(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0088355
(43) 공개일자 2023년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/04 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 21/12* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/04 (2013.01)
B01D 53/944 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7012172
(22) 출원일자(국제) 2021년10월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년04월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2021/071898
(87) 국제공개번호 WO 2022/082221
국제공개일자 2022년04월21일
(30) 우선권주장
63/092,574 2020년10월16일 미국(US)

(71) 출원인
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
카지 엠 샤자한
미국 뉴저지주 08830 이즐린 미들섹스/에섹스 턴파이크 25
성 시앙
미국 뉴저지주 08830 이즐린 미들섹스/에섹스 턴파이크 25
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

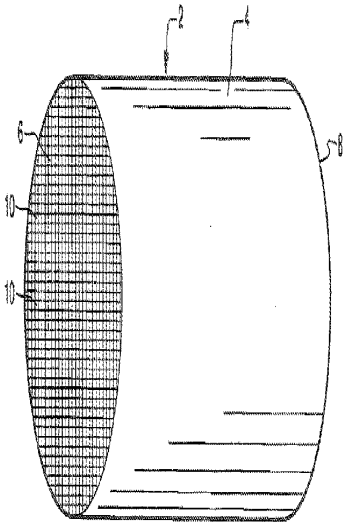
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **향상된 탄화수소 라이트-오프 특성을 갖는 디젤 산화 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 근접-결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC: close-coupled diesel oxidation catalyst) 적용에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물에 관한 것이며, 여기서 ccDOC는 높은 공간 속도 조건 하에서 열 발생기로서 기능할 수 있다. 산화 촉매 조성물은 적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된 고 표면적 지지체 물질, 및 도핑된 고 표면적 지지체 물질 상에 지지된 백금족 금속(PGM)을 포함한다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
B01J 21/063 (2013.01)
B01J 21/12 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 35/002 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1061 (2013.01)
B01J 37/0207 (2013.01)
F01N 3/103 (2013.01)
(72) 발명자
장 클레어 춘주안
미국 뉴저지주 07092 마운튼사이드 히든 서클 1342
정 샤오라이
미국 뉴저지주 08830 이즐린 미들섹스/에섹스 턴파이크 25
샤 샌딥 디
미국 뉴저지주 08830 이즐린 우드 애비뉴 33
톰스 앤드류
미국 뉴저지주 08830 이즐린 우드 애비뉴 33

명 세 서

청구범위

청구항 1

근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC)에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물로서,

적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질; 및

상기 도핑된 알루미나 지지체 물질 상에 지지된 백금족 금속(PGM)을 포함하며;

상기 ccDOC는 100,000 h^{-1} 이상의 공간 속도에서 작동하여 산화질소(NO)의 존재 하에 약 250℃ 미만의 온도에서 탄화수소를 라이트 오프하고;

상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 적어도 약 15 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질이고/이거나;

상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 그램당 300 μmole보다 큰 총 산도를 갖는, 산화 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 그램당 1 μmole보다 큰 브뢴스테드 산도를 갖는, 산화 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 산화물은 티타늄, 규소, 망간, 철, 니켈, 아연, 지르코늄, 주석 또는 이들의 조합의 산화물인, 산화 촉매 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 산화물은 실리카, 티타니아, 망간 산화물 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 산화 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 산화물은 티타니아인, 산화 촉매 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 산화 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 PGM을 포함하는, 산화 촉매 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 PGM은 백금 또는 백금과 팔라듐의 혼합물인, 산화 촉매 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 PGM은 백금 대 팔라듐 중량비가 약 1 내지 약 10인 백금과 팔라듐의 혼합물인, 산화 촉매 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx)을 포함하는 배기 가스 스트림에서 HC를 효과적으로 산화시키며, 상기 배기 가스 스트림은 100 이상의 HC 대 CO 비를 갖는, 산화 촉매 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 고 표면적 지지체 물질은 적어도 약 90 m^2/g의 표면적을 갖는, 산화 촉매 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g 범위의 표면적을 갖는, 산화 촉매 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 적어도 약 15 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질인, 산화 촉매 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 15 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 50 nm 범위의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질인, 산화 촉매 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 티타니아로 도핑된, 산화 촉매 조성물.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 티타니아, 또는 약 3 중량% 내지 약 7 중량%의 티타니아로 도핑된, 산화 촉매 조성물.

청구항 17

제15항에 있어서, 망간 산화물을 추가로 포함하는 산화 촉매 조성물.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 백금, 팔라듐 또는 이들의 혼합물을 포함하고;

상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 티타니아로 도핑되며;

상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g 범위의 표면적, 약 15 nm 내지 약 200 nm의 평균 기공 개구 크기, 또는 둘 모두를 갖는, 산화 촉매 조성물.

청구항 19

탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 및 질소 산화물(NO_x)을 함유하는 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 시스템으로서,

내연 기관의 하류에 위치되며, 기재 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항의 산화 촉매 조성물을 포함하는, 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 물품;

엔진의 하류에 위치되고 HC, CO 및 NOx의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매(DOC) 물품; 및

DOC 물품의 하류에 위치된, 질소 산화물(NO_x)의 환원에 적합화된 선택적 촉매 환원(SCR) 물품을 포함하고;

상기 모든 촉매 물품은 배기 가스 스트림과 유체 연통되는, 시스템.

청구항 20

내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림에 존재하는 HC 및 NO_x를 감소시키는 방법으로서,

일정량의 HC를 배기 스트림에 도입하여 HC가 풍부한 배기 가스 스트림을 형성하는 단계;

상기 HC-풍부 배기 가스 스트림을 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항의 산화 촉매 조성물과 접촉시키는 단계 - 상기 산화 촉매 조성물은 기재 상에 배치되고 내연 기관의 하류에 근접 결합된 위치에 위치되어 HC의 연소에 의해 발열을 생성함으로써 가열된 제1 유출물을 형성함 -;

상기 가열된 제1 유출물을 HC 및 NO의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매와 접촉시켜 감소된 수준의 HC 및 상승된 수준의 NO_2를 갖는 제2 유출물을 형성하는 단계;

상기 디젤 산화 촉매를 빠져나가는 상기 제2 유출물에 환원제를 주입하여 제3 유출물을 얻는 단계; 및

상기 제3 유출물을 NO_x의 환원에 적합화된 SCR 촉매와 접촉시켜 HC 및 NO_x의 수준이 감소된 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2020년 10월 16일자로 출원된 미국 임시 출원 제63/092,574호의 우선권의 이익을 주장하며, 이는 그 전체 내용이 본원에 참고로 포함된다.

[0002] 본 개시내용은 내연 기관, 예를 들어 디젤 엔진의 배기 가스 스트림을 처리하기에 적합한 촉매 조성물, 뿐만 아니라 이러한 조성물을 포함하는 촉매 물품 및 시스템, 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 내연 기관의 배출물(emission)에 대한 환경 규제는 전세계적으로 점점 더 엄격해지고 있다. 희박-연소 엔진(lean-burn engine), 예를 들어 디젤 엔진의 작동은 연료-희박 조건 하에 높은 공연비(air/fuel ratio)로의 작동으로 인해 사용자에게 탁월한 연비 향상을 제공할 수 있다. 그러나, 디젤 엔진은 또한 입자상 물질(PM: particulate matter), 미연소 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 질소 산화물(NO_x)을 함유하는 배기 가스 배출물을 배출하며, 여기서 NO_x는 다른 것들 중에서도 일산화질소 및 이산화질소를 포함한 질소 산화물의 다양한 화학종을 기술한다. 배기 입자상 물질의 두 가지 성분은 가용성 유기물 분획(SOF) 및 불용성 탄소질 그을음 분획이다. SOF는 그을음에 층으로 응축되고, 미연 디젤 연료와 윤활유로부터 유래될 수 있다. SOF는 배기 가스의 온도에 따라 디젤 배기 가스 중에 증기로서 또는 에어로졸(즉, 액체 응축물의 미세 액적)로서 존재할 수 있다. 그을음은 탄소 입자로 구성될 수 있다.

[0004] 알루미나와 같은 내화성 금속 산화물 지지체 상에 분산된, 하나 이상의 백금족 금속(PGM)과 같은 귀금속을 포함하는 산화 촉매는, 탄화수소 및 일산화탄소의 가스상 오염물의 산화를 촉매화함으로써 이들 두 오염물 모두를 이산화탄소와 물로 전환시키기 위해 디젤 엔진의 배기 가스를 처리하는 데 사용될 수 있다. 이러한 촉매는 디젤 산화 촉매(DOC)라고 하는 유닛에 포함될 수 있으며, 이는 대기로 배출되기 전에 배기 가스를 처리하기 위해 디젤 엔진의 배기 유동 경로에 배치될 수 있다. 일부 디젤 산화 촉매는 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 침착되는 세라믹 또는 금속 기재 상에 형성된다. 가스상 HC 및 CO 배출물 및 입자상 물질(SOF 부분)의 전환 외에도, 하나 이상의 PGM을 함유하는 산화 촉매는 NO의 NO_2로의 산화를 촉진한다. 촉매는 그의 라이트-오프 온도(light-off temperature), 또는 T_{50}으로도 불리는 50% 전환이 달성되는 온도를 특징으로 할 수 있다.

[0005] 차량 배출물에 대한 규제가 더욱 엄격해지면서 저온 시동(cold start) 기간 동안 배출물 제어가 더욱 중요해졌다. 2024년 모델의 경우 대형 디젤 차량에 대한 NOx 배출 규제는 테일 파이프 NOx가 0.1 g/HP-Hr 이하일 것을 요구한다. 내연 기관의 배기를 처리하는 데 사용되는 촉매는, 엔진 배기 가스가 배기 가스 내 유해 성분의 효율적 촉매 변환을 위해 충분히 높은 온도에 있지 않을 수 있기 때문에(예를 들어, 200 ºC 미만), 엔진 작동의 초기 저온 시동 기간(cold-start period)과 같이 상대적으로 저온 작동의 기간 동안 덜 효과적일 수 있다. 저온에

서, 배기 가스 처리 시스템은 탄화수소(HC), 질소 산화물(NO_x) 및/또는 일산화탄소(CO) 배출물을 효과적으로 처리하기에 충분한 촉매 활성을 발휘하지 못할 수 있다. 예를 들어, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 성분과 같은 촉매 성분은 200℃ 초과 온도에서는 NO_x를 N_2로 전환시키는데 매우 효과적일 수 있지만 저온 시동(cold start) 또는 장기간 저속 도시 운전 중에 발견되는 것과 같은 저온 영역(<200℃)에서는 충분한 활성을 나타내지 않을 수 있다. 예를 들어 처음 400초의 작동을 포함하는 초기 엔진 시동 동안, SCR의 입구에서의 배기 온도는 170℃ 미만일 수 있으며, 이 온도에서는 SCR이 아직 완전히 기능하지 않을 수 있다. 결과적으로, 거의 70%의 시스템 출력(system out) NOx는 엔진 작동의 처음 500초 동안 배출될 수 있다.

[0006] 현재는 저온 시동 동안 DOC와 SCR 성능 사이에 단절(예를 들어, SCR이 기능하기 전의 NOx 전환 성능)이 존재하는데, 이는 DOC가 SCR보다 낮은 온도에서 기능하게 되기 때문이다. DOC+SCR 시스템 성능을 향상시키는 한 가지 방법은 총 NOx 배출이 규정을 초과하기 전에 SCR이 기능할 수 있도록 SCR에 들어가는 가스를 빠르게 가열함으로써 스펙트럼의 낮은 온도 말단에서 SCR 성능을 촉진하는 것일 수 있다. 비실용적인 전기 가열에 의존하지 않고 이 결과를 달성하는 것은 어려운 일이다. 따라서, 저온 작동 동안 DOC+SCR 시스템 성능을 향상시키는 시스템에 대한 당업계의 요구가 존재한다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 근접-결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC: close-coupled diesel oxidation catalyst) 적용에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물을 제공하며, 여기서 ccDOC는 열 발생기로서 기능할 수 있다. 전형적인 산화 촉매 조성물(예를 들어, DOC 조성물)은 이러한 ccDOC 적용에 사용하기에 적합하지 않을 수 있다. 근접-결합된 디젤 산화 촉매 적용은 HC 라이트-오프를 억제하는 산화질소(NO)의 존재 하에 저온 HC 라이트-오프를 위해 작동하는 제제를 필요로 할 수 있다. 본 발명에 따른 일부 실시형태에서, 백금족 금속(PGM)을 지지하는 특정의 약산성 다공성 고표면적 지지체 물질이 HC 라이트-오프에서 NO 간섭을 최소화하기 위해 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 또한, 일부 실시형태예에서, 본원에 개시된 바와 같은 이러한 촉매 조성물은 높은 공간 속도 조건 하에서 사용하기에 적합하여, 예를 들어 ccDOC에서의 적용에 적절하게 만든다.

[0008] 따라서, 일부 실시형태에서, 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC)에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물이 제공되며, 본 산화 촉매 조성물은 적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질; 및 상기 도핑된 알루미나 지지체 물질 상에 지지된 백금족 금속(PGM)을 포함하며; 상기 ccDOC는 100,000 h^{-1} 이상의 공간 속도에서 작동하여 산화질소(NO)의 존재 하에 약 250℃ 미만의 온도에서 탄화수소를 라이트 오프하고; 상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 적어도 약 15 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질이거나; 상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 그램당 300 μmole보다 큰 총 산도를 갖거나; 또는 둘 모두이다.

[0009] 일부 실시형태에서, 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 그램당 1 μmole보다 큰 브뢴스테드 산도를 갖는다.

[0010] 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 티타늄, 규소, 망간, 철, 니켈, 아연, 지르코늄, 주석 또는 이들의 조합의 산화물이다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 티타늄 산화물, 규소 산화물, 망간 산화물, 철 산화물, 니켈 산화물, 아연 산화물, 지르코늄 산화물, 주석 산화물 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 실리카, 티타니아, 망간 산화물 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 티타니아이다.

[0011] 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함한다.

[0012] 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 PGM을 포함한다. 일부 실시형태에서, PGM은 백금 또는 백금과 팔라듐의 혼합물이다. 일부 실시형태에서, PGM은 백금 대 팔라듐 중량비가 약 1 내지 약 10인 백금과 팔라듐의 혼합물이다.

[0013] 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx)을 포함하는 배기 가스 스트림에서 HC를 효과적으로 산화시키며, 여기서 배기 가스 스트림은 100 이상의 HC 대 CO 비를 갖는다. 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx)을 포함하는 배기 가스 스트림에서 HC를 효과적으로 산화시키며, 여기서 배기 가스 스트림은 100 내지 10,000 범위의 HC 대 CO 비를 갖는다.

[0014] 일부 실시형태에서, 고 표면적 지지체 물질은 적어도 약 90 m^2/g의 표면적을 갖는다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g의 표면적을 갖는다.

[0015] 일부 실시형태에서, 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 적어도 약 15 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질이다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 15 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 50 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질이다.

[0016] 일부 실시형태에서, 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 티타니아로 도핑된다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 티타니아, 또는 약 3 중량% 내지 약 7 중량%의 티타니아로 도핑된다.

[0017] 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은 망간 산화물을 추가로 포함한다.

[0018] 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 백금, 팔라듐 또는 이들의 혼합물을 포함하며; 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 티타니아로 도핑되고; 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g의 표면적, 약 15 nm 내지 약 200 nm의 평균 기공 개구 크기, 또는 둘 모두를 갖는다.

[0019] 일부 실시형태에서, 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 및 질소 산화물(NO_x)을 함유하는 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 시스템이 제공되며, 본 시스템은 내연 기관의 하류에 위치된 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 물품 - 상기 ccDOC 물품은 기재, 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된, 본원에 개시된 산화 촉매 조성물을 포함함 -; 엔진의 하류에 위치되고 HC, CO 및 NOx의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매(DOC) 물품; 및 DOC 물품의 하류에 위치된, 질소 산화물(NO_x)의 환원에 적합화된 선택적 촉매 환원(SCR) 물품을 포함하고; 여기서 모든 촉매 물품은 배기 가스 스트림과 유체 연통된다. 일부 실시형태에서, 엔진 및 근접 결합된 디젤 산화 촉매를 포함하는 시스템은 엔진과 근접 결합된 디젤 산화 촉매 사이에서 유체 연통하는 5개 미만의 촉매 물품을 갖는다. 일부 실시형태에서, 엔진 및 근접 결합된 디젤 산화 촉매를 포함하는 시스템은 엔진과 근접 결합된 디젤 산화 촉매 사이에서 유체 연통하는 4개 미만의 촉매 물품을 갖는다. 일부 실시형태에서, 엔진 및 근접 결합된 디젤 산화 촉매를 포함하는 시스템은 엔진과 근접 결합된 디젤 산화 촉매 사이에서 유체 연통하는 3개 미만의 촉매 물품을 갖는다. 일부 실시형태에서, 엔진 및 근접 결합된 디젤 산화 촉매를 포함하는 시스템은 엔진과 근접 결합된 디젤 산화 촉매 사이에서 유체 연통하는 2개 미만의 촉매 물품을 갖는다. 일부 실시형태에서, 엔진 및 근접 결합된 디젤 산화 촉매를 포함하는 시스템은 엔진과 근접 결합된 디젤 산화 촉매 사이에서 유체 연통하는 촉매 물품을 갖는 않는다.

[0020] 일부 실시형태에서, 본 개시내용은 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림에 존재하는 HC 및 NO_x를 감소시키는 방법을 제공하며, 본 방법은, 일정량의 HC를 배기 스트림에 도입하여 HC가 풍부한 배기 가스 스트림을 형성하는 단계; HC-풍부 배기 가스 스트림을 본원에 개시된 산화 촉매 조성물과 접촉시키는 단계 - 상기 산화 촉매 조성물은 기재 상에 배치되고 내연 기관의 하류에 근접 결합된 위치에 위치되어 HC의 연소에 의해 발열을 생성함으로써 가열된 제1 유출물을 형성함 -; 상기 가열된 제1 유출물을 HC 및 NO의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매와 접촉시켜 감소된 수준의 HC 및 상승된 수준의 NO_2를 갖는 제2 유출물을 형성하는 단계; 상기 디젤 산화 촉매를 빠져나가는 상기 제2 유출물에 환원제를 주입하여 제3 유출물을 얻는 단계; 및 상기 제3 유출물을 NO_x의 환원에 적합화된 SCR 촉매와 접촉시켜 HC 및 NO_x의 수준이 감소된 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는 단계를 포함한다.

[0021] 본 개시내용의 상기 및 다른 특징, 양태, 및 이점은 이하에서 간단히 기술되는 첨부 도면들과 함께 다음의 상세한 설명을 통독함으로써 자명해질 것이다. 본 개시내용은 위에 언급된 실시형태 중 2개, 3개, 또는 4개 이상의 임의의 조합뿐만 아니라, 이러한 특징 또는 요소가 본원의 구체적인 실시형태 설명에서 명시적으로 조합되는지 여부에 관계없이, 본 개시내용에 개시된 임의의 2개, 3개, 또는 4개 이상의 특징 또는 요소의 조합을 포함한다. 본 개시내용은 이의 다양한 양태 및 실시형태 중 임의의 것에서 개시내용의 임의의 분리가능한 특징 또는 요소가 문맥이 달리 명확하게 지시하지 않는 한, 조합가능한 것으로 간주되도록 전체적으로 판독되도록 의도된다. 본 개시내용의 다른 양태 및 이점은 다음으로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 본 개시내용의 실시형태의 이해를 돕기 위해, 첨부된 도면을 참조하며, 여기서 참조 부호는 예시적인 실시형태의 성분들을 지칭한다. 도면은 단지 예시적이며, 본 개시내용을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본원에 기재된 개시내용은 첨부된 도면의 제한에 의해 예시되지 않고 예로서 예시된다. 도면의 단순성 및 명확성을 위해, 도면에 도시된 특징들은 반드시 축적대로 도시된 것은 아니다. 예를 들어, 일부 특징의 치수는 명확성을 위해 다른 특징에 비해 과장될 수 있다. 또한, 적절한 것으로 간주되는 경우, 상응하거나 또는 유사한 요소를 나타내기 위해 도면 간에 참조 라벨이 반복된다.

도 1a는 본 개시내용에 따른 산화 촉매 조성물을 포함할 수 있는 예시적인 허니컴 유형 기재의 사시도이고;

도 1b는 도 1a에 비해 확대되고 도 1a의 기재의 단부 면에 평행한 평면을 따라 취해진 부분 단면도이며, 이는 기재가 관류형(flow-through) 기재인 실시형태에서 도 1a에 도시된 복수의 가스 유동 통로의 확대도를 도시하고;

도 2는 예시적인 벽-유동형 필터의 절개도이고;

도 3a, 도 3b, 및 도 3c는 예시적인 코팅 구성의 비제한적인 예시이고;

도 4는 본 개시내용의 ccDOC 촉매 물품이 사용되는 배출물 처리 시스템의 실시형태의 개략도이고;

도 5는 본 개시내용의 ccDOC 촉매 물품이 사용되는 배출물 처리 시스템의 실시형태의 개략도이고;

도 6은 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 7은 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 8은 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 9는 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 10은 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 11은 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 12는 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 13은 본 개시내용의 실시형태에 대한 N_2O 및 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 14는 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 15는 본 개시내용의 실시형태에 대한 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 16은 본 개시내용의 실시형태에 대한 NO_2, N_2O 및 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 17은 본 개시내용의 실시형태에 대한 NO_2, N_2O 및 CO_2 발생 대 온도의 그래프이고;

도 18은 본 개시내용의 실시형태에 대한 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내고;

도 19는 본 개시내용의 실시형태에 대한 적외선 흡수 스펙트럼을 나타내고;

도 20은 본 개시내용의 실시형태(새로운 것)에 대한 DOC 온도 아웃(out) 대 온도 인(in)의 막대 그래프를 나타내고;

도 21은 본 개시내용의 실시형태(새로운 것)에 대한 DOC 온도 아웃 대 온도 인의 막대 그래프를 나타내고;

도 22는 본 개시내용의 실시형태(에이징된 것)에 대한 DOC 온도 아웃 대 온도 인의 막대 그래프를 나타내고;

도 23은 0.6 부피% 디젤 연료 분사를 갖는 본 개시내용의 실시형태에 대한 DOC 온도 아웃 대 온도 인의 선 그래프이며;

도 24는 1 부피% 디젤 연료 분사를 갖는 본 개시내용의 실시형태에 대한 DOC 온도 아웃 대 온도 인의 선 그래프

이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 일부 실시형태에서, 본 개시내용은 근접-결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 적용에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물을 제공하며, 여기서 ccDOC는 실린더 내, 풍부한 HC 분사 또는 배기 내 디젤 연료 분사로부터 이용 가능한 탄화수소(HC)를 산화(즉, 연소)시킴으로써 열 발생기로서 기능할 수 있다. 일부 실시형태에서, 이러한 HC 연소는 ccDOC를 빠져나가는 배기 가스 스트림을 빠르게 가열하고; 결과적으로, 하류 촉매 물품, 예를 들어 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 물품으로 들어가는 배기 스트림은 승온을 가져서 SCR 촉매의 저온 시동 NOx 전환 성능을 촉진한다.

