

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B01J 23/44	(11) 공개번호 특 1999-0077649	(43) 공개일자 1999년 10월 25일
(21) 출원번호	10-1999-0007403	
(22) 출원일자	1999년 03월 06일	
(30) 우선권주장	98-56530 1998년 03월 09일 일본(JP)	
	98-215343 1998년 07월 30일 일본(JP)	
	98-224151 1998년 08월 07일 일본(JP)	
(71) 출원인	닛산 지도우샤 가부시키키가이샤 하나와 요시카즈	
(72) 발명자	일본 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라초 2반지 스가, 가쓰오	
(74) 대리인	일본 221-0023 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라초 2반지 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤내 나카무라, 마사노리 일본 221-0023 가나가와켄 요코하마시 가나가와구 다카라초 2반지 닛산 지도우샤 가부시키키가이샤내 주성민, 장수길	

**심사청구 : 있음**

**(54) 산소과잉배기가스의정화장치**

**요약**

본 발명은 배기 가스를 정화하기 위한 장치(촉매 전환기)에 관한 것이다. 이 장치는 배기 가스 중의 NO<sub>x</sub>를 정화하기 위한 제1 촉매를 갖는다. 이 제1 촉매는 제1 및 제2 분말을 함유한다. 제1 분말은 다공성 담체 및 다공성 담체 상에 담지된 귀금속 1종 이상을 갖는다. 귀금속 1종 이상은 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된다. 제2 분말은 화학식 (Ln<sub>1-α</sub>A<sub>α</sub>)<sub>1-β</sub>BO<sub>δ</sub>(여기서, α는 0 초과 1 미만의 수이고, β는 0 초과 1 미만의 수이며, δ는 0을 초과하는 수이고, Ln은 La, Ce, Nd 및 Sm으로부터 선택된 1종 이상의 제1 원소이고, A는 Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K 및 Cs로부터 선택된 1종 이상의 제2 원소이고, B는 Fe, Co, Ni 및 Mn으로부터 선택된 1종 이상의 제3 원소이다)으로 표시되는 제1 복합산화물을 갖는다. 이 장치는 산소 풍부 배기 가스 중에 함유되어 있는 NO<sub>x</sub>의 정화능이 개선되었다.

**대표도**

**도 1**

**색인어**

배기 가스, 정화 장치, 다공성 담체, 촉매, 정화능, 희박 연소 엔진

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 바람직한 제2 실시태양에 따른 배기 가스를 정화하기 위한 장치가 장착된 엔진을 보여주는 개략도이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 자동차 및 보일러의 내연 엔진에서 나오는 배기 가스 중에 함유되어 있는 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO) 및 질소산화물(NO<sub>x</sub>)을 정화하기 위한 장치(촉매 전환기)에 관한 것이다. 본 발명은 구체적으로는 산소가 풍부한 배기 가스 중에 함유되어 있는 NO<sub>x</sub>를 제거함으로써 산소가 풍부한 배기 가스를 정화

할 수 있는 촉매에 관한 것이다.

최근 수년 동안에, 지구 온난화 문제 및 석유 자원의 고갈 가능성의 면에서 저연료 소비 자동차가 크게 요구되어 왔다. 구체적으로는, 가솔린 엔진 자동차 분야에서 희박 연소(lean-burn) 자동차가 강하게 요구되어 왔다. 이 희박 연소 자동차는 산소가 풍부한 공기 대 연료 혼합물을 연소시켜 보다 낮은 연료 소비에 대한 요구를 충족시키기 위하여, 통상의 운전시에 가능한 한 큰 공연비(A/F)를 갖는 연료 희박 위치에서 구동된다. 일본 특허 출원 공개 제97-184441호에는 연료 희박 위치에서 구동될 수 있는 내연 엔진의 공연비 조절 장치가 설명되어 있다. 산소 풍부(연료 희박) 공기 대 연료 혼합물의 경우, 연소 후의 배기 가스의 산소 함량이 높아진다. 이 배기 가스를 종래의 3원 촉매를 통해 흘려보낼 경우, 산화 작용은 보다 활발해지고 환원 작용은 불활성이 된다. 이러한 관점에서, 연료희박 위치에서, 즉 산소가 풍부한 배기 가스 중에서도 NO<sub>x</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시킴으로써 NO<sub>x</sub>를 충분히 제거시킬 수 있는 촉매를 제공하는 것이 요망되어 왔다. 일본 특허 출원 공개 제93-168860호에는 백금 및 란탄이 다공성 담체 상에 담지되어 있는 촉매가 설명되어 있다.

연료 및(또는) 윤활유 중에 황이 함유되어 있는 경우, 이 황은 황산화물의 형태로 배기 가스 내로 배출될 수 있다. 이 황산화물은 NO<sub>x</sub>를 제거할 수 있는 상기한 촉매의 NO<sub>x</sub> 정화능을 감소시킬 수 있다. 따라서, 황에 의해 유발되는 상기한 NO<sub>x</sub> 정화능의 감소를 억제시킬 수 있는 촉매를 제공하는 것이 바람직하다. 일본 특허 출원 공개 제94-58138호의 대응 출원인 미국 특허 제5,472,673호에는 황 포획 장치를 갖는 배기 가스 정화 장치가 설명되어 있다.

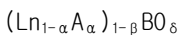
**발명이 이루고자하는 기술적 과제**

본 발명의 목적은 산소 풍부 배기 가스 중에 함유되어 있는 NO<sub>x</sub>의 정화능이 개선된 배기 가스 정화 장치를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

본 발명에 따라, 배기 가스 정화 장치가 제공된다. 이 장치는 배기 가스의 NO<sub>x</sub>를 정화시키는 제1 촉매를 포함한다. 이 제1 촉매는 제1 및 제2 분말을 포함한다. 제1 분말은 다공성 담체 및 다공성 담체 상에 담지된 1종 이상의 귀금속을 포함한다. 1종 이상의 귀금속은 백금, 팔라듐 및 로듐으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 제2 분말은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 복합산화물을 포함한다.

**화학식 1**



상기 식 중, α는 0 초과 1 미만의 수이고, β는 0 초과 1 미만의 수이며, δ는 0을 초과하는 수이고, Ln은 La, Ce, Nd 및 Sm으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 제1 원소이고, A는 Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K 및 Cs로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 제2 원소이고, B는 Fe, Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 제3 원소이다.

본 발명의 바람직한 제1 실시태양에 따른 배기 가스 정화 장치(촉매 전환기)를 아래에서 상세하게 설명하고자 한다. 이 장치는 간략화를 위해 '제1 장치'로도 명명할 것이다. 사실상, 바람직한 제1 실시태양에 따르면, 제1 장치는 단지 상기한 본 발명의 제1 촉매만으로 구성되므로 제1 장치 및 제1 촉매는 서로 등가물이다.

상기한 바와 같이, 제1 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 및 로듐(Rh)으로부터 선택된 1종 이상의 귀금속 및 다공성 담체를 함유하는 제1 분말을 함유한다. 1종 이상의 귀금속으로서 Pd만을 사용하거나 또는 Pd와 Rh의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이로써 제1 촉매는 1종 이상의 귀금속과 제2 분말의 상기한 제1 복합산화물의 상호작용으로 인하여 NO<sub>x</sub> 흡수능이 개선된다. 제1 촉매의 3원 촉매로서의 능력 및 NO<sub>x</sub> 흡수능이 충분하게 되는 한, 1종 이상의 귀금속의 양은 특별히 제한되지 않는다. 1종 이상의 귀금속의 양은 바람직하게는 제1 촉매 1 리터 당 0.1 내지 10 g이다. 0.1 g 미만이면 제1 촉매가 3원 촉매로서의 능력이 불충분해질 수 있다. 10 g을 초과하는 경우에는 추가의 상당히 유리한 효과들을 얻지 못할 수 있다. 이하에서 명료하게 되는 바와 같이, 제1 촉매는 임의적으로는 제1 및 제2 분말을 함유하는 촉매 코팅을 지지하기 위한 지지체를 포함한다. 지지체의 총 겉보기 부피는 제1 촉매의 값과 거의 동일하다. 따라서, 지지체 및 제1 촉매는 겉보기 부피의 면에서 서로 교환가능하다.

1종 이상의 귀금속의 적어도 일부분은 바람직하게는 다공성 담체, 바람직하게는 알루미늄 상에 담지된다. 상기 알루미늄은 높은 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 50 내지 300 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 활성 알루미늄을 사용하는 것이 바람직하다. 알루미늄의 내열성을 개선시키기 위하여, 다공성 담체인 알루미늄에 첨가제, 예를 들면 희토류 원소(예를 들면, 세륨 및 란탄) 및 지르코늄을 첨가하는 것은 선택적이다. 추가로, 소위 화학량론 조건 하에서 제1 촉매의 3원 촉매로서의 능력을 개선시키기 위하여, 종래적으로 3원 촉매에 사용되어 온 첨가제를 제1 촉매에 첨가하는 것도 선택적이다. 상기한 첨가제의 예는 세리아, 바륨 및 지르코니아이다. 사실상, 세리아는 산소를 저장하는 기능을 갖는다. 바륨은 탄화수소(HC)의 귀금속에서의 부착에 의해 야기되는 귀금속의 열화를 감소시키는 기능을 갖는다. 지르코니아는 로듐의 내열성 개선에 기여한다.

