할 수 있다. PNA의 NO<sub>x</sub> 저장 및 방출 메커니즘은 저장된 NO<sub>x</sub>의 방출을 위해 농후 퍼징이 요구되는 LNT의 메커니즘과 달리, 열적으로 제어된다.

### 발명의 내용

[0007] 본 발명은 분자체 촉매를 포함하는 수동 NO<sub>x</sub> 흡착제 (PNA)에 관한 것이다. 이러한 유형의 PNA는 저온에서, 전형적으로는 LNT의 NO<sub>x</sub> 저장 온도보다 훨씬 낮은 온도에서 NO<sub>x</sub>를 저장할 수 있는 것으로 밝혀진 바 있다. 이러한 저온 NO<sub>x</sub> 저장은 희박 연소 엔진이 저온에서 시동이 걸렸거나 ("냉시동" 구간) 또는 장기간 동안 공회전 상태에 있었을 때 유리하다.

[0008] 분자체 촉매를 포함하는 PNA의 NO<sub>x</sub> 저장 활성은 PNA가 농후 배기 가스 조성에 노출될 때 붕괴될 수 있는 것으로

발견된 바 있다. 본 발명은 이러한 문제의 인식에 기반한 것으로, 그에 대한 해결책을 제공한다.

- [0009] 농후 배기 가스 조성은 희박 연소 엔진이 급격한 가속 조건에 적용될 때 순간적으로 발생될 수 있다. 이러한 방식으로 발생된 배기 가스 조성에 PNA가 반복적으로 노출되면 그의 NO<sub>x</sub> 저장 활성의 극심한 열화 또는 붕괴가 야기될 수 있다.
- [0010] 추가적으로 또는 대안적으로, 분자체 촉매를 포함하는 PNA는 LNT와 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, PNA의 NO<sub>x</sub> 방출 온도는 하류 SCR 또는 SCRF<sup>TM</sup> 촉매의 효과적인 작동 온도보다 낮을 수 있다. 그러나, PNA의 NO<sub>x</sub> 방출 온도는 LNT의 NO<sub>x</sub> 저장 온도와 중첩될 수 있다. PNA는 NO<sub>x</sub>의 저장 및 처리를 위한 넓은 온도 창을 제공하기 위해 LNT 및 SCR 또는 SCRF<sup>TM</sup> 촉매와 함께 사용될 수 있다 (예를 들어 PNA +LNT + SCR 또는 SCRF<sup>TM</sup>를 이 순서로 포함하는 배기 시스템). LNT로부터의 NO<sub>x</sub>의 방출을 유발하는데 사용되는 농후 퍼징은 PNA의 NO<sub>x</sub> 저장 활성을 붕괴할 수 있다.
- [0011] 본 발명은 희박 연소 엔진, 예컨대 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 제공한다. NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 하기를 포함한다:
- [0012] 귀금속 및 분자체를 포함하며, 여기서 분자체는 귀금속을 함유하는 것인 분자체 촉매;
- [0013] 산소 저장 물질; 및
- [0014] 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 기관.
- [0015] 본 발명자들은 놀랍게도, 특히 분자체 촉매가 농후 배기 가스 조건에 노출될 때, 분자체 촉매가 비활성화 (즉, NO<sub>x</sub> 저장에 있어서의 비활성화)되는 것을 감소시키거나 또는 방지하는데 산소 저장 물질이 사용될 수 있다는 것을 밝혀낸 바 있다. 이러한 농후 배기 가스 조건은 희박 연소 엔진이 1.0 미만의 공기-연료 당량비 (람다 "λ"로서 공지되어 있음)에서 연소를 수행할 때 발생될 수 있다.
- [0016] 본 발명은 추가로 희박 연소 엔진, 예컨대 디젤 엔진을 위한 배기 시스템을 제공한다. 배기 시스템은 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 및 배출물 제어 장치를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 추가 측면은 차량에 관한 것이다. 차량은 희박 연소 엔진 및 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 또는 배기 시스템을 포함한다.
- [0018] 본 발명은 또한 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다. 방법은 배기 가스를 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매와 접촉시키거나 또는 배기 가스를 본 발명의 배기 시스템을 통해 통과시키는 것을 포함한다.
- [0019] 본 발명은 추가로, 예컨대 분자체 촉매가 배기 가스에 노출될 때, 분자체 촉매를 비활성화로부터 보호하기 위한 산소 저장 물질의 용도에 관한 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1 내지 5는 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 개략적 표현이다. 각각의 도면에서, 좌측 편은 기관의 유입구 단부를 나타내고, 우측 편은 기관의 유출구 단부를 나타낸다.
- 도 1은 기관(3) 상에 배치된, 단일 영역에 산소 저장 물질(1) 및 분자체 촉매(2)를 갖는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 제시한다.
- 도 2는 산소 저장 물질(1)을 포함하는 제1 구역 및 분자체 촉매(2)를 포함하는 제2 구역을 갖는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 제시한다.
- 도 3은 산소 저장 물질(1)을 포함하는 제1 영역 및 분자체 촉매(2)를 포함하는 제2 영역/구역을 갖는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 제시한다. 제1 영역과 제2 영역/구역 사이에 중첩부가 존재한다. 제1 영역의 부분이 제2 영역/구역 상에 배치된다. 제1 영역 및 제2 영역/구역은 둘 다 기관(3) 상에 배치된다.
- 도 4는 산소 저장 물질(1)을 포함하는 제1 영역/구역 및 분자체 촉매(2)를 포함하는 제2 영역을 갖는 NO<sub>x</sub> 흡수

제 촉매를 제시한다. 제1 영역/구역과 제2 영역 사이에 중첩부가 존재한다. 제2 영역의 부분이 제1 영역/구역 상에 배치된다. 제1 영역/구역 및 제2 영역은 둘 다 기관(3) 상에 배치된다.

도 5는 분자체 촉매(2)를 포함하는 제2 층 상에 배치된, 산소 저장 물질(1)을 포함하는 제1 층을 갖는 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매를 제시한다. 제2 층은 기관(3) 상에 배치된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 수동 NO<sub>x</sub> 흡수제 (PNA)로서 사용하기 위한 것이다. NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 귀금속 및 분자체를 포함하며, 여기서 분자체는 귀금속을 함유하는 것인 분자체 촉매; 산소 저장 물질; 및 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 기관을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어질 수 있다.
- [0022] 분자체 촉매는 귀금속 및 분자체를 포함한다. 분자체 촉매는 수동 NO<sub>x</sub> 흡수제 (PNA) 촉매이다 (즉, PNA 활성을 가짐). 분자체 촉매는 WO 2012/166868에 기재된 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0023] 귀금속은 전형적으로 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt), 로듐 (Rh), 금 (Au), 은 (Ag), 이리듐 (Ir), 루테튬 (Ru) 및 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt) 및 로듐 (Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0024] 일반적으로, 귀금속은 팔라듐 (Pd) 및 임의로 백금 (Pt), 로듐 (Rh), 금 (Au), 은 (Ag), 이리듐 (Ir) 및 루테튬 (Ru)으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 금속을 포함하거나 또는 이들로 이루어지는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐 (Pd) 및 임의로 백금 (Pt) 및 로듐 (Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택된 제2 금속을 포함하거나 또는 이들로 이루어진다. 보다 더 바람직하게는, 귀금속은 팔라듐 (Pd) 및 임의로 백금 (Pt)을 포함하거나 또는 이들로 이루어진다. 보다 바람직하게는, 분자체 촉매는 유일한 귀금속으로서 팔라듐을 포함한다.
- [0025] 귀금속이 팔라듐 (Pd) 및 제2 금속을 포함하거나 또는 이들로 이루어지는 경우이면, 팔라듐 (Pd) 대 제2 금속의 질량비는 > 1:1이다. 보다 바람직하게는, 팔라듐 (Pd) 대 제2 금속의 질량비는 > 1:1이고 팔라듐 (Pd) 대 제2 금속의 몰비는 > 1:1이다.
- [0026] 분자체 촉매는 비귀금속을 추가로 포함할 수 있다. 따라서, 분자체 촉매는 귀금속, 분자체 및 임의로 비귀금속을 포함할 수 있거나 또는 본질적으로 이들로 이루어질 수 있다. 분자체는 귀금속 및 임의로 비귀금속을 함유한다.
- [0027] 비귀금속은 철 (Fe), 구리 (Cu), 망가니즈 (Mn), 크로뮴 (Cr), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 아연 (Zn) 및 주석 (Sn), 뿐만 아니라 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 비귀금속은 철, 구리 및 코발트, 보다 바람직하게는 철 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 보다 더 바람직하게는, 비귀금속은 철이다.
- [0028] 대안적으로, 분자체 촉매는 비귀금속, 예컨대 철 (Fe), 구리 (Cu), 망가니즈 (Mn), 크로뮴 (Cr), 코발트 (Co), 니켈 (Ni), 아연 (Zn) 및 주석 (Sn), 뿐만 아니라 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 비귀금속을 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 따라서, 분자체 촉매는 비귀금속을 포함하지 않을 수 있다.
- [0029] 일반적으로, 분자체 촉매는 비귀금속을 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0030] 분자체 촉매는 바륨 (Ba)을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직할 수 있고, 보다 바람직하게는 분자체 촉매는 알칼리 토금속을 실질적으로 함유하지 않는다. 따라서, 분자체 촉매는 바륨을 포함하지 않을 수 있고, 바람직하게는 분자체 촉매는 알칼리 토금속을 포함하지 않는다.
- [0031] 분자체는 전형적으로 알루미늄, 규소 및/또는 인으로 구성된다. 분자체는 일반적으로 산소 원자의 공유에 의해 연결된 SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> 및/또는 PO<sub>4</sub>의 3차원 배열 (예를 들어 프레임워크)을 갖는다. 분자체는 음이온성 프레임워크를 가질 수 있다. 음이온성 프레임워크의 전하는 양이온, 예컨대 알칼리 및/또는 알칼리 토류 원소 (예를 들어, Na, K, Mg, Ca, Sr 및 Ba)의 양이온, 암모늄 양이온 및/또는 양성자에 의해 균형을 이룰 수 있다.
- [0032] 전형적으로, 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크, 알루미늄포스페이트 프레임워크 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는다. 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 또는 알루미늄포스페이트 프레임워크

를 가질 수 있다. 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크를 갖는다.

[0033] 분자체가 알루미늄실리케이트 프레임워크를 갖는 경우이면, 분자체는 바람직하게는 제올라이트이다.

[0034] 분자체는 귀금속을 함유한다. 귀금속은 전형적으로 분자체 상에 지지된다. 예를 들어, 귀금속은, 예컨대 이온-교환에 의해 분자체 상에 로딩 및 지지될 수 있다. 따라서, 분자체 촉매는 귀금속 및 분자체를 포함할 수 있거나 또는 본질적으로 이들로 이루어질 수 있으며, 여기서 분자체는 귀금속을 함유하고, 여기서 귀금속은 이온 교환에 의해 분자체 상에 로딩 및/또는 지지된다.

