

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁶
 B01D 53/94

(45) 공고일자 2005년09월14일
 (11) 등록번호 10-0484688
 (24) 등록일자 2005년04월13일

(21) 출원번호	10-1998-0704750	(65) 공개번호	10-1999-0076641
(22) 출원일자	1998년06월20일	(43) 공개일자	1999년10월15일
번역문 제출일자	1998년06월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1996/013641	(87) 국제공개번호	WO 1997/23278
국제출원일자	1996년08월22일	국제공개일자	1997년07월03일

(81) 지정국

국내특허 : 아일랜드, 알바니아, 오스트레일리아, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 캐나다, 중국, 에스토니아, 그루지야, 헝가리, 아이슬란드, 일본, 북한, 대한민국, 스리랑카,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 케냐,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 오스트리아, 스위스, 독일, 덴마크, 핀란드, 영국,

(30) 우선권주장 08/576,198 1995년12월21일 미국(US)

(73) 특허권자 엔겔하드 코포레이션
미국 08830-0770 뉴저지주 아이셀린 피.오. 박스 770 우드 애비뉴 101

(72) 발명자 휴, 지 챕
미국 08820 뉴저지주 에디슨 우드러프 로드 3

혜크, 로날드, 앤.
미국 08825 뉴저지주 프렌치타운 킹우드 스테이션로드 269

스멜링, 루돌프, 앤.
미국 07062 뉴저지주 플레인필드 로레인 애비뉴 1146

아문젠, 알란, 알.
미국 08876 뉴저지주 서머빌 미도우브룩 드라이브 12

(74) 대리인 김영
주성민

심사관 : 좌승관

(54) 엔진배기ガ스처리장치및사용방법

요약

본 발명은 상류 촉매 및 하류 촉매를 포함하는 배기 가스 처리 장치 및 그의 이용 방법을 제공한다. 상류 촉매는 배기 가스 중의 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 촉매 금속을 함유하며, 바람직하게는 팔라듐 촉매 성분을 함유하고, 실질적으로 산소 저장 성분, 즉 세륨, 코발트, 철, 마그네슘, 몰리브덴, 니켈, 프라세오디뮴, 텅스텐 및 바나듐의 산화물을 함유하지 않으나, 하류 촉매는 산소 저장 성분을 함유한다. 바람직하게는, 상류 촉매는 근접 연결 촉매이다. 하류 촉매는 언더플로어 촉매이거나 언더플로어 촉매가 있는 경우에는 추가의 근접 연결 촉매일 수 있다.

명세서

본 발명의 출원은 1994년 12월 6일 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제08/350,297호의 일부 계속 출원이다.

발명의 배경

<발명의 분야>

본 발명은 엔진 배기 가스 중에 함유된 오염물질을 감소시키기 위한 엔진 배기 가스의 처리 장치 및 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 2종의 상이한 유형의 촉매를 함유하는 장치에 관한 것이며, 그 중 하나는 산소 저장 성분이 없는 "근접 연결 촉매 (close-coupled catalyst)"일 수 있다.

<관련 기술>

촉매 전환 장치 (converter)와 같은 자동차 배기 처리 장치는 대개 차량 바닥 밑에 장착되어 왔다. 그러나, 엔진 배기 가스가 배기 파이프를 통해 바닥 밑으로 이동할 때까지, 전환 장치는 엔진 출구나 출구 근처에서 온도에 비해 상당히 차워서, 때문에 배기 가스가 촉매의 소광 온도 (light-off)까지 촉매를 가열하기 전에는 낮은 전환 활성을 갖는 상당 기간이 초래된다. 따라서, 저온 시동 기간의 엔진 작동 동안에는, 미전환 배기 가스의 상당한 방출이 있다. 그러나, 계속적으로 엄격해지는 정부의 방출물 기준은 저온 시동 방출물을 감소시키는 것을 요구한다. 특히, 캘리포니아주 자원청 (California Resource Board; CARB)는 마일당 0.04 g의 비메탄 탄화수소, 마일당 1.7 g의 일산화탄소 및 마일당 0.2 g의 NO_x를 초과하는 차량 방출물을 금지한다는 새로운 초저방출 차량 기준을 발표하였다. 대부분 차량의 경우, 탄화수소 방출물의 대부분 (최대 80 %)이, 엔진 작동의 저온 시동 기간을 포함하여, 특정 기간에 걸친 저온 시동, 예열, 가속, 주행, 감속 및 동일한 엔진 작동 방식의 모의 실험을 요구하는 미국 연방 시험 절차 ("FTP")의 첫단계에서 발생한다. 예를 들면, 발의 문헌 [Ball, D.J., "Distribution of Warm-Up and Underfloor Catalyst Volumes", SAE 922338]에 개시된 바와 같이 근접 연결 촉매를 이용하는 것을 비롯하여 저온 시동에서 탄화수소 방출물을 감소시키기 위한 다양한 기술이 개발 중이다. 근접 연결 촉매, 특히 Pd-함유 촉매가 FTP 사이클의 저온 시동 동안의 HC 방출물을 감소시키는데 효과적임이 보고되어 있다.

"프리캣 (precat)" 및 "예열" 촉매로도 언급되는 근접 연결 촉매의 주된 기능은 저온 시동 동안에 탄화수소 방출물을 감소시키는 것이다. 저온 시동은 주변 상황으로부터 엔진을 시동시킨 직후의 기간이다. 저온 시동 기간의 길이는 주변 온도, 엔진 유형, 엔진 제어 시스템 및 엔진 작동에 따라 가변적이다. 통상적으로는, 저온 시동 기간은 주변 온도에서 엔진을 시동 시킨 후의 최초 2분 이내이다. FTP 시험 1975은 주변 온도, 대개 25 °C에서 엔진을 시동시킨 후 최초의 505초 동안 지속되는 FTP 운행 사이클의 첫 번째 백 (bag) (즉, 배기 가스 샘플)로서 저온 시동을 특징짓는다. 근접 연결 촉매를 포함하는 배기 장치에서, 총 배기계 촉매의 적어도 일부분을 종래의 "언더플로어 촉매 (underfloor catalyst)" 보다 엔진에 더 가깝게 배치시킨다. 특히, 근접 연결 촉매는 엔진실 내에, 즉 후드 아래 및 배기 매니폴드에 인접하게 놓는다. 근접 연결 촉매 배기 가스 처리 장치 촉매량의 전체이거나, 또는 언더플로어 촉매와 함께 사용할 수도 있다. 디자인 선택은 엔진 구조, 크기 및 가용 공간에 따라 가변적이다. 언더플로어 촉매에 비해 근접 연결 촉매가 엔진에 더욱 인접되어 있기 때문에, 근접 연결 촉매는 언더플로어 촉매 보다 고온의 배기 가스를 받는다. 따라서, 근접 연결 촉매는 언더플로어 촉매 보다 더욱 빨리 그의 소광 온도에 도달하며, 그에 따라 저온 시동 기간에 대한 초기 방출물을 감소시킨다. 한편, 근접하게 연결된 위치에 있는 촉매는 언더플로어 촉매가 배기 가스를 받는 온도 보다 높은 작동 온도, 즉 저온 시동 기간후의 온도에서 배기 가스를 받는다. 그러므로, 예를 들면 바신의 문헌 [Bhasin, M. et al, "Novel Catalyst for Treating Exhaust Gases For Internal Combustion and Stationary Source Engines", SAE 93054, 1993]에 개시된 바와 같이 근접 연결 촉매는 고온 안정성을 가져야 한다.

전형적인 자동차의 언더플로어 촉매는 미연소 탄화수소 및 일산화탄소의 산화 및 질소 산화물에서 질소로의 환원을 촉매하는 삼원 전환 촉매 ("TWC")이다. 양호한 활성 및 긴 수명을 갖는 TWC 촉매는 통상적으로 대표면적의 내화성 산화물 지지체 (예를 들면, 대표면적 알루미나 입자) 상에 분산되어 촉매 물질을 형성하는 1종 이상의 백금족 금속 (예를 들면, 백금 또는 팔라듐, 로듐, 루테늄 및 이리듐), 및 임의의 1종 이상의 베이스 메탈 (base metal)을 포함한다. 촉매 물질은 적당한 담체 또는 기판, 예를 들면 내화 세라믹 또는 금속 벌집형 구조물로 이루어진 단일체 담체, 또는 내화 입자, 예를 들면 적당한 내화 재료의 구상 입자 또는 압출된 소단편 상에 담지된다. " γ -알루미나" (대개 감마외에도 다른 상의 알루미나를 함유하고 있음) 또는 "활성 알루미나"로도 언급되는 대표면적 알루미나 지지체 재료는 대개 BET 표면적이 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하고, 종종 최대 약 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 그 이상이다. 소정의 촉매 중의 적어도 일부 촉매 성분에 대한 지지체로서 활성 알루미나 이외의 다른 내화 금속 산화물을 사용하는 것이 공지되어 있다. 예를 들면, 벌크 산화세륨, 산화지르코늄, α -알루미나 및 다른 재료들이 이러한 용도로 공지되어 있다. 이러한 다른 재료 중 다수가 활성 알루미나 보다 상당히 적은 BET 표면적을 갖는다는 단점을 가지나, 이 단점은 생성된 촉매의 보다 큰 내구성으로 상쇄되는 경향이 있다.

운행 중인 차량의 배기 가스 온도는 1000°C 에 도달할 수 있으며, 이러한 승온은, 특히 증기 존재하에서 활성 알루미나 (또는 다른) 지지체 재료가 체적 수축을 동반하면서 상 전이에 의해 열분해될 수 있으며, 그에따라 촉매 금속은 수축된 지지체 재료 중에 매몰되어 노출 촉매 표면적의 손실과 상응하는 촉매 활성의 감소를 수반한다. 예를 들면, 산화지르코늄, 산화티탄, 알칼리 토금속 산화물 (예를 들면, 산화바륨, 산화칼슘 또는 산화스트론튬) 또는 희토류 금속 산화물 (예를 들면, 산화세륨, 산화란탄 및 2종 이상의 희토류 금속 산화물의 혼합물)을 사용함으로써 이러한 열분해에 대해 알루미나 지지체를 안정화시키는 것은 당 업계에 공지된 방법이다. 예를 들면, 케이쓰 (C.D. Keith et al.) 등에 의한 미국 특허 제 4,171,288호를 참조하라.

