



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월30일

(11) 등록번호 10-1844089

(24) 등록일자 2018년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/80 (2006.01) B01D 53/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7029120

(22) 출원일자(국제) 2011년04월08일

심사청구일자 2016년04월08일

(85) 번역문제출일자 2012년11월06일

(65) 공개번호 10-2013-0091639

(43) 공개일자 2013년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/051524

(87) 국제공개번호 WO 2011/125049

국제공개일자 2011년10월13일

(30) 우선권주장

10159367.1 2010년04월08일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

WO2009023202 A2\*

WO2008132452 A2\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

巴斯프 코포레이션

미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100

(72) 발명자

스티벨스 수산네

독일 38528 아덴뷔텔 인 텐 아케른 5

벤드트 클라우디아

독일 30419 하노버 할텐호프슈트라쎄 189 비  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 Cu-CHA/Fe-MFI 혼합 제올라이트 촉매 및 이를 사용하여 가스 스트림 내의 NO<sub>x</sub>를 처리하는 방법**(57) 요약**

본 발명은 바람직하게는 선택적 촉매 환원(SCR)에서 사용하기 위한 촉매로서, 상기 촉매는 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트를 포함하고, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부는 철(Fe)을 포함하고, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부는 구리(Cu)를 포함하는 것인 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템 및 또한 상기 촉매를 사용하는 NO<sub>x</sub> 함유 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

노이바우어 토르슈텐

독일 30853 랑겐하젠 로베르트-코흐-슈트라쎄 22  
에이

디테를 마르틴

독일 67071 루드비히펜 안 데르 프로슈라헤 19

모하난 야야 엘

미국 07095 뉴저지주 우드브릿지 듀케 드라이브  
1104

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트, 및

CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트

를 포함하는 선택적 측면 환원용 촉매로서,

MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부는 철(Fe)을 포함하고, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부는 구리(Cu)를 포함하고,

MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 또는 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 중 어느 하나, 또는 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 둘 다는 각각 0.1 내지 5.0 g/in<sup>3</sup> 범위의 로딩으로 촉매 내에 존재하는 것인 촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 대 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 중량비는 1:10 내지 10:1 범위인 촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 제올라이트 중 1종 이상은 이의 각각의 제올라이트 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 것인 촉매.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 내의 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)는 5 내지 150 범위인 촉매.

#### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 내의 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)는 5 내지 100 범위인 촉매.

#### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 내의 Fe의 양은, 상기 1종 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로, 0.1 내지 15 중량% 범위인 촉매.

#### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 내의 Cu의 양은, 상기 1종 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로, 0.05 내지 15 중량% 범위인 촉매.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 촉매는 1종 이상의 제올라이트가 위에 제공된 기재를 더 포함하는 것인 촉매.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 기재는 플로-스루형(flow-through) 기재 및 웰-플로형(wall-flow) 기재로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 촉매.

#### 청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 촉매는 기재 위에 제공된 1개 이상의 층을 포함하고, 제올라이트는 1개의 단

일 층 또는 2개 이상의 분리 층에 포함된 것인 촉매.

### 청구항 11

삭제

### 청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매는, 내연 엔진 및 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스템에 포함되는데, 배기 가스 도관 내에 존재하는 것인 촉매.

### 청구항 13

내연 엔진 및 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스템으로서, 제1항에 따른 촉매가 배기 가스 도관 내에 존재하는 것인 배기 가스 처리 시스템.

### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 배기 가스 처리 시스템은 산화 촉매 및/또는 촉매형 매연 필터(CSF)를 더 포함하고, 산화 촉매는 내연 엔진이 디젤 엔진인 경우 디젤 산화 촉매(DOC)인 배기 가스 처리 시스템.

### 청구항 15

$\text{NO}_x$  함유 가스 스트림을 제1항에 따른 촉매 위로 및/또는 촉매를 통해 전달하는 것을 포함하는  $\text{NO}_x$  함유 가스 스트림의 처리 방법.

### 청구항 16

제15항에 있어서, 가스 스트림은 암모니아 및/또는 우레아를 포함하는 것인  $\text{NO}_x$  함유 가스 스트림의 처리 방법.

### 청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 촉매와 가스 스트림과의 접촉 전에, 가스 스트림의  $\text{NO}_2$  함량은  $\text{NO}_x$ 의 100 중량%를 기준으로 80 중량% 이하인  $\text{NO}_x$  함유 가스 스트림의 처리 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 바람직하게는 선택적 촉매 환원(SCR; selective catalytic reduction)에서 사용하기 위한 촉매, 및 상기 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템, 및  $\text{NO}_x$  함유 가스 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 질소 산화물의 환원을 촉진하는 방법, 특히 금속 촉진 제올라이트 촉매를 사용하여 산소의 존재 하에 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적 환원과 관련된다.

### 배경 기술

[0002] 자동차의 배기 가스에 존재하는 배출물은 2개의 군으로 나누어질 수 있다. 따라서, "1차 배출물"이란 용어는 엔진에서의 연료의 연소 공정을 거쳐 바로 형성하고 배기 가스 처리 시스템을 통과하기 전에 처리되지 않은 배출물에 이미 존재하는 오염물질 가스를 의미한다. 2차 배출물은 배기 가스 처리 시스템에서 부산물로서 형성할 수 있는 이러한 오염물질 가스를 의미한다.

[0003] 린번 엔진의 배기 가스는, 일산화탄소 CO, 탄화수소 HC 및 질소 산화물  $\text{NO}_x$ 의 통상의 1차 배출물과 함께, 15 용적% 이하의 비교적 높은 산소 함량을 포함한다. 디젤 엔진의 경우, 유기 응집체와 함께 또는 이것 없이, 주로 매연 잔여물로 이루어지고, 실린더에서의 부분적으로 불완전한 연료 연소로부터 생기는 가스 1차 배출물 이외에 추가의 미립자 배출물이 존재한다.

[0004] 디젤 엔진 분야에서, 특정한 디젤 미립자 필터의 사용은 미립자 배출물의 제거에 회피될 수 없다. 또한, 유럽 및 미국에서의 법률로 규정된 배출물 제한을 준수하는 것은 배기 가스로부터의 질소 산화물 제거("탈질소작

용")를 요한다. 따라서, 희박 배기 가스로부터의 일산화탄소 및 탄화수소 오염물질 가스가 적합한 산화 촉매 위로의 산화에 의해 쉽게 해롭지 않게 될 수 있지만, 질소로의 질소 산화물의 환원은 배기 가스 스트림의 높은 산소 함량으로 인해 훨씬 더 어렵다.

[0005] 배기 가스로부터 질소 산화물을 제거하기 위한 공지된 방법은 첫째로 질소 산화물 저장 촉매(NSC)를 사용하는 방법 및 두 번째로 적합한 촉매, 간단히 SCR 촉매 위로 암모니아에 의한 선택적 촉매 환원(SCR) 방법이다.

[0006] 질소 산화물 저장 촉매의 세정 작용은 주로 질산염 형태의 저장 촉매의 저장 재료에 의한 엔진의 희박 조작 상에 저장되는 질소 산화물에 기초한다. NSC의 저장 용량이 소진될 때, 촉매는 엔진의 후속 농후 조작 상에서 재생되어야 한다. 이것은 전에 형성된 질산염이 분해되고 다시 배출된 질소 산화물이 저장 촉매 위에서 환원 배기 가스 성분과 반응하여 질소, 이산화탄소 및 물을 생성시킨다는 것을 의미한다.

[0007] 디젤 엔진에서의 농후 조작 상의 실행이 간단하지 않고 NSC의 재생에 필요한 농후 배기 가스 조건의 확립이 흔히 배기 가스 라인으로의 연료 후주입과 같은 보조 수단을 수반하므로, 대안적인 SCR 방법이 디젤 자동차 배기 가스의 탈질소작용에 사용되는 것이 바람직하다. 이 방법에서, 배기 가스 시스템의 엔진 설계 및 구성에 따라, "능동" SCR 방법과 "수동" SCR 방법이 구별되고, "수동" SCR 방법은 탈질소작용을 위한 환원제로서 배기 가스 시스템에서 고의적으로 생성된 암모니아 2차 배출물의 사용을 수반한다.

