



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년11월27일  
 (11) 등록번호 10-1922733  
 (24) 등록일자 2018년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01D 53/94 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01)  
 B01J 23/83 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)  
 B01J 37/00 (2006.01) C04B 35/634 (2006.01)  
 C04B 38/00 (2006.01) F01N 3/035 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7021891  
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월01일  
 심사청구일자 2016년01월05일  
 (85) 번역문제출일자 2012년08월21일  
 (65) 공개번호 10-2012-0125307  
 (43) 공개일자 2012년11월14일  
 (86) 국제출원번호 PCT/GB2011/050158  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/092517  
 국제공개일자 2011년08월04일  
 (30) 우선권주장  
 61/300,279 2010년02월01일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2004084494 A\*  
 US20090143221 A1\*  
 JP2003524521 A\*  
 JP2007196146 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니  
 영국 이씨4에이 4에이비 런던 패딩턴 스트리트 25  
 5티에이치 플로어

(72) 발명자  
 앤더슨 폴 조지프  
 미국 펜실베니아 19462 폴리머스 미팅 브라이언트  
 로드 355  
 도젤 랄프  
 독일 디90489 누른베르크 미틀러 쯔빙거스트라세  
 9  
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인  
 양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 14 항

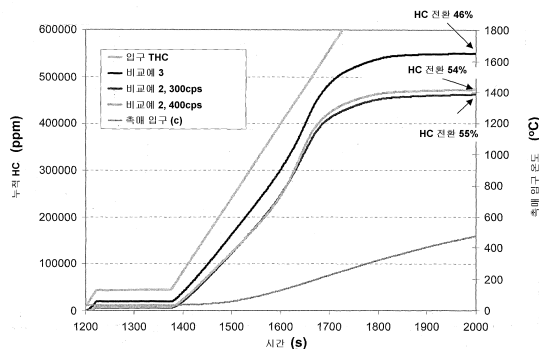
심사관 : 신유식

(54) 발명의 명칭 **압출고형체를 포함하는 3-원 촉매**

**(57) 요약**

3-원 촉매는 10-100중량%의 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분; 5-90중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 및 0-80중량%의 선택적으로 안정화된 세리아를 포함하는 압출고형체를 포함하며, 상기 촉매는 적어도 하나의 귀금속 및 선택적으로 적어도 하나의 비-귀금속을 포함하고, 이때 (i) 적어도 하나의 귀금속이 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되거나; (ii) 적어도 하나의 금속이 압출고형체 전체에 존재하고, 적어도 하나의 귀금속이 또한 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되거나; 또는 (iii) 적어도 하나의 금속이 압출고형체 전체에 존재하고, 압출고형체 표면에는 더 높은 농도로 존재하며, 적어도 하나의 귀금속이 또한 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지된다.

**대표도**



(72) 발명자

**구광모**

미국 펜실베니아 19087 웨인 오버힐 로드 333

**르펠트 라이너**

독일 96215 리히텐펠스 안 데르 레이트 1

**뭉크 요르그 베르너**

독일 96215 리히텐펠스 호프헨그룬트 6

**릭크 제프리 스캇**

미국 펜실베니아 19406 킹 오브 프리시아 빌 스미스 블러바드 418

**스케텔 허버트**

독일 디-96328 쿽스 핵켄베그 6

**윈터본 던컨 존 윌리엄**

영국 캠브릿지셔 씨비24 6이에프 캠브릿지 밀턴 포크너 클로즈 13

**벨린저 토드 하워드**

미국 펜실베니아 19335 다운타운 테레사 코트 1784

**콕스 줄리안 피터**

미국 펜실베니아 19355 맬버튼 윈딩 웨이 21

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

10-95중량%의 적어도 하나의 매트릭스 성분;

5-90중량%의 각각 최대 고리 공극 개방 구조로 10 이상의 고리 공극 개방 구조 및 10 내지 150의 실리카 대 알루미늄 비를 가지는 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 및

0-80중량%의 세리아 또는 안정화된 세리아를 포함하는 압출고형체를 포함하는 3-원 촉매로서, 상기 촉매는 적어도 하나의 귀금속 또는 적어도 하나의 귀금속 및 적어도 하나의 비-귀금속을 포함하며,

(i) 적어도 하나의 귀금속이 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되거나;

(ii) 적어도 하나의 금속이 압출고형체에 전체적으로 존재하고, 또한 적어도 하나의 귀금속이 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되거나; 또는

(iii) 적어도 하나의 금속이 압출고형체에 전체적으로 존재하고, 압출고형체 표면에는 더 높은 농도로 존재하며, 또한 적어도 하나의 귀금속이 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되고,

여기서 귀금속은 Pt, Au, Ag, Ir, Ru, Rh, Pd 및 Os로 구성되는 군으로부터 선택되는 3-원 촉매.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 금속은 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 성분과 결합된 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 3**

제 2 항에 있어서, 압출고형체는 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 성분과 결합된 적어도 하나의 제1 금속 및 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 성분과 결합되지 않은 적어도 하나의 제2 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 성분과 결합되지 않고 압출고형체 전체에; 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에; 또는 압출고형체 표면에 더 높은 농도로 존재하는 적어도 하나의 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 란타늄 원소(lanthanide) 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 5**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 압출고형체는

10-95중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄오실리케이트, 알루미늄 또는 도핑된 알루미늄, 실리카, 실리카 졸, 석영, 융합 또는 비정질 실리카, 나트륨 실리케이트, 비정질 알루미늄오실리케이트, 알콕시실란, 실리콘 수지 바인더, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물;

0-80중량%의 스피넬;

5-90중량%의 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물 또는 하나 이상의 금속을 함유하는 합성 알루미늄오실리케이트 제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물;

0-80중량%의 세리아 또는 안정화된 세리아; 및

0-25중량%의 무기 섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 6**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 월-플로 필터의 형태인 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 7**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 적어도 하나의 매트릭스 성분은 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 스피넬, 알루미늄 또는 도핑된 알루미늄, 실리카, 실리카 졸, 석영, 용합 또는 비정질 실리카, 나트륨 실리케이트, 비정질 알루미늄실리케이트, 알콕시실란, 실리콘 수지 바인더, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 8**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제올라이트계 분자 시브는 국제제올라이트협회 구조위원회에서 정의된 프레임워크 타입 코드 ABW, AEL, AET, AFG, AFI, AFO, AFR, AFS, AFY, AHT, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, -CHI, -CLO, CON, CZP, DAC, DFO, DOH, DON, EMT, EON, ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIU, GME, GON, HEU, IFR, IMF, ISV, ITH, ITR, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JRY, LAU, LIO, -LIT, LOS, LOV, LTF, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MFI, MFS, MOR, MOZ, MRE, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, -PAR, PON, -RON, RRO, RSN, RTE, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SGT, SOD, SOF, SOS, SSF, SSS, STF, STI, STO, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TOL, TON, TUN, UOS, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VSV, WEI 또는 -WEN 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 갖는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 9**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 제올라이트계 분자 시브는 ZSM-5, 베타, 페리어라이트 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 10**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 세리아 성분은 지르코늄, 란타넘 원소(lanthanide) 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 비-세륨 원소로 안정화되는 것을 특징으로 하는 3-원 촉매.

**청구항 11**

적어도 하나의 매트릭스 성분 또는 이들 중 하나 이상의 전구체; 적어도 하나의 금속과 결합된, 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 세리아 또는 안정화된 세리아; 및 적어도 하나의 금속 화합물의 분체상 출발 재료들을 무기 섬유와 함께 혼합하고, 유기 보조제를 첨가하여 압출고형체를 형성하는 단계;

적어도 하나의 금속의 금속염을 함유하는 산 또는 알칼리성 수용액에서 가소성 화합물로 혼합 및/또는 반죽하여 혼합물을 형성하고, 혼합물을 촉매 본체로 압출하고, 촉매 본체를 건조하고 하소하여 압출고형체를 형성하는 가공 단계;

압출고형체가 10 내지 95중량%의 적어도 하나의 매트릭스 성분; 5-90중량%의 각각 최대 고리 공극 개방 구조로 10 이상의 고리 공극 개방 구조 및 10 내지 150의 실리카 대 알루미늄 비를 가지는 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 및 0 내지 80중량%의 세리아 또는 안정화된 세리아를 포함하도록 출발 재료들의 정량 비율을 선택하고, 압출고형체의 표면을 적어도 하나의 귀금속을 함유하는 적어도 하나의 코팅층(들)으로 코팅하고, 또한 압출고형체의 표면을 적어도 하나의 금속으로 함침하는 단계를 포함하고,

여기서 귀금속은 Pt, Au, Ag, Ir, Ru, Rh, Pd 및 Os로 구성되는 군으로부터 선택되는 제 1 항 또는 제 2 항에

따른 3-원 촉매의 제조 방법.

**청구항 12**

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 3-원 촉매와 배기 가스를 접촉시키는 단계를 포함하는, 정지원 또는 차량의 내연 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하는 방법.

**청구항 13**

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 3-원 촉매를 포함하는, 내연 엔진용 배기 시스템.

**청구항 14**

내연 엔진 및 제 13 항에 따른 배기 시스템을 포함하는 차량.

