



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월19일

(11) 등록번호 10-1868176

(24) 등록일자 2018년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/40 (2006.01) **B01D 53/94** (2006.01)
B01J 37/025 (2006.01)
(21) 출원번호 **10-2013-7008341**
(22) 출원일자(국제) **2011년09월02일**
심사청구일자 **2016년09월02일**
(85) 번역문제출일자 **2013년04월01일**
(65) 공개번호 **10-2013-0105644**
(43) 공개일자 **2013년09월25일**
(86) 국제출원번호 **PCT/IB2011/053847**
(87) 국제공개번호 **WO 2012/029050**
국제공개일자 **2012년03월08일**
(30) 우선권주장
10175038.8 2010년09월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001079402 A*
KR1020090117770 A
KR1020100068011 A
JP8266868 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
힐겐도르프 마르쿠스
독일 30539 하노버 게르딩스트라세 8베
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이창남

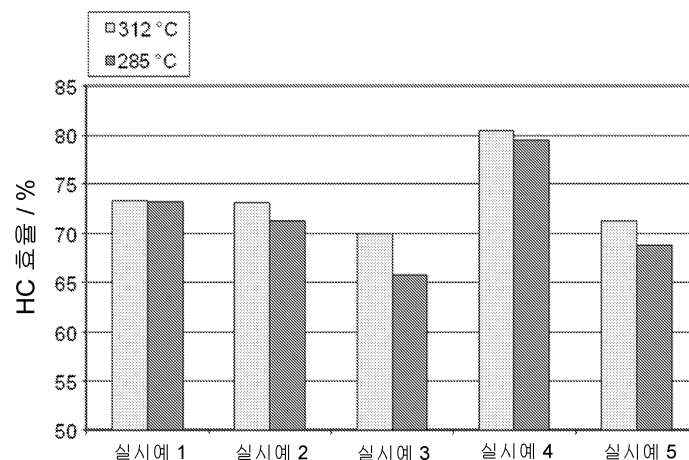
(54) 발명의 명칭 **개선된 NO 산화 활성을 갖는 가솔린 린번 엔진용 촉매**

(57) 요약

본 발명은 기재 및 촉매 코팅을 포함하는 촉매에 관한 것으로서, 이때 상기 촉매 코팅은 2 개 이상의 층들을 포함하고, 상기 층들은 (a) Pt 및/또는 Pd를 포함하는, 상기 기재 상에 제공된 제 1 층; 및 (b) Pt를 포함하는, 상기 제 1 층 상에 제공된 제 2 층을 포함하며; 상기 제 1 및 제 2 층은 각각 하나 이상의 미립자 지지체 물질; 하

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질; 및 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질을 또한 포함하고, 여기에서 상기 촉매 중에 함유된 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 포함된 알칼리 및 알칼리 토금속의 총량은 각각 알칼리 금속 산화물 M_2O 및 알칼리 토금속 산화물 MO 로서 계산시 0.18 내지 2.5 g/in^3 의 범위이다. 또한, 본 발명은 상기 촉매의 제조 방법, 및 산화질소를 포함하는 가스 스트림, 특히 내연 엔진으로부터 생성되는 배기 가스 스트림의 처리 공정에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

기재 및 촉매 코팅을 포함하는 배기 가스 처리용 촉매로서,

상기 촉매 코팅이 2 개 이상의 층들을 포함하고,

상기 층들이

(a) Pt 및/또는 Pd를 포함하는, 상기 기재 상에 제공된 제 1 층; 및

(b) Pt를 포함하는, 상기 제 1 층 상에 제공된 제 2 층

을 포함하며,

상기 제 1 층 및 제 2 층이 각각 추가로

하나 이상의 미립자 지지체 물질;

하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질; 및

알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질

을 포함하고, 이때

상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질이 산화 금속 지지체 입자를 포함하고, 상기 산화 금속 지지체 입자가 알루미늄, 티타니아, 티타니아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 세리아-알루미나, 바리아-세리아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 티타니아-지르코니아, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하고,

상기 촉매 중에 함유된 하나 이상의 OSC 물질이 지르코니아, 세리아, 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하고,

상기 촉매 중에 함유된 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속이 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 그룹으로부터 선택되며,

상기 촉매 중에 함유된 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 포함된 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 총량이 각각 알칼리 금속 산화물 M_2O 및 알칼리 토금속 산화물 MO 로서 계산시 0.18 내지 2.5 g/in^3 의 범위이고,

Rh가 1 g/ft^3 이하의 양으로 촉매에 함유되는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제 2 층이 500 ppm 미만의 Ba를 함유하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

제 1 층이 500 ppm 미만의 Rh를 포함하고/하거나,

제 2 층이 500 ppm 미만의 Rh를 포함하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1 항에 있어서,

촉매 중에 함유된 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속이 그들 각각의 탄산염 및/또는 산화물로서 하나 이상의 산소 저장 물질 중에 포함되는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

촉매 코팅이 Pt 및 Pd를 1:10 내지 100:1의 범위에 포함되는 Pt:Pd 중량비로 포함하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

촉매가 Pt를 5 내지 180 g/ft³의 담지량으로 포함하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

촉매가 Pd를 0.5 내지 18 g/ft³의 담지량으로 포함하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

촉매에 함유된 하나 이상의 산화질소 저장 물질이 Ba를, BaO로서 계산시 0.18 내지 2.0 g/in³ 범위의 양으로 포함하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

촉매 코팅이 Pt 및 Ba를, 바륨에 대한 백금의 중량비인 Pt:BaO로서 계산시 0.01 내지 1.0의 범위로 포함하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

제 1 층이 2 개 이상의 별도의 층을 포함하는 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

촉매가, 내연 엔진 및 상기 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스템 중에 포함되고, 상기 촉매가 배기 가스 도관 중에 존재하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

배기 가스 처리 시스템이 배기 가스 도관 중에 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 추가로 함유하는, 배기 가스 처리용 촉매.

청구항 16

배기 가스 처리용 촉매의 제조 방법으로서,

- (i) 기재를 제공하고;
- (ii) 하나 이상의 미립자 지지체 물질을 하나 이상의 Pt-공급원 및/또는 하나 이상의 Pd-공급원으로 함침시키고;
- (iii) 단계 (ii)에서 수득된 생성물에, 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질, 및 용매를 가하여, 슬러리를 수득하고;
- (iv) 단계 (iii)에서 수득된 슬러리를 분쇄(milling)하고;
- (v) 단계 (iv)에서 생성된 슬러리를 층으로서, 하나 이상의 코팅 단계로 상기 기재 상에 제공하고;
- (vi) 임의적으로, 단계 (ii) 내지 (v)를 1 회 이상 반복하고;
- (vii) 하나 이상의 미립자 지지체 물질을 하나 이상의 Pt-공급원으로 함침시키고;
- (viii) 단계 (vii)에서 수득된 생성물에, 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질, 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질, 및 용매를 가하여, 슬러리를 수득하고;
- (ix) 단계 (viii)에서 수득된 슬러리를 분쇄하고;
- (x) 단계 (ix)에서 생성된 슬러리를 층으로서, 하나 이상의 코팅 단계로 상기 코팅된 기재 상에 제공하는 단계들을 포함하되,

Rh가 1 g/ft^3 이하의 양으로 촉매에 함유되는, 배기 가스 처리용 촉매의 제조 방법.

청구항 17

산화질소를 포함하는 가스 스트림을 제1항 내지 제3항, 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 촉매 위로 및/또는 상기 촉매를 통해서 수송함을 포함하는, 산화질소를 포함하는 가스 스트림의 처리 방법.

청구항 18

제1항 내지 제3항, 제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 배기 가스 처리용 촉매 또는 제 16 항의 방법에 의해 수득되거나 수득될 수 있는 촉매를 포함하는 산화 전촉매(precatalyst).

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개선된 NO 산화 활성을 갖는 촉매뿐만 아니라 자동차 배기 가스의 처리 방법 및 자동차 배기 가스 스트림에 대한 처리 시스템에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 선택적 접촉 환원(SCR) 촉매와 함께 사용될 수 있는 3-원 촉매(TWC)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 배기 가스 및 특히 린번 엔진 및 린번 가솔린 엔진으로부터의 배기 가스, 예를 들어 디젤 배기 가스의 처리에서 접하게 되는 문제들 중 하나는 상기 가스 중에 함유된 질소 산화물의 처리에 관한 것이다. 이런 취지로, 린번 조건 하에서 달리는 자동차에 사용되는 많은 배기 가스 처리 시스템들은 SCR 촉매의 상류에 위치한

NO_x 저장 촉매의 조합을 포함한다. 특히, 배기 가스 스트림 중에 함유된 산화질소는 상기 NO_x 저장 촉매 중에 보다 낮은 온도에서 보관되어, 상기 SCR 유닛에서 그의 유효한 환원이 성취될 수 있는 보다 높은 작동 온도에서 방출된다. 이 때문에, 대개는 환원제를, 상기 NO_x 저장 촉매의 하류 및 산화질소의 질소로의 SCR 반응을 가능하게 하는 SCR 유닛 전에 상기 가스 스트림 내로 주입하는 수단을 사용할 필요가 있다. 최적의 SCR 활성을 성취하기 위해서, 즉 질소 산화물 및/또는 환원제, 예를 들어 암모니아 및/또는 유레아의 배출을 가능한 한 낮게 유지하기 위해서, NO_x 저장 촉매, 그의 하류에 위치한 환원제 주입 수단, 및 유입 온도에 따라 상기 환원제와 산화질소를 이상적인 화학량론 하에서 반응시키기 위한 SCR 유닛의 개별적인 성분들의 활성들을 조화시키기 위한 다수의 해법들이 제안되었다.

[0003] DE 100 11 612 A1은 예를 들어 배기 가스 도관 중에 제공된 NO_x 저장 촉매, 유레아 주입 유닛, 및 SCR 촉매의 시퀀스를 함유하는 연소 엔진용 배기 가스 처리 시스템을 개시하며, 여기에서 센서들의 시스템은 상기 배기 가스 중의 산소 함량에 따라 유레아의 주입을 조절한다. 다른 한편으로, WO 2008/022751은 동일한 시퀀스의 성분들을 갖는 배기 가스 처리 시스템을 개시하며, 여기에서는 상기 SCR 유닛의 상류에서 암모니아의 주입이 상기 배기 가스 유입 온도에 따라 특이적으로 조절된다.

[0004] US 2008/0045405는 디젤 엔진용 배기 가스 처리 시스템을 개시하며, 여기에서 디젤 산화 촉매, 촉매화된 매연 필터, 및 SCR 유닛의 시퀀스가 배기 가스 도관 중에 상기 순서로 제공된다. 상기 성분들의 상기 배열에 대한 개선으로서, EP 2 112 339는 상기 촉매화된 매연 필터 및 디젤 산화 촉매의 시퀀스의 역전을 개시하며, 그 결과 NO₂/NO_x-비의 보다 양호한 조절이 상기 SCR 유닛의 후속 반응에 대해 성취될 수 있다.

[0005] 질소 산화물의 처리, 및 특히 20 대 1 이상의 공기 대 연료 비에서 린번 시스템으로부터의 배기 가스 중의 질소 산화물의 처리를 위한 배기 가스 시스템에서, 탄화수소(HC) 산화 활성과 NO 산화 활성의 조화가 노화 후(즉 내구성 시험 후)에 여전히 불량하다는 문제가 존재한다. 특히, 가솔린 린번 엔진의 경우 희박 및 농후 배기 가스 조건에서 더 높은 속도로 운전하는 동안 대개 >900 °C의 온도가 발생한다. 이러한 조건은 대개 Pt, Pd 또는 Pt/Pd 합금의 매우 강한 소결을 유도한다. 이러한 소결 공정은 최신식 TWC 전환기에서 탄화수소 산화 및 특히 NO 산화에 대한 촉매 활성의 큰 상실을 동반한다. 그러나, 하류 SCR 유닛에서 생성되는 가스 혼합물의 최적의 전환을 위해서는 NO 산화에 대한 높은 촉매 활성이 요구된다.

