

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B01J 23/83	(45) 공고일자 2000년01월 15일
	(11) 등록번호 10-0237812
	(24) 등록일자 1999년10월11일
(21) 출원번호 10-1997-0704780	(65) 공개번호 특1998-0701391
(22) 출원일자 1997년07월 12일	(43) 공개일자 1998년05월 15일
번역문제출일자 1997년07월 12일	
(86) 국제출원번호 PCT/FR 96/00039	(87) 국제공개번호 WO 96/21506
(86) 국제출원일자 1996년01월 10일	(87) 국제공개일자 1996년07월 18일
(81) 지정국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 핀란드 국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국	
(30) 우선권 주장 95/00344 1995년01월 13일 프랑스(FR)	
(73) 특허권자 로디아 쉬미	
(72) 발명자 프랑스공화국92408꾸르브브와께뿔두메25 블랑샤르드, 길베르뜨	
	프랑스 에프-60330 라그니-르-섹 알리 데 아까시아 5 귀에메르, 에릭
	프랑스 에프-95240 꼬르메이-앙-파리시스 뒤 뒤 마르뜨레이 11 비스 뚜레뜨, 올리비에
	프랑스 에프-17 라 로셀르 뒤 제네랄-골로매뜨 20 비스시글리오, 발레리에
(74) 대리인 김영, 주성민	프랑스 에프-75016 파리 뒤 라-퐁텐 32

**심사관 : 이태영**

**(54) 세륨산화물, 및 망간산화물, 철 산화물 또는 프라세오디뮴산화물을 기재로하는 촉매 조성물, 그의 제조 방법 및 자동차의 후연소 촉매 반응에서의 그의 용도**

**요약**

본 발명은 세륨 산화물, 및 철, 망간 및 프라세오디뮴 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 다른 산화물을 기재로하며, 자동차 후연소의 촉매 반응에서 H<sub>2</sub>S 방출을 억제하는 촉매 조성물을 제공한다.

**명세서**

본 발명은 세륨 산화물, 및 망간 산화물, 철 산화물 또는 프라세오디뮴 산화물을 기재로 하는 촉매 조성물, 그의 제조 방법 및 자동차의 후연소 촉매 반응에서의 그의 용도에 관한 것이다.

내연 기관으로부터 배출되는 배기 가스를 처리 (자동차 후연소 촉매 반응)하기 위하여 이른바 다기능성 촉매가 현재 사용되고 있다. 다기능성 촉매는 산화반응 (특히, 배기가스에 존재하는 일산화탄소 및 탄화수소의 산화반응)뿐만 아니라 환원반응 (특히, 배기가스에 존재하는 질소 산화물의 환원반응)을 수행할 수 있는 촉매 (3방향 촉매)를 의미한다.

이러한 유형의 촉매를 위해, 세륨 산화물이 통상적인 성분으로 사용된다. 이 산화물은 일반적으로 알루미늄이나와 같은 지지체 상에 존재한다.

연료가 황을 함유할 때, 세륨 산화물 및 지지체가 황산화된다. 촉매의 분위기가 환원성이 되면, 예를 들어, 엔진의 동력 요구가 갑작스럽게 중단될 때, 산화물 및 지지체에 부착된 황산염은 H<sub>2</sub>S로 환원되어 혐오스러운 냄새를 방출한다.

이러한 면에서, 명백한 환경적인 문제때문에, H<sub>2</sub>S 방출을 감소시키는 것이 중요하다.

한가지 해결 방안으로 니켈 산화물을 촉매 배합물에 첨가하는 것이 제안되었다. 그러나, 특정 국가, 특히 유럽에서는 니켈이 이 기술적 분야에서 강화된 기준에 따라 금지되어 있어, 해결 방안을 적용할 수 없다.

따라서, H<sub>2</sub>S 방출을 억제하는 것을 가능하게 하는 자동차 후연소용 촉매 반응에 사용될 수 있는 촉매 조성물이 요구되고 있다.

이러한 목적에 따라, 본 발명에 따른 촉매 조성물은 세륨 산화물, 및 철, 망간 및 프라세오디뮴 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 다른 산화물을 기재로 하는 것을 특징으로 한다.

또한, 첫 번째 실시 양태로 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은

- 액체 매질 중에서 세륨 화합물, 및 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 혼합물을 가열하는 단계,
- 그 수득된 침전물을 회수하는 단계,
- 상기 침전물을 하소하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다

두 번째 실시 양태로, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은

- 액체 매질 중에서 세륨 화합물, 및 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 혼합물에 염기성 화합물을 첨가하여 혼합물을 침전물로 만드는 단계,
- 그 수득된 침전물을 회수하는 단계,
- 상기 침전물을 하소하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다

세 번째 실시 양태로, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은

- 액체 매질 중에서 세륨 졸, 및 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 수득된 혼합물을 분무하여 건조시키는 단계,
- 상기 건조 산물을 하소하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다

마지막으로, 네 번째 실시 양태로, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물 중 하나 이상의 용액에 세륨 산화물을 함침시킨 후, 함침된 세륨 산화물을 하소하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 다른 특징 및 세부 사항 및 잇점은 하기 설명 및 예시를 목적으로 하는 비제한적인 여러 가지 구체적인 실시예에서 더욱 명백해질 것이다.

