(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
B01D 53/86
B01D 53/94

(11) 공개번호 10-2005-0100650
(43) 공개일자 2005년10월19일

(21) 출원번호 10-2005-7014280
(22) 출원일자 2005년08월03일
번역문 제출일자 2005년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/008171
국제출원일자 2003년03월17일
(87) 국제공개번호 WO 2004/071626
국제공개일자 2004년08월26일

(30) 우선권주장 10/357,773 2003년02월04일 미국(US)

(71) 출원인 엥겔하드 코포레이션
미국 08830-0770 뉴저지주 아이셀린 피.오. 박스 770 우드 애비뉴 101

(72) 발명자 후, 지쳉
미국 08820 뉴저지주 에디슨 우드러프 로드 3
부르크, 패트릭, 엘.
미국 07728 뉴저지주 프리홀드 주니퍼 드라이브 104
첸, 샤우-린, 에프.
미국 08854 뉴저지주 피스카타웨이 암브로스 발리 레인 12

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 질소 산화물 트랩 성능을 증진하기 위한 황산화물 트랩 및그 제조 방법 및 용도

요약

본 발명은 황산화물 오염 물질을 함유하는 배기 가스 스트림 내의 오염 물질을 감소하는데 유용한 방법 및 촉매 복합체에 관한 것이다. 가스 스트림으로부터 질소 산화물 및 황산화물 오염 물질을 제거하는 방법은 하류부 부분 및 상류부 부분을 갖는 촉매 복합체를 제공하는 것을 포함한다. 하류부 부분은 제1 지지체, 제1 백금 성분, 및 질소 산화물 흡수제 성분을 포함한다. 상류부 부분은 제2 지지체, 제2 백금 성분, 및 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물들로 구성된 군으로부터 선택된 황산화물 흡수제 성분을 포함한다. 흡수 주기에서, 질소 산화물 및 황산화물을 포함하는 희박 가스 스트림이 상류부 부분을 통과하여 적어도 약간의 황산화물 오염 물질을 흡수한다. 하류부 부분은 가스 스트림 내의 질소 산화물을 흡수 및 감소시킨다. 황산화물의 탈착 주기에서, 가스 스트림의 온도는 탈착 온도 범위 내로 상승하고 그로 인해 적어도 약간의 상류부 부분 내의 황산화물 오염 물질을 탈착 및 감소시킨다. 탈착 온도 범위는 황산화물 오염 물질이 실질적으로 하류부 부분 내에 흡수되지 않기에 충분하도록 높다. 질소 산화물의 탈착 주기에서, 배기 가스는 희박 스트림으로부터 농후 스트림으로 전환되어 하류부 부분으로부터 적어도 약간의 질소 산화물 오염 물질을 탈착 및 감소시킨다.

색인어

황산화물, 질소 산화물, 배기 가스 스트림, 희박 가스, 농후 가스, 흡수제

명세서

기술분야

본 출원은 2001년 1월 26일에 출원된 모출원 제 09/771,281호의 일부 계속 출원이다.

본 발명은 배기 가스 스트림, 특히 황산화물 오염 물질을 함유하는 가스 스트림 내의 오염 물질을 감소시키는데 유용한 방법 및 촉매 복합체에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 하류부 부분 및 상류부 부분을 갖는 촉매 복합체를 제공하는 것을 포함하는 황산화물 함유 가스 스트림으로부터 질소 산화물 오염 물질을 제거하는 방법에 관한 것이다. 하류부 부분은 제1 지지체, 제1 백금 성분, 및 질소 산화물 흡수제 성분을 포함한다. 상류부 부분은 제2 지지체, 제2 백금 성분, 및 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물들로 구성된 군으로부터 선택된 황산화물 흡수제 성분을 포함한다. 흡수 주기에서, 질소 산화물 및 황산화물을 포함하는 희박 가스 스트림은 흡수 온도 범위 내에서 상류부 부분을 통과하여 적어도 약간의 황산화물 오염 물질을 흡수하여 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 황산화물이 고갈된 가스 스트림을 제공한다. 하류부 부분은 가스 스트림 내의 질소 산화물을 흡수 및 감소시켜 하류부 부분으로부터 나오는 질소 산화물이 고갈된 가스 스트림을 제공한다. 황산화물의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림은 농후 가스 스트림으로 전환되고 가스 스트림의 온도는 탈착 온도 범위 내로 상승하고 그로 인해 적어도 약간의 상류부 부분 내의 황산화물 오염 물질을 탈착 및 감소시켜 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 황산화물이 풍부한 가스 스트림을 제공한다. 탈착 온도 범위는 황산화물 오염 물질이 실질적으로 하류부 부분 내에 흡수되지 않기에 충분하도록 높다.

배경기술

3원 전환 촉매("TWC")는 자동차 및 다른 가솔린-연료 공급 기관 같은 내연 기관으로부터 질소 산화물("NOx"), 일산화탄소("CO"), 및 탄화수소("HC") 오염 물질의 감소를 포함하는 다수의 분야에서 유용성을 가진다. 3원 전환 촉매는 탄화수소 및 일산화탄소의 산화 및 질소 산화물의 환원을 실질적으로 동시에 촉진하는 능력 때문에 다기능성이다. 질소 산화물, 일산화탄소, 및 연소되지 않은 탄화수소 오염 물질에 대한 배출 표준은 다양한 정부 기관에 의해 정해졌고 새로운 자동차에 의해 충족되어야 한다. 그런 표준에 충족되기 위해, TWC촉매를 함유하는 촉매 컨버터(converter)는 내연 기관의 배기 가스 라인 내에 위치한다. 촉매는 연소되지 않은 탄화수소 및 일산화탄소의 배기 가스 내의 산소에 의해 산화를 촉진하고 질소 산화물의 질소로의 환원을 촉진한다. 예를 들면, 기관의 배기 가스를 희박(산소-농후) 작동 주기 동안에는 NOx를 저장하고, 농후(상대적으로 연료-농후) 작동 주기 동안에는 저장된 NOx를 배출하는 촉매/NOx 흡수제로 처리하는 것은 공지되어 있다. 농후 작동 주기 동안에, 촉매/NOx 흡수제의 촉매 성분은 NOx(NOx 흡수제로부터 배출된 NOx을 포함)와 배기 가스 내에 존재하는 HC, CO, 및(또는) 수소의 반응에 의해 NOx의 질소로의 환원을 촉진한다.

양호한 활성 및 긴 수명을 보이는 TWC 촉매는 하나 이상의 백금족 금속, 예를 들면, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 및 이리듐을 포함한다. 이들 촉매들은 높은 표면적 알루미나 코팅과 같은 높은 표면적의 내화성 산화물 지지체와 함께 사용된다. 지지체는 내화성 세라믹 또는 금속 벌집형 구조를 포함하는 단일체 담체와 같은 적합한 담체 또는 기질, 또는 구 또는 적합한 내화성 물질의 짧은, 압출된 절편과 같은 내화성 입자상에 담지된다. 지지된 촉매는 일반적으로 Ca, Sr 및 Ba의 산화물 같은 알칼리토금속 산화물, K, Na, Li 및 Cs의 산화물 같은 알칼리 금속 산화물, 및 Ce, La, Pr 및 Nd의 산화물 같은 희토류 금속 산화물을 포함하는 NOx 저장 (흡수제) 성분과 함께 사용된다. 미국 특허 제 5,473,887호를 참조한다.

배기 가스 스트림 내에 존재하는 황산화물("SOx") 오염 물질은 NOx 흡착제 촉매의 활성을 억제하여 촉매를 불활성화하려는 경향이 있다. SOx는 그것이 가솔린 및 디젤 연료에서 종종 발견되는 황 화합물 불순물의 산화에 의해 생성되기 때문에 특히 문제이다. NOx 저장 성분을 사용하는 NOx 흡착제 촉매는 SOx가 NOx 트랩 활성을 억제하기 때문에 장기간 활성의 손실로부터 어려움을 겪는 경향이 있다. NOx 트랩 성분은 또한 SOx를 트래핑하고 매우 안정한 황산염을 형성하는데, 이는 NOx 저장 성분의 트래핑 용량을 재생성하는데 극단적인 조건 및 높은 연료 불이익을 요구한다. 가드 또는 필터(예를 들면, 알루미나)가 TWC 촉매 전에 촉매를 SOx로부터 보호하기 위해 위치될 수 있지만 이 가드 또는 필터는 종종 SOx로 포화된다.

높은 표면적 내화성 금속 산화물은 종종 많은 촉매 성분에 대한 지지체로서 사용된다. 예를 들면, "감마 알루미나" 또는 "활성화된 알루미나"라고도 불리는 높은 표면적 알루미나 물질은 전형적으로 그램 당 60 평방 미터 ("㎡/g")를 초과하는, 및 종종 약 200㎡/g 이상까지의 BET(브루나우어(Brunauer), 에메트(Emmett), 및 텔러(Teller)) 표면적을 보인다. 그런 활성화된 알루미나는 보통 알루미나의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 또한 상당한 양의 에타, 카파 및 세타 알루미나 상을 포함할 수 있다. 활성화된 알루미나 이외의 내화성 금속 산화물은 주어진 촉매 내에서 적어도 약간의 촉매 성분에 대한 지

지체로서 사용될 수 있다. 예를 들면, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미나 및 다른 물질들이 그런 사용에 대해 알려져 있다. 이들 물질들의 다수가 활성화된 알루미나보다 낮은 BET 표면적을 갖지만, 그 단점은 생성되는 촉매의 보다 큰 내구성에 의해 상쇄되는 경향이 있다.

배기 가스 온도는 운행중인 자동차 내에서 1000℃에 도달할 수 있고 그런 상승한 온도는 활성화된 알루미나, 또는 다른 지지체 물질이 열분해되게 하여 특히 스팀 존재하에서 부피 수축을 초래할 수 있다. 이 분해 동안, 촉매 금속은 노출된 촉매 표면적의 손실과 상응하는 촉매 활성의 감소와 함께 수축된 지지체 매질 내에서 폐색된다. 미국 특허 제 4,171,288호는 지르코니아; 티타니아; 바리아, 칼시아, 또는 스트론티아 같은 알카리토금속 산화물; 또는 세리아, 란타나 같은 희토류 금속 산화물, 및 2종 이상의 희토류 금속 산화물의 혼합물 같은 물질들을 사용하여 상기 열 분해에 대해 알루미나 지지체를 안정화하는 방법을 개시한다.

미국 특허 제 4,714,694호, 4,727,052호, 및 4,708,946호는 로듐 이외의 백금족 금속에 대한 내화성 산화물 지지체를 제공하기 위해 벌크 산화세륨(세리아)을 사용하는 것을 개시한다. 세리아 입자상의 고도로 분산된, 작은 백금의 미세결정은 알루미늄 화합물 용액으로의 함침과 이어지는 소성에 의해 형성 및 안정화될 수 있다.

