



등록특허 10-2444558



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월20일
(11) 등록번호 10-2444558
(24) 등록일자 2022년09월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/74 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 29/743 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016710
- (22) 출원일자(국제) 2015년11월18일
심사청구일자 2020년08월26일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월16일
- (65) 공개번호 10-2017-0083631
- (43) 공개일자 2017년07월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/GB2015/053498
- (87) 국제공개번호 WO 2016/079507
국제공개일자 2016년05월26일
- (30) 우선권주장
62/081,894 2014년11월19일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
JP2010507480 A
KR1020120083941 A
KR1020140044907 A
US20130084222 A1

(73) 특허권자
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어

(72) 발명자
베거스 게리 애덤
영국 허트포드셔 에스쥐8 5엘와이 로이스톤 브레
번 워크 4
챈들러 가이 리차드
영국 캠브릿지셔 씨비23 1에이치비 캠브릿지 리틀
에버스덴 할튼 로드 48
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 류현경

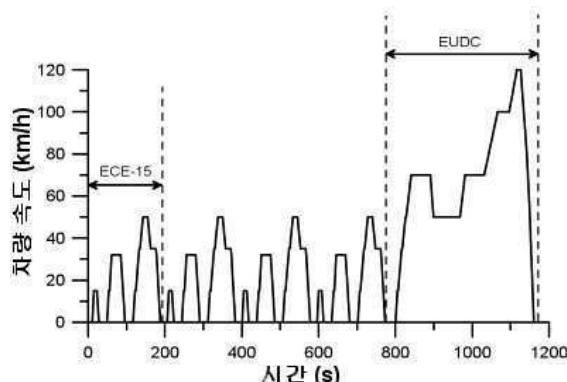
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 저온 배출물 제어를 위한 SCR과 PNA의 조합

(57) 요약

촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하며, 여기서 이를 촉매의 각각은 금속 분자체를 포함하며, 각각은 상이한 금속을 가진다. 촉매 물품은 다른 성분들과 가까이 결합되어 냉 시동에서부터 조합된 DOC와 SCRF 시스템까지 NOx 성능 이점을 제공한다. SCR 라이트오프 및 선택적 NH₃ 슬립 제어에 앞서 NOx 저장으로 인하여 바닥 밑 위치에서 더 높은 NOx 전환이 또한 보여지며, 이것은 더 높은 NH₃ 충전 수준을 허용한다. 촉매 물품을 포함하는 시스템 및 개선된 탄화수소 및 일산화탄소 제어와 더불어 암모니아 슬립 제어를 제공하기 위해 촉매 물품을 사용하는 방법이 설명된다. 시스템은 관통형 또는 벽 유동형 모노리스를 포함할 수 있다.

대 표 도

(52) CPC특허분류

B01D 53/9422 (2013.01)
B01D 53/9468 (2013.01)
B01D 53/9477 (2013.01)
B01J 29/763 (2013.01)
B01D 2255/20761 (2013.01)
B01D 2255/50 (2013.01)
B01D 2255/91 (2013.01)
B01D 2257/404 (2013.01)
B01D 2258/012 (2013.01)

(72) 발명자

갈 미로슬라우

영국 허트포드셔 에스쥐8 7제이엑스 로이스톤 이크
닐드 워크 51

그린 알렉산더 니콜라스 마이클

영국 허트포드셔 에스쥐7 5에이엘 발독 이크닐드
웨이 42

해리스 매튜 에번

영국 허트포드셔 에스쥐8 7에이제이 로이스톤 밀
로드 103

필립스 폴 리차드

영국 허트포드셔 에스쥐8 5와이알 로이스톤 바싱본
포춘 웨이 4

와일리 제임스 알렉산더

영국 허트포드셔 에스쥐8 9에이치이 로이스톤 하이
랜즈 10

명세서

청구범위

청구항 1

SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품으로서, NOx 흡착제 촉매는 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하고, 상기 금속은 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 닉오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은, 바나듐, 및 아연, 및 이들의 혼합물을 구성되는 군으로부터 선택되는, 촉매 물품.

청구항 2

제 1 항에 있어서, SCR 촉매는 비금속, 비금속의 산화물, 분자체, 금속-함유 분자체, 혼합 산화물 상에 담지된 금속 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 여기서 비금속은 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 텉스텐, 및 바나듐, 및 이들의 혼합물을 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 2 항에 있어서, SCR 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하며, 여기서 금속은 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 갈륨, 인듐, 이리듐, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테늄, 레늄, 은, 주석 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 금속-함유 분자체에서 금속은 구리를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 6

제 1 항에 있어서, SCR 촉매는 알루미노실리케이트 분자체, 알루미노포스페이트 분자체, 실리코알루미노포스페이트 분자체, 금속-함유 알루미노실리케이트 분자체, 금속-함유 알루미노포스페이트 분자체, 또는 금속-함유 실리코알루미노포스페이트 분자체를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 7

제 6 항에 있어서, SCR 촉매는 분자체 또는 금속-함유 분자체를 포함하고, 분자체 또는 금속-함유 분자체의 분자체는 에리오나이트 또는 AEI, BEA(베타 제올라이트), CHA(카바자이트), FAU(제올라이트 Y), FER(페리어라이트), MFI(ZSM-5) 및 MOR(모데나이트)로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 타입을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 8

제 2 항에 있어서, 혼합 산화물 상에 담지된 금속은

(i) 세륨 및 지르코늄으로 구성된 담지체 물질로서 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 적어도 하나의 전이금속; 또는

(ii) 비활성 산화물 담지체 물질 상에 분산된 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물과 복합 산화물의 혼합물로서, 그 위에 적어도 하나의 전이금속이 분산되는 세륨 산화물 및 지르코늄 산화물

로 구성되는 적어도 하나의 촉매 성분을 포함하며,

적어도 하나의 전이금속은 VIB족 금속, IB족 금속, IVA족 금속, VB족 금속, VIIIB족 금속, VIIIC족 금속 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, 단, 적어도 하나의 선택된 전이금속은 텉스텐이고, 촉매 성분에서 산화물로서 세륨 및 지르코늄의 함량은 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 이고, 여기서 $x = 0.1-0.5$ 인 것을 특징으로

하는 촉매 물품.

청구항 9

제 2 항에 있어서, SCR 촉매는

- (i) 세륨 및 지르코늄으로 구성된 담지체 물질로서 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 둘 이상의 전이금속; 또는
- (ii) 비활성 산화물 담지체 물질 상에 분산된 단일 산화물 또는 그것의 복합 산화물 또는 단일 산화물과 복합 산화물의 혼합물로서, 그 위에 적어도 2개의 전이금속이 분산되는 세륨 산화물 및 지르코늄 산화물로 구성되는 적어도 하나의 촉매 성분을 포함하며, 단, 금속 중 적어도 하나는 텅스텐인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 10

제 1 항에 있어서, NO_x 흡착제 촉매에서 금속-함유 분자체의 분자체는 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트, 또는 실리코알루미노포스페이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 금속-함유 분자체의 분자체는 10 내지 100의 SAR을 가진 알루미노실리케이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 12

제 1 항에 있어서, NO_x 흡착제 촉매에서 금속은 코발트, 망간, 팔라듐, 또는 아연인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 13

제 1 항에 있어서, NO_x 흡착제 촉매에서 금속은 팔라듐 또는 아연을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 14

제 5 항에 있어서, NO_x 흡착제 촉매에서 금속은 팔라듐인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 15

제 1 항에 있어서, (a) SCR 촉매가 비금속 또는 그것의 산화물을 포함할 때 비금속은 SCR 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 wt.%의 농도로 존재하거나; 또는 (b) SCR 촉매가 금속-함유 분자체를 포함할 때 SCR 촉매에서 금속은 분자체의 중량을 기준으로 0.01 내지 10 wt.%의 농도로 분자체에 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 16

제 1 항에 있어서, SCR 촉매는 0.5 내지 4.0 g/in³의 로딩으로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 17

제 1 항에 있어서, NO_x 흡착제 촉매에서 금속은 NO_x 흡착제 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 wt.%의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 물품은

- (a) SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 NO_x 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층, 또는
- (b) NO_x 흡착제 촉매를 포함하는 제1 층 및 SCR 촉매를 포함하는 제2 층

을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

제 1 항에 있어서, 촉매 물품은 압출된 모노리스 기판을 포함하며, 여기서

- (a) 압출된 기판은 SCR 촉매를 포함하고, NOx 흡착제 촉매는 층으로서 압출된 기판 상에 배치되거나; 또는
- (b) 압출된 기판은 NOx 흡착제 촉매를 포함하고, SCR 촉매는 층으로서 압출된 기판 상에 배치되거나; 또는
- (c) 압출된 기판은 SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 22

SCR 촉매, NOx 흡착제 촉매 및 적어도 하나의 바인더를 포함하는 촉매 워시코트로서, SCR 촉매는 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 갈륨, 인듐, 이리듐, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테늄, 레늄, 은, 주석 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하고, NOx 흡착제 촉매는 분자체 및 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텅스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하며, 여기서

- (a) SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착제 촉매의 금속은 상이하거나, 또는
- (b) SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착제 촉매의 금속은 동일하고, (i) NOx 흡착제 촉매만 분자체를 포함하거나, 또는 (ii) SCR 촉매는 분자체를 포함하고, SCR 촉매에서 분자체는 NOx 흡착제 촉매의 분자체와 상이하고, 적어도 하나의 바인더는 알루미나, 실리카, 비-제올라이트 실리카-알루미나, 천연 클레이, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 로 구성되는 군으로부터 선택되는, 촉매 워시코트.

청구항 23

암모니아 슬립 촉매를 제조하는 방법으로서,

- (a) 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텅스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 바닥층 워시코트를 기판 위에 적용함으로써 기판 상에 바닥층을 형성하는 단계,
 - (b) 기판 상의 바닥층 워시코트를 건조시키는 단계,
 - (c) 기판 상의 바닥층 워시코트를 하소하는 단계,
 - (d) 단계 (c)에서 형성된 하소된 바닥층 위에 SCR 촉매를 포함하는 상부층 워시코트를 적용함으로써 바닥층 위에 위치된 상부층을 형성하는 단계,
 - (e) 기판 상의 하소된 바닥층 상의 상부층 워시코트를 건조시키는 단계, 및
 - (f) 기판 상의 바닥층 워시코트 상의 상부층 워시코트를 하소하는 단계
- 를 포함하는 방법.

청구항 24

암모니아 슬립 촉매를 제조하는 방법으로서,

- (a) SCR 촉매를 포함하는 바닥층 워시코트를 기판 위에 적용함으로써 기판 상에 바닥층을 형성하는 단계,
- (b) 기판 상의 바닥층 워시코트를 건조시키는 단계,

- (c) 기판 상의 바닥층 위시코드를 하소하는 단계,
 - (d) 단계 (c)에서 형성된 하소된 바닥층 위에 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 상부층 위시코드를 적용함으로써 바닥층 위에 위치된 상부층을 형성하는 단계,
 - (e) 기판 상의 하소된 바닥층 상의 상부층 위시코드를 건조시키는 단계, 및
 - (f) 기판 상의 바닥층 위시코드 상의 상부층 위시코드를 하소하는 단계
- 를 포함하는 방법.

청구항 25

제 1 항의 촉매 물품, 수동적 NOx 흡착제(PNA), 디젤 산화 촉매(DOC) 및 촉매화된 그을음 필터(CSF)를 포함하는 배기 시스템으로서, 수동적 NOx 흡착제 또는 DOC는 CSF의 뒤에 있고, 제 1 항의 촉매 물품의 상류에 위치되며, 제 1 항의 물품은 필터 상에 위치되는, 배기 시스템.

청구항 26

제 1 항의 촉매 물품 및 가까운 결합된 촉매화된 그을음 필터(CSF) 또는 필터 상의 SCR(SCRF)를 포함하는 배기 시스템으로서, 여기서 촉매화된 그을음 필터는 제 1 항의 촉매 물품의 하류에 위치되는 것을 특징으로 하는 배기 시스템.

청구항 27

엔진의 냉 시동 동안 배기가스 스트림에서 NOx의 농도를 감소시키는 방법으로서, NOx를 함유하는 배기가스 스트림을 제 1 항의 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하고, 저장된 NOx는 탄화수소 SCR에 의해 환원되는, 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

발명의 설명

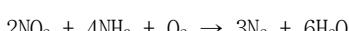
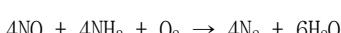
기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 및 수동적 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품의 사용에 관한 것이다. 이들 촉매는, 암모니아 슬립 제어뿐만 아니라 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO) 전환을 또한 제공할 수 있는, NOx 흡착제 촉매로서 작용하는 세리아 상의 팔라듐 또는 금속 체올라이트를 포함하는 바닥층 및 SCR 촉매를 함유하는 상부층을 가진 층상 시스템으로 배열될 수 있다. 대안으로서, 이들 촉매는 구역화될 수 있거나, 또는 단일 워시코트로 조합될 수 있다.

배경 기술

[0002] 엔진에서 탄화수소계 연료의 연소는 대부분 상대적으로 무해한 질소(N₂), 수증기(H₂O) 및 이산화탄소(CO₂)를 함유하는 배기가스를 생성한다. 그러나, 배기가스는 또한 상대적으로 소량의 유해한 및/또는 독성 물질, 예컨대 불완전 연소로부터의 일산화탄소(CO), 미연소 연료로부터의 탄화수소(HC), 과도한 연소 온도로부터의 질소 산화물(NOx) 및 미립자 물질(대부분 그을음)을 함유한다. 대기로 방출된 연도가스 및 배기가스의 환경적 충격을 완화하기 위하여 바람직하지 못한 성분의 양을, 바람직하게는 추후 다른 유해하거나 독성인 물질을 생성하지 않는 공정에 의해 제거하거나 감소시키는 것이 바람직하다.

[0003] 전형적으로, 린번 가스 엔진으로부터의 배기가스는 탄화수소 연료의 충분한 연소를 보장하기 위하여 제공되는 높은 비율의 산소로 인하여 순 산화 효과를 가진다. 이러한 가스에서 제거하기가 가장 부담스러운 성분은 산화질소(NO) 및 이산화질소(NO₂)를 포함하는 NOx이다. NOx의 N₂로의 환원이 특히 문제가 되는데, 배기가스가 환원 대신 산화성 반응을 선호하기에 충분한 산소를 함유하기 때문이다. 그럼에도 불구하고, NOx는 통상적으로 선택적 촉매 환원(SCR)으로 알려져 있는 공정에 의해 환원될 수 있다. SCR 공정은 촉매의 존재하에 질소 함유 환원제, 예컨대 암모니아의 도움을 받아 NOx가 원소 질소(N₂) 및 물로 전환되는 것을 수반한다. SCR 공정에서 암모니아와 같은 가스상 환원제는 배기가스가 SCR 촉매와 접촉하기 전에 배기가스 스트림에 첨가된다. 환원제는 촉매 상에 흡착되고 가스가 촉매된 기관을 통해 또는 그 위로 통과함에 따라 NOx 환원 반응이 일어난다. 암모니아를 사용하는 화학양론적 SCR 반응에 대한 화학 방정식은 다음과 같다:



[0007] NH₃ SCR 배출물 제어 시스템은, 일단 이들이 그것의 작동 온도(전형적으로, 200°C 이상)에 도달한 후에는 매우 효과적이다. 그러나, 이들 시스템은 이들의 작동 온도 아래에서는 상대적으로 비효과적이다("냉 시동" 기간). 예를 들어, Euro 6 배출물을 충족하기 위해 실행되는 현재의 요소 기반 선택적 촉매 환원(SCR) 용도는 요소 투입 위치에서 온도가 약 180°C를 넘어야 하며, 이후 요소가 투입되고 NOx를 전환하는데 사용될 수 있다는 것이다. 180°C 아래에서 NOx 전환은 현 시스템을 사용하여 다루기에 어렵고, 향후의 유럽 및 US 규제는 저온 NOx 전환을 강제할 것이다. SCR 촉매는 NO₂의 존재에 의해 촉진되지만, DOC의 낮은 NO 산화 활성으로 인해 저온에서 존재하는 NO₂는 제한적이거나, 또는 어떤 엔진아웃 NO₂는 HC 또는 CO에 의해 DOC 상에서 NO로 환원되고, 이로써 SCR 이전 NOx는 NO로서 우세하게 존재한다. 저온 NOx 배출물은 가열 전략에 의해 제어될 수 있지만, 이것은 CO₂ 배출물의 해로운 효과를 가진다. 더욱더 엄격한 국내외 규제는 디젤 엔진으로부터 배출될 수 있는 오염물질의 양을 저하시키기 때문에, 냉 시동 기간 동안 배출물의 감소는 중요한 과제가 되고 있다. 따라서, 냉 시동 조건 동안 배출되는 NOx의 수준을 감소시키는 방법은 계속 조사되어야 한다. 본 발명은 저온에서 NOx를 포집할 수 있는 수동적 NOx 흡착제 촉매를 NH₃ SCR 촉매와 조합함으로써 이 문제를 다룬다. PNA는 어떤 NH₃ 슬립뿐만 아

니라 CO 및 HC 배출물을 제어하는 추가의 이익을 제공할 수 있다.