발명의 내용

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 특히 린번 엔진 용도의 배기 가스 처리 시스템에 사용하기 위해, 개선된 산화질소 및 탄화수소 산화 활성을 갖는 촉매를 제공하는 것이다.

[0007] 놀랍게도 본 발명에 따른 촉매는, 탄화수소를 산화시키는 촉매의 능력을 방해하지 않으면서, 크게 개선된 NO 산화 활성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이 결과, NO를 함유하는 배기 가스의 처리를 위해 사용될 때, SCR 공정에서 상기 배기 가스의 후속 처리에 관하여 대단히 유리한 개선된 수준의 NO₂가 성취될 수 있다. 이는 특히 후속 SCR 유닛에서 발생하는 하기의 반응 공정에 적용된다:

[0008]
$$\text{NO} + \text{NO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

[0009] 상기에서, 특히 이산화 탄소의 형성에 대해 높은 수준의 탄화수소 산화를 제공하는 본 발명 촉매의 능력을 방해하지 않으면서, 주어진 반응 조건 하에서 상기 촉매를 사용함으로써 상기 반응의 화학량론을 최적화할 수 있다.

[0010] 따라서, 본 발명은 기재 및 촉매 코팅을 포함하는 촉매에 관한 것이며, 상기 촉매 코팅은 2 개 이상의 층들을 포함하고, 상기 층들은

[0011] (a) Pt 및/또는 Pd, 바람직하게는 Pt 및 Pd를 포함하는, 상기 기재 상에 제공된 제 1 층; 및

[0012] (b) Pt를 포함하는, 상기 제 1 층 상에 제공된 제 2 층

[0013] 을 포함하며, 상기 제 1 및 제 2 층은 각각

[0014] 하나 이상의 미립자 지지체 물질(이때, 바람직하게는 상기 하나 이상의 백금족 금속 중 적어도 일부가 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질 상에 지지된다);

[0015] 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질; 및

[0016] 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장

물질

[0017] 을 또한 포함하고, 여기에서 상기 촉매 중에 함유된 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 포함된 알칼리 및 알칼리 토금속의 총량은 각각 알칼리 금속 산화물 M_2O 및 알칼리 토금속 산화물 MO 로서 계산시 0.18 내지 2.5 g/in³, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 g/in³, 보다 바람직하게는 0.4 내지 1.5 g/in³, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.3 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.6 내지 1.2 g/in³의 범위이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 불꽃 이온화 검출기를 사용하는, 자동차 배기 가스 중에 함유된 탄화수소 배출물의 전환에 대한 실시예 1 내지 5의 촉매들의 시험으로부터의 결과를 나타낸다. "HC 효율/%"의 값은 자동차 배기 가스를 상기 실시예들에 따른 촉매에 통과시킨 후 전환된 상기 배기 가스 중에 최초로 함유된 탄화수소의 백분율을 가리킨다.

도 2는 화학발광 검출기를 사용하는, 자동차 배기 가스 중에 함유된 NO의 NO₂로의 전환에 대한 실시예 1 내지 5의 촉매들의 시험으로부터의 결과를 나타낸다. "NO₂ 형성/%"의 값은 각각 촉매에 통과된 후 NO₂로 전환된 상기 촉매 통과 전 상기 배기 가스 중에 함유된 NO의 백분율을 가리킨다.

도 3은 자동차 배기 가스 중에 함유된 탄화수소 배출물의 전환에 대한, 실시예 1 및 6 및 비교 실시예 1의 촉매들 각각의 시험으로부터의 결과를 나타낸다. "HC 효율/%"의 값은 도 1에 대해 상술한 바와 동일한 의미를 갖는다.

도 4는 자동차 배기 가스 중에 함유된 NO의 NO₂로의 전환에 대한, 실시예 1 및 6 및 비교 실시예 1의 촉매들 각각의 시험으로부터의 결과를 나타낸다. "NO₂/%"의 값은 도 2에 대해 상술한 바와 동일한 의미를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 의미 내에서, 달리 나타내지 않는 한, "산화질소 저장 물질" 및 특히 "하나 이상의 산화질소 저장 물질들"이란 용어는 각각 바람직하게는 상기 물질 또는 물질들이 본 발명에 정의된 바와 같은 상기 산화질소 저장 물질 또는 하나 이상의 산화질소 저장 물질들의 실시태양 및 바람직한 실시태양에 따른 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 상기 산화질소 저장 물질 및 하나 이상의 산화질소 저장 물질들을 지칭한다.

[0020] 상기 기재로서, 상기 기체가 상기 촉매의 층들을 지지할 수 있고 상기 배기 가스 처리 공정 동안 지배되는 조건들에 내성인 한, 어떠한 물질도 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 기체는, 상기 기체가 상기 기재 상에 존재하는 층들 중 적어도 일부와 유체 접촉을 허용하는 한, 임의의 가능한 모양을 가질 수 있다. 바람직하게는, 상기 기체는 모놀리스이며, 여기에서 보다 바람직하게 상기 모놀리스는 관류 모놀리스이다. 적합한 기체는 촉매의 제조에 전형적으로 사용되는 물질들 중 임의의 것을 포함하며, 대개는 세라믹 또는 금속 벌집 구조를 포함할 것이다. 따라서, 상기 모놀리스 기체는 상기 기재의 입구 면에서부터 출구 면까지 연장되는 미세하고, 평행한 기류 통로를 함유하며, 따라서 통로는 유체 흐름에 개방되어 있다(벌집 관류 기재라 칭한다). 본질적으로 유체 입구에서부터 유체 출구까지 직선 경로인 상기 통로는 상기 층들이 배치되어 있는 벽에 의해 한정되며, 따라서 상기 통로를 관통하여 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉한다. 상기 모놀리스 기재의 흐름 통로는 얇은 벽의 채널이며, 상기 채널은 임의의 적합한 단면 모양과 크기, 예를 들어 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 동굴형, 육각형, 달걀형 또는 원형일 수 있다. 상기와 같은 구조는 제곱 인치의 단면적당 900 개 이하의 가스 유입 구멍(즉, 셀)을 함유할 수 있으며, 여기에서 본 발명에 따라 상기 구조는 바람직하게는 제곱 인치당 50 내지 600 개의 구멍, 보다 바람직하게는 300 내지 500 개, 및 훨씬 더 바람직하게는 350 내지 400 개의 구멍을 갖는다.

[0021] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매는 모놀리스, 바람직하게는 관류 모놀리스, 보다 바람직하게는 벌집-구조를 갖는 관류 모놀리스인 구조를 포함한다.

[0022] 일반적으로, 상기 기체를 당해 분야에 통상적으로 공지된 물질로부터 제조할 수 있다. 이를 위해서, 바람직하게는 다공성 물질, 특히 세라믹 및 세라믹-유사 물질, 예를 들어 코디어라이트, α-알루미나, 알루미노실리케이트, 코디어라이트-알루미나, 실리콘 카바이드, 알루미늄 티타네이트, 실리콘 나이트라이드, 지르코니아, 멀라이트, 지르콘, 지르콘 멀라이트, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 페탈라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카-마그네시아 및 지르코늄 실리케이트뿐만 아니라, 다공성 내화 금속 및 그의 산화물을 상기 기

재 물질로서 사용한다. 본 발명에 따라, "내화 금속"은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 및 Re로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속을 지칭한다. 상기 기재는 또한 세라믹 섬유 복합 물질로 형성될 수도 있다. 본 발명에 따라, 상기 기재는 바람직하게는 코디에라이트, 실리콘 카바이드, 및/또는 알루미늄 티타네이트로부터 형성된다. 일반적으로, 특히 자동차 배기가스의 처리에 사용 시, 촉매가 노출되는 고온을 견딜 수 있는 물질이 바람직하다. 또한, 벽 유동 기재 상에 상기 촉매 조성물의 담지는 기재 성질, 예를 들어 다공도 및 벽 두께에 따라 변함을 알 것이다.

[0023] 본 발명의 실시태양의 촉매에 유용한 기재는 또한 특성상 금속이며 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 상기 금속성 기재는 다양한 모양으로, 예를 들어 주름진 시트 또는 모놀리스 형태로 사용될 수 있다. 적합한 금속성 지지체는 내열 금속 및 금속 합금, 예를 들어 티타늄 및 스테인레스 강뿐만 아니라 철이 실질적인 성분 또는 주성분인 다른 합금을 포함한다. 상기와 같은 합금은 니켈, 크로뮴 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수도 있으며, 이들 금속의 총량은 유리하게는 상기 합금의 15 중량% 이상, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크로뮴, 3 내지 8 중량%의 알루미늄 및 20 중량% 이하의 니켈을 포함할 수 있다. 상기 합금은 또한 소량 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예를 들어 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수 있다. 상기 표면 또는 금속 기재를 고온, 예를 들어 1000 °C 이상에서 산화시켜 상기 기재 표면에 산화층을 형성시킴으로써 상기 합금의 부식에 대한 내성을 개선시킬 수 있다. 상기와 같은 고온 유도된 산화는 상기 기재에 대한 조성물의 후속 부착을 향상시킬 수 있다.

[0024] 본 발명에 따라, 상기 제 1 및 제 2 층은 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질을 포함한다. 원칙적으로, 산소를 가역적으로 저장할 수 있는 한, 어떠한 산소 저장 성분 물질도 사용할 수 있다. 바람직하게는, 상기 산소 저장 성분 물질은 지르코니아, 희토 금속, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹, 보다 바람직하게는 지르코니아, 세리아, 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 이트리아, 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하며, 여기에서 상기 하나 이상의 OSC 물질은 바람직하게는 세리아 및/또는 지르코니아를 포함한다. 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 OSC 물질은 세리아 및 지르코니아를 모두 포함하며, 여기에서 세리아는 바람직하게는 La 및/또는 Zr, 보다 바람직하게는 La 및 Zr 모두로 도핑된다.

[0025] La로 도핑된 세리아를 포함하는 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 세리아를, 100%의 상기 도핑된 세리아를 기준으로, 1 내지 20%의 La, 보다 바람직하게는 2 내지 10%, 보다 바람직하게는 3 내지 8%, 및 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6%의 La로 도핑시키는 것이 더욱 바람직하다. 또한, Zr로 도핑된 세리아를 포함하는 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 세리아를, 100%의 상기 도핑된 세리아를 기준으로, 1 내지 20%의 Zr, 보다 바람직하게는 2 내지 10%, 보다 바람직하게는 3 내지 8%, 및 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6%의 Zr로 도핑시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0026] La 및 Zr 모두로 도핑된 세리아를 포함하는 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에 따라, 세리아를, 100%의 상기 도핑된 세리아를 기준으로, 1 내지 20%의 La 및 Zr 각각, 보다 바람직하게는 2 내지 10%, 보다 바람직하게는 3 내지 8%, 및 훨씬 더 바람직하게는 4 내지 6%의 La 및 Zr 각각으로 도핑시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0027] 바람직한 본 발명의 추가의 실시태양에 따라, 상기 OSC 물질은 고체 용액을 형성하는 세리아 및 지르코니아를 모두 포함한다. 상기 세리아 및 지르코니아의 고체 용액을 바람직하게는 Pr 및/또는 Nd, 보다 바람직하게는 Pr 및 Nd 모두로 도핑시킨다.