미국 특허 제4,504,598호는 내고온성 TWC 촉매의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 방법은 활성- 또는 γ -알루미나 입자의 수성 슬러리를 형성하고, 세륨, 지르코늄, 1종 이상의 철 및 니켈 및 1종 이상의 백금, 팔라듐 및 로듐, 및 임의로 1종 이상의 네오디뮴, 란탄 및 프라세오디뮴을 포함하는 선택된 금속의 가용성 염을 알루미나에 함침시키는 것을 포함한다. 함침된 알루미나를 600°C 에서 하소시킨 뒤, 물에 분산시켜 슬러리를 제조하고, 이를 벌집형 담체에 코팅시키고 건조시켜 최종 촉매를 수득하였다.

〈발명의 요약〉

본 발명은 엔진 배기 스트림 중에 함유된 오염물질을 감소시키기 위한 엔진 배기 처리 장치에 관한 것이다. 본 장치는 배기 가스에 대한 유로 (flow path)로 이루어지며, 탄화수소의 산화를 촉매하는데 효과적인 상류 촉매 물질을 포함하고, 내화 금속 산화물 제1 지지체 상에 분산된 백금족 금속 성분을 포함하는 상류 촉매 부재를 포함한다. 상류 촉매 물질에는 사실상 산소 저장 성분이 없다. 또한, 본 장치는 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 하류 촉매 물질을 포함하고, 내화 금속 산화물 지지체 상에 분산된 1종 이상의 촉매 금속 성분 및 산소 저장 성분을 포함하는 하류 촉매 부재도 있다.

본 발명의 한가지 측면에 따르면, 상류 촉매 부재는 제1 근접 연결 촉매 부재를 포함할 수 있고, 그의 백금족 금속 성분에는 팔라듐 성분이 포함될 수 있다. 임의로, 상류 촉매 물질에는 사실상 로듐이 없을 수도 있다. 그러나, 하류 촉매 물질은 임의로 로듐을 포함한다.

하류 촉매 부재는 팔라듐 성분 및 산소 저장 성분을 포함할 수 있는 언더플로어 촉매 부재 또는 제2 근접 연결 촉매 부재를 포함할 수 있다. 또한, 제2 근접 연결 촉매 부재 및 언더플로어 촉매 부재 둘 모두가 있을 수 있다. 바람직하게는, 언더플로어 촉매 부재는 삼원 촉매 물질을 포함한다.

본 발명의 한가지 측면에 따르면, 제1 근접 연결 촉매 부재 및 제2 근접 연결 촉매 부재는 상이한 횡단면 치수를 가질 수 있고, 별도의 캐니스터 (canister)내에 배치될 수 있다. 또는, 제1 근접 연결 촉매 부재 및 제2 근접 연결 촉매 부재가 유사한 횡단면 치수를 가지며, 동일한 캐니스터 내에 배치될 수도 있다.

본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 제1 및 제2 촉매 부재는 팔라듐을 포함하는 촉매 물질을 각각 포함할 수 있으며, 언더플로어 촉매 물질은 로듐을 포함하는 촉매 물질을 포함할 수 있다.

임의로, 하류 촉매 물질은 산화네오디뮴 및 산화란탄으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 엔진 배기 처리 장치는

(a) 탄화수소의 산화를 촉매하는데 효과적이며 제1 촉매 물질을 포함하고, 내화 금속 산화물 제1 지지체 상에 분산된 팔라듐 촉매 성분을 포함하며, 사실상 로듐 및 산소 저장 성분이 없는 제1 근접 연결 촉매 부재;

(b) 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 제2 촉매 물질을 포함하는 제2 근접 연결 촉매 부재; 및

(c) 오염물질의 삼원 제거에 효과적인 제3 촉매 물질을 포함하는 언더플로어 촉매 부재를 포함할 수 있다. 1종 이상의 제2 근접 연결 하류 촉매 부재 및 언더플로어 촉매 부재는 산소 저장 성분을 포함할 수 있다. 제1 촉매 물질은 산화세륨 또는 산화프라세오디뮴, 및 산화지르코늄 이외에 1종 이상의 알칼리 토금속 산화물 및 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있다.

다양한 실시양태에서, 제1 근접 연결 촉매 부재는 약 0.5 내지 약 3.5 g/in³의 활성 알루미나 및 팔라듐 금속으로 계산하여 약 50 g/ft³ 이상의 팔라듐 성분 및 산화물로 계산하여 약 0.05 내지 약 0.5 g/in³의 1종 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있다. 임의로, 제1 근접 연결 촉매 부재는 약 0.05 g/in³ 내지 약 0.4 g/in³의 산화스트론튬; 지지체 재료에 혼입된 약 0.5 g/in³ 이하의 산화지르코늄; 및 산화란탄 및 산화네오디뮴으로 구성된 군으로부터 선택된 약 0.5 g/in³ 이하의 1종 이상의 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있다.

제1 근접 연결 촉매 부재는 60 g/ft³ 이상, 예를 들면 약 75 내지 300 g/ft³의 백금족 금속 성분을 포함할 수 있으며, 백금족 금속 성분은 주로 팔라듐 성분을 포함할 수 있다.

다양한 실시양태에서, 제1 근접 연결 촉매 부재는 약 0.75 내지 약 2.0 g/in³의 활성 알루미나 지지체 재료; 및 약 0.05 내지 약 0.4 g/in³의 산화스트론튬, 약 0.05 내지 약 0.2 g/in³의 산화바륨, 약 0.025 내지 약 0.3 g/in³의 산화란탄, 약 0.025 내지 약 0.3 g/in³의 산화네오디뮴, 및 약 0.05 내지 약 0.5 g/in³의 산화지르코늄으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 포함할 수 있다.

구체적인 실시양태에서, 본 발명의 배기 가스 처리 장치는 약 300 g/ft³의 팔라듐, 1.23 g/in³의 알루미나, 0.19 g/in³의 산화란탄, 0.1 g/in³의 산화지르코늄, 0.1 g/in³의 산화스트론튬 및 0.16 g/in³의 산화네오디뮴을 포함하는 제1 근접 연결 촉매 부재를 포함할 수 있다. 또한, 본 장치는 약 110 g/ft³의 팔라듐, 1.4 g/in³의 알루미나, 0.8 g/in³의 산화세륨, 0.5 g/in³의 산화세륨-산화지르코늄 복합체, 0.24 g/in³의 산화지르코늄, 0.2 g/in³의 산화란탄, 0.1 g/in³의 산화네오디뮴, 0.1 g/in³의 산화스트론튬, 0.07 g/in³의 산화니켈 및 0.06 g/in³의 산화바륨을 포함하는 제2 근접 연결 촉매 부재를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 약 91.9 g/ft³의 팔라듐, 6.56 g/ft³의 로듐, 6.56 g/ft³의 백금, 1.5 g/in³의 알루미나, 1.7 g/in³의 산화세륨-산화지르코늄 복합체, 0.1 g/in³의 산화네오디뮴, 0.25 g/in³의 산화스트론튬, 0.125 g/in³의 산화지르코늄 및 0.075 g/in³의 산화란탄을 포함하는 언더플로어 촉매도 있을 수 있다.

또한, 본 발명은 배기 가스 출구를 갖는 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 방법에 관한 것이다. 이 방법에는 엔진의 배기 가스 출구로부터의 배기 가스를 상기에 나타낸 것과 같은 배기 가스 처리 장치를 통해 흐르게하는 것을 포함한다. 이 방법은 1종 이상의 하류 촉매로 배기 가스 중의 일산화탄소 중 10 % 이상을 전환시키는 것을 포함할 수 있다. 일례로서, 상기 방법은 1종 이상의 하류 촉매로 배기 가스 중의 25 % 이상, 또는 30 % 이상, 또는 40 % 이상의 일산화탄소를 전환시키는 것으로 이루어질 수 있다.

본 명세서 및 청구의 범위에서 사용한 용어 "산소 저장 성분"은 비교적 산소가 풍부한 기간 동안에는 배기 가스 스트림으로부터 산소를 흡수하여, 비교적 산소가 부족한 기간 동안에는 가스 스트림으로 산소를 방출할 수 있는 것으로 여겨지는 유형의 다가의 환원성 전이 금속 산화물을 말한다. 이러한 산소 저장 성분에는 세륨, 코발트, 철, 마그네슘, 몰리브덴, 니켈, 프라세오디뮴, 텅스텐 및 바나듐의 산화물이 있다. 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용한 용어 "산소 저장 성분"에는 산화물을 비롯하여 어떤 형태의 백금족 금속 또는 산화네오디뮴 또는 산화란탄도 속하지 않는다.

촉매 부재 또는 촉매 부재를 함유하는 캐니스터에 관련된 경우에 본 명세서 및 청구의 범위에서 사용한 용어 "근접 연결"은 중 또는 고 하중 엔진 작동 조건의 정상 상태 동안 배기 가스가 촉매와의 초기 접촉시에 약 600 °C 이상의 온도인 배기 장치에 의해 한정되는, 유로 중의 위치를 지칭한다. 통상적으로는, 근접 연결 촉매는 배기 가스가 촉매와 접촉되기 전에 크게 냉각되지 않도록 하기 위해 자동차의 엔진실에 위치하며, 엔진의 배기 출구에 근접한 배기 유로 내에, 예를 들면 배기

가스의 유로를 따라 배기 매니폴드 출구로부터 약 30.5 cm (12 인치) 이하 내에 배치된다. 임의로, 근접 연결 촉매는 배기 매니폴드에 또는 그 내에 배치될 수 있다. 결과적으로는, 근접 연결 촉매의 배기 가스 입구는 일반적으로 약 600 °C 내지 1000 °C, 더욱 일반적으로는 약 600 °C 내지 800 °C의 온도를 나타낸다. 임의로, 근접 연결 촉매는 배기 매니폴드 자체에 배치될 수 있다. 촉매에 관련된 경우에 사용한 용어 "언더플로어 촉매"는 상류 촉매 아래쪽의 배기 장치에 배치되며, 정상 상태 엔진 작동 조건하에서 약 600 °C 미만의 온도, 일반적으로는 약 200 내지 600 °C, 더욱 일반적으로는 약 300 °C 내지 약 550 °C의 온도의 배기 가스를 받는 촉매를 의미한다. 통상적으로는, 언더플로어 촉매는 차량의 바닥판 아래 및 엔진실 외부에 배치되나, 꼭 그렇게 배치되어야 하는 것은 아니다.

