



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월04일

(11) 등록번호 10-1855537

(24) 등록일자 2018년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/06 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7000716

(22) 출원일자(국제) 2011년06월09일

심사청구일자 2016년06월09일

(85) 번역문제출일자 2013년01월10일

(65) 공개번호 10-2013-0109098

(43) 공개일자 2013년10월07일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/052511

(87) 국제공개번호 WO 2011/154912

국제공개일자 2011년12월15일

(30) 우선권주장

10165529.8 2010년06월10일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050027994 A*

WO2009158453 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎄 38

(72) 발명자

헬렌도르프 마르쿠스

독일 30539 하노버 거딩슈트라쎄 8b

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 23 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 Rh 로딩량이 감소된 NOx 저장 측매

(57) 요약

본 발명은 산화질소 저장 측매에 관한 것으로, 이 산화질소 저장 측매는 기재; 기재 상에 배치되는 제1 워시코트 층으로서, 제1 워시코트층은 산화금속 지지체 입자와, 알칼리 토금속 화합물, 알칼리 금속 화합물, 화토금속 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 화합물을 포함하는 산화질소 저장 물질을 포함하고, 상기 1종 이상의 금속 화합물의 적어도 일부분은 산화금속 지지체 입자 상에 지지되는 것인 제1 워시코트층; 및 제1 워시코트층 상에 배치되는 제2 워시코트층으로서, Rh을 포함하는 제2 워시코트층을 포함하고, 상기 제1 워시코트층은 Rh을 실질적으로 포함하지 않고, 상기 제2 워시코트층은 제1 워시코트층의 표면의 $100-x\%$ 상에 배치되고, 여기서 x는 20 내지 80의 범위이다.

명세서

청구범위

청구항 1

기재;

기재 상에 배치되는 제1 워시코트층으로서, 제1 워시코트층은 산화금속 지지체 입자와, 알칼리 토금속 화합물, 알칼리 금속 화합물, 희토금속 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 화합물을 포함하는 산화질소 저장 물질을 포함하고, 상기 1종 이상의 금속 화합물의 적어도 일부분은 산화금속 지지체 입자 상에 지지되는 것인 제1 워시코트층; 및

제1 워시코트층 상에 배치되는 제2 워시코트층으로서, Rh을 포함하는 제2 워시코트층

을 포함하는 산화질소 저장 촉매로서,

상기 제1 워시코트층은 Rh을 실질적으로 포함하지 않고,

상기 제2 워시코트층은 제1 워시코트층의 표면의 100-x% 상에 배치되고, 여기서 x는 20 내지 80의 범위이고,

상기 기재는 종방향으로 연장되는 벽이 경계짓고 한정하는 복수의 종방향으로 연장되는 통로를 포함하는 허니콤 기재를 포함하고,

상기 허니콤 기재는 교호하는 유입 통로와 유출 통로를 포함하고, 상기 유입 통로는 열린 유입구 말단과 닫힌 유출구 말단을 가지고, 상기 유출 통로는 닫힌 유입구 말단과 열린 유출구 말단을 가지고,

상기 산화질소 저장 촉매는 제3 워시코트층을 추가로 포함하고, 제3 워시코트층은 Pd을 포함하고, 제2 워시코트층이 배치되어 있지 않은 제1 워시코트층의 적어도 일부분 위에 배치되고,

표면 상에 제3 워시코트층이 배치되는 제1 워시코트층은 허니콤 기재의 유출 통로의 제1 워시코트층이고, 상기 제3 워시코트층은 허니콤 기재의 유출 통로의 제1 워시코트층의 적어도 일부분 상에 배치되는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제2 워시코트층은, Rh이 적어도 부분적으로 지지되어 있는 산화금속 지지체 입자를 추가로 포함하는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화금속 지지체 입자가 알루미나, 지르코니아, 지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화금속을 포함하는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 산화질소 저장 물질이 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, La, Pr, Nd 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 산화질소 저장 물질이 세륨 화합물 및 바륨 화합물을 포함하는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 탄산바륨이 적어도 부분적으로, 세리아를 포함하는 입자 상에 지지되는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1 워시코트층이 백금, 팔라듐, 이리듐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 백금족 금속을 추가로 포함하는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 제1 워시코트층이 Pd 및/또는 Pt을 포함하는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, 제3 워시코트층에 포함되는 Pd은 적어도 부분적으로 산화금속 지지체 입자 상에 지지되는 것인 산화질소 저장 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서, 표면의 100-x% 상에 제2 워시코트층이 배치되는 제1 워시코트층이 허니콤 기재의 유입 통로의 제1 워시코트층인 산화질소 저장 촉매.

청구항 11

희박 조건과 농후 조건 사이에서 주기적으로 운전되는 연소 엔진;

엔진과 연통하는 배기 가스 도관; 및

배기 가스 도관 내에 제공된 제1항에 따른 산화질소 저장 촉매

를 포함하는, 자동차 배기 가스 스트림 처리 시스템.

청구항 12

제11항에 있어서, 산화질소 저장 촉매가 제2 워시코트층을 포함하는 촉매의 부분 또는 섹션과 제2 워시코트층을 포함하지 않는 촉매의 부분 또는 섹션에 대하여 별개의 기재를 포함하는 것인 처리 시스템.

청구항 13

(i) 제1항에 따른 산화질소 저장 촉매를 제공하는 단계; 및

(ii) 자동차 엔진 배기 가스 스트림을 산화질소 저장 촉매 위로 및/또는 산화질소 저장 촉매를 통해 이동시키는 단계

를 포함하는, 자동차 엔진 배기 가스 처리 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 자동차 엔진이 희박 조건과 농후 조건 사이에서 주기적으로 운전되는 것인 처리 방법.

청구항 15

(i) 허니콤 기재를 제공하는 단계;

(ii) 상기 기재 상에 제1 워시코트층을 제공하는 단계로서, 상기 제1 워시코트층은 산화금속 지지체 입자와, 알칼리 토금속 화합물, 알칼리 금속 화합물, 희토금속 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 화합물을 포함하고, 상기 1종 이상의 금속 화합물의 적어도 일부분은 산화금속 지지체 입자 상에 지지되어 있는 것인 단계;

(iii) 코팅된 기재를 건조 및/또는 하소하는 단계;

(iv) 제1 워시코트층의 표면의 100-x% 상에 Rh을 포함하는 제2 워시코트층을 제공하는 단계로서, 여기서 x는 20 내지 80의 범위인 단계;

(v) 코팅된 기재를 건조 및/또는 하소하는 단계

(vi) 표면에 제2 워시코트층이 제공되어 있지 않은 제1 워시코트층의 표면의 적어도 일부분 상에 제3 워시코트층을 제공하는 단계;

(vii) 코팅된 기재를 건조 및/또는 하소하는 단계;

(viii) 열린 유입구 말단과 닫힌 유출구 말단을 갖는 유입 통로 및 닫힌 유입구 말단 및 열린 유출구 말단을 갖는 유출 통로를 형성하도록 허니콤 기재의 유입구 말단 및 유출구 말단을 교대로 폐쇄하는 추가의 단계

를 포함하고,

선택적으로, 단계 (vi) 및 (vii)을 단계 (iii) 후 단계 (iv) 전에 수행하고,

상기 제1 위시코드층은 Rh을 실질적으로 포함하지 않는 것인 산화질소 저장 측매의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 (ii)가

(a) 1종 이상의 금속 화합물의 용액을 1종 이상의 금속 화합물의 입자와 혼합하는 단계;

(b) 혼합물을 건조 및/또는 하소하여 복합 재료를 얻는 단계;

(c) 산화금속 지지체 입자에 Pt을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;

(d) 산화금속 지지체 입자에 Pd을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;

(e) 단계 (c) 및 (d)에서 얻은 입자의 슬러리를 제공하여 분쇄하는 단계;

(f) 단계 (e)에서 얻은 분쇄된 입자와 단계 (b)에서 얻은 복합 재료를 포함하는 슬러리를 제공하고 형성된 혼합물을 분쇄하는 단계;

(g) 단계 (f)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 단계 (iv)가

(aa) 산화금속 지지체 입자에 Rh을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;

(bb) 함침된 입자의 슬러리를 제공하여 분쇄하는 단계;

(cc) 단계 (bb)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 단계 (vi)이

(dd) 산화금속 지지체 입자에 Pd을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;

(ee) 함침된 입자의 슬러리를 제공하여 분쇄하는 단계;

(ff) 단계 (ee)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (e), (f), (bb) 및/또는 (ee)에서, 슬러리를 5 내지 20 μm 의 범위의 입자 크기(d_{90})로 분쇄하는 것인 제조 방법.

청구항 20

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c), (d), (aa) 및/또는 (dd)에서, 초기 습식법으로 산화금속 지지체 입자를 함침시키는 것인 제조 방법.

청구항 21

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (g), (cc) 및/또는 (ff)에서, 코팅을 딥코팅에 의해 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 22

제16항에 있어서, 단계 (f)에서 슬리리가 Rh을 실질적으로 포함하지 않는 것인 제조 방법.

청구항 23

제15항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 산화질소 저장 촉매.

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 Rh로딩량이 감소된 NOx 트랩 및 Rh로딩량이 감소된 NOx 트랩의 제조 방법과, 자동차 배기 가스 스트림 처리 시스템 및 자동차 엔진 배기 가스 처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

린번 엔진(lean-burn engine)으로부터의 질소 산화물("NOx")의 방출은 배출 가스 규제 기준을 충족하도록 감소되어야 한다. 종래의 삼원 전환(three-way conversion)("TWC") 자동차 촉매가 화학량론적 공기/연료 조건에서 또는 이에 가까운 조건에서 운전되는 엔진의 배기 가스 중의 NOx, 일산화탄소("CO") 및 탄화수소("HC") 오염물을 줄이는 데 적합하다.

[0003]

엔진, 특히 가솔린을 연료로 하는 엔진은 연비 향상의 척도로서 희박 조건 하에 운전되도록 설계되고 있다. 이러한 엔진을 "린번 엔진"이라 칭한다. 즉, 이러한 엔진에 공급되는 연소 혼합물 중의 공기 대 연료의 비(공연비)는, 배출되는 배기 가스가 "희박" 상태가 되도록, 즉 배기 가스의 산소 함량이 비교적 높도록, 화학량론적 비보다 훨씬 높게 유지된다.

