



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0127232
(43) 공개일자 2022년09월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/04 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01) *B01J 23/18* (2006.01)
B01J 23/644 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 21/04 (2013.01)
B01J 21/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7021083
(22) 출원일자(국제) 2020년11월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/083968
(87) 국제공개번호 WO 2021/105510
국제공개일자 2021년06월03일
(30) 우선권주장
19212712.4 2019년11월29일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (71) 출원인
사솔 질머니 게엠베하
독일 함부르크 20537 앙켈만스플랫츠 1
- (72) 발명자
하르메닝 토마스
독일, 48159 뮌스터, 임 뮌스테레스크 8
셰네본 마르코스
독일, 22303 함부르크, 케엠메릴우퍼 20
예거 안-카트린
독일, 25541 브룬스뷔텔, 고르히-포크-슈트라쎈 20
- (74) 대리인
특허법인한얼

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **알루미나 비스무트 촉매 지지체 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 배출 가스 제어에 적용하기 위한 비스무트를 포함하는 알루미나 촉매 지지체의 제조 방법, 본 발명의 방법에 따라 제조된 알루미나 촉매 지지체, 및 개선된 기술적 효과로 이어지는 특정 결정화도 값을 갖고 비스무트를 포함하는 알루미나 비스무트 촉매 지지체를 제공한다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/18 (2013.01)

B01J 23/6447 (2013.01)

B01J 35/002 (2013.01)

B01J 35/1014 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 35/1038 (2013.01)

B01J 35/1042 (2013.01)

B01J 37/0045 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

알루미나 비스무트 촉매 지지체(alumina bismuth catalyst support)의 제조 방법으로서,

- i) 보에마이트(boehmite) 또는 실리카 함유 산화알루미늄을 포함하는 알루미늄 함유 조성물을 제공하는 단계;
- ii) 비스무트 염, 및 질소를 포함한 염기를 포함하고 pH 값이 4 내지 9인 비스무트 수용액을 제공하는 단계;
- iii) 상기 알루미늄 함유 조성물을 상기 비스무트 수용액과 접촉시켜 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하는 단계로서, 여기서 접촉은 다음과 같이 수행되는 단계:
 - 보에마이트를 포함하는 알루미늄 함유 조성물을 포함하는 공정 단계 i)의 경우, 건조 분말 형태 또는 현탁액 형태의 알루미늄 함유 조성물을 비스무트 수용액과 혼합함으로써 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하거나, 또는
 - 실리카 함유 산화알루미늄을 포함하는 알루미늄 함유 조성물을 포함하는 공정 단계 i)의 경우, 건조 분말 형태의 알루미늄 함유 조성물을 비스무트 수용액에 함침시킴으로써 알루미늄 비스무트 중간체를 형성함; 및
- iv) 상기 알루미늄 비스무트 중간체를 하소(calcining)하여 알루미나 비스무트 촉매 지지체를 형성하는 단계를 포함하는,

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 알루미늄 함유 조성물이 적어도 하나의 도펀트(dopant)를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 적어도 하나의 도펀트가 알칼리 토금속, 전이 금속, 희토류 금속 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 Zr 또는 Ti의 산화물 또는 수용성 염을 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 보에마이트를 포함하는 알루미늄 함유 조성물이 실리카를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄 함유 조성물이 실리카를 포함하는 경우, 상기 실리카 함량이, 실리카 및 산화알루미늄, 산화알루미늄 수산화물 및/또는 삼수산화알루미늄의 산화물 질량을 기준으로 하여, 1 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 2 중량% 내지 10 중량% 인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 현탁액이 알루미늄 함유 조성물 및 적어도 물을 바람직하게는 2:98 내지 20:80의 중량비로 포함하는, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄 함유 조성물의 함침이 초기 습윤 함침(incipient wetness impregnation)을 포함하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항, 제5항 및 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 실리카 함유 산화알루미늄 조성물 중 산화알루미늄이 하나 이상의 전이 알루미나, 바람직하게는 γ -알루미나이거나 이를 포함하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항, 제5항, 제6항 및 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 건조 분말 형태 또는 현탁액 형태로 제공된 보에마이트를 포함하는 알루미늄 함유 조성물이 비스무트 수용액과 혼합되는 경우, 알루미늄 비스무트 중간체를 건조, 바람직하게는 분무 건조하여 후에 하소될 건조된 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하는 추가 단계를 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄 비스무트 중간체 또는 건조된 알루미늄 비스무트 중간체가 500℃ 내지 1000℃, 보다 바람직하게는 600℃ 내지 900℃, 보다 더 바람직하게는 500℃ 내지 700℃의 온도에서 적어도 0.5시간, 바람직하게는 0.5 내지 5시간의 기간 동안 하소되는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 질소를 포함하는 염기가 암모니아인, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항의 방법에 따라 수득될 수 있는 알루미늄 비스무트 촉매 지지체.