본 명세서 및 청구의 범위에서, 촉매 부재 또는 촉매 물질의 특정 성분의 양 ("부가량")은 평방 피트 또는 평방 인치 당 성분 g ("g/ft³") 또는 ("g/in³")로 표현된다. 이러한 단위 부피 당 중량의 단위를 이용하여 본 명세서 및 청구의 범위에서 다수의 가스 유로가 내부를 관통하여 뻗어 있으며, 그 위에 촉매 물질이 괴복되어 있는 물체를 의미하는 "담체 부재"의 가스 유로로 인해 제공되는 공극을 나타낸다. 통상적인 담체 부재를 하기에 기재하였다. 다수의 평행 가스 유로가 내부에 형성되어 있는 이 형태는 하기에 종종 "별집형" 담체로 칭하였다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 한가지 실시양태에 따른 배기 가스 처리 장치 구조의 개략도.

도 2는 본 발명의 한가지 실시양태에 따른 배기 가스 처리 장치의 개략도.

도 3은 상이한 횡단면 구조의 근접 연결 부재를 함유한 제1 및 제2 근접 연결 촉매 캐니스터를 포함하는, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 배기 가스 처리 장치의 개략도.

도 4는 유사한 횡단면 구조를 갖고, 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 장치에 이용하기 위한 제1 및 제2 근접 연결 촉매 부재를 함유하는 근접 연결 촉매 캐니스터의 개략도.

발명의 삼세한 설명 및 그의 바람직한 실시양태

본 발명에 따른 배기 가스 처리 장치는 2개 이상의 촉매 부재를 탄화수소 연료로 구동되는 스파크 점화 엔진으로부터의 배기 가스의 유로 중에 포함한다. 각각의 촉매 부재는 배기 가스 중의 유해 성분을 무해 물질로 전환시키는데 효과적인 촉매 물질을 포함한다. 하나의 촉매 부재는 적어도 또 다른 촉매 부재로부터 상류에 있으며, 촉매 부재의 최상류는 사실상 산소 저장 성분이 없는 촉매 물질로 이루어진다.

본 발명에 따른 상류 촉매로부터 산소 저장 성분을 제거시킴으로써, 상류 촉매 중의 CO의 CO₂로의 전환율을 CO가 하류 촉매로 전달될 수 있도록 조절한다. 상류 또는 제1 촉매 부재에서의 CO 산화량이 감소하면 상류 촉매 부재의 작동 온도가 낮아지고 내구성이 더욱 강해질 것이다. 그 이유는 CO의 산화열이 상류 위치에서의 고온 조건을 더욱 심화시켜, 여기서 배기 가스 성분이 농축되며, 그로인한 발열성 촉매 활성이 상류 촉매 부재의 과열 실황을 초래할 수 있기 때문이다. 하류 촉매 부재로 이동하는 CO는 배기계 파이프를 통해 이동함으로써 냉각될 수 있는, 오염 물질이 감소된 배기 가스 스트림을 수용하는 하류 촉매 부재의 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 향상은 CO가 하류 촉매 부재에서 쉽게 산화되어, 그의 산화열이 방출되어 CO가 상류에서 산화되는 경우 보다 빠르게 하류 촉매 부재를 그의 소광 온도까지 상승시키기 때문이다. 또한 상류에서 방출된 약간의 열이 하류 촉매 부재에 도달하기 전에 방산되기 때문이다. 또한, CO는 하류 촉매 부재에 의한 NO_x의 촉매적 환원의 환원제로서 작용할 수 있다.

바람직하게는, 상류 촉매 부재는 제1 근접 연결 촉매 부재로, 즉 배기 가스와 만나고, 엔진의 배기 출구 근처에 근접하게 배치되며, 따라서 종래의 언더플로어 촉매 부재보다 고온의 배기 가스에 노출되는 제1 촉매 부재이다. 예를 들면, 제1 근접 연결 촉매 부재는 엔진 배기 매니폴드의 출구로부터 약 30.48 cm (1 ft.) 내의 배기 유로에 연결될 수 있다. 제1 근접 연결 상류 촉매 부재는 적어도 탄화수소를 산화시키는데 효과적이며, 고온의 작동에서도 안정한 "상류" 또는 제1 촉매 물질을 포함한다. 또한, 이러한 삼원 전환 능력이 제1 근접 연결 촉매 부재에서는 필수적인 것은 아니지만은, 상류 촉매 물질은 작동 온도에서 질소 산화물 ("NO_x")의 환원 뿐만 아니라 일산화탄소의 산화를 촉매하는데 효과적일 수 있다.

상류 또는 제1 근접 연결 촉매 물질은 내화 무기 산화물 지지체 재료, 예를 들면 알루미나, 실리카, 티타니아 및(또는) 산화지르코늄 상에 분산된, 바람직하게는 팔라듐 성분, 즉 합금 또는 화합물로서 금속 원소 형태, 산화물 형태 또는 촉매로서 유효한 다른 형태의 팔라듐을 포함하는 백금족 금속 성분을 포함한다. 이러한 촉매 물질을 당 업계에 잘 공지된 것과 같이 적당한 담체상에 침착한다.

팔라듐 성분 외에도, 상류 또는 제1 근접 연결 촉매 물질의 백금족 금속 성분은 백금, 루테늄 및 이리듐으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 다른 백금족 금속을 포함할 수 있으며, 팔라듐 성분의 양은 금속 원소를 기준하여 측정된 다른 백금족 금속 성분의 총량 보다 많다. 다시 말해서, 상류 촉매 물질의 백금족 금속 성분은 주로 팔라듐 성분을 포함할 수 있다.

상류 촉매 부재가 상기와 같은 고온에 노출되기 때문에, 상류 촉매 물질의 백금족 금속 성분에는 임의로 사실상 로듐이 없을 것이다. NO_x 환원을 촉진시키기 위해 하류 촉매 물질에 포함되는 것이 이로울 수 있는 로듐은 상류 촉매 부재의 고온 환경 하에서는 비효율적이어서 상류 촉매 부재에서 제외시키는 것이 촉매 활성의 상당한 손실이 없을 것이다. 또한, 로듐은 매우 고가이므로, 로듐을 상류 촉매 물질에 첨가하지 않을 경우 경제적 이득이 생긴다.

상류 또는 제1 촉매 물질은 1종 이상의 알칼리 토금속 산화물 및 1종 이상의 산화네오디뮴 및 산화란탄을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

바람직한 실시양태에서 상류 또는 제1 근접 연결 촉매 물질은 활성 알루미나 지지체 재료, 산화스트론튬, 산화네오디뮴, 산화란탄 및 산화지르코늄 상에 분산된 팔라듐 성분을 포함한다.

고온에 노출된 촉매에 산화세륨이 포함되는 선행 기술의 교시와는 대조적으로, 본 발명의 교시에 따르면 제1 근접 연결 촉매는 산화세륨 및 산화프라세오디뮴을 비롯하여 산소 저장 성분이 사실상 포함되지 않으며, 즉 산소 저장 성분의 미량도 함유하지 않는 촉매 물질을 포함한다. 산화란탄은 산소 저장 성분으로 고려되지 않으나, 시판 산화란탄에는 오염 물질로서 저비율의 산화세륨이 종종 함유된다. 산화란탄의 혼입을 통해 제1 촉매 물질에 도입된 산화세륨 양으로 촉매에 상당한 산소 저장 성능이 부여되는 것으로 예상되지는 않는다. 이 경우의 산화세륨의 양은 촉매 물질의 약 5 중량% 미만을 차지할 것이다. 더욱 통상적으로는, 산소 저장 성분은 촉매 물질의 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 미만을 차지한다. 상기에서 설명한 바와 같이, 제1 근접 연결 촉매에서 산소 저장 성분을 사실상 제거시킴으로써, 제1 근접 연결 촉매의 수명이 연장되었고, 하류 촉매의 전환 활성도 마찬가지로 향상될 수 있었다. 또한, 상류 촉매 물질에서 산소 저장 성분으로서의 세리아를 제거시킴으로써 고온에 의해 열화될 수 있는 세리아와 팔라듐 (이들은 바람직한 상류 촉매 성분임) 간의 유해한 상호작용을 피할 수 있다.

상류 또는 제1 근접 연결 촉매 부재로부터 하류 지점에, 장치에는 적어도 탄화수소 및 일산화탄소의 산화에 효과적이며, 또한 바람직하게는 삼원 촉매 및 산소 저장 성분을 포함하는 1종 이상의 촉매 부재가 포함된다. 또한, 하류 촉매 물질은 NO_x 의 환원을 촉진시키기에 충분한 양의 로듐을 포함하는 것이 바람직하다. 하류 촉매 부재는 제1 근접 연결 촉매 부재로부터 하류에 있는 근접 연결 위치에 배치될 수 있다. 다르게는, 하류 촉매 부재는 언더플로어 위치에 있을 수 있다. 상류 촉매 부재로부터 하류에 1종 이상의 촉매 부재가 있을 수 있으며, 예를 들면 하류 또는 제2 근접 연결 촉매 부재 및 언더플로어 촉매 부재가 모두 있을 수도 있다. 이 경우에는, 캘리포니아 자원청 ("CARB")의 진단 ("OBD II") 규정에 관련된 CARB 규정을 위한 촉매 성능 모니터링에 용이한 관점에서 볼 때 제2 근접 연결 촉매 부재는 오염물질 전환 성능을 향상시키는 기능을 한다. 또한, 제2 근접 연결 촉매 부재의 활성도는 배기 가스의 온도가 상승되고, 그에 따라 언더플로어 촉매 부재가 그의 작동 온도에 도달하는 속도가 가속됨으로써 언더플로어 촉매 부재의 성능을 향상시킨다.

당 업계에 공지된 적당한 어떠한 삼원 촉매 물질이라도 하류 촉매 부재 용으로 사용할 수 있다. 이러한 촉매 물질은 통상적으로, 예를 들면 내화 지지체 재료 (예를 들면, 1종 이상의 활성 알루미나, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-실리케이트, 산화알루미늄-산화지르코늄, 알루미나-크로미아 및 알루미나-산화세륨) 상에 분산된 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄 및 이리듐으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 백금족 금속 성분을 포함한다.