[0008] 예를 들면, 미국 특허 제6,345,496 B1호는 엔진 배기 가스를 세정하기 위한 방법을 기재하고 있는데, 여기서 반복적으로 교대하는 희박 및 농후 공기/연료 혼합물을 확립하고, 이렇게 생성된 배기 가스를, 유입 측 상에서, 오직 농후 배기 가스 조건 하에  $\text{NO}_x$ 를  $\text{NH}_3$ 으로 전환하는 촉매를 포함하는 배기 가스 시스템을 통과시키고, 유출 측 상에 배치된 추가의 촉매는 희박 배기 가스 내의  $\text{NO}_x$ 를 흡착하거나 저장하고, 농후 조건 하에 이를 배출시켜, 이것이 유입 측 촉매에 의해 생성된  $\text{NH}_3$ 와 반응하여 질소를 생성시킬 수 있다. 대안으로서, 미국 특허 제 6,345,496 B1호에 따르면,  $\text{NH}_3$  흡착 및 산화 촉매는 농후 조건 하에  $\text{NH}_3$ 을 저장하고, 희박 조건 하에 이를 탈착하고 산소에 의해 이를 산화하여 질소 및 물을 생성시키는 유출 측에서 배치될 수 있다. 이러한 방법의 추가의 개시내용이 공지되어 있다. 그러나, 질소 산화물 저장 촉매의 사용과 같이, 이러한 "수동" SCR 방법은 이의 필수 성분 중 하나가 환원제로서의 암모니아의 동일계 생성에 일관적으로 필요한 농후 배기 가스 조건의 제공이라는 단점을 갖는다.

[0009] 이것과 비교하여, "능동" SCR 방법에서, 환원제는 주입 노즐에 의해 차량에서 운반되는 첨가 탱크로부터의 배기 가스 라인으로 계량된다. 사용된 이러한 환원제는 암모니아와 별개일 수 있고, 또한 암모니아로 쉽게 분해될 수 있는 화합물, 예를 들면 우레아 또는 카밤산암모늄일 수 있다. 암모니아는 질소 산화물에 대해 적어도 화학량론 비로 배기 가스에 공급되어야 한다. 크게 변하는 자동차 조작 조건으로 인해, 암모니아의 정확한 계량 첨가가 단순하지 않다. 이는 몇몇 경우에 SCR 촉매의 하류에서 상당한 암모니아 돌파를 발생시킨다. 2차 암모니아 배출물을 방지하기 위해, 산화 촉매는 SCR 촉매의 하류에 일관적으로 배치되며, 이는 질소로 돌파하는 암모니아를 산화시키도록 의도된다. 이러한 촉매를 암모니아 슬립 촉매라 하기 칭한다.

[0010] 디젤 자동차의 배기 가스로부터 미립자 배출물을 제거하기 위해, 이의 특성의 개선하기 위해 산화 촉매 함유 코팅이 제공될 수 있는 특정한 디젤 미립자 필터를 사용한다. 이러한 코팅은 산소 기반 미립자 연소(매연 연소)에 대한 활성화 에너지를 낮추고 이에 따라 필터 상의 매연 점화 온도를 낮추도록 작용하여, 배기 가스 내에 존재하는 일산화질소의 이산화질소로의 산화에 의한 수동 재생 성능을 개선하고 탄화수소 돌파 및 일산화탄소 배출물을 억제한다.

[0011] 법률 배출물 기준의 준수가 디젤 자동차의 배기 가스로부터의 미립자의 탈질소작용 및 제거 둘 다를 요하는 경우, 각각의 오염물질 가스를 제거하기 위한 기재된 수단은 직렬 연결에 의해 상응하는 종래의 배기 가스 시스템에서 조합된다. 예를 들면, WO 제99/39809호는  $\text{NO}_x$  내의 NO의  $\text{NO}_2$ 로의 산화를 위한 산화 촉매, 미립자 필터, 환원제에 대한 계측 유닛 및 SCR 촉매가 서로 뒤따르는 배기 처리후 시스템을 기재한다. 암모니아 돌파를 방지하기 위해, 추가의 암모니아 슬립 촉매가 SCR 촉매의 하류에 일관적으로 필요하고, SCR 촉매의 유출 측에서 일련의 촉매를 계속한다.

[0012] 이와 관련하여, 합성 및 천연 제올라이트 둘 다 및 산소의 존재 하의 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적 환원을 비롯한 특정한 반응을 촉진하는 데 있어서의 이의 용도가 당해 분야에서 널리 공지되어 있다. 제올라이트는 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라 직경이 약 3 내지 10 Å 범위일 수 있는 다소 균일한 기공 크기를 갖는 알루미노실리케이트 결정 재료이다.

- [0013] EP 제1 961 933 A1호는, 예를 들면, 산화 촉매 코팅, SCR 능동 코팅 및 암모니아 저장 재료가 위에 제공된 필터 체를 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 디젤 미립자 필터에 관한 것이다. SCR 반응에서 촉매 활성 성분으로서 사용될 수 있는 재료 중에서, 상기 문헌은 철 또는 구리와 교환될 수 있는 베타 제올라이트, Y 제올라이트, 푸우저사이트, 모데나이트 및 ZSM-5로부터 선택되는 제올라이트의 용도를 언급한다.
- [0014] EP 제1 147 801 A1호는, 다른 한편, 암모니아를 사용하여 SCR에 의해 내연 엔진으로부터 회박 배기 가스 내에 존재하는 질소 산화물을 환원시키는 방법으로서, 환원 촉매는 바람직하게는 구리 또는 철과 교환된 ZSM-5 제올라이트를 포함하는 방법에 관한 것이다. 상기 문헌은 추가로 허니컴 기재를 갖고 철과 교환된 ZSM-5 제올라이트를 포함하는 코팅이 위에 증착된 SCR 촉매에 관한 것이다.
- [0015] EP 제2 123 614 A2호는 이의 일부에서 제올라이트 및 무기 결합체를 포함하는 허니컴 구조에 관한 것이다. 특히, 상기 구조에 포함된 제1 제올라이트는 Cu, Mn, Ag 및 V를 비롯한 금속과 이온 교환되고, Fe, Ti 및 Co를 비롯한 금속과 교환된 제2 제올라이트가 추가로 포함된다. 1차 및 2차 제올라이트에 사용된 제올라이트의 유형과 관련하여, 이것은 제올라이트 베타, 제올라이트 Y, 페리어라이트, ZSM-5 제올라이트, 모데나이트, 푸우저사이트, 제올라이트 A 및 제올라이트 L을 포함한다.
- [0016] US 제7,332,148 B2호는 구리 또는 철을 포함하는 안정화된 알루미노실리케이트 제올라이트로서, 안정화된 제올라이트가 ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 베타, 모데나이트 및 에리오나이트를 포함하는 제올라이트를 기재한다.
- [0017] 마지막으로, WO 제2008/106519 A1호는 CHA 결정 구조를 갖고 구리를 포함하는 제올라이트를 기재한다. 상기 문헌은 또한 SCR 촉매로서의 이러한 이온 교환 제올라이트의 용도를 개시한다.
- [0018] 따라서, 선행 기술은 특히 암모니아에 의한 질소 산화물의 선택적 촉매 환원을 위한 무엇보다도 철 촉진 및 구리 촉진 제올라이트 촉매를 포함하는 금속 촉진 제올라이트 촉매의 유용성의 인식에 관한 것이다.
- [0019] 현재, 그러나, 배출물과 관련하여, 특히 자동차 배기 가스 배출물과 관련하여 증가하고 있는 엄격한 법규는 이의 처리를 위해 이러한 촉매를 사용하는 개선된 촉매 및 배기 처리 시스템을 필요로 한다. 따라서, 배기 가스 배출물 스테이지 Euro 6에 대한 유럽 연합에서의 배기 가스 배출물 법규는 현재 디젤 엔진에 의해 구동되는 대부분의 승객 차량에 대한 NO<sub>x</sub> 배출물의 감소를 요한다. 이러한 목적을 위해, European Union Directive 70/220/EEC에서 규정된 MVEG(Motor Vehicle Emissions Group) 사이클이라고도 칭하는 New European Driving Cycle(NEDC)을 이용하여 배기 가스 배출물을 시험한다. 이러한 요건을 만족시키는 하나의 방식은 해당 차량의 배기 가스 시스템에 대한 SCR 촉매 기술의 적용을 포함한다.
- [0020] Old European Driving Cycle(ECE-15) 주행 사이클과 반대로, NEDC의 특정한 특징은 이것이 소위 대도시 주행 사이클과 통합되어, 시험이 유럽에서의 차량의 통상의 사용을 더 잘 나타내고, 이에 따라, 이에 결합된 통상의 배출 패턴을 더 잘 나타낼 수 있다는 것이다. 더 특히, NEDC에서, 대도시 주행 사이클을 1200 초 이하의 시간 기간 내에 수행한 후 Old European Driving Cycle ECE-15을 0 내지 800 초의 시간 기간 내에 수행한다.
- [0021] 따라서, 본 발명의 목적은 특히 선택적 촉매 환원에 사용하기 위한 개선된 촉매로서, 상기 촉매는 예를 들면 NEDC에서 마주치는 것과 같은 자동차 사용에서 마주치는 실제 배출 조건에 더 우수하게 적합한 촉매를 제공하는 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이와 관련하여, 하기에 기재된 바와 같이 본 발명에 따르면, 개선된 촉매가 제공될 수 있다는 것이 놀랍게도 밝혀졌다. 특히, MFI 유형의 제올라이트가 철을 포함하고 CHA 유형의 제올라이트가 구리를 포함하는, MFI 및 CHA 구조 유형 둘 다의 제올라이트를 포함하는 촉매가 특히 SCR 분야에서 사용될 때 명확히 개선된 촉매 특성을 나타낸다는 것이 예상치 못하게 밝혀졌다.
- [0023] 따라서, 본 발명은 바람직하게는 선택적 촉매 환원(SCR)에서 사용하기 위한 촉매로서, 상기 촉매가 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트를 포함하고, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부가 철(Fe)을 포함하고, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부가 구리(Cu)를 포함하는 촉매에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 의미 내에서, "SCR"로 촉약되는 "선택적 촉매 환원"이란 용어는 질소 산화물 NO<sub>x</sub>과 환원제의 반응을

