



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0025445
(43) 공개일자 2013년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/025 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 23/40* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7004317(분할)
(22) 출원일자(국제) 2005년09월12일
심사청구일자 2013년02월20일
(62) 원출원 특허 10-2007-7007525
원출원일자(국제) 2005년09월12일
심사청구일자 2010년08월27일
(85) 번역문제출일자 2013년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2005/003516
(87) 국제공개번호 WO 2006/030189
국제공개일자 2006년03월23일
(30) 우선권주장
0420245.3 2004년09월13일 영국(GB)

(71) 출원인
존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어
(72) 발명자
콜리어 폴 존
영국 리딩 알지4 5에이에이 케이버샵 워싱톤 로드
16
와그란드 엘리슨 메리
영국 옥손 오엑스49 5큐엔 와트링톤 스프링 레인
27
(74) 대리인
송봉식, 정삼영

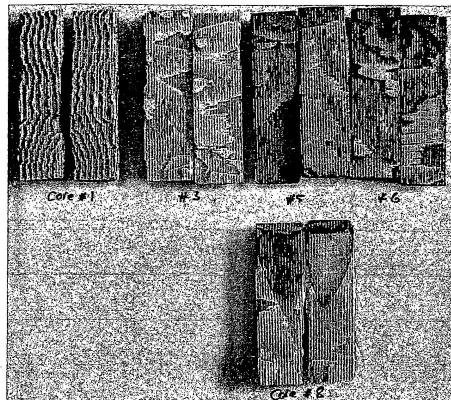
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 섬유재를 포함하는 워시코트로 코팅된 촉매 캐리어 기판

(57) 요 약

촉매 성분, 산화 금속 및 5:1을 초과하는 길이 대 두께의 가로 세로비를 갖는 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는 표면적-증강 워시코트 조성물로 코팅된 고형 촉매 캐리어 기판.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

촉매 성분, 산화 금속 및 5:1을 초과하는 길이 대 두께의 가로 세로비를 갖는 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는 표면적-증강 워시코트 조성물로 코팅된 고형 촉매 캐리어 기판.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 길이 대 두께의 가로 비는 50:1을 초과하는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 촉매 성분은 적어도 1가지 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 적어도 1가지 금속은 귀금속, 마그네슘, 니켈, 코발트, 철, 바나듐, 구리, 몰리브덴, 알루미늄, 규소 및 이들 중 임의의 2가지 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 금속은 워시코트 조성물의 총 중량을 기준으로 30wt% 이하로 존재하는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 6

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 워시코트 조성물은 화학적으로 반응성인 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 7

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 워시코트는 다공성이거나 기체 투과성인 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 8

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 기판은 금속 촉매 기판인 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 기판은 통과형 모노리스 또는 "고정 막서"-형 구조인 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 10

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 섬유재 또는 위스커-유사재는 감마 알루미나 섬유인 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 11

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 섬유재는 워시코트 조성물의 1-15wt%를 형성하는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 12

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 산화 금속은 워시코트 조성물의 35wt% 이하를 형성하는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 13

선행하는 항들 중 어느 한 항에 있어서, 워시코트 조성물은 5 내지 100 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 기판.

청구항 14

촉매 성분, 산화 금속 및 5:1을 초과하는 길이 대 두께의 가로 세로비를 갖는 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는 워시코트 조성물을 포함하는 슬러리를 기판에 도포하는 단계, 및 코팅된 기판을 건조 및 소성하는 단계를 포함하는, 선행하는 항들 중 어느 한 항에 따른 기판의 형성 방법.

청구항 15

제 14 항의 방법에서 사용하기 위한 워시코트 조성물을 포함하는 슬러리로서, 워시코트 조성물은 촉매 성분, 산화 금속 및 5:1을 초과하는 길이 대 두께의 가로 비를 갖는 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는 것을 특징으로 하는 슬러리.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 워시코트 조성물은 5 내지 60 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 기판.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 표면적-증강 워시코트 조성물로 코팅된 촉매 캐리어 기판에 관한 것이며, 특히 차량 배기 시스템에서의 사용을 포함하는, 산업상 용도를 위한 개선된 기계적 강도를 갖는 이러한 워시코트 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

세라믹제 통과형(flow-through) 허니컴 모노리스에 그것의 표면적을 증가시키기 위해 산화물 워시코트를 도포하고, 그 제품에 촉매를 적용하는 기술이 약 30년 간 매우 잘 확립되었다. 이 기술을 사용하여 수천만개의 자동차 촉매 작용 컨버터가 매년 생산된다. 전통적으로, 워시코트의 슬러리를 기판 위에 부착시키고, 코팅된 기판을 건조시켜서 미가공의 코팅 기판을 형성한 다음 이것을 소성한다. 이어서, 소성된 워시코트 모노리스에 백금족의 1 가지 이상의 촉매 작용 금속을 함침시킨다. 그러나, 차량 촉매 작용 컨버터에 대해 세라믹 기판 대신에 금속 기판을 사용하는 것과 같은 보다 엄격한 상황에서, 그리고 공정 촉매 시스템(즉, 황산 및 질산 공정, 증기 개질, 정제 공정 등을 포함하는 대규모 촉매 작용 공정)에서 이 기술을 사용하려고 시도하는 경우, 문제점이 나타나기 시작한다. 코팅 내구성은 특히 유체에 마모 오염물이 존재하거나 촉매 장치나 반응기가 열적 및/또는 기계적 충격을 받게 되는, 유체 시스템의 촉매 처리를 포함하는 공정에서, 중요한 이슈가 되고 있다.

