



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

- B01J 23/40 (2006.01)
- B01J 23/46 (2006.01)
- B01J 23/63 (2006.01)
- B01J 37/02 (2006.01)
- B01J 23/46 (2006.01)
- B01J 23/63 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0039053
(43) 공개일자 2007년04월11일

(21) 출원번호 10-2007-7001341
(22) 출원일자 2007년01월19일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년01월19일

(87) 국제공개번호 WO 2006/009684
국제출원일자 2005년06월14일
(87) 국제공개일자 2006년01월26일

(30) 우선권주장 10/874,051 2004년06월22일 미국(US)

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

(72) 발명자 풍, 존, 에스.
미국 08854 뉴저지주 피스캐터웨이 보울러 코오트 345
휴, 지첵
미국 08820 뉴저지주 에디슨 우드러프 로드 3

(74) 대리인 장수길
김영

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 적층 배기 처리 촉매

(57) 요약

본 발명은 (a) 코르디아라이트와 같은 담체, (b) 감마-알루미나와 같은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 팔라듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 세리아와 같은 산소 저장 성분을 포함하는, 담체 상에 퇴적된 제1층, 및 (c) 감마-알루미나와 같은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 로듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 세리아와 같은 산소 저장 성분을 포함하는, 제1층 상에 퇴적된 제2층을 포함하는 적층 배기 처리 촉매를 포함하는 적층 배기 처리 촉매를 개시한다. 바람직하게는 촉매는 담체와 제1층 사이에 삽입된 바닥층을 또한 포함한다. 바닥층은 감마-알루미나와 같은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 세리아와 같은 산소 저장 성분을 포함한다. 촉매의 산소 저장 성분의 양은 촉매 성능에 부정적 영향을 주지 않고 차량 자가 진단 ("OBD") 촉매 효율 감시 시스템의 필요를 충족시키도록 "튜닝", 즉 조정할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 담체

(b) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 팔라듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하고 팔라듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 비율이 약 5:1 내지 약 200:1의 범위인, 담체 상에 퇴적된 제1층 및

(c) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 로듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하고 로듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 비율이 약 5:1 내지 약 30:1의 범위인, 제1층 상에 퇴적된 제2층을 포함하는 적층 배기 처리 촉매.

청구항 2.

제1항에 있어서, 담체와 제1층 사이에 삽입된 바닥층을 추가로 포함하고, 상기 바닥층은 내화성 금속 산화물 상에 지지된 산소 저장 성분을 포함하는 촉매.

청구항 3.

제2항에 있어서, 산소 저장 성분이 바닥층, 제1층 및 제2층에 약 0.2 내지 약 2.0 g/in³의 양으로 존재하는 촉매.

청구항 4.

제2항에 있어서, 바닥층, 제1층 및 제2층에 사용된 산소 저장 성분이 바리아(baria), 세리아, 란타니아, 프라세오디미아(praseodymia), 세리아-프라세오디미아 복합체, 세리아-프라세오디미아-지르코니아 복합체, 세리아-프라세오디미아-지르코니아-네오디미아 복합체 또는 세리아-란타니아-프라세오디미아-지르코니아-네오디미아 복합체로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 것인 촉매.

청구항 5.

제2항에 있어서, 바닥층, 제1층 및 제2층에 사용된 내화성 금속 산화물이 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄과 지르코니아 및(또는) 세리아의 혼합물, 및 알루미늄 상에 코팅된 세리아로 이루어진 군에서 독립적으로 선택된 것인 촉매.

청구항 6.

제2항에 있어서, 바닥층, 제1층 및 제2층에 사용되는 내화성 금속 산화물이 감마-알루미나를 포함하는 촉매.

청구항 7.

제1항에 있어서, 제1층에 사용된 팔라듐 금속 성분 및 백금 금속 성분의 총량이 약 10 내지 약 60 g/ft³의 범위인 촉매.

청구항 8.

제1항에 있어서, 제2층에 사용된 로듐 금속 성분 및 백금 금속 성분의 총량이 약 2 내지 약 15 g/ft³의 범위인 촉매.

청구항 9.

제1항에 있어서, 촉매가 세라믹 또는 금속 단일체(monolith)를 포함하는 촉매.

청구항 10.

제9항에 있어서, 담체가 코르디에라이트(cordierite)를 포함하는 촉매.

청구항 11.

(a) 담체

(b) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 산소 저장 성분을 포함하는, 담체 상에 퇴적된 바닥층

(c) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 팔라듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하고 팔라듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 비율이 약 5:1 내지 약 20:1의 범위인, 바닥층 상에 퇴적된 제1층 및

(d) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 로듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하고 로듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 비율이 약 5:1 내지 약 20:1의 범위인, 제1층 상에 퇴적된 제2층을 포함하는 적층 배기 처리 촉매.

