



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0023965
 (43) 공개일자 2014년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/10 (2006.01) *CO1F 17/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7029290
 (22) 출원일자(국제) 2012년04월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년11월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/056165
 (87) 국제공개번호 WO 2012/136705
 국제공개일자 2012년10월11일
 (30) 우선권주장
 11/01092 2011년04월08일 프랑스(FR)

(71) 출원인
로디아 오퍼레이션스
 프랑스 93306 오버빌리어스 튀 데 라 하이에 코크 40
 (72) 발명자
이프라, 시몽
 프랑스 에프-17140 라고르 아브뉴 드 라고르 224
 (74) 대리인
양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류의 산화물 및 규소 산화물을 기재로 한 조성물, 그 제조 방법 및 촉매작용에서의 그의 용도**

(57) 요약

본 발명에 따른 조성물은 중량비로 5 중량% 이상의 지르코늄 산화물, 90 중량% 이하의 세륨 산화물, 및 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속의 산화물을 기재로 하며, 0.1 중량% 내지 2 중량%의 양의 규소 산화물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 조성물은 촉매작용에서, 특히 내연기관의 배기가스를 처리하기 위한 시스템에서 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

중량비로 5 중량% 이상의 지르코늄 산화물, 90 중량% 이하의 세륨 산화물, 및 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속의 산화물을 기재로 하는 조성물이며, 0.1 중량% 내지 2 중량%의 양의 규소 산화물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 0.1 중량% 내지 1 중량%의 양의 규소 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 0.1 중량% 내지 0.6 중량%의 양의 규소 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 30% 내지 60%의 세륨 산화물 함량을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 5% 내지 20%의 세륨 산화물 함량을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 5% 내지 25%의, 세륨 외 희토류 금속의 산화물 함량을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1000℃에서의 4시간 하소에 이어서, 1200℃에서의 10시간 하소 후, 산소 저장 능력(OSC)이 80% 이상, 더 구체적으로는 90% 이상의 감소를 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 세륨 산화물 함량이 30% 내지 60%인 경우, 1000℃에서 4시간 동안 하소된 후의 OSC는 0.6 ml O₂/g 이상을 나타내고, 세륨 산화물 함량이 5% 내지 15% 또는 70% 이상인 경우, OSC는 0.2 ml O₂/g 이상을 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 1000℃에서의 4시간 하소에 이어서, 1200℃에서의 10시간 하소 후, 최대 환원성 온도가 150℃ 이상의 증가를 나타내는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10

- (a1) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물 및 규소 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
- (b1) 상기 혼합물을 염기성 화합물과 섞어서 침전물을 수득하는 단계;
- (c1) 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계;
- (d1) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 및 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를 이전 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 단계; 및
- (e1) 이렇게 수득된 생성물을 하소시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조 방법.

청구항 11

- (a2) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 및 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
 - (b2) 상기 혼합물을 염기성 화합물과 섞어서 침전물을 수득하는 단계;
 - (c2) 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계;
- 선택적으로 동시에 수행될 수 있는 하기 (d2) 및 (e2) 단계:
- (d2) 이전 단계에서 수득된 침전물에 규소 화합물을 첨가시키는 단계;
 - (e2) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 및 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를 이전 단계에서 수득된 생성물에 첨가시키는 단계;
 - (f2) 이렇게 수득된 생성물을 하소시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조 방법.

청구항 12

- (a3) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물, 및 선택적으로 규소 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
 - (b3) 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계;
- 선택적으로 동시에 수행될 수 있는 하기 (c3) 및 (d3) 단계:
- (c3) (a3) 단계에서 규소 화합물이 포함되지 않았다면, 규소 화합물을 이전 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 단계;
 - (d3) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 및 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를, 이전 단계에서 수득된 생성물에 첨가시키는 단계;
 - (e3) 이렇게 수득된 생성물을 하소시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조 방법.

청구항 13

- (a4) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물 및 규소 화합물만 포함하거나, 이들 화합물과 함께, 원하는 조성물을 얻기 위해 필요한 양보다 적은 양의 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
- (b4) 상기 혼합물을 교반하면서 염기성 화합물과 섞는 단계;
- (c4) 이전 단계에서 수득된 혼합물을, 교반하면서, (a4) 단계에서 세륨 외 희토류 금속 화합물이 포함되지 않았다면, 세륨 외 희토류 금속 화합물과 섞거나, 필요한 경우에는 잔여량의 상기 화합물과 섞되, (c4) 단계 동안 사용되는 교반 에너지는 (b4) 단계에서 사용된 에너지보다 적게 함으로써 침전물을 수득하는 단계;
- (d4) 상기 침전물을 수성 매질 중에서 가열하는 단계;
- (e4) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 및 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를, 이전 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 단계;
- (f4) 이렇게 수득된 침전물을 하소시키는 단계

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 제조 방법.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 질산염, 황산염, 아세트산염, 염화물, 및 세륨-함유 암모늄 질산염(ceric ammonium nitrate) 중에서 선택되는 화합물이, 지르코늄 화합물, 세륨 화합물 및 다른 희토류 금속 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 실리코네이트, 알칼리 금속 실리케이트 또는 4차 암모늄 실리케이트가, 규소 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, (c1), (c2), (b3) 또는 (d4) 단계로부터의 침전물의 가열은 100℃ 이상의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매 시스템.

청구항 18

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물을 포함하는 것을 특징으로 하는 배기가스 자가 진단 시스템(on-board diagnostic system).

청구항 19

제18항에 있어서, 1150℃에서 10시간 동안 하소된 후의 조성물이, 동일한 조건 하에서 하소된 후의 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물의 OSC보다 적어도 2배 큰 OSC를 나타내는 것인 제2 조성물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 시스템.

청구항 20

제17항에 기재된 촉매 시스템, 또는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 조성물이 촉매로서 사용되는 것을 특징으로 하는, 내연기관으로부터의 배기가스 처리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속의 산화물 및 규소 산화물을 기재로 한 조성물, 그 제조 방법 및 촉매작용에서의 그의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 "다관능성" 촉매는 내연기관으로부터의 배기가스를 처리(자동차 후연소 촉매작용)하는데 사용된다. 다관능성 촉매는 배기가스 내에 존재하는 특히 일산화탄소 및 탄화수소의 산화반응을 수행할 수 있을 뿐만 아니라 배기가스에 역시 존재하는 특히 산화질소의 환원반응을 수행할 수 있는 촉매("삼원(three-way)" 촉매)를 의미하는 것으로 이해하면 된다. 오늘날 산화지르코늄과 산화세륨은 상기 유형의 촉매를 위한 특히 중요하고 유리한 두 성분으로 여겨진다. 이러한 물질들에 요구되는 성질은 환원성(reducibility)이다. 여기에서, 그리고 본 명세서의 나머지 부분에서, 환원성은, 환원성 분위기 및 주어진 온도의 영향 하에, 세륨(III)으로 전환될 수 있는 상기 물질들 내 세륨(IV)의 함량을 의미하는 것으로 이해하면 된다. 이러한 환원성은 예를 들어 주어진 온도 범위 내에서의 수소 소모량을 통해 측정가능하다. 이는 환원되거나 산화되는 특성을 지닌 세륨 때문이다. 물론 환원성은 가능한 한 높아야 한다.

[0003] 또한, 생성물이 나중에 고온에 노출된 후에서 효과적으로 남아있도록 환원성을 충분히 높은 수치에 유지시키는 것이 중요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 상당히 높은 온도 범위 내에서 만족스러운 환원성 특성을 나타내는 생성물을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 이를 목적으로, 본 발명에 따른 조성물은 중량비로 5 중량% 이상의 지르코늄 산화물, 90 중량% 이하의 세륨 산화물, 및 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속의 산화물을 기재로 하며, 0.1 중량% 내지 2 중량%의 양의 규소 산화물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0006] 본 발명의 다른 특징, 상세 사항 및 이점은 하기의 상세 설명 및 구체적이되 예시를 목적으로 하는 비제한적 실시예를 읽음으로써 더욱더 충분히 명확해질 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0007] 계속되는 설명에서, 비표면적은 정기 간행 학술지 The Journal of the American Chemical Society, 60, 309(1938)에 기재된 브루나우어-엠네트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 기준으로 제정된 ASTM D 3663-78 표준에 따라 질소 흡착에 의해 결정되는 BET 표면적을 의미하는 것으로 이해하면 된다.