[0024] 일부 실시형태에서, 배기 가스 스트림 내의 산화질소(NO)의 존재는 DOC 물품과 같은 산화 촉매 물품 내에서 HC 연소(증가된 라이트-오프 온도)를 억제한다. 일부 실시형태에서, 이러한 배기 내 디젤 연료 분사("파이프 내" 연료 분사) 조건 하에서 산화 촉매 물품에서의 연료 연소는 대략 연료가 주입되는 온도에서, 및 높은 공간 속도에서 발생한다. 전형적인 산화 촉매(예를 들어, DOC) 조성물은 이러한 조건 하에서 사용하기에 적합하지 않을 수 있고; 따라서 근접-결합된 적용은 상이한 제제를 갖는 산화 촉매를 필요로 할 수 있다. 본 발명에 따른 일부 실시형태에서, 백금족 금속(PGM)을 지지하는 특정의 약산성 다공성 고 표면적 지지체 물질이 HC 라이트-오프에서 NO 간섭을 최소화할 수 있음이 밝혀졌다. 또한, 본원에 개시된 바와 같이, 일부 실시형태에서, PGM을 지지하는 약산성, 다공성, 고 표면적 지지체 물질을 함유하는 촉매 조성물은 높은 공간 속도 조건 하에서 사용하기에 적합하여 ccDOC 적용에 적합하다.

[0025] 이제 이하에서 본 개시내용을 보다 완전하게 설명할 것이다. 그러나, 본 개시내용은 다수의 상이한 형태로 구체화될 수 있고, 본원에 제시된 실시형태에 제한되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0026] 정의

[0027] 본원에서 단수 표현(영문의 관사 "a" 및 "an"에 대응)은 문법적 대상의 하나 또는 하나 초과(예를 들어 적어도 하나)를 지칭한다. 본원에서 인용되는 임의의 범위는 포괄적이다. 명세서 전반에 걸쳐 사용되는 용어 "약(about)"은 작은 변동을 기술하고 설명하기 위해 사용된다. 예를 들어, "약"은 ±5%, ±4%, ±3%, ±2%, ±1%, ±0.5%, ±0.4%, ±0.3%, ±0.2%, ±0.1%, 또는 ±0.05%로 수식될 수 있는 수치 값을 의미할 수 있다. 모든 수치 값은 명시적으로 표시되었는지 여부에 관계없이 용어 "약"에 의해 수식된다. 용어 "약"에 의해 수식되는 수치 값은 특정의 식별된 값을 포함한다. 예를 들어, "약 5.0"은 5.0을 포함한다.

[0028] 용어 "저감(abatement)"은 임의의 수단에 의해 야기되는 양의 감소를 의미한다.

[0029] 용어 "연관된(associated)"은 예를 들어 "장착된(equipped with)", "연결된(connected to)" 또는 "연통된(communication with)", 예를 들어 "전기적으로 연결된(electrically connected)" 또는 "유체 연통된(fluid communication with)" 또는 기능을 수행하기 위한 방식으로 달리 연결됨을 의미한다. 용어 "연관된"은 예를 들어 하나 이상의 다른 물품 또는 요소를 통해 직접적으로 연관됨 또는 간접적으로 연관됨을 의미할 수 있다.

[0030] "평균 입자 크기"는 D_{50}과 동의어로, 입자 모집단의 절반은 이 지점 초과의 입자 크기를 갖고, 나머지 절반은 이 지점 미만의 입자 크기를 갖는다는 것을 의미한다. 입자 크기는 일차 입자를 지칭한다. 입자 크기는 예를 들어 ASTM method D4464에 따라 분산액 또는 건조 분말과 함께 레이저 광 산란 기술에 의해 측정될 수 있다. D_{90} 입자 크기 분포는 입자의 90%(수량에 의함)가 서브미크론 크기 입자에 대해서는 주사 전자 현미경(SEM) 또는 투과 전자 현미경(TEM)에 의해 측정되고, 지지체 함유 입자(미크론 크기)에 대해서는 입자 크기 분석기에 의해 측정되는 특정 크기 미만의 페레트 직경(Feret diameter)을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0031] 용어 "촉매"는 화학 반응을 촉진하는 물질을 지칭한다. 촉매는 "촉매 활성 종" 및 이들 활성 종을 담지하거나 지지하는 "담체"를 포함한다.

[0032] 용어 "기능성 물품(functional article)"은 그 위에 배치되는 기능성 코팅 조성물, 특히 촉매 및/또는 흡착제 코팅 조성물을 갖는 기재를 포함하는 물품을 의미한다.

[0033] 본 개시내용에서 용어 "촉매 물품"은 촉매 코팅 조성물을 갖는 기재를 포함하는 물품을 의미한다.

[0034] "CSF"는 벽-유동형 모놀리스(monolith)인 촉매화 그을음 필터를 지칭한다. 벽-유동형 필터는 교번하는 입구 채널 및 출구 채널로 구성되며, 여기서 입구 채널은 출구 단부에서 막혀 있고 출구 채널은 입구 단부에서 막혀 있

다. 입구 채널로 들어가는 그을음-운반 배기 가스 스트림은 출구 채널에서 나가기 전에 필터 벽을 통과하도록 강제된다. 그을음 여과 및 재생 이외에도, CSF는 산화 촉매를 운반하여 CO 및 HC를 CO_2 및 H_2O로 산화시키거나, NO를 NO_2로 산화시켜 하류의 SCR 촉매 작용을 가속하거나, 보다 낮은 온도에서 그을음 입자의 산화를 촉진할 수 있다. CSF는, LNT 촉매 뒤에 위치하는 경우, LNT 탈황 공정 중 H_2S 배출을 억제하기 위해 H_2S 산화 기능을 가질 수 있다. SCR 촉매는 또한, 일부 실시형태에서, SCRoF라고 하는 벽-유동형 필터 상에 직접 코팅될 수도 있다.

[0035] "DOC"는 디젤 엔진의 배기 가스에서 탄화수소 및 일산화탄소를 전환시키는 디젤 산화 촉매를 나타낸다. 전형적으로, DOC는 팔라듐 및/또는 백금과 같은 하나 이상의 백금족 금속; 알루미나와 같은 지지체 물질; HC 저장용 제올라이트; 및 선택적으로 촉진제 및/또는 안정화제를 포함한다.

[0036] "LNT"는 희박 NO_x 트랩을 지칭하며, 이는 백금족 금속, 세리아, 및 희박 조건 동안 NO_x를 흡착하기에 적합한 알칼리 토류 트랩 물질(예를 들어, BaO 또는 MgO)을 함유하는 촉매이다. 풍부 조건 하에, NO_x가 방출되어 질소로 환원된다.

[0037] 본원에서 사용되는 문구 "촉매 시스템"은 2개 이상의 촉매의 조합, 예를 들어, 본 발명의 산화 촉매와 또 다른 촉매, 예를 들어, 희박 NO_x 트랩(LNT), 촉매화된 그을음 필터(CSF), 또는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 조합을 지칭한다. 촉매 시스템은 대안적으로는 2개 이상의 촉매가 함께 혼합되거나 별도의 층으로 코팅되는 워시코트의 형태일 수 있다.

[0038] 상세한 설명 및 청구범위에서 사용되는 용어 "구성된(configured)"은 용어 "포함하는(comprising)" 또는 "함유하는(containing)"과 같이 개방형 용어로 의도된다. 용어 "구성된"은 다른 가능한 물품 또는 요소를 배제하는 것을 의미하지 않는다. 용어 "구성된"은 "개조된(adapted)"과 동등할 수 있다.

[0039] 일반적으로, 용어 "효과적인(effective)"은, 정의된 촉매 활성 또는 저장/방출 활성과 관련하여, 중량 또는 몰수를 기준으로, 예를 들어 약 35% 내지 100% 효과적인, 예를 들어 약 40%, 약 45%, 약 50% 또는 약 55% 내지 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 약 85%, 약 90% 또는 약 95% 효과적인 것을 의미한다.

[0040] "본질적으로 없는"은 "거의 없는 또는 전혀 없는" 또는 "의도적으로 첨가되지 않은" 것을 의미하며, 또한 단지 미량 및/또는 의도하지 않은 양을 갖는 것을 의미한다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, "본질적으로 없는"은, 지시된 조성물의 총 중량을 기준으로, 2 중량%(wt.%) 미만, 1.5 중량% 미만, 1.0 중량% 미만, 0.5 중량% 미만, 0.25 중량% 또는 0.01 중량% 미만을 의미한다.

[0041] 용어 "배기 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은 고체 또는 액체 입자상 물질을 함유할 수 있는 유동 가스의 임의의 조합을 지칭한다. 스트림은 기체 성분을 포함하고, 예를 들어 희박-연소 엔진의 배기 가스이며, 이는 액적, 고체 미립자 등과 같은 특정의 비-기체 성분을 함유할 수 있다. 연소 엔진의 배기 가스 스트림은 전형적으로 연소 생성물(CO_2 및 H_2O), 불완전 연소 생성물(일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)), 질소 산화물(NO_x), 연소성 및/또는 탄소질 입자상 물질(그을음), 및 미반응 산소와 질소를 추가로 포함한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "상류" 및 "하류"는 엔진으로부터 테일파이프까지 엔진 배기 가스 스트림의 유동에 따른 상대적인 방향을 지칭하며, 엔진은 상류 위치에 있고, 테일파이프 및 임의의 오염 저감 물품, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 하류에 있다. 기재의 입구 단부는 "상류" 단부 또는 "전방" 단부와 동의어이다. 출구 단부는 "하류" 단부 또는 "후방" 단부와 동의어이다. 상류 구역은 하류 구역의 상류이다. 상류 구역은 엔진 또는 매니폴드에 더 가까울 수 있으며, 하류 구역은 엔진 또는 매니폴드로부터 더 떨어져 있을 수 있다.

[0042] 용어 "유체 연통하는(in fluid communication)"은 동일한 배기 라인에 위치된 물품을 지칭하는데 사용된다, 즉, 공통 배기 스트림은 서로 유체 연통하는 물품을 관통한다. 유체 연통하는 물품은 배기 라인에서 서로 인접할 수 있다. 대안적으로, 유체 연통하는 물품은 또한 "워시코팅된 모놀리스"라고도 지칭되는 하나 이상의 물품에 의해 분리될 수 있다.

[0043] 본원에서 사용되는 용어 "질소 산화물" 또는 "NO_x"는, NO 또는 NO_2와 같은 질소의 산화물을 지칭한다.

[0044] 본원에서 사용되는 "함침된" 또는 "함침"은 촉매 물질의 지지체 물질의 다공성 구조로의 침투를 지칭한다.

[0045] 본원에 사용되는 용어 "지지체" 또는 "지지체 물질"은 촉매 귀금속이 적용되는 임의의 고 표면적 물질, 예를 들어 금속 산화물 물질을 지칭한다. 용어 "지지체 상"은 "분산된", "혼입된", "함침된", "~ 위", "~ 내", "~위에 침착된" 또는 아니면 이와 관련된 것을 의미한다.

[0046] 본원에 사용된 용어 "선택적인 촉매적 환원"(SCR)은 질소성 환원제를 사용하여 질소 산화물을 이질소(N_2)로 환원시키는 촉매적 공정을 지칭한다.

[0047] 본원에서 사용되는 용어 "기재"는 촉매 조성물, 즉 촉매 코팅이 전형적으로는 워시코트의 형태로 상부에 배치되는 모놀리식(monolithic) 물질을 지칭한다. 일부 실시형태에서, 기재는 관류형 모놀리스 및 모놀리식 벽-유동형 필터이다. 관류형 및 벽-유동형 기재는 또한 예를 들어, 본원에 참조로 포함되는 국제출원 공개공보 WO2016/070090호에 교시되어 있다. 워시코트는 액체 중 지정된 고체 함량(예컨대, 중량 대비 30 내지 90%)의 촉매를 함유하는 슬러리를 제조하고, 이어서 이를 기재 상에 코팅하고 건조함으로써 형성되어, 워시코트 층을 제공한다. "모놀리식 기재"에 대한 언급은 입구에서 출구까지 균질하고 연속적인 일체형 구조물을 의미한다. 워시코트는 액체 비히클에서 입자의 특정 고체 함량(예컨대, 중량 대비 20% 내지 90%)을 함유하는 슬러리를 제조하고, 이어서 이를 기재 상에 코팅하고 건조함으로써 형성되어, 워시코트 층을 제공한다.

[0048] 코팅층과 관련한 용어 "상에(on)" 및 "위에(over)"는 동의어로 사용될 수 있다. 용어 "~ 상에 직접(directly on)"은 직접 접촉하는 것을 의미한다. 개시된 물품은 특정 실시형태에서 제2 코팅 층 "상에" 하나의 코팅 층을 포함하는 것으로 지칭되며, 이러한 용어는, 코팅 층 사이의 직접 접촉이 요구되지 않는(즉, "~ 상에"가 "~ 상에 직접"과 동일시되지 않는), 개재 층을 갖는 실시형태를 포함하는 것으로 의도된다.

[0049] 본원에서 사용되는 용어 "워시코트"는 당업계에서 기재 물질, 예를 들어 허니컴형 담체 부재에 도포되는 촉매 물질 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅의 통상적인 의미를 가지며, 이는 처리되는 가스 스트림의 통과를 가능하게 할 정도로 충분히 다공성이다. 본 개시내용의 금속-촉진된 분자체를 함유하는 워시코트는 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 세리아 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 결합제를 선택적으로 포함할 수 있다. 결합제의 하중은 워시코트의 중량을 기준으로 약 0.1 내지 10 중량%이다. 본원에 사용되고 문헌[Heck, Ronald and Farrauto, Robert, Catalytic Air Pollution Control, New York: Wiley-Interscience, 2002, pp. 18-19]에 기재된 바와 같이, 워시코트 층은 모놀리식 기재 또는 기저 워시코트 층의 표면 상에 배치된 조성적으로 구별되는 물질 층을 포함한다. 기재는 하나 이상의 워시코트 층을 포함할 수 있으며, 각각의 워시코트 층은 어떤 방식으로든 상이할 수 있고/있거나(예를 들어, 입자 크기 또는 결정상과 같은 그의 물리적 특성이 상이할 수 있고) 화학적 촉매 기능이 상이할 수 있다.

[0050] 용어 "차량"은, 예를 들어, 내연 기관을 갖는 임의의 차량을 의미하며, 예를 들어 승객 자동차, 스포츠 유틸리티 차량, 미니밴, 밴, 트럭, 버스, 쓰레기수거 차량, 화물 트럭, 건설용 차량, 중장비, 군사용 차량, 농장 차량 등을 포함한다.

[0051] 달리 나타내지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. "중량 퍼센트(중량%)"는 달리 지시되지 않는 한 임의의 휘발성 물질이 없는 전체 조성물을 기준으로, 즉 건조 고체 함량을 기준으로 한다.

[0052] 본원에 기재된 모든 방법은 본원에서 달리 나타내거나 문맥상 명백하게 모순되지 않는 한, 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에서 제공되는 임의의 및 모든 예, 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~와 같은")의 사용은 단지 물질 및 방법을 더 잘 설명하기 위한 것이며 달리 청구되지 않는 한 범위에 제한을 두지 않는다. 본 명세서의 어떠한 언어도 개시된 물질 및 방법의 실시에 필수적인 것으로서 임의의 비-청구된 요소를 나타내는 것으로서 해석되어서는 안 된다.

[0053] 본원에서 언급되는 모든 미국 특허 출원, 공개된 특허 출원 및 특허는 본원에 참고로 포함된다.

[0054] 비제한적 예시 실시형태:

[0055] 제한 없이, 본 개시내용의 일부 실시형태는 다음을 포함한다:

[0056] 1. 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC)에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물로서,

[0057] 적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질; 및

[0058] 상기 도핑된 알루미나 지지체 물질 상에 지지된 백금족 금속(PGM)을 포함하며;

[0059] 상기 ccDOC는 100,000 h^{-1} 이상의 공간 속도에서 작동하여 산화질소(NO)의 존재 하에 약 250℃ 미만의 온도에서 탄화수소를 라이트 오프하고;

[0060] 상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 적어도 약 15 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질이고/이거나;

[0061] 상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 그램당 300 μmole보다 큰 총 산도를 갖는, 산화 촉매 조성물.

[0062] 2. 실시형태 1에 있어서, 상기 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 그램당 1 μmole보다 큰 브뢴스테드 산도를 갖는, 산화 촉매 조성물.

[0063] 3. 실시형태 1에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 산화물은 티타늄, 규소, 망간, 철, 니켈, 아연, 지르코늄, 주석 또는 이들의 조합의 산화물인, 산화 촉매 조성물.

[0064] 4. 실시형태 1에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 산화물은 실리카, 티타니아, 망간 산화물 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 산화 촉매 조성물.

[0065] 5. 실시형태 1에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 산화물은 티타니아인, 산화 촉매 조성물.

[0066] 6. 실시형태 1에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함하는, 산화 촉매 조성물.

[0067] 7. 실시형태 1에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 PGM을 포함하는, 산화 촉매 조성물.

[0068] 8. 실시형태 1에 있어서, 상기 PGM은 백금 또는 백금과 팔라듐의 혼합물인, 산화 촉매 조성물.

[0069] 9. 실시형태 1에 있어서, 상기 PGM은 백금 대 팔라듐 중량비가 약 1 내지 약 10인 백금과 팔라듐의 혼합물인, 산화 촉매 조성물.

[0070] 10. 실시형태 1에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx)을 포함하는 배기 가스 스트림에서 HC를 효과적으로 산화시키며, 상기 배기 가스 스트림은 100 이상의 HC 대 CO 비를 갖는, 산화 촉매 조성물.

[0071] 11. 실시형태 1에 있어서, 상기 고 표면적 지지체 물질은 적어도 약 90 m^2/g의 표면적을 갖는, 산화 촉매 조성물.

[0072] 12. 실시형태 1에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g 범위의 표면적을 갖는, 산화 촉매 조성물.

[0073] 13. 실시형태 1에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 적어도 약 15 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질인, 산화 촉매 조성물.

[0074] 14. 실시형태 1에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 15 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 20 nm 내지 약 50 nm 범위의 평균 기공 개구 크기를 갖는 큰 기공 물질인, 산화 촉매 조성물.

[0075] 15. 실시형태 1에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 티타니아로 도핑된, 산화 촉매 조성물.

[0076] 16. 실시형태 1에 있어서, 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 티타니아, 또는 약 3 중량% 내지 약 7 중량%의 티타니아로 도핑된, 산화 촉매 조성물.

[0077] 17. 실시형태 15에 있어서, 망간 산화물을 추가로 포함하는 산화 촉매 조성물.

[0078] 18. 실시형태 1에 있어서, 상기 산화 촉매 조성물은 산화 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 백금, 팔라듐 또는 이들의 혼합물을 포함하고;

[0079] 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 알루미나 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 티타니아로 도핑되며;

[0080] 상기 고 표면적 알루미나 지지체 물질은 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g 범위의 표면적, 약 15 nm 내지 약 200 nm의 평균 기공 개구 크기, 또는 둘 모두를 갖는, 산화 촉매 조성물.

[0081] 19. 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 및 질소 산화물(NO_x)을 함유하는 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 시스템으로서,

[0082] 내연 기관의 하류에 위치되며, 기재 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된 실시형태 1 내지 17 중 어느 하나의 산화 촉매 조성물을 포함하는, 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 물품;

[0083] 엔진의 하류에 위치되고 HC, CO 및 NOx의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매(DOC) 물품; 및

[0084] DOC 물품의 하류에 위치된, 질소 산화물(NO_x)의 환원에 적합화된 선택적 촉매 환원(SCR) 물품을 포함하고;

[0085] 상기 모든 촉매 물품은 배기 가스 스트림과 유체 연통되는, 시스템.

[0086] 20. 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림에 존재하는 HC 및 NO_x를 감소시키는 방법으로서,

[0087] 일정량의 HC를 배기 스트림에 도입하여 HC가 풍부한 배기 가스 스트림을 형성하는 단계;

[0088] 상기 HC-풍부 배기 가스 스트림을 실시형태 1 내지 18 중 어느 하나의 산화 촉매 조성물과 접촉시키는 단계 - 상기 산화 촉매 조성물은 기재 상에 배치되고 내연 기관의 하류에 근접 결합된 위치에 위치되어 HC의 연소에 의해 발열을 생성함으로써 가열된 제1 유출물을 형성함 -;

[0089] 상기 가열된 제1 유출물을 HC 및 NO의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매와 접촉시켜 감소된 수준의 HC 및 상승된 수준의 NO_2를 갖는 제2 유출물을 형성하는 단계;

[0090] 상기 디젤 산화 촉매를 빠져나가는 상기 제2 유출물에 환원제를 주입하여 제3 유출물을 얻는 단계; 및

[0091] 상기 제3 유출물을 NO_x의 환원에 적합화된 SCR 촉매와 접촉시켜 HC 및 NO_x의 수준이 감소된 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

[0092] 산화 촉매(DOC) 조성물

[0093] 일부 실시형태에서, 본 개시내용은 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC)에 사용하기 위한 산화 촉매 조성물을 제공하며, 상기 조성물은 적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질; 및 상기 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질 상에 지지된 백금족 금속(PGM)을 포함한다. 조성물의 예시적인 성분은 본원에서 하기에 추가로 설명된다.

[0094] *지지체 물질*

[0095] 일부 실시형태에서, 본원에 기술된 바와 같은 산화 촉매 조성물은 적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된 고 표면적 지지체 물질을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "지지체 물질"은 촉매 종(예를 들어, 백금족 금속)이 예컨대 침전, 회합, 분산, 함침 또는 다른 적합한 방법을 통해 담지되는 기저의 고 표면적 개구 물질을 지칭한다.

[0096] "고 표면적"이란 지지체 물질이 일반적으로 60 m^2/g 초과, 종종 최대 약 200 m^2/g 또는 그 초과, 예를 들어 최대 약 350 m^2/g의 BET 표면적을 나타내는 것을 의미한다. "BET 표면적"은 N_2-흡착 측정에 의해 표면적을 측정하는 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 지칭하는 그의 일반적인 의미를 갖는다. 달리 언급되지 않는 한, "표면적"은 BET 표면적을 지칭한다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 개구 지지체 물질은 적어도 약 90 m^2/g, 예를 들어 약 90 m^2/g 내지 약 200 m^2/g, 또는 약 90 m^2/g 내지 약 150 m^2/g의 표면적을 갖는다.

[0097] 일부 실시형태에서, 고 표면적 지지체 물질은 큰 기공 개구 물질이다. "큰 기공 개구"는 지지체 입자가 적어도 약 15 nm, 예컨대 약 15 nm 내지 약 200 nm의 평균 기공 개구 크기를 갖는 것을 의미한다. 일부 실시형태에서, 기공의 약 80% 초과가 직경이 20 nm보다 크다. 일부 실시형태에서, 기공 직경은 약 20 nm 내지 약 50 nm이다. 기공 직경은 BET 유형의 N_2 흡착 또는 탈착 실험을 사용하여 결정될 수 있다.

[0098] 일부 실시형태에서, 지지체 물질은 내화성 금속 산화물을 포함하며, 이는 가솔린 또는 디젤 엔진 배기 가스와 연관된 온도와 같은 고온에서 화학적 및 물리적 안정성을 나타낸다. 예시적인 내화성 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타니아 등을 포함할뿐만 아니라 예를 들어 원자적으로-도핑된 조합 및 예를 들어 활성 알루미나와 같은 활성화된 화합물을 포함하는 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서,고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 실리카, 알루미나, 티타니아 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 예시적인 공정에서 출발 물질로서 사용되는 유용한 상업적 알루미나는 높은 벌크 밀도 감마-알루미나, 낮은 또는 중간 벌크 밀도 큰 기공 감마-알루미나 및 낮은 벌크 밀도 큰 기공 베마이트 및 감마-알루미나와 같은 활성 알루미나를 포함한다. 일부 실시형태에서,고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 알루미나를 포함한다.

