



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0055744  
(43) 공개일자 2020년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01D 53/94 (2006.01) B01D 53/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01D 53/9418 (2013.01)  
B01D 53/1481 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7010276  
(22) 출원일자(국제) 2018년10월12일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2020년04월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/057946  
(87) 국제공개번호 WO 2019/073453  
국제공개일자 2019년04월18일  
(30) 우선권주장  
62/571,427 2017년10월12일 미국(US)

(71) 출원인  
바스프 코포레이션  
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100  
(72) 발명자  
패치트 조셉 에이  
미국 뉴저지주 07920 배스킹 릿지 퀸 안느 드라이브 46  
웨이 신이  
미국 뉴저지주 08540 프린스턴 세이어 드라이브 58  
(74) 대리인  
제일특허법인(유)

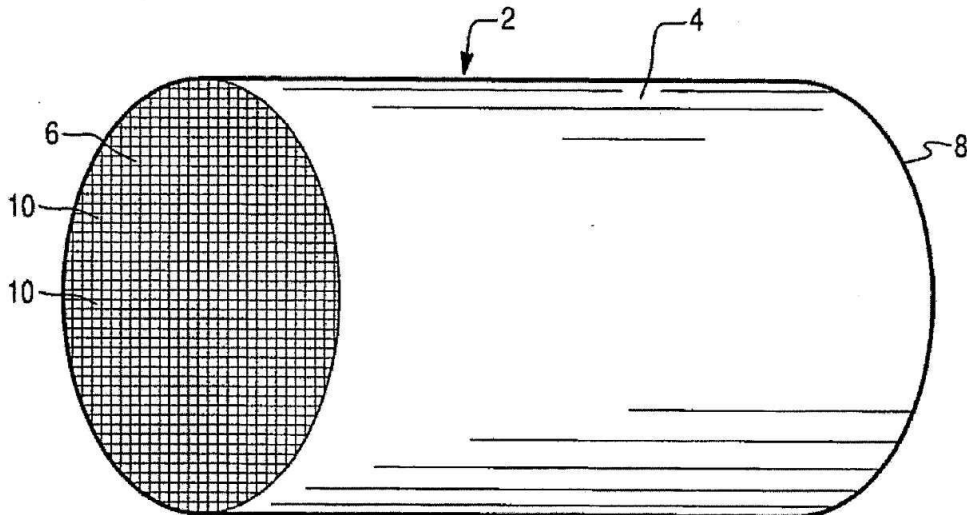
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **조합된 NOx 흡수제 및 SCR 촉매**

**(57) 요약**

본 발명은 SCR 활성을 NOx 흡수제 활성과 조합하는 선택적 촉매 환원 촉매에 관한 것이다. 특히, 개시된 촉매 물품은 제1 물질과 상기 제1 물질 상에 배치된 제2 물질을 갖는 기판을 포함하고, 여기서, 제1 물질은 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 구성물을 포함하고 제2 물질은 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 구성물을 포함하며, NOx 흡수제 구성물은 암모니아를 실질적으로 산화시키지 않고, 촉매 물품은 엔진 배기 가스 스트림으로부터 NOx를 저하시키기에 효과적이다. 본 발명의 촉매 물품을 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 배출 처리 시스템, 특히 촉매 물품의 업스트림에 위치한 배기 가스 스트림에 암모니아를 첨가하도록 적응된 주입기를 포함하는 시스템이 제공된다.

**대표도** - 도1



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매 물질으로서,

선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물과 상기 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물 상에 배치된 질소 옥사이드(NO<sub>x</sub>) 흡수제 조성물 둘 모두를 갖는 기관을 포함하는 촉매 물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물 및 상기 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 상기 기관 상에서 단일층에서 혼합되는, 촉매 물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물은 상기 기관 상에서 제1 층에 존재하며 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 제2 층에 존재하고, 상기 제2 층은 상기 기관 상에 직접적으로 존재하고 상기 제1 층은 상기 제2 층의 상부 상에 존재하는, 촉매 물질.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물 및 상기 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 촉방향 구역 배치에서 기관 상으로 배치되며, 상기 기관은 유입구 말단 및 유출구 말단을 갖는 촉방향 길이를 갖고, 상기 제2 층은 기관의 촉방향 길이의 약 5% 내지 약 95% 범위를 통해 상기 기관의 유입구 말단으로부터 연장하는 제1 구역 상에 배치되는, 촉매 물질.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 백금이 실질적으로 없는, 촉매 물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 지지체 물질 상으로 함침된 Ru, Pd, Rh 및 이들의 조합으로부터 선택되는 백금 그룹 금속(PGM) 구성성분을 포함하는, 촉매 물질.

#### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 지지체 물질은 분자체 또는 금속 옥사이드인, 촉매 물질.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 분자체는 제올라이트이고, 상기 금속 옥사이드 지지체는 세리아(ceria)를 포함하는, 촉매 물질.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 금속 옥사이드는 적어도 하나의 란타니드 족 금속으로 도핑되는, 촉매 물질.

#### 청구항 10

제6항에 있어서, 상기 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 알칼리 토금속 구성성분을 추가로 포함하는, 촉매 물질.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 알칼리 토금속 구성성분은 바륨 구성성분을 포함하는, 촉매 물질.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물은 금속 촉진된 분자체를 포함하는, 촉매 물품.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 금속은 Cu, Co, Ni, La, Mn, Fe, V, Ag, Ce, Nd, Mo, Hf, Y, W 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 촉매 물품.

**청구항 14**

제12항에 있어서, 상기 금속 촉진된 분자체는 AEI, AFT, AFV, AFX, AVL, CHA, DDR, EAB, EEI, ERI, IFY, IRN, KFI, LEV, LTA, LTN, MER, MWF, NPT, PAU, RHO, RTE, RTH, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC 및 UFI 및 이들의 조합으로부터 선택되는 구조 유형을 선택적으로 갖는 제올라이트인, 촉매 물품.

**청구항 15**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물은  $FeTiO_3$ ,  $FeAl_2O_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $MgAlO_3$ ,  $MnO_x/TiO_2$ ,  $CuTiO_3$ ,  $CeZrO_2$ ,  $TiZrO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$  및 이들의 혼합물로부터 선택적으로 선택되는 혼합된 금속 옥사이드 구성성분을 포함하는, 촉매 물품.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 혼합된 금속 옥사이드 구성성분은 티타니아 및 바나디아를 포함하는, 촉매 물품.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 상기 기관은 관류 기관 및 벽 유동 필터로 이루어진 군으로부터 선택되는 별집 기관인, 촉매 물품.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 NO<sub>x</sub> 흡수제 조성물은 암모니아를 실질적으로 산화시키지 않는, 촉매 물품.

**청구항 19**

제1항에 있어서, 상기 촉매 물품은 엔진 배기 가스 스트림으로부터 NO<sub>x</sub>를 저하시키는 데 효과적인, 촉매 물품.

**청구항 20**

배기 가스 스트림을 처리하는 방법으로서, 가스를 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 물품과 접촉시켜, 배기 가스 스트림 내 NO<sub>x</sub>를 환원시키는 단계를 포함하는, 방법.

**청구항 21**

배기 가스 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템으로서, 상기 배출 처리 시스템은

배기 가스 스트림을 생성하는 엔진;

배기 가스 스트림과 유체 연통하여 엔진으로부터 다운스트림에 위치되고, 처리된 배기 가스 스트림을 형성하기 위해 배기 스트림 내의 NO<sub>x</sub>의 환원에 적응된 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 촉매 물품; 및

촉매 물품의 업스트림에 위치한 배기 가스 스트림에 환원체를 첨가하도록 적응된 주입기를 포함하는, 배출 처리 시스템.

**청구항 22**

제21항에 있어서, 상기 촉매 물품으로부터 업스트림에 위치한 디젤 산화 촉매와 상기 촉매 물품으로부터 다운스트림에 위치한 촉매화된 수트(soot) 필터 중 하나 또는 둘 모두를 추가로 포함하는, 배출 처리 시스템.

**발명의 설명**

**기술 분야**

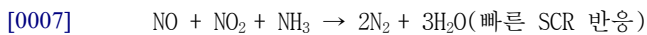
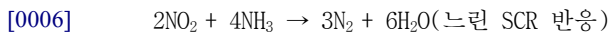
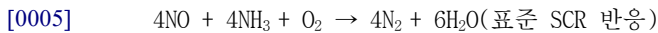
[0001] 본 발명은 일반적으로, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 및 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 분야, 뿐만 아니라 NOx-함유 배기 가스 스트림의 처리에서 이러한 촉매를 제조하고 사용하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 질소 옥사이드(NOx)는 대기 오염의 유해 구성성분이다. NOx는 내연 기관(예를 들어 자동차 및 트럭), 연소 설비(예를 들어 천연 가스, 오일 또는 석탄으로 가열되는 발전소) 및 질산 생산 플랜트에서와 같은 배기 가스에 함유된다.

[0003] 배기 가스에서 NOx(즉, NO 및 NO<sub>2</sub>)를 낮추고 대기 오염을 줄이기 위해 다양한 처리 방법이 사용된다. 하나의 유형의 처리는 탄화수소 또는 암모니아와 같은 환원제(reductant)를 사용한 질소 옥사이드의 촉매 환원을 포함한다. 적합한 촉매와 조합된 암모니아 또는 암모니아 전구체를 사용하면, 최소량의 환원제(reducing agent)로 높은 수준의 질소 옥사이드 제거를 달성할 수 있다. 환원제, 예를 들어 암모니아(NH<sub>3</sub>)가 NOx와 거의 독점적으로 반응하기 때문에 이는 선택적 촉매 환원으로 지칭된다.

[0004] 암모니아를 사용한 선택적 환원 공정은 NH<sub>3</sub>-SCR(선택적 촉매 환원) 공정 또는 종종 단지 SCR로 지칭된다. SCR 공정은 대기중 산소의 존재 하에 환원제(예를 들어 암모니아(NH<sub>3</sub>) 또는 암모니아 전구체)를 이용한 질소 옥사이드의 촉매 환원을 사용하여, 주로 질소(N<sub>2</sub>) 및 증기(H<sub>2</sub>O)의 형성을 초래한다:



[0008] SCR 공정은 엔진 배기 가스로부터 질소 옥사이드의 제거를 위한 가장 실행 가능한 기법들 중 하나이다. 전형적인 배기 가스에서, 질소 옥사이드는 주로 NO로 이루어지며(90% 초과), 이는 암모니아의 존재 하에 SCR 촉매에 의해 질소 및 물로 전환된다(표준 SCR 반응). 우레아가 또한 암모니아 전구체로서 사용될 수 있긴 하지만, 암모니아가 가장 효과적인 환원제들 중 하나이다.

[0009] 일반적으로, SCR 공정에 이용되는 촉매는 더 높은 작동 온도(즉, 약 200°C 내지 600°C)에서 양호한 촉매 활성을 갖지만, 더 낮은 작동 온도에서는 훨씬 덜 효율적이다. 더 낮은 작동 온도는 전형적으로, 엔진 시동 후 그리고 엔진과 촉매 예열(warm up) 동안 일어난다. 이 기간은 일반적으로, "콜드 스타트(cold start)" 기간으로 불리며, 이때, 활성화 시 배기 가스 처리 시스템의 작동 온도는, 엔진 배기 가스에 존재하는 탄화수소(HC), 질소 옥사이드(NOx) 및/또는 일산화탄소(CO)를 효과적으로 처리하기에 충분한 촉매 활성을 초기에 나타내기에는 너무 낮다. 이 콜드 스타트 기간 동안 다양한 트래핑(trapping) 시스템(예를 들어 NOx 흡수제)이 이용되어, 엔진 단독으로부터 배출된 초기 배기 가스 배출을 저장한 다음, 엔진 처리 시스템의 촉매적 구성성분(예를 들어 SCR 촉매)이 충분한 촉매 활성을 달성하였을 때, 후속적으로 더 높은 온도에서 이들(즉, HC, CO 및 NOx 가스)을 방출한다.

[0010] 예를 들어 NOx 흡수제는 200°C 미만의 온도에서 NOx를 트래핑하고 200°C를 초과하는 온도에서 NOx를 방출하는데 사용된다. 이들 물질은 전형적으로, 알칼리 토금속(예컨대 Ba, Ca, Sr 및 Mg) 옥사이드 또는 세륨 옥사이드를 포함하고, 저온에서 NOx 가스를 흡착할 때 무기 니트레이트(예를 들어 BaO 또는 BaCO<sub>3</sub>는 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 전환됨)를 형성한다. 더 높은 온도에서, 무기 니트레이트는 NO 및/또는 NO<sub>2</sub>로 분해되어, 이들을 배기 가스 스트림 내로 다시 방출한다. NOx 흡수제는 일반적으로, 엔진 처리 시스템에서 SCR 촉매의 업스트림에서 별개의 촉매적 구성성분으로서 위치한다. 종종 NOx 흡수제 및 SCR 촉매의 작동 온도는, 엔진 처리 시스템 내에서 이들의 별개의 위치 때문에 상이하며, 예를 들어 NOx 흡수제는 종종 엔진에 더 가까이 위치하고 다운스트림에 위치한 SCR 촉매보다 더 빠른 속도로 온도에서 증가할 것이다. 2 개의 촉매적 구성성분들 사이에서 이러한 온도 차이는 종종, SCR 촉매가 효율적인 NOx 전환을 수행하기 위해 최적의 작동 온도까지 도달하기 전에, NOx 흡수제로부터 NOx 가스의 조기(premature) 방출을 초래한다.

