



등록특허 10-2341049



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월20일
(11) 등록번호 10-2341049
(24) 등록일자 2021년12월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/076 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 29/072 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 29/076 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7018874
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월15일
심사청구일자 2019년12월13일
- (85) 번역문제출일자 2016년07월13일
- (65) 공개번호 10-2016-0098399
- (43) 공개일자 2016년08월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/070360
- (87) 국제공개번호 WO 2015/095058
국제공개일자 2015년06월25일
- (30) 우선권주장
14/107,781 2013년12월16일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
US20130149220 A1
US20100180581 A1

(73) 특허권자
巴斯프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴
100

(72) 발명자
성, 시양
미국 10128 뉴욕주 뉴욕 300 이스트 90쓰 스트리트 아파트먼트 5디
로스, 스탠리, 에이.
미국 19067 펜실베니아주 앤들리 크레스트뷰 웨이
167
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 21 항

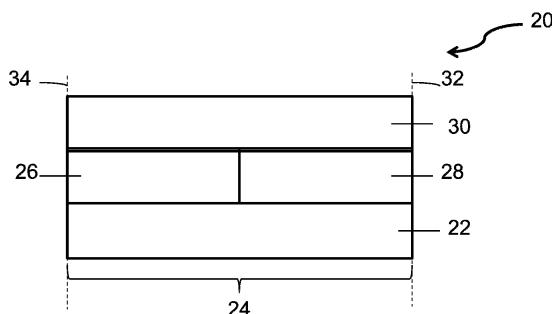
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 망가니즈-함유 디젤 산화 촉매

(57) 요 약

디젤 엔진으로부터의 배기 가스 방출물의 처리를 위한 산화 촉매 복합체, 방법, 및 시스템이 기재된다. 보다 특별하게는, 제올라이트, Pt, 및 망가니즈를 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함하는 제1 워시코트, 제2 내화 금속 산화물 지지체, Pt 성분 및 Pd 성분을 포함하는 제2 워시코트, 및 팔라듐 및 희토류 산화물 성분을 포함하는 제3 워시코트를 포함하는 산화 촉매 복합체가 기재된다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01D 53/944 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)
B01D 53/9477 (2013.01)
B01J 29/072 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 37/0244 (2013.01)
B01J 37/0246 (2013.01)
B01D 2255/2065 (2013.01)
B01D 2255/2066 (2013.01)

(72) 발명자

톰부야, 카리팔라

독일 30625 한노버 로베르 색손 베르쿠센스트라쎄
71

스티벨스, 수산네

독일 38528 아텐부에텔 인 텐 아켄 5

자벨, 클라우디아

독일 30171 한노버 크라우센스트라쎄 39

게틀라흐, 올가

독일 67071 루드비히afen 카를-딜린게르-스트라쎄 18
선데르만, 안드레아스
독일 64625 벤샤임 안나스트라쎄 16

명세서

청구범위

청구항 1

길이, 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 캐리어 기관, 및 캐리어 상의 산화 촉매 촉매작용 물질을 포함하는, 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스 방출을 경감시키기 위한 산화 촉매 복합체이며, 여기서 산화 촉매 촉매작용 물질은

제올라이트, Pt 성분, 및 Mn을 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함하며, Pd 성분을 포함하거나 포함하지 않는 제1 워시코트;

제2 내화 금속 산화물 지지체, 및 10:1 내지 1:10 범위의 백금 (Pt):팔라듐 (Pd) 중량 비율의 Pt 성분 및 Pd 성분을 포함하는 제2 워시코트; 및

팔라듐 및 희토류 산화물 성분을 포함하며, 의도적으로 첨가된 백금을 갖지 않는 제3 워시코트를 포함하고,

산화 촉매 복합체는 탄화수소 및 일산화탄소를 경감시키기에, 및 희박 연소 엔진 배기물에서 NO를 NO₂로 산화시키기에 효과적인 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 워시코트의 Pt:Pd 중량 비율이 1:0 내지 10:1의 범위인 산화 촉매 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 워시코트가 의도적으로 첨가된 팔라듐을 갖지 않는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1 워시코트의 Mn 함량이 0.1 중량% 내지 20 중량%의 범위인 산화 촉매 복합체.

청구항 5

제4항에 있어서, Mn 함량이 3 내지 10 중량%의 범위인 산화 촉매 복합체.

청구항 6

제4항에 있어서, Mn이 내화 금속 산화물 지지체를 갖는 Mn-함유 고용체, 함침에 의해 내화 금속 산화물 지지체 상에 표면 분산된 Mn 및 내화 금속 산화물 지지체 입자 상의 개별 산화망가니즈 입자로 이루어진 군으로부터 선택된 형태로 존재하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 7

제4항에 있어서, Mn이 Mn 아세테이트, Mn 니트레이트, Mn 솔레이트 또는 이들의 조합으로부터 선택된 가용성 Mn 종으로부터, 또는 MnO, Mn₂O₃, MnO₂ 또는 이들의 조합으로부터 선택된 벌크 Mn 산화물로부터 유도된 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 워시코트가 Pt 성분을 10 g/ft³ 내지 100 g/ft³ 범위의 양으로 포함하고, Pd 성분을 0.1 g/ft³ 내지 10 g/ft³ 범위의 양으로 추가로 포함하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 9

제1항에 있어서, 제1 워시코트가 ZSM-5, 베타, 모데나이트, Y 제올라이트, 카바자이트, 페리에라이트 및 이들의

조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 6 내지 12원 고리 구조 형태의 수열 안정성 제올라이트를 포함하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 10

제1항에 있어서, 제1 및 제2 내화 금속 산화물 지지체가 독립적으로 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 11

제10항에 있어서, 제2 워시코트가 Pt 성분 및 Pd 성분을 각각 10 g/ft^3 내지 100 g/ft^3 범위의 양으로 포함하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 12

제1항에 있어서, 제1 워시코트가 의도적으로 첨가된 바륨을 갖지 않고, 제2 워시코트가 의도적으로 첨가된 제올라이트를 갖지 않는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 13

제1항에 있어서, 제3 워시코트가 Ce, Nd, Y, Pr, Zr, La 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 희토류 산화물 성분을 포함하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 14

제13항에 있어서, 희토류 산화물 성분이 세리아를 포함하고 80 중량% 이상의 양으로 존재하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 15

제14항에 있어서, 제3 워시코트가 희토류 산화물 성분 상에 지지된 Pd 성분을 10 g/ft^3 내지 100 g/ft^3 범위의 양으로 포함하는 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 16

제11항에 있어서, Mn이 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 내화 금속 산화물 지지체 상에 분산된 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 17

제1항에 있어서, 제3 워시코트가 캐리어 기판 상에 코팅되고, 제2 워시코트가 제3 워시코트의 상단에 코팅되고, 제1 워시코트가 제2 워시코트의 상단에 코팅되거나, 또는 제2 워시코트가 캐리어 기판의 유입구 단부 상에 코팅되고, 제3 워시코트가 캐리어 기판의 유출구 단부 상에 코팅되고, 제1 워시코트가 제2 워시코트 및 제3 워시코트의 상단에 코팅된 것인 산화 촉매 복합체.

청구항 18

배기 가스 스트림을 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 산화 촉매 복합체와 접촉시키는 것을 포함하는, 디젤 엔진 배기 가스 스트림의 처리 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 배기 가스 스트림을 산화 촉매 복합체로부터 바로 하류의 SCR 촉매 조성물에 통과시키는 것을 추가로 포함하고, SCR 촉매 조성물은 벽 유동형 모노리스 상에 배치되거나 배치되지 않는 것인 방법.

청구항 20

배기 매니폴드를 통해 회박 연소 엔진과 유체 소통되는 배기 도관;

캐리어 기판이 관통형 기판인, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 산화 촉매 복합체; 및

산화 촉매 복합체로부터 하류에 위치하는 촉매 그을음 필터 및 SCR 촉매

를 포함하는, 탄화수소, 일산화탄소 및 다른 배기물 성분을 포함하는 희박 연소 엔진 배기 가스 스트림의 처리를 위한 시스템.

청구항 21

제20항에 있어서, SCR 촉매가 촉매 그을음 필터 상에 코팅되거나, 또는 SCR 촉매가 산화 촉매 복합체로부터 바로 하류의 관통형 기판 상에 있고 촉매 그을음 필터가 SCR 촉매로부터 하류에 있는 것인 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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 낮은 라이트-오프(light-off) 온도를 가지며 CO 방출을 감소시키는 산화 촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 실시양태는 3개 성분을 포함하는 적층형 촉매 조성물, 및 일산화탄소 및 탄화수소 방출 감소를 위

한, 일산화질소를 이산화질소로 산화시키기 위한, 또한 디젤 엔진 시스템에서 하류 SCR 성능을 향상시키기 위한 이들의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

- [0002] 희박 연소(lean burn) 엔진, 예를 들어, 디젤 엔진 및 희박 연소 가솔린 엔진의 작동은, 사용자에게 탁월한 연비를 제공하고, 연료 희박 조건 하에 높은 공기/연료 비율의 이들의 작동으로 인해 기체 상 탄화수소 및 일산화탄소의 낮은 방출을 갖는다. 추가로, 디젤 엔진은 이들의 연비, 내구성, 및 이들의 저속에서의 높은 토크 생성 능력에 있어 가솔린 (스파크 점화) 엔진에 비해 현저한 이점을 제공한다.
- [0003] 그러나, 방출 관점에서, 디젤 엔진은 이들의 스파크-점화 대응물에 비해 보다 심각한 문제를 갖는다. 디젤 엔진 배기 가스는 불균질 혼합물이기 때문에, 방출 문제는 입자상 물질 (PM), 질소 산화물 (NO_x), 미연 탄화수소 (HC), 및 일산화탄소 (CO)와 관련된다.
- [0004] NO_x 는, 다른 것들 중 특히, 일산화질소 (NO) 및 이산화질소 (NO_2)를 포함하는, 질소 산화물의 다양한 화학 종을 기재하기 위해 사용되는 용어이다. NO는, 일광 및 탄화수소의 존재 하에 일련의 반응을 통해, 광-화학 스모그 형성으로서 공지된 과정을 거치는 것으로 여겨지는 상층부 대기에서 NO_2 로 변환되고, 산성 비의 중요한 기여인자이기 때문에 중요하다. 한편, 지표 준위 NO_2 는, 산화제로서 높은 잠재력을 갖고, 강한 폐 자극물이다.
- [0005] 높은 NO_x 전환은 전형적으로 환원제-풍부 조건을 필요로 하기 때문에, 희박 연소 엔진으로부터 NO_x 의 효과적인 경감은 달성하기가 어렵다. 배기 스트림의 NO_x 성분의 무해 성분으로의 전환은 일반적으로 연료 희박 조건 하에서의 작업을 위한 특수화된 NO_x 경감 전략을 필요로 한다. 이들 전략 중 하나는 NO_x 의 선택적 촉매작용 환원 (SCR)을 이용하고, 이는 SCR 촉매, 예를 들어 바나디아-티타니아 기재의 촉매 또는 베이스 금속, 예컨대 Cu, Fe, 또는 다른 베이스 금속으로 촉진된 제올라이트 상에서의 환원제 (예를 들어 우레아)의 존재 하에서의 NO_x 의 반응을 포함한다. 특히 저온 범위 (즉, < 250°C)에서, SCR 촉매에 대한 공급 기체 중에 적절한 비율의 NO_2/NO_x 가 존재하는 경우, 성능 향상이 나타날 수 있다.
- [0006] 디젤 엔진의 배기물을 처리하여, 탄화수소 및 일산화탄소 둘 다의 기체상 오염물의 이산화탄소 및 물로의 산화를 촉매함으로써 이들 오염물을 전환시키는 데 사용하기 위한, 내화 금속 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속 (PGM) 등의 귀금속을 포함하는 산화 촉매가 공지되어 있다. 이러한 촉매는 일반적으로, 대기로의 발산 전에 배기물을 처리하기 위해 디젤-동력 엔진으로부터의 배기물 유로 내에 위치하는 디젤 산화 촉매 (DOC)라 불리는 유닛에 함유되었다. 전형적으로, 디젤 산화 촉매는, 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 그 위에 침착되는 세라믹 또는 금속성 캐리어 기관 (예를 들어 관통형 모노리스(flow-through monolith) 캐리어) 상에 형성된다. 기체상 HC, CO, 및 입자상 물질의 가용성 유기 분획 (SOF)의 전환에 추가로, 백금족 금속을 함유하는 산화 촉매 (이들은 전형적으로 내화 산화물 지지체 상에 분산됨)는 산화질소 (NO)의 NO_2 로의 산화를 촉진시킨다.
- [0007] 내연 엔진의 배기물을 처리하기 위해 사용되는 촉매는 비교적 저온 작동 기간, 예컨대 엔진 작동의 초기 저온-시동 기간 동안에는, 엔진 배기물이 배기물 중의 유독 성분의 효율적인 촉매작용 전환을 위해 충분한 높은 온도에 있지 않기 때문에 덜 효과적이다. 이에 대하여, 기체상 오염물, 통상적으로 탄화수소를 흡착하고, 초기 저온-시동 기간 동안 이들을 보유하기 위해, 촉매작용 처리 시스템의 부분으로서 제올라이트 등의 흡착제 물질을 포함하는 것이 관련 기술분야에 공지되어 있다. 배기 가스 온도가 증가함에 따라, 흡착된 탄화수소는 흡착제로부터 배출되어 보다 고온에서의 촉매작용 처리에 적용된다.
- [0008] 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 방출물을 처리하는 데 사용하기 위한, 내화 금속 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속 (PGM)을 포함하는 산화 촉매가 공지되어 있다. 백금 (Pt)은, 연료 황의 존재 하 및 희박 조건 하에서의 고온 에이징(aging) 후, DOC 중의 CO 및 HC를 산화시키기에 가장 효과적인 금속으로 남아있다. 팔라듐 (Pd) 기재의 촉매를 사용하는 것의 주요 이점 중 하나는, Pt에 비해 Pd의 보다 낮은 가격이다. 그러나, Pd 기재의 디젤 산화 촉매는 전형적으로, 특히 (높은 황 함유 연료로부터의) 높은 수준의 황을 함유하는 배기물 처리에 사용시, 또는 HC 저장 물질과 함께 사용시, CO 및 HC의 산화에 대한 보다 높은 라이트-오프 온도를 나타낸다. 특정 성분에 대한 "라이트-오프" 온도는, 해당 성분의 50%가 반응하는 온도이다. Pd-함유 DOC는 HC를 전환시키고/거나 NO_x 를 산화시키는 Pt의 활성에 독이 될 수 있고, 또한 촉매를 황 독작용에 대해 보다 민감하게 만들 수 있다. 이들 특징은 전형적으로, 특히 대부분의 주행 조건에서 엔진 온도가 250°C 미만으로 남아

있는 경량 디젤 적용에서, 희박 연소 작동에서의 Pd-풍부 산화 촉매의 사용을 제한하였다.

