(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0047950
(43) 공개일자 2008년05월30일

(51) Int. Cl.
B01J 23/40 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0050566
(22) 출원일자 2007년05월23일
심사청구일자 2007년05월23일
(30) 우선권주장
60/867,335 2006년11월27일 미국(US)

(71) 출원인
나노스텔라 인코포레이티드
미국 캘리포니아 94063 레드우드 시티 헤이븐 애비뉴 3696
(72) 발명자
킬레 엘. 푸즈달라
미국 캘리포니아 95131 산 호세 1493 게이세르 드라이브
티모시 제이. 트루에
미국 캘리포니아 93035 옥스나드 2827 사우스 하버 불레바드
(74) 대리인
특허법인태평양

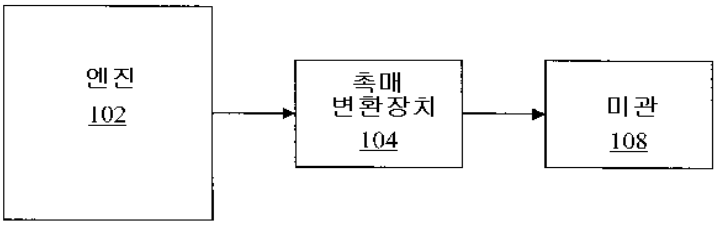
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 팔라듐-금을 포함하는 엔진 배기가스 촉매

(57) 요 약

엔진 배기가스 촉매는 기존의 엔진 배기가스 촉매에 비해 향상된 CO 산화 성능을 나타내고 백금을 포함하는 제 1 담지촉매와 팔라듐과 금 종류를 포함하는 제 2 담지촉매를 포함한다. 제 1 담지촉매는 백금 촉매, 백금-팔라듐 촉매, 또는 비스무트로 활성화된 백금 촉매일 수 있고, 제 2 담지 촉매는 바람직하게는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.85 : 1.0 이다. 오래된 촉매의 성능을 향상시기기 위하여 제 1 및 제 2 담지촉매는 엔진 배기가스 촉매용 기재(substrate)의 다른 층, 영역 및 단일체 위에 코팅된다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

기재(substrate)와, 백금, 팔라듐 및 금 나노입자를 포함하는 상기 기재에의 코팅을 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서,

코팅이 백금 나노입자를 포함하는 담지된 백금-베이스 촉매와 팔라듐과 금 입자를 포함하는 담지된 팔라듐-금 촉매를 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 3

제 2항에 있어서,

담지된 백금-베이스 촉매는 백금과 다른 금속 하나 이상을 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 4

제 3항에 있어서,

담지된 백금-베이스 촉매는 백금과 팔라듐을 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 5

제 3항에 있어서,

백금-베이스 촉매는 백금과 조촉매(promoter)를 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 6

제 5항에 있어서,

조촉매가 비스무트를 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 7

제 2항에 있어서,

담지된 팔라듐-금 촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.05 : 1 내지 약 1 : 0.05의 범위인 엔진 배기가스 촉매.

청구항 8

제 7항에 있어서,

`제 2 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.5 : 1 내지 약 1 : 0.5의 범위인 엔진 배기가스 촉매.

청구항 9

제 8항에 있어서,

제 2 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.84 : 1.0의 범위인 엔진 배기가스 촉매.

청구항 10

제 1항에 있어서,

코팅은 추가로 비스무트를 포함하는 엔진 배기가스 촉매.

청구항 11

하기를 포함하는 자동차 배출 제어 시스템:

자동차 엔진으로부터 배기가스 흐름을 처리하는 엔진 배기가스 촉매로서,

단일체 기재 및 단일체 기재에 코팅된 팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매를 갖는 엔진 배기가스 촉매; 및

엔진 배기가스 촉매에 의해 처리되는 배기가스 흐름이 대기중으로 배출되는 미관(tail pipe).

청구항 12

제 11항에 있어서,

엔진 배기가스 촉매가 촉매 변환장치의 일부를 구성하는 촉매 변환장치를 추가로 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 13

제 11항에 있어서,

엔진 배기가스 촉매는 단일체 기재에 코팅된 또 다른 담지촉매를 추가로 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 14

재 13항에 있어서,

상기 또 다른 담지촉매는 배기가스 흐름에서 NO 및/또는 HC의 산화를 촉진하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 15

제 13항에 있어서,

상기 또 다른 담지촉매는 백금-베이스 촉매를 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 16

제 15항에 있어서,

백금-베이스 촉매는 백금과 하나 이상의 다른 금속을 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 17

제 16항에 있어서,

백금-베이스 촉매는 백금 및 팔라듐을 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 18

제 17항에 있어서,

백금-베이스 촉매는 백금 및 조촉매를 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 19

제 18항에 있어서,

조촉매는 비스무트를 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 20

제 11항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.05 : 1 내지 약 1 : 0.05의 범위를 갖는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 21

제 20항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.5 : 1 내지 약 1 : 0.5의 범위를 갖는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 22

제 21항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.84 : 1.0의 범위를 갖는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 23

제 11항에 있어서,

담지촉매는 추가로 백금을 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 24

제 23항에 있어서,

담지촉매는 추가로 비스무트를 포함하는 자동차 배출 제어 시스템.

청구항 25

하기 단계를 포함하는 엔진 배출가스 촉매의 제조방법:

촉매 금속을 포함하는 제 1 담지촉매를 제조하는 단계;

팔라듐과 금 종류를 포함하는 제 2 담지촉매를 제조하는 단계;

용매 내에서 제 1 담지촉매와 제 2 담지촉매를 혼합하여 슬러리를 형성하는 단계; 및

슬러리로 기재를 코팅하는 단계.

청구항 26

제 25항에 있어서,

제 1 담지촉매는 백금을 포함하는 방법.

청구항 27

제 26항에 있어서,

제 1 담지촉매는 백금과 팔라듐을 포함하는 방법.

청구항 28

제 27항에 있어서,

제 1 담지촉매는 백금과 조촉매를 포함하는 방법.

청구항 29

제 28항에 있어서,

조촉매는 비스무트를 포함하는 방법.

청구항 30

제 25항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.05 : 1 내지 약 1 : 0.05의 범위를 갖는 방법.

청구항 31

제 30항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.5 : 1 내지 약 1 : 0.5의 범위를 갖는 방법.

청구항 32

제 31항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 팔라듐 대 금의 중량비가 약 0.84 : 1.0의 범위를 갖는 방법.

청구항 33

제 25항에 있어서,

팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매는 조촉매를 포함하는 방법.

청구항 34

제 33항에 있어서,

조촉매는 비스무트를 포함하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<7> 본 발명의 구현예는 일반적으로 귀금속을 포함하는 담지촉매(supported catalysts), 특히, 팔라듐과 금을 포함하는 포함하는 엔진 배기가스 촉매 및 그의 생산방법에 관한 것이다.

<8> 연료, 윤활제, 중합체, 섬유, 약물 및 다른 화합물과 같은 많은 공산품은 촉매의 사용 없이는 제조되지 않을 것이다. 촉매는 또한 오염물질, 특히 에너지 생산시 발생하거나 자동차에 의해 발생하는 대기오염물질의 감축에 필수적이다. 많은 산업촉매는 화학적으로 활성이 있는 금속 나노입자(즉, 나노미터 크기의 금속 입자)가 분산된 표면적이 넓은 지지물질(support material)로 구성되어 있다. 지지물질은 일반적으로 활성이 없고, 약 수백 m^2/g의 표면적을 갖는 세라믹형 물질이다. 이러한 높은 비 표면적(high specific surface area)은 일반적으로 복잡한 내부 공극 시스템(pore system)을 필요로 한다. 금속 나노입자는 지지물 위에 퇴적되고(deposited) 이러한 내부 공극 시스템을 통해 분산되며 일반적으로 크기가 1과 100 나노미터 사이이다.

<9> 담지촉매 제조공정은 수년 전으로 거슬러 올라간다. 백금 촉매를 만드는 제조공정은, 예를 들어, 알루미나(alumina) 같은 지지물질을 헥사클로로플라틴산(hexachloroplatinic acid) 수용액과 같은 금속 염 용액과 접촉시키는 것을 포함한다. 상기 공정 동안 금속 염 용액은 지지물의 공극을 "함침하거나(impregnate)" 채운다. 함침 이후에 금속염 용액을 포함하는 지지물을 건조시켜 금속염을 공극내로 침전시킨다. 그리고나서 침전된 금속염을 포함하는 지지물을 하소하고(calcine, 일반적으로 공기중에서) 필요하면 금속입자를 만들기 위한 추가 환원을 위해 환원가스 환경(예: 수소 또는 일산화탄소)에 노출시킨다. 담지촉매를 만드는 또 다른 공정은 금속 염 용액과 지지물질을 접촉시키고 적당한 환원제를 사용하여 금속 이온을 금속 입자로 인시츄(in situ) 환원시키는 단계를 포함한다.

