



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0026096  
(43) 공개일자 2012년03월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01D 53/94* (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7030295

(22) 출원일자(국제) 2010년05월11일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년12월16일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/002904

(87) 국제공개번호 WO 2010/133309  
국제공개일자 2010년11월25일

(30) 우선권주장  
12/467,771 2009년05월18일 미국(US)

(71) 출원인  
우미코레 아게 운트 코 카게  
독일 63457 하나우-볼프강 로덴바赫 샤우쎄 4

(72) 발명자  
사우스워드 배리 더블유. 엘.  
독일 60320 프랑크푸르트 질베르보른 15  
누난 존 쥬.  
미국 오클라호마주 74133 털사 사우스 68티에치  
이스트 애브뉴 8729

(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 21 항

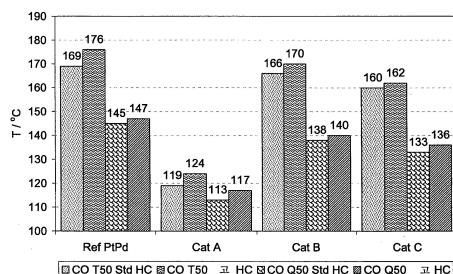
(54) 발명의 명칭 열수 내구성이 향상된 고 Pd 함량 디젤 산화 촉매

### (57) 요 약

Pd 풍부 디젤 산화 촉매 및 이들의 압축 점화/디젤 엔진으로부터의 CO 및 HC 배출물의 산화용 촉매로서의 용도가 기술되었다. 당해 촉매는 증가된 성능 및 열수 내구성을 특징으로 하고, 이러한 목적은 배기 스트림 중의 독성 HC 종에 의한 저온 촉매 소염을 제거하기 위한 충상 디자인을 사용하여 달성된다.

**대 표 도** - 도5

봉상의 Pt/Pd DOC 120 gcf Ø 3:1, 및 3개의 '소형' 내정 DOC 기술에 대한  
라이트-오프 및 소열/라이트-다운 성능의 비교. (모든 샘플은 1\*3"  
코일로서 시험됨, 20시간 동안 650°C 10% 스팀/공기에서 노화됨).



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

표면에 워시코트(washcoat) 층이 적어도 2개 배치된 캐리어 또는 기판을 포함하는 압축 점화 엔진의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하기 위한 산화 촉매로서, 상기 워시코트 층들에 있어서,

- a. 제1 층 또는 언더코트(undercoat) 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,
- b. 제2 층 또는 오버코트(overcoat) 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,
- c. 촉매는 실질적으로 Pd 함량이 풍부하고, 특히 상기 오버코트 층의 Pd 대 Pt 비는 상기 언더코트의 Pd 대 Pt 비보다 큰, 산화 촉매.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 언더코트의 Pt:Pd 비가 약 20:1 내지 약 1:2인, 촉매.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 오버코트의 Pt:Pd 비가 약 2:3 내지 약 0:1인, 촉매.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 언더코트의 Pt:Pd 비가 약 1:1이고, 상기 오버코트의 Pt:Pd 비가 약 1:2인, 촉매.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 오버코트가 로듐을 임의로 함유하는, 촉매.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 오버코트가 바륨의 염 또는 산화물을 임의로 함유하는, 촉매.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 오버코트가 란탄의 염 또는 산화물을 임의로 함유하는, 촉매.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 언더코트 중의 내화성 산화물 지지체가 알루미나, 변성되거나 헤테로원자 도핑된 알루미나, 지르코니아 또는 티타니아 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 구성원인, 촉매.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 오버코트 중의 내화성 산화물 지지체가 알루미나, 변성되거나 헤테로원자 도핑된 알루미나, 지르코니아 또는 티타니아 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 구성원인, 촉매.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 언더코트 중의 내화성 산화물 지지체가 헤테로원자 도핑된 알루미나이고, 여기서 상기 헤테로원자 도핀트가 Si, Fe, Zr, Ba, La 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 구성원인, 촉매.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 오버코트 중의 내화성 산화물 지지체가 헤�테로원자 도핑된 알루미나이고, 여기서 상기 헤

테로원자 도편트가 Si, Fe, Zr, Ba, La 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 구성원인, 촉매.

### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 언더코트 중의 제올라이트가 베타( $\beta$ ), 캐버지트(Chabazite), 클리놉틸로라이트(Clinoptilolite), 파우殄사이트(Faujastite), 페리어라이트(Ferrierite), 모데나이트(Mordenite), 오프레타이트(Offretite), 실리칼라이트(Silicalite), 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, ZSM5, ZSM11, ZSM22, ZSM 계열 재료, 이들의 구조적 동형체(structural isomorph) 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 촉매.

### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 오버코트 중의 임의의 제올라이트가 베타( $\beta$ ), 캐버지트, 클리놉틸로라이트, 파우殄사이트, 페리어라이트, 모데나이트, 오프레타이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, ZSM5, ZSM11, ZSM22, 기타 ZSM 계열 재료, 이들의 구조적 동형체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 촉매.

### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 촉매가 유입구 및 배출구를 갖고, 상기 오버코트가 임의로 도포되어 상기 유입구로부터 약 5% 내지 약 75%의 기판 길이를 덮는, 촉매.

### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 촉매가 유입구 및 배출구를 갖고, 상기 오버코트가 임의로 도포되어 상기 유입구로부터 약 95% 내지 약 25%의 기판 길이를 덮는, 촉매.

### 청구항 16

기판과 워시코트(washcoat)를 포함하는 디젤 산화 촉매로서,

상기 촉매는 유입구 및 배출구를 갖고, 제1 워시코트 구획(zone)이 도포되어 상기 유입구로부터 약 25% 내지 약 95%의 기판 길이를 덮고, 상기 제1 워시코트 구획은 Pt:Pd를 약 2:3 내지 약 0:1 비로 함유하고, 제2 워시코트 구획이 도포되어 상기 배출구로부터 약 5% 내지 약 75%의 길이를 덮고, 상기 제2 워시코트 구획은 Pt:Pd를 약 20:1 내지 약 1:2 비로 함유하는, 디젤 산화 촉매.

### 청구항 17

촉매 장치에 배기 가스를 통과시킴을 포함하는 배기 가스의 처리 방법으로서,

상기 촉매 장치는

기판 주위에 배치된 하우징(housing);

표면에 워시코트 층이 적어도 2개 배치된 캐리어 또는 기판을 포함하는 압축 점화 엔진의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하기 위한 산화 촉매

를 포함하고, 상기 워시코트 층들에 있어서,

- 제1 층 또는 언더코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,
- 제2 층 또는 오버코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,
- 촉매는 실질적으로 Pd 함량이 풍부하고, 상기 오버코트의 Pd 대 Pt 비는 상기 언더코트의 Pd 대 Pt 비보다 큰, 방법.

### 청구항 18

제17항에 있어서, 상기 하우징과 상기 기판 사이에 배치된 보유 재료(retention material)를 추가로 포함하는, 촉매 장치.

### 청구항 19

압축 점화 엔진의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하기 위한 촉매 장치로서,

상기 촉매 장치는

기판 주위에 배치된 하우징,

표면에 워시코트 층이 적어도 2개 배치된 기판을 포함하는 산화 촉매

를 포함하고, 상기 워시코트 층들에 있어서,

a. 제1 층 또는 언더코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,

b. 제2 층 또는 오버코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,

c. 촉매는 실질적으로 Pd 함량이 풍부하고, 특히 상기 오버코트 층의 Pd 대 Pt 비는 언더코트의 Pd 대 Pt 비보다 큰, 촉매 장치.

### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 하우징과 상기 기판 사이에 배치된 보유 재료를 추가로 포함하는, 촉매 장치.

### 청구항 21

배기 가스를 처리하기 위한 촉매 장치로서,

상기 촉매 장치는

하나 이상의 기판 주위에 배치된 하우징;

압축 점화 엔진의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하기 위한 산화 촉매를 포함하고, 여기서 상기 산화 촉매는 배기 가스의 유동에 대해 상류(upstream)에 위치하고 표면에 제1 워시코트 층이 배치된 제1 기판을 포함하고, 상기 제1 워시코트 층에 있어서,

a. 제1 기판은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,

b. 제2 기판은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,

c. 촉매는 실질적으로 Pd 함량이 풍부하고, 상기 제1 기판의 Pd 대 Pt 비는 상기 제2 기판의 Pd 대 Pt 비보다 큰, 촉매 장치.

## 명세서

### 배경기술

[0001] 자동차로부터의 배기 가스 배출물은 대기 오염의 잘 알려진 중요한 원인이다. 가장 중요한 가스 차량 배출물은 오염물질, 예를 들어, 일산화탄소(CO), 질소 산화물(NO 및 NO<sub>2</sub>, 총체적으로 NO<sub>x</sub>), 불연소 탄화수소(HC)를 포함한다. 가스 성분 이외에, 디젤 배기 스트림은 또한 흡착된 휘발성/가용성 유기 분획(SOF)일 수 있는, 통상 미립재료 또는 수트(soot)로서 칭명되는 비말동반 고형물을 함유한다. 기상 오염물질은 사람 건강에 상당한 악영향에 관련되는 광화학적 스모그 및 오존에 대한 주요 원인인 것으로 입증되었다(참조: M.V. Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p2-25). 추가로, 수트 및 이의 관련 SOF 함량은 이의 작은 크기가 이 잠재적으로 발암성 재료를 호흡가능하도록 하기 때문에 추가로 건강상의 위험을 제공한다. 따라서, 가솔린 및 디젤

내연 엔진 둘 다로부터의 배출을 규제하기 위해, 점점 더 엄격한 법률적 규제들, 예를 들어, Euro 5 또는 Euro 6이 도입되어 왔다(참조: Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council, 20 June 2007, Official Journal of the European Union L 171/1, 또한, Twigg, Applied Catalysis B, vol. 70 p2-25 및 R.M. Heck, R.J. Farrauto Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443-457 및 본원의 참조문헌들).

[0002] 디젤/압축 점화 엔진의 이점은 이들의 고유한 연비 좋은 작동이고, 즉 연소는 과량의 O<sub>2</sub> 조건하에 연료 압축에 기인하여 발생하고, 이는 화학량론적 가솔린 엔진의 CO, HC 및 CO<sub>2</sub>의 증가된 연비 및 감소된 배출량(g/km)을 유도한다. 또한, 디젤 엔진은 증가된 내구성을 제공하고, 낮은 엔진 rpm에서 높은 토크를 제공할 수 있고, 이러한 매력적인 특성들은 디젤 승용차가 서유럽 시장의 50% 초과 점유율을 달성하도록 도와준다. 그러나, 희박 모드 작동(lean mode operation)에 의해 제공된 고유 이점에도 불구하고, 통상의 디젤 엔진은 상기한 법률적 목표를 충족시키지 않고, 따라서, 일련의 배기 후 처리 기술이 이 요건을 해결하기 위해 개발되었다. 이러한 기술들은 엔진 제어 방법/변형, 교번 연소 사이클 및 후처리 시스템, 예를 들어, 불필요한 화합물들을 더 양호한 종들로 변환하는 화학적 변화들을 촉진시켜 배기 오염물질을 제거하는 촉매 제어 장치의 사용을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 디젤/압축 점화 엔진의 경우에, 후자의 장치들은 통상 미립자 물질 또는 수트로서 청명되는 비말동반 고형물을 제거 및 연소시키기 위한 촉매형 디젤 미립자 필터(CDPF)의 사용 및 CO, HC(DOC) 및 NOx의 배출물을 해결하기 위한 디젤 산화 촉매(DOC), 디젤 NOx 트랩/NOx 저장 촉매(DNT/NSC) 및 선택적 촉매 환원 촉매(SCR)를 포함한다.

[0003] 상기 나열된 디젤 배출 제어를 위한 각종 촉매 배출물 감소 시스템들 중에서, DOC가 가장 널리 연구되고 구현된 기술이다(예: 미국 특허 제5,371,056호, 미국 특허 제5,462,907호, 미국 특허 제6,153,160호, 미국 특허 제6,274,107호, J.A.A. van den Tillaart, J. Leyrer, S. Eckhoff and E.S. Lox in Applied Catalysis B vol. 10, 1-3, p53-68(1996)). 이를 시스템의 디자인 및 이에 사용된 재료는 다소 일반적이고, 통상적으로 오염물질을 보다 양호한 생성물(H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub>)로의 산화적 변환을 촉매하기 위해 내화성 산화물 지지체, 예를 들어, (변성된) 알루미나, 탄화수소 저장/방출 성분 및 활성의 귀금속 그룹(PGM)으로 이루어진다.

[0004] HC 저장/방출 성분, 통상적으로 제올라이트 또는 분자체로서도 공지된 미세다공성 결정성 알루미노실리케이트의 사용은 PGM 중심의 저온 HC 중독을 예방하기 위해 사용한다(참조: Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p2, Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443). DOC로의 제올라이트의 도입은, 엔진의 '상온 시동(cold start)' 동안 배출되는 상당량의 고분자량 불연소 HC 종의 저온 응축 흡착을 위한 메카니즘을 제공한다. 이는 활성 귀금속 중심 상의 HC 흡착 가능성 및 '사이트-차단(site-blocking)'에 의한 이들의 생성된 중독을 제한한다. 배기 가스 온도가 증가함에 따라, 유지된 HC 종은 PGM이 완전히 활성이고, 방출된 종의 플럼(plume)을 연소시킬 수 있는 저온에서만 제올라이트의 다공성 구조의 증발 및 확산에 의해 '방출된다'(참조: 미국 특허 제2,125,231호).

[0005] DOC 중의 금속(들)의 선택은 DOC 배합물 내에서의 활성 성분의 저온 및 저 농도에서 CO 및 탄화수소의 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O로의 산화에 관한 가장 높은 턴오버(turnover)(초당 반응수)를 제공하는 이들의 능력에 기초한다. 초기에 Pt(예: 미국 특허 제5,627,124호) 또는 보다 최근에 Pt와 Pd의 배합물이 주요 촉매 종으로서 사용되었다(참조: US2008/0045405 A1, U. Neuhausen, K.V. Klementiev, F.-W. Schutze, G. Miehe, H. Fuess and E.S. Lox in Applied Catalysis B: Environmental, vol. 60, 3-4, (2005), p191-199 및 본원의 참조문헌들).

[0006] 그러나, 가스상 배출물의 변환에 관한 DOC의 작동 요건은 각 세대의 입법화로부터 발생하는 특정의 새로운 도전들, 예를 들어, DPF 재생을 개시하기 위해 필요한 열적 '블룸(bloom)'을 발생시키기 위한 분사후(post-injected) HC를 효과적으로 연소시키는 능력, 또는 보다 최근에는 저온 NH<sub>3</sub>-SCR 화학을 촉진시키기 위해 NO를 NO<sub>2</sub>로 산화시키는 능력을 충족시키기 위해 경시적으로 증대되어 왔다. 또한, 이 광범위한 다작용성을 효과적인 배출 제어를 위한 DOC의 1차적 역할에 유해한 영향 없이 실현되어야 한다. 즉, DOC는 저온 '라이트 오프(light off)'를 소유하여야만 한다. 따라서, 이러한 다작용성 이외에, DOC는 '상온 시동' 배출을 최소화하기 위해 저온에서의 작동을 제공해야 한다. 이 요건은 현용 및 차세대 디젤 엔진의 제시된 점진적 저온 작동 윈도우에 특히 중요하며, 이는 엔진 배출 NOx 수준을 감소시키기 위해 사용되는 배기 가스 재순환 또는 진보적 연소 사이클의 증가된 사용으로부터 발생하는 CO 및 HC 배출물의 증가를 제공한다(예: WO/2005/031132, Method and Apparatus for Providing for High EGR Gaseous-Fuelled Direct Injection Internal Combustion Engine).

[0007]

이러한 다수의 도전들은 CO 산화의 고유 공정에 기인하여 더욱 어려워진다. 이러한 오염물질의 촉매적 변환은 마이너스 차수 동역학적 반응을 따르는 것으로 공지되었다. 즉, 고농도의 CO는 산화율에 대해 자체 억제성이다 (참조: A. Bourane and D. Bianchi J. Catalysis 222 (2004) 499-510 및 그 참조문헌들). 추가로, 반응 동안, CO, NO, HC 및 O<sub>2</sub> 사이에서 활성 PGM 상의 흡착 중심에 대한 경쟁이 존재하고, HC의 흡착이 특히 문제가 되는데, 이는 저온 작동에서 독으로 작용하여 이 문제를 해결하기 위해 상기한 제올라이트 성분의 포함을 필요로 하기 때문이다. 따라서, CO 및 HC의 엔진 배출 온도는 증가하고, 엔진 배출 온도가 감소되기 때문에, 입법화 요건을 충족시키기 위한 촉매의 효과적인 작동에 대한 도전은 점점 어려워진다. 추가적 및 최종적 요건은 DOC가 수명종점(end-of-life)을 통해 높은 수준의 활성을 유지시켜야 한다는 것이다. 이는, 예를 들어, 근접 커플링된 촉매의 작동(라이트-오프 시간을 축소하기 위해)을 위해 또는 DPF를 위해 필요한 활성 재생 계획 동안 스텁의 존재하에서 일시적 극한 온도에 노출된 DOC에 제시된 엄격한 요건이다. 후자의 경우가 특히 도전적인데, 이는 구체적으로 분산된 PGM 사이트에 위치된 분사후 탄화수소의 연소에 의해 생성된 촉매내(in-catalyst) 발열 및 스트림이 존재하기 때문이다. 이러한 공정은 특히 Pt에 대해 파국적인 소결(PGM 입자 합체)을 유도하는 것으로 공지되었다(참조: M. Chen, L.D. Schmidt, J. Catal. 56 (1979) 198). 이로써 Pt 소결률을 억제하는 Pd의 제1 역할과 함께 Pt/Pd 이(bi)-금속성 DOC의 상기한 도입이 이루어졌다(참조: Lox et al. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 60, 3-4, (2005), p191).

