



등록특허 10-2654076



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월05일
(11) 등록번호 10-2654076
(24) 등록일자 2024년03월29일

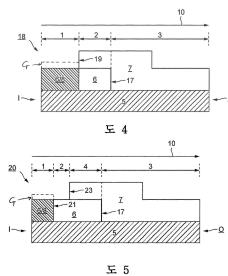
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
B01J 35/56 (2024.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *F01N 3/021* (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/894 (2013.01)
B01J 35/19 (2024.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7043848(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2020년06월26일
 심사청구일자 2022년12월14일
- (85) 번역문제출일자 2022년12월14일
- (65) 공개번호 10-2023-0004918
- (43) 공개일자 2023년01월06일
- (62) 원출원 특허 10-2021-7038999
 원출원일자(국제) 2020년06월26일
 심사청구일자 2021년11월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2020/068165
- (87) 국제공개번호 WO 2020/260669
 국제공개일자 2020년12월30일
- (30) 우선권주장
 19182733.6 2019년06월26일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문현
 KR101319203 B1
 (뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 19 항
- 심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 압축 점화 내연기관을 위한 복합 구역화 산화 촉매

(57) 요약

차량 압축 점화 내연 기관(30)에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템에서 그리고 배기 시스템 내의 미립자 물질 필터(44, 50)의 상류에서 사용하기 위한 복합 산화 촉매(18, 20)는, 총 길이 L 및 종축을 가지며 제1 기재(substrate) 단부(I)와 제2 기재 단부(0) 사이에서 축방향으로 연장되는 기재 표면을 갖는 기재(5);
 (뒷면에 계속)

대 표 도



및 기재 표면 상에서 그리고 기재 표면을 따라 직렬로 축방향으로 배열된 3개 이상의 측매 워시코트 구역(1, 2, 3; 또는 1, 2, 3, 4)을 포함하며, 길이 L_1 (여기서, $L_1 < L$ 임)을 갖는 제1 측매 워시코트 구역(1)은 일 단부에서 제1 기재 단부(I)에 의해 그리고 제2 단부에서 길이 L_2 (여기서, $L_2 < L$ 임)를 갖는 제2 측매 워시코트 구역(2)의 제1 단부(19, 21)에 의해 한정되고, 제1 측매 워시코트 구역(1)은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 그 상에 지지된 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제2 측매 워시코트 구역(2)은 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제3 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 제3 측매 워시코트 구역(3)은 그의 제2 단부에서 제2 기재 단부(0)에 의해 한정되고, 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/1) (g/ft^3)으로 정의되는, 제1 측매 워시코트 구역(1) 내의 총 백금족 금속 로딩량/loading은 제2 측매 워시코트 구역(2) 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크고, 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/1) (g/ft^3)으로 정의되는, 제3 측매 워시코트 구역(3) 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 측매 워시코트 구역(2) 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 작고, 제1 측매 워시코트 구역(1)은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/30 (2024.01)
B01J 35/396 (2024.01)
B01J 35/56 (2024.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01J 37/0242 (2013.01)
B01J 37/0244 (2013.01)
B01J 37/0246 (2013.01)
B01J 37/038 (2013.01)
F01N 3/021 (2013.01)

(72) 발명자

쿠퍼, 올리버

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

달리, 크리스토퍼

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

길버트, 리

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

한리, 로버트

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

미칼리프, 데이비드

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

모류, 프랜코이스

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

필립스, 폴

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

플라트, 조지

영국 에스퀴8 5에이치이 허트포드셔 로이스톤 오차드 로드 존슨 맷제이 피엘씨 내

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120014893 A
KR1020150027839 A
KR1020160040221 A
KR1020160111966 A
KR1020210002125 A
KR102366049 B1
US20150033715 A1
WO2007077462 A1
US20150071839 A1
EP2105197 A1
KR1020090052359 A
KR1020160098399 A
WO2015095058 A1

(30) 우선권주장
1914958.2 2019년10월16일 영국(GB)
2004768.4 2020년03월31일 영국(GB)

명세서

청구범위

청구항 1

차량 압축 점화 내연 기관에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템에서, 그리고 배기 시스템 내의 미립자 물질 필터의 상류에서 사용하기 위한 복합 산화 촉매로서, 상기 복합 산화 촉매는

총 길이 L 및 종축을 가지며 제1 기재 단부와 제2 기재 단부 사이에서 축방향으로 연장되는 기재 표면을 갖는, 기재 또는 허니콤 관류식 기재 모듈리스; 및

기재 표면 상에서 그리고 기재 표면을 따라 직렬로 축방향으로 배열된 2개의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 길이 L_1 (여기서, $L_1 < L$ 이고, $L_1 < 50\% L$ 임)을 갖고 제1 촉매 워시코트 층을 포함하는 제1 촉매 워시코트 구역은 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 길이 L_2 (여기서, $L_2 < L$ 임)를 갖고 제2 촉매 워시코트 층을 포함하는 제2 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 상기 지지 재료 상에 지지된 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제2 촉매 워시코트 구역은 제2 단부에서 상기 제2 기재 단부에 의해 한정되며, 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고, 제1 촉매 워시코트 층 및 제2 촉매 워시코트 층은 제1 워시코트 층과 제2 워시코트 층 사이에 중첩 없이 서로 맞닿아 있거나, 또는 복합 산화 촉매의 축방향 길이의 최대 15%가 중첩되어 서로 맞닿아 있고,

기재 부피 1 리터당 백금족 금속의 그램(g/L)으로 정의되는, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함하고,

상기 복합 산화 촉매는 사용 중일 때 하부의 제1 촉매 워시코트 구역의 적어도 일부를 인 및/또는 아연 중독으로부터 보호하기 위해 제1 기재 단부로부터 상기 하부의 제1 촉매 워시코트 층의 축방향 길이의 50% 초과 및 최대 150%에 대해 축방향으로 연장되는 워시코트 오버레이어를 포함하고, 이러한 워시코트 오버레이어는 48.8 g/L (0.8 g/in³) 초과의 미립자 금속 산화물 로딩량을 포함하고, 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 평균 기공 직경이 10 nm 이상이고/하거나 워시코트 오버레이어는 평균 입자간 기공 직경이 10 nm 이상이고,

워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 백금, 또는 1:1 이상의 Pt:Pd 중량비의 백금과 팔라듐의 조합인 백금족 금속을 지지하는, 복합 산화 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 중량비는 10:1 내지 1.5:1인, 복합 산화 촉매.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되는 제2 촉매 워시코트 구역은 망간을 포함하는, 복합 산화 촉매.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 원소 금속으로 계산하여 3.53 g/L (100 g/ft³) 미만인, 복합 산화 촉매.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하고, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 질량비는 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 질량비보다 큰, 복합 산화 촉매.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, L_1 은 20 내지 40% L인, 복합 산화 촉매.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 원소 금속으로서 계산하여 0.177 내지 2.12 g/L (5 내지 60 g/ft³)의, 전체로서의 기재 상의 총 백금족 금속 로딩량을 포함하고, 여기서 전체로서의 복합 산화 촉매 내의 총 Pt:Pd 중량비는 3:2 내지 9:1인, 복합 산화 촉매.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 알칼리 토금속 로딩량은 원소 금속으로 계산하여 0.353 내지 3.53 g/L (10 내지 100 g/ft³)인, 복합 산화 촉매.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 제1 내화 금속 산화물 지지 재료는 혼테로원자로 도핑된 알루미나를 포함하는, 복합 산화 촉매.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 이들의 임의의 둘 이상의 혼합 또는 복합 산화물 또는 알루미노실리케이트 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 복합 산화 촉매.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 워시코트 오버레이어 내의 백금족 금속 로딩량은 0.035 내지 1.24 g/L (1 내지 35 g/ft³)인, 복합 산화 촉매.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 따른 복합 산화 촉매 및 복합 산화 촉매로부터 하류에 배치된 그을음 필터 기재를 포함하는 차량 압축 점화 엔진용 배기 시스템으로서, 복합 산화 촉매의 제1 기재 단부가 상류측으로 배향되는, 배기 시스템.

청구항 13

제12항에 있어서, 액체 탄화수소의 공급원에 연결된 액체 탄화수소용 분사기를 포함하며, 상기 분사기는 엔진으로부터 하류에서 배기 시스템 내에서 유동하는 배기 가스 내로 액체 탄화수소를 분사하도록 배열되는, 배기 시스템.

청구항 14

제12항에 있어서, 선택적 촉매 환원 촉매를 포함하며, 질소성 환원제 또는 질소성 환원제 전구체의 공급원에 연결된 질소성 환원제 또는 질소성 환원제 전구체를 위한 분사기를 포함하고, 상기 분사기는 복합 산화 촉매로부터 하류에서 그리고 선택적 촉매 환원 촉매를 포함하는 기재로부터 상류에서 유동하는 배기 가스 내로 질소성 환원제 또는 질소성 환원제 전구체를 분사하도록 배열되는, 배기 시스템.

청구항 15

제12항에 따른 배기 시스템을 포함하는 압축 점화 내연 기관을 포함하는 대형 디젤 차량.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 복합 산화 촉매를 증가된 농도의 탄화수소 연료를 포함하는 배기 가스와 접촉시켜 정상 작동 조건에 의해 배기 시스템 내에서 유동하는 배기 가스 내의 증가된 농도의 탄화수소 연료로부터 발열

을 발생시킴으로써 차량 압축 점화 내연 기관의 배기 시스템에서 복합 산화 촉매로부터 하류에 배치된 그을음 필터를 가열하기 위해 사용되는, 복합 산화 촉매.

청구항 17

제1항에 있어서, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 바륨(Ba) 또는 스트론튬(Sr)을 포함하는, 복합 산화 촉매.

청구항 18

제9항에 있어서, 적어도 제1 내화 금속 산화물 지지 재료는 실리카로 도핑된 알루미나를 포함하는, 복합 산화 촉매.

청구항 19

제12항에 있어서, 그을음 필터 기재는 백금족 금속 촉매 또는 선택적 촉매 환원 촉매로 촉매화된 그을음 필터 기재인, 배기 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 차량 압축 점화 내연 기관에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한, 바람직하게는 대형(heavy-duty) 디젤 차량을 위한 배기 시스템에서, 그리고 배기 시스템 내의 미립자 물질 필터의 상류에서 사용하기 위한 복합 구역화 산화 촉매에 관한 것이다. 본 발명은 또한 복합 구역화 산화 촉매를 포함하는 배기 시스템 또는 차량에 관한 것이다. 본 발명은 또한 하류 미립자 물질 필터를 재생하기 위한 발열을 발생시키기 위한 복합 구역화 산화 촉매, 및 복합 구역화 산화 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연소 엔진은 일산화탄소(CO), 미연소 탄화수소(HC), 질소 산화물(NO_x) 및 미립자 물질(PM)과 같은 오염물질을 함유하는 배기 가스를 생성한다. 특히 차량 엔진의 경우, 연소 엔진에 의해 생성된 배기 가스 내의 오염물질에 대한 배출 표준이 점점 더 엄격해지고 있다. 이러한 표준을 충족시킬 수 있으며 비용 효과적인, 그러한 배기 가스 내의 오염물질을 처리 및 제거하기 위한 개선된 촉매 및 배기 시스템을 제공할 필요가 있다.

[0003] 가솔린 및 디젤 엔진으로부터의 배기 가스는 보통 (i) 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO_2)로; 그리고 (ii) 탄화수소(HC)를 물(H_2O) 및 이산화탄소(CO_2)로 산화시킬 수 있는 촉매로 처리된다. 삼원 촉매(TWC)가 산화 반응 (i) 및 (ii)와 동시에 질소 산화물(NO_x)을 질소(N_2), 물(H_2O) 및 이산화탄소(CO_2)로 환원시킴으로써 가솔린 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 데 전형적으로 사용된다. 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스는 산화 반응 (i) 및 (ii)를 수행하는 산화 촉매(보통 디젤 산화 촉매(DOC)로 불림)로 처리된다. 일부 디젤 산화 촉매는 또한 일산화질소(NO)를 이산화질소(NO_2)로 산화시킬 수 있으며, 이는 추가적인 하류 배출 제어 장치를 사용한 NO_x 의 제거에 도움을 줄 수 있다.

[0004] 압축 점화 내연 기관을 위한 산화 촉매는 전형적으로 하나 이상의 백금족 금속을 함유한다. 산화 촉매에 포함시키기 위해 선택되는 특정 백금족 금속(들)은 상이한 배기 가스 조건 하에서 특정 오염물질에 대한 반응성, 비용, 고온에서의 내구성, 지지 재료 및 촉매의 임의의 다른 성분과의 화학적 상용성, 및 불순물에 의한 중독(poisoning)에 대한 민감성과 같은 다양한 요인들에 따라 좌우될 것이다. 예를 들어, 백금(Pt) 및 팔라듐(Pd)은 각각 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스 내의 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 산화시킬 수 있다. 팔라듐은 백금과 비교하여 연료 내의 황에 의한 중독에 더 민감하지만, 열적 내구성이 더 크다.

[0005] 내연 기관이 차량에 동력을 제공하기 위한 디젤 엔진과 같은 압축 점화 엔진인 경우, 차량은 소형(light-duty) 디젤 차량 또는 대형 디젤 차량일 수 있다.

[0006] 용어 "소형 디젤 차량(LDV)"은 미국 또는 유럽 법률에 정의되어 있다. 미국에서, 소형 디젤 차량(LDV)은 총중량이 8,500 파운드(US lb) 이하인 디젤 차량을 지칭한다.

- [0007] 유럽에서, 소형 디젤 차량은 2610 kg 미만(EU5/6)의 기준 질량을 갖는 카테고리 M₁, M₂, N₁ 및 N₂의 차량으로서 정의된다.
- [0008] 미국에서, 법률에 정의된 바와 같은 대형 디젤 차량(HDV)은 연방 관할(Federal jurisdiction)에서 8,500 파운드(US lb) 초과 그리고 캘리포니아에서 14,000 파운드 초과의 차량 총중량 등급을 갖는 디젤 차량(1995년 이후 모델)이다.
- [0009] 유럽에서, 대형 디젤 차량은 유럽 법률(의회 지침 2007/46/EC)에 따라, 상품 운송을 위해 설계 및 제작되며 최대 질량(즉, "기술적으로 허용가능한 최대 적재 질량")이 3.5 톤(즉, 메트릭 톤) 초과이지만 12 톤을 넘지 않거나(N₂ 카테고리) 또는 12톤을 넘는 차량(N₃ 카테고리), 즉 트럭; 또는 운전자 좌석에 더하여 8개 초과의 좌석을 포함하는 승객 운송을 위해 설계 및 제작되며 최대 질량이 5 톤을 넘지 않거나(M₂ 카테고리) 5 톤은 넘는 차량(M₃ 카테고리), 즉 버스 및 코치(coach)이다. 중국은 대략적으로 유럽의 정의를 따른다.
- [0010] 일본에서, HDV는 차량 총중량이 7500 kg 초과인 것으로 정의되는 대형 상업용 차량이다.
- [0011] 러시아 및 한국에서, 대형 차량에 대한 배출 표준은 유럽 표준에 기초하며, 따라서 유럽에 대한 상기 정의가 적용된다.
- [0012] 브라질에서, HDV는 최대 차량 총중량이 3,856 kg 초과이거나 차량 커브(curb) 중량이 2,720 kg 초과인, 승객 및/또는 상품의 운송을 위한 모터 차량이다.
- [0013] 인도에서, HDV는 차량 총중량이 3,500 kg 초과인 차량이다.
- [0014] 대형 디젤 엔진에 대한 현재의 배출 표준을 충족시키기 위한 전략은 전형적으로 일련의 촉매화된 기재(substrate) 및 분사기(injector)를 포함하는 배기 시스템 구성을 채택한다. 순서대로, 상류에서 하류로(상류는 배기 시스템에 연결되거나 연결가능한 엔진에 대한 것임), 배기 시스템은 탄화수소 연료 분사기, 디젤 산화 촉매(DOC), 촉매화된 그을음 필터(catalysed soot filter, CSF, 즉, 촉매화된 디젤 미립자 필터(DPF)), 요소(암모니아 전구체) 분사기, 하나 이상의 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 및 암모니아 슬립(ASC) 촉매(암모니아 산화(AMOX)로도 알려져 있음)를 포함한다.
- [0015] 정상 작동 동안의 DOC의 기능은 CO 및 HC 방출을 제어하여 하류 수동 필터 재생을 위한 NO의 NO₂로의 전환을 촉진하는 것(배기 가스 내의 O₂ 중에서보다 더 낮은 배기 가스 온도에서 NO₂ 중에서 필터 상에 유지되는 미립자 물질의 연소, 즉 소위 CRT(등록상표) 효과)뿐만 아니라, 배기 가스 내로의 탄화수소 연료의 분사를 통해 수행되는 능동 CSF 재생 동안 발열 발생 촉매로서 작용하는 것이다. 의구심을 피하기 위해, 연료 분사/발열 발생 이벤트는 정상 작동 동안에는 일어나지 않는다: 정상 작동은 연료 분사/발열 발생 이벤트들 사이의 기간인 것으로 간주된다(하기에서 논의되는 씨. 루엘(C. Ruehl) 등의 논문을 참조한다). CSF는 미립자 물질(PM) 방출을 제어하고 NO → NO₂ 전환을 촉진하여 SCR 성능을 향상시킨다. 암모니아의 전구체인 요소가 CSF의 하류에서 분사되고 배기 가스와 혼합된다. NO_x는 암모니아(NH₃)와의 반응을 통해 SCR 촉매(들)에 의해 전환되고, 미반응 NH₃은 암모니아 슬립(ASC)에 의해 산화된다.
- [0016] SCR 촉매는 질소성 환원제, 전형적으로 요소와 같은 암모니아 전구체로부터 유도될 수 있는 NH₃을 사용하여 선택적으로 NO_x의 환원을 촉매하며, 이러한 환원제는 하기의 주 NO_x 환원 반응을 촉진하는 양으로 SCR 촉매로부터 상류에서 유동하는 유동 배기 가스 내로 분사된다:
- [0017] (1) 4NH₃ + 4NO + O₂ → 4N₂ + 6H₂O;
- [0018] (2) 4NH₃ + 2NO₂ + O₂ → 3N₂ + 6H₂O; 및
- [0019] (3) NO + NO₂ + 2NH₃ → 2N₂ + $\frac{3}{2}$ H₂O (바람직한 소위 "신속 SCR 반응").
- [0020] 반응 (1) 내지 반응 (3)의 각각은 병렬로 일어날 수 있지만, 동역학적으로 가장 신속한 반응이 선호될 것임이 이해될 것이다. 따라서, 0.5의 NO₂:NO_x 비를 함유하는 배기 가스에서, 동역학적으로 선호되는 신속 SCR 반응이 우세하다. 전부는 아니지만 대부분의 응용에 대해, 일부 수준의 배기 가스 재순환(EGR)은 엔진-아웃 NO_x를 요소-SCR 후처리에 의해 추가로 환원될 수 있는 수준으로 환원시키는 데 사용된다. EGR의 사용으로 인해 발생하

는 증가된 엔진-아웃 PM 배출을 감소시킬 뿐만 아니라 유로(Euro) VI 미립자 수 방출 제한의 준수를 보장하기 위해 DPF가 필요하다. 고효율 SCR을 사용하여, 일부 유로 VI 엔진은 EGR의 사용을 줄이거나((예를 들어 파트-타임(part-time) 및/또는 비냉각(uncooled) EGR을 통해), 또는 EGR을 완전히 제거할 수 있다. 이는 3가지 주요 유로 VI 엔진 전략으로 이어졌다:

[0021] 1. 냉각된 EGR + SCR,

[0022] 2. 고온(비냉각) EGR + SCR, 및

[0023] 3. SCR 단독.

[0024] 이를 전략을 사용하면, 전형적인 대형 엔진-아웃 방출은 약 60 ppm CO 및 약 10 ppm 미연소 탄화수소 연료이다. 그러나, 모든 그러한 시스템은 디젤 미립자 필터를 포함한다. 차량용 디젤 미립자 물질 필터 시스템은 필터 재료와 재생 기술의 상호작용을 수반한다. "재생"은 필터 상에 보유된 디젤 미립자 물질을 연소시키는 선택된 방법이다. 재생은 드물게 수행되지만, 재생 이벤트들 사이의 기간은 엔진 설계, 정상 작동 동안의 여과 효율, 정상 작동 동안의 엔진 부하 등을 포함하는 몇몇 요인에 따라 좌우된다. 최근의 논문에 따르면, 대형 디젤 트럭의 경험적 재생 빈도는 3 내지 100 시간 및 23 내지 4078 마일로 다양하였다(문헌[C. Ruehl et al, Environ. Sci. Technol, 2018, 52(10), pp 5868-5874] 참조).

[0025] 재생 기술은 대략적으로 수동, 능동, 및 수동과 능동 둘 모두의 조합의 카테고리로 나누어질 수 있다. 수동 시스템에서, 미립자 물질의 산화 온도는 규칙적인 차량 작동 동안 필터가 자동-재생될 수 있는 수준으로 낮아진다. 그러한 수동 시스템의 예는 필터 매질을 촉매화하는 것; 필터 상의 미립자 물질이 그의 조성에 그을음 연소를 촉진하기 위한 촉매를 포함하도록 촉매 연료 첨가제를 첨가하는 것; 및 필터 상에 보유된 미립자 물질을 연소시키기 위해 필터의 상류에서 이산화질소(NO_2)를 생성하는 것을 포함한다: 미립자 물질은 산소 중에서 보다 더 낮은 온도에서 NO_2 중에서 연소된다. 이는 소위 CRT(등록상표) 효과이다(예를 들어, EP0341832호 참조).

[0026] 능동 시스템은 필터에 포집된 미립자 물질의 온도를 상승시킴으로써 필터 재생을 능동적으로 촉발한다. 실제로, 이는 차량에 이미 실린 탄화수소 연료를 연소시킴으로써 및/또는 전기 가열에 의해 차량에 행해질 수 있다. 연료를 연소시키는 2가지 방법은 추가 연료의 후기-사이클 분사(late-cycle injection)와 같은 실린더 내 엔진 관리 방법; 또는 배기 가스 내의 연료의 분사 및 연소(즉 배기 가스가 엔진 실린더 그 자체를 빠져나온 후)를 포함한다.

[0027] 수동-능동 시스템에서, "수동" 필터 촉매 또는 상류(CRT(등록상표) 효과 촉진) NO 촉매 등은 능동 재생이 비-촉매적 능동 시스템에 비해 더 낮은 가스 온도에서 및/또는 더 짧은 지속 시간 동안 수행되게 한다. 어느 경우든, (촉매의 추가 비용에 있어서) 능동 재생과 관련된 연료 경제성 폐널티(penalty)가 최소화될 수 있다. 더 낮은 온도에서의 재생은 또한 열 응력을 낮추고 필터의 수명을 증가시킬 수 있다.

[0028] 본 발명은 능동 재생 시스템 또는 능동-수동 재생 시스템에 관한 것이다.

[0029] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2013/088152 A1호는 디젤 엔진 배기 가스를 위한 촉매 후처리 시스템을 개시하는데, 이 시스템은 디젤 산화 촉매(DOC) 및 DOC의 하류에 위치된 후처리 장치(이러한 후처리 장치는 주기적인 열처리를 필요로 함), 그리고 후처리 장치 내에서 온도 증가를 발생시키는 수단을 포함하며, 상기 DOC는 DOC의 나머지보다 탄화수소(HC)에 대한 산화 활성이 더 높은 0.5 내지 2 인치(12.7 내지 50.81 mm) 길이의 상류 구역을 포함한다. 이 개시 내용은 필터의 능동 재생 동안, 초기에 "점화된"(lit-off) 상류 DOC가 분사된 탄화수소 연료와 접촉하는 동안 발생되는 발열이 놀랍게도 DOC가 분사된 탄화수소 연료와 접촉하는 동안에도 소멸될 수 있음을 설명한다.

[0030] 미국 특허 출원 공개 제2014/0271429 A1호는 Pt/Pd 비가 3:1 미만이고 기재의 출구 단부에 인접한 제2 워시코트 영역의 2배 이상인 PGM 로딩량/loading)을 갖는, 기재의 기재 입구 단부에 인접한 제1 워시코트 구역을 갖는 기재 상의 구역 코팅된 디젤 산화 촉매를 포함하는 산화 촉매 복합재를 개시하며, 제1 워시코트 구역은 제2 워시코트 구역보다 길이가 짧다.

[0031] 미국 특허 출원 공개 제2009/288402호는 출구 구역보다 입구 구역에서 더 높은 귀금속 로딩량을 함유하는 구역화된 디젤 산화 촉매를 개시하며 동일하거나 더 짧은 입구 구역이 기술된다.

[0032] EP 2000639 A1호는 고농도 탄화수소가 연소될 수 있는 온도 범위가 넓어지거나 또는 고온 가스가 후기 촉매

(later-stage catalyst)에 더 신속하게 공급되는 방법을 개시한다. 내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스를 정화하는 방법은 배기 가스의 온도를 증가시켜 배기 가스를 정화하는 촉매를 사용하는 것을 포함하며, 배기 가스의 유동에서 온도 증가 촉매의 상류측에서 내연 기관의 배기 가스 통로 내로 탄화수소가 메탄 양의 관점에서 배기 가스의 1,000 내지 40,000 부피 ppm의 양으로 유입되는 것을 특징으로 한다. 즉, 디젤 연료 탄화수소 화합물이 16개의 탄소 원자의 사슬인 경우, EP 2000639 A1호에 사용되는 정의에 따르면, 이러한 탄화수소 사슬은 메탄(CH_4)의 양의 16배를 나타낸다.

[0033] EP 2000639 A1호에서의 촉매는 (a) 백금, (b) 마그네슘, 선택적으로 마그네슘, 칼슘, 바륨, 스트론튬 및 칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리 토금속 및 알칼리 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속의 산화물, 및 (c) 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 부재로 이루어진 촉매 활성 성분 (A)을, 내화 무기 산화물 분말 (B) 상에 지지하고, 촉매 활성 성분이 지지된 무기 산화물 분말을 내화 3차원 구조체 본체 상에 지지함으로써 얻어진다.

[0034] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2015/015182호는 디젤 엔진으로부터 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매를 개시하며, 이는 기재; 기재 상에 배치된 제1 워시코트 영역(여기서, 제1 워시코트 영역은 제1 백금족 금속 및 제1 지지 재료를 포함함); 제1 워시코트 영역에 인접한 제2 워시코트 영역(여기서, 제2 워시코트 영역은 제2 백금족 금속 및 제2 지지 재료를 포함함); 기재 상에 배치된 제3 워시코트 영역(여기서, 제3 워시코트 영역은 제3 백금족 금속 및 제3 지지 재료를 포함함)을 포함하고; (i) 제3 워시코트 영역은 제2 워시코트 영역에 인접하거나; 또는 (ii) 제2 워시코트 영역은 제3 워시코트 영역 상에 배치되거나 지지된다. 제1 워시코트 영역은 알칼리 토금속을 포함할 수 있거나 포함하지 않을 수 있다.

[0035] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2014/132034 A1호는 연소 엔진에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매를 개시하며, 여기서 산화 촉매는 기재 및 촉매 층을 포함하고, 촉매 층은 제1 지지 재료; 제1 백금족 금속; 및 제2 백금족 금속을 포함하고; 촉매 층은 기재의 표면 상에 배치되고, 촉매 층은 기재의 표면에 수직인 방향으로 제1 백금족 금속의 불균일한 분포를 갖는다. 산화 촉매는 그러한 배기 가스 내의 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 또한 질소 산화물(NO_x)을 산화시키는 데 사용될 수 있다.

[0036] 국제특허 공개 WO 2009/076574호는 디젤 엔진 배기 스트림에 존재하는 질소 산화물(NO_x), 미립자 물질, 및 기체 탄화수소를 개선하기 위한 방출 처리 시스템 및 방법을 개시한다. 방출 처리 시스템은 NO_x 환원 촉매로부터 상류에 있는 그을음 필터의 상류에 산화 촉매를 갖는다. 산화 촉매는 측방향 길이를 갖는 입구 구역 및 측방향 길이를 갖는 출구 구역을 포함하며, 입구 구역은 백금 및 팔라듐 중 적어도 하나를 제1 로딩량으로 포함하고, 출구 구역은 팔라듐을 제2 로딩량으로 포함하고, 출구 구역은 실질적으로 백금을 포함하지 않으며, 이는 백금이 구역 내에 의도적으로 제공되지는 않지만 의도치 않게 금속의 약 1 중량% 미만이 백금을 포함할 수 있음을 의미하고, 제1 로딩량은 제2 로딩량보다 크고 입구 구역의 측방향 길이는 출구 구역의 측방향 길이보다 작거나 같다. 디젤 산화 촉매는 디젤 산화 촉매의 작동 원도우의 약 90%에 대해 디젤 산화 촉매를 통과한 후에 배기 가스 스트림에서 추가 NO_2 를 실질적으로 생성하지 않는 데 효과적인 촉매를 함유한다.

[0037] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2006/056811호는 압축 점화 엔진 및 이를 위한 배기 시스템을 포함하는 장치를 개시하며, 이는 배기 가스를 처리하기 위한 적어도 하나의 배기 시스템 구성요소 및 적어도 하나의 배기 시스템 구성요소를 가열하기 위한 발열을 발생시키기 위한 수단(이러한 발열 발생 수단은 촉매로 본질적으로 이루어짐), 및 촉매 상에서 연소를 위해 배기 가스 내로 탄화수소를 분사하기 위한 수단(이러한 촉매는 팔라듐(Pd) 성분과 백금(Pt) 성분 둘 모두로 본질적으로 이루어짐), 및 기재 모놀리스(monolith) 상에 배치된 선택적인 지지 재료를 포함한다.

[0038] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2014/080200호는 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스 내의 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 처리하기 위한 산화 촉매를 포함하는 압축 점화 엔진용 배기 시스템을 개시하며, 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 백금족 금속(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함하는 개질된 알루미나를 포함하는 지지 재료; 및 기재를 포함하고, 백금족 금속(PGM) 성분, 알칼리 토금속 성분 및 지지 재료는 기재 상에 배치된다. 실시예는 100 g/ ft^3 이상의 알칼리 토금속 로딩량을 사용하여 소형 디젤 배기 가스 조성물에서 수행되는 시험을 예시한다.

[0039] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2014/080202호는 여과 기재 상에 배치된 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스 내의 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 처리하기 위한 산화 촉매를 포함하는 촉매화된 그을음 필터를 개시하며, 산화 촉매는 백금(Pt) 성분, 팔라듐(Pd) 성분 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 백금족 금속

(PGM) 성분; 알칼리 토금속 성분; 헤테로원자 성분을 포함하는 개질된 알루미나를 포함하는 지지 재료를 포함한다. 실시예 8은 일산화질소 산화가 그러한 촉매 제형 내의 산화바륨의 존재에 의해 영향을 받음을 나타낸다.

[0040] 국제특허 공개 WO 2010/118125호는 2개 이상의 워시코트 층을 포함하는 디젤 엔진으로부터 미연소 탄화수소 (HC), 및 일산화탄소(CO)의 산화 및 질소 산화물(Nox)의 환원을 위한 산화 촉매 복합재를 개시하며, 제1 워시코트는 팔라듐 성분을 포함하고 제2 워시코트는 백금을 함유하며 총 백금의 약 50% 이상은 촉매의 후방에 위치된다.

[0041] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2015/110818 A1호는 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매 및 산화 촉매를 포함하는 배기 시스템을 개시한다. 산화 촉매는 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 산화시키기 위한 제1 워시코트 영역(여기서 제1 워시코트 영역은 제1 백금족 금속(PGM) 및 제1 지지 재료를 포함함); 산화 질소(NO)를 산화시키기 위한 제2 워시코트 영역(여기서, 제2 워시코트 영역은 백금(Pt), 망간(Mn) 및 제2 지지 재료를 포함함); 및 입구 단부 및 출구 단부를 갖는 기재를 포함하고; 제2 워시코트 영역은 기재의 출구 단부에서 그리고 배기 가스와 제1 워시코트 영역의 접촉 후에 배기 가스와 접촉하도록 배열된다.

[0042] 본 출원인의 국제특허 공개 WO 2017/093720호는 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스를 처리하기 위한 산화 촉매를 개시하며, 산화 촉매는 기재; 디젤 엔진에 의해 생성된 배기 가스 내의 적어도 하나의 인 함유 불순물 및/또는 적어도 하나의 황 함유 불순물을 포획하기 위한 포획 재료; 및 기재 상에 배치된 촉매 영역을 포함하며; 촉매 영역은 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 및 백금(Pt)과 팔라듐(Pd)의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 백금족 금속(PGM)을 포함하는 촉매 재료를 포함한다.

[0043] 내연 기관으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 촉매가 중독될 수 있는 2가지 기본 메커니즘이 있는 것으로 여겨진다: (i) 오염물질이 활성 부위 또는 촉매 지지체와 직접 반응하여 활성의 감소 또는 활성의 파멸적 손실을 야기하는, 선택적 중독; 및 (ii) 지지체의 표면 또는 활성 부위를 과울링(fouling)(또는 마스킹)함으로써 촉매 지지체 내의 활성 부위 또는 기공에 대한 접근을 입체적으로 방해하여 성능의 손실을 야기하는, 비-선택적 중독. 본 발명자들은 아연 및 (저온에서) 인(인산 소적(droplet)으로서) 및 오일 소적 그 자체(모두 연료 또는 윤활제로부터 유래함)가 출원인의 국제특허 공개 WO 2013/088152 A1호에 개시된 능동 또는 능동-수동 시스템의 산화 촉매의 발열 발생 기능의 비-선택적 독임을 알아내었다. 촉매 성분과 화학적으로 반응하는 독(메커니즘 (i))은 (고온에서) 인을 포함하며, 이는 또한 산화 촉매의 발열 발생 기능을 중독시킬 수 있다. 배기 가스 중의 인 및 아연의 주요 공급원은 광물계 오일에서, 또는 합성 오일 아연 다이티오포스페이트(ZDTP)에서 사용되는 첨가제 아연 다이알킬 다이티오 포스페이트(ZDDP)로부터의 것일 가능성이 있다. 이들 첨가제는 사용에 의한 마모로부터 캠축과 같은 엔진의 가동 부품을 보호하는 데 사용된다. 대형 차량 엔진 오일은 승용차에 사용되는 것과 같은 소형 차량 엔진에 사용하기 위한 윤활제보다 첨가제 농도가 더 높아서, 아연 및 인 불활성화의 문제는 대형 차량 엔진에 있어서 특히 문제가 된다. 배기 시스템 내의 산화 촉매 및 다른 촉매 성분의 열적 불활성화를 야기할 가능성이 있는 조건(즉, 매우 높은 작동 온도)을 제외하고는, 인 및 아연 침착물은 촉매로부터 제거될 수 없다. 인 및 아연을 포함하는 독 및 중독 메커니즘의 검토는 예를 들어, 문헌[A.J.J. Wilkins et al., *Platinum Metals Review*, 1990, 34(1) 16-24]에 나타나 있다.

