



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월29일
(11) 등록번호 10-2641284
(24) 등록일자 2024년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 23/40 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01) B01J 23/656 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/8926 (2013.01)
B01J 23/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7015601
(22) 출원일자(국제) 2016년11월03일
심사청구일자 2021년11월03일
(85) 번역문제출일자 2018년06월01일
(65) 공개번호 10-2018-0066259
(43) 공개일자 2018년06월18일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2016/056620
(87) 국제공개번호 WO 2017/077479
국제공개일자 2017년05월11일
(30) 우선권주장
62/251,875 2015년11월06일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2006181482 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
일리니치, 올렉
미국 08852 뉴저지주 몬마우스 정선 킴벌리 코트 12
로스, 스탠리
미국 19067 펜실베이니아주 야들리 크레스트뷰 웨이 167
(74) 대리인
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 23 항

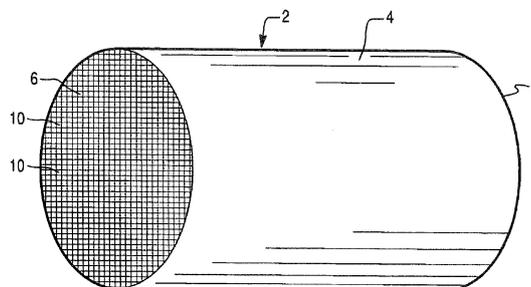
심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 백금족 금속을 비귀금속 산화물과 조합한 디젤 산화 촉매

(57) 요약

디젤 산화 촉매 조성물이 제공되며, 상기 조성물은 미립자 형태의 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속 및 미립자 형태의 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하고, 여기서 적어도 하나의 백금족 금속으로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질은 혼합물의 형태로 존재하거나 또는 적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물은 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 것이다. 디젤 산화 촉매는 비교적 손상되지 않는 탄화수소 산화 뿐만 아니라 일산화탄소 산화의 상승작용적 향상을 제공한다. 촉매 조성물로 코팅된 촉매 물품을 포함하는 배출물 처리 시스템 및 촉매 조성물의 제조 및 사용 방법이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/6522 (2013.01)
B01J 23/6562 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
F01N 3/2066 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015514010 A
KR1020170017898 A
KR102521432 B1
US20110143921 A1*
US20150165422 A1*

Iljeong Heo et al, Ultra low temperature CO and HC oxidation over Cu-based mixed oxides for future automotive applications, Applied Catalysis B: Environmental 160-161, 365-373쪽, 2014.6.1.온라인 공개

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

미립자 형태의 제1 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속 및 미립자 형태의 제2 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하며,

여기서, 적어도 하나의 비귀금속 산화물이 구리 산화물, 및 망가니즈 산화물, 철 산화물, 및 코발트 산화물로부터 선택되는 추가의 비귀금속 산화물이고,

비귀금속 산화물의 총 농도가, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%이고,

적어도 하나의 백금족 금속으로 함침된 제1 다공성 내화성 산화물 물질 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물로 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 혼합물의 형태로 존재하거나, 또는 적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물이 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침되도록 제1 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 동일한 것인, 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 동일하고, 적어도 하나의 백금족 금속이 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 다공성 내화성 산화물 물질 및 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 혼합물 형태이며,

여기서, 적어도 하나의 백금족 금속이 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, 제1 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미늄 또는 그의 조합이고, 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미늄, 세리아, 세리아-지르코니아 또는 그의 조합인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 백금족 금속의 농도가, 백금족 금속이 함침된 제1 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 백금족 금속이 백금, 팔라듐 또는 그의 조합을 포함하는 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 하나의 비귀금속 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량%의 구리 농도로의 구리 산화물과, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량%의 총 비귀금속 농도로 존재하는 상기 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물을 포함하는 것인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 구리 대 추가의 비귀금속의 중량비가 1:5 내지 5:1인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 9

제7항에 있어서, 제2 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 비귀금속 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량% 구리, 5 중량% 내지 25 중량% 망가니즈, 및 임의로는 1 중량% 내지 10 중량%의 세륨을 포함하는 것인 디젤 산화 촉매 조성물.

청구항 10

가스 유동에 적합화된 복수의 채널을 갖는 촉매 기판을 포함하며, 각 채널은 워시코트가 배치된 벽 표면을 가지며, 여기서 워시코트는 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 디젤 산화 촉매 조성물을 포함하는 것인, 촉매 물품.

청구항 11

제10항에 있어서, 촉매 기판이 2개 층을 포함하며,

제1 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속을 포함하는 워시코트 및 제2 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하는 또 다른 워시코트가 촉매 기판 상의 2개 층에 개별적으로 코팅된 것인 촉매 물품.

청구항 12

제10항에 있어서, 촉매 물품을 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800℃에서 16시간 동안 열수 에이징시키고, 60,000 h⁻¹의 GHSV, 70℃ - 450℃의 온도 구간, 1℃/sec의 온도 경사율, 및 260 ppm CO, 150 ppm NO, C₁ 기준으로 460 ppm 총 탄화수소, 5% 스팀, 5% CO₂ 및 그 나머지는 공기인 시험 가스 조성의 실험실 반응기에서 라이트-오프(light-off) 시험에 적용한 경우, 촉매 물품이, 동일한 백금족 금속 로딩을 가지나 임의의 비귀금속 산화물은 갖지 않는 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 CO 산화에 대한 T₅₀보다 30℃ 내지 65℃ 낮은, CO 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하고 또한 촉매 물품이, 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 5℃ 이내의, HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하는 것인 촉매 물품.

청구항 13

배기 스트림을 제10항에 따른 촉매 물품을 통해 통과시키고, 그에 따라 배기 스트림 내의 일산화탄소 및 탄화수소 가스가 촉매 물품 내에서 산화되는 것을 포함하는, 배기 스트림의 처리 방법.

청구항 14

제1 다공성 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하여 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 얻고;

제2 다공성 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하여 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 얻고,

여기서, 비귀금속이 구리, 및 망가니즈, 철, 및 코발트로부터 선택되는 추가의 비귀금속이고,

비귀금속 산화물의 총 농도가, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%이고,

제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 조합하여 미립자 촉매 혼합물을 형성하는 것

을 포함하며, 여기서 비귀금속의 수용성 염 및 백금족 금속의 수용성 염의, 동일 용액 내에서의 조합은 피하여, 디젤 산화 촉매 조성물을 얻고,

여기서, 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질이 혼합물의 형태로 존재하거나; 또는

적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물이 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침되도록 제1 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 동일한 것인,

디젤 산화 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 미립자 촉매 혼합물의 위시코트 슬러리를 형성하고; 각 채널이, 위시코트 슬러리가 피착되는 벽 표면을 갖는, 가스 유동에 적합화된 복수의 채널을 포함하는 촉매 기관 상에 위시코트 슬러리를 코팅하고; 촉매 물품을 하소시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질은 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다로 함침되고, 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 혼합된 것인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 제1 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미늄 또는 그의 조합이고, 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미늄, 세리아 또는 그의 조합인 방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 적어도 하나의 백금족 금속의 농도가, 백금족 금속이 함침된 제1 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 10 중량%인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 백금족 금속이 백금, 팔라듐 또는 그의 조합을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제14항에 있어서, 제2 함침된 다공성 내화성 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량%의 구리 농도로의 구리 산화물과, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량%의 총 비귀금속 농도로 존재하는 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 구리 대 추가의 비귀금속의 중량비가 1:5 내지 5:1인 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 제2 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 비귀금속 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 5 중량% 내지 25 중량% 구리, 5 중량% 내지 25 중량% 망가니즈, 및 임의로는 1 중량% 내지 10 중량%의 세륨을 포함하는 것인 방법.

청구항 23

- i) 배기 가스 스트림을 생성하는 디젤 엔진;
- ii) 배기 가스 스트림과 유체 연통하게 위치되고 배기 스트림 내의 일산화탄소 및 탄화수소 가스를 산화시켜, 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는데 적합화된 제10항에 따른 제1 촉매 물품; 및
- iii) 제1 촉매 물품으로부터 하류에 있고 처리된 배기 가스 스트림과 유체 연통하는 적어도 하나의 추가의 촉매 물품으로서, 암모니아 산화, 미립자 여과, NO_x 저장, NO_x 트래핑, NO_x의 선택적 촉매 환원 또는 그의 조합에 적합화된 적어도 하나의 추가의 촉매 물품을 포함하는, 배기 가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 디젤 산화 촉매 조성물, 이러한 조성물로 코팅된 촉매 물품, 이러한 촉매 물품을 포함하는 배출물 처

[0001]

리 시스템, 및 그의 사용 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤 엔진의 배출물은 미립자 물질 (PM), 질소 산화물 (NO_x), 미연소 탄화수소 (HC), 및 일산화탄소 (CO)를 포함한다. NO_x는, 특히 일산화질소 (NO) 및 이산화질소 (NO₂)를 비롯한 질소 산화물의 다양한 화학 종을 설명하기 위해 사용되는 용어이다. 배기물 미립자 물질의 2개 주요 성분은 가용성 유기 분획 (SOF) 및 그을음 분획이다. SOF는 그을음 상에서 층으로 응축되며, 일반적으로는 미연소 디젤 연료 및 윤활 오일로부터 유도된다. SOF는 배기 가스의 온도에 따라, 증기 또는 에어로졸 (즉, 액체 응축물의 미세 액적)로서 디젤 배기물에 존재할 수 있다. 그을음은 탄소의 입자로 주로 이루어진다.

[0003] 내화성 금속 산화물 지지체, 예컨대 알루미늄에 분산된 백금족 금속 (PGM)과 같은 귀금속을 포함하는 산화 촉매는 디젤 엔진의 배기물을 처리하여, 탄화수소 및 일산화탄소 기상 오염물 둘 다의 이산화탄소 및 물로의 산화를 촉매화함으로써 이들 오염물을 전환시키는데 사용하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 촉매는 일반적으로 디젤 산화 촉매 (DOC)로 불리는 유닛에 함유되었고, 이것은 디젤 동력 시스템으로부터 배기물 유동 경로에 배치되어 배기물이 대기로 방출되기 전에 이를 처리한다. 전형적으로, 디젤 산화 촉매는 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 피착되는 세라믹 또는 금속성 기판에 형성된다. 기상 HC 및 CO 배출물 및 미립자 물질 (SOF 부분)의 전환에 더하여, PGM을 함유하는 산화 촉매는 NO의 NO₂로의 산화를 촉진한다. 촉매는 전형적으로 그의 라이트-오프 (light-off) 온도, 또는 또한 T₅₀으로 불리는 50% 전환율에 이르는 온도에 의해 정의된다.