[0028] Nd로 도핑된 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을 포함하는 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 세리아를, 100%의 상기 도핑된 세리아를 기준으로, 1 내지 20%의 Nd, 보다 바람직하게는 2 내지 15%, 보다 바람직하게는 3 내지 10%, 및 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 8%의 Nd로 도핑시키는 것이 더욱 바람직하다. 또한, Pr로 도핑된 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을 포함하는 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 세리아를, 100%의 상기 도핑된 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을 기준으로, 1 내지 20%의 Pr, 보다 바람직하게는 2 내지 15%, 보다 바람직하게는 3 내지 10%, 및 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 8%의 Pr로 도핑시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0029] Nd 및 Pr 모두로 도핑된 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을 포함하는 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을, 100%의 상기 도핑된 세리아를 기준으로, 1 내지 20%의 Nd 및 Pr 각각, 보다 바람직하게는 2 내지 15%, 보다 바람직하게는 3 내지 10%, 및 훨씬 더 바람직하게는 5 내지 8%의 Pr 및 Nd 각각으로 도핑시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0030] 본 발명의 의미 내에서, %로 나타낸 값들은 일반적으로 달리 명시하지 않는 한 중량%를 지칭한다. 또한, 본 발명에 사용된 바와 같은 "포함하는"이란 용어는 일반적으로 하나의 성분이 하나의 특정 성분 중에, 상기 특정 성

본 중의 추가의 물질 또는 화합물의 존재를 배제하지 않고, 함유됨을 가리킨다. 그러나, 본 발명의 바람직한 의미에 따라, "포함하는"이란 용어는 "로 이루어지는"의 의미로 사용되며, 따라서 구체적으로 지시된 것들보다 추가적인 성분들의 존재가 배제된다.

[0031] 본 발명에 따라, 상기 촉매 코팅의 제 1 및 제 2 층 중에 포함된 상기 하나 이상의 OSC 물질은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 1 및 제 2 층은 모두 La 및 Zr로 도핑된 세리아를 포함하는 하나 이상의 OSC 물질을 함유하며, 여기에서 보다 바람직하게는 오직 상기 제 2 층만이 La 및 Zr로 도핑된 세리아를 포함하는 하나 이상의 OSC 물질을 함유한다. 바람직한 본 발명의 추가의 실시태양에 따라, 상기 제 1 및 제 2 층은 모두 Pr 및 Nd로 도핑된 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을 포함하는 하나 이상의 OSC 물질을 함유하며, 여기에서 보다 바람직하게는 오직 상기 제 2 층만이 Pr 및 Nd로 도핑된 세리아-지르코니아 혼합된 산화물을 포함하는 하나 이상의 OSC 물질을 함유한다.

[0032] 원칙적으로, 상기 하나 이상의 OSC 물질의 임의의 가능한 담지는, 충분한 수준의 산소 저장능이 제공되고 촉매의 산소 저장 능력이 높은 수준의 NO 및 HC 산화 활성 모두를 제공하는 그의 능력을 방해하지 않는 한, 상기 촉매 중에서 선택될 수도 있다. 일반적으로, 상기 촉매 중에 함유된 상기 하나 이상의 OSC 물질의 전체 담지량은 0.5 내지 4.5 g/in³의 범위일 수 있으며, 여기에서 담지량은 바람직하게는 1.0 내지 3.8 g/in³, 보다 바람직하게는 1.5 내지 3.3 g/in³, 보다 바람직하게는 2.0 내지 2.8 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 2.1 내지 2.7 g/in³의 범위이다. 본 발명에 따라, 상기 제 1 층 중에 본질적으로 함유된 상기 하나 이상의 OSC 물질의 담지량은 0.2 내지 3.5 g/in³의 범위일 수 있으며, 여기에서 바람직하게는 상기 담지량은 0.5 내지 3.0 g/in³, 보다 바람직하게는 1.0 내지 2.6 g/in³, 1.2 내지 2.4 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 1.5 내지 2.1 g/in³의 범위이다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 제 2 층 중에 본질적으로 함유된 하나 이상의 OSC 물질의 담지량은 0.1 내지 10 g/in³의 범위일 수 있으며, 여기에서 담지량은 바람직하게는 0.3 내지 0.9 g/in³, 보다 바람직하게는 0.4 내지 0.8 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.5 내지 0.7 g/in³의 범위이다.

[0033] 본 발명에 따라, 상기 촉매 코팅 중의 제 1 층은 Pt 및/또는 Pd, 및 바람직하게는 Pt 및 Pd를 포함한다. 또한, 상기 촉매 코팅 중의 제 2 층은 Pt를 포함한다. 원칙적으로, 이들 백금족 금속의 임의의 가능한 담지량이 상기 촉매 코팅, 및 바람직하게는 상기 코팅 중에 함유된 제 1 및 제 2 층 중에 함유될 수 있다. 따라서, 상기 촉매는 Pt를 5 내지 180 g/ft³의 담지량으로 포함할 수 있고, 여기에서 상기 촉매 중의 Pt의 담지량은 바람직하게는 10 내지 140 g/ft³, 보다 바람직하게는 30 내지 120 g/ft³, 보다 바람직하게는 45 내지 110 g/ft³, 및 훨씬 더 바람직하게는 55 내지 105 g/ft³의 범위이다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 촉매는 Pd를 0.5 내지 18 g/ft³의 담지량으로 포함할 수 있고, 여기에서 상기 촉매 중의 Pd의 담지량은 바람직하게는 1 내지 14 g/ft³, 보다 바람직하게는 3 내지 12 g/ft³, 보다 바람직하게는 4.5 내지 11 g/ft³, 및 훨씬 더 바람직하게는 5.5 내지 10.5 g/ft³의 범위이다.

[0034] 일반적으로, 이들 백금족 금속의 담지는 상기 촉매 중의 상기 금속의 함량을 지칭하며, 여기에서 이들 백금족 금속은 바람직하게는 상기 촉매 코팅 중에, 및 보다 바람직하게는 상기 코팅 중에 포함된 제 1 및 제 2 층 중에 각각 상기 담지가 바람직하게 언급하는 함량으로 함유된다. Pt가, 바람직하게는 Pd 이외에, 상기 제 1 층 중에 포함되는 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 층 중의 Pt의 담지량은 1 내지 150 g/ft³, 및 바람직하게는 10 내지 100 g/ft³, 보다 바람직하게는 20 내지 80 g/ft³, 보다 바람직하게는 25 내지 70 g/ft³, 보다 바람직하게는 30 내지 65 g/ft³, 및 훨씬 더 바람직하게는 35 내지 59 g/ft³의 범위일 수 있다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 제 2 층 중에 포함된 Pt의 담지량은 1 내지 100 g/ft³, 및 바람직하게는 5 내지 80 g/ft³, 보다 바람직하게는 10 내지 60 g/ft³, 보다 바람직하게는 15 내지 50 g/ft³, 보다 바람직하게는 20 내지 45 g/ft³, 및 훨씬 더 바람직하게는 25 내지 42 g/ft³의 범위일 수 있다.

[0035] 본 발명에 따라, 상기 촉매 중의 추가적인 백금족 금속의 존재에 관하여 일반적으로 제한은 없으나, 단 상기 금속은 배기 가스를 처리하고 특히 높은 수준의 HC 및 NO 산화 활성을 모두 제공하는 상기 촉매의 능력을 방해하지 않아야 한다. 본 발명의 의미 내에서, 달리 명백히 서술하지 않는 한, "백금족 금속"이란 용어는 Ru, Rh,

Pd, Os, Ir 및 Pt 원소들을 지칭한다.

- [0036] 상기 촉매 중의 Rh의 특정 함량에 관하여, 상기 Rh를 본 발명의 촉매 중에 임의의 적합한 양으로 함유할 수 있으나, 단 상기 Rh는 높은 수준의 HC 및 NO 산화 활성을 모두 제공하는 상기 촉매의 능력을 방해하지 않아야 한다. 일반적으로, Rh는 예를 들어 상기 촉매 중에 50 g/ft^3 이하의 양으로 함유될 수 있으며, 여기에서 Rh는 상기 촉매 중에 30 g/ft^3 이하, 바람직하게는 20 g/ft^3 이하, 보다 바람직하게는 15 g/ft^3 이하, 보다 바람직하게는 10 g/ft^3 이하, 보다 바람직하게는 5 g/ft^3 이하, 보다 바람직하게는 1 g/ft^3 이하의 양으로 함유되는 것이 바람직하고, 훨씬 더 바람직하게는 상기 촉매는 500 ppm 미만의 Rh를 함유한다.
- [0037] 본 발명의 특정 실시태양에 따라, 상기 제 1 층은 500 ppm 미만의 Rh, 및 보다 바람직하게는 500 ppm 미만의, Pt 및/또는 Pd 이외의, 훨씬 더 바람직하게는 Pt와 Pd 모두 이외의, 추가적인 백금족 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 1 층은 그의 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 그의 0.1 ppm 미만을 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 더욱 또한 또는 한편으로, 본 발명에 따라 상기 제 2 층은 500 ppm 미만의 Rh, 및 보다 바람직하게는 500 ppm 미만의 Rh 및 Pd, 및 훨씬 더 바람직하게는 500 ppm 미만의, Pt 이외의, 추가적인 백금족 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 다시, 상기 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 1 층은 그의 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 그의 0.1 ppm 미만을 함유하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0038] 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매가 500 ppm 미만의 Rh, 및 바람직하게는 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 Rh를 함유하는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매는 500 ppm 미만의, 상기 촉매 코팅의 제 1 및 제 2 층 중에 포함된 것들 이외의 백금족 금속, 바람직하게는 500 ppm 미만의, Pt 및 Pd 이외의, 추가적인 백금족 금속을 함유하며, 여기에서 보다 바람직하게는 상기 촉매는 50 ppm 미만의 상기 추가의 백금족 금속, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 상기 추가의 백금족 금속을 함유한다.
- [0039] 따라서, 상기 제 1 층이 500 ppm 미만의 Rh, 보다 바람직하게는 500 ppm 미만의, Pt 및/또는 Pd, 바람직하게는 Pt 및 Pd 이외의 추가적인 백금족 금속을 포함하고/하거나, 바람직하게는
- [0040] 상기 제 2 층이 500 ppm 미만의 Rh, 보다 바람직하게는 500 ppm 미만의 Rh 및 Pd, 보다 바람직하게는 500 ppm 미만의, Pt 이외의 추가적인 백금족 금속을 포함하며, 훨씬 더 바람직하게는
- [0041] 상기 하나 이상의 금속들의 함량이 각각 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 ppm 미만인
- [0042] 본 발명에 따른 실시태양이 바람직하다.
- [0043] 일반적으로, 본 발명에 따라, Pt와 Pd를 모두 포함하는 촉매의 실시태양에서, 상기 촉매 중에 함유된 Pt 대 Pd의 중량비에 관한 특별한 제한은 없다. 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 따른 원소들 및/또는 화합물들의 비는 일반적으로 그의 중량비를 지칭함에 주목한다. 따라서, 상기 촉매 중의 Pt:Pd 중량비는 대체로 1:10 내지 100:1의 범위일 수 있으며, 여기에서 상기 중량비는 바람직하게는 1:5 내지 70:1, 보다 바람직하게는 1:2 내지 50:1, 보다 바람직하게는 1:1 내지 30:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 20:1, 보다 바람직하게는 5:1 내지 15:1, 및 훨씬 더 바람직하게는 6:1 내지 11:1의 범위일 수 있다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 촉매의 제 1 층 중에 본질적으로 함유된 Pt 및 Pd의 중량비에 관하여, 상기 Pt:Pd 중량비는 1:2 내지 50:1, 및 보다 바람직하게는 1:1 내지 20:1, 보다 바람직하게는 2:1 내지 15:1, 보다 바람직하게는 3:1 내지 10:1, 및 훨씬 더 바람직하게는 4:1 내지 7:1의 범위인 것이 바람직하다.
- [0044] 일반적으로, 상기 촉매의 백금족 금속 성분 및 특히 Pt 및 Pd는 상기 촉매 중에 임의의 적합한 형태 및 방식으로 함유될 수 있으나, 단 상기 촉매는 배기 가스의 처리에서 높은 수준의 HC 및 NO 산화 활성을 나타내어야 한다. 따라서, 상기 백금족 금속 성분은 상기 촉매 중에 그 자체로서 함유되고/되거나 상기 촉매 성분들 중 하나 이상의 위에, 바람직하게는 상기 촉매 코팅의 제 1 및 제 2 층 중에 함유된 추가의 성분들 중 하나 이상 위에 지지될 수 있다. 따라서 상기 백금족 금속 성분은 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질, 상기 하나 이상의 OSC 물질 중 어느 하나, 및/또는 상기 산화질소 저장 물질 중 하나 이상 위에 적어도 부분적으로 또는 전적으로 지지될 수 있다. 이와 함께, 본 발명에 사용된 바와 같은 "산화질소"란 용어는 일반적으로 질소 및 산소의 2원

