



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월14일
 (11) 등록번호 10-1747445
 (24) 등록일자 2017년06월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/74 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7018902
- (22) 출원일자(국제) 2010년01월14일
 심사청구일자 2015년01월14일
- (85) 번역문제출일자 2011년08월12일
- (65) 공개번호 10-2011-0126622
- (43) 공개일자 2011년11월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2010/021048
- (87) 국제공개번호 WO 2010/083313
 국제공개일자 2010년07월22일
- (30) 우선권주장
 12/686,817 2010년01월13일 미국(US)
 61/145,367 2009년01월16일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 US20010053340 A1
 US20080125308 A1
 JP2007162575 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
바스프 코포레이션
 미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
- (72) 발명자
그루베르트, 게르트
 독일 30163 한노버 아우프 템 라르헨베르게 14베
네우바우어, 토르스텐
 독일 30583 란겐하겐 칼-켈너 스트라쎬 92
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 이귀동, 장수길, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 **일산화탄소 및 탄화수소 변환을 위한 층상 구조를 갖는 디젤 산화 촉매 복합체**

(57) 요약

배기 가스 배출물의 처리, 예컨대 미연소 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)의 산화를 위한 촉매 조성물, 특히 디젤 산화 촉매가 제공된다. 더 특히, 본 발명은 적어도 2개, 특히 3개의 별개의 층을 포함하는 촉매 구조체에 관한 것이며, 이 중 적어도 한 층은 대부분의 백금족 금속(PGM) 성분, 예컨대 팔라듐 및 백금으로부터 격리된 층 안에 존재하는 산소 저장 성분(OSC)을 함유한다.

(72) 발명자

판케, 알프레드, 하.

독일 38179 슈부엘페르 임 도르페 36체

필러-스타흐, 웨., 토르스텐

독일 30163 한노버 야코비 스트라쎄 24

시아니, 아틸리오

독일 30163 한노버 지텐 스트라쎄 9

로스, 스탠리, 에이.

미국 19067 펜실베니아주 야르들리 크레스트뷰 웨이 167

호크, 제프리, 비.

미국 08902 뉴저지주 노스 브룬스윅 루크 스트리트 1374

성, 시양

미국 10128 뉴욕주 뉴욕 이스트 90쓰 스트리트 아파트먼트 5디 300

리, 위에진

미국 08820 뉴저지주 에디슨 이스트 드라이브 8

웨이, 신이

미국 08540 뉴저지주 프린스턴 세이프 드라이브 58

디바, 미켈

미국 08816 뉴저지주 이스트 브룬스윅 페어뷰 애비뉴 30

명세서

청구범위

청구항 1

운반체 상에 위치되는 팔라듐 성분을 포함하는 디젤 산화 촉매 재료, 및

팔라듐이 부재하며 적어도 하나의 분자체(molecular sieve)를 포함하는 탄화수소 트랩 층, 및

팔라듐 성분을 포함하고 분자체가 부재하고 산소 저장 성분이 부재하며, 상기 팔라듐 성분이 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 상에 위치되는 팔라듐-함유 층

의 적어도 2개의 층을 포함하며,

여기서 촉매 재료는 임의로 운반체 상에 그리고 적어도 2개의 층 아래에 위치되는 언더코트 층을 추가로 포함하며,

여기서 촉매 재료는 탄화수소 트랩 및 임의적 언더코트 층 중 하나 이상의 층 안에 위치되는 산소 저장 성분을 추가로 포함하는,

디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하기 위한 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 재료가 팔라듐 성분을 5 내지 75 g/ft³ (0.18 내지 2.65 kg/m³) 범위의 양으로 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 재료가 백금 성분을 10 g/ft³ 내지 150 g/ft³ (0.35 내지 5.30 kg/m³) 범위의 양으로 추가로 포함하며, 상기 백금 성분의 20 중량% 이하의 양은 적어도 하나의 분자체 안에 도입되고, 상기 백금 성분의 80 중량% 이상의 양은 팔라듐-함유 층의 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 상에 존재하는 것인 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 팔라듐-함유 층이 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 중량 비율 0.1/1 내지 10/1로 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 산소 저장 성분이 ZrO₂, CeO₂ 또는 둘 다를 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 6

제5항에 있어서, 산소 저장 성분이 Y, La, Nd, Sm, Pr 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 산소 저장 성분(OSC) 개질제를 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 총 귀금속 성분 담지량이 15 내지 225 g/ft³ (0.53 내지 7.95 kg/m³) 범위인 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 팔라듐-함유 층이 운반체 상에 위치하고, 탄화수소 트랩 층이 팔라듐-함유 층 상에 위치하는 것인 층상 촉매 복합체.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 고표면적 내화성 금속 산화물을 포함하는 언더코트 층을 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 언더코트 층을 포함하며, 언더코트 층 및 탄화수소 트랩 층이 둘 다 독립적으로 산소 저장 성분을 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 운반체가 관통형 (flow-through) 기재인 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 12

제1항에 있어서, 언더코트 층을 포함하며, 팔라듐-함유 층이 언더코트 층 상에 위치하고, 탄화수소 트랩 층이 팔라듐-함유 층 상에 위치하며,

여기서 탄화수소 트랩 층은 베타 제올라이트, 감마 알루미나 및 백금을 포함하고;

팔라듐-함유 층은 백금 및 감마 알루미나를 추가로 포함하며 Pt/Pd 중량 비율은 4/1 내지 1/2 범위이고;

언더코트 층은 감마 알루미나 및 임의로 팔라듐을 포함하는 층상 디젤 산화 촉매 복합체.

청구항 13

배기 스트림과 제1항 또는 제2항에 따른 층상 디젤 산화 촉매 복합체를 접촉시키는 단계를 포함하는, 탄화수소, 일산화탄소 및 다른 배기 가스 성분을 포함하는 디젤 엔진의 기상 배기 스트림을 처리하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 디젤 배기 가스 스트림을 1회 이상 디젤 산화 촉매 복합체의 하류에 위치되는 매연 필터 및 촉매화 매연 필터 (CSF)의 상류 또는 하류에 위치되는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 물질로 보내는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

배기 다기관을 통해 디젤 엔진과 유체가 통하는 배기 도관,

운반체가 관통형 기재 또는 벽 유동형 (wall-flow) 기재인 제1항 또는 제2항에 따른 디젤 산화 촉매 복합체, 및 복합체와 유체가 통하는, 매연 필터, 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 물질 및 NOx 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질 중 하나 이상

을 포함하는, 탄화수소, 일산화탄소 및 다른 배기 가스 성분을 포함하는 디젤 엔진 배기 스트림의 처리를 위한 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출처의 참조

[0002] 본 출원은, 본원에 참고문헌으로 도입되는, 35 U.S.C. § 119(e)에 따른 2009년 1월 16일 출원된 미국 가출원 제 61/145,367호의 우선권을 주장한다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본원은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물의 처리를 위한 층상 디젤 산화 촉매 복합체 및 디젤 배기 가스 스트림의 처리 방법에 관한 것이다. 더 특히, 본 발명은 적어도 2개, 바람직하게는 3개의 별개의 층을 포함하는 촉매 구조체에 관한 것이다. 층들 중 적어도 한 층은, 대부분의 촉매적으로 활성인 귀금속 성분, 예를 들어 백금족 금속 (PGM) 성분, 예컨대 백금으로부터 격리된 OSC 성분을 함유한다. 또 다른 층은 팔라듐으로부터 격리된 분자체, 예컨대 제올라이트를 함유한다.