[0004] 백금 (Pt)은 황의 존재 하에, DOC 중의 CO 및 HC를 산화시키는데 가장 효과적인 백금족 금속으로 남아 있다. 회박 조건하에 고온 에이징 후 Pd를 Pt-기재 DOC에 첨가하는 이점이 있을 수 있는데, Pd가 고온에서의 소결에 대해 Pt를 안정화시키기 때문이다. 팔라듐 (Pd) 기재 촉매를 사용하는 주요 이점 중 하나는 Pt에 비해 낮은 Pd의 비용이다. 그러나, Pt를 포함하지 않는 Pd-기재 DOC는, 특히 HC 저장 물질과 함께 사용되는 경우, 전형적으로 CO 및 HC의 산화를 위해 더 높은 라이트-오프 온도를 나타내며, 잠재적으로 HC 및 또는 CO 라이트-오프에서 지연을 초래한다. 이러한 이유로 부정적인 상호작용을 최소화하면서 긍정적인 상호작용을 최대화하도록 촉매를 설계하는데 주의를 기울여야 한다.

[0005] 향상된 연소 기술을 이용하는 디젤 엔진은 엔진 실린더 내의 연소 화염 온도를 감소시키고 점화 이전에 연료 전하의 균일성 및 혼합을 증가시킴으로써 NO_x 및 PM 배출물을 감소시킬 수 있다. 그러나, NO_x 및 PM 배출물을 저하시키기 위해 연소 공정을 변화시키는 과정에서, CO 및 HC 배출물의 전체 양은 증가할 수 있고, 형성된 탄화수소의 성질은 변할 수 있고, 배기 온도는 저하될 수 있다. 일부 경우에, 향상된 연소 디젤 엔진으로부터의 CO 및 HC 배출물은 전통적인 디젤 엔진으로부터의 HC 및 CO 배출물보다 50% 내지 약 100% 높다. 이러한 결과는 CO 및 HC 배출물을 관리하기 위해 DOC 라이트-오프 온도를 낮춰야 할 필요성을 이끌어냈다. 이것은 결과적으로 높은 PGM 로딩을 가진 DOC의 사용을 더 증가시켰고, 여기서 DOC의 비용에서 관련된 증가가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이러한 배기 특성은 현재 디젤 배출물 촉매 기술에 중요한 도전을 불러일으킬 것이므로, 점점 더 엄격해지는 환경 규제를 충족시키는 새로운 촉매 제제에 대한 필요성이 관련 기술분야에 남아 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 발명의 요약

[0008] 본 발명은 디젤 산화 촉매 조성물을 제공하며, 상기 조성물은 미립자 형태의 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속 및 미립자 형태의 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하고, 여기서 적어도 하나의 백금족 금속으로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질은 혼합물의 형태로 존재하거나 또는 적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물은 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 것이다. 촉매 조성물은 HC 전환에 심각한 악영향을 미치지 않으면서 CO 전환 활성에 상승 효과를 제공한다.

[0009] 특정 실시양태에서, 다공성 내화성 산화물 물질은 알루미늄, 실리카-알루미늄, 세리아 또는 그의 조합이다. 한

실시양태에서, 촉매는 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다로 함침된 제1 다공성 내화성 산화물 물질을, 구리, 망가니즈, 철, 크로뮴, 니켈, 세륨, 코발트, 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 비귀금속 산화물로 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질과의 혼합물로 포함한다. 이러한 실시양태에서, 제1 다공성 내화성 산화물 물질은, 예를 들어 알루미늄, 실리카-알루미나 또는 그의 조합일 수 있고, 제2 다공성 내화성 산화물 물질은, 예를 들어 알루미늄, 실리카-알루미나, 세리아, 세리아-지르코니아 또는 그의 조합일 수 있다.

[0010] 특정 실시양태에서, 적어도 하나의 백금족 금속의 농도는 백금족 금속이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%이고, 적어도 하나의 비귀금속의 농도는 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이다. 한 실시양태에서, 백금족 금속은 백금, 팔라듐 또는 그의 조합을 포함하고, 적어도 하나의 비귀금속 산화물의 비귀금속은 구리를 포함한다. 유리하게는, 적어도 하나의 비귀금속 산화물은, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 구리 농도로의 구리 산화물과, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 총 비귀금속 농도로 존재하는 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물과의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들어, 구리 대 추가의 비귀금속의 중량비는 약 1:5 내지 약 5:1일 수 있다. 한 예시적 실시양태에서, 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 비귀금속 산화물은 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 구리, 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 망가니즈, 및 임의로는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 세륨 또는 프라세오디뮴을 포함한다.

[0011] 또 다른 측면에서, 본 발명은 가스 유동에 적합화된 복수의 채널을 갖는 촉매 기관을 포함하고, 각 채널이 워시 코트가 배치된 벽 표면을 갖고, 여기서 워시코트가 본원에서 언급된 임의의 실시양태에 따른 디젤 산화 촉매 조성물을 포함하는 것인, 촉매 물품을 제공한다. 예시적 촉매 기관은 관통형 모노리스 및 벽-유동형 필터를 포함한다. 특정 실시양태에서, 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800°C에서 16시간 동안 촉매 물품을 열수 에이징시키고 실시예 8에 설명된 바와 같이 시험한 경우 촉매 물품은 약 130°C 이하의 CO 산화에 대한 T₅₀ 및 약 182°C 이하의 HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하거나, 또는 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800°C에서 16시간 동안 촉매 물품을 열수 에이징시키고 실시예 8에 설명된 바와 같이 시험한 경우 촉매 물품은 약 115°C 이하의 CO 산화에 대한 T₅₀ 및 약 180°C 이하의 HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 한다. 특정 실시양태에서, 본 발명의 촉매 물품은, 동일한 백금족 금속 로딩을 가지나 임의의 비귀금속 산화물은 갖지 않는 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 CO 산화에 대한 T₅₀보다 약 30°C 내지 약 65°C 낮은 CO 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 할 수 있고, 여기서 촉매 물품은, 촉매 물품을 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800°C에서 16시간 동안 열수 에이징시키고, 60,000 h⁻¹의 GHSV, 70°C - 450°C의 온도 구간, 1°C/sec의 온도 경사율, 및 260 ppm CO, 150 ppm NO, C₁ 기준으로 460 ppm 총 탄화수소, 5% 스팀, 5% CO₂ 및 그 나머지는 공기인 시험 가스 조성의 실험실 반응기에서 라이트-오프 시험에 적용한 경우, 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 약 5°C 이내의, HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 한다.

[0012] 한 실시양태에서, 촉매 물품은 제1 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속을 포함하는 워시코트 및 제2 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하는 또 다른 워시코트를 포함하며, 상기 워시코트는 촉매 기관 상에 2개 층으로 개별적으로 코팅되어 있다.

[0013] 또 다른 측면에서, 본 발명은 배기 가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템을 제공하며, 상기 배출물 처리 시스템은:

[0014] i) 배기 가스 스트림과 유체 연통하게 위치되고 배기 가스 스트림 내의 일산화탄소 및 탄화수소 가스를 산화시켜, 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는데 적합화된 본원에 제시된 임의의 실시양태에 따른 (즉, 본 발명의 DOC 조성물을 포함하는) 제1 촉매 물품; 및

[0015] ii) 제1 촉매 물품으로부터 하류에 있고 처리된 배기 가스 스트림과 유체 연통하는 적어도 하나의 추가의 촉매 물품으로서, 암모니아 산화, 미립자 여과, NO_x 저장, NO_x 트래핑, NO_x의 선택적 촉매 환원 또는 그의 조합에 적합화된 적어도 하나의 추가의 촉매 물품

[0016] 을 포함한다. 전형적으로, 디젤 엔진은 제1 촉매 물품의 상류에 위치되고, 디젤 엔진은 배기 가스 스트림을 생성한다.

[0017] 또한, 본 발명은 배기 가스 스트림을 본원에서 제시된 임의의 실시양태에 따른 촉매 물품을 통해 통과시켜 배기

가스 스트림 내의 일산화탄소 및 탄화수소 가스가 촉매 물품 내에서 산화되는 것을 포함하는, 배기 가스 스트림의 처리 방법을 제공한다.

- [0018] 또 다른 측면에서, 제1 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하고; 제2 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하고; 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 조합하여 미립자 촉매 혼합물을 형성하는 것을 포함하며, 여기서 비귀금속의 수용성 염 및 백금족 금속의 수용성 염의, 동일 용액 내에서의 조합은 피하는 것인, 내화성 산화물 물질 상에 함침된 백금족 금속 및 비귀금속 산화물 둘 다를 포함하는 디젤 산화 촉매 조성물의 제조 방법이 제공된다.
- [0019] 또 추가로, 본 발명은 내화성 산화물 물질 상에 함침된 백금족 금속 및 비귀금속 산화물 둘 다를 포함하는 디젤 산화 촉매 조성물의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하고 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하고, 상기 처리 단계가 (A) 하기 단계들:
 - [0020] i) 미립자 형태의 제1 다공성 내화성 산화물 물질을 a) 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염 또는 b) 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염을 포함하는 수용액으로 처리하여, 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 형성하는 단계;
 - [0021] ii) 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 건조 및 하소시키는 단계;
 - [0022] iii) 제2 함침 단계로 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 처리 단계 i)에서 사용되지 않은 다른 a) 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염 또는 b) 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염을 포함하는 수용액으로 처리하여, 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 형성하는 단계; 및
 - [0023] iv) 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 건조 및 하소시키는 단계
 를 포함하거나; 또는 (B) 하기 단계들:
 - [0025] i) 미립자 형태의 제1 다공성 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염을 포함하는 수용액으로 처리하여 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 형성하는 단계;
 - [0026] ii) 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 건조 및 하소시키는 단계;
 - [0027] iii) 제2 함침 단계로 제2 다공성 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염을 포함하는 수용액으로 처리하여 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 형성하는 단계;
 - [0028] iv) 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 건조 및 하소시키는 단계; 및
- [0029] v) 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 조합하여 미립자 촉매 혼합물을 형성하는 단계
- [0030] 를 포함하며,
- [0031] 여기서 비귀금속의 수용성 염 및 백금족 금속의 수용성 염의, 동일 용액 내에서의 조합을 피한다.
- [0032] 방법은 상기 단계 (A)(iv)의 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질 또는 상기 단계 (B)(v)의 미립자 촉매 혼합물의 위시코트 슬러리를 형성하고; 각 채널이, 위시코트 슬러리가 피착되는 벽 표면을 갖는, 가스 유동에 적합화된 복수의 채널을 포함하는 촉매 기관 상에 위시코트 슬러리를 코팅하고; 촉매 물품을 하소시키는 것을 추가로 포함할 수 있다. 방법에서 형성된 촉매 조성물은 본원에서 설명된 임의의 촉매 조성물 실시양태를 포함할 수 있다.
- [0033] 방법은 단계 B(ii)의 제1 함침된 다공성 물질의 위시코트 슬러리를 형성하고, 촉매 기관 상에 제1 층으로서 이 위시코트 슬러리를 코팅하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 상기 단계 B(iv)의 제2 함침된 다공성 물질의 위시코트 슬러리를 형성하고, 제1 층을 함유하는 기관의 상부에 제2 층으로서 이 위시코트 슬러리를 코팅하고; 이어서 촉매 물품을 건조 및 하소시킨다. 이러한 2-층 촉매의 묘사는 도 2에 나타나 있다.
- [0034] 방법은 단계 B(iv)의 제2 함침된 다공성 물질의 제1 층, 이어서 단계 B(ii)의 제1 함침된 다공성 물질의 제2 층을 생성하고; 이어서 촉매 물품을 건조 및 하소시킴으로써 상기와 반대 구성을 갖는 2-층 촉매를 형성하는 것을 추가로 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명은, 제한 없이, 다음의 실시양태를 포함한다.