청구항 12.

제11항에 있어서, 산소 저장 성분이 바닥층, 제1층 및 제2층에 약 0.2 내지 약 2.0 g/in³의 양으로 사용된 촉매.

명세서

기술분야

본 발명은 촉매 성능에 부정적 영향을 주지 않고 차량 자가 진단(on-board diagnostic; "OBD") 촉매 효율 감시 시스템의 필요를 충족시키도록 촉매의 산소 저장 성분의 양을 "튜닝", 즉 조정할 수 있는 적층 삼원변환(three-way conversion; "TWC") 배기 처리 촉매에 관한 것이다.

배경기술

삼원변환(TWC) 촉매는 자동차 및 다른 휘발유 엔진과 같은 내연 엔진의 배기 처리를 비롯한 다수의 분야에 유용하다. 미연소 탄화수소, 일산화탄소 및 산화질소 오염물의 방출 기준은 여러 정부에 의해 규정되었고, 예를 들어 새로운 자동차에 의해 충족되어야 한다. 그러한 기준을 만족시키기 위해, TWC 촉매를 함유하는 배기 물품을 내연 엔진의 배기가스 라인, 즉, 촉매 변환장치(converter)에 배치한다. TWC 촉매는 배기 가스 중 산소에 의한 미연소 탄소수소 및 일산화탄소의 산화 및 산화질소의 질소로의 환원을 촉진한다.

1994년식 모델을 시작으로, 자동차 제조업체들은 오작동 방출 관련 부품들을 진단 또는 감지하도록 설계된 시스템을 차량에 탑재하도록 요구받고 있다. 이러한 자가 감지 능력을 요구하는 일련의 규정들은 흔히 OBD-I(미국 49개주에 적용되는 On-board Diagnostics-I) 또는 OBD-II(미국 캘리포니아주에 적용되는 On-board Diagnostics-II)로 불린다. OBD 시스템이 진단해야 하는 한 가지 부품이 촉매 변환장치이다. 0.25 g/mi 배기관 탄화수소(tailpipe hydrocarbon; "THC")의 청정공기법(Clean Air Act) 표준을 만족시키는 것으로 보증된 차량에 대해, 캘리포니아주 OBD-II 규정은 THC 방출이 4,000 마일 방출 수준을 기준으로 0.40 g/mi 초과로 증가하는 경우 오작동 촉매 감지(즉, 오작동 기기등("MIL")의 점등)를 요구하고 있다. 미연방 OBD-I 규정도 THC가 0.40 g/mi 초과로 증가하는 경우 MIL이 점등될 것을 요하고 있으나, 이와 함께 THC 방출 한계치(threshold)가 0.60 g/mi를 초과할 수 없다는 것도 명시하고 있다.

내연 엔진은 시간에 따라 화학량론보다 약간 높은 공기/연료("A/F") 비율과 화학량론보다 약간 낮은 비율 사이를 오가는 조성을 갖는 배기가스를 생성한다. A/F 비율이 높아질 경우 산소가 방출되어 미연소 탄화수소 및 일산화탄소를 연소시킬 수 있도록 A/F 비율이 화학량론보다 낮은 때에 산소를 저장하기 위해서, 세리아(Ceria) 및 다른 산소 저장 성분들이 흔히 자동차 촉매 조성물에 포함된다. 따라서 TWC 촉매는 한 면에서 산소 저장 능력을 특징으로 할 수 있다. 그러나 TWC 촉매가 노화됨에 따라서, 그의 산소 저장 능력은 감소하고, 촉매 변환장치의 효율이 감소한다. 이러한 사실을 기초로, 현재 사용되는 OBD 시스템은 선형 공기/연료 비율 센서를 이용한다. 그러한 센서는 전형적으로 배기가스 산소 센서로 불리며, 이하 비가열의 경우 "UEGO", 가열의 경우 "HEGO"라 한다. 전형적으로 UEGO는 촉매의 상류에 위치하고, HEGO 및(또는) UEGO는 촉매의 하류에 위치하여, 촉매의 산소 저장 능력의 직접 측정 평가를 제공할 것이다. 캘리브레이션을 통해, 이러한 촉매의 산소 저장 능력을 평가하는 측정치를 규정된 배기가스 방출물로 변환시키는 촉매 능력, 즉, 촉매의 변환 효율과 연관지을 수 있다. 따라서 촉매 열화를 감시할 수 있다.

