



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월11일
(11) 등록번호 10-2076112
(24) 등록일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/42 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 23/48 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/42 (2013.01)
B01D 53/944 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7003946(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년07월28일
심사청구일자 2018년03월09일
(85) 번역문제출일자 2018년02월08일
(65) 공개번호 10-2018-0019244
(43) 공개일자 2018년02월23일
(62) 원출원 특허 10-2012-7005670
원출원일자(국제) 2010년07월28일
심사청구일자 2015년06월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/043463
(87) 국제공개번호 WO 2011/017139
국제공개일자 2011년02월10일
(30) 우선권주장
61/231,427 2009년08월05일 미국(US)
12/844,287 2010년07월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO1999032223 A1*
KR1020040089468 A*
JP2008529775 A*
WO9932223 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 코포레이션
미국 뉴저지주 07932 플로르햄 파크 파크 애비뉴 100
(72) 발명자
지아니, 아틸리오
독일 데-30163 하노퍼 쾰텐스트라췌 9
물러-스타흐, 토르스텐
독일 데-30163 하노퍼 야코비스트라췌 24
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
양영준, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 7 항

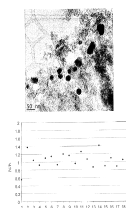
심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 콜로이드 나노입자의 침착을 통한 디젤 산화 촉매의 제조

(57) 요약

본 발명은 적어도, 보호제를 금속 전구체의 수용액에 첨가하여 혼합물 (M1)을 제공하는 단계, 환원제를 혼합물 (M1)에 첨가하여 혼합물 (M2)를 제공하는 단계, 지지체 물질을 혼합물 (M2)에 첨가하여 혼합물 (M3)을 제공하는 단계, 혼합물 (M3)의 pH를 조정하는 단계, 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상을 분리하는 단계를 포함하는, 촉매의 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 그와 같은 촉매 및 그의 디젤 산화 촉매로서의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

웨이, 신이

B01J 23/44 (2013.01)

미국 08540 뉴저지주 프린스턴 셰이어 드라이브 58

B01J 23/48 (2013.01)

B01J 35/0013 (2013.01)

B01J 35/006 (2013.01)

B01J 37/02 (2013.01)

B01J 37/0203 (2013.01)

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 37/16 (2013.01)

B01D 2255/1021 (2013.01)

(72) 발명자

노이바우어, 토르스텐

독일 데-30853 랑엔하겐 카를-켈너-스트라쎄 92

명세서

청구범위

청구항 1

적어도

(1) 보호제를 금속 전구체의 수용액에 첨가하여 혼합물 (M1)을 제공하는 단계,

(2) 환원제를 혼합물 (M1)에 첨가하여 혼합물 (M2)를 제공하는 단계,

(3) 지지체 물질을 혼합물 (M2)에 첨가하여 혼합물 (M3)을 제공하는 단계,

(4) 혼합물 (M3)의 pH를 2 내지 2.4의 값으로 조정하는 단계,

(5) 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상을 분리하는 단계

를 포함하는 촉매의 제조 방법이며,

혼합물 (M1)의 금속 전구체는 Pt와 Pd의 전구체를 포함하고,

단계 (3)에서 상기 지지체 물질은 알루미나를 포함하고,

단계 (2)에서 상기 환원제는 알칼리 금속 बोरो하이드라이드이고 NaBH_4 를 포함하고,

상기 보호제는 폴리(비닐피롤리돈)을 포함하는 것이고,

상기 제조 방법으로 얻어진 촉매가 금속 입자를 포함하고, 상기 금속 입자 중 36% 이상이 22 nm 미만의 평균 직경을 갖는 것인,

촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 전구체가 백금, 팔라듐, 또는 이들의 혼합물의 금속 염으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 지지체 물질이 단독 또는 혼합물로서의 산화알루미늄, 및/또는 상기 지지체 물질로부터의 고용체로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (5)에서 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상이 용매의 증발 또는 여과에 의해 분리되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는, 디젤 산화 촉매로서 사용되는 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 금속으로서 백금 및 팔라듐을 포함하고, 800°C에서 12시간 동안 산화 분위기 (공기 중 10% H_2O)에서 처리한 후, 금속 입자 중 36% 이상이 22 nm 미만의 평균 직경을 갖는 촉매.

청구항 7

제5항에 있어서, 금속으로서 백금 및 팔라듐을 포함하고, 800°C에서 12시간 동안 산화 분위기 (공기 중 10% H_2O)에서 처리한 후, 금속 입자 중 90% 이상이 Pt 및 Pd 둘 다로 구성되는 것인 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 귀금속 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 더구나, 본 발명은 그와 같은 촉매 및 디젤 산화 촉매로서 그의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자동차 엔진과 같은 내부 연소 엔진으로부터 배출되는 배기 가스는 일산화탄소 (CO), 탄화수소 (HC), 산화질소 (NOx) 등을 함유한다. 상기 해로운 물질은 일반적으로 백금 (Pt), 로듐 (Rh), 팔라듐 (Pd), 이리듐 (Ir) 등과 같은 귀금속으로 주로 이루어진 촉매 성분이 알루미늄과 같은 산화물 지지체에 의해 지지된 배기 가스 정제 촉매에 의해 정제한다.

[0003] 산화물 지지체 상에 촉매 성분의 귀금속을 지지시키기 위해, 임의로는 개질된 귀금속 화합물의 용액을 사용하는 단계, 산화물 지지체를 상기 용액으로 함침시켜 산화물 지지체의 표면 상에 귀금속 화합물을 분산시키는 단계, 및 산화물 지지체를 소부(baking)하는 단계를 포함하는 방법을 일반적으로 사용한다. 산화물 지지체를 위해 비표면적이 높은 물질, 예컨대 감마-알루미나를 일반적으로 이용하여 배기 가스에 촉매 성분과의 넓은 접촉 면적을 제공한다.

[0004] 지지된 금속 촉매의 성능이 이들이 함유하는 금속 나노입자의 구조 및 조성, 및 지지체의 성질에 따라 좌우된다는 것은 공지되어 있다.

[0005] 그럼에도 지지된 촉매의 제조를 위해 사용되는 단순한 통상적인 함침 방법은 종종 생성된 물질의 구조 (즉, 평균 입자 크기, 입자 조성 및 활성 성분의 위치)에 대해 제한된 제어를 제공한다.

