



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0018914
 (43) 공개일자 2017년02월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01D 53/9477 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7000956
 (22) 출원일자(국제) 2015년06월15일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2017년01월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/063255
 (87) 국제공개번호 WO 2015/193210
 국제공개일자 2015년12월23일

(30) 우선권주장
 14172507.7 2014년06월16일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
우미코레 아게 운트 코 카게
 독일 63457 하나우-볼프강 로텐바허 샤우제 4

(72) 발명자
카토 나오히로
 독일 60320 프랑크푸르트 발터-라이스케-슈트라제 37
도른하우스 프란츠
 독일 63110 로트가우 로버트-할러-링 36

(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **배기 가스 처리 시스템**

(57) 요약

본 발명은 산화 촉매 및 SCR 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템을 제공하며, 여기서 상기 산화 촉매는 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디, 및 내화성 지지체 산화물 상에 지지된 백금족 금속 및 란타늄을 포함하는 촉매 활성 코팅을 포함하며, 란타늄은 상기 내화성 지지체 물질의 중량을 기준으로 하여 La₂O₃으로서 계산하여 적어도 13중량%의 양으로 존재한다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/63 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

F01N 3/2066 (2013.01)

B01D 2251/2067 (2013.01)

B01D 2255/1021 (2013.01)

B01D 2255/1023 (2013.01)

B01D 2255/2063 (2013.01)

B01D 2255/20738 (2013.01)

B01D 2255/20761 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산화 촉매 및 SCR 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템으로서, 상기 산화 촉매는 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디(honeycomb body), 및

- 내화성(refractory) 지지체 산화물 상에 지지된 백금족 금속 및
- 란타넘

을 포함하는 촉매 물질을 포함하는 촉매 활성 코팅을 포함하며,

란타넘이 상기 내화성 지지체 물질의 중량을 기준으로 하여 La_2O_3 으로서 계산하여 적어도 13중량%의 양으로 존재함을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 촉매 물질에서 란타넘의 양이 상기 내화성 지지체 물질의 중량을 기준으로 하여 La_2O_3 로서 계산하여 13 내지 100중량%임을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 3

제1항 및/또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 물질에서 란타넘의 양이 상기 내화성 지지체 물질의 중량을 기준으로 하여 La_2O_3 으로서 계산하여 25 내지 80중량%임을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 물질에서 상기 백금족 금속이 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들 중 적어도 2종의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 물질이 백금족 금속으로서 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐을 포함함을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 물질이 백금족 금속으로서 백금과 팔라듐을 포함하며 Pt:Pd 비가 1:2 내지 12:1임을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 물질에서 내화성 지지체 산화물이 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 알루미늄-규소 혼합 산화물, 산화세륨, 산화지르코늄, 세륨-지르코늄 혼합 산화물 및 이들 재료 중 적어도 2종의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 물질에서 내화성 지지체 산화물이 알루미늄-규소 혼합 산화물임을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 SCR 촉매가 혼합 산화물 또는 제올라이트를 기반으로 함을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 SCR 촉매가 β -제올라이트, ZSM-5, CHA, SAPO 및 ALPO 물질로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제올라이트를 기반으로 함을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 SCR 촉매가 Cu-CHA 또는 Cu-SAPO-34임을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 사용시 상기 산화 촉매가 상기 SCR 촉매의 업스트림의 상기 배기 가스 처리 시스템에 배열됨을 특징으로 하는, 배기 가스 처리 시스템.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 따르는 배기 가스 처리 시스템의 일부를 형성하는 SCR 촉매에 적절한, 배기 가스 중에 일정한 NO₂ 대 NO_x 비를 제공하는 방법으로서, 상기 배기 가스가 상기 SCR 촉매와 접촉하기 전에 상기 산화 촉매를 통과함을 특징으로 하는, 방법.

