



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0099618
(43) 공개일자 2015년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/38 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 33/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
B01J 23/38 (2013.01)
B01D 53/94 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7021953(분할)
(22) 출원일자(국제) 2007년08월14일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2009-7005273
원출원일자(국제) 2007년08월14일
심사청구일자 2012년08월14일
(85) 번역문제출일자 2015년08월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/075942
(87) 국제공개번호 WO 2008/022160
국제공개일자 2008년02월21일
(30) 우선권주장
11/504,247 2006년08월14일 미국(US)

(71) 출원인
바스프 카탈리스트 엘엘씨
미국 뉴저지 (우편번호 07932) 플로르함 파크 파크
크 애비뉴 100
(72) 발명자
첸, 샤우-린, 프랭클린
미국 08854 뉴저지주 피스캐터웨이 엠브로즈 밸리
레인 12
바서만, 크누트
미국 08840 뉴저지주 프린스턴 세이어 드라이브
58
사카키바라, 진
미국 08837 뉴저지주 에디슨 아파트먼트 7비 코스
터 로드 22
(74) 대리인
양영준, 이귀동

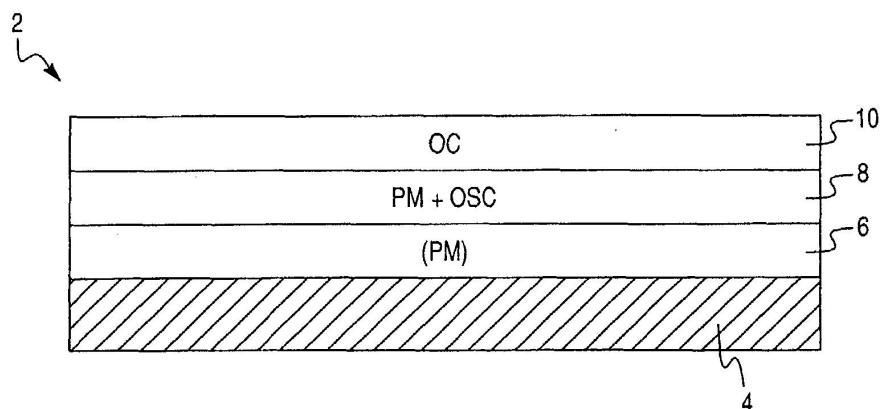
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 피독 내성을 갖는 자동차 배기 가스 처리 촉매 및 자동차 배기 가스의 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 자동차 배기 가스 처리계에 사용되는 신규한 피독 내성 촉매를 제공한다. 엔진 오일 및/또는 연료 첨가제 피독의 유해한 효과를 경감하기 위해, 본 발명은 1개 이상의 귀금속-함유 워시코트 층 위에 코팅된, 다공성 내화성 산화물 및 1종 이상의 비금속 산화물을 포함하는 오버코트 층을 제공한다. 본 발명의 오버코트는 인 뿐만 아니라 기타 피독 침착물이 밑에 있는 귀금속-함유 워시코트를 손상시키고/시킴거나 부정적으로 상호작용하지 않도록 한다. 별도의 실시양태에서, 본 발명은 오버코트 층에 의해 촉매 부재의 상류 말단의 코팅을 제공함으로써, 상류 촉매독 포획 대역을 생성한다. 피독 내성을 사용하는 자동차 배기 가스의 처리 방법이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
B01J 33/00 (2013.01)

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 1종 이상의 귀금속 성분을 함유하는 2개 이상의 워시코트 층으로 코팅된 기재; 및
- (b) 1종 이상의 비금속(base metal) 산화물 및 다공성 내화성 산화물을 포함하며 귀금속을 함유하지 않는 오버코트 층
- 을 포함하는 자동차 배기 가스 처리 촉매에 사용하기 위한 비금속 산화물의 용도.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 일반적으로 자동차 배기 가스 처리계에 대한 오일-유래 및/또는 가솔린 첨가 화합물의 유해한 영향을 최소화하기 위한 계에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 자동차 배출물 제어는 성숙한 산업이다. 자동차 제조업체 및 공급업체는 1965년 미국 청정대기법 및 다른 나라에서의 후속적 법률 제정에 의해 차량의 배기관 배출물의 제어 및 감소를 촉구받아 왔다. 또한, 캘리포니아주, 뉴욕주 및 매사추세츠주에서 판매되는 차량은 캘리포니아 대기 자원 위원회(California Air Resources Board (CARB))가 수립하고 위의 두 주(州)에서 채택한 더욱 엄격한 배출물 기준을 준수해야 한다. CARB는 또한 새로운 자동차; 예컨대 극초저 배출물 차량(SULEV) 및 부분 유예 무공해 차량(PZEV)에 대한 차후 기준을 마련하고 있다.
- [0003] 촉매 전환기를 사용함으로써 주기적으로 감소하는 배기관 제한이 가능해짐에 따라, 기본 엔진 배출물의 제어된 배기 생성물은 지난 30년간 상당히 감소하였다. 촉매 전환기는 통상적으로 1종 이상의 촉매 요소를 함유하며, 이는 저급 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및/또는 질소 산화물(NO_x)이다. 또한, 몇몇 촉매계는 디젤 엔진으로부터 입상 물질을 감소시키도록 디자인된다.
- [0004] 개별 촉매는 세라믹 또는 금속 구 위로 코팅되거나, 입자 필터로서 기능하는 금속 망 위에 코팅될 수 있다. 그러나, 활성 촉매 성분은 "모노리스(monolith)"라고 하는 세라믹 또는 금속 벌집형 부재 위로 코팅되는 것이 대부분이다. 디젤 입자 필터(DPF)로서 적용된 모노리스가 또한 이 부류에 포함된다. 활성 촉매 성분은 모노리스에 바로, 또는 더 통상적으로 활성 촉매 성분에 함침되는 금속 산화물과 같은 입상 지지체의 수성 슬러리일 수 있는 "워시코트(washcoat)"의 성분으로서 공급될 수 있다. 도포된 워시코트는 하소될 수 있거나, 또는 금속 산화물-지지 촉매가 하소된 후 모노리스 위에 침착될 수 있다. 단일 촉매 전환기 또는 여러 전환기를 사용할 수 있다. 특정한 적용에 따라 4개 또는 5개나 되는 모노리스를 연속하여 배기 스트림 중에 위치시킬 수 있다.
- [0005] 배출물 요건은 점점 더 엄격해져서, 신규한 촉매 및 더 높은 촉매 적재량 모두의 개발을 요구하고 있다. 절대적 배출물 기준에 더해, 배출물 제어계의 수명, 즉 "내구성" 요건 역시 확장되고 있다. 연장된 기간에 걸친 작업 요건의 유지 역시 촉매 개발을 촉구하고 있으며, 더욱 높아진 촉매 성능 수준을 요구하고 있다. 이는 주로 촉매 적재량 수준, 특히 귀금속 적재량이며, 이는 촉매 전환기 비용을 조절한다. 최소한의 귀금속 적재량 요건을 모두 만족하는 전환기는 촉매 제조업체의 주요 목표 중 하나이다.
- [0006] 다양한 온도 및 연료/공기 화학양론적 환경에서 탄화수소 연료가 연소되는 동안 수많은 반응이 일어날 수 있고, 상기 반응의 생성물이 촉매 내구성을 제한할 수 있다. 예를 들어, 테트라에틸 납으로서 연료 중 옥탄 부스터로서 종래 공급되었던 납은 심각한 촉매독임이 상당히 일찍부터 인식되었다. 따라서, 납 옥탄 부스터는 현대의 연료에서는 제거되었다.
- [0007] 무연 연료에 첨가되는 다른 옥탄 부스터, 예컨대 메틸시클로펜타디에닐 망간 트리카르보닐(MMT)은 배기 가스에 망간을 함유시킬 수 있고, 과량의 망간은 촉매층을 코팅하거나 손상시키거나 그렇지 않으면 피독시킬 수 있다. 이렇게, 수많은 미량 원소가 여전히 자동차 배기 가스 촉매와 접촉하게 되어, 어느 정도 불가피하게 이들 중 몇몇은 촉매 내구성을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 상기 유독성 미량 원소 모두가 연료에서 유래하는 것은

아니다.

