(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 29/06
B01D 53/36

(45) 공고일자 1997년06월26일
(11) 공고번호 97-010499

(21) 출원번호	특1989-0016577	(65) 공개번호	특1990-0007474
(22) 출원일자	1989년11월15일	(43) 공개일자	1990년06월01일

(30) 우선권주장 273,214 1988년11월18일 미국(US)
(71) 출원인 코닝 인코오포레이티드 에이. 엘. 미첼슨
미합중국, 뉴욕, 코닝, 하우톤 파크

(72) 발명자 아윈 모리스 라크만
미합중국, 뉴욕, 코닝, 19 이스트 휘프스 스트리트
말라나고우다 다이아마나고우다 패틸
미합중국, 뉴욕, 코닝, 19 로워 드라이브
루이스 스탠리 소카 쥬니어
미합중국, 뉴욕, 페인티드 포스트, 614 베어타운 로드
스리니바스 호스덕 스와르프
미합중국, 뉴욕, 코닝, 137 필드 스트리트
라자 라오 우시리카
미합중국, 뉴욕, 페인티드 포스트, 101 웨스트 힐 테라스

(74) 대리인 이철

심사관 : 임창수 (책자공보 제5088호)

(54) 분자체-팔라듐-백금 촉매 시스템

요약

내용없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

분자체-팔라듐-백금 촉매 시스템

[도면의 간단한 설명]

제1도는 로듐을 제외시킨 촉매 시스템의 가스 배출결과를 나타낸 그래프.

제2도는 모듐을 포함한 촉매 시스템의 가스 배출 결과를 나타낸 그래프.

제3도는 모듐을 제외시키고 분자체를 함유하는 촉매 시스템의 가스 배출 결과를 나타낸 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자동차 배기 조절에 유용하게 사용될 수 있는 3방향 촉매(three way catalyst, TWC)와 같은 촉매 시스템에서의 촉매로서 모듐을 부분적으로 또는 전체적으로 치환하는 것에 관한 것이다.

흥미있는 촉매작용은 하이드로카본, 질소 산화물, 및 일산화탄소 등을 독성이 없는 기체 대응물로 전환시키는 것이다.

본 발명의 촉매 시스템은 초기에 촉매화된 반응물의 중간 생성물이 좀더 촉매화되어 이산화탄소, 질소가스 및 물을 형성하는 메타니즘을 포함하고 있다.

유독 배기 가승의 전환은 자동차 산업의 숙원 문제이다.

최근에는 촉매반응을 이용하여 배기 시스템으로부터 배출되는 유독 가스의 양을 감소시키는 노력이 경주 되고 있다. 탄소 및 질소의 환원형 및 산화형의 혼합형태에 대처할 수 있는 촉매 시스템의 필요성은 산업계에서 오랫동안 인지되어온 문제이다.

상기 목적을 달성하기 위해 내부 연소 엔진의 반응 생성물을 전환시킬 수 있도록 TWC 촉매 시스템이

개발되었다.

석탄 또는 기름 연소 발전소에서와 같은 유기 연료 에너지 전환시 발생되는 문제는 자동차 산업에서 나타나는 오염 물질과 동일한 종류의 문제이다.

따라서, 자동차 배기 가스에 적용될 수 있는 시스템은 산업 스모그 또는 유기 연료 발전원 등에도 동일하게 적용할 수 있다.

TWC 촉매 시스템중의 한 성분이 질소 산화물의 촉매적 환원시 효과적이라고 알려져 있는데, 이 성분이 바로 로듐이다.

그러나 불행하게도 로듐은 희귀하고 값이 비싸다.

따라서, 로듐을 치환 또는 대체하는 촉매 시스템에 대한 연구가 거듭되었다.

1982년에 간행된 간디(Gandhi)등에 의한 ACS 심포지움 씨리즈 NO.178에 있는 자동차의 Three-Way 촉매에 있어서의 몰리브데늄의 사용에는 TWC 촉매 시스템에서 약간의 로듐을 몰리부데늄으로 치환시키는 이점에 대해 논하고 있다. 명백한 이점은 모듐의 사용을 줄여 촉매 시스템의 비용을 현저하게 감소시키는데 있다.

따라서 로듐의 대체는 대규모 산업에서는 매우 중요하다.

미합중국 특허 제4,678,770호에서는 백금 및/또는 팔라듐, 회토류 옥사이드, 알루미나 및 로듐등을 사용하고 있다.

상기 혼합물들이 TWC 촉매 시스템으로 사용된다.

미합중국 특허 제4,297,328호에서 구리, 구리이온 및 제올라이트를 TWC 촉매 시스템에 사용하고 있다. 백금 및 팔라듐은 상기 시스템에 사용되지 않았다.

본 발명에서는 촉매 시스템내에 팔라듐 및/또는 백금을 그대로 유지하면서 촉매 시스템에서의 로듐을 부분적으로 또는 전체적으로 치환한다.

제올라이트와 같은 분자체(molecular sieve) 및 백금 및/또는 팔라듐을 단독으로 또는 이들의 화합물로 사용할 수 있다. 즉, 상기 촉매의 혼합물을 로듐/백금 및/또는 팔라듐 금속 시스템과 동일한 촉매 작용을 한다.

분자체, 백금 및/또는 팔라듐, 선택적으로 바인더 및 이들의 혼합물과 이들 사이의 혼합물들의 유기 연료 에너지 소비원으로부터 야기되는 배출가스를 촉매화시키면서 하나의 기질에 모두 부착 또는 결합되어 촉매 시스템을 구성한다.

여기서 상기 촉매 시스템은 질소옥사이드, 탄소수소 및 카본옥사이드로 구성된흐름을 질소가스, 이산화탄소 및 물로 구성된 흐름으로 전환시킨다. 분자체 그룹이 상기 목적에 유용하게 사용될 수 있다.

상기 그룹들은 제올라이트, 미세가공을 갖는 알루미늄 포스페이트 및 상기 기술분야에 통상의 지식을 가진자들이 알고 있는 다른 종류의 성분들로 구성된다.

분자체의 가장 양호한 예가 제올라이트이다. 관심있는 제올라이트는 모데나이트(mordenite) 초고안정 Y(ultra-stable Y), H-페리에라이트(H-ferrierite), H-오프레타이트(H-offretite), HL 파우더, ZSM-5, 베타-제올라이트, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, 하이퍼 Y(Hyper Y), 양호하기로는 실리카라이트(silicalite)와 같은 제올라이트 및 에리오나이트(erionite), 클리노프틸로라이트(clinoptilolite), 카바자이트(chabazite) 및 필립싸이드(phillipsite)등을 포함하는 천연 제올라이드 그룹드로부터 선택될 수 있다.

상기 제올라이트들은 알루미나 바인더를 사용하여 기질에 수세 코팅(wash coating)될 수 있다.