배경 기술

- [0005] 회박 연소 엔진, 예를 들어 디젤 엔진 및 회박 연소 가솔린 엔진의 작동은 사용자에게 우수한 연료 경제성을 제공하고, 연료 회박 조건하에서 높은 공기/연료 비율로 작동하는 것에 기인하여 기상 탄화수소 및 일산화탄소의 배출이 매우 적다. 특히, 디젤 엔진은 또한 그의 연료 경제성, 내구성 및 저속에서 높은 토크를 생성하는 그의 능력의 관점에서 가솔린 엔진에 비해 유의한 장점을 제공한다.
- [0006] 그러나, 배출물의 견지에서, 디젤 엔진은 그의 스파크-점화 대응물 보다 심각한 문제를 나타낸다. 배출 문제는 입자상 물질 (PM), 질소 산화물 (NOx), 미연소 탄화수소 (HC) 및 일산화탄소 (CO)와 관련이 있다. NOx는 질소 산화물의 다양한 화학종을 기술하는데 사용하는 용어이며, 그 중에는 특히 일산화질소 (NO) 및 이산화질소 (NO₂)가 포함된다.
- [0007] 내화성 금속 산화물 지지체 상에 분산된 귀금속, 예컨대 백금족 금속 (PGM)을 포함하는 산화 촉매가, 탄화수소 및 일산화탄소 기상 오염물의 산화를 촉매하여 상기 두 물질을 이산화탄소 및 물로 변환시키기 위한 디젤 엔진의 배기물 처리 용도로 공지되어 있다. 이러한 촉매는, 대기 중으로 배기물이 방출되기 전에 배기물을 처리하기 위해 디젤 구동 엔진으로부터의 배기물 흐름 경로 안에 놓은, 디젤 산화 촉매 (DOC)로 지칭되는 유닛, 또는 보다 간단하게 촉매 변환장치 안에 일반적으로 포함되어 왔다. 통상적으로, 디젤 산화 촉매는, 위에 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 침착되는 세라믹 또는 금속성 기체 운반체 상에 형성된다. 기상 HC, CO 및 입자상 물질의 SOF 분획의 변환에 부가적으로, 백금족 금속 (통상적으로 내화성 산화물 지지체 상에 분산됨)을 함유하는 산화 촉매가 일산화질소 (NO)에서 NO₂로의 산화를 촉진한다.
- [0008] 예를 들어 미국 특허 제5,491,120호에는 세리아, 및 하나 이상의 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미늄-실리카 및 알파-알루미나일 수 있는 벌크 제2 금속 산화물을 함유하는 산화 촉매가 개시되어 있다.
- [0009] 미국 특허 제5,627,124호에는 세리아 및 알루미늄을 함유하는 산화 촉매가 개시되어 있다. 각각의 표면적이 약 10 m²/g 이상인 것으로 개시되어 있다. 세리아 대 알루미늄의 중량비는 1.5:1 내지 1:1.5인 것으로 개시되어 있다. 또한 임의로 백금을 포함하는 것으로 개시되어 있다. 알루미늄은 활성화된 알루미늄인 것이 바람직하다고 개시되어 있다. 미국 특허 제5,491,120호에는 세리아, 및 하나 이상의 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미늄-실리카 및 알파-알루미나일 수 있는 벌크 제2 금속 산화물을 함유하는 산화 촉매가 개시되어 있다.
- [0010] 선행 기술은 또한 디젤 배기물을 처리하기 위한, 금속으로 도핑된 제올라이트를 비롯한 제올라이트의 용도에 대한 인식을 나타낸다. 예를 들어, 미국 특허 제4,929,581호에는 매연 입자를 여과하기 위해 촉매 벽을 통해 배기물이 흐르도록 강제되는 디젤 배기물을 위한 필터가 개시되어 있다. 백금족 금속으로 도핑된 제올라이트를 포함하는 촉매는, 필터의 막힘을 제거하기 위한 매연의 산화를 촉매하기 위해 필터의 벽 상에 분산된다.
- [0011] 미국 특허 제2008/045405호에는 배기 가스 배출물의 처리, 예컨대 미연소 탄화수소 및 일산화탄소의 산화 및 질소 산화물의 환원을 위한 디젤 산화 촉매가 개시되어 있다. 더 특히, 미국 특허 제2008/045405호는 두 가지 특유의 상이한 중량비의 Pt:Pd를 함유하는 두 개의 특유한 위시코트 층을 포함하는 위시코트 조성물에 관한 것이다.
- [0012] 최첨단 기술은 촉매화 매연 필터 (CSF)를 위한 다양한 촉매 조성물을 개시한다. 예를 들어, 미국 특허 제 2007/191219호에는 디젤 미립자를 제거하기 위한, 주요 성분으로서 지르코늄, 및 세륨 및 이트륨을 제외한 희토류 금속을 함유하는 복합 산화물을 포함하는 촉매 재료가 개시되어 있다. 복합 산화물의 미결정 (crystallite) 직경은 13 nm 내지 40 nm이다.
- [0013] 미국 특허 제7,250,385호에는 세라믹 지지체 안의 입자들의 각각의 표면을 알루미늄 박막으로 커버하고, 활성 촉매 성분을 박막의 표면과 함께 고정시킴으로써 형성되는 촉매가 개시되어 있으며, 이는 표면 상의 알루미늄 박막의 형성과 관계없이 기공 크기 및 다공도가 크고 압력 손실이 적고, 예를 들어 세라믹 지지체를 알루미늄-함유 금속성 화합물 중에 침지시키고, 예비 소성, 열수 중에 침지, 건조, 소성시키고, 최종적으로 지지체의 표면 상의 알루미늄 박막 상에 활성 촉매 성분을 고정시킴으로써 제조한다.
- [0014] 당해 분야에 널리 공지된 바와 같이, 내연 엔진의 배기물을 처리하는데 사용되는 촉매는 상대적으로 낮은 온도에서의 작동 기간, 예컨대 엔진 작동의 초기 냉시동 기간 동안 덜 효과적이는데, 이는 엔진 배기물이 배기물 중의

유독 성분을 효율적으로 촉매적 변환시키기 위한 충분히 높은 온도에 있지 않기 때문이다. 이러한 목적을 위해서, 기상 오염물, 주로 탄화수소를 흡착시키고 초기 냉시동 기간 동안 이를 보유하기 위하여, 촉매적 처리 시스템의 일부로서 제올라이트일 수 있는 흡착 재료를 포함함이 당업계에서 공지되어 있다. 배기 가스의 온도가 증가함에 따라 흡착된 탄화수소는 흡착제로부터 빠져나와 보다 높은 온도에서 촉매적으로 처리된다. 이와 관련하여, 예를 들어 산화 촉매뿐만 아니라 저온 탄화수소 흡착제로서 백금족 금속으로 도핑된 제올라이트의 용도가 개시된 미국 특허 제5,125,231호를 참고한다.

[0015] 상기 논의된 바와 같이, 내화성 금속 산화물 지지체 상에 분산된 백금족 금속 (PGM)을 포함하는 산화 촉매는 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물 처리에 사용하는 것으로 공지되어 있다. 여전히 백금 (Pt)은 희박 조건 및 황 연료의 존재 하에서의 고온 노화 이후, DOC 안에서 CO 및 HC를 산화시키기 위한 가장 효과적인 백금족 금속이다. 그럼에도 불구하고, 팔라듐 (Pd) 기재 촉매 사용의 주요 장점 중 하나는 Pt와 비교시 낮은 Pd 비용이다. 그러나, Pd 기재 DOC는, 특히 HC 저장 재료와 함께 사용할 경우, CO 및 HC의 산화에 있어서 통상적으로 보다 높은 활성화 (light-off) 온도를 나타내어, HC 및/또는 CO 활성화의 지연을 잠재적으로 야기한다. Pd 함유 DOC는 파라핀을 변환시키고/시키거나 NO를 산화시키는 Pt의 활성을 해칠 수 있고, 또한 촉매를 황 피독에 더 민감하게 만들 수 있다. 이러한 특징들은, 특히 대부분의 운전 조건 동안 엔진 온도가 250°C 미만으로 유지되는 소형 디젤 적용을 위한 희박 연소 작동에서 산화 촉매로서 Pd의 사용을 통상적으로 방해했다.

[0016] 배출 규제가 더 엄격해짐에 따라, 개선된 성능, 예를 들어 활성화 성능을 제공하는 디젤 산화 촉매 (DOC) 시스템을 개발하고자 하는 지속적인 목표가 있다. 결과적으로, 본 발명은 촉매의 촉매 활성을 희생시키지 않으면서 탄화수소 저장 용량을 최대화시키기 위하여, 층상 설계된 디젤 산화 촉매에 관한 것이다. 또한, DOC의 성분, 예를 들어 제올라이트, 세리아 및 팔라듐을 가능한 효율적으로 이용하고자 하는 목표가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] **개요**
- [0018] 배기 시스템 및 성분 및 지지체 상의 디젤 산화 촉매 재료를 사용하는 상기 시스템 및 성분의 사용 방법이 제공된다. 지지체는, 디젤 산화 촉매 (DOC)를 위해 사용되는 관통형 (flow-through) 설계이거나 촉매화 매연 필터를 위해 사용되는 벽 유동형 (wall-flow) 설계일 수 있다. 제1 측면에서, 팔라듐 성분을 포함하는 디젤 산화 촉매 재료, 운반체, 및
- [0019] 팔라듐이 실질적으로 부재하며 적어도 하나의 분자체를 포함하는 탄화수소 트랩 층, 및
- [0020] 팔라듐 성분을 포함하고 분자체가 실질적으로 부재하고 산소 저장 성분이 실질적으로 부재하며, 상기 팔라듐 성분이 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 상에 위치되는 팔라듐-함유 층
- [0021] 의 적어도 2개의 층을 포함하는, 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하기 위한 층상 디젤 산화 촉매 복합체가 제공되며,
- [0022] 여기서 촉매 재료는 임의로 운반체 상에 그리고 적어도 2개의 층 아래에 위치되는 언더코트 층을 추가로 포함하며,
- [0023] 여기서 촉매 재료는 탄화수소 트랩 및 임의적 언더코트 층 중 하나 이상의 안에 위치되는 산소 저장 성분을 추가로 포함한다.
- [0024] 또 다른 측면은 탄화수소, 일산화탄소 및 다른 배기 가스 성분을 포함하는 디젤 엔진의 기상 배기 스트림을 처리하는 방법을 제공하며, 상기 방법은 배기 스트림과 본 발명의 실시양태에 따른 층상 디젤 산화 촉매 복합체를 접촉시키는 단계를 포함한다. 다른 방법은 또한 디젤 배기 가스 스트림을 1회 이상 디젤 산화 촉매 복합체의 하류에 위치되는 매연 필터, 및 촉매화 매연 필터 (CSF)의 상류 또는 하류에 위치되는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 물질로 보내는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 추가적인 측면은 탄화수소, 일산화탄소 및 다른 배기 가스 성분을 포함하는 디젤 엔진 배기 스트림의 처리를 위한 시스템을 제공하며, 이러한 배출물 처리 시스템은 배기 다기관을 통해 디젤 엔진과 유체가 통하는 배기 도관, 운반체가 관통형 기재 또는 벽 유동형 기재인 본 발명의 실시양태에 따른 디젤 산화 촉매 복합체, 복합체와 유체가 통하는, 매연 필터, 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 물질 및 NOx 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질 중 하

나 이상을 포함한다.

[0026]

[도면의 간단한 설명]

[0027]

도 1은 일산화탄소 변환 데이터의 그래프를 제공한다.

[0028]

도 2는 탄화수소 변환 데이터의 그래프를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0029]

상세한 설명

[0030]

촉매 재료 안에서 팔라듐이 분자체, 예컨대 제올라이트로부터 격리되고, 산소 저장 성분 (OSC)이 대부분의 귀금속 성분, 예컨대 팔라듐 및 백금으로부터 격리되는, 디젤 배기 시스템 및 성분이 제공된다. 따라서, 촉매 재료에는, 제올라이트가 실질적으로 부재하는 팔라듐-함유 층 및 적어도 하나의 제올라이트를 포함하고 팔라듐이 실질적으로 부재하는 탄화수소 트랩 층의 적어도 2개의 층이 있다. 임의적 언더코트 또한 제공된다. OSC는 이들 팔라듐-함유 층 안에 위치한 대부분의 귀금속 성분으로부터 멀리 유지시키기 위해 탄화수소 트랩 층 또는 언더코트에 또는 둘 다에 존재할 수 있다. OSC를 대부분의 백금 성분으로부터 격리시키는 것은 디젤 산화 조건 하에서의 OSC에 의한 백금의 가능한 피독으로 인한 백금 효과성의 손실을 최소화시킨다.