[0008]

그러나, 이러한 많은 개발에도 불구하고, 수명종점 성능에 대한 배출 목표를 충족시키기 위해 통상의 PGM 함량을 증가시킬 필요가 있었다. 이는 또한, 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)에 대한 수요를 증가시켜 이들 PGM에 대한 가격 압력을 초래하고, 차량 제조업자 및 최종 소비자에게 배출 후처리 시스템의 비용에 영향을 미친다. Pt 대 Pd의 상대적인 가격(2008년 1월 1일부터 2009년 1월 1일까지의 평균 가격은 각각 1535 US 달러 및 342 US 달러이다)은 전체 시스템 비용을 감소시키는 수단으로서 고 Pd, 저 Pt 함량 DOC 기술의 사용을 가능하게 하는 계속적인 인센티브가 존재한다는 것을 의미한다. 그러나, 지금까지, 낮은 Pt:Pd 비의 사용과 관련하여 실용적인 제한이 발생했다. Pd가 PGM 분산의 안정성을 향상시키는데 효과적이지만, CO 및 HC 산화 성능이 배출 목표를 충족시키기 위해 필요한 수준 미만인 실용적 제한을 초과하여 나타나는 것으로 밝혀졌다(US 제2008/0045405 A1호). 추가로, Pd가 황 민감성, 즉 DOC의 중독을 향상시켜 촉매 라이트-오프의 지연을 초래한다고 공지되었다 (참조: The Impact of Sulfur in Diesel Fuel on Catalyst Emission Control Technology -MECA white paper March 15, 1999 and www.meca.org에서의 참조문헌). 최종적으로, Pd는 또한 파라핀 및 NO 둘 다의 산화를 억제하는 것으로 밝혀졌고, 전자의 문제는 증가된 배기관 HC를 유도하고, NO<sub>2</sub> 생성의 억제는 CDPF 및 우레아-SCR 시스템(US2008/0045405 A1) 둘 다를 위한 감소된 성능에 결부된다.

[0009]

따라서, 당해 분야에 필요한 것은 통상의 고 Pt 함량 기술을 대체하기 위한 고 Pd 함량의 보다 가격 효과적인 디젤 산화 촉매의 사용을 가능하게 하는 방법 또는 기술이다. 이러한 고 Pd DOC는 동일한 금속 비용으로 우수한 성능 또는 감소된 비용으로 동일한 성능을 가능하게 하면서 디젤 배기 환경의 다양한 조건하에서 경쟁적인 새로운 탈녹화(de-greened) 열수 내구성 및 내독성 활성을 제공해야 한다. 추가로, 이들은 현대식 다중 브릭 배출 제어 구조(multi-brick emission control architecture)에서 필요한 높은 NO 및 HC 산화 작용성을 유지하면서 상기한 개선을 제공해야 한다.

## 발명의 내용

[0010]

발명의 요약

[0011]

본원에 기술된 발명은 이전에 기술된 도전 및 요건을 해결할 수 있는 새로운 부류의 층상 및 구획화된(zoned) DOC 시스템을 기술한다. 따라서, 본 발명자들은 놀랍고 새로운 발견으로, 연료-희박 조건하에 CO 및 HC의 변환을 위한 Pd 풍부 DOC의 성공적인 적용을 입증했다. 이러한 신규 부류의 Pd 풍부 DOC는 통상의 DOC 기술과 비교하여, 특히 현대 차량 적용에 전형적인 사이클 분사후 DPF 재생 사이클에 관해서 높은 활성 뿐만 아니라 향상된 열수 내구성 둘 다를 모두 제공한다. 이러한 이점들은 더 낮은 온도, 즉 '상온 시동' 조건하에 (특히) HC 또는 CO로부터 발생하는 '소염(quenching)', 즉 일시적 활성 사이트 차단에 저항하는 DOC의 용량을 도입하는 작용성 층의 조합으로 실현된다. 따라서, 그 자체로 또한 Pd가 풍부할 수 있는 제2의 전용 산화 층을 갖는 '소염' 내성 오버코트(overcoat)의 사용은 더 낮은 온도에서 오염물질의 높은 변환을 가능하게 하고 증가된 열수 내구성을 갖는 시너지를 제공한다.

[0012]

또 다른 양태에서, 본 발명은 디젤/압축 점화 엔진의 배기 스트림으로부터 기상 오염물질의 제거 방법을 기술한

다. 이는 배기 스트림을 본원에서 기술된 신규 촉매와 접촉시킴으로써 달성되고, 여기서 상기 촉매는 Pd 함량이 풍부한 기술을 포함하여, PGM 함량 범위 및 Pt:Pd의 비에 걸쳐 높은 촉매 성능을 가능하게 하는 두개의 작용성 층을 포함하는 신규한 워시코트(washcoat) 디자인을 포함한다.

[0013] 보다 특히, 본 발명은 표면에 워시코트 층이 적어도 2개 배치된 캐리어 또는 기판을 포함하는 압축 점화의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하기 위한 산화 촉매를 제공하고, 상기 워시코트 층들에 있어서,

[0014] a. 제1 층 또는 언더코트(undercoat) 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,

[0015] b. 제2 층 또는 오버코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속을 포함하고,

[0016] c. 촉매는 실질적으로 Pd 함량이 풍부하고, 특히 상기 오버코트 층의 Pd 대 Pt 비는 언더코트의 Pd 대 Pt 비보다 크다.

[0017] 바람직하게는, 언더코트의 Pt:Pd 비는 약 20:1 내지 약 1:2이고, 오버코트의 Pt:Pd 비는 약 2:3 내지 약 0:1, 예를 들어, Pt-비합유, Pd-단독 층이다.

[0018] 바람직한 양태에서, 언더코트의 Pt:Pd 비는 약 1:1이고, 오버코트의 Pt:Pd는 약 1:2이다. 오버코트는 임의로 바륨 또는 란탄족 원소의 염 또는 산화물을 함유할 수 있다.

[0019] 바람직한 양태에서, 언더코트 및/또는 오버코트 중의 내화성 산화물 지지체는 알루미나, 변성되거나 헤테로원자 도핑된 알루미나, 지르코니아 또는 티타니아 또는 이들의 배합물이다. 헤테로원자 도편트는 Si, Fe, Zr, Ba 또는 La 또는 이들의 배합물일 수 있다.

[0020] 언더코트 및/또는 오버코트 중의 임의의 제올라이트는 베타( $\beta$ ), 캐버지트(Chabazite), 클리놉틸로라이트(Clinoptilolite), 파우저사이트(Faujastite), 페리어라이트(Ferrierite), 모데나이트(Mordenite), 오프레타이트(Offretite), 실리칼라이트(Silicalite), 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, ZSM5, ZSM11, ZSM22 또는 기타 ZSM 계열 재료 또는 이들의 구조적 동형체(structural isomorph), 예를 들어, SAP034 또는 이들의 혼합물의 그룹으로부터 선택된다.

[0021] 본 발명의 촉매 장치는 유입구 및 배출구를 갖고, 오버코트가 임의로 도포되어 유입구로부터 약 5% 내지 약 75%의 길이를 덮고, 언더코트가 도포되어 유입구로부터 약 95% 내지 약 25%의 길이를 덮는다.

[0022] 본 발명의 추가의 국면은 디젤 산화 촉매에 관한 것으로, 여기서 촉매는 유입구 및 배출구를 갖고, 워시코트 구획(zone)이 도포되어 유입구로부터 약 25% 내지 약 95%의 길이를 덮고, 워시코트는 약 2:3 내지 약 0:1 비의 Pt:Pd를 함유하고, 제2 워시코트 구획이 임의로 도포되어 배출구로부터 약 5% 내지 약 75%의 길이를 덮고, 워시코트는 Pt:Pd를 약 20:1 내지 약 1:2 비로 함유한다.

[0023] 본 발명의 추가의 국면은 기판 주위에 배치된 하우징; 표면에 워시코트 층이 적어도 2개 배치된 캐리어 또는 기판을 포함하는 압축 점화의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하기 위한 산화 촉매를 포함하는 촉매 장치에 배기 가스를 통과시킴을 포함하는 배기 가스의 처리 방법에 관한 것으로서, 상기 워시코트 층들에 있어서,

[0024] a. 제1 층 또는 언더코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 배합물로 이루어진 귀금속 그룹의 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속(들)을 포함하고;

[0025] b. 제2 층 또는 오버코트 층은 내화성 산화물 지지체, 임의로 제올라이트, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 아리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 배합물로 이루어진 귀금속 그룹의 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속(들)을 포함하고;

[0026] c. 촉매는 실질적으로 Pd 함량이 풍부하고, 특히 오버코트의 Pd 대 Pt 비는 언더코트의 비보다 크다.

[0027] 본 발명의 촉매 장치는 추가로 하우징과 기판 사이에 배치된 보유 재료(retention material)를 포함한다.

[0028] 이점 및 특징은 다음을 포함한다:

- [0029] a) CO 및 HC의 저온 산화를 촉진시키는 DOC의 제공.
- [0030] b) 특히, 공격적인 분사후/CDPF 재생 사이클 후 라이트 오프에 관한 열수 내구성이 향상된 DOC의 제공.
- [0031] c) 통상의 DOC 디자인에 대해 주시된 바와 같이, 활성에 대한 부정적인 영향 없이 높은 Pd 함량을 사용할 수 있는 DOC의 제공. 이는 특정 적용에 적합한 비용 절감 또는 성능 이점의 가능성을 제공한다.
- [0032] d) 제2 성능 특성의 손실 없이 제1 CO 및 HC 산화 성능을 최적화하기 위한 충상의 구획화 기술을 사용하는 능력, 예를 들어, NO<sub>2</sub>로의 높은 NO 산화를 유지하여 NO<sub>x</sub> 환원 또는 다운스트림 CDPF를 위한 NO<sub>2</sub> 촉매된 수트 산화를 위한 높은 NH<sub>3</sub>-SCR 활성을 가능하게 하면서, 증가된 CO 및 HC 산화 기능을 제공하기 위한 보다 Pt 풍부한 언더코트 패스를 갖는 Pd-풍부/Pd-단독 오버코트 층의 사용.
- [0033] e) 고 Pd 함량이 PGM 분산액의 감소된 열적 불활성화 또는 소결과 함께 CDPF 재생용의 분사후 HC를 위한 증가된 HC 산화 기능을 제공하도록 Pt 풍부 제2 층 또는 구획을 갖는 DOC의 제공.
- [0034] 이 계획은 활성 사이트의 보다 모노 양식(mono-modal)의 기술이 존재하고, 이러한 단독 형태의 활성 사이트가 기능의 다양성을 제공할 것으로 예상되는 통상의 단일 층 DOC 시스템에 사용된 것과 대조된다. 또한, 통상의 DOC 디자인에서, '소염'이 일어나고, 따라서 어떤 특별한 디자인도 성능에 있어서의 이러한 기본적인 제한 및 억제를 해결하기 위해 본원에 사용되지 않는다는 것은 예견되지 않는다.

### 도면의 간단한 설명

- 도 1은 SGB 시험에서 통상의 PtPd DOC, 120 gcf PGM @ 3:1에 대한 CO 라이트-오프( $T_{50}$ )에 대한 프로펜/프로판 혼합물(120ppm C1)의 효과를 도시한다.
- 도 2는 SGB 시험에서 통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1에 대한 라이트-오프 및 소염/라이트-다운 성능을 비교한다.
- 도 3은 통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1에 대한 170, 160 및 150°C에서 등온 활성에 대한 CO 또는 HC 펄스의 영향을 도시한다.
- 도 4는 차세대 촉매 A에 대한 라이트-오프 및 라이트-다운을 도시한다.
- 도 5는 통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1, 및 3개의 차세대 '소염' 내성 DOC 기술 A, B 및 C에 대한 라이트-오프 및 라이트-다운을 비교한다.
- 도 6은 차세대 '소염' 내성 DOC 촉매 B에 대한 170, 160 및 150°C에서 등온 활성에 대한 CO 또는 HC 펄스의 영향을 예시한다.
- 도 7은 차세대 '소염' 내성 DOC 촉매 C에 대한 170, 160 및 150°C에서 등온 활성에 대한 CO 또는 HC 펄스의 영향을 도시한다.
- 도 8은 3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 160 gcf Pt:Pd 1:1.13에서 '소염' 내성 DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험을 요약한다.
- 도 9는 3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 160 gcf Pt:Pd 1:1.13에서 '소염' 내성 DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험을 예시한다.
- 도 10은 3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 상이한 PGM 함량 및 Pt:Pd 비에서(G는 160 @ 1:1.13이고, H는 143 @ 1.3:1이고, J는 183 @ 1:1.77이다) '소염' 내성 DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험을 비교한다.
- 도 11은 도 10의 DOC 기술의 차량 성능을 도시한다.
- 도 12는 패스 1 및 패스 2에서 상이한 Pt:Pd 분포로 통상의 DOC - 120 @ 3:1 대 '소염' 내성 DOC (160 @ 1:1.13)의 동력계 노화/시험을 비교한다.
- 도 13은 3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 154 gcf @ 4:3 (1.3:1)에서 50% 구획화 코팅된 '소염' 내성 DOC의 동력계 시험을 대조한다.
- 도 14는 OEM DOC 대 하나의 시판 DOC 70 gcf @ 3/2 대 구획-코팅된 소염 내성 DOC 70 gcf @ 3/2의 차량 성능을

요약한다.

도 15a 및 15b는 복합 HC 혼합물을 사용하여 통상의 DOC, 150 gcf PGM @ 4:1 대 '소염' 내성 DOC, 210 gcf PGM @ 1:1.1에 대한 SGB 시험/오븐 노화 데이터를 도시한다.

도 16a 및 16b는 C3 단독 HC 혼합물을 사용하여 통상의 DOC, 150 @ 4:1 대 '소염' 내성 DOC, 210 gcf PGM @ 1:1.1에 대한 SGB 시험/오븐 노화 데이터를 도시한다.

도 17은 3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 120 gcf @ 2:1 Pt:Pd의 성능에 대한 Pt:Pd 비의 영향을 예시한다.

도 18은 새로운 및 노화된(오븐 800°C, 25h, 10% 스텀 공기) 소염 내성 DOC의 성능에 대한 120 gcf(2:1, 1:1 및 1:2)에 대한 Pt:Pd 비의 영향을 도시한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

#### [0036] 발명의 상세한 설명

본 발명은 배출 후처리 촉매작용을 위한 신규한 고 Pd 함량 디젤 산화 촉매(DOC)의 개발 및 사용에 관한 것이다. 이는 특정의 층상 또는 구획화된 계획의 개발로 가능해졌고, 이때 별도의 층들은 촉매에 특정의 기능을 제공하고, 성능과 내구성 면에서 전반적인 개선을 위한 효과적인 시너지를 제공하기 위해 협력하여 작동한다. 따라서, 본원에서의 디자인은 필요한 CO, HC 및 NO 산화 반응을 촉진시키기 위한 보다 통상적인 언더코트(패스 1) 및 Pd 풍부하거나, 사실 Pd 단독의 제2 층 또는 구획(패스 2)을 사용하고, 이는 '소염' 내성이 라 불리는 특성을 갖는 촉매를 제공하기 위해 개발되었다. 이는 언더코트(패스 1)의 저온 라이트-오프를 가능하게 할 뿐만 아니라, 특히 분사후 HC의 고속 산화를 촉진시키는 Pd-풍부/Pd-단독 오버코트의 능력에 기인하여 분사후(DPF 재생) 노화 사이클에서 DOC의 열수 내구성을 향상시킴으로써 보다 통상적인 언더코트 배합물에서의 발열 용력을 감소시킨다. 두 층들은 전형적인 베이스 금속(base metal) 성분, 예를 들어, 알루미나(또는 기타 적합한 내화성 산화물, 예를 들어, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>), 벌크 HC 저장/방출용 제올라이트 및 임의로 CeZrO<sub>x</sub>를 기본으로 하는 산소 저장 재료를 포함한다. 본 발명에 사용될 수 있는 전형적인 알루미나는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 또는 기타 전이 알루미나를 포함한다. 추가로, 알루미나는, 예를 들어, 바람직한 Si, Fe, Zr, Ba 또는 La로 양이온 도핑하면서 헤테로원자 종을 포함시켜 변형시킬 수 있다. 그러나, 이러한 변형에도 불구하고, 본원에서의 신규 발명은 특정 재료 개발에 관한 것이 아니라, 오히려 이러한 제한을 극복하여 DOC, 특히 Pd-풍부 DOC의 활성 및 열수 내구성의 상당한 개선을 달성하기 위한 이전에 덜 충분히 이해된 일시적 불활성화 메카니즘 및 수단의 입증에 관한 것이다.

