(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
B01J 23/63 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월07일
(11) 등록번호 10-0714663
(24) 등록일자 2007년04월27일

(21) 출원번호 10-2000-0009291
(22) 출원일자 2000년02월25일
심사청구일자 2004년11월17일

(65) 공개번호 10-2001-0014507
(43) 공개일자 2001년02월26일

(30) 우선권주장 19908394.0 1999년02월26일 독일(DE)

(73) 특허권자
우미코레 아게 운트 코 카게
독일 데-63457 하나우 로덴바허 샤우쎄 4

(72) 발명자
도메슬레라이너
독일데-63755알쩨나우-캘베라우란넨베르크링56

괴벨울리히
독일데-65795핫터스하임라타우스슈트라쎄14

무쓰만로타르
독일데-63067오펜바흐루드비히슈트라쎄11

록스에크베르트
독일데-63403하나우그라이펜하겐슈트라쎄12베

크로이쩌토마스
독일데-61184카르벤필립-라이스-슈트라쎄13

(74) 대리인
이병호
장훈
이범래

(56) 선행기술조사문헌
1001153330000

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 촉매 재료 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 산화알루미늄, 염기성 금속 산화물 하나 이상 및 원소 주기율표의 백금족 귀금속 하나 이상을 함유하는, 산화알루미늄계 분말상 촉매 재료를 제공한다. 촉매 재료는 염기성 산화물로 미리 안정화시킨 지지 물질을 침착시키고 추가의 염기성 산화물로 재함침시켜 수득한다. 당해 후-함침시킨 물질을 건조시키고 800℃ 미만의 온도에서 하소시킨 후, 촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속을 함침에 의해 지지 물질에 혼입시킨다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.
삭제

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.

비표면적이 80m^2/g 이상이고, 분말 입자 표면에서의, 알루미늄에 대한 염기성 금속 산화물을 형성하는 금속의 2차 이온 질량 분광법(SIMS: secondary ion mass spectrometry) 강도 비가, 분말 입자 표면으로부터 100원자 층 이상의 깊이에서의 SIMS 강도 비보다 20% 이상 더 큼을 특징으로 하는, 산화알루미늄, 염기성 금속 산화물 하나 이상 및 촉매 활성 성분으로서의 원소 주기율표의 백금족 귀금속 하나 이상을 함유하고, 산화알루미늄과 염기성 금속 산화물이 촉매 활성 성분용 지지 물질로서 작용하는 복합 물질을 형성하는, 산화알루미늄계 분말상 촉매 재료.

청구항 8.

제7항에 있어서, 염기성 금속 산화물이 알칼리 토금속 산화물 및 희토류 산화물임을 특징으로 하는 분말상 촉매 재료.

청구항 9.

제8항에 있어서, 염기성 금속 산화물이 산화란탄 및/또는 산화세륨임을 특징으로 하는 분말상 촉매 재료.

청구항 10.

제9항에 있어서, 염기성 금속 산화물이, 촉매 재료의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 35중량%의 농도로 존재함을 특징으로 하는 분말상 촉매 재료.

청구항 11.

제10항에 있어서, 백금족 귀금속이 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되고, 촉매 재료의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 5중량%의 농도로 존재함을 특징으로 하는 분말상 촉매 재료.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

제7항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 세라믹 또는 금속으로 제조된 일체식 벌집 구조물(monolithic honeycomb structure)에 촉매 피막을 생성시키는데 사용되는 분말상 촉매 재료.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 산화알루미늄, 염기성 금속 산화물 하나 이상 및 원소 주기율표의 백금족 귀금속 하나 이상을 함유하는, 산화알루미늄계 분말상 촉매 재료에 관한 것이다. 본 발명에 따르는 촉매는 열안정성이 우수하고 표면적이 크고, 촉매 활성 성분의 분산도가 높고 시간이 경과해도 안정하다. 본 발명에 따르는 촉매는 내부 연소 엔진으로부터 발생하는 배기 가스 처리용 촉매 제조에 특히 적합하다.

산화알루미늄은 종종 백금족으로부터 선택된 촉매 활성 성분을 지지시키기 위한 지지 물질로서 사용된다. 이것은 표면에 백금족 귀금속을 높은 분산도로 침착시킬 수 있는 이른바 고 표면적 개질법(high surface area modification)으로 수득할 수 있다.

본원 명세서의 고 표면적 물질은 DIN 66132에 따라 질소 흡착 등온선을 평가함으로써 측정된 비표면적이 10m^2/g 이상인 물질이다. 이러한 조건을 만족하는 알루미늄 산화물은 활성 알루미늄 산화물이라 지칭된다. 이들은 χ, κ, γ, δ, Θ 및 η-산화알루미늄을 포함한다[참조: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A1, 561-562, 1985].

고가의 백금족 금속의 촉매 활성을 최적 조건으로 이용하기 위해, 백금족 금속은 지지 물질에 매우 높은 분산도로 침착되어야 한다. 지지 물질 표면 상의 귀금속 결정체 크기를 1 내지 10nm로 제조하기 위한 노력이 수행되었다. 예를 들면, 지지 물질을 귀금속의 전구체 화합물 수용액으로 함침시킴으로써 귀금속을 침착시킨다. 이어서, 함침시킨 물질을, 임의로 환원 조건하에, 건조 및 하소시켜 귀금속 화합물을 분해시킨다.