[0009] 미국 특허 출원 번호 13/624,524 (U.S. 2013/0084222로서 공개됨)는, 팔라듐 지지체 물질로서 세리아를 함유하는 적층형 디젤 산화 촉매를 제공한다. U.S. 2013/0084222에 기재된 촉매는 탁월한 HC 및 CO 성능을 갖는 DOC를 제공하지만, 디젤 산화 촉매 (DOC)로부터 배출되는 배기 가스의 향상된 NO₂ 함량을 제공하는 DOC를 제공하는 것이 바람직하다. 하류 NO_x 제거, 특히 하류 SCR 촉매의 성능을 향상시키기 위해, 향상된 NO₂ 함량이 바람직하다. 추가로, CO의 라이트-오프 온도를 추가로 감소시키는 디젤 산화 촉매를 제공하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

요약

[0011] 본 발명의 제1 측면은, 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스 방출의 경감을 위한 산화 촉매 복합체에 관한 것이다. 제1 실시양태에서, 산화 촉매 복합체는 길이, 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 캐리어 기판, 및 캐리어 상의 산화 촉매 촉매작용 물질을 포함하며, 여기서 산화 촉매 촉매작용 물질은 제올라이트, Pt, 및 Mn을 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함하는 제1 워시코트; 제2 내화 금속 산화물 지지체, 및 약 10:1 내지 1:10 범위의 백금 (Pt):팔라듐 (Pd) 비율의 Pt 성분 및 Pd 성분을 포함하는 제2 워시코트; 및 팔라듐 및 희토류 산화물 성분을 포함하며 백금을 실질적으로 함유하지 않는 제3 워시코트를 포함한다. 산화 촉매 복합체는 탄화 수소 및 일산화탄소를 경감시키기에, 및 희박 연소 엔진 배기물에서 NO를 NO₂로 산화시키기에 효과적이다.

[0012] 제2 실시양태에서는, 제1 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트는 팔라듐 성분을 추가로 포함하고, 제1 워시코트의 Pt:Pd 비율은 1:0 내지 10:1의 범위이다.

[0013] 제3 실시양태에서는, 제1 및 제2 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트는 팔라듐을 실질적으로 함유하지 않는다.

[0014] 제4 실시양태에서는, 제1 내지 제3 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 팔라듐 성분은 약 0.1 g/ft³ 내지 약 10 g/ft³ 범위의 양으로 존재한다.

[0015] 제5 실시양태에서는, 제1 내지 제4 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트의 Mn 함량은 0.1 중량% 내지 20 중량%의 범위이다.

[0016] 제6 실시양태에서는, 제5 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 Mn 함량은 3 내지 10 중량%의 범위이다.

[0017] 제7 실시양태에서는, 제5 및 제6 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 Mn은 내화 금속 산화물을 갖는 Mn-함유 고용체, 함침에 의해 내화 금속 산화물 상에 표면 분산된 Mn 및 내화 금속 산화물 입자 상의 개별 산화망가니즈 입자로 이루어진 군으로부터 선택된 형태로 존재한다.

[0018] 제8 실시양태에서는, 제5 내지 제7 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 Mn은 가용성 Mn 종으로부터 또는 별크 Mn 산화물로부터 유도된다.

[0019] 제9 실시양태에서는, 제1 내지 제8 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 Mn 종은 Mn 아세테이트, Mn 니트레이트, Mn 슬레이트 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0020] 제10 실시양태에서는, 제1 내지 제10 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 별크 Mn 산화물은 MnO, Mn₂O₃, MnO₂ 또는 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0021] 제11 실시양태에서는, 제5 실시양태의 산화 촉매가 변형되며, 여기서 제1 내화 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합의 산화물을 포함한다.

[0022] 제12 실시양태에서는, 제1 내지 제11 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트는 Pt 성분을 약 10 g/ft³ 내지 100 g/ft³ 범위의 양으로 포함한다.

[0023] 제13 실시양태에서는, 제12 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트는 Pd 성분을 약 0.1 g/ft³ 내지 10 g/ft³ 범위의 양으로 추가로 포함한다.

[0024] 제14 실시양태에서는, 제1 내지 제13 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트는 ZSM-5,

베타, 모데나이트, Y 제올라이트, 카바자이트, 페리에라이트 또는 이들의 조합으로부터 선택된 6 내지 12원 고리 구조 형태의 수열 안정성(hydrothermally stable) 제올라이트를 포함한다.

[0025] 제15 실시양태에서는, 제1 내지 제14 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제2 내화 금속 산화물 지지체는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합의 산화물을 포함한다.

[0026] 제16 실시양태에서는, 제1 내지 제15 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제2 워시코트는 Pt 성분을 약 10 g/ft^3 내지 100 g/ft^3 범위의 양으로 포함한다.

[0027] 제17 실시양태에서는, 제15 및 제16 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제2 워시코트는 Pd 성분을 약 10 g/ft^3 내지 100 g/ft^3 범위의 양으로 포함한다.

[0028] 제18 실시양태에서는, 제1 내지 제17 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제1 워시코트는 바륨을 실질적으로 함유하지 않고, 제2 워시코트는 제올라이트를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0029] 제19 실시양태에서는, 제1 내지 제18 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제3 워시코트는 Ce, Nd, Y, Pr, Zr, La 또는 이들의 조합으로부터 선택된 희토류 산화물 성분을 포함한다.

[0030] 제20 실시양태에서는, 제19 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 희토류 산화물 성분은 세리아를 포함하고 80 중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0031] 제21 실시양태에서는, 제20 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 세리아는 99 중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0032] 제22 실시양태에서는, 제21 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제3 워시코트는 희토류 산화물 성분 상에 지지된 Pd 성분을 약 10 g/ft^3 내지 100 g/ft^3 범위의 양으로 포함한다.

[0033] 제23 실시양태에서는, 제16 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 Mn은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 내화 금속 산화물 지지체 상에 분산된다.

[0034] 제24 실시양태에서는, 제1 내지 제23 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 촉매의 제1, 제2 및 제3 워시코트는 임의의 조합으로 관통형 모노리스 기판 상에 적층되거나 대역화될 수 있다.

[0035] 제25 실시양태에서는, 제24 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제3 워시코트는 캐리어 기판 상에 코팅되고, 제2 워시코트는 제3 워시코트의 상단에 코팅되고, 제1 워시코트는 제2 워시코트의 상단에 코팅된다.

[0036] 제26 실시양태에서는, 제24 및 제25 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 제2 워시코트는 캐리어 기판의 유입구 단부 상에 코팅되고, 제3 워시코트는 캐리어 기판의 유출구 단부 상에 코팅되고, 제1 워시코트는 제2 워시코트 및 제3 워시코트의 상단에 코팅된다.

[0037] 제27 실시양태에서는, 제1 내지 제26 실시양태의 산화 촉매 복합체가 변형되며, 여기서 캐리어 기판은 관통형 모노리스를 포함한다.

[0038] 본 발명의 제2 측면은, 디젤 엔진 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 제28 실시양태에서, 방법은 배기 가스 스트림을 제1 내지 제27 실시양태의 산화 촉매 복합체와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0039] 제29 실시양태에서는, 제28 실시양태의 방법이 변형되며, 여기서 방법은 배기 가스 스트림을 산화 촉매로부터 바로 하류의 SCR 촉매 조성물에 통과시키는 것을 추가로 포함한다.

[0040] 제30 실시양태에서는, 제29 실시양태의 방법이 변형되며, 여기서 SCR 촉매 조성물은 벽 유동형 모노리스 상에 배치된다.

[0041] 본 발명의 제3 측면은, 탄화수소, 일산화탄소 및 다른 배기물 성분을 포함하는 희박 연소 엔진 배기 가스 스트림의 처리를 위한 시스템에 관한 것이다. 제31 실시양태에서, 시스템은, 배기 매니폴드를 통해 희박 연소 엔진과 유체 소통되는 배기 도관; 캐리어 기판이 관통형 기판인, 제1 내지 제27 실시양태의 산화 촉매 복합체; 및 산화 촉매로부터 하류에 위치하는 촉매화된 그을음(soot) 필터 및 SCR 촉매를 포함한다.

[0042] 제32 실시양태에서는, 제31 실시양태의 시스템이 변형되며, 여기서 SCR 촉매는 촉매 그을음 필터 상에 코팅된다.

[0043] 제33 실시양태에서는, 제31 및 제32 실시양태의 시스템이 변형되며, 여기서 SCR 촉매는 산화 촉매로부터 바로 하류의 관통형 기관 상에 있고, 촉매 그을음 필터는 SCR 촉매로부터 하류에 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 하나 이상의 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체를 포함할 수 있는 별집형 내화 캐리어 부재의 사시도이고;

도 2는, 도 1에 나타낸 기체 유동 통로 중 하나의 확대도를 나타내는, 도 1에 비해 확대된 부분 단면도이고;

도 3은 다양한 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체의 단면도를 나타내고;

도 4a 내지 4g는 다양한 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체의 단면도를 나타내고;

도 5는 하나 이상의 실시양태에 따른 엔진 처리 시스템의 개략도이고;

도 6은 하나 이상의 실시양태에 따른 엔진 처리 시스템의 개략도이고;

도 7은 하나 이상의 실시양태에 따른 엔진 처리 시스템의 개략도이다.

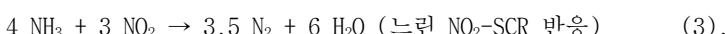
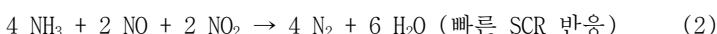
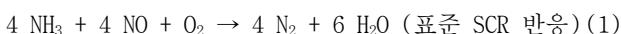
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

[0046] 본 발명의 여러 예시적 실시양태를 설명하기 전에, 이들 실시양태는 단지 본 발명의 원리 및 적용에 대한 예시임을 이해하여야 한다. 따라서, 예시적 실시양태에 대한 수많은 변형이 이루어질 수 있고, 개시된 본 발명의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않는 다른 구성이 고안될 수 있음을 이해하여야 한다.

[0047] 하나 이상의 실시양태에 따라, 촉매의 탁월한 HC 및 CO 성능이 유지되면서, 또한 디젤 산화 촉매로부터 바로 하류에 위치한 SCR 촉매 상에서의 SCR 반응을 촉진시키도록 보다 많은 양의 NO_x가 제공된다. 하나 이상의 실시양태에서, 산화 촉매는, 산화 촉매로부터 바로 하류에 위치한 SCR 촉매 구성요소 상에 NO_x의 저온 SCR을 위해 충분한 NO₂를 생성한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, "하류"는, 산화 촉매와 SCR 촉매 사이에 개재하는 촉매가 존재함을 배제하지 않는다. 물론, 환원제 주입기가 SCR 촉매로부터 상류에, 또한 하나 이상의 실시양태에 따라, SCR 촉매로부터 바로 상류에 위치할 것이다. 환원제는 전형적으로 질소 함유 환원제, 예컨대 암모니아 또는 암모니아 전구체, 예컨대 우레아 또는 우레아 용액이다. 하나 이상의 실시양태에 따라, CO 및 HC 라이트 오프를 감소시키는 것 등의 디젤 산화 촉매의 다른 기능이 향상된다.

[0048] 관련 기술분야에 공지된 바와 같이, 암모니아의 존재 하에 NO_x의 SCR은 하기 반응을 포함한다:



[0052] 반응 "(2)"는 빠른 SCR 반응으로서 언급된다. 본 출원인은, SCR 촉매가 디젤 산화 촉매로부터 하류에 있는 경우, 예를 들어, SCR 촉매가 필터 상에 있는 경우, 또는 SCR 촉매가 DOC로부터 바로 하류의 관통형 기관 상에 있는 경우, 탄화수소가 빠른 SCR 반응을 억제하는 경향이 있다는 것을 밝혀내었다. 추가로, 저온에서, 예를 들어, 150°C 내지 300°C, 또는 150°C 내지 250°C에서, 종래의 디젤 산화 촉매는 300°C 및 250°C 미만의 온도에서 NO_x의 SCR을 촉진시키기에 충분한 NO₂를 제공하지 않는다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 디젤 산화 촉매는 저온, 예를 들어 300°C 미만, 또한 일부 실시양태에서는 250°C 미만에서 NO_x의 SCR을 촉진시킨다. 하나 이상의 실시양태에서, 디젤 산화 촉매는 HC를 트래핑하여, HC가 디젤 산화 촉매로부터 하류의 SCR 촉매에서 빠른 SCR 반응을 억제하는 것을 막는다.