**청구항 15**

삭제

**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

**청구항 27**

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 특히 정지원 및 이동원, 즉 차량(자동차) 용도를 위한 내연 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리 하는데 사용되는 압축고형체를 포함하는 3-원 촉매에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] US 2002/0183191은 적어도 750psi의 과단 계수를 나타내고, 제올라이트의 실리카/알루미나 비가 적어도 300인 제올라이트/알루미나 복합 촉매 지지체를 포함하는 3-원 촉매를 개시하며, 이 촉매 지지체는 백금, 로듐, 이리듐 및 팔라듐으로 구성되는 군으로부터 선택된 귀금속으로 함침된다. 이 3-원 촉매는 높은 셀 밀도와 얇은 벽을 가지며, 워시코트는 갖지 않는다. 한 구체예에서, 촉매 지지체는 제올라이트와 알루미나에 더해 선택적으로 안정화된 지르코니아를 함유한다. 지르코니아 도판트는 지르코늄 총량을 기준으로 최대 80wt%의 양으로 산화세륨을 포함할 수 있다. 그러나, 선택적으로 도핑된 지르코니아를 포함하는 실시예는 제공되지 않는다.

[0003] US '191은 허니콤의 채널 크기의 감소와 배압 증가를 피하기 위해서 촉매 함유 슬러리를 사용한 워시코팅을 분명히 배제한다. 또한, 실리카와 백금족 금속의 비양립성 때문에 실리카 바인더의 사용도 배제된다. 따라서, 감마 알루미나가 바인더로 사용된다. 그러나, 제공된 비교예에서 이 발명에 따른 촉매의 3-원 촉매 성능(CO, NOx 및 탄화수소의 전환을 위한 라이트 오프 온도로서 측정)은, 특히 제올라이트:감마 알루미나의 50:50 및 40:60 중량비의 경우, 알루미나만 함유하는 압축된 지지체 또는 제올라이트/실리카 바인더-기재 지지체를 포함하는 비교예와 약간 비슷하다.

[0004] US 5,772,972는 내연 엔진 배기 가스를 처리하기 위한 자동차 촉매 시스템을 개시한다. 이 시스템은 제올라이트 탄화수소 트랩과 기관 모노리스 상에 담지된 팔라듐-기재 3-원 촉매 재료의 혼성 시스템을 포함한다. 한 구체예에서, 3-원 촉매는 압축된 제올라이트 기관 모노리스 위에 적층된다. 그러나, 압축된 제올라이트 기관 모

노리스를 포함하는 구체적인 실시예는 제공되지 않는다.

[0005] EP 1739066은 다수의 관통 구멍을 가진 다수의 허니콤 유닛; 및 관통 구멍이 막혀 있는 허니콤 유닛의 단면의 단면을 통해서 허니콤 유닛들을 서로 연결하는 시일 층을 포함하는 허니콤 구조를 개시한다. 허니콤 유닛은 적어도 무기 입자, 무기 섬유 및/또는 휘스커를 포함한다. 예시된 무기 입자는 알루미늄, 티타니아, 실리카 및 지르코니아이고, 예시된 무기 섬유는 실리카 알루미늄 섬유; 및 예시된 무기 바인더는 실리카 졸, 알루미늄 졸, 세피올라이트 및 아타풀자이트이다. 촉매 성분은 허니콤 구조 상에 담지될 수 있다. 촉매 성분은 백금, 팔라듐 및 로듐, 칼륨 및 나트륨과 같은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 예를 들어 바륨 및 산화물을 포함하는 귀금속들로부터 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 허니콤 구조는 촉매 전환기, 예를 들어 차량의 배기 가스의 전환을 위한 3-원 촉매 또는 NOx 저장 촉매로 사용될 수 있다.

**발명의 내용**

[0006] 우리는 이제 적어도 하나의 귀금속으로 코팅된 압출고형체를 포함하는 일군의 3-원 촉매를 개발했으며, 이들은 특히 내연 엔진 배기 가스의 배기 가스 후처리 분야에서 사용될 수 있다. 이러한 배기 가스는 정지원 배출물로부터 생길 수도 있지만, 특히 승용차, 트럭 및 버스와 같은 이동원의 배출물을 처리하는데 사용하기 위해서 개발되었다.

[0007] 한 양태에 따라서, 본 발명은 10-100중량%의 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분; 5-90중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들의 어떤 둘 이상의 혼합물; 및 0-80중량%의 선택적으로 안정화된 세리아를 포함하는 압출고형체를 포함하는 3-원 촉매를 제공하며, 상기 촉매는 적어도 하나의 귀금속 및 선택적으로 적어도 하나의 비-귀금속을 포함하고,

[0008] (i) 적어도 하나의 귀금속이 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되거나;

[0009] (ii) 적어도 하나의 금속이 압출고형체에 전체적으로 존재하고, 또한 적어도 하나의 귀금속이 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지되거나; 또는

[0010] (iii) 적어도 하나의 금속이 압출고형체에 전체적으로 존재하고, 압출고형체 표면에는 더 높은 농도로 존재하며, 적어도 하나의 귀금속이 또한 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지된다.

[0011] 본 발명의 이점은 촉매 코팅에 주로 사용되는 촉매 성분들을 제거함으로써 코팅의 수가, 예를 들어 2층에서 1층으로 감소될 수 있다는 점이다. 이것은 엔진 효율을 증가시키면서 배기 시스템에서 배압을 줄이는데 이익을 가진다.

[0012] 본 발명은 상기 설명된 US '191에 따른 촉매에 비해 많은 특별한 이점을 가진다. 본 발명자들은 압출체를 코팅함으로써 US '191에 언급된 단점들 중 일부가 본 발명에 따른 3-원 촉매의 특정 형태에서 나타날 수 있다는 것을 알고 있지만, 이러한 단점들은, 특히 US '191에 개시된 50:50 및 40:60 중량비의 제올라이트/알루미늄 구체 예에 비해서 촉매 활성의 근본적 개선에 의해 상당히 감소된다. 또한, 본 발명은 비-실리카 바인더의 사용에 제한되지 않는다. 추가로, 실리카:알루미늄 비가 낮은 분자 시브가 본 발명에서 사용될 수 있는데, 이것은 분자 시브가 HC 흡착을 촉진하는 금속과 더 많이 이온 교환될 수 있도록 하여 냉시동 HC 배출물을 감소시킨다(이온 교환 부위는 실리카:알루미늄 비를 증가시킴으로써 제거된다).

[0013] 또한, 불활성 기관 모노리스 상의 코팅에 비해 압출고형체에서 활성 성분의 체적을 증가시키는 것이 가능하다. 이런 증가된 촉매 밀도는 장기적 내구성 및 촉매 성능에 유익하며, 이것은 운행기록 자기진단에 중요하다.

[0014] 자동차와 관련하여 "운행기록 자기진단"(OBD)은 적합한 전자 관리 시스템에 연결된 센서망에 의해 제공되는 차량 시스템의 자기 진단 및 기록 능력을 설명하는 일반적인 용어이다. OBD 시스템의 초기 예들은 문제가 검출되었을 때 단순히 기능장애 표시 라이트에 불이 들어오는 것이었으며, 이것은 문제의 성질에 대한 정보는 제공하지 않았다. 더 현대적인 OBD 시스템은 표준화된 디지털 접속 포트를 사용하며, 표준화된 장애 코드에 대한 정보를 제공하고, 실시간 데이터를 선택할 수 있으며, 이것은 차량 시스템의 신속한 문제 확인 및 해결을 가능케 한다.

[0015] 현재 OBD 요건은 배출물이 법정 역치를 초과하여 발생하는 배기 시스템의 기능 장애나 악화의 경우에 운전자에게 통지해야 한다는 것이다. 그래서, 예를 들어 휘발유(가솔린) 승용차에 대한 OBD 제한인 Euro 4 제한은 CO 3.2g/km; HC 0.4g/km; NOx 0.6g/km이고, PM은 제한이 없다.

[0016] 앞으로 차량 배출물 법안은 특히 미국과 유럽에서 진단 기능에 있어서 더 높은 감도를 요구하며, 배기 시스템

후처리 촉매의 능력을 계속해서 모니터링하여 배출물 규제를 만족시켜야 한다. 예를 들어, 양전기 점화(가솔린) 승용차에 대한 OBD 제한의 현재 초안은 CO 1.9g/km; NMHC 0.25g/km; NOx 0.54g/km이고, PM은 제한이 없다.

[0017] 미국에서 가솔린/스파크 점화방식 엔진의 촉매 모니터링을 위한 OBD II 법안은 촉매 시스템 중 모니터링된 일부의 NMHC 전환 효율이 평균 연방시험과정(FTP) 테스트에서 50% 이하로 떨어질 경우 기능장애 신호를 보내야 한다는 것이 이해된다(타이틀 13, 캘리포니아 코드 레귤레이션, 섹션 1968.2, 2004년 및 후속 연식 승용차, 경트럭, 중형차 및 엔진에 대한 기능장애 및 진단 시스템 요건).

