



등록특허 10-2593060



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년10월25일  
(11) 등록번호 10-2593060  
(24) 등록일자 2023년10월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 29/76* (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)  
*B01J 23/46* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B01J 29/763* (2013.01)  
*B01D 53/9418* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7009265
- (22) 출원일자(국제) 2016년08월29일  
심사청구일자 2021년08월27일
- (85) 번역문제출일자 2018년04월02일
- (65) 공개번호 10-2018-0050687
- (43) 공개일자 2018년05월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/070292
- (87) 국제공개번호 WO 2017/037006  
국제공개일자 2017년03월09일
- (30) 우선권주장  
15183947.9 2015년09월04일  
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문현  
KR1020110094024 A

(73) 특허권자  
**巴斯프 에스이**  
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자  
**헬겐도르프 마르쿠스**  
독일 30173 하노버 셀리그만알리 1 바스프 카탈리스츠 저머니 게엠베하  
**둠부야 카리팔라**  
독일 30173 하노버 셀리그만알리 1 바스프 카탈리스츠 저머니 게엠베하  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
**제일특허법인(유)**

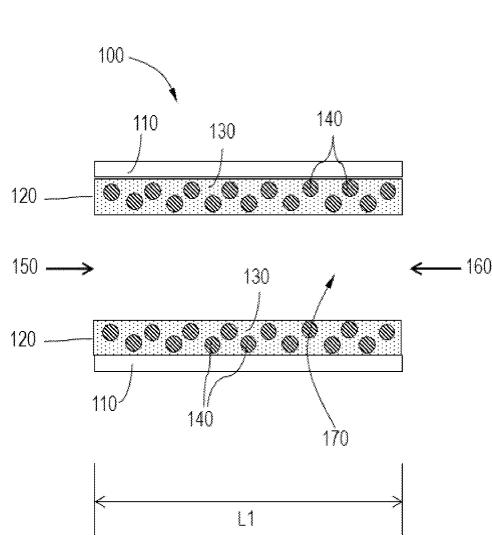
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 통합형 SCR 및 암모니아 산화 촉매 시스템

**(57) 요약**

본원에서는, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한, 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 혼합된, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 워시코트를 포함하는 (뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1

촉매를 기술한다. 또한 본원에서는, 백금족 금속을 실질적으로 함유하지 않으면서, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상에 구리 또는 철을 포함하는, 제 1 워시코트 구역과, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한, 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금과 물리적으로 혼합된, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 제 2 워시코트 구역을 포함하는 촉매를 기술한다. 배출물 처리 방법과 시스템 또한 기술한다.

(52) CPC특허분류

*B01D 53/9436* (2013.01)

*B01D 53/9477* (2013.01)

*B01J 23/42* (2013.01)

*B01J 23/464* (2013.01)

*B01J 35/0006* (2013.01)

*B01J 37/0244* (2013.01)

*B01J 37/0246* (2013.01)

*B01D 2255/50* (2013.01)

*B01D 2255/9205* (2013.01)

(72) 발명자

자벨 클라우디아

독일 30173 하노버 셀리그만알리 1 바스프 카탈리

스츠 저머니 게엠베하

스티밸스 수잔느

독일 30173 하노버 셀리그만알리 1 바스프 카탈리

스츠 저머니 게엠베하

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

워시코트를 포함하는, 암모니아의 산화를 위한 촉매로서,

상기 워시코트는, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한, 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 물리적으로 혼합된, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는, 촉매.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

워시코트가 단일체형 기재 상에 배치되는, 촉매.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

단일체형 기재가, 기재의 세로축을 따라 연장되는 다수의 미세하고 평행한 가스 유동 통로를 포함하는 관류형 (flow-through) 허니콤 기재인, 촉매.

#### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매가 소정량의 백금 및 소정량의 로듐을 함유하는, 촉매.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

백금이  $0.3 \text{ g}/\text{ft}^3$  내지  $20 \text{ g}/\text{ft}^3$  범위의 양으로 존재하고, 로듐이  $0.3 \text{ g}/\text{ft}^3$  내지  $20 \text{ g}/\text{ft}^3$  범위의 양으로 존재하고, 다른 백금족 금속은 존재하지 않는, 촉매.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자체 물질 상의 구리 또는 철 및 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐이 워시코트에서 균질하게 혼합되는, 촉매.

#### 청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자체 물질 상의 구리 또는 철 및 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐이 서로로부터 분리되고, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐이 분자체 물질 상의 구리 또는 철과 물리적으로 혼합되는, 촉매.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

내화성 금속 산화물 지지체가 Ce, La, Ba, Zr, Hf, Ta, Mn, Si, Ti, W, Mo 및 Re 중 하나 이상으로부터 선택된 도편트로 도핑된, 촉매.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
워시코드가 2 중량% 미만의 구리 알루미네이트를 포함하는, 촉매.

### 청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
분자체 물질이 골격 유형 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 촉매.

### 청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
분자체 물질이 CHA 골격 유형인, 촉매.

### 청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
분자체 물질이 2 내지 200의 실리카 대 알루미나 몰 비를 갖는, 촉매.

### 청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
워시코드가, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리를 포함하는, 촉매.

### 청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,  
워시코드가, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 철을 포함하는, 촉매.

### 청구항 15

암모니아의 산화를 위한 촉매로서,  
1 중량% 미만의 백금족 금속을 포함하고, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는, 제 1 워시코드 구역; 및  
제 1 항의 촉매를 포함하는 제 2 워시코드 구역  
을 포함하는 촉매.

### 청구항 16

제 15 항에 있어서,  
제 1 워시코드 구역 및 상기 제 2 워시코드 구역이 단일체형 기재 상에 배치되는, 촉매.

### 청구항 17

제 16 항에 있어서,  
제 1 워시코드 구역 및 제 2 워시코드 구역이 단일체형 기재 상에 인접하게 배치되고, 제 1 워시코드 구역이 제 2 워시코드 구역으로부터 상류에 있는, 촉매.

### 청구항 18

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 위시코드 구역이 다른 백금족 금속을 함유하지 않는, 촉매.

### 청구항 19

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자체 물질이 골격 유형 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 촉매.

### 청구항 20

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자체 물질이 CHA 골격 유형인, 촉매.

### 청구항 21

제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

분자체 물질이 2 내지 200의 실리카 대 알루미나 몰 비를 갖는, 촉매.

### 청구항 22

회박 연소(lean-burn) 엔진의 배기ガ스 스트림에서 생성된 배출물을 처리하는 방법으로서,

$\text{NO}_x$ , CO 또는 탄화수소 중 하나 이상을 함유하는 배기ガ스 스트림에 암모니아 또는 암모니아 전구체를 주입하는 단계; 및

배기ガ스 스트림을 제 1 항 내지 제 3 항 및 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항의 촉매에 통과시키는 단계를 포함하는, 방법.

### 청구항 23

회박 연소 엔진의 배기ガ스 스트림에서 생성된 배출물을 처리하기 위한 시스템으로서,

암모니아 공급원, 및 배기ガ스 스트림 내로 암모니아 공급원을 주입하는 주입기;

암모니아와 질소 산화물의 반응을 촉진하여 질소 및  $\text{H}_2\text{O}$ 를 선택적으로 생성하는, 상기 암모니아 공급원의 하류에 위치한, 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction) 촉매; 및

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 15 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 포함하는, 시스템.

### 청구항 24

제 23 항에 있어서,

암모니아 산화(AMOx) 촉매를 추가로 포함하는 시스템.

### 청구항 25

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매, 배기ガ스 스트림에서 배출물을 처리하는 방법 및 배기ガ스 스트림에서 생성된 배출물을 처리하는 시스템에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 디젤 엔진 배기가스는 그을음과 가스 배출물(예를 들어, 일산화탄소, 연소되지 않은 또는 부분 연소된 탄화수소 및 질소 산화물(총칭하여 NO<sub>x</sub>라고 함))과 같은 미립자 배출물을 포함하는 불균질 혼합물이다. 이러한 배기 성분의 몇몇 또는 모두를 무해한 화합물로 전환하기 위해 종종 하나 이상의 단일체형 기재 상에 배치된 촉매 조성물이 엔진 배기가스 시스템 내에 장착된다.
- [0003] 암모니아 선택적 접촉 환원(SCR)은, 디젤 엔진 및 휘파 연소 엔진의 업격한 NO<sub>x</sub> 배출 목표를 충족시키는 데 사용되는 NO<sub>x</sub> 저감 기술이다. 암모니아 SCR 공정에서는, 전형적으로 비금속(base metal)으로 이루어진 촉매 상에서, NO<sub>x</sub>(보통 NO와 NO<sub>2</sub>로 구성됨)가 암모니아(또는 요소와 같은 암모니아 전구체)와 반응하여 질소(N<sub>2</sub>)를 형성한다. 이 기술은 일반적인 디젤 구동 사이클에 비해 90% 초과의 NO<sub>x</sub> 전환율을 달성할 수 있으므로 강경한 NO<sub>x</sub> 저감 목표를 달성하기 위한 최선의 방법 중 하나이다.
- [0004] 몇몇 암모니아 SCR 촉매 물질의 특징적인 양태는, 전형적인 구동 사이클의 저온 과정 동안에, 촉매 표면 상의 루이스 및 브뢴스테드 산 부위에 상당량의 암모니아를 보유하려는 성향이다. 후속되는 배기가스 온도의 상승으로 인해 암모니아가 암모니아 SCR 촉매 표면으로부터 탈착되고 차량의 배기관을 빠져나가게 될 수 있다. NO<sub>x</sub> 전환율을 증가시키기 위해서 암모니아를 과량으로 첨가하는 것은, 암모니아가 암모니아 SCR 촉매로부터 빠져나갈 수 있는 또 다른 잠재적인 시나리오이다.
- [0005] 암모니아 SCR 촉매로부터의 암모니아 슬립(slip)은 여러 문제를 발생시킨다. NH<sub>3</sub>에 대한 약취 한계값은 공기 중 20 ppm이다. 100 ppm이 초과되면 눈 및 목의 자극이 뚜렷해지고, 400 ppm 초과에서는 피부 자극이 일어나고, IDLH는 공기 중 500 ppm이다. NH<sub>3</sub>는 특히 수성 형태에서 부식성(caustic)이다. 배기가스 촉매의 하류의 배기관의 보다 차가운 영역에서 NH<sub>3</sub>와 물이 축합됨으로써 부식성 혼합물을 제공할 것이다.
- [0006] 따라서, 암모니아가 배기관(tailpipe)으로 들어가기 전에 암모니아를 제거하는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위해, 선택적 암모니아 산화(AMOx) 촉매가, 과량의 암모니아를 N<sub>2</sub>로 전환시키는 목적으로 사용된다.
- [0007] WO 2010/062730은, 단일체형 컨버터의 전체 길이에 걸쳐 분포된 캐버자이트(chabazite) 상 구리의 상부층을 가진 단일체의 배출구 구역에 위치한 알루미나 상 백금을 갖는 하부코트의 적용을 기술한다.
- [0008] 선택적 암모니아 산화 촉매의 사용에도 불구하고, 차량 구동 사이클에서 암모니아 슬립이 일어나는 넓은 온도 범위에 걸쳐 암모니아를 전환시킬 수 있고 최소의 질소 산화물 부산물을 생성할 수 있는 선택적 암모니아 산화를 위한 촉매를 제공하는 것이 바람직하다. 또한 AMOx 촉매는 잠재적인 온실가스인 N<sub>2</sub>O를 최소로 생성해야 한다.
- ### 발명의 내용
- [0009] 본 발명의 한 양상은 배기가스 스트림을 처리하기 위한 촉매 시스템 및 이러한 가스의 처리를 위한 촉매의 제조 방법을 포함한다. 본원에 사용된 용어 "촉매 시스템"은 하나의 기재 또는 하나 초과의 개별 기재 상의 둘 이상의 화학적 촉매 기능을 포함할 것이다.
- [0010] 본 발명의 제 1 양상은 암모니아의 산화를 위한 촉매에 관한 것이다. 제 1 실시양태에서, 암모니아의 산화를 위한 촉매는, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한, 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 혼합된 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 워시코트를 포함한다.
- [0011] 제 2 실시양태에서는, 제 1 실시양태의 촉매가 변경되어, 워시코트는 단일체형 기재 상에 배치된다.
- [0012] 제 3 실시양태에서는, 제 2 실시양태의 촉매가 변경되어, 단일체형 기재는 기재의 종방향 축을 따라 연장된, 다수의 미세한, 실질적으로 평행한 가스 유동 통로를 포함하는 관류형(flow-through) 허니콤 기재를 포함한다.
- [0013] 제 4 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 3 실시양태의 촉매가 변경되어, 촉매는 소정량의 백금과 소정량의 로듐을 함유한다.
- [0014] 제 5 실시양태에서는, 제 4 실시양태의 촉매가 변경되어, 백금의 양이 0.3 g/ft<sup>3</sup> 내지 20 g/ft<sup>3</sup>의 양으로 존재하

고, 로듐이  $0.3 \text{ g}/\text{ft}^3$  내지  $20 \text{ g}/\text{ft}^3$  범위의 양으로 존재하고, 다른 백금족 금속은 존재하지 않는다.

[0015] 제 6 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 5 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질 상의 구리 또는 철과 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐이 워시코트 내에서 균질하게 혼합된다.

[0016] 제 7 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 5 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질 상의 구리 또는 철과 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐은 서로 분리되고, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐은 분자체 물질 상의 구리 또는 철과 물리적으로 혼합된다.

[0017] 제 8 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 7 실시양태의 촉매가 변경되어, 내화성 금속 산화물 지지체는 Ce, La, Ba, Zr, Hf, Ta, Mn, Si, Ti, W, Mo 및 Re 중 하나 이상으로부터 선택된 도펜트(dopant)로 도핑된다.

[0018] 제 9 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 8 실시양태의 촉매가 변경되어, 워시코트가 구리 알루미네이트를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0019] 제 10 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 9 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질은 골격 유형 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0020] 제 11 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 10 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질이 CHA 골격 유형을 갖는다.

[0021] 제 12 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 9 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질은 2 내지 200 범위의 실리카 대 알루미나 비를 갖는다.

[0022] 제 13 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 12 실시양태의 촉매가 변경되어, 워시코트는 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리를 포함한다.

[0023] 제 14 실시양태에서는, 제 1 실시양태 내지 제 12 실시양태의 촉매가 변경되어, 워시코트는 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 철을 포함한다.

[0024] 본 발명의 제 2 양상은 암모니아의 산화를 위한 촉매에 관한 것이다. 제 15 실시양태에서, 암모니아의 산화를 위한 촉매는, 백금족 금속이 실질적으로 존재하지 않으면서 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 제 1 워시코트 구역과, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한, 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금과 물리적으로 혼합된 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 제 2 워시코트 구역을 포함한다.