[0011] 또한, 디젤 또는 가솔린 연료에 소량의 황-함유 불순물이 존재하는 것은 NOx 흡수제의 촉매 활성화에 상당히 영향을 준다. 엔진 처리 시스템에서 NOx 흡수제의 업스트림에 위치한 산화 촉매는 배기 가스에서 황 디옥사이드(SO<sub>2</sub>)를 황 트리옥사이드(SO<sub>3</sub>)로 산화시켜 황 중독을 악화시킬 수 있다. 알칼리 토금속 설페이트(예를 들어 바륨 옥사이드 또는 바륨 카르보네이트는 황 트리옥사이드(SO<sub>3</sub>)와 반응하여, 바륨 설페이트(BaSO<sub>4</sub>)를 형성함)는 산소화된 황 화합물과 NOx 흡수제의 표면과 접촉 시 형성된다. 안타깝게도, 이들 알칼리 토금속 설페이트는 NOx 가스와 접촉 시 생성된 알칼리 토금속 니트레이트(예를 들어 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)보다 더 안정하므로, 탈황 방법을 사용하여 NOx 흡수제로부터 제거하기 위해 더 높은 온도(650°C 초과)를 필요로 한다. 탈황에 필요한 극한 조건은 NOx 흡수제의 수명을 단축시킬 수 있다.

[0012] 배출 규제가 점점 엄격해짐에 따라, 황-저항성 NOx 흡수제를 포함하는 배출 처리 시스템을 제공하는 것이 고도로 바람직할 것이며, 이는 본질적으로, SCR 촉매와 조합되어 (예를 들어 콜드 스타트 동안 흡수되는 NOx 흡수제로부터 방출되는 NOx의) 효율적인 NOx 전환을 제공하기 위해 SCR 촉매와 동일한 작동 온도를 나타낼 것이다.

**발명의 내용**

[0013] 본 발명은 층상 또는 구역 배치(configuration)에서 동일한 기관 상에 배치된 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물 및 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 조성물을 갖는 촉매 물품에 관한 것이다. NOx 흡수제 조성물을 SCR 촉매 물품에 통합시키는 것은, SCR 촉매 조성물이 적어도 NOx 흡수제 조성물만큼 고온의 작동 온도를 갖도록 보장한다. 따라서, SCR 촉매 조성물이 이의 최적의 작동 온도에 도달하기 전에 NOx 흡수제 조성물로부터 NOx의 임의의 조기 방출이 최소화될 것이다. 이러한 이유로, 엔진 처리 시스템 중 일부는 본 발명의 SCR 촉매 물품을 가능한 한 엔진 배기구에 가깝게 장착하여 배기열을 이용할 수 있으며, 이는 물품을 더 빨리 가열할 수 있다. NOx 흡수제 조성물을 본 발명의 SCR 촉매 물품에 통합하면 NOx 흡수제를 위한 별도의 촉매 브릭(brick)이 필요하지 않으며, 이는 그렇지 않으면 SCR 촉매 물품의 업스트림에 위치할 것이다. 또한, NOx 흡수제 조성물은 SCR 촉매 조성물의 촉매 활성을 방해하지 않으며, 예를 들어 NOx 흡수제 조성물은 SCR 공정에 사용되는 암모니아 환원체를 산화시키지 않는다. 암모니아는 실제로 암모늄 설페이트를 형성함으로써 황 중독에 대해 연료에 존재하는 미량의 황-함유 불순물로부터 NOx 흡수제 조성물의 보호를 제공하여, 배출물 중 설페이트 화학종이 SCR 촉매 조성물 또는 NOx 흡수제 조성물과 반응하는 것을 방지한다.

[0014] 본 발명의 일 양태는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물과 상기 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물 상에 배치된 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 조성물 둘 모두를 갖는 기관을 포함하는 촉매 물품에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물과 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 조성물은 기관 상에서 단일 층에서 혼합된다. 일부 구현예에서, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물은 기관 상에서 제1 층에 있고, 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 조성물은 제2 층에 있으며, 상기 제2 층은 상기 기관 상에 직접적으로 존재하고, 상기 제1 층은 상기 제2 층의 상부 상에 존재한다. 일부 구현예에서, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물 및 NOx 흡수제 조성물은 축방향 구역 배치에서 기관 상으로 배치되며, 여기서, 기관은 유입구 말단 및 유출구 말단을 갖는 축방향 길이를 갖고, 제2 층은 기관의 축방향 길이의 약 5% 내지 약 95% 범위를 통해 상기 기관의 유입구 말단으로부터 연장하는 제1 구역 상에 배치된다.

[0015] 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물은 백금이 실질적으로 없다. 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물은 지지체 물질 상으로 함침된 Ru, Pd, Rh 및 이들의 조합으로부터 선택되는 백금 그룹 금속 구성성분을 포함한다. 일부 구현예에서, 지지체 물질은 분자체 또는 금속 옥사이드이다. 일부 구현예에서, 분자체는 제올라이트이고, 금속 옥사이드 지지체는 세리아를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 옥사이드는 적어도 하나의 란타니드 족 금속으로 도핑된다.

[0016] 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물은 알칼리 토금속 구성성분을 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 알칼리 토금속 구성성분은 바륨 구성성분을 포함한다. 일부 구현예에서, SCR 촉매 조성물은 금속 촉진된 분자체를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속은 Cu, Co, Ni, La, Mn, Fe, V, Ag, Ce, Nd, Mo, Hf, Y, W 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 분자체는 AEI, AFT, AFV, AFX, AVL, CHA, DDR, EAB, EEI, ERI, IFY, IRN, KFI, LEV, LTA, LTN, MER, MWF, NPT, PAU, RHO, RTE, RTH, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC 및 UFI 및 이들의 조합으로부터 선택되는 구조 유형을 선택적으로 갖는 제올라이트이다.

[0017] 일부 구현예에서, SCR 촉매 조성물은 FeTiO<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgTiO<sub>3</sub>, MgAlO<sub>3</sub>, MnO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>, CuTiO<sub>3</sub>, CeZrO<sub>2</sub>, TiZrO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 이들의 혼합물로부터 선택적으로 선택되는 혼합된 금속 옥사이드 구성성분을 포함한다.

일부 구현예에서, 혼합된 금속 옥사이드 구성성분은 티타니아 및 바나디아(vanadia)를 포함한다. 일부 구현예에서, 기관은 관류(flow-through) 기관 또는 벽 유동 필터로 이루어진 군으로부터 선택되는 벌집 기관이다. 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물은 암모니아를 실질적으로 산화시키지 않는다. 일부 구현예에서, 촉매 물품은 엔진 배기 가스 스트림으로부터 NOx를 저하시키는 데 효과적이다.

- [0018] 본 발명의 또 다른 양태는 가스를 본 발명의 촉매 물품과 접촉시켜 배기 가스 스트림 내 질소 옥사이드(NOx)를 환원시키는, 배기 가스 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 양태는 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템에 관한 것이며, 상기 배출 처리 시스템은 배기 가스 스트림을 생성하는 엔진; 배기 가스 스트림과 유체 연통하여 엔진으로부터 다운스트림에 위치되고, 처리된 배기 가스 스트림을 형성하기 위해 배기 스트림 내의 NOx의 환원에 적용된 본 발명의 촉매 물품; 및 촉매 물품의 업스트림에 위치한 배기 가스 스트림에 환원체를 첨가하도록 적용된 주입기를 포함한다. 일부 구현예에서, 배출 처리 시스템은 촉매 물품으로부터 업스트림에 위치한 디젤 산화 촉매 및 촉매 물품으로부터 다운스트림에 위치한 수트(soot) 필터 중 하나 또는 둘 모두를 추가로 포함한다.
- [0020] 본 개시내용은 비제한적으로 하기 구현예를 포함한다.
- [0021] 구현예 1: 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물과 상기 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물 상에 배치된 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 조성물 둘 모두를 갖는 기관을 포함하는 촉매 물품.
- [0022] 구현예 2: 제1 구현예에서, 상기 SCR 촉매 조성물 및 상기 NOx 흡수제 조성물은 상기 기관 상에서 단일층에서 혼합되는, 촉매 물품.
- [0023] 구현예 3: 제1 구현예 또는 제2 구현예에서, 상기 SCR 촉매 조성물은 상기 기관 상에서 제1 층에 존재하며, NOx 흡수제 조성물은 제2 층에 존재하고, 상기 제2 층은 상기 기관 상에 직접적으로 존재하고, 상기 제1 층은 상기 제2 층의 상부 상에 존재하는, 촉매 물품.
- [0024] 구현예 4: 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물 및 상기 NOx 흡수제 조성물은 축방향 구역 배치에서 기관 상으로 배치되며, 상기 기관은 유입구 말단 및 유출구 말단을 갖는 축방향 길이를 갖고, 상기 제2 층은 기관의 축방향 길이의 약 5% 내지 약 95% 범위를 통해 상기 기관의 유입구 말단으로부터 연장하는 제1 구역 상에 배치되는, 촉매 물품.
- [0025] 구현예 5: 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 NOx 흡수제 조성물은 백금이 실질적으로 없는, 촉매 물품.
- [0026] 구현예 6: 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 NOx 흡수제 조성물은 지지체 물질 상으로 함침된 Ru, Pd, Rh 및 이들의 조합으로부터 선택되는 백금 그룹 금속(PGM) 구성성분을 포함하는, 촉매 물품.
- [0027] 구현예 7: 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 지지체 물질은 분자체 또는 금속 옥사이드인, 촉매 물품.
- [0028] 구현예 8: 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 분자체는 제올라이트이고, 상기 금속 옥사이드 지지체는 세리아를 포함하는, 촉매 물품.
- [0029] 구현예 9: 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 금속 옥사이드는 적어도 하나의 란타나이드 족 금속으로 도핑되는, 촉매 물품.
- [0030] 구현예 10: 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 NOx 흡수제 조성물은 알칼리 토금속 구성성분을 추가로 포함하는, 촉매 물품.
- [0031] 구현예 11: 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 알칼리 토금속 구성성분은 바륨 구성성분을 포함하는, 촉매 물품.
- [0032] 구현예 12: 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물은 금속 축진된 분자체를 포함하는, 촉매 물품.
- [0033] 구현예 13: 제1 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 금속은 Cu, Co, Ni, La, Mn, Fe, V, Ag, Ce, Nd, Mo, Hf, Y, W 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 촉매 물품.
- [0034] 구현예 14: 제1 구현예 내지 제13 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 금속 축진된 분자체는 AEI, AFT,

AFV, AFX, AVL, CHA, DDR, EAB, EEI, ERI, IFY, IRN, KFI, LEV, LTA, LTN, MER, MWF, NPT, PAU, RHO, RTE, RTH, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC 및 UFI 및 이들의 조합으로부터 선택되는 구조 유형을 선택적으로 갖는 제올라이트인, 촉매 물품.

- [0035] 구현예 15: 제1 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 SCR 촉매 조성물은  $FeTiO_3$ ,  $FeAl_2O_3$ ,  $MgTiO_3$ ,  $MgAlO_3$ ,  $MnO_x/TiO_2$ ,  $CuTiO_3$ ,  $CeZrO_2$ ,  $TiZrO_2$ ,  $V_2O_5/TiO_2$  및 이들의 혼합물로부터 선택적으로 선택되는 혼합된 금속 옥사이드 구성성분을 포함하는, 촉매 물품.
- [0036] 구현예 16: 제1 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 혼합된 금속 옥사이드 구성성분은 티타니아 및 바나디아를 포함하는, 촉매 물품.
- [0037] 구현예 17: 제1 구현예 내지 제16 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 기관은 관류 기관 및 벽 유동 필터로 이루어진 군으로부터 선택되는 벌집 기관인, 촉매 물품.
- [0038] 구현예 18: 제1 구현예 내지 제17 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기  $NO_x$  흡수제 조성물은 암모니아를 실질적으로 산화시키지 않는, 촉매 물품.
- [0039] 구현예 19: 제1 구현예 내지 제18 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 촉매 물품은 엔진 배기 가스 스트림으로부터  $NO_x$ 를 저하시키는 데 효과적인, 촉매 물품.
- [0040] 구현예 20: 배기 가스 스트림을 처리하는 방법으로서, 가스를 제1 구현예 내지 제19 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 촉매 물품과 접촉시켜, 배기 가스 스트림 내  $NO_x$ 를 환원시키는 단계를 포함하는, 방법.
- [0041] 구현예 21: 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 배출 처리 시스템으로서, 상기 배출 처리 시스템은 배기 가스 스트림을 생성하는 엔진; 배기 가스 스트림과 유체 연통하여 엔진으로부터 다운스트림에 위치되고, 처리된 배기 가스 스트림을 형성하기 위해 배기 스트림 내의  $NO_x$ 의 환원에 적응된 제1 구현예 내지 제20 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 촉매 물품; 및 촉매 물품의 업스트림에 위치한 배기 가스 스트림에 환원체를 첨가하도록 적응된 주입기를 포함하는, 배출 처리 시스템.
- [0042] 구현예 22: 제21 구현예에 있어서, 상기 촉매 물품으로부터 업스트림에 위치한 디젤 산화 촉매와 상기 촉매 물품으로부터 다운스트림에 위치한 촉매화된 수트(soot) 필터 중 하나 또는 둘 모두를 추가로 포함하는, 배출 처리 시스템.
- [0043] 본 개시내용의 이들 및 다른 특징, 양태 및 이점은 하기에 간략하게 기재된 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명을 읽을 때 분명해질 것이다. 본 발명은 상기-주지된 구현예 중 2, 3, 4 이상의 임의의 조합뿐만 아니라 본 개시내용에 제시된 임의의 2, 3, 4 이상의 특징 또는 요소의 조합을, 이러한 특징 또는 요소가 본원의 구체적인 구현예 설명에서 명확히 조합되든지 간에 상관없이 포함한다. 본 개시내용은, 개시된 발명의 임의의 별개의 특징 또는 요소가 임의의 이의 다양한 양태 및 구현예에서, 문맥상 다르게 분명히 나타내지 않는 한 조합 가능한 것으로 간주되도록 전체적으로 판독되도록 의도된다. 본 발명의 다른 양태 및 이점은 하기로부터 명확해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0044] 본 발명의 구현예의 이해를 제공하기 위해, 첨부된 도면을 참조로 하며, 이들 도면은 필수적으로 척도(scale)대로 도시되지 않고, 참조 숫자는 본 발명의 예시적인 구현예의 구성성분을 지칭한다. 도면은 예시적인 뿐이고, 본 발명을 제한하는 것으로 여겨져서는 안 된다.
  - 도 1은 본 발명에 따른 촉매 물품 워시코트(washcoat) 조성물을 포함할 수 있는 벌집-유형 기관의 투시도이며;
  - 도 2는 도 1에 비해 확대되고 모노리식(monolithic) 관류 기관을 나타내는 도 1의 기관의 말단 면(face)에 평행한 평면을 따라 취해진 부분 단면도이고, 이는 도 1에 도시된 복수의 가스 유동 통로들의 확대도를 도시하며;
  - 도 3은 도 1에 비해 확대된 섹션의 내부도(cutaway view)이며, 여기서, 도 1의 벌집-유형 기관은 벽 유동 필터 기관 모노리식(monolith)이며;
  - 도 4는 본 발명의 구역 촉매 물품의 단면도를 도시하며;
  - 도 5는 본 발명의 층상 촉매 물품의 단면도를 도시하며, 여기서, 외층(107)은 내층(106)의 일부 상에 배치되고, 이는 기관(100)의 전체 길이에 걸쳐 직접적으로 배치되며;