[0044] 상품으로서의 백금족 금속은 구리와 같은 산업용 비금속(base metal)에 비해 경제적 가치가 높은 비교적 희귀한 천연 금속 화학 원소이다. 본 명세서의 출원일 직전에, 구리에 대한 런던 금속 거래소(London Metal Exchange)의 현물 가격은 톤당 US\$ 5,463인 반면, 백금에 대한 런던 금시장 연합회(London Bullion Market Association) 현물 가격은 온스당 US\$ 845였고, 이는 (메트릭 톤으로 35,274 온스인) 톤당 US\$ 29,806,530에 해당한다. 팔라듐에 대한 상응하는 현물 가격은 온스당 US\$ 1,968이었다. 즉, 중량 기준으로, 팔라듐은 현재 백금 가격의 2배가 넘는다. 따라서, 디젤 산화 촉매에서 백금에 비해 팔라듐의 양을 감소시키는 데에, 그리고 가능하다면, 더 저렴한 금속 원소를 사용한 적합한 촉진에 의해 디젤 산화 촉매에서 백금족 금속의 양을 감소시키는 데에 일반적으로 관심이 있다.

[0045] 본 발명은, 일반적으로 디젤 산화 촉매에 존재하는 총 백금족 금속의 양을 감소시키는 것 및 더 구체적으로 백금에 비해 팔라듐의 중량을 감소시키는 것, 및/또는 더 적은 연료를 사용하여 원하는 필터 입구 온도를 달성함으로써 능동 필터 재생의 효율을 개선하는 것 및/또는 발열을 발생시키기 위한 종래 기술 산화 촉매의 상류에서 분사되는 동일한 양의 연료에 대해 더 높은 필터 입구 온도를 달성하는 것 및/또는 산화 촉매 입구에서 더 낮은 초기 배기 온도로부터 산화 촉매에 대한 발열 발생을 가능하게 하는 것을 목적으로 하는, 출원인의 국제특허 공개 WO 2013/088152 A1호에 개시된 능동 또는 능동-수동 시스템에 기초한다. 부가적으로, 본 발명자들은 복합 산화 촉매, 즉 단일 기재 상의 다기능 촉매 배열을 개발하였으며, 여기서, 상기 목적 중 하나 이상은 하류 필터

상의 미립자 물질의 연소를 위한 CRT(등록상표) 효과 및/또는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매에서의 소위 신속 반응의 촉진을 포함하는, 하류 촉매 기능의 작동을 위한 안정한 NO₂ 발생과 조합될 수 있다. 바람직한 배열의 추가의 이점은 다기능 촉매에서 탄화수소 슬립 제어가 개선된다는 점이다. 바람직한 배열에서, 전술한 이점들 중 하나 이상 또는 전부에 더하여, 엔진 윤활제 첨가제로부터 유래되는 인 및/또는 아연에 의한 촉매 중독을 감소시키거나 방지함으로써 더 긴 기간에 걸쳐 촉매 성능, 즉 내구성을 실질적으로 유지하기 위해 가드층(guard bed) 특징부가 복합 산화 촉매 설계에 포함될 수 있다.

발명의 내용

[0046]

본 발명자들은 놀랍게도, 차량 압축 점화 엔진, 특히 차량 대형 디젤 엔진의 시스템에서 필름 기재로부터 상류에 배치된 산화 촉매의 입구 단부에서 촉매 워시코트 구역 내에 중량 기준 당량의 또는 바람직하게는 백금이 풍부한 백금 및 팔라듐 PGM 성분을 알칼리 토금속과 조합함으로써, 하나 이상의 원하는 개선이 얻어짐을 밝혀내었다.

[0047]

제1 태양에 따르면, 본 발명은 차량 압축 점화 내연 기관에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한, 바람직하게는 대형 디젤 차량을 위한 배기 시스템에서, 그리고 배기 시스템 내의 미립자 물질 필터의 상류에서 사용하기 위한 복합 산화 촉매를 제공하며, 상기 복합 산화 촉매는

[0048]

총 길이 L 및 종축을 가지며 제1 기재 단부와 제2 기재 단부 사이에서 측방향으로 연장되는 기재 표면을 갖는 기재; 및 기재 표면 상에서 그리고 기재 표면을 따라 직렬로 측방향으로 배열된 둘 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 길이 L₁(여기서, L₁ < L임)을 갖는 제1 촉매 워시코트 구역은 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 길이 L₂(여기서, L₂ < L임)를 갖는 제2 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 그 상에 지지된 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제2 촉매 워시코트 구역은 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft³)으로 정의되는, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분, 바람직하게는 바륨을 포함한다.

[0049]

이하에 설명되는 본 발명의 제2 태양 내지 제5 태양 중 임의의 것에 장착될 때, 청구된 바와 같은 제품은 또한 제1 기재 단부가 상류측으로 배향되어야 한다는 표지로 표시될 수 있다.

[0050]

촉매 워시코트 구역의 측방향 길이를 결정하는 특징은 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft³) 단위의 백금족 금속 로딩량인 것으로 이해될 것이다. 전형적으로, 촉매 워시코트 구역의 측방향 길이를 따른 임의의 지점에서의 백금족 금속 로딩량은 전체로서의 구역의 측방향 길이를 따른 평균으로부터 +/- 20%, 선택적으로 +/- 15%, 예를 들어 +/- 10% 이하만큼 달라진다. 국소화된 백금족 금속 로딩량은 X-선 형광(XRF) 또는 전자프로브 마이크로 분석(Electron Probe Micro Analysis, EPMA)에 의해 결정될 수 있다.

[0051]

제2 태양에 따르면, 본 발명은 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매 및 복합 산화 촉매로부터 하류에 배치된 그을음 필터 기재를 포함하는 차량 압축 점화 엔진용 배기 시스템을 제공하며, 산화 촉매의 제1 기재 단부는 상류측으로 배향된다.

[0052]

제3 태양에 따르면, 본 발명은 본 발명의 제2 태양에 따른 배기 시스템을 포함하는 대형 디젤 차량용 압축 점화 내연 기관을 제공하며, 복합 산화 촉매의 제1 기재 단부는 상류측으로 배향된다.

[0053]

제4 태양에 따르면, 본 발명은 본 발명의 제3 태양에 따른 배기 시스템, 즉 상기에서 본 명세서의 배경기술 섹션에 설명된 바와 같은 대형 차량의 임의의 관련 지역 정의를 포함하는 대형 디젤 차량을 제공한다. 따라서, 예를 들어, 본 출원이 미국에서 심사되는 경우, 상기 배경기술 섹션으로부터의 미국에서 적절한 대형 차량의 정의가 적용될 것이다. 유사하게, 본 출원이 유럽 특허청에서 심사되는 경우, 상기 배경기술 섹션으로부터의 유럽에 대한 대형 차량의 정의가 적용될 것이다.

[0054]

제5 태양에 따르면, 본 발명은 복합 산화 촉매를 증가된 농도의 탄화수소 연료를 포함하는 배기 가스와 접촉시켜 정상 작동 조건에 비해 배기 시스템 내에서 유동하는 배기 가스 내의 증가된 농도의 탄화수소 연료로부터 발열을 발생시킴으로써 차량 압축 점화 엔진의 배기 시스템에서 복합 산화 촉매로부터 하류에 배치된 그을음 필터

를 가열하기 위한 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매의 용도를 제공한다.

[0055] 제6 태양에 따르면, 본 발명은 차량 압축 점화 내연 기관에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템에 사용하기 위한, 복합 산화 촉매, 선택적으로 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매를 제조하는 방법을 제공하며, 복합 산화 촉매는, 총 길이 L 및 종축을 가지며 제1 기재 단부와 제2 기재 단부 사이에서 축방향으로 연장되는 기재 표면을 갖는 기재; 및 기재 표면 상에서 그리고 기재 표면을 따라 직렬로 축방향으로 배열된 둘 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 길이 L_1 (여기서, $L_1 < L$ 임)을 갖는 제1 촉매 워시코트 구역은 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 길이 L_2 (여기서, $L_2 < L$ 임)를 갖는 제2 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 그 상에 지지된 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제2 촉매 워시코트 구역은 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속, 바람직하게는 바륨 성분을 포함하고, 상기 방법은

[0056] (a) 기재의 일 단부로부터 연장되는 길이에 대해 기재 표면에 촉매 워시코트 층을 도포하는 단계로서, 상기 촉매 워시코트 층은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는, 상기 단계; 및

[0057] (b) 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되는 길이 L_1 의 구역에서 촉매 워시코트 층을, 하나 이상의 백금족 금속을 함유하는 용액으로 험침시키는 단계를 포함하며,

[0058] 하나 이상의 알칼리 토금속 성분은 단계 (a)의 촉매 워시코트 층 및/또는 단계 (b)에서 사용된 험침 용액에 존재한다. 단계 (a)와 단계 (b)의 조합이 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 둘 이상의 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 길이 L_1 을 갖는 제1 촉매 워시코트 구역에 도달하는 한, 단계 (a)의 촉매 워시코트 층은 백금 성분, 팔라듐 성분, 또는 백금 성분과 팔라듐 성분 둘 모두를 포함할 수 있고 단계 (b)의 용액은 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함할 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0059] 제7 태양에서, 본 발명에 따른 복합 산화 촉매는 본 발명의 제6 태양에 따른 방법에 의해 얻어지거나 얻어질 수 있는 생성물로서 정의될 수 있다.

[0060] 본 발명의 태양의 더 구체적인 특징은 엔진 윤활제로부터 유래된 인 및/또는 아연 중독을 견디도록 복합 산화 촉매의 내구성을 개선할 수 있고, 질소 산화물(NO_x)의 선택적 촉매 환원과 같은 하류 공정에 대한 NO 산화의 관리를 개선할 수 있고, 본 발명에 따른 복합 산화 촉매에서 백금에 대한 팔라듐의 상대적인 양을 제한함으로써 비용을 감소시킬 수 있다.

[0061] 이제 본 발명을 추가로 설명할 것이다. 하기의 어구들에서, 본 발명의 상이한 태양들이 더 상세히 정의된다. 그렇게 정의된 각각의 태양은 반대로 명확하게 지시되지 않는 한 임의의 다른 태양 또는 태양들과 조합될 수 있다. 특히, 바람직하거나 유리한 것으로 나타내어지는 임의의 특징부는 바람직하거나 유리한 것으로 나타내어지는 임의의 다른 특징부 또는 특징부들과 조합될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 총 길이 L 을 갖는 판류식(flow-through) 허니콤 기재 모듈리스(5)의 입구 단부(I)에 배치된 제1 촉매 워시코트 구역(1) 및 기재(5)의 출구 단부(0)에 배치된, 제1 촉매 워시코트 구역(1)에 인접한 제2 촉매 워시코트 구역(2)을 포함하는 본 발명에 따른 복합 산화 촉매(12)를 도시하며, 이러한 제1 촉매 워시코트 구역 및 제2 촉매 워시코트 구역은 기재의 표면 상에서 그리고 그를 따라 직렬로 배치된다. 즉, 사용 중일 때, 복합 산화 촉매의 기재는 엔진으로부터의 배기 가스가 먼저 입구(또는 상류) 단부(I)를 통해 복합 산화 촉매로 들어가고 출구(또는 하류) 단부(0)를 통해 복합 산화 촉매를 빠져나가도록 배향되며, 배기 가스 유동은 도면 부호 10의 화살표로 표시된 방향이다. 복합 산화 촉매를 배기 가스와 접촉시키는 이러한 동일한 배향 및 순서는 도 1 내지도 5에 개시되고 본 명세서에 기재된 모든 실시 형태에 걸쳐 적용된다.

도 1의 복합 산화 촉매는 기재(5)를 그의 전체 축방향 길이 L 을 따라 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 염의 수용액을 포함하는 제1 촉매 워시코트 층으로 코팅하고, 코팅된 부분을 건조시키고 소

성하고; 이어서 제1 촉매 워시코트 층으로 코팅된 기재의 부분만 길이 L_1 (여기서, $L_1 < L$ 임)까지 상대적으로 높은 농도의 하나 이상의 백금족 금속과 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속 성분의 수용액으로 함침시켜 제1 촉매 워시코트 구역(1)을 형성함으로써 제조될 수 있으며, 제2 촉매 워시코트(2)는 함침되지 않은 제1 촉매 워시코트 층을 포함한다. 대안적으로, 제1 촉매 워시코트 층 그 자체는 함침 매질에 존재하는 그러한 알칼리 토금속 성분보다는 하나 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있다. 물론, 알칼리 토금속 성분은 또한 함침 매질 및 제1 촉매 워시코트 층 둘 모두에 존재할 수 있다. "함침" 기술의 설명에 대해서는, 하기의 본 명세서를 참조한다. 이 배열은, 완성된 제품에서, 길이 L_1 을 갖는 제1 촉매 워시코트 층의 부분이 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 둘 이상의 지지된 백금족 금속 성분을 포함하도록 한다.

대안적으로, 도 1에 도시된 복합 산화 촉매는 제1 워시코트 층과 제2 워시코트 층 사이에 실질적으로 임의의 중첩이 없이 제1 촉매 워시코트 층(9)의 제2 단부(13) 및 제2 촉매 워시코트 층(11)의 제1 단부(15)가 서로 맞닿도록, 기재(5)를, 어느 순서든, 그의 제1 단부로부터, 축방향 길이 L_1 에 대해, 제1 내화 금속 산화물 지지재료, 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 둘 이상의 백금족 금속 성분(예를 들어 백금 및 팔라듐이 유일한 백금족 금속 성분임), 및 하나 이상의 알칼리 토금속 성분(도 1에서 9로 표시된 항목 참조)을 포함하며 제1 워시코트 촉매 구역을 형성하기 위한 제1 촉매 워시코트 층으로; 축방향 길이 L_2 에 대해, 제2 내화 금속 산화물 지지재료 및 하나 이상의 제2 백금족 금속 및 선택적으로 하나 이상의 제2 알칼리 토금속 성분을 포함하며 제2 산화 촉매 구역을 형성하기 위한 제2의 상이한 촉매 워시코트 층(11로 표시된 항목 참조)으로 코팅함으로써 얻어질 수 있거나 입수 가능하다. 도 1의 실시 형태를 제조하는 후자의 방법에서, 제1 촉매 워시코트 구역의 축방향 길이 L_1 은 제1 촉매 워시코트 층(9)의 축방향 길이와 동일하거나 실질적으로 동일하고; 제2 촉매 워시코트 구역의 축방향 길이 L_2 는 제2 촉매 워시코트 구역의 축방향 길이 L_2 와 동일하거나 실질적으로 동일한 것으로 이해될 것이다.

도 1 및 도 2 내지 도 5에 도시된 실시 형태의 각각은 ZDDP 또는 ZDTP와 같은 윤활제 첨가제로부터 유래된 인 및/또는 아연 침착물에 의해 제1 촉매 워시코트 구역이 중독되는 것을 감소시키거나 방지하기 위하여 가드층으로서 제1 촉매 워시코트 구역(1) 위에 놓인 다공성 워시코트 오버레이어의 바람직한 선택적인 특징부를 포함한다. 선택적인 가드층 특징부("G")는 도 1 내지 도 5의 실시 형태의 각각에서 점선으로 도시되어 있다.

도 2 및 도 3은 동일한 제조 원리에 기초한 본 발명에 따른 복합 산화 촉매(각각 14, 16)를 나타내며, 즉, 제2 촉매 워시코트 층(7)은 관류식 허니콤 기재 모놀리스(5)의 총 축방향 길이 L 보다 작은 축방향 길이 L_4 (즉, $L_4 < L$)에 대해 기재(5)의 - 출구 단부(0)에 상응하는 - 제2 단부로부터 도포된다. 제2 촉매 워시코트 층은 제2 내화 금속 산화물 지지재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 하나 이상의 제2 알칼리 토금속 성분을 포함한다. 이어서, 제2 촉매 워시코트 층(7)으로 코팅된 기재 그 자체는 제2 촉매 워시코트 층이 기재(5) 상에 코팅되는 쪽의 단부에 대해 기재(5)의 반대편 단부 - 입구 또는 제1 기재 단부(I)에 상응함 -로부터 제1 촉매 워시코트 층(6)으로 코팅된다. 제1 촉매 워시코트 층은 제1 내화 금속 산화물 지지재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함한다. 제1 촉매 워시코트 층(6)의 축방향 코팅 길이(L_3)는 총 축방향 기재 길이 L 보다 작지만 제2 촉매 워시코트 층(7)의 길이(L_4)와 중첩되기에 충분히 길어서, 제1 촉매 워시코트 층(6)과 제2 촉매 워시코트 층(7)이 2층 구조물, 다시 말해 "구역"에 존재하는 영역을 생성한다. 제1 워시코트 층 및 제2 워시코트 층의 중첩 구역의 축방향 길이는 "L₅"로 정의될 수 있으며, 도 2에 "2", 즉 제2 워시코트 구역으로; 그리고 도 3에 "4", 즉 제4 워시코트 촉매 구역으로 도시되어 있다.

제1 촉매 워시코트 층(6)과 제2 촉매 워시코트 층(7)의 중첩을 포함하는 길이 L_5 의 구역은 중첩 영역에서 제1 촉매 워시코트 층(6) 및 제2 촉매 워시코트 층(7) 둘 모두에 존재하는 하나 이상의 백금족 금속 및 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속의 그러한 양의 합계를 포함함을 알 수 있다. 제1 촉매 워시코트 층(6)과 제2 촉매 워시코트 층(7)의 중첩 영역은 그 자체의 구역을 나타내기 때문에, 제1 단부(17)에서 제1 촉매 워시코트 층(6)과 제2 촉매 워시코트 층(7)의 중첩 영역의 제2(하류 또는 출구) 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 제2 기재 단부(또는 출구 단부(0))에 의해 한정되는 제2 촉매 워시코트 층(7)의 단일 층을 포함하는 구역(도 2 및 도 3 둘 모두에서 3으로 표시됨)은 직전의 인접 상류 중첩 구역(도 2의 구역 2; 및 도 3의 구역 4)보다 더 적은 총 백금족 금속 로딩량을 가질 것임을 또한 알 수 있다.

도 2에 도시된 배열에서, 제1 촉매 워시코트 층(6)과 제2 촉매 워시코트 층(7)의 중첩 구역은 제2 촉매 워시코

트 구역(도 2에서 2로 표시됨)이다. 제1 촉매 워시코트 구역(1로 표시됨)이며 제1 단부에서 입구/제1 기재 단부(I)에 의해 그리고 제2 단부에서 제2 촉매 워시코트 구역(2)의 제1(상류, 즉 입구 단부에 가장 가까운) 단부(19)(이는 제2 촉매 워시코트 층(7)의 제1 또는 상류 단부에 또한 상응하는 지점임)에 의해 한정되는 제1 촉매 워시코트 층(6)의 총 길이의 일부는 제2 촉매 워시코트 구역(2)보다 더 큰 총 백금족 금속 로딩량(g/ft^3 단위)을 포함한다. 도 2에 도시된 구역(2)은 제1 워시코트 층(6)과 제2 워시코트 층(7)의 중첩을 포함하기 때문에, 제1 촉매 워시코트 층(6)의 축방향 길이 L_3 은 제1 촉매 워시코트 구역(1) 및 제2 촉매 워시코트 구역(2)의 축방향 길이의 합과 동등함을 또한 알 수 있다. 또한, 제1 워시코트 구역(1)에 존재하는 제1 촉매 워시코트 층(6)의 길이는 촉매 워시코트 층(6)의 총 길이에서 중첩 구역(2)에 존재하는 제1 워시코트 층의 길이, 즉 L_5 를 뺀 것이다.

실제로, 도 2 내지 도 5에 도시된 실시 형태의 각각에서, 제1 촉매 워시코트 구역(1) 내의 총 백금족 금속 로딩량이 제2 촉매 워시코트 구역(2) 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크다는 특징은 하부의 제1 촉매 워시코트 층(6)의 원하는 길이(8)(L_1)를, 예를 들어, 수용액 상태이며 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속의 수성 염을 함유하는, 비교적 높은 농도의 백금족 금속 염으로 험침시킴으로써 얻어질 수 있다. "험침"은 당업자에 의해 당업계에 공지된 방법이며, 예를 들어 문헌["Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology", 3rd Edition, Ronald M. Heck et al., John Wiley & Sons, Inc. (2009) at paragraph 2.3]에 개시되어 있다. 도 2에서, 제1 촉매 워시코트 층(6)이 지점(19)에서 제2 촉매 워시코트 층(7)과 중첩되기 시작할 때까지 제1 촉매 워시코트 구역(1로 표시됨)의 축방향 길이(L_1)는 실질적으로 제1 촉매 워시코트 층(6)의 길이이다.

제1 촉매 워시코트 층(6)을 형성하기 위한 워시코트가 백금 및 팔라듐 중 하나를 포함하지 않는 경우, 예를 들어 험침 매질은 제1 촉매 워시코트 층(6) 내에 존재하지 않는 팔라듐 또는 백금의 용질 염을 함유하여, 하부의 제1 촉매 워시코트 층의 원하는 길이(8)(L_1)가 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 2개 이상의 지지된 백금족 금속 성분을 포함하도록 하여야 한다. 물론, 임의의 조합에서, 제1 촉매 워시코트 층 그 자체는 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함할 수 있으며; 별도로 험침 매질은 백금, 팔라듐 또는 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함할 수 있으며, 즉, 하부의 제1 촉매 워시코트 층의 생성된 원하는 길이(8)(L_1)가 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 2개 이상의 지지된 백금족 금속 성분을 포함하는 한, 제1 촉매 워시코트 층 및 험침 매질의 PGM 함량은 동일하거나 상이할 수 있다. 제1 촉매 워시코트 층(6)을 형성하기 위한 워시코트가 하나 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함하지 않는 경우, 예를 들어 험침 매질은 하나 이상의 알칼리 토금속의 염을 함유하여야 한다. 물론, 제1 촉매 워시코트 층(6)을 형성하기 위한 워시코트 및 험침 매질 둘 모두가 하나 이상의 알칼리 토금속을 함유하는 것이 또한 가능하며, 이 경우에, 워시코트 조성 및 험침 매질 내의 각각의 알칼리 토금속 또는 금속은 동일하거나 상이할 수 있다.

제3 촉매 워시코트 구역(3으로 표시됨)은 그의 제2(또는 출구(0)) 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되며 축방향 길이(L_6)를 갖는다. 제3 촉매 워시코트 구역(3)의 제1 단부, 즉 제1 기재(또는 입구(I))에 가장 가까운 단부는 상기에 (17)로서 정의된다.

도 2에 도시된 배열로부터, 그리고 전술된 바와 같이, 각각의 촉매 워시코트 구역은 단지 촉매 워시코트 층의 축방향 길이의 일부분으로부터 부분적으로 구성될 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 촉매 워시코트 층이 일부인 촉매 워시코트 구역 내의 하부의 내화 금속 산화물 지지 재료. 촉매 워시코트 구역이 촉매 워시코트 층들의 중첩을 포함하는 경우, 중첩으로부터 형성된 촉매 워시코트 구역 내의 내화 금속 산화물 지지 재료는 중첩에 존재하는 촉매 워시코트 층의 각각 내의 내화 금속 산화물 지지체를 포함한다. 따라서, 중첩 구역 내의 제1 촉매 워시코트 층 내의 내화 금속 산화물 지지 재료가 제2 촉매 워시코트 층 내의 내화 금속 산화물 지지 재료와 상이한 경우, 전체로서의 중첩 촉매 워시코트 구역에 2개(또는 그 이상)의 내화 금속 산화물 지지 재료가 존재할 것이다. 물론, 개별 촉매 워시코트 층이 2가지 이상의 상이한 내화 금속 산화물 지지 재료를 포함하는 것이 또한 가능하며, 이 경우에 그러한 촉매 워시코트 층의 단일 층으로부터 형성된 촉매 워시코트 구역은 2가지 이상의 상이한 내화 금속 산화물 지지 재료를 함유할 수 있다. 유사하게, 중첩에 의해 기재 상에 촉매 워시코트 구역을 형성하는 2개의 촉매 워시코트 층의 각각에서 내화 금속 산화물 지지 재료가 동일한 경우, 그러한 중첩 촉매 워시코트 구역에는 오직 하나의 내화 금속 산화물 지지 재료가 존재할 것이다.

도 3에 도시된 배열은, 예를 들어, 제1 촉매 워시코트 층(6)으로 코팅된 기재(5)의 더 짧은 길이(8)를 비교적

높은 농도의 하나 이상의 백금족 금속 염(들) 수용액 및 선택적으로 또한 하나 이상의 알칼리 토금속의 염으로 함침시킴으로써, 제1 촉매 위시코드 구역(1로 표시됨)의 축방향 길이(L_1)가 형성된 제1 촉매 위시코드 총(6)의 단일 총의 길이보다 짧다는 점을 제외하고는 도 2에 도시되고 전술된 것과 유사하다. 이러한 실시 형태에서, 제2 촉매 위시코드 구역(2로 표시됨)은 제1 단부, 즉 제1 기재 단부 또는 입구에 가장 가까운 단부에서 제1 촉매 위시코드 구역(1)의 제2 단부(21)에 의해, 예를 들어 제1 촉매 위시코드 총(6)의 함침(8) 범위에 의해 그리고 제2 단부에서 제1 촉매 위시코드 총(6)과 하부의 제2 촉매 위시코드 총(7)의 중첩 구역의 입구 단부(I)에 가장 가까운 제1 단부(23)에 의해 한정된다. 제1 촉매 위시코드 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량이 제2 촉매 위시코드 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크다는 특징은, 예를 들어, 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 하부의 제1 촉매 위시코드 총을 비교적 고농도의 하나 이상의 백금족 금속으로 함침시킴으로써 충족된다. 그러한 함침 매질은 또한 하나 이상의 알칼리 토금속의 수성 염을 포함할 수 있다.

본 발명의 정의에 따르면, 제3 촉매 위시코드 총(3으로 표시됨)은 그의 제2(또는 출구(0)) 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정된다. 따라서, 도 3에 도시된 실시 형태에서, 제1 촉매 위시코드 총(6)과 제2 촉매 위시코드 총(7) - 이는 제2 촉매 위시코드 구역(2)과 제3 촉매 위시코드 구역(3) 사이에 축방향으로 위치됨 -은 제4 촉매 위시코드 구역으로서 번호가 부여되고 도 3에서 "4"로 표시된다. 도 3으로부터, 제1 위시코드 총(6)의 축방향 길이는 제1 촉매 위시코드 구역(1), 제2 촉매 위시코드 구역(2) 및 제4 촉매 위시코드 구역(4)의 축방향 길이의 합계임을 알 수 있다. 또한, 구역 2의 축방향 길이는 제1 촉매 위시코드 총(6)의 총 축방향 길이 L_3 에서 중첩 구역인 구역 4의 축방향 길이, 즉 L_5 와 제1 촉매 위시코드 구역(1)의 길이 L_1 둘 모두를 뺀 것임을 알 수 있다. 구역(3)의 축방향 길이는 그의 제2(출구(0) 또는 하류) 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되며 축방향 길이 L_6 을 갖는다.

도 4 및 도 5에 도시된 배열(각각 복합 산화 촉매(18) 및 복합 산화 촉매(20))은, 도 4 및 도 5에 도시된 실시 형태에서 제1 내화 금속 산화물 지지 재료, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 그 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함하는 제1 위시코드 총(6)이 먼저 입구 단부(I)로부터 길이 L_3 까지 관류식 허니콤 기재 모놀리스(5) 상에 코팅된다는 점을 제외하고는, 각각 도 2 및 도 3에 도시된 것과 유사하다. 이어서, 제1 촉매 위시코드 총(6)으로 코팅된 기재 그 자체는 제1 촉매 위시코드 총(6)이 기재(5) 상에 코팅되는 쪽의 단부에 대해 기재(5)의 반대편 단부 - 출구 단부(0)에 상응함 -로부터 (즉 $L_4 < 1$ 인 길이로) 제2 촉매 위시코드 총(7)으로 코팅된다. 제2 촉매 위시코드 총(7)의 축방향 코팅 길이는 총 축방향 기재 길이 L 보다 작지만 제1 촉매 위시코드 총(6)과 중첩되기에 충분히 길어서, 제2 촉매 위시코드 총(7)과 제1 촉매 위시코드 총(6)이 2층 구역에 존재하는 영역을 생성한다. 반복을 피하기 위해, 본 출원인은 독자에게 유추에 의해 축방향 구역 길이, 구역 경계 정의, 총 구역 백금족 금속 로딩량, 구역 내화 금속 산화물 지지 재료 기술 등의 기술에 관하여 상기에 주어진 설명을 참조하게 한다.

도 6은 제1 백금족 금속(예를 들어, Δ 로 표시되는 바와 같은 백금족 금속(1))의 균일하거나 균질한 분포 또는 제2 백금족 금속(예를 들어 \bigcirc 로 표시되는 백금족 금속(2))의 불균일한(즉 불균질한) 분포를 갖는 본 발명의 실시 형태에 따른 단일층, 예를 들어 제1 촉매 위시코드 구역의 총의 개략도이다.

도 7은 본 발명의 단일 촉매 위시코드 구역의 실시 형태에서 2개의 백금족 금속(예를 들어, Δ 로 표시되는 바와 같은 백금족 금속(1) 및 \bigcirc 로 표시되는 바와 같은 백금족 금속(2))의 균일한 분포를 나타내는 개략도이다.

도 8a 내지 도 8d는 도 1 내지 도 5의 각각에 개시된 것들 중 임의의 것과 같은, 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매를 포함하는 다양한 시스템 배열을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0063] 의구심을 피하기 위해, 본 명세서에 기재된 복합 산화 촉매는 희박 배기 가스, 주로 일산화탄소 및 미연소 탄화수소를 생성하는 압축 점화 엔진의 정상 린번(lean-burn) 작동 동안 배기 가스 내의 오염물질을 산화시킬 수 있기 때문에 "산화 촉매"로 지칭된다. 복합 산화 촉매는 또한 배기 가스 내의 일산화질소를 이산화질소로 산화시켜 하류 촉매 활성, 예컨대 CRT(등록상표) 효과를 촉진할 수 있고/있거나 선택적 촉매 환원 반응을 촉진할 수 있고, 그러한 NO 산화 활성은 본 명세서에 첨부된 종속항들 중 하나 이상의 특징을 사용함으로써 향상될 수 있다. 복합 산화 촉매는 바람직하게는 디젤 압축 점화 엔진에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하는 데 사용되기 때문에, "디젤 산화 촉매"로도 지칭될 수 있다. 그러나, 드물게, 본 발명에 따른 복합 산화 촉매는 배기 가스 내로 도입된 추가 탄화수소로부터 발열을 발생시켜 하류 미립자 물질 필터를 가열함으로써 이를 재생하도록(즉,

그 상에 포획된 그을음을 연소시키도록(능동 재생)) 의도된다.

[0064] 복합 산화 촉매의 활성은 산화 반응으로 제한되지 않지만, 산화 촉매는 정상 린번 작동 동안 압축 점화 엔진의 배기 가스 내의 하나 이상의 오염물질을 산화시킬 수 있어야 한다. 예를 들어, 적절한 조건을 가정하면, 산화 촉매는 배기 가스 중의 탄화수소를 환원제로서 사용하여 질소 산화물(NO_x)의 환원과 같은 환원 반응(소위 희박 NO_x 촉매작용, DeNO_x 촉매 작용 또는 탄화수소-SCR)을 추가로 수행할 수 있고/있거나 NO_x 및/또는 탄화수소의 일시적인 흡착과 같이, 배기 가스로부터의 하나 이상의 오염물질을 일시적으로 저장할 수 있다. 또한 의구심을 피하기 위해, 배기 가스 내로 분사되는 추가 탄화수소 연료로부터의 발열을 발생시키기 위한 복합 산화 촉매의 사용은 "정상 사용"이 아니다(상기 배경기술 섹션에서의 재생 빈도에 대한 논의 참조). 즉, "정상 린번 작동"은 발열 발생 이벤트들 사이의 기간이다.

[0065] NO 산화 활성과 관련하여, 바람직하게는 전체로서의 복합 산화 촉매는 정상 사용 동안 산화 촉매의 작동 윈도우의 10% 초과, 예컨대 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과 또는 50% 초과에 걸쳐 NO 산화를 촉진한다. 이는, 디젤 산화 촉매가 디젤 산화 촉매의 작동 윈도우의 약 90% 초과에 걸쳐 디젤 산화 촉매를 통과한 후에 배기 가스 스트림 내에 추가 NO_2 를 실질적으로 생성하지 않는 데 효과적인, 상기에 논의된 국제특허 공개 WO 2009/076574호에 개시된 산화 촉매와는 현저히 대조된다. 본 발명에 따른 복합 산화 촉매는 산화 촉매에서 백금 대 팔라듐의 중량비가 1 초과, 예컨대 1.5:1 초과 또는 2:1 초과인 적어도 하나의 구역을 포함함으로써 이를 수행하는데, 선택적으로 그 특정 구역에 존재하는 유일한 백금족 금속으로서 백금만 가지며, 즉 백금 대 팔라듐의 중량비가 1:0 (또는 "무한대"(∞))이다. 선택적으로, 제1 촉매 워시코트 구역 이외의 촉매 워시코트 구역에 대해, 그러한 다른 구역은 증가된 NO 산화를 나타낼 수 있으며, 제1 촉매 워시코트 구역 이외의 구역 또는 구역들에 존재하는 알칼리 토금속 로딩량이 더 낮거나 알칼리 토금속이 실질적으로 없다.

