



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월25일

(11) 등록번호 10-1571659

(24) 등록일자 2015년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/63 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) C01F 17/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7023763

(22) 출원일자(국제) 2009년03월26일
심사청구일자 2014년02월24일

(85) 번역문제출일자 2010년10월25일

(65) 공개번호 10-2011-0006664

(43) 공개일자 2011년01월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/038398

(87) 국제공개번호 WO 2009/120866

국제공개일자 2009년10월01일

(30) 우선권주장

12/240,170 2008년09월29일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP04334548 A*

US06585944 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

우미코페 아게 운트 코 카게

독일 63457 하나우-볼프강 로덴바赫 샤우쎄 4

(72) 발명자

사우스워드 배리 더블유.엘.

독일 60320 프랑크푸르트 암 마인 실버본 스트라세 15

엘리스, 커트

미국 오클라호마 74012 브로큰 에로우 에스. 가르데니아 플레이스 2721

(74) 대리인

장훈

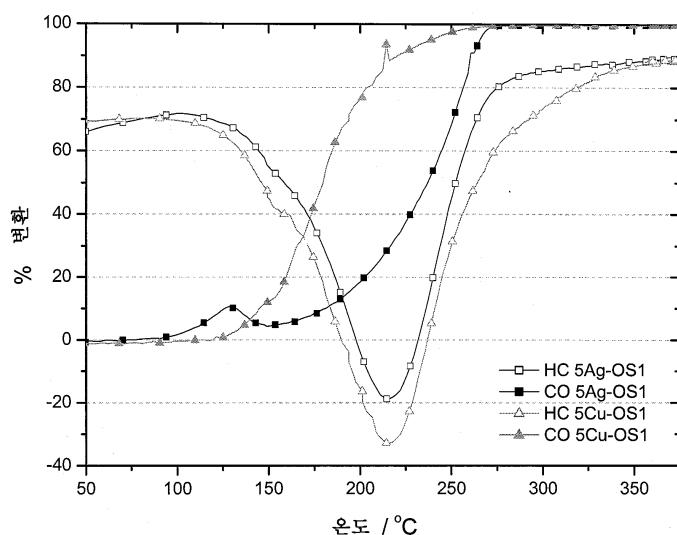
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 염기성 금속 및 염기성 금속 변형된 디젤 산화 촉매들

(57) 요약

염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물 재료들 및 압축 점화/디젤 엔진으로부터 CO 및 HC 배기물들의 산화를 위한 촉매로서의 그 용례가 설명되어 있다. 이들 재료들은 PGM의 존재시 또는 부재시 CO 및 HC 산화를 효과적으로 촉진하며, 안정한 입방체 결정 구조를 갖는 OIC/OS 재료들, 특히, 촉진된 OIC/OS 재료들에 기초하며, 촉진은 염기성(알칼리) 교환 방법을 통해 비-귀족 금속들의 합성후 도입에 의해 달성된다.

대 표 도 - 도2

(30) 우선권주장

12/363,310 2009년01월30일 미국(US)

12/363,329 2009년01월30일 미국(US)

61/039,879 2008년03월27일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

산화 촉매로서,

지지체 상에 배치된 1차 촉매 금속(들)과 2차 촉매 성분을 포함하고, 상기 1차 촉매 금속(들)이 백금, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 이의 합금들 및 이의 조합물들로 이루어진 귀족 금속들(Precious Group Metals)의 그룹으로부터 선택되고, 상기 2차 촉매 성분이 이온 교환을 통한 염기성 금속의 혼입 또는 첨가에 의해 추가로 변형된 세륨 산화물-함유 상을 포함하고,

상기 염기성 금속 변형된 세륨 산화물 촉매 성분이 세륨 및 지르코늄 산화물의 고형물 용액이며,

상기 염기성 금속 변형된 세륨 지르코늄 산화물이 산소 이온 전도 특성을 갖는 상 순수 고형물 용액(X-선 회절법에 의해 측정됨)이고,

a. 지르코늄 95중량% 이하,

b. 세륨 95중량% 이하,

c. 희토류 금속들, 이트륨 및 이의 혼합물들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 안정화제 20중량% 이하를 포함하고,

상기 염기성 금속이 철인, 산화 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 도입된 염기성 금속 종들의 농도가 상기 세륨 산화물 상 중 0.01중량% 내지 10중량%인, 산화 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 도입된 염기성 금속 종들의 농도가 상기 세륨 산화물 상 중 0.1중량% 내지 2.5중량%인, 산화 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속 변형된 세륨 함유 산화물이 PGM 함유 촉매와 동일한 층/패스에 적용되는, 산화 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속 변형된 세륨 함유 산화물이 PGM 함유 촉매에 대해 후속 층/패스에 적용되는, 산화 촉매.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속 변형된 세륨 함유 산화물이 PGM 함유 촉매 이전 층/패스에 적용되는, 산화 촉매.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속 변형된 세륨 함유 산화물이 상기 산화 촉매의 출구에 위치되는 영역에 적용되는, 산화 촉매.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속 변형된 세륨 함유 산화물이 상기 산화 촉매의 입구에 위치되는

영역에 적용되는, 산화 촉매.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속 변형된 세륨 함유 산화물이 별개의 제2 단일체(monolith)에 적용되고, 추가로 상기 제2 단일체가 1차 PGM 함유 촉매의 출구에 위치되는, 산화 촉매.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속이 상기 금속 양이온들의 암모늄 하이드록사이드 또는 암모니아 복합체에 의해 레독스 활성 세륨 함유 산화물 내로 도입되는, 산화 촉매.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속이 상기 금속 양이온들의 유기 아민 복합체에 의해 레독스 활성 세륨 산화물 함유 재료 내로 도입되는, 산화 촉매.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기성 금속이 상기 금속 양이온들의 하이드록사이드 화합물에 의해 레독스 활성 세륨 산화물 함유 재료 내로 도입되는, 산화 촉매.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 기재된 촉매 위로 배기 가스를 통과시키는 단계를 포함하는 배기 가스의 처리방법.

청구항 14

촉매 장치로서,

기재 둘레에 배치된 하우징과, 상기 기재 상에 배치된 압축 점화 산화 촉매를 포함하고, 상기 압축 점화 산화 촉매가 지지체 상에 배치된 1차 촉매 금속(들)과 2차 촉매 성분을 포함하고, 상기 1차 촉매 금속(들)이 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이의 합금들 및 이의 혼합물들로 이루어진 귀족 금속들의 그룹으로부터 선택되며, 상기 2차 촉매 성분이 이온 교환을 통한 염기성 금속의 혼입 또는 첨가에 의해 추가로 변형된 세륨 산화물-함유 상을 포함하고,

상기 염기성 금속 변형된 세륨 산화물 촉매 성분이 세륨 및 지르코늄 산화물의 고형물 용액이며,

상기 염기성 금속 변형된 세륨 지르코늄 산화물이 산소 이온 전도 특성들을 갖는 상 순수 고형물 용액(X-선 회절법에 의해 측정됨)이고,

- a. 지르코늄 95중량% 이하,
- b. 세륨 95중량% 이하,
- c. 희토류 금속들, 이트륨 및 이의 혼합물들로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 안정화제 20중량% 이하를 포함하고,

상기 염기성 금속이 철인, 촉매 장치.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 하우징과 상기 기재 사이에 배치된 보유 재료를 추가로 포함하는, 촉매 장치.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

발명의 설명**기술 분야**

삭제

배경 기술

[0002] 자동차들의 배기물은 상당한 공기 오염의 근원이며, 건강에 대한 현저한 부정적 영향들에 관련되어 있는 광화학적 스모그 및 오존 이벤트들의 주된 요인들이다(M.V. Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p2-25). 따라서, 최근 30년에 걸쳐, 휘발유/가솔린 및 디젤 내연 기관들 양자 모두로부터의 배기물들을 규제하기 위해 예를 들어, Euro 5 또는 Euro 6 같은 점점 더 엄격한 법률적 규제들이 도입되어 왔다(Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council, 20 June 2007, Official Journal of the European Union L 171/1, 또한, Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70 p2-25 및 R.M. Heck, R.J. Farrauto Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443-457 및 그 참조문헌들 참조). 가장 많은 가스상 차량 배기물들은 일산화탄소(CO), 질소 산화물들(NO 및 NO₂ 총체적으로 NOx) 및 미연소 탄화수소(HC) 같은 오염물들을 포함한다. 법적으로 요구되는 교정 목적을 달성하기 위해, 배기 후처리 기술들이 가솔린 및 디젤 엔진들 양자 모두를 위해 개발되어 왔다. 이들 기술들은 엔진 제어 방법들/변형, 교번 연소 사이클들 및 후처리 시스템들, 예를 들어, 비의도적 화합물들을 더 양호한 종들로 변환하기 위한 화학적 변화들을 촉진함으로써 배기 오염물들을 제거하는 촉매 제어 장치들의 사용을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 디젤/압축 점화 기관들의 경우에, 후자의 장치들은 미립자 물질 또는 수트라고도 알려진 동반된 고형물들의 제거 및 연소를 위한 촉매형 디젤 미립자 필터(CDPF)의 사용 및 CO, HC(DOC) 및 NOx의 배기물들을 해결하기 위한 디젤 산화 촉매(DOC), 디젤 NOx 트랩/NOx 저장 촉매(DNT/NSC) 및 선택적 촉매 환원 촉매(SCR)를 포함한다.

[0003]

디젤 배기물 제어를 위한 상술한 촉매 시스템들 중에서, DOC는 가장 널리 연구되고 구현된 기술이다(예로서, US 5,371,056, US 5,462,907, US 6,153,160, US 6,274,107, J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff 및 E.S. Lox in Applied Catalysis B VoI 10, 1-3, p53-68 참조). 현용의 '종래의' DOC들은 내화 산화물 지지체, 예를 들어, 알루미나와, 저온 성능을 향상시키기 위한 탄화수소 저장/방출 구성요소, 통상적으로 제올라이트(Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p2-25, Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443- 457) 및 1차 촉매 재료들로서 활성 귀족 금속(Precious Group Metal; PGM) 또는 금속들, 최초에는 Pt, 또는 더 최근에는 Pt/Pd의 조합을 포함한다(예를 들어, U. Neuhausen, K. V. Klementiev, F.-W. Schutze, G. Miehe, H. Fuess 및 E.S. Lox in Applied Catalysis B: Environmental, Vol 60, 3-4, (2005), p191-199 및 그 참조문헌들 참조). 이들 금속들의 선택은 DOC 조성물 내에서의 활성 성분의 낮은 농도들 및 저온에서의 CO₂ 및 물로의 CO 및 탄화수소의 산화에 관한 가장 높은 턴오버(turnover)(초당 반응수)를 제공하는 그 기능에 기초한다.

[0004]

가스상 배기물의 직접 제어에 관한 DOC의 요구조건은 적법화의 각 세대의 적법화로부터 발생하는 특정 새로운 과제들, 예를 들어, DPF 재생을 개시하기 위해 필요한 열적 '블룸(bloom)'을 발생시키기 위한 분사후 HC들을 효과적으로 연소시키는 기능, 또는, 더 최근에는 저온 NH₃-SCR 화학을 촉진하기 위해 NO를 NO₂로 산화시키는 기능을 충족시키기 위해 시간에 걸쳐 증대되어 왔다. 또한, 이 다기능성은 효과적 배기물 제어를 위한 DOC의 1차적 역할에 유해하지 않게 통합되어야만 한다. 즉, DOC는 저온 '라이트 오프(light off)'를 소유하여야만 한다. 따라서, 이런 다기능성에 추가로, DOC는 '냉간 시동' 배기물들을 최소화하기 위해 저온에서의 동작을 제공하여야만 한다. 이 요구조건은 현용의 그리고, 차세대 디젤 엔진들의 점증적으로 더 낮은 온도의 동작 원도우가 주어지는 경우 특히 중요하며, 이러한 저온 동작 원도우는 엔진 배출 NO_x 레벨들을 감소시키기 위해 사용되는 배기 가스 재순환 또는 진보적 연소 사이클들의 증가된 사용으로부터 발생하는 CO 및 HC 배기물들의 증가를 제공한다(특허 WO/2005/031132, Method and Apparatus for Providing for High EGR Gaseous-Fuelled Direct Injection Internal Combustion Engine). 이러한 과제는 CO의 높은 농도들이 산화율의 자체적 억제요소인, CO 산화의 본질적 역학에 기인하여 더욱 어려워진다(A. Bourane and D. Bianchi J. Catalysis 222 (2004) 499-510 및 그 참조문헌들). 추가적 및 최종적 요구조건은 DOC가 분사후 탄화수소들의 연소에 의해 DOC 내에 발생되는 발열의 결과로서, DPF를 위해 필요한 능동적 재생 전략 동안 또는 근접 결합된 촉매에 대해 발생하는 바와 같은 스텁(steam)의 존재하에서 순시적 고온들에 노출된 이후에 이 높은 레벨의 활성도를 유지하여야 한다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005]

상술한 목표들을 충족시키기 위해, 그리고, 또한, 수명종점(end-of-life)에서의 성능 목표들에 부합되도록, 따라서, 종래의 DOC들의 PGM 함량을 증가시킬 필요가 있었다. 이는 순차적으로 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)에 대한 증가된 수요를 가지게 하여, 이들 PGM들에 대해, 그리고, 또한, 차량 제조업자들에 대해 추가적 가격 압력을 초래한다. 따라서, 이들 문제점을 완화시키기 위해 DOC 내의 종래의 PGM 기능을 대체 또는 증대시키기 위한 대안적인, 더 비용 효율적인 염기성 금속 촉매들이 필요하다. 이들 염기성 금속 촉매들은 디젤 배기 환경의 다양한 조건들 하에서 경쟁력있고, 하이드로써멀 내구성을 가지며, 독성에 내성적인 활성도를 제공하여야 한다.

과제의 해결 수단

[0006]

본 발명은 새로운 부류의 염기성 금속 DOC 및 염기성 금속 변형 DOC 시스템들을 제공하며, 이는 이들 과제들을 해결할 수 있다. 이 개선된 기술은 차세대 염기성 금속 이온 교환 산소 저장(OS) 재료들을 포함시킴으로써 실현되며, DOC들을 포함하는 종래의 PGM과 조합하여 또는 단독으로서, CO의 저온 촉매 산화를 위한 장치의 협저한 성능 개선들을 제공한다. 종래의 PGM계 활성도와 도핑된 OS CO 산화 촉매의 특정 조합은 증가된 하이드로써멀 내구성과 저온에서의 오염물들의 높은 변환을 가능하게하는 시너지를 제공한다.

[0007]

US 출원들 12/363,310 및 12/363,329와 SAE paper 2008-01-0481에 개시되어 있는 이들 신규한 레독스 활성 재료들은 CO 라이트-오프(50% 변환을 위해 필요한 온도)에 관하여 DOC를 위한 개선된 하이드로써멀 내구성을 제공하는 추가적 이득과 함께, CO 산화를 위한 시너지 성능 이득들을 추가로 발생시키는 것으로 판명되었다. 본 명세서의 도핑된 OS 재료들은 실질적 상 순수 입방체 풀루오라이트 구조를 포함하는 CeZrO_x 고형물 용액들에 기초하며, 염기성 금속들, 즉, 비 귀족 금속들의 특정 이온 교환에 의해 생성된다. 적절한 재료의 범위 및 이온 교환의 실행에 관한 상세한 설명은 다른 곳에 설명되어 있다(US 출원들 12/363,310 및 12/363,329). 이론에 구속되지 않고, 이온 교환의 모드는 본질적으로 화학적 염기성(basic), 즉, 높은 pH 조건들, 말하자면, 높은 OH⁻/낮

은 하이드로뮴(H_3O^+) 또는 프로톤(H^+) 함량하에서의 고형물 용액 내로의 활성 금속/양이온들의 도입을 수반한다.