[0053] 본 발명의 실시양태에 따라, 내화 금속 산화물 지지체로의 망가니즈의 혼입은 디젤 산화 촉매 (DOC)로부터 배출되는 배기 가스의 NO₂ 함량을 향상시키고, 따라서 하류 SCR 반응을 향상시키는 산화 촉매를 제공한다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 산화 촉매 복합체는 길이, 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 캐리어 기관, 및 캐리어 기관 상의 산화 촉매 촉매작용 물질을 포함하며, 여기서 산화 촉매 촉매작용 물질은 제을

라이트, Pt, 및 Mn을 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함하는 제1 워시코트, 제2 내화 금속 산화물 지지체, 및 약 10:1 내지 1:10 범위의 백금(Pt):팔라듐(Pd) 비율의 Pt 성분 및 Pd 성분을 포함하는 제2 워시코트, 및 팔라듐 및 희토류 산화물 성분을 포함하는 제3 워시코트를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 산화 촉매 복합체는 탄화수소 및 일산화탄소를 경감시키기에, 및 희박 연소 엔진 배기물에서 NO를 NO₂로 산화시키기에 효과적이다.

[0054] 본 개시내용에서 사용되는 용어와 관련하여, 하기 정의가 제공된다.

[0055] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "촉매 복합체"는, 촉매작용 성분, 예를 들어, CO, HC, 및 NO의 산화를 촉매 하기에 효과적인 PGM 성분을 함유하는 하나 이상의 워시코트 층을 갖는 캐리어 기판, 예를 들어 별집형 기판을 포함하는 촉매작용 물품을 지칭한다.

[0056] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "워시코트"는, 처리되는 기체 스트림의 통과를 허용하기에 충분히 다공성인 별집형 캐리어 부재 등의 캐리어 기판 물질에 적용되는 촉매작용 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅이라는 관련 기술분야에서의 그의 통상적 의미를 갖는다. 관련 기술분야에서 이해되는 바와 같이, 워시코트는 슬러리 중의 입자의 분산액으로부터 얻어지고, 이는 기판에 적용되고, 건조되고, 소성되어 다공성 워시코트를 제공한다.

[0057] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "내화 금속 산화물 지지체" 및 "지지체"는, 추가의 화학적 화합물 또는 부재가 그 위에 담지된 하부의 고표면적 물질을 지칭한다. 지지체 입자는 20 Å 초과의 세공 및 폭넓은 세공 분포를 갖는다. 본원에서 정의된 바와 같이, 이러한 금속 산화물 지지체는 분자체, 구체적으로 제올라이트를 배제한다. 특정 실시양태에서, 전형적으로 60 평방미터/그램 ("m²/g") 초과, 종종은 약 200 m²/g 또는 그 이상까지의 BET 표면적을 나타내는 고표면적 내화 금속 산화물 지지체, 예를 들어, 알루미나 지지체 물질 (또한 "감마 알루미나" 또는 "활성화 알루미나"로서 언급됨)이 사용될 수 있다. 이러한 활성화 알루미나는 통상적으로 알루미나의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 이는 또한 상당량의 에타, 카파 및 세타 알루미나 상을 함유할 수 있다. 주어진 촉매 중의 촉매작용 성분의 적어도 일부에 대한 지지체로서 활성화 알루미나 이외의 내화 금속 산화물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미나, 실리카, 티타니아, 및 다른 물질이 이러한 용도로 공지되어 있다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태는, 알루미나, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 세리아, 실리카-알루미나, 지르코니아-알루미나, 티타니아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 바리아-란타나-알루미나, 바리아-란타나-네오디미아-알루미나, 지르코니아-실리카, 티타니아-실리카, 또는 지르코니아-티타니아, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 활성화 화합물을 포함하는 내화 금속 산화물 지지체를 포함한다. 많은 이를 물질이 활성화 알루미나에 비해 상당히 더 낮은 BET 표면적을 갖는다는 단점을 있지만, 그 단점은 생성 촉매의 보다 큰 내구성 또는 성능 향상에 의해 상쇄되는 경향이 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "BET 표면적"은 N₂ 흡착에 의해 표면적을 측정하는 브루나우어, 에멧, 텔러(Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 지칭하는 그의 통상적 의미를 갖는다. 세공 직경 및 세공 부피 또한 BET형 N₂ 흡착 또는 탈착 실험을 이용하여 측정할 수 있다.

[0058] 하나 이상의 실시양태에 따라, 제1 워시코트 성분은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합의 산화물을 포함하며 산화망가니즈(Mn)를 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, Mn 함량은, 내화 금속 산화물 지지체의 중량을 기준으로 하여, 0.1 중량% 내지 20 중량%의 범위 (0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 15.0, 및 20.0 중량% 포함)이다. 구체적 실시양태에서, Mn 함량은 3 내지 10 중량%의 범위이다.

[0059] 이론에 의해 국한되도록 의도하지는 않지만, 청구된 형태의 알루미나 상의 Mn은 황 독작용에 대해 중립적인 것으로 여겨진다. 다시 말해서, Mn은 호스트의 내황성을 변화시키지 않을 것이다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "황 에이징" 또는 "황 내성" 또는 "내황성"은, 황 산화물(SO_x)의 영향 후에도, 배기 가스 중에 함유된 NO, CO, 및 HC를 산화시키는 산화 촉매의 능력을 지칭한다. Mn은 벌크 형태 또는 표면 형태로, 또는 개별 산화망가니즈 형태로 내화 금속 산화물 지지체로 혼입될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, Mn은 Mn 아세테이트, Mn, 니트레이트, Mn 술페이트 또는 이들의 조합으로부터 선택된 가용성 Mn 종으로부터 유도된다. 다른 실시양태에서, Mn은 MnO, Mn₂O₃, MnO₂ 및 이들의 조합으로부터 선택된 벌크 Mn 산화물로부터 유도된다.

[0060] 하나 이상의 실시양태에 따라, 내화 금속 산화물 지지체는 Mn 염으로 함침된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "함침된"은, Mn-함유 용액을 제올라이트 또는 내화 금속 산화물 지지체 등의 물질의 세공 내로 넣는 것을 의미한다. 상세한 실시양태에서, 금속의 함침은 초기 습윤에 의해 달성되며, 여기서 희석된 Mn-함유 용액의 부

피는 지지체 본체의 세공 부피와 대략 동일하다. 초기 습윤 함침은 일반적으로, 물질의 세공 시스템 전반에 걸쳐 전구체 용액의 실질적으로 균일한 분포를 제공한다. 다른 금속 첨가 방법이 또한 관련 기술분야에 공지되어 있고, 이것이 사용될 수 있다.

[0061] 따라서, 하나 이상의 실시양태에 따라, 내화 금속 산화물 지지체를 유성형 혼합기에서 Mn의 용액으로 적하 방식으로 처리하여 공급원을 Mn으로 함침시킨다. 다른 실시양태에서는, Mn을 함유하는 내화 금속 산화물 지지체를 상업적 공급원으로부터 얻을 수 있다. 구체적 실시양태에서, 제1 워시코트 성분은 Mn/알루미나 내화 금속 산화물 지지체, 제올라이트, 및 Pt 성분을 포함한다.

[0062] 망가니즈는, 망가니즈 및 내화 산화물 지지체 전구체를 공-침전시키고, 이어서 공-침전된 물질을 소성시켜, 내화 산화물 지지체 물질 및 망가니즈가 함께 고용체로 존재하도록 함으로써, 내화 산화물 지지체와 함께 포함될 수 있다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에 따라, 망가니즈, 알루미늄, 세륨, 규소, 지르코늄 및 티타늄의 산화물을 함유하는 혼합 산화물이 형성될 수 있다.

[0063] 망가니즈는 또한, 개별 산화망가니즈 입자로서 내화 산화물 지지체의 표면 상에 분산될 수 있다.

[0064] 하나 이상의 실시양태에서, Mn은 Fe, Ni, Co, Cu, Ce, Sn, Ir, 및 In으로부터 선택된 하나 이상의 금속으로 도핑될 수 있다. Mn이 하나 이상의 금속으로 도핑되는 경우, 혼합 산화물이 형성될 수 있음이 인지될 것이다.

[0065] 이론에 의해 국한되도록 의도하지는 않지만, 하나 이상의 실시양태에 따라, 망가니즈는 유리하게 백금과 상호작용하는 것으로 여겨진다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금이 망가니즈-함유 지지체 상에 지지된 망가니즈 및 백금의 조합은 NO 산화를 향상시키는 상승작용 효과를 제공한다. Mn 단독으로부터의 상당한 활성을 시사하는 기준의 특히 문헌과 달리, Pt를 갖지 않으면 망가니즈를 포함하는 산화 촉매는 매우 낮은 NO 산화 활성을 갖는다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 하나 이상의 실시양태에서, 망가니즈는 백금을 촉진시켜, 백금 단독을 기재로 하는 촉매에 비해 보다 효과적인 촉매를 제공하는 망가니즈 및 백금의 조합을 포함하는 산화 촉매 복합체를 생성하는 예상 외의 상승작용이 발견되었다.

[0066] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "백금족 금속" 또는 "PGM"은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd), 로듐 (Rh), 오스뮴 (Os), 이리듐 (Ir), 루테늄 (Ru), 및 이들의 혼합물을 포함하는, 원소 주기율표에서 정의된 하나 이상의 화학원소를 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에서, 백금족 금속은 백금 및 팔라듐, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 실시양태에서는, 로듐이 워시코트 중 하나 이상에 첨가될 수 있다.

[0067] 하나 이상의 실시양태에 따라, 제1 워시코트 성분은 임의로, 1:0 내지 10:1의 Pt:Pd 비율이 존재하도록 Pd 성분을 포함한다. 일반적으로, 제1 워시코트 성분의 백금의 총 함량까지 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 제1 워시코트 성분 중의 Pt의 로딩은 약 10 g/ft³ 내지 100 g/ft³의 범위이고, 제1 워시코트 성분 중의 Pd의 로딩은 약 0.1 g/ft³ 내지 10 g/ft³의 범위이다. 이러한 실시양태에서, Pd는, 제1 워시코트 성분 중의 PGM의 중량에 대하여 10% 이하의 Pd 양으로, Pt-함유 제1 워시코트 성분에 낮은 수준으로 첨가된다. 구체적 실시양태에서는, 약 10 중량% 미만의 Pd (약 9 중량%, 8 중량%, 7 중량%, 6 중량%, 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 및 1 중량%의 Pd 포함)가 존재한다.

[0068] 다른 실시양태에서, 제1 워시코트 성분은 Pd를 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "Pd를 실질적으로 함유하지 않음"은, 제1 워시코트 성분에 의도적으로 첨가된 Pd가 존재하지 않고, 그보다는, 제1 워시코트 성분 중의 Pd의 임의의 로딩은 다른 워시코트 성분으로부터 이동된 것임을 의미한다.

[0069] 기체상 오염물, 통상적으로 탄화수소를 흡착하기 위해 촉매 복합체의 부분으로서, 제올라이트일 수 있는 흡착제 물질을 포함하고, 이들을 초기 저온-시동 기간 동안 보유하는 것이 관련 기술분야에 공지되어 있다. 배기물 온도가 증가함에 따라, 흡착된 탄화수소는 흡착제로부터 배출되어 보다 고온에서의 촉매작용 처리에 적용된다. 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 제1 워시코트는 탄화수소 저장 화합물, 예컨대 제올라이트를 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "분자체", 예컨대 제올라이트는, 평균 세공 크기가 20 Å 이하인, 실질적으로 균일한 세공 분포를 갖는, 입자상 형태로 촉매작용 귀금속 죽을 지지할 수 있는 물질을 지칭한다.

[0070] 전형적으로, 임의의 구조 유형, 예컨대 ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL,

MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON 또는 이들의 조합의 구조 유형의 제올라이트/알루미노실리케이트가 사용될 수 있다.

[0071] 제올라이트는 천연 또는 합성 제올라이트, 예컨대 포우저사이트, 카바자이트, 클리놉틸로라이트, 모데나이트, 실리카라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, ZSM-5, ZSM-12, SSZ-3, SAPO 5, 오프레타이트, 또는 베타 제올라이트일 수 있다. 제올라이트 물질의 구체적 예는 높은 실리카 대 알루미나 비율을 갖는다. 제올라이트는 25:1 이상, 구체적으로 50:1 이상의 실리카:알루미나 몰비를 가질 수 있고, 유용한 범위는 25:1 내지 1000:1, 50:1 내지 500:1 뿐만 아니라 25:1 내지 300:1, 100:1 내지 250:1이거나, 또는 다르게는 35:1 내지 180:1이 또한 예시된다. 제올라이트의 구체적 예는 ZSM-5, Y, 및 베타 제올라이트를 포함한다.

[0072] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 워시코트는 ZSM-5, 베타 제올라이트, 모데나이트, Y 제올라이트, 카바자이트, 페리에라이트 또는 이들의 조합으로부터 선택된 6 내지 12원 고리 구조 형태의 수열 안정성 제올라이트를 포함한다. 구체적 실시양태에서, 제1 워시코트는 베타 제올라이트를 포함한다. 하나 이상의 실시양태에 따라, 제1 워시코트는 제올라이트를 0.1 내지 1 g/in³ (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 및 1.0 g/in³ 포함)의 총량으로 포함한다. 구체적 실시양태에서, 제1 워시코트는 제올라이트를 약 0.5 g/in³의 총량으로 포함한다.

[0073] 하나 이상의 실시양태에 따라, 제2 워시코트는 제올라이트를 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "제올라이트를 실질적으로 함유하지 않음"은, 제2 워시코트에 의도적으로 첨가된 제올라이트가 존재하지 않고, 제2 워시코트 중에 약 5 중량% 미만의 제올라이트가 존재함을 의미한다.