[0003]

약한 매트릭스를 강화하기 위해서 섬유 강화재를 사용하는 것이 알려져 있으며, 예를 들어, 플라스틱의 유리-섬유 또는 탄소 섬유 강화재, 및 금속 또는 세라믹에 대한 탄화 규소 또는 질화 규소 섬유 강화재가 있다. 물론, 또한, 젖을 포함하는 태양열 건조 훅 벽돌을 만드는 바이블을 참고로 한다. 이러한 복합체에 첨가되는 섬유 수준은 대부분 30 내지 90 중량% 범위였다. 이들 재료에서는 섬유의 파괴 변형률이 매트릭스보다 현저히 크기 때문에, 매트릭스에서 진행되는 균열이 강화 섬유에 의해 가교됨에 따라 달성되는 응력 허용으로 인해 인성이 생긴다. 석영 또는 알루미나의 섬유 또는 SiC의 위스커를 포함하지만, 이들에 제한되지 않는 매트릭스를 강화하는 많은 방법이 있다. 그러나, 고형 촉매 캐리어 기판 상의 미크론 규모의 워시코트 코팅에 섬유 또는 위스커를 사용하는 것에 대해서는 어떠한 제안도 없었고, 매트릭스 워시코트 재료의 적어도 일부와 동일한 조성을 가질 수도 있는 소량의 섬유는 어떠한 유리한 효과도 제공할 것으로 보이지 않았다. 또한, 촉매 화학학자의 견지에서는, 본질적으로 비활성인 재료를 촉매 조성물에 혼합하는 것에 이점이 있을 것 같지는 않다.

[0004]

Ahn 등("Fabrication of silicon carbide whiskers and whisker containing composite coatings without using a metallic catalyst", Surface and Coatings Technology, 2002, 154(2-3), 276-281)은 대안의 위스커 성장 조건 및 매트릭스 충전 공정에 의해 복합체 코팅을 제조하는 방법을 설명한다.

[0005]

Zwinkels 등("Preparation of combustion catalysts by washcoating alumina whisker-covered metal monoliths using the sol-gel method", Studies in Surface Science and Catalysis, 1995, 91, 85-94)은 알루미나 위스커로 덮힌 금속제 모노리스를 실리카 함유 슬러리에서 침지 코팅하는 방법을 설명한다. Pd를 이와 같이 제조된 코팅 위에 함침시켜서 촉매 연소에 적합한 촉매를 얻는다.

[0006]

미국 특허 제 5,326,735 호(NE Chemcat Corp.)호는 탄화 금속 또는 질화 금속 지지체 상에 이리듐의 부착에 의한 촉매의 제조를 설명하며, 공급원은 중요치 않으나, 상기 특허에서 직경 0.1 내지 100 미크론을 갖는 위스커

또는 분말과 같은 저렴한 공급원이 사용된다고 제안하고 있다. 일반적으로 Ir/위스커 촉매를 결합제와 함께 16시간 동안 볼 밀링하여 모노리스 코팅에 적당한 워시코트를 제조한다. 청구항이나 실시예 중 어디에서도 증대된 코팅 내구성에 대하여 언급하지 않으며, 위스커는 대규모 밀링 공정에서 잔존할 가능성이 희박하다.

[0007] JP 2001252574 (Babcock-Hitachi K. K.)호는 보풀 후처리 용도를 위한 촉매적용된 섬유 강화 기판의 제조를 설명한다. 기판은 실리카 콜 또는 PVA와 같은 결합제 및 유리 섬유 부직포(non-woven cloth)와 같은 결합제를 스프레이 코팅한 다음, 이어서 촉매를 코팅한 금속 래드 보드로 제조된 다층 구조물이다. 이 경우에, 섬유층이 기판의 일부를 형성하며, 후속하여 부착되는 촉매 코팅에 대한 유리한 주요 표면을 제공하는데 효과적이다.

[0008] JP 11267523 (Babcock-Hitachi K. K.)는 실리카-알루미나 유리 섬유와 같은 무기 섬유 천을 PVA로 강화한 다음, 티타니아와 같은 촉매 페이스트로 코팅하여 보풀 유리 처리를 위한 촉매 코팅된 기판을 제공할 수 있는 방법을 설명한다. 그 외의 특허(JP 10202113, Babcock-Hitachi)에서, 이 공정은 2개의 무기 섬유 사이에 촉매 페이스트를 끼워 넣고 압력을 가하여 강화된 촉매 적용된 물품을 형성하는 것으로 변형된다. 이들 두 가지 모두는 촉매 처리될 복합체 재료를 제조하는데 사용되는 섬유의 예이다. 추가 예로서 금속 와이어 강화 지지체 형상을 제조한 다음, 촉매 전구체를 함침시키는 JP 53015285(Mitsubishi Heavy Industries)가 주어진다.