[0099] 일부 실시형태에서, 본원에 개시된 촉매 조성물에 유용한 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 적어도 하나의 금속 산화물로 도핑된다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%의 적어도 하나의 금속 산화물, 예를 들어 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 7 중량%의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량%, 약 2 중량%, 약 3 중량%, 약 4 중량%, 약 5 중량%, 약 6 중량%, 약 7 중량%, 약 8 중량%, 약 9 중량%, 또는 약 10 중량% 내지 약 11 중량%, 약 12 중량%, 약 13 중량%, 약 14 중량%, 약 15 중량%, 약 16 중량%, 약 17 중량%, 약 18 중량%, 약 19 중량%, 또는 약 20 중량%의 적어도 하나의 금속 산화물을 포함한다.

[0100] 적합한 금속 산화물은 티타늄, 규소, 망간, 철, 니켈, 아연, 지르코늄, 주석 및 이들의 조합의 산화물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 티타늄, 규소, 망간, 철, 니켈, 아연, 지르코늄, 주석 또는 이들의 조합의 산화물이다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 실리카, 티타니아, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 티타니아이다.

[0101] 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 티타니아, 산화망간, 산화철, 산화니켈, 산화아연, 지르코니아, 산화주석, 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑된 실리카이다.

[0102] 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 티타니아, 실리카, 산화망간, 산화철, 산화니켈, 산화아연, 지르코니아, 산화주석, 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑된 알루미나이다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 티타니아로 도핑된 알루미나이다.

[0103] 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 알루미나, 실리카, 산화망간, 산화철, 산화니켈, 산화아연, 지르코니아, 산화주석, 또는 이들의 임의의 조합으로 도핑된 티타니아이다.

[0104] 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 3 중량% 내지 약 7 중량%의 티타니아로 도핑된 알루미나이다. 일부 실시형태에서, 티타니아 도핑된 알루미나는 추가로 실리카로 도핑된다. 일부 실시형태에서, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질의 중량을 기준으로 약 5 중량%, 또는 약 10 중량%의 티타니아로 도핑된 알루미나이다.

[0105] 일부 실시형태에서, 도펀트 금속 산화물(들)은 예를 들어 초기 습식 함침 기술을 사용하거나 콜로이드 혼합 산화물 입자를 통해 도입될 수 있다. 일부 실시형태에서, 적어도 하나의 금속 산화물은 혼합 산화물의 형태로 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질 내에 존재하는데, 이는 금속 산화물이 공유 산소 원자를 통해 서로 공유 결합된다는 것을 의미한다.

[0106] *백금족 금속(PGM)*

[0107] 일부 실시형태에서, 본원에 기술된 바와 같은 ccDOC 조성물은 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질 상에 지지된 백금족 금속(PGM)을 포함한다. PGM은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 루테늄(Ru), 로듐(Rh), 오스뮴(Os), 이리듐(Ir), 금(Au), 및 이들의 혼합물을 포함한다. PGM은 임의의 원자가 상태의 PGM을 포함할 수 있다. 본원에 사용되는 용어 "PGM"은 각각의 PGM의 촉매 활성 형태 및 상응하는 PGM 화합물, 착물 등을 지칭하며, 이는 하소 또는 촉매의 사용 시에 분해되거나 또는 촉매 활성 형태, 일반적으로 금속 또는 금속 산화물로 전환될 수 있다. PGM은 원자가가 0인 금속 형태("PGM(0)")로 존재할 수 있거나, 또는 PGM은 산화물 형태(예를 들어, 백금 또는 그의 산화물을 포함하지만, 이에 제한되지 않음)로 존재할 수 있다. PGM(0)의 양은 한외여과, 이어서 유도 결합 플라즈마/광학 방출 분광법(ICP-OES), 또는 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 측정될 수 있다.

[0108] 일부 실시형태에서, PGM은 백금, 팔라듐, 루테늄, 금 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, PGM은 백금, 팔라듐 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, PGM은 백금 및 팔라듐의 조합이다. Pt/Pd 조합에 대한 예시적인 중량비는 약 30 내지 약 1의 Pt:Pd, 예를 들어 약 30:1, 약 25:1, 약 20:1, 약 15:1, 약 10:1, 약 5:1, 약 4:1, 약 3:1, 약 2:1, 또는 약 1:1 Pt/Pd의 중량비를 포함한다. 일부 실시형태에서, Pt/Pd 중량비는 약 30:1이다. 일부 실시형태에서, Pt/Pd 중량비는 약 20:1이다. 일부 실시형태에서, Pt/Pd 중량비는 약 10:1이다. 일부 실시형태에서, Pt/Pd 중량비는 약 10:1 내지 약 1:1이다. 각각의 경우에, 중량비는 원소(금속) 기준이다.

[0109] 일부 실시형태에서, PGM은 지지된 PGM을 포함하는 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질의 총 중량에 기

초하여 금속 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량% 범위의 양으로 존재할 수 있다. 일부 실시형태에서, ccDOC 조성물은, 지지된 PGM을 포함하는 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질의 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량%, 약 0.5 중량%, 약 1.0 중량%, 약 1.5 중량% 또는 약 2.0 중량% 내지 약 3 중량%, 약 5 중량%, 약 7 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량%, 약 12 중량%, 약 15 중량%, 약 16 중량%, 약 17 중량%, 약 18 중량%, 약 19 중량% 또는 약 20 중량%의 예를 들어 Pt 또는 Pt/Pd를 포함할 수 있다.

[0110] 전술한 설명은 산화 촉매 조성물의 PGM 및 도펀트에 대한 몇 가지 적합한 범위 또는 양을 제공하지만, 이들 성분 중 하나에 대한 각각의 개시된 범위 또는 양은 다른 성분에 대한 개시된 범위 또는 양과 조합되어 새로운 범위 또는 하위 범위를 형성할 수 있음에 유의해야 한다. 이러한 실시형태는 또한 본 개시내용에 의해 명백하게 고려된다.

[0111] 산화 촉매 조성물의 제조

[0112] 일부 실시형태에서, PGM 및/또는 도펀트 금속 산화물은 예를 들어 그 위에 PGM 및/또는 도펀트 금속 산화물의 가용성 전구체를 분산시킴으로써 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질 상에 지지(예를 들어, 분산 또는 함침)될 수 있다. 일부 실시형태에서, 본원에 기술된 바와 같은 산화 촉매 조성물의 제조는 PGM 전구체(예를 들어, 백금 및/또는 팔라듐 염) 및 도펀트 금속 산화물 전구체를 개별적으로 또는 혼합물로서 포함하는 용액으로 입자상 형태의 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질을 처리(예를 들어, 함침)하는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 도핑된 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질은 PGM으로 함침되기 전에 별도로 제조되거나 상업적으로 입수된다. PGM은 임의의 적절한 수단, 예를 들어 초기 습윤, 공침 또는 당업계에 공지된 다른 방법에 의해 지지체 물질 내로 또는 그 상으로 도입될 수 있다. 일부 실시형태에서, 지지체 물질에 PGM을 함침시키거나 그 상에 PGM을 배치하는 적절한 방법은 원하는 PGM 전구체(예를 들어, 백금 화합물 및/또는 팔라듐 화합물)의 용액의 혼합물을 제조하여 슬러리를 생성하는 것이다. 적합한 PGM 전구체의 비제한적인 예는 질산 팔라듐, 테트라암민 팔라듐 니트레이트, 테트라암민 백금 아세테이트, 및 질산 백금을 포함한다. 일부 실시형태에서, 하소 단계 동안 및/또는 조성물의 초기 사용 단계 동안, 이러한 화합물은 촉매 활성 형태의 금속 또는 이의 화합물로 전환된다. 일부 실시형태에서, 슬러리는, 예를 들어, 약 2 내지 약 7 미만의 pH를 갖는 산성이다. 슬러리의 pH는 적당한 양의 무기산 또는 유기산을 슬러리에 첨가함으로써 낮출 수 있다. 일부 실시형태에서, 산과 원료의 상용성을 고려할 때 둘 모두의 조합이 사용될 수 있다. 무기산은 질산을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 유기산은 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타민산, 아디프산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 타르타르산, 시트르산 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 일부 실시형태에서, 슬러리는 건조 및 하소되어 산화 촉매 조성물을 제공한다. 일부 실시형태에서, PGM은 지지체 물질에 분산, 함침, 배치 또는 함유되는 것으로 설명될 수 있다.

[0113] 개시되는 산화 촉매 조성물은, 일부 실시형태에서, 초기 습윤 함침 방법을 통해 제조될 수 있다. 일부 실시형태에서, 모세관 함침 또는 건식 함침으로도 불리는 초기 습윤 함침 기술은 불균질 물질, 즉 촉매의 합성을 위해 사용된다. 일부 실시형태에서, 금속 전구체(예를 들어, 본원에 개시된 바와 같은 PGM 전구체 또는 도펀트, 또는 둘 모두)는 수용액 또는 유기 용액에 용해된 다음, 금속 함유 용액이 함침될 물질(예를 들어, 고 표면적 큰 기공 개구 지지체 물질)에 첨가되며, 이는 첨가된 용액의 부피와 동일한 기공 부피를 포함한다. 일부 실시형태에서, 모세관 작용은 용액을 지지체 물질의 기공으로 끌어들인다. 일부 실시형태에서, 지지체 물질 기공 부피를 초과하여 첨가된 용액은 용액 수송이 모세관 작용 과정으로부터 훨씬 더 느린 확산 과정으로 변화되도록 한다. 일부 실시형태에서, 그 다음 함침된 물질은 건조되고 하소되어 용액 내의 휘발성 성분을 제거하여 물질의 표면에 활성 종(예를 들어, PGM)을 침착시킬 수 있다. 일부 실시형태에서, 최대 로딩은 용액에서 전구체의 용해도에 의해 제한된다. 일부 실시형태에서, 함침된 지지체 물질의 농도 프로파일은 함침 및 건조 동안 기공 내의 물질 전달 조건에 의존한다.

[0114] 일부 실시형태에서, PGM은 지지체 상에 분산되거나 그에 함침되는 것과 대조적으로, 직경이 1 내지 15 나노미터 이하만큼 작은 미세 입자와 같은 입자상 형태로 산화 촉매 조성물에 제공될 수 있다.

[0115] 촉매 물품

[0116] 일부 실시형태에서, 근접-결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 물품은 본원에 개시된 바와 같은 산화 촉매 조성물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 물품은 그의 적어도 일부분 상에 배치된 본원에서 개시되는 산화 촉매 조성물을 갖는 기재를 포함한다. 적합한 예시적 기재는 본원의 아래에서 설명된다.

[0117] 기재

[0118] 일부 실시형태에서, 본 발명의 산화 촉매 조성물은 기재 상에 배치되어 촉매 물품을 형성한다. 일부 실시형태에서, 기재를 포함하는 촉매 물품은 배기 가스 처리 시스템(예를 들어, 본원에서 개시되는 산화 촉매 조성물을 포함하는 물품을 포함하지만 이에 제한되지 않는 촉매 물품)의 일부로서 사용된다. 일부 실시형태에서, 유용한 기재는 실린더와 유사한, 길이 및 지름 및 부피를 갖는 3차원이다. 형상은 실린더와 반드시 부합해야 하는 것은 아니다. 일부 실시형태에서, 길이는 입구 단부와 출구 단부로 한정되는 축방향 길이이다.

[0119] 일부 실시형태에서, 개시된 조성물(들)을 위한 기재는 자동차 촉매를 제조하는데 사용되는 임의의 물질로 구성될 수 있고, 금속 또는 세라믹 허니컴 구조를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 기재는 전형적으로는 그 위에 워시코트 조성물이 적용되어 부착되고, 그에 의해 촉매 조성물에 대한 기재로서 작용하는 복수의 벽 표면을 제공한다.

[0120] 일부 실시형태에서, 세라믹 기재는 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어 코디어라이트, 코디어라이트-α-알루미나, 알루미늄 티타네이트, 실리콘 티타네이트, 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 지르콘 멀라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카-마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트, α-알루미나, 알루미노실리케이트 등으로 제조될 수 있다.

[0121] 일부 실시형태에서, 기재는 하나 이상의 금속 또는 금속 합금을 포함하는 금속성일 수 있다. 일부 실시형태에서, 금속 기재는 채널 벽에 개구 또는 "펀치 아웃(punch-out)"이 있는 것과 같은 임의의 금속 기재를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 금속 기재는 펠릿, 주름 시트 또는 모놀리식 발포체와 같은 다양한 형태로 사용될 수 있다. 금속성 기재의 일부 예는 내열성 비금속 합금, 예를 들어 철이 실질적이거나 또는 주요 성분인 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 합금은 니켈, 크롬 및 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있으며, 이들 금속 전체는 유리하게는 합금의 적어도 약 15 중량%(wt.%), 예를 들어, 각각의 경우에 기재의 중량을 기준으로, 약 10 내지 약 25 중량%의 크롬, 약 1 내지 약 8 중량%의 알루미늄, 및 0 내지 약 20 중량%의 니켈을 포함할 수 있다. 금속성 기재의 예는 예를 들어 직선 채널을 갖는 기재; 가스 유동을 방해하고 채널들 사이의 가스 유동의 연통을 개방하기 위해 축 방향 채널을 따라 돌출된 블레이드를 갖는 기재; 및 블레이드 및 또한 채널들 사이의 가스 수송을 향상시켜 모놀리스 전체에 걸쳐 방사상 가스 수송을 가능하게 하는 구멍을 갖는 기재를 포함한다. 일부 실시형태에서, 금속 기재는 근접-결합된 위치에서 사용되어, 기재의 빠른 가열 및 그에 상응하게 그 안에 코팅된 촉매 조성물(예를 들어, 산화 촉매 조성물)의 빠른 가열을 가능하게 할 수 있다.

[0122] 예를 들어, 통로가 그를 통한 유체 유동에 대해 개방되도록 기재의 입구 또는 출구 면으로부터 그를 통하여 연장되는 미세하고 평행한 가스 유동 통로를 갖는 유형의 모놀리식 기재("관류형 기재")와 같은, 본원에서 개시되는 촉매 물품에 적합한 임의의 기재가 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 적합한 기재는 기재의 종축을 따라 연장되는 복수의 미세하고 실질적으로 평행한 가스 유동 통로를 갖는 유형이며, 여기서 전형적으로 각각의 통로는 기재 본체의 하나의 단부에서 차단되고, 교번 통로는 반대쪽 단부 면에서 차단된다("벽-유동형 필터"). 관류형 및 벽-유동형 기재는 또한, 예를 들어, 그의 전체 내용이 본원에서 참고로 포함되는 국제 공개 WO2016/070090호에 교시되어 있다.

[0123] 일부 실시형태에서, 촉매 기재는 벽-유동형 필터 또는 관류형 기재 형태의 허니컴 기재를 포함한다. 일부 실시형태에서, 기재는 벽-유동형 필터이다. 예시적인 관류형 기재 및 벽-유동형 필터는 이하 본원에서 추가로 논의될 것이다.

[0124] 관류형 기재

[0125] 일부 실시형태에서, 기재는 관류형 기재(예를 들어, 관류형 허니컴 모놀리식 기재를 포함하는 모놀리식 기재)이다. 일부 실시형태에서, 관류형 기재는 통로가 유체 유동에 개방되도록 기재의 입구 단부에서 출구 단부까지 연장되는 미세하고 평행한 가스 유동 통로를 갖는다. 일부 실시형태에서, 유체 입구에서 유체 출구까지 본질적으로 직선 경로인 통로는 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하도록 촉매 코팅이 그 위에 배치되어 있는 벽에 의해 정의된다. 일부 실시형태에서, 관류형 기재의 유동 통로는 박벽 채널(thin-walled channel)로서, 이러한 채널은 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인파형, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적절한 단면 형상 및 크기를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 관류형 기재는 전술한 바와 같이 세라믹 또는 금속일 수 있다.

[0126] 관류형 기재는, 예를 들어, 약 50 in^3 내지 약 1200 in^3의 부피, 약 60 제곱 인치당 셀(cpsi) 내지 약 500 cpsi 또는 약 900 cpsi 이하, 예를 들어 약 200 cpsi 내지 약 400 cpsi의 세포 밀도(입구 개구) 및 약 50 미크론 내지 약 200 미크론 또는 약 400 미크론의 벽 두께를 가질 수 있다. 도 1a 및 도 1b는 본원에서 기술되는 촉매 조성물로 코팅된 관류형 기재 형태의 예시적인 기재(2)를 예시한다. 도 1a를 참조하면, 예시적인 기재(2)는 원통

형 형상 및 원통형 외부 표면(4), 상류 단부 면(6), 및 단부 면(6)과 동일한 대응하는 하류 단부 면(8)을 갖는다. 예시적인 기재(2)는 그 안에 형성된 복수의 미세하고 평행한 가스 유동 통로(10)를 갖는다. 도 1b에 도시된 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고 담체(2)를 통해 상류 단부 면(6)에서 하류 단부 면(8)까지 연장되며, 상기 통로(10)는 유체, 예를 들어 가스 스트림이 그의 가스 유동 통로(10)를 통해 담체(2)를 종방향으로 관통하여 유동할 수 있도록 방해받지 않는다. 도 1b에서 보다 쉽게 볼 수 있는 바와 같이, 벽(12)은 가스 유동 통로(10)가 실질적으로 정다각형 형상을 갖도록 치수화되고 구성된다. 도시된 바와 같이, 촉매 조성물은 경우에 따라 다수의 별개의 층으로 적용될 수 있다. 예시된 실시형태에서, 촉매 조성물은 담체 부재의 벽(12)에 부착된 별개의 하부 층(14) 및 상기 하부 층(14) 위에 코팅된 제2 별개의 상부 층(16) 둘 모두로 이루어진다. 본 개시내용은 예를 들어 하나 이상(예를 들어, 2개, 3개, 또는 4개 이상)의 촉매 조성물 층을 포함하며, 도 1b에 예시된 2층 실시형태로 제한되지 않는다. 추가의 예시적 코팅 구성이 본원에서 하기에 개시된다.

[0127] 벽-유동형 필터 기재

[0128] 일부 실시형태에서, 기재는 벽-유동 필터이고, 이는 기재의 종축을 따라 연장되는 복수의 미세, 실질적으로 평행한 가스 유동 통로를 가질 수 있다. 일부 실시형태에서, 각 통로는 기재 본체의 일 단부에서 차단되고 교대 통로는 대향하는 단부면에서 차단된다. 이러한 예시적 모놀리식 벽-유동형 필터 기재는 단면의 평방 인치당 최대 약 900개 또는 그 이상의 유동 통로(또는 "셀")를 함유할 수 있지만, 훨씬 더 적게 사용될 수도 있다. 예를 들어, 기재는 약 7 내지 600, 보다 일반적으로는 약 100 내지 400개의 셀/평방인치("cpsi")를 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형이거나, 또는 기타 다각형 형상인 단면을 가질 수 있다.

[0129] 예시적인 모놀리식 벽-유동형 필터 기재 단면의 단면도가 도 2에 도시되어 있으며, 교번하는 막힌 통로 및 개방 통로(셀)가 도시되어 있다. 차단되거나 또는 막힌 단부(100)는 개방 통로(101)와 교번하며, 각각의 대향 단부는 각각 개방 및 차단된다. 필터는 입구 단부(102) 및 출구 단부(103)를 갖는다. 다공성 셀 벽(104)을 가로 지르는 화살표는 개방 셀 단부로 들어가고 다공성 셀 벽(104)을 통해 확산되어 개방 출구 셀 단부를 나가는 배기 가스 유동을 나타낸다. 막힌 단부(100)는 가스 유동을 방지하고 셀 벽을 통한 확산을 촉진한다. 각각의 셀 벽은 입구 측(104a) 및 출구 측(104b)을 가질 것이다. 통로는 셀 벽으로 둘러싸여 있다.

[0130] 일부 실시형태에서, 벽-유동형 필터 물품 기재는, 예를 들어, 약 50 cm^3, 약 100 cm^3, 약 200 cm^3, 약 300 cm^3, 약 400 cm^3, 약 500 cm^3, 약 600 cm^3, 약 700 cm^3, 약 800 cm^3, 약 900 cm^3 또는 약 1000 cm^3 내지 약 1500 cm^3, 약 2000 cm^3, 약 2500 cm^3, 약 3000 cm^3, 약 3500 cm^3, 약 4000 cm^3, 약 4500 cm^3 또는 약 5000 cm^3의 체적을 가질 수 있다. 벽-유동형 필터 기재는 전형적으로는 약 50 미크론 내지 약 2000 미크론, 예를 들어 약 50 미크론 내지 약 450 미크론 또는 약 150 미크론 내지 약 400 미크론의 벽 두께를 갖는다.

[0131] 일부 실시형태에서, 벽-유동형 필터의 벽은 다공성이며, 기능성 코팅의 배치 전에 적어도 약 50% 또는 적어도 약 60%의 벽 기공률 및 적어도 약 5 미크론의 평균 기공 크기를 갖는다. 예를 들어, 벽-유동형 필터 물품 기재는 일부 실시형태에서 ≥ 50%, ≥ 60%, ≥ 65% 또는 ≥ 70%의 기공률을 갖는다. 예를 들어, 일부 실시형태의 벽-유동형 필터 물품 기재는 촉매 코팅의 배치 전에 약 50%, 약 60%, 약 65% 또는 약 70% 내지 약 75%, 약 80% 또는 약 85%의 벽 기공률 및 약 5 미크론, 약 10 미크론, 약 20 미크론, 약 30 미크론, 약 40 미크론 또는 약 50 미크론 내지 약 60 미크론, 약 70 미크론, 약 80 미크론, 약 90 미크론 또는 약 100 미크론의 평균 기공 크기를 갖는다. "벽 기공률" 및 "기재 기공률"이라는 용어는 동일한 의미이며 상호 교환 가능하다. 기공률은 기재의 공극 체적을 총 체적으로 나눈 비이다. 기공 크기는 질소 기공 크기 분석을 위한 ISO15901-2(정적 체적계) 절차에 따라 측정할 수 있다. 질소 기공 크기는 Micromeritics TRISTAR 3000 시리즈 기기에서 측정할 수 있다. 질소 기공 크기는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 계산 및 33개의 탈착점을 사용하여 측정할 수 있다. 유용한 벽-유동형 필터는 높은 기공률을 가져 작동 중에 과도한 배압 없이 촉매 조성물의 고 로딩을 허용한다.

[0132] 코팅 조성물 및 구성

[0133] 일부 실시형태에서, 본 개시내용의 촉매적 물품을 생성하기 위해, 본원에 기재된 기재를 본원에 개시된 촉매 조성물과 접촉시켜서 코팅을 제공한다(예를 들어, 촉매 조성물 입자를 포함하는 슬러리가 기재 상에 배치된다). 기재 상의 산화 촉매 조성물의 코팅은 본원에서는, 예를 들어, "촉매 코팅 조성물" 또는 "촉매 코팅"으로 지칭된다. 용어 "촉매 조성물" 및 "촉매 코팅 조성물"은 동의어이다.