[0031]

팔라듐을 제올라이트로부터 격리시키는 것은 팔라듐의 효과성을 증강시키고 귀금속 (즉, 팔라듐)의 가능한 실리카 피독 또는 제올라이트 표면으로의 귀금속 (예를 들어, 팔라듐)의 이동으로 인한 CO 및 HC 활성화 활성의 손실을 최소화하기 위함이다. 제올라이트-함유 층으로부터의 팔라듐의 제거는 우수한 활성화 성능을 제공함을 확인하였다. 거의 모든 (예를 들어, 80%, 85%, 90% 또는 심지어 95% 초과) 귀금속 성분을 제올라이트로부터 격리시키는 것이 또한 유리하다. 부가적으로, 제올라이트의 부재하에서 팔라듐 및 백금을 위한 다공성 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체의 사용 또한 우수한 활성화 성능을 제공한다. 언더-층 중의 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 (귀금속이 실질적으로 부재함)의 사용 또한 높은 변환율에서 활성화의 개선을 야기한다.

[0032]

이러한 촉매는 디젤 엔진으로부터 방출된 탄화수소 (HC) 및 일산화탄소 (CO)를 산화시키는데 효과적이고, 탄화수소 트랩 층의 제올라이트는 디젤 엔진과 연관된 조건 하에서 HC를 흡착시키는데 활성이고, 백금 및 팔라듐과 같은 귀금속은 디젤 배기물의 HC 및 CO를 산화시키는데 활성이다.

[0033]

촉매 복합체에 대한 언급은, 예를 들어 HC, CO 및/또는 NO_x의 산화를 촉매하는데 효과적인 촉매 성분, 예를 들어 귀금속 족 성분을 함유하는 하나 이상의 위시코트 층을 갖는, 운반체 기재, 예를 들어 벌집형 기재를 포함하는 촉매 물품을 의미한다.

[0034]

"본질적으로 없는," "본질적으로 부재" 및 "실질적으로 부재"에 대한 언급은, 언급된 층 중에 언급된 재료가 의도적으로 제공되지 않음을 의미한다. 그러나, 중요하지 않게 고려될 만큼의 소량의 재료가 (즉, 재료의 10% 미만, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% 또는 심지어 1% 미만) 언급된 층으로 이동하거나 확산될 수 있는 것으로 인식된다. 따라서, 본원에서 사용되는 "미세다공성 재료 (예를 들어, 제올라이트 재료)가 실질적으로 부재한 층"은 10 중량% 이하의 미세다공성 재료를 함유하거나 미세다공성 재료가 완전히 부재한 층이다. 그러나, 본 발명에 따른 용어 "미세다공성 재료가 실질적으로 부재한 층"에서, 층 안에 존재할 수 있는, 미세다공성 재료를 소량 함유하는 거대다공성 또는 메조다공성인 재료 (예를 들어, 알루미늄나 재료)는 제외되지 않는다.

[0035]

고표면적 내화성 금속 산화물 지지체는 20 Å 초과와 기공 및 넓은 기공 분포를 갖는 지지체 입자를 지칭한다. 본원에 정의된 바와 같이, 이러한 금속 산화물 지지체에서 분자체, 구체적으로 제올라이트는 제외된다. 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어, 알루미늄나 지지체 재료 (또한 "감마 알루미늄나" 또는 "활성화된 알루미늄나"로 지칭됨)는 통상적으로 60 그램 당 제곱미터 (" m^2/g ") 초과, 종종 약 200 m^2/g 이상까지의 BET 표면적을 지닌다. 이러한 활성화된 알루미늄나는 주로 알루미늄나의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 상당량의 에타, 카파 및 세타 알루미늄나 상도 함유할 수 있다. 활성화된 알루미늄나 이외의 내화성 금속 산화물을 주어진 촉매에서 촉매 성분의 적어도 일부를 위한 지지체로 사용할 수 있다. 예를 들어, 벌크 세리아, 지르코니아, 알파 알루미늄나 및 다른 재료가 이러한 용도로 공지되어 있다. 상기 재료의 다수가 활성화된 알루미늄나 보다 상당히 좁은 BET 표면적을 갖는 단점이 있지만, 이러한 단점은 생성된 촉매의 보다 큰 내구성으로 상쇄되는 경향이 있다. "BET 표면적"은 N₂ 흡착을 통해 표면적을 측정하는, 브루нау어 (Brunauer), 에멧 (Emmett), 텔러 (Teller)에 따른 그의 통상적 의미를 갖는다. 기공 직경 및 기공 부피는 또한 BET-형 N₂ 흡착을 사용하여 측정할 수 있다. 바

람직하게는, 활성 알루미늄의 비표면적은 60 내지 350 m²/g, 통상적으로는 90 내지 250 m²/g이다. 내화성 산화물 지지체 상의 담지량은 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6 g/in³, 더 바람직하게는 약 2 내지 약 5 g/in³, 가장 바람직하게는 약 3 내지 약 4 g/in³이다.

- [0036] 본원에서 사용되는 분자체, 예컨대 제올라이트는 촉매적 귀금속 족을 지지하는 입자 형태일 수 있는 재료로서, 평균 기공 크기는 20 Å 이하로 실질적으로 균일한 기공 분포를 갖는 재료를 지칭한다. 촉매 층 안의 "비-제올라이트-지지체"에 대한 언급은 분자체 또는 제올라이트가 아니며, 연합, 분산, 함침 또는 다른 적합한 방법을 통해 귀금속, 안정화제, 촉진제, 결합제 등을 수용하는 재료를 지칭한다. 이러한 지지체의 예에는, 비제한적으로 고표면적 내화성 금속 산화물이 포함된다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태에는 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미늄, 지르코니아-알루미늄, 티타니아-알루미늄, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 지르코니아-실리카, 티타니아-실리카 및 지르코니아-티타니아로 이루어진 균으로부터 선택되는 활성화된 화합물을 포함하는 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체가 포함된다.
- [0037] OSC (산소 저장 성분)에 대한 언급은 배기 조건하에서 다가 상태를 갖고 산소를 능동적으로 저장하고 방출할 수 있는 실체를 지칭한다. 통상적으로, 산소 저장 성분은 하나 이상의 희토류 금속의 하나 이상의 환원가능 산화물을 포함할 것이다. 적합한 산소 저장 성분의 예에는 세리아가 포함된다. 프라세오디미아는 또한 OSC 또는 촉진제로서 포함될 수 있다.
- [0038] 바람직하게는, 촉매는 디젤 산화 촉매 (DOC) 또는 촉매화 매연 필터 (CSF)이다. 따라서, 본 발명은 또한 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하기 위한, 적어도 (a) 운반체 기재, (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (LO), (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC)을 포함하는 디젤 산화 촉매에 관한 것이다.
- [0039] 대안적 실시양태에 따라, 본 발명은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하기 위한, 적어도 (a) 운반체 기재, (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (LO), (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC)을 포함하는 촉매화 매연 필터에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 운반체 기재 상에 적어도 2개의 별개의 층을 포함하는데, 그 중 한 층 (LO)은 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하고, 다른 층 (LC)은 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함한다. 층 (LO)은 높은 산소 저장 용량을 갖고 부가적 변환 효율을 제공한다. 층들간의 격리로 인하여 층 (LC)은 촉매 활성 PGM 성분과 산소 저장 화합물 사이의 부정적인 방해 없이 높은 변환 효율을 갖는다.
- [0041] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 적어도 2개의 별개의 층 (LO) 및 (LC)을 포함한다. 본 발명에 따라, 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 층 (LC)을 운반체 기재 상에 코팅하고, 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 층 (LO)을 층 (LC) 위에 코팅하는 것이 가능하다. 그러나, 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 층 (LO)을 운반체 기재 상에 코팅하고, 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 층 (LC)을 층 (LO) 위에 코팅하는 것도 가능하다.
- [0042] 본 발명에 따라, 촉매 조성물은 또한 추가적 층을 포함할 수 있다. 특히, 촉매 조성물이 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 2개 이상의 층 (LO), 바람직하게는 2개의 층 (LO)을 포함하는 것이 가능하다.
- [0043] 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 상기한 바와 같은, 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 2개의 층 (LO-1) 및 (LO-2)을 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0044] 바람직하게는, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC) 및 각각 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 2개의 층 (LO-1) 및 (LO-2)을 포함한다. 층 (LC)이 2개의 층 (LO-1)과 (LO-2) 사이에 배열되는 것이 더 바람직하다.
- [0045] 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 상기한 바와 같은, 적어도 (a) 운반체 기재, (b) 상기 운반체 기재 상에 코팅된 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 층 (LO-1), (c) 상기 층 (LO-1) 위에 코팅된 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 층 (LC), (d) 상기 층 (LC) 위에 코팅된 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 층 (LO-2)을 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0046] 본 발명에 따른 촉매 조성물은 또한 추가적 층을 포함할 수 있다. 이러한 층은 임의의 순서로 배열될 수 있으며 또한 상기한 임의의 층 사이의 중간 층일 수도 있다.