[0004]

린번 엔진은 연비 향상을 제공하지만, 이 엔진은 종래의 TWC 촉매가, 배기 가스 중의 과잉 산소로 인하여 이 엔진으로부터 방출되는 NOx 방출량을 저감하는 데 효과적이지 않다는 단점을 갖고 있다. 이 문제를 극복하기 위한 시도는 잠깐 동안의 연료 농후 운전 주기를 이용하면서 린번 엔진을 운전시키는 것을 포함하였다(이러한 방식으로 운전되는 엔진을 때로는 "부분 린번 엔진"이라 칭한다). 이러한 엔진의 배기 가스를, 희박(산소 농후) 운전 주기 동안 NOx를 저장하고 농후(연료 농후) 운전 주기 동안 저장된 NOx를 방출하는 촉매/NOx 흡착제(산화질소 저장 촉매)로 처리한다. 농후(또는 화학량론적) 운전 주기 동안, 촉매/NOx 흡착제의 촉매 성분은 NOx(Nox 흡착제로부터 방출된 NOx를 포함함)를 배기 가스 중에 존재하는 HC, CO 및/또는 수소와 반응시킴으로써 NOx의 질소로의 환원을 촉진한다.

[0005] 예를 들어, WO 2008/067375는 기재 상에 제공된 워시코트층(washcoat layer)을 갖는 산화질소 저장 촉매를 개시 하며, 여기서 상기 워시코트층은, 산화질소를 트랩핑하여 이를 전환시킴으로써 산화질소를 저감하는 데 유효한 조성물을 형성하는 Rh와 추가의 원소를 포함한다.

[0006] 그러나, 저온에서, 즉 자동차 배기 가스 처리의 콜드 스타트(cold-start) 기간 동안, 특히 산화질소를 저감하는 데 있어서의 효율과 관련하여, 산화질소 저장 촉매를 개선할 필요성이 여전히 존재한다. 또한, 산화질소 저장 촉매에 함유된 고가의 백금족 금속을 고려하여, 배출 가스 규제 기준을 충족하는 데 필요한 백금족 금속의 양을 줄일 필요가 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 상세한 설명의 선택된 실시예에 대한 온도(°C)에 따른 NOx 전환율(%)을 비교한 그래프이며, 여기서 NOx 배기관 트리거는 100 ppm으로 설정되었다. 도 1에서, "◆"는 비교예 1에 대해 얻은 값을 나타내고, "■"는 실시 예 2에 대해 얻은 값을 나타내며, "▲"는 실시예 3에 대해 얻은 값을 나타낸다.

도 2는 상세한 설명의 선택된 실시예에 대해 100 ppm으로 설정된 회박 NOx 트리거로 9회의 회박/농후 사이클을 수행한 후의 사이클 10에서의 온도(°C)에 따른 NOx 저장을 비교한 그래프이며, 여기서 NOx 배기관 트리거는 100 ppm으로 설정되었다. 도 2에서, "◆"는 비교예 1에 대해 얻은 값을 나타내고, "■"는 실시예 2에 대해 얻은 값을 나타내며, "▲"는 실시예 3에 대해 얻은 값을 나타내고, "NOx 저장 사이클 10/g"은 NOx 저장 효율(g/L)을 나타낸다.

도 3은 상세한 설명의 선택된 실시예에 대한 온도(°C)에 따른 NOx 전환율(%)을 비교한 그래프이며, 여기서 NOx 배기관 트리거는 100 ppm으로 설정되었다. 도 3에서, "▲"는 비교예 1에 대해 얻은 값을 나타내고, "■"는 실시 예 4에 대해 얻은 값을 나타낸다.

도 4는 상세한 설명의 선택된 실시예에 대해 100 ppm으로 설정된 회박 NOx 트리거로 9회의 회박/농후 사이클을 수행한 후의 사이클 10에서의 온도(°C)에 따른 NOx 저장을 비교한 그래프이며, 여기서 NOx 배기관 트리거는 100 ppm으로 설정되었다. 도 4에서, "▲"는 비교예 1에 대해 얻은 값을 나타내고, "■"는 실시예 4에 대해 얻은 값을 나타내며, "NOx 저장 사이클 10/g"은 NOx 저장 효율(g/L)을 나타낸다.

도 5는 상세한 설명의 선택된 실시예에 대한 온도(°C)에 따른 NOx 전환율(%)을 비교한 그래프이며, 여기서 NOx 배기관 트리거는 40 ppm으로 설정되었다. 도 5에서, "■"는 비교예 1에 대해 얻은 값을 나타내고, "◆"는 실시 예 4에 대해 얻은 값을 나타낸다.

도 6은 상세한 설명의 선택된 실시예에 대해 40 ppm으로 설정된 회박 NOx 트리거로 9회의 회박/농후 사이클을 수행한 후의 사이클 10에서의 온도(°C)에 따른 NOx 저장을 비교한 그래프이며, 여기서 NOx 배기관 트리거는 40 ppm으로 설정되었다. 도 6에서, "■"는 비교예 1에 대해 얻은 값을 나타내고, "◆"는 실시예 4에 대해 얻은 값을 나타내며, "NOx 저장 사이클 10/g"은 NOx 저장 효율(g/L)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이러한 점에서, 본 발명은 놀랍게도 백금족 금속, 특히 Rh의 로딩량 감소를 포함하는 본 발명에 따른 NOx 저장 촉매 설계가, 특히 배기 가스 처리 과정의 콜드 스타트 기간 중에, 산화질소의 저감과 관련하여 개선된 성능을 제공한다는 것을 발견하였다.

[0009] 따라서, 본 발명은 산화질소 저장 촉매에 관한 것으로, 이 산화질소 저장 촉매는

[0010] 기재;

[0011] 기재 상에 배치되는 제1 워시코트층으로서, 제1 워시코트층은 산화금속 지지체 입자와, 알칼리 토금속 화합물, 알칼리 금속 화합물, 회토금속 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 화합물을 포함하는 산화질소 저장 물질을 포함하고, 상기 1종 이상의 금속 화합물의 적어도 일부분은 산화금속 지지체 입자 상에 지지되는 것인 제1 워시코트층; 및

[0012] 제1 워시코트층 상에 배치되는 제2 워시코트층으로서, Rh를 포함하는 제2 워시코트층

[0013] 을 포함하고,

[0014] 상기 제1 워시코트층은 Rh를 실질적으로 포함하지 않고,

[0015] 상기 제2 워시코트층은 제1 워시코트층의 표면의 100-x% 상에 배치되고, 여기서 x는 20 내지 80의 범위이다.

[0016] 기재로서는, 산화질소 저장 촉매의 워시코트층을 지지할 수 있고 배기 가스 처리 과정 중에 만연하는 조건에 내성을 갖는 한 임의의 재료가 사용될 수 있다. 적절한 기재는 촉매의 제조에 일반적으로 이용되는 재료 중 임의의 것을 포함하며, 통상적으로 세라믹 또는 금속 허니콤(honeycomb) 구조를 포함한다.

[0017] 본 발명에 따른 기재는, 이것이 유체가 그 위에 존재하는 워시코트층의 적어도 일부와 접촉하도록 한다면 생각할 수 있는 임의의 형상을 가질 수 있다. 바람직하게는, 기재는 모노리스(monolith)이고, 더 바람직하게는 모노리스는 유통형 모노리스(flow-through monolith)이다. 따라서, 모노리스 기재는 바람직하게는 미세하고 평행한 기체 흐름 통로를 포함하며, 이 통로는 기재의 유입구로부터 유출구 쪽으로 연장되어 그 통로가 유체가 흐르도록 개방되어 있다. 이러한 기재를 통상적으로 허니콤 유통형 기재라 부른다. 유체 유입구로부터 유체 유출구로 실질적으로 일직선인 통로는, 이 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하도록, 워시코트층이 배치되는 벽에 의해 한정된다. 모노리스 기재의 흐름 통로는 얇은 벽을 갖는 채널이며, 이것은 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선형, 육각형, 타원형 또는 원형과 같은 임의의 적절한 획단면 형상과 크기를 가질 수 있다. 이러한 구조는 획단면 1 평방인치당 60 내지 400개 또는 그 이상의 가스 유입 개구(즉, 셀)을 포함할 수 있다.

[0018] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 산화질소 저장 촉매는 기재로서 모노리스, 바람직하게는 유통형 모노리스를 포함하고, 더 바람직하게는 허니콤 구조를 갖는 유통형 모노리스를 포함한다.

[0019] 기재는 당업계에 일반적으로 공지된 재료로 제조될 수 있다. 이 목적을 위해, 기재 재료로서 다공성 재료, 특히 세라믹 및 세라믹 유사 재료, 예컨대 코디어라이트, α -알루미나, 알루미노실리케이트, 코디어라이트-알루미나, 탄화규소, 티탄산알루미늄, 질화규소, 지르코니아, 몰라이트, 지르콘, 지르콘 몰라이트, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 규산마그네슘, 페탈라이트, 스포두멘, 알루미나-실리카-마그네시아 및 규산지르코늄뿐만 아니라, 다공성 내화금속 및 이의 산화물이 바람직하게 사용된다. 본 발명에 따르면, "내화 금속"은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W 및 Re로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속을 의미한다. 기재는 또한 세라믹 섬유 복합재료로 이루어질 수 있다. 본 발명에 따르면, 기재는 바람직하게는 코디어라이트, 탄화규소, 및/또는 티탄산알루미늄으로 이루어질 수 있다. 일반적으로, 특히 자동차 배기 가스의 처리에 사용될 때, NOx 저장 촉매가 노출되는 고온을 견딜 수 있는 재료가 바람직하다.

[0020] 본 발명의 실시형태의 촉매에 유용한 기재는 또한 본래 금속이거나 1종 이상의 금속 또는 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 적절한 금속성 기재는 파형 시트 또는 모노리스 형태와 같은 다양한 형상으로 이용될 수 있다. 적절한 금속성 지지체로는 내열 금속 및 금속 합금, 예컨대 티탄 및 스테인레스강뿐만 아니라, 철이 주된 또는 주요 성분인 다른 합금을 포함한다. 그러한 합금은 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이를 금속의 총량이 합금의 15 중량% 이상을 차지하는 것, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄 및 20 중량% 이하의 니켈을 포함하는 것이 유익하다. 합금은 또한 소량의 또는 미량의 1종 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티탄 등을 포함할 수 있다. 표면 또는 금속 기재는, 표면 또는 기재 상에 산화층을 형성함으로써 합금의 내부식성을 개선하기 위해, 고온에서, 예를 들어 1000°C 이상의 온도에서 산화시킬 수 있다. 그러한 고온 유도 산화는 기재에의 워시코트 조성물의 후속 부착을 향상시킬 수 있다.