도 6은 본 발명의 층상 촉매 물질의 단면도를 도시하며, 여기서, 내층(115)은 기관(100)의 일부 상에 배치되고, 외층(114)은 기관(100)의 남은 부분 그리고 내층(115)의 상부 상에 배치되며;

도 7은 본 발명의 촉매 물질이 이용되는 배출 처리 시스템의 일 구현예의 도식도를 도시하며, 여기서, 본 발명의 촉매 물질은 촉매화된 수트 필터(CSF)의 다운스트림에 위치하며;

도 8은 본 발명의 촉매 물질이 이용되는 배출 처리 시스템의 일 구현예의 도식도를 도시하며, 여기서, 본 발명의 촉매 물질은 촉매화된 수트 필터(CSF)의 업스트림에 위치하고;

도 9는 본 발명의 촉매 물질이 이용되는 배출 처리 시스템의 일 구현예의 도식도를 도시하며, 여기서, 본 발명의 촉매 물질은 엔진의 바로 다운스트림에 위치한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0045] 이제, 본 발명은 이후에 보다 완전히 기재될 것이다. 그러나, 본 발명은 많은 상이한 형태로 구현될 수 있고, 본원에 제시된 구현 예에 한정되는 것으로 여겨져서는 안 되며; 그보다는 이들 구현예는 본 개시내용이 철저하고 완전하도록 제공되며, 당업자에게 본 발명의 범위를 완전히 전달할 것이다. 본 명세서 및 청구항에 사용된 바와 같이, 단수형("a," "an," 및 "the")은 문맥상 분명히 다르게 나타내지 않는 한 복수형을 포함한다.

[0046] 본 발명은 동일한 기관 상에 배치된 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 조성물 및 질소 옥사이드(NOx) 흡수제 조성물을 갖는 촉매 물질에 관한 것이다. NOx 흡수제 조성물을 SCR 촉매 물질 내에 통합하는 것은 두 촉매적 구성성분 모두에 대해 동일한 작동 온도를 제공한다. 이는, SCR 촉매 조성물이 NOx 흡수제 조성물과 적어도 동일한 온도에 있도록 보장한다. NOx 흡수제 조성물은, SCR 촉매 조성물이 활성이 되는 온도에서 NOx를 방출하도록 설계될 수 있어서, SCR 촉매 조성물이 이의 최적의 작동 온도에 도달하기 전에 NOx 흡수제 조성물로부터 NOx의 조기 방출을 방지한다. 이전에 언급된 바와 같이, SCR 촉매 조성물은 낮은 작동 온도(예를 들어 200°C 미만)에서 효율적인 촉매 활성을 나타내지 않고, 엔진 배기 가스는 이 시간 동안 NOx 흡수제 조성물에 의해 주로 처리되며, 상기 NOx 흡수제 조성물은 NOx를 흡수하고 저장함으로써 상기 NOx를 배기 가스 스트림으로부터 제거한다. 엔진이 예열되고 엔진 배기 가스의 온도가 증가함에 따라, 본 발명의 NOx 흡수제 조성물 및 SCR 촉매 조성물의 작동 온도는 실질적으로 동일한 속도로 증가한다. 따라서, 승온이 도달될 때, NOx 흡수제 조성물은 NOx를 방출하며, 상기 NOx는 근접하게 위치한 SCR 촉매 조성물에 의해 암모니아를 환원체로서 사용하여 즉시 전환된다. SCR 촉매 조성물의 촉매 활성은 동일한 기관 상에(예를 들어 구역 또는 층상 배치에서) 위치한 NOx 흡수제 조성물에 의해 영향을 받지 않는다. 특히, 본 발명의 NOx 흡수제 조성물은 암모니아의 존재 하에 불활성이고, SCR 공정을 방해하기 위해 암모니아와 반응하지 않으며, 예를 들어 암모니아를 산화시키지 않는다. 암모니아의 존재는 실제로 연료에 존재하는 미량의 황-함유 불순물로부터 NOx 흡수제 조성물에 유리한 효과를 제공한다. 이론에 결부시키 고자 하는 것은 아니지만, 임의의 산소화된 황-함유 불순물(예를 들어 황 트리옥사이드 화학종)은 암모니아와 반응하여 암모늄 설페이트를 형성할 수 있으며, 이는 더 높은 온도에서 황 트리옥사이드 및 암모니아로 다시 쉽게 분해되는 것으로 생각된다. 특히, SCR 촉매 조성물이 암모니아에 대한 높은 저장 용량을 갖는 낮은 작동 온도에서, 엔진 배기 가스 중 임의의 황 트리옥사이드 화학종은 NOx 흡수제 조성물과 접촉하기 전에, 특히 SCR 촉매 조성물이 동일한 기관 상에서 NOx 흡수제 조성물에 걸쳐 층상이라면, 흡수된 암모니아와 반응할 수 있을 것이다. 이러한 층상 배치는, 촉매 조성물을 독성화시킬 수 있는 황 트리옥사이드와 같은 황-함유 미량 불순물과의 임의의 접촉으로부터 NOx 흡수제 조성물을 보호할 것이다.

[0047] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "촉매" 또는 "촉매 조성물"은 반응을 촉진하는 물질을 지칭한다.

[0048] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "흡수제"는 기체 화학종과 반응하여, 화학적으로 흡착된 화학종, 표면 복합체, 또는 승온 및/또는 가스 조성물의 변화의 일부 조합에 의해, 예를 들어 배기 가스 조성물을 순(net) 희박(lean)으로부터 순 농후(rich)로 변화시킴으로써 원래의 기체 화학종으로 쉽게 다시 전환될 수 있는 화합물을 형성하는 물질을 지칭한다.

[0049] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "업스트림" 및 "다운스트림"은 엔진으로부터 테일파이프(tailpipe)까지 엔진 배기 가스 스트림의 유동에 따른 상대 방향을 지칭하며, 이때, 엔진은 업스트림에 위치해 있고, 테일파이프 및 임의의 오염 저하 물질, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 다운스트림에 위치해 있다.

[0050] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "스트림"은 광범위하게는, 고체 또는 액체 미립자 물질을 함유할 수 있는 유동 가스의 임의의 조합을 지칭한다. 용어 "기체성 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은 기체성 구성분, 예컨대 연소 엔진의 배출물의 혼합물을 의미하며, 이는 혼입된 비-기체성 구성성분, 예컨대 액적, 고체 미립자 등을 또한 함

유할 수 있다. 연소 엔진의 배기 가스 스트림은 전형적으로, 연소 생성물( $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$ ), 불완전 연소의 생성물(일산화탄소( $\text{CO}$ ) 및 탄화수소( $\text{HC}$ )), 질소 옥사이드( $\text{NO}_x$ ), 연소성 및/또는 탄소질 미립자 물질(수트), 및 미반응된 산소 및 질소를 추가로 포함한다.

- [0051] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "기관"은 촉매 조성물이 놓이는 모노리식 물질을 지칭한다.
- [0052] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "지지체"는 백금 그룹 금속 구성성분이 적용되는 임의의 고 표면적 물질, 통상 금속 옥사이드 물질을 지칭한다.
- [0053] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "워시코트"는 기관 물질, 예컨대 벌집-유형 캐리어 부재(member)에 적용되는 촉매적 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅 분야에서 이의 통상적인 의미를 가지며, 이는 처리되는 가스 스트림의 통과를 가능하게 할 정도로 충분히 다공성이다. 워시코트는 액체 비히클 내에서 소정의 고체 함량(예를 들어 30 중량% 내지 90 중량%)의 입자를 함유하는 슬러리를 제조함으로써 형성되고, 이는 그 후에 기관 상으로 코팅되고 건조되어 워시코트 층을 제공한다.
- [0054] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "촉매 물품"은 요망되는 반응을 촉진하는 데 사용되는 요소를 지칭한다. 예를 들어 촉매 물품은 촉매적 조성물을 함유하는 워시코트를 기관 상에 포함할 수 있다. 촉매 물품은 또한, 팩 베드(pack bed) 반응기에서 사용하기 위한 모노리식 벌집 또는 다른 고체 모양으로 형성되는 촉매 조성물을 주로 포함할 수 있다.
- [0055] 본원에 사용된 바와 같이, "함침된" 또는 "함침"은 지지체 물질의 다공성 구조 내로 촉매 물질의 침투를 지칭한다.
- [0056] 용어 "저하"는 임의의 수단에 의해 야기되는 양의 줄어듦을 의미한다.
- [0057] SCR 촉매 조성물
- [0058] 본 발명의 SCR 촉매 조성물은 혼합된 금속 옥사이드 구성성분 또는 금속 촉진된 분자체를 포함한다. 혼합된 금속 옥사이드 구성성분을 포함하는 SCR 촉매 조성물에 대해, 본원에 사용된 바와 같이 용어 "혼합된 금속 옥사이드 구성성분"은 몇몇 산화 상태에서 1 개 초과와 화학 원소의 양이온 또는 단일 원소의 양이온을 함유하는 옥사이드를 지칭한다. 하나 이상의 구현예에서, 혼합된 금속 옥사이드는 Fe/티타니아(예를 들어  $\text{FeTiO}_3$ ), Fe/알루미나(예를 들어  $\text{FeAl}_2\text{O}_3$ ), Mg/티타니아(예를 들어  $\text{MgTiO}_3$ ), Mg/알루미나(예를 들어  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ), Mn/알루미나(예를 들어  $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Mn/티타니아(예를 들어  $\text{MnO}_x/\text{TiO}_2$ ), Cu/티타니아(예를 들어  $\text{CuTiO}_3$ ), Ce/Zr(예를 들어  $\text{CeZrO}_2$ ), Ti/Zr(예를 들어  $\text{TiZrO}_2$ ), Ti/Sb(예를 들어  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), 바나디아/티타니아(예를 들어  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 혼합된 금속 옥사이드 구성성분은 바나디아/티타니아를 포함한다. 일부 구현예에서, 혼합된 금속 옥사이드 구성성분에 존재하는 바나디아의 양은 상기 혼합된 금속 옥사이드 구성성분의 총 중량을 기준으로, 약 1% 내지 약 10 중량%의 범위이다(상기 혼합된 금속 옥사이드 구성성분의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량%, 약 9 중량%, 약 8 중량%, 약 7 중량%, 약 6 중량%, 약 5 중량%, 약 4 중량%, 약 3 중량%, 약 2 중량%, 또는 약 1 중량% 이하이며, 이때 더 낮은 경계는 0 중량%임). 일부 구현예에서, 혼합된 금속 옥사이드 구성성분은 활성화되거나 안정화될 수 있다. 예를 들어 일부 구현예에서, 바나디아/티타니아 옥사이드는 텅스텐(예를 들어  $\text{WO}_3$ )으로 활성화되거나 안정화되어,  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ 를 제공할 수 있다. 일부 구현예에서, 혼합된 금속 옥사이드 구성성분(예를 들어  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ )에 존재하는 텅스텐의 양은 상기 혼합된 금속 옥사이드 구성성분의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 범위이다(상기 혼합된 금속 옥사이드 구성성분의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량%, 약 9 중량%, 약 8 중량%, 약 7 중량%, 약 6 중량%, 약 5 중량%, 약 4 중량%, 약 3 중량%, 약 2 중량%, 또는 약 1 중량% 이하이며, 이때 더 낮은 경계는 0 중량%임). 일부 구현예에서, 바나디아는 텅스텐(예를 들어  $\text{WO}_3$ )으로 활성화되거나 안정화된다. 텅스텐은 바나디아의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 농도에서 분산될 수 있다(상기 바나디아의 총 중량을 기준으로, 약 10 중량%, 약 9 중량%, 약 8 중량%, 약 7 중량%, 약 6 중량%, 약 5 중량%, 약 4 중량%, 약 3 중량%, 약 2 중량%, 또는 약 1 중량% 이하이며, 이때 더 낮은 경계는 0 중량%임). SCR 촉매 조성물로서 혼합된 금속 옥사이드의 예에 대해서는, Schafer-Sindelindger 등의 미국 특허 출원 공개 2001/0049339; 및 Brennan 등의 미국 특허 4,518,710; Hegedus 등의 미국 특허 5,137,855; Kapteijn 등의 미국 특허 5,476,828; Hong 등의 미국 특허 8,685,882; 및 Jurng 등의 미국 특허 9,101,908을 참조하며, 이들은 모두 이들 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