[0035] 일반적으로, 분자체는 금속-치환된 분자체 (예를 들어 알루미늄실리케이트 또는 알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는 금속-치환된 분자체)일 수 있다. 금속-치환된 분자체의 금속은 귀금속일 수 있다 (예를 들어 분자체가 귀금속 치환된 분자체임). 따라서, 귀금속을 함유하는 분자체는 귀금속 치환된 분자체일 수 있다. 분자체 촉매가 비귀금속을 포함하는 경우이면, 분자체는 귀금속 및 비귀금속-치환된 분자체일 수 있다. 의심을 피하기 위해, 용어 "금속-치환된"은 용어 "이온-교환된"을 포함한다.

[0036] 분자체 촉매는 일반적으로 분자체의 세공 내부에 위치하는 귀금속을 적어도 1 중량% (즉, 분자체 촉매의 귀금속의 양), 바람직하게는 적어도 5 중량%, 보다 바람직하게는 적어도 10 중량%, 예컨대 적어도 25 중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 50 중량% 갖는다.

[0037] 분자체는 미세 세공 분자체 (즉, 8 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체), 중간 세공 분자체 (즉, 10 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체) 및 거대 세공 분자체 (즉, 12 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 분자체)로부터 선택될 수 있다. 보다 바람직하게는, 분자체는 미세 세공 분자체 및 중간 세공 분자체로부터 선택된다.

[0038] 제1 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 미세 세공 분자체이다. 미세 세공 분자체는 바람직하게는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 뿐만 아니라 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물 또는 상호성장물로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다. 상호성장물은 바람직하게는 KFI-SIV, ITE-RTH, AEW-UEI, AEI-CHA 및 AEI-SAV로부터 선택된다. 보다 바람직하게는, 미세 세공 분자체는 AEI, CHA 또는 AEI-CHA 상호성장물인 프레임워크 유형을 갖는다. 보다 더 바람직하게는, 미세 세공 분자체는 AEI 또는 CHA, 특히 AEI인 프레임워크 유형을 갖는다.

[0039] 바람직하게는, 미세 세공 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크를 갖는다. 보다 바람직하게는, 특히 미세 세공 분자체가 AEI, CHA 또는 AEI-CHA 상호성장물, 특히 AEI 또는 CHA인 프레임워크 유형을 갖는 경우에, 미세 세공 분자체는 알루미늄실리케이트 프레임워크를 갖는다 (즉, 분자체가 제올라이트임).

[0040] 제2 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 AEI, MFI, EMT, ERI, MOR, FER, BEA, FAU, CHA, LEV, MWW, CON 및 EUO, 뿐만 아니라 이들 중 임의의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형을 갖는다.

[0041] 제3 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 중간 세공 분자체이다. 중간 세공 분자체는 바람직하게는 MFI, FER, MWW 및 EUO로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형, 보다 바람직하게는 MFI의 프레임워크 유형을 갖는다.

[0042] 제4 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 거대 세공 분자체이다. 거대 세공 분자체는 바람직하게는 CON, BEA, FAU, MOR 및 EMT로 이루어진 군으로부터 선택된 프레임워크 유형, 보다 바람직하게는 BEA의 프레임워크 유형을 갖는다.

[0043] 각각의 제1 내지 제4 분자체 촉매 실시양태에서, 분자체는 바람직하게는 알루미늄실리케이트 프레임워크를 갖는다 (예를 들어 분자체가 제올라이트임). 각각의 상기 언급된 3-문자 코드는 "제올라이트 IUPAC 명명 위원회 (IUPAC Commission on Zeolite Nomenclature)" 및/또는 "국제 제올라이트 학회 구조 분야 위원회 (Structure Commission of the International Zeolite Association)"에 따른 프레임워크 유형을 나타낸다.

[0044] 제1 내지 제4 분자체 촉매 실시양태 중 어느 하나에서, 분자체 (예를 들어 거대 세공, 중간 세공 또는 미세 세공)는 적어도 2종의 상이한 프레임워크 유형의 상호성장물이 아닌 프레임워크를 갖는 것이 일반적으로 바람직할 수 있다.

- [0045] 분자체는 전형적으로 10 내지 200 (예를 들어 10 내지 40), 예컨대 10 내지 100, 보다 바람직하게는 15 내지 80 (예를 들어 15 내지 30)의 실리카 대 알루미늄에 몰비 (SAR)를 갖는다. SAR은 일반적으로 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어 제올라이트) 또는 실리코-알루미늄포스페이트 프레임워크, 바람직하게는 알루미늄실리케이트 프레임워크 (예를 들어 제올라이트)를 갖는 분자에 대한 것이다.
- [0046] 제1, 제3 및 제4 분자체 촉매 실시양태의 분자체 촉매 (및 또한 제2 분자체 촉매 실시양태의 프레임워크 유형 중 일부)는, 특히 분자체가 제올라이트인 경우에, (분자체 자체에 대한 흡수 피크 이외에도)  $750\text{ cm}^{-1}$  내지  $1050\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 특징적인 흡수 피크를 갖는 적외선 스펙트럼을 가질 수 있다. 바람직하게는, 특징적인 흡수 피크는  $800\text{ cm}^{-1}$  내지  $1000\text{ cm}^{-1}$ 의 범위, 보다 바람직하게는  $850\text{ cm}^{-1}$  내지  $975\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에 있다.
- [0047] 제1 분자체 촉매 실시양태의 분자체 촉매는 유리한 수동  $\text{NO}_x$  흡착제 (PNA) 활성을 갖는 것으로 밝혀진 바 있다. 분자체 촉매는 배기 가스 온도가 상대적으로 차가울 때, 예컨대 회박 연소 엔진의 시동 직후에  $\text{NO}_x$ 를 저장하는데 사용될 수 있다. 분자체 촉매에 의한  $\text{NO}_x$  저장이 저온 (예를 들어  $200^\circ\text{C}$  미만)에서 발생한다. 회박 연소 엔진이 워밍업에 따라, 배기 가스 온도가 증가하고 분자체 촉매의 온도도 또한 증가할 것이다. 분자체 촉매는 흡착된  $\text{NO}_x$ 를 이들 보다 고온 (예를 들어  $200^\circ\text{C}$  이상)에서 방출할 것이다.
- [0048] 또한 예상외로 분자체 촉매, 특히 제2 분자체 촉매 실시양태의 분자체 촉매는 냉시동 촉매 활성을 갖는 것으로 밝혀진 바 있다. 이러한 활성은 상대적으로 낮은 배기 가스 온도 (예를 들어  $200^\circ\text{C}$  미만)에서  $\text{NO}_x$  및 탄화수소 (HC)를 흡착함으로써 냉시동 구간 동안 배출물을 감소시킬 수 있다. 흡착된  $\text{NO}_x$  및/또는 HC는 분자체 촉매의 온도가 NO 및/또는 HC를 산화시키기 위한 다른 촉매 구성요소 또는 배출물 제어 장치의 효과적인 온도에 근접하거나 또는 그보다 높아지면 방출될 수 있다.
- [0049] 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 산소 저장 물질을 포함한다. 산소 저장 물질은 분자체 촉매를, 특히  $\text{NO}_x$  저장에 있어서 비활성화되는 것으로부터 보호하는데 적합하다. 산소 저장 물질은 분자체 촉매를 농후 조성을 갖는 배기 가스로부터 보호하는데 적합하다. 산소 저장 물질은 산화 및 환원 조건 하에 산소를 저장 및 방출하는 능력을 갖는다. 이론에 얽매이지는 않지만, 농후 배기 가스 조건 하에 과량의 오염물은 산소 저장 물질에 의해 제공된 산소를 사용하여 산화될 수 있는 것으로 생각된다. 생성된 가스 조성은 덜 농후하고, 결과적으로 분자체 촉매에 대해 덜 비활성화시킨다.
- [0050] 전형적으로, 산소 저장 물질은 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어지고, 이들 망가니즈 화합물은 망가니즈 산화물 또는 망가니즈 알루미늄산염을 포함하거나 또는 이들로 이루어진다. 세륨 산화물은 바람직하게는 세리아 ( $\text{CeO}_2$ )이다. 망가니즈 산화물은 산화망가니즈 (II) ( $\text{MnO}$ ), 산화망가니즈 (III) ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), 산화망가니즈 (II, III) ( $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$  [때때로  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 로도 표기됨]) 및 산화망가니즈 (IV) ( $\text{MnO}_2$ )로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 망가니즈 알루미늄산염은  $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ 이다.
- [0051] 산소 저장 물질은 제2 산화물을 추가로 포함할 수 있다. 이와 관련하여 용어 "제2"는 산화물을 존재할 수도 있는 세륨 산화물 또는 망가니즈 산화물과 구별하기 위한 표시이다. 용어 "제2 산화물"은 "제1 산화물"의 존재를 요구하지 않는다.
- [0052] 제2 산화물은 지르코니아, 알루미늄, 란타넘 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 특히 산소 저장 물질이 세륨 산화물을 포함하는 경우에, 제2 산화물은 지르코니아 또는 지르코니아 및 알루미늄의 조합인 것이 바람직할 수 있다.
- [0053] 산소 저장 물질이 (i) 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물 및 (ii) 제2 산화물을 포함하는 경우이면, 특히 (i)이 세륨 산화물일 때, 산소 저장 물질은 (i) 및 (ii)의 혼합 또는 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0054] 전형적으로, 혼합 또는 복합 산화물은 본질적으로 하기로 이루어진다:
- [0055] (a) 20 내지 95 중량%의 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물, 바람직하게는 세륨 산화물 (예를 들어  $\text{CeO}_2$ ), 및
- [0056] (b) 5 내지 80 중량%의 제2 산화물.
- [0057] 혼합 또는 복합 산화물은 본질적으로 (a) 50 내지 95 중량%의 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물, 바람직하

게는 세륨 산화물 (예를 들어  $\text{CeO}_2$ ) 및 (b) 5 내지 50 중량%의 제2 산화물, 보다 바람직하게는 (a) 35 내지 80 중량%의 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물 및 (b) 20 내지 65 중량%의 제2 산화물 [예를 들어 (a) 55 내지 80 중량%의 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물 및 (b) 20 내지 45 중량%의 제2 산화물], 보다 더 바람직하게는 (a) 45 내지 75 중량%의 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물 및 (b) 25 내지 55 중량%의 제2 산화물로 이루어지는 것이 바람직하다.