청구항 13

i) 전이 알루미늄 기반 물질 적어도 80 중량%; 및

ii) 10 아래의 결정화도 값(crystallinity value) C_{Bi}, 바람직하게는 3 미만의 결정화도 값 C_{Bi}를 특징으로 하는 산화비스무트 1 내지 20 중량%를 포함하는

알루미늄 비스무트 촉매 지지체.

청구항 14

제13항에 있어서, 전이 알루미늄 기반 물질이 알루미늄, 바람직하게는 감마, 델타 또는 세타 상의 알루미늄, 및 선택적으로 추가로 실리카 및/또는 도펀트를 포함하는, 알루미늄 비스무트 촉매 지지체.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 특성 중 적어도 하나를 추가로 특징으로 하는 알루미늄 비스무트 촉매 지지체:

a) 50 내지 300 m²/g, 바람직하게는 100 내지 200 m²/g의 BET 비표면적; 및/또는

b) 0.1 내지 1.5 ml/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.0 ml/g의 기공 부피(pore volume).

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 산화비스무트의 균질한 분산물(homogeneous dispersion)을 포함하고, 여기서 산화비스무트는 X-선 무정형 상태로 존재하는, 알루미늄 비스무트 촉매 지지체.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 제1항 내지 제10항의 방법에 따라 수득될 수 있는 알루미늄 비스무트 촉매 지지체.

청구항 18

바람직하게는 백금(Pt) 및/또는 팔라듐(Pd)을 포함하는, 산화 촉매, 특히 차량 배출 가스 제어 적용을 위한, 디젤 산화 촉매를 위한 지지체로서의, 제12항 내지 제17항 중 어느 한 항의 알루미늄 비스무트 촉매 지지체의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배출 가스 제어에 적용하기 위한 알루미나 비스무트 촉매 지지체(alumina bismuth catalyst support)의 제조 방법, 본 발명의 방법에 따라 제조된 알루미나 비스무트 촉매 지지체, 및 특정 특성을 갖는 알루미나 비스무트 촉매 지지체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 배출 가스에서 주요 원 배출 오염 물질은 CO, NOx, 미연소 탄화수소 및 매연 입자이다. 배출 가스 제어에 적용하기 위한 다양한 성분 및 귀금속을 포함하는 촉매 시스템이 당업계에 공지되어 있다. 일반적으로, 알루미나 또는 실리카-알루미나와 같은 고표면적 내화 산화물 상에 담지된 귀금속을 포함하는 소위 디젤 산화 촉매(Diesel Oxidation Catalyst: DOC)는 CO를 CO₂로, 연소되지 않은 탄화수소를 CO₂ 및 물로 전환시킨다. RDE(Real Driving Emissions: 실도로 주행 배출 가스) 및 WLTP(Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure: 세계 조화 경량 차량 테스트 절차)를 포함하여 배기관 배기 가스에 관해 점점 더 엄격해지는 제도와 보다 현실적인 주행 사이클의 도입으로 인해, 이러한 촉매 시스템의 저온 활성은 중요한 개발 분야가 되었다.

[0003] 촉매 또는 촉매 지지체 물질 각각에 활성화 및/또는 안정화 첨가제(예를 들어, 금속 산화물)의 도입은 잘 알려진 접근 방식이다. WO 2017/064498 A1 및 US 7,611,680 B2는 촉매에 Bi₂O₃을 첨가함으로써 CO 및 탄화수소에 대한 저온 전환의 유의한 효과를 개시하고 있다. US 7,611,680에는 비스무트가 현장 환원 공정에 의해 촉진제로서 첨가되는 것이 기재되어 있다. WO 2017/064498 A1에서 비스무트는 지지체 상에 담지된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 선행 기술은 별도의 결정상으로서 Bi₂O₃의 도입을 교시하고 있다. 이는 촉진 첨가제의 낮은 비표면적을 초래하여 활성 귀금속과의 유의한 상호작용을 제한한다.