<10> 담지촉매는 자동차 배기가스로부터 오염물질을 제거하는데 아주 유용하다. 자동차 배기가스는 일산화탄소(CO), 연소되지 않은 탄화수소(HC) 및 질산화물(NO_X)과 같은 해로운 오염물질을 포함하는데 이는 지구 전체에 걸쳐 주요 대도시를 괴롭히는 "스모그 효과"를 일으킨다. 담지촉매를 포함하는 촉매 변환장치와 미립자 필터는 자동차 배기 가스로부터 그러한 해로운 오염물질을 제거하는데 사용되어 왔다. 자동차 배기가스로부터의 오염물질이 촉매 변환장치 및 미립자 필터의 사용으로 수년에 걸쳐 감소되었지만 향상된 담지촉매에 대한 연구는 자동차 배

출(emission) 제어가 보다 엄격해지고 자동차 제조업체가 배출 제어에 드는 전체 비용을 줄이기 위해 담지촉매 내의 귀금속 양을 적게 사용할 방법을 구함에 따라 계속 필요성이 제기되어 왔다.

<11> 선행기술은 훌륭한 부분 산화 촉매로서 팔라듐과 금을 포함하는 담지촉매의 사용에 대해 기술하고 있다. 그와 같이, 담지촉매는 에틸렌, 아세트산 및 산소의 반응에 의한 증기상 비닐 아세테이트의 제조에 광범위하게 사용되어 왔다. 예, 미국 특허 제 6,022,823 호 참조. 자동차 배출 제어의 적용에 관해서는, 미국 특허 제 6,763,309 호는 팔라듐-금이 NO 분해율을 증가시키는 훌륭한 바이메탈(bimetallic) 후보물질임을 서술하고 있다. 그러나 상기 문헌은 수학적 모델에만 기초를 두고 있을 뿐 실험적 데이터로 입증되지 않는다. 또한, 상기 발명에는 팔라듐-금 시스템이 CO와 HC를 포함하는 자동차 배출가스를 처리하는데 효과적일 것이라는 것은 기재되어 있지 않다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<12> 본 발명은 CO 와 HC를 포함하는 배기가스를 처리하는데 효과적인 팔라듐과 금 종류(species)을 포함하는 엔진 배기가스 촉매 및 그의 제조방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

<13> 엔진은 자동차 엔진, 산업용 엔진 또는 일반적으로 탄화수소를 연소시키는 어떤 형태의 엔진이든 가능하다. 본 발명자들은 배기가스 내에 존재하는 HC가 팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매의 산화 활성을 억제함을 실험을 통해 발견하여 문제를 해결함으로써 엔진 배기가스 촉매로서 팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매의 사용을 가능하게 하였다. 본 발명의 구현예는 엔진 배기가스 촉매의 산화 활성이 효과적인 수준으로 증가될 수 있을 정도로 HC 억제 효과를 충분히 감소시킨다. 본 발명자들은 신차 기능 테스트를 통해, 자동차로부터 CO 배출을 감소시키는데 있어 본 발명의 구현예에 따른 엔진 배기가스 촉매가 백금-팔라듐 촉매만큼의 기능을 나타냄을 확인하였다.

<14> 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매는 촉매금속, 바람직하게는 백금을 포함하는 제 1 담지촉매, 팔라듐과 금 종류(예: 나노입자로서)를 포함하는 제 2 담지촉매를 포함한다. 제 1 및 제 2 담지촉매는 따로따로 제조되어 엔진 배기가스 제어 시스템에서 사용하기 적합한 기재 위에 코팅된다. 제 1 담지촉매는 NO와 HC 산화 활성을 증가시키고 이들 모두는 팔라듐-금의 산화 활성에 유리하다. NO_2 생성율이 높아질수록 NO_2의 양이 증가되는데 이는 팔라듐-금 표면의 HC 잔류물을 제거하고 팔라듐-금 산화 활성에 대한 억제 효과를 감소시키는데 도움을 줄 수 있다. HC 잔류물의 산화율이 높을수록 팔라듐-금의 산화 활성을 억제할 수 있는 HC 종류의 양을 감소시킨다. 백금-포함 촉매와 함께 팔라듐-금 촉매를 사용하여 얻어진 성능은 동일한 비용으로 단순히 더 많은 백금-포함 촉매를 사용하여 구현될 수 있는 것보다 더 크다.

<15> 하나의 구현예에 따르면, 제 1 및 제 2 담지촉매는 함께 혼합되어 슬러리를 형성하고 이는 기재 위에 코팅된다. 다른 구현예에 따르면, 제 1 및 제 2 담지촉매는 따로따로 기재 위에 코팅된다. 한 실시예에서, 제 1 및 제 2 담지촉매는 기재 위에서 다른 층으로 또는 기재의 다른 영역 위에 코팅될 수 있다. 다른 실시예에서, 기재는 제 1 단일체(monolith) 및 제 2 단일체를 포함하고 제 1 담지촉매는 제 1 단일체 위에 코팅되고 제 2 담지촉매는 제 2 단일체 위에 코팅된다.

<16> 제 1 담지촉매는 백금 촉매, 백금-팔라듐 촉매, 비스무트나 다른 알려진 조촉매(promoter)로 활성화된(promoted) 백금 촉매 또는 다른 백금-베이스 촉매(예: Pt-Rh, Pt-Ir, Pt-Ru, Pt-Au, Pt-Ag, Pt-Rh-Ir, Pt-Ir-Au)일 수 있다. 제 2 담지촉매는 약 0.05 : 1 내지 1 : 0.05, 바람직하게는 약 0.5 : 1 내지 약 1 : 0.5 및 가장 바람직하게는 약 0.84 : 1.0의 팔라듐 대 금의 중량비를 갖는다. 또한, 제 2 담지촉매는 비스무트나 다른 알려진 조촉매로 활성화될 수 있다.

<17> 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매를 제조하는 방법은 백금을 포함하는 제 1 담지촉매를 제조하는 단계, 팔라듐 및 금 종류를 포함하는 제 2 담지촉매를 제조하는 단계 및 기재를 제 1 및 제 2 담지촉매로 코팅하는 단계를 포함한다. 제 1 및 제 2 담지촉매는 혼합되어 슬러리를 형성하여 기재 위에 코팅되거나 따로따로 기재 위에 코팅될 수 있다.

<18> 더 나아가 본 발명은 단일체를 포함하는 배출제어 촉매 및 단일체에 코팅되는 팔라듐 및 금 종류를 포함하는 담지촉매를 포함하는 자동차 배출 제어 시스템을 제공한다. 자동차 배출 제어 시스템은 팔라듐-금 촉매의 산화 활성을 증진시키는 성분을 추가로 포함한다. 이러한 성분은 NO_2 형성 및/또는 HC 산화에 활성이 있는 백금-베

이스 촉매와 같은 다른 담지촉매일 수 있다. 보통, 이러한 성분은 증가된 NO_2 양을 공급할 수 있거나 팔라듐-금 촉매에 감소된 HC 양을 공급할 수 있는 어떠한 장치나 물질일 수 있다.

<19> **발명의 상세한 설명**

<20> 하기에, 본 발명의 구현예가 참조된다. 그러나 본 발명은 특정 구현예에 한정되지 않고, 대신 하기 특징 및 요소의 어떠한 조합도, 구현예에 관련되어 있든 아니든, 본 발명을 보충하고 실행하기 위해 고려될 수 있다. 더 나아가, 다양한 구현예에서 본 발명은 선행 기술에 비해 많은 잇점을 제공한다. 그러나 본 발명의 구현예가 다른 가능한 해법 및/또는 선행기술에 대해 잇점이 있을지라도, 특정 잇점이 주어진 구현예에 의해 달성되든 아니든, 본 발명을 한정하지는 않는다. 그러므로 하기 양태, 특징, 구현예 및 잇점은 단지 예시일 뿐 청구항에 명백히 기술된 것 외에 첨부된 청구항의 요소나 한정으로 여겨지지 않는다. 이처럼 "본 발명"의 참조는 여기 기재된 어떠한 본 발명의 주제의 일반화로 여겨지지 않고 청구항에 명백히 기재된 것 외에 첨부된 청구항의 요소나 한정으로 여겨지지 않는다.

<21> 도 1a-1d는 본 발명의 구현예가 사용될 수 있는 서로 다른 엔진 배기가스 시스템의 개략도를 나타낸다. 엔진(102)에서 일어나는 연소 공정은 배기 시스템의 미관(108)을 통해 배출되는 배기가스 흐름내의 일산화탄소, 다양한 탄화수소, 미립자 물질 밀 질산화물(NO_X)와 같은 해로운 오염물질을 만들어낸다.