[0021] 원칙적으로, 자동차 배기 가스의 처리 중에 접하게 되는 조건, 특히 NOx 저장 촉매에 의해 유발되는 온도와 관련된 조건을 견딜 수만 있다면, 임의의 산화금속 지지체 입자가 제1 워시코트층에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 산화금속 지지체 입자는 알루미나, 지르코니아, 지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화금속을 포함한다. 더 바람직하게는, 산화금속 입자는 지르코니아-알루미나 및/또는 란타나-알루미나를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 지르코니아-알루미나를 포함한다.

[0022] 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 제1 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자에는 1종 이상의 화합물이 도핑될 수 있다. 따라서, 제1 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자, 바람직하게는 알루미나에 바람직하게는 지르코니아가 도핑된다. 원칙적으로, 산화금속 지지체 입자에 임의의 가능한 양의 지르코니아, 바람직하게는 0.5 내지 40%의 지르코니아, 더 바람직하게는 1 내지 30%, 더 바람직하게는 5 내지 25%, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 20%의 지르코니아가 도핑될 수 있다.

[0023] 본 발명에 따르면, 제1 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자의 입자 크기(d_{90})는 바람직하게는 5 내지 20 μm , 더 바람직하게는 8 내지 14 μm , 더 바람직하게는 9 내지 13 μm , 더욱 더 바람직하게는 10 내지 12 μm 의 범위이다. 본 발명의 의미에 있어서, 입자 크기 " d_{90} "은 부피당 입자의 수의 90%가 해당 직경보다 더 작은 직경

을 갖는 그 직경을 의미한다.

[0024] 또한, 본 발명에 따르면, 산화금속 지지체 입자의 표면적은 50 내지 350 m^2/g 의 범위일 수 있으며, 여기서, 바람직하게는, 표면적은 100 내지 300 m^2/g 이고, 더 바람직하게는 130 내지 270 m^2/g 이며, 더 바람직하게는 150 내지 230 m^2/g 이고, 더욱 더 바람직하게는 170 내지 190 m^2/g 이다. 본 발명의 의미 내에서, 표면적은 일반적으로 BET 표면적을 의미하고, 바람직하게는 DIN 66135에 따라 측정된 BET 표면적을 의미한다.

[0025] 제1 워시코트층에 포함되는 산화질소 저장 물질에 대해서는, 추가로 상기 재료가 Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, La, Pr, Nd 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, 바람직하게는 Mg, Ba, Ce 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소, 더 바람직하게는 Ba 및/또는 Ce를 포함하는 것이 바람직하다.

[0026] 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 산화질소 저장 물질은 세륨 화합물 및 바륨 화합물, 바람직하게는 세리아 및 탄산바륨을 포함하고, 여기서 세리아:탄산바륨 중량비는 바람직하게는 1:1 내지 1:20, 더 바람직하게는 1:2 내지 1:15, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:10, 더욱 더 바람직하게는 1:3.5 내지 1:5의 범위이다.

[0027] 상기 특히 바람직한 실시형태와 관련하여, 탄산바륨은 바람직하게는 적어도 부분적으로 세리아를 포함하는 입자 상에 지지되며, 이때 형성된 입자는 바람직하게는 입자 크기(d_{90})가 5 내지 20 μm , 더 바람직하게는 8 내지 14 μm , 더 바람직하게는 9 내지 13 μm , 더욱 더 바람직하게는 10 내지 12 μm 의 범위이다.

[0028] 일반적으로, 산화질소 저장 물질은 임의의 가능한 표면적을 가지며, 바람직한 실시형태에 따르면, 산화질소 저장 물질의 표면적이 25 내지 100 m^2/g , 더 바람직하게는 30 내지 80 m^2/g , 더 바람직하게는 40 내지 60 m^2/g , 더욱 더 바람직하게는 45 내지 55 m^2/g 의 범위이다.

[0029] 본 발명에 따르면, 추가로, 제1 워시코트층이 백금, 팔라듐, 이리듐 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 백금족 금속을 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 1종 이상의 백금족 금속이 적어도 부분적으로 산화금속 지지체 입자 상에 지지되며, 더 바람직하게는, 상이한 종류의 백금족 금속이 별개의 산화금속 지지체 입자 상에 지지된다. 특히, 제1 워시코트층이 Pd 및/또는 Pt을 포함하고, 바람직하게는 Pd 및 Pt을 포함하는 것이 바람직하다.

[0030] 산화질소 저장 촉매가 Pd을 포함하는 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 촉매 중의 Pd의 총 로딩량은 5 내지 25 g/ft^3 의 범위인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 산화질소 저장 촉매 중의 Pd의 총 로딩량은 8 내지 20 g/ft^3 , 더 바람직하게는 10 내지 17 g/ft^3 , 더 바람직하게는 11 내지 16 g/ft^3 , 더 바람직하게는 12 내지 15 g/ft^3 , 더욱 더 바람직하게는 13 내지 14 g/ft^3 의 범위이다.

[0031] 추가로, 산화질소 저장 촉매가 Pt을 포함하는 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 촉매 중의 Pt의 로딩량이 5 내지 200 g/ft^3 인 것이 추가로 바람직하다. 더 바람직하게는, 산화질소 저장 촉매 중의 Pt의 총 로딩량이 20 내지 150 g/ft^3 , 더 바람직하게는 40 내지 120 g/ft^3 , 더 바람직하게는 50 내지 100 g/ft^3 , 더 바람직하게는 60 내지 80 g/ft^3 , 더욱 더 바람직하게는 65 내지 75 g/ft^3 의 범위이다.

[0032] 본 발명에 따른 제1 워시코트층의 총 로딩량과 관련해서는 원칙적으로 임의의 가능한 로딩량이 선택될 수 있다. 일반적으로, 산화질소 저장 촉매 중의 제1 워시코트층의 로딩량은 0.5 내지 20 g/in^3 의 범위일 수 있으며, 로딩량은 바람직하게는 1 내지 15 g/in^3 , 더 바람직하게는 3 내지 10 g/in^3 , 더 바람직하게는 4 내지 8 g/in^3 , 더 바람직하게는 5 내지 7 g/in^3 , 더욱 더 바람직하게는 5.5 내지 6.0 g/in^3 의 범위이다.

[0033] 본 발명에 따르면, 산화질소 저장 촉매의 제1 워시코트층은 Rh을 실질적으로 포함하지 않는다. 본 발명의 의미 내에서, 재료는 이것이 특정 원소를 0.001 중량% 이하, 바람직하게는 0.0005 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.00001 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.000005 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 0.000001 중량% 이하로 포함할 경우 실질적인 양의 특정 원소를 포함하지 않는 것으로 바람직하게는 정의된다.

[0034] 제2 워시코트층과 관련해서는, 이 층이 제1 워시코트층의 표면의 100-x% 상에 배치되며, 여기서 x는 20 내지 80이고, x는 바람직하게는 25 내지 75이며, 더 바람직하게는 30 내지 70, 더 바람직하게는 35 내지 65, 더 바람직

하게는 40 내지 60, 더 바람직하게는 45 내지 55, 더욱 더 바람직하게는 48 내지 52의 범위이다.

[0035] 본 발명의 산화질소 저장 촉매에 따르면, 워시코트층이 임의의 생활할 수 있는 방식으로 기재 상에 제공되며, 이때 제1 워시코트층과 제2 워시코트층은 둘 다 기재 본체의 한쪽 말단 및/또는 측면으로부터 시작하여 기재 상에 배치되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 층들은 연속 층으로서 기재 상에 제공되며, 이때 본 발명에 따른 연속 층은 바람직하게는 그 전체 길이에 따라 중단되지 않는 층을 말한다.

[0036] 일반적으로, 제2 워시코트층의 Rh 로딩량은 임의의 가능한 값을 가질 수 있으며, 이때 로딩량은 0.5 내지 10 g/ft³의 범위일 수 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, 제2 워시코트층의 Rh의 로딩량은 1 내지 8 g/ft³, 더 바람직하게는 2 내지 6 g/ft³, 더 바람직하게는 2.5 내지 5.5 g/ft³, 더 바람직하게는 3 내지 5 g/ft³, 더욱 더 바람직하게는 3.5 내지 4.5 g/ft³의 범위이다.

[0037] 본 발명에 따른 산화질소 저장 촉매 중의 Rh의 총 로딩량에 관해서는, 총 로딩량이 0.25 내지 5 g/ft³의 범위일 수 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, Rh의 총 로딩량은 0.5 내지 5 g/ft³의 범위이고, 더 바람직하게는 1 내지 3 g/ft³, 더 바람직하게는 1.25 내지 2.75 g/ft³, 더 바람직하게는 1.5 내지 2.5 g/ft³, 더욱 더 바람직하게는 1.75 내지 2.25 g/ft³의 범위이다.

[0038] 본 발명에 따른 제2 워시코트층의 총 로딩량에 관해서는, 원칙적으로 임의의 가능한 로딩량이 선택될 수 있다. 일반적으로, 산화질소 저장 촉매 중의 제2 워시코트층의 로딩량은 0.05 내지 5 g/in³, 바람직하게는 0.1 내지 2 g/in³, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.5 g/in³, 더 바람직하게는 0.3 내지 1 g/in³, 더 바람직하게는 0.4 내지 0.6 g/in³, 더욱 더 바람직하게는 0.45 내지 0.55 g/in³의 범위일 수 있다. 본 발명에 따르면, 제2 워시코트층을 포함하는 촉매의 일부분 중의 제2 워시코트층의 로딩량이 제1 워시코트층이 배치되어 있는 촉매 상의 제1 워시코트층의 로딩량보다 적다.

[0039] 본 발명에 따르면, 제2 워시코트층이, Rh가 적어도 부분적으로 지지되어 있는 산화금속 지지체 입자를 포함하는 것이 또한 바람직하다.

[0040] 원칙적으로, 임의의 산화금속 입자가 제2 워시코트층에 사용될 수 있으며, 여기서 알루미나, 지르코니아, 지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화금속을 포함하는 산화금속 지지체 입자가 바람직하고, 바람직하게는 산화금속 지지체 입자는 지르코니아-알루미나 및/또는 란타나-알루미나를 포함하고, 더 바람직하게는 지르코니아-알루미나를 포함한다.