이전 연구에서 제시된 바와 같이, 결과적 재료들은 신규 재료들 내의 별크 산화물 상들의 형성 및 결과적인 비활성화를 초래하는 이런 산화물 상들의 급속한 소결이 일반적인 산성 금속, 예를 들어, 금속 니트레이트의 종래의 주입에 의해 실현되는 임의의 촉진과는 대조적으로, 높은 활성도 및 하이드로써멀 내구성을 나타낸다. 제안된 금속 이온들에 의한 H^+ 종들의 교환은 산화물 매트릭스 내의 고 분산도에서 특정 모노-원자가, 예를 들어, K^+ , 2-원자가, 예를 들어 Cu^{2+} , 3-원자가, 예를 들어, Fe^{3+} 및 더 높은 원자가 이온들의 통합 및 안정화를 가능하게 한다. 이렇게 통합되는 염기성 금속의 선택은 특수한 관련 반응들에 대해 활성적인 것으로 알려진 산화물들 또는 촉매적 중요성에 기초할 수 있다. 특정 촉매적으로 의미있는 금속은 Ag, Cu, Co, Mn, Fe, 알킬 금속들, 알칼리 토류 금속들 또는 전이 금속들 또는 기타 금속이나 차량 배기의 종래의 동작 원도우 내의 조건들 하에서 후속하는 분해 및 N_2 로의 환원을 받을 수 있는 적절한 니트레이트($NO_{x,ads}$)를 형성하는 것으로 알려진 메탈로이드를 포함한다. 용어 "전이 금속"은 원소 주기율표의 3 내지 12족의 38 원소들을 지칭한다.

[0008]

산소 저장(OS) 재료들은 예를 들어, 세리아-지르코니아(CeZrO_x) 고형물 용액들에 기초한 잘 알려진 고체 전해질들이다. 이들은 국지적 연료 농후(환원) 또는 연료 희박(산화) 조건들에 대해 촉매 내의 활성 성분들을 '버퍼링'하는 그 기능에 기인하여 가솔린 차량들을 위한 후처리 촉매들의 어디에나 존재하는 성분이다. OS 재료들은 산소-고갈 트랜지언트(transient)들 하에서 신속하고 재현 가능한 방식으로 그 3-D 구조로부터 활성 산소를 방출함으로써 이를 수행하고, 산소-농후 조건들이 발생할 때 가스 상으로부터의 흡수에 의해 이 '소실된' 산소를 재생한다. 이 환원-산화(이하, 레독스) 화학은 국지적 O₂ 함량에 의존하는 Ce의 산화 상태와 함께, $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ 레독스 커플에 기인한다. 산소의 이러한 높은 가용성은 일반적 산화/환원 화학들, 예를 들어, 가솔린 삼원 촉매를 위한 또는 보다 최근에는, 촉매형 디젤 미립자 필터(CDPF) 내의 미립자 물질(수트)의 직접 촉매 산화를 위한 CO/NO 화학의 촉진을 위해 중요하다(예를 들어, US2005 0282698 A1).

[0009]

따라서, Ce-Zr계 OS 재료들의 화학, 합성, 변형 및 최적화에 대한 방대한 연구들이 이루어져 왔다. 예로서, 배기물 제어 용례들을 위해 저 원자가 이온들로 도핑된 세리아-지르코니아 재료들을 사용하는 것이 널리 연구되어 왔다. 예를 들어, US 6,468,941, US 6,585,944 및 US2005 0282698 A1. 이들 연구들은 희토류 금속, 예를 들어, Y, La, Nd, Pr 등이나, 전이 금속들, 예를 들어, Fe, Co, Cu 등 또는 알칼리 토류 금속, 예를 들어, Sr, Ca 및 Mg 같은 저 원자가 도판트 이온들이 모두 산소 이온 전도성에 유익한 영향을 가질 수 있다는 것을 보여준다. 이는 고형물 용액의 입방체 격자 내의 산소 공극들의 형성으로부터 발생하여, 결정 별크로부터 표면으로의 산소 이온 수송에 대한 에너지 장벽을 저하시킴으로써, 통상적 가솔린(삼원) 촉매 용례의 배기 스트림 내에서 발생하는 공기 연료 트랜지언트들을 버퍼링하는 고형물 용액의 기능을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

[0010]

부가적으로, 상기 도판트들의 특정 예들의 사용이 세리아-지르코니아 고형물 용액들을 위한 양호한 입방체 플루오라이트 격자 구조의 전체적 안정화를 제공할 수 있다는 것이 알려져 있으며(US 6,468,941 및 US 6,585,944), 여기서, Y는 특정 이득을 갖는 것으로 알려져 있다. 양호한 입방체 플루오라이트 구조의 존재는 표면 및 결정의 별크 양자 모두로부터 $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ 를 위한 더 용이한 레독스 화학과 상관되어 있으며, 따라서, CeO₂의 별크(bulk)에 비해 산소 저장 및 방출 용량을 크게 증가시키는 것으로 판명되었다. 이러한 이득은 이러한 재료가 통상적 배기 환경들에 존재하는 하이드로써멀 극단적 환경들에 기인한 소결/결정 성장을 받게 되는 경우 특히 두드러진다. 특히 Y 및 더 적은 정도의 La 및 Pr의 통합도 더 많은 Ce-농후 입방체 상들 및 더 많은 Zr-농후 정방정계 상들로 구성되는 합성체로의 단일 입방체 상 세리아-지르코니아의 불균화반응(disproportionation)을 제한하거나, 특정 경우들에는, 회피하는 것으로 예시되었으며, 이러한 방법은 고형물 용액의 레독스 기능, 표면적 등의 현저한 감소를 초래한다.

[0011]

마지막으로, US 6,468,941, US 6,585,944, 12/363,310 및 12/363,329는 염기성, 즉, 비-귀족 그룹(Pt, Pd, Rh, Au 등) 도판트 금속들을 직접 합성 방법(US 6,468,941 및 US 6,585,944)에 의해 또는 이온 교환 후 변형(12/363,310 및 12/363,329)에 의해 입방체 플루오라이트 격자 내에 채용하는 것의 가능성을 교시한다. 이들 방법들에 의한 고형물 용액의 변형은 Ce의 레독스 화학을 촉진시키기 위한 대안적 수단으로서 알려져 있으며, Fe, Ni, Co, Cu, Ag, Mn, Bi 및 이들 원소들의 혼합물들은 특정 관심의 대상인 것으로 나타나 있다. 따라서, 비촉진 OS 재료들이 통상적으로 약 600°C에서 H₂ 온도 프로그램 환원(TPR)에 의해 측정되는 바와 같은 레독스 최대치를 통상적으로 나타내지만, 격자 내에 염기성 금속들을 포함시키는 것은 귀족 금속들의 사용에 의해 유발되는 비용의 일부로 이 온도를 200°C 초과 만큼 감소시킬 수 있다. 따라서, 유추에 의거하여, 0 이온 수송 및

반응성의 이러한 큰 개선은 H₂의 산화에 대한 것처럼 CO의 산화에 대해 마찬가지로 적용될 수 있다는 것을 제안 한다. 따라서, 이들 활성 염기성 금속 산화물들을 종래의 DOC 내에 포함시킴으로써, 촉매 라이트-오프를 위해 필요한 온도를 감소시킬 수 있다.

[0012] 그러나, 이들 염기성 금속들이 CeZrO_x 격자 내에 유익하게 통합될 수 있고, 이들 통합이 신규 재료들을 위한 저온 레독스 기능을 크게 촉진할 수 있지만, 이들 원소들의 추가는 또한 신규 및 에이징된 상 순도를 감소시키며, 하이드로써멀 내구성을 크게 감소시켜(결정 소결 및 재료 밀집화를 촉진하여), 노후 성능의 손실을 초래한다(예를 들어, 추가적 염기성 금속을 갖지 않는 염기성 조성물 참조). 부가적으로, 종래의 에이징(aging) 사이클을 동안, 가스 상과 CeZrO_x 재료 사이에 반응들이 발생하며, 이는 입방체 플루오라이트 격자로부터 이들 추가적 염기성 원소들의 추출을 초래할 수 있다. 이는 순차적으로, 낮은 고유 촉매 활성도를 갖는 분리된 벌크 상(들)의 형성 또는 최악의 경우의 시나리오에서는, OS 또는 다른 촉매 성분과의 직접적으로 상호작용하여 촉매의 직접 또는 간접 중독을 초래하는 상(들)의 형성을 초래할 수 있다. 따라서, 최근까지, 전기적 중성 및 상 보전 양자 모두를 보증하면서 입방체 플루오라이트 구조 내로 촉진제 저 원자가 이온을 통합시킬 수 있게 하기 위해서는 특별한 합성시의 주의가 필요하였다. 따라서, US 출원 12/363,310에 개시된 바와 같이, 약 40중량% Ce를 갖는 입방체 플루오라이트 구조 내로 '도핑된' 특정 저 원자가 염기성 금속 촉진자(Ag)를 포함하는 OS 재료의 합성은 레독스 성능의 현저한 감소를 갖는 Ce-농후 및 Ce-결핍 도메인 내로의 상 불균등화반응을 초래하였다. 이는 디젤 배기물 제어 촉매들에 사용하기 위한 높은 활성도 및 하이드로써멀 내구성을 갖는 등가의 조성물을 제공할 수 있게 하는 새롭게 개발된 염기성 교환 방법과 대조적이다. 개선된 산화 및 하이드로써멀 내구성의 조합은 그에 의해 상업적 용례를 위한 바람직한 성능 개선들을 제공한다.

[0013] 이득들 및 특징들은 이하를 포함한다.

[0014] a) CO의 저온 산화를 촉진하기 위한 종래의 DOC 기술 내에서 시너지 방식으로 동작할 수 있는 염기성 금속 성분 또는 '독립형' 염기성 금속 DOC의 제공.

[0015] b) 활성 O 종들에 대한 가스상 반응제들의 높은 접근성을 초래하는 CeZrO_x 내의 촉진 염기성 금속 부위들의 높은 분산에 기인하는 개선된 CO 산화 성능.

[0016] b) 감소된 PGM 비용으로 등가의 성능 또는 동일한 PGM 함량으로 상기 개선된 활성도를 가능하게 하도록하는 활성 염기성 금속 성분의 제공.

[0017] c) 염기성 금속 촉진자의 매우 강인한 특성에 기인한 종래의 DOC 조성물에 대한 개선된 하이드로써멀 내구성.

[0018] d) 바람직한 구조적 및 텍스처 특성들, 예를 들어, 단일 상 입방체 시스템들, 높고 내구성있는 공극 체적의 메소-다공성 시스템들 및 SA를 갖는 예비성형 OS 재료들의 장점을 취하는 능력, 그리고, 이에 따른 변형후의 관련 성능 이득들의 추가적 개선.

[0019] e) 격자 파라미터, 상 순도, 결손 밀도, 표면 산도/염기도 등의 붕괴가 없는 화학적 변형의 큰 유연성에 대한 가능성.

[0020] f) 강인한 합성은 특정 용례에 "조율된" 특성들 및 물성들을 갖는 소정 범위의 맞춤화된 맞춤형 재료들의 생성을 위한 일반적 기준 상업적 재료들의 특정 후변형을 가능하게 한다.

[0021] 이 전략은 염기성 금속 성분, 예를 들어, '촉매적 활성 성분으로서의 벌크 CeO₂의 포함이 미립자들의 액체 부분의 촉매 산화를 위해 보고되어 있는 종래의 DOC 시스템들'에 사용되는 것과는 대조적이다(RJ. Farrauto, K.E. Voss, Applied Catalysis B, VoI 10, 1-3, 14 (1996), p29-51로부터 인용, 또한 US 5,462,907, US 6,153,160, US 6,248,684, US 6,255,249 및 US 7,078,004 참조). 따라서, 본 발명의 제2 신규한 특성은 DOC 조성물들의 하이드로써멀 내구성에 대한 CeZrO_x OS 화합물들의 추가의 영향의 변종인 관련 이득들을 갖는 CO의 직접 산화를 위한 활성 성분의 포함이다.

[0022] 세륨 산화물과 조합하여 구리 또는 다른 염기성 금속(들)을 사용하는 것은 물론 독창적인 것이 아니다. 사실 이런 시스템은 소정 범위의 용례들에 대해 광범위하게 검토되어 왔다. 예를 들어, J. Catal. Vol. 230 (2), 2005, P464-475 (steam reforming of methanol of Cu/ZrO₂/CeO₂), Applied Cat. A, Vol. 331, 2007, P112-120 (PGM doped CuO-CeO₂ catalyst for selective oxidation of CO in H₂-rich streams) 또는 Catalysis Comm. Vol. 8 (12), 2007, P2110-2114 (NO/O₂ 혼합물을 갖는 디젤 수트 산화) 참조. 그러나, 본 명세서에는 염기성 금속의 도입 방법 및 '실제' 용례 조건들 하에서 결과적 재료들에 의해 나타나는 이득들 양자 모두가 신규하다

는 것이 예시될 것이다.

[0023] 본 명세서에는 촉매들, 염기성 금속 촉진자들 및 이들을 사용하는 방법들이 개시되어 있다. 일 실시예에서, 산화 촉매는 지지체 상에 배치된 촉매 재료를 포함할 수 있다. 촉매는 촉매 조성물의 총 중량에 기초하여 약 10 중량% 내지 약 50중량%의 염기성 금속 변형 입방체 플루오라이트 Ce-Zr 혼합 산화물 성분과, 약 10중량% 내지 약 50중량%의 제올라이트를 추가로 포함한다.

[0024] 일 실시예에서, 촉매 장치는 기재 상에 배치된 압축 점화 산화 촉매를 갖는 기재 주변에 배치된 하우징을 포함 할 수 있다. 또한, 압축 점화 배기 스트림을 처리하기 위한 방법은 압축 점화 산화 촉매에 디젤 배기 스트림을 도입하는 단계와, 배기 스트림 성분을 산화시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 금속 도핑된 OS를 포함하는 촉매 재료들은 알루미나 또는 다른 적절한 지지체를 다른 촉매재료들과 조합하여 혼합물을 형성하고, 건조하고(능동적 또는 수동적), 선택적으로 하소(calcining)함으로써 조성물 내에 포함될 수 있다. 더 구체적으로, 알루미나, 도핑된 OS 분말 및 물과, 선택적으로 pH 제어 보조제들(무기 또는 유기 산들 및 염기들 같은) 및/또는 다른 성분들을 조합함으로써 슬러리가 형성될 수 있다. 촉매 재료들(예를 들어, Pt 같은 촉매 금속들)이 염(들)(예를 들어, 무기 염들 및/또는 유기 염들)로서 추가될 수 있다. 이 슬러리는 그후 적절한 기재 상에 워시코트될 수 있다. 워시코트된 제품은 건조되고 열처리되어 워시코트를 기재 상에 고착시킨다.

[0026] 촉매는 제올라이트를 추가로 포함할 수 있다. 가능한 제올라이트들은 Y-형제올라이트, 베타 제올라이트(β), ZSM-5, 실리카 알루미나 포스페이트(SAPO, 예를 들어, SAPO34) 등과, 상술한 제올라이트들 중 적어도 하나를 포함하는 조합들을 포함한다. 예로서, 제올라이트는 약 15 내지 약 80의, 더 특정하게는, 약 35 내지 약 60의 실리카 대 알루미나 비율(Si:Al)을 가진다. 제올라이트가 사용되는 경우, 이는 촉매 재료와 함께 슬러리에 추가 될 수 있다(예를 들어, 촉매 재료가 하소되기 이전에).

[0027] 이 슬러리는 건조되고, 예를 들어, 약 500°C 내지 약 1,000°C, 또는, 더 특정하게는 약 500°C 내지 약 700°C의 온도들에서 열처리되어 최종 촉매 조성물을 형성할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로, 슬러리는 기재 상에 워시코트되고, 그후, 상술한 바와 같이 열처리되어 지지체의 표면적 및 결정 특성을 조절할 수 있다. 지지체가 열처리되고 나면, 촉매 금속들은 선택적으로, 지지체 상에 배치된다. 따라서, 촉매 금속들은 추가적 워시 코트 단계들에 의해 및/또는 촉매 금속을 함유하는 액체에 워시코트된 기재를 노출시킴으로써 기판 상에 워시코트가 고정된 이후에 추가될 수 있다.

