



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0102417
(43) 공개일자 2021년08월19일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>FO1N 3/10</i> (2006.01) <i>B01D 53/94</i> (2006.01)
<i>FO1N 13/00</i> (2010.01) <i>FO1N 3/021</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
<i>FO1N 3/101</i> (2013.01)
<i>B01D 53/945</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7022249
(22) 출원일자(국제) 2019년12월16일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2021년07월15일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2019/060847
(87) 국제공개번호 WO 2020/128785
국제공개일자 2020년06월25일</p> <p>(30) 우선권주장
62/781,630 2018년12월19일 미국(US)
19152014.7 2019년01월16일
유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100</p> <p>(72) 발명자
뷔주노브 알렉세이
미국 뉴저지주 08830 이셀린 미들섹스 에섹스 턴 파이크 25</p> <p>디바 미셸
미국 뉴저지주 08816 이스트 브런즈윅 페어뷰 애비뉴 30
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
제일특허법인(유)</p> |
|---|--|

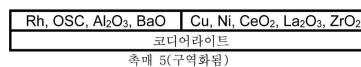
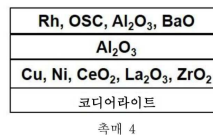
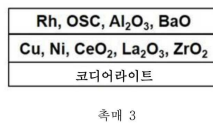
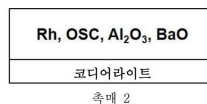
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **촉매 물질 및 이를 제조하고 사용하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및 c) 기재를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층 또는 간격으로 분리되는, 촉매 물품을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

F01N 13/00 (2013.01)

F01N 3/021 (2013.01)

F01N 2510/0684 (2013.01)

Y02T 10/12 (2020.08)

(72) 발명자

정 샤오라이

미국 뉴저지주 08830 이셀린 미들섹스 에섹스 턴과
이크 25

뤼 덴

미국 뉴저지주 08830 이셀린 우드 애비뉴 33

명세서

청구범위

청구항 1

촉매 물질로서,

a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 상기 니켈 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 상기 구리 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층;

b) 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 상기 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 상기 백금족 금속 성분의 양은 상기 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및

c) 기재

를 포함하되, 상기 제1 층 및 상기 제2 층은 장벽층에 의해 또는 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리되는, 촉매 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 장벽층은 알루미늄, 세리아, 지르코니아, 세리아-지르코니아 복합재, 티타니아 및 이들의 조합을 포함하고, 여기서 상기 장벽층은 실질적으로 백금족 금속 및 비(非)-PGM 금속이 없으며, 여기서 상기 백금족 금속 및 비-PGM 금속의 각각의 양은 0.001% w/w 미만인, 촉매 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 물질은

a) 기재 상에 하부층으로 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 상기 니켈 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 상기 구리 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층;

b) 상기 제1 층 상에 중간층으로 증착된, 알루미늄을 포함하는 장벽층; 및

c) 상기 중간층 상에 상부층으로 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 상기 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 상기 백금족 금속 성분의 양은 상기 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층

을 포함하는, 촉매 물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 장벽층은 알루미늄을 포함하며 알루미늄의 로딩의 양은 0.25 g/in³ 내지 3.0 g/in³의 범위인, 촉매 물질.

청구항 5

제2항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄의 로딩의 양은 0.5 g/in³ 내지 2.0 g/in³의 범위인, 촉매 물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매 물질은

a) 제2 구역으로서 기재 상에 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 상기 니켈 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 상기 구리 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5 중량%인 제1 층; 및

b) 제1 구역으로서 상기 기재 상에 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 상기 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 상기 백금족 금속 성분의 양은 상기 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층

을 포함하며, 여기서 상기 제1 층 및 상기 제2 층은 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리된, 촉매 물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니켈 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 5.0 내지 15 중량%이며, 상기 구리 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 0.25 내지 1.0 중량%인, 촉매 물질.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 장벽층은 바륨, 스트론튬, 칼슘, 마그네슘 및 란타늄으로부터 선택된 담체에 대한 도펀트를 더 포함하는, 촉매 물질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층은 Mn, V, Co, W, 및 Mo로부터 선택된 비-PGM 금속을 더 포함하는, 촉매 물질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니켈 성분은 질산니켈, 아세트산니켈, 탄산니켈, 황산니켈, 산화니켈 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 수용성 또는 수 불용성 니켈 화합물을 포함하는, 촉매 물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 성분은 구리 금속, 산화구리, 수산화구리, 아세트산구리, 질산구리, 황산구리, 탄산구리, 구리 아세틸아세토네이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 수용성 또는 수 불용성 구리 화합물을 포함하는, 촉매 물질.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 세리아 성분은 공기 중에서 12시간 동안 950°C에서 하소한 후 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 비 표면적을 갖는 세리아를 포함하며, 상기 세리아 성분의 양은 상기 제1 층의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%인, 촉매 물질.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층의 세리아 성분은 지르코니아, 이트리아, 프라세오디미아, 란타나, 네오디미아, 사마리아, 가돌리니아, 알루미늄, 티타니아, 바리아, 스트론티아 및 이들의 조합으로부터 선택된 도펀트를 더 포함하며, 여기서 상기 도펀트의 양은 상기 세리아 성분의 총 중량을 기준으로 1.0 내지 20 중량%인, 촉매 물질.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 층에서 상기 백금족 금속 성분의 양은 상기 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.02 내지 1.0 중량%인, 촉매 물질.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아, 세리아-지르코니아-란타나, 세리아-지르코니아-이트리아, 세리아-지르코니아-란타나-이트리아, 세리아-지르코니아-네오디미아, 세리아-지르코니아-프라세오디미아, 세리아-지르코니아-란타나-네오디미아, 세리아-지르코니아-란타나-프라세오디미아, 세리아-지르코니아-란타나-네오디미아-프라세오디미아, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 상기 산소 저장 성분의 양은 상기 제2 층의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%인, 촉매 물질.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미나 성분은 알루미나, 란타나-알루미나, 세리아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 란타나-지르코니아-알루미나, 바리아-알루미나, 바리아-란타나-알루미나, 바리아-란타나-네오디미아-알루미나, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 상기 알루미나 성분의 양은 상기 제2 층의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량%인, 촉매 물질.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 제2 층에서 상기 산소 저장 성분의 세리아 함량은 상기 산소 저장 성분의 총 중량을 기준으로 5.0 내지 50 중량%의 범위인, 촉매 물질.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기체는 세라믹 기체, 금속 기체, 세라믹 폼 기체, 중합체 폼 기체 또는 직조 섬유 기체인, 촉매 물질.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 제1 및 제2 층 중 적어도 하나는 제1 구역 또는 제2 구역을 포함하며, 상기 제1 또는 제2 구역은 상기 기체의 길이의 30 내지 90%를 덮는, 촉매 물질.

청구항 20

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 층 또는 상기 제2 층은 상기 기체 상에 상부층 또는 하부층으로서 증착되는, 촉매 물질.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 따른 촉매 물질의 제조 방법으로서, 상기 방법은 제1 층 슬러리를 제조하는 단계; 기체 상에 상기 제1 층 슬러리를 증착하여 제1 층을 수득하는 단계; 장벽층 슬러리를 제조하고 상기 제1 층 상에 중간층으로서 상기 장벽층 슬러리를 증착하는 단계; 제2 층 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 중간층 상에 상기 제2 층 슬러리를 증착하여 제2 층을 수득한 후 400 내지 700°C 범위의 온도에서 하소하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 제1 층 슬러리 또는 상기 제2 층 슬러리를 제조하는 단계는 초기 습식 함침, 초기 습식 공-함침, 및 후 첨가(post-addition)로부터 선택된 기법을 포함하는, 방법.

청구항 22

제6항의 촉매 물질을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 제1 층 슬러리를 제조하는 단계; 제2 구역으로서 기체 상에 상기 제1 층 슬러리를 증착하여 제1 층을 수득하는 단계; 제2 층 슬러리를 제조하는 단계; 및 제1 구역으로서 상기 기체 상에 상기 제2 층 슬러리를 증착하여 제2 층을 수득한 후 400 내지 700°C 범위의 온도에서 하소하는 단계를 포함하며, 여기서 상기 제1 층 및 상기 제2 층은 상기 기체 상에서 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리되며, 여기서 상기 제1 층 슬러리 또는 제2 층 슬러리를 제조하는 단계는 초기 습식 함침, 초기 습식 공-함침, 및 후 첨가로부터 선택된 기법을 포함하는, 방법.

청구항 23

i) 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 촉매 물질; 및 ii) 선택적으로, 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들의 조합으로부터 선택된 1 내지 300 g/ft³의 백금족 금속을 포함하는 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물질을 포함하는, 내연 기관용 배기 시스템.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 시스템은 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물질 및 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 촉매 물질을 포함하고, 여기서 상기 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물질은 내연 기관으로부터 하류에 위치되며 상기 촉매 물질은 상기 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물질과 유체 연통하여 하류에 위치되는, 배기 시스템.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 시스템은 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물질 및 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 촉매 물질을 포함하고, 여기서 상기 촉매 물질은 내연 기관으로부터 하류에 위치되며 상기 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물질은 상기 삼원 전환(TWC) 촉매 물질과 유체 연통하여 하류에 위치되는, 배기 시스템.

청구항 26

기체 배기 스트림을 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 촉매 물질 또는 제23항 내지 제25항에 따른 배기 시스템과 접촉시켜 배기 가스에서 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물의 수준을 감소시키는 단계를 포함하는, 기체 배기 스트림에서 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물 수준을 감소시키는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 촉매 물질의 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 포함하는 기체 배기 스트림을 정화하는 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 현재 청구된 발명은 내부에 함유된 오염물을 감소시키기 위하여 배기 가스의 처리에 유용한 촉매 물질에 관한 것이다. 특히, 현재 청구된 발명은 일산화탄소 방출, 질소 산화물 방출 및 탄화수소 방출을 감소시키기 위해 백금족 금속 및 비-백금족 금속을 포함하는 촉매 물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 삼원 전환(TWC) 촉매와 같은 촉매는 엔진 배기 가스에서 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 질소 산화물(NO_x)과 같은 오염 물질을 감소시키기 위해 자동차 산업에서 주지되어 있다. 이러한 TWC 촉매는 통상적으로 HC 및 CO의 산화 반응과 NO_x의 환원을 촉진하는 기능하는 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들의 조합과 같은 백금족 금속(PGM)을 함유한다.

[0003] 최근 미국 등 여러 국가의 정부 규제는 일산화탄소 배출에 대한 엄격한 제한을 적용하였다, 즉 테일파이프(tailpipe)로부터 CO 배출에 대한 허용 가능한 값은 꾸준히 감소하고 있다. 따라서 엄격한 기준을 충족하기 위해서는 개선된 촉매 기술이 필요하다. 선행 기술 중 일부는 오염 물질을 감소시키기 위해 니켈 또는 니켈과 구리의 조합을 포함하는 삼원 촉매의 사용을 개시하였다. 이러한 촉매는 니켈 또는 구리로 함침된 알루미늄을 포함한다. 그러나, 이러한 촉매는 니켈 및 구리가 양쪽 모두가 알루미늄과 반응하여 니켈-알루미늄이트 및 구리-알루미늄이트를 형성할 수 있기 때문에 상업적으로 성공하지 못한다. 각각의 알루미늄이트의 형성은 통상적으로 촉매의 비활성화를 유발할 수 있는 심각한 노화 조건 동안 발생한다.

[0004] 또한, 이러한 촉매는 비금속(base metal)의 존재가 PGM의 중독을 유발할 수 있고 낮은 열 안정성을 가질 수 있기 때문에 HC 및 CO를 산화시키고 NO_x를 환원시키는 데 원하는 효율이 부족함을 또한 알게 되었다. 따라서, 점점 더 엄격해지는 규제를 충족하기 위해 HC 및 NO_x 배출 수준을 동시에 감소시키면서 일산화탄소를 유의미하게 감소시킬 수 있는 특정 담체(들) 및 배열을 이용하여 니켈, 구리 및 백금족 금속을 함유하는 촉매를 개발하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0005] 하나의 양태에서 본원에 청구된 발명은 a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층

으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5 중량%인 제1 층; b) 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%인 제2 층; 및 c) 기재를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층에 의해 또는 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리되는, 촉매 물품을 제공한다.