[0009] GB2138694A (Nippon Shokubai)는 기재 물질로서 몰리브도포스포릭 또는 몰리브도바나도포스포릭 애시드를 기재로 한 혼테로다중산-형 촉매 활성 성분 및 위스커(일반적으로, 위스커는 촉매 성분을 기준으로 하여 1-50 중량%의 양으로 포함됨)를 포함하는 촉매 조성물을 개시한다. 상기 촉매 조성물은 산업적 용도에서 탁월한 기계적 강도(예를 들어, 압축 강도, 내마모성 및 낙하 강도)를 갖는 것으로 보고되어 있다. 한 구체예에서, 지지 촉매는 적당한 캐리어 상에 기재 물질로서 혼테로다중산을 함유하는 화합물 및 위스커의 혼합물의 슬러리를 분무시켜서 제조한다. 직경 3-5 mm의 보통의 구형 캐리어 재료가 예시된다. 또한, 캐리어는 솔리드 원기둥, 속빈 원기둥, 울퉁불퉁한 단편, 삼각형 피라미드 등의 형태를, 바람직하게 1-10 mm로 취하거나, 또는 허니컴 또는 파이프의 형태를 취할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이제, 본 발명자들은 허니컴 모노리스 기판과 같은 고형 기판 위에 코팅하기 위한 워시코트 조성물을 개발하였으며, 상기 조성물은 차량 배기 시스템에서의 사용을 포함하는, 산업적 용도를 위한 개선된 기계적 강도를 갖는다.

과제의 해결 수단

[0011] 제 1의 양태에 따라, 본 발명은 표면적-증강 워시코트 조성물로 코팅된 고형 촉매 캐리어 기판을 제공하며, 상기 조성물은 촉매 성분, 산화 금속 및 5:1이 넘는 길이 대 두께의 가로 세로비(aspect ratio)를 갖는 내화 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함한다. 한 구체예에서, 내화 섬유재 또는 위스커-유사재의 길이 대 두께의 가로 세로비는 50:1을 초과한다. 다른 구체예에서, 워시코트는 다공성이어서 기체를 수송한다.

[0012] GB2138694A의 촉매 조성물은 산화 금속 및 촉매 금속 성분 둘다를 함유하지 않는다. 이에 더하여, 본 발명자들은 GB2138694A의 지지 촉매 조성물에 혼테로다중산 이외의 촉매 금속 성분을 사용할 가능성을 연구하였다. 본 발명자들이 발견한 것은 지지된 촉매 조성물이 매우 약한 기계적 강도를 가질 뿐만 아니라, 또한 그들은 매우 약한 촉매라는 것이다. 따라서, 본 발명자들은 GB2138694A가 당업자로 하여금 혼테로다중산 이외에 임의의 다른 촉매 금속 성분에 대하여 상기 공보의 주제인 기술적 교시 내용을 실시케 할 수 없다는 결론을 내렸다.

[0013] 첨부 청구항의 범위는 촉매 성분으로서 혼테로다중산, 산화 금속 및 내화 섬유재 또는 위스커-유사재의 조합까지 확장되며, 한 구체예에서 촉매 성분은 혼테로다중산 이외의 임의의 촉매 성분이다.

[0014] 촉매 성분은 제올라이트, 점토 또는 바나듐 인 산화물로 구성될 수 있으나, 구체예에서 촉매 성분은, 선택적으로 표면적 증강 지지체 위에 지지된 적어도 1가지의 금속을 포함한다.

[0015] 적어도 1가지의 금속을 포함하는 구체예에서, 금속은 임의의 귀금속, 마그네슘, 니켈, 코발트, 철, 바나듐, 구리, 몰리브덴, 알루미늄, 규소 또는 이들 중 임의의 2가지 이상의 혼합물일 수 있다. 금속은 원소 금속으로서 또는 그것의 화합물, 예를 들어, 산화물로서 존재할 수 있다. 금속은 제올라이트, 알루미나, 티타니아, 실리카, 지르코니아 또는 세리아 또는 이들 중 임의의 2가지 이상의 혼합 산화물 또는 복합 산화물, 예를 들어, 실리카-알루미나, 세리아-지르코니아 또는 알루미나-세리아-지르코니아를 포함하는 표면적-증강 지지체 상에 보유될 수

있다. 촉매 금속 성분의 실례가 되는 예는 Pd/Al₂O₃, Fe/모데나이트 또는 베타-제올라이트 및 Mg/ZSM5를 포함한다.

[0016] 가장 기초적 수준의 설계로, 워시코트 조성물에서 금속은 촉매 성분을 나타내며, 금속을 보유한 지지체는 산화금속이다. 따라서, 본 발명에서 사용하기 위한 워시코트 조성물은 산화금속 상에 지지된 금속 및 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함할 수 있다.

[0017] 지지된 촉매 금속 성분을 제조하는 방법은 당업자에게 공지되어 있으며, 초기 함침법(incipient wetness technique)과 공침법(co-precipitation)을 포함한다. 따라서, 이러한 방법의 보다 상세한 설명은 본 명세서에서는 기재를 생략하기로 한다.