[0028] 지지된 촉매는 PGM (Pt, Pd, Rh 등), (변형된) 알루미나 및 제올라이트와, 선택적으로, 금속 도핑된 OS가 추가 되어 있는 실리카를 포함할 수 있다. 이들 지지된 촉매 내의 이들 성분들의 양들은 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% PGM, 약 50 중량% 내지 약 80 중량% (변형된) 알루미나, 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 금속 도핑된 OS, 및 약 10 중량% 내지 약 50 중량% 제올라이트일 수 있거나, 또는 더 구체적으로는 약 1 중량% 내지 약 5 중량% PGM, 약 40 중량% 내지 약 60 중량% 변형된 알루미나, 약 25 중량% 내지 약 45 중량%의 금속 도핑된 OS, 및 약 25 중량% 내지 약 45 중량% 제올라이트일 수 있다.

[0029] 지지된 촉매는 기재 상에 배치될 수 있다. 기재는 예를 들어, 압축 점화 기관(예를 들어, 디젤 엔진) 환경을 포함하는 소정 환경에서 사용하도록 설계된 임의의 재료를 포함할 수 있다. 일부 가능한 재료들은 코디어라이트, 실리콘 카바이드, 금속, 금속 산화물들(예를 들어, 알루미나, 등), 유리들 등과 상술한 재료들 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물들을 포함한다. 이들 재료들은 팩킹 재료, 압출체들, 포일들, 예비성형체, 매트, 섬유 성 재료, 단일체들(예를 들어, 허니콤 구조 등), 기타 다공성 구조들(예를 들어, 다공성 유리들, 스폰지들), 발포체들, 분자 체들 등(특정 장치에 의존), 및 상술한 재료들 중 적어도 하나의 조합들 및 형태들, 예를 들어, 금속 포일들, 개방 공극 알루미나 스폰지들 및 다공성 초저 팽창 유리들을 포함한다. 또한, 이들 기판들은 헥사알루미네이트 스케일로 코팅된 스테인레스 강 포일 같은 헥사알루미네이트들 및/또는 산화물들로 코팅될 수 있다.

[0030] 비록, 기판들이 임의의 크기 또는 형상을 가질 수 있지만, 크기 및 형상은 주어진 배기 배기물 제어 장치 디자인 파라미터들의 형상 영역을 최적화하도록 선택되는 것이 바람직하다. 통상적으로, 기판은 허니콤 형상을 가지며, 실질적 정사각형, 삼각형, 오각형, 육각형, 칠각형 또는 팔각형이나 제조의 용이성 및 증가된 표면적에 기인하여 선호되는 유사한 형상들을 갖는 임의의 다중 층면형 또는 라운드형 형상을 가지는 콤 관통 채널(combs through-channel)을 구비한다.

[0031] 지지된 촉매 재료가 기판 상에 배치되고 나면, 기판은 변환기를 형성하기 위해 하우징 내에 배치된다. 하우징

은 용례를 위해 적합한 임의의 재료를 포함할 수 있으며, 임의의 디자인을 가질 수 있다. 하우징을 위해 적절한 재료들은 철함유 스테인레스 강들(예를 들어, SS-409, SS-439 및 SS-441 같은 400-시리즈의 스테인레스 강 포함) 및 기타 합금들(예를 들어, 산화 또는 환원 분위기들 하에서 또는 동작 온도들에서의 증가된 안정성 및/또는 내식성을 가능하게 하기 위해 니켈, 크롬, 알루미늄, 이트륨 등을 포함하는 것들) 같은 금속들, 합금들 등을 포함한다.

[0032] 또한, 하우징, 단부 원추(들), 단부 플레이트(들), 배기 매니폴드 커버(들) 등 같은 유사한 재료들은 하나의 단부 또는 양 단부 둘레에 동심으로 설치되어 하우징에 고정됨으로써 기밀 밀봉부를 제공할 수 있다. 이들 구성 요소들은 별개로 형성되거나(예를 들어, 몰딩 등) 예를 들어 스핀 성형 등 같은 방법들을 사용하여 하우징과 일체로 형성될 수 있다. 적절한 장치는 Nunan의 U.S. 2005/0129588 A1에 예시되어 있다.

[0033] 하우징과 기재 사이에는 보유 재료가 배치된다. 매트, 미립자들 등의 형태일 수 있는 보유 재료는 팽창성 재료, 예를 들어, 질석(vermiculite) 성분, 즉, 열의 인가시 팽창하는 성분을 포함하는 재료, 비팽창성 재료 또는 그 조합일 수 있다. 이들 재료들은 세라믹 재료들, 예를 들어, 세라믹 파이버들 및 유기 및 무기 바인더들 등 같은 다른 재료들이나, 상술한 재료들 중 적어도 하나를 포함하는 조합들을 포함할 수 있다.

[0034] 따라서, 금속 도핑된 OS 층대 DOC를 포함하는 코팅된 단일체는 압축 점화 기관의 배기 유동 내에 통합된다. 이는 더 환경적으로 양호한 생성물들로의 촉매 변환/산화를 용이하게 하도록 순수 산화 조건들(산소 농후) 하에서 상술한 압축 점화 산화 촉매 이후에 상기 디젤 배기 스트림을 통과시킴으로써 환경적 독소들의 농도들을 감소시키기 위해 상기 압축 점화 배기 스트림을 처리하기 위한 수단을 제공한다.

[0035] 하기의 상세한 설명, 도면들 및 첨부된 청구 범위로부터 본 기술 분야의 숙련자들은 상술한 촉매 및 방법과 다른 특징들을 명백하게 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 핵심: 모든 조성들은 중량% 단위로 표시됨

OS1 = 40% CeO₂; 50% ZrO₂/HfO₂; 5% La₂O₃; 5% Pr₆O₁₁

OS2 = 31.5% CeO₂; 58.5% ZrO₂/HfO₂; 5% La₂O₃; 5% Y₂O₃

OS3 = 44% CeO₂; 42% ZrO₂/HfO₂; 9.5% La₂O₃; 4.5% Pr₆O₁₁

도 1: OS3 및 2중량%Cu-도핑된 OS3의 TPR 비교

도 1은 2중량%Cu의 합성후 염기성 교환 이전 및 이후의 CeZrLaPrO_{2-x} 혼합 산화물(OS3)의 H₂ 온도 프로그램 환원 성능을 비교한다(이하, 모든 샘플들은 XMe-OS"Z" 예를 들어, 2Cu-OS1이라 지칭될 것이다). 구리(Cu)의 통합은 OS의 레독스 특성들의 큰 촉진을 초래하였으며, 교환된 재료는 T< 300°C에서 높은 레독스 기능을 나타낸다. 약 575°C에서 레독스 최대치를 나타내는 비교환 재료 참조.

도 2: 5Cu-OS1에 대한 5Ag-OS1을 위한 SGB 상의 CO 및 HC 라이트-오프(각 샘플은 실제 DOC 구성을 모사하기 위해 0.5 g 제올라이트 β 입구// 1.5g OS 분말 출구를 포함함).

테스트 조건들:

1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤젠, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 온도구배 12°C/min 및 총 유동 5 l/min.

도 2는 시뮬레이션된 디젤 스트림의 산화를 위한 합성 가스 벤치(SGB) 성능을 보고한다. 테스트 조건들은 Euro V 배기와 유사하게 선택되며, 1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤zen, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 구배 12°C/min 및 5 l/min의 총 유동을 포함한다. 테스트는 반응기의 입구에 위치된 0.5g 제올라이트 β (실리카 알루미나 비율 40) 분말과, 출구에, 즉, 제올라이트 HC 트랩 뒤에 위치된 1.5g 염기성 금속 산화 촉매 분말 재료(신규)를 사용하여 수행되었다. 데이터는 CO 및 HC 양자 모두의 촉매 산화를 위한 Cu 및 Ag 도핑된 OS1 양자의 효율을 확인하며, 전자는 CO 산화에 관하여 특수한 이득을 나타낸다.

도 3: 5Cu-OS2에 대한 5Cu-OS1을 위한 SGB 상의 CO 및 HC 라이트-오프(각 샘플은 실제 DOC 구성을 모사하기 위

해 0.5 g 제올라이트 β 입구// 1.5g OS 분말 출구를 포함함).

테스트 조건들:

1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤젠, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 온도구배 12°C/min 및 총 유동 5 l/m.

도 3은 5% Cu 도핑된 OS1 및 OS2에 대하여 도 2에 설명된 조건들을 사용한, 표준 SGB 테스트에서 촉매 성능에 대한 OS 조성의 영향을 검토한다. 역시, 양 샘플들은 PGM의 부재시에 조차도 CO 및 HC의 산화에 대해 신규한 활성도를 나타내었다. 본 예에서, CO의 산화는 5% OS1을 사용하는 것이 바람직하며, 이는 이 재료의 높은 Ce 함량과 일치하며, CO 산화 반응과 결부된 높은 레독스 활성도의 상술한 개념과 일치한다.

도 4: SGB 라이트-오프 테스트를 위한 CO 막대 그래프 비교

테스트 조건들:

1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤젠, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 온도구배 12°C/min 및 총 유동 5 l/m

도 4는 역시 도 2에 개요설명된 조건들을 사용하는 SGB 테스트에서 소정 범위의 이온 교환 OS 재료들에 대한 CO 라이트-오프 온도들을 요약한다. 종래의, 즉, 비-촉진 OS와 보다 일치하는 활성도를 나타내는 1Au-OS2를 제외하면 테스트된 다양한 샘플들 모두는 양호한 활성도를 나타내었다. 또한, 데이터는 이온 교환 방법을 사용하여, 여전히 양호한 활성도를 달성하면서 동시에 다수의 도판트들을 도입할 수 있다는 것을 반영한다. 따라서, 1Fe-1Ag-1Cu-OS1 및 1Ag-1Cu-1Co-OS3의 활성도는 5Cu-OS2와 대등하며, 즉, 낮은 도판트 함량에서 비견할 만한 성능이다. 이는 본 접근법이 유연성뿐만 아니라 또한, 다기능 산화물들의 개발의 가능성, 예를 들어, US 출원들 12/363,310 및 12/363,329에서와 같은 직접 수트 산화의 촉진을 위한 Ag의 통합 및 Cu 산화 활성도의 최대 촉진을 위한 Cu의 포함의 가능성을 연다는 것을 예시한다.

최초 테스트에서 장래성있는 성능이 나타난다면, 5Cu-OS3 샘플과, 상업적 Pt-단독 DOC 분말(70 g/ft³ Pt, 이하, 70 gcf Pt)의 활성도 사이의 비교가 이루어졌다. 실험 조건들은 균등한 제올라이트 부하를 얻기 위해 OS 샘플이 1.3g의 5Cu-OS3 분말과 0.7g의 제올라이트 β (프리-베드)에 기초하였다는 것을 제외하면 도 2에 설명되어 있다. 추가로, 샘플들은 SGB 상에서 현장 에이징되었으며, 그 활성도가 불연속적 에이징 간격들로 검사되었다. 각 에이징 단계는 각 온도에서 4시간의 기간 동안, 700, 750, 800, 850 및 900°C의 증가하는 온도 간격들로 도 2의 전체 반응성 가스 환경에 샘플을 노출시키는 것을 포함한다. 모든 경우들에서, 베드 온도가 감시되고, 노(furnace)보다 약 10 내지 15°C 더 뜨겁게 되는 것으로 밝혀졌으며, 이는 반응성 가스 혼합물 내의 연료(CO 및 HC)의 연소에 기인한다. 도 5에서의 비교가 설명된다. Pt DOC의 신규 성능은 명백히 더 양호하지만, 고온 에이징 이후의 경우에는 그렇지 못하다. 따라서, 700°C에서 4시간 이후, Pt-DOC는 이제 단지 작은 이득만을 나타내지만, 제2 에이징 사이클(750°C에서 4시간)의 추가 이후에는 두 재료들의 성능은 동일해졌으며, 800°C에서의 추가 에이징 이후의 경우에서도 마찬가지이다. 사실, 도핑된 OS의 성능은 700 및 750°C에서의 연속적 에이징 단계들 이후 신규 상태로부터 열화를 나타내지 않는다. 그러나, 850 및 900°C에서의 더 가혹한 에이징 단계는 5Cu-OS3에 대한 더 큰 비활성화 폐널티를 초래한다. 이는 이들 가혹한 조건들 하에서의 표면적 붕괴 손실에 기인한다. 그러나, 본 명세서의 조건들은 차량 용례에서 발견되는 온도에서 시간에 관하여 임의의 하이드로써밀 극한치를 초과하기 쉽다. 그럼에도 불구하고, 본 명세서에서 강조하는 바는 이러한 관찰이 염기성 금속 촉매의 성능이 상업적 Pt-계 DOC와 대등하다는 매우 중요한 결과이다.

도 5: SGB 라이트-오프 테스트 및 에이징에 대한 5중량%Cu-OS3 대비 종래의 Pt DOC@70 gcf 부하.(각 샘플은 실제 DOC 구성을 모사하기 위해 0.7 g 제올라이트 β 분말 입구// 1.3g 반응성 촉매 분말 출구를 포함함).

테스트 조건들:

1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤젠, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 온도구배 12°C/min 및 총 유동 5 l/m

Ex 700, Ex 750은 전체 반응성 가스 혼합물 내에서의 700°C/750°C의 입구 T에서 4시간에 대응함

도 6: SGB 라이트-오프 테스트 및 에이징에 대한 Pt DOC(35gcf) 분말과 혼합된 5중량%Cu-OS3 분말 대 Pt DOC 분말@70 gcf 부하. (각 샘플은 실제 DOC 구성을 모사하기 위해 0.7 g 제올라이트 β 입구// 1.3g 반응성 촉매 분

말 출구를 포함함).

테스트 조건들:

1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤젠, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 온도구배 12°C/min 및 총 유동 5 l/m

Ex 700, Ex 750은 전체 반응성 가스 혼합물 내에서의 700°C/750°C의 입구 T에서 4시간에 대응함

CO 산화를 위한 염기성 금속 도핑된 OS의 이득들은 70 gcf Pt 분말과 5Cu-OS3 샘플의 1:1 혼합물(즉, 35 gcf의 유효 Pt 부하에 대응)에 대해 70 gcf Pt의 성능을 비교하는 도 6에 추가로 강조되어 있다. 도 5에서와 같이 예이징 및 테스트가 수행된다. 역시, 70 gcf 기준은 현저히 감소되었기는 하나 신규한 상태의 이득을 나타낸다. 염기성 금속 분말 단독의 경우 참조. 그러나, 예이징 이후는 반대의 경우가 된다. 따라서, 혼합된 Pt-염기성 금속 샘플의 CO T₅₀/CO 산화 활성도는 15 내지 18°C만큼 더 낮다(70 gcf Pt 샘플 참조). 즉, PGM 함량이 50%만큼 감소하면서 우수한 성능이 실현된다. 또한, 혼합된 분말은 850 및 900°C 이후에 동일한 현저한 비활성화를 나타내지 않으며, 우리는 이것이 높은 온도들에서의 연료 종들의 발열성 연소 동안 가속되는 것으로 나타나는 도핑된 OS의 표면적 붕괴를 피하는 Pt와 염기성 금속 성분들 사이의 시너지에 기인한다고 생각한다.

도 7: SGB 라이트-오프 테스트 및 예이징에 대한, Pt DOC (35gcf) 분말과 혼합된 5Cu-OS3 분말 대 DOC@120 gcf 부하(각 샘플은 실제 DOC 구성을 모사하기 위해 0.7 g 제올라이트 β 입구// 1.3g 반응성 측매 분말 출구를 포함함).