[0134] 일부 실시형태에서, 본원에서 개시되는 산화 촉매 조성물은 결합제, 예를 들어 지르코닐 아세테이트와 같은 적합한 전구체 또는 지르코닐 니트레이트와 같은 임의의 다른 적합한 지르코늄 전구체로부터 유도되는 ZrO_2 결합제

를 사용하여 제조될 수 있다. 일부 실시형태에서, 지르코닐 아세테이트 결합제는, 예를 들어, 촉매가 적어도 약 600℃, 예를 들어, 약 800℃의 고온 및 약 5% 이상의 고온 수증기 환경에 노출될 때 열 노화 후에도 균질하고 손상되지 않으며 온전하게 유지되는 코팅을 제공한다. 일부 실시형태에서, 결합제는 알루미나 및 실리카를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 알루미나 결합제는 예를 들어 알루미늄 산화물, 알루미늄 수산화물 및 알루미늄 옥시수산화물을 포함한다. 알루미늄 염 및 알루미나의 콜로이드 형태가 또한 사용될 수 있다. 실리카 결합제는 실리케이트 및 콜로이드성 실리카를 포함한 다양한 형태의 SiO_2를 포함한다. 일부 실시형태에서, 결합제 조성물은 지르코니아, 알루미나 및 실리카의 임의의 조합을 포함한다. 일부 실시형태에서, 결합제는 베마이트, 감마-알루미나, 또는 델타/세타 알루미나, 및 실리카 졸을 포함한다. 일부 실시형태에서, 존재하는 경우, 결합제는 총 워시코트 로딩의 약 1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다. 일부 실시형태에서, 결합제는 지르코니아계 또는 실리카계, 예를 들어, 지르코늄 아세테이트, 지르코니아 졸 또는 실리카 졸일 수 있다. 일부 실시형태에서, 존재하는 경우, 알루미나 결합제는 약 0.05 g/in^3 내지 약 1 g/in^3의 양으로 사용된다. 일부 실시형태에서, 결합제는 알루미나이다.

[0135] 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 하나 이상의 코팅 층을 포함할 수 있으며, 여기서 적어도 하나의 층은 본원에 개시된 바와 같은 산화 촉매 조성물을 포함한다. 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 단일 층 또는 다수의 코팅 층을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 기재의 적어도 일부에 배치되고 부착되는 하나 이상의 얇은 부착성 코팅 층을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 전체 코팅은 개별적 "코팅층"을 포함한다.

[0136] 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 하나 이상의 촉매 층 및 하나 이상의 촉매 층의 조합의 사용을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 물질은 기재 벽의 입구 측 단독, 출구 측 단독, 입구 측과 출구 측 둘 모두 상에 존재할 수 있거나, 벽 자체가 촉매 물질의 전부 또는 일부로 이루어질 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 기재 벽 표면 상에 및/또는 기재 벽의 기공에, 즉, 기재 벽 "에" 및/또는 "상에" 있을 수 있다. 따라서, "기재 상에 배치된 촉매 코팅"이라는 어구는 임의의 표면 상, 예를 들어, 벽 표면 상 및/또는 기공 표면 상을 의미한다.

[0137] 일부 실시형태에서, 촉매 조성물은 그 위에 촉매 활성 종을 갖는 지지체 물질을 함유하는 워시코트 형태로 적용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 워시코트는 액체 비히클에서 명시된 고체 함량(예를 들어, 10 중량% 내지 60 중량%)의 지지체를 함유하는 슬러리를 제조하고, 이어서 이것을 기재 상에 적용하고, 건조시키고, 하소시켜 코팅 층을 제공함으로써 형성된다. 일부 실시형태에서, 다중 코팅 층이 적용되는 경우, 기재는 각각의 층이 적용된 후 및/또는 다수의 원하는 다중 층이 적용된 후 건조되고 하소된다. 일부 실시형태에서, 촉매 물질(들)은 워시코트로서 기재에 도포된다. 일부 실시형태에서, 결합제가 또한 전술된 바와 같이 사용될 수 있다.

[0138] 일부 실시형태에서, 촉매 조성물(들)은 허니컴형 기재와 같은 촉매 기재를 코팅하기 위한 목적으로 물과 독립적으로 혼합되어 슬러리를 형성한다. 일부 실시형태에서, 촉매 입자 이외에도, 슬러리는 결합제(예를 들어, 알루미나, 실리카), 수용성 또는 수분산성 안정화제, 촉진제, 회합성(associative) 증점제, 및/또는 계면활성제(음이온성, 양이온성, 비이온성, 또는 양쪽성 계면활성제를 포함함)를 선택적으로 함유할 수 있다. 일부 실시형태에서, 슬러리에 대한 pH 범위는 약 3 내지 약 6이다. 따라서, 산성 또는 염기성 종을 슬러리에 첨가하여 pH를 조정할 수 있다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 슬러리의 pH는 수산화암모늄 또는 수성 질산을 첨가함으로써 조절된다.

[0139] 일부 실시형태에서, 슬러리는 입자의 혼합과 균질한 물질의 형성을 향상시키기 위해 밀링(milling)될 수 있다. 일부 실시형태에서, 밀링(milling)은 볼 밀(ball mill), 연속 밀(continuous mill) 또는 기타 유사한 장비에서 이루어지고, 슬러리의 고체 함량은, 예를 들어, 약 20 중량% 내지 약 60 중량%, 더욱 구체적으로 약 20 중량% % 내지 약 40 중량%일 수 있다. 일부 실시형태에서, 밀링 후 슬러리는 약 10 미크론 내지 약 40 미크론, 예컨대 약 10 미크론 내지 약 30 미크론, 예를 들어, 약 10 미크론 내지 약 15 미크론의 D_{90} 입자 크기를 특징으로 한다.

[0140] 이어서, 슬러리는 당업계에 알려진 임의의 워시코트 기술을 사용하여 촉매 기재 상에 코팅된다. 일부 실시형태에서, 촉매 기재는 슬러리에 1회 이상 침지되거나 그렇지 않으면 슬러리로 코팅된다. 이후, 일부 실시형태에서, 코팅된 기재를 승온(예를 들어, 100℃ 내지 150℃)에서 일정 기간(예를 들어, 10분 내지 3시간) 동안 건조시킨 후, 일부 실시형태에서, 예를 들어 400℃ 내지 600℃에서, 일부 실시형태에서 약 10분 내지 약 3시간 동안 가열함으로써 소성시킨다. 건조 및 하소 후, 최종 워시코트 코팅 층은 본질적으로 용매가 없는 것으로 볼 수 있다.

[0141] 일부 실시형태에서, 하소 후, 전술된 워시코트 기술에 의해 수득되는 촉매 로딩은 기재의 코팅 중량 및 비코팅

중량의 차이를 계산함으로써 측정될 수 있다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 로딩은 일부 실시형태에서 슬러리 레올로지를 변경함으로써 조정될 수 있다. 일부 실시형태에서, 워시코트를 생성하기 위한 코팅/건조/하소 공정은 코팅을 원하는 로딩 수준 또는 두께로 구축하기 위해 필요에 따라 반복될 수 있으며, 이는 하나 초과의 워시코트가 적용될 수 있음을 의미한다.

[0142] 일부 실시형태에서, 워시코트(들)는 상이한 코팅 층이 기재와 직접 접촉될 수 있도록 적용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 하나 이상의 "언더코트(undercoat)"가 존재하여, 촉매 또는 흡착제 코팅 층 또는 코팅 층들의 적어도 일부는 기재와 직접 접촉하지 않을 수 있다(오히려, 언더코트와 접촉된다). 일부 실시형태에서, 하나 이상의 "오버코트(overcoat)"가 또한 존재하여, 코팅 층 또는 코팅 층들의 적어도 일부는 가스 스트림 또는 대기에 직접 노출되지 않을 수 있다(오히려, 오버코트와 접촉된다). 일부 실시형태에서, 촉매 조성물은 기재 위의 하부 층 내에 존재할 수 있다.

[0143] 일부 실시형태에서, 촉매 조성물은 하부 코팅층 상의 상부 코팅층 내에 있을 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 조성물은 상부 층 및 하부 층 내에 존재할 수 있다. 일부 실시형태에서, 임의의 하나의 층은 기재의 전체 축방향 길이를 연장할 수 있고, 예를 들어 하부 층은 기재의 전체 축방향 길이를 연장할 수 있고, 상부 층도 또한 하부 층 상에서 기재의 전체 축방향 길이를 연장할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상부 및 하부 층 각각은 입구 또는 출구 단부 중 어느 하나로부터 연장될 수 있다.

[0144] 예를 들어, 하부 코팅 층과 상부 코팅 층 둘 모두는 동일한 기재 단부로부터 연장될 수 있으며, 여기서 상부 층은 하부 층과 부분적으로 또는 완전히 중첩하고, 하부 층은 기재의 부분 길이 또는 전체 길이로 연장되고, 상부 층은 기재의 부분 길이 또는 전체 길이로 연장된다. 대안적으로, 상부 층은 하부 층의 일부와 중첩할 수 있다. 예를 들어, 하부 층은, 입구 단부 또는 출구 단부로부터, 기재의 전체 길이를 연장할 수 있고, 상부 층은 기재 길이의 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 약 90%로 연장될 수 있다.

[0145] 일부 실시형태에서, 하부 층은 입구 단부 또는 출구 단부로부터 기재 길이의 약 10%, 약 15%, 약 25%, 약 30%, 약 40%, 약 45%, 약 50%, 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 약 85% 또는 약 95%를 연장할 수 있고, 상부 층은 입구 단부 또는 출구 단부로부터 기재 길이의 약 10%, 약 15%, 약 25%, 약 30%, 약 40%, 약 45%, 약 50%, 약 55%, 약 60%, 약 65%, 약 70%, 약 75%, 약 80%, 약 85% 또는 약 95%를 연장할 수 있으며, 상부 층의 적어도 일부는 하부 층과 중첩된다. 이러한 "위에 덮혀 있는" 구역은, 예를 들어 기재 길이의 약 5% 내지 약 80%, 예를 들어 기재 길이의 약 5%, 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60% 또는 약 70% 연장될 수 있다.

[0146] 일부 실시형태에서, 상부 및/또는 하부 코팅 층은 기재와 접촉할 수 있다. 일부 실시형태에서, 하나 이상의 "언더코트(undercoat)"가 존재하여, 상부 및/또는 하부 코팅 층의 적어도 일부는 기재와 직접 접촉하지 않을 수 있다(오히려, 언더코트와 접촉된다). 일부 실시형태에서, 하나 이상의 "오버코트"가 또한 존재하여, 상부 및/또는 하부 코팅 층의 적어도 일부는 가스성 스트림 또는 대기에 직접 노출되지 않을 수 있다(오히려, 오버코트와 접촉된다). 일부 실시형태에서, 언더코트는 코팅 층 "아래(under)"의 층이고, 오버코트는 코팅 층 "위(over)"의 층이며, 중간 층은 두 코팅 층들 "사이(between)"의 층이다.

[0147] 일부 실시형태에서, 상부 및 하부 코팅 층은 임의의 중간 층 없이 서로 직접 접촉할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상이한 코팅 층들은 두 구역 사이의 "갭(gap)"으로 직접 접촉되지 않을 수 있다. 일부 실시형태에서, 있는 경우 중간 층은 상부 및 하부 층이 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다. 일부 실시형태에서, 중간 층은 상부 층과 하부 층이 직접 접촉하는 것을 부분적으로 방지하고, 따라서 상부 층과 하부 층 사이의 부분적인 직접 접촉을 허용할 수 있다. 일부 실시형태에서, 중간층(들), 언더코트(들), 및 오버코트(들)는 하나 이상의 촉매를 함유할 수 있거나, 촉매가 없을 수 있다. 일부 실시형태에서, 본 발명의 촉매 코팅은 하나 초과의 동일한 층, 예를 들어, 동일한 촉매 조성물을 함유하는 하나 초과의 층을 포함할 수 있다.

[0148] 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 유리하게는 구역화된 촉매 층을 포함하여 "구역화"될 수 있으며, 즉 여기서 촉매 코팅은 기재의 축방향 길이 전체에 걸쳐 다양한 조성을 함유한다. 이것은 또한 "측방향 구역화된" 것으로 설명될 수 있다. 예를 들어, 층은 입구 단부에서 출구 단부를 향해 기재 길이의 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 약 90%를 연장할 수 있다. 다른 층은 출구 단부에서 입구 단부를 향해 기재 길이의 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60%, 약 70%, 약 80%, 또는 약 90%를 연장할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상이한 코팅 층들은 서로 인접하고 서로 중첩되지 않을 수 있다. 대안적으로, 상이한 층은 서로 일부가 중첩되어 제3 "중간" 구역을 제공할 수 있다. 중간 구역은, 예를 들어, 기재 길이의 약 5% 내지 약 80%, 예를 들어 기재 길이의 약 5%, 약 10%, 약 20%, 약 30%, 약 40%, 약 50%, 약 60% 또는 약 70%를 연

장할 수 있다.

[0149] 일부 실시형태에서, 상이한 층들은 각각 기재의 전체 길이를 연장할 수 있거나, 각각 기재의 길이의 일부를 연장할 수 있으며, 부분적으로 또는 전체적으로 서로 위에 놓이거나 아래에 놓일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상이한 층들 각각은 입구 단부 또는 출구 단부로부터 연장될 수 있다. 일부 실시형태에서, 상이한 촉매 조성물은 각각의 별개의 코팅 층에 존재할 수 있다. 일부 실시형태에서, 촉매 코팅은 하나 초과의 동일한 층을 포함할 수 있다.

[0150] 본 개시내용의 구역은 코팅층의 관계에 의해 정의된다. 상이한 코팅 층들과 관련하여, 다수의 가능한 구역화 구성이 있다. 예를 들어, 상류 구역 및 하류 구역이 있을 수 있고, 상류 구역, 중간 구역, 및 하류 구역이 있을 수 있고, 4개의 상이한 구역 등이 있을 수 있다. 2개의 층이 인접하고 중첩하지 않는 경우, 상류 및 하류 구역이 있다. 2개의 층이 어느 정도 중첩하는 경우, 상류, 하류 및 중간 구역이 있다. 예를 들어, 코팅 층이 기재의 전체 길이를 연장하고 상이한 코팅 층들이 출구 단부로부터 특정 길이를 연장하여 제1 코팅 층의 일부와 중첩하는 경우, 상류 및 하류 구역이 있다.

[0151] 일부 실시형태에서, 제1 및 제2 코팅 층은 제1 위에 제2 또는 제2 위에 제1로(즉, 상부/하부) 중첩될 수 있으며, 예를 들어, 여기서 제1 코팅 층은 입구 단부로부터 출구 단부를 향해 연장되고, 제2 코팅 층은 출구 단부로부터 입구 단부를 향해 연장된다. 이러한 경우, 촉매 코팅은 상류 구역, 중간(중첩) 구역 및 하류 구역을 포함할 것이다. 제1 코팅 층 및/또는 제2 코팅 층은 전술된 상부 층 및/또는 하부 층과 동의어일 수 있다.

[0152] 일부 실시형태에서, 제1 코팅 층은 입구 단부로부터 출구 단부를 향해 연장될 수 있고, 제2 코팅 층은 출구 단부로부터 입구 단부를 향해 연장될 수 있으며, 여기서 층들은 서로 중첩되지 않고, 예를 들어 그들은 인접할 수 있다.

[0153] 도 3a, 도 3b 및 도 3c는 2개의 코팅 층을 갖는 일부 가능한 코팅 층 구성을 도시하며, 상기 코팅 층들 중 적어도 하나는 본원에서 개시되는 촉매 조성물을 포함한다. 코팅 층(201)(상부 코트) 및 코팅 층(202)(하부 코트)이 그 위에 배치되는 기재 벽(200)이 도시되어 있다. 이들은 단순화된 예시적 도시이며, 다공성 벽-유동형 기재의 경우, 기공 벽에 부착된 기공 및 코팅이 도시되어 있지 않고 막힌 단부도 도시되어 있지 않다. 도 3a에서, 코팅 층(201, 202)은 각각 기재의 전체 길이로 연장되고, 이때 상부 층(201)은 하부 층(202)을 덮는다. 도 3a의 기재는 구역화된 코팅 구성을 포함하지 않는다. 도 3b에서, 하부 코팅 층(202)은 출구로부터 기재 길이의 약 50% 연장되고, 상부 코팅 층(201)은 입구로부터 길이의 50% 초과 연장되고, 층(202)의 일부를 덮어, 상류 구역(203), 중앙 오버레이(overlay) 구역(205) 및 하류 구역(204)을 제공한다. 도 3c에서, 코팅 층(202)은 출구로부터 기재 길이의 약 50%로 연장되고, 코팅 층(201)은 입구로부터 길이의 50% 초과로 연장되고 층(202)의 일부와 중첩되어, 상류 구역(203), 중간 중첩 구역(205) 및 하류 구역(204)을 제공한다. 도 3a, 도 3b 및 도 3c는 벽-관통형(wall-through) 기재 또는 관류형 기재 상의 코팅 조성물을 예시하는데 유용할 수 있다.

[0154] 일부 실시형태에서, 산화 촉매 조성물은, 뿐만 아니라 임의의 구역 또는 임의의 층 또는 층의 임의의 섹션은, 예를 들어, 기재의 체적을 기준으로, 약 0.3 g/in^3 내지 6.0 g/in^3, 또는 약 0.4 g/in^3, 약 0.5 g/in^3, 약 0.6 g/in^3, 약 0.7 g/in^3, 약 0.8 g/in^3, 약 0.9 g/in^3 또는 약 1.0 g/in^3 내지 약 1.5 g/in^3, 약 2.0 g/in^3, 약 2.5 g/in^3, 약 3.0 g/in^3, 약 3.5 g/in^3, 약 4.0 g/in^3, 약 4.5 g/in^3, 약 5.0 g/in^3 또는 약 5.5 g/in^{3}의 로딩으로 기재 상에 존재한다. 이것은 기재의 체적당, 예를 들어 허니컴 모놀리스의 체적당 건조 고체 중량을 지칭한다. 농도는 기재의 단면 또는 전체 기재를 기준으로 한다. 일부 실시형태에서, 상부 코팅 층은 하부 코팅 층보다 더 낮은 로딩으로 존재한다.

[0155] 일부 실시형태에서, 기재 상의 개시된 산화 촉매 조성물의 PGM의 로딩은, 기재의 체적을 기준으로, 약 2 g/ft^3, 약 5 g/ft^3, 또는 약 10 g/ft^3 내지 약 250 g/ft^3, 예를 들어 약 20 g/ft^3, 약 30 g/ft^3, 약 40 g/ft^3, 약 50 g/ft^3 또는 약 60 g/ft^3 내지 약 100 g/ft^3, 약 150 g/ft^3 또는 약 200 g/ft^3, 약 210 g/ft^3, 약 220 g/ft^3, 약 230 g/ft^3, 약 240 g/ft^3 또는 약 250 g/ft^{3}의 범위일 수 있다. 일부 실시형태에서, PGM은, 예를 들어, 층의 중량을 기준으로, 약 0.1 중량%, 약 0.5 중량%, 약 1.0 중량%, 약 1.5 중량% 또는 약 2.0 중량% 내지 약 3 중량%, 약 5 중량%, 약 7 중량%, 약 9 중량%, 약 10 중량%, 약 12 중량% 또는 약 15 중량%로 촉매 층 내에 존재한다.

[0156] 배기 가스 처리 시스템

[0157] 일부 실시형태에서, 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 및 질소 산화물(NO_x)을 함유하는 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림을 처리하기 위한 시스템이다. 일부 실시형태에서, 본 시스템은 내연 기관의 하류에 위치되며, 본원에 기재된 기재 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된 본원에 기재된 산화 촉매 조성물을 포함하는, 근접-결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 물품을 포함한다. 일부 실시형태에서, ccDOC 물품은 근접-결합된 위치에서 사용하도록 구성되며, 이는 이것이 배기 스트림을 생성하는 엔진의 하류에 이와 근접하게 위치하고 배기 스트림과 유체 연통된다는 것을 의미한다. 일부 실시형태에서, ccDOC 물품은 150,000 h^{-1} 이상의 공간 속도에서 작동하여 약 200 ℃ 미만의 온도에서 HC를 라이트 오프하여 ccDOC 물품을 빠져나가는 배기 가스의 온도를 빠르게 상승시킨다.

[0158] 일부 실시형태에서, 시스템은 ccDOC의 하류에 위치하고 ccDOC를 빠져나가는 배기 가스 스트림과 유체 연통하는 하나 이상의 촉매 물품을 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 배출물 처리 시스템 내에 존재하는 다양한 촉매적 구성 요소의 상대적 배치는 달라질 수 있다. 일부 실시형태에서, 엔진은, 예를 들어, 화학양론적 연소에서 요구되는 것보다 과량의 공기를 사용하는 연소 조건, 즉 희박 조건에서 작동하는 디젤 엔진일 수 있다. 일부 실시형태에서, 엔진은 고정 공급원(stationary source)(예컨대, 발전기 또는 펌핑 스테이션)과 연관된 엔진일 수 있다. 일부 실시형태에서, 위에서 언급한 바와 같이, ccDOC의 사용은 하류 SCR 촉매와 조합할 때 특히 유리하다. 일부 실시형태에서, ccDOC는 SCR에 들어가는 배기 가스를 신속하게 가열함으로써 스펙트럼의 저온 말단에서 SCR 성능을 촉진하는 역할을 하여, 총 NOx 배출이 현재 규정 하에 허용 가능한 양을 초과하기 전에 SCR이 기능할 수 있도록 한다.

[0159] 배기 가스 처리 시스템 및 방법의 일부 실시형태에서, 배기 가스 스트림은 상류 말단으로 유입되고, 하류 말단에서 나가는 것에 의해 물품(들) 또는 처리 시스템 내에 수용된다. 일부 실시형태에서, 기재 또는 물품의 입구 단부는 "상류" 단부 또는 "전방" 단부와 동의어이다. 일부 실시형태에서, 출구 단부는 "하류" 단부 또는 "후방" 단부와 동의어이다. 일부 실시형태에서, 처리 시스템은 일반적으로 내연기관의 하류이며, 이와 유체 연통된다.

[0160] 일부 실시형태에서, 시스템은 하나 초과의 물품, 예를 들어, 디젤 산화 촉매(DOC), 및 환원제 주입기, 선택적 촉매 환원 촉매(SCR), 그을음 필터, 암모니아 산화 촉매(AMOx) 또는 희박 NOx 트랩(LNT)를 함유하는 하나 이상의 물품을 포함한다. 일부 실시형태에서, 환원제 주입기를 포함하는 물품은 환원 물품이다. 일부 실시형태에서, 환원 시스템은 환원제 주입기 및/또는 펌프 및/또는 저장소 등을 포함한다.

[0161] 일부 실시형태에서, 처리 시스템은 선택적 촉매 환원 촉매 및/또는 그을음 필터 및/또는 암모니아 산화 촉매를 추가로 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 그을음 필터는 촉매화되지 않거나 촉매화(CSF)될 수 있다. 예를 들어, 처리 시스템은 상류에서 하류로 본원에 개시된 바와 같은 ccDOC 물품, DOC, CSF, 우레아 주입기, SCR 물품 및 AMOx를 함유하는 물품을 포함할 수 있다. 희박 NOx 트랩(LNT)이 또한 포함될 수 있다. 일부 실시형태에서, 이러한 물품은 별도의 기재 상에 있을 수 있거나, 다양한 조합으로 단일 기재 상에 적층되거나 구역화될 수 있다. 일부 실시형태에서, DOC, CSF, SCR, LNT 및 AMOx 중 하나 이상은 단일 물품 내에서 조합될 수 있거나 개별 물품으로서 존재할 수 있다.

