



등록특허 10-2630312



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월29일
(11) 등록번호 10-2630312
(24) 등록일자 2024년01월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/46 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/02* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
F01N 3/10 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)

- (52) CPC특허분류
B01J 23/464 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7008558

(22) 출원일자(국제) 2018년08월27일
심사청구일자 2021년08월27일

(85) 번역문제출일자 2020년03월24일

(65) 공개번호 10-2020-0037418

(43) 공개일자 2020년04월08일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2018/056512

(87) 국제공개번호 WO 2019/043557

국제공개일자 2019년03월07일

(30) 우선권주장

62/550,893 2017년08월28일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2011255270 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 20 항

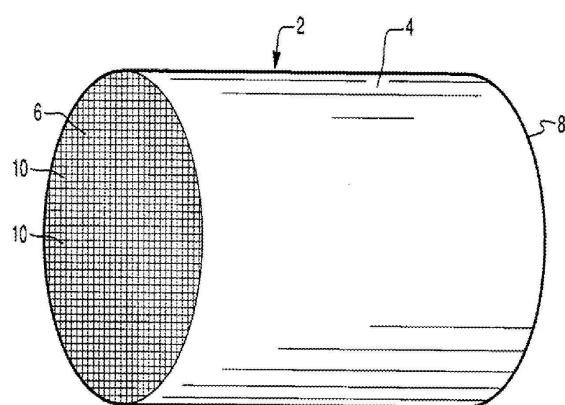
심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 인 저항성 삼방향 촉매

(57) 요 약

인 불순물을 함유하는 엔진 배기가스로부터 탄화수소 (HC), 일산화탄소 (CO) 및 질소 산화물 (NOx)을 감소시키는 데 효과적인 삼방향삼방향삼방향C) 촉매 물품이 설명된다. 개시된 촉매 물품은 층 촉매 물질을 가지며 이때 촉매 물질의 제 1 층은 기재 상에 직접 배치되고 제 2 층은 제 1 층의 상부에 배치된다. 제 2 층은 인 불순물에 의한 촉매 물품의 촉매 파독을 방지하는 인 저항성 물질을 포함한다. 특히, 제 2 층은 알칼리 토금속 성분을 갖는 인 트랩 물질 및 인-저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분을 포함한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

B01J 21/066 (2013.01)
B01J 23/02 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
B01J 35/19 (2024.01)
F01N 3/101 (2013.01)
F01N 3/20 (2013.01)
B01D 2255/9022 (2013.01)
B01D 2258/012 (2013.01)

(56) 선행기술조사문현

KR101913664 B1
US20120128558 A1
JP2011161421 A
JP2015066516 A
JP5326790 B2
KR1020030090728 A
KR1020160138997 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상의 촉매 물질을 포함하는, 향상된 인 저항성 (phosphorus resistance)을 갖는 삼방향 전환 (TWC) 촉매 물품으로서,

상기 촉매 물질은 상기 기재 상에 배치된 제 1 층 및 상기 제 1 층 상에 배치된 제 2 층을 갖고,

상기 제 2 층은

알칼리 토금속 성분 및 금속 산화물을 포함하는 인 트랩 물질로서, 상기 알칼리 토금속 성분은 상기 금속 산화물 상에 지지되거나 상기 금속 산화물과의 복합체 형태인, 인 트랩 물질; 및

인 저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분

을 포함하고,

상기 촉매 물질은, 일산화탄소 및 탄화수소를 산화시키고 질소 산화물을 환원시키기 위한 삼방향 전환에 효과적인 것이고,

상기 인 저항성 지지체 물질은 지르코니아계 지지체 물질이고,

상기 알칼리 토금속 성분이 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬 및 이들의 조합물로부터 선택되는, TWC 촉매 물품.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 지르코니아계 지지체 물질이 지르코니아, 란타나-지르코니아, 티타니아-지르코니아, 티타니아-란타나-지르코니아, 알루미나-지르코니아, 바리아-지르코니아, 스트론티아-지르코니아, 네오디미아-지르코니아, 프라세오디미아-지르코니아, 산화텅스텐-지르코니아, 니오비아-지르코니아, 이트리아-지르코니아 또는 이들의 임의의 조합물인, TWC 촉매 물품.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 지르코니아계 지지체 물질이 란타나-지르코니아이고,

상기 란타나-지르코니아가 지르코니아를 80 내지 99 중량%의 양으로 포함하는, TWC 촉매 물품.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 층이 상기 로듐 성분을 0.05 내지 5 중량%의 양으로 포함하는, TWC 촉매 물품.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 토금속 성분이 산화바륨이고, 산화바륨의 양이 1 내지 40 중량%인, TWC 촉매 물품.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 산화물이 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합물인, TWC 촉매 물품.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인 트랩 물질이 산화바륨과 알루미나의 복합체인, TWC 촉매 물품.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 2 로듐 성분을 추가로 포함하고, 상기 제 2 로듐 성분은 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아 알루미나 및 이들의 조합물로부터 선택된 내화성 금속 산화물 지지체 상에 함침된 것인, TWC 촉매 물품.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

세리아-지르코니아, 란타나-세리아-지르코니아, 네오디미아-세리아-지르코니아, 프라세오디미아-세리아-지르코니아, 이트리아-세리아-지르코니아, 니오비아-세리아-지르코니아, 스트론티아-세리아-지르코니아 또는 이들의 조합물 상에 함침된 제 2 로듐 성분을 추가로 포함하는 TWC 촉매 물품.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 층이 제 1 지지체 물질 상에 함침된 백금족 금속 (PGM) 성분을 포함하고,

상기 제 1 지지체 물질의 적어도 일부가, 세리아, 지르코니아, 란타나, 이트리아, 네오디미아, 프라세오디미아, 니오비아 및 이들의 조합물로부터 선택된 산소 저장 성분이거나,

상기 제 1 지지체 물질의 적어도 일부가, 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아-알루미나 및 이들의 조합물로부터 선택된 내화성 금속 산화물 지지체인, TWC 촉매 물품.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제 1 층이 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화란타늄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화망간, 산화구리, 산화철, 산화프라세오디뮴, 산화이트륨, 산화네오디뮴 또는 이들의 임의의 조합물을 추가로 포함하는, TWC 촉매 물품.

청구항 13

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 층이 상기 인 트랩 물질과 상기 인 저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분의 물리적 혼합물인, TWC 촉매 물품.

청구항 14

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 토금속 성분이 상기 제 2 층의 1 내지 20 중량%의 양으로 존재하는, TWC 촉매 물품.

청구항 15

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 인 저항성 지지체 물질은 란타나-지르코니아이고, 상기 알칼리 토금속 성분은 산화바륨이고, 상기 산화바륨은 알루미나 상에 지지되거나 또는 산화바륨-알루미나 복합체 형태인, TWC 촉매 물품.

청구항 16

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 층이 세리아-지르코니아 및 란타나-알루미나 상에 함침된 팔라듐을 포함하고, 상기 제 1 층이 산화바륨을 추가로 포함하는, TWC 촉매 물품.

청구항 17

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 층이 상류 구역 및 하류 구역으로 구역화되고(zoned), 상기 상류 구역은 상기 인 트랩 물질을 포함하는, TWC 촉매 물품.

청구항 18

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재가 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성(monolithic) 허니컴(honeycomb) 기재인, TWC 촉매 물품.

청구항 19

가스 스트림 내 CO, HC 및 NO_x 수준을 감소시키는 방법으로서,

상기 가스 스트림을, 상기 가스 스트림 내 CO, HC 및 NO_x 수준을 감소시키기에 충분한 시간 및 온도에서 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 TWC 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하고, 이때 상기 가스 스트림 내 CO, HC 및 NO_x 수준이 TWC 촉매 물품과 접촉하기 전의 가스 스트림 내 CO, HC 및 NO_x 수준과 비교하여 50% 이상 감소되는, 방법.

청구항 20

배기가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템으로서,

배기가스 스트림을 생성하는 엔진; 및

상기 배기가스 스트림과 유체 연통 (fluid communication)하여 상기 엔진으로부터 하류에 위치하고 CO 및 HC의 저감 및 NO_x의 N₂로의 전환을 위해 구성된 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 TWC 촉매 물품

을 포함하는, 배출물 처리 시스템.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 엔진이 가솔린 엔진 또는 압축 천연가스 (CNG) 엔진이거나 또는 가솔린 자동차, 가솔린 오토바이, CNG 자동차 또는 CNG 오토바이로부터 선택된 이동성 공급원 (mobile source), 또는 발전기 및 펌프장 (pumping station)으로부터 선택된 고정성 공급원 (stationary source)인, 배출물 처리 시스템.

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

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매 조성물, 배기가스 배출을 정화하기 위한 촉매 물품, 및 이를 제조 및 사용하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물의 효율적인 전환을 달성하기 위해 향상된 인 저항성을 갖는 삼방향 전환 촉매 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

내연 기관의 배기가스로 인한 오염을 줄이기 위해 배기가스 처리 시스템 내의 촉매 변환기의 촉매가 사용되어왔다. 예를 들어, 삼방향 전환 (TWC) 촉매는 엔진 배기가스에 존재하는 일산화탄소 (CO), 미연소 탄화수소 (HCs) 및 질소산화물 (NO_x)과 같은 오염 물질을 줄일 수 있다. 삼방향 전환 촉매는 전형적으로 백금족 금속 (PGM), 예를 들어 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd) 및 로듐 (Rh)을 함유한다. Pt 및 Pd는 일반적으로 HC 및 CO 전환에 사용되는 반면, Rh는 NO_x 의 환원에 더 효과적이다.

[0003]

때때로 첨가제 및 윤활제가 엔진 오일에 첨가되어 엔진 부품 상에 마모 방지 코팅을 형성하고 오일에서 산화 방지제 역할을 한다. 이들 첨가제 및 윤활제는 디알킬티오포스페이트 (ZDDP), 아연디티오포스페이트 (ZDTP) 및 아연디티오카르바메이트 (ZDTC)와 같은 화합물을 포함한다. 추가의 인-함유 첨가제 및 윤활제에 대해서는, 예를 들어, 본원에 참조로 포함된 데이비스 (Davis) 등의 미국 특허 제 4,674,447호, 및 코교 (Kogyo) 등의 미국 특허 제 5,696,065호를 참조한다. 엔진은 엔진에서 배기가스 처리 시스템으로 빠져 나가는 엔진 오일의 양을 최소화하도록 설계되었지만, ZDDP 및/또는 연소 부산물, 예를 들어 인산화물 (PO_x)을 포함하는 소량의 엔진 오일이 배기가스 스트림으로 방출되는 것은 불가피하다. 예를 들어, 피스톤 링을 지나서 연소실로 누출되는 오일은 연소 과정을 거쳐 인-함유 연소 부산물을 생성한다. 다른 예로서, 배기 밸브 가이드 및 스템을 지나 누출되는 오일은 연소 공정을 거치지 않을 수 있으며, 그 결과, 촉매 위에 글레이즈(glaze) 층을 형성하는 인-함유 종이 생성될 수 있다. 이러한 방출된 인-함유 종은 촉매 전환기 내부의 촉매 성분 상에 침착되어 이들 촉매 성분 (예를 들어, 삼방향 전환 촉매)의 불활성화를 초래한다. 이 비활성화 과정을 종종 촉매 피독 (catalyst poisoning)이라고 한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 첨가제 및 윤활제가 오일에서 제거될 수 있지만 엔진의 장기적인 내구성이 저하될 수 있다.

[0004]

시간이 지남에 따라 그러한 인-함유 종에 노출된 삼방향 전환 촉매의 활성은 감소한다. 삼방향 전환 촉매는 확산 문제, 백금족 금속 소결, 산소 저장 용량의 손실, 라이트-오프 성능의 저하 및 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 질소 산화물(NO_x) 전환을 포함한 오염 물질 전환 감소를 겪을 수 있다. 전환기 내부의 촉매가 인-함유 종에 노출되는 것을 방지하기 위해, 가드 (예를 들어, 알루미나) 또는 필터가 촉매 성분 앞에 설치되어, 예를 들면 PO_x 에 의한 촉매 피독을 방지할 수 있다. 그러나 가드 또는 필터가 PO_x 로 포화되면 어려움이 발생한다. 예를 들어, 가드 및 필터가 인을 포획하기 위한 블랑쳇 (Blanchet)의 미국 특허 제 5,857,326 호; 헬번 (Hepburn)의 제 7,240,482호; 첸 (Chen)의 제 7,749,472호; 및 이케다 (Ikeda)의 제 9,433,927호를 참고할 수 있으며, 이들의 전체 내용은 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0005]

다행히 엔진 및 배기가스 처리 기술은, 연소 엔진에서 배기가스 처리 시스템으로 전달되는 인-함유 종을 포함하는 오일의 양을 감소시켜, 처리 시스템 내의 촉매가 다양한 정부 규정에 부합되면서도 배기가스 처리 중에 충분히 활성을 유지하도록 한다. 그러나, 엔진 성능이 계속 향상되고 환경 규제가 더욱 엄격해짐에 따라, 배기 처리 촉매 활성은 엔진 수명이 길어짐에 맞춰 증가되고 유지되어야 한다. 예를 들어, 주행 거리가 증가함에 따라 (예: > 100,000 마일), 엔진이 소비하는 오일이 증가하는 것이 일반적이다. 따라서, 엔진으로부터 배출 처리 시스템 촉매를 통과하는 인 함유 종을 포함하는 더 많은 양의 오일이 있을 것이다.

[0006]

따라서, 엔진 성능 및 수명이 증가함에 따라 기능성을 유지하고, 인-함유 종을 함유하는 엔진 배기가스에 내성이 있는 촉매를 제공할 필요가 있다. 감소된 촉매 활성을 보상하기 위해 증가된 백금족 금속 담지량을 요구하지 않고도 엔진 배기가스 중의 디알킬티오포스페이트 및 이의 인-함유 연소 부산물을 효과적으로 제거하거나 충분히 견딜 수 있는 수단을 제공하는 것이 매우 바람직할 것이다.

발명의 내용

[0007]

본 발명은 엔진 배기가스에 존재하는 인-함유 불순물에 대한 저항성이 향상된 삼방향 전환 (TWC) 촉매 조성물 및 촉매 물품에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 삼방향 전환 촉매 물품은 삼방향 전환 촉매 물품을 피독시킬 인-함유 불순물의 적어도 일부를 흡착하기 위한 인 트래핑 물질을 함유한다. 본 발명의 삼방향 전환 촉매 물품은 또한 촉매 활성 금속이 그 위에 배치된 인-저항성 지지체 물질을 함유한다. 인-저항성 지지체 물질은 인 불순물을 함유한 엔진 배기가스에 노출될 때 촉매 활성 금속이 소결되는 것을 방지한다. 이에 한정되는 것은 아니지만, 본 발명의 개시된 삼방향 전환 조성물은 엔진 배기가스에 노출된 촉매 전환기 내의 첫 번째 촉매 성분일 때 인-함유 불순물의 피독 현상을 감소시키는 데 특히 효과적이다.