미국 특허 제 3,993,572호는 선택적 산화 및 환원 반응을 촉진하기 위한 촉매를 개시한다. 촉매는 백금족 금속, 희토류 금속(세리아) 및 알루미나 성분을 포함하고, 벌집형과 같은 상대적으로 불활성인 담체 상에 지지될 수 있다.

미국 특허 제 4,714,694호는 벌크 세리아 또는 벌크 세리아 전구체를 알루미늄 화합물로 함침하고 함침된 세리아를 소성하여 알루미늄 안정화된 세리아를 제공하는 것을 포함하는 물질의 제조 방법을 개시한다.

미국 특허 제 4,808,564호는, 지지체 기질, 지지체 기질 상에 형성된 촉매 담체층 및 촉매 담체층 상에 담지된 촉매 성분을 포함하는, 향상된 내구성을 갖는 배기 가스의 정제를 위한 촉매를 개시한다. 촉매 담체층은 란탄 및 세륨의 산화물을 포함하고 이때 란탄 원자의 총 희토류 원자에 대한 몰 분율은 0.05 내지 0.20이고 총 희토류 원자의 수의 알루미늄 원자의 수에 대한 비율은 0.05 내지 0.25이다.

미국 특허 제 4,367,162호는 벌집형 구조의 형태인 내화성 물질의 하부구조 및 그 표면상에 형성된 산화지르코늄 분말 및 산화지르코늄 분말과 적어도 알루미나, 알루미나-마그네시아 스피넬 및 산화 세륨으로 구성되는 군으로부터 선택된 분말의 혼합 분말로 구성되는 군으로부터 선택되는 분말의 다공성 층을 갖는 담체, 및 그 위에 지지된, 산화세륨 및 백금, 팔라듐, 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된 금속을 포함하는 촉매 성분을 포함하는 3원 촉매 시스템을 개시한다.

미국 특허 제 4,438,219호는 고온에서 안정한 기질 상에 사용하기 위한 알루미나 촉매를 개시한다. 안정화 물질은 바륨, 규소, 희토류 금속, 알칼리 및 알칼리토금속, 붕소, 토륨, 하프늄, 및 지르코늄으로부터 유도된다. 산화바륨, 이산화규소, 및 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 및 네오디뮴을 포함하는 희토류 금속 산화물이 바람직하다. 안정화 물질을 소성된 알루미나 필름과 접촉시키는 것이 소성된 알루미나 필름이 고온에서 높은 표면적을 보유하는 것을 가능하게 한다.

미국 특허 제 4,476,246호, 4,591,578호 및 4,591,580호는 알루미나, 세리아, 알칼리 금속 산화물 촉진제, 및 귀금속을 포함하는 3원 촉매 조성물을 개시한다. 미국 특허 제 3,993,572호 및 4,157,316호는 TWC 시스템에 근거한 Pt/Rh의 촉매 효율을 다양한 금속 산화물, 예를 들면, 세리아 같은 희토류 금속 산화물 및 산화니켈 같은 귀금속 산화물을 혼입하여 향상시키려는 시도를 기술한다. 미국 특허 제 4,591,518호는 란타나 성분, 세리아, 알칼리 금속 산화물, 및 백금족 금속을 필수적으로 포함하는 촉매 성분을 갖는 알루미나 지지체를 포함하는 촉매를 개시한다. 미국 특허 제 4,591,580호는 란타나 또는 란타나 풍부 희토류 금속 산화물에 의한 지지체 안정화, 세리아 및 알칼리 금속 산화물 및 임의로 산화니켈에 의한 이중 촉진을 포함하도록 변성된 알루미나 지지된 백금족 금속 촉매를 개시한다.

미국 특허 제 4,624,940호는 고온 응용에 있어 유용한 촉매 조성물을 함유하는 팔라듐을 개시한다. 란탄 및 바륨의 조합은 촉매 성분인 팔라듐을 지지하는 알루미나의 탁월한 수열 안정화를 제공한다고 밝혀졌다. 따라서, 고온 노출에 의한 격렬한 소결을 겪게 되는 상 전환에 기인한 알루미나로부터의 팔라듐 금속 배제가 피해진다. 입상 벌크 금속 산화물의 사용은 촉매 활성을 증진한다. 벌크 금속 산화물은 주로 세리아 함유 및(또는) 세리아-지르코니아 함유 입자를 포함한다. 이 입상 벌크 금속 산화물은 쉽게 안정화된 알루미나 입자와 반응하지 않고, 따라서 촉매적 촉진 효과를 제공한다.

미국 특허 제 4,780,447호는 촉매 컨버터 장치된 자동차의 방수로로부터의 배출에 있어서 H_2S뿐만 아니라 HC, CO 및 NOx를 조절할 수 있는 촉매를 개시한다. 산화니켈 및(또는) 산화철의 사용은 화합물의 H_2S 게터링으로서 알려져 있다.

미국 특허 제 4,294,726호는 감마 알루미나 담체 물질을 세륨, 지르코늄 및 철 염의 수용액으로 함침하거나 또는 알루미나와 세륨, 지르코늄 및 철 각각의 산화물과 혼합하고, 그 후 물질이 백금 염 및 로듐 염의 수용액으로 함침되고 건조되고 후속하여 수소-함유 가스 내에서 250℃ 내지 650℃의 온도에서 처리된 후 공기하에서 500℃ 내지 700℃에서 물질을 소성하여 수득한 백금 및 로듐 함유 TWC 촉매 조성물을 개시한다. 알루미나는 칼슘, 스트론튬, 마그네슘 또는 바륨 화합물에 의해 열적으로 안정화될 수 있다. 세리아-지르코니아-철 산화물 처리 후 처리된 담체 물질을 백금 및 로듐 수성 염으로 함침한 후 함침된 물질을 소성한다.

미국 특허 제 4,965,243호는 바륨 화합물 및 지르코늄 화합물을 세리아 및 알루미나와 함께 혼입하여 촉매 부분을 형성하여 알루미나 워시코트의 고온 노출 시의 안전성을 증진하는 것에 의해 귀금속을 함유하는 TWC 촉매의 열적 안정성을 향상시키는 방법을 개시한다.

제 J01210032호 및 제 AU-615721호는 팔라듐, 로듐, 활성 알루미나, 세륨 화합물, 스트론튬 화합물 및 지르코늄 화합물을 포함하는 촉매 조성물을 개시한다. 이들 특허는 세리아, 지르코니아와 함께 알칼리토금속을 사용하여 워시코트를 함유하는 열적으로 안정한 알루미나 지지된 팔라듐을 형성하는 것을 개시한다.

미국 특허 제 4,504,598호는 고온 저항성 TWC 촉매의 제조 방법을 개시한다. 방법은 감마 또는 활성화된 알루미나 입자의 수성 슬러리를 형성하고 알루미나를 세륨, 지르코늄, 철 및 니켈 중 적어도 하나 및 백금, 팔라듐 및 로듐 중 하나 이상, 및 임의로, 네오디뮴, 란탄, 및 프라세오디뮴 중 하나 이상을 포함하는 선택된 금속의 가용성 염으로 함침하는 것을 포함한다. 함침된 알루미나는 600℃에서 소성된 후 물 내로 분산되어 벌집형 담체 상에 피복된 슬러리를 제조하고 최종 촉매를 수득하기 위해 건조된다.

미국 특허 제 3,787,560호, 3,676,370호, 3,552,913호, 3,545,917호, 3,524,721호 및 3,899,444호는 내연 기관의 배기 가스 내의 질소 산화물을 환원시키는데 사용하기 위한 산화네오디뮴의 사용을 개시한다. 미국 특허 제 3,899,444호는 특히 란탄 계열의 희토류 금속이 알루미나와 함께 상승한 온도에서 소성되는 경우 활성화된 안정화된 촉매 지지체를 형성하는데 유용하다고 개시한다. 상기 희토류 금속은 란탄, 세리아, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 다른 것들을 포함한다고 개시되어 있다.

미국 특허 제 5,792,436호는 희박 가스 스트림으로부터 질소 산화물, 황산화물, 및 인산화물을 제거하는 방법을 개시한다. 방법은 (a) 가스 스트림을 재생 가능한 흡수제 물질 및 산화 촉매를 포함하는 촉매화된 트랩을 통과시키고 흡수 가능한 성분을 흡수제 물질 내로 흡수시키고, (b) 연소 가능한 성분을 촉매화된 트랩 요소의 가스 스트림 상류부 내로 도입하고 연소 가능한 성분을 산화 촉매의 존재하에서 연소시켜 흡수 가능한 성분을 흡수제 물질로부터 열적으로 탈착시키고, (c) 흡수 가능한 성분-고갈된 스트림을 오염 물질의 감소를 위한 촉매 처리 구역으로 통과시키고 흡수 가능한 성분-풍부한 스트림을 촉매 처리 구역 주위로 우회시키는 것을 포함한다.

담체 및 2 이상의 내화성 산화물 층을 포함하는 TWC 촉매 시스템이 개시된다. 일본 특허 공보 제 145381/1975호는 배기 가스를 정제하기 위한 열적 절연 세라믹 담체 및 알루미나 또는 지르코니아를 함유하는 2 이상의 촉매층(알루미나 또는 지르코니아 층을 함유하는 촉매들은 서로 다름)을 포함하는 촉매-지지된 구조를 개시한다.

일본 특허 공보 제 105240/1982호는 각각 다른 백금족 금속을 함유하는 2 이상의 내화성 금속 산화물 담체층을 함유하는, 배기 가스 정제를 위한 촉매를 개시한다. 백금족 금속이 없는 내화성 금속 산화물 층은 담체층들 사이 및(또는) 이들 담체층들의 바깥쪽에 위치한다.

일본 특허 공보 제 127649/1984호는 코디에라이트 같은 무기 담체 기질, 기질의 표면상에 형성되고 그 위에 란탄 및 세륨 같은 희토류 금속, 및 백금 또는 팔라듐이 침착된 알루미나 층, 및 제1 알루미나-계 층 상에 형성되고 그 위에 철 또는 니켈 같은 귀금속 및 란탄 또는 로듐 같은 희토류 금속이 침착된 제2 층을 포함하는, 배기 가스 정제를 위한 촉매를 개시한다.

일본 특허 공보 제 19036/1985호는 저온에서 일산화탄소를 제거하는 능력이 증진된 배기 가스 정제를 위한 촉매를 개시한다. 촉매는 코디에라이트 및 기질의 표면에 적층된 활성 알루미나 2개층으로 구성된 기질을 포함한다. 하부 알루미나 층은 그 위에 침착된 백금 또는 바나듐을 함유하고, 상부 알루미나 층은 그 위에 침착된 로듐 및 백금, 또는 로듐 및 팔라듐을 함유한다.

일본 특허 공보 제 31828/1985호는 벌집형 담체 및 배기 가스 정제를 위한 촉매 작용을 갖는 귀금속을 포함하는, 배기 가스 정제를 위한 촉매를 개시한다. 담체는 내부 및 외부 알루미나 층으로 덮여 있으며, 내부 층은 외부 층보다 그곳에 흡착된 귀금속을 더 많이 가진다.