[0006] 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 또한 촉매 물품의 제조 방법을 제공한다. 하나의 실시형태에서, 방법은 제1 층 슬러리를 제조하는 단계; 기재 상에 제1 층 슬러리를 증착하여 제1 층을 수득하는 단계; 장벽층 슬러리를 제조하고 제1 층 상에 중간층으로서 장벽층 슬러리를 제조하는 단계; 제2 층 슬러리를 제조하는 단계; 및 중간층 상에 제2 층 슬러리를 증착하여 제2 층을 수득한 후 400 내지 700°C 범위의 온도에서 하소하는 단계를 포함하며, 여기서 제1 층 슬러리 및 제2 층 슬러리를 제조하는 단계는 초기 습식 함침, 초기 습식 공-함침, 및 후 첨가(post-addition)로부터 선택된 기법을 포함한다.

[0007] 또 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 i) 본 발명의 촉매 물품; 및 ii) 선택적으로, 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들의 조합으로부터 선택된 1 내지 300 g/ft³의 백금족 금속을 포함하는 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물품을 포함하는, 내연 기관용 배기 시스템을 제공한다.

[0008] 또 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 포함하는 기체 배기 스트림을 처리하는 방법으로서, 배기 스트림을 본 발명의 촉매 물품 또는 배기 시스템과 접촉하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0009] 추가 양태에서, 현재 청구된 발명은 기체 배기 스트림에서 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물 수준을 감소시키는 방법으로서, 기체 배기 스트림을 촉매 물품 또는 배기 시스템과 접촉하여 배기 가스에서 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물의 수준을 감소시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

[0010] 또 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 본 발명의 촉매 물품의 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 포함하는 기체 배기 스트림을 정화하는 용도를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 본 발명의 실시형태의 이해를 제공하기 위해, 첨부된 도면을 참조로 하는데, 이러한 도면은 반드시 일정한 비율로 그려진 것이 아니며, 참조 번호는 본 발명의 예시적인 실시형태의 성분을 지칭한다. 도면은 단지 예시적인 것이며 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 현재 청구된 발명의 상기 및 다른 특징, 그 성질 및 다양한 이점은 첨부된 도면과 함께 취해진 하기의 상세한 설명을 고려할 때 더욱 명백해질 것이다:

도 1은 현재 청구된 발명의 일부 실시형태에 따른 예시적인 구성에서 촉매 물품 디자인의 개략도이다.

도 2는 현재 청구된 발명의 일부 실시형태에 따른 배기 시스템의 개략도이다.

도 3a 및 도 3b는 다양한 촉매 물질의 누적 CO 배출, HC 배출, NO 배출 및 NH₃에 대한 비교 테스트 결과를 보여주는 선 그래프이다.

도 4a 및 도 4b는 다양한 촉매 물질의 누적 CO 배출, HC 배출, NO 배출 및 NH₃에 대한 비교 테스트 결과를 보여주는 선 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 다양한 촉매 물질의 누적 CO 배출, HC 배출, NO 배출 및 NH₃에 대한 비교 테스트 결과를 보여주는 선 그래프이다.

도 6a는 현재 청구된 발명의 하나의 실시형태에 따른 촉매 조성물을 포함할 수 있는 벌집형 기재 담체의 사시도이다.

도 6b는 도 6a에 대해 확대되고, 도 6a에 나타난 복수의 가스 유로의 확대도를 도시하는 도 6a의 기재 담체의 단부면에 평행한 평면을 따라 취해진 부분 단면도이다.

도 7은 도 6a에 대해 확대된 단면의 절개도이며, 여기서 도 6a에서 벌집형 기재는 벽 유동 필터 기재 모놀리스(monolith)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 현재 청구된 발명은 이제 이하에서 더 완전히 설명될 것이다. 현재 청구된 발명은 많은 상이한 형태로 구현될 수 있고, 본원에 제시된 실시형태에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 되며; 그보다는 이들 실시형태는 본 현재 청구된 발명이 철저하고 완전하며 당업자에게 발명의 범위를 온전히 전달되도록 제공된다. 본 명세서에서 어떠한 언어도 개시되는 물질 및 방법의 실시예에 필수적인 것으로서 임의의 청구되지 않은 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0013] 본원에서 논의된 물질 및 방법을 설명하는 맥락에서 단수형 용어의 사용은 (특히 하기 청구항의 맥락에서) 본원에서 달리 표시되지 않거나 맥락에 의해 명확하게 모순되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0014] 본원에서 기술되는 모든 방법은 본원에서 달리 지시되거나 맥락상 명백하게 모순되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본원에서 제공되는 임의의 및 모든 예, 또는 예시적인 언어(예를 들어, "~와 같은")의 사용은 단지 물질 및 방법을 더 잘 설명하기 위한 것이며 달리 청구되지 않는 한 범위에 제한을 두지 않는다.
- [0015] 본원에서 사용되는 용어 "촉매" 또는 "촉매 조성물"은 반응을 촉진하는 물질을 지칭한다.
- [0016] 용어 "촉매 물품(catalytic article)" 또는 "촉매 물품(catalyst article)"은 기체가 원하는 반응을 촉진하는데 사용되는 촉매 조성물로 코팅된 성분을 지칭한다. 하나의 실시형태에서, 촉매 물품은 층상 촉매 물품이다. 용어 층상 촉매 물품은 기체가 층상 방식으로 PGM 및/또는 비(非)-PGM 조성물(들)로 코팅된 촉매 물품을 지칭한다. 이 조성물(들)은 워시코트(washcoat)(들)로 지칭될 수 있다.
- [0017] 용어 "NO_x"는 질소 산화물 화합물, 예컨대 NO 및/또는 NO₂를 지칭한다.
- [0018] 본원에 사용된 "비-PGM 금속"은 Ni, Cu, Fe, Mn, Zn 및 이들의 임의의 혼합물을 포함하지만 이에 한정되지 않는 활성 금속 또는 금속 산화물을 지칭한다.
- [0019] 백금족 금속(PGM) 성분은 PGM(Rh, Pd, 및 Pt)을 포함하는 임의의 성분을 지칭한다. 예를 들어, PGM은 원자가가 0인 금속 형태일 수 있거나, 또는 PGM은 산화물 형태일 수 있다. "PGM 성분"에 대한 언급은 임의의 원자가 상태에서 PGM의 존재를 허용한다. 용어 "백금(Pt) 성분", "로듐(Rh) 성분", "팔라듐(Pd) 성분" 등은 촉매의 하소 또는 사용 시에 분해되거나 그렇지 않으면 촉매 활성 형태, 대체로 금속 또는 금속 산화물로 전환되는 개개의 백금족 금속 화합물, 착물 등을 지칭한다. 백금족 금속(들)은 알루미늄 성분, 산소 저장 성분 및 지르코니아 성분과 같은 지지체 물질 상에 지지되거나 함침된다. 본원에 사용된 바와 같이, "함침된" 또는 "함침"은 지지체 물질의 다공성 구조물 내로 촉매 물질이 침투하는 것을 지칭한다.
- [0020] 촉매 물질 또는 촉매 조성물 또는 촉매 워시코트에서 "지지체"는 침전, 결합, 분산, 함침 또는 다른 적합한 방법을 통해 금속(예를 들어, PGM), 안정화제, 촉진제, 결합제 등을 제공받는 물질을 지칭한다. 예시적인 지지체는 하기 본원에 기재된 바와 같이 내화성 금속 산화물 지지체를 포함한다.
- [0021] "내화성 금속 산화물"은 예를 들어 벌크 알루미늄, 세리아, 지르코니아, 티타니아, 실리카, 마그네시아, 네오디미아 및 이러한 용도로 알려진 기타 물질을 포함하는 금속 산화물뿐만 아니라 원자로 도핑된 조합을 포함하고 활성화된 알루미늄과 같은 높은 표면적 또는 활성화된 화합물을 포함하는, 이들의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합이다.
- [0022] 금속 산화물의 예시적인 조합은 알루미늄-지르코니아, 알루미늄-세리아-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 및 알루미늄-세리아를 포함한다. 예시적인 알루미늄은 거대(large) 기공 베마이트, 감마-알루미늄, 및 델타/세타 알루미늄을 포함한다. 예시적인 공정에서 출발 물질로서 사용되는 유용한 상업용 알루미늄은 높은 벌크 밀도 감마-알루미늄, 낮은 또는 중간 벌크 밀도 거대 기공 감마-알루미늄 및 낮은 벌크 밀도 거대 기공 베마이트 및 감마-알루미늄과 같은 활성화된 알루미늄을 포함한다. 이러한 물질은 일반적으로 생성된 촉매에 내구성을 제공하는 것으로 간주된다.
- [0023] "고표면적 내화성 금속 산화물 지지체"는 구체적으로 20 Å 초과의 기공 및 넓은 기공 분포를 갖는 지지체 입자를 지칭한다. 고표면적 내화성 금속 산화물 지지체, 예를 들어 "감마 알루미늄" 또는 "활성화된 알루미늄"라고도 지칭되는 알루미늄 지지체 물질은 통상적으로 그램당 60 제곱미터("m²/g")를 초과하고, 종종 최대 약 300

m^2/g 이상인 새로운 물질의 BET 표면적을 나타낸다. 이러한 활성화된 알루미늄은 대체로 알루미늄의 감마 상 및 델타 상의 혼합물이지만, 또한 상당한 양의 에타, 카파 및 세타 알루미늄 상을 함유할 수도 있다. "BET 표면적"은 N_2 -흡착 측정으로 표면적을 결정하는 브라우너-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 참조하는 일반적인 의미를 갖는다. 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 본원에서 "비 표면적" 또는 "표면적"에 대한 모든 언급은 BET 표면적을 지칭한다.

[0024] 본원에 사용된 용어 "산소 저장 성분"(OSC)은 다가 상태를 가지며 환원 조건 하에서 일산화탄소(CO) 및/또는 수소와 같은 환원제와 능동적으로 반응한 다음 산화 조건 하에서 산소 또는 질소 산화물과 같은 산화제와 반응할 수 있는 실체(entity)를 지칭한다. 산소 저장 성분의 예는 초기 전이 금속 산화물, 특히 지르코니아, 란타나, 프라세오디미아, 네오디미아, 니오비아, 유로피아, 사마리아, 이테르비아, 이트리아 및 이들의 혼합물로 선택적으로 도핑된 세리아 복합물을 포함한다.

[0025] 용어 "배기 스트림", "엔진 배기 스트림", "배기 가스 스트림" 등은 고체 또는 액체 미립자 물질을 또한 함유할 수 있는 유동 엔진 유출 가스의 임의의 조합을 지칭한다. 스트림은 기체 성분을 포함하며, 예를 들어 린번(lean burn) 엔진의 배기 가스로서, 이는 액적, 고체 미립자 등과 같은 특정의 비(非) 기체 성분을 함유할 수 있다. 린번 엔진의 배기 가스 스트림은 통상적으로 연소 생성물, 불완전 연소 생성물, 질소 산화물, 연소성 및/또는 탄소질 미립자 물질(매연) 및 미반응된 산소 및/또는 질소를 더 포함한다. 이러한 용어는 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 다른 촉매 시스템 성분의 하류의 유출물을 또한 지칭한다.

[0026] 본 발명은 점점 더 엄격해지는 규제를 충족시키기 위해 배기 가스의 HC 및 NO_x 배출 수준을 동시에 감소시키면서 일산화탄소를 유의미하게 감소시킬 수 있는 촉매 물품 및 배기 시스템을 제공하는 데 초점을 맞추고 있다. 본 발명은 특정 담체를 사용하여 특정 방식으로 PGM과 같은 고효율 귀금속과 니켈 및 구리와 같은 비-PGM 금속의 저비용을 조합하는 것에 기초한다.