- [0008] 본 발명의 한 양태는, 기재 상에 촉매 물질을 포함하는 향상된 인 저항성을 갖는 삼방향 전환 촉매 물품에 관한 것으로, 촉매 물질은 기재 상에 배치된 제 1 층 및 제 1 층 상에 배치된 제 2 층을 포함하며, 여기서 제 2 층은, 알칼리 토금속 성분 및 금속 산화물을 포함하는 인 트랩 물질과 인-저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분을 포함하고, 상기 알칼리 토금속 성분은 상기 금속 산화물 상에 지지되거나 또는 상기 금속 산화물과의 복합체 형태이고, 상기 촉매 물질은 일산화탄소 및 탄화수소를 산화시키고 질소 산화물을 환원시키기 위한 삼방향 전환에 효과적인 것이다.
- [0009] 일부 실시양태에서, 개시된 인-저항성 지지체 물질은 지르코니아계 지지체 물질로, 예를 들어 지르코니아, 란타나-지르코니아, 티타니아-지르코니아, 티타니아-란타나-지르코니아, 알루미나-지르코니아, 바리아-지르코니아, 스트론티아-지르코니아, 네오디미아-지르코니아, 프라세오디미아-지르코니아, 산화텅스텐-지르코니아, 니오비아-지르코니아, 이트리아-지르코니아 또는 이들의 조합이다. 일부 특정 실시양태에서, 지르코니아계 지지체 물질은 란타나-지르코니아이다. 일부 양태에서, 란타나-지르코니아는 지르코니아를 약 80 내지 약 99 중량%의 양으로 포함한다.
- [0010] 일부 실시양태에서, 개시된 제 2 층은 로듐 성분을 제 2 층의 총 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 5 중량%의 양으로 함유한다. 일부 실시양태에서, 알칼리 토금속 성분은 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 특정 양태에서, 알칼리 토금속 성분은 산화바륨이다. 일부 실시양태에서, 제 2 층은 산화바륨을 제 2 층의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 40 중량% 함유한다. 일부 구체 양태에서, 금속 산화물은 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합이다. 일부 특정 실시양태에서, 금속 산화물은 알루미나이다. 일부 실시양태에서, 인 트랩 물질은 산화바륨 및 알루미나의 복합체이다.
- [0011] 일부 양태에서, 삼방향 전환 촉매 물품은 제 2 로듐 성분을 추가로 포함하며, 여기서 제 2 로듐 성분은 내화성 금속 산화물 지지체 상에 함침된다. 일부 양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체는 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아 알루미나 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 특정 양태에서, 내화성 금속 산화물 지지체는 란타나-알루미나이다. 다른 이러한 양태에서, 제 2 로듐 성분은 세리아-지르코니아, 란타나-세리아-지르코니아, 네오디미아-세리아-지르코니아, 프라세오디미아-세리아-지르코니아, 이트리아-세리아-지르코니아, 니오비아-세리아-지르코니아, 스트론티아-세리아-지르코니아 또는 이들의 조합 상에 함침된다.
- [0012] 일부 실시양태에서, 제 1 층은 제 1 지지체 물질 상에 함침된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함한다. 일부 양태에서, 제 1 지지체 물질의 적어도 일부는 세리아, 지르코니아, 란타나, 이트리아, 네오디미아, 프라세오디미아, 니오비아 및 이들의 조합으로부터 선택된 산소 저장 성분이다. 일부 양태에서, 산소 저장 성분은 세리아를 약 5 내지 약 75 중량%의 양으로 포함하는 세리아-지르코니아이다. 일부 실시양태에서, 제 1 지지체 물질의 적어도 일부는 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아-알루미나 및 이들의 조합으로부터 선택된 내화성 금속 산화물 지지체이다. 일부 실시양태에서, 개시된 PGM 성분은 팔라듐이다. 일부 실시양태에서, 개시된 제 1 층은 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화란탄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화망간, 산화구리, 산화철, 산화프라세오디뮴, 산화이트륨, 산화네오디뮴 또는 이들의 조합을 추가로 함유한다.
- [0013] 일부 실시양태에서, 제 2 층은 인 트랩 물질과 인-저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분의 물리적 혼합물이다. 일부 실시양태에서, 제 2 층은 제 2 층의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 20 중량%의 알칼리 토금속 성분을 함유한다. 일부 실시양태에서, 인-저항성 지지체 물질은 란타나-지르코니아이고, 알칼리 토금속 성분은 산화바륨이며 이때 산화바륨은 알루미나 상에 지지되거나 산화바륨-알루미나 복합체이다. 일부 실시양태에서, 제 1 층은 세리아-지르코니아 및 란타나-알루미나 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 이때 제 1 층은 산화 바륨을 추가로 포함한다.
- [0014] 일부 실시양태에서, 제 2 층은 상류 구역 및 하류 구역으로 구역화되고, 상류 구역은 인 트랩 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 상류 영역은 기재의 길이의 약 20 내지 약 60%의 길이를 갖는다. 일부 실시양태에서, 기재는 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성(monolithic) 허니컴(honeycomb) 기재, 예를 들어 벽 유동(wall flow) 필터 기재 또는 관통 유동(flow through) 기재이다. 일부 실시양태에서, 촉매 물질은 하나 이상의 벽 상에 코팅되거나, 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성 허니컴 기재의 하나 이상의 벽 내에 함유된다.
- [0015] 본 발명의 다른 양태는, 가스 스트림을 가스 유동 내 CO, HC 및 NOx 수준을 감소시키기에 충분한 시간 및 온도에서 개시된 삼방향 전환 촉매 물품과 접촉시키는 것을 포함하는, 가스 스트림 내 CO, HC 및 NOx 수준을 감소시키는 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 가스 스트림 내 CO, HC 및 NOx 수준은 삼방향 전환 촉매 물품과

접촉하기 전의 가스 스트림 내 CO, HC 및 NO_x 수준과 비교하여 50% 이상 감소된다.

- [0016] 본 발명의 다른 양태는 배기가스 스트림을 처리하기 위한 배기가스 처리 시스템에 관한 것으로, 배기가스 스트림을 생성하는 엔진; 및 배기가스 스트림과 유체 연통하여 엔진으로부터 하류에 위치하고 CO 및 HC의 저감 및 NO_x의 N₂로의 전환에 적합한 삼방향 전환 촉매 물품을 포함한다. 일부 실시양태에서, 엔진은 이동성 공급원이다. 예를 들어, 엔진은 가솔린 엔진 또는 압축천연가스 (CNG) 엔진일 수 있다. 이와 같이, 일부 실시양태에서, 이동성 공급원은 가솔린 자동차, 가솔린 오토바이, CNG 자동차 또는 CNG 오토바이이다. 일부 실시양태에서, 고정성 공급원은 발전기 또는 펌프장을 포함한다.
- [0017] 본 발명은 제한 없이 다음의 실시양태를 포함한다.
- [0018] 실시양태 1: 기재 상의 촉매 물질을 포함하는 향상된 인 저항성 (phosphorus resistance)을 갖는 삼방향 전환 촉매 물품으로서, 이때 촉매 물질은 상기 기재 상에 배치된 제 1 층 및 상기 제 1 층 상에 배치된 제 2 층을 갖고, 제 2 층은 알칼리 토금속 성분 및 금속 산화물을 포함하는 인 트랩 물질 (상기 알칼리 토금속 성분은 상기 금속 산화물 상에 지지되거나 상기 금속 산화물과의 복합체 형태임); 및 인 저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분을 포함하고 촉매 물질은 일산화탄소 및 탄화수소를 산화시키고 질소 산화물을 감소시키기 위한 삼방향 전환에 효과적인, 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0019] 실시양태 2: 인-저항성 지지체 물질은 지르코니아계 지지체 물질인, 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0020] 실시양태 3: 지르코니아계 지지체 물질이 지르코니아, 란타나-지르코니아, 티타니아-지르코니아, 티타니아-란타나-지르코니아, 알루미나-지르코니아, 바리아-지르코니아, 스트론티아-지르코니아, 네오디미아-지르코니아, 프라세오디미아-지르코니아, 산화텅스텐-지르코니아, 니오비아-지르코니아, 이트리아-지르코니아 또는 이들의 임의의 조합인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0021] 실시양태 4: 지르코니아계 지지체 물질이 란타나-지르코니아인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0022] 실시양태 5: 란타나-지르코니아는 지르코니아를 약 80 내지 약 99 중량%의 양으로 포함하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0023] 실시양태 6: 제 2층이 로듐 성분을 약 0.05 내지 약 5 중량%의 양으로 함유하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0024] 실시양태 7: 알칼리 토금속 성분이 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0025] 실시양태 8: 알칼리 토금속 성분이 산화바륨인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0026] 실시양태 9: 제 2 층이 약 1 내지 약 40 중량%의 양으로 산화바륨을 함유하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0027] 실시양태 10: 금속 산화물이 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0028] 실시양태 11: 금속 산화물이 알루미나인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0029] 실시양태 12: 인 트랩 물질이 산화바륨 및 알루미나의 복합체인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0030] 실시양태 13: 제 2 로듐 성분을 추가로 포함하고, 이때 제 2 로듐 성분은, 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아-알루미나 및 이들의 조합물로부터 선택된 내화성 금속 산화물 지지체 상에 함침된, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0031] 실시양태 14: 내화성 금속 산화물 지지체가 란타나-알루미나인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0032] 실시양태 15: 세리아-지르코니아, 란타나-세리아-지르코니아, 네오디미아-세리아-지르코니아, 프라세오디미아-세리아-지르코니아, 이트리아-세리아-지르코니아, 니오비아-세리아-지르코니아, 스트론티아-세리아-지르코니아

또는 이들의 조합물 상에 함침된 제 2 로듐 성분을 추가로 포함하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.

- [0033] 실시양태 16: 제 1 층이, 제 1 지지체 물질 상에 함침된 백금족 금속(PGM) 성분을 포함하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0034] 실시양태 17: 제 1 지지체 물질의 적어도 일부가 세리아, 지르코니아, 란타나, 이트리아, 네오디미아, 프라세오디미아, 니오비아 및 이들의 조합물로부터 선택된 산소 저장 성분인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0035] 실시양태 18: 산소 저장 성분이, 약 5 내지 약 75 중량%의 양으로 세리아를 포함하는 세리아-지르코니아인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0036] 실시양태 19: 제 1 지지체 물질의 적어도 일부가, 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아-알루미나 및 이들의 조합물로부터 선택된 내화성 금속 산화물 지지체인, 임의의 전술한 양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0037] 실시양태 20: 백금족 금속 성분이 팔라듐인, 임의의 전술한 양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0038] 실시양태 21: 제 1 층이 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화란타늄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화망간, 산화구리, 산화철, 산화프라세오디뮴, 산화이트륨, 산화네오디뮴 또는 이들의 임의의 조합물을 추가로 포함하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0039] 실시양태 22: 제 2 층이, 인 트랩 물질과 인 저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분의 물리적 혼합물인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0040] 실시양태 23: 알칼리 토금속 성분이 제 2 층의 약 1 내지 약 20 중량%의 양으로 존재하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0041] 실시양태 24: 인-저항성 지지체 물질이 란타나-지르코니아이고, 알칼리 토금속 성분이 산화바륨이고, 이때 산화바륨은 알루미나 상에 지지되거나 또는 산화바륨-알루미나 복합체 형태인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0042] 실시양태 25: 제 1 층이 세리아-지르코니아 및 란타나-알루미나 상에 함침된 팔라듐을 포함하고, 제 1 층이 산화바륨을 추가로 포함하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0043] 실시양태 26: 제 2 층이 상류 구역 및 하류 구역으로 구역화되고, 상류 구역이 인 트랩 물질을 포함하는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0044] 실시양태 27: 상류 영역은 기재의 길이의 약 20 내지 약 60%의 길이를 갖는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0045] 실시양태 28: 기재는 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성 허니컴 기재인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0046] 실시양태 29: 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성 허니컴 기재는 벽 유동 필터 기재 또는 관통 유동 기재인, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0047] 실시양태 30: 촉매 물질은 하나 이상의 벽 상에 코팅되거나 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성 허니컴 기재의 하나 이상의 벽 내에 포함되는, 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품.
- [0048] 실시양태 31: 가스 스트림 내 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물 수준을 감소시키는 방법으로서, 가스 스트림 내 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물 수준을 감소시키기에 충분한 시간 및 온도에서 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.
- [0049] 실시양태 32: 가스 스트림 내 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물 수준이 삼방향 전환 촉매 물품과 접촉하기 전의 가스 스트림 내 일산화탄소, 탄화수소 및 질소산화물 수준과 비교하여 50% 이상 감소되는, 임의의 전술한 실시양태의 방법.
- [0050] 실시양태 33: 배기ガ스 스트림을 처리하기 위한 배출물 처리 시스템으로서, 배기ガ스 스트림을 생성하는 엔진; 및 배기ガ스 스트림과 유체 연통하여 상기 엔진으로부터 하류에 위치하고 일산화탄소 및 탄화수소의 저감 및 질

소산화물 (NO_x)의 질소 (N_2)로의 전환에 적합한 임의의 전술한 실시양태의 삼방향 전환 촉매 물품을 포함하는 배출물 처리 시스템.

[0051] 실시양태 34: 엔진은 가솔린 엔진 또는 압축 천연 가스 (CNG) 엔진인, 전술한 실시양태의 배출물 처리 시스템.

[0052] 실시양태 35: 엔진은 이동성 공급원인, 임의의 전술한 실시양태의 배출물 처리 시스템.

[0053] 실시양태 36: 이동성 공급원은 가솔린 자동차, 가솔린 오토바이, CNG 자동차 또는 CNG 오토바이로부터 선택되는, 임의의 전술한 실시양태의 배출물 처리 시스템.

[0054] 실시양태 37: 엔진은 고정성 공급원인, 임의의 전술한 실시양태의 배출물 처리 시스템.

[0055] 실시양태 38: 고정성 공급원은 발전기 또는 펌프장인, 임의의 전술한 실시양태의 배출물 처리 시스템.

[0056] 본 발명의 이러한 및 다른 특징, 양태 및 이점은, 이하에서 간략히 설명되는 첨부된 도면과 함께 이후의 상세한 설명을 통해 명백해질 것이다. 본 개시는 상술한 실시양태 중 2, 3, 4개 또는 그 이상의 임의의 조합물뿐만 아니라 본원에 개시된 임의의 2, 3, 4개 또는 그 이상의 특징 또는 요소의 조합물을 포함한다 (이러한 특징 또는 요소가 본원의 특정 실시양태 설명에서 명시적으로 결합되는지와는 무관함). 본 개시는, 이의 임의의 다양한 양태 및 실시양태들에서, 개시된 발명의 임의의 분리 가능한 특징 또는 요소가, 문맥에서 명백하게 달리 지시되지 않는 한, 조합될 수 있는 것으로 의도되는 바와 같이 보이도록 읽혀지는 것을 의도한다. 본 발명의 다른 양태 및 이점은 하기로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0057] 본 발명의 실시양태에 대한 이해를 제공하기 위해 첨부된 도면을 참조하되, 이는 반드시 축척대로 그려진 것은 아니며, 참조 번호는 본 발명의 예시적인 실시양태의 구성 요소를 나타내는 것이다. 도면은 단지 예시적인 것이며 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

도 1은 본 발명에 따른 삼방향 전환 촉매 물품을 포함할 수 있는 허니컴-타입 기재의 사시도이다.

도 2는 도 1에 비해 확대된 부분 단면도로서 모놀리쓰성 관통형 기재를 나타내는 도 1의 기재의 단부 면에 평행한 평면을 따라 취해지며 도 1에 도시된 복수의 가스 유동 통로의 확대도를 도시한다.