앞서 지적한 바와 같이, 본 발명의 촉매 조성물은 세륨, 및 철, 망간 및 프라세오디뮴 산화물로부터 선택되는 하나 이상의 다른 산화물을 기재로 한다. 따라서, 본 발명은 이러한 원소의 가능한 모든 배합물을 기재로 하는 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 세륨 및 망간을 기재로 하는 조성물, 및 세륨, 철, 및 프라세오디뮴을 기재로 하는 조성물로 이루어진 것을 언급할 수 있다.

본 발명의 특징의 다른 형태에 따르면, 조성물은 주요한 상으로 고용체 또는 혼합된 산화물 형태를 나타낸다. 또 다른 형태에 따르면, 본 발명의 조성물은 전적으로 고용체의 형태를 나타낸다. 고용체란 X-선 회절 스펙트럼에서, 순수한 산화제2세륨에 대하여 단위 셀 척도가 다소 상쇄되어, 세륨 산화물의 결정 격자내에 망간, 철 및(또는) 프라세오디뮴의 혼입 및 진정한 고용체의 제조를 반영하는 입방계로 결정화된 산화제2세륨에 해당하는 단지 하나의 식별가능한 상 (감지할 수 있는 이차 상이 없음)만이 격자내에 존재하는 것으로 나타나는 조성물을 의미한다.

본 조성물에서 망간, 철 및(또는) 프라세오디뮴의 양은 넓은 범위에서 변할 수 있다. 일반적으로, 이 비율은 세륨 산화물에 대한 상기 원소 (들)의 산화물로 표현하였을 때, 50 질량% 이하의 범위일 수 있다. 일반적으로 0.5 % 이상이다. 따라서, 이 비율은 1 내지 40 %, 특별하게는 1 내지 20 % 더욱 특별하게는 1 내지 10 %일 수 있다.

본 발명의 다른 형태에 따르면, 조성물이 부가적으로 지르코늄을 포함할 수 있다.

본 발명의 조성물은 6 시간 동안 400 °C에서 하소한 후에 10 m<sup>2</sup>/g 이상, 바람직하게는 60 m<sup>2</sup>/g 이상, 더욱 바람직하게는 80 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 나타낸다. 비표면적은 정기 간행물인 'The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)'에서 기재된 부루나우어-에메트-텔러 방법으로부터 유래된 ASTM 표준 D 3663-78에 따라 질소 흡착율로 결정한 B.E.T. 비표면적을 의미한다.

본 발명의 바람직한 실시 양태에 따르면, 본 발명의 조성물의 또 다른 특징은 화학적 균일성이다. 실제로 이들은 불균일 영역이 10 nm<sup>2</sup> 미만일 정도로 화학적 균일성을 보인다. 이것은 10 nm<sup>2</sup>의 표면적 사이에서 본 발명의 생산물의 화학적 조성물이 차이가 없음을 의미한다.

이러한 균일 특성은 TEM-EDS 분석에 의하여 측정된다. 보다 구체적으로, 불균일성 영역은 투과 전자현미경 (TEM) 전자 프로브를 사용하여 에너지 분산형 스펙트로스코피 (EDS)에 의해 맵핑하는 방법으로 측정하였다.

본 발명에 따른 조성물의 또 다른 특성은 고온에 노출된 후에도 산소를 저장할 수 있다는 것이다. 따라서, 900 °C의 공기 중에서 6시간 하소한 후에, 본 발명의 조성물은 일반적으로 조성물의 1 ml O<sub>2</sub>/g 이상, 더욱 특별하게는 1.5 ml O<sub>2</sub>/g 이상의 산소 저장능을 나타낸다.

본 발명의 조성물은 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다.

본 발명의 첫 번째 실시 양태에 따르면,

- 액체 매질 중에서 세륨 화합물, 및 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 혼합물을 가열하는 단계,
- 그 수득된 침전물을 회수하는 단계,
- 상기 침전물을 하소하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법이 사용된다.

그러므로, 본 발명에 따른 방법의 첫 번째 단계는 하나 이상의 세륨 화합물, 및 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 액체 매질, 일반적으로 수상에서 제조하는 것으로 이루어진다. 이 화합물들은 가용성 화합물인 것이 바람직하다. 혼합물은 어려움 없이 고체 상태인 초기 화합물로부터 얻어진 후, 물 용기 혈에 도입되거나, 이들 화합물의 용액을 임의의 순서로 혼합함으로써 직접 얻어질 수 있다.