이렇게 하여 수득된 촉매 재료의 다음과 같은 네가지 특성은 이후의 촉매 공정에서 사용하는 데 중요하다:

(a) DIN 66132에 따라 BET 비표면적으로서 측정된 물질의 표면적;

(b) 지지 물질의 결정 구조와 표면적의 촉매공정 동안 발생하는 응력에 대한, 특히 고온에 대한 저항성;

(c) 지지 물질의 표면적에 대한 촉매 활성 성분의 분산도 및

(d) 촉매 활성 성분의 분산도의 촉매공정 동안 발생하는 응력에 대한, 특히 고온에 대한 저항성.

지지 물질로서 사용되는 산화알루미늄의 결정 구조와 표면적을 안정화시키기 위해, 간혹 산화알루미늄을 염기성 금속 산화물, 예를 들면, 산화바륨 및 산화란탄, 산화세륨 또는 기타 희토류 산화물, 또는 이들 산화물의 혼합물로 도핑시킨다. 그 결과, 열안정성을 갖고 있으면서 표면적이 작은 α-산화알루미늄으로 서서히 전환된다. 이러한 목적을 위해 필요한 도핑 성분의 양은, 도핑된 산화알루미늄의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 10중량%이다.

미국 특허 제3,867,312호에는 지지 물질에 란탄 계열 원소의 산화물이 균일하게 분포된, 산화알루미늄계 지지 물질의 제조방법이 기재되어 있다. 이 방법은 산화알루미늄의 상 전환 속도를 감소시킨다. 란탄 계열 원소의 산화물은, 산화알루미늄을 기준으로 하여, 1 내지 45중량%의 농도로 지지 물질 중에 존재할 수 있다. 예를 들면, 란탄 아세테이트와 질산알루미늄을 함께 가열하여 용융시키고, 추가로 온도를 600℃로 높여 이들을 산화물로 전환시킴으로써 지지 물질을 수득한다.

미국 특허 제4,170,573호에는 표면에 백금족 금속이 침착되어 있는, 산화세륨, 산화란탄 및 산화알루미늄으로 이루어진 지지 물질 형태의 촉매 재료가 기재되어 있다. 이러한 지지 물질을 제조하기 위해, 활성 산화알루미늄을 질산란탄 용액으로 함침시킨 후, 건조시키고 1223 내지 1253℃의 상(bed) 온도에서 1시간 동안 하소시킨다. 이어서, 이 물질을 유사한 방법으로 질산세륨 수용액으로 함침시키고, 건조 및 하소시킨다. 촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속을 이들 금속의 알루미늄/설피토 착물을 사용하여 이 지지 물질에 침착시킨다. 이러한 방법으로 제조된 지지 물질의 비표면적은 50m^2/g 미만이다.

유럽 공개특허공보 제0 170 841 A1호에는 산화알루미늄 지지 물질 위에 안정화제로서의 산화란탄 1 내지 10중량%, 추진제로서의 산화세륨 1 내지 20중량%, 추진제로서의 알칼리 금속 산화물 0.5 내지 5중량% 이상 및 하나 이상의 백금족 금속을 갖는 촉매가 기재되어 있다. 산화란탄과 추진제는 함침에 의해 펠렛 형태로 존재하는 지지 물질에 혼입시킨다. 펠렛을 란탄염으로 함침시킨 후, 열안정화시키기 위해, 지지 물질을 800 내지 1,100℃의 온도에서 하소시켜 란탄염을 산화란탄으로 전환시킨다.

유럽 공개특허공보 제0 171 640 A2호에는 산화알루미늄, 산화란탄, 산화세륨 및 하나 이상의 백금족 금속으로 이루어진 복합 물질을 함유하는 촉매가 기재되어 있다. 질산란탄과 질산세륨으로 함침시킴으로써 란탄과 세륨을 순서대로 산화알루미늄에 혼입시킨 후, 983℃ 이상의 온도에서 하소시켜 산화물로 전환시킨다. 생성된 지지 물질의 비표면적은 50m^2/g 미만이다.

산화알루미늄계 열안정성 지지 물질을 제조하는 또 다른 방법은 졸-겔 방법이다. 이 방법에서는 알루미늄과 희토류의 산성 에어로겔을 공침시켜 원자 수준의 알루미늄과 희토류를 균일하게 분포시킨다. 이들 지지 물질은 고체 물질의 전체 용적에 걸쳐서 산화알루미늄 대 희토류 산화물의 중량 비가 일정하다. 이어서, 분산도가 높은 수득된 복합 물질을 하소에 의해 안정화시킨다. 열안정성이 양호한, 이 방법을 사용하여 얻을 수 있는 표면적은 앞서 언급한 함침방법으로 얻을 수 있는 표면적보다 실질적으로 더 크다. 전형적인 값은 100 내지 300m^2/g이다.