- [0008] 예를 들어, 아연 디알킬디티오포스페이트 (ZDDP)는 모터 오일 중 산화 방지제 및/또는 고압 윤활 첨가제로서 오랫동안 사용되어 왔다. 특히 현대의 고속 엔진에서, 늘어난 피스톤/벽 간극 및 줄어든 밀봉은 더 많은 오일을 연소실로 유입시키고, 여기서 오일 첨가제, 또는 그의 연소 부산물이 후속하여 배기 스트림을 통과한다. 이러한 촉매 피독 메커니즘은 저배출 촉매계의 내구성에 대한 주요 장애물 중 하나이다. 미량의 아연, 인, 칼슘 및 다른 원소를 내마모성 첨가제로서 엔진 오일에 첨가한다. 상기 첨가제의 목적은 엔진 오일이 엔진의 금속 성분을 코팅하고 있지 않은 경우, 운전개시 동안 과도한 마모로부터 엔진 부품을 보호하기 위한 것이다. 그러나, 엔진이 오일을 태울 때, 아연 및 인이 촉매 전환기를 통해 배기되며, 이는 배기 가스 촉매의 활성 저하를 촉진할 수 있다. 내마모성 첨가제를 오일로부터 제거할 수 있지만, 엔진의 장기 내구성은 손상될 수 있다.
- [0009] 엔진 내마모성 첨가제, 예컨대 인 및 아연의 사용은 여러 문헌에 기재되어 있다. 이들 첨가제는 아연 디티오포스페이트 (ZDTP)라고도 하는 ZDDP, 및 아연 디티오키르바메이트 (ZDTC)와 같은 화합물을 포함한다. 오일에 대한 다른 개시된 아연 및 인 첨가제로 극압 제제로서 포함되는 금속성 청정제가 포함된다. 미국 특허 4,674,447 및 5,696,065를 참조한다. 인 및 아연은 동력차 배기 가스 처리 촉매의 작용을 저하시키는 촉매독으로서 개시되어 있다.
- [0010] 자동차 오일 첨가제, 예컨대 ZDDP는 엔진 부품 위에 내마모성 코팅을 형성하고, 오일 중 산화 방지제로서 기능한다. 엔진은 연소실 및 배기계를 통해 엔진으로부터 나오는 엔진 오일의 양을 최소화하도록 디자인되지만, 이 메커니즘에 의해 작은 분율의 엔진 오일이 방출되는 것은 불가피한 일이다. 엔진 오일의 ZDDP 첨가제는 ZDDP로부터의 인이 촉매 내의 활성 부위를 손상시키기 때문에 촉매 전환기에 악영향을 끼친다. 상기 인 함유 종은 촉매 표면 위로 침착되어 촉매 표면을 손상시킬 수 있거나, 또는 위시코트 성분, 예컨대 산화알루미늄 및 산화세륨과 반응하여 상호작용하는 안정한 화합물을 형성하여 거기에 계속 잔류할 수 있다. 이 현상을 보통 "인 피독"이라 한다. 인 피독은 위시코트의 표면적 손실 및 귀금속 분산을 야기하여 촉매 손상을 일으킬 수 있다. 또한, ZDDP 첨가제로부터의 인 종은 산소 저장 성분과 반응하여 산소 저장 용량을 감소시킬 수 있다.
- [0011] 인 피독 메커니즘은 상당히 복잡하며, 작업 온도, 엔진의 오일 소비 및 오일 소비 원인에 크게 좌우된다. 예를 들어, 미국 특허 6,727,097에서 언급된 바와 같이, 오일이 피스톤 고리를 지나 누설되어 연소실로 들어갈 때, 오일은 연소 공정을 거친다. 이는 (다른 오염물 중에서도) 특정 유형의 인 및/또는 아연 화합물을 생성할 것이다. 특정한 화합물은 작업 조건에 따라 촉매 전환기에 대해 특정한 불활성 효과를 가질 수 있다. 한편, 배기 밸브 가이드 및 스템(stem)을 지나 누설되는 오일은 연소 공정을 거치지 않을 수 있고, 촉매 전환기의 다른 유형의 피독, 즉 촉매층을 덮는 글레이즈 층을 형성한다.
- [0012] 엔진 오일 중 ZDDP를 제거 또는 감소시키기 위한 방법이 연구되었다. ZDDP의 대용품이 제조되었고, 이는 ZDDP와 유사한 산화 방지 특성 및 내마모성 특성을 제공하는 것으로 나타났다. 그러나, 이 ZDDP 대용품은 아주 고가이다. ZDDP의 양을 줄여 엔진 오일을 제형할 수 있지만 그 결과 엔진 마모 및 오일 산화가 심화될 수 있고, 전자는 엔진 수명을 제한하고 후자는 유용한 오일 수명을 단축시킨다.
- [0013] 내부 연소 엔진의 배기 가스와 같은 기상 스트림을 처리하기 위해 촉매 조성물을 이용하는 것은 당업계에 널리 알려져 있다. 또한, 황 산화물 (SO_x) 및 인 산화물 (PO_x)이 상기 처리에 사용되는 많은 촉매를 피독, 즉 불활성화시키는 경향이 있다는 것이 널리 알려져 있다. SO_x 는 가솔린 및 디젤 연료에서 종종 발견되는 황 화합물 불순물의 산화에 의해 생성되는 한은 특별한 문제이다. PO_x 는 엔진 윤활유 중 인 화합물로부터 종종 생성된다. SO_x 및/또는 PO_x 로부터 촉매를 보호하기 위한 시도로 촉매 전에 가드(guard) (예를 들어, 알루미늄) 또는 필터를 위치시키는 것이 당업계에 알려져 있다 (예를 들어, 미국 특허 출원 2003/0188526 참조). 그러나, 차 아래 공간이 임의의 부가 장치로 한정되거나 또는 가드 또는 필터가 촉매독의 일부만을 가두고 다른 것은 누설시켜 촉매층 위에 침착시키는 경우 어려움에 처한다.
- [0014] 일본 특허 출원 JP 55 151109 및 JP 56 044411에서는, 오일 재순환계에 알루미늄-함유 인 트랩을 삽입하여 재순환될 오일로부터 수산화 성분을 제거함으로써 배기 가스 촉매를 보호하는 것이 제안되었다. 그러나, 이러한 계는 달성된 보호 정도가 비능률적이고, 급속히 손상될 수 있고, 오일로부터 바람직한 산화 방지제를 제거할 수 있다.
- [0015] 촉매 피독을 감소시키기 위해 흡수제 및 촉매의 조합물을 사용하는 것이 종래 기술에 알려져 있다. 이는, 예를 들어, 이탈리아 로마 소재의 소시에타 치미카 이탈리아나(Societa Chimica Italiana)가 발행한 문헌

[Environmental Catalysis For A Better World And Life, Proceedings of the 1st World Congress at Pisa, Italy, May 1-5, 1995] 45-48면에 다카하시(Takahashi) 외에 의한, "자동차의 희박 연소 엔진 저장소를 위한 새로운 개념의 3원 촉매 및 환원 촉매(The New Concept 3-Way Catalyst For Automotive Lean-Burn Engine Storage and Reduction Catalyst)"라는 제목의 논문이 나와있다. 이 논문은 희박(lean) NO_x 가스 중 NO_x 경감에 대해 다루고 있으며, 알루미늄과 같은 지지체 위에 배치된 귀금속, 주로 백금, 및 각종 알칼리 및 알칼리 토금속 산화물, 주로 산화바륨 및 희토류 금속 산화물을 포함하는 물질을 보여준다. 이 논문의 47면에서는, 통상적인 지지 물질에 분산된 NO_x 저장 화합물 및 촉매 성분을 이용한다는 개념을 개시하고 있다.