수용성 세륨 화합물에는, 구체적으로, 질산염 또는 질산제2세륨암모늄과 같은 세륨 (IV) 염이 특히 적합하게 사용될 수 있다. 질산제2세륨이 바람직하게 사용된다. 세륨(IV) 염의 용액이 특별한 단점 없이 제1세륨 상태의 세륨을 함유할 수 있으나, 85 % 이상의 세륨 (IV)를 함유하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 질산제2세륨 수용액은 제1세륨 염, 예를 들면, 탄산제1세륨의 용액 및 암모니아 수용액을 과산화수소의 존재하에 종래의 방법에 따라 반응시켜 제조한 산화제2세륨 수화물을 질산과 반응시켜 얻을 수 있다. 또한, FR-A-2,570,087의 문헌에 기재된 것처럼 질산제1세륨 용액의 전해질 산화반응의 방법에 따라 얻은 질산제2세륨 용액을 사용하는 것도 바람직하다 (이 경우 출발 물질은 선택할 수 있다).

세륨 (IV) 염의 수용액이 예를 들면 0.1 내지 4N 사이의 노르말 농도의 초기 유리 산도를 나타낼 수 있는 것에 주목해야 한다. 본 발명에 따르면, 이러한 산가를 제한하기 위하여 염기, 예를 들면, 암모니아 수용액 또는 이외에 알칼리 금속 (나트륨, 칼륨 등) 수산화물과 같은 염기의 수용액 (암모니아 수용액이 바람직함)을 첨가함으로써 다소 배타적으로 미리 중화시킨 용액으로 상기 언급된 유리 산가를 효과적으로 나타내는 세륨 (IV)염의 초기 용액을 사용하는 것도 가능하다. 후자의 경우, 실제 초기 세륨 용액의 중화도 (r)는 하기 식에 의하여 정의될 수 있다.

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

(식중, n1은 중화 후, 용액에 존재하는 Ce (IV)의 전체 몰수를 나타내고; n2는 세륨 (IV) 염의 수용액에 의하여 도입된 초기 유리 산가를 효과적으로 중화하기 위하여 필요한  $\text{OH}^-$  이온의 몰 수를 나타내고; n3은 염기의 첨가에 의하여 도입된  $\text{OH}^-$  이온의 전체 몰 수를 나타낸다). 중화 반응의 다른 형태가 사용된다면, 모든 경우에 수산화물 축의  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  (r=4)의 완전한 침전물을 수득하기 위하여 필요한 양 미만의 양으로 염기가 사용된다. 실제로, 1, 바람직하게는 0.5를 초과하지 않는 중화도로 그 제한이 고정된다.

본 발명의 방법에 사용될 수 있는 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물로서 예를 들면 무기 또는 유기산의 염, 예를 들면 황산염, 질산염, 염소산염 또는 아세트산염 유형의 것이 언급될 수 있다. 질산 염이 특별히 적합하다는 것에 주목해야 한다. 이러한 화합물은 졸의 형태로 도입될 수 있다. 이러한 졸은 예를 들면 이 화합물의 염을 염기로 중화시킴으로써 수득될 수 있다.

이 혼합물에 존재하는 세륨, 철, 망간 또는 프라세오디뮴의 함량은 최종 목적의 조성물을 수득하기 위한 화학량론적 비율에 상응하도록 존재해야 한다.

그렇게 초기 혼합물이 수득되면 본 발명에 따른 방법의 두 번째 단계에 따라 가열한다.

이러한 가열 처리의 온도는 열가수분해 반응에서 공지된 것처럼, 80 °C 내지 반응 혼합물의 임계 온도, 특별히 80 내지 350 °C, 바람직하게는 90 내지 200 °C의 온도에서 수행될 수 있다.

이러한 처리는 사용된 온도 조건에 따라 정상 대기압 또는 감압하, 예를 들면 가열 처리시의 온도에 해당하는 포화 수증기압에서 수행될 수 있다. 처리 온도가 반응 혼합물의 환류 온도보다 높게 선택된 경우 (일반적으로, 100 °C를 초과하는 온도의 경우), 예를 들면 150 내지 350 °C에서 선택된 경우, 작업은 상기 언급된 축을 함유하는 수성의 혼합물을 폐쇄된 공간 (더욱 일반적으로 오토클레이브로 공지된 폐쇄된 반응기)에 도입함으로써 수행되고, 필요한 압력은 단지 반응 혼합물의 가열로부터 생성된다 (자연 생성 압력). 상기 주어진 온도 조건하의 수성의 매질에서, 폐쇄된 반응기내의 압력은 단지 서술적 목적으로 1 바 내지 165 바 ( $10^5 - 165 \times 10^5 \text{ Pa}$ ), 바람직하게는 5 바 내지 165 바 ( $5 \times 10^5 - 165 \times 10^5 \text{ Pa}$ )로 구체화할 수 있다. 물론, 가열 시 그 결과의 압력에 외부 압력을 가하는 것도 가능하다.

가열은 공기 분위기하 또는 불활성 기체, 바람직하게는 질소 분위기하에서 수행될 수 있다.