화합물, 및 바람직하게는 NO, NO₂ 및 N₂O, 및 훨씬 더 바람직하게는 NO 및 NO₂를 지칭함에 주목한다. 또한, 본 발명의 의미 내에서, "NO_x"란 용어는 화합물 NO 및 NO₂를 지칭한다.

[0045] 본 발명에 따른 촉매의 바람직한 실시태양에서, 백금족 금속 및 특히 Pt 및/또는 Pd는 하나 이상의 미립자 지지체 물질 상에 적어도 부분적으로 및 바람직하게는 전적으로 지지된다. 하나 초과와 백금족 금속 및 특히 Pt 및 Pd가 모두 상기 촉매 코팅의 제 1 층 및/또는 제 2 층 중에 함유되고 바람직하게는 Pt 및 Pd가 모두 상기 촉매 코팅의 제 1 층 중에 함유되는 실시태양에서, 상기 백금족 금속은 동일하거나 상이한 미립자 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 한편으로, 상기 백금족 금속은 상기 제 1 및/또는 제 2 층 중의 동일한 미립자 지지체 물질 상에 단지 부분적으로 지지될 수도 있으며, 여기에서 상기 백금족 금속 중 하나 이상이 또한 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질 및/또는 상기 제 1 및/또는 제 2 층 중에 함유된 하나 이상의 추가의 성분들 상에 별도로 지지된다.

[0046] 일반적으로, 임의의 가능한 미립자 지지체 물질이 상기 촉매 중에 함유될 수 있지만, 단 상기 물질은 배기 가스 처리 공정에서 접하게 되는 조건들을 견딜 수 있어야 하고 하나 이상의 추가적인 촉매 성분들 및 특히 하나 이상의 백금족 금속, 바람직하게는 Pd 및/또는 Pt를 적합하게 지지할 수 있어야 한다. 바람직한 실시태양에 따라, 상기 미립자 지지체 물질은 하나 이상의 산화물 및 보다 바람직하게는 하나 이상의 금속 산화물을 포함한다. 바람직하게는, 고 표면적 내화성 산화 금속 지지체, 예를 들어 알루미늄 지지체 물질(또한 "감마 알루미늄" 또는 "활성화된 알루미늄"라 지칭된다)이 사용된다. 상기 물질은 전형적으로는 60 내지 200 m²/g 또는 그 이상의 범위의 BET 표면적을 나타낸다. 상기와 같은 활성화된 알루미늄은 대개 알루미늄의 감마 및 델타 상의 혼합물이나, 상당량의 에타, 카파 및 세타 알루미늄 상들을 또한 함유할 수도 있다. 활성화된 알루미늄 이외의 내화성 금속 산화물을 상기 촉매 성분 중 적어도 일부에 대한 지지체로서 사용할 수 있다. 예를 들어, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미늄 및 다른 물질들이 상기와 같은 용도로 알려져 있다. 이들 물질 중 다수는 활성화된 알루미늄보다 상당히 더 낮은 BET 표면적을 갖는다는 단점이 문제가 되지만, 상기 단점은 생성되는 촉매의 더 큰 내구성에 의해 상쇄되는 경향이 있다. "BET 표면적"은 N₂ 흡착에 의해 표면적을 측정하는 브루нау어, 에미트, 텔러(Brunauer, Emmett, Teller) 방법과 관련되는 그의 통상적인 의미를 갖는다. 기공 직경 및 기공 부피를 또한 BET-유형 N₂ 흡착을 사용하여 측정할 수 있다. 바람직하게는, 상기 활성 알루미늄은 60 내지 350 m²/g, 및 전형적으로는 90 내지 250 m²/g의 범위로 포함되는 비 표면적을 갖는다.

[0047] 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 바람직하게는 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질 중에 함유된 산화 금속 및 특히 산화 금속 지지체 입자는 바람직하게는 알루미늄, 티타니아, 티타니아-알루미늄, 지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 세리아-알루미늄, 바리아-세리아-알루미늄, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 티타니아-지르코니아, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 화합물을 포함한다. 상기 하나 이상의 화합물을 알루미늄, 지르코니아-알루미늄, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹, 보다 바람직하게는 지르코니아-알루미늄, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹 중에서 선택하며, 여기에서 훨씬 더 바람직하게는 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질은 란타나-지르코니아-알루미늄을 포함한다.

[0048] 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 하나 이상의 금속 산화물, 및 특히 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질 중에 포함된 산화 금속 지지체 입자를 하나 이상의 화합물로 도핑시킨다. 따라서, 상기 산화 금속 및 바람직하게는 알루미늄을 바람직하게는 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 란타나 및/또는 지르코니아, 및 보다 바람직하게는 란타나 및 지르코니아 모두로 도핑시킬 수 있다. 상기 실시태양에서, 상기 산화 금속 입자를 도핑하는 상기 하나 이상의 화합물의 양에 관하여 특별한 제한은 없다. 따라서, 상기 산화 금속 및 바람직하게는 알루미늄을 50% 이하의 하나 이상의 화합물, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하, 보다 바람직하게는 25% 이하, 보다 바람직하게는 20% 이하, 및 훨씬 더 바람직하게는 16% 이하로 도핑시킬 수 있다. 란타나로 도핑된 알루미늄을 포함하는 특히 바람직한 실시태양에 따라, 알루미늄을 0.05 내지 5%, 바람직하게는 0.1 내지 2%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1%, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.3 내지 0.5%의 범위의 란타나로 도핑시킨다. 더욱 또한 또는 한편으로, 지르코니아로 도핑된 알루미늄을 포함하는 특히 바람직한 실시태양에 따라, 알루미늄을 1 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 30%, 보다 바람직하게는 10 내지 20%, 보다 바람직하게는 12 내지 18%, 및 훨씬 더 바람직하게는 14 내지 16%의 범위의 지르코니아로 도핑시키는 것이 바람직하다. 란타나 및 지르코니아 모두로 도핑된 알루미늄을 포함하는 실시태양이 특히 바람직하며, 여기에서 상기 알루미늄을 1 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 30%, 보다 바람직하게는 10 내지 20%, 보다 바람직하게는 12 내지 18%, 및 훨씬 더 바람직하게는 14 내지 16%의 범위의 지르코니아로 도핑시키고, 상기 알루미늄을 0.05 내지 5%, 바람직하게는 0.1 내지 2%,

보다 바람직하게는 0.2 내지 1%, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.3 내지 0.5%의 범위의 란타나로 추가로 도핑시킨다.

[0049] 일반적으로, 상기 촉매는 임의의 적합한 양의 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질을 포함할 수 있으나, 단 상기 촉매의 기술적 특징이 특히, 높은 수준의 NO 및 HC 산화 활성에 관하여 제공될 수 있어야 한다. 따라서, 하나 이상의 미립자 지지체 물질을 갖는 상기 촉매의 담지량은 0.5 내지 7.0 g/in³의 범위, 및 바람직하게는 1.5 내지 4.5 g/in³, 보다 바람직하게는 2.0 내지 3.8 g/in³, 보다 바람직하게는 2.2 내지 3.5 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 2.5 내지 3.3 g/in³의 범위일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매 코팅의 제 1 층 중의 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질의 담지량은 0.5 내지 5.0 g/in³, 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.0 g/in³, 보다 바람직하게는 1.2 내지 2.5 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 1.4 내지 2.2 g/in³의 범위이다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 제 2 층 중의 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질의 담지량은 바람직하게는 0.1 내지 3.0 g/in³, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2.0 g/in³, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.4 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 1.0 내지 1.2 g/in³의 범위이다.

[0050] 본 발명에서, 상기 촉매 코팅의 제 1 및 제 2 층은 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질을 포함한다. 원칙적으로 상기 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 임의의 원소 또는 원소들의 조합이 본 발명에 따른 촉매 중에 함유될 수 있으나, 단 본 발명의 기술적 효과 및 특히 높은 수준의 HC 및 NO 산화 활성이 상기 촉매에 의해 제공되어야 한다. 본 발명에 따라, 상기 산화질소 저장 물질 중에 함유된 하나 이상의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속은 바람직하게는 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr 및 Ba로 이루어진 그룹, 및 보다 바람직하게는 K, Mg, Sr 및 Ba로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 하나 이상의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속은 K, Mg 및 Ba로 이루어진 그룹 중에서 선택되며, 여기에서 보다 바람직하게는 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질은 Mg 및/또는 Ba, 훨씬 더 바람직하게는 Ba를 포함한다.

[0051] 일반적으로, 상기 산화질소 저장 물질 중에 함유된 상기 하나 이상의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속은 임의의 적합한 형태로 함유될 수 있으나, 단 상기 촉매는 산화질소를 가역적으로 고정시킬 수 있어야 한다. 바람직하게는, 상기 하나 이상의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속은 그의 각각의 산화물 및/또는 그의 각각의 탄산염으로서 함유된다. 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 하나 이상의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속이 그의 각각의 탄산염으로서 적어도 부분적으로 함유되고, 바람직하게는 전적으로 함유된다.

[0052] 상기 촉매 코팅의 제 1 및 제 2 층 중에 포함된 산화질소 저장 물질에 관하여, 임의의 가능한 원소 또는 화합물을 또한 상기 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 상기 하나 이상의 원소 이외에 사용할 수 있으나, 단 상기 원소 또는 화합물은 산화질소를 가역적으로 고정시킬 수 있어야 한다. 특히 상기 산화질소 저장 물질을, 상기 물질이 보다 낮은 온도에서 산화질소와 결합할 수 있고 후속으로 보다 높은 온도에서, 특히 상기 물질의 유효한 촉매 전환이 성취될 수 있는 온도에서 산화질소를 방출할 수 있도록 선택한다. 보다 구체적으로, 본 발명과 관련하여 사용되는 바와 같은 보다 낮은 온도는, 엔진이 기껏해야 주변 온도에 있기 전인, 저온 출발 조건 중에 자동차 배기 가스 정제에서 접하게 되는 온도를 지칭한다. 다른 한편으로, 보다 높은 온도는 상기 배기 가스 시스템이 배기 가스 처리에 관하여, 특히 산화질소 배출물의 전환 효율에 관하여 충분히 작동성인 온도에 도달했을 때 접하게 되는 온도를 지칭한다.