[0005] 따라서, 본 발명의 목적은 개선된 특성을 갖는 배출 제어 촉매에 적용 가능한 개선된 알루미나 비스무트 지지체 및 그의 신규한 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 발명의 설명

[0007] 본 발명의 제1 측면에 따라, 알루미나 비스무트 촉매 지지체의 제조 방법이 제공되며, 이 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0008] i) a) 보에마이트(boehmite) 또는 b) 실리카 함유 산화알루미늄을 포함하는 알루미늄 함유 조성물을 제공하는 단계;

[0009] ii) 비스무트 염 및 질소, 바람직하게는 암모니아를 포함하는 염기를 포함하고 pH 값이 4 내지 9인 비스무트 수용액을 제공하는 단계;

[0010] iii) 알루미늄 함유 조성물을 비스무트 수용액과 접촉시켜 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하는 단계로서; 여기서 접촉은 다음과 같이 수행되는 단계:

[0011] - 보에마이트를 포함하는 알루미늄 함유 조성물을 포함하는 공정 단계 i)의 경우, 건조 분말 형태 또는 현탁액 형태의 알루미늄 함유 조성물을 비스무트 수용액과 혼합하여 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하거나, 또는

[0012] - 실리카 함유 산화알루미늄을 포함하는 알루미늄 함유 조성물을 포함하는 공정 단계 i)의 경우, 건조 분말 형태의 알루미늄 함유 조성물을 비스무트 수용액에 함침시켜 알루미늄 비스무트 중간체를 형성함; 및

[0013] iv) 알루미늄 비스무트 중간체를 하소(calcining)하여 알루미나 비스무트 촉매 지지체를 형성하는 단계.

[0014] 단계 iii)에서 알루미늄 비스무트 중간체는 단계 i)에서 알루미늄 함유 조성물이 보에마이트를 포함하는 경우에 보에마이트 비스무트 중간체로도 지칭될 수 있다.

[0015] 단계 iii)에서 알루미늄 비스무트 중간체는 단계 i)에서 알루미늄 함유 조성물이 실리카를 포함하는 경우에 실

리카 알루미늄 산화물 비스무트 중간체로도 지칭될 수 있다.