[0041] 제1 워시코트층의 산화금속 입자에 대해서는, 제2 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자에 1종 이상의 화합물이 도핑될 수 있다. 따라서, 제2 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자, 바람직하게는 알루미나에 바람직하게는 지르코니아가 도핑된다. 원칙적으로, 제2 워시코트층의 산화금속 지지체 입자에 임의의 가능한 양의 지르코니아가 도핑될 수 있으며, 산화금속 지지체 입자에 바람직하게는 0.5 내지 40%의 지르코니아, 더 바람직하게는 1 내지 30%, 더 바람직하게는 5 내지 25%, 더욱 더 바람직하게는 10 내지 20%의 지르코니아가 도핑된다.

[0042] 본 발명의 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 산화질소 저장 촉매의 제1 및 제2 워시코트층은 지르코니아가 도핑된 알루미나를 포함하며, 더 바람직하게는 제1 워시코트층에 포함되는 알루미나는 1 내지 30%의 지르코니아, 더 바람직하게는 5 내지 20%, 더 바람직하게는 7 내지 15%, 더 바람직하게는 8 내지 12%, 더욱 더 바람직하게는 9 내지 11%의 지르코니아가 도핑된 알루미나이고, 제2 워시코트층에 포함되는 알루미나는 1 내지 50%의 지르코니아, 더 바람직하게는 5 내지 40%, 더 바람직하게는 10 내지 30%, 더 바람직하게는 15 내지 25%, 더 바람직하게는 18 내지 22%, 더욱 더 바람직하게는 19 내지 21%의 지르코니아가 도핑된 알루미나이다.

[0043] 본 발명에 따르면, 제2 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자의 입자 크기(d_{90})는 5 내지 20 μm , 바람직하게는 8 내지 14 μm , 더 바람직하게는 9 내지 13 μm , 더욱 더 바람직하게는 10 내지 12 μm 의 범위인 것이 또한 바람직하다.

[0044] 본 발명에 따르면, 제3 워시코트층이 제2 워시코트층이 배치되지 않은 제1 워시코트층의 적어도 일부분 위에 배

치되는 것이 추가로 바람직하며, 이때 상기 제3 워시코트층은 Pd을 포함한다.

[0045] 일반적으로, 제3 워시코트층 중의 Pd의 로딩량은 임의의 가능한 값을 가질 수 있으며, 이때 로딩량은 5 내지 30 g/ft³의 범위일 수 있다. 바람직한 실시형태에 따르면, 제3 워시코트층 중의 Pd의 로딩량은 10 내지 25 g/ft³, 더 바람직하게는 13 내지 21 g/ft³, 더 바람직하게는 15 내지 19 g/ft³, 더 바람직하게는 16 내지 18 g/ft³, 더욱 더 바람직하게는 16.5 내지 17.5 g/ft³의 범위이다.

[0046] 본 발명에 따른 제3 워시코트층의 총 로딩량에 관해서는, 원칙적으로 임의의 가능한 로딩량이 선택될 수 있다. 일반적으로, 산화질소 저장 촉매 중의 제3 워시코트층의 로딩량은 0.05 내지 5 g/in³, 바람직하게는 0.1 내지 2 g/in³, 더 바람직하게는 0.2 내지 1.5 g/in³, 더 바람직하게는 0.3 내지 1 g/in³, 더 바람직하게는 0.4 내지 0.6 g/in³, 더욱 더 바람직하게는 0.45 내지 0.55 g/in³의 범위일 수 있다. 추가로, 제3 워시코트층을 포함하는 촉매의 일부분 중의 제3 워시코트층의 로딩량은 제1 워시코트층이 배치되어 있는 촉매 상의 제1 워시코트층의 로딩량보다 적다.

[0047] 산화질소 저장 촉매가 제3 워시코트층을 포함하는 본 발명의 바람직한 실시형태에 따르면, 제3 워시코트층이 Rh을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[0048] 본 발명의 바람직한 실시형태에서, 제3 워시코트층에 포함되는 Pd는 적어도 부분적으로 산화금속 입자 상에 지지된다.

[0049] 원칙적으로, 임의의 산화금속 지지체 입자가 제3 워시코트층에 사용될 수 있으며, 알루미나, 지르코니아, 지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화금속을 포함하는 산화금속 지지체 입자가 바람직하고, 더 바람직하게는, 산화금속 입자는 지르코니아-알루미나 및/또는 란타나-알루미나를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 지르코니아-알루미나를 포함한다.

[0050] 제1 및 제2 워시코트층의 산화금속 입자에 대해서는, 제3 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자에 1종 이상의 화합물이 도핑될 수 있다. 따라서, 제3 워시코트층에 포함되는 산화금속 지지체 입자, 바람직하게는 알루미나에 바람직하게는 지르코니아가 도핑된다. 원칙적으로, 제3 워시코트층의 산화금속 지지체 입자에 임의의 가능한 양의 지르코니아가 도핑될 수 있으며, 이때 산화금속 지지체 입자에 바람직하게는 1 내지 50%의 지르코니아, 더 바람직하게는 5 내지 40%, 더 바람직하게는 10 내지 30%, 더 바람직하게는 15 내지 25%, 더 바람직하게는 18 내지 22%, 더욱 더 바람직하게는 19 내지 21%의 지르코니아가 도핑된다.

[0051] 복수의 종방향으로 연장되는 통로를 경계짓고 한정하는 종방향으로 연장되는 벽에 의해 형성된 복수의 종방향으로 연장되는 통로를 포함하는 허니콤 기재인 본 발명의 산화질소 저장 촉매의 바람직한 기재에 관해서는, 상기 허니콤 기재가 교호하는 유입 통로와 유출 통로를 포함하고, 상기 유입 통로가 열린 유입구 말단과 닫힌 유출구 말단을 가지며, 상기 유출 통로가 닫힌 유입구 말단과 열린 유출구 말단을 가짐으로써 월 플로우형(wall-flow) 기재를 형성하는 것이 추가로 바람직하다. 그러한 월 플로우형 기재를 포함하는 본 발명의 바람직한 실시형태에 대해서는, 그 위의 워시코트층의 로딩량이 다공도 및 벽 두께와 같은 기재 특성에 따라 달라진다는 것이 이해될 것이다.

[0052] 상기 바람직한 실시형태에 따르면, 표면의 100-x% 상에 제2 워시코트층이 배치되는 제1 워시코트층이 허니콤 기재의 유입 통로의 벽 상에 배치되는 제1 워시코트층인 것이 또한 바람직하며, 이때 제2 워시코트층은 바람직하게는 허니콤 기재의 유입구 말단으로부터 연장되는 상기 제1 워시코트층의 제1 부분(전면 섹션) 상에 배치된다. 본 발명에 따르면, 상기 제2 워시코트층이 연속 층으로서 기재 상에 제공되는 것이 바람직하다.

[0053] 제3 워시코트층을 포함하는 산화질소 저장 촉매의 바람직한 실시형태에 따르면, 상기 제3 워시코트층이 배치되는 제1 워시코트층이 허니콤 기재의 유출 통로 상에 배치되는 제1 워시코트층인 것이 또한 바람직하며, 이때 제3 워시코트층은 허니콤 기재의 유출 통로의 상기 제1 워시코트층의 적어도 일부분 상에 배치된다.

[0054] 월 플로우형 기재를 포함하는 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 제3 워시코트층은 제1 워시코트층의 표면의 100-x% 상에 배치되며, 여기서 x는 20 내지 80, 바람직하게는 25 내지 75, 더 바람직하게는 30 내지 70, 더 바람직하게는 35 내지 65, 더 바람직하게는 40 내지 60, 더 바람직하게는 45 내지 65, 더욱 더 바람직하게는 48 내지 52의 범위이다. 또한, 상기 제3 워시코트층은 바람직하게는 허니콤 기재의 유출구 말단으로부터 연장되는

상기 제1 워시코트충의 일부분(후면 섹션) 상에 배치된다.

[0055] 상기에 언급된 산화질소 저장 촉매 이외에도, 본 발명은 또한 자동차 배기 가스 스트림의 처리 시스템에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 처리 시스템은

회박 조건과 농후 조건 사이에서 주기적으로 운전되는 연소 엔진;

[0057] 엔진과 연통하는 배기 가스 도관; 및

[0058] 배기 가스 도관 내에 제공된 본 발명에 따른 산화질소 저장 촉매

[0059]를 포함한다.

[0060] 원칙적으로, 임의의 생각할 수 있는 연소 엔진이 본 발명의 처리 시스템에 사용될 수 있으며, 바람직하게는 가솔린 엔진이 사용되고, 더 바람직하게는 직접 분사식 가솔린 엔진이 사용된다.

[0061] 가솔린 차량 용도에서는, 삼원 전환("TWC") 촉매를 이용하는 촉매 디바이스가 본 발명의 산화질소 저장 촉매와 함께 사용될 수 있다. 이러한 디바이스는 내연 엔진의 배기 가스 도관 내에 배치될 수 있으며, 산화질소 저장 촉매의 상류 및/또는 하류에 배치된다. TWC 촉매는 일반적으로 고표면적 내화 지지체 상에 배치되는 백금, 팔라듐 및 로듐 촉매 성분을 포함하며, 철, 망간 또는 니켈의 산화물과 같은 1종 이상의 베이스 산화금속 촉매 성분을 또한 포함할 수 있다. 이러한 촉매는 활성화 알루미나 지지체를 세리아와 같은 1종 이상의 희토금속 산화물로 함침시키는 것과 같은 수단에 의해 열분해로부터 안정화시킬 수 있다. 이러한 안정화된 촉매는 매우 높은 작동 온도를 유지할 수 있다. 예를 들어, 연료 차단 기법이 이용될 경우, 1050°C만큼 높은 온도가 촉매 디바이스에 유지될 수 있다.