[0025] 제 16 실시양태에서는, 제 15 실시양태의 촉매가 변경되어, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 단일 체형 기재 상에 배치된다.

[0026] 제 17 실시양태에서는, 제 16 실시양태의 촉매가 변경되어, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역이 단일 체형 기재 상에 인접하여 배치되고, 제 1 워시코트 구역이 제 2 워시코트 구역의 상류에 위치된다.

[0027] 제 18 실시양태에서는, 제 15 내지 제 17 실시양태의 촉매가 변경되어, 제 2 워시코트 구역은 백금을 함유하고 다른 백금족 금속은 함유하지 않는다.

[0028] 제 19 실시양태에서는, 제 15 내지 제 17 실시양태의 촉매가 변경되어, 제 2 워시코트 구역은 로듐을 포함하고 다른 백금족 금속을 더 포함하지 않는다.

[0029] 제 20 실시양태에서는, 제 15 내지 제 19 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질은 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0030] 제 21 실시양태에서는, 제 15 내지 제 20 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질이 CHA 골격 유형을 갖는다.

[0031] 제 22 실시양태에서는, 제 15 내지 제 21 실시양태의 촉매가 변경되어, 분자체 물질이 2 내지 200의 범위의 실리카 대 알루미나 비를 갖는다.

[0032] 본 발명의 제 3 양상은 배출물을 처리하는 방법에 관한 것이다. 제 23 실시양태에서, 희박 연소 엔진의 배기가스 스트림에서 생성된 배출물을 처리하는 방법은,  $\text{NO}_x$ , CO 또는 탄화수소 중 하나 이상을 함유하는 배기ガ스 스트림에 암모니아 또는 암모니아 전구체를 주입하는 단계; 및 배기ガ스 스트림을 제 1 내지 제 22 실시양태의 촉

매에 통과시키는 단계를 포함한다.

[0033] 본 발명의 제 4 양상은 배출물을 처리하기 위한 시스템에 관한 것이다. 제 24 실시양태에서, 회박 연소 엔진의 배기가스 스트림에서 생성된 배출물을 처리하기 위한 시스템은, 암모니아 공급원, 및 배기가스 스트림 내로 상기 암모니아 공급원을 주입하기 위한 주입기; 암모니아와 질소 산화물의 반응을 촉진시켜 선택적으로 질소 및 H<sub>2</sub>O를 형성시키기 위한, 상기 암모니아 공급원의 하류에 위치한 선택적 접촉 환원 촉매; 및 제 1 내지 제 22 실시양태 중 어느 하나에 따른 촉매를 포함한다.

[0034] 제 25 실시양태에서는, 제 24 실시양태의 시스템이 변경되어, 시스템은 암모니아 산화(AMOx) 촉매를 더 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0035] 하기 도면은 본 발명의 실시양태를 설명해준다. 도면은 축척에 따라 그려진 것은 아니며 단일체형 채널과 같은 특정한 특징부의 크기는 본 발명의 실시양태에 따르는 특징부를 보여주기 위해서 확대될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

도 1은 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매의 부분 단면도를 도시한다.

도 2a는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매의 부분 단면도를 도시한다.

도 2b는 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매의 부분 단면도를 도시한다.

도 3a는 벽 유동 필터 기재의 사시도를 도시한다.

도 3b는 제 2의 벽 유동 필터 기재 단면도를 도시한다.

도 4는 하나 이상의 실시양태에 따른 엔진 배출물 처리 시스템의 개략도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 여러 예시적인 실시양태를 기술하기 전에, 본 발명은 하기 설명에 설명된 구성 또는 공정 단계의 세부 사항으로만 제한되는 것은 아니라는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 기타 실시양태일 수 있고 다양한 방식으로 실시되고 수행될 수 있다.

[0037] 본 발명의 실시양태는 암모니아의 산화를 위한 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 제 1 양상은, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 혼합된 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 워시코트를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 제 2 양상은, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 제 1 워시코트 구역과, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금과 물리적으로 혼합된 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 작은 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 제 2 워시코트 구역을 포함하는 촉매에 관한 것이다.

[0038] 놀랍게도, 상기 촉매는 배기가스 정화 촉매 성분, 특히 낮은 N<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub> 배출로 양호한 NO<sub>x</sub> 전환율을 제공하는 암모니아 산화 촉매로서 특히 적합하다는 것이 밝혀졌다. 암모니아 흡수 용량의 큰 감소를 동반하는 온도 증가 (즉, 약 200°C에서 300°C 및 400°C) 동안 NH<sub>3</sub> 배출을 피하는 것이 바람직하다.

[0039] 본 명세서에 사용된 용어와 관련하여, 다음의 정의가 제공된다.

[0040] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 단수형은 달리 명확하게 지시되어 있지 않은 한, 다수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "촉매"라는 언급은 둘 이상의 촉매들의 혼합물 등을 포함한다.

[0041] 본원에서 사용된 "저감시키다"라는 용어는 양을 감소시킴을 의미하며, "저감"이란 임의의 수단에 의해 초래된 양의 감소를 의미한다. "배기가스 스트림" 및 "엔진 배기가스 스트림"이라는 용어는, 이것들이 사용된 경우, 엔진에서 배출된 배출물뿐만 아니라, 비제한적으로 디젤 산화 촉매 및/또는 그을음 필터를 비롯한 하나 이상의 기타 촉매 시스템 컴포넌트의 하류에 있는 배출물을 의미한다.

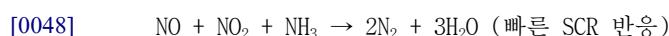
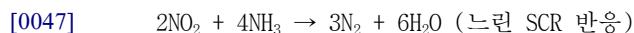
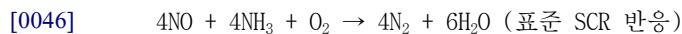
[0042] 본 발명의 한 양상은 촉매에 관한 것이다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 상기 촉매는 단일체형 기재 상에 워시코트 층으로서 배치될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 그리고 문헌[Heck, Ronald and Robert Farrauto, Catalytic Air Pollution Control, New York: Wiley-Interscience, 2002, pp. 18-19]에 기술된 바와 같이, 워시코트 층은, 단일체형 기재 또는 하부 워시코트 층의 표면 상에 배치된 조성적으로 상이한 물질 층

을 포함한다. 워시코트는 일반적으로 고 표면적 캐리어(예를 들어, 산화 알루미늄) 및 촉매 성분(예를 들어, 백금족 금속)을 포함한다. 촉매는 하나 이상의 워시코트 층을 함유할 수 있고, 각각의 워시코트 층은 독특한 화학적 촉매 기능을 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 "촉매" 또는 "촉매 조성물" 또는 "촉매 물질"은 반응을 촉진하는 물질을 지칭한다.

[0043] 본원에 사용된 "촉매성 물품"은 원하는 반응을 촉진하는데 사용되는 요소를 말한다. 예를 들어, 촉매성 물품은 기재 상에 촉매 종(예를 들면 촉매 조성물)을 함유하는 워시코트를 포함할 수 있다.

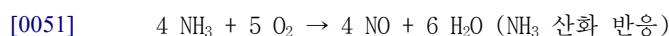
[0044] 본원에서 사용된 "선택적 접촉 환원(SCR)"이라는 용어는 질소성 환원제를 사용하여 질소 산화물을 질소( $N_2$ )로 환원시키는 촉매적 과정을 말한다.

[0045] 선택적 환원 공정은 SCR(선택적 접촉 환원) 공정이라고 지칭된다. SCR 공정은, 대기 산소의 존재 하에서 암모니아를 이용한 질소 산화물의 촉매적 환원을 이용하며, 주로 질소와 수증기를 형성한다:



[0049] SCR 공정에 사용되는 촉매는 이상적으로는, 열수 조건 하에 넓은 사용 온도 조건 범위, 예를 들어 200 내지 600 °C 또는 그 이상에서 우수한 촉매적 활성을 유지할 수 있어야 한다. 열수 조건은, 예를 들어 입자 제거에 사용되는 배기ガ스 처리 시스템의 컴포넌트인 그을음 필터의 재생 동안, 실제로 종종 마주치게 된다.

[0050] 용어 "NH<sub>3</sub> 산화 반응" 또는 "암모니아 산화 반응"은 본 명세서에서 다음에 기술된 화학적 공정을 언급하는데 사용된다:



[0052] 보다 일반적으로, "NH<sub>3</sub> 산화 반응"이라는 용어는, 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 산소(O<sub>2</sub>)와 반응하여 NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O 또는 바람직하게는 N<sub>2</sub>를 생성하는 공정을 지칭한다. "NH<sub>3</sub> 산화 조성물"이라는 용어는 NH<sub>3</sub> 산화 반응을 촉진하는데 효과적인 물질 조성물을 지칭한다.

### SCR 조성물

[0054] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, SCR 기능을 촉진하기에 효과적인 성분(본원에서 "SCR 성분"으로서 지칭됨)이 NO<sub>x</sub> 저감 촉매 조성물의 일부로서 워시코트에 사용된다. 전형적으로, SCR 성분은 워시코트 내에 기타 성분을 함유하는 조성물의 일부이다. 그러나, 하나 이상의 실시양태에서, NO<sub>x</sub> 저감 촉매 조성물은 SCR 성분만을 포함할 수 있다.

[0055] 본원에서 사용된 "분자체"라는 용어는, 하나 이상의 촉진제 금속과 조합되어 미립자 형태로 촉매로 사용될 수 있는 제올라이트 및 다른 골격 물질(예컨대, 동형(isomorphously) 치환된 물질)과 같은 골격 물질을 의미한다. 분자체는, 일반적으로 사면체 유형 부위를 함유하고 실질적으로 균일한 공극 분포를 가지며 평균 공극 크기가 20 Å 이하인, 산소 이온의 광범위한 3 차원 네트워크를 기반으로 하는 물질이다. 공극 크기는 고리 크기에 의해 정의된다. 본원에서 사용된 "제올라이트"라는 용어는, 규소 및 알루미늄 원자를 포함하는 분자체의 구체적인 예를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 그의 골격 유형에 의해 분자체 유형을 정의함으로써, 상기 골격 유형, 및 제올라이트 물질과 동일한 골격 유형을 갖는 SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질과 같은 임의의 및 모든 동일구조형(isotypic) 골격 유형을 포함하고자 하는 의도임을 이해하여야 한다.

[0056] 보다 특정한 실시양태에서, 알루미노실리케이트 제올라이트 골격 유형은, 상기 물질을, 골격 내에 치환된 인 또는 다른 금속을 포함하지 않는 분자체에 국한시킨다. 그러나, 명확히, 본원에 사용된 "알루미노실리케이트 제올라이트"는, SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질과 같은 알루미노포스페이트 물질을 배제하고, 보다 포괄적인 "제올라이트"라는 용어는 알루미노실리케이트 및 알루미노포스페이트를 포함하는 것을 의도한다. 제올라이트는 직경이 약 3 내지 10 Å인 다소 균일한 공극 크기(제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자에 포함된 양이온의 유형 및 양에 따라 결정됨)를 갖는 결정성 물질이다. 제올라이트는 일반적으로 2 이상의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 포함한다.

- [0057] "알루미노포스페이트"라는 용어는 알루미늄 및 인 원자를 포함하는 분자체의 다른 구체적 예를 지칭한다. 알루미노포스페이트는 약간 균일한 공극 크기를 갖는 결정성 물질이다.
- [0058] 일반적으로, 분자체(예를 들어, 제올라이트)는, 모서리를 공유하는  $T_{10}$  사면체(이때 T는 Al 또는 Si, 또는 선택적으로는 P)로 구성된 개방된 3 차원 골격 구조를 갖는 알루미노실리케이트로 정의된다. 음이온 골격의 전하와 균형을 이루는 양이온은 골격 산소와 느슨하게 회합하고, 나머지 공극 부피는 물 분자로 채워진다. 비-골격 양이온은 대체로 교환 가능하고 물 분자는 제거 가능하다.
- [0059] 하나 이상의 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 독립적으로  $SiO_4/AlO_4$  사면체를 포함하고, 공통 산소 원자에 의해 연결되어 3 차원 네트워크를 형성한다. 다른 실시양태에서, 상기 분자체 물질은  $SiO_4/AlO_4/PO_4$  사면체를 포함한다. 하나 이상의 실시양태의 분자체 물질은 주로,  $(SiO_4)/AlO_4$  또는  $SiO_4/AlO_4/PO_4$  사면체의 경질 네트워크에 의해 형성된 공극의 기하학적 형태에 따라 구별될 수 있다. 공극 입구는, 입구 개구부(opening)를 형성하는 원자에 대하여 6, 8, 10 또는 12 개의 고리 원자로 형성된다. 하나 이상의 실시양태에서, 상기 분자체 물질은, 6, 8, 10 및 12 개를 비롯한 12 개 이하의 고리 크기를 포함한다.
- [0060] 하나 이상의 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 8-고리 소 공극 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함한다. 본 명세서에서 사용된 "소 공극"이라는 용어는 약 5 Å보다 작은, 예를 들어 약 3.8 Å 수준의 공극 개구부를 지칭한다. "8-고리" 제올라이트라는 문구는, 8-고리 공극 개구부 및 이중-6 고리 이차 빌딩 단위를 갖고, 이중 6-고리 빌딩 단위를 4 개의 고리로 연결함으로써 생성된 케이지(cage)형 구조를 갖는 제올라이트를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체이다.
- [0061] 제올라이트는 이차 빌딩 단위(SBU)와 복합 빌딩 단위(CBU)로 구성되며 많은 다양한 골격 구조로 나타난다. 이차 빌딩 단위는 최대 16 개의 사면체 원자를 포함하고 비-키랄이다. 복합 빌딩 단위는 아키랄(achiral)일 필요가 없으며 반드시 전체 골격을 제조하는 데 사용되어야 하는 것은 아니다. 예를 들어, 일군의 제올라이트는 골격 구조에 단일 4-고리(s4r) 복합 빌딩 단위를 갖는다. 4-고리에서, "4"는 사면체 규소와 알루미늄 원자의 위치를 나타내고, 사면체 원자들 사이에 산소 원자가 위치한다. 다른 복합 빌딩 단위는, 예를 들어, 단일 6-고리(s6r) 단위, 이중 4-고리(d4r) 단위 및 이중 6-고리(d6r) 단위를 포함한다. d4r 단위는 두 개의 s4r 단위의 결합에 의해 생성된다. d6r 단위는 두 개의 s6r 단위의 결합에 의해 생성된다. d6r 단위에는 12 개의 사면체 원자가 있다. d6r 이차 빌딩 단위를 갖는 제올라이트 골격 유형은 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, 및 WEN을 포함한다.
- [0062] 하나 이상의 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 d6r 단위를 포함한다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, EMT, ERI, FAU, GME, JSR, KFI, LEV, LTL, LTN, MOZ, MSO, MWW, OFF, SAS, SAT, SAV, SBS, SBT, SFW, SSF, SZR, TSC, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 골격 유형을 갖는다. 다른 구체적인 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합으로부터 선택되는 골격 유형을 갖는다. 또 다른 특정 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 CHA, AEI 및 AFX으로부터 선택되는 골격 유형을 갖는다. 하나 이상의 매우 특정한 실시양태에서, 상기 분자체 물질은 CHA 골격 유형을 갖는다.
- [0063] 제올라이트 CHA 골격 유형 분자체는 근사 화학식  $(Ca,Na_2,K_2,Mg)Al_2Si_4O_{12} \cdot 6H_2O$ (예를 들어, 수화된 칼슘 알루미늄 실리케이트)을 갖는 제올라이트 군의 자연적으로 발생하는 텍토실리케이트(tectosilicate) 광물을 포함한다. 제올라이트 CHA-골격 유형 분자체의 3 가지 합성 형태는 문헌["Zeolite Molecular Sieves," by D. W. Breck, published in 1973 by John Wiley & Sons](본원에 전체가 참고로 인용됨)에 기재되어 있다. 브렉(Breck)에 의해 보고된 상기 3 가지 합성 형태는 다음과 같다: 문헌[J. Chem. Soc., p. 2822 (1956), Barrer et al.](본원에 전체가 참고로 인용됨)에서 기술된 제올라이트 K-G; 영국 특허 제 868,846 호(1961)(본원에 전체가 참고로 인용됨)에서 기술된 제올라이트 D; 및 미국 특허 제 3,030,181 호(본원에 전체가 참고로 인용됨)에서 기술된 제올라이트 R. 제올라이트 CHA 골격 유형의 다른 합성 형태인 SSZ-13의 제조는 미국 특허 제 4,544,538 호(본원에 전체가 참고로 인용됨)에 기재되어 있다. CHA 골격 유형을 갖는 분자체의 합성 형태인 실리카 알루미노포스페이트 34(SAPO-34)의 제조는 미국 특허 제 4,440,871 호 및 제 7,264,789 호(본원에 전체가 참고로 인용됨)에 기재되어 있다. CHA 골격 유형을 갖는 또 하나의 합성 형태 분자체인 SAPO-44의 제조는 미국 특허 제 6,162,415 호(본원에 전체가 참고로 인용됨)에 기재되어 있다.