[0066] 제1 태양에 따르면, 제2 촉매 워시코트 구역은 그의 제2 단부에 제2 기재 단부에 의해 한정될 수 있다. 즉, 전체로서의 복합 산화 촉매가 2개의 촉매 워시코트 구역을 포함한다(예를 들어, 도 1에 도시된 배열 참조).

[0067] 2개의 촉매 워시코트 구역을 갖는 그러한 촉매의 제조 방법은, 단계 (a)에서 촉매 워시코트가 기재의 총 길이 L 을 따라 연장되는, 본 발명의 제6 태양에 따른 방법을 포함한다. 이러한 방법에서, 제1 내화 금속 산화물 지지 재료는 제2 내화 금속 산화물 지지 재료와 동일한 것으로 인식될 것이다. 대안적으로, 도 1에 도시된 복합 산화 촉매는 제1 워시코트 층과 제2 워시코트 층 사이에 실질적으로 임의의 중첩이 없이 제1 촉매 워시코트 층(9)의 제2 단부(13) 및 제2 촉매 워시코트 층(11)의 제1 단부(15)가 서로 맞닿도록, 기재(5)를, 어느 순서든, 그의 제1 단부로부터, 축방향 길이 L_1 에 대해, 제1 내화 금속 산화물 지지 재료, 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 둘 이상의 백금족 금속 성분, 및 하나 이상의 알칼리 토금속 성분(도 1에서 9로 표시된 항목 참조)을 포함하며 제1 워시코트 촉매 구역을 형성하기 위한 제1 촉매 워시코트 층으로; 축방향 길이 L_2 에 대해, 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 제2 백금족 금속 및 선택적으로 하나 이상의 제2 알칼리 토금속 성분을 포함하며 제2 산화 촉매 구역을 형성하기 위한 제2의 상이한 촉매 워시코트 층(11로 표시된 항목 참조)으로 코팅함으로써 얻어질 수 있거나 입수가능하다. 도 1의 실시 형태를 제조하는 후자의 방법에서, 제1 촉매 워시코트 구역의 축방향 길이 L_1 은 제1 촉매 워시코트 층(9)의 축방향 길이와 동일하거나 실질적으로 동일하고; 제2 촉매 워시코트 구역의 축방향 길이 L_2 는 제2 촉매 워시코트 구역의 축방향 길이 L_2 와 동일하거나 실질적으로 동일한 것으로 이해될 것이다. 본 발명의 제1 태양에 따른 2-구역 복합 산화 촉매의 제조 방법의 추가의 상세 사항은 도 1과 관련하여 상기에 기재되어 있다.

[0068] 대안적으로, 제1 태양에 따르면, 복합 산화 촉매는 3개 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함할 수 있으며, 제3 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 제3 촉매 워시코트 구역은 그의 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되고, 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제3 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 작다.

[0069] 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함할 수 있으며, 제4 촉매 워시코트 구역은 제2 촉매 워시코트 구역과 제3 촉매 워시코트 구역 사이에 위치되고, 이러한 제4 촉매 워시코트 구역은 제4 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하며 그의 제1 단부에서 제2 촉매 워시코트 구역의 제2 단부에 의해 그리고 그의 제2 단부에서 제3 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제4 촉매 워시코트

구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 및 제3 촉매 워시코트 구역의 각각 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크다.

[0070] 바람직하게는, 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매에서, 복합 산화 촉매는 제1 촉매 워시코트 총 및 제2 촉매 워시코트 총을 포함하며, 제1 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고, 길이 L_3 (여기서, $L_3 < L$ 임)을 갖고, 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되고; 제2 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하며, 길이 L_4 (여기서, $L_4 < L$ 임)를 갖고, 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되고, 제4 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 총과 제2 촉매 워시코트 총의 2총 중첩 영역을 포함하고, 제3 촉매 워시코트 구역은 중첩 영역으로 구성되지 않은 제2 촉매 워시코트 총의 단일 총을 포함한다. 그러한 복합 산화 촉매의 제조 방법이 도 3 및 도 5에 도시된 실시 형태를 참조하여 그리고 도 2 및 도 4에 도시된 실시 형태 및 그와 관련된 설명을 참조하여 전술되어 있다.

[0071] 3개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 복합 산화 촉매는 그의 제1 단부에서 제2 촉매 워시코트 구역의 제2 단부에 의해 한정된 제3 촉매 워시코트 구역을 포함할 수 있다(예를 들어, 도 2 및 도 4에 도시된 배열 참조).

[0072] 그러한 복합 산화 촉매는 제1 촉매 워시코트 총 및 제2 촉매 워시코트 총을 포함하며, 제1 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고, 길이 L_3 (여기서, $L_3 < L$ 임)을 갖고, 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되고; 제2 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하며, 길이 L_4 (여기서, $L_4 < L$ 임)를 갖고, 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되고, 제2 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 총과 제2 촉매 워시코트 총의 2총 중첩 영역을 포함하고, 제3 촉매 워시코트 구역은 중첩 영역으로 구성되지 않은 제2 촉매 워시코트 총의 단일 총을 포함한다.

[0073] 전술된 3 구역 및 4 구역 배열에서, 바람직하게는 제3 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금으로 본질적으로 이루어진다. 제3 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속이 백금으로 본질적으로 이루어지는 경우, 제1 촉매 워시코트 총과 제2 촉매 워시코트 총의 중첩을 특징으로 하는 배열에서, 제3 촉매 워시코트 구역을 형성하는 제2 촉매 워시코트 총은 또한 백금으로 본질적으로 이루어진다.

[0074] 본 명세서에 기재된 바와 같은 2개의 구역을 갖는 복합 산화 촉매에서, 제2 촉매 워시코트 구역은 하나 이상의 알칼리 토금속, 예를 들어 바륨 및/또는 스트론튬, 바람직하게는 바륨을 포함할 수 있음이 또한 이해될 것이다.

[0075] 본 명세서에 기재된 바와 같은 3개의 구역을 갖는 복합 산화 촉매에서, 제2 촉매 워시코트 구역, 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매 워시코트 구역과 제3 촉매 워시코트 구역 둘 모두는 각각 하나 이상의 알칼리 토금속, 예를 들어 바륨 및/또는 스트론튬, 바람직하게는 바륨을 포함할 수 있다.

[0076] 본 명세서에 기재된 바와 같은 4개의 구역을 갖는 복합 산화 촉매에서, 제2 촉매 워시코트 구역, 제3 촉매 워시코트 구역 및/또는 제4 촉매 워시코트 구역은 각각 하나 이상의 알칼리 토금속, 예를 들어 바륨 및/또는 스트론튬, 바람직하게는 바륨을 포함할 수 있음이 또한 이해될 것이다.

[0077] 본 명세서에 기재된 바와 같은 3개 또는 4개의 구역을 갖는 복합 산화 촉매에서, 제1 촉매 워시코트 총, 제2 촉매 워시코트 총 및/또는 제1 촉매 워시코트 총과 제2 촉매 워시코트 총 둘 모두는 각각 하나 이상의 알칼리 토금속, 예를 들어 바륨 및/또는 스트론튬, 바람직하게는 바륨을 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 3 구역 또는 4 구역 복합 산화 촉매의 제조 방법은 본 발명의 제6 태양에 따른 방법을 포함하며, 여기서, 단계 (a)에서 촉매 워시코트 총은 제1 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 제1 촉매 워시코트 총이고, 상기 방법은 단계 (a) 전에 또는 단계 (a) 후에, 그러나 어느 경우든 단계 (b) 전에, 제2 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 길이에 대해 제2 촉매 워시코트 총을 기재에 적용하는 단계 (a')를 추가로 포함하여, 제1 촉매 워시코트 총이 부분적으로 제2 촉매 워시코트 총과 중첩되거나 또는 제2 촉매 워시코트 총이 부분적으로 제1 촉매 워시코트 총과 중첩되고, 제2 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고, 2개의 중첩 총을 포함하는 워시코트 촉매 구역의 백금족 금속 조성은 구역의 2개의 중첩 총의 각각에 존재하는 총 백금족 금속을 포함하는 것으로 이해된다.

[0079] 상기 방법을 사용하여 3개 이상의 구역을 갖는 본 발명에 따른 복합 산화 촉매를 제조하는 경우, 함침 단계의 축방향 길이 L_1 은 축방향 기재 길이를 따라 존재하는 촉매 워시코트 구역의 수를 결정할 수 있는 것으로 이해될

것이다. 이는 본 명세서에서 도 2, 도 3, 도 4 및 도 5를 참조하여 추가로 설명된다.

[0080] L_1 이 제1 기재 단부와 제2 측매 워시코트의 제1 단부(제1 기재 단부에 가장 가까운, 제1 측매 워시코트 층과 제2 측매 워시코트 층의 중첩 영역의 단부를 나타냄) 사이의 축방향 길이보다 작은 경우, 제2 측매 워시코트 구역은 일 단부에서 제1 측매 워시코트 구역(L_1)의 제2 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 제1 기재 단부에 가장 가까운, 제1 측매 워시코트 층과 제2 측매 워시코트 층의 중첩 영역의 제1 단부에 의해 한정되는 제1 측매 워시코트 층의 단일 층을 포함한다. 이 경우에, 제4 측매 워시코트 구역은 제1 기재 단부에 가장 가까운, 제1 워시코트 층과 제2 워시코트 층의 중첩 영역의 제1 단부에 의해 한정되며, 제1 측매 워시코트 구역 내의 백금족 금속로딩량(g/ft^3) > 제4 측매 워시코트 구역 내의 백금족 금속로딩량 > 제2 측매 워시코트 구역 내의 백금족 금속로딩량이다. 제3 측매 워시코트 구역은 제1 측매 워시코트 층이 연장되는 쪽의 기재 단부로부터 반대편의 기재 단부에 의해 제2 단부에서 그리고 제1 단부에서, 제2 측매 워시코트 층이 연장되는 쪽의 단부에 가장 가까운, 즉 제4 측매 워시코트 구역의 제2 단부에 상응하는, 제1 측매 워시코트 층과 제2 측매 워시코트 층의 중첩 영역의 단부에 의해 한정된다. 이러한 배열은 본 명세서에서 도 3 및 도 5에 도시되어 있다.

[0081] 제1 측매 워시코트 층이 제2 측매 워시코트 구역의 중첩 영역에 진입할 때까지 L_1 이 제1 기재 단부로부터 연장되는 제1 측매 워시코트 층의 단일 층의 축방향 길이와 동일한 길이인 경우, 전체로서의 산화 측매는 3개의 축방향으로 배열된 측매 워시코트 구역을 포함하며, 이는 제1 측매 워시코트 구역, 제2 측매 워시코트 구역 및 제3 측매 워시코트 구역으로서 제1 기재 단부로부터 직렬로 순차적으로 번호가 매겨질 수 있다.

[0082] 대안적으로, 본 발명에 따른 3개 이상의 측매 워시코트 구역을 갖는 산화 측매는, 하기와 같이, 전술된 2개의 측매 워시코트 구역을 갖는 본 발명의 제6 태양에 따른 산화 측매의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다. 첫째로, 기재를 그의 총 길이 L 를 따라 제1 측매 워시코트 층으로 코팅한다. 둘째로, 내화 금속 산화물 지지재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 제2 측매 워시코트 층을 제1 측매 워시코트 층의 상부에 제1 기재 단부로부터 총 기재 길이 L 보다 작은 축방향 길이로 코팅할 수 있거나, 그렇지 않으면 하나 이상의 백금족 금속 염 및 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속 염을 포함하는 함침 용액으로 제1 측매 워시코트 층을 제1 기재 단부로부터 총 기재 길이 L 보다 작은 길이로 함침시킬 수 있다. 제2 측매 워시코트 층 또는 함침된 제1 측매 워시코트 층은 기재를 따라 축방향으로 배열된 3개의 측매 워시코트 구역 중 중간 구역 또는 제2 구역을 부분적으로 형성할 것이다. 셋째로, 제1 측매 워시코트 구역(L_1)인, 내화 금속 산화물 지지재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 제3 측매 워시코트 층은 제2 측매 워시코트 층의 상부에 제1 기재 단부로부터 제2 측매 워시코트 층보다 작은 축방향 길이 또는 상기 제2 단계의 제1 함침의 축방향 길이로 코팅될 수 있다(그렇지 않으면 제1 측매 워시코트 구역에 상응하는, 구역 길이 L_1 에 대해 함침된 제1 워시코트 층 상에 함침될 수 있다). 전체로서의 L_1 에서 층과 함침 용액의 조합이 1 이상의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 한, 제1 측매 워시코트 구역(L_1)의 백금족 금속 함량은 하부의 제1 측매 워시코트 층, 제2 측매 워시코트 층 또는 함침 용액 및 제3 측매 워시코트 층 또는 함침 용액의 백금족 금속 조성의 조합을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 하나 이상의 알칼리 토금속 성분은 제1 도포 단계, 제2 도포 단계 및/또는 제3 도포 단계의 워시코트 또는 함침 단계에 존재할 수 있다.

[0083] 적어도 제3 단계는 본 발명의 제6 태양으로부터의 단계 (b)에 상응하는 길이(L_1)의 함침으로서 수행되는 것이 바람직하다. 이는 다중 층상(layer-on-layer) 코팅이 가스의 통과를 허용하는 기재 개방 전면 영역의 단면적을 감소시켜 시스템 내의 배압을 바람직하지 않게 증가시키기 때문이다. 따라서, 하부의 측매 워시코트 층의 함침 단계, 바람직하게는 제1 측매 워시코트 구역의 형성에 상응하는 제3 단계로부터 적어도 하나의 측매 워시코트 구역이 형성되는 복합 산화 측매가 바람직하다.

[0084] 차량 압축 점화 엔진을 위한 배기 시스템에서의 사용 시에, 제1 측매 워시코트 구역을 포함하는 본 발명의 제1 태양에 따른 산화 측매의 제1 기재 단부는 상류측으로, 즉 엔진에 가장 가깝게 배향된다. 즉, 제1 기재 단부는 제1 상류 입구 기재 단부로서 한정될 수 있고, 제2 기재 단부는 제2 하류 기재(또는 출구) 단부로서 한정될 수 있다.

백금족 금속 로딩량

[0085] 본 발명의 제1 태양에 따라 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금 및 팔라듐을 포함하는 제1 측매 워시코트 구역의 경우를 제외하고는, 일반적으로, 본 발명에 따른 복합 산화 측매 내의 각각의 측매 워시코트 구역은 백

금, 팔라듐, 로듐, 이리듐, 루테늄 및 이들의 임의의 둘 이상의 혼합물 또는 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상 또는 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함한다. 제1 촉매 워시코트 구역 이외의 촉매 워시코트 구역은 오직 하나의 백금족 금속을 포함하며, 바람직하게는 그것은 백금이고, 즉 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금으로 본질적으로 이루어지거나 또는 백금으로 이루어진다.

[0087] 구체적으로, 제1 촉매 워시코트 구역 및/또는 제1 촉매 워시코트 층 내의 둘 이상의 백금족 금속 성분은 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하며, 예를 들어, 둘 이상의 백금족 금속 성분은 백금 및 팔라듐으로 본질적으로 이루어지거나 또는 백금 및 팔라듐으로 이루어진다. 바람직하게는, 제1 촉매 워시코트 구역 및/또는 제1 촉매 워시코트 층에 존재하는 유일한 백금족 금속은 백금 및 팔라듐이다. 제1 촉매 워시코트 층이 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 경우, 제1 촉매 워시코트 층을 포함하는 임의의 촉매 워시코트 구역이 또한 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함할 것임이 이해될 것이다.

[0088] 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금을, 예를 들어 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하거나, 즉 의도적으로 포함하거나, 팔라듐 또는 백금은 제2 촉매 워시코트 구역에 존재하는 유일한 백금족 금속일 수 있으며, 예를 들어 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금으로 이루어지거나; 또는 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 초과의 백금족 금속 성분은 백금과 팔라듐 둘 모두로 이루어진다. 선택적으로, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 백금의 함량은, 구역 내의 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 백금족 금속 및 비금속(예를 들어, 알칼리 토금속)을 포함하는 총 금속의 1 중량% 초과이다. 이러한 특징은 상기 배경기술 섹션에서 인정된 국제특허 공개 WO 2009/076574호의 개시 내용과 구별하고자 하는 것이다.

[0089] 바람직하게는 기재가 3개 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 경우, 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매 워시코트 층은 백금을 포함하며, 즉 백금을, 예를 들어 백금과 팔라듐 둘 모두를 의도적으로 포함하며, 팔라듐 또는 백금은 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매 워시코트 층에 존재하는 유일한 백금족 금속일 수 있다. 선택적으로, 제3 촉매 워시코트 구역 내의 백금의 함량은, 구역 내의 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 백금족 금속 및 비금속(예를 들어, 알칼리 토금속)을 포함하는 총 금속의 1 중량% 초과이다. 이러한 특징은 상기 배경기술 섹션에서 인정된 국제특허 공개 WO 2009/076574호의 개시 내용과 구별하고자 하는 것이다.

[0090] 바람직한 배열에서, 백금은 제2 촉매 워시코트 층 내의 유일한 백금족 금속이며, 즉, 제2 촉매 워시코트 층 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금(1:0의 Pt:Pd 중량비)으로 이루어지는데, 그 이유는 이러한 특징이, 특히 도 4 및 도 5에 도시된 바와 같이 제2 촉매 워시코트 층이 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되는 배열에서, 하류 촉매 기능의 작동을 위해 더 안정한 NO₂ 발생을 제공하기 때문이다. 따라서, 안정한 NO₂ 생성을 위하여, 제2 촉매 워시코트 층이 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되는 경우, 제2 촉매 워시코트 층 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분이 백금으로 이루어진 배열이 바람직하다. 백금이 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매 워시코트 층에 존재하는 유일한 백금족 금속인, 즉 Pt:Pd 중량비가 1:0인 바람직한 배열에서, 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매 워시코트 층은 망간을 포함한다(하기 참조).

[0091] 바람직하게는, 제2 촉매 워시코트 구역은 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하며, 예를 들어 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 초과의 백금족 금속 성분은 백금 및 팔라듐으로 이루어지는데, 그 이유는 이러한 특징이 탄화수소 슬립 제어를 개선하기 때문이다.

[0092] 따라서, 일반적으로, 상기 배경기술 섹션에서 인정된 국제특허 공개 WO 2009/076574호의 개시 내용과 구별하기 위해, 제2 단부에서 기재의 제2(출구) 단부에 의해 한정되는 임의의 촉매 워시코트 구역은 백금을 의도적으로 포함하며, 선택적으로, 촉매 워시코트 구역 내의 백금의 함량은, 구역 내의 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 백금족 금속 및 비금속(예를 들어, 알칼리 토금속)을 포함하는 총 금속의 1 중량% 초과이다.

[0093] 전형적으로, 전체로서의 기재 상의 총 백금족 금속 로딩량(원소 금속으로서 계산됨)은 대형 디젤 엔진 배기 시스템에 대한 응용에 대해 5 내지 60 g/ft³, 바람직하게는 8 내지 50 g/ft³이다.

[0094] 전체로서의 기재 상의 Pt:Pd의 중량비(원소 금속으로서 계산됨)는 바람직하게는 3:2 내지 9:1, 바람직하게는 2:1 내지 7:1, 가장 바람직하게는 3:1 내지 5:1이다.

[0095] 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금족 금속 로딩량(원소 금속으로서 계산됨)은 바람직하게는 100 g/ft³ 미만, 바람직하게는 25 내지 75 g/ft³, 가장 바람직하게는 35 내지 65 g/ft³이다. 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 층, 일반적으로, 제1 촉매 워시코트 층의 단일 층 내에 "하부" 백금족 금속 로딩량을 포함할 수 있으

며, 제1 촉매 워시코트 층은 후속하여 백금족 금속 염의 고농도 용액으로 함침된 후에, 건조되고 하소된다. 그 결과, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 코팅 층과 함침 용액 둘 모두로부터의 백금족 금속 로딩량의 조합이다.

[0096] 전체로서의 제2 촉매 워시코트 구역 및 후속 촉매 워시코트 구역 내의 백금족 금속 로딩량, 즉 제1 촉매 워시코트 구역 이외의 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속(원소 금속으로 계산됨)은 사용되는 실시 형태에 따라 좌우될 수 있다. 따라서, 예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이 총 2개의 구역만을 포함하는 실시 형태에서, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 바람직하게는 1 내지 $10 \text{ g}/\text{ft}^3$ 이다.

[0097] 그러나, 제2 촉매 워시코트 구역이 제1 촉매 워시코트 층과 제2 촉매 워시코트 층의 중첩 영역을 포함하는 3개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태(예를 들어 도 2 및 도 4의 실시 형태 참조)에서, 또는 제4 촉매 워시코트 구역이 제1 촉매 워시코트 층과 제2 촉매 워시코트 층의 중첩 영역을 포함하는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태(예를 들어, 도 3 및 도 5의 실시 형태 참조)에서, 제2(또는 제4) 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 10 내지 $40 \text{ g}/\text{ft}^3$, 바람직하게는 15 내지 $35 \text{ g}/\text{ft}^3$ 일 수 있다.

[0098] 도 2 내지 도 5 중 어느 하나에 도시된 것과 같은, 3개 또는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제3 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 1 내지 $30 \text{ g}/\text{ft}^3$, 바람직하게는 5 내지 $20 \text{ g}/\text{ft}^3$ 일 수 있다.

[0099] 도 3 또는 도 5에 도시된 것과 같은, 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 1 내지 $30 \text{ g}/\text{ft}^3$, 바람직하게는 5 내지 $20 \text{ g}/\text{ft}^3$ 일 수 있다. 그러나, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 전체 워시코트 로딩량은 제3 촉매 워시코트 구역에서보다 항상 더 크다.

[0100] 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 알칼리 토금속 성분은 워시코트 층을 형성하기 전에 내화 금속 산화물 지지 재료에 사전 고정(prefix)될 수 있으며, 따라서 그러한 워시코트 코팅으로 코팅된 임의의 워시코트 층 전체에 걸쳐 존재할 것이다. 그러나, 바람직한 방법에서는, 예를 들어, "신규"(fresh) 내화 금속 산화물 재료를 또한 함유하며 기재에 도포되는 수성, 워시코트 슬러리에 하나 이상의 백금족 금속 성분의 용질 염 및 선택적으로 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 용질 염이 존재하며 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분은 기재 상에 워시코트 슬러리를 코팅한 후 건조 및 하소시키는 공정을 통해 내화 금속 산화물 지지 재료에 고정된다. "신규 내화 금속 산화물 재료"란, 백금족 금속 성분 및/또는 알칼리 토금속 성분이 내화 금속 산화물 성분에 사전 고정되지 않았음을 의미한다. 이러한 방법은 덜 에너지 집약적이기 때문에, 즉, 지지된 사전 고정된 내화 금속 산화물 생성물을 먼저 제조하고 이어서 이러한 사전 고정된 생성물을 사용하여 코팅을 위한 워시코트 슬러리를 제조하는 2-단계 공정을 회피하기 때문에 바람직하다. 더욱이, 본 발명자들은 적어도 제1 촉매 워시코트 층이 그 두께(즉, 기재의 표면에 수직인 방향이 촉매 층의 두께를 나타냄)를 통해 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 갖는 것이 발열 발생을 위해 유리할 수 있음을 알아내었다. 백금족 금속 또는 알칼리 토금속이 내화 금속 산화물 지지 재료에 사전 고정되는 경우, 이러한 유리한 특징은 이용가능하지 않거나 원하는 효과를 달성하는 것과 동일한 정도로 이용가능하지 않다.

[0101] 본 출원인의 발명의 이러한 태양에 대한 설명을 위해, 하기를 참조한다.

[0102] 하기에 또한 논의되는 본 발명의 제6 태양에 따르면, 제1 촉매 워시코트 구역은, 부분적으로는, 다음 단계들에 의해 얻어지거나 얻어질 수 있다:

[0103] (a) 기재의 일 단부로부터 연장되는 길이에 대해 기재 표면에 촉매 워시코트 층을 도포하는 단계로서, 이러한 촉매 워시코트 층은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는, 상기 단계; 및

[0104] (b) 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되는 길이 L_1 의 구역에서 촉매 워시코트 층을, 하나 이상의 백금족 금속을 함유하는 용액으로 함침시키는 단계를 포함하며,

[0105] 따라서, 촉매 워시코트 층, 예를 들어, 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 제1 촉매 워시코트 층 그 자체가 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 용액으로 함침되는 경우, 생성되는 구역의 백금족 금속 조성은 하부의 촉매 워시코트 코팅 층과 함침 용액의 조합이다. 따라서, 예를 들어, 전체로서의 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐 질량비(즉, 중량비)는 촉매 워시코트 층, 즉 제1 촉매 워시코트 층과 함침 용액 둘 모두로부터 유래된 총 백금 및 팔라듐으로부터 유래된다.

- [0106] 본 발명의 제6 태양에 따르면, 단계 (a)에서 촉매 워시코트 층은 제1 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 제1 촉매 워시코트 층이고, 상기 방법은 단계 (a) 전에, 그러나 어느 경우든 단계 (b) 전에, 제2 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 길이에 대해 제2 촉매 워시코트 층을 기재에 적용하는 단계 (a')를 추가로 포함하여, 제1 촉매 워시코트 층이 부분적으로 제2 촉매 워시코트 층과 중첩되거나 또는 제2 촉매 워시코트 층이 부분적으로 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되고, 제2 촉매 워시코트 층은 내화 금속 산화물 지지재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함한다.
- [0107] 도 4 및 도 5와 관련하여 상기에 논의된 바와 같이, 바람직하게는 제1 촉매 워시코트 층은 제1 기재 단부로부터 연장되고, 제2 촉매 워시코트 층은 제2 기재 단부로부터 연장되며, 이에 의해 제2 촉매 워시코트 층은 부분적으로 제1 촉매 워시코트 층과 중첩된다.
- [0108] 본 발명에 따르면, 제1 촉매 워시코트 구역은 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금(Pt)과 팔라듐(Pd) 둘 모두를 포함한다. 복합 산화 촉매 중의 팔라듐의 양을 백금에 비해 감소시켜 촉매 내의 백금족 금속의 총 비용을 감소시키고자 하는 일반적인 요구가 있지만, 하기 실시예 9의 샘플 9.5로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 출원인의 실험 데이터는 촉매가 에이징됨에 따라 촉매의 발열 발생 기능에 악영향을 주지 않으면서 제1 촉매 워시코트 구역으로부터 팔라듐을 완전히 제거하는 것은 바람직하지 않음을 시사한다. 이와 관련하여, 실시예 9의 샘플 9.5는 Pt:Pd 중량비가 2:1인 하부의 워시코트 층을, 팔라듐을 포함하지 않는, 즉 Pt:Pd 중량비가 1:0인 함침 매질로 함침시켜 대략적인 Pt:Pd 중량비가 47:1인 제1 촉매 워시코트 구역을 형성하는 경우, 생성되는 촉매가 발열을 촉진하는 능력은 약화되며, 즉 제1 촉매 워시코트 구역은 에이징에 덜 안정함을 보여준다. 그러나, 덜 바람직하더라도, 실시예 9의 샘플 9.5는 여전히 본 발명의 목적상 효과적인 복합 산화 촉매이다.
- [0109] 그러나, 실시예 9는 또한, Pt:Pd 중량비가 2:1인 하부의 촉매 워시코트 층을 Pt:Pd 중량비가 1:1, 2:1, 3:1 및 4:1인 함침 매질로 함침시키는 것으로부터 유래된 제1 촉매 워시코트 구역을 갖는 에이징된 복합 산화 촉매들에 대해 시험된 500°C 미만의 발열 실패 시 입구 온도(inlet temperature at <500°C exotherm fail)(°C)가 유사함을 나타내기 때문에, 일반적으로 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금(Pt) 대 팔라듐(Pd)의 중량비는 $10:1 \geq 1:1$, 바람직하게는 $10:1 \geq 1.5:1$ 또는 $6:1 \geq 1.5:1$, 더욱 바람직하게는 $4:1 \geq 1.5:1$, 예컨대 $6:1 \geq 2:1$, $4:1 \geq 1.5:1$ 또는 $2:1 \geq 1:1$ 이다. 알칼리 토금속 성분과 조합하여, Pt:Pd $\geq 1:1$ 중량비의 특징은 발열 라이트-오프(light-off) 온도를 개선하여(라이트-오프 온도를 감소시켜) 능동 및 능동-수동 재생 시스템에서 더 낮은 배기 가스 온도로부터의 증가된 발열을 가능하게 한다는 것이 또한 밝혀졌다.
- [0110] (현재 팔라듐의 중량 기준 비용이 백금의 비용보다 현저히 더 높기 때문에) 사전 형성된 망간 도핑된 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물을 포함하는, 일 단부에서 복합 산화 촉매 기재의 출구 단부에 의해 한정되는 출구 구역, 예를 들어 제3 촉매 워시코트 구역과 조합하여 제1 촉매 워시코트 구역이 예를 들어, 1.5:1 이상, 예를 들어 바람직한 $10:1 \geq 1.5:1$ 범위 또는 $\geq 2:1$ 의 더 높은 Pt:Pd 중량비를 포함하는 경우, 동등한 기능에 대한 본 발명에 따른 복합 산화 촉매에서 총 백금족 금속 비용의 추가의 감소가 얻어질 수 있음이 이해될 것이다. 발열 성능을 개선하기 위해 이러한 조성물을 포함하는 출구 구역을 갖는 복합 산화 촉매가 실시예 8에 나타나 있으며 이는 출구 구역 또는 부분적으로 출구(제3 촉매 워시코트) 구역을 형성하는 제2 촉매 워시코트 층에서 더 적은 양의 백금족 금속의 사용을 가능하게 할 수 있다.
- [0111] 바람직하게는, 특히 3개 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속은 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함한다. 특히 바람직한 특징에서, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 질량비는 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 질량비보다 크다. 제2 촉매 워시코트 구역 내의 백금족 금속 로딩량과 조합하여, 제2 촉매 워시코트 구역에서의 Pt:Pd 질량비의 이점은 촉매가 탄화수소 슬립 제어, CO 산화 및 산화를 개선한다는 점이다.
- [0112] 이와 관련하여, 예컨대 도 1에 도시된 바와 같이 2개의 구역으로 이루어진 실시 형태 -제조 방법에 의해 임의의 중첩을 가능하게 함(하기 "정의" 섹션 참조) -에서, 바람직하게는 제2 촉매 워시코트 구역은, 바람직하게는 10:1 이상, 5:1 이상, 3:1 이상 또는 2:1 이상의 중량비로, 팔라듐을 포함하는 Pt-풍부 PGM 조성물을 포함한다. 1:1 이상의 Pt:Pd를 포함하는 제1 촉매 워시코트 구역과 조합하여, 이러한 특징은 유리한 것으로 밝혀졌는데, 그 이유는 Pt-단독(즉, 1:0의 Pt:Pd 중량비) 제2 촉매 워시코트 구역이 에이징된 촉매에서 발열 라이트-오프 및 HC 슬립에 해로운 것으로 밝혀졌기 때문이다. 이와 관련하여, 제2 촉매 워시코트 구역에서 Pt에 더하여 Pd의 존재는 제2 촉매 워시코트 구역의 에이징에 대한 안정성을 개선할 수 있으며, 즉 에이징 내내 산화 활성을 유지할 수 있다. 그러나, 망간과 조합하여, 제2 촉매 워시코트 구역에서의 1:0의 Pt:Pd 중량비가 NO 산화에 유리한 것으로 밝혀졌다(실시예 8 및 하기 참조).