[0053] 본 발명의 의미 내에서, "전환"이란 용어는 배출물의 다른 화합물로의 화학 전환뿐만 아니라 적합한 포획 물질에의 화학적 및/또는 흡착 결합에 의한 배출물의 포획을 모두 포함하는 의미로 사용된다. 이를 특히 자동차 배기 가스의 처리에서 저온 출발 기간에 적용하는데, 그 이유는 상기 배출물의 유효 포획이 이상적으로는 그의 효율적인 전환이 배기 가스 처리의 더 고온인 상에서 성취될 수 있을 때까지 상기 배출물을 일시적으로 저장하는 효과를 갖기 때문이다. 본 발명과 관련하여 사용되는 바와 같은 "배출물"은 바람직하게는 배기 가스 배출물, 보다 바람직하게는 NO_x, CO 및 탄화수소를 포함하는 배기 가스 배출물, 및 훨씬 더 바람직하게는 자동차 배기 가스 중에 포함된 NO_x, CO 및 탄화수소를 지칭한다.

[0054] 본 발명에 따라, 상기 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소들 이외에 희토금속 화합물의 그룹 및 특히 그의 각각의 산화물, 특히 Ce, La, Pr, Nd 및 이들의 혼합물로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 금속 화합물을 추가로 포함하는 산화질소 저장 물질이 바람직하며, 여기에서 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 추가로 포함되는 추가의 원소는 바람직하게는 Ce, 바람직하게는 세리아로서 Ce

이다.

[0055] 원칙적으로, 상기 산화질소 저장 물질의 임의의 가능한 담지를 선택할 수 있으나, 단 충분한량의 산화질소를 저장할 수 있고 상기 NOx 저장 촉매 중에 포함된 나머지 성분들의 작용을 손상시키지 않아야 한다. 일반적으로, 상기 촉매 중의 산화질소 저장 물질의 전체 담지의 담지량은 0.18 내지 7 g/in³, 바람직하게는 0.2 내지 5 g/in³, 보다 바람직하게는 0.5 내지 4.5 g/in³, 보다 바람직하게는 1.0 내지 4.0 g/in³, 보다 바람직하게는 2.0 내지 3.7 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 2.5 내지 3.5 g/in³의 범위일 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 1 층 중의 산화질소 저장 물질의 담지량은 0.2 내지 7 g/in³, 바람직하게는 0.5 내지 4.5 g/in³, 보다 바람직하게는 1.0 내지 3.5 g/in³, 보다 바람직하게는 1.6 내지 3.0 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 1.9 내지 2.7 g/in³의 범위이다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 제 2 층 중의 산화질소 저장 물질의 담지량은 바람직하게는 0.05 내지 3.0 g/in³, 보다 바람직하게는 0.1 내지 2.0 g/in³, 보다 바람직하게는 0.3 내지 1.5 g/in³, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.0 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.6 내지 0.8 g/in³의 범위이다.

[0056] Ba가 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 포함되는 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에 관하여, Ba는 바람직하게는 상기 촉매 중에 BaO로서 계산시 0.18 내지 2.0 g/in³ 범위의 양, 및 보다 바람직하게는 0.20 내지 1.5 g/in³, 보다 바람직하게는 0.23 내지 1.3 g/in³, 보다 바람직하게는 0.25 내지 1.0 g/in³, 보다 바람직하게는 0.27 내지 0.80 g/in³, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.28 내지 0.72 g/in³ 범위의 양으로 함유된다. 더욱 또한 또는 한편으로, Ba가 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 포함되는 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에서, Pt:BaO로서 계산시 백금 대 바륨의 중량비는 0.01 내지 1.0의 범위로 포함되는 것이 더욱 바람직하며, 여기에서 보다 바람직하게 상기 중량비는 0.05 내지 0.5, 보다 바람직하게는 0.10 내지 0.3, 보다 바람직하게는 0.15 내지 0.25, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.17 내지 0.21의 범위로 포함된다.

[0057] 본 발명에 따라, 상기 제 2 층은 500 ppm 미만의 Ba를 함유하는 것이 또한 특히 바람직하며, 여기에서 보다 바람직하게는 상기 제 2 층은 50 ppm 미만의 Ba, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 Ba를 함유한다. 추가로 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 2 층은 500 ppm 미만의 알칼리 및/또는 알칼리 토금속, 바람직하게는 알칼리 토금속을 함유하며, 여기에서 보다 바람직하게는 상기 제 2 층은 그의 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 그의 0.1 ppm 미만을 함유한다. 바람직한 본 발명의 추가의 실시태양에 따라, 상기 제 2 층은 500 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 산화질소 저장 물질을 함유한다.

[0058] 본 발명에서, 상기 촉매 코팅 및 특히 상기 층 중에 함유된 제 1 및 제 2 층은 임의의 가능한 방식으로 제공될 수 있으나, 단 본 발명의 기술적 효과가, 특히 높은 수준의 HC 및 NO 산화 활성화에 관하여 성취될 수 있어야 한다. 그러나, 상기 제 1 및 제 2 층, 및 바람직하게는 상기 층들을 함유하는 촉매 코팅이 워시코트(washcoat)로서 상기 촉매 중에 함유되는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용된 바와 같이, "워시코트"란 용어는 기재 담체 물질, 예를 들어 벌집형 담체 부재(바람직하게는 처리되는 가스 스트림의 통과를 허용하기에 충분히 다공성이다)에 적용된 촉매 또는 다른 물질의 얇은 접착 코팅의 분야에서 통상적인 의미를 갖는다.

[0059] 또한, 본 발명에 따라, 하나 이상의 추가의 층들이 상기 제 1 및 제 2 층 이외에 상기 촉매 코팅 중에 포함될 수 있다. 본 발명의 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 1 층은 그 자체가 2 개 이상의 별도의 층들을 포함하며, 여기에서 보다 바람직하게는 2 개의 별도의 층이 상기 층에 포함된다. 상기 층들은, 특히 상기 층 중에 함유된 Pt 및/또는 Pd 및 바람직하게는 Pt 및 Pd에 관해서뿐만 아니라 상기 하나 이상의 미립자 지지체 물질, 상기 하나 이상의 OSC 물질, 및 본 발명 촉매의 제 1 층 중에 함유된 상기 2 개 이상의 별도의 층들 중에 각각 함유된 하나 이상의 산화질소 저장 물질에 관하여 동일한 화학 조성을 갖거나, 또는 한편으로 상기 2 개 이상의 별도의 층들 중에 각각 함유된 상기 성분들 중 하나 이상이 상이할 수도 있다. 특히, 본 발명의 의미 내에서, 상기 촉매의 제 1 층 중에 포함된 2 개 이상의 별도의 층들은 서로의 위에 제공된 별도의 층들을 지칭하며, 여기에서 상기 개별적인 층들의 각각의 화학 조성은 본 발명 촉매의 제 1 층의 실시태양 및 바람직한 실시태양에 따른 화학 조성이다.

[0060] 따라서 본 발명 촉매의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 제 1 층은 2 개 이상의 별도의 층을 포함하며, 상기 별

도의 층은 서로의 위에 제공된다.

- [0061] 상기 촉매 코팅 및 특히 상기 코팅 중에 포함된 제 1 및 제 2 층은 촉매 코팅을 제공하기 위해 당해 분야에 통상적으로 사용되는 첨가제들, 예를 들어 하나 이상의 촉진제, 하나 이상의 안정제, 또는 하나 이상의 결합제를 추가로 포함할 수 있다. 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매 코팅은 하나 이상의 결합제를 포함하며, 상기 결합제는 바람직하게는 알루미늄 옥시하이드레이트를, 바람직하게는 나노입자 형태로 포함하며, 훨씬 더 바람직하게는 상기 결합제는 베마이트를 포함한다.
- [0062] 본 발명의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매는 배기 가스 처리 시스템 중에 포함된다. 특히, 본 발명에 따른 처리 시스템은 내연 엔진, 상기 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하며, 여기에서 본 발명에 개시된 바와 같은 촉매는 상기 배기 가스 도관 내에 제공된다. 원칙적으로, 임의의 가능한 연소 엔진이 본 발명의 처리 시스템에 사용될 수 있으며, 여기에서 바람직하게는 린번 엔진, 예를 들어 디젤 엔진 또는 린번 가솔린 엔진, 보다 바람직하게는 린번 가솔린 엔진, 및 훨씬 더 바람직하게는 가솔린 직접 주입 엔진이 사용된다.
- [0063] 따라서, 본 발명은 또한 내연 엔진 및 상기 내연 엔진과 유체 연통하는 배기 가스 도관을 포함하는 배기 가스 처리 시스템에 관한 것이며, 여기에서 상기 촉매는 상기 배기 가스 도관 중에 존재하고, 상기 내연 엔진은 바람직하게는 가솔린 엔진, 및 보다 바람직하게는 가솔린 직접 주입 엔진이다.
- [0064] 특히 바람직한 실시태양에 따라, 상기 촉매가 포함되는 배기 가스 처리 시스템은 하나 이상의 추가적인 성분들을 함유한다. 특히 상기 배기 가스 처리 시스템은 바람직하게는 상기 배기 가스 도관 중에 배치된 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 추가로 함유하며, 상기 SCR 촉매는 바람직하게는 상기 촉매의 하류에 배치된다. 더욱 또한 또는 한편으로, 상기 배기 가스 처리 시스템은 상기 배기 가스 도관 내로 환원제를 공급하는 수단을 추가로 포함하는 것이 바람직하며, 상기 수단은 상기 촉매와 상기 SCR 촉매 사이에 배치된다. 환원제로서, 임의의 가능한 화합물을 사용할 수 있으나, 단 특히 상기 SCR 촉매에서 산화질소를 환원시키기에 적합해야 하며, 여기에서 상기 환원제는 바람직하게는 암모니아 및/또는 유레아, 및 특히 암모니아를 지칭한다.
- [0065] 상기 배기 가스 처리 시스템에 사용하기에 적합한 SCR 촉매 성분은, 적합한 NO_x 수준이 전형적으로 보다 낮은 배기 가스 온도와 관련되는 낮은 담지 조건 하에서조차 처리될 수 있도록, 600°C 이하의 온도에서 NO_x 성분의 환원을 유효하게 촉매화할 수 있는 것이다. 바람직하게는, 상기 촉매 물품은, 바람직하게는 상기 시스템에 첨가되는 NH_3 와 같은 환원제의 양에 따라 상기 NO_x 성분의 50% 이상을 N_2 로 전환시킬 수 있다. 이 점에서, 상기 조성물에 대한 또 다른 바람직한 특성은 상기 조성물이, NH_3 가 대기로 배출되지 않도록 O_2 와 임의의 과잉의 NH_3 의 N_2 및 H_2O 로의 반응을 촉매화하는 능력을 갖는다는 것이다. 상기 배출물 처리 시스템에 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 650°C 초과의 온도에 대해 내열성을 또한 가져야 한다.
- [0066] 적합한 SCR 촉매 조성물들이 예를 들어 US 4,961,917 및 US 5,516,497에 개시되어 있다. 적합한 조성물은 제올라이트 중에 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 둘 모두를, 촉진제 + 제올라이트의 전체 중량의 약 0.1 내지 30 중량 퍼센트, 바람직하게는 약 1 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 포함한다. 상기 NO_x 와 NH_3 의 N_2 로의 환원을 촉매화하는 능력 이외에, 상기 개시된 조성물은 또한, 특히 보다 높은 촉진제 농도를 갖는 조성물들의 경우, O_2 에 의한 과잉 NH_3 의 산화를 또한 촉진할 수 있다. 본 발명에 따라, 바람직하게는 촉매가 포함되고 보다 바람직하게는 Cu 이외에 Fe를 함유하는 SCR 촉매가 포함되는 상기 배기 가스 처리 시스템에 Cu-함유 SCR 촉매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0067] 본 발명에 따른 촉매를 종래 기술에 널리 공지되어 있는 공정들에 의해 쉽게 제조할 수 있다. 특히, 상기 촉매 물질의 여러 성분들을 촉매 제조 분야의 숙련가들에게 쉽게 자명한 방식으로 일련의 단계에서 하나 이상의 성분들의 혼합물로서 상기 기재에 적용할 수 있다. 본 발명 촉매의 전형적인 제조 방법은 상기 하나 이상의 백금족 금속, 하나 이상의 미립자 지지체 물질, 상기 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질, 및 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질을 각각 코팅 또는 위시코트 층으로서 적합한 담체 부재의 기류 통로의 벽 상에 제공하는 것이며, 여기에서 상기 촉매 코팅 중에 포함된 제 1 및 제 2 층의 각각의 성분들은 상기 기재 상에 2 개 이상의 위시코트 층으로서 제공된다.
- [0068] 본 발명에 따라, 상기 개별적인 위시코트 층의 성분들을 각각 슬러리, 바람직하게는 수성 슬러리로 가공할 수 있다. 이어서 상기 기재를 상기 개별적인 위시코트에 대한 각각의 슬러리 내에 연속적으로 침지시킬 수 있으며, 그 후에 과잉의 슬러리를 제거하여 상기 기재의 기류 통로의 벽 상에 상기 2 개 이상의 슬러리의 얇은 코팅을 제공한다. 이어서 상기 코팅된 기재를 건조시키고 하소시켜 상기 통로의 벽에 각각 성분의 집착 코팅을