테스트 조건들:

1000ppm CO, 600 ppm C1 n-옥탄, 180 ppm C1 메틸-벤젠, 75 ppm C1 프로펜, 75 ppm C1 메탄, 80 ppm NO, 3.5% CO₂, 13% O₂, 3.5% H₂O, 잔여부 N₂, 온도구배 12°C/min 및 총 유동 5 l/m

Ex 700, Ex 750은 전체 반응성 가스 혼합물 내에서의 700°C/750°C의 입구 T에서 4시간에 대응함

도 7은 SGB 상의 5%Cu-OS3-35 gcf Pt 샘플의 장래성을 추가로 보여준다. 본 명세서에서, 우리는 이 샘플을 120 gcf Pt DOC에 대해 비교하며, 역시, 도 5에 정의된 예이징 및 테스트 프로토콜들을 사용한다. 본 예에서, 높게 로딩된 Pt DOC는 모든 조건들하에서 우수한 성능을 나타내지만, PGM 함량에 관하여 현저한 비용이 든다. 도 5 내지 도 7의 분석은 SGB 스크리닝 및 예이징에 기초하여, 5Cu-OS3의 성능 이득은 종래의 DOC 상의 약 60 gcf Pt 함량과 대등하다는 것을 제시한다.

도 8: SGB 라이트-오프 테스트에서 DOC 코어 성능에 대한 SOx 함량의 영향

테스트 조건들:

라이즈 1/2: 1000ppm CO, 375 ppm C1 C₃H₆, 300 ppm NO, 8% CO₂, 10% H₂O, 5% O₂ 및 잔여부 N₂, 온도구배 12°C /min 및 총 유동 5 l/m

라이즈 3/4: 상동 + 5ppm SO₂(50ppmw 연료 황에 대응)

개념의 하이드로씨멀 내구성 이득들이 형성되면, 다음 단계는 SOx 중독 내성/저항성을 검사하는 것이다. 이는 먼저 SGB상에서 검사되었다. 이들 테스트들에서, 코팅된 단일체 코어들(0.75" x 1")이 1000ppm CO, 375ppm C1 C₃H₆, 300ppm NO, 8% CO₂, 10% H₂O, 5% O₂ 및 N₂ 잔여부를 포함하는 시뮬레이팅된 배기 혼합물을 사용하여 12°C /min 온도구배와 5 l/min 총 유량으로 테스트되었다. 각 코어의 라이트-오프는 이 혼합물을 사용하여 2회 테스트되었으며, 그후, 이 혼합물이 SOx 중독에 영향을 주도록 5ppm SO₂(50ppmw 연료 황에 대응한다)를 추가하여 이 혼합물을 사용하여 추가로 2회 테스트되었다. 세 개의 코어들(A, B 및 C)이 도 8에 테스트되어 있다. 코어 A는 2Cu-OS3 + 제올라이트 β를 포함하는 제 2 층이 추가된 60 gcf Pt/Pd (60 @ 2:1, 즉, 40 gcf Pt 및 20 gcf Pd)를 갖는 DOC를 포함한다. 코어 B는 PGM 함량이 1:5, 즉, 10 gcf Pt 및 50 gcf Pd의 60 gcf라는 것을 제외하면 동일한 조성 및 구조를 사용하였다. 코어 C는 이 샘플이 0 gcf PGM을 포함하는 것을 제외하면 동일한 구조 및 염기성 금속 산화물 비율들로 사용되었다. 시험 이전에, 모든 샘플들은 SO₂가 없는 반응성 가스 혼합물 내에서 650°C로 1시간 동안 예이징됨으로써 '안정화'되었다. 데이터(도 8)는 소정의 매우 현저한 논점들을 예시하였다. 먼저, 2Cu-OS3만의 성능은 이전 테스트들에서 보다 현저히 더 약했다. 이는 프로토콜, 즉, 높은 프로펜 단독 함량에 채용된 HC의 종형성에 기인한다. 본 예에서, 제올라이트는 이 HC 부분과 반

응하지 않으며, 따라서, OS의 활성 부위들 상에서 우세한 흡수가 발생하고, 그에 의해, CO 억제를 방지하며, 라이트-오프의 큰 억제를 초래한다. 추가적으로, SO₂의 도입시, 코어 C의 활성도는 단계식으로, 그리고, 크게 비활성화를 받는 것으로 보여진다. 역시, 이는 재료 내에 포함된 활성 Cu 부위들의 특정 감도를 반영한다. 대조적으로, 2Cu-OS3가 PGM 존재와 함께 사용될 때, 높은 활성도가 보유된다. 따라서, 코어 A에 대하여, 성능은 매우 안정적이고, 재현성있으며, 모든 CO T₅₀ 값들은 실험 오차 내에 있다. 코어 B의 활성도는 매우 미소하게 더 약하며, 특히, SO₂의 도입 이후 상승된 수의 소정 계통적 비활성화를 나타내며, 이는 Pt에 대한 Pd의 더 높은 SO₂ 감도에 기인한다. 그러나, 활성도는 여전히 비교적 높으며, 차량 용례에서, 염기성 금속 촉진자와 PGM의 조합은 최적의 결과들을 산출할 가능성이 있다는 것을 제시한다.

도 9a: 초기 샘플들에 대한 견적계 에이징 및 테스트 시험: CO 성능

테스트 조건들:

EO 온도 400°C/1000ppm CO/200ppm HC(C1)/250 ppm NOx/ 온도구배 20°C/min

유동 = 1000(GHSV 약 85h⁻¹)

다이노 에이징:

SOx-270°C 입구-3250rpm 25 Nm 500ppm 황 연료 사용

650°C 에이징- 650°C DOC로의 입구-3500rpm 220Nm 엔진 설정점

도 9b: 초기 샘플들에 대한 견적계 에이징 및 테스트 시험: HC 성능

테스트 조건들:

EO 온도 400°C/1000ppm CO/200ppm HC(C1)/250 ppm NOx/ 온도구배 20°C/min

유동 = 1000(GHSV 약 85h⁻¹)

다이노 에이징:

SOx-270°C 입구-3250rpm 25 Nm 500ppm 황 연료 사용

650°C 에이징- 650°C DOC로의 입구-3500rpm 220Nm 엔진 설정점

도 9a 및 도 9b는 70 gcf 기준 기술에 대한 DOC 위치코드 A, B 및 C의 전체 크기 부품들(4" 라운드 x 6" 길이, 400 스퀘어 인치 당 셀)의 견적계(이하, 다이노) 성능을 예시한다. 모든 부품들은 오븐 에이징(25시간 동안 700°C, 10% 스텁, 공기) 이후, 500 ppm S를 갖는 연료 소스를 사용한 연소 사이클로부터의 배기 스트림 내의 다이노 상에서의 20 시간 에이징 이후, 마지막으로, 650°C의 DOC 입구 온도에서 고온 배기 가스들에 대해 5 시간 동안의 샘플을 노출시키는 역시 다이노 상에서의 탈황/추가 하이드로씨멀 에이징(주, 이 에이징은 표준 초 저 S 디젤 연료를 사용하여 수행되었다) 이후 테스트되었다. 데이터는 도 8의 SGM 테스트로부터의 발견들을 반영한다. 역시, PGM이 없는 2Cu-OS3는 열악한 성능을 나타내었으며, 검사된 어떠한 테스트 또는 에이징 사이클 하에서도 CO 또는 HC 어느 쪽에 대해서도 라이트-오프가 관찰되지 않았다. 이는 배기 내의 유독성 HC 및 SOx 종들에 의한 염기성 금속 촉매의 강한 억제를 확인한다. 역시, 대조적으로, 부품들 A 및 B의 성능은 현저히 더 양호하다. 모든 조건들 하에서, 부품 A의 CO 산화 활성도는 기준을 능가하며, 현저히 적은 PGM으로 이런 결과를 얻는다. 부품 B의 CO 성능도 놀라우며, 종래의 바람직하지 못한 Pt:Pd 비율 및 낮은 Pt 함량에도 불구하고 기준과 거의 필적한다. 마찬가지 관심의 대상은 PGM 함유 부품들을 위한 HC 활성도의 경향들이다. 70 gcf Pt 부품에 대하여, HC 라이트-오프는 CO T₅₀과 거의 일치하며, 이는 공통 부위에 기인하여 양자를 위한 라이트-오프 방법이 근본적으로 링크되어 있다는 것을 제시한다. 대조적으로, 부품들 A 및 B에 대해서는 CO T₅₀과 HC 라이트-오프 사이에 큰 편차가 존재한다. 양 경우들에서, CO 라이트-오프는 HC 라이트-오프보다 10 내지 25°C 더 낮은 온도에서 발생하며, 이는 성능 향상을 초래하는 CO 산화를 위한 2Cu-OS3 분말의 이득에 기인하며, 이러한 이득이 이러한 방법을 위해 서로 다른 부위들이 필요하기 때문에 HC 산화에 대해서는 나타나지 않기 때문이다.

도 10: 초기 샘플들을 위한 차량 성능 비교

도 10은 차량 테스트에서 도 9a/도 9b에 테스트된 부품들의 다이노 성능을 확인한다(데이터는 700°C 에이징 오븐 사이클 이후 활성도를 보고한다). 역시, 염기성 금속 단독 샘플(부품 C)은 CO 및 HC에 대해 열악한 활성도를 나타낸다. 대조적으로, 부품 A(60 Pt/Pd @ 2:1을 갖는 2Cu-OS3)는 명확한 CO 성능 장점을 나타내며, 이는 우수한 ECE 성능, 즉, 냉간 시동/라이트-오프 이득으로부터 유도된다. 마지막으로, 부품 B(2Cu-OS3 + 60 Pt/Pd @ 1 :5)는 PGM 유형 및 함량에 역시 불일치한 공정한 성능을 보여준다.

도 11: 초기 시험으로부터의 부품 A(60 gcf Pt/Pd @ 2:1)를 위한 SOx 에이징 이후의 재활성화. 도 9a/9b에서와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들

추가적인, 매우 관심있는 도 9a/b의 스크리닝으로부터의 관찰은 SOx 에이징 및 후속 탈 SOx/제한적 하이드로써 멀 에이징(5h 650°C) 이후의 부품 A의 응답이다. 따라서, 도 11은 최초 오븐 에이징, 황화 및 탈황 이후의 CO 라이트-오프 곡선들을 예시한다. 황의 영향이 명백하고, 명시적이지만, 하이드로써 멀 에이징 이후 거의 전체 활성도가 회복된다는 것도 명백하다. 우리는 이 효과가 PGM 센터들 및 특히 2Cu-OS3 양자 모두의 손쉬운 탈황에 기인한다고 생각한다. 이 효과는 추후 도면들에서 더 상세히 검토될 것이다.

도 12: 겸력계 에이징 및 테스트: 염기성 금속 성분 2Cu-OS3(부품 C)의 극단적 비활성화를 극복하기 위한 분할 브릭/영역의 사용. 도 9a/9b에서와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들

2Cu-OS3 단독 샘플의 실망스러운 활성도에서, 추가적 다이노 에이징 및 테스트 연구가 수행되었다. 여기서, 70 gcf Pt 6 inch 길이 부품의 성능이 70 gcf Pt 3 inch 부품, 2Cu-OS3 3 inch 길이 부품이 이어지는 70 gcf Pt 3 inch 부품 및 70 gcf Pt 3 inch 부품이 이어지는 2Cu-OS3 3 inch 길이 부품과 대비되었다. 이는 '구역형' 또는 분할 브릭 방법을 사용하여도 관찰된 시너지가 실현될 수 있는지 여부를 판정한다. 도 12의 데이터는 이런 시너지가 여전히 발생한다는 것을 확인한다. 따라서, 70 gcf Pt 3"/2Cu-OS3 3"의 성능은 70 gcf Pt 3" 또는 2Cu-OS3 3" /70 gcf Pt 3" 어느 쪽보다 명백한 장점을 보여주며, 그에 의해, 종래의 DOC 영역이 배기 스트림 내의 유독성 성분들에 대해 활성 염기성 금속 촉매 부위들의 '보호'를 제공하며, 그에 의해, 제2(염기성 금속 단독) 브릭이 추가적 CO 산화 기능을 쉽게 제공하게 한다는 것을 확인한다. 동일한 바는 반대의 구조에 대해서는 그렇지 않으며, 2Cu-OS3 3"/70 gcf Pt 3" 및 70 gcf Pt 3" 시스템들의 활성도는 실험적 변동 내에 있다.

도 13: OS3 단독 및 기준 DOC에 대한 2Cu-OS3의 이득을 보여주는 겸력계 에이징 및 테스트 비교
테스트 조건들:

EU 4 라이트-오프 테스트 = EO 온도 400°C/1000 ppm CO/200 ppm HC(C1)/250 ppm NOx

EU 5 라이트-오프 테스트 = EO 온도 400°C/2250 ppm CO/750 ppm HC(C1)/50 ppm NOx

온도구배 20°C/min, 유동 =1000(GHSV 약 85h⁻¹)

다이노 에이징

DPF 재생/주입후 에이징, 2 사이클들에 기초

A-600°C 입구에서 10분 - 3550rpm 250 Nm 엔진 설정점

B-400°C 입구에서 10분 750°C 베드 w/ 주입후- 2950rpm 110 Nm 엔진 설정점

추가적 예시/구별을 위해, 변형 없는 OS3에 대한 2Cu-OS3의 성능 이득들의 직접 비교가 이루어졌다. 결과는 도 13에 나타나 있다. 여기서, 종래의 DOC 90 gcf Pt:Pd 3:1 및 DOC 90 gcf Pt:Pd 3:1 + OS3의 성능이 에이징 이후, 양 표준 라이트-오프 프로토콜들 하에서 대등하다는 것을 볼 수 있다. 대조적으로, 90 gcf Pt:Pd 3:1 + 2Cu-OS3 샘플은 라이트-오프 프로토콜에 의존하여 약 7 내지 10°C의 CO T₅₀ 이득을 제공한다. 모든 부품들이 거의 동일한 금속 부하에 기초하여 선택되었고, 모든 부품들을 위한 에이징 사이클이 대등하기 때문에, 표준 OS 재료가 아닌 염기성 금속 변형 OS에 의해서만 촉진 효과에 대한 이득이 제공된다는 것을 명확히 알 수 있다.

도 14: 상업적 Pt/Pd DOC 60 gcf@2:1 (부품 D)에 대한 초기 부품의 겸력계 에이징 및 테스트 시험. 도 9a/9b 및 도 13에 규정된 바와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들

2Cu-OS3의 유익한 역할을 재확인하기 위해, 도 9a로부터 선택된 부품들을 사용하여 추가적 다이노 에이징 및 테스트가 수행되었으며, 여기서, 염기성 금속 단독 샘플(부품 C)이 상업적 Pt/Pd 60 @ 2:1 DOC (부품 D로 명명됨)

(즉, PGM에 관하여 부품 A와 등가임)로 대체되었다. 도 14는 후속 하이드로씨멀 및 주입후/필터 재생 에이징 사이클들에서 성능을 보고한다. 여기서, 염기성 금속 성분의 이득은 매우 명백하며, 부품 A는 시뮬레이팅된 배기(Euro 4 또는 5)의 유형 및 특정 에이징에 의존하여 8 내지 25°C의 라이트-오프 이득을 제공한다. 추가적 관심사는 부품 B와 70 gcf Pt 기준의 비교이며, 이전에 이 기준은 우수한 활성도를 나타내었지만, 점증적으로 가혹한 에이징으로, 염기성 금속을 갖는 고 Pd 함량 기술은 이제 기준을 능가하기 시작하였으며, 이득은 더 많은 요구조건의 Euro 5 라이트-오프 조건들에 대해 특히 명백하다.

도 15: 차량 성능 비교 2: 기준에 대한 2Cu-OS3 함유 부품의 이득을 보여주는 Pt Pd DOC @ 60 2:1(부품 A-60+BM) 실시예 오븐 에이징의 비교

도 15는 표준 차량 성능 테스트에서 도 14로부터의 기술들을 비교한다. 여기서, 염기성 금속이 없는 60 gcf @ 2:1에 대한 부품 A(2Cu-OS3 염기성 금속을 갖는 60 gcf @ 2:1)의 이득이 확인된다(테스트는 오븐 에이징 이후 수행됨). 다시 한번, 향상된 활성도는 ECE 동안의 우수한 변환 효율, 즉, 개선된 라이트-오프 활성도에 기인한다.