일본 특허 공보 제 232253/1985호는 배기 가스 입구 측으로부터 배기 가스 출구 측을 향해 배치된 다수의 셀을 포함하는, 배기 가스 정제를 위한 기둥형 단일체 촉매를 개시한다. 알루미나 층은 각각의 셀의 내벽 표면상에 형성되고 촉매 성분은 알루미나 층상에 침착된다. 알루미나 층은 안쪽에 제1 알루미나 층 및 표면 쪽에 제2 알루미나 층을 포함하며, 제1 알루미나 층은 팔라듐 및 네오디뮴을 가지며, 제2 알루미나 층은 백금 및 로듐을 가진다.

일본 특허 공개 제 71538/87호는 촉매 담체상에 지지되고 백금, 팔라듐 및 로듐으로 구성된 군으로부터 선택된 하나의 촉매 성분을 함유하는 촉매 층을 개시한다. 알루미나 피복 층은 촉매 층상에 제공된다. 피복 층은 산화세륨, 산화니켈, 산화몰리브덴, 산화철 및 란탄 및 네오디뮴의 적어도 하나의 산화물(1 내지 10 중량%)로 구성된 군으로부터 선택된 하나의 산화물을 함유한다.

미국 특허 제 3,956,188호 및 4.021,185호는 (a) 알루미나, 희토류 금속 산화물 및 크롬, 텅스텐, IVB 족 금속의 산화물 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 금속 산화물의 촉매적으로 활성인, 소성된 복합체 및 (b) 복합체의 소성 후에 그곳에 첨가된 촉매적으로 유효량의 백금족 금속을 포함하는 촉매 조성물을 개시한다. 희토류 금속은 세륨, 란탄 및 네오디뮴을 포함한다.

미국 특허 제 4,806,519호는 내부 층상에는 알루미나, 세리아 및 백금을 갖고 외부 층상에는 알루미늄, 지르코늄 및 로듐을 갖는 두 개의 층 촉매 구조를 개시한다.

제 JP-88-240947호는 세리아를 함유하는 알루미나 층, 세리아-도핑된 알루미나 및 백금, 팔라듐 및 로듐의 군으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 포함하는 촉매 복합체를 개시한다. 제2 층은 란탄-도핑된 알루미나, 프라세오디뮴-안정화된 지르코늄, 및 산화란탄 및 팔라듐 및 로듐의 군으로부터 선택된 적어도 하나의 성분을 함유한다. 두 층은 분리되어 촉매 담체 상에 위치하여 배기 가스 정제를 위한 촉매를 형성한다.

일본 특허 제 J-63-205141-A호는 바닥층은 희토류 산화물을 함유하는 알루미나 지지체 상에 분산된 백금 또는 백금 및 로듐을 포함하고 상부 피복은 알루미나, 지르코니아 및 희토류 산화물을 포함하는 지지체 상에 분산된 팔라듐 및 로듐을 포함하는 층상 자동차 촉매를 개시한다.

일본 특허 제 J-63-077544-A호는 알루미나, 란타나 및 다른 희토류 산화물을 포함하는 지지체 상에 분산된 팔라듐을 포함하는 제1 층 및 알루미나, 지르코니아, 란타나 및 희토류 산화물을 포함하는 지지체 상에 분산된 로듐을 포함하는 제2 피복을 갖는 층상 자동차 촉매를 개시한다.

일본 특허 제 J-63-007895-A호는 두 촉매 성분을 포함하는 배기 가스 촉매를 개시한다. 하나의 성분은 내화성 무기 산화물 지지체 상에 분산된 백금을 포함하고 제2 성분은 내화성 무기 산화물 지지체 상에 분산된 팔라듐 및 로듐을 포함한다.

미국 특허 제 4,587,231호는 배기 가스의 정제를 위한 단일체의 3원 촉매의 제조 방법을 개시한다. 담체를 산화세륨을 함유하는 활성 알루미나 분말이 세리아 분말과 함께 분산된 코팅 슬립으로 처리한 후 처리된 담체를 베이킹함으로써 혼합된 산화물 코팅이 단일체 담체에 도포된다. 백금, 로듐 및(또는) 팔라듐은 그 후 열 분해에 의해 산화물 코팅 상에 침착된다. 임의로, 지르코니아 분말이 코팅 슬립에 첨가될 수 있다.

미국 특허 제 4,134,860호는 백금족 금속, 귀금속, 희토류 금속을 포함할 수 있는 촉매 조성물 및 내화성 지지체에 관한 것이다. 조성물은 벌집형 같은 상대적으로 불활성인 담체상에 침착될 수 있다. 미국 특허 제 4,923,842호는 그 위에 1종 이상의 산소 저장 성분 및 1종 이상의 귀금속 성분이 분산되고, 산화란탄을 포함하는 위층이 그 위에 즉시 분산된 제1 지지체 및 임의로 제2 지지체를 포함하는, 배기 가스 처리를 위한 촉매 조성물을 개시한다. 촉매 층은 산화란탄으로부터 분리된다. 귀금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄 및 이리듐을 포함할 수 있다. 산소 저장 성분은 철, 니켈, 코발트 및 희토류로 구성된 군으로부터의 금속의 산화물을 포함할 수 있다. 이들의 예시는 세륨, 란탄, 네오디뮴, 프라세오디뮴 등이다.

미국 특허 제 5,057,483호는 담체상의 두 분리된 피복 내에 배치된 촉매 조성물을 개시한다. 제1 피복은 그 위에 제1 백금 촉매 성분 및 벌크 세리아가 분산된 안정화된 알루미나 지지체, 열적 안정제로서 제1 피복 전체에 분산된 벌크 산화철,

벌크 산화 니켈 같은 금속 산화물(황화수소 배출의 억제에 유효), 및 바리아 및 지르코니아 중 하나 또는 모두를 포함한다. 제1 피복 위에 놓이는 상부 피복을 포함할 수 있는 제2 피복은 그 위에 제1 로듐 촉매 성분이 분산된 공-형성된(예를 들면, 공-침전된) 희토류 산화물-지르코니아 지지체 및 그 위에 분산된 제2 백금 촉매 성분을 포함하는 제2 활성화된 알루미나 지지체를 함유한다. 제2 피복은 또한 활성화된 알루미나 지지체로서 분산된 제2 로듐 촉매 성분, 및 임의로, 제3 백금 촉매 성분을 포함할 수 있다.

미국 특허 제 5,472,673호는 기관용 배기 가스 정제 장치를 개시한다. 장치는 기관, 배기 가스 통로, NOx 흡착제 및 황 트래핑 수단을 포함한다. 배기 가스 통로는 기관으로부터 배기 가스를 수용하는 상류부 말단으로부터 배기 가스가 배출되는 하류부 말단까지 연장된다. NOx 흡착제는 배기 가스 통로 내에 배치되는데, 여기서 NOx 흡착제는 NOx 흡착제 내로 유입되는 배기 가스 내의 산소 농도가 미리 결정된 산소 농도보다 클 경우 배기 가스 내에 함유된 NOx를 흡착한다. NOx 흡착제는 NOx 흡착제 내로 유입되는 배기 가스 내의 산소 농도가 미리 결정된 산소 농도보다 낮을 경우 흡착된 NOx를 배출한다. 황 트래핑 수단은 배기 가스 내에 함유된 SOx를 트래핑하기 위한 NOx 흡착제의 배기 가스 통로 상류부 내에 배치되는데, 여기서 트래핑된 SOx는 황 트래핑 수단 내로 유입되는 배기 가스 내의 산소 농도가 미리 결정된 산소 농도보다 낮을 경우 황 트래핑 수단으로부터 배출되지 않고 따라서 SOx가 NOx 흡착제에 도달하여 그안에 흡착되는 것이 방지된다.

미국 특허 제 5,687,565호는 내연 기관으로부터의 배기 가스 내의 일산화탄소, 유기 화합물 및 황산화물의 농도를 감소시키는 방법을 개시한다. 방법은 (a) 배기 가스를 제1 접촉 구역 내의 황산화물 흡착제와 접촉시키고 배기 가스 내의 황산화물의 적어도 일부분을 실질적으로 배기 가스 온도 이하의 온도에서 비가역적으로 황산화물 흡착제로 흡착하고; (b) 제1 접촉 구역으로부터의 배출 가스를 제2 접촉 구역 내의 촉매와 접촉시키고 제1 접촉 구역으로부터의 배출 가스 내의 일산화탄소 및 유기 화합물의 적어도 일부분을 무독성 생성물로 전환하는 것을 촉매에 의해 촉진하고; (c) 배기 가스로부터 제2 접촉 구역으로 간접 열 교체에 의해 열을 전달하는 것을 포함한다.

미국 특허 제 5,687,565호는 내연 기관의 배출관 내에 배치된 배출 가스 정제용 시스템을 개시한다. 그 시스템은 저온에서 탁월한 착화(light-off) 성능을 주는 촉매 조성물을 포함하며, 이 촉매는 귀금속 및 전자 공여 기능 및 이산화질소 흡착 기능 및 배출 기능 중 적어도 하나를 갖는 물질, 및 임의로 탄화수소 흡착 기능을 갖는 흡착제를 포함한다.

NOx 저장 성분을 사용하는 상기 통상적인 촉매는 NOx 트랩 활성을 억제하는 SOx 때문에 장기간 활성 손실로부터 어려움을 겪는 실제 응용상의 단점을 가진다. 촉매에 사용된 NOx 트랩 성분은 SOx를 트래핑하고 매우 안정한 황산염을 형성하려는 경향이 있는데, 이는 NOx 저장 성분의 트래핑 용량을 재생성하는데 극단적인 조건을 요구하고 높은 연료 불이익을 낳는다. 따라서, 가스 스트림 내에 존재하는 SOx를 가역적으로 트래핑할 수 있고 따라서 SOx 황산화물이 NOx 트랩 활성을 억제하는 것을 방지할 수 있는 3원 촉매 시스템을 발전시키는 것이 계속적인 목적이다.

발명의 요약

본 발명은:

(1) (A) (a) 제1 지지체, (b) 제1 백금 성분, 및 (c) NOx 흡수제 성분을 포함하는 하류부 부분; 및

(B) (a) 제2 지지체, (b) 제2 백금 성분, 및 (c) Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 포함하는 상류부 부분;

을 포함하는 촉매 복합체를 제공하는 단계; 및

(2) 흡수 주기에서, NOx 및 SOx를 포함하는 희박 가스 스트림을 흡수 온도 범위 내에서 상류부 부분을 통해 통과시켜 적어도 약간의 SOx 오염 물질을 흡수하고 그로 인해 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 SOx가 고갈된 가스 스트림을 제공하고 여기서, 하류부 부분은 가스 스트림 내의 NOx를 흡수 및 감소시키고 그로 인해 하류부 부분으로부터 나온 NOx가 고갈된 가스 스트림을 제공하는 단계; 및

(3) SOx의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림을 농후 가스 스트림으로 전환하고 가스 스트림의 온도를 탈착 온도 범위 내로 상승시켜 그로 인해 적어도 약간의 상류부 부분 내의 SOx 오염 물질을 탈착 및 감소시키고 그로 인해 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 SOx가 풍부한 가스 스트림을 제공하고, 여기서 탈착 온도 범위는 SOx 오염 물질이 하류부 부분 내에 실질적으로 흡수되지 않을 정도로 충분히 높은 단계;

를 포함하는, 가스 스트림으로부터 NOx 및 SOx 오염 물질을 제거하는 방법에 관한 것이다.