<22> 도 1a의 배기가스 시스템에서, 엔진(102)로부터 나온 배기가스 흐름은 미관(108)을 통해 대기(환경)로 배출되기 전에, 촉매 변환장치(104)를 통과한다. 촉매 변환장치(104)는 엔진(102)로부터 나온 배기가스 흐름을 처리하는 단일체 기재(monolithic substrate)에 코팅된 담지촉매를 포함한다. 배기가스 흐름은 촉매 변환장치(104) 내에서 일어나는 다양한 촉매반응장치에 의해 처리된다. 이러한 반응은 일산화탄소에서 이산화탄소를 형성하는 산화, 탄화수소의 연소 및 NO의 NO_2로의 전환을 포함한다.

<23> 도 1b의 배기가스 시스템에서, 엔진(102)로부터 나온 배기가스 흐름은 미관(108)을 통해서 대기로 배출되기 전에 촉매 변환장치(104) 및 미립자 필터(106)을 통과한다. 촉매 변환장치(104)는 도 1a의 배기가스 시스템에서와 같은 동일한 방법으로 작동한다. 미립자 필터(106)은 배기가스 흐름 내의 미립자 물질, 예를 들어, 검댕(soot), 액체 탄화수소, 일반적으로 액체 형태의 미립자를 집진한다. 선택적 배열에서 미립자 필터(106)은 NO의 산화를 위해 및/또는 미립자 물질의 연소에 도움을 주기 위해 코팅된 담지촉매를 포함한다.

<24> 도 1c에서 엔진(102)로부터 나온 배기가스 흐름은 미관(108)을 통해서 대기로 배출되기 전에 촉매 변환장치(104), 전치-필터(pre-filter) 촉매(105) 및 미립자 필터(106)을 통과한다. 촉매 변환장치(104)는 도 1a의 배기가스 시스템에서와 같은 방식으로 작동한다. 전치-필터 촉매(105)는 단일체 기재와 NO의 산화를 위해 단일체 기재에 코팅된 담지촉매를 포함한다. 미립자 필터(106)은 배기가스 흐름 내의 미립자 물질, 예를 들어, 검댕, 액화 탄화수소, 또는 액체 형태의 미립자를 집진한다.

<25> 도 1d의 배기가스 시스템에서, 배기가스 흐름은 미관(108)을 통해 대기로 배출되기 전에 촉매 변환장치(104), 미립자 필터(106), 선택적 촉매 환원(selective catalytic reduction, SCR) 단위(107) 및 암모니아 슬립 촉매(110)을 통과한다. 촉매 변환장치(104)는 도 1a의 배기가스 시스템과 동일한 방식으로 작동한다. 미립자 필터(106)은 배기가스 흐름에 존재하는 미립자 물질, 예를 들어: 검댕, 액체 탄화수소, 일반적으로 액체 형태의 미립자를 집진한다. 선택적 배열에서 미립자 필터(106)은 NO 산화를 위해 및/또는 미립자 물질의 연소를 돕기 위해 코팅된 담지촉매를 포함한다. SCR 단위(107)는 NO_X 종류를 N_2로 환원시키기 위해 제공된다. SCR 단위(107)는 암모니아/요소 베이스이거나 탄화수소 베이스일 수 있다. 암모니아 슬립 촉매(110)은 미관(108)을 통한 암모니아 배출량을 줄이기 위해 제공된다. 또다른 배열은 SCR 단위(107)를 미립자 필터(106) 앞에 두는 것이다.

<26> 또 다른 배기 시스템의 배열은 도 1a 또는 1c의 배기 시스템에서 SCR 단위(107) 및 암모니아 슬립 촉매(110) 설비하는 것 및 도 1a, 1b 또는 1c의 배기 시스템에서 암모니아 슬립 촉매(110) 없이 SCR 단위(107)만 설비하는 것을 포함한다.

<27> 도 1b, 1c 또는 1d의 배기 시스템 내의 미립자 필터에서 미립자가 집진되기 때문에 미립자 필터는 효과가 떨어지게 되어 재생이 필요해진다. 미립자 필터의 재생은 수동이거나 능동일 수 있다. 수동 재생은 NO_2의 존재하에 자동으로 일어난다. 그러므로 미립자 필터를 통해 NO_2를 포함하는 배기 가스 흐름이 지나가면 수동 재생이 일어난다. 재생 동안 미립자는 산화되고 NO_2는 NO로 다시 전환된다. 일반적으로 NO_2의 양이 많을수록 재생 성능을

향상시키므로 이 공정은 일반적으로 NO_2 조력 산화(NO_2 assisted oxidation)로 일컬어진다. 그러나 과도한 NO_2는 대기로 배출되고 NO_2는 NO보다 더 해로운 오염물질로 여겨지므로 너무 많은 NO_2는 바람직하지 않다. 재생을 위해 사용되는 NO_2는 연소되는 동안 엔진에서, 촉매 변환장치(104)에서 NO 산화로부터, 전치-필터 촉매(105)에서 NO 산화로부터 및/또는 미립자 필터(106)의 촉매화된 버전에서의 NO 산화로부터 만들어질 수 있다.

<28> 능동 재생은 미립자 필터(106)을 가열하고 미립자를 산화시켜 수행된다. 더 높은 온도에서 미립자 산화에 대한 NO_2의 조력은 중요도가 낮아진다. 미립자 필터(106)의 가열은 당업계 알려진 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 한가지 방법은 미립자 필터(106)을 미립자 연소 온도까지 가열하는 연료 버너(burner)를 사용하는 것이다. 다른 방법은 미립자 필터 적재(load)가 소정의 수준에 도달할 때 엔진 출력(output)을 변경하여 배기가스 흐름의 온도를 증가시키는 것이다.

<29> 본 발명은 도 1a-1d에 나타난 촉매 변환장치(104)에 사용되거나 또는 디젤 산화 촉매, 디젤 필터 촉매, 암모니아-슬립 촉매, SCR 촉매 또는 삼원 촉매(three-way catalyst)의 성분을 포함하여 일반적으로 어떠한 자동차 배출 제어 시스템에서도 촉매로 사용될 수 있는 엔진 배기가스 촉매를 제공한다. 더 나아가 본 발명은 단일체와 단일체에 코팅된 팔라듐과 금 종류를 포함하는 담지촉매를 포함하는 배출 제어 촉매를 포함하는 도 1a-1d에 나타난 것과 같은 자동차 배출 제어 시스템을 제공한다. 자동차 배출 제어 시스템은 팔라듐-금 촉매의 산화 활성을 증진시키는 성분을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 성분은 NO_2 형성과 HC 산화를 증가시키는 백금-베이스 촉매와 같은 또다른 담지촉매일 수 있다. 일반적으로, 이러한 성분은 증가된 NO_2량 또는 감소된 HC 량을 팔라듐-금 촉매에 제공할 수 있는 어떠한 장치나 물질일 수 있다.

<30> 본 발명의 다양한 구현예에 따른 엔진 배기가스 촉매는 기재, 기재에 코팅된 제 1 담지촉매 및 기재에 코팅되어 밀착되어 있는 팔라듐 및 금 종류를 포함하는 제 2 담지촉매를 포함한다. 제 1 담지촉매는 백금 베이스 촉매, 예를 들어, 백금-단일 촉매, 백금-팔라듐 촉매, 비스무트나 다른 알려진 조촉매로 활성화된 백금 촉매 또는 다른 백금-베이스 촉매(예: Pt-Rh, Pt-Ir, Pt-Ru, Pt-Au, Pt-Ag, Pt-Rh-Ir, Pt-Ir-Au 등)일 수 있다. 제 2 담지촉매는 약 0.05 : 1 에서 약 1 : 0.05, 바람직하게는 약 0.5 : 1에서 약 1 : 0.5 및 가장 바람직하게는 약 0.84 : 1.0의 팔라듐 대 금의 중량비를 갖는다. 또한, 제 2 담지촉매는 비스무트나 다른 공지의 조촉매로 활성화될 수 있다.

<31> 본 발명의 구현예는 촉매 시스템 디자인에 유동성을 제공한다. 이는 촉매 시스템 디자이너가 팔라듐 대 금의 중량비 및 Pt-베이스 성분 대 Pd-Au 성분의 중량비[또는 비(non) Pt-베이스 NO 산화 및/또는 탄화수소 산화/열분해 성분 대 Pd-Au 성분의 중량비]을 변화시킴으로써 성능 대 비용을 최적화하기 위한 선택의 기회를 제공한다. 이러한 유연성은 Pt, Au 및 Pd의 가격이 심하게 변동하기 때문에 가치가 있다. Pt : Au : Pd의 가격비는 여기에서 4 : 2: 1로 추정되고 이 비율이 같은 가격의 촉매 조성물을 제조할 때 사용되었다. 추가로, 조정(tuning)은 엔진-배출 온도 및 가능한 촉매 위치[클로스-커플드(close-coupled) 대 언더-플로어(under-floor) 등] 뿐 아니라 엔진-배출 일산화탄소, 탄화수소 및 질산화물(NO_X) 종류의 고유의 레벨에 바탕을 둘 것이다.

