



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0104383  
(43) 공개일자 2012년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 37/02 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)  
B01J 23/44 (2006.01) C10G 45/52 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7018765  
(22) 출원일자(국제) 2010년12월13일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2012년07월17일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/069469  
(87) 국제공개번호 WO 2011/073120  
국제공개일자 2011년06월23일  
(30) 우선권주장  
61/287,209 2009년12월17일 미국(US)

(71) 출원인  
바스프 에스이  
독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
67056)  
(72) 발명자  
코프린 토비아스 요아힘  
독일 67063 루트빅샤펜 에센바흐슈트라쎄 40  
뎀케 이메  
독일 68165 만하임 베르더슈트라쎄 6  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김진희, 김성기

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질**

**(57) 요약**

본 발명은 입자 크기가 0.5 내지 10 nm인 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질로서, 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 70% 이상은 금속 산화물 지지체 물질의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 50%인 금속 산화물 지지체 물질에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물의 처리를 위한, 촉매로서의, 예를 들면 디젤 산화 촉매로서의 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

**카스텔라노 크리스토퍼 알**

미국 08551 뉴저지주 링고즈 프론티지 로드 42

**코에르머 제랄드**

미국 07920 뉴저지주 바스킹 릿지 애시우드 레인 7

**슈로프 볼프강**

독일 67271 노일라인겐 인 덴 쉘메내커른 38

**페워르하커 로베르트**

독일 68163 만하임 라인담슈트라쎄 56

**쇼르닉 군나**

독일 67271 노일라인겐 드라이브-콘라드-아데나  
우어-슈트라쎄 8

**크리스타도로 안나**

독일 64646 헤켄하임 테오도르-회이스 슈트라쎄 8

**쇼엔펠더 다니엘**

벨기에 베-1000 브뤼셀 튀 폴 에밀 얀손 3아

**힉스트 하르트무트**

독일 69198 슈리스하임 브라니호슈트라쎄 23

**덴 카테 마티즈 그레고르 율리안**

독일 69126 하이델베르크/복스베르크 포르스트쿠엘  
레 10

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

입자 크기가 0.5 내지 10 nm인 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질로서, 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 70% 이상은 금속 산화물 지지체 물질의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 50%인 금속 산화물 지지체 물질.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 세리아 및/또는 지르코니아로 임의로 도핑된 알루미늄이 금속 산화물 지지체 물질로서 사용되는 것인 금속 산화물 지지체 물질.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 백금과 팔라듐의 조합 또는 백금, 팔라듐과 로듐의 조합이 금속 입자로서 사용되는 것인 금속 산화물 지지체 물질.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 철-백금족 금속 입자의 입자 크기는 0.5 내지 4 nm인 금속 산화물 지지체 물질.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 80% 이상은 금속 산화물 지지체 물질의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 20%인 금속 산화물 지지체 물질.

**청구항 6**

나노스케일 철-백금족 금속을 포함하는 금속 산화물 지지체 물질의 제조 방법으로서,

(i) 유기 용매 및/또는 물 중에 철-백금족 금속(들)의 전구체 및 중합체를 용해시키는 단계,

(ii) 임의로 환원 시약을 첨가하여 철-백금족 금속(들)의 전구체를 환원시키는 단계, 및

(iii) (ii)에서 얻은 용액을 금속 산화물 지지체 물질과 배합하는 단계, 또는

(i) 금속 산화물 지지체 물질을 포함하는 유기 용매 및/또는 물 중에 철-백금족 금속의 전구체 및 중합체를 용해시키는 단계, 및

(ii) (i)의 용액을 환원시키는 단계

를 포함하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 질산염, 수산화물, 산화물, 또는 아민 착체, 또는 아세틸아세토네이트 또는 아세트산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 철-백금 금속염을 금속 입자의 전구체로서 사용하는 것인 방법.

**청구항 8**

제6항 또는 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 유도체화된 폴리에틸렌이민 또는 폴리비닐아민, 비닐 락탐, 비닐이미다졸, 비닐아세테이트 또는 비닐 포름아미드의 선형 또는 가교결합된 단독중합체 및/또는 공중합체, 폴리에테르 상의 비닐 락탐, 비닐이미다졸, 비닐아세테이트 또는 비닐 포름아미드의 선형 또는 가교결합된 그래프트 단독중합체 및/또는 그래프트 공중합체, 카복실레이트, 포스포네 또는 설포네기와 같은 산성기를 갖는 선형 또는 가교결합된 수용성 또는 수분산성 중합체를 중합체로서 사용하는 것인 방법.

**청구항 9**

수소화, 탈수소화, 산화, 복분해 및/또는 탈아실화 반응을 위한 촉매로서의, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에

따른 나노스케일 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질의 용도.

**청구항 10**

디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물의 처리를 위한 디젤 산화 촉매로서, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 나노스케일 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질이 캐리어 기재 상에 배치되는 촉매.

**청구항 11**

배기 스트림을 제10항에 따른 디젤 산화 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는 디젤 엔진 배기 가스 스트림 배출물을 처리하는 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 입자 크기가 0.5 내지 10 nm인 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질로서, 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 70% 이상은 금속 산화물 지지체 물질의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질의 총 용적을 기준으로 50%의 평균 용적을 갖는 것인 금속 산화물 지지체 물질에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 배출물의 처리를 위한, 촉매로서의, 예를 들면 디젤 산화 촉매로서의 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물의 용도에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 희박 연소 엔진, 예를 들면, 디젤 엔진 및 희박 연소 가솔린 엔진의 조작은 사용자에게 훌륭한 연료 경제를 제공하고 연료 희박 조건 하의 높은 공기/연료 비에서의 이의 조작으로 인해 기상 탄화수소 및 일산화탄소의 매우 낮은 배출물을 갖는다. 특히, 또한 디젤 엔진은 이의 연료 경제, 내구성 및 낮은 속도에서 높은 토크를 생성시키는 이의 능력의 면에서 가솔린 엔진에 비해 상당한 이점을 제공한다.

[0004] 그러나, 배출물의 견지에서, 디젤 엔진은 이의 불꽃 점화 대응물보다 더 심각한 문제점을 제시한다. 배출물 문제는 미립자 물질, 질소 산화물(NO<sub>x</sub>), 미연소 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)와 관련된다. NO<sub>x</sub>는 무엇보다도 일산화질소(NO) 및 이산화질소(NO<sub>2</sub>)를 비롯한 질소 산화물의 다양한 화학 종을 기술하기 위해 사용되는 용어이다.

[0005] 내화성 금속 산화물 지지체에 분산된 철-백금족 금속(PGM)과 같은 귀금속을 포함하는 산화 촉매는 대기 오염물질의 일산화탄소 및 물로의 산화를 촉진하여 탄화수소 및 일산화탄소 가스 오염물질 둘 다를 전환하기 위해 디젤 엔진의 배기를 처리하는 데 있어서의 용도가 공지되어 있다. 이러한 촉매는 일반적으로 배기 물질이 대기로 환기되기 전에 배기 물질을 처리하기 위해 디젤 파워 엔진으로부터의 배기 흐름 경로에 위치하는 디젤 산화 촉매(DOC)라 불리는 유닛 또는 더 단순한 촉매 전환기에 포함된다. 통상적으로, 디젤 산화 촉매는 하나 이상의 촉매 코팅 조성물이 침착되는 세라믹 또는 금속 기재 캐리어 상에 형성된다. 가스 HC, CO 및 미립자 물질의 가용성 유기 분획(SOF)의 전환 이외에, (통상적으로 내화성 금속 산화물 지지체에 분산된) 철-백금족 금속을 포함하는 산화 촉매는 산화질소(NO)의 NO<sub>2</sub>로의 산화를 촉진한다.

