



등록특허 10-2064620



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월09일  
(11) 등록번호 10-2064620  
(24) 등록일자 2020년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 23/44* (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)  
*B01J 23/42* (2006.01) *B01J 37/025* (2006.01)  
*F01N 3/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7010520

(22) 출원일자(국제) 2012년09월21일  
심사청구일자 2017년09월21일

(85) 번역문제출일자 2014년04월21일

(65) 공개번호 10-2014-0073533

(43) 공개일자 2014년06월16일

(86) 국제출원번호 PCT/IB2012/055030

(87) 국제공개번호 WO 2013/042080  
국제공개일자 2013년03월28일

(30) 우선권주장  
11182585.7 2011년09월23일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
WO2010083313 A2\*  
JP08323150 A  
WO2010077843 A2

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 31 항

심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 HC 및 CO 가스 전환율을 향상시키기 위한, 팔라듐 지지체 물질로서 세리아 조성물을 함유하는  
층상 구조를 갖는 디젤 산화 촉매

### (57) 요 약

층상 디젤 산화 촉매(DOC)는 a) 담체 기재; b) b1) 담체 기재 상에 위치하는 제 1 층 및 b2) 제 1 층 상에 위치하는 제 2 층을 포함하는 디젤 산화 촉매 물질을 포함하며, 이 때 상기 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 2 층은 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고, 상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

(72) 발명자

**푼케 알프레드**

독일 38179 발레 임 도르페 36체

**힐겐도르프 마르쿠스**

독일 30539 하노버 아네캄프스트라쎄 49 에프

**뮐러-스타흐 토르스텐**

독일 30163 하노버 야코비스트라쎄 24

**겔라흐 올가**

독일 67071 루드비히afen 칼-딜린거-스트라쎄 18

**웨이 신이**

미국 뉴저지주 08540 프린스턴 세이레 드라이브 58

**호크 제프리**

미국 뉴저지주 08902 노쓰 브런스워크 루크 스트리트 1374

**성 시양**

미국 뉴욕주 10128 뉴욕 300 이 90번 스트리트 아파트 5디

**로쓰 스텐리**

미국 펜실베니아주 19067 앤들리 크레스트뷰 웨이 167

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

a) 담체 기재; 및

b) b1) 담체 기재 상에 위치하는 제 1 층, b2) 제 1 층 상에 위치하는 제 2 층, 및 b3) 제 2 층 상에 위치하는 제 3 층을 포함하는 디젤 산화 촉매 물질;

을 포함하는 층상 디젤 산화 촉매(DOC)로서, 이 때

상기 제 1 층이, 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고, 임의적으로 백금을 포함하고,

상기 제 2 층이, 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고,

상기 제 3 층이, 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고,

상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮은, 층상 디젤 산화 촉매.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 0:1 내지 1.1:1인, 층상 디젤 산화 촉매.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 1:0 내지 1.1:1인, 층상 디젤 산화 촉매.

#### 청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비 대 상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비의 비가 0.9 이하인, 층상 디젤 산화 촉매.

#### 청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 층의 지지체 물질이 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 85중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

#### 청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 층의 지지체 물질이 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

#### 청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 층의 지지체 물질이  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 개질제를 추가로 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층의 지지체 물질이 알루미나, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-지르코니아, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아, 티타니아-알루미나 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 5중량% 이하의 세리아 함량을 갖는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 층이 6 내지  $60\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 팔라듐을 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 1 층이 15 내지  $40\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 백금을 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 30 내지  $180\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 백금 및 팔라듐을 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 디젤 산화 촉매 물질이 30 내지  $240\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 백금 및 팔라듐을 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 층이 탄화수소 저장 화합물을 추가로 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 층상 디젤 산화 촉매가 담체 기재와 제 1 층 사이에 위치하는 언더코트 층을 추가로 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 언더코트 층이 알루미나를 포함하는, 층상 디젤 산화 촉매.

### 청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 담체 기재가 관통 유동(flow-through) 기재 또는 벽면 유동(wall flow) 기재인, 층상 디젤 산화 촉매.

**청구항 18**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 담체 기재가 코디어라이트, 코디어라이트-알루미나, 질화규소, 탄화규소, 지르콘 뮬라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 규산지르콘, 실리마나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페탈라이트, 알루미나, 알루모실리케이트 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 19**

제 1 항에 있어서,

상기 제 3 층이 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고,

상기 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮은, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

상기 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비 대 상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비의 비가 0.9 이하인, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 21**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 제 3 층의 지지체 물질이 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 22**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 제 3 층의 지지체 물질이 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 23**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 제 3 층의 지지체 물질이  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 개질제를 추가로 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 24**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 제 3 층이 2 내지  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 팔라듐을 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 25**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 제 3 층이 4 내지  $16\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 백금을 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 26**

제 19 항 또는 제 20 항에 있어서,

상기 제 3 층이 탄화수소 저장 화합물을 추가로 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 27**

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 충상 디젤 산화 촉매가 디젤 엔진의 기상 배기가스 스트림을 처리하기 위한 시스템에 포함되고,

상기 시스템이

배기가스 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기가스 도관; 및

충상 디젤 산화 촉매 복합체와 유체 연통되는, 촉매화된 매연 필터(CSF), 선택적인 촉매적 환원(SCR) 제품, NO<sub>x</sub> 저장 및 환원(NSR) 촉매 제품중 하나 이상

을 추가로 포함하는, 충상 디젤 산화 촉매.

**청구항 28**

(i) 담체 기재를 제공하는 단계;

(ii) 임의적으로, 담체 기재 상에 언더코트 층을 도포하는 단계;

(iii) 담체 기재 또는 언더코트 층 상에 제 1 층을 도포하는 단계;

(iv) 제 1 층 상에 제 2 층을 도포하는 단계; 및

(v) 제 2 층 상에 제 3 층을 도포하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 충상 디젤 산화 촉매의 제조 방법으로서, 이 때

상기 제 1 층이, 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고, 임의적으로 백금을 포함하고,

상기 제 2 층이, 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고,

상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮고,

상기 제 3 층이, 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고, 임의적으로 백금을 포함하고,

상기 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 상기 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮은, 제조 방법.

**청구항 29**

배기가스 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기가스 도관;

담체 기재가 벽면 유동 기재 또는 관통 유동 기재인, 제 1 항에 따른 충상 디젤 산화 촉매; 및

충상 디젤 산화 촉매 복합체와 유체 연통되는, 촉매화된 매연 필터(CSF), 선택적인 촉매적 환원(SCR) 제품, NO<sub>x</sub> 저장 및 환원(NSR) 촉매 제품중 하나 이상

을 포함하는, 디젤 엔진의 기상 배기가스 스트림을 처리하는 시스템.

**청구항 30**

제 29 항에 있어서,

상기 시스템이 촉매화된 매연 필터를 포함하고, 상기 충상 디젤 산화 촉매가 촉매화된 매연 필터 이전(upstream)에 위치하는, 시스템.

**청구항 31**

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 충상 디젤 산화 촉매를 디젤 엔진의 기상 배기가스 스트림을 처리하기 위해 사용하는 방법.