- [0058] 일반적으로, 산소 저장 물질은 세륨 산화물, 특히 세리아를 포함하거나 또는 본질적으로 이것으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0059] 세륨 산화물 (예를 들어  $\text{CeO}_2$ ), 망가니즈 화합물 또는 혼합 또는 복합 산화물은 도펀트로 도핑될 수 있다. 도펀트의 총량은 [즉, 세륨 산화물 (예를 들어  $\text{CeO}_2$ ), 망가니즈 화합물 또는 혼합 또는 복합 산화물의] 전형적으로 0.25 내지 25 중량% (예를 들어 0.25 내지 5 중량%), 바람직하게는 0.5 내지 20 중량% (예를 들어 0.5 내지 3 중량% 또는 5 내지 20 중량%), 보다 바람직하게는 1 내지 15 중량% (예를 들어 약 1 중량%)이다. 도펀트의 포함은 열적 안정성을 부여할 수 있다.
- [0060] 도펀트는 원소 또는 그의 산화물일 수 있으며, 여기서 원소는 지르코늄 (Zr), 텅스텐 (W), 규소 (Si), 티타늄 (Ti), 란타넘 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 하프늄 (Hf), 이트륨 (Y), 이테르븀 (Yb), 네오디뮴 (Nd) 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 원소는 텅스텐 (W), 규소 (Si), 티타늄 (Ti), 란타넘 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 하프늄 (Hf), 이트륨 (Y), 이테르븀 (Yb), 네오디뮴 (Nd) 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0061] 보다 바람직하게는, 원소는 지르코늄 (Zr), 란타넘 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 하프늄 (Hf), 이트륨 (Y), 이테르븀 (Yb), 네오디뮴 (Nd) 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보다 더 바람직하게는, 원소는 지르코늄 (Zr), 란타넘 (La), 프라세오디뮴 (Pr) 및 이들 중 2종 이상의 조합, 예컨대 프라세오디뮴 (Pr) 또는 란타넘 (La) 및 지르코늄 (Zr)의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0062] 세륨 산화물 (예를 들어  $\text{CeO}_2$ ), 망가니즈 화합물 또는 혼합 또는 복합 산화물은 도펀트로 도핑되지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0063] 일반적으로, 산소 저장 물질은 세륨 산화물, 특히 세리아 (즉, 혼합 또는 복합 산화물이 아닌 세리아)를 포함하거나 또는 본질적으로 이것으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0064] 전형적으로, 산소 저장 물질은 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물, 특히 세륨 산화물 상에 지지된 백금 및/또는 팔라듐을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진다. 백금 및/또는 팔라듐은 바람직하게는 직접적으로 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물 상에 지지된다 (즉, 백금 및/또는 팔라듐이 세륨 산화물의 표면과 직접 접촉해 있음). 백금 및/또는 팔라듐이 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물 상에 지지되는 경우에, 산소 저장 물질의 활성, 특히 산소 저장 활성은 증진될 수 있고 산소 저장 물질은 분자체 촉매에 보다 강력한 보호를 제공할 수 있다.
- [0065] 바람직하게는, 산소 저장 물질은 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물, 특히 세륨 산화물 상에 지지된 팔라듐 및 임의로 백금을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진다. 백금 및 임의로 팔라듐은 세리아 (즉, 혼합 또는 복합 산화물이 아닌 세리아) 상에 지지되는 것이 특히 바람직하다.
- [0066] 산소 저장 물질이 백금 및 팔라듐을 포함하는 경우이면, 바람직하게는 백금 대 팔라듐의 질량비는 10:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 8:1 내지 1:8, 보다 더 바람직하게는 5:1 내지 1:5이다.
- [0067] 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 산소 저장 물질에 의한 분자체 촉매의 보호를 용이하게 하는 여러 배열 중 하나를 가질 수 있다.
- [0068] 제1 배열에서,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 분자체 촉매 및 산소 저장 물질의 혼합물을 포함하거나 또는 본질적으로 이러한 혼합물로 이루어진다.  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 분자체 촉매 및 산소 저장 물질을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진 영역 (즉, 분자체 촉매 및 산소 저장 물질이 동일한 영역에 존재함)을 포함할 수 있거나 또는 본질적으로 이러한 영역으로 이루어질 수 있다.
- [0069]  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 제1 배열의 예는 도 1에 예시되어 있다.

- [0070] 영역은 기관 상에 배치 또는 지지될 수 있다. 영역은 기관 상에 직접적으로 배치되거나 또는 직접적으로 지지되는 것 (즉, 영역이 기관의 표면과 직접 접촉해 있음)이 바람직하다.
- [0071] 제1 배열에서, 영역은 구역일 수 있다. 구역은 전형적으로 기관의 길이의 10 내지 90% (예를 들어 10 내지 45%), 바람직하게는 기관의 길이의 15 내지 75% (예를 들어 15 내지 40%), 보다 바람직하게는 기관의 길이의 20 내지 70% (예를 들어 30 내지 65%, 예컨대 25 내지 45%), 보다 더 바람직하게는 25 내지 65% (예를 들어 35 내지 50%)의 길이를 갖는다.
- [0072] 대안적으로, 영역은 층일 수 있다. 층은 기관의 전체 길이 (즉, 실질적으로 전체 길이), 특히 기관 단일체의 채널의 전체 길이에 대해 연장될 수 있다.
- [0073] 제1 배열에서 산소 저장 물질은 세륨 산화물 및/또는 망가니즈 화합물, 특히 세륨 산화물 상에 지지된 백금 및/또는 팔라듐을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어지는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 산소 저장 물질은 세륨 산화물 상에 지지된 팔라듐을 포함하거나 또는 본질적으로 이것으로 이루어진다.
- [0074] 제1 배열에서, 영역은 바람직하게는 로듐 및/또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물 (세륨 산화물 (즉, 산소 저장 물질로부터의 것) 제외)을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소를 실질적으로 함유하지 않는다.
- [0075] 산소 저장 물질이 분자체 촉매와 혼합되는 경우에, 이는 분자체 촉매를 농후 배기 가스 조성에 노출 시 비활성화되는 것으로부터 보호할 수 있다.
- [0076] 제2 배열에서, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 제2 영역의 상류에 배치된 제1 영역을 포함한다. 제1 영역은 산소 저장 물질을 포함하거나 또는 본질적으로 이것으로 이루어진다. 제2 영역은 분자체 촉매를 포함하거나 또는 본질적으로 이것으로 이루어진다.
- [0077] 제2 배열에서, 제1 영역 및/또는 제2 영역은 기관 상에 배치 또는 지지될 수 있다.
- [0078] NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제2 배열의 예는 도 2 내지 4에 예시되어 있다.
- [0079] 제2 영역은 기관 상에 직접적으로 배치될 수 있다 (즉, 제2 영역이 기관의 표면과 접촉해 있음). 제1 영역은:
- [0080] (a) 제2 영역 상에 배치 또는 지지될 수 있고/거나;
- [0081] (b) 기관 상에 직접적으로 배치될 수 있고/거나 [즉, 제1 영역이 기관의 표면과 접촉해 있음];
- [0082] (c) 제2 영역과 접촉해 있을 수 있다 [즉, 제1 영역이 제2 영역에 인접해 있거나 또는 맞닿아 있음].
- [0083] 제1 영역은 제1 구역일 수 있고, 제2 영역은 제2 구역일 수 있다 (도 2에 예시된 배열 참조). 제1 구역은 제2 구역에 접해 있을 수 있다. 바람직하게는, 제1 구역은 제2 구역과 접촉해 있다.
- [0084] 제1 구역이 제2 구역과 접해 있고/거나 접촉해 있는 경우이면, 제1 구역 및 제2 구역의 조합은 기관 상에 층 (예를 들어 단일 층)으로서 배치 또는 지지될 수 있다. 따라서, 제1 및 제2 구역이 서로 접해 있거나 또는 접촉해 있는 경우에, 층 (예를 들어 단일)이 기관 상에 형성될 수 있다. 이러한 배열은 배압의 문제를 피할 수 있다.
- [0085] 제1 영역의 부분 또는 일부는 제2 영역 상에 배치 또는 지지될 수 있다 (예를 들어 제1 영역이 제2 영역과 중첩될 수 있음). 예를 들어, 도 3에 예시된 배열을 참조한다. 제2 영역은 제2 구역일 수 있고, 제1 영역은 제1 층 또는 제1 구역일 수 있다.
- [0086] 제1 영역의 부분 또는 일부가 제2 영역 상에 배치 또는 지지되는 경우이면, 바람직하게는 제1 영역의 부분 또는 일부는 제2 영역 상에 직접적으로 배치된다 (즉, 제1 영역이 제2 영역의 표면과 접촉해 있음).
- [0087] 대안적으로, 제2 영역의 부분 또는 일부는 제1 영역 상에 배치 또는 지지될 수 있다 (예를 들어 제2 영역이 제1 영역과 중첩될 수 있음). 예를 들어, 도 4에 예시된 배열을 참조한다. 제1 영역은 제1 구역일 수 있고, 제2 영역은 제2 층 또는 제2 구역일 수 있다.
- [0088] 제2 영역의 부분 또는 일부가 제1 영역 상에 배치 또는 지지되는 경우이면, 바람직하게는 제2 영역의 부분 또는 일부는 제1 영역 상에 직접적으로 배치된다 (즉, 제2 영역이 제1 영역의 표면과 접촉해 있음).
- [0089] 전형적으로, 제2 배열의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매에서, 제2 영역은 기관의 유출구 단부에 배치되고 제1 영역은 제2 영역

의 상류에, 예컨대 기관의 유입구 단부에 배치된다.