- [0047] 본 발명의 촉매 조성물은 운반체 기재를 포함한다. 원칙적으로, 본 발명의 맥락에서 당업자에게 공지된 임의의 적합한 운반체 기재를 사용할 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따라, 본 발명의 촉매 조성물은 운반체 기재 상에 배치된다. 특히 디젤 산화 촉매에 있어서, 기체는 촉매를 제조하는데 통상적으로 사용되는 임의의 재료일 수 있으며, 바람직하게는 세라믹 또는 금속 벌집형 구조를 포함할 것이다. 임의의 적합한 기재, 예컨대 기체의 입구 또는 출구 면으로부터 기체를 통과하여 미세하고 평행한 기체 흐름 통로를 가지는 (상기 통로는 그를 통과하여 유체가 흐르도록 개방되어 있음) 유형의 단일체 기재 (본원에서 관통형 기재으로 지칭됨)을 사용할 수 있다. 그의 유체 입구에서 그의 유체 출구까지의 본질적으로 직선 경로인 통로는, 위시코트로서 촉매 재료가 코팅된 벽으로 한정되어, 통로를 통과해 흐르는 기체가 촉매 재료와 접촉한다. 단일체 기체의 흐름 통로는 얇은 벽의 채널이며, 이는 임의의 적합한 단면 모양 및 크기, 예컨대 사다리꼴형, 직사각형, 정사각형, 사인파형, 육각형, 타원형, 원형 등일 수 있다.
- [0049] 촉매화 매연 필터에 있어서, 기체는 벌집형 벽 유동형 필터, 권취된 또는 패킹된 섬유 필터, 개방셀 폼, 소결된 금속 필터 등일 수 있으며, 벽 유동형 필터가 바람직하다. CSF 조성물을 지지하는데 유용한 벽 유동형 기체는 기체의 종축을 따라 연장되는 복수개의 미세한 실질적으로 평행한 기체 흐름 통로를 갖는다. 통상적으로, 각각의 통로는 기재 몸체의 한쪽 말단에서 막혀있고, 교호하는 통로는 반대 말단 면에서 막혀있다.
- [0050] 본 발명의 시스템에서 사용하기 위한 바람직한 벽 유동형 기체는, 배압 또는 물품에 걸친 압력의 큰 증가를 야기하지 않으면서 유체 스트림이 통과하는 얇은 다공성 벽으로 둘러진 벌집 (단일체)을 포함한다. 보통, 깨끗한 벽 유동형 물품의 존재는 10 psig에 대해 1 인치 물 기둥의 배압을 생성할 것이다. 상기 시스템에 사용되는 세라믹 벽 유동형 기체는 바람직하게는 40% 이상 (예를 들어, 40 내지 70%)의 다공도를 갖고, 평균 기공 크기는 5 μm 이상 (예를 들어, 5 내지 30 μm)인 재료로 형성된다. 더 바람직하게는, 기체는 50% 이상의 다공도를 갖고, 평균 기공 크기는 10 μm 이상이다. 이러한 다공도 및 이러한 평균 기공 크기를 갖는 기체는 하기되는 기술로 코팅되고, 적절한 수준의 CSF 촉매 조성물을 기재 상에 담지하여 우수한 NOx 변환 효율 및 매연의 연소 제거 (burning off)를 달성할 수 있다. 이러한 기체는 CSF 촉매의 담지에도 불구하고, 여전히 적절한 배기물 흐름 특징, 즉 허용되는 배압을 유지할 수 있다. 적합한 벽 유동형 기체는 예를 들어 미국 특허 제4,329,162호에 개시되어 있다.
- [0051] 본 발명에 따라 사용되는 다공성 벽 유동형 필터는, 하나 이상의 촉매 재료가 상기 요소의 벽 위에 있거나 그 안에 함유되어 임의로 촉매되며, 이러한 CSF 촉매 조성물은 상기 기재되어 있다. 촉매적 재료는 상기 요소의 벽의 입구 측에만, 출구 측에만, 입구 측 및 출구 측 모두에 존재할 수 있거나 또는 벽 그 자체에 촉매 재료의 전부 또는 일부가 포함될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명은 요소의 입구 및/또는 출구 벽 상에의 촉매 재료의 하나 이상의 위시코트 층의 사용 및 촉매 재료의 하나 이상의 층의 조합의 사용을 포함할 수 있다.
- [0052] 이러한 단일체 운반체는 단면의 제곱 인치 당 약 900개 이상까지의 흐름 통로 (또는 "셀")를 함유할 수 있으나, 훨씬 더 적은 개수가 사용될 수도 있다. 예를 들어, 운반체는 제곱 인치당 약 50 내지 600개, 더 통상적으로 약 200 내지 400개의 셀 ("cpsi")을 가질 수 있다. 셀은 직사각형, 정사각형, 원형, 타원형, 삼각형, 육각형 또는 다른 다각형의 단면을 가질 수 있다. 관통형 기재의 벽 두께는 통상적으로 0.002 내지 0.1 인치이다. 바람직한 관통형 기재의 벽 두께는 0.002 내지 0.015 인치이다.
- [0053] 적합한 세라믹 기체는 임의의 적합한 내화성 재료, 예를 들어 근청석, 근청석-알루미나, 질화규소, 탄화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀민, 알루미나-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페탈라이트, 알루미나, 알루미노실리케이트 등으로 만들 수 있다.
- [0054] 본 발명의 촉매 조성물에 유용한 운반체 기체는 또한 사실상 금속성일 수 있으며 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 이루어질 수 있다. 금속성 기체는 다양한 모양, 예컨대 물결모양의 시트 또는 단일체 형태로 사용될 수 있다. 바람직한 금속성 지지체에는 내열 금속 및 금속 합금, 예컨대 티탄 및 스테인레스 강 뿐만 아니라 철이 상당량이거나 주요 성분인 다른 합금이 포함된다. 이러한 합금은 하나 이상의 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄을 함유할 수 있으며, 이러한 금속의 총량은 유리하게는 합금의 15 중량% 이상을 차지할 수 있으며, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄 및 20 중량% 이하의 니켈이다. 합금은 또한 소량 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예컨대 망간, 구리, 바나듐, 티탄 등을 함유할 수 있다. 금속 기재의 표면을 고온, 예를 들어 1000°C 이상에서 산화시켜 기재의 표면 상에 산화물 층을 형성함으로써 합금의 부식에 대한 내성을 개선시킬 수 있다. 이러한 고온 유도된 산화는 기재에의 내화성 금속 산화물 지지체 및 촉매 촉진 금속 성분의 접촉을 증강시킬 수 있다.

- [0055] 유용한 고표면적 지지체에는 하나 이상의 내화성 산화물이 포함된다. 이러한 산화물에는, 예를 들어 실리카 및 알루미늄, 티타니아 및 지르코니아가 포함되며, 혼합 산화물 형태, 예컨대 실리카-알루미늄, 무정형 또는 결정질일 수 있는 알루미늄실리케이트, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-세리아 등 및 티탄-알루미늄 및 지르코늄-실리케이트가 포함된다. 한 실시양태에서, 지지체는 바람직하게는 감마, 델타, 세타 또는 전이 알루미늄, 예컨대 감마 및 에타 알루미늄의 부재를 포함하는 알루미늄, 및 존재할 경우, 소량의, 예를 들어 약 20 중량% 이하의 다른 내화성 산화물로 이루어진다. 바람직하게는, 활성 알루미늄의 비표면적은 60 내지 350 m²/g, 통상적으로 90 내지 250 m²/g이다. 내화성 산화물 지지체의 담지량은 DOC에 있어서, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 6 g/in³, 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5 g/in³, 가장 바람직하게는 약 2 내지 약 4 g/in³이고, CSF에 있어서는 약 0.2 내지 약 1.0 g/in³이다.
- [0056] 본 발명에 따라 본 발명에 따른 촉매 조성물의 층 (LC)은 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함한다. 원칙적으로, 임의의 적합한 촉매 활성 성분을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 촉매 활성 성분은 백금족 금속 (PGM)의 적어도 하나의 금속, 예를 들어 Pt, Pd, Rh, Au 및/또는 Ir로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이다. 본 발명의 맥락에서, 촉매 활성 성분이 백금족 금속의 둘 이상의 금속, 특히 Pd 및 Pt를 포함하는 것 또한 가능하다.
- [0057] 따라서 추가적 실시양태에 따라, 본 발명은 촉매 활성 성분이 백금족 금속의 하나 이상의 금속인 상기한 바와 같은 금속 촉매 조성물에 관한 것이다. 추가적 실시양태에 따라, 본 발명은 촉매 활성 성분이 Pt, Pd, Rh, Au 및 Ir로부터 선택되는 하나 이상의 금속인 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다. 한 실시양태에 따라, 본 발명은 촉매 활성 성분이 Pt 및 Pd를 함유하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0058] 층 (LC)이 부가적으로 다공성 지지체 재료를 포함하는 것 또한 가능하다. 특히 본 발명에 따라 층 (LC)이 다공성 지지체 재료 상에 분산되는 촉매 활성 PGM 성분, 특히 Pt 및 Pd를 포함하는 것 또한 가능하다.
- [0059] 따라서 추가적 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (LC)이 다공성 지지체 재료 상에 Pt 및 Pd를 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0060] 적합한 다공성 지지체 재료는 당업자에게 공지되어 있다. 층 (LC)의 다공성 지지체 재료는 바람직하게는 비금속 (base metal) 산화물 및/또는 전이 금속 산화물이며, 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 티타니아의 화합물 및 이의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된다. 특히 바람직한 지지체는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아, 실리카-알루미늄, 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-크로미아, 알루미늄-세리아 지르코늄-실리케이트 및 티타니아-알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성화된 고표면적 화합물이다. 특히 바람직한 것은 Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ 또는 SiO₂ 및 또한 이의 혼합물이다.
- [0061] 바람직하게는, 다공성 지지체 재료는 다공도가 0.2 내지 1.2 mL/g, 바람직하게는 0.6 내지 1.0 mL/g인 재료이다. 다공성 지지체 재료의 BET 표면적은 바람직하게는 30 내지 300 m²/g, 더 바람직하게는 70 내지 200 m²/g이고, 평균 기공 직경은 70 내지 150 Å 범위이다.
- [0062] 본 발명의 촉매 조성물은 Pt 및 Pd를 상이한 비율로 포함할 수 있다. 한 실시양태에 따라, 촉매 조성물은 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 약 1/10 내지 약 10/1, 바람직하게는 약 1/2 내지 약 4/1, 특히 약 1/1로 포함할 수 있다. 대안적 실시양태에 따라, 촉매 조성물은 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 약 2/1로 포함할 수 있다.
- [0063] 촉매 조성물의 총 담지량은 디젤 산화 촉매에 있어서 약 1 내지 300 g/ft³ 바람직하게는 약 10 내지 약 200 g/ft³ 범위일 수 있고, 촉매화 매연 필터에 있어서 약 1 내지 약 100 g/ft³ 범위일 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따라, 또한 층 (LO) 또는 층 (LO-1) 및/또는 (LO-2)는 촉매 활성 성분, 특히 Pt 및/또는 Pd를 포함할 수 있다. 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (LO)이 Pt 또는 Pd 또는 Pt 및 Pd를 부가적으로 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0065] 본 발명에 따른 촉매 조성물이 2개의 층 (LO-1) 및 (LO-2)을 포함하는 경우, 두 층 중 하나 또는 둘 다 촉매 활성 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 층 (LO-1)이 Pd를 포함하고, 층 (LO-2)은 촉매 활성 성분을 포함하지 않을 수 있다. 그러나, 층 (LO-1)이 촉매 활성 성분을 포함하지 않고, 층 (LO-2)은 Pt 또는 Pd 또는 Pt 및 Pd를 부가적으로 포함하는 것 또한 가능하다. 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (LO-1)이 Pd를 부가적으