도 3은 도 1에 비해 확대된 부분의 단면도로서, 이때 도 1의 허니컴-타입 기재는 벽 유동 필터 기재 모놀리쓰를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 구역화된 촉매 용품의 일 실시양태의 단면도를 도시한다.

도 5는 총 구성 및/또는 구역 구성이 상이한 일련의 촉매 물품을 도시한다.

도 6은 각각 950°C 및 1050°C에서 인(P)의 존재 또는 부재하에 에이징된 분말 샘플 Pd-함유 촉매의 HC 라이트-오프에 대한 T_{50} 을 나타내는 막대그래프다.

도 7은 각각 950°C 및 1050°C에서 인(P)의 존재 또는 부재하에 에이징된 분말 샘플 Rh-함유 촉매에 대한 NO_x 라이트-오프 곡선을 나타내는 일련의 그래프이다.

도 8은 Pd 및 Rh 촉매 (5시간 동안 10% 스텀의 존재하에 희박-풍부 조건 하에서 950°C에서 에이징됨)의 수소 온도-프로그래밍된 환원 (H₂-TPR) 프로파일을 나타내는 선 그래프이다.

도 9는 총 구성의 일련의 상이한 촉매 설계 (예를 들면, 촉매 1 (촉매 #1), 촉매 2 (촉매 #2) 및 촉매 3 (촉매 #3))를 도시한다.

도 10은 인 부재하에 에이징된 촉매 1 (촉매 #1-T), 촉매 2 (촉매 #2-T) 및 촉매 3 (촉매 #3-T)의 코어 및 인의 존재하에 에이징된 촉매 1 (촉매 #1-T + P), 촉매 2 (촉매 #2-T + P) 및 촉매 3 (촉매 #3-T + P)의, 코어의 누적 CO 배출에 대한 GVS 반응기에서의 FTP-72 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다.

도 11은 인의 존재 및 부재하에 에이징된 다양한 촉매 물품의, 누적 HC 배출에 대한 GVS 반응기에서의 FTP-72 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다.

도 12는 인의 존재 및 부재하에서 에이징된 다양한 촉매 물품의, 누적 NO_x 배출에 대한 GVS 반응기에서의 FTP-72 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다.

도 13은 인의 존재 및 부재하에 에이징된 다양한 촉매 물품의, CO 배출에 대한 엔진에서의 FTP-75 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다(단일 근접-결합 1 (CC1) 촉매 시험).

도 14는 인의 존재 및 부재하에 에이징된 다양한 촉매 물품의, HC 배출에 대한 엔진에서의 FTP-75 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다(단일 근접-결합 1 (CC1) 촉매 시험).

도 15는 인의 존재 및 부재하에 에이징된 다양한 전체 부분 촉매의, NOx 배출에 대한 엔진에서의 FTP-75 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다(단일 근접-결합 1 (CC1) 촉매 시험).

도 16은 인의 존재 및 부재하에 에이징된 다양한 전체 부분 촉매의, CO 배출에 대한 차량에서의 FTP-75 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다(CC1 + CC2 촉매 시스템 시험).

도 17은 인의 존재 및 부재하에서 에이징된 다양한 전체 촉매의, HC 배출에 대한 차량에서의 FTP-75 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다(CC1 + CC2 촉매 시스템 시험).

도 18은 인의 존재 및 부재하에서 에이징된 다양한 전체 촉매의, NOx 배출에 대한 차량에서의 FTP-75 시험 결과를 보여주는 선 그래프이다(CC1 + CC2 촉매 시스템 시험).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058]

이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 많은 다른 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명된 실시양태에 제한되는 것으로 해석해서는 안 된다. 오히려, 이들 실시양태는 본 개시가 철저하고 완전하고 당업자에게 본 발명의 범위를 완전히 전달하도록 될 것이다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 단수 형태 표현은 문맥이 명확하게 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다.

[0059]

본 발명은, 촉매 조성물 및 향상된 인 저항성을 갖는 그러한 조성물을 포함하는 삼방향 전환 (TWC) 촉매 물품에 관한 것이다. 본 발명의 삼방향 전환 촉매 물품은 기재 상의 촉매 물질을 포함하고 이때 촉매 물질은 기재 상에 배치된 제 1 층 및 제 1 층 상에 배치된 제 2 층을 포함한다. 제 1 층은 HC, CO 및 NOx로부터 선택된 하나 이상의 오염 물질의 전환을 위해 당업계에 공지된 임의의 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 상기 제 1 층의 촉매 조성물의 예는 전문이 본원에 참조로 포함된 디바(Deeba) 등의 미국 특허 제 6,764,665호를 참조한다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 제 1 층은 PGM-함유 촉매 조성물을 포함하고 이때 PGM 성분(예를 들어, Pd)은 지지체 물질(예를 들어, 내화성 금속 산화물 물질 및/또는 산소 저장 성분) 상에 함침된다.

[0060]

상기 촉매 물질의 제 2 층은 로듐-함유 촉매 조성물이다. 상기 로듐-함유 촉매 조성물은 인 트랩 물질 및 로듐 성분을 포함하고, 로듐 성분은 인 저항성 지지체 물질 상에 함침된다. 인 저항성 지지체 물질은 지르코니아계 지지체 물질(예를 들어, 란타나-지르코니아)을 포함하고, 이는, PO_x와 같은 인-함유 종을 갖는 배기ガス 유동에 노출될 때 인에 의한 피독 현상에 대해 증가된 저항성을 나타낸다. 인 트랩 물질은, 금속 산화물(예를 들어, 알루미나) 상에 지지되거나 금속 산화물과의 복합체 형태인 알칼리 토금속 성분(예를 들어, BaO)을 포함한다. 인 트랩의 목적은 그러한 인-함유 종을 비가역적으로 결합함으로써 엔진 배기ガス로부터 인-함유 종을 영구적으로 제거하여 촉매의 피독 현상을 감소시키는 것이다.

[0061]

본원에 사용된 용어 "촉매" 또는 "촉매 조성물"은 반응을 촉진시키는 물질을 지칭한다.

[0062]

본원에 사용된 용어 "상류" 및 "하류"는 엔진으로부터 배기관을 향하는 엔진 배기ガス 스트림에 대한 상대적 방향을 나타내며, 이때 엔진이 상류 위치에 있고 배기관과 필터 및 촉매와 같은 오염 제거 물질이 엔진의 하류에 있다.

[0063]

본원에 사용된 용어 "스트림"은 일반적으로, 고체 또는 액체 입자상 물질을 함유할 수 있는 유동 가스의 임의의 조합물을 지칭한다. "가스 스트림" 또는 "배기ガス 스트림"이라는 용어는, 액체 방울, 고체 미립자 등과 같은 혼입된 비기체 성분을 함유할 수 있는, 연소 엔진의 배기ガス와 같은 가스 성분의 스트림을 의미한다. 연소 엔진의 배기ガス 스트림은 전형적으로 연소 생성물 (CO₂ 및 H₂O), 불완전 연소 생성물 (일산화탄소 (CO) 및 탄화수소 (HC)), 질소 산화물 (NO_x), 가연성 및/또는 탄소질 입자성 물질(그을음), 및 미반응 산소와 질소를 추가로 포함한다.

[0064]

본원에 사용된 용어 "기재"는 촉매 조성물이 상부에 배치되는 모놀리쓰성 물질을 지칭한다.

[0065]

본원에 사용된 용어 "지지체"는 촉매 귀금속이 상부에 적용되는 임의의 고표면적 물질, 일반적으로 금속 산화물

물질을 지칭한다.

[0066]

본원에 사용된 용어 "워시코트"는, 예컨대 허니컴 캐리어 부재와 같은 기재 물질에 적용되는 측매 또는 다른 물질의 얇은 부착성 코팅의 분야에서 통상적인 의미를 가지며, 이는 처리되는 가스 유동의 통과를 허용하기 충분할 만큼 다공성이다. 워시코트는, 액체 비히를 중에 특정 고형분 함량(예를 들어, 중량 기준으로 30% 내지 90%)의 입자를 함유하는 슬러리를 제조한 후, 워시코트층을 제공하기 위해 기재 상에 코팅되고 건조되어 형성된다.

[0067]

본원에 사용된 용어 "측매 물품"은 원하는 반응을 촉진시키는 데 사용되는 부재(element)를 지칭한다. 예를 들어, 측매 물품은 기재 상에 측매 조성물을 함유하는 워시코트를 포함할 수 있다.

[0068]

본원에 사용된 "함침된" 또는 "함침"은 측매 물질이 지지체 물질의 다공성 구조로 침투하는 것을 의미한다.

[0069]

"저감"이라는 용어는 임의의 수단에 의해 야기되는 양의 감소를 의미한다.

[0070]

측매 물질

[0071]

본 발명의 측매 물질은 2개의 측매 조성물을 포함하며, 이들은 TWC 측매 물품을 생성하기 위해 층 구성으로 기재 상에 배치될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 측매 물품은 일반적으로 기재 상에 직접 배치된 제 1 층 및 제 1 층의 상부에 배치된 제 2 층을 포함한다. 하기에 보다 상세히 기술된 바와 같이 측매 물질의 제 1 층은 HC, CO 및/또는 NO_x의 전환을 위해 당 업계에 공지된 임의의 측매 조성물(본원에서 "백금족 금속 (PGM)-함유 측매 조성물"로 지칭됨)을 함유할 수 있다. 제 2 층의 측매 조성물은 인 저항성 특성을 갖는 하나 이상의 측매 성분(본 명세서에서 "로듐-함유 측매 조성물"로 지칭됨)을 함유한다.

[0072]

로듐-함유 측매 조성물

[0073]

로듐-함유 측매 조성물은 하나 이상의 로듐 성분 및 인 트랩 물질을 포함한다. 로듐 성분은 로듐 금속, 로듐 산화물 및 이들의 조합물로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 로듐 성분은 인-저항성 지지체 물질 상에 함침된다. 본원에 사용된 인-저항성 지지체 물질은 엔진 배기ガ스에 존재하는 인 종에 대해 화학적 및 물리적 안정성을 나타내는 금속 산화물-함유 물질이다. 일부 실시양태에서, 인 저항성 지지체 물질은 지르코니아계 지지체 물질이다. 지르코니아계 지지체 물질은 지르코니아를 약 50 내지 약 99 중량%, 약 60 내지 약 99 중량%, 약 70 내지 약 99 중량%, 약 80 내지 약 99 중량% 또는 약 90 내지 약 99 중량%의 양으로 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 지르코니아계 지지체 물질은 예를 들면 La, Mg, Ba, Sr, Zr, Ti, Si, Ce, Mn, Nd, Pr, Sm, Nb, W, Y, Nd, Mo, Fe, Al 또는 이들의 조합물과 같은 알칼리 금속, 반금속, III족 금속 및/또는 전이 금속의 산화물로 개질된 지르코니아이다. 일부 실시양태에서, 지르코니아계 지지체 물질을 개질하는데 사용되는 알칼리 금속, 반금속, III족 금속 및/또는 전이 금속 산화물(들)의 양은 상기 지르코니아계 지지체 물질의 양을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%의 범위일 수 있다. 지르코니아계 지지체 물질의 예는 란타나-지르코니아, 티타니아-지르코니아, 티타니아-란타나-지르코니아, 알루미나-지르코니아, 바리아-지르코니아, 스트론티아-지르코니아, 네오디미아-지르코니아, 프라세오디미아-지르코니아, 산화텅스텐-지르코니아, 니오비아-지르코니아, 이트리아-지르코니아 또는 이들의 조합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 인 저항성 지지체 물질은 지르코니아이다.

[0074]

일부 실시양태에서, 로듐-함유 측매 조성물은 둘 이상의 로듐 성분을 포함하며 이때 로듐 성분은 동일하거나 상이할 수 있고 로듐 성분은 동일하거나 상이한 지지체 물질 상에 존재한다. 전형적으로, 하나의 이러한 로듐 성분은 상기 개략된 바와 같고, 다른 로듐 성분은 다양할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 조성물은, 세리아-지르코니아, 네오디미아-세리아-지르코니아, 란타나-세리아-지르코니아, 프라세오디미아-세리아-지르코니아, 이트리아-세리아-지르코니아, 니오비아-세리아-지르코니아, 스트론티아-세리아-지르코니아 및 이들의 조합물로부터 선택된 세리아계 지지체 물질 상에 지지된 로듐 성분을 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 조성물은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 로듐 성분을 추가로 포함한다. 본원에 사용된 "내화성 금속 산화물 물질"은, 가솔린 또는 압축된 천연가스 엔진 배기ガ스와 관련된 온도와 같은 고온에서 화학적 및 물리적 안정성을 나타내는 금속-함유 산화물 물질을 지칭한다. 예시적인 내화성 금속 산화물 물질은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합물, 예컨대 원자-도핑된 조합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 물질은, 알칼리 금속, 반금속 및/또는 전이 금속, 예를 들어 La, Mg, Ba, Sr, Zr, Ti, Si, Ce, Mn, Nd, Pr, Sm, Nb, W, Y, Nd, Mo, Fe 또는 이들의 조합물의 금속 산화물(들)로 개질된 내화성 금속 산화물 물질이다. 일부 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 물질을 개질하는데 사용되는 알칼리 금속, 반금속 및/또는 전이 금속 산화물(들)의 양은 내화성 금속 산화물 물질의 양을 기준으로 약 0.5 중량% 내지 약 50 중량%의 범위일 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 로듐-함유 측매 조성물은 로듐 성분의 총

중량을 기준으로 약 0.1:10 내지 약 10:0.1의 중량비로 2개의 로듐 성분을 포함한다. 내화성 금속 산화물 물질의 예시적인 조합물은 지르코니아-안정화된 알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 란타나-네오디미아-알루미나 및 세리아-알루미나를 포함한다. 일부 특정 실시양태에서, 내화성 금속 산화물 물질은 란타나-알루미나이다. 둘 이상의 로듐 성분을 함유하는 로듐-함유 촉매 조성물의 경우, 내화성 금속 산화물 지지된 로듐 성분은 인-저항성 물질 지지된 로듐 성분과 상이하다는 것을 이해하여야 한다(예를 들어, 지지체 물질이 상이하고, 선택적으로 특정 로듐 성분이 다르다).

[0075] 일부 실시양태에서, "감마 알루미나" 또는 "활성화된 알루미나"로도 지칭되는 알루미나 지지체 물질과 같은 고표면적 내화성 금속 산화물 물질이 사용되며, 이는 전형적으로 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 를 초과하는 BET 표면적을 나타내며, 종종 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 그 이상까지 나타낸다. "BET 표면적"은 N_2 흡착에 의해 표면적을 결정하는 브루나우어 에멧 텔러 (Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 지칭하는 일반적인 의미를 갖는다. 하나 이상의 실시양태에서, BET 표면적은 약 100 내지 약 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다. 유용한 상업적인 알루미나는 높은 벌크 밀도의 감마-알루미나 및 낮거나 중간인 벌크 밀도의 대 기공 감마-알루미나와 같은 고표면적 알루미나를 포함한다.