[0006] 이러한 단점을 극복하기 위해, 공개된 문헌에는 유기금속 분자 카르보닐 클러스터(cluster) 전구체의 사용과 같은 별법의 합성 경로의 사용, 및 또한 템플레이팅제(templating agent) (예를 들어 계면활성제 및 중합체)의 사용을 포함하는 방법이 기재되어 있다. 촉매 적용을 위한 귀금속원으로서 금속 카르보닐 클러스터를 사용하는 잠재적 이점은, 활성화 절차의 비교적 낮은 온도, 및 헤테로금속 클러스터 전구체를 사용하는 경우에 미리 형성된 헤테로금속 결합으로 인한, 고도의 금속 분산 및 입자 크기 조성의 균일성에 있다. 그러나, 다양한 지지체 표면 상에서의 이러한 클러스터의 제한된 안정성, 및 또한 이들의 합성 및 취급에 있어서의 어려움은 클러스터-유래 촉매를 대규모 적용을 위해 사용하는데 있어 문제가 된다.

[0007] 다른 한편으로, 템플레이트제의 사용을 기초로 한 합성 경로가 입자 크기 및 조성이 제어된 콜로이드 금속 나노입자를 제조할 수 있는 가능성을 제공한다. 콜로이드 경로를 통한 지지된 금속 촉매의 제조를 위한 합성 단계는 보통 금속 전구체와 보호제 사이의 상호작용에 이어 금속 콜로이드 현탁액의 형성을 야기하는 환원 처리를 포함한다. 이어서, 이러한 금속 현탁액을 지지체 표면 위에 침착시킬 수 있고 최종적으로 보호제를 제거하여 나노입자를 반응물질에 노출시킬 수 있다.

[0008] 통상적인 방법에 대해 개선된 금속 분산이 달성되는 지지된 금속 촉매의 제조를 위한 전구체로서 중합체-안정화된 귀금속 콜로이드의 사용을 기재하고 있는 예는 문헌에 거의 보고되어 있지 않다.

[0009] 리우(Liu) 등 (문헌 [Polym. Adv. Technol, 1996, 7, 634])은 SiO₂ 표면 상에 폴리비닐피롤리돈-(PVP) 및 폴리비닐알코올-(PVA) 보호된 Pt 및 Pd 나노입자의 침착을 기재하였다. 그러나, 이러한 표면은 중합체-캡핑된 나노입자의 침착을 보장하기 위해 폴리아크릴산의 예비흡착에 의해 전처리하는 것을 필요로 하였다.

[0010] Pd 콜로이드 현탁액은 버턴(Burton) 등 (문헌 [Top. Catal. 2008, 49, 227-232])에 의해 트리옥틸포스핀 중에서 또는 옥틸-아민 용액 중에서 적합한 Pd 전구체를 300℃까지 가열함으로써 제조되었다. 이어서, 얻어진 입자를 헥산으로 세척하고 산화물 지지체 위에 침착시키고, 이어서 캡핑제를 제거하기 위해 지지체를 소성하였다.

[0011] 환경 보호를 위해 배기 가스의 보다 높은 정제 성능이 이러한 배기 가스 정제 촉매에 대해 추가로 요구되고 있다. 귀금속의 클러스터 크기를 최적 크기로 제어하는 것이 한 방식이다. 귀금속 화합물의 용액을 사용하는 선행 기술의 귀금속 지지 방법에 따르면, 귀금속은 산화물 지지체 상에 원자 수준으로 흡착되며, 여기서 귀금속 화합물은 산화물 지지체의 표면에 분산되지만, 귀금속의 원자는 귀금속이 단단히 지지되는 소부 과정에서 이동하여 그레인(grain) 성장을 유발한다. 따라서, 산화물 지지체 상에 원하는 클러스터 크기의 귀금속만을 지지시키는 것은 매우 어렵다.