[0027] 구리와 니켈 조합은 향상된 CO 및 HC 전환을 제공하고 PGM계 삼원 전환 촉매 단독에 비해 더 많은 산소 저장 용량을 제공하는 것으로 믿어진다. 또한, 산소 저장 용량 고갈 후 Cu-Ni의 조합은 촉매 수성 가스 이동(WGS) 및 증기 개질 반응을 통해 일산화탄소 및/또는 탄화수소 감소를 더 제공할 수 있다. 즉, 니켈-구리 촉매는 물과 일산화탄소의 반응 또는 물과 탄화수소의 반응을 촉매하여 확장된 풍부한 조건 중에서 엔진 배기에 일산화탄소 및 수소를 형성할 수 있다. 이 조합은 반응을 촉진하는 데 저온에서도 효과적인 것으로 밝혀져서 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물을 감소시키는 향상된 효능을 제공한다.

[0028] 따라서, 본원에 청구된 발명은 a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및 c) 기체를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층에 의해 또는 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리되는, 촉매 물품을 제공한다. 제1 층 또는 제2 층은 기재 상에 상부층 또는 하부층으로서 증착된다. 본 발명의 바람직한 실시형태 중 하나에서, 제1 층은 기재 상에 하부층으로서 증착되고 제2 층은 하부층 상에 상부층으로서 증착된다. 장벽층은 알루미늄, 세리아, 지르코니아, 세리아-지르코니아 복합재, 티타니아 및 이들의 조합을 포함하고, 여기서 장벽층은 실질적으로 백금족 금속 및 비-PGM 금속이 없다. 용어 "실질적으로 없는"은 층에 존재하는 각각의 백금족 금속 및 비-PGM 금속의 양이 0.001%w/w 미만임을 의미한다. 본 발명에 따르면, 제1 층은 백금족 금속(들)이 실질적으로 없고, 제2 층은 니켈, 구리 및 다른 비금속(들)이 실질적으로 없다. 용어 "실질적으로 없는"은 제1 층에 존재하는 백금족 금속의 양이 0.001% w/w 미만이고 제2 층에 존재하는 니켈, 구리 및 다른 비금속(들)의 양이 0.001% w/w 미만인 것을 의미한다.

[0029] 하나의 실시형태에서, 촉매 물품은 a) 기재 상에 하부층으로 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 제1 층 상에 중간층으로 증착된, 알루미늄을 포함하는 장벽층; 및 c) 중간층 상에 상부층으로 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함

하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층을 포함한다.

[0030] 하나의 실시형태에서, 촉매 물품은 a) 기재 상에 하부층으로 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 제1 층 상에 중간층으로 증착된, 알루미늄을 포함하는 장벽층으로서, 여기서 알루미늄의 로딩 양은 0.25 g/in^3 내지 3.0 g/in^3 의 범위인 장벽층; 및 c) 중간층 상에 상부층으로 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층을 포함한다.

[0031] 하나의 실시형태에서, 촉매 물품은 a) 기재 상에 하부층으로 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 제1 층 상에 중간층으로 증착된, 알루미늄을 포함하는 장벽층으로서, 여기서 알루미늄의 로딩 양은 0.5 g/in^3 내지 2.0 g/in^3 의 범위인 장벽층; 및 c) 중간층 상에 상부층으로 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층을 포함한다.

[0032] 다른 실시형태에서, 촉매 물품은 a) 기재 상에 하부층으로 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 제1 층 상에 중간층으로 증착된, 알루미늄 및 바륨, 스트론튬, 칼슘, 마그네슘 및 란타늄으로부터 선택된 담체에 대한 도펀트를 포함하는 장벽층으로서, 여기서 알루미늄의 로딩 양은 0.25 g/in^3 내지 3.0 g/in^3 의 범위인 장벽층; 및 c) 중간층 상에 상부층으로 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층을 포함한다.

[0033] 제1 층에 사용된 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량% 또는 5.0 내지 15 중량% 또는 8.0 내지 10 중량%이다. 통상적으로, 니켈 성분은 질산니켈, 아세트산니켈, 탄산니켈, 황산니켈, 산화니켈 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 수용성 또는 수 불용성 니켈 화합물을 포함한다. 제1 층에 사용된 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 또는 0.1 내지 1 또는 0.25 내지 1 중량%이다. 통상적으로, 구리 성분은 구리 금속, 산화구리, 수산화구리, 아세트산구리, 질산구리, 황산구리, 탄산구리, 구리 아세틸아세토네이트 또는 이들의 임의의 조합으로부터 선택된 수용성 또는 수 불용성 구리 화합물을 포함한다.

[0034] 하나의 실시형태에서, 촉매 물품은 a) 기재 상에 하부층으로 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 8 내지 10 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.1 내지 0.5 중량%인 제1 층; b) 제1 층 상에 중간층으로 증착된, 알루미늄을 포함하는 장벽층; 및 c) 중간층 상에 상부층으로 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층을 포함한다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 촉매 물품은 a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 산소 저장 성분 및 알루미늄 성분의 각각 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 산소 저장 성분 상에 지지된 백금족 금속 성분의 양은 제2 층에 존재하는 백금족 금속 성분의 총량에 대하여 25 내지 75 중량%의 범위인 반면에, 알루미늄 성분 상에 지지된 백금족 금속 성분의 양은 제2 층에 존재하는 백금족 금

속 성분의 총량에 대하여 25 내지 75 중량%의 범위이고, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및 c) 기재를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층에 의해 또는 간격으로 분리된다.

[0035] 촉매 제품의 다른 디자인에서, 제1 층 및 제2 층은 소정의 간격으로 분리된 기재 상에 2개의 구역으로서 증착된다. 용어 "소정의 간격"은 2개의 층 또는 2개의 구역이 서로 직접 접촉하지 않도록 2개의 층 또는 2개의 구역 (전방 구역(제1 구역) 및 후방 구역(제2 구역)) 사이의 공간 또는 거리 또는 단절(break)을 지칭한다. 소정의 간격은 1 mm 내지 10 mm일 수 있다. 하나의 예시적인 실시형태에서, 촉매 물질은 a) 후방 구역(제2 구역)으로서 기재 상에 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5 중량%인 제1 층; 및 b) 전방 구역(제1 구역)으로서 기재 상에 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층;을 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리된다. 예시적인 다른 실시형태에서, 촉매 물질은 a) 후방 구역으로서 기재 상에 증착된, 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 8 내지 10 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.1 내지 0.5 중량%인 제1 층; 및 b) 전방 구역으로서 기재 상에 증착된, 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층을 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리된다.

[0036] 하나의 예시적인 실시형태에서, 촉매 물질은 a) 전방 구역 또는 후방 구역을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 전방 또는 후방 구역은 기재의 길이의 30 내지 90%를 덮고 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하고, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 산소 저장 성분 및 알루미늄 성분의 각각 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 산소 저장 성분 상에 지지된 백금족 금속 성분의 양은 제2 층에 존재하는 백금족 금속 성분의 총량에 대하여 25 내지 75 중량%의 범위인 반면에, 알루미늄 성분 상에 지지된 백금족 금속 성분의 양은 제2 층에 존재하는 백금족 금속 성분의 총량에 대하여 25 내지 75 중량%의 범위이고, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및 c) 기재를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층에 의해 또는 간격으로 분리된다.

[0037] 다른 예시적인 실시형태에서, 촉매 물질은 a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01 내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 전방 구역 또는 후방 구역을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 전방 또는 후방 구역은 기재의 길이의 30 내지 90%를 덮고 산소 저장 성분 및 알루미늄 성분의 각각 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하고, 여기서 산소 저장 성분 상에 지지된 백금족 금속 성분의 양은 제2 층에 존재하는 백금족 금속 성분의 총량에 대하여 25 내지 75 중량%의 범위인 반면에, 알루미늄 성분 상에 지지된 백금족 금속 성분의 양은 제2 층에 존재하는 백금족 금속 성분의 총량에 대하여 25 내지 75 중량%의 범위이고, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및 c) 기재를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층에 의해 또는 간격으로 분리된다.

[0038] 제1 층에서 니켈 성분 및 구리 성분을 지지하기 위해 사용되는 세리아 성분은 공기 중에서 12시간 동안 950°C에서 하소한 후 15 m²/g 내지 60 m²/g 범위의 비 표면적을 갖는 세리아를 포함하며, 세리아 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%이다. 제1 층의 세리아 성분은 지르코니아, 이트리아, 프라세오디미아, 란타나, 네오디미아, 사마리아, 가돌리니아, 알루미늄, 티타니아, 바리아, 스트론티아 및 이들의 조합으로부터 선택된 도펀트를 더 포함할 수 있으며, 도펀트의 양은 세리아 성분의 총 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%이다. 제2 층에서 백금족 금속 성분을 지지하기 위해 사용되는 예시적인 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아, 세리아-지르코니아-란타나, 세리아-지르코니아-이트리아, 세리아-지르코니아-란타나-이트리아, 세리아-지르코니아-네오디미아, 세리아-지르코니아-프라세오디미아, 세리아-지르코니아-란타나-네오디미아, 세리아-지르코니아-란타나

나-프라세오디미아, 세리아-지르코니아-란타나-네오디미아-프라세오디미아, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 사용된 산소 저장 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%이다. 하나의 실시형태에서, 산소 저장 성분은 세리아-지르코니아를 포함한다. 제2 층에서 산소 저장 성분의 세리아 함량은 산소 저장 성분의 총 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%의 범위이다. 제2 층에서 백금족 금속 성분을 지지하기 위해 사용되는 알루미늄 성분은 알루미늄, 란타나-알루미늄, 세리아-알루미늄, 세리아-지르코니아-알루미늄, 지르코니아-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 알루미늄 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 10 내지 80 중량% 범위이다.

[0039] 본원에 사용된 용어 "기재"는 통상적으로 그 위에 촉매 조성을 함유하는 복수의 입자들을 함유하는 위시코트의 형태로, 촉매 조성이 배치되는 모놀리식(monolithic) 물질을 지칭한다. "모놀리식 기재" 또는 "벌집 기재"에 대한 언급은 주입구에서 배출구로 균일하고 연속적인 단일 구조를 의미한다. 본원에 사용된 용어 "위시코트"는 당업계에서 기재 물질, 예컨대 벌집형 담체 부재에 도포되는 촉매 물질 또는 다른 물질의 얇은 접착성 코팅의 통상적인 의미를 가지며, 이는 처리되는 가스 스트림의 통과를 가능하게 할 정도로 충분히 다공성이다. 위시코트는 액체 비히클에서 특정 고체 함량(예를 들어, 15 내지 60 중량%)의 입자를 함유하는 슬러리를 제조하고, 이어서 이것을 기재 상에 코팅하고 건조시켜 위시코트 층을 제공함으로써 형성된다. 본원에서 사용되고 문헌[Heck, Ronald and Farrauto, Robert, Catalytic Air Pollution Control, New York: Wiley-Interscience, 2002, pp. 18-19]에 기재되어 있는 바와 같이, 위시코트 층은 모놀리식 기재 또는 하부 위시코트 층의 표면 상에 증착된 물질의 조성적으로 구별되는 층을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 기재는 하나 이상의 위시코트 층을 함유하며, 각각의 위시코트 층은 어떤 방식으로든 상이하고(예를 들어, 입자 크기 또는 결정상과 같은 그의 물리적 특성이 상이할 수 있고) 및/또는 화학적 촉매 기능이 상이할 수 있다.