로 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.

- [0066] 추가로 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (L0-2)이 Pt 또는 Pd 또는 Pt 및 Pd를 부가적으로 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0067] 촉매 조성물이 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 약 1/1로 포함하는 경우, 층 (LC)은 바람직하게는 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 1.5 내지 2.5, 특히 1.7 내지 2.3으로 포함한다. 이 경우, 층 (L0), 특히 층 (L0-1)은 바람직하게는 Pd를 부가적으로 포함한다. 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (LC)이 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 1.5 내지 2.5로 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0068] 촉매 조성물이 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 약 2/1로 포함하는 경우, 층 (LC)은 바람직하게는 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 1.7 내지 2.3, 특히 1.9 내지 2.1, 예를 들어 약 2로 포함한다. 이 경우 바람직하게는 층 (L0), 특히 층 (L0-1)은 초기에 부가적인 Pd를 포함하지 않는다. 그러나, 본 발명에 따라 층 (LC)으로부터 층 (L0), 특히 층 (L0-1)으로 Pd가 침출되는 것은 가능하다.
- [0069] Pd가 층 (L0), 특히 층 (L0-1) 중에 존재하는 경우, 촉매 조성물 중의 귀금속 족의 총량, 특히 Pt 및 Pd의 총량에 대한 층 (L0), 특히 층 (L0-1) 중의 Pd의 비율은 바람직하게는 0.01 내지 0.4 범위이다.
- [0070] Pd가 층 (L0), 특히 층 (L0-1) 중에 존재하는 경우, Pd의 양은 바람직하게는 약 1 내지 50 g/ft³ 범위이다.
- [0071] 층 (L0), 특히 층 (L0-1) 및 (L0-2)은 추가적 금속을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0072] Pt가 층 (L0-2) 중에 존재하는 경우, 촉매 조성물 중의 귀금속 족의 총량, 특히 Pt 및 Pd의 총량에 대한 층 (L0-2) 중의 Pt의 비율은 바람직하게는 0.05 내지 0.1 범위이다.
- [0073] Pt가 층 (L0-2) 중에 존재하는 경우, Pt의 양은 바람직하게는 약 1 내지 50 g/ft³ 범위, 더 바람직하게는 약 2 내지 15 g/ft³ 범위이다.
- [0074] Pd가 층 (L0-2) 중에 존재하는 경우, 촉매 조성물 중의 귀금속 족의 총량, 특히 Pt 및 Pd의 총량에 대한 층 (L0-2) 중의 Pd의 비율은 바람직하게는 0.005 내지 0.25 범위이다.
- [0075] Pd가 층 (L0-2) 중에 존재하는 경우, Pd의 양은 약 1 내지 30 g/ft³ 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 2 내지 15 g/ft³ 범위이다.
- [0076] 본 발명에 따라 층 (L0) 또는 층 (L0-1) 및/또는 (L0-2)이 다공성 지지체 재료를 포함하는 것 또한 가능하다. 특히, 층 (L0) 또는 층 (L0-1) 및/또는 (L0-2) 중에 포함될 수 있는 Pt 및/또는 Pd가 다공성 지지체 재료 상에 분산되는 것이 가능하다.
- [0077] 따라서 추가적 실시양태에 따라, 본 발명은 (L0) 또는 층 (L0-1) 및/또는 (L0-2)이 Pt를 다공성 지지체 재료 상에 또는 Pd를 다공성 지지체 재료 상에 포함하거나, Pt 및 Pd를 다공성 지지체 재료 상에 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0078] 또 다른 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (L0-1)이 Pd를 다공성 지지체 재료 상에 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0079] 본 발명에 따라 층 (L0) 또는 층 (L0-1) 및/또는 (L0-2)이 다공성 지지체 재료를 그대로, 즉, 어떠한 금속도 그 위에 분산되지 않은 채로 포함하는 것 또한 가능하다. 적합한 다공성 지지체 재료는 상기 언급되었다. 특히 바람직한 것은 비금속 산화물 및 전이 금속 산화물로부터 선택되는 다공성 지지체 재료이고, 더 바람직하게는 다공성 지지체 재료는 알루미늄이다.
- [0080] 따라서 추가적 실시양태에 따라, 본 발명은 다공성 지지체 재료가 비금속 산화물 및 전이 금속 산화물로부터 선택되는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0081] 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명은 다공성 지지체 재료가 알루미늄인 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0082] 본 발명의 촉매 조성물의 층 (L0) 또는 층 (L0-1) 및/또는 (L0-2)은 산소 저장 화합물을 포함한다. 층 (L0-1) 및 (L0-2)은 동일한 산소 저장 화합물을 포함할 수 있으며 또한 상이한 산소 저장 화합물을 포함할 수도 있다.

- [0083] 본 발명에 따라, 임의의 적합한 산소 저장 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 것은, 예를 들어 ZrO_2 및/또는 CeO_2 를 포함하는 산소 저장 화합물이다.
- [0084] 따라서 추가적 실시양태에 따라, 본 발명은 산소 저장 화합물이 ZrO_2 및/또는 CeO_2 를 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0085] 본 발명에 따른 산소 저장 화합물은 또한, 예를 들어 Y, La, Nd, Sm, Pr 및 Hf 또는 이의 혼합물과 같은 추가적 금속을 포함할 수 있다.
- [0086] 본 발명의 촉매 조성물의 층 (LC)은 추가적 성분, 예를 들어 추가적 촉매 활성 성분 또는 촉진제를 부가적으로 포함할 수 있다. 적합한 촉진제는 당업자에게 공지되어 있다. 바람직한 촉진제는, 예를 들어 알칼리성 산화물, 예컨대 BaO, MgO, La_2O_3 또는 이의 혼합물이다.
- [0087] 부가적으로, 층 (LC)은 Sn, Si 또는 Ti 또는 이의 혼합물을 함유하는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0088] 추가적 실시양태에 따라, 본 발명의 촉매 조성물은 제올라이트를 부가적으로 포함할 수 있다. 제올라이트는 바람직하게는 산소 저장 화합물을 포함하는 본 발명에 따른 촉매 조성물의 층 또는 층들 안에 존재한다. 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 층 (LO)이 제올라이트를 부가적으로 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다. 바람직한 실시양태에 따라, 본 발명은 또한 층 (LO-1) 및/또는 (LO-2)이 제올라이트를 부가적으로 포함하는 상기한 바와 같은 촉매 조성물에 관한 것이다.
- [0089] 통상적으로, 임의의 공지된 제올라이트를 사용할 수 있다. 제올라이트는 천연 또는 합성 제올라이트 예컨대 파우자사이트, 카바사이트, 클리놉틸로라이트, 모데나이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정 제올라이트 Y, ZSM-5 제올라이트, ZSM-12 제올라이트, SSZ-3 제올라이트, SAPO 5 제올라이트, 오프레타이트 또는 베타 제올라이트일 수 있다. 바람직한 제올라이트 흡착 재료는 높은 실리카 대 알루미늄 비율을 갖는다. 제올라이트의 실리카/알루미늄 몰비는 적어도 약 25/1, 바람직하게는 적어도 약 50/1일 수 있고, 유용한 범위는 약 25/1 내지 1000/1, 50/1 내지 500/1 및 또한 약 25/1 내지 300/1, 약 100/1 내지 250/1이거나 또는 대안적으로 약 35/1 내지 180/1 또한 예시된다. 바람직한 제올라이트에는 ZSM, Y 및 베타 제올라이트가 포함된다. 특히 바람직한 흡착제는 미국 특허 제6,171,556호에 개시된 유형의 베타 제올라이트를 포함할 수 있다. 제올라이트 담지량은 충분한 HC 저장 용량을 보장하고 저온 저장에 뒤따르는 온도 경사 동안 저장된 파라핀의 조기 방출을 방지하기 위하여 0.3 g/in^3 미만이어서는 안된다. 바람직하게는, 제올라이트 함량은 0.4 내지 0.7 g/in^3 범위이다. 제올라이트로부터의 방향족 및 파라핀의 조기 방출은 CO 및 HC 활성화의 지연을 야기할 수 있다.
- [0090] 바람직하게는, 촉매 조성물에 사용되는 제올라이트의 기공 크기는 0.3 내지 1.0 nm이다.
- [0091] 한 실시양태에서, 하나 이상의 제올라이트는 희토류 금속과의 이온 교환으로 안정화될 수 있다. 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 위시코트 층(들)은 중질 HC의 산화를 촉진시키기 위해 하나 이상의 희토류 산화물 (예를 들어, 세리아)을 포함할 수 있다.
- [0092] 본 발명의 촉매 조성물, 즉 본 발명의 디젤 산화 촉매 또는 촉매화 매연 필터는 임의의 적합한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 촉매 조성물의 각 층의 조성물을 당업계에 공지된 임의의 수단으로 기재 표면에 적용할 수 있다. 예를 들어, 촉매 조성물은 분무 코팅, 분말 코팅 또는 브러싱으로, 또는 촉매 조성물에 표면을 침지시켜 적용할 수 있다.
- [0094] 특히, 개별적인 층들은 임의의 적합한 방법으로 적용할 수 있고, 한 층을 적용한 후에, 다음 층을 적용하기 전에 바람직하게는 건조 단계 또는 건조 및 하소 단계를 적용한다.
- [0095] 본 발명에 따라, 각각의 층은 기재 또는 하부 층 위에, 이러한 기재 또는 하부 층을 완전히 또는 기재 또는 하부 층의 길이의 약 10 내지 100%의 양으로 구역을 커버하는 형태로 적용할 수 있다. 기재 또는 층의 커버되지 않은 채 남은 부분은 또 다른 층으로 커버할 수 있다. 디젤 산화 촉매로서의 용도를 위해, 이러한 구역은 하부 기재 또는 층의 길이의 바람직하게는 50 내지 100%, 더 바람직하게는 90 내지 100%, 예를 들어 100%를 커버한다. 촉매화 매연 필터로서의 용도를 위해, 이러한 구역은 하부 기재 또는 층의 길이의 바람직하게는 10 내지 50%, 더 바람직하게는 50%를 커버한다.
- [0096] 본 발명은 또한 미연소 탄화수소 (HC) 및 일산화탄소 (CO)를 함유하는 디젤 엔진 배기 가스 스트림 배출물을 처