- [0012] 일본 미심사 특허 공보 (코카이(Kokai)) 제2003-181288호에는, 산화물 지지체 상에 귀금속을 직접 지지시키는 것 대신에, 귀금속이 원하는 크기의 클러스터를 형성하도록 중공(hollow) 탄소 물질, 예컨대 탄소 나노호른(nano-horn) 또는 탄소 나노튜브의 기공에 귀금속을 도입하고, 귀금속을 탄소 물질에 고정시킨 후, 이들을 함께 소부하고, 그 후 탄소 물질을 연소 및 제거하고, 동시에 산화물 지지체 상에 귀금속을 지지시킴으로써 산화물 지지체 상에 귀금속을 지지시키는 방법이 제안되어 있다.
- [0013] 이러한 방법에 따르면, 탄소 물질이 연소 및 제거될 때까지 귀금속은 탄소 물질의 기공 내부에 존재하고, 탄소 물질이 연소 및 제거될 때 귀금속은 산화물 지지체 상에 신속하게 지지된다. 따라서, 귀금속은 탄소 물질의 기공 내부에 일정 클러스터 크기로 산화물 지지체에 의해 실질적으로 지지될 수 있다. 그러나, 상기 방법은 귀금속이 중공 탄소 물질의 기공에 도입되어야만 하는 문제로부터 자유롭지 않으며, 이는 낮은 생산성을 야기한다.
- [0014] 토리고에, 에스미(Torigoe, Esumi) 등은 문헌 ["Chemical Industry", pp. 276-296 (1998)]에서 폴리비닐 피롤리돈과 같은 중합체 화합물 및 귀금속 이온의 혼합 용액을 H_2 , $NaBH_4$, C_2H_5OH 등과 같은 환원제를 사용하여 환원 시킴으로써 nm 정도의 입자 크기를 갖는 귀금속 입자를 제조하는 것을 제안하였다.
- [0015] 그러나, 상기 기재된 방법에서 화합물을 환원제로 사용하는 경우, 원소 또는 원소들이 화합물 혼합물로 최종 귀금속 입자 내의 불순물로서 함유된다는 문제가 있다. 예를 들어, $NaBH_4$ 를 환원제로 사용하는 경우, Na 및 B가 혼합된다. 알코올을 환원제로 사용하는 경우에는, 알코올뿐만 아니라, 금속 이온의 환원 동안 알코올이 산화되면서 형성되는 케톤, 알데히드, 카르복실산 등이 또한 혼합될 수 있다. 수소를 환원제로 사용하는 경우, 생성된 귀금속 입자의 입자 직경이 커지고 입자가 기이한 형태인 문제가 발생한다.
- [0016] WO 2004/089508호에는 휘발성 유기 분획의 산화를 위한 산화 촉매 및 디젤 엔진 배기물로부터 매연 미립자를 제거하는데 사용하기 위한 촉매작용된 벽-유동 여과기(wall-flow filter)의 제조 방법으로서, PGM 염 및 전이/알칼리 금속 염과 수용성 중합체 화합물 및 환원제를 준비하여 제1 콜로이드 용액을 얻고, 이어서 이를 촉매 지지체 코팅된 모노리스(monolithic) 세라믹 기재에 워시코팅(washcoating)한 후, 고온에서 소성 과정을 거쳐 산화 촉매를 얻는 것; 및 일산화질소(NO)의 산화 활성을 증가시키기 위한 촉매 금속의 제1 균으로부터 선택된 적어도 1종 및 이산화질소 및 산소와 같은 산화제에 의해 매연 미립자의 연소 온도를 감소시키기 위한 촉매 금속의 제2 균으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 금속 염 혼합물 및 PGM 염을 수용성 중합체 화합물 및 환원제로 처리하여 제2 콜로이드 용액을 얻고, 이어서 이를 촉매 지지체 코팅된 벽-유동 여과기 상에 워시코팅한 후, 고온에서 소성 과정을 거쳐 촉매작용된 벽-유동 여과기를 얻는 것을 포함하는 방법이 제공되어 있다.
- [0017] WO 95/32790호는 일반적으로 내부 연소 엔진의 배기물 내의 탄화수소, 일산화탄소 및 산화질소의 제어에 관한 것이다. 보다 특히, 상기 발명은 배기 가스가 연료의 연소에 필요한 것보다 실질적으로 과량의 산소를 포함하는 경우에 NO 의 제거에 관한 것이다. 이는 예를 들어 화석 연소 엔진, 디젤 엔진 및 현재 개발중인 다른 엔진에 대해 그러하다.
- [0018] US 2008/0268159호는 귀금속 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 상기 발명은 클러스터 크기가 제어되는 귀금속 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. US 2008/0628159호에는 귀금속 함유 용액 및 귀금속과 배위 가능한 중합체 화합물의 수용액을 균일하게 혼합하여 귀금속 및 중합체 화합물의 착물을 형성하는 단계, 착물을 함유하는 수용액을 그 안에 수소를 함유하는 미세거품을 함유하는 물에 적가하는 단계, 상기 용액을 혼합하여 귀금속을 환원시키는 단계, 지지체 상에 혼합 용액을 지지시키는 단계, 및 상기 용액을 소부하는 단계를 포함하는 귀금속 촉매의 제조 방법이 제공되어 있다.
- [0019] 최신 기술로부터 공지된 방법은 예를 들어 최종 촉매를 얻기 위한 몇몇 단계 절차의 사용, 지지체 코팅된 벽-유동 여과기 상의 함침시 콜로이드 나노입자 위치에 대한 제한된 제어, 콜로이드 현탁액의 형성을 위한 고온 처리의 사용 또는 용액에서의 수명이 제한된 H_2 미세거품 발생기의 사용과 같은 몇몇 단점이 있다. 상기 단점은 상기 방법의 적용가능성 및 생산성을 제한한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명은 최신 기술로부터 공지된 방법의 단점을 피하는 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명은 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 적어도
- [0022] (1) 보호제를 금속 전구체의 수용액에 첨가하여 혼합물 (M1)을 제공하는 단계,
- [0023] (2) 환원제를 혼합물 (M1)에 첨가하여 혼합물 (M2)를 제공하는 단계,
- [0024] (3) 지지체 물질을 혼합물 (M2)에 첨가하여 혼합물 (M3)을 제공하는 단계,
- [0025] (4) 혼합물 (M3)의 pH를 조정하는 단계,
- [0026] (5) 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상을 분리하는 단계
- [0027] 를 포함하는, 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0028] 추가 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 촉매에 관한 것이다.
- [0029] 더구나, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 촉매 또는 본 발명의 촉매의 디젤 산화 촉매로서의 용도에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 촉매는 800℃에서 12시간 동안의 수열 처리 후에도 생성된 물질의 개선된 촉매 활성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 입자 크기 조성을 상세히 나타내는, 하기 실시예 3에 따른 절차에 따라 제조한 알루미늄 지지체 상의 Pt/Pd 샘플의 투과 전자 현미경 사진을 나타낸다. 도표의 x축은 입자의 수 (#)를 나타내고, y축은 Pt/Pd 비 (몰/몰)를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 방법에 따라 제조된 산화알루미늄 상의 1% Pt의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. x축은 2θ 눈금 (°)을 나타내고, y축은 세기 (선계수(lincount); I/LC)를 나타낸다.
- 도 3은 최신 기술에 따른 방법에 따라 제조된 산화알루미늄 상의 1% Pt의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. x축은 2θ 눈금 (°)을 나타내고, y축은 세기 (선계수; I/LC)를 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 방법에 따라 제조된 산화알루미늄 상의 0.67% Pt 및 0.33% Pd의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. x축은 2θ 눈금 (°)을 나타내고, y축은 세기 (선계수; I/LC)를 나타낸다.
- 도 5는 최신 기술에 따른 방법에 따라 제조된 산화알루미늄 상의 0.67% Pt 및 0.33% Pd의 XRD 스펙트럼을 나타낸다. x축은 2θ 눈금 (°)을 나타내고, y축은 세기 (선계수; I/LC)를 나타낸다.
- 도 6은 본 발명의 방법에 따라 제조된 촉매의 기체 활성을 선행 기술의 촉매의 기체 활성과 비교하는 도표를 나타낸다. 도 6의 상세한 기체는 하기 실시예 11과 관련하여 발견될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 촉매의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 적어도
- [0033] (1) 보호제를 금속 전구체의 수용액에 첨가하여 혼합물 (M1)을 제공하는 단계,
- [0034] (2) 환원제를 혼합물 (M1)에 첨가하여 혼합물 (M2)를 제공하는 단계,
- [0035] (3) 지지체 물질을 혼합물 (M2)에 첨가하여 혼합물 (M3)을 제공하는 단계,
- [0036] (4) 혼합물 (M3)의 pH를 조정하는 단계,
- [0037] (5) 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상을 분리하는 단계
- [0038] 를 포함하는, 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명의 방법에 따르면, 지지체 물질 상에 고도로 분산된 금속 입자를 함유하는 촉매가 얻어진다.
- [0040] 본 발명은 제조 단계의 수를 감소시킴으로써 상기 기재된 최신 기술을 개선한다. 이는 개선된 공정 및 감소된 비용을 야기한다.