- [0059] 금속 촉진된 분자체를 포함하는 SCR 촉매 조성물에 대해, 용어 "분자체"는 프레임워크 물질, 예컨대 제올라이트 및 다른 프레임워크 물질(예를 들어 동형적으로(isomorphously) 치환된 물질)을 지칭한다. 분자체는, 일반적으로 사면체 유형 부위를 함유하고 실질적으로 균일한 공극 분포를 갖는 산소 이온의 광범위한 3-차원 네트워크를 기반으로 하는 물질이고, 이때, 평균 공극 크기는 20 Å 이하이다. 공극 크기는 고리 크기에 의해 정의된다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 이들의 프레임워크 유형에 의해 분자체를 정의함으로써, 임의의 및 모든 제올라이트 또는 이소타입(isotypic) 프레임워크 물질, 예컨대 SAPO, ALPO 및 MeAPO, Ge-실리케이트, 올(al1)-실리카, 및 동일한 프레임워크 유형을 갖는 유사한 물질들을 포함하고자 하는 것으로 이해될 것이다.
- [0060] 일반적으로, 분자체, 예를 들어 제올라이트는 코너-공유 TO<sub>4</sub> 사면체로 이루어진 개방형(open) 3-차원 프레임워크 구조를 갖는 알루미늄실리케이트로서 정의되며, 여기서, T는 Al 또는 Si, 또는 선택적으로 P이다. 음이온성 프레임워크의 전하의 균형을 이루는 양이온은 프레임워크 산소와 느슨하게 결합되고, 잔여 공극 부피는 물 분자로 충전된다. 비-프레임워크 양이온은 일반적으로 교환 가능하고, 물 분자는 제거 가능하다.
- [0061] 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "제올라이트"는 실리콘 및 알루미늄 원자를 포함하는 분자체의 구체적인 예를 지칭한다. 제올라이트는 보다 균일한 공극 크기를 갖는 결정질 물질이고, 이는 제올라이트의 유형 및 제올라이트 격자에 포함된 양이온의 유형과 양에 따라 약 3 내지 10 옹스트롬 직경 범위이다. 제올라이트, 뿐만 아니라 다른 분자체의 알루미늄이나에 대한 실리카(SAR)의 몰 비는 넓은 범위에 걸쳐 다양할 수 있지만, 일반적으로 2 이상이다. 하나 이상의 구현예에서, 분자체는 약 2 내지 약 300, 예컨대 약 5 내지 약 250, 약 5 내지 약 200, 약 5 내지 약 100, 및 약 5 내지 약 50 범위의 SAR 몰 비를 갖는다. 하나 이상의 구체적인 구현예에서, 분자체는 약 10 내지 약 200, 약 10 내지 약 100, 약 10 내지 약 75, 약 10 내지 약 60, 및 약 10 내지 약 50, 약 15 내지 약 100, 약 15 내지 약 75, 약 15 내지 약 60, 및 약 15 내지 약 50, 약 20 내지 약 100, 약 20 내지 약 75, 약 20 내지 약 60, 및 약 20 내지 약 50 범위의 SAR 몰 비를 갖는다.
- [0062] 보다 구체적인 구현예에서, 알루미늄실리케이트 제올라이트 프레임워크 유형에 대한 참조는 프레임워크에서 치환된 인 또는 다른 금속을 포함하지 않는 분자체에 물질을 제한한다. 그러나, 명확하게는 본원에 사용된 바와 같이, "알루미늄실리케이트 제올라이트"는 알루미늄포스페이트 물질, 예컨대 SAPO, ALPO 및 MeAPO 물질을 배제하고, 더 넓은 용어 "제올라이트"는 알루미늄실리케이트 및 알루미늄포스페이트를 포함하고자 한다. 용어 "알루미늄포스페이트"는 알루미늄 및 포스페이트 원자를 포함하는 분자체의 또 다른 구체적인 예를 지칭한다. 알루미늄포스페이트는 보다 균일한 공극 크기를 갖는 결정질 물질이다.
- [0063] 하나 이상의 구현예에서, 분자체는 독립적으로, 공통의 산소 원자에 의해 연결되어 3-차원 네트워크를 형성하는 SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub> 사면체를 포함한다. 다른 구현예에서, 분자체는 SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub> 사면체를 포함한다. 하나 이상의 구현예의 분자체는 SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub> 또는 SiO<sub>4</sub>/AlO<sub>4</sub>/PO<sub>4</sub> 사면체의 강성(rigid) 네트워크에 의해 형성되는 보이드(void)의 기하학에 따라 주로 구별될 수 있다. 보이드로의 입구(entrance)는 입구 개구부(opening)를 형성하는 원자에 대해 6, 8, 10 또는 12 개의 고리 원자로부터 형성된다. 하나 이상의 구현예에서, 분자체는 6, 8, 10 및 12를 포함한, 12 이하의 고리 크기를 포함한다.
- [0064] 하나 이상의 구현예에 따르면, 분자체는, 구조가 식별되는 프레임워크 위상(topology)을 기반으로 할 수 있다. 전형적으로, 임의의 프레임워크 유형의 제올라이트, 예컨대 ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IFY, IHW, IRN, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWF, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NPT, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFW, SGT, SOD, SOS, SSS, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON 또는 이들의 조합의 프레임워크 유형이 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 분자체는 AEI, AFT, AFV, AFX, AVL, CHA, DDR, EAB, EEI, ERI, IFY, IRN, KFI, LEV, LTA, LTN, MER, MWF, NPT, PAU, RHO, RTE, RTH, SAS, SAT, SAV, SFW, TSC 및 UFI로부터 선택되는 프레임워크 구조 유형을 포함한다.
- [0065] 하나 이상의 구현예에서, 분자체는 8-고리 소(small) 공극 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "소 공극"은 약 5 옹스트롬 미만, 예를 들어 약 3.8 옹스트롬과 유사한 공극 개구부를

지칭한다. 어구 "8-고리" 제올라이트는 8-고리 공극 개구부 및 이중 6-고리 2 차 빌딩 단위(unit)를 갖고 4 개의 고리에 의해 이중 6-고리 빌딩 단위의 연결로 인한 케이 지 유사 구조를 갖는 제올라이트를 지칭한다. 하나 이상의 구현예에서, 분자체는 8 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 소 공극 분자체이다.

[0066] 상기 주지된 바와 같이 하나 이상의 구현예에서, 분자체는 모든 알루미늄실리케이트, 보로실리케이트, 갈로실리케이트, MeAPSO 및 MeAPO 조성물을 포함할 수 있다. 이들은 SSZ-13, SSZ-62, 천연 캐버자이트(chabazite), 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, Ti-SAPO-34 및 CuSAPO-47를 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0067] 본원 상기에 참조된 바와 같이, 개시된 SCR 촉매 조성물은 일반적으로, 금속-촉진된 분자체(예를 들어 제올라이트)를 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "촉진된"은, 분자체에 내재적(inherent)일 수 있는 불순물을 포함하는 것과는 대조적으로, 의도적으로 첨가되는 하나 이상의 구성성분을 포함하는 분자체를 지칭한다. 따라서, 촉진제는, 의도적으로 첨가되는 촉진제를 갖지 않는 촉매와 비교하여, 촉매의 활성을 증강시키기 위해 의도적으로 첨가되는 구성성분이다. 질소 옥사이드의 SCR을 촉진하기 위해, 본 개시내용에 따른 하나 이상의 구현예에서, 적합한 금속은 분자체로 교환된다. 구리는 질소 옥사이드의 전환에 참여하여, 교환에 특히 유용한 금속일 수 있다. 이에, 특정 구현예에서, 구리-촉진된 분자체, 예를 들어 Cu-CHA를 포함하는 촉매 조성물이 제공된다. 그러나, 본 발명은 이로 한정되지 않고자 하고, 다른 금속-촉진된 분자체를 포함하는 촉매 조성물이 또한, 본원에 포함된다.

[0068] 촉진제 금속은 일반적으로, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, IB 및 IIB족의 전이 금속, IIIA족 원소, IVA족 원소, 란타니드, 악티니드(actinide) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다양한 구현예에서 금속-촉진된 분자체를 제조하는 데 사용될 수 있는 추가의 촉진제 금속은 구리(Cu), 코발트(Co), 니켈(Ni), 란타넘(La), 망간(Mn), 철(Fe), 바나듐(V), 은(Ag), 세륨(Ce), 네오디뮴(Nd), 프라세오디뮴(Pr), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 아연(Zn), 주석(Sn), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 하프늄(Hf), 이트륨(Y), 텅스텐(W) 및 이들의 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 이러한 금속들의 조합, 예를 들어 혼합된 Cu-Fe-촉진된 분자체, 예를 들어 Cu-Fe-CHA를 제공하는 구리 및 철의 조합이 이용될 수 있다.

[0069] 하나 이상의 구현예에서, 옥사이드로서 계산되는 금속-촉진된 분자체의 촉진제 금속 함량은, 소성된(calced) 분자체(촉진제를 포함함)의 총 중량을 기준으로 하고 휘발물질-무함유 기준으로 보고된 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 4 중량%, 약 2 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 3 중량% 범위이다. 일부 구현예에서, 분자체의 촉진제 금속은 Cu, Fe 또는 이들의 조합을 포함한다.

[0070] 금속-촉진된 분자체를 포함하는 SCR 촉매 조성물의 예에 대해서는, Rivas-Cardona 등의 미국 특허 9,480,976; Stiebels 등의 미국 특허 9,352,307; Wan 등의 미국 특허 9,321,009; Andersen 등의 미국 특허 9,199,195; Bull 등의 미국 특허 9,138,732; Mohanan 등의 미국 특허 9,011,807; Turkhan 등의 미국 특허 8,715,618; Boorse 등의 미국 특허 8,293,182; Boorse 등의 미국 특허 8,119,088; Fedeyko 등의 미국 특허 8,101,146; 및 Marshall 등의 미국 특허 7,220,692를 참조하며, 이들은 모두 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.

[0071] NOx 흡수제 조성물

[0072] 본 발명의 NOx 흡수제 조성물은 지지체 물질 상으로 함침된 백금 그룹 금속 구성성분을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, "백금 그룹 금속 구성성분" 또는 "PGM 구성성분"은 팔라듐(Pd), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir) 및 이들의 혼합물을 포함하는 백금 그룹 금속 또는 이의 옥사이드를 지칭한다. 백금 그룹 금속 구성성분의 농도는 다양할 수 있으나, 전형적으로, 함침된 금속 옥사이드 지지체의 총 중량에 비해 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%일 것이다. 일부 구현예에서, NOx 흡착제 조성물은 백금이 실질적으로 없다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "백금이 실질적으로 없는"은, NOx 흡수제 조성물에 의도적으로 첨가되는 추가의 백금이 없고 NOx 흡수제 조성물에 존재하는 백금 금속 중량 퍼센트가 약 0.01 중량% 미만임을 의미한다. 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물은 명확히 백금을 배제한다. 다른 구현예에서, 백금 그룹 금속 구성성분은 예를 들어 약 1:10 내지 약 10:1의 중량비의 2 개의 백금 그룹 금속을 포함한다. 예를 들어 일부 구현예에서, 백금 그룹 금속 구성성분은 루테튬 및 팔라듐을 포함한다.

[0073] 백금 그룹 금속 구성성분은 임의의 적합한 물질 상에 지지될 수 있다. 일부 구현예에서, 지지체 물질은 금속 옥사이드 지지체이다. 본원에 사용된 바와 같이, "금속 옥사이드 지지체"는 고온, 예컨대 디젤 엔진 배출과 연관된 온도에서 화학적 및 물리적 안정성을 나타내는 금속-함유 옥사이드 물질을 지칭한다. 예시적인 금속 옥사이드

드는 세리아, 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아 또는 이들의 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 알루미늄, 실리카, 지르코니아 또는 티타니아는 세리아와 물리적 혼합물 또는 화학적 조합으로서 조합되어, 금속 옥사이드 지지체를 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 지지체는 NOx 흡착제 조성물의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 초과, 약 60% 초과, 약 70% 초과, 약 80% 초과, 또는 약 90 중량% 초과, 약 99.9 중량%, 약 60 중량% 내지 약 99.5 중량%, 또는 약 80 중량% 내지 약 99.0 중량% 세리아를 포함한다.