도 16: 견력계 에이징 및 테스트 시험 : 저 PGM 함량 DOC 비교. 도 9a/9b에 규정된 바와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들.

개념의 추가적 테스트가 임계적 조건들 하에서 임의의 성능 측정의 정도를 판정하기 위해 더 낮은 총 PGM 농도들로 수행되었다. 도 16으로부터, 염기성 금속 성분의 사용은 총 PGM 함량 및 유형에서 매우 더 많은 큰 감소들을 제공한다는 것을 알 수 있다. 여기서, 부품들, 즉, 부품 A(60 @ 2:1), 부품 E(21 @ 2:1) 및 부품 F (30 @ 2:1)를 포함하는 모든 3개 2Cu-OS3가 70 gcf Pt 기준에 대해 적절한 경쟁력있는 성능을 제공한다. 사실, 이전에 예시된 부품 A의 높은 성능에 추가로, 데이터는 이제, 부품 F가 부품 A로부터 50%의 추가적 PGM 감소로, 기준과 비견할만한 성능을 제공한다는 것을 확인한다. 이 향상된 성능은 역시 SOx 중독에 기인한 현저한 비활성화 영향 및 추가적 하이드로씨멀 에이징 이후의 후속 회복에서 반영된 바와 같이, PtPd 기능 단독에 기인한 임의의 이득을 넘어서기 쉽다.

도 17: 견력계 에이징 및 테스트 별개의 총(부품 F)으로서 또는 단일 총(부품 H) 내의 2Cu-OS3을 갖는 부품들에 대한 30 gcf PtPd @ 2:1기준 부품 G. 도 9a/9b 및 도 13에 규정된 바와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들

도 17은 부품 F(2Cu-OS3와 제올라이트의 2차 총을 구비한 30 @ 2:1) 대 상업적 기준 기술 부품 G (역시 30 @ 2:1) 대 부품 H (PGM, 알루미나 및 제올라이트와 동일한 총 내에 있지만, 함량이 50%인(부품 F 참조) 2Cu-OS3를 갖는 30 @ 2:1)의 다이노 에이징 및 테스트 성능을 비교한다. 역시, 오븐 에이징 이후 2Cu-OS3 함유 부품들은 기준을 능가하였으며, 부품 F는 촉진자의 더 높은 부하에 따라, 최상의 성능을 나타낸다. SOx 에이징 이후, 모든 부품들은 균등하며, 이는 염기성 금속 기능의 중독과 일치하며, 즉, 단지 활성도는 PtPd 기능으로부터만 유도되고, 따라서, 모든 부품은 이들이 PGM 부하 및 유형이 동일하다면 동일할 것이다. 추가적 하이드로씨멀 에이징 및 관련된 탈 SOx 이후, 2Cu-OS3 부품들은 현저한 성능 장점을 회복하고, 다시, 순위는 염기성 금속 촉진자의 부하를 따르는 것을 알 수 있다. 마지막으로, 필터 재생 에이징 사이클들 이후, 단지 부품 F만이 기준에 대비하여 경쟁력있는 장점을 유지하는 것으로 나타났다. 사실, 혼합 PGM/염기성 금속 단일 총과 주입후 에이징의 조합은 바람직하지 못하며, 현저한 성능 손실을 초래하는 것으로 보인다. 따라서, 염기성 금속 촉진자가 PGM과 동일한 총 내에 사용될 수 있지만, 이런 구조는 DOC가 DPF 재생을 촉진하여야만 하는 용례들에는 부적합하다고 결론지을 수 있다. 그러나, DPF 재생이 필요한 경우, 총상 PGM/염기성 금속 촉매 디자인의 사용은 적절할 뿐만 아니라, 종래의 DOC 디자인에 대한 현저한 성능 장점을 다시 제공한다는 것도 마찬가지로 명백하다.

도 18: 견력계 에이징 및 테스트, 2Cu-OS3을 갖는 PtPd와, 2Cu-OS3을 갖는 70gcf Pt 단독의 Pt 단독 기준을 위한 SOx 중독 및 탈SOx 특성들의 비교. 도 9a/9b 규정된 바와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들.

반복적으로 언급한 바와 같이, 염기성 금속 변형 DOC의 성능의 특히 관심있는 특징은 SOx에 대한 그 응답이다. 이 방법은 더 상세히 연구되어 도 18의 데이터를 제공한다. 여기서, 70 gcf Pt 단독 기준의 활성도가 70 gcf Pt + 2%Cu-OS3(제2 총)과 비교되고, 또한, 120 gcf PtPd @ 3:1(역시 제2 총에 변형된 OS를 구비함)과 비교되었다. 양 샘플들은 이전 데이터에 준하여, 650°C에서의 20시간의 다이노(dyno) 에이징 이후 활성도 이득들(CO T₅₀에 대해 5 내지 12 °C)을 나타내었다. 또한, 모든 이전 결과들과 일치되게, 이러한 이득은 SOx 에이징 이후 소실된다. 사실, 본 예에서, 양 염기성 금속 함유 샘플들은 20시간의 SOx 에이징 이후 기준보다 열악한 성능을 나타내었다. 또한, Pt 단독 기준에 대한 SOx 에이징 폐널티는 또한 부품들 J 및 K의 것의 일부이며, 이들 높은 중독 공차는 단지 2Cu-OS3 변형자의 부재에 기인한다는 것을 주의하여야 한다. 그러나, 부품들이 짧은 발열,

본 경우에는 650°C 입구에서 15분에 노출된 이후(DPF 재생 사이클을 시뮬레이션하기 위해), 양 샘플들의 이전의 높은 활성도 레벨이 회복되었다. 이 재생은 PtPd 및 Pt 단독 샘플들에 대해 발생하기 때문에, 효과는 탈SOx 사이클들 이후의 PtPd에 대해 나타난 전형적 재생에 기인하지 않으며, 대신, 2Cu-OS3의 탈SOx에 기인하여야 한다. 제2 15분 650°C 사이클이 그후 수행되었지만, 모든 샘플들은 이전 테스트 및 SOx 노출 이전에 수행된 테스트에 대해 실험적 변동 이내의 성능을 나타내었다. 이를 관찰들은 염기성 금속 성분의 탈황이 신속할 뿐만 아니라 용이하며, 차량의 정상적 구동 사이클 이내에 통합될 수 있다는 것을 나타낸다. 즉, SOx 노출이 염기성 금속 성분의 CO 산화 기능을 느리게 중독시키지만, 샘플은 전체적으로 비활성화된 것으로 나타나지 않으며, 그 이유는 DPF의 주기적 재생이 Cu-OS3을 완전히 재생/탈황하기에 충분하기 때문이다.

도 19: 겸력계 에이징 및 테스트 시험: 30gcf Pt:Pd 2:1을 갖는 PtPd DOC 부품들을 위한 라이트-오프 동안 및 하이드로써멀 에이징 이후의 SOx 중독 및 탈SOx 특성들에 대한 영역 코팅의 효과. 도 9a/9b에 규정된 바와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들.

도 20: 겸력계 에이징 및 테스트 시험: 30gcf PtPd 2:1을 갖는 PtPd DOC 부품들을 위한 라이트-오프 동안 및 하이드로써멀 에이징 이후의 SOx 중독 및 탈SOx 특성들에 대한 영역 코팅의 효과. 도 9a/9b에 규정된 바와 같은 다이노 에이징 및 테스트 조건들.

도 19 및 도 20은 2Cu-OS3 재료의 SOx 및 탈SOx 특성을 추가로 예시한다. 본 예에서, 영역 코팅의 영향, 그리고, 더 구체적으로는 SOx에 대한 CO 산화 성능에 대한 영역 코팅의 경향이 검토된다. 따라서, 도 19는 모두가 30 gcf PtPd @ 2:1 Pt:Pd를 포함하는 4개 부품들을 비교하며, 하나는 2Cu-OS3가 없는 상업적 기준이며, 다른 3개는 모두 염기성 금속 촉진자의 50% 제2 층 영역을 포함한다. 먼저, 그 '정확한' 배향, 즉, 입구에서의 염기성 금속/제올라이트의 구역으로 부품 L이 존재하고, 다음에, '반대' 배향, 즉, 출구에 염기성 금속/제올라이트 구역으로 부품 L이 존재하며, 부품 M은 입구 구역에만 염기성 금속 촉진자를 포함, 즉, '정확한' 배향으로 존재한다. 모든 부품들은 20 시간 650°C로 에이징되고, 그후, 2 시간 SOx 에이징에 노출되었으며, CO '라이트-오프' 성능이 두 개의 연속적 '온도구배' 테스트되었다(즉, 샘플이 약 150으로부터 약 350°C까지 반응 성 가스 유동 하에서 가열되고, 이는 표준 열 교환기 조립체를 사용하여 20°C/min의 구배율로 달성됨). 데이터는 두 개의 관심 경향들을 보여준다. 먼저, 염기성 금속 변형 DOC는 이전 SOx 에이징 사이클들, 예를 들어, 도 18에서 관찰된 바와 동일한 정도의 비활성화를 나타내지 않는다. 사실, 모든 3개 테스트 부품들은 여전히 상당한 T₅₀ 이득을 제공하며, 이는 구역 내의 염기성 금속의 사용이 SOx 기반 에이징 사이클들을 위해 유리할 수 있다는 것을 제시한다. 두 번째로, 라이즈(rise) 1로부터 라이즈 2까지의 CO T₅₀의 현저한 개선이 부품 L 기술들 양자 모두에 대해 관찰되었다. 사실, 650°C에서의 추가적 1시간 에이징 이후 후속 T₅₀ 값들과의 비교는 동일한 성능(실험적 변동 이내)을 나타낸다. 따라서, 부품 L에 대해, 양자 모두의 유동 방향에서, 350°C만큼 낮은 온도가 누적 SOx의 대부분을 제거하고 2Cu-OS3의 전체 활성도를 회복하기에 충분할 수 있는 것으로 보인다. 추가적으로, 데이터는 '역' 방향의 캐닝(canning)이 특히 SOx 노출에 대하여 추가적 성능 이득을 제공할 수 있다는 것을 제시한다. 대조적으로, 반복된 상승들의 영향은 기준 및 부품 M에 대해 매우 더 작은 것으로 나타났으며, 대부분의 T₅₀의 값들은 실험적 변동 이내에 있다.

도 19에 도입된 부품들의 더 강한 SOx 에이징이 그후 실행되었으며, 도 20에 도시된 결과들을 제공하였다. 여기서, 샘플들은 반복된 라이즈 테스트에서 다시 테스트되기 이전에 추가로 SOx 내에서 20시간 동안 에이징되었다. 본 예에서, 재활성화는 매우 덜 두드러진 것으로 판명되었으며, 단지 '역방향 배치된 부품 L'만이 최초 상승 이후 정적으로 현저한 회복을 나타낸다. 그러나, 역시 모든 3개 2Cu-OS3 함유 부품들은 SOx 에이징에 관하여 이전의 약화를 나타내지 않았고, 모든 부품들은 기준에 비해 대등하거나 더 양호하였으며, 이는 이런 에이징 사이클들을 위한 구역 접근법의 적절성을 확인한다. 또한, 100 DPF 재생 사이클들을 사용한 에이징 이후, 염기성 금속 촉진자의 포함에 의해 DOC에 제공된 우수한 하이드로써멀 내구성을 역시 명백히 볼 수 있으며, 역시, 최상의 성능을 제공하는 역방향 구조의 부품 L에서 6 내지 16°C의 T₅₀ 이득들이 명백하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명은 배기물 처리 촉매들을 위한 염기성 금속 촉진자들의 개발 및 사용에 관한 것이다. 염기성 금속 촉진자는 본 기술 분야에 잘 알려진 CeZrO_x 유형의 실질적 상 순수 입방체 플루오라이트(XRD에 의해 측정되는 바와 같은)로부터 유도된다. 본 모재료(parent material)는 후속하여 염기성 금속, 예를 들어, US 출원들 12/363,310 및 12/363,329에 정의된 바와 같은 전이 또는 다른 금속의 도입에 의해 변형된다. 이 변형은 이론에 구속되지 않고 이 목적을 위해 선택된 염기성 금속 원소/이온에 의해 결정의 벌크 내에 더 적은 정도로, 그

리고, 표면에 Ce³⁺-OH 하이드록실의 이온 교환을 발생시키고 CeZrO_x의 레독스/산소 이온 전도성의 현저한 촉진을 초래하기 위해 제안된다.

[0038] 염기성 금속 촉진자 CeZrO_x 재료들/염기성 금속 촉진자는 디젤(또는 기타 연료 회박) 용례를 위한 배기물 제어 촉매에 유리하게 적용될 수 있다. 본 명세서에 설명된 특정 예는 (특히) CO 및 HC의 촉매 산화의 영역에서 이들 재료들의 용례를 위한 것이다. 이 새로운 세대의 변형된 OS 재료들은 비변형 OS 재료들에 비해 CO 및 HC의 저온 산화에 영향을 주는데 특정 이득을 갖는 것으로 예시되어 왔다.

[0039] 또한, 본 명세서에 사용되는 용어들 "제1", "제2" 등은 임의의 중요성의 순서를 나타내는 것이 아니며, 하나의 요소를 다른 요소로부터 구별하기 위해 사용되는 것이고, 본 명세서의 용어들 "일(a 또는 an)"은 양적인 제한을 나타내는 것이 아니라, 적어도 하나의 언급한 물품들의 존재를 나타내는 것임을 추가로 인지하여야 한다. 또한, 본 명세서에 개시된 모든 범위들은 포함적이며, 조합가능하다(예를 들어, "약 25중량%(wt%)까지, 바람직하게는 약 5중량% 내지 약 20중량%, 그리고, 더 바람직하게는 약 10중량% 내지 약 15중량%"는 종점들과, 범위들의 모든 중간값들, 예를 들어, "약 5중량% 내지 약 25중량%, 약 5중량% 내지 약 15중량%" 등을 포함한다.

[0040] 금속 촉진자를 제조하는 방법은 향상된 레독스 방법을 위한 염기성 교환으로서 언급된다. 이 방법은 산소 저장 재료들(OSM)로서도 공지되어 있는 종래의 세륨-지르코늄 혼합 산화물들의 변형을 위한 방법을 설명한다. 이 방법은 가능하게는 도판트 금속의 암모니아 용액일 수 있는 염기성으로 OSM을 처리하는 것을 포함한다. 본 방법에 현재 사용되는 염기성 금속들, 즉, 공용 금속들은, 전이 금속들, 예를 들어, 은, 구리 및 코발트와, 알킬 금속들, 예를 들어, 포타슘과, 알칼리 토류 금속들, 예를 들어, 칼슘, 스트론튬, 바륨을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다. 교환을 위해 필요한 염기성 금속이 공기 안정 암모니아 복합체들을 형성하지 않는 예들에서, 예를 들어, 알루미늄 및 철에서, 유기 아민의 안정한 염기성 복합체들이 사용될 수 있다. 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "전이 금속"은 원소 주기율표의 3족 내지 12족의 38 원소들을 의미한다.

[0041] 방법의 변수들은 (1) 선택된 OSM/혼합 산화물, (2) 사용되는 염기성 금속 및 (3) 이 금속의 농도를 포함한다. 성공적으로 사용되는 금속 농도들은 0.02 내지 0.5중량%의 범위이다. 그러나, 더 높은 금속 교환 레벨들에서, 벌크 금속 산화물들이 형성될 수 있으며, 이는 OSM과의 시너지 결합을 보유하지 않는다. 따라서, 이온 교환을 위한 가장 양호한 범위는 0.1 내지 2.5중량%이다.