수반하는 임의의 촉매 공정을 의미한다. 특히, SCR은  $\text{NO}_x$ 가 바람직하게는  $\text{N}_2$ 인 이의 환원 생성물로 전환되는 환원 반응을 의미한다. "환원제"란 용어와 관련하여, 상기 용어는 바람직하게는 암모니아 및/또는 임의의 암모니아 전구체, 예컨대 우레아 및/또는 카bam산암모늄이 바람직하고, 우레아가 바람직하게는 암모니아 전구체에 포함되는 SCR 공정을 위한 임의의 적합한 환원제를 의미한다. 훨씬 더 바람직하게는, "환원제"란 용어는 암모니아를 의미한다. 그러나, "환원제"란 용어는 추가로 자동차 연료 및/또는 자동차 배기 가스, 특히 디젤 연료 및/또는 디젤 배기 가스에서 발견될 수 있는 것과 같은 탄화수소 및/또는 탄화수소 유도체, 예컨대 산화 탄화수소를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명에 따르면, MFI 또는 CHA 구조 유형의 임의의 고안 가능한 제올라이트는, 이것이 그 구조 유형의 통상적인 구조적인 특징을 나타내는 한, 각각 사용될 수 있다. MFI 구조의 1종 이상의 제올라이트와 관련하여, 이것은 예를 들면 ZSM-5, [As-Si-O]-MFI, [Fe-Si-O]-MFI, [Ga-Si-O]-MFI, AMS-1B, AZ-1, Bor-C, 보랄라이트 C, Encilite, FZ-1, LZ-105, 단사정계 H-ZSM-5, 무티나이트(Mutinaite), NU-4, NU-5, 실리카라이트, TS-1, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZMQ-TB, 유기 자유 ZSM-5, 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제올라이트를 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 ZSM-5를 포함한다.

[0026] CHA 구조의 1종 이상의 제올라이트와 관련하여, 이것은 카바자이트, AlP, [Al-As-O]-CHA, [Co-Al-P-O]-CHA, [Mg-Al-P-O]-CHA, [Si-O]-CHA, [Zn-Al-P-O]-CHA, [Zn-As-O]-CHA, [Co][Be-P-O]-CHA, [Li-Na][Al-Si-O]-CHA-34, CoAPO-44, CoAPO-47, DAF-5, 탈수 Na-카바자이트, GaPO-34, K-카바자이트, LZ-218, 린데 D, 린데 R, MeAPO-47, MeAPSO-47, Ni(페타)<sub>2</sub>-UT-6, Phi, SAPO-34, SAPO-47, SSZ-13, SSZ-62, UiO-21, 빌헨데르소나이트(Willhendersonite), ZK-14, ZYT-6, 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제올라이트를 포함할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 카바자이트, SSZ-13, LZ-218, 린데 D, 린데 R, Phi, ZK-14 및 ZYT-6, 및 이들의 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제올라이트를 포함하고, 더 바람직하게는, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 카바자이트를 포함한다.

[0027] 추가로 바람직한 본 발명의 실시양태에 따르면, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 ZSM-5를 포함하고 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 카바자이트, SSZ-13, LZ-218, 린데 D, 린데 R, Phi, ZK-14 및 ZYT-6, 및 이의 2개 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제올라이트를 포함하고, 훨씬 더 바람직하게는, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 ZSM-5를 포함하고 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 카바자이트를 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 ZSM-5를 포함하고 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트는 카바자이트이다.

[0028] 본 발명에 따르면, 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트의 적어도 일부는 철을 포함하고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트의 적어도 일부는 구리를 포함한다. 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트의 적어도 일부에 포함된 철 및 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트의 적어도 일부에 포함된 구리와 관련하여, 상기 금속은 임의의 고안 가능한 방식으로 그리고 임의의 고안 가능한 상태로 내부에 각각 포함될 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면, 촉매에 포함된 철 및 구리의 산화 상태와 관련하여서도, 그리고 이것이 각각의 유형의 제올라이트에 포함된 방식과 관련하여서도 특별한 제한은 없다. 바람직하게는, 그러나, 철 및/또는 구리, 더 바람직하게는 철 및 구리 둘 다는 각각 각각의 제올라이트 내의 양의 산화 상태를 나타낸다. 또한, 철 및/또는 구리는 제올라이트 표면 상에 및/또는 각각의 제올라이트 구조체의 다공성 구조 내에 포함될 수 있다. 제올라이트 표면 상에 및/또는 이의 다공성 구조 내에 지지되는 것에 대안으로 또는 이것 이외에, 철 및/또는 구리는 예를 들면 등정형 치환에 의해 제올라이트 구조체에 포함될 수 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 철 및/또는 구리, 더 바람직하게는 철 및 구리 둘 다는 각각의 제올라이트 표면 상에 및/또는 이의 다공성 구조 내에, 훨씬 더 바람직하게는 각각의 제올라이트 표면 상에 및 이의 다공성 구조 내에 둘 다로 지지된다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 철 및 구리 둘 다는 각각 양의 산화 상태로 MFI 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부에 포함되고, 상기 철 및 구리는 이의 다공성 구조 내에 포함되는 것을 비롯하여 각각의 제올라이트의 표면 상에 지지된다.

[0029] 본 발명에 따른 촉매는 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트를 임의의 고안 가능한 중량비로 포함할 수 있고, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 대 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 중량비가 1:10 내지 10:1, 더 바람직하게는 1:5 내지 5:1, 더 바람직하게는 1:2 내지 2:1, 더 바람직하게는 0.7:1 내지 1:0.7, 더 바람직하게는 0.8:1 내지 1:0.8, 훨씬 더 바람직하게는 0.9:1 내지

1:0.9 범위인 것이 바람직하다. 본 발명의 실시양태에 따르면, MFI 유형의 제올라이트 대 CHA 유형의 제올라이트의 중량비는 대략 1:1이다.

[0030] 본 발명에 따르면, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및/또는 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트가 각각 이의 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 것이 바람직하고, MFI 구조 유형의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 제올라이트 둘 다가 각각 이의 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 것이 더 바람직하다. 따라서, 본 발명에 따르면, 제올라이트 중 1종 이상, 더 바람직하게는 제올라이트 모두가 이의 각각의 제올라이트 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 것이 바람직하다.

[0031] 1종 이상의 제올라이트가 이의 각각의 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 본 발명의 실시양태와 관련하여, 상기 제올라이트는 원칙적으로 Al 대 Si의 임의의 가능한 비율을 나타낼 수 있다. MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트가 이의 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 본 발명의 실시양태에서, 그러나 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트에서의 실리카 대 알루미나의 몰비(SAR)가 5 내지 150, 더 바람직하게는 15 내지 100, 더 바람직하게는 20 내지 50, 더 바람직하게는 23 내지 30, 훨씬 더 바람직하게는 25 내지 27 범위인 것이 바람직하다. 또한, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트가 이의 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 본 발명의 실시양태에서, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트에서의 SAR이 5 내지 100, 더 바람직하게는 10 내지 70, 더 바람직하게는 20 내지 55, 더 바람직하게는 25 내지 35, 훨씬 더 바람직하게는 28 내지 32 범위인 것이 바람직하다. MFI 및 CHA 구조 유형 둘 다의 1종 이상의 제올라이트가 각각 이의 구조체 내에 Al 및 Si 둘 다를 포함하는 본 발명의 실시양태에 따르면, 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트에서의 SAR이 5 내지 150 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트에서의 SAR이 5 내지 100 범위이고, 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트에서의 SAR이 15 내지 100 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트에서의 SAR이 10 내지 70 범위이고, 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트에서의 SAR이 20 내지 50 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트에서의 SAR이 20 내지 55 범위이고, 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트에서의 SAR이 23 내지 30 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트에서의 SAR이 25 내지 35 범위이고, 훨씬 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트에서의 SAR이 25 내지 27 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트에서의 SAR이 28 내지 32 범위인 것이 추가로 바람직하다.