- [0064] 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 모든 알루미노실리케이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, MeAPSO, 및 MeAPO 조성물을 포함할 수 있다. 이들은 SSZ-13, SSZ-62, 천연 캐버자이트, 제올라이트 K-G, Linde D, Linde R, LZ-218, LZ-235, LZ-236, ZK-14, SAPO-34, SAPO-44, SAPO-47, ZYT-6, CuSAPO-34, CuSAPO-44, 및 CuSAPO-47를 포함하지만, 이에 국한되지 않는다.
- [0065] 알루미노실리케이트 분자체 성분의 실리카 대 알루미나 비는 넓은 범위에 걸쳐 다양한 값을 가질 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은 2 내지 300 범위, 예를 들면 5 내지 250, 5 내지 200, 5 내지 100, 및 5 내지 50의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 갖는다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 분자체 물질은 2 내지 200 범위, 예를 들면 10 내지 200, 10 내지 100, 10 내지 75, 10 내지 60, 10 내지 50; 15 내지 100, 15 내지 75, 15 내지 60, 15 내지 50, 20 내지 100, 20 내지 75, 20 내지 60, 및 20 내지 50의 실리카 대 알루미나 몰비(SAR)를 갖는다.
- [0066] 본원에서 사용된 "촉진된"이라는 용어는, 분자체에 내재된 불순물과는 대조적으로 분자체 물질에 의도적으로 첨가된 성분을 지칭한다. 따라서, 촉진제는, 의도적으로 첨가된 촉진제를 갖지 않는 촉매에 비해 촉매의 활성을 향상시키기 위해 의도적으로 첨가된다. 하나 이상의 실시양태에서, 질소 산화물의 SCR을 촉진시키기 위해, 적합한 금속(들)이 분자체 내로 독립적으로 교환된다. 하나 이상의 실시양태에 따르면, 분자체는 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 란탄(La), 세륨(Ce), 망간(Mn), 바나듐(V), 및 은(Ag) 중 하나 이상으로 촉진된다. 특정 실시양태에서, 분자체는 구리(Cu) 및 철(Fe) 중 하나 이상으로 촉진된다. 매우 특정한 실시양태에서, 분자체는 구리(Cu)로 촉진된다. 다른 특정 실시양태에서, 분자체는 철(Fe)로 촉진된다.
- [0067] 하나 이상의 실시양태에서, 산화물로서 계산된 촉매의 촉진제의 금속 함량은 휘발성분-비함유 기준으로 기록 시, 약 0.1 중량% 이상이다. 특정 실시양태에서, 산화물로서 계산된 촉진제 금속 함량은, 각 경우에 휘발성분-비함유 기준으로 기록 시, 하소된 분자체의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 범위, 예를 들면 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.25 및 0.1 중량%이다.
- [0068] 특정 실시양태에서, 촉진제 금속은 Cu를 포함하고, CuO로서 계산된 Cu 함량은, 각 경우에 휘발성분-비함유 기준으로 기록 시, 하소된 분자체의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 범위, 예를 들면 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.25 및 0.1 중량%이다. 특정 실시양태에서, CuO로서 계산되는 분자체의 Cu 함량은 약 2 내지 약 5 중량% 범위이다.
- [0069] 다른 특정 실시양태에서, 촉진제 금속은 Fe를 포함하고, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 계산된 Fe 함량은, 각 경우에 휘발성분-비함유 기준으로 기록 시, 하소된 분자체의 총 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 범위, 예를 들면 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.25 및 0.1 중량%이다. 특정 실시양태에서, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 계산되는 분자체의 Fe 함량은 약 2 내지 약 5 중량% 범위이다.
- [0070] NH<sub>3</sub> 산화 촉매
- [0071] 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따르면, NH<sub>3</sub> 산화 반응을 촉진하는데 효과적인 조성물이 하나 이상의 실시양태의 촉매로서 이용된다. 배기가스 스트림에 함유된 암모니아는 NH<sub>3</sub> 산화 촉매 상의 산소와 반응하여 N<sub>2</sub>를 형성한다.
- [0072] 본원에서 달리 언급되지 않는 한, NH<sub>3</sub> 산화 촉매는, 국제 제올라이트 협회(IZA)에 의해 출간된 문헌[Database of Zeolite Structures]에 열거된 골격 구조들 중 임의의 구조를 가질 수 있는 제올라이트 또는 비-제올라이트 분자체를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 분자체 물질은, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질이다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 분자체 물질은, 골격 유형 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 다른 특정 실시양태에서, 분자체 물질은 CHA 골격 유형을 갖는다.
- [0073] 하나의 실시양태에서, 분자체 성분은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속과 물리적으로 혼합될 수 있다.
- [0074] NH<sub>3</sub> 산화 촉매는 암모니아 SCR 기능에 대해 활성인 성분을 함유할 수 있다. SCR 성분은 앞에서 기술한 분자체 물질 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 하나의 실시양태에서, NH<sub>3</sub> 산화 성분은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속과 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는

철의 물리적 혼합물이다. 하나 이상의 실시양태에서, 혼합물은 균질 혼합물이다. 본 명세서에서 사용된 "균질하게 혼합된" 또는 "균질 혼합물"이라는 용어는, 내화성 금속 산화물 지지체 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 및 분자체 물질이 워시코트 전체에 균질하게 분포되어 워시코트가 전체에 걸쳐 동일함을 의미한다.

[0075] 하나 이상의 실시양태에서,  $\text{NH}_3$  산화 성분은 SCR 성분으로부터 분리되지만, 별개의 층으로 분리되지 않고 SCR 성분과 물리적으로 혼합된다.

[0076] 본 발명의 제 1 양상의 실시양태에서, 암모니아의 산화를 위한 촉매는, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 혼합된, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 워시코트를 포함한다.

[0077] 본원에 사용된 "백금족 금속" 또는 "PGM"은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 및 루테늄(Ru), 및 이들의 혼합물을 포함하는 원소 주기율표에 정의된 하나 이상의 화학 원소를 지칭한다.

[0078] 본원에 사용된 "백금족 금속 성분", "백금 성분", "로듐 성분", "팔라듐 성분", "이리듐 성분" 등은, 하소 시 또는 촉매로 사용되는 경우, 분해되거나 그렇지 않으면 촉매 활성인 형태(일반적으로, 금속 또는 금속 산화물)로 전환되는 각각의 백금족 금속 화합물, 복합물 등을 지칭한다.

[0079] 본 발명의 제 1 양상의 하나 이상의 실시양태에서, 백금족 금속은 백금 및 로듐을 포함한다. 일반적으로, 촉매의 백금 함량 및 로듐 함량에 관한 특별한 제한이 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금 담지량은, 2 g/ $\text{ft}^3$  내지 20 g/ $\text{ft}^3$ , 2 g/ $\text{ft}^3$  내지 10 g/ $\text{ft}^3$ , 및 2 g/ $\text{ft}^3$  내지 5 g/ $\text{ft}^3$ 을 비롯하여, 0.3 g/ $\text{ft}^3$  내지 20 g/ $\text{ft}^3$ 의 범위에 속하고, 로듐 담지량은, 2 g/ $\text{ft}^3$  내지 20 g/ $\text{ft}^3$ , 2 g/ $\text{ft}^3$  내지 10 g/ $\text{ft}^3$ , 및 2 g/ $\text{ft}^3$  내지 0.3 g/ $\text{ft}^3$ 을 비롯하여, 0.3 g/ $\text{ft}^3$  내지 20 g/ $\text{ft}^3$ 의 범위에 속한다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 촉매에 존재하는 백금의 양은 촉매에 존재하는 로듐의 양보다 많거나 같다. 하나 이상의 실시양태에서, Pt 대 Rh의 비는 약 1.5 초과, 약 2 초과, 약 5 초과, 약 10 초과 및 약 20 초과를 포함하여 1 이상이다.

[0080] 하나 이상의 실시양태에서, 본 발명의 제 1 양상의 촉매에는 실질적으로 다른 백금족 금속이 없다. 본원에서 사용된 "다른 백금족 금속을 실질적으로 함유하지 않는다" 또는 "다른 백금족 금속을 함유하지 않는다"는 표현은 백금 및 로듐 이외의 백금족 금속이 의도적으로 촉매에 첨가되지 않았으며, 촉매 중의 다른 백금족 금속은, 약 0.75 중량% 미만, 약 0.5 중량% 미만, 약 0.25 중량% 미만, 및 약 0.1 중량% 미만을 비롯하여, 약 1 중량% 미만인 것을 의미한다. 즉, 촉매는 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os) 또는 이리듐(Ir)을 포함하지 않는다. 하나 이상의 실시양태에서, 촉매는 백금을 포함하고 다른 백금족 금속을 포함하지 않는다. 이러한 실시양태에서, 촉매는 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 또는 로듐(Rh)을 함유하지 않는다. 다른 실시양태에서, 촉매는 백금(Pt) 및 로듐(Rh)을 포함하고 다른 백금족 금속을 포함하지 않는다. 이러한 실시양태에서, 촉매는 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 오스뮴(Os) 또는 이리듐(Ir)을 함유하지 않는다. 그러나, 담지/코팅 중에 미량의 다른 백금족 금속이 하나의 워시코트 성분으로부터 다른 워시코트 성분으로 이동하여 미량의 다른 백금족 금속이 촉매에 존재할 수 있다는 것을 당업자는 이해할 것이다.

[0081] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 하나 이상의 백금족 금속 성분은 내화성 금속 산화물 지지체 상에 배치된다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 제 1 양상에서, 백금 및 로듐은 내화성 금속 산화물 지지체 상에 배치된다. 본원에서 사용된 "내화성 금속 산화물 지지체" 및 "지지체"라는 용어는, 추가 화학적 화합물 또는 원소가 그 위로 운반되는, 하부의 고 표면적 물질을 지칭한다. 지지체 입자는 20 Å 초과의 공극과 광범위한 공극 분포를 갖는다. 본원에서 정의된 이러한 금속 산화물 지지체는 분자체, 특히 제올라이트를 배제한다. 특정 실시양태에서, 넓은 표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어, "감마 알루미나" 또는 "활성화된 알루미나"라고 지칭되기도 하는 알루미나 지지체 물질이 이용될 수 있으며, 이들은 전형적으로  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 BET 표면적(종종 최대 약  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  또는 그 이상)을 나타낸다. 이러한 활성화된 알루미나는 보통 감마 또는 델타 상(phase)의 알루미나의 혼합물이지만, 상당한 양의 에타, 카파, 쎄타 알루미나 상을 함유할 수도 있다. 활성 알루미나 이외의 내화성 금속 산화물이, 주어진 촉매에서 적어도 일부 촉매 성분의 지지체로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 지르코니아, 알파 알루미나, 실리카, 티타니아 및 다른 물질이 이러한 용도로 알려져 있다.

[0082] 본 발명의 하나 이상의 실시양태는, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물로부터 선택된 활성화된 화합물을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체를 포함한다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태는, 알루미나, 지르코니아,

알루미나-지르코니아, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 바리아-란타나-알루미나, 바리아-란타나-네오디미아-알루미나, 알루미나-크로마이 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되는 활성화된 성분을 포함하는 내화성 금속 산화물 지지체를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체는 알루미나, 세리아, 지르코니아, 세리아-지르코니아 혼합 산화물, 티타니아, 또는 실리카 중 하나 이상을 포함하고, 내화성 금속 산화물 지지체는 Ce, La, Ba, Zr, Hf, Ta, Mn, Si, Ti, W, Mo, 및 Re 중 하나 이상으로 도핑된다. 하나 이상의 실시양태에서는, 지르코니아가 풍부한 혼합상, 순수한 지르코니아 또는 도핑된 지르코니아가 사용된다. 이들 중 많은 물질들이, 활성화된 알루미나보다 상당히 낮은 BET 표면적을 갖는 단점이 있지만, 이러한 단점은 생성된 촉매의 내구성 또는 향상된 성능으로 상쇄되는 경향이 있다. 본원에서 사용된 "BET 표면적"이라는 용어는, N<sub>2</sub> 흡착에 의해 표면적을 측정하는, 브루나우어(Brunauer)-에메트(Emmett)-텔러(Teller) 방법으로 지칭되는 일반적인 의미를 갖는다. 공극 직경 및 공극 부피 또한 BET-유형의 N<sub>2</sub> 흡착 또는 탈착 실험을 이용해 측정할 수 있다.