[0008] 본 명세서에서, 희토류 금속은 이트륨 및 주기율표 원자번호 57 내지 71(51 및 71 포함)의 원소들로 이루어진 군의 원소들을 의미하는 것으로 이해하면 된다.

[0009] 또한, 주어진 온도와 주어진 시간에 대한 하소는, 달리 명시되지 않는 한, 표시된 기간에 걸쳐 고정 온도에서 대기 하에 수행되는 하소에 해당된다.

[0010] 내용물들은 달리 명시되지 않는 한 산화물 중량 단위로 제공된다. 세륨 산화물은 세륨-함유(ceric) 산화물 형태로 존재하고, 기타 다른 희토류 금속의 산화물은 Ln₂O₃ 형태로 존재하며, 이때 Ln은 Pr₆O₁₁ 형태로 표현되는 프라세오디뮴을 제외한 희토류 금속을 가리킨다.

[0011] 계속되는 설명에서, 주어지는 수치 범위는 달리 명시되지 않는 한 양끝 값을 포함하는 것으로 명시된다.

[0012] 본 발명에 따른 조성물은 무엇보다 그 성분들의 성질을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 조성물은 지르코늄 산화물과 세륨 산화물을 기재로 하며, 세륨과 다른 적어도 1종의 희토류 금속의 산화물과, 또한 규소 산화물(SiO₂)을 추가로 포함한다.

[0014] 본 발명의 유리한 일 구현예에 따르면, 조성물은 세륨 외 적어도 2종의 희토류 금속의 산화물을 포함한다.

[0015] 세륨 외 희토류 금속(들)은 더 구체적으로 이트륨, 란타넘, 네오디뮴, 프라세오디뮴 및 가돌리늄 중에서 선택될 수 있다. 더 구체적으로는 지르코늄, 세륨, 프라세오디뮴 및 란타넘의 산화물을 기재로 하거나, 또는 지르코늄, 세륨, 이트륨, 네오디뮴 및 란타넘의 산화물을 기재로 한 조성물들을 언급할 수 있다.

[0016] 위에 지적한 바와 같이, 본 발명의 조성물 내 규소 산화물의 양은 0.1% 내지 2%이다. 0.1% 미만인 경우, 규소의 존재는 조성물의 특성과 관련하여 더 이상 어떠한 역할도 하지 않게 되며; 2%를 초과하는 경우에는, 촉매작용 분야에서 사용될 때 조성물의 비표면적이 고온에서 충분히 안정적이지 않을 수 있다.

[0017] 이러한 규소 산화물의 양은 더 구체적으로 0.1% 내지 1%, 더욱더 구체적으로는 0.1% 내지 0.6%일 수 있다.

[0018] 바람직한 일 구현예에 따르면, 규소 산화물의 양은 0.2% 내지 0.5%일 수 있다.

[0019] 세륨 산화물의 함량은 90% 이하, 더 구체적으로는 60% 이하이다. 세륨의 최소량은 중요하지 않다. 그러나, 바람직하게는 0.1% 이상, 더 구체적으로는 1% 이상, 더욱더 구체적으로는 5% 이상이다.

[0020] 구현예에 따르면, 상기 함량은 5% 내지 20% 또는 30% 내지 60%일 수 있다. 조성물이 고함량의 세륨을 갖는 경우, 세륨의 양은 70% 이상일 수 있다.

[0021] 세륨 외 희토류 금속(들)의 산화물로서의 함량은 일반적으로 30% 이하, 더 구체적으로는 25% 이하 내지 4% 이상, 바람직하게는 5% 이상, 특히 10% 이상이다. 구체적으로는 5% 내지 25%, 더욱더 구체적으로는 5% 내지 20% 일 수 있다.

- [0022] 구현예에 따르면, 지르코늄 산화물의 함량은 더 구체적으로 15% 내지 65%, 또는 60% 내지 90%일 수 있다.
- [0023] 특정한 일 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물은 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 규소 산화물, 및 세륨 외 희토류 금속의 적어도 1종의 산화물을 위에 주어진 비율로 필수적으로 포함한다. "필수적으로 포함한다"는 제조 과정으로부터, 예를 들면 사용된 출발물질 또는 출발 반응물로부터, 유래할 수 있는 일반 불순물을 제외하고, 조성물은 자신의 비표면적 또는 환원 특성에 영향을 미칠 수 있는 다른 원소들을 포함하지 않음을 의미하는 것으로 이해하면 된다.
- [0024] 본 발명의 조성물은 고온에서 하소된 후에도 높은 비표면적을 나타낸다.
- [0025] 이와 같이, 조성물은 1000℃에서 4시간 동안 하소된 후 30 m²/g 이상, 바람직하게는 35 m²/g 이상, 더욱더 바람직하게는 40 m²/g 이상의 비표면적을 나타낼 수 있다. 최대 대략 45 m²/g, 사실 심지어는 최대 50 m²/g 범위의 표면적 값을 얻을 수 있다.
- [0026] 본 발명의 조성물은 또한 1100℃에서 4시간 동안 하소된 후 10 m²/g 이상의 비표면적을 나타낼 수 있으며, 이러한 표면적은 심지어 15 m²/g 이상이 될 수도 있다. 동일한 하소 조건 하에서 최대 대략 21 m²/g, 사실 심지어는 최대 24 m²/g 범위의 표면적값을 얻을 수 있다.
- [0027] 본 발명의 조성물은 세륨 또는 지르코늄 산화물 내에, 이들 두 원소의 각 함량의 함수에 따라, 지르코늄, 세륨, 세륨 외 희토류 금속(들) 및 규소 등의 원소들의 순수 고용체 형태로 제공될 수 있다.
- [0028] 이 경우, 이러한 조성물들의 X선 회절 도형을 보면, 입방 또는 평방 시스템 내에 결정화된, (지르코늄 함량이 더 높은 조성물에 대해) 지르코늄 산화물에 해당되는 단일상 또는 (세륨 함량이 더 높은 조성물에 대해) 세륨 산화물에 해당되는 단일상이 존재한다는 것이 드러나는데, 이는 세륨 산화물 또는 지르코늄 산화물의 결정 격자 구조 내에 지르코늄, 세륨, 세륨 외 희토류 금속들 및 규소 등의 원소들이 혼입되어 있어, 순수 고용체가 얻어졌음을 나타낸다. 본 구현예인 고용체는 1100℃의 온도에서 4시간 동안 하소된 조성물에 적용된다. 이는, 상기 조건들 하에서 하소시킨 후에, 상분리, 즉 다른 상들의 출현이 관찰되지 않는다는 것을 뜻한다.
- [0029] 본 발명의 조성물의 또 다른 특징은 산소 저장 능력(OSC)이다.
- [0030] 전체 명세서에서, 주어지는 OSC 값은 400℃ 내지 500℃에서 측정된 저장 능력들에 해당된다.
- [0031] 본 발명의 조성물은 특히 고온에서, 다시 말해 최대 1000℃까지 높은 OSC를 나타내며, 이로써 본 조성물을 적어도 상기 온도까지의 촉매작용 분야에 사용하는 것이 가능해진다.
- [0032] 이러한 능력은 조성물 내 세륨의 양에 따라 좌우된다.
- [0033] 세륨 산화물 함량이 5% 내지 15% 또는 70% 이상이고, 또한 1000℃에서 4시간 동안 하소된 조성물의 경우, OSC는 0.20 ml O₂/g 이상이다. 더 구체적으로는 0.25 ml O₂/g 이상일 수 있다. 최대 대략 0.40 ml O₂/g까지의 값들을 얻을 수 있다.
- [0034] 세륨 산화물 함량이 30% 내지 60%이고, 또한 1000℃에서 4시간 동안 하소된 조성물의 경우, OSC는 0.6 ml O₂/g 이상, 더 구체적으로는 0.7 ml O₂/g 이상이다. 최대 대략 0.95 ml O₂/g까지의 값들을 얻을 수 있다.
- [0035] 이와는 반대로, 더 높은 온도에서, 다시 말해 1200℃에서부터, 본 발명에 의한 조성물의 OSC와 더 보편적으로는 조성물의 환원성 특성이 현저하게 저하되는 것을 나타낸다. 따라서, 1200℃에서 4시간 하소된 후, 조성물의 OSC는 [(1000℃에서 4시간 동안 하소된 후의 OSC - 1200℃에서 4시간 동안 하소된 후의 OSC) / (1000℃에서 4시간 동안 하소된 후의 OSC)를 단위 %의 비로 표현하였을 때) 80% 이상, 더 구체적으로는 90% 이상이 감소하였음을 나타낸다.
- [0036] 세륨 산화물 함량이 5% 내지 15% 또는 70% 이상이고, 1200℃에서 10시간 동안 하소된 조성물의 경우, OSC는 0.1 ml O₂/g 이하, 더 구체적으로는 0.05 ml O₂/g 이하이고, 더욱더 구체적으로는 제로값일 수 있다.
- [0037] 세륨 산화물 함량이 30% 내지 60% 이상이고, 동일한 조건 하에서 하소된 조성물의 경우, OSC는 0.15 ml O₂/g 이하, 더 구체적으로는 0.10 ml O₂/g 이하이다.