처리 기간은 중요하지 않으며, 넓은 범위 예를 들면 1 내지 48 시간, 바람직하게는 2 내지 24 시간으로 다양할 수 있다. 유사하게, 온도도 중요하지 않으며, 예를 들면 30 분 내지 4 시간으로 혼합물을 가열하여 고정 반응 온도에 도달하게 하는 것도 가능하며, 이러한 값은 전적으로 지시에 따라 주어진다.

가열 단계가 종료되면 고형의 침전물이 회수될 수 있으며, 임의의 종래의 고체/액체 분리법, 예를 들면 여과법, 침전법, 건조법 또는 원심분리법으로 분리될 수 있다.

필요하다면, 가열 단계 전 및(또는) 후에 예를 들면 암모니아 수용액과 같은 염기를 침전 혼합물에 도입

하는 것도 가능하다. 이것은 침전된 쪽의 회수율을 증가시키는 것을 가능하게 한다.

또한 동일한 방법으로, 가열 단계 전 및(또는) 후에 과산화수소를 단독으로 또는 염기와 배합하여 첨가할 수 있다.

물론, 동일하거나 동일하지 않는 방식으로 상기 설명한 가열/침전 단계를 예를 들면 가열 처리 사이클로 1회 이상을 반복하는 것도 가능하다는 것이 중요하다.

회수된 산물은 물 및(또는) 수성의 암모니아로 주위 온도 내지 비등점에서 세척할 수 있다. 잔류 물을 제거하기 위하여, 세척 산물을 최종적으로, 공기중에서 예를 들면 80 내지 300 °C, 바람직하게는 100 내지 150 °C로 다양한 온도에서 일정 중량이 수득될 때까지 계속해서 건조할 수 있다.

상기 방법의 마지막 단계로, 세척 및(또는) 건조한 후에 회수된 침전물을 하소한다. 이러한 하소는 일반적으로 200 내지 1200 °C, 바람직하게는 300 내지 900 °C의 온도에서 수행된다. 이러한 하소 온도는 전구체를 산화물로 전환시키기에 충분하여야 하며, 또한 촉매 조성물의 연속적인 사용 온도로 작용되도록 선택되어야 하며, 사용되는 하소 온도가 높을수록 산물의 비표면적이 작아지는 것을 고려해야 한다. 하소 기간은 부분적으로 넓은 범위내, 예를 들면, 1 내지 24 시간, 바람직하게는 4 내지 10 시간으로 다양할 수 있다. 하소 반응은 일반적으로 공기하에서 수행되나, 예를 들면 불활성 기체도 배제되는 것은 아니다.

두 번째 실시 양태에 따라, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은

- 액체 매질 중에서 세륨 화합물, 및 철, 망간 또는 프라세오디움 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 혼합물에 염기성 화합물을 첨가하여, 혼합물에서 침전물을 만드는 단계,
- 상기 수득된 침전물을 회수하는 단계,
- 상기 침전물을 하소하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

첫 번째 실시 양태에서, 액체 매질 중에서 혼합물을 제조하기 위한 상기 설명된 모든 것이 이 경우에도 적용될 수 있다.

그러나, 또한 부가적으로 세륨 졸을 사용하는 것도 가능하다.

세륨 졸은 임의의 적당한 기술, 특별히 이에 제한되지는 않지만 본 출원인에 의하여 출원된 프랑스 특허 출원 FR-A-2,583,735, FR-A-2,583,736, FR-A-2,583,737, FR-A-2,596,380, FR-A-2,596,382, FR-A-2,621,576 및 FR-A-2,655,972에 기재된 방법에 따라 수득될 수 있으며, 이 모두가 여기에 참고로 도입될 수 있다.

본 발명에 따라, 유사탄성 광 산란법에 의하여 측정된 평균 크기가 3 내지 100 nm, 바람직하게는 5 내지 50 nm로 다양할 수 있는 세륨 졸을 사용하는 것도 가능하다.

또한, 제1세륨 및 망간 (II) 또는 철 (III) 염의 용액으로부터 출발하는 것도 가능하다. 이러한 경우, 과산화수소와 같은 산화제가 출발 혼합물에 첨가될 수 있다.

본 발명의 두 번째 실시 양태의 두 번째 단계로, 상기 혼합물은 염기성 화합물과 혼합된다. 수산화물 형태의 산물이 염기 또는 염기성 화합물로 사용될 수 있다. 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속 수산화물이 언급될 수 있다. 또한 2차, 3차 또는 4차 아민을 사용하는 것도 가능하다. 그러나, 아민 및 수성의 암모니아는 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속 양이온에 의한 오염을 줄이기 때문에 바람직하다. 또한 우레아를 언급할 수 있다. 이 반응물은 임의의 순서로 도입될 수 있으며, 염기성 화합물이 혼합물에 또는 그 반대로 도입되는 것도 가능하며, 이외에 반응물이 동시에 반응기로 도입되는 것도 가능하다.

이러한 첨가는 모두 한번에, 점차로 또는 계속해서 수행될 수 있으며, 교반하면서 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 작업은 주위 온도 (18-25 °C) 내지 반응 혼합물의 환류온도에서 수행될 수 있으며, 환류온도는 예를 들면 120 °C까지 도달할 수 있다. 바람직하게는 주위온도에서 수행된다.