발명의 설명

발명의 내용

- [0001] 본 발명은 자동차의 희박(lean-burn) 내연 기관, 특히 디젤 기관의 배기 가스 정화에 관한 것이다.
- [0002] 디젤 기관의 배기 가스는 통상적으로 일산화탄소 CO, 탄화수소 HC 및 질소 산화물 NO_x, 뿐만 아니라 15용적% 이하의 비교적 높은 산소 함량을 포함한다. 또한, 미립자 배출물이 존재하며, 이는 고체 그을음(solid soot) 잔여물 및 가능하게는 유기 응집체로 주로 이루어지고, 실린더 내의 부분적으로 불완전한 연료 연소로부터 유래한다.
- [0003] 일산화탄소 및 탄화수소 유해 가스는 적합한 산화 촉매를 통한 산화에 의해 무해하게 될 수 있다. 일산화탄소 및 기상 탄화수소의 산화 제거를 위한 디젤 산화 촉매는 선행 기술에서 오랫동안 알려져 있으며 광범위한 각종 상이한 양태들에서 기술되어 있다. 일반적으로, 백금족 금속, 특히 백금 및/또는 팔라듐이 이들 촉매에서 활성 성분으로서 사용된다. 이러한 활성 성분은 일반적으로 하나 이상의 지지체 산화물, 예를 들면 산화알루미늄 또는 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 제공된다. 이러한 산화물은 약 1 내지 약 10중량%, 특히 약 4중량%의 산화란타넘을 첨가하여 종종 안정화된다.
- [0004] NO_x 배출물은 여전히 환경적 고려의 대상이다. 한 가지 접근법은, 소위 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction)(SCR)을 사용하여, 환원제로서 우레아 용액으로부터 배출된 암모니아에 의해 NO_x를 질소로 환원시키는 것이다. SCR 촉매는 관통형 기재(flow through substrate) 상에, 그리고 벽 유동 필터(wall-flow filter)(SDPF)와 같은 필터 상에 지지될 수 있다.
- [0005] 상기 배기 가스의 NO_x 분획이 주로 일산화질소 NO를 포함하는 한편, SCR 촉매에서 NO_x가 질소로 반응하는 것은 전체 NO_x 중의 NO₂의 비에 크게 영향받는다. 상기 비를 달성하기 위해, 업스트림 산화 촉매를 사용하여 적절한 NO₂ 대 NO_x 비를 갖는 배기 가스가 생성된다.
- [0006] 산화 촉매는 차량의 수명에 걸쳐 상기 NO₂ 대 NO_x 비를 이상적으로 제공해야 한다. 그러나, 현재 알려진 산화 촉매의 활성은 불가피한 열분해 공정으로 인해 감소한다. 결과적으로, 이는 차량의 수명이 끝날 때까지 적절한 NO₂ 대 NO_x 비를 제공하도록 고안되며 그 결과 NO₂ 대 NO_x 비는 일반적으로 상기 촉매의 신선한 상태(fresh state)에서는 지나치게 높다.
- [0007] 따라서 적절한 NO₂ 대 NO_x 비를 차량의 전체 수명에 걸쳐 일정하게 제공하는 산화 촉매 및 산화 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템에 대한 필요성이 존재한다.
- [0008] EP 2 153 896 A1에는, 적어도 백금을 주요 성분으로서 함유하는 귀금속, 세륨-함유 물질 및 란타넘-함유 물질을 포함하고 담체 상에 지지되어 있는 제1 촉매 층을 포함하는 NO_x 정화 촉매가 기술되어 있다. 당해 발명의 하나

의 측면에서, NO_x 정화 촉매는, 제1 촉매 층 위에 하나의 층으로서 형성되어 있거나 제1 촉매 층과 혼합되어 있고 금속과 이온교환 및/또는 혼합된 고체 산(solid acid)을 포함하고 암모니아 흡착능을 갖는 제2 층을 추가로 포함한다. 후자의 고안에서, 배기 가스는 우선 고체 산과 접촉하고 후속적으로 백금 함유 층과 접촉하게 되거나 상기 2개 물질 둘 다와 동시에 접촉하게 된다.