- [0038] 이러한 OSC의 현저한 저하 덕분에, 본 발명의 조성물은 후술되는 배기가스 자가 진단 장치(on-board diagnostic system; OBD) 시스템에 사용가능하게 된다.
- [0039] 본 발명의 조성물의 또 다른 특징은 환원성이다. 이러한 환원성은 시간에 따른 조성물의 수소 포착 능력을 측정함으로써 구한다. 수소 포착이 최대가 되고, 다시 말해서 세륨(IV)으로부터 세륨(III)으로의 환원이 최대가 되는 온도에 해당되는 최대 환원성 온도(Tmax) 역시 상기 측정법에 의해 구한다.
- [0040] 본 발명의 조성물은 1000℃ 내지 1200℃에서 Tmax의 변화가 크다는 특징이 있다. 더 구체적으로, 본 조성물은 1000℃에서의 4시간 하소에 이어, 1200℃에서의 10시간 하소를 거친 후 150℃ 이상, 더 구체적으로는 170℃ 이상, 더욱더 구체적으로는 200℃ 이상 변위 또는 증가되는 최대 환원성 온도를 나타낼 수 있다.
- [0041] 일반적으로, 1000℃에서 4시간 동안 하소된 후 본 발명의 조성물의 Tmax는 550℃ 내지 580℃이고, 1200℃에서 10시간 동안 하소된 후의 Tmax는 750℃ 내지 850℃이다.
- [0042] 본 발명의 조성물을 제조하기 위한 방법을 이제 설명하기로 한다.
- [0043] 제1 구현예에 따르면, 본 발명은
- [0044] - (a1) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물 및 규소 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
- [0045] - (b1) 상기 혼합물을 염기성 화합물과 섞어서 침전물을 수득하는 단계;
- [0046] - (c1) 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계;
- [0047] - (d1) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 및 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를 이전 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 단계; 및
- [0048] - (e1) 이렇게 수득된 생성물을 하소시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0049] 이와 같이 본 방법의 첫 번째 단계(a1)는 제조하기 원하는 조성물의 구성 원소들의 화합물들로 된 혼합물을 제조하는 단계로 구성된다. 혼합 조작용은 일반적으로 액체 매질, 바람직하게는 물에서 수행된다.
- [0050] 상기 화합물들은 바람직하게 가용성 화합물들이다. 이들 화합물은 구체적으로 지르코늄염, 세륨염 및 희토류 금속염일 수 있다. 이러한 화합물은 질산염, 황산염, 아세트산염, 염화물, 세륨-함유 질산염 또는 세륨-함유 암모늄 질산염(ceric ammonium nitrate) 중에서 선택될 수 있다.
- [0051] 따라서, 예로, 황산지르코늄, 질산지르코늄 또는 염화지르코늄을 언급할 수 있다.
- [0052] 황산지르코늄은 결정성 황산지르코늄을 용해시킴으로써 생성될 수 있다. 염기성 황산지르코늄을 황산으로 용해시키거나, 또는 수산화지르코늄을 황산으로 용해시킴으로써 수득될 수도 있다. 같은 방식으로, 질산지르코늄은 결정성 질산지르코늄을 용해시킴으로써 생성될 수 있으며, 염기성 탄산지르코늄을 질산으로 용해시키거나, 또는 수산화지르코늄을 질산으로 용해시킴으로써 수득될 수도 있다.
- [0053] 순도가 적어도 99.5%, 더 구체적으로는 적어도 99.9%인 염을 사용하는 것이 유리하다.
- [0054] 위에 언급된 염들의 조합물 또는 혼합물 형태의 지르코늄 화합물을 사용하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들면, 질산지르코늄과 황산지르코늄의 조합물, 또는 황산지르코늄과 염화지르코늄의 조합물을 언급할 수 있다. 이들 다양한 염이 차지하는 각 비율은 예를 들어 90/10 내지 10/90의 넓은 한도 내에서 다를 수 있으며, 이러한 비율은 지르코늄 산화물의 총 그램에서 각각의 염이 차지하는 부분을 나타낸다.
- [0055] 출발 혼합물이 세륨(III) 형태의 세륨을 포함할 때에는 본 방법이 수행되는 동안 과산화수소 같은 산화제를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 유념해야 한다. 이러한 산화제는 (a1) 단계 동안, (b1) 단계 동안, 또는 (c1) 단계가 시작될 때에 반응 혼합물에 첨가시키는 식으로 사용가능하다.
- [0056] 끝으로, 지르코늄 또는 세륨을 위한 출발 화합물로서 졸을 사용하는 것도 가능하다. 졸은, 수용액상 중의 현탁된 지르코늄 화합물 또는 세륨 화합물에 기반한, 콜로이드 치수, 다시 말해서, 대략 1nm 내지 대략 200nm의 미세 고체 입자들로 구성된 모든 시스템을 가리키며, 상기 화합물은 일반적으로 지르코늄 산화물 또는 세륨 산화물이고/이거나 수화된 지르코늄 산화물 또는 세륨 산화물이다.