[0040] 촉매 물품은 "신품"일 수 있고, 이는 새 제품이고 임의의 열 또는 열 스트레스에 장기간 노출되지 않은 것을 의미한다. "신품"은 촉매가 최근에 제조되었으며 배기 가스나 고온에 노출되지 않았음을 의미할 수도 있다. 마찬가지로, "노화된" 촉매 물품은 새것이 아니며 장기간(즉, 3시간 초과) 배기 가스 및 고온(즉, 500°C 초과)에 노출된 것이다. 하나 이상의 실시형태에 따르면, 현재 청구된 발명의 촉매 물품의 기재는 자동차 촉매를 제조하기 위해 통상적으로 사용되는 임의의 물질로 구성될 수 있고 통상적으로 세라믹 또는 금속 모놀리식 벌집 구조를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 기재는 세라믹 기재, 금속 기재, 세라믹 폼 기재, 중합체 폼 기재 또는 직조 섬유 기재이다. 기재는 통상적으로 상기 본원에 기재된 촉매 조성을 포함하는 위시코트가 도포 및 부착되어 촉매 조성에 대한 담체로서 작용하는 복수의 벽 표면을 제공한다. 예시적인 금속 기재는, 티타늄 및 스테인리스강과 같은 내열 금속 및 금속 합금뿐 아니라, 철이 실질적인 또는 주요 성분인 기타 합금을 포함한다. 이러한 합금은 하나 이상의 니켈, 크롬 및/또는 알루미늄을 포함할 수 있으며, 이들 금속의 총량은 유리하게는 적어도 15 중량%의 합금, 예를 들어 10 내지 25 중량%의 크롬, 3 내지 8 중량%의 알루미늄, 및 최대 20 중량%의 니켈을 함유한다. 합금은 또한 망간, 구리, 바나듐, 티타늄 등과 같은 하나 이상의 금속을 소량 또는 미량으로 함유할 수 있다. 금속 기재의 표면은 고온, 예를 들어 1000°C 이상에서 산화되어, 기재의 표면 상에 산화물 층을 형성하여, 합금의 내부식성을 향상시키고 금속 표면에서의 위시코트 층의 접착을 용이하게 할 수 있다. 기재를 구성하는 데 사용되는 세라믹 물질은 임의의 적합한 내화성 재료, 예를 들어, 코디어라이트, 멀라이트, 코디어라이트-알루미늄, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀멘, 알루미늄-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리만나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페달라이트, 알루미늄, 알루미늄실리케이트 등을 포함할 수 있다. 통로가 유체 흐름에 따라 개방되도록 기재의 주입구에서 배출구면으로 연장된 복수의 미세, 평행한 가스 유동 통로를 갖는 모놀리식 관류형 기재와 같은 임의의 적합한 기재가 이용될 수 있다. 주입구에서 배출구까지 본질적으로 직선 경로인 통로는, 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉하도록 촉매 물질이 위시코트로 코팅된 벽으로 경계가 지어져 있다. 모놀리식 기재의 유동 통로는 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선형, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상인 얇은 벽으로 된 채널이다. 이러한 구조는 단면의 제곱 인치당 60개 내지 1200개 또는 그 이상의 가스 주입구 개구부(즉, "셀(cell)")(cps), 보다 대체적으로 약 300 cps 내지 900 cps를 함유한다. 관류(flow-through) 기재의 벽 두께는 0.002와 0.1 인치 사이인 통상적인 범위로 다양할 수 있다. 대표적인 상업적으로-입수 가능한 관류 기재는 400 cps 및 6 mil의 벽 두께, 또는 600 cps 및 4 mil의 벽 두께를 갖는 코디어라이트 기재이다. 그러나, 본 발명이 특정 기재 유형, 물질 또는 기하구조에 한정되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 대안적인 실시형태에서, 기재는 벽-유동 기재일 수 있고, 여기서 각각의 통로는 반대편 말단-면에서 차단된 대안적 통로를 갖는, 비다공성 플러그를 갖는 기재 본체의 일 말단에서 차단된다. 이는 출구에 도달하도록 벽-유동 기재의 다공성 벽을 통한 가스 흐름을 필요로 한다. 이러한 모놀리식 기재는 최대 약 700 이상의 cps, 예컨대 100 cps 내지 400 cps, 보다 통상적으로 약 200 cps 내지 약 300 cps를 함

유할 수 있다. 셀의 단면 형상은 상기 기재된 바와 같이 다양할 수 있다. 벽-유동 기제는 통상적으로 0.002와 0.1 인치 사이의 벽 두께를 갖는다. 대표적인 상업적으로 입수 가능한 벽-유동 기제는 다공성 코디어라이트로 구성되며, 이의 예는, 200 cpsi 및 10 mil 벽 두께를 갖거나 300 cpsi를 갖고 8 mil 벽 두께이며, 벽 다공도가 45% 내지 65%인 것이다. 알루미늄-티타네이트, 탄화규소 및 질화규소와 같은 다른 세라믹 물질이 또한 벽-유동 필터 기재로 사용된다. 그러나, 본 발명이 특정 기재 유형, 물질 또는 기하구조에 한정되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 기제가 벽-유동 기재인 경우, 촉매 조성물은 벽의 표면 상에 배치되는 것에 부가하여 다공성 벽의 기공 구조 내로 침투할 수 있음(즉, 기공 개구부를 부분적으로 또는 완전히 폐쇄함)을 유의한다. 하나의 실시형태에서, 기제는 세라믹 벌집 구조를 통한 유동, 벽-유동 세라믹 벌집 구조 또는 금속 벌집 구조를 갖는다.

[0041] 본원에서 사용되는 용어 "스트립"은 고체 또는 액체 미립자 물질을 함유할 수 있는 유동 가스의 임의의 조합을 광범위하게 지칭한다.

[0042] 본원에서 사용되는 용어 "상류" 및 "하류"는 엔진으로부터 테일 파이프(tailpipe)까지 엔진 배기 가스 스트립의 유동에 따른 상대적인 방향을 지칭하며, 엔진은 상류에 있고, 테일 파이프 및 임의의 오염 저감 물품, 예컨대 필터 및 촉매는 엔진으로부터 하류에 있다.

[0043] 도 6a 및 도 6b는 본원에 기재된 바와 같은 위시코트 조성물로 코팅된 관류 기재 형태의 예시적인 기재(2)를 도시한다. 도 6a를 참조하여, 예시적인 기재(2)는 원통형상 및 원통형 외면(4), 상류 단부면(6) 및 단부면(6)과 동일한 상응하는 하류 단부면(8)을 갖는다. 기재(2)는 그 내부에 형성된 복수의 미세, 평행한 가스 유동 통로(10)를 갖는다. 도 6b에 도시된 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고, 상류 단부면(6)으로부터 하류 단부면(8)까지 기재(2)를 통해 연장되며, 통로(10)는 비폐쇄되어, 기재(2)를 통해 길이방향으로 이의 가스 유동 통로(10)를 통한 유체, 예를 들어 가스 스트립의 유동을 가능하게 한다. 도 6에 보다 용이하게 도시된 바와 같이, 벽(12)은, 가스 유동 통로(10)가 실질적으로 규칙적인 다각형 모양을 갖도록 치수화되고 구성된다. 도시된 바와 같이, 위시코트 조성물은 원하는 경우 다수의 별개의 층에 도포될 수 있다. 예시된 실시형태에서, 위시코트는 기재 부재(member)의 벽(12)에 접착된 별도의 제1 위시코트 층(14)과, 제1 위시코트 층(14) 위에 코팅된 제2 별도의 위시코트 층(16)으로 구성된다. 하나의 실시형태에서, 현재 청구된 발명은 또한 둘 이상의(예를 들어, 3 또는 4개의) 위시코트 층으로 실시되고, 도시된 2-층 실시형태로 한정되지 않는다.

[0044] 도 7은 본원에 기재된 바와 같은 위시코트 조성물로 코팅된 벽 유동 필터 기재 형태의 예시적인 기재(2)를 도시한다. 도 7에 도시된 바와 같이, 예시적인 기재(2)는 복수의 통로(52)를 갖는다. 통로는 필터 기재의 내벽(53)에 의해 관형으로 에워싸여 있다. 기제는 주입구 말단(54) 및 배출구 말단(56)을 갖는다. 교번 통로는 주입구 말단에서 주입구 플러그(58)로 막히고 배출구 말단에서 배출구 플러그(60)로 막혀 주입구(54) 및 배출구(56)에서 반대의 격자 줄무늬 패턴을 형성한다. 가스 스트립(62)은 언플러그 채널 주입구(64)를 통해 진입하며, 배출구 플러그(60)에 의해 중단되고, 채널 벽(53)(다공성임)을 통해 배출구 측(66)으로 확산된다. 가스는 주입구 플러그(58) 때문에 벽의 주입구 측으로 되돌아 통과할 수 없다. 본 발명에 사용된 다공성 벽 유동 필터는, 상기 요소의 벽이 하나 이상의 촉매 물질을 그 위에 갖거나 그 안에 함유한다는 점에서 촉매화된다. 촉매 물질은 요소 벽의 주입구 측면 단독, 배출구 측면 단독, 주입구 측면과 배출구 측면 양쪽 모두 상에 존재할 수 있거나, 벽 자체는 촉매 물질 모두 또는 일부로 구성될 수 있다. 본 발명은 요소의 주입구 벽 및/또는 배출구 벽 상에 하나 이상의 촉매 물질 층의 사용을 포함한다.

[0045] 또 다른 양태에 따르면, 현재 청구된 발명은 상기 본원에 기재된 촉매 물품(들)의 제조 방법을 제공하며, 여기서 제1 층 및 제2 층이 장벽층에 의해 분리된다. 하나의 실시형태에서, 방법은 제1 층 슬러리를 제조하는 단계; 기재 상에 제1 층 슬러리를 증착하여 제1 층을 수득하는 단계; 장벽층 슬러리를 제조하고 제1 층 상에 중간층으로서 장벽층 슬러리를 증착하는 단계; 제2 층 슬러리를 제조하는 단계; 및 중간층 상에 제2 층 슬러리를 증착하여 제2 층을 수득한 후 400 내지 700°C 범위의 온도에서 하소하는 단계를 포함하며, 여기서 제1 층 슬러리 및 제2 층 슬러리를 제조하는 단계는 초기 습식 함침, 초기 습식 공-함침, 및 후 첨가(post-addition)로부터 선택된 기법을 포함한다. 제1 층 및 제2 층이 간격으로 분리되는, 상기 본원에 기재된 촉매 물품(들)을 제조하는 방법은 제1 층 슬러리를 제조하는 단계; 전방 구역(제1 구역)으로서 기재 상에 제1 층 슬러리를 증착하여 제1 층을 수득하는 단계; 제2 층 슬러리를 제조하는 단계; 및 후방 구역(제2 구역)으로서 기재 상에 제2 층 슬러리를 증착하여 제2 층을 수득한 후 400 내지 700°C 범위의 온도에서 하소하는 단계를 포함하며, 여기서 제1 층 및 제2 층은 기재 상에서 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리되며, 여기서 제1 층 슬러리 또는 제2 층 슬러리를 제조하는 단계는 초기 습식 함침, 초기 습식 공-함침, 및 후 첨가로부터 선택된 기법을 포함한다.

[0046] 모세관 함침 또는 건식 함침이라고도 하는 초기 습식 함침 기법은 일반적으로 불균질 물질, 즉, 촉매의 합성에

사용된다. 통상적으로, 활성 금속 전구체는 수용액 또는 유기 용액에 용해된 이후에 금속 함유 용액이 첨가된 용액의 체적과 동일한 기공 체적을 함유하는 촉매 지지체에 첨가된다. 모세관 작용은 지지체의 기공 내로 용액을 흡인한다. 지지체 기공 체적보다 과량으로 첨가된 용액은 용액 수송을 모세관 작용 과정에서 훨씬 더 느린 확산 과정으로 변화시킨다. 촉매를 건조하고 하소하여 용액 내의 휘발성 성분을 제거하여 촉매 지지체의 표면에 금속을 증착시킨다. 함침된 물질의 농도 프로파일은 함침 및 건조 동안 기공 내에서의 물질 전달 조건에 의존한다. 적절한 회석 후 복수의 활성 금속 전구체는 촉매 지지체 상에 공-함침될 수 있다. 대안적으로, 활성 금속 전구체는 슬러리 제조 공정 동안 교반 하에 후 첨가를 통해 슬러리에 도입된다.

[0047] 지지체 입자는 통상적으로 모든 용액을 실질적으로 흡수하기에 충분히 건조하여 습윤 고체를 형성한다. 활성 금속의 수용성 화합물 또는 착물, 예컨대 염화로듐, 질산로듐, 아세트산로듐, 또는 로듐이 활성 금속인 이들의 조합 및 질산팔라듐, 팔라듐 테트라아민, 아세트산팔라듐, 또는 팔라듐이 활성 금속인 이들의 조합의 수용액이 통상적으로 활용된다. 지지체 입자를 활성 금속 용액으로 처리한 후, 입자는 예컨대 입자를 승온(예를 들어 100 내지 150°C)에서 소정의 기간(예를 들어 1 내지 3시간) 동안 열처리함으로써 건조되고, 그 후에 하소되어 활성 금속을 보다 촉매적으로 활성 형태로 전환시킨다. 예시적인 하소 방법은 공기 중에서 400 내지 550°C의 온도에서 10분 내지 3시간 동안 열 처리하는 것을 수반한다. 상기 공정은 함침에 의해 활성 금속의 원하는 로딩 수준에 도달하기 위해 필요에 따라 반복될 수 있다.