[0006] 예를 들면 US 5,491,120은 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미늄-실리카 및 알파-알루미늄 중 하나 이상일 수 있는 벌크한 제2 금속 산화물 및 세리아를 포함하는 산화 촉매를 개시한다.

[0007] US 5,627,124는 세리아 및 알루미늄을 포함하는 산화 촉매를 개시한다. 각각 표면적이 약 10 m<sup>2</sup>/g 이상인 것으로 개시되어 있다. 세리아 대 알루미늄의 중량비는 1.5:1 내지 1:1.5인 것으로 개시되어 있다. 이것이 임의로 백금을 포함하는 것으로 추가로 개시되어 있다. 알루미늄은 바람직하게는 활성화 알루미늄인 것으로 개시되어 있다. US 5,491,120은 티타니아, 지르코니아, 세리아-지르코니아, 실리카, 알루미늄-실리카 및 알파-알루미늄 중 하나 이상일 수 있는 벌크한 제2 금속 산화물 및 세리아를 포함하는 산화 촉매를 개시한다.

[0008] 선행 기술은 디젤 배기 물질을 처리하기 위해 금속 도핑된 제올라이트를 비롯하여 제올라이트의 용도의 인식을 보여준다. US 2008/045405는 미연소 탄화수소 및 일산화탄소의 산화 및 질소 산화물의 환원과 같은 배기 가스 배출물의 처리를 위한 디젤 산화 촉매를 개시한다. 더욱 특히, US 2008/045405는 2종의 뚜렷이 다른 중량비의

Pt:Pd를 포함하는 2종의 뚜렛이 다른 와시코트 층을 포함하는 와시코트 조성물에 관한 것이다.

[0009] PGM은 DOC 및 3원 전환(TWC; Three-Way Conversion) 응용에서의 촉매 활성 중이다. 일반적으로 백금 및 팔라듐을 디젤 산화 촉매에서의 활성 금속으로서 사용하고, 백금, 팔라듐과 로듐의 조합을 TWC 촉매에서의 활성 금속으로서 사용한다. CO의 CO<sub>2</sub>로의 산화 및 탄화수소의 CO<sub>2</sub>로의 산화는 주로 백금에 의해 촉진된다. 팔라듐의 첨가는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>과 같은 내화성 금속 산화물 지지체의 표면에서의 백금의 이동도를 감소시킨다. 또한, 팔라듐의 존재 하에, 더 높은 온도에서의 금속 입자의 소결이 감소할 수 있다. TWC 응용에서, 로듐을 또한 질소 산화물의 환원을 촉진하기 위해 사용한다(2 NO + 2 CO → N<sub>2</sub> + 2 CO<sub>2</sub>).

[0010] 촉매 활성 중의 표면의 접근성은 촉매 활성에 필수적이다. 당해 분야에 공지된 디젤 산화 촉매의 제조 방법은 (i) 물 중에서 백금 및 팔라듐 염을 합하는 것, (ii) 얻은 수계 슬러리(소위 와시코트)(i)의 용액에  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 추가의 첨가제를 첨가하는 것을 포함한다. PGM 함유 와시코트를 특수 점도로 조정한다. 하니컴 코디어라이트를 PGM 함유 와시코트에 의한 딥 코팅을 통해 코팅하고 소결한다. PGM 이온의 감소는 진입시 발생한다. 기재된 공정은 평균 직경이 1 내지 2 nm인 매우 작은 금속 PGM 나노입자를 생성시킨다. 귀금속 용액이 알루미늄의 기공으로, 심지어 알루미늄의 최내부 층으로 깊게 이동하면서, 감소된 PGM 나노입자에서의 알루미늄이 또한 거기에 침착한다. 따라서, 얻은 PGM 함유 알루미늄은 PGM의 균일한 분포를 보여준다. 그러나, 알루미늄의 최내부 층에 있는 PGM은 촉매작용에 접근 가능하지 않다.

[0011] 따라서, 또한 접근성/이용 가능성이 최적화되어 디젤 산화 촉매의 성능을 개선하는 방식으로 금속 산화물 지지체 물질에서의 활성 금속의 위치를 제어하는 것이 목적이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 따라서, 본 발명은 입자 크기가 0.5 내지 10 nm인 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질로서, 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 70% 이상은 금속 산화물 지지체 물질의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 50%인 금속 산화물 지지체 물질에 관한 것이다.

[0013] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 단수형 및 지시어는 문맥이 달리 명확히 나타내지 않는 한 복수 언급을 포함한다. 따라서, 예를 들면, "철-백금족 금속"이란 언급은 철-백금족 등으로부터의 2종 이상의 금속의 혼합물을 포함한다.

[0014] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용된 "철-백금족"은 철, 코발트 및 백금족으로부터의 모든 금속을 포함한다. 따라서 철-백금족은 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 백금, 하슘, 마이트너륨, 다름스타튬을 포함한다.

[0015] 금속 산화물:

[0016] 적합한 금속 산화물 지지체 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 금속 산화물 지지체 물질은 바람직하게는 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아의 화합물 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 염기 금속 산화물 및/또는 전이 금속 산화물이다. 특히 바람직한 지지체는 알루미늄, 지르코니아, 실리카, 티타니아, 실리카-알루미늄, 지르코니아-알루미늄, 티타니아-알루미늄, 란타나-알루미늄, 란타나-지르코니아-알루미늄, 바리아-알루미늄, 바리아-란타나-알루미늄, 바리아-란타나-네오디미아-알루미늄, 지르코니아-실리카, 티타니아-실리카, 지르코니아-티타니아로 이루어진 군으로부터 선택되는 활성화 고표면적 화합물이다.

[0017] 디젤 산화 촉매의 경우, 임의로 회토금속으로 도핑된 알루미늄 지지체가 바람직하다. 상업적으로 이용 가능한 알루미늄 지지체 물질은 SBA-150(1차 입자 크기가 5775 nm인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET: 137 m<sup>2</sup>/g), TM(100/150)(1차 입자 크기가 5790 nm인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET: 약 150 m<sup>2</sup>/g), SBA-70(1차 입자 크기가 5270 nm(매우 드물게는 370 nm)인  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET: 85,5 m<sup>2</sup>/g), Siralox 1,5/100(1차 입자 크기가 5250 nm인  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET: 102 m<sup>2</sup>/g) 또는 KR 70(1차 입자 크기가 5790 nm인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BET: 155 m<sup>2</sup>/g)이다.

[0018] 도핑:

[0019] 금속 산화물을 다른 금속, 바람직하게는 세리아 및/또는 지르코니아로 도핑할 수 있다. 바람직한 도핑 조건은 용도에 따라 달라지고 당업자에게 공지되어 있다.