- [0041] 더구나, 본 발명에 따른 방법은 비활성 분위기 없이 수행할 수 있으며, 이에 따라 금속 염 전구체의 용해 및 보호제와의 상호작용시에 퍼지(purge) 기체 또는 비활성 분위기가 필요하지 않다.
- [0042] 본 발명의 방법을 사용하여, 전구체로 사용되는 금속 콜로이드 용액의 물리 화학적 특성 (즉, pH)의 단순화된 제어에 의해 지지체 표면 상에 금속 나노복합물의 침착물을 얻는 것이 가능하다.
- [0043] 통상적인 방법에 대해 보다 균일한 금속 분산 및 금속 나노입자 조성을 얻기 위해 수용액에 추가 중합체 및/또는 용매를 사용하는 것은 피할 수 있다.
- [0044] 최종적으로, 조성이 균일한 고도로 분산된 Pt/Pd 나노입자를 형성하기 위한 여러 금속/보호제 상호작용 단계 및/또는 환원 단계의 필요가 본 발명에 따라 제거된다. 본 발명에 따르면, 생성된 Pt/Pd 입자의 조성은 제법에서 사용된 상대적인 Pt/Pd 양에 의해 제어된다.
- [0045] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 촉매는 800℃에서 12시간 동안의 수열 처리 후에도 생성된 물질의 개선된 촉매 활성을 나타낸다.
- [0046] 본 발명에 따른 방법은 단계 (1) 내지 (5)를 포함한다. 단계 (1)에 따르면, 보호제를 금속 전구체의 수용액에 첨가하여 혼합물 (M1)을 제공한다.
- [0047] 금속 전구체로서, 수용성인, 즉, 금속 전구체의 수용액을 제조하기에 적합한 임의의 적합한 화합물을 첨가할 수 있다. 적합한 화합물은 예를 들어 금속 염이다. 백금, 팔라듐, 로듐, 금 및 은 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 적합한 화합물을 사용한다. 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐, 금 및 은 또는 이들의 혼합물의 금속 염을 본 발명의 방법에서 사용한다. 특히, 금속은 팔라듐 또는 백금이다.
- [0048] 따라서, 한 실시양태에 따르면, 본 발명은 금속 전구체가 백금, 팔라듐, 로듐, 금 및 은 또는 이들의 혼합물의 금속 염로부터 선택되는 것인, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0049] 금속 전구체의 수용액은 단계 (1)에서 사용된다. 본 발명에 따르면, 금속 전구체의 수용액 중 금속의 농도는 바람직하게는 용액 몰당 금속 1×10^{-6} 내지 4.6×10^{-5} 몰의 범위, 보다 바람직하게는 용액 몰당 금속 5×10^{-6} 내지 4.3×10^{-5} 몰의 범위, 보다 바람직하게는 용액 몰당 금속 1×10^{-5} 내지 3.9×10^{-5} 몰의 범위, 보다 바람직하게는 용액 몰당 금속 1.8×10^{-5} 내지 3.6×10^{-5} 몰의 범위이다.
- [0050] 보호제로서, 본 발명과 관련하여 임의의 적합한 화합물을 사용할 수 있다. 적합한 보호제는 예를 들어 하나 이상의 아미노, 아미도, 카르복실, 알데히드 또는 히드록실 기를 갖는 가용성 단독중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 아미노, 아미도, 카르복실, 알데히드 또는 히드록실 기를 갖는 유기 분자, 및 이들의 혼합물이다.
- [0051] 따라서, 추가 실시양태에 따르면, 본 발명은 보호제가 하나 이상의 아미노, 아미도, 카르복실, 알데히드 또는 히드록실 기를 갖는 가용성 단독중합체 및 공중합체, 및 하나 이상의 아미노, 아미도, 카르복실, 알데히드 또는 히드록실 기를 갖는 유기 분자, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0052] 바람직한 보호제는, 예를 들어, 폴리(비닐알코올), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(에틸렌이민), 폴리(아크릴산), 탄수화물 또는 알칼리 금속 시트레이트로부터 선택된다. 따라서, 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명은 보호제가 폴리(비닐알코올), 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(에틸렌이민), 폴리(아크릴산), 탄수화물 또는 알칼리 금속 시트레이트로부터 선택되는 것인, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0053] 본 발명에 따르면, 금속 전구체와 보호제 사이의 적합한 비는 귀금속 몰과 보호제 단위 사이의 비로 계산했을 때 1:1 내지 1:10의 범위이다. 금속 전구체 몰과 보호제 단위 사이의 바람직한 비는 1:2 내지 1:4의 범위이다.
- [0054] 바람직하게는, 반응은 15 내지 35℃의 온도에서, 보다 바람직하게는 20 내지 30℃의 온도에서, 보다 바람직하게는 실온에서 주위 압력에서 수행한다. 교반하에 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따르면, 혼합물은 바람직하게는 동일하거나 상이한 귀금속 성분을 포함하는 2종 이상의 용액을 혼합함으로써 얻어진다. 그러나, 예비형성된 혼합물을 사용하는 것도 또한 가능하다.
- [0055] 본 발명에 따른 방법의 단계 (1)에서, 혼합물 (M1)이 얻어진다. 단계 (2)에 따라서, 환원제를 혼합물 (M1)에 첨가하여 혼합물 (M2)를 제공한다.
- [0056] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법에서 임의의 적합한 환원제를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 환원제는 알칼

리 금속 보로히드라이드, 히드라진, 포름알데히드, 알칼리 금속 시트레이트, 아미노 보란 착물, 기체 수소 및 일산화탄소로부터 선택된다.

