



등록특허 10-2227267



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월12일
(11) 등록번호 10-2227267
(24) 등록일자 2021년03월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/44 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/72* (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01) *B01J 29/85* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/44 (2013.01)
B01D 53/8628 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7005326
- (22) 출원일자(국제) 2014년07월30일
심사청구일자 2019년06월28일
- (85) 번역문제출일자 2016년02월26일
- (65) 공개번호 10-2016-0038025
- (43) 공개일자 2016년04월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/048835
- (87) 국제공개번호 WO 2015/017516
국제공개일자 2015년02월05일
- (30) 우선권주장
61/859,993 2013년07월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001293374 A*
WO2012037342 A1*
WO2012075400 A1*
WO2012085572 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 13 항

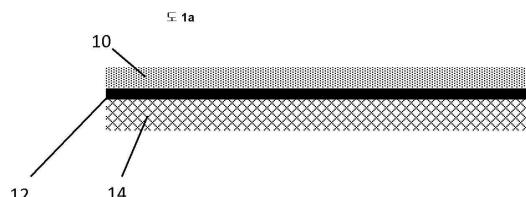
심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 암모니아 슬립 촉매

(57) 요약

일산화탄소 및/또는 탄화수소의 산화를 위하여 상부 또는 상류 층에 지지된 팔라듐, 상부층 또는 분리된 하부 또는 하류 층에 SCR 촉매, 및 하부층에 암모니아 산화 촉매를 가진 암모니아 슬립 촉매 물품이 제공된다. 또한, 촉매 물품을 사용하여 배기 가스를 처리하는 방법이 제공되며, 여기서 처리는 배기 가스에서 암모니아 및 선택적으로 일산화탄소 및/또는 탄화수소의 농도를 감소시키는 것을 수반한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B01D 53/9418 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

B01J 23/745 (2013.01)

B01J 29/85 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 35/04 (2013.01)

B01J 37/0244 (2013.01)

B01J 37/0246 (2013.01)

B01J 37/0248 (2013.01)

(72) 발명자

웨이거트 에릭 콘란

미국 펜실베니아 19073 뉴타운 스퀘어 코넬 코트
3104

콕스 줄리안 피터

미국 펜실베니아 19355 멜번 원딩 웨이 21

챈 하이-잉

미국 펜실베니아 19428 콘쇼호켄 아덴 로드 320

앤더슨 폴 조셉

미국 펜실베니아 19462 폴리머스 미팅 브라이튼 로드 355

명세서

청구범위

청구항 1

기판 위 및/또는 내에 배치된 제1 촉매층과 제1 촉매층 상에 코팅된 제2 촉매층을 가진 기판을 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 물품으로서, 여기서 제1 촉매층은 제1 산화 촉매를 포함하고, 여기서 제1 산화 촉매는 지지된 귀금속을 포함하고, 제2 촉매층은 (i) 지지된 팔라듐으로 구성된 제2 산화 촉매와 (ii) NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유하며, 여기서 NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매는 Fe 및/또는 Cu로 딩된 제올라이트이고, 제1 산화 촉매와 제2 산화 촉매가 상이한 조성인 촉매 물품.

청구항 2

- a. 기판;
- b. 제1 산화 촉매를 포함하고, 여기서 제1 산화 촉매는 지지된 귀금속을 포함하는, 기판 위 및/또는 내에 배치된 제1 촉매층;
- c. NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매를 함유하고, 여기서 NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매는 Fe 및/또는 Cu로 딩된 제올라이트인, 제1 촉매층 상에 코팅되거나 배치된 제2 촉매층; 및
- d. 지지된 Pd로 구성된 제2 산화 촉매를 포함하는, 제2 촉매층 상에 코팅되거나 배치된 제3 촉매층을 포함하며, 여기서 제1 산화 촉매와 제2 산화 촉매가 상이한 조성인, 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 물품.

청구항 3

- a. 기판;
- b. 기판 위 및/또는 내에 배치된 제1 산화 촉매를 포함하고, 여기서 제1 산화 촉매는 지지된 귀금속을 포함하는 제1 촉매층;
- c. NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매를 함유하고, 여기서 NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매는 Fe 및/또는 Cu로 딩된 제올라이트인, 제1 촉매층 상에 코팅되거나 배치된 제2 촉매층; 및
- d. 지지된 Pd로 구성된 제2 산화 촉매를 포함하는, 제1 및 제2 촉매층의 상류에 코팅되거나 배치된 제3 촉매층을 포함하며, 여기서 제1 산화 촉매와 제2 산화 촉매가 상이한 조성인, 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 물품.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 제3 촉매층은 루테늄, 레늄, 로듐, 은, 오스뮴, 아리듐, 백금, 금, 알칼리 및 알칼리 토금속, 및 구리, 철, 니켈, 코발트, 크롬, 하프늄, 란타늄, 갈륨, 세륨 및 아연으로부터 선택된 전이금속을, 전이금속이 팔라듐을 위한 금속 산화물 입자 지지체의 형태인 경우를 제외하고는, 제2 산화 촉매에서 Pd의 총 중량을 기준으로 1 중량 퍼센트 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 촉매층은 Ag, Au, Pt, Rh, Ru, Ir, 및 Os를 제2 산화 촉매에서 Pd의 총 중량을 기준으로 1 중량 퍼센트 미만으로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 산화 촉매는 금속 산화물 입자 상에 지지된 Pt 또는 금속

산화물 입자 상에 지지된 Pt와 Pd의 혼합물인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 기판은 50 - 65%의 벽 기공도를 가진 플로-스로 별집형인 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 촉매층의 대부분은 기판 벽 내에 배치되고, 제2 촉매층의 대부분은 기판 벽의 표면 위에 배치된 것을 특징으로 하는 촉매 물품.

청구항 9

- a. 배기 가스 매니폴드;
- b. 배기 가스에 질소계 환원제를 도입하기 위한 서브-시스템;
- c. SCR 촉매; 및
- d. 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 정의된 촉매 물품

을 포함하며, 여기서 구성요소 (a) - (d)는 연속 유체 연통되고, 각각 상류부터 하류까지 연속적인 순서로 있으며, 시스템은 기판과 배기 가스 매니폴드 사이에 산화 촉매를 갖지 않는, 배기 가스를 처리하기 위한 시스템.

청구항 10

- a. 4:1 내지 1:3의 NO/NO₂의 부피비를 생성하기 위한 제1 산화 촉매;
- b. 배기 가스에 질소계 환원제를 도입하기 위한 서브-시스템;
- c. SCR 촉매;
- d. 배기 가스에 연료를 도입하기 위한 분사장치;
- e. 기판 위 및/또는 내에 배치된 제1 촉매층과 제1 촉매층의 적어도 일부 상에 코팅된 제2 촉매층을 가진 플로-스로 모노리스 기판으로서, 여기서 제2 촉매층은 (i) 지지체 상의 팔라듐으로 구성된 제2 산화 촉매와 (ii) NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유하고, 여기서 NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매는 Fe 및/또는 Cu 로딩된 제올라이트이고, 제1 촉매층은 제3 산화 촉매를 포함하며, 여기서 제3 산화 촉매는 지지된 귀금속을 포함하고, 기판이 배기 가스 매니폴드와 유체 연통되어 있는 플로-스로 모노리스 기판; 및
- f. 디젤 미립자 필터

를 포함하며, 여기서 구성요소 (a) - (e)는 각각 상류부터 하류까지 연속적인 순서로 있는, 배기 가스를 처리하기 위한 시스템.

청구항 11

NH₃를 함유하는 배기 가스를 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는 배기 가스를 처리하는 방법으로서, 여기서 상기 접촉이 (a) 제2 촉매층에 NH₃의 적어도 일부를 저장하고; (b) NH₃의 적어도 일부를 산화시켜서 N₂ 및/또는 부차적인 NO_x를 형성하고; 및 (c) 부차적인 NO_x의 적어도 일부를 저장된 NH₃로 선택적으로 환원시켜서 N₂ 및 H₂O를 생성하는 것인 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 배기 가스는 CO 및/또는 탄화수소를 더 포함하고, 상기 접촉은 CO 및/또는 탄화수소의 적어도 일부를 산화시켜서 CO₂, 및 선택적으로 H₂O를 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

- d. 촉매 물품의 상류에서 배기 가스에 연료를 도입하는 단계;
- e. 연료를 촉매 물품과 접촉시켜서 연료를 산화시키고 가열된 배기 가스를 생성하는 단계; 및
- f. 가열된 배기 가스를 사용하여 하류 미립자 필터를 재생시키는 단계

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

연소 배기 가스를 처리하기 위한, 특히 선택적 촉매 환원 과정과 관련된 암모니아 슬립을 감소시키기 위한 산화 촉매가 제공된다.

배경 기술

[0002]

탄화수소 연료의 연소는 비교적 무독한 질소(N_2), 수증기(H_2O) 및 이산화탄소(CO_2)를 대부분 함유하는 엔진 배기 가스 또는 연도 가스를 생성한다. 그러나 배기 가스는 또한 불완전 연소로부터의 일산화탄소(CO), 미연소 연료로부터의 탄화수소(HC), 지나친 연소 온도로 인한 질소 산화물들(NO_x) 및 미립자(대부분 그을음)와 같은 유해 및/또는 독성 물질을 비교적 적은 부분 함유한다. 대기로 방출되는 배기 가스의 환경상의 영향을 완화하기 위하여, 특히 추후 다른 유해 또는 독성 물질을 발생시키지 않는 과정에 의해서 바람직하지 않은 성분들의 양을 제거하거나 감소시키는 것이 바람직하다.

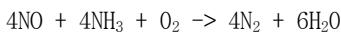
[0003]

산화질소(NO), 이산화질소(NO_2) 및 아산화질소(N_2O)를 포함하는 NO_x 는 희박 연소 엔진에 의해서 발생된 배기 가스로부터 제거하기에 어려운 성분이다. NO_x 의 N_2 로의 환원은 희박 연소 배기 가스에서 특히 문제인데, 이 배기 가스가 환원 대신에 산화 반응을 우선하기에 충분한 산소를 함유하기 때문이다. 그럼에도 NO_x 는 선택적 촉매 환원(SCR)이라고 흔히 알려진 과정에 의해서 환원될 수 있다. SCR 과정은 촉매의 존재 및 암모니아와 같은 질 소성 환원제의 보조하에 NO_x 의 원소 질소(N_2)와 물로의 전환을 수반한다. SCR 과정에서 암모니아와 같은 가스 상 환원제는 배기 가스와 SCR 촉매의 접촉 전에 배기 가스 스트림에 첨가된다. 환원제는 촉매 위에 흡수되고, 가스가 촉매화된 기판을 통과하거나 지나감에 따라 NO_x 환원 반응이 일어난다.