[0083] 하나 이상의 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체는, Ce, La, Ba, Zr, Hf, Ta, Mn, Si, Ti, W, Mo 및 Re 중 하나 이상으로 도핑/안정화된 알루미나를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체는, 지르코니아, 실리카 및 티타니아 중 하나 이상으로 도핑/안정화된 알루미나를 포함한다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체는 지르코니아-도핑된 알루미나를 포함한다.

[0084] 일반적으로, 내화성 금속 산화물 지지체에 존재하는 도펀트/안정화제의 양에 관한 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 도펀트(지르코니아, 실리카 및 티타니아 중 하나 이상)는 내화성 금속 산화물 지지체의 총 중량을 기준으로, 약 10 내지 25 중량% 및 약 15 내지 20 중량%를 비롯하여, 약 5 내지 30 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다.

[0085] 이론에 구애되지 않고, 중성 도펀트(예를 들어, 지르코니아) 또는 산성 도펀트(예를 들어, 실리카 또는 텅스텐)의 존재는, 구리와 알루미나의 반응을 방지하여, 촉매의 성능에 해로운 영향을 미칠 수 있는 구리 알루미네이트의 형성을 피하는 것으로 생각된다. 하나 이상의 실시양태에서, 워시코트에 실질적으로 구리 알루미네이트가 없다. 본원에서 사용된 "구리 알루미네이트를 실질적으로 함유하지 않는다"라는 문구는 워시코트 내에 존재하는 구리 알루미네이트가 일반적으로 2% 미만이라는 것을 의미한다. 하나 이상의 실시양태에서, 1.9% 미만, 1.8% 미만, 1.7% 미만, 1.6% 미만, 1.5% 미만, 1.4% 미만, 1.3% 미만, 1.2% 미만, 1.1 미만% 미만, 1% 미만, 0.9% 미만, 0.8% 미만, 0.7% 미만, 0.6% 미만, 0.5% 미만, 0.4% 미만, 0.3% 미만, 0.2% 미만 및 0.1% 미만의 구리 알루미네이트가 워시코트에 존재한다.

[0086] 도 1에, 촉매가 기재 상에 코팅되는 본 발명의 제 1 양상의 실시양태가 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 적층된 촉매성 물품(100)은 촉매(120)로 코팅된 기재(110)를 포함하고, 이 촉매는 분자체 물질(130) 상의 구리와 내화성 금속 산화물 지지체(140) 상의 백금 및 로듐의 혼합물을 포함하는 워시코트이다. 기재(110)는 주입구 단부(150) 및 배출구 단부(160)를 포함하고 이는 축 방향 길이 L1을 정의한다. 하나 이상의 실시양태에서, 기재(110)는 일반적으로 허니콤 기재의 다수의 채널(170)을 포함하며, 그 중 오직 하나의 채널만이 명확성을 위해 단면으로 도시되었다. 촉매(120)가 전체 기재(110)를 덮거나 기재(110)의 일부만을 덮도록 촉매(120)의 길이를 변화시킬 수 있다는 것을 당업자는 이해할 것이다.

[0087] 본 발명의 제 2 양상의 실시양태는, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역을 포함하는 암모니아의 산화를 위한 촉매에 관한 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역은, 백금족 금속을 실질적으로 함유하지 않고, 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상에 구리 또는 철을 포함하고; 제 2 워시코트 구역은, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금과 혼합된, 8 개 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함한다.

[0088] 전술한 바와 같이, 제 2 워시코트 구역에서, NH<sub>3</sub> 산화 성분은, 내화성 금속 산화물 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속과 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체 물질 상의 구리 또는 철의 물리적 혼합물일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 혼합물은 균질 혼합물이다.

[0089] 본원에서 사용된 용어 "백금족 금속을 실질적으로 함유하지 않는다"는 것은, 제 1 워시코트 구역에 의도적으로 첨가된 백금족 금속이 없고, 제 1 워시코트 구역에서 백금족 금속의 함량이 일반적으로 약 0.75 중량% 미만, 약 0.5 중량% 미만%, 약 0.25 중량% 미만, 및 약 0.1 중량% 미만을 포함하여 약 1 중량% 미만임을 의미한다. 그러나, 담지/코팅 중에 미량의 다른 백금족 금속이 하나의 워시코트 성분으로부터 다른 워시코트 성분으로 이동하여 미량의 다른 백금족 금속이 촉매에 존재할 수 있음을 당업자는 이해할 것이다.

- [0090] 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 축 방향으로 구역화된(axially zoned) 배열 형태로 배열된다. 본원에서 사용된 "축 방향으로 구역화된"이라는 용어는 서로에 대한 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트의 위치를 지칭한다. 축 방향은 나란한(side-by-side) 것을 의미하며, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역이 서로 나란히 위치한다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 단일체형 기재 상에 배치된다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 동일하거나 공통의 기재 상에 배치된다. 다른 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 별도의 기재 상에 배치된다.
- [0091] 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역은 제 2 워시코트 구역의 상류에 있다. 본 명세서에 사용된 "상류" 및 "하류"라는 용어는 엔진으로부터 배기관(tailpipe)까지의 엔진 배기가스 스트림의 흐름에 따른 상대적인 방향을 의미하며, 엔진은 상류에 위치하고, 배기관 및 임의의 오염 저감 물품, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 하류에 위치한다.
- [0092] 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 워시코트 구역은 백금 및 다른 백금족 금속을 포함하지 않는다. 일반적으로, 제 2 워시코트 구역의 백금 함량에 관한 특별한 제한이 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금 담지량은, 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 20 g/ft<sup>3</sup>, 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 10 g/ft<sup>3</sup> 및 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 5 g/ft<sup>3</sup>을 비롯하여, 0.3 g/ft<sup>3</sup> 내지 20 g/ft<sup>3</sup>의 범위이다. 다른 실시양태에서, 제 2 워시코트 구역은 백금을 포함하고, 추가로 로듐을 포함하고 다른 백금족 금속은 포함하지 않는다. 일반적으로, 제 2 워시코트 구역의 백금 함량 및 로듐 함량에 관한 특별한 제한이 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금 담지량은, 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 20 g/ft<sup>3</sup>, 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 10 g/ft<sup>3</sup>, 및 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 5 g/ft<sup>3</sup>을 비롯하여, 0.3 g/ft<sup>3</sup> 내지 20 g/ft<sup>3</sup>이고, 로듐 담지량은, 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 10 g/ft<sup>3</sup>, 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 10 g/ft<sup>3</sup> 및 2 g/ft<sup>3</sup> 내지 5 g/ft<sup>3</sup>을 비롯하여, 0.3 g/ft<sup>3</sup> 내지 20 g/ft<sup>3</sup>이다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 촉매에 존재하는 백금의 양은 촉매에 존재하는 로듐의 양보다 많거나 같다. 하나 이상의 실시양태에서, Pt 대 Rh의 비는, 약 1.5 초과, 약 2 초과, 약 5 초과, 약 10 초과 및 약 20 초과를 비롯하여, 1 이상이다.
- [0093] 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및/또는 제 2 워시코트 구역의 문자체 물질은 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 문자체 물질이다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및/또는 제 2 워시코트 구역의 문자체 물질은 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합을 포함한다. 다른 특정 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및/또는 제 2 워시코트 구역의 문자체 물질은 CHA 골격 유형을 갖는다.
- [0094] 하나 이상의 실시양태에서, 제 2 워시코트 구역의 내화성 금속 산화물 지지체는 전술한 내화성 금속 산화물 지지체 중 임의의 하나를 포함할 수 있다. 하나 이상의 특정 실시양태에서, 제 2 워시코트 구역의 내화성 금속 산화물 지지체는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 및 이들의 원자적으로 도핑된 조합물을 비롯한 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물을 포함한다.
- [0095] 도 2a 및 도 2b에, 촉매가 기재 상에 코팅되는 본 발명의 제 2 양상의 실시양태가 도시된다. 도 2a를 참조하면, 축 방향으로 구역화된 촉매성 물품의 예시적인 실시양태가 도시되어 있다. 촉매성 물품(200)이 축 방향으로 구역화된 배열로 도시되며, 여기서는 기재(210) 상의 제 2 워시코트 구역(230)의 상류에 제 1 워시코트 구역(220)이 위치되어 있다. 제 1 워시코트 구역(220)은 문자체 상의 구리 또는 철을 포함한다. 제 2 워시코트 구역(230)은, 문자체 물질(240) 상의 구리 또는 철과 내화성 금속 산화물 지지체(250) 상의 백금 및 로듐의 혼합물을 포함한다. 기재(210)는 축 방향 길이 L2를 정의하는 주입구 단부(260) 및 배출구 단부(270)를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, 기재(210)는 일반적으로 허니콤 기재의 복수의 채널(280)을 포함하며, 그 중 오직 하나의 채널만이 명확성을 위해 단면으로 도시되어 있다. 제 1 워시코트 구역(220)은 기재(210)의 주입구 단부(260)로부터 기재(210)의 전체 축 방향 길이(L2)보다 짧게 연장된다. 도 2a에서, 제 1 워시코트 구역(220)의 길이는 제 1 워시코트 구역 길이(220a)로 표시된다. 제 2 워시코트 구역(230)은 기재(210)의 배출구 단부(270)로부터 기재(L2)의 전체 축 방향 길이(L2)보다 짧게 연장된다. 도 2a 및 도 2b에서, 제 2 워시코트 구역(230)의 길이는 제 2 워시코트 구역 길이(230a)로 표시된다.
- [0096] 하나 이상의 실시양태에서, 도 2a에 도시된 바와 같이, 문자체 상에 구리 또는 철을 포함하는 제 1 워시코트 구역(220)은, 문자체 물질(240) 상의 구리 또는 철과 내화성 금속 산화물 지지체(250) 상의 백금 및 로듐의 혼합물을 포함하는 제 2 워시코트 구역(230)에 직접적으로 인접해 있다. 다른 실시양태들에서는, 도 2b에 도시된 바와 같이, 문자체 상에 구리 또는 철을 포함하는 제 1 워시코트 구역(220)과, 문자체 물질(240) 상의 구리 또는 철과 내화성 금속 산화물 지지체(250) 상의 백금 및 로듐의 혼합물을 포함하는 제 2 워시코트 구역(230)은 간극

(290)에 의해 분리될 수 있다.

[0097] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 제 1 워시코트 구역(220) 및 제 2 워시코트 구역(230)의 길이는 다양함을 알 수 있을 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역(220) 및 제 2 워시코트 구역(230)의 길이는 동일할 수 있다. 다른 실시양태에서는, 도 2a에 도시된 바와 같이, 제 1 워시코트 구역(220)은 기재(210)의 길이(L2)의 약 10 내지 90%, 또는 약 20 내지 약 80%의 범위 내에 있을 수 있고, 각 경우에 제 2 워시코트 구역(230)은 기재(210)의 길이(L2)의 나머지를 덮을 수 있다. 다른 실시양태에서는, 도 2b에 도시된 바와 같이, 제 1 워시코트 구역(220)은 기재(210)의 길이(L2)의 약 10%, 약 15%, 약 20%, 약 25%, 약 30%, 약 35%, 약 40%, 약 45%, 약 50%, 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 약 85% 또는 약 90%이고, 제 2 워시코트 구역(230)은, 간극(290)을 갖고, 기재(210)의 길이(L2)의 나머지를 덮을 수 있다.

[0098] 또한, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역이 적어도 부분적으로 중첩될 수 있음을 당업자는 이해할 것이다(도시되지 않음). 본원에 사용된 "적어도 부분적으로 중첩된"이라는 표현은 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역이 적어도 약 0.1% 내지 적어도 약 99% 범위의 양으로 서로 중첩될 수 있음을 의미한다. 하나 이상의 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 완전히 중첩될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서는, 제 1 워시코트 구역이 제 2 워시코트 구역 위로 부분적으로 중첩된다. 다른 실시양태에서는, 제 2 워시코트 구역이 제 1 워시코트 구역 위로 부분적으로 중첩된다.

### 기재

[0100] 하나 이상의 실시양태에서, 촉매 물질은 워시코트(washcoat)로서 기재에 적용될 수 있다. 본원에 사용된 "기재"라는 용어는 일반적으로 워시코트의 형태로서 촉매가 그 위에 배치되는 단일체형 물질을 지칭한다. 워시코트는, 액체 비히를 중의 특정 고형분 함량(예를 들어, 30 내지 90 중량%)의 촉매를 함유하는 슬러리를 제조한 후, 이를 기재 상에 코팅하고 건조시켜 워시코트 층을 제공함으로써 형성된다.

[0101] 하나 이상의 실시양태에서, 기재는 허니콤 구조를 갖는 세라믹 또는 금속이다. 유체 흐름을 위해 통로가 개방되도록 기재의 주입구로부터 배출구 면으로 관통하여 연장되는 미세하고 평행한 가스 유동 통로를 갖는 형태의 단일체형 유동 관통형 기재와 같은 임의의 적합한 기재가 사용될 수 있다. 유체 주입구로부터 유체 배출구까지 본질적으로 직선 경로인 통로는, 통로를 통해 유동하는 기체가 촉매성 물질과 접촉하도록 촉매성 물질이 "워시코트"로서 코팅된 벽으로 한정된다. 단일체형 기재의 유동 통로는, 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인형(sinusoidal), 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 횡단면 형상을 가질 수 있는 얇은 벽 채널이다. 이러한 구조물은 평방인치의 횡단면적 당 약 60 내지 약 900 이상의 기체 주입구 개구부(즉 "셀")를 함유할 수 있다.

[0102] 세라믹 기재는 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어 근청석(cordierite), 근청석- $\alpha$ -알루미나, 질화규소, 지르콘 블라이트, 스포듀민(spodumene), 알루미나-실리카-마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페타라이트(petalite),  $\alpha$ -알루미나, 알루미노실리케이트 등으로 만들어질 수 있다.

[0103] 본 발명의 실시양태를 위한 촉매에 유용한 기재는 특성상 금속성일 수도 있고 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 금속 기재는 펠릿, 과형판(corrugated sheet) 또는 단일체형 형태와 같은 다양한 형상으로 사용될 수 있다. 구체적인 금속성 기재의 예는 내열성 비금속(base-metal) 합금, 특히 철이 실질적인 또는 주요한 성분인 합금을 포함한다. 이러한 합금은 하나 이상의 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄을 함유할 수 있고, 이러한 금속의 총량은 유리하게는 합금의 15 중량% 이상을 차지할 수 있어서, 예를 들어 크롬의 함량은 10 내지 25 중량%, 알루미늄의 함량은 1 내지 8 중량%, 니켈의 함량은 0 내지 20 중량%일 수 있다.