- [0009] 놀랍게도, 본 발명의 발명자는, 백금족 금속을 란타넘과 함께 포함하는 산화 촉매의 개질은 열분해 이후의 성능을 과도하게 손상시키지 않고도 신선한 상태에서의 지나치게 많은 NO₂ 형성을 감소시킴을 밝혀내었다.
- [0010] 따라서 본 발명은 산화 촉매 및 SCR 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 시스템에 관한 것으로, 상기 산화 촉매는 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디(honeycomb body), 및
- [0011] - 내화성(refractory) 지지체 산화물 상에 지지된 백금족 금속 및
- [0012] - 란타넘
- [0013] 을 포함하는 촉매 물질을 포함하는 촉매 활성 코팅을 포함하며,
- [0014] 란타넘이 상기 내화성 지지체 물질의 중량을 기준으로 하여 La₂O₃으로서 계산하여 적어도 13중량%의 양으로 존재함을 특징으로 한다.
- [0015] 란타넘의 양은, 내화성 지지체 산화물의 중량을 기준으로 하여 La₂O₃으로서 계산하여 바람직하게는 13 내지 100 중량%이고, 내화성 지지체 산화물의 중량을 기준으로 하여 La₂O₃으로서 계산하여 특히 바람직하게는 25 내지 95 중량%이다. 본 발명의 양태는, 란타넘을, 내화성 지지체 산화물의 중량을 기준으로 하여 La₂O₃으로서 계산된 25 내지 80중량%, 50 내지 95중량%, 50 내지 80중량%, 또는 25 내지 50중량%의 양으로 포함한다.
- [0016] 백금족 금속은 바람직하게는 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들 중 적어도 2종의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 본 발명의 바람직한 양태에서, 촉매 물질은 백금, 팔라듐, 또는 백금과 팔라듐을 백금족 금속으로서 포함한다. 촉매 물질이 백금과 팔라듐을 포함하는 경우 Pt:Pd 비는 바람직하게는 1:2 내지 12:1, 예를 들면 1:1, 6:1, 10:1 또는 12:1이다.
- [0017] 바람직한 내화성 지지체 산화물은 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 알루미늄-규소 혼합 산화물, 산화세륨, 산화지르코늄, 세륨-지르코늄 혼합 산화물 또는 이들 재료 중 적어도 2종의 혼합물이다.
- [0018] 촉매 물질의 바람직한 양태는 알루미늄-규소 혼합 산화물을 내화성 지지체 산화물로서 포함한다.
- [0019] 촉매 물질은 공지된 방법들에 의해, 특히 상기 성분들 또는 이들의 전구체를 수성 매질 중에서 혼합하고 수득된 현탁액을 건조 및 하소시킴으로써 제조될 수 있다. 그러나, 바람직한 방법에서, 상기 언급된 현탁액은 코팅 현탁액(워시코트(washcoat))으로서 직접 사용되어 촉매 기체를 아래 기술된 바와 같이 코팅한다.
- [0020] 촉매 물질 중의 요구되는 양의 란타넘은 산화란타넘 La₂O₃으로서, 질산란타넘 La(NO₃)₃으로서, 또는 임의의 기타 취급가능한 란타넘 화합물로서 첨가될 수 있다. 또한 요구되는 양의 란타넘은 내화성 지지체 산화물의 일체형 부분일 수 있다. 예를 들면, 내화성 지지체 산화물로서, 요구되는 양의 란타넘을 함유하는 알루미늄, 예를 들면 알루미늄의 중량을 기준으로 하여 La₂O₃으로서 계산하여 13중량%의 란타넘을 포함하는 알루미늄을 사용하는 것이 가능하다. 란타넘, 예를 들면 4%의 란타넘으로 안정화되고 La₂O₃ 또는 La(NO₃)₃ 형태로 아웃티지(outage)를 첨가하는 시판용 알루미늄을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0021] 바람직하게는 백금족 금속은 함침에 의해, 수착에 의해, 침강에 의해 그리고 문헌에 공지된 "초기 습윤(incipient wetness)" 방법에 의해 촉매 물질로 도입된다.
- [0022] 바람직하게는, 백금은, 적합한 수용성 전구체 화합물의 형태로, 내화성 지지체 산화물, 특히 산화알루미늄 및/또는 알루미늄-규소 혼합 산화물을 함유하는 현탁액으로 도입되어, 수착 및/또는 침강에 의해 규정된 방식으로 상기 지지체 산화물 상에 고정된다.
- [0023] 백금이 요구되는 양으로 산화알루미늄 또는 알루미늄-규소 혼합 산화물 상에 미리 고정되어 존재하는, 이러한 방식으로 제조된 코팅 현탁액은 분쇄되어 촉매 기체에 도포된다.
- [0024] 상기 촉매 물질은 바람직하게는 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디인 촉매 기체 상의 코팅으로서 사용된다. 이에 따라 수득된 산화 촉매는 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디, 및