[0018] 본 발명에 따른 압출고형체는 일반적으로 제1 단부에서 제2 단부까지 연장된 균일한 크기의 평행한 채널들을 가진 허니콤 형태의 단일체 구조를 포함한다. 일반적으로 채널들은 제1 단부와 제2 단부 양쪽에서 개방되며, 이것이 소위 말하는 "플로-스로"(flow-through) 형태이다. 채널을 한정하는 채널 벽은 다공성이다. 전형적으로 외부 "외피"가 압출고형체의 복수의 채널을 둘러싼다. 압출고형체는 어떤 소정의 단면, 예를 들어 원형, 정사각형 또는 타원형으로부터 형성될 수 있다. 복수의 채널에서 각 채널은 정사각형, 삼각형, 육각형, 원형 등일 수 있다. 상류의 제1 단부의 채널이, 예를 들어 적합한 세라믹 시멘트로 차단될 수 있고, 상류의 제1 단부에서 차단되지 않은 채널은 또한 하류의 제2 단부에서 차단되어 소위 말하는 월-플로(wall-flow) 필터를 형성할 수 있다. 전형적으로 상류의 제1 단부에서 채널이 차단된 구조는 하류 채널 단부들이 차단되고 개방된 유사한 구조를 가진 바둑판과 비슷하다.

[0019] EP 1739066에 개시된 허니콤 구조는 단일체 압출체에 사용될 수 없을 정도의 낮은 열충격변수(TSP)를 가지는 것이 분명한데, 이것은 이 허니콤 구조가 함께 집합된 개별 허니콤 유닛들의 조립체를 포함하기 때문이다. 상업적으로 입수가능한 탄화규소 허니콤에서도 볼 수 있는 이런 구조는 압출된 재료의 비교적 높은 열팽창계수(CTE) 때문에 생기는 특히 열 충격으로 인한 파괴적 촉매 기관 장애를 피하기 위해서 설계된다. 그러나, 개별 허니콤 유닛들로부터 허니콤 구조의 제조는 복잡하며 힘들고, 시간 소모적이고, 고가이며, 단일 피스 압출에 비해, 예를 들어 시멘트 집합부에서 가능한 물리적 장애 방식의 수를 증가시킨다. TSP 및 CTE의 더 완전한 설명은 "Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology", Second Edition, R.M. Heck et al, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002 제7장(플로-스로 모노리스와 관련해서) 및 제9장(월-플로 필터의 경우)에서 찾을 수 있다.

[0020] 따라서, 우리는 본 발명에 따른 촉매의 압출고형체가 배출물의 정지원 또는 이동원으로부터의 배기 가스 처리에 사용되었을 때 압출고형체에서 방사상 균열과 고리형 균열을 피할 수 있을 만큼 충분한 축상 열충격변수(TSP)와 방사상 TSP를 갖는 것을 선호한다. 이 방식에서, 압출고형체는 단일체의 압출체로부터 형성될 수 있다. 특히 넓은 단면을 가진 압출고형체의 경우, 압출고형체의 단면들을 함께 압출하여 접합시키는 것이 필요할 수 있다. 그러나, 이것은 이러한 넓은 단면의 압출체를 가공하는데 어려움이 있거나, 또는 압출체 다이 도구 일습의 크기에 제한이 있기 때문이다. 그러나, 개별적으로도 전체 촉매의 각 단면은 배출물의 정지원 또는 이동원으로부터의 배기 가스 처리에 사용되었을 때 각 압출고형체 단면에서 방사상 균열 및 고리형 균열을 피할 수 있을 만큼 축상 TSP와 방사상 TSP가 충분해야 한다는 기능적 제한을 만족할 것이다. 한 구체예에서, 방사상 TSP는 750℃에서 >0.4, 예를 들어 >0.5, >0.6, >0.7, >0.8 >0.9 또는 >1.0이다. 800℃에서, 방사상 TSP는 역시 바람직하게 >0.4이고, 특히 3-원 촉매(이것은 사용시 더 높은 온도를 경험한다)의 경우 1000℃에서 TSP는 바람직하게 >0.8이다.

[0021] 바람직하게 월-플로 필터의 CTE는  $20 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 이며, 이로써 원-피스 압출체로부터 형성될 수 있다.

[0022] 구체예들에서, 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분은 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 스피넬, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

[0023] 스피넬은  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 일 수 있거나, 또는 Mg가 부분적으로 Co, Zr, Zn 또는 Mn로 구성되는 군의 금속에 의해서 치환될 수 있다. 구체예들에서,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 비해  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 에서 MgO의 함유량은 0.8 내지 2.5일 수 있으며, <0.1의 값이 바람직하다.

[0024] 바람직하게 알루미늄 바인더/매트릭스 성분은 감마 알루미늄이지만, 어떤 다른 전이 알루미늄, 즉 알파 알루미늄, 베타 알루미늄, 카이 알루미늄, 에타 알루미늄, 로 알루미늄, 카파 알루미늄, 세타 알루미늄, 델타 알루미늄, 란타넘 베타 알루미늄 및 어느 2종 이상의 이러한 전이 알루미늄의 혼합물일 수도 있다.

- [0025] 알루미늄의 열 안정성을 증가시키기 위해서 알루미늄은 적어도 하나의 비-알루미늄 원소로 도핑되는 것이 바람직하다. 적합한 알루미늄 도판트는 규소, 지르코늄, 바륨, 란타늄 금속 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 포함한다. 적합한 란타늄 도판트는 La, Ce, Nd, Pr, Gd 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0026] 실리카 공급원은 실리카, 실리카 졸, 석영, 용합 또는 비정질 실리카, 나트륨 실리케이트, 비정질 알루미늄실리케이트, 알콕시실란, 실리콘 수지 바인더, 예를 들어 메틸페닐 실리콘 수지, 클레이, 탈크 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0027] 이 리스트 중, 실리카는 SiO<sub>2</sub>, 예를 들어 장석, 멀라이트, 실리카-알루미나, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-토리아, 실리카-베릴리아, 실리카-티타니아, 3원 실리카-알루미나-지르코니아, 3원 실리카-알루미나-마그네시아, 3원 실리카-마그네시아-지르코니아, 3원 실리카-알루미나-토리아 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 또는 달리, 실리카는 압출 조성물에 첨가된 테트라메틸오르토실리케이트(TMOS)를 하소함으로써 유도될 수 있다.
- [0028] 적합한 클레이는 백토, 세피올라이트, 헥타라이트, 스팍타이트, 카올린 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 카올린은 서브벤토나이트, 아녹자이트, 헬로이사이트, 카올리나이트, 디카이트, 내크라이트 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 스팍타이트는 몬모틸로나이트, 논트로나이트, 질석, 사포나이트 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 백토는 몬모틸로나이트 또는 팔리고스카이트(아타풀자이트)일 수 있다.
- [0029] 무기 섬유는 탄소 섬유, 유리 섬유, 금속 섬유, 붕소 섬유, 알루미늄 섬유, 실리카 섬유, 실리카-알루미나 섬유, 탄화규소 섬유, 티탄산칼륨 섬유, 붕산알루미늄 섬유 및 세라믹 섬유로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0030] 본 발명에서 사용하는 적합한 분자 시브는 자동차 엔진의 냉시동 후 연소되지 않은 탄화수소를 흡착하고, 주변 온도 이상에서는, 예를 들어 결합된 귀금속-기재 3-원 촉매 성분, 예를 들어 CO 및 HC 산화 NOx 환원을 위한 소정의 라이트 오프 온도에 도달했을 때는 흡착된 탄화수소를 탈착할 수 있는 것들이다. 일반적으로 이러한 분자 시브는 최대 공극 개방 구조로서 8-고리 공극 개방 구조를 갖는 것들, 때로 "작은 공극" 분자 시브라고 불리는 것들은 아니다. 바람직한 분자 시브는 중간 공극(최대 10-고리 공극 개방 구조), 큰 공극(최대 12-고리 공극 개방 구조) 또는 심지어 메조 포어(>12-공극 개방 구조) 분자 시브이다.
- [0031] 제올라이트계 분자 시브 또는 각 제올라이트계 분자 시브 또는 비-제올라이트계 분자 시브 또는 각 비-제올라이트계 분자 시브는 국제제올라이트협회 구조위원회에서 정의된 프레임워크 타입 코드 ABW, AEL, AET, AFG, AFI, AFO, AFR, AFS, AFY, AHT, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CFI, CGF, CGS, -CHI, -CLO, CON, CZP, DAC, DFO, DOH, DON, EMT, EON, ESV, ETR, EUO, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIU, GME, GON, HEU, IFR, IMF, ISV, ITH, ITR, IWR, IWS, IWV, IWW, JBW, JRY, LAU, LIO, -LIT, LOS, LOV, LTF, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MFI, MFS, MOR, MOZ, MRE, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, OBW, OFF, OSI, OSO, -PAR, PON, -RON, RRO, RSN, RTE, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, SGT, SOD, SOF, SOS, SSF, SSS, STF, STI, STO, STT, STW, -SVR, SZR, TER, TOL, TON, TUN, UOS, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VSV, WEI 또는 -WEN 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0032] 바람직한 제올라이트계 및 비-제올라이트계 분자 시브는 BEA, FAU, FER, MFI, MFS, MOR, STI, SZR 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0033] 특히 바람직한 제올라이트계 또는 비-제올라이트계 분자 시브는 BEA, FER, MFI, STI 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 제올라이트 분자 시브는 ZSM-5, 베타, 페리어라이트 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물이다.
- [0034] 천연 제올라이트계 분자 시브가 본 발명에서 사용될 수 있지만, 우리는 개선된 열 안정성을 위해서 10 이상, 예를 들어 15 내지 150, 20 내지 60, 또는 25 내지 40의 실리카 대 알루미늄 비를 가진 합성 알루미늄실리케이트 제올라이트계 분자 시브를 선호한다.
- [0035] 다른 구체예에서, 제올라이트계 분자 시브 또는 비-제올라이트계 분자 시브는 하나 이상의 치환체 프레임워크 금속을 함유하는 동형체이다. 이 구체예에서, 치환체 프레임워크 금속 또는 각 치환체 프레임워크 금속은 As, B, Be, Ce, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, Li, Mg, Mn, Zn 및 Zr로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있으며, Ce, Cu 및 Fe가 바람직하다. 다시, 바람직한 동형체 제올라이트계 또는 비-제올라이트계 분자 시브는 BEA, FER, MFI, STI