- [0090] 제2 배열에서, 제2 영역은 제2 층일 수 있고, 제1 영역은 제1 구역일 수 있으며, 여기서 제1 구역은 제2 층 상에 배치된다. 바람직하게는, 제1 구역은 제2 층 상에 직접적으로 배치된다 (즉, 제1 구역이 제2 층의 표면과 접촉해 있음).
- [0091] 제1 구역이 제2 층 상에 배치 또는 지지되는 경우에, 제1 구역의 전체 길이는 제2 층 상에 배치 또는 지지되는 것이 바람직하다. 제1 구역의 길이는 제2 층의 길이보다 짧다. 제1 구역은 기관의 유입구 단부에서 제2 층 상에 배치되는 것이 바람직하다.
- [0092] 제3 배열에서, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 제2 층 상에 배치된 제1 층을 포함한다 (예를 들어, 도 5에 예시된 배열 참조). 바람직하게는, 제1 층은 제2 층 상에 직접적으로 배치된다 (즉, 제1 층이 제2 층의 표면과 접촉해 있음).
- [0093] 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제2 및 제3 배열은 산소 저장 물질이 분자체 촉매 전에 임의의 유입구 배기 가스 전부와 또는 대부분과 접촉하게 되도록 배열되기 때문에 유리하다. 배기 가스가 농후 조성을 갖는 경우에, 이들 배열은 분자체 촉매의 비활성화 가능성을 감소시킨다.
- [0094] 의심을 피하기 위해, 제1 영역은 제2 영역과 상이하다 (즉, 상이한 조성).
- [0095] 일반적으로, 제2 및 제3 배열과 관련하여, 제1 영역이 제1 구역인 경우이면, 제1 구역은 전형적으로 기관의 길이의 10 내지 90% (예를 들어 10 내지 45%), 바람직하게는 기관의 길이의 15 내지 75% (예를 들어 15 내지 40%), 보다 바람직하게는 기관의 길이의 20 내지 70% (예를 들어 30 내지 65%, 예컨대 25 내지 45%), 보다 더 바람직하게는 25 내지 65% (예를 들어 35 내지 50%)의 길이를 갖는다.
- [0096] 제2 영역이 제2 구역인 경우이면, 일반적으로 제2 구역은 기관의 길이의 10 내지 90% (예를 들어 10 내지 45%), 바람직하게는 기관의 길이의 15 내지 75% (예를 들어 15 내지 40%), 보다 바람직하게는 기관의 길이의 20 내지 70% (예를 들어 30 내지 65%, 예컨대 25 내지 45%), 보다 더 바람직하게는 25 내지 65% (예를 들어 35 내지 50%)의 길이를 갖는다.
- [0097] 제2 및 제3 배열에서, 제1 영역이 제1 층인 경우이면, 전형적으로 제1 층은 기관의 전체 길이 (즉, 실질적으로 전체 길이), 특히 기관 단일체의 채널의 전체 길이에 대해 연장된다.
- [0098] 일반적으로, 제2 영역이 제2 층인 경우이면, 전형적으로 제2 층은 전형적으로 기관의 전체 길이 (즉, 실질적으로 전체 길이), 특히 기관 단일체의 채널의 전체 길이에 대해 연장된다.
- [0099] 제2 및 제3 배열에서, 제1 영역은 바람직하게는 로듐 및/또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물 (세륨 산화물 (즉, 산소 저장 물질로부터의 것) 제외)을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소를 실질적으로 함유하지 않는다. 보다 바람직하게는, 제1 영역은 로듐 및/또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물 (세륨 산화물 (즉, 산소 저장 물질로부터의 것) 제외)을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소를 포함하지 않는다. 따라서, 제1 영역은 바람직하게는 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) 영역 (즉, 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 활성을 갖는 영역)이 아니다.
- [0100] 제2 및 제3 배열에서, 제1 영역은 백금을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 보다 바람직하게는, 제1 영역은 백금을 포함하지 않는다.
- [0101] 추가적으로 또는 대안적으로, 제2 및 제3 배열에서, 제2 영역은 바람직하게는 로듐 및/또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물 (세륨 산화물 (즉, 산소 저장 물질로부터의 것) 제외)을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소를 실질적으로 함유하지 않는다. 보다 바람직하게는, 제2 영역은 로듐 및/또는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및/또는 희토류 금속의 산화물, 탄산염 또는 수산화물을 포함하거나 또는 본질적으로 이들로 이루어진 NO<sub>x</sub> 저장 구성요소를 포함하지 않는다. 따라서, 제2 영역은 바람직하게는 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) 영역 (즉, 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 활성을 갖는 영역)이 아니다.
- [0102] 일반적으로, 제2 및 제3 배열에서, 제2 영역은 세륨 산화물, 예컨대 세리아를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 제2 영역은 세륨 산화물, 예컨대 세리아를 포함하지 않을 수 있다.

- [0103] 본 발명의 제4 배열에서, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 상기 기재된 제1 내지 제3 배열 중 어느 하나에서 한정된 바와 같은 배열을 가지며, 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) 영역을 추가로 포함한다. 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) 영역은 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 활성을 갖는다.
- [0104] LNT 영역은 LNT 구역일 수 있다. LNT 구역은 전형적으로 기관의 길이의 10 내지 90% (예를 들어 10 내지 45%), 바람직하게는 기관의 길이의 15 내지 75% (예를 들어 15 내지 40%), 보다 바람직하게는 기관의 길이의 20 내지 60% (예를 들어 30 내지 55% 또는 25 내지 45%), 보다 더 바람직하게는 25 내지 50% (예를 들어 25 내지 40%)의 길이를 갖는다.
- [0105] 대안적으로, LNT 영역은 LNT 층일 수 있다. LNT 층은 기관의 전체 길이 (즉, 실질적으로 전체 길이), 특히 기관 단일체의 채널의 전체 길이에 대해 연장될 수 있다.
- [0106] LNT 영역은 바람직하게는 분자체 촉매 및 산소 저장 물질의 상류에 배치된다. LNT 영역은 기관의 유입구 단부에 배치되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, LNT 영역은 기관의 유입구 단부에 배치된 LNT 구역이다.
- [0107] 제1 내지 제4 배열 중 어느 하나를 포함하는, 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 바람직하게는 SCR 촉매 (예를 들어 SCR 촉매를 포함하는 영역), 특히 세륨 (Ce), 크로뮴 (Cr), 코발트 (Co), 구리 (Cu), 철 (Fe), 망가니즈 (Mn), 몰리브데넘 (Mo), 니켈 (Ni), 텅스텐 (W), 바나듐 (V) 또는 이들 중 임의의 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 SCR 촉매를 포함하지 않는다.
- [0108] 상기 기재된 영역, 구역 및 층은 위시코트를 제조하고 이를 기관 상에 적용하는 통상적인 방법을 사용하여 제조될 수 있으며, 이 또한 관련 기술분야에 공지되어 있다 (예를 들어, 본 출원인의 WO 99/47260, WO 2007/077462 및 WO 2011/080525 참조).
- [0109] 제1 배열의 영역, 및 제2 및 제3 배열의 제2 영역은 전형적으로  $\geq 1 \text{ g ft}^{-3}$ , 바람직하게는  $> 1 \text{ g ft}^{-3}$ , 보다 바람직하게는  $> 2 \text{ g ft}^{-3}$ 의 귀금속 (즉, 제1 영역 내 분자체 촉매의 것)의 총 로딩을 포함한다.
- [0110] 일반적으로, 제1 배열의 영역은 5 내지 550  $\text{g ft}^{-3}$ , 바람직하게는 15 내지 400  $\text{g ft}^{-3}$  (예를 들어 75 내지 350  $\text{g ft}^{-3}$ ), 보다 바람직하게는 25 내지 300  $\text{g ft}^{-3}$  (예를 들어 50 내지 250  $\text{g ft}^{-3}$ ), 보다 더 바람직하게는 30 내지 150  $\text{g ft}^{-3}$ 의 귀금속 (예를 들어 산소 저장 물질 및 분자체 촉매 둘 다를 포함한 것)의 총 로딩을 포함한다.
- [0111] 제2 및 제3 배열에서, 제2 영역은 전형적으로 1 내지 250  $\text{g ft}^{-3}$ , 바람직하게는 5 내지 150  $\text{g ft}^{-3}$ , 보다 바람직하게는 10 내지 100  $\text{g ft}^{-3}$ 의 귀금속 (즉, 제2 영역 내 분자체 촉매의 것)의 총 로딩을 포함한다.
- [0112] 제2 및 제3 배열에서, 제1 영역은 전형적으로 5 내지 300  $\text{g ft}^{-3}$ 의 백금족 금속 (예를 들어 산소 저장 물질의 백금 및/또는 팔라듐)의 총 로딩을 갖는다. 제1 영역은 10 내지 250  $\text{g ft}^{-3}$  (예를 들어 75 내지 175  $\text{g ft}^{-3}$ ), 보다 바람직하게는 15 내지 200  $\text{g ft}^{-3}$  (예를 들어 50 내지 150  $\text{g ft}^{-3}$ ), 보다 더 바람직하게는 20 내지 150  $\text{g ft}^{-3}$ 의 PGM의 총 로딩을 갖는 것이 바람직하다.
- [0113] 제1 배열의 영역 또는 제2 및 제3 배열의 제2 영역은 0.1 내지 4.5  $\text{g in}^{-3}$  (예를 들어 0.25 내지 4.2  $\text{g in}^{-3}$ ), 바람직하게는 0.3 내지 3.8  $\text{g in}^{-3}$ , 보다 더 바람직하게는 0.5 내지 3.0  $\text{g in}^{-3}$  (1 내지 2.75  $\text{g in}^{-3}$  또는 0.75 내지 1.5  $\text{g in}^{-3}$ ), 보다 더 바람직하게는 0.6 내지 2.5  $\text{g in}^{-3}$  (예를 들어 0.75 내지 2.3  $\text{g in}^{-3}$ )의 세륨 산화물의 양 (예를 들어 산소 저장 물질의 세륨 산화물의 양)을 포함할 수 있다.
- [0114] 제2 및 제3 배열에서, 제1 영역은 탄화수소 흡착 물질을 추가로 포함할 수 있다.
- [0115] 탄화수소 흡착 물질은 전형적으로 제올라이트, 바람직하게는 귀금속 및/또는 비귀금속을 함유하지 않는 제올라이트이다. 제올라이트는 중간 세공 제올라이트 (예를 들어 10 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트) 또는 거대 세공 제올라이트 (예를 들어 12 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트)인 것이 바람직하다. 제올라이트는 미세 세공 제올라이트 (예를 들어 8 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트)가 아닌 것이 바람직할 수 있다.
- [0116] 적합한 제올라이트 또는 제올라이트 유형의 예는 파우자사이트, 클리놉틸로라이트, 모르테나이트,

실리카라이트, 페리에라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 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 바람직하게는 ZSM-5, 베타 제올라이트 또는 Y 제올라이트이다.

[0117] 제1 영역이 탄화수소 흡착제를 포함하는 경우에, 탄화수소 흡착제의 총량은  $0.05 \text{ g in}^{-3}$  내지  $3.00 \text{ g in}^{-3}$ , 특히  $0.10 \text{ g in}^{-3}$  내지  $2.00 \text{ g in}^{-3}$ , 보다 특히  $0.2 \text{ g in}^{-3}$  내지  $1.0 \text{ g in}^{-3}$ 이다. 예를 들어, 탄화수소 흡착제의 총량은  $0.8 \text{ g in}^{-3}$  내지  $1.75 \text{ g in}^{-3}$ , 예컨대  $1.0 \text{ g in}^{-3}$ 일 수 있다.

[0118] 제1 배열의 영역 또는 제2 및 제3 배열의 제1 영역은 탄화수소 흡착 물질, 특히 제올라이트를 실질적으로 함유하지 않는 것이 일반적으로 바람직할 수 있다. 따라서, 제1 배열의 영역 또는 제2 및 제3 배열의 제1 영역은 탄화수소 흡착 물질을 포함하지 않을 수 있다.

[0119] 제2 및 제3 배열에서, 제1 영역은 분자체 촉매, 예컨대 본원에서 상기 기재된 분자체 촉매를 실질적으로 함유하지 않는 것이 추가로 바람직할 수 있다. 따라서, 제1 영역은 분자체 촉매를 포함하지 않을 수 있다.

[0120] 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 기관을 포함한다.

[0121] 기관은 전형적으로 복수의 채널 (예를 들어 배기 가스가 이를 통해 유동함)을 갖는다. 일반적으로, 기관은 세라믹 물질 또는 금속성 물질이다.

[0122] 기관은 코디어라이트 ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), 탄화규소 (SiC), Fe-Cr-Al 합금, Ni-Cr-Al 합금 또는 스테인레스 스틸 합금으로 제조 또는 구성되는 것이 바람직하다.

[0123] 전형적으로, 기관은 단일체 (본원에서 또한 기관 단일체라고도 지칭됨)이다. 이러한 단일체는 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다. 기관 단일체는 관통형 단일체 또는 여과형 단일체일 수 있다.

[0124] 관통형 단일체는 전형적으로 이를 통해 연장되는 복수의 채널을 갖는 벌집형 단일체 (예를 들어 금속 또는 세라믹 벌집형 단일체)를 포함하고, 이들 각각의 채널은 유입구 단부 및 유출구 단부에서 개방되어 있다.