- [0113] 3개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 본 발명에 따른 복합 산화 촉매에서, 바람직하게는 백금 대 팔라듐의 질량비는 제1 촉매 워시코트 구역으로부터 제2 촉매 워시코트 구역으로 그리고 제3 촉매 워시코트 구역으로 증가한다. 이는, 예를 들어, 제2 촉매 워시코트 총(7)이 제1 촉매 워시코트 총보다 높은 Pt:Pd 질량비를 갖는, 바람직하게는 1:0의 질량비를 갖는, 즉 오직 Pt만 있고 Pd가 실질적으로 없어서, 제3 촉매 워시코트 구역(3) 내의 제2 촉매 워시코트 총의 단일 총이 기재 상에 배열된 임의의 촉매 워시코트 구역 중 가장 높은 Pt:Pd 비를 갖는, 도 2 및 도 4에 도시된 실시 형태에서 수행될 수 있다. 그러나, 단지 2개의 촉매 워시코트 구역만을 포함하는 복합 산화 촉매와 관련하여 기재된 것과 동일한 지적이 적용되는데, 즉, 제3 촉매 워시코트 구역에 대한 에이징에 대한 안정성은 제1 촉매 워시코트 구역으로부터 제2 촉매 워시코트 구역으로 그리고 제3 촉매 워시코트 구역으로 증가하는 백금 대 팔라듐의 질량비의 바람직한 배열을 여전히 유지하면서, 예컨대 10:1 이상, 5:1 이상, 3:1 이상, 또는 2:1 이상으로 약간의 팔라듐을 포함함으로써 개선될 수 있다. 3-구역 복합 산화 촉매와 관련하여, 제3 촉매 워시코트 구역(3) 내에 망간을 또한 포함하는 것의 이점을 또한 참조한다(실시예 8 및 하기 참조).
- [0114] 더욱이, 4개의 촉매 워시코트 구역을 갖는 복합 산화 촉매에서, 제1 촉매 워시코트 구역 후에 기재 길이 L을 따라 직렬로 배열된 입구 단부에서의 각각의 연속적인 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐 질량비는 직전의 촉매 워시코트 구역보다 크다. 이는, 예를 들어, 제2 촉매 워시코트 총(7)이 제1 촉매 워시코트 총보다 높은 Pt:Pd 질량비를 갖는, 바람직하게는 1:0의 질량비를 갖는, 즉 오직 Pt만 있고 Pd가 실질적으로 없어서, 제3 촉매 워시코트 구역(3) 내의 제2 촉매 워시코트 총의 단일 총이 임의의 촉매 워시코트 구역 중 가장 높은 Pt:Pd 비를 갖는, 도 3 및 도 5에 도시된 실시 형태에서 다시 달성될 수 있다. 그러나, 단지 2개의 촉매 워시코트 구역만을 포함하는 복합 산화 촉매와 관련하여 기재된 것과 동일한 지적이 적용되는데, 즉, 제3 촉매 워시코트 구역에 대한 에이징에 대한 안정성은 제1 촉매 워시코트 구역으로부터 제2 촉매 워시코트 구역으로 그리고 제3 촉매 워시코트 구역으로 증가하는 백금 대 팔라듐의 질량비의 바람직한 배열을 여전히 유지하면서, 예컨대 10:1 이상, 5:1 이상, 3:1 이상, 또는 2:1 이상으로 약간의 팔라듐을 포함함으로써 개선될 수 있다. 4-구역 복합 산화 촉매와 관련하여, 제3 촉매 워시코트 구역(3) 내에 망간을 또한 포함하는 것의 이점을 또한 참조한다(실시예 8 및 하기 참조).
- [0115] - 본 발명에 따른 4-구역 복합 산화 촉매와 관련하여 - "입구 단부에서 제1 촉매 워시코트 구역 후에 기재 길이 L을 따라 직렬로 배열된 각각의 연속적인 촉매 워시코트 구역 내에서 직전의 촉매 워시코트 구역보다 크다"는 특징은 도 3 및 도 5에서 촉매 워시코트 구역의 번호를 매긴 것과는 상이한 순서이다. 즉, 도 3 및 도 5에서, 제1 촉매 워시코트 구역(1)으로부터 워시코트 촉매 구역들의 번호를 매기는 순서는 1→2→4→3이다. 이는 제3 촉매 워시코트 구역(3)이 제2 단부에서 제2 기재 단부(또는 출구 단부)에 의해 한정되기 때문이다. 그러나, "입구 단부에서 제1 촉매 워시코트 구역 후에 기재 길이 L을 따라 직렬로 배열된 각각의 연속적인 촉매 워시코트 구역 내에서 직전의 촉매 워시코트 구역보다 크다"는 특징은, 예를 들어, 제4 촉매 워시코트 구역 내의 Pt:Pd의 질량비가 직전의 제2 촉매 워시코트 구역(2)에서보다 크고, 제3 촉매 워시코트 구역(3) 내의 Pt:Pd의 질량비가 직전의 제4 촉매 워시코트 구역(4)보다 큰 것을 필요로 한다.
- [0116] 바람직하게는, 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속은 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하며, 백금 대 팔라듐의 질량비는 1:1 초과, 바람직하게는 10:1 > 3:2, 예컨대 5:1 > 3:2이다.
- [0117] 전형적으로, 제1 촉매 워시코트 구역 또는 제1 촉매 워시코트 총은 로듐을 포함하지 않는다.
- [0118] 제2 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매 워시코트 총은 로듐을 포함하지 않는 것이 바람직할 수 있다.
- [0119] 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제4 촉매 워시코트 구역은 로듐을 포함하지 않을 수 있다.
- [0120] 본 발명에 따른 복합 산화 촉매에는 로듐이 완전히 부재하는 것이 또한 바람직할 수 있다.
- [0121] 본 발명자들은 또한 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포가 존재하는 경우에 발열 발생이 개선되는 이점이 있을 수 있음을 밝혀내었다. 이는 하기 제목 하에 더 상세히 논의된다.
- [0122] 알칼리 토금속 성분
- [0123] 본 발명에 따른 복합 산화 촉매에서 알칼리토류의 목적은 상기에 논의된 화학 NO_x 촉매 과정에 의한 차후의 방출 및 환원을 위해 NO_x를 저장하는 것이 아님이 이해될 것이다. 이는 알칼리 토금속, 백금족 금속 및 선택적으로 세리아, 도핑된 세리아 또는 세리아 혼합 산화물 성분을 또한 포함할 수 있는 희박 NO_x 트랩(LNT)으로 불리는

특수하게 설계된 촉매의 목적이지만, 이러한 LNT는 특별히 프로그래밍된 엔진 제어 유닛과 조합하여 사용되어야 한다. 이러한 엔진 제어는 NO_x가 LNT 상에 흡수되는 동안의 화학량론적 희박 작동 모드, 및 추가의 환원종, 예컨대 CO 및/또는 탄화수소를 포함하는 풍부한 배기 가스의 펄스가 LNT와 접촉하여, 흡수된 NO_x를 탈착시키고 백금족 금속에 의한 희박 NO_x 촉매 반응을 통해 이를 환원시키는 작동 모드를 작동시킨다. LNT의 사용 시에, 희박/풍부 사이클의 빈도는 약 60초 희박 및 5초 풍부의 순서이다. LNT의 탈황(desulfation)은 덜 빈번하지만 풍부화 기간이 더 길 수 있다. 그러나, 탈황 이벤트의 제어는 또한 특별히 프로그래밍된 엔진 제어 유닛을 필요로 한다.

[0124] 본 발명의 복합 산화 촉매는 적어도 2가지의 중요한 방식에서 LNT와 구별될 수 있다. 첫째로, LNT는, SCR 촉매를 대신에 사용하는, 대형 디젤 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하는 데 사용되지 않는다. 이는 주로, 대형 디젤 차량을 위한 LNT 촉매가 방대하게 커서 필요한 백금족 금속의 비용으로 인해 촉매의 비용이 엄청나게 높아질 것이기 때문이다. 둘째로, 바람직하게는 본 발명의 복합 산화 촉매는 세리아, 도핑된 세리아 또는 세리아 혼합 산화물 또는 복합 산화물 성분을 실질적으로 함유하지 않는다.

[0125] 본 발명의 제1 태양에 따르면, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1의 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함한다. 탄화수소 연료로부터 발열을 발생시키기 위한, 바람직하게는 바륨을 포함하는 알칼리 토금속 성분의 존재는 제1 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속의 양이 대략 7g/ft³ 만큼 감소될 수 있으며 여전히 동일한 활성을 가질 수 있는 정도로 HC 전환을 개선함을 본 발명자들은 밝혀내었다. 제1 촉매 워시코트 구역 내의 비교적 높은 백금족 금속 로딩량은 발열 반응을 신속하게 시작하고 가속하는 한편, 하나 이상의 알칼리 토금속의 존재는, 예를 들어, 소결을 감소시키고 열 내구성을 개선함으로써 PGM을 안정화시킨다고 여겨진다.

[0126] 제1 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 알칼리 토금속 성분은 바람직하게는 바륨(Ba) 또는 스트론튬(Sr), 바람직하게는 Ba이며, 예를 들어 제1 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분은 바륨으로 이루어진다.

[0127] 다른 알칼리토 금속에 비해 바륨을 선호하는 이유는 하기의 제목 "워시코트 층 내의 알칼리 토금속 성분 및/또는 백금족 금속 성분의 불균일한 분포" 하에서 설명된다.

[0128] 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 알칼리 토금속 성분 로딩량은 원소 금속으로서 계산하여 10 내지 100 g/ft³, 바람직하게는 20 내지 80 g/ft³일 수 있다. 너무 많은 알칼리 토금속 성분은 발열 발생에 해로울 수 있다. 이와 관련하여, 백금족 금속(PGM) 성분의 총 질량에 대한 알칼리 토금속 성분의 총 질량의 비는 1:1 내지 1:2, 바람직하게는 1:1 내지 50:80일 수 있다.

[0129] 본 발명의 제6 태양의 방법에 따르면, 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분은 단계 (a)에서 도포된 촉매 워시코트 층 및/또는 단계 (b)의 함침 용액에 존재할 수 있으나, 이는 바람직하게는 본 발명의 제6 태양의 단계 (a)의 촉매 워시코트 층, 예를 들어 제1 촉매 워시코트 층에 존재한다. 이는, 알칼리 토금속 염, 예를 들어, 바륨 염이 단계 (b)의 함침 매질에 존재하는 경우, 함침 매질에서 백금족 금속염의 사용에 바람직한 pH 범위를 사용하여 제어하기가 더 어려울 수 있으며 목표하는 제1 촉매 워시코트 구역으로부터 멀리 위킹(wicking)함으로써 너무 많이 이동할 수 있기 때문이다. 코팅 후에 건조 및 하소된 워시코트에 알칼리 토금속 성분이 존재하는 완성 제품에서 최종 알칼리 토금속 위치에 대해 더 많은 제어가 이용가능하기 때문에, 이러한 대안이 바람직하다.

[0130] 하나 이상의 알칼리 토금속을 포함하는 촉매 워시코트 층, 예를 들어 제1 촉매 워시코트 층이 본 발명의 제6 태양의 단계 (a)에서 도포되고 이러한 촉매 워시코트 층 그 자체가 본 발명의 제6 태양의 단계 (b)에서 하나 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함하는 용액으로 함침되는 경우에, 생성되는 함침된 구역의 조성은 하부의 촉매 워시코트 층 내의 알칼리 토금속 성분의 함량과 함침 용액 내의 함량의 조합이다.

[0131] 제2 촉매 워시코트 구역은 또한, 바람직하게는 바륨을 포함하는 하나 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함할 수 있다. 이는 본 발명의 제6 태양의 단계 (a)의 촉매 워시코트 층, 예를 들어, 제1 촉매 워시코트 층에 존재하거나, 복합 산화 촉매가 제3 촉매 워시코트 구역 또는 제4 촉매 워시코트 구역을 포함하는 경우, 제2 촉매 워시코트 층에 존재하는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분, 바람직하게는 바륨으로부터 유래될 수 있다. 제2 촉매 워시코트 층에 존재하는 하나 이상의 알칼리 토금속 성분은 본 명세서에서 하나 이상의 제2 알칼리 토금속 성분으로 지칭될 수 있다. 제3 촉매 워시코트 층 및 제4 촉매 워시코트 층은 또한 하나 이상의 제2 알칼리 토금속

성분, 바람직하게는 바륨을 포함할 수 있다.

[0132] 본 발명자들은 또한 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포가 존재하는 경우에 적어도 제1 측매 워시코트 구역으로부터의 발열 발생이 개선되는 이점이 있을 수 있음을 밝혀내었다. 이는 하기 제목 하에 더 상세히 논의된다.

[0133] 내화 금속 산화물 지지 재료

[0134] 제1, 제2, 제3 또는 제4 내화 금속 산화물 지지 재료 또는 제1 측매 워시코트 층 및/또는 제2 측매 워시코트 층의 내화 금속 산화물 지지 재료는 각각 일반적으로 알루미나, 마그네시아, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아 및 이들의 둘 이상의 복합 산화물 또는 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 원칙적으로, 임의의 적합한 내화 금속 산화물 지지 재료가 제1 내화 금속 산화물 지지 재료로서 사용될 수 있다. 제1, 제2, 제3 또는 제4 내화 금속 산화물 지지 재료 또는 제1 측매 워시코트 층 또는 제2 측매 워시코트 층의 내화 금속 산화물 지지 재료의 각각의 지지 재료는 서로 동일하거나 서로 상이할 수 있다. 그러나, 도 1에 도시된 복합 산화 측매가 제1 측매 워시코트 구역(1) 및 제2 측매 워시코트 구역(2)을 정의하기 위해 축방향 길이 L_1 까지 제1 단부에서 함침된 길이 L 의 단일 워시코트 층일 수 있는 경우에, 제1 측매 워시코트 구역 및 제2 측매 워시코트 구역 내의 내화 금속 산화물 지지 재료는 동일할 것임이 이해될 것이다.

[0135] 또한, 도 2 내지 도 5에 도시된 3개 및 4개의 측매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제1 측매 워시코트(6)에 사용되는 내화 금속 산화물 지지 재료(들)가 "X"인 경우, 제1 측매 워시코트 구역, 제2 측매 워시코트 구역 및 (존재하는 경우) 제4 측매 워시코트 구역은 제1 측매 워시코트 층(6)의 전체 길이 L_3 의 일부분만을 포함하고, 제1 측매 워시코트 구역, 제2 측매 워시코트 구역 및 (존재하는 경우) 제4 측매 워시코트 구역의 각각은 내화 금속 산화물 지지 재료(들) "X"를 각각 포함할 것이며, 즉 제1 내화 금속 산화물 지지 재료(들), 제2 내화 금속 산화물 지지 재료(들) 및 (존재하는 경우) 제4 내화 금속 산화물 지지 재료(들)는 동일할 것이다. 유사하게, 도 2 내지 도 5에 도시된 실시 형태에서의 제2 측매 워시코트 층(7)이 내화 금속 산화물 지지 재료(들) "Y"를 포함하는 경우, 중첩 영역을 포함하는, 제3 측매 워시코트 구역 및 존재하는 경우 제2 측매 워시코트 구역 또는 제4 측매 워시코트 구역은 제2 측매 워시코트 층(7)의 전체 길이 L_4 의 일부분만을 포함하며, 따라서 이들 구역의 각각은 내화 금속 산화물 지지 재료(들) "Y"를 포함할 것이다.

[0136] 내화 금속 산화물 지지 재료는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 세리아 및 복합 산화물 또는 이들의 둘 이상의 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 알루미나, 실리카 및 지르코니아 및 이들의 둘 이상의 복합 산화물 또는 혼합 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 혼합 산화물 또는 복합 산화물은 실리카-알루미나 및 세리아-지르코니아, 가장 바람직하게는 실리카-알루미나를 포함한다. 바람직하게는, 내화 금속 산화물 지지 재료는 세리아, 또는 세리아를 포함하는 혼합 산화물 또는 복합 산화물을 포함하지 않는다. 더욱 바람직하게는, 내화 산화물은 알루미나, 실리카 및 실리카-알루미나로 이루어진 군으로부터 선택된다. 내화 산화물은 알루미나일 수 있다. 내화 산화물은 실리카일 수 있다. 내화 산화물은 실리카-알루미나일 수 있다.

[0137] 제1 측매 워시코트 구역이 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함하기 때문에, 바람직하게는, 제1 측매 워시코트 구역 또는 하부의 측매 워시코트의 제1 내화 금속 산화물 지지 재료는 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나를 포함하거나 또는 본질적으로 이루어진다. 헤테로원자 성분은 전형적으로 규소, 망간(하기 참조), 마그네슘, 바륨, 란타늄, 세륨, 티타늄, 또는 지르코늄 또는 이들의 둘 이상의 조합을 포함한다. 헤테로원자 성분은 규소의 산화물, 망간의 산화물, 마그네슘의 산화물, 바륨의 산화물, 란타늄의 산화물, 세륨의 산화물, 티타늄의 산화물 또는 지르코늄의 산화물을 포함하거나, 이로 본질적으로 이루어지거나 또는 이로 이루어질 수 있다. 더욱 바람직하게는, 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나는 실리카로 도핑된 알루미나 또는 산화마그네슘으로 도핑된 알루미나 또는 산화망간으로 도핑된 알루미나이다. 더욱 더 바람직하게는, 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나는 실리카로 도핑된 알루미나이다. 헤테로원자 성분으로 도핑된 알루미나는 당업계에 공지된 방법을 사용하여, 또는 예를 들어 미국 특허 제5,045,519호에 기재된 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0138] 도편트의 포함은 내화 금속 산화물 지지 재료를 안정화하거나 지지된 백금족 금속의 측매 반응을 촉진할 수 있다. 전형적으로, 도편트는 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 규소(Si), 이트륨(Y), 란타늄(La), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 네오디뮴(Nd), 바륨(Ba) 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 일반적으로, 도편트는 내화 금속 산화물(즉, 내화 금속 산화물의 양이온)과 상이하다. 따라서, 예를 들어, 내화 금속 산화

물이 티타니아인 경우, 도편트는 티타늄 또는 그의 산화물이 아니다.

[0139] 내화 금속 산화물 지지 재료가 도편트로 도핑된 경우, 전형적으로 내화 금속 산화물 지지 재료는 0.1 내지 10 중량%의 도편트의 총량을 포함한다. 도편트의 총량은 0.25 내지 7 중량%, 더 바람직하게는 2.5 내지 6.0 중량%인 것이 바람직하다. 바람직하게는 도편트는 실리카인데, 그 이유는 백금족 금속 및 알칼리 토금속과 조합하여 그러한 지지 재료를 포함하는 산화 촉매가 CO 및 탄화수소 산화와 같은 산화 반응을 촉진하기 때문이다.

[0140] 내화 금속 산화물 지지 재료가 실리카-알루미나인 경우, 일반적으로 내화 산화물은 20 내지 95 중량%의 알루미나 및 5 내지 80 중량%의 실리카(예를 들어, 50 내지 95 중량%의 알루미나 및 5 내지 50 중량%의 알루미나, 바람직하게는 35 내지 80 중량%의 알루미나 및 20 내지 65 중량%의 실리카(예를 들어, 55 내지 80 중량%의 알루미나 및 20 내지 45 중량%의 실리카), 더욱 더 바람직하게는 45 내지 75 중량%의 알루미나 및 25 내지 55 중량%의 실리카로 본질적으로 이루어진다. 실리카 함량이 더 높은, 예를 들어, 실리카 함량이 대략 30 중량%인 실리카-알루미나는 전체로서의 복합 산화 촉매에 더 큰 황 내성(sulfur tolerance)을 제공할 수 있다.

[0141] 내화 산화물이 세리아-지르코니아인 경우, 일반적으로 내화 산화물은 20 내지 95 중량%의 세리아 및 5 내지 80 중량%의 지르코니아(예를 들어, 50 내지 95 중량%의 세리아 및 5 내지 50 중량%의 지르코니아), 바람직하게는 35 내지 80 중량%의 세리아 및 20 내지 65 중량%의 지르코니아(예를 들어, 55 내지 80 중량%의 세리아 및 20 내지 45 중량%의 지르코니아), 더욱 더 바람직하게는 45 내지 75 중량%의 세리아 및 25 내지 55 중량%의 지르코니아로 본질적으로 이루어진다.

[0142] 전형적으로, 제1 촉매 워시코트 층 및 제2 촉매 워시코트 층은 0.1 내지 3.5 g in^{-3} (예를 들어 0.25 내지 3.0 g in^{-3}), 바람직하게는 0.3 내지 2.5 g in^{-3} , 더욱 더 바람직하게는 0.5 내지 2.0 g in^{-3} , 더욱 더 바람직하게는 0.6 내지 1.75 g in^{-3} (예를 들어, 0.75 내지 1.5 g in^{-3})의 양의 제1 내화 금속 산화물 지지 재료를 포함한다.

[0143] 일반적으로, 본 발명에 사용하기 위한 내화 금속 산화물 지지 재료는 미립자 형태이다. 제1 지지 재료는 (통상적인 레이저 회절 기술에 의해 결정할 때) D_{90} 입자 크기가 $50 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $20 \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 내화 금속 산화물 지지 재료의 입자 크기 분포는 기재에 대한 접착에 도움이 되도록 선택된다. 입자는 일반적으로 밀링에 의해 얻어진다.

[0144] 또한, 제1, 제2, 제3 또는 제4 내화 금속 산화물 지지 재료 및/또는 제1 촉매 워시코트 또는 제2 촉매 워시코트의 내화 금속 산화물 지지 재료의 각각 내의 각각의 지지 재료는 탄화수소 흡착제를 포함할 수 있거나, 포함하지 않을 수 있거나, 그로 본질적으로 이루어질 수 있다. 탄화수소 흡착제는 제올라이트, 활성탄, 다공성 흑연 및 이들의 둘 이상의 조합으로부터 선택될 수 있다. 존재하는 경우, 탄화수소 흡착제는 제올라이트, 가장 바람직하게는 알루미노실리케이트 제올라이트인 것이 바람직하다.

[0145] 지지 재료가 탄화수소 흡착제를 포함하는 경우, 전형적으로 탄화수소 흡착제의 총량은 0.05 내지 3.00 g in^{-3} , 특히 0.10 내지 2.00 g in^{-3} (예를 들어 0.2 내지 0.8 g in^{-3})이다.

[0146] 탄화수소 흡착제가 제올라이트인 경우, 바람직하게는 각각의 제올라이트는 중간 기공 제올라이트(예를 들어, 10 개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트) 또는 큰 기공 제올라이트(예를 들어, 12개의 사면체 원자의 최대 고리 크기를 갖는 제올라이트)이다.

[0147] 적합한 제올라이트 또는 제올라이트 유형의 예에는 포자사이트(FAU), 클리노프틸로라이트, 모데나이트, 실리칼라이트(MFI), 페리에라이트, 제올라이트 X(FAU), 제올라이트 Y(FAU), 초안정 제올라이트 Y(FAU), AEI 제올라이트, ZSM-5 제올라이트, ZSM-12 제올라이트(MTW), ZSM-20 제올라이트, ZSM-34 제올라이트, CHA 제올라이트, SSZ-13 제올라이트, SAPO-5 제올라이트(AFI), 오프레타이트, 베타 제올라이트 또는 구리 CHA 제올라이트가 포함된다. 존재하는 경우, 제올라이트는 바람직하게는 ZSM-5(중간 기공 제올라이트), 베타 제올라이트(큰 기공 제올라이트) 또는 Y 제올라이트(큰 기공 제올라이트)이다. 존재하는 경우, Y 제올라이트 또는 베타 제올라이트가 바람직하며, 베타 제올라이트가 가장 바람직하다.

[0148] 그러나, 본 발명에 따르면, 산화 촉매(어떠한 인 및/또는 아연 가드층도 포함하지 않음, 이러한 특징의 설명에 대해서는 하기 참조)는 탄화수소 흡착제, 특히 제올라이트를 전혀 포함하지 않는 것이 바람직한데, 그 이유는 제올라이트가 발열 발생 이벤트 동안 열수 분해됨으로 인해 그의 포함이 덜 바람직하기 때문이다. 대형 차량을 위한 산화 촉매에 탄화수소 흡착제를 포함하는 것은 또한 덜 필요한데, 그 이유는 전체 사이클 탄화수소 전환을 개선하기 위해 탄화수소 흡착이 바람직한 온도 미만에서 사용 시에는 대형 디젤 엔진으로부터 방출되는 배기 가

스 온도가 거의 변동하지 않기 때문이다.

[0149] 촉매 워시코트 구역 길이

도 1에 도시된 바와 같이, 단지 2개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제1 촉매 워시코트 구역의 길이는 총 기재 길이의 50% 미만, 바람직하게는 20 내지 40%일 수 있다.

그러나, 도 2 내지 도 5 중 어느 하나에 도시된 것과 같이, 3개 또는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제1 워시코트 구역의 길이는 총 기재 길이(L)의 15 내지 35%일 수 있다.

도 2 내지 도 5 중 어느 하나에 도시된 것과 같이, 3개 또는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제1 촉매 워시코트 총(6)과 제2 촉매 워시코트 총(7)의 중첩 영역의 길이, 즉, 도 2 및 도 4에서 제2 촉매 워시코트 구역의 길이 또는 도 3 및 도 5에서 제4 촉매 워시코트 구역의 길이는 총 기재 길이(L)의 10 내지 40%, 바람직하게는 10 내지 30%일 수 있다.

도 2 내지 도 5 중 어느 하나에 도시된 것과 같이, 3개 또는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 제3 촉매 워시코트 구역의 길이는 총 기재 길이(L)의 10 내지 40%, 더 바람직하게는 15 내지 35%, 예를 들어 총 기재 길이(L)의 20 내지 30%일 수 있다.

도 3 및 도 5에 도시된 것과 같이, 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 실시 형태에서, 도 3 및 도 5의 제2 촉매 워시코트 구역은 총 기재 길이(L)의 1 내지 40%, 바람직하게는 5 내지 30%일 수 있다.

특히 바람직한 실시 형태에서, 입구 촉매 워시코트 총(6)은 기재 상에 대략 80% L의 길이로 먼저 코팅되고, 이어서 출구 촉매 워시코트 총(7)이 기재 상에 대략 50%의 길이로 코팅되며, 즉, 촉매 워시코트 총(6)이 30% L만큼 중첩된다. 제1 워시코트 구역의 길이는 총 기재 길이(L)의 15 내지 35%일 수 있다.

기재 길이는 변할 수 있기 때문에, 제1 촉매 워시코트 구역, 제2 촉매 워시코트 구역 및, 존재하는 경우, 제3 촉매 워시코트 구역 및 제4 촉매 워시코트 구역의 길이를 총 축방향 기재 길이에 대한 그의 축방향 길이로, 즉 백분율 또는 분율로 지칭하는 것이 일반적으로 더 유용하다. 일반적으로, 본 발명에서 적용되는 기재는 길이가 3 내지 6 인치이며, 더 전형적으로는 4 내지 6 인치이다. 따라서, 퍼센트 구역 길이 x 총 기재 길이(L)를 참조하여 워시코트 총 길이 또는 워시코트 구역 길이를 지칭하는 것이 가능하다.

[0157] 워시코트 총 내의 알칼리 토금속 성분 및/또는 백금족 금속 성분의 불균일한 분포

이러한 태양은 도 6 및 도 7에 예시되며, 상기 도면의 간단한 설명에 간략하게 기재된 바와 같다.

본 발명의 제1 태양에서, 제1 촉매 워시코트 구역은 전자 프로브 마이크로분석(EPMA)에 의해 결정할 때 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 가질 수 있으며, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 제1 알칼리 토금속 성분의 농도는 EPMA에 의해 결정할 때 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소한다.

하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 수직 분포가 단일 총 내에서 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 더 적은 수의 총 또는 단일 총을 사용함으로써 촉매의 총들을 통한 이들 성분의 불균일한 수직 분포를 달성하기 위한 적층과 관련된 이득이 얻어질 수 있다.

본 발명의 복합 산화 촉매에서, 제1 촉매 워시코트 구역은, 선택적으로 단일 총, 예를 들어, 제1 촉매 워시코트 총과 같은 촉매 워시코트 총에서, 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 가질 수 있다(즉, 촉매 총은 복수의 총을 포함하지 않는다).

바람직하게는, 촉매 워시코트 총은 그의 두께(즉, 기재의 표면에 수직인 방향은 촉매 총의 두께를 나타냄)를 통해 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 알칼리 토금속 성분, 가장 바람직하게는 하나 이상의 백금족 금속 성분과 하나 이상의 알칼리 토금속 성분 둘 모두의 불균일한 분포를 가질 수 있다.

전형적으로, 촉매 워시코트 총은 제1 표면 및 제2 표면을 갖는다. 일반적으로, 제1 표면은 제2 표면에 평행하다(예컨대, 실질적으로 평행하다)(즉, 제1 표면을 포함하는 평면이 제2 표면을 포함하는 평면에 평행하다). 제1 표면 및 제2 표면은 전형적으로 기재의 표면에 평행하다. 따라서, 기재의 표면에 수직인 방향은 또한 제1 표면 및/또는 제2 표면에 수직이다.

제1 표면과 제2 표면 사이의 수직 거리는 일반적으로 촉매 워시코트 총의 두께이다.

제1 표면은 촉매 총의 노출된 표면일 수 있거나, 또는 추가 총(예를 들어, 제2 총)이 제1 표면 상에 배치되거나

지지될 수 있다. 제1 표면은 일반적으로 촉매 층의 상부 면에 있다(즉, 상부 표면이다). 노출이란, 제1 표면이 다른 재료에 의해 완전히 또는 실질적으로 덮이지 않으며, 전형적으로 촉매를 통과하는 배기 가스가 제2 표면 전에 제1 표면과 접촉하게 되는 것을 의미한다.

[0166] 제2 표면은 촉매 워시코트 층의 노출된 표면이 아니다. 일반적으로, 제2 표면은 기재의 표면 및/또는 다른 층의 표면과 직접 접촉한다. 따라서, 제2 표면은 일반적으로 촉매 워시코트 층의 밑면이다(즉, 하부 표면 또는 최저 표면이다).

[0167] 바람직하게는, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 양은 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소한다(즉, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 양은 제1 표면으로부터 제2 표면으로 감소한다). 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 양은 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 연속적으로 감소하거나 불연속적으로 감소할 수 있으며, 바람직하게는 연속적으로 감소할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 제1 촉매 워시코트 구역이 촉매 워시코트 층인 단일 층을 포함하는 경우, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 양은 촉매 워시코트 층의 노출된 표면으로부터 기재의 표면을 향해 감소한다.

[0168] 촉매 워시코트 층은 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 양의 선형 또는 비선형 감소율(즉, 제1 표면으로부터 제2 표면으로의 수직 방향으로 제1 백금족 금속의 양의 선형 또는 비선형 감소율)을 가질 수 있다.

[0169] 전형적으로, (예를 들어, 촉매 워시코트 층의) 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 총량의 60% 이상이 제1 표면과 제2 표면 사이의 중간인(예를 들어, 제1 표면과 제2 표면 사이의 수직 거리의 50%) 촉매 워시코트 층의 지점 또는 평면과 제1 표면 사이에 분포될 수 있다. 평면은 전형적으로 제1 표면에 평행하다. 이와 관련하여 "사이의 중간"이라는 언급은 일반적으로 제1 표면과 제2 표면 사이의 평균 중간 거리를 지칭한다. (예를 들어, 촉매 워시코트 층의) 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 총량의 70% 이상, 더 바람직하게는 75% 이상, 예를 들어 80% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90% 이상이 제1 표면과 제2 표면 사이의 중간인 촉매 워시코트 층의 지점 또는 평면과 제1 표면 사이에 분포될 수 있는 것이 바람직하다.

[0170] 일반적으로, (예를 들어, 촉매 워시코트 층의) 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 총량의 60% 이상이 제1 표면과 제2 표면 사이의 수직 거리의 25%인 촉매 워시코트 층의 지점 또는 평면과 제1 표면 사이에 분포될 수 있다. 평면은 전형적으로 제1 표면에 평행하다. (예를 들어, 촉매 워시코트 층의) 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 총량의 70% 이상, 더 바람직하게는 75% 이상, 예를 들어 80% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90% 이상이 제1 표면과 제2 표면 사이의 수직 거리의 25%인 촉매 워시코트 층의 지점 또는 평면과 제1 표면 사이에 분포될 수 있는 것이 바람직하다.

[0171] (예를 들어, 촉매 워시코트 층의) 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 총량의 60% 이상이 제1 표면과 제2 표면 사이의 수직 거리의 10%인 촉매 워시코트 층의 지점 또는 평면과 제1 표면 사이에 분포될 수 있다. 평면은 전형적으로 제1 표면에 평행하다. (예를 들어, 촉매 워시코트 층의) 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 총량의 70% 이상, 더 바람직하게는 75% 이상, 예를 들어 80% 이상, 더욱 더 바람직하게는 90% 이상이 제1 표면과 제2 표면 사이의 수직 거리의 10%인 촉매 워시코트 층의 지점 또는 평면과 제1 표면 사이에 분포될 수 있는 것이 바람직하다.

[0172] 기재의 표면에 수직인 방향으로의 제1 백금족 금속의 불균일한 분포는, 일반적으로, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 점진적인(graded) 분포일 수 있다. 대안적으로, 기재의 표면에 수직인 방향으로의 제1 백금족 금속의 불균일한 분포는 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 계단식(stepwise) 분포일 수 있다.

[0173] 촉매 워시코트 층은 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 균일한 수평 분포 또는 불균일한 수평 분포를 가질 수 있다.

[0174] 전형적으로, 기재의 표면(즉, 종방향 평면)에 평행하고 기재의 중심 종축에 수직인 방향(즉, 기재의 입구 단부면 및/또는 출구 단부 면에 평행한 방향)으로의 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 분포는 균일하거나 불균일하다. 기재의 표면에 평행하고 기재의 중심 종축에 수직인 방향으로의 제1 백금족 금속의 분포는 균일한 것이 바람직하다.

[0175] 일반적으로, 기재의 표면(즉, 종방향 평면)에 평행하고 기재의 중심 종축에 평행인 방향(즉, 기재의 입구 단부

면 및/또는 출구 단부 면에 수직한 방향)으로의 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 분포는 균일하거나 불균일할 수 있다. 기재의 표면에 평행하고 기재의 중심 종축에 평행한 방향으로의 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 분포는 균일한 것이 바람직하다.

[0176] 기재의 표면에 수직인 방향으로 제1 측매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/ 또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 얻는 방법은 하나 이상의 백금족 금속 및 제1 내화 금속 산화물 지지 재료를 포함하는 워시코트 코팅에 함침된 하나 이상의 백금족 금속 성분의 용질 염의 일반적인 열 견조이며, 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분은 워시코트 코팅에 존재하고/하거나 하나 이상의 백금족 금속 성분의 용질 염과 함께 함침 매질 내에 용질 염으로서 존재한다. 바람직하게는, 제1 알칼리 토금속 성분은 하나 이상의 백금족 금속 성분이 함침된 워시코트 코팅에 존재한다. 함침은, 예를 들어 문헌[Chapter 2.3 of Heck et al., "Catalytic Air Pollution Control - Commercial Technology", third edition (2009), John Wiley & Sons, Inc.]에서 논의된 일반 상식 기술이다. 이러한 참조 챕터는 또한 열 견조 및 하소를 논의한다. 본 발명자들은 기재의 표면에 수직인 방향으로 잘 분산된 알칼리 토금속 입자를 형성하는 대안적인 견조 방법인 동결 견조(예를 들어, 국제특허 공개 WO 2009/080155호 참조)는 덜 유용한 발열을 생성함을 밝혀내었다. 추가의 설명은 하기의 제목 "제조 방법" 하에서 찾을 수 있다.