<32> 도 2는 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매가 코팅되는 기재(210)를 나타내는 컷-어웨이 섹션(cut-away section)을 갖는 촉매 변환장치의 예시이다. 기재(210)의 분해 조립도는 기재(210) 위에 코팅(220)을 형성하기 위해 기재(210)가 엔진 배기 촉매가 슬러리 형태로 흐르는 다수의 채널을 포함하는 벌집 구조를 갖고 있음을 나타낸다.

<33> 도 3a 및 3b는 코팅(220)의 서로 다른 배열(configuration)을 예시한다. 도 3a에서 코팅(220)은 기재(210)의 상부에 단일 층을 포함한다. 단일층은 제 1 담지촉매와 제 2 담지촉매를 포함하는 엔진 배기 촉매를 포함한다. 도 3b에서, 코팅(220)은 다중층(221), (222), (223)을 포함한다. 외층(221)은 제 1 촉매를 포함한다. 버퍼층(222)는 담지된 팔라듐 입자, 알루미나-베이스 또는 세리아(ceria)-베이스 블랭크 지지물, 제올라이트, 제올라이트 + 알루미나-베이스 또는 세리아-베이스 블랭크 지지물 또는 제올라이트 + 담지된 팔라듐 입자 층을 포함한다. 내층(223)은 제 2 담지촉매를 포함한다.

<34> 도 3c 및 3d는 기재(210)의 서로 다른 배열을 예시한다. 도 3c에서, 기재(210)는 하나의 단일체이나 제 1 영역(210A)과 제 2 영역(210B)의 두 개의 영역으로 나뉜다. 제 1 영역(210A)은 제 2 영역(210B) 앞에서 배기가스 흐름과 만나도록 위치한다. 당업계 알려진 방법을 사용하여, 분말 형태의 제 1 담지촉매는 용매내에서 혼합되어 슬러리를 형성하고, 이 슬러리는 제 1 영역(210A)위에 코팅되고 분말 형태의 제 2 담지촉매는 용매 내에서

혼합되어 슬러리를 형성하고, 이 슬러리는 제2 영역(210B) 위에 코팅된다. 도 3d에서 기재(210)는 두 개의 분리되었지만 인접한 단일체를 포함하는데 제 1 단일체(231)와 제 2 단일체(232)이다. 제 1 단일체(231)은 제 2 단일체(232) 앞에서 배기가스 흐름과 만나도록 위치된다. 당업계 알려진 방법을 사용하여, 분말 형태의 제 1 담지 촉매는 용매 내에서 혼합되어 슬러리를 만들고, 이 슬러리는 제 1 단일체(231) 위에 코팅되고, 분말 형태의 제 2 담지촉매는 용매 내에서 혼합되어 슬러리를 형성하고, 이 슬러리는 제 2 단일체(232) 위에 코팅된다.

<35> 상류의 NO_2 발생 및/또는 탄화수소 산화/열분해(cracking)가 제 2 담지촉매내의 Pd-Au에 대해 존재하는 탄화수소 억제 효과를 감소시킬 수 있기 때문에 제 1 담지촉매는 제 2 담지촉매에 대해 배기가스 흐름의 상류에 위치한다. 그러나 제 2 담지촉매가 제 1 담지촉매에 대하여 배기가스 흐름의 상류에 위치하는 것도 가능하다. 이러한 또 다른 배열은 바람직한 배열보다는 유리하지 않지만 여전히 일산화탄소 산화 활성을 증진시킬 수 있다.

<36> 도 4는 도 3a의 기재(210)을 사용하여 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매를 제조하는 단계를 예시하는 흐름도이다. 단계 410에서, 제 1 담지촉매, 예를 들어, 백금-베이스 촉매는 알려진 방법이나 하기 실시예에 기재된 방법에 따라 준비된다. 단계 412에서, 제 2 담지촉매는 알려진 방법이나 하기 실시예에 기재된 방법에 따라 준비된다. 도 2에 나타난 기재(210)과 같은 단일체 기재가 단계 414에서 제공된다. 실시예의 단일체 기재는 세라믹[예: 근청석(cordiereit)], 금속 또는 실리콘 카바이드(silicon carbide) 베이스인 것을 포함한다. 그리고나서, 분말 형태의 제 1 및 제 2 담지촉매는 용매에서 혼합되어 슬러리를 형성하고(단계 416), 그 후 슬러리는 단일체 기재에 코팅된다(단계 418).

<37> 도 5는 도 3b, 3c 및 3d의 기재(210)을 사용하여 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매를 제조하는 단계를 예시하는 흐름도이다. 단계 510에서, 제 1 담지촉매, 예를 들어 백금-베이스 촉매는 알려진 방법이나 아래 실시예에 기재된 방법에 따라 준비된다. 단계 512에서, 제 2 담지촉매는 알려진 방법이나 아래 실시예에 기재된 방법에 따라 제조된다. 도 2, 3c 또는 3d에 나타난 기재(210)과 같은 기재는 단계 514에서 제공된다. 그리고나서 분말 형태의 제 2 담지촉매는 용매에서 혼합되어 슬러리를 형성하고, 이 슬러리는 기재의 특정층으로, 또는 특정 영역에 또는 기재의 단일체에 코팅되고(단계 516), 분말 형태의 제 1 담지촉매는 용매에서 혼합되어 슬러리를 형성하고 이 슬러리는 기재의 다른 층으로 또는 다른 영역 또는 기재의 단일체에 코팅된다(단계 518).

<38> 본 발명의 다양한 구현예의 일산화탄소 산화 성능을 나타내는 데이터는 하기 표 1-3에서 제공된다. 발명자들은 같은 가격의 백금-팔라듐 촉매와 비교했을 때, 본 발명의 구현예에 따른 엔진 배기가스 촉매로 일산화탄소 산화 성능이 향상된 것을 관찰하였다. 상기 비교는 백금-팔라듐 촉매에 대해 이루어졌는데, 이는 백금-팔라듐 촉매가 가까운 미래에 많은 시장에서 안정된 디젤 산화 촉매의 표준으로 백금-단독 촉매를 대신할 것이라 기대되기 때문이다. 표 1은 도 3a를 참고로 기술된 것과 같이 단일-브릭(brick), 단일-영역, 단일-층 시스템을 나타낸다. 표 2는 도 3d를 참고로 기술된 것과 같이 이중-브릭 시스템을 나타낸다. 표 3은 도 3b를 참고하여 기술된 것과 같이 다중-층(multi-layer) 시스템을 나타낸다.

표 1

<39>

실시예	La-도핑된 알루미나에 담지된 촉매 1	La-도핑된 알루미나에 담지된 촉매 2	CO 배출 (g/km)
1	120 g/ft^{3}에서 PtPd (2:1 중량비)	없음	0.222
2	60 g/ft^{3}에서 Pt	73 g/ft^{3}에서 PdAu (0.85:1.0 중량비)	0.181
3	85 g/ft^{3}에서 PtPd (2:1 중량비)	73 g/ft^{3}에서 PdAu (0.85:1.0 중량비)	0.104
4	60 g/ft^{3}에서 PtBi (1.5:1 중량비)	73 g/ft^{3}에서 PdAu (0.85:1.0 중량비)	0.087

표 2

<40>

실시예	브릭 1 (5.66" X 1.25")	브릭 2 (5.66" X 1.25")	CO 배출 (g/km)
5	170 g/ft^3 에서 PtPd (2:1 중량비)	블랭크	0.171
6	170 g/ft^{3}에서 PtPd (2:1 중량비)	146 g/ft^{3}에서 PdAu (0.85:1.0 중량비)	0.065
7	120 g/ft^3 에서 PtBi (1.5:1 중량비)	146 g/ft^{3}에서 PdAu (0.85:1.0 중량비)	0.078

표 3

<41>

실시예	외층	버퍼층	내층	CO 배출(g/km)
8	85 g/ft^{3}에서 PtPd (2:1 중량비)	30 g/ft^{3}에서 희토류 산화물에 담지된 Pd	73 g/ft^{3}에서 PdAu (0.85:1.0 중량비)	0.137