- [0020] 다공도:
- [0021] 바람직하게는, 금속 산화물 지지체 물질은, DIN 66131에 따라 결정할 때, 약 30 내지 약 160 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적을 나타낸다. 다공도를 특수 용도로 조정한다.
- [0022] 기공 크기:
- [0023] 바람직하게는 금속 산화물 물질은 약 0.3 내지 약 5 nm, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 4 nm, 더욱 더 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2 nm의 기공 크기를 나타낸다. 바람직하게는 금속 산화물 물질은 약 70 μm 내지 약 150 μm의 평균 기공 직경을 나타낸다.
- [0024] 입자 크기:
- [0025] 바람직하게는 금속 산화물 지지체 물질은 입자 크기가 약 5 내지 약 200 nm, 더욱 더 바람직하게는 약 5 내지 약 100 nm이다. 더욱 더 바람직한 입자 크기는 약 30 nm 내지 약 90 nm 범위이다.
- [0026] 응집체:
- [0027] 임의로 금속 산화물 지지체 물질은 응집체로서 존재하고, 바람직하게는 응집체는 평균 직경이 약 100 nm 내지 약 20 마이크로미터, 더욱 더 바람직하게는 약 500 nm 내지 약 15 마이크로미터이다.
- [0028] 금속 산화물이 응집체로서 존재하는 경우, 나노스케일 입자의 위치에 대한 상세내용은 응집체 그 자체에 관한 것이다. 따라서, 금속 산화물이 응집체로서 존재하는 경우, 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 70% 이상은 금속 산화물 지지체 물질 응집체의 외부 표면 층에 존재하고, 응집체의 외부 표면 층은 응집체의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 50% 미만이다.
- [0029] 나노스케일 철-백금족 금속 입자:
- [0030] 적합한 철-백금족 금속 입자는 당업자에게 공지되어 있다. 임의로, 철-백금족 금속 또는 철-백금족 금속의 조합을 다른 보조 금속으로 도핑할 수 있다.
- [0031] DOC 용도의 경우, 바람직하게는 백금을 산화 촉매작용을 위한 활성 금속으로서 사용한다. 더욱 더 바람직하게는 백금과 팔라듐의 조합을 사용한다. 바람직하게는 백금 대 팔라듐의 중량비는 약 10:1 내지 약 0.5:1, 더 바람직하게는 약 5:1 내지 약 0.5:1, 더욱 더 바람직하게는 약 2:1 내지 약 1:1이다. 조합의 경우, 금속 입자는 합금, 코어-셸 또는 2상 또는 3상 입자 또는 이들의 혼합물로서 존재할 수 있다.
- [0032] TWC 용도의 경우, 바람직하게는 백금, 팔라듐과 로듐의 조합을 활성 금속으로서 사용한다. 백금 대 팔라듐 대 로듐의 바람직한 중량비는 당업자에게 공지되어 있다. 조합의 경우, 금속 입자는 합금, 코어-셸 또는 2상 또는 3상 입자 또는 이들의 혼합물로서 존재할 수 있다.
- [0033] 수소화 용도의 경우, 바람직하게는 로듐과 니켈의 조합을 활성 금속으로서 사용한다.
- [0034] 연료 전지 용도의 경우, 바람직하게는 백금을 활성 금속으로서 사용한다.
- [0035] NO<sub>x</sub> 환원 용도의 경우, 바람직하게는 팔라듐을 활성 금속으로서 사용한다.
- [0036] 증기 탈알킬화 용도의 경우, 바람직하게는 이리듐을 활성 금속으로서 사용한다.
- [0037] 철-백금족 금속에 속하는 활성 금속 이외에, 포름알데하이드 합성의 경우, 은을 본 발명에 유사하게 사용할 수 있다.
- [0038] 입자 크기:
- [0039] 바람직하게는 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 입자 크기(d<sub>50</sub>)는 약 0.5 내지 약 5 nm이다. 바람직하게는 입자 크기는 약 0.5 내지 2 nm이다.
- [0040] 양:
- [0041] 금속 산화물 지지체 물질은 바람직하게는, 금속 산화물 지지체 물질의 중량을 기준으로, 약 0.1 내지 약 10 중량%, 더 바람직하게는 약 1 내지 약 5 중량%의 양으로 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함한다.
- [0042] 백분율:

- [0043] 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 80% 이상은 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 1차 지지체 물질 입자의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 50%이다. 더 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 90% 이상은 외부 표면 층에 위치한다. 더욱 더 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 95% 이상은 외부 표면 층에 위치한다.
- [0044] 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 80 내지 100%은 외부 표면 층에 위치한다. 더욱 더 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 90 내지 100%, 더욱 더 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 95 내지 100%는 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 50%이다.
- [0045] 외부 표면 층의 치수:
- [0046] 바람직하게는 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 용적을 기준으로 평균 용적이 40%이다. 더욱 더 바람직하게는 외부 표면 층은 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 30%, 더욱 더 바람직하게는 용적이 20%, 더욱 더 바람직하게는 용적이 10%이다.
- [0047] 본 발명의 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질을 외부 표면으로부터 이의 내부 층으로의 점진적으로 깎아내고, 이렇게 깎아낸 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물 지지체 물질의 단위 중량당 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 함량(중량)을 측정함으로써 금속 산화물의 외부 표면 층에의 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 농도/로딩을 결정할 수 있다.
- [0048] 백분율 및 외부 표면 층의 치수의 조합:
- [0049] 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 80% 이상은 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은, 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 30%이다. 더욱 더 바람직하게는 모든 나노스케일 철-백금족 금속 입자의 90% 이상은 금속 산화물 지지체 물질의 외부 표면 층에 위치하고, 외부 표면 층은, 금속 산화물 지지체 물질 또는 이의 응집체의 총 용적을 기준으로 평균 용적이 20%이다.
- [0050] 나노스케일 금속 입자를 포함하는 금속 산화물의 제조 방법:
- [0051] 또한, 본 발명은 나노스케일 철-백금족 금속을 포함하는 금속 산화물 지지체 물질의 제조 방법으로서,
- [0052] (i) 유기 용매 및/또는 물 중에 철-백금족 금속(들)의 전구체 및 중합체를 용해시키는 단계,
- [0053] (ii) 임의로 환원 시약을 첨가하여 철-백금족 금속(들)의 전구체를 환원시키는 단계, 및
- [0054] (iii) (ii)에서 얻은 용액을 금속 산화물 지지체 물질과 배합하는 단계, 또는
- [0055] (i) 금속 산화물 지지체 물질을 포함하는 유기 용매 및/또는 물 중에 철-백금족 금속의 전구체 및 중합체를 용해시키는 단계,
- [0056] (ii) (i)의 용액을 환원시키는 단계
- [0057] 를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0058] 철-백금족 금속의 전구체:
- [0059] 일반적으로, 당업자에게 공지된 철-백금족 금속의 전구체에 대한 모든 적합한 공급원을 사용할 수 있다. 예의 방식으로, 전구체는 상응하는 철-백금족 금속염, 예컨대 아세틸아세토네이트, 니트레이트, 아세테이트의 염 또는 니트레이트 또는 히드록실 염에서 또한 결합된 아민 착체이다. 또한 상응하는 산을 사용할 수 있다. 이러한 금속은 이의 옥사이드, 니트레이트, 포스페이트, 셀페이트, 셀파이트, 포스포나이트, 니트라이트, 보레이트, 알루미네이트, 실리케이트, 시안나이드, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트, 퍼클로레이트, 페리오데이트, 퍼브로메이트, 클로레이트, 요오도데이트, 브로메이트, 히포클로라이트 형태 또는 착체 화합물 형태로 존재할 수 있다. 바람직하게는, 백금, 팔라듐 및/또는 로듐의 니트레이트 및 아미노 착체를 사용한다.
- [0060] 중합체:
- [0061] 적합한 중합체는 하나 이상의 작용기를 갖는다. 바람직한 작용기는 카복실레이트, 카복실산, 글루콘산, 아민, 이민, 아미드, 피롤리돈, 이미다졸, 카프로락탐, 에스테르, 우레탄, 우레아 유도체 및/또는 아민 에테르이다. 이러한 중합체는 금속 표면에 결합하여 금속 입자의 크기를 조절한다. 또한, 중합체는 지지체 물질의 시야로의