따라서, 산화알루미늄계의 안정화된 지지 물질을 제조하는 공지된 방법은 아래와 같은 특징을 갖는다:

·예를 들면, 산화란탄을 함침시켜 산화알루미늄을 안정화시키기 위해, 함침시킨 물질을 800℃ 이상의 온도에서 하소시킴으로써 란탄을 산화알루미늄 입자의 내부 깊은 곳으로 확산시키고 산화알루미늄의 결정 격자 속으로 혼입시킬 수 있다. 생성된 지지 물질은 일반적으로 비표면적이 50m^2/g 미만이고, 산화알루미늄 입자의 단면에 걸쳐서, 도핑 원소의 분포가 실질적으로 균일하다.

·공침에 의해 산화알루미늄계의 안정화된 지지 물질을 제조함으로써, 함침방법을 사용한 경우보다 표면적이 실질적으로 더 큰 지지 물질을 제공한다. 도핑 원소는 지지 물질 입자의 단면에 걸쳐서 매우 균일하게 분포된다.

촉매 활성 성분은 주로 함침에 의해 안정화된 지지 물질에 도포된다. 여기서 중요한 것은, 고온 응력 하에서도 매우 안정한 촉매 활성 성분의 분산도를 높이는 것이다. 이것은 공지된 지지 물질을 사용하는 것으로 항상 보장되는 것은 아니다. 특히, 지지 물질 표면으로의 입자의 확산으로 인한 입자의 크기 증가와 입자의 응집이 간혹 관찰되므로, 이들 지지 물질의 촉매 활성은 고온에 의해 저하된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 표면적이 크고 촉매 활성 성분의 분산도가 높은, 산화알루미늄계 촉매 재료를 제공하는 것이다. 지지 물질의 표면적과 촉매 활성 성분의 분산도의 열안정성을 통상의 물질의 열안정성보다 더 우수하게 하려는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명에 따르는 촉매 재료의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명의 목적은 산화알루미늄, 염기성 금속 산화물 하나 이상 및 촉매 활성 성분으로서의 원소 주기율표의 백금족 귀금속 하나 이상을 함유하는, 산화알루미늄계 분말상 촉매 재료(여기서, 산화알루미늄과 염기성 금속 산화물은 촉매 활성 성분용 지지 물질로서 작용하는 복합 물질을 형성한다)에 의해 달성된다. 당해 분말상 촉매 재료는

비표면적이 80m^2/g 이상인 지지 물질로서의, 염기성 산화물로 안정화된 분말상 산화알루미늄을 제공하는 단계(a),

당해 지지 물질을 알칼리 토금속과 희토류 금속의 전구체 화합물 하나 이상의 용액으로 함침시키는 단계(b),

함침시킨 지지 물질을 건조시키고 800℃ 미만의 온도에서 하소시키는 단계(c),

단계(b)와 단계(c)를 반복하여 목적하는 만큼 염기성 산화물을 침착시키는 단계(d),

단계(d)에서 수득된 물질을 촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속의 전구체 화합물 용액으로 재함침시키는 단계(e) 및

최종적으로 건조 및 하소시키는 단계(f)를 포함하는 방법에 의해 수득될 수 있다.

이와 같이, 본 발명에 따르는 분말상 촉매 재료는 염기성 산화물로 미리 안정화시킨 지지 물질을 염기성 산화물의 전구체 화합물로 후속적으로 재함침시킴으로써 수득된다.

본원에서 "안정화된 산화알루미늄"이라는 표현은 염기성 산화물로 도핑함으로써 결정 구조와 비표면적이 고온에 대해 안정화된, 선행 기술에 기재된 물질인 것으로 이해해야 한다. 바람직하게는, 이것은 산화란탄 1 내지 10중량%로 도핑된 활성 산화알루미늄이다. 도입부에서 설명한 바와 같이, 이러한 물질은 염기성 산화물의 전구체로 함침시킨 후, 800℃ 이상의 온도에서 하소시킴으로써 수득될 수 있다. 이러한 방법으로 수득된 물질은 분말 입자의 단면에 걸쳐서 도핑 원소의 분포가 실질적으로 균일함을 특징으로 한다. 또한, 이들 물질은 공침시켜 수득될 수 있다. 이들 물질도 분말 입자의 단면에 걸쳐서 도핑 원소의 분포가 균일함을 특징으로 한다. 비표면적이 80m^2/g 이상이어야 한다는 필요 조건 때문에, 공침시켜 수득된 안정화된 산화알루미늄만이 본 발명에 따르는 촉매 재료용 출발 물질로서 적합하다.

단계(b)에서 후-함침공정을 위해, 바람직하게는 수성 함침 용액을 사용하지만, 유기 용액도 사용할 수 있다. 단계(b)에서 함침시킨 후, 당해 물질을 승온, 예를 들면, 100 내지 200℃에서 건조시키고 800℃ 미만의 온도에서 하소시켜 전구체 화합물을 염기성 산화물로 전환시킨다. 이러한 하소 단계의 목적은, 산화알루미늄 격자 속으로 도핑 원소를 강제로 열에 의

해 확산시키지 않으면서, 전구체 화합물을 상응하는 산화물로 전환시키는 것이다. 따라서, 바람직하게는 700℃ 미만의 온도를 사용한다. 적합한 하소 온도는 사용하는 전구체 화합물에 따라 달라지고, 예를 들면, 질산염을 사용하는 경우, 500 내지 600℃로 낮출 수 있다.