양호하기로는 제올라이트 및 알루미나 바인더들은 슬러리 형태로 되는 것이다. 상기 형태는 감마 알루미나 또는 다른 고표면적 알루미나 또는 이들의 전구물등을 함유할 수 있다.

실제 가장 양효한 예에서는 알카리 금속 및 회토류 옥사이드와 같은 옥사이드들이 열안정성을 향상시키기 위해 부가적으로 첨가되었다. 바인더는 슈도보에마이트(Pseudoboehmite) 알루미나, 하이드레이트 알루미나등과 같은 전이 알루미나, 이소프로폭사이드(isoproxide)와 같은 하이드롤라이즈드 알루미늄 알콕사이드(hydrolyzed aluminium alkoxide) 및 알루미늄 클로르하이드레이트 (chlorhydrate), 또는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 스피넬, 티타니아 등과 같은 영구 바인더로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.

양호한 전이 알루미나는 500℃-600℃ 영역에서 연소되어 γ-알루미나로 전환되는 슈트보에마이트 알루미나이다.

벌집형과 같은 기질 구조물이 슬러리로 코팅된다. 코팅은 침적(immersion) 또는 침액(dipping)에 의해 행해질 수 있다.

통상적으로 기질을 1회 침액 코팅시킬때 수세코팅 15-30wt%가 적용된다.

기질과 혼합된 슬러리는 500℃-600℃의 온도 범위에서 열처리된다. 다음 단계는 귀금속 촉매를 적용하는 것이다.

귀금속 염의 용액은 사전 처리된 기질에 적용된다.

귀금속 전구물을 함침시켜 고표면적 알루미나에 도입시킨다. 뜻밖에도, 귀금속 전구물들은 이미 존

재하는 제올라이트에 실질적으로 위치하지는 않는다.

상기 결과로 상기 분자체 및 귀금속들이 서로 병렬로(juxtaposed) 위치하고, 또한 제올라이트는 제올라이트의 특성과 부합되는 반응물을 촉매화하는 시스템인 분리 시스템을 형성할 수 있다. 또한, 귀금속들은 귀금속 특성에 가장 적합한 반응을 촉매화할 수 있다.

본 기술 분야에 통상의 지식을 가진 자들은, 상기에서 인용된 분자체 및 귀금속을 기질 구조물에 적용하는 공정이 촉매 시스템에 동일한 이점을 부여하면서도 다양하게 변형되어 행해질 수 있음을 인지할 수 있다.

예를들면, 귀금속들이 일단 γ-알루미나 또는 고표면적 알루미나 전구물에 분산된후, 열처리되고 그 후 슬러리로 처리된 분자체와 혼합되고, 그후 기질에 적용된다.

또 다른 방법은 고표면적 알루미나에서 귀금속을 기질을 코팅하고 그후 부자체 슬러리를 적용한다.

기질에 제올라이트를 제공하는 또 다른 방법은 벌집형 구조를 압출하기 전에 기질을 씨팅(seeding)시켜 그후 씨딩된 기질을 처리하여 제올라이트가 성장하게 한다.

1987년 10월 28일 출원한 단일화된 세라믹 기질의 표면에 제올라이트를 결정화시키는 방법이라는 표제하의 미합중국 특허 출원 제113,475호에는 세라믹 기질을 제올라이트로 처리하는 여러가지 방법들이 나타나 있다. 소결된 금속 분말 기질을 제올라이트로 치러 및/또는 결합시키는 기술은 신규한 것이다.

본 발명에서는 제올라이트와 같은 분자체를 결장화시키는 방법은 세라믹에 사용된 방법과 동일한 방법에의해 유용하게 영향을 받을 수 있음을 나타내고 있다. 이는 소결된 금속 분말 표면을 산, 염기 및 공기내에서 산화시키는 것 등으로 활성화시켜서 제올라이트와의 처리중 또는 그 이전에 적합한 옥사이드 표면을 제공하는 것을 포함하고 있다.

적합한 옥사이드 표면의 예는 알루미늄 옥사이드, 타타늄 옥사이드 및 실리콘 옥사이드이다. 또한 분자체 구성 성분 및/또는 이들 성분의 씨드(seed)는 연소전에 소결된 금속 배치와 함께 압출될 수 있다. 그후 씨드 성분들은 본 기술에 통상의 지식을 가진자들에게 알려져 있는 방법들에 의해서 성장되어 성숙되어질 수 있다.

특히, 상기에서 언급된 미합중국 특허 출원 제113,475호에 나타나 있는 방법들이 참조되었다. 고표면적 매체에 상기와 같은 귀금속 처리를 한 후에, 기질 처리된 제올라이트에 적용할 수 있다. 상기 처리를 한 후, 고표면적 매체상의 귀금속은 제올라이트로 처리된 기질상에 적용할 수 있다.

두 상이한 수세 코팅(wash coating)층들이 기질에 제공될 수 있다. 수세 코팅 재료들이 고표면적 다공성 매체라는 것은 본 기술에 통상의 지식을 가진자들에게는 잘 알려져 있다.

제올라이트 및 고표면적 옥사이드에서의 귀금속들의 수세코팅은 별도로 행해질 수 있으며, 어떤 층이 먼저 적용되는지 상관이 없으며, 그후 기질을 각 수세 코팅과 별도로 처리하여 층간의 샌드위치 효과를 얻도록 한다.

각 수세코팅의 다공성 때문에 제올라이트 및 귀금속들은 방출물에 용이하게 접근할 수 있다. 소결된 금속 기질은 수세 코팅 재료로 처리하는 기술도 또한 신규인 것이다.

본 발명에서의 한 예에서 고려되었듯이, 세라믹 수세 코팅 기질과 유사하게, 고표면적 수세 코팅도 소결된 금속 분말 기질에 코팅될 수 있다.

상기와 같은 방법에 있어서, 수세 코팅 재료에 부착된 소결 금속 분말 기질에 촉매들을 유용하게 사용할 수 있다.

양호한 수세 코팅법은 세라믹 수세코팅 재료들에 통상 사용되어온 것들이다. 소결 금속 분말 기질에 특히 유용한 것은 숫세 코팅에 선행하여 기질 재료에 옥사이드 층을 제공하는 방법이다. 알루미늄을 함유하는 양호한 예에서, 알루미늄 금속은 공기중 또는 다른 산화 분위기하에서 우선 산화하여 안정한 알루미늄 옥사이드 층을 형성한다.

알루미늄 옥사이드 층은 금속 기질을 함유하는 알루미늄 및 수세 코팅 사이에 좀더 안정한 경계면을 형성하게 된다.

표면을 우선 산화사킴으로써 수세 코팅된 소결 금속 분말 기질의 사용시, 수세 코팅된 기질은 가혹한 분위기에서도 좀더 장기간 유질될 수 있다.