[0177] 알칼리 토금속 금속은 바륨인 것이 바람직하다. 본 발명자들은 비-바륨 알칼리 토금속을, 예를 들어 그의 아세테이트로서 사용하면, 비-바륨 알칼리 토금속 염이 견조 단계에서 덜 이동성이어서, 스트론튬, 칼슘 또는 마그네슘과 같은 알칼리 토금속 염에 대해서와 같은 불균일한 분포를 형성하지 않는 경향이 있음을 밝혀내었다. 본 출원인은 측매 워시코트 층의 상부 표면에서, 예를 들어 소위 "크러스트"(crust)에서 백금족 금속, 특히 팔라듐, 및 바륨의 존재가 본 발명의 복합 산화 측매의 주된 의도인 발열 발생 기능에 유익하다고 여긴다. 따라서, 바람직하게는, EPMA에 의해 결정할 때 기재의 표면에 수직인 방향으로의 바륨 성분의 불균일한 분포가 존재하는 것에 더하여, 바륨 성분의 농도는 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소하며, 또한 팔라듐의 농도는 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소한다.

인 및/또는 아연 가드층

[0179] 본 명세서의 도입부에 설명된 바와 같이, 대형 차량용 윤활제는 아연 및/또는 인을 포함하는 첨가제의 함량이 비교적 높다. 그 결과, 사용 중일 때, 차량 사용 수명에 걸쳐, 대형 차량의 배기 시스템 내의 측매는 비교적 많은 양의 아연 및/또는 인 화합물에 노출된다. 본 출원의 발명자들은 차량 수명(약 백만 킬로미터)의 종료 시점의 차량 유로 6 대형 디젤 엔진의 하류에서 배기 시스템에 배치된 제1 측매화된 기재인 산화 측매를 분석하였으며, 기재 입구 단부로부터 측정된 코팅된 기재의 처음 1/4에서 산화 측매 상에 1.0 내지 1.5 중량% 사이의 인이 존재함을 발견하였다.

[0180] 본 발명에서, 제1 측매 워시코트 구역은 기재 상에서 백금족 금속의 로딩량이 가장 높고, 사용 중일 때 입구 단부에 상응하는 제1 기재 단부에서 한정되는 구역 내에 존재한다. 본 발명에 따르면, 백금과 팔라듐의 백금-풍부 조합에서 백금족 금속의 가장 높은 로딩량은 배기 가스에 존재하는 탄화수소의 증가된 양으로부터 발열을 발생시키기 위한 복합 산화 측매의 핵심 특징이다. 따라서, 복합 산화 측매의 입구 단부로 들어가는 배기 가스 중의 측매독 아연 및/또는 인의 존재는, 원하는 발열 온도를 달성하기 위하여 추가의 탄화수소를 필요로 하여 차량 연료 경제성을 간접적으로 감소시킴으로써; 및/또는 동일한 워시코트 조성물로 균질하게 코팅된 산화 측매에 비해 탄화수소 라이트-오프 온도, 즉 측매가 활성화되어 탄화수소를 산화시켜 발열을 발생시키기 시작하는 온도를 증가시킴으로써, 탄화수소로부터 발열을 발생시키는 측매의 활성을 감소시키는 데 불균형한 영향을 미칠 수 있다(하기 실시예 4, 실시예 5 및 실시예 6 참조). 따라서, 특정 발열이 발생될 것으로 보통 예상되는 비교적 낮은 온도에서 배기 가스 내로 도입되는 탄화수소는 더 낮은 발열 및 증가된 탄화수소 슬립 및 따라서 대기 중으로의 더 높은 탄화수소 방출 및/또는 하류 배기 시스템 구성요소 또는 공정의 탄화수소 파울링 및/또는 온보드 진단(on-board diagnostic, OBD) 고장 모드를 초래할 수 있다.

[0181] 본 출원의 발명자들은 충분한 로딩량(워시코트 층 두께와 상관됨)으로 제1 측매 워시코트 구역 상에 오버레이어로서 워시코트 층을 배치함으로써, 복합 산화 측매 기능에 대한 인 및/또는 아연 화합물의 중독 효과를 감소시키거나 방지하는 방법을 연구하였는데, 이러한 방법에서, 선택적으로 워시코트는 충분한 평균 기공 크기 직경의 미립자 금속 산화물을 함유하고/하거나 생성되는 워시코트는 충분한 평균 입자간 기공 크기를 갖고, 인 및/또는 아연 화합물과 하부의 제1 측매 워시코트 구역의 접촉이 방지되거나 감소될 수 있고, 하부의 제1 측매 워시코트 구역으로의 배기 가스의 물질 전달 접근을 유지하면서 그러한 추가 특징을 사용하지 않는 측매보다 더 높은 비

율의 신규 촉매 활성이 촉매 사용 동안 유지된다.

[0182] 따라서, 바람직한 배열에서, 본 발명의 제1 태양에 따른 복합 산화물 촉매는 사용 중일 때 하부의 제1 촉매 위시코드 구역의 적어도 일부를 인 및/또는 아연 중독으로부터 보호하기 위해 제1 기재 단부로부터 축방향으로 연장되는 워시코드 오버레이어를 포함하고, 이러한 워시코드 오버레이어는 0.8 g/in^3 이상의 미립자 금속 산화물로 딩량을 포함한다.

[0183] 본 출원인의 연구에서는 워시코드 오버레이어의 깊이가 인 및/또는 아연 화합물에 대한 가드층으로서의 원하는 기능을 달성하는 데 중요한 것으로 보이는 것으로 나타났는데, 그 이유는 0.5 g/in^3 의 워시코드 오버레이어의 비교적 낮은 로딩량은 1.0 g/in^3 의 워시코드 오버레이어 로딩량만큼 효과적이지 않은 것으로 밝혀졌기 때문이다 (하기 실시예 4, 실시예 5 및 실시예 6 참조).

[0184] 워시코드 오버레이어는 미립자 금속 산화물로 본질적으로 이루어질 수 있으며, 워시코드 오버레이어는 예를 들어 분말 유동을 처리하는 데 도움을 주기 위한 소정 결합제 또는 첨가제, 워시코드 레올로지 개질제 등을 포함할 수 있다. 즉, 바륨 또는 하나 이상의 백금족 금속과 같은 촉매 성분이 복합 산화 촉매의 제조 동안 하층으로부터 워시코드 오버레이어 내로 위킹 또는 이동할 수 있지만, 미립자 금속 산화물은, 예를 들어, 그러한 금속을 포함하지 않는 워시코드에서 코팅되며, 그러한 금속이 워시코드 오버레이어에 진입하도록 의도되지 않는다. 이와 관련하여, 상기에 사용된 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은 임의의 그러한 금속이 워시코드 오버레이어 내로 의도치 않게 이동하는 최종 제품을 포함하고자 한다.

[0185] 전형적으로, 워시코드 오버레이어는 미립자 금속 산화물의 로딩량이 0.8 내지 3.5 g in^{-3} , 바람직하게는 0.9 내지 2.5 g in^{-3} , 더욱 더 바람직하게는 1.0 내지 2.0 g in^{-3} , 예컨대 1.1 내지 1.75 g in^{-3} 이다.

[0186] 바람직하게는, 워시코드 오버레이어는 제1 촉매 워시코드 구역의 워시코드 상에 직접 코팅된다. 그러나, 바람직한 배열의 제1 촉매 워시코드 구역과 워시코드 오버레이어 사이에 하나 이상의 워시코드 층이 있는 것이 본 발명의 범주 내에 있다.

[0187] 선택적인 점선 특징부 "G"로 표시되는 가드층 특징부의 적용은 일반적으로 본 발명의 모든 실시 형태에 적용가능하며, 따라서 도 1 내지 도 5에 개시된 실시예에 구체적으로 나타낸 바와 같이 본 발명의 각각의 그리고 모든 실시 형태와 용이하게 조합가능하다는 것이 이해될 것이다.

[0188] 워시코드 오버레이어는 하기의 추가의 선택적인 특징 중 하나 이상을 포함할 수 있다:

[0189] (a) 워시코드 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 평균 기공 직경이 10 nm 이상이고/이거나 워시코드 오버레이어는 평균 입자간 기공 직경이 10 nm 이상이고;

[0190] (b) 워시코드 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 이들의 임의의 둘 이상의 혼합 또는 복합 산화물 또는 알루미노실리케이트 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 바람직하게는, 미립자 금속 산화물은 실리카-도핑된 알루미나 또는 평균 기공 직경이 15 nm 이상인 알루미나이고;

[0191] (c) 워시코드 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과이고;

[0192] (d) 워시코드 오버레이어는 제1 기재 단부로부터 상기 하부의 제1 촉매 워시코드 층의 축방향 길이의 최대 150%에 대해 축방향으로 연장되므로, 대형 디젤 엔진의 배기 시스템에 사용될 때 하부의 제1 촉매 워시코드 구역의 축방향 길이의 50% 초과, 예컨대 그의 축방향 길이의 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과, 90% 초과 또는 100% 초과 또는 최대 120%에 대해 그를 인 및/또는 아연 중독으로부터 보호하고;

[0193] (e) 워시코드 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 백금 또는 1:1 초과의 Pt:Pd 중량비의 백금과 팔라듐의 조합인 백금족 금속을 지지하고, 선택적으로 워시코드 오버레이어 내의 백금족 금속 로딩량은 1 내지 35 gft^{-3} 이다. 백금족 금속은 워시코드 오버레이어 내로 의도적으로 도입된다.

[0194] 미립자 금속 산화물은 평균 기공 직경 및 입자간 기공 직경 중 하나 또는 둘 모두가 10 nm 이상일 수 있다. 바람직하게는 평균 기공 직경 또는 입자간 기공 직경은 12 nm 이상 또는 15 nm 이상이다. 출원인은 미립자 금속 산화물의 소정 파라미터가 하부의 제1 촉매 워시코드 구역의 탄화수소 산화 활성을 바람직하지 않게 감소시킬 수 있음을 밝혀내었다. 따라서, 본 출원인이 워시코드 오버레이어에 사용하기 위한 가능한 미립자 금속 산화물

로서 콜로이드 실리카(루독스(Ludox)TM)를 시험하였을 때, 워시코트 층은 하부의 제1 측매 워시코트 층의 산화 기능을 유지하기에 불충분하게 다공성이고 충분히 투과성인 것으로 밝혀졌다. 즉, 미립자 금속 산화물로서 콜로이드 실리카를 포함하는 복합 산화 측매에서의 탄화수소 산화는 가스 물질 전달이 제한되었다. 콜로이드 실리카의 더 낮은 로딩량은 물질 전달을 개선할 수 있지만, 워시코트 오버레이어의 보호 효과가 불충분할 것으로 예상되었다(예를 들어, 상기에서 논의된 0.8 g/in³ 이상의 워시코트 로딩량 한계). 따라서, 복합 산화 측매의 주된 탄화수소 산화 기능을 더 잘 유지하기 위하여, 미립자 금속 산화물은 평균 기공 직경이 10 nm 이상이고/거나 워시코트 오버레이어는 평균 입자간 기공 직경이 10 nm 이상이다.

[0195] 지지된 백금족 금속이 없는 워시코트 오버레이어를 특징으로 하는 실시 형태에서, 본 출원의 발명자들은 평균 기공 직경이 비교적 낮은 소정 미립자 금속 산화물, 예를 들어 8 nm의 신규 평균 기공 직경을 갖는 미립자 세리아가 본 발명에서 효과적일 수 있음을 밝혀내었다. 그러나, 바람직하게는, 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 평균 기공 직경이 10 nm 이상이고/거나, 워시코트 오버레이어는 평균 입자간 기공 직경이 10 nm 이상이고 바람직하게는 평균 기공 직경이 10 nm 이상이다. 즉, 평균 기공 직경이 본질적으로 낮은 미립자 금속 산화물, 예를 들어 세리아 재료는 워시코트 층 내의 평균 입자간 기공 직경이 10 nm 이상이 되도록 적절한 입자 크기 분포를 선택함으로써 본 발명에 적용될 수 있다(또한 하기 참조).

[0196] 워시코트 오버레이어의 평균 입자간 기공 직경은 수은 다공도측정법에 의해 결정될 수 있다.

[0197] 미립자 금속 산화물의 평균 기공 직경은 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joyner-Halenda, BJH) 방법을 사용하여 N₂ 흡착-탈착 등온선에 의해 결정될 수 있다.

[0198] 미립자 금속 산화물이 이중 모드(bimodal) 기공 직경을 갖는 경우, 2개의 모드 중 적어도 하나가 10 nm 이상의 입자 직경보다 큰 경우에 그 요건이 충족된다. 의구심을 피하기 위해, 실리카로 도핑된 바람직한 미립자 내화 금속 산화물 알루미나가 이 단락에서 적어도 일반적인 정의를 충족시킨다.

[0199] 알루미노실리케이트 제올라이트는 일반적으로 10 nm 이상의 평균 기공 직경의 요건을 충족시키지 못한다. 입자 간 기공 직경이 10 nm 이상인 특징은 입자 크기, 즉 입자 크기 분포의 적절한 선택에 의해 얻어질 수 있다. 콜로이드 실리카와 관련하여 전술된 바와 같이, 워시코트의 입자가 너무 미세한 경우에는, 입자간 기공이 너무 작아서 하부의 제1 측매 워시코트 층과의 배기 가스의 물질 전달을 유지할 수 없다. 입자 크기의 적절한 선택에 의해, 10 nm 이상의 입자간 기공 직경의 바람직한 조건을 충족시키기에 적절한 크기의 입자들 사이의 입자간 기공을 얻는 것이 가능하다.

[0200] 예를 들어, 미립자 금속 산화물의 입자는 D90이 100 마이크로미터 미만일 수 있다. 미립자 금속 산화물의 입자는 바람직하게는 D90이 75 마이크로미터 미만, 예를 들어 50 마이크로미터 미만(예를 들어, 30 마이크로미터 미만), 더욱 바람직하게는 20 마이크로미터 미만, 예컨대 15 마이크로미터 미만일 수 있다. 내화 산화물이 더 작은 D90을 갖는 경우, 더 우수한 패킹 및 접착성이 얻어질 수 있다.

[0201] 당업계에 공지된 바와 같이, D90은 분포 내의 입자의 90%가 이러한 값 미만의 입자 크기를 갖는 입자 크기의 값이다. 의구심을 피하기 위해, 부피-기반 기술이며(즉, D90은 또한 D_v90(또한 D_{v,0.90})으로 지칭될 수 있음) 수학적 미(Mie) 이론 모델을 적용하여 입자 크기 분포를 결정하는 맬번 마스터사이저(Malvern Mastersizer) 2000TM을 사용하여 레이저 회절 입자 크기 분석(Diffraction Particle Size Analysis)에 의해 d90 측정치가 얻어질 수 있다.

[0202] 전형적으로, 미립자 금속 산화물의 입자는 D90이 0.1 마이크로미터 초파이다. 미립자 금속 산화물의 입자는 D90이 1.0 마이크로미터 초파, 예를 들어 5.0 마이크로미터 초파인 것이 바람직하다.

[0203] 바람직한 배열에 따라 가드층 워시코트 오버레이어에 사용하는 데 필요한 조건을 충족시키고 본 발명에 적용되는 미립자 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 이들의 임의의 둘 이상의 혼합 또는 복합 산화물, 예를 들어 실리카-도핑된 티타니아, 세리아-지르코니아 혼합 산화물, 바람직한 실리카-도핑된 알루미나 또는 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함한다. 예를 들어, 미립자 금속 산화물은 알루미나, 세리아, 실리카 도핑된 알루미나, 티타니아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 세리아-알루미나, 세리아-알루미나, 세리아-지르코니아-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 지르코니아-티타니아, 세리아-지르코니아 및 알루미나-산화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 미립자 금속 산화물은 알루미나, 실리카 도핑된 알루미나, 티타니아-알루미나, 지르코니아-알루미나, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아

아, 지르코니아-티타니아 및 알루미나-산화마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 즉 미립자 금속 산화물은 상기에 논의된 바와 같이 세륨을 포함하지 않는다.

[0204] 미립자 금속 산화물은 선택적으로 (예를 들어, 도편트로) 도핑될 수 있다. 도편트는 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti), 규소(Si), 이트륨(Y), 란타넘(La), 프라세오디뮴(Pr), 사마륨(Sm), 네오디뮴(Nd) 및 이들의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 도편트의 포함은 미립자 금속 산화물을 열적으로 안정화시킬 수 있다. 이와 관련하여 "도핑된"에 대한 임의의 언급은 미립자 금속 산화물의 벌크 또는 호스트 격자가 도편트로 치환 도핑되거나 틈새에 도핑된 재료를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 일부 경우에, 소량의 도편트가 미립자 금속 산화물의 표면에 존재할 수 있다. 그러나, 대부분의 도편트는 일반적으로 미립자 금속 산화물의 본체에 존재할 것이다.

[0205] 미립자 금속 산화물이 도핑되는 경우, 도편트의 총량은 미립자 금속 산화물의 0.5 내지 15 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%(예를 들어, 약 5 중량%)이다. 바람직한 미립자 금속 산화물은 실리카로 도핑된 내화 금속 산화물 알루미나이며, 이는 10 nm 이상의 평균 기공 직경을 갖는 요건을 충족시킬 수 있고 또한 비표면적이 약 120 m²/g 이상일 수 있다.

[0206] 미립자 금속 산화물이 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하는 실시 형태에서, 적합한 제올라이트 또는 제올라이트 프레임워크 유형의 예에는 포자사이트, 클리노프틸로라이트, 실리칼라이트, 페리에라이트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정 제올라이트 Y, AEI 제올라이트, ZSM-5 제올라이트, ZSM-12 제올라이트, ZSM-20 제올라이트, ZSM-34 제올라이트, CHA 제올라이트, SSZ-13 제올라이트, 오프레타이트, 베타 제올라이트 또는 구리 CHA 제올라이트가 포함된다. 제올라이트는 바람직하게는 ZSM-5, 베타 제올라이트 또는 Y 제올라이트이다. 알루미노실리케이트 제올라이트는 구리, 철 또는 망간 중 적어도 하나와 같은 하나 이상의 비금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 알루미노실리케이트 제올라이트가 CHA 프레임워크 유형 코드를 갖는 경우, CHA는 구리에 의해 촉진될 수 있다. 대안적으로, 알루미노실리케이트 제올라이트에는 비금속이 없도록 의도될 수 있다.

[0207] 미립자 금속 산화물은 내화 금속 산화물일 수 있는데, 이러한 용어는 - 본 출원에 사용되는 정의에 따르면 - 알루미노실리케이트 제올라이트를 배제한다.

[0208] 본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 미립자 금속 산화물은 백금족 금속을 포함하는 의도된 귀금속을 포함하지 않는 상기에 개시된 실리카 도편트의 총량 내에서 알루미나로 도핑된 내화 금속 산화물 실리카이다. 평균 기공 크기가 15 nm 이상인 알루미나가 또한 바람직하다. 그러한 재료는 본 명세서에서 "넓은 기공 알루미나"로 지칭되며, 예를 들어 EP1077769 A1호에 공지되어 있다.

[0209] 미립자 금속 산화물의 비표면적이 또한 중요한 것으로 여겨지는데, 그 이유는 미립자 금속 산화물 성분의 비표면적이 높을수록, 예를 들어 유탈체 첨가제로부터 유래된 유리질 인산아연 화합물을 흡착하기 위한 워시코트 오버레이어의 예상 용량이 더 크기 때문이다.

[0210] 본 발명에 따른 신규 복합 산화 촉매의 워시코트 오버레이어에 사용하기 위한 미립자 금속 산화물의 입자는 평균 비표면적(SSA)이 약 100 m²/g 이상(약 100 m²/g 이상), 바람직하게는 약 120 m²/g 이상(약 120 m²/g 이상), 예컨대 약 150 m²/g 이상(약 150 m²/g 초과), 약 180 m²/g 이상(약 180 m²/g 초과) 또는 약 200 m²/g 이상(약 200 m²/g 초과)이다. 일반적으로, 알루미노실리케이트 제올라이트는 SSA가 약 200 m²/g 이상이다.

[0211] 내화 산화물 입자의 평균 비표면적(SSA)은 용적법(volumetric method)을 사용하여 -196°C에서 질소 물리흡착에 의해 결정될 수 있다. 평균 SSA는 BET 흡착 등온식을 사용하여 결정된다.

[0212] 바람직한 실시 형태에서, 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 백금, 또는 1:1 이상의 Pt:Pd 중량비의 백금과 팔라듐의 조합인 백금족 금속을 지지한다. 1:0의 Pt:Pd 중량 비, 즉 Pt 단독은 "1:1 이상" 범위의 범주 내에 속하는 것으로 이해될 것이다.

[0213] 바람직하게는, 워시코트 오버레이어 내의 백금족 금속 로딩량은 1 내지 35 g ft⁻³, 바람직하게는 2.5 내지 25 g/ft⁻³, 예를 들어 5 내지 17.5 g ft⁻³이다.

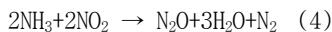
[0214] 개선된 NO_x 관리 및 발열 거동을 위한 출구 촉매 워시코트 층에의 망간 첨가

[0215] 도 5에 도시된 4-구역 복합 산화 촉매의 개발에 대한 연구 동안, 출원인은 제2(출구) 기재 단부로부터 도포된

제2 촉매 워시코트 층(7)의 일부로서 제2 단부에서 제2(즉, 출구) 기재 단부에 의해 한정되는 제3 촉매 워시코트 구역에 첨가된 망간이 유익하게 발열 발생을 촉진하고/하거나 능동 필터 재생 동안의 발생된 발열의 소멸을 피할 수 있고, 하류 SCR 촉매의 활성을 향상시켜 질소 산화물(NO_x)을 N_2 로 환원시킬 수 있고/있거나 하류 SCR 촉매에 사용하기 위한 질소성 환원제 분사 관리를 개선할 수 있음을 밝혀내었다. 이러한 관찰은 특히 본 발명에 따른 2-구역, 3-구역 및 4-구역 복합 산화 촉매에 동등하게 적용될 수 있다.

[0216] 전술된 바와 같이, NO_x 를 N_2 로 환원시키기 위해 하류 SCR 촉매의 활성을 향상시키는 것과 관련하여, 일산화질소와 이산화질소 둘 모두를 포함하는 배기 가스에서, SCR 촉매 작용은 반응 (1) 내지 반응 (3)을 포함하는 SCR 반응의 조합을 통해 진행되며, 이들 반응은 모두 NO_x 를 원소 질소(N_2)로 환원시킨다.

[0217] 관련된 바람직하지 않은 비-선택적 부반응은 하기 반응 (4)에 따른다:



[0219] 실제로, 반응 (1) 내지 반응 (3)은 동시에 일어나며, 우세한 반응은 특히 반응의 동역학 및 반응물의 상대적인 농도에 따라 유리한 것이다. 동역학적으로, 반응 (2)는 반응 (1)과 비교하여 상대적으로 느리고, 반응 (3)이 가장 빠르다. 따라서, 이러한 화학에 따르면, SCR 촉매 작용은, 반응 (3)에 따라, 하류 SCR 촉매로 들어가는 배기 가스 내의 NO_2/NO_x 비가 대략 0.5인 경우에, 즉 1:1의 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비인 경우에 가장 효율적으로 작동된다.

[0220] 출원인의 연구자들은, 제2 촉매 워시코트 층(7)의 일부로서 도 5에 도시된 복합 산화 촉매의 제3 촉매 워시코트 구역 내에 망간을 포함시킴으로써 피크 수동 NO 산화 활성, 즉, 능동 발열/재생 이벤트 사이에 일어나는 NO 산화 활성이 억제될 수 있음을 밝혀내었다. "피크 수동 NO 산화 활성"은 표 7 및 표 8의 "300°C에서의 신규 NO_2/NO_x (%)" 컬럼의 값들로 예시된다.

[0221] 망간을 사용하여 피크 산화 활성을 억제함으로써, 본 출원인의 연구자들은 "신규" 및 "에이징된" 복합 산화 촉매에 대한 NO_2/NO_x 가 차량의 유효 수명의 상당한 부분에 대해 더 안정한 0.55 내지 0.45로, 즉, 동역학적으로 더 느리고 덜 효율적인 NO_x 환원 반응 (2) 대신에 하류 SCR 촉매에서 반응 (3)을 수행하기 위한 "스위트-스팟"(sweet-spot)으로 완화될 수 있음을 밝혀내었다. NO를 수동적으로 산화시키기 위한 신규 촉매의 활성이 너무 높으면, 배기 가스 내의 피크 NO_2/NO_x 함량이 0.65를 초과하여 증가될 수 있으며, 이는 배기 가스 조성을 하류 SCR 촉매에서 반응 (3)을 촉진하기에 바람직한 1:1의 $\text{NO}:\text{NO}_2$ 비로부터 멀어지게 할 뿐만 아니라 둘째로는 가장 느린 반응 (2)를 또한 촉진한다. 더욱이, 과량의 NO_2 는 바람직하지 않게 반응 (4)에 따른 N_2O 의 형성을 야기할 수 있다.

[0222] 하류 SCR 촉매에서 사용하기 위한 질소성 환원제 분사 관리를 개선하는 데 있어서, 출원인의 연구자들은 또한 제3 구역이 망간을 포함하는 경우, 전체로서의 복합 산화 촉매의 신규 수동 NO 산화 활성과 에이징된 수동 NO 산화 활성 사이의 차이(델타)가 감소됨을 밝혀내었다(표 7 및 표 8에 제시된 결과 참조). 즉, 복합 산화 촉매의 하류의 배기 가스에서 생성되는 NO_2/NO_x 값은 촉매가 신규로 시작되어 사용을 통해 꾸준히 에이징됨에 따라 차량 배기 시스템의 수명에 걸쳐 더 예측가능하였다. 실제로, 이러한 관찰은 SCR 촉매 반응이 일반적으로 질소성 환원제의 제공을 필요로 하기 때문에 중요하다(상기 반응 (1) 내지 반응 (3) 참조). 전형적으로, 이러한 질소성 환원제는 암모니아(NH_3)이며, 이는 분사기를 통해 유동하는 배기 가스 내로 전달하기 위해 전구체인 요소의 형태로 차량에서 운반된다. 고온 배기 가스와 접촉 시, 요소는 암모니아 및 수증기로 분해된다. 반응 (1) 내지 반응 (3)으로부터, 임의의 특정 시간에 어떤 반응이 우세한지에 따라, NH_3 슬립이 회피되어야 하는 경우 총 NO_x 의 가장 효율적인 환원을 달성하는 데 미묘하게 상이한 양의 암모니아 질소성 환원제가 필요함을 알 수 있다.

[0223] 추가적인 복잡성 수준은 산화 촉매가 NO를 NO_2 로 산화시키는 산화 촉매의 능력이 사용을 통해 시간 경과에 따라 일반적으로 감소한다는 것, 소위 "에이징"이다. 시간 경과에 따른 활성의 이러한 손실은 질소성 환원제를 전달하기 위한 제어 시스템을 설계하는 데 있어서의 증가된 부담을 야기하는데, 그 이유는 활성의 점진적인 손실이 시스템 프로그램 알고리즘에 대해 보상될 필요가 있을 것이기 때문이다. 그러나, 더 높은 NO 산화 활성을 억제하여 전술된 바와 같이 " NO_2/NO_x 를 대략 0.5로" "집중"시키는 것에 더하여, 신규 NO 산화 활성 및 에이징된 NO 산화 활성 사이의 델타를 낮춤으로써, 대형 디젤 차량 제조업체가 차량의 수명에 걸쳐 질소성 환원제 분사의 제어를 프로그래밍하는 시스템을 관리하는 것이 덜 복잡해야 한다.

- [0224]셋째로, 그리고 매우 놀랍게도, 하기 실시예 9에 나타나 있는 바와 같이, 본 출원인의 연구자들은 제3 워시코트 구역/제2 워시코트 층 내의 망간의 포함이 유익하게 발열 발생을 촉진하고/하거나 능동 필터 재생 동안의 발생된 발열의 소멸을 피할 수 있음을 밝혀내었다. 이러한 관찰은 복합 산화 촉매의 기능을 유지하면서, 상당히 더 높은 비용의 백금족 금속을 더 낮은 비용의 비금속, 즉 망간으로 교환하는 것을 가능하게 할 수 있다.
- [0225]배기 시스템 후처리에서, 망간은 황 중독에 의해 영향을 받을 수 있다. 팔라듐은 팔라듐 중독을 겪는 것으로 또한 알려져 있다. 이러한 이유로, 망간-함유 촉매 워시코트 층 및/또는 구역 내의 망간에 더하여 팔라듐을 포함하는 것을 피하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 상기에 언급된 바와 같이, 상대적으로 낮은 함량의 팔라듐은 구역 내의 백금 성분의 안정성을 개선할 수 있다. 이와 관련하여, 망간-함유 촉매 워시코트 층 및/또는 구역은 백금이 풍부한, 예를 들어 10:1 이상의 Pt:Pd 중량비를 포함하는 것이 바람직하거나, 그렇지 않으면 망간-함유 촉매 워시코트 층 및/또는 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속은 백금으로 본질적으로 이루어질 수 있거나 백금으로 이루어질 수 있다(예를 들어, 1:0의 Pt:Pd 중량비).
- [0226]망간 포함의 기재된 기술적 효과로부터 이익을 얻기 위하여, 망간-함유 촉매 워시코트 코팅 층 및/또는 구역 내의 백금족 금속 로딩은 바람직하게는 2gft^{-3} 이상, 바람직하게는 5 내지 15 gft^{-3} , 예를 들어 7 내지 13gft^{-3} 이다.
- [0227]부가적으로, 본 출원인은 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되는 촉매 워시코트 구역, 예를 들어, 제3 촉매 워시코트 구역 내의, 및/또는 제2 촉매 워시코트 층 내의 내화 금속 산화물 지지 재료의 적절한 선택에 의해 망간-환원된 신규-대-에이징 NO의 NO_2 로의 산화 "델타"의 기술적 효과가 향상될 수 있음을 밝혀내었다.
- [0228]이와 관련하여, 본 출원인은, 바람직하게는 헤테로원자가 규소 및/또는 망간; 또는 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물인, 헤�테로원자 지지 재료로 도핑된 알루미나에 대한 이점을 인지하였다. 망간은 헤�테로원자 그 자체로서 존재할 수 있고/있거나 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물 또는 실리카-도핑된 알루미나 지지 재료와 같이, 워시코트 내화 금속 산화물 지지 재료와 조합하여 가용성 염, 예를 들어 질산망간으로서 도입된 후에, 환원제를 사용하여, 예를 들어 시트르산, 테트라부틸암모늄 하이드록사이드, 포름산, 아스코르브산 등을 사용하여 지지 재료 상에 침전될 수 있다. 도핑된 망간을 포함하는 내화 금속 산화물 지지체는 추가적인 망간으로 험침될 수 있다.
- [0229]따라서, 망간-함유 구역 또는 층 내의 내화 금속 산화물 지지 재료는 실리카로 도핑된 알루미나, 망간으로 도핑된 알루미나, 실리카와 망간 둘 모두로 도핑된 알루미나, 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물 또는 망간으로 도핑된 "사전 형성된" 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물을 포함할 수 있다. 험침된 망간 성분은 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지될 수 있다.
- [0230]혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물은 Mg로서 계산하여, 사전 하소된(pre-calcined) 마그네슘 함량이 15 중량% 이하, 예를 들어, 0.1 내지 12 중량% 또는 2.0 내지 10 중량%일 수 있다. 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물을 포함하는 하소된 지지 재료는 마그네슘 결핍, 즉 비-화학량론적 스피넬을 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, 망간-함유 내화 금속 산화물 지지 재료는 망간으로 도핑된 "사전 형성된" 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물이다. 망간-도핑된 마그네슘 알루미늄 금속 산화물 내의 망간 도편트의 양은 MnO_2 로서 계산하여 1 내지 15 중량%일 수 있다. 실시예 8은 망간-도핑된 마그네슘 알루미늄 금속 산화물을 포함하는 샘플이 신규 촉매와 에이징된 촉매 사이의 감소된 NO_2/NO_x "델타"에 더하여 "연속 발열" 시험에 의해 입증되는 바와 같이 더 낮은 온도로부터의 발열 발생의 놀라운 개선을 나타내었음을 보여준다.
- [0231]기재
- [0232]본 발명의 복합 산화 촉매의 촉매 워시코트 층 및 촉매 워시코트 구역 성분을 운반하기 위한 기재는 당업계에 잘 알려져 있다. 일반적으로, 기재는 세라믹 재료 또는 금속성 재료로 제조된다.
- [0233]기재는 코디에라이트($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), 탄화규소(SiC), 알루미늄 티타네이트(AT), Fe-Cr-Al 합금, Ni-Cr-Al 합금, 또는 스테인리스 강 합금으로 제조되거나 그로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0234]전형적으로, 기재는 모놀리스이며, 즉 모놀리스 기재이다. 모놀리스는 관류식 허니콤 모놀리스 기재 또는 여과 모놀리스 기재인 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 허니콤 관류식 모놀리스 기재이다.
- [0235]본 발명의 복합 산화 촉매는 디젤 산화 촉매는 디젤 산화 촉매(DOC) 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용

되는 것이 바람직하다. 실제로, DOC 및 CSF에서 이용되는 촉매 제형들은 유사하다. 그러나, 일반적으로, DOC와 CSF 사이의 주요 차이는 촉매 제형이 코팅된 기재 및 코팅 내의 백금족 금속의 양이다.

[0236] 관류식 모놀리스는 전형적으로 그를 통해 연장되는 복수의 채널을 갖는 허니콤 모놀리스(예를 들어, 금속 또는 세라믹 허니콤 모놀리스)를 포함하며, 이러한 채널은 둘 모두의 단부에서 개방된다. 기재가 관류식 모놀리스인 경우, 본 발명의 복합 산화 촉매는 전형적으로 디젤 산화 촉매(DOC)로 불리거나 디젤 산화 촉매(DOC)로서 사용하기 위한 것이다.