발명의 내용

[0008]

본 발명의 한 양태에서, 촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하며, NOx 흡착제 촉매는 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하고, 상기 금속은 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 니오븀, 팔라듐, 은, 텉스텐, 바나듐 및 아연, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0009]

본 발명의 다른 양태에서, 촉매 물품은 (a) SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층, 또는 (b) NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제1 층 및 SCR 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하고, 여기서 층들은 윗층 및 밑층으로서 또는 두 인접한 층으로서 존재하고, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스의 흐름과 접촉한다.

[0010]

본 발명의 또 다른 양태에서, 촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하고, NOx 흡착제 촉매에서 분자체는 SCR 촉매에서 금속-함유 분자체의 분자체와 동일하며, NOx 흡착제 촉매의 금속과 SCR 촉매의 금속은 분자체와 조합된다.

[0011]

본 발명의 추가의 양태에서, 촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하고, NOx 흡착제 촉매에서 분자체는 SCR 촉매에서 금속-함유 분자체의 분자체와 상이하며, NOx 흡착제 촉매의 금속은 NOx 흡착제 촉매의 분자체와 제1 조합되고, SCR 촉매의 금속은 SCR 촉매의 분자체와 제2 조합되며, 제1 조합 및 제2 조합은 제3 조합으로 존재한다.

[0012]

본 발명의 또 다른 양태에서, SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품은 관통형 기판 또는 벽 유동형 필터를 더 포함할 수 있다. 촉매 물품이 관통형 기판을 포함하고, 제1 층이 기판의 상류 부분 상의 코팅이고, 제2 층이 기판의 하류 부분 상의 코팅일 때, SCR 촉매는 기판의 하류 부분에서 관통형 기판 상에 배치될 수 있고, NOx 흡착제 촉매는 기판의 상류 부분에서 관통형 기판 상에 배치될 수 있다. 촉매 물품이 벽 유동형 필터를 포함할 때, SCR 촉매를 포함하는 제1 층은 필터의 출구측 상의 코팅일 수 있고, NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층은 필터의 입구측 상의 코팅일 수 있다.

[0013]

본 발명의 또 다른 양태에서, 촉매 물품은 압출된 모노리스 기판을 포함하며, 여기서 (a) 압출된 기판은 SCR 촉매를 포함하고, NOx 흡착제 촉매는 압출된 기판 상에 층으로서 배치되거나; 또는 (b) 압출된 기판은 NOx 흡착제 촉매를 포함하고, SCR 촉매는 압출된 기판 상에 층으로서 배치되거나; 또는 (c) 압출된 기판은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함한다.

[0014]

본 발명의 추가의 양태에서, 촉매 워시코트는 SCR 촉매, NOx 흡착제 촉매 및 적어도 하나의 바인더를 포함하고, SCR 촉매는 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 갈륨, 인듐, 이리듐, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테늄, 레늄, 은, 주석 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하고; NOx 흡착제 촉매는 분자체 및 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 주석으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하고, 여기서 (a) SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착된 촉매의 금속은 상이하거나, 또는 (b) SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착된 촉매의 금속은 동일하고, (i) 단지 NOx 흡착된 촉매만이 분자체를 포함하거나, 또는 (ii) SCR 촉매의 분자체는 NOx 흡착된 촉매의 분자체와 상이하고, 적어도 하나의 바인더는 알루미나, 실리카, 비-제올라이트 실리카-알루미나, 천연 클레이, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0015]

본 발명의 다른 양태에서, 배기 시스템은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품 및 가까운 결합된 촉매화된 그을음 필터(CSF)를 포함하며, NOx 흡착제 촉매는 세리아 상의 팔라듐 또는 분자체 상에 분산된 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함한다. 촉매화된 그을음 필터는 배기ガ스의 흐름에서 촉매 물품의 하류 또는 상류에 위치될 수 있다.

[0016]

본 발명의 또 다른 양태에서, 암모니아 슬립 촉매의 제조 방법은: (a) 분자체 상에 분산된 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 바닥층 워시코트를 기판 위에 적용함으로써 기판 상에 바닥층을 형성하는 단계, (b) 기판 상의 바닥층 워시코트를 건조시키는 단계, (c) 기판 상의 바닥층 워시코트를 하소하는 단계; (d) 단계 (c)에서 형성된 하소된 바닥층 위에 SCR 촉매를 포함하는 상부층 워시코트를 적용함으로써 바닥층 위에 위치된 상부층을 형성하는 단계, (e) 기판 상의 하소된 바닥층 상의 상부층 워시코트를 건조시키는 단계, 및 (f) 기판 상의 바닥층 워시코트 상의 상부층 워시코트를 하소하는 단계를 포함한다. 본 발명의 다른 양태에서, 암모

니아 슬립 촉매를 제조하는 방법은 동일한 단계를 포함하며, 단 SCR 촉매가 바닥층에 위치되고, NOx 흡착제 촉매는 상부층에 배치된다.

[0017] 발명의 또 다른 양태에서, 배기ガ스 처리 방법은 (a) 입구면 단부와 출구면 및 입구면으로부터 출구면으로 가스 흐름 측을 갖는 벽 유동형 모노리스; (b) SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하는 NOx 트랩 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하며, 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되는 조성물로서, 여기서 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 조성물 및 (c) 선택적으로 제2 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 귀금속 층 금속을 포함하며, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 제2 조성물을 포함하는 촉매 물품의 존재하에 NOx의 농도를 갖는 배기ガ스 스트림을 약 150°C 내지 약 750°C의 온도에서 질소 함유 환원제와 접촉시키는 단계를 포함하며; 여기서 제1 및 제2 조성물은 벽 유동형 모노리스의 일부분 내에 측을 따라 직렬로 배치되고, 상기 제1 조성물은 입구면에 가깝게 배치되며, 제2 구역은 출구면에 가깝게 배치된다.

[0018] 본 발명의 또 다른 양태에서, 배기ガ스 스트림에서 암모니아, NOx, 일산화탄소 및 탄화수소 중 하나 이상의 농도를 감소시키는 방법은 암모니아, NOx, 일산화탄소 및/또는 탄화수소를 함유하는 배기ガ스 스트림을 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하는 암모니아 슬립 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 상기 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된다.

[0019] SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매는 관통형 기관 또는 벽 유동형 필터에 위치될 수 있다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 배기ガ스 스트림에서 암모니아, NOx, 일산화탄소 및 탄화수소 중 하나 이상의 농도를 감소시키는 방법은 상기 설명된 단계를 포함하며, 단 제1 및 제2 층의 배향이 제2 층이 제1 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된다.

[0020] 본 발명의 다른 양태에서, 배기ガ스에서 암모니아, NOx, CO 및 탄화수소 중 적어도 하나를 감소시키는 방법은 (a) 입구면 단부와 출구면 및 상기 입구면으로부터 상기 출구면으로 가스 흐름의 측을 가지는 벽 유동형 모노리스; (b) 제1 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층으로서, 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 제1 층 및 제2 층 및 선택적으로 (c) 제2 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 귀금속 층 금속을 포함하는 제2 층을 포함하고, 여기서 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 제2 조성물을 포함하는 촉매 물품을 가스에서 암모니아, NOx, CO 및 탄화수소 중 적어도 하나의 수준을 감소시키기 위해 충분한 시간 및 온도에서 가스와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 및 제2 조성물은 벽 유동형 모노리스의 일부분 내에 측을 따라 직렬로 배치되고, 상기 제1 조성물은 입구면에 가깝게 배치되며, 제2 구역은 출구면에 가깝게 배치된다.

[0021] 본 발명의 다른 양태에서, 배기ガ스 스트림에서 암모니아, NOx, CO 및 THC 중 적어도 하나의 농도를 감소시키는 방법은 암모니아, NOx, CO 및 THC를 함유하는 배기ガ스 스트림을 가스에서 암모니아, NOx, CO 및 THC 중 적어도 하나의 수준을 감소시키기 위해 충분한 시간 및 온도에서 여기 설명된 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0022] 본 발명의 또 다른 양태에서, 엔진의 냉 시동 동안 배기ガ스 스트림에서 NOx의 농도를 감소시키는 방법은 NOx를 함유하는 배기ガ스 스트림을 여기 설명된 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 저장된 NOx는 탄화수소 SCR에 의해 환원된다.

[0023] 본 발명의 또 다른 양태에서, 암모니아 슬립 촉매는 입구 구역 및 출구 구역을 포함하고, SCR 촉매는 입구 구역 내에 위치되며, NOx 흡착제 촉매는 출구 구역 내에 위치되고, NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하며, 상기 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되고, SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매 중 적어도 하나는 벽 유동형 필터 상에 위치된다.

[0024] 본 발명의 다른 양태에서, 촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하고, SCR 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하며, 상기 금속은 세륨, 구리, 철, 및 망간, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하며, 상기 금속은 팔라듐 또는 은, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매는 동일한 분자체를 포함하고, SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착제 촉매의 금속은 둘 다 분자체에서 교환되고 및/또는 치환된다.

[0025]

본 발명의 또 다른 양태에서, 여기 설명된 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품의 제조 방법은 (a) 세륨, 구리, 철 및 망간, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 제1 금속을 분자체에 첨가하여 제1 금속을 함유하는 분자체를 형성하는 단계; (b) 제1 금속을 함유하는 분자체를 하소하여 제1 하소된 분자체를 형성하는 단계; (c) 팔라듐 또는 은, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 제2 금속을 제1 하소된 분자체에 첨가하여 제1 금속 및 제2 금속을 함유하는 분자체를 형성하는 단계; 및 (d) 제1 금속 및 제2 금속을 함유하는 분자체를 하소하는 단계를 포함한다.

[0026]

본 발명의 또 다른 양태에서, 엔진의 냉 시동 동안 배기ガ스 스트림에서 NOx의 농도를 감소시키는 방법은 NOx를 함유하는 배기ガ스 스트림을 여기 설명된 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계, 냉 엔진 시동 동안 촉매 물품에 NOx를 저장하는 단계, 및 저장된 NOx를 탄화수소 SCR에 의해 환원시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0027]

본 발명은 첨부한 도면과 관련하여 읽었을 때 이후의 상세한 설명으로부터 이해될 수 있다.

도 1은 MVEG 테스트 프로토콜을 예시하는 그래프이다.

도 2a-2g는 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매의 위치를 도시한 촉매 물품의 구성형태의 도면이다.

도 3은 비교예 1 및 2와 실시예 3-5의 조성물을 사용한 NOx 전환을 예시한 그래프이다.

도 4는 750°C에서 노화 후 CHA 상에 분산된 1% Pd 및 상이한 양의 구리를 가진 촉매로부터 상이한 온도에서 g/L 단위의 흡착된 NO₂의 양을 도시한 그래프이다.

도 5는 750°C에서 노화 후 CHA 상에 분산된 1% Pd 및 상이한 양의 구리를 가진 촉매로부터 TPD 동안 NOx 방출 및 150°C에서 NO 저장을 도시한 그래프이다.

도 6은 NH₃ SCR 반응 동안 750°C에서 노화 후 CHA 상에 분산된 1% Pd 및 상이한 양의 구리를 가진 촉매로부터 NOx 전환 %에 대한 온도의 효과를 도시한 그래프이다.

도 7은 750°C에서 노화 후 CHA 상에 분산된 상이한 양의 Pd 및 2.5% Cu를 가진 촉매로부터 NOx 농도를 도시한 그래프이다.

도 8은 750°C에서 노화 후 CHA 상에 분산된 2.5% Cu 및 상이한 양의 Pd를 가진 촉매로부터 상이한 온도에서 g/L 단위의 흡착된 NO₂의 양을 도시한 그래프이다.

도 9는 NH₃ SCR 반응 동안 750°C에서 노화 후 CHA 상에 분산된 2.5% Cu 및 상이한 양의 Pd를 가진 촉매로부터 NOx 전환 %에 대한 온도의 효과를 도시한 그래프이다.

도 10은 NH₃ SCR 반응 동안 비교예 1 및 2와 실시예 3-5의 조성을 사용한 NOx 전환을 예시한 그래프이다.

도 11은 비교예 1 및 2와 실시예 3-5의 조성을 사용한 CO 전환을 예시한 그래프이다.

도 12는 MVEG과정 동안 시간에 따른 SCR/PNA CSF 또는 DOC SCRF에서 SCR/PNA 또는 SCRF 전의 온도를 예시한 그래프이다.

도 13은 DOC SCRF 시스템에서 MVEG 테스트 동안 엔진아웃 NO₂/NOx 비율(SCRF 이전)을 도시한다.

도 14는 SCR/PNA CSF 시스템에서 MVEG 테스트 동안 엔진아웃 NO₂/NOx 비율(SCR/PNA 이전)을 도시한다.

도 15는 엔진으로부터 방출된 후(엔진아웃) 측정된, MVEG 과정 동안 시간에 따른 (a) 디젤 산화 촉매(DOC) + Cu SCRF 또는 (b) 팔라듐 소 기공 제올라이트 밀층을 가진 구리 SCR을 통과한 후 생성된 누적 총 탄화수소(THC) 질량(g)을 예시한 그래프이다.

도 16은 엔진으로부터 방출된 후(엔진아웃)에 측정된, MVEG 과정 동안 처음 250초 동안 (a) DOC + Cu SCRF 또는 (b) 팔라듐 소 기공 제올라이트 밀층을 가진 구리 SCR을 통과한 후 생성된 누적 NOx 질량(g)을 예시한 그래프이다.

도 17은 엔진으로부터 방출된 후(엔진아웃) 측정된, MVEG 과정 동안 시간에 따른, 요소 투입이 있을 때 (a) DOC

+ Cu SCRF 또는 (b) 팔라듐 소 기공 제올라이트 밀충을 가진 구리 SCR을 통과한 후 생성된 누적 NOx 질량(g)을 예시한 그래프이다.

도 18은 MVEG 과정 동안 시간에 따른, 요소 투입이 있을 때 (a) DOC + Cu SCRF 또는 (b) 팔라듐 소 기공 제올라이트 밀충을 가진 구리 SCR을 통과한 후 암모니아 슬립(ppm)을 예시한 그래프이다.