최종적으로, 기질의 전방 말단 부분은 귀금속 처리에 의해 코팅되면서 후방말단은 제올라이트로 처리되거나 또는 두개의 별도의 기질이 별도의 수세코팅 슬러리에 처리되어 방출물내에 놓일 수 있다.

상기 예들은 모두 유사한 결과를 나타내며, 상기 결과에 따르면 배기 가스가 질소, 이산화탄소 및 물인 촉매화된 방출물을 발생시키게 된다.

상기 결과는 귀금속이 하이드로카본, 일산화탄소 및 질소 산화물의 반응들을 촉매화 시키기 때문에 유용하다.

탄소류에 있어서는 환원된 탄소류가 이산화탄소 및 물로 전환되는 것을 귀금속이 산화를 촉진시켜 돕게 된다. 한편 질소 산화물은 질소가스 또는 암모니아로 환원된다.

암모니아 중간체와 제올라이트 사이에 어떤 공동작용이 있다. 암모니아는 귀금속 촉매 작용의 바람직하지 못한 부산물이다.

분자체 또는 제올라이트는 암모니아를 산화시키고 동시에 NOx를 N_2 와 H_2O로 환원시키는 장소를 제공

하게 된다.

상기 장소는 하기 (1), (2), (3) 및 (4)공정으로 구성된 하이드로카본 및 일산화탄소류를 산화시키고 질소옥사이드류를 환원시키는 방법을 제공한다.

(1) 분자체 및 하나의 또는 다수의 귀금속으로 구성된 촉매 시스템을 제공하며 여기서 상기 시스템은 상기 하이드로카본 및 일산화탄소류를 산화시키고, 상기 질소 옥사이드류를 환원시키는 공정.

(2) 상기 하이드로카본 및 일산화탄소류를 상기 귀금속과 잡촉시키는 공정.

(3) 상기 질소류를 상기 분자체와 접촉시키는 공정.

(4) 이산화탄소, 질소가스 및 물을 생성하는 공정.

열적 및/또는 산화 환원 반응 분위기는 암모니아의 수득율을 결정한다. 따라서, 각 촉매 시스템에 있어서 시스템의 소화 온도light off temperature)가 고려되어야 한다.

소화온도는 반응물의 효율적인 연소가 일어나는 온도이다. 또한 배기류의 조성은 촉매 기질 디자인과 밀접한 관련이 있다.

본 발명에 있어서는, 자동차 배기가스에는 약 1 내지 95wt%의 제올라이트와 5 내지 60g/ft^3(cm^3 당 0.001 내지 10g)의 귀금속이 가장 효율적으로 사용되었다.

또한, 사용된 연료에 따라 발전소의 배기 가스에는 1 내지 99wt%의 제올라이트와 5 내지 60g/ft^3(cm^3 당 0.001-10g)이 귀금속이 가장 유용하게 사용되었다.

본 발명의 예에서 보면, 촉매 및/또는 고표면적 옥사이드는 상대적으로 비활성인 기질들에 의해 통상 지지되고 있다. 기질들은 벌집형, 평판형 및 다른 여러가지 기하 형태로 성형된 구조를 취할 수 있다.

기질의 재료들은 코디얼라이트, 멀라이트, 알루미나, 리튬 알루미노실리케이트, 티타니아, 지르콘, 장석, 석영, 용융실리카, 점토, 고령토, 알루미늄 티타네이트, 알루미늄 티타네이트 고체용액, 실리케이트, 지르코니아, 스피넬, 유리, 유리-세라믹스, 알루미네이트, 및 이들의 혼합물과 같은 세라믹으로 구성될 수 있다. 부가해서, 알루미늄, 실리콘, 구리, 철, 마그네숨, 니켈, 스틸, 타타늄, 스테인레스 스틸(300과 400 시리즈를 포함함) 및 이들 상호간의 다양한 합금들 또는 스테인레스 스틸내에 존재하는 다른 금속드과 이들 금속의 다양한 합금들과 같은 금속 분말 혼합물들로 구성된 기질을 유용하게 사용할 수 있다.

배기 조절 목적에 부합되는 기질로 구분되는 금속판 또는 금속체들로 구성된 적층 기질들은 분자체 및 귀금속 촉매로 처리되어 유용한 결과를 나타낸다.

촉매를 지지하는 상기 기질 재료로부터 구조물을 생성하는 가장 실제적인 방법은 분말화된 초기 재료들을 사용하는 것이다.

통상적으로, 평균 입자 직경이 약 5-200미크론 정도인 분말들로 작업한다. 최종 구조체의 기공성에 영향을 미치는 인자중의 하나는 초기 구성성분의 크기이다.

분말들의 크기는 미합중국 표준 씨브 제100호(149미크론)를 통과하는 것이 양호하며, 미합중국 표준 씨브 제325호(44미크론)를 통과하는 것은 더욱 양호하다.

다공성 소결 기질을 제조하는 일반적인 방법은 배치 재료를 혼합하고, 이 혼합물을 다시 혼합하며, 초록색 구조물을 형성하고, 그후 이 초록색 구조물을 소결시켜 견고한 다공성 구조물을 형성한다 구조물의 제조중에 혼합단계에서 아연-스테아레이트 및 소듐-스테아레이트와 같은 다양한 윤활유들과 메틸셀루오즈와 같은 유기 바인더를 배치에 첨가하여 연소전에 점도를 조절하고 강도를 부여하며 연소된 구조물에는 기공성을 부여한다.

기공성은 또한 원료 및 연소온도에 의존하는데, 이 온도가 높을수록 최종 구조물의 밀도가 증가된다.

기공성은 구조물의 중요한 요소이기는 하지만 필수요견은 아니며 본 발명의 양호한 측면으로 조절될 수 있다.

벽을 통해서 촉매에 이르려면 저체 시공성 및 기공의 크기가 특정범위내에서 유지되어야 한다. 상기 범위의 선택범위는 방출무에 따라 다양해진다. 촉매 및/또는 필터 타입을 적용할 때는 본 발명에서의 구조물의 전체 기공성이 약 20-75%, 양호하기로는 20-60%, 기공의 직경이 약 1-100미크론 정도, 양호하기로는 약 1-50미크론 이어야한다.

상기 기공성의 범위는 동일한 기질 재료에 의해 행해지는 디젤 입자 필터 또는 다른 유기 연료원의 배기 가스에 대한 필터등과 같은 필터 타입의 작업에 적용될 수 있다.

최종 구조물이 좀 더 많은 기공을 갖고 있으면 연소된 후에 구조물의 촉매 함량이 더욱더 증가된다. 따라서 표면적도 증가된다. 상업적으로 필요한 수명을 갖으려면, 제올라이트는 가혹한 분위기에서 사용하여도 구조물에 결합될 수 있는 자리를 필요로 한다. 또한 귀금속들이 위치한 알루미나는 귀금속의 소결을 억제하고 귀금속을 배기흐름에 접근할 수 있게 하는 고표면적 다공성 구조물을 필요로 한다.