[0032] MFI 유형의 제올라이트에 포함된 철 및 CHA 유형의 제올라이트에 포함된 구리의 양과 관련하여, 이의 각각의 양과 관련하여 본 발명에 따른 특별한 제한은 없다. 그러나, 본 발명에 따르면, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 내의 철(Fe)의 양이 MFI 구조 유형의 상기 1종 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량% 범위로 포함되는 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 Fe의 양이 0.5 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 1.0 내지 7.0 중량%, 더 바람직하게는 2.5 내지 5.5 중량%, 더 바람직하게는 3.5 내지 4.2 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 3.7 내지 4.0 중량% 범위이다. 또한, 본 발명에 따르면, CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 내의 구리(Cu)의 양이 CHA 구조 유형의 상기 1종 이상의 제올라이트의 중량을 기준으로 0.05 내지 15 중량% 범위인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 Cu의 양이 0.1 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 1.0 내지 4.0 중량%, 더 바람직하게는 1.6 내지 3.4 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 1.8 내지 3.2 중량% 범위이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트 내의 철의 양은 0.1 내지 15 중량% 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트 내의 구리의 양은 0.1 내지 10 중량% 범위이고, 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트 내의 철의 양은 1.0 내지 7.0 중량% 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트 내의 구리의 양은 0.5 내지 5.0 중량% 범위이고, 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트 내의 철의 양은 2.5 내지 5.5 중량% 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트 내의 구리의 양은 1.0 내지 4.0 중량% 범위이고, 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트 내의 철의 양은 3.5 내지 4.2 중량% 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트 내의 구리의 양은 1.6 내지 3.4 중량% 범위이고, 훨씬 더 바람직하게는 1종 이상의 MFI 유형의 제올라이트 내의 철의 양은 3.7 내지 4.0 중량% 범위이고, 1종 이상의 CHA 유형의 제올라이트 내의 구리의 양은 1.8 내지 3.2 중량% 범위이다.

[0033] 본 발명에 따르면, 촉매는 임의의 고안 가능한 형태로, 예컨대 예의 방식으로 분말, 과립 또는 모노리쓰의 형태로 제공될 수 있다. 이와 관련하여, 촉매가 1종 이상의 제올라이트가 위에 제공된 기재를 더 포함하는 것이 특히 바람직하다. 일반적으로, 기재는 당해 분야에서 통상 공지된 재료로부터 제조될 수 있다. 이런 목적을 위해, 다공성 재료가 바람직하게는 기재 재료, 특히 세라믹 및 세라믹 유사 재료, 예컨대 코디어라이트,  $\alpha$ -알루미나, 알루미노실리케이트, 코디어라이트-알루미나, 탄화규소, 티탄산알루미늄, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 지르콘, 지르콘 멀라이트, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 페타라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카-마그네시아 및 지르코늄 실리케이트, 및 다공성 내화성 금속 및 이의 산화물로서 사용된다. 본 발

명에 따르면, "내화성 금속"은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 및 Re로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 의미한다. 기재는 또한 세라믹 섬유 복합 재료로부터 형성될 수 있다. 본 발명에 따르면, 기재는 바람직하게는 코디어라이트, 탄화규소 및/또는 티탄산알루미늄, 훨씬 더 바람직하게는 코디어라이트 및/또는 탄화규소로부터 형성된다.

[0034] 본 발명의 촉매의 실시양태에 유용한 기재는 또한 성질상 금속성일 수 있고 1종 이상의 금속 또는 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 금속성 기재는 다양한 형상, 예컨대 과형 시트 또는 모노리쓰 형태로 이용될 수 있다. 적합한 금속성 지지체는 내열 금속 및 금속 합금, 예컨대 티탄 및 스테인리스 강철 및 철이 실질 성분 또는 주요 성분인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 이러한 금속의 전체 양은 유리하게는 15 중량% 이상의 합금, 예를 들면, 10~25 중량%의 크롬, 3~8 중량%의 알루미늄 및 20 중량% 이하의 니켈을 포함할 수 있다. 합금은 또한 소량 또는 미량의 1종 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티탄 등을 포함할 수 있다. 표면 또는 금속 기재는 고온, 예를 들면, 1000°C 이상에서 산화되어 표면 기재 상에 산화물 층을 형성함으로써 합금의 내부식성을 개선할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명에 따른 기재는 임의의 고안 가능한 형상일 수 있고, 단 이것은 위에 존재하는 MFI 및 CHA 구조 유형의 각각의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부와의 유체 접촉을 허용해야 한다. 바람직하게는, 기재는 모노리쓰이고, 더 바람직하게는 모노리쓰는 플로-스루형 모노리쓰이다. 적합한 기재는 촉매를 제조하는 데 통상적으로 사용되는 임의의 재료를 포함하고, 일반적으로 세라믹 또는 금속 허니컴 구조를 포함한다. 따라서, 모노리쓰 기재는 기재의 입구로부터 기재의 출구 면으로 연장하는 미세한, 평행 가스 흐름 통로를 포함하여, 통로가 유체 흐름에 개방된다(허니컴 플로-스루형 기재라 칭함). 이의 유체 입구로부터 이의 유체 출구로의 본질적인 직선 경로인 통로는 MFI 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트가 위에 각각 배치된 벽에 의해 한정되어, 이 통로를 통과한 가스는 이것과 접촉할 수 있다. 모노리쓰 기재의 흐름 통로는 사다리꼴형, 직사각형, 정사각형, 사인파형, 육각형, 타원형 또는 원형과 같은 임의의 적합한 단면 형상 및 크기일 수 있는 얇은 벽 채널이다. 이러한 구조는 단면의 평방 인치당 900개 이하의 가스 입구 구멍(즉, 셀)을 포함할 수 있고, 본 발명에 따른 구조는 바람직하게는 평방 인치당 50개 내지 600개, 더 바람직하게는 300개 내지 500개, 훨씬 더 바람직하게는 350개 내지 400개의 구멍을 갖는다.

[0036] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 촉매는 모노리쓰인 기재, 바람직하게는 허니컴 기재를 포함한다.

[0037] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 기재는 웰-플로형 모노리쓰이다. 이러한 실시양태의 경우, 기재는 바람직하게는 허니컴 웰-플로형 필터, 권선형 또는 충전형 섬유 필터, 연속 기포형 폼, 또는 하소 금속 필터이고, 웰-플로형 필터가 특히 바람직하다. 등등하게 바람직한 플로-스루형 모노리쓰의 경우, 유용한 웰-플로형 기재는 기재의 장축을 따라 연장하는 복수의 미세한, 실질적인 평행 가스 흐름 통로를 갖는다. 통상적으로, 각각의 통로는 기재 바디의 일 말단에서 차단되고, 교대하는 통로는 반대의 말단 면에서 차단된다. 본 발명에서 사용하기에 특히 바람직한 웰-플로형 기재는 배압 또는 촉매에 걸친 압력의 너무 큰 증가를 야기함이 없이 유체 스트림이 통과할 수 있는 얇은 다공성 웰 허니컴형 모노리쓰를 포함한다. 본 발명에서 사용된 세라믹 웰-플로형 기재는 바람직하게는 40% 이상, 바람직하게는 40 내지 70%의 다공도를 갖고, 5 마이크론 이상, 바람직하게는 5 내지 30 마이크론의 평균 기공 크기를 갖는 재료로부터 형성된다. 50% 이상의 다공도를 갖고 10 마이크론 이상의 평균 기공 크기를 갖는 기재가 추가로 바람직하다.

[0038] 따라서, 본 발명에 따르면, 촉매에 바람직하게 포함된 기재는 바람직하게는 플로-스루형 기재 및 웰-플로형 기재로 이루어진 군, 더 바람직하게는 코디어라이트 플로-스루형 기재 및 웰-플로형 기재, 및 탄화규소 플로-스루형 기재 및 웰-플로형 기재로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0039] 일반적으로, 기재를 더 포함하는 본 발명의 실시양태에 따르면, 제올라이트가 임의의 고안 가능한 방식으로 위에 제공될 수 있고, 이것이 바람직하게는 와시코트 층인 1개 이상의 층 형태로 위에 제공되는 것이 바람직하다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 기재 및 이 위에 제공된 2개 이상의 층을 포함하고, 제올라이트가 임의의 가능한 방식으로 상기 2개 이상의 층 내에 제공될 수 있다. 따라서, 본 발명은 예를 들면 제올라이트가 2개 이상의 층의 오직 1개의 단일 층에 포함되는 이러한 바람직한 실시양태 및 제올라이트가 2개 이상의 층의 1개 이상에서 포함되는 실시양태를 포함한다. 바람직하게는, 그러나, 제올라이트는 기재 위에 존재하는 층의 수와 무관하게 단일 층에 포함된다.

[0040] 따라서, 촉매가 기재를 포함하는 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 촉매가 기재 위에 제공된 1개 이상의 층, 바람직하게는 와시코트 층을 포함하고, 제올라이트가 1개의 단일 층 또는 2개 이상의 분리 층에 포함되고,

바람직하게는 제올라이트가 1개의 단일 층에 포함되는 것이 추가로 바람직하다.