- [0036] 실시양태 1: 미립자 형태의 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속 및 미립자 형태의 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하며, 여기서 적어도 하나의 백금족 금속으로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질은 혼합물의 형태로 존재하거나 또는 적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물은 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 것인, 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0037] 실시양태 2: 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다로 함침되고, 구리, 망가니즈, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 적어도 하나의 비귀금속 산화물로 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0038] 실시양태 3: 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다로 함침된 제1 다공성 내화성 산화물 물질을, 구리, 망가니즈, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 적어도 하나의 비귀금속 산화물로 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질과의 혼합물로 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0039] 실시양태 4: 제1 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미늄 또는 그의 조합이고, 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미늄, 세리아, 세리아-지르코니아 또는 그의 조합인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0040] 실시양태 5: 적어도 하나의 백금족 금속의 농도가 백금족 금속이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%이고, 적어도 하나의 비귀금속 산화물의 비귀금속의 농도가 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0041] 실시양태 6: 백금족 금속이 백금, 팔라듐 또는 그의 조합을 포함하고, 적어도 하나의 비귀금속 산화물의 비귀금속이 구리를 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0042] 실시양태 7: 적어도 하나의 비귀금속 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 구리 농도로의 구리 산화물과, 임의로는, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 총 비귀금속 농도로 존재하는 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물을 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0043] 실시양태 8: 구리 대 추가의 비귀금속의 중량비가 약 1:5 내지 약 5:1인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0044] 실시양태 9: 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 비귀금속 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 구리, 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 망가니즈, 및 임의로는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 세륨을 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물.
- [0045] 실시양태 10: 가스 유동에 적합화된 복수의 채널을 갖는 촉매 기관을 포함하며, 각 채널이 워시코트가 배치된 벽 표면을 갖고, 여기서 워시코트는 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 디젤 산화 촉매 조성물을 포함하는 것인, 촉매 물품.
- [0046] 실시양태 11: 제1 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 백금족 금속을 포함하는 워시코트 및 제2 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 적어도 하나의 비귀금속 산화물을 포함하는 또 다른 워시코트가 촉매 기관에 2개 층으로 개별적으로 코팅된 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 촉매 물품.
- [0047] 실시양태 12: 촉매 물품을 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800°C에서 16시간 동안 열수 에이징시키고, 60,000 h⁻¹의 GHSV, 70°C - 450°C의 온도 구간, 1°C/sec의 온도 경사율, 및 260 ppm CO, 150 ppm NO, C₁ 기준으로 460 ppm 총 탄화수소, 5% 스팀, 5% CO₂ 및 그 나머지는 공기인 시험 가스 조성의 실험실 반응기에서 라이트-오프 시험에 적용한 경우, 촉매 물품이, 동일한 백금족 금속 로딩을 가지나 임의의 비귀금속 산화물은 갖지 않는 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 CO 산화에 대한 T₅₀보다 약 30°C 내지 약 65°C 낮은 CO 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하고 또한 촉매 물품이, 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 약 5°C 이내의, HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 촉매 물품.

- [0048] 실시양태 13: 배기 스트림을 임의의 선행 또는 후속 실시양태에 따른 촉매 물품을 통해 통과시켜 배기 스트림 내의 일산화탄소 및 탄화수소 가스가 촉매 물품 내에서 산화되는 것을 포함하는, 배기 스트림의 처리 방법.
- [0049] 실시양태 14: 제1 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하고;
- [0050] 제2 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하고;
- [0051] 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 조합하여 미립자 촉매 혼합물을 형성하는 것
- [0052] 을 포함하며, 여기서 비귀금속의 수용성 염 및 백금족 금속의 수용성 염의, 동일 용액 내에서의 조합은 피하는 것인, 내화성 산화물 물질 상에 함침된 백금족 금속 및 비귀금속 산화물 둘 다를 포함하는 디젤 산화 촉매 조성물의 제조 방법.
- [0053] 실시양태 15: 미립자 촉매 혼합물의 위시코트 슬러리를 형성하고; 각 채널이, 위시코트 슬러리가 피착되는 벽 표면을 갖는, 가스 유동에 적합화된 복수의 채널을 포함하는 촉매 기관 상에 위시코트 슬러리를 코팅하고; 촉매 물품을 하소시키는 것을 추가로 포함하는, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0054] 실시양태 16: 미립자 촉매 혼합물이 백금 및 팔라듐 중 하나 또는 둘 다로 함침된 제1 다공성 내화성 산화물 물질을, 구리, 망가니즈, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 그의 조합의 산화물로부터 선택된 비귀금속 산화물로 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질과의 혼합물로 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0055] 실시양태 17: 제1 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미나 또는 그의 조합이고, 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 알루미늄, 실리카-알루미나, 세리아 또는 그의 조합인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0056] 실시양태 18: 적어도 하나의 백금족 금속의 농도가 백금족 금속이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%이고, 적어도 하나의 비귀금속 산화물의 농도가 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 약 50 중량%인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0057] 실시양태 19: 백금족 금속이 백금, 팔라듐 또는 그의 조합을 포함하고, 적어도 하나의 비귀금속 산화물의 비귀금속이 구리를 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0058] 실시양태 20: 비귀금속 산화물로 함침된 내화성 금속 물질이, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 구리 농도로의 구리 산화물과, 임의로는, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 총 비귀금속 농도로 존재하는 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물을 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0059] 실시양태 21: 구리 대 추가의 비귀금속의 중량비가 약 1:5 내지 약 5:1인 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0060] 실시양태 22: 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침된 비귀금속 산화물이, 비귀금속 산화물이 함침된 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 구리, 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 망가니즈, 및 임의로는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 세륨을 포함하는 것인, 임의의 선행 또는 후속 실시양태의 방법.
- [0061] 실시양태 23: i) 배기 가스 스트림을 생성하는 디젤 엔진;
- [0062] ii) 배기 가스 스트림과 유체 연통하게 위치되고 배기 스트림 내의 일산화탄소 및 탄화수소 가스를 산화시켜, 처리된 배기 가스 스트림을 형성하는데 적합화된 임의의 선행 또는 후속 실시양태에 따른 제1 촉매 물품; 및
- [0063] iii) 제1 촉매 물품으로부터 하류에 있고 처리된 배기 가스 스트림과 유체 연통하는 적어도 하나의 추가의 촉매 물품으로서, 암모니아 산화, 미립자 여과, NO_x 저장, NO_x 트래핑, NO_x의 선택적 촉매 환원 또는 그의 조합에 적합화된 적어도 하나의 추가의 촉매 물품
- [0064] 을 포함하는, 배기 가스 스트림의 처리를 위한 배출물 처리 시스템.
- [0065] 개시내용의 이러한 및 다른 특징, 측면 및 이점은 하기에 간단히 기재된, 첨부한 도면과 함께 하기 상세한 설명을 읽음으로써 명백해질 것이다. 본 발명은 상기-언급된 실시양태 중 2, 3, 4개, 또는 그 초과와 임의의 조합

뿐만 아니라 본 개시내용에 기술된 임의의 2, 3, 4개, 또는 그 초과와 특징 또는 요소의 조합을 포함하며, 이러한 특징 또는 요소가 본원의 특징 실시양태 설명에서 명백히 조합된 것인지 여부와는 상관없다. 본 개시내용은 임의의 그의 다양한 측면 및 실시양태에서 개시된 본 발명의 임의의 분리가능한 특징 또는 요소가 문맥상 달리 명확히 나타내지 않는 한 조합될 수 있는 것으로 의도된 것으로 여겨지도록 전체론적으로 읽혀지도록 의도된 것이다.

도면의 간단한 설명

[0066] 본 발명의 실시양태의 이해를 제공하기 위해, 첨부된 도면을 참조하며, 이것은 반드시 일정 비율로 도시된 것은 아니고, 여기서 참조 번호는 본 발명의 예시적 실시양태의 구성요소를 나타낸다. 도면은 단지 예시적이며, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

도 1은 본 발명에 따른 디젤 산화 촉매 (DOC) 위시코트 조성물을 포함할 수 있는 벌집형 기관 캐리어의 사시도이고;

도 2는 도 1에 나타난 복수의 가스 유동 통로의 확대도를 나타내는, 도 1의 기관 캐리어의 단부면에 평행한 평면을 따라 취한 도 1에 비해 확대된 부분 단면도이고;

도 3은 본 발명의 DOC가 사용된 것인 배출물 처리 시스템의 한 실시양태의 개략도를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 상세한 설명

[0068] 이제 이하에서 본 발명을 보다 상세히 설명할 것이다. 그러나, 본 발명은 많은 상이한 형태로 구체화될 수 있고 본원에 제시된 실시양태로 제한되는 것으로 해석해서는 안 되고; 오히려, 이러한 실시양태가 제공되어 본 개시내용은 철저하고 완전하게 될 것이고, 통상의 기술자에게 본 발명의 범주를 완전히 전달할 것이다. 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 바와 같이, 단수형 표현은 문맥상 달리 명확히 나타내지 않는 한 복수 지시물을 포함한다.

[0069] 본 발명은 기상 HC 및 CO 배출물, 뿐만 아니라 미립자 물질의 SOF 부분의 적어도 부분 전환에 적합하고, NO의 NO₂로의 산화를 추가로 촉진시키는 디젤 산화 촉매 (DOC) 조성물을 제공한다. DOC 조성물은 다공성 내화성 산화물 지지체에 함침된 PGM 성분 및 비귀금속 산화물 성분을 모두 포함하며, 이것은 HC 전환에 심각한 악영향을 미치지 않으면서 CO 전환 활성에 상승 효과를 제공한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "함침된" 또는 "함침"은 지지체 물질의 다공성 구조로의 촉매 물질의 침투를 지칭한다. DOC 조성물은 하기에 보다 상세히 설명될 바와 같이 초기 습윤 함침 기술을 사용하여 제조되고 위시코트 기술을 사용하여 촉매 기관 상에 코팅될 수 있다.