**발명의 설명**

## 기술 분야

[0001]

본 발명은 팔라듐 지지체 물질로서 세리아를 함유하는, 특히 디젤 엔진 배기가스를 처리하기 위한 충상 산화 촉매에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002]

린번(lean burn) 엔진, 예를 들어 디젤 엔진 및 린번 가솔린 엔진의 작동은 사용자에게 탁월한 연료 경제성을 제공하고, 연료 희박 조건하에 높은 공기/연료 비에서 작동되기 때문에 기상 탄화수소 및 일산화탄소의 방출이 매우 낮다. 특히, 디젤 엔진은 또한 연료 경제성, 내구성 및 저속에서 높은 토크(torque)를 발생시키는 능력 면에서 가솔린 엔진보다 상당한 이점을 제공한다. 그러나, 배기가스의 관점에서 디젤 엔진은 스파크 점화 엔진 보다 더욱 심각한 문제를 제공한다. 배기가스 문제는 미립자 물질(PM), 산화질소( $\text{NO}_x$ ), 미연소 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)에 관련되어 있다.  $\text{NO}_x$ 는 특히 일산화질소(NO) 및 이산화질소( $\text{NO}_2$ )를 비롯한 산화질소의 다양한 화학적 종류를 기재하는데 사용되는 용어이다.

[0003]

내화성 금속 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속(PGM) 같은 귀금속을 포함하는 산화 촉매는 탄화수소 및 일산화탄소 기상 오염물질의 이산화탄소 및 물로의 산화를 촉진시킴으로써 이들 오염물질 둘 다를 전환시키기 위하여 디젤 엔진의 배기가스를 처리하는데 사용하는 것으로 알려져 있다. 이러한 촉매는 통상 디젤 산화 촉매(DOC)로 불리는 단위, 또는 더욱 간단하게 촉매적 전환제에 함유되었는데, 이는 디젤 동력 엔진으로부터의 배기 가스 유동 경로에 위치되어 배기가스가 대기중으로 배기되기 전에 배기ガ스를 처리한다. 전형적으로는, 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 침착되는 세라믹 또는 금속 기재 담체 상에서 디젤 산화 촉매를 형성시킨다. 또한, 기상 HC, CO 및 미립자 물질의 가용성 유기 분획(SOF)의 전환에 덧붙여, 내화성 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속을 함유하는 산화 촉매는 일산화질소(NO)의 이산화질소( $\text{NO}_2$ )로의 산화를 촉진시킨다.

[0004]

당 업계에 널리 공지되어 있는 바와 같이, 내연 기관의 배기가스를 처리하는데 사용되는 촉매는 엔진 작동의 초기 저온-시동 기간 같은 비교적 저온 작동 기간동안 딜 효과적인데, 엔진 배기가스가 배기ガ스 중 유독 성분의 효율적인 촉매적 전환에 충분할 정도로 높은 온도를 갖지 않기 때문이다. 이를 위하여, 당 업계에서는 기상 오염물질, 통상 탄화수소를 흡착하고 이들을 초기 저온-시동 기간동안 보유하기 위하여 촉매적 처리 시스템의 일부로서 제올라이트일 수 있는 흡착제 물질을 포함시키는 것이 공지되어 있다. 배기ガ스 온도가 증가함에 따라, 흡착된 탄화수소는 흡착제로부터 떨어져나가고 더욱 고온에서 촉매적 처리를 받는다. 이와 관련하여, US 5,125,231 호는 저온 탄화수소 흡착제 및 산화 촉매로서 백금족 금속-도핑된 제올라이트의 사용을 개시한다.

[0005]

상기 논의된 바와 같이, 내화성 금속 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속(PGM)을 포함하는 산화 촉매는 디젤 엔진으로부터의 배기가스를 처리하는데 사용하는 것으로 공지되어 있다. 백금(Pt)은 연료 황의 존재하에 희박 조건하에서 고온 숙성 후에, DOC에서 CO 및 HC를 산화시키는데 가장 효과적인 백금족 금속으로 남아있다. 그럼에도 불구하고, 팔라듐(Pd)계 촉매를 사용하는 주요 이점 중 하나는 Pt에 비해 Pd의 더욱 저렴한 비용이다. 그러나, Pd계 DOC는 전형적으로 특히 HC 저장 물질과 함께 사용될 때 CO 및 HC의 산화를 위한 더 높은 연소(light-off) 온도를 나타내어, HC 및/또는 CO 연소의 지연을 야기할 수 있다. Pd 함유 DOC는 파라핀을 전환시키고/시키거나 NO를 산화시키는 Pt의 활성을 망가뜨릴 수 있으며, 또한 촉매를 황으로 오염되기 더욱 쉽게 만들 수 있다. 이를 특징은 전형적으로 특히 엔진 온도가 대부분의 구동 조건에서 250°C 미만으로 유지되는 소형 디젤 용도에서 린번 작동시 산화 촉매로서 Pd를 사용하지 못하게 한다. 배기ガ스 규제가 더욱 엄격해짐에 따라, 개선된 성능, 예를 들어 연소 성능을 제공하는 디젤 산화 촉매(DOC) 시스템을 개발하고자 하는 것이 지속적인 목표가 되고 있다.

[0006]

WO 2010/133309 호는 Pd가 풍부한 디젤 산화 촉매 및 압축 점화/디젤 엔진으로부터의 CO 및 HC 배기ガ스의 산화 용 촉매로서의 이들의 용도를 개시한다.

[0007]

WO 2010/083313 호는 2개 이상, 특히 3개의 별도의 층을 포함하는 디젤 산화 촉매에 관한 것으로, 이 때 상기 층 중 적어도 하나는 팔라듐 및 백금 같은 백금족 금속(PGM) 성분 대부분과 별도의 층에 존재하는 산소 저장 화합물(OSC)을 함유한다.

[0008]

US 2008/045405 호는 미연소 탄화수소 및 일산화탄소의 산화 및 산화질소의 환원 같은 배기ガ스의 처리를 위한 디젤 산화 촉매를 개시한다. 더욱 구체적으로, US 2008/045405 호는 2개의 명료하게 상이한 분자량 비 Pt:Pd를

함유하는 2개의 별도의 워시코트(washcoat) 층을 포함하는 워시코트 조성물에 관한 것이다.

[0009] 그러나, 이들 종래 기술의 DOC는 여전히 HC 및 CO의 만족스럽지 못한 방출을 보여준다. 또한, 이들 종래 기술의 DOC의 탄화수소 저장능은 촉매의 촉매 활성을 희생시켜야 향상된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 결과적으로, 본 발명은 촉매의 촉매 활성을 희생시키지 않고서도 탄화수소 저장능을 최대화하기 위하여 층상 구조를 갖는 디젤 산화 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 CO 및 미연소 HC의 산화 및 감소를 지속적으로 뒷받침하여 HC 및 CO의 방출을 최소화할 수 있는 DOC를 제공하는 것이었다. 마지막으로, 본 발명의 목적은 DOC를 제조하는데 통상적으로 사용되는 귀금속 성분의 희소성 및 결과적으로 비용 때문에, 촉매 조성물중 감소된 양의 백금을 함유하여 촉매 효율을 감소시키지 않으면서 DOC의 비용을 감소시킬 수 있는 DOC를 제공하는 것이다. 또한, DOC의 다른 성분, 예를 들어 제올라이트, 세리아 및 팔라듐을 가능한한 효율적으로 이용하는 것이 또한 목적이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] a) 담체 기재; b) b1) 담체 기재 상에 위치하는 제 1 층 및 b2) 제 1 층 상에 위치하는 제 2 층을 포함하는 디젤 산화 촉매 물질을 포함하는 층상 디젤 산화 촉매(DOC)가 제공되는데, 이 때 상기 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 2 층은 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고, 상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