바람직하게는, 하류 촉매 조성물은 지지체 재료의 안정화제로서 지지체 재료에 혼입된 1종 이상의 알칼리 토금속 산화물 성분, 예를 들면 마그네슘, 바륨, 칼슘 및 스트론튬 산화물을 포함한다. 바륨 및 스트론튬 산화물이 바람직하다. 또한, 하류 촉매는 탄화수소의 산화 및 NO_x 의 환원을 촉진시키는 것으로 여겨지는 희토류 금속 성분, 바람직하게는 란탄 및 네오디뮴 성분을 포함할 수 있다. 본 발명의 하류 촉매 부재로 유용한 삼원 촉매 물질은 본 명세서에서 참고로 인용한 "Layered Catalyst Composite" 제목의 미국 특허 출원 일련번호 제08/265,076호에 개시되어 있다. 간략하게 재언급하자면, 출원

일련번호 제08/265,076호는 담체 부재 상에 코팅된 2층의 촉매 물질이 적층된 촉매 조성물을 기재하고 있다. 제1 또는 하층은 제1 지지체 재료 (예를 들면, 알루미나) 상에 분산된 팔라듐 성분, 및 팔라듐 성분에 근접하게 접촉된 제1 산소 저장 성분 (예를 들면, 세리아 및(또는) 프라세오디미아)로 이루어지며, 제2 또는 상층은 팔라듐 성분으로 이루어진다. 제1 층에서 산소 저장 성분과 팔라듐 간의 밀접한 접촉을 달성하기 위해서, 산소 저장 성분의 가용성 전구체, 예를 들면 질산세륨을 함유하는 용액을, 팔라듐 성분을 함유한 지지체 입자에 함침시킨다. 이어서, 함침된 지지체 입자를 건조시키고, 하소시켜 용매를 제거하여, 산화물 형태로 전구체가 전환되었다. 제2 층에도 산소 저장 성분이 있을 수 있으나, 팔라듐 성분과 근접하게 접촉되지 않고, 있다하더라도 팔라듐을 함유한 지지체 입자와 혼합된 벌크상 미립자 형태로 존재한다.

본 발명의 하류 촉매 물질은 산소 저장 성분, 즉 1종 이상의 세륨, 코발트, 철, 마그네슘, 몰리브덴, 니켈, 프라세오디뮴, 텅스텐 및 바나듐의 산화물을 함유하는 것이 바람직하며, 가장 바람직한 산소 저장 성분은 산화세륨 및 산화프라세오디뮴이다. 산소 저장 성분은 산화물로서의 건조 중량으로 계산하여 촉매 물질의 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15 중량% 이상의 양으로 존재할 수 있다. 산소 저장 성분은 하기에 기재하는 바와 같이 당업계에 공지된 방법에 따라 지지체 입자 또는 촉매 물질의 다른 입자 성분에 혼입시킬 수 있다. 상기에서 언급한 바와 같이, 산소 저장 성분은 산소가 풍부한 기간 동안에는 산소를 흡수하고, 산소가 부족한 기간 동안에는 산소를 방출하여, 산화 전환 성능의 변동을 감소시킨다.

상기 기재한 성분 외에도, 하류 촉매 물질은 산화지르코늄 및 1종 이상의 희토류 금속 산화물의 벌크상의 "공형성된 (co-formed)" 복합체를 함유할 수 있다. 지지체 재료로서 임의로 사용할 수 있는 이러한 재료는, 예를 들면 미국 특허 제4,624,940호 및 동 제5,057,483호에 개시되어 있으며, 두 문헌 모두를 본 명세서에서 참고로 인용하였다. 상기 미국 특허들에서는 이러한 조성물을, 결과의 생성물이 산화지르코늄 입자의 표면 위나, 또는 희토류 금속 산화물이 내부에 분산되어 있지 않은 산화지르코늄 매트릭스의 실질적 코어가 있는 표면층 내 뿐만 아니라 최종 생성물 중의 전체 산화지르코늄 매트릭스에 실질적으로 완전히 분산된 희토류 금속을 함유하는 공침전, 공겔화 또는 다른 적당한 기술에 의해 형성할 수 있음을 교시하고 있다. 한가지 적당한 기술은 루치니, 마리아니 및 스바이자로의 문헌 [Luccini, E., Mariani, S., and Sbaizaro, O. (1989) "Preparation of Zirconia Cerium Carbonate in Water With Urea", Int. J. of Materials and Products Technology, Vol. 4, No. 2, pp. 167-175]에 설명되어 있고, 이를 본 명세서에서 참고로 인용하였다. 개시된 바와 같이, 문헌 중 169 페이지 초입에서, ZrO_2 -10 몰%의 CeO_2 의 최종 생성물을 생성하기 위한 비율로 염화지르코닐 및 질산세륨의 중류수 희석액 (0.1 M)을, pH를 조절하는 완충액으로서 질산 암모늄을 사용하여 제조하였다. 이 용액을 2시간 동안 일정하게 교반하면서 가열하고, 완전한 침전은 임의의 단계에서 pH 6.5를 넘지 않게 달성하였다. 세척후에, 공침물을 분무 건조시키거나 동결 건조시켜 물을 제거하고, 이어서 약 500 °C의 공기중에서 하소시켜 공형성된 희토류 금속 산화물-지르코니아 지지체를 형성하였다. 50 중량%를 초과하는 산화지르코늄, 바람직하게는 60 내지 90 중량%의 산화지르코늄, 10 내지 30 중량%의 산화세륨 및 임의로 약 0.1 내지 약 10 중량%의 이트리아, 란타니아 및 네오디미아로 구성된 군으로부터 선택된 산화세륨 외의 희토류 금속 산화물을 포함하는 입자가 특히 바람직하다.

하류 촉매 조성물은 다른 통상의 첨가제, 예를 들면 황화물 반응억제제 (예를 들면, 니켈 또는 철성분)을 함유할 수 있다. 산화니켈을 사용하는 경우에는, 약 1 중량% 내지 25 중량% 양의 제1 촉매 물질 피복층이 효과적이며, 이는 지금은 1993년 5월 18일에 허여된 미국 특허 제5,212,142호인 1991년 11월 4일에 "High Performance Thermally Stable Catalyst"의 제목으로 출원된 미국 특허 출원 일련번호 제07/787,192호에 개시되어 있으며, 이를 본 명세서에서 참고로 인용하였다. 상기 문헌에 기재되고 청구된 촉매 물질은 일반적으로 (a) 안정화된 알루미나를 포함하는 제1 지지체, (b) 제1 지지체 상에 분산된 촉매작용 유효량의 제1 백금 촉매 성분, (c) 희토류 금속 산화물을 필수 성분으로 포함하는 제2 지지체, 및 (d) 제2 지지체 상에 분산된 촉매작용 유효량의 로듐 촉매 성분 및 팔라듐 촉매 성분 모두를 포함하며, 로듐 및 팔라듐 촉매 성분은 촉매 물질 중에 금속으로 측정하여 약 50:1 내지 1:50의 로듐 대 팔라듐 중량비를 제공하는 양으로 존재한다. 본 발명에 사용하기 위한 언더플로어 촉매 부재는 근접 연결 촉매가 로듐의 NO_x 환원 활성이 실활될 수 있는 온도에 있게될 때 언더플로어 위치의 비교적 저온에서 NO_x 환원 활성을 제공할 수 있는 로듐 성분을 포함하는 것이 이롭다.

FTP 1975에 따라 시험한 경우, 배기 가스 중에 초기 (촉매 처리전)에 함유되어 있는 일산화탄소 중 90 몰% 미만, 바람직하게는 75 몰% 미만, 더욱 바람직하게는 70 몰% 미만, 및 가장 바람직하게는 60 몰% 미만이 상류 또는 제1 근접 연결 촉매에 의해 산화된다. FTP 1975 시험에 따라 시험한 경우에 언급된 다른 방법에는, 일산화탄소 초기 함량의 10 몰% 이상, 바람직하게는 25 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이상, 및 가장 바람직하게는 40 몰% 이상이 상류 촉매에 의해 산화되지 않고, 상류 촉매로부터 하류 촉매로 흐를 것이다.

촉매 물질 제조에서, 적당한 화합물 및(또는) 임의 촉매 성분 (예를 들면, 백금족 금속)의 착화합물을 벌크상 지지체 재료 상에 촉매 성분을 분산시키기 위해 이용할 수 있다. 본 명세서에서 "백금족 금속 화합물"로서 사용한 용어 "화합물"은 촉매의 하소나 이용시에 분해되거나 대개 금속 산화물인 촉매적 활성형으로 전환되는 모든 화합물, 착화합물 등을 의미한다. 1

종 이상의 촉매 성분의 수용성 화합물 또는 수분산성 화합물 또는 착화합물은, 지지체 재료 상에 촉매 화합물을 함침시키거나 침착시키는데 사용되는 액체가 촉매 금속의 다른 성분과 부반응하지 않고, 가열하고(거나) 진공 사용 하에서 증발 또는 분해에 의해 촉매로부터 제거될 수 있는 한 사용가능하다. 몇몇 경우에는, 촉매를 사용하여 작업시에 고온에 이르기 전까지는 액체 제거를 완수하지 못한다 (예를 들면, 결정수로 존재할 수 있음). 일반적으로는, 경제적 및 환경적 측면의 관점에서 볼 때, 가용성 화합물 또는 착화합물의 수용액이 바람직하다. 예를 들면, 적당한 수용성 백금족 금속 화합물에는 클로로백금산, 아민이 용해된 수산화백금, 염화로듐, 질산로듐, 헥사아민 염화로듐, 질산팔라듐 또는 염화팔라듐 등이 있다. 화합물 함유 액체를 촉매의 벌크상 지지체 입자의 기공에 함침시키고, 함침된 재료를 건조시키고, 바람직하게는 하소시켜 지지체 재료 상에 백금족 금속을 결합시킨다. 하소 단계 동안에, 또는 적어도 촉매를 사용하는 초기 단계 동안에 이러한 화합물이 촉매작용 활성 형태의 백금족 금속 또는 그의 화합물로 전환된다. 유사한 접근법으로 촉매 물질에 다른 성분을 혼입시킬 수 있다. 예를 들면, 산소 저장 성분을 수용액 형태로 백금족 금속 함유 내화 산화물 지지체에 혼입시킬 수 있다. 상기 목적을 위해 사용할 수 있는 수용성, 분해성 산소 저장 성분의 예에는 아세트산세륨, 아세트산프라세오디뮴, 질산세륨, 질산프라세오디뮴 등이 있으나, 이로써 제한되지는 않는다. 이어서, 함침된 재료를 공기 중에서 건조 및 하소시켜 백금족 금속과 근접하게 접촉되어 있는 산소 저장 성분의 산화물을 함유하는 제1 층을 수득한다.

산소 저장 성분을 촉매 물질에 벌크 형태로 혼합할 수 있다. "벌크 형태"는 산화세륨 및(또는) 산화프라세오디뮴이 직경 1 내지 15 미크론 이하의 미세하고 지지체 재료의 입자와 혼합될 수 있는 날개 입자로서 존재하는 것을 의미하며, 예를 들면 미국 특허 제4,714,694호 및 동 제4,727,052호에 기재되어 있으며, 이 두가지 특허를 본 명세서에서 참고로 인용하였다. 인용한 특허에서는 산화세륨입자를 활성 알루미나의 입자와 혼합시킴으로써, 예를 들면 산화세륨 화합물의 용액을 알루미나 입자에 함침시켜 산화세륨 화합물이 하소시에 알루미나 입자 내에 배치된 산화세륨으로 전환되는 것과 반대로 산화세륨이 고체 또는 벌크 형태로 존재하게 되는 것을 설명하고 있다.