[0042] 염기성 금속들은 통상적으로 금속 염 또는 염의 용액, 예를 들어, 니트레이트로서 수용된다. 언급한 바와 같이, 대부분의 염기성 금속들은 암모늄 하이드록사이드와 수용성 복합체를 형성한다. 암모니아 복합체가 불안정한 예들에서, 유기 아민, 예를 들어, 트리-에탄올아민이 대신 사용될 수 있다. 이 방법에서, 산 금속 용액의 용액은 예로서, 8.0 내지 9.5 같은 높은 pH를 갖는 암모니아 염기(암모늄 하이드록사이드계 용액)의 추가에 의해 화학적 염기성 형태로 변환된다. 사용되는 염기의 화학 및 양들은 사용되는 금속에 따라 변한다. 그후, 결과적 용액이 혼합된 산화물 분말을 고취시키기 위해 사용되며, 그에 의해, 표면과 표면하(시너지의 조건들 하에서 산 센터들로서 작용하는 벌크 결합들 및 표면 종결부들) Ce-OH 하이드록실들과 이온 교환한다. 이 교환 방법은 이렇게 변형된 혼합 산화물의 레독스 거동의 개선들의 원인이되는 것으로 믿어진다. 고취된 혼합 산화물은 먼저 충분한 온도, 통상적으로, 350°C 초과 온도에서 하소되어 무기 앤이온들(예를 들어, 니트레이트 및 암모늄 이온들)을 끌어내어야 한다. 하소 이후, 추가된 금속은 이제 전자의 Ce-OH 센터들에 결합된다.

[0043] 본 발명의 혼합 산화물/OSM 재료는 임의의 공지된 또는 예견되는 세륨-함유 또는 Ce-Zr계 안정한 고형물 용액을 포함한다. 바람직하게는, 고형물 용액은 표준 X-선 회절법에 의해 측정되는 바와 같은 단일-상을 갖는 양이온 격자를 포함한다. 더 바람직하게는, 이 단일-상은 입방체 구조이며, 입방체 플루오라이트 구조가 가장 양호하다. 추가적으로, 이온 교환 방법은 XRD에 의해 측정되는 바와 같은 추가적 벌크 상들의 형성 없이 수행될 수 있어서 입방체 플루오라이트 격자의 Ce-OH '농도'를 초과하지 않는 교환된 양이온의 농도를 제공한다는 것을 주의하여야 한다. 다양한 실시예들에서, OS 재료는 본 명세서에 그 전문이 참조로 통합되어 있는 U.S. 특허 번호들 6,585,944, 6,468,941 6,387,338 및 6,605,264에 개시된 OS 재료들을 포함할 수 있다. 그러나, 염기성 교환의 유연성을 모든 현재 공지된 세륨 산화물 및 Ce-Zr계 고형물 용액 재료들의 변형이 신뢰성있게 변형 및 개선될 수 있게 한다.

[0044] 염기성 교환 방법에 의해 변형된 OS 재료들은 원하는 산소 저장 용량을 제공하기 위해 충분한 양의 세륨과 격자 내의 '0'의 이동성을 위한 활성화 에너지 및 Ce⁴⁺의 환원 에너지를 감소시키기에 충분한 양의 지르코늄의 밸런스를 갖는 조성물을 포함한다. 다른 실시예에서, OS는 양호한 입방체 결정 상에서 고형물 용액을 안정화하기 위해 충분한 양의 안정화제, 예를 들어, 이트륨, 희토류(La/Pr 등)나 그 조합을 포함한다.

[0045]

염기성 교환 방법에 의해 변형된 OS 재료들은 바람직하게는 종래의 XRD 방법들에 의해 측정되는 바와 같은 실질적 입방체 플루오라이트 구조를 특징으로 한다. 입방체 구조를 갖는 OS 재료의 비율은 교환 이전 및 이후 양자 모두에 약 95%를 초과하는 것이 바람직하며, 통상적으로는 99%를 초과하고, 본질적으로는 100%(즉, 현용의 측정 기술에 기초하여 측정불가한 양의 테트라고널 상) 입방체 구조가 일반적으로 얻어진다. 교환된 OS 재료는 US 출원 12/363,310 및 12/363,329에 상세히 설명된 바와 같은 산소 저장 및 증가된 방출 용량을 용이하게 하는 것에 관한 내구성있는 레독스 활성도의 큰 개선들을 소유하는 것을 추가적 특징으로 한다.

[0046]

이들 염기성 금속 변형 CeZrO_x 재료들의 통합은 연료 희박 조건들 하에서 (특히) CO 및 HC의 촉매 산화의 현저한 활성도 이득들을 제공하는 것으로 판명되었다. 따라서, 종래의 디젤 산화 촉매(DOC) 내로의 그 통합은 놀랍고, 신규한, '실제' 생활 조건들 하에서의 촉매 성능의 개선을 초래하는 것으로 판명되었다.

[0047]

염기성 금속 재료는 단독으로, 또는, 보다 바람직하게는 종래의 PGM 함유 촉매와 함께 유리하게 적용될 수 있다. 염기성 금속 재료는 이렇게 다양한 구조들로, 예를 들어, 단일 '패스'에서, 즉, PGM 함유 조성물과의 친밀한 혼합물로서, 종래의 PGM 조성물 이전에 또는 더 바람직하게는 그 이후에 코팅된 별개의 층으로서 적용될 수 있다. 부가적으로, 염기성 금속 재료는 균질 코팅으로서, 또는, 전체 단일체 길이의 일부를 덮는 부분적 또는 여역 코팅으로서 적용될 수 있다. 마지막으로, 염기성 금속 재료는 종래의 PGM 함유 DOC의 하류에 배치된 별개의 제2 단일체 브릭으로서 사용될 수 있다. 모든 이들 구조들에서, 양호한 성능 이득들이 실현되고, 후속 배기물 제어 촉매의 하이드로씨멀 내구성의 개선들도 관찰된다.

[0048]

실시예들

[0049]

테스트 기술들에 사용되는 부품들 A 및 B를 제조하기 위한 절차는 이하와 같다. pH 약 4.5에서 알루미나를 슬러리화하고, 4 내지 6 미크론의 d₅₀(입자의 50%의 직경)으로 밀링하며, d₉₀을 확인한다. 다음에, 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 밀링된 알루미나 슬러리에 적하방식으로 용액을 추가하기 이전에 필요에 따라 유동학 변형자로 느리게 희석한다. 슬러리는 금속 추가 이전에 6.0보다 낮은 pH로 존재하여야 하며, Pt 추가 동안 pH를 감시하고, 슬러리가 염기의 현명한 사용으로 pH가 3.0 미만으로 떨어지는 것을 방지한다. 금속 추가 이후, 염기로 3.5까지 조절하고, 슬러리를 2시간 동안 젓는다. 다음에, 필요한 농도의 Pd 니트레이트 용액을 적하 방식으로 추가하고, 역시, 금속 추가 동안 pH를 감시하며, 염기의 현명한 사용으로 슬러리의 pH가 3.0 미만으로 진행하는 것을 방지한다. 결과적 혼합물을 1시간 동안 저어서, 금속의 전체적 화학흡착이 가능하게 한다. 그후, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도에서 하소한다. 다음에, 이전에 준비된 2Cu-OS3(세부 사항에 대해서는 US 출원 12/363,310579A 참조) 분말을 취하고, 슬러리 점도/무게를 유지하기 위해 필요한 최소의 추가적 DI 물과 함께 슬러리화하며, 4 내지 6 미크론의 d₅₀으로 밀링하며, d₉₀을 확인한다. 역시 최소의 D.I. 물과 함께 필요한 제올라이트 β 분말(점화시 손실에 대한 교정)의 고형물을 추가한다. 균질 상태로 혼합물을 가볍게 밀링한다. d₅₀ 및 d₉₀을 재확인한다. 비중 및 pH를 점검하고, 1회 패스 코팅을 용이하게 하도록 조정한다. 그후, 1회 패스로 단일체를 코팅하고, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도에서 하소한다.

[0050]

테스트 기술에서 사용되는 바와 같은 부품 C를 제조하는 절차는 이하와 같다. 약 4.5의 pH에서 알루미나를 슬러리화하고, 4 내지 6 미크론의 d₅₀(입자의 50%의 직경)으로 밀링하며, d₉₀을 확인한다. 그후, 1회 패스로 단일체를 코팅하고, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도에서 하소한다. 다음에, 이전에 준비된 2Cu-OS3(세부 사항에 대해서는 US 출원 12/363,310 참조) 분말을 취하고, 슬러리 점도/무게를 유지하기 위해 필요한 최소의 추가적 DI 물과 함께 슬러리화하며, 4 내지 6 미크론의 d₅₀으로 밀링하며, d₉₀을 확인한다. 역시 최소의 D.I. 물과 함께 필요한 제올라이트 β 분말(점화시 손실에 대한 교정)의 고형물을 추가한다. 균질 상태로 혼합물을 가볍게 밀링한다. d₅₀ 및 d₉₀을 재확인한다. 비중 및 pH를 점검하고, 1회 패스 코팅을 용이하게 하도록 조정한다. 그후, 1회 패스로 단일체를 코팅하고, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도에서 하소한다.

[0051]

테스트 기술에 사용되는 부품 H를 제조하는 절차는 이하와 같다. 7 미크론(± 1)의 d₅₀, d₉₀=20 내지 25 및 100% 패스<60 미크론까지 밀링하면서 알루미나를 느리게 추가한다. 최소 30분 동안 임의의 필요한 유동학 변형자와 함께 Pt 니트레이트를 혼합하고, 그후, 적하방식으로 알루미나 슬러리에 추가한다. 슬러리는 금속 추가 이전에 6.0보다 낮은 pH로 존재하여야 하며, 금속 추가 동안 슬러리 pH를 감시하고, 슬러리가 염기의 현명한 사용으로 pH 값이 3.0 미만으로 떨어지는 것을 방지한다. 결과적인 슬러리를 두 시간 동안 젓고, d₁₀, d₅₀ 및 d₉₀을 재확인한다. 다음에, Pd 니트레이트 용액을 적하방식으로 추가하고, 금속 추가 동안 슬러리 pH를 확인하며, 염기의

현명한 사용으로 pH가 3.0 미만으로 떨어지는 것을 방지한다. 결과적인 슬러리를 1시간 동안 저어서 화학흡착을 가능하게 하고, 그후, d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 을 재확인한다. 다음에, 슬러리 점도/무게를 유지하기 위해 필요한 최소의 추가적 DI 물과 함께 2Cu-OS3 분말을 슬러리화하며, $d_{50}=4$ 내지 6 미크론까지 밀링하며, d_{90} 을 확인한다. 제올라이트 β 분말(점화시 손실에 대한 교정)을 추가하고, 15분 동안 추가 혼합한다. pH를 감시하면서, 혼합 볼텍스 내로 직접적으로 알루미나 PGM 슬러리에 혼합물을 추가한다. 추가 동안 pH는 3 내지 4 사이로 유지되어야 한다. pH가 편차가 생기면, 필요에 따라 산 또는 염기로 조절하며, 동시에, 가능한 높은 고형물 함량 및 슬러리의 비중을 유지한다. d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 을 재확인한다. 마지막으로, pH를 3.0 내지 3.5로 조정하고, 비중을 1회 패스 코팅을 가능하게 하도록 조정하며, 그후, 1회 패스로 단일체를 코팅하고, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도로 하소한다.

[0052]

테스트 기술에서 사용되는 바와 같은 영역 코팅된 DOC인 부품 L을 제조하기 위한 절차는 이하와 같다. 7 미크론 (± 1)의 d_{50} , $d_{90}=20$ 내지 25 및 100% 패스<60 미크론까지 밀링하면서 알루미나를 느리게 추가한다. 최소 30분 동안 임의의 필요한 유동학 변형자와 함께 Pt 니트레이트를 혼합하고, 그후, 적하방식으로 알루미나 슬러리에 추가한다. 슬러리는 금속 추가 이전에 6.0보다 낮은 pH로 존재하여야 하며, 금속 추가 동안 슬러리 pH를 감시하고, 슬러리가 염기의 현명한 사용으로 pH 값이 3.0 미만으로 떨어지는 것을 방지한다. 결과적인 슬러리를 두 시간 동안 젓고, d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 을 재확인한다. 다음에, Pd 니트레이트 용액을 적하방식으로 추가하고, 금속 추가 동안 슬러리 pH를 확인하며, 염기의 현명한 사용으로 pH가 3.0 미만으로 떨어지는 것을 방지한다. 결과적인 슬러리를 1시간 동안 저어서 화학흡착을 가능하게 하고, 그후, d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 을 재확인한다. 다음에, 제올라이트 β 분말(점화시 손실에 대해 필요한 질량을 교정)을 슬러리 볼텍스에 추가하고, 그동안 3 내지 4 사이로 유지되어야만 하는 pH를 감소하며, 필요에 따라 염기로 조절한다. 비중 및 고형물들을 가능한 높게 유지한다. d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 을 재확인하고, pH를 (3.0 내지 3.5)로 조정하며, 1회 패스 코팅을 위한 비중을 조정하고, 코팅하며, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도에서 하소한다. 다음에, 슬러리 점도/무게를 유지하기 위해 필요한 최소의 추가적 DI 물과 함께 2Cu-OS3 분말을 슬러리화하며, 4 내지 6 미크론의 d_{50} 까지 밀링하며, d_{90} 을 확인한다. 다음에, 제올라이트 β 분말(점화시 손실에 대해 필요한 질량을 교정)을 슬러리 특성들을 유지하기 위한 최소량의 D.I. 물과 함께 슬러리 볼텍스에 추가한다. 슬러리를 균질화하기 위해 라이트 밀 패스(light mill pass)를 사용하고, d_{10} , d_{50} 및 d_{90} 을 재확인한다. 마지막으로, pH를 3.0 내지 3.5로 조정하고, 비중을 1회 패스 코팅을 가능하게 하도록 조정하며, 그후, 1회 패스로 단일체를 코팅하고, 1시간 이상 동안 540°C 이상의 온도로 하소한다. 단일체 길이의 단지 50%만을 따른 코팅을 용이하게 하기 위해 피스톤 코터(coater)를 사용한다.

[0053]

본 발명을 예시적 실시예를 참조로 설명하였지만, 본 기술 분야의 숙련자들에 의해 본 발명의 개념 및 일반적 원리로부터 벗어나지 않고, 그 요소들에 대한 등가물들이 치환될 수 있으며, 다양한 변경들이 이루어질 수 있다 는 것을 이해하여야 한다. 추가적으로, 본 발명의 본질적 범주를 벗어나지 않고, 본 발명의 교시들에 대해 특정 상황 또는 재료를 적응시키기 위해 다수의 변경들이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위한 최상의 모드로서 고려되는 개시된 특정 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부된 청구범위의 범주 내에 드는 모든 실시예를 포함한다.

본 발명의 양태들은 이하와 같은 특징을 가질 수 있다.

산화 촉매로서, 지지체 상에 배치된 1차 촉매 금속(들)로서, 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 그 합금들 및 그 조합들 구성되는 귀족 금속들의 그룹으로부터 선택되는 1차 촉매 금속(들)과, 2차 촉매 성분들로서, 염기성 금속 및 임의로 제올라이트의 혼입 또는 첨가에 의해 추가로 변형된 세륨 산화물-함유 상을 포함하는 2차 촉매 성분들을 합하는 산화 촉매.