[0162] 일부 실시형태에서, 시스템은 엔진의 하류 및 ccDOC의 하류에 위치하고 HC, CO 및 NOx의 산화에 적합화된 제2 디젤 산화 촉매(DOC) 물품을 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 배출물 처리 시스템에 사용하기에 적합한 DOC는 CO 및 HC의 이산화탄소(CO_2)로의 산화를 효과적으로 촉매 작용할 수 있다. 일부 실시형태에서, DOC는 배기 가스에 존재하는 CO 또는 HC 성분의 적어도 50%를 전환할 수 있다. 일부 실시형태에서, DOC는 전형적으로 본원에 고유하게 제공된 바와 같은 산화 촉매 조성물을 포함하지 않으며; 오히려, 하나 이상의 백금족 금속(예를 들어, 팔라듐 및/또는 백금), 알루미나와 같은 지지체 물질, HC 저장용 제올라이트, 및 선택적으로 촉진제 및/또는 안정화제를 포함하는 것과 같은 통상적인 DOC 촉매 조성물이 유리하게 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 적합한 DOC 촉매 조성물은 예를 들어 미국 특허 제10,335,776호 및 미국 특허 출원 공개 제16/170,406호에 기재되어 있으며, 이들 각각은 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0163] DOC를 사용하여 배기 가스 배출물을 처리하는 것 외에도, 배출물 처리 시스템은 입자상 물질을 제거하기 위해 그을음 필터를 사용할 수 있다. 그을음 필터는 DOC의 상류 또는 하류에 위치할 수 있지만, 전형적으로 그을음 필터는 DOC의 하류에 위치할 것이다. 일부 실시형태에서, 그을음 필터는 촉매화된 그을음 필터(CSF)이다. 일부 실시형태에서, CSF는 포집된 그을음을 연소하고/하거나 배기 가스 스트림 배출물을 산화시키기 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 워시코트 입자로 코팅된 기재를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 그을음 연소 촉매는 그을음 연소를 위한 임의의 공지된 촉매일 수 있다. 예를 들어, CSF는 CO 및 미연소 탄화수소 및 어느 정도 입자상 물질의 연소를 위해 하나 이상의 고 표면적 내화성 산화물(예를 들어, 산화알루미늄 또는 세리아-지르코니

아)로 코팅될 수 있다. 일부 실시형태에서, 그을음 연소 촉매는 하나 이상의 귀금속 촉매(예를 들어, 백금 및/또는 팔라듐)를 포함하는 산화 촉매일 수 있다.

[0164] 일부 실시형태에서, 시스템은 질소 산화물(NO_x)의 환원에 적합화된 선택적 촉매 환원(SCR) 물품을 추가로 포함하며, 여기서 모든 촉매 물품은 배기 가스 스트림과 유체 연통된다. 일부 실시형태에서, SCR 촉매 물품은 DOC 및/또는 그을음 필터의 상류 또는 하류에 위치될 수 있다. 일부 실시형태에서, 배출물 처리 시스템에 사용하기에 적합한 SCR 촉매 성분은 650℃만큼 높은 온도에서 NO_x 배기 성분의 환원을 효과적으로 촉매 작용할 수 있다. 일부 실시형태에서, SCR 촉매 성분은 전형적으로 더 낮은 배기 온도와 관련되는 저 부하 조건 하에서 조차도 NO_x의 환원을 위해 활성이다. 일부 실시형태에서, SCR 촉매 물품은 시스템에 첨가된 환원제의 양에 따라 NO_x(예컨대, NO) 성분의 적어도 50%를 N_2로 전환할 수 있다. 일부 실시형태에서, 적합한 SCR 촉매는 예를 들어 미국 특허 제4,961,917호 및 제5,516,497호에 기술되어 있으며, 이들 각각은 그의 전문이 본원에서 참고로 포함된다.

[0165] 하나의 예시적인 배출물 처리 시스템은 도 4에 예시되어 있으며, 이것은 배출물 처리 시스템(20)의 개략도를 도시한다. 도시된 바와 같이, 배출물 처리 시스템은 엔진(22), 예를 들어 희박 연소 엔진의 하류에 복수의 촉매 성분을 직렬로 포함할 수 있다. 촉매 성분 중 적어도 하나는 본원에서 기술되는 바와 같은 본 발명의 산화 촉매 조성물(예를 들어, ccDOC)을 포함할 것이다. 도 4는 5개의 촉매 성분(24, 26, 28, 30, 32)을 직렬로 도시하지만; 촉매 성분의 총 개수는 다양할 수 있으며, 5개의 성분은 단지 하나의 예시일 뿐이다.

[0166] 비제한적으로, 표 1은 하나 이상의 실시형태의 다양한 배기 가스 처리 시스템 구성을 제시한다. 각각의 촉매는, 엔진이 촉매 A의 상류에 있고, 이는 촉매 B의 상류에 있고, 이는 촉매 C의 상류에 있고, 이는 촉매 D의 상류에 있으며, 이는 (존재하는 경우) 촉매 E의 상류에 있도록 배기 도관을 통해 다음 촉매에 연결된다는 사실에 유의한다. 표에서 성분 A 내지 E에 대한 언급은 도 4에서 동일한 명칭과 교차-참조될 수 있다.

[0167] 표 1에 언급된 LNT 촉매는 통상적으로는 NO_x 트랩으로서 사용되는 임의의 촉매일 수 있으며, 전형적으로는 비금속 산화물(BaO, MgO, CeO_2 등) 및 촉매적 NO 산화 및 환원을 위한 백금족 금속(예를 들어, Pt 및/또는 Rh)을 포함하는 NO_x 흡착제 조성물을 포함한다.

[0168] 표에서 SCR에 대한 언급은 SCR 촉매를 지칭한다. SCRoF(또는 필터 상의 SCR)에 대한 언급은 SCR 촉매 조성물을 포함할 수 있는 미립자 또는 그을음 필터(예를 들어, 벽-유동형 필터)를 지칭한다. 비촉매화 형태에서, 이러한 미립자 필터는 디젤 미립자 필터(DPF)로서 지칭될 수 있다.

[0169] 표에서 AMOx에 대한 언급은 본 개시내용의 일부 실시형태의 촉매의 하류에 제공되어 배기 가스 처리 시스템으로부터 임의의 슬립(slip)된 암모니아를 제거할 수 있는 암모니아 산화 촉매를 지칭한다. AMOx는 암모니아 슬립 촉매(ASC)와 동의어로 사용된다. 일부 실시형태에서, AMOx 촉매는 PGM 성분을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, AMOx 촉매는 하나 이상의 PGM을 포함하는 하부 코트 및 SCR 기능성을 갖는 상부 코트를 포함할 수 있다.

[0170] 당업자들이 인지하고 있는 바와 같이, 표 1에 열거된 구성에서, 성분 A, B, C, D 또는 E 중 임의의 하나 이상은 벽-유동형 필터와 같은 미립자 필터 상에 배치되거나 관류형 허니컴 기재 상에 배치될 수 있다. 일부 실시형태에서, 엔진 배기 시스템은 엔진 근처의 위치(근접-결합된 위치, cc)에 장착된 하나 이상의 촉매 조성물을 포함하고, 추가 촉매 조성물은 차체 아래의 위치(바닥 아래(underfloor) 위치, UF)에 위치한다. 일부 실시형태에서, 배기 가스 처리 시스템은 우레아 주입 구성요소를 추가로 포함할 수 있다(전형적으로 SCR 구성요소의 상류에).

표 1

[0171] 표 1. 가능한 배기 가스 처리 시스템 구성

구성요소 A	구성요소 B	구성요소 C	구성요소 D	구성요소 E
ccDOC	DOC	CSF	SCR	선택적 AMOx
ccDOC	CSF	DOC	SCR	선택적 AMOx
ccDOC	DOC	DPF	SCR	선택적 AMOx
ccDOC	DOC	SCR	CSF	선택적 AMOx

[0172] 일부 실시형태에서, 시스템은 내연 기관의 하류에 위치된 근접 결합된 디젤 산화 촉매(ccDOC) 물품 - 상기 ccDOC 물품은 기재, 및 기재의 적어도 일부 상에 배치된, 본원에 개시된 산화 촉매 조성물을 포함함 -; 엔진의 하류 및 ccDOC의 하류에 위치되고 HC, CO 및 NOx의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매(DOC) 물품; 및 DOC 물품의 하류에 위치된, 질소 산화물(NO_x)의 환원에 적합화된 선택적 촉매 환원(SCR) 물품을 포함하고; 상기 모든 촉매 물품은 배기 가스 스트림과 유체 연통된다. 일부 실시형태에서, 시스템은 촉매화되거나 촉매화되지 않을 수 있는 그을음 필터, 및 AMOx를 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 시스템은 본원에 기술된 바와 같은 ccDOC, 상기 ccDOC의 하류에 위치한 DOC 물품, 상기 DOC의 하류에 위치한 디젤 미립자 필터, 암모니아 또는 암모니아 전구체를 도입하여 배기 가스 스트림과 혼합하도록 구성된 혼합기, 상류 철-촉진된 제올라이트 및 하류 구리 촉진된 제올라이트를 포함하는 SCR 촉매, 및 SCR의 하류에 위치한 AMOx를 포함하며, 상기 모든 촉매 물품은 배기 가스 스트림과 유체 연통된다. 이러한 시스템의 그래픽 묘사가 도 5에 제공되어 있다.

[0173] 배기 가스 스트림을 처리하는 방법

[0174] 일부 실시형태에서, 희박 연소 엔진 배기 가스 스트림을 처리하는 방법이며, 본 방법은 배기 가스 스트림을 본 개시내용의 배출물 처리 시스템과 접촉시키는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 임의의 엔진의 배기 가스 스트림에 존재하는 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)는 ccDOC, DOC 또는 둘 모두에서 이산화탄소와 물로 전환될 수 있다. 일부 실시형태에서, 엔진 배기 가스 스트림에 존재하는 탄화수소는 메탄과 같은 C_1-C_6 탄화수소(즉, 저급 탄화수소)를 포함하지만 고급 탄화수소(C_6 초과)도 검출될 수 있다.

[0175] 일부 실시형태에서, 내연 기관으로부터의 배기 가스 스트림에 존재하는 HC, CO 및 NO_x를 감소시키는 방법이며, 본 방법은, 일정량의 HC를 배기 스트림에 도입하여 HC가 풍부한 배기 가스 스트림을 형성하는 단계; HC-풍부 배기 가스 스트림을 본원에 개시된 산화 촉매 조성물과 접촉시키는 단계 - 상기 산화 촉매 조성물은 기재 상에 배치되고 내연 기관의 하류에 근접-결합된 위치에 위치되어 HC의 연소에 의해 발열을 생성함으로써 가열된 제1 유출물을 형성함 -; 상기 가열된 제1 유출물을 HC, CO 및 NO의 산화에 적합화된 디젤 산화 촉매와 접촉시켜 감소된 수준의 HC와 CO 및 상승된 수준의 NO_2를 갖는 제2 유출물을 형성하는 단계; 상기 디젤 산화 촉매를 빠져나가는 상기 제2 유출물에 환원제를 주입하여 제3 유출물을 얻는 단계; 및 상기 제3 유출물을 NO_x의 환원에 적합화된 SCR 촉매와 접촉시켜 HC, CO 및 NO_x의 수준이 감소된 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는 단계를 포함한다.

[0176] 일부 실시형태에서, 본원에 개시된 촉매 조성물, 물품, 시스템 및 방법은 내연 기관, 예를 들어 가솔린 엔진, 소형 디젤 엔진 및 대형 디젤 엔진의 배기 가스 스트림의 처리에 적합하다. 일부 실시형태에서, 촉매 조성물은 또한 정지된 산업 공정으로부터의 배출물의 처리에 적합하다. 일부 실시형태에서, 내연기관은 디젤 엔진이다. 일부 실시형태에서, 내연 기관은 경부하 또는 중부하 디젤 엔진이다.

[0177] 본원에서 기술된 조성물, 방법 및 적용에 대한 적절한 변경 및 개조가 이의 임의의 실시형태 또는 양태의 범주를 벗어나지 않고 이루어질 수 있음이 당업자에게는 용이하게 명백할 것이다. 제공되는 조성물 및 방법은 예시적이며 청구된 실시형태의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다. 본원에서 개시되는 다양한 실시형태, 양태 및 선택사항 모두는 모든 변형에서 조합될 수 있다. 본원에 기재된 조성물, 제제, 방법 및 공정의 범위는 본원의 실시형태, 양태, 선택사항, 실시예 및 바람직한 사항들의 실제 또는 잠재적 조합을 모두 포함한다. 본원에서 인용되는 모든 특허 및 간행물은, 인용에 대한 다른 특정 진술이 특별히 제공되지 않는 한, 언급된 바와 같이 구체적인 교시에 대해 본원에 참고로 포함된다.

[0178] 실시예

[0179] 본 개시내용은 다음 실시예에 의해 보다 충분히 예시되는데, 이는 본 개시내용을 예시하기 위해 제시되며 이를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 모든 중량 백분율은 달리 명시되지 않는 한, 건조 기준으로 표시되고, 이는 수분 함량을 제외하는 것을 의미한다.

[0180] 실시예 1: 알루미나 지지체 상의 2% Pt(참조)

[0181] 참조 샘플(알루미나 상의 2% Pt)이 제조되었다. 고 표면적(150 m^2/g의 표면적), 작은 기공(약 15 nm 미만의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체를 Pt 화합물 용액(US2017/0304805에 개시된 방법에 따라 제조됨; 본원에 참고로 포함됨)에 첨가하여 약 30% 고체 농도를 갖는 슬러리를 제조하였다. 그 다음 이 슬러리를 D_{90}이 20 미크

론 미만이 될 때까지 10분 동안 밀링했다. 그 다음 밀링된 분말은 건조되고 590℃에서 하소되었다. 생성된 건조 분말을 두 부분으로 나누었다. 제1 부분은 그대로("새로운 것") 사용되었고, 제2 부분은 650℃에서 20시간 동안 10% 증기로 공기 중에서 에이징되었다("에이징된 것").

[0182] 실시예 2: 실리카-알루미나 지지체 상의 2% Pt(참조)

[0183] 참조 샘플(실리카-알루미나 상의 2% Pt)이 제조되었다. 5% 실리카로 도핑된 고 표면적(150 m^2/g의 표면적), 작은 기공(약 15 nm 미만의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체를 Pt 화합물 용액(US2017/0304805에 개시된 방법에 따라 제조됨; 본원에 참고로 포함됨)에 첨가하여 약 30% 고체 농도를 갖는 슬러리를 제조하였다. 그 다음 이 슬러리를 D_{90}이 20 미크론 미만이 될 때까지 10분 동안 밀링했다. 그 다음 밀링된 분말은 건조되고 590℃에서 하소되었다. 생성된 건조 분말을 두 부분으로 나누었다. 제1 부분은 그대로("새로운 것") 사용되었고, 제2 부분은 650℃에서 20시간 동안 10% 증기로 공기 중에서 에이징되었다("에이징된 것").

[0184] 실시예 3: 5% 티타니아-알루미나 지지체 상의 2% Pt(본 발명)

[0185] 본 발명의 샘플(5% 티타니아-알루미나 상의 2% Pt)이 실시예 1의 방법을 사용하여 제조되었으나, 상기 알루미나를 5% 티타니아로 도핑된 고 표면적(150 m^2/g의 표면적), 작은 기공(약 15 nm 미만의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체로 대체하였다.

[0186] 실시예 4: 10% 티타니아-알루미나 지지체 상의 2% Pt(본 발명)

[0187] 본 발명의 샘플(10% 티타니아-알루미나 상의 2% Pt)이 실시예 1의 방법을 사용하여 제조되었으나, 상기 알루미나를 10% 티타니아로 도핑된 저 표면적(~80 m^2/g의 표면적), 큰 기공(약 25 nm의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체로 대체하였다.

[0188] 실시예 5: 4% 란타나-알루미나 지지체 상의 2% Pt(참조)

[0189] 참조 샘플(4% 란타나-알루미나 상의 2% Pt)이 실시예 1의 방법을 사용하여 제조되었으나, 상기 알루미나를 4% 란타나로 도핑된 저 표면적(~80 m^2/g의 표면적), 큰 기공(약 50 nm의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체로 대체하였다.

[0190] 실시예 6: 4% 지르코니아-알루미나 지지체 상의 2% Pt(본 발명)

[0191] 참조 샘플(4% 지르코늄-알루미나 상의 2% Pt)이 실시예 1의 방법을 사용하여 제조되었으나, 상기 알루미나를 4% 지르코니아로 도핑된 고 표면적(150 m^2/g의 표면적), 작은 기공(약 15 nm 미만의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체로 대체하였다.

[0192] 실시예 7: 5% 망간-알루미나 지지체 상의 2% Pt(본 발명)

[0193] 참조 샘플(5% 망간-알루미나 상의 2% Pt)이 실시예 1의 방법을 사용하여 제조되었으나, 상기 알루미나를 5% 망간 산화물로 도핑된 고 표면적(150 m^2/g의 표면적), 큰 기공(약 23 nm의 평균 기공 개구) 내화성 알루미나 지지체로 대체하였다.

[0194] 실시예 8: 큰 기공 알루미나 지지체 상의 2% Pt(본 발명)

[0195] 본 발명의 샘플(큰 기공 알루미나 상의 2% Pt)이 실시예 1의 방법을 사용하여 제조되었으나, 실시예 1의 알루미나를 40 nm의 평균 기공 개구 및 90 m^2/g의 표면적을 갖는 큰 기공 알루미나로 대체하였다.

[0196] 실시예 9: 반응기 시험 라이트-오프 실험

[0197] 실시예 1 내지 8의 분말 샘플은 공급물에 산화질소(NO)가 있거나 없이 정상 상태 및 연속 램프-업(ramp-up) 조건 하에 반응기에서 탄화수소 라이트-오프에 대해 평가되었다. 촉매는 100 ml/분의 유량으로 1시간 동안 400℃에서 아르곤 분위기 하에서 먼저 탈수되었다. 기체 공급물은 NO가 있거나 없이(존재하는 경우 500 ppm) 500 ppm의 프로필렌(C_3H_8) 및 10%의 산소(O_2)였다. 10℃/분의 램프에서 120-250℃에서 연속적인 라이트-오프가 모니터링되었다. 정상 상태의 라이트-오프를 위해 5가지 상이한 온도(150℃, 180℃, 200℃, 220℃ 및 250℃)에서 단계적 5분 담금(soak)이 사용되었다.

[0198] 프로필렌 라이트-오프 반응은 Operando 분광기 유닛에서 조사되었다. Operando 유닛은 불화칼슘(CaF_2) 창이 장착된 Linkam CCR1000 분말-베드 관류형 반응기로 이루어졌으며, 이는 작업 조건에서 촉매의 적외선 분광 측정을 수행할 수 있었다. Hiden Analytical Mass Spectrometer(MS) 및 FT-IR 가스 셀 분석기 - MKS MultiGas -를 사용하여 Operando 반응기의 배기에서 가스 상 성분을 모니터링했다.

[0199] ccDOC의 유출 가스 온도는 ccDOC의 성능을 결정하는 중요한 인자이다. 유출물 온도는 탄화수소(HC) 연소에 의해 생성된 발열에 의해 결정되기 때문에 HC 전환율보다는 CO_2 형성이 촉매 성능을 측정하는 더 좋은 척도이다. 특히, 공급 HC 가스(예를 들어, 프로필렌)는 ccDOC 적용에서 유용하지 않은 HC 변환에 기여할 수 있는 중합체 물질(흑연 기반 코크스 등)을 형성할 수 있다. 따라서, CO_2 형성율을 성능 기준으로서 사용하여 HC 라이트-오프를 평가하였다.

[0200] 실시예 10. 확산 반사 적외선 푸리에 변환 분광법(DRIFTS) 실험

[0201] 실시예 1-8의 분말 샘플은 Operando 연구 동안 DRIFTS 실험에 의해 평가되었다. DRIFTS 실험은 텔루르화수은 카드뮴(MCT - HgCdTe) 검출기 및 불화칼슘(CaF_2) 창을 갖는 Linkam CCR1000 고온 환경 챔버가 장착된 Agilent CARY680 FTIR 분광계에서 수행되었다. 샘플 분말은 100 ml/분의 유량으로 1시간 동안 40℃에서 흐르는 Ar에서 탈수되었다. DRIFTS는 다양한 온도에서 수행된 Operando 반응 동안에 수집되었다. 배경 스펙트럼을 뺀 후 분석을 위해 DRIFTS의 흡광도 스펙트럼을 추출했다.

[0202] 실시예 11. 결과

[0203] Operando 결과는 연속 램프 업 실험이 2개의 참조 물품에 대한 정상 상태 실험과 유사한 결과를 생성했음을 보여주었다(각각 실시예 1 및 2; 도 6 및 7). 도 8에 도시된 결과는 본 발명의 실시예 3의 라이트-오프 성능이 2개의 참조 샘플(실시예 1 및 2)보다 빠르다는 것을 나타내었다.

[0204] 알루미나 지지체에 Ti를 첨가하는 이점을 추가로 설명하기 위해, 참조예 1과 본 발명의 실시예 4 사이의 비교를 플로팅했으며(도 9), 이는 알루미나 지지체에 Ti를 첨가함으로써 생성된 빠른 라이트-오프 현상을 명확하게 설명한다(급격한 온도 상승 기울기).

[0205] 도 10 및 11은 La(실시예 5; 도 10) 및 Mn(실시예 7; 도 11)과 같은 다른 첨가제와 비교할 때 Ti 첨가제의 고유성을 예시한다. 알루미나 지지체에 La 또는 Mn을 첨가함으로써 라이트-오프 성능이 저하되었다. 그러나, 일단 Mn 함유 샘플이 라이트-오프 온도에 도달하면, HC를 더 효과적으로 변환하여, 공급물에 NO가 없는 실행보다 공급물에 NO가 있는 실행에서 더 많은 CO_2를 생성하였다. 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 이것은 Mn 함유 촉매로부터 NO_2의 형성이 흡수된 HC가 연소되어 더 많은 CO_2 및 더 많은 발열을 생성하는 데 도움이 될 수 있음을 나타내었다. Mn 함유 촉매로부터의 이 NO_2 형성을 추가로 조사하기 위해, PGM(백금족 금속; 즉, Pt)을 사용하지 않지만 알루미나에 다양한 첨가제(약 5 중량%)를 사용하여 실험을 수행했다. 도 12 및 13에 도시된 결과는 Mn 함유 지지체가 저온에서 NO_2 형성을 개선했음을 나타내었다. 이 NO_2 형성 특징은 도 11에 도시된 바와 같이 일단 라이트-오프가 발생하면 Mn 함유 지지체 샘플(실시예 7, 도 13) 상의 Pt에 대한 개선된 HC 전환으로 해석되었다.