촉매 물질은, 예를 들면 직경이 10 내지 20 미크론의 미크론-입도 범위의 입자를 갖는 미립자형으로 사용하는 것이 통상적이며, 이들은 슬러리로 형성될 수 있고, 당 업계에 공지된 바와 같이 담체 부재 상의 와쉬코트 (washcoat)로서 사용될 수 있다. 임의의 적당한 담체 부재가 사용될 수 있으며, 예를 들면 통로를 통한 유체 흐름을 위해 통로가 개방되도록 담체의 입구 또는 출구면으로부터 관통하여 연장되는 다수의 미세하고 평행한 기체 유로를 갖는 벌집형 담체를 사용할 수 있다. 통로의 유체 입구로부터 유체 출구로 통상 사실상 직선인 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하도록 촉매 물질이 "와쉬코트"로서 코팅되어 있는 벽으로 이루어진다. 담체 부재의 유로는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선형, 육각형, 타원형, 원형과 같은 임의의 적당한 횡단면 형상 및 크기일 수 있는 박벽 채널이다. 이러한 구조는 횡단면 1 in^2 당 약 60 내지 약 700 이상 "cpsi", 더욱 통상적으로는 200 내지 400 cpsi 가스 입구 개구 ("셀")을 포함할 수 있다. 이러한 벌집형 담체를, 예를 들면 코오디어라이트, 코오디어라이트-알파 알루미나, 질화규소, 지르코늄 멀라이트 (mullite), 스포두민 (spodumene), 알루미나-실리카 마그네시아, 규산지르코늄, 실리마나이트, 규산마그네슘, 산화지르코늄, 페탈라이트, α -알루미나 및 알루미노-실리케이트와 같은 세라믹류 재료로부터 형성할 수 있는 임의의 적당한 내화 재료로 만들 수 있다. 다르게는, 벌집형 담체는 내화 금속, 예를 들면 스테인레스강 또는 기타 적당한 철계 내부식성 합금으로 만들 수 있다. 코팅된 담체는 당 업계에 공지된 바와 같이 촉매 부재를 관통하는 가스 유로의 형성을 용이하게 하기 위해, 촉매 부재를 보호하도록 제작된 캐니스터 내에 배치된다.

벌집형 담체 상에 와쉬코트로서 침착시킨 경우, 촉매 물질의 다양한 촉매 성분의 양은, 체적 당 중량을 기준으로, 예를 들면 백금족 금속 성분의 경우 g/ft^3 (평방 피트 당 그램) 및 ; 촉매 물질의 경우 g/in^3 (평방 인치 당 그램)으로 보통 표시되며, 이는 이러한 척도가 상이한 벌집형 담체 기재 중의 상이한 가스 유로의 셀 크기를 나타내는데 적절하기 때문이다. 통상적인 자동차 배기 가스 촉매 전환 장치의 경우에는, 촉매 부재는 담체 상에 일반적으로는 약 0.5 내지 약 $6 \text{ g}/\text{in}^3$, 바람직하게는 약 1 내지 약 $5 \text{ g}/\text{in}^3$ 의 촉매 물질 와쉬코트를 포함한다. 본 발명에 사용하기 위한 통상적인 하류 촉매 물질은 백금, 팔라듐 및 로듐을 총 백금족 금속 부가량 $3.76 \text{ g}/\text{ft}^3$ 중에 1:14:1의 비율로 포함할 수 있다. 상류 촉매 부재 중 다양한 바람직한 성분량은 모두 금속으로서 계산하여 약 $50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 이상, 예를 들면 약 50 내지 $400 \text{ g}/\text{ft}^3$, 바람직하게는 75 내지 $400 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의 팔라듐 성분, 및 로듐, 루테늄 및 이리듐 성분으로 구성되는 군으로부터 선택된 0 내지 $20 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의 백금족 금속 성분, 및 0 내지 $60 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의 백금 성분이다. 목적하는 탄화수소의 산화 및 일산화탄소의 산화도 조절을 위해서는, 팔라듐양을 촉매 물질 중에 다른 백금족 금속의 양보다 더 많이 함유해야 한다. 바람직한 지지체 물질인 활성 알루미나는 지지체 내에 최대 약 $0.5 \text{ g}/\text{in}^3$, 바람직하게는 0.05 내지 $0.2 \text{ g}/\text{in}^3$ 양으로 혼입된 산화지르코늄 안정화제와 함께 약 0.5 내지 약 $3.5 \text{ g}/\text{in}^3$ 의 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 알칼리 토금속 성분의 양은 산화물로서 계산하여 약 0 내지 $0.6 \text{ g}/\text{in}^3$, 바람직하

계는 약 0.05 내지 약 0.5 g/in³이다. 희토류 금속 성분의 양은 산화물로서 계산하여 0.0 내지 0.6 g/in³, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5 g/in³이며, 산화란탄 및 산화네오디뮴이 바람직하다. 통상적으로, 촉매 물질은 담체 부재 상에 약 0.5 내지 약 6 g/in³의 부가량으로 코팅된다.

제1 근접 연결 촉매 부재의 체적, 즉 촉매 물질을 함유하는 통류 (flow-through)형 담체가 차지하는 체적은 촉매 부재가 받게되는 배기 가스를 생성하는 엔진 실린더 총체적의 약 10 내지 30 %일 수 있다. 일반적으로는, 제1 근접 연결 촉매 부재의 체적은 장치의 총 촉매 체적의 약 1/20 내지 약 1/2일 수 있다. 예를 들면, 장치가 2개의 촉매 부재만을 포함하는 경우에는, 예를 들면 제1 근접 연결 촉매 부재는 제2 근접 연결 촉매 부재의 약 1/4인 체적을 갖는다.

본 발명에 따른 배기 가스 처리 장치가 제1 및 제2 근접 연결 촉매 부재, 및 언더플로어 촉매 부재를 포함하는 경우에는, 제1 근접 연결 촉매 부재의 체적은 제2 근접 연결 촉매 부재의 약 1/2이 바람직하며, 또한 언더플로어 촉매 부재의 체적에 대한 제1 및 제2 촉매 부재의 총 체적 비율은 약 1:1 내지 1:3이 바람직하다.

본 발명의 배기 처리 장치의 특정 구조를 도 1을 참고하여 개략적으로 설명한다. 도 1은 자동차 (도시하지 않음)의 엔진 실 (14) (점선 윤곽으로 표시함) 내의 가솔린 엔진 (12) (점선 윤곽으로 표시함) 용의 배기 가스 처리 장치 (10)를 보여준다. 가솔린 엔진(12)은 엔진의 실린더로부터 배기 가스를 수집하고, 가스를 공통의 매니폴드 출구 (18)로 보내는 엔진 배기 매니폴드 (16)이 장착되어 있다. 배기 처리 장치 (10)에는 얇은 파이프 (22)를 통해 매니폴드 (16)로부터의 배기 가스를 제공받는 입구를 갖는 근접 연결된 상류 촉매 캐ニ스터 (20)이 포함되어 있다. 캐ニ스터 (20)은 배기 가스가 관통하는 1개 이상, 바람직하게는 2개의 촉매 부재를 하우징한다. 캐ニ스터 (20)과 엔진 (12)가 근접되어 있기 때문에, 캐ニ스터 내의 촉매 부재는 근접 연결 촉매를 포함한다. 장치 (10)은 배기 파이프 (26)에 의해 상류 캐ニ스터 (20)에 연결된 언더플로어 하류 캐ニ스터 (24)를 추가로 포함한다. 언더플로어 캐ニ스터 (24)는 상기에서 기재한 바와 같은 적당한 삼원 촉매 물질을 포함하는 하류 촉매 부재를 함유한다. 파이프 (22), 캐ニ스터 (20), 파이프 (26) 및 캐ニ스터 (24)는 모두 배기 가스가 흘러가는 유로의 일부이다. 언더플로어 캐ニ스터 (24)는 통상적으로 파이프 (28)을 통해 본 발명의 목적을 위한 처리 장치의 일부분으로서 고려되지 않은 머플러 (30) (점선 윤곽으로 도시함)에 연결된다. 머플러 (30)은 외부로 개방된 배기관 출구 (42)를 갖는 배기관 (32)에 연결된다.

도 2는 본 발명에 따른 배기 가스 처리 장치 (10a)의 단순한 실시양태의 개략도를 보여준다. 장치 (10a)에는 파이프 (26)을 통해 연결되는 근접 연결 상류 캐ニ스터 (20a)와 언더플로어 하류 캐ニ스터 (24)가 포함되어 있다. 근접 연결 캐ニ스터 (20a)은 사실상 산소 저장 성분이 없는 상류 촉매 물질을 포함하는 단일 근접 연결 촉매 부재 (120a)를 함유한다. 언더플로어 캐ニ스터 (24)는 산소 저장 성분을 포함하는 삼원 촉매 물질을 포함하는 하류 촉매 부재 (124)를 포함한다.

본 발명의 더욱 바람직한 실시양태를 도 3에 도시하였다. 이 실시양태에서, 장치 (10b)는 제1 근접 연결 촉매 부재 (120b) 및 제2 근접 연결 촉매 부재 (120c)을 각각 함유하는 2개의 근접 연결 캐ニ스터 (20b) 및 (20c)를 포함한다. 2개의 캐ニ스터는 직경 및(또는) 횡단면 형상이 상이한 2개의 근접 연결 촉매 부재를 수용하기 위해 사용된다. 예를 들면, 제1 근접 연결 촉매 부재 (120b)는 원형 횡단면 형상을 갖는 반면에 제2 근접 연결 촉매 부재 (120c)은 레이스트랙 형상 (즉, 2개의 측면은 둑글고 2개의 측면은 평행한 형상) 횡단면 형상을 갖는다. 2중 매니폴드 중급 트럭의 1개의 매니폴드로부터의 배기 가스에 관계된 특정의 실시양태에서, 촉매 부재 (120b)는 평방 인치 당 350 (cpsi)의 셀밀도 및 300 g/ft³의 Pd 부가량을 갖는 직경 7.62 cm (3 인치) 및 길이 7.62 cm (3 인치)의 원통형이고; 촉매 부재 (120c)는 350 cpsi의 셀밀도 및 100 g/ft³의 Pd 부가량을 갖는 8.6 cm×12.7 cm×9.75 cm (3.4 인치×5 인치×3.84 인치)로 측정된 타원형일 수 있다. 캐ニ스터 (24) 내의 언더플로어 촉매 부재는 350 cpsi의 셀밀도 및 100 g/ft³의 백금족 금속을 Pt:Pd:Rh의 비가 1:14:1로 갖는 8.08 cm×16.98 cm×12.7 cm (3.18 인치 × 6.68 인치 × 5 인치)로 측정된 레이스트랙형을 가질 수 있다. 촉매 부재를 관통하는 배기 가스 스트림 중의 압력 강하를 감소시키기 위해서, 담체 부재를 종래의 담체 부재 보다 얇은 셀벽을 갖도록 제조할 수 있다.