[0076] 로듐 성분(들)의 농도는 다양할 수 있지만, 일반적으로 상부에 함침된 지지체 물질의 중량에 대해 약 0.05 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.1 내지 약 3 중량%, 또는 약 0.5 내지 약 2.5 중량% 일 것이다. 로듐 성분의 양은 다양할 수 있다. 예를 들어, 로듐 성분의 양은 로듐-함유 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

[0077] 로듐-함유 촉매 조성물에서 인 트랩 물질은, 바람직하지 않은 인-함유 종합유 종(예를 들어, 영구적으로 결합)함으로써 엔진 배기가스로부터 바람직하지 않은 인 종을 제거할 수 있는 임의의 물질일 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 인 트랩 물질은, 금속 산화물 상에 지지된 알칼리 토금속 성분 또는 금속 산화물과 복합체 형태의 알칼리 토금속 성분이다. 본원에 사용된 "알칼리 토금속 성분"은 알칼리 토금속 또는 이의 산화물, 예컨대 마그네슘 (Mg), 칼슘 (Ca), 스트론튬 (Sr), 바륨 (Ba), 이들의 산화물 및 이들의 혼합물이다. 일부 실시양태에서, 알칼리 토금속 성분은 산화바륨 (BaO)이다. 인 트랩 물질에 존재하는 알칼리 토금속 성분의 농도는 다양할 수 있지만, 전형적으로 인 트랩 물질의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 50 중량%, 약 1 내지 약 40 중량%, 약 1 내지 약 30 중량% 또는 약 1 내지 약 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 인 트랩 물질과 관련된 금속 산화물은, 예를 들어 전이 금속, III족 금속, 란타나이드 및 이들의 조합물로부터 선택되는 알칼리 토금속 이외의 금속의 산화물이다. 예시적인 금속 산화물은 알루미나, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합물이다. 일부 실시양태에서, 로듐-함유 촉매 조성물에 존재하는 알칼리 토금속 성분의 양은 다양할 수 있다. 예를 들어, 로듐-함유 촉매 조성물에서 알칼리 토금속 성분의 양은 로듐-함유 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 내지 약 60 중량%를 구성할 수 있다.

[0078] 일부 실시양태에서, 로듐-함유 촉매 조성물은 인-저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분과 인 트랩 물질의 물리적 혼합물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 로듐 성분의 양은 다양할 수 있다. 하나의 특정 실시양태에서, 로듐-함유 촉매 조성물은, 알루미나 상에 지지된 산화 바륨을 포함하는 인 트랩 물질과 란타나-지르코니아 상에 함침된 로듐 성분을 포함한다.

백금족 금속 (PGM) 함유 촉매 조성물

[0080] PGM-함유 촉매 조성물은 백금족 금속 성분을 포함하고 이때 "백금족 금속 성분" 또는 "PGM 성분"은 백금족 금속 또는 그의 산화물, 예컨대 팔라듐 (Pd), 백금 (Pt), 루테늄 (Ru), 로듐 (Rh), 오스뮴 (Os), 이리듐 (Ir), 이들의 산화물 또는 이들의 혼합물을 지칭한다. 일부 실시양태에서, 백금족 금속 성분은 팔라듐 (Pd)이다. 일부 실시양태에서, PGM 성분은, 내화성 금속 산화물 물질, 산소 저장 성분 및 이들의 조합물로부터 선택된 다공성 지지체 물질 상에 함침된다. 일부 실시양태에서, 지지체 물질의 적어도 일부는 내화성 금속 산화물 물질이다. 일부 실시양태에서, 지지체 물질의 적어도 일부는 산소 저장 성분 (OSC)이다. 본원에 사용된 "OSC"는 산소 저장 능력을 보이는 산소 저장성분을 지칭하고, 이는, 종종 다가 산화 상태를 갖고 산화 조건에서 산소 (O_2) 또는 산화 질소 (NO_2)와 같은 산화제와 활발하게 반응할 수 있거나 환원 조건에서 일산화탄소 (CO), 탄화수소 (HC) 또는 수소 (H_2)와 같은 환원제와 활발하게 반응할 수 있는 물질이다. 특정 예시적인 OSC는 희토류 금속 산화물이며, 이는 원소 주기율표에 정의된 스칸듐, 이트륨 및/또는 란타늄 계열의 산화물이다. 적합한 산소 저장 성분의 예는 세리아 및 프라세오디미아 및 이들의 조합물을 포함한다.

[0081] 일부 실시양태에서, 산소 저장 성분은 세리아를 포함한다. 일부 실시양태에서, OSC는, 예를 들면 지르코늄

(Zr), 티타늄 (Ta), 란타늄 (La), 프라세오디뮴 (Pr), 네오디뮴 (Nd), 니오븀 (Nb), 이트륨 (Y), 니켈 (Ni), 망간 (Mn), 철 (Fe) 구리 (Cu), 은 (Ag), 금 (Au), 사마륨 (Sm), 가돌리늄 (Gd) 및 상기 금속 중 하나 이상을 포함하는 조합물을 포함하는 하나 이상의 다른 물질과 조합된 세리아를 포함한다. 예를 들어, 산화지르코늄 (ZrO_2), 티타니아 (TiO_2), 프라세오디미아 (Pr_6O_{11}), 이트리아 (Y_2O_3), 네오디미아 (Nd_2O_3), 란타나 (La_2O_3), 산화가돌리늄 (Gd_2O_3), 또는 상기 중 하나 이상을 포함하는 혼합물을 비롯한 다양한 산화물(예를 들어, 산소(O)와 조합된 금속)이 사용될 수 있다.

[0082] 이러한 조합물은 혼합 산화물 복합체로 지칭될 수 있다. 예를 들어, "세리아-지르코니아 복합체"는, 어느 성분의 양을 지정하지 않고 세리아 및 지르코니아를 포함하는 복합체를 의미한다. 적합한 세리아-지르코니아 복합체는 세리아 함량이 전체 세리아-지르코니아 복합체의 약 5 중량% 내지 약 95 중량%, 바람직하게는 약 5 중량% 내지 약 75 중량%, 더욱 바람직하게는 약 10 중량% 내지 약 70 중량%인 복합체를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. (예를 들어, 약 5% 이상, 약 15% 이상, 30% 이상, 40% 이상, 50% 이상, 60% 이상, 70% 이상, 80% 이상, 90% 이상, 또는 약 95% 이상과 100% 상한의 세리아 함량).

[0083] PGM 성분(예를 들어, Pd)의 농도는 다양할 수 있지만, 일반적으로 상부에 함침된 지지체 물질의 중량에 대해 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%일 것이다. PGM 성분-함유 촉매 조성물에서 PGM 성분(예를 들어, Pd)의 양은 다양할 수 있다. 예를 들어, PGM-함유 촉매 조성물에서 PGM 성분의 양은 PGM 성분-함유 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 내지 약 10 중량%를 구성할 수 있다. 일부 실시양태에서, PGM-함유 촉매 조성물은 산화바륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화스트론튬, 산화란타늄, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화구리, 산화철, 산화프라세오디뮴, 산화이트륨, 산화네오디뮴 및 이들의 조합물로부터 선택된 금속 산화물을 추가로 포함한다. 금속 산화물의 양은 다양할 수 있지만, 일반적으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량% 일 것이다. 일부 실시양태에서, 금속 산화물은 PGM-함유 촉매 조성물에 존재하는 PGM 성분-함침된 지지체 물질과 물리적으로 혼합된다.

촉매 물품

[0084] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 본 발명의 촉매 물품의 기재는 자동차 촉매를 제조하는데 전형적으로 사용되는 임의의 물질로 구성될 수 있으며, 전형적으로 금속 또는 세라믹 모놀리쓰성 허니컴 구조를 포함한다. 기재는 전형적으로, 본원에 기재된 촉매 조성물을 포함하는 워시코트가 적용되고 부착되어 촉매 조성물의 담체 (carrier)로서 작용하는 복수의 벽 표면을 제공한다.

[0085] 예시적인 금속 기재는 내열 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인리스 스틸뿐만 철이 실질적 또는 주요 성분인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있으며, 이들 금속의 총량은 유리하게는 합금의 15 중량% 이상을 차지할 수 있으며, 예를 들면 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄 및 최대 20 중량%의 니켈을 포함할 수 있다. 상기 합금은 또한 소량 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 함유할 수 있다. 금속 기재의 표면은 고온, 예를 들어 1000°C 이상에서 산화되어 기재 표면 상에 산화층을 형성할 수 있으며, 이는, 합금의 내식성을 개선시키고 금속 표면에 대한 워시코트 층의 접착을 촉진시킨다.

[0086] 기재를 구성하는데 사용되는 세라믹 물질은 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어, 코디어라이트, 멜라이트, 코디어라이트- α 알루미나, 질화규소, 지르콘 멜라이트, 스포듀멘, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페탈라이트, α -알루미나, 알루미노실리케이트 등이 있다.

[0087] 통로가 유체 유동에 개방되도록 기재의 입구에서 출구 면까지 연장되는 복수의 미세한 평행 가스 유동 통로를 갖는 모놀리쓰성 관통-유동 기재와 같은 임의의 적합한 기재가 사용될 수 있다. 입구로부터 출구까지 본질적으로 직선 경로인 상기 통로는 벽에 의해 한정되며, 상기 벽 위에는 촉매 물질이 워시코트로서 코팅되어 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉되도록 한다. 모놀리쓰성 기재의 유동 통로는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 정현파형 (sinusoidal), 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상일 수 있는 얇은 벽 채널이다. 이러한 구조는 약 60 내지 약 1200개 이상의 가스 입구 개구 (즉, "셀")/단면의 제곱인치 (cpsi), 보다 일반적으로는 약 300 내지 600개의 cpsi를 함유할 수 있다. 관통-유동 기재의 벽 두께는 다양할 수 있으며, 전형적인 범위는 0.002 내지 0.1인치이다. 대표적인 상업적으로 입수 가능한 관통-유동 기재는 400개의 cpsi 및 6 mil의 벽 두께, 또는 600 개의 cpsi 및 4 mil의 벽 두께를 갖는 코디어라이트 기재다. 그러나 본 개시는 특정 기재 유형, 물질 또는 기하학적 구조로 제한되지 않는 것임이 이해될 것이다.

[0088] 대안적인 실시양태에서, 기재는 벽-유동 기재일 수 있고 이때 각각의 통로는 기재 본체의 일 단부에서 비-다공성 플러그로 차단되고, 다른 통로는 반대쪽 단부 면에서 차단된다. 이것은, 벽-유동 기재의 다공성 벽을 통한

가스 유동이 출구에 도달하는 것을 필요로 한다. 이러한 모놀리쓰성 기재는 최대 약 700 개 또는 그 이상의 cpsi, 예컨대 약 100 내지 400 개의 cpsi 및 보다 전형적으로는 약 200 내지 약 300개의 cpsi를 함유할 수 있다. 셀의 단면 형상은 전술한 바와 같이 변할 수 있다. 벽-유동 기재는 전형적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 갖는다. 대표적인 상업적으로 입수 가능한 벽-유동 기재는 다공성 코디어라이트로 구성되는데, 이의 예는 200개의 cpsi 및 10 mil 벽 두께 또는 300개의 cpsi 및 8 mil 벽 두께, 및 45 내지 65% 사이의 벽 기공률을 갖는다. 알루미늄-티타네이트, 탄화규소 및 질화규소와 같은 다른 세라믹 물질도 벽-유동 필터 기재로서 사용된다. 그러나 본 개시는 특정 기재 유형, 물질 또는 기하학적 구조로 제한되지 않는 것임이 이해될 것이다. 기재가 벽-유동 기재인 경우, 이와 관련된 촉매 조성물은 벽의 표면 상에 배치될 뿐만 아니라 기공성 벽의 기공 구조 내로 침투할 수 있다(즉, 기공 개구를 부분적으로 또는 완전히 폐쇄함).

[0090] 도 1 및 2는 본원에 기술된 바와 같은 워시코트 조성물로 코팅된 관통-유동 기재 형태의 예시적인 기재(2)를 도시한다. 도 1을 참조하면 예시적인 기재(2)는 원통형 형상 및 원통형 외부 표면(4), 상류 단부 면(6) 및 단부 면(6)과 동일한 상응하는 하류 단부 면(8)을 갖는다. 기재(2)는 그 내부에 형성된 복수의 미세한 평행 가스 유동 통로(10)를 갖는다. 도 2에 도시된 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고, 기재(2)를 통해 상류 단부 면(6)으로부터 하류 단부 면(8)까지 연장되며, 통로(10)는, 기재를 통해 이의 가스 유동 통로(10)를 거쳐 길이 방향으로 유체, 예를 들어 가스 스트림이 흐를 수 있도록 막히지 않는다. 도 2에서 보다 쉽게 알 수 있듯이, 벽(12)은 가스 유동 통로(10)가 실질적으로 규칙적인 다각형 형상을 갖도록 치수화 및 구성된다. 도시된 바와 같이, 워시코트 조성물은 원하는 경우 다중의 별개의 층으로 적용될 수 있다. 예시된 실시양태에서, 워시코트는 담체 부재의 벽(12)에 부착된 이산된(discrete) 제 1 워시코트 층(14) 및 제 1 워시코트 층(14) 위에 코팅된 이산된 제 2 워시코트 층(16)으로 이루어진다. 본 발명은 하나 이상(예를 들어, 2, 3 또는 4층)의 워시코트 층으로 실시될 수 있으며, 도 2에 예시된 2-층 실시양태에 국한되지 않는다.

[0091] 예를 들어, 일 실시양태에서, 촉매 물품은 다중 층을 갖는 촉매 물질을 포함하며, 각 층은 상이한 조성을 갖는다. 촉매 물질의 층의 순서는 촉매 물품의 촉매 활성에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 제 1 층 (예를 들어, 도 2의 층 (14))은 본원에 개시된 바와 같은 PGM-함유 촉매 조성물을 포함하고, 제 2 층 (예를 들어, 도 2의 층 (16))은 본 명세서에 개시된 바와 같은 로듐-함유 촉매 조성물을 포함한다.

[0092] 본 개시에 따르면, 층의 순서는 특히 관련이 있다. 내부 (제 1) 층은 외부 (제 2) 층보다 엔진 배기ガ스 (인-함유 층 포함)에 덜 노출되기 때문에, 제 2 층이 더 많은 인 저항성 조성물을 포함하는 것이 중요하다. 따라서, 외부 (제 2) 층은 일반적으로 (인 저항성 물질 포함하는) 상기 로듐-함유 촉매 조성물을 포함한다. 이 외층 내의 인 트랩 물질은 촉매에 결합하는 인-함유 층(예를 들어, 촉매 피독을 초래함)을 결합시킴으로써 촉매 조성물을 인-함유 층에 의한 비활성화로부터 보호한다. 이 외층 내의 인 저항성 지지체 물질은, 예를 들어 로듐 소결을 감소/방지함으로써 인-함유 층에 대해 추가적인 안정성을 제공한다.