방법은 추가로 임의로 (4) NOx의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림을 농후 가스 스트림으로 전환하고 가스 스트림의 온도를 탈착 온도 범위 내로 상승시켜 그로 인해 하류부 부분으로부터 적어도 약간의 NOx 오염 물질을 감소 및 탈착시키고 그로 인해 하류부 부분으로부터 나오는 NOx가 풍부한 가스 스트림을 제공하는 것을 포함하는 단계를 포함한다.

본 발명은 또한:

(a) 수용성 또는 수분산성 제1 백금 성분 및 미분된, 높은 표면적 내화성 산화물 NOx 흡수제 성분을 수성 액체와 조합시켜, 본질적으로 모든 액체를 흡착할 수 있기에 충분하게 건조한 제1 용액 또는 분산액을 형성하는 단계;

(b) 제1 지지체 상에 제1 용액 또는 분산액의 제1 층을 형성하는 단계;

(c) 제1 지지체 상의 제1 층 내의 제1 백금 성분을 수-불용성 형태로 전환시켜 촉매 복합체의 하류부 부분을 형성하는 단계;

(d) 수용성 또는 수분산성 제2 백금 성분 및 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 수성 액체와 조합시켜, 본질적으로 모든 액체를 흡착할 수 있기에 충분하게 건조한 제2 용액 또는 분산액을 형성하는 단계;

(e) 제2 지지체 상에 제2 용액 또는 분산액의 제2 층을 형성하는 단계; 및

(f) 제2 지지체 상의 제2 층 내의 제2 백금 성분을 수-불용성 형태로 전환시켜 촉매 복합체의 상류부 부분을 형성하는 단계;

를 포함하는, 하류부 부분 및 상류부 부분을 포함하는 촉매 복합체의 제조 방법에 관한 것이다.

제1 백금 성분을 전환하는 단계는 제1 층을 소성하는 단계를 포함할 수 있고 제2 백금 성분을 전환하는 단계는 제2 층을 소성하는 단계를 포함할 수 있다. 방법은 추가로 (i) 제1 피복 슬러리 내의 수-불용성, 제1 백금 성분을 분쇄하고, 제1 슬러리의 제1 층을 형성하고, 제1 슬러리를 건조하는 단계; 및 (ii) 제2 피복 슬러리 내의 수-불용성, 제2 백금 성분을 분쇄하고, 제1 층상에 제2 슬러리의 제2 층을 형성하고, 제2 슬러리를 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

분쇄는 바람직하게는 대부분의 고체가 약 10마이크론보다 작은 입자크기를 갖는 슬러리를 제공한다. 제1 및 제2 슬러리 중 적어도 하나는 아세트산 또는 질산을 함유할 수 있다. 제1 백금 성분 및 제2 백금 성분은 백금 질산염일 수 있다. 방법은 추가로 벌집형 구조 상에 제1 층 및 제2 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명은 또한:

(A) (a) 제1 지지체, (b) 제1 백금 성분, 및 (c) NOx 흡수제 성분을 포함하는 하류부 부분; 및

(B) (a) 제2 지지체, (b) 제2 백금 성분, 및 (c) Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 포함하는 상류부 부분;

을 포함하는 촉매 복합체에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

희박 연소 기관 배출 감소를 위해, NOx 흡착제는 일반적으로 NOx 배출을 감소하기 위해 사용된다. 그러나, NOx 흡착제는 배기 가스 내의 황에 의해 활성이 억제되고 서서히 NOx 배출을 감소시키는 능력을 잃는다. NOx 흡착제를 재생성하기 위해, 고온 탈황산화 처리가 요구된다. K 및(또는) Cs를 사용하는 진보된 NOx 흡착제를 위해, 750℃에서의 탈황산화가 요구된다. 보통의 배기 가스 온도가 400℃이므로, 현저한 양의 연료가 배기 가스 온도를 400℃로부터 750℃까지 상승시켜 탈황산화를 가능하게 하는데 필요하다. 이런 탈황산화는 연료 효율에 있어서 실질적인 불이익을 초래한다.

SOx 트랩 시약은 650℃에서의 황산염 형성의 ΔG를 사용하여 SOx 흡착 강도에 따라 세 범주로 나누어질 수 있다. (1) 저온 SOx 트랩 시약은 약 15 내지 약 27kcal/mol 범위 내의 ΔG를 가지며 Zn, Cu, Ni, Co, Fe, 및 Mn 같은 전이 금속 산화물

을 포함한다. (2) 중온 SOx 트랩 시약은 약 30 내지 약 86kcal/mol 범위 내의 ΔG를 가지며 Mg, Ca, Sr, Ba, 및 Li를 포함한다. (3) 고온 SOx 트랩 시약은 약 121 내지 약 149kcal/mol 범위 내의 ΔG를 가지며 Na, K, Rb, 및 Cs 같은 알칼리 금속 산화물을 포함한다.

SOx가 고온 SOx 트랩 시약 내에 너무 강하게 트래핑되는 경우, NOx 트랩의 탈질산화 온도 정도로 높을 수 있는 높은 탈황산화 온도가 SOx 트랩을 재생성시키는데 요구되고, 그로 인해 SOx 트랩의 목적을 좌절시킨다. 고온 SOx 트랩 시약은 또한 높은 연료 불이익을 초래한다. SOx가 저온 SOx 트랩 시약 내에 너무 약하게 트래핑되는 경우, 오직 낮은 탈황산화 온도가 요구되고 이는 하류부 NOx 흡착제의 덜 조절된 탈황산화 및 활성 억제를 초래한다. 중온 SOx 트랩 시약(Mg/Sr/Ba)은 SOx를 트래핑하는 그의 최적 강도로 인해 가장 좋다. 600℃에서, SOx는 조절된 감소 환경하에서 중온 SOx 트랩 시약으로부터 배출되고 하류부 NOx 흡착제에 의한 SOx의 재흡착이 최소화된다. Li는 그것이 Pt/Rh 및 Pt/Pd/Rh 촉매와 역으로 상호작용하여 3원 촉매를 고온에서 매우 덜 안정적이게 하고, 3원 전환 시스템의 효율을 감소시키기 때문에 바람직하지 않은 SOx 트랩 시약이다.

탈황산화 단계와 관련된 연료 불이익을 조정하기 위해, 본 발명은 NOx 흡착제의 SOx 흡착제 상류부를 제공하는 방법을 제공한다. Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh를 함유하는 SOx 흡착제 촉매에 사용된 바람직한 SOx 트랩 시약은 Mg, Ca, Sr, Ba이다. SOx 트랩 시약으로서 Mg/Sr/Ba를 사용하여, 촉매 시스템의 탈황산화 온도는 실질적으로 감소할 수 있고 그로 인해 탈황산화와 관련된 연료 불이익은 최소화될 수 있다. 예를 들면, SOx 트랩 시약으로 K를 사용하는 SOx 흡착제에 대한 탈황산화 온도는 750℃ 정도로 높지만, SOx 트랩 시약으로서 Ba을 사용한 SOx 흡착제에 대한 탈황산화 온도는 650℃까지 감소할 것이고 SOx 트랩 시약으로서 Mg를 사용할 경우 600℃ 아래로 감소될 것이다.

최적의 시스템은, 뒤에 Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh 및 K/Cs/Ba으로부터 선택된 하나 이상의 NOx 트랩 시약을 함유하는 하류부 NOx 흡착제가 이어지는, Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh 및 Mg/Ca/Sr/Ba로부터 선택된 하나 이상의 SOx 트랩 시약을 함유하는 상류부 SOx 흡착제이다.

SOx 흡착제 내에 Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh의 사용에 의해, SOx 흡착제 촉매는 고성능으로 3원 촉매로서 완전히 작용할 수 있고 이는 엄격한 배출 규제를 충족시키도록 설계된 저 비용 시스템에 요구되는 기본적인 특징이다. 예를 들면, Pt 촉매는, 900℃에서 에이징된 후, 500℃ 미만의 온도에서 약 50%의 탄화수소만 전환할 것이다. Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh 촉매는 300℃ 정도의 저온에서 더 높은 탄화수소 전환율을 달성할 수 있다.

본 발명은 3원 전환 촉매(TWC)로서 유용한 형태의 촉매 복합체에 관한 것이다. 본 발명의 TWC 촉매 복합체는 배기 가스 스트림 내의 탄화수소 및 일산화탄소의 산화 및 질소 산화물 및 황산화물의 환원을 동시에 촉진한다. 본 발명의 촉매 복합체는 질소 산화물에 대해 황산화물을 선택적 및 가역적으로 흡착하고 그로 인해 황산화물이 3원 전환 촉매의 활성을 억제하는 것을 방지하는 황산화물 흡착층을 가진다.

가솔린 직접 분사 및 부분적 희박-연소 기관 같은 희박-연소 기관의 배기 가스 및 디젤 엔진으로부터의 NOx의 환원은 희박 기관 작동 조건하에서의 NOx의 트래핑 및 저장 및 화학량론적 또는 농후 기관 작동 조건하에서의 NOx의 배출 및 환원을 요구한다. 가능한 한 많은 연료를 보존하기 위한 희박 작동 주기는 전형적으로 1 내지 3분 사이이고 농후 작동 주기는 전형적으로 작다(1 내지 5초). NOx 흡착제 촉매는 일반적으로 NOx 트랩 작용 및 촉매 작용을 제공해야 한다. 특정 이론에 얽매일 필요 없이, 촉매 트랩은 하기 방법으로 작용한다고 이해된다.

희박 기관 작동 조건에서, 하기 반응식이 촉진된다.

<NO의 NO_2로의 산화>

(a) $NO + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\text{촉매}} NO_2$

<질산염으로서의 NOx 저장>

(b) $2NO_2 + MCO_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow M(NO_3)_2 + CO_2$

반응 (a)는 전형적으로 금속 산화물 또는 백금 및(또는) 팔라듐 촉매 성분 같은 귀금속에 의해 촉진된다. 반응 (b)는 일반적으로 카르보네이트 또는 나트륨, 칼륨, 스트론튬, 바륨 등의 산화물인 염기성 NOx 흡수제(MCO_3)에 의해 전형적으로 촉진된다. 예를 들면, $BaCO_3$가 NOx 흡수제(MCO_3)인 경우, $M(NO_3)_2$는 $Ba(NO_3)_2$이다.