[0041] 기재 및 이 위에 제공된 2개 이상의 층을 포함하고 제올라이트가 상기 층 중 1개 이상에 포함된 본 발명의 추가의 실시양태에서, 상기 제올라이트를 포함하는 상기 1개 이상의 층 중에서 MFI 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 분포에 특별한 제한은 없다. 따라서, 원칙적으로 본 발명에 따르면, 예를 들면, MFI 및 CHA 유형의 제올라이트가 각각 제올라이트를 포함하는 층의 각각에 포함될 수 있거나, 대안으로, 제올라이트를 포함하는 층의 오직 일부만이 MFI 및 CHA 유형의 제올라이트 둘 다를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명의 상기 추가의 실시양태에 따르면, 단일 층이 MFI 및 CHA 유형의 제올라이트 둘 다를 포함하지 않고, 따라서 상기 제올라이트가 촉매의 분리 층에 포함된다. 그러나, 본 발명에 따르면, 이러한 실시양태에서의 1개 이상의 층이 MFI 및 CHA 유형의 제올라이트 둘 다를 포함하는 것이 바람직하고, 제올라이트를 포함하는 상기 실시양태의 2개 이상의 층의 각각이 또한 MFI 및 CHA 유형의 제올라이트 둘 다를 포함하는 것이 훨씬 더 바람직하다.

[0042] 원칙적으로, MFI 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트가 임의의 고안 가능한 양으로 촉매 내에 각각 존재할 수 있지만, 단 본 발명에 따른 개선된 촉매를 얻을 수 있어야 한다. 따라서, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 또는 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 중 어느 하나, 또는 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 둘 다는 각각 0.1 내지 5.0 g/in<sup>3</sup> 범위의 로딩으로 촉매 내에 존재할 수 있고, 이의 로딩은 바람직하게는 0.7 내지 2.0 g/in<sup>3</sup>, 더 바람직하게는 1.0 내지 1.7 g/in<sup>3</sup>, 더 바람직하게는 1.15 내지 1.55 g/in<sup>3</sup>, 더 바람직하게는 1.25 내지 1.45 g/in<sup>3</sup>, 더 바람직하게는 1.32 내지 1.38 g/in<sup>3</sup>, 훨씬 더 바람직하게는 1.34 내지 1.36 g/in<sup>3</sup> 범위이다. 특히, 바람직한 로딩 범위가 MFI 또는 내지 CHA 유형의 제올라이트 중 어느 하나에 적용될 수 있다는 점에서 MFI 및 CHA 유형의 제올라이트의 각각의 로딩은 서로 독립적일 수 있고, 다른 구조 유형에 속하는 1종 이상의 제올라이트의 로딩은 각각 특별히 제한되지 않고, 따라서 임의의 로딩으로 존재할 수 있거나, 상이한 범위의 로딩으로 제한될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 0.1 내지 5.0 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 1.34 내지 1.36 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태, 또는 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 0.7 내지 2.0 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 1.32 내지 1.38 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태 또는 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 1.0 내지 1.7 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 1.25 내지 1.45 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태 또는 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 1.15 내지 1.55 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 1.15 내지 1.55 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태 또는 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 1.25 내지 1.45 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 1.0 내지 1.7 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태 또는 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 1.32 내지 1.38 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 0.7 내지 2.0 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태 또는 예를 들면 MFI 유형의 제올라이트의 로딩이 1.34 내지 1.36 g/in<sup>3</sup> 범위이고, CHA 유형의 제올라이트의 로딩이 0.1 내지 5.0 g/in<sup>3</sup> 범위인 실시양태를 포함한다.

[0043] 상기 언급된 촉매 이외에, 본 발명은 또한 배기 가스 스트림을 위한 처리 시스템에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 처리 시스템은 바람직하게는 린번 엔진, 훨씬 더 바람직하게는 디젤 엔진인 내연 엔진을 포함한다. 본 발명에 따르면, 그러나 또한 상기 처리 시스템에서 린번 가솔린 엔진을 사용할 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 처리 시스템은 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함한다. 이와 관련하여, 임의의 고안 가능한 도관을 사용할 수 있지만, 단 이것은 내연 엔진으로부터 배기 가스를 전달할 수 있고, 내연 엔진, 특히 린번 엔진, 예컨대 디젤 엔진의 배기 가스에서 마주치는 화학 종 및 온도에 충분히 저항할 수 있어야 한다. 본 발명의 의미 내에서, 배기 가스 도관과 내연 엔진 사이에 제공되는 유체 연통은 처리 시스템이 엔진으로부터 도관으로의 배기 가스의 일정한 통로를 허용한다는 것을 의미한다.

[0045] 본 발명의 배기 가스 처리 시스템에 따르면, 촉매는 배기 가스 도관 내에 존재한다. 일반적으로, 촉매는 임의의 고안 가능한 방식으로 배기 가스 도관 내에 제공될 수 있지만, 단 이것은 상기 도관을 통과하는 배기 가스와 접촉할 수 있다는 점에서 배기 가스 도관 내에 존재해야 한다. 바람직하게는, 촉매는 본 출원의 배경기술에 기재된 바대로 기재, 특히 바람직하게는 플루-스루형 또는 웰-플로형 허니컴 기재인 허니컴 기재 상의 배기 가스 도관 내에 제공된다.

- [0046] 따라서, 본 발명은 또한 내연 엔진 및 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스템으로서, 본 발명에 따른 촉매가 배기 가스 도관 내에 존재하고, 내연 엔진이 바람직하게는 린번 엔진, 더 바람직하게는 디젤 엔진인 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이다.
- [0047] 이와 관련하여 및 이와 독립적으로, 본 발명은 또한 본 발명의 촉매가 내연 엔진 및 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스템 내에 포함되고, 상기 촉매가 배기 가스 도관 내에 존재하고, 내연 엔진이 바람직하게는 린번 엔진, 더 바람직하게는 디젤 엔진인 실시양태에 관한 것이다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 배기 가스 처리 시스템은 환원제를 배기 가스 스트림으로 도입하는 수단을 더 포함하고, 상기 수단은 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 위치한다. 특히, 암모니아 및/또는 우레아를 배기 가스 도관으로 도입하는 수단이 제공되는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 당업자에게 공지된 임의의 수단, 특히 상기 환원제의 직접 도입을 필요로 하는 능동 SCR 방법으로 조작되는 배기 가스 처리 시스템에 통상적으로 적용될 수 있는 것이 제공될 수 있다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 바람직하게는 암모니아 및/또는 우레아를 포함하는 환원제를 본 발명의 촉매의 상류에 배기 가스 도관 내에 제공된 주입 노즐에 의해 도입한다.
- [0049] 본 발명의 의미 내에서, 배기 가스 처리 시스템은 배기 가스의 효과적인 처리를 위한 임의의 추가의 부품을 적절하게 더 포함할 수 있다. 특히, 상기 시스템은 바람직하게는 산화 촉매 또는 촉매형 매연 필터(CSF) 또는 산화 촉매 및 CSF 둘 다를 더 포함한다. 상기 실시양태에 따르면, 산화 촉매 및/또는 CSF는 또한 배기 가스 도관 내에 존재한다.
- [0050] 본 발명에서, 임의의 적합한 CSF를 사용할 수 있지만, 단 이것은 배기 가스에 포함될 수 있는 매연을 효과적으로 산화시킬 수 있어야 한다. 이를 수행하기 위해, 본 발명의 CSF는 바람직하게는 포획된 매연을 연소시키고/시키거나 배기 가스 스트림 배출물을 산화시키기 위한 1종 이상의 촉매를 포함하는 와시코드 충으로 코팅된 기재를 포함한다. 일반적으로, 매연 연소 촉매는 매연의 연소를 위해 임의의 공지된 촉매일 수 있다. 예를 들면, CSF는 비연소 탄화수소 및 어느 정도로 미립자 물질의 연소를 위해 1종 이상의 고표면적 내화성 산화물(예를 들면, 알루미나, 실리카, 실리카 알루미나, 지르코니아 및 지르코니아 알루미나 등) 및/또는 산화 촉매(예를 들면, 세리아-지르코니아 등)로 코팅될 수 있다. 그러나, 바람직하게는 매연 연소 촉매는 1종 이상의 귀금속 촉매를 포함하는 산화 촉매이고, 상기 1종 이상의 귀금속 촉매는 바람직하게는 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함한다.
- [0051] CSF 대신에 또는 이것 이외에 배기 가스 처리 시스템에 바람직하게는 포함되는 산화 촉매와 관련하여, 배기 가스에 포함된 비연소 탄화수소, CO 및/또는 NO<sub>x</sub>를 산화시키기에 적합한 임의의 산화 촉매를 이를 수행하기 위해 사용할 수 있다. 특히, 1종 이상의 귀금속 촉매, 더 바람직하게는 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 귀금속을 포함하는 산화 촉매가 바람직하다. 배기 가스 처리 시스템의 내연 엔진이 디젤 엔진인 본 발명의 실시양태에 따르면, 산화 촉매는 바람직하게는 디젤 산화 촉매이다. 특히, 본 발명의 의미 내에서, "디젤 산화 촉매"는 특히 이의 처리에 마주치는 디젤 배기 가스의 조성 및 온도와 관련하여 디젤 배기 가스의 산화에 특히 매우 적합한 임의의 산화 촉매를 의미한다.
- [0052] 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 배기 가스 처리 시스템은 CSF, 훨씬 더 바람직하게는 CSF 및 산화 촉매 둘 다를 더 포함한다. 훨씬 더 바람직하게는, 배기 가스 처리 시스템은 CSF 및 디젤 산화 촉매를 더 포함한다.
- [0053] 원칙적으로, 산화 촉매 및/또는 CSF를 더 포함하는 배기 가스 처리 시스템의 실시양태에서, 상기 추가의 부품은 배기 가스 도관 내에 임의의 순서로 및 내부의 임의의 위치에서 존재할 수 있지만, 단 배기 가스의 효과적인 처리가 제공될 수 있어야 한다. 특히, 그러나, 상기 추가의 부품의 존재 및/또는 순서 및/또는 위치는 유형, 특히 이의 온도 및 압력과 관련한 상태 및 처리된 배기 가스의 평균 조성에 따라 달라질 수 있다. 따라서 배기 가스 처리 시스템의 적용에 따라, 본 발명은 산화 촉매 및/또는 CSF가 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 또는 하류에 위치하는 바람직한 실시양태, 및 산화 촉매 및 CSF 둘 다를 포함하고, 산화 촉매가 이의 상류에 위치하고 CSF가 이의 하류에 위치하거나, 그 반대의 경우로, CSF가 이의 상류에 위치하고 산화 촉매가 이의 하류에 위치하는 바람직한 실시양태를 포함한다. 본 발명의 실시양태에 따르면, 산화 촉매 및/또는 CSF는 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 위치하고, 훨씬 더 바람직하게는, 배기 가스 처리 시스템은 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 산화 촉매 및 CSF 둘 다를 포함한다. 본 발명의 의미 내에서, "상류" 및 "하류"는 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 통한 배기 가스의 흐름 방향을 의미한다.
- [0054] 따라서, 본 발명은 또한 상기 정의된 바와 같은 배기 가스 처리 시스템으로서, 상기 배기 가스 처리 시스템은