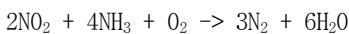
[0004]

암모니아를 사용한 화학량론적 SCR 반응의 화학 반응식은 다음과 같다:

[0005]



[0006]



[0007]



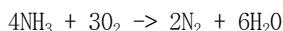
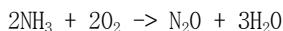
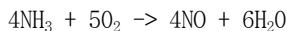
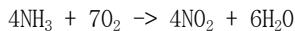
[0008]

대부분의 SCR 과정은 NO_x 의 전환을 최대화하기 위해서 화학량론적으로 과량의 암모니아를 이용한다. SCR 과정을 통과한 미반응 암모니아("암모니아 슬립"이라고도 한다)는 슬립된 암모니아 가스가 다른 연소 종들과 반응할 수 있고 및/또는 방출될 경우 대기로 악영향을 미칠 수 있으므로 바람직하지 않다. 암모니아 슬립을 줄이기 위하여 SCR 시스템은 SCR 촉매의 하류에 암모니아 산화 촉매(AMOX)(암모니아 슬립 촉매(ASC)라고도 알려져 있다)를 포함할 수 있다.

[0009]

배기 가스에서 과량의 암모니아를 산화시키기 위한 촉매가 공지되어 있다. 예를 들어, 미국특허 제7,393,511은 백금, 팔라듐, 로듐, 또는 금과 같은 귀금속을 티타니아, 알루미나, 실리카, 지르코니아 등의 지지체 상에 함유

하는 암모니아 산화 촉매를 설명한다. 이들 촉매는 NH₃를 산화시켜서 N₂ 및/또는 다음과 같이 부차적인 NOx + H₂O를 생성한다:



[0014] 이런 부차적인 NOx 형성을 완화하기 위하여 전형적인 ASC는 종래의 SCR 촉매를 포함하는 상부 촉매층과 암모니아 산화 촉매를 포함하는 하부 촉매층을 포함한다. 슬립된 NH₃를 함유하며 NOx는 거의 또는 전혀 함유하지 않는 배기 가스는 ASC의 상부 SCR 층을 통과하고, SCR 촉매는 NH₃의 일부를 저장한다. NH₃의 다른 일부는 그것이 하부층에 도달할 때까지 촉매를 계속 침투해서 하부층에서 부차적인 NOx 및 H₂O로 산화된다. 부차적인 NOx는 상부층을 통해 역침투하고, 거기서 저장된 NH₃와 반응하여 N₂ 및 H₂O를 생성한다.

[0015] ASC의 상부층과 하부층은 배기 스트림에 처리되지 않은 부차적인 NOx의 형성을 초래할 수 있는 NH₃의 즉각적인 산화를 방지하기 위해 격리된다. 이 이유는 ASC의 상부층이 백금족 금속(PGMs)과 같은 귀금속을 갖지 않기 때문이다. 더욱이, PGM-계 산화 촉매를 함유하는 하부층도 처리되지 않은 부차적인 NOx가 배기 스트림으로 들어가는 것을 방지하기 위해 상부층으로 완전히 덮인다.

발명의 내용

[0016] 본 발명은 부분적으로, 유의한 NOx의 형성 없이 암모니아 슬립의 감소 및 CO 및 HC의 산화를 동시에 행하는데 특히 효과적인 이중성 산화 촉매에 관한 것이다. 놀랍게도 이중층 또는 삼중층 ASC의 상부층에 팔라듐의 포함은 NH₃의 산화로부터 부차적인 NOx의 증가가 거의 또는 전혀 없이 촉매의 CO 및 HC 산화 잠재성을 증가시킨다. 이 결과는 Pd가 강력한 NH₃ 산화 촉매인 것으로 알려져 있기 때문이 특히 놀랍다. 본 발명의 촉매에서 대부분의 NH₃는 하부층까지 Pd-층을 통과하며, 하부층에서 산화된다.

[0017] 본 발명의 ASC는 몇 가지 방식으로 유용하다. 예를 들어, 이 촉매는 ASC 성분의 상류에 있는 산화 촉매(예를 들어, 디젤 산화 촉매(DOC))를 포함하지 않는 린번 배기 가스 후처리 시스템에서 사용될 수 있다. 이러한 시스템에서, DOC는 배기 가스의 CO와 탄화수소가 ASC에 의해서 CO₂와 H₂O로 완전히 전환되기 때문에 불필요하다. 추가적인 성분에 대한 필요성을 없앰으로써 본 발명의 ASC는 후처리 시스템의 환경영향뿐만 아니라 그것의 비용을 줄일 수 있다.

[0018] 다른 예에서, ASC는 또한 하류 디젤 미립자 필터(DPF)의 재생에 필요한 열을 생성하기 위한 디젤 발열 촉매(DEC)로서 사용된다. 하류 DEC(즉, 주 SCR 촉매와 선택적으로 DOC 촉매의 하류이며 DPF의 상류)로서 기능함으로써 상류 성분이 필터 재생 동안 필요한 고온에 노출되지 않는다. 즉, 본 발명의 촉매는 후처리 시스템에 분사된 연료를 산화시켜서 열을 발생시키고, 이것이 이어서 DPF 상에 축적된 그을음을 연소시킨다. 암모니아 슬립을 감소시키고 발열을 생성하는 조합된 능력은 DEC와 DPF 조합이 더 열적으로 민감한 SCR 및 DOC 촉매와 떨어져 하류에 놓일 수 있도록 한다.

[0019] 따라서, 기관 위 및/또는 내에 배치된 제1 촉매층과 제2 촉매층의 적어도 일부분 상에 코팅된 제2 촉매층을 가진 기관을 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 물품이 제공되며, 여기서 제1 촉매층은 제1 산화 촉매를 포함하고, 제2 촉매층은 (i) 제1 지지체 상의 팔라듐으로 구성된 제2 산화 촉매와 (ii) NOx를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유한다.

[0020] 본 발명의 다른 양태에 따라서, (a) 기관; (b) 기관 위 및/또는 내에 배치되며, NH₃ 산화 촉매를 함유하는 제1 촉매층; (c) 제1 촉매층에 배치되며, NOx를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매를 함유하는 제2 촉매층; 및 (d) 제2 촉매층 상에 배치되며, 지지된 Pd를 포함하는 제3 촉매층을 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 촉매 물품이 제공된다.

[0021] 본 발명의 다른 양태에 따라서, (a) 배기 가스 매니폴드; 및 (b) 기관 위 및/또는 내에 배치된 제2 촉매층과 제2 촉매층의 적어도 일부 상에 코팅된 제1 촉매층을 가진 기관을 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 시스템이 제공되며, 여기서 제1 촉매층은 (i) 제1 지지체 상의 팔라듐으로 구성된 제1 산화 촉매와 (ii) NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유하고, 제2 촉매층은 제2 산화 촉매를 포함하며, 기관은 배기 가스 매니폴드와 유체 연통되어 있고, 기관과 배기 매니폴드 사이에는 산화 촉매가 존재하지 않는다.

[0022] 본 발명의 다른 실시형태에 따라서, 다음의 성분들을 포함하는 엔진 배기 가스를 위한 후처리 시스템이 제공된다: (a) 약 4:1 내지 약 1:30의 NO/NO₂의 부피비를 생성하기 위한 디젤 산화 촉매; (b) 질소계 환원제를 시스템에 분사하기 위한 분사장치; (c) 주 SCR 촉매; (d) 연료를 시스템에 도입하기 위한 분사장치; (e) 기관 위 및/또는 내에 배치된 제2 촉매층과 제2 촉매층의 적어도 일부 상에 코팅된 제1 촉매층을 가진 제2 플로-스로 모노리스로서, 여기서 제1 촉매층은 (i) 제1 지지체 상의 팔라듐으로 구성된 제1 산화 촉매와 (ii) NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유하고, 제2 촉매층은 제2 산화 촉매를 포함하며, 기관이 배기 가스 매니폴드와 유체 연통되어 있는 제2 플로-스로 모노리스; 및 (f) 디젤 미립자 필터; 여기서 성분 (a)-(f)는 상류부터 하류까지 연속적인 순서로 있다.

[0023] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 기관 위 및/또는 내에 배치된 제1 촉매층과 제1 촉매층 상에 코팅된 제2 촉매층을 가진 기관을 포함하는 촉매 물품과 NH₃를 함유하는 배기 가스를 접촉시키는 단계를 포함하는 배기 가스를 처리하는 방법이 제공되며, 여기서 제1 촉매층은 제1 산화 촉매를 포함하며, 제2 촉매층은 (i) 지지된 팔라듐으로 구성된 제2 산화 촉매와 (ii) NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유하고; 제1 및 제2 산화 촉매는 상이한 조성이며; 상기 접촉은 (a) 제2 촉매층에 NH₃의 적어도 일부를 저장하고; (b) NH₃의 적어도 일부를 산화시켜서 N₂ 및/또는 부차적인 NO_x를 형성하고; 및 (c) 부차적인 NO_x의 적어도 일부를 저장된 NH₃로 선택적으로 환원시켜서 N₂ 및 H₂O를 생성한다. 특정 구체예에서, 상기 방법은 배기 가스 중의 CO 및/또는 탄화수소의 적어도 일부를 산화시키는 단계를 더 포함한다.

[0024] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 본원에 설명된 ASC 촉매의 상류에서, 그리고 바람직하게 주 SCR 촉매의 하류에서 배기 가스에 탄화수소계 연료를 분사하는 단계, 연소 반응을 사용하여 배기 가스를 가열하는 단계, 및 가열된 배기 가스를 사용하여 필터 상에 축적된 그을음 및 다른 미립자 물질을 연소시키는 단계를 포함하는 미립자 필터의 재생 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1a-1e는 본 발명의 특정 실시형태에 따른 촉매 물품의 도면이다.

도 2a-2b는 본 발명의 실시형태에 따른 배기 가스 후처리 시스템의 다이어그램이다.

도 3은 본 발명의 실시형태에 대한 비교 CO 전환을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시형태에 대한 비교 HC 전환을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 실시형태에 대한 비교 NH₃ 전환을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실시형태에 대한 비교 NO_x 산출을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시형태에 대한 비교 N₂ 선택성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 실시형태에 대한 비교 CO 전환을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 환경상의 공기질을 개선하기 위한, 특히 파워 플랜트, 가스 터빈, 린번 내연 엔진 등에 의해서 발생된 배기 가스 배출물을 개선하기 위한 촉매 물품에 관한 것이다. 배출물은 적어도 부분적으로 넓은 작동 온도 범위에 걸쳐 배기 가스 중의 HC, CO, NH₃ 및/또는 NO_x의 농도를 감소시킴으로써 개선된다. 본 발명은 단일 유닛에서 다수의 기능을 수행함으로써 배기 가스 후처리 시스템에 필요한 전체적인 비용과 공간을 줄일 수 있다. 이에 더하여, 본 발명은 온도 민감성 DOC 및 SCR 촉매의 하류에 고온 필터 재생 작업을 배치함으로써 배기 가스 후처리 시스템의 열 내구성을 개선할 수 있다.