[0070] 촉매 조성물

[0071] DOC 조성물은 다공성 내화성 산화물 지지체에 함침된 PGM 성분을 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "백금족 금속" 또는 "PGM"은 백금 (Pt), 팔라듐 (Pd), 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 오스뮴 (Os), 이리듐 (Ir), 및 그의 혼합물을 비롯한, 백금족 금속 또는 그의 산화물을 지칭한다. 특정 실시양태에서, 백금족 금속은 백금 및 팔라듐의 조합을, 예컨대 약 1:10 내지 약 10:1의 중량비로, 더 전형적으로는 약 1.5:1과 같거나 또는 그 초과, 약 2:1과 같거나 또는 그 초과, 또는 약 5:1과 같거나 또는 그 초과와 백금 대 팔라듐으로 포함한다. PGM 성분 (예를 들어, Pt, Pd 또는 그의 조합)의 농도는 다양할 수 있지만, 전형적으로는 다공성 내화성 산화물 지지체 물질의 중량에 대하여 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량% (예를 들어, 내화성 산화물 지지체에 대하여 약 1 중량% 내지 약 6 중량%)일 것이다.

[0072] 본원에서 사용된 바와 같이, "다공성 내화성 산화물"은 고온, 예컨대 디젤 엔진 배기물과 관련된 온도에서 화학적 및 물리적 안정성을 나타내는 다공성 금속-함유 산화물 물질을 지칭한다. 예시적 내화성 산화물은 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 티타니아, 세리아, 및 그의 물리적 혼합물 또는 화학적 조합을 포함하며, 원자-도핑된 조합을 포함하고 고표면적 또는 활성화 화합물, 예컨대 활성화 알루미늄을 포함한다. 금속 산화물의 예시적 조합은 알루미늄-지르코니아, 세리아-지르코니아, 알루미늄-세리아-지르코니아, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아 란타나-알루미늄, 바리아 란타나-네오디미아 알루미늄, 및 알루미늄-세리아를 포함한다. 예시적 알루미늄은 큰 기공 베마이트, 감마-알루미늄, 및 델타/세타 알루미늄을 포함한다. 유용한 상업적 알루미늄은 활성화 알루미늄, 예컨대 고 벌크 밀도 감마-알루미늄, 저 또는 중 벌크 밀도

큰 기공 감마-알루미나, 및 저 벌크 밀도 큰 기공 베마이트 및 감마-알루미나를 포함한다.

- [0073] 고표면적 내화성 산화물 지지체, 예컨대 "감마 알루미나" 또는 "활성화 알루미나"로 또한 지칭되는 알루미나 지지체 물질은 전형적으로 60 m²/g 초과, 종종 약 200 m²/g 이상까지의 BET 표면적을 나타낸다. 이러한 활성화 알루미나는 통상 알루미나의 감마 및 델타 상의 혼합물이지만, 상당한 양의 에타, 카파 및 세타 알루미나 상을 또한 함유할 수 있다. "BET 표면적"은 N₂ 흡착에 의해 표면적을 결정하는 브루나우어, 에메트, 텔러(Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 지칭하는 그의 일반적인 의미를 갖는다. 바람직하게, 활성화 알루미나는 60 내지 350 m²/g, 전형적으로는 90 내지 250 m²/g의 비표면적을 갖는다.
- [0074] DOC 조성물은 다공성 내화성 산화물 지지체, 예컨대 알루미나를 비롯한 상기 본원에 언급된 다공성 내화성 산화물 물질 중 임의의 것에 함침된 하나 이상의 비귀금속 산화물 성분을 또한 포함한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "비귀금속 산화물"은 CO의 산화 및/또는 HC의 전환에 촉매 활성이거나, 또는 또 다른 촉매 성분이 CO의 산화 및/또는 HC의 전환에 보다 활성이 되도록 촉진하는 전이 금속 또는 란타나이드를 포함하는 산화물 화합물을 지칭하며, 특히 구리, 망가니즈, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 그의 조합을 포함한다. 본원에서 쉽게 참조하기 위해, 비귀금속 산화물 물질의 농도는 산화물 형태보다는 원소 금속 농도의 측면에서 보고된다. 비귀금속 산화물 성분 중 비귀금속 (예를 들어, 구리, 망가니즈, 철, 크로뮴, 코발트, 니켈, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 그의 조합)의 총 농도는 다양할 수 있지만, 전형적으로는 다공성 내화성 산화물 지지체 물질의 중량에 대하여 약 1 중량% 내지 50 중량% (예를 들어, 내화성 산화물 지지체에 대하여 약 10 중량% 내지 약 50 중량%)일 것이다.
- [0075] 비귀금속 산화물의 조합은 본 발명에서 사용하기에 특히 유리하다. 특정 실시양태에서, 비귀금속 산화물은 구리 산화물을 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물, 예컨대 망가니즈 산화물, 철 산화물, 또는 코발트 산화물과 조합한 것이다. 한 실시양태에서, 비귀금속 산화물 성분은 구리 산화물 및 망가니즈 산화물을 포함하며, 임의로는 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물, 예컨대 철 산화물 또는 코발트 산화물을 포함한다. 특히 유리한 조합은 (다공성 내화성 산화물 지지체 물질의 중량에 대하여) 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 구리 농도 (즉, 구리 금속의 농도)의 구리 산화물과 (다공성 내화성 산화물 지지체 물질의 중량에 대하여) 약 5 중량% 내지 약 25 중량%의 총 비귀금속 농도의 하나 이상의 추가의 비귀금속 산화물과의 조합을 포함한다. 다른 산화물과의 조합으로 사용된 경우, 구리 산화물은 전형적으로는, 예컨대 구리 대 추가의 비귀금속의 중량비가 약 1:5 내지 약 5:1, 더 전형적으로는 약 1.5:1 내지 약 3:1인, 다른 비귀금속 산화물 성분과 동일하거나 또는 그 초과인 농도로 존재한다.
- [0076] 임의로 세리아 또는 프라세오디뮴을 추가로 포함하는, 구리 산화물과 망가니즈 산화물과의 조합이 특정 실시양태에서 바람직하다. 한 실시양태에서, 다공성 내화성 산화물 지지체 (예를 들어, 알루미나)에 함침된 비귀금속 산화물은 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 구리 (예를 들어, 약 8 중량% 내지 약 25 중량%), 약 5 중량% 내지 약 25 중량% 망가니즈 (예를 들어, 약 5 중량% 내지 약 20 중량%), 및 임의로는 약 1 중량% 내지 약 10 중량%의 세륨 (예를 들어, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%)을 포함하고, 여기서 총 비귀금속 농도는 약 50 중량% 이하이며, 모든 중량 퍼센트는 다공성 내화성 산화물 지지체 물질의 중량에 대한 것이다.
- [0077] 내화성 산화물 지지체에 함침된 PGM 성분 대 내화성 산화물 지지체에 함침된 비귀금속의 중량비는 전형적으로는 약 1:20 내지 약 2:1 또는 약 1:10 내지 약 2:1 (예를 들어, 1:5 내지 약 1:1, 또는 약 1:4 내지 약 1:2)의 범위이다.
- [0078] 기관
- [0079] 하나 이상의 실시양태에 따르면, DOC 조성물을 위한 기관은 자동차 촉매를 제조하는데 전형적으로 사용되는 임의의 물질로 구성될 수 있고 전형적으로는 금속 또는 세라믹 벌집형 구조를 포함할 것이다. 기관은 DOC 위시코트 조성물이 도포되고 부착되어, 이로써 촉매 조성물을 위한 캐리어로서 작용하는 복수의 벽 표면을 전형적으로 제공한다.
- [0080] 예시적 금속성 기관은 내열성 금속 및 금속 합금, 예컨대 티타늄 및 스테인리스 스틸뿐만 아니라 철이 실질적 또는 주요 성분인 다른 합금을 포함한다. 이러한 합금은 니켈, 크로뮴, 및/또는 알루미늄 중 하나 이상을 함유할 수 있고, 이러한 금속의 총량은 유리하게는 합금의 적어도 15 중량%를 차지할 수 있고, 예를 들어 10-25 중량%의 크로뮴, 3-8 중량%의 알루미늄, 20 중량% 이하의 니켈을 포함한다. 합금은 소량 또는 미량의 하나 이상의 다른 금속, 예컨대 망가니즈, 구리, 바나듐, 티타늄 등을 또한 함유할 수 있다. 표면 또는 금속 캐리어는 고온, 예를 들어 1000℃ 이상에서 산화되어, 기관의 표면에 산화물 층을 형성할 수 있어, 합금의 내식성을 개선

하고 위시코트 층의 금속 표면에의 부착을 용이하게 한다.