[0074] 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 지지체는 금속 옥사이드들의 원자적으로-도핑된 조합을 포함한다. 예를 들어 일부 구현예에서, 금속 옥사이드 지지체는 비제한적으로, 란타나이드 족 금속 또는 La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Si, Nb, Zr 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 같은 옥사이드 형태의 도판트 금속을 함유하도록 변형된다. 일부 구현예에서, 도판트 금속은 Pr, Gd, Zr 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 도판트 금속 또는 이들의 조합의 총 양은 NOx 흡수제 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 0.1 중량% 내지 약 15 중량%의 범위이다. 예시적인 금속 옥사이드는 2 개의 금속 옥사이드들의 혼합물, 예컨대 알루미늄-지르코니아, 세리아-지르코니아, 알루미늄-세리아-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아 란타나-알루미늄, 바리아 란타나-네오디미아 알루미늄, 및 알루미늄-세리아를 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 예시적인 알루미늄은 대(large) 공극 베마이트, 감마-알루미늄, 및 델타/세타 알루미늄을 포함한다. 유용한 상업적인 알루미늄은 활성화된 알루미늄, 예컨대 고 벌크 밀도 감마-알루미늄, 저 또는 중 벌크 밀도 대 공극 감마-알루미늄, 및 저 벌크 밀도 대 공극 베마이트 및 감마-알루미늄을 포함한다.

[0075] 일부 구현예에서, 지지체 물질은 분자체, 예를 들어 제올라이트이다. 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물은 알칼리 토금속 구성성분을 추가로 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "알칼리 토금속 구성성분"은 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 및 바륨(Ba)을 포함한 원소 주기율표에 정의된 하나 이상의 화학적 원소를 지칭한다. 하나 이상의 구현예에서, 알칼리 토금속 구성성분은 염 및/또는 옥사이드(예를 들어 BaCO<sub>3</sub>)로서 NOx 흡수제 조성물 내로 혼입될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 알칼리 토금속 구성성분은 바륨을 포함한다. 알칼리 토금속 구성성분은 옥사이드 기준으로, 1 중량% 내지 약 30 중량%, 1 중량% 내지 약 20 중량%, 또는 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 NOx 흡수제 조성물에 존재할 수 있다.

[0076] NOx 흡수제 조성물의 추가의 예에 대해서는, Hephurn 등의 미국 특허 5,750,082; Melville 등의 미국 특허 8,105,559; Wan 등의 미국 특허 8,475,752; Holgendorff 등의 미국 특허 8,592,337; Briskley 등의 미국 특허 9,114,385; Swallow 등의 미국 특허 9,486,791; Xue 등의 미국 특허 9,610,564; Wan 등의 미국 특허 9,662,611; Bender 등의 미국 특허 출원 2002/0077247; Hilgendorff 등의 미국 특허 출원 2011/0305615; Rajaram 등의 미국 특허 출원 2015/0157982; Rajaram 등의 미국 특허 출원 2015/0158019; Biberger 등의 미국 특허 출원 2016/0228852; 및 Grubert 등의 국제 특허 출원 WO 2016/141142를 참조하며, 이들은 그 전문이 참조에 의해 포함된다.

[0077] 기관

[0078] 본 발명의 촉매 물품을 위한 기관은 자동차 촉매를 제조하는 데 전형적으로 사용되는 임의의 물질로 이루어질 수 있고, 금속 또는 세라믹 벌집 구조를 전형적으로 포함할 것이다. 기관은 전형적으로, 복수의 벽 표면들을 제공하며, 이들 표면 상에 촉매 물품 위시코트 조성물이 적용되고 접착되어, 하나 이상의 촉매 조성물에 대한 캐리어로서 작용한다.

[0079] 예시적인 금속성 기관은 열 저항성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인리스강, 뿐만 아니라 철이 실질적인 또는 주(major) 구성성분인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있고, 이들 금속의 총 양은 유리하게는, 적어도 15 중량%의 합금, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄, 및 20 중량% 이하의 니켈을 함유할 수 있다. 합금은 또한, 소량의 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수 있다. 금속 기관의 표면은 고온, 예를 들어 1000°C 이상에서 산화되어, 기관의 표면 상에 옥사이드 층을 형성하여, 합금의 내부식성을 향상시키고 금속 표면에서의 위시코트 층의 접착을 용이하게 할 수 있다.

[0080] 기관을 이루는 데 사용되는 세라믹 물질은 임의의 적합한 불용성(refractory) 물질, 예를 들어 코어디어라이트(cordierite), 멀라이트(mullite), 코어디어라이트-α 알루미늄, 실리콘 니트라이드, 지르콘 멀라이트, 스포듀민(spodumene), 알루미늄-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트(sillimanite), 마그네슘 실리케

이트, 지르콘, 페탈라이트(petalite), α 알루미나, 알루미늄실리케이트 등을 포함할 수 있다.

- [0081] 일부 구현예에서, 기관은 벌집 구조 또는 임의의 다른 고체 모양, 예를 들어 팩 베드 반응기에 사용될 수 있는 임의의 고체 모양을 형성하는 하나 이상의 촉매 조성물로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 기관은 제1 촉매 조성물로 이루어질 수 있고, 상기 제1 촉매 조성물은 제2 촉매 조성물을 포함하는 위시코트 조성물로 코팅된다. 또 다른 예에서, 제1 촉매 조성물 및 제2 촉매 조성물은 공동-압출되어, 기관을 형성할 수 있다.
- [0082] 임의의 적합한 기관, 예컨대 통로가 유체 유동에 대해 개방형이도록 기관의 유입구로부터 유출구 면까지 연장하는 복수의 미세한, 평행한 가스 유동 통로를 갖는 모노리식 관류 기관이 이용될 수 있다. 유입구로부터 유출구까지 본질적으로 직선형 패스(path)인 통로는 벽에 의해 정의되고, 이 벽 상에 촉매 물질이 위시코트로서 코팅되어 상기 통로를 통해 유동하는 가스가 촉매 물질과 접촉하게 된다. 모노리식 기관의 유동 통로는 얇은-벽의 채널이고, 이러한 채널은 임의의 적합한 단면 모양, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인파형(sinusoidal), 육각형, 타원형, 원형 등일 수 있다. 이러한 구조는 1 제곱 인치의 단면 당 약 60 내지 약 1200 개(cpsi) 이상의 가스 유입구 개구부(즉, "셀(cell)"), 보다 통상적으로는 약 300 내지 600 cpsi를 함유할 수 있다. 관류 기관의 벽 두께는 다양할 수 있으며, 전형적인 범위는 0.002 내지 0.1 인치의 범위이다. 대표적인 상업적으로-입수 가능한 관류 기관은 400 cpsi 및 6 mil의 벽 두께, 또는 600 cpsi 및 4 mil의 벽 두께를 갖는 코어디어라이트 기관이다. 그러나, 본 발명은 특정 기관 유형, 물질 또는 기하학으로 한정되지 않는 것으로 이해될 것이다.
- [0083] 대안적인 구현예에서, 기관은 벽-유동 기관일 수 있으며, 여기서, 각각의 통로는 기관체(substrate body)의 하나의 말단에서 비-다공성 플러그(plug)로 막히며, 이때 대안적인 통로는 반대쪽 말단-면에서 막힌다. 이는, 가스가 벽-유동 기관의 다공성 벽을 통해 유동하여 출구에 도달하는 것을 필요로 한다. 이러한 모노리식 기관은 약 700 이상의 cpsi, 예컨대 약 100 내지 400 cpsi, 보다 전형적으로 약 200 내지 약 300 cpsi를 함유할 수 있다. 셀의 단면 모양은 상기 기재된 바와 같이 다양할 수 있다. 벽-유동 기관은 전형적으로, 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 가진다. 대표적인 상업적으로 입수 가능한 벽-유동 기관은 다공성 코어디어라이트로부터 이루어지고, 이의 일례는 200 cpsi 및 10 mil 벽 두께, 또는 300 cpsi 및 8 mil 벽 두께를 갖고, 45% 내지 65%의 벽 다공성을 가진다. 다른 세라믹 물질, 예컨대 알루미늄-티타네이트, 실리콘 카바이드 및 실리콘 니트라이드가 또한, 벽-유동 필터 기관으로서 사용된다. 그러나, 본 발명은 특정 기관 유형, 물질 또는 기하학으로 한정되지 않는 것으로 이해될 것이다. 기관이 벽-유동 기관인 경우, 촉매 조성물은 벽의 표면 상에 배치되는 것 외에도 다공성 벽(즉, 공극 개구부를 부분적으로 또는 전체적으로 폐쇄시킴)의 공극 구조 내로 침투할 수 있음을 유지한다.
- [0084] 도 1 및 도 2는 본원에 기재된 바와 같은 위시코트 조성물로 코팅된 관류 기관 형태의 예시적인 기관(2)을 예시한다. 도 1을 참조로, 예시적인 기관(2)은 원통형 모양 및 원통형 외면(4), 업스트림 말단 면(6) 및 상기 말단 면(6)과 동일한 상응하는 다운스트림 말단 면(8)을 가진다. 기관(2)은 그 안에 형성된 복수의 미세한, 평행한 가스 유동 통로(10)를 가진다. 도 2에 도시된 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고, 업스트림 말단 면(6)으로부터 다운스트림 말단 면(8)까지 기관(2)을 통해 연장되며, 상기 통로(10)는 비폐색되어, 기관(2)을 통해 세로축으로 이의 가스 유동 통로(10)를 통한 유체, 예를 들어 가스 스트림의 유동을 가능하게 한다. 도 2에 보다 쉽게 도시된 바와 같이, 벽(12)은, 가스 유동 통로(10)가 실질적으로 규칙적인 다각형 모양을 갖도록 치수화되고 배열된다. 도시된 바와 같이, 위시코트 조성물은 요망된다면 다수의 별도의 층에 적용될 수 있다. 예시된 구현예에서, 위시코트는 기관 부재(member)의 벽(12)에 접촉된 별도의 하부 위시코트 층(14)과, 상기 하부 위시코트 층(14)에 걸쳐 코팅된 제2 별도의 상부 위시코트 층(16) 둘 모두로 구성된다. 본 발명은 하나 이상의(예를 들어 2, 3 또는 4 개의) 위시코트 층으로 실시될 수 있고, 예시된 2-층 구현예로 한정되지 않는다. 대안적으로, 본 발명의 촉매 조성물(즉, SCR 촉매 조성물 및 NOx 흡수제 조성물)은 동일한 위시코트 층에서 균질하게 혼합될 수 있을 것이다.
- [0085] 예를 들어 일 구현예에서, 촉매 물품은 다수의 층들을 갖는 촉매 물질을 포함하며, 여기서, 각각의 층은 상이한 촉매 조성물을 갖는다. 하부 층(예를 들어 도 2의 층(14))은 본 발명의 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있고, 상부 층(예를 들어 도 2의 층(16))은 본 발명의 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 촉매 물품은 촉매 물질을 포함하고, 여기서, 하부 층(예를 들어 도 2의 층(14))은 본 발명의 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있고, 상부 층(예를 들어 도 2의 층(16))은 본 발명의 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있다.
- [0086] 또 다른 예에서, 촉매 물품은 하나 이상의 층을 갖는 촉매 물질을 포함하며, 여기서, 기관은 하나 이상의 촉매 조성물로 이루어진다. 일 구현예에서, 기관은 본 발명의 SCR 촉매 조성물을 포함하는 위시코트 조성물로 코팅된

본 발명의 NOx 흡수제 조성물로 이루어진다. 일부 구현예에서, 본 발명의 SCR 촉매 조성물의 1 개 초과 층은 기관(예를 들어 도 2의 층(14 및 16))에 적용된다.

[0087] 또 다른 예에서, 기관은 본 발명의 NOx 흡수제 조성물을 포함하는 위시코트 조성물로 코팅된 본 발명의 SCR 촉매 조성물로 이루어진다. 일부 구현예에서, 본 발명의 NOx 흡수제 조성물의 1 개 초과 층은 기관(예를 들어 도 2의 층(14 및 16))에 적용된다.

[0088] 또 다른 예에서, 기관은 본 발명의 SCR 촉매 조성물 및 NOx 흡수제 조성물을 공동-압출함으로써 이루어지고, 위시코트 조성물로 코팅되지 않는다.

[0089] SCR 촉매 조성물 및 NOx 흡수제 조성물의 상대 양은 다양할 수 있다. 예를 들어, 예시적인 이중 층 코팅에서 NOx 흡수제 조성물 내 PGM 구성성분의 상대 양은 각각 하부 층(기관 표면에 인접해 있음)에서 NOx 흡수제 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 90 중량%를 포함할 수 있고, SCR 촉매 조성물은 상부 층에서 SCR 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 내지 90 중량%로 존재한다. SCR 촉매 조성물이 하부 층에 있고 NOx 흡수제 조성물은 상부 층 상에 있다면 동일한 퍼센트가 적용될 수 있을 것이다.