도 19는 엔진으로부터 방출된 후(엔진아웃) 측정된, MVEG 과정 동안 시간에 따른, 요소 투입이 있을 때 (a) DOC + Cu SCRF 또는 (b) 팔라듐 소 기공 제올라이트 밀충을 가진 구리 SCR을 통과한 후 생성된 누적 일산화탄소(CO) 질량(g)을 예시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서 및 첨부된 청구범위에서 사용되는 단수형의 단어들은 문맥상 명백하게 다르게 표시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다. 그러므로, 예를 들어 "촉매"는 둘 이상의 촉매의 혼합물을 포함하고, 그런 식이다.
- [0029] 본원에서 사용된 용어 "하소한다" 또는 "하소"는 공기나 산소 중에서 물질을 가열한다는 의미한다. 이 정의는 하소의 IUPAC 정의와 일치한다(IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.(the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins. ISBN 0-9678550-9-8. doi: 10.1351/goldbook.) 하소는 금속염을 분해하고 촉매 내에서의 금속 이온의 교환을 촉진하며 또한 기판에 촉매를 부착시키기 위해 수행된다. 하소에 사용되는 온도는 하소될 물질의 성분에 좌우되고, 일반적으로 약 400°C 내지 약 900°C에서 대략 1 내지 8시간 동안 이루어진다. 일부 경우에, 하소는 약 1200°C의 온도로까지 수행될 수 있다. 본원에 기술된 과정들을 포함하는 용도에서, 하소는 일반적으로 약 400°C 내지 약 700°C의 온도에서 대략 1 내지 8시간 동안, 바람직하게 약 400°C 내지 약 650°C의 온도에서 대략 1 내지 4시간 동안 수행된다.
- [0030] MVEG(모터 차량 배출물 그룹)는 ECE + EUDC 테스트 사이클을 사용하여 차량으로부터 배출물을 시험하기 위한 테스트 프로토콜이다. 이 과정은 EEC Directive 90/C81/01에 설명된 대로 수행되며, 중단 없이 반복되는 4번의 ECE 부분과 이후 1번의 EUDC(유럽 도시 운전 사이클) 부분을 포함한다. 이 프로토콜하에 평가되었을 때 시간에 따른 차량의 차량 속도를 도시한 그래프가 도 1에 도시된다.
- [0031] 본원에서 사용된 용어 "약"은 대략적인 것을 의미하며 임의로 그 용어가 관련된 값의 $\pm 25\%$, 바람직하게는 $\pm 10\%$, 보다 바람직하게는 $\pm 5\%$ 또는 가장 바람직하게는 $\pm 1\%$ 인 범위를 나타낸다.
- [0032] 다양한 숫자 요소들에 대해 범위 또는 범위들이 제공될 때, 그 범위 또는 범위들은 다르게 명시되지 않는 한, 그 값들을 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명은 여기 설명된 배향의 SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매 밀충의 조합이 유의한 탄화수소 및 이산화탄소 전환을 제공하며, MVEG 테스트 사이클에서 제시된 대로 엔진의 냉 시동 동안 NOx 저장의 추가의 이익을 제공한다는 발견에 관한 것이다. NOx 흡착제 촉매는 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하며, 여기서 금속은 특정 그룹의 금속으로부터 선택된다. 가까이 결합된 SCR 시스템을 사용하는 것의 위험은 HC/CO 전환이 필터와 같은 높은 열 질량 기관 상의 산화 촉매의 위치 하류의 냉각기로 인해 감소할 것이라는 점이다. 투입/SCR 라이트오프의 시작 전 NOx 제거가 또한 필요하다. 여기 설명된 방법은 냉 시동 단계 동안 탄화수소가 여기 설명된 SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매 밀충의 조합에 의해 환원된다는 발견에 관한 것이다. 이 시스템은 DOC + SCRF 시스템을 능가하는 NOx 성능 이점을 제공한다. NOx 흡착제 밀충은 또한 NOx 전환 사이클에 대한 영향 없이 NH₃ 슬립 제어를 제공한다. NOx 흡착제 밀충과 함께 SCR의 사용은 또한 DOC/CSF의 하류에서 먼 바닥 밑 위치에 있는 SCR에 이익을 제공하며, 동시에 SCR 라이트오프 및 환원제 투입에 앞서서 저온에서 NOx 저장, 및 NH₃ 슬립 제어는 최대 NOx 전환을 허용하는 더 높은 NH₃ 충전 수준에서 작동을 가능하게 한다.
- [0034] NOx 흡착 밀충은 또한 필터 상의 SCR(SCRF) 내에 일체화된 NH₃ 슬립 제어를 가능하게 하기 위해 사용될 수 있다. 출구 채널에 코팅된 NOx 흡착제 성분은 NH₃ 슬립 제어뿐만 아니라 NOx 전환에 악영향 없이 추가의 HC/CO 전환을 제공한다.
- [0035] 여기 설명된 SCR 및 NOx 흡착제 촉매의 조합은, 증가된 HC, CO 및 NOx 제거 및 선택적 NH₃ 슬립 기능성을 제공하는 것에 더하여, 하류 산화 코팅 성능에 대한 요건을 감소시킨다. 또한, SCR 라이트오프 및 환원제 투입에 앞

서서 저온(~180°C를 향해)에서 NO로서 NOx 저장을 제공함으로써 DOC/CSF 또는 SCRF의 하류에서 SCR에 이익이 있을 것이다. 저온 NOx 저장은 CSF NO 및 HC 산화 라이트오프 아래의 온도에서 엔진아웃 NO₂가 DOC 상에서 HC와 반응하고, 이로써 SCR 이전 NOx가 우세하게 NO가 되기 때문에 중요하다. NOx 흡착제 밀층은, 특히 저온에서 낮은 NO₂ 조건하에 더 높은 NOx 전환을 제공하기 위해 더 높은 NH₃ 충전 수준에서 SCR 작동을 가능하게 하는 NH₃ 슬립 제어를 제공한다.

[0036] 촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하며, NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하고, 상기 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되고, SCR 촉매가 금속을 포함할 때, NOx 흡착제 촉매의 금속과 SCR 촉매의 금속은 상이한 금속이다.

[0037] 촉매

[0038] SCR 촉매

[0039] SCR 촉매는 비금속, 비금속의 산화물, 혼합 산화물 상에 담지된 금속, 분자체, 금속-함유 분자체 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 비금속은 세륨(Ce), 크로뮴(Cr), 코발트(Co), 구리(Cu), 철(Fe), 망간(Mn), 몰리브데늄(Mo), 니켈(Ni), 텉스텐(W), 및 바나듐(V), 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 이들의 조합과 같은 내화성 금속 산화물 상에 담지된 바나듐으로 구성된 SCR 조성물이 잘 알려져 있으며, 이동형 용도에서 상업적으로 널리 사용된다. 전형적인 조성물은 U.S. Pat. Nos. 4,010,238 및 4,085,193에 설명되며, 이들의 전체 내용이 여기 참고로 포함된다. 특히 이동형 용도에서 상업적으로 사용되는 조성물은 WO₃ 및 V₂O₅가 각각 5 내지 20 wt.% 및 0.5 내지 6 wt.%의 범위의 농도로 위에 분산된 TiO₂를 포함한다.

[0040] SCR 촉매는 세리아 상에 도핑된 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 및/또는 텉스텐을 포함할 수 있다. 바람직하게, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 및/또는 텉스텐은 세리아 상에 0.1 내지 9 wt.%로 존재하고, 세리아는 바나듐, 니오븀, 탄탈륨 및/또는 텉스텐 도핑된 세리아의 적어도 91 wt.%로 존재한다.

[0041] SCR 촉매는 (i) 세륨 및 지르코늄으로 구성되는 담지체 물질로서 혼합 산화물 또는 복합 산화물 또는 이들의 혼합물 상에 분산된 적어도 하나의 전이금속; 또는 (ii) 비활성 산화물 담지체 물질 상에 분산된 단일 산화물 또는 이들의 복합 산화물 또는 단일 산화물과 복합 산화물의 혼합물로서 세륨 산화물 및 지르코늄 산화물로 구성되는 적어도 하나의 촉매 성분을 포함하는 혼합 산화물 상에 담지된 금속을 포함할 수 있고, 그 위에 적어도 하나의 전이 금속이 분산되며, 적어도 하나의 전이금속은 VIB족 금속, IB족 금속, IVA족 금속, VB족 금속, VIIIB족 금속, VIII족 금속 및 이들 중 임의의 둘 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, 단 적어도 하나의 선택된 전이금속은 텉스텐이며, 단 촉매 성분에서 산화물로서 세륨 및 지르코늄의 함량은 Ce_xZr_(1-x)O₂이고, 여기서 X = 0.1-0.9, 바람직하게 X = 0.2-0.5이다. 이런 종류의 SCR 촉매는 U.S. 특허출원 공개 No. 2012/0141347에 설명되며, 전체 내용이 여기 참고로 포함된다.

[0042] SCR 촉매는 분자체 또는 금속-함유 분자체를 포함할 수 있다. 여기 사용된 "금속-함유 분자체"는 금속 교환된 또는 금속 치환된 분자체를 의미한다. SCR 촉매는 알루미노실리케이트 분자체, 알루미노포스페이트 분자체, 실리코알루미노포스페이트 분자체, 금속-함유 알루미노실리케이트 분자체, 금속-함유 알루미노포스페이트 분자체, 또는 금속-함유 실리코알루미노포스페이트 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 분자체는 금속-함유 분자체이다. 여기 사용된 용어 분자체는 알루미노실리케이트, 금속-함유 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트(AIPO), 금속-함유 알루미노포스페이트(MeAIPO), 실리코-알루미노포스페이트(SAPO), 및 금속-함유 실리코-알루미노포스페이트(MeAPSO) 분자체로 제조된 분자체를 포함한다. 이 용어는 국제 제올라이트 협회(IZA)에 의해 공개된 제올라이트 구조 데이터베이스에 등록된 프레임워크 구조 중 임의의 하나를 가진 미소다공성 알루미노실리케이트에 제한된, 전통적인 제올라이트 분자체를 포함한다. 당업자는 상기 설명된 나머지 패밀리들도 당업자에 의해 제올라이트인 것으로 간주된다는 것을 인정할 것이다.

[0043] SCR 촉매는 소 기공, 중간 기공 또는 대 기공 분자체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 소 기공 분자체는 최대 8개의 사면체 원자에 의해 한정된 채널을 함유한다. 중간 기공 분자체는 10-원 고리에 의해 한정된 채널을 함유한다. 대 기공 분자체는 12-원 고리에 의해 한정된 채널을 함유한다.

[0044] SCR 촉매는 알루미노실리케이트 분자체, 금속-함유 알루미노실리케이트 분자체, 알루미노포스페이트(AIPO) 분자체, 금속-함유 알루미노포스페이트(MeAIPO) 분자체, 실리코-알루미노포스페이트(SAPO) 분자체 및 금속-함유 실

리코-알루미노포스페이트(MeAPSO) 분자체, 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 소기공 분자체를 포함할 수 있다. SCR 촉매는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 타입들의 군으로부터 선택되는 소기공 분자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 소기공 분자체는 CHA, LEV, AEI, AFX, ERI, SFW, KFI, DDR 및 ITE로 구성되는 프레임워크 타입들의 군으로부터 선택된다.

SCR 촉매는 AEL, AFO, AHT, BOF, BOZ, CGF, CGS, CHI, DAC, EUO, FER, HEU, IMF, ITH, ITR, JRY, JSR, JST, LAU, LOV, MEL, MFI, MFS, MRE, MTT, MVY, MWW, NAB, NAT, NES, OBW, -PAR, PCR, PON, PUN, RRO, RSN, SFF, SFG, STF, STI, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TON, TUN, UOS, VSV, WEI 및 WEN, 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 타입들의 군으로부터 선택되는 중간 기공 문자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 중간 기공 문자체는 FER, MEL, MFI, 및 STT로 구성되는 프레임워크 타입들의 군으로부터 선택된다.

SCR 촉매는 AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, BSV, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, ITG, IWR, IWS, IWW, JSR, LTF, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OKO, OSI, -RON, RWY, SAF, SAO, SBE, SBS, SBT, SEW, SFE, SFO, SFS, SFV, SOF, SOS, STO, SSF, SSY, USI, UWY 및 VET, 및 그것들의 혼합물 및/또는 호생체로 구성되는 프레임워크 탑입들의 군으로부터 선택된 대기공 문자체를 포함할 수 있다. 바람직하게, 대기공 문자체는 AFI, BEA, MAZ, MOR 및 OFF로 구성되는 프레임워크 탑입들의 군으로부터 선택된다.

SCR 촉매는 분자체 또는 금속-함유 분자체를 포함할 수 있고, 여기서 분자체 또는 금속-함유 분자체의 분자체는 에리오나이트 또는 AEI, BEA(베타 제올라이트), CHA(카바자이트), FAU(제올라이트 Y), FER(페리어라이트), MFI(ZSM-5) 및 MOR(모데나이트)로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 탑입을 포함한다. 프레임워크 구조는, 제한은 아니지만, CHA, FAU, BEA, MFI, MOR 탑입의 것들을 포함한다. 이들 구조를 가진 제올라이트의 비제한적 예들은 카바자이트, 파우자사이트, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, 베타 제올라이트, 모데나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 및 ZSM-5를 포함한다. 알루미노실리케이트 제올라이트는 적어도 약 5, 바람직하게 적어도 약 20의 실리카/알루미나 몰 비율(SAR, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 로서 정의됨)을 가질 수 있고, 유용한 범위는 약 10 내지 200의 범위이다.

금속-함유 분자체는 외부 표면의 프레임워크-외부 부위 상에 또는 분자체의 채널, 공동 또는 케이지 내부에 침착된, 주기율표의 제 VB, VIB, VIIIB, VIIIB, IB 또는 IIB족 중 하나로부터의 적어도 하나의 금속을 가질 수 있다. 금속은, 그것들에 한정되는 것은 아니지만, 0가의 금속 원자 또는 클러스터, 분리된 양이온, 단핵 또는 다핵 육시양이온을 포함하는 몇몇 형태 중 하나로, 또는 확장된 금속 산화물로서 존재할 수 있다. 바람직하게, 금속은 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 갈륨, 인듐, 이리듐, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테늄, 레늄, 은, 주석 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게, 금속은 구리이다.

금속-함유 분자체는 분자체의 외부 표면 상의 프레임워크-외부 부위 상에 또는 채널, 공동 또는 케이지 내부에 배치된 약 0.10 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 제 VB, VIB, VIIIB, IB 또는 IIB 족 금속을 함유할 수 있다. 바람직하게, 프레임워크-외부 금속은 약 0.2 중량% 내지 약 5 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 금속-함유 분자체에서 금속의 중량%는 금속 및 분자체의 총 중량으로 나눈 후 100을 곱한 금속의 중량이다.

SCR 촉매는 약 0.5 내지 약 4.0 g/in³의 농도로 촉매 물품에 존재할 수 있다. 촉매 물품에 존재하는 SCR의 양은 물품에서 SCR 촉매의 종류에 좌우될 수 있다. SCR 촉매가 비금속 또는 그것의 산화물을 포함할 때, 비금속은 SCR 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20 wt.%의 농도로 존재할 수 있다. SCR 촉매가 분자체 또는 금속-합유 분자체를 포함할 때, 분자체는 SCR 촉매의 총 중량을 기준으로 40 내지 100 wt.%의 농도로 존재할 수 있다.

NOx 흡착제

체의 동일한 문자체일 수 있거나, 또는 SCR 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체는 NOx 흡착제 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체와 상이할 수 있다.