[0062] 촉매 디바이스가 이용되고 본 발명의 산화질소 저장 촉매의 상류에 배치될 경우, 이 촉매 디바이스는 엔진의 배기 매니폴드에 가까이 장착될 수 있다. 이러한 장치에서, TWC 촉매는 신속히 가온되어 효율적인 콜드 스타트 방출 제어를 제공할 수 있다. 엔진이 가온되면, TWC 촉매는 화학량론적 또는 농후 운전 중에 배기 가스 스트림으로부터 HC, CO 및 NOx를 제거하고 회박 운전 중에 HC 및 CO를 제거한다. 일 실시형태에서, 산화질소 저장 촉매가 촉매 디바이스의 하류에 배치되며, 여기에서 배기 가스 온도는 최고 NOx 트랩 효율을 가능하게 한다. 회박 엔진 운전 주기 동안, NOx가 TWC 촉매를 통과할 경우, NOx가 산화질소 저장 촉매 상에 저장된다. 그 후 산화질소는 주기적으로 탈착되고 화학량론적 또는 농후 엔진 운전 주기 동안 NOx가 질소로 환원된다. 필요에 따라, TWC 촉매를 포함하는 촉매 디바이스를 본 발명의 산화질소 저장 촉매의 하류에서 이용할 수 있다. 이러한 촉매 디바이스는 배기 가스 스트림으로부터 추가적인 양의 HC 및 CO를 제거하는 역할을 할 수 있으며, 특히 화학량론적 또는 농후 엔진 운전 주기 동안 NOx를 질소로 효율적으로 환원시킨다.

[0063] 디젤 차량 용도에서, 본 발명에 따른 산화질소 저장 촉매는 디젤 산화 촉매(DOC) 및 촉매형 매연 필터(catalyzed soot filter: CSF)와 함께 사용될 수 있으며, 여기서 DOC 및 CSF는 산화질소 저장 촉매 앞에 또는 뒤에 배치된다.

[0064] 또한, 삼원 촉매에 더하여 또는 이것의 대안으로, 산화질소 저장 촉매의 상류 또는 하류에 제공되는 선택적 환원 촉매를 포함하는 처리 시스템의 실시형태가 바람직하며, 여기서 산화질소 저장 촉매의 하류에 제공되는 선택적 환원 촉매를 포함하는 실시형태가 바람직하다. 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명의 처리 시스템은 산화질소 저장 촉매의 하류에 배치되는 삼원 촉매와 선택적 환원 촉매를 둘 다 포함하며, 여기서 바람직하게는 삼원 촉매와 선택적 환원 촉매 둘 다 동일한 기재 상에 배치된다.

[0065] 본 발명의 특정 실시형태에 따르면, 질소 저장 촉매는 제2 워시코트충을 포함하는 촉매의 부분 또는 섹션과 제2 워시코트충을 포함하지 않는 촉매의 부분 또는 섹션에 대하여 별개의 기재 상에 포함될 수 있다. 제3 워시코트충을 포함하는 본 발명의 실시형태에 대하여, 질소 저장 촉매는 제2 워시코트충을 포함하는 촉매의 부분 또는 섹션과 제3 워시코트충을 포함하는 촉매의 부분 또는 섹션에 대하여 별개의 기재를 포함하는 것이 바람직하다.

[0066] 이러한 실시형태 이외에도, 본 발명은 또한 본 발명의 산화질소 저장 촉매를 이용하여 자동차 엔진 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명의 방법은 자동차 엔진 배기 가스를 산화질소 저장 촉매 위로 및/또는 산화질소 저장 촉매를 통해 이동시키는 것을 포함하며, 이때 자동차 엔진 배기 가스를 바람직하게는 산화질소 저장 촉매를 통해 이동시킨다.

[0067] 따라서, 본 발명은 또한

[0068] (i) 본 발명에 따른 산화질소 저장 촉매를 제공하는 단계; 및

- [0069] (ii) 자동차 엔진 배기 가스 스트림을 산화질소 저장 촉매 위로 및/또는 산화질소 저장 촉매를 통해 이동시키는 단계;
- [0070] 를 포함하는, 자동차 엔진 배기 가스 처리 방법에 관한 것이다.
- [0071] 본 발명의 방법에서, 자동차 엔진 배기 가스는 가솔린 엔진으로부터, 더 바람직하게는 직접 분사식 가솔린 엔진으로부터 방출되는 것이 바람직하다.
- [0072] 사용 시, 본 발명의 산화질소 저장 촉매와 접촉하게 되는 배기 가스 스트림을, 희박 운전 주기와 화학량론적/농후 운전 주기가 교대되도록, 희박 운전 조건과 화학량론적/농후 운전 조건 사이에서 교대로 조정한다. 처리되는 배기 가스 스트림을 배기 가스를 발생시키는 엔진에 공급되는 공연비를 조정하거나 촉매 트랩의 상류의 가스 스트림에 환원제를 주기적으로 주입함으로써 선택적으로 희박 또는 화학량론적/농후 상태가 되도록 할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 연속적으로 희박 조건에서 운전되는 디젤 엔진을 비롯한 엔진의 배기 가스를 처리하는 데 매우 적합하다. 이러한 경우, 화학량론적/농후 운전 주기를 확립하기 위해, 연료 등의 적절한 환원제를 본 발명의 산화질소 저장 촉매의 바로 상류의 배기 가스로 주기적으로 분사하여, 정해진 간격으로 (산화질소 저장 촉매에서) 적어도 국부적인 화학량론적/농후 조건을 제공하도록 할 수 있다. 부분 린번 가솔린 엔진과 같은 부분 린번 엔진은 잠깐 동안 간헐적인 농후 또는 화학량론적 조건으로 운전되면서 희박 조건으로 운전될 수 있도록 하는 컨트롤을 갖도록 설계된다.
- [0073] 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 자동차 엔진이 희박 조건과 농후 조건으로 주기적으로 운전되는 것이 바람직하다.
- [0074] 상기에 기재된 산화질소 저장 촉매 이외에도, 본 발명은 또한 이 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 또한
- [0075] (i) 바람직하게는 허니콤 기재인 기재를 제공하는 단계;
- [0076] (ii) 상기 기재 상에 제1 워시코트층을 제공하는 단계로서, 상기 제1 워시코트층은 산화금속 지지체 입자와, 알칼리 토금속 화합물, 알칼리 금속 화합물, 희토금속 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속 화합물을 포함하고, 상기 1종 이상의 금속 화합물은 산화금속 지지체 입자 상에 지지되어 있는 것인 단계;
- [0077] (iii) 코팅된 기재를 건조 및/또는 하소하는 단계;
- [0078] (iv) 제1 워시코트층의 표면의 100-x% 상에 Rh를 포함하는 제2 워시코트층을 제공하는 단계로서, 여기서 x는 20 내지 80, 바람직하게는 25 내지 75, 더 바람직하게는 30 내지 70, 더 바람직하게는 35 내지 65, 더 바람직하게는 40 내지 60, 더 바람직하게는 45 내지 65, 더욱 더 바람직하게는 48 내지 52인 단계;
- [0079] (v) 코팅된 기재를 건조 및/또는 하소하는 단계
- [0080] 를 포함하는, 산화질소 저장 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0081] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 워시코트층은 당업계에서 널리 이용되는 임의의 수단에 의해 기재 상에 제공될 수 있으며, 바람직하게는 워시코트는 딥코팅법에 의해 기재에 도포된다. 일반적으로, 바람직한 딥코팅법은 해당 워시코트층을 도포하기 위해 1회 수행될 수 있으며, 상기 워시코트층의 원하는 로딩량을 얻기 위해 필요한 만큼 여러 차례 반복될 수 있다.
- [0082] 본 발명의 제조 방법에 이용되는 건조 절차에 관해서는, 이 절차의 온도 및 지속 시간이 일반적으로, 얻어지는 건조 생성물이 코팅법에서 이용되는 임의의 용매를 실질적으로 포함하지 않도록 선택된다.
- [0083] 본 발명의 제조 방법에 이용되는 하소 절차에 관해서는, 온도 및 지속 시간이 일반적으로 하소 공정에 일반적인 화학적 및 물리적 전환을 나타내는 생성물이 얻어지도록 선택된다. 바람직하게는, 하소 절차가 수행되는 온도는 450 내지 600°C, 더 바람직하게는 500 내지 580°C, 더욱 더 바람직하게는 540 내지 560°C의 범위에 포함된다. 하소 절차는 임의의 적절한 분위기 하에 수행될 수 있으며, 이때 하소는 일반적으로 공기 중에서 수행된다.
- [0084] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 산화금속 지지체 입자가 알루미나, 지르코니아, 지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 란타나-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 산화금속을 포함하는 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 산화금속 지지체 입자가 지르코니아-알루미나 및/또는 란타나-알루미나를 포함하고, 더욱 더 바람직하게는 지르코니아-알루미나를 포함한다.

- [0085] 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명의 제조 방법의 단계 (ii)는
- [0086] (a) 1종 이상의 금속 화합물의 용액을 1종 이상의 금속 화합물의 입자와 혼합하는 단계;
- [0087] (b) 혼합물을 건조 및/또는 하소하여 복합 재료를 얻는 단계;
- [0088] (c) 산화금속 지지체 입자에 Pt을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;
- [0089] (d) 산화금속 지지체 입자에 Pd을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;
- [0090] (e) 단계 (c) 및 (d)에서 얻은 입자의 슬러리를 제공하여 분쇄하는 단계;
- [0091] (f) 단계 (e)에서 얻은 분쇄된 입자 및 단계 (b)에서 얻은 복합 재료를 포함하는 슬러리를 제공하여, 형성된 혼합물을 분쇄하는 단계;
- [0092] (g) 단계 (f)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계
- [0093] 를 포함한다.
- [0094] 본 발명에 따르면, 단계 (f)에서의 슬러리는 Rh을 실질적으로 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0095] 본 발명의 제조 방법에 따르면, 단계 (a)에서 용액 중의 1종 이상의 금속 화합물 및 입자로서 존재하는 1종 이상의 금속 화합물이 동일한 금속을 포함하지 않으며, 더 바람직하게는 용액 중의 1종 이상의 금속 화합물이 Ba을 포함하고, 입자 형태의 1종 이상의 금속 화합물이 Ce을 포함하며, 더 바람직하게는, 상기 입자가 세리아를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0096] 단계 (b)에서 이용되는 하소 절차에 관해서는, 이 절차에서 이용되는 온도는 바람직하게는 500 내지 800°C, 더 바람직하게는 600 내지 750°C, 더욱 더 바람직하게는 680 내지 720°C의 범위에 포함된다.
- [0097] 바람직한 방법의 단계 (c) 및/또는 (d)에서의 백금족 금속 함유 용액에 의한 산화금속 지지체 입자의 함침에 관해서는, 그 안에 각각 포함된 백금족 금속이 산화금속 지지체 입자 상에 효과적으로 지지될 수 있는 한 임의의 공지된 방식으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, 이것은 초기 습식법(incipient wetness procedure)에 의해 수행된다.
- [0098] 본 발명의 제조 방법의 다른 실시형태에 따르면, 단계 (c) 및 (d)에 따른 백금족 금속을 포함하는 용액을 단계 (b)에서 얻은 복합 재료와 산화금속 입자와 함께 직접 첨가하여 슬러리를 형성하고, 그 후 이것을 단계 (e)에 따라 분쇄한다. 따라서, 바람직한 본 발명의 대안적인 실시형태에 따르면, 단계 (ii)가
- [0099] (a) 1종 이상의 금속 화합물의 용액을 1종 이상의 금속 화합물의 입자와 혼합하는 단계;
- [0100] (b) 혼합물을 건조 및/또는 하소하여 복합 재료를 얻는 단계;
- [0101] (f) Pt 및 Pd을 포함하는 용액, 산화금속 지지체 입자 및 단계 (b)에서 얻은 복합 재료를 포함하는 슬러리를 제공하고 형성된 혼합물을 분쇄하는 단계;
- [0102] (g) 단계 (f)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계
- [0103] 를 포함한다.
- [0104] 본 발명의 방법의 바람직한 실시형태에서 이용되는 분쇄 절차에 관해서는, 상기 분쇄가 본 발명에서 이용되는 입자의 분쇄에 적합한 임의의 공지된 분쇄 장치에서 수행될 수 있으며, 입자를 5 내지 20 μm , 바람직하게는 8 내지 14 μm , 더 바람직하게는 9 내지 13 μm , 더욱 더 바람직하게는 10 내지 12 μm 범위의 평균 입자 크기(d_{90})가 되도록 분쇄할 수 있는 분쇄 장치가 바람직하게 이용된다.
- [0105] 본 발명의 방법의 바람직한 실시형태에 따르면, 개개의 워시코트층에 포함되는 성분들의 분쇄와 이것의 기재로의 도포를 위해 슬러리를 제공한다. 일반적으로, 본 발명의 방법의 바람직한 실시형태에서 이용되는 슬러리는 임의의 적절한 용매를 사용하여 당업계에 공지된 임의의 방법에 따라 제공할 수 있으며, 이때 수성 용매, 특히 물, 바람직하게는 중류수가 바람직하게 사용된다.
- [0106] 본 발명의 제조 방법에 따르면
- [0107] (aa) 산화금속 지지체 입자에 Rh을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;