제공한다. 따라서, 상기 기재 상에 제 1 위시코트 층을 제공한 후에, 상기 코팅된 기재를 추가의 슬러리에 침지시켜 상기 제 1 위시코트 층 상에 침착된 제 2 위시코트 층을 형성시킬 수 있다. 이어서 상기 기재를 건조시키고/시키거나 하소시키고, 여기에서 건조 및/또는 하소 단계를 바람직하게는, 상기 기재 상에 위시코트 층을 제공하거나 또는 상기 촉매 상에 제 2 또는 추가의 위시코트 층을 제공하는 각 단계 후에 수행한다.

- [0069] 따라서, 본 발명은 또한
- [0070] (i) 기재를 제공하고;
- [0071] (ii) 하나 이상의 미립자 지지체 물질을 하나 이상의 Pt-공급원 및/또는 하나 이상의 Pd-공급원, 바람직하게는 Pt-공급원 및 Pd-공급원 모두로 함침시키고, 이때 상기 함침은 바람직하게는 초기 습윤에 의해 성취하며;
- [0072] (iii) 단계 (ii)에서 수득된 생성물에, 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질, 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질, 및 용매, 바람직하게는 물, 보다 바람직하게는 증류수를 가하여, 바람직하게는 상기 생성 혼합물을 혼합함으로써, 슬러리를 수득하고;
- [0073] (iv) 단계 (iii)에서 수득된 슬러리를, 바람직하게는 50 μm 이하, 보다 바람직하게는 30 μm 이하, 보다 바람직하게는 20 μm 이하, 및 훨씬 더 바람직하게는 10 μm 이하의 입자 크기 d_{90} 으로 분쇄하고;
- [0074] (v) 단계 (iv)에서 생성된 슬러리를 층으로서, 바람직하게는 위시코트 층으로서, 하나 이상의 코팅 단계로 상기 기재 상에 제공하고;
- [0075] (vi) 임의로, 단계 (ii) 내지 (v)를 1 회 이상, 바람직하게는 1 회 반복하고;
- [0076] (vii) 하나 이상의 미립자 지지체 물질을 하나 이상의 Pt-공급원으로 함침시키고, 이때 상기 함침은 바람직하게는 초기 습윤에 의해 성취하고;
- [0077] (viii) 단계 (vii)에서 수득된 생성물에, 하나 이상의 산소 저장 성분(OSC) 물질, 알칼리 및/또는 알칼리 토금속의 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 하나 이상의 산화질소 저장 물질, 및 용매, 바람직하게는 물, 보다 바람직하게는 증류수를 가하여, 바람직하게는 상기 생성 혼합물을 혼합함으로써, 슬러리를 수득하고;
- [0078] (ix) 단계 (viii)에서 수득된 슬러리를, 바람직하게는 50 μm 이하, 보다 바람직하게는 30 μm 이하, 보다 바람직하게는 20 μm 이하, 및 훨씬 더 바람직하게는 10 μm 이하의 입자 크기 d_{90} 으로 분쇄하고;
- [0079] (x) 단계 (ix)에서 생성된 슬러리를 층으로서, 바람직하게는 위시코트 층으로서, 하나 이상의 코팅 단계로 상기 기재 상에 제공하는
- [0080] 단계들을 포함하는 촉매 제조 방법에 관한 것이며, 여기에서
- [0081] 바람직하게는 건조 단계 및/또는 하소 단계, 보다 바람직하게는 건조 단계에 이은 하소 단계를 상기 (v) 단계 및/또는 (x) 단계 후에 수행하고, 훨씬 더 바람직하게는 건조 단계 및/또는 하소 단계, 바람직하게는 건조 단계에 이은 하소 단계를 상기 (v) 단계 및 (x) 단계 후에 수행하며,
- [0082] 상기 촉매 중에 함유된 상기 하나 이상의 산화질소 저장 물질 중에 포함된 알칼리 및 알칼리 토금속의 총량은 각각 알칼리 금속 산화물 M_2O 및 알칼리 토금속 산화물 MO 로서 계산시 0.18 내지 2.5 g/in^3 , 바람직하게는 0.2 내지 2.0 g/in^3 , 보다 바람직하게는 0.4 내지 1.5 g/in^3 , 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.3 g/in^3 , 및 훨씬 더 바람직하게는 0.6 내지 1.2 g/in^3 의 범위이고,
- [0083] 상기 생성 촉매에서, 상기 단계 (x)에서 제공된 층은 바람직하게는 500 ppm 미만의 Ba, 및 보다 바람직하게는 500 ppm 미만의 산화질소 저장 물질을 함유한다.
- [0084] 본 발명 공정의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 단계 (x)에서 제공된 촉매층은 50 ppm 미만, 보다 바람직하게는 10 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1 ppm 미만, 및 훨씬 더 바람직하게는 0.1 ppm 미만의 Ba를 함유한다.
- [0085] 본 발명의 의미 내에서, "함침된"이란 용어는 하나 이상의 성분, 및 특히 Pt 및/또는 Pd를 함유하는 용액이 주어진 지지체 물질, 및 특히 미립자 지지체 물질의 기공 내로 주입되는 공정의 결과를 지칭한다. 바람직한 실시태양에서, 상기 성분들의 함침은 초기 습윤에 의해 성취되며, 여기에서 예를 들어 희석된 Pt- 및/또는 Pd-함유 용액의 부피는 상기 지지체 바디의 기공 부피와 대략 동일하다. 초기 습윤 함침은 일반적으로 상기 지지체의

기공 시스템 전체를 통해 상기 하나 이상의 성분들의 용액의 실질적으로 균일한 분배를 도출한다.

- [0086] 바람직한 본 발명의 추가의 실시태양에 따라, 상기 촉매를 본 발명의 촉매 제조 방법 및 특히 본 발명에 따른 촉매의 실시태양 및 바람직한 실시태양에 따른 촉매 제조 방법에 따라 수득하거나 수득할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라, 상기 촉매 제조 방법은 바람직하게는 본 발명의 실시태양 및 바람직한 실시태양에 따른 촉매인 촉매의 제조 방법이다.
- [0087] 상기 실시태양들 이외에, 본 발명은 또한 본 발명의 촉매를 사용하는 산화질소 함유 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명의 방법은 본 발명의 촉매 상에서 및/또는 상기 촉매를 통해 산화질소 가스 스트림을 수송함을 포함한다. 본 발명의 방법의 바람직한 실시태양에 따라, 상기 가스 스트림은 바람직하게는 내연 엔진으로부터, 및 보다 바람직하게는 가솔린 엔진으로부터 생성되는 배기 가스 스트림이며, 여기에서 보다 바람직하게는 상기 배기 가스는 린번 가솔린 엔진, 및 훨씬 더 바람직하게는 가솔린 직접 주입 엔진에서 연소로부터 생성된다.
- [0088] 따라서, 본 발명은 또한 상기 가스 스트림을 본 발명에 따른 촉매 상에서 및/또는 상기 촉매를 통해 수송함을 포함하는 산화질소를 포함하는 가스 스트림의 처리 공정에 관한 것이며, 여기에서 상기 가스 스트림은 바람직하게는 내연 엔진, 보다 바람직하게는 가솔린 엔진, 보다 바람직하게는 린번 가솔린 엔진, 및 훨씬 더 바람직하게는 가솔린 직접 주입 엔진으로부터 생성되는 배기 가스 스트림이다.
- [0089] 최종적으로, 본 발명은 또한, 산화 전촉매(precatalyst)로서, 특히 탄화수소 및/또는 산화질소의 산화, 및 바람직하게는 탄화수소와 산화질소 모두의 산화를 위한 본 발명 촉매의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따라, 상기 촉매를 바람직하게는 자동차 배기 가스의 처리, 및 보다 바람직하게는 가솔린 엔진 배기 가스의 처리에 사용하며, 훨씬 더 바람직하게는 린번 가솔린 엔진, 바람직하게는 가솔린 직접 주입 엔진으로부터의 배기 가스의 처리에 사용한다.
- [0090] 실시예
- [0091] 실시예 1
- [0092] (내층)
- [0093] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 팔라듐을 팔라듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Pd의 양을 상기 촉매층 중에 10 g/ft³의 Pt 및 2 g/ft³의 Pd의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.
- [0094] 수성 슬러리를, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 산화 세륨, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 33%, 44%, 3%, 11.5%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.
- [0095] 이어서 상기 슬러리를 코디어라이트 담체 상에 코팅하여 상기 담체 상의 내층으로서 제 1 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 내층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.
- [0096] (중간층)
- [0097] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 팔라듐을 팔라듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Pd의 양을 상기 촉매층 중에 25 g/ft³의 Pt 및 4 g/ft³의 Pd의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.
- [0098] 수성 슬러리를, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 32%, 44%, 3%, 11.5%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.
- [0099] 이어서 상기 슬러리를 상기 내층 상에 코팅하여 상기 내층 상의 중간층으로서 제 2 워시코트 층을 제공하였다.

코팅 후에, 상기 내층 및 중간층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 내층의 총 담지량은 2.3 g/in³이었다.

[0100] (외층)

[0101] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미나 상에 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt의 양을 상기 촉매층 중에 25 g/ft³의 Pt의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0102] 수성 슬러리를, Pt 담지된 고 표면적 감마 알루미나, 5% 란타늄 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 55%, 24%, 3%, 9%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0103] 이어서 상기 슬러리를 상기 중간층 상에 코팅하여 상기 촉매의 외층으로서 제 3 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층, 중간층 및 외층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 외층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.

[0104] 실시예 2

[0105] (내층)

[0106] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 팔라듐을 팔라듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미나 상에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Pd의 양을 상기 촉매층 중에 10 g/ft³의 Pt 및 2 g/ft³의 Pd의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0107] 이어서 수성 슬러리를, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미나, 산화 세륨, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 54%, 30%, 3%, 7%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0108] 이어서 상기 슬러리를 코디어라이트 담체 상에 코팅하여 상기 담체 상의 내층으로서 제 1 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 내층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.