이동에 대해 금속 입자를 방해하는 금속 산화물 지지체 물질에 대한 결합 능력을 보유하고, 금속 산화물 지지체 표면 상에 촉매 활성 종이 농후하게 한다.

- [0062] 적합한 중합체는, WO 2009/115506에 더 자세히 기재된 바대로, 에틸렌이민(아지리딘)의 단독중합체, 폴리아미도아민과 에틸렌이민의 그래프트 중합체, 폴리비닐아민과 에틸렌이민의 그래프트 중합체, 에틸렌이민의 더 높은 동족체의 중합체, 적어도 부분적으로 가수분해된 N-비닐카복사미드 단독중합체 또는 적어도 부분적으로 가수분해된 N-비닐카복사미드 공중합체에 기초하는, 폴리에틸렌이민 또는 폴리비닐아민의 유도체이다.
- [0063] WO 2009/115506에 기재된 바대로, 이러한 염기 중합체는 바람직하게는  $\alpha, \beta$ -불포화 벤조일 화합물로의 1,4-첨가(Michael 첨가)에 의해 작용화된다. 적합한  $\alpha, \beta$ -불포화 벤조일 화합물은 아크릴산 및 아크릴레이트, 예를 들면 알킬 아크릴레이트 및 히드록시알킬 아크릴레이트, 메타크릴산 및 메타크릴레이트, 예를 들면 알킬 메타크릴레이트 및 히드록시알킬 메타크릴레이트, 아크롤레인, 아릴아미드 및 아크릴로니트릴이다. 그리고/또는 에폭사이드, 디에폭사이드, 할로히드린 에테르 및/또는 비스할로히드린 에테르과의 반응에서; 적합한 디에폭사이드는 예를 들면 올리고- 및 폴리에틸렌 글리콜의 1,6-헥산디올 비스글리시딜 에테르 및 비스글리시딜 에테르; 및 할로히드린, 예를 들면 에피클로로히드린과 2개 내지 100개의 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드 단위를 갖는 알킬렌 글리콜 및 폴리알킬렌 글리콜과의 반응 생성물 및/또는 이소시아네이트와의 반응 생성물; 예를 들면 디이소시아네이트, 예컨대 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄 4,4'-디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트와의 반응 생성물이다.
- [0064] 유도체가 WO 2009/115506에 따라 사용되는 바람직한 폴리에틸렌이민은 에틸렌이민의 단독중합체 및 폴리아미도아민과 에틸렌이민의 그래프트 중합체이다. 바람직한 폴리에틸렌이민 및 폴리아미도아민과 에틸렌이민의 그래프트 중합체는 분자량이 500 내지 2,000,000 g/mol, 특히 바람직하게는 1,000 내지 100,000 g/mol, 특히 5,000 내지 50,000 g/mol 범위인 것이다.
- [0065] 특별한 실시양태에서, 이러한 폴리에틸렌이민을 디에폭사이드 및/또는 비스클로로히드린 에테르와 반응시키고, 그 후 하나 이상의  $\alpha, \beta$ -불포화 벤조일 화합물과 반응시키고; 예를 들면, 이것을 폴리알킬렌 글리콜의 1,6-헥산디올 비스글리시딜 에테르 또는 비스글리시딜 에테르와 반응시키고, 그 후 (메트)아크릴산, 2-아크릴아미도글리콜산, 알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 메틸 아크릴레이트 및/또는 히드록시알킬 (메트)아크릴레이트, 예를 들면 히드록시에틸 아크릴레이트 또는 4-히드록시부틸 아크릴레이트와 반응시킨다.
- [0066] 또한, 비닐 단량체, 비닐 공단량체 및 가능하게는 이작용성 또는 다작용성 비닐 단량체의 수용성 또는 수분산성 단독중합체, 공중합체, 그래프트 호모 및 그래프트 공중합체가 출원 번호 09179279.6의 2009년 12월 15일자에 출원된 유럽 출원 및 출원 번호 08172552.5의 2008년 12월 22일자에 출원된 유럽 출원에 더 자세히 기재된 바대로 바람직하다.
- [0067] 이러한 중합체는 또한 이블록 또는 다블록 공중합체로서, 별형, 브러시형 또는 과분지형 형태로 또는 덴드리머로서 존재할 수 있다.
- [0068] 바람직한 단량체는 N-비닐피롤리돈, 3-메틸-N-비닐피롤리돈, 4-메틸-N-비닐피롤리돈, 5-메틸-N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈 및 N-비닐카프로락탐과 같은 비닐락탐, 비닐아세테이트, 및 중합 비닐알콜, 비닐아미드 및 비닐포름아미드 후 이의 가수분해 생성물, 및 중합 비닐아민, N-비닐이미다졸, 이소프로필메타크릴아미드, 비닐메틸아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 2-히드록시에틸아크릴아미드 후 이의 가수분해 생성물이다.
- [0069] 바람직한 공중합체는 N-비닐피롤리돈, 3-메틸-N-비닐피롤리돈, 4-메틸-N-비닐피롤리돈, 5-메틸-N-비닐피롤리돈, N-비닐피페리돈 및 N-비닐카프로락탐과 같은 N-비닐락탐, 비닐포름아미드와 같은 비닐아미드, 및 중합 비닐아민, N-비닐이미다졸, 이소프로필메타크릴아미드, 비닐메틸아미드, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-히드록시에틸아크릴아미드 및 2-히드록시에틸메타크릴아미드 후 이의 가수분해 생성물, 추가의 1-비닐-3-메틸이미다졸리늄 클로라이드, 비닐아세테이트와 같은 지방족 C2-C18-카본산의 비닐에스테르, 및 중합 비닐알콜, 비닐프로피오네이트, 비닐부타레이트, 비닐라우레이트, 비닐스테아레이트, 비닐네오데카노에트 vEOvA 9 및 vEOvA 10 후 이의 가수분해 생성물, 추가의 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드 및 이들의 4급화 유사체 및 디알릴디메틸암모늄클로라이드이다.
- [0070] 바람직한 2작용성 또는 다작용성 비닐 단량체는 펜타에리스리트리알릴에테르, 메틸렌비스-아크릴아미드, N,N'-디비닐에틸렌우레아, 디비닐벤졸, 에틸렌-비스-N-비닐피롤리돈, 3-비닐-N-비닐피롤리돈, 4-비닐-N-비닐피롤리돈, 5-비닐-N-비닐피롤리돈, 알릴(메트)아크릴레이트, 트리알릴아민 및 글리콜, 부탄디올, 트리메틸올프로판 또는 글리세린의 아크릴 에스테르 및 에틸렌옥사이드 및/또는 에피클로로히드린 개질 글리콜, 부탄디올, 트리

메틸롤프로판 또는 글리세린의 아크릴 에스테르이다.