- [0057] 사용되는 졸 또는 콜로이드 분산액은 안정화 이온 첨가를 통해 안정화될 수 있다.
- [0058] 이러한 콜로이드 분산액은 당업자가 숙지하고 있는 모든 방식에 의해 수득될 수 있다. 특히, 지르코늄 전구체를 부분 용해시키는 방식을 언급할 수 있다. '부분'은 전구체가 공격되는 반응에서 사용되는 산의 양이 전구체를 완전히 용해시키는데 요구되는 양보다 적다는 것을 의미하는 것으로 이해하면 된다.
- [0059] 콜로이드 분산액은 또한 지르코늄 전구체 또는 세륨 전구체의 용액을 열수(熱水) 처리함으로써 수득될 수 있다.
- [0060] 규소 화합물은 실리코네이트 또는 알칼리 금속 또는 4차 암모늄 실리케이트로 대체될 수 있다. 더 구체적으로, 실리코네이트 중에서는 알칼리 금속 알킬 실리코네이트, 이를테면, 예를 들어, 포테슘 메틸 실리코네이트를 언급할 수 있고; 알칼리 금속 실리케이트로는 소듐 실리케이트를 언급할 수 있다.
- [0061] 본 발명에 따라 이용가능한 실리케이트의 4차 암모늄 이온은 바람직하게는 1개 내지 3개의 탄소 원자를 가진 탄화수소 라디칼을 나타낸다. 따라서, 바람직하게는, 테트라메틸암모늄 실리케이트, 테트라에틸암모늄 실리케이트, 테트라프로필암모늄 실리케이트 또는 테트라하이드록시에틸암모늄 실리케이트(또는 테트라에탄올암모늄 실리케이트) 중에서 선택된 적어도 1종의 실리케이트를 사용할 수 있다. 테트라메틸암모늄 실리케이트는 특히 1982년 개정판 "Soluble Silicates", Y.U.I. Smolin의 "Structure of water soluble silicates with complex cations"에 기재되어 있다. 테트라에탄올암모늄 실리케이트는 특히 "Industrial and Engineering Chemistry", vol. 61, N4, 1969년 4월, Helmut H. Weldes 및 K. Robert Lange의 "Properties of soluble silicates"와, 미국특허 제3 239 521호에 기재되어 있다. 앞서 언급된 참조문헌들에는 본 발명에 따라 사용가능한 다른 수용성 4차 암모늄 실리케이트들에 대해서도 기재되어 있다.
- [0062] (a1) 단계의 혼합물은, 구별 없이, 초기에 고체 상태인 화합물들로부터 수득한 후 나중에 예를 들면 물 용기 헬(water vessel heel)에 도입하거나 또는 상기 화합물들의 용액들 또는 현탁액들로부터 직접 수득한 후 어떤 순서로든 상기 용액들 또는 현탁액들을 혼합함으로써 얻을 수 있다. 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물 및 규소 화합물은 요구되는 화학량론적 양으로 포함된다.
- [0063] 본 방법의 두 번째 단계(b1)에서는 상기 혼합물을 염기성 화합물과 섞어서 이들이 반응하도록 만든다. 염기 또는 염기성 화합물로서, 수산화물 유형의 제품을 사용할 수 있다. 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리토 금속 수산화물을 언급할 수 있다. 2차, 3차 또는 4차 아민을 사용할 수도 있다. 하지만, 알칼리 금속 양이온 또는 알칼리토 금속 양이온에 의한 오염 위험을 낮추는 한 아민 및 암모니아가 바람직할 수 있다. 우레아를 언급할 수도 있다.
- [0064] 더 구체적으로는, 염기성 화합물을 용액 형태로 사용할 수 있다. 끝으로, 침전 단계를 최적화하기 위해 염기성 화합물을 화학량론적 초과량으로 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 섞는 동작은 일반적으로 교반을 통해 수행된다. 이는 임의의 방식으로, 예를 들면, 위에 언급된 원소들의 화합물들의 혼합물을 미리 형성한 후, 용액 형태의 염기성 화합물에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 이러한 (b1) 단계가 끝나면 침전물이 수득된다.
- [0066] 본 방법의 다음 (c1) 단계는 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계이다. 이 단계가 시작될 때, 상기 매질의 pH는 보통 8 이상으로 염기성이라는 것을 주목할 수 있다.
- [0067] 이러한 가열 조작은 (b1) 단계가 끝나고 수득된 반응 매질에 직접 수행될 수 있거나, 또는 반응 매질로부터 침전물을 분리한 후 선택적으로는 침전물을 세척하고 다시 물에 투입시켜 얻은 현탁액에 직접 수행될 수 있다. 매질이 가열되는 온도는 100°C 이상, 더 구체적으로는 110°C 이상이다. 가열 온도는 예를 들어 100°C 내지 160°C 일 수 있다. 가열 조작은 액체 매질을 밀폐실(오토클레이브 유형의 밀폐식 반응기)에 도입함으로써 수행될 수 있다. 위에 주어진 온도 조건 하에, 그리고 수성 매질에서, 예를 들자면, 밀폐식 반응기 내 압력을 1 bar(10^5 Pa) 내지 165 bar(1.65×10^7 Pa), 바람직하게는 5 bar(5×10^5 Pa) 내지 165 bar(1.65×10^7 Pa)의 다양한 값에 지정될 수 있다. 100°C에 가까운 온도에 대해서는, 가열 조작을 개방형 반응기에서 수행하는 것도 가능하다.
- [0068] 가열 조작은 대기 하에, 또는 비활성 가스 분위기(바람직하게는, 질소) 하에 수행될 수 있다.
- [0069] 가열 시간은 예를 들면 30분 내지 48시간, 바람직하게는 2 시간 내지 24시간의 폭넓은 한도 내에서 다양할 수 있다. 마찬가지로, 온도가 상승되는 속도는 중요하지 않으며, 이에 따라, 예를 들면, 30분 내지 4시간(이들 수치는 전적으로 예시하기 위해 주어짐) 동안 매질을 가열하여, 설정된 반응 온도에 이를 수 있다.

- [0070] 여러 가열 조작들을 수행하는 것이 가능하다. 그러므로, 가열 단계 및 선택적 세척 단계 후에 수득된 침전물을 물에 재현탁시키고, 이어서 이렇게 수득된 매질에 또 다른 가열 조작을 수행할 수 있다. 이러한 또 다른 가열 조작은 첫 번째 조작에 대해 설명한 조건들과 동일한 조건 하에 수행된다.
- [0071] 본 방법의 다음 (d1) 단계는, 이전 단계로부터 생성된 침전물에, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 그리고 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를 첨가하는 단계로 구성된다.
- [0072] 이러한 첨가제와 관련하여, 특허출원 W0-98/45212의 교시 내용을 참조할 수 있으며, 이 문헌에 기재되어 있는 계면활성제들을 사용할 수 있다.
- [0073] 음이온성 유형의 계면활성제로서, 에톡시카복실레이트, 에톡실화 지방산, 사르코시네이트, 인산염 에스테르, 황산염, 이לת에면 알코올 황산염, 알코올 에테르 황산염 및 황산화 알칸올아미드 에톡실레이트, 또는 설포네이트, 이לת에면 설포숙시네이트, 알킬벤젠설포네이트 또는 알킬나프탈렌설포네이트를 언급할 수 있다.
- [0074] 비이온성 계면활성제로서, 아세틸렌성 계면활성제, 알코올 에톡실레이트, 알칸올아미드, 아민 산화물, 에톡실화 알칸올아미드, 장쇄 에톡실화 아민, 에틸렌 산화물/프로필렌 산화물 공중합체, 소르비탄 유도체, 에틸렌 슬리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세릴 에스테르 및 그의 에톡실화 유도체, 알킬아민, 알킬이미다졸린, 에톡실화 오일 및 알킬페놀 에톡실레이트를 언급할 수 있다. 특히, Igepal[®], Dowanol[®], Rhodamox[®], 및 Alkamide[®] 상표로 시판되는 제품들을 언급할 수 있다.
- [0075] 카복실산과 관련하여, 구체적으로 지방족 모노- 또는 디-카복실산, 이들 중에서 더 구체적으로는 포화산을 사용할 수 있다. 또한 지방산, 더 구체적으로는 포화 지방산을 사용할 수 있다. 이에 따라, 특히, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 발레르산, 카프로산, 카프릴산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 또는 팔미틴산을 언급할 수 있다. 디카복실산으로, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 수베르산, 아젤라산 및 세바신산을 언급할 수 있다.
- [0076] 카복실산의 염, 특히 암모늄염을 또한 사용할 수 있다.
- [0077] 더 구체적으로, 예를 들면, 라우르산 및 암모늄 라우레이트를 언급할 수 있다.
- [0078] 끝으로, 카복시메틸화 지방산 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 것을 사용할 수 있다.
- [0079] 카복시메틸화 지방산 알코올 에톡실레이트 유형의 제품은, 그 사슬 말단에 CH₂-COOH기를 포함하는, 에톡실화 지방 알코올 또는 프로폭실화 지방 알코올로 구성된 제품들을 의미하는 것으로 이해하면 된다.
- [0080] 이들 제품은 하기 화학식에 해당될 수 있다:
- [0081] $R_1-O-(CR_2R_3-CR_4R_5-O)_n-CH_2-COOH$
- [0082] 화학식에서, R₁은 대체로 22개 이하의 탄소 원자, 바람직하게는 12개 이상의 탄소 원자 길이의 포화 또는 불포화 탄소 사슬을 나타내고; R₂, R₃, R₄ 및 R₅는 동일하게 수소를 나타내거나, 또는 R₂는 CH₃기를 나타내고, R₃, R₄ 및 R₅는 수소를 나타내고; n은 최대 50, 더 구체적으로는 5 내지 15(양끝 값 포함) 범위에 속할 수 있는, 영이 아닌 정수이다. 계면활성제는 상기 화학식의 제품들의 혼합물로 구성될 수 있음을 유념해야 하며, 이 경우 R₁은 각각 포화 또는 불포화일 수 있거나, 또는 -CH₂-CH₂-O-기 및 -C(CH₃)-CH₂-O-기를 둘 다 포함하는 제품들일 수 있다.
- [0083] 계면활성제의 첨가는 두 가지 방식으로 수행될 수 있다. 이전 가열 단계(c1)로부터 생성된 침전물 현탁액에 계면활성제를 직접 첨가시킬 수 있다. 또한, 가열 조작이 이루어진 매질로부터 임의의 공지된 방식으로 고형 침전물을 분리한 후, 이 고형 침전물에 계면활성제를 첨가시킬 수도 있다.
- [0084] 산화물로서 산출되는, 조성물의 중량에 대한 첨가제의 중량비로 표현할 때, 계면활성제의 사용량은 일반적으로 5% 내지 100%, 더 구체적으로는 15% 내지 60%이다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 유리한 대안 형태에 따르면, 본 방법의 마지막 단계(하소 단계)를 수행하기 전에, 침전물이 현탁되어 있었던 매질로부터 침전물을 분리한 후, 침전물을 세척한다. 이러한 세척 조작은 물을 사용하여, 바람

직하게는 염기성의 pH를 지닌 물, 예를 들면 암모니아 수용액을 사용하여 수행될 수 있다.