[0109] (중간층)

[0110] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 팔라듐을 팔라듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미나 상에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Pd의 양을 상기 촉매층 중에 25 g/ft³의 Pt 및 4 g/ft³의 Pd의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0111] 수성 슬러리를, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미나, 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 50%, 30%, 3%, 7%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0112] 이어서 상기 슬러리를 상기 내층 상에 코팅하여 상기 내층 상의 중간층으로서 제 2 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층 및 중간층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 중간층의 총 담지량은 2.3 g/in³이었다.

[0113] (외층)

[0114] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고,

후속으로 로듐을 로듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 침착시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Rh의 양을 상기 촉매 층 중에 25 g/ft³의 Pt 및 10 g/ft³의 Rh의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0115] 수성 슬러리를, Pt 및 Rh 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에, 5% 란타넘 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 60%, 26%, 3%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0116] 이어서 상기 슬러리를 상기 중간층 상에 코팅하여 상기 촉매의 외층으로서 제 3 위시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층, 중간층 및 외층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 외층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.

[0117] 실시예 3

[0118] 상기 실시예 3의 촉매를 실시예 2의 과정에 따라 생성시켰으며, 여기에서 상기 내층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 Pt 및 Pd를 담지하여 상기 내부 촉매 층 중에 13 g/ft³의 Pt 및 3 g/ft³의 Pd의 최종 농도를 성취하였다. 상기 내층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 33%, 44%, 3%, 11.5%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 산화 세륨, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 내층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.

[0119] 상기 중간층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 Pt 및 Pd를 담지하여 상기 중간 촉매 층 중에 31 g/ft³의 Pt 및 5 g/ft³의 Pd의 최종 농도를 성취하였다. 상기 중간층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 32%, 44%, 3%, 11.5%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 중간층의 총 담지량은 2.2 g/in³이었다.

[0120] 상기 외층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 Pt 및 Rh를 담지하여 상기 외부 촉매 층 중에 31 g/ft³의 Pt 및 5 g/ft³의 Rh의 최종 농도를 성취하였다. 상기 외층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 60%, 26%, 3%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Rh 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 5% 란타넘 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 외층의 총 담지량은 1.8 g/in³이었다.

[0121] 실시예 4

[0122] 상기 실시예 4의 촉매를 실시예 1의 과정에 따라 생성시켰으며, 여기에서 상기 내층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 Pt 및 Pd를 담지하여 상기 내부 촉매 층 중에 15 g/ft³의 Pt 및 3 g/ft³의 Pd의 최종 농도를 성취하였다. 상기 내층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 54%, 30%, 3%, 7%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 산화 세륨, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 내층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.

[0123] 상기 중간층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 Pt 및 Pd를 담지하여 상기 중간 촉매 층 중에 42 g/ft³의 Pt 및 7 g/ft³의 Pd의 최종 농도를 성취하였다. 상기 중간층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 50%, 30%, 3%, 7%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물, 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 중간층의 총 담지량은 2.3 g/in³이었다.

[0124] 상기 외층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산화물 상에 Pt를 담지하여 상기 외부 촉매 층 중에 42 g/ft³의 Pt의 최종 농도를 성취하였다. 상기 외층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 60%, 26%, 3%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 담지된 고 표면적 감마 알루미늄

나, 5% 란타늄 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 외층의 총 담지량은 2 g/in^3 이었다.

[0125] 실시예 5

[0126] (내층)

[0127] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 팔라듐을 팔라듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Pd의 양을 상기 촉매층 중에 17 g/ft^3 의 Pt 및 3 g/ft^3 의 Pd의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0128] 이어서 수성 슬러리를, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 산화 세륨, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 33%, 44%, 3%, 11.5%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0129] 이어서 상기 슬러리를 코디어라이트 담체 상에 코팅하여 상기 담체 상의 내층으로서 제 1 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550°C 의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 내층의 총 담지량은 2 g/in^3 이었다.

[0130] (중간층)

[0131] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 팔라듐을 팔라듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Pd의 양을 상기 촉매층 중에 42 g/ft^3 의 Pt 및 7 g/ft^3 의 Pd의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0132] 수성 슬러리를, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 32%, 44%, 3%, 11.5%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0133] 이어서 상기 슬러리를 상기 내층 상에 코팅하여 상기 내층 상의 중간층으로서 제 2 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층 및 중간층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550°C 의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 중간층의 총 담지량은 2.3 g/in^3 이었다.

[0134] (외층)

[0135] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 로듐을 로듐 나이트레이트 용액의 형태로, 0.4%의 란타나 및 15%의 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄 산에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Rh의 양을 상기 촉매층 중에 42 g/ft^3 의 Pt 및 10 g/ft^3 의 Rh의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.

[0136] 수성 슬러리를, Pt 및 Rh 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 5% 란타늄 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 55%, 24%, 3%, 9%, 7% 및 1%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0137] 이어서 상기 슬러리를 상기 중간층 상에 코팅하여 상기 촉매의 외층으로서 제 3 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층, 중간층 및 외층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550°C 의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 외층의 총 담지량은 2 g/in^3 이었다.

[0138] 실시예 6

- [0139] 상기 실시예 6의 촉매를 실시예 5의 과정에 따라 생성시켰으며, 여기에서 상기 내층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄에 Pt 및 Pd를 담지하여 상기 내부 촉매 층 중에 12 g/ft³의 Pt 및 3 g/ft³의 Pd의 최종 농도를 성취하였다. 상기 내층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 33%, 45%, 3%, 12%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 5% 란타늄 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 내층의 총 담지량은 2.2 g/in³이었다.
- [0140] 상기 중간층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄에 Pt 및 Pd를 담지하여 상기 중간 촉매 층 중에 29 g/ft³의 Pt 및 7 g/ft³의 Pd의 최종 농도를 성취하였다. 상기 중간층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 33%, 45%, 3%, 12%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Pd 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 5% 란타늄 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 중간층의 총 담지량은 2.2 g/in³이었다.
- [0141] 상기 외층의 생성을 위해 0.4%의 란타나 및 15% 지르코니아로 도핑된 고 표면적 감마 알루미늄에 Pt 및 Rh를 담지하여 상기 외부 촉매 층 중에 29 g/ft³의 Pt 및 4 g/ft³의 Rh의 최종 농도를 성취하였다. 상기 외층 중에 존재하는 성분들은 각각 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 46%, 34%, 3%, 9%, 7%, 및 1%의 농도의, Pt 및 Rh 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 5% 란타늄 및 5% 지르코늄으로 도핑된 세리아, 산화 지르코늄, 산화 바륨, 산화 마그네슘, 및 결합제이었다. 상기 외층의 총 담지량은 2 g/in³이었다.
- [0142] 비교 실시예 1
- [0143] (내층)
- [0144] 수성 슬러리를, 고 표면적 감마 알루미늄, 48 중량%의 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합물, 산화 지르코늄, 산화 세륨, 산화 바륨, 산화 네오디뮴 및 결합제를 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 60%, 17%, 11%, 3% 및 3%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시키고 세륨을 세륨 나이트레이트로서 및 산화 바륨을 바륨 아세테이트 용액으로서 도입시켰다.
- [0145] 이어서 상기 슬러리를 코디어라이트 담체 상에 코팅하여 상기 담체 상의 내층으로서 제 1 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 내층의 총 담지량은 0.9 g/in³이었다.
- [0146] (중간층)
- [0147] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 고 표면적 감마 알루미늄 상에 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt의 양을 상기 촉매층 중에 90 g/ft³의 Pt의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.
- [0148] 수성 슬러리를, Pt 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 47 중량% 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합물, 10 중량% 란타늄으로 도핑된 산화 지르코늄, 및 산화 지르코늄을 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 53%, 28%, 17%, 및 3%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.
- [0149] 이어서 상기 슬러리를 상기 내층 상에 코팅하여 상기 내층 상의 중간층으로서 제 2 워시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층 및 중간층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 내층의 총 담지량은 1.8 g/in³이었다.
- [0150] (외층)
- [0151] 백금을 백금 테트라 메틸 암모늄 하이드록사이드 복합체 용액의 형태로 유성 믹서(P-믹서)에 의해 함침시키고, 후속으로 로듐을 로듐 나이트레이트 용액의 형태로 고 표면적 감마 알루미늄 상에 함침시켜 초기 습윤을 성취하면서 습윤 분말을 형성하였다. 상기 Pt 및 Rh의 양을 상기 촉매층 중에 10 g/ft³의 Pt 및 10 g/ft³의 Rh의 최종 농도가 성취되도록 선택하였다.
- [0152] 수성 슬러리를, Pt 및 Rh 담지된 고 표면적 감마 알루미늄, 47 중량% 세리아를 갖는 세리아-지르코니아 복합물,

5 중량% 세륨 및 7% 네오디뮴으로 도핑된 산화 지르코늄, 산화 지르코늄을 각각, 상기 촉매의 하소된 중량을 기준으로 대략 22%, 33%, 11% 및 4%의 농도로 배합하여 물과 함께 형성시켰다. 산화 지르코늄을 아세테이트 콜로이드 용액 및 수산화 지르코늄 현탁액으로서 도입시켰다. 이어서 생성 슬러리를 10 마이크론 미만의 90%의 입자 크기로 분쇄하였다.

[0153] 이어서 상기 슬러리를 상기 중간층 상에 코팅하여 상기 촉매의 외층으로서 제 3 위시코트 층을 제공하였다. 코팅 후에, 상기 내층, 중간층 및 외층을 갖는 담체를 건조시키고, 이어서 550 °C의 온도에서 1 시간 동안 하소시켰다. 상기 외층의 총 담지량은 0.9 g/in³이었다.

[0154] HC 및 NO 산화 효율 시험 설명:

[0155] 실시예 1 내지 6 및 비교 실시예 1로부터 수득된 촉매들의 탄화수소 산화 및 NO 산화 효율을 회박 배기 가스 조건에서 290 °C에서 엔진 벤치에서 시험하였다. 이런 취지로, 상기 실시예 및 비교 실시예에서 생성된 촉매를 시험 전에 2차 공기 주입과 함께 950 °C의 최대 촉매 베드 온도에서 25 시간 동안 노화시켰다. 이 과정은 램다 1에서 950 °C 베드 온도에서 25 초 및 램다 2에서 650 °C의 최소 온도로 8 초의 구간을 생성시킨다.