- [0071] 단량체의 성분 양은 바람직하게는, 중합체의 총 질량과 관련하여 중량% 기준으로, 약 20 내지 약 100 중량%, 바람직하게는 약 30 내지 약 100 중량%, 특히 바람직하게는 약 50 내지 약 100 중량%, 특히 바람직하게는 약 60 내지 약 100 중량%이다.
- [0072] 공단량체의 성분 양은 바람직하게는, 중합체의 총 질량과 관련하여 중량% 기준으로, 약 0 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 0 내지 약 70 중량%, 특히 바람직하게는 약 0 내지 약 50 중량%, 특히 바람직하게는 약 0 내지 약 40 중량%이다.
- [0073] 2작용성 또는 다작용성 비닐 단량체의 성분 양은 바람직하게는, 중합체의 총 질량과 관련하여 중량% 기준으로, 약 0 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 0 내지 약 10 중량%, 특히 바람직하게는 약 0 내지 약 5 중량%, 특히 바람직하게는 약 0 내지 약 1 중량%이다.
- [0074] 폴리에테르의 폴리에테르 함유 propf-중합체(또한 그래프트중합체라 칭함) 및 N-비닐피롤리돈 및 N-비닐카프로락탐과 같은 비닐락탐의 하나 이상의 비닐 단량체, N-비닐이미다졸과 같은 비닐아민, N-비닐포름아미드 및 중합 비닐 아민 후 이의 가수분해 생성물이 또한 바람직하다.
- [0075] 또한, 상기 기재된 중합체의 혼합물이 본 발명에서 바람직하다.
- [0076] 산성 기를 갖는 선형 또는 가교결합된 수용성 또는 수분산성 중합체; 예를 들면, (메트)아크릴산 및 다른 산성 단량체, 예컨대 말레산, 이타콘산 및/또는 비닐포스폰산의 단독중합체 또는 공중합체가 마찬가지로 적합하다. 공중합체는 더욱이 임의로 산 함유 기 없이 추가의 단량체를 포함할 수 있다. WO 2006/134116, WO 2006/021308 및 WO 2008/012248에 기재된 바와 같다.
- [0077] 물 또는 유기 용매:
- [0078] 환원을 유기 용매, 예컨대 알콜, 폴리에올, 에스테르, 염화탄화수소, 페놀, DMSO, DMF, NMP 및 에테르, 예컨대 THF, 디옥산 또는 디옥솔란 중에 수행할 수 있다. 염 용융물 또는 이온성 액체와 같은 다른 반응 매체가 또한 고안 가능하다. 물 또는 수성 유기 용매 혼합물, 글리콜 및 디에틸렌 글리콜이 바람직한 용매이고, 물 및 수성 유기 용매 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0079] 환원제:
- [0080] 단계 (ii)에서, 임의로 환원제를 첨가한다. 바람직하게는, 철-백금족 금속의 전구체 및 중합체가 알콜 또는 폴리에올 이외의 유기 용매 또는 물 중에 용해되는 경우 환원제를 첨가한다. 일반적으로, 당업자에게 공지된 모든 적합한 환원제를 사용할 수 있다. 적합한 환원제는 유기 또는 무기 환원제일 수 있다. 예로는 알콜, 예컨대 메탄올 또는 에탄올, 아미노 알콜, 예컨대 1,2-아미노에탄올, 디에탄올아민, 알데하이드, 예컨대 포름알데하이드 또는 아세트알데하이드, 케톤, 카복실산, 예컨대 포름산, 아세트산 또는 옥살산, 알켄산, 예컨대 5-펜텐산, 히드라진 또는 히드라진 유도체, 아조 화합물, 예컨대 AIBN(아조비스이소부티로니트릴), 카복실산 언하이드라이드, 아미드, 아민, 에테르, 에스테르, 알켄, 디엔, 티오 화합물, 모노사카라이드 또는 폴리사카라이드, 수소 또는 탄소 산화물을 들 수 있다. 적합한 무기 환원제는 수소, 금속, 예컨대 아연, 칼슘 및 마그네슘, 및 금속 수소화물, 예컨대 수소화붕소나트륨 및 Fe(II) 염, 티오황산염, 티오설파이트, 설파이드 및 디설파이드이다.
- [0081] 포름산, 포름알데하이드, 디에탄올아민, 메탄올, 에탄올, 5-펜텐산, 아스코르브산, 시트르산, 락트산, 옥살산, 글루코스, 프럭토스 및 수소화붕소나트륨이 바람직하다. 특히 바람직한 유기 환원제는 디에탄올아민, 5-펜텐산, 아스코르브산 글루코스 및 시트르산이다. 더욱이, 포름산 또는 포름알데하이드가 특히 바람직하다. 이산화탄소가 이로써 형성되고 반응 혼합물로부터 용이하게 제거될 수 있다. 예를 들면, 이산화탄소는 공기에 의한 탈거에 의해 반응 혼합물로부터 제거될 수 있다.
- [0082] 바람직한 무기 환원제는 수소화붕소나트륨, Sn(II) 염, Fe(II) 염, 티오황산염, 티오설파이트, 포스파이트, 포스판, 설파이드 및 디설파이드이다.
- [0083] 환원제 무:
- [0084] 본 발명의 일 실시양태에서, 알콜을 용매로서 및 환원제로서 사용한다. 따라서, 반응을 알콜 매체에서 이미 수행한 경우, 추가의 환원 시약을 첨가할 필요가 없다.