[0237] 모놀리스가 여과 모놀리스인 경우, 여과 모놀리스는 벽-유동 필터인 것이 바람직하다. 벽-유동 필터에서, 각각의 입구 채널은 다공성 구조의 벽에 의해 출구 채널로부터 번갈아 분리되며, 그 반대도 성립한다. 입구 채널 및 출구 채널은 허니콤 배열을 갖는 것이 바람직하다. 허니콤 배열이 있는 경우, 입구 채널에 수직으로 그리고 측방향으로 인접한 채널은 상류 단부에서 막히는 것이 바람직하며 그 반대도 성립한다(즉, 출구 채널에 수직으로 그리고 측방향으로 인접한 채널은 하류 단부에서 막힌다). 어느 하나의 단부로부터 볼 때, 채널들의 번갈아 막히고 개방된 단부들은 체스판(chessboard)의 외관을 취한다. 기재가 여과 모놀리스인 경우, 본 발명의 산화 촉매는 전형적으로 촉매화된 그을음 필터(CSF)이거나 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용하기 위한 것이다.

[0238] 원칙적으로, 기재는 임의의 형상 또는 크기의 것일 수 있다. 그러나, 기재의 형상 및 크기는 보통 배기 가스에 대한 촉매 내의 촉매 활성 재료의 노출을 최적화하도록 선택된다. 기재는, 예를 들어, 관형, 섬유질 또는 미립자 형태를 가질 수 있다. 적합한 지지 기재의 예는 모놀리식 허니콤 코디에라이트 유형의 기재, 모놀리식 허니콤 SiC 유형의 기재, 층상 섬유 또는 편직 천 유형의 기재, 폼 유형의 기재, 직교류(crossflow) 유형의 기재, 금속 와이어 메시(wire mesh) 유형의 기재, 금속 다공성 본체 유형의 기재 및 세라믹 입자 유형의 기재가 포함된다.

대형 엔진

[0240] 의구심을 피하기 위해, 본 발명의 제3 태양에 따른 대형 엔진은 상기의 "배경기술" 섹션에 기술된 정의들 중 임의의 것을 사용할 수 있다. 따라서, 예를 들어, 특히 출원이 일본용인 경우, 일본의 배출 기준에 요구되는 대형 디젤 차량 한계가 차량에 대한 청구항에 포함될 수 있다. 유사하게, 유럽 또는 미국 등의 법률에 대해. 추가로 의구심을 피하기 위해, 본 발명에 사용하기 위한 대형 엔진은 LNT 촉매의 정상 작동 또는 탈황에 적합한 회박/풍부 사이클을 작동시키도록 관리되지 않는다. 바람직한 배열에서, 본 발명에 따른 배기 시스템은 LNT를 포함하지 않는다.

[0241] 본 발명의 제3 태양에 따른 대형 압축 점화 엔진은 바람직하게는 디젤 엔진, 선택적으로 압축 천연 가스(CNG) 엔진이다. 대형 디젤 엔진은 균일 혼합 압축 착화(homogeneous charge compression ignition, HCCI) 엔진, 예 혼합 압축 착화(pre-mixed charge compression ignition, PCCI) 엔진 또는 저온 연소(LTC) 엔진일 수 있다. 디젤 엔진은 통상적인(즉, 전통적인) 디젤 엔진인 것이 바람직하다.

제조 방법

[0243] 본 발명의 산화 촉매의 제조 방법은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, 국제특허 공개 WO 99/47260호, 국제 특허 공개 WO 2007/077462호 및 국제특허 공개 WO 2011/080525호를 참조한다. 유사하게, 워시코트를 건조 및 하소시키기 위한 조건이 또한 잘 알려져 있다.

[0244] 상기에 언급된 바와 같이, 대안적으로, 본 발명의 제1 태양에 따르면, 산화 촉매는 3개 이상의 촉매 워시코트 구역, 바람직하게는 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함할 수 있다.

[0245] 그러한 촉매의 제조 방법은 본 발명의 제6 태양에 따르며, 여기서, 단계 (a)에서 촉매 워시코트 층은 제1 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 제1 촉매 워시코트 층이고, 상기 방법은 단계 (a) 전에 또는 단계 (a) 후에, 그러나 어느 경우든 단계 (b) 전에, 제2 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 길이에 대해 제2 촉매 워시코트 층을 기재에 적용하는 단계 (a')를 추가로 포함하여, 제1 촉매 워시코트 층이 부분적으로 제2 촉매 워시코트 층과 중첩되거나 또는 제2 촉매 워시코트 층이 부분적으로 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되고, 제2 촉매 워시코트 층은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함한다.

[0246] 이와 관련하여, 바람직하게는 제1 촉매 워시코트 층은 제1 기재 단부로부터 연장될 수 있고 제2 촉매 워시코트 층은 제2 기재 단부로부터 연장될 수 있으며, 이에 의해 제2 촉매 워시코트 층은 부분적으로 제1 촉매 워시코트 층과 중첩된다.

[0247] 실시 형태들에서, 이러한 바람직한 방법은 도 4 및 도 5에 도시된 것과 같은 배열을 생성할 수 있는데, 즉 단계

(a')에서 제2 촉매 워시코트 층의 축방향 도포 길이 및 따라서 제1 촉매 워시코트 층과 제2 촉매 워시코트 층의 중첩의 축방향 길이에 따라, 제1 촉매 워시코트 구역은 기재 표면 상에 지지된 제1 촉매 워시코트의 단일 층을 포함한다. 단계 (b)에서의 축방향 도포 길이 L_1 에 따라, 제2 촉매 워시코트 구역 또는 제4 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 층과 제2 촉매 워시코트 층의 중첩을 포함할 수 있다. 제3 촉매 워시코트 구역은, 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 그리고 제1 단부에서, 즉, 제2 기재 단부로부터 제1 기재 단부의 방향으로 연장되는 제2 층이 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되기 시작하는 지점에서, 제1 촉매 워시코트 층의 제2 단부에 의해 한정되는, 기재 표면 상에 지지된 단일 워시코트 층을 포함한다. 일반적으로, 제3 촉매 워시코트 구역의 제1 단부는 제2 촉매 워시코트 구역 또는 제4 촉매 워시코트 구역의 제2 단부이다.

[0248] 이러한 배열은, 제1 입구 기재 단부에서 본 발명의 산화 촉매에 들어가는 배기 가스가 일반적으로 제3 촉매 워시코트 구역 전에 중첩 영역 촉매 워시코트 구역과 접촉하기 때문에 바람직하다. 중첩 촉매 워시코트 구역(실시 형태에 따라, 제2 촉매 워시코트 구역 또는 제4 촉매 워시코트 구역 중 어느 하나)은 제1 촉매 워시코트 구역을 위한 "안정제"로서 작용한다. 중첩 영역 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 구역의 산화 반응의 일부 또는 전부를 수행한다는 의미에서 "안정제"로서 작용하지만, 중첩 영역 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 구역보다 HC 및/또는 CO에 대한 라이트 오프 온도가 더 높을 수 있다.

[0249] 본 발명의 제6 태양에서, 제1 촉매 워시코트 구역은 단계 (a)에서 도포된 촉매 워시코트를 단계 (b)에서 함침시킴으로써 얻어지기 때문에, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 내화 금속 산화물 지지 재료는 단계 (a)에서 도포된 촉매 워시코트, 예를 들어, 제1 촉매 워시코트 층 내의 내화 금속 산화물 지지 재료와 동일할 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0250] 전자 프로브 마이크로분석(EPMA)에 의해 결정할 때 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포(여기서, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 제1 알칼리 토금속 성분의 농도는 EPMA에 의해 결정할 때 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소함)를 갖는 제1 촉매 워시코트 구역은 일반적으로, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분이 내화 금속 산화물 지지 재료에 신속하게 고정되지 않고 건조 중인 워시코팅 내에서 이동 성인 방법에 의해 제조된다. 하나 이상의 백금족 금속 성분을 함유하는 워시코팅을 기재에 도포한 후, 제 위치에 고정되기 전에 코팅 내에서 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 이동을 가능하게 하는 것을 가능하게 하는 조건을 사용하는 열 건조 단계 및 하소 단계가 이어질 수 있다. 특히 종래 기술의 조건은 코팅(즉, 워시코트 코팅)의 성분들을 신속하게 고정시켜 코팅 내에서 그들의 이동을 방지하도록 선택되기 때문에, 그러한 조건은 당업계에 알려져 있다. 즉, 건조 중인 워시코트 내에서의 백금족 금속 염의 이동을 피하기 위한 신속 고정 조건에 대한 인식이 있다면, 함축적으로 그러한 이동을 허용하는 조건에 대한 인식이 있는 것이다.

[0251] 증발 동안 습윤 표면으로 또는 습윤 표면으로부터 멀어지는 용질의 이동은 다른 기술 분야에 공지된 효과이다. 습윤 코팅 내에서의 제1 백금족 금속(즉, 백금족 금속 염 및/또는 알칼리 토금속 염)의 이동은 리차드 방정식 (Richards' equation)에 의해 나타내어질 수 있다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K(\theta) \left(\frac{\partial \psi}{\partial z} \right) + 1 \right]$$

[0253] 상기 식에서,

[0254] t 는 시간(예를 들어, 용매(즉, 물)의 실질적인 또는 완전한 증발 전의 시간)이고; θ 는, 전형적으로 코팅의, 용매(즉, 물) 함량이고; K 는 수리 전도도(hydraulic conductivity)이고; z 는 고도(elevation)이고, ψ 는 압력 수두(pressure head)이다. 수리 전도도는 제1 지지 재료 및/또는 존재할 수 있는 임의의 다른 지지 재료의 수리 전도도에 의해 근사화될 수 있다.

[0255] 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 갖는 촉매 워시코트 구역을 달성하는 방법은

[0256] (a) 내화 금속 산화물 지지 재료, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속 성분을 포함하는 수성 슬러리를 제공하는 단계;

[0257] (b) 수성 슬러리를 기재 상에 도포하여 워시코팅을 형성하는 단계; 및

[0258] (c) 워시코팅을 건조 및 하소시키는 단계를 포함하며, 건조 조건은 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의

백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 얻도록, 적어도 하나 이상의 백금족 금속 성분 및 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속 성분이 기재를 향해 또는 기재로부터 멀리 유동하게 한다.

- [0259] 워시코팅은 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함할 수 있으며, 여기서 제1 백금족 금속 성분은 제1 백금족 금속 성분으로 지칭될 수 있고, 제2 백금족 금속 성분은 제2 백금족 금속 성분으로 지칭될 수 있다.
- [0260] 보통, 내화 금속 산화물 지지 재료, 제1 백금족 금속 성분 및 제2 백금족 금속 성분 중 적어도 하나는 불용성이다. 그러나, 내화 금속 산화물 지지 재료의 하나 이상의 전구체, 제1 백금족 금속 성분 및 제2 백금족 금속 성분이 모두 용해성일 때(즉, 용해될 때), 슬러리는 용액을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다.
- [0261] 전형적으로, 내화 금속 산화물 지지 재료 전구체는 코팅을 건조 및/또는 하소시킨 후에 내화 금속 산화물 지지 재료 내로 전환되는 화합물이다. 그러한 내화 금속 산화물 지지 재료 전구체는 당업계에 잘 알려져 있으며, 예를 들어 감마-알루미나의 전구체로서의 베마이트를 포함한다.
- [0262] 일반적으로, 제1 백금족 금속 성분은 제1 백금족 금속의 염이거나 제1 백금족 금속이다(즉, 제1 백금족 금속 그 자체이다). 바람직하게는, 제1 백금족 금속 성분은 제1 백금족 금속의 염이다. 제1 백금족 금속의 염은 제1 백금족 금속의 니트레이트 염, 제1 백금족 금속의 아세테이트 염 또는 제1 백금족 금속의 카르복실레이트 염(예를 들어, 시트레이트 염)일 수 있다.
- [0263] 제2 백금족 금속 성분은 전형적으로 제2 백금족 금속의 염이거나 또는 제2 백금족 금속이다(즉, 제2 백금족 금속 그 자체이다). 제2 백금족 금속 성분은 제2 백금족 금속의 염인 것이 바람직하다. 제2 백금족 금속의 염은 제2 백금족 금속의 니트레이트 염, 제2 백금족 금속의 아세테이트 염 또는 제2 백금족 금속의 카르복실레이트 염(예를 들어, 시트레이트 염)일 수 있다.
- [0264] 둘 이상의 상이한 백금족 금속이 사용되는 경우(예를 들어, 제1 백금족 금속이 제2 백금족 금속과 상이한 경우), 존재하는 금속의 차이로 인해 제2 백금족 금속 성분과 비교하여 제1 백금족 금속 성분의 이동성에 차이가 있을 수 있으며, 이는 워시코트 층 내의 다른 백금족 금속(또는 각각의 다른 백금족 금속)에 대한 각각의 백금족 금속의 상이한 분포 프로파일을 야기한다(도 6 참조). 촉매 워시코트 층에 존재하는 하나 이상의 백금족 금속 성분에 대한 알칼리 토금속의 차등적인 이동성에 대해서도 동일하게 적용된다. 백금족 금속 성분이 백금족 금속의 염인 경우에 적절한 음이온을 선택함으로써 백금족 금속 성분의 이동성 및 또한 촉매 워시코트 층 내에서의 선호되는 수직 유동 방향을 변화시키는 것이 가능하다. 백금족 금속 성분은 또한 내화 금속 산화물 지지 재료와 상이하게 상호작용할 수 있으며, 이에 기초하여 선택될 수 있다. 유사하게, 촉매 워시코트 층 내에서, 알칼리 토금속 성분의 용질 염의 적절한 선택에 의해 알칼리 토금속 성분의 이동성을 변화시키는 것이 가능하다.
- [0265] 제1 백금족 금속의 염의 반대-음이온은 제2 백금족 금속의 염의 반대-음이온과 상이한 것이 바람직하다. 예를 들어, 제1 백금족 금속 성분은 질산팔라듐일 수 있고, 제2 백금족 금속 성분은 백금 카르복실레이트 염일 수 있다. 니트레이트 음이온은 카르복실레이트 음이온과 상이하다.
- [0266] 백금족 금속 성분들 중 적어도 하나의 이동성은 다른 백금족 금속 성분과의 혼합 전에 이를 지지 재료 상에 지지함으로써(즉, 백금족 금속 성분을 사전 고정시킴으로써) 변경될 수 있다. 예를 들어, 사전 고정된 제1 백금족 금속/제1 내화 금속 산화물 지지 재료는 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 수성 제2 백금족 금속 염, 및 선택적으로 하나 이상의 알칼리 토금속의 수성 염과 혼합될 수 있다.
- [0267] 제1 백금족 금속 성분이 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 전구체 상에 지지될 수 있는 한 가지 방법은 (i) 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 전구체 및 제1 백금족 금속 성분을 용액 중에서 혼합하여, 바람직하게는 최종 제1 내화 금속 산화물 지지 재료를 함침시키거나, 또는 그의 기공을 충전하는 단계; 및 (ii) 수용액을 건조 및/또는 하소시켜 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 제1 백금족 금속 성분(예를 들어, 제1 백금족 금속)을 제공하는 단계를 포함한다. 단계 (i) 후에는 환원제를 첨가하여 제1 백금족 금속 성분을 환원시켜, 바람직하게는 제1 지지 재료를 함침시키거나 그의 기공을 충전시키는 단계 (i)(a)가 이어질 수 있다. 단계 (i) 및/또는 단계 (i)(a)에서, 존재하는 유일한 백금족 금속 성분은 제1 백금족 금속 성분인 것이 바람직하다.
- [0268] 따라서, 상기 방법의 단계 (a)는 (a) 제1 지지 재료 전구체 상에 지지된 제1 백금족 금속 성분 및 제2 백금족 금속 성분을 포함하는 수성 슬러리를 제공하는 단계일 수 있다.
- [0269] 단계 (b)와 관련하여, 기재에 슬러리 또는 워시코트를 도포하는 방법이 당업계에 잘 알려져 있다(예를 들어, 출

원인의 국제특허 공개 WO 99/47260호 참조).

[0270] 일 실시 형태에서, 단계 (c)는 적어도 제1 백금족 금속 성분 및 제2 백금족 금속 성분이 기재 표면을 나타내는 평면에 수직인 방향으로 서로 상이한 속도로 유동하게 하는 건조 조건을 사용하여 코팅을 건조시키는 단계를 포함한다. 다른 실시 형태에서, 단계 (c)는 오직 제1 백금족 금속 성분만 기재를 향해 또는 기재로부터 멀리 유동하게 하는 건조 조건을 사용하여 코팅을 건조시키는 단계를 포함한다.

[0271] 단계 (c)는 백금족 금속 성분들이, 보통 기재 또는 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 고정되는 지점을 결정한다. 사용되는 건조 조건은 코팅에 존재하는 재료의 아이덴티티(identity)(예를 들어, 백금족 금속 성분, 알칼리 토금속 성분, 내화 금속 산화물 지지 재료 등) 및 산화 촉매의 크기(예를 들어, 촉매의 응용에 따라 달라질 기재의 크기)에 따라 좌우될 것이다.

[0272] 전형적으로, 건조 조건은 15분 이상, 바람직하게는 20분 이상 동안 코팅을 건조시키는 것을 포함한다. 그러한 조건을 사용하여 제1 백금족 금속 및 선택적인 알칼리 토금속의 불균일한 분포가 얻어질 수 있다. 건조 시간이 약 5분 이하일 때 균일한 분포가 얻어지는 경향이 있다.

[0273] 이어서, 코팅은 400 내지 800°C, 바람직하게는 450 내지 600°C, 더욱 바람직하게는 500°C 이상의 온도에서 하소될 수 있다.

[0274] 예로서, 제1 촉매 워시코트 층이 둘 이상의 백금족 금속 성분으로서의 백금 대 팔라듐의 제1 로딩량 및 중량비를 포함하고, 하나 이상의 알칼리 토금속 성분이 바륨이고, 바람직한 실리카 함량의 실리카로 도핑된 알루미나인 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 백금족 금속과 바륨 둘 모두가 지지되며, 그러한 제1 촉매 워시코트 층이 전술된 건조 방법의 적용 후에 상대적으로 고농도의 백금 및 팔라듐 염의 수용액으로 함침되어 제1 촉매 워시코트 구역을 형성하는 경우, 팔라듐 및 바륨은 노출된 촉매 워시코트 층 표면으로 더 용이하게 이동하며 EPMA 하에서 "크러스트"로서 관찰된다. 하부의 내화 금속 산화물 지지 재료에 사전 고정됨이 없이, 백금 성분은 제1 촉매 워시코트 층의 단면 내에서 동일한 노출된 표면을 향해 약간의 이동을 나타내고, 제1 촉매 워시코트 층의 단면에 걸쳐 팔라듐 및 바륨보다 비교적 더 균일하게 분포된 채로 유지된다. 완성된 제품은 발열 발생에 대해 유익한 활성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 이러한 효과는 또한 하기 실시예 2에 부분적으로 나타나 있다.

배기 시스템

[0275] 본 발명의 제2 태양에 따른 배기 시스템은 본 발명에 따른 복합 산화 촉매 및 그의 하류에 배치된 그을음 필터 기재를 포함하며, 복합 산화 촉매의 제1 기재 단부는 상류측으로 배향된다.

[0276] 그을음 필터 기재는 촉매 제형으로 코팅될 수 있으며, 전형적으로 그로 코팅된다.

[0277] 그을음 필터의 촉매 제형은 (i) 미립자 물질(PM) 및/또는 (ii) 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 산화시키기에 적합할 수 있다. 촉매 제형이 PM을 산화시키기에 적합한 경우, 생성되는 방출 제어 장치는 촉매화된 그을음 필터(CSF)로 알려져 있다. 전형적으로, CSF의 촉매 제형은 상기에 정의된 바와 같은 백금족 금속, 예컨대 제1 백금족 금속 및/또는 제2 백금족 금속을 포함한다.

[0278] SCR 촉매는 또한 당업계에 잘 알려져 있으며, 관류식 기재 또는 여과 기재, 예를 들어 벽-유동 필터 기재 상에 코팅될 수 있다. 본 발명의 배기 시스템이, 예를 들어 관류식 기재 모놀리스 상에 코팅된 SCR 촉매를 포함하는 경우, 배기 시스템은 일산화탄소(CO) 및 탄화수소(HC)를 산화시키기 위한 촉매 - 본 발명에 따른 복합 산화 촉매 또는 본 발명에 따른 복합 산화 촉매의 하류에 배치된 CSF -의 하류 및 SCR 촉매의 상류에서 배기 가스 내로 암모니아 또는 요소와 같은 질소성 환원제를 분사하기 위한 분사기를 추가로 포함할 수 있다. 배기 시스템은 복합 산화 촉매를 탄화수소와 접촉시켜 하류 그을음 필터를 재생하기 위한 발열을 발생시키기 위해, 배기 가스를 탄화수소로 풍부하게 하는 엔진 관리 수단을 추가로 포함할 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로, 탄화수소 분사는 엔진 매니폴드로부터 하류에서 그러나 복합 산화 촉매의 상류에서 배기 가스 내로 탄화수소 연료를 분사하기 위한 독립형 탄화수소 분사기를 통해 촉진될 수 있다.

[0279] CSF 촉매 제형에 대한 대안에서, 그을음 필터 기재, 바람직하게는 벽-유동 필터가 SCR 촉매로 코팅될 수 있으며, 이 경우에 SCRF 촉매로 지칭된다.

[0280] 일반적으로, SCR 촉매는 압축 접화 엔진의 시동 직후에 배기 가스 내의 상당한 양의 NO_x를 환원시킬 수 없는데, 그 이유는 배기 가스 온도(및 따라서 촉매의 온도)가 너무 낮기 때문이다. 예를 들어, 희박 NO_x 트랩 촉매(예를 들어, NO_x 흡착제 촉매)는, SCR 촉매가 더 높은 배기 가스 온도에서 활성이 될 때까지 NO_x가 저장될 수 있도

록, 예를 들어, SCR 촉매의 상류에서 이용되어 왔다. 그러나, 배기 가스의 질량 유동이 큰 경우에(예를 들어, 엔진이 고속 사이클에서 작동되는 경우에) 희박 NO_x 트랩 촉매는 종종 NO_x를 적절히 저장할 수 없다.

[0282] 본 발명의 제2 태양에 따르면, 본 발명에 적용되는 배기 시스템이 첨부된 도 8a 내지 도 8d에 예시되어 있다. 제1 배기 시스템 실시 형태(도 8a 참조)는 관류식 허니콤 기재 모놀리스 상의 본 발명의 복합 산화 촉매(도 8a의 항목 42 참조), 및 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매를 포함한다. 그러한 배열은 DOC/SCRF로 불릴 수 있다. 본 실시 형태는 또한 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매와 조합하여, 연소 엔진, 특히 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 복합 산화 촉매의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는 복합 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나 또는 디젤 산화 촉매로서 사용하기 위한 것이다. 본 발명의 복합 산화 촉매에는 전형적으로 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매가 뒤따른다(예를 들어, 복합 산화 촉매는 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사기가 복합 산화 촉매와 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서, 복합 산화 촉매에는 질소성 환원제 분사기가 뒤따를 수 있고(예를 들어, 복합 산화 촉매가 질소성 환원제 분사기의 상류에 있고), 질소성 환원제 분사기에는 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매가 뒤따를 수 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사기가 선택적 촉매 환원 필터(SCRF) 촉매의 상류에 있다).

[0283] 제2 배기 시스템 실시 형태(도 8b 참조)에서, 배기 시스템은 관류식 허니콤 기재 모놀리스 상의 본 발명의 복합 산화 촉매, 및 (촉매화되지 않은) 디젤 미립자 필터(DPF) 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF) 중 어느 하나를 포함한다. 그러한 배열은 DOC/DPF 또는 DOC/CSF로 불릴 수 있다. 본 실시 형태는 또한 디젤 미립자 필터 또는 촉매화된 그을음 필터와 조합하여, 연소 엔진, 특히 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 복합 산화 촉매의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는 복합 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나 또는 디젤 산화 촉매로서 사용하기 위한 것이다. 복합 산화 촉매에는 전형적으로 촉매화된 그을음 필터(CSF)가 뒤따른다(예를 들어, 복합 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터(CSF)의 상류에 있다). 따라서, 예를 들어, 복합 산화 촉매의 출구는 디젤 미립자 필터 또는 촉매화된 그을음 필터의 입구에 연결된다.

[0284] 제3 배기 시스템 실시 형태(도 8c 참조)는 관류식 허니콤 기재 모놀리스 상의 본 발명의 복합 산화 촉매, 디젤 미립자 필터 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF), 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 그러한 배열은 DOC/DPF/SCR 또는 DOC/CSF/SCR로 불릴 수 있다. 본 실시 형태는 또한 디젤 미립자 필터 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF) 중 어느 하나 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매와 조합하여, 연소 엔진, 특히 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 복합 산화 촉매의 용도에 관한 것이며, 바람직하게는 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나 또는 디젤 산화 촉매로서 사용하기 위한 것이다. 복합 산화 촉매에는 전형적으로 촉매화된 그을음 필터(CSF)가 뒤따른다(예를 들어, 복합 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터(CSF)의 상류에 있다). DPF 또는 CSF는 전형적으로 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 뒤따른다(예를 들어, DPF 또는 CSF는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사기가 DPF 또는 CSF와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서, DPF 또는 CSF에는 질소성 환원제 분사기가 뒤따를 수 있고(예를 들어, DPF 또는 CSF가 질소성 환원제 분사기의 상류에 있고), 질소성 환원제 분사기에는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 뒤따를 수 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사기가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다).

[0285] 제4 배기 시스템 실시 형태(도 8a 참조)는 벽-유동 기재 모놀리스 상의 본 발명의 복합 산화 촉매(CSF - 도 8a의 항목 42 참조), 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이다. 이는 또한 CSF/SCR 배열이다. 본 실시 형태의 추가의 태양은 디젤 산화 촉매(DOC) 및 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매와 조합하여 압축 점화 엔진으로부터 배기 가스를 처리하기 위한 복합 산화 촉매의 용도에 관한 것이며, 바람직하게는 복합 산화 촉매는 촉매화된 그을음 필터(CSF)이거나 촉매화된 그을음 필터(CSF)로서 사용하기 위한 것이다. 디젤 산화 촉매(DOC)에는 전형적으로 본 발명의 복합 산화 촉매가 뒤따른다(예를 들어, 디젤 산화 촉매(DOC)가 복합 산화 촉매의 상류에 있다). 본 발명의 복합 산화 촉매에는 전형적으로 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 뒤따른다(예를 들어, 복합 산화 촉매는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다). 질소성 환원제 분사기가 복합 산화 촉매와 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매 사이에 배열될 수 있다. 따라서, 복합 산화 촉매에는 질소성 환원제 분사기가 뒤따를 수 있고(예를 들어, 복합 산화 촉매가 질소성 환원제 분사기의 상류에 있고), 질소성 환원제 분사기에는 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매가 뒤따를 수 있다(예를 들어, 질소성 환원제 분사기가 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매의 상류에 있다).

[0286] 제5 배기 시스템 실시 형태(도 8d 참조)에서, 배기 시스템은, 바람직하게는 DOC로서의 본 발명의 복합 산화 촉매, 선택적 촉매 환원(SCR) 촉매, 및 촉매화된 그을음 필터(CSF) 또는 디젤 미립자 필터(DPF) 중 어느 하나를 포함한다. 이 배열은 DOC/SCR/CSF 또는 DOC/SCR/DPF 중 어느 하나이다. 본 실시 형태는 또한 선택적 촉매 환

원(SCR) 촉매, 및 촉매화된 그을음 필터(CSF) 또는 디젤 미립자 필터(DPF) 중 어느 하나와 조합하여, 연소 엔진, 특히 압축 점화 엔진으로부터의 배기 가스를 처리하기 위한 복합 산화 촉매의 용도에 관한 것이며, 바람직하게는 복합 산화 촉매는 디젤 산화 촉매이거나 또는 디젤 산화 촉매로서 사용하기 위한 것이다.

[0287] 그러한 배열이 각각 도 8a 내지 도 8d에 예시되어 있으며, 여기서, 항목 30은 대형 디젤 엔진이고; 항목 32는 대형 디젤 엔진을 위한 배기 시스템이고; 항목 34는 대형 디젤 엔진으로부터 배기 시스템의 구성요소(42, 44, 50)로 또는 그로부터 대기(36)로 배기 가스를 운반하기 위한 파이프이고; 항목 38은 엔진 매니폴드(40)로부터 하류에서 그리고 본 발명에 따른 복합 산화 촉매(42), 예를 들어 도 1 내지 도 5에 예시된 복합 산화 촉매 중 어느 하나로부터 상류에서 배기 가스 내로 탄화수소 연료를 분사하기 위한 분사기이며, 제1 촉매 워시코트 구역(1)은 상류측으로 배향되며 - 복합 산화 촉매의 기재는 관류식 기재 모놀리스 또는 벽-유동 필터 기재 모놀리스일 수 있고; 항목 44는 디젤 미립자 필터(DPF) 또는 촉매화된 그을음 필터(CSF)이고; 항목 46은 저장소(48) 내에 보유된 질소성 환원제 전구체 유체, 예를 들어 요소를 유동 배기 가스 내로 분사하기 위한 분사기이고; 항목 50은 관류식 기재 모놀리스 또는 벽-유동 필터 기재 모놀리스(SCRF) 상에 코팅된 선택적 촉매 환원 촉매(SCR)이다.

[0288] 첨부된 청구의 범위에 더하여, 본 발명은 하기 정의들 중 하나 이상에 따라 정의될 수 있다:

[0289] 1. 차량 압축 점화 내연 기관에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한, 바람직하게는 대형 디젤 차량을 위한 배기 시스템에서, 그리고 배기 시스템 내의 미립자 물질 필터의 상류에서 사용하기 위한 복합 산화 촉매로서, 상기 복합 산화 촉매는

[0290] 총 길이 L 및 종축을 가지며 제1 기재 단부와 제2 기재 단부 사이에서 축방향으로 연장되는 기재 표면을 갖는 기재; 및

[0291] 기재 표면 상에서 그리고 기재 표면을 따라 직렬로 축방향으로 배열된 2개 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 길이 L_1 (여기서, $L_1 < L$ 임)을 갖는 제1 촉매 워시코트 구역은 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 길이 L_2 (여기서, $L_2 < L$ 임)를 갖는 제2 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 그 상에 지지된 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제2 촉매 워시코트 구역은 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고,

[0292] 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함하는, 복합 산화 촉매.

[0293] 2. 제2 촉매 워시코트 구역은 그의 제2 단부에 제2 기재 단부에 의해 한정되는, 제1항에 따른 복합 산화 촉매.

[0294] 3. 3개 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 제3 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는 제3 촉매 워시코트 구역은 그의 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되고, 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제3 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 작은, 제1항에 따른 복합 산화 촉매.

[0295] 4. 4개의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 제4 촉매 워시코트 구역은 제2 촉매 워시코트 구역과 제3 촉매 워시코트 구역 사이에 위치되고, 이러한 제4 촉매 워시코트 구역은 제4 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하며 그의 제1 단부에서 제2 촉매 워시코트 구역의 제2 단부에 의해 그리고 그의 제2 단부에서 제3 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제4 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 및 제3 촉매 워시코트 구역의 각각 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 큰, 제3항에 따른 복합 산화 촉매.

[0296] 5. 제1 촉매 워시코트 총 및 제2 촉매 워시코트 총을 포함하며, 제1 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고, 길이 L_3 (여기서, $L_3 < L$ 임)을 갖고, 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되고; 제2 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지

지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하며, 길이 L_4 (여기서, $L_4 < L$ 임)를 갖고, 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되고, 제4 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 총과 제2 촉매 워시코트 총의 2층 중첩 영역을 포함하고, 제3 촉매 워시코트 구역은 중첩 영역으로 구성되지 않은 제2 촉매 워시코트 총의 단일 총을 포함하는, 제4항에 따른 복합 산화 촉매.

[0297] 6. 3개의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 제3 촉매 워시코트 구역은 그의 제1 단부에서 제2 촉매 워시코트 구역의 제2 단부에 의해 한정되는, 제3항에 따른 복합 산화 촉매.

[0298] 7. 제1 촉매 워시코트 총 및 제2 촉매 워시코트 총을 포함하며, 제1 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고, 길이 L_3 (여기서, $L_3 < L$ 임)을 갖고, 일단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되고; 제2 촉매 워시코트 총은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하며, 길이 L_4 (여기서, $L_4 < L$ 임)를 갖고, 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되고, 제2 촉매 워시코트 구역은 제1 촉매 워시코트 총과 제2 촉매 워시코트 총의 2층 중첩 영역을 포함하고, 제3 촉매 워시코트 구역은 중첩 영역으로 구성되지 않은 제2 촉매 워시코트 총의 단일 총을 포함하는, 제6항에 따른 복합 산화 촉매.

[0299] 8. 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 중량비는 $10:1 \geq 1.5:1$ 인, 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0300] 9. 제2 단부에서 제2 기재 단부에 의해 한정되는 촉매 워시코트 구역은 망간을 포함하고/하거나 제2 촉매 워시코트 총은 망간을 포함하는, 제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0301] 10. 망간-함유 구역 또는 총 내의 내화 금속 산화물 지지 재료는 실리카로 도핑된 알루미나, 망간으로 도핑된 알루미나, 실리카와 망간 둘 모두로 도핑된 알루미나, 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물 또는 망간으로 도핑된 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물을 포함하는, 제9항에 따른 복합 산화 촉매.

[0302] 11. 함침된 망간 성분은 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지되는, 제9항 또는 제10항에 따른 복합 산화 촉매.

[0303] 12. 제2 워시코트 총 또는 제3 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금으로 본질적으로 이루어지는, 제3항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0304] 13. 제1 촉매 워시코트 총 내의 둘 이상의 백금족 금속 성분은 백금과 팔라듐 둘 모두로 이루어지는, 제5항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0305] 14. 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 원소 금속으로 계산하여 $100 \text{ g}/\text{ft}^3$ 미만인, 제1 항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0306] 15. 제2 촉매 워시코트 구역 내의 하나 이상의 백금족 금속 성분은 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는, 제1 항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0307] 16. 제2 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 질량비는 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐의 질량비보다 큰, 제15항에 따른 복합 산화 촉매.