[0053] NOx 흡착제 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체는 SCR 촉매에서 상기 설명된 대로 소 기공, 중간 기공 또는 대기공 문자체일 수 있다. NOx 흡착제 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체는 바람직하게 SCR 촉매에서 상기 설명된 대로 소 기공 문자체이다. 소 기공 문자체는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, 및 ZON, 및 이들의 혼합물 또는 호생체로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 타입을 포함할 수 있다. 바람직하게, 소 기공 문자체는 카바자이트(CHA) 또는 AEI이다. 바람직한 중간 기공 문자체는 FER, MEL, MFI 및 STT를 포함한다. 바람직한 대 기공 문자체는 AFI, BEA, MAZ, MOR 및 OFF를 포함한다. 바람직하게, 금속-함유 문자체에서 문자체는 5 내지 100의 SAR을 가진 알루미노실리케이트 또는 알루미노포스페이트를 포함한다. 팔라듐 함유 문자체가 팔라듐 함유 실리코알루미노포스페이트일 때, 바람직하게 실리코알루미노포스페이트는 5% 내지 15%의 실리카를 포함한다. NOx 흡착제 촉매에서 금속은 0.01 to 20 wt.%의 농도로 존재할 수 있다. 금속-함유 문자체는 약 0.5 내지 약 4.0 g/in³의 농도로 촉매 물품에 존재할 수 있다.

SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매의 혼합물

[0055] 촉매 물품은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함할 수 있으며, 이 경우 SCR 촉매는 금속-함유 문자체를 포함하며, 상기 금속은 세륨, 구리, 철 및 망간, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 문자체를 포함하며, 상기 금속은 팔라듐 또는 은, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고, SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매는 동일한 문자체를 포함하며, SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착제 촉매의 금속은 둘 다 문자체에서 교환되고 및/또는 치환된다.

[0056] SCR 및 NOx 흡착제 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체는 알루미노실리케이트, 알루미노포스페이트 또는 실리코알루미노포스페이트를 포함할 수 있다. NOx 흡착제 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체는 바람직하게 소 기공 문자체이다. 바람직하게, NOx 흡착제 촉매에서 금속-함유 문자체의 문자체는 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG 및 ZON, 및 이들의 혼합물 또는 호생체로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크 타입을 포함할 수 있다. 더 바람직하게, 문자체는 AEI 또는 CHA 프레임워크 타입을 포함할 수 있다.

[0057] SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품의 제조 방법이 설명되며, SCR 촉매는 금속-함유 문자체를 포함하고, 상기 금속은 세륨, 구리, 철 및 망간, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 문자체를 포함하고, 상기 금속은 팔라듐 또는 은, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매는 동일한 문자체를 포함하고, SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착제 촉매의 금속은 둘 다 문자체에서 교환되고 및/또는 치환된다. 상기 방법은 (a) 세륨, 구리, 철 및 망간, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 제1 금속을 문자체에 첨가하여 제1 금속을 함유하는 문자체를 형성하는 단계; (b) 제1 금속을 함유하는 문자체를 하소하여 제1 하소된 문자체를 형성하는 단계; (c) 팔라듐 또는 은, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 제2 금속을 제1 하소된 문자체에 첨가하여 제1 금속 및 제2 금속을 함유하는 문자체를 형성하는 단계; 및 (d) 제1 금속 및 제2 금속을 함유하는 문자체를 하소하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 단계 (a1) 및 (c1)를 더 포함할 수 있으며, 여기서 단계 (a1)은 제1 금속을 함유하는 문자체를 건조시키는 단계를 포함하고, 단계 (c1)은 제1 금속 및 제2 금속을 함유하는 문자체를 건조시키는 단계를 포함한다. 제1 및 제2 금속을 첨가하는 단계 (a) 및 (c)는 함침, 흡착, 이온-교환, 초기 습윤, 침전, 분무 건조 등 중 하나 이상에 의해 수행될 수 있다.

[0058] 촉매 물품은 상기 설명된 조성을 가진 NOx 흡착제 촉매 및 SCR 촉매를 포함할 수 있으며, 여기서 (a) NOx 흡착제 촉매의 문자체가 SCR 촉매의 금속-함유 문자체의 문자체와 동일할 때, NOx 흡착제 촉매의 금속과 SCR 촉매의 금속은 문자체와 조합되거나, 또는 (b) NOx 흡착제 촉매의 문자체가 SCR 촉매의 금속-함유 문자체의 문자체와 상이할 때, NOx 흡착제 촉매의 금속과 SCR 촉매의 금속은 문자체와 제1 조합되고, SCR 촉매의 금속은 SCR 촉매의 문자체와 제2 조합되고, 제1 조합 및 제2 조합은 제3 조합으로 존재한다. 바람직하게, NOx 흡착제 촉매에서 금속은 팔라듐이다. 더 바람직하게, SCR 촉매에서 금속은 구리이고, NOx 흡착제 촉매에서 금속은 팔라듐이며, 문자체는 카바자이트 또는 AEI이다. 팔라듐은 Pd 질산염의 분무 건조 또는 함침에 의해 문자체에 도입될 수 있다. 문자체는 열수 노화될 수 있다. 촉매 물품은 탄화수소-SCR 활성을 더 포함할 수 있다. 촉매 물품은 탄화수

소 SCR에 의해 저장된 NOx를 환원시킬 수 있다. 바람직하게, 구리 로딩은 물품의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10.0 wt.%이다. 바람직하게, 팔라듐 로딩은 물품의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 20.0 wt.%이다.

[0059] 기판

용어 "기판"은 기술분야에 일반적으로 알려진 것과 같이, 실질적으로 비활성인 물질을 말하며, 그 위에 촉매 및 선택적으로 담지체가 위치될 수 있다. 기판은 일반적으로 적합한 어떠한 형태의 것일 수 있다. 예를 들어, 기판은 필터, 관통형 모노리스, 예컨대 세라믹, 허니콤, 또는 상이한 압출된 구조를 포함할 수 있다.

고체 기판은 전형적으로 배기ガ스 처리 촉매를 제조하기 위해 사용된 물질들 중 어느 것일 수 있고, 바람직하게는 금속 또는 허니콤 구조를 가지는 내화성 세라믹을 포함할 것이다. 어떠한 적합한 기판이든지 사용될 수 있는데, 예를 들면 캐리어의 입구 또는 출구로부터 거기를 통하여 뻗어있는 다수의 미세한, 평행한 가스 흐름 통로를 가져서, 그것을 통하여 유체가 흐르도록 통로가 개방되어 있는 타입의 모노리스 기판이다. 본질적으로, 유체 입구로부터 유체 출구까지 직선 경로인 통로들은 그 위에 촉매가 "워시코트"로서 코팅되어 그 통로들을 통해 흐르는 가스들이 촉매 물질과 접촉하게 되는 벽에 의해 규정된다. 모노리스 캐리어의 흐름 통로들은 어떠한 적합한 단면 형태 및 크기, 예컨대 사다리꼴, 직각형, 사각형, 사인 곡선형, 6각형, 타원형, 원형 등의 것일 수 있는 얇은-벽 채널들이다. 이러한 구조는 제곱 인치의 단면당 약 60 내지 약 600 또는 그 이상의 가스 입구 개구(즉 "셀")를 함유할 수 있다.

허니콤 기판은 일반적으로 기판의 입구면으로부터 출구면으로 뻗어 있는 다수의 인접한, 평행한 채널들을 포함하고, 양 단부가 개방되어 있거나(관통형 기판) 또는 교대로 단부가 체커-판형 패턴으로 봉쇄되어 있다(벽 유동형 필터). 이런 기하학적 구조는 높은-표면적-대-부피 비율을 초래한다. 허니콤 형태는 판형보다 더 압축되어 있지만, 더 높은 압력 강하를 가지고 더 쉽게 막힌다. 그러나, 대부분의 자동차 용도에 대해, 바람직한 기판은 허니콤이다. 특정 용도에 대해서는, 허니콤 관통형 모노리스가 높은 셀 밀도, 예를 들면 제곱 인치당 약 600 내지 800 셀, 및/또는 약 0.18 내지 0.35mm, 바람직하게는 약 0.20 내지 0.25mm의 평균 내부 벽 두께를 가진다. 특정한 다른 용도에 대해, 허니콤 관통형 모노리스는 바람직하게 제곱 인치당 약 150 셀 내지 약 600 셀, 보다 바람직하게는 제곱 인치당 약 200 셀 내지 약 400 셀의 낮은 셀 밀도를 가진다. 바람직하게, 허니콤 모노리스는 다공성이다. 코어디어라이트, 탄화규소, 질화규소, 세라믹 및 금속에 더불어, 기판에 사용될 수 있는 다른 물질들로는 질화알루미늄, 질화규소, 알루미늄티타네이트, α -알루미나, 멀라이트, 예컨대 침삼형 멀라이트, 폴루사이트, Al_2OsZFe , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 또는 B_4CZFe 와 같은 서엣, 또는 이들의 임의의 둘 이상의 단편들을 포함하는 합성물을 포함한다. 바람직한 물질은 코어디어라이트, 탄화규소 및 알루미나티타네이트를 포함한다. 특정 구체예에서, 기판은 비활성이다.

허니콤의 기판 벽은 바람직하게 워시코팅에 적합한 기공도 및 기공 크기를 가진다. 기공도는 다공성 기판에서 보이드 공간의 퍼센트의 측정치이다. 바람직하게, 다공성 기판은 약 10% 내지 약 80%, 예를 들어 약 15% 내지 약 75%, 약 40% 내지 약 65%, 또는 약 50% 내지 약 60%의 기공도를 가진다. 기판의 총 보이드 부피의 퍼센트로서 측정된 기공 상호연결성은 기공, 보이드 및/또는 채널이 이어져 다공성 기판을 통해서, 즉 필터의 입구면에서부터 출구면까지 연속 경로를 형성한 정도이다. 바람직하게, 다공성 기판은 적어도 약 30%, 더 바람직하게 적어도 약 40%의 기공 상호연결성 부피를 가진다.

기판 벽의 평균 기공 크기는 수은압입법에 의한 것을 포함하여 임의의 허용되는 수단에 의해 결정될 수 있다. 바람직한 다공성 기판은 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $40\text{ }\mu\text{m}$, 예를 들어 약 $20\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $30\text{ }\mu\text{m}$, 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $20\text{ }\mu\text{m}$, 약 $20\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $25\text{ }\mu\text{m}$, 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $15\text{ }\mu\text{m}$, 및 약 $15\text{ }\mu\text{m}$ 내지 약 $20\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 기공 크기를 가진다.

[0065] 관통형 모노리스

촉매 물품은 관통형 모노리스 기판을 더 포함할 수 있고, 여기서 SCR 촉매는 관통형 모노리스 기판 상에 제1 층으로서 배치되며, NOx 흡착제 촉매는 관통형 모노리스 상에 제2 층으로서 배치된다. 촉매 물품은 제1 층이 물품을 관통하는 배기ガ스의 흐름의 방향에서 제2 층의 상류에 위치되도록 구성될 수 있다. 촉매 물품은 SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매의 혼합물인 촉매 조성물을 포함할 수 있다.

[0067] 필터

촉매 물품은 필터를 더 포함할 수 있다. 필터는 바람직하게 탄화규소, 코디어라이트 또는 알루미늄 티타네이트를 포함할 수 있다. SCR 촉매는 필터 상에 제1 층으로서 배치될 수 있고, NOx 흡착제 촉매는 필터 상에 제2 층

으로서 배치된다. 촉매 물품은 제1 층이 물품을 관통하는 배기ガ스의 흐름의 방향에서 제2 층의 상류에 위치되도록 구성될 수 있다. 촉매 물품은 제2 층이 물품을 관통하는 배기ガ스의 흐름의 방향에서 제1 층의 상류에 위치되도록 구성될 수 있다. 촉매 물품은 하나 이상의 추가의 층을 포함할 수 있고, 추가의 층은 하나 이상의 추가의 촉매를 포함한다. SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매는 필터 상에 혼합물로서 존재할 수 있다. SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매는 구역화된 구성형태로 필터 상에 존재할 수 있다.

[0069] 압출된 기판

촉매 물품은 압출된 기판을 포함할 수 있고, 이 경우 (a) 압출된 기판은 SCR 촉매를 포함하고, NOx 흡착제 촉매가 압출된 기판 상에 층으로서 배치되거나; 또는 (b) 압출된 기판은 NOx 흡착제 촉매를 포함하고, SCR 촉매가 압출된 기판 상에 층으로서 배치되거나; 또는 (c) 압출된 기판은 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함한다. 압출된 촉매 물품은 하나 이상의 추가의 층을 더 포함할 수 있으며, 추가의 층은 하나 이상의 촉매를 포함한다.

[0071] 워시코트

용어 "워시코트"는 기술분야에서 광범위하게 인정된 용어이며, 하나 이상의 촉매 또는 촉매 전구체, 담지체 물질 및 선택적으로 바인더, 촉진제 또는 안정화제와 같은 다른 물질의 혼합물을 나타낸다.

본 발명의 촉매는 이종성 촉매 반응 시스템에 활용될 수 있다(즉 가스 반응물과 접촉되는 고체 촉매). 접촉 표면적, 기계적 안정성 및 유체 흐름 특성을 개선하기 위해서는, 촉매 성분들은 기판 위에 및/또는 기판 내부에, 예를 들면 코팅으로서 배치될 수 있다. 특정 구체예에서, 하나 이상의 촉매 성분을 함유하는 워시코트가 비활성 기판, 예컨대 필터, 허니콤 코어디어라이트 브릭 또는 다른 압출된 형태에 코팅으로서 적용된다. 워시코트는 바람직하게 용액, 혼탁액 또는 슬러리이다. 적합한 코팅은 일부 또는 전체 기판을 덮는 표면 코팅, 기판의 일부분을 침투한 코팅, 기판을 투과한 코팅 또는 이들의 일부 조합을 포함한다. 촉매 성분에 더불어, 워시코트 또한 성분들, 예컨대 알루미나, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 세리아 중 하나 이상을 포함하여, 필러, 바인더, 안정화제, 유동성 변형제 및 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 특정 구체예에서, 워시코트는 그레파이트, 셀룰로오스, 전분, 다당류 및 폴리에틸렌 등과 같은 기공-형성제를 포함한다. 이를 추가 성분들은 본질적으로 원하는 반응을 촉매하지 않지만, 대신 촉매 물질의 효능을, 예를 들면 그것의 작동 온도 범위를 증가시키고, 촉매의 접촉 표면적을 증가시키며, 촉매의 기판에의 접착력을 증가시키고, 더 나은 가공을 위해 유동성을 변형시키는 등에 의해 개선시킨다. 전형적으로, 바인더로서 사용된 금속 산화물 입자들은 입자 크기를 기준으로 담지체로서 사용된 금속 산화물 입자들과 구별할 수 있는데, 바인더 입자들이 담지체 입자들에 비해 상당히 더 작다.

촉매를 기판에 침착시키기 위한 다양한 침착 방법들이 본 분야에 알려져 있다. 기판에 촉매를 침착시키는 방법들은, 예를 들면 촉매를 액체 비히클에 배치시켜서 슬러리를 형성하고, 슬러리에 기판을 담금으로써 기판을 슬러리로 젖게 하며, 슬러리를 기판 위로 분무하는 등을 포함한다. 워시코트는 전형적으로 기판에 수분-기반 슬러리로서 적용된다. 전형적으로, 슬러리는 적어도 20 wt.%의 총 수분 함량을 함유할 것이다. 적어도 30 wt.%, 적어도 40 wt.%, 적어도 50 wt.% 또는 적어도 60 wt.%의 수분 함량이 또한 사용된다. 슬러리 코팅된 기판은 건조되고 사용 전에 하소될 수 있다. 하소에 사용된 온도 및 시간은 하소될 물질의 성분들에 따라 좌우되며, 일반적으로 약 400°C 내지 약 900°C이다. 본원에 기술된 공정들을 포함하는 용도에서, 하소는 일반적으로 약 500°C 내지 약 700°C의 온도에서 약 2 내지 약 6시간 동안 수행된다.