- [0027] 바람직한 실시형태에서, 본 발명은, 특히 저온(예를 들어, 250°C 이하)에서, NH₃를 주로 부차적인 NOx 및 H₂O로 산화시키기 위한 제1 산화 촉매를 지지하는 기판; NH₃를 저장하고 O₂의 존재하에 NH₃로 NOx를 선택적으로 환원시키기 위한 SCR 촉매; 및 NH₃를 실질적으로 산화시키지 않고 주로 CO를 CO₂로 산화시키고 HC를 CO₂ 및 H₂O로 산화시키기 위한 제2 산화 촉매를 포함하며, 여기서 제2 산화 촉매는 제1 산화 촉매의 위에 또는 상류에 있다. 본원에서 사용된 용어 "부차적인 NOx"는 NH₃의 산화에 의해서 발생된 NOx를 말하며, 연료의 연소에 의해서 발생된 NOx는 포함하지 않는다. 바람직하게, 제2 산화 촉매는 CO 및 HC를 완전히 산화시킬 수 있도록 선택되며, 부분 산화 촉매는 아니다.
- [0028] 제2 산화 촉매는 팔라듐, 바람직하게 지지된 팔라듐을 포함한다. 선택적으로, 제2 산화 촉매는 지지된 팔라듐으로 본질적으로 구성된다. 바람직하게, 제2 산화 촉매는 Pd 이외의 다른 어떤 촉매적으로 활성인 금속을 본질적으로 갖지 않는다. 본원에서 사용된 용어 "촉매적으로 활성인 금속"은 NH₃, HC 또는 CO의 촉매 산화에 직접 참여하는 금속을 의미한다. 제2 산화 촉매의 금속과 관련하여 본원에서 사용된 용어 "실질적으로 갖지 않는"은 금속이 존재하지 않거나 또는 촉매의 산화 기능에 영향을 미치지 않을 만큼 충분히 낮은 농도로 존재한다는 의미이다. 특정 금속을 본질적으로 갖지 않는 촉매의 예는 특정 금속이 제2 산화 촉매에서 Pd의 총 중량을 기준으로 약 1 중량 퍼센트 미만, 약 0.1 중량 퍼센트 미만, 또는 약 0.01 중량 퍼센트 미만의 양으로 존재하는 것들을 포함한다.
- [0029] Pd를 제외하고 제2 산화 촉매는 바람직하게 루테늄, 레늄, 로듐, 은, 오스뮴, 이리듐, 백금 및 금을 포함하는 귀금속을 갖지 않는다. 바람직하게, 산화 촉매는 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 마그네슘과 같은 하나 이상의 알칼리 및 알칼리 토금속을 갖지 않거나 본질적으로 갖지 않는다. 바람직하게, 산화 촉매는 바나듐, 텅스텐 및/또는 몰리브네듐을 갖지 않거나 본질적으로 갖지 않는다. 특정 실시형태에서, 산화 촉매는 해당 금속이 금속 산화물 지지체의 형태로 존재하지 않는다면 망간, 규소, 지르코늄, 알루미늄, 및 이들의 산화물을 갖지 않거나 본질적으로 갖지 않는다. 특정 실시형태에서, 산화 촉매는 구리, 철, 니켈, 코발트, 크롬, 하프늄, 란타늄, 갈륨, 세륨 및 아연으로부터 선택된 하나 이상의 금속과 같은 전이금속을 갖지 않거나 본질적으로 갖지 않는다. 특정 구체예에서, 산화 촉매는 희토류 금속을 갖지 않거나 본질적으로 갖지 않는다.
- [0030] 바람직하게, 제2 산화 촉매에서 팔라듐은 금속 산화물 또는 제올라이트와 같은 고 표면적 지지체에 의해서 지지되며, 금속 산화물이 특히 바람직하다. 팔라듐 성분은 금속을 함유하는 수성 염 용액을 지지체와 혼합하여 추후 기판에 적용될 수 있는 금속 콜로이드 워시코트를 형성하는 것과 같은 어떤 종래의 수단에 의해서 지지체 위에 포함될 수 있다. 특정 실시형태에서, 팔라듐은 워시코트 배치화 전에 함침을 통해서 지지체 상에 미리 고정된다. 바람직하게, 팔라듐은 고 표면적 지지체 상의 코팅이다.
- [0031] 팔라듐을 위한 지지체의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 단 그것은 큰 표면적을 가진 입자이고, 비활성이고, 후처리 시스템에 사용하기에 적합해야 한다. 지지체 재료의 예들은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 및 이들의 물리적 혼합물 또는 복합체와 같은 내화성 금속 산화물을 포함하며, 알루미나와 또한 세리아가 특히 바람직하다. 특정 실시형태에서, 지지체는 넓은 기공(예를 들어, 100 - 350Å)을 갖거나, 또는 넓은 기공과 좁은 기공 둘 다를 가진다. 특정 실시형태에서, 지지체는 적어도 50m²/g, 바람직하게 약 50 - 500m²/g, 더 바람직하게 약 50 - 300m²/g, 또는 약 150 - 250m²/g의 BET 표면적을 가진다. 내화성 금속 산화물 지지체는 바람직하게, 수은암입법에 의해서 바람직하게 측정된, 약 0.1 - 0.5g/cc, 예를 들어 약 0.2 - 0.4g/cc의 기공 부피를 가진다. 입자수에 기초한 지지체 재료의 평균 입자 크기는 바람직하게 약 0.01 - 10μm, 예를 들어 약 0.5 - 5μm, 약 0.1 - 1μm, 또는 약 5 - 10μm이며, 바람직하게 대부분의 입자수가 이를 범위 중 하나 안에 들어간다. 특정 실시형태에서, 지지체의 D₉₀ 입자 크기는 이를 범위 중 하나 안에 들어간다.
- [0032] 제2 산화 촉매를 위한 다른 팔라듐 지지체는 AEI, AFX, CHA, KFI, LEV, ERI, DDR, UEI, RHO, EAB, PAU, MER, GOO, YUG, GIS, UFI, VIN, AEI/CHA 호생체, BEA, MFI, MOR, 및 FER과 같은 제올라이트-타입 프레임워크를 가진 알루미노실리케이트, 실리코알루미노포스페이트 및 알루미노포스페이트와 같은 분자체(molecular sieve)를 포함한다.
- [0033] 특정 실시형태에서, 제2 산화 촉매는 기판 위에 배치된 또는 기판 위 및/또는 내에 있는 다른 촉매층 상에 배치된 분리된 별도의 층이다. 이러한 실시형태에서, 제2 산화 촉매는 바람직하게 어떤 다른 촉매 재료를 갖지 않는다.

- [0034] 다른 실시형태에서, 제2 촉매는 제2 산화 촉매와 SCR 촉매의 물리적 혼합물을 함유하는 촉매층으로서 기판 위에 배치된다. 제2 산화 촉매가 SCR 촉매를 포함하는 혼합물로서 기판 위에 배치되는 실시형태에서, 이 혼합물은 어떤 귀금속, 특히 PGM을 갖지 않는다. 바람직하게, 이 혼합물은 지지된 Pd와 SCR 촉매의 이종성 혼합물이며, Pd는 혼합물에 균일하게 분산된다.
- [0035] 본 발명의 SCR 촉매는 특별히 제한되지 않지만, 단 그것은 산화 환경에서 환원제의 존재하에 NOx를 선택적으로 환원시킬 수 있어야 한다. ASC에 포함된 SCR 촉매는 부차적인 NOx를 처리하기 위해 사용되며, 연료의 연소에 의해서 발생된 NOx를 처리하는데 사용되는 SCR 촉매와 별도로 분리된다. 따라서, ASC에 포함된 SCR 촉매는 "부 SCR" 촉매로 언급될 수 있고, 연료의 연소에 의해서 발생된 NOx를 처리하는데 사용된 SCR 촉매는 "주 SCR" 촉매로 언급될 수 있다. 이들 상이한 SCR 촉매들은 동일한 조성 또는 상이한 조성을 가질 수 있다.
- [0036] 특정 실시형태에서, SCR 촉매는 내화성 금속 산화물 및 알루미노실리케이트(제올라이트), 실리코-알루미노포스 페이트(SAPO) 또는 알루미노포스페이트(AIPO)와 같은 분자체를 포함하는 고 표면적 지지체 상의 적어도 하나의 촉진제 금속을 포함한다. 특정 실시형태에서, SCR 촉매는 NH₃ 산화 능력을 거의 내지는 전혀 갖지 않지만, 온도의 함수로서, 희박 또는 부화 환경의 함수로서, 또는 둘 다로서 NH₃를 저장하고 방출할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "희박 환경"은 과량의 화학량론적 공기-연료 혼합물(즉, 과량의 공기)에서 연료를 연소시킴으로써 발생된 배기 가스 또는 린번 배기 가스와 적어도 등가의 산소량을 함유하는 배기 가스를 말한다. 본원에서 사용된 용어 "부화 환경"은 공기-연료의 부화 혼합물의 연소에 의해서 발생된 배기 가스를 의미한다.
- [0037] 바람직한 촉진제 금속은 개별적으로 V, Cr, Co, Cu, Fe, Hf, La, Ce, In, V, Mn, Ni, Zn, Ga, 또는 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된다. 촉진제 금속은 자유 금속 또는 금속 이온일 수 있으며, 이온 교환, 초기 습윤, 직접 코팅, 또는 지지체 재료의 합성 동안 인시튜 방식을 포함하는 다양한 기술에 의해서 지지체 상에 또는 내부에 포함될 수 있다. 바람직한 촉진제 금속은, 특히 촉진제 금속이 분자체, 바람직하게 소 기공 제올라이트 위에 및/또는 내에 로딩되는 경우, Cu 및 Fe를 포함한다.
- [0038] 특정 실시형태에서, 촉진제 금속 산화물은 자유 바나듐, 바나듐 이온, 또는 바나듐 산화물 또는 이들의 유도체와 같은 바나듐이다. 바람직하게, 바나듐의 형태는 바나디아(V₂O₅)이다. 바나듐에 더하여, 촉진제 금속은 텅스텐의 산화물 및/또는 몰리브데늄의 산화물과 같은 다른 촉매적으로 활성인 금속 산화물을 포함할 수 있다. 본원에서 사용된 "촉매적으로 활성인" 금속 산화물은 촉매적 NOx의 환원 및/또는 NH₃ 또는 다른 질소계 SCR 환원제의 산화에 분자 성분으로서 직접 참여하는 것이다. 특정 실시형태에서, SCR 촉매는 V₂O₅/W₀₃/TiO₂이며, 선택적으로 MoO₃를 포함한다.
- [0039] 바람직한 분자체 지지체는 AEI, AFX, CHA, KFI, LEV, ERI, DDR, UEI, RHO, EAB, PAU, MER, GOO, YUG, GIS, UFI, VIN, AEI/CHA 호생체, BEA, MFI, MOR, 및 FER로 구성되는 군으로부터 선택된 프레임워크를 가진 제올라이트 및 SAPO를 포함한다. 특정 실시형태에서, 프레임워크는 AEI, CHA, 및 이들의 호생체로부터 선택된다. 바람직한 알루미노실리케이트 분자체는 약 10 내지 약 50, 바람직하게 약 15 내지 약 25의 실리카-대-알루미나 비율을 가진다.
- [0040] 특히 바람직한 SCR 촉매는 선택적으로 MoO₃를 포함해서 V₂O₅/W₀₃/TiO₂; AEI, CHA, 또는 이들이 조합 또는 호생체로부터 선택된 프레임워크를 가진 알루미노실리케이트 분자체 상에 로딩된 Cu; 및 BEA 및 FER로부터 선택된 프레임워크를 가진 알루미노실리케이트 분자체 상에 로딩된 Fe를 포함한다.
- [0041] 제1 산화 촉매는 바람직하게 약 250°C 이하, 약 200°C 이하, 또는 약 150°C 이하와 같은 저온에서를 포함해서 NH₃를 NOx 및 H₂O로 완전히 산화시킬 수 있도록 선택된다. 바람직하게, 제1 산화 촉매는 부분 산화 촉매가 아니다. 제1 산화 촉매는 바람직하게 루테늄, 레늄, 로듐, 팔라듐, 은, 오스뮴, 아리듐, 백금, 금, 또는 이들의 조합을 함유한다. 제1 산화 촉매를 위한 바람직한 금속은 PGM, 특히 Pt 및 Pt와 Pd의 조합을 포함한다. 특정 실시형태에서, 제1 산화 촉매는 제1 산화 촉매에 존재하는 귀금속의 총 중량을 기준으로 적어도 약 30 중량 퍼센트, 적어도 약 50 중량 퍼센트, 적어도 약 60 중량 퍼센트, 적어도 약 75 중량 퍼센트, 또는 적어도 약 90 중량 퍼센트 Pt를 함유한다.
- [0042] 제1 산화 촉매의 금속은 바람직하게 고 표면적 지지체에 의해서 지지된다. 제1 산화 촉매를 위한 지지체의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 단 그것은 큰 표면적을 가진 입자이고, 비활성이고, 후처리 시스템에 사용하기에 적합해야 한다. 지지체 재료의 예들은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 및 이들의 물리적 혼