산화 촉매로서, 어떠한 귀족 금속도 포함하지 않고, 염기성 금속 및 임의로 제올라이트의 혼입 또는 첨가에 의해 추가로 변형된 세륨 산화물-함유 상을 포함하는 촉매 성분만을 포함하는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 산화물 촉매 성분은 세륨 및 지르코늄 산화물의 고형물 용액인 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 지르코늄 산화물은 산소 이온 전도 특성들을 갖는 실질적 상 순수 고형물 용액(종래의 X-선 회절법에 의해 결정됨)이고,

a. 지르코늄 약 95% 이하,

b. 세륨 약 95% 이하,

c. 안정화제 약 20% 이하를 포함하고, 상기 안정화제는 희토류 금속들, 이트륨 및 이의 혼합물들로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 IIIB 족 금속으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 도판트 염기성 금속 종들을 포함하는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 도입되는 염기성 금속 종들의 농도는 세륨 산화물을 상 중 약 0.01중량% 내지 약 10중량%인 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 도입되는 염기성 금속 종들의 농도는 세륨 산화물을 상 중 약 0.1중량% 내지 약 2.5중량%인 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 PGM 함유 촉매와 동일한 층/패스에 적용되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 PGM 함유 촉매에 대해 후속 층/패스에 적용되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 PGM 함유 촉매 이전의 층/패스에 적용되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 산화 촉매의 출구에 위치되는 영역에 적용되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 산화 촉매의 입구에 위치되는 영역에 적용되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 별개의 제2 단일체에 적용되고, 추가로 제2 단일체는 1차 PGM 함유 촉매의 출구에 위치되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 함유 산화물은 고속도로 주행 또는 DPF 재생 사이클들에서 차량의 동작과 연계된 전형적 고온 열 익스크루전(excursion) 동안, SOx 유래 독성들의 축적에 기인하여 중독될 수 있는 CO 산화 기능의 쉽고 완전한 재생을 받게 되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속은 금속 양이온들의 암모늄 하이드록사이드/암모니아 복합체에 의해 레독스 활성 세륨 함유 산화물 내로 도입되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속은 금속 양이온들의 유기 아민 복합체에 의해 레독스 활성 세륨 산화물 함유 재료 내로 도입되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속은 금속 양이온들의 하이드록사이드 화합물에 의해 레독스 활성 세륨 산화물 함유 재료 내로 도입되는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 산화물 함유 상을 포함하고, 세륨 함유 산화물 생성물은 종래의 X-선 회절법에 의한 상 분석이 실질적 상 순수 입방체 플루오라이트 상(>95%)과, 5% 미만으로 기록되는 추가적 임의의 별크 금속 산화물 도판트 상을 보유하도록 높은 분산 수준들로 염기성 금속을 함유하며, 라인-브로드닝(line-broadening)/쉐러(Scherrer) 방정식 방법에 의해 측정되는 바와 같은 도판트 금속 산화물 입자 크기는 약 30Å 내지 약 100Å인 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 산화물 함유 상을 포함하고, 세륨 함유 산화물 성분은 XRD에 의한 상 분석이 1000°C에서의 하이드로써멀 산화 에이징 이후 적어도 95% 입방체 플루오라이트 상을 유지하는 것을 나타내도록 높은 분산 수준들로 염기성 금속을 포함하는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 산화물 함유 상을 포함하고, 세륨 함유 산화물은 종래의 온도 프로그램 환원(TPR)에 의해 결정될 때, 비변형 세륨 함유 산화물에 비해 저온에서의 산소 이온 전도성에 대한 현저한 촉진을 나타내는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매로서, 염기성 금속 변형 세륨 산화물 함유 상을 포함하고, TPR에 의해 측정되는 바와 같은 레독스의 촉진은 비변형 세륨 함유 산화물에 비해 디젤 산화 촉매(DOC)로서의 그 용례를 위해 적합한 온도에서 높

은 하이드로써 멀 내구성, 즉, 스텁의 존재시 1000°C까지의 온도에서의 산화 조건들하에서의 내구성을 나타내는 산화 촉매.

상술한 산화 촉매의 제조방법으로서, 금속 양이온들의 하이드록사이드 화합물에 의해, 또는 금속 양이온들의 유기 아민 복합체에 의해 또는 금속 양이온들의 암모늄 하이드록사이드/암모니아 복합체의 화학적 염기성 조건들 하에서 고형물 용액 내에 활성 금속/양이온들을 도입함으로써, 실질적 순수 입방체 플루오라이트 구조를 포함하는 CeZrO_x 고형물 용액에 기초하여 레독스 활성 재료 내에 염기성 금속을 도입하는 단계를 포함하는 산화 촉매의 제조방법.

상술한 방법에 의해 얻어진 산화 촉매.

상술한 촉매 위로 배기가스를 통과시키는 단계를 포함하는 배기가스의 처리방법.

촉매 장치로서, 기재 둘레에 배치된 하우징과, 상기 기재 상에 배치된 압축 점화 산화 촉매로서, 지지체 상에 배치된 1차 촉매 금속(들)과 2차 촉매 성분을 포함하고, 1차 촉매 금속(들)은 백금, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 그 합금들 및 이의 혼합물들로 이루어지는 귀족 금속들의 그룹으로부터 선택되며, 2차 촉매 성분은 염기성 금속 및 임의로 제올라이트의 혼입 또는 첨가에 의해 추가로 변형된 세륨 산화물 함유 상을 포함하는 촉매 장치.

상술한 촉매 장치로서, 기재와 하우징 사이에 배치된 보유 재료를 더 포함하는 촉매 장치.

[0054] DOC 기술 설명들의 핵심:

[0055] 부품 A: 패스 1 67.1g/1 HP14/150 20Pd 40Pt 패스 2 91.5g/1 2CuOS3 30.5g/1 β SAR40

[0056] 부품 B: 패스 1 67.1g/1 HP14/150 50Pd 10 Pt 패스 2 91.5g/1 2CuOS3 30.5g/1 β SAR40

[0057] 부품 C: 패스 1 67.1g/1 HP14/150 패스 2 91.5 g/1 2Cu-OS3 30.5 g/1 β SAR40

[0058] 부품 D: 상업적 DOC @ 60 gcf 2:1 Pt:Pd

[0059] 부품 E: 패스 1 67.1g/1 HP14/150 7Pd 14Pt 패스 2 91.5g/1 2CuOS3 30.5g/1 β SAR40

[0060] 부품 F: 패스 1 67.1g/1 HP14/150 10Pd 20Pt 패스 2 91.5g/1 2CuOS3 30.5g/1 β SAR40

[0061] 부품 G: 상업적 DOC @ 30 gcf 2:1 Pt:Pd

[0062] 부품 H: 패스 1 67.2g/1 HP14/150 10Pd 20Pt 91.5g/1 2CuOS3 30.5g/1 β SAR40

[0063] 부품 J: 패스 1 67.2g/1 HP14/150 30Pd 90Pt 패스 2 91.65g/1 2Cu-OS3 30.5g/1 β SAR40

[0064] 부품 K: 패스 1 85.5 HP15/150 Zr5 70Pt 47.78g/1 β SAR40 패스 2 48.9g/1 2Cu-OS3

[0065] 부품 L: 패스 1 85.5g/1 HP14/150 Zr5 10Pd 20Pt 18.33g/1 β SAR40

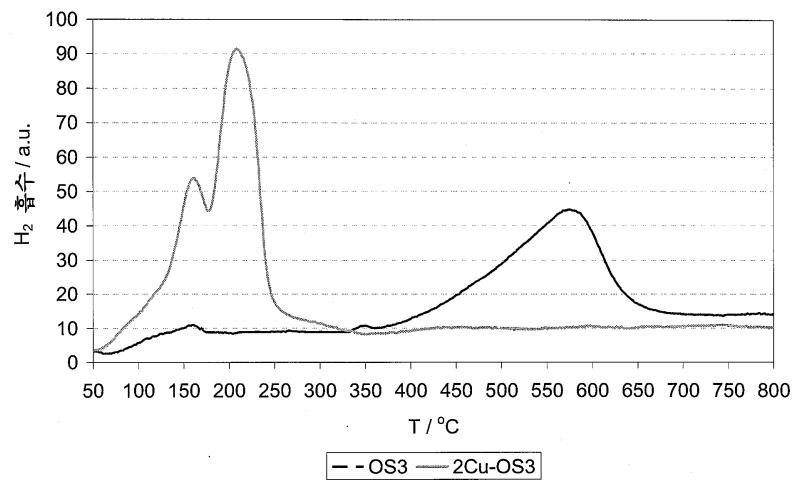
[0066] 패스 2 73.32 g/12Cu-OS3 12.2 g/1 β SAR40 부품의 50%를 따라 코팅됨

[0067] 부품 M: 패스 1 85.5g/1 HP14/150 Zr5 10Pd 20Pt 30.2g/1 β SAR40

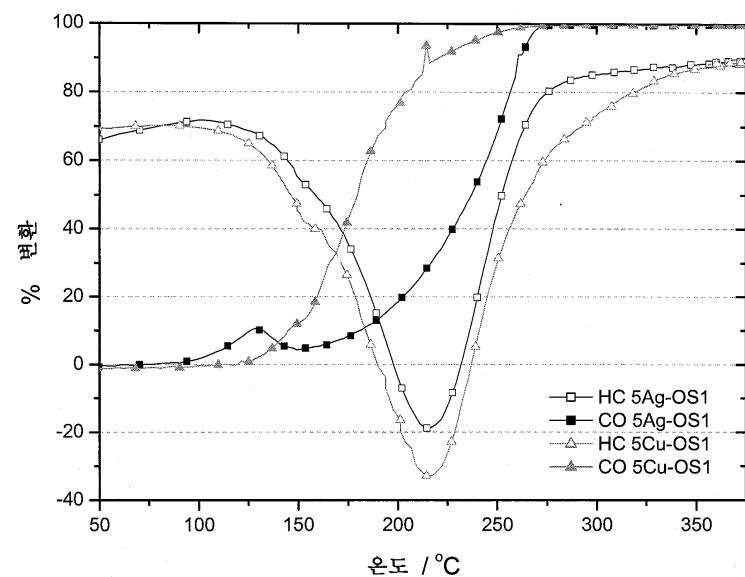
[0068] 패스 2 73.32 g/12Cu-OS3 부품의 50%를 따라 코팅됨