및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 균으로부터 선택될 수 있으며, 프레임워크에 Fe를 포함하는 BEA가 특히 바람직하다. 하나 이상의 치환체 프레임워크 금속을 함유하는 이러한 동형체를 제조하는 방법에서 금속 또는 각 금속이 프레임워크 내에 단독으로 또는 프레임워크 내에 이온 교환된 상태로 최종 생성물에 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

- [0036] 하나 이상의 치환체 프레임워크 금속을 함유하는 동형체에서 실리카 대 알루미늄 비는 >25, 예를 들어 30 내지 100 또는 40 내지 70일 수 있다. 반면에, 동형체는 >20, 예를 들어 30 내지 200 또는 50 내지 100의 실리카 대 프레임워크 금속 비를 가질 수 있다.
- [0037] 바람직한 구체예에서, 비-제올라이트계 분자 시브는 AlPO, 금속 치환된 AlPO(MeAlPO), 실리코알루미노포스페이트(SAPO) 또는 금속 치환된 실리코알루미노포스페이트(MeAPSO)이다.
- [0038] 알루미노포스페이트의 실리카 대 알루미늄 비는 일반적으로 동일한 프레임워크 타입 코드를 공유하는 알루미노실리케이트 제올라이트보다 훨씬 낮다. 전형적으로 알루미노포스페이트의 실리카 대 알루미늄 비는 <1.0이며, <0.5 또는 심지어 <0.3일 수도 있다.
- [0039] 세리아 성분은 세리아의 열 안정성을 증가시키기 위해서 적어도 하나의 비-세륨 원소로 선택적으로 안정화될 수 있다. 적합한 세리아 안정제는 지르코늄, 란탄족 금속 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 포함한다. 란탄족 안정제는 La, Nd, Pr, Gd 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물을 포함한다. CeO<sub>2</sub>:ZrO<sub>2</sub> 중량비는, 예를 들어 80:20 또는 20:80 사이일 수 있다. 상업적으로 입수가 가능한 재료는 30중량% CeO<sub>2</sub>, 63% ZrO<sub>2</sub>, 5% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 및 40% CeO<sub>2</sub>, 50% ZrO<sub>2</sub>, 4% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 2% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함한다.
- [0040] 광범하게, 특징 (ii) 및 (iii)에서 적어도 하나의 금속은 (a) 압출고형체 전체에 존재할 수 있고, 즉 적어도 하나의 금속이 압출제 조성물에 존재하고; (b) 압출고형체 표면에 더 높은 농도로 존재할 수 있고; 및/또는 (c) 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 담지될 수 있으며, (a), (b) 및 (c) 중 나머지 다른 위치(들)의 각각에 존재하는 적어도 하나의 금속과 상이하다. 따라서, 적어도 하나의 금속은 위치 (c), (a)와 (c) 또는 (a)와 (b)와 (c)에 존재할 수 있다. 적어도 하나의 금속이 (a)와 (c)에, 또는 (a)와 (b)와 (c)에 존재하는 경우, 각 위치에서 적어도 하나의 금속은 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.
- [0041] 적어도 하나의 금속이 위치 (a)에 존재하는 경우, 즉 압출고형체 전체에 존재하는 경우, 적어도 하나의 금속은 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물과 결합될 수 있다. "...와 결합된다"는 것의 예는 제올라이트계 분자 시브 성분, 비-제올라이트계 분자 시브 성분 또는 혼합물 중의 제올라이트계 분자 시브 성분과 비-제올라이트계 분자 시브 성분 중 어느 하나 또는 양자 모두와 이온 교환되는 것을 포함한다. 또한, 2종 이상의 분자 시브의 혼합물에서 한 분자 시브에는 적어도 하나의 금속이 결합되고, 나머지 것들에는 결합되지 않는 것도 가능하다. 예를 들어, 제1 분자 시브가 구리와 이온 교환될 수 있으며, 건조되어 하소된 다음, 추가의 금속과 결합되지 않은 다른 분자 시브와 혼합될 수 있다.
- [0042] 특정한 결합된 금속은 본 발명에 이점을 제공하는 HC 흡착에 기여할 수 있다는 것이 알려져 있다. 바람직한 흡착 촉진 금속은 Pd 및/또는 Cu, Ag, 알칼리 토금속 및 알칼리 금속, 예를 들어 Cs를 포함한다.
- [0043] 또는 달리, 혼합물 중의 2종의 분자 시브 중 하나는 적어도 하나의 제1 금속과 결합될 수 있고, 예를 들어 이온 교환될 수 있으며, 이어서 적어도 하나의 제2 금속이 압출제 조성물에 첨가될 수 있는데, 즉 적어도 하나의 제2 금속은 제2 분자 시브와 특별히 결합되지는 않는다.
- [0044] 분자 시브 성분 또는 각 분자 시브 성분과 결합할 수 있는 적합한 적어도 하나의 금속(들)은 전이금속, 란탄족 금속 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 균으로부터 개별적으로 선택될 수 있다. 적합한 전이금속은 IB족 금속, IVB족 금속, VB족 금속, VIIB족 금속 및 VIII족 금속을 포함한다. 바람직하게 적어도 하나의 전이금속은 Fe, Cu, Ce, Hf, La, Mn, Pt, Au, Ag, In, Rh, V, Ir, Ru, 및 Os 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 균으로부터 선택된다. 란탄족 금속은 La, Pr, Ce 및 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0045] 분자 시브 성분 또는 각 분자 시브 성분과 결합된 적어도 하나의 금속의 총 금속 함유량은 0.1 내지 20중량%, 예를 들어 1 내지 9중량%이다.
- [0046] 분자 시브 또는 각 분자 시브에 결합되지 않은 것을 제외하고 압출고형체 전체에 존재하거나; 압출고형체 표면에 위치된 적어도 하나의 금속의 대부분에 존재하거나; 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)에 존재하거나; 또는 압출고형체 표면에 더 높은 농도로 존재하는 적어도 하나의 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이