[0012] (i) 담체 기재를 제공하는 단계; (ii) 임의적으로 담체 기재 상에 언더코트 층을 도포하는 단계; (iii) 담체 기재 또는 언더코트 층 상에 제 1 층을 도포하는 단계; (iv) 제 1 층 상에 제 2 층을 도포하는 단계; (v) 임의적으로 제 2 층 상에 제 3 층을 도포하는 단계를 포함하는, 이러한 층상 디젤 산화 촉매의 제조 방법이 또한 제공되는데, 이 때 상기 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 2 층은 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고, 상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮으며, 상기 제 3 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

[0013] 배기ガ스 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기ガ스 도관; 담체 기재가 벽면 유동 기재 또는 관통 유동 기재인 상기 정의된 층상 디젤 산화 촉매; 및 층상 디젤 산화 촉매 복합체와 유체 연통되는, 촉매화된 매연 필터(CSF), 선택적인 촉매적 환원(SCR) 제품, NO<sub>x</sub> 저장 및 환원(NSR) 촉매 제품중 하나 이상을 포함하는, 디젤 엔진의 기상 배기ガ스 스트림을 처리하는 시스템이 또한 제공된다.

[0014] 또한, 배기ガ스 스트림을 상기 정의된 층상 디젤 산화 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 디젤 배기ガ스 스트림을 처리하는 방법이 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 샘플 A), B), C), D) 및 E)에 따른 DOC를 사용하는 디젤 배기ガ스의 처리로부터 수득된 CO 연소 곡선을 도시한다. "촉매 입구 T/°C"로 표시된 다이어그램의 x-축은 개별적인 촉매 입구 온도(°C)를 보여주며, 120°C 내지 280°C인 한편, "CO-Eff/%"로 표시된 y-축은 CO의 CO<sub>2</sub>로의 산화의 상응하는 효능(%)을 보여주며 0% 내지 100%이다. 본 발명에 따른 샘플 A)의 값은 점을 갖는 실선으로 표시되고, 본 발명에 따른 샘플 B)의 값은 점선으로 표시되며, 본 발명에 따른 샘플 C)의 값은 과선으로 표시되고, 본 발명에 따르지 않는 샘플 D)의 값은 굵은 선으로 표시되며, 본 발명에 따르지 않는 샘플 E)의 값은 십자 표시가 있는 굵은 선으로 표시된다.

도 2는 샘플 A), B), C), D) 및 E)에 따른 DOC를 사용하는 디젤 배기ガ스의 처리로부터 수득되는 HC 연소 곡선을 도시한다. "촉매 입구 T/°C"라고 표시된 다이어그램의 x-축은 개별적인 촉매 입구 온도(°C)이고 120°C 내지 280°C인 한편, "HC-Eff/%"라고 표시된 y-축은 HC의 CO<sub>2</sub>로의 산화의 상응하는 효능(%)을 보여주며 0% 내지 100%이다. 본 발명에 따른 샘플 A)의 값은 점을 갖는 실선으로 표시되고, 본 발명에 따른 샘플 B)의 값은 점선으로 표시되며, 본 발명에 따른 샘플 C)의 값은 파선으로 표시되고, 본 발명에 따르지 않는 샘플 D)의 값은 굵은 선으로 표시되며, 본 발명에 따르지 않는 샘플 E)의 값은 십자 표시가 있는 굵은 선으로 표시된다.

도 3은 샘플 A), B), C), D) 및 E)에 따른 DOC를 사용하는 디젤 배기ガ스의 처리로부터 수득되는 50% 전환율(CO) 및 70% 전환율(HC)에서의 HC 및 CO 연소 온도를 도시한다. 다이어그램의 x-축은 개별적인 샘플 A) 내지 E)를 보여주는 한편, "50% 전환율에서의 CO 연소/°C" 및 "70% 전환율에서의 HC 연소/°C"로 표시된 y-축은 각각 CO의 50%가 CO<sub>2</sub>로 산화되는 상응하는 온도 및 HC의 70%가 CO<sub>2</sub>로 산화되는 상응하는 온도를 보여주며, 100°C 내지 260°C이다. CO 전환율 값은 빛금친 막대로서 표시되고, HC 전환율 값은 파선 막대로서 표시된다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

본 발명은 a) 담체 기재; b) b1) 담체 기재 상에 위치하는 제 1 층 및 b2) 제 1 층 상에 위치하는 제 2 층을 포함하는 디젤 산화 촉매 물질을 포함하는 층상 디젤 산화 촉매(DOC)에 관한 것으로, 이 때 상기 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 2 층은 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고, 상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

[0017]

일반적으로, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 0:1 내지 1.1:1이다.

[0018]

그러므로, 본 발명은 또한 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 0:1 내지 1.1:1인 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0019]

마찬가지로, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 1:0 내지 1.1:1, 더욱 바람직하게는 10:1 내지 1.5:1, 더욱 더 바람직하게는 5:1 내지 2:1, 가장 바람직하게는 2:1의 비이되, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 비보다 더 낮다.

[0020]

그러므로, 본 발명은 또한 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 1:0 내지 1.1:1, 바람직하게는 10:1 내지 1.5:1, 더욱 바람직하게는 5:1 내지 2:1, 가장 바람직하게는 2:1인 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0021]

본 발명에 따라, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다. 바람직하게는, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비 대 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비의 비는 0.9 이하이다.

[0022]

따라서, 본 발명은 또한 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비 대 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비의 비가 0.9 이하인 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0023]

본 발명에 따라, 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함한다. 바람직하게는, 제 1 층의 팔라듐 물질은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상, 더욱 바람직하게는 85중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 95중량% 이상, 가장 바람직하게는 100중량%의 양으로 세리아를 포함한다.

[0024]

따라서, 본 발명은 제 1 층의 지지체 물질이 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상, 바람직하게는 85중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95중량% 이상, 가장 바람직하게는 100중량%의 양으로 세리아를 포함하는 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0025]

바람직하게는, 제 1 층의 지지체 물질은 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함한다.

[0026]

따라서, 본 발명은 제 1 층의 지지체 물질이 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함하는 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0027]

바람직하게는, 제 1 층의 지지체 물질은 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, HfO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YbO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdO, WO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 및

이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 개질제를 추가로 포함한다.

[0028] 그러므로, 본 발명은 제 1 층의 지지체 물질이  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 개질제를 추가로 포함하는 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0029] 가장 바람직하게는, 제 1 층의 지지체 물질은  $\text{CeO}_2$ : 45중량%,  $\text{ZrO}_2$ : 43.5중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 8중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 2중량% 및  $\text{HfO}_2$ : 1.5중량%로 이루어진 세리아-지르코니아 물질을 포함한다.

[0030] 본 발명에 따라, 제 2 층의 지지체 물질은 금속 산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 제 2 층의 지지체 물질은 알루미나, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-지르코니아, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아, 티타니아-알루미나 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함한다.