[0048] 상기-주지된 촉매 조성물은 통상적으로, 상기 주지된 바와 같이 촉매 입자 형태로 제조된다. 이 촉매 입자는 물과 혼합되어 촉매 기재, 예컨대 벌집형 기재를 코팅할 목적을 위한 슬러리를 형성한다. 촉매 입자에 더하여, 슬러리는 선택적으로 알루미늄, 실리카, 아세트산지르코늄, 콜로이드 지르코니아 또는 지르코늄 히드록사이드, 결합성 증점제 및/또는 계면활성제(음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제 포함) 형태의 결합제를 함유할 수 있다. 다른 예시적인 결합제는 베마이트, 감마-알루미나, 또는 델타/세타 알루미나뿐만 아니라 실리카 졸을 포함한다. 존재하는 경우, 결합제는 통상적으로는 총 위시코트 로딩의 1 내지 5 중량%의 양으로 사용된다. 산성 또는 염기성 종을 슬러리에 첨가하여 그에 따라 pH를 조정한다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 슬러리의 pH는 수산화암모늄, 수성 질산, 또는 아세트산을 첨가함으로써 조정된다. 통상적인 슬러리 pH 범위는 3 내지 12이다.

[0049] 슬러리는 입자 크기를 감소시키고 입자 혼합을 향상시키도록 밀링될 수 있다. 밀링은 볼 밀, 연속 밀 또는 다른 유사한 장비에서 수행될 수 있으며, 슬러리의 고형분 함량은, 예를 들어, 20 내지 60 중량%, 보다 특히는 20 내지 40 중량%일 수 있다. 하나의 실시형태에서, 밀링 후 슬러리는 3 내지 40 미크론, 바람직하게는 10 내지 약 30 미크론, 보다 바람직하게는 10 내지 15 미크론의 D₉₀ 입자 크기를 특징으로 한다. D₉₀은 전용 입자 크기 분석기를 사용하여 결정된다. 이 예에서 사용된 장비는 레이저 회절을 사용하여 작은 체적의 슬러리에서 입자 크기를 측정한다. 통상적으로 미크론 단위의 D₉₀은, 입자 수의 90%가 그 값보다 직경이 작음을 의미한다.

[0050] 슬러리는 당업계에 공지된 임의의 위시코트 기법을 사용하여 촉매 기재 상에 코팅된다. 하나의 실시형태에서, 촉매 기재는 슬러리에 1회 이상 침지되거나 그렇지 않으면 슬러리로 코팅된다. 이후, 코팅된 기재는 승온(예를 들어, 100 내지 150°C)에서 소정의 기간(예를 들어, 10분 내지 3시간) 동안 건조되고, 이후 예를 들어 400 내지 700°C에서, 통상적으로 10분 내지 3시간 동안 가열되어 하소된다. 건조 및 하소 후, 최종 위시코트 코팅층은 본질적으로 무용매인 것으로 관찰된다. 하소 후, 상술된 위시코트 기법에 의해 수득되는 촉매 하중은 기재의 코팅 중량 및 비 코팅 중량의 차이를 계산함으로써 결정될 수 있다. 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 하중은 슬러리 레올로지를 변경함으로써 조정될 수 있다. 또한, 위시코트를 생성하기 위한 코팅/건조/하소 공정은 코팅을 목적하는 하중 수준 또는 두께로 구축하기 위해 필요에 따라 반복될 수 있으며, 이는 하나 초과 위시코트가 도포될 수 있음을 의미한다.

[0051] 특정 실시형태에서, 코팅된 기재를 열처리하여 코팅된 기재를 노화시킨다. 하나의 실시형태에서, 노화는 공기 중 10 체적% 물의 환경에서 850°C 내지 1050°C의 온도에서 25시간 동안 수행된다. 따라서 특정 실시형태에서 노화된 촉매 물품이 제공된다. 특정 실시형태에서, 특히 효과적인 물질은 노화 시(예를 들어, 공기 중 850°C 내지 1050°C, 10 체적% 물에서, 25시간 노화) 높은 백분율(예를 들어, 95 내지 100%)의 기공 체적을 유지하는 금속 산화물계 지지체(실질적으로 100% 세리아 지지체를 포함하지만 이에 한정되지 않음)를 포함한다.

[0052] 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 내연 기관용 배기 시스템을 제공한다. 배기 시스템은 상기 본원에 기재된 바와 같이 촉매 물품을 포함한다. 하나의 실시형태에서, 배기 시스템은 a) 세리아 성분 상에 지지된 니켈 성분 및 구리 성분을 포함하는 제1 층으로서, 여기서 니켈 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화니켈로 계산된 0.1 내지 30 중량%이며, 여기서 구리 성분의 양은 제1 층의 총 중량을 기준으로 산화구리로 계산된 0.01

내지 5.0 중량%인 제1 층; b) 산소 저장 성분, 알루미늄 성분 및 지르코니아 성분의 적어도 하나 상에 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 층으로서, 여기서 백금족 금속 성분은 백금, 로듐, 팔라듐, 또는 이들의 임의의 조합을 포함하며, 여기서 백금족 금속 성분의 양은 제2 층의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%인 제2 층; 및 c) 기체를 포함하되, 상기 제1 층 및 제2 층은 장벽층에 의해 또는 1 mm 내지 10 mm의 간격으로 분리되는, 촉매 물품을 포함한다. 배기 시스템은 선택적으로, 백금, 팔라듐, 로듐 및 이들의 조합으로부터 선택된 1 내지 300 g/ft³의 백금족 금속을 포함하는 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물품을 포함한다. 도 2b 및 도 2c는 종래의 PGM-TWC 촉매 물품(TWC) 및 현재 청구된 발명의 촉매 물품(PGM + Non-PGM, 발명 촉매(I-UF1 또는 I-UF1-구역))이 엔진에 대하여 서로 상이한 위치에 배열되어 있는 대표적인 배기 시스템을 도시한다. 하나의 예시적인 실시예에서, 배기 시스템은 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물품 및 상기 본원에 기재된 촉매 물품을 포함하고, 여기서 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물품은 내연 기관으로부터 상류 또는 하류에 위치되며 본 발명의 촉매 물품은 삼원 전환(TWC) 촉매 물품과 유체 연통하여 하류/언더플로어(under floor)에 위치된다. 예시적인 배기 가스 시스템은 도 2a, 도 2b 및 도 2c에 나타나 있으며, 여기서 도 2a는 기준 시스템을 도시하고, 도 2b 및 도 2c는 본 발명 시스템을 도시한다. 다른 예시적인 실시예에서, 시스템은 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물품 및 상기 본원에 기재된 촉매 물품을 포함하고, 여기서 촉매 물품은 내연 기관으로부터 하류에 위치되며 백금족 금속계 삼원 전환(TWC) 촉매 물품은 삼원 전환(TWC) 촉매 물품과 유체 연통하여 하류에 위치된다. 백금족 금속계 TWC 촉매 물품은 종래 촉매이다. 예시적인 TWC 촉매 물품은 코디어라이트 기재 상에 증착된 로듐, OSC, 알루미늄 및 산화바륨을 포함한다. TWC 촉매 물품은 배기 가스로부터 NO_x, 탄화수소 및 CO를 동시에 처리할 수 있다.

[0053] 현재 청구된 발명에 따라 내연 기관용 다른 배기 시스템은 배기 매니폴드(manifold)를 통해 내연 기관과 유체 연통하는 배기 도관; 배기 도관에서 내연 기관의 상류에 위치한 TWC 촉매 물품(CC1); 및 현재 청구된 발명의 촉매 물품(CC2)은 배기 도관에서 밀접 결합된 촉매의 하류에 위치한 현재 청구된 발명의 촉매 물품(CC2);을 포함한다.

[0054] 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 또한 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 포함하는 기체 배기 스트림을 처리하는 방법을 제공한다. 방법은 배기 스트림을 현재 청구된 발명에 따른 촉매 물품 또는 배기 시스템과 접촉시키는 단계를 포함한다. 용어 "배기 스트림", "엔진 배기 스트림", "배기 가스 스트림" 등은 고체 또는 액체 미립자 물질을 또한 함유할 수 있는 유동 엔진 유출 가스의 임의의 조합을 지칭한다. 스트림은 기체 성분을 포함하며, 예를 들어 린번 엔진의 배기 가스로서, 이는 액적, 고체 미립자 등과 같은 특성의 비 기체 성분을 함유할 수 있다. 린번 엔진의 배기 스트림은 통상적으로 연소 생성물, 불완전 연소 생성물, 질소 산화물, 연소성 및/또는 탄소질 미립자 물질(매연) 및 미반응된 산소 및/또는 질소를 포함한다. 이러한 용어는 본원에 기재된 바와 같은 하나 이상의 다른 촉매 시스템 성분의 하류의 유출물을 또한 지칭한다. 하나의 실시형태에서, 일산화탄소를 함유하는 배기 스트림을 처리하는 방법이 제공된다.

[0055] 또 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 또한 기체 배기 스트림에서 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물 수준을 감소시키는 방법을 제공한다. 방법은 기체 배기 스트림을 현재 청구된 발명에 따른 촉매 물품 또는 배기 시스템과 접촉시켜 배기 가스에서 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물의 수준을 감소시키는 단계를 포함한다. 하나의 실시형태에서, 기체 배기 스트림에 존재하는 일산화탄소를 유의미하게 감소시키는 방법이 제공된다.

[0056] 또 다른 양태에서, 현재 청구된 발명은 또한 현재 청구된 발명의 촉매 물품의 탄화수소, 일산화탄소 및 질소 산화물을 포함하는 기체 배기 스트림을 정화하는 용도를 제공한다. 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 존재하는 일산화탄소의 양의 적어도 60%, 또는 적어도 70%, 또는 적어도 75%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%를 전환시킨다. 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 탄화수소를 이산화탄소 및 물로 전환시킨다. 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 존재하는 탄화수소의 양의 적어도 60%, 또는 적어도 70%, 또는 적어도 75%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%를 전환시킨다. 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 일산화탄소를 이산화탄소로 전환시킨다. 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 질소 산화물을 질소로 전환시킨다.

[0057] 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 존재하는 질소 산화물의 양의 적어도 60%, 또는 적어도 70%, 또는 적어도 75%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%를 전환시킨다. 일부 실시형태에서, 촉매 물품은 촉매 물품과 접촉하기 전에 배기 가스 스트림에 존재하는 탄화수소, 이산화탄소, 및 질소 산화물의 총량의 적어도 50%, 또는 적어도 60%, 또는 적어도 70%, 또는 적어도 80%, 또는 적어도 90%, 또는 적어도 95%를 전환시킨다.