화학식 1에 나타난 바와 같이, 제2 분말의 제1 복합산화물은 (1) La, Ce, Nd 및 Sm의 희토류 원소로부터 선택된 1종 이상의 제1 원소, (2) K, Na 및 Cs의 알칼리 금속 및 Mg, Ca, Sr 및 Ba의 알칼리 토금속으로부터 선택된 1종 이상의 제2 원소, 및 (3) Fe, Co, Ni 및 Mn의 전이 금속으로부터 선택된 1종 이상의

제3 원소를 함유한다. 화학식 1에 나타난 바와 같은 A 위치 결정성 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 제1 복합산화물은 산소 결정성이다. 이러한 산소 결정 때문에, NO<sub>x</sub>는 연료 희박 조건 하에서 제1 복합산화물 상에 용이하게 흡수될 수 있다. 이것은 제1 촉매의 NO<sub>x</sub> 정화능의 개선에 기여한다. 일반적으로, 종래의 페로브스카이트형의 복합산화물은 촉매 중에 함유되어 있는 알루미늄과 고상 반응으로서 반응하려는 경향이 있다. 이 반응은 종래의 페로브스카이트형의 복합산화물의 촉매 활성을 불활성화시킬 수 있다. 이러한 불활성화를 방지하기 위하여, 알루미늄을 종래의 페로브스카이트형의 복합산화물과 접촉시키기 전에 알루미늄을 예를 들면 란탄으로 코팅시킬 수 있다. 별법으로는, 알루미늄을 종래의 페로브스카이트형의 복합산화물과 덜 반응성인 다른 원소, 예를 들면 지르코니아로 치환시킬 수 있다. 이러한 종래의 페로브스카이트형의 복합산화물과는 대조적으로 본 발명에 따른 제1 복합산화물은 A부위 결정성 페로브스카이트 구조를 갖는다. 이 때문에 제1 촉매 중에 함유되어 있는 다른 산화물(예를 들면, 알루미늄)과 제1 복합산화물의 고상 반응을 막을 수 있게 된다. 따라서, 제1 복합산화물의 열 안정성이 개선된다. 그러므로, 제1 복합산화물은 고온의 배기 가스가 제1 촉매를 통과한 후에도 계속해서 높은 NO<sub>x</sub> 흡수능을 갖는다. 따라서, 제1 촉매는 그 후에도 NO<sub>x</sub> 정화능이 높게 된다.

상기한 바와 같이, 화학식 1의 α는 0 초과 1 미만이다. 구체적으로는, α는 바람직하게는 0.2 이상이다. 화학식 1의 β는 0 초과 1 미만인 것이 바람직하다. β가 1 이상인 경우, 제1 이중 결정은 단일상 페로브스카이트 구조를 갖지 않는다. 상기한 바와 같이, 화학식 1의 δ는 0을 초과하고, 바람직하게는 약 4 미만이다. 본 발명에서 제1 복합산화물은 A원소의 일부분이 화학식 1에 나타난 바와 같이 원소 Ln으로 치환되었기 때문에 연료 희박 조건 하에서 NO<sub>x</sub>를 흡수할 수 있는 능력을 갖는다. 이와 관련하여, 배기 가스의 NO<sub>x</sub>(예를 들면, NO)가 제1 복합산화물 상에서 NO<sub>2</sub>로 산화된 다음, 이 NO<sub>2</sub>가 니트레이트기 또는 유사한 기의 형태로, 제1 복합산화물의 Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K 및 Cs로부터 선택된 1종 이상의 제2 원소에 근접한 위치로 흡수되는 것으로 여겨진다. 달리 말하면, 본 발명에서는 제1 복합산화물이 NO<sub>2</sub>와 쉽게 반응하여 니트레이트를 형성하는 1종 이상의 제2 원소를 함유하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 제1 복합산화물이 NO<sub>x</sub>를 NO<sub>2</sub>로 산화시킬 수 있는 Fe, Co, Ni 및 Mn의 전이금속으로부터 선택된 1종 이상의 제3 원소를 추가로 함유하는 것도 역시 중요하다. 본 발명에서는 화학식 1로 표시되는 제1 복합산화물 중의 일부분이 예를 들면 원소 Ln의 산화물, 원소 'A'의 산화물 및 원소 B의 산화물(여기서, Ln, A 및 B는 화학식 1에서 정의한 바와 같음)의 혼합물로 치환될 수 있다. 이 경우에도 역시 제1 복합산화물의 바람직한 기능이 얻어질 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 제1 복합산화물의 기능을 최대화시키기 위해서는, 제1 복합산화물의 상기한 부분적인 치환을 행하지 않는 것이 바람직하다. 고온의 배기 가스가 제1 촉매를 통과한 후에 조차도, 제1 복합산화물은 제1 복합산화물의 구성 원소(Ln, A 및 B)의 산화물로 분해되지 않고서 그대로 존재한다. 복합산화물의 존재는 X선 회절 분석에 의해 확인할 수 있다. 제1 복합산화물은 불순물이 제1 복합산화물의 기능을 방해하지 않는 한 소량의 불순물을 함유할 수 있다. 사실상, 바륨은 소량의 스트론튬을 함유할 수 있고, 란탄은 소량의 세륨, 네오디뮴 및(또는) 사마륨을 함유할 수 있다. 달리 말하면, 원료(즉, 원소 Ln, A 및 B의 염)는 이러한 불순물 소량을 함유할 수 있다.

제1 복합산화물의 양은 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 제1 촉매 1 리터 당 20 내지 100 g이다. 본 발명에서는, 제1 분말의 1종 이상의 귀금속이 제1 촉매 중에서 제2 분말의 제1 복합산화물과 공존한다. 이러한 공존 때문에, 제1 촉매는 예상밖으로 NO<sub>x</sub> 정화능이 개선된다. 달리 말하면, 제1 복합산화물은 연료 희박 조건 하에서 NO<sub>x</sub>를 흡수한다. 이어서, 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서, 흡수된 NO<sub>x</sub>가 제1 복합산화물로부터 방출된 다음, 1종 이상의 귀금속 존재하에 N<sub>2</sub>로 환원 또는 정화된다.

본 발명에서, 제1 및 제2 분말 각각이 4 μm 이하의 평균 또는 중간 입경을 갖는다. 이 때문에, 제1 촉매는 NO<sub>x</sub> 흡수능이 개선된다. 이러한 개선은 제1 촉매를 통과하는 배기 가스의 유속이 더 느려질 경우 더 커지게 된다. 사실상, 평균 또는 중간 입경은 보다 바람직하게는 2 내지 4 μm이다. 제1 또는 제2 분말의 평균 입경은 그의 중간 입경과 실질적으로 동일하다. 따라서, 비록 용어 '평균 입경'이 특허 청구의 범위에서 용어 '중간 입경' 대신에 사용되지만, 각각 4 μm 이하의 중간 입경을 갖는 제1 및 제2 분말도 물론 본 발명의 영역 내에 포함된다. 본 발명에 사용된 분말의 평균 또는 중간 입경은 레이저 회절형 입경 분포 측정기를 사용하여 결정될 수 있다.

저온 상태 및 환원(산소 결핍) 상태 하에서 제1 촉매의 촉매 활성을 개선시키기 위하여, 제1 촉매가 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로부터 선택된 1종 이상의 제4 원소를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 1종 이상의 제4 원소는 리튬, 나트륨, 칼륨, 세륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨으로부터 선택될 수 있다. 그의 함량은 바람직하게는 제1 촉매 1리터 당 1 내지 40 g이다. 1 g 미만인 경우, HC 부착에 의해 야기되는 제1 촉매의 열화 및 팔라듐의 소결을 억제하기 어려울 수 있다. 40 g을 초과하는 경우에는 추가의 유리한 효과(들)를 얻기가 불가능할 수 있다. 1종 이상의 제4 원소는 제1 및 제2 분말 각각의 평균 또는 중간 입경을 상기한 바와 같이, 4 μm 이하로 조절함으로써 제1 촉매의 분산성을 개선시킬 수 있다. 1종 이상의 제4 원소의 원료는 하기의 실시예 1-7 내지 1-8에 나타난 바와 같이, 제1 및 제2 분말로 이루어진 촉매 코팅을 갖는 코팅된 지지체로 함침됨으로써 담지될 수 있다. 이어서, 얻어진 코팅된 지지체를 건조시킨 다음 공기 중에서 및(또는) 공기 흐름 하에서 200 내지 600 °C의 온도에서 소성시킬 수 있다. 이러한 소성에 의해 1종 이상의 제4 원소는 산화물 형태를 취한다. 1종 이상의 제4 원소의 산화물은 제1 촉매의 다른 원소와 용이하게 반응하지 않기 때문에 용이하게 복합산화물로 되지 않는다. 소성 온도가 200 °C 미만일 경우, 1종 이상의 제4 원소의 산화물을 형성하기 어려울 수 있다. 600 °C를 초과하는 경우, 1종 이상의 제4 원소의 원료(염)가 급속하게 분해될 수 있다. 이 때문에 지지체가 파괴될 수 있다. 1종 이상의 제4 원소의 원료는 바람직하게는 산화물, 아세트산염, 수산화물, 질산염 및 탄산염과 같은 수용성 형태를 취한다. 이로써, 1종 이상의 제4 원소를 예를 들면 팔라듐에 근접한 위치로 잘 분산시킬 수 있게 된다. 알칼리 금속 및 알칼리 토금속의 혼합물이 1종 이상의 제4 원소로 사용될 경우, 알칼리 금속 화합물 및 알칼리 토금속 화합물을 동시에 또는 별도로 상기한 코팅된 지지체

에 담지할 수 있다.