본 발명에 따르면, 이러한 작용에 의해 지지 물질 표면에서 염기성 산화물의 농도가 증가한다. 이들 염기성 산화물은, 이어서 단계(d)에서 도포되는 촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속의 전구체 화합물에 대한 도킹점(docking point)으로서 사용되는 표면에서의 하이드록실 그룹의 농도를 증가시키고, 단계(e)에서 후속적인 하소 후에 귀금속 입자들이 표면에 안정하게 정착하도록 한다. 이 단계의 결과, 지지 물질 표면에 대한 귀금속 입자의 유동성 감소로 인해, 지지 물질의 열안정성이 높고 촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속의 분산도가 높으며 분산물의 시간에 따른 안정성과 열안정성이 매우 양호한 촉매 재료가 제공된다.

본 발명에 따르는 촉매 재료는, DIN 66132에 따라 측정한 비표면적이 80m^2/g 이상이다. 총 공극 용적은 바람직하게는 0.3 내지 0.9㎖/g이다.

단계(a)에서 제공되는 안정화된 산화알루미늄은 산화알루미늄의 각종 결정 구조의 전이 산화물을 가질 수 있다. 이들 특성을 안정화시키기 위해, 산화알루미늄은 염기성 산화물을, 안정화된 산화알루미늄 또는 지지 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5 내지 20중량%의 농도로 함유한다.

후속적인 함침으로 인해, 추가의 염기성 산화물이, 지지 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.5 내지 15중량%의 농도로 침착되어, 지지 물질 중의 염기성 산화물의 총 농도는 1 내지 35중량%이다.

상이한 염기성 산화물을 본 발명의 촉매 재료에 결합시킬 수 있으며, 즉, 출발 물질을 안정화시키는 데 사용되는 염기성 산화물이 단계(b)와 단계(c)에서 지지 물질에 침착시킬 염기성 산화물과 동일할 필요는 없다.

본 발명에 따르는 촉매 재료는 바람직하게는 알칼리 토금속 산화물과 희토류 산화물로부터 선택된 염기성 산화물, 특히 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 테르븀 및 이테르븀 원소의 산화물로 안정화 및 도핑시킨다. 이들 산화물은 단독으로 또는 혼합물로서 존재할 수 있다. 란탄 또는 세륨의 산화물 또는 이들의 혼합물로 산화알루미늄을 안정화 및 도핑시키는 것이 특히 유리하다.

염기성 산화물의 적합한 전구체는 알칼리 토금속 및 희토류 금속의 임의의 가용성 화합물이다. 이들은 가용성 유기 착물 화합물, 아세테이트, 질산염 및 염화물을 포함한다. 처리된 지지 물질에 공지된 함침방법을 사용하여 침착시킨, 유기 착물 화합물, 아세테이트 및 질산염을 사용하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 초기에 도입된 지지 물질의 흡착 용량의 약 60 내지 110%에 상응하는 용적의 용매에 전구체 화합물을 용해시키는 공극 용적 함침방법(pore volume impregnation method)을 사용한다. 전구체 화합물의 용해도가 단일 단계로 목적하는 양을 도포하기에는 충분히 높지 않은 경우, 함침 단계를 수회 반복하여 목적하는 양을 지지 물질에 침착시킬 수 있다.

촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속을 도포하기 위해, 또한 공지된 함침 기술을 사용할 수 있으며, 여기서 공극 용적 함침 방법이 또한 귀금속의 경우에 바람직하다. 본 발명에 따라, 백금족 금속, 특히 백금, 팔라듐, 로듐 및 이리듐을 귀금속으로서 사용하며, 이들은 단독으로 또는 다양하게 혼합하여 침착시킬 수 있고, 촉매 재료의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 5중량%의 농도로 혼합한다.

위에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르는 촉매 재료는 표면에서의 염기성 산화물의 농도가 높다. 2차 이온 질량 분광법(SIMS)을 이용한 시험에 의하면, 특히 두께가 100원자 층 미만인 외부 가장자리 영역에서, 알루미늄을 기준으로 한, 염기성 산화물을 형성하는 금속의 농도는 100원자 층 이상인 깊이에서의 당해 농도보다 약 20% 이상 더 높다.

따라서, 또한 본 발명은 산화알루미늄, 염기성 금속 산화물 하나 이상 및 촉매 활성 성분으로서의 원소 주기율표의 백금족 귀금속 하나 이상을 함유하는, 산화알루미늄계 분말상 촉매 재료(여기서, 산화알루미늄과 염기성 금속 산화물은 촉매 활성 성분용 지지 물질로서 작용하는 복합 물질을 형성한다)로서, 비표면적이 80m^2/g 이상이고, 분말 입자 표면에서의, 알루미늄에 대한 염기성 금속 산화물을 형성하는 금속의 SIMS 강도 비가, 분말 입자 표면으로부터 100원자 층 이상의 깊이에서의 당해 SIMS 강도 비보다 20% 이상 더 큼을 특징으로 하는 분말상 촉매 재료를 제공한다.