[0090] 도 3은 본원에 기재된 바와 같은 위시코트 조성물로 코팅된 벽 유동 필터 기관 형태의 예시적인 기관(2)을 도시한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 예시적인 기관(2)은 복수의 통로(52)들을 가진다. 상기 통로는 필터 기관의 내벽(53)에 의해 관형으로 에워싸여 있다. 기관은 유입구 말단(54) 및 유출구 말단(56)을 가진다. 대안적인 통로는 유입구 말단에서 유입구 플러그(58)로 플러그(plug)되고, 유출구 말단에서 유출구 플러그(60)로 플러그되어, 유입구(54) 및 유출구(56)에서 반대되는 체커보드 패턴을 형성한다. 가스 스트림(62)은 언플러그 채널 유입구(64)를 통해 진입하며, 유출구 플러그(60)에 의해 중단되고, 채널 벽(53)(다공성임)을 통해 유출구 측면(66)까지 확산된다. 가스는 유입구 플러그(58) 때문에 벽의 유입구 측면으로 다시 통과할 수 없다. 본 발명에 사용되는 다공성 벽 유동 필터는, 상기 요소의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 그 위에 갖거나 그 안에 함유한다는 점에서 촉매화된다. 촉매 물질은 요소 벽의 유입구 측면 단독, 유출구 측면 단독, 유입구 측면과 유출구 측면 둘 모두 상에 존재할 수 있거나, 벽 자체는 촉매 물질 모두 또는 일부로 구성될 수 있다. 본 발명은 요소의 유입구 및/또는 유출구 벽 상에서 촉매 물질의 하나 이상의 층의 용도를 포함한다.

[0091] 일부 구현예에서, 기관은 축방향 구역 배치에서 별개의 위시코트 슬러리에 함유된 적어도 2 개의 층으로 코팅될 수 있다. 예를 들어, 동일한 기관은 하나의 층의 위시코트 슬러리와 또 다른 층의 위시코트 슬러리로 코팅될 수 있으며, 여기서, 각각의 층은 상이하다. 이는 도 4를 참조로 하여 보다 쉽게 이해될 수 있으며, 이러한 도 4는 제1 위시코트 구역(102) 및 제2 위시코트 구역(103)이 기관(100)의 길이를 따라 나란히 위치한 구현예를 도시한다. 구체적인 구현예의 제1 위시코트 구역(102)은 기관(100)의 전면(front) 또는 유입구 말단(100a)으로부터 상기 기관(100)의 길이의 약 5% 내지 약 95%, 약 5% 내지 약 75%, 약 5% 내지 약 50%, 또는 약 10% 내지 약 35% 범위를 통해 연장된다. 제2 위시코트 구역(103)은 기관(100)의 후면(rear) 또는 유출구 말단(100b)으로부터 상기 기관(100)의 총 축 방향 길이의 약 5% 내지 약 95%, 약 5% 내지 약 75%, 약 5% 내지 약 50%, 또는 약 10% 내지 약 35% 범위를 통해 연장된다. 본 발명에 기재된 바와 같은 처리 시스템 내에서 적어도 2 개 구성성분의 촉매 조성물은 동일한 기관 상으로 구역화(zone)될 수 있다. 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물 및 SCR 촉매 조성물은 동일한 기관 상으로 구역화된다. 예를 들어 도 4를 다시 참조로 하여, 제1 위시코트 구역(102)은 NOx 흡수제 조성물을 나타내고, 기관의 전면 또는 유입구 말단(100a)으로부터 기관(100)의 길이의 약 5% 내지 약 95% 범위를 통해 연장된다. 따라서, SCR 촉매 조성물을 포함하는 제2 위시코트 구역(103)은 기관(100)의 후면 또는 유출구(100b)로부터 연장하는 구역(102)까지 나란히 위치한다. 또 다른 구현예에서, 제1 위시코트 구역(102)은 SCR 촉매 조성물을 나타낼 수 있고, 제2 위시코트 구역(103)은 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있다.

[0092] 일부 구현예에서, 도 5에 도시된 바와 같이, 기관(100)은 상기 기관(100)의 전면 또는 유입구 말단(100a)으로부터 상기 기관(100)의 후면 또는 유출구 말단(100b)까지 연장해 있는 제1 코팅층(106), 및 상기 기관(100)의 전면 또는 유입구 말단(100a)에 근접하여 제1 코팅층(106)에 걸쳐 코팅되고 기관(100)의 부분 길이만 걸쳐 연장해 있는(즉, 기관(100)의 후면 또는 유출구 말단(100b)에 도달하기 전에 종료됨) 제2 코팅층(107)으로 코팅될 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 코팅층(106)은 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있고, 제2 코팅층(107)은 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 제1 코팅층은 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있고, 제2 코팅층은 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있다.

[0093] 일부 구현예에서, 도 6에 도시된 바와 같이, 기관(100)은 상기 기관(100)의 후면 또는 유출구 말단(100b)에 근접하여 제1 코팅층(115)으로 코팅되고 기관(100)의 부분 길이만 걸쳐 연장해 있을 수 있다(즉, 기관(100)의 전면 또는 유입구 말단(100a)에 도달하기 전에 종료됨). 기관(100)은 제2 코팅층(114)으로 코팅될 수 있다. 도 6

에 도시된 바와 같이, 제2 코팅층(114)은 기관(100)의 전면 또는 유입구 말단(100a)으로부터 기관(100)의 후면 또는 유출구 말단(100b)까지 연장된다(따라서, 제1 코팅층(115)에 걸쳐 완전히 코팅됨). 일부 구현예에서, 제1 코팅층(115)은 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있고, 제2 코팅층(114)은 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 제1 코팅층은 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있고, 제2 코팅층은 NOx 흡수제 조성물을 포함할 수 있다. 실시예로서 상기에 제공된 구현예, 및 촉매 코팅의 추가의 조합들이 포괄되는 것으로 이해된다.

[0094] 조성물의 위시코트 또는 촉매적 금속 구성성분 또는 다른 구성성분의 양을 기재하는 데 있어서, 촉매 기관의 단위 부피 당 구성성분의 중량의 단위를 사용하는 것이 편리하다. 따라서, 단위, 1 세제곱 인치 당 그래ם("g/in<sup>3</sup>") 및 1 세제곱 피트 당 그래ם("g/ft<sup>3</sup>")은 본원에서, 기관의 보이드 공간 부피를 포함한 기관의 1 부피 당 구성성분의 중량을 의미하는 데 사용된다. 다른 1 부피 당 중량 단위, 예컨대 g/L가 또한 이따금 사용된다. 기관 상에서 촉매 물질(즉, NOx 흡수제 조성물 및 SCR 촉매 조성물)의 총 로딩은 전형적으로, 약 0.5 내지 약 6 g/in<sup>3</sup>, 보다 전형적으로 약 1 내지 약 5 g/in<sup>3</sup>, 또는 약 1 내지 약 3 g/in<sup>3</sup>이다. 지지체 물질 없는 PGM(예를 들어 PGM 구성성분 단독)의 총 로딩은 전형적으로 촉매 물질에 대해, 약 0.1 내지 약 200 g/ft<sup>3</sup>, 약 0.1 내지 약 100 g/ft<sup>3</sup>, 약 1 내지 약 50 g/ft<sup>3</sup>, 약 1 내지 약 30 g/ft<sup>3</sup>, 또는 약 5 내지 약 25 g/ft<sup>3</sup>의 범위이다. 이들 1 부피 단위 당 중량은 전형적으로, 촉매 위시코트 조성물의 처리 전과 후에 기관을 칭량함으로써 계산되는 것으로 주지되고, 처리 공정은 기관을 고온에서 건조하고 소성시키는 단계를 수반하기 때문에, 위시코트 슬러리의 본질적으로 모든 물이 제거되었으므로 이들 중량은 본질적으로 용매-무함유 촉매 코팅을 나타낸다.

[0095] 일부 구현예에서, 본원에 개시된 CSF의 필터 상의 촉매 물질은 2 개 이상의 촉매 조성물(예를 들어 선택적 산화 촉매 조성물 및 SCR 물질)을 포함하고, 여기서, 촉매 조성물은 상이하다. 이러한 촉매 조성물은 벽-유동 필터를 예를 들어 축방향 구역 배치에서 코팅하는 경우 별개의 위시코트에 함유되며, 여기서, 벽-유동 필터는 하나의 촉매 조성물의 위시코트 슬러리 및 또 다른 촉매 조성물의 위시코트 슬러리로 코팅된다. 이는 도 3을 참조로 하여 보다 쉽게 이해될 수 있으며, 도 3은 제1 위시코트 구역(24) 및 제2 위시코트 구역(26)이, 업스트림 말단(25) 및 다운스트림 말단(27)을 갖는 기관(28)의 길이를 따라 나란히 위치한 구역 코팅된 벽-유동 필터(20)의 일 구현예를 도시한다. 이 구역 배치에서, 제1 위시코트 구역(24)은 제2 위시코트 구역(26)의 업스트림에 위치한다(또는 제2 위시코트 구역(26)은 제1 위시코트 구역(24)의 다운스트림에 위치함).

[0096] 예를 들어 일부 구현예에서, 촉매화된 수트 필터의 촉매 물질은 선택적 산화 촉매 조성물 및 제2 SCR 물질을 포함하고, 이들은 기관 상에 축방향 구역 배치로 배치된다. 일부 구현예에서, 위시코트 구역(24)은 본원에 개시된 선택적 산화 촉매 조성물을 나타내고, 제2 위시코트 구역(26)은 본원에 개시된 제2 SCR 물질을 나타내어, 촉매화된 수트 필터를 제공하고, 여기서, 제2 SCR 물질은 선택적 산화 촉매 조성물의 다운스트림에 배치된다. 또 다른 구현예에서, 제1 위시코트 구역(24)은 본원에 개시된 제2 SCR 물질을 나타내고, 제2 위시코트 구역(26)은 본원에 개시된 선택적 산화 촉매 조성물을 나타내어, 촉매화된 수트 필터를 제공하고, 여기서, 선택적 산화 촉매 조성물은 제2 SCR 물질의 다운스트림에 배치된다.

[0097] 또 다른 예에서, 촉매화된 수트 필터의 촉매 물질은 동일한 위시코트에서 혼합되고 층상 배치에서 기관 상에 배치된 선택적 산화 촉매 조성물 및 제2 SCR 물질을 포함한다.

[0098] 촉매 조성물의 제조 방법

[0099] NOx 흡수제 조성물에 대한 PGM 구성성분-함침된 지지체 물질의 제조는 전형적으로, 미립자 형태의 지지체 물질을 활성 금속 용액, 예컨대 팔라듐 및/또는 루테튬 전구체 용액으로 함침시키는 단계를 포함한다. 활성 금속은 초기 습식(incipient wetness) 기법을 사용하여 동일한 지지체 입자 또는 별개의 지지체 입자 내로 함침될 수 있다. 일부 구현예에서, 지지체 물질은 금속 옥사이드 지지체이다.

[0100] 모세관 함침 또는 건식 함침이라고도 하는 초기 습식 함침 기법은 불균질한 물질, 예를 들어 촉매의 합성에 보편적으로 사용된다. 전형적으로, 금속 전구체는 수성 또는 유기 용액에 용해되고, 그 후에 금속-함유 용액이, 첨가된 용액의 부피와 동일한 공극 부피를 함유하는 촉매 지지체에 첨가된다. 모세관 작용은 상기 용액을 지지체의 공극 내로 유도한다. 지지체 공극 부피보다 과량으로 첨가되는 용액은 상기 용액 수송을 모세관 작용 공정으로부터 확산 공정으로 변화시키며, 상기 확산 공정은 훨씬 더 느리다. 그 후에, 촉매는 건조되고 소성되어, 용액 내의 휘발성 구성성분을 제거하여, 금속을 촉매 지지체의 표면 상에 증착시킨다. 함침된 물질의 농도 프로파일은 함침 및 건조 동안 공극 내에서 전사(mass transfer) 조건에 따라 다르다.