화학량론적 또는 농후 기관 작동 조건에서, 하기 반응식이 촉진된다.

<NOx 배출>

(c) $M(NO_3)_2 + 2CO \longrightarrow MCO_3 + NO_2 + NO + CO_2$

<N_2로의 NOx 환원>

(d) $NO_2 + CO \xrightarrow{\text{촉매}} NO + CO_2$

(e) $2NO + 2CO \xrightarrow{\text{촉매}} N_2 + 2CO_2$

반응 (c)는 NOx를 배출하고 염기성 NOx 흡수제(MCO_3)를 재생성한다. 반응 (d) 및 (e)는 전형적으로 금속 산화물 또는 백금 및(또는) 팔라듐 촉매 성분 같은 귀금속에 의해 촉진된다. 반응 (d) 및 (e)에 있어서의 일산화탄소 이외에, 연소되지 않은 탄화수소 오염 물질 또는 수소가 또한 환원제로서 작용할 수 있다.

SOx 오염 물질이 배기 가스 스트림 내에 존재하는 경우, SOx 오염 물질은 NOx와 양립하고 염기성 NOx 흡수제의 활성을 억제한다. SOx 오염 물질이 배기 가스 내에 존재하는 경우, 하기 반응식이 촉진된다.

<SO_2의 SO_3로의 산화>

(f) $SO_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\text{촉매}} SO_3$

<황산염으로서의 SOx 저장>

(g) $SO_3 + MCO_3 \longrightarrow MSO_4 + CO_2$

반응 (f)는 반응 (a)처럼, 전형적으로 금속 산화물 또는 귀금속에 의해 촉진된다. 반응 (g)에 있어서, SOx는 염기성 NOx 흡수제(MCO_3) 내의 NOx 저장에 대한 자리를 차지하고 CO_3 또는 NO_3를 대체한다.

배기 가스가 희박할 경우 촉매는 NOx를 흡착 또는 트래핑하고 배기 가스가 농후할 경우는 저장된 NOx를 배출한다. 배출된 NOx는 동일한 촉매 상에서 실질적으로 N_2로 환원된다. 기관 내의 농후 환경은 보통 기관 제어 또는 환원제(예를 들면, 연료, 또는 CO 또는 CO/H_2 혼합물)의 배기 가스관으로의 분사 중 하나에 의해 생성된 농후 펄스를 사용하여 실현된다. 농후 펄스의 타이밍 및 주파수는 기관으로부터 배출된 NOx 수준, 배기 가스의 농후성, 또는 농후 펄스 내의 환원제의 농도 및 바람직한 NOx 전환율에 의해 결정된다. 보통, 희박 기간이 길수록, 더 긴 농후 펄스가 요구된다. 더 긴 농후 펄스 타이밍의 필요는 펄스 내의 환원제의 더 높은 농도에 의해 보상될 수 있다. 전체적으로, NOx 트랩에 의해 트래핑된 NOx의 양은 농후 펄스 내의 환원제의 양에 의해 평형이 이루어져야 한다. 희박 NOx 트래핑 및 농후 NOx 트랩 재생성은 보통의 작동 온도(150 내지 450℃)에서 작동한다. 이 온도 창 밖에서는, NOx 트랩 촉매의 효율은 덜 효과적이 된다.

황 함유 배기 가스 스트림에 있어서, 촉매는 황의 촉매 활성 억제로 인해 시간에 걸쳐 비활성화된다. 황에 의해 촉매 활성 억제된 NOx 트랩을 재생성하기 위해, 농후 펄스(들)는 보통의 작동 온도보다 높은 온도에서 적용될 필요가 있다. 생성의 재생성 시간은 배기 가스의 황 수준(또는 연료 황 수준)에 의존하고 촉매의 길이는 황-함유 스트림에 노출되었다. 탈황산화 동안에 첨가된 환원제의 양은 촉매 내에 트래핑된 황의 총량을 보충해야 한다. 기관 작동 가능성은 단일 긴 펄스 또는 다중 짧은 펄스 중 어느 것이 사용될 것인지를 결정할 것이다.

본원에 사용된 바와 같이, 하기 용어들은, 단수 또는 복수 형태로 사용되든지, 아래 정의된 의미가 있다.

용어 "촉매 금속 성분", 또는 "백금 금속 성분", 또는 동일한 것을 포함하는 금속 또는 금속들에 대한 참조는, 금속 또는 금속들이 원소 형태로 존재하든지 또는 합금 또는 화합물, 예를 들면, 산화물로서 존재하든지 간에, 금속 또는 금속들의 촉매적으로 효율적인 형태를 의미한다.

NOx 흡수제에 적용된 바와 같은 용어 "성분" 또는 "성분들"은 금속의 임의의 효율적인 NOx-트래핑 형태, 예를 들면, 금속 수산화물, 혼합된 금속 산화물, 금속 산화물 또는 금속 카르보네이트 같은 산소화된 금속 화합물을 의미한다.

벌크 지지체 물질 상에 분산된 성분에 적용된 용어 "분산된"은 벌크 지지체 물질을 그 성분 또는 전구체의 용액 또는 다른 액체 현탁액 내로 침지하는 것을 의미한다. 예를 들면, 흡수제 산화스트론튬은 벌크 알루미나를 질산 스트론튬 용액(스트론티아의 전구체) 내에 담그고, 담긴 알루미나 입자를 건조하고, 입자를, 예를 들면, 공기 중에서 약 450℃ 내지 약 750℃로 가열(소성)하여 질산 스트론튬을 알루미나 지지체 물질 상에 분산된 산화스트론튬으로 전환하여 알루미나 지지체 물질 상에 분산될 수 있다.

용어 "가스 스트림" 또는 "배기 가스 스트림"은 액적, 고체 미립자 등과 같은 혼입된 비-가스 성분을 함유할 수 있는 가스 성분, 예를 들면 내연 기관의 배기 가스의 스트림을 의미한다.

부피당 중량 단위를 기술하기 위해 사용된 용어 "g/in^3" 또는 "g/ft^3"은 촉매 또는 가스-유동 통로 같은 빈 공간에 부속된 부피를 포함하는 트랩 요소의 부피당 성분의 중량을 기술한다.

용어 처리의 "희박" 모드 또는 작동은 처리되는 가스 스트림이 가스 스트림의 전체 환원제 내용물, 예를 들면, HC, CO 및 H_2를 산화시키는데 필요한 산소의 화학량론적인 양보다 더 많은 산소를 포함한다는 것을 의미한다.

용어 "혼합된 금속 산화물"은 Ba_2SrWO_6 같은 바이메탈 또는 다중메탈 산소 화합물을 의미하고, 이는 진정한 화합물이고 SrO 및 BaO의 혼합물 같은 2 이상의 개별적인 금속 산화물들의 단순한 혼합물을 포함하는 것은 아니다.

용어 "백금족 금속"은 백금, 로듐, 팔라듐, 루테늄, 이리듐, 및 오스뮴을 의미한다.

용어 "흡수하다"는 흡수를 달성함을 의미한다.

용어 처리의 "화학량론적/농후" 모드 또는 작동은 처리되는 가스 스트림이 가스 스트림의 화학량론적 및 농후 작동 조건을 총체적으로 나타낸다는 것을 의미한다.

약어 "TOS"는 스트림 상의 시간을 의미한다.

용어 "워시코트"는 처리된 가스 스트림의 통과를 허용하기에 충분히 다공성인 벌집형 담체 요소 같은 내화성 담체 물질에 도포된 촉매 또는 다른 물질의 얇은 점착 코팅 기술 분야에서의 그의 통상적인 의미를 갖는다.

약어 "HT"는 하이드로탈시트를 나타낸다.

본 발명에 따르면, 가스 스트림으로부터 NOx 및 SOx 오염 물질을 제거하는 방법이 제공된다. 방법은 하류부 부분 및 상류부 부분을 갖는 촉매 복합체를 제공한다. 하류부 부분은 제1 지지체, 제1 백금 성분, 및 NOx 흡수제 성분을 포함한다. 상류부 부분은 제2 지지체, 제2 백금 성분, 및 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 포함한다. 흡수 주기에서, NOx 및 SOx를 포함하는 희박 가스 스트림은 흡수 온도 범위 내에서 상류부 부분을 통과하여 적어도 약간의 SOx 오염 물질을 흡수하여 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 SOx이 고갈된 가스 스트림

을 제공한다. 하류부 부분은 가스 스트림 내의 NOx을 흡수 및 감소시켜 하류부 부분으로부터 나오는 NOx이 고갈된 가스 스트림을 제공한다. SOx의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림은 농후 가스 스트림으로 전환되고 가스 스트림의 온도는 탈착 온도 범위 내로 상승하고 그로 인해 적어도 약간의 상류부 부분 내의 SOx을 탈착 및 감소시켜 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 SOx이 풍부한 가스 스트림을 제공한다. 탈착 온도 범위는 SOx 오염 물질이 하류부 부분 내에 실질적으로 흡수되지 않을 정도로 충분히 높다. NOx의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림은 농후 가스 스트림으로 전환되어 NOx가 질소로 탈착 및 환원된다.

제1 및 제2 지지체는 서로 동일 또는 상이할 수 있으며 실리카, 알루미나, 및 티타니아 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 화합물일 수 있다. 바람직하게는 제1 및 제2 지지체는 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 알루미노-규산염, 알루미나-지르코니아, 알루미나-크로미아, 및 알루미나-세리아로 구성된 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 제1 및 제2 지지체는 티타니아 또는 실리카-알루민산염이다. 가장 바람직하게는, 제1 및 제2 지지체는 독립적으로 티타니아 또는 알루미나이다.

하류부 부분 내의 NOx 흡수제 성분은 알칼리토금속 성분, 알칼리 금속 성분, 및 희토류 금속 성분으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 NOx 흡수제 성분은 칼슘, 스트론튬, 및 바륨의 산화물, 칼륨, 나트륨, 리튬, 및 세슘의 산화물, 세륨, 란탄, 프라세오디뮴, 및 네오디뮴의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된다. NOx 흡수제 성분은 칼슘, 스트론튬, 및 바륨의 산화물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. NOx 흡수제 성분은 칼륨, 나트륨, 리튬, 및 세슘의 산화물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시태양에 있어서, NOx 흡수제 성분은 1 이상의 알칼리토금속 성분 및 란탄 및 네오디뮴으로 구성된 군으로부터 선택되는 1 이상의 희토류 금속 성분이다.

하류부 부분은 추가로 백금 이외의 제1 백금족 금속 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제1 백금족 금속 성분은 팔라듐, 로듐, 루테늄, 이리듐, 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 제1 백금족 금속 성분은 팔라듐이다.