[0074] 하나 이상의 실시양태에 따라, 제2 워시코트는 제2 내화 금속 산화물 지지체, 백금 성분 및 팔라듐 성분을 포함한다. 하나 이상의 실시양태에서, 제2 내화 금속 산화물 지지체는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 또는 이들의 조합의 산화물로부터 선택된다.

[0075] 제2 워시코트 중의 백금 대 팔라듐의 비율은 폭넓은 범위에 걸쳐 달라질 수 있다. 일반적으로, 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비가 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비 미만인 것을 조건으로 하여 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비가 고려되는 한, 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비는 약 10:1 내지 1:10의 범위 (10:1, 9:1, 8:1, 7:1, 6:1, 5:1, 4:1, 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 및 1:10 포함)이다. 제2 워시코트 중의 PGM에 대한 로딩은 약 10 g/ft³ 내지 200 g/ft³의 범위일 수 있다.

[0076] 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비는 약 0:1 내지 1.1:1의 범위 (0:1, 0.1:1, 0.2:1, 0.3:1, 0.4:1, 0.5:1, 0.6:1, 0.7:1, 0.8:1, 0.9:1, 1:1, 및 1.1:1 포함)이다. 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트는 백금을 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "Pt를 실질적으로 함유하지 않음"은, 제3 워시코트에 의도적으로 첨가된 Pt가 존재하지 않고, 제3 워시코트 중에 약 5 중량% 미만의 Pt가 존재함을 의미한다. 그러나, 로딩 동안 제1 및 제2 워시코트 중에 존재하는 일부 Pt가 제3 워시코트로 이동할 수 있어, 미량의 Pt 금속이 제3 워시코트 중에 존재할 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인지된다. 구체적 실시양태에서, 약 5 중량% 미만의 Pt (약 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 및 1 중량% 미만의 Pt 포함)가 존재한다.

[0078] 하나 이상의 실시양태에 따라, 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비는 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비 미만이다. 구체적 실시양태에서, 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비에 대한 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 비율의 비율은 0.9 이하 (0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 및 0.1의 비율 포함)이다.

[0079] 일반적으로, 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비가 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비 미만인 것을 조건으로 하여 제2 워시코트의 팔라듐 함량이 고려되는 한, 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 제2 워시코트는 백금 및 팔라듐을 약 20 내지 약 200 g/ft³ (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120,

130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 및 200 g/ft³ 포함)의 총 로딩량으로 포함한다. 또한, 제2 워시코트의 백금 함량이 고려되는 한, 특별한 제한은 없다. 구체적 실시양태에서, 제2 워시코트 중의 Pt의 로딩은 약 10 g/ft³ 내지 100 g/ft³의 범위이고, 제2 워시코트 중의 Pd의 로딩은 약 10 g/ft³ 내지 100 g/ft³의 범위이다.

[0080] 일반적으로, 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비가 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비 미만인 것을 조건으로 하여 제3 워시코트의 팔라듐 함량이 고려되는 한, 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트는 팔라듐을 6 내지 100 g/ft³의 양으로 포함한다.

[0081] 일반적으로, 제3 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비가 제2 워시코트의 백금 대 팔라듐 중량비 미만인 것을 조건으로 하여 제3 워시코트의 백금 함량이 고려되는 한, 특별한 제한은 없다. 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트는 백금을 실질적으로 함유하지 않는다. 구체적 실시양태에서, 제3 워시코트는 백금을 0 내지 15 g/ft³의 양으로 포함한다.

[0082] 따라서, 하나 이상의 실시양태에서, 산화 촉매 복합체는 길이, 유입구 단부 및 유출구 단부를 갖는 캐리어 기판, 및 캐리어 기판 상의 산화 촉매 촉매작용 물질을 포함하며, 여기서 산화 촉매 촉매작용 물질은 제올라이트, Pt, 및 Mn을 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함하며 팔라듐을 실질적으로 함유하지 않는 제1 워시코트; 제2 내화 금속 산화물 지지체, 및 약 10:1 내지 1:10 범위의 백금 (Pt):팔라듐 (Pd) 비율의 Pt 성분 및 Pd 성분을 포함하는 제2 워시코트; 및 팔라듐 및 희토류 산화물 성분을 포함하며 백금을 실질적으로 함유하지 않는 제3 워시코트를 포함한다.

[0083] 하나 이상의 실시양태에 따라, 제3 워시코트 성분은, 희토류 산화물 성분을 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "희토류 산화물 성분"은 Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Yb, 및 La, 및 이들의 혼합물로부터 선택된 희토류 금속의 하나 이상의 산화물을 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에서, 희토류 산화물 성분은 세리아를 포함한다.

[0084] 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트는 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 지지체 물질의 총 중량을 기준으로 하여 30 중량-% 이상의 양으로 포함한다. 구체적 실시양태에서, 제3 워시코트의 지지체 물질은 세리아를 65 중량-% 이상 (75 중량-% 이상, 85 중량-% 이상, 95 중량-% 이상 포함)의 양으로 포함한다. 매우 구체적 실시양태에서, 제3 워시코트의 지지체 물질은 세리아를 지지체 물질의 총 중량을 기준으로 하여 100 중량-%의 양으로 포함한다.

[0085] 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트 성분의 지지체 물질은 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함한다. 다른 실시양태에서, 제3 워시코트 성분의 지지체 물질은 La₂O₃, Pr₆O₁₁, HfO₂, Y₂O₃, Yb₂O₃, Nd₂O₃, NdO, WO₃, SiO₂, TiO₂, MnO₂, Al₂O₃, ZrO₂ 및 이들의 조합으로부터 선택된 개질제를 추가로 포함한다. 구체적 실시양태에서, 희토류 산화물 성분은 ZrO₂, La₂O₃, Pr₆O₁₁, 및/또는 HfO₂와 혼합된다. 예를 들어, 하나 이상의 구체적 실시양태에서, 제3 워시코트의 지지체 물질은 CeO₂: 45 wt%, ZrO₂: 43.5 wt%, La₂O₃: 8 wt%, Pr₆O₁₁: 2 wt%, 및 HfO₂: 1.5 wt%로 이루어진 세리아-지르코니아 물질을 포함한다.

[0086] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 워시코트는 희토류 산화물을 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 어구 "희토류 산화물을 실질적으로 함유하지 않음"은, 제2 워시코트에 의도적으로 첨가된 희토류 산화물이 존재하지 않고, 제2 워시코트 중에 약 5 중량% 미만의 희토류 산화물 (예를 들어 세리아)이 존재함을 의미한다. 그러나, 로딩 동안 제3 워시코트 중에 존재하는 일부 희토류 산화물이 제2 워시코트로 이동할 수 있어, 소량의 희토류 산화물이 제2 워시코트 중에 존재할 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인지된다. 구체적 실시양태에서, 약 5 중량% 미만의 희토류 산화물 (약 5 중량%, 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 및 1 중량% 미만의 희토류 산화물 포함)이 존재한다.

[0087] 본 발명에 따른 산화 촉매 복합체의 성분 각각은, 상기에 기재된 바와 같은 각각의 지지체 물질을 함유하는 워시코트 조성물로부터 형성된다. 결합제 및 안정화제 등의 다른 첨가제가 또한 워시코트 조성물 중에 포함될 수 있다. 미국 특허 번호 4,727,052에 개시된 바와 같이, 다공성 지지체 물질, 예컨대 활성화 알루미나는, 열적으로 안정하여 승온에서 감마로부터 알파로의 바람직하지 않은 알루미나 상 변환을 지연시킬 수 있다. 안정화제는 마그네슘, 바륨, 칼슘 및 스트론튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 알칼리 토금속 성분으로부터 선택될 수 있다. 존재하는 경우, 안정화제 물질은 코팅에서 약 0.01 g/in³ 내지 0.2 g/in³으로 첨가된다.

- [0088] 하나 이상의 실시양태에서, 제2 워시코트는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로부터 선택된 알칼리 토금속을 추가로 포함할 수 있다. 알칼리 토금속은 약 20 g/ft^3 내지 약 120 g/ft^3 (20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 및 120 g/ft^3 포함)의 양으로 존재할 수 있다.
- [0089] 하나 이상의 실시양태에서, 제1 워시코트는 알칼리 토금속을 실질적으로 함유하지 않는다. 구체적 실시양태에서, 제1 워시코트는 바륨을 실질적으로 함유하지 않는다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "바륨을 실질적으로 함유하지 않음"은, 제1 워시코트에 의도적으로 첨가된 바륨이 존재하지 않고, 제1 워시코트 중에 약 5 중량% 미만의 바륨이 존재함을 의미한다. 그러나, 로딩 동안 제2 워시코트 중에 존재하는 일부 바륨이 제1 워시코트로 이동할 수 있어, 미량의 바륨이 제1 워시코트 중에 존재할 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인지된다. 구체적 실시양태에서, 약 5 중량% 미만의 바륨 (약 4 중량%, 3 중량%, 2 중량%, 및 1 중량% 미만의 바륨 포함)이 제1 워시코트 중에 존재한다.
- [0090] 하나 이상의 실시양태에 따라, 산화 촉매 복합체는 캐리어 기판과 제3 워시코트 층 사이에 위치하는 언더코트 층을 추가로 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 언더코트 층은 알루미나, 구체적으로 감마-알루미나를 포함한다. 언더코트 층이 존재하는 실시양태에서는, 언더코트 층이 캐리어 기판 상에 코팅되고, 이어서 제3 워시코트 층이 언더코트 층 상에 (그의 상단에) 코팅될 수 있다.
- [0091] 하나 이상의 실시양태에서는, 이어서, 제1, 제2, 및 제3 워시코트를 포함하는 산화 촉매가 세라믹 또는 금속성 관통형 모노리스, 또는 벽 유동형 필터에 적용된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 제1, 제2 또는 제3 "워시코트"는, 캐리어 기판 상의 디젤 산화 촉매의 위치를 나타내기 위해 사용된다. 워시코트의 적층 또는 대역화에 대하여 특별한 순서가 존재하지는 않음이 인지될 것이다. 하나 이상의 실시양태에서는, 제3 워시코트가 캐리어 기판 상에 코팅되고, 이어서 제2 워시코트가 제3 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅되고, 이어서 제1 워시코트가 제2 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅된다. 다른 실시양태에서는, 제1 워시코트가 캐리어 기판 상에 코팅되고, 이어서 제2 워시코트가 제1 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅되고, 이어서 제3 워시코트가 제2 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅된다. 또한 추가의 실시양태에서, 워시코트는, 하나의 워시코트가 상류에 있고, 다른 워시코트가 하류에 있도록, 캐리어 기판 상에 코팅된다. 예를 들어, 하나 이상의 실시양태에서는, 제3 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제2 (유입구) 및 제1 (유출구) 워시코트가 제3 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 다른 실시양태에서는, 제2 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제1 (유입구) 및 제3 (유출구) 워시코트가 제2 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 추가의 실시양태에서는, 제1 (유입구) 및 제3 (유출구) 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제2 워시코트가 제1 및 제3 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 또한 추가의 실시양태에서는, 제2 (유입구) 및 제3 (유출구) 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제1 워시코트가 제2 및 제3 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 적층 또는 대역 구조의, 3개의 워시코트 층/성분의 임의의 배열이 가능함이 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 인지될 것이다.
- [0092] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "상류" 및 "하류"는, 엔진으로부터 테일파이프를 향하는 엔진 배기 가스 스트림의 유동에 따른 상대적 방향을 지칭하며, 여기서 엔진은 상류 위치에 있고, 테일파이프 및 임의의 오염 경감 물품, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 하류에 있다.
- [0093] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "스트림"은 광범위하게, 고체 또는 액체 입자상 물질을 함유할 수 있는 유동 기체의 임의의 조합을 지칭한다. 용어 "기체상 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은, 동반 비-기체상 성분, 예컨대 액체 액적, 고체 미립자 등을 함유할 수 있는, 희박 연소 엔진의 배기물과 같은 기체상 구성성분의 스트림을 의미한다. 희박 연소 엔진의 배기 가스 스트림은 전형적으로, 연소 생성물, 불완전 연소의 생성물, 질소의 산화물, 가연성 및/또는 탄소질 입자상 물질 (그을음), 및 미반응 산소 및 질소를 추가로 포함한다.
- [0094] 하나 이상의 실시양태에 따르면, 제2 워시코트는 캐리어 기판의 유입구 단부 상에 코팅되고, 제3 워시코트는 캐리어 기판의 유출구 단부 상에 코팅되고, 제1 워시코트는 제2 및 제3 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅된다. 이러한 실시양태에서, 백금이 상단 워시코트 층 내로 농축되어 NO 산화를 향상시킨다는 것이 인지될 것이다.
- [0095] 캐리어 기판
- [0096] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "캐리어" 및 "기판"은, 전형적으로 촉매종을 그 위에 갖는 다수의 지지체를 함유하는 워시코트 형태로, 내화 금속 산화물 지지체가 그 위에 배치되는 모노리스형 물질을 지칭한다. 하나 이상의 실시양태에 따라, 기판은 DOC 촉매 제조에 전형적으로 사용되는 임의의 물질일 수 있고, 이는 금속 또는

세라믹 별집형 구조를 포함할 것이다. 유체 유동 통과에 대해 통로가 개방되도록, 기판의 유입구 또는 유출구 면으로부터 통과하여 연장되는 다수의 평행한 미세 기체 유동 통로를 갖는 유형의 모노리스형 기판과 같은, 임의의 적합한 기판이 사용될 수 있다. 그의 유체 유입구로부터 그의 유체 유출구까지 본질적으로 직선로인 통로는, 통로를 통해 유동하는 기체가 촉매 물질과 접촉되도록 촉매 물질이 "워시코트"로서 코팅되어 있는 벽에 의해 한정된다. 워시코트는 액체 매질 중의 특정된 고형분 함량 (예를 들어, 30 내지 50 중량%)의 지지체를 함유하는 슬러리를 제조하고, 이어서 이를 캐리어 기판 상에 코팅하고, 건조시켜 워시코트 층을 제공함으로써 형성된다.