- [0108] (bb) 함침된 입자의 슬러리를 제공하여 분쇄하는 단계;
- [0109] (cc) 단계 (bb)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계
- [0110] 를 포함한다.
- [0111] 상기 바람직한 실시형태의 단계 (aa), (bb) 및 (cc)에 관해서는, 이들 단계가 각각, 단계 (aa)에 대해서는 단계 (c) 또는 (d)에서와 동일한 방식으로, 단계 (bb)에 대해서는 단계 (e)와 동일한 방식으로, 단계 (cc)에 대해서는 단계 (g)와 동일한 방식으로 수행되는 것이 또한 바람직하다.
- [0112] 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명의 방법은
- [0113] (vi) 표면에 제2 워시코트층이 제공되지 않은 제1 워시코트층의 표면의 적어도 일부분 상에 제3 워시코트층을 제공하는 단계;
- [0114] (vii) 코팅된 기재를 건조 및/또는 하소하는 단계
- [0115] 를 추가로 포함한다.
- [0116] 추가로, 상기 바람직한 실시형태에 따르면, 본 발명의 제조 방법의 단계 (vi) 및 (vii)는 단계 (v) 후에 수행될 수 있거나, 또는 대안으로, 단계 (iii) 후 단계 (iv) 전에 수행될 수 있다.
- [0117] 추가로, 특히 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 (vi)은
- [0118] (dd) 산화금속 지지체 입자에 Pd을 포함하는 용액을 함침시키는 단계;
- [0119] (ee) 함침된 입자의 슬러리를 제공하여 분쇄하는 단계;
- [0120] (ff) 단계 (ee)에서 얻은 슬러리로 기재를 코팅하는 단계
- [0121] 를 포함한다.
- [0122] 단계 (dd), (ee) 및 (ff)에 관해서는, 단계 (dd), (ee) 및 (ff)가 각각, 단계 (dd)에 대해서는 단계 (c) 또는 (d)에서와 동일한 방식으로, 단계 (ee)에 대해서는 단계 (e)와 동일한 방식으로, 단계 (ff)에 대해서는 단계 (g)와 동일한 방식으로 수행되는 것이 또한 바람직하다.
- [0123] 본 발명의 제조 방법의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 (aa) 및/또는 (dd)에서 산화금속 지지체 입자를 초기 습식법으로 함침시키는 것이 추가로 바람직하다. 또한, 단계 (g), (cc) 및/또는 (ff)에서 딥코팅에 의해 코팅을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0124] 추가로 바람직한 본 발명의 제조 방법의 실시형태에 따르면, 기재는 허니콤 기재이고, 제조 방법은
- [0125] (viii) 열린 유입구 말단과 닫힌 유출구 말단을 갖는 유입 통로와 닫힌 유입구 말단과 열린 유출구 말단을 갖는 유출 통로를 형성하도록 허니콤 기재의 유입구 말단 및 유출구 말단을 교대로 폐쇄하는 단계
- [0126] 를 추가로 포함한다.
- [0127] 본 발명의 방법에 따르면, 단계 (e), (f), (f'), (bb) 및/또는 (ee)에서 슬러리를 5 내지 20 μm , 바람직하게는 8 내지 14 μm , 더 바람직하게는 9 내지 13 μm , 더욱 더 바람직하게는 10 내지 12 μm 의 범위의 입자 크기(d_{90})가 되도록 분쇄하는 것이 특히 바람직하다.
- [0128] 명시적으로 언급하지 않아도, 산화질소 저장 촉매의 제조를 위한 본 발명의 방법은, 특히 촉매에 포함되는 개개의 성분들의 종류 및 양과 화학적 특성 및 물리적 특성과 관련하여, 본 발명의 산화질소 저장 촉매를 얻는데 명백히 필요한 특징들 모두를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0129] 이에 더하여 본 발명은, 특히 본 발명의 방법에 따라 얻을 수 있는 산화질소 저장 촉매의 화학적 특성 및 물리적 특성과 관련하여, 본 발명의 제조 방법의 생성물 자체에 관한 것이다. 따라서, 본 발명은 또한 산화질소 저장 촉매의 제조를 위한 본 발명의 방법에 따라 얻을 수 있는 산화질소 저장 촉매에 관한 것이다.
- [0130] **비교예 1**
- [0131] NOx-트랩 층의 제조
- [0132] BaCO₃ 및 CeO₂를 친밀하게 혼합하고 1:4의 중량비로 미세하게 분산시켰다. 이 목적을 위해, BET 표면적이 150

m^2/g 인 산화세륨을 아세트산바륨 용액과 혼합하여 $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ 복합물의 BaCO_3 함량이 25 중량%가 되도록 하였다. 혼합한 후, 가용성 아세트산바륨과 CeO_2 의 혼탁액을 120°C 의 온도에서 건조시켜 아세트산바륨과 세리아의 고체 혼합물을 얻었다.

[0133] 건조 후, 혼합물을 700°C 의 온도에서 2시간 동안 가열하여 세리아 입자 상에 지지된 탄산바륨을 갖는 세리아 입자를 형성하였다. 형성된 BaCO_3 는 평균 미소결정 크기가 약 25 nm 였고, 세리아는 평균 미소결정 크기가 10 nm 였다. $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ 복합물은 약 10 마이크론의 평균 크기를 갖는 입자를 형성하였다. 미립자 혼합물의 BET 표면적은 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다.

촉매 성분의 제조

[0135] 세리아 상에 지지된 탄산바륨의 제조 이외에도, 상기에 기재된 바와 같은 완전히 제제화된 NO_x 저장 촉매 또는 촉매 트랩을 제공하기 위해, 하기 절차에 따라 귀금속을 내화 산화물 상에 지지하였다.

[0136] 초기 습식법에 의해 1.8 중량%의 Pt 및 0.3 중량%의 Rh이 제공되도록 Pt 및 Rh을 Al_2O_3 상에 함침시켰다. Pd는 1.4 중량%의 Pd 로딩량이 되도록 알루미나 상에 별도로 함침시켰다. 두 경우 모두, 알루미나는 BET 표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 10 중량%의 지르코니아를 포함하였다.

[0137] 1.65 g/in^3 의 Pt/Rh 알루미나와 0.4 g/in^3 의 알루미나 지지 Pd의 혼합물을 제조하였다. 0.2 g/in^3 의 함량의 아세트산지르코늄 용액을 첨가하여 고체 함량이 45%인 슬러리를 제공하였다. 이 슬러리를 입자 크기(d_{90})가 12 마이크론이 될 때까지 볼밀로 분쇄하였다. 이 슬러리에 아세트산마그네슘을 첨가하고 용해되도록 교반하여 0.6 g/in^3 의 산화마그네슘을 얻었다. 이 혼합물에, 3.4 g/in^3 의 $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ 복합 입자를 첨가하고 이 슬러리를 pH 6.5 내지 7에서 입자 크기(d_{90})가 11 마이크론이 될 때까지 분쇄하였다.

기재의 코팅

[0139] 세라믹 허니콤 기재를 딥코팅법으로 슬러리로 코팅한 후 건조기에서 건조시키고 계속해서 550°C 의 공기 중에서 페니스에서 하소시켰다. 그 후, 로딩량이 6.3 g/in^3 가 될 때까지 코팅 절차를 반복하였다.

[0140] 최종 산화질소 저장 촉매는 72 g/ft^3 의 백금 로딩량, 3.6 g/ft^3 의 로듐 로딩량 및 14.4 g/ft^3 의 팔라듐 로딩량을 나타내었다.

실시예 2

[0142] 본 실시예에 따른 샘플은 이하에 기재하는 바와 같이 제2 층을 부가하여 제조하였다.

[0143] 초기 습식법에 의해 1.8 중량%의 Pt이 제공되도록 Pt을 Al_2O_3 상에 함침시켰다. Pd는 0.2 중량%의 Pd 로딩량이 되도록 알루미나 상에 별도로 함침시켰다. 두 경우 모두, 알루미나는 BET 표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 10 중량%의 지르코니아를 포함하였다.