- [0016] 바람직하게는 알루미늄 함유 조성물은 조성물 중의 알루미늄 함유 화합물에 대해서 보에마이트로 이루어지거나 실리카 함유 산화알루미늄으로 이루어진다. 알루미늄 함유 조성물은 예를 들어 (실리카 또는 다른 성분 외에) 하나 이상의 도펀트(dopant)를 추가로 포함할 수 있다.
- [0017] 실리카 함유 산화알루미늄 중의 산화알루미늄은 바람직하게는 전이 알루미늄이거나 이를 포함한다. 실리카 함유 산화알루미늄은 보다 바람직하게는 전이 알루미늄, 실리카 및 하나 이상의 도펀트를 포함한다. 전이 알루미늄은 감마(γ), 델타(δ) 또는 세타(θ) 산화알루미늄 중 하나 이상이고, 바람직하게는 감마 알루미늄이거나 이를 포함한다.
- [0018] 일 실시양태에 따르면, 알루미늄 함유 조성물은 바람직하게는 적어도 50 중량%의 실리카 함유 산화알루미늄을 포함한다.
- [0019] 추가 실시양태에 따르면, 알루미늄 함유 조성물은 바람직하게는 적어도 50 중량%의 보에마이트를 포함한다. 바람직하게는 알루미늄 함유 조성물은 하나 이상의 도펀트와 함께 또는 없이 보에마이트($Al(OH)_3$)를 함유하고, 보다 더 바람직하게는 알루미늄 함유 조성물은 보에마이트, 실리카 및 하나 이상의 도펀트를 포함한다.
- [0020] 실리카가 알루미늄 함유 조성물에 존재하는 경우, SiO_2 함량은 SiO_2 , 산화알루미늄, 산화알루미늄 수산화물 및 삼수산화알루미늄의 총 건조 질량을 기준으로 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다. 바람직하게는, 알루미늄 함유 조성물은 삼수산화알루미늄을 추가로 포함하지 않고, 산화알루미늄 또는 산화알루미늄 수산화물만을 포함한다.
- [0021] 보에마이트는 보에마이트 자체와 유사 보에마이트를 포함한다. 보에마이트는 분자식 $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ 를 갖는 임의의 알루미늄으로 정의될 수 있으며, 여기서 x 는 0 내지 0.5이다. 산화알루미늄 수산화물은 보에마이트와 동일하다. 알루미늄은 산화알루미늄 및/또는 산화알루미늄 수산화물을 의미하는 것으로 이해된다. 산화알루미늄은 Al_2O_3 이다.
- [0022] 도펀트는 알칼리 토금속의 산화물 또는 수용성 염, 전이 금속, 예를 들어 Zr, Ti, 희토류 원소 또는 이들 혼합물의 산화물 또는 수용성 염일 수 있다. 바람직하게는, 이들의 함량은 산화알루미늄, 산화알루미늄 수산화물 및 삼수산화알루미늄의 총 질량을 기준으로 산화물로 계산하였을 때 0 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 5 중량%이다. 전이 금속은 바람직하게는 Mn, Fe, Cu, Nb, Zr, Ti 또는 이들의 혼합물이고, 보다 바람직하게는 Zr, Ti 또는 이들의 혼합물이다. 도펀트는 또한 알칼리 토금속 탄산염, 특히 탄산바륨일 수 있다.
- [0023] 알루미늄 함유 조성물은 건조 분말 형태 또는 알루미늄 현탁액 형태로 제공될 수 있다. 알루미늄 함유 조성물이 알루미늄 현탁액 형태인 경우, 현탁액은 알루미늄 함유 조성물 및 적어도 물을 바람직하게는 2:98 내지 20:80의 중량비로 포함한다. 알루미늄 현탁액은 pH 조절 첨가제, 예를 들어 카복실산 또는 암모니아, 바람직하게는 아세트산과 같은 모노-카복실산을 추가로 포함할 수 있다.
- [0024] 알루미늄 현탁액은 바람직하게는 보에마이트가 Al-알콕사이드의 가수분해에 의해 제조되고, 가장 바람직하게는 열수 노화를 수반하는 보에마이트 현탁액이다. 열수 노화는 100 내지 300°C, 바람직하게는 120 내지 240°C에서 0.5시간 내지 30시간, 바람직하게는 3시간 내지 10시간 동안 수행되고; 이때 시간과 온도는 독립적으로 선택된다.
- [0025] 비스무트 수용액은 바람직하게는 수용성 Bi^{3+} 염, 보다 바람직하게는 Bi 니트레이트 또는 Bi 시트레이트, 가장 바람직하게는 Bi 시트레이트를 포함한다. 이러한 염의 음이온은 바람직하게는 유기산과 같은 유기 화합물이다. 비스무트 수용액의 pH 값은 4 내지 9, 바람직하게는 6 내지 8이다.
- [0026] 접촉은 a) 알루미늄 함유 조성물, 바람직하게는 알루미늄 현탁액을 비스무트 수용액과 혼합하여 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하거나, b) 건조 분말 형태의 알루미늄 함유 조성물을 비스무트 수용액에 함침시켜 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하는 것을 의미한다. 알루미늄 함유 조성물이 실리카 함유 산화알루미늄이거나 이를 포함하는 경우 단계 iii)은 "함침"으로 수행되고, 알루미늄 함유 조성물이 보에마이트이거나 이를 포함하는 경우 단계 iii)은 "혼합"으로 수행된다.
- [0027] 알루미늄 함유 조성물의 함침은 당업계에 공지된 임의의 함침 방법, 바람직하게는 초기 습윤 함침(incipient wetness impregnation)에 의해 수행될 수 있다. 이 방법은 80 내지 100%의 알루미늄 함유 조성물이 비스무트 수

용액에 침지되도록 제공한다. %는 (첨가된 액체의 부피)/(기공 부피(pore volume))의 비율을 의미한다.

[0028] 알루미늄 현탁액이 비스무트 수용액과 혼합되는 경우, 방법은 알루미늄 비스무트 중간체를 건조, 바람직하게는 분무 건조하여 후에 하소될 건조된 알루미늄 비스무트 중간체를 형성하는 추가 단계를 포함할 수 있다.

[0029] 알루미늄 비스무트 중간체 또는 건조된 알루미늄 비스무트 중간체는 500 내지 1000℃, 보다 바람직하게는 600 내지 900℃, 보다 더 바람직하게는 500 내지 700℃의 온도에서 이와 독립적으로 적어도 0.5시간, 바람직하게는 0.5 내지 5시간, 바람직하게는 3시간의 기간 동안 하소된다.