- [0057] 따라서, 추가 실시양태에 따르면, 본 발명은 환원제가 알칼리 금속 보로히드라이드, 히드라진, 포름알데히드, 알칼리 금속 시트레이트, 아미노 보란 착물, 기체 수소 및 일산화탄소로부터 선택되는 것인, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0058] 금속 전구체와 환원제 사이의 적합한 비는 귀금속 몰과 환원제 몰 사이의 비로 계산했을 때 1:1 내지 1:20의 범위이다. 금속 전구체 몰과 환원제 몰 사이의 바람직한 비는 1:2 내지 1:8의 범위이다. 환원제에 따라, 반응은 실온에서 교반하에 수행할 수 있다.
- [0059] 이에 따라 얻어진 혼합물은 또한 동일하거나 상이한 귀금속 성분을 포함하는 2종 이상의 (M2) 혼합물을 혼합함으로써 구성될 수 있다. 이러한 용액은 또한 동일하거나 상이한 보호제를 첨가하고, 이어서 동일하거나 상이한 환원제를 첨가하여 단계 (1)에서 얻어진, 2종 이상의 (M1) 용액을 혼합하여 얻을 수 있다. 추가로, 혼합물 (M2)는 1종 이상의 혼합물 (M2)를 1종 이상의 혼합물 (M1)과 혼합하고, 이어서 환원제를 첨가하여 얻을 수 있다.
- [0060] 단계 (2)에서, 혼합물 (M2)가 얻어진다. 상기 혼합물에, 지지체 물질을 첨가하여 혼합물 (M3)을 제공한다.
- [0061] 원칙적으로, 본 발명에 따른 방법에서 임의의 적합한 지지체 물질을 사용할 수 있다. 바람직한 지지체 물질은, 예를 들어, 단독 또는 혼합물로서의 산화알루미늄, 산화규소, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화마그네슘 및/또는 상기 지지체 물질로부터의 고용체이다.
- [0062] 따라서, 추가 실시양태에 따르면, 본 발명은 지지체 물질이 단독 또는 혼합물로서의 산화알루미늄, 산화규소, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화마그네슘 및/또는 상기 지지체 물질로부터의 고용체로부터 선택되는 것인, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0063] 지지체 물질의 적합한 양은 생성된 물질에 대해 지지체 상의 최종 귀금속 농도가 0.01% 내지 10% wt/wt의 범위가 되도록 선택한다. 지지체 물질 상의 귀금속의 바람직한 농도는 지지체 물질에 대해 0.1% 내지 5% wt/wt의 범위이다.
- [0064] 본 발명에 따르면, 지지체 물질은 혼합물을 교반하면서 실온에서 혼합물에 첨가한다.
- [0065] 본 발명의 방법의 단계 (4)에 따르면, 본 발명의 방법의 단계 (3)에서 얻어진 혼합물 (M3)의 pH를 조정한다. pH는 바람직하게는 2 내지 7 범위의 값으로 조정한다. 따라서, 추가 실시양태에 따르면, 본 발명은 단계 (4)에서 pH가 2 내지 7 범위의 값으로 조정되는, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0066] 본 발명에 따르면, pH는 임의의 적합한 방법에 의해, 예를 들어 적합한 산, 특히 HCl 또는 HNO₃와 같은 무기산의 첨가에 의해 조정할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 따르면, pH 조정은 바람직하게는 용액을 교반하면서 실온에서 수행한다.
- [0068] 본 발명의 방법의 단계 (5)에서, 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상을 분리한다. 분리는 임의의 적합한 방법, 예를 들어 용매의 증발 또는 원심분리 또는 여과에 의해 달성할 수 있다. 따라서, 추가 실시양태에 따르면, 본 발명은 단계 (5)에서 혼합물 (M3)의 고체상 및 액체상이 용매의 증발 또는 여과에 의해 분리되는, 상기 개시된 촉매의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0069] 본 발명에 따른 방법은 또한 추가 단계, 예를 들어 가열 또는 냉각 단계 또는 본 발명의 방법에서 얻어지는 혼합물 중 임의의 혼합물의 농도를 변경하기 위한 단계를 포함할 수 있다. 추가 단계는 본 발명의 방법의 단계 (1) 내지 (5) 이전 또는 이후에 또는 단계 (1), (2), (3), (4) 및/또는 (5) 중 임의의 단계 사이에 수행할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 방법에 따르면, 조성이 균일한 고도로 분산된 나노입자를 갖는 촉매가 얻어진다.
- [0071] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 촉매는 800℃에서 12시간 동안의 수열 처리 후에도 생성된 물질의 개선된 촉매 활성을 나타낸다.
- [0072] 따라서, 추가 양태에 따르면, 본 발명은 상기 개시된 방법에 의해 얻을 수 있고/있거나 얻어지는 촉매에 관한 것이다.

- [0073] 본 발명에 따른 촉매는 지지체 물질 및 고도로 분산된 금속 나노입자를 포함한다.
- [0074] 바람직하게는, 지지체 물질은 상기 언급한 바람직한 지지체 물질, 예를 들어 단독 또는 혼합물로서의 산화알루미늄, 산화규소, 산화세륨, 산화지르코늄, 산화티타늄, 산화마그네슘 및/또는 상기 지지체 물질로부터의 고용체로부터 선택된다.
- [0075] 금속은 바람직하게는 백금, 팔라듐, 로듐, 금 및 은 또는 이들의 혼합물, 보다 바람직하게는 백금 및 팔라듐 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0076] 본 발명에 따른 촉매는 개선된 특성을 나타낸다. 예를 들어, 금속으로서 백금만을 포함하는 촉매의 경우, 450℃에서 원하는 기간 동안 산화 분위기 (공기)에서 촉매를 처리한 후, 금속 입자 중 65% 이상이 3 nm 미만의 평균 직경을 갖는다. 또한, 금속으로서 백금만을 포함하는 촉매의 경우, 얻어진 촉매를 800℃에서 12시간 동안 산화 분위기 (공기 중 10% H₂O)에서 처리한 후, 금속 입자 중 22% 이상이 22 nm 미만의 평균 직경을 갖는다.
- [0077] 금속으로서 백금 및 팔라듐을 포함하는 촉매의 경우, 얻어진 촉매를 800℃에서 12시간 동안 산화 분위기 (공기 중 10% H₂O)에서 처리한 후, 금속 입자 중 36% 이상이 22 nm 미만의 평균 직경을 갖는다. 더구나, 금속으로서 백금 및 팔라듐을 포함하는 촉매의 경우, 얻어진 촉매를 800℃에서 12시간 동안 산화 분위기 (공기 중 10% H₂O)에서 처리한 후, 금속 입자 중 90% 이상이 Pt 및 Pd 둘 다로 구성된다.
- [0078] 본 발명에 따른 방법에 따라 얻어지는 촉매 또는 본 발명에 따른 촉매는 특히 디젤 엔진의 운전 동안 전형적으로 직면하는 희박 노화 조건을 시뮬레이션한 수열 노화 조건 동안 개선된 내열성 및 감소된 금속 입자 그레이 성장으로 인해, 디젤 산화 촉매로서 특히 적합하다. 따라서, 추가 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있고/있거나 얻어진 촉매의 디젤 산화 촉매로서의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 디젤 배기물을 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있고/있거나 얻어진 촉매와 접촉시키는, 디젤 배기물의 산화 방법에 관한 것이다.
- [0079] 본 발명의 이러한 촉매작용된 매연 여과기는 통합 배출물 처리 시스템에서, 특히 디젤 배기 배출물의 처리를 위한 하나 이상의 추가 성분을 포함하는 배기 도관에서 사용할 수 있다. 예를 들어, 가장 바람직하게는 디젤 엔진과 유체 소통하는 이러한 배기 도관은 본 발명에 따른 촉매작용된 매연 여과기를 포함할 수 있고 디젤 산화 촉매 (DOC) 물질 및/또는 선택적 촉매 환원 (SCR) 물질 및/또는 NO_x 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질을 추가로 포함할 수 있다. 가장 바람직하게는, DOC 물질 및/또는 SCR 물질 및/또는 NSR 물질은 촉매작용된 매연 여과기와 유체 소통한다. 디젤 산화 촉매는 촉매작용된 매연 여과기 및/또는 선택적 촉매 환원 성분으로부터 상류 또는 하류에 위치할 수 있다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 촉매작용된 매연 여과기는 DOC 물질로부터 하류에 위치한다. 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 촉매작용된 매연 여과기는 SCR 물질의 상류 또는 하류에 위치한다.
- [0080] 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 촉매작용된 매연 여과기의 하류에, 시스템에 포함된 NO_x 환원 촉매 물질이 없고, 바람직하게는 NO_x 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질이 없다.
- [0081] 배기 도관에서 사용하기 위한 적합한 SCR 물질은 전형적으로 O₂와 임의의 과도한 NH₃의 N₂ 및 H₂O로의 반응을 촉매작용하여, NH₃가 대기로 방출되지 않게 할 수 있다. 배기 도관에서 사용되는 유용한 SCR 촉매 조성물은 또한 650℃ 초과 온도에 대해 내열성이어야 한다. 이러한 고온은 상류 촉매작용된 매연 여과기의 재생 동안 직면할 수 있다. 적합한 SCR 물질은, 예를 들어, US 4,961,917호 및 US 5,516,497호에 기재되어 있다. 적합한 SCR 물질은 촉진제+지올라이트의 총 중량의 약 0.1 내지 30 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 5 중량%의 양으로 지올라이트 내에 전형적으로 존재하는 철 및 구리 촉진제 중 하나 또는 둘 다를 포함한다. 전형적인 지올라이트는 CHA 골격 구조를 나타낼 수 있다.
- [0082] 본 발명의 촉매작용된 매연 여과기는 DOC의 하류에 배열될 수 있다. 이러한 배열에서, 본 발명의 촉매작용된 매연 여과기는, 가장 바람직하게는 본 발명의 여과기의 상류 구역에 의해 달성되는 매연 연소 동안 HC 및 CO가 감소된다는 이점을 제공한다. 또한, 후면 구역의 독특한 설계는 촉매작용된 매연 여과기의 하류 구역에서, 가능한 한 적은 양의 NO_x가 생성되는 것을 보장한다. 따라서, 이러한 DOC 하류에서, 본 발명의 촉매작용된 매연 여과기는 디젤 배기물의 처리를 위한 그의 세정 기능에 있어 매우 유리할 수 있다.
- [0083] 또한, 본 발명은, 바람직하게는 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기물 스트림을 디젤 산화 촉매 (DOC)에 통과시킨 후, 배기물 스트림을 촉매작용된 매연 여과기와 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 DOC는 바람직하게는 유동 관통 기재 또는 벽 유동 기재를 포함하는 것인, 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기물 스트림을 처리하는 방