소염 내성의 개념은, 이론에 결부시키고자 하지 않고, 배기 중의 '독성' HC 종에 의한 PGM 사이트의 일시적 활성 사이트 차단에 기초하는 것으로 제안된다. HC 중독 관념은 익히 공지되어 있고, DOC 워시코트 중의 제올라이트의 존재가 이 문제를 해결하기에 충분하다고 이전에 간주되어 왔다(참조: Applied Catalysis B, vol. 70, (2007), p2, Applied Catalysis A vol. 221, (2001), p443, US 2,125,231). 그러나, 본원의 데이터는 이 주장과 모순된다(이하 참조). 사실, 제올라이트가 단지 제한된 범위의 탄화수소와 상호작용할 수 있기 때문에 특정 HC에 의한 '소염'/활성 사이트 차단은 제올라이트-함유 DOC에 대해서도 저온에서 발생할 수 있다는 것이 주시된다. 이러한 범위를 측정하는 2개의 기본적인 제한이 있다. 첫째로, 소위 '형태 선택성'에 의해 부과된 제한이다. 모든 제올라이트는 충분히 규정된 채널 및/또는 기본 벌딩 단위(primary building unit)의 조합으로부터 생성되는 케이지 구조물(TO<sub>4</sub> 사면체의 집합으로부터 유도된 반복 구조물, 여기서 T는 Si 또는 Al이다)을 갖고, 예를 들어, MFI 제올라이트의 경우, 기본 벌딩 단위는 5-1 환 구조이다(추가의 상세설명에 대해 <http://www.iza-structure.org/databases> 참조). 기술한 바와 같이, 이들 기본 벌딩 단위의 조합은 제올라이트 내에 제2 오더(second order)를 발생시키고, 따라서 구조에 들어갈 수 있는 종의 최대 크기에 대한 제한을 강제한다. 즉 '분자체' 기능을 제공한다. 제올라이트 β의 경우, 구조는 5.6 x 5.6 Å의 규칙적인 환 하나 및 약 7.7 x 6.6 Å(최대 및 최소)의 제2의 보다 불규칙한 환인 2개의 12 환 구조물을 함유하고, 따라서 이보다 큰 직경(소위 임계 직경)을 갖는 분자는 제외되고, 따라서 제올라이트는 이러한 큰 HC, 예를 들어, 다치환된 방향족 또는 폴리-방향족 종의 활성 PGM 사이트 상의 흡착을 방지할 수 없다. 둘째로, 가벼운 탄화수소, 즉 영구적 기체 HC, 예를 들어, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 종 등을 트랩하는 통상적인 양성자 제올라이트의 능력은, 이러한 종이 세공 구조 내에서 통상의 응집 흡착을 경험하지 않기 때문에, 무시할만하다. 따라서, 잠재적으로 독성인 HC 종

의 제2 부류, 구체적으로 포화되지 않은 SP<sup>2</sup> 및 SP 혼성화 HC는 HC가 활성 PGM 사이트와 접촉할 때까지 일반적으로 제올라이트 및 워시코트를 통해 신속하게 화산시킬 수 있고, 이때 이들은 강하게 화학흡착하여 다시 일시적 사이트 차단/소염을 유도한다. 또한, 석유화학 산업에서의 제올라이트의 제1 용도는, 즉 장쇄 HC를 단쇄의 통상적 불포화 종으로의 변환을 촉진시키기 위한 분해 촉매로서이다(예: 미국 특허 제4,740,292호). 따라서, 제올라이트 자체의 사용은 또한, 후속적으로 DOC의 PGM 기능에 독일 수 있는 독성의 단쇄 알켄/알킨의 종류를 동일반응계에서 생성할 수 있다.

[0039]

독성 HC에 의한 DOC의 저온 일시적 불활성화를 피하기 위해, 새로운 디자인 계획이 개발되어 실현되었다. 본원에서 충상 또는 구획화 배합물이 도입된다. 최소의 두 층 또는 구획을 모놀리식 기판 또는 캐리어에 연속적으로 적용하고, 각 층은 특정의 작용성 및 협력하여 직접적 시너지를 제공한다. 기판에 도포된 제1 층/패스/구획(이후, 언더코트)은 내화성 산화물 지지체, 예를 들어, (변성된/도핑된) 알루미나, 지르코니아 등 및 임의로 제올라이트 및 임의로 OS 재료를 포함한다. 또한, 언더코트는 Pt 및 임의로 Pd를 Pt:Pd 약 20:1 내지 약 1:2의 비로 포함함을 특징으로 한다. Pt:Pd 비에서 고도의 가요성은 제2 층/구획(이후 오버코트)의 사용에 의해 가능해진다는 것이 주시되어야 한다. 이러한 오버코트는 또한 내화성 산화물 지지체, 예를 들어, (변성된/도핑된) 알루미나, 지르코니아, 티타니아 등 및 임의로 제올라이트 및 또한 임의로 OS 재료를 포함한다. 사실, 이러한 새로운 부류의 DOC의 제조 반응식을 간단하게 하기 위해, 언더코트 및 오버코트의 베이스 금속 산화물 성분은 동일할 수 있다. 이는 코팅 전에 두 개의 배치로 분리되는 '화이트' 워시코트의 생산을 가능하게 하고, 적합한 PGM 부하량 및 비율은 개별적으로 첨가한다. 선행 설명에 의해 기술된 바와 같이, 오버코트도 또한 귀금속을 함유하지만, 이러한 예에서, 워시코트는 Pt:Pd의 비가 약 0:1(즉, Pd-단독) 내지 약 2:3일 수 있도록 Pd가 풍부하다. 이 계획은 충상 디자인(layered design)이 또한 사용되지만, 이 디자인이 Pt 풍부 오버코트 및 Pd 풍부 언더코트를 기본으로 하는 US 제2005/0045405 A1호의 교시와 대조적이다. 추가로, US 제2005/0045405 A1호는 오버코트로의 Pd의 이동의 회피의 중요성을 강조하고, 제올라이트(HC 저장 성분)를 언더코트로부터 생략할 필요가 있음을 강요하고, 이를 교시 중 어떤 것도 본 발명과 일치하지 않는다. 또한, 이러한 디자인은 최적화된 CO, HC 및 NO 산화 기능을 제공하기보다는 NO<sub>2</sub> 생산을 최대화하고자 한다. 추가의 차별화는 다음 실시예들로부터 도출될 것이다.

[0040]

따라서, 본원에 함유된 다음 실시예들은 차세대 신규 DOC 디자인을 기술하고 차별화한다. 본원에서 기술된 신규한 산화 촉매는 압축 점화 엔진의 배기 가스로부터의 오염물질을 정화하고자 한다. 이는 적어도 두 층의 워시코트에 배치된 캐리어 또는 기판을 포함하고, 여기서 적어도 두 층은 내화성 산화물 지지체(알루미나, 헤테로원자 도핑된 알루미나, 예를 들어, Si, Fe, Zr, Ba 또는 La, 또는 ZrO<sub>2</sub>로서의 지르코니아, 티타니아 등), 임의로 제올라이트, 예를 들어, 베타(β), 캐버지트, 클리놉틸로라이트, 파우저사이트, 페리어라이트, 모데나이트, 오프레타이트, 실리칼라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정성 제올라이트 Y, ZSM5, ZSM11, ZSM22 또는 기타 ZSM 계열 재료 또는 이의 구조적 동형체, 예를 들어, SAPO34 또는 이의 혼합물, 임의로 산소 저장 재료, 및 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐, 루테늄, 이들의 합금 및 이들의 배합물로 이루어진 귀금속 그룹의 그룹으로부터 선택된 제1 촉매 금속(들)을 포함한다. 촉매의 층들은 상이한 베이스 금속 성분 또는 사실 동일한 성분을 함유할 수 있지만, 두 층은 특히 제2 층(오버코트)이 질질적으로 Pd 함량이 풍부하다는 점에서 특히 차별화되고, 특히 오버코트의 Pd 대 Pt 비는 언더코트의 비보다 크다. 예를 들어, 언더코트의 Pt:Pd 비는 약 20:1 내지 약 1:2인 반면, 오버코트의 Pt:Pd 비는 약 2:3 내지 약 0:1, 즉 Pt 비함유, Pd 단독 층이다. 추가의 예시적 예에서, 촉매는 언더코트의 Pt:Pd 비가 약 1:1이고 오버코트의 Pt:Pd 비가 약 1:2인 두 층을 함유할 수 있다. 임의로, 오버코트는 로듐을 추가로 함유할 수 있다. 오버코트는 바륨 또는 란탄족 원소의 염 또는 산화물을 포함시킴으로써 추가로 변형시킬 수 있다. 또한, 촉매의 층은, 예를 들어, 구획으로서 표현될 수도 있고, 여기서 촉매는 유입구 및 배출구를 갖고, 오버코트가 도포되어 유입구로부터 약 5% 내지 약 75%의 길이를 덮는다. 유사하게, 촉매는 유입구 및 배출구를 갖고, 언더코트가 도포되어 유입구로부터 약 95% 내지 약 25%의 길이를 덮는다.

[0041]

도 1은 650°C에서 스텀/공기 중에서 20시간 동안 노화/안정화 후 시판 Pt-Pd DOC(120g/ft<sup>3</sup>, 이후 gcf @ 3Pt:1Pd)에 대한 혼성 가스 벤치(SGB) 성능 데이터를 예시한다. 당해 데이터는 150ppm C1 프로펜/프로판(3:1)의 존재 또는 부재하에 400, 800 또는 1200ppm CO에서 CO 라이트-오프 온도(T<sub>50</sub>)를 대조한다(12% O<sub>2</sub>, 150ppm NO, 5% CO<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, 잔여량 N<sub>2</sub>, 총 유량 30 l/분, ramp 75-325°C, 15°C/분). 성능에 대한 HC의 영향은 명료하고 명확하다. HC의 부재하에, 성능은 부정적으로 서로 연관되고, 즉 라이트-오프 온도는 CO 농도와 관련하여 CO 산화가 부정적인 반응 순서를 반복적으로 나타내는 CO 산화에 대한 광범위한 연구에 따라 CO 농도에 대한 역

상관관계를 나타낸다(참조: A. Bourane and D. Bianchi J. Catalysis 222 (2004) 499–510). 그러나, 소량의 기상 프로펜/프로판의 존재하에, 촉매의 반응은 완전히 다르다. 이 예에서,  $T_{50}$ 은 15–50°C씩 증가하지만, 더 크게는 이들은 시험의 실험 오차 내에서 모두 동일하다. 즉, 촉매의 성능은 CO 농도와 무관하고, 오히려 HC의 존재에 결부되는 외부 현상에 의해 결정된다. 이 현상은 O<sub>2</sub> 해리 흡착(CO 산화에서 제안된 속도 제한 단계)에 필요한 Pt-Pd의 활성 중심에서의 프로펜의 우선적 흡착을 포함하는 일시적 억제 효과라고 제안된다. 이는 HC의 산화적 탈착을 촉진시키기에 충분한 온도에서 단지 극복하는 사이트-차단 현상을 유도하는 PGM 표면의 높은 결합 평면 상에서의 프로펜의 높은 접착 가능성과 일치한다(참조: R.Burch and P.J.Millington, Catalysis Today, VoI 26(2), 1995, p185). 이 온도가 CO 농도와 무관하기 때문에, 촉매 라이트-오프는 도 1에서 독립적인 활성 자취를 나타낸다.

[0042] 일시적 사이트 차단 현상은 도 1의 시판 DOC에 대한 완전한 라이트-오프(양의 온도 ramp) 및 소염(음의 온도 ramp/냉각 사이클)을 도시하는 도 2에서 추가로 시험된다. 본원에서 몇개의 현저한 특징이 입증된다. 첫째로, 라이트-오프 동안, CO 이전에 HC의 변환을 주시한다. 둘째로, CO의 라이트-오프는 완전히 HC와 일치한다. 최종적으로, 소염 사이클 동안, 저 수준의 HC 변환은 CO 산화가 0%로 감소된 후 계속된다. 이러한 반응들은 전적으로 제안된 메카니즘과 일치한다. 따라서, 저온에서, 프로펜의 흡착은 주시된 명백한 변환을 유도한다. HC의 상호작용은 일부 중요한데, 이는 DOC가 제올라이트/HC 스캐빈저( $\beta$ , SAR 40)를 함유하지만, 이미 설명된 이유로, 제올라이트가 프로펜에 의한 HC 중독을 억제하지 않는다는 것이 자명하기 때문이다. 따라서, 프로펜은, 프로펜이 화학흡착시 PGM 중심과 접촉될 때까지 영향받지 않고 워시코트를 통해 통과하여 사이트-차단을 유도한다. 이어서, 온도가 증가함에 따라 화학흡착된 HC의 변환 및 탈착이 시작되고, 각각의 활성 사이트가 일시적 HC 독을 '청소'함에 따라, O<sub>2</sub> 해리 흡착 속도가 증가하고, 이에 의해 라이트-오프가 달성되고, PGM 표면이 환원된(HC/CO로 덮힌) 상태로부터 완전히 산화된(0으로 덮힌) 상태로 완전히 변환될 때까지 흡착된 HC 및 CO 종의 산화를 추가로 촉매한다. 그러나, 온도가 후속적으로 냉각되고, 산화 속도가 감소됨에 따라, 즉 소염 사이클하에, 활성 PGM 중심과 관련된 산화의 벌열은 또한 감소하고, 이에 의해 모든 산화 공정의 속도를 감소시킨다. 이는  $Q_{50}$ (소염 50% 변환)이라는 임계 온도가 도달될 때까지 네가티브 피드백 루프를 확립한다. 이어서, 표면 적용 범위는 CO 및 HC 종에 의해 지배되며 되고, 표면 O 함량은 낮다. 또한, 이 시점에서, O<sub>2</sub>, CO 및 프로펜 사이의 표면 사이트에 대한 경쟁이 재설정되고, 후자는 점점 바람직하게 되고, 따라서 CO 변환이 0일 때, 명백한 HC 변환이 계속된다.

[0043] 도 3은 추가로 시판 DOC의 촉매 산화 기능을 '소염시키는' CO 및 프로펜의 능력을 시험한다. 상기 도면은 등온 조건하에 120 gcf 3:1 DOC의 성능을 CO 또는 HC의 일시적 펄스와 대조한다. CO 펄스 시험에서, DOC를 12% O<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>(3:1) @ 150ppm Cl, 150ppm NO, 5% CO<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O 및 N<sub>2</sub>(30 l/분) + 400ppm CO에 노출시키고 이는 5분 동안 1200ppm으로 증가시켜 촉매 기능을 소염시키기 위해 시도한다. 펄스를 170°C에서, 이어서, 다시 160°C에서, 최종적으로 다시 150°C에서 3회 반복한다(5분 저 CO, 5분 고 CO). 반대로, HC 펄스 시험에서, 400ppm에서 CO를 갖는 필적할만한 가스 혼합물을 사용하지만, 본원에서는 HC는 150ppm Cl, 또는 450ppm Cl, 다시 3회 사이클에서 및 다시 170, 160 및 150°C에서 도입한다. 도 3에서의 시험에 대한 반응은 또한 중요한 차이를 나타낸다. CO 펄스의 경우, 촉매는 낮은 CO 조건 및 높은 CO 조건 둘 다에서 170°C에서는 100% CO 변환율을 유지하지만, 온도를 160°C로 감소시키면, 촉매는 열적으로 불활성화되고, 160 및 150°C에서 낮은 CO 및 높은 CO 둘 다에 대해 20% 미만의 변환이 나타나고, HC 및 CO 종에 의한 표면의 지배에 기인하는 촉매 불활성화와 일치한다. 촉매의 상(bed) 온도는 각종 공정을 반영한다. 따라서, 상 벌열에서의 약간의 증가는 고 CO 펄스와 관련되고, 촉매가 불활성화됨에 따라 촉매 중에서의 벌열은 코어 전방으로부터 후방(여기, 열전쌍이 위치된다)으로 횡단하는 것으로 나타나고, 따라서, 불활성화를 완료하기 직전에 벌열이 기록된다. HC 펄스의 경우, 상이한 반응이 주시된다. 따라서, 170°C에서, 각 HC 펄스는 연료 함량의 보다 큰 증가 뿐만 아니라 코어의 배출구에 밀접한 벌열과 일치하는, CO 펄스에 대해 제시된 것보다 훨씬 더 큰 상 벌열과 관련된다. 또한, 제2의 HC 펄스 동안, CO 변환의 감소가 주시된다. CO 기능에서의 이러한 손실은 '소염'이라는 촉매 불활성화 공정을 유도하는 HC 사이트 차단의 제안된 메카니즘과 일치하는 제3의 펄스 동안 추가로 입증된다. 이어서, 촉매의 온도가 160°C로 감소되면, 즉시 완전한 불활성화가 발생하여 촉매가 산화 기능과 관련하여 이미 보다 불안정한 상태에 존재함을 제시하고, 이 감도는 HC 펄스으로부터 생성되는 상당히 높은 잔류성 HC 적용 범위에 기인한다.