촉매에 대한 담지체는 필러, 바인더 및 강화제와 같은 다른 성분들과 함께, 압출가능한 페이스트로 반죽될 수 있고, 이후 다이를 통해 압출되어 허니콤 브릭이 형성된다. 허니콤 브릭이 건조 및/또는 하소되기 전 또는 후에, SCR 촉매 및/또는 NOx 흡착제 촉매의 금속 성분들이 브릭의 하나 이상의 부분에 또는 전체 브릭에 첨가되어 촉매가 형성된다. 다른 구체예에서, SCR 촉매 및/또는 NOx 흡착제 촉매는 압출 전에 압출가능한 페이스트에 포함될 수 있다. 압출된 물질이 NOx 흡착제 촉매를 포함할 때, 그 후 SCR 촉매가 NOx 흡착제 촉매를 함유하는 압출된 브릭 상의 코팅으로서 적용될 수 있으며, 바람직하게는 SCR 촉매는 가스 흐름의 상류에서 압출된 브릭 상에 위치된다. 압출된 물질이 SCR 촉매를 포함할 때, NOx 흡착제 촉매는 NOx 흡착제 촉매를 함유하는 압출된 브릭 상에 코팅으로서 적용될 수 있으며, 바람직하게 NOx 흡착제 촉매는 가스 흐름의 하류에서 압출된 브릭 상에 위치된다. SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매는 둘 다 압출된 브릭 내에 함께 혼합될 수 있다.

특정 구체예에서, 각 층에 대한 또는 둘 이상의 층의 조합에 대한 기판 상의 및/또는 기판 내의 워시코트 또는 함침 로딩은 약 0.1 g/in³ 내지 약 8 g/in³, 보다 바람직하게는 약 0.5 g/in³ 내지 약 6 g/in³, 더욱더 바람직하게는 약 1 g/in³ 내지 약 4 g/in³이다. 특정 구체예에서, 각 층에 대한 또는 둘 이상의 층의 조합에 대한 기판

상의 및/또는 기관 내의 워시코트 또는 합침 로딩은 $\geq 1.00 \text{ g/in}^3$, 예컨대 $\geq 1.2 \text{ g/in}^3$, $\geq 1.5 \text{ g/in}^3$, $\geq 1.7 \text{ g/in}^3$ 또는 $\geq 2.00 \text{ g/in}^3$ 또는 예를 들어 약 1.5 g/in^3 내지 약 2.5 g/in^3 이다.

[0077] 촉매 워시코트는 SCR 촉매, NOx 흡착제 촉매 및 적어도 하나의 바인더를 포함하며, 여기서 SCR 촉매는 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 갈륨, 인듐, 이리듐, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테늄, 레늄, 은, 주석 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하고, NOx 흡착제 촉매는 분자체 및 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하며, SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착된 촉매의 금속은 상이하고, 적어도 하나의 바인더는 알루미나, 실리카, 비-제 올라이트 실리카-알루미나, 천연 클레이, TiO_2 , ZrO_2 및 SnO_2 로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0078] 암모니아 슬립 촉매는 입구 구역 및 출구 구역을 포함하며, 여기서 상기 설명된 SCR 촉매는 입구 구역 내에 위치되고, 상기 설명된 금속-함유 분자체를 포함하는 NOx 흡착제 촉매는 출구 구역 내에 위치된다.

[0079] 암모니아 슬립 촉매는 (a) 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 바닥층 워시코트를 기관 위에 적용함으로써 기관 상에 바닥층을 형성하는 단계, (b) 기관 상의 바닥층 워시코트를 건조시키는 단계, (c) 기관 상의 바닥층 워시코트를 하소하는 단계, (d) 단계 (c)에서 형성된 하소된 바닥층 위에 SCR 촉매를 포함하는 상부층 워시코트를 적용함으로써 바닥층 위에 위치된 상부층을 형성하는 단계, (e) 기관 상의 하소된 바닥층 상의 상부층 워시코트를 건조시키는 단계, 및 (f) 기관 상의 바닥층 워시코트 상의 상부층 워시코트를 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조될 수 있다.

[0080] 암모니아 슬립 촉매는 (a) SCR 촉매를 포함하는 바닥층 워시코트를 기관 위에 적용함으로써 기관 상에 바닥층을 형성하는 단계, (b) 기관 상의 바닥층 워시코트를 건조시키는 단계, (c) 기관 상의 바닥층 워시코트를 하소하는 단계, (d) 단계 (c)에서 형성된 하소된 바닥층 위에 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 상부층 워시코트를 적용함으로써 바닥층 위에 위치된 상부층을 형성하는 단계, (e) 기관 상의 하소된 바닥층 상의 상부층 워시코트를 건조시키는 단계, 및 (f) 기관 상의 바닥층 워시코트 상의 상부층 워시코트를 하소하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조될 수 있다.

배기 시스템

[0082] 배기 시스템은 (a) SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하며, 여기서 SCR 촉매는 세륨, 크로뮴, 코발트, 구리, 갈륨, 인듐, 이리듐, 철, 망간, 몰리브데늄, 니켈, 팔라듐, 백금, 루테늄, 레늄, 은, 주석 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 제1 금속을 포함하고, NOx 흡착제 촉매는 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 제2 금속을 포함하며, SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매 중 적어도 하나는 분자체를 포함하는 촉매 물품 및 (b) 가까운 결합된 촉매화된 그을음 필터(CSF)를 포함할 수 있다.

[0083] 배기 시스템은 촉매 물품에 앞서서 시스템에 요소를 투입하기 위한 제1 수단, 및 촉매 물품 뒤에서 시스템에 요소를 투입하기 위한 제2 수단을 더 포함할 수 있다. 요소를 투입하기 위한 제1 및 제2 수단을 포함하는 배기 시스템은 촉매 물품에 앞서서 시스템에 요소를 투입하기 위한 제1 수단을 제어하기 위한 수단을 더 포함할 수 있으며, 여기서 시스템에 요소를 투입하기 위한 제1 수단을 제어하기 위한 수단은 촉매 물품의 온도가 라이트오프 온도일 때 요소의 도입을 중단하거나 감소시킨다.

[0084] 배기 시스템은 상기 설명된 촉매 물품, 수동적 NOx 흡착제 트랩(PNA) 및 선택적으로 디젤 산화 촉매(DOC)를 포함할 수 있으며, 여기서 수동적 NOx 흡착제 트랩 및 선택적 DOC는 촉매 물품의 상류에 위치된다. 배기 시스템은 추가의 SCR 또는 SCRF 촉매를 더 포함할 수 있으며, 여기서 추가의 SCR 또는 SCRF 촉매는 촉매 물품의 하류에 위치된다.

[0085] 배기 시스템은 상기 설명된 촉매 물품 및 추가의 SCR 또는 SCRF 촉매를 포함할 수 있으며, 여기서 추가의 SCR 또는 SCRF 촉매는 촉매 물품의 하류에 위치된다.

[0086] 배기 시스템은 상기 설명된 촉매 물품 및 가까운 결합된 촉매화된 그을음 필터(CSF)를 포함할 수 있고, 여기서 촉매화된 그을음 필터는 촉매 물품의 하류에 위치된다.

배기ガ스 처리 방법

- [0088] 배기ガス 처리 방법은 (a) 입구면 단부와 출구면 및 상기 입구면에서부터 상기 출구면으로 가스 흐름 축을 가진 벽 유동형 모노리스; (b) SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하는 NOx 트랩 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하는 조성물로서, 여기서 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되며, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 조성물 및 (c) 선택적으로 제2 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 귀금속 족 금속을 포함하는 제2 층을 포함하고, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 제2 조성물을 포함하는 촉매 물품의 존재하에 NOx의 농도를 가진 배기ガ스 스트림을 약 150°C 내지 약 750°C의 온도에서 질소 성 환원제와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 및 제2 조성물은 벽 유동형 모노리스의 일부분 내에 축을 따라 직렬로 배치되고, 상기 제1 조성물은 입구면에 가깝게 배치되며, 제2 구역은 출구면에 가깝게 배치된다.
- [0089] 배기ガス 스트림에서 암모니아, NOx, 일산화탄소 및 탄화수소 중 하나 이상의 농도를 감소시키는 방법은 암모니아, NOx, 일산화탄소 및/또는 탄화수소를 함유하는 배기ガ스 스트림을, SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하며, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된 암모니아 슬립 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0090] 엔진의 냉 시동 동안 배기ガス 스트림에서 NOx의 농도를 감소시키는 방법은 (a) NOx를 함유하는 배기ガ스 스트림을 SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 촉매 물품과 접촉시키는 단계, (b) 냉 엔진 시동 동안 촉매 물품에 NOx를 저장하는 단계, 및 (c) 탄화수소 SCR에 의해 저장된 NOx를 환원시키는 단계를 포함하며, SCR 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하고, 여기서 금속은 세륨, 구리, 철 및 망간, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하고, 여기서 금속은 팔라듐 또는 은, 및 이들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되며, SCR 촉매와 NOx 흡착제 촉매는 동일한 분자체를 포함하고, SCR 촉매의 금속과 NOx 흡착제 촉매의 금속은 둘 다 분자체에서 교환되고 및/또는 치환된다.
- [0091] 배기ガス 스트림에서 암모니아, 일산화탄소 및 탄화수소 중 하나 이상의 농도를 감소시키는 방법은 암모니아, 일산화탄소 및/또는 탄화수소를 함유하는 배기ガ스 스트림을 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하는 암모니아 슬립 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 배기ガス 스트림에서 암모니아, 일산화탄소 및 탄화수소 중 하나 이상의 농도를 감소시키는 방법은 상기 설명된 단계를 포함하며, 단 제1 층과 제2 층의 배향은 제2 층이 제1 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된다.
- [0092] 배기ガス에서 암모니아, NOx, CO 및 탄화수소 중 적어도 하나를 감소시키는 방법은 (a) 입구면 단부와 출구면 및 상기 입구면으로부터 상기 출구면으로 가스 흐름의 축을 가지는 벽 유동형 모노리스; (b) 제1 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 세리아 상의 팔라듐 또는 금속-함유 분자체를 포함하는 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층으로서, 금속은 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 제1 층 및 제2 층 및 선택적으로 (c) 제2 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 귀금속 족 금속을 포함하는 제2 층을 포함하고, 여기서 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열되는 제2 조성물을 포함하는 촉매 물품을 가스에서 암모니아, NOx, CO 및 탄화수소 중 적어도 하나의 수준을 감소시키기 위해 충분한 시간 및 온도에서 가스와 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 제1 및 제2 조성물은 벽 유동형 모노리스의 일부분 내에 축을 따라 직렬로 배치되고, 상기 제1 조성물은 입구면에 가깝게 배치되며, 제2 구역은 출구면에 가깝게 배치된다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 배기ガス 스트림에서 암모니아, 일산화탄소 및 탄화수소 중 하나 이상의 농도를 감소시키는 방법은 상기 설명된 단계를 포함하며, 단 제1 층과 제2 층의 배향은 제2 층이 제1 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된다.
- [0093] 연소 공급원에 의해 발생된 배기ガス 스트림에서 암모니아, NOx, CO 및 THC 중 적어도 하나의 농도를 감소시키는 방법은 암모니아, NOx, CO 및 THC를 함유하는 배기ガ스 스트림을 가스에서 암모니아, NOx, CO 및 THC 중 적어도 하나의 수준을 감소시키기 위해 충분한 시간 및 온도에서 상기 설명된 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함한다. 바람직하게, 촉매 물품은 SCR 촉매를 포함하는 제1 층 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 층을 포함하며, 여기서 NOx 흡착제 촉매는 금속-함유 분자체를 포함하고, 상기 분자체는 세륨, 코발트, 철, 란타늄, 망간, 몰리브데늄, 니오븀, 팔라듐, 텉스텐, 은 및 아연으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 제1 층은 제2 층에 앞서서 배기ガ스와 접촉하도록 배열된다.
- [0094] 엔진의 냉 시동 동안 연소 공급원에 의해 생성된 배기ガス 스트림에서 NOx의 농도를 감소시키는 방법은 NOx를

함유하는 배기ガ스 스트림을 상기 설명된 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하며, 저장된 NOx는 탄화수소 SCR에 의해 환원된다.

[0095] SCR 및 NOx 흡착제 촉매의 구성형태

SCR 촉매 및 NOx 흡착제 촉매는 다양한 구성형태로 존재할 수 있다. 다양한 구성형태를 도시하는 도 2a-g는 촉착에 따른 것은 아니다. 도 2a는 SCR 촉매가 바닥층(밀층)(12)의 NOx 흡착제 촉매 위에 위치된 상부층(윗층)(10)에 존재하는 물품의 구성형태를 도시하며, 여기서 밀층(12)은 고체 담지체(14) 상에 위치된다. 이 구성형태의 변형에서, NOx 흡착제 촉매는 바닥층(밀층)(12)의 SCR 촉매 위에 위치된 상부층(윗층)(10)에 존재한다. 도 2b는 SCR 촉매가 두 인접한 밀층(12 및 13) 위의 윗층(10)에 존재하는 구성형태를 도시하며, 여기서 밀층 중 적어도 하나는 NOx 흡착제 촉매를 포함한다. 나머지 밀층은 SCR 촉매, NOx 흡착제 촉매, 다른 종류의 촉매 또는 담지체를 함유하는 워시코트를 포함할 수 있다. 두 밀층은 모두 NOx 흡착제 촉매를 포함할 수 있고, 여기서 NOx 흡착제 촉매는 바람직하게 상이하다. 배기ガ스 흐름의 방향은 항목(50)으로 도시된다. 밀층(12 및 13)은 고체 담지체(14) 상에 위치된다. 이 구성형태의 변형에서, NOx 흡착제 촉매는 바닥층(밀층)(12 및/또는 13)의 SCR 촉매 위에 위치된 상부층(윗층)(10)에 존재한다. 도 2c는 제1 SCR 촉매가 제1 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제1 밀층(12) 위의 제1 윗층(10)에 존재하고, 제2 SCR 촉매는 제2 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 제2 밀층(13) 위의 제2 윗층(11)에 존재하고, 제1 SCR 촉매는 제2 SCR 촉매의 상류에 위치된 구성형태를 도시한다. 배기ガ스 흐름의 방향은 항목(50)으로 도시된다. 밀층(12 및 13)은 고체 담지체(14) 상에 위치된다. 도 2d는 SCR 촉매를 포함하는 SCR 층(10)이 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 밀층(12) 위에 위치되고, 밀층(12)은 고체 기판(14) 위에 위치된 구성형태를 도시한다. 도 1a에서 SCR 층과 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 밀층은 모두 기판의 전체 측 길이에 걸쳐서 위치된다. SCR 층(10) 및 NOx 흡착제 촉매를 포함하는 밀층(12)은 도 2d 및 2e에 도시된 대로 기판의 측 길이의 일부분에 걸쳐서 위치될 수 있다. NOx 흡착제 촉매를 포함하는 밀층(12) 위에 SCR 층을 위치시키는데 있어서 SCR 워시코트의 일부분은 인접한 밀층 사이의 공간의 일부 또는 전부를 점유할 수 있다. 도 2f는 인접한 밀층 사이의 모든 공간이 하나 이상의 SCR 촉매를 포함하는 경우를 도시한다. 인접한 밀층 사이의 공간은 SCR 오버레이로 완전히 채워질 수 있고, 이것은 또한 도 2g에 도시된 대로 밀층 사이의 공간을 채운다.