본 발명에서는 TWC 촉매 시스템의 발전에서 파생된 문제를 해결하기 위해서 희귀 자원 대신에 유용한 자원으로 대치하였다. 즉 본 발명에서는 TWC 촉매 시스템에서 로듐의 사용을 배제하였다.

그 대신에 TWC 촉매 시스템은 다양한 귀금속 및 분자체, 양호하기로는 제올라이트 들에 의존하게 되

었고, 여기서 소량의 로듐이 함유될 수 있어 하이드로카본, 일산화탄소 및 질소 옥사이드를 촉매화하는데 사용된다.

다른 백금족의 금속으로부터 로듐을 분리하는 것과 나머지 부분에서 어떤 한 금속을 분리하는 것은 가격 상승을 초래하기 때문에 제올라이트 및 귀금속의 합금을 사용하는 것이 양호하다.

통상적으로, 광석의 농도가 비교적 낮기 때문에 분리된 로듐의 양은 현재 TWC 시스템에서 사용된 비율에 비해 낮다. 자연 광석에서 백금 대 로듐의 명목상 농도비는 19 : 1이다.

제올라이트 TWC 시스템에 첨가하여 TWC 시스템을 로듐으로 보강하기 위해 광석의 정제중에 다른 백금족 금속으로부터 로듐을 분리해내는데 드는 비용이 절감될 수 있으며, 따라서 단점도 극복되게 된다.

본 발명의 공정에 따르면 원료 절약이 달성될 수 있다.

하기 실시예들이 자세한 설명 목적으로 제공되었다. 본 기술에 통상의 지식을 가진자들은 하기 예들이 복합적인 효과를 나타내고 있으며, 촉매시스템으로 사용될 때 다양한 함축 의미를 갖고 있다는 것을 인지할 수 있다.

[실시예 1]

실시예 1에서는 실리카라이트 제올라이트(유니온 카바이드사의 S-115) 85.7g을 슈도보헤미트(현재는 LaRoche 케미컬사인 Kaiser 케미컬로부터의 Versal-250) 19.6g 및 100ml의 물과 혼합한다.

이 혼합물을 저으면서 슬러리의 pH를 처음에는 약 pH 8로 유지하고, 1 : 1의 질산 : 물의 용액을 첨가시켜 pH를 약 3.7으로 감소시킨다. 약 200g의 1/2인치 알루미나 볼(회전 매체)들을 슬러리에 첨가하고 롤러밀에서 밤새도록 회전시켰다.

슬러리 샘플을 건조시키고 X-선 흰절기로 분석한 결과 제올라이트의 결정성의 손실은 발견되지 않았다.

미리 평량한 벌집형 기질(코닝 글라스 위커스에서 제조한 Celcor(상품명) 코디얼라이트, 1인치 직경×1인치 길이 또는 25㎜ 직경×25㎜ 길이 400cells/in^2 또는 62cells/cm^2)을 약1분간 슬러리에 넣는다. 기질들을 그후 흔들어 줌으로써 과다한 슬러리를 없앤다. 압축공기로 벌집형 채널들에 있는 과다한 슬러리를 없앤다.

샘플들을 65℃에서 16-20시간동안 건조시킨후 550℃에서 6시간동안 연소시킨다.

상기 샘플들에서 평균 16-22wt%의 제올라이트 함량이 측정되었다. 샘플들에 그후 백금금속(30g/ft^3 또는 0.001g/cm^3)을 넣는다.

각 샘플에 0.226wt% 염화백금산 용액을 2ml씩 세번 넣는다.

샘플에 상기 산용액을 넣을때마다 65℃의 오븐에서 약 1시간동안 건조시킨다. 샘플에 상기 용액을 6ml 다넣은후 550℃에서 6시간 동안 연소시킨다.

자동차 가스 혼합물에 노출된 1인치(25㎜) 벤치 반응기에서 자동차의 촉매작용에 대해 샘플들을 테스트하였다.

가스 혼합물은 NOx 500ppm, 프로필렌 300ppm, CO 0.65부피%, 수소 0.2부피%, 산소 0.48부피%, 이산화탄소 7.7부피% 및 그 나머지는 질소가스로 구성되어 있다.

촉매 반응의 공간 속도는 33,380ch/hr이었다. 가스의 전환량은 유입된 농도에 대한 전환%의 비로 측정하였다.

반응기의 온도를 천천히 600℃까지 상승시켰다. 600℃에서 산소의 농도는 산화 환원 비율의 변화에 따라 변화하였다.

이 결과들을 표 1에 기재하였다.

[표 1]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	87.9	98.1	0.2	0.0
0.78	87.4	98.1	0.0	0.0
0.85	87.9	98.0	3.6	0.0
0.90	87.5	98.0	11.7	0.0
0.96	87.3	98.0	32.4	0.0
1.03	87.3	98.0	75.3	0.0
1.10	80.5	97.6	98.3	0.7
1.20	70.6	98.0	98.2	0.0
1.32	62.0	98.0	98.5	23.8
1.62	45.8	97.9	98.5	66.6
2.11	28.2	97.6	98.3	90.0

[실시예 2]

실시예 2에서는 분산될 수 있는 슈도보헤미트(Kaiser 케미칼사의 Versal-250) 19.6g 및 100ml의 증류수를 500ml의 플라스틱 병에서 혼합하여 슬러리를 형성한다.

pH를 3.7로 조절하면서 슬러리를 밤새도록 회전시켰다.

실리카라이트 제올라이트(유니온 카바이드사로부터의 S-115) 85.7g 을 슬러리에 첨가하고 두시간 동안 롤링 밑에서 회전시켰다. 샘풀들을 제올라이트 결정성에 대해 다시 테스트하였고 양호한 결과를 얻었다.

벌집형 기질들을 실시예 1에서와 유사한 방법으로 다시 귀금속 및 제올라이트와 촉매적으로 결합시켰다.

실시예 1에서와 동일한 가스 혼합물 및 온도하에서 가스 전환%에 대해 샘플들을 테스트하였다. 이 결과들을 표 2에 기재하였다.

[표 2]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	88.5	98.0	0.0	2.6
0.78	88.2	98.0	0.0	2.6
0.85	88.7	97.8	0.0	3.2
0.90	88.6	97.5	10.2	3.0
0.96	88.6	97.8	33.9	3.5
1.03	87.7	97.4	79.0	4.5
1.10	81.2	95.9	98.2	6.7
1.20	73.0	95.0	98.3	16.0
1.32	64.5	94.9	98.3	30.5
1.61	49.3	95.5	98.4	64.8
2.09	32.3	96.5	98.2	86.7

[실시예 3]

실시예 3에서는 초고안정 y 제올라이트 85.7g(TOSOH 코오포레이션의 TSZ-390HUA), 분산될 수 있는 슈도보헤미트(Kaiser 케미칼사의 Versal-250) 19.6g 및 140ml를 혼합하였다.