- [0025] - 내화성 지지체 산화물 상에 지지된 백금족 금속 및
- [0026] - 탄타늄
- [0027] 을 포함하는 촉매 물질을 포함하는 촉매 활성 코팅을 포함하며,
- [0028] 탄타늄이 상기 내화성 지지체 물질의 중량을 기준으로 하여 La_2O_3 으로서 계산하여 적어도 13중량%의 양으로 존재함을 특징으로 한다.
- [0029] 바람직한 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디는 관통형 또는 벽 유동 필터 모놀리스(monolith)이다. 세라믹 허니컴 바디는 바람직하게는 코디어라이트 또는 탄화규소 바디이며 반면 금속 허니컴 바디는 바람직하게는 티탄 산알루미늄으로 제조된다.
- [0030] 바람직한 양태에서 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디는 상기 촉매 물질을, 상기 허니컴 바디의 용적을 기준으로 하여 $1\text{g}/\text{ft}^3$ ($0.035315\text{g}/\text{L}$) 내지 $220\text{g}/\text{ft}^3$ ($7.76923\text{g}/\text{L}$)의 양으로 포함한다. 백금족 금속의 양은, 상기 허니컴 바디의 용적을 기준으로 하여 바람직하게는 3 내지 $25\text{g}/\text{ft}^3$ (0.11 내지 $0.88\text{g}/\text{L}$)이다.
- [0031] 상기 허니컴 바디의 코팅은 바람직하게는 문헌에 광범위하게 기술되고 당해 분야의 숙련자에게 공지된 통상의 침지법, 흡인법 및 펌핑법에 의해 수행된다. 코팅 이후에는 일반적으로 대기 중에서 하소 및 임의로 열 환원이 수행되며 이는 가스의 형성을 포함한다.
- [0032] 생성된 산화 촉매는 디젤 배기 가스의 처리에 적합하며, 상기 배기 가스 처리는, 상기 배기 가스를 상기 산화 촉매를 통과시킴으로써 수행된다. 특히, 본 발명에 따른 산화 촉매는 업스트림 SCR 촉매에 대해 적절한 NO_2 대 NO_x 비를 차량의 전체 수명에 걸쳐 일정하게 제공한다.
- [0033] 따라서, 추가로 본 발명은 상기된 바와 같이 산화 촉매와 함께 배기 가스 처리 시스템의 일부를 형성하는 SCR 촉매에 적절한, 배기 가스 중에 일정한 NO_2 대 NO_x 비를 제공하는 방법에 관한 것으로, 상기 배기 가스가 상기 SCR 촉매와 접촉하기 전에 상기 산화 촉매를 통과함을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 산화 촉매는 SCR 촉매와 함께 본 발명의 배기 가스 처리 시스템의 일부이다. 사용시 상기 산화 촉매는 상기 SCR 촉매의 배기 가스 처리 시스템 업스트림에 배열된다. 바람직하게는, 산화 촉매 및 SCR 촉매는 상이한 기재들 위에 코팅된다. 상기 SCR 촉매는 관통형 기재 위에 또는 벽 유동 필터 기재 위에 코팅될 수 있다. 이러한 기재는 상기된 타입의 것이다. 따라서, 이는 바람직하게는 코디어라이트, 탄화규소 또는 티탄산알루미늄의 불활성 세라믹 또는 금속 허니컴 바디이다.
- [0035] 적합한 SCR 촉매는 혼합 산화물 또는 제올라이트를 기반으로 하며 이때 후자는 금속 교환될 수 있다. 이의 예는 특히 Cu 또는 Fe로 교환될 수 있는, β -제올라이트, ZSM-5, LEV, CHA 및 SAPO 및 ALPO 물질과 같은 제올라이트이다. 바람직한 SCR 촉매는 Cu-LEV, Cu-CHA 및 Cu-SAPO-34이다.
- [0036] 본 발명의 배기 가스 처리 시스템의 양태에서, 이는 우레아 용액을 산화 촉매의 다운스트림 및 SCR 촉매의 업스트림의 배기 가스 스트림으로 계량하기 위한 계량 시스템을 포함한다. 배기 가스 스트림으로 투입된 우레아는 가수분해되어 암모니아를 형성하고 이는 SCR 반응에서 NO_x 와 반응하여 질소 및 물을 형성한다.
- [0037] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 계량 시스템은 숙련자에게 알려져 있으며 시중에서 구입 가능하다.
- [0038] 비교 실시예 1
- [0039] a) 촉매 물질을 다음과 같이 제조하였다:
- [0040] 질산염 형태의 백금 및 팔라듐을, 약 $150\text{m}^2/\text{g}$ 의 고표면적을 갖는 실리카-알루미나의 수성 현탁액에 천천히 첨가하였다. 필요한 경우 염기를 첨가하여 pH를 4.5 이상으로 유지시켰다. 이어서 상기 현탁액을 밀링(milling)하여 평균 입자 크기 D_{99} 를 7마이크론 이하가 되게 하였다. 본원에서, 용어 D_{99} 는, D_{99} 이하의 입자 크기를 갖는 입자들의 용적이 모든 입자들의 용적의 99%까지 가해짐을 의미한다.
- [0041] 상기 워시코트에 존재하는 성분들은 고표면적 실리카-알루미나, 및 공칭 Pt/Pd 중량 비가 12/1인 Pt 및 Pd이었다. 상기 워시코트의 총 부하량은 $10.09\text{g}/\text{L}$ 이고 상기 워시코트 내의 Pt 및 Pd의 총량은 $0.35\text{g}/\text{L}$ 이었다.
- [0042] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 다음과 같이 기재 위에 코팅하였다:

- [0043] 2.47L의 용적, 1평방인치당 300셀의 셀 밀도, 및 대략 3.3mm의 벽 두께를 갖는 벽 유동 필터를 상기 섹션 a)에 따라 수득한 산화 촉매 워시코트로 코팅하였다.
- [0044] 기재의 유입 채널들이 이의 전체 길이에 걸쳐 워시코트 현탁액으로 충전될 때까지, 워시코트 현탁액을 아래로부터 기제로 펌핑하였다. 이어서 워시코트를 아래로부터 다시 펌핑 배출하고 이어서 추출하였으며, 이때 펌프-아웃 또는 추출 동력은, 상기 현탁액에 함유된 고형물의 비율이 벽 유동 필터 기재의 채널 벽에 목적하는 양으로 남아있게 되도록 선택된다. 생성된 촉매 활성 필터는 4시간의 기간 동안 350℃에서 하소시키고 이어서 포밍 가스(forming gas)로 2시간 동안 500℃에서 처리한다.
- [0045] 아래 기술된 바와 같이 합성 가스 테스트 벤치(test bench)에서 시험하기 위해, 0.077L의 용적을 갖는 테스트 코어(test core)를 전체 부분으로부터 드릴 아웃(drilled out)하였으며 이에 따라 수득된 촉매는 CC1로 칭한다.
- [0046] 비교 실시예 2
- [0047] a) 촉매 물질을, 약 200m²/g의 고표면적을 갖는 시판용 La 안정화된 알루미늄을 실리카-알루미늄 대신 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 알루미늄 부분의 중량비는 0.042이었다.
- [0048] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 CC2로 칭한다.
- [0049] 비교 실시예 3
- [0050] a) 촉매 물질을, 0.14g/L의 산화란타늄을 첨가하여 전체 WC 양이 10.23g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 0.014이었다.
- [0051] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 CC3으로 칭한다.
- [0052] 실시예 1
- [0053] a) 촉매 물질을, 1.36g/L의 산화란타늄을 첨가하여 전체 WC 양이 11.45g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 0.14이었다.
- [0054] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C1로 칭한다.
- [0055] 실시예 2
- [0056] a) 촉매 물질을, 2.72g/L의 산화란타늄을 첨가하여 전체 WC 양이 12.81g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 0.28이었다.
- [0057] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C2로 칭한다.
- [0058] 실시예 3
- [0059] a) 촉매 물질을, 4.87g/L의 산화란타늄을 첨가하여 전체 WC 양이 14.96g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 0.50이었다.
- [0060] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C3으로 칭한다.
- [0061] 실시예 4
- [0062] a) 촉매 물질을, 7.79g/L의 산화란타늄을 첨가하여 전체 WC 양이 17.88g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중

량비는 0.80이었다.