<42> 상기 표 1, 2 및 3에 나타난 데이터는 다수의 촉매에 대한 새로운 일산화탄소 산화 자동차 성능을 반영한다. 일산화탄소 산화 성능은 표준 유럽 MVEG 테스트로부터 백 데이터(bag data)를 사용하여 경-하중용(light-duty) 디젤 자동차(2005년 모델)의 미관으로부터 측정된 일산화탄소 배출로 나타난다. 촉매는 달리 언급되지 않으면 직경 5.66 인치의 근청석 기재에 2.5 인치로 코팅된다. 실시예 2, 3, 4, 6, 7 및 8은 기준(benchmark) Pt-Pd만의 시스템(실시예 1)에서의 것과 대략 같은 가격인 귀금속(Pt, Pd 및 Au)을 포함한다. 기준 Pt-Pd 촉매의 것을 능가하는 성능 향상은 Pt-베이스 촉매와 Pd-Au 촉매의 물리적 혼합물을 코팅하는 본 발명의 실시예(실시예 2, 3, 및 4)가 이용되었을 때 관찰되었다. 표 2 및 3의 데이터는 Pt-베이스 촉매와 Pd-Au 촉매를 갖는 다중 기재(multiple substrate, 실시예 6 및 7) 또는 단일 기재상의 Pt-베이스 촉매 및 Pd-Au 촉매의 다중-층(실시예 8)이 사용되었을 때 성능향상이 일어났음을 나타낸다(모두 기준 Pt-Pd 촉매에 대해 대략 같은 가격으로). 실시예 6으로부터 Pt-Pd 브릭이, Pd-Au 브릭 대신에 블랭크 브릭과 함께 사용될 때(대조군으로), 성능은 결코 Pd-Au이 존재할 때 만큼 좋지 않다는 것에 주목한다(실시예 5 참고). 추가의 기준으로서, Pd-Au만 있는 시스템(140 g/ft^{3}에서 중량비 Pd:Au=0.85:1.0)의 성능을 테스트하였다. 상기 시스템으로부터 CO 배출은 0.398 g/km인 것으로 관찰되었다.

<43> 일산화탄소 산화 성능의 저하는 Pt-베이스 및 Pd-Au-포함 물리적 혼합 촉매를 노화(aging)시킨 후에 본 발명자에 의해 실험적으로 관찰되었다(실시예 2, 3, 4). 이러한 촉매에 오랜 시간동안 높은 온도가 가해질 때, 잘 알려진 금속 소결현상 외에 이러한 시스템 내에서 소결 및 활성이 더 낮은 삼원합금(ternary alloy, Pt-Pd-Au)의 형성을 통한 성능저하의 또 다른 경로가 발견되었다. 실험 데이터는 백금을 포함하는 제 1 담지촉매와 팔라듐-금 입자를 포함하는 제 2 담지촉매를 포함하는 엔진 배기가스 촉매의 불활성화는 삼원합금(Pt-Pd-Au) 형성에 의한 것임을 나타낸다. 도 3b-3d는 이러한 촉매 노화 효과를 억제하고 최대 성능이 가능하도록 디자인된 엔진 배기가스 촉매의 기재(210)의 세 가지 다른 배열을 예시한다. 상기 기재(210)의 세 가지 배열은 백금을 물리적으로 팔라듐-금과 분리시킴으로써 삼원합금의 형성을 억제한다. 상기 배열 중 몇몇의 실시예에 대한 신형 자동차의 일산화탄소 배출 데이터는 표 2 및 3에 나타내었다. 광범위한 노화가 일어날 때 삼원합금을 형성할 가능성이 다중-층 시스템의 경우에 상당히 감소하거나 다중-브릭 시스템의 경우에 완전히 제거되는 한, Pt-베이스 촉매와 Pd-Au 촉매를 조합하여 생기는 잇점이 유지되는 것은 분명하다.

<44> 도 3b의 삼중-층 접근에 있어, 버퍼 층 내의 세리아-베이스 물질은 추가로 Pt 이동의 속도를 낮추고 삼원합금 형성을 억제할 수 있다. Nagai, 등, " 세리아-베이스 산화물에 담지된 백금의 소결 억제 기작과 Pt－산화물－지지물(Pt－oxide－support) 상호작용 "*J. Catal.* Vol. 242, pp. 103-109 (2006) 참조. 팔라듐-포함 버퍼 층은 합금이 개별 금속보다 소결이 덜 되는 특성이 있기 때문에 소결할 때 추가적인 이원합금의 형성을 가능하게 하고 소결 공정의 속도를 늦출 것이다.

<45> 실시예 1-8의 준비방법은 하기와 같다:

<46> **1.67% Pd, 2.0% Au 담지된 PdAu 촉매의 준비**

<47> 란탄-안정화된 알루미나(578 g, ~200 $m^2 g^{-1}$의 표면적을 갖는)와 2940 mL의 탈-이온화된 물(>18MΩ)이 5 L 플라스틱 비이커에 추가되었고 약 500 rpm으로 자기 교반되었다. 측정된 pH는 8.5 였고 측정된 온도는 25 ℃였다. 20 분 후에, $Pd(NO_3)_2$ (14.8% 수용액 67.8 g)는 10분에 걸쳐 점차적으로 추가되었다. 측정된 pH는 4.3 이었다. 20 분 동안 저은 후에, 제 2 금속인 $HAuCl_4$ (50 mL의 탈-이온수에 24 g 용해)를 5분에 걸쳐 첨가하였다. pH는 4.0이었고 금속-지지물 슬러리의 온도는 25 ℃였다. 금속-지지물 슬러리는 추가로 30분 동안 휘저었다. 제 2 용기에서, $NaBH_4$ (29.4 g)와 NaOH (31.1 g)를 N_2H_4 (35% 수성 용액 142 mL)로 추가하였고 혼합물이 맑아질 때까지 휘저었다. 이러한 혼합물은 환원제 혼합물을 구성한다. 금속-지지물 슬러리와 환원제 혼합물은 두 개의 연동(peristaltic) 펌프를 사용하여 지속적으로 결합시켰다. 두 개의 흐름은 난류 혼합(turbulent mixing)을 일으키기 위해 비그럭스 컬럼(Vigreux column)에 연결된 Y 조인트를 사용하여 결합시켰다. 혼합 챔버, 즉, 비그럭스 컬럼을 떠난 반응 산물은 더 작은 부피의 중간 용기(intermediate vessel)로 펌핑되고, 계속해서 저어주었다. 중간 용기 내의 산물은 체류용의 더 큰 용기, 즉, 5 L 비이커로 계속 저어주면서 펌핑하였다. 전체 추가/혼합 공정은 30분 동안 지속되었다. 그 결과 생성된 슬러리는 추가로 1 시간 동안 더 큰 용기에서 교반하였다. 최종 pH는 11.0이고 온도는 25 ℃ 였다. 그리고나서 생성된 슬러리는 3 ㎛ 구멍을 갖는 두 층의 여과지가 공급된 부흐너 깔때기(Buchner funnel)를 통한 진공 기술을 사용하여 여과하였다. 그리고나서, 필터 케이크는 몇 개의 대략 동일한 부분으로 나누어 약 20 L의 탈-이온수로 세척하였다. 그 후, 세척된 케이크는 110 ℃에서 건조하고, 막자 사발을 사용하여 미세한 분말로 분쇄하고 이어서 8 ℃ min^{-1}의 가열속도로 500 ℃에서 2 시간 동안 하소하였다. 이러한 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 실시예 2, 3, 4, 6, 7, 및 8을 제조하는데 사용되었다.

<48> **2.8% Pt, 1.4% Pd 담지된 촉매의 준비.**

<49> 탈-이온화된 10 L의 H_2O에 1940 g의 La-안정화된 알루미나(~200 $m^2 g^{-1}$의 BET 표면적을 갖는)를 첨가하고 실온에서 30분 동안 휘저었다. 이 슬러리에 490.6 g의 $Pt(NO_3)_2$ 용액(12.23 중량% $Pt(NO_3)_2$)을 추가하고, 실온에서 60분 동안 휘저었다. 그리고나서, 아크릴산(750 mL, 99% 순도)은 12분에 걸쳐 이 시스템 내에 추가하고 그 결과 생성된 혼합물은 실온에서 2 시간 동안 계속해서 휘저었다. 고체의 La-도핑된(doped) 알루미나 담지된 Pt 촉매는 여과에 의해 액체로부터 분리하여 120 ℃에서 2 시간 동안 건조하고 미세 분말로 분쇄한 후 500 ℃(8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하여 3% Pt 물질을 생성하였다.

<50> 탈-이온화된 9.25 L의 H_2O에 1822 g의 상기 3% Pt 물질을 첨가하고 실온에서 20분 동안 휘저었다. 이 슬러리에 194.4 g의 $Pt(NO_3)_2$ 용액(14.28 중량% $Pd(NO_3)_2$)을 추가하고, 실온에서 60분 동안 휘저었다. 그리고나서 수성의 아스코르브산 용액(4.5 L 의 탈-이온화된 H_2O 내에 930 g)을 25분에 걸쳐 추가하고 60분 동안 휘저었다. 고체의 La-도핑된 알루미나 담지된 PtPd 촉매는 여과에 의해 액체로부터 분리하여 120 ℃에서 2 시간 동안 건조하고 미세 분말로 분쇄한 후 500 ℃(8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하여 3% Pt, 1.5% Pd 물질을 생성하였다. 이러한 물질은 블랭크 La-도핑된 알루미나 지지물을 추가하여 2.8% Pt, 1.4% Pd로 희석하고, 희석된 혼합물은 실시예 3, 5, 6, 및 8을 제조하는데 사용되었다.