구체적으로, 전형적인 방법은 전기화학적 배기가스 센서인 UEGO 및 HEGO를 모두 사용하며, 촉매 열화를 감시하기 위해 이들의 스위칭 특성을 이용한다. 이들 센서는 배기가 화학량론보다 높은지 낮은지를 검출한다. 이 방법은 하나는 촉매의 상류에 위치하고 하나는 촉매의 하류에 위치하는 두 개의 센서의 전압 수준 변화(스위치, 예를 들어 0.5 볼트)의 횡수의 비율을 측정하는 것에 의존한다. 현재의 촉매 변환장치는 엔진 제어 방법에 사용되는 정상적인 공기/연료 순환을 완화하는 상당한 산소 저장 능력을 갖는다. 따라서 촉매의 상류에 위치한 센서(엔진으로부터의 미처리 배기를 측정)는 배기가스가 낮은 상태에서 높은 상태로 또는 높은 상태에서 낮은 상태로 이동할 때마다 스위치를 기록한다. 그러나 촉매의 하류에 장착된 센서는 상류 센서가 스위치되는 모든 때마다 스위치를 기록하지는 않는데, 이는 촉매의 산소 저장 능력이 A/F 진동을 고르게 하는 인터그레이터(integrator)로서 작용하기 때문이다. 노화로 인한 촉매 열화에 따라 촉매의 산소 저장 능력이 감소하므로, 하류 센서가 보다 많은 스위치를 기록한다. 장기간에 걸친 하류 센서와 상류 센서의 스위칭 전환을 감시하고, 스위칭 전환의 횡수를 비율화함으로써 스위치 비율(switch ratio)이라고 하는 파라미터가 얻어진다. 이 스위치 비율은 촉매의 산소 저장 능력의 척도이다. 이어서 이 스위치 비율을 촉매의 오염물 변환 효율을 결정하는 진단 파라미터로서 사용한다.

여러가지 차량 주문자 생산 방식("OEM")에서 다양한 배기 플랫폼(platform)에 대해 요구되는 산소 저장 능력의 양은 엔진 배기량, 차량 유형, 촉매 부피, 촉매 위치 및 엔진 관리를 포함하는 다수의 요인에 의존하며, 차량 및 그와 결합된 배기 플랫폼의 세부사항에 따라 크게 달라질 수 있다. 그러나 전형적 촉매의 산소 저장 능력의 변경은 촉매의 변환 효율을 비롯한 촉매 특성을 바꿀 수 있다.

자가 진단 감시 요건을 충족시키는 것 외에도, 촉매는 촉매제로서 백금족 금속의 효율적 이용이라는 요건을 충족시켜야 하는데, 이는 이들 금속의 높은 비용 때문이다. 백금족 금속의 사용을 최소화하면서 변환 효율을 최적화하기 위해 사용하는 방법으로는 대역화, 구배 대역화 및 적층된 촉매 조성물의 사용이 포함된다. 층 사용의 예는 미국 특허 제5,597,771호에 개시되었고, 대역의 사용은 동시계류 중인 미국 출원 번호 제09/067,820호 및 WO 92/09848에 기재되어 있다. 백금족 금속과 같은 귀금속을 층 및 대역에 격리하는 것은 개별 귀금속 성분이 작동하는 물리 화학적 환경의 보다 우수한 조절을 허용한다. 예를 들어 귀금속 성분의 촉매적 활성은 종종 특정 촉진제(promotor) 또는 다른 첨가제에 가깝게 인접한 경우에 보다 효과적이다. 다른 경우로서, 저온 시동시에 탄화수소 연소 효율을 향상시키기 위해서는, 미국 특허 제6,087,298호에 개시된 바와 같이 촉매의 선단 대역 또는 상류 대역에서 팔라듐과 같은 특정 촉매제의 농도를 높게 하여, 배기가스가 이들 촉매제와 즉시 접촉하여 이들 오염물의 연소가 저온에서 개시될 수 있게 하는 것이 바람직하다.

촉매 층 및 대역은 전형적으로 적어도 활성 알루미늄과 같은 내화성 산화물 지지체 및 백금 또는 팔라듐, 로듐, 루테튬 및 이리듐과 같은 1종 이상의 백금족 금속("PGM") 성분을 함유하는 담층(washcoat) 조성물로부터 형성된다. 촉진제 및 담층 안정화제를 비롯한 다른 첨가제가 흔히 첨가된다. 담층 조성물은 내화성 세라믹 하니콤(honeycomb) 또는 금속 하니콤 구조체를 포함하는 단일체(monolith) 담체 또는 구체 또는 적합한 내화성 재료의 짧은 압출 단편과 같은 내화성 입자 등의 적합한 담체 또는 기재 상에 퇴적된다.