[0031] 그러므로, 본 발명은 제 2 층의 지지체 물질이 알루미나, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미나, 알루미나-지르코니아, 티타니아-실리카, 티타니아-지르코니아, 티타니아-알루미나 및 이들중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 산화물을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0032] 본 발명에 따라, 제 2 층의 금속 산화물이 알루미나, 더욱 바람직하게는 감마 알루미나 또는 활성화된 알루미나(예컨대, 감마 또는 에타 알루미나)를 포함하는 것이 또한 바람직하다. 바람직하게는, 활성화된 알루미나는 60 내지  $300\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 90 내지  $200\text{m}^2/\text{g}$ , 가장 바람직하게는 100 내지  $180\text{m}^2/\text{g}$ 의, BET 표면적 측정에 따라 결정된 비표면적을 갖는다.

[0033] 제 2 층이 5중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1중량% 이하의 세리아 함량을 갖는 것이 또한 바람직하다.

[0034] 그러므로, 본 발명은 제 2 층이 5중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1중량% 이하의 세리아 함량을 갖는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0035] 일반적으로, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면 제 1 층의 팔라듐 함량에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 1 층은 6 내지  $60\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 팔라듐을 포함한다.

[0036] 따라서, 본 발명은 제 1 층이  $6\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 팔라듐을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0037] 일반적으로, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면 제 1 층의 백금 함량에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 1 층은  $15\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 백금을 포함한다.

[0038] 그러므로, 본 발명은 제 1 층이  $15\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 백금을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0039] 일반적으로, 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면 제 2 층의 백금과 팔라듐의 총 함량에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 2 층은  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 백금과 팔라듐을 포함한다.

[0040] 그러므로, 본 발명은 제 2 층이  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 백금과 팔라듐을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0041] 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면 디젤 산화 촉매 물질의 백금과 팔라듐의 총량에 관한 한 특별한 제한은 없으나, 디젤 산화 촉매 물질이  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 백금과 팔라듐을 포함하는 것이 바람직하다.

[0042] 그러므로, 본 발명은 디젤 산화 촉매 물질이  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 백금과 팔라듐을 포함하는, 상기 정

의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0043] 바람직하게는, 제 2 층은 탄화수소 저장 화합물, 바람직하게는 제올라이트를 추가로 포함한다. 존재하는 경우, 제 2 층은 0.1 내지  $1\text{g}/\text{ft}^3$ , 바람직하게는 0.3 내지  $0.8\text{g}/\text{ft}^3$ , 더욱 바람직하게는  $0.5\text{g}/\text{ft}^3$ 의 총량으로 탄화수소 저장 화합물을 포함한다.

[0044] 그러므로, 본 발명은 제 2 층이 탄화수소 저장 화합물, 바람직하게는 제올라이트를 추가로 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0045] 전형적으로는, ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, SCO, CFI, SGF, CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFR, IHW, ISV, ITE, ITH, ITW, IWR, IWW, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LIT, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NSI, OBW, OFF, OSI, OSO, OWE, PAR, PAU, PHI, PON, RHO, RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBS, SBT, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SGT, SOD, SOS, SSY, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, UEI, UFI, UOZ, USI, UTL, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON 또는 이들중 하나 이상의 혼합물의 구조 유형 같은 제올라이트/알루미노실리케이트의 임의의 구조 유형을 사용할 수 있다.

[0046] 제올라이트는 포자사이트, 카바사이트, 클리놉틸로라이트, 모데나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성(ultrastable) 제올라이트 Y, ZSM-5 제올라이트, ZSM-12 제올라이트, SSZ-3 제올라이트, SAPO 5 제올라이트, 오프레타이트 또는 베타 제올라이트 같은 천연 또는 합성 제올라이트일 수 있다. 바람직한 제올라이트 물질은 높은 실리카 대 알루미나 비를 갖는다. 제올라이트는 25:1 이상, 바람직하게는 50:1 이상의 실리카:알루미나 몰비를 가질 수 있으며, 25:1 내지 1000:1, 50:1 내지 500:1 뿐만 아니라 25:1 내지 300:1, 100:1 내지 250:1 또는 35:1 내지 180:1의 유용한 범위도 예시된다. 바람직한 제올라이트는 ZSM, Y 및 베타 제올라이트를 포함한다. 특히 바람직한 베타 제올라이트는 US 6,171,556 호에 개시된 유형이다. 제올라이트는 그의 H-형태 및/또는 그의 Na-형태로 존재할 수 있다. 또한, 제올라이트는 금속-도핑될 수 있다.

[0047] 디젤 산화 촉매가 담체 기재와 제 1 층 사이에 위치하는 언더코트 층을 추가로 포함하는 것이 또한 바람직하며, 언더코트 층은 바람직하게는 알루미나, 더욱 바람직하게는 감마-알루미나를 포함한다.

[0048] 그러므로, 본 발명은 담체 기재와 제 1 층 사이에 위치하는 언더코트 층을 추가로 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것으로, 상기 언더코트 층은 바람직하게는 알루미나, 더욱 바람직하게는 감마-알루미나를 포함한다.

[0049] 본 발명에 따라, 담체 기재는 관통 유동 기재 또는 벽면 유동 기재일 수 있다.

[0050] 따라서, 본 발명은 담체 기재가 관통 유동 기재 또는 벽면 유동 기재인, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0051] 본 발명의 디젤 산화 촉매에 유용한 벽면 유동 기재는 기재의 종방향 축을 따라 연장되는 복수개의 미세하고 실질적으로 평행한 유동 통로를 갖는다. 각각의 통로는 기재 본체의 한쪽 말단에서 차단되며, 교대되는 통로는 반대쪽 말단에서 차단된다. 이러한 모노리식(monolithic) 담체는 단면 1제곱인치( $(2.54\text{cm})^2$ )당 약 400개 이하의 유동 통로(또는 "셀")를 함유할 수 있으나, 훨씬 더 적은 수를 이용할 수도 있다. 예를 들어, 담체는 1제곱인치당 7 내지 400개, 바람직하게는 100 내지 400개의 셀("cpsi")을 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 난형, 삼각형, 육각형인 단면을 가질 수 있거나, 다른 다각형 형상이다.

[0052] 바람직한 벽면 유동 기재는 코디어라이트, 알파-알루미나, 탄화규소, 질화규소, 지르코니아, 멀라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카-마그네시아 또는 규산지르코늄 같은 세라믹-형 물질, 또는 스테인레스 강 같은 내화성 금속으로 구성된다. 바람직한 벽면 유동 기재는 코디어라이트 및 탄화규소로 제조된다. 이러한 물질은 배기가스 스트림을 처리함에 있어서 만나게 되는 환경, 특히 고온을 견딜 수 있다. 세라믹 벽면 유동 기재는 전형적으로 약 40 내지 70의 공극률을 갖는 물질로 제조된다. 이와 관련하여 사용되는 용어 "공극률"은 DIN 66133에 따른 수은 공극률 측정에 따라 결정되는 것으로 이해된다. 본 발명에 따라, 벽면 유동 기재는 38 내지 75의 공극률을 갖는 것이 바람직하다.

[0053] 담체 기재가 코디어라이트, 코디어라이트-알루미나, 질화규소, 탄화규소, 지르콘 블라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 규산지르콘, 규선석, 규산마그네슘, 지르콘, 염장석, 알루미나, 알루모실리케이트 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것이 또한 바람직하다.