- [0081] 기관을 구성하는데 사용되는 세라믹 물질은 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들어 코디에라이트, 멀라이트, 코디에라이트- α 알루미늄, 질화규소, 지르콘 멀라이트, 스포듀민, 알루미늄-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 마그네슘 실리케이트, 지르콘, 페달라이트, α 알루미늄, 알루미늄노실리케이트 등을 포함할 수 있다.
- [0082] 통로가 유체 유동에 개방되도록 기관의 유입구로부터 유출구 면까지 연장되어 있는 복수의 미세하고 평행한 가스 유동 통로를 갖는 모노리식 관통형 기관과 같은 임의의 적합한 기관이 사용될 수 있다. 유입구로부터 유출구까지 본질적으로 직선형 경로인 통로는, 통로를 통해 유동하는 기체가 촉매 물질과 접촉하도록 촉매 물질이 위시코트로서 코팅된 벽에 의해 한정된다. 모노리식 기관의 유동 통로는 박벽 채널이며, 이것은 임의의 적합한 단면 형상, 예컨대 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인곡선형, 육각형, 타원형, 원형 등의 것일 수 있다. 이러한 구조는 단면의 제곱인치당 약 60 내지 약 1200개 (cps) 이상, 더 일반적으로는 약 300 내지 600 cps의 가스 유입구 개구 (즉, "셀")를 함유할 수 있다. 관통형 기관의 벽 두께는 다양할 수 있고, 여기서 전형적인 범위는 0.002 내지 0.1 인치이다. 대표적인 상업적으로-입수가 가능한 관통형 기관은 400 cps 및 6 mil (0.006 인치)의 벽 두께, 또는 600 cps 및 4 mil (0.004 인치)의 벽 두께를 갖는 코디에라이트 기관이다. 그러나, 본 발명은 특정 기관 유형, 물질, 또는 기하구조로 제한되지 않는다는 것을 이해할 것이다.
- [0083] 대안적 실시양태에서, 기관은 벽-유동형 기관일 수 있고, 여기서 각각의 통로는 비다공성 플러그로 기관 본체의 한쪽 단부에서 차단되며, 교대 통로는 반대측 단부-면에서 차단된다. 이것은 벽-유동형 기관의 다공성 벽을 통한 가스 유동이 출구에 도달할 것을 요구한다. 이러한 모노리식 기관은 최대 약 700 cps 이상, 예컨대 약 100 내지 400 cps, 더 전형적으로는 약 200 내지 약 300 cps를 함유할 수 있다. 셀의 단면 형상은 상기 기재된 바와 같이 다양할 수 있다. 벽-유동형 기관은 전형적으로 0.002 내지 0.1 인치의 벽 두께를 갖는다. 대표적인 상업적으로 입수가 가능한 벽-유동형 기관은 다공성 코디에라이트로부터 구성되며, 이것의 예는 200 cps 및 10 mil 벽 두께 또는 300 cps와 8 mil 벽 두께, 및 45-65%의 벽 다공성을 갖는다. 다른 세라믹 물질, 예컨대 알루미늄-티타네이트, 탄화규소 및 질화규소가 또한 벽-유동형 필터 기관으로서 사용된다. 그러나, 본 발명은 특정 기관 유형, 물질, 또는 기하구조로 제한되지 않는다는 것을 이해할 것이다. 기관이 벽-유동형 기관인 경우, DOC 조성물은 벽의 표면에 배치된 것 이외에 다공성 벽의 기공 구조로 침투할 수 있다는 점 (즉, 부분적으로 또는 완전히 기공 개구를 폐쇄함)에 주목한다.
- [0084] 도 1 및 2는 본원에 기재된 바와 같이 위시코트 조성물로 코팅된 관통형 기관의 형태의 예시적 기관(2)을 나타낸다. 도 1을 살펴보면, 예시적 기관(2)은 원통형 형상 및 원통형 외부 표면(4), 상류 단부면(6) 및 단부면(6)과 동일한 상응하는 하류 단부면(8)을 갖는다. 기관(2)은 그 안에 형성된 복수의 미세하고, 평행한 가스 유동 통로(10)를 갖는다. 도 2에 나타난 바와 같이, 유동 통로(10)는 벽(12)에 의해 형성되고 캐리어(2)를 통해 상류 단부면(6)으로부터 하류 단부면(8)까지 연장되고, 통로(10)는 캐리어(2)를 통해 그의 가스 유동 통로(10)를 거쳐 종방향으로, 유체, 예를 들어 가스 스트림의 유동을 허용하도록 막혀있지 않다. 도 2에서 더 쉽게 알 수 있듯이, 벽(12)은 가스 유동 통로(10)가 실질적으로 정다각형 형상을 갖도록 치수화되고 구성된다. 나타난 바와 같이, 위시코트 조성물은 필요한 경우 다수의, 별개의 층으로 도포될 수 있다. 예시된 실시양태에서, 위시코트는 캐리어 부재의 벽(12)에 부착된 별개의 하부 위시코트 층(14) 및 하부 위시코트 층(14) 위에 코팅된 제2 별개의 상부 위시코트 층(16) 둘 다를 이루어진다. 본 발명은 하나 이상의 (예를 들어, 2, 3, 또는 4개) 위시코트 층으로 실시될 수 있고 예시된 2-층 실시양태로 제한되지 않는다.
- [0085] 조성물의 위시코트 또는 촉매 금속 성분 또는 다른 성분의 양을 기재하는데 있어서, 촉매 기관의 단위 부피당 성분의 중량의 단위를 사용하는 것이 편리하다. 따라서, 기관의 공극 공간의 부피를 포함하여, 기관의 부피당 성분의 중량을 의미하기 위해 단위, 그램/세제곱인치 (" g/in^3 ") 및 그램/세제곱피트 (" g/ft^3 ")가 본원에서 사용된다. g/L과 같은 부피당 중량의 다른 단위도 또한 종종 사용된다. 촉매 기관, 예컨대 모노리식 관통형 기관 상의 (함침된 비귀금속 촉매 및 함침된 PGM 및 지지체 물질을 모두 포함하는) DOC 조성물의 총 로딩은 전형적으로는 약 0.5 내지 약 6 g/in^3 , 보다 전형적으로는 약 1 내지 약 5 g/in^3 이다. 지지체 물질 (즉, Pt 또는 Pd 또는 그의 조합)이 없는 PGM 성분의 총 로딩은 전형적으로는 약 30 내지 약 200 g/ft^3 의 범위이다. 지지체 물질 (예를 들어, 구리 산화물, 망가니즈 산화물, 세리아 또는 그의 조합)이 없는 비귀금속 산화물 성분의 총 로딩은 전형적으로는 약 0.1 내지 약 1.5 g/in^3 의 범위이다. 이러한 단위 부피당 중량은 전형적으로 촉매 위시코트 조성물로 처리하기 전후에 촉매 기관을 칭량함으로써 계산되며, 처리 방법이 고온에서 촉매 기관을 건조 및 하소

시키는 것을 포함하기 때문에, 이러한 증량은 본질적으로 워시코트 슬러리의 모든 물이 제거되었을 때 본질적으로 용매-무함유 촉매 코팅을 나타낸다는 점에 주목한다. 이 경우에 비귀금속 산화물의 로딩을 사용하여 단위 부피당 총 촉매 증량을 정의하고, 한편 금속 형태의 비귀금속을 사용하여 내화성 산화물 지지체 상의 그의 증량 퍼센트 로딩을 정의한다는 점에 주목한다.

[0086] DOC 조성물의 제조 방법

[0087] PGM-함침된 내화성 산화물 물질의 제조는 전형적으로 미립자 형태의 내화성 산화물 지지체 물질을 PGM 용액, 예컨대 백금 용액 및 팔라듐 용액 중 하나 이상으로 함침시키는 것을 포함한다. 다수의 PGM 성분 (예를 들어, 백금 및 팔라듐)을 동시에 또는 개별적으로 함침시킬 수 있고, 초기 습윤 기술을 사용하여 동일한 지지체 입자 또는 별개의 지지체 입자에 함침시킬 수 있다. 지지체 입자는 전형적으로 실질적으로 모든 용액을 흡수하여 축축한 고체를 형성하기에 충분히 건조하다. PGM 성분의 수용성 화합물 또는 착물, 예컨대 팔라듐 또는 백금 니트레이트, 테트라암민 팔라듐 또는 백금 니트레이트, 또는 테트라암민 팔라듐 또는 백금 아세테이트의 수용액이 전형적으로 사용된다. 지지체 입자를 PGM 용액으로 처리한 이후에, 예컨대 입자를 승온 (예를 들어, 100-150°C)에서 일정 기간 (예를 들어, 1-3시간) 동안 열처리함으로써 입자를 건조시키고, 이어서 하소시켜 PGM 성분을 보다 촉매 활성적인 형태로 전환시킨다. 예시적 하소 방법은 공기 중 약 400-550°C의 온도에서 1-3시간 동안의 열처리를 포함한다. PGM 함침의 원하는 수준에 도달하는 데에 필요한 만큼 상기 방법을 반복할 수 있다. 생성된 물질은 건조 분말로서 또는 슬러리 형태로 저장할 수 있다.

[0088] 비귀금속-함침된 내화성 산화물 물질의 제조는 전형적으로 초기 습윤 기술을 사용하여 미립자 형태의 내화성 산화물 지지체 물질을 비귀금속 용액으로 함침시키는 것을 포함한다. 다수의 비귀금속 성분 (예를 들어, 구리 및 망가니즈)을 동시에 또는 개별적으로 함침시킬 수 있고, 동일한 지지체 입자 또는 별개의 지지체 입자에 함침시킬 수 있다. 또, 지지체 입자는 통상 실질적으로 모든 용액을 흡수하여 축축한 고체를 형성하기에 충분히 건조하다. 비귀금속 성분의 수용성 화합물 또는 착물, 예컨대 비귀금속의 니트레이트 또는 아세테이트 염의 수용액이 전형적으로 사용되며, 여기서 특정 예는 구리 (II) 니트레이트, 망가니즈 (II) 니트레이트, 및 세릭 암모늄 니트레이트를 포함한다. 지지체 입자를 비귀금속 용액으로 처리한 이후에, 예컨대 입자를 승온 (예를 들어, 100-150°C)에서 일정 기간 (예를 들어, 1-3시간) 동안 열처리함으로써 입자를 건조시키고, 이어서 하소시켜 비귀금속 성분을 보다 촉매 활성적인 산화물 형태로 전환시킨다. 예시적 하소 방법은 공기 중 약 400-800°C의 온도에서 1-3시간 동안의 열처리를 포함한다. 비귀금속 함침의 원하는 수준에 도달하는 데에 필요한 만큼 상기 방법을 반복할 수 있다. 생성된 물질은 건조 분말로서 또는 슬러리 형태로 저장할 수 있다.

[0089] 내화성 산화물 입자 상의 비귀금속 및 PGM의 함침은 상기 언급된 바와 같이 별도의 단계로 별도의 미립자 캐리어 물질을 사용하여 수행할 수 있거나, 또는 함침 단계를 순차적 단계로 동일한 내화성 산화물 물질에 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 기재된 바와 같이 비귀금속 성분을 캐리어 입자 상에 함침시키고, 이어서 건조 및 하소시킬 수 있고, 상기 언급된 바와 같이 동일한 캐리어 입자에 PGM 함침 방법을 적용할 수 있다. PGM 및 비귀금속 물질을 모두 동일한 캐리어 입자에 도포한 경우, 비귀금속 성분과 촉매 물질 내의 PGM 성분과의 가능한 합금화를 피하기 위해 비귀금속 염을 동일 용액 내에서 PGM 염과 조합하는 것은 피하는 것이 바람직하다. PGM 및 비귀금속 성분의 첨가 순서는 중요하지 않고 이러한 성분은 임의의 순서로 지지체 물질에 도포될 수 있다.

[0090] 기관 코팅 방법

[0091] PGM 성분을 함유하는 캐리어 입자 및 비귀금속 성분을 함유하는 별도의 캐리어 입자 또는 그 안에 함침된 조합된 PGM 및 비귀금속 성분을 갖는 캐리어 입자의 형태의, 상기-언급된 촉매 조성물을, 촉매 기관, 예컨대 벌집형 기관을 코팅하기 위한 목적으로 물과 혼합하여 슬러리를 형성한다. 촉매 입자에 더하여, 슬러리는 결합제로서 알루미늄, 탄화수소 (HC) 저장 성분 (예를 들어, 제올라이트), 수용성 또는 수분산성 안정화제 (예를 들어, 바륨 아세테이트), 촉진제 (예를 들어, 란타넘 니트레이트), 회합성 증점제, 및/또는 계면활성제 (음이온성, 양이온성, 비이온성 또는 양쪽성 계면활성제를 포함함)를 임의로 함유할 수 있다. 촉매 물질 내에서 합금화로 이어질 수 있었던 해리된 비귀금속 또는 PGM 이온 또는 관련된 금속 종의 형성을 피하기 위해 산을 슬러리에 첨가하는 것은 피하는 것이 유리하다. 따라서, 특정 실시양태에서, 촉매 기관을 코팅하는데 사용되는 슬러리는 실질적으로 또는 완전히 산-무함유일 수 있다. 슬러리를 위한 전형적인 pH 범위는 약 5 내지 약 6이다.