오염물의 최소화 및 내구성 뿐 아니라 자동차 제조업체의 귀금속 사용 조건 및 주어진 차량/배기 플랫폼의 산소 저장 능력에 대한 규정된 요건을 충족시키기 위한 촉매의 최적화는 종종 광범위한 실험을 필요로 한다. 이러한 실험은 촉매 조성물 및 다양한 층 또는 대역 조합의 반복적인 재형성에 이은 성능 시험을 포함할 수 있다. 광범위한 재형성 및 성능 시험이 없이는, 특정 산소 저장 능력 조건을 갖는 하나의 배기 플랫폼의 요건을 성공적으로 충족하는 하나의 촉매의 최종적으로 최적화된 플랫폼을 상이한 산소 저장 능력 조건을 갖는 다른 배기 플랫폼에는 사용할 수 없는 경우가 흔하다. 시간 및 비용을 모두 고려할 때, 촉매의 적응성(adaptability)이 높은 것이 바람직할 것이다. 촉매 성능 및 귀금속 사용에 대해 촉매를 최적화한 후, 이것을 OSC 요건이 모두 상이한 다른 배기 플랫폼들에도 사용할 수 있도록, 성능 요건을 변경하지 않고 촉매의 산소 저장 능력만 변경할 수 있는 것이 특히 바람직할 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 적층 배기 처리 촉매는 촉매의 삼원변환 능력을 손상시키없이 촉매의 산소 저장 능력의 변경을 허용한다. 이 적층 배기 처리 촉매는

(a) 담체

(b) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 팔라듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하고 팔라듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 비율이 약 5:1 내지 약 200:1의 범위인, 담체 상에 퇴적된 제1층 및

(c) 내화성 금속 산화물 상에 지지된 로듐 금속 성분, 백금 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하고 로듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 비율이 약 5:1 내지 약 30:1의 범위인, 제1층 상에 퇴적된 제2층을 포함한다.

바람직하게는 내화성 금속 산화물 상에 지지된 산소 저장 성분을 포함하는 바닥층을 담체와 제1층 사이에 삽입한다. 전형적으로 산소 저장 성분은 제1층, 제2층 및 바닥층에 약 0.2 내지 약 2.0 g/in³의 양으로 존재할 것이다. 특정 층의 산소 저장 성분의 양은 다른 층의 양과 동일할 수도 있고 상이할 수도 있다.

제1층, 제2층 및 바닥층의 산소 저장 성분은 바리아(baria), 세리아, 란타니아, 프라세오디미아(praseodymia), 세리아-프라세오디미아 복합체, 세리아-프라세오디미아-지르코니아 복합체, 세리아-프라세오디미아-지르코니아-네오디미아 복합체 또는 세리아-란타니아-프라세오디미아-지르코니아-네오디미아 복합체일 수 있다. 특정 층을 위한 선택된 산소 저장 성분이 다른 층을 위해 선택된 것과 동일할 필요는 없다.

제1층, 제2층 및 바닥층에 사용되는 내화성 금속 산화물은 알루미늄, 지르코니아, 알루미늄과 지르코니아 및(또는) 세리아의 혼합물 또는 알루미늄 상에 코팅된 세리아일 수 있다. 바람직하게는 내화성 금속 산화물은 감마-알루미늄이다. 특정 층을 위해 선택된 내화성 금속 산화물이 다른 층을 위해 선택된 것과 동일할 필요는 없다. 전형적으로 내화성 금속 지지체는 약 0.1 내지 약 2.0 g/in³의 양으로 각 층에 사용될 것이다.

바람직하게는 제1층의 팔라듐 금속 성분 및 백금 금속 성분의 총량은 약 10 내지 약 60 g/ft³의 범위이다. 또한 제2층의 로듐 금속 성분과 백금 금속 성분의 총량은 약 2 내지 약 15 g/ft³의 범위인 것이 바람직하다.

임의의 적합한 담체, 예컨대 복수의 미세하고 평행한 기체 유동 경로들이 담체의 유입면 또는 배출면으로부터 내부로 연장되어 있고 유체가 그를 통해 유동하도록 개방되어 있는 유형을 갖는 단일체 담체(하니콤 캐리어로도 공지되어 있음)를 사용할 수 있다. 상기 경로 아크(arc)는 그의 유체 입구로부터 그의 유체 출구까지 본질적으로 직선이고 벽에 의해 정의된다. 단일체 담체의 유동 경로는 얇은 벽이 있는 채널이고, 그 단면 모양 및 크기는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인형, 육각형, 타원형 또는 원형과 같이 임의의 적합한 것일 수 있으나, 전형적으로 유동 경로는 육각형, 직사각형 또는 정사각형 모양을 갖는다. 그러한 구조체는 단면의 평방인치 당 약 60 내지 약 1200개 또는 그 이상의 기체 유입구("셀(cell)")를 함유할 수 있다. 담체는 세라믹형 또는 금속형일 수 있다.