[0054] 그러므로, 본 발명은 담체 기재가 코디어라이트, 코디어라이트-알루미나, 질화규소, 탄화규소, 지르콘 블라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 규산지르콘, 규선석, 규산마그네슘, 지르콘, 염장석, 알루미나, 알루모실리케이트 및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0055] 일반적으로, 층상 디젤 산화 촉매의 층의 수에 관한 한 특별한 제한이 없다. 단, 디젤 산화 촉매 물질은 적어도 b1) 담체 기재 상에 위치하는 제 1 층, b2) 제 1 층 상에 위치하는 제 2 층을 포함하는데, 이 때 상기 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 2 층은 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐과 백금을 포함하고, 상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮으며, 층상 디젤 산화 촉매의 층의 수는 변할 수 있다. 바람직하게는, 층상 디젤 산화 촉매는 b3) 제 2 층 상에 위치하는 제 3 층을 추가로 포함하고, 이 때 상기 제 3 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

[0056] 그러므로, 본 발명은 b3) 제 2 층 상에 위치하는 제 3 층을 추가로 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것으로, 상기 제 3 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

[0057] 본 발명에 따라, 제 3 층이 존재하는 경우, 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다. 바람직하게는, 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비 대 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비의 비는 0.9 이하이다.

[0058] 그러므로, 본 발명은 또한 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비 대 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비의 비가 0.9 이하인, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0059] 본 발명에 따라, 제 3 층이 존재하는 경우, 제 3 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함한다. 바람직하게는, 제 3 층의 지지체 물질은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상, 더욱 바람직하게는 85중량% 이상, 가장 바람직하게는 95중량% 이상의 양으로 세리아를 포함한다.

[0060] 그러므로, 본 발명은 제 3 층의 지지체 물질이 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 65중량% 이상, 바람직하게는 85중량% 이상, 더욱 바람직하게는 95중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0061] 바람직하게는, 제 3 층의 지지체 물질은 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함한다.

[0062] 그러므로, 본 발명은 제 3 층의 지지체 물질이 지르코니아 및/또는 알루미나를 추가로 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0063] 바람직하게는, 제 3 층의 지지체 물질은  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 개질제를 추가로 포함한다.

[0064] 그러므로, 본 발명은 제 3 층의 지지체 물질이  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{YbO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NdO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  및 이들 중 둘 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 개질제를 추가로 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0065] 가장 바람직하게는, 제 3 층의 지지체 물질은  $\text{CeO}_2$ : 45중량%,  $\text{ZrO}_2$ : 43.5중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 8중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 2중량% 및  $\text{HfO}_2$ : 1.5중량%로 이루어진 세리아-지르코니아 물질을 포함한다.

[0066] 일반적으로, 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면, 제 3

총의 팔라듐 함량에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 3 층은 2 내지  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 팔라듐을 포함한다.

[0067] 따라서, 본 발명은 제 3 층이 2 내지  $30\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 팔라듐을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0068] 일반적으로, 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비가 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮기만 하면, 제 3 층의 백금 함량에 관한 한 특별한 제한이 없다. 바람직하게는, 제 3 층은 4 내지  $16\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 백금을 포함한다.

[0069] 따라서, 본 발명은 제 3 층이 4 내지  $16\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 백금을 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0070] 바람직하게는, 제 3 층은 탄화수소 저장 화합물, 바람직하게는 제올라이트를 추가로 포함한다. 존재하는 경우, 제 3 층은 0.1 내지  $1\text{g}/\text{ft}^3$ , 바람직하게는 0.3 내지  $0.8\text{g}/\text{ft}^3$ , 더욱 바람직하게는  $0.5\text{g}/\text{ft}^3$ 의 양으로 탄화수소 저장 화합물을 포함한다.

[0071] 따라서, 본 발명은 제 3 층이 탄화수소 저장 화합물, 바람직하게는 제올라이트를 추가로 포함하는, 상기 정의된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.

[0072] 전형적으로, 제올라이트/알루미노실리케이트의 임의의 구조 유형을 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 제 2 층에 대해 언급된 구조 유형을 참조한다.

[0073] 디젤 엔진의 기상 배기ガ스 스트림을 처리하기 위한 통합 시스템에 본 발명의 층상 디젤 산화 촉매를 사용할 수 있다.

[0074] 따라서, 본 발명은 또한 디젤 엔진의 기상 배기ガ스 스트림을 처리하기 위한 시스템에 포함되는, 상기 정의되는 층상 디젤 산화 촉매에 관한 것으로, 상기 시스템은 배기ガ스 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기 가스 도관 및 층상 디젤 산화 촉매 복합체와 유체 연통되는, 촉매화된 매연 필터(CSF), 선택적인 촉매적 환원(SCR) 제품,  $\text{NO}_x$  저장 및 환원(NSR) 촉매 제품 중 하나 이상을 추가로 포함한다.

[0075] 본 발명에 따른 디젤 촉매 물질의 각 층은 상기 기재된 개별적인 지지체 물질을 함유하는 워시코트(washcoat) 조성물로부터 제조된다. 결합제 및 안정화제 같은 다른 첨가제도 워시코트 조성물에 포함될 수 있다. 미국 특허 제 4,727,052 호에 개시되어 있는 바와 같이, 활성화된 알루미나 같은 다공성 지지체 물질을 열에 의해 안정화시켜, 고온에서 감마에서 알파로의 바람직하지 못한 알루미나 상 변환을 지연시킬 수 있다. 마그네슘, 바륨, 칼슘 및 스트론튬, 바람직하게는 스트론튬 및 바륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리토금속 성분으로부터 안정화제를 선택할 수 있다. 존재하는 경우, 안정화제 물질을 코팅에 약  $0.01\text{g}/\text{in}^3(\text{g}/(2.54\text{cm})^3)$  내지  $0.15\text{g}/\text{in}^3(\text{g}/(2.54\text{cm})^3)$ 로 첨가한다.

[0076] 제 1 층은 담체 기재 또는 언더코트 층의 표면 상에 배치된다. 제 2 층은 담체 기재 또는 언더코트 층 상으로 도포된 제 1 층 상에 배치된다. 또한, 제 3 층이 제 2 층 상에 배치됨을 알 수 있다. 소정 층이 그가 도포되는 기재 또는 층을 부분적으로 침투할 수 있음을 알아야 한다.

[0077] 상기 언급된 워시코트 조성물을 제조하기 위해서는, 상기 기재된 적합한 지지체 물질 상에 적합한 Pt 및/또는 Pd 성분 전구물질을 분산시키는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 수용성 또는 수분산성 Pt 및/또는 Pd 성분 전구물질을 적합한 지지체 물질 상에 함침시킨 다음 건조 및 고정 단계를 수행한다. 적합한 Pt 및/또는 Pd 성분 전구물질은 예를 들어 염화백금칼륨, 티오시안산백금암모늄, 아민-가용화된 수산화백금, 클로로백금산, 질산팔라듐 등을 포함한다. 다른 적합한 전구물질이 당 업자에게 명백하다. 함침된 지지체 물질을 바람직하게 건조시켜 그 위에 Pt 및/또는 Pd 성분을 고정시킨다. 일반적으로, 건조 온도는 60 내지  $250^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 90 내지  $210^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는 100 내지  $150^\circ\text{C}$ 이다. 임의의 적합한 대기 중에서 건조를 수행할 수 있으며,  $\text{N}_2$  또는 공기가 바람직하다. 건조 후, 마지막으로 적합한 하소 및/또는 아세트산을 사용한 처리 같은 다른 적합한 방법에 의해 지지체 물질 상에 Pt 및/또는 Pd 성분을 고정시키는 것이 바람직하다. 일반적으로, Pt 및/또는 Pd 성분이 비수용성 형태로 되는 임의의 방법이 적합하다. 일반적으로, 하소 온도는 250 내지  $800^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 350 내지  $700^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는 400 내지  $600^\circ\text{C}$ 이다. 임의의 적합한 대기 중에서 하소를 수행할 수

있는데,  $N_2$  또는 공기가 바람직하다. 예를 들어 하소에 의해 촉매 활성 원소 Pt 및/또는 Pd 또는 개별적인 산화물이 수득된다. 본 발명과 관련하여 사용되는, 최종적으로 수득되는 층상 디젤 산화 촉매에 존재하는 용어 "백금" 또는 "팔라듐"은 촉매 활성 원소 Pt 및/또는 Pd, 또는 이들의 산화물, 또는 원소 Pt 및/또는 Pd 및 이들의 산화물의 혼합물의 형태인 Pt 및/또는 Pd 성분에 관한 것임을 알아야 한다.