[0125] 여과형 단일체는 일반적으로 복수의 유입구 채널 및 복수의 유출구 채널을 포함하며, 여기서 유입구 채널은 상류 단부에서 (즉, 배기 가스 유입구 측) 개방되어 있으며 하류 단부에서 (즉, 배기 가스 유출구 측) 막혀 있거나 또는 밀봉되어 있고, 유출구 채널은 상류 단부에서 막혀 있거나 또는 밀봉되어 있으며 하류 단부에서 개방되어 있고, 여기서 각각의 유입구 채널은 다공성 구조에 의해 유출구 채널로부터 분리되어 있다.

[0126] 단일체가 여과형 단일체인 경우에, 여과형 단일체는 벽-유동형 필터인 것이 바람직하다. 벽-유동형 필터에서, 각각의 유입구 채널은 다공성 구조의 벽에 의해 유출구 채널로부터 교대로 분리되어 있으며, 그 반대의 경우도 가능하다. 유입구 채널 및 유출구 채널은 벌집형 배열로 배열되는 것이 바람직하다. 벌집형 배열이 존재하는 경우에, 유입구 채널에 수직으로 및 측방향으로 인접해 있는 채널은 상류 단부에서 막혀 있는 것이 바람직하며, 그 반대의 경우도 가능하다 (즉, 유출구 채널에 수직으로 및 측방향으로 인접해 있는 채널은 하류 단부에서 막혀 있음). 어느 단부에서 보든지, 채널의 교대로 막혀 있고 개방되어 있는 단부는 체스판의 외관을 갖는다.

[0127] 원칙적으로, 기관은 임의의 형상 또는 크기를 가질 수 있다. 그러나, 기관의 형상 및 크기는 통상적으로 촉매 내 촉매 활성 물질의 배기 가스에의 노출을 최적화하도록 선택된다. 기관은, 예를 들어, 관상, 섬유상 또는 미립자 형태를 가질 수 있다. 적합한 지지 기관의 예는 단일체 벌집형 코디어라이트 유형의 기관, 단일체 벌집형 SiC 유형의 기관, 층상 섬유 또는 편성 직물 유형의 기관, 발포체 유형의 기관, 직교류 유형의 기관, 금속 와이어 메쉬 유형의 기관, 금속 다공체 유형의 기관 및 세라믹 입자 유형의 기관을 포함한다.

[0128] 기관은 전기적으로 가열가능한 기관일 수 있다 (즉, 전기적으로 가열가능한 기관은 사용 중에 전기적으로 가열되는 기관임). 기관이 전기적으로 가열가능한 기관인 경우에, 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 전력 연결부, 바람직하게는 적어도 2개의 전력 연결부, 보다 바람직하게는 단지 2개의 전력 연결부를 포함한다. 각각의 전력 연결부는 전기적으로 가열가능한 기관 및 전력원에 전기적으로 연결될 수 있다.  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 주열 가열에 의해 가열될 수 있으며, 여기서 전류는 저항기를 통해 전기 에너지가 열 에너지로 변환된다.

[0129] 전기적으로 가열가능한 기관은 임의의 저장된  $\text{NO}_x$ 를 제1 영역으로부터 방출시키는데 사용될 수 있다. 따라서, 전기적으로 가열가능한 기관의 스위치가 켜지면,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 가열될 것이고 분자체 촉매의 온도는 그의

NO<sub>x</sub> 방출 온도까지 올라갈 수 있다. 적합한 전기적으로 가열가능한 기관의 예는 US 4,300,956, US 5,146,743 및 US 6,513,324에 기재되어 있다.

- [0130] 일반적으로, 전기적으로 가열가능한 기관은 금속을 포함한다. 금속은 전력 연결부 또는 전력 연결부들에 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0131] 전형적으로, 전기적으로 가열가능한 기관은 전기적으로 가열가능한 벌집형 기관이다. 전기적으로 가열가능한 기관은 사용 중에 전기적으로 가열되는 벌집형 기관일 수 있다.
- [0132] 전기적으로 가열가능한 기관은 전기적으로 가열가능한 기관 단일체 (예를 들어 금속 단일체)를 포함할 수 있다. 단일체는 파형 금속 시트 또는 호일을 포함할 수 있다. 파형 금속 시트 또는 호일은 롤링, 권취 또는 적층될 수 있다. 파형 금속 시트가 롤링 또는 권취되는 경우이면, 이는 코일, 나선형 형상 또는 동심 패턴으로 롤링 또는 권취될 수 있다.
- [0133] 전기적으로 가열가능한 기관, 금속 단일체 및/또는 파형 금속 시트 또는 호일의 금속은 알루미늄 페라이트계 스틸, 예컨대 페크랄로이(Fecralloy)<sup>TM</sup>를 포함할 수 있다.
- [0134] 본 발명은 또한 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 및 배출물 제어 장치를 포함하는 배기 시스템을 제공한다. 배출물 제어 장치의 예는 디젤 미립자 필터 (DPF), 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT), 희박 NO<sub>x</sub> 촉매 (LNC), 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 디젤 산화 촉매 (DOC), 촉매 그을음 필터 (CSF), 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매, 암모니아 슬립 촉매 (ASC) 및 이들 중 2종 이상의 조합을 포함한다. 이러한 배출물 제어 장치는 모두 관련 기술분야에 널리 공지되어 있다.
- [0135] 배기 시스템은 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT), 암모니아 슬립 촉매 (ASC), 디젤 미립자 필터 (DPF), 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 촉매 그을음 필터 (CSF), 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 배출물 제어 장치를 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 배출물 제어 장치는 희박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT), 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매, 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매 및 이들 중 2종 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0136] 일반적으로, 본 발명의 배기 시스템은 탄화수소를 배기 가스 중으로 도입하기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있다.
- [0137] 탄화수소를 배기 가스 중으로 도입하기 위한 수단은 탄화수소 공급 장치 (예를 들어 농후 배기 가스의 생성을 위한 것)를 포함할 수 있거나 또는 이것으로 이루어질 수 있다. 탄화수소 공급 장치는, 전형적으로 LNT (즉, 별개의 배출물 제어 장치로서 또는 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제4 배열의 부분으로서)로부터 NO<sub>x</sub> (예를 들어 저장된 NO<sub>x</sub>)를 방출시키기 위해 배기 가스 중으로 탄화수소를 분사하도록 구성된 엔진 관리 시스템에 전자적으로 커플링될 수 있다.
- [0138] 탄화수소 공급 장치는 분사기일 수 있다. 탄화수소 공급 장치 또는 분사기는 연료를 배기 가스 중으로 분사하는데 적합하다. 탄화수소 공급 장치는 전형적으로 희박 연소 엔진의 배기 유출구의 하류에 배치된다. 탄화수소 공급 장치는 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 상류 또는 하류에 있을 수 있다.
- [0139] 탄화수소 공급 장치에 대해 대안적으로 또는 추가로, 희박 연소 엔진은 엔진 관리 시스템 (예를 들어 엔진 제어 유닛 [ECU])을 포함할 수 있다. 엔진 관리 시스템은 전형적으로 LNT (즉, 별개의 배출물 제어 장치로서 또는 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제4 배열의 부분으로서)로부터 NO<sub>x</sub> (예를 들어 저장된 NO<sub>x</sub>)를 방출시키기 위한 탄화수소 (예를 들어 연료)의 실린더-내 분사를 위해 구성될 수 있다.
- [0140] 일반적으로, 엔진 관리 시스템은 LNT의 상태를 모니터링하는, 배기 시스템 내 센서에 커플링된다. 이러한 센서는 LNT의 하류에 배치될 수 있다. 센서는 LNT의 유출구에서 배기 가스의 NO<sub>x</sub> 조성을 모니터링할 수 있다.
- [0141] 일반적으로, 탄화수소는 연료, 바람직하게는 디젤 연료이다. 탄화수소가 연료, 예컨대 디젤 연료인 경우에, 연료는 ≤ 50 ppm의 황, 보다 바람직하게는 ≤ 15 ppm의 황, 예컨대 ≤ 10 ppm의 황, 보다 더 바람직하게는 ≤ 5 ppm의 황을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0142] 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제1 내지 제3 배열에서, 탄화수소 공급 장치는 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 상류

에 배치될 수 있다.

- [0143] 본 발명의 배기 시스템이 SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매를 포함하는 경우이면, 배기 시스템은 산화 촉매의 하류 및 SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매의 상류에서 배기 가스 중으로 질소함유 환원제, 예컨대 암모니아, 또는 암모니아 전구체, 예컨대 우레아 또는 포름산암모늄, 바람직하게는 우레아를 분사하기 위한 분사기를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 분사기는 질소함유 환원제 전구체의 공급원 (예를 들어 탱크)에 유체적으로 연결될 수 있다. 배기 가스 중으로의 전구체의 밸브-제어되는 투입은 적합하게 프로그램화된 엔진 관리 수단 및 배기 가스의 조성을 모니터링하는 센서에 의해 제공된 폐쇄 루프 또는 개방 루프 피드백에 의해 조절될 수 있다. 암모니아는 또한 카르바미산암모늄 (고체)을 가열함으로써 생성될 수 있고, 생성된 암모니아는 배기 가스 중으로 분사될 수 있다.
- [0144] 질소함유 환원제를 분사하기 위한 분사기에 대해 대안적으로 또는 추가로, 예컨대 배기 시스템이 탄화수소 공급 장치, 예컨대 LNT로부터 NO<sub>x</sub> (예를 들어 저장된 NO<sub>x</sub>)를 방출시키기 위한 탄화수소의 실린더-내 분사를 위해 구성된 엔진 관리 시스템을 추가로 포함하는 경우에, 암모니아는 계내에서 (예를 들어 SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매의 상류에 배치된 LNT의 농후 재생 동안) 생성될 수 있다.
- [0145] SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매는 Cu, Hf, La, Au, In, V, 란타나이드 및 VIII족 전이 금속 (예를 들어 Fe) 중 적어도 1종으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 포함할 수 있으며, 여기서 금속은 내화성 산화물 또는 분자채상에 지지된다. 금속은 바람직하게는 Ce, Fe, Cu 및 이들 중 임의의 2종 이상의 조합으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 금속은 Fe 또는 Cu이다.
- [0146] SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매를 위한 내화성 산화물은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 이들 중 2종 이상을 함유하는 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 비-제올라이트 촉매는 또한 산화텅스텐을 포함할 수 있다 (예를 들어 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub>/CeZrO<sub>2</sub>, WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> 또는 Fe/WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>).
- [0147] SCR 촉매, SCR<sup>TM</sup> 촉매 또는 이들의 위시코트는 적어도 1개의 분자채, 예컨대 알루미늄실리케이트 제올라이트 또는 SAPO를 포함하는 경우가 특히 바람직하다. 적어도 1개의 분자채는 미세, 중간 또는 거대 세공 분자채일 수 있다. 본원에서 본 발명자들은 "미세 세공 분자채"를 통해 8의 최대 고리 크기를 함유하는 분자채, 예컨대 CHA를 의미하고; 본원에서 본 발명자들은 "중간 세공 분자채"를 통해 10의 최대 고리 크기를 함유하는 분자채, 예컨대 ZSM-5를 의미하며; 본원에서 본 발명자들은 "거대 세공 분자채"를 통해 12의 최대 고리 크기를 갖는 분자채, 예컨대 베타를 의미한다. 미세 세공 분자채는 잠재적으로 SCR 촉매에 사용하기에 유리하다.
- [0148] SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매를 위한 바람직한 분자채는 AEI, ZSM-5, ZSM-20, ZSM-34를 포함한 ERI, 모르데나이트, 페리에라이트, 베타를 포함한 BEA, Y, CHA, Nu-3을 포함한 LEV, MCM-22 및 EU-1, 바람직하게는 AEI 또는 CHA로 이루어진 군으로부터 선택되며, 약 10 내지 약 50, 예컨대 약 15 내지 약 40의 실리카-대-알루미나 비를 갖는 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트 분자채이다.
- [0149] 본 발명의 제1 배기 시스템 실시양태에서, 배기 시스템은 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 (NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제1 내지 제4 배열 중 어느 하나 포함) 및 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT) [즉, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매와는 별개의 기관 상의 LNT]을 포함한다. 이러한 배열은 PNA/LNT라 칭해질 수 있다. 전형적으로 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매가 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT)의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다. 따라서, 예를 들어, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 유출구는 회박 NO<sub>x</sub> 트랩 (LNT)의 유입구에 연결되고, 바람직하게는 직접적으로 연결된다 (예를 들어 개재 배출물 제어 장치가 없음). NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매와 LNT 사이에 탄화수소 공급 장치가 있을 수 있다.
- [0150] 제2 배기 시스템 실시양태는 본 발명의 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매 (NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 제1 내지 제4 배열 중 어느 하나 포함) 및 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 이러한 배열은 PNA/SCR이라 칭해질 수 있다. 전형적으로 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매가 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다. 따라서, 예를 들어, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매의 유출구는 SCR 촉매의 유입구에 연결되고, 바람직하게는 직접적으로 연결된다 (예를 들어 개재 배출물 제어 장치가 없음).
- [0151] 질소함유 환원제 분사기가 NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매와 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서, NO<sub>x</sub> 흡수제 촉매는 질소함유 환원제 분사기의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있고, 질소함유 환원제 분사기는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있다.