[0018] 촉매 금속 성분에서 금속은 워시코트 조성물의 총 중량을 기준으로 30wt% 이하로 존재할 수 있다. 예를 들어, 아세틸렌 수소첨가를 위해 200 ppm Pd/Al₂O₃가 적당한 로딩일 수도 있으며, 반면 Fisher-Tropsch 촉매에 대하여, 20-30wt%의 로딩이 필요할 수도 있다.

[0019] 고형 촉매 캐리어 기판은, 각종 형태의 금속제 통과형 허니컴 모노리스, "고정 막서"-형 구조, 와이어 메시 장치, 플레이트 또는 임의의 다른 반응기 구성 요소일 수도 있지만, 또한, 본 발명은 세라믹 모노리스라는 보다 도전적인 용도에서 유용한 용도를 발견할 수 있는 것으로 파악된다. 촉매 캐리어 기판은 부분적인 또는 완전한 필터링 기능을 제공할 수 있으며, 특히 디젤이나 다른 연소 그을음을 포함하는 입자들을 기판에서 자연시켜서 기체 성분과의 반응을 허용하거나 촉매 반응을 허용하도록 한다. 또한, Raschig 고리 또는 기타 형상의 캐리어와 같은 매크로포러스 물품도 포함된다.

[0020] 내화성 섬유재는 워시코트 또는 워시코트 전구체를 적당한 산화물 형태로 전환시키는데 사용되는 전통적인 소성 공정을 견디고, 정상적인 사용 조건을 견디는 것이다. 섬유재는 알루미나, 바람직하게는 감마-알루미나, 멜라이트 및 기타 산화금속 세라믹 섬유로부터 선택될 수 있으나, 이러한 세라믹 섬유의 일부 또는 전부가 탄화 규소 또는 질화 규소-형 섬유 또는 위스커, 또는 석영으로 대체될 수도 있다. 섬유재는 분산된 단일 필라멘트의 형태인 것이 적합하다. 이러한 필라멘트들은 10 nm 직경 및 최대 5 mm 길이인 것이 적합하다. 적당한 섬유재를 시중 구매할 수 있으며, 예를 들어, "Saffil"(Saffil plc에 의해 공급되는 "Catalyst Grade": 섬유 매트)가 있다. Saffil 섬유는 일반적으로 3.5 μm 직경이다. 섬유재 또는 위스커-유사재는 선택적으로 화학적 변형되어 그들의 특성을 증강시킬 수도 있다.

[0021] 1 μm 이하 범위의 내화성 섬유재의 입자는 건강에 위험(예를 들어, 석면증)할 수 있다고 인정된다. 그러나, 내화성 섬유재의 크기는 노출 위험에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, 화학약품 제조시 작업자는 보호용 의복 및 방독 마스크를 착용할 수 있고, 이때는 미크론 이하 직경 섬유의 사용이 허용될 수 있지만, 차량에 사용하기 위해서는 더 큰 직경의 섬유를 사용하여 대기로 위험 입자가 방출되는 것을 피할 수 있다.

[0022] 워시코트 조성물의 산화금속 성분은 그 자체는 중요하지 않으며, 실리카, 알루미나, 티타니아, 세리아-지르코니아 혼합 산화물, 또는 세리아-지르코니아-알루미나 블렌드 중 어떤 것일 수 있고, 이들의 도핑된 변형물도 될 수 있다. 워시코트 슬러리에는 결합제가 포함되는 것이 전통적이며, 본 발명에서, 콜로이드상 실리카, 예를 들어, "Ludox"와 같은 결합제를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명은 황 제거를 위한 구리-아연-알루미나 혼합 산화물과 같은 경제 보조제의 코팅에 적용되거나 수소 제거를 위한 지지된 산화물과 같은 화학량론 시약의 코팅에 적용될 수 있는 것으로 파악된다. 따라서, 본원에서 사용된 바와 같이 용어 "워시코트 조성물"은 본질적으로 비활성인 코팅뿐만 아니라 그 자체로 화학적 활성인 코팅을 포함한다. 예를 들어, 많은 현대적인 자동차 촉매 워시코트 조성물은 산소 관리 또는 NO_x 저장에서 활성 부분을 담당하며, 워시코트 조성물은 "게터(getter)"-형 재료를 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 산화 금속 성분은 워시코트 조성물 중 35wt% 이하로 존재한다.

[0023] 워시코트 조성물의 일반적인 두께는 5 내지 100 μm 까지의 범위, 선택적으로 5 내지 60 μm 두께 범위이다.

[0024] 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재의 양은 적합하게는 고형물 함량의 30wt% 미만 범위, 예를 들어, 1-15wt% 범위와 같은, 0.5-49.9 wt%의 범위이다. 섬유재는 전통적인 기술을 사용하여 워시코트의 슬러리에 용이하게 혼합될 수 있다. 초기의 실험은 섬유의 분쇄가 필요량을 증가시키는 경향이 있음을 나타낸다.

[0025] 워시코트 조성물은 1가지 이상의 촉매 금속 성분을, 선택적으로 프로모터와 함께 포함한다. 촉매 성분은 섬유재-함유 워시코트 조성물의 슬러리에 용액으로 혼입될 수도 있으며/있거나, 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는, 워시코트 조성물 슬러리 성분 중 1가지 이상이 미리 촉매 처리될 수도 있다. 대안으로, 촉매 용액이 미가공

워시코트 조성물-코팅된 기판의 소성 후에 워시코트 조성물-보유 기판 위에 부착될 수도 있다.