염기성 산화물, 촉매적으로 활성을 나타내는 귀금속 및 농도의 선택을 결정하는 사항은 위에 언급한 바와 같다. 특히, 촉매 재료의 염기성 산화물의 총 농도는, 촉매 재료의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 35중량%이다.

지지 물질 표면의 염기성 산화물의 농도가 높으면, 입자 표면에서의 하이드록실 그룹의 농도가 증가되고, 이들은 촉매 활성 백금족 금속을 침착시키는 경우, 백금족 금속의 전구체 화합물에 대한 도킹점으로서 사용된다. 표면의 관능화도의 증가는 침착되는 귀금속의 분산도를 매우 증가시키고 또한 표면에 침착된 귀금속 결정체의 고정력을 향상시킴으로써, 고온에서의 유동성 증가로 인해 인접한 결정체들이 응집되는 위험성을 감소시킨다.

본 발명에 따르는 표면에서의 높은 염기성 산화물의 농도는, 실질적으로, 두께가 수 원자 직경인 매우 얇은 가장자리 영역으로 제한된다. 가장자리 영역에서의 원소 농도의 변화는 2차 이온 질량 분석(SIMS)을 사용하여 측정할 수 있다. 분말 표면을 조사하기 위한 2차 이온 질량 분석의 이용은 문헌에 기재되어 있다[참고: "SIMS/XPS Study on the Deactivation and Reactivation of BMFI Catalysts Used in the Vapour-Phase Beckmann Rearrangement" by P. Albers et al., Journal of Catalysis, vol. 176, 1998, 561 to 568].

측정은 다음과 같이 수행한다: 유동성 분말을 질량 분석기의 측정 챔버 속의 샘플 홀더(holder)에 넣고, 이것을 압력 10^{-9} 내지 10^{-8}mbar로 감압시킨다. 이어서, 분말 표면을 5keV 아르곤 이온으로 충돌시키는 동시에 전하를 보충하여, 외부 원자를 층마다 제거 분리한다. 이 과정 동안 발생한 2차 이온을 분석한다. 이들의 서로에 대한 분포는 샘플 표면의 상응하는 원소들의 분포에 상응한다. 실험 값을 표준화하기 위해, 측정한 2차 이온의 강도 대 알루미늄 이온의 강도의 비를 계산한다. 이 과정에 의해 지지 물질 중의 주요 원소에 대한 마모 깊이의 함수로서의 원소 분포가 도면으로 제공된다.

측정 면적, 즉 아르곤 이온으로 충돌시킨 분말 표면은 $4\times4mm^2$이고, 따라서 직경이 겨우 0.1 내지 50㎛인 각각의 분말 입자의 단면적보다 수 배 더 크다. 이러한 측정에 의해, 다수의 분말 입자에 대한 원소의 평균 분포가 제공된다. 이것은 랜덤한 결과는 거의 제외됨을 의미한다.

여기서부터 몇 가지 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

아래의 지지 물질을 사용하거나 제조하여, 본 발명에 따르는 촉매 재료를 사용하는 자동차 배기 가스 촉매를 제조한다.

지지 물질 1:

초기 하소 상태의 BET 비표면적이 $143m^2/g$인, 산화란탄 3중량%로 안정화된 시판 산화알루미늄을 지지 물질 1로서 사용한다.

지지 물질 2:

공극 용적 함침방법을 사용하여 2,000g의 지지 물질 1을 란탄 함량 2.4중량%의 란탄 에틸렌디아민 테트라아세테이트 용액 856g으로 함침시켜 지지 물질 2를 제조한다. 함침 용액의 pH는 5이다. 이어서, 이 방법으로 수득한 분말을 120℃에서 12시간 동안 건조시킨 후, 공기 중 750℃에서 1시간 동안 하소시킨다. 후속적인 함침에 의해 추가의 1중량%의 산화란탄을 지지 물질에 침착시켜 지지 물질 중의 산화란탄의 총 농도를 4중량%로 한다.

지지 물질의 비표면적은 후속적인 함침 공정으로 인해 $143m^2/g$에서 $131m^2/g$으로 감소된다.

지지 물질 3:

공극 용적 함침방법을 사용하여 2,000g의 지지 물질 1을 란탄 함량 16중량%의 질산란탄 용액 856g으로 함침시켜 지지 물질 3을 제조한다. 함침 용액의 pH는 4이다. 이어서, 이 방법으로 수득한 분말을 120℃에서 12시간 동안 건조시킨 후, 공기 중 500℃에서 1시간 동안 하소시킨다.

후속적인 함침에 의해 추가의 7중량%의 산화란탄을 지지 물질에 침착시켜 지지 물질 중의 산화란탄의 총 농도를 10중량%로 한다. 지지 물질의 비표면적은 $143m^2/g$에서 $123m^2/g$으로 감소된다.