[0078] 그러므로, 본 발명은 또한 (i) 담체 기재를 제공하는 단계; (ii) 임의적으로 담체 기재 상에 언더코트 층을 도포하는 단계; (iii) 담체 기재 또는 언더코트 층 상에 제 1 층을 도포하는 단계; (iv) 제 1 층 상에 제 2 층을 도포하는 단계; (v) 임의적으로 제 2 층 상에 제 3 층을 도포하는 단계를 포함하는, 상기 정의된 층상 디젤 산화 촉매의 제조 방법에 관한 것으로, 이 때 상기 제 1 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 2 층은 금속 산화물을 포함하는 지지체 물질 상에 각각 함침된 팔라듐 및 백금을 포함하고, 상기 제 1 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮으며, 상기 제 3 층은 지지체 물질의 총 중량에 기초하여 45중량% 이상의 양으로 세리아를 포함하는 지지체 물질 상에 함침된 팔라듐을 포함하고 임의적으로 백금을 포함하며, 상기 제 3 층의 백금 대 팔라듐 중량비는 제 2 층의 백금 대 팔라듐 중량비보다 더 낮다.

[0079] 또한, 본 발명은 배기가스 매니폴드를 통해 디젤 엔진과 유체 연통되는 배기가스 도관; 담체 기재가 벽면 유동 기재 또는 관통 유동 기재인 상기 정의된 층상 디젤 산화 촉매; 및 층상 디젤 산화 촉매 복합체와 유체 연통되는, 촉매화된 매연 필터(CSF), 선택적인 촉매적 환원(SCR) 제품,  $NO_x$  저장 및 환원(NSR) 촉매 제품중 하나 이상을 포함하는, 디젤 엔진의 기상 배기가스 스트림을 처리하는 시스템에 관한 것이다.

[0080] 바람직하게는, 이 시스템에서, 존재하는 경우, 층상 디젤 산화 촉매는 촉매화된 매연 필터 이전에 위치한다.

[0081] 그러므로, 본 발명은 촉매화된 매연 필터를 포함하는 상기 정의된 디젤 엔진의 기상 배기가스 스트림을 처리하는 시스템에 관한 것으로, 이 때 상기 층상 디젤 산화 촉매는 촉매화된 매연 필터 이전에 위치한다.

[0082] 배기가스 도관에 사용하기 적합한 SCR 제품은 전형적으로는  $O_2$ 를 임의의 과량의  $NH_3$ 와 반응시켜  $N_2$  및  $H_2O$ 를 생성시킴을 촉진시켜,  $NH_3$ 가 대기 중으로 방출되지 않도록 할 수 있다. 적합한 SCR 제품은 예를 들어 US 4,961,917 호 및 US 5,516,497 호에 기재되어 있다. 적합한 SCR 제품은 촉진제와 제올라이트의 총 중량의 약 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 약 1 내지 5중량%의 양으로 제올라이트에 전형적으로 존재하는 철 및 구리 촉진제중 하나 또는 둘 다를 포함한다. 전형적인 제올라이트는 CHA 골격 구조를 나타낼 수 있다.

[0083] 마지막으로, 본 발명은 배기 가스 스트림을 상기 정의된 층상 디젤 산화 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 디젤 엔진의 기상 배기가스 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다.

[0084] 하기에서는, 하기 실시예에 의해 본 발명을 추가로 예시한다.

#### 실시예

##### 1. 촉매 제조

###### 본 발명에 따른 샘플 A)

[0088] 제 1(바닥) 층을 위해, 질산팔라듐 용액을 고다공성 감마-알루미나 0.75g/in<sup>3</sup>에 첨가하여 Pd 22g/ft<sup>3</sup>를 생성시켰다. 생성된 프릿(frit)을 물 및 아세트산에 분산시키고, 25 $\mu m$ 의 입자 크기 d<sub>90</sub>까지 밀링시켰다. 이 슬러리에,  $ZrO_2$  43.5중량%,  $CeO_2$  45중량%,  $La_2O_3$  8중량%,  $Pr_6O_{11}$  2중량% 및  $HfO_2$  1.5중량%로 이루어진 물질 0.75g/in<sup>3</sup>를 분산시키고, 7 $\mu m$ 의 입자 크기 d<sub>90</sub>까지 밀링시켰다. 최종 슬러리를 모노리스에 코팅하고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0089] 제 2(중간) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나 1.5g/in<sup>3</sup>를 질산팔라듐 수용액으로 함침시켜 30g/ft<sup>3</sup>의 최종 건조 Pd 함량을 생성시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 아민 안정화된 하이드록소 Pt IV 촉체로서 백금을 갖는 백금 용액을 첨가하여 60g/ft<sup>3</sup>의 건조 Pt 함량을 제공하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정한 후, 슬러리를 16 $\mu m$ 의 입자 크기 d<sub>90</sub>까지 밀링시켰다. 이어, 슬러리를 제 1 층 상에 코팅시키고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0090] 제 3(상부) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $0.25\text{g/in}^3$  와  $\text{ZrO}_2$  43.5중량%,  $\text{CeO}_2$  45중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  8중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  2중량% 및  $\text{HfO}_2$  1.5중량%로 이루어진 물질  $0.5\text{g/in}^3$  를 혼합하고, 질산팔라듐의 수용액으로 함침시켜,  $8\text{g/ft}^3$  의 최종 건조 Pd 함량을 제공하였다. 이어, 함침된 물질을 물 및 아세트산에 분산시키고,  $20\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링하였다. H-베타 제올라이트  $0.5\text{g/in}^3$  를 45%의 고형분 함량까지 물에 침지시켰다. 귀금속 함유 슬러리를 H-베타 제올라이트 함유 슬러리와 혼합하고,  $15\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시킨 다음, 제 2 층 상에 코팅시키고 공기 중에서  $110^\circ\text{C}$  에서 건조시키고 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  에서 하소시켰다.

#### 본 발명에 따른 샘플 B)

[0092] 제 1(바닥) 층을 위해, 질산팔라듐 용액을 고다공성 감마-알루미나( $0.75\text{g/in}^3$ ) 와 100% 세리아 물질( $0.75\text{g/in}^3$ ) 의 혼합물에 첨가하여 Pd  $36\text{g/ft}^3$  를 생성시켰다. 생성된 프릿을 물 및 아세트산에 분산시키고,  $7\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시켰다. 최종 슬러리를 모노리스에 코팅하고 공기 중에서  $110^\circ\text{C}$  에서 건조시키고 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  에서 하소시켰다.