상류부 부분은 추가로 백금 이외의 제2 백금족 금속 성분을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제2 백금족 금속 성분은 팔라듐, 로듐, 루테늄, 이리듐, 및 그 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 제2 백금족 금속 성분은 팔라듐이다. 가장 바람직하게는, 제2 백금족 금속 성분은 Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh이다. 바람직하게는, 하류부 부분은 약 1g/ft^3 이상의 제1 백금 성분을 포함하며 상류부 부분은 약 1g/ft^3 이상의 제2 백금 성분을 포함한다. 하류부 부분 또는 상류부 부분은 추가로 지르코늄 성분을 포함할 수 있다.

상기 설명된 바와 같이, SOx 흡수제 성분은 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 SOx 흡수제 성분은 MgO이다.

탈착 온도 범위는 약 500℃ 초과, 바람직하게는 약 600℃ 초과, 더 바람직하게는 약 600℃ 내지 약 800℃, 및 가장 바람직하게는 약 625℃ 내지 약 750℃일 수 있다. 방법은 추가로, NOx의 탈착 주기에서 희박 가스 스트림을 농후 가스 스트림으로 전환하고 가스 스트림의 온도를 탈착 온도 범위 내로 상승시켜 그로 인해 하류부 부분으로부터 적어도 약간의 NOx 오염 물질을 감소 및 탈착시키고 그로 인해 하류부 부분으로부터 나오는 NOx가 풍부한 가스 스트림을 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 하류부 부분은 추가로 하류부 기질을 포함할 수 있고 상류부 부분은 추가로 상류부 기질을 포함할 수 있다.

용도에 있어서, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물, 및 황산화물을 포함하고 본 발명의 촉매 복합체와 접촉하는 배기 가스 스트림은 교대로 희박과 화학량론적/농후 작동 조건 사이에서 조정되어 희박 작동 주기와 화학량론적/농후 작동 주기를 번갈아 일어나게 한다. 처리된 배기 가스 스트림은 배기 가스를 생성하는 기관에 공급되는 공기 대 연료 비율을 조절하는 것에 의해 또는 촉매의 가스 스트림 상류부 내로 환원제를 주기적으로 분사하는 것에 의해 선택적으로 희박 또는 화학량론적/농후 중 어느 하나가 된다. 부분적인 희박-연소 가솔린 기관 같은 부분적인 희박-연소 기관은 순간적으로 희박한, 간헐적으로 농후한 또는 화학량론적 조건을 작동할 수 있게 조절되도록 설계된다. 실제로, 황에 대한 내성이 있는 NOx 트랩 촉매 복합체는 희박 모드 작동(100℃ 내지 500℃) 동안 들어오는 SOx를 흡착하고 농후 모드 작동(약 500℃ 초과, 바람직하게는 약 600℃ 초과, 더 바람직하게는 약 600℃ 내지 약 800℃, 및 가장 바람직하게는 약 625℃ 내지 약 750℃) 동안 SOx를 탈착(재생성)한다. 배기 가스 온도가 희박 모드 작동(100℃ 내지 500℃)으로 돌아가는 경우, 재생성된 황에 대한 내성이 있는 NOx 트랩 촉매 복합체는 다시 들어온 SOx를 선택적으로 흡착한다. 희박 모드의 지속 기간은 황에 대한 내성이 있는 NOx 트랩 촉매 복합체가 SOx로 포화되지 않도록 조절될 수 있다.

조성물이 얇은 코팅으로서 단일체 담체 기질에 도포되는 경우, 성분의 비율은 통상적으로 촉매 및 기질의 입방 인치 당 물질의 그램(g/in^3)으로 표현된다. 이 측정은 다른 단일체 담체 기질 내에서 다른 가스 유동 통로 셀 크기를 적응시킨다. 백금족 금속 성분은 백금족 금속의 중량을 기준으로 한다.

상기 설명된 촉매 복합체의 특정 구조는 존재하는 황산화물 오염 물질을 가역적으로 트래핑하고 그로 인해 황산화물 오염 물질이 기관에 사용되기 위한 NOx 트랩 촉매의 활성을 억제하는 것을 방지하는 효율적인 촉매를 형성한다. 촉매 복합체는 펠릿 같은 자기-지지된 물품의 형태일 수 있고, 더 바람직하게는 황에 대해 내성이 있는 NOx 트랩 촉매 복합체는 기질, 바람직하게는 벌집형 기질이라고도 불리는 담체상에 지지된다. 전형적인 소위 벌집형 담체 요소는 코디에라이트 등과 같은 물질의 "벽돌"을 포함하며, 이는 담체 요소의 전방 부분으로부터 후방 부분까지 연장된 다수의 미세한, 가스-유동 통로를 가진다. 평방 인치의 표면적 당 약 100 내지 900의 통로 또는 셀("cpsi")인 이들 미세한 가스-유동 통로들은 그 벽 상에 피복된 촉매 트랩 물질을 가진다.

본 발명은, 일산화탄소 및(또는) 탄화수소, 질소 산화물, 및 황산화물을 포함하는 가스 스트림을 상기 설명한 촉매 복합체에 접촉시키는 단계를 포함하는, 배기 가스 스트림을 처리하는 방법을 포함한다. 본 발명은 또한, 교대 주기의 희박, 및 화학량론적 또는 농후 작동하에서 스트림을 상기 설명한 촉매 복합체에 접촉시키는 단계를 포함하는 배기 가스 스트림의 처리 방법을 포함한다. 접촉은 배기 가스 스트림 내의 적어도 약간의 SOx가 희박 작동 동안 촉매 물질 내에 트래핑되고 화학량론적 또는 농후 작동 동안 배출 및 감소되는 조건하에서 수행된다.

본 발명은 또한 본 발명의 촉매 복합체의 제조 방법을 포함한다. 특정 실시태양에 있어서, 본 발명은:

(a) 수용성 또는 수분산성 제1 백금 성분 및 미분된, 높은 표면적 내화성 산화물 NOx 흡수제 성분을 수성 액체와 조합시켜, 본질적으로 모든 액체를 흡착할 수 있기에 충분하게 건조한 제1 용액 또는 분산액을 형성하는 단계;

(b) 제1 지지체 상에 제1 용액 또는 분산액의 제1 층을 형성하는 단계;

(c) 제1 지지체 상의 제1 층 내의 제1 백금 성분을 수-불용성 형태로 전환시켜 촉매 복합체의 하류부 부분을 형성하는 단계;

(d) 수용성 또는 수분산성 제2 백금 성분 및 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 수성 액체와 조합시켜, 본질적으로 모든 액체를 흡착할 수 있기에 충분하게 건조한 제2 용액 또는 분산액을 형성하는 단계;

(e) 제2 지지체 상에 제2 용액 또는 분산액의 제2 층을 형성하는 단계; 및

(f) 제2 지지체 상의 제2 층 내의 제2 백금 성분을 수-불용성 형태로 전환시켜 촉매 복합체의 상류부 부분을 형성하는 단계;

를 포함하는, 하류부 부분 및 상류부 부분을 포함하는 촉매 복합체의 형성 방법에 관한 것이다.

황에 대한 내성이 있는 촉매 복합체는 임의로 당업계에 공지된 통상적인 성분을 포함할 수 있다.

황에 대한 내성이 있는 NOx 트랩 촉매 복합체는 임의로 조성물을 안정화시키는 것으로 이해되는 알칼리토금속을 포함할 수 있다. 알칼리토금속은 마그네슘, 바륨, 칼슘 및 스트론튬, 바람직하게는 스트론튬 및 바륨으로 구성되는 군으로부터 선택될 수 있다. 가장 바람직하게는, 알칼리토금속 성분은 산화바륨 또는 산화스트론튬을 포함한다. 안정화는 각 층의 촉매 조성물의 전환 효율이 상승한 온도에서 장기간 유지되는 것을 의미한다. 알루미나 같은 안정화된 지지체 및 귀금속 같은 촉매 성분은 고온 노출에 대해 분해에 더 내성이 있고 그로 인해 더 양호한 전체적인 전환 효율을 유지한다. 미국 특허 제4,727,052호로부터 활성화된 알루미나 같은 지지체 물질이 안정제 또는 안정제들의 조합물의 사용에 의해 열적으로 안정화되어 상승한 온도에서 감마에서 알파로의 바람직하지 못한 알루미나 상 변환을 방해할 수 있다는 점이 알려진다. 알칼리토금속은 가용성 형태로 적용될 수 있고, 소성에 의해 산화물이 된다. 가용성 바륨이 질산 바륨, 아세트산 바륨 또는 수산화바륨으로서 제공되고 가용성 스트론튬이 질산 스트론튬 또는 아세트산 스트론튬으로서 제공되는 것이 바람직하고, 이 모든 것은 소성에 의해 산화물이 된다.

본 발명의 황에 대한 내성이 있는 촉매 복합체는 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방법은 1 이상의 수용성 또는 수분산성, 백금 성분 및 본질적으로 모든 용액을 흡착하기에 충분히 건조한 미분된, 높은 표면적, 내화성 산화물의 혼합물을 형성하는 것을 포함한다. 백금 이외의 백금족 금속 성분은, 사용되는 경우, 백금 성분에 대한 것과 동일 또는 상이한 내화성 산화물 입자상에 지지될 수 있다. 지지된 백금 및 다른 성분들은 그 후 물에 첨가되어 바람직하게는 분쇄되어 제1 피복(층) 슬러리를 형성할 수 있다. 백금 이외의 지지된 백금족 성분은 지지된 백금 성분과 함께 또는 분리되어 분쇄되고 다른 성분들과 조합되어 피복 슬러리를 형성할 수 있다. 특히 바람직한 실시태양에 있어서, 피복 슬러리는 실질적으로 모든 고체가 평균 직경에 있어 10마이크로미터 미만의 입자 크기를 갖도록 분쇄된다. 피복 슬러리는 층 내로 형성되고 건조될 수 있다. 층 내에 생성되는 혼합물 내의 백금 성분 및 백금 이외의 임의의 백금족 금속 성분은 화학적으로 또는 소성에 의해 수-불용성 형태로 전환된다. 층은 바람직하게는 소성되는데, 250℃ 이상의 온도에서 소성되는 것이 바람직하다. 별법으로, 본 복합체의 황에 대한 내성이 있는 촉매 복합체는 또한 미국 특허 제 4,134,860호(본원에 참조로 인용됨)에 개시된 방법에 의해 제조될 수 있다.

피복 슬러리를 크게 만들어진 담체상에 침착시키기 위해, 1 이상의 분쇄된 슬러리가 임의의 바람직한 방법으로 담체에 적용된다. 이런 담체는, 적합한 양의 슬러리가 담체상에 있을 때까지, 필요시에 중간 건조되며 1번 이상 슬러리 내에 담가질 수 있다. 촉매적으로-촉진하는 금속 성분-높은 표면적 지지체 복합체를 담체상에 침착하는데 사용된 슬러리는 종종 약 20 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 약 25 중량% 내지 55 중량%의 미분된 고체를 함유할 것이다.