세라믹 담체는 임의의 적합한 내화성 재료 예컨대 코르디에라이트, 코르디에라이트-알과 알루미늄, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포두멘(spodumene), 알루미늄-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페탈라이트(petalite), 알과 알루미늄 및 알루미늄실리케이트로 제조될 수 있다. 금속 하니콤은 티타늄, 스테인레스강 또는 다른 적합한 철 기재 내부식성 합금과 같은 내화성 금속으로 제조될 수 있다.

당업계의 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 다수의 촉매층을 담체 상에 차례로 퇴적시킬 수 있고, 전형적으로는 담체의 형태로 도포될 것이다. 전체 기준으로, 담체는 촉매의 총량의 약 40 내지 약 80 중량%를 포함할 것이고, 바닥층(존재할 경우)은 촉매의 총량의 약 5 내지 약 15 중량%를 포함할 것이고, 제1층은 촉매의 총량의 약 15 내지 약 35 중량%를 포함할 것이고, 제2층은 촉매의 총량의 약 5 내지 약 30 중량%를 포함할 것이다.

바닥층(존재할 경우)은 1종 이상의 산소 저장 성분, 바람직하게는 세륨 또는 프라세오디뮴의 산화물 또는 이들의 복합체를 포함하며, 가장 바람직한 산소 저장 성분은 세리아이다. 바람직하게는 산소 저장 성분은 벌크(bulk) 형태로 사용된다. 벌크 형태란, 조성물이 고체 형태, 바람직하게는 직경이 1 내지 15 마이크로미터 또는 그 미만일 수 있는 미분말로서 존재하는

것을 의미한다. 바람직하게는 산소 저장 성분은 바닥층의 2 중량% 이상, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상으로 존재하고 나머지는 선택된 내화성 금속 산화물 지지체 예컨대 BET 표면적이 약 40 내지 약 400 m²/g인 감마-알루미나이다. 바람직하게는 세리아가 바닥층 산소 저장 성분으로서 기능하며, 바닥층의 전체 산소 저장 성분의 약 5 내지 100 중량%를 포함한다. 프라세오디미아를 사용할 경우에는 세리아(이에 한정되지 않음)와 조합하여 사용하는 것이 바람직하며, 바닥층의 전체 산소 저장 성분의 약 8 중량% 이하의 양일 수 있다. 전형적인 제조에서, 선택된 산소 저장 성분 예컨대 세리아와 선택된 내화성 금속 산화물 지지체 예컨대 감마-알루미나와 적합한 비히클 바람직하게는 물의 혼합물을 입자의 약 90%가 약 20 마이크로미터 미만, 바람직하게는 약 10 마이크로미터 미만의 입도를 갖게 하기에 적합한 시간 동안 볼 밀링(ball-milling)한다. 볼 밀링된 조성물을 약 30 내지 약 50% 고형분의 양으로 비히클과 배합할 수 있다.

산소 저장 성분-내화성 금속 산화물 조성물은 당업계의 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 담체 상에 퇴적되어 바닥층을 형성할 수 있다. 바닥층 조성물은 상기 제시된 촉매의 전체 중량에 대한 바닥층의 중량%에 대한 파라미터 이내에서 바람직한 양으로 담체 상에 퇴적될 수 있다. 바닥층 조성물의 양은 예를 들어 코팅 슬러리의 % 고형분을 조정하여 조절할 수 있다. 예를 들어 한 실시양태에서 고형분 약 32 내지 약 35 중량%의 담체는 담체 상에 퇴적시 약 1 g/in³의 바닥층 농도를 유발할 것이다.

담체 상에 퇴적된 바닥층은 일반적으로 접촉되는 담체 표면의 대부분(전부가 아닌 경우)의 위에 코팅으로서 형성된다. 그 후, 배합된 구조체를 약 400 내지 약 550°C의 온도에서 약 1 내지 약 2 시간 동안 하소한다.

촉매의 제1층 및 제2층은 전형적으로 선택된 백금족 금속("PGM") 성분, 선택된 산소 저장 성분 및 선택된 내화성 금속 산화물 지지체를 함유하는 촉매 담체 조성물로부터 형성된다.

제1층에서, PGM 성분은 팔라듐 금속 성분 및 백금 금속 성분, 세리아와 같은 산소 저장 성분, 및 감마-알루미나와 같은 내화성 금속 산화물 지지체를 포함할 것이다. 전형적으로 PGM 성분은 제1층 조성물의 약 0.5 내지 약 2.0 중량%를 포함할 것이고, 선택된 산소 저장 성분(들)은 제1층 조성물의 약 30 내지 약 60 중량%를 포함할 것이며, 선택된 내화성 금속 산화물 지지체는 제1층 조성물의 약 20 내지 약 80 중량%를 포함할 것이다.