[0104] 하나 이상의 실시양태에서, 암모니아의 산화를 위한 촉매는 고 다공성 세라믹 허니콤 관류형 지지체 상에 코팅될 수 있다. 상기 고 다공성 세라믹 허니콤 관류형 지지체는 다음과 같은 성질을 가질 수 있다: 큰 분량의 상호 연결된 공극; 약 50%보다 크고 약 70% 이하의 벽 물질의 공극률; 20 미크론보다 크고, 예를 들어 25 미크론보다 크고, 더 구체적으로는 약 30 미크론보다 크고, 더 특히 약 40 미크론보다 크고 약 100 미크론보다 작은 평균 공극 크기; 및 광범위한 공극 크기 분포.

[0105] 하나 이상의 실시양태에서, 하나 이상의 실시양태의 암모니아의 산화를 위한 촉매는 벽-유동 필터 상에 코팅될 수 있다. 당업자가 인식하고 있듯이, 선택적 접촉 환원 물품이 벽-유동 필터 상에 코팅될 때, 그 결과는 필터 상의 SCR이다. 하나 이상의 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 혼합된 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 워시코트를 포함하는 촉매가 벽-유동 필터 상에 코팅될 수 있다.

[0106] 다른 실시양태에서, 분자체 물질 상에 구리 또는 철을 포함하는 제 1 워시코트 구역은, 예를 들어 필터 상에

SCR을 생성하도록 벽-유동 필터 상에 코팅되고, 내화성 금속 산화물 지지체 상의 백금 및 로듐과 혼합된 분자체 물질 상의 구리 또는 철을 포함하는 제 2 워시코트 구역은 관류형 단일체 상에 코팅된다. 또 다른 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역 모두가 벽-유동 필터 상에 코팅된다. 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역 모두가 벽-유동 필터 상에 코팅되는 그러한 실시양태에서, 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 단일 벽-유동 필터에 코팅될 수 있고, 또는 배기ガ스 처리 시스템 내에 2 개의 브릭(brick)이 존재하도록 제 1 워시코트 구역 및 제 2 워시코트 구역은 별도의 벽-유동 필터 상에 코팅될 수 있다.

[0107] 도 3a 및 도 3b는 다수의 통로(352)를 갖는 벽 유동 필터 기재(300)을 도시한다. 통로는 필터 기재의 채널 벽(353)에 의해 튜브형으로 둘러싸여 있다. 기재는 주입구 단부(354) 및 배출구 단부(356)를 갖는다. 대안적인 통로는 주입구 단부에서 주입구 플러그(358)로 폐쇄되고 배출구 단부는 배출구 플러그(360)로 폐쇄되어, 주입구 단부(354) 및 배출구 단부(356)에서 대향하는 바둑판 패턴을 형성한다. 가스 스트림(362)은 폐쇄되지 않은 채널 주입구(364)를 통해 유입되고, 배출구 플러그(360)에 의해 정지되고, (다공성인) 채널 벽(353)을 통해 배출구 측(366)으로 확산된다. 가스는 주입구 플러그(358)로 인해 주입구 측으로 되돌아갈 수 없다.

[0108] 하나 이상의 실시양태에서, 벽 유동 필터 기재는 균청석, α-알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 몰라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카-마그네시아 또는 지르코늄 실리케이트, 또는 다공성의 내화성 금속과 같은 세라믹-유사 물질로 구성된다. 다른 실시양태에서, 벽 유동 기재는 세라믹 섬유 복합 물질로 형성된다. 특정 실시양태에서, 벽 유동 기재는 균청석 및 탄화규소로 형성된다. 이러한 물질은 배기ガ스 스트림을 처리할 때 접촉하는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다.

[0109] 하나 이상의 실시양태에서, 벽 유동 기재는 얇은 다공성 벽으로 둘러싸인 허니콤 단일체(monolith)를 포함하며, 이때 배압 또는 물품에 대한 압력을 지나치게 크게 증가시키지 않으면서 상기 단일체를 통해 유체 스트림이 흐른다. 일반적으로 깨끗한 벽 유동 물품의 존재는 1 in H<sub>2</sub>O 내지 10 psig의 배압을 생성할 것이다. 상기 시스템에 사용되는 세라믹 벽 유동 기재는, 5 미크론 이상(예를 들어, 5 내지 30 미크론)의 평균 공극 크기를 갖고, 50% 이상(예를 들어, 50 내지 75%)의 공극률을 갖는 물질로 형성된다. 하나 이상의 실시양태에서, 기재는 55% 이상의 공극률을 가지며 10 미크론 이상의 평균 공극 크기를 갖는다. 이러한 공극률을 및 평균 공극 크기를 갖는 기재가 하기 기술된 기술로 코팅될 때, 적절한 수준의 촉매 조성물이 기재 상에 로딩되어 우수한 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 달성할 수 있다. 이러한 기재는, SCR 촉매 로딩에도 불구하고 여전히 적절한 배기ガ스 유동 특성, 즉 허용 가능한 배압을 유지할 수 있다. 적절한 벽 유동 기재의 개시와 관련하여 미국 특허 제 4,329,162 호의 전체 내용을 본 명세서에 참고로 인용한다.

[0110] 상업적으로 사용되는 통상적인 벽 유동 필터는 본 발명에서 사용되는 벽 유동 필터보다 낮은 벽 공극률(예를 들어 약 35% 내지 50%)로 형성된다. 일반적으로, 상업적 벽 유동 필터의 공극 크기 분포는 전형적으로 평균 공극 크기가 17 미크론 미만이면서 매우 넓다.

[0111] 하나 이상의 실시양태에서 사용되는 다공성 벽 유동 필터는, 전술한 요소의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 그 위에 포함하거나 또는 그 안에 함유하고 있다는 점에서 촉매화된다. 촉매 물질은 상기 요소 벽의 주입구 측 단독, 배출구 측 단독, 주입구 측 및 배출구 측 양 측 모두에 존재할 수 있거나, 벽 자체가 촉매성 물질로 전부 또는 일부 구성될 수 있다. 본 발명은, 상기 요소의 주입구 및/또는 배출구 벽 상의 하나 이상의 촉매 물질 층 및 하나 이상의 촉매 물질 층들의 조합의 사용을 포함한다.

[0112] 하나 이상의 실시양태의 촉매성 물품으로 벽 유동 기재를 코팅하기 위해, 기재의 상부가 슬러리의 표면 바로 위에 위치되도록, 기재를 촉매 슬러리의 일부에 수직으로 침지시킨다. 이러한 방식에서 슬러리는 각 허니콤 벽의 주입구 면과 접촉하지만, 각 벽의 배출구 면과 슬러리가 접촉하는 것이 방지된다. 샘플을 약 30 초 동안 슬러리에 방치한다. 기재를 슬러리로부터 제거하고, 과잉의 슬러리를 채널에서 배출되도록 한 다음 (슬러리 관통 방향에 대향하여) 압축 공기를 불어넣고 이어서 슬러리 침투 방향으로부터 진공을 끌어당김으로써, 과잉의 슬러리를 벽 유동 배지로부터 제거한다. 이 기술을 사용함으로써, 촉매 슬러리가 기재의 벽으로 침투하지만, 완성된 기재에 과도한 배압이 축적될 정도까지 공극이 막히지는 않는다. 본원에서 사용된 "침투"라는 용어는 기재 상의 촉매 슬러리의 분산을 기술하는데 사용되는데, 이는 촉매 조성물이 기재의 벽 전체에 분산됨을 의미한다.

[0113] 코팅된 기재는 일반적으로 약 100°C에서 건조되고 더 높은 온도(예를 들어, 300 내지 450°C)에서 하소된다. 하소 후, 촉매 담지량은 코팅된 기재의 중량과 코팅되지 않은 기재의 중량의 계산을 통해 결정될 수 있다. 당업자가 명백히 알고 있는 바와 같이, 코팅 슬러리의 고형분 함량을 변경함으로써 촉매 담지량을 조절할 수 있다. 달리, 기재를 코팅 슬러리에 반복적으로 침지시키고, 전술한 바와 같이 과량의 슬러리를 제거할 수도 있다.

## [0114] 워시코트 층

하나 이상의 실시양태에 따르면,  $\text{NH}_3$  산화 성분은, 기재에 코팅되고 부착된 워시코트 층으로 적용될 수 있다. 본 원에 사용된 용어 "워시코트"는, 처리되는 가스 스트림의 통과를 가능하게 할 정도로 충분히 다공성인 기재 물질(예컨대 허니콤 캐리어 부재)에 도포된, 촉매 또는 다른 물질의 얇은 부착성 코팅인, 당 분야에서의 통상적인 의미를 갖는다.

예를 들어,  $\text{NH}_3$  산화 촉매를 함유하는 조성물의 워시코트 층은, 적합한 용매, 예를 들어 물 중에서 분자체 물질상의 구리 또는 철과 백금 전구체 및/또는 로듐 전구체의 혼합물 또는 용액을 제조함으로써 형성할 수 있다. 일반적으로, 경제적 및 환경적 측면의 관점에서, 백금 및/또는 로듐의 가용성 화합물 또는 착물의 수용액이 바람직하다. 전형적으로, 백금 및/또는 로듐 전구체는 지지체 상에서의 백금 및/또는 로듐 전구체의 분산을 달성하도록 화합물 또는 착물의 형태로 사용된다. 본 발명의 목적을 위해, "백금 전구체," "로듐 전구체," "팔라듐 전구체" 등의 용어는, 이들의 하소 또는 초기 사용 단계에서 촉매 활성인 형태로 분해되거나 달리 전환되는 임의의 화합물, 착물 등을 의미한다. 적합한 백금 착물 또는 화합물은 염화백금(예를 들어  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 의 염), 수산화 백금(예를 들어,  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ 의 염), 백금 아민(예를 들어  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ 의 염), 백금 수화물(예를 들어  $[\text{Pt}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ 의 염), 백금 비스(아세틸아세토네이트), 및 혼합된 화합물 또는 착물(예를 들어  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{Cl})_2]$ )을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다. 그러나, 본 발명은 특정 유형, 조성 또는 순도의 백금 전구체로 국한되지 않는다는 것이 이해될 것이다.

적합한 로듐 착물 또는 화합물은 염화 로듐, 수산화 로듐, 질산 로듐 등을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다. 하나 이상의 실시양태에서, 질소 함유 산에  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 을 용해시켜 제조할 수 있는 질산 로듐 용액이 사용되며, 이는 용해된  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 로 나타낸다.

그러나, 본 발명은 특정 유형, 조성 또는 순도의 로듐 전구체로 국한되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 백금 및/또는 로듐 전구체의 혼합물 또는 용액은 여러 화학적 수단 중 하나에 의해 지지체에 첨가된다. 이는, 지지체 상에 백금 전구체 및/또는 로듐 전구체의 용액을 함침(imregnation)시키는 단계 및 이어서 산성 성분(예를 들어, 아세트산) 또는 염기성 성분(예를 들어, 수산화 암모늄)을 혼입시키는 고착 단계를 포함한다. 이 습윤 고체는 화학적으로 환원 또는 하소되거나 그대로 사용될 수 있다. 대안적으로, 지지체는 적합한 비히클(예를 들어, 물)에 혼탁되고 용액 상태로 백금 전구체 및/또는 로듐 전구체와 반응될 수도 있다. 추가적 가공 단계는 산성 성분(예를 들어, 아세트산) 또는 염기성 성분(예를 들어, 수산화 암모늄)에 의한 고착, 화학적 환원 또는 하소를 포함할 수 있다.

SCR 조성물의 워시코트 층을 사용하는 하나 이상의 실시양태에서, 상기 층은, 구리(Cu), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 란타늄(La), 세륨(Ce), 망간(Mn), 바나듐(V), 또는 은(Ag)으로부터 선택된 하나 이상의 금속이 분포되어 있는 제올라이트 또는 비-제올라이트 분자체를 함유할 수 있다. 이 시리즈의 예시적인 금속은 구리이다. 예시적인 분자체는 결정 구조 CHA, AEI, AFX, ERI, KFI, LEV, AFT, EAB, DDR, PAU, RHO, SAV, SAT, TSC, UEI 및 이들의 조합 중 하나를 갖는 제올라이트를 포함하지만, 이에 국한되지 않는다. 제올라이트 상에 금속을 분포시키기 위한 적합한 방법은, 우선 적합한 용매, 예를 들어 물 중의 금속 전구체의 혼합물 또는 용액을 제조하는 것이다. 일반적으로, 경제적 및 환경적 측면의 관점에서, 금속의 가용성 화합물 또는 복합체의 수용액이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, "금속 전구체"라는 용어는 제올라이트 지지체 상에 분산되어 촉매 활성인 금속 성분을 제공할 수 있는 임의의 화합물, 착물 등을 의미한다. 구리의 경우, 적합한 착물 또는 화합물은 무수 및 수화된 황산구리, 질산 구리, 아세트산 구리, 구리 아세틸아세토네이트, 산화 구리, 수산화 구리 및 구리 암민(ammine)(예를 들어,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ )의 염을 포함하지만, 이에 국한되지 않는다. 그러나, 본 발명은 특정 유형, 조성 또는 순도의 금속 전구체로 국한되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 분자체는 금속 성분의 용액에 첨가되어 혼탁액을 형성할 수 있다. 이 혼탁액은 구리 성분이 제올라이트 상에 분포되도록 반응될 수 있다. 이로 인해 구리가 분자체의 공극 채널뿐만 아니라 외부 표면에도 분포될 수 있다. 구리는 구리(II) 이온, 구리(I) 이온 또는 구리 산화물로서 분포될 수 있다. 구리가 분자체 상에 분포된 후, 고체는 혼탁액의 액상으로부터 분리되고, 세척되고, 건조될 수 있다. 생성된 구리-함유 분자체는 또한 구리를 고착시키기 위해 하소될 수 있다.