도면

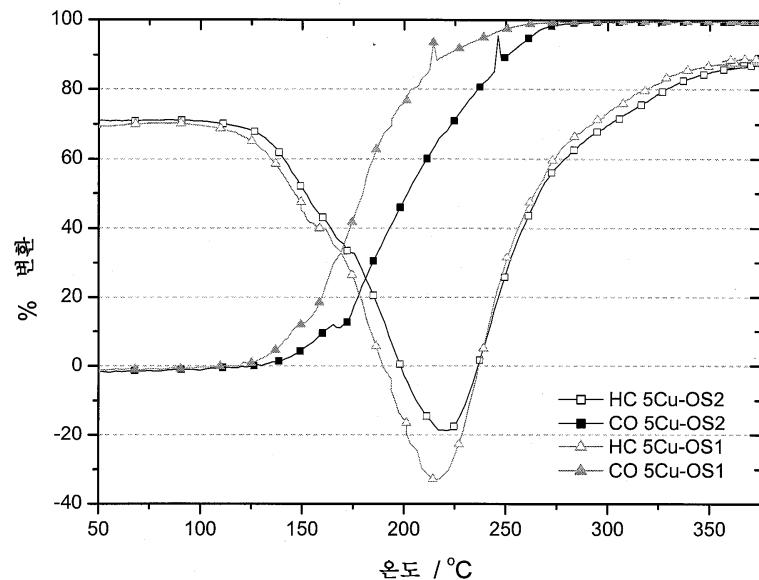
도면1



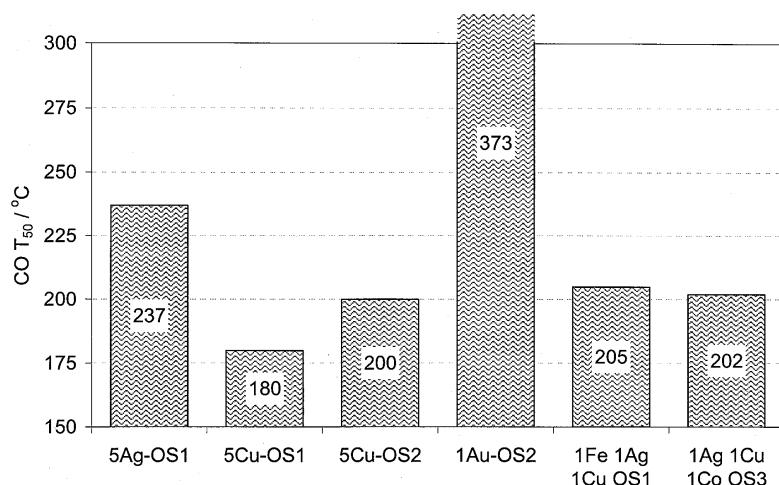
도면2



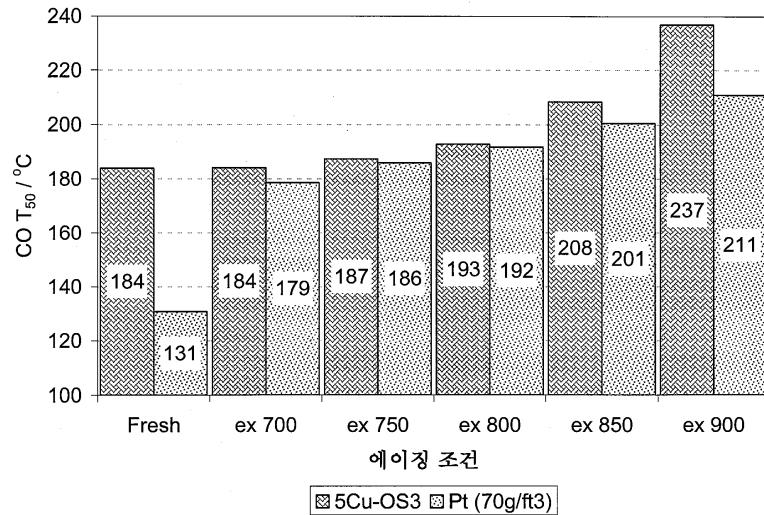
도면3



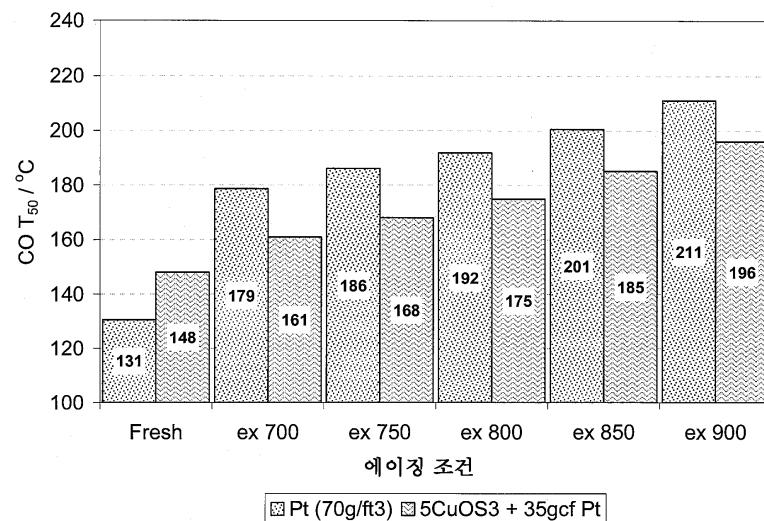
도면4



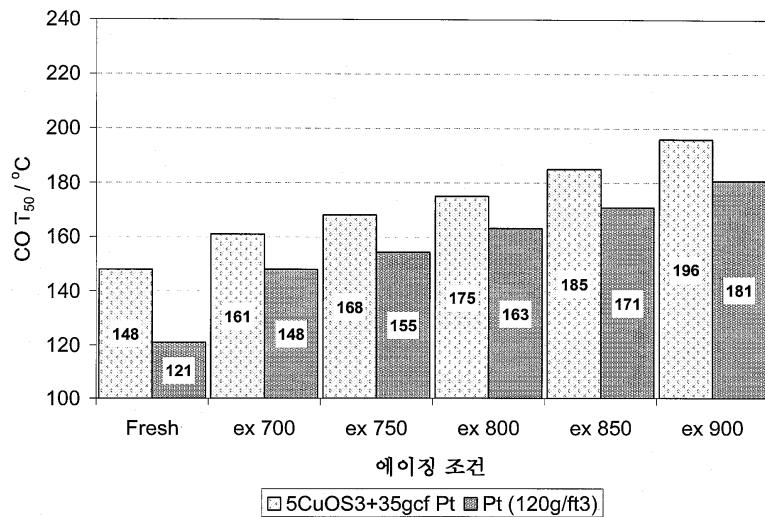
도면5



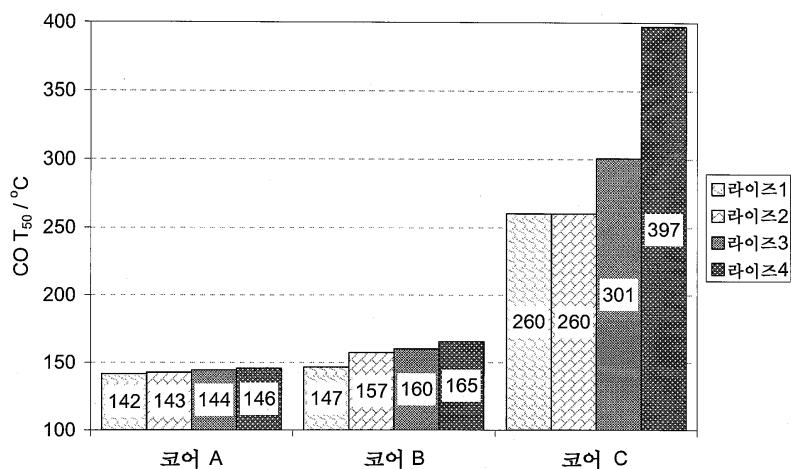
도면6



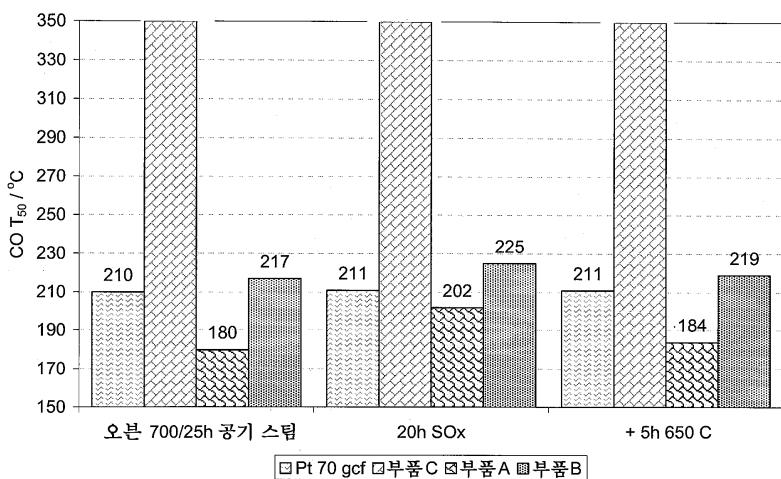
도면7



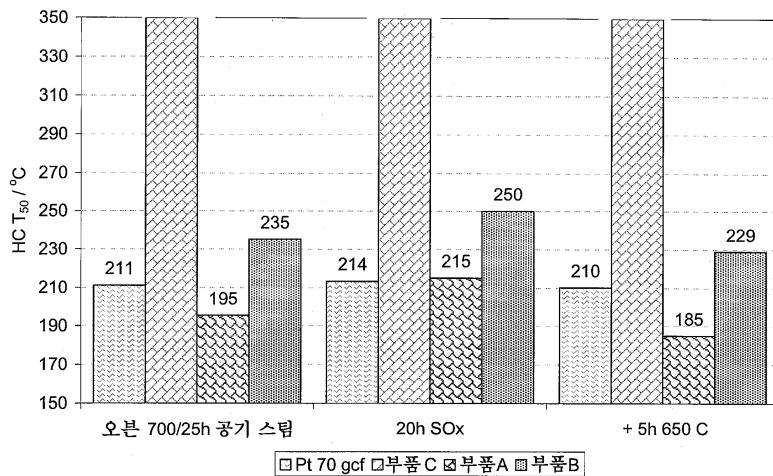
도면8



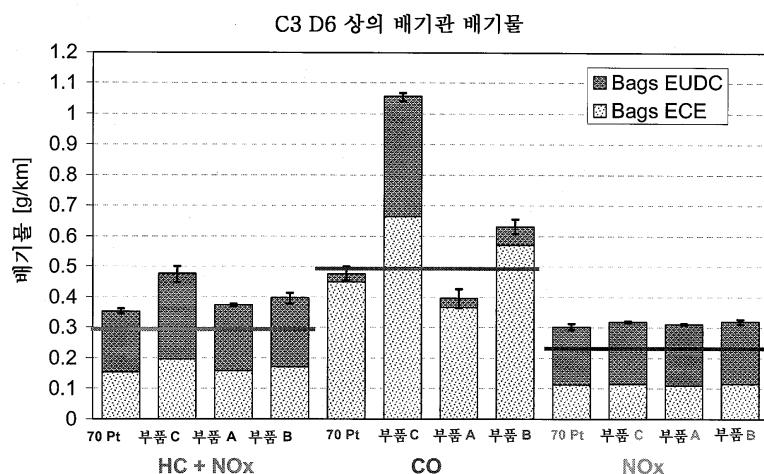
도면9a



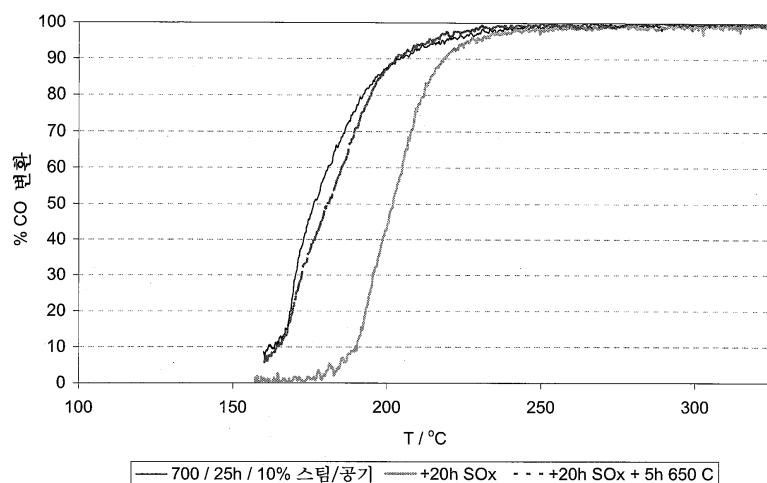
도면9b



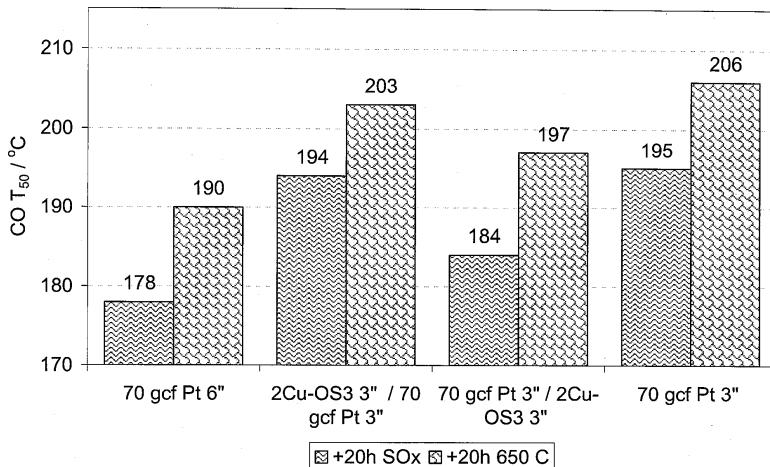
도면10



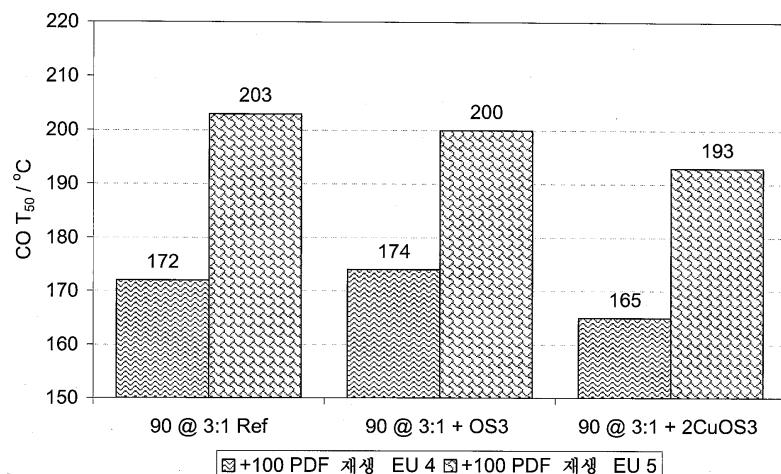
도면11



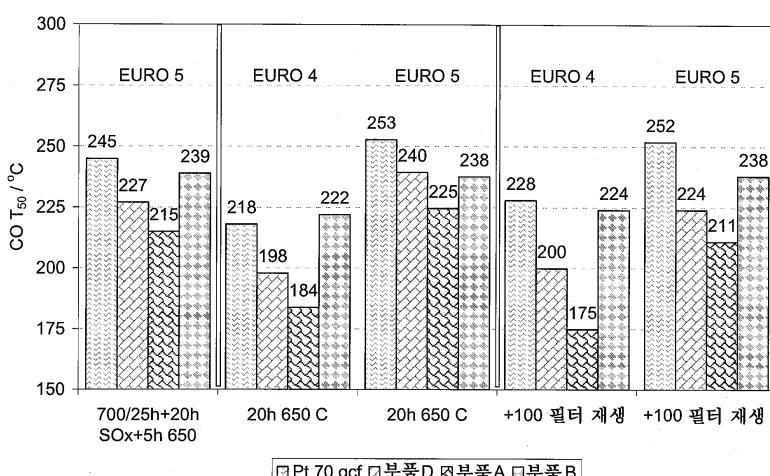
도면12



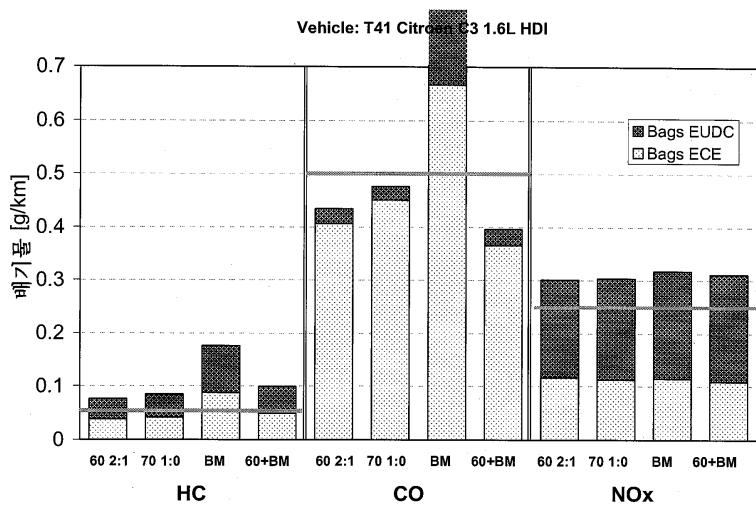
도면13



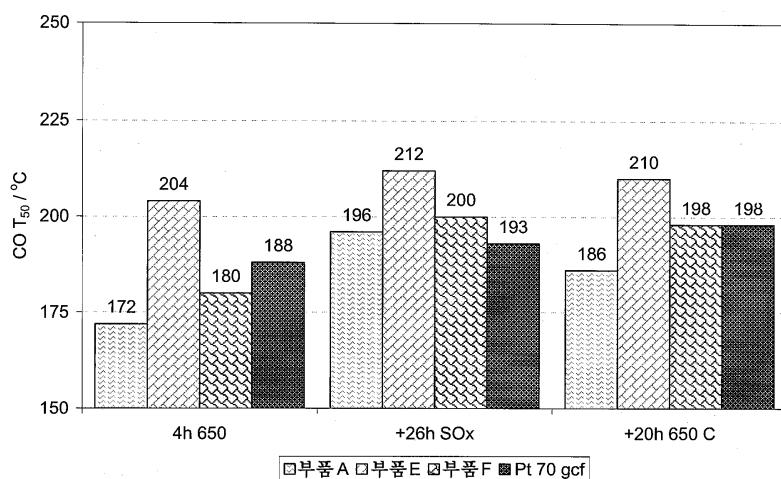
도면14



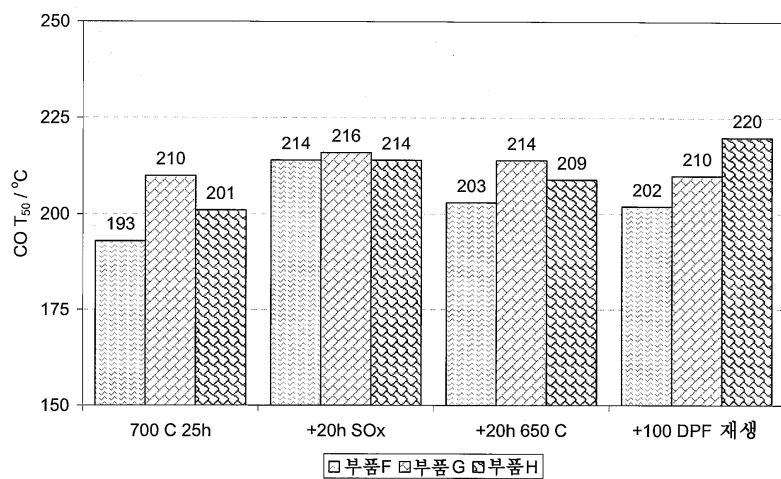
도면15



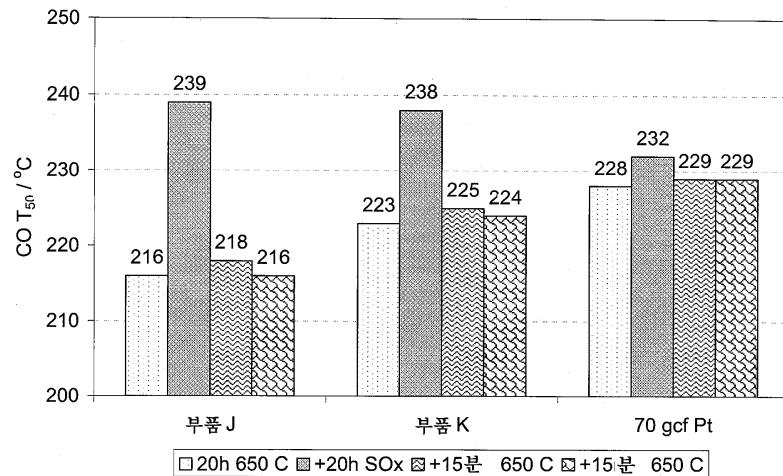
도면16



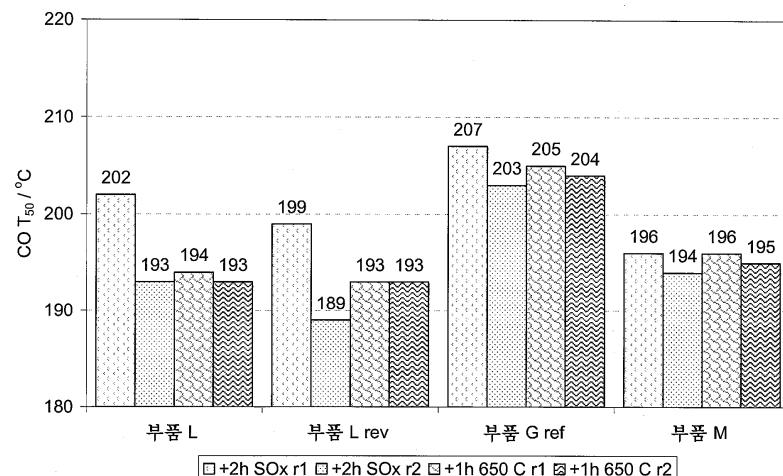
도면17



도면18



도면19



도면20