금속, 란탄족 금속 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0047] 본 발명에서 사용되는 촉매 금속을 지지하기 위한 적합한 코팅은 알루미늄( $Al_2O_3$ ), 특히  $\gamma$ -알루미나, 실리카( $SiO_2$ ), 티타니아( $TiO_2$ ), 세리아( $CeO_2$ ), 지르코니아( $ZrO_2$ ), 바나디아( $V_2O_5$ ), 란타나( $La_2O_3$ ) 및 제올라이트 중 1종 이상을 포함한다. 세리아 및 알루미늄은 압출고형체에 사용된 것과 동일한 안정제를 사용하여 선택적으로 안정화될 수 있다. 적합한 촉매 금속은 귀금속(Au, Ag 및 Pt, Pd 및 Rh를 포함하는 백금족 금속) 중 1종 이상을 포함한다. 전형적으로 세리아 및 안정화된 세리아가 산소 저장 성분(OSC)으로서 3-원 촉매에 포함된다. 귀금속 함유 위시코트로 코팅된 압출된 제올라이트의 HC 흡수 활성을 촉진하기 위해서 귀금속의 위시코트 지지체로서 소위 말하는 와이드-포어 지지체, 예를 들어 알루미늄을 사용하는 것이 유익할 수 있다(예를 들어 US 6110862 참조, 즉 촉매 재료는 내화성 무기산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속을 포함하고, 상기 지지체 상은 제1 지지체 재료의 공극 체적의 약 98%가 약 30 내지 240Å 범위의 반경을 가진 공극에 의해 제공되는 공극 크기 분포를 가진 제1 지지체 재료를 포함한다).
- [0048] 압출고형체 표면에 적어도 하나의 금속을 더 높은 농도로 배치하기 위한 기술은 함침, 바람직하게 농후화 함침, 즉 유동성 변성제로 농후화된 함침 매체를 포함한다. 또한, 건조 방법을 사용해서 압출고형체 표면에 금속을 농축할 수 있다. 예를 들어, 금속이 표면에 농축되는 소위 말하는 "에그 쉘" 기술이 함침된 압출고형체를 비교적 느리게 건조시켜서 위킹에 의해 금속을 표면에 침착시킴으로서 얻어질 수 있다. 또한, 특히 염과 pH 조건을 선택함으로써 금속 침착을 달성할 수 있는데, 예를 들어 압출고형체의 등전점을 결정하고, 이어서 금속염의 양이온이나 음이온과 압출고형체 간의 정전기적 인력으로부터 이익을 얻을 수 있는 pH와 금속염의 정확한 조합을 사용함으로써 달성된다.
- [0049] 적합한 전이금속은 IB족 금속, IVB족 금속, VB족 금속, VIB족 금속, VIIB족 금속 및 VIIIB족 금속을 포함한다. 바람직하게, 전이금속 또는 각 전이금속은 Fe, Ni, W, Cu, Ce, Hf, La, Mn, Pt, Au, Ag, In, V, Ir, Ru, Rh, Os 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되고; 란탄족 금속은 La, Pr 또는 Ce 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물일 수 있고; 알칼리 금속은 K 및 Cs를 포함하고; 알칼리 토금속은 Ba 및 Sr로부터 선택될 수 있다.
- [0050] 분자 시브 성분 또는 각 분자 시브 성분과 결합되지 않은 것을 제외하고 압출고형체 전체에서; 압출고형체 표면에 위치된; 및/또는 압출고형체 표면에 더 높은 농도로 존재하는 총 금속 함유량은 0.1 내지 20중량%, 예를 들어 1 내지 9중량%일 수 있다.
- [0051] 분자 시브 또는 각 분자 시브와 결합된 어떤 금속을 포함해서 압출고형체의 총 금속 함유량은 0.1 내지 25중량%, 예를 들어 1 내지 15중량%일 수 있다.
- [0052] 압출고형체 표면의 하나 이상의 코팅층(들)이 적어도 하나의 금속을 포함하는 것을 포함해서 전체적으로 촉매의 총 금속 함유량은 0.1 내지 30중량%, 예를 들어 1 내지 25중량%일 수 있다.
- [0053] 3-원 촉매 활성을 촉진하기 위해 압출고형체의 표면에 코팅되는 하나 이상의 코팅층(들)에 사용하기 위한 특히 바람직한 귀금속은 Pd 자체, Pt와 Rh의 조합, Pd와 Rh의 조합 또는 Pt와 Pd와 Rh의 조합이다. 2종 이상의 귀금속이 존재하는 경우, 각 금속이 분리된 층에 배치될 수 있거나, 하나 이상의 귀금속이 하나의 층에 존재할 수 있고, 귀금속들 중 하나 또는 일부는 다른 층에 존재할 수 있거나, 또는 모든 귀금속이 각 층에 존재할 수 있으며, 각 층은 각 귀금속을 다른 귀금속 또는 각 다른 귀금속에 대해 상이한 비율로 포함할 수 있다.
- [0054] 구체적인 예에서, 본 발명에 따른 촉매는
- [0055] 10 내지 100중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물;
- [0056] 0-80중량%의 스피넬;
- [0057] 5-90중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다);
- [0058] 0-80중량%의 선택적으로 안정화된 세리아; 및
- [0059] 0-25중량%의 무기 섬유를 포함하는 압출고형체를 포함한다.

- [0060] 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분의 함유량은 >15중량%, >20중량%, >30중량%, >35중량%, >40중량%, >45중량%, >50중량%, >55중량%, >60중량%, >65중량% 또는 >70중량%, >75중량%, >80중량%, >85중량% 또는 >90중량%일 수 있다.
- [0061] 스피넬의 함유량은 >10중량%, >15중량%, >20중량%, >30중량%, >35중량%, >40중량%, >45중량%, >50중량%, >55중량%, >60중량%, >65중량% 또는 >70중량%일 수 있다.
- [0062] 분자 시브(들)의 총 함유량은 >10중량%, >15중량%, >20중량%, >30중량%, >35중량%, >40중량%, >45중량%, >50중량%, >55중량%, >60중량%, >65중량% 또는 >70중량%, >75중량%, >80중량%, >85중량% 또는 >90중량%일 수 있다.
- [0063] 선택적으로 안정화된 세리아의 함유량은 >5중량%, >10중량%, >15중량%, >20중량%, >30중량%, >35중량%, >40중량%, >45중량%, >50중량%, >55중량%, >60중량%, >65중량% 또는 >70중량%일 수 있다.
- [0064] 무기 섬유 함유량은 >5중량%, >10중량%, >15중량% 또는 >20중량%일 수 있다.
- [0065] 한 구체예에서, 압출고형체는 10 내지 100중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 스피넬, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 50 내지 90중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각은 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다); 및 0 내지 25중량%의 무기 섬유로 필수적으로 구성된다. 이 압출고형체는 플로-스로 기관 모노리스로 배치될 수 있거나, 또는 월-플로 필터를 제조하는데 사용될 수 있다. 바람직한 구체예는 무기섬유를 함유한다.
- [0066] 또 다른 구체예는 10 내지 37중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 스피넬, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 60 내지 88중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각은 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다); 및 0 내지 20중량%의 무기 섬유; 또는 15 내지 30중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 스피넬, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 2 내지 20중량%의 실리카 공급원; 50 내지 81중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각은 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다); 및 2 내지 10중량%의 무기 섬유로 필수적으로 구성된 압출고형체를 사용할 수 있다.
- [0067] 3-원 촉매에 사용하기 적합한 다른 구체예에서, 압출고형체는 10 내지 100중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄실리케이트, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 스피넬, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 5 내지 50중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각은 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다); 20 내지 80중량%의 선택적으로 안정화된 세리아; 및 0 내지 25중량%의 무기 섬유로 필수적으로 구성될 수 있다. 바람직한 구체예는 제올라이트와 무기 섬유를 함유한다.
- [0068] 본 발명에 따른 NOx 트랩 촉매에서 사용하기 위한 압출고형체를 개발하는 과정에서, 우리는 69중량% CeO<sub>2</sub>, 23중량% γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 8중량% 유리 섬유의 조성에서 압출고형체의 강도가 부족한 문제에 직면했다. 현재 강도를 증가시키기 위한 제안들은 CeO<sub>2</sub> 재료를 예비 하소하여 "생" 압출고형체의 하소 동안 표면 손실을 감소시키는 것; 알루미늄 함유량을 50%까지 증가시키는 것; 알루미늄(예를 들어, 상업적으로 입수가능한 Pural™로부터 Disperal™로) 및/또는 선택적으로 안정화된 세리아의 입도를 변경하는 것; 불활성 바인더, 예를 들어 클레이를 첨가하여 기계적 안정성을 증가시키는 것; 다른 알루미늄, 예를 들어 알루미늄 졸 사용; 다른 바인더 시스템, 예를 들어 TiO<sub>2</sub> 졸, CeO<sub>2</sub> 졸을 시험하는 것; 세람 아세테이트; 지르코늄 아세테이트; pH 최적화; 및 표면변성제, 예를 들어 알루미늄염 또는 다른 유기 계면활성제를 첨가하는 것을 포함한다. 예비 시험에서 우리는 실리카의 존재가 NOx 트랩 성능에 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견했다. 그러나, 연구가 계속되고 있으며, 이 옵션은 더 조사될 것이다. 그러나, 한 구체예에서, 실리카 공급원의 함유량은 감소되거나 또는 완전히 제거될 것이다.
- [0069] 상기 압출고형체들 중 어느 것이 월-플로 필터로 제조되는 경우, 월-플로 필터의 다공도는 30 내지 80%, 예를 들어 40 내지 70%일 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 더 구체적인 예에서,