- [0086] 본 발명에 따른 방법의 마지막 (e1) 단계에서는, 회수된 침전물을 후속으로 하소시킨다. 이러한 하소 조작은 형성된 생성물의 결정성을 성장시킬 수 있게 할 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 조성물에 의도된 후속 조작 온도에 따라 조절 및/또는 선택될 수 있으며, 이러한 조절 및/또는 선택은 적용된 하소 온도가 증가함에 따라 생성물의 비표면적이 감소된다는 사실을 감안하여 이루어진다. 상기 하소 조작은 일반적으로 대기 하에 수행되지만, 매우 분명하게는 예를 들어 비활성 가스 하에서나 제어된 분위기(산화 또는 환원) 하에 수행되는 하소 조작을 배제하지 않는다.
- [0087] 실제로, 하소 온도는 일반적으로 500°C 내지 900°C, 더 구체적으로는 700°C 내지 800°C 값 범위로 한정된다.
- [0088] 본 발명에 의한 조성물의 제조 방법을 제2 구현예에 따라 수행가능하다.
- [0089] 이 경우, 본 방법은 하기의, 처음 세 단계들을 포함한다:
- [0090] - (a2) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 및 세륨 외 희토류 금속 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
- [0091] - (b2) 상기 혼합물을 염기성 화합물과 섞어서 침전물을 수득하는 단계;
- [0092] - (c2) 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계.
- [0093] 이러한 제2 형태의 (a2), (b2) 및 (c3) 단계들은 각각 제1 형태에 대해 설명한 (a1), (b1) 및 (c1) 단계들과 동일하다. 유일한 차이점이라면, (a1) 단계의 출발 혼합물에 포함되었던 규소 화합물이 여기서는 포함되지 않고, 나중에 첨가된다는 것이다. 이 차이점 외에, (a1), (b1) 및 (c1) 단계들에 대해 기술된 것들이 마찬가지로 (a2), (b2) 및 (c3) 단계들에 적용된다.
- [0094] 제2 형태에 따른 방법은 후속으로 규소 혼합물을 요구되는 화학량론적 양으로, 이전의 (c2) 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 (d2) 단계를 포함한다. 상기 규소 화합물은 기술된 것과 동일한 유형의 것이다.
- [0095] 끝으로, 본 방법은 두 개의 다른 단계들, 즉 제1 형태에 따른 방법의 (d1) 단계에서 사용된 것과 동일한 유형의 첨가제를 이전 단계에서 수득된 생성물에 첨가시키는 (e2) 단계와, 이렇게 수득된 생성물을 하소시키는 (f2) 단계를 포함한다.
- [0096] (e2) 단계와 (f2) 단계를 수행하기 위한 조건들은 제1 형태에 따른 방법의 (d1) 단계와 (e1) 단계에 대해 주어진 조건들과 동일하다.
- [0097] 여기서, (d2) 및 (e2) 두 단계들을 동시에, 다시 말해서, (c2) 단계로부터 생성된 침전물에 규소 화합물 및 첨가제를 동시에 첨가시키는 것이 가능하다는 것을 주목할 수 있다.
- [0098] 제3 구현예에 따르면, 본 발명의 조성물은
- [0099] - (a3) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물, 세륨 외 적어도 1종의 희토류 금속 화합물, 및 선택적으로 규소 화합물을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
- [0100] - (b3) 상기 침전물을 액체 매질 중에서 가열하는 단계;
- [0101] - (c3) (a3) 단계에서 규소 화합물이 포함되지 않았다면, 규소 화합물을 이전 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 단계;
- [0102] - (d3) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 그리고 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를 이전 단계에서 수득된 생성물에 첨가시키는 단계; 및
- [0103] - (e3) 이렇게 수득된 생성물을 하소시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0104] 제3 형태의 (a3) 단계는 기술된 (a1) 단계와 비슷하다. 하지만, 규소 화합물이 이 단계에서 포함될 수도, 포함되지 않을 수도 있다는 것을 유념해야 한다.
- [0105] 이전의 구현예들과 대조적으로, 제3 형태에 따른 방법은 염기성 화합물을 이용하지 않는다. 본 방법은 이전 단계 동안에 제조된 혼합물을 가열하는 (b3) 단계를 포함하며, 이러한 가열 조작은 (b3) 단계가 시작될 때 예를 들면 pH 4 미만의 산성인 액체 매질에서 수행된다.
- [0106] 열분해로도 알려져 있는 상기 가열 처리가 수행되는 온도는 100°C 이상이다. 상기 온도는 100°C 내지 반응 매질

의 임계 온도, 구체적으로는 100℃ 내지 350℃, 바람직하게는 100℃ 내지 200℃일 수 있다.

- [0107] 가열 조작은 액체 매질을 밀폐실(오토클레이브 유형의 밀폐실)에 도입함으로써 수행될 수 있으며, 요구되는 압력은 반응 매질의 단독 가열 조작으로부터만 비롯된다(자동 압력). 위에 주어진 온도 조건 하에, 그리고 수성 매질에서, 예를 들자면, 밀폐식 반응기 내 압력을 1 bar(10^5 Pa) 내지 165 bar(1.65×10^7 Pa), 바람직하게는 5 bar(5×10^5 Pa) 내지 165 bar(1.65×10^7 Pa)의 다양한 값에 지정될 수 있다. 물론, 외부 압력을 가하는 것도 가능하며, 이럴 경우에는 가열 조작으로부터 비롯된 압력에 더한다.
- [0108] 또한, 100℃에 가까운 온도에 대해서는, 가열 조작을 개방형 반응기에서 수행하는 것도 가능하다.
- [0109] 가열 조작은 대기 하에, 또는 비활성 가스 분위기(바람직하게는, 질소) 하에 수행될 수 있다.
- [0110] 가열 처리 시간은 중요하지 않으며, 따라서 예를 들면 30분 내지 48시간, 바람직하게는 1 시간 내지 5시간의 폭 넓은 한도 내에서 다양할 수 있다. 마찬가지로, 온도가 상승되는 속도는 중요하지 않으며, 이에 따라, 예를 들면, 30분 내지 4시간(이들 수치는 전적으로 예시하기 위해 주어짐) 동안 매질을 가열하여, 설정된 반응 온도에 이를 수 있다.
- [0111] 가열 조작이 끝나면, 침전물을 수득하고, 이를 임의의 적합한 방식으로 액체 매질로부터 분리시킨다.
- [0112] 다음 (c3) 단계는, 규소 화합물을 (a3) 단계 동안에 도입하지 않은 경우에, 규소 화합물을 상기 수득된 침전물에 첨가시키는 단계로 구성된다.
- [0113] (d3) 단계와 (e3) 단계는 전술된 (d1) 단계와 (c1) 단계와 동일하다.
- [0114] 다시 한번 여기서, (c3) 및 (d3) 두 단계들을 동시에, 다시 말해서, (b3) 단계로부터 생성된 침전물에 규소 화합물 및 첨가제를 동시에 첨가시키는 것이 가능하다는 것을 주목할 수 있다.
- [0115] 본 발명의 조성물을 제조하기 위한 방법의 제4 구현예를 또한 이하 설명하기로 한다.
- [0116] 제4 형태에 따른 방법은
 - [0117] - (a4) 지르코늄 화합물, 세륨 화합물 및 규소 화합물만 포함하거나, 이들 세 화합물과 함께, 원하는 조성물을 얻기 위해 필요한 양보다 적은 양의 세륨 외 희토류 금속의 1종 이상의 화합물(들)을 포함하는 혼합물을 형성하는 단계;
 - [0118] - (b4) 상기 혼합물을, 교반하면서, 염기성 화합물과 섞는 단계;
 - [0119] - (c4) 이전 단계에서 수득된 혼합물을, 교반하면서, (a4) 단계에서 포함되지 않은 경우 세륨 외 희토류 금속의 화합물(들)과 섞거나, 또는 잔여량의 상기 화합물(들)과 섞되, (c4) 단계 동안 사용되는 교반 에너지는 (b4) 단계에서 사용된 것보다 적게 함으로써 침전물을 수득하는 단계;
 - [0120] - (d4) 상기 침전물을 수성 매질 중에서 가열하는 단계;
 - [0121] - (e4) 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제, 폴리에틸렌 글리콜, 카복실산 및 그의 염, 그리고 카복시메틸화 지방 알코올 에톡실레이트 유형의 계면활성제 중에서 선택된 첨가제를 이전 단계에서 수득된 침전물에 첨가시키는 단계; 및
 - [0122] - (f4) 이렇게 수득된 침전물을 하소시키는 단계를 포함한다.
- [0123] 상기 방법의 (a4) 단계와 (b4) 단계는 제1 형태의 (a1) 단계와 (b1) 단계와 전적으로 유사하며, 이들과 관련하여 설명된 사항들이 여기서도 마찬가지로 적용된다. 차이점이라면, (a4) 단계에서 형성된 혼합물은, 조성물의 구성 원소들, 즉 지르코늄, 세륨, 규소 및 다른 희토류 금속(들)과 관련하여, 제1 대안 형태에서 지르코늄 화합물, 세륨 화합물 및 규소 화합물만 포함한다는 것이다.
- [0124] 제2 대안 형태에 따르면, (a4) 단계에서 형성되는 혼합물은 지르코늄 화합물, 세륨 화합물 및 규소 화합물에 더하여, 세륨 외의 기타 희토류 금속의 화합물(들)을 포함하되, 원하는 조성물을 얻기 위해 필요한 전체 화학량론적 양보다 적은 양의 세륨 외 희토류 금속의 화합물(들)을 포함한다. 더 구체적으로 이 양은 전체 양의 절반 이하일 수 있다.
- [0125] 이러한 제2 대안 형태는, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 규소 산화물 및 적어도 2종의 다른 희토류의 산화물을 기재로 한 조성물에 대해, (a4) 단계에서, 적어도 1종의 희토류 금속 화합물의 전체 요구량이 상기 단계부터 포