- [0058] **실시예**
- [0059] 현재 청구된 발명의 양태는 하기 실시예를 통해 보다 충분히 예시되며, 이러한 실시예는 본 발명의 특정 양태를 예시하기 위해 제시된 것으로 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0060] **실시예 1: 종래 CC TWC 촉매(촉매 1) 제조**
- [0061] 팔라듐 하부 코트와 로듐 상부 코트가 있는 이중층 TWC를 제조하였다. PGM 로딩은 Pt/Pd/Rh에 대해 각각 0/46/4 g/ft³였다. 하부 코트는 2.6 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌고 상부 코트는 1 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌다. OSC와 알루미늄을 2:3의 비로 사용하여 바닥 코트 슬러리를 제조하였다. 27.27 중량%의 Pd를 함유하는 19 gm의 질산팔라듐 용액을 총 875 gm의 지지체 물질에 함침시켰지만 하소하지는 않았다. 팔라듐을 각 부분이 각 지지체 상에서 별도로 함침된 OSC와 알루미늄 사이에서 50-50 비율로 분할하였다. 63 gm의 바륨-아세테이트 및 193 gm의 지르코늄-아세테이트를 하부 코트 슬러리에 첨가하였다. 일단 모든 성분을 첨가하면 슬러리를 밀링하였다. 860 gm의 알루미늄과 9.8 중량% Rh를 함유하는 23.54 gm의 로듐-나이트레이트 용액을 사용하여 상부 코트 슬러리를 제조하였다. 로듐을 OSC 없이 알루미늄 상에서 지지하였다. 로듐을 함침시켰지만, 하소하지는 않았다. 일단 모든 성분을 첨가하면 슬러리를 밀링하였다. 하부 코트를 코디어라이트 기재 상에 제1 층으로서 코팅하였고 상부 코트를 제2 층으로서 하부층 상에 코팅하였다.
- [0062] **실시예 2: 종래 CC2 촉매(언더플로어 촉매, 촉매 2- Ni/Cu가 없음)**
- [0063] 로듐계 단일층 언더플로어 촉매를 제조하였다. PGM 로딩은 Pt/Pd/Rh에 대해 각각 0/0/3 g/ft³였다. 위시코트 로딩은 2.8 g/inch³였다. OSC와 알루미늄을 1:2의 비로 사용하여 슬러리를 제조하였다. 25.7 gm의 아세트산바륨, 30 gm의 아세트산스트론튬 및 8 gm의 아세트산지르코닐을 물 및 1000 gm의 지지체와 혼합하였다. 6.3 gm의 9.8 중량% 로듐을 함유한 질산로듐 용액 및 25 gm의 아세트산바륨을 슬러리에 첨가하여 위시코트를 형성하였다. PGM의 함침 또는 사전 하소는 없었다. 모든 성분을 첨가한 후 슬러리를 밀링하였다. 밀링된 슬러리를 코디어라이트 기재 상에 층으로서 코팅하였다.
- [0064] **실시예 3: 층상 Rh/Ni/Cu 언더플로어 촉매 제조(촉매-3-장벽이 없음)**
- [0065] Cu/Ni계 하부 코트와 로듐계 상부 코트가 있는 이중층 언더플로어 촉매를 제조하였다. PGM 로딩은 Pt/Pd/Rh에 대해 각각 0/0/3 g/ft³였다. 하부 코트는 1.5 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌고 상부 코트는 1.25 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌다. 70% 세리아, 10% NiO 및 0.5% CuO, 17% La₂O₃/ZrO₂를 함유하고 나머지는 결합체인 하부 코트 슬러리를 제조하였다. 질산염으로서 구리 및 니켈을 슬러리에 직접 첨가하거나, 슬러리 제조 전에 후속 하소 여부에 관계없이 세리아 상에 함침시켰다. OSC와 알루미늄을 1:2의 비로 사용하여 상부 코트 슬러리를 제조하였다. 25 gm의 아세트산바륨 및 6.3 gm의 9.8% Rh-함량을 갖는 질산로듐을 슬러리에 첨가하였다. PGM의 함침 또는 사전 하소는 없었다. 하부 코트를 코디어라이트 기재 상에 제1 층으로서 코팅하였고 상부 코트를 제2 층으로서 하부층 상에 코팅하였다.
- [0066] **실시예 4: 층상 Rh/Ni/Cu 언더플로어 촉매 제조(촉매 4-발명 촉매-장벽이 있음)**
- [0067] Cu/Ni계 하부 코트, 알루미늄계 중간 코트 및 로듐계 상부 코트를 갖는 삼층 언더플로어 촉매를 제조하였다. PGM 로딩은 Pt/Pd/Rh에 대해 각각 0/0/3 g/ft³였다. 하부 코트는 1.5 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌고, 중간 코트는 1.25 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌으며 상부 코트는 1.25 g/inch³의 위시코트 로딩을 가졌다. 70% 세리아, 10% NiO, 0.5% CuO 및 17% La₂O₃/ZrO₂를 함유하고 나머지는 결합체인 하부 코트 슬러리를 제조하였다. 질산염으로서 구리 및 니켈을 슬러리에 직접 첨가하거나, 슬러리 제조 전에 후속 하소 여부에 관계없이 세리아 상에 함침시켰다. PGM 또는 추가 비금속 산화물(BMO)없이 안정화된 알루미늄을 사용하여 중간 코트를 제조하였다. OSC와 알루미늄을 1:2의 비로 사용하여 상부 코트 슬러리를 제조하였다. 25 gm의 아세트산바륨 및 6.3 gm의 9.8% Rh-함량을 갖는 질산로듐을 슬러리에 첨가하였다. PGM의 함침 또는 사전 하소는 없었다. 하부 코트 슬러리를 코디어라이트 기재 상에 제1 층으로서 코팅한 이후 하부 코트에 중간 코트를 코팅하며 제2 층으로서 중간 코트 상에 상부 코트 슬러리를 코팅하였다.
- [0068] **실시예 5: 구역화된 PGM/비-PGM 촉매 제조(촉매 5-발명 촉매)**
- [0069] 물리적 장벽(간격)을 사용하여 구역화된 촉매를 제조하여 위시코트의 PGM 및 비-PGM 부분을 분리하였다. 전방

구역이 실시예 2에 기재된 촉매를 함유하고 후방 구역이 실시예 3에 기재된 촉매의 Rh가 없는(Rh-free) 버전을 함유하도록 구역화된 촉매를 약 50/약 50 축방향으로(1 mm 내지 10 mm의 간격으로) 분할하였다. Rh가 없는 촉매 슬러리를 하기 방법으로 제조하였다.

[0070] 위시코트는 1.5 g/inch³의 로딩을 가졌다. 70% 세리아, 10% NiO 및 0.5% CuO, 17% La₂O₃/ZrO₂를 함유하고 나머지는 결합제인 코팅 슬러리를 제조하였다. 질산염으로서 구리 및 니켈을 슬러리에 직접 첨가하거나, 슬러리 제조 전에 후속 하소 여부에 관계없이 세리아 상에 함침시켰다. 주입구로서 역할을 하는 기재의 전방 측 상에 실시예 2의 제1 슬러리를 코팅하고 배출구로서 역할을 하는 기재의 후방 구역 상에 구리, 니켈 및 세리아-란타나-지르코니아를 함유하는 제2 슬러리를 코팅함으로써 구역화된 촉매를 제조하였다.

[0071] **노화 및 테스트:**

[0072] 모든 촉매를 4.16x1.5" 600/3.5 코디어라이트 기재 상에 위시코팅하고 2시간의 램프(ramp)로 550℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 이후, 각각의 하소된 촉매를 코어링(core)하여 1x1.5" 코어를 얻었으며, 이는 ZDAKW 노화를 모방하기 위해 펄스-불꽃 반응기 설정을 이용하여 노화시켰다. 노화를 950℃에서 25시간 동안 수행하였다. 이후, EPA US06 테스트에 필요한 조건 하에서 작동할 수 있는 반응기에서 노후된 코어를 테스트하였다. 동일한 산소/연료비(람다(lambda)) 및 온도 프로파일뿐만 아니라 주입구 가스 조성물을 사용하여 모든 촉매 및/또는 시스템을 테스트하였다. 배기 가스를 분석하여 CO, THC, NO 및 NH₃에 대한 촉매 전환 효율을 결정하였다.

[0073] **실시예 6:** 실시예 6은 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 종래 촉매(촉매 2, UF1)를 함유하였다.

[0074] **실시예 7:** 실시예 7은 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 층상 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 3, UF1)를 함유하였다.

[0075] **실시예 8:** 실시예 8은 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 알루미늄 장벽을 갖는 층상 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 4, 발명 촉매)를 함유하였다.

[0076] **실시예 9:** 실시예 9는 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 구역화된 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 5, 발명 촉매)를 함유하였다. 이러한 예는 촉매 시스템이라고 지칭될 수 있다.

[0077] 비교 배출 감소는 첨부된 도면(3a, 3b, 4a 및 4b)에 도시되어 있다. 도 3a는 실시예 6, 7 및 8의 촉매에 대한 비교 CO 및 NO 배출 결과를 도시한다. 도 3b는 실시예 6, 7 및 8의 촉매에 대한 비교 THC 및 NH₃ 배출 결과를 도시한다. 도 4a는 실시예 6 및 9의 촉매에 대한 비교 CO 및 NO 배출 결과를 도시한다. 도 4b는 실시예 6 및 9의 촉매에 대한 비교 THC 및 NH₃ 배출 결과를 도시한다. 실시예 8은 실시예 6과 비교하여 CO, NO, THC 및 NH₃가 각각 3, 31, 47 및 5%까지 개선된 감소를 나타내었다. 실시예 7은 Cu 및 Ni의 존재를 통해 CO, NO, THC 및 NH₃ 감소에 대한 역효과를 나타내었다. 즉, CO, NO, THC 및 NH₃ 배출량은 실시예 6에 비해 각각 5, 109, 155 및 60% 증가되었다. 실시예 9는 실시예 6과 비교하여 CO, NO, THC 및 NH₃가 각각 20, 40, 42 및 66%까지 개선된 감소를 보여주었다. 배출 결과의 비교는 오염 물질의 유의미한 감소를 달성하기 위해 장벽층 또는 PGM과 비-PGM 사이의 분리의 중요성을 명확하게 보여준다.

[0078] **실시예 10:**

[0079] 최적의 오염 물질 감소를 달성하기 위해 니켈 및 구리의 비율을 최적화하기 위해 실시예 5에 도시된 공정에 따라 하기 각각의 조성물을 사용하여 다양한 촉매(A 내지 E)를 제조하였다.

[0080] · 0.5% Cu 및 3.5% Ni를 사용하여 촉매 A를 제조하였다.

[0081] · 0.5% Cu 및 8% Ni를 사용하여 촉매 B를 제조하였다.

[0082] · 0.5% Cu 및 10% Ni를 사용하여 촉매 C를 제조하였다.

[0083] · 5% Cu 및 10% Ni를 사용하여 촉매 D를 제조하였다.

[0084] · 0% Cu+10% Ni를 사용하여 촉매 E를 제조하였다.

[0085] **실시예 11:** 실시예 11는 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 구역화된 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 A)를 함유하였다.

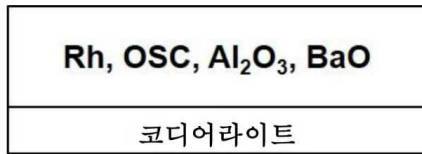
[0086] **실시예 12:** 실시예 12는 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 구역화된 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 B)를 함유하였다.

[0087] **실시예 13:** 실시예 13은 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 구역화된 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 C)를 함유하였다.

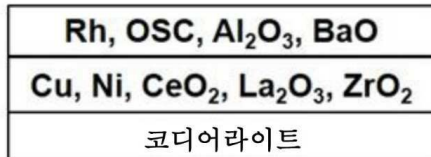
- [0088] 실시예 14: 실시예 14는 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 구역화된 Rh/Ni/Cu 촉매(촉매 D)를 함유하였다.
- [0089] 실시예 15: 실시예 14는 종래 TWC(촉매 1, CC1) 및 구역화된 Rh/Ni 촉매(촉매 E)를 함유하였다.
- [0090] CO, NO, THC 및 NH₃ 감소에 대해 실시예 11 내지 15를 테스트하였다. 결과는 도 5a 및 도 5b에 나타나 있다.
- [0091] Cu의 배제는 촉매 효능의 감소를 유발하는 것으로 알게 되었다. 또한, 소량의 Cu와 함께 더 많은 양의 Ni는 배출량을 감소시킨다. 특히, 실시예 12(0.5% Cu 및 8% Ni) 및 실시예 13은 실시예 6과 비교하여 CO, NO, THC 및 NH₃의 유의미한 감소를 나타냄을 알게 되었다. 실시예 12는 실시예 6과 비교하여 CO, NO, THC 및 NH₃가 각각 44%, 40%, 21% 및 76%까지 감소를 보여준다. 유사하게도, 실시예 13는 실시예 6과 비교하여 CO, NO, THC 및 NH₃가 각각 20%, 43%, 39% 및 66%까지 감소를 보여준다.
- [0092] 본 명세서 전반에 걸쳐 "하나의 실시형태", "특정 실시형태", "하나 이상의 실시형태", 또는 "일 실시형태"에 대한 언급은 실시형태와 관련하여 기재된 특정 특징, 구조, 물질 또는 특성이 현재 청구된 발명의 적어도 하나의 실시형태에 포함된다는 것을 의미한다. 따라서, 본 명세서 전반에 걸쳐 다양한 곳에서 "하나 이상의 실시형태에서," "특정 실시형태에서," "일부 실시형태에서," "하나의 실시형태에서" 또는 "일 실시형태에서"와 같은 문구의 출현이 반드시 현재 청구된 발명의 동일한 실시형태를 지칭하는 것은 아니다. 게다가, 특정한 특징, 구조, 물질, 또는 특성은 하나 이상의 실시형태에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다. 본원에 개시된 모든 다양한 실시형태, 양태 및 옵션은 그러한 특징 또는 요소가 본원의 특정 실시형태 설명에서 명시적으로 조합되는지 여부에 관계없이 모든 변형으로 조합될 수 있다. 현재 청구된 본 발명은 개시된 발명의 임의의 분리 가능한 특징 또는 요소가 이의 다양한 양태 및 실시형태에서 맥락이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 조합 가능한 것으로 간주되도록 전체적으로 관독되도록 의도된다.
- [0093] 본원에 개시된 실시형태는 특정 실시형태를 참조하여 설명되었지만, 이들 실시형태는 단지 현재 청구된 발명의 원리 및 적용을 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 현재 청구된 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 현재 청구된 발명의 방법 및 장치에 대한 다양한 수정 및 변형이 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 현재 청구된 발명은 첨부된 청구범위 및 그 등가물의 범위 내에 있는 변형 및 변경을 포함하는 것이며, 상술한 실시형태는 예시의 목적을 위해 제시된 것이고 제한하는 것이 아닌 것으로 의도된다.