리하는 방법에 관한 것이다. 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 스트림은 본 발명의 촉매 조성물, 즉 본 발명의 디젤 산화 촉매 또는 촉매화 매연 필터를 포함하는 배출물 처리 장치 안에서 처리할 수 있다. 본 발명에 따라, 배기 가스 스트림은 먼저 상부 층과 접촉하고 후속하여 하부 층(들)과 접촉한다.

- [0097] 작동하는 동안, 탄화수소, 일산화탄소, 질소 산화물 및 황 산화물을 포함하는 희박 연소 엔진으로부터의 배기 가스 배출물은 먼저 상부 층과 접촉하고, 그 후 하부 층(들)과 접촉한다.
- [0098] 능동적 재생을 통한 CSF로부터의 매연 제거 동안, CO가 매연 연소로부터 배출된다. 이러한 2차 배출물은 먼저 상부 층과 접촉하고, 그 후 하부 층(들)과 접촉한다.
- [0099] 작동하는 동안, 배기 가스는 상류 모서리에서부터 하류 모서리로 촉매 조성물을 통과하여 흐른다. 층 안에 함유된 촉매 활성 성분은 배기 가스 중에 함유된 HC 및 CO 오염물을 산화시킨다.
- [0100] 한 실시양태에 따라, 본 발명은 또한
- [0101] (i) 적어도 다음을 포함하는 디젤 산화 촉매를 제공하는 단계:
 - [0102] (a) 운반체 기재,
 - [0103] (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (L0),
 - [0104] (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC), 및
- [0105] (ii) 배기 가스 배출물의 처리를 위해 상기 디젤 배기 가스 스트림과 상기 디젤 산화 촉매를 접촉시키는 단계
- [0106] 를 포함하는 디젤 배기 가스 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0107] 또 다른 실시양태에 따라, 본 발명은 또한
- [0108] (i) 적어도 다음을 포함하는 촉매화 매연 필터를 제공하는 단계:
 - [0109] (a) 운반체 기재,
 - [0110] (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (L0),
 - [0111] (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC), 및
- [0112] (ii) 배기 가스 배출물의 처리를 위해 상기 디젤 배기 가스 스트림과 상기 촉매화 매연 필터를 접촉시키는 단계
- [0113] 를 포함하는 디젤 배기 가스 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0114] 본 발명의 촉매 조성물의 적합한 실시양태, 본 발명의 방법을 위한 디젤 산화 촉매 또는 촉매화 매연 필터가 상기 개시되어 있다.
- [0115] 따라서 한 실시양태에 따라, 본 발명은 또한 촉매 조성물이 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 2개의 층 (L0-1) 및 (L0-2)을 포함하는 상기한 바와 같은 방법에 관한 것이다.
- [0116] 본 발명의 촉매 조성물, 즉 본 발명의 디젤 산화 촉매 또는 촉매화 매연 필터는 디젤 배기 가스 배출물의 처리를 위한 하나 이상의 부가적인 성분을 포함하는 통합 배출물 처리 시스템에 사용할 수 있다. 예를 들어, 배출물 처리 시스템은 본 발명에 따른 디젤 산화 촉매를 포함할 수 있고, 매연 필터 성분 및/또는 선택적 촉매 환원 (SCR) 성분을 추가로 포함할 수 있다. 디젤 산화 촉매는 매연 필터 및/또는 선택적 촉매 환원 성분의 상류 또는 하류에 위치할 수 있다.
- [0117] 산화 촉매의 사용을 통한 배기 가스 배출물의 처리에 부가적으로 본 발명은 입자상 물질의 제거를 위한 매연 필터를 사용할 수 있다. 매연 필터는 DOC의 상류 또는 하류에 위치할 수 있으며, 바람직하게는 디젤 산화 촉매의 하류에 위치한다. 바람직한 실시양태에서, 매연 필터는 촉매화 매연 필터 (CSF)이다. 임의의 적합한 CSF를 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 DOC와 본 발명에 따른 CSF를 조합하는 것 또한 가능하다.
- [0118] 바람직하게는, 본 발명의 CSF는 포집된 매연의 연소 제거 및/또는 배기 가스 스트림 배출물의 산화를 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 위시코트 층으로 코팅한 기재를 포함한다. 일반적으로, 매연 연소 촉매는 매연의 연소를 위한 임의의 공지된 촉매일 수 있다. 예를 들어 CSF를, 미연소 탄화수소 및 어느 정도의 입자상 물질의 연소를 위해 하나 이상의 고표면적 내화성 산화물 (예를 들어, 알루미늄, 실리카, 실리카 알루미늄, 지르코니아 및 지르코니아 알루미늄) 및/또는 산화 촉매 (예를 들어, 세리아-지르코니아)로 코팅할 수 있다. 그러나, 바람

직하게는 매연 연소 촉매는 하나 이상의 귀금속 (PM) 촉매 (백금, 팔라듐 및/또는 로듐)를 포함하는 산화 촉매이다.

- [0119] 또 다른 실시양태에 따라, 당업자에게 공지된 통상적 DOC와 본 발명에 따른 CSF를 조합하는 것 또한 가능하다.
- [0120] 본 발명의 배기 가스 처리 시스템은 선택적 촉매 환원 (SCR) 성분을 추가로 포함할 수 있다. SCR 성분은 DOC 및/또는 매연 필터의 상류 또는 하류에 위치할 수 있다. 배출물 처리 시스템에 사용하기 위한 적합한 SCR 촉매 성분은 600°C 미만의 온도에서 NOx 성분의 환원을 효과적으로 촉매하여 낮은 배기물 온도와 통상적으로 연관되는 낮은 담지량 조건하에서도 심지어 적절한 NOx 수준을 처리할 수 있다. 바람직하게는, 촉매 물질은 시스템에 첨가된 환원제의 양에 따라 적어도 50%의 NOx 성분을 N₂로 변환시킬 수 있다. 조성물에 대한 또 다른 바람직한 특성은 O₂와 임의의 과량의 NH₃에서 N₂ 및 H₂O로의 반응을 촉매하는 능력을 지녀, NH₃이 대기로 방출되지 않도록 한다는 점이다. 배출물 처리 시스템에 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 또한 650°C 초과 온도에 대한 내열성을 가져야 한다. 이러한 고온은 상류 촉매화 매연 필터의 재생 동안 겪을 수 있다.
- [0121] 적합한 SCR 촉매 조성물은, 예를 들어 미국 특허 제4,961,917호 및 미국 특허 제5,516,497호에 기재되어 있다. 적합한 조성물에는 제올라이트 중에 촉진제와 제올라이트의 총 중량의 약 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 5 중량%의 양으로 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 둘 다가 포함된다. NH₃에서 N₂로의 NOx의 환원을 촉매하는 그의 능력에 부가적으로 개시된 조성물은 또한, 특히 보다 높은 촉진제 농도를 갖는 조성물에 있어서, O₂를 사용한 과량의 NH₃의 산화를 촉진시킬 수 있다.
- [0122] 본 발명의 배기 가스 처리 시스템은 NOx-트랩을 추가로 포함할 수 있다. NOx-트랩은 DOC 및/또는 매연 필터의 상류 또는 하류에 위치할 수 있다. 바람직하게는, NOx-트랩은 매연 필터 성분의 하류에 위치한다. 본 발명에 따라, 임의의 적합한 NOx-트랩을 사용할 수 있다.
- [0123] 본 발명의 여러 예시적 실시양태를 기재하기 전에, 본 발명은 하기 명세서에 기재되는 구성 또는 공정 단계의 상세 내용에 제한되는 것이 아님을 이해해야 한다. 본 발명은 다른 실시양태가 가능하며 다양한 방식으로 실행하는 것이 가능하다. 하기에, 단독으로 또는 비제한적인 조합으로 사용되는 인용된 바와 같은 조합, 및 본 발명의 다른 측면의 시스템 및 방법을 포함하는 용도를 비롯하여 층상 촉매의 바람직한 설계가 제공된다.
- [0124] 실시양태 1에서, 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물을 처리하기 위한, 적어도 (a) 운반체 기재, (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (L0), (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (L1)을 포함하는 촉매 조성물이 제공된다.
- [0125] 하기에, 단독으로 또는 비제한적인 조합으로 사용되는 인용된 바와 같은 조합, 및 본 발명의 다른 측면의 시스템 및 방법을 포함하는 용도를 비롯하여 층상 촉매의 바람직한 설계가 제공된다.
- [0126] 2. 실시양태 1에 있어서, 촉매가 디젤 산화 촉매인 촉매 조성물.
- [0127] 3. 실시양태 1에 있어서, 촉매가 촉매화 매연 필터인 촉매 조성물.
- [0128] 4. 실시양태 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 2개의 층 (L0-1) 및 (L0-2)를 포함하는 촉매 조성물.
- [0129] 5. 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 적어도 (a) 운반체 기재, (b) 상기 운반체 기재 상에 코팅된 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 층 (L0-1), (c) 상기 층 (L0-1) 위에 코팅된 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 층 (L1), (d) 상기 층 (L1) 위에 코팅된 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 층 (L0-2)을 포함하는 촉매 조성물.
- [0130] 6. 실시양태 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 촉매 활성 성분이 백금족 금속의 적어도 하나의 금속인 촉매 조성물.
- [0131] 7. 실시양태 1 내지 6 중 어느 하나에 있어서, 촉매 활성 성분이 Pt 및 Pd를 함유하는 촉매 조성물.
- [0132] 8. 실시양태 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 층 (L1)이 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 0.1/1 내지 10/1로 포함하는 촉매 조성물.
- [0133] 9. 실시양태 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 층 (L1)이 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 1.5/1 내지 2.5/1로 포함하는 촉매 조성물.