- [0071] (i) 촉매화된 그을음 필터는 15 내지 70중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄노실리케이트, 스피넬, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상; 0-20중량%의 실리카 공급원; 5 내지 50중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각은 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다); 20 내지 80중량%의 선택적으로 안정화된 세리아; 및 0-20중량%의 무기 섬유로 필수적으로 구성된 월-플로 필터 형태의 압출고형체를 포함하며, 상기 압출된 고형 촉매 본체는 지지된 적어도 하나의 귀금속 및 어느 2종 이상의 귀금속의 조합을 포함하는 하나 이상의 층(들)로 코팅되고;
- [0072] (ii) 3-원 촉매는 15 내지 30중량%의 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄노실리케이트, 스피넬, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상; 0-20중량%의 실리카 공급원; 50 내지 81중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(각각은 선택적으로 하나 이상의 금속을 함유한다); 및 0-20중량%의 무기 섬유로 필수적으로 구성된 플로-스로 형태의 압출고형체를 포함하며, 상기 압출된 고형 촉매 본체는 대부분의  $\gamma$ -알루미늄과 팔라듐, 팔라듐과 로듐의 혼합물, 백금과 로듐의 혼합물 또는 백금과 팔라듐과 로듐의 혼합물을 지지하는 안정화된 세리아의 혼합물을 포함하는 단일층으로 코팅된다.
- [0073] 또 다른 양태에 따라서, 본 발명은 어떤 선행 청구항에 따른 3-원 촉매를 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은
- [0074] 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분 또는 이들 중 하나 이상의 전구체; 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물(제올라이트 분자 시브, 비-제올라이트 분자 시브 또는 제올라이트 분자 시브와 비-제올라이트 분자 시브의 혼합물은 선택적으로 적어도 하나의 금속과 결합된다); 선택적으로 안정화된 선택적 세리아; 및 적어도 하나의 선택적 금속 화합물의 분체상 출발 재료들을 선택적 무기 섬유와 함께 혼합하고; 선택적으로 유기 보조제를 첨가함으로써 압출고형체를 형성하는 단계; 적어도 하나의 금속의 금속염을 선택적으로 함유하는 산 또는 알칼리성 수용액에서 가소성 화합물로 혼합하고 및/또는 반죽하여 혼합물을 형성하고; 혼합물을 촉매 본체로 압출하고, 촉매 본체를 건조하고 하소하여 압출고형체를 형성함으로써 가공하는 단계; 압출고형체가 10 내지 100중량%의 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분; 5 내지 90중량%의 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물; 및 0 내지 80중량%의 선택적으로 안정화된 세리아를 포함하도록 출발 재료들의 정량 비율을 선택하고; 압출고형체의 표면을 적어도 하나의 귀금속을 함유하는 적어도 하나의 코팅층(들)으로 코팅하고, 또한 선택적으로 압출고형체의 표면을 적어도 하나의 금속으로 함침하는 단계를 포함한다.
- [0075] 전형적으로 시멘트는 압출된 기관 모노리스에서 채널의 단부를 불침투성으로 막기 위해서 사용되며, 이로써 EP 1837063에 개시된 것과 같은 월-플로 필터가 형성된다.
- [0076] 매우 일반적으로 압출고형체의 제조에서는, 바인더, 유기 점성-증가 화합물 및 균질한 페이스트로 섞음으로써 재료를 전환하기 위한 액체가 바인더/매트릭스 성분 또는 그것의 전구체 및 선택적 분자 시브, 선택적으로 안정화된 선택적 세리아, 선택적 무기 섬유 및 적어도 하나의 선택적 금속 화합물에 첨가되고, 혼합물이 혼합 또는 반죽 장치나 압출기에서 압착된다. 혼합물은 습윤성을 증가시키기 위한 공정 조제로서 바인더, 가소제, 계면활성제, 윤활제, 분산제와 같은 유기 첨가제들을 가지며, 따라서 균일한 뱃치를 생산한다. 다음에, 결과의 가소성 재료가 특히 압출 다이를 포함하는 압출 프레스 또는 압출기를 사용하여 몰딩되고, 결과의 몰딩이 건조되고 하소된다. 유기 첨가제들은 압출고형체를 하소하는 동안 연소된다.
- [0077] 적어도 하나의 바인더/매트릭스 성분은 코디어라이트, 질화물, 탄화물, 붕소화물, 금속간 화합물, 리튬 알루미늄노실리케이트, 스피넬, 선택적으로 도핑된 알루미늄, 실리카 공급원, 티타니아, 지르코니아, 티타니아-지르코니아, 지르콘 및 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 수산화 알루미늄 또는 베마이트가 알루미늄 전구체로서 사용될 수 있다. 산화 알루미늄이 사용되는 경우, 산화 알루미늄과의 결합을 확보하기 위해서 나머지 출발 재료들을 첨가하기 전에 산화 알루미늄 또는 산화 알루미늄의 전구체 물질에 수용성 금속염의 수용액을 첨가하는 것이 유익하다.
- [0078] 구체예들에서, 실리카 공급원은 실리카, 실리카 졸, 석영, 용융 또는 비정질 실리카, 나트륨 실리케이트, 비정질 알루미늄노실리케이트, 알콕시실란, 실리콘 수지 바인더, 클레이, 탈크 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0079] 특정 구체예에서, 실리카 공급원은 실리콘 수지 바인더이고, 실리콘 수지 바인더의 용매는 이소프로필 알코올이

나 이염기성 에스테르이다.

- [0080] 본 발명에 따른 방법의 한 구체에는 선택적으로 도핑된 알루미늄이나 또는 그것의 전구체를 상기 용액과 먼저 혼합하고, 이어서 제올라이트계 분자 시브, 비-제올라이트계 분자 시브 또는 이들 중 어느 2종 이상의 혼합물과 무기 섬유를 혼합하는 단계를 포함한다.
- [0081] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 유기 보조제는 셀룰로오스 유도체, 유기 가소제, 윤활제 및 수용성 수지로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 적합한 셀룰로오스 유도체의 예는 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸히드록시에틸셀룰로오스, 메틸히드록시프로필셀룰로오스 및 이들 중 어느 2종 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된 셀룰로오스 에테르들을 포함한다. 셀룰로오스 유도체는 최종 생성물의 다공도를 증가시키며, 이것은 고품 촉매 본체의 촉매 활성에 유익하다. 셀룰로오스는 처음에는 수성 현탁액 중에서 팽창하지만, 결과적으로는 하소 과정 동안 제거된다.
- [0082] 본 발명의 방법에서 사용되는 유기 가소제는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 부틸알, 이오노머, 아크릴류, 코폴리에틸렌/아크릴산, 폴리우레탄, 열가소성 엘라스토머, 비교적 낮은 분자량의 폴리에스테르, 아마씨유, 리시놀리에이트 및 이들 중 어느 2종 이상의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0083] 수용성 수지는 폴리아크릴레이트일 수 있다.
- [0084] 본 발명에 따른 방법에서 사용되는 윤활제는 에틸렌 글리콜, 스테아르산, 나트륨 스테아레이트, 글리세린 및 글리콜로 구성되는 군에서 적어도 하나로부터 선택된다.
- [0085] 압출제 조성물의 조성에 따라서, pH는 산일 수도 있고, 또는 알칼리성일 수도 있다. 상기 방법이 산성 수용액을 사용하는 경우, 용액의 pH 값은 3 내지 4일 수 있다. 바람직하게 아세트산을 사용해서 용액을 산성화한다.
- [0086] 상기 방법이 알칼리성 수용액을 사용하는 경우, 용액의 pH 값은 8 내지 9일 수 있다. 암모니아를 사용해서 pH를 알칼리성 쪽으로 조정할 수 있다.
- [0087] 추가 양태에 따라서, 본 발명은 차량의 내연 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 배기 가스를 본 발명에 따른 3-원 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다. 바람직하게, 배기 가스가 촉매와 접촉되는 온도는 >100°C, 예를 들어 >150°C, >175°C, >200°C, >225°C, >250°C, >275°C 또는 >300°C이다. 바람직하게, 배기 가스가 촉매와 접촉되는 온도는 <600°C, 예를 들어 <550°C, <525°C 또는 <500°C이다.
- [0088] 추가 양태에 따라서, 본 발명은 내연 엔진용 배기 시스템을 제공하며, 상기 배기 시스템은 본 발명에 따른 3-원 촉매를 포함한다.
- [0089] 추가 양태에 따라서, 본 발명은 내연 엔진 및 본 발명에 따른 배기 시스템을 포함하는 차량, 예를 들어 자동차를 제공한다. 바람직한 구체예에서, 내연 엔진은 양전기 점화 엔진, 예를 들어 스파크 점화 엔진이다. 이러한 엔진은 전형적으로 가솔린 연료를 사용하지만, 가솔린과 에탄올 등의 블렌드를 포함하는 "대체" 연료 스톱을 사용할 수도 있다.
- [0090] 본 발명이 더 충분히 이해될 수 있도록 다음의 실시예들이 예시를 위해서 제공되며, 첨부한 도면을 참조한다.