제1층 조성물의 몇몇 성분들을 비히클 바람직하게는 물과 함께 입자의 약 90%가 약 20 마이크로미터 미만, 바람직하게는 약 10 마이크로미터 미만의 입도를 갖게 하기에 적합한 시간 동안 볼 밀링한다. 볼 밀링된 조성물을 약 30 내지 약 50% 고형분의 양으로 비히클과 배합할 수 있다.

제1층 조성물은 당업계의 숙련자에게 공지된 임의의 방법에 의해 담체 상에(또는 사용될 경우 바닥층 상에) 퇴적되어 제1층을 형성할 수 있다. 제1층 조성물은 상기 제시된 촉매의 전체 중량에 대한 제1층의 중량%에 대한 파라미터 이내에서 바람직한 양으로 담체 상에(또는 사용될 경우 바닥층 상에) 퇴적될 수 있다. 제1층 조성물의 양은 예를 들어 코팅 슬러리의 % 고형분을 조정하여 조절할 수 있다. 예를 들어 한 실시양태에서 고형분 약 30 내지 약 45 중량%의 담체는 담체 상에(또는 사용될 경우 바닥층 상에) 퇴적시 약 2 g/in³의 제1층 농도를 유발할 것이다.

담체 상에(또는 사용될 경우 바닥층 상에) 퇴적된 제1층 조성물은 일반적으로 접촉되는 담체(또는 사용될 경우 바닥층) 표면의 대부분(전부가 아닌 경우)의 위에 코팅으로서 형성된다. 그 후, 배합된 구조체를 약 400 내지 약 550°C의 온도에서 약 1 내지 약 2 시간 동안 하소한다.

제2층에서, PGM 성분은 로듐 금속 성분 및 백금 금속 성분, 세리아와 같은 산소 저장 성분, 및 감마-알루미나와 같은 내화성 금속 산화물 지지체를 포함할 것이다. 전형적으로 PGM 성분은 제2층 조성물의 약 0.2 내지 약 1.2 중량%를 포함할 것이고, 선택된 산소 저장 성분(들)은 제2층 조성물의 약 30 내지 약 80 중량%를 포함할 것이며, 선택된 내화성 금속 산화물 지지체는 제2층 조성물의 약 5 내지 약 70 중량%를 포함할 것이다.

제2층 조성물의 몇몇 성분들을 비히클 바람직하게는 물과 함께 입자의 약 90%가 약 20 마이크로미터 미만, 바람직하게는 약 10 마이크로미터 미만의 입도를 갖게 하기에 적합한 시간 동안 볼 밀링한다. 볼 밀링된 조성물을 약 30 내지 약 50% 고형분의 양으로 비히클과 배합할 수 있다.

제2층 조성물은 일반적으로 접촉되는 제1층 표면의 대부분(전부가 아닌 경우)의 위에 코팅으로서 형성된다. 그 후, 배합된 구조체를 약 400 내지 약 550°C의 온도에서 약 1 내지 약 2 시간 동안 하소한다.

당업계의 숙련자에게는 자명하겠지만, PGM 성분은 촉매제로서 작용하며, 사용시 촉매에서 다수의 산화 상태로 존재할 수 있다. 예를 들어 팔라듐 성분은 팔라듐 금속(0), Pd(II), 및 Pd(IV)으로 촉매에 존재할 수 있다. 바람직한 촉매 제조 방법에서 적합한 백금족 금속의 화합물 및(또는) 착체와 같은 백금족 금속 성분은 지지체 예컨대 감마-알루미나 지지체 입자 상의 촉매 성분의 분산을 달성하기 위해 사용된다.

"PGM"이라는 용어는 촉매의 하소 또는 사용시 분해되거나 아니면 촉매적으로 활성인 형태, 통상적으로 금속 또는 금속 산화물로 변환되는 임의의 백금족 금속 화합물, 착체 등을 의미한다는 것을 이해하여야 한다. PGM의 수용성 화합물 또는 수분산성 화합물 또는 착체도, 지지체 입자 상에 촉매 금속 화합물을 함침 또는 퇴적시키는데 사용되는 액체는 촉매 금속 또는 그의 화합물 또는 착체 또는 촉매 조성물 중의 다른 성분과 불리하게 반응하지 않고 가열 및(또는) 진공 적용시 휘발 또는 분해되어 촉매에서 제거될 수 있지만 하다면 사용할 수 있다. 일부 경우 액체의 제거는 촉매가 사용되어 작업동안 발생하는 고온에 노출될 때에야 완료될 수도 있다. 일반적으로 경제성 및 환경적 관점 모두에서 백금족 금속의 가용성 화합물의 수용액이 바람직하다. 예를 들어 적합한 화합물은 염화백금산, 아민 가용화(solubilized) 수산화백금, 질산팔라듐 또는 염화팔라듐, 염화로듐, 질산로듐, 헥사아민 염화로듐 등이다. 하소 단계 동안 또는 적어도 촉매 사용의 초기 단계 동안, 상기 화합물들은 백금족 금속 또는 그의 화합물의 촉매적으로 활성인 형태로 변환된다.