[0093] 제 2(중간) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $1.5\text{g/in}^3$  를 질산팔라듐 수용액으로 함침시켜  $26\text{g/ft}^3$  의 최종 건조 Pd 함량을 생성시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 아민 안정화된 하이드록소 Pt IV 착체로서 백금을 갖는 백금 용액을 첨가하여  $52\text{g/ft}^3$  의 건조 Pt 함량을 제공하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정한 후, 슬러리를  $16\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시켰다. 이어, 슬러리를 제 1 층 상에 코팅시키고 공기 중에서  $110^\circ\text{C}$  에서 건조시키고 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  에서 하소시켰다.

[0094] 제 3(상부) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나( $0.25\text{g/in}^3$ ) 와 100% 세리아 물질( $0.5\text{g/in}^3$ ) 을 혼합하고, 질산팔라듐의 수용액으로 함침시켜,  $8\text{g/ft}^3$  의 최종 건조 Pd 함량을 제공하였다. 이어, 함침된 물질을 물 및 아세트산에 분산시키고,  $20\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링하였다. H-베타 제올라이트  $0.5\text{g/in}^3$  를 45%의 고형분 함량까지 물에 침지시켰다. 귀금속 함유 슬러리를 H-베타 제올라이트 함유 슬러리와 혼합하고,  $15\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시킨 다음, 제 2 층 상에 코팅시키고 공기 중에서  $110^\circ\text{C}$  에서 건조시키고 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  에서 하소시켰다.

#### 본 발명에 따른 샘플 C)

[0096] 제 1(바닥) 층을 위해, 질산팔라듐 용액을 고다공성 감마-알루미나( $0.75\text{g/in}^3$ ) 와 100% 세리아 물질( $0.75\text{g/in}^3$ ) 의 혼합물에 첨가하여 Pd  $30\text{g/ft}^3$  를 생성시켰다. 생성된 프릿을 물 및 아세트산에 분산시키고,  $7\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시켰다. 최종 슬러리를 모노리스에 코팅하고 공기 중에서  $110^\circ\text{C}$  에서 건조시키고 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  에서 하소시켰다.

[0097] 제 2(상부) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $1\text{g/in}^3$  를 질산팔라듐 수용액으로 함침시켜  $30\text{g/ft}^3$  의 최종 건조 Pd 함량을 생성시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 아민 안정화된 하이드록소 Pt IV 착체로서 백금을 갖는 백금 용액을 첨가하여  $60\text{g/ft}^3$  의 건조 Pt 함량을 제공하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정한 후, 슬러리를  $16\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시켰다. H-베타 제올라이트를 45%의 고형분 함량까지 물에 침지시켰다. 귀금속 함유 슬러리를 H-베타 제올라이트 함유 슬러리와 혼합하고,  $15\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시킨 다음, 제 1 층 상에 코팅시키고 공기 중에서  $110^\circ\text{C}$  에서 건조시키고 공기 중에서  $450^\circ\text{C}$  에서 하소시켰다.

#### 본 발명에 따르지 않는 샘플 D)

[0099] 제 1(바닥) 층을 위해, 질산팔라듐 용액을 고다공성 감마-알루미나  $0.75\text{g/in}^3$  에 첨가하여 Pd  $22\text{g/ft}^3$  를 생성시켰다. 생성된 프릿을 물 및 아세트산에 분산시키고,  $25\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시켰다. 이 슬러리에 고다공성 감마-알루미나  $0.75\text{g/in}^3$  를 분산시키고  $7\mu\text{m}$  의 입자 크기  $d_{90}$  까지 밀링시켰다. 최종 슬러리를 모노리스에 코

팅하고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0100] 제 2(중간) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $1.5\text{g/in}^3$ 를 질산팔라듐 수용액으로 함침시켜  $30\text{g/ft}^3$ 의 최종 건조 Pd 함량을 생성시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 아민 안정화된 하이드록소 Pt IV 착체로서 백금을 갖는 백금 용액을 첨가하여  $60\text{g/ft}^3$ 의 건조 Pt 함량을 제공하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정한 후, 슬러리를  $16\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링시켰다. 이어, 슬러리를 제 1 층 상에 코팅시키고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0101] 제 3(상부) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $0.75\text{g/in}^3$ 를 질산팔라듐의 수용액으로 함침시켜,  $8\text{g/ft}^3$ 의 최종 건조 Pd 함량을 제공하였다. 이어, 함침된 물질을 물 및 아세트산에 분산시키고,  $20\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링하였다. H-베타 제올라이트  $0.5\text{g/in}^3$ 를 45%의 고형분 함량까지 물에 침지시켰다. 귀금속 함유 슬러리를 H-베타 제올라이트 함유 슬러리와 혼합하고,  $15\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링시킨 다음, 제 2 층 상에 코팅시키고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0102] 본 발명에 따르지 않는 샘플 E)

[0103] 제 1(바닥) 층을 위해, 고다공성 감마-알루미나  $1\text{g/in}^3$ 를 물 및 아세트산에 분산시키고  $15\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링시켰다. 최종 슬러리를 모노리스에 코팅하고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0104] 제 2(중간) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $1.5\text{g/in}^3$ 를 질산팔라듐 수용액으로 함침시켜  $28\text{g/ft}^3$ 의 최종 건조 Pd 함량을 생성시켰다. 생성된 분말을 물에 분산시켰다. 아민 안정화된 하이드록소 Pt IV 착체로서 백금을 갖는 백금 용액을 첨가하여  $52\text{g/ft}^3$ 의 건조 Pt 함량을 제공하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정한 후, 슬러리를  $16\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링시켰다. 이어, 슬러리를 제 1 층 상에 코팅시키고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0105] 제 3(상부) 층을 위하여, 고다공성 감마-알루미나  $0.25\text{g/in}^3$ 를 물 및 아세트산에 분산시키고,  $20\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링하였다. H-베타 제올라이트  $0.5\text{g/in}^3$ 를 45%의 고형분 함량까지 물에 침지시켰다. 이 슬러리에, 아민 안정화된 하이드록소 Pt IV 착체로서 백금을 갖는 백금 전구물질 용액을 첨가하여  $8\text{g/ft}^3$ 의 Pt 함량을 제공하였다. 귀금속 함유 슬러리를 알루미나 함유 슬러리와 혼합하고,  $15\mu\text{m}$ 의 입자 크기  $d_{90}$ 까지 밀링시킨 다음, 제 2 층 상에 코팅시키고 공기 중에서 110°C에서 건조시키고 공기 중에서 450°C에서 하소시켰다.