<51> **2.0% Pt, 1.0% Pd 담지된 촉매 준비**

<52> 탈-이온화된 10 L의 H_2O에 2000 g의 La-안정화된 알루미나(~200 $m^2 g^{-1}$의 BET 표면적을 갖는)를 첨가하고 실온에서 30분 동안 휘저었다. 이 슬러리에 327.1 g의 $Pt(NO_3)_2$ 용액(12.23 중량% $Pt(NO_3)_2$)을 추가하고, 실온에서 60분 동안 휘저었다. 그리고나서, 아크릴산(500 mL, 99% 순도)을 12분에 걸쳐 시스템 내에 추가하고 그 결과 생성된 혼합물은 실온에서 2 시간 동안 계속해서 휘저었다. 고체의 La-도핑된 알루미나 담지된 Pt 촉매는 여과에 의해 액체로부터 분리하여 120 ℃에서 2 시간 동안 건조하고 미세 분말로 분쇄한 후 500 ℃ (8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하여 2% Pt 물질을 생성하였다.

<53>

<54> 탈-이온화된 9.5 L의 H_2O에 1900 g의 상기 2% Pt 물질을 첨가하고 실온에서 20분 동안 휘저었다. 이 슬러리에

135.3 g의 $Pd(NO_3)_2$ 용액(14.28 중량% $Pt(NO_3)_2$)을 추가하고, 실온에서 60분 동안 휘저었다. 그리고나서 수성의 아스코르브산 용액(3.5 L 의 탈-이온화된 H_2O 내에 647.2 g)을 25분에 걸쳐 추가하고 60분 동안 휘저었다. 고체의 La-도핑된 알루미나 담지된 PtPd 촉매는 여과에 의해 액체로부터 분리하여 120 ℃에서 2 시간 동안 건조하고 미세 분말로 분쇄한 후 500 ℃ (8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하여 2% Pt, 1% Pd 물질을 생성하였다. 이러한 물질은 실시예 1, 기준 PtPd 촉매를 제조하는데 사용되었다.

<55> **3.0% Pt, 2.0% Bi 담지촉매의 준비**

<56> 탈-이온화된 10 L의 H_2O에 2000 g의 La-안정화된 알루미나(~200 $m^2 g^{-1}$의 BET 표면적을 갖는)를 첨가하고 실온에서 30분 동안 휘저었다. 이 슬러리에 436.1 g의 $Pt(NO_3)_2$ 용액(13.76 중량% $Pt(NO_3)_2$)을 추가하고, 실온에서 60분 동안 휘저었다. 그리고나서, 아크릴산(750 mL, 99% 순도)을 12분에 걸쳐 시스템 내에 추가하고 그 결과 생성된 혼합물은 실온에서 2 시간 동안 계속해서 휘저었다. 고체의 La-도핑된 알루미나 담지된 Pt 촉매는 여과에 의해 액체로부터 분리하여 120 ℃에서 2 시간 동안 건조하고 미세 분말로 분쇄한 후 500 ℃ (8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하였다.

<57> 상기에서 준비된 La-안정화된 알루미나 담지된 3% Pt 촉매 1600 g에 비스무트 아세테이트 용액(1.4 L의 탈-이온화된 H_2O 및 0.25 L의 빙초산에 59.1 g의 비스무트 아세테이트를 첨가하였다). 그 결과 생성된 페이스트는 실온에서 10분 동안 기계적으로 혼합하고 120 ℃에서 2 시간 동안 건조한 후 미세분말로 분쇄하고 500 ℃(8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하여 실시예 4 및 7을 제조하는데 사용될 최종 담지된 3.0% Pt, 2.0% Bi 촉매를 생산하였다.

<58> **3.0% Pd 담지촉매의 준비**

<59> 탈-이온화된 5 L의 H_2O에 1000 g의 희토류 산화물 지지물(rare-earth oxide support, ~90 $m^2 g^{-1}$ 표면적을 갖는 세리아-지르코니아 베이스의)을 첨가하고 실온에서 20분 동안 휘저었다. 이 슬러리에 211.8 g의 $Pd(NO_3)_2$ 용액(14.28 중량% $Pt(NO_3)_2$)을 추가하고, 실온에서 60분 동안 휘저었다. 그리고나서, 수성의 아스코르브산 용액(5 L 탈이온화된 H_2O 내에 1013 g)을 25분에 걸쳐 추가하고 60 분 동안 휘저었다. 고체의 La-도핑된 알루미나 담지된 PtPd 촉매는 여과에 의해 액체로부터 분리하여 120 ℃에서 2 시간 동안 건조하고 미세 분말로 분쇄한 후 500 ℃ (8 ℃ min^{-1} 속도로 가열)의 온도로 공기중에서 2 시간 동안 하소하여 3% Pd 물질을 생산하였다. 이 물질은 실시예 8을 제조하는데 사용되었다.

<60> **실시예 1 - 120 g/ft^{3}에서 기준 Pt/Pd**

<61> 상기에서 준비된 담지된 PtPd 촉매분말(2.0% Pt,1.0% Pd)은 담층코팅(washcoating)에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고, 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층(washcoat) 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 2.5 인치) 위에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 120 g/ft^3 의 적재량을 갖는 귀금속(Pt + Pd)으로 최종 코팅된 단일체를 생산하였다. 코팅된 단일체는 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고(canned) 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다.

<62> **실시예 2 - Pt (60 g/ft^{3}에서)와 PdAu(73 g/ft^{3}에서)의 혼합물**

<63> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 Pt 촉매 분말(3.0% Pt)과 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 물리적으로 혼합되고, 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 2.5 인치) 위에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 60 g/ft^3 Pt와 73 g/ft^3 PdAu(전체 귀금속 적재량 133 g/ft^3)의 금속 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 코팅된 단일체는 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다. 이러한 코팅된 단일체의 귀금속 비용이 대략

기준 PtPd 촉매의 비용과 같다는 것에 주목한다(실시예 1).

<64> **실시예 3 - PtPd (85 g/ft^{3}에서)와 PdAu(73 g/ft^{3}에서)의 혼합물**

<65> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 PtPd 촉매 분말(2.8% Pt, 1.4% Pd)과 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 물리적으로 혼합되고, 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 2.5 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 85 g/ft^3 PtPd와 73 g/ft^3 PdAu (전체 귀금속 적재량 158 g/ft^3)의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 코팅된 단일체는 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다. 이러한 코팅된 단일체의 귀금속 비용이 대략 기준 PtPd 촉매의 비용과 같다는 것에 주목한다(실시예 1).

<66> **실시예 4 - PtBi(60 g/ft^{3}에서)와 PdAu (73 g/ft^{3}에서) 혼합물**

<67> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 PtBi 촉매 분말(3.0% Pt, 2.0% Bi)과 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 물리적으로 혼합되고, 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 2.5 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 60 g/ft^3 Pt와 73 g/ft^3 PdAu(전체 귀금속 적재량 133 g/ft^3)의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 코팅된 단일체는 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다. 이러한 코팅된 단일체의 귀금속 비용이 대략 기준 PtPd 촉매의 비용과 같다는 것에 주목한다(실시예 1).

<68> **실시예 5 -다중-브릭(multi-brick) 대조군: Pt/Pd (170 g/ft^{3}에서) 입구(inlet)와 블랭크(blank) 출구(outlet)**

<69> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 PtPd 촉매 분말(2.8% Pt, 1.4% Pd)과 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 물리적으로 혼합되고, 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 1.25 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 170 g/ft^3 PtPd의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 이는 두 개의 브릭 시스템의 입구 브릭을 나타내었다. 추가로 동일한 크기의 블랭크 근청성 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 1.25 인치)를 출구 브릭으로 지정하였다. 그리고나서, 코팅된 단일체와 블랭크 브릭은 입구 브릭이 엔진에 가장 가깝도록 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고(따라서 배기가스에 먼저 노출된다), 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다.

<70> **실시예 6 - 다중-브릭: Pt/Pd (170 g/ft^{3}에서) 입구와 PdAu (146 g/ft^{3}에서) 출구**

<71> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 PtPd 촉매 분말(2.8% Pt, 1.4% Pd)은 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 1.25 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 170 g/ft^3 PtPd의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 이는 두 개의 브릭 시스템 중에 입구 브릭을 나타내었다.