- [0134] 10. 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 층 (L0)이 Pt 또는 Pd 또는 Pt 및 Pd를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0135] 11. 실시양태 5 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 층 (L0-2)이 Pt 또는 Pd 또는 Pt 및 Pd를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0136] 12. 실시양태 5 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 층 (L0-1)이 Pd를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0137] 13. 실시양태 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 산소 저장 화합물이 ZrO₂ 및/또는 CeO₂를 포함하는 촉매 조성물.
- [0138] 14. 실시양태 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 산소 저장 화합물이 Y, La, Nd, Sm, Pr 및 Hf 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 OSC 개질제를 포함하는 촉매 조성물.
- [0139] 15. 실시양태 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 층 (L0), 층 (LC) 또는 둘 다 제올라이트를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0140] 16. 실시양태 5 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 층 (L0-1)이 제올라이트를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0141] 17. 실시양태 5 내지 14 중 어느 하나에 있어서, 층 (L0-2)이 제올라이트를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0142] 18. 실시양태 1 내지 17 중 어느 하나에 있어서, 층 (LC)이 제올라이트를 부가적으로 포함하는 촉매 조성물.
- [0143] 19. (i) 적어도 다음을 포함하는 디젤 산화 촉매를 제공하는 단계: (a) 운반체 기재, (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (L0), (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC), 및 (ii) 배기 가스 배출물의 처리를 위해 상기 디젤 배기 가스 스트림과 상기 디젤 산화 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는 디젤 배기 가스 스트림을 처리하는 방법.
- [0144] 20. (i) 적어도 다음을 포함하는 촉매화 매연 필터를 제공하는 단계: (a) 운반체 기재, (b) 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 적어도 하나의 층 (L0), (c) 적어도 하나의 촉매 활성 PGM 성분을 포함하는 적어도 하나의 층 (LC), 및 (ii) 배기 가스 배출물의 처리를 위해 상기 디젤 배기 가스 스트림과 상기 촉매화 매연 필터를 접촉시키는 단계를 포함하는 디젤 배기 가스 스트림을 처리하는 방법.
- [0145] 21. 실시양태 19 또는 20에 있어서, 촉매 조성물이 적어도 하나의 산소 저장 화합물을 포함하는 2개의 층 (L0-1) 및 (L0-2)을 포함하는 것인 방법.
- [0146] 다른 구체적인 설계를 단독으로 또는 다음과 같은 본 발명에 따른 층상 디젤 산화 촉매 복합체와의 조합으로 사용할 수 있다:
- [0147] 촉매 재료는 팔라듐 성분을 5 내지 75 g/ft³ (0.18 내지 2.65 kg/m³) 범위의 양으로 포함한다;
- [0148] 촉매 재료는 백금 성분을 10 g/ft³ 내지 150 g/ft³ (0.35 내지 5.30 kg/m³) 범위로 추가로 포함하며, 상기 백금 성분의 20 중량% 이하의 양은 적어도 하나의 분자체 안에 도입되고 상기 백금 성분의 80 중량% 이상의 양은 팔라듐-함유 층의 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체 상에 존재한다;
- [0149] 팔라듐-함유 층은 Pt 및 Pd를 Pt/Pd 비율 0.1/1 내지 10/1로 포함하거나, 더 특히 비율은 1.5/1 내지 2.5/1이다;
- [0150] 산소 저장 성분은 ZrO₂, CeO₂ 또는 둘 다를 포함한다;
- [0151] 산소 저장 성분은 Y, La, Nd, Sm, Pr 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 OSC 개질제를 포함한다;
- [0152] 총 귀금속 성분 담지량은 15 내지 225 g/ft³ (0.53 내지 7.95 kg/m³) 범위이다;
- [0153] 팔라듐-함유 층은 운반체 상에 위치하고, 탄화수소 트랩 층은 팔라듐-함유 층 상에 위치한다;
- [0154] 탄화수소 트랩 층은 운반체 상에 위치하고, 팔라듐-함유 층은 탄화수소 트랩 층 상에 위치한다;
- [0155] 언더코트 층은 고표면적 내화성 금속 산화물을 포함한다;
- [0156] 언더코트 층은 팔라듐 성분을 포함한다;

- [0157] 언더코트 층 및 탄화수소 트랩 층은 둘 다 독립적으로 산소 저장 성분을 포함한다;
- [0158] 촉매화 매연 필터를 제공하기 위하여 운반체는 관통형 기재 또는 벽 유동형 기재이다;
- [0159] 팔라듐-함유 층은 언더코트 층 상에 위치하고, 탄화수소 트랩 층이 팔라듐-함유 층 상에 위치하며, 여기서 탄화수소 트랩 층은 베타 제올라이트, 감마 알루미나 및 백금을 포함하고; 팔라듐-함유 층은 백금 및 감마 알루미나를 추가로 포함하며 Pt/Pd 비율은 4/1 내지 1/2 범위이고; 언더코트 층은 감마 알루미나 및 임의로 팔라듐을 포함한다;
- [0160] 촉매 재료에는 NO_x (질소 산화물) 저장에 적합한 양으로 실질적으로 비금속이 부재하고; 이러한 비금속에는, 비제한적으로, Ba, Mg, K 및 La 등이 포함된다;
- [0161] 촉매 재료에는 로듐이 부재한다.
- [0162] 본 발명은 하기 실시예를 통해 추가로 예시된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0163] 실시예

- [0164] 1. 촉매 제조
- [0165] 1.1 120 g/ft³ 1/1 (OSC가 있는 Pt/Pd 기술): 샘플 A)
- [0166] 제1 (하부) 층을 위해, 질산팔라듐 용액을 0.75 g/in³의 고다공성 γ-알루미나에 첨가하여 30 g/ft³ Pd가 되게 하였다. 생성된 프리트 (frit)을 물 및 산 (예, 아세트산) 중에 분산시켰다. 상기 슬러리에 0.75 g/in³의 OSC 재료 (ZrO₂: 45 중량%, CeO₂: 45 중량%, La₂O₃: 8 중량%, Pr₆O₁₁: 2 중량%)를 분산시키고 7 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하였다. 최종 슬러리를 단일체 상에 코팅하고 110°C 공기에서 건조시키고 450°C 공기 중에서 하소시켰다.
- [0167] 제2 (중간) 층을 위해, 1.5 g/in³의 고다공성 γ-알루미나를 질산팔라듐의 수용액으로 함침시켜 최종 건조 Pd 함량 30 g/ft³을 획득하였다. 생성된 분말을 물 중에 분산시켰다. 아민으로 안정화된 Pt 복합체로서 백금이 포함된 백금 용액을 첨가하여 건조 Pt 함량 52 g/ft³을 획득하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정 한 후, 슬러리를 16 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하였다. 그 후, 슬러리를 후속하여 제1 층 상에 코팅한 후, 110°C 공기에서 건조시키고 450°C 공기 중에서 하소시켰다.
- [0168] 제3 (상부) 층을 위해, 0.25 g/in³의 고다공성 γ-알루미나, 0.5 g/in³의 OSC 재료 (ZrO₂: 45 중량%, CeO₂: 45 중량%, La₂O₃: 8 중량%, Pr₆O₁₁: 2 중량%), 0.5 g/in³의 H-베타 제올라이트 및 8 g/ft³ 백금 함량이 획득되는 아민으로 안정화된 Pt 복합체로서 백금을 물 및 산 (예, 아세트산) 중에 분산시켰다. 상기 슬러리를 15 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하고, 후속하여 단일체 상에 코팅하고, 110°C 공기에서 건조시키고 450°C 공기 중에서 하소시켰다.
- [0169] 1.2 120 g/ft³ 2/1 (OSC가 있는 Pt/Pd 기술): 샘플 B)
- [0170] 제1 (하부) 층을 위해, 0.25 g/in³의 고다공성 γ-알루미나 및 0.75 g/in³의 OSC 재료 (ZrO₂: 45 중량%, CeO₂: 45 중량%, La₂O₃: 8 중량%, Pr₆O₁₁: 2 중량%)를 물 및 산 (예, 아세트산) 중에 분산시키고 8 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하였다. 최종 슬러리를 단일체 상에 코팅하고, 110°C 공기에서 건조시키고 450°C 공기 중에서 하소시켰다.
- [0171] 제2 (중간) 층을 위해, 1.5 g/in³의 고다공성 γ-알루미나를 질산팔라듐의 수용액으로 함침시켜 최종 건조 Pd 함량 40 g/ft³을 획득하였다. 생성된 분말을 물 중에 분산시켰다. 아민으로 안정화된 Pt 복합체로서 백금이 포함된 백금 용액을 첨가하여 건조 Pt 함량 72 g/ft³을 획득하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정 한 후, 슬러리를 16 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하였다. 그 후, 슬러리를 후속하여 제1 층 상에 코팅한 후, 110°C 공기에서 건조

시키고 450℃ 공기 중에서 하소시켰다.