합물 또는 복합체와 같은 내화성 금속 산화물을 포함하며, 알루미나가 특히 바람직하다. 특정 실시형태에서, 지지체는 넓은 기공(예를 들어, 100 - 350Å)을 갖거나, 또는 넓은 기공과 좁은 기공 둘 다를 가진다. 특정 실시형태에서, 지지체는 적어도 $50\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게 약 50 - $500\text{m}^2/\text{g}$, 더 바람직하게 약 50 - $300\text{m}^2/\text{g}$, 또는 약 150 - $250\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 표면적을 가진다. 내화성 금속 산화물 지지체는 바람직하게, 수은압입법에 의해서 바람직하게 측정된, 약 0.1 - 0.5g/cc, 예를 들어 약 0.2 - 0.4g/cc의 기공 부피를 가진다. 입자수에 기초한 지지체 재료의 평균 입자 크기는 바람직하게 약 0.01 - $10\mu\text{m}$, 예를 들어 약 0.5 - $5\mu\text{m}$, 약 0.1 - $1\mu\text{m}$, 또는 약 5 - $10\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게 대부분의 입자수가 이들 범위 중 하나 안에 들어간다. 특정 실시형태에서, 지지체의 D_{90} 입자 크기는 이들 범위 중 하나 안에 들어간다.

[0043] 제1 산화 촉매의 금속을 위한 다른 지지체는 AEI, AFX, CHA, KFI, LEV, ERI, DDR, UEI, RHO, EAB, PAU, MER, GOO, YUG, GIS, UFI, VIN, AEI/CHA 호생체, BEA, MFI, MOR, 및 FER과 같은 제올라이트-타입 프레임워크를 가진 알루미노실리케이트, 실리코알루미노포스페이트, 및 알루미노포스페이트와 같은 분자체를 포함한다.

[0044] 본 발명의 촉매는 이종성 촉매 반응 시스템(즉, 가스 반응물과 접촉하는 고체 촉매)에서 이용될 수 있다. 접촉 표면적, 기계적 안정성 및 유체 유동 특성을 개선하기 위하여 촉매 성분들은 기판 위 및/또는 내에 배치될 수 있다. 특정 실시형태에서, 촉매 성분 중 하나 이상을 함유하는 워시코트가 비활성 기판, 예컨대 골판지형 금속판 또는 벌집형 코디아라이드 브릭에 코팅으로서 적용된다. 워시코트는 바람직하게 용액, 혼탁액, 또는 슬러리이다. 적합한 코팅은 기판 전체 또는 일부를 덮는 표면 코팅, 기판의 일부에 스며드는, 기판을 침투하는 코팅, 또는 이들의 어떤 조합을 포함한다. 촉매 성분에 더하여, 워시코트는 또한 알루미나, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 세리아 중 하나 이상을 포함하여, 필러, 바인더, 안정제, 유동성 조정제, 및 다른 첨가제들과 같은 성분들을 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 워시코트는 흑연, 셀룰로우스, 녹말, 폴리아크릴레이트, 및 폴리에틸렌 등과 같은 기공-형성제를 포함한다. 이를 추가적인 성분들은 원하는 반응을 반드시 촉매하지는 않지만 대신 예를 들어 작동 온도 범위의 증가, 촉매의 접촉 표면적의 증가, 촉매와 기판의 밀착성의 증가, 더 나은 가공을 위한 유동성 조정 등에 의해서 촉매 재료의 효능을 개선한다. 전형적으로, 바인더로 사용된 금속 산화물 입자는 입자 크기에 기초하여 지지체로 사용된 금속 산화물 입자와 구별될 수 있고, 바인더 입자가 지지체 입자에 비해서 유의하게 더 크다.

[0045] 특정 실시형태에서, 제1 산화 촉매의 지지체는 필러, 바인더 및 강화제와 같은 다른 성분들과 함께 압출가능한 페이스트로 반죽되고, 이것이 이어서 다이를 통해서 압출되거 벌집형 브릭을 형성한다.

[0046] 벌집형 브릭이 건조 및/또는 하소되기 전이나 후에 제1 산화 촉매의 귀금속 성분이 브릭의 하나 이상의 부분 또는 전체 브릭에 첨가되어 제1 산화 촉매를 형성한다. 다른 실시형태에서, 지지된 귀금속을 함유하는 제1 산화 촉매는 압출 전에 압출가능한 페이스트에 혼입된다. 다음에, SCR 촉매와 제2 산화 촉매가 압출된 제1 산화 촉매 브릭 위에 코팅으로서 적용된다.

[0047] 본 발명에서 유용한 두 가지 기판 디자인은 판형 및 벌집형이다. 판형 촉매는 벌집형보다 압력 강하가 비교적 더 낮고 막힘과 오염에 덜 민감하지만, 판 형태는 훨씬 더 크고 더 고가이다. 판은 전형적으로 금속 또는 골판지형 금속으로 구성된다.

[0048] 벌집형 기판은 일반적으로 기판의 입구면에서 출구면까지 연장되며 양 단부가 개방되거나(플로-스로 기판) 또는 체커판 타입 패턴으로 단부가 교대로 봉쇄되는(월-플로 필터) 다수의 인접한 평행한 채널들을 포함한다. 이런 기하구조는 높은 표면적-대-부피 비율을 가져온다. 벌집 형태는 판형보다 더 컴팩트하지만, 압력 강하가 더 높고 더 쉽게 막힌다. 그러나, 대부분의 이동식 용도에서 바람직한 기판은 벌집형이다.

[0049] 특정 용도에서, 벌집형 플로-스로 모노리스는 높은 셀 밀도, 예를 들어 제곱 인치 당 약 600 내지 800 셀, 및/또는 약 0.18 - 0.35mm, 바람직하게 약 0.20 - 0.25mm의 평균 내벽 두께를 가진다. 다른 특정 용도에서, 벌집형 플로-스로 모노리스는 바람직하게 제곱 인치 당 약 150 - 600 셀, 더 바람직하게 제곱 인치 당 약 200 - 400 셀의 낮은 셀 밀도를 가진다. 바람직하게, 벌집형 모노리스는 다공성이다. 코디아라이트, 탄화규소, 질화규소, 세라믹, 및 금속에 더하여, 기판에 사용될 수 있는 다른 재료들은 질화알루미늄, 질화규소, 알루미늄 티타네이트, α -알루미나, 멀라이트, 예를 들어 침상형 멀라이트, 플루사이트, 서벳, 예컨대 Al_2OsZFe , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 또는 B_4CZFe , 또는 이들 중 어느 둘 이상의 단편을 포함하는 복합체를 포함한다. 바람직한 재료는 코디아라이트, 탄화규소 및 알루미늄 티타네이트를 포함한다. 특정 실시형태에서, 기판은 비활성이다.

[0050] 벌집형의 기판 벽은 바람직하게 워시코팅에 좋은 기공도 및 기공 크기를 가진다. 기공도는 다공성 기판에서 보

이드 공간의 퍼센트를 측정한 것이다. 바람직하게, 다공성 기판은 약 30 내지 약 80%, 예를 들어 약 40 내지 약 75%, 약 40 내지 약 65%, 또는 약 50 내지 약 60%의 기공도를 가진다. 기판의 총 보이드 부피의 퍼센트로서 측정되는 기공 상호연결성은 기공, 보이드 및/또는 채널이 이어져 다공성 기판을 통해, 즉 필터의 입구면부터 출구면까지 연속 경로를 형성한 정도이다. 바람직하게, 다공성 기판은 적어도 약 30%, 더 바람직하게 적어도 약 40%의 기공 상호연결성 부피를 가진다.

[0051] 기판의 평균 기공 크기는 수은압입법을 포함하는 어떤 적합한 수단에 의해서 결정될 수 있다. 바람직한 다공성 기판은 약 10 내지 약 40 μm , 예를 들어 약 20 내지 약 30 μm , 약 10 내지 약 25 μm , 약 10 내지 약 20 μm , 약 20 내지 약 25 μm , 약 10 내지 약 15 μm , 및 약 15 내지 약 20 μm 의 평균 기공 크기를 가진다.

[0052] 도 1a를 보면, 지지체 벽(14), 제1 산화 촉매(12)를 가진 제1 층, 및 제2 산화 촉매와 SCR 촉매의 혼합물을 가진 제2 층을 가진 본 발명의 실시형태가 도시된다. 일반적으로, 본 발명의 촉매층은 기판에 침투하고; 기판의 일부에, 예를 들어 대부분에 스며들고; 기판을 표면을 코팅하고; 또는 이들의 어떤 조합에 해당한다. 여기서, 제1 층(12)은 밀층으로서 기판(14) 위에 직접 배치되고, 제2 층(10)은 윗층으로서 제1 층(12) 상에 배치된다. 바람직하게, 제1 층(12)과 제2 층(10)은 물리적으로 별도로 분리되어 있지만 연속적인 층이다. 층들과 관련하여 본원에서 사용된 용어 "연속적인"은 각 층이 그것의 인접 층(들)과 접촉하고 층들이 전체적으로 기판 위에서 서로의 위에 하나씩 배열된다는 의미이다. 본원에서 사용된 용어 "제1 층" 및 "제2 층"은 촉매 물품을 통과하거나, 지나가거나 및/또는 지나는 배기 가스 유동의 정상 방향에 대해 촉매 물품에서 촉매층들의 상대적 위치를 설명하기 위해 사용된다. 정상 배기 가스 유동 조건에서 배기 가스는 제1 층과 접촉되기 전에 제2 층과 접촉되어 적어도 부분적으로 스며들며, 계속해서 제2 층을 통해 되돌려져서 촉매 성분을 빠져나간다.