- [0026] 본 발명에 따른 기판은 워시코트 조성물의 다층 코팅을 포함할 수도 있으며, 또한 다른 층(들)은 본 발명에 따른 것이거나, 종래의 것일 수 있다는 것이 이해되어야 한다.
- [0027] 제 2 양태에 따라, 본 발명은 본 발명에 따른 기판 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 촉매 성분, 산화 금속 및 5:1을 초과하는 길이 대 두께의 가로 세로 비를 갖는 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는 워시코트 조성물을 포함하는 슬러리를 기판에 도포하는 단계, 및 코팅된 기판을 건조 및 소성하는 단계를 포함한다.
- [0028] 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함하는 워시코트 조성물 슬러리는 각종 방법을 사용하여 금속성 기판 위에 성공적으로 부착되었으며, 상기 방법들은 금속 플레이트 위에 K-바 도포기, 금속성 기판의 스프레이-코팅 및 시판 금속성 비히를 촉매 컨버터 기판 위에 부착하기 위한 EP 1064094에 따른 Johnson Matthey 독점의 "정밀 코팅" 기술을 사용하는 것을 포함한다. 따라서, 전통적인 워시코트 조성물 부착 및 소성법에 어떤 특별한 공정 단계 또는 변형을 만들 필요가 없는 것으로 여겨진다. 정밀 코팅, 스프레이 코팅, 프린팅, 침지 코팅, 수동 또는 자동 기술, 및 정전기법에 의한 도포와 같이, 층으로 기판을 코팅하는 기술에 대한 당업자에 공지된 많은 방법이 있다.
- [0029] 제 3 양태에 따라서, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에서 사용하기 위한 워시코트 조성물을 포함하는 슬러리를 포함하며, 상기 워시코트 조성물은 촉매 성분, 산화 금속 및 5:1을 초과하는 길이 대 두께의 가로 세로 비를 갖는 내화성 섬유재 또는 위스커-유사재를 포함한다.
- [0030] 본 발명에 따른 코팅 기판 상에서의 각종 유형의 테스트는 미가공 코팅 기판을 제조하는 동안 건조시 현저히 감소된 균열, 및 현저히 향상된 내구성을 나타낸다. 내구성은 소성된 코팅 기판에 알파 알루미나 볼로 충격을 가하는 테스트에 의해, 접착 테이프 테스트, 고속 공기 흐름에 의해, 그리고, 완전 비히를 촉매 컨버터를 콘크리트 바닥에 수차례 떨어뜨림으로써 평가할 수 있고, 사용중의 타격 또는 충격을 자극하기 전후에 칭량함으로서 정량화하였다.
- [0031] 본 발명을 하기 비제한적 실시예 및 첨부 도면을 참고로 하여 설명하기로 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명을 통해, 표면적-증강 워시코트 조성물로 코팅된 촉매 캐리어 기판 및 이를 형성하는 방법이 제공되며, 특히 차량 배기 시스템에서의 사용을 포함하는, 산업상 용도를 위한 개선된 기계적 강도를 갖는 이러한 워시코트 조성물이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 GB2138694A의 교시내용과 비교하여 본 발명에 따른 각종 워시코트 조성물에 의한 코팅 침투를 증명하기 위해 허니컴 모노리스를 통한 축 단면을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

비교 실시예 1 γ -Al₂O₃ 섬유 강화 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 코팅

- [0034] 각종 수준의 γ -Al₂O₃ 섬유(Saffil plc에 의해 공급되는 "Catalyst Grade" 섬유 매트)를 섬유 매트를 과과하고 세리아-지르코니아-알루미나의 30% 고형분 슬러리에 (슬러리의 고형 수준에 대하여) 0, 1.4, 3.2, 6.1 및 11.4 wt.%의 양으로 고 천단 교반기를 사용하여 분산시킴으로써 첨가하였다. 세척한 스테인레스 강 플레이트(215 mm x 75 mm x 1 mm)를 K-바를 사용하여 섬유/세리아-지르코니아-알루미나 슬러리로 코팅하고 주위 온도에서 강제 통풍식 건조 후 130 °C 등온 오븐에서 밤새 건조시켰다. 건조 후, 코팅된 플레이트를 2 °C/분의 속도로 공기중에서 500°C까지 가열하였다.
- [0035] 코팅된 플레이트의 조각(일반적으로 110 x 76 mm)을 100g의 13 mm α -Al₂O₃ 볼과 함께 1.3 리터 나사 마개 플라스틱 병에 넣고 1분 동안 손으로 격렬히 진탕시켜서 마모를 테스트하였다. 플레이트를 마모 테스트 전후에 무게를 채어서 코팅 손실량을 결정하였으며 또한 잔여 코팅을 제거하여 출발시 존재하는 코팅의 총량을 결정하였다 (표 1 참조).