슬러리 pH를 3.8로 조절하였다. 제올라이트 슬러리는 실시예 1에서와 같이 회전된 후 분석되었다. 벌집형 구조물에 촉매을 넣고 실시예 1에서와 같은 방법으로 테스트되었다.

상기 샐픔들의 가스 전환%의 결과를 표 3에 도시하였다.

[표 3]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	86.7	98.6	3.3	4.9
0.76	86.5	98.9	4.2	4.3
0.85	86.4	98.9	7.8	4.9
0.90	86.1	99.0	14.7	4.0
0.96	86 4	99.0	33.3	4.9
1.02	86.4	99.1	72.2	7.0
1.10	81.0	98.6	99.3	8.6
1.20	69.3	97.5	99.5	13.0
1.32	59.1	97.4	99.5	25.5
1.61	42.5	97.8	99.5	59.7
2.09	25.3	98.4	99.1	88.2

[실시예 4]

실시예 4에서는 실시예 3에서와 동일한 비율 및 조성이 혼합되었다. 벌집형 샘플들에 실시예 1에서와 같이 촉매를 넣었고 가스 전환%에 대해 테스트하였다. 이 결과를 표 4에 도시하였다.

[표 4]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	87.3	98.4	2.1	1.7
0.75	86.9	98.3	2.6	1.0
0.85	87.0	98.4	6.3	1.3
0.90	86.3	98.4	14.6	1.8
0.96	86.7	98.4	34.4	2.0
1.03	86.9	98.4	71.3	5.1
1.10	81.2	98.4	98.4	6.6
1.20	70.3	95.2	98.9	5.8
1.31	60.6	95.3	98.6	22.8
1.62	43.5	95.1	98.6	55.2
2.08	26.6	96.9	98.1	87.9

[실시예 5]

실시예 5에서는 큰 벌집형 기질들(코닝 글라스 위커스사의 Celcor 코디얼라이트 기질, 3.2인치×5.7(81.3㎜×144.8㎜)의 타원형 모양×4.98인치의 길이(126.5㎜)이고, 400cells/in 또는 62cells/cm)을 실리카라이트 제올라이트(유니온 카바이드사 S-115) 및 알루미나(Prototech 컴퍼니, 메사추세스주 뉴우톤에 있음)로 코팅시킨다. 샘플들은 수세코팅을 평균 20-23wt% 함유하고 있다.

수세코팅은 조성은 실리카라이트 6부 대 알루미나 바인더 1부로 구성되어 있다. 샘플들을 2시간 동안 공기중에서 열처리하였다.

테스트를 위해 큰 타원형 형태의 수세코팅 샐플들로부터 작은 크기의 샘플들(1×1인치 또는 25㎜×

25㎜)의 중앙에 구멍을 뚫었다. 샘플들을 귀금속으로 코팅한 후 실시예 1에서와 동일한 방법으로 가스 전환%를 테스트하였다. 상기 테스트의 결과를 표5에 기재하였다.

[표 5]

산화환원 비율	전환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.80	96.5	99.6	22.7	7.5
0.85	96.3	99.5	31.0	8.2
0.90	95.9	99.6	42.8	7.6
0.96	95.8	99.5	61.1	13.2
1.03	96.1	99.3	89.0	8.6
1.10	79.7	99.3	99.5	9.3
1.21	70.1	99.1	99.6	8.2
1.31	60.7	99.1	99.6	4.1
1.45	58.7	99.1	99.9	15.8
1.62	49.3	99.1	99.7	17.2
2.09	33.6	99.1	99.9	26.4
2.96	15.5	99.3	100.0	23.6

[실시예 6]

실시예 6에서는, 실시예 5와 동일한 샘플을 준비하였다.

상기 샘플들의 차이점은 실시예 6에서는 실시예 5에서의 백금 귀금속 대신에 팔라듐 귀금속으로 코팅하였다는 것이다.

샘플들을 그후 실시예 1에서와 동일 조건하에서 테스트하였다. 가스 전환%의 결과를 표 6에 기재하였다.

[표 6]

산화환원 비율	전환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.90	88.9	98.9	0.0	5.3
0.96	88.6	98.9	4.4	5.9
1.03	88.4	99.0	84.5	6.3
1.10	82.0	98.9	99.1	5.9
1.21	62.2	98.9	99.6	6.8
1.31	52.9	98.6	99.4	7.0
1.45	44.9	98.8	99.7	9.2
1.84	28.6	98.8	99.7	15.3
2.47	12.5	98.6	99.9	26.3
3.82	0.0	98.3	99.9	49.5

[실시예 7]

실시예 7에서는, 실시예 5와 동일한 샐픔을 준비하였다.

실시예 7과 실시예 5의 차이점은 실시예 7의 기질상에 백금 및 팔라듐 금속의 혼합물을 사용하는데 있다.

또한, 촉매를 가한 실시예 7의 샘플을 900℃에서 20시간 동안 1% 산소, 10%의 물증기 및 그 나머지

는 질소로 이루어진 분위기에서 숙성시켰다.

샘플들을 그후 실시예 1과 동일한 조건하에서 테스트하였다. 가스 전환%의 결과를 표7에 기재하였다.

[표 7]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	92.9	98.5	2.4	0.0
0.76	92.5	98.9	2.3	0.0
0.85	92.4	98.9	2.3	0.0
0.90	92.1	98.8	2.9	0.0
0.96	92.3	98.9	7.9	0.0
1.03	92.5	99.1	68.9	0.0
1.10	84.4	99.0	89.4	0.0
1.20	75.1	99.0	97.1	0.0
1.31	65.4	99.1	96.8	3.9
1.61	45.5	98.8	95.6	11.0
2.09	27.2	98.6	89.9	25.9

[실시예 8]

실시예 8에서는 실시예 8의 샘플에 15-16wt%의 제올라이트를 넣고 가스 전환%의 테스트 전에 숙성시키지 않은 것만 제외하고는 실시예 7과 유사하게 준비되었다. 벌집형 구조물들은 멀라이트 조성으로 구성된다.

샘플들을 그후 실시예 1과 동일한 조건하에서 테스트 하였다. 가스의 전환%의 결과를 표 8에 기재하였다.

[표 8]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	88.7	99.5	0.0	1.2
0.75	89.1	99.9	0.0	1.2
0.84	88.9	99.5	0.0	1.3
0.90	89.1	99.4	1.0	1.9
0.96	88.7	99.4	13.5	2.2
1.03	88.4	99.6	77.6	2.2
1.09	80.9	99.1	89.8	4.7
1.21	70.2	97.1	93.5	1.2
1.31	61.0	99.3	94.8	9.7
1.45	50.9	99.3	95.3	19.2
1.62	42.3	99.4	95.9	35.3
2.12	26.0	99.5	96.5	69.5

[실시예 9]

실시예 9에서는 모더나이트(mordenite) 제올라이트 85.7g을 실시예 2에서와 같이 혼합하였다. 벌집형 샘플들에 실시예 2에서와 같이 제올라이트 및 바인더를 6-8wt% 넣었다.