[0053] 도 1a에서, 제1 및 제2 층은 기판의 전체 축 길이 상에 배치된다. 그러나, 다른 실시형태에서, 촉매층들 중 하나 이상의 기판의 단지 일부만을 덮는다(도 1d 참조). 예를 들어, 촉매층은 기판을 통과하는 배기 가스 유동(50)의 전체 방향에 대해 기판의 정면(46)에서 기판의 후면(48)까지 기판의 길이의 약 10 퍼센트에 적용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 적어도 제1 산화 촉매층은 기판의 후면(48)의 일부에 코팅된다. 다른 구체예에서, 촉매층들은, 바람직하게 기판의 후면(48) 또는 정면(46)에서부터 기판의 약 25 퍼센트, 약 50 퍼센트, 또는 약 75 퍼센트를 덮는다. 촉매 코팅들은 기판의 동일한 또는 상이한 부분에 적용될 수 있지만, 바람직하게 SCR 촉매를 함유하는 코팅은 제1 산화 촉매를 함유하는 코팅을 완전히 덮으며, 이로써 촉매층들에 의해서 처리되는 모든 배기 가스는 제2 층을 먼저 통과한 후에야 제1 층에 도달할 수 있게 된다.

[0054] 바람직하게, 제2 산화 촉매를 함유하는 코팅은 바람직하게 제1 산화 촉매를 함유하는 코팅이나 층의 상부 및/또는 상류에 있다. 바람직하게, 제2 층은 제1 층을 완전히 덮으며, 이로써 촉매층들에 의해서 처리되는 모든 배기 가스는 제2 층을 먼저 통과한 후에야 제1 층에 도달할 수 있게 된다.

[0055] 도 1b에는 제1 산화 촉매가 고도로 다공성인 기판 벽(25) 내에 배치된 본 발명의 바람직한 실시형태가 도시된다. 코팅된 기판은 SCR 촉매와 제2 산화 촉매 둘 다의 혼합물을 함유하는 층으로 덮인다. 이 실시형태의 예는 고 기공성 기판, 바람직하게 플로-스로 기판의 벽에 침투된 또는 벽 내에 코팅된 Pt를 포함한다. Pt-함유 기판은 이어서 SCR 촉매와 제2 산화 촉매의 혼합물로 코팅된다. 대안으로서, Pt-함유 기판은 분리된 SCR 촉매층과 제2 산화 촉매층을 함유할 수 있다. 다른 실시형태에서, Pt-함유 기판은 압출된 촉매이고, 이것이 이어서 SCR/제2 산화 혼합층 또는 분리된 SCR 및 제2 산화 촉매층들로 코팅된다.

[0056] 도 1c는 제2 산화 촉매(30)가 SCR 촉매층(31) 상에 별도로 분리되어 있지만 연속하는 층을 형성한다. 여기서, 제2 산화 촉매와 SCR 촉매는 혼합되지 않고 단일 워시코트로서 적용되지만, 대신에 분리된 층으로서 기판 위에 형성된다. 중요하게도 SCR 촉매층은 전체 제1 산화 촉매층(32) 상에 배치되고, 제2 산화 촉매층은 SCR 층 상에 배치된다. SCR 층은 전체 제1 산화 촉매층을 덮어서 하부층에서 암모니아 산화를 통해서 형성된 처리되지 않은 부차적인 NOx가 SCR 촉매와 접촉하지 않은 채로 시스템을 빠져나가지 않도록 한다. 도 1c에서 보여준 것과 같은 특정 실시형태에서, 제1 산화 촉매는 기판의 단지 일부에만, 바람직하게 후면 부분에만 배치되지만, SCR 촉매층은 전체 기판을 덮는다. 다른 실시형태에서, 제1 산화 촉매는 기판의 전체 길이에 적용된다.

[0057] 중요하게도 제2 산화 촉매는 SCR 촉매층 상에 및/또는 상류에 배치된다. 도 1d에서 제2 산화 촉매(40)는 SCR 및 제1 산화 촉매의 상류에서 기판에 직접 코팅되며, 여기서 "하류"에 대해서 "상류"는 기판을 통과하거나 지나가는 배기 가스 유동(50)의 정상 방향에 상대적이다. 특정 실시형태에서, 제2 산화 촉매는 SCR 및 제1 산화 촉매를 함유하는 기판의 하류 부분 또는 구역의 상류에 있는 기판 벽의 부분 또는 구역에 포함된다.

[0058] 기판 벽에 코팅되는 것에 대한 대안으로서, 제2 산화 촉매는 고 기공성 기판 벽에, 예를 들어 벽을 침투하는 내

부 코팅으로서 포함될 수 있거나, 또는 기판을 형성하는 압출가능한 페이스트에 포함될 수 있다. 제2 산화 촉매는 상류 구역에 제한될 수 있거나, 또는 기판의 전체 길이에 포함될 수 있으며, 단 SCR과 제1 산화 촉매는 하류 부분 또는 구역에 배치되어야 한다. 특정 실시형태에서, 제2 산화 촉매는 기판의 전체 길이에 포함될 수 있고, 제1 산화 촉매는 제2 산화 촉매 상에서 벽에 코팅되거나 벽 내에 함침될 수 있으며, 단 제1 산화 촉매는 기판의 후면의 구역에 제한되어야 하고, SCR 촉매가 제1 산화 촉매를 함유하는 구역 상에 코팅될 수 있다. 도 1e는 정면 단부(66)부터 후면 단부(68)까지 기판의 전체 길이를 따라서 벽에 제2 산화 촉매(60), 제1 산화 촉매(60)를 또한 함유하는 벽 내 후면 구역 위에 제1 산화 촉매(62), 및 적어도 후면 구역을 덮는 SCR 코팅(61)을 가진 고 기공성 기판 벽(64)을 도시한다. 이러한 실시형태에서, 후면 구역은 Pd에 더하여 Pt와 같은 귀금속을 함유한다.

[0059] 특정 실시형태에서, 각 층에 대해 또는 둘 이상의 층의 조합에 대해 기판 위 및/또는 내에서 워시코트 또는 함침 로딩은 0.1 내지 8g/in^3 , 더 바람직하게 0.5 내지 6g/in^3 , 및 더욱더 바람직하게 1 내지 4g/in^3 이다. 특정 실시형태에서, 각 층에 대해 또는 둘 이상의 층의 조합에 대해 기판 위 및/또는 내에서 워시코트 또는 함침 로딩은 $>1.00\text{g/in}^3$, 예컨대 $>1.2\text{g/in}^3$, $>1.5\text{g/in}^3$, $>1.7\text{g/in}^3$ 또는 $>2.00\text{g/in}^3$ 또는 예를 들어 1.5 내지 2.5g/in^3 이다.

[0060] 특정 실시형태에서, 제2 산화 촉매는 약 0.1 내지 약 50, 더 바람직하게 약 0.5 내지 약 20, 및 더욱더 바람직하게 약 1 내지 약 10g Pd/ft^3 의 Pd 로딩을 생성하기에 충분한 양으로 존재한다.

[0061] 특정 실시형태에서, 제1 산화 촉매는 약 0.1 내지 약 75, 더 바람직하게 약 0.5 내지 약 20 또는 약 30 – 50g 귀금속/ ft^3 , 및 더욱더 바람직하게 약 1 내지 약 10g 귀금속/ft^3 의 촉매 로딩을 생성하기에 충분한 양으로 존재하지만, 촉매가 발열을 생성하는데 사용되는 일부 용도는 최대 75g/ft^3 , 예를 들어 최대 약 50g/ft^3 의 귀금속 로딩을 가진 제1 산화 촉매를 함유할 수 있다. 상기 설명된 귀금속 범위는 귀금속이 Pt일 때 특히 관련된다.

[0062] 특정 실시형태에서, SCR 촉매는 촉진제 금속과 지지체의 총 중량을 기준으로 약 약 0.1 내지 약 10 중량 퍼센트, 더 바람직하게 약 1 내지 약 7 중량 퍼센트, 및 더욱더 바람직하게 약 2.5 내지 약 5 중량 퍼센트의 촉진제 금속을 함유한다. 본 발명의 적어도 한 실시형태에서, SCR 촉매총 대 제1 산화 촉매총의 중량비는 약 0.5:1 내지 약 10:1, 및 더 바람직하게 약 2:1 내지 약 7:1이다.

[0063] 특정 실시형태에서, 본 발명은 린번 연소 과정으로부터 발생된 NOx, CO, NH₃ 및/또는 HC, 예컨대 디젤 엔진 또는 고정식 가스 터빈으로부터의 배기 가스를 처리하도록 적합하게 된 후처리 배기 시스템이다. 도 2a에 배기 매니폴드(500), 배기 매니폴드(500) 하류의 SCR 촉매(520), 매니폴드(500)와 SCR 촉매(520) 사이의 지점(515)에서 배기 가스 스트림(미도시)에 도입되는 질소성 환원제(510)의 선택적인 공급원, 및 SCR 촉매(520) 하류의 본원에 설명된 ASC 촉매(540)를 포함하는 시스템의 실시형태가 도시된다. 여기서, SCR 촉매(520)와 ASC 촉매(530)는 분리된 브릭으로 도시된다. 이들 분리된 브릭은 서로 인접하여 접촉하고 있을 수 있거나, 또는 특정 거리만큼 분리될 수 있으며, 단 이들은 서로 유체 연통되어야 하고, SCR 촉매 브릭이 암모니아 슬립 촉매 브릭의 상류에 배치되어야 한다. 다른 실시형태에서, SCR 촉매(520)와 ASC 촉매(530) 성분은 상류/하류 배열로 동일한 브릭 상에 조합된다. 예를 들어, SCR 촉매는 플로-스로 기판의 상류측에 있을 수 있고, ASC 촉매는 플로-스로 기판의 하류측에 있을 수 있다. 다른 실시형태에서, SCR 촉매는 월-플로 필터의 입구측에 코팅되고, ASC 촉매는 플로-스로 필터의 출구측에 코팅된다. 하류 또는 상류 DPF와 같은 다른 구성요소들이 또한 포함될 수 있다. 여기서, 용어 "상류" 및 "하류"는 시스템을 통한 배기 가스 유동(575)의 정상 방향을 기준으로 후처리 시스템에서 구성요소들의 상대적인 위치를 말한다.