[0308] 17. 제1 촉매 워시코트 구역 후에 기재 길이 L 을 따라 직렬로 배열된 각각의 연속적인 촉매 워시코트 구역 내의 백금 대 팔라듐 질량비는 직전의 촉매 워시코트 구역보다 큰, 제4항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0309] 18. L_1 은 $50\% L$ 미만인, 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0310] 19. 원소 금속으로서 계산하여 5 내지 $60 \text{ g}/\text{ft}^3$ 의, 전체로서의 기재 상의 총 백금족 금속 로딩량을 포함하는, 제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0311] 20. 전체로서의 복합 산화 촉매 내의 총 Pt:Pd 중량비는 $3:2$ 내지 $9:1$ 인, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

[0312] 21. 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 원소 금속으로 계산하여 10 내지 $100 \text{ g}/\text{ft}^3$ 인, 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.

- [0313] 22. 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 원소 알칼리 토금속 대 총 원소 백금족 금속의 중량비는 1:1 미만인, 제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0314] 23. 제1 촉매 워시코트 구역 내의 알칼리 토금속은 바륨(Ba) 또는 스트론튬(Sr), 바람직하게는 Ba를 포함하는, 제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0315] 24. 제1 촉매 워시코트 구역은 전자 프로브 마이크로분석(EPMA)에 의해 결정할 때 기재의 표면에 수직인 방향으로 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분의 불균일한 분포를 가지며, 하나 이상의 백금족 금속 성분 및/또는 제1 알칼리 토금속 성분의 농도는 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소하는, 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0316] 25. 적어도 제1 내화 금속 산화물 지지 재료는 헤테로원자로 도핑된 알루미나, 바람직하게는 실리카를 포함하는, 제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0317] 26. 사용 중일 때 하부의 제1 촉매 워시코트 구역의 적어도 일부를 인 및/또는 아연 중독으로부터 보호하기 위해 제1 기재 단부로부터 축방향으로 연장되는 워시코트 오버레이어를 포함하고, 이러한 워시코트 오버레이어는 0.8 g/in^3 초과의 미립자 금속 산화물 로딩량을 포함하는, 제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0318] 27. 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 평균 기공 직경이 10 nm 이상이고/이거나 워시코트 오버레이어는 평균 입자간 기공 직경이 10 nm 이상인, 제26항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0319] 28. 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아 및 이들의 임의의 둘 이상의 혼합 또는 복합 산화물 또는 알루미노실리케이트 제올라이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 제26항 또는 제27항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0320] 29. 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 비표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과인, 제26항, 제27항 또는 제28항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0321] 30. 워시코트 오버레이어 내의 미립자 금속 산화물은 백금, 또는 1:1 이상의 Pt:Pd 중량비의 백금과 팔라듐의 조합인 백금족 금속을 지지하는, 제26항 내지 제29항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0322] 31. 워시코트 오버레이어 내의 백금족 금속 로딩량은 1 내지 35 gft^{-3} 인, 제30항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0323] 32. 기재는 허니콤 관류식 기재 모놀리스인, 제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매.
- [0324] 33. 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매 및 산화 촉매로부터 하류에 배치된 그을음 필터 기재를 포함하는 차량 압축 점화 엔진용 배기 시스템으로서, 복합 산화 촉매의 제1 기재 단부는 상류측으로 배향되는, 배기 시스템.
- [0325] 34. 그을음 필터 기재는 백금족 금속 촉매 또는 선택적 촉매 환원 촉매로 촉매화된, 촉매화된 그을음 필터 기재인, 제33항에 따른 배기 시스템.
- [0326] 35. 액체 탄화수소의 공급원에 연결된 액체 탄화수소용 분사기를 포함하며, 상기 분사기는 엔진으로부터 하류에서 배기 시스템 내에서 유동하는 배기 가스 내로 액체 탄화수소를 분사하도록 배열되는, 제33항 또는 제34항에 따른 배기 시스템.
- [0327] 36. 선택적 촉매 환원 촉매로 촉매화된 그을음 필터 기재로부터 하류에 배치된 기재를 포함하는, 제33항, 제34항 또는 제35항에 따른 배기 시스템.
- [0328] 37. 선택적 촉매 환원 촉매를 포함하며, 질소성 환원제 또는 질소성 환원제 전구체의 공급원에 연결된 질소성 환원제 또는 질소성 환원제 전구체를 위한 분사기를 포함하고, 상기 분사기는 복합 산화 촉매로부터 하류에서 그리고 선택적 촉매 환원 촉매를 포함하는 기재로부터 상류에서 유동하는 배기 가스 내로 질소성 환원제 또는 질소성 환원제 전구체를 분사하도록 배열되는, 제34항, 제35항 또는 제36항에 따른 배기 시스템.
- [0329] 38. 제33항 내지 제37항 중 어느 한 항에 따른 배기 시스템을 포함하는 대형 디젤 차량용 압축 점화 내연 기관으로서, 복합 산화 촉매의 제1 기재 단부는 상류측으로 배향되는, 압축 점화 내연 기관.
- [0330] 39. 제38항에 따른 압축 점화 내연 기관을 포함하는 대형 디젤 차량.

- [0331] 40. 산화 촉매를 증가된 농도의 탄화수소 연료를 포함하는 배기 가스와 접촉시켜 정상 작동 조건에 비해 배기 시스템 내에서 유통하는 배기 가스 내의 증가된 농도의 탄화수소 연료로부터 발열을 발생시킴으로써 차량 압축 점화 내연 기관의 배기 시스템에서 복합 산화 촉매로부터 하류에 배치된 그을음 필터를 가열하기 위한 제1항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 복합 산화 촉매의 용도.
- [0332] 41. 차량 압축 점화 내연 기관에 의해 생성되는 배기 가스를 처리하기 위한 배기 시스템에서 사용하기 위한 복합 산화 촉매를 제조하는 방법으로서,
- [0333] 총 길이 L 및 종축을 가지며 제1 기재 단부와 제2 기재 단부 사이에서 축방향으로 연장되는 기재 표면을 갖는 기재; 및
- [0334] 기재 표면 상에서 그리고 기재 표면을 따라 직렬로 축방향으로 배열된 2개 이상의 촉매 워시코트 구역을 포함하며, 길이 L_1 (여기서, $L_1 < L$ 임)을 갖는 제1 촉매 워시코트 구역은 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 그리고 제2 단부에서 길이 L_2 (여기서, $L_2 < L$ 임)를 갖는 제2 촉매 워시코트 구역의 제1 단부에 의해 한정되고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 및 1 이상의 백금 대 팔라듐의 중량비로 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함하는 그 상에 지지된 둘 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고; 제2 촉매 워시코트 구역은 제2 내화 금속 산화물 지지 재료 및 그 상에 지지된 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하고,
- [0335] 기재 부피 1 세제곱피트당 백금족 금속의 그램(g/ft^3)으로 정의되는, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량은 제2 촉매 워시코트 구역 내의 총 백금족 금속 로딩량보다 크고, 제1 촉매 워시코트 구역은 제1 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 하나 이상의 제1 알칼리 토금속 성분을 포함하고, 상기 방법은
- [0336] (a) 기재의 일 단부로부터 연장되는 길이에 대해 기재 표면에 촉매 워시코트 층을 도포하는 단계로서, 상기 촉매 워시코트 층은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는, 상기 단계; 및
- [0337] (b) 일 단부에서 제1 기재 단부에 의해 한정되는 길이 L_1 의 구역에서 촉매 워시코트 층을, 하나 이상의 백금족 금속을 함유하는 용액으로 함침시키는 단계를 포함하며,
- [0338] 하나 이상의 알칼리 토금속 성분은 단계 (a)의 촉매 워시코트 층 및/또는 단계 (b)에서 사용된 함침 용액에 존재하는, 방법.
- [0339] 42. 단계 (a)에서 촉매 워시코트는 기재의 총 길이 L 을 따라 연장되는, 제41항에 따른 방법.
- [0340] 43. 단계 (a)에서 촉매 워시코트 층은 제1 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 제1 촉매 워시코트 층이고, 상기 방법은 단계 (a) 전에 또는 단계 (a) 후에, 그러나 어느 경우든 단계 (b) 전에, 제2 기재 단부로부터 기재의 총 길이 미만으로 연장되는 길이에 대해 제2 촉매 워시코트 층을 기재에 적용하는 단계 (a')를 추가로 포함하여, 제1 촉매 워시코트 층이 부분적으로 제2 촉매 워시코트 층과 중첩되거나 또는 제2 촉매 워시코트 층이 부분적으로 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되고, 제2 촉매 워시코트 층은 내화 금속 산화물 지지 재료 및 하나 이상의 백금족 금속 성분을 포함하는, 제41항에 따른 방법.
- [0341] 44. 제1 촉매 워시코트 층은 제1 기재 단부로부터 연장되고, 제2 촉매 워시코트 층은 제2 기재 단부로부터 연장되며, 이에 의해 제2 촉매 워시코트 층은 부분적으로 제1 촉매 워시코트 층과 중첩되는, 제43항에 따른 방법.
- [0342] **정의**
- [0343] 기재의 표면에 수직인 방향(예를 들어, 직선)으로의 백금족 금속(예를 들어, 제1 백금족 금속 또는 제2 백금족 금속)의 분포에 대한 임의의 언급은 일반적으로 촉매 층이 배치된 기재의 동일한 표면에 수직인 방향을 지칭한다. 참고를 위해, 기재의 표면은 일반적으로 수평(즉, 종방향) 평면 내에 있다. 기재의 표면에 수직인 방향은 전형적으로 기재의 표면에 수직인 촉매 층을 통한 단면 평면(즉, 촉매 층의 두께를 노출시키는 단면 평면) 내의 방향이다. 단면 평면은 일반적으로 수직(즉, 횡방향) 평면 내에 있다. 단면 평면은 촉매 층이 배치된 표면에 수직이다. 더 전형적으로, 단면 평면은 기재의 입구 단부면 및/또는 기재의 출구 단부면(즉, 입구 단부면을 포함하는 평면 및/또는 출구 단부면을 포함하는 평면)에 실질적으로 평행하다. 이와 관련하여 "실질적으로 평행한"에 대한 임의의 언급은 단면 평면과 기재의 입구 단부면 또는 출구 단부면 사이의 5° 미만, 바람직하게는 2.5° 미만, 더욱 바람직하게는 1° 미만(예를 들어, 0.5° 미만)의 각도를 지칭한다.
- [0344] "기재의 표면"에 대한 임의의 언급은 일반적으로 기재를 통한 채널의 벽의 표면을 지칭한다.

- [0345] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "층"(예를 들어, 측매 층)은 기재의 표면 또는 다른 층의 표면과 같은 표면 위에 퍼져 있는 재료의 두께를 지칭하며, 이는 전형적으로 별개의 경계 또는 에지를 갖는다(즉, 통상적인 분석 기술(예를 들어, 투과 전자 현미경)을 사용하여 조성적으로 상이한 제2 층으로부터 제1 층을 구별하는 것이 가능하다).
- [0346] 백금족 금속의 분포와 관련하여 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "균일한"은 일반적으로 조성물 내의 임의의 지점에서의 백금족 금속의 양이 전체 조성물(예를 들어, 층) 내의 백금족 금속의 평균량의 $\pm 20\%$ 이내인 조성물(예를 들어, 층)을 지칭한다. 조성물 내의 임의의 지점에서의 백금족 금속의 양이 전체 조성물(예를 들어, 층) 내의 백금족 금속의 평균량의 $\pm 10\%$, 더 바람직하게는 $\pm 5\%$, 더욱 더 바람직하게는 $\pm 1\%$ 이내인 것이 바람직하다. 백금족 금속의 평균량은 해당 조성물의 제조 동안 측정된 백금족 금속의 양에 상응하여야 한다. 조성물 내의 임의의 지점에서의 백금족 금속의 양은 통상적인 분석 기술, 예를 들어, 투과 전자 현미경을 사용한 EDX 분석에 의해 결정될 수 있다.
- [0347] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "혼합 산화물"은 일반적으로 당업계에 통상적으로 공지된 바와 같이 단일 상의 산화물들의 혼합물을 지칭한다.
- [0348] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 용어 "복합 산화물"은 일반적으로 당업계에 통상적으로 공지된 바와 같이 하나 초과의 상을 갖는 산화물들의 조성물을 지칭한다.
- [0349] 용어 "로딩량"은 측매 워시코트 구역에 존재하거나, 측매 워시코트 층에 존재하거나 또는 전체로서의 기재 상에 존재하는 내화 금속 산화물 지지 재료 상에 지지된 백금족 금속 성분, 알칼리 토금속 성분 또는 하나 이상의 백금족 금속 성분과 하나 이상의 알칼리 토금속 성분 둘 모두를 포함하는 워시코트 제형과 같은 성분의 농도 양을 정의하는 데 사용된다. EPMA 또는 XRF 기술에 의해 각각의 백금족 금속 성분 또는 알칼리 토금속 성분의 국소 농도를 결정할 수 있다. 본 명세서에서 그리고 종래 기술에서 사용되는 로딩량 단위는 일반적으로 $g ft^{-3}$ 또는 $g in^{-3}$ 으로 표시되거나, 또는 그와 등가인 SI 단위인 그램/리터는 사용되고 있는 기재의 부피와 일반적으로 관련된다. 부피 성분은, 예를 들어, 워시코트 층이 도포되는 기재의 부피 성분과 관련된다. 전형적으로, 비교적 낮은 농도의 성분은 100분의 1 또는 1000분의 1의 양을 언급할 필요 없이 양을 유의미하게 만들기 위해 " $g ft^{-3}$ "으로 제공되는 반면, 더 높은 농도의 양은 총 워시코트 도포량에 대해서와 같이 " $g in^{-3}$ "로 제공된다. 일반 상식의 관례에 의해, 로딩량의 단위의 "부피" 성분은 기재가 고체인 것(예를 들어 실린더의 총 부피)으로 가정 하며, 기재가 기재 조성물로 된 벽에 의해 기재를 통해 연장되는 채널을 갖거나, 또는 기재 조성물이 본질적으로 다공성이라는 사실을 무시한다.
- [0350] 용어 "포함하는"은 명명된 요소들이 필수적이지만, 다른 요소들이 추가되어 청구범위의 범주 내의 구조물을 여전히 형성할 수 있음을 의미하고자 한다.
- [0351] 본 명세서에 사용되는 바와 같이 "본질적으로 이루어진"이라는 표현은 더 넓은 정의를 위해 "포함하는"으로 교환될 수 있으며, 특정부의 범주를 명시된 재료 또는 단계, 및 해당 특정부 또는 다른 청구항의 특정부와 조합된 해당 특정부의 기본적이고 신규한 특성 및 기능에 실질적으로 영향을 미치지 않는 임의의 다른 재료 또는 단계를 포함하도록 제한한다. 측매 워시코트 구역이 백금으로 본질적으로 이루어지는 경우, 이는 백금으로 이루어 지도록 의도되지만, 다른 백금족 금속(들), 예를 들어 팔라듐이, 예를 들어 제조 동안 측매 워시코트 구역 내로의 팔라듐의 이동 때문에 의도치 않게 완성 제품의 측매 워시코트 구역에 존재할 수 있음을 의미한다. 이와 관련하여, "본질적으로 이루어진"은 백금으로 본질적으로 이루어진 것으로 정의된 측매 워시코트 구역 내의 팔라듐의 의도치 않은 존재를 배제하지 않는다. 용어 "~로 본질적으로 이루어진"은 "~로 이루어진"이라는 표현을 포괄하며 "포함하는" 또는 "~로 이루어진"과 상호교환 가능하다. 용어 "~로 이루어진"은 그와 보통 관련되는 불순물을 제외하고는 언급된 것들 이외의 재료의 포함에 대해 청구항을 폐쇄한다.
- [0352] 본 발명에 따른 복합 산화 측매와 관련하여, 본 발명의 기본적이고 신규한 특징은 기재 표면 상에서 그리고 이를 따라 직렬로 측방향으로 배열된 적어도 2개의 측매 워시코트 구역의 기재이며, 일 단부에서 기재 입구 단부에 의해 한정되는 제1 측매 워시코트 구역은 내화 금속 산화물 지지 재료, 1 이상의 Pt:Pd 중량비의 백금과 팔라듐 둘 모두 및 바륨을 포함하고, 제2 측매 워시코트 구역은 내화 금속 산화물 지지 재료, 및 존재하는 유일한 백금족 금속으로서의 백금 또는 제1 측매 워시코트 구역에서보다 높은 Pt:Pd 중량비의 백금과 팔라듐 둘 모두를 포함한다.
- [0353] "백금족 금속"이라는 표현(예를 들어, 제1 백금족 금속 또는 제2 백금족 금속)과 관련하여, 측매 내의 정확한

촉매 화학종을 특징짓는 것은 종종 어려우며 백금족 금속은 원소 형태로 존재하지 않을 수 있음이 이해되어야 한다. "백금족 금속으로 본질적으로 이루어진"에 대한 임의의 언급은 원소 형태의 백금족 금속 내의 "백금족 금속 모이어티", 백금족 금속을 함유하는 합금 또는 백금족 금속을 포함하는 화합물(예를 들어 백금족 금속의 산화물)을 포괄한다. 바람직하게는, 임의의 그러한 "백금족 금속 모이어티"는 원소 형태의 백금족 금속 또는 백금족 금속을 함유하는 합금이며, 더욱 바람직하게는 원소 형태의 백금족 금속이다.

[0354] 청구범위 제2항 및 도 1의 실시 형태를 참조하면, 제1 촉매 워시코트 층 및 제2 촉매 워시코트 층은 "제1 워시코트 층과 제2 워시코트 층 사이에 실질적으로 임의의 중첩 없이" 서로 맞닿아 있고, 용어 "실질적으로 임의의 중첩"은 제1 촉매 워시코트 코팅과 제2 촉매 워시코트 코팅 사이에 간극이 없는 제품을 포함하고자 하는 것이다. 실제로, 2개의 복합 워시코트 층 사이에서 그 사이의 접합부에 약간의 중첩을 또한 갖지 않고서 완벽한 "무간극" 코팅을 달성하는 것은 사실상 매우 어렵다. 따라서, 실제로, 본 발명의 제6 태양에 포함되는 방법에 의해 제조된 제품은 1 내지 2 mm로부터 축방향 길이의 최대 15%, 예컨대 최대 14%, 13%, 12%, 11%, 10%, 9%, 8%, 7%, 8%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2% 또는 1%에 이르는 의도치 않은 중첩을 가질 수 있다. 따라서, 제1 태양에 따른 복합 산화 촉매는 이러한 차원의 의도치 않은 중첩을 갖는 제품까지 확장된다.

실시예

[0355] 이제 하기의 비제한적인 실시예에 의해 본 발명을 예시할 것이다. 의구심을 피하기 위해, 출원인의 국제특허 공개 WO 99/47260호에 개시된, 즉, (a)에 이어서 (b) 또는 (b)에 이어서 (a)의 순서로, (a) 기재의 상부에 격납 수단을 위치시키는 단계, (b) 사전 결정된 양의 액체 성분을 상기 수용 수단 내에 투입하는 단계, 및 (c) 진공을 가하고, 상기 양의 액체 성분의 전체를 기재의 적어도 일부분 내로 끌어당기고, 재생 없이 상기 양의 실질적으로 전부를 기재 내에 유지하는 단계를 포함하는 방법 및 장치를 사용하여 모든 코팅 단계를 수행하였다.

실시예 1 (비교예)

[0356] 제곱인치당 400개의 셀, 1 인치의 1000분의 6(6 밀)의 벽 두께 및 4 인치의 총 길이의 베어(bare) 코디에라이트 허니콤 관류식 기재 모놀리스를 하기와 같이 구역화된 배열로 촉매 워시코트로 코팅하였다. 백금 및 팔라듐의 (니트레이트로서의) 수성 염 및 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나 지지체를 함유하는 제1 촉매 워시코트 슬러리를, 입구 단부로 표시된 일 단부로부터 총 기재 모놀리스 길이의 75%의 축방향 길이로 기재 모놀리스 상에 코팅하였다. 2:1의 제1 촉매 워시코트 코팅 중 백금 대 팔라듐의 중량비로 $6.67\text{Pt}:3.33\text{Pd gft}^{-3}$ 의 코팅 중 로딩량을 달성하도록 백금 염 및 팔라듐 염의 농도를 선택하였다. 이어서, 이러한 입구 코팅을 통상적인 오븐 내에서 100°C에서 1시간 동안 건조시켜 여분의 물 및 다른 휘발성 화학종을 제거하였다.

[0357] 존재하는 유일한 백금족 금속으로서의 수성 질산백금 염 및 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나 지지체를 함유하는 제2 촉매 워시코트 슬러리를, 제1 코팅이 그로부터 도포되는 단부, 즉 출구 단부 반대편에 있는 기재 모놀리스의 단부로부터 기재 상에 코팅하였다. 제2 촉매 워시코트의 코팅의 축방향 길이는 총 기재 길이의 50%였고, 즉 제2 워시코트 촉매 코팅의 25%가 제1 워시코트 촉매 코팅과 중첩하였다. 코팅된 50% 축방향 기재 길이에서 2 gft^{-3}Pt 로딩량을 달성하도록, 사용되는 백금 염의 농도를 선택하였다. 제1 워시코트 코팅과 제2 워시코트 코팅 둘 모두로 코팅된 기재를 통상적인 오븐 내에서 100°C에서 1시간 동안 건조시키고, 이어서, 건조된 부품을 500°C에서 1시간 동안 하소시켜 백금 염 및 팔라듐 염을 분해하고 백금 및 팔라듐을 실리카-도핑된 알루미나 지지체에 고정시켰다.

[0358] 이어서, 1:1 중량비로 질산백금과 질산팔라듐 둘 모두의 염을 포함하는 수성 매질을 기재 입구 단부로부터 측정하여 기재의 축방향 길이의 25%까지 제1 촉매 워시코트의 코팅 상에 함침시켰다. 기재의 함침된 길이 내의 백금 및 팔라듐의 각각에 대해 25 gft^{-3} 의 중량을 달성하도록 염의 농도를 선택하였다. 이는 하부의 제1 촉매 워시코트 코팅의 로딩량보다 50 gft^{-3} 더 많은 추가 로딩량으로 입구 단부에서 구역 내에 높은 PGM 로딩을 제공하였다. 함침된 부분을 전술된 바와 같이 오븐 건조시키고 하소시켰다.

[0359] 모든 워시코트 및 함침 용액은 자연적으로 산성이었고 이의 pH 조정은 없었다.

[0360] 최종 제품은 직렬로 축방향으로 배열된 3개의 촉매 워시코트 구역을 포함하는 기재 모놀리스를 포함하였다: 입구 단부로부터 측정하여 기재 모놀리스의 축방향 길이의 약 25%로서 한정되며 하부의 2Pt:1Pd 제1 촉매 워시코트와 함침된 1:1 Pt:Pd의 조합인 총 백금족 금속 로딩을 갖는 제1 고 로딩 전방 구역 후에, 직렬로 축방향으로, 제1 촉매 워시코트 구역보다 낮은 총 백금족 금속 로딩량으로 기재 모놀리스의 축방향 길이의 약 50%의 2Pt:1Pd 제1 촉매 워시코트로 구성된 제2 촉매 워시코트 구역, 및 마지막으로, 제1 촉매 워시코트 구역 또는 제2 촉매

워시코트 구역 중 어느 하나보다 낮은 총 백금족 금속 로딩량으로 기재 모놀리스의 축방향 길이의 약 25%의 제2 촉매 워시코트 코팅으로 구성된, 출구 단부에서의 제3 Pt-단독 구역. 전체로서의 기재 모놀리스 상의 총 백금족 금속 로딩량은 2.95:1에 해당하는 11.8:4의 총 Pt:Pd 중량비로 20 g ft^{-3} 이었다.

[0363] EPMA-WDX(전자 마이크로프로브 분석-파장 분산 x-선) 이미지 분석을 사용하여, 고농도의 백금과 팔라듐 둘 모두를 함유하는 제1 촉매 워시코트 구역은 기재의 표면에 수직인 방향으로 Pd의 불균일한 분포를 갖는 것으로 밝혀졌다. 즉 Pd의 양이 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소하였다. 다시 말하면, 기재의 입구 단부로 들어가는 가스와 접촉하는 워시코트 층의 상부 표면에서의 Pd 농도는 기재 표면의 워시코트 층에서보다 높았다. 더 적은 정도로, 백금이 또한 팔라듐과 동일한 경향을 따르는 것으로 밝혀졌다. 그러나, 제1 촉매 워시코트 구역에서 기재의 표면에 수직인 방향으로의 Pd의 불균일한 분포가 가장 두드러졌다. 이러한 효과는 본 명세서에서 제1 촉매 워시코트 구역에서의 Pd의 소위 "크러스트"의 형성으로 지칭된다.

실시예 2

[0365] 본 발명에 따라, 백금 및 팔라듐의 수성 염에 더하여, 제1 촉매 워시코트 슬러리가 수성 바륨 아세테이트 염을 함유하는 것을 제외하고는, 비교예 1에 개시된 것과 동일한 생성물을 제조하였다. 제1 촉매 워시코트 코팅 중의 바륨 로딩량이 제1 촉매 워시코트 코팅의 75% 축방향 길이에 대해 80 g ft^{-3} 이 되도록 바륨 아세테이트의 농도를 선택하였다. 즉, 제1 촉매 워시코트 구역 및 제2 촉매 워시코트 구역은 80 g ft^{-3} 의 로딩량의 바륨을 포함하였다. 전체로서의 기재 모놀리스 상의 총 백금족 금속 로딩량 및 Pt:Pd 중량비는 실시예 1에서와 동일하였으며, 즉 20 g ft^{-3} 이었다.

[0366] EPMA-WDX 이미지 분석을 사용하여, 이러한 방식으로 제조된 제1 촉매 워시코트 구역은 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소되는 양의 Pd를 가지며, 더 적은 정도로 Pt에 대해 동일할 뿐만 아니라, 기재의 표면을 향해 수직 방향으로 감소하는 바륨의 비교적 강한 불균일한 분포를 또한 갖는 것으로 밝혀졌다. 다시 말하면, Pd와 Ba 둘 모두(및 더 적은 정도로 Pt)는 기재의 입구 단부로 들어가는 가스와 접촉하는 워시코트 층의 표면에서 "크러스트"를 형성하였다.

실시예 3 - 입구 구역에 바륨을 갖는 것과 바륨을 갖지 않는 것의 비교를 위한 시험 방법 및 결과

[0368] 실험실 벤치-장착형 디젤 엔진을 사용하여, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 각각의 복합 산화 촉매의 열분석을 수행하였다. 엔진 작동 및 배기 가스 탄화수소 풍부화(발열 생성) 둘 모두에 대해 엔진에 EUVI B7 연료(7% 바이오 연료)로 연료 공급하여 2200 rpm으로 작동시키고, 배기 배관 및 탈착가능한 캐닝(canning)을 포함하는 배기 시스템을 장착하고, 시험을 위해 그 안으로 복합 산화 촉매의 각각을 입구 단부/제1 촉매, 고로딩 워시코트 구역이 상류측 측으로 배향되도록 삽입할 수 있었다. 엔진은 2500 rpm에서 235 kW를 생성하는 7 리터 용량 EUV 6기통 엔진이었고, 배기 시스템은 탄화수소 연료를 엔진 매니폴드로부터 하류에서 그리고 시험할 복합 산화 촉매의 상류에서 배기 가스 배관 내로 직접 분사하도록 배치된 "제7 분사기"를 포함하였다. 이러한 분사기는 엔진의 실린더와 관련된 6개의 연료 분사기에 추가되기 때문에 "제7 분사기"로 명명된다. 열전쌍을 복합 산화 촉매로의 입구에 위치시키고, 각각의 복합 산화 촉매의 기재 모놀리스의 중심선을 따라 다양한 축방향 위치에서 삽입하였다.

[0369] 각각의 촉매를 1000 kg/시간의 배기 가스 유량으로 490°C의 입구 배기 가스 온도에서 10분 동안 친디셔닝한 후에 급속 냉각 단계를 행하였다. 이어서, 약 270°C의 안정한 설정 입구 배기 가스 온도가 대략 1800초 동안 달성되도록 엔진 부하가 제어된 상태로 (시험된 기재의 크기 및 부피에 대해 $120,000 \text{ hr}^{-1}$ 공간 속도에 상응하는) 720 kg/시간으로 배기 가스 유량을 설정하였다.

[0370] 이어서, 하류 열전쌍 및 탄화수소 센서를 통해 복합 산화 촉매 기재의 출구에서 600°C 및 안정한 탄화수소 "슬립" 둘 모두를 목표로 하는 제7 분사기를 통해 탄화수소를 분사함으로써 각각의 안정화된 설정 온도에서 복합 산화 촉매가 발열을 발생시키는 능력을 시험하였다. 복합 산화 촉매로부터 하류에서 측정된 탄화수소 슬립이 1000 ppm C₃을 초과하면 시험을 중단하였으며, 즉, 검출된 탄화수소에서의 탄화수소 사슬의 길이와 상관없이 - 전형적인 디젤 연료에서의 모달 탄소 사슬 길이는 C₁₆임 - 1000 ppm C₃의 등가물이 검출되면 시험을 중단하였다. 따라서, 187.5 ppm C₁₆이 검출된 경우, 이는 1000 ppm의 C₃과 등가였다(C₁₆은 5 1/3 x C₃ 탄화수소와 등가임).

[0371] 약 270°C 설정 입구 온도에서의 시험 후에, 시스템을 1000 kg/시간의 유량으로 490°C의 입구 배기 가스 온도에

서 10분 동안 다시 사전 컨디셔닝한 후, 제2 설정 온도, 예를 들어 약 260°C에서 급속 냉각 및 발열 시험을 수행하였다. 이러한 사이클을 반복하여 약 250°C, 240°C 및 230°C의 설정 온도에서 발열 발생을 시험하였다. 복합 산화 촉매가 복합 산화 촉매 출구 단부에서 600°C의 안정한 발열을 발생시킬 수 없거나 복합 산화 촉매 출구에서 측정된 탄화수소 슬립이 1000 ppm(C_3)을 초과할 때 시험을 중단하였다.

[0372] 실시예 1 및 실시예 2에서 수행된 이들 시험의 결과가 하기 표 1에 제시되어 있다. 안정한 발열을 허용가능한 탄화수소 슬립으로 달성할 수 있는 입구 온도가 낮을수록 더 유리하다는 것이 이해될 것이다. 이는, 필터 재생 이벤트가 더 낮은 입구 배기 가스 온도에서, 즉 정상 작동 조건 하에서의 배기 가스 온도가 보통의 작동에서는 덜 빈번하게 발생할 수 있는 필터 재생을 개시할 만큼 충분히 높아질 때까지 기다릴 필요가 없이 개시될 수 있어서 시스템의 설계 유연성이 증가되기 때문이다. 또한, 이는 복합 산화 촉매로의 출구에서 원하는 배기 가스 온도를 달성하기 위해 많은 탄화수소를 분사하는 것이 필요하지 않기 때문에 전체 연료 경제성을 개선한다.

[0373] [표 1]

입구 온도 (°C)	비교예 1 (바륨 없음)	실시예 2 (바륨)
	HC 슬립 (C_3)	
270	550	425
260	550	450
250	1000	440
240	1000	320
230	n/a	1000

[0374]

[0375] 표 1은, 통상적인 산화 촉매(실시예 1)는 250°C 이하의 입구 온도에서 안정한 발열을 달성할 수 없는 반면, 본 발명에 따른 복합 산화 촉매는 230°C까지 안정한 발열을 달성할 수 있음을 입증한다.

[0376] 실시예 4 - 촉매의 인 및/또는 아연 중독을 방지하기 위한 가드층의 평가 - 샘플의 제조

[0377] 도 5에 도시된 구성을 갖는 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 가드층 특징부의 기능적 원리를 예시하였다. 길이 10.5 인치 x 직경 4 인치의 치수를 갖는 원통형 코디에라이트 관류식 허니콤 모놀리스 기재를, 입구 단부(I)로부터 75% 측방향 코팅 길이로 기재 상에 코팅되는 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나 미립자 지지체 상에 지지된 80 gft^{-3} 바륨 및 2:1 중량비의 Pt와 Pd를 포함하는 제1 촉매 워시코트 층(6) 및 출구 단부(O)로부터 기재의 측방향 길이의 50%에 대해 코팅되는 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나 미립자 지지체 상에 지지된 Pt만(바륨 없음)을 포함하는 제2 워시코트 층(7)으로 코팅하였다. 제1 촉매 워시코트 층(6)을 50 gft^{-3} 의 추가의 총 PGM로 덩량으로 기재의 측방향 길이의 25%에 걸쳐 Pt 및 Pd의 1:1 중량비를 달성하기에 충분한 백금 염과 팔라듐 염의 용액으로 함침시킴으로써 제1 촉매 워시코트 구역을 얻었다. 전체로서의 복합 산화 촉매는 총 백금족 금속로 덩량이 21 gft^{-3} 이었고 Pt:Pd 중량비가 1.4:1에 해당하는 7:5이었다. 즉, 본 실시예 4에서의 제1 촉매 워시코트 구역은 Pt:Pd 중량비가 1:1 초과였다.

[0378] 3개의 샘플을 제조하였다. 가드층의 도포 없이 대조군으로서 제1 샘플을 사용하였다. 제2 샘플은 기재의 입구 단부(I)로부터 기재 측방향 길이의 총 30%에 대해 0.5 gin^{-3} 의 워시코트로 덩량으로 제1 촉매 워시코트 구역(1)에 걸쳐 코팅된 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나(백금족 금속 없음) - 제1 촉매 워시코트 층(6) 및 제2 촉매 워시코트 층(7)에 사용된 것과 동일한 실리카-도핑된 알루미나 -의 워시코트를 가졌으며, 즉, 제1 촉매 워시코트 구역의 측방향 길이의 25%가 실리카-도핑된 알루미나의 워시코트 오버레이어 "가드층"으로 완전히 덮였고, 즉, 제1 촉매 워시코트 구역의 측방향 길이의 120%가 워시코트 오버레이어로 코팅되었다. 사용된 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나의 평균 기공 직경은 약 19 nm였다.