도 4는 근접 연결 캐ニ스터 (20d)가 2개의 인접한 촉매 부재, 즉 상류의 제1 근접 연결 촉매 부재 (120d) 및 하류의 제2 근접 연결 촉매 부재 (120d')를 함유하는 다른 실시양태를 설명한다. 제1 근접 연결 촉매 부재 (120d)는 산소 저장 성분이 없는 근접 연결 촉매 물질을 포함한다. 제2 근접 연결 촉매 부재 (50)은 촉매 부재 (48)로부터 하류에 배치되며, 바람직하게는 산소 저장 성분을 포함하는 삼원 촉매 물질을 포함한다. 제1 (120d) 및 제2 근접 연결 촉매 부재 (120d')는 서로가 매우 인접하게 배치되며, 대응하는 횡단면 치수를 갖는 것이 바람직하다. 따라서, 제1 및 제2 근접 연결 촉매는 단일 캐ニ스터에 배치되는 것이 편리하다. 또한, 인접한 촉매 부재는 바람직하게는 동일한 횡단면 가스 유로 밀도를 갖는다.

하기의 실시예는 본 발명의 더욱 완전한 이해를 제공하기 위해 제공된다. 본 발명의 개념 및 실행을 설명하기 위해 나타낸 구체적인 기술, 조건, 재료, 분량 및 기록 자료는 설명을 위한 것이며, 이로써 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

〈실시예 1〉

표면적 약 160 m²/g의 γ -알루미나 분말 738 g에 팔라듐 34.5 g을 함유한 질산팔라듐 수용액을 함침시켰다. 팔라듐 함유 알루미나 및 ZrO₂ 60.1 g을 형성하기에 충분량의 아세트산지르코늄 용액을 탈이온수와 함께 보울밀링시켜 슬러리를 형성하였다. La₂O₃ 114 g을 형성하기에 충분량의 질산란탄 용액, Nd₂O₃ 95.9 g을 형성하기에 충분량의 질산네오디뮴 용액, BaO 54 g을 형성하기에 충분량의 산화바륨 및 SrO 60 g을 형성하기에 충분량의 질산스트론튬 결정을 슬러리에 첨가하여 와쉬코트 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 약 48 중량%의 고형분을 함유하였다. 횡단면의 평방 인치 당 약 400개의 유로 ("cpsi")를 함유한 코오디어라이트 지지체를 와쉬코트 슬러리에 침지시켰다. 잉여분은 압축 공기를 이용하여 지지체에서 분출 제거시켰다. 450 °C에서 하소시킨 후에, 생성된 촉매 부재는 팔라듐 100 g/ft³, 알루미나 1.23 g/in³, La₂O₃ 0.19 g/in³, ZrO₂ 0.1 g/in³, 산화스트론튬 0.1 g/in³, BaO 0.1 g/in³ 및 Nd₂O₃ 0.16 g/in³을 함유하였고, 이를 촉매 부재 A로 지정했다.

〈실시예 2〉 (비교예)

실시예 1에 기재한 동일 부가량의 촉매 성분을 함께 갖는 촉매 물질의 2층 와쉬코트 층을 이용하여 촉매 부재를 제조하였다. 본 비교예에서 와쉬코트층은 공형성된 산화세륨-산화지르코늄 복합체 0.4 g/in³, 질산세륨으로서 슬러리에 도입된 산화세륨 0.3 g/in³ 및 질산세륨으로서 슬러리에 도입된 산화세륨 0.23 g/in³ 및 수산화세륨으로서 도입된 산화세륨 0.23 g/in³을 추가로 함유하였다. 최종 촉매 부재를 촉매 부재 B로 지정했다.

〈실시예 3〉 (시험)

직경 3.8 cm (1.5 인치) 및 길이 5.5 cm (3 인치)의 원통형 시험 샘플을 촉매 부재 A 및 B로부터 빼어내었다. 이 원통형 샘플의 측은 촉매 부재 내의 벌집형 통로의 축과 평행하였다. 각각의 코어를 950 °C에서 12 시간 동안 10 % 수증기로 개별적으로 에이징 (aging)시켰다. 에이징시킨 후에, 촉매화된 코어를 50,000 VHSV (기판 체적당 시간당 가스 체적; Gas Volume per Hour per Substrate Volume)하에 모의 배기 조성물 (공급 가스)이 담긴 실험실 반응기를 이용하여 평가하였다. 정상 상태의 가스 조성물은 CO 0.33 몰%, O₂ 0.41 몰%, CO₂ 16 몰%, H₂O 10 몰%, 탄화수소 (HC) 540 ppm, NO_x 1,540 ppm, 및 그 나머지는 N₂였다. 비정상 상태의 조성물은 CO 0.76 몰%, O₂ 0.67 몰%, CO₂ 15.80 몰%, H₂O 10 몰%, HC 528 ppm, NO_x 1,500 ppm, SO_x 45 ppm 및 그 나머지는 N₂였다. 반응기 온도를 주변 온도에서 500 °C로 점차적으로 상승시키면서 HC/CO/NO_x 전환율을 측정하였다. 화염이온화 검출기 (flame ionizer detector; FID)를 이용하여 탄화수소 농도를 측정하였고, 적외선 분석기를 사용하여 일산화탄소 농도를 측정하고, 화학발광 분석기 (chemiluminescent analyzer)를 사용하여 NO_x의 농도를 측정하였다. 소광 온도 결과를 하기 표 I에 나타내었다. 소광 온도는 50 % 전환이 이루어진 온도이다.

[표 1]

소광 온도

촉매 부재	HC	CO	NO _x
A	252 °C	228 °C	213 °C
B (비교예)	287 °C	258 °C	236 °C

표 1에 요약된 결과는 촉매 부재 A가 비교 촉매 부재 B보다 CO, HC 및 NO_x에 대한 소광 온도가 낮음을 나타내었다. 이는 산소 저장 성분이 없는 촉매 물질이 산소 저장 성분을 포함한 촉매 물질 보다 낮은 온도에서 더욱 효과적임을 나타내는 것이고, 또한 저온 시동 배기 가스의 처리를 위해서는 근접하게 연결된 위치, 바람직하게는 상류의 근접 연결 위치에 배치하는 것이 이롭다는 것을 나타낸다.

〈실시예 4〉

산화바륨을 함유하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1에 기재한 바와 같이 촉매 물질 와쉬코트를 제조하였다. 와쉬코트를 직경 7.62 cm (3 인치) 및 길이 7.62 cm (3 인치), 및 평방 인치 당 350개의 유로를 갖는 코오디어라이트 벌집형 담체에 도포시키고, 생성된 촉매 부재를 촉매 부재 C로 지정했다. 촉매 부재 B와 동일한 방식으로 비교 촉매 부재를 제조하여, 촉매 부재 D로 지정했다. 촉매 부재 C 및 D를 용기에 넣고, 엔진 배기 가스 스트림 4.6 L를 이용하여 85 시간 동안 에이징시켰다. 촉매 입구에서의 최대 엔진 배기 가스 온도는 920 °C이었다. 에이징 후에, 연방 시험 절차 (FTP) 1975에 따라 1.9 L 차량을 이용하여 촉매 부재를 평가하였다. CO/HC/NO_x 전환율 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

FTP 1975 - 차량 시험, 전환 효율

촉매 부재	전환율 (몰%)		
	CO	HC	NO _x
C	58.6 %	89.1 %	53.4 %
D (비교예)	69 %	86.5 %	47.2 %

표 2에 요약한 결과는 촉매 부재 C가 비교 촉매 부재 D 보다 HC 및 NO_x 전환율은 높고, CO 전환율은 낮음을 나타내었다. 비교 촉매 부재 D가 더 높은 CO 전환율을 나타낸 이유는 CO 전환율 향상시키는 것으로 공지된 산화세륨이 와쉬코트 중에 혼입되었기 때문이었다. 표 2의 자료는 촉매 부재 C에서는 산소 저장 성분인 산화세륨을 배제시킴으로써 근접 연결 촉매에서의 전환 반응이 조절되어 CO가 하류 촉매를 통과할 수 있게됨을 나타낸다. 상류의 근접 연결 위치에서 나타나는 고온 상태가 CO 산화열로 인해 심화될 수 있기 때문에, 근접 연결 촉매에서의 CO 산화를 저하시키면 보다 낮은 작동 온도와 보다 큰 내구성을 얻을 수 있을 것이다. 하류 촉매, 예를 들면 언더플로어 촉매로 이동한 CO는 산화되어, 하류 촉매가 비교적 냉각된 하류 위치에서도 보다 가온 조건하에 작동할 수 있게 되고, 더욱 효과적으로 배기 가스 오염물질을 제거할 수 있을 것이다. 비교 촉매 부재 D는 언더플로어 촉매로서는 유용하다.

〈실시예 5〉

A. 산소 저장 성분이 없는 상류의 근접 연결 촉매 물질의 제법

표면적 약 160 m²/g의 γ-알루미나 분말 738 g에 팔라듐 103.5 g을 함유한 질산팔라듐 수용액을 합침시켰다. 팔라듐 함유 알루미나 및 ZrO₂ 60.1 g을 형성하기에 충분량의 아세트산지르코늄 용액을 탈이온수와 함께 보울밀링시켜 슬러리를 형성하였다. La₂O₃ 114 g을 형성하기에 충분량의 질산란탄 용액을 슬러리에 첨가하고, Nd₂O₃ 95.9 g을 형성하기에 충분량의 질산네오디뮴 용액을 슬러리에 첨가하고, 또한 SrO 60 g을 형성하기에 충분량의 질산스트론튬 결정을 슬러리에 첨가하였다. 생성된 슬러리에는 48 중량%의 고형분이 함유되었다. 26.7 in³의 체적을 차지하고 평방 인치 당 약 400 개의 유로를 함유한 코오디어라이트 담체를 와쉬코트 슬러리에 침지시키고, 잉여분은 압축 공기를 이용하여 담체에서 분출 제거 시켰다. 450 °C에서 하소시킨 후에, 생성된 촉매 담체는 원통형으로, 직경 8.56 cm (3.37 인치), 길이 7.62 cm (3 인치)이며, 또한 팔라듐 300 g/ft³, 알루미나 1.23 g/in³, La₂O₃ 0.19 g/in³, ZrO₂ 0.1 g/in³, 산화스트론튬 0.1 g/in³, 및 Nd₂O₃ 0.16 g/in³을 함유하는 촉매 물질 1.78 g/in³을 가졌고, 이것을 촉매 부재 E로 지정했다.