- [0016] 1993년 4월 13일에 엠. 후나비키(M. Funabiki) 외에게 허여된 미국 특허 5,202,300, "배기 가스 정제용 촉매(Catalyst For Purification of Exhaust Gas)"는 알루미늄, 세륨 화합물, 스트론튬 화합물 및 지르코늄 화합물에 분산된 팔라듐 및 로듐 촉매적 금속 성분 함유 활성층에 침착된 내화성 지지체를 포함하는 촉매 조성물을 개시한다.
- [0017] 미국 특허 4,714,694, 4,727,052 및 4,708,946은 로듐 이외의 백금족 금속에 대한 내화성 산화물 지지체를 제공하기 위해 벌크 산화세륨(세리아)을 사용하는 것을 개시한다. 세리아 입자 상에 고분산된, 작은 미세결정의 백금이 형성될 수 있고, 알루미늄 화합물의 용액에 침착시킨 후 하소시킴으로써 안정화될 수 있다.
- [0018] 일본 특허 공고 52530/1984는 무기 기재 및 이 기재 표면에 침착된 내열성 귀금속-유형 촉매로 구성된 제1 다공성 캐리어층, 및 상기 다공성 캐리어층의 표면에 지지된 내열성 귀금속 촉매를 갖는 제2 비-다공성 캐리어층을 갖는 촉매를 개시한다.
- [0019] 일본 특허 공고 31828/1985는 벌집형 캐리어, 및 배기 가스 정화를 위한 촉매 작용을 갖는 귀금속을 포함하는 배기 가스 정화용 촉매를 개시한다. 캐리어는 상이한 종류의 알루미늄 분말을 함유하는 2종의 슬러리로 코팅된다. 후속하여, 알루미늄-코팅된 벌집형체를 귀금속 용액에 침지한다.
- [0020] 일본 특허 J-63-205141-A는 하부 층이 희토류 산화물 함유 알루미늄 지지체에 분산된 백금 또는 백금 및 로듐, 및 알루미늄, 지르코니아 및 희토류 산화물을 포함하는 지지체에 분산된 팔라듐 및 로듐을 포함하는 상부 코트를 포함하는 층상 자동차 촉매를 개시한다.
- [0021] 일본 특허 J-63-077544-A는 알루미늄, 란타나 및 기타 희토류 산화물을 포함하는 지지체에 분산된 팔라듐을 포함하는 제1 층, 및 알루미늄, 지르코니아, 란타나 및 희토류 산화물을 포함하는 지지체에 분산된 로듐을 포함하는 제2 코트를 갖는 층상 자동차 촉매를 개시한다.
- [0022] 미국 특허 4,587,231은 배기 가스의 정제를 위한 모놀리식 3원 촉매의 제조 방법을 개시한다. 산화세륨을 함유하는 활성 알루미늄 분말이 세리아 분말과 함께 분산되어 있는 코팅 슬립(slip)으로 캐리어를 처리한 후 처리된 캐리어를 소성함으로써 모놀리식 캐리어에 혼합 산화물 코팅을 도포한다. 이어서, 백금, 로듐 및/또는 팔라듐을 열 분해에 의해 산화물 코팅 위에 침착시킨다. 선택적으로, 지르코니아 분말을 코팅 슬립에 첨가할 수 있다.
- [0023] 미국 특허 4,923,842는 그 위에 1종 이상의 산소 저장 성분 및 1종 이상의 귀금속 성분이 분산되어 있고 그 위에 바로 산화탄탄을 포함하는 오버레이어(overlayer)가 분산되어 있는 제1 지지체 및 선택적으로 제2 지지체를 포함하는 배기 가스 처리용 촉매 조성물을 개시한다. 촉매의 층은 산화탄탄과 떨어져 있다. 귀금속으로는 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬 및 이리듐을 들 수 있다. 산소 저장 성분으로는 철, 니켈, 코발트 및 희토류로 이루어지는 군으로부터의 금속의 산화물을 들 수 있다. 상기 물질의 예로는 세륨, 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 등이 있다.
- [0024] 엔진 기술 및 배기 가스 처리 기술은 엔진에 의해 배기 가스 처리 촉매를 통과하는, 인 및 아연 화합물을 포함한 윤활유의 농도를 감소시켜 왔으며, 이때 촉매는 여러 정부 규제에 따라 배기 가스를 처리하기에 충분한 활성을 갖는다. 그러나, 엔진 성능이 끊임없이 향상되고 환경 규제가 더욱 엄격해짐에 따라, 배기 가스 촉매의 활성은 엔진 수명을 연장시키고, 연장된 엔진 수명, 예를 들어 150,000 마일을 유지해야 할 것이다. 또한, 마일리지가 증가함에 따라 (예를 들어, 100,000 마일 초과) 엔진이 소비하는 오일도 증가하는 것이 통상적이다. 따라서, 엔진으로부터 배출물 처리 촉매를 통과하는, 화합물, 특히 인 및/또는 아연 화합물 및 기타가 크게 늘어날 것이다. 저배출 차량은 엔진 오일 또는 연료 첨가제 피독에 대한 내성이 있는 배기 후처리계에 의해 이익을 얻을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0025]

엔진 성능 및 수명이 모두 향상함에 따라 그의 기능성을 유지하는 피독 내성 촉매를 갖는 것이 바람직하다. 그로 인해, 배출물 촉매의 내구성을 저하시키는 촉매독을 효과적으로 제거할 수 있거나 또는 촉매에 귀금속 촉매 적재량을 늘릴 필요 없이 감소된 촉매 활성을 상쇄하기에 충분한 내성을 갖는 수단을 제공하는 것이 바람직할 것이다.

과제의 해결 수단

[0026]

발명의 개요

[0027]

촉매 부재의 유해한 피독을 완화시키는, 내부 연소 엔진을 위한 배기 가스 처리계를 개시한다. 본 발명의 촉매 부재는 오염물, 특히 질소 산화물(NO_x), 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)의 경감을 위해, 1종 이상의 촉매를 함유하는 1개 이상의 위시코트 층으로 코팅된 기재를 포함한다. 촉매 부재는 도래할 촉매독, 예컨대 인, 아연, 칼슘 및 망간 유도체(예를 들어, MMT)를 포획, 가두기, 반응 및/또는 보유함으로써, 촉매 위시코트 층의 손상 또는 피독을 방지 및/또는 감소시키는 오버코트 층을 더 포함한다.

발명의 효과

[0028]

전통적인 촉매 피독에 의한 손상 없이, 전체 촉매 활성 및 그에 따른 귀금속 성분의 장기 내구성이 향상한다. 역으로, 노화된 촉매 활성 및 내구성의 향상은 촉매계 내에서 고가 귀금속의 필요량을 감소시킨다.

[0029]

한 실시양태에서, 고다공성 내화성 산화물 및 선택적으로 1종 이상의 비금속(base metal) 산화물을 함유하는 박 층은 촉매적 코팅된 기재 위로 코팅되어 가솔린 또는 엔진 오일 첨가제로부터 유래한 도래할 촉매독, 예컨대 P, Zn, Ca, Mn, 황 등을 가둠으로써 열 이동 후의 손상 및/또는 부정적 상호작용으로부터 촉매층을 보호할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030]

도 1은 본 발명의 한 실시양태에 따른 피독 내성을 갖는 배기 가스 처리계의 촉매 부재 위의 층 구성을 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 한 실시양태에 따른 피독 내성을 갖는 촉매 부재 위의 다른 층 구성을 나타내는 개략도이다.

도 3은 본 발명의 한 실시양태에 따른 피독 내성을 갖는 촉매 부재 위의 또다른 층 구성을 나타내는 개략도이다.

도 4는 본 발명의 한 실시양태에 따른 피독 내성을 갖는 촉매 부재 위의 또다른 층 구성을 나타내는 개략도이다.

도 5는 300℃ 내지 1000℃의 온도에서 인과 비금속 산화물 사이에 형성된 각종 화합물 형성의 계산된 델타-G의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031]

자동차 배기 가스 촉매 조성물은 통상적으로 적합한 내열성 및 내약품성 기재 위로 코팅된다. 촉매 코팅 조성물은, 슬러리 또는 액체 형태로 기재에 도포될 때, 위시코트라 한다. 이러한 자동차 촉매는 윤활유- 또는 연료 첨가제-유래의 인, 아연, 칼슘, 망간, 황 및 기타 화합물로 인해 피독되기 쉽다. 촉매독은 위시코트의 표면에 축적되어 물리적 확산 장벽을 생성할 수 있거나, 또는 촉매독은 위시코트 중 촉매 물질과 상호작용하여 촉매 활성을 저하시킬 수 있다. 촉매독 농도 및 유형은 엔진 디자인 및 촉매의 작업 조건 및 위치에 따라 달라질 수 있다.

[0032]

본 발명에 따르면, 각각 오염물, 특히 NO_x , HC 및 CO의 경감을 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 1개 이상의 위시코트 층으로 코팅된 기재를 포함하는 촉매 부재 또는 촉매 전환기를 함유하는 배기 가스 처리계가 제공된다. 본원에 사용되는 용어 "위시코트"의 당업계에서의 통상적 의미는 기재 캐리어 물질, 예컨대 벌집형 캐리어 부재에 도포된 촉매 물질 또는 다른 물질의 얇은 점착성 코팅이며, 이는 처리될 가스 스트림을 통과시키

기에 충분히 다공성이다. 촉매 부재는 도래할 촉매독, 예컨대 인, 아연, 칼슘 및 망간 유도체 (예를 들어, MMT)를 포획, 가두기, 반응 및/또는 보유함으로써, 촉매적 코팅된 기재의 유해한 피독을 완화시키는 촉 방향으로 구획된 얇은 오버코트 층으로 추가 코팅된다. 본 발명의 촉매 위시코트 및 오버코트는 적합한 캐리어 또는 기재, 예컨대 내화성 세라믹 또는 금속 벌집형 구조체, 또는 적합한 내화성 물질의 구 또는 짧은 압출된 분절과 같은 내화성 입자를 포함하는 모놀리식 기재 위에 위치한다.

[0033]

본 발명의 오버코트 층은 밑에 있는 촉매의 유해한 피독을 완화시키기 위해 촉매적 코팅된 기재 위로 코팅될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 오버코트 층은 1종 이상의 촉매 및 선택적으로 산소 저장 성분을 함유하는 1개 이상의 위시코트 층 위로 코팅된다. 그러나, 오버코트 층은 1개 이상의 촉매를 함유하는 위시코트 층들 사이에 위치할 수도 있다.