- [0085] 용매 및 환원제 둘 다로서 바람직하게는 폴리올을 사용한다. 바람직한 폴리올은 디에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 에틸렌 글리콜 및/또는 글리세린이다. 폴리올은 안정화제로서 작용한다. 다수의 OH기가 매우 초기 상에서 생긴 PGM 나노입자에 배위되어, 제어되지 않는 성장을 방해한다. 그러나, 이 기술은 매우 작은 나노입자를 생성시킨다.
- [0086] 바람직하게는, 예를 들면 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 2,4-펜탄디올과 같은 단쇄 지방족 디올을 이 공정에서 사용한다.
- [0087] OH기를 특징으로 하는 폴리에테르 단독중합체가 또한 바람직하다:
- [0088] 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 및 폴리부틸렌글리콜, 에틸렌글리콜/프로필렌글리콜 및 에틸렌글리콜/부틸렌글리콜 공중합체와 같은 2원 공중합체, 및 3원 에틸렌글리콜/프로필렌글리콜/에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜/에틸렌글리콜/프로필렌글리콜 및 에틸렌글리콜/부틸렌글리콜/에틸렌글리콜 공중합체와 같은 비분지형 3원 공중합체.
- [0089] 적합한 디올은 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜/폴리부틸렌글리콜과 같은 2원 블록공중합체, 비분지형 알킬 쇠, 폴리에틸렌글리콜/폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜/폴리에틸렌글리콜/폴리-프로필렌글리콜 및 폴리에틸렌글리콜/폴리부틸렌글리콜/폴리에틸렌글리콜 삼원중합체와 같은 3원 블록공중합체와 같은 OH 작용기를 갖는 폴리에테르-블록공중합체이다.
- [0090] 언급된 폴리에테르는 치환되고/될 수 있거나 특정 OH 말단기를 특징으로 한다[문헌: DE 102 97 544 - 챗터 [0039] 내지 [0046]].
- [0091] 반응 조건:
- [0092] 금속 나노입자를 일반적으로 -30 내지 300°C의 온도 및 10 mbar 내지 100 bar의 압력에서, 바람직하게는 0 내지 100°C, 특히 바람직하게는 20 내지 95°C, 더욱 더 바람직하게는 50 내지 85°C의 온도에서 환원시켜 제조한다. 대기압을 바람직하게는 이용하여, 특별한 진공 장치 또는 가압 컨테이너가 필요하지 않다.
- [0093] 코팅 및 후처리:
- [0094] 금속 산화물 지지체 물질의 코팅은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 통상적으로, PGM 함유 금속 산화물 지지체 물질을 와시코트 슬러리를 사용하여 기재, 예를 들면 코디어라이드 하니컴(모노리쓰)에 코팅한다. 함침된 모노리쓰를 하소하고, 하소 조건은 당해 분야에 널리 공지되어 있다. 하소 동안, 중합체를 연소시킨다.
- [0095] 용도에 따라, 예를 들면 DOC 또는 TWC, (제올라이트 등과 같은) 추가의 층을 기재에 첨가한다(예를 들면 US 61/145367 및 US 61/145413 참조).
- [0096] 나노스케일 금속 입자를 포함하는 금속 산화물의 용도:
- [0097] 또한, 본 발명은 촉매로서 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물의 용도에 관한 것이다. 바람직하게는 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물은 수소화, 탈수소화 반응, 산화, 및 복분해 또는 탈아실화 반응을 촉진한다. 더욱 더 바람직하게는 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물을 차량 및 트럭의 배기 가스 스트림 정제에서 촉매로서 사용하고, 스트림은 통상적으로 탄화수소, 일산화탄소, 및 질소 산화물을 포함한다.
- [0098] 디젤 산화 촉매:
- [0099] 또한, 본 발명은 또한 디젤 엔진으로부터 배기 가스 배출물의 처리를 위한 디젤 산화 촉매로서, 나노스케일 철-백금족 금속 입자를 포함하는 금속 산화물이 캐리어 기재 상에 배치되는 촉매에 관한 것이다.
- [0100] 기재는 촉매를 제조하기 위해 통상적으로 사용되는 임의의 물질일 수 있고, 바람직하게는 세라믹 또는 금속 하니컴 구조를 포함한다. 기재의 입구면 또는 출구면으로부터 거기서 연장되는 미세한, 평행 가스 흐름 통로를 갖는 유형의 모노리쓰 기재와 같은 임의의 적합한 기재를 사용하여, 통로는 거기서의 유체 흐름에 개방된다(본원에 관통 기재라 칭함). 이의 유체 입구로부터 이의 유체 출구로 실질적으로 직선인 경로인 통로는 촉매 물질이 와시코트로서 코팅되는 벽에 의해 확정되어, 통로를 통해 흐르는 가스가 촉매 물질과 접촉한다. 모노리쓰 기재의 흐름 통로는 얇은 벽의 채널이고, 이것은 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인파, 육각형, 타원형, 원형 등과 같은 임의의 적합한 단면 형상 및 크기를 가질 수 있다.
- [0101] 적합한 세라믹 기재는 임의의 적합한 내화성 물질, 예를 들면, 코디어라이트, 코디어라이트-알루미나, 질화실리

콘, 탄화실리콘, 지르콘 몰라이트, 스포듀민, 알루미늄-실리카 마그네시아, 지르콘 실리케이트, 실리마나이트, 규산마그네슘, 지르콘, 페틸라이트, 알루미늄, 알루미늄노실리케이트 등으로 이루어질 수 있다. 본 발명의 촉매에 유용한 캐리어 기체는 또한 성질상 금속일 수 있고 하나 이상의 금속 또는 금속 합금으로 이루어질 수 있다.

- [0102] 디젤 엔진 배기 가스 스트림 배출물의 처리 방법:
- [0103] 본 발명은 또한 미연소 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)를 포함하는 디젤 엔진 배기 가스 스트림 배출물을 처리하는 방법에 관한 것이다. 디젤 엔진으로부터의 배기 가스 스트림을 본 발명의 디젤 산화 촉매를 포함하는 배출물 처리 디바이스에서 처리할 수 있다.
- [0104] 본 발명의 디젤 산화 촉매(DOC)를 디젤 배기 가스 배출물의 처리를 위한 하나 이상의 추가의 부품을 포함하는 통합 배출물 처리 시스템에서 사용할 수 있다. 예를 들면, 배출물 처리 시스템은 추가로 매연 필터 부품(미립자 물질의 제거에 사용됨) 및/또는 선택적 촉매 환원(SCR) 부품( $\text{NO}_x$  성분의 환원을 위한 용도)을 포함할 수 있다. 디젤 산화 촉매는 매연 필터 및/또는 선택적 촉매 환원 성분으로부터 상류 또는 하류에 위치할 수 있다.
- [0105] 도 1: 2.2 중량% Pt로 장식된 TM 100/150의 분말 시험:  $\text{CO}_2$ (AMU 반응으로 제공) 대 온도(샘플 DT\_A\_058호)의 검출.
- [0106] 도 2: 1.4 중량% Pd 및 0.16 중량% Pt로 장식된 TM 100/150의 분말 시험:  $\text{CO}_2$ (AMU 반응으로 제공) 대 온도의 검출.
- [0107] 도 3: TEM(HAADF-STEM), 샘플 DT\_A\_058의 100E6:1의 해상도: 광 면적은 PGM 입자이다.
- [0108] 도 4: TEM(HAADF-STEM), 샘플 DT\_A\_060의 100E6:1의 해상도: 광 면적은 PGM 입자이다.
- [0109] 도 5: TEM(HAADF-STEM), 알루미늄 SBA 150에서의 샘플 LJ20080124/3의 100E6:1의 해상도: 광 도트는 PGM 입자이다.
- [0110] 도 6: 2 중량% Pd로 장식된 SBA 150의 분말 시험:  $\text{CO}_2$  전개(AMU 반응으로 제공) 대 온도의 검출.
- [0111] 실시예
- [0112] 1. Pt 촉매의 제법
- [0113] 반응  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (LJ DT\_A\_058호)에 대한 (TM 100/150에서의 2.2 중량% Pt 로딩)
- [0114] Pt-아세틸아세토네이트(98% ACROS 롯데 A025558호) 0.21 g 및 폴리비닐리피롤리돈 K 30(Sigma Aldrich 롯데 85,655-8호) 0.0506 g을 디에틸렌 글리콜(99% Sigma-Aldrich 롯데-Nr.: S46287-078) 10 g 중에 용해시켰다. 동시에, Puralox(SASOL, TM 100/150, 롯데 B25735호) 4.3 g을 ultra turrax에 의해 디에틸렌 글리콜 45 g 중에 분산시키고 80°C 이하로 가열하였다. 그 후, Pt 함유 용액을 빨리 첨가하였다. 전체 현탁액을 2 시간 동안 강하게 교반하였다. 그 후, 디에틸렌 글리콜을 진공(10 mbar, 100°C) 하에 제거하고 생성된 분말을 540°C(가열 속도: 350°C까지 0.5°C/분; 540°C까지 2°C/분; 질소 분위기)에서 1 시간 동안 하소시켰다.
- [0115] 촉매 시험을 4항목에 기재된 바대로 고속 반응기를 사용하여 수행하였다. 성능을 5에 기재된 표준 촉매와 비교하였다. 촉매 성능은 도 1에 기재되어 있다.
- [0116] 2. Pd/Pt 촉매의 제법
- [0117] 반응  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ (LJ DT\_A\_060호)에 대한 (Pd 1.4 중량% 로딩 및 Pt 0.16 중량% 로딩)
- [0118] Pt-아세틸아세토네이트(98% ACROS, 롯데 A025558호) 0.0341 g 및 Pd-아세테이트(47% Pd, Fluka, 롯데 1338573호) 0.2003 g을 디에틸렌 글리콜 5 g 중의 폴리비닐리피롤리돈 K 30(Sigma Aldrich, 롯데 85,655-8호) 0.0563 g으로 용해시켰다. 동시에, Puralox(SASOL, TM 100/150, 롯데 B25735) 5 g의 현탁액을 ultra turrax에 의해 디에틸렌 글리콜 50 g과 혼합하였다. 이 현탁액을 80°C 이하로 가열하고, 이 온도에서 귀금속 용액을 첨가하였다. 전체 슬러리를 80°C에서 2 시간 동안 가열하였다. 그 후, 디에틸렌 글리콜을 진공(10 mbar, 100°C) 하에 제거하고 생성된 분말을 540°C(가열 속도: 350°C까지 0.5°C/분; 540°C까지 2°C/분; 질소 분위기)에서 1 시간 동안 하소시켰다.
- [0119] 촉매 시험을 4항목에 기재된 바대로 고속 반응기를 사용하여 수행하였다. 성능을 5에 기재된 표준 촉매와 비교