[0064] 배기 가스 매니폴드는 바람직하게 엔진을 떠나는 배기 가스를 후처리 시스템으로 보내기 위한 도관이다. 터보 차지와 같은 다른 구성요소들은 선택적으로 배기 가스 매니폴드(500)에 또는 근처에 포함될 수 있다. 매니폴드를 통과한 후, 배기 가스는 주 SCR 촉매와 접촉하여 배기 가스로부터 NOx를 선택적으로 산화시킨다. SCR 촉매의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게 본원에 설명된 SCR 촉매이다. 독립형 상류 SCR 촉매(520)는 ASC 구성요소(540)에서 이용된 SCR 촉매에 대해 동일한 조성 또는 상이한 조성을 가질 수 있다.

[0065] 도 2a에 도시된 것과 같은 특정 실시형태에서, 시스템은 SCR 촉매의 상류에서 배기 가스 스트림(미도시)에 분사되거나 도입되는 요소, 암모니아 또는 이들의 전구체 또는 유도체와 같은 질소성 환원제(510)의 공급원을 포함한다. 다른 실시형태에서, 시스템은 시스템에 질소계 환원제를 분사하는 구성요소를 갖지 않으며, 대신 SCR 과정에서 소비하기 위한 질소계 환원제, 특히 NH₃의 적어도 일부가 SCR 촉매의 상류에 배치된 NOx 흡착제 촉매

(NAC), 희박 NOx 트랩(NLT), 또는 NOx 저장/환원 촉매(NSRC)에 의해서 공급된다. 본 발명에서 유용한 NAC 성분은 염기성 재료(예컨대 알칼리 금속의 산화물, 알칼리 토금속의 산화물, 및 이들의 조합을 포함하여 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 희토류 금속), 및 귀금속(예컨대 백금), 및 선택적으로 환원 촉매 성분, 예컨대 로듐의 촉매 조합을 포함한다. NAC에서 유용한 염기성 재료의 구체적인 종류는 산화세슘, 산화칼륨, 산화마그네슘, 산화나트륨, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화바륨, 및 이들의 조합을 포함한다. 귀금속은 바람직하게 약 10 내지 약 200g/ft³, 예컨대 20 내지 60g/ft³로 존재한다. 대안으로서, 촉매의 귀금속은 약 40 내지 약 100g/ft³일 수 있는 평균 농도를 특징으로 한다.

[0066] 특정 조건에서, 주기적인 부화 재생 사건 동안, NH₃는 NOx 흡착제 촉매 상에서 발생될 수 있다. NOx 흡착제 촉매 하류의 SCR 촉매는 전체적인 시스템 NOx 환원 효율을 개선할 수 있다. 조합된 시스템에서, SCR 촉매는 부화 재생 사건 동안 NAC 촉매로부터 방출된 NH₃를 저장할 수 있고, 저장된 NH₃를 이용하여 정상 희박 작동 조건 동안 NAC 촉매를 통해서 빠져나온 NOx를 일부 또는 전부 선택적으로 환원시킨다.

[0067] ASC 구성요소(530)는 SCR 촉매의 하류에 있으며, 시스템을 통한 암모니아 슬립을 감소시키고 배기 가스에 있을 수 있는 CO 및/또는 HC의 적어도 일부, 및 바람직하게 적어도 대부분을 산화시키는 두 가지 기능을 한다. 바람직하게, 시스템은 ASC 구성요소(540)의 상류에서, 별도의 기판 위의 디젤 산화 촉매와 같은, 산화 촉매를 갖지 않는다.

[0068] 도 2b는 린번 엔진에 의해서 발생된 배기 가스와 같은 NOx, CO 및 HC를 함유하는 배기 가스(90)를 수용하고, 이 배기 가스를 처리하여 배기 가스(90)에 비해서 NOx, CO 및/또는 HC를 더 낮은 농도로 함유하는 정화된 배기 가스(160)를 생성하기 위한 배기 가스 후처리 시스템에 관한 본 발명의 다른 실시형태를 도시한다. 도 2b의 후처리 시스템은 SCR 촉매(120)와 DOC 촉매(105)의 하류의 지점(135)에 도입된 연료 공급원(130)을 포함한다. 바람직하게, 연료 공급원(130)은 SCR 촉매(120)와 ASC 촉매(130) 사이의 지점(135)에서 후처리 시스템에 도입되며, 여기서 시스템은 바람직하게 SCR 촉매(120)와 ASC 촉매(140) 사이에 어떤 촉매 성분을 갖지 않는다.

[0069] 연료 공급원은 전형적으로 배기 가스를 발생시키는 엔진에 의해서 사용되는 연료와 동일하거나 유사한 탄화수소계 연료이다. 연료는 DPF 성분(150)의 상류에서 배기 시스템에 주기적으로 도입되고 발열 반응에서 반응물로 사용된다. 더 구체적으로, 연료는 ASC(140)에 의해서 산화되어 발열 반응을 통해서 열을 발생시킨다. 이 열은 차례로 DPF 상에 축적된 그을음 또는 다른 미립자 물질을 연소시키는데 사용되며, 이로써 그을음이 제거되고 DPF가 재생된다. DPF의 재생은 막힘과 지나친 시스템 배압을 방지한다. 본 발명의 DPF는 바람직하게 세라믹 월-플로 필터이다. 이 필터는 코팅되지 않거나 또는 하나 이상의 촉매로 코팅될 수 있다. 필터의 재생은 능동적으로 또는 수동적으로 수행될 수 있다.

[0070] 시스템은 SCR 촉매(120)의 상류와 DOC 성분(105)의 하류에 있는 지점(115)에서 시스템에 질소계 환원제(110)(예를 들어, 요소, 암모니아 또는 이들의 전구체 또는 유도체)를 도입하기 위한 선택적인 서브-시스템을 더 포함한다.

[0071] 시스템은 배기 가스 중의 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시키기 위한 산화 촉매(105)(예를 들어, 디젤 산화 촉매(DOC))를 포함하며, 이것은 배기 가스에 질소성 환원제를 계량해 넣는 지점(115)의 상류에 위치될 수 있다. DOC는 또한 배기 가스 중의 CO 및/또는 HC를 완전히 또는 부분적으로 산화시킬 수 있다. 한 실시형태에서, 산화 촉매는 SCR 촉매로 들어가기 전에, 예를 들어 250°C 내지 450°C의 산화 촉매 입구 배기 가스 온도에서 약 4:1 내지 약 1:3의 NO 대 NO₂의 부피비를 갖는 가스 스트림을 얻기에 적합하게 된다. 산화 촉매는 플로-스로 모노리스 기판에 코팅된 백금, 팔라듐 또는 로듐과 같은 적어도 하나의 백금족 금속(또는 이들의 어떤 조합)을 포함할 수 있다. 한 실시형태에서, 적어도 하나의 백금족 금속은 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐 둘의 조합이다. 백금족 금속은 알루미나, 제올라이트, 예컨대 알루미노실리케이트 제올라이트, 실리카, 비-제올라이트 실리카 알루미나, 세리아, 지르코니아, 티타니아 또는 세리아와 지르코니아 둘을 함유하는 혼성 또는 복합 산화물과 같은 고 표면적 워시코트 성분 상에 지지될 수 있다.

[0072] 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 바람직하게 린번 연소 과정에 의해서 발생된 배기 가스 중의 NOx, NH₃, CO, HC 및 미립자 물질 중 적어도 하나의 농도를 감소시킴으로써 배기 가스를 처리하기 위한 방법이 제공된다. 바람직하게, 이 방법은 상류 SCR 반응에 의해서 전환되지 않은 과량의 NH₃를 산화시키는 단계(암모니아 산화 또는 AMOX)를 포함한다.

- [0073] 바람직한 실시형태에서, 본 발명은 가스 중의 NO_x 화합물의 환원 및/또는 NH₃의 산화 단계를 포함하는 배기 가스를 처리하기 위한 방법이며, 이것은 가스 중의 NO_x 화합물 및/또는 NH₃의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 동안 NO_x 화합물의 촉매 환원을 위한 본원에 설명된 촉매 조성물과 가스를 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0074] 특정 실시형태에서, SCR 및/또는 AMOX 과정은 적어도 100°C의 온도에서 수행된다. 다른 실시형태에서, 이 과정(들)은 약 150°C 내지 약 750°C의 온도에서 일어난다. 특정 실시형태에서, 온도 범위는 약 175 내지 약 550°C이다. 다른 실시형태에서, 온도 범위는 175 내지 400°C이다. 또 다른 실시형태에서, 온도 범위는 450 내지 900°C, 바람직하게 500 내지 750°C, 500 내지 650°C, 450 내지 550°C, 또는 650 내지 850°C이다.
- [0075] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 가스 중의 NO_x 화합물의 환원 및/또는 NH₃의 산화를 위한 방법이 제공되며, 이것은 가스에서 NO_x 화합물의 수준을 감소시키기에 충분한 시간 동안 본원에 설명된 촉매와 가스를 접촉시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 방법은 다음 단계들 중 하나 이상을 포함할 수 있다: (a) 촉매 필터의 입구와 접촉해서 그을음의 축적 및/또는 연소; (b) 바람직하게 NO_x의 처리 및 환원체를 수반하는 촉매 단계의 개입 없이 촉매 필터와 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 질소성 환원 제제의 도입; (c) NO_x 흡착제 촉매 또는 희박 NO_x 트랩 상에서 NH₃ 발생 및 바람직하게 하류 SCR 반응에서 환원제로서 이러한 NH₃의 사용; (d) 배기 가스 스트림을 DOC와 접촉시켜서 탄화수소계 가용성 유기분획(SOF) 및/또는 일산화탄소를 CO₂로 산화시키고, 및/또는 NO를 NO₂로 산화시키며, 이것은 이어서 미립자 필터에서 미립자 물질을 산화시키는데 사용될 수 있고; 및/또는 미립자 필터의 미립자 물질(PM)을 감소시키는 단계; (e) 환원 제제의 존재하에 배기 가스를 하나 이상의 플로-스로 SCR 촉매 장치(들)와 접촉시켜서 배기 가스에서 NO_x 농도를 감소시키는 단계; 및 (f) 배기 가스를, 바람직하게 SCR 촉매의 하류에 있는 암모니아 슬립 촉매와 접촉시켜서 배기 가스가 대기로 방출되기 전에 또는 배기 가스의 엔진 진입/재진입에 앞서 배기 가스가 재순환 루프를 통과하기 전에 암모니아의 전부는 아니지만 대부분을 산화시키는 단계.
- [0076] 다른 실시형태에서, 본 발명은 필터를 재생시키기 위한 방법이다. 이 실시형태에서, 촉매 물품은 ASC의 상류에서 그리고 바람직하게 주 SCR 촉매의 하류에서 배기 가스에 분사된 탄화수소계 연료를 연소시키기 위해 사용된다. 이 연소는 배기 가스를 가열하고, 이것은 차례로 미립자 필터와 접촉된다. 이 고온 배기 가스는 필터 상의 그을음 및 다른 미립자 물질의 연소를 촉진하고, 이로써 그을음과 미립자 물질을 제거한다. 그을음 및 미립자 물질의 제거가 필터를 재생시킨다.
- [0077] 본원에 설명된 것과 같은 배기 가스를 처리하기 위한 방법은 연소 과정, 예컨대 내연 엔진(이동식이나 고정식), 가스 터빈 및 석탄 또는 오일 점화 파워 플랜트로부터 유래된 배기 가스에 대해 수행될 수 있다.
- [0078] 상기 방법은 또한 정련과 같은 산업상의 공정, 정련용 히터 및 보일러, 퍼니스, 화학 가공 산업, 코크스 오븐, 도시 폐기물 공장 및 소각로 등으로부터의 가스를 처리하는데 사용될 수 있다. 특정 실시형태에서, 상기 방법은 차량의 린번 내연 엔진, 예컨대 디젤 엔진, 린번 가솔린 엔진 또는 액화석유가스 또는 천연가스에 의해서 구동되는 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는데 사용된다.
- [0079] 특정 실시형태에서, 본 발명은 질소 산화물(NO_x), 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)의 배출물을 감소시키기 위한 쓰리-웨이(TWC) 촉매 및 본원에 설명된 하류 ASC 촉매를 포함하는 리치-번 연소를 위한 후처리 시스템에 관한 것이다. 공기-대-연료 비율이 화학량론적 양을 초과하는 연료량을 갖는(즉, 공기-대-연료 비율이 화학량론적 비율 이하이다) 부화 조건에서 엔진과 같은 연소 과정을 작동시키면 엔진을 나오는 NO_x의 상당한 부분이 쓰리-웨이 촉매를 거쳐 암모니아(NH₃)로 전환되지만, ASC 촉매의 경우에는 부차적인 배출물로서 배출된다. TWC 촉매가 장착된 전형적인 리치-번 엔진의 경우, 테일파이프 NH₃가 약 400ppm 근처일 수 있다.
- [0080] 본 발명의 실시형태에 따라서, 암모니아(NH₃) 배출물을 감소시키기 위한 시스템은 (a) 제1 기관 및 그 위에 배치된 쓰리-웨이 촉매를 포함하는 제1 구성요소로서, 여기서 제1 구성요소는 제2 촉매와 제2 기관 위 및/또는 내에 배치된 제1 촉매층 및 제1 촉매층 상에 코팅된 제2 촉매층을 가진 ASC 촉매를 포함하는 제2 구성요소의 상류에 그것과 유체 연통하여 배치되고, 제1 촉매층은 제1 산화 촉매를 포함하며, 제2 촉매층은 (i) 지지된 팔라듐으로 구성된 제2 산화 촉매와 (ii) NO_x를 선택적으로 환원시키고 및/또는 NH₃를 저장하는 촉매의 혼합물을 함유하며, 제1 및 제2 산화 촉매가 상이한 조성인 제1 구성요소; 및 선택적으로 (b) 상기 제1 및 제2 구성요소 사이에 배치된 산소-함유 가스 유입구를 포함한다. 본 발명의 추가의 실시형태에서, 상기 시스템은 추가로 (c) 제1 구성요소의 상류에 그것과 유체 연통하여 있는, 리치-번 연소 과정으로부터 유래된 배기 가스를 포함하는 제1