[0093] 도 3은 본원에 개시된 워시코트 조성물로 코팅된 벽 유동 필터 기재 형태의 예시적인 기재 (2)를 도시한다. 도 3에 도시된 바와 같이, 예시적인 기재 (2)은 복수의 통로 (52)를 갖는다. 통로는 필터 기재의 내벽 (53)에 의해 판형으로 둘러싸인다. 기재는 입구 단부 (54) 및 출구 단부 (56)를 갖는다. 교변(alternate) 통로들이 입구 단부는 입구 플러그 (58)로, 출구 단부는 출구 플러그 (60)로 막혀서, 입구 (54) 및 출구 (56)에서 대향 바둑판 패턴을 형성한다. 가스 스트림 (62)은 막히지 않은 채널 입구 (64)를 통해 들어가고, 출구 플러그 (60)에 의해 정지되고 채널 벽 (53) (다공성)을 통해 출구 측 (66)으로 확산된다. 가스는 입구 플러그 (58)로 인해 벽의 입구 측으로 다시 통과할 수 없다. 본 발명에 사용된 다공성 벽 유동 필터는 상기 요소의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 그 상부에 갖거나 그 내부에 함유하도록 촉매화된다. 촉매 물질이 요소 벽의 입구 측에만, 출구 측에만, 입구 및 출구 측 모두에 존재할 수 있거나, 벽 자체가 촉매 물질의 전부 또는 일부를 구성할 수 있다. 본 발명은 상기 요소의 입구 및/또는 출구 벽에 하나 이상의 촉매 물질 층을 사용하는 것을 포함한다.

[0094] 일부 실시양태에서, 기재는 별도의 워시코트 슬러리에 함유된 적어도 2 개의 층으로 코팅될 수 있으며 이때 적어도 하나의 층은 축 방향-구역화된 구조이다. 예를 들어, 동일한 기재가 하나의 층의 단일 워시코트 슬러리 및 다른 층의 2 개의 상이한 워시코트 슬러리로 코팅될 수 있으며 이때 각각의 워시코트 슬러리는 상이하다. 이것은 도 4를 참조하여 보다 쉽게 이해될 수 있는데, 도 4는, 제 1 층이 기재 (22)의 전체 길이를 따라 위치된 워시코트 구역 (28)을 포함하고 제 2 층이 기재 (22)의 길이를 따라 나란히 위치된 2 개의 워시코트 구역 (24, 26)을 포함하는 실시양태를 도시한다. 특정 실시양태의 워시코트 구역 (24)은 기재 (22)의 입구 단부 (25)로부터 기재 (22)의 길이의 약 5% 내지 약 95%, 약 10 내지 약 80%, 약 15 내지 약 75%, 또는 약 20 내지 약 60%의 범위로 연장된다. 워시코트 구역 (26)은 기재 (22)의 출구 (27)로부터 기재 (22)의 총 축 방향 길이의 약 5% 내

지 약 95 %, 약 10 내지 약 80%, 약 15 내지 약 75%, 또는 약 20 내지 약 60%로 연장된다.

[0095] 예를 들어, 단일 촉매 조성물 (예를 들어, PGM-함유 촉매 조성물 및/또는 로듐-함유 촉매 조성물)은 이들의 개별 성분으로 분리될 수 있지만, 상기 설명은 이들 조성물 전체에 초점을 둔다. 이들 개별 성분의 상이한 워시코트 슬러리는 제조되어 구역화된 구성으로 동일한 기재 상에 적용될 수 있다. 일부 실시양태에서, 로듐-함유 촉매 조성물의 성분 (예를 들어, 인 트랩 물질 및 인-저항성 지지체 상에 함침된 로듐 성분)은 동일한 층에 구역화된다. 도 4를 다시 참조하여 예를 들면, 도 4에 도시된 바와 같이, 워시코트 구역 (24)은 기재의 입구 단부 (25)로부터 기재 (22) 길이의 약 5% 내지 약 95%의 범위로 연장되는 인 트랩 물질을 나타낼 수 있다. 따라서, 로듐 성분을 포함하는 워시코트 구역 (26)은 기재 (22)의 출구 (27)로부터 연장되는 구역 (24)에 나란히 위치된다.

[0096] 다른 예에서, 로듐-함유 촉매 조성물은 2 개의 상이한 로듐 성분 및 인 트랩 물질을 포함한다. 다시 도 4를 참조하면, 워시코트 구역 (24)은 인 트랩 물질과 혼합된 제 1 로듐 성분을 나타내고, 기재의 입구 단부 (25)로부터 기재 (22)의 길이의 약 5% 내지 약 95%의 범위로 연장된다. 따라서, 제 2 로듐 성분을 포함하는 구역 (26)은 기재 (22)의 출구 (27)로부터 연장되어 구역 (24)에 나란히 위치된다. 도 5는 층형 및 구역화된 촉매 물품의 특정 실시양태에 대한 것이다.

[0097] 워시코트 또는 촉매 금속 성분 또는 조성물의 다른 성분의 양을 기술할 때, 촉매 기재의 단위 부피당 성분의 중량 단위를 사용하는 것이 편리하다. 그러므로 본원에서는, 입방 인치당 그램 ("g/in³") 및 입방 피트 당 그램 ("g/ft³") 단위가 공극 공간의 부피를 포함하는 기재의 부피당 성분의 중량을 의미하는 것으로 사용된다. g/L과 같은 부피당 중량의 다른 단위도 때때로 사용된다. 촉매 기재 상의 촉매 물품 (즉, 제 1 지지체 상에 함침된 PGM 성분 및 인-저항성 지지체 물질 상에 함침된 로듐 성분)의 총 담지량은 전형적으로 약 0.5 내지 약 6 g/in³, 보다 전형적으로는 약 1 내지 약 5 g/in³, 또는 약 1 내지 약 3.5 g/in³이다. 지지체 물질이 없는 활성 금속 (예를 들어, PGM 성분 및/또는 로듐 성분)의 총 담지량은 전형적으로 각 층에 대해 약 0.1 내지 약 200 g/ft³, 약 0.1 내지 약 100 g/ft³, 약 1 내지 약 50 g/ft³, 약 1 내지 약 30 g/ft³, 또는 약 5 내지 약 25 g/ft³이다. 이러한 단위 부피당 중량은 전형적으로, 상응하는 촉매 워시코트 조성물로 처리하기 전 및 후에 촉매 기재를 칭량함으로써 계산되며, 처리 공정은 고온에서 촉매 기재를 건조 및 하소시키는 것을 포함하기 때문에, 이들 중량은 본질적으로 워시코트 슬러리의 모든 물이 제거되었으므로 본질적으로 무용매 촉매 코팅을 나타낸다.

촉매 조성물의 제조방법

[0099] PGM-함유 촉매 조성물의 PGM-함침된 지지체 물질 (예를 들어, 내화성 금속 산화물 지지체 및/또는 산소 저장 성분) 및 로듐-함유 촉매 조성물의 로듐-함침된 지지체 물질 (예를 들어, 내화성 금속 산화물 지지체 및/또는 지르코니아계 지지체)의 제조는 전형적으로, 지지체 물질을 미립자 형태로 각각 팔라듐 및/또는 로듐 전구체 용액과 같은 활성 금속 용액으로 함침시키는 것을 포함한다. 활성 금속 (예를 들어, 팔라듐 및/또는 로듐)은 초기 습윤 기술을 사용하여 동일한 지지체 입자 또는 별도의 지지체 입자 내로 함침될 수 있다. 모세관 함침 또는 건식 함침으로도 불리는 초기 습윤 함침 기술은 일반적으로 비균질 물질, 즉 촉매의 합성에 사용된다. 전형적으로, 금속 전구체를 수성 또는 유기 용액에 용해시킨 다음, 금속-함유 용액을 첨가된 용액의 부피와 동일한 기공 부피를 갖는 촉매 지지체에 첨가한다. 모세관 작용은 상기 용액을 지지체의 기공 내로 끌어당긴다. 지지체 기공 부피를 초과하여 첨가된 용액은 용액 수송이 모세관 작용 공정에서 이보다 훨씬 느린 확산 공정으로 변경되도록 한다. 이어서 촉매를 건조 및 하소시켜 용액 내의 휘발성 성분을 제거하고 촉매 지지체의 표면에 금속을 침착시킬 수 있다. 함침된 물질의 농도 프로파일은 함침 및 건조 동안 기공 내의 물질 전달 조건에 의존한다.

[0100] 지지체 입자는 전형적으로, 습한 고체를 형성하기 위해 실질적으로 모든 용액을 흡수하기에 충분하도록 건조된다. 활성 금속의 수용성 화합물 또는 착물의 수용액이 일반적으로 활용되는데, 예를 들어, 로듐이 활성 금속인 경우, 염화로듐, 질산로듐 (예를 들어, Ru(NO)₃ 및 이의 염), 아세트산 로듐, 또는 이들의 조합물이 사용되고, 팔라듐이 활성 금속인 경우, 질산팔라듐, 팔라듐 테트라아민, 아세트산 팔라듐 또는 이들의 조합물이 사용된다.

[0101] 활성 금속 용액으로 지지체 입자를 처리한 후, 입자를 건조시키는데 예를 들어 일정 시간 (예를 들어, 1 내지 3 시간) 동안 상승된 온도 (예를 들어, 100 내지 150°C)에서 열처리함으로써 입자를 건조시키고, 이어서 하소하여 활성 금속을 보다 촉매적으로 활성인 형태로 전환시킨다. 예시적인 하소 공정은 약 400 내지 550°C의 온도에서 10분 내지 3시간 동안 공기 중에서 열처리하는 것을 포함한다. 원하는 수준의 활성 금속 함침에 도달하기 위해

필요에 따라 상기 공정을 반복할 수 있다.

[0102] 일부 실시양태에서, PGM 함침된 지지체 물질은 상기 상세히 개시된 바와 같이 그 조성물의 다른 성분과 혼합된다. 일부 실시양태에서, 로듐-함침된 지지체 물질은 인 트랩 물질 (예를 들어, 금속 산화물 상에 지지된 알칼리 토금속 성분, 또는 금속 산화물과의 복합체)과 혼합된다.

기재 코팅 공정

[0104] 상기 언급된 촉매 조성물은 전형적으로 상기 언급된 바와 같은 촉매 입자의 형태로 제조된다. 이들 촉매 입자는 허니컴 기재와 같은 촉매 기재를 코팅하기 위해 물과 혼합되어 슬러리를 형성할 수 있다.

[0105] 촉매 입자 이외에, 슬러리는 임의로 알루미나, 실리카, 아세트산 지르코늄, 콜로이드 지르코니아, 또는 수산화 지르코늄, 회합성 중점제 및/또는 계면 활성제 (음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 포함) 형태의 결합제를 함유할 수 있다. 다른 예시적인 결합제는 보헤마이트, 감마-알루미나, 또는 델타/쎄타 알루미나 및 실리카 콜을 포함한다. 존재하는 경우, 결합제는 전형적으로 전체 워시코트 담지량의 약 1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다. 슬러리에 산성 또는 염기성 종을 첨가하여 pH를 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시양태에서, 슬러리의 pH는 수산화암모늄, 수성 질산 또는 아세트산의 첨가에 의해 조정된다. 슬러리의 전형적인 pH 범위는 약 3 내지 12이다.

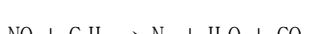
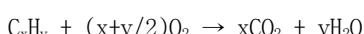
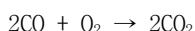
[0106] 입자 크기를 줄이고 입자 혼합을 향상시키기 위해 슬러리를 밀링할 수 있다. 밀링은 볼 밀, 연속 밀 또는 다른 유사한 장비에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고체 함량은 예를 들어 약 20 내지 60 중량%, 보다 특히 약 20 내지 40 중량%일 수 있다. 일 실시양태에서, 밀링 후 슬러리는 약 10 내지 약 40 미크론, 바람직하게는 10 내지 약 30 미크론, 더욱 바람직하게는 약 10 내지 약 15 미크론의 D90 입자 크기를 특징으로 한다. D90은 전용 입자 크기 분석기를 사용하여 결정된다. 이 예에서 사용된 장비는 레이저 회절을 사용하여 소량의 슬러리에서 입자 크기를 측정한다. 전형적으로 미크론 단위를 갖는 D90은 입자 수의 90%가 그 값보다 작은 직경을 갖는다는 것을 의미한다.

[0107] 상기 슬러리는 당 업계에 공지된 임의의 워시코트 기술을 사용하여 촉매 기재 상에 코팅된다. 일 실시양태에서, 촉매 기재는 슬러리에 1회 이상 침지되거나 그렇지 않으면 슬러리로 코팅된다. 그 후, 코팅된 기재를 일정 시간 (예를 들어, 10분 내지 3시간) 동안 상승된 온도 (예를 들어, 100 내지 150°C)에서 건조시킨 후, 예를 들어 400 내지 600°C에서 약 10분 내지 약 3시간 동안 가열함으로써 하소시킨다. 건조 및 하소 후, 최종 워시코트 코팅층은 본질적으로 무용매인 것으로 볼 수 있다.

[0108] 하소 후, 상기 기재된 워시코트 기술에 의해 수득된 촉매 담지량은 기재의 코팅된 중량과 코팅되지 않은 중량의 차이를 계산함으로써 결정될 수 있다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 담지량은 슬러리 유동성을 변경함으로써 조절될 수 있다. 또한, 워시코트를 생성하기 위한 코팅/건조/소성 공정은 원하는 담지량 수준 또는 두께로 코팅을 구축하기 위해 필요에 따라 반복될 수 있으며, 이는 하나 이상의 워시코트가 적용될 수 있음을 의미한다. 촉매 조성물은, 각 층이 전술한 바와 같이 상이한 조성을 갖는 (예를 들어, 도 2의 층 14 및 16) 다층으로 적용될 수 있다.

탄화수소 (HC), 일산화탄소 (CO) 및 질소 산화물 (NOx) 전환방법

[0110] 일반적으로 가솔린 또는 디젤 엔진의 배기ガ스 스트림에 존재하는 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 아래의 반응식에 따라 이산화탄소, 질소 및 물로 전환될 수 있다.



[0116] 일반적으로, 엔진 배기ガ스 스트림에 존재하는 탄화수소는 C₁-C₆ 탄화수소 (즉, 저급 탄화수소)를 포함하지만, (C₆보다 큰) 더 고급 탄화수소도 검출될 수 있다.