[0156] 그 후에 상기 탄화수소 산화를, 상기 엔진을 41 m³/h의 배기 가스 흐름, 135 ppm 탄화수소 및 290 °C의 촉매 입구 배기 가스 온도에서 램다 2.5로 작동하도록 설정함으로써 평가하였다. 305 내지 320 °C의 촉매 온도에 도달하기 위해서, 상기 엔진 로드를 증가시키고 50 m³/h의 배기 가스 흐름을 확립시켰다. 전체 탄화수소 농도를 최신식 불꽃 이온화 검출기를 사용하여 상기 촉매의 전후에서 측정하였다. CO₂로 산화된 전체 탄화수소(THC)의 양을 %로 하기와 같이 계산하였다:

$$[0157] U = [1 - (\text{THC}^{\text{출구 질량}} / \text{THC}^{\text{입구 질량}})] \cdot 100$$

[0158] 동시에, 본 시험에서 NO 및 NO₂ 농도를 최신식 화학발광 검출기를 사용하여 상기 촉매의 전후에서 측정하였다. 290 °C, 41 m³/h의 흐름 및 2.5의 램다에서 상기 배기 가스 중의 NO_x 농도는 1030 ppm이었다. 형성된 NO₂의 양을 퍼센트로 하기와 같이 계산하였다:

$$[0159] U = (\text{NO}_2^{\text{출구 질량}} / \text{NO}_x^{\text{입구 질량}}) \cdot 100$$

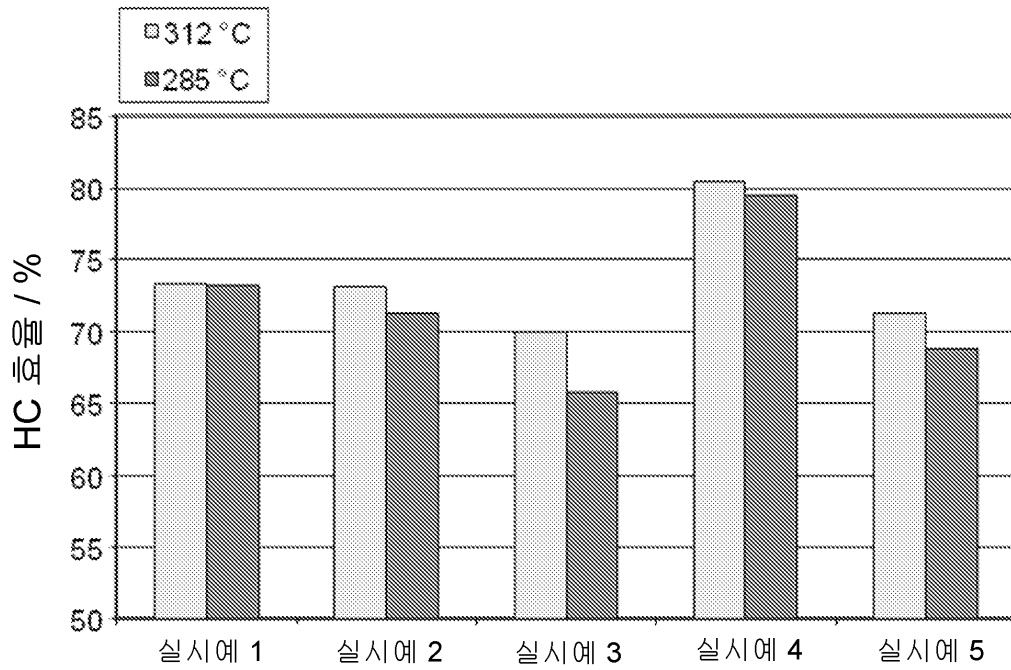
[0160] 실시예 1 내지 6 및 비교 실시예 1의 촉매들을 상이한 입구 온도에서 HC(탄화수소) 산화 효율 및 NO 산화 효율에 대해 시험하였으며, 그 결과를 도 1 내지 4에 나타낸다. 특히, 상기 HC 및 NO 산화 활성에 대해 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5로부터의 촉매의 성능을 각각 도 1 및 2에 나타내며, 상기 측정을 각각 285 °C 및 312 °C의 입구 온도에서 수행하였다.

[0161] 도 3 및 4는 실시예 1 및 6으로부터의 본 발명에 따른 촉매들뿐만 아니라 비교 실시예 1에 따라 수득된 촉매 상에서 수행된 시험으로부터의 결과를 나타낸다. 도 3에서 HC 산화 활성에 대한 결과를 각각 280 °C 및 305 °C의 입구 온도에서의 시험으로부터 획득한 반면, 도 4에 나타난 NO 산화 성능에 대한 결과는 305 °C의 입구 온도에서 획득하였다. 도 3의 시험 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 및 6에 따른 본 발명의 촉매는 비교 실시예 1의 촉매에 필적할만한 HC 산화 성능을 나타낸다. 그러나, 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예들에 의해 성취된 NO 산화 활성은 비교 실시예보다 명백히 우수하다.

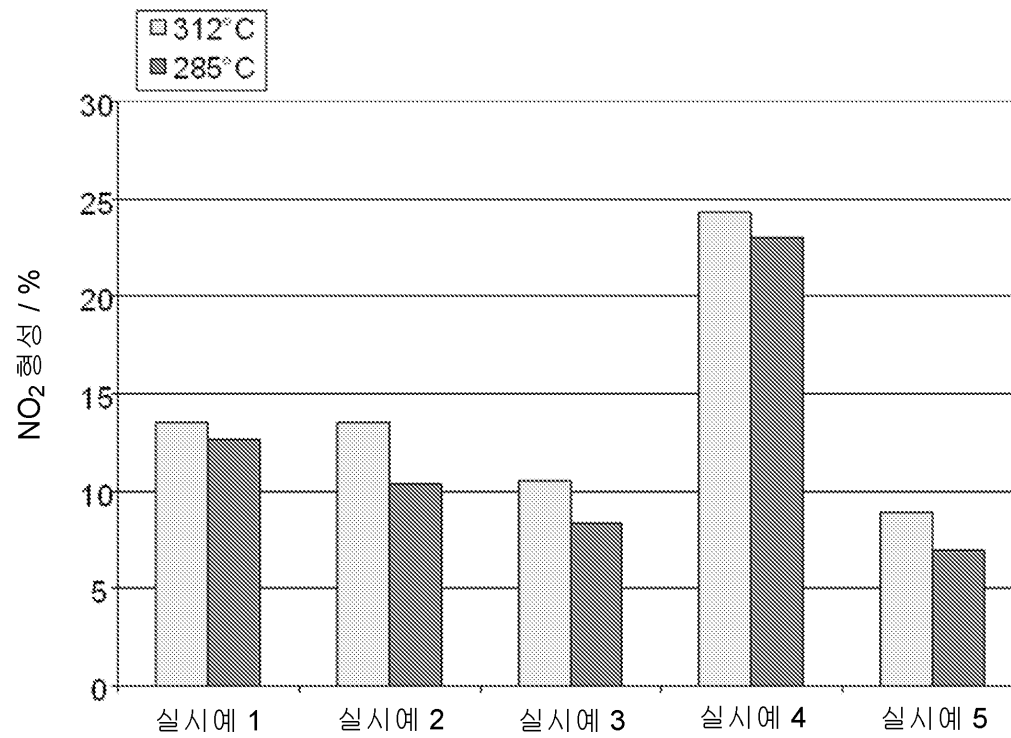
[0162] 따라서, 특히 비교 실시예 1의 촉매와 비교된, 실시예 1 내지 6의 본 발명 촉매들의 시험에 의해 입증된 바와 같이, 본 발명의 촉매들은 종래 기술에서 발견될 수 있는 촉매 기술의 성능을 크게 증가하는 자동차 배기 가스 처리에서의 NO 산화 활성을 나타낸다. 특히, 상기 특출한 특징은 HC 산화 활성을 손상시키면서 성취되는 것이 아니며, 그럼에도 불구하고 상기 특징은 비교 실시예 1의 촉매에 의해 성취된 경우에 여전히 필적한다.

도면

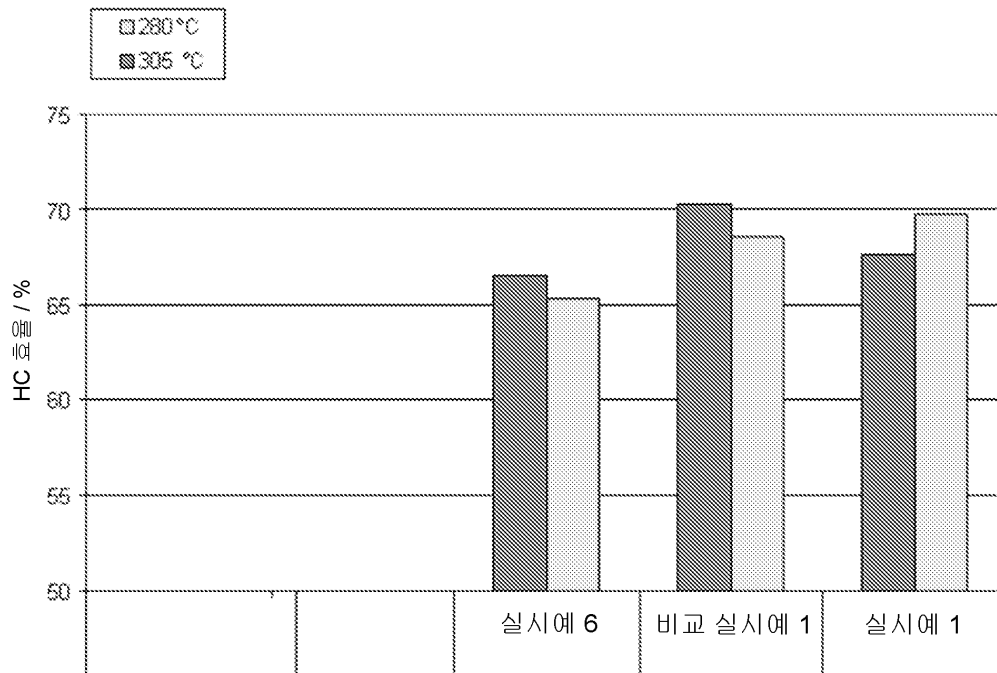
도면1



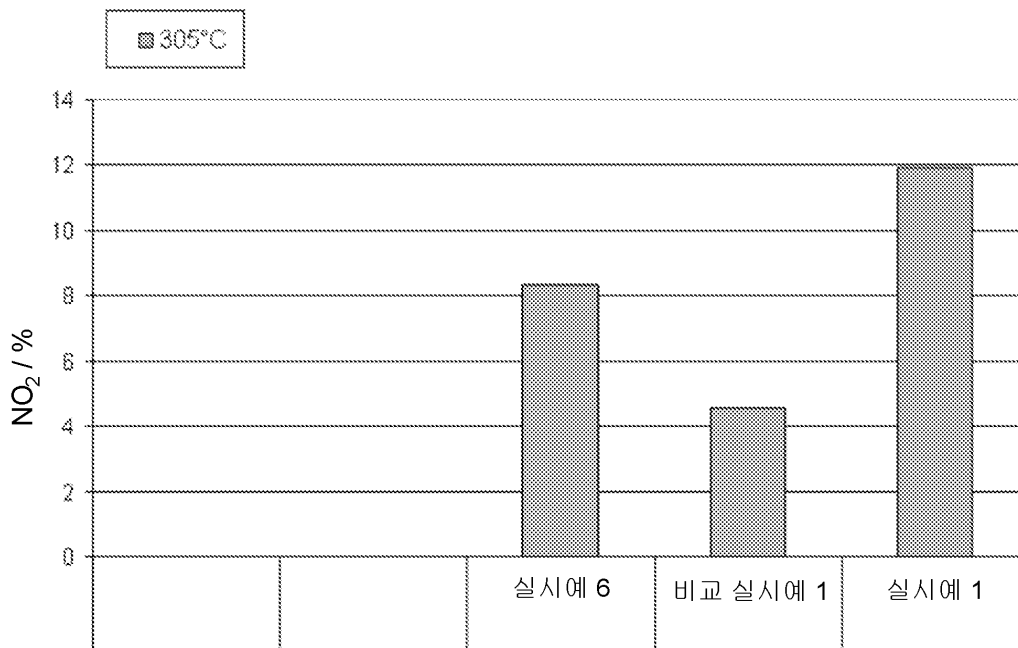
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제18항

【변경전】

제1항 내지 제15항 중

【변경후】

제1항 내지 제3항, 제7항 내지 제15항 중

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제17항

【변경전】

제1항 내지 제15항 중

【변경후】

제1항 내지 제3항, 제7항 내지 제15항 중