- [0152] 제2 배기 시스템 실시양태에서, 기관 (예를 들어  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 것)은 여과형 단일체인 것이 바람직할 수 있다.
- [0153] 제3 배기 시스템 실시양태는 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 ( $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 제1 내지 제4 배열 중 어느 하나 포함) 및 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매를 포함한다. 이러한 배열은 PNA/SCR<sup>TM</sup>라 칭해질 수 있다. 전형적으로  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매가 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다. 따라서, 예를 들어,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 유출구는 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매의 유입구에 연결되고, 바람직하게는 직접적으로 연결된다 (예를 들어 개재 배출물 제어 장치가 없음).
- [0154] 질소함유 환원제 분사기가  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매와 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 질소함유 환원제 분사기의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있고, 질소함유 환원제 분사기는 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있다.
- [0155] 제4 배기 시스템 실시양태는 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 ( $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 제1 내지 제4 배열 중 어느 하나 포함), 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT) 및 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 또는 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 이들 배열은 PNA/LNT/SCR 배열 또는 PNA/LNT/ SCR<sup>TM</sup> 배열이라 칭해질 수 있다. 전형적으로  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매가 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT)의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다. 전형적으로 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT)은 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 또는 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다.  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매와 LNT 사이에 탄화수소 공급 장치가 있을 수 있다.
- [0156] 질소함유 환원제 분사기가 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT)과 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 또는 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서, 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT)은 질소함유 환원제 분사기의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있고, 질소함유 환원제 분사기는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 또는 선택적 촉매 환원 필터 (SCR<sup>TM</sup>) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있다.
- [0157] 제5 배기 시스템 실시양태는 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매 ( $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 제1 내지 제4 배열 중 어느 하나 포함), 촉매 그을음 필터 (CSF) 및 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 이러한 배열은 PNA/CSF/SCR이라 칭해질 수 있다. 전형적으로  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매가 촉매 그을음 필터 (CSF)의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다. 전형적으로 촉매 그을음 필터는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있다.
- [0158] 질소함유 환원제 분사기가 촉매 그을음 필터 (CSF)와 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서, 촉매 그을음 필터 (CSF)는 질소함유 환원제 분사기의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있고, 질소함유 환원제 분사기는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매의 앞에 (예를 들어 상류에) 있을 수 있다.
- [0159] 상기 기재된 각각의 제2 내지 제5 배기 시스템 실시양태에서, ASC 촉매는 SCR 촉매 또는 SCR<sup>TM</sup> 촉매로부터 하류에 배치될 수 있거나 (즉, 별개의 기관 단일체로서), 또는 보다 바람직하게는 SCR 촉매를 포함하는 기관 단일체의 하류 또는 후단 상의 구역이 ASC를 위한 지지체로서 사용될 수 있다.
- [0160] 본 발명의 배기 시스템 (제1 내지 제5 배기 시스템 실시양태 포함)은 탄화수소 (예를 들어 연료)를 배기 가스 중으로 도입하기 위한 수단을 추가로 포함할 수 있다. 탄화수소를 배기 가스 중으로 도입하기 위한 수단이 탄화수소 공급 장치인 경우에, 탄화수소 공급 장치는 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 하류에 있는 것이 일반적으로 바람직하다 (상기에서 달리 명시되지 않는 한).
- [0161] 본 발명의 배기 시스템은 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT), 특히  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 상류에 있는, 예컨대  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 바로 상류에 있는 (예를 들어 개재 배출물 제어 장치가 없음) 희박  $\text{NO}_x$  트랩 (LNT)을 포함하지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0162] 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매의 PNA 활성은  $\text{NO}_x$ , 특히 NO가 낮은 배기 온도에서 저장되도록 한다. 보다 높은 배기 가스 온도에서,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 NO를  $\text{NO}_2$ 로 산화시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매를 배기 시스템의 부분으로서 특정 유형의 배출물 제어 장치와 조합하는 것이 유리하다.

- [0163] 본 발명의 또 다른 측면은 차량 또는 장치에 관한 것이다. 차량 또는 장치는 회박 연소 엔진을 포함한다. 바람직하게는, 회박 연소 엔진은 디젤 엔진이다.
- [0164] 디젤 엔진은 균일 충전 압축 점화 (HCCI) 엔진, 예비-혼합 충전 압축 점화 (PCCI) 엔진 또는 저온 연소 (LTC) 엔진일 수 있다. 디젤 엔진은 통상적인 (즉, 전통적인) 디젤 엔진인 것이 바람직하다.
- [0165] 회박 연소 엔진은 연료, 바람직하게는 디젤 연료로 운전되도록 구성되거나 또는 적합화되며, 연료는  $\leq 50$  ppm의 황, 보다 바람직하게는  $\leq 15$  ppm의 황, 예컨대  $\leq 10$  ppm의 황, 보다 더 바람직하게는  $\leq 5$  ppm의 황을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0166] 차량은 미국 또는 유럽 법률에 규정된 바와 같은 소형 디젤 차량 (LDV)일 수 있다. 소형 디젤 차량은 전형적으로  $< 2840$  kg의 중량, 보다 바람직하게는  $< 2610$  kg의 중량을 갖는다.
- [0167] 미국에서, 소형 디젤 차량 (LDV)은  $\leq 8,500$  파운드 (US lb)의 총 중량을 갖는 디젤 차량을 지칭한다. 유럽에서는, 소형 디젤 차량 (LDV)이라는 용어는 (i) 운전자 좌석 이외에 8개 이하의 좌석을 포함하며 5 톤을 초과하지 않는 최대 질량을 갖는 승용 차량, 및 (ii) 12 톤을 초과하지 않는 최대 질량을 갖는 화물 운송용 차량을 지칭한다.
- [0168] 대안적으로, 차량은 대형 디젤 차량 (HDV), 예컨대 미국 법률에 규정된 바와 같이  $> 8,500$  파운드 (US lb)의 총 중량을 갖는 디젤 차량일 수 있다.
- [0169] 본 발명은 또한 회박 연소 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다. 방법은 하기 단계를 포함하며:
- [0170] (a) 배기 가스를 제1 온도 범위에서 본 발명의  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매와 접촉시켜  $\text{NO}_x$ 를 저장하는 단계; 및
- [0171] (b) 제2 온도 범위에서  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매로부터  $\text{NO}_x$ 를 방출시키는 단계;
- [0172] 여기서 제2 온도 범위는 제1 온도 범위보다 더 높다 (예를 들어 제2 온도 범위의 중간점이 제1 온도 범위의 중간점보다 더 높음).
- [0173] 제2 온도 범위는 제1 온도 범위와 중첩되지 않는 것이 바람직하다. 제1 온도 범위의 상한치와 제2 온도 범위의 하한치 사이에 격차가 있을 수 있다.
- [0174] 전형적으로,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는  $200^\circ\text{C}$  초과 온도에서  $\text{NO}_x$ 를 방출시킨다. 이는 제2 온도 범위의 하한치이다. 바람직하게는,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는  $220^\circ\text{C}$  이상, 예컨대  $230^\circ\text{C}$  이상,  $240^\circ\text{C}$  이상,  $250^\circ\text{C}$  이상, 또는  $260^\circ\text{C}$  이상의 온도에서  $\text{NO}_x$ 를 방출시킨다.
- [0175]  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 전형적으로  $250^\circ\text{C}$  이하의 온도에서  $\text{NO}_x$ 를 흡수 또는 저장한다. 이는 제1 온도 범위의 상한치이다. 바람직하게는,  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는  $220^\circ\text{C}$  이하, 예컨대  $200^\circ\text{C}$  이하,  $190^\circ\text{C}$  이하,  $180^\circ\text{C}$  이하, 또는  $175^\circ\text{C}$  이하의 온도에서  $\text{NO}_x$ 를 흡수 또는 저장한다.
- [0176]  $\text{NO}_x$  흡수제 촉매는 우선적으로 산화질소 (NO)를 흡수 또는 저장할 수 있다. 따라서, 이와 관련하여  $\text{NO}_x$ 의 흡수, 저장 또는 방출이라는 임의의 언급은 산화질소 (NO)의 흡수, 저장 또는 방출을 지칭하는 것일 수 있다. NO의 우선적 흡수 또는 저장은 배기 가스 중의 NO: $\text{NO}_2$ 의 비를 감소시킬 것이다.
- [0177] 본 발명은 추가로, 예컨대 분자체 촉매가 배기 가스, 바람직하게는 농후 배기 가스에 노출될 때, 분자체 촉매를 비활성화로부터 보호하기 위한 산소 저장 물질의 용도에 관한 것이다. 이와 관련하여 용어 "비활성화"는  $\text{NO}_x$  흡수에서의 열화를 지칭한다. 농후 배기 가스는 전형적으로 연소가 1.0 미만의 공기-연료 당량비 (람다 " $\lambda$ "로서 공지되어 있음)에서 수행될 때 회박 연소 엔진에 의해 발생된다.
- [0178] 정의
- [0179] 본원에 사용된 용어 "영역"은 기관 상의 위시코트 대역을 지칭한다. "영역"은, 예를 들어, "층" 또는 "구역"으로서 기관 상에 배치 또는 지지될 수 있다. 기관 상의 위시코트 대역 또는 배열은 일반적으로 위시코트를 기관에 적용하는 공정 동안 제어된다. "영역"은 전형적으로 구별되는 경계 또는 에지를 갖는다 (즉, 통상적인 분석 기술을 사용하여 하나의 영역을 또 다른 영역과 구별하는 것이 가능함).