제1 복합산화물의 제조 방법은 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 방법은 (a) 제1 복합산화물이 원하는 화학 조성을 갖도록 조절하는 양만큼의 화학식 1의 모든 원소들 Ln, A 및 B의 염(예를 들면, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 시트르산염 및 염산염)들을 함께 혼합하는 단계, (b) 생성된 혼합물을 예비 소성시킨 후 분쇄시키는 단계, 및 (c) 분쇄된 혼합물을 제1 복합산화물로 소성시키는 단계를 포함할 수 있다. 다른 식으로는, 이 방법은 (a) 제1 복합산화물이 원하는 화학 조성을 갖도록 조절하는 양만큼의 모든 원소들 Ln, A 및 B의 염들을 함께 혼합하는 단계, (b) 생성된 혼합물을 물 중에 용해시키는 단계, (c) 임의적으로 생성된 수용액에 알칼리 용액(예를 들면,  $\text{NH}_4\text{OH}$  및  $\text{NH}_3\text{OH}$ )을 적가하여 침전물을 생성시키는 단계, 및 (d) 침전물을 건조시킨 후 이것을 소성시켜 제1 복합산화물을 얻는 단계를 포함할 수 있다. 상기한 방법들 중의 하나를 사용하여 원소 Ln, A 및 B의 적어도 일부분이 화학식 1로 표시되는 제1 복합산화물의 형태를 취하게 할 수 있다.

제1 분말의 제조에서 다공성 담체 상에 1종 이상의 귀금속을 첨가시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 다공성 담체 상에서의 1종 이상의 귀금속의 분포가 실질적으로 한쪽으로 기울게 되지 않는 한, 증발을 통한 건조, 침착, 함침 및 이온교환과 같은 종래의 방법들 중의 하나일 수 있다. 사실상, 알루미늄이나 다공성 담체로 사용되는 경우 함침법을 택하는 것이 바람직하다. 1종 이상의 귀금속의 원료는 무기산, 탄산염, 암모늄염, 유기산의 염, 할로겐화물, 산화물, 나트륨염, 암모니아착염 및 이들의 혼합물의 형태를 취할 수 있다. 특히, 제1 분말 1종 이상의 귀금속의 촉매 활성의 개선의 면에서, 원료를 수용성 염 형태로 사용하는 것이 바람직하다. 이온교환 및 함침의 경우, 1종 이상의 귀금속을 용액 중에 용해시킬 수 있다. 이 경우, 여기에 임의적으로 산 또는 염기를 첨가하여 용액의 pH를 조절할 수도 있다. pH를 조절함으로써, 1종 이상의 귀금속을 다공성 담체 상에서의 분산성이 보다 높아 지도록 만들 수도 있다.

제1 촉매는 (a) 제1 및 제2 분말을 함유하는 수성 슬러리를 제조하는 단계, (b) 상기 수성 슬러리를 제1 촉매의 지지체 상에 도포하여 상기 지지체 상에 상기 제1 촉매의 촉매 코팅 전구체를 형성시키는 단계, 및 (c) 상기 전구체를 소성시켜 촉매 코팅을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 사실상, 소성은 바람직하게는 400 내지 900 °C의 온도에서 행해진다. 수성 슬러리의 도포전에, 수성 슬러리를 바람직하게는 습식 분쇄하여 제1 및 제2 분말 각각이 4  $\mu\text{m}$  이하의 평균 또는 중간 입경을 갖도록 조절한다. 습식 분쇄를 행하기 위한 장치는 특별히 제한되지 않는다. 사실상, 시판되는 볼(ball)형 진동 밀을 사용할 수 있다. 밀의 볼 직경, 습식 분쇄를 행하는 기간, 진폭 및 진동수를 조절함으로써 제1 및 제2 분말의 바람직한 입경이 얻어질 수 있다. 제1 촉매의 지지체는 특별히 제한되지 않고 종래의 것들로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 임의적으로 세라믹(예를 들면, 코오디에라이트) 또는 금속 물질(예를 들면, 페라이트 지지체 스텐레스 강)로 이루어진 내열성 단일암체(벌집형) 지지체를 사용할 수 있다. 별법으로는, 임의적으로 제1 및 제2 분말의 혼합물을 지지체를 사용하지 않고서 벌집형으로 성형한다. 달리 말하면, 제1 및 제2 분말로 제조된 벌집형을 제1 촉매로 사용할 수 있다.

본 발명의 바람직한 제2 실시태양에 따른 배기 가스 정화 장치(촉매 전환기)를 아래에서 보다 상세하게 설명하고자 한다. 이 장치를 간략하게 '제2 장치'로 명명할 것이다. 사실상, 도면에 나타난 바와 같이 바람직한 제2 실시태양에 따르면, 제2 장치(10)는 상기한 제1 촉매(12) 및 배기 가스의 통로(16)에서 제1 촉매(12)의 상류에 배치된 제2 촉매(14)를 포함한다. 따라서, 바람직한 제1 실시태양의 제1 촉매에 대한 상기한 설명을 여기서 반복하지 않는다.

제2 촉매(즉, 상류 촉매)는 연료 희박 조건 하에서 배기 가스의 황산화물을 흡수할 수 있고, 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 이들로부터 황산화물을 유리 또는 방출시킬 수 있는 1종 이상의 특별한 성분을 포함한다. 따라서, 황산화물이 실질적으로 없는 배기 가스는 연료 희박 조건 하에서 제1 촉매(즉, 하류 촉매)를 통해 흐르게 된다. 그러므로, 연료 희박 조건 하에서, 하류의  $\text{NO}_x$  흡수 촉매(즉, 제1 촉매)는 황산화물에 의해 야기되는  $\text{NO}_x$  흡수 환원을 갖지 않고서 단지  $\text{NO}_x$ 만을 효과적으로 흡수할 수 있다. 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서, 흡수된 황산화물은 제2 촉매로부터 유리되고, 동시에 흡수된  $\text{NO}_x$ 는 제1 촉매로부터 유리된 다음 정화된다. 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서, 제2 촉매로부터 유리된 황산화물은 제1 촉매로 흐를 수 있게 된다. 그러나, 황산화물의 제1 촉매 내로의 흡수는 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 실질적으로 억제된다. 그러므로, 제2 촉매로부터 유리된 황산화물의 제1 촉매 내로의 흐름을 중지시키기 위한 특별한 장치를 제공할 필요가 없다.

상기한 제2 촉매의 1종 이상의 특별한 성분에 관해서는 하기의 4가지 경우가 있다. 4가지 경우 각각에 있어서, 제2 촉매는 흡수된 황산화물을 유리시킬 수 있는 능력이 개선된다. 제1 경우에는, 1종 이상의 특별한 성분들이 Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Y 및 La로부터 선택된 1종 이상의 제5 원소와 알루미늄의 혼합물인 제2 복합산화물을 포함한다. 제1 경우에서, 1종 이상의 특별한 성분은 Fe, Mn, Co 및 Ni로부터 선택되고 제2 복합산화물 상에 담지된 1종 이상의 제6 원소를 추가로 포함할 수 있다. 이로써, 제2 촉매는 황산화물을 유리시키는 능력이 추가로 개선될 수 있다. 제2 경우에는, 1종 이상의 특별한 성분이 알루미늄 및 이 알루미늄 상에 담지된 제3 복합산화물을 포함한다. 이 제3 복합산화물은 1종 이상의 제5 원소 및 1종 이상의 제6 원소를 포함한다. 제3 경우에는, 1종 이상의 특별한 성분이 제4 복합산화물 및 제4 복합산화물 상에 담지된 1종 이상의 제5 원소를 포함한다. 이 제4 복합산화물은 알루미늄 및 1종 이상의 제6 원소의 혼합물이다. 제4 경우에, 1종 이상의 특별한 성분들은 1종 이상의 제5 원소, 1종 이상의 제6 원소와 알루미늄의 혼합물인 제5 복합산화물을 포함한다. 제2 촉매의 1종 이상의 특별한 성분은 바람직하게는 황산화물을 효과적으로 흡수한 다음 효과적으로 방출시키기 위하여 제2 촉매 1 리터 당 0.1 내지 200 g의 양이다. 사실상, 제2 촉매는 바람직하게는, 황산화물을 흡수한 다음 방출시키기 위하여 1종 이상의 제5 원소 1 내지 30 중량%를 함유한다. 게다가, 바람직하게는 황산화물의 방출을 가속화시키기 위하여 1종 이상의 제6 원소 0.1 내지 10 중량%를 함유한다. 제2, 제3, 제4 및 제5 복합산화물 각각의 제조 방법은 바람직한 제1 실시태양의 제1 복합산화물의 제조 방법과 동일할 수 있으며, 따라서 그의 설명은 여기서 반복하지 않는다.

제2 장치의 제2 촉매는 바람직하게는 제2 촉매의 황산화물 흡수능을 개선시키기 위하여, 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택되고 다공성 담체 상에 담지된 1종 이상의 귀금속을 함유하는 선택적 분말을 추가로 포함한다. 1종 이상의 귀금속의 양은 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 제2 촉매의 1 리터 당 0.1 내지 10 g이다. 이러한 선택적 분말의 제조 방법은 바람직한 제1 실시태양의 제1 분말을 제조하는 방법과 동일할 수 있으며, 따라서 그의 설명은 여기서 반복하지 않는다.