하였다. 촉매 성능은 도 2에 기재되어 있다.

[0120]

3. Pt 촉매(LJ20080124/3)의 제법

[0121]

3.1 중합체 A의 제법

[0122]

폴리에틸렌 이민( $M_w = 25,000$ , 평균 몰 질량이 2000인 폴리에틸렌 글리콜의 비스글리시딜 에테르 4.55%로 가교 결합됨)의 24.9% 농도 수용액 150 g 및 탈염수 202.3 g을 초기에 강력한 교반기 및 환류 응축기를 갖는 4구 플라스크 내에 채우고 교반하면서 95°C의 내부 온도로 가열하였다. 공기를 공정에서 연속하여 통과시켰다. 95°C의 온도가 도달하였을 때, 아크릴산 66.5 g을 2 시간 동안 적하하였다. 그 후, 실험을 95°C에서 추가로 6 시간 동안 교반하였다. 생성물은 약간 황색의 점성 용액이었다. K 값은 21.97이고; 수율은 100%이고; SC는 39.8%(감압 하에 120°C에서 2 시간 후)이었다.

[0123]

3.2 Pt 촉매의 제법

[0124]

중합체 A(농도 100 g/l) 17 g, 테트라 아민 팔라듐(II) 니트레이트의 4.366% 농도 용액 101.6 g 및 물 5.5 ml를 오버헤드 교반기 및 환류 응축기 및 온도계가 장착된 500 ml 4구 플라스크 내에서 혼합하고, 교반하고 77°C로 가열하였다. 그 후, 아스코르브산(농도 300 g/l) 용액 25.3 g을 첨가하고 반응을 77°C에서 24 시간 동안 유지시켜 흑갈색의 흑색 분산액을 생성시켰다.

[0125]

TEM 분석은 이 제제가 40 nm 및 약 3 nm 크기를 갖는 결정질 입자를 생성시키는 것으로 나타낸다.

[0126]

3.3 알루미늄 SBA 150(로딩:  $Al_2O_3$ 에서의 2 중량% Pd)의 코팅

[0127]

알루미늄을 개방 비이커 내에 충전하고 팔라듐 나노입자 분산액을 시간에 걸쳐 후속하여 첨가하면서 완전히 교반하였다. 갈색의 현탁액이 형성되고, 이것을 90°C에서 16 시간 동안 건조시키고 추가의 30 분 동안 플레이트 진동자에서 균질화시켰다. 그 후, 코팅된 알루미늄을 하소하고 650°C(25 시간, 10% 증기)에서 시효하고 분석하였다.

[0128]

TEM은 도 5에 도시된 팔라듐 나노입자 풍부 표면을 보유하는 금속 산화물 입자를 생성시킨다.

[0129]

3.4 촉매 측정을 위한 샘플 제법

[0130]

그 후, 생성된 분말을 펠렛으로 압축하고 이의 촉매 활성을 평가하였다(조건: 1500 ppm CO, 500 ppm 프로펜, 5% 물, 10% 산소). 표준품(제법: 초기 습도; 4 중량%의 1:2의 Pd 및 Pt 혼합물)과 관련하여 개선된 촉매 성능을 나타낸다.

[0131]

촉매 시험을 4항목에 기재된 바대로 고속 반응기를 사용하여 수행하였다. 성능을 5에 기재된 표준 촉매와 비교하였다. 촉매 성능은 도 6에 기재되어 있다.

[0132]

4. 고속 반응기

[0133]

고속 반응기를 각각 세라믹 펠렛 트레이 내로 1.500 ppm CO, 500 ppm 프로펜, 5% 물, 10%  $O_2$ 의 유속으로 설정하였다.

[0134]

가스가 입구로 흐르고, 혼합 및 분쇄용 트로우 배플을 통과하고, 그 후 각각의 샘플 위로 흘렀다. 배기 가스를 순서대로 다양한 온도 지점에서 분석하였다. 분석된 온도는  $T = 115, 130, 145, 160, 180, 200, 250, 300$  및 350°C이었다. 목표는 표준품과 관련한 소등 결정의 비교이다.