벌집형 구조물들은 그후 실시예 1의 방법에 따라 제조되었으며 그후 백금 금속으로 촉매화 되었다.

샘플들을 그후 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 테스트하였다. 가스의 전환% 결과를 표9에 기재하였다.

[표 9]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	86.8	99.6	0.0	2.8
0.76	86.8	99.7	0.0	3.2
0.85	87.5	99.6	0.0	3.1
0.90	87.3	99.5	0.4	3.9
0.96	88.0	99.5	19.6	3.2
1.03	86.5	99.5	61.5	4.8
1.11	80.0	98.9	97.6	10.8
1.20	70.7	93.7	97.5	7.4
1.31	61.3	95.4	98.1	25.7
1.44	51.3	97.4	97.5	41.4
1.61	42.6	98.1	97.5	55.5
2.09	24.1	97.7	96.9	77.7

[실시예 10]

실시예 10에서는 HL 분말 제올라이트 85.7g을 실시예 1의 방법에 따라 혼합하였다. 제올라이트 7-8wt% 넣은것을 제외하고는 실시예 1과 유사하게 샘플들을 그후 제조하였다.

백금 촉매를 첨가한 후 샘플들을 연소하였다.

샘플들을 그후 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 테스트하였다. 가스 전환%의 결과를 표 10에 기재하였다.

[표 10]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	85.6	97.1	0.0	1.2
0.76	85.8	96.5	0.0	1.0
0.85	85.9	95.6	0.0	1.0
0.90	85.6	95.3	0.0	2.3
0.96	85.4	94.9	21.8	2.3
1.03	85.2	94.4	73.2	2.3
1.11	77.1	93.6	93.6	4.5
1.21	70.9	89.6	92.6	0.6
1.32	61.2	89.5	92.6	2.0
1.61	44.2	89.9	93.8	32.9
2.10	29.0	90.3	94.1	63.4

[실시예 11]

실시예 11에서는 초고안정 Y 타입의 제올라이트 85.7g을 실시예 1의 방법에 따라 혼합하였다. 샘플에 19-23wt%로 넣었다. 백금을 귀금속 촉매로 사용하였다.

샘플들을 그후 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 테스트 하였다. 가스 전환%의 결과를 표 11에 기

재하였다.

[표 11]

산화환원 비율	전환%			NO_x를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	81.2	95.0	0.4	0.0
0.76	81.2	94.2	2.3	0.0
0.85	81.1	93.4	7.5	0.0
0.90	81.1	93.3	15.0	0.0
0.96	80.9	93.7	28.9	0.0
1.03	80.7	93.1	67.3	0.0
1.10	75.0	92.8	86.8	0.9
1.21	64.1	87.7	87.1	0.0
1.32	56.1	87.0	87.1	0.0
1.62	41.2	86.1	87.5	27.7
2.10	27.5	85.3	87.8	60.0

[실시예 12]

실시예 12에서는, 제올라이트를 12-14wt% 넣은 것을 제외하고는 실시예 11과 동일하게 샘플을 준비하였다. 샘플들을 그후 실시예 1에서와 동일한 조건하에서 테스트 하였다. 가스 전환%의 결과를 표 12에 기재하였다.

[표 12]

산화환원 비율	전환%			NO_x를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	86.2	57.5	0.0	0.0
0.76	86.4	69.6	0.0	0.0
0.85	86.2	67.0	1.4	0.0
0.90	85.8	97.8	9.3	0.0
0.96	85.7	96.5	28.2	0.0
1.03	86.8	95.5	76.3	0.0
1.11	78.4	91.0	97.9	1.4
1.20	68.3	41.6	98.1	0.0
1.32	59.6	44.8	98.6	8.5
1.62	42.5	44.5	98.8	34.2
1.62	43.3	47.4	98.9	45.9
2.07	27.7	52.6	98.9	76.1

[실시예 13]

실시예 13에서는, H-오프레타이트 제올라이트로 치환하였고 7-13wt%를 넣었다. 샘플들을 그후 실시예 1과 동일한 조건하에서 테스트 하였다. 가스의 전환% 결과를 표 13에 기재하였다.

[표 13]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.68	83.5	90.3	0.1	1.9
0.76	83.4	90.3	2.5	2.3
0.85	83.5	90.5	5.2	2.4
0.90	83.6	89.8	10.6	3.3
0.96	82.6	89.2	23.9	2.9
1.03	83.3	87.6	63.7	3.4
1.11	77.1	85.5	84.8	6.1
1.20	68.3	78.2	84.5	3.7
1.31	59.1	78.1	85.4	13.7
1.61	44.1	75.8	85.4	36.3
2.09	29.6	75.3	86.8	65.7

[실시예 14]

실시예 14에서는 백금 대 로듐의 농도비가 19 : 1인 합금을 기질에 코팅한 것을 제외하고는 실시예 1고 유사하게 샘플들을 준비하였다. 상기 농도비는 천연에서 통상적으로 발견될 수 있는 비율이다. 기질에 대한 나머지 공정들은 실시예 1과 동일하게 진행되었다. 가스 전환%의 결과를 표 14에 기재하였다.

[표 14]

산화환원 비 율	전 환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.7	86.2	97.5	0.0	0.4
0.8	85.7	98.8	0.9	1.8
0.8	85.7	97.5	0.0	1.7
0.8	86.2	97.0	9.2	0.7
0.8	85.7	98.8	12.7	1.5
0.9	85.8	96.4	22.3	2.8
0.9	85.6	98.3	26.4	3.3
1.0	85.6	98.1	48.7	3.3
1.0	86.6	95.6	46.4	3.2
1.0	86.0	98.0	84.8	4.4
1.1	79.0	96.8	100.0	5.3
1.2	67.7	87.9	99.4	1.5
1.3	58.5	89.6	99.8	3.8
1.6	40.7	90.5	99.8	15.2
2.1	23.0	91.5	99.9	30.4

[실시예 15]

실시예 15에서는, 본 발명에서 참고로 사용되고 있는 미합중국 특허 제4,758,272호에서 나타난 방법에 따라 제조된 압출되고 소결된 금속 단일체의 벌집형 구조물이 1000℃에서 24시간동안 미리 산화되었다(1.7cm 직경이고 1.8cm 길이임).

Versal-GH(카이저 케미칼사) 93g, 분산될 수 있는 산화세륨(Molycorp사 제품) 7g, 물 70ml 및 묽은

질산(1 : 1 비율) 3ml로 구성된 슬러리에 담금으로써 샘플들을 알루미나 및 산화세륨으로 수세 코팅한다. 슬러리의 점도는 34cps 이고 담그는 시간은 1분간이었다.