위에 기재된 방법을 사용하여 세 가지 지지 물질 중의 란탄 및 알루미늄에 대하여 SIMS 깊이 프로파일을 측정한다. 도 1 내지 3은 아르곤 이온에 의한 샘플 표면의 충돌 시간의 함수로서의 란탄에 대한 SIMS 스펙트럼을 3차원 화상으로 나타낸다. 각각의 스펙트럼은 비 마모 깊이(specific abraded depth)에 상응한다. 이들 화상에서 마지막 스펙트럼은 약 100원자층의 비 마모 깊이에 상응한다.

지지 물질 1의 깊이 프로파일은 란탄 농도가 표면에서 감소되지만 마모 깊이가 증가함에 따라 일정한 농도로 변화함을 나타낸다. 또 한편, 본 발명에 따라 제조된 지지 물질들에 대한 깊이 프로파일은 란탄 농도가 수 원자 층 깊이의 가장자리 영역에서 분명하게 증가하고 마모 깊이가 증가함에 따라 일정한 값으로 감소함을 나타낸다.

표 1은 시험 초기(표면), 중기 및 후기의 세 가지 상이한 마모 깊이에서의 알루미늄에 대해 측정한 SIMS 강도 대 란탄에 대해 측정한 SIMS 강도의 비를 제공한다.

[표 1]

Al/La의 SIMS 강도 비

측정 부위	지지 물질 1	지지 물질 2	지지 물질 3
시험 초기	70.8	63.8	17.9
시험 중기	69.7	101	19.4
시험 후기	75.1	113	24.0

위의 결과가 나타내는 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 지지 물질 2와 3의 경우, Al/La의 SIMS 강도 비가 표면에서 약 100원자 층의 깊이까지 계수 2만큼 변화한다. 따라서, 란탄의 농도는 지지 물질의 입자 표면에서 높다.

지지 물질 1 내지 3을 사용하여 자동차 배기 가스 촉매를 제조하고 이들의 탄화수소 및 일산화탄소의 전환율에 대한 라이트-오프(light-off) 온도를 측정한다. 촉매를 엔진에 인접하게 위치시킨 출발 촉매로서 사용하도록 하며, 이것은 작동 동안 매우 높은 온도에 노출된다. 모든 촉매의 지지체 구조물은 용적이 0.3ℓ이고 셀 밀도가 46.5cm^{-2}인 코르디어라이트(cordierite)로 제조된 벌집 구조물이다.

실시예 1:

120g의 지지 물질 1을 세륨/지르코늄 혼합된 산화물(산화세륨 70중량% 및 산화지르코늄 30중량%로서 초기 하소 상태의 BET 비표면적이 87m^2/g이다)과 혼합하고 공극 용적 함침방법을 사용하여 백금 0.7g과 팔라듐 3.2g으로 함침시킨다. 이어서, 함침시킨 혼합물을 건조시키고 공기 중 500℃에서 하소시킨다.

당해 분말을 물과 함께 교반하여 수성 현탁액을 수득하고 3 내지 5㎛의 입자 크기(d_{50})로 분쇄한다. 침지방법을 사용하여 수성 현탁액 중의 산성 고체를 제공된 지지체 구조물 중 하나에 도포한다. 적재 농도는 벌집 구조물 용적 1ℓ당 촉매 재료 160g이다.

실시예 2:

지지 물질 2를 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 촉매를 제조한다.

실시예 3:

지지 물질 3를 사용한다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 촉매를 제조한다.

적용 실시예:

모든 촉매를 질소 88용적%, 수증기 10용적% 및 산소 2용적%로 이루어진 대기 중 1100℃에서 4시간 동안 시효처리한 후, 엔진의 라이트-오프 온도를 측정한다.

라이트-오프 온도를 2ℓ 석유 엔진에서 측정한다. 이를 위해, 표준 공기 대 연료 비 0.999(1Hz, ±0.5A/F), 1.05(정적 상태) 또는 1.1(정적 상태)에서 촉매를 점점 가열하고 공간 속도를 206000h^{-1}로 한다. 가열공정 동안, 탄화수소 및 일산화탄소의 전환율을 온도의 함수로서 측정한다. 각각의 촉매에 대한 이러한 측정으로부터 각각의 유해 물질의 전환율이 50%가 되는 온도를 측정한다.

측정 결과는 도 4 내지 6에 그래프로 나타내었다. 이들 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따르는 지지 물질을 사용하여 제조한 실시예 2와 실시예 3의 촉매는 비록 후속적인 함침공정에 의해 비표면적이 실시예 1에 사용된 지지 물질의 비표면적보다 작지만, 라이트-오프 온도가 실질적으로 감소됨을 특징으로 한다.

발명의 효과

본 발명에 따라, 비표면적이 크고 촉매 활성 성분의 분산도가 높으며 열안정성이 우수한, 산화알루미늄계 촉매 재료 및 이의 제조방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

도 1은 지지 물질 1에서의 란탄의 2차 이온 질량 분광법(SIMS: secondary ion mass spectrometry) 깊이 프로파일(profile)이다.