본 발명의 제3 바람직한 실시태양에 따른 배기 가스 정화 장치(촉매 전환기)를 아래에서 상세하게 설명하고자 한다. 이 장치를 간략히 '제3 장치'로 명명할 것이다. 사실상, 제3 바람직한 실시태양에 따르면, 제3 장치는 다층 촉매 코팅을 갖는 제1 촉매를 포함한다. 이 제1 촉매는 내화성 무기 지지체, 지지체 상에 형성된 내층, 및 내층 상에 형성된 표층을 포함한다. 이하에서 명료하게 되는 바와 같이, 내층 상에 표층을 형성시킴으로써, 내층의 NO<sub>x</sub> 흡수 성분과 배기 가스의 황산화물의 직접적인 접촉을 실질적으로 억제시킬 수 있게 된다. 표층은 바람직하게는 상기한 특별한 원소를 황 포획 성분으로서 함유한다. 그러므로, 표층은 연료 희박 조건 하에서 황산화물을 흡수한 다음 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 황산화물을 유리 또는 방출시킨다. 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서의 유리 때문에, 표층은 후속되는 연료 희박 조건 하에서 황산화물을 다시 흡수할 수 있다. 따라서, 내층으로 흐르는 황산화물의 양을 실질적으로 감소시킬 수 있게 된다.

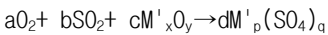
내층 및 표층 각각은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 희토류 원소 및 전이 금속으로부터 선택되는 제1 및 제2 원소를 포함한다. NO<sub>x</sub> 흡수 성분인 내층의 제1 원소는 하기 반응식 1에서 M으로 표시되고, 하기 반응식 1로 표시되는 반응에서 dM<sub>p</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>q</sub>가 예를 들면 400 °C에서 -350 kJ/mol 이하의 깃스 자유 반응 엔탈피(ΔG) 또는 깃스 반응 에너지를 갖도록 하는 것이다.

**반응식 1**



상기 식 중, a, b, c 및 d는 반응식 1을 만족시키는 수이고, x, y, p 및 q는 각각 0보다 큰 수이다. 대조적으로, 황 포획 성분인 표층의 제2 원소는 하기 반응식 2에서 M'으로 표시되고, 하기 반응식 2로 표시되는 반응에서 dM'<sub>p</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>q</sub>가 예를 들면 400 °C에서 -350 kJ/mol 이하의 깃스 자유 생성 엔탈피(ΔG) 또는 깃스 반응 에너지를 갖도록 하는 것이다.

**반응식 2**



상기 식 중, a, b, c 및 d는 반응식 2이 형성되도록 하는 수이고, x, y, p 및 q는 각각 0보다 큰 수이다. 제1 원소의 예는 Na, K, Ba, Cs 및 이들의 혼합물이다. 대조적으로, 제2 원소의 예는 Mg, Ca, Fe, Co, La 및 이들의 혼합물이다.

내층의 상기 정의한 제1 원소는 NO<sub>x</sub> 흡수 또는 포획 능력이 극히 높다. 배기 가스의 황산화물이 일단 내층에 도달하면, 제1 원소는 연료 희박 조건 하에서 황산화물과 반응하여 제1 원소의 황산염을 형성할 수 있다. 이들 황산염은 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서조차도 거의 분해되지 않고, 분해를 위해서는 매우 높은 온도를 제공할 필요가 있다. 따라서, 내층의 이들 황산염은 내층의 NO<sub>x</sub> 흡수능을 실질적으로 손상시킬 수 있다. 이러한 손상을 막기 위하여, 제3 바람직한 실시태양에서는 표층을 내층 상에 형성시킨다. 상기한 표층의 제2 원소는 이하에서 명료하게 되는 바와 같이 황 포획 성분으로서 사용된다. 배기 가스의 황산화물이 일단 제1 촉매 내로 도입되면, 표층의 제2 원소는 연료 희박 조건 하에서 황산화물과 반응하여 제2 원소의 황산염을 형성할 수 있다. 따라서, 배기 가스의 황산화물은 표층 중에서 거의 소모되고, 따라서 내층에는 거의 도달하지 않는다. 게다가, 표층에 형성된 제2 원소의 황산염이 황산화물이 내층에 도달하는 것을 막을 수 있다. 그러므로, 내층은 계속해서 우수한 NO<sub>x</sub> 흡수능을 갖는다. 제2 원소의 황산염은 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 용이하게 분해되고, 이에 의해 황산화물이 표층으로부터 유리된다. 이로써, 표층은 연료 희박 조건 하에서 황산화물을 흡수할 수 있는 황산화물 흡수능을 다시 얻게 된다. 그러므로, 내층은 연료 희박 조건 및 화학량론 또는 연료 풍부 조건을 번갈아함으로써 오랫동안 계속해서 우수한 NO<sub>x</sub> 흡수능을 갖는다. 엔진이 소위 리치 스파이크(rich spike)(즉, 화학량론 또는 연료 풍부 조건에 의한 연료 희박 조건의 중단) 없이 연료 희박 조건 하에서 계속적으로 구동되는 경우, 표층은 계속해서 배기 가스의 황산화물을 흡수한 다음, 최종적으로 이들을 더 이상 흡수하지 않게 된다. 달리 말하면, 표층 내로의 황 흡수가 최대에 이른다. 이러한 조건 하에서조차, 표층은 황산화물이 내층으로 흐르는 것을 실질적으로 막는 작용을 한다. 따라서, 내층은 계속해서 우수한 NO<sub>x</sub> 흡수능을 갖는다.

표층도 또한 NO<sub>x</sub> 흡수능을 갖지만, 이것은 내층의 것보다 열등하다. 사실상, 표층의 NO<sub>x</sub> 흡수능은 연료 희박 조건 하에서 제2 원소의 황산염의 생성에 의해 감소될 수 있다. 그러나, 상기한 바와 같이, 이들 황산염은 후속되는 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 용이하게 분해되고, 이에 의해 표층으로부터 황산화물을 유리시킨다. 이로써, 표층도 역시 NO<sub>x</sub> 흡수능을 다시 얻게 된다.

내층 대 표층의 중량비는 바람직하게는 1:3 내지 3:1이다. 이에 의해, 상기한 내층에 미치는 황의 역효과와 NO<sub>x</sub> 흡수 또는 정화 능력의 제공 사이에 양호한 균형을 가질 수 있게 된다. 이 비가 1:3보다 작을 경우, 촉매는 NO<sub>x</sub> 흡수가 불충분하게 될 수 있다. 이 비가 3:1보다 클 경우, 내층에 미치는 황의 역효과가 충분히 억제되지 않을 수 있다.

제1 바람직한 실시태양에 따르면 내층은 바람직하게는 제2 분말을 포함한다. 이로써, 소량의 황산화물이 내층에 이른다 할지라도, 황산화물은 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 내층으로부터 용이하게 유리될 수 있다. 달리 말하면, 내층에 제2 분말을 첨가함으로써 내층에 미치는 황의 역효과를 추가로 억제할 수 있게 된다.

내층과 표층 사이에 중간층을 제공하는 것이 바람직하다. 이 중간층은 제올라이트,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  및  $ZrO_2$ 로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 중간층은 내층내로의 황산화물의 흐름을 추가로 억제시키는데 이용된다.

내층 및(또는) 표층의 표면적을 증가시키기 위하여, 내층 및(또는) 표층의 제조에 있어서, 다공성 담체, 바람직하게는 알루미나 상에 제1 원소 및(또는) 제2 원소를 첨가시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 배기 가스와 제1 원소 및(또는) 제2 원소 사이에 양호한 접촉을 가질 수 있게 된다. 알루미나는 높은 내열성을 갖는 것이 바람직하다. 특히, 약 50 내지  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 갖는 활성 알루미나를 사용하는 것이 바람직하다.

지지체 및 표층 및 중간층의 각 성분 분말이  $4 \mu\text{m}$  이하의 평균 또는 중간 입경을 갖는 것이 바람직하다. 이에 의해, 제1 촉매는 표면적이 실질적으로 크게 된다. 따라서, 배기 가스 및 각 촉매 성분 사이의 양호한 접촉을 가질 수 있게 된다. 그러므로,  $NO_x$  흡수능 및 황산화물 유리능을 추가로 증가시킬 수 있게 된다.

배기 가스의 온도를 촉매의 유입구에서 적어도 일시적으로, 바람직하게는 30초 이상 동안  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  이상으로 조절한 경우, 황산화물의 유리가 보다 용이해 진다.

제3 바람직한 실시태양의 내화성 무기 지지체는 제1 바람직한 실시태양의 지지체와 동일할 수 있다. 그러므로, 후자에 대한 설명을 전자에 적용할 수 있고, 따라서 여기서 반복하지 않는다.

내층 및(또는) 표층은 바람직하게는 화학량론 조건 하에서 3원 촉매로서 사용되도록 하기 위하여, 그 위에 첨가되는 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 1종 이상의 귀금속을 포함한다. 1종 이상의 귀금속이 적어도 부분적으로는 활성 알루미나와 같은 다공성 담체 상에 담지되는 것이 바람직하다. 1종 이상의 귀금속을 그 위에 갖는 다공성 담체는 제1 바람직한 실시태양에 따른 제1 분말에 대응한다. 임의적으로 알루미나의 내열성을 개선시키기 위하여, 다공성 담체로 사용된 알루미나에 희토류 원소(예를 들면, 세륨 및 란탄) 및 지르코늄과 같은 첨가제를 첨가할 수 있다.

제1 바람직한 실시태양에서 언급한 바와 같이, 화학량론 조건하에서 제1 촉매의 3원 촉매로서의 능력을 개선시키기 위하여, 임의적으로 3원 촉매에 대하여 종래적으로 사용되어 온 첨가제(예를 들면, 세리아, 바륨 및 지르코니아)를 제3 바람직한 실시태양의 제1 촉매에 첨가할 수 있다.