본 발명의 황에 대한 내성이 있는 촉매 복합체는 제조되고 적합한 기질, 바람직하게는 금속 또는 세라믹 벌집형 담체에 적용될 수 있거나, 또는 자기-압축될 수 있다. 분쇄된 촉매적으로-촉진하는 금속 성분-높은 표면적 지지체 복합체는 바람직한 양으로 담체상에 침착될 수 있고, 예를 들면, 복합체는 약 2 중량% 내지 40 중량%의 피복된 담체를 포함할 수 있으며, 약 5 중량% 내지 30 중량%가 전형적인 세라믹 벌집형 구조에 대해 바람직하다. 담체상에 침착된 복합체는 일반적으로 접촉된 담체의 대부분(만약 모두가 아니라면)의 표면 위의 코팅으로서 형성된다. 조합된 구조는 건조되고 소성될 수 있으며, 바람직한 온도는 약 250℃ 이상이지만, 주어진 상황에 있어서 바람직한 것이 아니라면, 부당하게 내화성 산화물 지지체의 높은 면적을 파괴할 정도로 높지는 않다.

본 발명에 의해 제조된 촉매에 대해 유용한 담체는 사실상 금속이고 1 이상의 금속 또는 금속 합금으로 구성될 수 있다. 금속 담체는 단일체 형상 또는 주름 형성된 시트 같은 다양한 형상일 수 있다. 바람직한 금속 지지체는 내열성의 귀금속 합금, 특히 철이 실질적인 또는 주요한 성분인 것을 포함한다. 상기 합금은 1 이상의 니켈, 크롬, 및 알루미늄을 함유할 수 있고, 이들 금속 전체는 바람직하게는 약 15 중량% 이상의 합금, 예를 들면, 약 10 중량% 내지 25 중량%의 크롬, 약 3 중량% 내지 8 중량%의 알루미늄 및 약 20 중량% 이하의 니켈, 그러나 임의의 또는 미량의 양으로 존재한다면 약 1 중량% 이상의 니켈을 포함할 수 있다. 바람직한 합금은 소량 또는 미량의 1 이상의 다른 금속, 예를 들면 망간, 구리, 바나듐, 티탄 등을 함유할 수 있다. 금속 담체의 표면은 상당히 상승한 온도, 예를 들면, 약 1000℃ 이상에서 산화되어 주위 온도 산화로부터 얻어진 것보다 더 두껍고 더 높은 표면적을 갖는 담체의 표면상에 산화물 층을 형성하는 것에 의해 합금의 부식 저항성을 향상할 수 있다. 고온 산화에 의해 합금 담체 상에 산화된 또는 연장된 표면을 준비하는 것은 내화성 산화물 지지체 및 촉매적으로-촉진하는 금속 성분의 담체에 대한 점착을 증진할 수 있다.

통로가 유체 유동에 개방되도록 담체의 입구 면 또는 출구 면으로부터 관통하여 연장된 다수의 미세한, 평행 가스 유동 통로를 갖는 유형의 단일체 담체 같은 임의의 적합한 담체가 사용된다. 필수적으로 그 유체 입구로부터 유체 출구까지 직선인 통로가 촉매 물질이 "워시코트"로서 피복된 벽에 의해 형성되어 통로를 통과하는 가스 흐름이 촉매 물질과 접촉하게 된다. 단일체 담체의 유동 통로는 얇은-벽 채널이고, 이는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선형, 육각형, 타원형, 및 원형 같은 임의의 적합한 단면 형태 및 크기를 가질 수 있다. 상기 구조는 평방 인치의 단면적 당 약 60 내지 약 600 이상의 가스 입구 개구("셀")를 함유할 수 있다. 세라믹 담체는 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들면, 코디에라이트, 코디에라이트-알파 알루미나, 규소 질화물, 지르콘 멀라이트, 스포두멘, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 규산염, 실리마나이트, 마그네슘 규산염, 지르콘, 페타라이트, 알파 알루미나 및 알루미노규산염으로 제조될 수 있다. 금속 벌집형은 스텐레스강 또는 다른 적합한 철계 내식 합금 같은 내화성 금속으로 제조될 수 있다.

기질은 입구로부터 출구까지 연장된 다수의 평행 채널을 포함하는 단일체 벌집형을 포함할 수 있다. 단일체는 세라믹 단일체 및 금속 단일체의 군으로부터 선택될 수 있다. 벌집형은 단일체 통과 유동 및 벽 유동 단일체를 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 단일체 담체는, 훨씬 조금이 사용될 수 있더라도, 평방 인치의 단면적 당 약 700 이상의 유동 채널("셀")을 함유할 수 있다. 예를 들면, 담체는 평방 인치 당 약 60 내지 600, 더 통상적으로는 약 200 내지 400 셀("cpsi")을 가

질 수 있다. 황에 대한 내성이 있는 촉매 복합체는 일반적으로 단일체의 부피 당 조성물의 그램에 근거한 약 0.50g/in^3 내지 약 6.0g/in^3, 바람직하게는 약 1.0g/in^3 내지 약 5.0g/in^{3}의 양의 촉매 조성물을 포함할 수 있는 단일체 기질 상의 층 내에 피복될 수 있다.

본 발명은 기질 내에 상기 인용된 바와 같이 입구 말단 코팅 조성물을 포함하는 입구 말단 유체를 통과시키는 것을 포함하는 방법을 포함한다. 본 발명의 목적을 위해 유체는 액체, 슬러리, 용액, 현탄액 등을 포함한다. 수성 액체는 채널 입구 내로 통과하여 들어가, 적어도 하나의 입구 말단 코팅이 입구 말단으로부터 출구 말단을 향해 단지 약간의 길이로 연장되도록, 입구 말단으로부터 출구 말단을 향하여 적어도 약간의 길이로 연장되어 입구 말단 층 코팅을 형성한다. 각각의 입구 층 코팅의 길이의 현저한 변화 없이 각각의 입구 말단 코팅을 형성한 후 입구 말단으로부터 채널을 통해 가스 스트림을 강제로 통과시키는 동안 출구 말단에 진공이 적용된다. 적어도 하나의 출구 말단 코팅 조성물을 포함하는 적어도 하나의 출구 말단 수성 유체는 기질 출구 말단에서 적어도 약간의 채널 출구를 통해 기질을 통과하여 들어간다. 수성 액체는 채널 내로 통과하여 들어가 출구 말단으로부터 입구 말단을 향하여 적어도 약간의 길이로 연장되어 적어도 하나의 출구 말단 층 코팅을 형성한다. 방법은 추가로, 각각의 출구 층 코팅의 길이의 현저한 변화 없이 각각의 출구 말단 코팅을 형성한 후 출구 말단으로부터 채널을 통해 가스 스트림을 강제로 통과시키는 동안 입구 말단에 진공을 적용하는 것을 포함한다.

방법은 추가로 입구 층의 입구 귀금속 성분 및 출구 층의 출구 귀금속 성분으로부터 선택된 귀금속 성분을 입구 내화성 산화물 및 입구 희토류 금속 산화물 성분 및 출구 내화성 산화물 및 출구 희토류 금속 산화물 성분으로부터 선택된 입구 또는 출구 성분 각각에 고정하는 단계를 포함할 수 있다. 고정은 입구 및 출구 층을 피복하기에 앞서 수행될 수 있다. 고정 단계는 귀금속 성분을 각각 내화성 산화물 및(또는) 희토류 금속 산화물 상에 화학적으로 고정하는 것을 포함할 수 있다. 별법으로, 고정 단계는 귀금속 성분을 각각의 내화성 산화물 및(또는) 희토류 금속 산화물 상에서 열적으로 처리하는 것을 포함할 수 있다. 고정 단계는 귀금속 성분을 각각의 내화성 산화물 및(또는) 희토류 금속 산화물 상에서 소성하는 것을 포함한다. 소성 단계는 약 200℃, 바람직하게는 250℃ 내지 900℃에서 0.1 내지 10시간에 걸쳐 수행될 수 있다. 각 층을 열적으로 고정하는 단계는 바람직하게는 피복 후 및 후속 층의 피복 전에 수행된다. 기질을 열적으로 처리하는 단계는 200℃ 내지 400℃에서 1 내지 10초에 걸친 모든 층의 피복의 완료시에 수행된다. 소성 단계는 바람직하게는 모든 층의 피복의 완료시에 수행된다. 소성 단계는 250℃ 내지 900℃에서 0.1 내지 10시간에 걸쳐 수행된다.

바람직하게, 귀금속은 지지체 상에 미리 고정될 수 있다. 별법으로 방법은 추가로 하나의 귀금속 성분과 같은 층 내의 가용성 성분을 층의 피복 전에 내화성 산화물 또는 희토류 금속 산화물 성분 중 하나에 고정하는 것을 포함한다. 고정 단계는 귀금속을 각각의 내화성 산화물 및(또는) 희토류 금속 산화물 상에 화학적으로 고정하는 것을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는, 고정 단계는 귀금속을 내화성 산화물 및(또는) 희토류 금속 산화물 상에서 열적으로 처리하는 것을 포함한다. 기질을 열적으로 처리하는 단계는 하나 이상의 층의 피복의 완료시에 200℃ 내지 400℃에서 1 내지 10초, 및 바람직하게는 2 내지 6초에 걸쳐 수행된다. 열은 가스 스트림, 바람직하게는 200℃ 내지 400℃로 가열된 공기를 강제로 통과시켜 제공한다. 이 온도 범위는 귀금속 성분 같은 가용성 성분을 실질적으로 고정한다고 밝혀졌다. 가스 스트림의 유량 및 온도의 조합은 코팅층을 가열하기에 충분해야만 하고 바람직하게는, 후속 층의 도포에 앞서 후속하는 냉각 단계에서 신속한 냉각을 가능하게 하기 위해 최소한의 열을 밑에 있는 기질에 제공해야 한다. 바람직하게는 주위 공기로의 냉각이 이어지는 각 층을 열적으로 고정하는 단계는 바람직하게는 피복 후 및 후속 층의 피복에 앞서 수행된다. 냉각 단계는 바람직하게는 전형적으로 5℃ 내지 40℃에서 2 내지 20초, 및 바람직하게는 4 내지 10초에 걸쳐 적합한 유량으로 주위 공기를 사용하여 수행된다. 주위 공기 유량 및 가스 스트림의 온도의 조합은 코팅층을 냉각시키기에 충분해야 한다. 본 방법은 기질 상의 다수의 층을 연속적으로 피복하여 상기한 본원 발명의 용품을 제조하는 것을 가능하게 한다. 바람직한 방법은 제1 및 제2 층의 피복에 앞서 귀금속 성분을 내화성 산화물 및 희토류 금속 산화물 성분에 고정하는 것을 포함한다.

다른 실시태양에 있어서, 방법은 부분적으로 침지된 기질에 배스(bath)로부터 각각의 채널로 미리 지정된 길이로 코팅 매질을 위쪽으로 당기기에 충분한 강도 및 시간으로 진공을 적용하여 각각의 침지 단계에 대해 그곳에 균일한 코팅 프로파일을 형성하는 단계를 포함한다. 임의로, 및 바람직하게 기질은 반대편 말단으로부터 피복 공정을 반복하기 위해 뒤집어질 수 있다. 피복된 기질은 층을 형성한 후 열적으로 고정되야만 한다.