- [0063] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C4로 칭한다.
- [0064] 실시예 5
- [0065] a) 촉매 물질을, 9.74g/L의 산화란타늄을 첨가하여 전체 WC 양이 19.83g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 1.0이었다.
- [0066] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C5로 칭한다.
- [0067] 실시예 6
- [0068] a) 촉매 물질을, 1.35g/L의 산화란타늄에 상응하는 질산란타늄 6수화물을 첨가하여 전체 WC 양이 11.45g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 0.14이었다.
- [0069] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C6으로 칭한다.
- [0070] 실시예 7
- [0071] a) 촉매 물질을, 2.72g/L의 산화란타늄에 상응하는 질산란타늄 6수화물을 첨가하여 전체 WC 양이 12.81g/L가 되게 하는 것을 제외하고는, 상기 비교 실시예 1, 섹션 a)와 유사하게 제조하였다. Pt/Pd 지지체에 대한 산화란타늄 및 고표면적 알루미늄의 중량비는 0.28이었다.
- [0072] b) 상기 섹션 a)에 따라 수득한 촉매 물질을 비교 실시예 1, 섹션 b)과 유사하게 기재 위에 코팅하였다. 아래 기술된 시험에서, 이에 따라 수득된 촉매는 C7로 칭한다.
- [0073] 평가
- [0074] 상기한 실시예에 따라 제조된 촉매 CC1 내지 CC3, 및 C1 내지 C7을 실험실 반응기(lab-reactor)에서 평가하여, 신선한(fresh) 촉매 및 에이징된(aged) 촉매의 촉매 유출 가스에서의 NO₂ 대 NO_x 비의 차이를 판정하였다.
- [0075] 에이징(aging)
- [0076] 제조된 샘플들로부터의 드릴된 코어(drilled core)를 750°C 오븐에서 16시간의 기간 동안 열수(hydrothermally)(10% H₂O, 10% O₂, N₂ 잔량) 처리하였다.
- [0077] 실험실 반응기에서의 시험 조건
- [0078] 코어(core)를 실험실 반응기에 넣고, 10% O₂, 45ppm CO, 1100ppm NO, 40ppm C1 HC(C₃H₆ 및 C₃H₈의 2:1 혼합물), 10ppm H₂, 7% H₂O, 7% CO₂, 잔량의 질소를 함유하는 합성된 배기 가스를 총 유속 2000L/h으로 상기 코어를 통과시켰다. 상기 합성된 가스의 온도는 20°C/min의 속도로 70°C로부터 400°C까지 상승하였으며, 온도 상승 동안, 유출 가스에서의 NO₂ 대 NO_x 비를 통상의 기기를 사용하여 측정하였다. 신선한 코어를 평가하는 경우, 전처리로서의 평가 전에, 650°C 이하로 가열된 합성된 가스를 15분의 기간 동안 상기 코어를 통과시켰다. 유입 가스 온도가 약 300°C인 경우 측정된 NO₂ 대 NO_x 비 및 에이징 후의 NO₂ 대 NO_x 비의 감소가 대표적인 데이터로서 아래 표에 요약되어 있다.

촉매	La ₂ O ₃ 대 지지체 산화물의 중량 비	에이징 후의 NO ₂ 대 NO _x 비 (유입 가스 온도 300℃)	에이징 후의 NO ₂ 대 NO _x 비의 감소 (유입 가스 온도 300℃)
CC1	0	0.32	0.23
CC2	0.042	0.32	0.22
CC3	0.014	0.37	0.24
C1	0.14	0.32	0.17
C2	0.28	0.27	0.07
C3	0.50	0.22	0.08
C4	0.80	0.21	-0.03
C5	1.0	0.14	0.02
C6	0.14	0.33	0.16
C7	0.28	0.28	0.12

[0079]

[0080]

실시예 8

[0081]

실시예 1b)에 따르는 산화 촉매(촉매 C1)를, CuO로서 계산된 3.5중량%의 구리로 구성된 캐버자이트(Chabazite) 타입의 제올라이트로 코팅된 일반적인 관통형 기재(SCR 촉매)와 조합하여, 본 발명의 배기 가스 처리 시스템을 형성시켰다. 사용시 배기 가스는 우선 산화 촉매를 통과하고 이어서 SCR 촉매를 통과한다.

[0082]

실시예 8에 따라, 촉매 C2 내지 C7을 SCR 촉매와 조합함으로써, 추가의 본 발명의 배기 가스 처리 시스템이 수득될 수 있다.