[0092] 임의로, 상기 언급된 바와 같이, 슬러리는 탄화수소 (HC)의 흡착을 위해 하나 이상의 탄화수소 (HC) 저장 성분을 함유할 수 있다. 임의의 공지된 탄화수소 저장 물질, 예를 들어 미세-다공성 물질, 예컨대 제올라이트 또는 제올라이트-유사 물질이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 탄화수소 저장 물질은 제올라이트이다. 제올라이트는 천연 또는 합성 제올라이트, 예컨대 파우자사이트, 카바사이트, 클리노프틸로라이트, 모르테나이트, 실리카라이

트, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초안정 제올라이트 Y, ZSM-5 제올라이트, 오프레타이트, 또는 베타 제올라이트일 수 있다. 바람직한 제올라이트 흡착성 물질은 높은 실리카 대 알루미늄 비를 갖는다. 제올라이트는 적어도 약 25:1, 바람직하게는 적어도 약 50:1의 실리카/알루미늄 비를 가질 수 있고, 약 25:1 내지 1000:1, 50:1 내지 500:1, 뿐만 아니라 약 25:1 내지 300:1의 유용한 범위를 갖는다. 바람직한 제올라이트는 ZSM, Y 및 베타 제올라이트를 포함한다. 특히 바람직한 흡착체는 그 전체가 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제6,171,556호에 개시된 유형의 베타 제올라이트를 포함할 수 있다. 존재하는 경우, 제올라이트 또는 다른 HC 저장 성분은 전형적으로 약 .05 g/in³ 내지 약 1 g/in³의 양으로 사용된다.

[0093] 존재하는 경우, 알루미늄 결합체는 전형적으로 약 0.05 g/in³ 내지 약 1 g/in³의 양으로 사용된다. 알루미늄 결합체는, 예를 들어 베마이트, 감마-알루미늄, 또는 델타/세타 알루미늄일 수 있다.

[0094] 슬러리를 밀링하여 입자의 혼합 및 균질한 물질의 형성을 개선시킬 수 있다. 밀링은 볼 밀, 연속 밀, 또는 다른 유사한 장비에서 달성될 수 있고, 슬러리의 고형물 함량은, 예를 들어 약 20-60 중량%, 더욱 특히 약 30-40 중량%일 수 있다. 한 실시양태에서, 밀링-후 슬러리는 약 20 내지 약 30 마이크로미터의 D90 입자 크기를 특징으로 한다. D90은 입자의 약 90%가 더 미세한 입자 크기를 갖는 입자 크기로서 정의된다.

[0095] 관련 기술분야에 공지된 워시코트 기술을 사용하여 슬러리를 이어서 촉매 기관에 코팅한다. 본원에서 사용된 바와 같이, 용어 "워시코트"는 기관에 도포된 촉매 물질의 얇은 접착성 코팅이라는 관련 기술분야에서의 그의 일반적인 의미를 갖는다. 한 실시양태에서, 촉매 기관은 슬러리에 1회 이상 침지되거나 또는 그렇지 않으면 슬러리로 코팅된다. 그 후, 코팅된 기관을 승온(예를 들어, 100-150°C)에서 일정 기간(예를 들어, 1-3시간) 동안 건조시키고, 이어서, 예를 들어 400-600°C에서, 전형적으로는 약 10분 내지 약 3시간 동안 가열함으로써 하소시킨다. 건조 및 하소 이후에, 최종 워시코트 코팅 층은 본질적으로 용매-무함유인 것으로 여겨질 수 있다.

[0096] 하소 후, 촉매 로딩은 기관의 코팅된 중량 및 코팅되지 않은 중량에서의 차이의 계산을 통해 결정될 수 있다. 통상의 기술자에게 명백한 바와 같이, 촉매 로딩은 슬러리 레올로지를 변경함으로써 달라질 수 있다. 또한, 코팅을 원하는 로딩 수준 또는 두께로 형성하는데 필요한 만큼 코팅/건조/하소 공정을 반복할 수 있다.

[0097] 촉매 조성물은 단일 층 또는 다수의 층으로서 도포될 수 있다. 한 실시양태에서, 촉매 조성물은 다수의 층으로도포되고, 여기서 각 층은 상이한 조성물을 갖는다. 예를 들어, 하부 층(예를 들어, 도 2의 층(14))은 PGM 성분 및 비귀금속 산화물 성분을 포함하는 본 발명의 DOC 촉매 조성물을 포함할 수 있고 상부 층(예를 들어, 도 2의 층(16))은 PGM 성분 및 비귀금속 산화물 성분을 알루미늄 결합체 및 제올라이트 물질 중 하나 이상과의 혼합물로 포함하는 본 발명의 DOC 촉매 조성물을 포함할 수 있다. 각 층에서 DOC 촉매 조성물의 상대적 양은 달라질 수 있고, 여기서 예시적 이중 층 코팅은 (기관 표면에 인접한) 하부 층에서 PGM 성분 및 비귀금속 산화물 성분을 포함하는 DOC 촉매 조성물의 총 중량의 약 40-90 중량%를 포함하고 상부 층에서 DOC 촉매 조성물의 총 중량의 약 10-60 중량%를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, PGM 성분을 전달하는 내화성 산화물 물질은 제1 층에 코팅할 수 있고 비귀금속 산화물 성분을 전달하는 내화성 산화물 물질은 별도의 층으로서 코팅할 수 있다.

[0098] 상기 언급된 바와 같이, 본 발명의 DOC 조성물을 포함하는 촉매 물품은 HC 전환에 심각한 악영향을 미치지 않으면서 향상된 CO 전환 활성을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 하나 이상의 실시양태는 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800°C에서 16시간 동안 촉매 물품을 열수 에이징시키고 실시예 8에 설명된 바와 같이 공급 가스 및 기체 시간당 공간 속도(GHSV)로 유동 반응기 시스템에서 시험한 경우 약 130°C 이하의 CO 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하는 본 발명의 DOC 조성물을 포함하는 촉매 물품을 제공한다. 특정 실시양태에서, 본 발명은 상기 언급된 바와 같이 에이징시키고 시험한 경우 약 120°C 이하, 약 115°C 이하, 또는 약 110°C 이하의 CO 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 하는 촉매 물품을 제공한다. 일부 실시양태에서, 촉매 물품은 상기 언급된 바와 같이 에이징시키고 시험한 경우 약 100°C 이하 또는 심지어 약 90°C 이하의 CO 산화에 대한 T₅₀을 갖는다. 상기 언급된 동일한 에이징 및 시험 조건을 사용하는 특정 실시양태에서, 본 발명의 촉매 물품은 약 182°C 이하, 약 180°C 이하, 또는 약 178°C 이하의 HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 한다. 일부 실시양태에서, 촉매 물품은 상기 언급된 바와 같이 에이징시키고 시험한 경우 약 176°C 이하 또는 심지어 약 174°C 이하의 HC 산화에 대한 T₅₀을 갖는다.

[0099] 특정 실시양태에서, DOC 조성물을 포함하는 촉매 물품은 임의의 비귀금속 산화물없이(즉, 여기서 비귀금속 산화물은 촉매 조성물로부터 부재함) 동일한 백금족 금속 로딩을 갖는 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 CO 산화에 대한 T₅₀보다 약 30°C 내지 약 65°C 낮은(예를 들어, 적어도 약 30°C 낮은, 적어도 약 35°C

낮은, 또는 적어도 약 40°C 낮은), CO 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 할 수 있고, 여기서 10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800°C에서 16시간 동안 촉매 물품을 열수 에이징시키고 실시예 8에 설명된 바와 같이 시험한 경우, 촉매 물품은 참조 디젤 산화 촉매를 포함하는 촉매 물품의 약 10°C 이내 (즉, 약 10°C 초과만큼 더 높거나 또는 더 낮지 않음), 보다 전형적으로는 약 6°C 이내의, HC 산화에 대한 T₅₀을 특징으로 한다. 예시적 참조 디젤 산화 촉매는 본원에서 비교 실시예 1로서 제시된다.

[0100] 배출물 처리 시스템

[0101] 또한, 본 발명은 본원에 기재된 DOC 조성물을 혼입시킨 배출물 처리 시스템을 제공한다. 본 발명의 DOC 조성물은 디젤 배기 가스 배출물의 처리를 위해 하나 이상의 추가의 구성요소를 포함하는 통합된 배출물 처리 시스템에서 전형적으로 사용된다. 예를 들어, 배출물 처리 시스템은 촉매화 그을음 필터 (CSF) 구성요소 및/또는 선택적 촉매 환원 (SCR) 촉매 물품을 추가로 포함할 수 있다. 배출물 처리 시스템의 다양한 구성요소의 상대적 위치가 달라질 수 있지만, 본 발명의 디젤 산화 촉매는 전형적으로 그을음 필터 및/또는 선택적 촉매 환원 구성요소로부터 상류에 위치해 있다. 처리 시스템은 추가 구성요소, 예컨대 암모니아 산화 물질, 추가의 미립자 여과 구성요소, NO_x 저장 및/또는 트래핑 구성요소, 및 환원제 인젝터를 포함할 수 있다. 구성요소들의 전술한 목록은 단지 예시적인 것이며 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 간주되어서는 안 된다.

[0102] CSF는 트래핑된 그을음을 연소시키고/시키거나 배기 가스 스트림 배출물을 산화시키기 위해 하나 이상의 촉매를 함유하는 위시코트 층으로 코팅된 기판을 포함할 수 있다. 일반적으로, 그을음 연소 촉매는 그을음의 연소를 위한 임의의 공지된 촉매일 수 있다. 예를 들어, CSF는 미연소 탄화수소의 연소를 위해 그리고 어느 정도의 미립자 물질로 하나 이상의 고표면적 내화성 산화물 (예를 들어, 알루미늄이나 또는 지르코니아 산화물) 및/또는 산화 촉매 (예를 들어, 세리아-지르코니아)에 의해 촉매화될 수 있다. 그을음 연소 촉매는 하나 이상의 귀금속 촉매 (예를 들어, 백금, 팔라듐, 및/또는 로듐)를 포함하는 산화 촉매일 수 있다.

[0103] 한 예시적 배출물 처리 시스템이 도 3에 예시되어 있고, 이것은 배출물 처리 시스템(32)의 개략 대표도를 도시한 것이다. 나타낸 바와 같이, 기상 오염물 및 미립자 물질을 함유하는 배기 가스 스트림은 배기관(36)을 통해 엔진(34)으로부터 디젤 산화 촉매 (DOC)(38)로 이송되며, 이것은 본 발명의 위시코트 조성물로 코팅된 것이다. DOC(38)에서, 미연소 기상 및 비휘발성 탄화수소 (즉, SOF) 및 일산화탄소는 대부분 연소되어 이산화탄소 및 물을 형성한다. 또한, NO_x 성분의 NO의 비율은 DOC에서 NO₂로 산화될 수 있다. 배기 스트림은 그 다음에 배기관(40)을 통해 촉매화 그을음 필터 (CSF)(42)로 이송되며, 이것은 배기 가스 스트림 내에 존재하는 미립자 물질을 포획한다. CSF(42)는 수동적 또는 능동적 그을음 재생을 위해 임의로 촉매화된다. CSF(42)를 통한 미립자 물질의 제거 후, 배기 가스 스트림은 배기관(44)을 통해 NO_x의 추가 처리 및/또는 전환을 위해 하류 선택적 촉매 환원 (SCR) 구성요소(16)로 이송된다.