[0037]

[표 1]

시스템	코팅 로딩 (wt%)	테스트 전에 존재하는 코팅의 중량(g)	테스트 후에 존재하는 코팅의 중량(g)	코팅 잔여분 (wt%)
CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ 만을 함유	0.39	0.1907	0.1684	88.3
1.4 wt% γ -Al ₂ O ₃ 섬유 / CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	0.44	0.2191	0.1875	85.6
3.2 wt% γ -Al ₂ O ₃ 섬유 / CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	0.59	0.2899	0.2888	99.6
6.1 wt% γ -Al ₂ O ₃ 섬유 / CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	0.63	0.3126	0.2958	94.6
11.4 wt% γ -Al ₂ O ₃ 섬유 / CeO ₂ -ZrO ₂ - Al ₂ O ₃	0.91	0.4520	0.4312	95.4

[0038]

비교 실시예 2 석영 섬유 강화된 세리아-지르코니아-알루미나 코팅

[0040]

석영 울의 2개의 샘플(2-12 μm 직경, Saint Gobain Quartz)을 고 전단 교반기를 사용하여 30% 고형분 세리아-지르코니아-알루미나 슬러리에 분산시켰다(슬러리 고형분 수준에 대하여 1.6 및 3.2 wt% SiO₂ 섬유 로딩). 세척한 316 스테인레스 강 플레이트(215 mm x 75 mm x 1 mm)를 K-바를 사용하여 석영 섬유/세리아-지르코니아-알루미나 슬러리로 코팅하고, 주위 온도에서 강제 통풍식 건조한 후 130 °C 등온 오븐에서 밤새 건조하였다. 건조 후, 코팅된 플레이트를 2 °C/분의 속도로 공기중에서 500 °C까지 가열하였다. 코팅된 플레이트의 조각(일반적으로 110 x 76 mm)을 실시예 1에서 설명한 α -Al₂O₃ 볼 마모 테스트를 받게 하고 그 결과를 표 2에 나타낸다.

[0041]

[표 2]

시스템	코팅 로딩 (wt%)	테스트 전에 존재하는 코팅의 중량(g)	테스트 후에 존재하는 코팅의 중량(g)	코팅 잔여분 (wt%)
CeO ₂ -ZrO ₂ - Al ₂ O ₃ 만을 함유 (실시예 1과 비교)	0.39	0.1907	0.1684	88.3
1.6 wt% 석영 섬유 / CeO ₂ - ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	0.40	0.1948	0.1876	96.3
3.2 wt% 석영 섬유 / CeO ₂ - ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	0.59	0.2895	0.2867	99.0

[0042]

비교 실시예 3 TiO₂ 코팅에 대한 γ -Al₂O₃ 섬유 첨가

[0044]

전통적인 TiO₂-기재 슬러리의 배치를 그들 자체로, 또는 각종 수준의 γ -Al₂O₃ 섬유(Saffil plc에 의해 공급되는 "Catalyst Grade" 섬유 매트) 및/또는 실리카 결합체로 기계적 분산으로 제조하였다. 직경 5.66 인치에 길이 6 인치인 금속 촉매 모노리스를 이 슬러리로 코팅하고 120 °C에서 건조한 다음 500 °C에서 소성하였다. 낙하 테스트를 사용하여 코팅 완전체 상의 섬유 첨가 및/또는 실리카 결합체 첨가의 효과를 결정하였다(표 3 참조). 표 3은 코팅 내구성이 TiO₂-기재 코팅에 섬유를 첨가함으로써 현저히 개선되며 섬유 및 실리카 결합체를 사용하여 더 증대시킬 수 있음을 보여준다.

[0045]

[표 3]

시스템	4 x 낙하 코팅 손실%	8 x 낙하 코팅 손실%
TiO ₂ 만을 함유	13.4%	27.5%
TiO ₂ + 10%* 밀링된 γ-Al ₂ O ₃ 섬유	7.3%	17.4%
TiO ₂ + 20% 밀링된 γ-Al ₂ O ₃ 섬유	6.0%	10%
TiO ₂ + 20% 밀링된 γ-Al ₂ O ₃ 섬유 + 20% 실리카	0.9%	1.9%
TiO ₂ + 20% Ludox 결합제	3.2%	6.8%
TiO ₂ + 20 % 실리카 + 5% 밀링된 γ-Al ₂ O ₃ 섬유	0.3%	0.81%

*전체 고형분 수준 기준

[0046]

실시예실시예 1 귀금속 세리아-지르코니아 코팅에 대한 γ-Al₂O₃ 섬유 첨가

귀금속 세리아-지르코니아 촉매(세리아-지르코니아 복합체 산화 금속에 미리 고정된 Pt)의 41 wt% 슬러리를 기계적 분산을 이용하여 슬러리의 고형분 함량에 대하여 0, 5, 10 및 15% γ-Al₂O₃ 섬유 수준(Saffil plc에 의해 공급되는 "Catalyst Grade" 섬유 매트)으로 제조하여 80 μm의 추정 섬유 길이를 얻었다. 70 x 100 mm 금속 스트립을 이 슬러리로 스프레이 코팅시키고 공기 건조로 건조시키고 500°C에서 소성시켰다. 25 mm 스카치 테입을 사용하여 코팅의 내구성을 결정하며, 코팅 손실을 정량하기 위해 테입 테스트 전후에 무게를 쟁다(표 4 참조). γ-Al₂O₃ 섬유의 첨가가 코팅 내구성의 개선된 수준을 야기하는 것이 표 4로부터 관찰될 것이다. 또한, 섬유 첨가가 균일한 크기의 금속 스트립(각각 0, 5, 10 및 15% 섬유에 대하여 20.1, 22.0, 25.2 및 23.9%) 상에 코팅의 더 많은 로딩의 부착을 가져와 결과적으로 더 두꺼운 코팅을 형성하였음이 또한 관찰될 것이다. 두꺼운 코팅이 얇은 코팅 보다 더 약할 것으로 예상되며 이것은 놀라운 결과이다. 동일한 wt%의 Saffil 섬유에 첨가된 밀링되지 않은 알루미나는 접착성에 있어서 어떠한 개선도 제공하지 않았다. 또한, 섬유 강화 코팅은 핸드 롤러에 의하거나 정밀 코팅에 의해 도포되어 비강화 코팅보다 내구성 면에서 동일한 개선을 이를 수 있었다.