[0034]

보다 자세히, 본 발명의 오버코트 층은 고다공성 내화성 산화물 및 1종 이상의 비금속 산화물을 함유하는 박층을 포함한다. 바람직하게는, 오버코트 층은 임의의 귀금속을 함유하지 않는다. 그러나, 오버코트 층은 미량의 1종 이상의 귀금속을 함유할 수 있다. 본원에 사용되는 "미량"의 1종 이상의 귀금속이란 오버코트 층이 20 g/ft³ 미만, 5 g/ft³ 미만, 3 g/ft³ 미만 또는 1 g/ft³ 미만의 총 귀금속 적재량을 가질 수 있음을 의미한다. 오버코트 층의 고다공성 내화성 산화물은 촉매독을 가두기 위한 다공성 매트릭스를 제공한다. 다공성 매트릭스는 또한 여전히 배기 가스가 밑에 있는 촉매에 관통하도록 하면서 비금속 산화물에 대한 지지체를 제공한다. 일반적으로, 임의의 공지된 고다공성 내화성 산화물, 예컨대 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아 또는 실리카-알루미늄을 사용할 수 있으며, 이는 입자내- 및/또는 입자간-기공 반경 크기가 약 10 내지 약 500 옹스트롬이고, 입자간-크기가 100 내지 500 옹스트롬인 입자를 함유한다. 기공 반경 크기의 예로는 약 20 내지 약 300 옹스트롬, 또는 약 30 내지 약 250 옹스트롬이 또한 예시된다. 바람직하게는, 오버코트 층은 알루미늄 또는 안정화된 알루미늄을 함유한다. 오버코트 층의 비금속 산화물은 도래할 촉매독, 예컨대 인, 아연, 칼슘 및 망간 유도체 (예를 들어, MMT)를 포획, 가두기, 반응 및/또는 보유하며, 강하고 안정한 착물을 형성함으로써 고온 조건에서 상기 촉매독의 열 이동을 크게 감소시키고, 이에 따라 밑에 있는 촉매 성분과 상기 촉매독의 접촉을 최소화한다. 일반적으로, 비금속 산화물은 임의의 공지된 원소 또는 복합 비금속 산화물일 수 있다. 바람직한 비금속 산화물, 예컨대 알칼리 토금속 산화물 (예를 들어, BaO 및 SrO)은 산성 촉매독 (P, S 등)과 가장 잘 반응하여 안정한 화합물 (예를 들어, Ba 또는 Sr 포스페이트 및/또는 셀레이트)을 형성하도록 선택되고, 이는 상기 촉매독이 고온 작업 동안 아래의 촉매층으로 이동하는 것을 저해한다. 촉매독과 비금속 산화물 사이에 형성된 화합물의 상대적 안정성은 그 화합물 형성의 델타-G를 계산함으로써 예측할 수 있다. 도 5는 여러 온도에서의 각종 촉매독 및 비금속 산화물 화합물 형성의 델타-G (킬스 자유 에너지)를 나타낸다. 예를 들어, Ba은 300 내지 1000°C에서 인과 함께 매우 안정한 화합물(Ba₃(PO₄)₂)을 형성한다 (예를 들어, 도 5 참조). 마이너스 값의 델타-G는 반응이 자발적임을 의미하고, 큰 마이너스 값의 델타-G는 반응 생성물이 열역학적으로 안정하며 바람직함을 나타낸다. 유용한 비금속 산화물은 알칼리 토금속, 예컨대 Mg, Ca, Sr, Ba, 제1, 제2, 제3 및 제4 전이 계열 금속, 알칼리 금속, 예컨대 Mn, Zn, 및 희토류 금속, 예컨대 Ce, Pr, Nd의 산화물을 비제한적으로 포함하며, 알칼리 토금속 산화물이 바람직하고, Sr 및 Ba가 예시된다.

[0035]

오버코트 층은 아래의 촉매층(들)으로의 배기 가스의 관통에 대한 상당한 확산 장벽의 부여를 방지하기에 충분히 얇고 충분히 다공성이어야 한다. 또한, 오버코트 층은 촉매 부재의 전방 활성화(light-off) 부분의 열상승 속도를 늦추기 위해 불리한 양의 열량을 도입하지 않도록 충분히 얇고 충분히 다공성이어야 한다. 본 발명의 오버코트 층의 두께는 통상적으로 10 마이크로미터 이상, 120 마이크로미터 이하이다. 또한, 깊이가 약 10 내지 약 60 마이크로미터, 두께가 약 20 내지 약 40 마이크로미터인 오버코트 층이 예시된다. 오버코트 층의 두께로는 20 마이크로미터 이상, 30 마이크로미터 이상, 40 마이크로미터 이상, 50 마이크로미터 이상, 60 마이크로미터 이상, 80 마이크로미터 이하가 또한 예시된다. 오버코트 층은 바람직하게는 0.1 내지 4.0 g/in³의 위시코트 적재량을 갖지만, 0.2 내지 2.0 g/in³, 0.2 내지 1.0 g/in³, 0.4 내지 0.6 g/in³이 또한 예시된다. 오버코트 층은 0.01 내지 0.4 g/in³의 비금속 산화물 적재량을 가질 수 있다. 비금속 산화물 적재량으로는 0.02 내지 0.2 g/in³, 0.05 내지 0.2 g/in³이 또한 예시된다. 오버코트 층에 함유되는 비금속 산화물의 양은 또한 총 위시코트 적재량의 2 내지 40 중량% 또는 10 내지 25 중량%로 표시될 수도 있다.

[0036]

일반적으로, 본 발명의 촉매 부재는 오염물 경감을 위해 기재에 도포 또는 코팅되는 1개 이상의 귀금속-함유 위시코트 층, 및 유독성 중, 예컨대 P, Zn, Ca, Mn, S 등의 경감을 위해 오버코트 층을 포함함으로써, 촉매 위시코트 층의 손상 또는 피독을 방지한다.

- [0037] 본 발명의 촉매 부재는 도면들을 참조함으로써 보다 쉽게 이해될 수 있으며, 도면은 단지 사실상의 예시를 위한 것이며 본 발명 또는 그 적용 또는 그 사용을 제한하려는 의도는 전혀 없다. 특히 도 1을 참조하면, 본 발명의 한 실시양태에 따른 배기 가스 처리계의 촉매 부재 (2)의 구성이 나타나 있다. 촉매 부재 (2)는 1종 이상의 귀금속 촉매를 함유하는 제1 또는 하부 위시코트 층 (6), 및 또한 1종 이상의 귀금속 (PM) 촉매 및 선택적으로 산소 저장 성분 (OSC)을 함유하는 제2 또는 중간 위시코트 층 (8)으로 코팅된, 통상적으로 벌집형 모노리스 기재인 기재 (4)를 포함한다. 본 발명의 실시예 사용되는 귀금속 촉매 및 산소 저장 성분은 아래에 더 자세히 논의된다.
- [0038] 촉매 부재 (2)는 밑에 있는 촉매의 유해한 피독을 완화시키기 위해 중간 위시코트 층 위에 도포 또는 코팅되는 오버코트 층 (OC) (10)을 더 포함한다. 오버코트 층 (10)은 고다공성 내화성 산화물 (예를 들어, 알루미나) 및 비금속 산화물 (예를 들어, SrO 또는 BaO)을 포함하는 박층을 포함하며, 이는 촉매적 코팅된 기재 (4) 위에 코팅되어 도래할 촉매독, 예컨대 P, Zn, Ca, Mn, 황 등에 의한 손상으로부터 촉매층을 보호할 수 있다. 본 발명의 본 실시양태에서, 하부 위시코트 층 (6), 중간 위시코트 층 (8) 및 오버코트는 기재 (4)의 축 방향 길이 전체에 걸쳐 코팅된다. 귀금속 및 OSC-함유 층은 일반적으로 약 2 내지 500 g/ft³의 귀금속 적재량을 가질 것이다. 귀금속 적재량으로는 10 내지 100 g/ft³, 30 내지 60 g/ft³가 또한 예시된다. OSC 적재량 수준은 통상적으로 0 내지 4 g/in³이며, 0.2 내지 1.0 g/in³가 또한 예시된다.
- [0039] 선택적으로, 코팅 공정은 오버코트 층이 중간 코트 층의 일부 위에만 도포되도록 조작될 수 있다. 본 실시양태에서, 오버코트 층은 기재의 상류 부분에 도포 또는 코팅되어, 상류 촉매독 포획 대역을 생성할 수 있다. 본원 및 첨부된 청구항에 사용되는 용어 "상류" 및 "하류"는 엔진 배기 가스 스트림의 흐름에 따른 상대적 방향을 말한다. 유해한 침착물의 대다수는 통상적으로 이 상류 촉매독 포획 대역 내에 축적된다. 촉매독 포획 대역은 본원에 참고로 포함되며, 본원과 공통 명의로 공동 계류중인 미국 특허 출원 11/182,462 (출원일: 2005년 7월 15일)에 논의되어 있다.
- [0040] 도 2에 나타나 있는 바와 같이, 오버코트 층 (OC) (20)은 기재의 상류 부분 위에만 코팅되어 촉매독 포획 대역 (21)을 생성한다. 오버코트 층 (20)은 고다공성 내화성 산화물 (예를 들어, 알루미나) 및 1종 이상의 비금속 산화물 (예를 들어, SrO 또는 BaO)을 포함하는 박층을 포함한다. 통상적으로, 코팅된 부분 또는 촉매독 포획 대역 (21)은 촉매 부재 (12)의 상류 가장자리 (19)로부터 길이 0.5 인치 이상, 길이 약 5.0 인치 이하를 차지한다. 코팅된 부분 또는 촉매독 포획 대역 (21)이 촉매 부재 (12)의 상류 가장자리 (19)로부터 1, 2, 3 또는 4 인치 이상을 차지하는 것이 또한 예시된다. 본 실시양태에서, 하부 위시코트 층 (16) 및 중간 위시코트 층 (18)은 기재 (14)의 축 방향 길이 전체를 덮는다. 하부 층은 통상적으로 오염물, 예를 들어, NOx, HC 및 CO의 경감을 위해 1종 이상의 귀금속 (PM) 촉매를 함유한다. 중간 위시코트 층 (18)은 통상적으로 고수준의 1종 이상의 귀금속 (PM) 촉매 및 선택적으로 산소 저장 성분 (OSC)을 함유한다. 본 발명의 본 실시양태의 실시예 사용되는 귀금속 및 산소 저장 성분의 수준은 통상적으로 도 1에 대해 기재된 것과 동일하다.
- [0041] 바람직하게는, 촉매독 포획 대역 (21)은 무기 촉매독을 더 효과적으로 가두기 위해 다공성이다. 길이가 촉매 부재의 상류 가장자리로부터 약 1.0 내지 약 3.5 인치, 약 1.5 내지 약 2.5 인치인 촉매독 포획 대역이 또한 예시된다. 촉매 부재로의 가스 유입은 촉매 부재의 상류 영역에서 난류 대역을 생성하며, 이는 예를 들어 셀의 단면적을 셀의 주위 길이로 나눈 것으로 정의되는 수력학적 직경 Dh의 함수로서 첫 1.5 인치 이내이다. 촉매독 (P, Mn, Zn, Ca 등)은 촉매 부재의 첫 2.5 인치 이내에 주로 침착된다. 촉매독 포획 대역 (21)의 존재때문에, 상기 침착된 임의의 촉매독은 가워지거나, 또는 그렇지 않다면 촉매독 포획 대역 (21)을 형성하는 오버코트 층 (20)에 보유된다. 그 결과, 더욱 커진 촉매 내구성 및 수명이 제공된다. 따라서, 장기간 노화 후 촉매독 손상을 조절하기 위해 고가의 촉매 물질을 디자인된 양보다 과하게 사용하는 일을 피할 수 있다.
- [0042] 촉매 부재의 일부이며, 오버코트 층으로 코팅된 촉매독 포획 대역 (21)의 길이는 또한 상류 가장자리로부터 하류 가장자리까지의 촉매 부재의 길이%로서 기재될 수도 있다. 통상적으로, 촉매독 포획 대역 (21)은 촉매 부재 길이의 약 3 내지 약 70%를 차지할 것이다. 촉매 부재의 상류 축 방향 길이의 약 10 내지 60%, 약 20 내지 약 50%를 차지하는 촉매독 포획 대역이 또한 예시된다. 촉매 부재 길이의 약 30% 이하인 촉매독 포획 대역이 또한 예시된다.
- [0043] 도 3에 도시된, 본 발명의 다른 실시양태는 본 발명에 따른 촉매 부재의 별도의 구성을 나타낸다. 본 발명의 본 실시양태에서, 촉매 부재 (22)는 벌집형 모노리스와 같은 기재 (24)를 포함하고, 그 위에 코팅된 3개의 층을 함유한다. 제1 또는 하부 위시코트 층 (26)은 기재 (24) 전체 위에 코팅되며, 일반적으로 1종 이상의 귀금속