본 발명에 사용되는 촉매 담층은 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다. 한 가지 바람직한 방법은 수용성 또는 수분산성 PGM 성분, 및 지지된 PGM 성분을 형성하기 위한 함침시에 본질적으로 모든 용액을 흡수할 수 있도록 충분히 건조된 미분된 고표면적 다공질 내화성 금속 산화물의 혼합물의 제조를 포함한다. 촉매 담층 조성물에 1종 초과 PGM 성분을 사용하는 경우, 추가되는 PGM 성분은 동일한 함침법에 의해 순차적으로 또는 동시에 첫번째 PGM 성분에 사용된 것과 동일하거나 또는 상이한 내화성 산화물 입자상에 지지시킬 수 있다.

이어서 지지된 PGM 성분을 선택된 산소 저장 성분(들) 및 선택된 내화성 금속 산화물과 함께 물에 첨가하고, 볼 밀 또는 다른 적합한 장치에 의해 분쇄하여 슬러리를 형성한다. 바람직하게는 슬러리는 pH 7 미만, 바람직하게는 pH 3 내지 7의 산성이다. pH는 바람직하게는 산, 바람직하게는 아세트산 또는 질산을 첨가하여 낮춘다. 바람직한 실시양태에서 촉매 담층 슬러리를 분쇄하여 실질적으로 모든 고체가 평균 직경 10 또는 15 마이크로미터 미만의 입도를 갖도록 한다. 백금족 성분 및 역시 가용성 형태로 촉매층에 제공되는 첨가제를 화학적으로 또는 하소에 의해 수용성 형태로 변환시킨다. 제1층 및 제2층은 바람직하게는 상기 설명한 것과 같이 건조 및 하소한다.

다른 방법으로서, 본 촉매의 각 층은 이하 개략적으로 설명되는 미국 특허 제4,134,860호(참고로 인용함)에 개시된 방법으로 제조할 수도 있다. 미분된 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체를 수용성 PGM 성분의 용액과 접촉시켜 흡수되지 않거나 유리된 액체가 본질적으로 없는 혼합물을 제공한다. 이 공정 단계에서 고상 미분 혼합물의 백금족 금속 성분을 본질적으로 수불용성인 형태로 변환하면서 혼합물은 본질적으로 흡수되지 않은 액체가 없는 상태로 유지할 수 있다. 이 공정은 백금족 금속 성분을 함유하는 용액의 실질적으로 전부, 즉, 용액 및 지지체의 양 뿐 아니라 지지체에 함유된 수분을 흡수하여, 백금족 금속 성분의 첨가가 완료되었을 때 그 혼합물에 흡수되지 않거나 유리된 용액이 본질적으로 없게 할 수 있도록 충분히 건조된 내화성 금속 산화물 지지체 예컨대 안정화 알루미나를 비롯한 알루미나를 사용하여 실시할 수 있다. 상기 촉매 활성 금속 성분을 지지체 상으로 전환 또는 고정시키는 동안 복합체는 본질적으로 건조된 상태를 유지하여 분리되거나 유리된 액체 상이 실질적으로 없다.

고정된 백금족 금속 성분을 함유하는 혼합물을 바람직하게는 산성인 슬러리로서 분쇄하여 유리하게는 주로 약 5 내지 15 마이크로미터 이하의 입도를 갖는 고체 입자를 제공할 수 있다. 얻어진 담층 슬러리를 바닥층 상에 코팅된 제2층 또는 이미 도포된 촉매층 상에 퇴적할 수 있다. 이어서 복합체를 건조시키고 하소할 수 있다. 1개 초과 PGM 담층을 도포하는 경우, 각 담층을 순차적으로 도포하고 하소하여 본 발명의 적층 복합체를 형성할 수 있다. 복수의 촉매 담층 슬러리를 거대한 크기의 담체 상에 퇴적하기 위해, 하나 이상의 분쇄된 슬러리를 임의의 바람직한 방식으로 제2층에 적용한다. 즉, 제1층 및 제2층으로 코팅된 담체를 촉매 담층 슬러리에 1회 이상 필요할 경우 중간에 건조시키면서 침지하여 적당량의 슬러리가 담체에 담지되도록 할 수 있다. 지지된 백금족 금속 성분-고표면적 지지체 복합체를 담체 상에 퇴적시키는데 사용되는 슬러리는 흔히 미분 고체를 약 15 내지 60 중량%, 바람직하게는 약 25 내지 50 중량% 함유할 것이다. 대역 코팅된 담체의 바람직한 제조 방법은 동시계류 중인 1998년 4월 28일자 미국 출원 제09/873,979호에 기재되어 있으며, 이 문헌의 개시내용을 본원에 참고로 인용한다.