벌집형 구조로부터 과다 슬러리를 흔들어 없애고 벌집형 채널내의 슬러리는 압축공기를 불어넣음으로써 제거하였다.

셈플들을 100℃의 오븐에서 1시간동안 건조시킨후 550℃에서 6시간동안 연소시켰다. 샘플들에 그 후 백금 및 로듐(5 : 1 비율) 30g/ft(0.001g/cm)를 넣었다. 샘플들을 실시예 1에서 설명된 바와같이 자동차 촉매 활성에 대해 테스트 하였다. 촉매 전환 결과를 표 15에 기재하였다.

[표 15]

산화환원 비율	전환%			NOx를 NH_3의 전환%
	CO	HC	NOx	
0.79	86.3	99.0	2.0	0.0
0.84	86.0	98.9	7.6	0.0
0.90	85.9	98.6	16.9	0.0
0.97	85.8	98.5	36.8	0.0
1.09	85.6	98.5	71.3	0.0
1.15	86.3	97.1	96.8	0.0
1.26	81.1	96.7	96.9	0.0
1.42	75.4	96.1	97.3	0.0
1.86	62.4	94.5	98.4	0.0

[실시예 16]

실시예 16에서는 실시예 15와 같이 소결된 금속 분말 기질을 제조한 후 1000℃에서 5시간동안 미리 산화하였다.

미리 산화된 샘플과 미리 산회되지 않은 샘플들을 Versal-GH(Kaiser 케미칼사) 574.2g, 산화세륨(Rhone-Poulen사 제품) 43.2g, 물 432ml, 묽은 질산(1 : 1) 20ml로 구성된 슬러리에 담금으로써 알루미나 및 산화세륨으로 수세 코팅한다.

슬러리의 점도는 106cps이었고, 샘플들은 1분간 담그었다.

기질로부터 과다 슬러리를 흔들어 없이고 채널을 통해 압축공기를 붙어넣는다. 샐플들을 100℃ 오븐에서 1시간동안 건조시킨후 550℃에서 6시간동안 연소시킨다.

수세코팅은 15-25wt%로 측정되었다. 샘플에 백금을 35-50g/ft(0.001-0.002g/cm)로 넣는다. 샘플들을 그후 550℃에서 6시간동안 연소시킨다.

제올라이트 및 알루미나의 두번째 층이 실시예 1의 방법과 유사하게 코팅되었다 여기서 13-15wt%의 제올라이트가 측정되었다. 미리 산화된 샘플들이 기질의 경계면에 좀 더 안정하고 덜 발리되는 수세 코팅을 형성하였다.

[실시예 17],

실시예 17에서는 금속 분말 배치재료가 혼합되어 미합중국 특허 제4,758,272호에 나타난 샘플들과 유사한 50-50Fe/Al로 구성된 철-알루미늄 합금(Shieldalloy Corp.)을 구성할 수 있다.

샘플들은 제올라이트 씨드, 특히 실리카라이트와 혼합될 수 있다. 금속 분말 배치 및 실리카라이트를 균일하도록 30분간 혼합하고, 기공성을 위해 8wt% 메틸 셀루로오즈와 같은 바인더 재료로 혼합한 후 압출하고 그후 100℃에서 건조시킨다. 건조된 제올라이트 기질을 1000℃에서 연소시켜 견고함을 부여한다.

상기 구조물을 그후 미합중국 특허 출원 제113,475호에 나타나 있는 방법에 따라 열수처리 (hydrothermal treatment)하여 제올라이트 씨드가 성장하게 한다. 일단 씨드가 성숙되면 기질은 백금 및/또는 팔라듐의 고표면적 코팅으로 수세 코팅한다.

촉매 조성체는 그후 열처리되고 TWC 시스템으로서 사용된다.

제1도, 제2도 및 제3도는 종래의 TWC 촉매 시스템과 본 발명에서의 TWC 촉매 시스템에서의 차이점을 도시하고 있다.

제1도는 널리 알려져 있는 문헌으로부터 발췌하였는데(간디등에 의한 ACS 심포지움 씨지즈 178호 (1982년)에 있는 일시적인 조건하에서의 촉매(PP 143-162)를 참조바람) NOx를 질소가스로 촉매화시킬 수 있는 촉매가 없는 촉매 시스템의 예를 나타내고 있다.

산화 환원 비율이 1.00이면 촉매하된 가스혼합물은 산화도 환원도 아니다. 제1도에서는 산화값이 0.87로 부터 산화비율이 증가되어감에 따라 NOx가 N 및 HO로 전환되기 시작한다. 비율이 1.00에 가

까워짐에 따라 NOx로부터 N 및 HO를 형성할 뿐만 아니라 암모니아도 형성되기 시작한다.

최종적으로, 산화환원 비율이 약 1.3 이상이 되면 NOx는 N 및 HO 대신에 거의 100% 암모니아로 전환되게 된다.

새로운 오염물질인 암모니아의 형성은 바람직하지 못한 결과이다.

제2도는 로듐의 존재만 제외하고는 제1도와 동일한 촉매 시스템을 나타내고 있다. 로듐이 존재하면 환원 또는산화 분위기에서 매우 미량의 암모니아가 생성된다. 또한, 산화 환원 비율이 약 1.08이 되면 NOx가 거의 100% N 및 HO로 전환되며, 산화 환운비가 증가함에 따라 즉, 환원력이 좀 더 커짐에 따라 상기 전환수준은 그대로 유지된다.

세가지 모든 오염물질인 NOx, CO 및 HC를 N, CO및 HO로 전환시켜 주는데 허용된 범위는 0.9-1.10일 것으로 사료된다.

제3도에서는 본 발명의 실시예(실시예 5)에서 테스트된 촉매 시스템이라는 점만 제외하고는 제1도 및 제2도와 유사한 테스트의 결과를 나타내고 있다. 제올라이트, 백금, 및 알루미나 바인더들의 혼합물이 촉매 시스템을 구성한다. 탄소 및 질소의 촉매화에 대해서는 제2도 및 제3도의 결과와 매우 유사하다.

이는 제올라이트들이 로듐의 많은 부분을 또는 특별한 경우에는 전부를 데체할 수 있는 능력이 있음을 나타내고 있다.

실시예 1부터 16까지에서 타나난 결과를 보면 분자체들이 여기서 제시된 촉매 시스템에서 로듐을 효율적으로 치환시킨다는 것임을 명백하게 알려주고 잇다.

본 발명에서 가장 양호한 예는 실시예 14이다. 실시예 14가 NOx 전환 및 암모니아 형성에 관해 양호한데, 그 이유는 상기 조성이 상업적 목적에 가장 적합하기 때문이다.