제3 장치는 임의적으로 제3 장치의 3원 촉매로서의 능력을 추가로 개선시키기 위하여, 상기한 제1 촉매의 하류에 있는 제2 촉매를 포함할 수 있다. 이 제2 촉매는 백금, 팔라듐 및 로듐으로부터 선택된 1종 이상의 귀금속을 포함한다.

본 발명의 제1, 제2 및 제3 바람직한 실시태양에 따른 제1, 제2 및 제3 장치 각각은 엔진의 구동 동안 배기 가스가 장치를 통해 흐를 수 있도록 함으로써, 공연비가 10 내지 50, 구체적으로는 10 내지 14.8의 제1 공연비 및 15.0 내지 50의 제2 공연비를 교대로 갖는 희박 연소 엔진에서 나오는 배기 가스의 정화에 사용될 수 있다. 달리 말하면,  $NO_x$ 는 연료 희박 조건(A/F: 15.0 내지 50) 하에서 흡수 또는 흡착된 다음 이  $NO_x$ 가 이어지는 풍부한 또는 화학량론 조건(A/F: 10 내지 14.8) 하에서 유리되고 정화된다.

하기하는 비제한적 실시예 1-1 내지 1-10은 본 발명의 제1 바람직한 실시태양에 대한 설명이다.

실시예 1-1

본 실시예에서는, 본 발명의 제1 바람직한 실시태양에 따른 배기 가스 정화 장치(촉매 전환기)를 다음과 같이 제조하였다.

먼저, 질산팔라듐 수용액을 활성 알루미나 분말에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소성 또는 하소시켜 그 위에서 팔라듐을 지지시키는 활성 알루미나 분말인 '분말 A'를 제조하였다. 이 분말 A는 팔라듐 5.0 중량%를 함유하였다. 별도로, 질산로듐 수용액을 활성 알루미나 분말에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소성시켜 로듐 지지 활성 알루미나 분말인 '분말 B'를 제조하였다. 이 분말 B는 로듐 3.0 중량%를 함유하였다. 별도로, 시트르산을 탄산란탄, 탄산바륨 및 탄산코발트의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성시켜 '분말 C'를 제조하였다. 이 분말 C는 La 2 원자수 부, Ba 7 원자수 부 및 Co 10 원자수 부를 함유하였다. 따라서, 분말 C(복합산화물)의 조성은  $(Ln_{1-\alpha}A_\alpha)_{1-\beta}B_\beta O_\delta$ (여기서, 표 1a에 나타낸 바와 같이, Ln은 La이고, A는 Ba이고, B는 Co이고,  $\alpha$ 는 0.78이고,  $\beta$ 는 0.1임)이었다.

이어서, 자기 불 밀을 분말 A 347 g, 분말 B 258 g, 분말 C 360 g, 활성 알루미나 분말 300 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 다음  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 촉매 전환기를 얻었다. 이 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 표 1a에 나타낸 바와 같이  $3.5 \mu\text{m}$ 이었다. 또한, 지지체 1 리터 당 귀금속(Pd 및 Rh)의 양은 각각 표 1a에 나타낸 바와 같다.

실시예 1-2

본 실시예에서는 분말 C를 제조하는데 사용된 바륨을 칼륨으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-3

본 실시예에서는 분말 C를 제조하는데 사용된 바륨을 세슘으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-4

본 실시예에서는 분말 C를 제조하는데 사용된 코발트를 철로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-5

본 실시예에서는 분말 C를 제조하는데 사용된 코발트를 니켈로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-6

본 실시예에서는 분말 C를 제조하는데 사용된 코발트를 망간으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-7

본 실시예에서는 실시예 1-1에서 얻은 촉매 전환기를 아세트산바륨 수용액 중에 침지시켰다. 이어서, 촉매 전환기를 이 용액으로부터 꺼낸 다음 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 소성시켰다. 이렇게 함으로써, 얻어진 촉매 전환기는 지지체 1 리터 당 산화물 기준으로 바륨 30 g을 함유하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-8

본 실시예에서는 실시예 1-1에서 얻은 촉매 전환기를 아세트산마그네슘 수용액 중에 침지시켰다. 이어서, 촉매 전환기를 이 용액으로부터 꺼낸 다음 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 소성시켰다. 이렇게 함으로써, 얻어진 촉매 전환기는 지지체 1 리터 당 산화물 기준으로 마그네슘 30 g을 함유하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-9

본 실시예에서는 분말 A 509 g, 분말 C 360 g, 활성 알루미늄 분말 32 g 및 물 900 g을 혼합하여 슬러리를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 실시예 1-10

본 실시예에서는 실시예 1-1을 다음과 같이 변형시켰다. 디니트로디아민플라티늄 수용액을 활성 알루미늄 분말에 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 400  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 건조 공기 중에서 소성시켜 백금 지지 활성 알루미늄 분말인 분말 'D'를 얻었다. 이 분말 D는 백금 3.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 D 289 g, 실시예 1-1에서 얻은 분말 B 29 g와 분말 C 360 g, 활성 알루미늄 분말 222 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 이용하여, 실시예 1-1에서와 동일한 방법으로 목적인 촉매 전환기를 얻었다. 얻어진 촉매 전환기는 지지체 1 리터 당 지지체 상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 가졌다. 이 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 3.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 비교예 1-1

본 실시예에서는 자기 불 밀을 1시간 대신에 30분 동안 구동시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 얻어진 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 4.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

#### 비교예 1-2

본 실시예에서는 자기 불 밀을 1시간 대신에 20분 동안 구동시킨 것을 제외하고는 실시예 1-1을 반복하였다. 얻어진 촉매 전환기의 분말의 평균 입경은 5.5  $\mu\text{m}$ 이었다.

[표 1a]

	귀금속 (g/L)			복합산화물 조성 (Ln <sub>1-a</sub> A <sub>a</sub> ) <sub>1-β</sub> BO <sub>3</sub>					평균 입경 (μm)
	Pt	Pd	Rh	Ln	A	B	α	β	
실시예 1-1	-	3.85	0.39	La	Ba	Co	0.78	0.1	3.5
실시예 1-2	-	3.85	0.39	La	K	Co	0.78	0.1	3.5
실시예 1-3	-	3.85	0.39	La	Cs	Co	0.78	0.1	3.5
실시예 1-4	-	3.85	0.39	La	Ba	Fe	0.78	0.1	3.5
실시예 1-5	-	3.85	0.39	La	Ba	Ni	0.78	0.1	3.5
실시예 1-6	-	3.85	0.39	La	Ba	Mn	0.78	0.1	3.5
실시예 1-7	-	3.85	0.39	La	Ba	Co	0.78	0.1	3.5
실시예 1-8	-	3.85	0.39	La	Ba	Co	0.78	0.1	3.5
실시예 1-9	-	5.65	-	La	Ba	Co	0.78	0.1	3.5
실시예 1-10	1.92	0.19	-	La	Ba	Co	0.78	0.1	3.5
비교예 1-1	-	3.85	0.39	La	Ba	Co	0.78	0.1	4.5
비교예 1-2	-	3.85	0.39	La	Ba	Co	0.78	0.1	5.5

제1 평가 시험

먼저, 실시예 1-1 내지 실시예 1-10 및 비교예 1-1 내지 1-2의 촉매 전환기 각각을 내구성 시험하였다. 이 시험에서는, 각 촉매 전환기를 4,400 입방 센티미터(cc)의 배기량을 갖는 엔진의 배기 시스템 중에 설치하였다. 이어서, 이 엔진을, 각 촉매 전환기의 유입구의 온도를 600 °C로 유지시켜 50 시간 동안 구동시켰다.

내구성 시험 전후에, 실시예 1-1 내지 실시예 1-10 및 비교예 1-1 내지 1-2의 촉매 전환기 각각을 평가 시험하였다. 이 시험에서는, 각 촉매 전환기를 2,000 cc의 배기량을 갖는 엔진의 배기 시스템 중에 설치하였다. 이어서, 이 엔진을, 각 촉매 전환기의 유입구의 온도를 350 °C로 유지시키면서, 먼저 14.7의 공연비로 60 초 동안 제1 모드로 구동시킨 다음, 22.0의 공연비로 20초 동안 제2 모드로 구동시킨 다음, 50.0의 공연비로 20초 동안 제3 모드로 구동시켰다. 제1 모드로부터 제3 모드까지의 전체 NO<sub>x</sub> 전환율을 하기하는 식으로 구하였다:

$$\text{전체 NO}_x \text{ 전환율(\%)} = [(a-b)/a] \times 100$$

상기 식 중, 'a'는 제1 모드로부터 제3 모드까지 100초 동안 각 촉매 전환기의 유입구로 흐르게 되는 NO<sub>x</sub>의 전체 누적량이고, 'b'는 제1 모드로부터 제3 모드까지 100초 동안 각 촉매 전환기의 유출구로부터 배출된 NO<sub>x</sub>의 전체 누적량이다. 결과는 표 1b에 나타난다. 상기와 유사하게, 제1 모드로부터 제3 모드까지의 전체 HC 및 CO 전환율도 역시 구하여, 결과를 표 1b에 나타난다.

[표 1b]

	내구성 시험 전의 전체 전환율(%)			내구성 시험 후의 전체 전환율(%)		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
실시예 1-1	98	99	85	96	98	75
실시예 1-2	97	99	85	95	98	74
실시예 1-3	97	99	87	95	98	77
실시예 1-4	97	99	84	95	98	74
실시예 1-5	97	99	84	95	98	74
실시예 1-6	98	99	83	95	98	73
실시예 1-7	97	99	86	95	98	77
실시예 1-8	97	99	86	94	98	76
실시예 1-9	97	99	87	96	98	75
실시예 1-10	95	99	80	92	98	70
비교예 1-1	97	99	75	94	98	62
비교예 1-2	96	99	70	94	98	60

하기하는 비제한적 실시예 2-1 내지 2-41은 본 발명의 제2 바람직한 실시태양에 대한 설명이다.