- [0101] 지지체 입자는 전형적으로, 습한 고체를 형성하기 위해 실질적으로 모든 용액을 흡수하기에 충분할 정도로 건조하다. 수용성 화합물 또는 활성 금속(즉, PGM 구성성분)의 복합체의 수용액, 예컨대 루테튬 클로라이드, 루테튬 니트레이트(예를 들어 Ru(NO) 및 이의 염), 헥사아민 루테튬 클로라이드 또는 이들의 조합이 전형적으로, 이용된다. 팔라듐을 활성 금속으로서 갖는 수용성 화합물의 수용액은 금속 전구체 예컨대 팔라듐 니트레이트, 팔라듐 테트라아민, 팔라듐 아세테이트 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0102] 지지체 입자를 활성 금속 용액으로 처리한 후, 입자는 예컨대 상기 입자를 승온(예를 들어 100°C 내지 150°C)에서 소정의 기간(예를 들어 1 내지 3 시간) 동안 열처리함으로써 건조되고, 그 후에 소성되어 활성 금속을 보다 촉매적으로 활성 형태로 전환시킨다. 예시적인 소성 공정은 공기 중에서 약 400°C 내지 550°C의 온도에서 10 분 내지 3 시간 동안 열처리하는 단계를 수반한다. 상기 공정은 요망되는 수준의 활성 금속 함침에 도달하기 위해 필요한 대로 반복될 수 있다. NOx 흡수제 조성물의 제조의 추가의 예에 대해, Goto 등의 미국 특허 5,472,673; Guth 등의 미국 특허 5,599,758; Hepburn 등의 미국 특허 5,750,082; Melville 등의 미국 특허 8,105,559; Wan 등의 미국 특허 8,475,752; Holgendorff 등의 미국 특허 8,592,337; Briskley 등의 미국 특허 9,114,385; Swallow 등의 미국 특허 9,486,791; Xue 등의 미국 특허 9,610,564; Wan 등의 미국 특허 9,662,611; Bender 등의 미국 특허 출원 2002/0077247; Hilgendorff 등의 미국 특허 출원 2011/0305615; Rajaram 등의 미국 특허 출원 2015/0157982; Rajaram 등의 미국 특허 출원 2015/0158019; Biberger 등의 미국 특허 출원 2016/0228852; 및 Grubert 등의 국제 특허 출원 WO 2016/141142를 참조하며, 이들은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0103] 본 발명의 SCR 촉매 조성물에 대한 금속-촉진된 분자체의 제조는 일반적으로, 분자체로 이온-교환되는 금속(예를 들어 구리)를 포함한다. 이온-교환 공정은 미립자 형태의 분자체를 금속 전구체 용액과 함께 포함한다. 예를 들어, 구리 염이 사용되어 구리를 제공할 수 있다. 이러한 금속은 일반적으로, 알칼리 금속 또는 NH<sub>4</sub> 분자체로 이온-교환된다(이는 당업계에 알려진, 예를 들어 문헌[Bleken, F. et al. Topics in Catalysis 2009, 52, 218-228]에 개시된 방법에 의한 알칼리 금속 분자체로의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온 교환에 의해 제조될 수 있으며, 상기 문헌은 참조에 의해 본 명세서에 포함됨).
- [0104] SCR 촉매 조성물의 추가의 촉진을 위해 일부 구현예에서, 분자체는 2 개 이상의 금속(예를 들어 하나 이상의 다른 금속과 조합된 구리)으로 촉진될 수 있다. 2 개 이상의 금속이 금속 이온-촉진된 분자체 물질에 포함되고자 하는 경우, 다수의 금속 전구체들(예를 들어 구리 및 철 전구체)이 동시에 또는 별개로 이온-교환될 수 있다. 소정의 구현예에서, 제2 금속은, 우선 제1 금속으로 촉진되었던 분자체 물질로 교환될 수 있다(예를 들어 제2 금속은 구리-촉진된 분자체 물질로 교환될 수 있음). 제2 분자체 물질은 다양할 수 있고, 일부 구현예에서 철 또는 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속일 수 있다. 적합한 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속은 바륨, 마그네슘, 베릴륨, 칼슘, 스트론튬 및 이들의 조합을 포함하지만 이들로 한정되는 것은 아니다. 금속-촉진된 분자체를 포함하는 SCR 촉매 조성물의 제조에 대해, Rivas-Cardona 등의 미국 특허 9,480,976; Stiebels 등의 미국 특허 9,352,307; Wan 등의 미국 특허 9,321,009; Andersen 등의 미국 특허 9,199,195; Bull 등의 미국 특허 9,138,732; Mohanan 등의 미국 특허 9,011,807; Turkhan 등의 미국 특허 8,715,618; Boorse 등의 미국 특허 8,293,182; Boorse 등의 미국 특허 8,119,088; Fedeyko 등의 미국 특허 8,101,146; Marshall 등의 미국 특허 7,220,692; Byrne 등의 미국 특허 4,961,917; Shiraiishi 등의 미국 특허 4,010,238; 및 Nakajima 등의 미국 특허 4,085,193을 참조하며, 이들은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0105] 혼합된 금속 옥사이드를 포함하는 SCR 촉매 조성물의 제조에 대해, 예를 들어 Brennan 등의 4,518,710; Hegedus 등의 5,137,855; Kapteijn 등의 5,476,828; Hong 등의 8,685,882; 및 Jurng 등의 9,101,908을 참조하며, 이들은 그 전문이 참조에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0106] 기관 코팅 공정
- [0107] 상기-주지된 촉매 조성물은 전형적으로, 상기 주지된 바와 같이 촉매 입자 형태로 제조된다. 이들 촉매 입자는 물과 혼합되어, 촉매 기관, 예컨대 벌집-유형 기관을 코팅할 목적으로 슬러리를 형성할 수 있다.
- [0108] 촉매 입자 외에도, 슬러리는 선택적으로, 알루미늄, 실리카, Zr 아세테이트, 콜로이드 지르코니아, 또는 Zr 하이드록사이드 형태의 결합제, 결합 증점제, 및/또는 계면활성제(음이온성, 양이온성, 비-이온성 또는 양쪽성 계면활성제)를 함유할 수 있다. 다른 예시적인 결합제는 베타마이트, 감마-알루미늄, 또는 델타/세타 알루미늄, 뿐만 아니라 실리카 졸을 포함한다. 결합제는 존재하는 경우, 전형적으로 총 위시코트 로딩의 약 1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

- [0109] 슬러리에의 산성 또는 염기성 화학종의 첨가가 수행되어, pH를 이에 맞게 조정할 수 있다. 예를 들어 일부 구현 예에서, 슬러리의 pH는 암모늄 하이드록사이드 또는 수성 질산의 첨가에 의해 조정된다. 슬러리에 전형적인 pH 범위는 약 3 내지 6이다.
- [0110] 슬러리는 밀링(mill)되어 입자 크기를 감소시키고 입자 혼합을 증강시킬 수 있다. 밀링은 볼 밀, 연속 밀, 또는 다른 유사한 장비에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고체 함량은 예를 들어 약 20 내지 60 중량%, 보다 특히 약 20 내지 40 중량%일 수 있다. 일 구현예에서, 포스트-밀링(post-milling) 슬러리는 약 10 내지 약 40 미크론, 바람직하게는 10 내지 약 30 미크론, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 15 미크론의 D90 입자 크기를 특징으로 한다. D90은 전용 입자 크기 분석기를 사용하여 결정된다. 장비는 2010년에 Sympatec에 의해 제작되었고, 소 부피의 슬러리에서 입자 크기를 측정하기 위해 레이저 회절을 사용한다. 전형적으로 미크론 단위의 D90은, 수 (number)에 의해 입자의 90%가 인용된 값(quoted value)보다 낮은 직경을 가짐을 의미한다.
- [0111] 슬러리는 당업계에 알려진 임의의 워시코트 기법을 사용하여 기관 상에 코팅된다. 일 구현예에서, 기관은 슬러리에 1 회 이상 침지되거나 그렇지 않다면 슬러리로 코팅된다. 이후, 코팅된 기관은 승온(예를 들어 100°C 내지 150°C)에서 소정의 기간(예를 들어 10 분 내지 약 3 시간) 동안 건조되고, 그 후에 예를 들어 400°C 내지 600°C 에서 전형적으로 약 10 분 내지 약 3 시간 동안 가열에 의해 소성된다. 건조 및 소성 후, 최종 워시코트 코팅층은 본질적으로 용매-무함유로서 볼 수 있다.
- [0112] 소성 후, 상기 기재된 워시코트 기법에 의해 취득된 촉매 로딩은 기관의 코팅된 중량 및 비코팅된 중량의 차이의 계산을 통해 결정될 수 있다. 당업자에게 명백하게 될 바와 같이, 촉매 로딩은 슬러리 레올로지(rheology)를 변경함으로써 변형될 수 있다. 또한, 워시코트를 발생시키기 위한 코팅/건조/소성 공정은 코팅을 요망되는 로딩 수준 또는 두께로 구축하는 데 필요한 대로 반복될 수 있으며, 이는 1 개 초과와 워시코트가 적용될 수 있음을 의미한다.
- [0113] 배출 처리 시스템
- [0114] 본 발명은 또한, 본원에 기재된 촉매 물품을 혼입하는 배출 처리 시스템을 제공한다. 본 발명의 촉매 물품은 전형적으로, 배기 가스 배출, 예를 들어 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출의 처리를 위해 하나 이상의 추가의 구성성분을 포함하는 통합된 배출 처리 시스템에 사용된다. 예를 들어, 배출 처리 시스템은 촉매화된 수트 필터(CSF) 및/또는 디젤 산화 촉매(DOC)를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명의 촉매 물품은 전형적으로, 수트 필터로부터 업스트림 또는 다운스트림에, 그리고 디젤 산화 촉매 구성성분으로부터 다운스트림에 위치하지만, 배출 처리 시스템의 다양한 구성성분들의 상대 위치는 다양해질 수 있다. 처리 시스템은 추가의 구성성분, 예컨대 암모니아 전구체에 대한 환원제 주입기를 포함하고, 임의의 추가의 미립자 여과 구성성분을 선택적으로 포함할 수 있다. 구성성분의 이전의 목록은 단지 예시적일 뿐이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.
- [0115] 하나의 예시적인 배출 처리 시스템은 도 7에 예시되어 있으며, 도 7은 배출 처리 시스템(32)의 도식도를 도시한다. 도시된 바와 같이, 기체성 오염물 및 미립자 물질을 함유하는 배기 가스 스트림은 엔진(34)으로부터 배출 파이프(36)를 통해 디젤 산화 촉매(DOC)(38)로, 촉매화된 수트 필터(CSF)(42)로, 본 발명의 촉매 물품(즉, SCR/NOxAd 구성성분(46))까지 이송된다. DOC(38)에서, 비연소된 기체성 및 비-휘발성 탄화수소(즉, SOF) 및 일산화탄소는 대체로 연소되어, 이산화탄소 및 물을 형성한다. 또한, NOx 구성성분 중 NO 부분은 DOC에서 NO<sub>2</sub>로 산화될 수 있다.
- [0116] 다음, 배기 스트림은 배출 파이프(40)를 통해 촉매화된 수트 필터(CSF)(42)까지 이송되고, 상기 필터는 배기 가스 스트림 내에 존재하는 미립자 물질을 트랩핑한다. CSF(42)는 선택적으로, 수동(passive) 또는 능동(active) 수트 재생을 위해 촉매화된다. CSF(42)는 선택적으로, 배기 가스에 존재하는 NOx의 전환을 위해 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있다.
- [0117] 미립자 물질의 제거 후, CSF(42)를 통해, 배기 가스 스트림은 배출 파이프(44)를 통해, NOx의 추가의 처리 및/또는 전환을 위해 본 발명의 다운스트림 촉매 물품(즉, SCR/NOxAd 구성성분(46))까지 이송된다. 배기 가스는, 촉매 조성물이 주어진 온도에서 배기 가스 내 NOx의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 동안 가능하게 하는 유속에서 구성성분(46)을 통해 통과한다. 질소성 환원제를 배기 스트림 내로 도입하기 위한 주입기(50)는 SCR/NOx 구성성분(46)의 업스트림에 위치한다. 가스 배기 스트림 내에 도입된 질소성 환원제는, 가스가 (46)에서 촉매 조성물에 노출됨에 따라 NOx를 N<sub>2</sub> 및 물로 환원시키는 것을 촉진한다. CSF(42)가 이미 SCR 촉매 조성물을 포함하는 배출 처리 시스템에 대해, 질소성 환원제를 배기 스트림 내로 도입하기 위한 주입기(50)는 CSF(42)의 업스

트림에 위치한다. 대안적으로, CSF(42)를 SCR 촉매 및 SCR/NOxAd 구성성분(46)과 함께 포함하는 배출 시스템에 대해, 1 개 및/또는 2 개의 주입기(50)는 CSF(42) 및/또는 SCR/NOxAd 구성성분(46)의 업스트림에 포함될 수 있다. 가스 배기 스트림 내에 도입된 질소성 환원제는, 가스가 촉매 조성물에 노출됨에 따라 NOx를 N<sub>2</sub> 및 물로 환원시키는 것을 촉진한다.

[0118] 더욱이, 이러한 질소성 환원제는 NOx의 처리를 위해 SCR/NOxAd 구성성분(46)과 접촉하기 전에 배기 가스 내로 도입될 수 있다. 일반적으로, SCR 공정을 위한 이러한 환원제는 넓게는, 배기 가스에서 NOx의 환원을 촉진하는 임의의 화합물을 의미한다. 이러한 환원제의 예는 암모니아, 하이드라진 또는 임의의 적합한 암모니아 전구체, 예컨대 우레아((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO), 암모늄 카르보네이트, 암모늄 카르바메이트, 암모늄 하이드로젠 카르보네이트, 또는 암모늄 포르메이트를 포함한다.

[0119] 또 다른 예시적인 배출 처리 시스템은 도 8에 예시되어 있고, 도 8은 배출 처리 시스템(72)의 도식도를 도시한다. 도시된 바와 같이, 배기 가스 스트림은 엔진(74)으로부터 배출 파이프(76)를 통해 디젤 산화 촉매(DOC)(78)까지 이송된다. 다음, 배기 스트림은 배출 파이프(80)를 통해, 촉매화된 슈트 필터(CSF)(86)의 업스트림에 위치한 본 발명의 촉매 물품(즉, SCR/NOxAd 구성성분(82))까지 이송된다. CSF(86)는 선택적으로, 배기 가스에 존재하는 NOx의 전환을 위해 SCR 촉매 조성물을 포함한다. 다음, 배기 가스 스트림은 배출 파이프(84)를 통해 SCR/NOxAd 구성성분(82)을 빠져나가고, 이는 CSF(86)까지 이어진다. 질소성 환원제를 배기 스트림 내로 도입하기 위한 주입기(70)는 SCR/NOxAd 구성성분(82)의 업스트림에 위치한다. 대안적으로, CSF(86)를 SCR 촉매 및 SCR/NOxAd 구성성분(82)과 함께 포함하는 배출 시스템에 대해, 1 개 및/또는 2 개의 주입기(70)는 CSF(86) 및/또는 SCR/NOxAd 구성성분(82)의 업스트림에 포함될 수 있다.