[0379] 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나 "가드층"의 워시코트로 덩량이 1.0 gin^{-3} 인 것을 제외하고는, 제2 샘플과 동일하게 제3 샘플을 제조하였다.

[0380] 3개의 샘플을 각각 공기 중에서 650°C에서 50시간 동안 오븐-에이징하였다.

[0381] 실시예 5 - 촉매의 인 및/또는 아연 중독을 방지하기 위한 가드층의 평가 - 샘플 시험

[0382] 실시예 4에 따라 제조된 3개의 코팅된 기재 샘플을 독점의(proprietary) 캐닝 배열에서 병렬로 함께 캐닝하고, 캐닝된 기재를, ZDTP 염료 첨가제가 1750 ppm 농도로 혼합된 MK1 염료를 이용하는 유로 2 배출 표준에 대해 인증된 실험실 벤치-장착형 16 리터 대형 디젤 엔진의 배기 시스템 내에 삽입하였다. 이어서, 캐닝된 기재를 전체적으로 사이클당 촉매 기재 1 리터당 0.5 g의 ZDTP에 노출시키도록 계산된 하기 사이클을 사용하여 기재를 엔진 에이징하였다:

[0383] (i) 470°C의 기재 입구 온도의 정상 상태를 생성하는 엔진 부하에서 30분 "침지"(soak);

[0384] (ii) 210°C의 기재 입구 온도의 정상 상태를 생성하는 엔진 부하에서 15분 "침지" 후에, 250°C의 입구 온도에서 15분, 그리고 마지막으로 325°C의 입구 온도에서 10분; 및

[0385] (iii) 단계 (i) 및 단계 (ii)를 6회 반복하였다.

[0386] 이어서, 샘플을 디캐닝하고(decanned), 각각을 하기 절차에 따라 실시예 3에 기재된 엔진을 사용하여 차례로 시험하였다.

[0387] 하기와 같이 "연속 발열" 시험을 수행하였다. 각각의 촉매를 490°C의 입구 온도에서 20분 동안 컨디셔닝한 후에, 320°C의 입구 온도로 급속 냉각하고 이 온도에서 촉매를 10분 동안 유지하였다. 이어서, 기재 출구에서 600°C를 생성하는 발열을 달성하기 위한 속도로 제7 분사기를 통한 탄화수소 분사를 시작하였다. 이러한 발열을 5분 동안 정상 상태로 유지하였다. 이어서, 720 kg/h의 유량으로 분당 1°C의 입구 온도 강하를 달성하도록 엔진 부하를 연속적으로 조정함으로써 탄화수소 산화 촉매 라이트-아웃 온도 램프-다운(ramp-down)을 시작하였다. 하류의 촉매화된 그을음 필터 입구에서의 온도가 425°C 미만이거나 탄화수소 슬립 분석기 한계가 1500 ppm C₃에 도달했을 때 가동을 중단시켰다.

[0388] 각각의 기재 샘플의 입구 단부로부터 측정된 기재의 처음 1/4에서의 워시코트 코팅을, X-선 형광(XRF)을 사용해 분석하여 워시코트의 원소 조성 및 인 및 아연에 의한 중독을 특성화하였다. 검출된 중독의 정도를 옴니안(Omnian) 다중-요소 기준 표준 스캔에 대해 영점 조정하였다. 결과가 하기 표 2에 나타나 있다.

[0389] [표 2]

샘플	인 (중량%)	아연 (중량%)
기준	2.41	0.10
0.5 g/in ³ 가드층 샘플	2.23	0.11
1.0 g/in ³ 가드층 샘플	2.29	0.09

[0390]

[0391] 인 중독은 임의의 2개의 샘플 사이의 최대 약 8.0% 차이로 3개의 부분에 모두에 걸쳐 일관되었다.

[0392] 당업자는 본 실시예에서 사용된 절차를 사용하여 달성된 인 중독이 정상 사용을 통해 현장에서 보고된 것보다 더 많은 인 중독을 달성한다는 것을 알 것이다(상기 참조, 사후 촉매 샘플은 차량 수명 종료 시에 1.0 내지 1.5 중량% 인의 인 중독을 갖는 것으로 밝혀졌다). 그러나, 이러한 실시예 5에 기재된 절차를 사용하여 얻어지는 인 중독의 수준은 차량 수명 종료 시 정상 작동에서 경험적으로 보이는 것과 비슷하였다.

[0393]

연속 발열 시험의 결과가 하기 표 3에 제시되어 있다.

[0394] [표 3]

샘플	500°C 미만의 발열 실패 시 입구 온도 (°C)	
	650°C/50 시간 에이징	+ 추가 ZDTP 에이징
기준	232.4	302.8
0.5 g/in ³ 가드층 샘플	237.2	301.9
1.0 g/in ³ 가드층 샘플	237.6	270.6

[0395]

[0396] 이들 결과로부터, 가드층 특징부가 없는 기준 촉매와 비교하여 가드층 특징부를 포함하는 2개의 샘플에 대해 500°C 이상의 발열을 얻는 데 필요한 입구 온도의 작은 5.2°C(2.2%) 증가가 있었음을 알 수 있다. 이는 가드층

특징부를 포함하는 복합 산화 촉매를 포함하는, 본 발명에 따른 배기 시스템 내의 하류측 필터 구성요소의 재생을 위해 엔진 관리가 발열 발생 이벤트를 시작할 수 있는 입구 온도의 작고 실제로 미미한 증가가 있었음을 보여준다.

[0397] 기준 및 본 발명에 따른 샘플에서 산화 촉매의 동일한 세그먼트에 유사한 양의 인 중독이 존재함에도 불구하고, 1.0 g/in^3 로딩된 가드층을 포함하는 샘플은 기준과 비교하여 상당히 더 많은 탄화수소 산화 활성을 유지하였음을 또한 알 수 있다(기준 샘플에 대한 입구 온도의 30.3% 손실과 비교하여 500°C 발열을 달성하는 데 입구 온도의 단지 13.9% 손실만 필요하다)(표 3 참조). 그러나, 워시코트 오버레이어 내에 0.5 g/in^3 을 포함하는 샘플은 기준과 유사한 활성 손실을 겪었음을 또한 알 수 있다.

[0398] 실시예 6 - 촉매의 인 및/또는 아연 중독을 방지하기 위한 가드층의 추가 평가

[0399] 전체로서의 복합 산화 촉매가 15 gft^{-3} 의 총 백금족 금속 로딩량 및 1.45:1에 해당하는 Pt:Pd 중량비를 갖지만, 제1 촉매 워시코트 구역은 Pt:Pd 중량비가 여전히 1:1 초파인 점을 제외하고는, 실시예 4에 기재된 촉매와 유사한 제형 및 설계를 갖는 촉매를 제조하였다.

[0400] 하기 샘플을 제조하였다.

[0401]

[표 4]

실시예 번호	가드층 미립자 금속 산화물 재료	가드층 워시코트 로딩량 (g/in ³)	가드층 Pt:Pd 로딩량 (g/ft ³)
6.1	없음 (기준)	-	-
6.2	감마 알루미나	1.0	-
6.3	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.0	-
6.4	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.5	-
6.5	30 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.0	-
6.6	"넓은 기공 알루미나"	1.0	-
6.7	AEI 알루미노실리케이트 제올라이트	1.0	-
6.8	Cu-이온 교환된 AEI 알루미노실리케이트 제올라이트	1.0	-
6.9	세리아	1.5	-
6.10	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.0	5.0
6.11	감마 알루미나	1.5	5.0
6.12	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.5	5.0
6.13	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.5	10.0
6.14	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1.5	15.0

[0402]

[0403]

실시예 6.2 및 실시예 6.11의 신규의 "감마 알루미나"는 고유 평균 기공 직경이 약 13 nm이었다. 실시예 6.3, 실시예 6.4 및 실시예 6.10 및 실시예 6.12 내지 실시예 6.14의 신규의 "5 중량% 실리카-도핑된 알루미나"는 고유 평균 기공 직경이 15 nm이었다. 신규의 "넓은 기공 알루미나"는 고유 평균 기공 직경이 약 20 nm이었다. 실시예 6.9의 신규 세리아는 고유 평균 기공 직경이 약 8 nm이었다. 실시예 6.7 및 실시예 6.8의 AEI 알루미노실리케이트 제올라이트는 실리카-대-알루미나 비가 약 20이었다. 실시예 6.8의 Cu 이온-교환된 AEI 알루미노실리케이트 제올라이트 내의 구리 로딩량은 약 3.8 중량%였다. 본 실시예에 사용된 모든 미립자 금속 산화물 재료는 신규 비표면적이 100 m²/g 초과였다.

[0404]

각각의 가드층 실시예에서 사용된 미립자 금속 산화물을 D90이 20 μm 미만, D50(평균 입자 크기)이 8 μm 미만이 되도록 밀링하였으며, 이러한 조합이 가드층에서 10 nm 이상의 평균 입자간 기공 직경을 생성한다고 출원인은 믿는다.

[0405]

모든 샘플을 공기 중에서 650°C에서 50시간 동안 오븐-에이징하였다. 상기 실시예 5에 기재된 것과 동일한 방식으로 실시예를 시험하였다. 결과가 하기 표 5에 제시되어 있다.

[0406]

[표 5]

샘플	500°C 미만의 발열 실패 시 입구 온도 (°C)	
	650°C/50 시간 에이징	+ 추가 ZDTP 에이징
6.1	239.3	285.9
6.2	256.0	269.3
6.3	250.7	272.8
6.4	251.2	265.3
6.5	254.6	271.6
6.6	247.7	266.1
6.7	252.6	272.4
6.8	257.0	276.7
6.9	245.3	273.9
6.10	250.2	262.5
6.11	246.2	265.9
6.12	247.8	263.0
6.13	247.1	260.8
6.14	242.5	254.9

[0407]

[0408]

표 5에 나타낸 결과로부터, 가드층으로 코팅된 모든 실시예는 발열 실패 온도가 239.0°C인 대조예(참조예) 6.1에 비하여 인 에이징 전의 발열 활성이 감소됨을 알 수 있다. 그러나, 가드층을 포함하는 실시예 6.2 내지 실시예 6.14 모두는 참조되는 인 에이징 후(285.9°C)보다 더 잘 수행되었다. 최상으로 수행되는 실시예는 인 에이징 전 성능, 예를 들어 252.0°C 미만과 인 에이징 후 성능, 예를 들어 273.0°C 미만 사이에서 합리적인 균형을 이루는 것이었다.

[0409]

PGM이 가드층의 미립자 산화물 재료 상에 지지되는 실시예에서와 같이, 더 높은 워시코트 로딩량의 샘플(예를 들어 실시예 6.4와 실시예 6.3을 비교)이 더 우수하게 수행되었음을 또한 알 수 있다.

[0410]

실시예 7 - 출구 촉매 워시코트 구역에 대한 조성 변화를 통한 NO 산화 촉매 활성에 대한 신규-대-에이징 "델타"의 조사

[0411]

실시예 4에 기재된 것과 유사하지만 가드층이 없고 도 5에 도시된 구성을 갖는 일련의 촉매를 제조하였다. 실시예 4의 촉매 샘플과의 유일한 다른 차이는, 전체로서의 복합 산화 촉매가 30 gft^{-3} 의 총 백금족 금속 로딩량을 가졌고; 출구 구역의 NO 산화 활성을 조사하기 위해 제2 워시코트 층(7)의 제형을 변경하였다는 것이었고, 그 상세 사항은 이하의 표 7에 제시되어 있다. 본 실시예 7에서 모든 샘플에서 제2 워시코트 층 내의 총 백금족 금속 로딩은 12.5 gft^{-3} 이었고, 시험된 모든 샘플에서 제2 워시코트 층의 워시코트 로딩량은 동등하였고, 시험된 제2 워시코트 층 중 어느 것도 바륨을 포함하지 않았다. 전체로서의 복합 산화 촉매 내의 총 Pt:Pd 중량비는 실시예 4의 샘플의 중량비와 상이하였다.

[0412]

각각의 신규 촉매를 실시예 3에 기재된 실험실 벤치-장착형 디젤 엔진의 시험 배기 시스템 내로 삽입하였다. 먼저 신규 촉매를 550°C의 촉매층 온도를 생성하기 위한 엔진 부하 및 속도로 30분 동안 "컨디셔닝"하였다. 이어서, 생성된 "컨디셔닝된" 촉매를 실온으로 냉각되게 두었다. 이어서, 컨디셔닝된 신규 촉매를 일정한 1400 rpm의 엔진 속도 및 증가하는 공간 속도에서 하중-랩핑된 과도 시험(load-ramped transient test) 사이클에 걸쳐 시험하여 복합 산화 촉매의 NO 산화 활성을 결정하였다. 복합 산화 촉매의 하류의 배기 가스에서 검출된 NO_2/NO_x 를 기재 입구 온도에 대비하여 기록하였다. 이어서, 시험된 촉매를 냉각하고, 디캐닝하고, 600°C에서 140시간 동안 공기/10% H_2O (스팀)에서 열수적으로 오븐-에이징하여 차량 수명 종료 산화 활성을 시뮬레이션하였다. 이어서, 에이징된 촉매를 실험실 벤치-장착형 디젤 엔진의 배기 시스템에 재장착하고, 재컨디셔닝하고 신규 촉매에 대해 기재된 것과 동일한 프로토콜을 사용하여 재시험하였다.

[0413]

[표 7]

샘플	내화 금속 산화물 지지 재료	Pt:Pd 중량비 (총 PGM 12.5 g/ft ³)	300°C에서의 신규 NO ₂ /NO _x (%)	300°C에서의 열수 에이징(600°C/140 시간)된 NO ₂ /NO _x (%)	신규-대- 에이징 NO ₂ /NO _x "델타" (%)
7.1	5 중량% 실리카- 도핑된 알루미나	1:0	64.7	47.6	17.1
7.2	5 중량% 실리카- 도핑된 알루미나	2:1	54.8	40.4	14.4
7.3	"사전 형성된" 3.2 중량% 망간†-/5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	1:0	49.1	42.8	6.3
7.4	5 중량% 실리카- 도핑된 알루미나 + 3.2 중량% 망간† (함침으로부터)*	1:0	50.1	40.3	9.8

† 하소된 재료 중 5.0 중량% MnO₂ 와 등가임.

* 망간의 원하는 하소된 중량을 달성하기에 충분한 농도로 5 중량% 실리카-도핑된 알루미나를
질산망간 용액으로 함침시켰다.

[0414]

[0415]

실시예 8 - 출구 촉매 위시코트 구역에 대한 조성 변화를 통한 NO 산화 촉매 활성에 대한 신규-대-에이징
"델타"에 대한 추가 조사

[0416]

실시예 7에 기재된 것과 유사하며 도 5에 도시된 구성을 갖는 일련의 촉매를 제조하였다. 실시예 7 촉매 샘플과의 유일한 차이는, 전체로서의 복합 산화 촉매가 20 gft⁻³의 총 백금족 금속 로딩량을 갖도록 1:1의 중량비로 추가 35 gft⁻³ 양의 Pt 및 Pd로, 기재의 축방향 길이의 25%를 함침시키기에 충분한 백금 염과 팔라듐 염의 용액으로 제1 촉매 위시코트 총(6)을 함침시킴으로써 제1 촉매 위시코트 구역을 얻었다는 점이었고; 본 실시예 8에서 제2 위시코트 총에서 모든 샘플의 총 백금족 금속 로딩량은 7.5 gft⁻³이었다. 복합 산화물 촉매 내의 총 Pt:Pd 중량비는 1.9:1이었다.

[0417]

촉매의 에이징이 상이하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 7에 기재된 것과 동일한 방식으로 시험을 수행하였다. 본 실시예 8에서, 신규의 "컨디셔닝된" 촉매를 공기 중에서 650°C에서 50시간 동안 오븐-에이징하였다.

[0418]

[표 8]

샘플	내화 금속 산화물 지지 재료	300°C에서의 신규 NO ₂ /NO _x (%)	300°C에서의 에이징(650°C/50 시간)된 NO ₂ /NO _x (%)	신규-대-에이징 NO ₂ /NO _x "델타" (%)
8.1	5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	60.2	41.4	18.8
8.2	"사전 형성된" 3.2 중량% 망간-/5 중량% 실리카-도핑된 알루미나	52.1	32.8	19.3
8.3	3.5 중량% Mg [†] 를 함유하는 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물	56.9	39.2	17.7
8.4	3.5 중량% Mg [†] 를 함유하는 "사전 형성된" 0.64 중량% 망간*-1- 도핑된 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물	51.9	37.8	14.0
8.5	3.5 중량% Mg [†] 를 함유하는 "사전 형성된" 1.9 중량% 망간*-2- 도핑된 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물	51.3	36.4	14.9
8.6	3.5 중량% Mg [†] 를 함유하는 "사전 형성된" 3.2 중량% 망간*-3- 도핑된 혼합 마그네슘 알루미늄 금속 산화물	47.1	34.7	12.4

† 5.7 중량% MgO/94.3 중량% Al₂O₃에 해당함. X-선 회절(XRD)에 의해 결정할 때 재료는 주로 단일

입방정상 스피넬이다. 약간 과량의 Al₂O₃이 존재할 수 있다.

*1 1.0 중량% MnO₂에 등가임.

*2 3.0 중량% MnO₂에 등가임.

*3 5.0 중량% MnO₂에 등가임.

[0419]

[0420]

부가적으로, 실시예 8의 복합 산화 촉매를 실시예 5에 기재된 "연속 발열" 시험에 따라 그러나 ZDTP 에이징 없이 시험하였다. 결과가 하기 표 9에 제시되어 있다.

[0421]

[표 9]

샘플	500°C 미만의 발열 실패에서의 650°C/50 시간-에이징된 촉매
	입구 온도(°C)
8.1	246.2
8.2	240.6
8.3	235.7
8.4	238.4
8.5	238.7
8.6	237.0

[0422]

[0423] 표 8 및 표 9에 나타나 있는 결과로부터, 사전 형성된 망간-도핑된 혼합 서브-화학량론적(sub-stoichiometric) 마그네슘 알루미늄 금속 산화물을 포함하는 샘플 8.4, 샘플 8.5 및 샘플 8.6은 더 낮은 신규-대-에이징 NO 산화 활성과 개선된 발열 발생의 놀라운 유익한 조합을 나타냄을 알 수 있다.

[0424]

실시예 9 - 제1 촉매 워시코트 구역 Pt:Pd 중량비 연구

[0425]

중량 기준으로 팔라듐의 현재 비용은 백금의 비용의 2배가 넘는다. 본 실시예 9에서, 출원인은 본 발명에 따른 복합 산화 촉매 내의 팔라듐의 총량을 감소시키기 위해 일련의 실험을 수행하였다.

[0426]

실시예 8에 기재된 것과 유사하며 도 5에 도시된 구성을 갖는 일련의 촉매를 제조하였다. 실시예 8 촉매 샘플과의 유일한 차이는, 35 gft⁻³의 추가적인 총 PGM 로딩량으로 입구 기재 단부로부터 기재의 측방향 길이의 25%에 걸쳐 하기 표 10에 제시된 바와 같은 Pt:Pd 중량비의 범위를 달성하기에 충분히 제1 촉매 워시코트 구역을 위한 함침 용액의 조성을 변화시켰고 전체로서의 복합 산화 촉매가 15 gft⁻³의 총 백금족 금속 로딩을 가졌다는 점이 있고; 제2 워시코트 층 내의 유일한 백금족 금속은 백금이었으며, 즉 2.0 gft⁻³의 워시코트 로딩량으로 1:0의 Pt:Pd 중량비였다.

[0427]

표 10은 실시예 8에 기재된 바와 같이 에이징되고 시험된 촉매 샘플에 대한 "연속 발열" 시험에 대한 결과를 제시한다.

[0428]

[표 10]

샘플	제 1 촉매 워시코트 구역 내의 Pt:Pd 중량비	총 복합 산화 촉매 Pt:Pd 비	500°C 미만의 발열 실패에서의 650°C/50 시간- 에이징된 입구 온도(°C)
9.1	1:1	1.45:1	258
9.2	2:1	2.21:1	256
9.3	3:1	2.8:1	260
9.4	4:1	3.28:1	262
9.5	1:0	7.55:1	280

[0429]

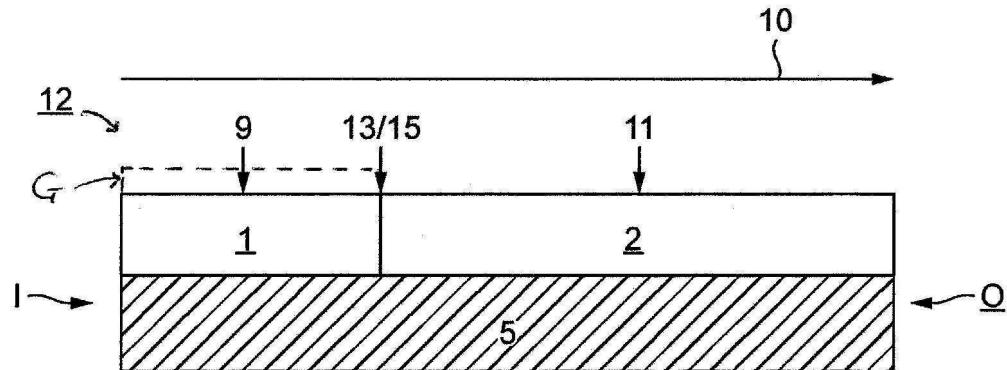
[0430] 표 10에 나타낸 결과로부터, 제1 촉매 워시코트 구역 내의 백금-대-팔라듐 중량비가 복합 산화 촉매가 그의 발열을 발생시키고 지속하는 능력에 과도하게 영향을 주지 않으면서 증가될 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 제1 촉매 워시코트 구역을 얻기 위한 함침 매질이 팔라듐을 함유하지 않는 경우(실시예 9.5), 발열 실패는 더 높아서 이러한 배열은 덜 바람직하다. 따라서, 함침 매질과 하부의 함침된 촉매 워시코트 층의 조합된 Pt:Pd 중량비는 백금을 안정화시키기 위해, 예를 들어 10:1 ≥ 1:1로 약간의 팔라듐을 함유하는 것이 바람직하다.

[0431]

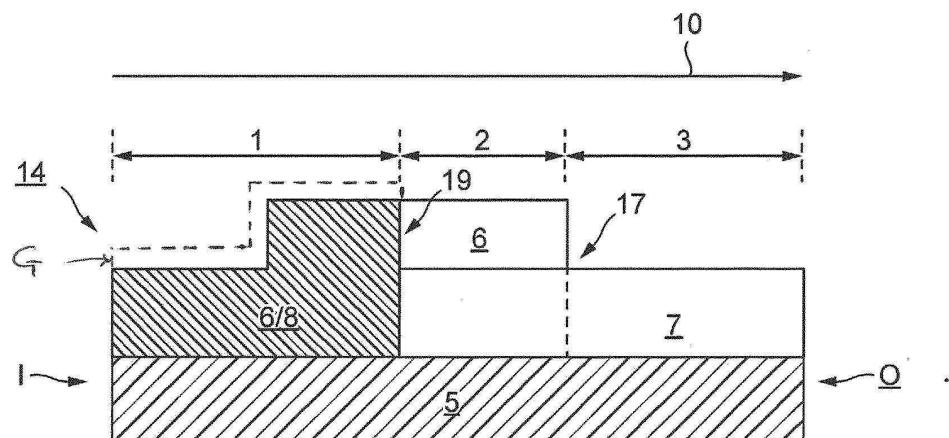
어떠한 의구심의 여지도 피하기 위해, 본 명세서에 인용된 모든 문헌의 전체 내용은 본 출원에 참고로 포함된다.

도면

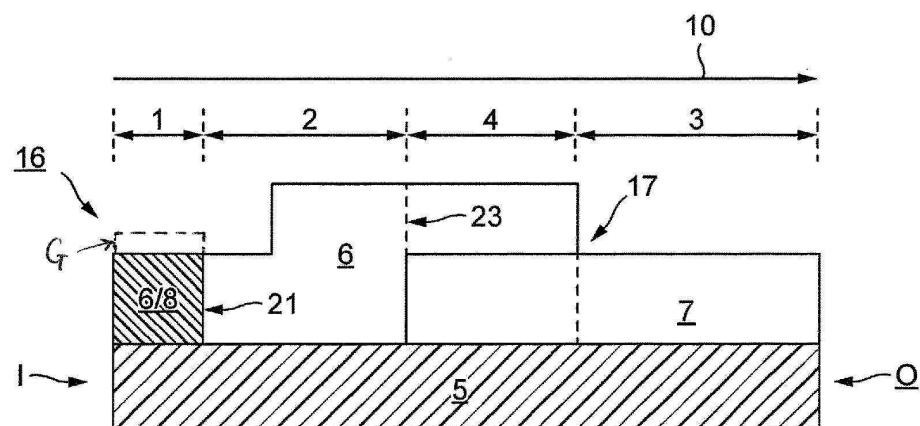
도면1



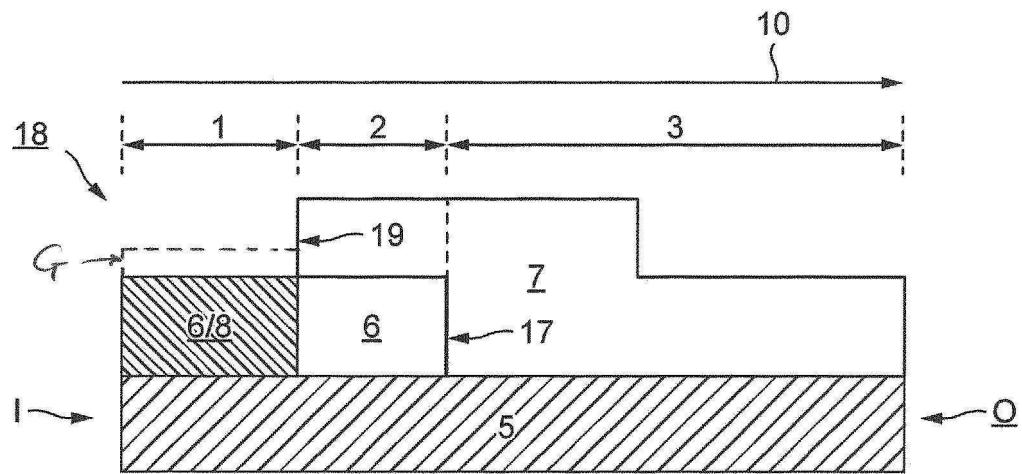
도면2



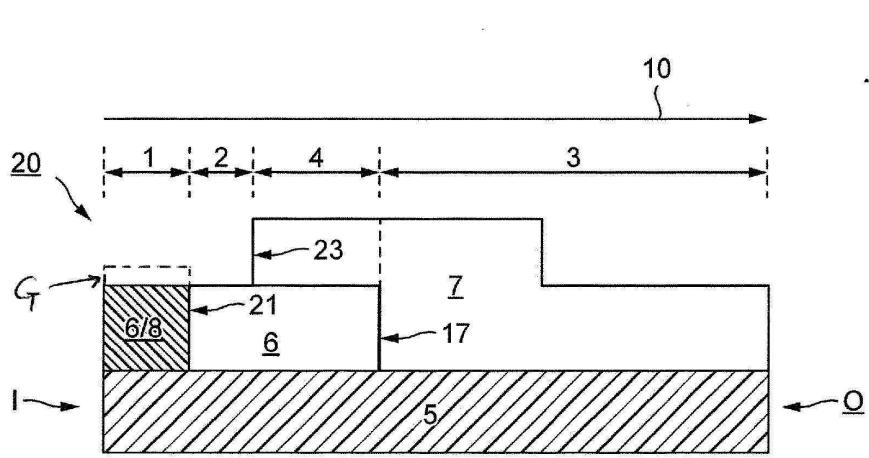
도면3



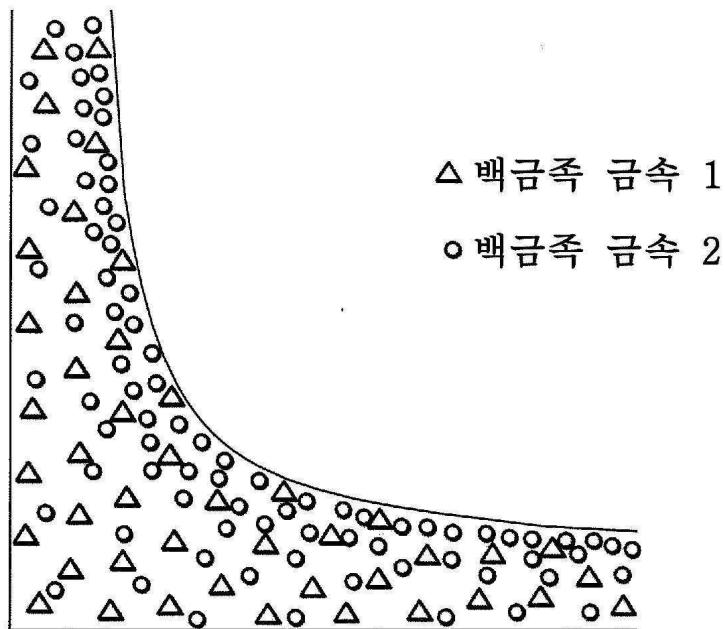
도면4



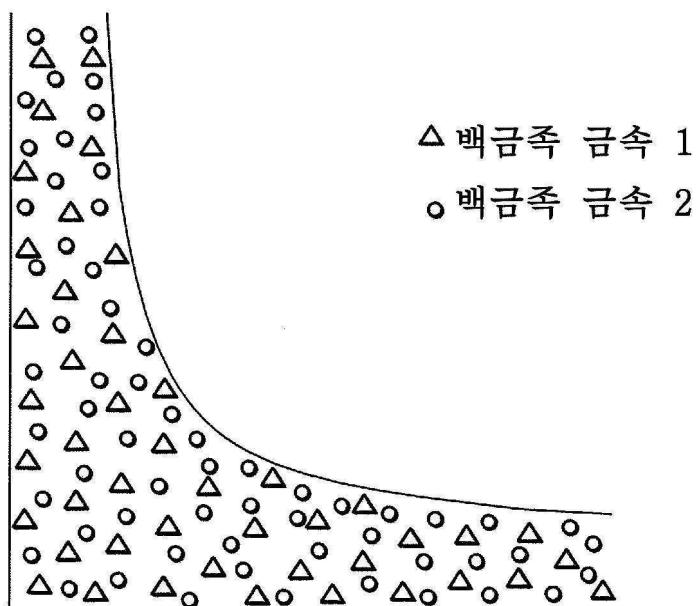
도면5



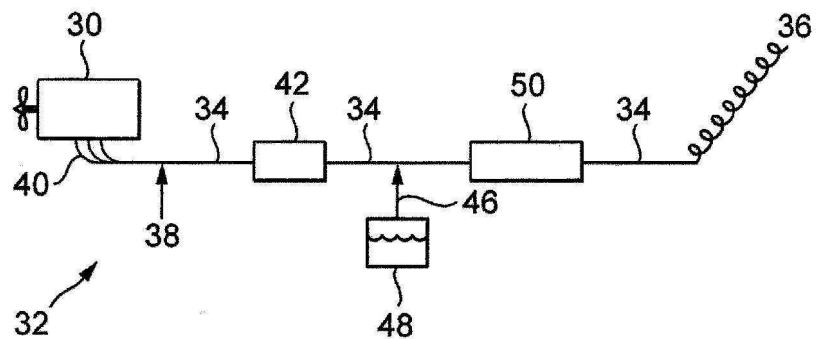
도면6



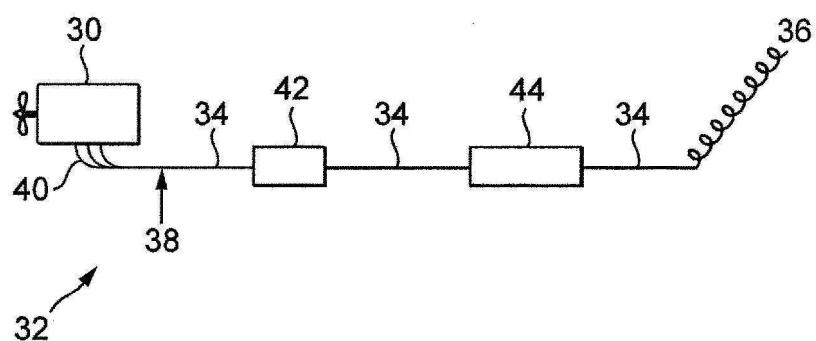
도면7



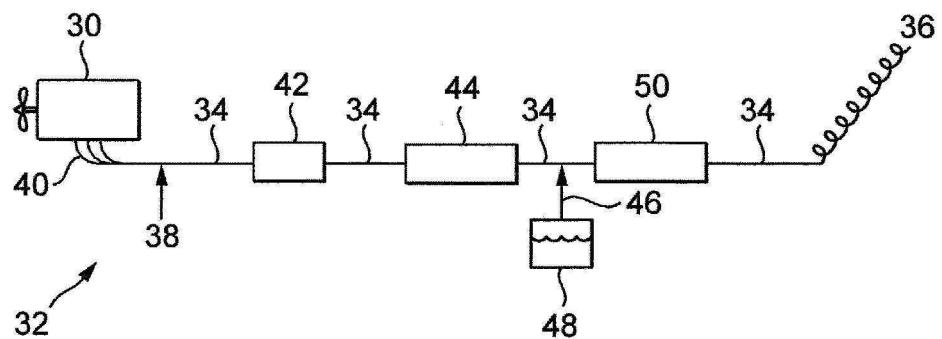
도면8a



도면8b



도면8c



도면8d