염기성 용액의 첨가가 종료되면, 침전을 종료하기 위하여 잠시 동안 반응 혼합물을 더 교반하는 것이 가능하다.

침전 단계의 종료시에 고형의 침전물의 매스는 회수되어 임의의 종래 방법에 의하여 혼합물로부터 분리될 수 있다.

세척 및 하소 단계는 첫 번째 실시 양태에서 설명된 것과 동일한 방법으로 수행된다.

세 번째 실시 양태에 따라, 본 발명에 따른 조성물의 제조 방법은

- 액체 매질 중에서 세륨 졸, 및 철, 망간 또는 프라세오디움 화합물 중 하나 이상을 함유하는 혼합물을 제조하는 단계,
- 상기 혼합물을 분무화하여 건조하는 단계,
- 상기 건조 산물을 하소하는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 한다

본 발명의 세 번째 실시 양태의 첫 번째 단계로, 상기 실시 양태의 내용에서 상기 설명된 모든 것이 이 경우에도 적용될 수 있다. 이외에 세륨이외의 다른 원소가 임의로 졸 형태에 도입될 수 있다.

세 번째 실시 양태의 두 번째 단계는 분무화에 의한 건조로, 혼합물을 고온 분위기로 분무하는 것 (분무 건조법)이다. 분무화는 그 자체 공지된 임의의 분무기, 예를 들면 샤워 헤드의 분무 노즐을 사용하여 수

행될 수 있다. 또한 이른바 회전 분무기를 사용하는 것도 가능하다. 참고로 본 방법에 사용될 수 있는 각종의 분무법으로 제목 '분무 건조법' (제2판, 1976, 조오지 고드윈에 의하여 출판, 런던)의 매스터에 의한 표본 방법이 언급될 수 있다.

또한, '플래시' 반응기, 예를 들면 출원인에 의하여 개발되고, 프랑스 특허 출원 FR-A-2,257,326, FR-A-2,419,754 및 FR-A-2,431,321에 기재된 유형을 사용하여 분무화/건조 작업을 수행하는 것도 가능하다. 이러한 경우, 처리 기체 (고온 기체)는 나선 운동으로 이동되고, 블랙스 싱크에 의하여 유도된다. 건조될 혼합물을 상기 기체의 나선형 궤적과 대칭되는 축과 연결되는 궤적을 따라 주입되어, 처리될 혼합물로 이동하는 기체의 양을 완전히 전달하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 이 기체는 사실상 두가지 기능을 한다: 한편으로는 초기 혼합물에서 미세 방울로의 전환, 다른 한편으로는 수득된 방울의 건조. 더욱이, 반응기에서의 극히 짧은 잔류시간 (일반적으로, 약 1/10 초 미만)은 특히 고온 기체와의 과도하게 긴 접촉의 결과로 과열될 위험을 제한하는 이점을 갖는다.

기체 및 건조될 혼합물의 각각의 유동 속도에 따라, 플래쉬 반응기에서의 기체의 입구 온도는 400 내지 900 °C, 더욱 특별하게는 600 내지 800 °C이고, 건조 고체의 온도는 100 내지 250 °C, 바람직하게는 125 내지 200 °C이다.

이러한 건조 단계의 종료시에, 건조 산물이 수득되고, 상기 실시 양태에서 설명된 것과 동일한 방법으로 임의로 하소될 수 있다.

상기 설명된 세 번째 실시 양태는 상기 설명된 높은 화학적 균일성을 갖는 본 발명의 조성물을 수득하는 바람직한 방법을 구성한다.

본 발명의 네 번째 실시 양태로, 본 발명에 따른 조성물을 제조하는 방법은 하나 이상의 철, 망간 또는 프라세오디뮴 화합물의 용액에 세륨 산화물을 함침시키고, 함침된 세륨 산화물을 하소하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 사용될 수 있는 산화제2세륨은 이미 그 자체 공지된 산물로 문헌, 특히 많은 특허 또는 특허 출원서에서 폭넓게 설명된다. 이들은 또한 상업상 시판된다.

이들은 특별히 수산화제2세륨 또는 특정한 산소 함유 염, 예를 들면 질산염, 황산염, 옥살산염 또는 아세트산염 (참조. 파울 파스칼, 'Nouveau Traite de Chimie Minerale [New Treatise on Inorganic Chemistry]', vol. VII, p. 777 (1959))을 400 내지 1000 °C의 공기중에서 가열함으로써 제조될 수 있으며, 수산화제2세륨은 침전물 또는 콜로이드성 현탁액의 형태일 수 있다. 이들은 또한 특별히 프랑스 특허 출원 FR-A-2,559,754, FR-A-2,640,954 또는 EP-A-300,852 에 기재된 것과 같은 세륨 산화물을 포함할 수 있다.