- [0117] 본 발명의 양태는 배기ガス 스트림 내의 HC, CO 및 NO_x를 적어도 부분적으로 전환시키는 방법으로서, 가스 스트림을 본원에 기재된 촉매 물품과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 일부 실시양태에서, 촉매 물품은 탄화수소를 이산화탄소 및 물로 전환시킨다. 일부 실시양태에서, 촉매 물품은 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기ガス 스트림에 존재하는 탄화수소의 양의 약 60% 이상, 또는 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상, 또는 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 전환시킨다.
- [0118] 일부 실시양태에서, 촉매 물품은 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시킨다. 일부 실시양태에서, 촉매 물품은, 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기ガス 스트림에 존재하는 일산화탄소 양의 약 60% 이상, 또는 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상, 또는 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 전환시킨다. 일부 양태에서, 촉매 물품은 질소 산화물을 질소로 전환시킨다. 일부 양태에서, 촉매 물품은, 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기ガス 스트림에 존재하는 질소 산화물의 양의 약 60% 이상, 또는 약 70% 이상, 또는 약 75% 이상, 또는 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 전환시킨다. 일부 양태에서, 촉매 물품은, 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기ガス 스트림에 존재하는 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물의 합산된 총량의 약 50% 이상, 또는 약 60% 이상, 또는 약 70% 이상, 또는 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상을 전환시킨다.
- [0119] 배출물 처리 시스템
- [0120] 본 발명은 또한, 배기ガス 스트림을 생성하는 엔진 및 배기ガス 스트림과 유체 연통하여 엔진의 하류에 위치되는 본 발명의 촉매 물품을 일반적으로 포함하는 배출물 처리 시스템과 같은, 본원에 기술된 촉매 물품을 포함하는 배출물 처리 시스템을 제공한다. 상기 엔진은 가솔린 엔진 및/또는 압축 천연가스 (CNG) 엔진(예를 들어, 가솔린 또는 CNG 자동차 및 오토바이와 같은 가솔린 및 압축 천연가스 이동성 공급원의 경우)일 수 있거나 고정성 공급원(예를 들어, 발전기 또는 펌핑기)과 관련된 엔진일 수 있다. 일부 양태에서, 배출물 처리 시스템은 하나 이상의 추가 촉매 성분을 추가로 포함한다. 배출물 처리 시스템 내에 존재하는 다양한 촉매 성분의 상대적 배치는 다양할 수 있다. 예를 들어, 상기 처리 시스템은 탄화수소 트랩, 암모니아 산화 (AMOx) 물질, 암모니아 생성 촉매, 선택적 접촉 환원 (SCR) 촉매, 및 NO_x 저장 및/또는 트래핑 성분 (LNT)과 같은 추가 성분을 포함할 수 있다. 전술한 성분 목록은 단지 예시적인 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.
- [0121] 실시예
- [0122] 본 발명의 양태는, 본 발명의 특정 양태를 설명하기 위해 제시된 하기 실시예에 의해 보다 자세히 예시되며, 이들 실시예는 본 발명을 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0123] 실시예 1: 분말 촉매의 스크리닝
- [0124] 인 (P)에 대한 저항성을 위한 분말 촉매의 스크리닝 (screening)에 고효율의 실험 시스템이 사용되었다. 질산 필라듐 또는 질산 로듐을 상이한 지지체 상에 함침시키고 550°C에서 2시간 동안 하소시켜 삼방향 전환 분말 촉매를 제조하였다. 다음의 삼방향 전환 분말 촉매를 제조하였다: Pd/CeO₂-ZrO₂, Pd/La₂O₃-Al₂O₃, Pd/La₂O₃-Al₂O₃ + BaO (물리적 혼합), Pd/BaO-Al₂O₃, Rh/Al₂O₃, Rh/La₂O₃-Al₂O₃, Rh/ZrO₂-La₂O₃-Al₂O₃ 및 Rh/La₂O₃-ZrO₂. (NH₄)₂HPO₄(s)를 P 공급원으로 사용하고 상기 언급된 Pd 및 Rh-함유 분말 촉매와 잘 혼합하고(5 중량% P 목표 값), 550°C에서 5시간 동안 하소시킨 후 10% 스텀을 가진 회백-풍부 조건에서 950°C/1050°C로 에이징(aging)시켰다. 시험에는 TWC 라이트-오프 성능(light-off performance), λ-스윕 및 OSC 기능 측정이 포함되었다.
- [0125] 도 6에 도시된 HC 라이트-오프 결과로부터 도시된 바와 같이, Pd/CeO₂-ZrO₂는 특히 950°C 에이징 후 P 피복에 가장 취약했다. 이러한 결과는, 총 삼방향 전환 구조를 설계할 때 Pd/OSC가 제 1 총 (즉, 기재 상에 직접 배치된 총)에 배치되어야 함을 시사한다. Pd/Al₂O₃는 또한 950°C 에이징 후 P 피복에 민감하였다. 그러나 BaO와 함께 (Pd/La₂O₃-Al₂O₃ + BaO, Pd/BaO-Al₂O₃) 사용하면 950°C 에이징 후에 유의적인 P 피복 효과가 관찰되지 않았다. λ-스윕 결과 (데이터 미도시)로부터, 상이한 담체에 대해 HC 전환의 뚜렷한 차이가 관찰되지 않았다. 라이트-오프 성능, P 저항 및 재료비를 고려하면, Pd/La₂O₃-Al₂O₃ + BaO (물리적으로 혼합된) 조합물이 본 발명의 워시코팅된 촉매 설계에서 제 1 총에 바람직한 PGM-함유 촉매 조성물로 나타난다.
- [0126] 유사하게, 상이한 알루미나계 물질 및 지르코니아계 물질 상에 지지된 여러 Rh 촉매를 950°C 또는 1050°C에서 P의 존재 또는 부재하에서 에이징하고 NO 라이트-오프 성능에 대해 시험하였다. 일반적으로, 알루미나계 물질 상에 지지된 로듐 성분 모두는 그들의 NO_x 라이트-오프 촉매 활성에 기초할 때 950/1050°C에서 P 에이징 후에 상당히 열화되었다 (CO 라이트-오프의 경우와 동일)(도 7 참조). 대조적으로, 950°C 에이징 후 Rh/La₂O₃-ZrO₂ 촉매

조성물의 경우 P 피독 효과가 관찰되지 않았으며, 심지어 1050°C 에이징 후 이 촉매에서 NO_x 라이트-오프에 대한 P의 촉진 효과도 관찰되었다(CO 라이트-오프 경우와 동일). λ-스윕 결과(데이터 미도시)와 조합된 이들 결과는, La₂O₃-ZrO₂가 P 에이징 후 균형 잡힌 NO_x 라이트-오프 활성과 전환을 갖는 로듐 성분 지지체로 적합한 후 보임을 분명히 나타낸다. 이 Rh/La₂O₃-ZrO₂ 성분은, 총 구성을 갖는 워시코팅된 삼방향 전환 촉매의 로듐-함유 촉매 조성물 (즉, 제 1 층의 상부에 배치된 제 2 층)에 포함될 수 있다.

[0127] 실시예 2: 인(P)의 존재 또는 부재 하에 에이징된 분말 촉매의 특성

상이한 Pd 및 Rh 촉매에 대한 P 효과를 보다 잘 이해하기 위해 몇몇 선택된 촉매를 P의 존재 또는 부재하에서 에이징했다. Pd/La₂O₃-Al₂O₃, Pd/CeO₂-ZrO₂ 및 Rh/La₂O₃-ZrO₂가 선택되고 CO 화학 흡착 및 H₂-TPR 방법으로 특징 분석되었다. CO 화학 흡착을 위해, 샘플을 He 중에서 실온 내지 150°C에서 전처리한 후, 4% H₂/N₂에서 150 내지 400°C에서 환원시켰다. 이후, 샘플을 실온으로 냉각시키고 10% CO/He로 펄싱하여 CO 화학 흡착량을 확인하였다. H₂-TPR의 경우, 샘플을 500°C에서 30분 동안 4% O₂/He 중에서 전처리한 후 50°C로 냉각시켰다. 그 후, H₂ 소비 프로파일을 보기 위해 최대 900°C까지 상승되는 설정된 온도에서 샘플을 1% H₂/N₂ 중에서 환원시켰다. 표 1에 나타난 바와 같이, Pd/La₂O₃-Al₂O₃의 P 에이징은 Pd 분산을 30%만큼 약하게 감소시켰으며, 이는 아마도 P 피독에 대한 온화한 반응의 이유 중 하나일 수 있다. 그러나, Pd/CeO₂-ZrO₂에 침착된 P는 Pd 분산을 90%까지 크게 감소 시켰으며, 이는 P 피독에 대한 강한 반응과 일치하였다. P 에이징 후 La₂O₃-ZrO₂의 Rh 분산은 기준에 비해 75% 감소하였다. 그러나, NO_x 전환은 P 침착에 의해 전혀 영향을 받지 않았으며, 이는 아마도 계 내에서 형성된 Rh-O-P 종의 용이한 감소로 인한 것일 수 있다.

표 1

CO 화학 흡착에 의한 Pd/Rh 분산 (950°C 에이징, 희박-풍부 조건, 10% stm, 5h)

샘플	Pd (%)	Rh (%)
3% Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	4.35	---
3% Pd/La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ + 5% P	2.86	---
1.5% Pd/CeO ₂ -ZrO ₂	7.57	---
1.5% Pd/CeO ₂ -ZrO ₂ + 5% P	0.88	---
1% Rh/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	---	12.34
1% Rh/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ + 5% P	---	3.13

[0130] 도 8은 P의 존재 또는 부재하에 950 °C에서 에이징된 Pd 및 Rh 분말 촉매의 H₂-TPR 프로파일을 보여준다. P 에이징된 Pd/La₂O₃-Al₂O₃는 온도 변화에 따라 H₂ 소비 저하 또는 감소를 나타내지 않았다. 그러나, CeO₂-ZrO₂ 물질의 경우, 에이징 후 Pd 종의 환원능(H₂ 소비)이 감소되었다. P로 에이징된 Rh/La₂O₃-ZrO₂의 경우, Rh 종의 환원 능이 향상되는 것으로 보였으며, 최대 환원 피크가 156°C에서 142°C로 이동되었다. 이러한 관찰은, 계 내에서 형성된 Rh-O-P 종이 환원되기가 더 쉬울 수 있다는 이전의 가정을 확인시켜 주었다.

[0131] 실시예 3: 워시코팅된 촉매 설계

[0132] 분말 촉매 시험 결과에 기초하여, 3개의 워시코팅된 촉매 물품을 총 구조로 설계하였다. 예를 들어, 3개의 촉매 물품 설계 모두 제 1 층에 동일한 PGM-함유 촉매 조성물 (Pd/CeO₂-ZrO₂, Pd/La₂O₃-Al₂O₃) 및 BaO를 포함하고, 제 2 층에 상이한 로듐-함유 촉매 조성물을 포함한다(도 9 참조). 예를 들어, 촉매 물품 1 (촉매 #1)에서는 로듐-함유 촉매 조성물 중 로듐 성분 전체가 La₂O₃-Al₂O₃ 상에 지지되었고, 촉매 #1의 로듐-함유 성분은 또한 희석제로서 La₂O₃-Al₂O₃를 함유하였다. 촉매 물품 2 (촉매 #2)에서는 로듐 성분 전체가 La₂O₃-Al₂O₃ 상에 지지되었고, 로듐-함유 촉매 조성물은 인 트랩 물질로서 BaO-Al₂O₃를 추가로 포함하였다. 촉매 물품 3 (촉매 #3)에서는, 로듐 성분의 일부(33 중량%)가 La₂O₃-Al₂O₃ 상에 지지되었고, 로듐 성분의 나머지 부분(67 중량%)은 인 저항성 지지체 물질(La₂O₃-ZrO₂) 상에 지지되었다. 촉매 #3의 로듐-함유 촉매 조성물은 인 트랩 물질(BaO-Al₂O₃)를 추가로 포함

했다. 촉매 물품 2를 촉매 물품 1과 비교할 때 인 트랩 물질 BaO-Al₂O₃의 이점이 보일 것으로 예상되었고, 로듐 성분에 대한 지지체로서 La₂O₃-ZrO₂ 인 저항성 지지체 물질의 이점은 촉매 물품 3을 촉매 물품 2와 비교할 때 보여질 것으로 예상되었다.

[0133] 실시예 4: 가솔린 차량 시뮬레이터(GVS)에서 워시코팅된 코어(core) 촉매의 시험

TWC 촉매 물품 1, 2 및 3 (전문이 본원에 참조로 포함된 디바(Deeba) 등의 미국 특허 번호 제 6,764,665호에 따라 제조됨)은 1.0 "x 1.5" 크기로 코어화된(cored) 다음 희박-풍부 조건 하에 950°C에서 5시간 동안 10% 스텀으로 에이징되었다(촉매 #1-T, #2-T 및 #3-T). FTP-72 사이클을 사용하여 코어를 GVS 반응기에서 시험하였다. 그 후, 코어를 일정 농도의 (NH₄)₂HPO₄ 용액에 일정 시간 동안 침지시켜 1 중량% P 목표값을 수득한 후, 700°C에서 1 시간 동안 하소시켰다(촉매 #1-T + P, #2-T + P, #3-T + P). 모든 촉매 물품을 역시 FTP-72 사이클을 사용하여 GVS 반응기에서 시험하였다. 이 P 에이징 방법은 비교적 "심한" 조건 하에 수행되었기 때문에 워시코트 층 전체에 걸쳐 P 종이 심지어 코디어라이트 기재까지 침착되어 TWC 성능의 명백한 비활성화가 초래될 수 있음에 주목해야 한다.

GVS 결과가 도 10, 11 및 12에 도시된 바와 같이, 열 에이징 후 촉매 촉매 #1-T, #2-T 및 #3-T의 누적 CO 배출은 서로 유사하였고, P 존재 하에 열 에이징 후에, CO 성능의 저하는 3개의 촉매 물품 촉매 #1-T + P, #2-T + P 및 #3-T + P 모두에 있어서 거의 동일하였다. 이러한 결과는, 인 트랩 물질 및 로듐 성분을 위한 인 저항성 지지체 물질의 혼입이 P 에이징 전 및 후의 CO 성능에 영향을 미치지 않았다는 것을 나타낸다. 누적 HC의 경우, 인 트랩 물질을 갖는 촉매 #2-T는 촉매 #1-T 기준에 비해 HC 성능이 감소된 것으로 나타났지만, 촉매 #3-T에의 Rh/La₂O₃-ZrO₂의 혼입은 촉매 #2-T에 비해 HC 성능을 추가로 개선시켰다. P 에이징 후, HC 성능은 다음과 같다: 촉매 #1-T + P < 촉매 #2-T + P < 촉매 #3-T + P. 인 트랩 물질의 이점 및 로듐 성분에 대한 인 저항성 지지체로부터의 이점 둘 다 이러한 HC 결과로부터 확인될 수 있다. 누적 NO_x의 경우, 열 에이징 후 NO_x 성능은 다음과 같다: 촉매 #1-T < 촉매 #2-T < 촉매 #3-T. P 에이징 후에 NO_x 성능 순서는 정확히 동일하다: 촉매 #1-T + P < 촉매 #2-T + P < 촉매 #3-T + P. 인 트랩 물질 및 로듐 성분에 대한 인 저항성 지지체로부터의 큰 이점이 P 에이징 전 및 후 HC 및 NO_x 성능에 대해 얻어졌다. 이와 같이, 이 개념은 실제 적용을 위해 전체 촉매 설계로 옮겨졌다.

[0136] 실시예 5: 엔진 상의 워시코팅된 전체 부분 촉매 물품의 시험

상기에서 제조된 전체 부분 촉매 물품, 촉매 #1 내지 3 (4.16" x 3.0" , 400/4)을 엔진 상에서 먼저 950°C에서 50시간 동안 열 에이징(촉매 #1 내지 3-T)한 다음 다른 엔진 상에서 FTP-75 사이클에 대해 시험하였다. 그 후, 700°C에서 75시간 동안 엔진에 P 함유 연료를 사용하여 모든 촉매 물품을 P 에이징시키고(촉매 #1 내지 3-T + P), FTP-75 사이클에 대해 상기 엔진에서 다시 시험하여 TWC 성능의 감소를 확인하였다.