본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따라 워시코트 층을 도포하기 위해서, SCR 성분,  $\text{NH}_3$  산화 촉매, 또는 이들

의 혼합물을 포함하는 촉매의 미분된 입자를, 적합한 비히클(예를 들어 물)에 혼탁시켜 슬러리를 형성한다. 기타 촉진제 및/또는 안정화제 및/또는 계면활성제를 물 또는 물-혼화성 비히클 중의 혼합물 또는 용액으로서 상기 슬러리에 첨가할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 상기 슬러리를 분쇄하여, 실질적으로 모든 고체가 평균 직경 약 10 미크론 미만, 즉 약 0.1 내지 8 미크론의 입자 크기를 갖게 한다. 분쇄는 볼밀(ball mill), 연속식 아이거(Eiger) 밀 또는 기타 유사한 장치에서 수행될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 혼탁액 또는 슬러리는 약 2 내지 약 7 미만의 pH를 갖는다. 필요한 경우, 적당량의 무기 또는 유기 산을 슬러리에 첨가함으로써 슬러리의 pH를 조절할 수 있다. 슬러리의 고체 함량은 예를 들어 약 20 내지 60 중량%, 더욱 특히 약 35 내지 45 중량%일 수 있다. 이어서 기재를 슬러리에 침지시키거나, 달리 슬러리를 기재 상에 코팅시킴으로써, 기재 상에 원하는 담지량 만큼의 촉매층이 침착되도록 한다. 이어서, 코팅된 기재를 약 100°C에서 건조시키고, 예를 들어 300 내지 650°C에서 약 1 내지 약 3 시간 동안 가열함으로써 하소시킨다. 건조 및 하소는 전형적으로 공기 중에서 수행된다. 필요한 경우, 지지체 상에 촉매의 원하는 최종 중량의 담지량을 달성하기 위해서, 코팅, 건조 및 하소 공정을 반복할 수도 있다. 어떤 경우에는, 촉매가 사용되고 실시 중에 겪게 되는 고온에 처할 때까지는, 액체 및 기타 휘발성 성분의 완전히 제거가 일어나지 않을 수 있다.

[0121] 하소 후, 촉매 워시코트 담지량은 코팅된 기재의 중량과 코팅되지 않은 기재의 중량의 계산을 통해 결정될 수 있다. 당업자가 명백히 알고 있는 바와 같이, 코팅 슬러리의 고형분 함량을 조절함으로써 촉매 담지량을 조절할 수 있다. 대안적으로, 기재를 코팅 슬러리에 반복적으로 침지시키고, 전술한 바와 같이 과량의 슬러리를 제거할 수도 있다.

#### 배출물 처리 방법

[0123] 본 발명의 다른 양상은 회박 연소 엔진의 배기가스 스트림에서 생성된 배출물을 처리하는 방법을 포함한다. 배기ガス 스트림은 NO<sub>x</sub>, CO, 탄화수소 및 암모니아 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 상기 방법은 암모니아 또는 암모니아 전구체를 배기ガス 스트림에 주입한 다음 상기 배기ガス 스트림을 하나 이상의 실시양태의 촉매에 통과시키는 단계를 포함한다.

#### 배출물 처리 시스템

[0125] 본 발명의 또 다른 양상은, 디젤 배기ガス 배출물을 처리하기 위한 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 배출물 처리 시스템에 관한 것이다. 디젤 엔진 배기ガス는 일산화탄소, 연소되지 않은 탄화수소 및 NO<sub>x</sub>와 같은 가스상 배출물뿐 아니라 미립자 또는 미립자 물질을 구성하는 응축상 물질(액체 및 고체)을 함유하는 비균질 혼합물이다. 종종, 촉매 조성물, 및 이 조성물이 배치된 기재가 디젤 엔진 배기ガス 시스템에 제공되어, 이들 배기ガス 성분 중 일부 또는 전부를 무해한 성분으로 전환시킨다. 예를 들어, 디젤 배기ガス 시스템은 NO<sub>x</sub> 환원을 위한 촉매 이외에 디젤 산화 촉매 및 그을음 필터 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시양태는 디젤 배기ガス 처리 시스템에 통합될 수 있다. 이러한 시스템 중 하나가 미국 특허 제 7,229,597 호에 개시되어 있으며, 이는 본원에 그 전체가 참고로 인용된다.

[0126] 배출물 처리 시스템의 예는, 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 배출물 처리 시스템(400)의 개략도인 도 4를 참조하면 보다 용이하게 이해될 수 있다. 가스상 오염물(예를 들어, 연소되지 않은 탄화수소, 일산화탄소 및 NO<sub>x</sub>) 및 미립자 물질을 함유하는 배기ガス 스트림은 라인(415)을 통해 엔진(410)으로부터 디젤 산화 촉매(DOC)(420)로 운반된다. DOC에서, 연소되지 않은 비휘발성 탄화수소 및 일산화탄소는 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 생성한다. 또한, NO<sub>x</sub> 성분 중 NO의 일부는 DOC에서 NO<sub>2</sub>로 산화될 수 있다. 배기ガス 스트림은 이어서, 라인(425)을 통해, 배기ガス 스트림 내에 존재하는 미립자 물질을 포획하는 촉매화된 그을음 필터(CSF)(430)로 전달된다. CSF는, 선택적으로, 수동적 재생(passive regeneration)을 위해 촉매화된다. 미립자 물질의 제거 후, CSF(430)를 통해 배기ガス 스트림은 라인(435)을 통해 하류 촉매(440)로 전달된다. 하류 촉매(440)는, NO<sub>x</sub> 및 암모니아의 처리 및/또는 전환을 위한, 본원에 기재된 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매일 수 있다.

[0127] 다른 실시양태에서, 하류 촉매(440)는 SCR 촉매일 수 있다. 하류 촉매(440)가 SCR 촉매인 실시양태에서, 배기ガス 처리 시스템은, 배기ガ스 스트림에 암모니아 원을 주입하기 위해, SCR 촉매(440) 상류에 위치한 요소 저장탱크, 요소 펌프, 요소 투여 시스템, 요소 분사기/노즐 및 각각의 제어 단위(455) 중 하나 이상을 포함한다. 이러한 실시양태에서, 배기ガ스 처리 시스템은 또한, 라인(445)을 통해 SCR 촉매(440)로부터 하류에 위치한 암모니아 산화 촉매(450)를 포함할 수 있다. 암모니아 산화 촉매(450)는 본원에 기술된 하나 이상의 실시양태에 따

른 촉매일 수 있다.

[0128] 본 발명은 이제 하기 실시예를 참조하여 설명된다. 본 발명의 몇몇 예시적인 실시양태를 기술하기 전에, 본 발명은 다음 기술내용에 기재된 구성 또는 처리 단계의 세부 사항에 제한되지 않는다는 것을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시양태가 가능하고 다양한 방법으로 실시되거나 실행될 수 있다.

#### [0129] 실시예

##### [0130] 촉매의 제조

###### [0131] 실시예 1: PGM 비함유 촉매

[0132] 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하여 분산액을 제조하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0133] 별도의 용기에서, 20 중량%의 지르코니아-도핑된 알루미나 분말(716 g)을 타르타르산(13 mg) 및 모노에탄올아민(5 mg)을 함유하는 탈 이온수(4.5 kg)에 첨가하였다. 타르타르산으로 상기 혼합물의 pH를 4로 조정하였다. 그 후, 혼합물을 볼밀로 분쇄하여, 입자의 90%가 10 미크론보다 작은 입자 크기 분포를 얻었다.

###### [0134] 실시예 2: Pt만 함유하는 촉매

[0135] 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0136] 별도의 용기에서, 17 중량%의 백금을 함유한 백금 모노에탄올 용액(45 g)을 탈 이온수(100 mL)와 혼합하였다. 이 혼합물을 20 중량%의 지르코니아-도핑된 알루미나 분말(716 g) 위에 적가하였다. 이어서, 생성된 분말을 박스오븐에서 2 시간 동안 600°C에서 공기 중에서 하소시켰다. 하소된 분말을 타르타르산(13 mg) 및 모노에탄올아민(5 mg)을 함유하는 탈 이온수(4.5 kg)에 첨가하였다. 타르타르산으로 혼합물의 pH를 4로 조정하였다. 그 후, 혼합물을 볼밀로 분쇄하여, 입자의 90%가 10 미크론보다 작은 입자 크기 분포를 얻었다.

[0137] 생성된 슬러리를 세라믹 허니콤 기재 상에 코팅하여 600°C에서 2 시간 동안 하소한 후 3.25 g/in<sup>3</sup>의 담지량을 수득하였다[Zr-도핑된 알루미나 상의 Pt, Pt/Rh를 함유한 Amox는 3.25 g/inch<sup>3</sup> 담지량을 가짐].

###### [0138] 실시예 3: 구역화된 촉매

[0139] 구역화된 촉매(zoned catalyst)를 실시예 1 및 2의 슬러리로부터 하기 방법으로 제조하였다:

[0140] 실시예 1의 슬러리를 허니콤의 주입구 부분에 50% 정도로 코팅하고, 실시예 2의 백금 함유 슬러리를 벌집의 후방 영역의 나머지 50%에 코팅하였다. 이러한 방식에서 백금은 벌집의 후방 50%에만 위치했다.

###### [0141] 실시예 4: Pt/Rh 함유 촉매

[0142] 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0143] 별도의 용기에서, 17 중량%의 백금을 함유한 백금 모노에탄올 용액(10 g)을 탈 이온수(100 mL)와 혼합하였다. 이 혼합물을 20 중량%의 지르코니아-도핑된 알루미나 분말(716 g) 위에 적가하였다. 생성된 분말을 박스오븐에서 2 시간 동안 600°C에서 공기 중에서 하소시켰다. 하소된 분말을 타르타르산(13 mg) 및 모노에탄올아민(5 mg)을 함유하는 탈 이온수(4.5 kg)에 첨가하였다. 타르타르산으로 혼합물의 pH를 4로 조정하였다. 그 후, 혼합물을 볼밀로 분쇄하여, 입자의 90%가 10 미크론보다 작은 입자 크기 분포를 얻었다.

###### [0144] 실시예 5: Rh 함유 촉매

[0145] 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0146] 별도의 용기에서, 9 중량%의 로듐을 함유한 로듐 나이트레이트 용액(85g)을 탈 이온수(100 mL)와 혼합하였다.

이 혼합물을 20 중량%의 지르코니아-도핑된 알루미나 분말(716 g) 위에 적가하였다. 생성된 분말을 박스오븐에서 2 시간 동안 600°C에서 공기 중에서 하소시켰다. 하소된 분말을 타르타르산(13 mg) 및 모노에탄올 아민(5 mg)을 함유하는 탈 이온수(4.5 kg)에 첨가하였다. 타르타르산으로 혼합물의 pH를 4로 조정하였다. 그 후, 혼합물을 볼밀로 분쇄하여, 입자의 90%가 10 미크론보다 작은 입자 크기 분포를 얻었다.

[0147] 생성된 슬러리를 세라믹 허니콤 기재 상에 코팅하고 600°C에서 2 시간 동안 하소한 후 3.25 g/in<sup>3</sup>의 담지량을 수득하였다.

#### 실시예 6: Pt/Pd 함유 촉매

[0149] 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0150] 별도의 용기에서, 17 중량%의 백금을 함유한 백금 모노에탄올 용액(10 g)을 탈 이온수(100 mL)와 혼합하였다. 이 혼합물을 20 중량%의 지르코니아-도핑된 알루미나 분말(716 g) 위에 적가하였다. 이어서 20 중량%의 팔라듐을 함유한 질산 팔라듐 용액(15 mL)을 상기 백금 알루미나 분말 위에 적가하였다. 생성된 분말을 박스오븐에서 2 시간 동안 600°C에서 공기 중에서 하소시켰다. 하소된 분말을 타르타르산(13 mg) 및 모노에탄올 아민(5 mg)을 함유하는 탈 이온수(4.5 kg)에 첨가하였다. 타르타르산으로 혼합물의 pH를 4로 조정하였다. 그 후, 혼합물을 볼밀로 분쇄하여, 입자의 90%가 10 미크론보다 작은 입자 크기 분포를 얻었다.

[0151] 생성된 슬러리를 세라믹 허니콤 기재 상에 코팅하고 600°C에서 2 시간 동안 하소한 후 3.25 g/in<sup>3</sup>의 담지량을 수득하였다.

#### 실시예 7

[0153] 제 1 슬러리: 17 중량%의 백금을 함유한 백금 모노에탄올 용액(330 g)을 탈 이온수(100 mL)와 혼합하였다. 이 혼합물을 1.5 중량%의 실리카-도핑된 알루미나 분말(716 g)에 적가하였다. 이 분말에 물(800 mL) 및 빙초산(450 g)을 첨가하였다. 이어서, 이 분말을 탈 이온수(4.5 kg)에 넣고 pH 4에서 볼밀로 분쇄하여, 입자의 90%가 7.5 미크론보다 작은 입자 크기 분포를 얻었다.

[0154] 생성된 슬러리를 세라믹 허니콤 기재 상에 별집의 후방 영역의 40%를 덮도록 코팅하였다. 코팅의 담지량은 600 °C에서 2 시간 동안 하소한 후에 0.2 g/in<sup>3</sup>이었다.

[0155] 제 2 슬러리: 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0156] 생성된 슬러리를 세라믹 허니콤 기재 상에 코팅하고 600°C에서 2 시간 동안 하소한 후 2.85 g/in<sup>3</sup>의 담지량을 수득하였다.

#### 실시예 8: PGM 비함유 촉매

[0158] 용기 내에서 지르코니아 아세테이트 용액(1.3 kg)을 탈 이온수(9 kg)와 혼합하였다. 3 중량%의 CuO(8.6 kg)를 함유한 Cu-SSZ-133를 상기 혼합물에 첨가하고, 생성된 분산액을, 입자 크기 측정 결과 5 미크론보다 작은 입자가 90%인 입자 크기 분포를 이를 때까지 볼밀로 분쇄하였다.

[0159] 생성된 슬러리를 세라믹 허니콤 기재 상에 코팅하고 600°C에서 2 시간 동안 하소한 후 3 g/in<sup>3</sup>의 담지량을 수득하였다.

[0160] 표 1은 촉매의 제형을 요약한 것이다.

**표 1**

실시예 #	Pt (g/ft <sup>3</sup> )	Rh (g/ft <sup>3</sup> )	Pd (g/ft <sup>3</sup> )	Cu-CHA (g/L)	지르코늄 아세 테이트 (g/L)	PGM 지지체	특징
1	-	-	-	2.85	9	20% 지르코니 아-도핑된 알 루미나	PGM 없음

2	5	-	-	2.85	9	20% 지르코니아-도핑된 알루미나	PGM/지지체가 제올라이트 코팅 내로 혼합됨
3	2.5	-	-	2.85	9	20% 지르코니아-도핑된 알루미나	PGM/지지체가 단일체의 배출구 50%를 덮음
4	3	2	-	2.85	9	20% 지르코니아-도핑된 알루미나	PGM/지지체가 제올라이트 코팅 내로 혼합됨
5	-	-		2.85	9	20% 지르코니아-도핑된 알루미나	PGM/지지체가 제올라이트 코팅 내로 혼합됨
6	3	-	2	2.85	9	20% 지르코니아-도핑된 알루미나	PGM/지지체가 제올라이트 코팅 내로 혼합됨
7	1.75	-	-	2.85	9	5% 실리카-도핑된 알루미나	PGM/알루미나가 단일체의 배출구 40%를 덮음
8	-	-	-	2.85	9	알루미나 없음	PGM 없음

[0162] **실시예 9: 시험**

[0163] 열수 조건(10% H<sub>2</sub>O, 10% O<sub>2</sub> 및 80% N<sub>2</sub>) 하에서 16 시간 동안 에이징시킨 후 정상 상태(steady state) 엔진 작동 조건 하에서 SCR 활성을 시험하였다. 이 시험에서는, 엔진이 250 내지 300 ppm의 NO<sub>x</sub> 배출량에서 원하는 배기ガ스 온도를 달성하도록 조정되었다. 일정한 온도가 달성되면 DOC/필터 캐닝(canning) 후에 요소가 주입되었다. 요소의 양은 1.2의 NH<sub>3</sub> 대 NO<sub>x</sub> 비가 달성되도록 조절되고, 10 분 동안 유지되었으며, 촉매 후에 20 ppm의 NH<sub>3</sub>가 측정되었다. 요소 투여를 중지한 후, NO<sub>x</sub> 전환율이 5% 미만으로 감소할 때까지 측정을 지속하였다.