산화 촉매 및/또는 촉매형 매연 필터(CSF)를 더 포함하고, 산화 촉매 및/또는 CSF는 바람직하게는 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 위치하고, 산화 촉매는 내연 엔진이 디젤 엔진인 경우 디젤 산화 촉매(DOC)인 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이다.

[0055] 또한, 상기 기재된 바와 같이, 배기 가스 처리 시스템은 바람직하게는 환원제를 배기 가스 도관으로 도입하는 수단을 더 포함하고, 상기 수단은 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 위치한다. 특히, 상기 수단은 암모니아 및/또는 우레아를 포함하는 환원제가 배기 가스 도관으로 도입되게 한다. 따라서, 본 발명은 또한 각각 바람직하게는 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 위치하는 산화 촉매 및/또는 촉매형 매연 필터(CSF)를 더 포함하고, 산화 촉매가 내연 엔진이 디젤 엔진인 경우 디젤 산화 촉매(DOC)인 것 이외에 또는 이것 대신에, 배기 가스 처리 시스템이 암모니아 및/또는 우레아를 바람직하게는 포함하는 환원제를 배기 가스 도관으로 도입하는 수단을 더 포함하고, 상기 수단이 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 상류에 위치하는 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이다.

[0056] 본 발명의 추가의 바람직한 실시양태에 따르면, 배기 가스 처리 시스템은 SCR에서 반응하지 않은 과량의 암모니아 및/또는 우레아를 산화시키기 위해 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 하류에 위치하는 암모니아 슬립(slip) 촉매를 더 포함한다. 바람직한 암모니아 슬립 촉매와 관련하여, 상기 촉매는 당해 분야에서 통상 공지된 임의의 방식으로 배기 가스 도관 내에 제공될 수 있지만, 단 이것이 상기 과량의 암모니아 및/또는 우레아를 효과적으로 산화시킬 수 있어야 한다. 특히, 상기 바람직한 실시양태는 상기 정의된 바와 같이 환원제를 배기 가스 도관으로 도입하는 수단을 포함하는 본 발명에 따른 배기 가스 처리 시스템을 포함한다.

[0057] 촉매 및 상기 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템 이외에, 본 발명은 NO<sub>x</sub> 함유 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 일반적으로, 본 발명의 방법에서, 임의의 적합한 NO<sub>x</sub> 함유 가스 스트림을 사용할 수 있지만, 단 이의 상태 및 조성은 본 발명에 따른 MFI/CHA 제올라이트 촉매와 접촉할 때 처리되기에 둘 다 적합해야 하고, 바람직하게는 상기 처리는 적어도 부분적으로 상기 가스에 포함된 NO<sub>x</sub>의 적어도 일부의 선택적 촉매 환원을 수반한다. 이러한 목적을 위해, 본 발명의 방법에서 사용된 가스 스트림은 바람직하게는 암모니아 및/또는 임의의 암모니아 전구체, 예컨대 우레아 및/또는 카밤암모늄인 1종 이상의 환원제를 포함하는 것이 바람직하고, 우레아는 바람직하게는 암모니아 전구체에 포함된다. 그러나, 본 발명의 방법의 추가의 실시양태에 따르면, 사용된 가스 스트림은 또한 예컨대 자동차 연료 및/또는 자동차 배기 가스, 특히 디젤 연료 및/또는 배기 가스에서 발견될 수 있는 것과 같은 탄화수소 및/또는 탄화수소 유도체, 예컨대 산화 탄화수소를 포함할 수 있다. 상기 추가의 환원제는 암모니아 이외에 본 발명의 방법에서 처리된 가스에 포함될 수 있거나, 추가의 실시양태에 따르면, 또한 암모니아 대신에 이 내부에 포함될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 가스가 특히 SCR을 통해 배기 가스 배출물의 처리를 위한 환원제로서 암모니아 및/또는 우레아를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0058] 따라서, 본 발명은 또한 본 출원에 정의된 바와 같은 NO<sub>x</sub> 함유 가스 스트림의 처리 방법으로서, 가스 스트림이 암모니아 및/또는 우레아를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0059] 가스 스트림 내의 환원제의 함량과 관련하여(상기 환원제가 바람직하게는 암모니아 및/또는 우레아를 포함함), 이와 관련하여 특별한 제한은 없지만, 단 상기 가스 내의 NO<sub>x</sub>의 적어도 일부는 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매와 접촉할 때 SCR에 의해 환원될 수 있어야 한다. 그러나, 상기 함량이 촉매에 의한 NO<sub>x</sub>의 최대 전환에 필요한 환원제의 양으로부터 상당히 유도되지 않는 것이 바람직하다. 이와 관련하여, 최대 전환은 본 발명의 방법에서 소정의 시점에, 즉 이의 접촉시 처리하고자 하는 가스 및 촉매 둘 다의 실제 상태 및 조건에 대한, 특히 환원제의 함량에 따른, 바람직하게는 내부에 포함된 암모니아 및/또는 우레아의 양에 따른, SCR에 의해 전환될 수 있는 NO<sub>x</sub>의 최대 양을 반영한다. 따라서, NO<sub>x</sub>의 최대 전환은 소정 시점에 SCR 공정에서 NO<sub>x</sub>와 반응할 수 있는 환원제, 바람직하게는 암모니아 및/또는 우레아의 최대 양을 직접적으로 반영한다.

[0060] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법에서 사용된 가스 스트림은 바람직하게는 NO<sub>x</sub> 함유 배기 가스 스트림이다. 이와 관련하여, 이러한 배기 가스 스트림을 발생시키는 공정에 대한 특별한 제한은 없지만, 단 이것이 본 발명에 따른 MFI/CHA 제올라이트 촉매에 의한 처리에 적합할 수 있거나, 이러한 촉매에 의한 처리에 적합한 가스 스트림으로 가공될 수 있어야 한다. 본 발명의 방법에 따르면, 배기 가스 스트림이 내연 엔진, 휠씬 더 바람직하게는 린번 엔진으로부터 생성된 배기 가스 스트림인 것이 추가로 바람직하다. 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 배기 가스 스트림은 디젤 엔진 배기 가스 스트림이다.