[0206] 실시예 8에 대한 Operando 결과(도 14)는 큰 기공 개구(40 nm)를 갖는 알루미나 지지체가 더 좁은 기공 개구를 갖는 것보다 양호함을 나타내었다(예를 들어, 실시예 1 및 2에 비해; 10 nm 기공 개구). 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, 중합체 물질(흑연, 코크스 등)의 형성이 활성 부위를 차폐함으로써 촉매를 비활성화할 수 있기 때문에 큰 기공 개구 지지체가 작은 기공 개구 지지체보다 차폐를 더 잘 완화할 수 있는 것으로 여겨진다.

[0207] 도 15는 Zr 첨가제의 이점을 예시한다(실시예 6). 그것의 라이트-오프 온도는 공급 가스에 NO가 없을 때 실시예 1 및 2만큼 낮지 않았지만, NO 장애에 대한 내성(tolerance)은 상대적으로 강했다(도 15). 공급물에 NO가 있는 경우, CO_2 형성률은 본 발명의 실시예 3과 유사하고 참조예 1 및 2보다 양호하다. 그러나, 실시예 6은 정상 상태 측정(각 온도에서 5분)에 나타난 바와 같이 시간이 지남에 따라 중합체 물질을 형성하는 경향이 있었다.

[0208] 제조업자는 차량 수명 동안 배출 표준을 충족해야 하므로, 배출 촉매의 성능은 전체 차량 유효 수명 동안 내구성이 있어야 한다. 이러한 제약을 감안하여 에이징화된 촉매의 내구성이 평가되었다. 참조예 1 및 2는 공기 중 10% 증기로 650℃에서 20시간 동안 에이징한 후 동일한 Operando 설정에서 평가되었다. 참조예 1이 CO_2 및 N_2O

형성에서 참조예 2를 능가하지만 NO_2 형성이 부족하다는 것이 분명했다(도 16 및 17). ccDOC의 형태로 본원에 개시된 바와 같은 촉매 조성물 다음에 사용될 하류 촉매의 선택에 따라, 참조예 1 또는 2가 상기 ccDOC에서 유용할 수 있다. 예를 들어, 발열만이 필요한 경우 실시예 1의 조성물이 사용될 수 있거나, SCR 촉매가 ccDOC 다음에 위치되어야 하는 경우 실시예 2의 조성물을 사용될 수 있다.

[0209] 제조업자는 다음의 하류 촉매가 기능적이 되는데 필요한 시간을 단축하기 위해 ccDOC 라이트-오프가 가능한 한 빠른 것을 선호하므로, 촉매 조성물 및 그 유출물의 온도 상승 속도는 촉매 조성 성능을 평가하는 데 중요한 인자이다. 따라서, 본 개시내용의 실시형태들은 이와 관련하여 평가되었다. 실시예 1-3의 에이징된 샘플에 대한 CO_2발생율의 기울기가 측정되었고 표 2 및 3에 열거되어 있다.

표 2

표 2. NO 가 없는 라이트-오프 기울기, % / 정도

실시예 번호	NO 가 없는 라이트-오프 기울기, % / 정도	
	HC 전환	CO_2 형성
실시예 1	11.2	8.3
실시예 2	9.6	8.2
실시예 3	14.5	8.7

[0210]

[0211] 공급물에 NO가 없더라도, 실시예 3은 HC 전환율 및 CO_2 생성률에서 참조예 1 및 2 둘 모두를 능가했으며, 이는 본 발명의 실시예 3으로 더 빠른 라이트-오프 및 더 높은 발열이 달성되었음을 나타낸다. 공급 가스에 첨가된 NO로, 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 3은 여전히 HC 전환율 및 CO_2 생성률 모두에서 참조예 1 및 2 모두를 능가하였다.

표 3

표 3. NO 가 있는 라이트-오프 기울기, % / 정도

실시예 번호	NO 가 있는 라이트-오프 기울기, % / 정도			
	HC 전환	CO_2 형성	N_2O 형성	NO_2 형성
실시예 1	6.9	7.5	6.7	1.9
실시예 2	6.2	6.1	4.8	3.4
실시예 3	7.4	7.9	15.4	4.5

[0212]

[0213] CO_2 형성의 시작이 N_2O의 형성과 일치하므로, 이론에 얽매이려는 것은 아니지만, HC 라이트-오프에 대한 NO 장애는 NO 분자에 의한 O_2 해리 부위의 차단 때문이며, NO의 N_2O로의 빠른 전환은 NO의 제거를 촉진하므로 HC 라이트

-오프가 더 빨라지는 여겨진다. 이것은 도 18에 제공된 FT-IR 스펙트럼에 의해 뒷받침된다. 표 4 및 도 19에 나타낸 바와 같이 실시예 4 및 8에 대해서도 유사한 결과가 관찰되었다.

표 4

표 4. NO가 있는 라이트-오프 기울기, %/정도

[0214]

실시예 번호	NO가 있는 라이트-오프 기울기, %/정도			
	HC 전환	CO_2 형성	N_2O 형성	NO_2 형성
실시예 3	7.4	7.9	15.4	4.5
실시예 4	8.9	8.6	7.9	4.2
실시예 8	8.0	9.3	8.4	3.0

[0215] 분말 결과는 Ti 도핑 및 큰 기공 개구 특성 모두가 공급물에 NO가 있었는지 여부에 관계없이 HC 라이트 오프 온도에 도움이 되었음을 나타내었으며, 이는 Pt와 Ti의 약간의 시너지 효과, 및 큰 기공-개구 지지체를 통한 Knudsen 확산 계수 향상 이점을 나타낸다. Ti 도핑은 NO 흡착 특성을 변화시켰고, 지지체의 큰 기공-개구는 확산을 향상시켜 HC 분자가 촉매 분말 내에서 빠르게 이동할 수 있도록 하여 빠른 HC 라이트-오프를 제공하였다(실시예 5-8; 도 19).

[0216] 코어 샘플 제조

[0217] 아래에 설명되는 바와 같은 다음의 제조 방법에 의해, 200 g/ft^{3}의 PGM 로딩 및 10:1의 Pt:Pd 중량비로 실시예 2, 3 및 4에 이전에 기술된 지지체 물질로부터 제조된 촉매 조성물을 사용하여 모놀리식 코팅된 물품을 제조하였다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이며, 모든 중량 백분율, 비는 달리 명시되지 않는 한, 건조 기준으로 표시되고, 이는 수분 함량을 제외하는 것을 의미한다.

[0218] 실시예 12. 참조 물품

[0219] 실시예 2의 지지체 물질(5% 실리카-알루미나)에 테트라아민 백금 착물의 수용액을 혼합 하에 건조 분말에 적가함으로써 함침시켜 촉매 조성물을 제조하였다. 이어서, Pt/지지체 습식 분말에 질산팔라듐 용액을 연속적인 유성(planetary) 혼합 운동 하에 첨가하여 지지체 물질 상의 PGM의 완벽하게 균질한 혼합물을 얻었다. 이 반-습식 분말을 탈이온수로 충전하여 고체 함량 45%의 슬러리를 제조하고, 아세트산으로 pH를 약 4.5로 조정하였다. 그 다음, 잘 분산된 혼합물을 밀(mill)에 로딩하고, 고체의 입자 크기를 ~ 5.3 미크론의 D_{90}으로 감소시켰다. 밀링된 슬러리를 1.92 g/in^{3}의 워시코트 건조 게인(gain)으로 세라믹 모놀리스 기재(1" D x 3" L)에 코팅했다. 그 다음 코팅된 부분을 오븐에 넣어 120℃에서 2시간 동안 건조하고 590℃에서 1시간 동안 하소했다.

[0220] 실시예 13. 본 발명 물품

[0221] 실시예 13은 실시예 12의 방법을 사용하되 실리카-알루미나를 실시예 4의 지지체 물질(10% 티타니아-알루미나)로 대체하여 제조되었다.

[0222] 실시예 14. 본 발명 물품

[0223] 실시예 14는 실시예 12의 방법을 사용하되 실리카-알루미나를 실시예 3의 지지체 물질(5% 티타니아-알루미나)로 대체하여 제조되었다.

[0224] 결과

[0225] 실시예 12 내지 14의 코팅된 촉매 샘플의 코어는 디젤 연료로부터 유도된 1000 ppm(C_1) HC, 8% 산소, 350 ppm

NO, 5% H_2O를 포함하고 나머지가 ~100 K/h의 공간 속도의 질소인 합성 가스 혼합물을 사용하여 실험실 반응기에서 탄화수소 산화용 촉매 활성에 대해 시험되었다. 각 샘플은 새로운 및 에이징된 상태로 시험되었다. 시뮬레이션된 디젤 연료 분사 10분 후 세 가지 DOC 입구 온도(190, 200 및 225ºC)에 대한 출구 온도가 도 20 및 21에 도시되어 있다.

[0226] 결과는 분말(Operando) 결과를 확인시켜 주었다(즉, 실시예 13 및 14의 Ti 함유 알루미나 지지체는 참조예 12에 비해 공급물에 NO가 있는 경우에도 디젤 연료 라이트 오프 온도를 개선했음). 600℃에서 35시간 동안 열수 에이징 후 각 샘플이 다시 시험되었다. 결과(도 22)는 새로운 샘플로부터의 관찰을 확인했으며, 대응하는 Operando 결과를 확인했다(즉, Ti 함유 지지체는 공급물에 NO가 있는 경우에도 디젤 연료 라이트-오프 온도를 개선함).

[0227] 실시예 15. 실물-크기 물품 제조 및 시험

[0228] 참조 실물-크기 촉매 물품(실시형태 15A)을 실시예 12에 따라 제조하였고, 본 발명의 실물-크기 촉매 물품(실시예 15B)을 실시예 13에 따라 제조하였다. 실물-크기 샘플 모두는 200 g/ft^{3}에서 동일한 PGM 로딩 및 10:1의 Pt/Pd 비를 가졌다. 기재 크기는 두 제품 모두에 대해 9"D x 3"L 400 cpsi였다.

[0229] 실시예 15A 및 15B의 물품은 15분 동안 정상 상태 온도에서 실린더 내 연료 분사를 사용하여 상업적 엔진 동력계(Cummins ISX 엔진)에서 시험되었으며, 배기 입구 온도는 약 10℃의 단계적 감소로 235℃에서 180℃로 감소했다.

[0230] 5분에 걸쳐 평균화되고 분사 지점에서 4분에 시작하는 결과가 도 23 및 24에 제공된다(각각 6000 및 10,000 ppm 디젤 연료 분사). 실시예 15B는 상대적으로 더 높은 DOC-아웃 온도에 의해 입증되는 바와 같이 200℃ 미만의 온도에서 개선된 활성을 명확하게 보여주었다. 이 데이터는 실험실 규모 시험 결과를 검증했다.

[0231] 실시예 16. 산도 측정

[0232] 실시예 1(참조) 및 4의 조성물 샘플은 확산 반사 푸리에-변환 적외선 분광법(DRIFTS)에 의해 결정된 바와 같이 피리딘의 흡착을 사용하여 브뢴스테드(양성자 공여체) 및 루이스(전자 수용체) 산도 부위에 대해 평가되었다. 촉매 조성물의 샘플(약 40 mg)은 마노(agate) 모르타르로 미세 분말로 분쇄하고 알루미늄 샘플 컵으로 옮겼다. 산도 측정을 수행하기 전에 샘플을 450ºC에서 1시간 동안 흐르는 건조한 N_2 하에 탈수했다. 샘플을 흐르는 N_2 하에서 180ºC 및 400ºC로 가열하고 50분 동안 유지하고, 냉각하였으며, DRIFT 스펙트럼은 KBr 창이 있는 Spectra-Tech 확산 반사 고온 챔버와 MCT 검출기가 장착된 Thermo Scientific iS50 FTIR 분광계에서 수집하여, 일정한 N_2 가스가 유동하여 관통하도록 했다. 데이터는 표 5에 보고되어 있다.

표 5

표 5. 피리딘 IR-산도 측정 – μmole/그램

[0233]

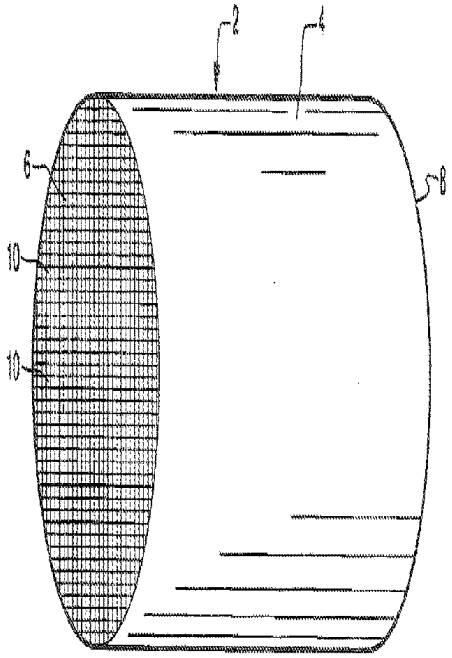
실시예 번호	브뢴스테드 산 부위 μmole/그램	루이스 산 부위 μmole/그램	산 부위의 합 μmole/그램
	180℃	**180℃**	**180℃**
실시예 1(참조)	0	285.7	285.7
실시예 4	8.6	303.5	312.1
실시예 6	0	332	332

[0234] 결과(표 5)는 탄화수소 라이트-오프 영역(예를 들어, 약 180℃) 범위의 온도에서 고 농도의 산성 부위(브뢴스테드 및 루이스 부위, 특히 브뢴스테드 부위)가 실시예 4의 산화질소의 존재 하에 양호한 탄화수소 라이트-오프

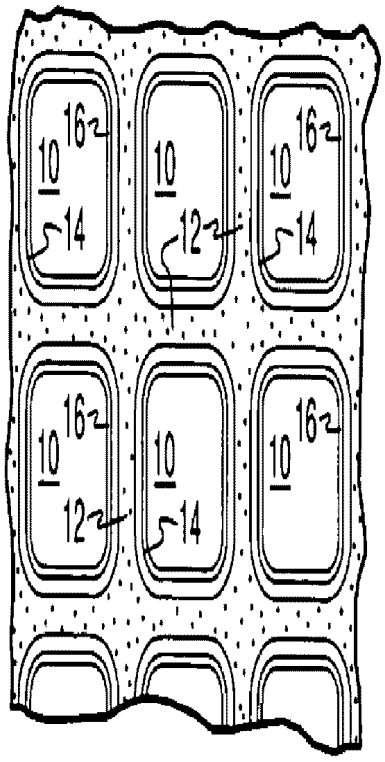
성능과 관련이 있었음을 보여주었다. 이론에 얽매이려고 하는 것은 아니지만, 고 농도의 산성 부위, 특히 브뢴스테드 부위는 본 발명의 실시예 4에서 지지체 물질의 큰 기공 직경과 조합되어 탄화수소 라이트-오프의 산화질소 억제를 최소화하는 데 유익한 것으로 여겨진다.