[0097] 일반적으로, 본 발명의 촉매층은 기판을 투과하거나, 기판의 일부분, 예를 들어 기판의 대부분에 침투하거나, 기판의 표면을 코팅하거나, 또는 이들의 조합이다. 기판 벽 상에 코팅되는 것의 대안으로서, 촉매는, 예를 들어 벽을 침투하거나 기판을 형성하는 압출가능한 페이스트에 포함될 수 있는 내부 코팅으로서 고 기공도 기판에 포함될 수 있다.

[0098] 다음의 실시예들은 본 발명의 예시할 뿐이며, 당업자는 본 발명의 정신 및 청구항의 범위 내의 많은 변형을 인정할 것이다.

[0099] 실시예

[0100] 실시예 1

[0101] CHA 상에 고정된 1 wt% Pd와 가변적 Cu 로딩을 가진 분말 샘플

[0102] 알루미노실리케이트 카바자이트(25의 SAR 비율을 가진 CHA)를 함유하는 구리 및/또는 팔라듐을 포함하는 일련의 촉매를 아세트산구리와 질산팔라듐 용액을 사용하여 초기 습윤 함침에 의해 제조했으며, 구리 및 팔라듐 로딩은 아래 표에 제시된다. 비교용 촉매 6 및 7은 각각 Pd CHA 또는 Cu CHA만을 포함하는 단일 성분이었다.

표 1

한 가지 성분	
비교용 촉매 6	1 wt% Pd CHA
비교용 촉매 7	2.5 wt% Cu CHA

[0104] 아래 촉매 8-12의 각각은 두 가지 성분을 가졌으며, 제1 성분은 아래 나타낸 양으로 Cu CHA를 포함하고, 제2 성분은 1 wt.% Pd를 포함한다. Cu 성분이 먼저 카바자이트 상에 함침되고 하소된 다음, 주어진 농도의 Pd 성분이 함침된다. 100°C에서 건조 후 샘플을 500°C에서 하소된다. 다음에, 샘플을 10% H₂O를 함유하는 공기 분위기에서 750°C에서 열수 노화시켰다.

표 2

[0105]

	1 wt%의 고정된 Pd를 가진 제1 성분
촉매 8	0.5 wt.% Cu CHA
촉매 9	1.0 wt.% Cu CHA
촉매 10	1.5 wt.% Cu CHA
촉매 11	2.5 wt.% Cu CHA
촉매 12	3.3 wt.% Cu CHA

[0106]

300L * hr⁻¹ * g⁻¹의 MHSV에서 분당 2L의 부피 가스 유속에서 분말 촉매 0.4g을 사용하여 200ppm NO, 200ppm CO, 50ppm C₁₀H₂₂, 12% O₂, 5% CO₂ 및 5% H₂O, 나머지 질소를 함유하는 가스 혼합물에서 이들 촉매의 수동적 NO_x 흡착(PNA) 활성을 평가했다. 시스템의 초기 온도는 100°C였다. 테스트 동안, 처음 1분간은 가스 혼합물을 촉매로부터 우회시켰고, 이후 그 온도에서 2분간 샘플을 통해 전환시켰다. 이 흡착 단계 후에 층 온도가 약 400°C에 도달할 때까지 NO-함유 가스의 존재하에 10°C/분의 상승 속도로 온도 프로그래밍 탈착(TPD)을 수행했고, 이로써 추가의 테스트를 위해 모든 저장된 NO_x의 촉매가 퍼지되었다. 가스에 존재하는 NO_x의 양을 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법을 사용하여 정량했다.

[0107]

도 3은 시간의 함수로서 가스에 존재하는 NO_x의 양을 도시한다. 이 그래프는 약 1분에서부터 약 2 내지 3분까지 NO_x의 농도에서 감소를 나타낸다. NO_x 농도의 감소와 감소한 시간 길이가 더 클수록 더 많은 양의 NO_x가 흡착된다. Pd가 없는 촉매는 최소한의 NO_x 흡착을 가졌다. 1% Pd를 함유하는 촉매에서 NO_x 흡착량은 Cu의 양이 감소함에 따라 증가했다. Cu 없이 1% Pd만을 가진 촉매는 처음 약 2분에 걸쳐서 가장 많은 NO_x 흡착을 제공했다. 그러나, Cu 로딩이 3.3 wt.% Cu 미만인 대부분의 Pd-Cu/CHA 촉매는 NO_x를 흡착하는데 높은 친화력을 나타낸다. 80°C, 150°C 및 170°C의 온도에서 NO_x 흡착 측정을 반복했고, 이들 온도에서 NO_x 용량을 계산했다. 3 g/in³의 촉매 로딩을 함유하는 모노리스를 참조하여 촉매 L 당 저장된 NO₂의 양으로 NO_x 저장을 계산했다. 도 4는 g/L 단위의 흡착된 NO₂의 양에 대한 온도의 효과를 도시한다. 흡착된 NO₂의 양은 100°C에서 170°C까지 비교적 일정했다. 1 wt.% Pd CHA를 함유했던 단지 한 가지 성분만을 가진 비교용 촉매 6은 80°C 내지 170°C의 온도에서 최고량의 NO₂ 흡착을 제공했다(0.4 내지 0.45g/L). 1% Pd를 함유하는 촉매에서 흡착된 NO₂의 양은 구리의 양이 증가함에 따라 감소했지만, 이들 혼합 성분 촉매의 대부분은 3.3 wt.% 미만의 Cu 로딩에서 높은 NO_x 저장 용량을 가진다. 그러나, 2.5 wt.% Cu CHA를 함유했던 단지 한 가지 성분만을 가진 비교용 촉매 7은 최소량의 NO₂ 흡착을 제공했다(≤ 0.01 g/L). 이 결과는 Pd가 NO_x 저장 기능을 위해 중요하다는 것을 나타낸다.

[0108]

150°C의 초기 온도에서 저장 후에 분당 10°C의 속도로 온도를 상승시켰을 때 비교용 촉매 6과 촉매 8, 11 및 12에 대한 TPD 동안의 NO_x 방출 프로파일이 도 5에 도시된다. 촉매 12도 또한 저장 단계 동안 동일한 가스 혼합물을 사용하여 평가되었으며, 단 TPD 동안 탄화수소는 부재했다.

[0109]

1 wt.% Pd CHA를 함유했던 오직 하나의 층만을 가진 비교용 촉매 6은 최고량의 NO_x 방출을 제공했다. 방출된 NO_x의 양은, 1% Pd를 함유했던 이들 촉매에서 구리의 양이 증가함에 따라 감소했으며, 이것은 부분적으로 도 4에 도시된 대로 저장 단계 동안 저장된 NO_x의 양과 일치한다. Cu의 존재하에 방출된 NO_x의 양은 저장된 양보다 적은 것으로 보인다. 이것은 방출된 NO_x의 일부가 Cu의 존재하에 HC-SCR에 의해 환원되기 때문일 수 있다. 이것은 2.5% Cu를 함유하는 1% Pd-CHA 촉매에 대해서도 증명되었으며, 이것 역시 TPD 동안 가스 혼합물에서 탄화수소 없이 평가되었다. 유의하게 더 많은 NO_x가 HC의 부재하에 방출되었으며, HC가 존재할 때와 부재할 때 최대 농도는 각각 약 220 및 235ppm이었다.

[0110]

또한, 1 wt.% Pd 및 가변적 양의 Cu를 함유하는 이들 열수 노화된 촉매의 NH₃ SCR 활성을 300L * hr⁻¹ * g⁻¹의 MHSV에서 분당 2L로 유동하는 500ppm NO, 500ppm NH₃, 5% CO₂ 및 5% H₂O, 300ppm CO, 200ppm C₃H₆ 및 12% O₂를 함유하는 가스 혼합물에서 평가했다. 150°C에서 550°C까지 가스 혼합물에서 분당 5°C로 샘플의 온도를 상승시켰다. 도 6은 상이한 Cu 로딩을 가진 촉매의 NO_x 전환 %에 대한 온도의 효과를 도시한다. Cu가 존재하지 않는 Pd 만의 촉매는 SCR 반응에 대해 낮은 활성을 가진다. NH₃에 의한 NO_x의 선택적 환원에 대한 이들 촉매의 반응성은 Cu 로딩과 함께 증가하며, 1 wt.%를 초과하는 Cu를 함유하는 촉매는 높은 SCR 활성을 보인다. 이들 결과는 활성 SCR 촉매로서 Cu의 중요성을 증명한다.

[0111] 이들 시험은, Cu CHA 성분과 Pd 성분의 조합이 저온에서 수동적 NOx 흡착에 대해 활성인 것뿐만 아니라 NH₃ SCR 반응에 의한 NOx 전환에 대해서도 활성이며 선택적일 수 있음을 증명한다. 이러한 혼합 시스템의 추가의 이익은 배기ガ스 중의 HC가 NOx 전환 과정에서 사용될 수 있다는 점이다. 2.5 wt. % Cu 및 1 wt.% Pd를 함유하는 촉매는 NOx에 대한 최적 활성과 함께 높은 NH₃ SCR 활성을 가진다.

[0112] 실시예 2

[0113] 고정된 Cu 로딩 및 가변적 Pd를 가진 분말 샘플

[0114] 알루미노실리케이트 카바자이트(CHA SAR)를 함유하는 구리 및/또는 팔라듐을 포함하는 일련의 촉매를 2.5 wt.% 구리의 고정된 Cu 로딩 및 아래 표에 제시된 0.2 wt.% 내지 1 wt.%의 가변적 팔라듐 로딩을 사용하여 실시예 2에 설명된 대로 제조했다. 상기 설명된 비교용 촉매 7은 2.5% Cu CHA를 단일층이었다. 아래 촉매 13-15의 각각은 2.5% Cu CHA와 함께 아래 나타낸 양의 Pd를 포함하는 두 가지 성분을 가졌다.

표 3

	제2 성분과 함께 2.5 wt%의 고정된 Cu
촉매 13	0.2 wt% Pd
촉매 14	0.5 wt% Pd
촉매 15	1.0 wt% Pd

[0115] 실시예 1에서 상기 설명된 대로 PNA 및 SCR 활성에 대해 샘플을 분석했다. 도 7은 시간에 따른 가스에 존재하는 NOx의 양을 도시한다. 이 그래프는 약 1분에서 약 2분까지 NOx의 농도에서 감소를 도시한다. NOx 농도의 감소 및 감소 시간의 길이가 더 클수록 더 많은 양의 NOx가 흡착된다. Pd가 없는 촉매는 최소한의 NOx 흡착을 가졌다. 2.5% Cu를 함유하는 촉매에서 NOx 흡착량은 Pd의 양이 증가함에 따라 증가했다. 이 테스트는 NOx 흡착이 촉매에서 Pd 로딩을 조정함으로써 제어될 수 있음을 증명한다.

[0116] 도 8은 g/L 단위의 흡착된 NO₂의 양에 대한 온도의 효과를 도시한다. 흡착된 NO₂의 양은 100°C에서 170°C까지 비교적 일정했다. 0.5% 또는 1% Pd를 가진 촉매 상에 NO₂ 흡착은 약 0.25 내지 0.3g/L의 양으로 비슷했다. 0.2% Pd를 가진 촉매는 약 0.1 내지 0.15g/L의 양으로 더 적은 NO₂ 흡착을 제공했다. 2.5 wt.% Cu CHA를 함유했던 단지 한 가지 성분만을 가진 비교용 촉매 7은 최소량의 NO₂ 흡착을 제공했다($\leq 0.01g/L$). 이 결과는 NOx 저장 성분으로서 Pd의 역할을 다시 증명한다.

[0117] 또한, 2.5 wt.% Cu 및 가변적 양의 Pd를 함유하는 이들 열수 노화된 촉매의 NH₃ SCR 활성을 300L * hr⁻¹ * g⁻¹의 MHSV에서 분당 2L로 유동하는 500ppm NO, 500ppm NH₃, 5% CO₂ 및 5% H₂O, 300ppm CO, 200ppm C₃H₆ 및 12% O₂를 함유하는 가스 혼합물에서 평가했다. 150°C에서 550°C까지 가스 혼합물에서 분당 5°C로 샘플의 온도를 상승시켰다. 도 9는 2.5 wt.%의 고정된 양의 Cu와 함께 상이한 Pd 로딩을 가진 촉매의 NOx 전환 %에 대한 온도의 효과를 도시한다. 이들 촉매는 높은 SCR 활성을 나타내지만, 1 wt.%의 최고 Pd 로딩을 가진 촉매는 높은 반응 온도에서 선택성이 약간 떨어진 것으로 나타난다. 이들 결과는 설명된 농도에서 Pd NOx 저장 성분이 그것의 활성 및 선택성에 유의한 영향 없이 Cu SCR 촉매와 조합될 수 있음을 나타낸다.

[0118] 실시예 3

[0119] 코팅된 모노리스

[0120] 25의 SAR을 가진 알루미노실리케이트 카바자이트(CHA)를 함유하는 구리 또는 팔라듐을 포함하는 일련의 촉매를 제조했다. Cu 로딩은 2.5 wt.%였고, Pd 로딩은 1 wt.%였다. 촉매의 각각을 500°C에서 하소한 다음 약 5 μm의 D90으로 밀링했다. 다음에, 밀링된 샘플을 워시코트로 슬러리화한 후에 모노리스 기판에 코팅했는데, Pd CHA를 바닥층으로 Cu 카바자이트를 상부층으로 했으며, 워시코트 로딩은 촉매 3-5에 대해 아래 표에 제시된다. 비교용 촉매 1은 2.5 wt.%의 로딩의 Cu CHA 및 2.5g in³의 워시코트 로딩을 포함하는 단일층이었다. 비교용 촉매 2는 2.5g in³의 워시코트 로딩으로 Cu CHA를 포함하는 상부층 및 in³ 당 2g의 로딩으로 ZnO를 포함하는 하부층을 가진 2층 촉매였다. 다음에, 샘플을 500°C에서 공기중에서 하소했다.

표 4

[0122]

	상부층	바닥층
촉매 3	2.5 g/in ³ Cu CHA	1.5 g/in ³ Pd CHA
촉매 4	1.5 g/in ³ Cu CHA	1.5 g/in ³ Pd CHA
촉매 5	1.5 g/in ³ Cu CHA	2.5 g/in ³ Pd CHA

[0123]

촉매(60K SV, ANR 1.5) 위에 500ppm NO, 750ppm 암모니아, 350ppm CO, 10% 산소, 8% CO₂ 및 5% H₂O, 나머지 질소를 포함하는 가스를 촉매 위로 통과시키고 촉매에 노출 전후에 존재하는 NOx 및 암모니아의 양을 측정함으로써 150°C 내지 600°C에서 이들 촉매의 NH₃ 활성을 측정했다. 가스에 존재하는 NOx 및 암모니아의 양을 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법을 사용하여 정량했다. 도 10은 150°C 내지 600°C의 온도에서 각각의 촉매에 의한 NOx 전환 %를 도시한다. NOx 전환 %는 5개 촉매에서 모두 유사했으며, 이것은 Pd 바닥층의 존재가 Cu-제올라이트 촉매의 SCR 활성에 해롭지 않았음을 다시 한번 증명한다.

[0124]

도 11은 CO의 전환 %를 도시한다. 실시예 3-5의 촉매의 각각은 약 150°C 내지 약 600°C에서 CO 전환의 훨씬 더 큰 수준을 제공한다. 예를 들어, 약 220°C에서 실시예 3-5의 촉매의 각각은 약 50% CO 전환을 제공했지만, 비교예 1 및 2는 약 2% 미만의 전환을 제공했다. 실시예 3-5는 약 320°C 내지 400°C에서 적어도 90% CO 전환을 제공했지만, 비교예 1 및 2는 이 온도 범위에 걸쳐서 단지 약 10-20% 전환을 제공했다.