방법은 최종 소성 단계를 포함할 수 있다. 이는 오븐 내에서 코팅층들 사이에서 또는 기질 상에 모든 층의 피복을 완료한 후에 수행될 수 있다. 소성은 250℃ 내지 900℃에서 0.1 내지 10시간에 걸쳐, 및 바람직하게는 450℃ 내지 750℃에서 0.5 내지 2시간에 걸쳐 수행될 수 있다. 모든 층의 피복이 완료된 후 기질은 소성될 수 있다.

본 발명의 방법 태양은 1 이상의 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 포함하는 유해성 성분을 함유하는 가스를 초기에 존재하는 유해한 성분의 적어도 약간을 물, 이산화탄소 및 질소 같은 무독성 물질로 전환하는 것에 의해 처리하는 방법을 제공한다. 방법은 전환 조건(예를 들면, 약 100℃ 내지 950℃의 촉매 조성물로의 입구 가스의 온도) 하에서 가스를 상기한 촉매 조성물에 접촉시키는 단계를 포함한다.

본 발명이 그 특정 실시태양에 관해 상세히 기술되었지만, 상기 실시태양은 예시적이고 본 발명의 범위는 첨부된 청구항에 의해 정의된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(1) (A) (a) 제1 지지체, (b) 제1 백금 성분, 및 (c) NOx 흡수제 성분을 포함하는 하류부 부분; 및

(B) (a) 제2 지지체, (b) 제2 백금 성분, 및 (c) Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 포함하는 상류부 부분;

을 포함하는 촉매 복합체를 제공하는 단계; 및

(2) 흡수 주기에서, NOx 및 SOx를 포함하는 희박 가스 스트림을 흡수 온도 범위 내에서 상류부 부분을 통해 통과시켜 적어도 약간의 SOx 오염 물질을 흡수하고 그로 인해 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 SOx가 고갈된 가스 스트림을 제공하고 여기서, 하류부 부분은 가스 스트림 내의 NOx를 흡수 및 감소시키고 그로 인해 하류부 부분으로부터 나온 NOx가 고갈된 가스 스트림을 제공하는 단계;

(3) SOx의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림을 농후 가스 스트림으로 전환하고 가스 스트림의 온도를 탈착 온도 범위 내로 상승시켜 그로 인해 적어도 약간의 상류부 부분 내의 SOx 오염 물질을 탈착 및 감소시키고 그로 인해 상류부 부분으로부터 나와서 하류부 부분으로 들어가는 SOx가 풍부한 가스 스트림을 제공하고, 여기서 탈착 온도 범위는 SOx 오염 물질이 하류부 부분 내에 실질적으로 흡수되지 않을 정도로 충분히 높은 단계; 및

(4) NOx의 탈착 주기에서, 희박 가스 스트림을 농후 가스 스트림으로 전환하고 그로 인해 적어도 약간의 NOx 오염 물질을 탈착 및 감소시키는 단계;

를 포함하는, 가스 스트림으로부터 NOx 및 SOx 오염 물질을 제거하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 제1 및 제2 지지체는 실리카, 알루미나, 및 티타니아 화합물로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된 화합물인 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 제1 및 제2 지지체는 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 알루미노-규산염, 알루미나-지르코니아, 알루미나-크로미아, 및 알루미나-세리아로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된 화합물인 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 제1 및 제2 지지체는 독립적으로 티타니아 또는 알루미나인 것인 방법.

청구항 5.

제1항에 있어서, 하류부 부분 내의 NOx 흡수제 성분은 알칼리토금속 성분, 알칼리 금속 성분, 및 희토류 금속 성분으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 NOx 흡수제 성분은 칼슘, 스트론튬, 및 바륨의 산화물, 칼륨, 나트륨, 리튬, 및 세슘의 산화물, 및 세륨, 란탄, 프라세오디뮴, 및 네오디뮴의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 7.

제5항에 있어서, 상기 NOx 흡수제 성분은 칼슘, 스트론튬, 및 바륨의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 8.

제5항에 있어서, 상기 NOx 흡수제 성분은 칼륨, 나트륨, 리튬, 및 세슘의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 9.

제5항에 있어서, 상기 NOx 흡수제 성분은 세륨, 란탄, 프라세오디뮴, 및 네오디뮴의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 10.

제5항에 있어서, 상기 NOx 흡수제 성분은 1종 이상의 알칼리토금속 성분 및 란탄 및 네오디뮴으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속 성분인 것인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 하류부 부분은 백금 이외의 제1 백금족 금속 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 제1 백금족 금속 성분은 팔라듐, 로듐, 루테늄, 이리듐, 및 그들이 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 제1 백금족 금속 성분은 팔라듐인 것인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 상류부 부분은 백금 이외의 제2 백금족 금속 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서, 제2 백금족 금속 성분은 팔라듐, 로듐, 루테늄, 이리듐, 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 제2 백금족 금속 성분은 Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh인 것인 방법.

청구항 17.

제1항에 있어서, 하류부 부분은 약 $1g/ft^3$ 이상의 제1 백금 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 18.

제1항에 있어서, 상류부 부분은 약 $1g/ft^3$ 이상의 제2 백금 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 19.

제1항에 있어서, SOx 흡수제 성분은 MgO인 것인 방법.

청구항 20.

제1항에 있어서, 단계 (3)의 탈착 온도 범위는 약 500℃ 초과인 것인 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 단계 (3)의 탈착 온도 범위는 약 600℃ 초과인 것인 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 단계 (3)의 탈착 온도 범위는 약 600℃ 내지 약 800℃인 것인 방법.

청구항 23.

제22항에 있어서, 단계 (3)의 탈착 온도 범위는 약 625℃ 내지 약 750℃인 것인 방법.

청구항 24.

제1항에 있어서, SOx 흡수제 성분은 MgO이고 제2 백금족 금속 성분은 Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh인 것인 방법.

청구항 25.

제1항에 있어서, 하류부 부분은 하류부 기질을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 26.

제1항에 있어서, 상류부 부분은 상류부 기질을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 27.

(a) 수용성 또는 수분산성 제1 백금 성분 및 미분된, 높은 표면적 내화성 산화물 NOx 흡수제 성분을 수성 액체와 조합시켜, 본질적으로 모든 액체를 흡착할 수 있기에 충분하게 건조한 제1 용액 또는 분산액을 형성하는 단계;

(b) 제1 지지체 상에 제1 용액 또는 분산액의 제1 층을 형성하는 단계;

(c) 제1 지지체 상의 제1 층 내의 제1 백금 성분을 수-불용성 형태로 전환시켜 촉매 복합체의 하류부 부분을 형성하는 단계;

(d) 수용성 또는 수분산성 제2 백금 성분 및 Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 수성 액체와 조합시켜, 본질적으로 모든 액체를 흡착할 수 있기에 충분하게 건조한 제2 용액 또는 분산액을 형성하는 단계;

(e) 제2 지지체 상에 제2 용액 또는 분산액의 제2 층을 형성하는 단계; 및

(f) 제2 지지체 상의 제2 층 내의 제2 백금 성분을 수-불용성 형태로 전환시켜 촉매 복합체의 상류부 부분을 형성하는 단계;

를 포함하는, 하류부 부분 및 상류부 부분을 포함하는 촉매 복합체의 제조 방법.

청구항 28.

제27항에 있어서, 제1 및 제2 지지체는 실리카, 알루미나, 및 티타니아 화합물로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택된 화합물인 것인 방법.

청구항 29.

(누락)

청구항 30.

제28항에 있어서, 제1 및 제2 지지체는 독립적으로 티타니아 또는 알루미나인 것인 방법.

청구항 31.

제27항에 있어서, 하류부 부분 내의 NOx 흡수제 성분은 알칼리토금속 성분, 알칼리 금속 성분, 및 희토류 금속 성분으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 32.

제31항에 있어서, 상기 NOx 흡수제 성분은 칼슘, 스트론튬, 및 바륨의 산화물, 칼륨, 나트륨, 리튬, 및 세슘의 산화물, 및 세륨, 란탄, 프라세오디뮴, 및 네오디뮴의 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 33.

제27항에 있어서, 하류부 부분은 백금 이외의 제1 백금족 금속 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 34.

제33항에 있어서, 제1 백금족 금속 성분은 팔라듐인 것인 방법.

청구항 35.

제27항에 있어서, 상류부 부분은 백금 이외의 제2 백금족 금속 성분을 추가로 포함하는 것인 방법.

청구항 36.

제35항에 있어서, 제2 백금족 금속 성분은 Pt/Rh 또는 Pt/Pd/Rh인 것인 방법.

청구항 37.

제27항에 있어서, 하류부 부분은 약 $1g/ft^3$ 이상의 제1 백금 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 38.

제27항에 있어서, 상류부 부분은 약 $1g/ft^3$ 이상의 제2 백금 성분을 포함하는 것인 방법.

청구항 39.

제27항에 있어서, SOx 흡수제 성분은 MgO인 것인 방법.

청구항 40.

제27항에 있어서, 제1 백금 성분을 전환하는 단계는 제1 층을 소성하는 단계를 포함하고 제2 백금 성분을 전환하는 단계는 제2 층을 소성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 41.

(누락)

청구항 42.

제27항에 있어서,

(i) 제1 피복 슬러리 내의 수-불용성, 제1 백금 성분을 분쇄하고, 제1 슬러리의 제1 층을 형성하고, 제1 슬러리를 건조하는 단계; 및

(ii) 제2 피복 슬러리 내의 수-불용성, 제2 백금 성분을 분쇄하고, 제1 층상에 제2 슬러리의 제2 층을 형성하고, 제2 슬러리를 건조하는 단계;

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 43.

제27항에 있어서, 분쇄 단계는 대부분의 고체가 약 10마이크론 미만의 입자 크기를 갖는 슬러리를 제공하는 방법.

청구항 44.

제27항에 있어서, 제1 및 제2 슬러리 중 적어도 하나는 아세트산 또는 질산을 함유하는 것인 방법.

청구항 45.

제27항에 있어서, 제1 백금 성분 및 제2 백금 성분은 백금 질산염인 것인 방법.

청구항 46.

제27항에 있어서, 벌집형 구조상에 제1 층 및 제2 층을 형성하는 단계를 추가로 포함하는 단계.

청구항 47.

(A) (a) 제1 지지체, (b) 제1 백금 성분, 및 (c) NOx 흡수제 성분을 포함하는 하류부 부분; 및

(B) (a) 제2 지지체, (b) 제2 백금 성분, 및 (c) Mg, Sr, 및 Ba의 산화물로 구성된 군으로부터 선택된 SOx 흡수제 성분을 포함하는 상류부 부분;

을 포함하는 촉매 복합체.