B. 하류의 근접 연결 촉매 물질의 제법

1. 제 1층

표면적 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 γ -알루미나 분말 700 g에 팔라듐 31.9 g을 함유한 질산 팔라듐 수용액을 함침시켰다. 팔라듐 함유 알루미나, 약 100 Å 직경의 CeO_2 입자로부터 제조된 CeO_2 300 g을 함유하는 산화세륨의 질산 안정화 콜로이드성 분산액, CeO_2 500 g을 형성하기에 충분량의 질산세륨 결정, La_2O_3 100 g을 형성하기에 충분량의 질산란탄 결정, BaO 60 g을 형성하기에 충분량의 아세트산바륨, ZrO_2 140 g을 형성하기에 충분량의 아세트산지르코늄 용액, 및 공형성된 산화세륨-산화지르코늄 분말 500 g (20 중량%의 CeO_2 를 함유하며 표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 임)을 아세트산과 함께 보울밀링시켜 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 미리 분쇄시킨 NiO 입자 70 g과 탈이온수 중에서 추가로 혼합하여 약 48 중량% 고형분을 함유하는 와쉬코트 적층 슬러리를 형성하였다. 횡단면의 평방 인치 당 약 400개의 유로를 함유하는 코오디어라이트 담체를 와쉬코트 슬러리에 침지시키고, 잉여분은 압축 공기를 이용하여 담체에서 분출 제거시켰다. 450°C 에서 하소시킨 후에, 생성된 촉매 담체는 팔라듐 55 g/in^3 , 알루미나 0.7 g/in^3 , CeO_2 0.8 g/in^3 , La_2O_3 0.1 g/in^3 , ZrO_2 0.14 g/in^3 , BaO 0.06 g/in^3 , 산화세륨-산화지르코늄 복합체 0.5 g/in^3 , 및 NiO 0.07 g/in^3 을 함유하였다.

2. 제2 층

제1 층에서 사용한 것과 동일한 유형의 알루미나 분말 700 g에 팔라듐 31.9 g을 함유한 질산팔라듐 용액을 함침시켰다. 팔라듐 함유 알루미나, La_2O_3 100g을 형성하기에 충분량의 질산란탄 결정, Nd_2O_3 100 g을 형성하기에 충분량의 질산네오디뮴 결정, ZrO_2 100g을 형성하기에 충분량의 질산지르코늄 결정 및 SrO 100 g을 형성하기에 충분량의 질산스트론튬 결정을 탈이온수와 함께 보울밀링시켜 30 중량%의 고형분을 함유하는 와쉬코트 적층 슬러리를 형성하였다. 이 촉매의 제1층 부분에서 제1층으로 적층된 담체를 제2층 슬러리에 침지시켰다. 잉여분을 압축 공기를 이용하여 분출 제거시키고, 건조시키고, 450°C 에서 하소시키며, 담체는 팔라듐 55 g/in^3 , 알루미나 0.7 g/in^3 , La_2O_3 0.1 g/in^3 , Nd_2O_3 0.1 g/in^3 , ZrO_2 0.1 g/in^3 및 SrO 0.1 g/in^3 을 함유하는 와쉬코트 1.13 g/in^3 을 추가로 함유하였다. 최종 촉매화된 담체에는 팔라듐 110 g/in^3 이 함유되어 있었고, 이것을 촉매 부재 F로 지정했다.

C. 언더플로어 촉매 물질의 제법

1. 제1 층

표면적 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 γ -알루미나 분말 700 g에 팔라듐 37.2 g을 함유한 질산팔라듐 수용액을 함침시켰다. 표면적 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 산화세륨-산화지르코늄 복합체 (CeO_2 20 중량%) 350 g에 팔라듐 0.81 g을 함유한 수산화백금 아민 수용액을 함침시켰다. 백금 0.81 g 모두는 함침되었다. 팔라듐 함유 알루미나, 백금 함유 산화세륨-산화지르코늄 복합체, La_2O_3 52.5 g을 형성하기에 충분량의 질산란탄 결정, Nd_2O_3 70 g을 형성하기에 충분량의 질산네오디뮴 결정, ZrO_2 35 g을 형성하기에 충분량의 아세트산지르코늄 용액, 및 SrO 175 g을 형성하기에 충분량의 질산스트론튬 결정을 탈이온수와 함께 보울밀링시켜, 45 중량%의 고형분을 함유하는 와쉬코트 적층 슬러리를 형성하였다. 횡단면의 평방 인치 당 약 400개의 유로를 갖는 코오디어라이트 담체를 와쉬코트 슬러리에 침지시키고, 잉여분은 압축 공기를 이용하여 담체에서 분출 제거시켰다. 생성된 촉매화 담체는 직경 10.16 cm (4인치), 길이 25.4 cm (10인치)이며, 450°C 에서 하소시킨 뒤에 팔라듐 91.88 g/in^3 , 백금 2.0 g/in^3 , 알루미나 1.0 g/in^3 , 산화세륨-산화지르코늄 복합체 0.5 g/in^3 , La_2O_3 0.075 g/in^3 , Nd_2O_3 0.1 g/in^3 , ZrO_2 0.05 g/in^3 및 SrO 0.25 g/in^3 이 함유되어 있었다.

2. 제2 층

제1 층에서 사용한 것과 동일한 유형의 산화세륨-산화지르코늄 복합체 600 g에 로듐이 함유된 수산화백금 아민 수용액을 함침시켰다. 백금 및 로듐 함유 산화세륨-산화지르코늄 복합체, Part A에서 사용한 것과 동일한 유형의 알루미나 분말 250 g, ZrO_2 37.5 g을 형성하기에 충분량의 아세트산지르코늄 용액을 탈이온수와 함께 보울밀링시켜, 약 30 중량%의 고형분을 함유하는 와쉬코트 적층 슬러리를 형성하였다. 이 촉매의 제1층 부분에서 제1층으로 적층된 담체를 제2층 슬러리에 침지시켰다. 잉여분은 압축 공기를 이용하여 분출 제거시키고, 건조시키고, 450°C 에서 하소시키며, 담체는 백금 4.56 g/in^3

g/ft³, 로듐 6.56 g/ft³, 알루미나 0.5 g/in³, 산화세륨-산화지르코늄 복합체 1.2 g/in³ 및 ZrO₂ 0.075 g/in³을 함유한 와쉬 코트 1.78 g/in³을 추가로 함유하였다. 최종 촉매 담체는 125.6 in³의 체적이었고, 팔라듐 91.875 g/ft³, 로듐 6.56 g/ft³, 및 백금 6.56 g/ft³을 함유하였고, 이것을 촉매 부재 G로 지정했다.

〈실시예 6〉

촉매 부재 E 및 G를 800 °C의 배기 가스 온도에서 75 시간 동안 엔진 배기 가스 중에서 에이징시켰다. 에이징시킨 후에, 본 발명에 따른 배기 가스 처리 장치를 촉매 부재 E가 제1 근접 연결 위치에 배치되고, 촉매 부재 F가 제2 근접 연결 위치에 배치되고, 촉매 부재 G가 언더플로어 촉매 위치에 배치되도록 하였다. 따라서, 본 발명의 상기 실시양태의 배기 가스 처리 장치에는 사실상 산소 저장 성분이 없는 제1 근접 연결 촉매 E (촉매 부재 E) 및 산소 저장 성분을 포함하는 하류 언더플로어 촉매 G를 포함한다. 장치를 2.4 L의 엔진을 갖는 차량에 연결하고, 이 차량을 연방 시험 절차 ("FTP") 1975에 따라 시험하였다. 배기관의 방출물을 측정하였고, 하기의 표 3에 나타낸 바와 같이 "California Ultra Low Emission Vehicle (ULEV)" 기준 미만임을 발견하였다.

[표 3]

	NMHC*	CO	NO _x
	(g/mile)	(g/mile)	(g/mile)
최대 ULEV	0.04	1.75	0.2
시험 E + G	0.027	0.745	0.044

* 비메탄 탄화수소

표 III의 자료에서는 본 발명에 따라 기재된 배기 가스 처리 장치가 새로운 캘리포니아 환경 자원청의 ULEV 방출물 조건을 충족시킴을 보여준다.

〈실시예 7〉

촉매 부재 H, I 및 J를 실시예 6의 촉매 부재 E, F 및 G 각각과 동일한 방식으로 제조하였다. 촉매 부재 H는 21 in³, 촉매 부재 I는 55 in³, 및 촉매 부재 J는 92 in³이었다. 시험하기 전에, 촉매 부재 H 및 I를 820 °C의 배기 가스 입구 온도에서 75 시간 동안 엔진 배기 가스 중에서 에이징시켰다. 촉매 부재 J를 800 °C의 배기 가스 입구 온도에서 엔진 배기 가스 중에서 5시간 동안 에이징시켰다. 근접 연결 촉매로서 촉매 부재 H 및 I를, 언더플로어 촉매로서 촉매 부재 J를 포함하는 배기 가스 처리 장치를 4.7 L 엔진을 갖는 차량에 장착하고, 연방 시험 절차 ("FTP") 1975에 따라 시험하였다. 전환율 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표 4]

NMHC*%	CO %	NO _x %
98.3	97.1	96.2

* 비메탄 탄화수소

표 4의 자료에서는 에이징시킨 후에라도 촉매 부재 H, I 및 J를 포함하는 장치가 통상이 차량이 방출하는 탄화수소 2.0 g/마일, 일산화탄소 10 g/마일 및 NO_x 3 g/마일에 대한 충분한 전환 활성을 제공하여 엄격한 CARB의 기준을 충족시킴을 보여준다.