- [0180] 용어 "위시코트"는 관련 기술분야에 널리 공지되어 있으며, 통상적으로 촉매의 제조 중에 기판에 적용되는 접착성 코팅을 지칭한다.
- [0181] 전형적으로, "영역"은 실질적으로 균일한 길이를 갖는다. 이와 관련하여 "실질적으로 균일한 길이"라는 언급은 그의 평균 값으로부터 10% 이하의 편차 (예를 들어 최대 길이와 최소 길이 사이의 차이)가 있는, 바람직하게는 5% 이하의 편차가 있는, 보다 바람직하게는 1% 이하의 편차가 있는 길이를 지칭한다.
- [0182] 각각의 "영역"은 실질적으로 균일한 조성을 갖는 것 (즉, 영역의 하나의 부분을 그 영역의 또 다른 부분과 비교할 때 위시코트의 조성에 있어서 실질적인 차이가 없음)이 바람직하다. 이와 관련하여 실질적으로 균일한 조성은 영역의 하나의 부분을 영역의 또 다른 부분과 비교할 때 조성에서의 차이가 5% 이하, 통상적으로 2.5% 이하, 가장 통상적으로 1% 이하인 물질 (예를 들어 영역)을 지칭한다.
- [0183] 본원에 사용된 용어 "구역"은 기판의 총 길이보다 짧은, 예컨대 기판의 총 길이의  $\leq 75\%$ 의 길이를 갖는 영역을 지칭한다. "구역"은 전형적으로 기판의 총 길이의 적어도 5% (예를 들어  $\geq 5\%$ )의 길이 (즉, 실질적으로 균일한 길이)를 갖는다.
- [0184] 기판의 총 길이는 그의 유입구 단부와 그의 유출구 단부 (예를 들어 기판의 대향하는 단부들) 사이의 거리이다.
- [0185] 본원에 사용된 "기판의 유입구 단부에 배치된 구역"이라는 임의의 언급은 기판 상에 배치 또는 지지된 구역으로서, 기판의 유출구 단부에 대해서보다 기판의 유입구 단부에 더 가까운 구역을 지칭한다. 따라서, 구역의 중간점 (즉, 그의 길이의 절반)은 기판의 유출구 단부에 대해서보다 기판의 유입구 단부에 더 가깝다. 유사하게, 본원에 사용된 "기판의 유출구 단부에 배치된 구역"이라는 임의의 언급은 기판 상에 배치 또는 지지된 구역으로서, 기판의 유입구 단부에 대해서보다 기판의 유출구 단부에 더 가까운 구역을 지칭한다. 따라서, 구역의 중간점 (즉, 그의 길이의 절반)은 기판의 유입구 단부에 대해서보다 기판의 유출구 단부에 더 가깝다.
- [0186] 기판이 벽-유동형 필터인 경우이면, 일반적으로 "기판의 유입구 단부에 배치된 구역"이라는 임의의 언급은 기판 상에 배치 또는 지지된 구역으로서:
- [0187] (a) 유입구 채널의 폐쇄 단부 (예를 들어 차단되거나 또는 막혀 있는 단부)에 대해서보다 기판의 유입구 채널의 유입구 단부 (예를 들어 개방 단부)에 더 가까운 구역, 및/또는
- [0188] (b) 유출구 채널의 유출구 단부 (예를 들어 개방 단부)에 대해서보다 기판의 유출구 채널의 폐쇄 단부 (예를 들어 차단되거나 또는 막혀 있는 단부)에 더 가까운 구역
- [0189] 을 지칭한다.
- [0190] 따라서, 구역의 중간점 (즉, 그의 길이의 절반)은 (a) 유입구 채널의 폐쇄 단부에 대해서보다 기판의 유입구 채널의 유입구 단부에 더 가깝고/거나, (b) 유출구 채널의 유출구 단부에 대해서보다 기판의 유출구 채널의 폐쇄 단부에 더 가깝다.
- [0191] 유사하게, 기판이 벽-유동형 필터인 경우에 "기판의 유출구 단부에 배치된 구역"이라는 임의의 언급은 기판 상에 배치 또는 지지된 구역으로서:
- [0192] (a) 유출구 채널의 폐쇄 (예를 들어 차단되거나 또는 막혀 있는) 단부에 대해서보다 기판의 유출구 채널의 유출구 단부 (예를 들어 개방 단부)에 더 가까운 구역, 및/또는
- [0193] (b) 유입구 채널의 유입구 단부 (예를 들어 개방 단부)에 대해서보다 기판의 유입구 채널의 폐쇄 단부 (예를 들어 차단되거나 또는 막혀 있는 단부)에 더 가까운 구역
- [0194] 을 지칭한다.
- [0195] 따라서, 구역의 중간점 (즉, 그의 길이의 절반)은 (a) 유출구 채널의 폐쇄 단부에 대해서보다 기판의 유출구 채널의 유출구 단부에 더 가깝고/거나, (b) 유입구 채널의 유입구 단부에 대해서보다 기판의 유입구 채널의 폐쇄 단부에 더 가깝다.
- [0196] 위시코트가 벽-유동형 필터의 벽에 존재하는 경우에 (즉, 구역이 벽-내에 있음) 구역은 (a) 및 (b)를 둘 다 충족시킬 수 있다.
- [0197] 본원에 사용된 두문자어 "PGM"은 "백금족 금속"을 지칭한다. 용어 "백금족 금속"은 일반적으로 Ru, Rh, Pd, Os, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터 선택된 금속, 바람직하게는 Ru, Rh, Pd, Ir 및 Pt로 이루어진 군으로부터

선택된 금속을 지칭한다. 일반적으로, 용어 "PGM"은 바람직하게는 Rh, Pt 및 Pd로 이루어진 군으로부터 선택된 금속을 지칭한다.

- [0198] 본원에 사용된 용어 "흡착제"는, 특히 NO<sub>x</sub> 흡착제와 관련하여, 단지 흡착에 의한 화학 물질 (예를 들어 NO<sub>x</sub>)의 저장 또는 포획으로 제한되는 것으로 해석해서는 안된다. 본원에 사용된 용어 "흡착제"는 "흡수제"와 동의어이다.
- [0199] 본원에 사용된 용어 "혼합 산화물"은 관련 기술분야에 통상적으로 공지되어 있는 바와 같이, 일반적으로 단일 상의 산화물의 혼합물을 지칭한다. 본원에 사용된 용어 "복합 산화물"은 관련 기술분야에 통상적으로 공지되어 있는 바와 같이, 일반적으로 1개 초과 상을 갖는 산화물의 조성물을 지칭한다.
- [0200] 본원에 사용된 표현 "본질적으로 이루어지다"는 명시된 물질, 및 그 특색의 기본적인 특징에 실질적으로 영향을 미치지 않는 임의의 다른 물질 또는 단계, 예컨대 예를 들어 부차 불순물을 포함하는 특색의 범주를 제한한다. 표현 "본질적으로 이루어지다"는 표현 "이루어진"을 포함한다.
- [0201] 물질과 관련하여, 전형적으로 영역, 층 또는 구역의 함량과 관련하여, 본원에 사용된 표현 "실질적으로 함유하지 않는다"는 물질이 미량, 예컨대 ≤ 5 중량%, 바람직하게는 ≤ 2 중량%, 보다 바람직하게는 ≤ 1 중량%인 것을 의미한다. 표현 "실질적으로 함유하지 않는다"는 표현 "포함하지 않는다"를 포함한다.
- [0202] 본원에 사용된 바와 같이 중량%로서 표현되는, 도펀트의 양, 특히 총량에 대한 임의의 언급은 지지체 물질 또는 그의 내화성 금속 산화물의 중량과 관련있다.
- [0203] 실시예
- [0204] 본 발명은 이제 하기 비제한적 실시예에 의해 예시될 것이다.
- [0205] 실시예 1
- [0206] Pd 질산염을 CHA 구조를 갖는 미세 세공 제올라이트의 슬러리에 첨가하고, 교반하였다. 알루미늄 결합제를 첨가한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 제곱 인치당 400개 셀 구조를 갖는 코디어라이트 관통형 단일체에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. Pd-교환된 제올라이트를 함유하는 코팅을 수득하였다. 이 코팅의 Pd 로딩은 80 g ft<sup>-3</sup>이었다.
- [0207] 실시예 2
- [0208] Pd 질산염을 CHA 구조를 갖는 미세 세공 제올라이트의 슬러리에 첨가하고, 교반하였다. 알루미늄 결합제를 첨가한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 제곱 인치당 400개 셀 구조를 갖는 코디어라이트 관통형 단일체에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. Pd-교환된 제올라이트를 함유하는 코팅을 수득하였다. 이 코팅의 Pd 로딩은 80 g ft<sup>-3</sup>이었다.
- [0209] 산화세륨을 사용하여 제2 슬러리를 제조하였다. 적절한 양의 가용성 백금 및 팔라듐 염을 첨가하고, 슬러리를 교반하여 균질화하였다. 알루미늄 결합제를 첨가하고, 생성된 위시코트를 확립된 코팅 기술을 사용하여 관통형 단일체에 제2 층으로서 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은 40 g f<sup>t-3</sup>이고 Pd 로딩은 20 g ft<sup>-3</sup>이었다.
- [0210] 실험 결과
- [0211] 실시예 1 및 2의 촉매를 각각 1.6 리터 벤치 탑재된 디젤 엔진에 장착하였다. 모의 국제 표준 소형차 주행 사이클 (WLTC)을 수행하기 위해 엔진을 운전하였다. 배출물을 촉매 전후에 측정하였다. 각 촉매의 NO<sub>x</sub> 흡수 성능을 촉매 전의 누적 NO<sub>x</sub> 배출물과 촉매 후의 누적 NO<sub>x</sub> 배출물을 비교한 차이로서 결정하였다. 촉매 전후의 누적 NO<sub>x</sub> 배출물 사이의 차이는 촉매에 의해 흡수된 NO<sub>x</sub>에 기인한다. 제1 시험은 프레스 상태의 촉매로 실행하였다.
- [0212] 이어서, 실시예 1 및 2의 촉매를 각각 엔진의 회박/농후 사이클링의 30 사이클에 노출시켰다. 각 사이클은 300초의 회박 작동에 이어서, 램다 0.95에서의 10초의 농후 작동을 포함하였다. 촉매 유입구에서의 배기 가스 온도는 회박 작동 동안 250℃로 제어하였다. 이어서, 촉매를 WLTC 사이클을 실행함으로써 NO<sub>x</sub> 흡수 성능에 대해

재-평가하였다.