[0135]

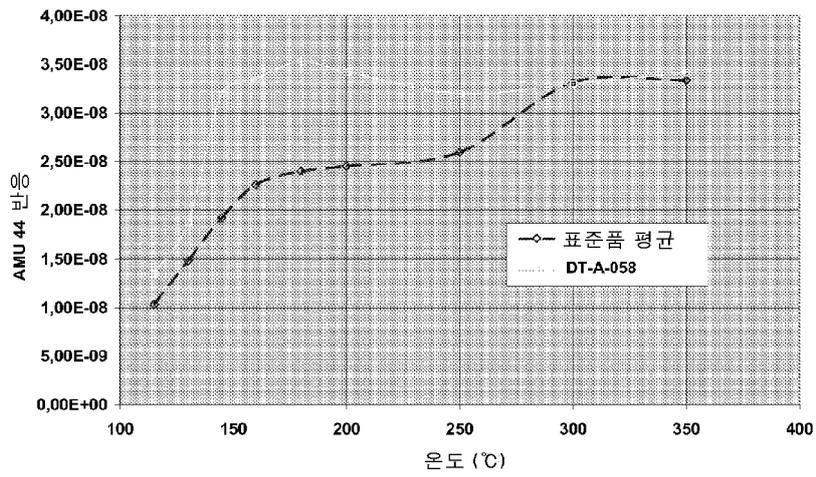
5. 표준품 촉매

[0136]

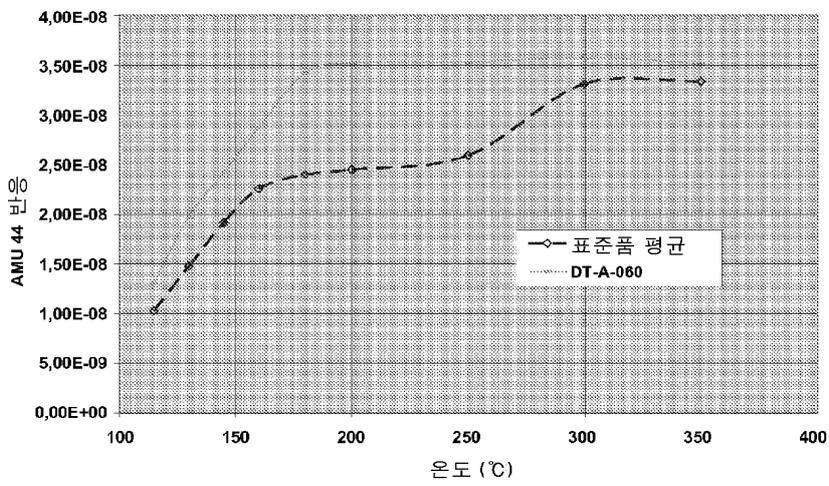
벤치마크로서 사용된 표준 촉매는 640989-2-17-4SC의 노트북 번호로 금속 로딩이 2.6% Pd, 1.4% Pt, 3.1% BaO/Al203(1:1 몰 Pt:Pd)인 DOC-FS7-4이었다. 표준품을 다양한 온도(650, 750, 850, 900°C)에서 시효하여 성능을 비교하였다.

도면

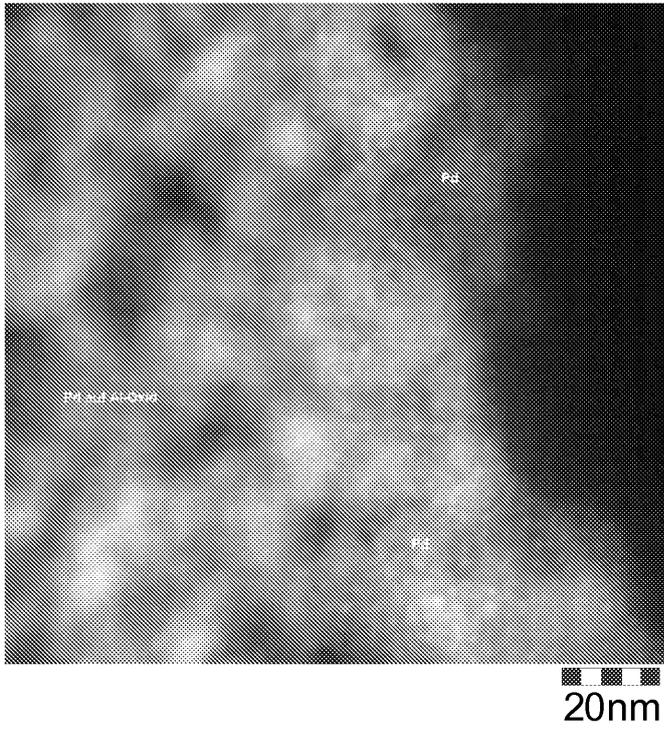
도면1



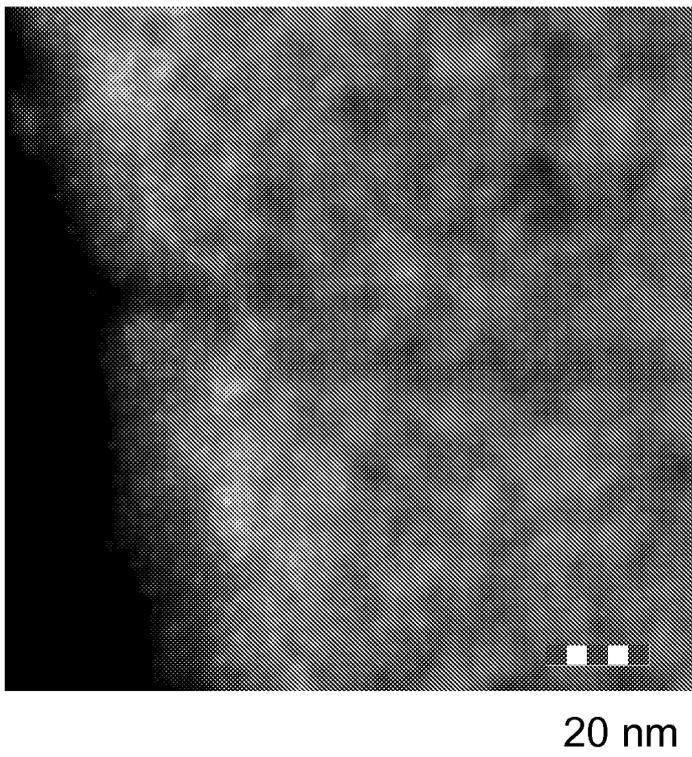
도면2



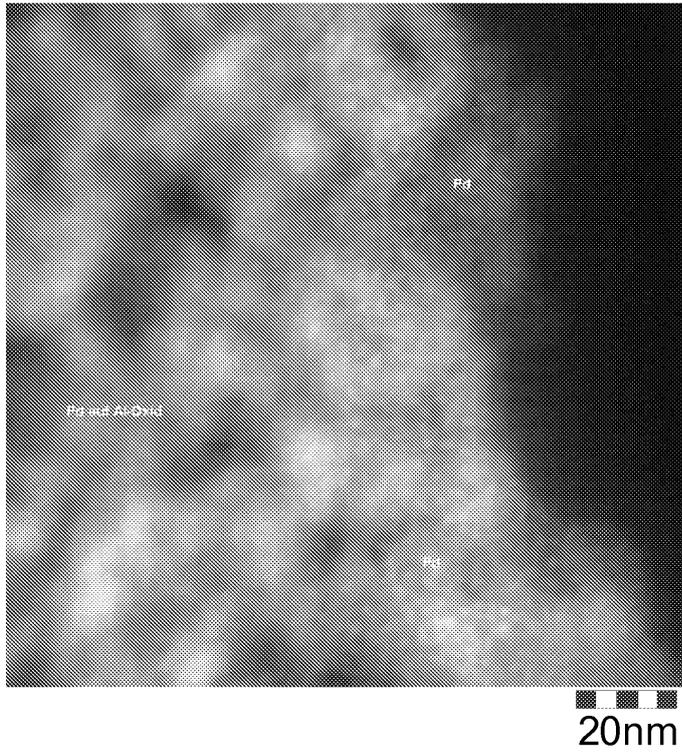
도면3



도면4



도면5



도면6