**도면의 간단한 설명**

- [0091] 도 1은 실시예 2에 따른 3-원 촉매의 활성을 분석하는 실험 테스트 과정을 도시한 그래프이다.
- 도 2는 실시예 2에 따른 3-원 촉매 및 실시예 3에 따른 비교를 위한 3-원 촉매의 실시예 4에 따른 테스트에서 출구 누적 탄화수소를 비교한 그래프이다.
- 도 3은 플로-스로 형태에서 사용된 기준 제품에 비해서 다양한 공극변성제를 사용하여 제조된 다양한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 필터 재료의 공극 체적 및 다공도를 비교한 그래프이다.
- 도 4는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 기준과 상업적으로 입수가능한 월-플로 필터 기관에 비해 다수의 공극변성제에서 공극 반경에 대한 공극 체적을 플롯팅한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0092] 실시예 1
- [0093] 압출된 제올라이트 모노리스 기관
- [0094] 압출된 제올라이트 모노리스 기관을 US 7,507,684에 개시된 것과 유사한 방법에 따라서 제조했다. 상업적으로 입수가능한 수소 형태의 분체상 베타 제올라이트를 유리 섬유, 카올린 필러 및 분체상 합성 베마이트(Pural S B)와 혼합하고, 셀룰로오스(CMC-QPI0000H), 가소제인 Zusoplast(Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG의 상표명) 및 유기 보조제인 PEO Alkox(폴리에틸렌 옥시드)와 혼합해서 유동성 있는 성형가능한 슬립으로 5-6의 pH 값을 가진 수용액 중에서 처리한다. 출발 재료들의 정량 비율은 최종 고품 촉매 본체의 활성 재료가 69중량%의 제올라이트, 23중량%의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5중량%의 유리 섬유 및 3중량%의 카올린을 함유하도록 선택한다. 성형가능한 혼합물은 1" 직경 x 3" 길이의 플로-스로 허니콤 촉매 본체로 압출되는데, 즉 연속 채널과 원형 단면을 가지며, 300cps 또는 400cps(제공인치 당 셀)의 셀 밀도를 나타낸다. 계속해서 WO 2009/080155(전체 내용이 본원에 참고자료로 포함된다)에 설명된 방법에 따라서 촉매 본체를 2mbar에서 1시간 동결 건조하고, 580℃의 온도에서 하소하여 고품 촉매 본체를 형성한다.
- [0095] 실시예 2
- [0096] 압출된 제올라이트 기관 모노리스 위의 단일층 3-원 촉매
- [0097] 실시예 1의 300cps 및 400cps의 1" x 3" 압출된 제올라이트 모노리스 기관 샘플에 전체 내용이 본원에 참고자료로 포함되는 WO 99/47260에 개시된 방법을 사용하여 대부분  $\gamma$ -알루미나와 세리아-지르코니아 지지 팔라듐(대부분)과 로듐의 혼성 산화물의 혼합물을 포함하는 3-원 촉매 조성물로 단일층으로 워시코팅했으며, 즉 모노리스 지지체를 코팅하는 방법은 (a) 모노리스 지지체의 위에 봉지 수단을 배치하는 단계; (b) 봉지 수단에 정해진 양의 액체 성분을 투입하는 단계(단계 (a)와 (b)의 순서는 (a) 다음에 (b), 또는 (b) 다음에 (a)이다); 및 (c) 진공을 적용하여 모노리스 지지체의 적어도 일부분에 액체 성분을 전량 인입하고, 모노리스 지지체 내의 액체 전량을 재순환 없이 보유하는 단계를 포함한다. 결과의 생성물을 건조하고, 600℃에서 하소했다.
- [0098] 비교예 3
- [0099] 2층 3-원 촉매
- [0100] 300cps의 상업적으로 입수가능한 코디어라이트 모노리스 기관을 베타 제올라이트와 콜로이드 실리카를 포함하는 제1 층을 2.00g in<sup>-3</sup>으로 워시코팅하고(WO 99/47260의 기술에 따라서), 이어서 건조하고 600℃에서 하소했다. 두 번째로, 실시예 2에 따라서 3-원 촉매층을 제1 베타 제올라이트 층 위에 오버레이어서 워시코트에 적용했다. 결과의 생성물을 건조하고, 600℃에서 하소했다. 코팅된 모노리스 기관으로부터 1" x 3" 코어를 잘라냈다.
- [0101] 실시예 4
- [0102] 3-원 촉매 테스트
- [0103] 실시예 2 및 비교예 3의 촉매 샘플을 실험실용 합성 촉매 활성 테스트(SCAT) 장비를 사용하여 시험했으며, 이 시험은 다음 단계에 따라서 수행되었다:
- [0104] (i) 5% 이산화탄소를 함유하는 N<sub>2</sub>(나머지) 중에서 15분간 500℃에서 희박 전처리 후, N<sub>2</sub> 중에서 30℃까지 냉각시킨다;
- [0105] (ii) 0.15% HC(톨루엔 17vol%, 이소펜탄 24vol% 및 프로필렌 59vol%로 이루어진다), 0.1% CO, 10% H<sub>2</sub>O 증기 및 나머지 압축 공기로 이루어진 공급원료로 촉매 바이패스에서 16L/min(25K/H SV)의 베이스라인을 확립한다;
- [0106] (iii) 데이터 수집을 시작하고, 30초 대기한다;
- [0107] (iv) 30℃-40℃에서 유지된 30초 흡착 동안 샘플에 HC 공급원료를 보낸다;
- [0108] (iv) 촉매 바이패스를 통해 가스 공급원료를 보낸다.
- [0109] (v) 공급원료로부터 공기, HC 및 CO를 제거하고, 나머지를 N<sub>2</sub>로 다시 채워서 16L/min을 유지한다;
- [0110] (vi) 샘플에 가스 공급원료를 다시 도입하고, 온도를 40℃/min으로 30℃에서 550℃까지 올린다;

- [0111] (vii) 데이터 수집을 종료하고, 샘플을 통해 N<sub>2</sub>를 흘려서 30℃까지 냉각시킨다; 그리고
- [0112] (viii) 가스 흐름을 전환하여 우회시킨다.
- [0113] 이 시험 과정을 도 1에 그림으로 도시하는데, 이로부터 바이패스 단계 동안 출구 온도가 처음에는 입구 온도를 넘어서 증가하지만, 이후에는 입구 온도와 출구 온도가 보조를 맞춘다는 것을 알 수 있다.
- [0114] 실시예 2와 비교예 3의 촉매 샘플에 대한 결과를 도 2에 도시하며, 이로부터 실시예 2의 촉매 샘플이 비교예 3의 샘플에 비해서 상당히 개선된 HC 전환을 나타낸다는 것을 알 수 있다(46%와 비교하여 400cpsi 구체에에서 54%, 300cpsi 구체에에서 55%).
- [0115] 실시예 5
- [0116] 압출된 제올라이트 모노리스 기관
- [0117] 실시예 1의 대안으로서 압출된 제올라이트 모노리스 기관을 US 7,507,684에 개시된 것과 유사한 방법에 따라서 제조했다. 상업적으로 입수가능한 수소 형태의 분체상 베타 제올라이트(Tosoh)를 유리섬유(Vetrotex 4,5mm(Saint-Gobain)), 저 알칼리성 클레이 필러 및 분체상 합성 베마이트(Pural SB)와 혼합하고, 8wt% 셀룰로오스(전체 무기 고형분 함유량 기준)(CVP-M-5280 (Dow Wolff Cellulosics))와 혼합해서 유동성 있는 성형가능한 슬립으로 5-6의 pH 값을 가진 수용액 중에서 처리한다. 출발 재료들의 정량 비율은 최종 고형 촉매 본체의 활성 재료가 69중량%의 제올라이트, 25중량%의 클레이, 7중량%의  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 8중량%의 유리 섬유를 함유하도록 선택한다. 성형가능한 혼합물은 소정의 셀 밀도로 연속 채널과 원형 단면을 가진 플로-스로 허니콤 촉매 본체로 압출된다. 계속해서 WO 2009/080155(전체 내용이 본원에 참고자료로 포함된다)에 설명된 방법에 따라서 촉매 본체를 2mbar에서 1시간 동결 건조하고, 580℃의 온도에서 하소하여 고형 촉매 본체를 형성한다.
- [0118] 실시예 6
- [0119] 압출된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 필터
- [0120] 기준이 되는 압출된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 고형체를 표 1에 제시된 성분 A, B, F 및 S와 물을 혼합해서 반죽가능한 페이스트를 만들어 실시예 1 및 5와 유사하게 제조했다. 첨가제 H(공극변성제)를 첨가하고, 이 재료를 10분간 반죽해서 공극변성제를 분산시켰다. 결과의 조성물을 실시예 1 및 5에 설명된 대로 압출하고 건조시켜 하소했다. 하소된 최종 물품에 존재하는 무기 고형분의 양을 100%로 한다는 것이 주지되어야 한다. 하소하는 동안 연소에 의해 제거되는 첨가제(여기서는 H와 S)의 양은 100% 무기 고형분 함량에 대한 wt%로 제공된다.

**표 1**

활성 성분		바인더			인정제	압출 첨가제			추가 첨가제		
A1	A2	B1	B2	B3	F1	H1	H2	H3	S1	S2	S3
82,90	1,70	3,00	3,00	1,40	8,00	1,00	1,00	0,30	1,76	9,20	0,56

- A1 = TiW (98,9%, MC 10/Cristal)
- A2 = AMV (78% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GFE)의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- B1 = 베마이트 (90%, ACE/Mizuka)
- B2 = 카올린 (97,9% TK0177/Thiele)
- B3 = SiO<sub>2</sub> (100%, Tixosil/Novus)
- F1 = 유리섬유 (Vetrotex 4,5 mm/Saint Gobain)
- H1 = 셀룰로오스 (QP10000H/Nordmann)
- H2 = PEO (Alkox/Alroko)
- H3 = Zusoplast (Zschimmer&Schwarz)
- S1 = MEA (Imhoff & Stahl)
- S2 = NH<sub>3</sub>
- S3 = C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (Fauth)

- [0121]
- [0122] 다음의 공극변성제를 표 1의 압출 첨가제 H1, H2 및 H3 대신에 사용했으며, 그 양은 표 1에 나타난 무기 고형분

의 총 중량에 비해 나타낸다.

표 2

공극변성제	표 1의 방식에서 사용된 w t%	공극 체적 (mm <sup>3</sup> /g)	공극 반경 (Å)	다공도 (%)
기준	표 1 참조	310.1	1783.6	39.8
셀룰로오스 CMC-QP10000H (Nordmann)	20			
BC200 (Kremer Pigmente GmbH & Co. KG)	13			
PAN 섬유	13			
재순환	9	333.6	1930.9	41.2
Arbocel (Schwarzwälder Textil-Werke)	10	427	2950	47.2
HOP 섬유 (Osthoff-Petrasch GmbH)	10	426	2629	48.8
Arbocel (Schwarzwälder Textil-Werke)	15	524	5281	50.2
HOP 섬유 (Osthoff-Petrasch GmbH)	15	543	3085	54.4

[0123]

[0124]

공극도와 공극 체적과 공극 반경은, 예를 들어 수은압입법을 이용하여 측정될 수 있다.