<72> 추가로 상기에 따라 준비된 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 담층코팅(washcoating)에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층(washcoat)을 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 1.25 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 146 g/ft^3 PdAu의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 이는 두 개의 브릭 시스템 중 출구 브릭을 나타내었다.

<73> 그리고나서 코팅된 PtPd 단일체(입구 브릭)과 코팅된 PdAu 단일체(출구 브릭)는 입구 브릭이 엔진에 가장 가깝

도록 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고(따라서 배기가스에 먼저 노출된다), 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다. 이러한 코팅된 단일체의 귀금속 비용이 대략 기준 PtPd 촉매의 비용과 같다는 것에 주목한다(실시예 1).

<74> **실시예 7 - 다중-브릭: PtBi (120 g/ft^{3}에서) 입구 및 PdAu (146 g/ft^{3}에서) 출구**

<75> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 PtBi 촉매 분말(3.0% Pt, 2.0% Bi)은 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 1.25 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 120 g/ft^3 Pt의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 이는 두 개의 브릭 시스템 중에 입구 브릭을 나타내었다.

<76>

<77> 추가로 상기에 따라 준비된 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층을 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 1.25 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 최종적으로 146 g/ft^3 PdAu의 적재량을 갖는 귀금속으로 코팅된 단일체를 생산하였다. 이는 두 개의 브릭 시스템 중 출구 브릭을 나타내었다.

<78> 그리고나서, 코팅된 PtBi 단일체(입구 브릭)과 코팅된 PdAu 단일체(출구 브릭)는 입구 브릭이 엔진에 가장 가깝도록 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고(따라서 배기가스에 먼저 노출된다), 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다. 이러한 코팅된 단일체의 귀금속 비용이 대략 기준 PtPd 촉매의 비용과 같다는 것에 주목한다(실시예 1).

<79> **실시예 8-다중-층: PdAu (73 g/ft^{3}에서) 제 1 층, Pd (30 g/ft^{3}에서) 제 2 층, PtPd (85 g/ft^{3}에서) 제 3 층**

<80> 상기 방법을 통해 준비된 담지된 PdAu 촉매 분말(1.67% Pd, 2.0% Au)은 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, 담층 슬러리는 둥근 근청석 단일체(Corning, 400 cpsi, 5.66 인치 X 2.5 인치)에 코팅하고, 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소하여 다중-층 코팅된 단일체의 제 1 층을 생산하였다.

<81> 그리고나서, 상기에 따라 준비된 담지된 Pd 촉매 분말(3.0% Pd)은 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, Pd 담층 슬러리는 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소한 후 Pd 적재량이 ~30 g/ft^3 이 되도록 다중-층 코팅된 둥근 근청석 단일체(PdAu 제 1 층을 갖는)에 코팅하여 다중-층 코팅된 단일체의 제 2층을 만들었다.

<82> 그리고나서, 상기에 따라 준비된 담지된 PtPd 촉매 분말(2.8% Pt, 1.4% Pd)은 담층코팅에 적합한 점성을 갖도록 탈이온수를 추가하고 적당한 입자크기(일반적으로 3 내지 7 ㎛의 d_{50} 범위로)로 분쇄하고 pH를 조절하여 담층 슬러리를 만들었다. 당업계 알려진 방법에 따라, PtPd 담층 슬러리는 120 ℃에서 건조하고 500 ℃에서 하소한 후 Pd 적재량이 ~85 g/ft^3 이 되도록 다중-층 코팅된 둥근 근청석 단일체(PdAu 제 1 층 및 Pd 제 2 층을 갖는)에 코팅하여 다중-층 코팅된 단일체의 제 3층을 만들었다.

<83>

<84> 그 결과 만들어진 다중-층(이 경우 3-층) 코팅된 단일체는 73 g/ft^3 PdAu (제 1 층), 30 g/ft^3 Pd (제 2 층), 및 85 g/ft^3 PtPd(제 3 층) 적재량을 갖고 있다. 다중-층 코팅된 단일체는 당업계 알려진 방법에 따라 밀봉하고 상기 경-하중 디젤 자동차에서 공인된 테스트 설비를 사용하여 테스트하였다. 이러한 코팅된 단일체의 귀금속 비용이 제 2 층의 Pd 때문에 대략 기준 PtPd 촉매의 비용보다 약간 높다는 것에 주목한다(실시예 1).

<85> 본 발명에 따른 특정 구현예는 상기에 예시되고 기술되었다. 당업계 종사자는 본 발명이 첨부된 청구항의 범위

내에서 다양한 형태와 구현예를 취할 수 있음을 이해할 수 있다.

발명의 효과

<86> 본 발명의 팔라듐-금 시스템은 CO와 HC를 포함하는 자동차 배출가스를 처리하는데 효과적이다.

도면의 간단한 설명

<1> 본 발명의 후술한 특징이 상세히 이해될 수 있도록 본 발명은 보다 구체적이고, 간단히 요약되어 구현예에 의해 참조되도록 기술되어 있고 이들 중 몇몇은 첨부된 도면에 예시되어 있다. 그러나 첨부된 도면은 단지 본 발명의 전형적인 구현예를 예시하는 것일 뿐, 그 범위를 한정하지는 않고 본 발명에 있어 다른 동등하고 효과적인 구현예도 가능하다.

<2> 도 1a-1d는 본 발명의 구현예가 사용될 수 있는 서로 다른 엔진 배출 시스템의 개략도이다.

<3> 도 2는 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매가 코팅되는 기재를 보여주는 컷-어웨이 섹션(cut-away section)을 갖는 촉매 변환장치의 예시이다.

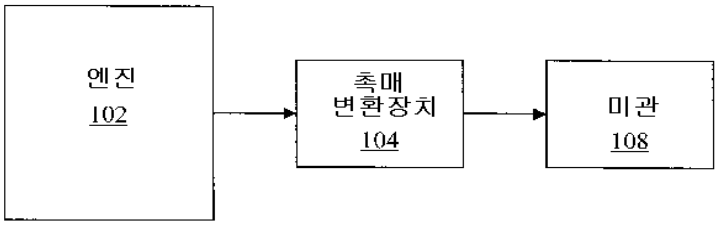
<4> 도 3a-3d는 엔진 배기가스 촉매에 대한 기재의 서로 다른 배열의 예시이다.

<5> 도 4는 본 발명의 구현예에 따라 엔진 배기가스 촉매를 제조하는 단계를 예시하는 흐름도(flow diagram)이다.

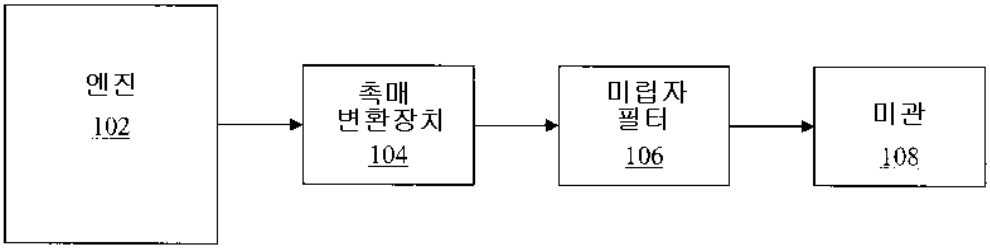
<6> 도 5는 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 엔진 배기가스 촉매를 제조하는 단계를 예시하는 흐름도이다.