[0061] 본 발명에 따른 방법에서, 가스 스트림은 본 발명의 MFI/CHA 제올라이트 촉매의 처리를 위해 이 촉매와 접촉하

고, 촉매 위로 가스 스트림을 전달함으로써, 또는 촉매를 통해 가스 스트림을 전달함으로써 상기 접촉이 성취된다. 그러나, 본 발명의 촉매 위로 및 이를 통해 둘 다로 가스 스트림을 전달함으로써 상기 접촉을 또한 성취할 수 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 가스 스트림을 촉매 위로 전달하거나(여기서, 촉매는 바람직하게는 이 목적을 위해 플로-스루형 기재를 포함함), 가스 스트림을 촉매를 통해 전달한다(이런 경우, 촉매는 바람직하게는 웰-플로형 기재를 포함함). 그러나, 웰-플로형 기재를 사용할 때, 공정 조건 및 촉매의 특정 형태 및 치수에 따라, 가스 스트림의 적어도 일부가 또한 촉매 위로 전달될 수 있는 경우가 존재한다. 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명의 방법에서 사용된 촉매는 웰-플로형 허니컴 기재 또는 플로-스루형 허니컴 기재 중 하나를 포함한다.

[0062] 따라서, 본 발명은 또한  $\text{NO}_x$  함유 가스 스트림을 본 발명에 따른 MFI/CHA 제올라이트 촉매 위로 및/또는 이를 통해 전달하는 것을 포함하는 상기 가스 스트림의 처리 방법으로서, 가스 스트림은 바람직하게는 배기 가스 스트림, 더 바람직하게는 내연 엔진으로부터 생성된 배기 가스 스트림, 훨씬 더 바람직하게는 디젤 배기 가스 스트림인 방법에 관한 것이다.

[0063] 본 발명의 방법에서, 가스 스트림 내에 존재하는  $\text{NO}_x$ 의 양에 대한 특별한 제한은 없고, 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 사용된 가스 스트림 내의 이의 양은 배기 가스의 전체 중량을 기준으로 10 중량%를 초과하지 않고, 더 바람직하게는 1 중량%, 더 바람직하게는 0.5 중량%, 더 바람직하게는 0.1 중량%, 더 바람직하게는 0.05 중량%, 더 바람직하게는 0.03 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 0.01 중량%를 초과하지 않는다.

[0064] 본 발명의 방법에서 처리된 가스 스트림에 포함된  $\text{NO}_x$  분획의 특정 조성과 관련하여, 내부에 포함된 특정한 아산화질소 가스의 유형 또는 함량에 대한 제한은 없다. 그러나, 본 발명의 특정한 실시양태에 따르면, 전체  $\text{NO}_x$  함량에 대한  $\text{NO}_2$  함량이  $\text{NO}_x$ 의 100 중량%를 기준으로 80 중량% 이하이고, 더 바람직하게는  $\text{NO}_2$  함량이 5 내지 70 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[0065] 일반적으로, 본 출원에 정의된 바와 같은 본 발명의 방법에서 사용된 가스 스트림의 조성은 본 발명의 방법에서의 이의 사용 전의, 특히 촉매와 이의 접촉 전의 가스 스트림을 의미한다. 바람직하게는, 그러나, 상기 조성은 촉매와의 접촉 직전의, 즉 이의 촉진된 화학 전환에 의해 시작되는 이의 처리 직전의 가스 스트림의 조성을 의미한다.

[0066] 따라서, 본 발명은 또한 본 출원에 정의된 바와 같은  $\text{NO}_x$  함유 가스 스트림의 처리 방법으로서, 가스 스트림과의 촉매의 접촉 전에, 이의  $\text{NO}_2$  함량이  $\text{NO}_x$ 의 100 중량%를 기준으로 80 중량% 이하이고, 바람직하게는,  $\text{NO}_2$  함량이 5 내지 70 중량%, 더 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 내지 55 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 20 내지 50 중량% 범위로 포함되는 방법에 관한 것이다.

[0067] 본 발명에 따른 촉매는 선행 기술에 널리 공지된 방법에 의해 쉽게 제조될 수 있다. 대표적인 방법이 하기 기재되어 있다. 본원에 사용된 "와시코트"는 처리되는 가스 스트림의 이를 통한 통로를 허용하기에 바람직하게는 충분히 다공성인 허니컴 유형 캐리어 구성원과 같은 기재 캐리어 재료에 적용되는 촉매 또는 다른 재료의 얇은 접착 코팅의 분야에서의 이의 일반적인 의미를 갖는다.

[0068] 촉매의 여러 제올라이트 성분이 촉매 제조의 분야에서의 당업자에게 손쉽게 명확한 방식으로 순차 단계에서 1종 이상의 성분의 혼합물로서 기재에 적용될 수 있다. 본 발명의 촉매를 제조하는 통상적인 방법은 특히 바람직한 플로-스루형 또는 웰-플로형 허니컴 기재의 벽 상의 코팅 또는 와시코트 층으로서 MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 1종 이상의 추가의 제올라이트를 각각 제공하는 것이다. 본 발명의 특정한 바람직한 실시양태에 따르면, 제올라이트는 기재 상의 단일 와시코트 내에 제공된다.

[0069] 본 발명에 따른 촉매는 그러나 바람직하게는 1종 이상의 결합제를 추가로 사용하여 제조되고, 촉매 제조의 분야에서, 특히 자동차 SCR 촉매 제조의 분야에서 사용된 임의의 고안 가능한 결합제를 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 실리카-알루미나 결합제는 예를 들면 본 발명의 촉매의 제조에 바람직하게 사용되고, 상기 결합제는 1종 이상의 제올라이트 성분과 함께 제공될 수 있고, 바람직하게는 기재 상의 1개 이상의 코팅, 더 바람직하게는 1개 이상의 와시코트 층 내의 제올라이트 성분과 함께 제공된다.

[0070] 본 발명의 촉매를 제조하기 위해, 1개 또는 가능하게는 그 이상의 와시코트 층의 성분을 각각 슬러리, 바람직하게는 수성 슬러리로 가공할 수 있다. 이후, 과량의 슬러리를 제거하여 기재의 벽 상의 2종 이상의 슬러리의 얇

은 코팅을 제공한 후 각각의 와시코드를 도포하기 위해 각각의 슬러리로 기재를 순차적으로 액침한다. 이후, 코팅된 기재를 건조하고, 바람직하게는 하소하여 기재의 벽으로의 각각의 성분의 접착 코팅을 제공한다. 따라서, 예를 들면, 기재 위에 제1 와시코드 층을 제공하고, 바람직하게는 코팅된 기재를 건조하고/하거나 하소한 후, 생성된 코팅된 기재를 이후 추가의 슬러리로 액침하여 제1 와시코드 층 위에 증착된 제2 와시코드 층을 형성할 수 있다. 다시, 기재를 이후 건조하고/하거나 하소하고 결국 제3 와시코드로 코팅할 수 있고, 이것을 다시 후속하여 건조하고/하거나 하소하여 본 발명의 일 실시양태에 따라 최종 촉매를 제공할 수 있다. 이러한 방식으로 코팅된 촉매의 건조, 세척 및 하소의 단계와 관련하여, 이것을 특히 코팅된 촉매를 세척하기 위해 사용되는 용매 및/또는 용액과 관련하여, 그리고 각각 건조 및 하소의 단계에서 이용되는 온도, 기간 및 분위기와 관련하여 촉매 제조의 분야에서 널리 공지된 방식으로 각각 수행할 수 있다. 하소 단계와 관련하여, 임의의 가능한 온도를 여기서 사용할 수 있지만, 단 공정이 특히 SCR에서의 이의 사용과 관련하여 촉매 안정성의 임의의 주목할만한 또는 실질적인 열화를 야기하는 일 없이 촉매에서의 원하는 변환은 발생시켜야 한다. 따라서, 특정한 경우에, 하소 온도는 700°C, 바람직하게는 650°C, 더 바람직하게는 600°C, 훨씬 더 바람직하게는 550°C를 초과하지 않는다. 따라서, 500°C 내지 650°C, 바람직하게는 550°C 내지 600°C, 더 바람직하게는 570°C 내지 590°C 범위에 포함된 온도에서, 더 바람직하게는, 훨씬 더 바람직하게는 575°C 내지 585°C 범위에 포함된 온도에서 하소를 예를 들면 수행할 수 있다.

[0071] 그러나, 상기 언급된 방식으로 본 발명의 촉매를 제조할 때, 이의 적용 및 임의의 건조 후에 와시코드 층의 세척을 수행하지 않는 것이 바람직하다.

[0072] 따라서, 본 발명의 촉매를

[0073] (a) MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트 및 CHA 구조 유형의 제올라이트로부터 선택되는 1종 이상의 추가의 제올라이트를 제공하는 단계로서, MFI 구조 유형의 1종 이상의 제올라이트의 적어도 일부가 철을 포함하고, CHA 구조 유형의 1종 이상의 추가의 제올라이트의 적어도 일부가 구리를 포함하는 단계;

[0074] (b) 각각 제올라이트 중 1종 이상을 포함하는 1종 이상의 와시코드 조성물을 제공하는 단계;

[0075] (c) 기재에 1개 이상의 각각의 층 내의 1종 이상의 와시코드 조성물을 도포하는 단계로서, 각각의 층 중 1개 이상의 각각의 도포 후에 건조 단계를 임의로 수행하는 것인 단계;

[0076] (d) 임의로 코팅된 기재를 세척하고/하거나 건조하는 단계로서, 코팅된 기재를 바람직하게는 세척하지 않는 것인 단계; 및

[0077] (e) 임의로 코팅된 기재를 하소 공정으로 처리하는 단계

[0078] 를 포함하는 방법에 따라 제조할 수 있다.