도면

도면1



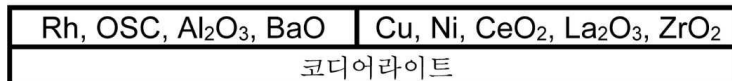
촉매 2



촉매 3

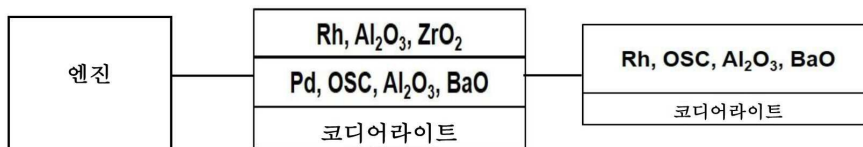


촉매 4



촉매 5(구역화됨)

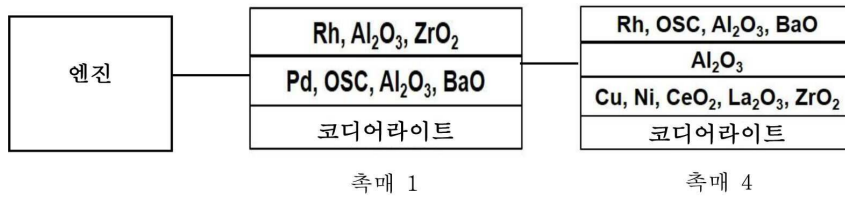
도면2a



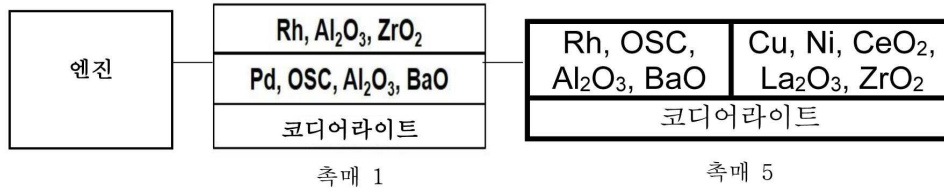
촉매 1

촉매 2

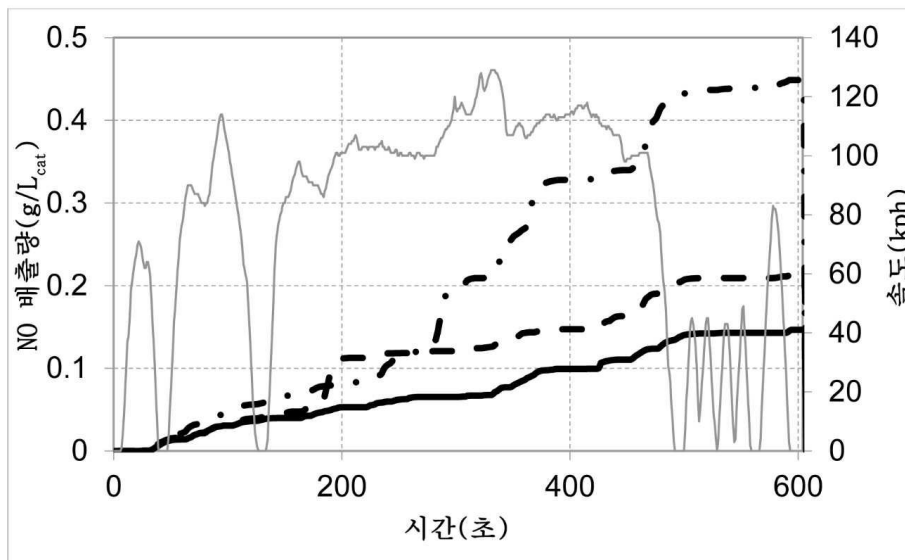
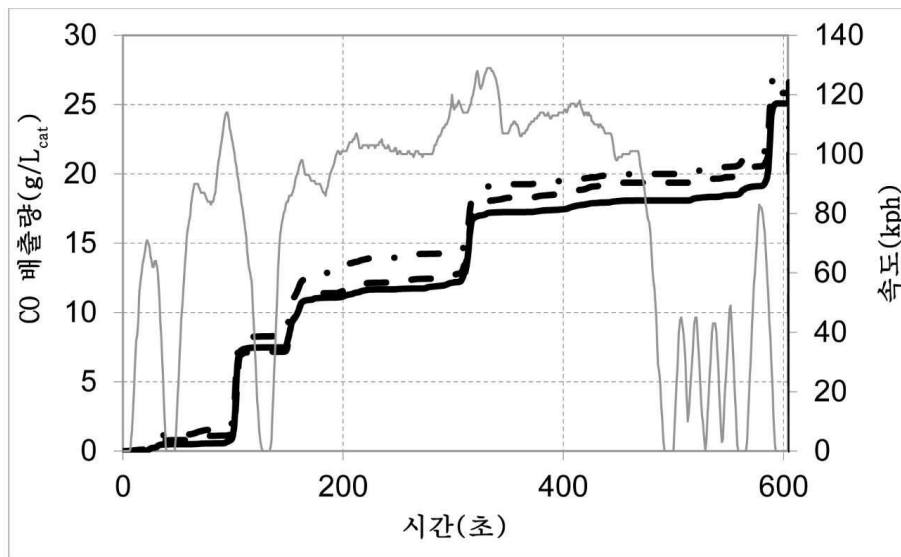
도면2b



도면2c

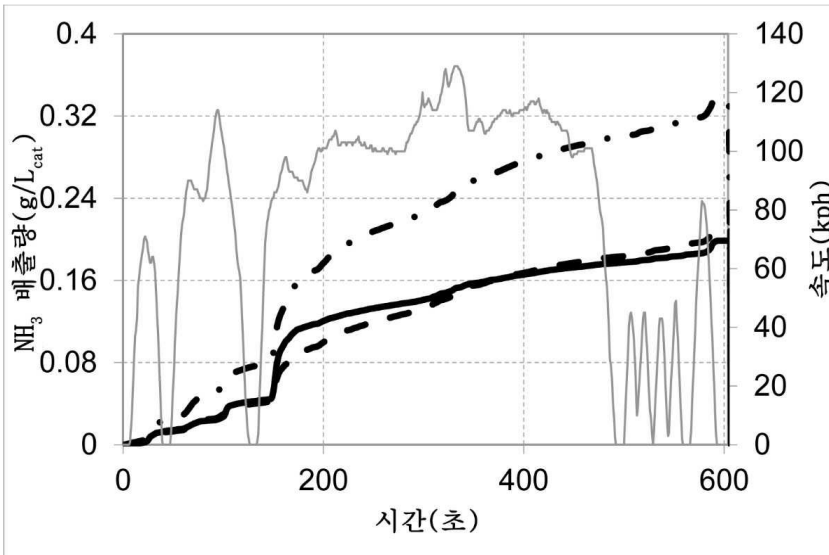
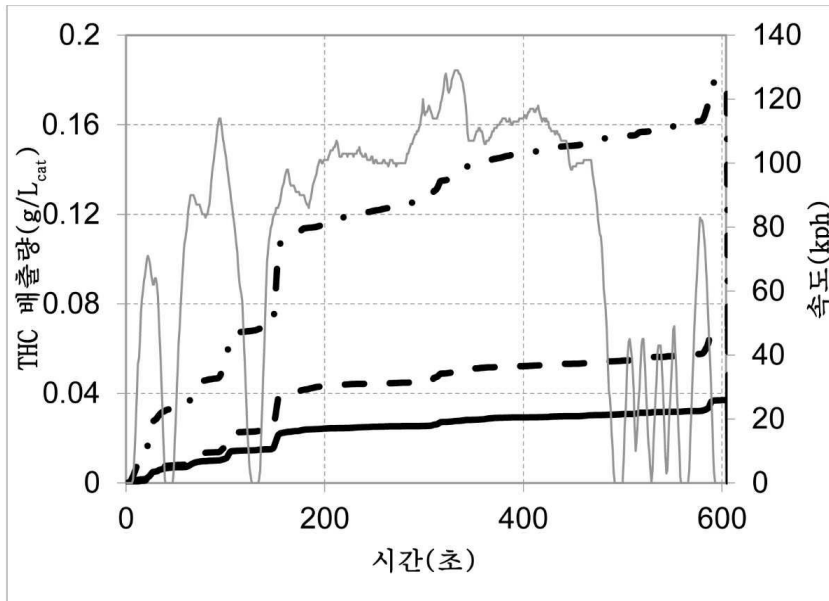


도면3a



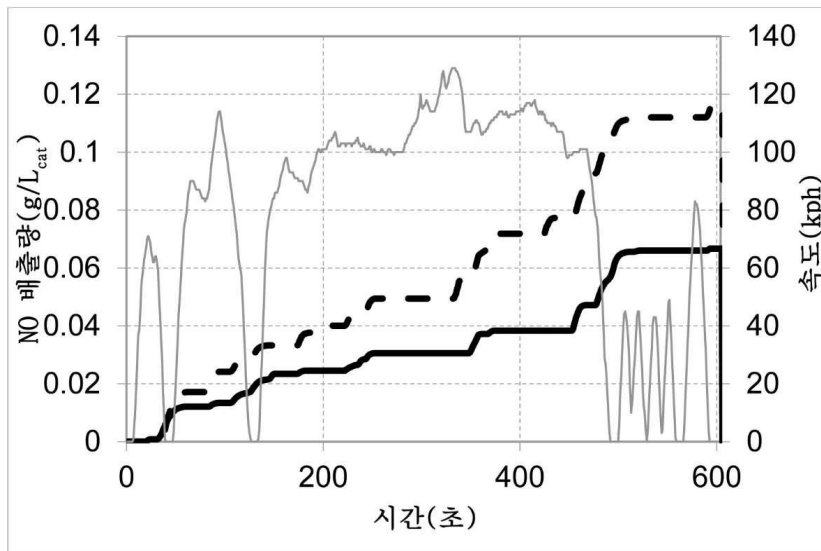
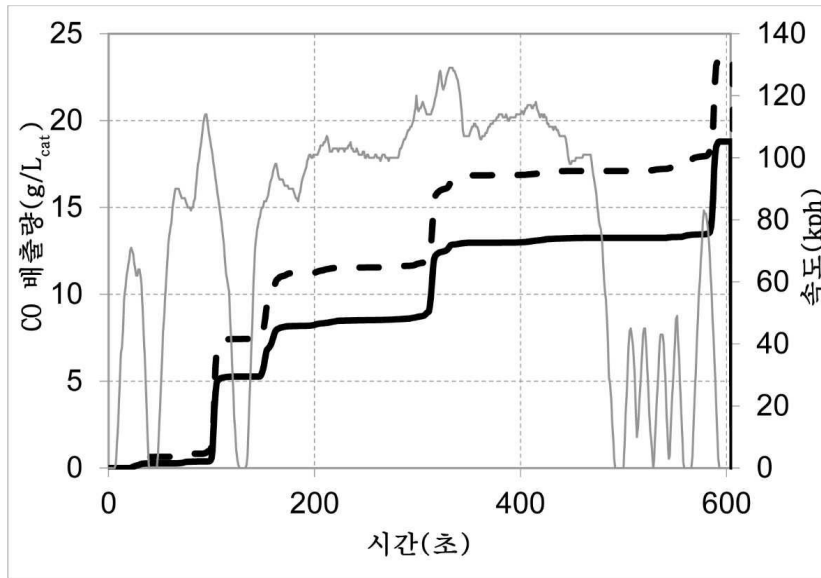
실험예 8 실험예 7
 실험예 6 속도