실시예

하기 비제한적 실시예는 본 발명의 다양한 실시양태를 예시할 것이다. 다르게 언급되지 않은 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

실시에 1 - 촉매 제조

아래 방법으로 적층 배기 처리 촉매를 제조하였다. 원통형 코르디에라이트 하니콤 기재를 담체로 사용하였다. 담체는 직경이 3.66 인치, 길이가 4.65 인치이고 총부피가 48.8 in³이었다. 촉매의 총 PGM 함량은 50 g/ft³이었다. 제1층에서 팔라듐 금속 성분은 37 g/ft³의 양으로 존재하였다.

감마-알루미나 28.3 중량% 및 산소 저장 성분으로서 Ce/Zr 복합 물질 47.2 중량%를 함유하는 고형분 30%의 수성 슬러리에 담체를 침지하여 담체의 표면에 바닥층을 도포하였다. 슬러리는 모든 입자의 90%가 10 마이크로미터 미만이 되도록 미리 분쇄한 것이었다. 이어서 이렇게 코팅된 담체를 430°C에서 2시간 동안 하소하여 약 1.06 g/in³의 건조 담층을 얻었다.

이어서 수성 슬러리 형태의 제1층을 코팅된 담체의 표면에 도포하였다. 슬러리는 질산팔라듐 용액으로서 위성식 혼합기(planetary mixer)에 의해 감마-알루미나 19.5 g 및 산소 저장 성분으로서 Ce/Zr 복합 물질 53.7g의 조합물 내로 함침된 팔라듐 1.05 g을 함유하였다. 슬러리를 볼 밑에서 분쇄하여 모든 입자의 90%가 10 마이크로미터 미만이 되게 하였다. 백금 0.0098 g을 질산백금 용액으로서 위성식 혼합기에 의해 슬러리 내로 첨가하였다. 이어서 얻어진 담체를 430°C에서 2시간 동안 하소하여 약 2.095 g/in³의 건조 담층을 얻었다.

이어서 제2층을 수성 슬러리의 형태로 코팅된 담체의 표면에 도포하였다. 슬러리는 질산로듐 용액으로서 위성식 혼합기에 의해 감마-알루미나 17.1 g 및 산소 저장 성분으로서 Ce/Zr 복합 물질 43.9 g의 조합물 내로 함침된 로듐 0.17 g을 함유하였고 상기와 같이 분쇄하였다. 백금 0.098 g을 백금 아민 용액으로서 위성식 혼합기에 의해 슬러리로 혼합하였다. 이어서 얻어진 담체를 430°C에서 2시간 동안 하소하여 약 1.315 g/in³의 건조 담층을 얻었다.

실시에 2 - 시험 프로토콜

실시에 1의 적층 배기 처리 촉매를 아래 시험 절차에 따라 평가하였다.

노화(aging): 샘플을 1050°C의 노(furnace)에서 5시간 동안 질소 및 10% 증기를 함유하는 대기 중에서 노화시켰다.

산소 저장 능력 측정: 샘플의 산소 저장 능력을 벤치 반응기에서 시험했다. 직경 1" 및 길이 3"의 치수를 갖는 샘플을 고온 금속 함금 관형 반응기 내에 장착하였다. 반응기의 온도를 450°C로 올렸다. O₂ 1% 및 N₂ 99%를 함유하는 기체 혼합물 펄스를 10초 동안 반응에 보낸 후, CO 2% 및 N₂ 98%를 함유하는 기체 혼합물의 펄스를 다음 10초간 보냈다. 전체적인 시공간 속도는 64,000으로 설정하였다. 이 공정을 8회 반복하였다. 공정에서 발생된 CO₂를 질량 분광기로 측정하고, 산소 저장 능력을 주기 당 발생한 CO의 양으로부터 계산하여 mmol/L로 표시하였다.

실시에 3 - 시험 결과

샘플	귀금속 로딩	Pd/Pt/Rh 비율	산소 저장 능력, mmol/L
A (10)	10	0/4/6	7.0
A (60)	60	0/54/6	19.0
B (15)	15	5/5/5	14.5
B (17.5)	17.5	7.5/5/5	24.4
B (50)	50	7/37/6	35.9
C	15	10/0/5	32.2
D	15	5/5/5	14.6