바람직하게 사용되는 산화제2세륨은 10 m<sup>2</sup>/g 이상, 더욱 특별하게는 80 m<sup>2</sup>/g, 더욱 이롭게는 80 내지 300 m<sup>2</sup>/g 사이의 비표면적을 나타낸다.

이것은 예를 들면 압력하에서 압출 또는 펠렛화하는 공지된 기술에 따라 그 구성 입자를 응괴함으로써 성형하는 특정 용도에서 이로울 수 있다.

상기 지시된 것처럼, 산화제2세륨을 망간, 철 및(또는) 프라세오디뮴 화합물의 용액에 함침시킴으로써 혼합할 수 있다. 이러한 화합물은 산화물로 가열 분해될 수 있는 것으로부터 선택되며 단순화된 방법으로 산화물 전구체로서 공지되어 있다.

적합한 산화물 전구체로서 예를 들면 질산염, 염화물, 황산염 또는 아세트산염과 같은 유기 또는 무기산의 염이 언급될 수 있다. 질산염이 바람직한 전구체이다.

본 발명에 따른 방법의 네 번째 실시 양태의 바람직한 별법에 따라, 함침은 '건조', 즉 사용되는 용액의 전체 부피가 산화제2세륨에 의하여 발생된 전체 공극 부피와 대략 동일하도록 수행된다. 이러한 공극 부피의 측정의 수는 다공성 측정기를 사용한 공지된 방법 또는 그외에 시료에 의하여 흡수된 물의 양을 측정함으로써 수행될 수 있다.

그러나, 또한 산화물 전구체의 용액에 지지체를 담구어 지지체를 함침시키고, 건조에 의하여 과량의 용액을 제거하는 것도 가능하다.

두 번째 단계에서, 물을 제거하기 위하여 함침된 산화제2세륨을 건조하고, 산화물 전구체를 균질하고 친밀하게 분산된 형태로 또는 산화제2세륨의 표면에 방치한다.

건조는 대부분 80 내지 300 °C, 바람직하게는 100 내지 150 °C에서 선택된 온도로 공기중에서 수행된다. 일정한 양의 중량이 수득될 때까지 건조를 계속한다. 건조 기간은 일반적으로 1 내지 24 시간이다.

최종적으로, 세 번째 단계에서 함침된 세륨 산화물을 상기 설명한 것과 동일한 조건하에서 하소하였다.

상기 설명된 방법에서 수득된 본 발명의 조성물은 분말의 형태로 존재하나, 다양한 크기의 과립, 볼, 실린더 또는 벌집 모양의 형태로 임의로 성형할 수 있다. 이러한 조성물은 일반적으로 촉매 분야에 사용되는 임의의 지지체, 예를 들면 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 SiO<sub>2</sub>에 적용될 수 있다. 또한, 조성물은 금속 또는 세라믹 단일체형의 기재상에 이러한 조성물의 코팅 (세척 도포)을 포함하는 촉매 시스템으로 사용될 수 있다. 이 코팅 자체는 또한 상기 언급된 유형의 지지체를 포함할 수 있다.

본 발명은 또한 상기 설명된 것처럼, 자동차 후연소용 촉매의 제조에서의 조성물 또는 촉매 시스템의 용도에 관한 것이다.

마지막으로, 본 발명은 자동차 후연소, 특별히 H<sub>2</sub>S 방출의 억제를 목적으로 하는 촉매 반응에서의 이러한 조성물 또는 이러한 촉매 시스템의 용도에 관한 것이다.

따라서, 본 발명은 상기 설명된 조성물을 촉매로 사용하여 내연 기관, 특히 자동차 기관에서, 특별히 H<sub>2</sub>S 방출을 억제하는 것을 목적으로 하는 배기가스의 처리 방법을 포함한다.

촉매 작용에서의 이러한 용도의 경우에, 본 발명의 조성물은 귀금속과의 배합물로서 사용될 수 있다. 상기 조성물에서 상기 금속의 성상 및 도입 방법은 본 분야의 숙련자에게는 공지되어 있다. 예를 들면, 금속은 플라티늄, 로듐, 팔라듐, 루테튬 또는 이리듐일 수 있으며, 이들은 특별히 함침에 의하여 조성물에 도입될 수 있다.

비제한적인 실시예가 하기에 주어진다.

#### <실시예 1>

본 실시예는 CeO<sub>2</sub> 90 중량% 및 MnO<sub>2</sub> 10 중량%의 비율인 세륨 및 망간 산화물의 합성을 설명한다.

첫 번째 질산망간 용액을 중화도 r (명세서에서 상기 설명한 것처럼)이 0.5가 될 때까지 수성의 암모니아를 첨가하여 초기 유리산가를 미리 중화시킨 두 번째 질산세륨 용액과 필요한 화학량론적 비율로 혼합하였다.

그 수득된 혼합물을 오토클레이브에 두고 혼합물을 일정하게 기계적으로 교반하면서 4 시간 동안 150 °C로 가열하였다.

이러한 처리가 종료되면, 암모니아 수용액을 수득된 현탁액에 도입하여, pH를 9로 조정하고, 전체 혼합물을 30 분 동안 교반하여 균질화하였다.