법에서의, 상기 기재된 촉매작용된 매연 여과기의 용도에 관한 것이다. 유사하게는, 본 발명은, 바람직하게는 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기물 스트림을 디젤 산화 촉매 (DOC)에 통과시킨 후, 배기물 스트림을 촉매 작용된 매연 여과기와 접촉시키며, 상기 DOC는 바람직하게는 유동 관통 기재 또는 벽 유동 기재를 포함하는 것인, 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기물 스트림을 처리하기 위한 상기 정의된 촉매작용된 매연 여과기의 용도에 관한 것이다.

- [0084] 또한, 본 발명은
- [0085] 배기 매니폴드(manifold)를 통해 디젤 엔진과 유체 소통하는 배기 도관;
- [0086] 상기 정의된 촉매작용된 매연 여과기; 및
- [0087] 촉매작용된 매연 여과기와 유체 소통하는 디젤 산화 촉매 (DOC), 선택적 촉매 환원 (SCR) 물질, NOx 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질 중 하나 이상
- [0088] 을 포함하는, 디젤 엔진 배기물 스트림을 처리하기 위한 시스템에 관한 것이다.
- [0089] 바람직하게는, 상기 시스템에서, 촉매작용된 매연 여과기는 DOC의 하류에 배열된다. 보다 바람직하게는, 상기 시스템은 NOx 환원 촉매 물질을 함유하지 않고, 보다 바람직하게는, 상기 시스템은 NOx 저장 및 환원 (NSR) 촉매 물질을 함유하지 않는다.
- [0090] 따라서, 본 발명은 또한, 바람직하게는 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기물 스트림을 디젤 산화 촉매 (DOC)에 통과시킨 후, 배기물 스트림을 상기 정의된 촉매작용된 매연 여과기와 접촉시키는 것을 포함하며, 상기 DOC는 바람직하게는 유동 관통 기재 또는 벽 유동 기재를 포함하는 것인, 매연 입자를 함유하는 디젤 엔진 배기물 스트림을 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0091] 본 발명의 최적 실시양태의 따르면, 상기 방법은 DOC 또는 촉매작용된 매연 여과기로부터 생성되는 배기물 스트림을 선택적 촉매 환원 (SCR) 물질에 통과시키는 것을 추가로 포함한다.
- [0092] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 예시한다.
- [0093] <실시예>
- [0094] 실시예 1
- [0095] 용액 리터당 5.1×10^{-2} 몰의 Pt를 함유하는 10.2 g의 H_2PtCl_6 용액을 400 ml의 물 중에 희석시키고, 1의 Pt/PVP 중량비를 달성하기 위해 용액 ml당 10 mg의 PVP를 함유하는 적절한 양의 PVP 용액을 첨가하였다. 용액을 공기 중에서 실온에서 1시간 동안 교반시킨 후, $NaBH_4$ 를 실온에서 용액에 첨가하였다. $NaBH_4$ 의 양은 Pt/ $NaBH_4$ 중량비가 1/2이도록 선택하였다. 얻어진 혼합물을 공기중에서 1시간 동안 교반한 후, 1% wt/wt의 총 금속 적재량을 달성하기 위해 적절한 양의 알루미나 분말을 용액에 첨가하고 15 중량% HCl 함유 HCl 용액으로 pH를 2.4의 값으로 조정하였다. 교반 30분 후 용액을 여과하고 고체 분말을 회수하였다.
- [0096] 실시예 2
- [0097] PVP 첨가를 제외하곤, 실시예 1에서와 동일한 과정 및 시약 양을 사용하였다. 여기서, 2의 Pt/PVP 중량비를 달성하기 위해 용액 mg당 10 mg의 PVP를 함유하는 적절한 양의 PVP 용액을 첨가하였다.
- [0098] 실시예 3
- [0099] 용액 리터당 5.1×10^{-2} 몰의 Pt를 함유하는 6.6 g의 H_2PtCl_6 용액을 400 ml의 물 중에 110 mg의 K_2PdCl_4 와 함께 희석시킨 것을 제외하곤, 실시예 2에서와 동일한 과정 및 시약 양을 사용하였다.
- [0100] 도 1에서 보다시피, 귀금속 나노입자는 백금 및 팔라듐을 둘 다 포함하고 조성은 귀금속의 물을 기준으로 계산했을 때 백금 및 팔라듐의 상대적인 비로부터 예상할 수 있는 것과 같다.
- [0101] 실시예 4
- [0102] 용액 리터당 5.1×10^{-2} 몰의 Pt를 함유하는 6.6 g의 H_2PtCl_6 용액을 400 ml의 물 중에 희석시키고, 1의 Pt/PVP 중

량을 달성하기 위해 용액 ml당 10 mg의 PVP를 함유하는 적절한 양의 PVP 용액을 첨가하였다. 용액을 공기중에서 실온에서 1시간 동안 교반시킨 후, NaBH_4 를 실온에서 용액에 첨가하였다. NaBH_4 의 양은 Pt/NaBH_4 중량비가 1/2이도록 선택하였다. 생성된 용액을 30분 동안 교반한 후, 110 mg의 K_2PdCl_4 를 용액에 첨가하였다. 30분 후, NaBH_4 를 실온에서 용액에 첨가하였다. NaBH_4 의 양은 Pd/NaBH_4 중량비가 1/2이도록 선택하였다. 얻어진 혼합물을 공기중에서 1시간 동안 교반한 후, 1% wt/wt의 총 금속 적재량을 달성하기 위해 적절한 양의 알루미늄 분말을 용액에 첨가하고 15 중량% HCl 함유 HCl 용액으로 pH를 2.4의 값으로 조정하였다. 교반 30분 후 용액을 여과하고 고체 분말을 회수하였다.