[0044] 소염 현상을 상세하게 조사하기 위해, 일련의 SGB 시험은 모델 3%Pd-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 수행했다. 이러한 시험의 결과는 표 1에 요약한다. 시험 조건은 1000ppm CO, 100ppm NO, 3.5% CO<sub>2</sub>, 13% O<sub>2</sub>, 3.5% H<sub>2</sub>O, 잔여량 N<sub>2</sub>

및 10°C/분에서 ramp 50 내지 300°C와 함께 총 유량 5 l/분을 사용한다. 또한, HC는 표 1에 상세화된 바와 같이 포함하거나 생략했다. 각종 시험에서, 참조 DOC의 표준 그물상 분말 및 제올라이트 또는 금속 함유 분말의 각종 예비-상을 사용하고, CO 라이트-오프에 대한 영향을 시험했다. 데이터는 내적으로 일치된 패턴으로 제공한다. 따라서, Pd-ZrO<sub>2</sub>의 HC에의 효과적인 노출이 0ppm일 경우, 라이트-오프는 약 100°C이다. 이는 HC의 부재 하에 일어나고, n-옥탄의 경우 β40 예비-상에 의해 일어나는 것으로 나타난다. 대조적으로, HC로서 프로펜을 함유하는 제올라이트의 부재하에, 라이트-오프는 활성 사이트의 일부 중독을 반영하여 114°C로 지연된다. 그러나, 제올라이트의 포함시에는 역동적인 불활성화가 나타나고, T<sub>50</sub>은 현재 210°C이다. 이는 파국적인 사이트 차단을 유도하는 제올라이트로부터 프로펜-유도된 중독과 일치한다. 유사한 불활성화는 제올라이트를 갖는 혼합 HC 경우에 나타나고, 불활성화도는 공급 가스 중의 프로펜의 농도와 상관된다. 따라서, 이전 경험과 대조적으로, 제올라이트의 포함은 당해 경우에서는 DOC의 성능에 유리하지 않다. 대조적으로, 통상의 제올라이트 예비-상을 (Pt, Pd 또는 Ag) 함유 금속으로 대체하면, 모델 DOC의 매우 높은 성능을 거의 완전히 회복한다. 이는 가스 스트림으로부터 독성 HC 종을 화학흡착하고, 따라서 Pd 상의 활성 사이트의 일시적 사이트 차단을 피하고, 따라서 Pd-ZrO<sub>2</sub>의 정상적 활성이 명백해지도록 하는 예비-상 측면 중의 분산된 금속 사이트의 능력에 기인한다. 이는 '소염' 내성에 기인하고, 차세대 DOC의 중요한 디자인 특성이다.

[0045] 표 1은 HC 함량 및 종의 영향, 및 3%Pd-ZrO<sub>2</sub> 모델 DOC의 활성에 대한 제올라이트 또는 '소염' 내성 예비-상의 역할을 요약한다.

### 표 1

SGB 분말 연구에서 3%Pd-ZrO<sub>2</sub> 모델 DOC의 활성에 대한 HC 함량, HC 종 형성, 및 제  
올라이트의 존재 또는 부재의 영향. 1:1 혼합물은 프로펜과 n-옥탄의 1:1 혼합물  
(각 HC의 350ppm C1)을 나타낸다.

예비상	예비상/g	Pd-ZrO <sub>2</sub> /g	PPM HC	HC 타입	CO T <sub>50</sub> /°C
없음	-	2	0	-	97
없음	-	2	750	프로펜	114
β40	0.5	1.5	750	n-옥탄	99
β40	0.5	1.5	750	프로펜	210
β40	0.5	1.5	750	1:1 혼합물	179
1.73%Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β40	0.25	1.75	750	1:1 혼합물	103
1.73%Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β40	0.25	1.75	750	1:1 혼합물	104
1.73%Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	1.75	750	1:1 혼합물	103
5%Ag-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	1.75	750	1:1 혼합물	104

[0046]

[0047] 도 2의 시판 DOC의 성능은 이하 측면 A(참조문헌에 따라 노화됨), 차세대 DOC(도 4)의 성능과 대조를 이룬다. 본원에서 DOC는 Rh를 함유하고, 이는 오버코트에 포함되고, HC로부터 훨씬 낮은 억제 또는 경쟁으로 CO를 산화시키는 이의 능력 때문에 구체적으로 사용되고, 즉 Rh는 옥소-친화성이고, 따라서 표면은 모든 조건하에 상당히 높은 O 적용 범위를 함유하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 특성에 기인하여, CO 라이트-오프 및 소염은 시판 DOC 보다 훨씬 낮은 온도에서 일어난다. 또한, 이 기술을 위한 O, HC 및 CO에 대한 표면 경쟁에서의 도전을 추가로 반영하는 CO 및 HC 라이트-오프 특성은 더 이상 서로 연관되지 않는다. 그러나, 본원에서 기술된 개념 기술이 Rh의 사용에 기인하여 중요한 가격 프리미엄에서 높은 성능을 달성한다는 것도 또한 주시되어야 한다. 또한, 경쟁적 가격에서 필적할만한 활성 이점을 달성하는 것이 필요하다.

[0048] 이는 도 5에서 달성되고, 여기서 측면 A, B 및 C 차세대 '소염' 내성 충상화 기술의 성능(T<sub>50</sub> 및 Q<sub>50</sub>)은 HC의 두 농도, 각각 150ppm C1 및 450ppm C1 프로펜/프로판(3:1)에서 시판 DOC와 대조된다. DOC B 및 C가 2008년 1월 1일부터 2009년 1월 1일까지 평균 PGM 가격을 토대로 약 3% 금속 절감을 나타낸다는 것을 주시한다. 데이터는 라이트-오프(각각 50, 3 및 9°C)에 대한, 특히 높은 HC 농도의 조건하(각각 52, 6 및 18°C)에 소염 내성 기술의

이점을 확인한다. 사이클 다운 동안의 이 시간 동안 HC 중독에 대한 신규 디자인의 증가된 강건함을 재확인하는 Q<sub>50</sub>에 대한 유사한 이점이 있다. 이 이점은 저속 가속화 및 감속화 사이클 동안 다수의 라이트-오프 및 라이트-다운 사건을 포함하는 통상적으로 EUDC 사이클 동안 특히 중요한 것으로 예견된다. 관찰된 이점은 표 1의 금속 함유 예비-상과 유사한 방식으로 공급물 중의 일시적 HC 독소에 대한 '게터(getter)' 또는 재생가능한 흡착제로서 작용하는 오버코트 중의 Pd의 존재에 기인한다고 제안된다. 따라서, 저온에서 Pd 층을 통해 통과하는 HC의 벌크는 Pd 상에 유지/화학흡착되어 PtPd 언더코트를 통해 확산하는 저농도의 일시적 독을 유도하고, 이에 의해 수반되는 라이트-오프 및 소염 이점과 함께 높은 O<sub>2</sub> 해리 흡착 및 반응을 가능하게 한다. 이어서, 언더코트가 라이트-오프를 달성하면, 생성되는 발열은 오버코트 중의 Pd 사이트 상에 보유된 임의의 HC 종의 산화적 탈착 및 반응을 가능하게 한다.

[0049] 새로운 디자인의 증가된 소염 내성을 도 3에 규정된 프로토콜에 따라 CO 및 HC 등온 펠스 시험에서 추가로 확인된다. 따라서, 도 6 및 7은 고 Pd DOC의 향상된 성능을 도시한다. 사실, 시판 DOC와 달리, 두 기술은 CO 및 특히 HC 펠싱하에 170°C에서 안정한 성능을 나타낸다. 또한, 온도가 표준 라이트-오프 시험에서의 촉매 B에 대한 T<sub>50</sub> 이하인 160°C로 감소될 때 정상 상태 조건하에서는 어떤 소염도 나타내지 않음이 주시된다. 이는 추가로 활성에 대한 HC 및 CO 대 0의 충격 표면 커버리지(impact surface coverage)를 반영한다. 160°C에서의 추가의 펠싱은 추가로 DOC 뿐만 아니라 CO 대 HC 펠스의 경쟁적 영향을 차별화한다. 촉매 B는 고 및 저 CO 농도 둘 다에서 160°C에서 완전한 CO 변환을 유지하지만, 대조적으로 '독성' 사이트-차단 프로펜 유도 종의 보유에 의해 활성 사이트의 적정과 유사한 높은 HC의 후속적 펠스에 의한 단계적 불활성화를 나타낸다. 또한, 온도가 150°C로 냉각되면, 시험 ex HC 펠스 샘플은 다시 0% CO 변환율에 가까운 일시적인 감소를 나타내는 반면, ex CO 펠스 시험은 다시 도 3 및 이에 제안된 메카니즘과 일치하는, 촉매가 소염되기 전에 코어를 통해 벌열/불활성화 전방 전파를 나타낸다. 촉매 C의 성능은 훨씬 더 우수하다. 따라서, 160°C에서, 샘플은 CO 및 HC 펠스 둘 다에 대해 강건하여 100% CO 변환율을 유지하는 것으로 밝혀졌고, 150°C의 유입구가 샘플을 '소염시키는데' 필요했다. 추가의 흥미로운 특징은 HC 펠스 시험 동안 주시된다. 샘플이 150°C로 냉각되면, 불활성화의 개시가 나타나지만, HC 펠스가 도입되자 마자 CO 산화가 다소 안정화되고, 상 벌열과 일치한다. 그러나, HC 펠스가 중단되자마자 완전한 불활성화가 일어난다. HC 종의 발연성 연소에 의해 촉진된 전이가능한 활성의 이러한 현상이 Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상의 HC DeNOx에 대해 이미 주시되었다(참조: R. Burch, P. Fornasiero, and B.W.L. Southward, J. Catal. 182 (1999) p234). 추가로, 이 샘플이 두 층에 제올라이트를 함유하여 US 제2008/0045405 A1호의 교시와 대조적으로 우수한 성능을 제공한다는 것이 주시된다.

[0050] 신세대 디자인의 전도 유망한 SGB 성능은 엔진 동력계(이후, dyno) 노화 및 시험 시도(도 8)에서 추가로 확인된다. 본원에서 샘플은 새롭게 시험하고, ex dyno는 650°C에서 20시간 동안 및 ex 100 분사후/필터 재생 노화 사이클 동안 완전한 반응성 기체 유동 중에서 노화시켰다(필터 재생 사이클에서, 부품을 적합한 엔진 셋-업을 통해 600°C 유입구에서 10분 동안 가열한 다음, 엔진을 제2 세트-포인트(set-point)로 가동시켜 촉매 유입구 온도 400°C를 수득하고, 분사후 연료를 10분 동안 도입하여 상 온도 750°C를 수득한다). 이를 시험으로부터 수득된 데이터는 참조에 대한 촉매 B, C 및 D의 우수한 성능을 나타낸다. 따라서, 전형적인 비(non)-필터/Euro 4 형태 적용 노화 후, 부품은 7-9°C 더 낮은 T<sub>50</sub>을 나타내는 반면, 전형적인 Euro 5 필터 노화 및 라이트-오프 시험 후, 이점은 9-14°C로 증가한다. 또한, 데이터는 신세대 기술이 보다 큰 노력의 요구하에, 즉 Euro 5 및 엔진 적용 이상에 통상적인 높은 CO 및 HC 농도, 라이트-오프 조건하에서 특별한 이점을 제공한다는 것을 재확인한다.

[0051] 도 9는 시판 DOC 120 gcf @ 3:1 대 두 개의 추가의 층상 DOC 기술 E 및 F의 dyno 노화 및 시험 성능을 비교한다. 이 예에서, 샘플은 표준 DPF 재생에 의해 또는 공격적인 DPF 재생에 의해 노화시켰다(분사후 동안 400°C 촉매 유입구 및 850°C 촉매 상 온도 사용). 후자 DOC는 PGM 부하량 및 형태(160 gcf @ 1: 1.13), 베이스 금속 성분 및 베이스 금속 부하량과 관련하여 등가이다. 후자 부품에서의 유일한 차이는 본원에서 사용된 2개의 층 시스템이 역전된다는 것이다. 따라서, 촉매 F는 신세대 디자인, 즉 보다 통상적인 언더코트 중의 Pt-Pd 층 및 오버코트 중의 Pd-단독(Pd-풍부) 층에 따르고, 촉매 E에서 층들은 역전된다. 이러한 층의 역전은 촉매의 활성에 있어 중대한 변화를 유도한다. 따라서, 촉매 E는 참조보다 최대한 동일하거나 더 나쁜 활성을 나타내고, 촉매 F가 신세대 디자인의 예기치 않은 이점을 유지하는 동안 사용된 이전 경험 및 PGM 형태 및 부하량의 예상과 일치한다. 이러한 발견들은 이 두 층 시스템의 특정 시너지를 강조하고, 추가로 본 발명의 신규 발견을 확인한다. 따라서, 촉매 F 및 본원에 기술된 각종 기타 예에 대한 성능 데이터는 놀랍고, US 제2005/0045405 A1호의 예 및 교시와 매우 대조적이다.

[0052] 이러한 새로운 DOC 디자인으로 수득된 향상된 성능은 Pt:Pd 비의 범위로 가능하다. 바람직하게는, 언더코트의

Pt:Pd 비는 약 20:1 내지 약 1:2이고, 오버코트의 Pt:Pd 비는 약 2:3 내지 약 0:1이다. 따라서, 촉매 G, H 및 J는 모두 도 10의 dyno 성능 요약에 도시된 바와 같이, 시판 DOC 참조물에 대해 경쟁적인 성능을 제공한다. 모든 경우에, 성능은 동일하거나 통상적으로 더 우수한 반면, 각각 2.84, 2 및 4.88%의 PGM 절감을 제공한다는 것이 강조되어야 한다. 또한, 실현된 성능 이점이 Euro 5 적용에 통상적인 배출 및 유동 조건(2250ppm CO, 750ppm HC (C1), 50ppm NOx, GHSV 약 100,000h<sup>-1</sup>)을 사용하여 DPF 재생 노화 후 및 특히 라이트-오프 활성에 대해 점차적으로 커진다는 것을 강조해야 한다.

[0053] 도 11은 도 10의 DOC 부품에 대한 차량 성능 데이터를 비교한다. 통상적인 Euro 4 엔진에 대한 이 시험은 dyno 상에서 제시된 이점을 확인한다. 모든 시험 부품은 촉매 G 및 H에 대해 제시된 CO 배출물의 10% 초과 감소와 함께 동일하거나 더 우수한 활성을 제공한다. 모든 경우에, 이점은 우수한 EUDC 성능, 즉 우수한 라이트-오프 및 HC 독으로부터의 소염에 대한 증가된 내성에 기인한다.

[0054] 동일한 PGM 형태 및 비용에서 PGM 분포의 영향은 도 12에서 시험된다. 데이터는 활성 대 금속 치환에서 상당한 차이를 나타낸다. 따라서, 바람직한 더 낮은 CO T<sub>50</sub>을 갖는 촉매 순위는 K < ref < L = M을 따른다. 이는 촉매의 일반적인 소염 내성을 반영한다. 촉매 K의 경우, 패스 2 중의 비교적 높은 Pt 부하량은 낮은 제올라이트 함량과 커플링되어 통상의 DOC에 보다 통상적인 방식으로 거동하는 촉매를 유도한다. 즉, 소염 내성은 손실된다. 이러한 문제는 패스 2(촉매 L) 중의 Pt 함량을 감소시키거나, 두 층 중의 제올라이트 함량을 상당히 증가시키기고, 이에 의해 단지 증가된 비용 및 총 배암 패널티(압력 강하 및 성능 손실)에서 HC 포획을 향상시켜 해결할 수 있다. 따라서, 데이터는 또한 최적의 성능을 위해 고 Pd/저 Pt 함량이 패스 2에서 바람직하고, 또한 US 제2005/0045405 A1호의 발견과 대조적임을 또한 확인한다.

[0055] 도 13은 부분적 또는 구획 패스로서 소염 내성 DOC의 제2 층의 적용 가능성을 시험한다. 추가로, 이는 일련의 부품에 대한 성능을 기록하고, 여기서 Pd는 또한 제2 패스로부터 트리프팅(thriftiting)되고 제1 패스로 이동한다. 데이터는 구획 코팅에 의해, 또한 도 13에 사용된 높은 제올라이트 함량 형태와 협력하여, 이전에 주시된 부작용 없이 제2 층(구획)에서의 Pt:Pd 비를 증가시킬 수 있게 된다고 제안한다. 따라서, 부품 N, O 및 P는 등가의 성능을 나타낸다. 시험 부품의 PGM 비용이 의미있는 비교를 하기에는 너무 높기 때문에 참조물에 대해 어떤 비교도 본원에서 도출되지 않는다는 것을 주시한다.