함되며, 이러한 다른 희토류 금속 화합물의 양이 요구량보다 적다는 것은 적어도 1종의 다른 남아있는 희토류 금속들에 대해서만 적용되는 경우를 포괄하는 것으로 이해해야 한다는 것을 주목할 것이다. 이는 (a4) 단계에서 존재하지 않았던 이러한 다른 희토류 금속 화합물에 대해서도 가능하다.

[0126] 본 방법의 다음 (c4) 단계는 이전 (b4) 단계로부터 생성된 매질을 세륨 외 희토류 금속 화합물들과 섞는 단계로 구성된다. (a4) 단계에서 형성된 출발 혼합물이 조성물의 구성 원소들로서 지르코늄 화합물, 세륨 화합물 및 규소 화합물만 포함하는 위에 언급된 제1 대안 형태의 경우에, 이에 따라 이들 화합물은 첫 번째로 방법에 도입되며, 다른 희토류 금속들의 요구되는 전체 화학량론적 양으로 도입된다. (a4) 단계에서 형성된 출발 혼합물이 이미 세륨 외 다른 희토류 금속 화합물들을 포함하는 제2 대안 형태의 경우에는, 따라서 이들 화합물의 요구되는 잔여량 또는, 선택적으로, (a4) 단계에 상기 화합물이 존재하지 않았다면, 희토류 금속 화합물의 요구량에 관한 것이다.

[0127] 이렇게 함께 섞는 조작은 임의의 방식으로, 예를 들면, 세륨 외 희토류 금속 화합물들로 미리 형성한 혼합물을 (b4) 단계 끝에 수득되는 혼합물에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 또한 이 조작은 교반과 함께 수행할 수 있고, (c4) 단계 동안 사용되는 교반 에너지가 (b4) 단계 동안 사용된 교반 에너지보다 적도록 하는 조건 하에서 수행될 수 있다. 더 구체적으로, (c4) 단계 동안 사용되는 교반 에너지는 (b4) 단계의 교반 에너지보다 적어도 20% 더 적으며, 더 구체적으로는 (b4) 단계의 교반 에너지의 40% 미만, 더욱더 구체적으로는 50% 미만일 수 있다.

[0128] (c4) 단계가 끝나면, 반응 매질에 현탁된 침전물이 수득된다.

[0129] 다음 (d4), (e4) 및 (f4) 단계들은 결과적으로 제1 형태에 따른 방법의 (c1), (d1) 및 (e1) 단계들과 각각 동일하다.

[0130] 제4 구현예에 따른 방법은 비표면적의 안정도가 향상된 생성물을 얻을 수 있도록 한다.

[0131] 전술된 바와 같거나 또는 전술된 제조 방법들에 의해 수득되는 것과 같은 본 발명의 조성물들은 분말 형태로 제공되지만, 각기 다른 치수의 그래놀, 비드, 원기둥 또는 허니콤 형태로 제공되도록 임의로 성형될 수 있다.

[0132] 본 조성물들은 촉매 제조 분야에 흔히 이용되는 임의의 물질, 다시 말해서, 특히 열적 비활성 물질과 사용될 수 있다. 이러한 열적 비활성 물질은 알루미늄, 티타늄 산화물, 세륨 산화물, 지르코늄 산화물, 실리카, 스피넬, 제올라이트, 실리케이트, 결정성 실리코알루미늄 포스페이트 또는 결정성 알루미늄 포스페이트 중에서 선택가능하다.

[0133] 또한 본 조성물들은, 촉매적 특성을 지니며 상기 조성물들을 기체로 한 코팅(중간층; wash coat)을 포함하는 촉매 시스템에서 위에 언급된 것들 유형의 물질과 사용될 수 있으며, 이때 코팅은 예를 들면 금속 모노리스(monolith) 유형(가령, FeCr 합금)의 기질이나, 또는 세라믹(가령, 근청석(cordierite)), 탄화규소, 알루미늄 나티탄산염 혹은 멀석(mullite)으로 만들어진 기질 상에 증착된다.

[0134] 이러한 코팅은 나중에 기질 상에 증착될 수 있는 현탁액을 형성하도록 본 조성물을 상기 물질과 혼합함으로써 얻어진다.

[0135] 이러한 촉매 시스템들, 특히 본 발명의 조성물들은 매우 다양하게 적용될 수 있다.

[0136] 따라서 이들은 특히 다양한 반응, 이를테면, 예를 들어 탈수반응, 수소첨가황화반응(hydrosulfurization), 소첨가탈질반응(hydrodenitrification), 탈황반응(desulfurization), 수소첨가탈황반응(hydrodesulfurization), 할로겐탈수소반응(dehydrohalogenation), 개질반응(reforming), 수증기 개질반응, 분해반응(cracking), 수소화 분해반응, 수소화, 탈수소반응, 이성질화반응, 디스뮤테이션반응(dismutation), 탄화수소 또는 기타 유기 화합물의 옥시염소화반응(oxychlorination) 및 탈수소고리화반응, 산화 및/또는 환원, 클라우스(Claus) 반응, 내연 배기가스의 처리, 금속제거반응(demetallization), 메탄화반응(methanation), 시프트 전환반응(shift conversion), 절감 모드(lean mode)로 작동하는 디젤 또는 휘발유 엔진 등의 내연기관이 배출한 매연의 촉매적 산화 등의 촉매작용에 아주 적합하고, 이에 따라 상기 반응의 촉매작용에 사용가능하다.

[0137] 마지막으로, 본 발명의 촉매 시스템 및 조성물은 산화 환경에서도 NOx 트랩으로서나, 또는 NOx 감소를 촉진시키기 위한 목적으로 사용될 수 있다.

[0138] 촉매작용에서 이들을 사용하는 경우, 본 발명의 조성물을 귀금속과 조합하여 사용할 수 있으며, 따라서 본 조성물은 상기 귀금속의 지지체로서 작용한다. 이들 귀금속의 성질 및 이를 지지체 조성물에 혼입시키는 기술은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들어, 귀금속은 백금, 로듐, 팔라듐 또는 이리듐일 수 있으며, 특히 함침법에

의해 본 조성물에 혼입될 수 있다.