[0079] [도면의 간단한 설명]

[0080] 도 1은 각각 실시예 1 및 비교예 2 및 3에 따른 촉매 조성물의 NEDC 시험으로부터의 결과를 나타내고, 초 단위의 시험 기간을 x축에 좌표하고, NO<sub>x</sub> 그램 단위의 NO<sub>x</sub> 배출물을 y축에 좌표하고, 배경은 European Union Directive 70/220/EEC가 규정한 자동차의 속도의 변형의 면에서 시간 기간에 걸친 NEDC 시험의 법적으로 규정된 코스를 나타낸다.

[0081] 도 2는 NEDC 시험에서 각각 실시예 1 및 비교예 2 및 3에 따른 샘플에 대해 성취된 전체 NO<sub>x</sub> 전환(%)을 보여준다.

[0082] [실시예]

[0083] 실시예 1

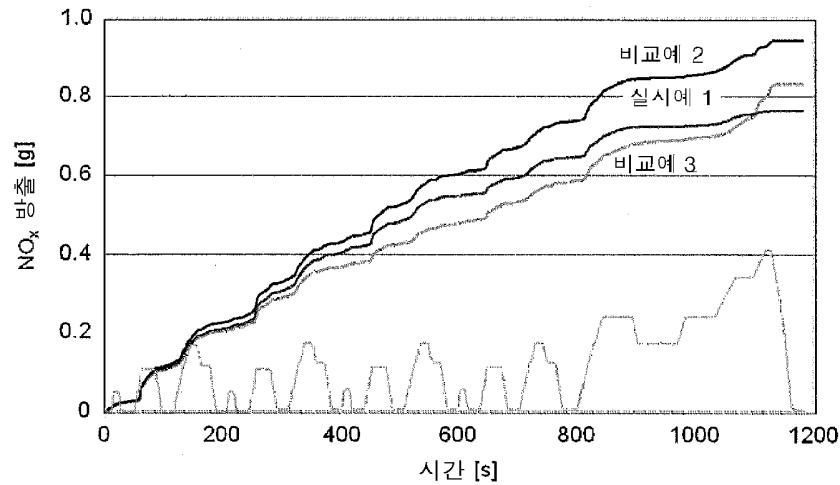
[0084] 실리카 대 알루미나 비(SAR)가 대략 30이고 CHA 유형의 제올라이트의 전체 중량을 기준으로 3 중량%의 구리를 포함하는 CHA 구조 유형의 제올라이트 1.35 g/in<sup>3</sup>, 실리카 대 알루미나 비가 대략 26이고 MFI 유형의 제올라이트의 전체 중량을 기준으로 3.8 중량%의 철을 포함하는 MFI 구조 유형의 제올라이트 1.35 g/in<sup>3</sup> 및 실리카-알루미나 결합제 0.3 g/in<sup>3</sup>을 포함하는 촉매 조성물을 제조하였다.

[0085] 비교예 2

- [0086] 실리카 대 알루미나 비(SAR)가 대략 30이고 CHA 유형의 제올라이트의 전체 중량을 기준으로 3 중량%의 구리를 포함하는 CHA 구조 유형의 제올라이트  $1.9 \text{ g/in}^3$  및 지르코니움 결합제  $0.1 \text{ g/in}^3$ 을 포함하는 촉매 조성물을 제조하였다.
- [0087] 비교예 3
- [0088] 실리카 대 알루미나 비(SAR)가 대략 40이고 BEA 유형의 제올라이트의 전체 중량을 기준으로 1.3 중량%의 철을 포함하는 BEA 유형의 제올라이트  $1.35 \text{ g/in}^3$ , 실리카 대 알루미나 비가 대략 26이고 MFI 유형의 제올라이트의 전체 중량을 기준으로 3.8 중량%의 철을 포함하는 MFI 유형의 제올라이트  $1.35 \text{ g/in}^3$  및 실리카-알루미나 결합제  $0.3 \text{ g/in}^3$ 을 포함하는 촉매 조성물을 제조하였다.
- [0089] SCR 성능 시험
- [0090] MVEG(Motor Vehicle Emissions Group) 사이클이라고도 칭하는 New European Driving Cycle을 이용하여 일시 조건에서 SCR 촉매의  $\text{DeNO}_x$  성능을 평가하였다. 특히, 시험 조건은 배기 가스 스트림의  $\text{NO}_x$  분획이 전체  $\text{NO}_x$  함량을 기준으로 30 중량% 미만의  $\text{NO}_2$ 를 포함하는 것이었다.
- [0091] 시험을 위해, 실시예 1 및 비교예 2 및 3에 따른 촉매 조성물을 각각 2.5 ℥의 용적, 평방 인치당 400개의 셀인 셀 밀도 및 대략  $100 \mu\text{m}$ (4 mil)의 벽 두께를 갖는  $5.66" \times 5.66" \times 6"$  플로-스루형 허니컴 기재에 코팅하였다. 이후, 이러한 방식으로 제조된 촉매 샘플을 시험된 촉매의 상류에 각각 위치하는 디젤 산화 촉매(DOC) 및 촉매형 매연 필터(CSF)를 갖는 배기 가스 처리 시스템에서 시험하였다.
- [0092] NEDC 촉매 시험으로부터의 결과가 각각 도 1 및 2에 도시되어 있다. 따라서, 상기 도면으로부터 취할 수 있는 것처럼, CHA 및 MFI 유형의 제올라이트의 조합을 포함하는 실시예 1에 따른 본 발명의 촉매는 CHA 유형의 제올라이트만을 포함하는 비교예 2의 촉매 샘플과 비교하여 명확히 개선된 성능을 나타냈다. 특히, 도 2로부터 취할 수 있는 것처럼, 본 발명의 촉매는 비교예 2의 촉매와 비교하여  $\text{NO}_x$  배출물의 상당히 더 높은 수준의 전환을 발생시켰다. 또한,  $\text{NO}_x$  배출물의 수준이 NEDC 시험 기간의 함수로서 작도된 도 1에 도시된 결과를 고려할 때, 본 발명의 촉매는 Old European Driving Cycle(ECE-15)에 해당하는 0 내지 800 초의 기간 동안, 및 더 높은 공간 속도 및 더 높은  $\text{NO}_x$  질량 흐름을 포함하는 주행 사이클의 대도시 파트에 해당하는 800 내지 1200 초의 시험 기간 동안 둘 다에서 비교예 2와 비교하여 더 우수한 전환 성능을 보여주었다.
- [0093] 본 발명의 실시예의 특정한 MFI/CHA 제올라이트 혼합물을 반대로 철 교환된 제올라이트 또는 MFI 및 BEA 구조 유형의 혼합물을 포함하는 도 1에서의 비교예 3에 대한 시험 결과와 비교하여, 본 발명의 촉매는 NEDC 시험의 낮은 온도 및 적절한 공간 속도 부분 동안 약간 더 빈약한 성능을 보여주었다(도 1 참조). 그러나, 상기 초기 성능은 더 높은 공간 속도 및 더 높은  $\text{NO}_x$  질량 흐름에서의 현저한 전환 속도에 의해 매우 보상되었다. 따라서, 도 2에 표시된 전체 성능 결과로부터 취할 수 있는 것처럼, 본 발명의 촉매는 또한 비교예 3에 따른 촉매보다 더 우수하였다. 특히, 비교예 3에 따른 촉매의 성능이 NEDC의 0 내지 800 초 기간에 마주치는 대표적인 도시 주행 조건에 다소 더 우수하게 적합하고, 본 발명의 촉매는 800초와 1200 초 사이의 대도시 사이클 섹션에서의 뛰어난 성능으로 인해 전체 사이클에 비해 명확히 더 우수하였다. 따라서, 전체 촉매 성능을 고려할 때, 본 발명의 촉매는 NEDC 시험에 반영된 평균 승객 차량의 실제 주행 거동을 고려할 때 시간이 지남에 따라 자동차의 실제 배기 가스 배출 패턴에 더 우수하게 적합하였다.
- [0094] 결과적으로, 본 발명에 따른 촉매는 비교예 2로 표현되는 선행 기술에 따른 촉매와 비교하여 SCR에서 명확히 더 우수한 성능을 보여주고, 또한, NEDC 시험에서 반영된 바와 같이 자동차 사용에서 마주치는 실제 주행 조건에 특히 매우 적합하였다. 특히, 이러한 훌륭한 결과는 본 발명의 촉매에 의해 정의된 바와 같은 제올라이트 재료의 특정한 조합의 사용에 기인할 수 있었다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