(PM) 촉매를 포함한다. 제2 층, 또는 이 경우, 오버코트 층 (28)은 고다공성 내화성 금속 산화물 (예를 들어, 고다공성 알루미늄) 및 1종 이상의 비금속 산화물 (예를 들어, SrO 또는 BaO)을 함유하는 박층을 포함하며, 이는 촉매적 코팅된 기재 (24)의 전체 축 방향 길이에 걸쳐 코팅되어, 도래할 촉매독, 예컨대 P, Pb, Zn, Ca, Mn, 황 등에 민감할 수 있는 밑에 있는 촉매층을 보호할 수 있다. 본 실시양태에서, 제3 층 또는 상부 위시코트 층 (30)은 1종 이상의 귀금속 (PM) 촉매 및 선택적으로 산소 저장 성분 (OSC)을 포함한다. 상부 위시코트 층 (30)은 위시코팅된 기재의 전체 축 방향 길이 전체에 걸쳐 코팅된다. 본 실시양태의 실시예에 사용되는 귀금속 촉매 및 산소 저장 성분은 아래에 더 자세히 논의된다. 본 실시양태의 실시시, 피독에 덜 민감한 귀금속 촉매, 예컨대 Pt 및/또는 Rh를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 본 발명의 본 실시양태의 실시예에 사용되는 귀금속 및 산소 저장 성분의 수준은 통상적으로 도 1에 대해 기재된 것과 동일하다.

[0044]

또 다른 실시양태에서, 위시코트 코팅 공정은 선택적으로 귀금속-함유 상부 위시코트 층이 오버코트 층의 하류 부분 위에서만 위시코트로 도포되어, 상류 촉매독 포획 대역을 제외하도록 조작될 수 있다. 도 4에 나타난 바와 같이, 상부 위시코트 층 (40)은 기재의 하류 부분 (42) 위에만 코팅되어, 코팅되지 않은 상류 부분 또는 코팅되지 않은 촉매독 포획 대역 (41)을 생성할 수 있다. 촉매 부재 (32)는 제1 또는 하부 위시코트 층 (36) 및 오버코트 층 (38)을 포함하며, 이 둘은 모두 기재 (34)의 전체 축 방향 길이에 걸쳐 도포 또는 코팅된다. 오버코트 층 (38)은 고다공성 내화성 산화물 (예를 들어, 고다공성 알루미늄) 및 1종 이상의 비금속 산화물 (예를 들어, SrO 또는 BaO)을 함유하는 박층을 포함함으로써 도래할 촉매독, 예컨대 P, Zn, Ca, Mn, 황 등에 의한 손상으로부터 촉매층을 보호한다. 통상적으로, 코팅되지 않은 부분 또는 코팅되지 않은 촉매독 포획 대역 (41)의 길이는 촉매 부재 (32)의 상류 가장자리 (39)로부터 약 0.5 내지 약 5.0 인치를 차지한다. 촉매 부재 (32)의 상류 가장자리 (39)로부터 1, 2, 3 또는 4 인치 이상인 코팅되지 않은 부분 또는 코팅되지 않은 촉매독 포획 대역 (41)이 또한 예시된다. 본 실시양태의 촉매독 포획 대역은 상기한 바와 같이 추가 정의될 수 있다. 본 발명의 본 실시양태의 실시예에 사용되는 귀금속 및 산소 저장 성분의 수준은 통상적으로 도 1에 대해 기재된 것과 동일하다.

[0045]

또한 본 발명의 하부, 중간 및/또는 상부 촉매 위시코트 층은 유독성 중 (예를 들어, P, Zn, Ca, Ma, S 등)과 상호작용하여 하부 코트 영역에 상기 촉매독을 가두고 보유하는 성분을 함유할 수 있다. 이러한 성분의 예로는 알루미늄, 바륨, 칼슘, 스트론튬, 마그네슘 및/또는 세륨 산화물을 들 수 있다.

[0046]

본 발명의 귀금속 성분은 금, 은 및 백금족 금속으로 이루어진 군 중에서 선택되는 1종 이상의 귀금속을 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "백금족 금속"은 백금, 로듐, 팔라듐, 루테튬, 이리듐 및 오스뮴을 의미한다. 본 발명의 귀금속 성분은 또한 촉매의 하소 또는 사용 후에 분해되거나 그렇지 않은 경우 촉매 활성 형태, 보통 금속 또는 금속 산화물로 전환되는 금, 은 또는 백금족 금속 화합물, 착물 또는 유사물을 포함할 수 있다. 본 발명의 촉매는 탄화수소 및 일산화탄소를 산화시키고 질소 산화물을 감소시키기 위해 현저히 향상된 촉매 활성을 갖는 조성물을 제공하기에 충분한 양으로 1종 이상의 귀금속 성분을 포함한다. 귀금속-함유 층은 일반적으로 약 2 내지 약 500 g/ft³의 귀금속 적재량을 가질 것이다. 귀금속의 적재량으로는 10 내지 100 g/ft³, 30 내지 60 g/ft³가 또한 예시된다.

[0047]

귀금속 성분, 예컨대 백금족 금속 촉매 성분, 및/또는 지지체, 예컨대 내화성 산화물 지지체, 바람직하게는 활성화된 알루미늄 및/또는 세리아-지르코니아 복합 지지체 입자 위에 촉매 성분을 분산시키기 위한 임의의 백금족 금속과의 착물이 적합한 화합물일 수 있다. 수용성 화합물 또는 수분산성 화합물 또는 1종 이상의 백금족 금속 성분의 착물은 촉매적 금속 화합물을 지지체 입자 위로 함침 또는 침착시키기 위해 사용되는 액체는 촉매적 금속 또는 그의 화합물 또는 그의 착물 또는 슬러리의 다른 성분과 불리하게 반응하지 않는 한 이용할 수 있고, 이는 가열 후 및/또는 진공 적용 후 휘발 또는 분해에 의해 촉매로부터 제거될 수 있다. 몇몇 경우, 촉매가 사용 상태에 있고 작업 도중 고온에 처해지게 될 때까지 액체를 완전히 제거하지 않을 수 있다.