[0125]

따라서, 실시예 3-5의 촉매는 비교예 1 및 2의 촉매를 사용하여 관찰된 것보다 훨씬 더 넓은 온도 범위에 걸쳐서 크게 증가된 CO 전환을 제공한다.

[0126]

실시예 4 - MVEG TEST

[0127]

2.2L LDD Euro 5 엔진을 사용한 MVEG 테스트를 사용하여 현재 사용되는 DOC + SCRF 시스템과 상기 설명된 촉매 물품을 사용한 SCR/PNA + CSF를 비교했다. 이들 시스템에서 DOC는 80 2:1 g/ft³의 PGM 로딩 및 2.3 g/in³의 위시코드 로딩의 표준 Pt-Pd 촉매이며, SCRF는 Cu 로딩 88.6 g/ft³ 및 워시코드 로딩 1.9g/in³을 가진 Cu-CHA 촉매이다. SCR/PNA 시스템은 실시예 3과 유사한 충상 촉매이며, 60 g/ft³의 하부층 PGM 로딩 및 1.0 g/in³의 워시코드 로딩 & 120 g/ft³의 상부층 Cu 로딩 및 2.4 g/in³의 워시코드 로딩을 가진다. CSF는 20 10:1 g/ft₃의 로딩으로 Pt-Pd PGM을 함유하고, 1.5 g/in₃의 워시코드 로딩을 가진다. 아래 그래프 중 몇몇은 두 위치에서 작성된 여러 변수들의 측정을 보여준다: 엔진을 떠날 때(엔진아웃)와 촉매 시스템을 떠날 때, 특히 SCR/PNA 이후 또는 SCRF 이후.

[0128]

도 12는 테스트 동안 다양한 시간에서 SCR 또는 SCRF 전의 온도를 도시한다. SCR/PNA + CSF 시스템에서 SCR/PNA에서의 온도는 DOC/SCRF 시스템에서 SCRF에서의 온도보다 높았다. SCR/CSF 시스템에서 SCR에서의 증가된 온도는 DOC/SCRF 시스템과 비교하여 더 이른 환원제 투입을 허용한다.

[0129]

도 13 및 14는 MVEG 테스트 동안 SCRF 이전 및 SCR/PNA NO₂/NOx 이전 비율을 도시한다. SCR/PNA 시스템은 테스트 사이클의 첫 부분에서 특히 저온에서 DOC + SCRF 시스템에서보다 높은 NO₂/NOx 비율을 가졌다. 이것은 DOC + SCRF 시스템에서 DOC 위에서 HC 또는 CO에 의해 엔진아웃 NO₂가 NO로 환원되기 때문일 수 있다.

[0130]

도 15는 두 시스템 SCR/PNA 이후 및 DOC-SCRF 이후 총 탄화수소 제거의 누적량을 도시한다. 엔진은 MVEG 테스트 동안 약 2.2g의 THC를 생성했으며, DOC + Cu SCRF 시스템은 약 0.25g의 THC를 배출하고, SCR/PNA 시스템은 약 1.3g 미만의 THC를 배출했다. 예상된 대로, DOC + SCRF는 DOC의 높은 활성으로 인해 SCR/PNA보다 더 낮은 HC 배출물을 가졌지만, 이 실시예에서 PNA/SCR 단독 시스템은 엔진아웃 HC의 약 80%를 제거할 수 있다. HC 배출물의 추가의 감소는 CSF 이후 완전한 시스템 상에서 달성될 수 있다.

[0131]

도 16은 요소 주입 전 MVEG 테스트의 처음 250초에 걸쳐서 PNA/SCR 및 DOC + Cu SCRF 처리 시스템 이후 NOx 배출물 및 엔진에 의해 생성된 NOx의 누적 질량을 도시한다. DOC + Cu SCRF 시스템은 테스트 사이클의 냉간 부분 동안 생성된 NOx의 누적 질량에 거의 영향이 없었다. 그러나, Pd 제올라이트 밀층을 가진 PNA/Cu SCR 시스템은 MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적 질량에서 60%를 초과하는 감소를 제공했다. 도 18은

250초 후 요소가 주입되는 완전한 테스트 사이클에서 PNA/SCR 및 DOC + Cu SCRF 처리 시스템 이후 NOx 배출물을 도시한다.

[0132] 도 17은 MVEG 과정 동안 시간에 따른 요소 투입이 있을 때 엔진으로부터 방출된 후(엔진아웃) 및 (a) DOC + Cu SCRF; 또는 (b) 팔라듐 소 기공 제올라이트 밀충을 가진 구리 SCR 후 측정된 생성된 누적 NOx 질량(g)을 도시한다.

[0133] 도 18은 두 상이한 측매 시스템을 사용하여 암모니아 슬립의 양을 도시한다. DOC + SCRF의 사용은 약 100ppm의 최대 농도로 암모니아 슬립을 제공했다. Cu SCR과 Pd 소 기공 제올라이트 밀충의 조합은 암모니아 슬립의 최대 량을 5ppm 미만으로 감소시켰다.

[0134] 도 19는 PNA/SCR 및 DOC + Cu SCRF 처리 시스템 이후 CO 배출물의 누적 질량을 도시한다. PNA/SCR 시스템은 CO 배출물의 유의한 부분을 감소시킬 수 있지만, DOC + Cu SCRF보다는 덜 효과적이다. CO 배출물에서 추가의 감소는 CSF 이후 완전한 시스템 상에서 달성될 수 있다.

[0135] 상기 도면들은 여기 설명된 측매 물품 및 배기 물품을 함유하는 배기 시스템이 2.2L LDD Euro 5 엔진을 사용하여 테스트되었을 때 다음을 제공할 수 있음을 증명한다:

[0136] (a) MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적량에서 적어도 50% 감소; (b) MVEG 테스트에서 처음 1100초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적량에서 적어도 50% 감소; (c) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 생성된 CO의 누적량에서 적어도 75% 감소; 및 (d) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 생성된 THC의 누적량에서 적어도 75% 감소 중 둘 이상을 제공할 수 있다;

[0137] (a) MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적량에서 적어도 50% 감소; (b) MVEG 테스트에서 처음 1100초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적량에서 적어도 50% 감소; (c) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 생성된 CO의 누적량에서 적어도 75% 감소; 및 (d) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 생성된 THC의 누적량에서 적어도 75% 감소 중 셋 이상을 제공할 수 있다;

[0138] (a) MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적량에서 적어도 50% 감소; (b) MVEG 테스트에서 처음 1100초에 걸쳐서 생성된 NOx의 누적량에서 적어도 50% 감소; (c) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 생성된 CO의 누적량에서 적어도 75% 감소; 및 (d) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 생성된 THC의 누적량에서 적어도 75% 감소를 제공할 수 있다;

[0139] (a) MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 누적 생성된 NOx 약 0.35g 미만; (b) MVEG 테스트에서 처음 1100초에 걸쳐서 누적 생성된 NOx 약 1.3g 미만; (c) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 누적 생성된 CO 약 7.5g 미만; 및 (d) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 누적 생성된 THC 약 0.6g 미만의 둘 이상을 제공할 수 있다;

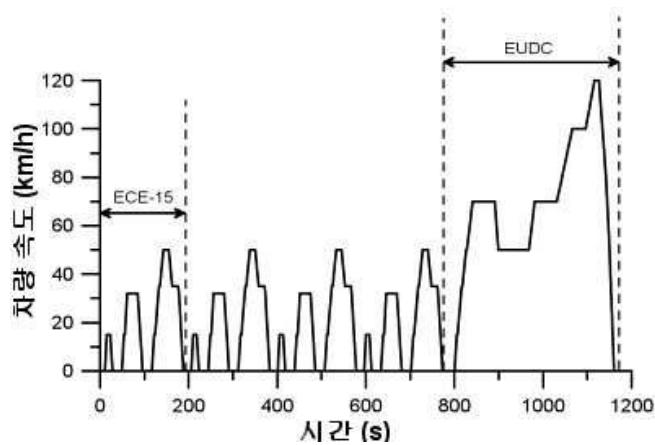
[0140] (a) MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 누적 생성된 NOx 약 0.35g 미만; (b) MVEG 테스트에서 처음 1100초에 걸쳐서 누적 생성된 NOx 약 1.3g 미만; (c) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 누적 생성된 CO 약 7.5g 미만; 및 (d) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 누적 생성된 THC 약 0.6g 미만의 셋 이상을 제공할 수 있다;

[0141] (a) MVEG 테스트에서 처음 250초에 걸쳐서 누적 생성된 NOx 약 0.35g 미만; (b) MVEG 테스트에서 처음 1100초에 걸쳐서 누적 생성된 NOx 약 1.3g 미만; (c) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 누적 생성된 CO 약 7.5g 미만; 및 (d) MVEG 테스트에서 처음 1200초에 걸쳐서 누적 생성된 THC 약 0.6g 미만을 제공할 수 있다. 전환되는 NOx, HC 및 CO의 양은 엔진-아웃 조건에 좌우될 수 있다.

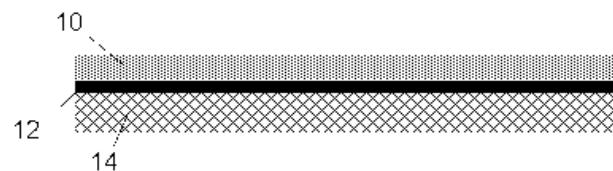
[0142] 본 발명은 특정 구체예들을 참조로 본원에서 예시되고 기술되었지만, 본 발명은 제시된 상세한 설명에 한정되는 것으로 의도되지 않는다. 그것보다는 오히려, 청구범위의 동등물의 범주 및 범위 내에서 및 발명으로부터 벗어나지 않으면서 상세한 설명에서 다양한 변형이 이루어질 수 있다.