엔진 시험 결과가 도 13 내지 15에 도시된 바와 같이, 열 에이징 후, 촉매 #2-T의 CO 배출은 촉매 #1-T의 CO 배출보다 약간 높은 반면, P 에이징 후에는 촉매 #2-T가 촉매 #1-T보다 약간 낮은 배출을 나타내어, 인 트랩 물질로서의 BaO-Al₂O₃의 긍정적인 효과를 입증했다. Rh/La₂O₃-ZrO₂와 BaO-Al₂O₃ 함께 갖는 촉매 #3은 열 에이징 후 최고의 CO 성능을 보여주었고, P 에이징 후 촉매 #2과 유사한 성능을 보여 주었다. 누적 HC 배출에 있어서, 촉매 #2-T는 또한 촉매 #1-T보다 약간 더 높은 HC 배출을 나타냈다. 그러나, P 에이징 후, 촉매 #2-T + P 이 촉매 #1-T + P 보다 훨씬 덜 열화된 것이 발견되었다(40% 대 60%). 요약하면, 이들 엔진 시험 결과는, 로듐-함유 촉매 조성물 (즉, 제 2 층)에서 인 트랩 물질로서의 BaO-Al₂O₃는, 열 에이징 후 HC 및 CO 배출에 약간 부정적인 영향을 줄 수 있지만, P 에이징 후에는 보다 긍정적인 영향을 보이는 것으로 나타났다. 촉매 #3의 경우, 열 에이징 후뿐만 아니라 P 에이징 후에도 HC 성능이 세 샘플 모두에서 가장 높고 열화 계수가 가장 낮다(31%). 누적 NO_x 배출의 경우, 열 에이징 후, 샘플에서의 NO_x 성능은 촉매 #1-T < 촉매 #2-T < 촉매 #3-T의 순서를 보여주었으며, 이는, 제 2층에서 인 트랩 물질로서의 BaO-Al₂O₃가 NO_x 환원에 도움이 되었고 Rh/La₂O₃-ZrO₂의 사용이 NO_x 성능을 추가로 개선했음을 나타낸다. P 에이징 후, 모든 샘플은 NO_x 배출과 관련하여 어느 정도 감소를 보였으며, BaO-Al₂O₃를 갖는 샘플(촉매 #2-T + P 및 촉매 #3-T + P)은 인 트랩 물질이 없는 기준 샘플(촉매 #1-T + P)보다 NO_x 배출이 훨씬 더 낮았다. 이 경우 역시, 촉매 #3-T + P는 최고의 NO_x 성능을 보여 주었다. 상기 언급된 결과는 인 트랩 물질로서의 BaO-Al₂O₃ 및 로듐 성분을 위한 인 저항성 지지체 물질로서의 La₂O₃-ZrO₂의 이점이 단일 CC1 촉매 배열을 사용하는 엔진 시험을 위한 전체 부분 TWC 촉매 물품에 잘 전달될 수 있음을 확인시켜 주었다.

[0139] 실시예 6: 차량에 대한 위치코팅된 전체 부분 촉매 물품의 시험

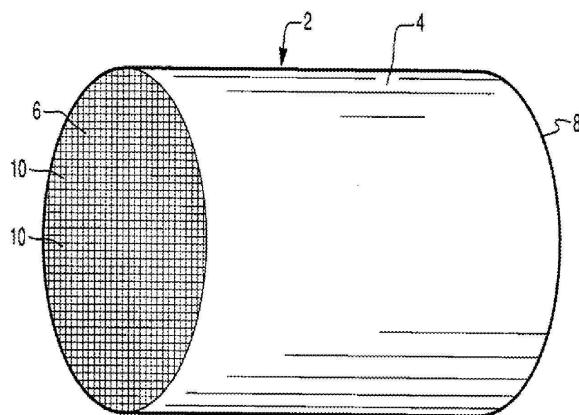
[0140] 상기에서 제조된 전체 부분 촉매 물품 촉매 #1 내지 3(4.16" x 3.0" , 400/4)을 먼저 950°C에서 50시간 동안 엔진에서 열 에이징(촉매 #1 내지 3-T)한 다음 FTP-75 사이클에 대해 실제 차량 (Honda Civic)에서 근접-결합 1(close-coupled) (CC1)로 시험했다. 근접-결합 2 (CC2) 촉매는 모든 시험에 대해 동일하게 유지되었고, 이는 제 1층의 PGM-함유 촉매 조성물 (이때, PGM은 팔라듐임) 제 2층은 로듐-함유 촉매 조성물이었다. 그 후, 엔진에서 P-함유 연료를 사용하여 모든 CC1 촉매를 700°C에서 75시간 동안 P 에이징한 후(촉매 #1 내지 3-T + P), 이어서 CC1 촉매로서(동일 CC2 촉매로) 다시 FTP-75 사이클에 대해 상기 차량에서 시험하여 TWC 성능 저하를 확인했다.

[0141] 차량 시험 결과는 도 16 내지 도 18에 도시된 바와 같이, 엔진에서 얻은 CO 배출 결과와 일치하게, 인 트랩 물질로서 BaO-Al₂O₃를 사용한 촉매 #2-T는 촉매 #1-T 기준과 비교해 약간 증가된 테일 파이프 (TP) CO 배출을 나타낸 반면, 촉매 #3-T는 Rh/La₂O₃-ZrO₂의 큰 이점으로 인해 여전히 최고의 CO 성능을 보여주었다. P 에이징 후, TP CO 성능은 다음과 같다: 촉매 #1-T + P < 촉매 #2-T + P < 촉매 #3-T + P. TP HC 배출의 경우, 촉매 #1-T와 촉매 #2-T는 매우 비슷한 성능을 보여 주었고 촉매 #3-T가 최고였다. P 에이징 후, TP HC 성능은 TP CO와 정확히 동일한 순서를 나타냈다. TP NOx 배출의 경우, P 에이징 후에 NOx 배출의 차이는 작았지만, 여전히 다음 순서가 관찰되었다: 촉매 #1-T < 촉매 #2-T < 촉매 #3-T. P 에이징 후, NOx 배출의 차이가 보다 명백해졌고, 인 트랩 물질로서 BaO-Al₂O₃ 및 로듐 성분을 위한 인 저항성 지지체 물질로서 La₂O₃-ZrO₂의 이점이 보다 명백했다: 촉매 #1-T + P < 촉매 #2-T + P < 촉매 #3-T + P. 이들 차량 시험 결과는, 로듐-함유 촉매 조성물(즉, 제 2 층) 내의 인 트랩 물질 및 로듐 성분을 위한 인 저항성 지지체 물질의 사용이 가솔린 배출 제어를 위한 CC1 + CC2 TWC 촉매 시스템에서 실현 가능하다는 것을 분명히 보여주었다.

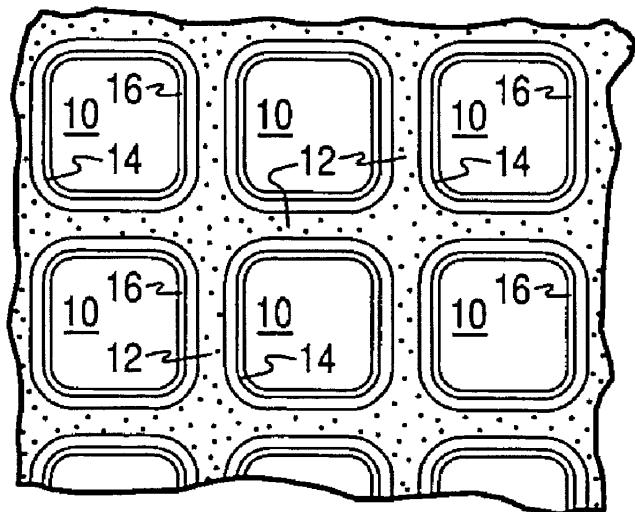
[0142] 이들 결과는, 인 피독에 대한 내성이 향상된 TWC 촉매 물품을 제공하기 위한, 동일한 촉매 조성물(즉, 제 2 층)에서의 로듐 성분을 위한 지지체 물질로서의 인 저항성 물질 및 알칼리 토금속 산화물(예를 들어, BaO) 함유 인 트랩 물질의 용도를 입증한다. BaO가 열 에이징 후 동일한 층에 존재하는 로듐의 촉매 성능에 부정적인 영향을 미친다는 일반적인 이해와는 달리, 이 데이터는, 동일한 층 내에 BaO-Al₂O₃ 인 트랩 물질과 Rh/La₂O₃-ZrO₂를 동시에 적용하는 것이 열 에이징 및 열 + P 에이징 후 TWC 촉매 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