[0048]

일반적으로, 경제적 측면 및 환경적 측면 모두를 고려하여, 가용성 화합물 또는 백금족 금속의 착물의 수용액이 바람직하다. 예를 들어, 적합한 화합물은 염화백금산, 백금, 염화로듐, 질산로듐, 헥사민 염화로듐, 질산팔라듐 또는 염화팔라듐 등의 아민 용해된 수산화 착물이다. 하소 단계, 또는 적어도 촉매 사용의 초기 단계 동안, 이러한 화합물은 백금족 금속 또는 그의 화합물, 통상적으로 산화물인 촉매 활성 형태로 전환되어 기재 위에 고정된다.

[0049]

귀금속 성분의 고정 방법은 내화성 산화물 지지체 위에 귀금속 성분을 화학적으로 고정시키는 것을 포함할 수 있거나, 또는 별법으로, 고정 단계는 귀금속 성분을 열 처리하는 것을 포함할 수 있다. 고정 단계는 내화성 산화물 지지체 위에 귀금속 성분을 하소하는 것을 포함한다. 하소 단계는 180℃, 바람직하게는 200℃ 내지 900℃

에서 0.2 내지 10시간 동안 행해질 수 있다. 각 층의 열 고정 단계는 코팅 후 및 추가 층 코팅 전에 행해질 수 있다.

[0050] 통상적으로, 1개 이상의 귀금속-함유 워시코트 및/또는 오버코트 층은 1종 이상의 산소 저장 성분 (OSC)을 함유할 수 있다. 산소 저장 성분은 1종 이상의 희토류 금속의 1종 이상의 환원성 산화물을 포함할 수 있다. 적합한 산소 저장 성분의 바람직한 예로는 세리아, 세륨 및 지르코늄의 혼합 산화물, 및 세륨, 지르코늄, 프라세오디뮴, 란탄 및/또는 네오디뮴의 혼합 산화물을 들 수 있다. 산소 저장 성분은 바람직하게는 복합물 또는 벌크 형태이다. 복합물 또는 벌크 형태로 한다는 것은, 지지체 귀금속과의 용액에 용해되어 있는 것과 대조적으로, 산소 저장 조성물이 불연속적이거나 균일한 미세결정 입자로서 존재하며, 직경이 0.01 내지 15 마이크로미터 정도로 작거나 이보다 더 작을 수 있음을 의미한다. 벌크 산화세륨 (세리아)은 로듐 이외의 백금족 금속에 대한 우수한 내화성 산화물 지지체를 제공하는 것으로 개시되었고, 세리아 입자 위에 고분산된, 작은 미세결정의 백금을 달성할 수 있으며, 벌크 세리아는 알루미늄 화합물의 용액에 침지시킨 후 하소시킴으로써 안정화될 수 있다. 시.지. 왕(C. Z. Wan) 외의 미국 특허 4,714,694는 그에 침지된 백금족 금속 성분에 대한 내화성 산화물 지지체로서 기능하는, 활성화된 알루미늄과 선택적으로 조합된 알루미늄-안정화된 벌크 세리아를 개시한다. 로듐 이외의 백금족 금속 촉매에 대한 촉매 지지체로서의 벌크 세리아의 용도는 또한 시.지. 왕 외의 미국 특허 4,727,052 및 오히타(Ohata) 외의 미국 특허 4,708,946에 개시되어 있다.

[0051] 선택적으로, 산소 저장 조성물은 이트륨, 니오븀, 란탄, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 디스프로슘 및 이테르븀을 함유하는 화합물들로 이루어진 군 중에서 선택되는 추가 성분을 더 포함할 수 있다. 임의의 이론에 구속되기를 원치 않으며, 상기 성분은 구조적 안정성 및/또는 화학적 활성을 촉진하는 것으로 여겨진다. 란탄 산화물은 안정화제로 예시된다. Pr, Sm 및 Nd 성분은 추가로 산소 저장 성분으로 작용할 수 있다. 따라서, 산소 저장 조성물은 고온 환경, 예컨대 550℃ 내지 1100℃의 온도에서 사용되는 경우 불활성화로부터 안정화된다.

[0052] 특정한 조성물에 바람직한 산소 저장 조성물은 1종 이상의 네오디미아, 프라세오디미아, 란타나 및 기타 희토류 산화물을 추가 함유하는 세리아-지르코니아 복합물을 포함한다. 위에서 언급한 지르코늄, 희토류 조성물은 세리아, 네오디미아, 프라세오디미아 및 지르코니아가 서로 근접하여 있을 수 있도록 입자 형태이다. 상기 성분을 함유하는 입자는 그들의 상호작용에 의해 이득이 있다고 여겨진다. 이 성분들의 근접성이 유지되는 한, 조성물은 임의의 형태, 바람직하게는 복합물 또는 벌크 (입자) 형태로 촉매 조성물에 첨가될 수 있다. OSC-함유 층은 일반적으로 0 내지 4 g/in³, 0.2 내지 1.0 g/in³로 예시되는 산소 저장 성분 수준을 가질 것이다.

[0053] 추가의 층 및 상이한 층 구성의 부가는 본 발명의 범위 및 취지 내에 있다. 귀금속을 포함하는 임의의 층이 위에서 논의한 바와 같이 촉매독 포획 영역으로 제공될 수 있다. 실험적 실시예는 본 발명의 수많은 가능한 실시양태의 일부만을 개시한 것이다.

[0054] <실시예>

[0055] 실시예 1 - 대조 워시코트 제형

[0056] 본 실시예는 본 발명의 한 실시양태에 따른, 배기 가스 처리에 유용한 2층 코팅 제형을 예시한다. 본 2층 제형은 3원 전환 촉매 코팅으로, 기재 캐리어 위로 코팅된다. 캐리어는 직경 3.66 인치, 길이 5.81 인치, 셀 밀도 600 cpsi (제공인치 당 셀) 및 셀 벽 두께 약 3.5 mil의 원통형 코디어라이트 모놀리식 벌집형체이다. 총 부피는 1 리터 또는 61 in³이다. 고형분 약 40%의 수성 매체 형태인 제1 층을 기재의 표면에 도포하였다. 제1 층인 수성 매체에는 질산팔라듐 용액으로서 침지된 팔라듐 14.1 g이 유성 혼합기에 의해 10% 바리아(baria)-안정화된 γ-알루미나 1157 g, 스트론티아 109 g, 란타니아 109 g, 네오디미아 101 g 및 지르코니아 결합제 33.6 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 코팅된 캐리어를 530℃에서 2시간 동안 하소시켜 건조된 워시코트 약 108 g을 얻었다.

[0057] 고형분 약 32%의 수성 매체 형태인 제2 층을 제1 층의 표면에 도포하였다. 제2 층인 수성 매체에는 질산로듐 용액으로서 침지된 로듐 3.85 g이 유성 혼합기에 의해 30% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 1091 g에 더해 20% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 303 g (이때 상기 두 물질에서의 로듐 분포는 80% 내지 20%임), 알루미늄 결합제 94 g 및 지르코니아 결합제 47 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 얻어진 캐리어를 430℃에서 2시간 동안 하소시켜 건조된 워시코트 약 79 g을 얻었다.

[0058] 실시예 2 - 오버코트 PHOSGARD 층이 있는 워시코트 제형

[0059] 본 실시예는 피독 내성이 있는, 본 발명의 한 실시양태에 따른, 배기 가스의 처리에 유용한 3층 코팅 제형을 예시한다. 본 3층 제형은 실시예 1의 제1 및 제2 촉매 층에 더하여 실시예 1의 제2층 위에 코팅된 제3 층을 사용하였다. 고형분 약 20%의 수성 매체 형태인 제3 층을 축 방향 길이에 걸쳐 제2 층의 표면에 도포하였다. 제3 층인 수성 매체는 대략 10 중량% 바리아를 갖는 바리아 도핑된 γ -알루미나 634 g, 스트론티아 111 g, 알루미늄 결합제 50 g 및 지르코니아 결합제 25 g을 함유하였다. 이어서, 코팅된 캐리어를 430℃에서 2시간 동안 하소시켜 건조된 위시코트 약 40 g을 얻었다.