도 2는 지지 물질 2에서의 란탄의 SIMS 깊이 프로파일이다.

도 3은 지지 물질 3에서의 란탄의 SIMS 깊이 프로파일이다.

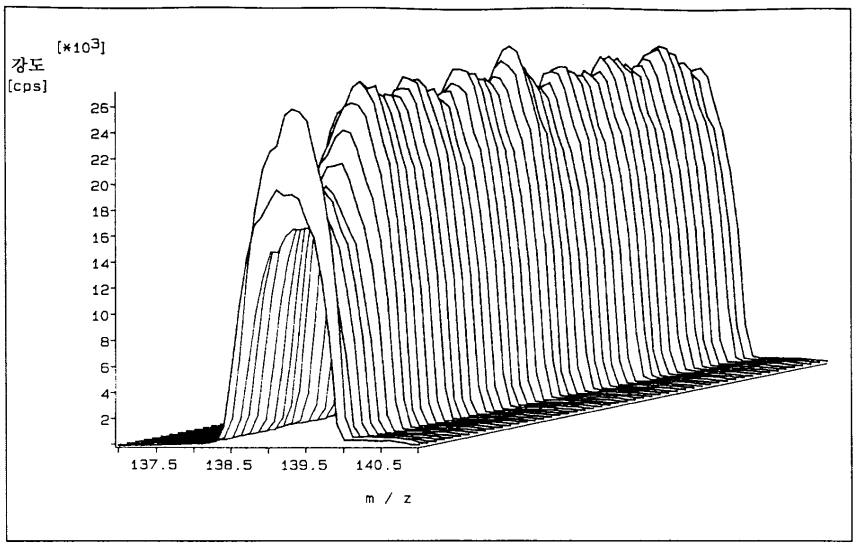
도 4는 표준 공기 대 연료 비가 0.999이고 진동수 1Hz에서의 공기/연료 비(A/F)의 주기적 변화가 ±0.5인 상태(1Hz; ±0.5A/F)에서, 실시예 1 내지 3의 촉매의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 전환율이 50%가 되는 온도를 나타낸다.

도 5는 표준 공기 대 연료 비가 1.05인 상태(정적 상태, A/F를 변화시키지 않음)에서, 실시예 1 내지 3의 촉매의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 전환율이 50%가 되는 온도를 나타낸다.

도 6은 표준 공기 대 연료 비가 1.1인 상태(정적 상태, A/F를 변화시키지 않음)에서, 실시예 1 내지 3의 촉매의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 전환율이 50%가 되는 온도를 나타낸다.