침전 및 회수로 모액으로부터 침전물을 회수하고, 물에 재현탁하였다. 이 현탁액을 1 시간 동안 100 °C로 가열하였다.

이 산물을 다시 여과하고, 110 °C에서 분무화하여 건조하였다.

건조된 산물을 마지막으로 공기중에서 400 °C로 6 시간 동안 하소하였다. 수득된 산물의 비표면적은 95 m<sup>2</sup>/g이다.

이 생성물의 X-선 회절 다이어그램은 CeO<sub>2</sub> 시스템에서 매우 실질적으로 결정화된 입방상의 존재를 나타낸다. TEM-EDS 분석은 10 nm<sup>2</sup> 미만의 불균일성을 나타낸다.

#### <실시예 2>

본 실시예는 CeO<sub>2</sub> 80 중량%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 중량% 및 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 10 중량%의 비율인 세륨, 철 및 프라세오디움의 산화물의 합성에 관한 것이다.

최종 목적의 조성물을 수득하기 위하여 필요한 비율을 갖는 철, 프라세오디움 및 제2세륨의 질산 용액을 제조하였다.

첫 번째 단계에서, 질산철 용액을 반응기에 도입하였다. 이 용액을 수성의 암모니아로 r=0.5 (r은 상기 세륨의 경우에 정의된 것과 동일한 방법으로 철에서 정의된다)가 되도록 미리 중화시켰다. 이것은 그곳에서 콜로이드성 철 산화물 용액을 형성하는 것을 가능하게 한다.

수성의 암모니아를 첨가하여 r=0이 되도록 미리 중화시킨 초기 산가를 갖는 질산제2세륨 용액을 첨가하고, 프라세오디움 질산 용액을 첨가하였다.

그 수득된 혼합물을 오토클레이브에 두었다. 실시예 1에 기재된 것과 동일하게 처리를 지속하였다. 그 산물을 450 °C에서 6 시간 동안 공기중에서 하소하면, 105 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타낸다. TEM-EDS 분석은 10 nm<sup>2</sup> 미만의 불균일성을 나타낸다.

#### <실시예 3>

본 실시예는 CeO<sub>2</sub> 90 중량% 및 MnO<sub>2</sub> 10 중량%의 비율인 세륨 및 망간의 산화물을 공침전시키는 합성에 관한 것이다.

최종 조성물을 수득하기 위하여 필요한 비율로 질산제1세륨 및 질산망간의 혼합물을 제조하였다. 이러한 혼합물에 과산화수소를 첨가하여, Ce(III)을 Ce(IV)로, Mn(II)를 Mn(IV)로 산화하였다. 과산화수소의 양은 이러한 산화반응에 필요한 화학량론적인 양에 비하여 10 % 과량이다. 전체 혼합물을 교반하면서 수성의 암모니아 용기 휠에 도입하였다.

침전물을 여과법으로 회수하고, 세척하고 과량의 물에 재현탁한 후 다시 여과하였다.

이 산물을 400 °C에서 6 시간 동안 공기중에서 하소하면, 99 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타낸다. TEM-EDS 분석은 10 nm<sup>2</sup> 미만의 불균일성을 나타낸다.

#### <실시예 4>

본 실시예는 CeO<sub>2</sub> 95 중량% 및 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> 5 중량%의 비율의 세륨 및 프라세오디움 산화물의 합성을 설명한다.

최종 목적의 조성물을 수득하기 위하여 필요한 비율로 실시예 1의 제조 방법을 수행하였다.

400 °C에서 6 시간 동안 공기중에서 하소한 산물은 149 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타낸다.

#### <실시예 5>

본 실시예는 H<sub>2</sub>S 방출을 억제하는 데 있어서 본 발명의 조성물의 성질을 설명한다.

촉매의 제조:

방출된 H<sub>2</sub>S의 양을 정량하기 위한 실험을 수행하기 위하여, 하기 설명되는 것처럼 시료를 플라티늄에 함침시켜야 한다. 세륨 기재 산화물상의 플라티늄의 함침은 하기 방법으로 수행하였다.

- 500 °C로 6 시간 동안 공기중에서 미리 하소된 10 g의 산화물을 비이커에 두고;

- 3.74 g/리터의 육염화백금산 수용액으로부터 0.1 g의 플라티늄을 도입하였다. 실온에서 3시간 동안 교반한 후에 현탁액을 1500 회전수/분으로 15 분 동안 원심분리하고, 회수된 고형물을 120 °C에서 12 시간 동안 건조하고, 480 °C로 6 시간동안 공기중에서 하소하였다.