[0097] 모노리스형 기판의 유동 통로는, 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인 곡선형, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상 및 크기를 가질 수 있는 얇은 벽을 갖는 채널이다. 이러한 구조는, 단면의 평방인치당 약 60 내지 약 600개 또는 그 이상의 기체 유입구 개구 (즉, "셀")을 함유할 수 있다.

[0098] 세라믹 기판은 임의의 적합한 내화 물질, 예를 들어, 균청석, 균청석- α 알루미나, 질화규소, 탄화규소, 지르콘 멜라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 규선석, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트, α -알루미나, 알루미노실리케이트 등으로 제조될 수 있다.

[0099] 하나 이상의 실시양태에 따른 적층형 산화 촉매 복합체에 유용한 기판은 또한 성질이 금속성일 수 있고, 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 금속성 기판은 파형 시트 또는 모노리스형 형태와 같은 다양한 형상으로 사용될 수 있다. 적합한 금속성 지지체는 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인레스강 뿐만 아니라 철이 실질적 성분 또는 주성분인 다른 합금을 포함한다.

촉매 복합체의 제조

[0101] 하나 이상의 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체는 단층 또는 다층으로 형성될 수 있다. 일부 상황에서, 하나의 촉매 물질의 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 사용하여 기판 상에 다층을 형성하는 것이 적합할 수 있다. 촉매 복합체는 공지된 방법, 예를 들어 초기 습윤에 의해 제조될 수 있다. 대표적 방법을 하기에 기재한다.

[0102] 촉매 복합체는 모노리스 기판 상의 층으로 제조될 수 있다. 특정 워시코트의 제1 층에 대하여, 고표면적 내화 금속 산화물, 예컨대 감마 알루미나의 미분된 입자를 적절한 비히클, 예를 들어 물 중에 슬러리화한다. 이어서, 기판을 이러한 슬러리 중에 1회 이상 디핑할 수 있거나, 또는 슬러리를 기판 상에 코팅하여 기판 상에 요망되는 금속 산화물의 로딩이 침착되도록 할 수 있다. 귀금속 (예를 들어 팔라듐, 백금, 로듐, 및/또는 조합) 및 안정화제 및/또는 촉진제 등의 성분을 혼입하기 위해, 이러한 성분을 수용성 또는 수-분산성 화합물 또는 복합체의 혼합물로서 기판 코팅 전에 슬러리 중에 혼입할 수 있다. 그 후, 코팅된 기판을, 예를 들어, 400 내지 600°C에서 약 10분 내지 약 4시간 동안 가열에 의해 소성시킨다. 백금 및/또는 팔라듐이 요망되는 경우, 백금 및 팔라듐 성분은, 내화 금속 산화물 지지체, 예를 들어 활성화 알루미나 상의 성분의 분산을 달성하기 위해 화합물 또는 복합체 형태로 사용된다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "백금 성분" 및 "팔라듐 성분"은, 이들의 소성 또는 사용시, 촉매작용 활성 형태, 통상적으로 금속 또는 금속 산화물로 분해되거나 다른 방식으로 전환되는 임의의 화합물, 복합체 등을 지칭한다. 일반적으로, 귀금속의 가용성 화합물 또는 복합체의 수용액이 사용된다. 적합한 화합물의 비-제한적 예는, 팔라듐 니트레이트, 테트라암민 팔라듐 니트레이트, 백금 클로라이드, 테트라암민 백금 아세테이트, 및 백금 니트레이트를 포함한다. 소성 단계 동안, 또는 적어도 복합체의 사용의 초기 단계 동안, 이러한 화합물은 금속 또는 그의 화합물의 촉매작용 활성 형태로 전환된다.

[0103] 적층형 촉매 복합체의 임의의 층의 적합한 제조 방법은, 요망되는 귀금속 화합물 (예를 들어, 백금 화합물 및/또는 팔라듐 화합물)의 용액, 및 실질적으로 모든 용액을 흡수하여 습윤 고체 (이것이 이후에 물과 조합되어 코팅가능한 슬러리를 형성함)를 형성하기에 충분히 건조한 하나 이상의 지지체, 예컨대 미분된 고표면적 내화 금속 산화물 지지체의 혼합물, 예를 들어 감마 알루미나를 제조하는 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 슬러리는, 예를 들어 약 2 내지 약 7 미만의 pH를 갖는 산성이다. 슬러리의 pH는, 슬러리에 적절한 양의 무기 산 또는 유기 산을 첨가함으로써 감소될 수 있다. 산 및 원료 물질의 상용성이 고려되는 경우, 이들 둘의 조합이 사용될 수 있다. 무기 산은 질산을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 유기 산은 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루탐산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 타르타르산, 시트르산 등을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 그 후, 요망되는 경우, 슬러리에 수용성 또는 수-분산성 화합물 및/또는 안정화제, 예를 들어, 바륨 아세테이트, 및 촉진제, 예를 들어, 란타넘 니트레이트가 첨가될 수 있다.

[0104] 하나 이상의 실시양태에서는, 슬러리를 미분쇄하여 실질적으로 모든 고체가 18 마이크로미터 미만의 입자 크기를 갖도록 한다. 미분쇄는 볼 밀 또는 다른 유사 장비에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고형분 함량은, 예를 들

어, 약 20 내지 60 wt% 또는 30 내지 40 wt%일 수 있다.

[0105] 추가의 층, 즉 제2 층을 제조하여, 기판 상의 제1 층의 침착에 대해 기재된 것과 동일한 방식으로 제1 층 상에 침착시킬 수 있다.

[0106] 하나 이상의 실시양태에 따른 촉매 복합체는 도 1 및 2를 참조하여 보다 쉽게 인지될 수 있다. 도 1 및 2는 하나 이상의 실시양태에 따른 내화 기판 부재(2)를 나타낸다. 도 1을 참조하면, 내화 기판 부재(2)는 실린더 외부 표면(4), 상류 단부면(6) 및 단부면(8)과 동일한 하류 단부면(10)을 갖는 실린더 형상이다. 기판 부재(2)는 그 안에 형성된 다수의 평행한 미세 기체 유동 통로(12)를 갖는다. 도 2에서 보는 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고, 기판(2)을 통해 상류 단부면(6)으로부터 하류 단부면(8)으로 연장되고, 여기서 통로(10)는, 유체, 예를 들어, 기체 스트림이 그의 기체 유동 통로(10)를 통해 기판(2)에 종방향으로 유동 통과할 수 있도록 가로막히지 않는다. 도 2에서 보다 용이하게 보이는 바와 같이, 벽(12)은, 기체 유동 통로(10)가 실질적으로 정다각형 형상, 예시된 실시양태에서는 실질적으로 정사각형을 갖지만, 라운딩된 모서리를 갖도록 (미국 특허 번호 4,335,023에 따름) 치수화되고 구성된다. 제1 워시코트(14)가 기판 부재의 벽(12) 상에 부착되거나 코팅된다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 제2 워시코트(16)가 제1 워시코트(14) 상에 코팅된다. 하나 이상의 실시양태에서, 제3 워시코트 (도시하지 않음)가 제2 워시코트(16)의 상단에 적용될 수 있다.

[0107] 도 2에 나타낸 바와 같이, 기판 부재(2)는 기체-유동 통로(10)에 의해 제공된 공극 공간을 포함하며, 이들 통로(10)의 단면적 및 통로를 한정하는 벽(12)의 두께는 기판 부재의 유형에 따라 달라질 것이다. 유사하게, 이러한 기판에 적용되는 워시코트의 중량도 경우에 따라 달라질 것이다. 그 결과, 조성물의 워시코트 또는 촉매작용 금속 성분 또는 다른 성분의 양을 기재함에 있어, 촉매 기판의 단위 부피 당 성분의 중량 단위를 사용하는 것이 편리하다. 따라서, 기판 부재의 공극 공간의 부피를 포함한 기판 부재의 부피 당 성분의 중량을 의미하기 위해 본원에서는 입방인치 당 그램 ("g/in³") 및 입방피트 당 그램 ("g/ft³")의 단위가 사용된다.

[0108] 또 다른 실시양태에 따라, 워시코트 층은, 워시코트가 기판 상에 코팅된 단층을 형성하도록 코팅될 수 있다. 일부 상황에서, 워시코트 층은, 제2 워시코트가 상류 (유입구) 단부 상에 있고, 제3 워시코트가 기판의 하류 (유출구) 단부 상에 있도록 대역 코팅될 수 있고, 이어서 제1 워시코트가 제2 및 제3 워시코트의 상단에 코팅될 수 있다.

[0109] 이러한 대역 코팅 실시양태는 도 3을 참조하여 보다 용이하게 이해될 수 있다. 도 3은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 방출의 경감을 위한 대역화된 산화 촉매 복합체(20)의 실시양태를 나타낸다. 길이(24) 및 유입구 또는 상류 단부(34) 및 유출구 또는 하류 단부(32)를 갖는 기판(22), 예를 들어, 별집형 모노리스는 별도의 코팅된 3개의 워시코트 대역을 함유한다. 제1 워시코트 대역(26)은 기판(22)의 상류 또는 유입구 단부(34)에 인접하여 위치한다. 제2 워시코트 대역(28)은 유출구 또는 하류 단부(32)에 인접하여 위치한다. 제3 워시코트 대역(30)은 제1 (26) 및 제2 (28) 워시코트 대역의 상단에 위치한다.

[0110] 도 4a 내지 4g는, 산화 촉매 복합체가 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따라 코팅된, 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 방출의 경감을 위한 대역화된 산화 촉매 복합체(20)의 실시양태를 나타낸다. 제1 워시코트는 체올라이트, Pt, 및 Mn을 함유하는 제1 내화 금속 산화물 지지체를 포함한다. 제2 워시코트는 제2 내화 금속 산화물 지지체, 및 약 10:1 내지 1:10 범위의 백금 (Pt):팔라듐 (Pd) 비율의 Pt 성분 및 Pd 성분을 포함한다. 제3 워시코트는 팔라듐 및 희토류 산화물 성분을 포함한다.

[0111] 도 4a를 참조하면, 제3 워시코트가 캐리어 기판 상에 코팅되고, 이어서 제2 워시코트가 제3 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅되고, 이어서 제1 워시코트가 제2 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅된다. 도 4b를 참조하면, 다른 실시양태에서, 제1 워시코트가 캐리어 기판 상에 코팅되고, 이어서 제2 워시코트가 제2 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅되고, 이어서 제3 워시코트가 제2 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅된다.

[0112] 또한 추가의 실시양태에서, 워시코트는, 하나의 워시코트가 상류에 있고 다른 워시코트가 하류에 있도록 캐리어 기판 상에 코팅된다. 도 4c를 참조하면, 예를 들어, 제3 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제2 및 제1 워시코트가 제3 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 도 4d를 참조하면, 제2 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제1 및 제3 워시코트가 제2 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 도 4e를 참조하면, 추가의 실시양태에서는, 제1 및 제3 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제2 워시코트가 제1 및 제3 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 도 4f를 참조하면, 또한 추가의 실시양태에서는, 제1 및 제2 워시코트가 캐리어 상에 코팅되고, 이어서 제3 워시코트가 제1 및 제2 워시코트 상에 (그의 상단에) 코팅된다. 도 4g를 참조하면,

제2 및 제3 워시코트가 캐리어 기판 상에 코팅되고, 이어서 제1 워시코트가 제2 및 제3 워시코트의 상단에 (또는 그 위에) 코팅된다. 적층 또는 대역 구조의, 3개의 워시코트 층/성분의 임의의 배열이 가능함이 관련 기술 분야의 통상의 기술자에 의해 인지될 것이다.

[0113] 산화 촉매 복합체는, 디젤 배기 가스 방출물의 처리를 위한 하나 이상의 추가의 성분을 포함하는 통합형 방출 처리 시스템에 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 제2 측면의 추가의 실시양태는 디젤 엔진으로부터의 기체상 배기 스트림의 처리를 위한 시스템에 관한 것이다. 시스템은 본 발명의 적층형 산화 촉매 복합체, 배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 소통되는 배기 도관, 및 적층형 산화 촉매 복합체와 유체 소통되는, 촉매 그을음 필터 (CSF), 선택적 촉매작용 환원 (SCR) 물품, NO_x 저장 및 환원 (NSR) 촉매작용 물품 중 하나 이상을 포함한다.

[0114] 하나 이상의 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체의 사용에 의한 배기 가스 방출물 처리에 추가로, 입자상 물질의 제거를 위한 그을음 필터가 사용될 수 있다. 그을음 필터는 산화 촉매 복합체로부터 상류 또는 하류에 위치할 수 있지만, 전형적으로, 그을음 필터는 산화 촉매 복합체로부터 하류에 위치할 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 그을음 필터는 촉매 그을음 필터 (CSF)이다. CSF는 트래핑된 그을음의 연소 및/또는 배기 가스 스트림 방출물의 산화를 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 워시코트 층으로 코팅된 기판을 포함할 수 있다. 일반적으로, 그을음 연소 촉매는 그을음의 연소를 위한 임의의 공지된 촉매일 수 있다. 예를 들어, CSF는 미연 탄화수소의 연소를 위한 하나 이상의 고표면적 내화 산화물 (예를 들어, 산화알루미늄 또는 세리아-지르코니아) 및 어느 정도의 입자상 물질로 코팅될 수 있다. 그을음 연소 촉매는 하나 이상의 귀금속 (PM) 촉매 (백금, 팔라듐, 및/또는 로듐)를 포함하는 산화 촉매일 수 있다.