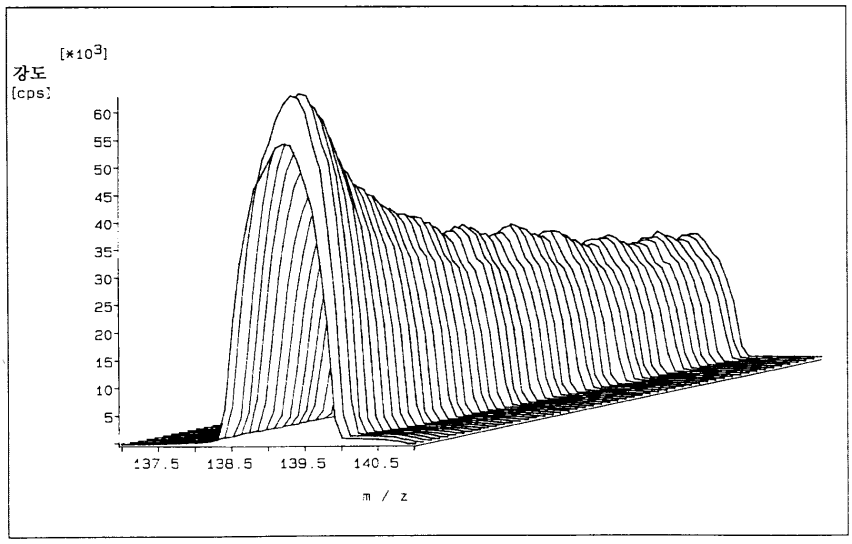
도면

도면1



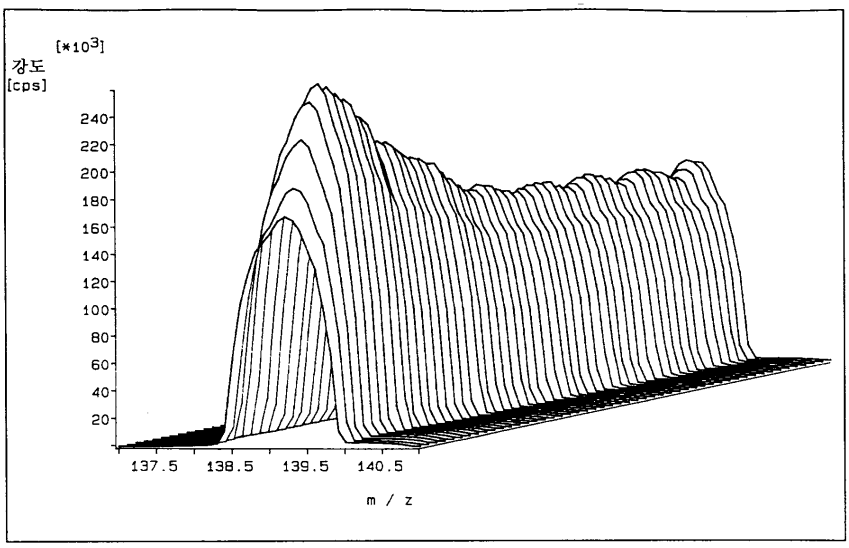
지지 물질 1에서의 란탄의 SIMS 깊이 프로파일

도면2



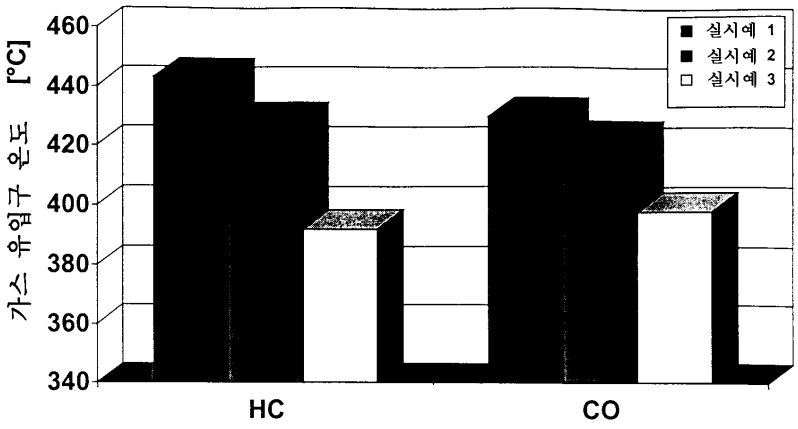
지지 물질 2에서의 란탄의 SIMS 깊이 프로파일

도면3



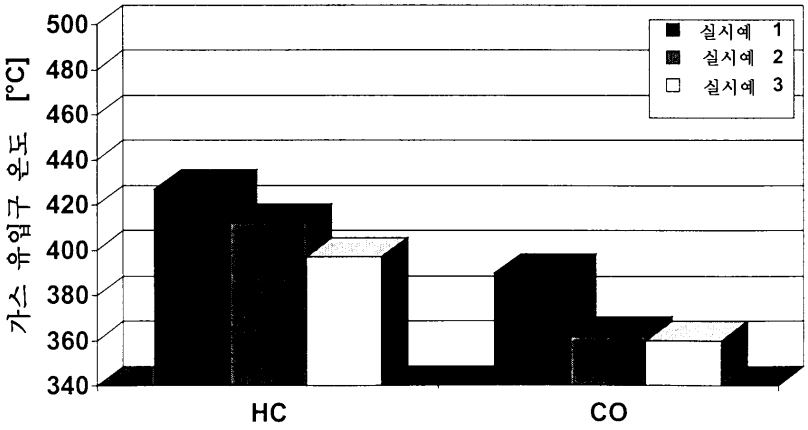
지지 물질 3에서의 란탄의 SIMS 깊이 프로파일

도면4



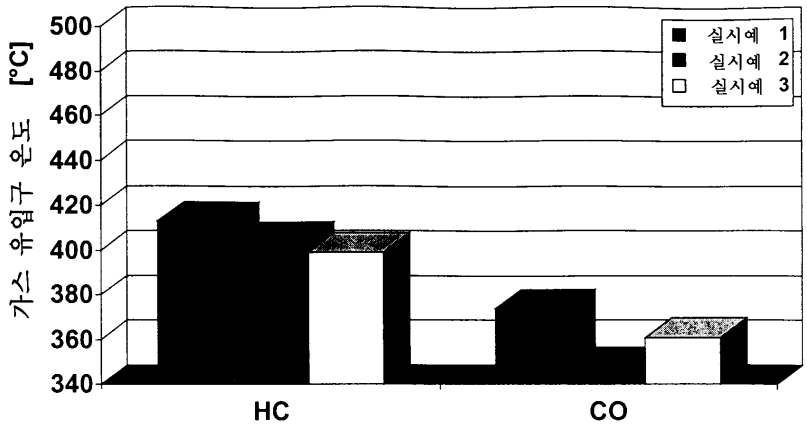
표준 공기 대 연료 비가 0.999이고 진동수 1Hz에서의 공기/연료 비(A/F)의 주기적 변화가 ±0.5인 상태(1Hz; ±0.5A/F)에서, 실시예 1 내지 3의 촉매의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 전환율이 50%가 되는 온도

도면5



표준 공기 대 연료 비가 1.05인 상태(정적 상태, A/F를 변화시키지 않음)에서, 실시예 1 내지 3의 촉매의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 전환율이 50%가 되는 온도

도면6



표준 공기 대 연료 비가 1.1인 상태(정적 상태, A/F를 변화시키지 않음)에서, 실시예 1 내지 3의 촉매의 탄화수소(HC)와 일산화탄소(CO)의 전환율이 50%가 되는 온도