도면

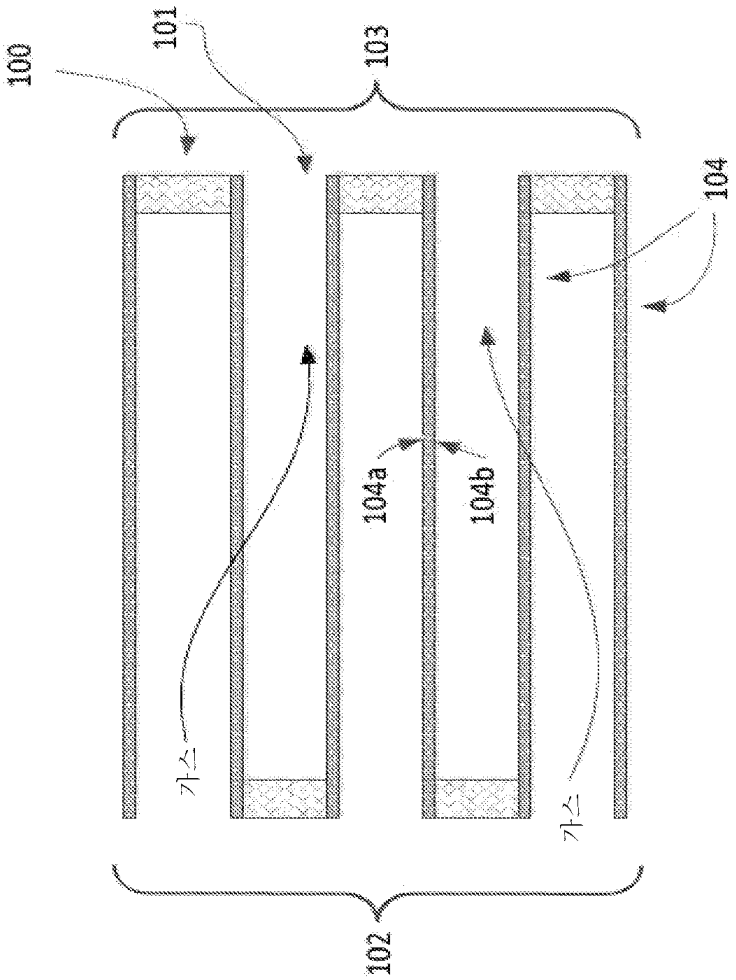
도면1a



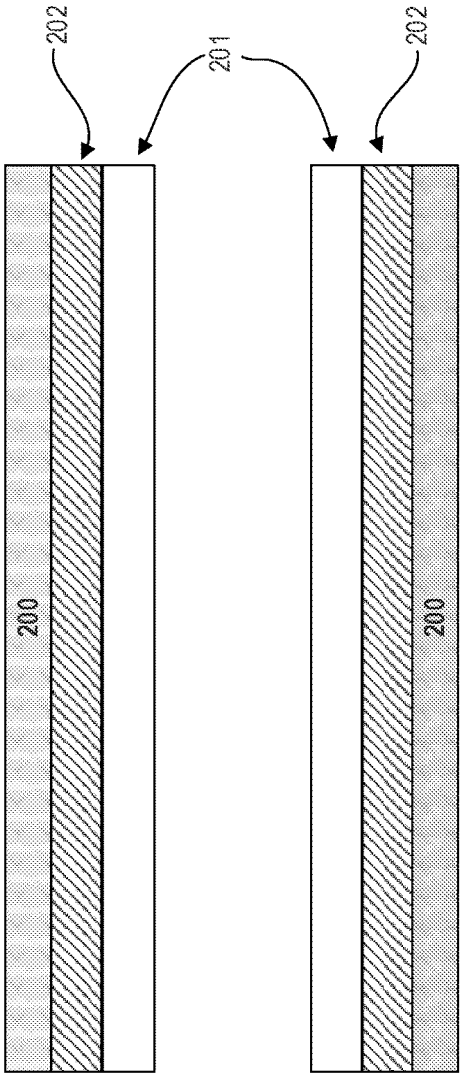
도면1b



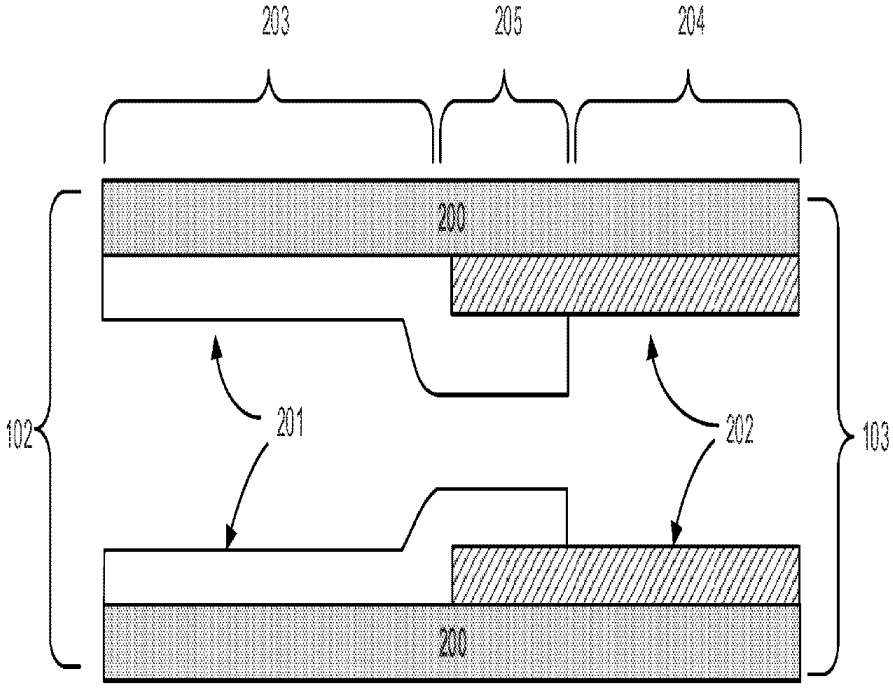
도면2



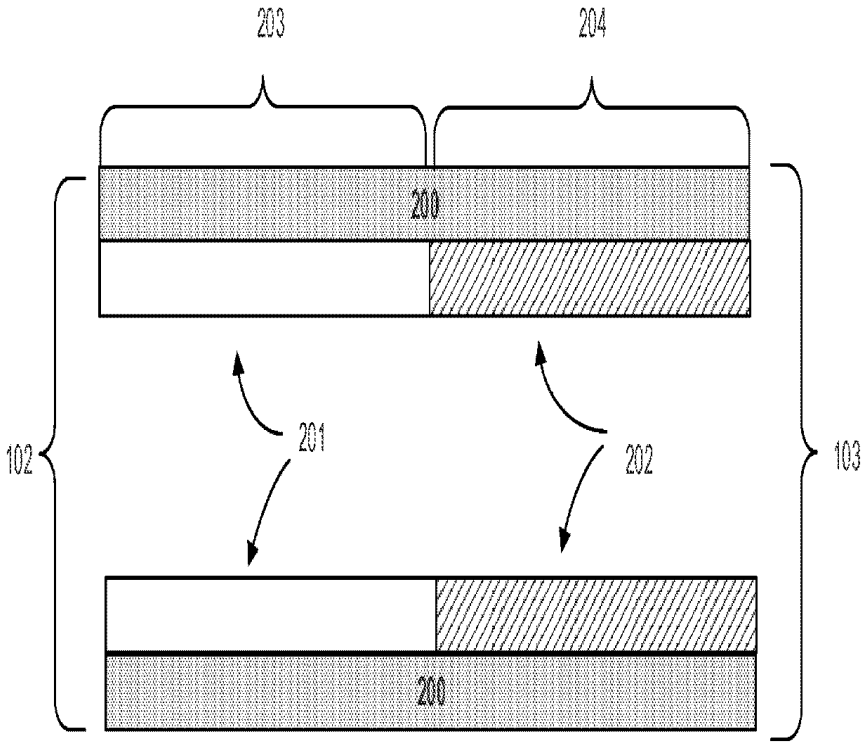
도면3a



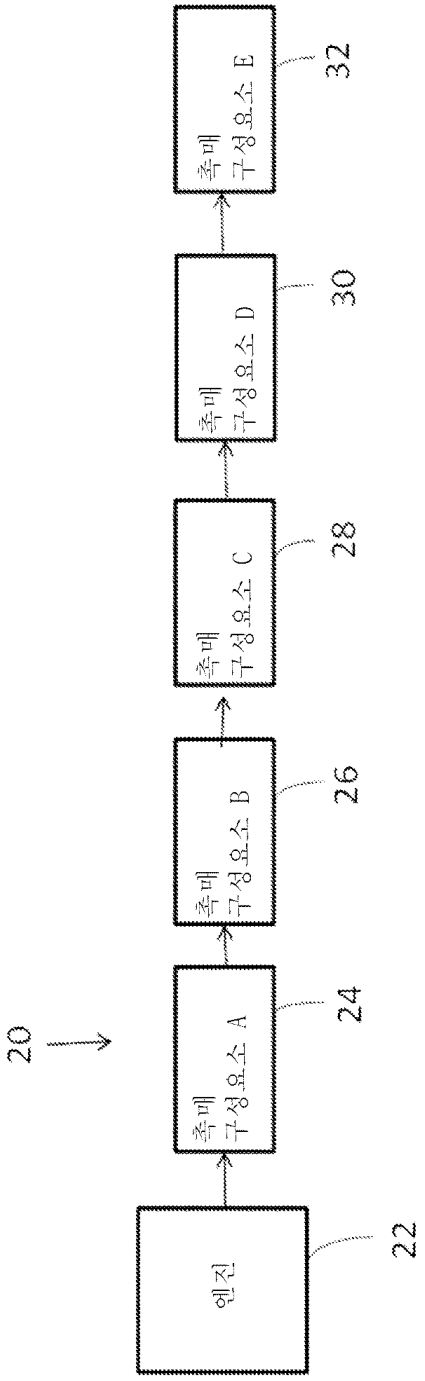
도면3b


203
205
204
200
201
202
102
103
200

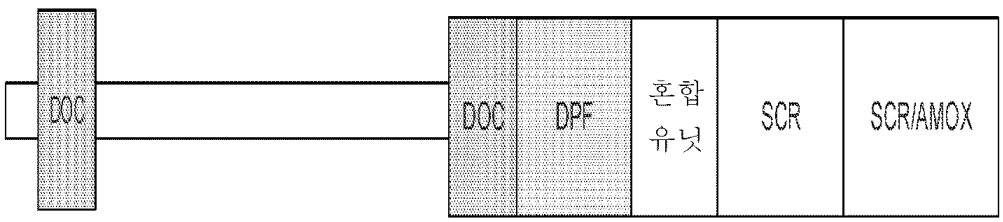
도면3c


203
204
200
201
202
102
103
200

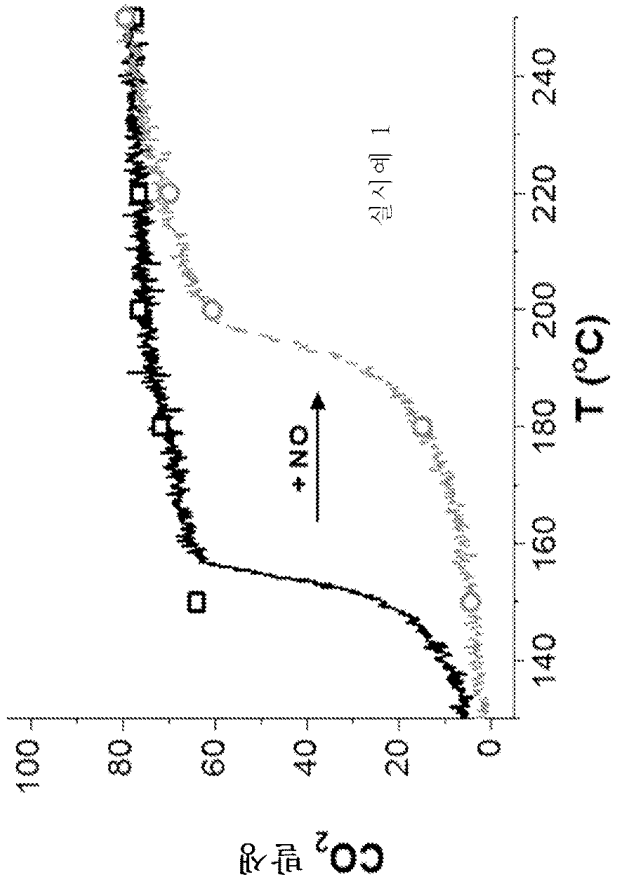
도면4


20
엔진
22
촉매 구성요소 A
24
촉매 구성요소 B
26
촉매 구성요소 C
28
촉매 구성요소 D
30
촉매 구성요소 E
32

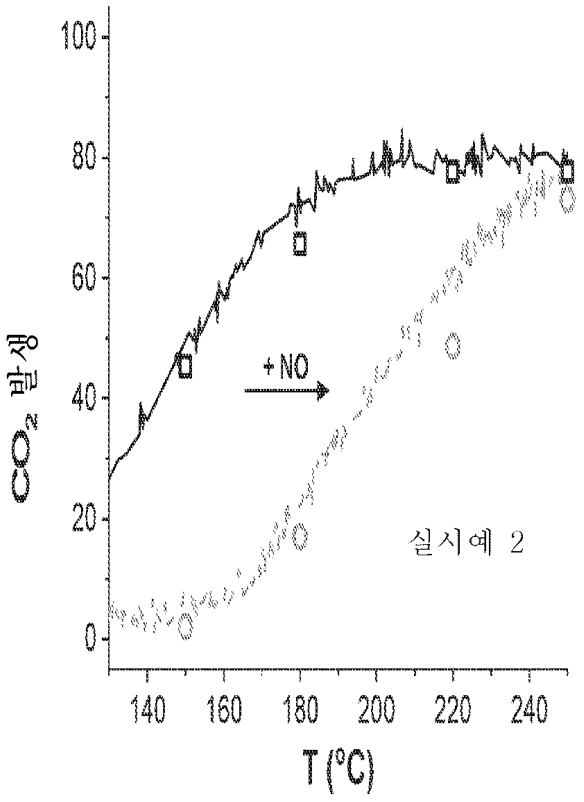
도면5


DOC
DOC
DPF
혼합 유닛
SCR
SCR/AMOX

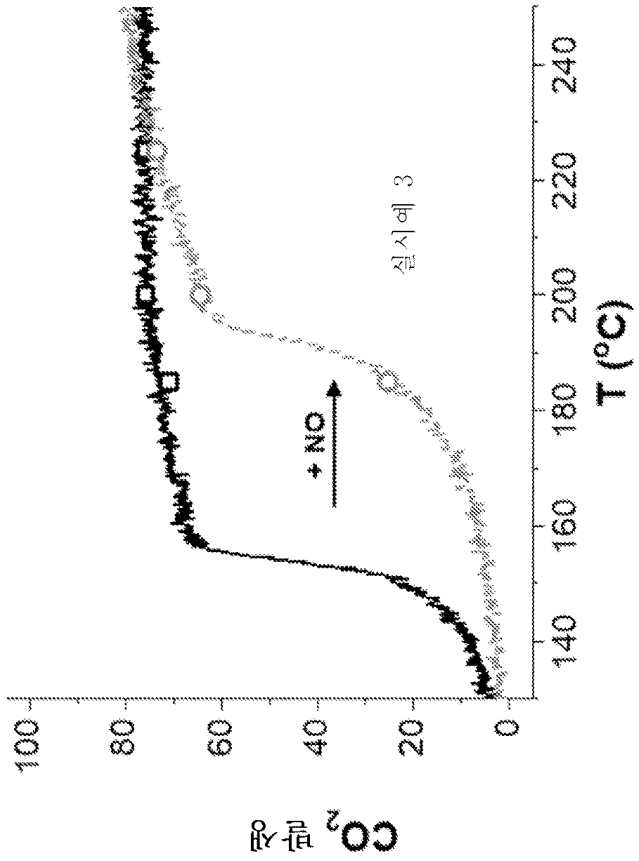
도면6


실시예 1
+NO
T (°C)
CO2 발생
100
80
60
40
20
0
140
160
180
200
220
240

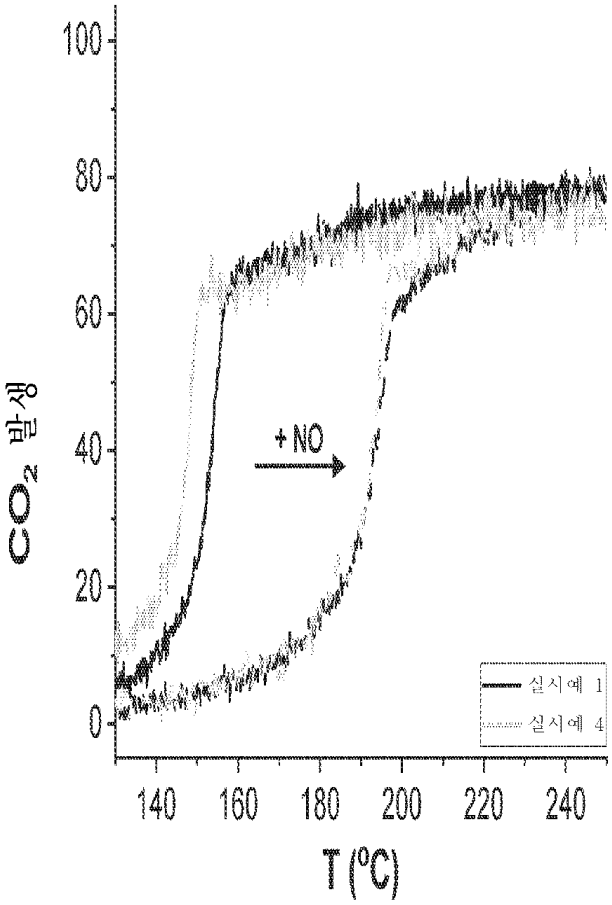
도면7


실시예 2
+NO
T (°C)
CO2 발생
100
80
60
40
20
0
140
160
180
200
220
240

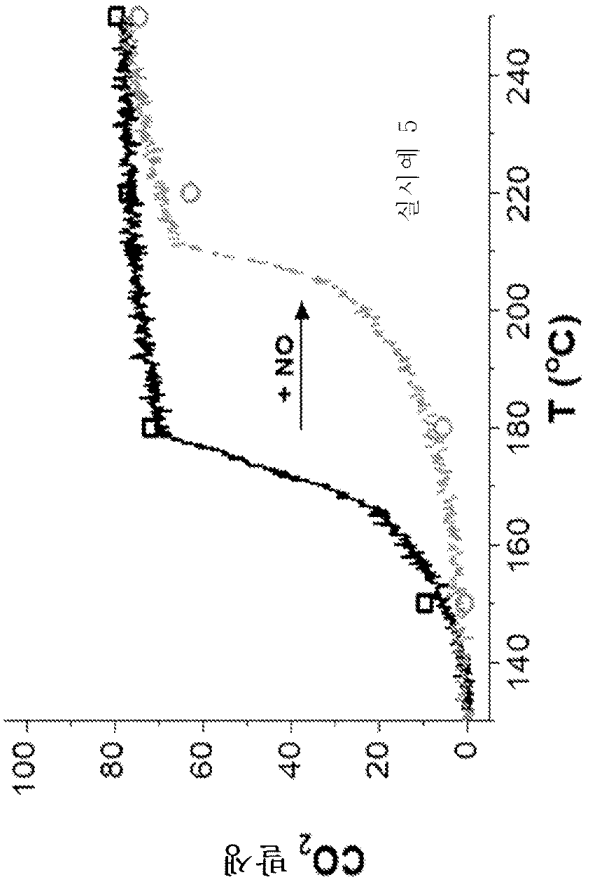
도면8



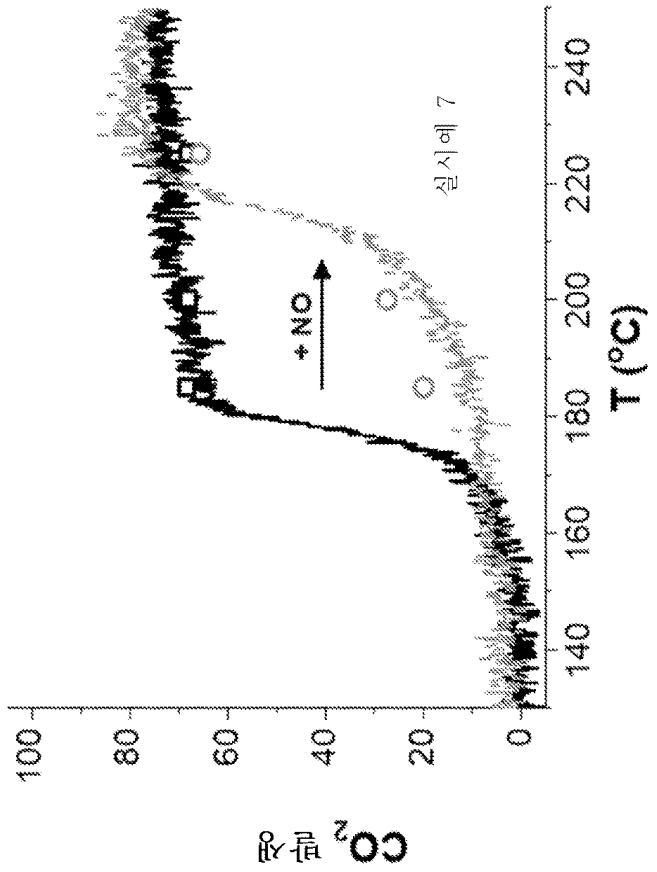
도면9



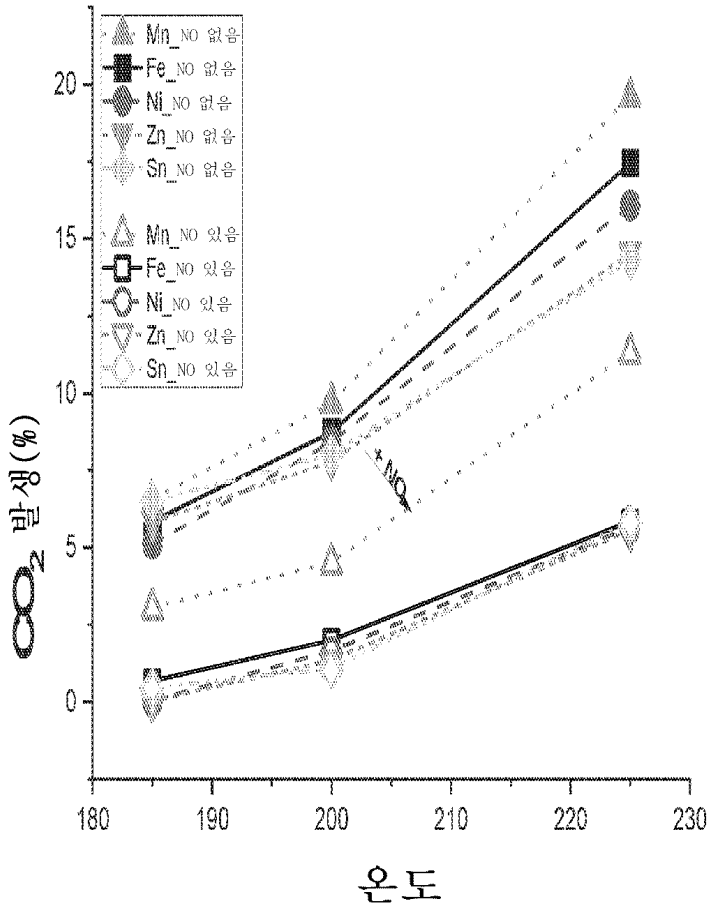
도면10



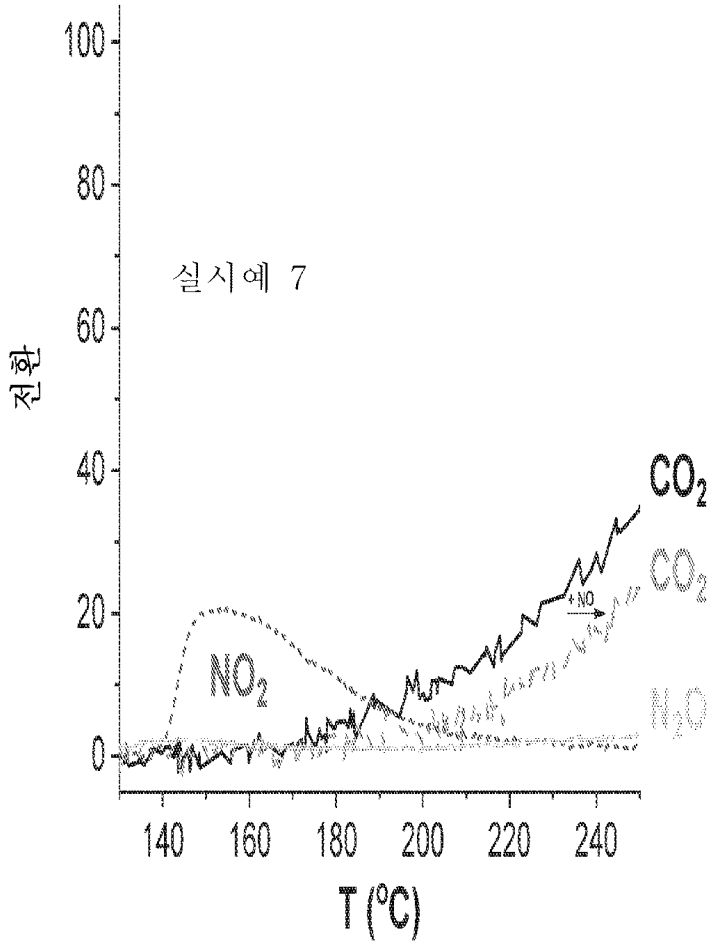
도면11



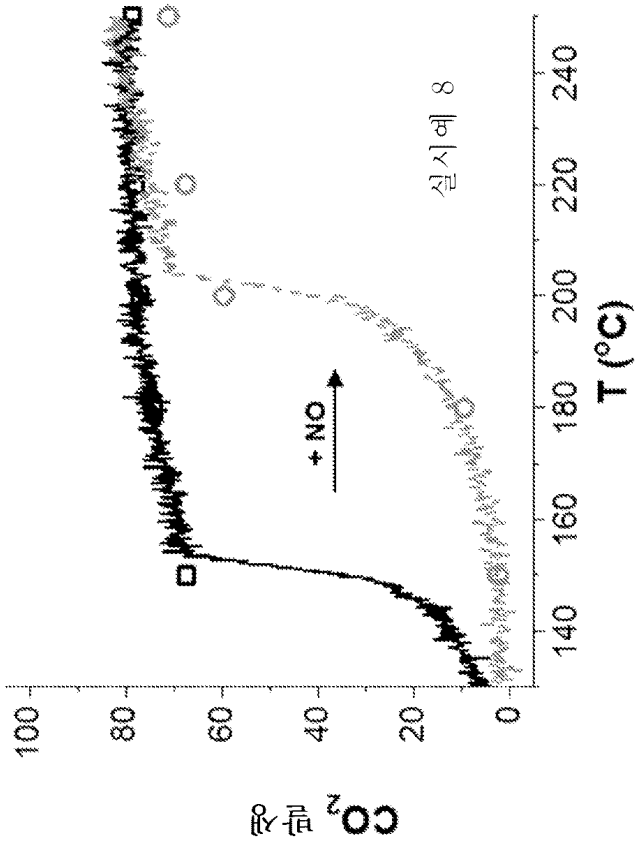
도면12


Mn_NO 없음
Fe_NO 없음
Ni_NO 없음
Zn_NO 없음
Sn_NO 없음
Mn_NO 있음
Fe_NO 있음
Ni_NO 있음
Zn_NO 있음
Sn_NO 있음
+NO
O_2 발생(%)
0
5
10
15
20
180
190
200
210
220
230
온도