[0213] 하기 표 1은 프레쉬 상태 및 희박/농후 사이클링에의 노출 후의 WLTC 시험에서 500초에서의 실시예 1 및 2의 촉매의 NO<sub>x</sub> 흡수 성능을 제시한다.

실시예 번호	500초에 흡수된 NO <sub>x</sub> (g)	
	프레쉬 상태	희박/농후 노출 후
1	0.38	0.27
2	0.39	0.37

표 1

[0214]

[0215] 실시예 1의 촉매는 희박/농후 사이클링에의 노출 후에 흡수된 NO<sub>x</sub>의 양에 있어서 유의한 감소를 제시한다. 대조적으로, 실시예 2의 촉매 (산소 저장 물질을 포함함)는 희박/농후 사이클링에의 노출 후에 흡수된 NO<sub>x</sub>의 양에 있어서 적은 감소를 제시한다. 본 발명에 따른 실시예 2의 촉매는 농후 배기 가스 조건에의 노출에 대해 보다 큰 내성을 갖는다.

[0216] 실시예 3

[0217] Pd 질산염을 AEI 구조를 갖는 미세 세공 제올라이트의 슬러리에 첨가하고, 교반하였다. 알루미늄 결합제를 첨가한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 제곱 인치당 400개의 셀을 갖는 코디어라이트 관통형 단일체에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. Pd-교환된 제올라이트를 함유하는 코팅을 수득하였다. 이 코팅의 Pd 로딩은 80 g ft<sup>-3</sup>이었다.

[0218] < 20 마이크로미터의 d<sub>90</sub>으로 밀링된 실리카-알루미나 분말을 사용하여 제2 슬러리를 제조하였다. 슬러리가 26% 제올라이트 및 74% 실리카-알루미나를 포함하도록, 베타 제올라이트, 이어서 질산비스무트 용액 및 적절한 양의 가용성 Pt 염을 첨가하였다. 혼합물을 교반하여 균질화한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 관통형 단일체의 유입구 단부에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은 68 g ft<sup>-3</sup>이었다.

[0219] < 20 마이크로미터의 d<sub>90</sub>으로 밀링된 Mn-도핑된 실리카-알루미나 분말을 사용하여 제3 슬러리를 제조하였다. 가용성 백금 염을 첨가하고, 혼합물을 교반하여 균질화하였다. 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 관통형 단일체의 유출구 단부에서 채널에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은 68 g ft<sup>-3</sup>이었다.

[0220] 실시예 4

[0221] Pd 질산염을 AEI 구조를 갖는 미세 세공 제올라이트의 슬러리에 첨가하고, 교반하였다. 알루미늄 결합제를 첨가한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 제곱 인치당 400개의 셀을 갖는 코디어라이트 관통형 단일체에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. Pd-교환된 제올라이트를 함유하는 코팅을 수득하였다. 이 코팅의 Pd 로딩은 80 g ft<sup>-3</sup>이었다.

[0222] 산화프라세오디뮴 도핑된 세리아 (10 질량%의 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>)를 사용하여 제2 슬러리를 제조하였다. 질산백금 용액, 이어서 10 질량%의 알루미늄 결합제를 첨가하였다. 슬러리를 교반하여 균질화하고, 확립된 코팅 기술을 사용하여 관통형 단일체에 적용하였다. 부재를 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은 50 g ft<sup>-3</sup>이었다.

[0223] < 20 마이크로미터의 d<sub>90</sub>으로 밀링된 실리카-알루미나 분말을 사용하여 제3 슬러리를 제조하였다. 슬러리가 33% 제올라이트 및 67% 실리카-알루미나를 포함하도록, 베타 제올라이트, 이어서 질산비스무트 용액 및 적절한 양의 가용성 Pt 염을 첨가하였다. 혼합물을 교반하여 균질화한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 관통형 단일체의 유입구 단부에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은 68 g ft<sup>-3</sup>이었다.

[0224] < 20 마이크로미터의 d<sub>90</sub>으로 밀링된 Mn-도핑된 실리카-알루미나 분말을 사용하여 제4 슬러리를 제조하였다. 가용성 백금 염을 첨가하고, 혼합물을 교반하여 균질화하였다. 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 관통형 단

일체의 유출구 단부에서 채널에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은  $68 \text{ g ft}^{-3}$ 이었다.

[0225] 실시예 5

[0226] Pd 질산염을 AEI 구조를 갖는 미세 세공 제올라이트의 슬러리에 첨가하고, 교반하였다. 알루미늄 결합제를 첨가한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 제곱 인치당 400개의 셀을 갖는 코디어라이트 관통형 단일체에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. Pd-교환된 제올라이트를 함유하는 코팅을 수득하였다. 이 코팅의 Pd 로딩은  $80 \text{ g ft}^{-3}$ 이었다.

[0227] 지르코니아 및 란타나 도핑된 세리아 (10 질량%의  $\text{ZrO}_2$  및 5 질량%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ )를 사용하여 제2 슬러리를 제조하였다. 질산백금 용액, 이어서 10 질량%의 알루미늄 결합제를 첨가하였다. 슬러리를 교반하여 균질화하고, 확립된 코팅 기술을 사용하여 관통형 단일체에 적용하였다. 부재를 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은  $50 \text{ g ft}^{-3}$ 이었다.

[0228] < 20 마이크로미터의  $d_{90}$ 으로 밀링된 실리카-알루미나 분말을 사용하여 제3 슬러리를 제조하였다. 슬러리가 33% 제올라이트 및 67% 실리카-알루미나를 포함하도록, 베타 제올라이트, 이어서 질산비스무트 용액 및 적절한 양의 가용성 Pt 염을 첨가하였다. 혼합물을 교반하여 균질화한 다음, 확립된 코팅 기술을 사용하여 관통형 단일체의 유입구 단부에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은  $68 \text{ g ft}^{-3}$ 이었다.

[0229] < 20 마이크로미터의  $d_{90}$ 으로 밀링된 Mn-도핑된 실리카-알루미나 분말을 사용하여 제4 슬러리를 제조하였다. 가용성 백금 염을 첨가하고, 혼합물을 교반하여 균질화하였다. 확립된 코팅 기술을 사용하여 슬러리를 관통형 단일체의 유출구 단부에서 채널에 적용하였다. 코팅을 건조시키고, 500℃에서 소성하였다. 이 코팅의 Pt 로딩은  $68 \text{ g ft}^{-3}$ 이었다.

[0230] 실험 결과

[0231] 실시예 3, 4 및 5의 촉매를 10% 물을 사용하여 15시간 동안 750℃에서 열수작용에 의해 노화시켰다. 이들을 벤치 탑재된 디젤 엔진을 사용하여 모의 WLTC 배출 사이클에 걸쳐 성능 시험하였다. 배출물을 촉매 전후에 측정하였다. 각 촉매의  $\text{NO}_x$  흡착 성능을 촉매 전의 누적  $\text{NO}_x$  배출물과 촉매 후의 누적  $\text{NO}_x$  배출물을 비교한 차이로서 결정하였다. 촉매 전후의 누적  $\text{NO}_x$  배출물 사이의 차이는 촉매에 의해 흡착된  $\text{NO}_x$ 에 기인한다.

[0232] 하기 표 2는 WLTC 시험에서 1000초에서의 각 촉매의 열수작용에 의해 노화된  $\text{NO}_x$  흡착 성능을 제시한다.

실시예 번호	1000초에 흡착된 $\text{NO}_x$ (g)
3	0.79
4	0.84
5	0.84

표 2

[0233]

[0234] 표 2의 결과는 실시예 3 내지 5의 촉매가 열수작용에 의한 노화 후에 유사한  $\text{NO}_x$  흡착 성능을 갖는다는 것을 제시한다.

[0235] 이어서, 실시예 3, 4 및 5의 촉매를 디젤 엔진으로부터의 농후 배기 가스에 노출시켰다. 처리 사이클은 260℃의 촉매 유입구 온도에서의 100초의 희박 배기 가스 노출에 이어서, 람다 0.95에서의 2초의 농후 배기 가스 노출 (4초 농후 연소의 ECU 요구에 의해 생성되며 산소가 시스템으로부터 퍼징되도록 함)을 포함하였다. 희박/농후 처리 사이클을 200회 반복하여, 400초의 총 누적 농후 가스 노출을 제공하였다. 농후 가스 노출 후에 실시예 3, 4 및 5의 촉매를 모의 WLTC 배출 사이클에 걸쳐 다시 성능 시험하였다.

[0236] 하기 표 3은 누적 400초의 농후 배기 가스 노출 후의 각 촉매의 NO<sub>x</sub> 흡착 성능을 제시한다.

실시예 번호	1000초에 흡착된 NO <sub>x</sub> (g)
3	0.59
4	0.79
5	0.79

표 3

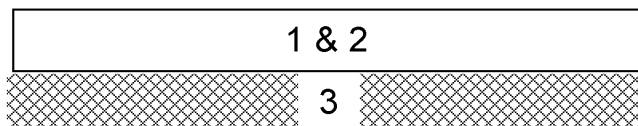
[0237]

[0238] 표 3의 결과를 표 2의 결과와 비교함으로써, 농후 배기 가스에의 노출 후에 실시예 3의 촉매는 NO<sub>x</sub> 흡착 성능에 있어서 실시예 4 및 5의 촉매보다 더 큰 감소를 겪는다는 것을 알 수 있다. 실시예 4 및 5는 농후 배기 가스에의 노출 후에 NO<sub>x</sub> 흡착 성능에 있어서 단지 미미한 변화를 제시한다. 실시예 4 및 5는 산소 저장 능력을 갖는 희토류 산화물 도핑된 세리아 물질을 포함한다.

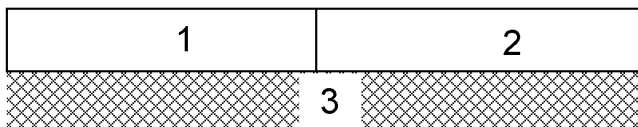
[0239] 어떠한 의심도 피하기 위해, 본원에 인용된 임의의 및 모든 문헌의 전체 내용은 본 출원에 참조로 포함된다.

## 도면

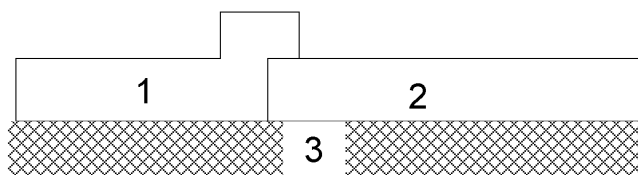
### 도면1



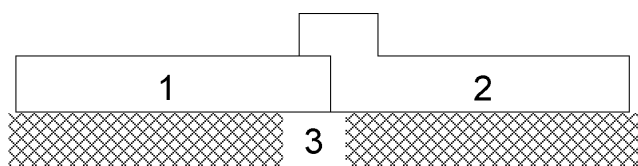
### 도면2



### 도면3



### 도면4



도면5

1
2
3