[0030] 본 발명의 제2 측면에 따라, 본 발명의 방법에 따라 제조된 알루미늄 비스무트 촉매 지지체가 제공된다.

[0031] 본 발명의 제3 측면에 따라,

[0032] i) 전이 알루미늄 기반 물질 적어도 80 중량%; 및

[0033] ii) 10 아래의 결정화도 값(crystallinity value) C_{Bi} , 바람직하게는 3 미만의 결정화도 값 C_{Bi} 를 특징으로 하는 산화비스무트 1 내지 20 중량%를 포함하는 알루미늄 비스무트 촉매 지지체가 제공된다.

[0034] 전이 알루미늄 기반 물질은 바람직하게는 산화알루미늄, 실리카 및/또는 도펀트이거나 이를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 전이 알루미늄 기반 물질은 산화알루미늄, 실리카 및 하나 이상의 도펀트를 포함한다.

[0035] 전이 알루미늄 기반 물질은 바람직하게는 감마, 델타 또는 세타 알루미늄 산화물, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0036] 전이 알루미늄 기반 물질은 바람직하게는 적어도 50 중량%의 알루미늄 산화물을 포함한다.

[0037] 실리카가 알루미늄 함유 조성물에 존재하는 경우, SiO_2 함량은 실리카 및 산화알루미늄의 산화물 질량을 기준으로 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 20 중량%이다.

[0038] 도펀트는 알칼리 토금속의 산화물 또는 전이 금속, 예를 들어 Zr, Ti, 희토류 금속(rare-earth metal) 또는 이들 혼합물의 산화물일 수 있다. 바람직하게는 이들의 함량은 산화알루미늄, 실리카 및 도펀트의 총 질량을 기준으로 산화물로 계산하였을 때 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 5 중량%이다. 전이 금속은 바람직하게는 Mn, Fe, Cu, Nb, Zr, Ti 또는 이들의 혼합물이고, 보다 바람직하게는 Zr, Ti 또는 이들의 혼합물이다.

[0039] 알루미늄 비스무트 촉매 지지체는 50 내지 300 m^2/g , 바람직하게는 100 내지 200 m^2/g 의 BET 비표면적을 포함한다. 알루미늄 비스무트 촉매 지지체는 0.1 내지 1.5 ml/g, 바람직하게는 0.5 내지 1.0 ml/g의 기공 부피를 포함한다.

[0040] 본 발명에 따르면 활성상(귀금속)과 촉진제 사이의 향상된 접촉으로 개선된 불균질 촉매가 얻어진다. 이는 지지체 물질 매트릭스에서 촉진제 산화비스무트의 균질한 분산에 의해 귀금속에 의한 촉진제의 우수한 접근성 및 전체 촉매에 걸쳐 균일한 촉진제-귀금속 배열을 유도함으로써 달성된다. 산화비스무트의 실질적인 X-선 무정형 상태는 알루미늄 기반 물질의 매트릭스에서 이러한 균질한 분산을 나타낸다.

[0041] 산화비스무트는 알루미늄 기반 물질의 매트릭스에 균일하게 분산된다. 이론에 구애없이, 본 출원인은 실질적인 X-선 무정형 상태에서 산화비스무트 소결정의 균일한 분산이 복합체의 유의한 특성으로 이어진다고 판단한다. X-선 무정형 상태는 이후 설명되는 바와 같이 결정화도 값으로 기술될 수 있다.

[0042] 본원에서 사용된 결정화도 값은 하기 방법에 따라 결정된다. Cu K 알파 방사선을 사용한 Bi_2O_3 의 X-선 회절(XRD) 패턴은 $2\theta = 28^\circ$ (공간 그룹 P4-21c에서 021 반사) 부근에서 가장 강한 반사를 포함한다. 전이 기반 알루미늄 물질의 XRD 패턴은 $2\theta = 67^\circ$ 부근에서 강한 반사를 포함한다. 이 두 반사의 정규화된 강도 비율(수학식 1 참조)은 전이 알루미늄 기반 물질에 대한 산화비스무트의 결정화도 C_{Bi} 에 대한 척도이다.