[0115] 방출 처리 시스템의 예는, 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 방출 처리 시스템의 개략도를 도시한 도 5 내지 7을 참조하여 보다 쉽게 인지될 수 있다. 하나 이상의 실시양태에서, 시스템은 배기 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 소통되는 배기 도관; 기판이 관통형 기판 또는 벽-유동 기판인, 하나 이상의 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체, 및 임의로, 산화 촉매 복합체로부터 하류에 위치하는 촉매 그을음 필터 및 SCR 촉매를 포함한다. 도 5를 참조하면, 특정 실시양태에서, SCR 촉매(27)는 산화 촉매(23)로부터 바로 하류에 위치하며, 산화 촉매와 SCR 촉매 사이에 개재하는 촉매 물질이 없다. 구체적 실시양태에서는, 임의적 촉매 그을음 필터 (CSF)(33)가 SCR 촉매(27)의 하류에 위치한다.

[0116] 일반적으로, 예를 들어, 별집형 벽 유동형 필터, 권취 또는 패킹된 섬유 필터, 오픈-셀(open-cell) 발포체, 소결 금속 필터 등을 포함한 임의의 공지된 필터 기판이 사용될 수 있으며, 벽 유동형 필터가 전형적으로 사용된다. CSF 조성물의 지지에 유용한 벽 유동형 기판은, 기판의 종축을 따라 연장되는 다수의 실질적으로 평행한 미세 기체 유동 통로를 갖는다. 전형적으로, 각각의 통로는 기판 본체의 한쪽 단부에서 블록킹되고, 반대쪽 단부면에서 교대로 통로가 블록킹된다. 이러한 모노리스형 캐리어는 단면 평방인치 당 최대 약 700개 이상의 유동 통로 (또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 적게 사용될 수도 있다. 예를 들어, 캐리어는 단면 평방인치 당 약 7 내지 600개, 보다 통상적으로는 약 100 내지 400개의 셀을 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형인 단면을 가질 수 있거나, 또는 다른 다각형 형상을 갖는다. 벽 유동형 기판은 전형적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 갖는다.

[0117] 전형적인 벽 유동형 필터 기판은 세라믹형 물질, 예컨대 균청석, a-알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 스포듀민, 알루미나- 실리카-마그네시아 또는 지르코늄 실리케이트로, 또는 다공성 내화 금속으로 구성된다. 벽 유동형 기판은 또한 세라믹 섬유 복합 물질로 형성될 수 있다.

[0118] 다른 실시양태에서, 방출 처리 시스템의 예는, 방출 처리 시스템(30)의 개략도를 도시한 도 6을 참조하여 보다 쉽게 인지될 수 있다. 도 6을 참조하면, 기체상 오염물 (예를 들어, 미연 탄화수소, 일산화탄소 및 NO_x) 및 입자상 물질을 함유하는 배기 가스 스트림은 배기물 전달 라인(40)을 통해 희박 연소 엔진(32), 예컨대 디젤 엔진으로부터 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체 형태인 디젤 산화 촉매 (DOC)(34)로 이송된다. DOC(34)에서, 미연 기체상 및 휘발성 탄화수소 (즉, VOF) 및 일산화탄소가 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 형성한다. 추가로, NO_x 성분의 NO의 일부는 DOC에서 NO₂로 산화될 수 있다. 다음으로 배기 스트림은 배기 라인(42)을 통해 배기 가스 스트림 내에 존재하는 입자상 물질을 트래핑하는 촉매 그을음 필터 (CSF)(36)로 이송된다. CSF(36)는 임의로 수동 재생을 위해 촉매화된다. 입자상 물질의 제거 후, CSF(36)를 통해, 배기 가스 스트림은 배기 라인(44)을 통해 이송된다. 암모니아 전구체 (예를 들어 수성 우레아)가 라인(46)을 통해 배기 라인(44) 내로 주입된다. 첨가된 암모니아를 갖는 배기 가스 스트림은 NO_x의 처리 및/또는 전환을 위해 라인

(44)을 통해 하류 선택적 촉매작용 환원 (SCR) 구성요소(38)로 이송된다.

[0119] 또 다른 방출 처리 시스템의 예를 도 7에 나타내었고, 이는 방출 처리 시스템(50)의 개략도를 도시한 것이다. 도 7을 참조하면, 기체상 오염물 (예를 들어 미연 탄화수소, 일산화탄소 및 NO_x) 및 입자상 물질을 함유하는 배기 가스 스트림은 배기 라인(60)을 통해 회박 연소 엔진(52), 예컨대 디젤 엔진으로부터 본 발명의 실시양태에 따른 산화 촉매 복합체 형태인 디젤 산화 촉매 (DOC)(54)로 이송된다. DOC(54)에서, 미연 기체상 및 휘발성 탄화수소 (즉, VOF) 및 일산화탄소가 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 형성한다. 추가로, NO_x 성분의 NO의 일부는 DOC에서 NO₂로 산화될 수 있다. 다음으로 배기 스트림은 배기 라인(62)을 통해 이송된다. 암모니아 전구체 (예를 들어 수성 우레아)가 라인(66)을 통해 배기 라인(62) 내로 주입된다. 첨가된 암모니아를 갖는 배기 가스 스트림은, 배기 가스 스트림 내에 존재하는 입자상 물질의 트래핑 및 NO_x의 처리 및/또는 전환을 위해 라인(62)을 통해 촉매작용 그을음 필터 내에 지지된 선택적 촉매작용 환원 구성요소 (SCRoF)(56)로 이송된다. 임의로, 배기 가스 스트림은 NO_x의 추가의 처리 및/또는 전환을 위해 라인(64)을 통해 하류 선택적 촉매작용 환원 (SCR) 구성요소(58)로 이송될 수 있다.

[0120] 이들 실시양태에서, 방출 처리 시스템에 사용하기에 적합한 SCR 촉매 구성요소는, 전형적으로 보다 낮은 배기 온도와 관련되는 낮은 로드의 조건 하에서도 적절한 NO_x 수준이 처리될 수 있도록, 600°C 미만의 온도에서 NO_x 성분의 환원을 효과적으로 촉매할 수 있다. 구체적으로, 촉매 물품은, 시스템에 첨가된 환원제의 양에 따라, 50% 이상의 NO_x 성분을 N₂로 전환시킬 수 있다. 조성물에 대한 또 다른 바람직한 특징은, 이것이 N₂ 및 H₂O로의 O₂와 임의의 과량의 NH₃의 반응을 촉매하여, NH₃이 대기로 방출되지 않도록 하는 능력을 갖는다는 것이다. 방출 처리 시스템에 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 또한 650°C 초과의 온도에 대해 내열성을 가져야 한다. 이러한 고온은 상류 촉매 그을음 필터의 재생 동안 직면할 수 있다.

[0121] 적합한 SCR 촉매 조성물은, 예를 들어, 미국 특허 번호 4,961,917 ('917 특허) 및 5,516,497에 기재되어 있고, 이들 둘 다 그 전문이 본원에 참조로 포함된다. '917 특허에 개시된 조성물은, 촉진제 플러스 제올라이트의 총 중량의 약 0.1 내지 30 중량 퍼센트, 구체적으로 약 1 내지 5 중량 퍼센트의 양으로 제올라이트 중에 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 이들 둘 다를 포함한다. 개시된 조성물은, NH₃에 의한 NO_x의 N₂로의 환원을 촉매하는 이들의 능력에 추가로, 또한 O₂에 의한 과량의 NH₃의 산화를 촉진시킬 수 있다 (특히 보다 높은 촉진제 농도를 갖는 조성물에서). 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 따라 사용될 수 있는 다른 구체적 SCR 조성물은 8-고리의 소세공 분자체, 예를 들어, AEI, AFT, AFX, CHA, EAB, ERI, KFI, LEV, SAS, SAT, 및 SAV로 이루어진 군으로부터 선택된 구조 유형을 갖는 것들을 포함한다. 구체적 실시양태에서, 8-고리 소세공 분자체는 CHA 구조를 갖고 제올라이트이다. CHA 제올라이트는 구리를 함유할 수 있다. 예시적 CHA 제올라이트는 약 15 초과의 실리카 대 알루미나 비율 (SAR), 및 약 0.2 wt% 초과의 구리 함량을 갖는다. 보다 구체적 실시양태에서, 실리카 대 알루미나의 몰비는 약 15 내지 약 256이고, 구리 함량은 약 0.2 wt% 내지 약 5 wt%이다. SCR에 대한 다른 유용한 조성물은 CHA 결정 구조를 갖는 비-제올라이트형 분자체를 포함한다. 예를 들어, 하나 이상의 실시양태에 따라 실리코알루미노포스페이트, 예컨대 SAPO-34, SAPO-44 및 SAPO-18이 사용될 수 있다. 다른 유용한 SCR 촉매는 V₂O₅, WO₃ 및 TiO₂ 중 하나 이상을 포함하는 혼합 산화물을 포함할 수 있다.

[0122] 시스템은 NO_x 저장 및 방출 (NSR) 촉매작용 물품을 추가로 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, SCR 또는 NSR 촉매작용 물품 중 하나 또는 다른 하나가 시스템 중에 포함된다.

[0123] 본 발명의 제3 측면은 일산화탄소, 탄화수소, 및 NO_x를 포함하는 디젤 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 하나 이상의 실시양태에서, 방법은 배기 가스 스트림을 본 발명의 산화 촉매 복합체와 접촉시키는 것을 포함한다.

[0124] 이제, 하기 실시예를 참조하여 본 발명의 실시양태를 설명한다. 본 발명의 여러 예시적 실시양태를 설명하기 전에, 본 발명은 하기 설명에 기재된 구성 또는 방법 단계의 상세사항으로 제한되지 않음을 이해하여야 한다. 본 발명은 다른 실시양태일 수 있고, 다양한 방식으로 실행되거나 수행될 수 있다.

실시예

실시예 1: 분말 실험

- [0127] 2개 성분: (1) Mn-함유 지지체 상의 Pt; 및 (2) Ce-함유 지지체 상의 Pd를 포함하는 촉매를 제조하였다. Pt 및 Pd를 각각에 대해 최적인 상이한 캐리어 상에 고정시킴으로써 분리하였다. 고정은 열 소성에 의해 수행되었다.
- [0128] 촉매를 제조하기 위해, 팔라듐 니트레이트 용액을 고표면적 산화세륨 산화물 지지체 물질에 첨가하였다. 이어서, 별도로, Pt-아민의 용액을 5 wt% Mn-함유 알루미나 산화물 지지체 물질에 첨가하였다. 개개의 함침된 분말을 120°C에서 건조시키고, 500°C에서 1 h 동안 공기 중에서 소성시켰다. 고체를 분쇄하고, 체질하여 250 내지 500 μm 의 입자 크기를 얻었다. 촉매를 800°C에서 20 h 동안, 공기 중 10% H_2O 에서 에이징하였다.
- [0129] 샘플 A
- [0130] 샘플 A의 촉매는 단일 분말 혼합물을 포함한다. 분말 혼합물은 알루미나 상 5% Mn 상에 지지된 4% Pt 및 별크 세리아 상에 지지된 4% Pd를 포함한다.
- [0131] 샘플 B
- [0132] 샘플 B의 촉매는 2개의 분말 층을 포함한다. 저부 층은 별크 세리아 상에 지지된 4% Pd의 물리적 블렌드를 포함하고, 상단 층은 알루미나 상 5% Mn 상에 지지된 4% Pt를 포함한다.
- [0133] 샘플 C
- [0134] 샘플 C의 촉매는 적층형 비-세리아 대조군 샘플이다. 저부 층은 알루미나 상에 지지된 4% Pd를 포함하고, 상단 층은 알루미나 상 5% Mn 상에 지지된 4% Pt를 포함한다.
- [0135] 시험: 200 mg의 샘플 (100 mg의 Pd/캐리어 및 100 mg의 Pt/캐리어)을 1 mL의 샘플 부피로 회석하였다 (강속 사용). 모든 샘플을 800°C에서 20 h 동안 공기 중 10% H_2O 에서 에이징하였다. 측정 시간: 3 min 평형화 시간 플러스 30 s 샘플링 시간. 온도 (°C): 125, 135, 150, 165, 180, 195, 210, 225, 250, 300, 350°C, 48x HT(48-셀) rig에서; GHSV: 45000 h^{-1} ; 공급 조성물: 700 ppm CO, 80 ppm- C_1 프로필렌, 340 ppm- C_1 데칸/톨루엔 (2/1), 70 ppm NO, 10% O_2 , 10% CO_2 , 5% H_2O . 각각의 촉매의 2회 실행을 수행하였고, 제1 실행은 디그리닝 (degreening)에 대한 것이고, 제2 실행으로부터의 데이터는 촉매 등급화에 사용되었다.
- [0136] 표 1에 촉매에 대한 CO 라이트 오프, HC 라이트 오프, 및 NO_2 수율을 나타내었다.
- [0137] 표 1:
- | 샘플 | CO에 대한 온도@50% 전환 (°C) | HC에 대한 온도@70% 전환 (°C) | 250°C에서의 NO_2 수율 (%) |
|------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 샘플 A | 136 | 191 | 79 |
| 샘플 B | 138 | 183 | 84 |
| 샘플 C (대조군) | 158 | 182 | 70 |
- [0138] 표 1은, 각각의 PGM에 대한 최적의 캐리어가 사용되는 경우, 전체적 성능에 대한 Pt 및 Pd의 물리적 분리의 긍정적 영향을 보여준다. 대조군에 비해 CO 전환을 향상시키는 Pt와 Pd 층 사이의 상승작용이 존재한다. 2개 성분의 최선의 기능이 구조화된 층 디자인에서 완전히 이용된다 (물리적 블렌드에서, NO_2 수율 및 HC 활성에 대한 보다 작은 이득이 나타남). 성분의 분리를 갖는 최적의 적층 디자인은 저온 CO 및 HC 산화 및 높은 NO_2 형성을 제공한다.
- [0140] 실시예 2: 코어 코팅된 모노리스 상의 적층형 구조의 3개 성분의 조합
- [0141] 3개 성분: (1) Mn-함유 지지체 상의 Pt; (2) Ce-함유 지지체 상의 Pd; 및 (3) 알루미나 지지체 상의 Pt/Pd를 포함하는 촉매를 제조하였다.
- [0142] 촉매는 3개의 위시코트 층: 세리아 상의 Pt의 저부 코트, 알루미나 상의 Pt/Pd의 중간 코트, 및 알루미나 상 5% Mn 상의 Pt의 상단 코트를 포함한다.
- [0143] 촉매를 제조하기 위해:

- [0144] 저부 워시코트: Pd-니트레이트를 벌크 세리아 상에 함침시킨 후, 500°C에서 1 h 동안 소성시켰다. Pd/세리아를 알루미나와 혼합한 후, 탈이온수로 희석하였다. 슬러리를 밀링하여 15 μm 의 입자 크기 및 42% 고형분 함량을 달성하였다. 촉매 총을 0.6 g/in³으로 모노리스 상에 코팅하였고, Pd 로딩은 5.9 g/ft³이었다.
- [0145] 중간 워시코트: Pd-니트레이트를 5% SiO₂/알루미나의 지지체 상에 함침시켰다. Pt-아민의 용액을 첨가한 후 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.5로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 8 μm 의 입자 크기를 얻고, 39% 고형분 함량을 얻었다. 중간 촉매 총을, 1.6 g/in³의 워시코트 로딩 및 22.5 g/ft³의 Pt 로딩 및 5.6 g/ft³의 Pd 로딩으로 저부 코트의 상단에 코팅하였다.
- [0146] 상단 워시코트: Pd-니트레이트를 알루미나 상의 5% Mn의 지지체 상에 함침시켰다. Pt-아민의 용액을 첨가한 후, 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.3으로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 18 μm 의 입자 크기를 달성하였다. 이어서, 제올라이트를 첨가한 후, 혼합하였다. 고형분 함량은 34%였다. 상단 촉매 총을 0.9 g/in³의 워시코트 로딩 및 15.0 g/ft³의 Pt 로딩 및 1.0 g/ft³의 Pd 로딩으로 중간 코트의 상단에 코팅하였다.
- [0147] **실시예 3:** 코어 코팅된 모노리스 상의 대역화된 구조의 3개 성분의 조합
- [0148] 3개 성분: (1) Mn-함유 지지체 상의 Pt; (2) Ce-함유 지지체 상의 Pd; 및 (3) 알루미나 지지체 상의 Pt/Pd를 포함하는 촉매를 제조하였다.
- [0149] 촉매는 대역 구조: 후방 대역으로서의 세리아 상의 Pd의 저부 코트, 및 전방 대역으로서의 알루미나 상의 Pt/Pd, 및 전체 모노리스 상의 알루미나 상 5% Mn 상의 Pt의 상단 코트로 존재한다.
- [0150] 촉매를 제조하기 위해:
- [0151] 유입구 저부 워시코트: Pd-니트레이트를 SiO₂/알루미나 상에 함침시킨 후, 탈이온수로 희석하였다. 슬러리를 잘 밀링하였다. Pt-아민을 슬러리에 첨가한 후, 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4로 조정하였다. 이어서, 슬러리를 밀링하여 17 μm 의 입자 크기 및 34% 고형분 함량을 달성하였다. 촉매를 1.7 g/in³의 워시코트 로딩, 56.3 g/ft³의 Pt 로딩 및 18.8 g/ft³의 Pd 로딩으로 모노리스의 유입구 1 인치 대역 상에 코팅하였다.
- [0152] 유출구 저부 워시코트: Pd-니트레이트를 벌크 세리아 상에 함침시킨 후, 500°C에서 1 h 동안 소성시켰다. Pd/세리아를 알루미나와 혼합한 후, 탈이온수로 희석하였다. 슬러리를 밀링하여 13 μm 의 입자 크기 및 42% 고형분 함량을 달성하였다. 촉매를 1.2 g/in³의 워시코트 로딩 및 9.4 g/ft³의 Pd 로딩으로 모노리스의 유출구 2 인치 대역 상에 코팅하였다.
- [0153] 상단 워시코트: 아민을 알루미나 상의 5% Mn의 지지체 상에 함침시킨 후, 탈이온수로 희석하고 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.6으로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 19 μm 의 입자 크기를 달성하였다. 이어서, 제올라이트를 첨가한 후, 혼합하였다. 고형분 함량을 35%로 조정하였다. 상단 촉매 총을 1.0 g/in³의 워시코트 로딩 및 18.8 g/ft³의 Pt 로딩으로 유입구 및 유출구 대역 둘 다의 상단에 코팅하였다.
- [0154] **실시예 4:** 코어 코팅된 모노리스 상의 대역화된 구조의 3개 성분의 조합
- [0155] 3개 성분: (1) Mn-함유 지지체 상의 Pt; (2) Ce-함유 지지체 상의 Pd; 및 (3) 알루미나 지지체 상의 Pt/Pd를 포함하는 촉매를 제조하였다.
- [0156] 촉매는 대역 구조: 후방 대역으로서의 세리아 상의 Pd의 저부 코트, 및 전방 대역으로서의 알루미나 상의 Pt/Pd, 및 전체 모노리스 상의 알루미나 상 5% Mn 상의 Pt의 상단 코트로 존재한다.
- [0157] 촉매를 제조하기 위해:
- [0158] 유입구 저부 워시코트: Pd-니트레이트를 SiO₂/알루미나 상에 함침시킨 후, 탈이온수로 희석하였다. 슬러리를 잘 밀링하였다. Pt-아민을 슬러리에 첨가한 후, 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4로 조정하였다. 이어서, 슬러리를 밀링하여 20 μm 의 입자 크기 및 34% 고형분 함량을 달성하였다. 촉매를 1.7 g/in³의 워시코트

로딩, 45.0 g/ft^3 의 Pt 로딩 및 15.0 g/ft^3 의 Pd 로딩으로 모노리스의 유입구 1 인치 대역 상에 코팅하였다.

[0159] 유출구 워시코트: Pd-니트레이트를 벌크 세리아 상에 함침시킨 후, 500°C 에서 1 h 동안 소성시켰다. Pd/세리아를 알루미나와 혼합한 후, 탈이온수로 희석하였다. 슬러리를 밀링하여 $16 \mu\text{m}$ 의 입자 크기 및 38% 고형분 함량을 달성하였다.

[0160] 촉매를 1.4 g/in^3 의 워시코트 로딩 및 37.5 g/ft^3 의 Pd 로딩으로 모노리스의 유출구 2 인치 대역 상에 코팅하였다.

[0161] 상단 워시코트: Pt-아민을 알루미나 상의 5% Mn의 지지체 상에 함침시켰다. 습윤 분말을 탈이온수로 희석한 후, 혼합하였다. HNO_3 을 사용하여 pH를 pH 4.6으로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 $19 \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 달성하였다. 이어서, 제올라이트를 첨가한 후, 혼합하였다. 고형분 함량은 35%였다. 상단 촉매 층을 1.0 g/in^3 의 워시코트 로딩 및 15.0 g/ft^3 의 Pt 로딩으로 유입구 및 유출구 대역 둘 다의 상단에 코팅하였다.

[0162] 표 2에 대역화된 촉매의 배합을 나타내었다.

[0163] 표 2:

	저부 코트						상단 코트		
	전방 대역			후방 대역					
	총 PGM	Pt	Pd	총 PGM	Pt	Pd	총 PGM	Pt	Pd
실시예 3	75.1	56.3	18.8	9.4	0	9.4	18.8	18.8	0
실시예 4	60	45.0	15.0	37.5	0	37.5	15.0	15.0	0

[0164]

참조예 A의 제조

[0165] 균청석 벌집형 모노리스 기판 상에 Pt- 및/또는 Pd-함유 수성 슬러리의 2개 층을 코팅함으로써 산화 촉매 복합체를 제조하였다.

[0166] 저부 워시코트: 저부 워시코트를 하기와 같이 제조하였다: 5% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 포함하는 지지체 물질을 Pd 니트레이트 용액으로 함침시키고, 잘 혼합하였다. 슬러리를 탈이온수로 희석한 후, Pt-아민으로 함침시켰다. HNO_3 을 사용하여 pH를 pH 4.7로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 $21 \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 달성한 후, 탈이온수를 첨가하여 38% 고형분 함량을 얻었다. 슬러리를 벌집형 모노리스 상에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 건조시키고, 이어서 400 내지 550°C 의 범위에서 2 내지 4시간 동안 소성시켰다. 저부 코트에 대한 워시코트 로딩은 대략 1.6 g/in^3 이었고, 여기서 총 PGM 로딩은 21.9 g/ft^3 , Pt 로딩은 9.4 g/ft^3 , 또한 Pd 로딩은 12.5 g/ft^3 이었다.

[0167] 상단 워시코트: 상단 워시코트를 하기와 같이 제조하였다: 5% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 을 포함하는 지지체 물질을 Pt-아민으로 함침시키고, 잘 혼합하였다. HNO_3 을 사용하여 pH를 pH 4.8로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 $19.6 \mu\text{m}$ 의 입자 크기를 달성하였다. 제올라이트를 첨가하고, 슬러리를 잘 혼합하였다. 알루미나 결합제를 첨가하여 30.7% 고형분 함량을 얻었다. 슬러리를 저부 코트의 상단에 균청석 기판 상에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 건조시키고, 이어서 400 내지 550°C 의 범위에서 2 내지 4시간 동안 소성시켰다. 상단 코트에 대한 워시코트 로딩은 대략 1.2 g/in^3 이었고, 여기서 Pt 로딩은 28.1 g/ft^3 이었다.

[0168] 샘플 시험

[0169] 시험:

[0170] 실시예 2 내지 4의 촉매를 800°C 에서 25 h 동안 N_2 중 10% O_2 , 10% H_2O 에서 에이징하고, NEDC 프로토콜을 사용하여 일시적 실험실 반응기 조건 하에 시험하였다.

[0171] 표 3에 CO 전환, 및 NO_2 형성 결과를 나타내었다.

[0173]

표 3:

샘플	CO 전환 (%)	NO에서 NO ₂ 로의 %
참조예 A	59.8	18.8
실시예 2	67.3	26.6
실시예 3	68.1	22.5
실시예 4	79.6	24.8

[0174]

[0175] 표 3에서 나타난 바와 같이, 3개 층의 임의의 조합은 CO 성능 및 NO₂ 형성에 있어 우수하다.

[0176]

실시예 5: 적층형 구조의 3개 성분의 조합

[0177]

3개 성분: (1) Mn-함유 지지체 상의 Pt; (2) Ce-함유 지지체 상의 Pd; 및 (3) 알루미나 지지체 상의 Pt/Pd를 포함하는 층매를 제조하였다.

[0178]

층매는 3개의 워시코트 층: 세리아 상의 Pd의 저부 코트, 알루미나 상의 Pt/Pd의 중간 코트, 및 알루미나 상 5% Mn 상의 Pt의 상단 코트를 포함한다.

[0179]

층매를 제조하기 위해:

[0180]

저부 워시코트: Pd-나트레이트를 벌크 세리아 상에 함침시킨 후, 500°C에서 1 h 동안 소성시켰다. Pd/세리아를 알루미나와 혼합한 후, 탈이온수로 희석하였다. 슬러리를 밀링하여 15 μm 의 입자 크기 및 42% 고형분 함량을 달성하였다. 층매 층을 1.6 g/in³으로 모노리스 상에 코팅하였고, 여기서 Pd 로딩은 44.5 g/ft³이었다.

[0181]

중간 워시코트: Pd-나트레이트를 5 wt% SiO₂/알루미나의 지지체 상에 함침시켰다. Pt-아민의 용액을 적가한 후, 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.5로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 8 μm 의 입자 크기를 얻고, 39% 고형분 함량을 얻었다. 중간 층매 층을 1.5 g/in³의 워시코트 로딩 및 50.0 g/ft³의 Pt 로딩 및 12.5 g/ft³의 Pd 로딩으로 저부 코트의 상단에 코팅하였다.

[0182]

상단 워시코트: Pd-나트레이트를 알루미나 상의 5% Mn의 지지체 상에 함침시켰다. Pt-아민의 용액을 적가한 후, 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.3으로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 18 μm 의 입자 크기를 달성하였다. 이어서, 제올라이트를 첨가한 후, 혼합하였다. 고형분 함량은 34%였다. 상단 층매 층을 0.9 g/in³의 워시코트 로딩 및 40.0 g/ft³의 Pt 로딩 및 3.0 g/ft³의 Pd 로딩으로 중간 코트의 상단에 코팅하였다.

[0183]

참조예 B의 제조

[0184]

근청석 벌집형 모노리스 기판 상에 Pt- 및/또는 Pd-함유 수성 슬러리의 2개 층을 코팅함으로써 산화 층매 복합체를 제조하였다.

[0185]

저부 워시코트: 저부 워시코트를 하기와 같이 제조하였다: 5% SiO₂/Al₂O₃을 포함하는 지지체 물질을 Pd 니트레이트 용액으로 함침시켰다. 이어서, 슬러리를 탈이온수로 희석하고, Pt-아민으로 함침시켰다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.7로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 21 μm 의 입자 크기를 달성하였다. 38% 고형분 함량이 존재하였다. 슬러리를 벌집형 모노리스 상에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 건조시키고, 이어서 400 내지 550°C에서 2 내지 4시간 동안 소성시켰다. 저부 코트에 대한 워시코트 로딩은 대략 1.6 g/in³이었고, 여기서 Pt 로딩은 67.5 g/ft³, 또한 Pd 로딩은 27.0 g/ft³이었다.