도면

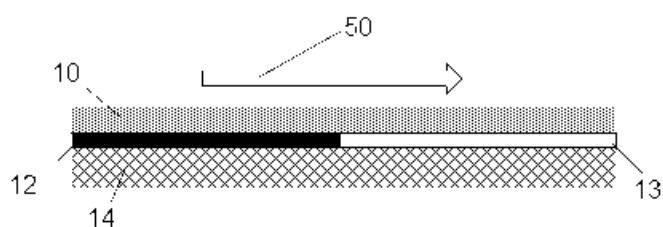
도면1



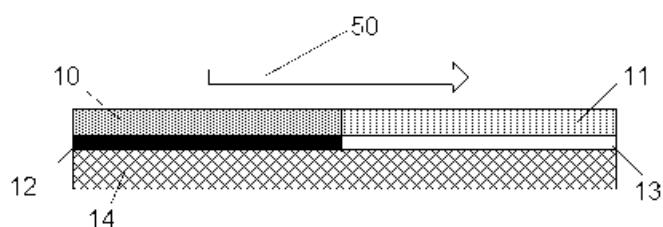
도면2a



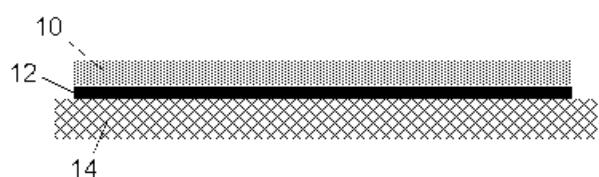
도면2b



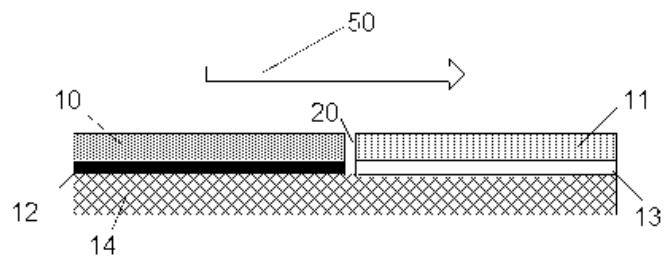
도면2c



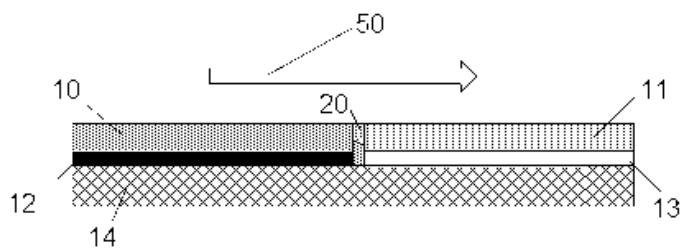
도면2d



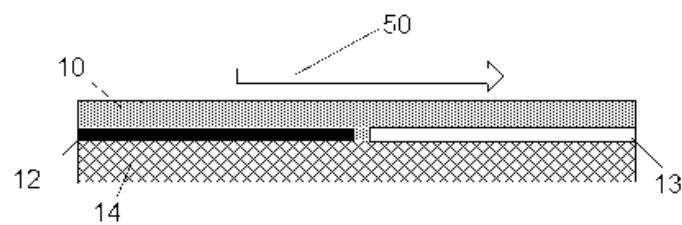
도면2e



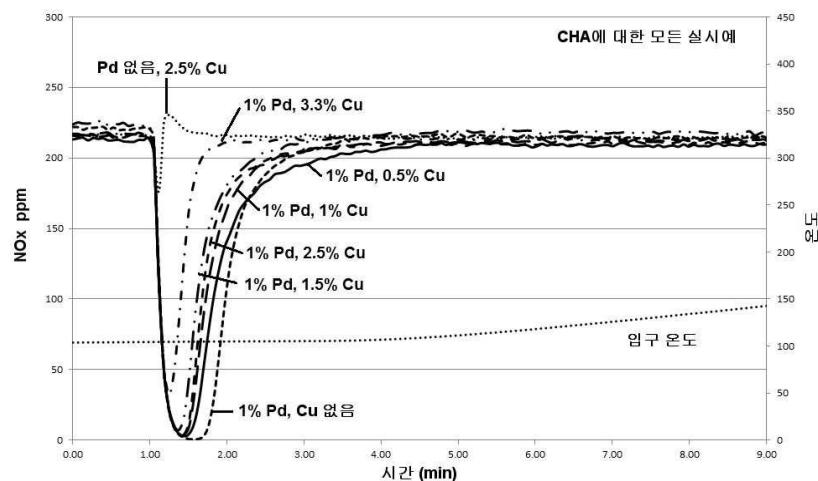
도면2f



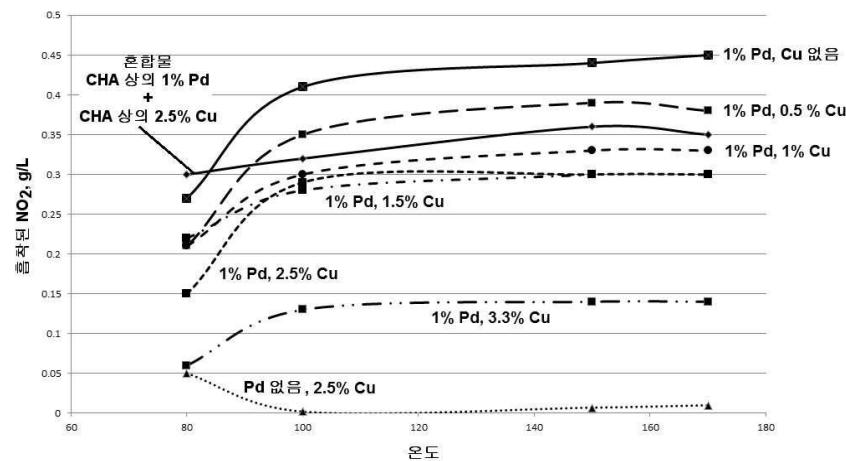
도면2g



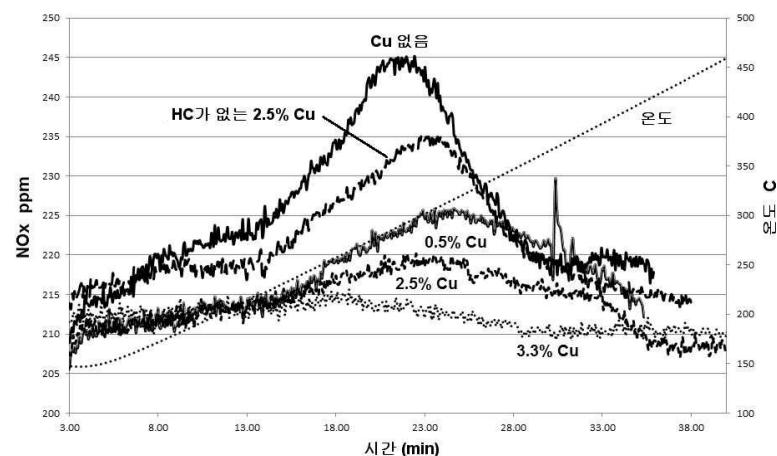
도면3



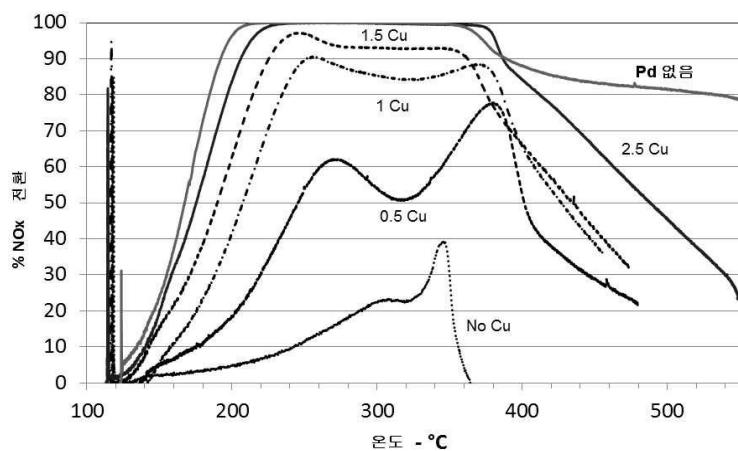
도면4



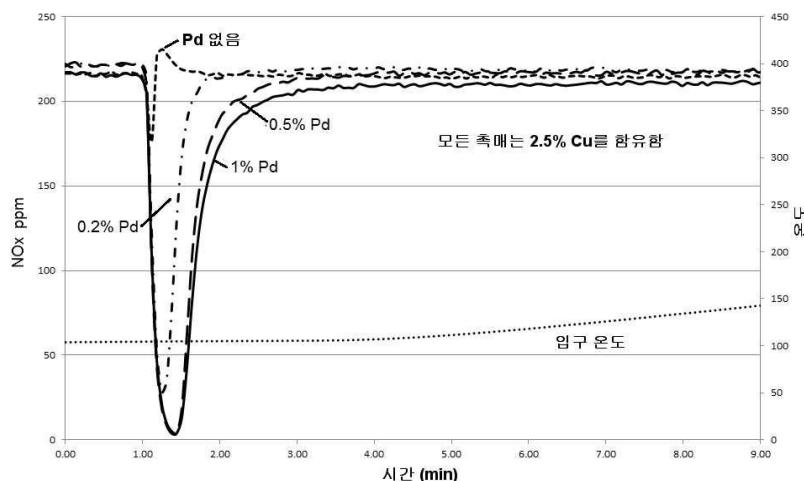
도면5



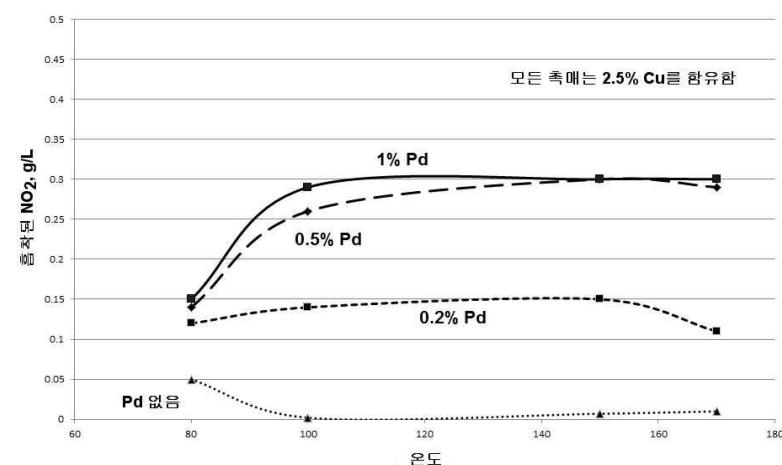
도면6



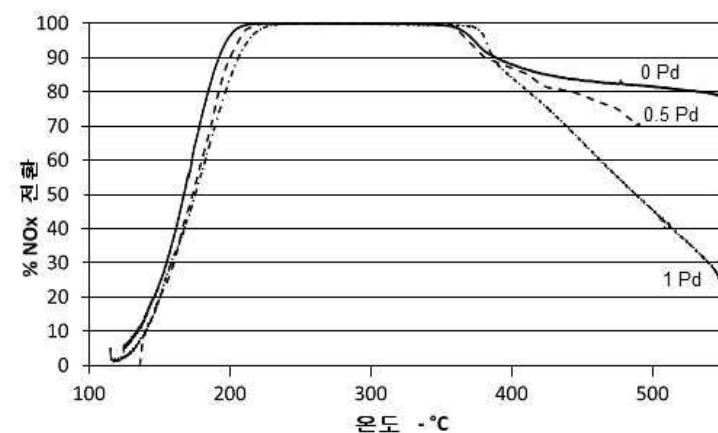
도면7



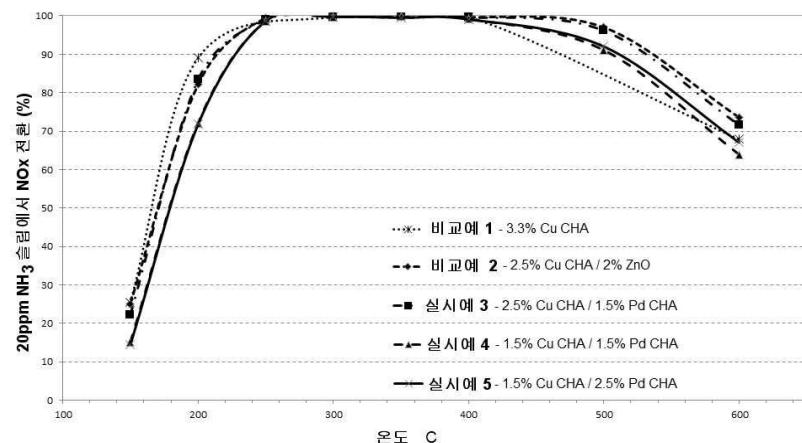
도면8



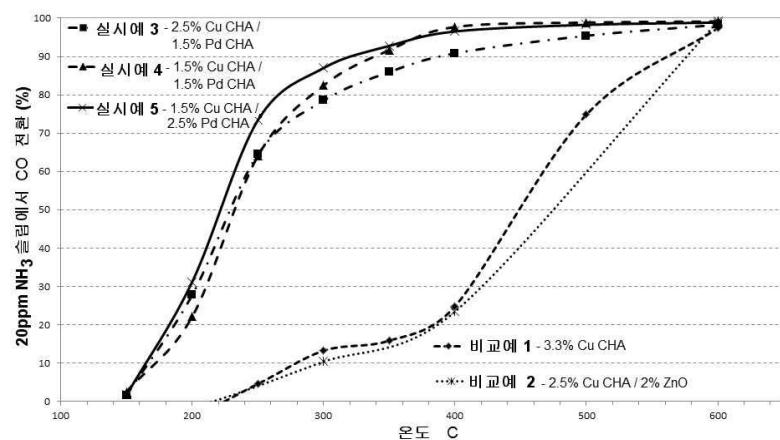
도면9



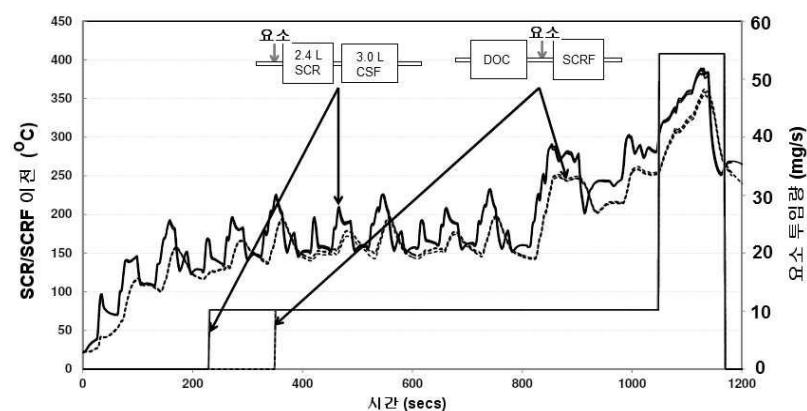
도면10



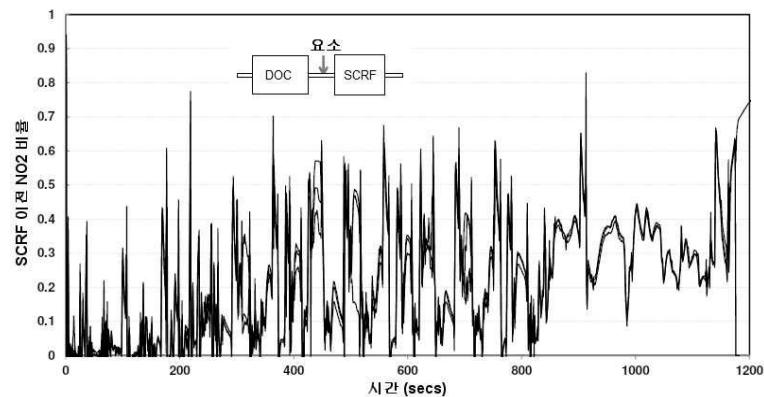
도면11



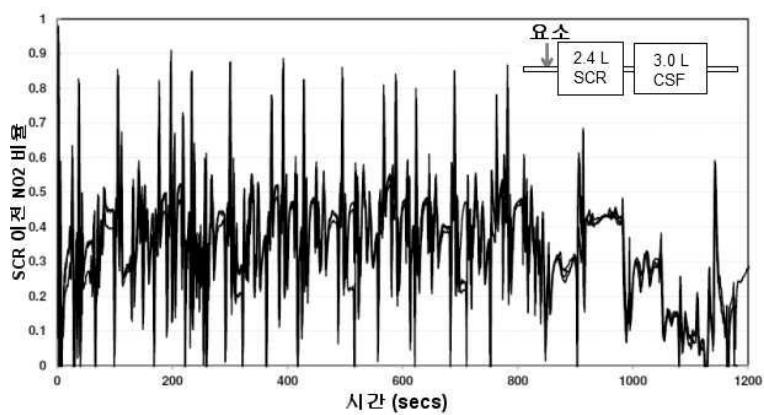
도면12



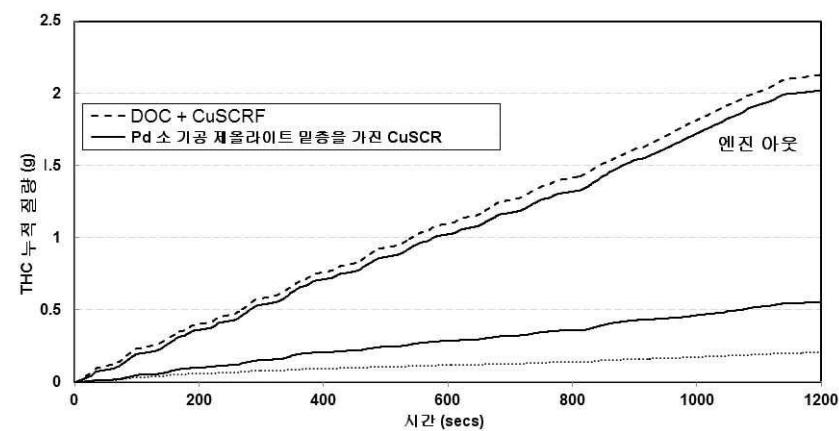
도면13



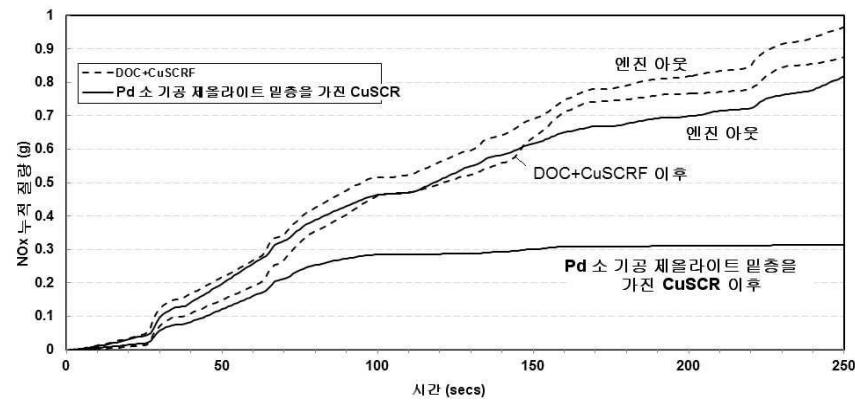
도면14



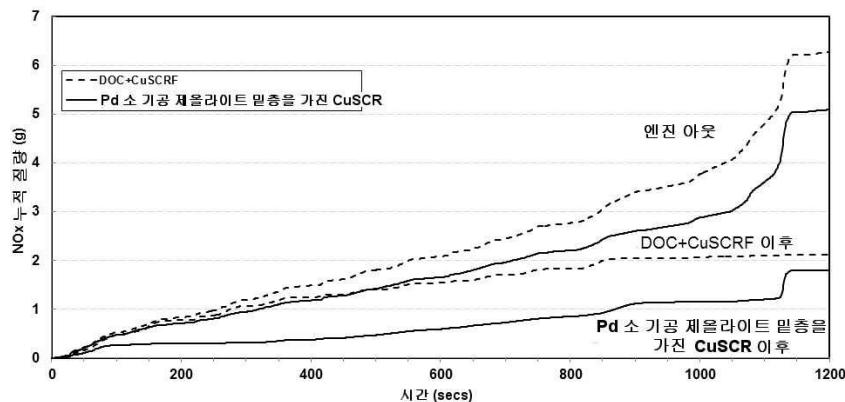
도면15



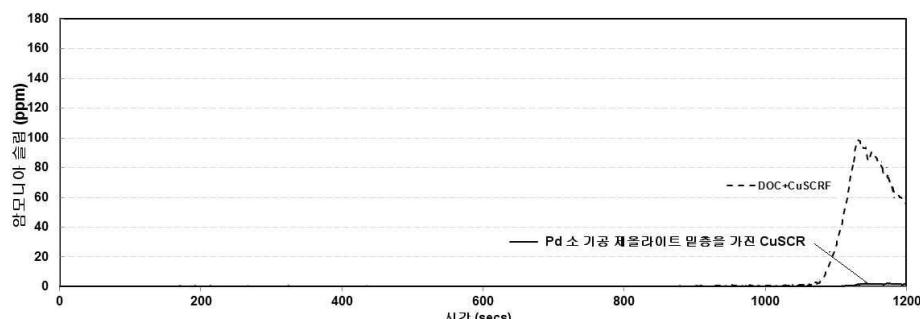
도면16



도면17



도면18



도면19