- [0139] 언급한 용도 중에서, (자동차의 연소후 촉매작용에 의한) 내연기관 배기가스의 처리는, 본 발명의 조성물이 적어도 최대 1000℃까지 범위의 온도에서 높은 OSC를 나타내는 한, 특히 유리한 응용분야이다.
- [0140] 이와 같은 이유로, 본 발명은 상술한 바와 같은 촉매 시스템 또는 본 발명에 따른, 상술한 바와 같은 조성물을 촉매로서 사용하는 것을 특징으로 하는, 내연기관의 배기가스 처리 방법에 관한 것이기도 하다
- [0141] 본 발명의 조성물의 더 구체적인 용도를 이하 설명하기로 한다.
- [0142] 높은 온도, 다시 말해 1000℃ 내지 1100℃에서 높은 OSC를 나타낼 뿐만 아니라, 1100℃ 이상, 더 구체적으로는 1200℃ 이상의 온도에서 10시간의 지속시간에 걸쳐 하소된 후의 OSC가 현저하게 감소된다는 사실로 인해, 본 발명의 조성물은 대조군으로 역할할 수 있다. 구체적으로, 조성물의 OSC를 정기적으로 측정할 수 있다. 측정 중의 OSC가 갑자기 감소하면, 이는 촉매 시스템이 상당히 긴 시간(적어도 두어 시간) 동안, 높은 온도(1150℃ 이상)에 놓여졌었다는 것을 뜻한다.
- [0143] 약 1200℃의 온도에 노출되었을 때 훨씬 덜 현저한 방식으로 변할 수 있는 OSC를 갖는 조성물을 포함하는 촉매 시스템에서, 이러한 조성물의 OSC 측정으로는 촉매 시스템을 사용하는 동안 상기 시스템이 어떤 열응력을 놓였었는지 알아내는 일이 불가능하다. 이러한 시스템 내에 본 발명에 따른 조성물이 존재하면, 상기 시스템이 그 특성들의 저하를 야기할 수 있었던 고온에 놓여 왔다는 것을 증거하는 일이 가능해진다.
- [0144] 이와 같은 이유로, 본 발명은, 본 발명에 따른 조성물만 포함하거나, 이러한 조성물을 기체로 한 배기가스 자가 진단 시스템에 관한 것이기도 하다. 이러한 시스템은 조성물의 OSC를 측정하기 위한 그 자체로 알려져 있는 수단을 추가로 포함한다.
- [0145] 본 발명은 또한 전술된 바와 같되, 제1 조성물로서 본 발명에 따른 조성물을 포함하고, 이에 더하여, 한편으로는 1000℃에서 4시간 동안 하소시킨 후와 다른 한편으로는 1150℃에서, 더 구체적으로는 1200℃에서 10시간 동안 하소시킨 후에 측정된 OSC에 있어서 차이를 나타내는 제2 조성물을 포함한 배기가스 자가 진단 시스템에 관한 것으로서, 이러한 OSC 차이는 동일한 조건 하에서 하소시킨 후의 본 발명에 따른 한 조성물의 것보다 현저하게 적다.
- [0146] 더 구체적으로, 이러한 제2 조성물은 1150℃에서, 더 구체적으로는 1200℃에서 10시간 동안 하소된 후, 동일한 조건 하에서 하소된 후의 본 발명에 따른 조성물의 OSC보다 적어도 2배 큰 OSC를 나타낼 수 있다.
- [0147] 이러한 조성물들이 공지되어 있으며, 구체적으로는 특허출원 EP 2 288 426, EP 2 024 084, EP 1 991 354, EP 1 660 406 또는 EP 0 906 244에 기재된 조성물들을 언급할 수 있다.
- [0148] 이제 실시예들을 제공하기로 한다.
- [0149] 이들 실시예에는 산소 저장 능력과 최대 환원성 온도를 측정하기 위한 방법들을 제공하였다.
- [0150] 산소 저장 능력 측정
- [0151] 본 측정은 Autochem II 2920 장치에서 온도 감소를 프로그래밍하여 수행된다. 이러한 장치 덕분에, 본 발명에 따른 조성물의 시간에 따른 수소 소모량을 측정하고, 이로부터, 세륨의 환원성이나 또는 상기 수소 소모량의 절반의 양인 불안정한(labile) 산소량 혹은 저장된 산소량을 유출할 수 있다.
- [0152] 본 측정은, 경우에 따라, 1000℃에서 4시간 동안 또는 1200℃에서 10시간 동안 하소시킨 시료들에 수행되었다.
- [0153] 본 측정은, 30 ml/min의 유량으로 아르곤 중에 10 부피%까지 희석된 수소를 사용하여 수행되었다.
- [0154] 실험 방식(protocol)은 미리 무게를 잰 용기에서 200mg의 시료를 무게 재는 것으로 구성된다. 이어서, 하부에 석영 솥이 구비된 석영 셀에 상기 시료를 도입하였다. 끝으로, 시료를 석영 솥으로 덮고, 상기 측정 장치의 오븐 안에 두었다. Ar 중 10 부피%의 H₂ 하에 10 °C/min의 상승 구배로 온도를 900℃까지 승온시켰다.
- [0155] 400℃ 내지 500℃에서의 수소 신호의 없어진 표면적으로부터 수소 소모량을 계산하였다.
- [0156] 최대 환원성 온도
- [0157] 본 측정은 위에 주어진 것과 동일한 장치를 사용하여 동일한 조건 하에서 수행되었다.
- [0158] 대기 온도에서의 기선(baseline)으로부터 900℃에서의 기선까지 없어진 표면적으로부터 수소 포착량을 계산하였

다. 시료의 중심에 배치한 열전대를 사용하여 최대 환원성 온도(수소 포착량이 최대가 되는, 다시 말해서, 세륨(IV)이 세륨(III)으로 환원되는 온도이며, 조성물의 최대 O₂ 불안정도에 해당되는 온도)를 측정하였다.

[0159] 실시예 1

[0160] 본 실시예는 ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, Pr₆O₁₁ 및 SiO₂ 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 44.875%의 지르코늄, 44.875%의 세륨, 4.875%의 란타넘, 4.875%의 프라세오디뮴 및 0.5%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0161] 지르코늄 질산염(ZrO₂로서 267 g/l) 용액, 세륨 질산염(249 g/l) 용액, 란타넘 질산염(La₂O₃으로서 469 g/l) 용액 및 프라세오디뮴 질산염(Pr₆O₁₁로서 500 g/l) 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣고, 여기에 1.1ml의 포테슘 메틸 실리코네이트(SiO₂로서, 453 g/l)를 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.

[0162] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.

[0163] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.

[0164] 수득된 용액을 교반기가 구비된 스테인레스강 오토클레이브 내에 두었다. 매질의 온도를 교반하면서 35분 동안 115℃까지 승온시켰다.

[0165] 이렇게 얻은 현탁액에 32g의 라우르산을 첨가하였다. 현탁액을 1시간 동안 계속 교반하였다.

[0166] 그런 후에는 현탁액을 뷰흐너 깔때기에서 여과하고, 여과된 침전물을 암모니아 수용액으로 세척하였다.

[0167] 이어서, 수득된 생성물을 고정된 조건 하에서 4시간 동안 700℃까지 승온시켰다.

[0168] 실시예 2

[0169] 본 실시예는 ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, Pr₆O₁₁ 및 SiO₂ 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 44.10%의 지르코늄, 44.10%의 세륨, 4.9%의 란타넘, 4.9%의 프라세오디뮴 및 2%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0170] 실시예 1에서 사용된, 지르코늄 질산염 용액, 세륨 질산염 용액, 란타넘 질산염 용액 및 프라세오디뮴 질산염 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣고, 여기에 4.4ml의 포테슘 메틸 실리코네이트(SiO₂로서, 453 g/l)를 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.

[0171] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.

[0172] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.

[0173] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.

[0174] 실시예 3

[0175] 본 실시예는 ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, Pr₆O₁₁ 및 SiO₂ 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 44.875%의 지르코늄, 44.875%의 세륨, 4.875%의 란타넘, 4.875%의 프라세오디뮴 및 0.5%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

[0176] 실시예 1에서 사용된, 지르코늄 질산염 용액, 세륨 질산염 용액, 란타넘 질산염 용액 및 프라세오디뮴 질산염 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣고, 여기에 3ml의 소듐 실리케이트(SiO₂로서, 200 g/l)를 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.