도면3b



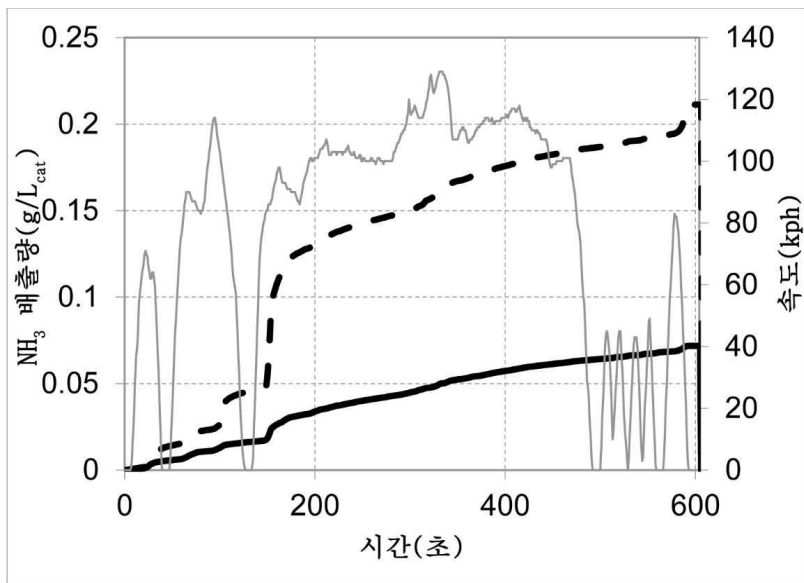
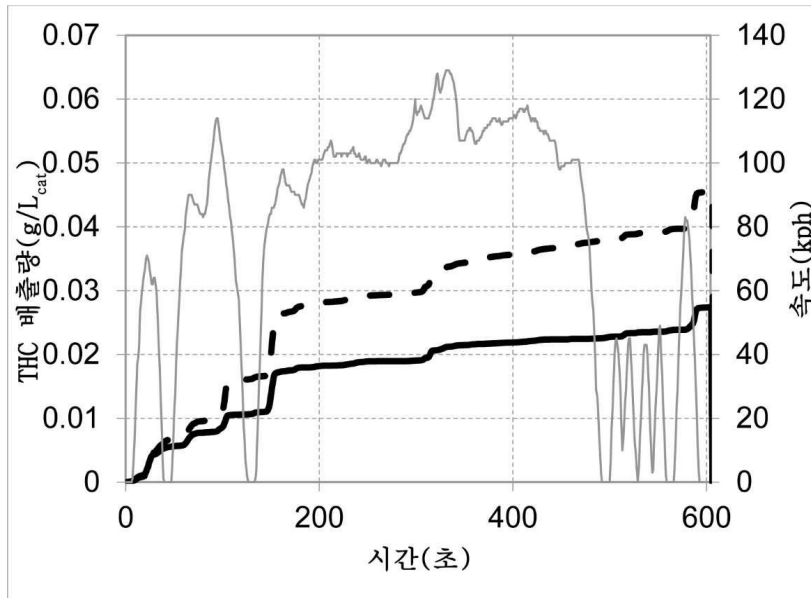
실험예 8 실험예 7
 실험예 6 속도

도면4a



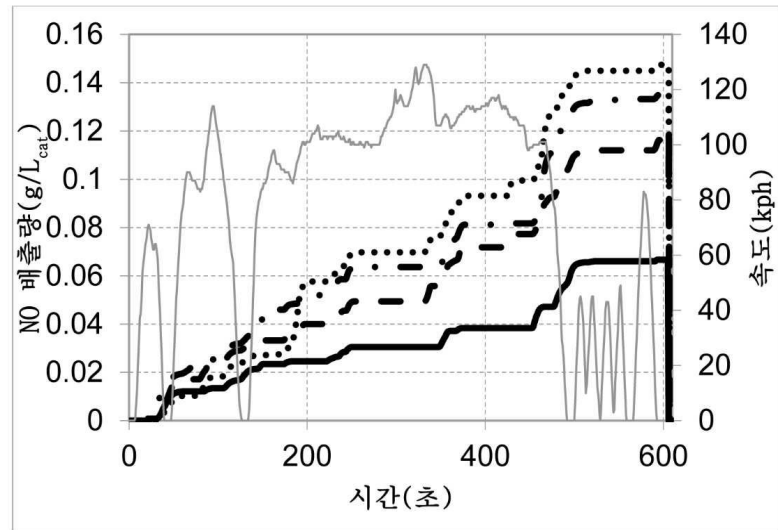
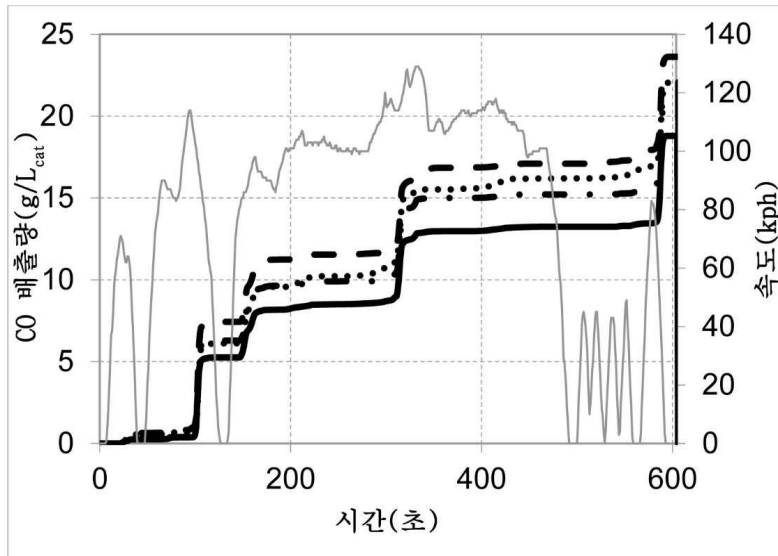
— 실시예 9 - - - 실시예 6 — 속도

도면4b



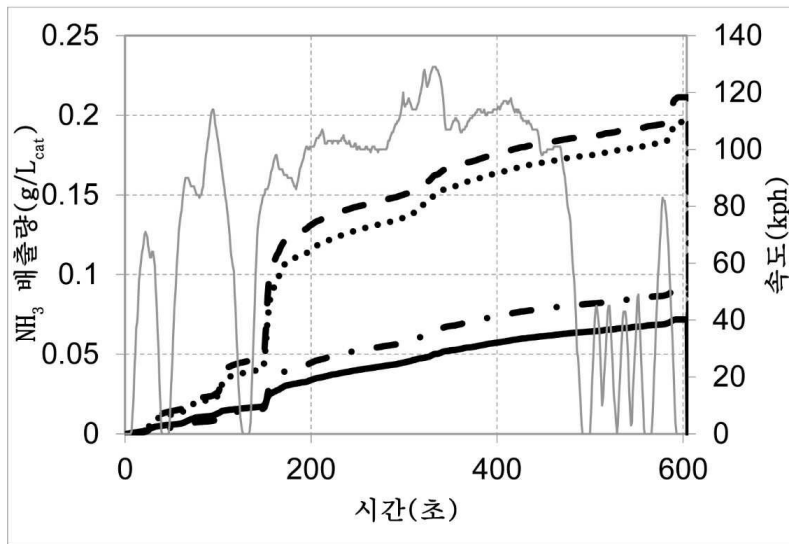
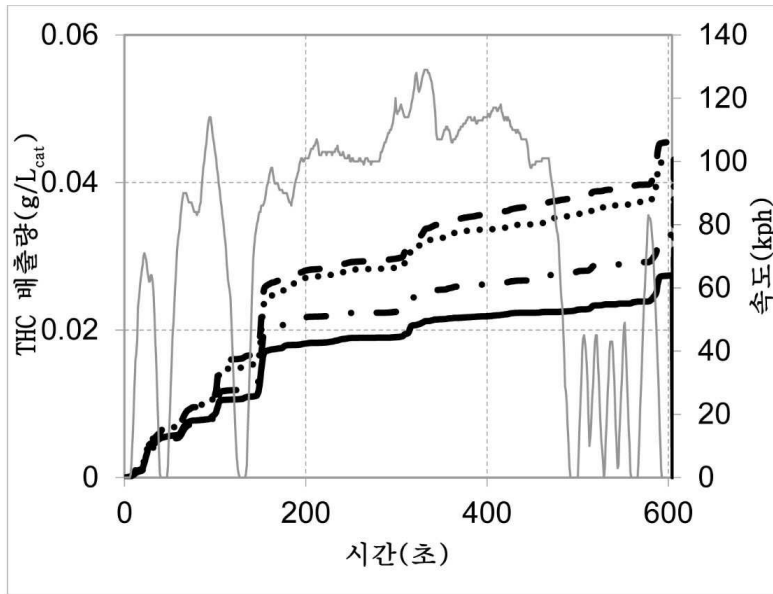
— 실시예 9 - - - 실시예 6 — 속도

도면5a



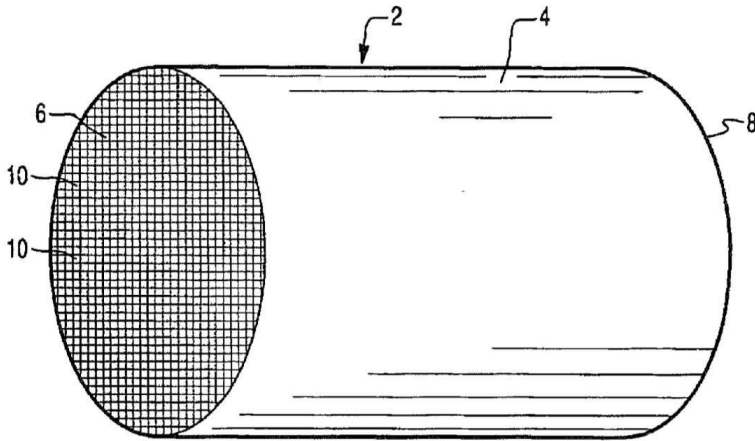
실험예 13
 실험예 14
 실험예 15
 실험예 2
 속도

도면5b

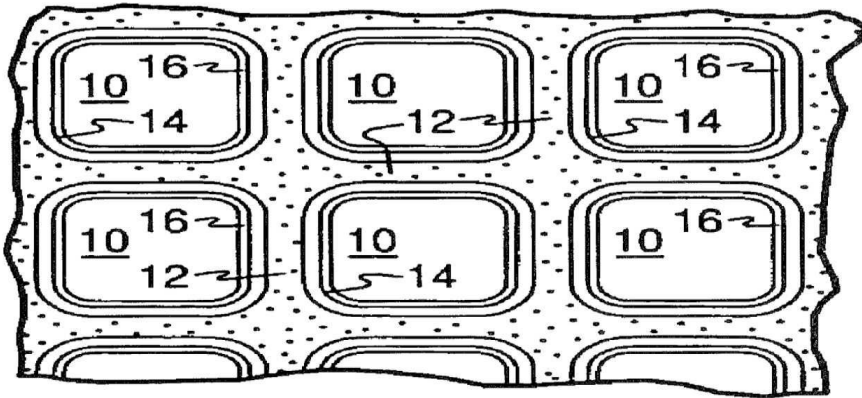


실험 13 실험 14
 실험 15 실험 2 속도

도면6a



도면6b



도면7