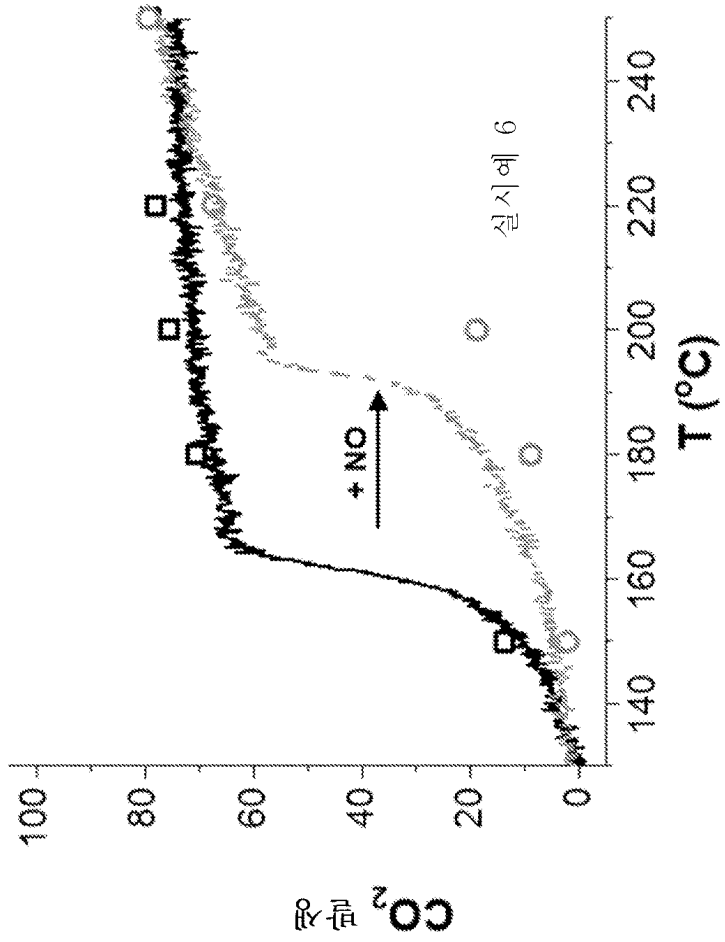
도면13


실시예 7
전환
100
80
60
40
20
0
140
160
180
200
220
240
T (°C)
NO2
CO2
CO2
N2O
NO

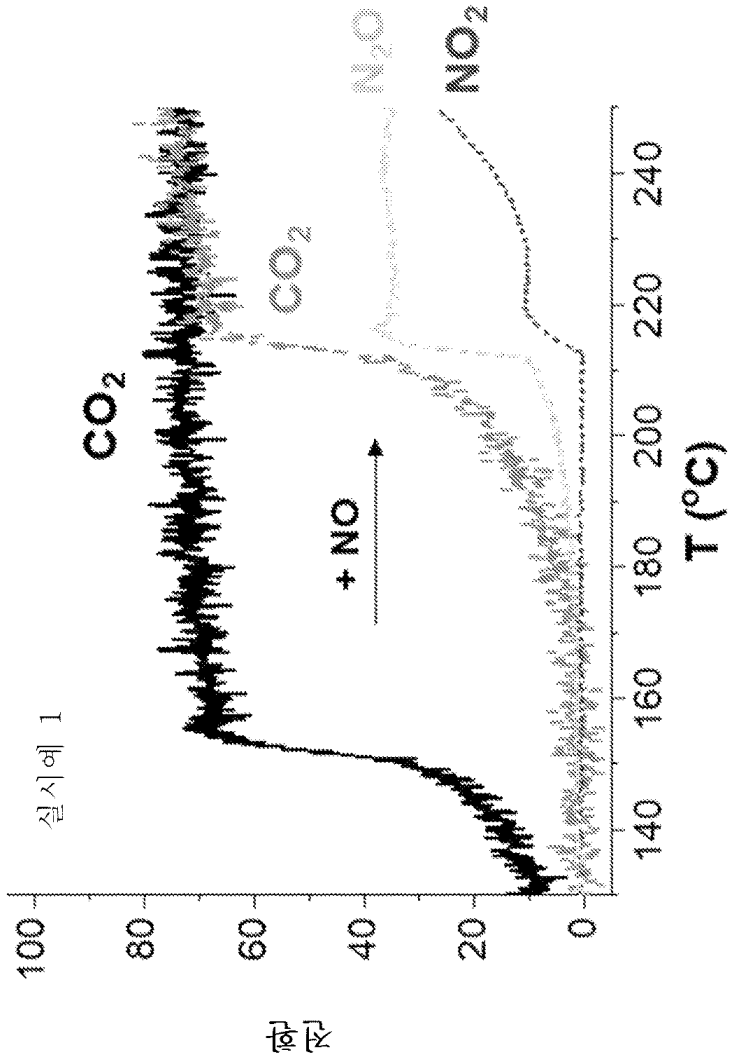
도면14



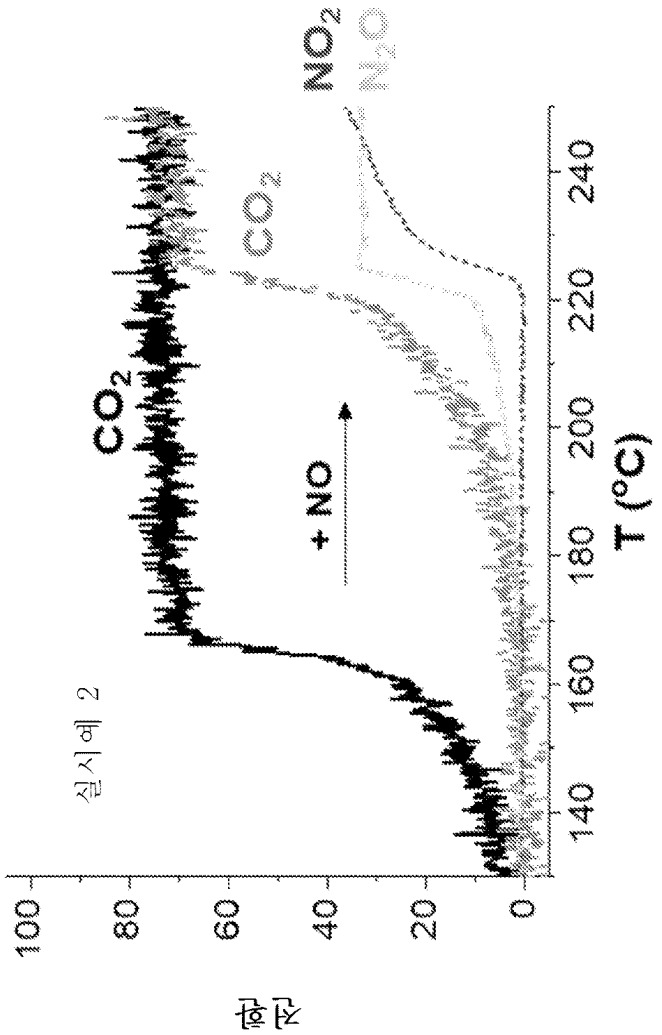
도면15



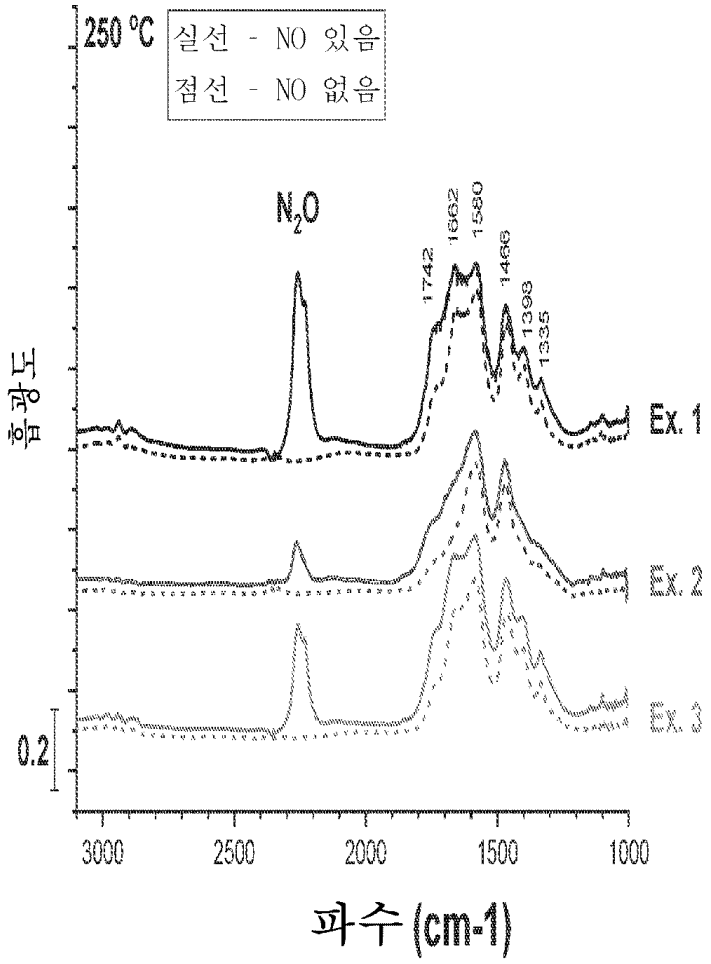
도면16


실시예 1
CO_2
CO_2
N_2O
NO_2
+ NO
T (°C)
140
160
180
200
220
240
0
20
40
60
80
100
전환

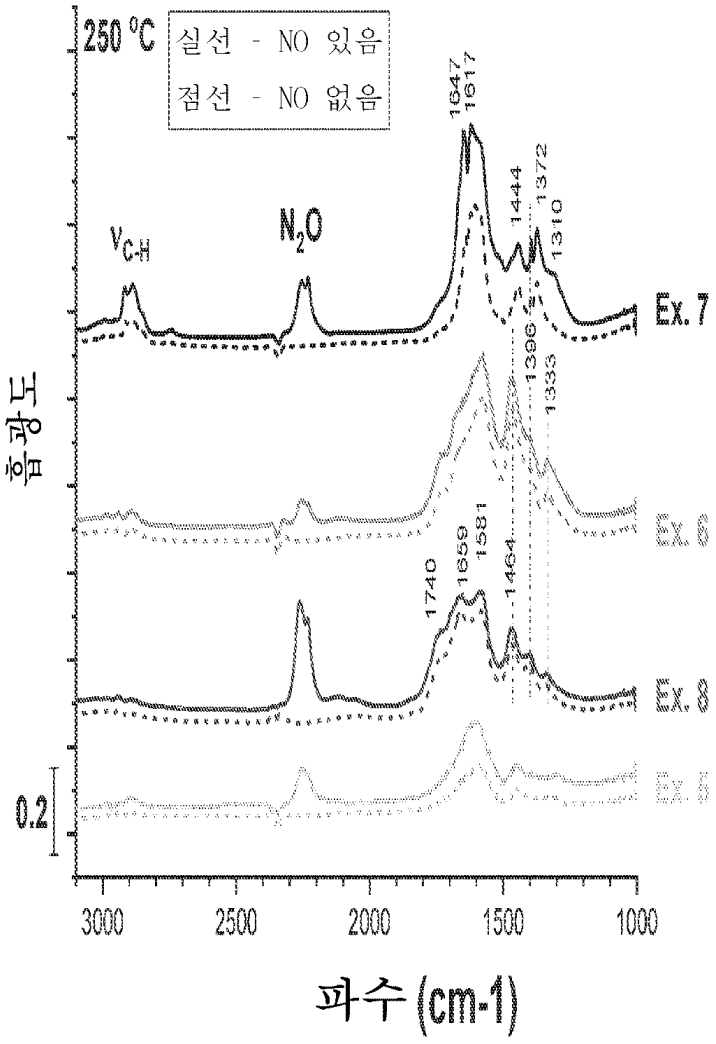
도면17


실시예 2
전환
100
80
60
40
20
0
140
160
180
200
220
240
T (°C)
+ NO
CO_2
CO_2
NO_2
N_2O

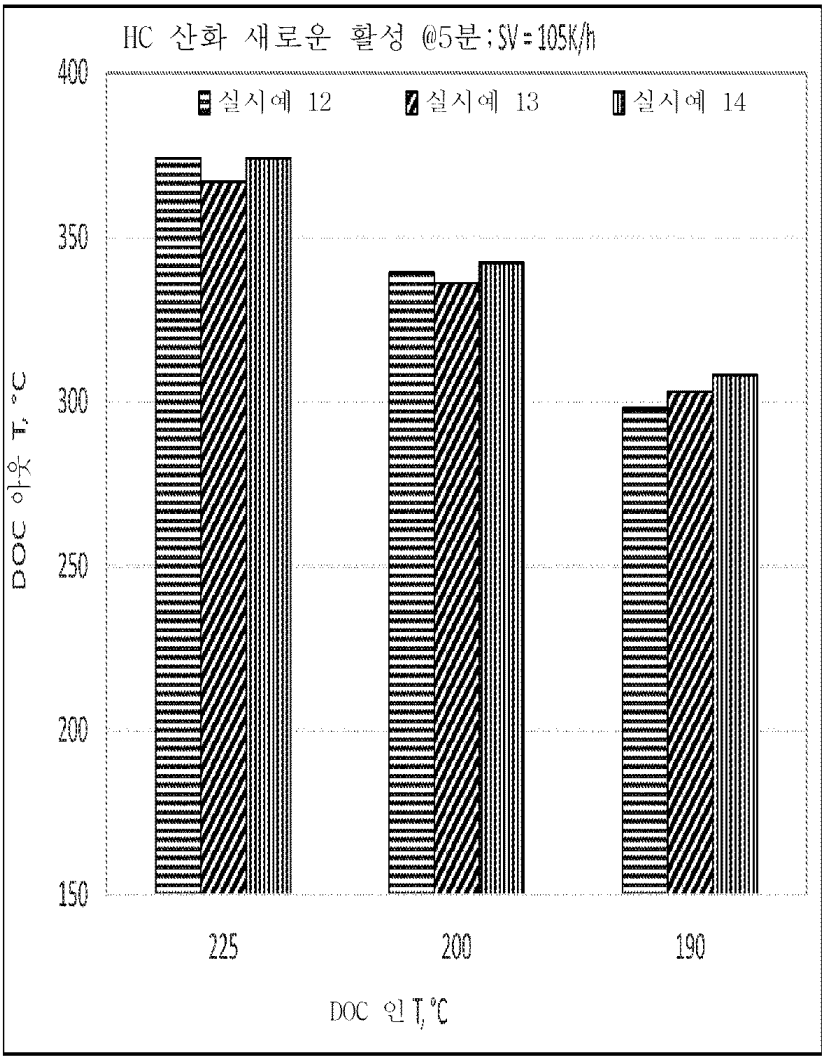
도면18


250 °C
실선 - NO 있음
점선 - NO 없음
N2O
1742
1662
1580
1466
1398
1335
Ex. 1
Ex. 2
Ex. 3
0.2
흡광도
3000
2500
2000
1500
1000
파수 (cm-1)

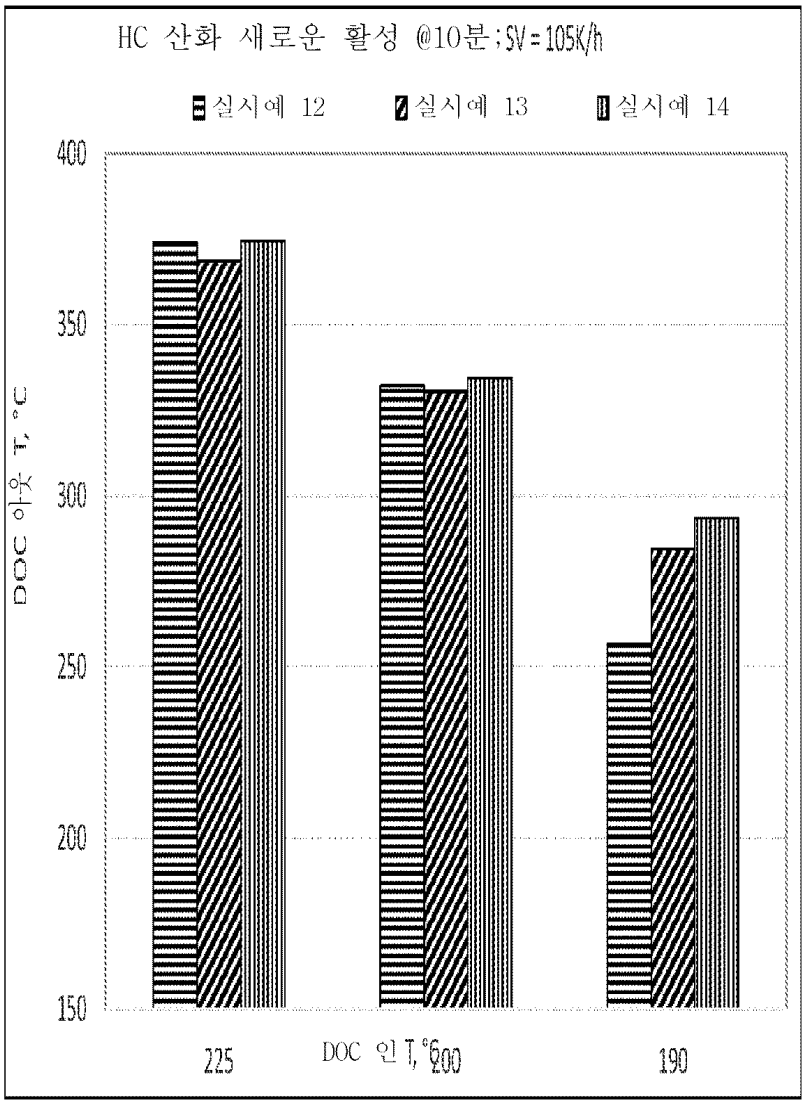
도면19


250 °C
실선 - NO 있음
점선 - NO 없음
ν_{C-H}
N_2O
1647
1617
1444
1372
1310
1396
1333
1740
1659
1581
1464
Ex. 7
Ex. 6
Ex. 8
Ex. 5
흡광도
0.2
3000
2500
2000
1500
1000
파수 (cm-1)

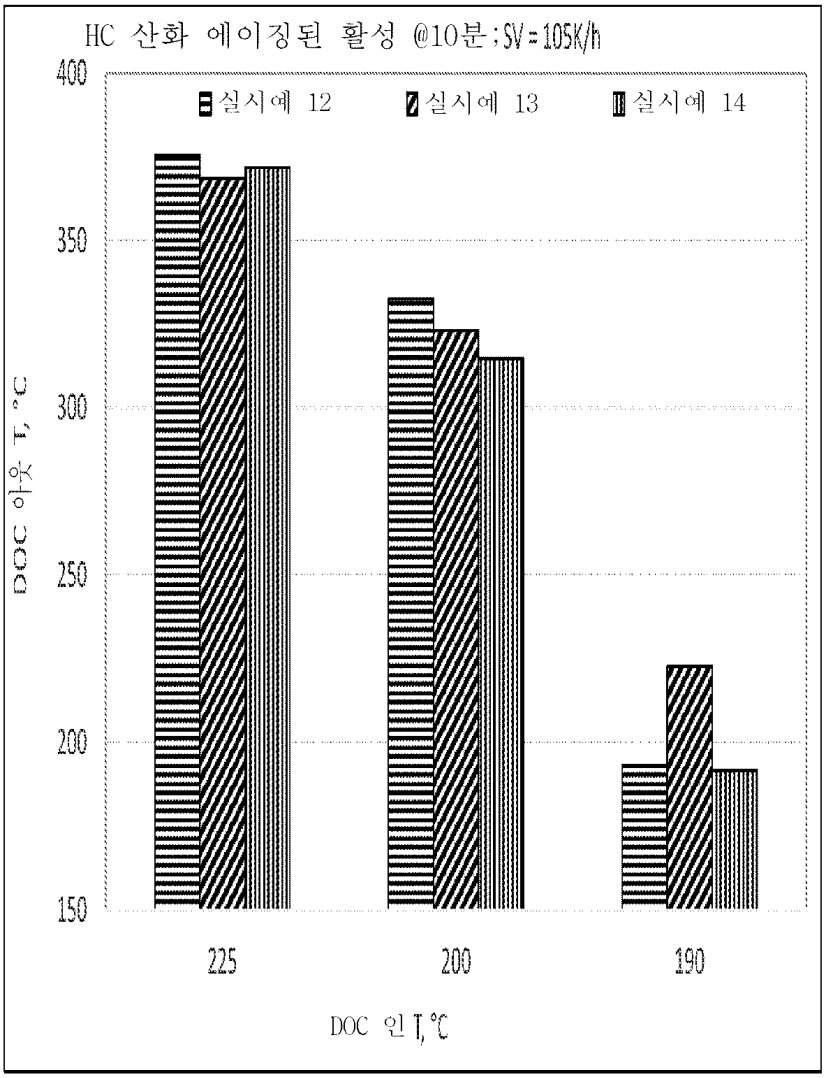
도면20


HC 산화 새로운 활성 @5분; SV=105K/h
실시예 12
실시예 13
실시예 14
400
350
300
250
200
150
DOC 아웃 T, °C
225
200
190
DOC 인 T, °C

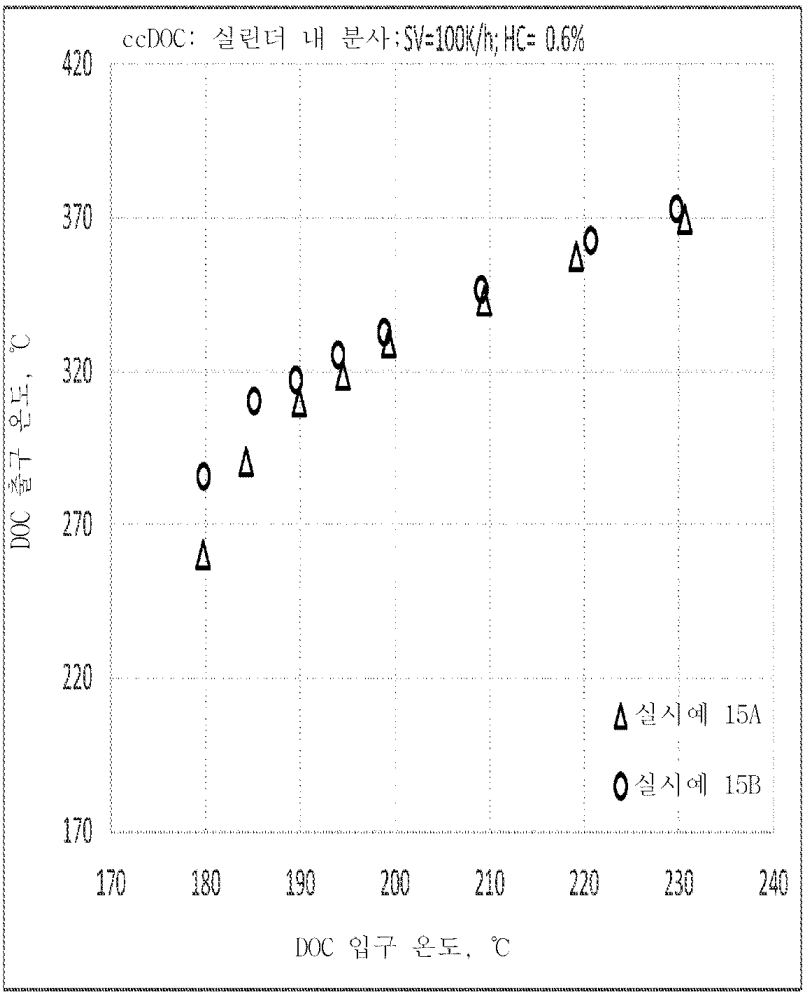
도면21


HC 산화 새로운 활성 @10분; SV = 105K/h
실시예 12
실시예 13
실시예 14
400
350
300
250
200
150
DOC 아웃 T, °C
225
DOC 인 T, °C
200
190

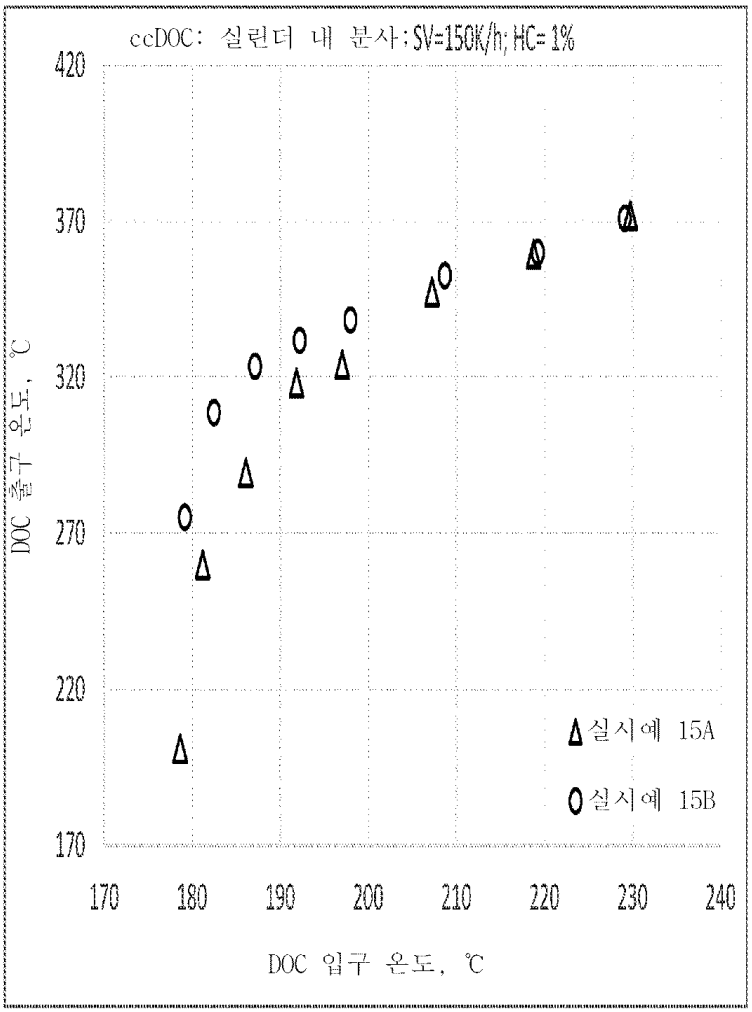
도면22


HC 산화 에이징된 활성 @10분; SV = 105K/h
실시예 12
실시예 13
실시예 14
400
350
300
250
200
150
DOC 아웃 T, °C
225
200
190
DOC 인 T, ℃

도면23


ccDOC: 실린더 내 분사; SV=100K/h; HC= 0.6%
420
370
320
270
220
170
DOC 출구 온도, ℃
170
180
190
200
210
220
230
240
DOC 입구 온도, ℃
실시예 15A
실시예 15B

도면24


ccDOC: 실린더 내 분사:SV=150K/h;HC=1%
420
370
320
270
220
170
DOC 출구 온도, ℃
170
180
190
200
210
220
230
240
DOC 입구 온도, ℃
실시예 15A
실시예 15B