[0043] [수학식 1]

$$C_{Bi} = [(I_{28} - I_{24}) / (I_{67} - I_{72})] / m_{Bi}$$

[0044] I_{28} , I_{24} , I_{67} , I_{72} 는 각각

[0045] 상기 수학식에서,

- [0046] I_{28} : 대략 28° 의 반사 강도(Intensity of the reflex around 28°)
- [0047] I_{24} : 대략 24° 의 반사 근처 기준선의 강도
- [0048] I_{67} : 대략 67° 의 반사 강도
- [0049] I_{72} : 대략 72° 의 반사 근처 기준선의 강도
- [0050] m_{Bi} : Bi_2O_3 의 질량/ $(Bi_2O_3$ 의 질량 + 전이 알루미늄 기판 물질의 질량).
- [0051] 균질성은 선택적으로 전이 알루미늄 기판 물질, 산화비스무트 및 알루미늄 비스무트 촉매 지지체의 도메인 크기를 나타내는 EDX(Energy Dispersive X-ray Analysis: 에너지 분산형 X-선 분석) 원소 매핑과 함께 주사 전자 현미경(scanning-electron-microscope: SEM) 단면 이미징에 의해 측정된다.
- [0052] 표면적과 기공 부피는 액체 질소의 온도에서 Quantachrome제인 Quadrasorb 등의 전형적인 부피 측정 장치를 사용하여 N_2 물리흡착으로 측정된다. 표면적은 BET 이론(DIN ISO 9277)을 사용하여 결정되고, 반면에 기공 부피는 DIN 66131에 따라 결정된다. 기공 반경 범위는 18 내지 1000 Å이다.
- [0053] 본 발명의 제4 측면에 따라, 차량 배출 가스 제어에 적용하기 위한, 바람직하게는 백금(Pt) 및/또는 팔라듐(Pd)을 포함하는 산화 촉매, 특히 디젤 산화 촉매용 지지체로서의 전술한 바와 같은 알루미늄 비스무트 촉매 지지체의 용도가 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0054] 이제 본 발명이 다음의 비제한적인 실시예 및 도면을 참조하여 설명될 것이다:
- 도 1은 실시예 1 및 실시예 2에서 수득한 조성물의 분말 XRD를 비교예 1 내지 3과 비교하여 나타낸 것으로 Bi_2O_3 의 결정화도 차이를 보여준다;
- 도 2는 Bi_2O_3 의 시뮬레이션된 XRD 패턴과 함께, 실시예 3에서 수득한 조성물의 분말 XRD를 비교예 4와 비교하여 나타낸 것으로 Bi_2O_3 의 결정화도 차이를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0055] **실시예**
- [0056] 실시예 1(보에마이트 및 실리카를 포함하는 알루미늄 함유 조성물)
- [0057] 3 중량%의 Bi_2O_3 를 갖는 산화비스무트 도핑된 실리카-알루미나를 본 발명에 따라 제조하였다.
- [0058] 1.7 kg의 H_2O 에 516 g의 Bi-시트레이트를 첨가하여 Bi-시트레이트 용액을 제조하였다. 190 g의 25 중량% NH_3 용액을 첨가하여 pH 7의 맑은 용액을 얻었다. Bi-시트레이트 용액을 산화물(SIRAL 5)로 계산하여 95:5 중량비로 보에마이트 및 실리카를 함유하는 알루미늄 현탁액에 첨가하였다. 혼합물을 분무 건조시키고 $950^\circ C$ 에서 3시간 동안 하소시켰다.
- [0059] 실시예 2(실리카 함유 산화알루미늄을 포함하는 알루미늄 함유 조성물)
- [0060] 3 중량%의 Bi_2O_3 를 갖는 산화비스무트 도핑된 실리카-알루미나를 본 발명에 따라 제조하였다.
- [0061] 148 g의 H_2O 에 12.2 g의 Bi-시트레이트를 첨가하여 Bi-시트레이트 용액을 제조하였다. 4.1 g의 25 중량% NH_3 용액을 첨가하여 pH 7의 맑은 용액을 얻었다. Bi-시트레이트 용액을 5 중량% SiO_2 (건조 분말 형태)를 함유하는 실리카-알루미나, SIRALOX 5 234 g에 초기 습윤 함침으로 함침시켰다. 생성물을 $550^\circ C$ 에서 3시간 동안 하소시켰다.
- [0062] 비교예 1
- [0063] 3 중량%의 Bi_2O_3 를 갖는 산화비스무트 도핑된 실리카-알루미나를 US 7,611,680 B2의 실시예 2에 따라 제조하였다.