[0050]

[표 4]

시스템	코팅 로딩 (wt%)	테일 테스트 전에 존재하는 코팅 중량(g)	테일 테스트 후에 존재하는 코팅 중량(g)	코팅 잔여분 (wt%)
귀금속 CeO ₂ -ZrO ₂ 만을 함유	20.1	0.9962	0.7527	75.6
5% γ-Al ₂ O ₃ 섬유 / 귀금속 CeO ₂ -ZrO ₂	22.0	1.1104	0.9717	87.5
10% γ-Al ₂ O ₃ 섬유 / 귀금속 CeO ₂ -ZrO ₂	25.2	1.3237	1.2006	90.7
15% γ-Al ₂ O ₃ 섬유 / 귀금속 CeO ₂ -ZrO ₂	23.9	1.3071	1.1532	88.2

[0051]

실시예 2 Pt/Al₂O₃ 코팅에 대한 γ-Al₂O₃ 및 SiC 섬유 첨가

각종 수준의 80 μm Saffil γ-Al₂O₃ 섬유(Saffil plc에 의해 공급되는 "Catalyst Grade" 섬유 매트)(80 μm 스크린을 통과함)를 Pt/Al₂O₃(감마 알루미나에 미리 고정된 Pt)의 30% 고형 슬러리에 분산시키고 K-바를 사용하여 세정된 스테인레스 강 플레이트(40 x 100 mm)에 코팅시켰다. 또한 1개의 샘플은 시중 구매 가능한 실리콘 카바이드 위스커를 사용하여 제조하였다. 코팅된 플레이트를 건조하고 500°C에서 소성하고 25 mm 스카치 테입 테스트를 받게 하였다.

[0054] 접착성 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

시스템	테스트 전에 존재하는 코팅의 중량(g)	테스트 후에 존재하는 코팅의 중량(g)	코팅 잔여분 (wt%)
Pt/Al ₂ O ₃ 만을 함유	0.1916	0.1310	68.4
4.8 % γ-Al ₂ O ₃ 섬유 -Pt/Al ₂ O ₃	0.2684	0.1867	69.6
10.4 % γ-Al ₂ O ₃ 섬유 -Pt/Al ₂ O ₃	0.2525	0.1903	75.4
21 % γ-Al ₂ O ₃ 섬유 -Pt/Al ₂ O ₃	0.2500	0.2310	92.4
30.2 % γ-Al ₂ O ₃ 섬유 -Pt/Al ₂ O ₃	0.4111	0.3388	82.4
50 % γ-Al ₂ O ₃ 섬유 -Pt/Al ₂ O ₃	0.4087	0.3018	73.8
75 % γ-Al ₂ O ₃ 섬유 -Pt/Al ₂ O ₃	0.2627	0.2043	77.8
11.8% SiC 워스커 -Pt/Al ₂ O ₃	0.2898	0.2810	97.0

[0056]

[0057] 실시예 3 본 발명의 워시코트 조성물의 내마모성과 GB2138694A의 교시내용에 따라 제조된 워시코트 조성물의 비교

[0058]

1 평방 인치 허니컴 모노리스 당 2.2 cm 직경 및 8.2 cm 길이 400 개의 셀을 각종 방법에 의해 Pt로 코팅하였다. 표 6의 품목 1-4는 본 발명의 구체예 중 1 가지 이상에 해당하고, 품목 5-8은 해테로다중산 대신 백금-기재 촉매 금속 성분을 사용하는 GB2138694A의 가르침에 따라 제조하였다.

[0059]