[0177] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.

[0178] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.

[0179] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.

[0180] 실시예 4

- [0181] 본 실시예는 ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 및 SiO_2 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 74.9%의 지르코늄, 9.9%의 세륨, 1.9%의 란타넘, 7.9%의 이트륨, 4.9%의 네오디뮴 및 0.5%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0182] 지르코늄 질산염(ZrO_2 로서 267 g/l) 용액, 세륨 질산염(249 g/l) 용액, 란타넘 질산염(La_2O_3 으로서 469 g/l) 용액, 네오디뮴 질산염(Nd_2O_3 으로서 484 g/l) 용액 및 이트륨 질산염(Y_2O_3 으로서 261 g/l) 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣고, 여기에 1.1ml의 포테슘 메틸 실리코네이트(SiO_2 로서, 453 g/l)를 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.
- [0183] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.
- [0184] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.
- [0185] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.
- [0186] 실시예 5
- [0187] 본 실시예는 제4 구현예에 따른 방법에 의해 본 발명에 의한 조성물을 제조하는 것을 설명한다.
- [0188] 본 실시예는 ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3 및 SiO_2 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 74.9%의 지르코늄, 9.9%의 세륨, 1.9%의 란타넘, 7.9%의 이트륨, 4.9%의 네오디뮴 및 0.5%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0189] 세륨 질산염 및 지르코늄 질산염으로 구성된 질산염 용액과, 란타넘 질산염, 이트륨 질산염 및 네오디뮴 질산염으로 구성된 질산염 용액 등 두 가지의 질산염 용액을 미리 제조하였다. 제1 비이커에, 0.39 리터의 물과, 0.25 리터의 지르코늄 질산염($[ZrO_2]=288$ g/l 및 $d=1.433$)과, 0.04 리터의 세륨 질산염($[CeO_2]=246$ g/l 및 $d=1.43$)을 넣었다. 제2 비이커에, 76.6 ml의 물과, 4.1 ml의 란타넘 질산염($[La_2O_3]=471$ g/l 및 $d=1.69$)과, 29.4 ml의 이트륨 질산염($[Y_2O_3]=261$ g/l 및 $d=1.488$)과, 9.9 ml의 네오디뮴 질산염($[Nd_2O_3]=484$ g/l 및 $d=1.743$)을 넣은 후, 여기에 1.1ml의 포테슘 메틸 실리코네이트(SiO_2 로서, 453 g/l)를 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.
- [0190] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.
- [0191] 위의 제조된 두 가지 용액을 지속적으로 교반하였다. 세륨 질산염과 지르코늄 질산염으로 된 제1 용액을 500 rev/min 속도로 교반되는 반응기에 넣고, 이어서 제2 질산염 용액을 넣은 후 교반 속도를 250 rev/min으로 설정하였다.
- [0192] 수득된 용액을 교반기가 구비된 스테인레스강 오토클레이브에 두었다.
- [0193] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.
- [0194] 실시예 6
- [0195] 본 실시예는 ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} 및 SiO_2 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 9.95%의 지르코늄, 79.6%의 세륨, 2.985%의 란타넘, 6.965%의 프라세오디뮴 및 0.5%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0196] 지르코늄 질산염(ZrO_2 로서 267 g/l) 용액, 세륨 질산염(249 g/l) 용액, 란타넘 질산염(La_2O_3 으로서 469 g/l) 용액 및 프라세오디뮴 질산염(Pr_6O_{11} 로서 500 g/l) 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣고, 여기에 1.1ml의 포테슘 메틸 실리코네이트(SiO_2 로서, 453 g/l)를 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.
- [0197] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.
- [0198] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.

- [0199] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.
- [0200] 비교예 7
- [0201] 본 실시예는 ZrO₂, CeO₂, La₂O₃ 및 Pr₆O₁₁ 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 45%의 지르코늄, 45%의 세륨, 5%의 란타넘 및 5%의 프라세오디뮴을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0202] 실시예 1에서 사용된, 지르코늄 질산염 용액, 세륨 질산염 용액, 란타넘 질산염 용액 및 프라세오디뮴 질산염 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.
- [0203] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.
- [0204] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.
- [0205] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.
- [0206] 비교예 8
- [0207] 본 실시예는 ZrO₂, CeO₂, La₂O₃, Y₂O₃ 및 Nd₂O₃ 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 75%의 지르코늄, 10%의 세륨, 2%의 란타넘, 8%의 이트륨 및 5%의 네오디뮴을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0208] 실시예 4에서 사용된, 지르코늄 질산염 용액, 세륨 질산염 용액, 란타넘 질산염 용액, 네오디뮴 질산염 용액 및 이트륨 질산염 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣었다. 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.
- [0209] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.
- [0210] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.
- [0211] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.
- [0212] 비교예 9
- [0213] 본 실시예는 ZrO₂, CeO₂, La₂O₃ 및 Pr₆O₁₁ 산화물의 중량% 비율로 표현하였을 때 10%의 지르코늄, 80%의 세륨, 3%의 란타넘, 7%의 프라세오디뮴 및 0.5%의 실리카를 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0214] 지르코늄 질산염(ZrO₂로서 267 g/l) 용액, 세륨 질산염(249 g/l) 용액, 란타넘 질산염(La₂O₃으로서 469 g/l) 용액 및 프라세오디뮴 질산염(Pr₆O₁₁로서 500 g/l) 용액의 요구량을 교반 비이커에 넣었다, 이어서, 생성된 혼합물에 증류수를 넣어, 질산염 용액 1 리터를 얻었다.
- [0215] 교반식 반응기에 암모니아 수용액 (12 mol/l)을 넣은 후, 그 혼합물에 증류수를 첨가하여 총 부피 1 리터로 하고, 침전시키고자 하는 질산염에 대해 40% 화학량론적 초과량의 암모니아를 수득하였다.
- [0216] 질산염 용액을 지속적인 교반 하에 반응기에 넣었다.
- [0217] 후속 과정은 실시예 1에서와 같다.
- [0218] 실시예 생성물들의 비표면적을 아래의 표 1에 제공하였다.

표 1

실시예	1000℃에서	1100℃에서
	4시간 동안의 하소 후 표면적(m ² /g)	
1	41	20
2	45	21
3	43	21
4	38	12
5	45	19
6	33	19

비교예 7	49	27
비교예 8	51	23
비교예 9	30	19

[0220] 실시예 생성물들의 환원성 특징을 아래의 표 2에 제공하였다.

표 2

[0221]

실시예	Tmax (°C)		OSC		OSC 차이 (%)
	1000°C	1200°C	1000°C	1200°C	
1	575	824	0.92	0.08	91
2	580	850	0.72	0.1	98
3	568	780	0.93	0.15	83
4	571	800	0.35	0.05	86
5	558	758	0.3	0.06	80
6	570	760	0.275	0.05	82
비교예 7	569	654	0.97	0.36	63
비교예 8	574	660	0.35	0.14	60
비교예 9	560	580	0.28	0.20	29

[0222] Tmax 및 OSC 열에 표시된 온도들은 4시간(1000°C) 또는 10시간(1200°C) 동안 하소시킨 생성물들의 Tmax 값 및 OSC 값을 측정된 온도들이다.

[0223] OSC 차이는 1000°C 또는 1200°C에서 하소시킨 생성물들 상에서 측정된 OSC에서 감소되었다.

[0224] 1000°C에서 하소된 후의, 본 발명의 생성물들은 유사한 조성물을 가진 비교 생성물과 대등한 Tmax 값 및 OSC 값을 나타낸다는 것을 관찰하였다.

[0225] 이와 대조적으로, 비교 생성물의 Tmax는 1000°C에서 하소시킨 경우의 Tmax와 1200°C에서 하소시킨 경우의 Tmax가 대략 100°C의 진폭 내에서 변하는 한편, 본 발명의 생성물의 경우 진폭은 적어도 대략 170°C이며, 200°C를 초과할 수 있다. OSC 차이는 비교 생성물들의 경우에 대략 60%인 반면에, 본 발명의 생성물들의 경우에는 80% 이상이었다.