[0104] DOC(38)는 근접-결합된 위치에 배치될 수 있다. 근접-결합된 촉매는 엔진에 가깝게 배치되어 이들이 가능한 빨리 반응 온도에 이르게 할 수 있다. 특정 실시양태에서, 근접-결합된 촉매는 엔진으로부터 3 피트 이내, 더욱 특히 1 피트 이내, 보다 더욱 특히 엔진으로부터 6 인치 미만으로 배치된다. 근접-결합된 촉매는 종종 배기 가스 매니폴드에 직접 부착된다. 엔진에의 그의 가까운 근접성으로 인해, 근접-결합된 촉매는 고온에서 바람직하게 안정적이다.

[0105] 실험

[0106] 본 발명의 측면은 하기 실시예에 의해 보다 완전히 설명되며, 이것은 본 발명의 특정 측면을 설명하기 위해 제시된 것이며 본 발명을 제한하는 것으로 해석해서는 안 된다.

[0107] 실시예 1: 별개의 분말 PtPd/Al₂O₃ 및 15Cu10Mn5Ce/Al₂O₃

[0108] 1.1. 백금 및 팔라듐으로 함침된 알루미늄 분말의 제조

[0109] 69.7 g의 Pd-테트라암민 니트레이트 용액 (4.630 중량% Pd)을 189.5 g의 Pt-테트라암민 니트레이트 용액 (3.406 중량% Pt) 및 33.6 g의 탈이온 (DI) 수와 조합하였다. 133.9 g의 알루미늄 분말을 97.6 g의 혼합 용액으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 절차를 2회 반복하여 알루미늄을 혼합 용액의 총량 (292.8 g)으로 함침시켰다. 최종 분말은 2.10 중량% Pt 및 1.05 중량% Pd를 함유하였다.

- [0110] 1.2. 구리 산화물, 망가니즈 산화물 및 세륨 산화물로 함침된 알루미늄 분말의 제조
- [0111] 82.5 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ 를 96.9 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (15.2 중량% Mn) 및 141.0 g의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 용액 (5.26 중량% Ce)과 조합하였다. 150.0 g의 감마-알루미늄 분말을 1/2의 혼합 용액 (160.2 g)으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 절차를 반복하여 알루미늄을 혼합 용액의 총량 (320.4 g)으로 함침시켰다. 최종 분말은 Al_2O_3 에 대하여 15.0 중량% Cu, 10.0 중량% Mn 및 5.0 중량% Ce을 함유하였다.
- [0112] 1.3. 슬러리 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cu}10\text{Mn}5\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 촉매 코팅의 제조
- [0113] 실시예 1.1로부터 백금 및 팔라듐으로 함침된 143.7 g의 알루미늄 분말을 실시예 1.2로부터 구리 산화물, 망가니즈 산화물 및 세륨 산화물로 함침된 168.7 g의 알루미늄 분말과 조합하였다. 600 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.2 g/인치³였다.
- [0114] 실시예 2: 단일 분말 $[\text{PtPd}+20\text{Cu}20\text{Mn}]/\text{Al}_2\text{O}_3$
- [0115] 2.1. 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 알루미늄 분말의 제조
- [0116] 343.3 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (17.0 중량% Cu)을 383.3 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (15.2 중량% Mn)과 조합하였다. 296.9 g의 감마-알루미늄 분말을 1/2의 혼합 용액 (363.3 g)으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 절차를 반복하여 알루미늄을 혼합 용액의 총량 (726.6 g)으로 함침시켰다. 최종 분말은 Al_2O_3 에 대하여 20.0 중량% Cu 및 20.0 중량% Mn을 함유하였다.
- [0117] 2.2. 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 알루미늄 분말의 백금 및 팔라듐으로의 함침
- [0118] 41.3 g의 Pt-아민 착물 용액 (16.67 중량% Pt)을 35.3 g의 탈이온 (DI) 수로 희석시켰다. 실시예 2.1에 기재된 바와 같이 이전에 제조된, 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 144.1 g의 알루미늄 분말을 용액으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 분말을 17.0 g의 팔라듐 니트레이트 용액 (4.74 중량% Pd)으로 추가 함침시키고, 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 최종 분말은 4.54 중량% Pt, 2.27 중량% Pd 및 단락 2.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 알루미늄 분말 93.19 중량%를 함유하였다.
- [0119] 2.3. 슬러리 $[\text{PtPd}+20\text{Cu}20\text{Mn}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 촉매 코팅의 제조
- [0120] 실시예 2.2에 기재된 바와 같이 제조된 154.5 g의 $[\text{PtPd}+\text{CuMn}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ 분말을 151.1 g의 감마-알루미늄 분말과 조합하였다. 575 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.1 g/인치³였다.
- [0121] 실시예 3: 별개의 분말 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $20\text{Cu}20\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- [0122] 슬러리 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 20\text{Cu}20\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 촉매 코팅의 제조
- [0123] 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 제조된 백금 및 팔라듐으로 함침된 164.6 g의 알루미늄 분말을 실시예 2.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 142.7 g의 알루미늄 분말과 조합하였다. 580 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.2 g/인치³였다.
- [0124] 실시예 4: 별개의 분말 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $8\text{Cu}5\text{Mn}/\text{CeO}_2$
- [0125] 4.1. 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 세리아 분말의 제조

- [0126] 219.6 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (17.0 중량% Cu)을 86.9 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (15.2 중량% Mn)과 조합하였다. 219.6 g의 세리아 분말을 1/2의 혼합 용액 (101.9 g)으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 절차를 반복하여 세리아를 혼합 용액의 총량으로 함침시켰다. 최종 분말은 CeO_2 에 대하여 8.0 중량% Cu 및 5.3 중량% Mn을 함유하였다.
- [0127] 4.2. 슬러리 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 8\text{Cu}5\text{Mn}/\text{CeO}_2$ 및 촉매 코팅의 제조
- [0128] 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 제조된 백금 및 팔라듐으로 함침된 141.7 g의 알루미늄 분말을 실시예 4.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 167.4 g의 세리아 분말과 조합하였다. 580 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.2 g/인치³였다.
- [0129] 실시예 5: 별개의 분말 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $15\text{Cu}10\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- [0130] 5.1. 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 알루미늄 분말의 제조
- [0131] 174.95 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ 염을 205.57 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (15.2 중량% Mn)과 조합하고 교반하여 구리 니트레이트를 용해시켰다. 320 g의 감마-알루미늄 분말을 혼합 용액으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 최종 분말은 Al_2O_3 에 대하여 15.0 중량% Cu 및 10.0 중량% Mn을 함유하였다.
- [0132] 5.2. 슬러리 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cu}10\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 촉매 코팅의 제조
- [0133] 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 제조된 백금 및 팔라듐으로 함침된 146.67 g의 알루미늄 분말을 실시예 5.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 162.75 g의 알루미늄 분말과 조합하였다. 580 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.2 g/인치³였다.
- [0134] 실시예 6: 별개의 분말 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $15\text{Cu}5\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- [0135] 6.1. 구리 산화물 및 세륨 산화물로 함침된 알루미늄 분말의 제조
- [0136] 109.98 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ 염을 188.04 g의 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 용액 (5.26 중량% Ce) 및 71.32 g 탈이온 (DI) 수와 조합하고, 교반하여 구리 니트레이트를 용해시켰다. 200 g의 감마-알루미늄 분말을 1/2의 혼합 용액 (184.67 g)으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 절차를 반복하여 알루미늄을 혼합 용액의 총량으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 최종 분말은 Al_2O_3 에 대하여 15.0 중량% Cu 및 5.0 중량% Ce을 함유하였다.
- [0137] 6.2. 슬러리 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\text{Cu}5\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 촉매 코팅의 제조
- [0138] 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 제조된 백금 및 팔라듐으로 함침된 133.76 g의 알루미늄 분말을 실시예 6.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물 및 세륨 산화물로 함침된 148.60 g의 알루미늄 분말과 조합하였다. 520 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120°C에서 2시간 건조시키고 450°C에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.12 g/인치³였다.
- [0139] 실시예 7: 별개의 분말 $\text{PtPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $15\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- [0140] 7.1. 구리 산화물 및 세륨 산화물로 함침된 알루미늄 분말의 제조
- [0141] 173.45 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 용액 (17.0 중량% Cu)을 45.52 g DI 수와 조합하였다. 200 g의 감마-알루미늄 분말을 수득된 용액으로 함침시켰다. 함침된 분말을 120°C에서 2시간 건조시키고 500°C에서 1시간 하소시켰다. 최종 분

말은 Al₂O₃에 대하여 15.0 중량% Cu를 함유하였다.

[0142] 7.2. 슬러리 PtPd/Al₂O₃ + 15Cu/Al₂O₃ 및 촉매 코팅의 제조

[0143] 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 제조된 백금 및 팔라듐으로 함침된 170.03 g의 알루미늄 분말을 실시예 7.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물로 함침된 174.48 g의 알루미늄 분말과 조합하였다. 644 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120℃에서 2시간 건조시키고 450℃에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.1 g/인치³였다.

[0144] 비교 실시예 1: PtPd/Al₂O₃ + Al₂O₃

[0145] 슬러리 PtPd/Al₂O₃ + Al₂O₃ 및 촉매 코팅의 제조

[0146] Pt 및 Pd만 함유하고 비귀금속 산화물을 함유하지 않는 참조 촉매를 다음과 같이 제조하였다: 실시예 1.1에 기재된 바와 같이 제조된 백금 및 팔라듐으로 함침된 146.7 g의 알루미늄 분말을 141.1 g의 감마-알루미늄 분말과 조합하였다. 540 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120℃에서 2시간 건조시키고 450℃에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.1 g/인치³였다.

[0147] 비교 실시예 2: 15Cu10Mn5Ce/Al₂O₃ + Al₂O₃

[0148] 슬러리 15Cu10Mn5Ce/Al₂O₃ + Al₂O₃ 및 촉매 코팅의 제조

[0149] 비귀금속 산화물만 함유하고 Pt 또는 Pd를 함유하지 않는 참조 촉매를 다음과 같이 제조하였다: 실시예 2.1에 기재된 바와 같이 제조된 구리 산화물 및 망가니즈 산화물로 함침된 88.0 g의 알루미늄 분말을 72.7 g의 감마-알루미늄 분말과 조합하였다. 300 g의 DI 수를 혼합 분말에 첨가하였다. 생성된 슬러리를 완전히 혼합하고, 밀링하고, 코디에라이트 모노리스 기관 (1 인치 직경 × 3 인치 길이, 400 cpsi, 6 mil 벽 두께)에 코팅하였다. 코팅된 모노리스를 120℃에서 2시간 건조시키고 450℃에서 1시간 하소시켰다. 하소된 모노리스 촉매의 위시코트 로딩은 2.1 g/인치³였다.