도면

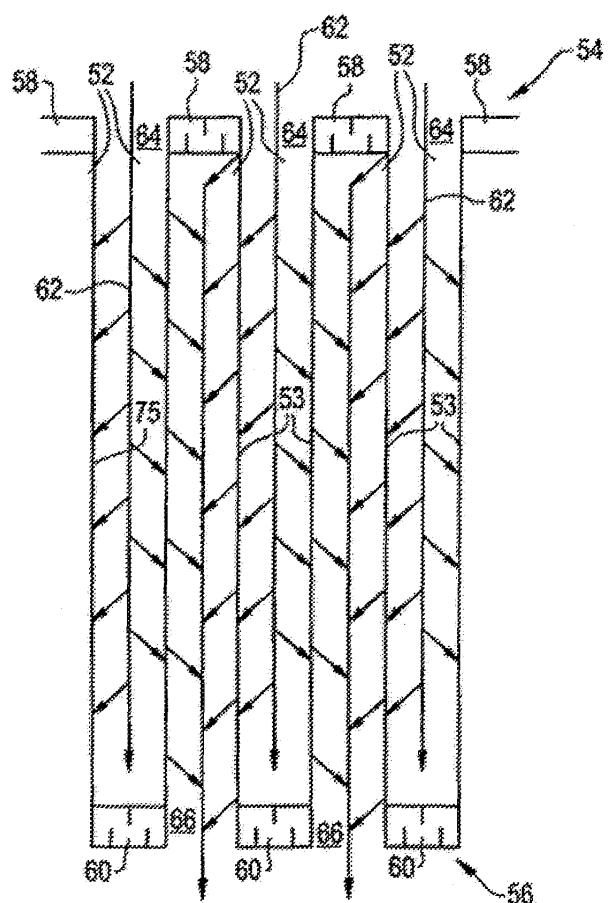
도면1



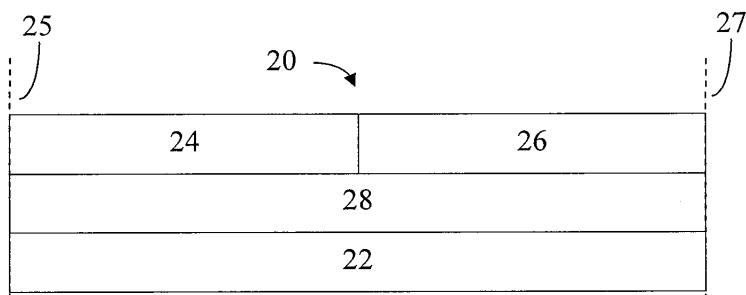
도면2



도면3

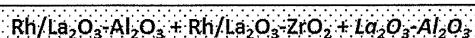


도면4



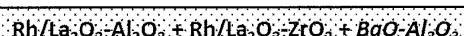
도면5

기준 촉매



기재

발명 촉매 1



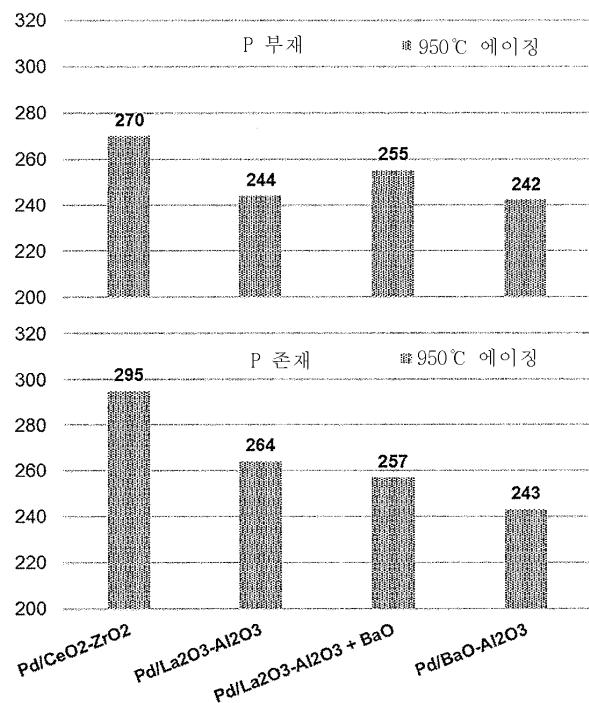
기재

발명 촉매 2

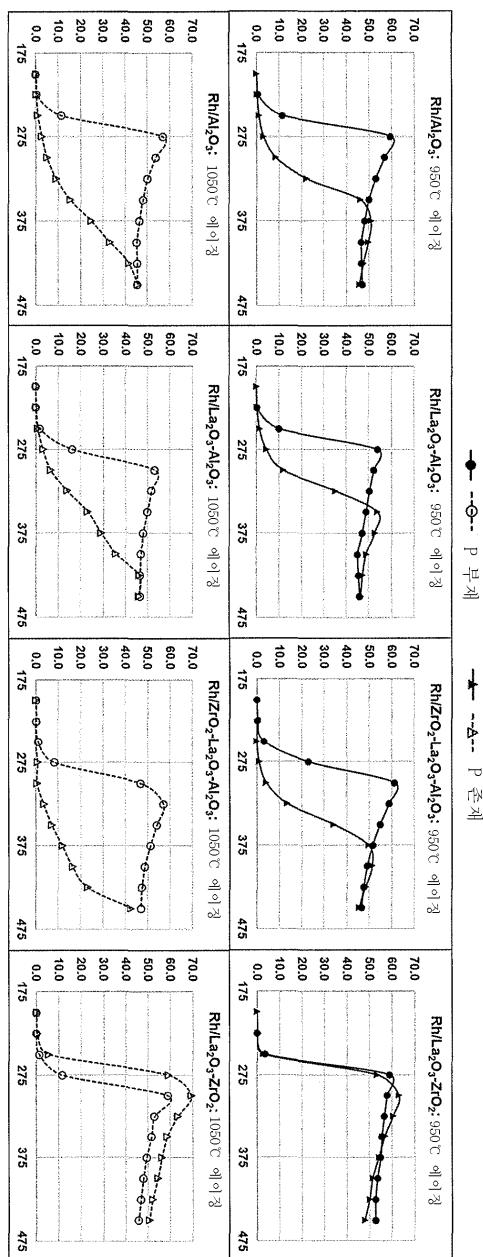


기재

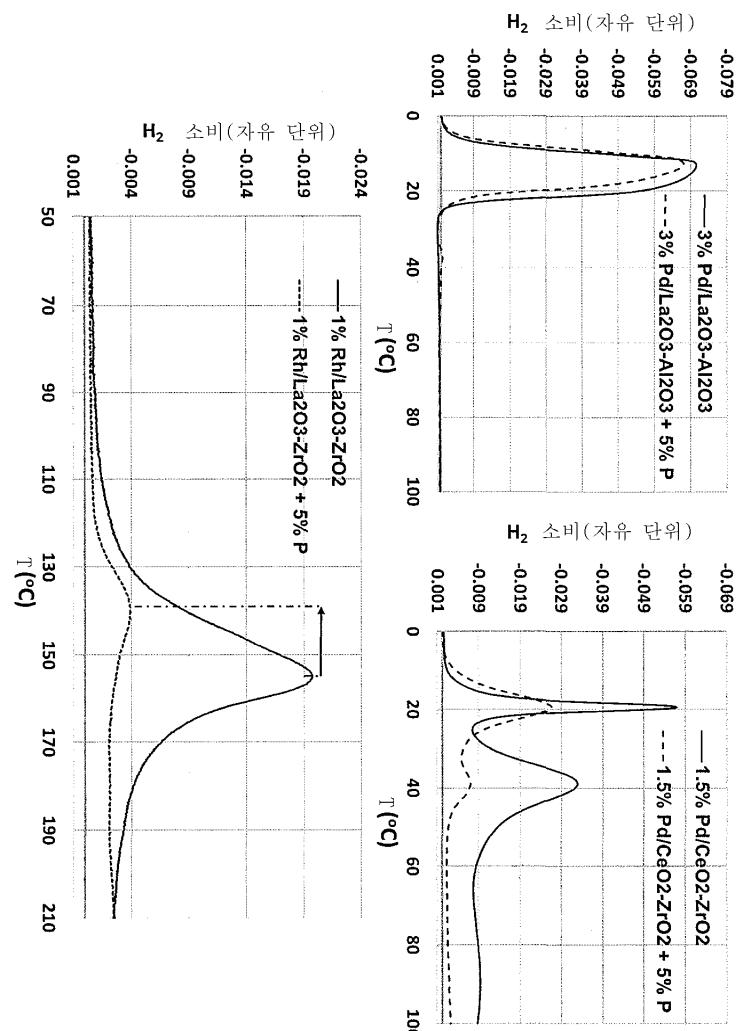
도면6



도면7



도면8



도면9

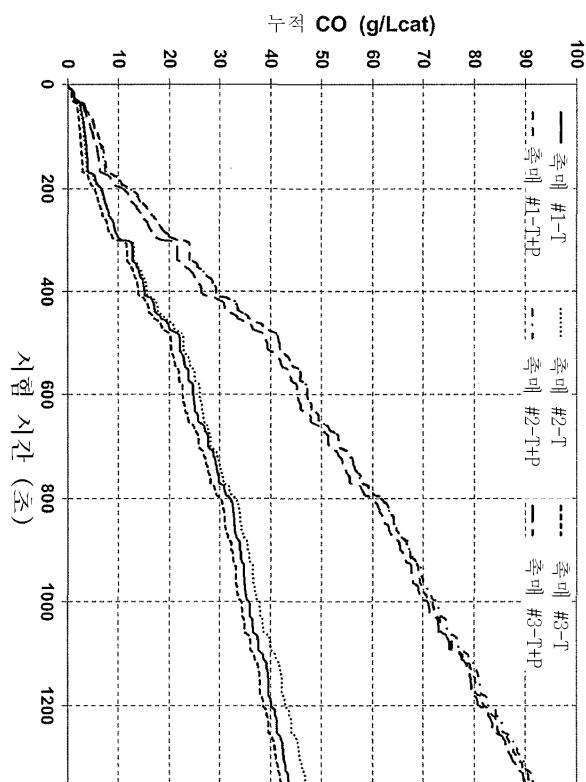
제작일	#1
R ₁ La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	R ₁ La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + BaO-Al ₂ O ₃
R ₁ La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + Pr ₂ O ₃ CaO ₂ + BaO	R ₁ La ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ + Pr ₂ O ₃ CaO ₂ + BaO
기재	기재

제작일 #1

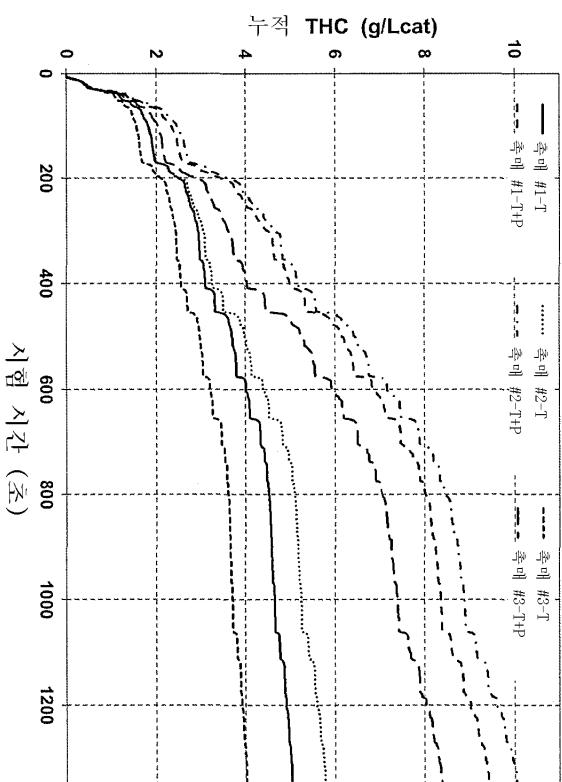
제작일 #2

제작일 #3

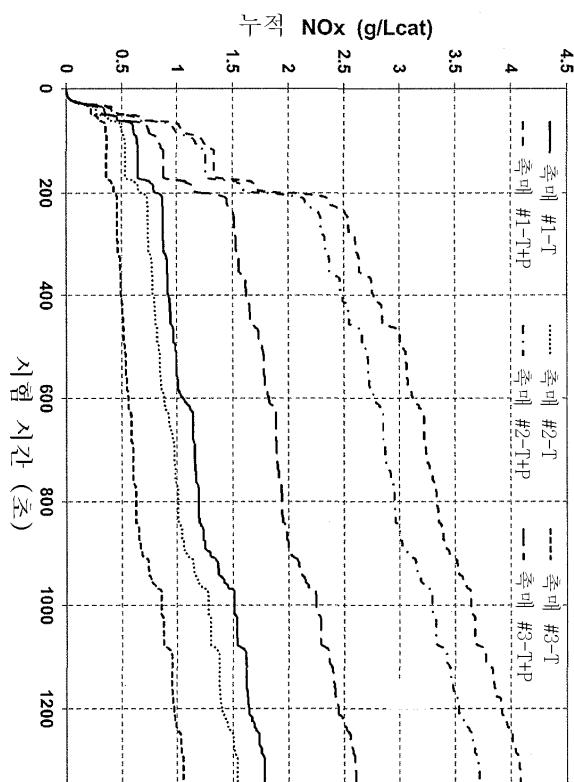
도면10



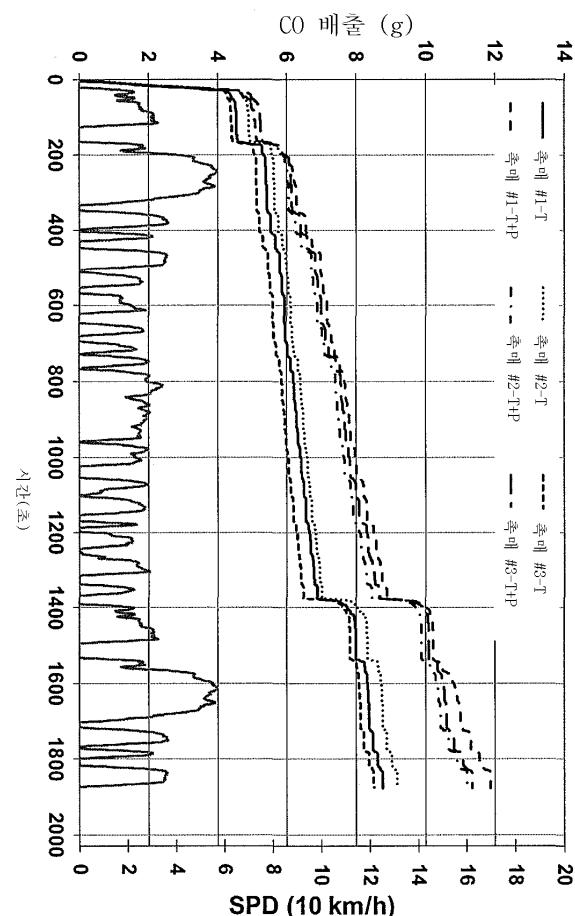
도면11



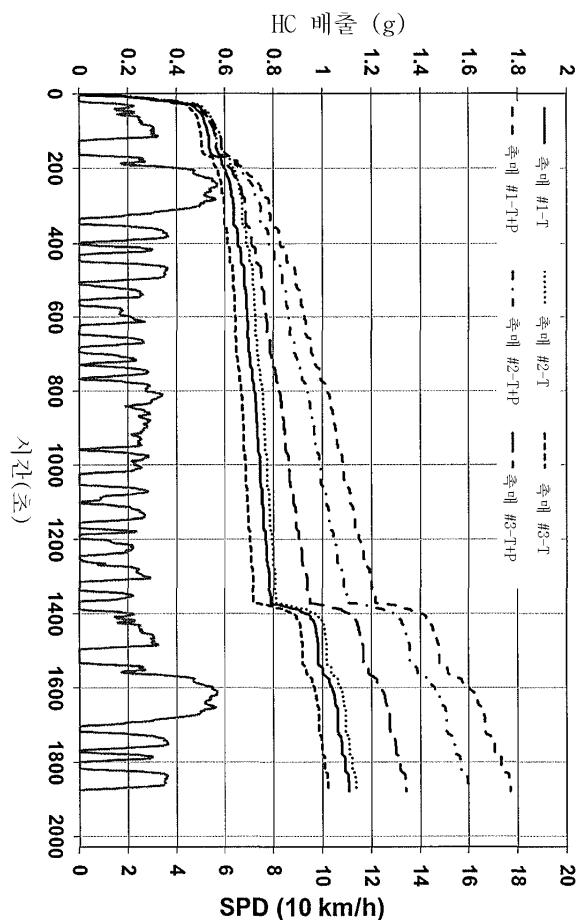
도면12



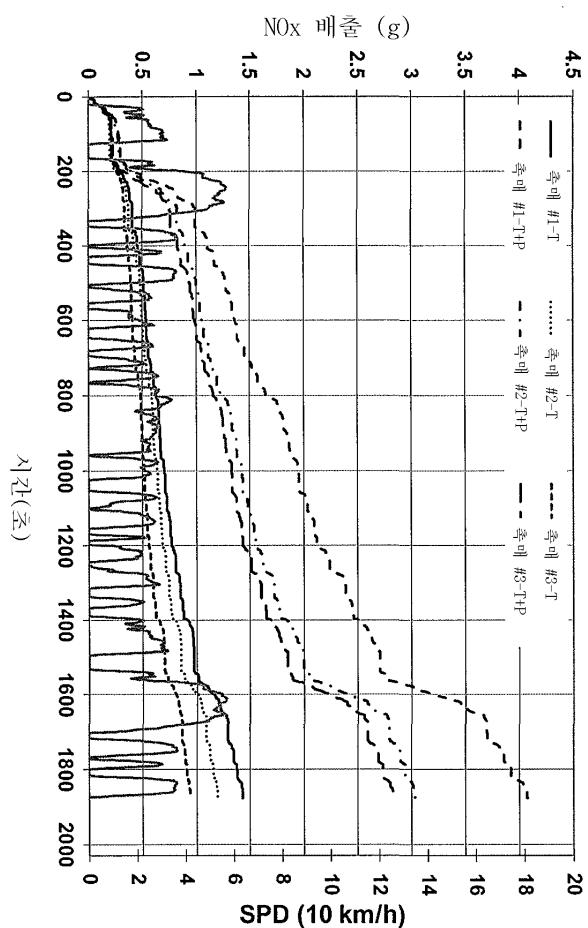
도면13



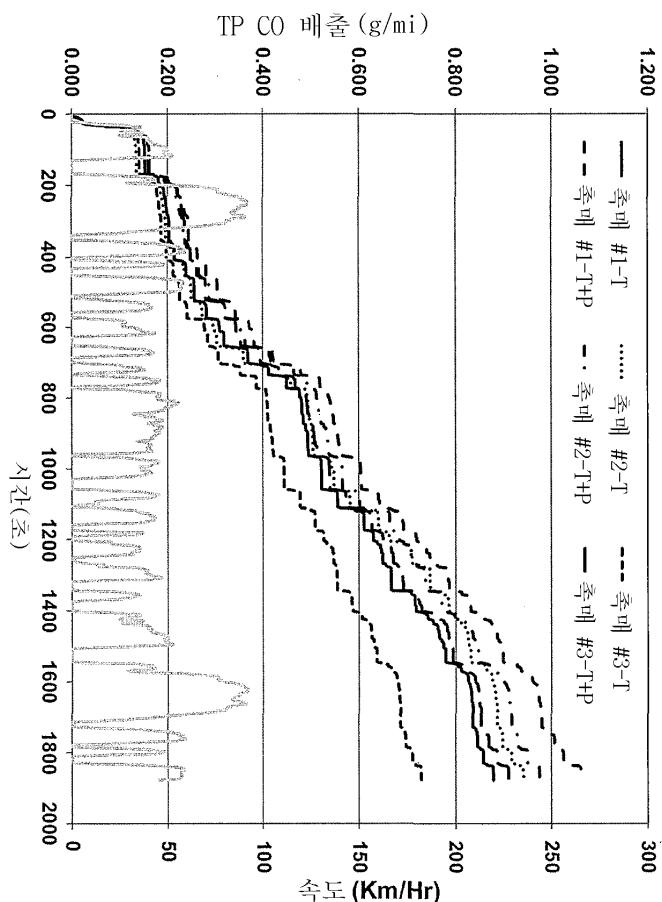
도면14



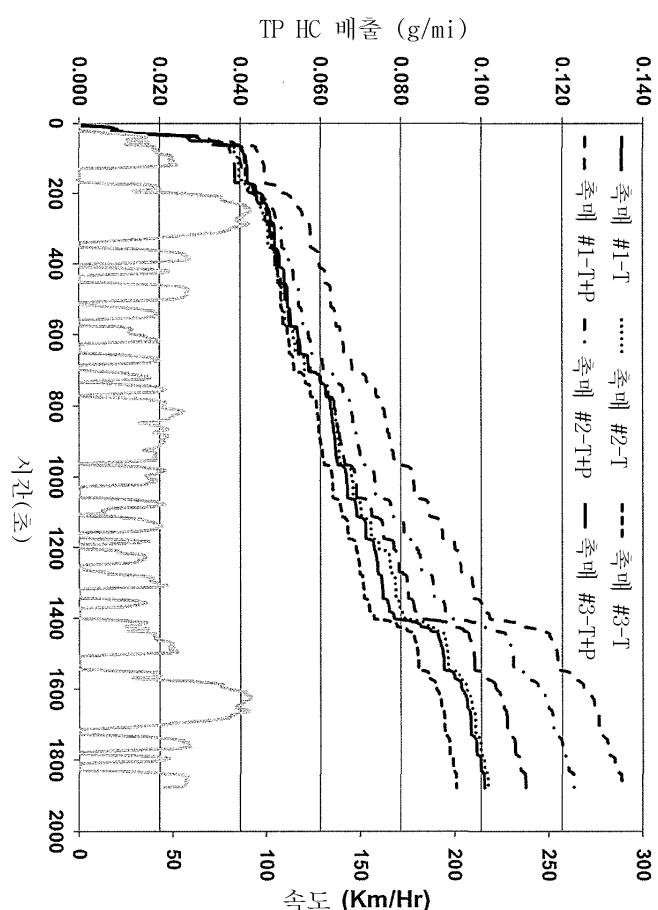
도면 15



도면 16



도면17



도면18