실시예 2-1

본 실시예에서는, 제1 촉매(하류 촉매) 및 제2 촉매(상류 촉매)를 갖는 본 발명의 제2 바람직한 실시태양에 따른 배기 가스 정화 장치(촉매 전환기)를 다음과 같이 제조하였다.

상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 아세트산마그네슘 수용액을 활성 알루미늄에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 900 °C에서 4시간 동안 소성시켜 마그네슘 및 알루미늄의 복합산화물인 '분말 A'를 얻었다. 이 분말 A는 마그네슘 10.0 중량%를 함유하였다. 임의적으로는, 분말 A가 마그네슘 10.0 중량%를 함유하도록 하는 양으로 아세트산마그네슘 수용액과 질산알루미늄 수용액을 혼합시킨 다음, 혼합물을 건조시키고, 이어서 혼합물을 400 °C에서 4 시간 동안 소성시켜 분말 A를 제조한다. 역시 임의적으로는, 분말 A가 마그네슘 10.0 중량%를 함유하도록 아세트산마그네슘 수용액을 활성 알루미늄에 첨가한 다음, 암모니아수를 사용하여 활성 알루미늄과 마그네슘 이온을 공침시키고, 이어서 침전물을 건조시킨 후 400 °C에서 4 시간 동안 소성시켜 분말 A를 제조한다.

이어서, 자기 불 밀을 분말 A 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 상류 촉매를 얻었다.

별도로, 분말 B, C 및 D를 각각 실시예 1-1의 분말 A, B 및 C를 제조한 것과 동일한 방식으로 제조하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 B 347 g, 분말 C 58 g, 분말 D 360 g, 활성 알루미늄 분말 136 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 자기 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 하류 촉매를 얻었다. 이어서, 상류 및 하류 촉매들을 함께 결합시켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

실시예 2-2

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘을 아세트산나트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

실시예 2-3

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘을 아세트산칼슘 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

실시예 2-4

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘을 아세트산스트론튬 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

실시예 2-5

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘을 아세트산바륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

실시예 2-6

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘을 질산이트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

실시예 2-7

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘을 질산란탄 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

실시예 2-8

본 실시예에서는 상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 아세트산마그네슘 수용액을 질산철 수용액과 혼합하였다. 생성된 혼합물을 건조 공기 중에서 900 °C에서 4시간 동안 소성시켜 마그네슘 및 철의 복합산화물을 얻었다. 이어서, 이 복합산화물을 활성 알루미나 상에 담지시킨후, 건조시킨 다음 400 °C에서 2시간 동안 소성시켜 마그네슘 및 철의 복합산화물이 그 위에 담지되어 있는 활성 알루미나 분말인 '분말 E'를 얻었다. 이 분말 E는 마그네슘 10.0 중량% 및 철 5 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 E 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 상류 촉매를 얻었다. 이어서, 얻은 상류 촉매를 실시예 2-1에서 얻은 하류 촉매와 결합시켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

실시예 2-9

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산나트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-10

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산칼슘 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-11

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산스트론튬 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-12

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산바륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-13

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산이트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-14

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산란탄 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-15

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산망간 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-16

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산코발트 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-17

본 실시예에서는 분말 E를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산니켈 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-8을 반복하였다.

실시예 2-18

본 실시예에서는 상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 질산철 수용액을 실시예 2-1에서 얻은 분말 A에 첨가한 후, 건조시킨 다음 400 °C에서 2시간 동안 소성시켜 '분말 F'를 얻었다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 F 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 상류 촉매를 얻었다. 이어서, 얻은 상류 촉매를 실시예 2-1에서 얻은 하류 촉매와 결합시켜 목적인 촉매 전환

기를 제조하였다.

실시에 2-19

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산나트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-20

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산칼슘 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-21

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산스트론튬 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-22

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산바륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-23

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산이트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-24

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산란탄 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-25

본 실시예에서는 분말 F를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산망간 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-26

본 실시예에서는 분말 F를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산코발트 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-27

본 실시예에서는 분말 F를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산니켈 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-18을 반복하였다.

실시에 2-28

상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 질산철 수용액을 활성 알루미늄에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 건조시키고 공기 중에서 900 °C에서 4시간 동안 소성시켜 알루미늄 및 철의 복합산화물을 얻었다. 이어서, 이 분말에 아세트산마그네슘 수용액을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 건조시킨 다음 공기 중에서 400 °C에서 2 시간 동안 소성시켜 분말을 얻었다. 이 분말은 마그네슘 10.0 중량% 및 철 5 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 볼 밀을 분말 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 볼 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 상류 촉매를 얻었다. 이어서, 얻은 상류 촉매를 실시예 2-1에서 얻은 하류 촉매와 결합시켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

실시에 2-29

상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 아세트산마그네슘 수용액 및 질산철 수용액을 활성 알루미늄에 첨가하였다. 혼합물을 건조시킨 다음 공기 중에서 900 °C에서 4시간 동안 소성시켜 마그네슘 및 알루미늄의 복합산화물 분말인 '분말 G'를 얻었다. 이 분말 G는 마그네슘 10.0 중량% 및 철 5 중량%를 함유하였다. 임의적으로는, 분말 G가 마그네슘 10.0 중량% 및 철 5 중량%를 함유하도록 하는 양으로 아세트산마그네슘 수용액과 질산알루미늄 수용액을 혼합시킨 다음, 혼합물을 건조시킨 후 공기 중에서 400 °C에서 4 시간 동안 소성시켜 분말 G를 제조한다. 역시 임의적으로는, 분말 G가 마그네슘 10.0 중량% 및 철 5 중량%를 함유하도록 아세트산마그네슘 수용액 및 질산철 수용액을 활성 알루미늄에 첨가한 다음, 암모니아수를 사용하여 활성 알루미늄과 마그네슘 및 철 이온을 공침시키고, 이어서 침전물을 건조시킨 후 400 °C에서 4 시간 동안 소성시켜 분말 G를 제조한다.

이어서, 자기 볼 밀을 분말 G 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 볼 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 상류 촉매를 얻었다. 이어서, 얻은 상류 촉매를 실시예 2-1에서 얻은 하류 촉매와 결합시

켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

실시예 2-30

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산나트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-31

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산칼슘 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-32

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산스트론튬 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-33

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산바륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-34

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산이트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-35

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산란탄 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-36

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산망간 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-37

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산코발트 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-38

본 실시예에서는 분말 G를 제조하는데 사용된 질산철 수용액을 질산니켈 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-29를 반복하였다.

실시예 2-39

본 실시예에서는 상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 질산팔라듐 수용액을 실시예 2-29에서 얻은 분말 G에 첨가한 후, 건조시킨 다음 400 °C에서 2시간 동안 소성시켜 '분말 H'를 얻었다. 이 분말 H는 팔라듐 5 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 H 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 목적인 상류 촉매를 얻었다. 이어서, 얻은 상류 촉매를 실시예 2-1에서 얻은 하류 촉매와 결합시켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

실시예 2-40

본 실시예에서는 분말 H를 제조하는데 사용된 질산팔라듐 수용액을 질산팔라듐 및 질산로듐의 혼합물을 함유하는 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-39를 반복하였다. 이 수용액은 귀금속(Pd:Rh 중량비=17:1) 5 중량%를 함유하였다.

실시예 2-41

본 실시예에서는 분말 H를 제조하는데 사용된 질산팔라듐 수용액을 디니트로디아민플라티늄 및 질산로듐의 혼합물을 함유하는 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 2-39를 반복하였다. 이 수용액은 귀금속(Pt:Rh 중량비=17:1) 5 중량%를 함유하였다.

비교예 2-1

본 비교예에서는 상류 촉매를 생략한 것을 제외하고는 실시예 2-1을 반복하였다.

비교예 2-2

본 비교예에서는 하류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 디니트로디아민플라티늄 수용액을 활성 알루미늄 나에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 건조시키고 공기 중에서 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 백금이 그 위에 담지되어 있는 활성 알루미늄 나 분말을 얻었다. 이 분말은 백금 5 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖

는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 하류 촉매를 얻었다. 이어서, 하류 촉매를 아세트산바륨 수용액 중에 침지시켜 지지체 1 리터 당 산화바륨의 형태로 바륨 30 g을 그 위에 갖도록 하였다. 이어서, 얻은 하류 촉매와 실시예 2-1에서 얻은 상류 촉매를 결합시켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

### 비교예 2-3

본 비교예에서는 상류 촉매를 다음과 같이 제조하였다. 아세트산마그네슘 수용액을 활성 알루미늄에 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 건조시키고 공기 중에서 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 마그네슘이 그 위에 담지되어 있는 활성 알루미늄 분말을 얻었다. 이 분말은 마그네슘 10.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 900 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 1 리터 당 지지체상에 형성된 촉매 코팅 200 g을 갖는 상류 촉매를 얻었다. 이어서, 얻은 상류 촉매와 실시예 2-1에서 얻은 하류 촉매를 결합시켜 목적인 촉매 전환기를 제조하였다.