[0056] 제2 층의 구획 코팅의 유효성은 주요 OEM에서 수행된 70시간 분사후 노화 후 시험된 3개의 DOC에 대한 차량 성능 데이터를 기록하는 도 14에서 추가로 확인된다. 3개의 DOC는 내부 OEM 참조물 대 통상의 DOC 70gcf @ 3:2(촉매 Q) 및 구획-코팅된 소염 내성 DOC 또한 70 gcf @ 3:2(촉매 R)를 포함한다. 데이터는 또한 신세대 디자인의 향상된 라이트-오프 및 감소된 '소염'과 일치하는 비교적 차거운 엔진 배출 온도(처음 800초 동안 평균 150 °C)를 갖는 차량의 NEDC 사이클에 대해 각각 79% CO 및 86% HC 변환을 제공하는 신세대 DOC에 대해 명백한 성능 이점을 보여준다.

[0057] 도 15a/b 및 16a/b는 2개의 시판 DOC 150 gcf @ 4:1 대 신세대 DOC 210 @ 1:1.10에 대한 더욱 엄격한 열수 오픈 노화 사이클 후 SGB 성능 데이터를 도시한다. 샘플은 700°C, 25시간, 10% 스텀, 공기와, 800°C, 25시간, 10% 스텀, 공기에서 노화 후 코어 2.22cm\*2.54cm로서 시험했다. 두 SGB 시험 프로토콜을 사용하여 성능에 대한 HC 농도 및 종 형성의 영향을 추가로 차별화한다. 제1 시험 조건은 Euro V 배기를 모방하도록 선택하고, 1000ppm CO, 600ppm C1 n-옥탄, 180ppm C1 메틸-벤젠, 75ppm C1 프로펜, 75ppm C1 메탄, 80ppm NO, 3ppm SO<sub>2</sub>, 3.5% CO<sub>2</sub>, 13% O<sub>2</sub>, 3.5% H<sub>2</sub>O, 잔여량 N<sub>2</sub> 및 10°C/분에서 50 내지 300°C의 ramp와 함께 5 1/분의 총 유량으로 구성된다(이후, 복합 HC 혼합물 시험). 시험 조건의 제2 세트는 단지 가벼운 HC 종을 사용하는 보다 통상적인 'SGB' 조건이었고, 350ppm CO, 120ppm H<sub>2</sub>, 90ppm C1 프로펜, 180ppm C1 프로판, 2ppm SO<sub>2</sub>, 270ppm NO, 6% O<sub>2</sub>, 10.7% CO<sub>2</sub>, 3.5% H<sub>2</sub>O 및 잔여량 N<sub>2</sub> 및 15°C/분에서 100 내지 400°C의 ramp와 함께 5 1/분의 총 유량으로 구성된다(이후, C3 단독 HC 혼합물 시험). 복합 HC 혼합물 시험 중의 코어의 성능은 둘 다 SO<sub>x</sub> 중독의 낮은 수준에 대한 모든 DOC의 강건함을 제시할 뿐만 아니라 신세대 DOC에 대한 CO 라이트-오프 이점을 재확인하고, 이점은 다시 노화 사이클의 엄격함을 증가시키면서 증가하는 것으로 나타난다. 대조적으로, HC 성능은 700°C 이후 최고 평균 HC 변환을 입증하는 촉매 T와 함께 상이한 경향을 따르는 것으로 나타난다. 그러나, 800°C 노화 후, 촉매 U의 성능은 다시 최고이다. 이 데이터는 완만한 노화하에서 효과적인 HC 트래핑을 제공하지만, 엄격한 노화 후 트래핑 용량이 상당히 감소되는 40% 초과의 고 제올라이트 부하량을 함유하는 기술, 촉매 T의 제올라이트 함량과 일치한다. C3 단독 시험과의 비교는 다소 상이한 관점을 제공한다. 이러한 예로서, HC의 선택은 HC 및 총 성능에 대한 제올라이트의 가능한 영향을 제거한다. 따라서, 이러한 조건하에, 촉매 U는 두 노화 조건하에 약

20°C의 T<sub>50</sub> 이점과 함께, 모든 노화 조건하에 매우 강한 성능을 나타낸다. 또한, HC 성능은 또한 우수하고, 700°C 및 800°C 노화 사이에는 거의 변화를 나타내지 않는다. 이는 저온에서 특히 프로판의 높은 변환율 촉진시키는 열수 내구성 Pd 단독 패스 2의 용량의 결과라고 간주되고, 이 용량은 통상의 디자인으로는 제공되지 않는다. 이 관찰은 또한 "Pd 함유 DOC는 ... 파라핀으로 변환시키는 Pt의 활성을 중독시킬 수 있음"을 주장하는 US 제2005/0045405 A1호의 특허청구범위와 대조적이다. 사실, 본원의 데이터는 Pd에 의한 Pt의 어떤 중독도 나타내지 않고, 오히려 Pt가 아니라 Pd가 프로판(파라핀) 산화용 활성 금속임을 보여준다.

[0058] 통상의 DOC와 신세대 기술 사이의 추가의 차별은 성능에 대한 Pt:Pd 비의 효과가 시험된 도 17 및 도 18을 비교함으로써 밝혀질 수 있다. 도 17에서, PGM 함량은 동일하지만 상이한 Pt:Pd 비(120 @ 3:1 대 120 @ 2:1)에서 통상의 DOC의 활성을 도시한다. 이 예에서, 감소된 Pt 및 증가된 Pd 함량은 라이트-오프 온도 및 HC 약산화 성능의 증가와 상관된다. 또한, 2:1 DOC는 또한 엄격한 노화로 점점 커지는 성능 캡과 함께 보다 엄격한 불활성화 프로파일을 나타낸다. 또한, SO<sub>x</sub> 노화 후의 기술의 회복은 특히 약하다는 것을 주시해야 한다. 이러한 경향은 HC 성능 비교에 반영된다. 결론적으로, DOC는 US 제2005/0045405 A1호에 개요된 바와 같이, 통상의 DOC 디자인에서 증가된 Pd 함량과 관련되는 약점의 종류를 정확하게 나타낸다. 따라서, 도 18의 성능 데이터는 훨씬 더 뚜렷한 대조를 이룬다. 본원에서, 3개의 신세대 소염 내성 DOC의 새로운 및 800 공기/스팀 오븐 노화 성능이 비교된다. 시험은 SGB 중의 천공 코어(1" \* 3") 상에서 총 유량 30 l/분, 15°C/분에서 ramp 75-325°C에서 400ppm CO(std CO) 또는 1200ppm CO(hi CO), 150ppm C1 프로펜/프로판(3:1) 또는 450ppm C1 (hi HC), 12% O<sub>2</sub>, 150ppm NO, 5% CO<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O 및 잔여량 N<sub>2</sub>의 매트릭스를 사용하여 수행했다. DOC는 또한 총 PGM 함량은 동일하지만 상이한 Pt:Pd 비(120 gcf @ 2:1, 1:1 및 1:2)를 사용한다. 그러나, 이 예에서, 증가된 Pd 함량과 함께 활성에서의 동일한 감소는 나타나지 않는다. 사실, 2:1 및 1:1 기술, 새로운 및 노화된, 그리고 저 CO, 고 CO 또는 고 HC의 조건하의 성능은 몇 도내이다. 사실, 노화 후, 라이트-오프 온도는 실험 오차 내이고, 패스 1 위시코트의 고유 활성을 반영하기 쉽고, 패스 2의 PGM 함량은 라이트-오프의 억제에 대한 책임이 있는 것으로 간주되는 일시적 독성 HC 종을 배기하기에 충분하다. 1:2의 성능은 다소 약하지만, 노화 후에는 매우 경쟁적이다, 특히 이 기술이 35%의 PGM 절감을 나타낸다고 제시한다. 결과적으로, 이러한 데이터 내에서의 1차 관찰은 PGM 비에 대해 비전형적인 반응이고, 고 Pd 함량 DOC가 선행 작업, 예를 들어, US 제2005/0045405 A1호와 대조적으로, 소염 내성의 총상 디자인을 사용함으로써 고 Pt DOC에 경쟁적이고 동일한 성능을 제공할 수 있다.

[0059] 본원에서 "제1", "제2" 등의 용어는 임의의 중요성 순서를 나타내는 것이 아니라 오히려 하나의 요소를 또 다른 요소와 구별하기 위해 사용되고, 본원에서 용어 "하나(a 및 an)"는 양적인 제한을 나타내는 것이 아니라 오히려 적어도 하나의 참조 품목의 존재를 나타내는 것임을 추가로 주시해야 한다. 또한, 본원에서 기술된 모든 범위는 포괄적이고, 조합 가능하다(예를 들어, 약 25중량%(wt.%) 이하, 바람직하게는 약 5wt.% 내지 약 20wt.%, 보다 바람직하게는 약 10wt.% 내지 약 15wt.%"의 범위는 범위의 종점 및 범위의 모든 중간 값, 예를 들어 "약 5wt.% 내지 약 25wt.%, 약 5wt.% 내지 약 15wt.%" 등을 포함한다.

[0060] 하나의 양태에서, 촉매 장치는 기관에 배치된 압축 점화 산화 촉매를 갖는 기관 주위에 배치된 하우징을 포함한다. 또한, 압축 점화 배기 스트림을 처리하는 방법은 디젤 배기 스트림을 압축 점화 산화 촉매에 도입하고, 배기 스트림 성분을 산화시킴을 포함할 수 있다.

[0061] 촉매 재료는 알루미나 또는 기타 적합한 지지체를 기타 촉매 재료와 배합하여 혼합물을 형성하고, 건조시키고(활성적으로 또는 수동적으로), 임의로 하소시킴으로써 배합물 내에 포함된다. 보다 구체적으로, 슬러리를 알루미나 및 물, 및 임의로 pH 조절제(예: 무기산 또는 유기산 및 염기) 및/또는 기타 성분들을 배합하여 형성시킬 수 있다. 촉매 재료(예: 촉매 금속, 예를 들어, Pt)는 염(들)(예: 무기 염 및/또는 유기 염)으로서 첨가할 수 있다. 이어서, 이 슬러리를 적합한 기관 상에서 워시코팅할 수 있다. 워시코팅된 생성물을 건조시키고, 열처리하여 기관 상에 워시코트를 고착시킬 수 있다.

[0062] 당해 촉매는 제올라이트를 추가로 포함할 수 있다. 가능한 제올라이트는 Y-형 제올라이트, 베타(β) 제올라이트, ZSM-5, 실리카 알루미나 포스페이트(SAPO, 예를 들어, SAPO34) 등 뿐만 아니라 상기한 제올라이트 중의 하나 이상을 포함하는 배합물을 포함한다. 제올라이트는, 예를 들어, 약 25 대 약 80의, 또는 보다 구체적으로 약 35 대 약 60의 실리카 대 알루미나 비(Si:Al)를 가질 수 있다. 제올라이트가 사용될 경우, 이는 촉매 재료와 함께(예: 촉매 재료가 하소되기 전에) 슬러리에 첨가할 수 있다.

[0063] 이 슬러리를 건조시키고, 예를 들어, 약 500°C 내지 약 1,000°C, 또는 보다 구체적으로 약 500°C 내지 약 700°C

의 온도에서 열 처리하여 완성된 촉매 배합물을 형성할 수 있다. 대안적으로, 또는 추가적으로 슬러리를 기판 상에서 워시코팅한 다음, 상기한 바와 같이 열 처리하여 지지체의 표면적 및 결정성 특성을 조정할 수 있다. 지지체가 열 처리되면, 촉매 금속을 임의로 지지체 상에 배치할 수 있다. 따라서, 촉매 금속은, 워시코트가 추가의 워시코트 단계에 의해 및/또는 워시코팅된 기판을 촉매 금속을 함유하는 액체에 노출시킴으로써 기판 상에 고착된 후 첨가할 수 있다.

[0064] 지지된 촉매는 PGM (Pt, Pd, Rh 등) 또는 보다 바람직하게는 PGM의 배합물, (변성된) 알루미나 및 제올라이트, 및 임의로 산소 저장(OS) 재료를 포함한다. 촉매 중의 이들 성분의 양은 약 0.1wt% 내지 약 10wt% PGM, 약 50wt% 내지 약 80wt% (변성된) 알루미나, 약 5wt% 내지 약 50wt% OS, 및 약 10wt% 내지 약 50wt% 제올라이트; 또는, 보다 구체적으로 약 1wt% 내지 약 5wt% PGM, 약 40wt% 내지 약 60wt% 변성된 알루미나, 약 5wt% 내지 약 20wt% OS 및 약 20wt% 내지 약 40wt% 제올라이트일 수 있다.

[0065] 지지된 촉매는 기판 상에 배치할 수 있다. 기판은 목적하는 환경, 예를 들어, 압축 점화 엔진(예: 디젤 엔진) 환경에 사용하도록 고안된 임의의 재료를 포함할 수 있다. 일부 가능한 재료는 코르디어라이트, 탄화규소, 금속, 금속 산화물(예: 알루미나 등), 유리 등, 및 상기한 재료 중의 하나 이상을 포함하는 혼합물을 포함한다. 이러한 재료들은 충전 재료, 압출물, 호일, 예비성형체, 매트, 섬유상 재료, 단일체(예: 별집 구조 등), 기타 다공성 구조(예: 다공성 유리, 스폰지), 발포체, 분자체 등(특정 장치에 따라), 및 상기한 재료 중의 적어도 하나를 포함하는 배합물 및 형태들, 예를 들어, 금속 호일, 개방 세공 알루미나 스폰지 및 다공성 초저 팽창 유리 형태로 존재할 수 있다. 또한, 이러한 기판은 산화물 및/또는 헥사알루미네이트로 코팅될 수 있고, 예를 들어, 헥사알루미네이트 스케일로 코팅된 스테인레스 강 호일일 수 있다.

[0066] 기판이 임의의 크기 및 기하학을 가질 수 있지만, 크기 및 기하학은 바람직하게는 소정의 배기 방출 조절 장치 디자인 파라미터에서 기하학적 면적을 최적화하도록 선택된다. 통상적으로, 기판은 다중 층면형 또는 라운드형 형상을 갖는 콤 판통 채널(combs through-channel)을 갖고, 실질적으로 정사각형, 삼각형, 오각형, 육각형, 칠각형 또는 팔각형 또는 유사한 기하학이 제조 용이함 및 증가된 표면적에 기인하여 바람직한 별집형 기하학을 갖는다.

[0067] 지지된 촉매 재료가 기판 상에 배치되면, 기판은 하우징 내에 배치하여 변환기를 형성할 수 있다. 하우징은 임의의 디자인을 가질 수 있고, 적용에 적합한 재료를 포함할 수 있다. 하우징용으로 적합한 재료는 금속, 합금 등, 예를 들어, 아철산염 스테인레스 강(스테인레스 강, 예를 들어, 400-시리즈, 예를 들어, SS-409, SS-439 및 SS-441 포함) 및 기타 합금(예를 들어, 작동 온도에서 또는 산화 또는 환원 대기하에 증가된 안정성 및/또는 내식성을 허용하기 위해 니켈, 크롬, 알루미늄, 이트륨 등을 함유하는 것들)을 포함할 수 있다.

[0068] 또한, 하우징, 말단 원추(들), 말단 플레이트(들), 배기 매니폴드 커버(들) 등의 유사한 재료는 하나 또는 두 말단 주위에 동심으로 설치되고, 하우징에 고정시켜 가스 기밀 밀봉부를 제공한다. 이들 성분은 별도로 형성되거나(예를 들어, 몰딩 등), 예를 들어, 스판 성형 등과 같은 방법을 사용하여 하우징과 일체로 형성될 수 있다.

[0069] 하우징과 기판 사이에 보유 재료가 배치될 수 있다. 매트, 미립자 등의 형태로 존재할 수 있는 보유 재료는 팽창성 재료, 예를 들어, 질석(vermiculite) 성분, 즉 열 적용시 팽창하는 성분을 포함하는 재료, 비팽창성 재료 또는 이들의 배합물일 수 있다. 이러한 재료들은 세라믹 재료, 예를 들어, 세라믹 섬유 및 기타 재료, 예를 들어, 유기 및 무기 결합제 등, 또는 상기한 재료 중의 하나 이상을 포함하는 배합물을 포함할 수 있다.

[0070] 따라서, 고 Pd 함량 층상 DOC를 함유하는 코팅된 단일체를 압축 점화 엔진의 배기 유동에 도입한다. 이는 상기한 디젤 배기 스트림을 순수한 산화 조건(산소 풍부)하에 상기한 압축 점화 산화 촉매 상에 통과시켜 보다 환경적으로 양호한 생성물로의 촉매적 변환/산화를 촉진시킴으로써 환경적 독소의 농도를 감소시키기 위한 상기 압축 점화 배기 스트림의 처리 수단을 제공한다.