- [0103] 실시예 5
- [0104] H_2PtCl_6 및 K_2PdCl_4 의 첨가 순서를 뒤바꾼 것을 제외하곤, 실시예 4에서와 동일한 과정 및 시약 양을 사용하였다.
- [0105] 실시예 6
- [0106] PVP 첨가를 제외하곤, 실시예 1에서와 동일한 과정 및 시약 양을 사용하였다. 여기서, 4의 Pt/PVP 중량비를 달성하기 위해 용액 mg당 10 mg의 PVP를 함유하는 적절한 양의 PVP 용액을 첨가하였다.
- [0107] 실시예 7
- [0108] 지지체에 대해 2% wt/wt의 귀금속을 함유하는 촉매를 얻도록 선택된 H_2PtCl_6 및 지지체 양을 제외하곤, 실시예 1에서와 동일한 과정 및 시약 양을 사용하였다.
- [0109] 실시예 8
- [0110] 지지체에 대해 4% wt/wt의 귀금속을 함유하는 촉매를 얻도록 선택된 H_2PtCl_6 , K_2PdCl_4 및 알루미늄 양을 제외하곤, 실시예 3에서와 동일한 과정 및 시약 양을 사용하였다.
- [0111] 실시예 9 - 비교예
- [0112] 도 2를 참조하면, 실시예 1과 동일한 과정에 따라 제조하고 800℃에서 12시간 동안 열 노화시킨, 알루미늄 지지체 상에 침착된 지지체 물질에 대해 1% Pt wt/wt를 포함하는 샘플의 XRD 스펙트럼이 나타나 있다.
- [0113] 도 3은 최신 초기 습기 함침 방법(incipient wetness impregnation method)에 따라 동일한 귀금속 전구체로부터 제조하고 800℃에서 12시간 동안 열 노화시킨, 알루미늄 지지체 상에 침착된 지지체 물질에 대해 1% Pt wt/wt를 포함하는 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.
- [0114] 보다시피, 도 2에서 Pt 회절 피크는 최신 초기 습기 함침에 따라 제조한 샘플의 경우보다 더 폭이 넓고 덜 강렬하며, 이는 따라서 보다 작은 평균 입자 크기를 나타낸다.
- [0115] 실시예 10 - 비교예
- [0116] 도 4를 참조하면, 실시예 3과 동일한 과정에 따라 제조하고 800℃에서 12시간 동안 열 노화시킨, 알루미늄 지지체 상에 침착된 지지체 물질에 대해 0.67% Pt wt/wt 및 0.33% Pd wt/wt를 포함하는 샘플의 XRD 스펙트럼이 나타나 있다.
- [0117] 도 5는 최신 초기 습기 함침 방법에 따라 동일한 귀금속 전구체로부터 제조하고 800℃에서 12시간 동안 열 노화시킨, 알루미늄 지지체 상에 침착된 지지체 물질에 대해 0.67% Pt wt/wt 및 0.33% Pd wt/wt를 포함하는 샘플의 XRD 스펙트럼을 나타낸다.
- [0118] 보다시피, 도 4에서 Pt/Pd 회절 피크는 최신 초기 습기 함침에 따라 제조한 샘플의 경우보다 더 폭이 넓고 덜 강렬하며, 이는 따라서 보다 작은 평균 입자 크기를 나타낸다.
- [0119] 실시예 11 - 비교예 및 최신 기술의 실시예
- [0120] 도 6은 통상적인 디젤 엔진의 배기물 배출을 시뮬레이션한 실험실용 반응기에서 시험한 샘플의 기체 활성을 나타낸다. 사용된 반응 조건은 40 mg의 분말을 100 mg의 코디어라이트(cordierite) 물질로 희석시키고 혼합물을 250 내지 500 μm 범위로 분쇄 및 체질하는 고정층 튜브 반응기였다. 전체 기체 유속은 200 mL/min이고 생성된 공간 속도는 시간당 15,000 내지 20,000이었으며, 이는 모노리스 샘플에 의해 경험할 수 있을 것이다. 분말 반

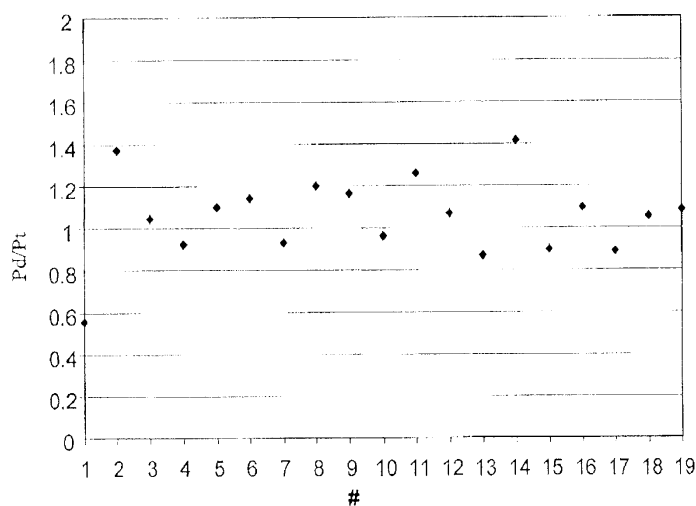
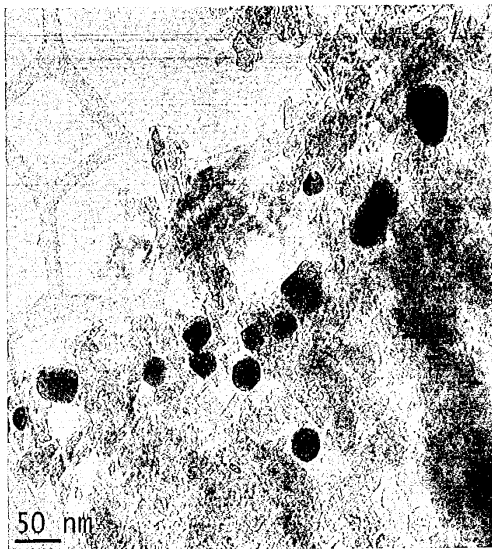
응기 시험에서 사용된 기체 조성물은 CO 2000 ppm, NO 100 ppm, C₃H₆ 300 ppm, C₃H₈ 300 ppm, 톨루엔 350 ppm, O₂ 12%, H₂O 5%를 포함하였다. 달리 명시되지 않으면, 탄화수소 (HC) 농도는 C1 기준으로 기록하였다.