방출된 H<sub>2</sub>S의 양을 정량하기 위한 실험의 설명:

상기 설명된 방법에 따라 백금화된 산화물 0.1 g의 시료를 분당 10 °C의 승온으로 질소 중의 5 부피%의 수소의 혼합물로 소인 (sweep)하면서 그 곳에서 450 °C로 활성화시켰다. 전체 기체 유동 속도는 30 리터/시간이었고, 실험은 대기압에서 수행하였다. 질소 주입을 10 분 동안 수행하고, 촉매를 산소, 이산화황 및 질소를 함유하는 기체 흐름에 30 분동안 수행하였다. 혼합물의 조성은 부피%로 다음과 같다:

- O<sub>2</sub> 4.5 %

- SO<sub>2</sub> 54 ppm

- N<sub>2</sub> 95.33 %

이 황산화 기간 후에, 30 리터/시간의 질소 주입을 10 분 동안 수행하였다. 촉매를 질소 중의 2 부피%의 수소를 함유하는 혼합물로 30 리터/시간의 혼합물의 전체 유동 속도로 20 분동안 소인하였다. 이 환원 기간동안 방출된 H<sub>2</sub>S의 양을 하트만 앤드 부라운 레이더스 2 UV 분석기를 사용하여 연속적으로 측정하였다. 이 황화/환원 사이클은 반복할 수 있다.

450 °C에서 촉매로부터 제거된 전체 H<sub>2</sub>S의 양은 곡선을 적분하여 측정하였다. 즉, 반응기의 출구 기체에서의 H<sub>2</sub>S의 농도 = f(t) (t는 시간이다). 이 결과는 실험에 도입된 백금화된 산화물 1 g당 제거된 H<sub>2</sub>S μmol로 나타내었다.

산소의 저장을 정량하기 위한 실험의 설명

산소에 대한 조성물의 완충력은 산화 매질에서의 산소를 저장하는 능력 및 환원 매질에서 그를 회복하는 능력으로 평가하였다. 이 실험은 산소 및 그 후 일산화탄소의 펄스를 연속적으로 산화시키는 조성물의 능력을 평가하는 것이다. 사용된 방법은 공지된 것이다.

담체 기체는 10 리터/시간의 유동속도로 순수한 헬륨이다. 16 ml의 기체를 함유하는 루프를 통하여 주입하였다. CO 펄스는 헬륨으로 희석된 5 %의 CO를 함유하는 기체 혼합물을 사용하여 제조하였고, O<sub>2</sub> 펄스는 헬륨으로 희석된 2.5 %의 O<sub>2</sub>를 함유하는 기체 혼합물로부터 제조하였다. 기체의 분석은 열전도성 감지기를 사용하는 크로마토그래피로 수행하였다.

소모된 산소의 양 또는 전환된 CO의 비율로 산소 저장능을 측정할 수 있다. 산소 저장능의 값 특성을 도입된 산물 g당 산소 ml로 나타내고, 400 °C에서 측정하였다. 하기 표에 나타낸 산소 저장능의 측정은 머플로에서 900 °C로 공기중에서 6 시간 동안 전처리한 산물로 수행하였다.

결과:

실험	실험에 도입된 백금화된 산화물 m <sup>2</sup> 당 제거된 H <sub>2</sub> S μmol	산소 저장
1 비교 CeO <sub>2</sub>	1.5	0.8
2 실시예 1의 산물	0.2	2.1
3 실시예 2의 산물	0.3	3.9
4 실시예 3의 산물	0.25	2
5 실시예 4의 산물	1.3	1.8

실험 1의 산물은 염기의 존재하에서 세륨 (IV) 염의 용액의 열가수분해에 의하여 제조된 산화물이다. 이것은 6 시간 동안 600 °C에서 하소한 후에 100 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

세륨 산화물과, 이 세륨 산화물의 중량을 기준으로 0.5 내지 50 중량%의 철 산화물 및 프라세오디뮴 산화물로 이루어진 조성물을 포함하는 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는, H<sub>2</sub>S 방출을 조절하기 위한 내연기관으로부터의 배기 가스 처리 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 지지체 상에 담지된 상기 조성물을 포함하는 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 액체 매질 중에서 세륨 화합물, 철 화합물 및 프라세오디움 화합물을 함유하는 혼합 용액을 제조하는 단계,

상기 혼합 용액으로부터 고형물 (solid product)을 얻는 단계,

그 수득된 고형물을 회수하는 단계, 및

상기 고형물을 하소하는 단계

를 포함하는 제조 방법에 의하여 수득되는 조성물을 포함하는 촉매를 사용하는 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 혼합 용액으로부터 고형물을 얻는 단계가 염기성 화합물을 배합함으로써 수행되는 방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 세륨 화합물이 세륨(IV) 염인 방법.

### 청구항 6

제3항에 있어서, 상기 세륨 화합물이 세륨 졸이고, 혼합 용액으로부터 고형물을 얻는 단계가 혼합 용액을 분무하여 건조시킴으로써 수행되는 방법.

### 청구항 7

기판 상에 제1항에 언급된 조성물을 기재로 하는 코팅을 포함하는 제1항에 따른 방법에 사용되는 촉매 시스템.

### 청구항 8

제3항에 있어서, 혼합 용액으로부터 고형물을 얻는 단계가 혼합 용액을 가열함으로써 수행되는 방법.