[0060] 실시예 3

[0061] 실시예 1 및 2에서의 촉매를 2.0L 엔진을 갖는 차량에 대해, ECE (도심지 드라이브 사이클) 및 EUDC (교외 드라이브 사이클) 세그먼트로 구성된 공지의 MVEG (동력차 배출물 그룹) 시험 사이클로 시험하였다. ECE 사이클은 시내 드라이브 조건을 나타내기 위해 고안된 도시 드라이브 사이클로, 느린 속도, 낮은 엔진 부하 및 낮은 배기 가스 온도를 특징으로 한다. EUDC 사이클은 고속도로 드라이브 조건을 나타내기 위해 고안된 시험으로, 보다 빠른 속도 및 보다 높은 배기 가스 온도 및 체적을 특징으로 한다. 촉매는 모두 900℃ 부근의 최대 촉매층 온도로 100시간 엔진 노화되었으며, 가솔린 연료에는 ZDDP로서 12 mg/L 인이 첨가되었다. 각각의 시험에서 배출물을 수집하여 측정하고, 결과를 이동 거리 (km) 당 방출된 가스의 양 (mg)으로 표에 기재하였다. 이 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

촉매	ECE 시험		EUDC 시험	
오염물 (mg/km)	NOx	HC	NOx	HC
실시예 1	97	216	36	7
실시예 2	80	168	46	9

[0062]

[0063] 촉매의 전방 부분이 저온-출발 ECE 사이클 동안의 활성화에 보다 중요하므로, 실시예 2의 위시코트 제형에 함유된 제3 층은 전방 대역을 피독으로부터 보호하도록 제공되었고, 이에 따라 NOx 및 HC 배출물이 보다 적은 것으로 나타났다. 그러나, 제3 층의 전체 길이의 코팅은 EUDC 사이클 동안의 고온 수행에 일부 바람직하지 않은 효과를 나타내었다. 하급 EUDC 배출물은 오버코트 층에 의해 생성된 확산 장벽으로 인한 것으로, 이로 인해 특히 고온 조건 하에 보다 짧은 체류시간을 허용하는 빠른 유속으로, 밑에 있는 촉매층에 대한 반응 가스의 확산이 제한되는 것으로 생각되었다. 후방 대역 촉매층에 대해 부가적인 확산 한계를 도입시키지 않으면서 전방 촉매 독 포획 대역의 이점을 유지시키기 위해, 다음과 같이 실시예 (실시예 4-6)를 수행하였다.

[0064] 실시예 4 - 대조 위시코트 제형

[0065] 본 실시예는 실시예 1에서와 동일한 제1 층이 있는 2층 코팅 제형을 예시한다. 고형분 약 32%의 수성 매체 형태인 제2 층을 제1 층의 표면에 도포하였다. 제2 층의 수성 매체에는 질산로듐 용액으로서 함유된 로듐 3.85 g이 유성 혼합기에 의해 30% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 637 g에 더해 5% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 212 g, 알루미늄 결합제 45 g 및 지르코니아 결합제 27.5 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 얻어진 캐리어를 430℃에서 2시간 동안 하소시켜 건조된 위시코트 약 70 g을 얻었다.

[0066] 실시예 5 - 유입구 PHOSGARD 층이 있는 위시코트 제형

[0067] 본 실시예는 피독 내성이 있는, 본 발명의 한 실시양태에 따른, 배기 가스의 처리에 유용한 3층 코팅 제형을 예시한다. 본 제형은 실시예 3으로부터의 완성된 이중-층 촉매에 더하여 실시예 3의 제2 층 위에 코팅된 제3 층을 사용하였다. 제3 층은 실시예 2에 기재된 제3 층과 동일하였다. 전체 길이를 코팅한 후에, 촉매를 각각 대략 2.9 인치 길이의 2개의 동일한 길이로 절단하였다. 이 삼중 층상 촉매의 한 부분을 전방 대역으로 사용하고, 실시예 3으로부터의 2.9 인치 촉매의 다른 부분을 후방 대역으로 사용하였다. 동일한 효과를 나타내는 유사한 방식은 제2 층 위의 유입구 부분에서 축 방향 길이의 50%에만 제3 층을 코팅하는 것이다. 전방 대역에서 제3 층의 위시코트 수득물 또는 전체 촉매로서 약 20 g이었다.

[0068] 실시예 6

[0069] 실시예 3의 결과에 기초하여, 실시예 4 및 5의 추가의 촉매를 제조하고, 유럽 규격 MVEG 시험 사이클 및 잘 알

려진 미국 규격 배출물 시험 (FTP 또는 EPA-75)을 이용하여 시험하였다 (문서 [Code of Federal Regulations, Title 40, Section 86] 참조). FTP 시험은 제1 저온 단계 또는 운전개시 단계, 과도 단계 및 고온 출발 단계로 구성된 3-단계 배출물 시험을 포함한다. 일반적으로, 이 3-단계는 공전, 가속 및 감속을 비롯한 다양한 모드의 엔진 조작을 통해 특정 기간에 걸쳐 배출물을 측정하는 것을 포함한다. 두 측매 모두 900℃ 부근의 최대 측매층 온도로 100시간 노화시켰고, 가솔린 연료에 12 mg/L 인 ZDDP를 첨가하였다.

[0070]

실시에 5는 밑에 있는 귀금속-함유 위시코트 층의 상류 또는 유입구 50% (약 2.8 인치) 위에서만 비(非)-귀금속-함유 오버코트 위시코트 층 (측매독 보호 층)을 함유하였다. 그 결과를 아래 표 2 및 3에 나타내었다.

표 2

측매 물품	ECE (저속/유량)		EUDC (고속/유량)	
오염물 (mg/km)	NOx	HC	NOx	HC
실시예 3	111	199	44	6
실시예 4	79	179	27	6

[0071]

표 3

측매 물품	FTP 총량		단계 1		단계 2		단계 3	
오염물 (mg/km)	NOx	HC	NOx	HC	NOx	HC	NOx	HC
실시예 3	104	54	54	34	22	8	28	12
실시예 4	81	44	50	29	13	6	18	9

[0072]

표 2 및 3으로부터, 기재 캐리어의 상류 또는 유입구 50% 위에 비(非)-귀금속-함유 오버코트 층을 사용한 결과로서 측매 효율이 증가하는 것이 명백해졌다. 축 방향 길이의 후방 50%는 오버코트로 코팅되지 않았으므로, Rh 및 OSC 상부 층의 효과는 MVEG의 EUDC에서와 같은 고온 수행 요건, 및 FTP 사이클의 단계-2 및 단계-3 기간 동안 유지되었다.

[0074]

실시예 7

[0075]

축 방향 길이 상의 인 침착을 설명하고, 측매독 포획 대역 길이를 최적화하기 위해, 4개의 상이한 샘플 위시코트를 제조하고, 각각의 샘플 위시코트에 대해 34시간 동안 12 mg/L P-첨가-연료로 엔진을 노화 (최대 측매층 온도 약 1000℃)시킨 후에 인 축을 측정하였다.

[0076]

샘플 7-1은 3.16 g/in³의 총 위시코트 적재량 및 60 g/ft³의 귀금속을 함유하는 2층 코팅 제형이다. 고형분 약 41%의 수성 매체를 기재 표면에 도포하여 제1 위시코트 층을 형성하였다. 수성 매체에는 질산팔라듐 용액으로서 함침된 팔라듐 25.2 g이 유성 혼합기에 의해 γ-알루미나 1207.6 g, 란타니아 161 g, 산화니켈 74.1 g 및 지르코니아 결합제 32.2 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 코팅된 기재를 530℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 고형분 약 37%의 수성 매체를 제1 층의 표면에 도포하여 제2 층을 형성하였다. 약 37% 수성 매체에는 질산로듐 용액으로서 함침된 로듐 5.3 g이 유성 혼합기에 의해 란타니아-안정화된 γ-알루미나 532.9 g, 30% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 1370.4 g 및 지르코니아 결합제 91.4 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 2층 코팅된 기재를 430℃에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0077]

샘플 7-2는 3.63 g/in³의 총 위시코트 적재량 및 30 g/ft³의 귀금속을 함유하는 2층 코팅 제형이다. 고형분 약 38%의 수성 매체를 기재 표면에 도포하여 제1 층을 형성하였다. 수성 매체에는 질산팔라듐 용액으로서 함침된 팔라듐 18.2 g이 유성 혼합기에 의해 γ-알루미나 235.6 g 및 20% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 392.6 g의 조합물로 함유되어 있었다. 수성 매체는 또한 세리아 104.7 g, 네오디미아 145.4 g, 란타니아 145.4 g, 산화니켈 53.5 g 및 지르코니아 결합제 104.7 g을 함유하였다. 이어서, 코팅된 기재를 530℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 하소시킨 후에, 고형분 약 37%의 수성 매체를 제1 층의 표면에 도포하여 제2 층을 형성하였다. 약

37% 수성 매체에는 질산로듐 용액으로서 함침된 로듐 2.2 g이 유성 혼합기에 의해 란타니아-안정화된 γ -알루미나 383.7 g, 30% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 575.5 g 및 지르코니아 결합제 38.4 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 2층 코팅된 기재를 430℃에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0078]

샘플 7-3은 4.59 g/in³의 총 위시코트 적재량 및 30 g/ft³의 귀금속을 함유하는 3층 코팅 제형이다. 고형분 약 35%의 수성 매체를 기재 표면에 도포하여 제1 위시코트 층을 형성하였다. 수성 매체는 γ -알루미나 121.8 g, 35% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 243.5 g, 산화니켈 37.3 g 및 지르코니아 결합제 24.4 g을 함유하였다. 이어서, 제1 층을 샘플 2의 2층 위시코트 제형으로 코팅하고, 기재를 430℃에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0079]

샘플 7-4는 2.38 g/in³의 총 위시코트 적재량 및 30 g/ft³의 귀금속을 함유하는 단일 층 코팅 제형이다. 고형분 약 42%의 수성 매체를 기재 표면에 도포하여 단일 위시코트 층을 형성하였다. 수성 매체에는 질산염 용액으로서 별도로 함침된 팔라듐 8.21 g 및 로듐 0.92 g이 유성 혼합기에 의해 란타니아-안정화된 γ -알루미나 210 g, 20% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 288.6 g, 란타니아 52.5 g, 산화니켈 24.1 g 및 지르코니아 결합제 15.5 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 코팅된 기재를 530℃에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0080]

샘플 1, 2, 3 및 4에 대한 기재의 축 방향 길이 상의 인 침착을 측정하여, 그 결과를 아래 표 4에 나타내었다.