[0172] 제3 (상부) 층을 위해, 0.25 g/in³의 고다공성 γ-알루미나, 0.5 g/in³의 OSC 재료 (ZrO₂: 45 중량%, CeO₂: 45 중량%, La₂O₃: 8 중량%, Pr₆O₁₁: 2 중량%), 0.5 g/in³의 H-베타 제올라이트 및 8 g/ft³ 백금 함량이 수득되는 아민으로 안정화된 Pt 복합체로서 백금을 물 및 산 (예, 아세트산) 중에 분산시켰다. 상기 슬러리를 15 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하고, 후속하여 단일체 상에 코팅하고, 110℃ 공기에서 건조시키고 450℃ 공기 중에서 하소시켰다.

[0173] 1.3 120 g/ft³ 2/1 (OSC가 없는 Pt/Pd 기술, 비교예): 샘플 C)

[0174] 제1 (하부) 층을 위해, 1 g/in³의 고다공성 γ-알루미나를 물 및 산 (예, 아세트산) 중에 분산시키고 15 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하였다. 최종 슬러리를 단일체 상에 코팅하고, 110℃ 공기에서 건조시키고 450℃ 공기 중에서 하소시켰다.

[0175] 제2 (중간) 층을 위해, 1.5 g/in³의 고다공성 γ-알루미나를 질산팔라듐의 수용액에 함침시켜 최종 건조 Pd 함량 40 g/ft³을 수득하였다. 생성된 분말을 물 중에 분산시켰다. 아민으로 안정화된 Pt 복합체로서 백금이 포함된 백금 용액을 첨가하여 건조 Pt 함량 72 g/ft³을 수득하였다. 슬러리의 pH를 4.5로 조정 한 후, 슬러리를 16 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하였다. 그 후, 슬러리를 후속하여 제1 층 상에 코팅한 후, 110℃ 공기에서 건조시키고 450℃ 공기 중에서 하소시켰다.

[0176] 제3 (상부) 층을 위해, 0.25 g/in³의 고다공성 γ-알루미나, H-베타 제올라이트 및 8 g/ft³ 백금 함량이 수득되는 아민으로 안정화된 Pt 복합체로서 백금을 물 및 산 (예, 아세트산) 중에 분산시켰다. 상기 슬러리를 15 μm의 입자 크기 d₉₀로 분쇄하고, 후속하여 단일체 상에 코팅하고, 110℃ 공기에서 건조시키고 450℃ 공기 중에서 하소시켰다.

[0177] 2. 최신 촉매 기술과 본 발명의 기술의 비교 (HC/CO 기체 활성 성능의 시험)

[0178] 시험 샘플:

[0179] 2.1 샘플 A:

[0180] 다음의 층을 포함하는 3층 촉매를 시험하였다:

[0181] - 제1 층: 30 g/ft³ Pd, 0.75 g/in³ OSC, 0.75 g/in³ 고다공성 γ-알루미나

[0182] - 제2 층: 52 g/ft³ Pt, 30 g/ft³ Pd, 1.5 g/in³ 고다공성 γ-알루미나

[0183] - 제3 층: 8 g/ft³ Pt, 0.25 g/in³ 고다공성 γ-알루미나, 0.5 g/in³ H-베타 제올라이트, 0.5 g/in³ OSC

[0184] 2.2 샘플 B:

[0185] 다음의 층을 포함하는 3층 촉매를 시험하였다:

[0186] - 제1 층: 0.75 g/in³ OSC, 0.25 g/in³ 고다공성 γ-알루미나

[0187] - 제2 층: 72 g/ft³ Pt, 40 g/ft³ Pd, 1.5 g/in³ 고다공성 γ-알루미나

[0188] - 제3 층: 8 g/ft³ Pt, 0.25 g/in³ 고다공성 γ-알루미나, 0.5 g/in³ H-베타 제올라이트, 0.5 g/in³ OSC

[0189] 2.3 샘플 C: (비교예)

[0190] 다음의 층을 포함하는 3층 촉매를 시험하였다:

[0191] - 제1 층: 1 g/in³ 고다공성 γ-알루미나

- [0192] - 제2 층: 72 g/ft³ Pt, 40 g/ft³ Pd, 1.5 g/in³ 고다공성 γ -알루미나
- [0193] - 제3 층: 8 g/ft³ Pt, 0.25 g/in³ 고다공성 γ -알루미나, 0.5 g/in³ H-베타 제올라이트
- [0194] 3. 시험 절차 (활성화 성능 시험)
- [0195] 샘플 A), B) 및 C)를 CO 및 HC 활성화 성능에 대해 시험하였다. 시험하기 전에, 샘플을 2.7L 엔진 배기량의 4기통 소형 디젤 엔진의 배기 스트림 안에서 25시간 동안 노화시켰다. 촉매가 750°C 정상 상태로 노화되도록 배기 스트림의 온도를 상류 버너-DOC를 사용하여 증가시켰다.
- [0196] 활성화 시험을 위해 각각의 샘플을 3L 배기량의 6기통 소형 디젤 엔진으로부터의 배기 라인 내 하류에 위치시켰다. 배기 스트림 중의 CO 및 HC 농도는 각각 1500 ppm 및 350 ppm (C₃ 기준)으로 일정하였다. 표준 조건하에 서의 기체 흐름은 대략 50 m³/h이었다. 온도 경사는 2°C/분이었다.
- [0197] 보다 낮은 활성화 온도는 보다 양호한 기체 활성을 특징으로 한다.
- [0198] 3.1 샘플 A), B) 및 C)에 대한 CO 활성화 곡선을 도 1에 나타내었다. CO 변환율 (%로 나타냄, y-축)을 온도 (°C로 나타냄, x-축)에 따라 나타내었다.
- [0199] 샘플 A) 및 B)는 샘플 C)와 비교시 낮은 온도에서 CO 활성화를 나타내고, Pd 비용은 Pt보다 대략 4배 적었다. 따라서 Pt/Pd 비율이 1/1인 샘플 A)는 샘플 B) 및 C) (Pt/Pd = 2/1)보다 낮은 (15-20%) 귀금속 비용이 든다.
- [0200] 3.2 샘플 A), B) 및 C)에 대한 HC 활성화 곡선을 도 2에 나타내었다. 탄화수소 변환율 (%로 나타냄, y-축)을 촉매 입구 온도 (°C로 나타냄, x-축)에 따라 나타내었다.
- [0201] 샘플 A) 및 B)는 샘플 C)와 비교시 낮은 온도에서 HC 활성화를 나타내었다. Pd 비용은 Pt보다 대략 4배 적었다. 따라서 Pt/Pd 비율이 1/1인 샘플 A)는 샘플 B) 및 C) (Pt/Pd = 2/1)보다 낮은 귀금속 비용이 든다.
- [0202] 3.3 샘플 A), B) 및 C)에 대한 HC/CO 활성화 온도를 표 1에 나타내었다.
- [0203] 귀금속 비용이 감소된 샘플 A)는 비교 샘플 C)와 비교시 4-5°C 낮은 CO T(50%) 및 HC T(70%)를 나타내었다. 샘플 B)는 비교 샘플 C)와 비교시 7-8°C 낮은 CO T(50%) 및 HC T(70%)를 나타내었다.

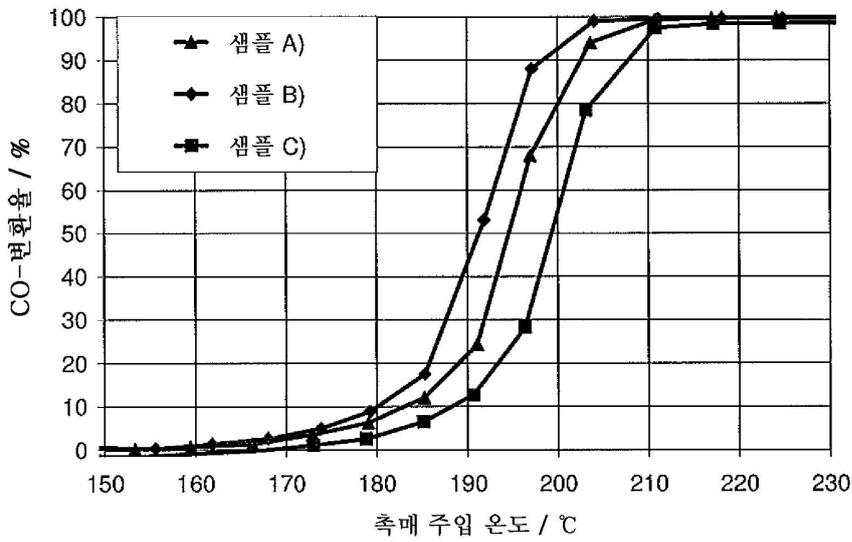
표 1

	HC, T ₇₀ °C	CO, T ₅₀ °C
샘플 A)	207	195
샘플 B)	202	191
비교 샘플 C)	209	199

[0204]

도면

도면1



도면2