[0071] 상기한 촉매 및 방법 및 기타 특징은 상세한 설명, 도면 및 첨부된 특허청구범위로부터 당해 분야의 숙련가가 인지하고 이해할 것이다.

[0072] 실시예

[0073] 파트 A의 제조 절차는 다음과 같다: pH 약 4.5에서 알루미나를 슬러리화하고,  $d_{50}$ (입자의 50%의 직경)  $4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$ 을 확인한다. 필요한  $\beta 40$ 을 분말로서 첨가하고, 점화시 손실량(LOI)을 슬러리에 대해 보정한

다. 필요에 따라, 합한 슬러리를 재밀링하여  $d_{50}$ 을 유지시킨다. 이어서, 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 용액을 밀링된 슬러리에 적가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석시킨다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하로 되는 것을 예방한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다. 이어서, 필요한 농도의 Pd 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하로 되는 것을 예방한다. 생성되는 혼합물을 1시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다. 이어서, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다. 패스 2: 바륨 염을 탈이온수 및 필요한 레올로지 pH 변형제에 첨가한 다음, OS 성분을 첨가하고, 혼합한다. 이어서, 알루미나를 격렬하게 혼합하면서 서서히 첨가한 다음, 생성되는 슬러리를  $d_{50}$  6-8 $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  20-25 $\mu\text{m}$  및 100% 패스 60 $\mu\text{m}$  미만으로 밀링한다.  $\beta$  40 분말을 첨가하고, 최소의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 슬러리를 칭량하고, LOI를 측정하고, 이로부터 필요한 PGM 질량을 계산한다. 슬러리 pH를 PGM 첨가 전에 5-6으로 조정한다. 질산팔라듐 용액을 슬러리 와동(vertex)에 30분 동안 첨가하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3 미만에 도달하지 않도록 한다. 2시간 동안 교반하여 Pd의 완전한 화학흡착을 허용한다. 이어서, Rh 니트레이트를 슬러리 와동에 적가하고, 다시 염기를 사용하여 pH가 3 이하가 되지 않도록 한다. 1시간 동안 교반한다. 비중 및 pH를 체크하고, 조정하여 1회 패스로 코팅을 촉진시킨다. 이어서, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다.

[0074]

파트 B의 제조 절차는 다음과 같다: pH 약 4.5에서 SCFA-90을 슬러리화하고,  $d_{50}$  4±0.5 $\mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$ 을 확인한다. 이어서, 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 용액을 슬러리에 적가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석시킨다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하로 되는 것을 예방한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다. 이어서, 필요한 농도의 Pd 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하로 되는 것을 예방한다. 생성되는 혼합물을 1시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다. 이어서, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다. 패스 2: 바륨 염을 탈이온수 및 필요한 레올로지 pH 변형제에 첨가하고, 혼합한다. 이어서, HP14/150 Zr 5 알루미나를 20 < T < 25°C에서 격렬하게 혼합하면서 서서히 첨가한 다음, 생성되는 슬러리를  $d_{50}$  5-6 $\mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$  및 100% 패스를 확인한다.  $\beta$  40 분말을 첨가하고, 최소의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 슬러리를 칭량하고, LOI를 측정하고, 이로부터 필요한 PGM 질량을 계산한다. 슬러리 pH를 PGM 첨가 전에 5-6으로 조정한다. 질산팔라듐 용액을 슬러리 와동에 30분 동안 첨가하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리를 pH 3 초과에서 유지시킨다. 3시간 동안 교반하여 Pd의 화학흡착을 허용한다. 비중 및 pH를 확인하고 조정하여 1회 패스로 코팅을 촉진시킨다. 단일체를 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다.

[0075]

시험 기술로서 사용된 부품 C의 제조 절차는 다음과 같다: pH 약 4.5에서 알루미나를 슬러리화하고,  $d_{50}$  4±0.5 $\mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$ 을 확인한다.  $\beta$  40 분말을 첨가하고, 최소의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 이어서, 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 용액을 밀링된 알루미나 슬러리에 적가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석시킨다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하로 되지 않도록 한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다. 이어서, 필요한 농도의 Pd 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하로 되지 않도록 한다. 생성되는 혼합물을 1시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다. 이어서, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다. 패스 2: 바륨 염을 탈이온수 및 필요한 레올로지 pH 변형제에 첨가하고, 혼합한다. 이어서, 알루미나를 20 < T < 25°C에서 격렬하게 혼합하면서 서서히 첨가한 다음, 생성되는 슬러리를  $d_{50}$  5-6 $\mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$  및 100% 패스를 확인한다.  $\beta$  40 분말을 첨가하고, 최소의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 슬러리를 칭량하고, LOI를 측정하고, 이로부터 필요한 PGM

질량을 계산한다. 슬러리 pH를 PGM 첨가 전에 5-6으로 조정한다. 질산팔라듐 용액을 슬러리 와동에 첨가하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리 pH 값이 3 미만이 되지 않도록 한다. 3시간 동안 교반하여 Pd의 화학흡착을 허용한다. 비중 및 pH를 체크하고 조정하여 코팅을 촉진시킨다. 단일체를 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다.

[0076] 파트 G의 제조 절차는 다음과 같다: pH 3.5-5에서 알루미나를 슬러리화하고,  $d_{50}$   $4\pm0.5\mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$ 을 확인한다.  $\beta 40$  분말을 첨가하고, 최소의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 필요한 농도의 Pt 니트레이트를 취하고, 용액을 밀링된 알루미나 슬러리에 적가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석시킨다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 3.5로 조정하고, 2시간 동안 교반한다. 이어서, Pt 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 완전한 화학흡착을 위해 1시간 동안 교반한다. 이어서, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다. 패스 2: 바륨 염을 탈이온수 및 임의의 필요한 레올로지/pH 변형제에 첨가하고, 혼합한다. 이어서, MI-386을  $20 < T < 25^\circ\text{C}$ 에서 격렬하게 혼합하면서 서서히 첨가한 다음, 생성되는 슬러리를  $d_{50}$   $5\text{-}6\mu\text{m}$ 로 밀링하고,  $d_{90}$  및 100% 패스를 확인한다. La 염 및  $\beta 40$  분말을 첨가하고, 최소의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 슬러리를 칭량하고, LOI를 측정하고, 이로부터 필요한 PGM 질량을 계산한다. 슬러리 pH를 PGM 첨가 전에 5-6으로 조정한다. 질산팔라듐 용액을 슬러리 와동에 30분 동안 첨가하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 3 미만의 pH 값이 되지 않도록 한다. 2 내지 3시간 동안 교반하여 Pd의 완전한 화학흡착을 허용한다. 비중 및 pH를 체크하고 조정하여 1회 패스로 코팅을 촉진시킨다. 이어서, 단일체를 1회 패스로 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다.

[0077] OEM 시험 시도에서 제출된 부품 R의 제조 절차: 먼저, '화이트' 워시코트 마스터 배치를 제조한다. 즉, 금속 산화물 성분의 배칭(batching)을 완료한다.  $15 < T < 25^\circ\text{C}$ 에서 일정하게 혼합하면서 HP14/150 Zr 알루미나를 pH를 4.5 및 원활한 유동 슬러리를 유지시키기 위한 임의의 필요한 레올로지 및 pH 변형제를 함유하는 탈이온수에 첨가한다. 첨가 동안, 슬러리가 자유 유동 특성을 유지함을 보장하기 위해 밀링을 시작할 필요가 있을 수 있다.  $d_{50}$   $6\text{-}8\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  20-25 및 100% 패스  $< 60\mu\text{m}$ 로 밀링한다.  $\beta 40$  분말을 첨가하고, 최소한의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 슬러리를 패스 1 및 패스 2를 위해 두 뱃치로 분리한다. 패스 1 - Pt 니트레이트를 취하고, 용액을 밀링된 알루미나 슬러리에 적가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석시킨다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 pH 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다.  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 시험하여 PGM의 어떤 응집도 일어나지 않음을 확인한다. 이어서, 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 생성되는 혼합물을 1시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다. 슬러리의 pH를 3-3.5로 조정하고, 단일체를 1회 패스로 코팅하고 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다. 패스 2: 바륨 염을 마스터 슬러리에 첨가하고, 혼합한다. 슬러리를 칭량하고, LOI를 측정하고, 이로부터 필요한 PGM 질량을 계산한다. PGM 첨가 전에 슬러리 pH를 5-6으로 조정한다. 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 용액을 밀링된 알루미나 슬러리에 첨가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석한다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 pH 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다.  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 시험하여 PGM의 어떤 응집도 일어나지 않음을 확인한다. 이어서, 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 생성되는 혼합물을 3시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다.  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 재확인한다. 슬러리의 pH를 3-3.5로 조정하고, 단일체를 1회 패스로 적합한 피스톤 또는 기타 계량 충전 코팅기를 사용하여 부품의 길이의 75%에 따라 코팅하고, 540°C 이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다.

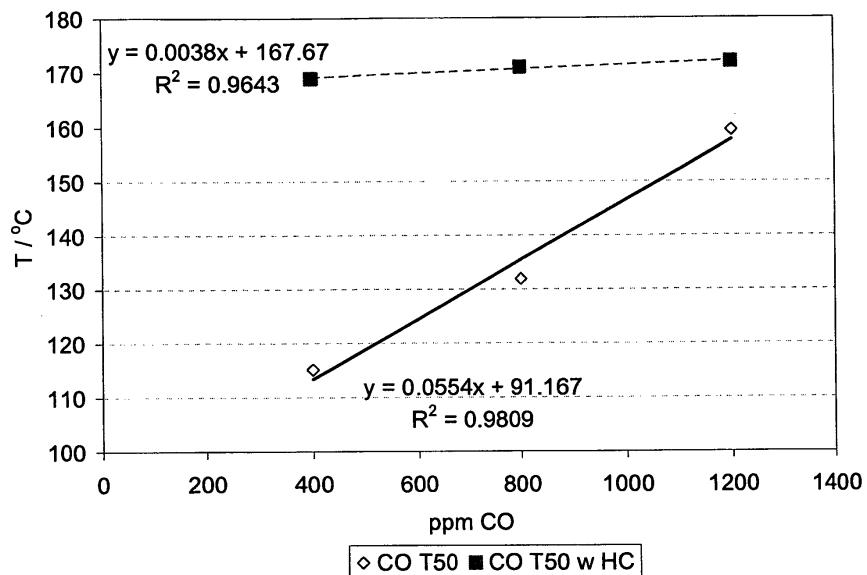
- [0078] 시험 기술로서 사용된 부품 X, Y 및 Z의 제조 절차는 다음과 같다: 먼저, '화이트' 위시코드 마스터 배치를 제조한다. 즉, 금속 산화물 성분의 배칭을 완료한다.  $15 < T < 25^{\circ}\text{C}$ 에서 일정하게 혼합하면서 알루미나를 pH를 4.5로 유지시키기 위한 임의의 필요한 레올로지 및 pH 변형제를 함유하는 탈이온수에 첨가한다.  $d_{50}$  6-8 $\mu\text{m}$ ,  $d_{90}$  20-25 및 100% 패스 < 60 $\mu\text{m}$ 로 밀링한다.  $\beta$  40 분말을 첨가하고, 최소한의 탈이온수로 LOI를 보정하여 슬러리 레올로지 및 점도를 유지시킨다. 필요에 따라, 생성되는 슬러리를 약하게 밀링하여  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ,  $d_{100}$ 을 유지시킨다. 슬러리를 패스 1 및 패스 2를 위해 두 뱃치로 분리한다. 패스 1 - 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 용액을 밀링된 알루미나 슬러리에 적가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석시킨다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 pH 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다.  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 시험하여 PGM의 어떤 응집도 일어나지 않음을 확인한다. 이어서, 필요한 농도의 Pd 니트레이트 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 생성되는 혼합물을 1시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다. 슬러리의 pH를 3-3.5로 조정하고, 단일체를 1회 패스로 코팅하고  $540^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다. 패스 2: 바륨 염을 마스터 슬러리에 첨가하고, 혼합한다. 슬러리를 청량하고, LOI를 측정하고, 이로부터 필요한 PGM 질량을 계산한다. PGM 첨가 전에 슬러리 pH를 5-6으로 조정한다. 필요한 농도의 Pt 니트레이트 용액을 취하고, 용액을 밀링된 알루미나 슬러리에 첨가하기 전에 필요에 따라 적합한 레올로지 변형제로 서서히 희석한다. 슬러리는 금속 첨가 전에 pH 6.0 미만이어야 하고, Pt 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 금속 첨가 후, 염기를 사용하여 pH 3.5로 조정하고, 슬러리를 2시간 동안 교반한다.  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 시험하여 PGM의 어떤 응집도 일어나지 않음을 확인한다. 이어서, 필요한 농도의 질산팔라듐 용액을 적가하고, 다시 금속 첨가 동안 pH를 모니터하고, 염기를 신중하게 사용하여 슬러리가 pH 값 3.0 이하가 되지 않도록 한다. 생성되는 혼합물을 3시간 동안 교반하여 금속의 완전한 화학흡착을 허용한다.  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  및  $d_{100}$ 을 재확인한다. 슬러리의 pH를 3-3.5로 조정하고, 단일체를 1회 패스로 적합한 피스톤 또는 기타 계량 충전 코팅기를 사용하여 부품의 길이의 50%에 따라 코팅하고,  $540^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 1시간 이상 동안 하소시킨다.
- [0079] 도면을 위한 DOC 단일체 요소: n.b. 패스 1 = 언더코드
- [0080] PtPd 120 @ 3:1 참조: 103.7g/1 SCFA-90 30Pt 90Pt 36.6g/1  $\beta$  제올라이트 SAR 40
- [0081] A: 패스 1 - 79.43g/1 SCFA-90 17gcf Pd 51gcf Pt 12.22 g/1  $\beta$ -40
- [0082] 패스 2 - 61.1HP14/150 Zr5 7.6Ba 60gcf Pd 6gcfRh 15.3  $\beta$ -40 5.3CeZrLaPrO<sub>2</sub>
- [0083] B: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt
- [0084] 패스 2 - 61 HP14/150-Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 27.45  $\beta$ -40
- [0085] C: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0086] 패스 2 - 61 HP14/150-Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 13.725  $\beta$ -40
- [0087] D: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0088] 패스 2 - 61 HP14/150-La4 7.9Ba 60gcf Pd 13.725  $\beta$ -40
- [0089] E: 패스 1 - 61.1 MI-386 7.9Ba 60gcf Pd 0.02 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- [0090] 패스 2 - 91.65 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 27.5  $\beta$ -40
- [0091] F: 패스 1 - 91.65 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 27.5  $\beta$ -40
- [0092] 패스 2 - 61.1 MI-386 7.9Ba 60gcf Pd 0.02La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- [0093] G: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 25gcf Pd 75gcf Pt 12.2  $\beta$ -40
- [0094] 패스 2 - 61.1 MI-386 7.9Ba 60gcf Pd 0.02 La203 12.2  $\beta$ -40
- [0095] H: 패스 1- 91.5 SCFA-90 27gcf Pd 81gcf Pt