[0186]

상단 워시코트: 상단 워시코트를 하기와 같이 제조하였다: 5% SiO₂/Al₂O₃을 포함하는 지지체 물질을 Pt-아민으로 함침시키고, 잘 혼합하였다. HNO₃을 사용하여 pH를 pH 4.8로 조정하였다. 슬러리를 밀링하여 19.6 μm 의 입자 크기를 달성하였다. 제올라이트를 첨가하고, 슬러리를 잘 혼합하였다. 알루미나 결합제를 첨가하여 30.7% 고형분 함량을 얻었다. 슬러리를 저부 코트의 상단에 근청석 기판 상에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 건조시키고, 이어서 400 내지 550°C의 범위에서 2 내지 4시간 동안 소성시켰다. 상단 코트에 대한 워시코트 로딩은 대략 1.2 g/in³이었고, 여기서 Pt 로딩은 40.0 g/ft³이었다.

[0187] 실시예 5 및 참조예 B의 촉매를 전체 크기 모노리스 (5.66" x 3.82", 400/4) 상에 코팅하고, 800°C에서 16 hr 동안 N₂ 중 10% O₂, 10% 스텀으로 오븐 에어징하였다. NEDC 시험 프로토콜을 사용하여 샘플을 3 L 디젤 엔진 상에서 시험하였다.

[0188] 라이트-오프 평가를 위해, 각각의 촉매를 6 실린더 3 L 경량 디젤 엔진의 배기 라인의 하류에 배치하였다. 라이트-오프 절차는 2개의 세그먼트: (1) NO_x/NO_x 비율 시험 및 (2) CO 및 HC 라이트-오프 시험을 포함하였다. 세그먼트(1)에서는, 엔진을 EGR 적용 없이, 또한 각각 배기 스트림 중의 600, 200, 및 50 ppm의 NO_x, CO, 및 HC 농도로 작동시켰다. 표준 조건 하에 가열 및 기체 유동 속도는 6°C/min 및 115 m³/h였다. 세그먼트(2)는 EGR 적용 하에 정상 상태 라이트-오프와 22.5°C/min 온도 경사를 조합하였다. 온도 경사 라이트-오프는 상승 전 HC 예비-흡착 (약 0.5 g)을 수반하였다. 배기 스트림 중의 CO 및 HC 농도는 각각 1200 ppm 및 150 ppm (C₃ 기준)으로 일정하였다. 이 세그먼트 동안 기체 유동 속도는 50 m³/h였다.

[0189] 보다 낮은 라이트-오프 온도는 보다 우수한 기체 활성의 특징이 된다.

[0190] 표 4에 HC 및 CO 라이트오프, 및 NO_x/NO_x 비율의 결과를 나타내었다.

[0191] 표 4:

	실시예 5	참조예 B
CO에 대한 온도@50% 전환 (°C)	185	207
HC에 대한 온도 @70% 전환 (°C)	191	248
300 °C에서의 NO _x /NO _x	18	13

[0192]

[0193] 표 4에서 나타난 바와 같이, 3-층 촉매는 HC 및 CO 라이트-오프 및 NO_x/NO_x 성능에서 참조예를 능가한다.

[0194]

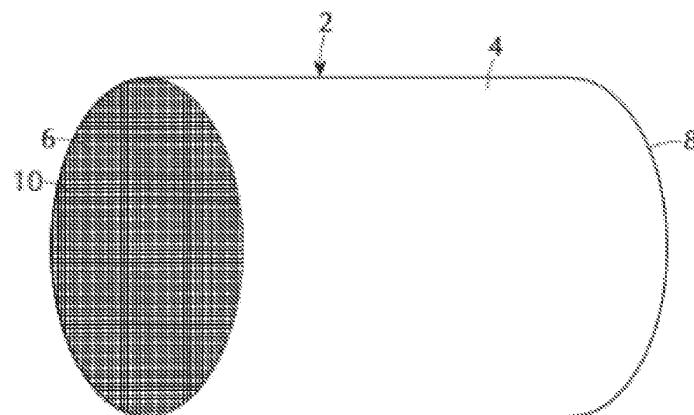
본 명세서 전반에 걸쳐 "하나의 실시양태", "특정 실시양태", "하나 이상의 실시양태" 또는 "실시양태"의 언급은, 실시양태와 관련하여 기재된 특정 특성, 구조, 물질, 또는 특징이 본 발명의 하나 이상의 실시양태에 포함됨을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 위치에서 "하나 이상의 실시양태에서," "특정 실시양태에서," "하나의 실시양태에서" 또는 "실시양태에서"와 같은 어구의 표현은 반드시 본 발명의 동일한 실시양태를 지칭하는 것은 아니다. 또한, 특정 특성, 구조, 물질, 또는 특징은 하나 이상의 실시양태에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0195]

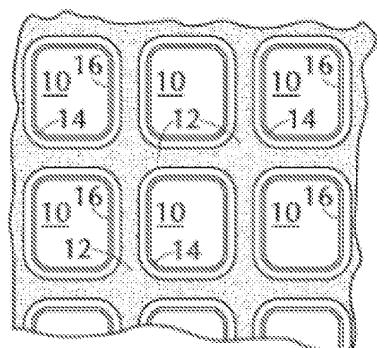
본원에서는 본 발명을 특정 실시양태를 참조하여 기재하였지만, 이들 실시양태는 단지 본 발명의 원리 및 적용에 대한 예시임을 이해하여야 한다. 본 발명의 취지 및 범위로부터 벗어나지 않는 본 발명의 방법 및 장치에 대한 다양한 변형 및 변화가 이루어질 수 있음이 관련 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위 및 그의 등가물의 범위 내에 있는 변형 및 변화를 포함하도록 의도된다.

도면

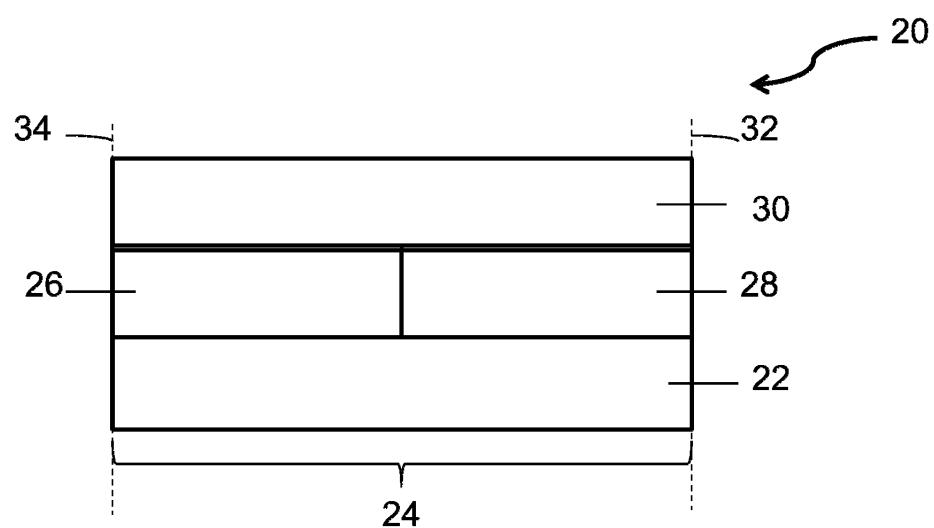
도면1



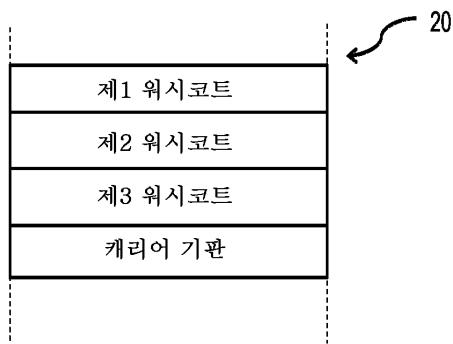
도면2



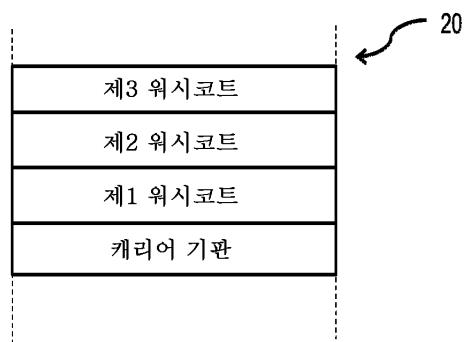
도면3



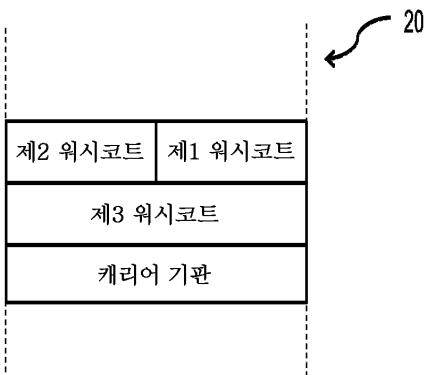
도면4a



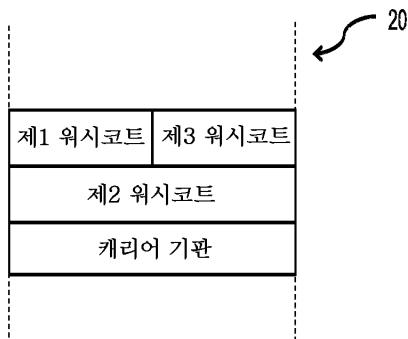
도면4b



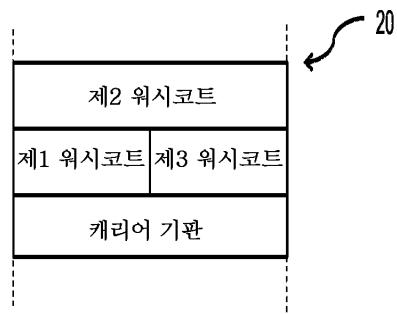
도면4c



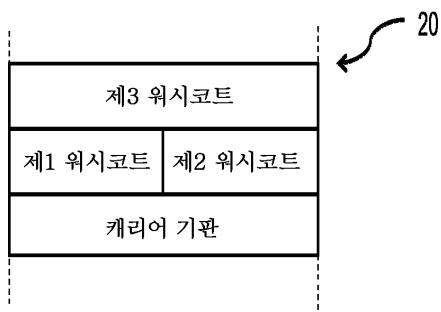
도면4d



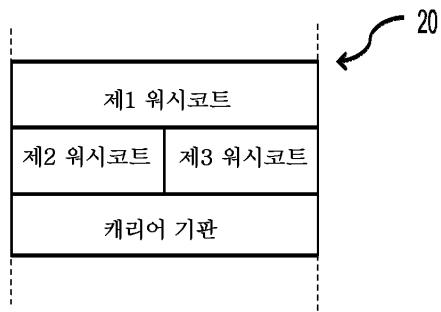
도면4e



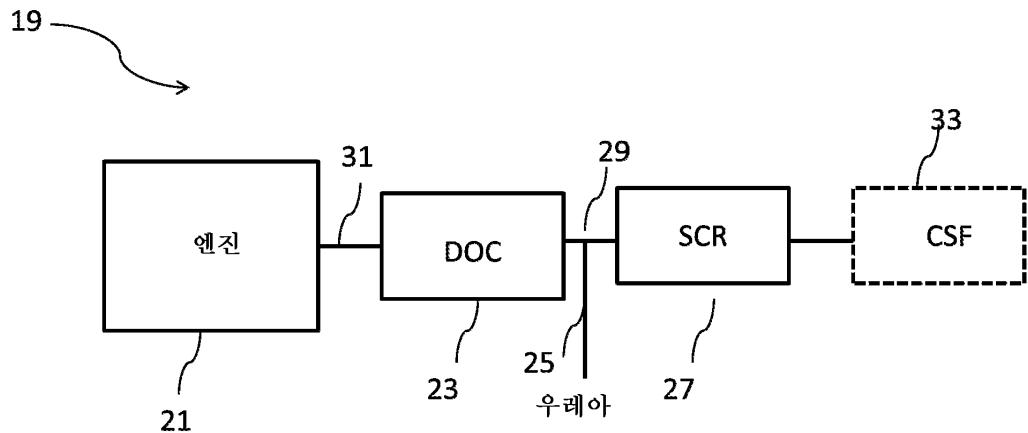
도면4f



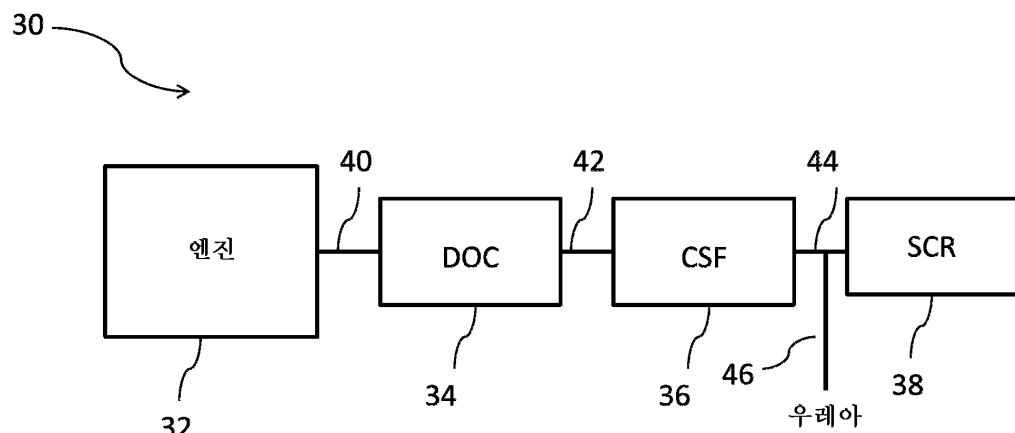
도면4g



도면5



도면6



도면7