[0125]

또한, 공극 체적과 공극도를 포함해서 기재된 표 2의 결과는 도 3에도 도시된다. 이들 결과로부터 기준의 공극도 및 공극 체적은 공극변성제를 적절히 선택함으로써 증가할 수 있음을 알 수 있으며, 이러한 공극 변성제를 사용하여 제조된 압출고형체는 월-플로 필터의 제조에 사용될 수 있다.

[0126]

이러한 결과는 압출 고형체의 활성 성분과 무관하게 공극도, 공극 체적 등의 특성을 증가시키는 경우 일반적이다. 즉, 실시예 6에서 공극도 및 공극 체적 등의 증가는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 활성 재료를 사용하여 예시되지만, 공극 변성제는 하소 과정에서 연소되고 활성 재료 및 필터 등만이 무기 고형분으로서 뒤에 남기 때문에 실시예 6에 개시된 공극도 및 공극 체적 등이 증가하는 원리는 어떤 활성 재료의 압출에도, 예를 들어 3-원 촉매를 포함하는 가솔린 그을음 필터에 사용되는 압출 고형체에도 적용가능하다.

[0127]

도 4에서는 표 2에 제시된 다른 공극변성제들을 사용하여 제조된 압출된 고체 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> 재료에 의한 상이한 기준을 비교하며, 이들을 또한 상업적으로 입수가 가능한 월-플로 필터(NGK)와도 비교된다. 이 그래프로부터 공극 변성제의 포함이 기준 압출고형체의 공극도와 공극 체적을 개선했으며, 이 재료들은 상업적으로 입수가 가능한 월-플로 필터의 특성에 근접한 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

[0128]

실시예 7

[0129]

압출된 촉매화된 그을음 필터

[0130]

이것은 예측적 실시예이다. 촉매화된 월-플로 필터 모노리스 기관이 다음과 같이 제조될 수 있다. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 혼성 산화물의 적절한 양이 유리 섬유, 분체상 합성 베마이트(Pural SB) 및 베타 제올라이트와 혼합되고, 1.2wt% 셀룰로오스(CMC-QP10000H), 1.0wt%의 유기 보조제인 PEO Alkox(폴리에틸렌 옥시드) 및 13wt%의 공극 변성제 Rettenmaier BC200과 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유의 혼합물을 함유하는 유동성 있는 성형가능한 슬립으로 3.5의 pH 값을 가진 수용액 중에서 처리될 수 있다. 출발 재료들의 정량 비율은 최종 고형 촉매 본체의 활

성 재료가 25wt%의 Ce<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 15wt%의 베타 제올라이트, 52중량%의 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 8중량%의 유리 섬유를 함유하도록 선택될 수 있다. 다음에, 성형가능한 혼합물이 300cpsi(제곱인치 당 셀)를 나타내는 연속 채널과 원형 단면을 가진 허니콤 촉매 본체로 압출될 수 있다. 계속해서 WO 2009/080155(전체 내용이 본원에 참고자료로 포함된다)에 설명된 방법에 따라서 촉매 본체가 2mbar에서 1시간 동결 건조될 수 있고, 580℃의 온도에서 하소되어 고형 촉매 본체가 형성될 수 있다. 전형적으로 결과의 생성물은 대략 10μm의 평균 공극 크기를 가질 것이다.

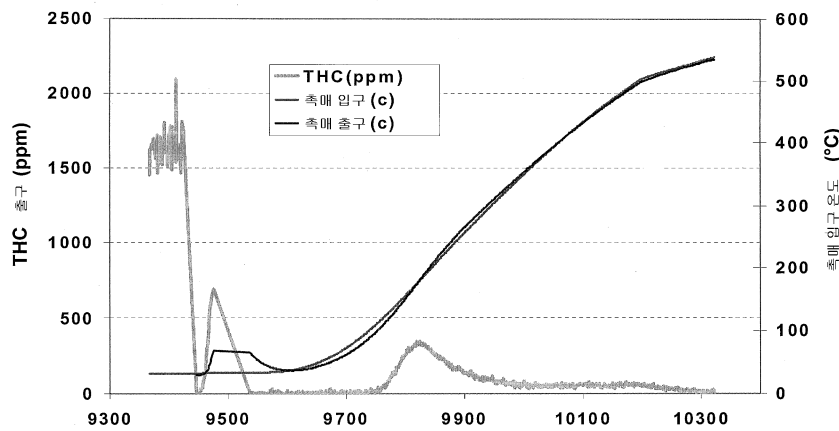
[0131] 복수의 채널을 포함하는 압출된 플로-스로 모노리스 기관은 월-플로 필터 구조로 제조될 수 있으며, 이때 복수의 제1 채널이 상류 단부에서 막히고, 상류 단부에서 막히지 않은 복수의 제2 채널은 하류 단부에서 막히며, EP 1837063(전체 내용이 본원에 참고자료로 포함된다)에 따른 바람직한 패턴으로 채널의 단부들에 실질적으로 가스 불침투성인 플러그를 삽입함으로써 제1 채널과 제2 채널의 구조가 수직으로 외측 인접한 채널들이 반대편 단부에서 막혀서 바둑판의 모양이 되는 방식이다. 이런 필터 구조는 또한 SAE 810114(전체 내용이 본원에 참고자료로 포함된다)에도 개시된다. 하소된 압출된 모노리스 기관은 WO 99/47260 또는 2011년 1월 4일 제출된 PCT/GB2011/050005에 개시된 방법에 따라서 Pt-Rh를 포함하는 위시코트로 코팅될 수 있다. 후자의 방법은 (i) 허니콤 모노리스 기관을 실질적으로 수직으로 유지하는 단계; (ii) 기관의 하단부에서 채널들의 개방된 단부를 통해서 기관에 미리 정해진 체적의 액체를 도입하는 단계; (iii) 기관 내에 도입된 액체를 밀봉 보유하는 단계; (iv) 보유된 액체를 함유하는 기관을 뒤집는 단계; 및 (v) 뒤집힌 기관의 하단부에서 기관의 채널들의 개방된 단부에 진공을 적용해서 기관의 채널을 따라 액체를 인출하는 단계를 포함한다.

[0132] 의심을 피하기 위해서 본원에 인용된 모든 문헌은 전체 내용이 본원에 참고자료로 포함된다.

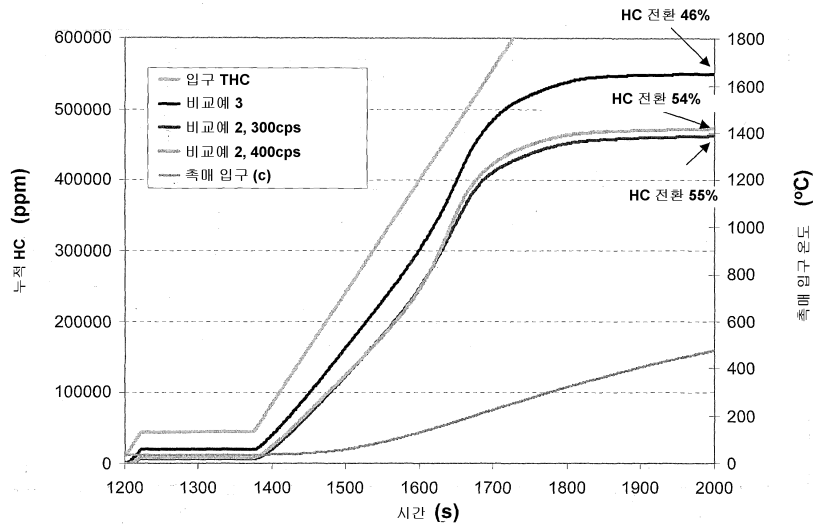
[0133]

도면

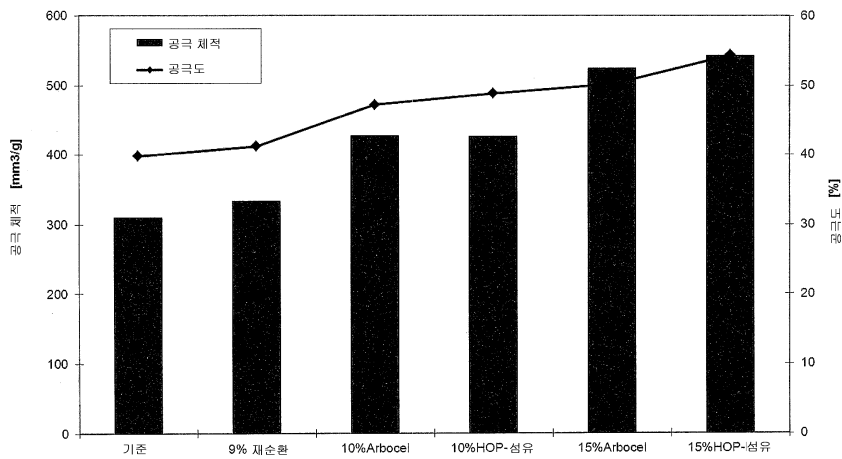
도면1



도면2



도면3



도면4