이 실시예에서 백금 금속원으로부터 로듐을 분리할 필요는 없다. 상기 경제적 측면의 결과는 많은 제품 생산에 영향을 주게 될 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

분자체와 귀금속으로 구성되며, 우기 연료 에너지 소비원으로부터 배기 가스를 촉매화 하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 분자체, 상기 귀금속 및 바인더들이 기질로 및/또는 기질상에 결합되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 귀금속들이 고표면적 금속 옥사이드 상에 위치하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 귀금속이 백금, 팔라듐, 로듐 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분자체가 산의 자리(acid site)로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분자체가 모더나이트, 초고안정 Y, H-페리어라이트, β-제올라이트, H-오프레타이트, HL 분말, ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZSM-12, 하이퍼 Y, 실리카라이트, 에리오나이트, 클리노프틸로라이트, 카바자이트, 필립싸이드 및 이들 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 제올라이트로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 7

제1항에 또는 제2항에 있어서, 상기 분자체가 미세가공성 알루미노 포스페이트인 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분자체가 기질에 결합되거나 적하 금속에 결합되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 분자체들이 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 스피넬, 실리카 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 영구 바인더에 의해 상기 기질에 결합되는 것을 특징으로 하는 촉

매 시스템.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 촉매가 코디얼라이트, 멀라이트, 알루미나, 리튬 알루미노실리케이트, 티타니아, 지르콘, 장석, 석영, 용융 실리카, 점토, 고령토, 알루미늄 티타네이트, 알루미늄 티타네이트 고체 용액, 실리케이트, 알루미네이트. 지르코니아, 스피넬, 유리, 유리 세라믹스 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 세라믹 기질에 결합되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 촉매가 알루미늄, 구리, 철, 마그네슘, 니켈, 실리콘, 스틸, 타타늄, 스테인레스 스틸, 이들 사이의 합금 및 이들의 혼합물 등으로 구성된 그룹으로부터 선택된 소결된 금속 분말 기질에 결합되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 소결된 금속 분말 기질이 고표면적 코팅 또는 수세코팅으로 코팅디는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 소결된 금속 분말 기질이 산화되어 금속 옥사이드의 얇은 층을 제공하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 14

제11항, 제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 소결된 금속 분말 기질들이 제올라이트 씨드 또는 분자체들과 결합되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 고표면적 코팅이 팔라듐, 백금, 로듐 및/또는 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 귀금속을 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 기질들이 벌집형 구조물인 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 시스템이 TWC 촉매 시스템인 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 분자체 및 귀금속들이 서로 병렬로 위치되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 분자체가 기질과 함께 압출되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 기질들이 담지(immersion)에 의해 상기 분자체 또는 상기 귀금속과 결합되는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 21

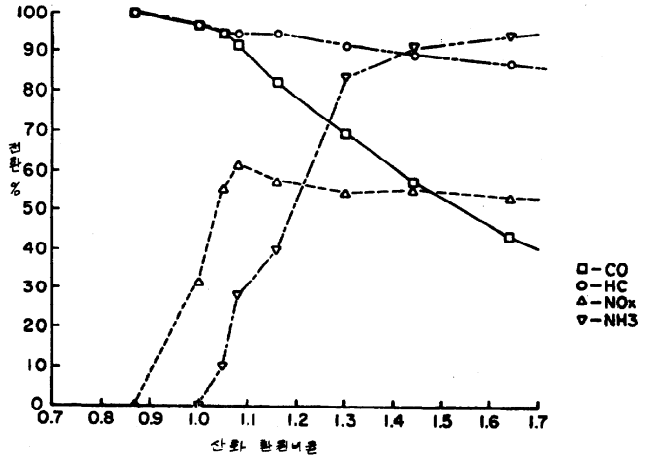
상기 촉매 시스템이 하이드로카본 및 일산화탄소를 동시에 산화시키고, NOx를 N_2, CO_2 및 H_2O로 구성된 가스 흐름으로 환원시키며, NOx의 일부는 암모니아로 그 나먼지는 N_2로 환원시키면서 그후 상기 암모니아도 차후에 N_2 가스로 환원되는데에 제10 항 내지 제20항의 어느 한 항의 촉매 시스템을 사용하는 방법.

청구항 22

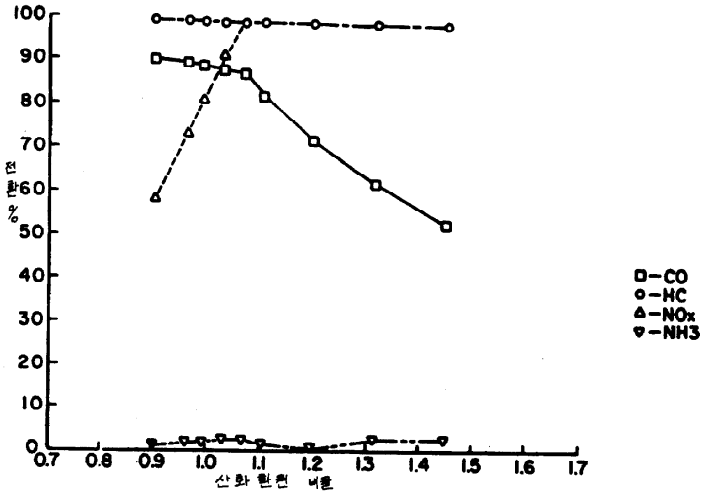
상기 촉매 시스템이 내부 연소 엔진 또는 유기 연료 발전소 등의 배기 흐름에 제1항 내지 제20항의 촉매 시스템을 사용하는 방법.

도면

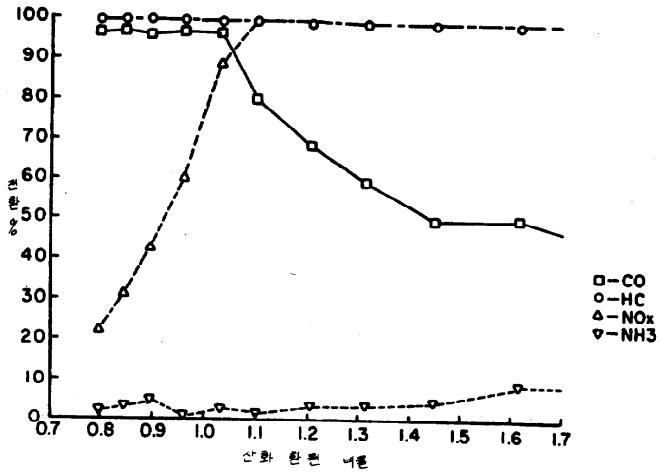
도면1


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7
□-CO
○-HC
△-NOx
▽-NH3

도면2


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7
□-CO
○-HC
△-NOx
▽-NH3

도면3


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4 1.5 1.6 1.7
□-CO
○-HC
△-NOx
▽-NH3