[0144] 1.5 g/in^3 의 Pt 알루미나와 0.4 g/in^3 의 알루미나 지지 Pd의 혼합물을 제조하였다. 0.15 g/in^3 의 함량의 아세트산지르코늄 용액을 첨가하여 고체 함량이 42%인 슬러리를 제공하였다. 이 슬러리를 입자 크기(d_{90})가 12 마이크론이 될 때까지 볼밀로 분쇄하였다. 이 슬러리에 아세트산마그네슘을 첨가하고 용해되도록 교반하여 0.4 g/in^3 의 산화마그네슘을 얻었다. 이 혼합물에, 비교예 1의 절차에 따라 얻은 3.3 g/in^3 의 $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ 복합 입자를 첨가하고 이 슬러리를 pH 5 내지 6에서 입자 크기(d_{90})가 11 마이크론이 될 때까지 분쇄하였다.

기재의 코팅

[0146] 세라믹 허니콤 기재를 딥코팅법으로 슬러리로 코팅한 후 건조기에서 건조시키고 계속해서 550°C 의 공기 중에서 페니스에서 하소시켰다. 그 후, 로딩량이 5.8 g/in^3 가 될 때까지 코팅 절차를 반복하였다.

[0147] 제2 층의 제조

[0148] BET 표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 알루미나 상에 귀금속을 함침시켰다. 알루미나에 20 중량%의 지르코니아를 도핑하였다. 0.5 중량%의 Rh이 제공되도록 알루미나 상에 질산로듐을 함침시켰다. 함침 후, 알루미나 슬러리를 고체 함량이 35%가 되도록 물로 희석하였다. 타르타르산을 사용하여 pH를 3.5 내지 4로 조절하였다. 그 후, 슬러리를 연속형 밀로 약 12 마이크론(d_{90})까지 분쇄하였다. 그 후, MEA를 사용하여 pH를 6.5로 조절하였다.

[0149] 제2 또는 후속 층을 형성하기 위해, 코팅된 기재에 다시 딥코팅법으로 슬러리를 코팅한 후 건조기에서 건조시켰다. 그 후 이 기재를 550°C 의 공기 중에서 퍼니스에서 하소시켰다. 이 코팅 절차에 의해 0.5 g/in^3 의 로딩량의 추가 코트가 형성되었다.

[0150] 제1 및 제2 워시코트층을 포함하는 산화질소 저장 촉매 중의 제1 및 제2 워시코트층의 총 코팅 중량은 6.3 g/in^3 였다.

[0151] 최종 산화질소 저장 촉매는 70 g/ft^3 의 백금 로딩량, 4 g/ft^3 의 로듐 로딩량 및 10 g/ft^3 의 팔라듐 로딩량을 나타내었다.

[0152] 실시예 3

[0153] 본 실시예에 따른 샘플은 이하에 기재하는 바와 같이 제2 층(본 발명에 따른 "제3 워시코트층")을 부가하여 제조하였다.

[0154] 초기 습식법에 의해 1.8 중량%의 Pt이 제공되도록 Pt을 Al_2O_3 상에 함침시켰다. Pd는 0.2 중량%의 Pd 로딩량이 되도록 알루미나 상에 별도로 함침시켰다. 두 경우 모두, 알루미나는 BET 표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 였고 10 중량%의 지르코니아를 포함하였다.

[0155] 1.5 g/in^3 의 Pt 알루미나와 0.4 g/in^3 의 알루미나 지지 Pd의 혼합물을 제조하였다. 0.15 g/in^3 의 함량의 아세트산지르코늄 용액을 첨가하여 고체 함량이 42%인 슬러리를 제공하였다. 이 슬러리를 입자 크기(d_{90})가 12 마이크론이 될 때까지 볼밀로 분쇄하였다. 이 슬러리에 아세트산마그네슘을 첨가하고 용해되도록 교반하여 0.4 g/in^3 의 산화마그네슘을 얻었다. 이 혼합물에, 비교예 1의 절차에 따라 얻은 3.3 g/in^3 의 $\text{BaCO}_3/\text{CeO}_2$ 복합 입자를 첨가하고 이 슬러리를 pH 5 내지 6에서 입자 크기(d_{90})가 11 마이크론이 될 때까지 분쇄하였다.

[0156] 기재의 코팅

[0157] 세라믹 허니콤 기재를 딥코팅법으로 슬러리로 코팅한 후 건조기에서 건조시키고 계속해서 550°C 의 공기 중에서 퍼니스에서 하소시켰다. 그 후, 로딩량이 5.8 g/in^3 가 될 때까지 코팅 절차를 반복하였다.

[0158] 제2 층(본 발명에 따른 "제3 워시코트층")의 제조

[0159] BET 표면적이 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 알루미나 상에 귀금속을 함침시켰다. 알루미나에 20 중량%의 지르코니아를 도핑하였다. 0.5 중량%의 Pd이 제공되도록 알루미나 상에 질산팔라듐을 함침시켰다. 함침 후, 알루미나 슬러리를 고체 함량이 35%가 되도록 물로 희석하였다. 타르타르산을 사용하여 pH를 3.5 내지 4로 조절하였다. 그 후, 슬러리를 연속형 밀로 약 12 마이크론(d_{90})까지 분쇄하였다. 그 후, MEA를 사용하여 pH를 6.5로 조절하였다.

[0160] 제2 또는 후속 층을 형성하기 위해, 코팅된 기재에 다시 딥코팅법으로 슬러리를 코팅한 후 건조기에서 건조시켰다. 그 후 이 기재를 550°C 의 공기 중에서 퍼니스에서 하소시켰다. 이 코팅 절차에 의해 0.5 g/in^3 의 로딩량의 추가 코트가 형성되었다.

[0161] 최종 산화질소 저장 촉매 중의 제1 및 제2 워시코트층의 총 코팅 중량은 6.3 g/in^3 였다.

[0162] 최종 산화질소 저장 촉매는 70 g/ft^3 의 백금 로딩량 및 17 g/ft^3 의 팔라듐 로딩량을 나타내었다.

[0163] 실시예 4

[0164] 실시예 2 및 3을 각각 반복하되, 실시예 2에 따른 제2 층 코팅은, 종방향으로 연장되는 통로에 대해 허니콤 기재의 전면 섹션의 50%가 코팅되도록 제1 층 코팅의 50%에만 제공되었고, 실시예 3에 따른 제2 층 코팅(본 발명에 따른 "제3 워시코트층")은 허니콤 기재의 후면 섹션의 50%가 코팅되도록 실시예 2에 따른 제2 층 코팅으로 코팅되지 않은 제1 층 코팅의 나머지 50% 상에 제공되었다.

[0165] 최종 산화질소 저장 촉매는 실시예 2에 따른 제2 층 코팅을 포함하는 촉매의 전면 섹션에서 $4 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의 로듐 로딩량을, 실시예 3에 따른 제2 워시코트층(본 발명에 따른 "제3 워시코트층")을 포함하는 촉매의 섹션에서 $0 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의 로듐 로딩량을 나타었내고, 촉매 중의 로듐의 총 로딩량은 $2 \text{ g}/\text{ft}^3$ 였다. 실시예 2에 따른 제2 층 코팅을 포함하는 촉매의 전면 섹션에서 팔라듐 로딩량은 $10 \text{ g}/\text{ft}^3$, 실시예 3에 따른 제2 워시코트층(본 발명에 따른 "제3 워시코트층")을 포함하는 촉매의 섹션에서 팔라듐 로딩량은 $17 \text{ g}/\text{ft}^3$ 였고, 촉매 중의 팔라듐의 총 로딩량은 $13.5 \text{ g}/\text{ft}^3$ 였다.

[0166] 실시예 5

[0167] 실시예 2 및 비교예 1(변경: Rh로 함침시키지 않음)를 각각 반복하되, 실시예 2에 따른 층 코팅은 종방향으로 연장되는 통로에 대해 허니콤 기재의 전면 섹션의 50%가 실시예 2에 따라 코팅되도록 허니콤 기재의 50%에만 제공되었고, 변경된 비교예 1에 따른 단일 층 코팅은 허니콤 기재의 후면 섹션의 50%가 코팅되도록 실시예 2에 따른 층 코팅으로 코팅되지 않은 허니콤 기재의 50% 상에 제공되었다.

[0168] NOx 저장 용량 테스트

[0169] 촉매 트랩을 800°C 에서의 25시간의 에이징 후 다음과 같이 평가하였다. 촉매로부터 모든 저장된 NOx 및 산소를 제거하기 위해, 원하는 온도에서 2분 동안 엔진을 공연비 11.6로 설정하였다. 이 모드는 농후 엔진 운전에 해당한다. 그 후, 엔진을 일정한 NOx 질량 흐름 하에 공연비 29.6으로 조정하였다. 이 모드는 회박 엔진 운전에 해당한다. 테스트 전반에 걸쳐, NOx 분석기를 사용하여 NOx 트랩 앞과 뒤에서 NOx 농도를 측정하였다.

$$U = \frac{NO_x^{massoutlet}}{NO_x^{massinlet}} \cdot 100 \quad (1)$$

[0170]

[0171] 2분간의 농후 운전에 이어 회박 운전을 수행한 후 배기관에서(즉, NOx 트랩 뒤에서) NOx 농도가 각각 100 ppm 또는 40 ppm으로 측정된다면 이를 중단하였다. 이 경우, 저장된 NOx를 제거하기 위해 농후 조건 하에 엔진을 운전시켰다. 탄화수소 및 일산화탄소 배기관 방출은 배기관에 장착된 HEGO 센서로 방지하였다: HEGO 전압이 450 mV 이상으로 증가한다면, 엔진을 다시 회박 엔진 운전으로 전환시켰다. 일정한 촉매 조건을 확립하기 위해 이러한 회박/농후 사이클을 10회 반복하였다. 10회의 회박/농후 사이클이 진행되는 기간 동안, NOx 효율(U)은 상기식 (1)에 따라 NOx 유입구 및 NOx 유출구 농도로부터 계산된다: NOx 저장 질량(g)은 하기 식 (2)에 따라 계산된다:

$$NO_x^{mass}(g) = \int NO_x * V/V_{ideal} * M_s * 1/(3.6 * 10^6) dt \quad (2)$$

[0172] NOx = NOx 농도(ppm)

[0173] V = 체적 유량(m^3/h)

[0174] V_{ideal} = STP에서의 이상적 물 부피($1/\text{mol}$)

[0175] M_s = NO_2 의 몰 중량(g/mol)

[0176] dt = 시간 간격(s)

[0177] 10회의 회박/농후 사이클 후, 저장된 NOx를 완전히 제거하기 위해 엔진을 1분 동안 농후 조건으로 운전하였다. 그 후, NOx가 더 이상의 트랩에 저장되지 않을 때까지 회박 조건으로 엔진을 운전하였다. 이를 조건 하에서, 총 NOx 저장 용량을 평가하였다. 그러나, 80%를 초과하는 NOx 전환율을 얻기 위해서는, 높은 NOx 효율에서 NOx 저장 용량이 중요하다.