[0120] 또 다른 예시적인 배출 처리 시스템은 도 9에 예시되어 있고, 도 9는 배출 처리 시스템(90)의 도식도를 도시한다. 도시된 바와 같이, 배기 가스 스트림은 엔진(91)으로부터 배출 파이프(92)를 통해 본 발명의 촉매 물품(즉, SCR/NOxAd 구성성분(94))까지 이송된다. 질소성 환원제를 배기 스트림 내로 도입하기 위한 주입기(93)는 SCR/NOxAd 구성성분(94)의 업스트림에 위치한다. 다음, 배기 스트림은 배출 파이프(95)를 통해, SCR/NOxAd 구성성분(94)의 업스트림에 위치한 촉매 구성성분 A(96)까지 이송된다. 촉매 구성성분 A는 디젤 산화 촉매, 촉매화된 슈트 필터 또는 선택적 촉매 환원 촉매일 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다. 다음, 배기 가스 스트림은 배출 파이프(97)를 통해 촉매 구성성분 A를 빠져나가고, 이는 존재한다면 촉매 구성성분 B(98)까지 이어진다. 촉매 구성성분 B의 존재는 선택적이고, 촉매화된 슈트 필터, 디젤 산화 촉매 또는 선택적 촉매 환원 촉매일 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0121] 이러한 SCR 공정에 관해, 배기 가스에서 NOx를 환원시키는 방법이 본원에 제공되며, 상기 방법은 선택적으로 환원제의 존재 하에, 배기 가스 내 NOx를 촉매적으로 환원시켜 NOx의 농도를 낮추는 데 충분한 시간 및 온도 동안 배기 가스를 본 발명의 촉매 물품(즉, SCR 촉매와 NOx 흡수제 조성물의 조합)과 접촉시키는 단계를 포함한다. 소정의 구현예에서, 온도 범위는 약 200°C 내지 약 600°C이다. 본 발명의 촉매 물품은 신선하거나 열수 숙성(hydrothermally age)될 수 있다. NOx 환원의 양은 배기 가스 스트림과 촉매 물품의 접촉 시간에 따라 다르고, 따라서, 공간 속도에 따라 다르다. 접촉 시간 및 공간 속도는 본 발명에서 특정하게 한정되지 않는다. 이와 같이, 촉매 물품은, 소정의 적용에서 바람직한 심지어 높은 공간 속도에서 양호하게 수행할 수 있다. 일부 구현예에서, 질소 및 물로 전환되는 배기 가스 스트림 내 NOx(즉, NO와 NO<sub>2</sub>의 혼합물)의 양은 상기 배기 가스 스트림에 존재하는 NOx의 총 양을 기준으로, 약 50 중량% 내지 약 99.9 중량%, 바람직하게는 약 75 중량% 내지 약 99.9 중량% 범위이다. 전환되는 NOx의 양은 일부 구현예에서, 배기 가스 스트림에 존재하는 NOx의 총 양을 기준으로, 적어도 50 중량%, 60 중량%, 70 중량%, 80 중량%, 90 중량% 또는 95 중량%일 수 있으며, 이때, 각각의 값은 100 중량%의 상한 경계를 갖는 것으로 이해된다.

[0122] 일부 구현예에서, 배기 가스 내 NOx를 환원시키는 방법은 배기 가스를 본 발명의 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서, SCR 촉매 조성물 및 NOx 흡수제 조성물은 동일한 기관 상에 배치되어, 두 조성물 모두는 실질적으로 동일한 작동 온도에 존재한다. 본 발명의 촉매 물품에 의해 환원되는 NOx 수준의 양은, 별개의 기관 상에 배치된 동일한 NOx 흡수제 조성물 및 SCR 촉매 조성물을 갖는 촉매 물품의 조합과 비교하여 더 높다.

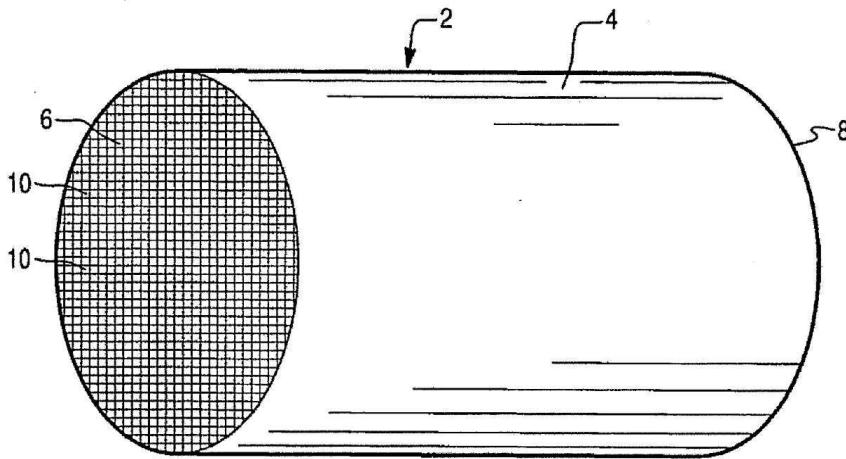
[0123] 본 발명의 촉매 물품의 NOx를 흡수하고 방출시키는 공정에 관하여, 배기 가스 스트림 내 NOx(NO, NO<sub>2</sub> 또는 이들의 혼합물)를 흡수하는 방법이 제공된다. 이러한 방법은, 가스 스트림을 본원에 기재된 바와 같은 NOx 흡착제 조성물과, 배기 가스 스트림 내 NOx의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 및 온도에서 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 배기 가스 스트림으로부터 흡수되는 NOx의 양은 상기 배기 가스 스트림에 존재하는

NOx의 총 양을 기준으로, 약 15 중량% 내지 약 99.9 중량%, 바람직하게는 약 30 중량% 내지 약 99.9 중량%이다. 흡수되는 NOx의 양은 일부 구현예에서, 배기 가스 스트림에 존재하는 NOx의 총 양을 기준으로, 적어도 15 중량%, 25 중량%, 35 중량%, 45 중량%, 55 중량%, 65 중량%, 75 중량%, 85 중량% 또는 95 중량%일 수 있고, 이때, 각각의 값은 100 중량%의 상한 경계를 갖는 것으로 이해된다. 일부 구현예에서, 온도는 약 200℃ 미만, 약 150℃ 미만, 또는 약 100℃ 미만이다.

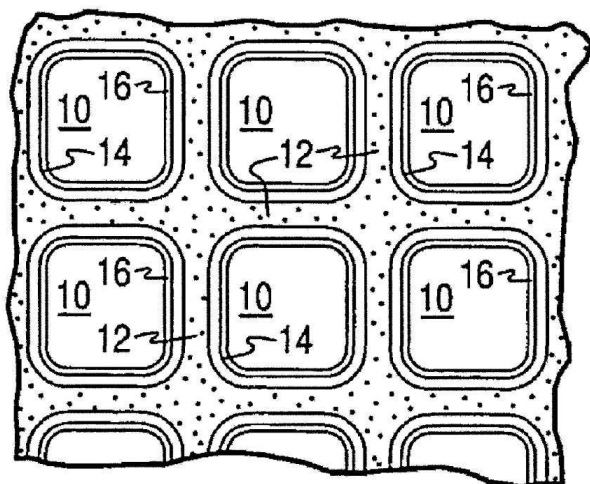
[0124] 본 발명의 또 다른 양태는 SCR 촉매 조성물(배기 가스 처리 시스템에서 NOx 흡수제 조성물과 동일한 기판 상에 위치함)이 NO를 N<sub>2</sub>로 전환시키기에 충분한 온도에서 NOx 흡수제 조성물로부터 NOx(즉, NO와 NO<sub>2</sub>의 혼합물)를 배기 가스 스트림 내로 다시 방출시키는 방법에 관한 것이다. 일부 구현예에서, 배기 가스 스트림 내로 다시 방출되는 NO의 양은 NOx 흡착제 상으로 흡착되는 NO의 총 양을 기준으로, 적어도 약 55 중량% 내지 약 100 중량%, 또는 적어도 약 75 중량% 내지 약 100 중량%(또는 적어도 약 55 중량%, 적어도 약 65 중량%, 적어도 약 75 중량%, 적어도 약 85 중량%, 적어도 약 95 중량%, 또는 적어도 약 99.9 중량%)이다. 일부 구현예에서, NOx 흡수제 조성물로부터 NO의 방출을 위한 온도는 약 170℃ 내지 약 350℃, 바람직하게는 약 250℃ 내지 약 350℃의 범위이다.

도면

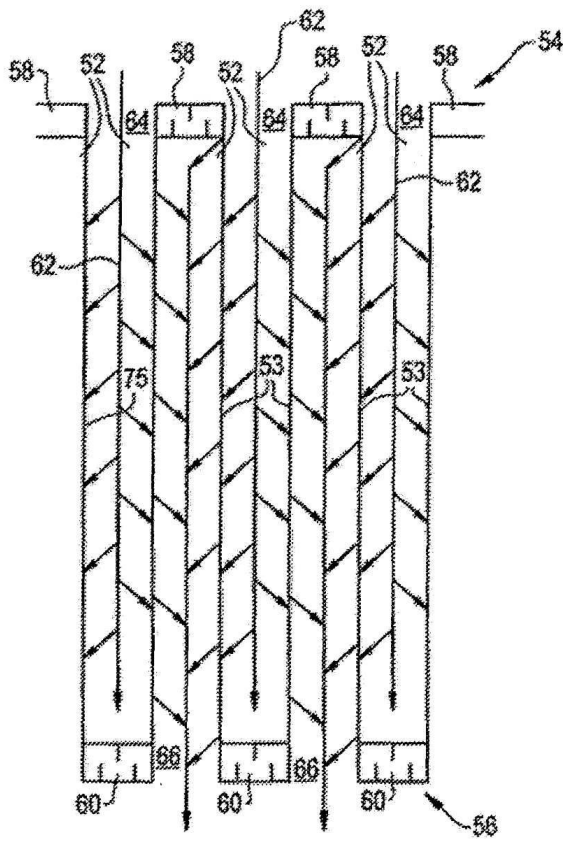
도면1



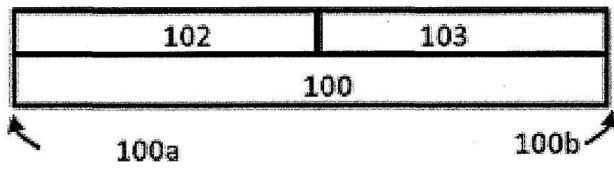
도면2



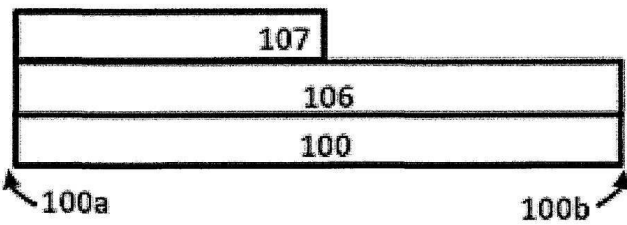
도면3



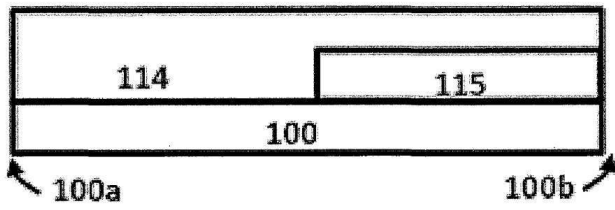
도면4



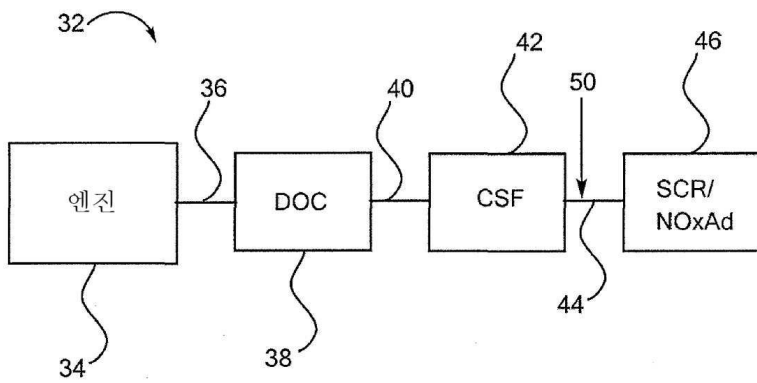
도면5



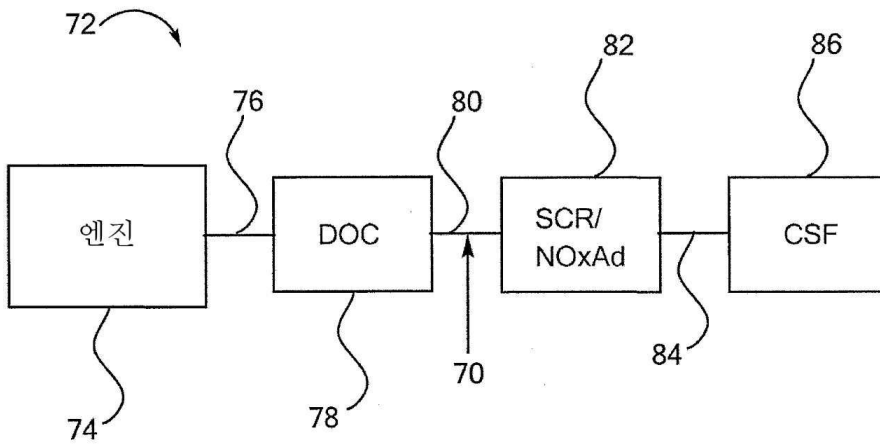
도면6



도면7



도면8



도면9