[0121] 라이트-오프(light-off) 시험의 시작시, 분말 샘플을 기체 혼합물 중에서 20분 동안 50℃에서 평형을 유지시켰다. 50% 전환이 관측되는 온도를 T50으로 나타내고 촉매 활성의 기준으로 사용하였다: T50이 낮을 수록 촉매 성능은 보다 양호하다. 실시예 2, 실시예 3, 실시예 7 및 실시예 8에서 개괄한 본 발명의 방법에 따라 제조한 샘플의 12시간 동안 800℃에서의 열 노화 후 활성을, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 7 및 실시예 8에서와 동일한 지지체 물질 상에 침착되고 동일한 귀금속 함량을 갖는, 동일한 귀금속 전구체로부터 최신 함침 초기 습기 방법 (IW)에 따라 제조한 샘플의 12시간 동안 800℃에서의 열 노화 후 활성과 비교하였다.

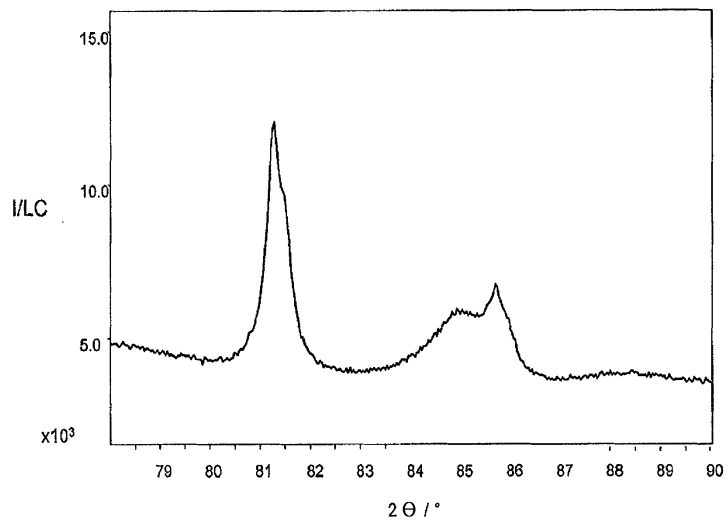
[0122] 보다시피, 본 발명의 방법에 따라 제조한 샘플의 촉매 활성은, 평가를 위해 사용되는 공급 스트림 내 CO의 보다 낮은 T50 값에 의해 나타내어지는 바와 같이 최신 함침 방법에 따라 제조한 샘플의 촉매 활성보다 높다.

도면

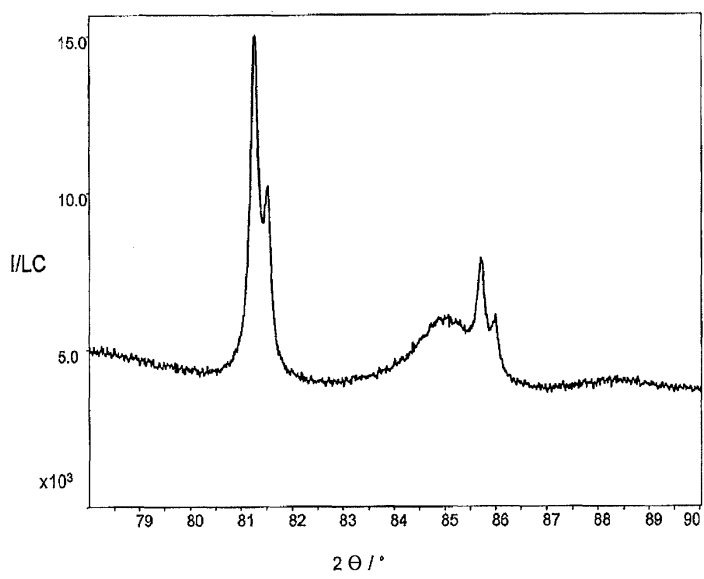
도면1



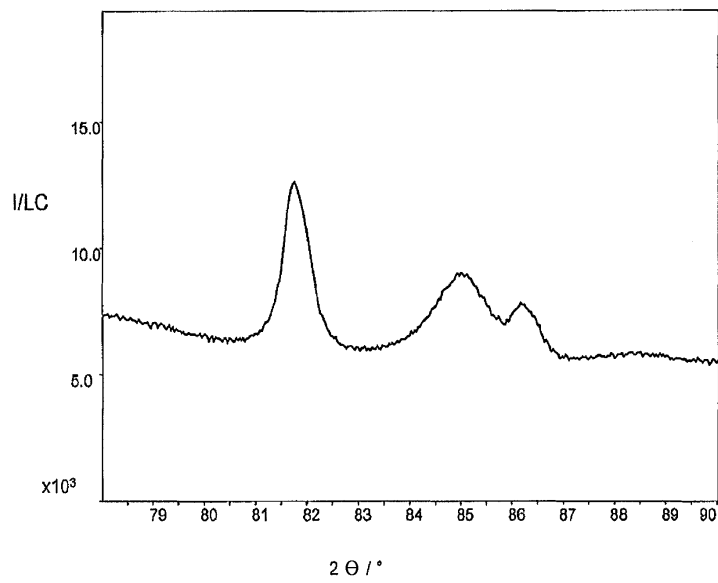
도면2



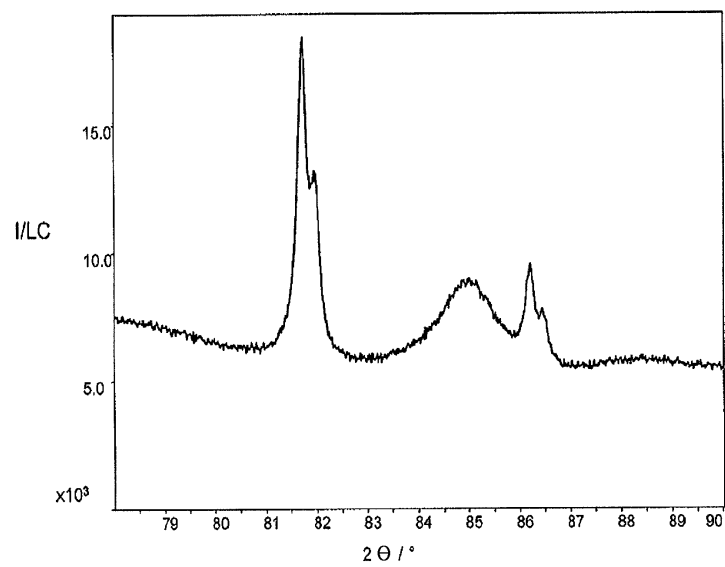
도면3



도면4



도면5



도면6