도면

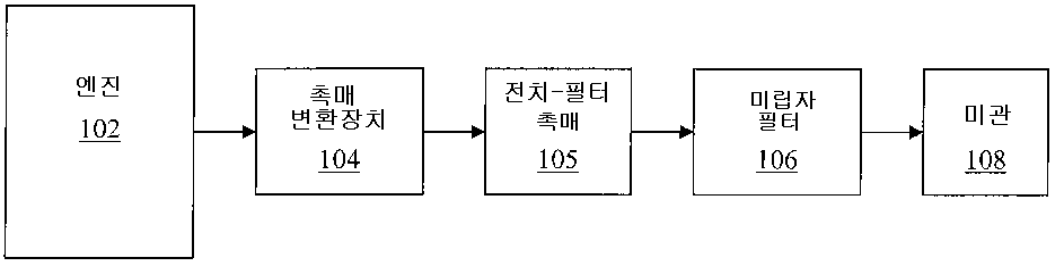
도면1a



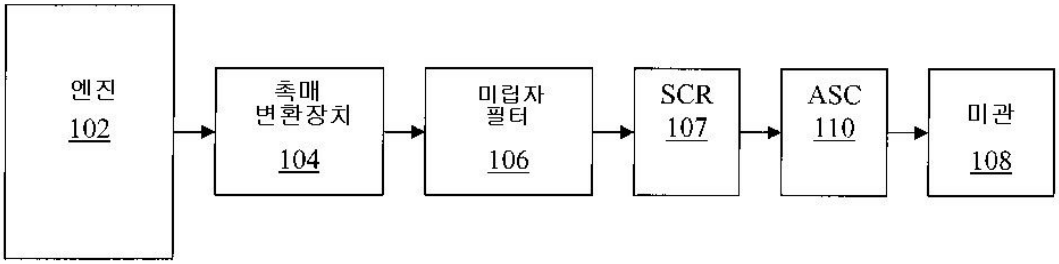
도면1b



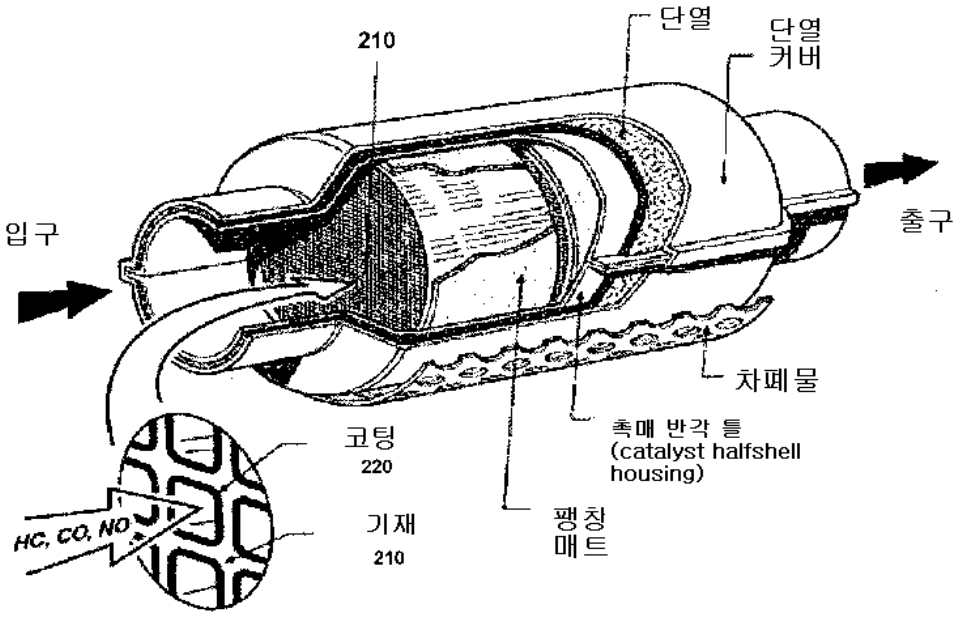
도면1c



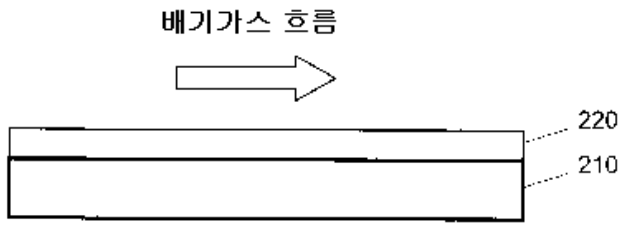
도면1d



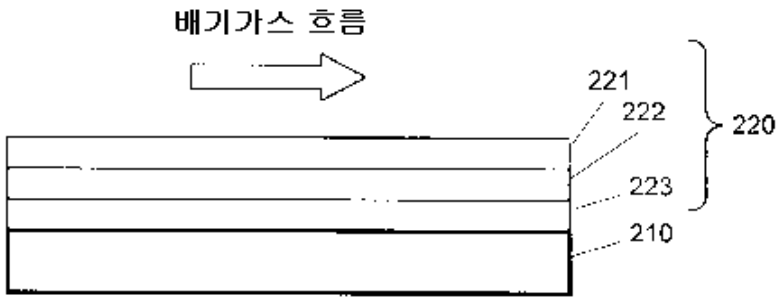
도면2



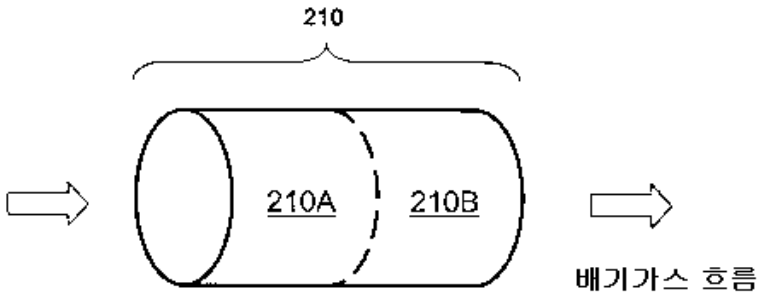
도면3a



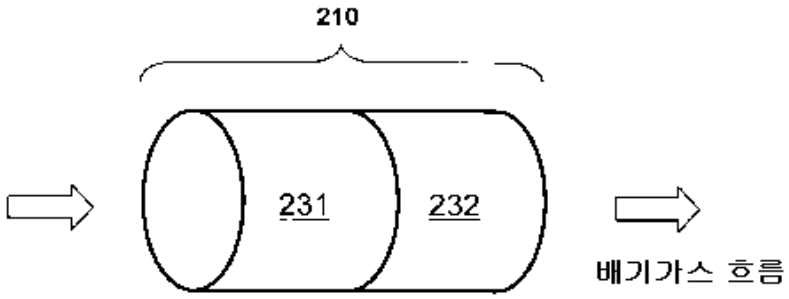
도면3b



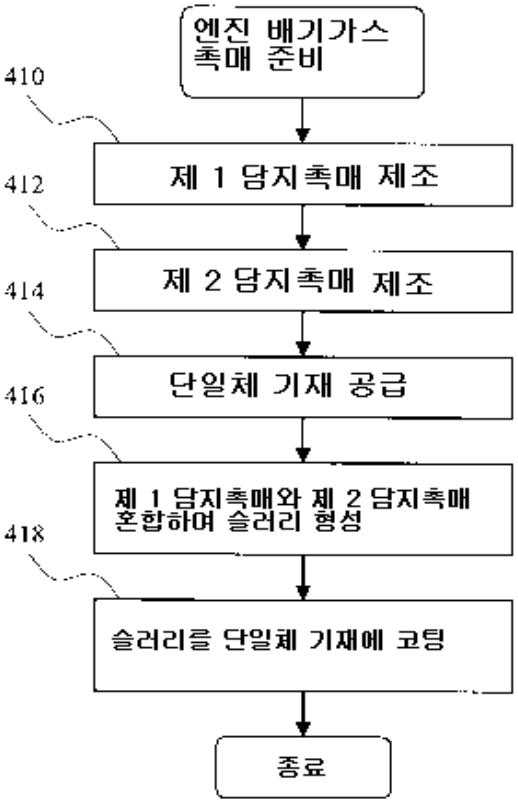
도면3c



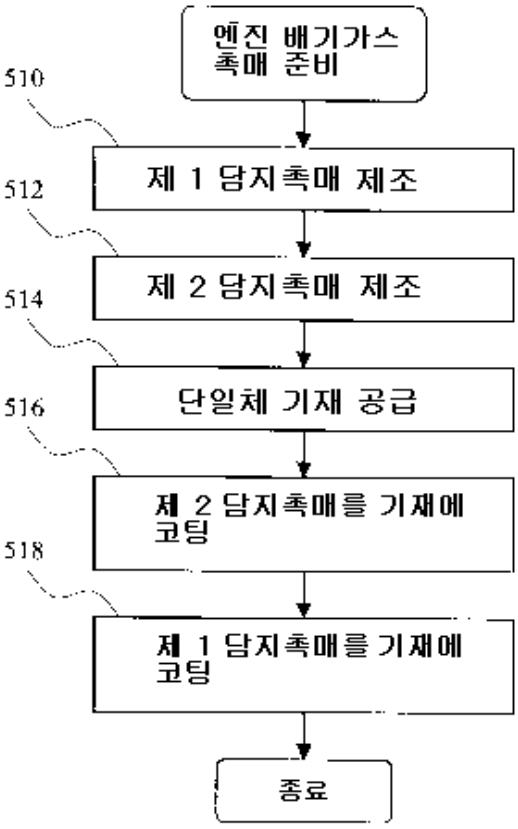
도면3d


210
231
232
배기가스 흐름

도면4


엔진 배기가스 촉매 준비
410
제 1 담지촉매 제조
412
제 2 담지촉매 제조
414
단일체 기재 공급
416
제 1 담지촉매와 제 2 담지촉매 혼합하여 슬러리 형성
418
슬러리를 단일체 기재에 코팅
종료

도면5


엔진 배기가스 촉매 준비
510
제 1 담지촉매 제조
512
제 2 담지촉매 제조
514
단일체 기재 공급
516
제 2 담지촉매를 기재에 코팅
518
제 1 담지촉매를 기재에 코팅
종료