[0150] 실시예 8: 라이트-오프 시험

[0151] 제조된 촉매를 열수 에이징시켰다 (10% 스팀을 함유하는 유동 공기 중에서 800℃에서 16시간). 촉매의 촉매 활성은 실험실 반응기에서 라이트-오프 시험을 수행함으로써 특징지어졌다.

[0152] 라이트-오프 시험 조건:

[0153] 시험 가스 조성

[0154] CO: 260 ppm

[0155] NO: 150 ppm

[0156] 총 탄화수소: C₁ 기준으로 460 ppm (5% 메탄, 30% 프로필렌, 25% 톨루엔, 40% n-데칸)

[0157] H₂O (스팀): 5 %

[0158] CO₂: 5%

[0159] 공기: 그 나머지

[0160] _____

[0161] GHSV: 60,000 h⁻¹

[0162] _____

[0163] 온도 구간: 70℃ - 450℃

[0164] 온도 경사율: 1℃/sec

[0165] 상기-기재된 촉매에 대한 실험 시험 결과는 표 1에 요약되어 있으며, 여기서 CO 및 탄화수소 (HC) 산화 활성은 각각 50% CO 전환율 (CO T₅₀) 및 50% 탄화수소 전환율 (HC T₅₀)의 온도 면에서 나타낸 것이다. 푸리에 변환 적외선 (Fourier Transform Infrared: FTIR) 분석기를 사용하여 CO 농도를 측정하였다. 불꽃 이온화 검출기 (Flame Ionization Detector: FID)를 사용하여 총 탄화수소 (THC)를 측정하였다.

[0166] 표 1. 라이트-오프 시험에서의 본 발명의 촉매의 CO 및 HC 산화 활성

촉매	CO T ₅₀ (°C)	HC T ₅₀ (°C)
실시예 1	115	173
실시예 2	115	179
실시예 3	113	181
실시예 4	90	174
비교 실시예 1	150	175
비교 실시예 2	299	361

[0167]

[0168] 표 1의 데이터는 PtPd/Al₂O₃ 및 15Cu10Mn5Ce/Al₂O₃ 성분을 모두 함유하는 실시예 1의 촉매가 PtPd/Al₂O₃ - 단독 (비교 실시예 1의 촉매) 및 15Cu10Mn5Ce/Al₂O₃ - 단독 (비교 실시예 2의 촉매)에 비해 상당히 더 높은 CO 산화 활성 (더 낮은 CO T₅₀)을 갖는다는 것을 보여준다. PtPd/Al₂O₃ 및 알루미늄 지지된 비귀금속 산화물 (BMO)을 모두 함유하는 다른 촉매, 즉, 실시예 2-4의 촉매의 CO 산화 활성은, 실시예 1의 촉매의 것과 유사하거나 또는 그보다 높다. PtPd/Al₂O₃ 및 알루미늄 지지된 BMO를 모두 함유하는 모든 촉매에 대한 HC T₅₀ 값은 비교 실시예 1의 PtPd/Al₂O₃ -단독 촉매의 것과 대략 동일하고, 한편 비교 실시예 2의 BMO-단독 촉매는 훨씬 더 높은 HC T₅₀을 가졌다.

[0169] 또한, 상기 명시된 바와 같이 에이징된 실시예 5-7 및 비교 실시예 1의 촉매는 또한 165℃의 평균 유입구 온도를 갖는, 표준 "새로운 유럽 주행 사이클(New European Driving Cycle: NEDC)" 시험의 실험실 버전의 동적 조건하에 시험되었다. 이러한 시험의 결과는 전체 과도 시험에 걸친 CO 및 HC 전환율로서 표 2에 나타나 있다.

[0170] 표 2. NEDC 시험에서의 본 발명의 촉매의 CO 및 HC 산화 활성

촉매	CO 전환율 (%)	HC 전환율 (%)
실시예 5	83.5	55.5
실시예 6	86.0	48.6
실시예 7	83.7	46.2
비교 실시예 1	69.9	55.5

[0171]

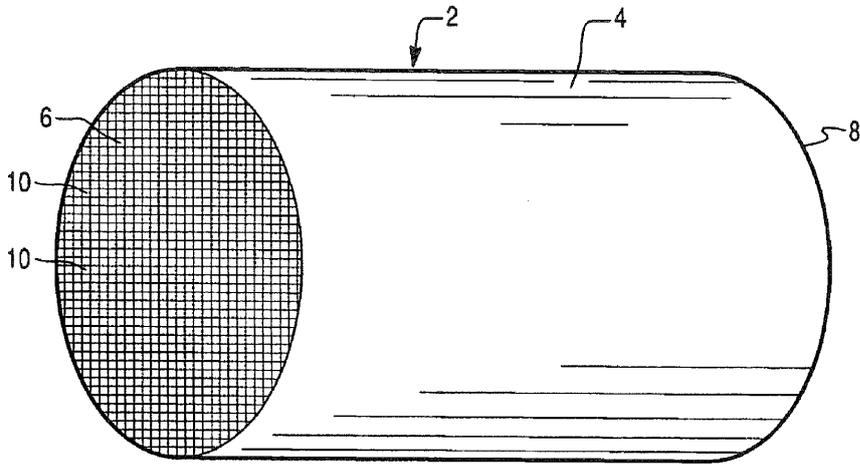
[0172] 라이트-오프 시험의 상기 논의된 결과와 일치하여, 표 2의 데이터는 PtPd/Al₂O₃ 및 Al₂O₃-지지된 BMO 성분을 모두 함유하는 실시예 5-7의 촉매가 NEDC 시험에서 비교 실시예 1의 PtPd/Al₂O₃-단독 촉매보다 높은 CO 전환율 (활성)을 갖는다는 것을 보여준다. PtPd/Al₂O₃ 및 15Cu10Mn/Al₂O₃ 성분을 함유하는 실시예 5의 촉매는 또한 비교 실시예 1의 PtPd/Al₂O₃-단독 촉매와 동일한 HC 활성을 갖고, 한편 실시예 6의 촉매 (PtPd/Al₂O₃ + 15Cu5Ce/Al₂O₃) 및 실시예 7의 촉매 (PtPd/Al₂O₃ + 15Cu/Al₂O₃)는 약간 더 낮은 HC 산화 활성을 갖는다.

[0173] 상기 설명에서 제시된 교시내용의 이점을 갖는 본 발명의 많은 변형 및 다른 실시양태는 본 발명이 속하는 관련 기술분야의 숙련자에게 떠오를 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 실시양태로 제한되지 않고 변형 및 다

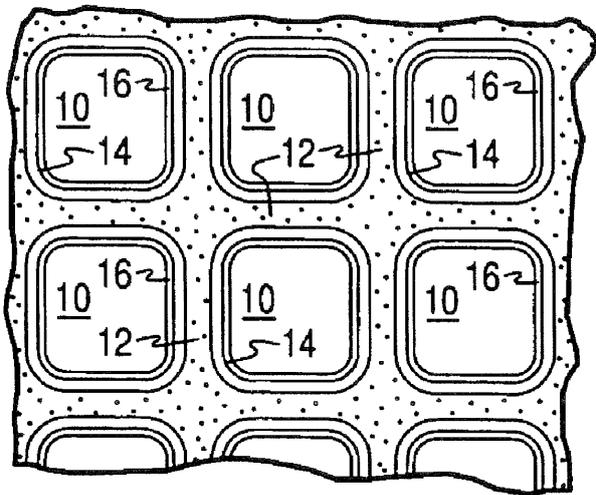
른 실시양태는 첨부된 청구범위 내에 포함되는 것으로 의도된 것임을 이해해야 한다. 본원에서 특정 용어가 사용되었지만, 이들은 제한의 목적을 위한 것이 아니라 일반적이고 서술적인 의미로만 사용된다.

도면

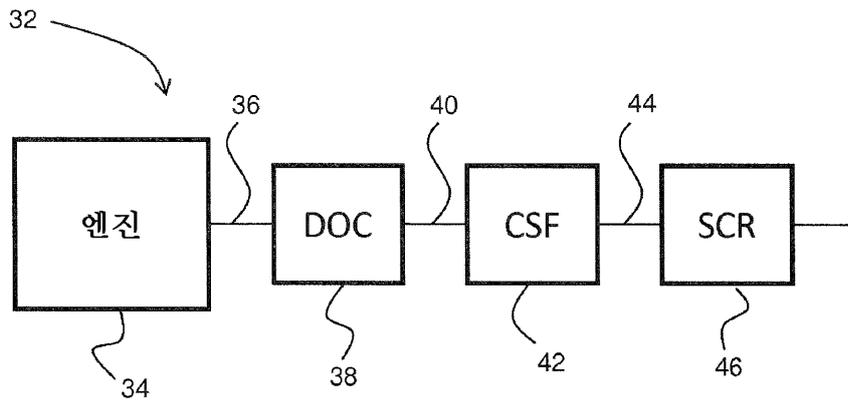
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 14

【변경전】

제1 다공성 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하여 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 얻고;

제2 다공성 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하여 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 얻고,

여기서, 비귀금속이 구리, 및 망가니즈, 철, 및 코발트로부터 선택되는 추가의 비귀금속이고,

비귀금속 산화물의 총 농도가, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%이고,

제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 조합하여 미립자 촉매 혼합물을 형성하는 것

을 포함하며, 여기서 비귀금속의 수용성 염 및 백금족 금속의 수용성 염의, 동일 용액 내에서의 조합은 피하여, 디젤 산화 촉매 조성물을 얻고,

여기서, 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질이 혼합물의 형태로 존재하거나; 또는

상기 적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물이 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침되도록 제1 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 동일한 것인,

디젤 산화 촉매 조성물의 제조 방법.

【변경후】

제1 다공성 내화성 산화물 물질을 백금족 금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하여 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 얻고;

제2 다공성 내화성 산화물 물질을 비귀금속의 하나 이상의 수용성 염으로 처리하여 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 얻고,

여기서, 비귀금속이 구리, 및 망가니즈, 철, 및 코발트로부터 선택되는 추가의 비귀금속이고,

비귀금속 산화물의 총 농도가, 비귀금속 산화물이 함침된 제2 다공성 내화성 산화물 물질의 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%이고,

제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질을 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 조합하여 미립자 촉매 혼합

물을 형성하는 것

을 포함하며, 여기서 비귀금속의 수용성 염 및 백금족 금속의 수용성 염의, 동일 용액 내에서의 조합은 피하여, 디젤 산화 촉매 조성물을 얻고,

여기서, 제1 함침된 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 함침된 다공성 내화성 산화물 물질이 혼합물의 형태로 존재하거나; 또는

적어도 하나의 백금족 금속 및 적어도 하나의 비귀금속 산화물이 동일한 다공성 내화성 산화물 물질 상에 함침 되도록 제1 다공성 내화성 산화물 물질과 제2 다공성 내화성 산화물 물질이 동일한 것인,

디젤 산화 촉매 조성물의 제조 방법.