[0164] 표 2는 정지 엔진 벤치 평가를 위한 촉매 배열을 보여준다.

**표 2**

	촉매	PGM (g/ft <sup>3</sup> )	부피 (L)	치수 (inch) 셀/벽 두께 (mil)
1	DOC	120 Pt:Pd = 1:1	1.24	5.66*3 400/6
2	CSF	43 Pt:Pd = 3:1	2.44	SiC, 5.66*6 300/12
3	SCR(AMOx)	0	1.54	5.66*4.5 400/4

[0166] 표 3은 정지 벤치 평가를 위한 엔진 작동 포인트 및 배기ガス 조건을 보여준다.

**표 3**

SCR 표준 시험 시 엔진 작동 조건					
주입구 NO <sub>x</sub> 농도 (ppm)	주입구 CO 농도 (ppm)	주입구 탄화수소 농도 (ppm)	알파	VL (m <sup>3</sup> /h)	요소 유동 (mg/s)
241	2	17	2	92	49
217	2	11	1.1	94	27
264	3	2	1.1	177	58
351	121	228	1.5	220	135

[0168] **실시예 10: 결과**

[0169] 표 4는 정지 엔진 벤치 평가의 나머지 결과를 보여준다.

표 4

[0170]	실시예 #	배출구 온도 (°C)	NO <sub>x</sub> 전환율 (%)	20 ppm NH <sub>3</sub> 슬립에서 N <sub>2</sub> O 배출 (ppm)	NH <sub>3</sub> /NO <sub>x</sub> 비	완전 NO <sub>x</sub> 전환 시 NH <sub>3</sub> 배출 (ppm)
1 (PGM 없음)	223	85	5.9	1.9	250.0	
	366	92	1.7	1.1	45.0	
	652	64	0.4	1.6	150.0	
3 (Pt)	224	84	10.4	2.0	220.0	
	374	48	23.5	1.2	7.0	
	649	-62	2.3	1.6	25.0	
4 (Pt/Rh)	221	84	6.4	1.9	200.0	
	374	64	10.9	1.1	9.0	
	655	-19	0.8	1.6	30.0	
5 (Rh)	221	83	5.7	1.9	210.0	
	370	87	1.5	1.1	45.0	
	649	61	0.6	1.6	200.0	
7 (Pt 및 SiO <sub>2</sub> -도핑된 알루미나)	207	71	8.4	2.0	170.0	
	372	63	12.1	1.2	8.0	
	653	3	1.7	1.6	35.0	

[0171] 모든 샘플은 220°C에서 유사한 NO<sub>x</sub> 전환율을 보였다. 그러나, 370°C 및 650°C에서의 NO<sub>x</sub> 전환율은 Pt 함유 샘플(실시예 3, 4 및 7)의 경우 더 낮았다. Rh만을 함유하는 실시예 5는 실시예 1과 동일한 NO<sub>x</sub> 전환율을 가지므로, Rh는 선택적 NO<sub>x</sub> 환원에 대해 불활성으로 작용하였다. 오직 Pt만 함유하는 샘플(실시예 3)은 더 높은 온도 및 더 많은 N<sub>2</sub>O 형성 시 가장 낮은 NO<sub>x</sub> 전환율을 보였다. 650°C에서 음의 NO<sub>x</sub> 전환율은, NH<sub>3</sub> 공급물이 원하지 않는 NO<sub>x</sub> 고속으로 전환됨을 의미한다. Pt/Rh 샘플(실시예 4)에서는, 완전 부하에서 NH<sub>3</sub> 배출량이 낮은 결과를 얻었는데, 이는 이 기술이 적은 N<sub>2</sub>O 형성으로 높은 NH<sub>3</sub> 산화율을 갖는다는 것을 시사한다.

[0172] 그러나, Pt 및 Rh 함유 샘플(실시예 4)은 구역화된 실시예 7의 샘플에 비해 N<sub>2</sub>O 형성이 적었으며 370°C에서 동일한 NO<sub>x</sub> 전환율을 보였다. 이 결과는, Pt에 Rh를 첨가하면 N<sub>2</sub>O 형성이 적어지고 높은 NH<sub>3</sub> 산화 속도가 유지됨을 보여준다.

#### [0173] 실시예 11: 시험

[0174] DOC, 엔진에 밀착 결합된 필터 상의 SCR, 및 엔진의 1.5 m 하류에 위치한 AMOx-SCR 촉매로 구성된 시스템을 갖춘 2 L EU 6 엔진으로 아르테미스(Artemis) 시험을 수행하였다. 모든 AMOx 촉매는 측정 전에 오븐에서 750°C에서 16 시간 동안 열수(hydrothermally) 예이징되었다(10% H<sub>2</sub>O, 10% O<sub>2</sub> 및 80% N<sub>2</sub>).

[0175] 표 6은 엔진 벤치에서 아르테미스 시험을 위한 촉매 배열을 보여준다.

표 6

[0176]	촉매	PGM (g/f t <sup>3</sup> )	부피/L	치수(인치) 셀/벽 두께(mil)
1	DOC	120 (Pt:Pd = 4:1)	1.42	5.66*3, 400/6
2	SCRoF	0	3.1	SiC, 6.5*5.5 300/12
3	SCR(AMOx)	0	1.54	5.66*4.5 400/4

[0177] 1.06의 NH<sub>3</sub> 대 NO<sub>x</sub> 비를 달성하기 위해 DOC 이후 배출 시스템에 요소가 투여되었다.

[0178] 표 7은 시스템에 사용된 상이한 AMOx 촉매를 사용한 배출 결과를 보여준다.

표 7

[0179] AMOX 촉매	NO <sub>x</sub> 엔진 배출구 (g/Km)	NO <sub>x</sub> (g/Km)	NH <sub>3</sub> (g/Km)	N <sub>2</sub> O (g/Km)	평균 주입구 온도 (°C)
실시예 1	0.313	0.087	0.027	0.010	180
실시예 4	0.314	0.103	0.000	0.013	180
실시예 5	0.314	0.119	0.000	0.014	180
실시예 7	0.305	0.105	0.000	0.015	180

[0180] 최상의 배출 결과는 PGM이 없는 실시예 1에서 얻어졌다. 그러나 이 경우 암모니아 배출을 피하기 어렵다. 모든 Pt 함유 샘플은 NH<sub>3</sub> 배출을 완전히 피하였고, 이들 샘플 중 가장 낮은 N<sub>2</sub>O 및 가장 낮은 NO<sub>x</sub> 배출량을 갖는 샘플은 Pt/Rh 함유 샘플(실시예 4)이었다. 실시예 7은 보다 큰 N<sub>2</sub>O 배출량을 초래하였다.

[0181] Pt/Rh 샘플(실시예 4)의 잠재력을 추가로 평가하기 위해, 실험실 시험이 수행되었으며, 여기에서는 2L VW EU 6 엔진의 하부 위치에서 Cu-제올라이트 코팅을 가진 그을음 필터(필터 상의 SCR) 후 배기 매니폴드(manifold)에서의 조건을 시뮬레이션하기 위해, 오직 NO 공급만 있는 동적 아르테미스 시험 프로토콜을 시뮬레이션하였다. 이 시험에서 암모니아는, 1.2의 NH<sub>3</sub> 대 NO<sub>x</sub> 비를 얻도록 역학적으로 투여되었다.

표 8

[0182] 실험실 반응기 아르테미스 시험, 공급 가스: 오직 NO 만

실시예 #	NO <sub>x</sub> 주입구 (g/(L))	NO <sub>x</sub> 배출구 (g/(L))	NH <sub>3</sub> 배출구 (g/(L))	N <sub>2</sub> O 배출구 (g/(L))	NO <sub>x</sub> 전환율 (%)	NH <sub>3</sub> 전환율 (%)
1	7.65	1.81	3.04	0.590	76	81
2	7.65	1.85	3.04	0.644	76	79
4	7.67	3.06	3.06	0.018	60	99
5	7.57	2.56	3.06	0.030	66	99

[0183] 표 8의 결과는, 모든 PGM 함유 시료가 NH<sub>3</sub>를 완전히 제거하지만 전체적인 NO<sub>x</sub> 전환율은 희생됨을 보여준다. 최상의 NO<sub>x</sub> 전환율은 PGM 없이 달성되었다(실시예 1). 그러나 NH<sub>3</sub> 배출이 없는 가장 낮은 N<sub>2</sub>O 배출량은 Pt/Rh 샘플(실시예 4)으로 달성되었다.

[0184] 매우 효과적인 암모니아 산화 촉매는, 도핑된 감마 알루미나 물질 상에 지지된 Pt/Rh를, 암모니아로 NO<sub>x</sub>를 선택적 접촉 환원하기 위한 Cu-CHA 제올라이트와 혼합함으로써 제조되었다. 상기 혼합은, Pt/Rh/도핑된 알루미나가 제올라이트 물질로부터 공간적으로 분리되는 방식으로 수행되었다.

[0185] 또한, Pt 및 Rh는 제올라이트 입자로 이동하지 않고, 도핑된 알루미나 입자 상에 남았다. Cu는, 도핑된 알루미나 입자 상에서 발견되는 Cu 농도가 제올라이트 입자 상에서 발견되는 Cu 농도와 동일하거나 약간 높은 Cu 농도가 되는 방식으로, 도핑된 알루미나 입자로 이동했다. Rh는 Pt와 합금을 형성하였으며, 따라서 NO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>O 형성 반응 속도를 크게 저하시켰다. 이 설계는 실시예 7(WO 2010/012730에 따름)에 비해 더 높은 Pt 농도의 적용을 허용하였고, 따라서, 보다 높은 암모니아 산화 속도의 구현을 가능하게 하였다.

[0186] 이론에 구애되지 않고, 균질한 설계(실시예 4)는 실시예 7의 적층 설계에 비해 이점을 갖는 것으로 생각되는데, 이는, Pt 상에 형성된 질소 산화물은 도핑된 알루미나 입자의 인접 부근에서 흡수된 암모니아와 반응하여 원하는 N<sub>2</sub>를 형성할 수 있기 때문이다. 이러한 방식으로, 매우 높은 암모니아 또는 요소 투여 속도에서도 N<sub>2</sub> 형성에 대한 높은 선택성이 달성될 수 있다.

[0187] 실시예 12: 시험

[0188] 상기 아르테미스 시험을, DOC, 엔진에 밀착된 필터 상의 SCR, 및 엔진의 1.5m 하류에 위치한 AMOX-SCR 촉매로 구성된 시스템을 갖춘 2 L EU 6 엔진으로 수행하였다. 모든 AMOX 촉매는 측정 전에 오븐에서 750°C에서 16 시간 동안 열수 에이징되었다(10% H<sub>2</sub>O, 10% O<sub>2</sub> 및 80% N<sub>2</sub>).

[0189] 시험 조건:

[0190] 최대 NO<sub>x</sub> 엔진 배출 농도는 1500 ppm, 평균 NO<sub>x</sub> 농도는 145 ppm이었다. 최대 AMOx 주입구(필터 배출구 상의 SCR) 농도는 1100 ppm, 평균 NO<sub>x</sub> 농도는 50 ppm이었다. 최대 AMOx 공간 속도는 150,000 h<sup>-1</sup>, 평균 공간 속도는 32,000 h<sup>-1</sup>이었다. 최대 AMOx 주입구 온도는 420°C, 평균 온도는 192°C였다.

[0191] 하기 표 9는 DOC 전후 및 (DOC+필터 시스템 상의 SCR) 후의 NO<sub>x</sub> 배출량(g/Km 단위)을 보여준다. 또한, 언더플로어(underfloor) AMOx 촉매 상에서 환원된 NO<sub>x</sub>의 양뿐 아니라, AMOx 촉매 하류의 N<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub> 배출량이 g/Km 단위로 주어진다. AMOx 상에서 제거된 NO<sub>x</sub>의 양의 최대값은 최상의 결과를 시사한다.

표 9

AMOx 촉매	NO <sub>x</sub> 엔진 배출구 (g/Km)	필터 배출구에서 의 NO <sub>x</sub> SCR (g/Km)	AMOx 상에서 제거 된 NO <sub>x</sub> (g/Km)	N <sub>2</sub> O 시스템 배출 (g/Km)	NH <sub>3</sub> 시스템 배출 (g/Km)
실시예 1	0.39	0.13	0.0332	0.016	0.0197
실시예 2	0.50	0.18	-0.0082	0.023	0.0004
실시예 3	0.39	0.12	0.0129	0.020	0.0005
실시예 4	0.38	0.12	0.0074	0.019	0.0002
실시예 5					
실시예 6	0.38	0.12	0.0076	0.023	0.0036
실시예 7	0.38	0.12	-0.0066	0.029	0.0006

[0193] PGM이 없는 실시예 1의 촉매는 최상의 NO<sub>x</sub> 환원 및 최저 N<sub>2</sub>O 배출을 제공하지만, 바람직하지 않은 NH<sub>3</sub>의 배출을 제거하지는 못한다. 후방 구역에서 실리카-도핑된 알루미나 상의 Pt의 바닥 코팅을 갖는 당업계 AMOx 촉매(실시예 2)는 암모니아 배출은 효과적으로 제거하지만, 제거된 NO<sub>x</sub>에 대해서는 음의 값을 초래하고 높은 N<sub>2</sub>O 배출량을 야기하는데, 이는, NH<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub> 대신에 NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O로 산화되기 때문이다.

[0194] 이 결과는, 본 발명에 따른 Cu-CHA 코팅(실시예 2)에서 5 g/ft<sup>3</sup>의 균질하게 혼합된 AMOx 촉매와 비교된다. 이 경우, AMOx 촉매 상에서 제거된 NO<sub>x</sub> 양은 역시 음이지만, N<sub>2</sub>O 배출량이 더 낮다. 이 상황은, Pt 함유 촉매가 후방 영역의 50%만 코팅되면 개선된다(실시예 3).