표 4

축매 물질			유입구로부터 여러 축 방향 길이에서의 P ₂ O ₅ (mg/in ³)					
샘플	코트 No.	WC (g/in ³)	0-0.5"	0.5-1.0"	1.0-1.5"	1.5-2.0"	2.0-2.5"	2.5-3.0"
7-1	2	3.16	490	214	108	59	27	15
7-2	2	3.63	402	254	135	79	43	23
7-3	3	4.59	350	216	133	79	46	32
7-4	1	2.38	381	234	124	74	38	22

[0081]

인은 대부분 유입구 2.5 인치 내에서 축매 상에 침착되는 것으로 관찰되었다. 인 구매는 유입구 1.5" 축 방향 위치 내에서 약 400 mg/in³부터 약 80 mg/in³ (20% 유입구)으로 검출되었다. 또한, 귀금속 적재량 또는 위시코트 적재량의 단일, 이중 또는 삼중 위시코트의 사용에 관계없이 기재의 상류 또는 유입구 부분에서 높은 인 분포가 관찰되었다.

[0083]

실시예 8

[0084]

위시코트로의 인 침착의 깊이를 더 이해하기 위해, 2.38 g/in³의 총 위시코트 적재량 및 30 g/ft³의 귀금속을 함유하는 단일-위시코트 층을 제조하였다.

[0085]

고형분 약 42%의 수성 매체를 기재 표면에 도포하여 단일 위시코트 층을 형성하였다. 수성 매체에는 질산염 용액으로서 별도로 함침된 팔라듐 8.21 g 및 로듐 0.92 g이 유성 혼합기에 의해 γ -알루미나 210 g, 30% 세리아의 세리아/지르코니아 복합물 341.1 g, 산화니켈 24.1 g 및 지르코니아 결합제 15.7 g으로 함유되어 있었다. 이어서, 코팅된 기재를 530℃에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0086]

인 침착을 각각의 샘플 위시코트에 대해 34시간 동안 12 mg/L P-첨가-연료로 엔진을 노화 (최대 축매층 온도 약 1000℃)시킨 후에 위시코트 내의 다양한 깊이에서 측정하였다. 인 분석 결과를 (P의 %로서) 아래 표 5에 나타내었다.

표 5

	유입구로부터의 축 방향 거리			
WC 깊이(μm)	1/4"	3/4"	1 1/4"	2 3/4"
0	0.009	0.009	0.008	0.001
3	0.064	0.122	0.009	0
6	0.893	1.565	0.107	0.124
9	12.652	6.329	0.78	1.522
12	6.842	7.773	3.279	0.708
15	3.592	6.582	2.489	0
18	3.086	2.933	2.245	0
21	2.463	2.092	1.873	0
24	2.441	2.304	1.366	0
27	2.034	1.837	0.793	0
30	1.538	1.564	0.132	0
33	0.89	1.532	0	0
36	0.136	1.131	0	0
39	0	0.155	0	0
42	0	0	0	0

[0087]

[0088]

표 5로부터, 침착된 인의 대부분이 위시코트 층 내로 40 μm 미만의 깊이에서 검출되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 실시예 7 및 8에서의 관찰 결과와 조합하여, 이는 물질 전달을 지체시켜 결과적으로는 위밍업 활성을 지체시키는 과도한 확산 장벽을 생성하지 않으면서 촉매독이 촉매층을 손상시키지 않기에 충분한 길이 (유입구로부터 축 방향 길이) 및 깊이 (반경 위시코트 두께)를 갖는 촉매독 포획 층을 디자인하는 데 유리할 것이다.

[0089]

실시예 9

[0090]

실시예 5의 전방 대역을 ZDDP로서 12 mg/L 인으로 도핑된 가솔린 연료를 사용하여 연장 100시간 엔진을 노화시킨 후에 촉매독 포획 효율에 대해 분석하였다. 이는 EPMA (전자 미세탐침)에 의해 제3 층 코팅이 대략 42 μm이며, 유입구 영역에서 대략 74%의 P, 83%의 Ca 및 76%의 Zn이 포획된 것으로 확인되었다 (표 6 참조). 따라서, 제2 층을 함유하는 Rh/OSC (세리아)는 대부분의 촉매독으로부터 보호되었다. 84 μm 깊이에서, 대략 95%의 P, 84%의 Ca 및 83%의 Zn이 포획되는 것으로 나타났다 (표 6 참조). 대략 102 μm 깊이에서, 대략 99%의 P, 84%의 Ca 및 92%의 Zn이 포획되는 것으로 나타났다 (표 6 참조).

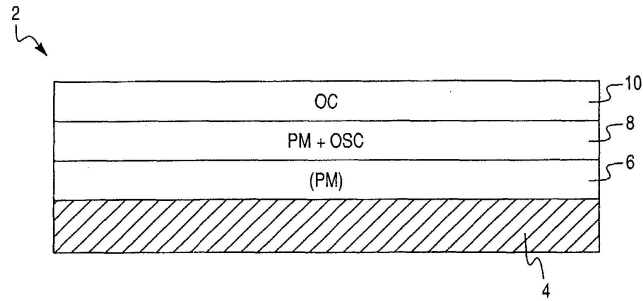
표 6

원소	Al	P	Ca	Zn	Ce
깊이					
1 st 42 μm	9.4%	73.9%	82.9%	75.7%	11.9%
42 내지 84 μm	3.0%	21.9%	1.1%	8.1%	84.9%
84 내지 102 μm	12.5%	3.6%	0.6%	8.8%	1.5%
102 내지 170 μm	75.0%	0.6%	15.4%	7.4%	1.6%
1 내지 102 μm	25.0%	99.4%	84.6%	92.6%	98.4%

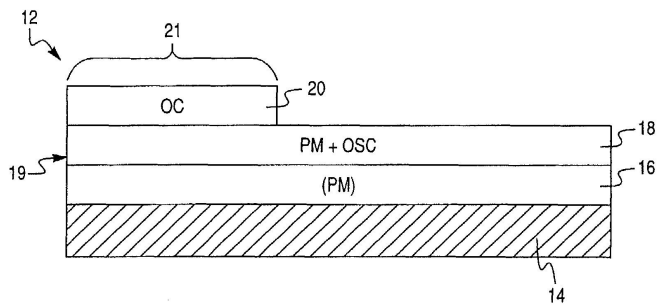
[0091]

도면

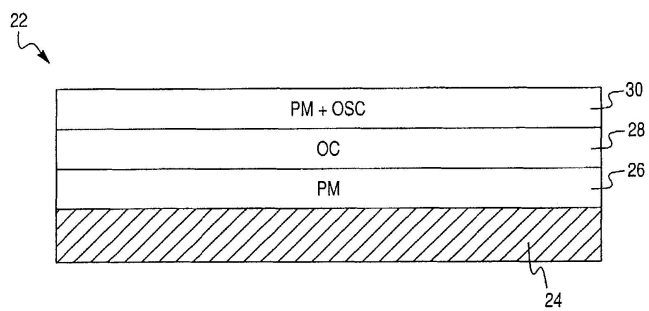
도면1



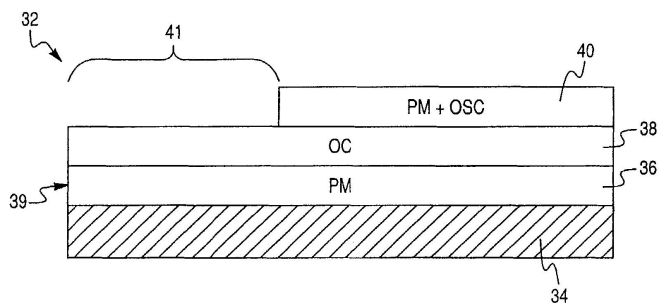
도면2



도면3



도면4



도면5