가스상 퍼드 스트림; 및 (d) 제1 및 제2 구성요소와 유체 연통하고 상기 산소-함유 가스 유입구와 유체 연통하여 제1 구성요소와 제2 구성요소 사이에 배치된 도관을 포함한다. 적어도 한 실시형태에서, NH₃ 산화를 위한 소 기공 분자체는 Cu-지지된 CHA 프레임워크 탑입 소 기공 분자체, 예컨대 Cu-지지된 SAPO-34이다.

[0081] 본 발명의 다른 실시형태에서, 암모니아(NH₃) 배출물을 감소시키기 위한 방법은 NH₃ 및 람다 < 1을 가진 배기 가스에 산소-함유 가스를 도입하여 산소화된 가스 스트림을 제공하는 단계; 및 산소화된 가스 스트림을 적어도 하나의 전이금속을 지지하는 적어도 하나의 소 기공 분자체를 포함하는 NH₃ 산화 촉매에 노출시켜서 NH₃의 적어도 일부를 N₂로 선택적으로 산화시키는 단계를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시형태에서, 상기 방법은 산소-함유 가스를 도입하는 단계의 상류에서, 리치번 배기 가스를 질소 산화물(NOx), 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)를 전환시키기 위한 쓰리-웨이 촉매에 노출시켜서 NH₃ 및 람다 < 1을 가진 가스 스트림을 생성하는 단계를 더 포함한다. 산소-함유 가스는 적어도 약 1:1, 바람직하게 약 2:1 내지 약 1:1의 O₂:NH₃ 비를 갖는 산소화된 가스 스트림을 생성하도록 도입될 수 있다. 적어도 한 실시형태에서, 산소-함유 가스는 적어도 0.1% 산소, 예컨대 주변 공기를 포함한다. 노출 단계는 바람직하게 리치번 배기 가스가 적어도 약 350°C, 바람직하게 약 400-650°C의 범위의 온도에 있을 때 발생한다.

[0082] TWC는 바람직하게 코팅된 모노리스 형태 또는 압출된 형태로 특이적 촉매 활성(예를 들어, H₂S 억제, NOx 저장, HC 저장)을 증진시키기 위한 추가적인 첨가제를 가질 수도 있고 갖지 않을 수도 있는, 담체 재료 상에 지지된 활성 촉매 재료(즉, 백금족 금속(PGM) 또는 비-PGM)의 단일층, 또는 다수 층을 포함하거나 구성된다.

실시예

실시예 1: 상부층에 Pd를 가진 ASC 촉매의 제조

[0085] 플로-스로 별집형 코어(4.66 인치 x 3.0 인치, 400 cpsi, 4 mil 벽 두께)를 제1 산화 촉매로 코팅하여 하부층을 형성하고, 이어서 제2 산화 촉매/SCR 촉매로 코팅하여 하부층 상에 상부층을 형성했다.

[0086] 하부층의 촉매는 다음과 같이 제조했다: 분쇄된 감마 알루미나 워시코트를 적당한 용기에 넣는다. 감마 알루미나의 d₅₀은 약 3.2-4.0 μm인 것으로 결정되었다. 고 전단 혼합기를 사용하여 탈이온수를 워시코트와 혼합했고, 워시코트에 석신산을 첨가해서 젤을 형성했다. 다양한 양의 질산백금과 선택적으로 질산팔라듐을 젤에 첨가하고, 이어서 이 재료를 혼합하여 슬러리를 형성했다. 슬러리를 하부 촉매층으로서 별집형 코어에 적용하고, 코팅된 코어를 건조 및 하소시켰다. 샘플에서 다양한 양의 Pt와 Pd를 표 1에 나타낸다.

[0087] 상부층의 촉매는 다음과 같이 제조했다: 아세트산구리 용액을 SAPO-34와 혼합하여 약 2.5 중량 퍼센트 Cu를 가진 촉매를 생성했다. 별도로 질산 Pd와 석신산을 1.1 석신산/Pd 중량비로 탈이온수에서 혼합하여 초기 습윤 용액을 제조했다. 이 용액을 초기 습윤점을 5% 넘는 용액 양을 목표로 초기 습윤에 의해서 감마 알루미나 지지체에 첨가하여 습윤 페이스트를 얻었다. 페이스트를 건조시키고 분쇄하고 3°C/min의 상승 속도로 고정식 오븐에서 2시간 동안 500°C에서 소성시켰다.

[0088] 별도로, 탈이온수에 알루미나 분산물을 형성했다. 건조된 Cu/SAPO-34를 분산물에 첨가하고, 이어서 건조된 Pd/알루미나를 첨가했다. 결과의 워시코트를 상부 촉매층으로서 별집형 코어에 적용하고, 코팅된 코어를 건조 및 하소시켰다. 상부 워시코트는 약 2.6 - 2.8g/in³의 로딩을 가졌으며, 이것은 약 0.35g/in³ 알루미나 및 약 2g/in³의 Cu/SAPO-34를 포함했다. 하부 워시코트는 약 0.7g/in³의 로딩을 가졌다.

표 1

샘플 No.	워시코트 층	Cu(g/ft ³)	Pd(g/ft ³)	Pt(g/ft ³)
1	상부	90	5	
	하부			40
2	상부	90	5	
	하부			35
3	상부	90	5	
	하부			35
4	상부	90	10	
	하부			35

5	상부	90	5	
	하부		30	5
6	상부	90	5	
	하부		33	2

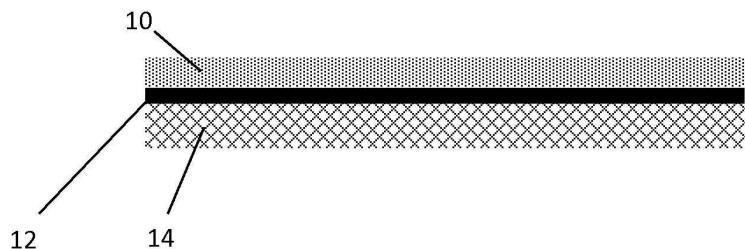
[0090] 실시예 2: 촉매 성능

[0091] 바나듐계 SCR 촉매와 Pd 산화 촉매의 혼합물을 함유하는 상부층과 Pt AMOX 촉매를 함유하는 하부층을 가진 촉매 샘플을 NH₃ 전환, CO 전환, 및 HC 전환에 대해 평가했다. 이들 결과를 상부층에 Pd 산화 촉매가 없는 것을 제외하고는 유사한 촉매와 비교했다. 상부층에 Pd를 가진 촉매는 상부층에 Pd가 없는 촉매와 비교하여 상당히 더 나은 CO 및 HC 전환 성능을 나타낸다(도 3 및 4). 놀랍게도, 상부층에 Pd를 사용하여 제조된 촉매와 사용하지 않고 제조된 촉매는 NH₃ 전환 및 NO_x 산출의 측면에서는 매우 유사한 성능을 나타낸다(도 5).

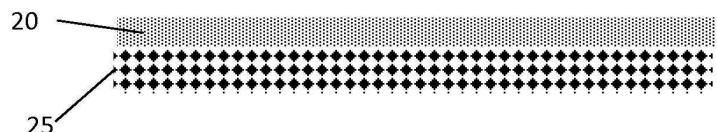
[0092] Cu/SAPO-34 SCR 촉매와 Pd 산화 촉매의 혼합물을 함유하는 상부층과 Pt AMOX 촉매를 함유하는 하부층을 가진 촉매 샘플을 광범위한 온도에 걸친 NH₃ 전환에서 N₂ 선택성과 또한 CO 전환에 대해 평가했다. 이들 결과를 상부층에 Pd 산화 촉매가 없는 것을 제외하고는 유사한 촉매와 비교했다. 상부층에 Pd를 가진 촉매는 상부층에 Pd가 없는 촉매와 비교하여 상당히 더 나은 CO 전환 성능을 나타낸다(도 8). 놀랍게도, 상부층에 Pd를 사용하여 제조된 촉매와 사용하지 않고 제조된 촉매는 NH₃ 전환에 대한 N₂ 선택성의 측면에서 매우 유사한 성능을 나타낸다(도 7).