[0195] 또한, 균질한 AMOx 설계에서의 Pt는 Pd 또는 Rh와 합금화될 수 있다. 실시예 5는 Pd에 의한 결과를, 실시예 6은 및 Rh에 의한 결과를 보여준다. Rh를 갖는 촉매(실시예 4)는 보다 낮은 N<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub> 배출을 달성하므로, Rh를 사용하는 것이 유리하다. 특히, NO<sub>x</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출을 실시예 2, 6 및 4와 비교하면, Rh 함유 촉매가 높은 NO<sub>x</sub> 전환 효율에서 가장 낮은 NH<sub>3</sub> 및 N<sub>2</sub>O 배출을 달성하기 때문에, Rh를 사용하는 이점이 분명해진다.

#### 실시예 13: 시험

[0197] 다양한 실시예에 대한 추가적인 평가를, 실험실 반응기에서 직경 1 인치 및 길이 4 인치의 샘플로 수행하였다.

[0198] 시험 조건 실험실 시험: 배기가스 조건은 언더플로어 조건(시작 온도=20°C, 최고 온도=360°C, 평균 온도=220°C)의 온도로 EU 6 엔진의 아르테미스 시험 프로토콜을 시뮬레이션한 것이다. 최대 공간 속도는 180,000 h<sup>-1</sup>, 평균 공간 속도는 54,000 h<sup>-1</sup>이었다. 최대 NO<sub>x</sub> 배출량은 580 ppm, 평균 NO<sub>x</sub> 배출량은 80 ppm이었다. 코어(core)가 공기 중 10% 수증기로 750°C에서 16 시간 동안 에이징되었다. 평가는, 일반적인 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub> 농도로 전처리하지 않고, 공급 가스에 존재하는 탄화수소 및 일산화탄소 없이 행해졌다.

[0199] 아래 표 11은 g/Km 단위의 NO<sub>x</sub> 배출량을 보여준다.

표 11

[0200]

AMOX 촉매	NO <sub>x</sub> 주입구 (g/(L*Km))	NO <sub>x</sub> 배출구 (g/(L*Km))	NH <sub>3</sub> 공급 (g/(L*Km))	NH <sub>3</sub> 배출구 (g/(L*Km))	N <sub>2</sub> O 배출구 (g/(L*Km))
실시예 1	0.692	0.165	0.276	0.054	0.011
실시예 2	0.697	0.278	0.278	0.002	0.098
실시예 4	0.689	0.232	0.277	0.003	0.052
실시예 5	0.696	0.167	0.276	0.059	0.011
실시예 6	0.688	0.212	0.277	0.083	0.015

[0201]

표 11의 결과는, Pt를 갖는 촉매(실시예 2) 및 Pt/Rh를 갖는 촉매(실시예 4)가 NH<sub>3</sub> 배출의 95% 이상을 제거하는 반면, Rh를 갖는 촉매(실시예 5), Pt/Pd를 갖는 촉매(실시예 6), 및 PGM을 갖지 않는 촉매(실시예 1)은 높은 암모니아 배출을 야기함을 보여준다. 이는, 실험실 시험 조건에서, 암모니아 산화에 대한 빛 차단이 달성되지 못했음을 암시한다. Pt/Rh를 갖는 샘플(실시예 4)은 낮은 N<sub>2</sub>O 및 NH<sub>3</sub> 배출량에서 높은 NO<sub>x</sub> 전환율을 달성하기 위한 최상의 절충안이었다.

[0202]

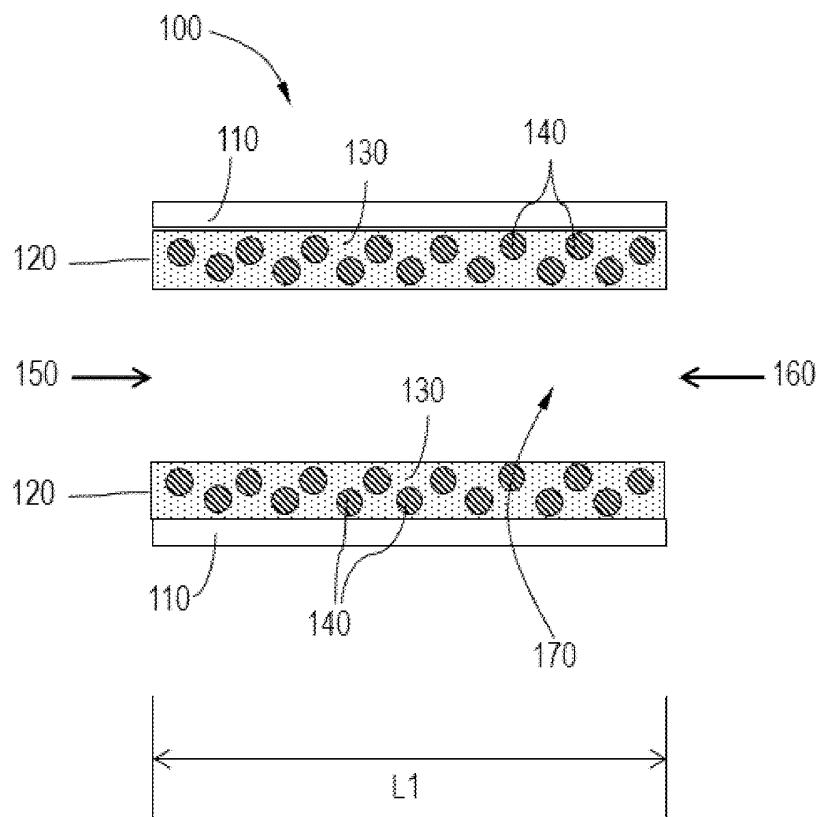
본 명세서 전체에 걸쳐, "하나의 실시양태", "특정 실시양태", "하나 이상의 실시양태" 또는 "한 실시양태"라는 언급은, 실시양태와 관련되어 기술된 특정 양태, 구조, 물질 또는 특성이 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전체에 걸쳐 다양한 곳에서 나타난 "하나 이상의 실시양태에서", "특정 실시양태에서", "하나의 실시양태에서" 또는 "한 실시양태에서"와 같은 어구는 반드시 본 발명의 동일한 실시양태를 언급하는 것은 아니다. 더욱이, 특정 양태, 구조, 물질 또는 특성은 하나 이상의 실시양태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0203]

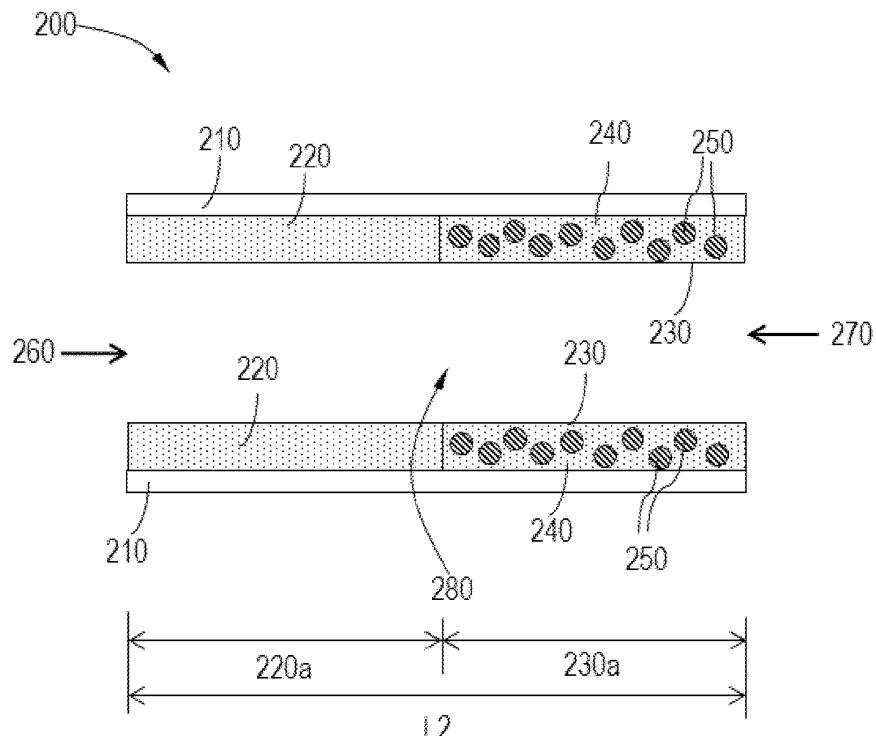
본 발명은 본원에서 특정 실시양태를 참고로 기술되었지만, 이러한 실시양태는 본 발명의 원칙 및 응용을 단지 예시할 뿐이라는 것을 이해해야 한다. 당업자라면, 본 발명의 개념 및 범주에서 벗어나지 않게 본 발명의 방법 및 장치에 다양한 개질 및 변형을 가할 수 있다는 것을 명백히 알 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 특허청구 범위 및 이것의 등가물의 범주 내에 속하는 개질양태 및 변형양태를 포함한다.

도면

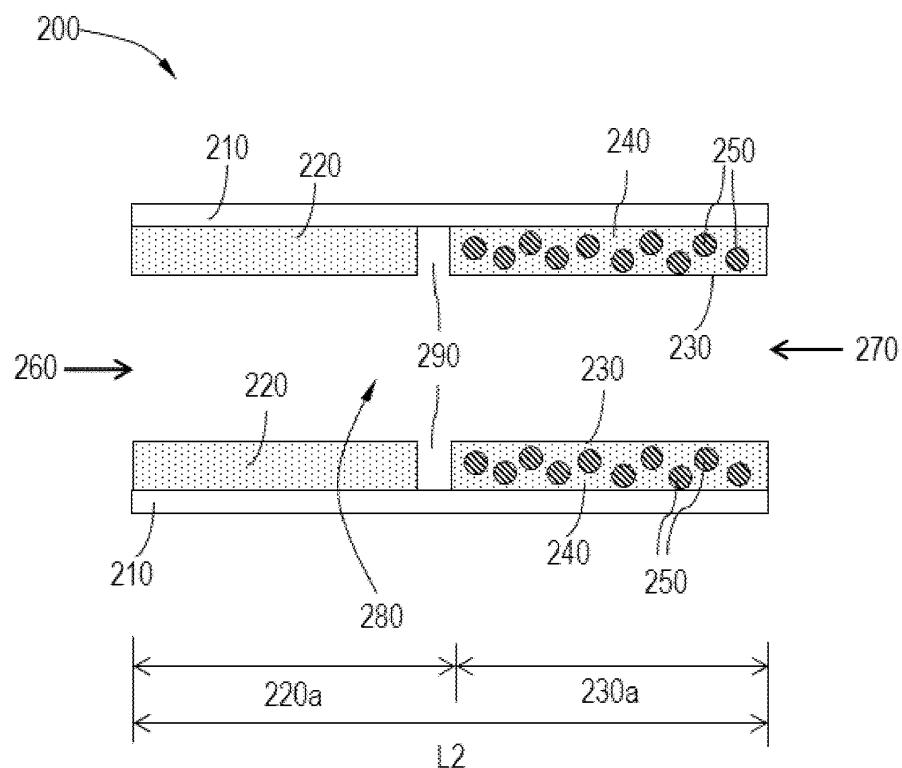
도면1



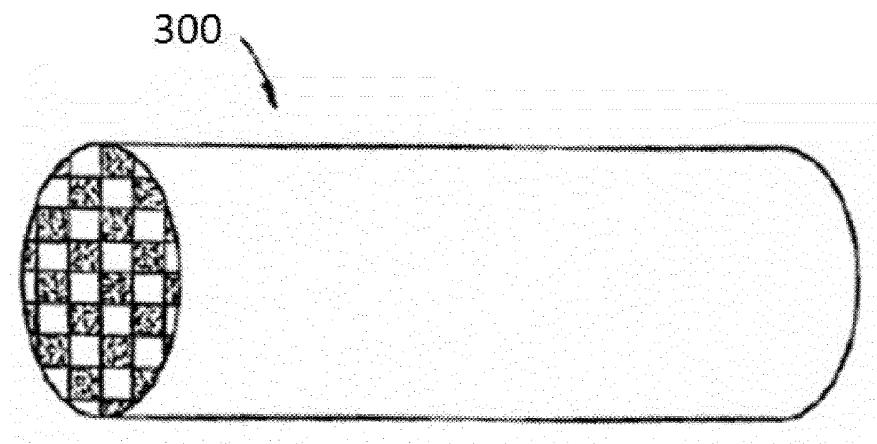
## 도면2a



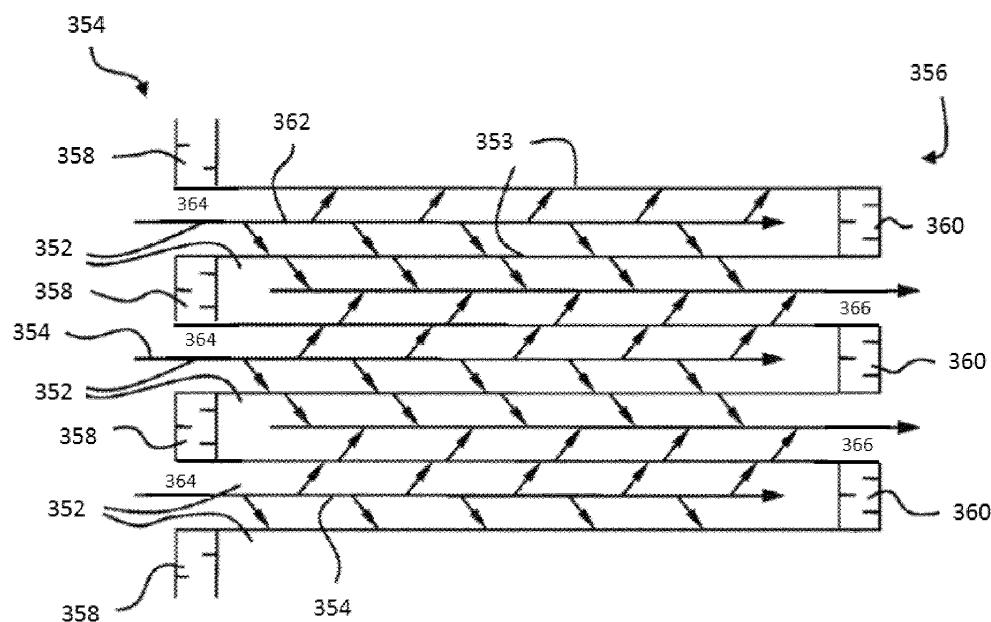
## 도면2b



도면3a



도면3b



도면4