- [0096] 패스 2- 61.1 MI-386 7.9Ba 35gcf Pd 0.02 La203 27.45  $\beta$ -40
- [0097] J: 패스 1- 91.5 SCFA-90 22gcf Pd 66gcf Pt
- [0098] 패스 2 - 61.1 MI-386 7.9Ba 95gcf Pd 0.02 La203 27.45  $\beta$ -40
- [0099] K: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 25gcf Pd 50gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0100] 패스 2 - 61.1 HP14/150 Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 25gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0101] L: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 25gcf Pd 65gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0102] 패스 2 - 61.1HP14/150 Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 10gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0103] M: 패스 1 - 80.825 SCFA-90 25gcf Pd 50gcf Pt 21.35  $\beta$ -40
- [0104] 패스 2 - 61.1HP14/150 Zr5 7.9Ba 60gcf Pd 25gcf Pt 16.775  $\beta$ -40
- [0105] N: 패스 1 - 91.5 HP14/150 Zr5 40gcf Pd 80gcf Pt 32.33  $\beta$ -40
- [0106] 구획 패스 2 - 49.4 HP14/150 Zr5 7.9Ba 52gcf Pd 16gcf Pt 17.446  $\beta$ -40 50%
- [0107] O: 패스 1- 91.5 HP14/150 Zr5 54gcf Pd 80gcf Pt 32.33  $\beta$ -40
- [0108] 구획 패스 2- 49.4 HP14/150 Zr5 7.9Ba 24gcf Pd 16gcf Pt 17.446  $\beta$ -40 50%
- [0109] P: 패스 1 - 91.5 HP14/150 Zr5 58gcf Pd 80gcf Pt 32.33  $\beta$ -40
- [0110] 구획 패스 2 - 49.4 HP 14/150 Zr5 7.9Ba 16gcf Pd 16gcf Pt 17.446  $\beta$ -40 50%
- [0111] Q: 통상의 샘플 - 베이스 금속 성분이 분석되지 않음
- [0112] R: 패스 1 - 91.65 HP14/150 Zr5 17gcf Pd 40gcf Pt 32.383  $\beta$ -40
- [0113] 구획 패스 2 - 49.49 HP14/150 Zr5 14.667gcf Pd 2.667gcf Pt 17.47  $\beta$ -40 75%
- [0114] S: 통상의 샘플 - 베이스 금속 성분이 분석되지 않음
- [0115] T: 134.2 SCFA-90 30Pd 123Pt 48.8  $\beta$ -40
- [0116] U: 패스 1 - 91.5 SCFA-90 30gcf Pd 100gcf Pt 13.725  $\beta$ -40
- [0117] 패스 2 - 61 HP14/150 Zr5 7.9Ba 80gcf Pd 13.725  $\beta$ -40
- [0118] V: 103.7 SCFA-90 40 Pd 80Pt 36.6  $\beta$ -40
- [0119] W: 패스 1 - 82.5 HP14/150 Zr5 30gcf Pd 75gcf Pt 29.1  $\beta$ -40
- [0120] 구획 패스 2 49.4 HP 14/150 Zr5 1.2Ba 20gcf Pd 1 0gcf Pt 17.47  $\beta$ -40 50%
- [0121] X: 패스 1 - 82.5 HP14/150 Zr5 50gcf Pd 55gcf Pt 29.1  $\beta$ -40
- [0122] 구획 패스 2 - 49.4 HP 14/150 Zr5 1.2Ba 20gcf Pd 10gcf Pt 17.47  $\beta$ -40 50%
- [0123] Y: 패스 1 - 82.5 HP14/150 Zr5 70gcf Pd 35gcf Pt 29.1  $\beta$ -40
- [0124] 구획 패스 2 - 49.4 HP 14/150 Zr5 1.2Ba 20gcf Pd 10gcf Pt 17.47  $\beta$ -40 50%
- [0125] 본 발명은 예시적 양태를 참조로 상기 기술하였지만, 당해 기술분야의 숙련가들은 다양한 변화가 수행될 수 있고, 이의 요소들에 대한 등가물들이 본 발명의 범위 및 일반적 원리로부터 벗어나지 않고 치환될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 본 발명의 본질적 범주를 벗어나지 않고, 본 발명의 교시들에 대해 특정 상황 또는 재료를 적응시키기 위해 다수의 변경들이 이루어질 수 있다. 따라서, 본 발명은 본 발명을 수행하기 위한 최선의 방식으로 개시된 특정 양태에 한정되지 않으며, 본 발명은 첨부된 특허청구범위의 범주 내에 속하는 모든 양태를 포함할 것이다.

## 도면

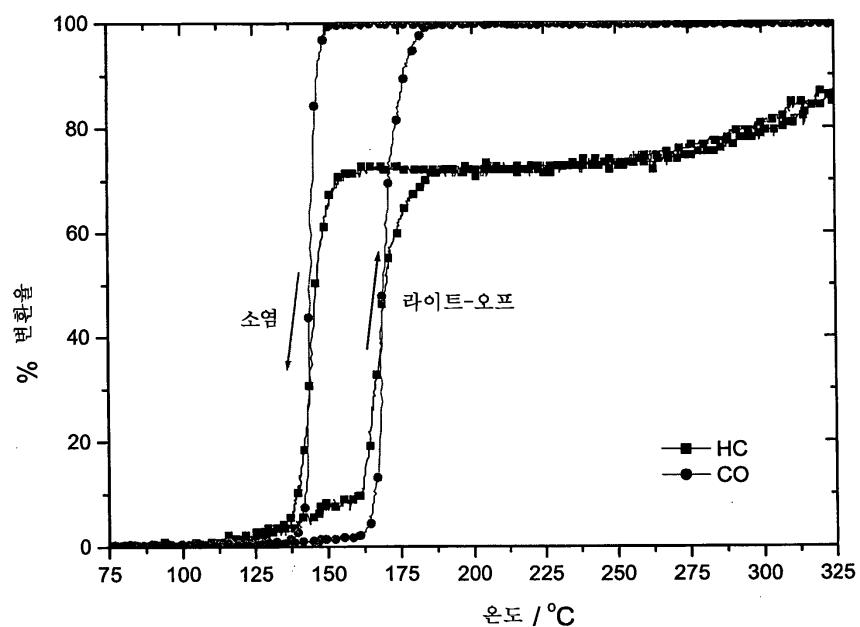
### 도면1

SGB 시험에서 통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1에 대한 CO 라이트-오프( $T_{50}$ )에 대한 프로펜/프로판의 영향.(1\*3" 코어, 20시간 동안 650°C 10% 스텀/공기에서 노화됨).



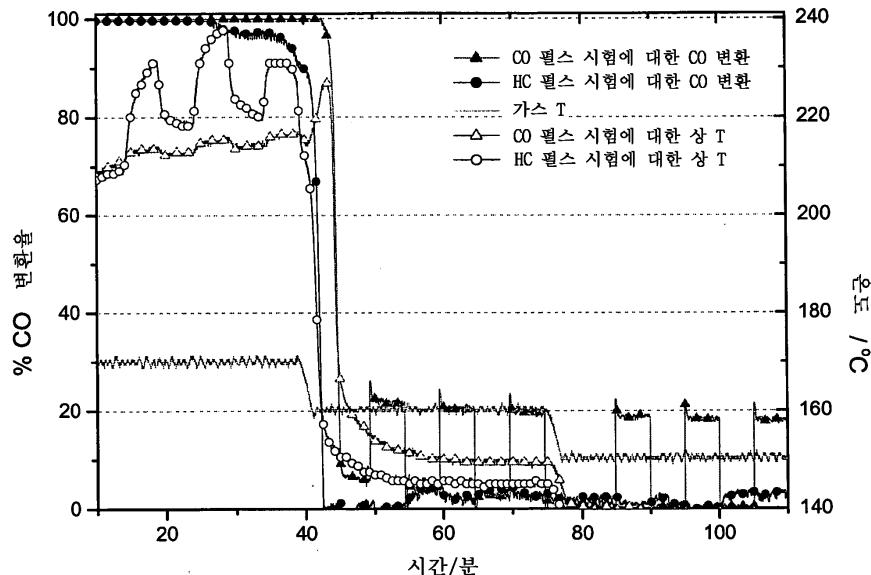
### 도면2

SGB 시험에서 통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1에 대한 라이트-오프 및 소염/라이트-다운 성능의 비교.(1\*3" 코어, 20시간 동안 650°C 10% 스텀/공기에서 노화됨)



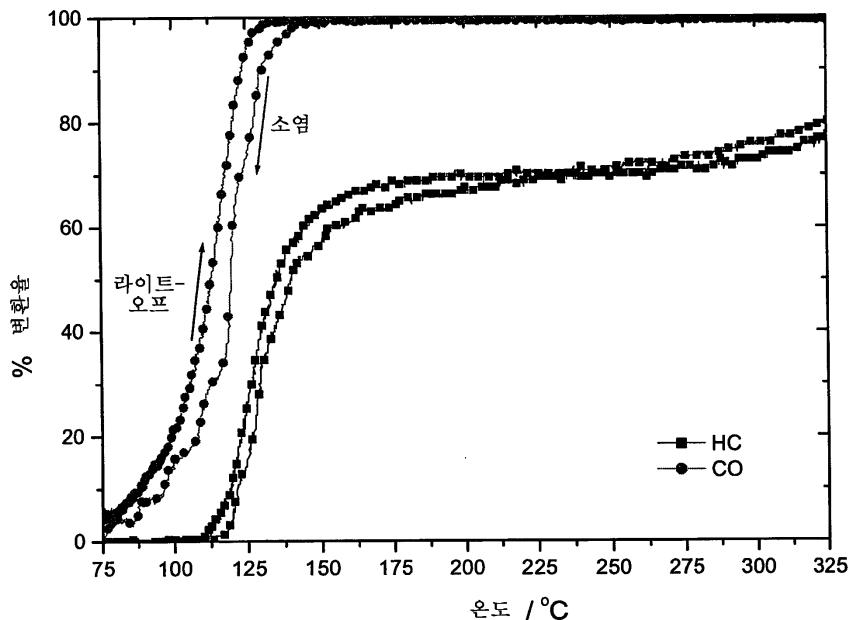
### 도면3

통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1에 대한 170, 160 및 150°C에서 같은 활성에 대한 CO 또는 HC 펠스의 영향.(1\*3" 코어, 20시간 동안 650°C 10% 스텀/공기에서 노화됨)



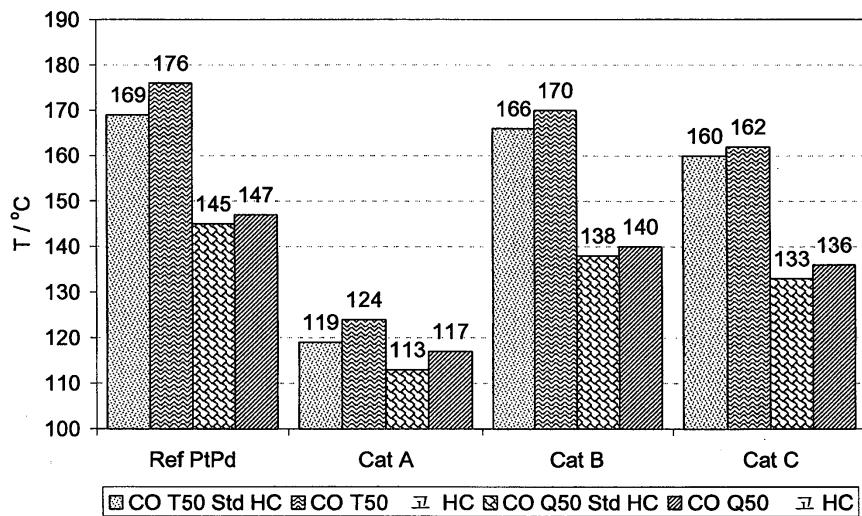
### 도면4

촉매 A에 대한 라이트-오프 및 소염/라이트-다운 성능 비교(1\*3" 코어, 20시간 동안 650°C 10% 스텀/공기에서 노화됨).



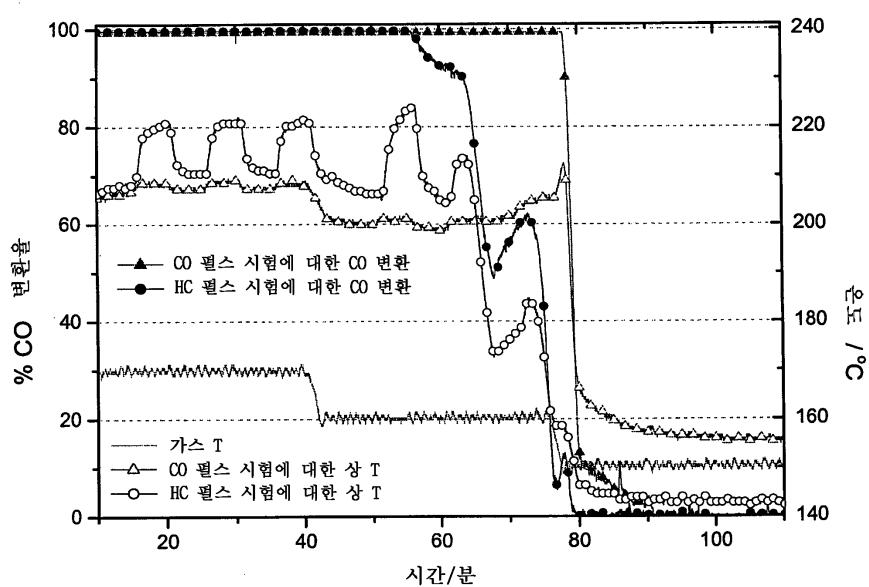
## 도면5

통상의 PtPd DOC 120 gcf @ 3:1, 및 3개의 '소염' 내성 DOC 기술에 대한  
리이트-오프 및 소염/리이트-다운 성능의 비교. (모든 샘플은 1\*3"  
코어로서 시험됨, 20시간 동안 650°C 10% 스텁/공기에서 노화됨).



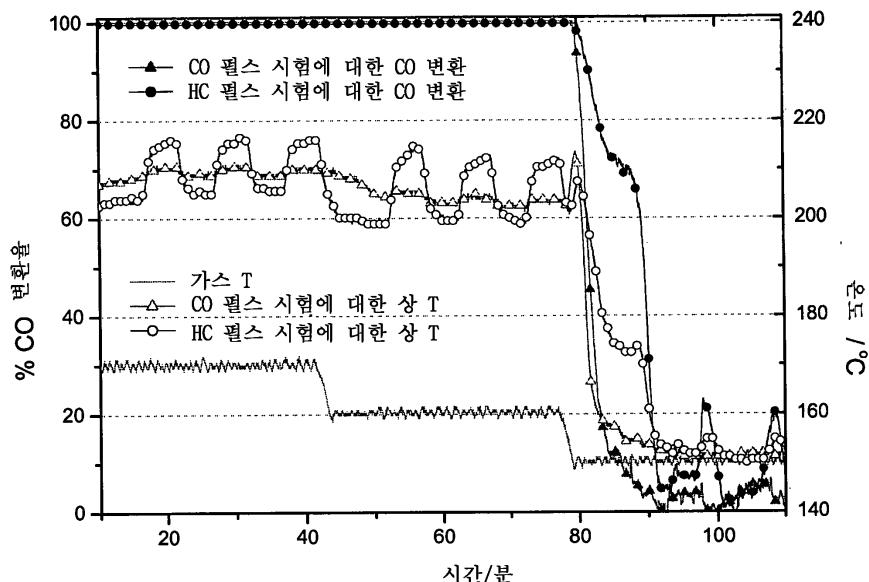
## 도면6

'소염' 내성 DOC 측면 B, PtPd 160 gcf @ 1:1.13에 대한 170, 160 및 150°C에서  
등온 활성에 대한 CO 또는 HC 펠스의 영향.(1\*3" 코어, 20시간 동안 650°C  
10% 스텁/공기에서 노화됨).



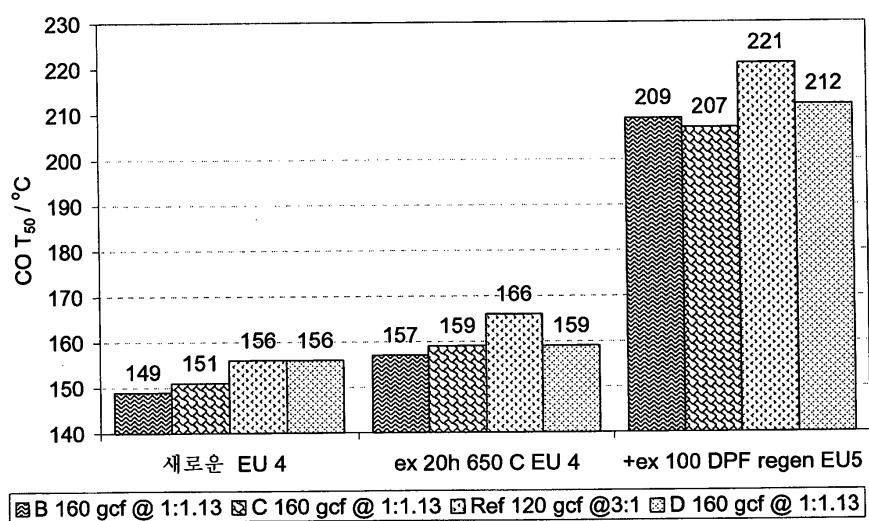
### 도면7

'소염' 내성 DOC 측매 C, PtPd 160 gcf @ 1:1.13에 대한 170, 160 및 150°C에서  
등온 활성에 대한 CO 또는 HC 펄스의 영향.(1\*3" 코어, 20시간 동안 650°C  
10% 스텀/공기에서 노화됨).