### 제2 평가 시험

먼저, 실시예 2-1 내지 실시예 2-41 및 비교예 2-1 내지 2-3의 촉매 전환기 각각을 내구성 시험하였다. 이 시험에서는, 각 촉매 전환기를 4,400 입방 센티미터(cc)의 배기량을 갖는 엔진의 배기 시스템 중에 설치하였다. 이어서, 이 엔진을, 상류 촉매의 유입구의 온도를 650 °C로 유지시켜 50 시간 동안에 이어 상류 촉매의 유입구의 온도를 350 °C로 유지시켜 5 시간 동안 구동시켰다. 이 때, 황 300 ppm을 함유하는 가솔린을 엔진을 구동시키는데 사용하였다.

내구성 시험 전후에, 실시예 2-1 내지 실시예 2-41 및 비교예 2-1 내지 2-3의 촉매 전환기 각각을 평가 시험하였다. 이 시험에서는, 각 촉매 전환기를 2,000 cc의 배기량을 갖는 엔진의 배기 시스템 중에 설치하였다. 이어서, 이 엔진을, 황 300 ppm을 함유하는 가솔린을 사용하여, 먼저 14.7의 공연비로 20 초 동안 제1 모드로 구동시킨 다음, 22.0의 공연비로 30초 동안 제2 모드로 구동시킨 다음, 50.0의 공연비로 30초 동안 제3 모드로 구동시켰다. 제1 모드로부터 제3 모드까지의 전체 NO<sub>x</sub> 전환율을 제1 평가 시험에서와 동일한 방식으로 구하여, 결과를 표 2a에 나타낸다. 상기와 유사하게, 제1 모드로부터 제3 모드까지의 전체 HC 및 CO 전환율도 역시 구하여, 결과를 표 2a에 나타낸다.

표 2a로부터, 비교예 2-1의 전체 NO<sub>x</sub> 전환율이 실시예 2-1의 값보다 열등함을 알 수 있다. 이 이유를 아래에서 논의한다. 상류 촉매가 생략된 비교예 2-1의 촉매 전환기의 경우, 배기 가스의 황산화물이 하류 촉매(즉, NO<sub>x</sub> 흡수 촉매) 내로 직접 도입된다. 이 때문에 황산화물이 하류 촉매에 의해 포획되어 이로부터 거의 방출되지 않는 것으로 여겨진다. 이것은 하류 촉매의 NO<sub>x</sub> 흡수능을 감소시킬 수 있다. 또한, 표 2a로부터, 비교예 2-2의 전체 NO<sub>x</sub> 전환율이 실시예 2-1의 값보다 열등함을 알 수 있다. 이 이유를 아래에서 논의한다. 하류 촉매가 본 발명의 제2 바람직한 실시태양에 따른 것이 아닌 비교예 2-2에 따른 촉매 전환기의 경우, 화학량론 조건 하에서 상류 촉매로부터 방출된 황산화물이 하류 촉매로 도입된 다음 하류 촉매에서 황산염으로 바뀐다. 이 황산염은 하류의 NO<sub>x</sub> 흡수체와 결합하여 이로부터 용이하게 방출되지 않는 것으로 여겨진다. 이것은 하류 촉매의 NO<sub>x</sub> 흡수능을 감소시킬 수 있다. 대조적으로, 실시예 2-1에 따르면, 화학량론 또는 연료 풍부 조건 하에서 상류 촉매로부터 방출된 황산화물의 하류 촉매 내로의 흡수를 막을 수 있다. 또한, 표 2a로부터, 비교예 2-3의 전체 NO<sub>x</sub> 전환율이 실시예 2-1의 값보다 열등함을 알 수 있다. 이 이유를 아래에서 논의한다. 비교예 2-3에 따른 촉매 전환기의 경우, 마그네슘 및 알루미늄의 복합산화물이 상류 촉매 중에서 형성되지 않는 것으로 여겨진다. 이것은 전체 NO<sub>x</sub> 전환율을 감소시킬 수 있다. 대조적으로, 실시예 2-1에 따르면, 마그네슘 및 알루미늄의 복합산화물이 상류 촉매 중에서 형성된다. 이것은 황산화물을 방출시킬 수 있는 능력을 개선시킬 수 있고, 따라서 전체 NO<sub>x</sub> 전환율을 증가시킬 수 있다.

[표 2a]

	내구성 시험 전의 전체 전환율(%)			내구성 시험 후의 전체 전환율(%)		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	HC	CO	NO <sub>x</sub>
실시예 2-1	98	99	83	96	98	72
실시예 2-2	97	99	81	95	97	71
실시예 2-3	97	99	83	95	98	71
실시예 2-4	97	99	82	95	97	72
실시예 2-5	98	99	80	95	98	70
실시예 2-6	97	99	81	95	98	70
실시예 2-7	97	99	82	96	98	71
실시예 2-8	97	99	88	95	98	77
실시예 2-9	98	99	86	95	98	76
실시예 2-10	98	99	86	96	97	76
실시예 2-11	96	99	85	94	98	76
실시예 2-12	97	99	83	94	98	75
실시예 2-13	97	99	86	95	98	76
실시예 2-14	98	99	84	95	98	76
실시예 2-15	98	99	87	94	98	77
실시예 2-16	97	99	87	95	97	76
실시예 2-17	97	99	87	94	97	76
실시예 2-18	98	99	88	96	98	78
실시예 2-19	98	99	87	96	97	77
실시예 2-20	97	99	86	96	97	76
실시예 2-21	97	99	86	95	98	77
실시예 2-22	98	99	86	95	98	76
실시예 2-23	98	99	87	96	97	78
실시예 2-24	97	99	85	95	98	76
실시예 2-25	98	99	87	96	97	77
실시예 2-26	98	99	88	95	98	76
실시예 2-27	98	99	87	95	97	78
실시예 2-28	97	99	88	96	97	77
실시예 2-29	98	99	89	97	98	78
실시예 2-30	97	99	87	96	97	77
실시예 2-31	98	99	87	96	97	78
실시예 2-32	98	99	86	95	98	76
실시예 2-33	98	99	87	96	98	77
실시예 2-34	97	99	87	97	98	78
실시예 2-35	98	99	87	95	98	77
실시예 2-36	98	99	88	96	97	78
실시예 2-37	98	99	88	96	98	76
실시예 2-38	97	99	88	95	98	78
실시예 2-39	98	99	89	97	98	78
실시예 2-40	98	99	89	96	97	78
실시예 2-41	98	99	90	97	98	81
비교예 2-1	96	99	65	94	98	52
비교예 2-2	95	99	58	92	98	47
비교예 2-3	97	99	70	95	98	60

하기하는 비제한적 실시예 3-1 내지 3-22는 본 발명의 제3 바람직한 실시태양에 대한 설명이다.

실시예 3-1

본 실시예에서는, 다층 촉매 코팅을 갖는 본 발명의 제3 바람직한 실시태양에 따른 배기 가스 정화 장치(촉매 전환기)를 다음과 같이 제조하였다.

다층 촉매 코팅의 내층을 다음과 같이 형성시켰다. 아세트산바륨 수용액을 활성 알루미늄에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 바륨이 그 위에 첨가되어 있는 알루미늄 분말인 '분말 A'를 제조하였다. 이 분말 A는 바륨 20.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 질산팔라듐 수용액을 분말 A에 첨가하였다. 이어서, 얻은 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 바륨 및 팔라듐을 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 B'를 제조하였다. 이 분말 B는 표 3aa 및 표 3ab에 나타낸 바와 같이, 팔라듐 5.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 질산로듐 수용액을 분말 A에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 공기 중에서 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 바륨, 팔라듐 및 로듐을 그 위에 지지하는 활성 알루미늄 분말인 '분말 C'를 제조하였다. 이 분말 C는 표 3aa 및 표 3AB에 나타낸 바와 같이, 로듐 2.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 B 522 g, 분말 C 135 g, 활성 알루미늄 분말 243 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일양체(벌집형) 지지체에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 상에 지지체 1 리터 당 내층 200 g을 형성시켰다.

별도로, 아세트산마그네슘 수용액을 활성 알루미늄에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 마그네슘이 그 위에 담지되어 있는 알루미늄 분말인 '분말 D'를 제조하였다. 이 분말 D는 표 3aa 및 표 3ab에 나타낸 바와 같이 마그네슘 10.0 중량%를 함

유하였다. 이어서, 질산팔라듐 수용액을 분말 D에 첨가하였다. 이어서, 얻은 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 '분말 E'를 제조하였다. 이 분말 E는 표 3aa 및 표 3ab에 나타난 바와 같이, 팔라듐 5 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 볼 밀을 분말 E 763 g, 활성 알루미늄 분말 137 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 볼 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 지지체 상에 내층이 형성되어 있는 코팅된 지지체에 도포하였다. 이어서, 내층 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 내층 상에, 지지체 1 리터 당 표층 100 g을 갖는 목적한 촉매 전환기를 얻었다. 표 3AA는 활성 알루미늄을 제외한 내층 및 표층의 화학 조성물을 보여준다. 표 3aa 및 표 3ab 중의 각 원소(예를 들면, 바륨)의 중량%는 상기한 바와 같이, 각 예비 분말(예를 들면, 분말 A)의 총 중량을 기준한 것이다. 400 °C에서 각 원소의 황산염의 깃스 반응 에너지 값을 표 3aa 및 표 3ab에 나타낸다.