[0178] 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 산화질소 촉매는 비교예 1에 의해 예시되는 선행 기술의 산화질소 저장 촉매에 비해 개선된 NOx 저장 및 전환 효율을 나타낸다. 특히, 도 1 및 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 본

발명에 따른 제1 및 제2 워시코트층의 적용뿐만 아니라 제3 및 제4 워시코트층의 적용은 각각, 특히 자동차 배기 가스 처리 공정의 초기에 일반적으로 접하게 되는 "콜드 스타트" 조건을 반영하는 저온에서, 산화질소 저장 촉매의 NOx 저장과 전환 효율 둘 다를 개선시킨다.

[0180] 따라서, 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 산화질소 저장 물질을 포함하는 제1 워시코트층에 더하여 Rh을 포함하는 2 워시코트층(실시예 2) 또는 Pd을 포함하는 제3 워시코트층(실시예 3)을 포함하는 산화질소 저장 촉매는 각각, 단일 워시코트층을 보여주는 비교예 1에 따른 NOx 저장 촉매에 비해, NOx 전환 효율을 명백히 개선시킨다. 이러한 개선은 특히, 자동차 배기 가스 처리에서의 전형적인 "콜드 스타트" 환경을 재현한 테스트 프로세스의 저온에서 명백히 나타난다. 이는 특히 Rh을 포함하는 탑코트를 포함하는 실시예 2에 대해 적용된다.

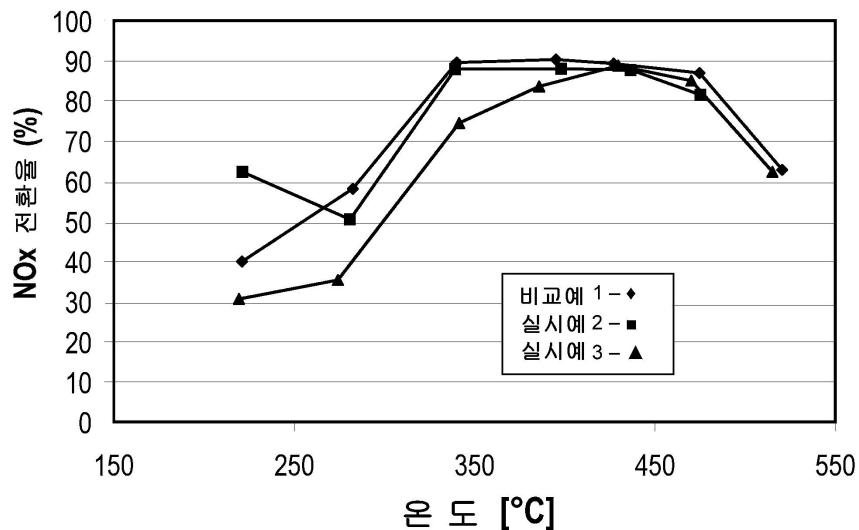
[0181] 또한, 도 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 동일한 결과가 각각 비교예 1의 NOx 저장 촉매의 성능과 비교한 실시 예 2 및 3에 따른 NOx 저장 촉매의 NOx 저장 용량에 적용된다.

[0182] 그러나 더 흥미로운 점은 도 3 내지 6으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 2와 실시예 3의 NOx 저장 촉매 설계를 통합하여 Rh의 총 로딩량을 특히 감소시킨 실시예 4의 산화질소 저장 촉매가 놀랍게도, 거의 2배의 총 Rh 로딩량을 포함하는 비교예 1의 NOx 저장 촉매에 비해 NOx 전환율과 NOx 저장 둘 다에 있어서 더 큰 효율을 나타낸다는 것이다. 가장 중요한 점은, 그러한 개선된 효율이 자동차 배기 가스 처리에서의 "콜드 스타트" 환경을 반영하는 저온 테스트 온도에서 특히 두드러진다는 것이다.

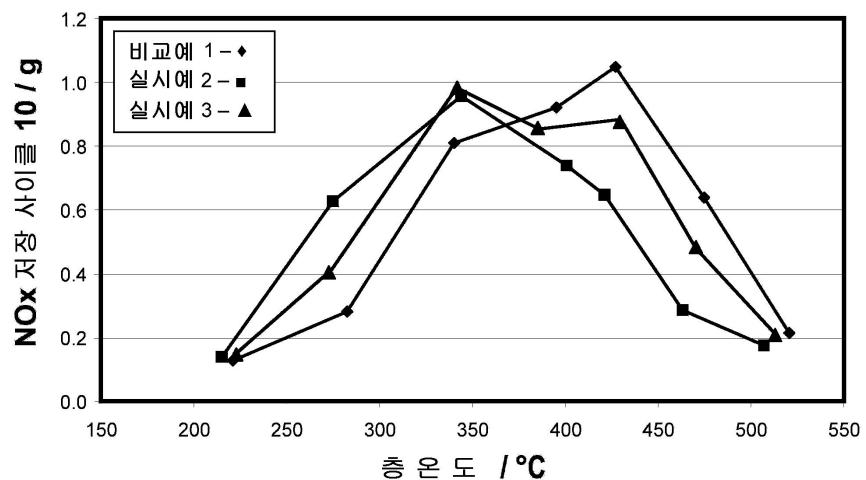
[0183] 따라서, 실시예 4의 테스트로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 산화질소 저장 촉매는, 그 성능에 필요한 백금족 금속의 양을 크게 감소시키고, 특히 촉매에 포함되는 Rh의 양과 관련하여 그 양을 크게 감소시킴과 함께, 산화질소의 저감과 관련하여, 특히 임계의 "콜드 스타트" 스타트 조건에 있어서의 산화질소의 저감과 관련하여 자동차 배기 가스 처리에 있어서 개선된 촉매 성능을 제공한다.

도면

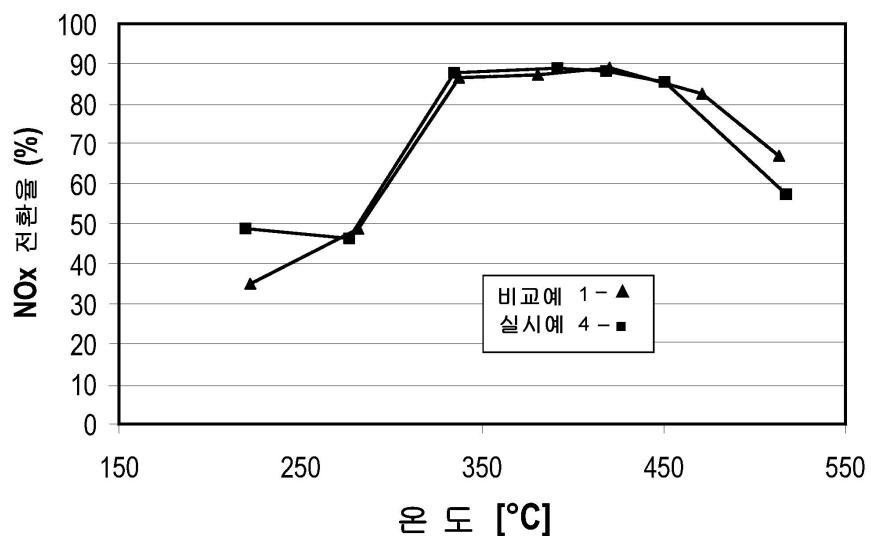
도면1



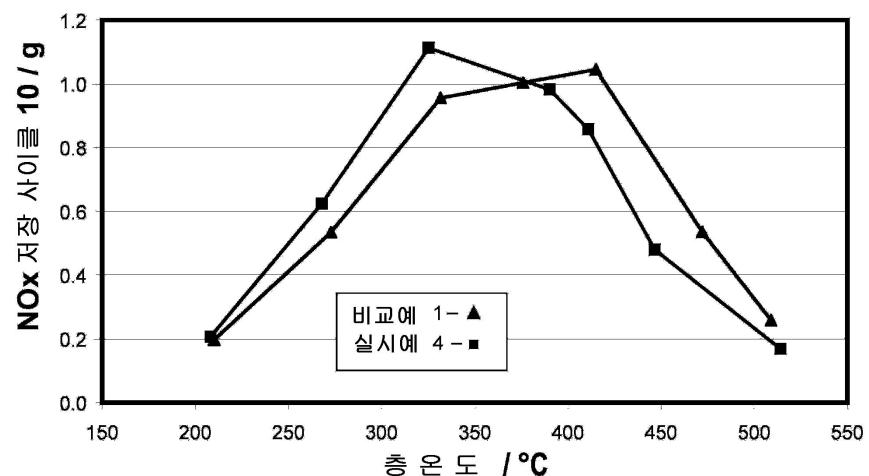
도면2



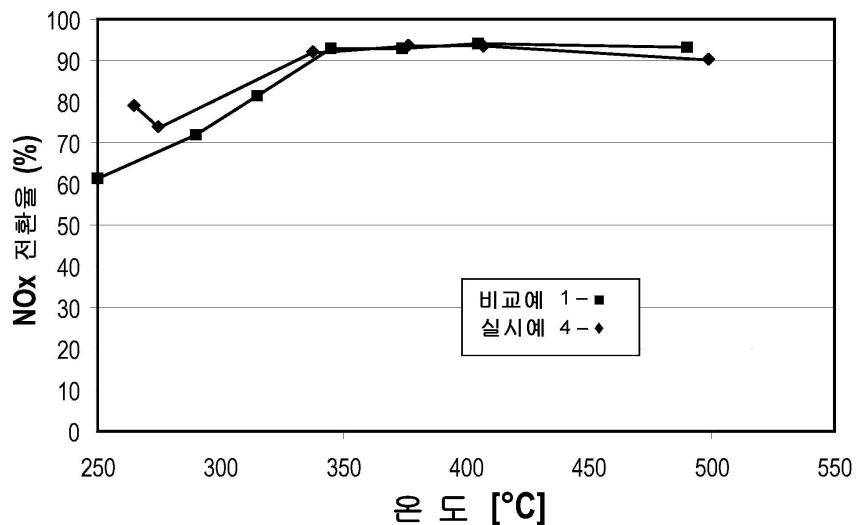
도면3



도면4



도면5



도면6