본 발명을 특정의 실시양태를 참고하여 상세히 기재하였으나, 상기의 판단 및 이해에 근거하여 기재한 실시양태의 다수의 변경물이 있음은 당업계의 숙련자들에게는 자명할 것이며, 이러한 변경물을 본 명세서에 첨부된 청구의 범위 내에 포함시키고자 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 탄화수소의 산화를 촉매하는데 효과적인 상류 촉매 물질을 포함하고, 내화 금속 산화물 제1 지지체 상에 분산된 백금 족 금속 성분을 포함하며, 사실상 산소 저장 성분이 없는 상류 촉매 부재; 및

(b) 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 하류 촉매 물질을 포함하고, 내화 금속 산화물 지지체 상에 분산된 1종 이상의 촉매 금속 성분을 포함하며, 산소 저장 성분을 추가로 포함하는 하류 촉매 부재를 포함하며, 배기 가스 스트림의 유로를 한정하는 엔진의 배기 가스 스트림 중에 함유된 오염물질을 감소시키는 엔진 배기 가스의 처리 장치.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 상류 촉매 부재가 제1 근접 연결 촉매 부재를 포함하고, 상류 촉매 물질의 백금족 금속 성분이 팔라듐 성분을 포함하는 장치.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 하류 촉매 물질이 로듐 성분을 포함하는 장치.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 상류 촉매 물질이 사실상 로듐이 없는 것인 장치.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 하류 촉매 부재가 언더플로어 촉매 부재를 포함하는 장치.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 하류 촉매 부재가 제2 근접 연결 촉매 부재를 포함하고, 상기 하류 촉매 물질이 팔라듐 성분 및 산소 저장 성분을 포함하는 장치.

청구항 7.

제6항에 있어서, 삼원 촉매 물질을 포함하는 언더플로어 촉매 부재를 추가로 포함하는 장치.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 제1 근접 연결 촉매 부재 및 제2 근접 연결 촉매 부재가 다른 횡단면 치수를 가지며, 별도의 캐니스터 내에 배치되는 장치.

청구항 9.

제7항에 있어서, 제1 근접 연결 촉매 부재 및 제2 근접 연결 촉매 부재가 유사한 횡단면 치수를 가지며, 동일한 캐니스터 내에 배치되는 장치.

청구항 10.

제7항에 있어서, 상기 제1 및 제2 촉매 부재 각각이 팔라듐을 포함하는 촉매 물질을 포함하고, 상기 언더플로어 촉매 부재의 삼원 촉매 물질이 로듐을 포함하는 장치.

청구항 11.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 상류 촉매 물질이 산화네오디뮴 및 산화란탄으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속 산화물을 포함하는 장치.

청구항 12.

(a) 탄화수소의 산화를 촉매하는데 효과적인 제1 촉매 물질을 포함하고, 내화 금속 산화물 제1 지지체 상에 분산된 팔라듐 촉매 성분을 포함하며, 여기서 제 1촉매 물질은 사실상 로듐 및 산소 저장 성분을 함유하지 않는 제1 근접 연결 촉매 부재;

(b) 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 제2 촉매 물질을 포함하는 제2 근접 연결 촉매 부재; 및

(c) 오염물질의 삼원 제거에 효과적인 제3 촉매 물질을 포함하는 언더플로어 촉매 부재를 포함하며, 여기서 1종 이상의 제2 근접 연결 하류 촉매 부재 및 언더플로어 촉매 부재가 산소 저장 성분을 포함하는, 배기 가스 스트림의 유로를 한정하는 엔진 배기 가스 스트림 중에 함유된 오염물질을 감소시키는 엔진 배기 가스의 처리 장치.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 제1 촉매 물질이 1종 이상의 알칼리 토금속 산화물, 산화세륨 또는 산화프라세오디뮴 이외의 희토류 금속 산화물, 및 산화지르코늄을 포함하는 장치.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 제1의 근접 연결 촉매 부재가 0.5 내지 3.5 g/in³의 활성 알루미나, 팔라듐 금속으로 계산하여 50 내지 400 g/ft³의 팔라듐 성분, 및 산화물로 계산하여 0.05 내지 0.5 g/in³의 1종 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함하는 장치.

청구항 15.

제14항에 있어서, 상기 제1 근접 연결 촉매 부재가

0.05 g/in³ 내지 0.4 g/in³의 산화스트론튬;

지지체 물질에 혼입된 0.05 내지 0.5 g/in³의 산화지르코늄; 및

0.0 내지 0.6 g/in³의 산화란탄 및 산화네오디뮴으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 희토류 금속 산화물을 포함하는 장치.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 제1 근접 연결 촉매 부재가 60 내지 300 g/ft³의 백금족 금속 성분을 포함하고, 백금족 금속 성분이 팔라듐 성분을 주로 포함하는 장치.

청구항 17.

제15항에 있어서, 상기 제1 근접 연결 촉매 부재가 75 내지 300 g/ft³의 백금족 금속 성분을 포함하는 장치.

청구항 18.

제16항에 있어서, 상기 제1 근접 연결 촉매 부재가 0.75 내지 2.0 g/in³의 활성 알루미나 지지체 물질; 및,

0.05 내지 0.4 g/in³의 산화스트론튬;

0.05 내지 0.2 g/in³의 산화바륨;

0.025 내지 0.3 g/in³의 산화란탄;

0.025 내지 0.3 g/in³의 산화네오디뮴; 및

0.05 내지 0.5 g/in³의 산화지르코늄

으로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 성분을 포함하는 장치.

청구항 19.

제14 내지 16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 근접 연결 촉매 부재가 300 g/ft³의 팔라듐, 1.23 g/in³의 알루미나, 0.19 g/in³의 산화란탄, 0.1 g/in³의 산화지르코늄, 0.1 g/in³의 산화스트론튬 및 0.16 g/in³의 산화네오디뮴을 포함하고;

상기 제2 근접 연결 촉매 부재가 110 g/ft³의 팔라듐, 1.4 g/in³의 알루미나, 0.8 g/in³의 산화세륨, 0.5 g/in³의 산화세륨-산화지르코늄 복합체, 0.24 g/in³의 산화지르코늄, 0.2 g/in³의 산화란탄, 0.1 g/in³의 산화네오디뮴, 0.1 g/in³의 산화스트론튬, 0.07 g/in³의 산화니켈 및 0.06 g/in³의 산화바륨을 포함하며;

상기 언더플로어 촉매가 91.9 g/ft³의 팔라듐, 6.56 g/ft³의 로듐, 6.56 g/ft³의 백금, 1.5 g/in³의 알루미나, 1.7 g/in³의 산화세륨-산화지르코늄 복합체, 0.1 g/in³의 산화네오디뮴, 0.25 g/in³의 산화스트론튬, 0.125 g/in³의 산화지르코늄, 및 0.075 g/in³의 산화란탄을 포함하는 장치.

청구항 20.

배기 가스가 엔진의 배기 가스 출구로부터, 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 상류 촉매 물질을 포함하고, 내화 무기 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속 성분을 포함하며, 사실상 산소 저장 성분이 없는 상류 촉매 부재로 흐르고, 이어서 적어도 탄화수소의 산화에 효과적인 하류 촉매 물질 및 1종 이상의 산소 저장 성분을 포함하는, 제1 근접 연결 촉매 부재의 1종 이상의 하류 촉매 부재로 흐르는 것을 포함하는, 배기 가스 출구를 갖는 엔진의 배기 가스의 처리 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 상기 상류 촉매가 근접 연결 촉매이며, 배기 가스 중의 일산화탄소 중 10 % 이상을 1종 이상의 하류 촉매에 의해 전환시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 배기 가스 중의 일산화탄소 중 25 % 이상을 1종 이상의 하류 촉매에 의해 전환시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 23.

제21항에 있어서, 배기 가스 중의 일산화탄소 중 30 % 이상을 1종 이상의 하류 촉매에 의해 전환시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 24.

제21항에 있어서, 배기 가스 중의 일산화탄소 중 40 % 이상을 1종 이상의 하류 촉매에 의해 전환시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 25.

제11항에 있어서, 상기 상류 촉매 물질이 산화네오디뮴을 포함하는 장치.

청구항 26.

배기 가스가 출구로부터 제6항에 나타낸 바와 같은 엔진 배기 가스의 처리 장치로 흐르는 것을 포함하는, 배기 가스 출구를 갖는 엔진의 배기 가스의 처리 방법.

청구항 27.

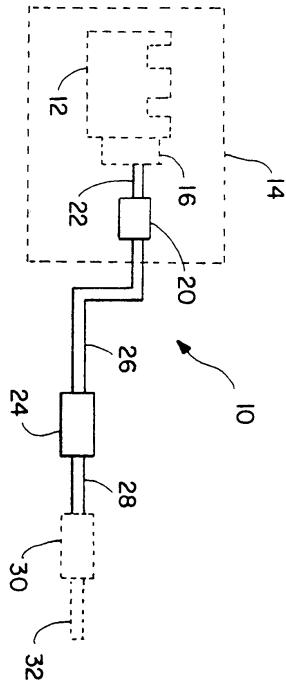
배기 가스가 출구로부터 제11항에 나타낸 바와 같은 엔진 배기 가스의 처리 장치로 흐르는 것을 포함하는, 배기 가스 출구를 갖는 엔진의 배기 가스의 처리 방법.

청구항 28.

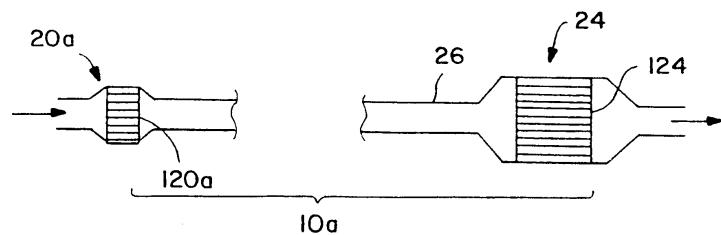
제27항에 있어서, 상류 촉매 물질의 백금족 금속 성분이 팔라듐 성분을 포함하는 방법.

도면

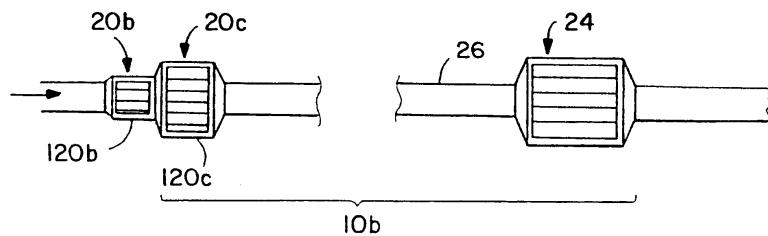
도면1



도면2



도면3



도면4