[0106] 2. HC/CO 가스 활성 성능의 시험

[0107] 본 발명에 따른 샘플 A)

[0108] 제 1 층:  $22\text{g/ft}^3$  Pd,  $0.75\text{g/in}^3$  ( $\text{ZrO}_2$ : 43.5중량%,  $\text{CeO}_2$ : 45중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 8중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 2중량% 및  $\text{HfO}_2$ : 1.5%),  $0.75\text{g/in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0109] 제 2 층:  $60\text{g/ft}^3$  Pt,  $30\text{g/ft}^3$  Pd,  $1.5\text{g/in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0110] 제 3 층:  $8\text{g/ft}^3$  Pd,  $0.25\text{g/in}^3$  고다공성 감마-알루미나,  $0.5\text{g/in}^3$  H-베타 제올라이트,  $0.5\text{g/in}^3$  ( $\text{ZrO}_2$ : 43.5중량%,  $\text{CeO}_2$ : 45중량%,  $\text{La}_2\text{O}_3$ : 8중량%,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ : 2중량% 및  $\text{HfO}_2$ : 1.5%)

[0111] 본 발명에 따른 샘플 B)

[0112] 제 1 층:  $36\text{g/ft}^3$  Pd,  $0.75\text{g/in}^3$  세리아,  $0.75\text{g/in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0113] 제 2 층:  $52\text{g/ft}^3$  Pt,  $26\text{g/ft}^3$  Pd,  $1.5\text{g/in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0114] 제 3 층:  $16\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $0.25\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나,  $0.5\text{g}/\text{in}^3$  H-베타 제올라이트,  $0.5\text{g}/\text{in}^3$  100% 세리아

[0115] 본 발명에 따른 샘플 C)

[0116] 제 1 층:  $36\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $0.75\text{g}/\text{in}^3$  세리아,  $0.75\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0117] 제 2 층:  $60\text{g}/\text{ft}^3$  Pt,  $30\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $1\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나,  $0.5\text{g}/\text{in}^3$  H-베타 제올라이트

[0118] 본 발명에 따르지 않는 샘플 D)

[0119] 제 1 층:  $22\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $1.5\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0120] 제 2 층:  $60\text{g}/\text{ft}^3$  Pt,  $30\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $1.5\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0121] 제 3 층:  $8\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $0.75\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나,  $0.5\text{g}/\text{in}^3$  H-베타 제올라이트

[0122] 본 발명에 따르지 않는 샘플 E)

[0123] 제 1 층:  $1\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0124] 제 2 층:  $72\text{g}/\text{ft}^3$  Pt,  $40\text{g}/\text{ft}^3$  Pd,  $1.5\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나

[0125] 제 3 층:  $8\text{g}/\text{ft}^3$  Pt,  $0.25\text{g}/\text{in}^3$  고다공성 감마-알루미나,  $0.5\text{g}/\text{in}^3$  H-베타 제올라이트

### 3. 연소 성능 시험

[0127] CO 및 HC 연소 성능에 대해 샘플 A), B), C), D) 및 E)를 시험하였다. 시험 전에, 샘플을 2.7L 엔진 배기량을 갖는 4 실린더 소형 디젤 엔진의 배기ガ스 스트림 중에서 25시간동안 숙성시켰다. 이전의 버너 DOC에 의해 배기ガ스 스트림의 온도를  $750^\circ\text{C}$ 의 정상 상태까지 높였다.

[0128] 연소 시험을 위해, 각 샘플을 3L 엔진 배기량을 갖는 6 실린더 소형 디젤 엔진의 배기ガ스 라인 이후에 위치시켰다. 배기ガ스 스트림 중 CO 및 HC 농도는 각각 1500ppm 및 300ppm( $\text{C}_3$  기준)으로 일정하였다. 표준 조건 하에 서의 기체 유통은 약  $60\text{m}^3/\text{h}$ 였다. 온도 상승은  $40^\circ\text{C}/\text{분}$ 이었다.

[0129] 더 낮은 연소 온도가 더 우수한 기체 활성을 나타낸다.

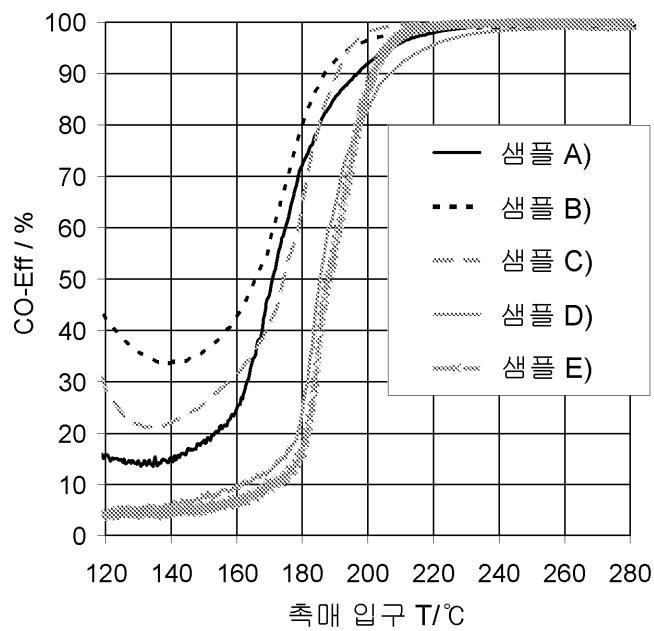
[0130] 샘플 A), B), C), D) 및 E)의 CO 연소 곡선을 도시하는 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 샘플 A), B) 및 C)는 본 발명에 따르지 않는 샘플 D) 및 E)에 비해 더 낮은 온도에서 더 높은 CO 전환율을 보여준다.

[0131] 샘플 A), B), C), D) 및 E)의 HC 연소 곡선을 도시하는 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 샘플 A) 및 B)는 본 발명에 따르지 않는 샘플 D) 및 E)에 비해 더 낮은 온도에서 더 높은 HC 전환율을 보여준다. 본 발명에 따른 샘플 C)는 본 발명에 따르지 않는 샘플 D) 및 E)에 비해 약 70% HC 전환율에서 더 낮은 연소 온도를 나타낸다.

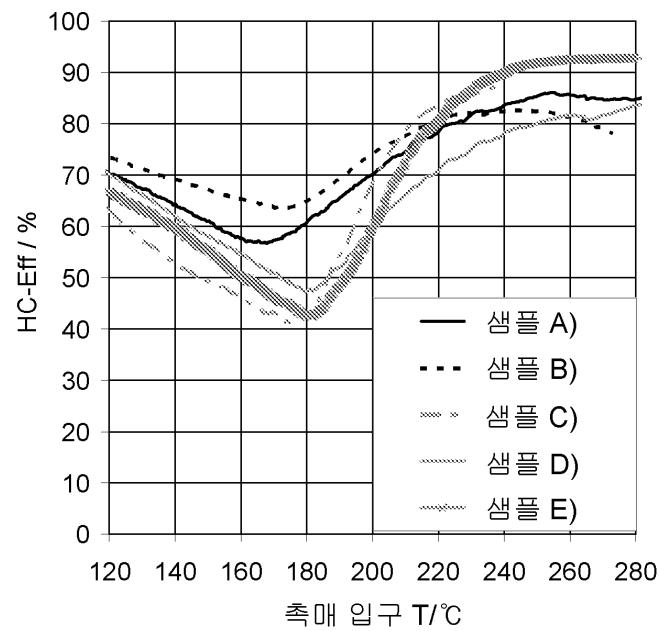
[0132] 샘플 A), B), C), D) 및 E)의 HC 및 CO 연소 곡선을 도시하는 도 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 귀금속 저비용 샘플 A), B) 및 C)는 본 발명에 따르지 않는 샘플 D) 및 E)에 비해 50% CO 전환율 및 70% HC 전환율에서 더 낮은 연소 온도를 보여준다.

## 도면

## 도면1



## 도면2



## 도면3