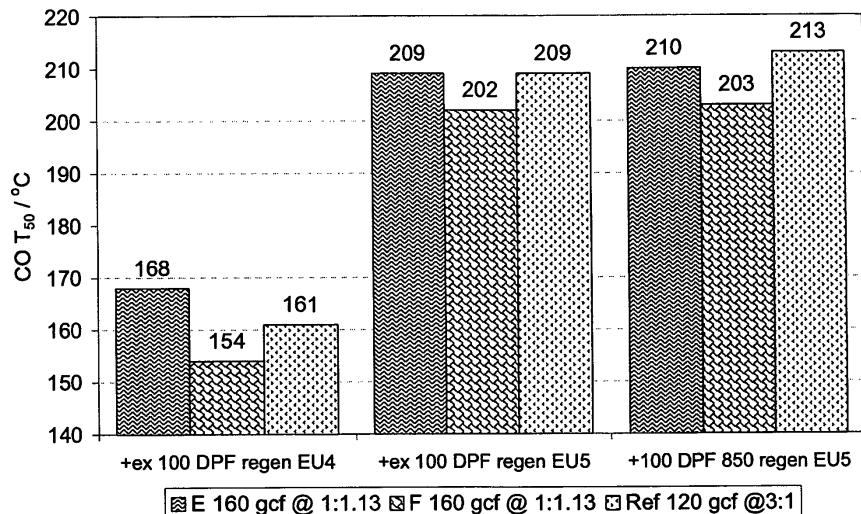
### 도면8

3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 160 gcf Pt:Pd 1:1.13에서 '소염' 내성 고 PD  
DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험



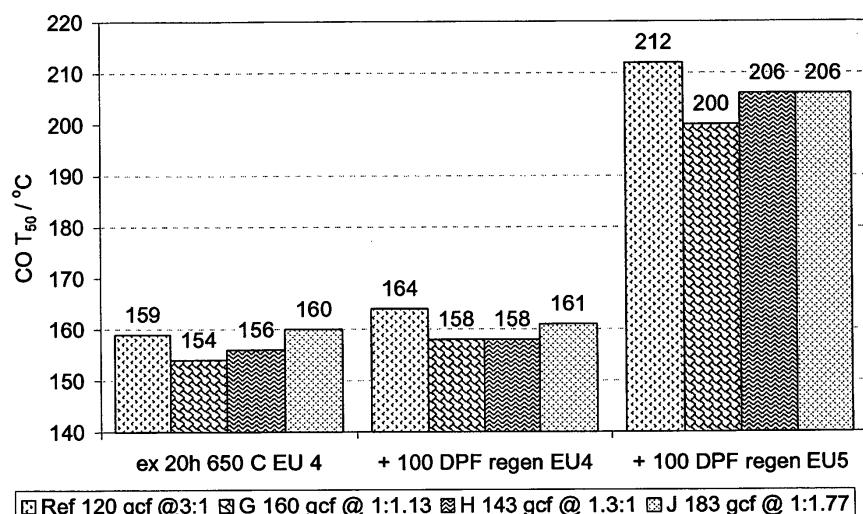
## 도면9

3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 160 gcf Pt:Pd 1:1.13에서 '소염' 내성 고 Pd  
DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험



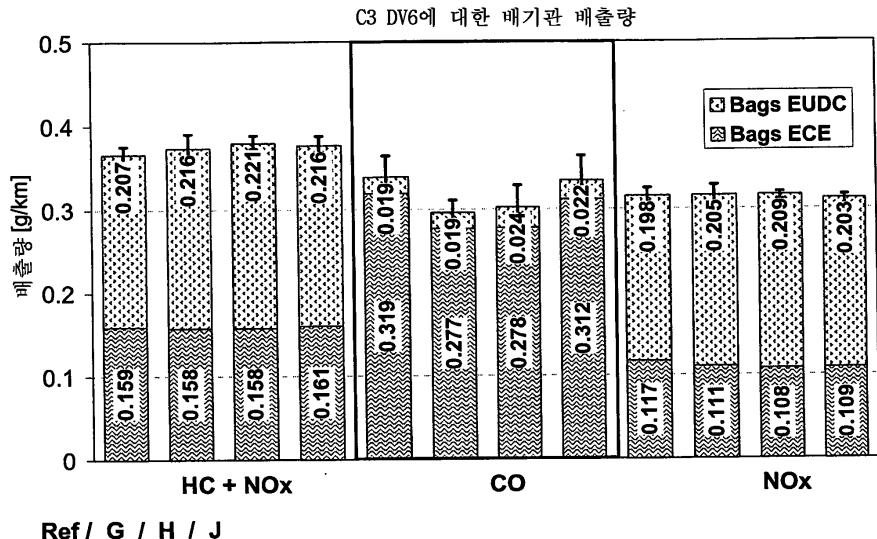
## 도면10

3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 상이한 PGM 부하량 및 Pt:Pd 비에서  
'소염' 내성 DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험. 촉매 G는 160  
@ 1:1.13이고, H는 143 @ 1.3:1이고, J는 183 @ 1:1.77이다.



## 도면11

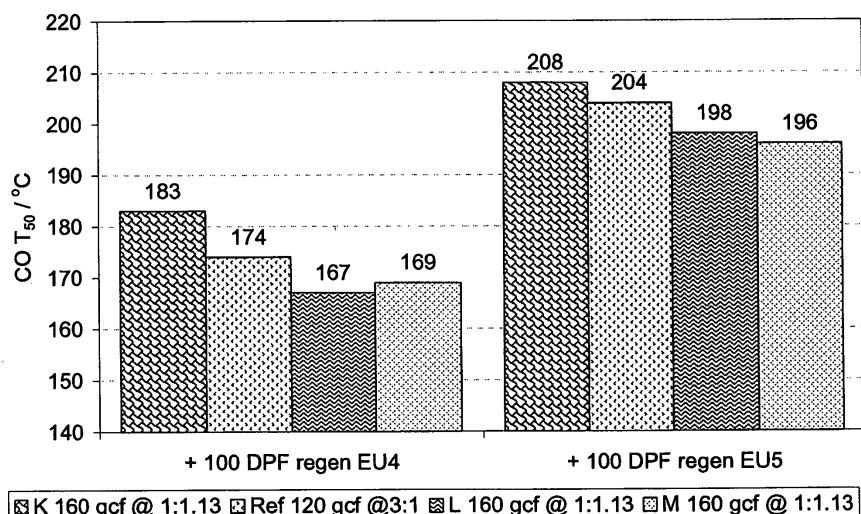
도 10의 DOC 기술의 차량 성능



Ref / G / H / J

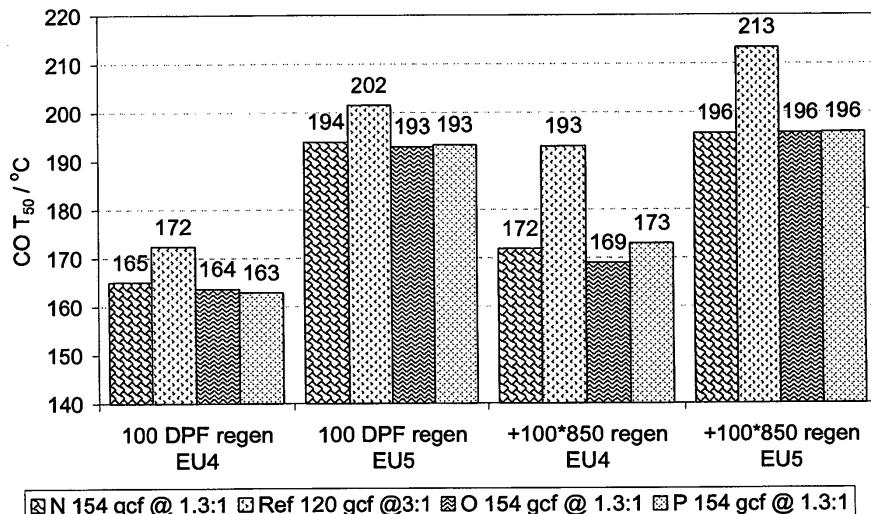
## 도면12

패스 1 및 패스 2에서 상이한 Pt:Pd 분포로 3:1에서 통상의 DOC, 120 gcfPGM 대 160 gcf, 1:1.13에서 '소염' 내성 높은 Pd DOC의 엔진 동력계 노화 및 시험



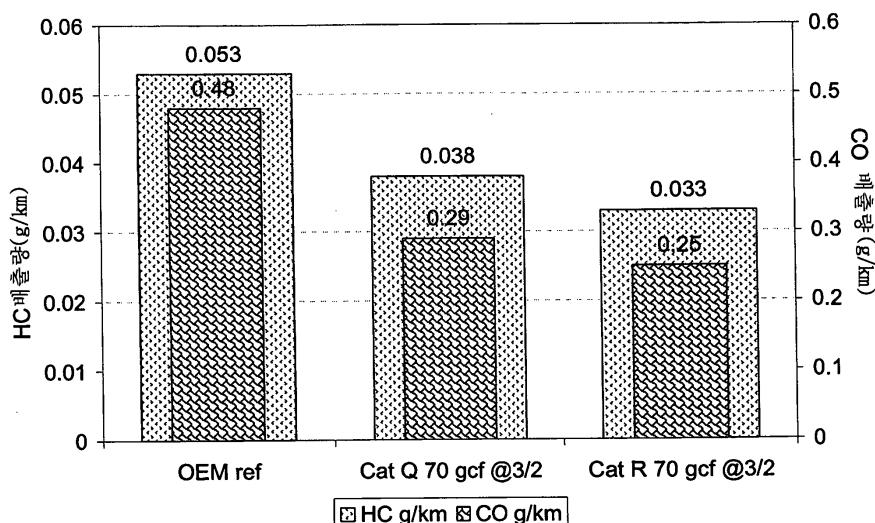
## 도면13

페스 1 내의 Pd 증가/페스 2 구획 내의 Pd 함량 감소에 따라  
3:1에서 통상의 DOC, 120 gcf PGM 대 154 gcf @ 4:3 (1.3:1)에서 50% 구획화  
코팅된 '소염' 내성 DOC 기술의 엔진 동력계 노화 및 시험



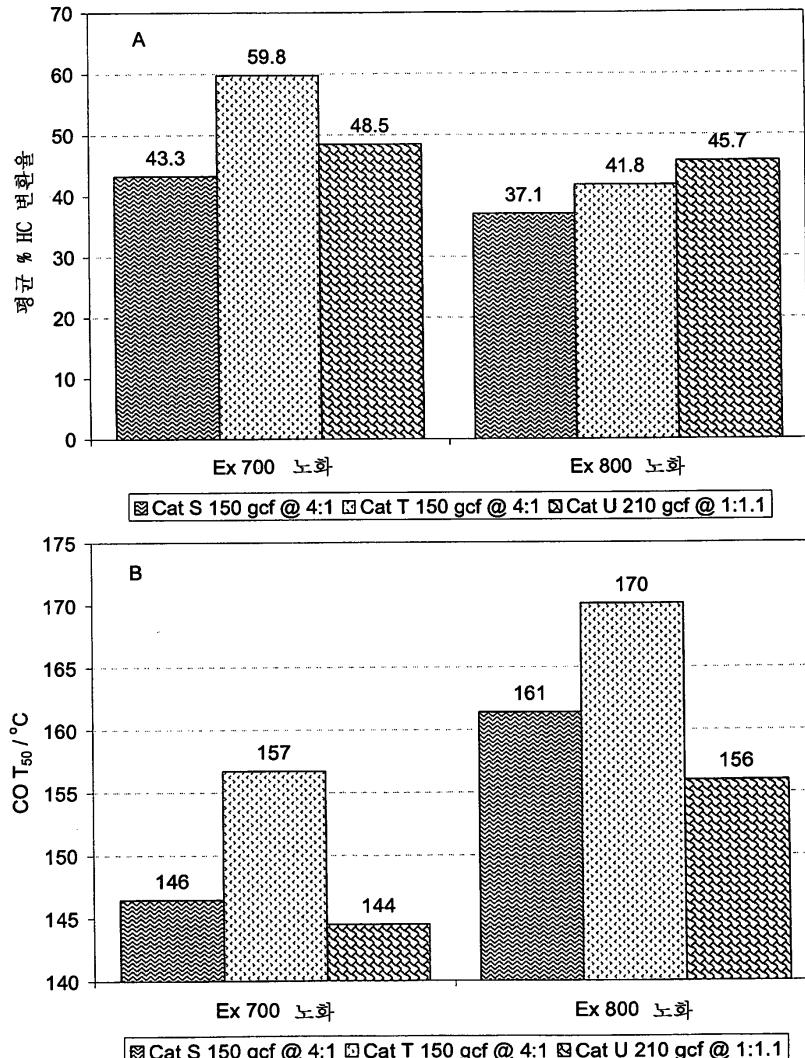
## 도면14

OEM DOC 기술 대 시판 DOC 70 gcf @ 3/2 대 구획 코팅된 소염 내성  
DOC 70 gcf @ 3/2의 차량 성능 비교. 부품은 분사후 노화 70시간 후  
엔진 플랫폼 상에서 시험한다. 원료 엔진 배출 1.2g/km CO, 0.23g/km HC,  
처음 800초 동안 평균 T는 150°C이다.



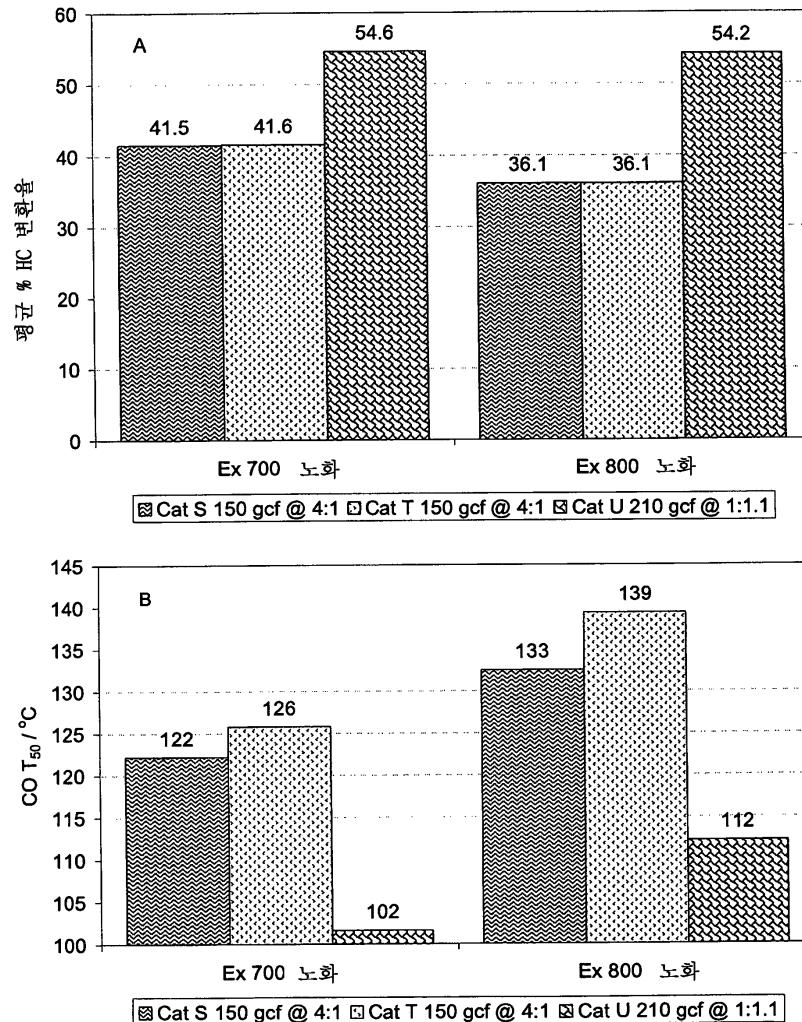
## 도면15

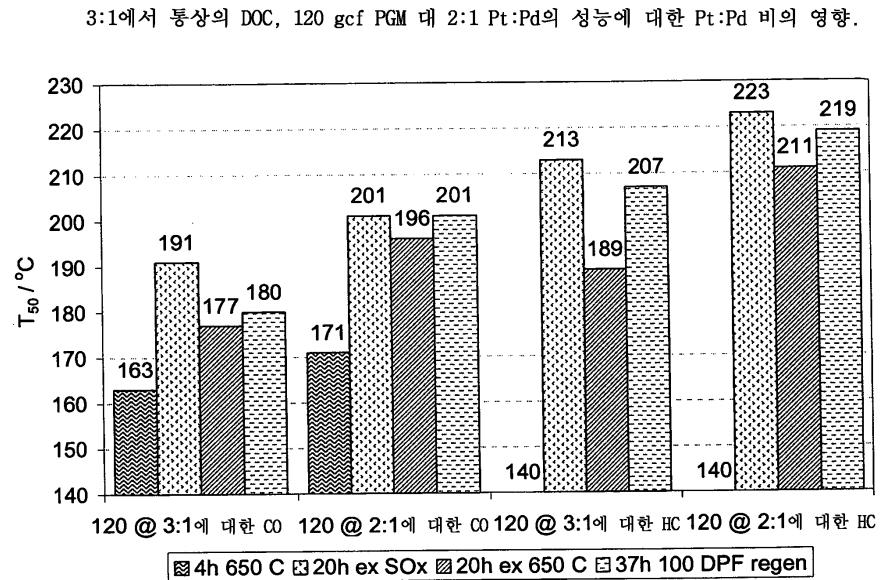
복합 HC 혼합물을 사용하는 통상의 DOC, 150 gcf PGM @ 4:1 대 '소염' 내성  
DOC, 210 gcf PGM @ 1:1.1의 SGB 시험/오븐 노화.



## 도면16

$C_3$  단독 HC 혼합물을 사용하는 통상의 DOC, 150 @ 4:1 대 '소염' 내성 고 Pd  
DOC, 210 gcf PGM @ 1:1.1의 SGB 시험/오븐 노화.



**도면17****도면18**