- [0064] pH 값이 2.8인 7.7 g의 물 중 Bi-시트레이트 1 g 용액을 제조하였다. 이 용액을 5 중량% SiO₂를 함유하는 실리카-알루미나, SIRAL 5 19.7 g과 15분 동안 철저히 혼합하여 120℃에서 건조시키고, 미세 분말로 분쇄한 후, 500℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- [0065] 비교예 2
- [0066] 4 중량%의 Bi₂O₃를 갖는 산화비스무트로 도핑된 란탄 도핑 알루미나를 US 7,611,680 B2의 실시예 3에 따라 제조하였다.
- [0067] La 도핑된 알루미나 2 g에 4 ml H₂O 및 1 ml 빙초산 중 0.111 g의 Bi-아세테이트 용액을 첨가하였다. 생성된 페이스트를 실온에서 60분 동안 기계적으로 혼합하고, 130℃에서 2.5시간 동안 건조시킨 후, 미세 분말로 분쇄하고, 500℃에서 1시간 동안 하소시켰다. 물질은 3 중량%의 La₂O₃를 함유하였다.
- [0068] 비교예 3
- [0069] 3 중량%의 Bi₂O₃를 갖는 산화비스무트 도핑된 실리카-알루미나를 WO 2017/064498의 실시예 3에 따라 제조하였다.
- [0070] 5 중량%의 SiO₂를 함유하는 실리카-알루미나 40 g의 수성 현탁액을 19 μm의 d90으로 습식 밀링하였다. 이어, 물은 질산 중의 비스무트-니트레이트 2.1 g의 용액을 첨가하였다. 혼합물을 분무 건조하고, 500℃에서 하소시켰다.
- [0071] 실시예 3(실리카 함유 산화알루미늄을 포함하는 알루미늄 함유 조성물)
- [0072] 16.1 g의 H₂O에 3.7 g의 Bi-시트레이트를 첨가하여 Bi-시트레이트 용액을 제조하였다. 25 중량% NH₃ 용액 1.2 g을 첨가하여 pH 7의 맑은 용액을 얻었다.
- [0073] Bi-시트레이트 용액을 5 중량% SiO₂를 함유하는 실리카-알루미나, SIRALOX 5의 건조 분말 18 g에 함침시켰다. 생성물을 550℃에서 3시간 동안 하소시켰다.
- [0074] 비교예 4
- [0075] 10 중량%의 Bi₂O₃를 갖는 산화비스무트 도핑된 실리카-알루미나를 WO 2017/064498의 실시예 15에 따라 제조하였다.
- [0076] 3.88 g의 Bi-니트레이트 5 수화물을 2M 질산에 용해시키고, 5 중량%의 SiO₂를 함유하는 실리카-알루미나 18 g에 함침시켰다. 생성물을 105℃에서 건조시키고 500℃에서 하소시켰다.
- [0077] 결과가 도 1 및 2 및 표 1에 요약되어 있다. 본 발명에 따라 제조된 조성물은 선행 기술에 따라 제조된 조성물과 비교하여 Bi₂O₃에 대해 실질적으로 더 작은 결정화도 값을 특징으로 한다.

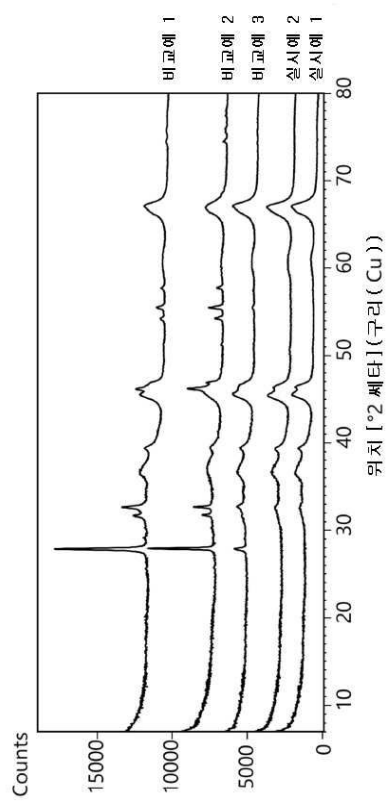
표 1

[0078]

실시예	mBi ₂ O ₃ (중량%)	Bi ₂ O ₃ 결정화도 값 C _{Bi}
실시예 1	3	1
실시예 2	3	1
비교예 1	3	130
비교예 2	4	108
비교예 3	3	18
실시예 3	10	2
비교예 4	10	14

도면

도면1



도면2