도면

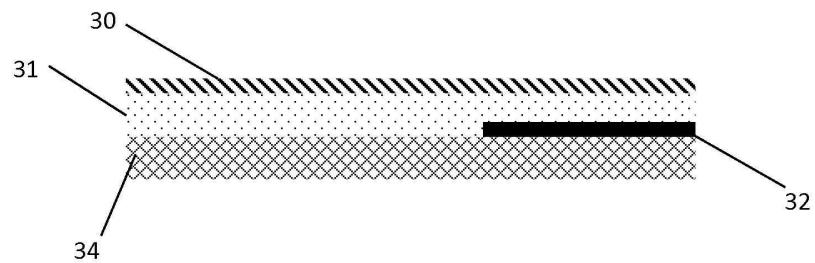
도면 1a



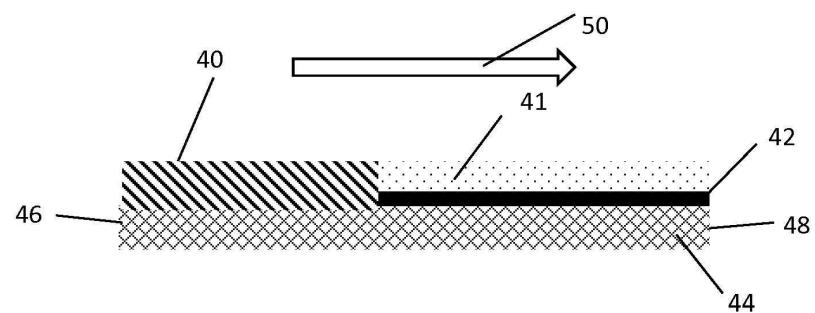
도면 1b



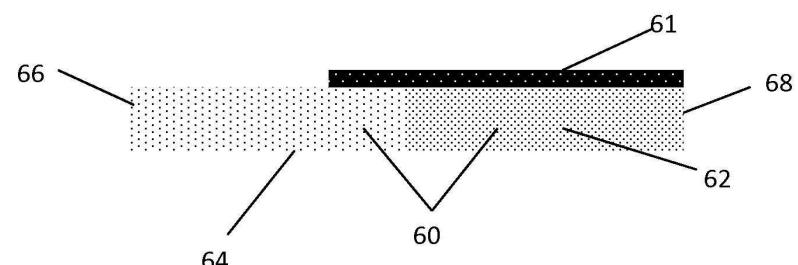
도면1c



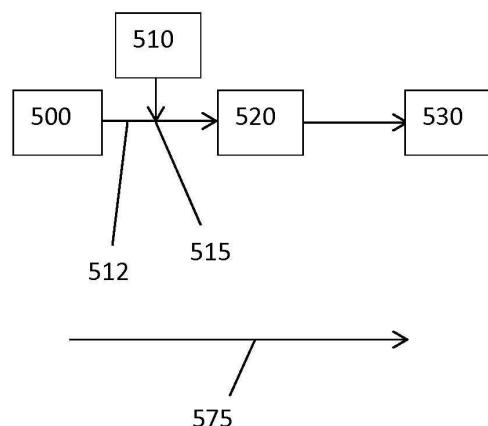
도면1d



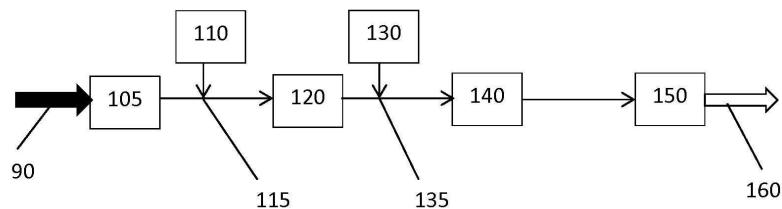
도면1e



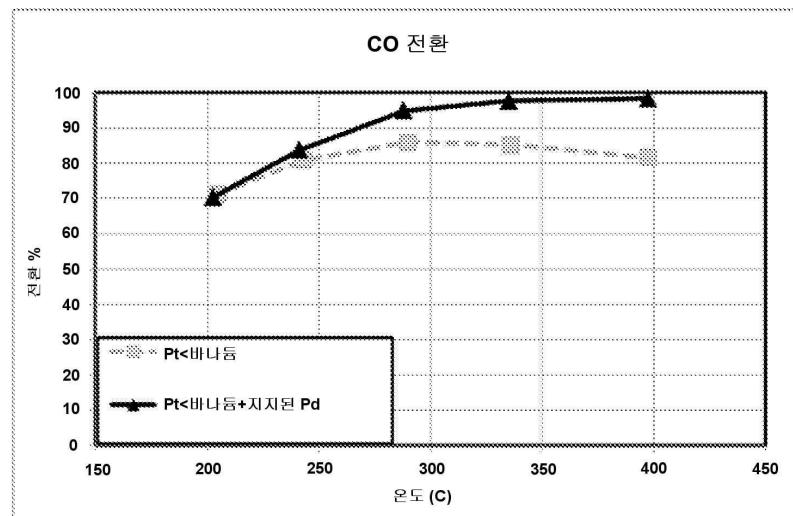
도면2a



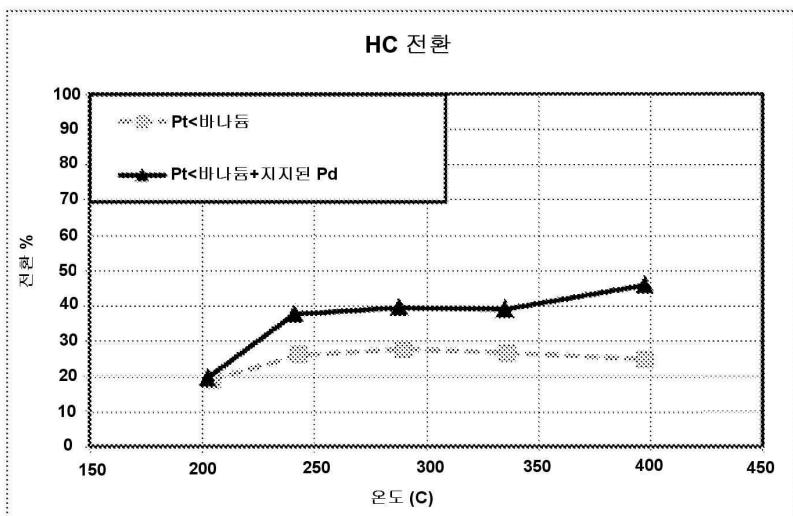
도면2b



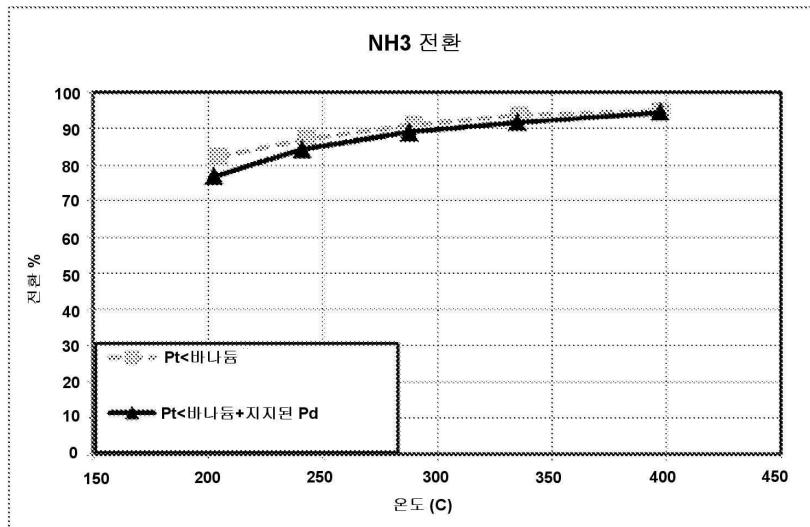
도면3



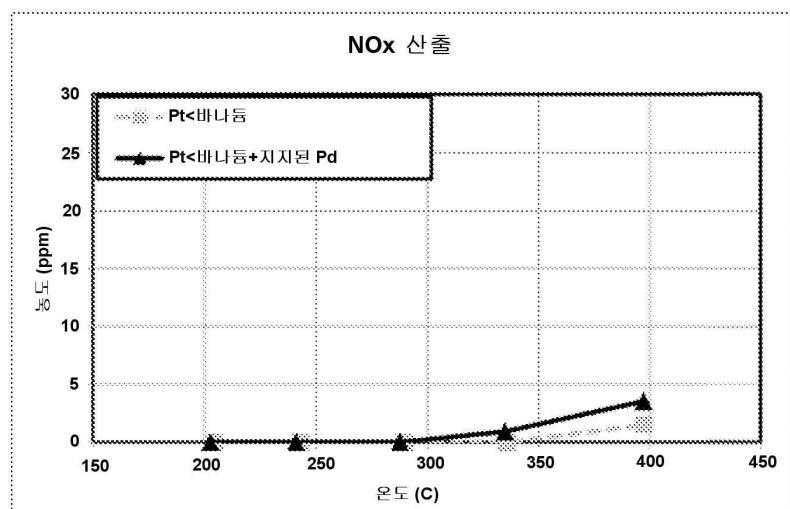
도면4



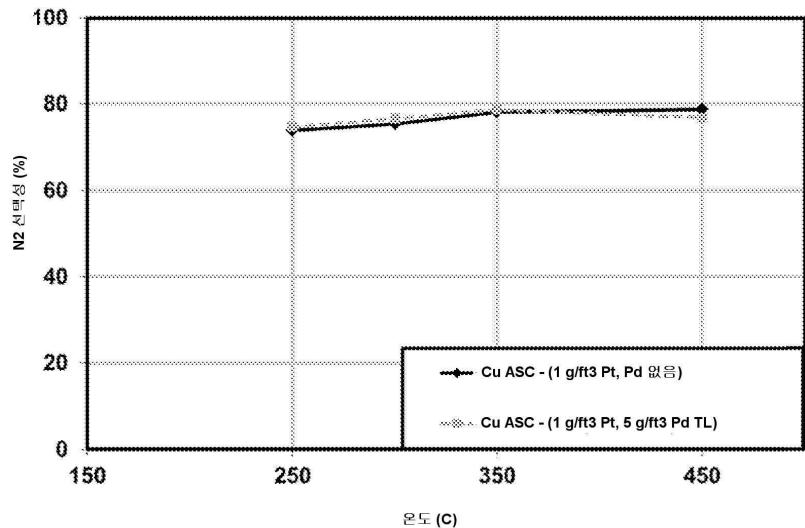
도면5



도면6



도면7



도면8