표 6, 품목 #1은 5 wt% Saffil 감마-Al₂O₃ 섬유(고형분에 대하여)를 함유하는 2Pt/Al₂O₃ 30% 고형분 슬러리에, 모노리스를 침지 코팅하여 제조하였고, 촉매는 Pt를 Al₂O₃ 지지체에 미리 고정시키지 않고 제조하였다. 코팅된 모노리스를 105°C에서 건조시키고 500°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #2는 #1과 같이 제조하였으나, 코팅 모노리스를 700°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #3은 초기 함침법에 의해 제조한 미리 고정된 2Pt/Al₂O₃ 촉매를 사용하여 제조한 다음 105°C에서 건조시키고 후속하여 500°C에서 하소하였다. 모노리스를 고형분에 관하여 첨가된 5wt% Saffil 감마-Al₂O₃ 섬유를 함유하는 촉매의 30% 고형분 슬러리에서 침지 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 105°C에서 건조시키고 500°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #4는 #3과 같이 제조하였으나, 샘플을 700°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #5는 물 중의 탄산수소 테트라아민 백금(II)의 30wt% 고형분 혼합물에 모노리스를 침지 코팅하여 제조하였다. 섬유는 첨가하지 않았다. 코팅된 허니컴을 105°C에서 건조시키고 500°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #6은 #5와 같이 제조하였으나 고형분에 관하여 5wt% Saffil 감마-Al₂O₃ 섬유가 첨가되었다. 코팅된 모노리스를 105°C에서 건조시키고 500°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #7은 #6과 같이 제조하였으나 코팅된 모노리스를 700°C에서 소성하였다. 표 6, 품목 #8은 표의 품목 #6에 따라 제조한 슬러리를 사용하여 모노리스를 스프레이 코팅에 의해 제조하였다. 코팅된 모노리스를 105°C에서 건조시키고 500°C에서 소성하였다.

[0060]

샘플들을 차량 배기 시스템의 조건을 모사하기 위해 20 초 동안 허니컴 채널 구조에 고압 에어 제트(35psig)를 불어댐으로써 코팅 접착성/내구성에 대하여 테스트 한다. 표 6의 품목 1-4는 고압 공기 마모 테스트를 받는 경우 코팅의 손실이 없음을 보여준다. 그러나, 놀랍게도 표의 품목 5-7은 이 테스트를 받는 경우 코팅의 총 손실을 보여준다.

[0061]

허니컴 모노리스의 촉매 활성을 촉매 활성 부위 밀도를 측정하기 위해 사용되는 표준 실험인 일산화탄소(CO) 흡수를 사용하여 평가하였다. 표 6의 품목 1-4에서 사용한 방법은 고 CO 흡수 측정치를 제공하며, 이는 백금의 효율적인 사용과 잠재적으로 매우 활성인 촉매의 형성을 가리킨다. 이와 반대로, 표의 품목 5-8에서 사용한 방법은 매우 약한 CO 흡수치(표의 품목 1-4에서 열거한 재료들 보다 100배 낮음)를 제공한다. 이것은 예외적으로 불량한 백금의 활용을 의미하며 불량한 촉매 성능을 야기할 것이 예상된다.

[0062]

표의 품목 1, 3, 5, 6 및 8에 따라 제조한 허니컴 모노리스의 샘플을 축방향으로 잘라내어 허니컴 구조의 코팅 침투를 증명하였다. 이를 샘플을 나타내는 도 1은 다음을 증명한다: i) 본 발명의 구체예(품목 1 및 3)에 따라 제조한 코팅은 양호한 코팅 침투력을 보이고 밝은 색은 양호한 Pt 분산을 나타내고; ii) GB2138694(품목 5 & 6)의 교시내용에 따라 제조한 코팅은 빈약하게 분산된 Pt(어두운 색으로 나타냄)를 함유하고, iii) GB2138694에서 설명한 스프레이 코팅법을 사용하여 제조한 품목 8은 이 방법에 의한 허니컴 구조의 예외적으로 불량한 코팅

침투를 나타낸다.

[표 6]

#	코팅 방법	달성한 로딩 (wt%)	Pt 로딩 허니컴 (wt%)	에어 건 테스트에 서 코팅 중 량 춘실%	CO 흡수 (샘 플 중 mol)/ Pt(g)
1	단계 1; Al_2O_3 지지체에 Pt를 미리 고정하지 않고 제조한 2Pt/ Al_2O_3 30% 고형분 슬러리를. 단계 2; 고형분에 관하여 5wt% Saffil γ - Al_2O_3 섬유를 첨가함. 침지 코팅한 모노리스를 105°C에서 건조 하고 500°C에서 소성함.	9.4	0.19	0	4.5
2	1과 같으나, 700°C에서 소성한 샘플.	10.8	0.22	0	0.2
3	단계 1; 2Pt/ Al_2O_3 측매를 초기 할침법에 의해 제 조한 다음 105°C에서 건조 및 500°C에서 하소함. 단계 2; 고형분에 관하여 5wt% Saffil γ - Al_2O_3 섬유를 첨가함. 침지 코팅한 모노리스를 105°C에서 건조 하고 500°C에서 소성함.	8.7	0.17	0	2.8
4	3과 같으나, 700°C에서 소성한 샘플.	7.9	0.16	0	1.1
5	물 중의 탄산수소의 테트라아민 백 금(II)의 30 wt% 고형분 혼합물에서 첨 지 코팅된 허니컴. 섬유가 첨가되지 않 음. 허니컴을 105°C에서 건조하고 500°C 에서 소성함.	1.9	0.98	N/A	0.03
6	5와 같으나, 고형분에 관하여 5wt% Saffil γ - Al_2O_3 섬유를 첨가함. 침적 코팅한 모노리스를 105°C에서 건조 하고 500°C에서 소성함.	7.0	3.53	100	0.02
7	3과 같으나, 700°C에서 소성한 샘플	11.2	5.65	100	0.002
8	#6에 대하여 제조한 슬러리를 허니컴 모 노리스에 스프레이 코팅함	0.2	0.1	NR	NR

[0064]

도면

도면1