실시예 3-2

본 실시예에서는 분말 D를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산칼슘 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-3

본 실시예에서는 분말 D를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산철 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-4

본 실시예에서는 분말 D를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 아세트산코발트 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-5

본 실시예에서는 분말 D를 제조하는데 사용된 아세트산마그네슘 수용액을 질산란탄 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-6

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산바륨 수용액을 탄산세슘 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-7

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산바륨 수용액을 탄산나트륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-8

본 실시예에서는 분말 A를 제조하는데 사용된 아세트산바륨 수용액을 탄산칼륨 수용액으로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-9

본 실시예에서는, 내층 상의 표층 형성 방법을 다음과 같이 변형시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다. 질산로듐 수용액을 실시예 3-1의 분말 D에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성 또는 하소시켜 마그네슘 및 로듐을 그 위에 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 F'를 제조하였다. 이 분말 F는 로듐 2.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 볼 밀을 실시예 3-1의 분말 E 693 g, 분말 F 174 g, 활성 알루미늄 분말 33 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 볼 밀을 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 실시예 3-1에 따른 지지체 상에 내층이 형성되어 있는 코팅된 지지체에 도포하였다. 이어서, 내층 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 내층 상에, 지지체 1 리터 당 표층 100 g을 갖는 목적한 촉매 전환기를 얻었다.

실시예 3-10

본 실시예에서는, 내층 상의 표층 형성 방법을 다음과 같이 변형시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다. 디니트로디암인플라티늄 수용액을 실시예 3-1의 분말 D에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성 또는 하소시켜 마그네슘 및 백금을 그 위에 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 G'를 제조하였다. 이 분말 G는 백금 5.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 볼 밀을 분말 G 436 g, 실시예 3-9의 분말 F 180 g, 활성 알루미늄 분말 284 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 볼 밀을 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 실시예 3-1에 따른 지지체 상에 내층이 형성되어 있는 코팅된 지지체에 도포하였다. 이어서, 내층 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 내층 상에, 지지체 1 리터 당 표층 100 g을 갖는 목적한 촉매 전환기를 얻었다.

실시예 3-11

본 실시예에서는, 지지체 상의 내층 형성 방법을 다음과 같이 변형시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을

반복하였다. 디니트로디암인플라티늄 수용액을 실시예 3-1의 분말 A에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 그 위에서 백금 및 바륨을 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 H'를 제조하였다. 이 분말 H는 백금 5.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 H 382 g, 실시예 3-1의 분말 C 160 g, 활성 알루미늄 분말 358 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1 시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체 상에 도포하였다. 이어서, 내층 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 상에, 지지체 1 리터 당 내층 200 g을 형성시켰다. 이어서, 표층을 실시예 3-1과 동일한 방법으로 내층 상에 형성시켰다.

실시예 3-12

본 실시예에서는, 지지체 상의 내층 형성 방법을 다음과 같이 변형시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다. 질산팔라듐 수용액을 활성 알루미늄 분말에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 팔라듐을 그 위에 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 I'를 제조하였다. 이 분말 I는 팔라듐 6.0 중량%를 함유하였다. 별도로, 질산로듐 수용액을 활성 분말에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 로듐을 그 위에 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 J'를 제조하였다. 이 분말 J는 로듐 3.0 중량%를 함유하였다. 별도로, 시트르산을 탄산란탄, 탄산바륨 및 탄산코발트의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 700 °C에서 소성시켜 '분말 K'를 제조하였다. 이 분말 K는 La 2 원자수 부, Ba 7 원자수 부 및 Co 10 원자수 부를 함유하였다. 따라서, 분말 K(복합산화물)의 조성은  $La_{0.2}Ba_{0.7}CoO_x$ (여기서, X는 표 3a 및 표 3b에 나타난 바와 같이, 0보다 큰 수임)이었다. 이어서, 자기 불 밀을 분말 I 435 g, 분말 J 90 g, 활성 알루미늄 분말 15 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1 시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 400 셀 및 1.3 리터의 부피를 갖는 코오디에라이트 단일암체(벌집형) 지지체 상에 도포하였다. 이어서, 내층 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 지지체 상에, 지지체 1 리터 당 내층 200 g을 형성시켰다. 이어서, 표층을 실시예 3-1과 동일한 방법으로 내층 상에 형성시켰다.

실시예 3-13

본 실시예에서는 내층과 표층 사이에 중간층을 다음과 같이 추가로 형성시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다. 자기 불 밀을 MF1 제올라이트 분말 810 g, 활성 알루미늄 분말 90 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 불 밀을 1 시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 이어서, 이 슬러리를 지지체 상에 형성된 내층을 갖는 코팅된 지지체 상에 도포하였다. 이어서, 지지체 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 내층 상에, 지지체 1 리터 당 제올라이트층(중간층) 50 g을 형성시켰다. 이어서, 표층을 실시예 3-1과 동일한 방법으로 중간층 상에 형성시켰다.

실시예 3-14

본 실시예에서는 MF1 제올라이트 분말을  $TiO_2$  분말로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-13을 반복하였다.

실시예 3-15

본 실시예에서는 MF1 제올라이트 분말을  $SiO_2$  분말로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-13을 반복하였다.

실시예 3-16

본 실시예에서는 MF1 제올라이트 분말을  $ZrO_2$  분말로 대체시킨 것을 제외하고는 실시예 3-13을 반복하였다.

실시예 3-17

본 실시예에서는 내층 및 표층을 제조하기 위한 각각의 슬러리를 1시간 동안 대신, 2시간 동안 자기 불 밀로 분쇄시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다. 이로써, 각 슬러리의 입자는 4 μm의 평균 입경을 가졌다.

실시예 3-18

본 실시예에서는 내층 및 표층을 제조하기 위한 각각의 슬러리를 1시간 동안 대신, 2시간 동안 자기 불 밀로 분쇄시킨 것을 제외하고는 실시예 3-12를 반복하였다. 이로써, 각 슬러리의 입자는 4 μm의 평균 입경을 가졌다.

실시예 3-19

본 실시예에서는 지지체 1 리터 당 내층의 중량을 200 g에서 225 g으로 변화시키고, 지지체 1 리터 당 표층의 중량을 100 g으로부터 75 g으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

실시예 3-20

본 실시예에서는 지지체 1 리터 당 내층의 중량을 200 g에서 150 g으로 변화시키고, 지지체 1 리터 당 표층의 중량을 100 g으로부터 150 g으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

#### 실시예 3-21

본 실시예에서는 지지체 1 리터 당 내층의 중량을 200 g에서 100 g으로 변화시키고, 지지체 1 리터 당 표층의 중량을 100 g으로부터 200 g으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

#### 실시예 3-22

본 실시예에서는 지지체 1 리터 당 내층의 중량을 200 g에서 75 g으로 변화시키고, 지지체 1 리터 당 표층의 중량을 100 g으로부터 225 g으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

#### 비교예 3-1

본 실시예에서는 표층의 형성을 생략한 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

#### 비교예 3-2

본 비교예에서는, 내층 상의 표층 형성 방법을 다음과 같이 변형시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다. 질산팔라듐 수용액을 활성 알루미늄 분말에 첨가하였다. 이어서, 얻어진 혼합물을 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 공기 중에서 소성시켜 팔라듐을 그 위에 지지하는 알루미늄 분말인 '분말 P'를 제조하였다. 이 분말 P는 팔라듐 5.0 중량%를 함유하였다. 이어서, 자기 볼 밀을 분말 P 763 g, 활성 알루미늄 분말 237 g 및 물 900 g으로 충전시켰다. 이어서, 이 볼 밀을 1시간 동안 구동시켜 이들 성분들을 혼합시키고 분쇄시켜 슬러리를 얻었다. 슬러리의 입자들은 5 μm의 평균 입경을 가졌다. 이어서, 이 슬러리를 지지체 상에 형성된 내층을 갖는 코팅된 지지체 상에 도포하였다. 이어서, 내층 상의 초과량의 슬러리를 공기가 셀을 통해 통과하도록 함으로써 불어 날려버렸다. 그 후, 코팅된 지지체를 130 °C에서 건조시킨 다음 400 °C에서 1시간 동안 소성시켜 내층 상에, 지지체 1 리터 당 표층 100 g을 갖는 촉매 전환기를 얻었다.

#### 비교예 3-3

본 실시예에서는 지지체 1 리터 당 내층의 중량을 200 g에서 60 g으로 변화시키고, 지지체 1 리터 당 표층의 중량을 100 g으로부터 240 g으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

#### 비교예 3-4

본 실시예에서는 지지체 1 리터 당 내층의 중량을 200 g에서 240 g으로 변화시키고, 지지체 1 리터 당 표층의 중량을 100 g으로부터 60 g으로 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 3-1을 반복하였다.

[표 3aa]

	위소	귀금속			알칼리금속			알칼리토금속			희토류 원소		전이금속		기타 첨가제
		Pd	Rh	Pt	Na	K	Cs	Mg	Ca	Ba	La	Fe	Co		
	ΔG (kJ/mol)				-496.2	-	-	-	-	-	-	-	-		
						598.3	610.3	195.4	324.3	435.1	214.3	86.35	140.3		
화학 조성 (중량%)															
Ex. 3-1	내층 표층	5	2							20					
Ex. 3-2	내층 표층	5	2					10		20					
Ex. 3-3	내층 표층	5	2						10			10			
Ex. 3-4	내층 표층	5	2							20			10		
Ex. 3-5	내층 표층	5	2							20	10				
Ex. 3-6	내층 표층	5	2			20		10							
Ex. 3-7	내층 표층	5	2		20			10							
Ex. 3-8	내층 표층	5	2					10							
Ex. 3-9	내층 표층	5	2						10	20					
Ex. 3-10	내층 표층	5	2	5				10		20					
Ex. 3-11	내층 표층	5	2	5					10	20					
Ex. 3-12	내층 표층	5	2					10						La <sub>0.2</sub> Ba <sub>0.7</sub> Co <sub>x</sub>	
Ex. 3-13	내층 표층	5	2							20				MFI 제올라이트	