



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0086517  
(43) 공개일자 2009년08월13일

- (51) Int. Cl.  
*B01J 23/00* (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7007076  
(22) 출원일자 2007년08월30일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2009년04월06일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/059057  
(87) 국제공개번호 WO 2008/043604  
국제공개일자 2008년04월17일  
(30) 우선권주장  
06020994.7 2006년10월06일  
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
우미코레 아게 운트 코 카게  
독일 63457 하나우-볼프강 로텐바허 샤우제 4  
(72) 발명자  
그리쓰테데 이나  
독일 63450 하나우 바르바로싸슈트라쎄 3  
로르 프리데만  
독일 63452 밀뢰커백 1  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 25 항

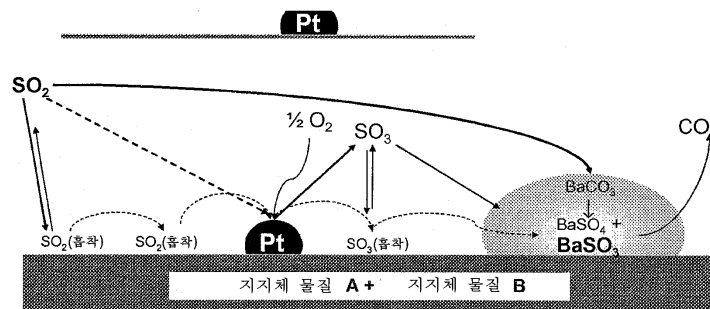
(54) 감소된 탈황 온도를 특징으로 하는 질소 산화물 저장 촉매

(57) 요약

질소 산화물 저장 촉매는 린 번 조건하에 주로 작동하는 내연 기관의 배기 가스로부터 질소 산화물을 제거하는데 사용된다. 이들 촉매가 디젤 차량에서 사용되는 경우, 작동 동안 연료 중의 황 함량의 증가로 인해 촉매가 중독되는데, 이는 환원된 배기 가스 조건하에 고온에서 가역적이다. 종래의 질소 산화물 저장 촉매의 경우, 탈황을 위해서는 600°C 이상의 온도가 수득되어야 했다. 이는 저면 부위에 질소 산화물 저장 촉매를 갖는 디젤 차량에서 항상 가능한 것은 아니다.

본 발명은 백금 성분과 하나 이상의 질소 산화물 저장 물질을 포함하는 종래의 질소 산화물 저장 촉매의 탈황 온도를 낮출 수 있는 방법을 나타낸다. 백금의 화학적 환경의 염기도는 낮추고, 반면에 질소 산화물 저장 물질은 변하지 않고 그대로 존재할 수 있다. 또한, 상기 방법을 적용함으로써 초래된, 탈황 온도가 감소되어 개선된 질소 산화물 저장 촉매가 나타나 있다. 이러한 촉매는 디젤 엔진의 배기 가스의 질소 산화물 후처리에 특히 적합하다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

**에크호프 슈테판**

독일 63755 알체나우 지드링슈트라쎄 14아

**필러 빌프리트**

독일 61184 카르벤 아우프 더 바르테 21

**크로이처 토마스**

독일 61184 카르벤 필립-라이스-슈트라쎄 13

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

고유점 및 고표면적 산화성 지지체 물질 A 위의 백금으로 이루어진 백금 성분; 및 하나 이상의 고유점 산화성 지지체 물질 위의 하나 이상의 질소 산화물 저장 성분을 포함하는 하나 이상의 질소 산화물 저장 물질을 포함하는 선행 기술의 질소 산화물 저장 촉매의 제형으로부터 시작하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매의 제조방법으로서,

백금 사용량의 적어도 1/3을 지지체 물질 A보다 덜 염기성인 고유점 및 고표면적 산화성 지지체 물질 B에 도포함으로써, 상기 백금의 화학적 환경의 염기도가 감소함을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 백금 사용량의 절반이 지지체 물질 B에 도포됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매의 제조방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 지지체 물질 A 대 지지체 물질 B의 중량비가 1.5:1 내지 5:1임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매의 제조방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 촉매 활성 성분들의 총량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 산화세륨, 세륨-지르코늄 혼합 산화물, 희토류로 도핑된 산화세륨, 또는 이들의 배합물을 상기 질소 산화물 저장 촉매에 첨가함을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매의 제조방법.

**청구항 5**

고유점 및 고표면적 산화성 지지체 물질 위의 백금으로 이루어진 백금 성분; 및 하나 이상의 고유점 산화성 지지체 물질 위의 하나 이상의 질소 산화물 저장 성분을 포함하는 하나 이상의 질소 산화물 저장 물질을 포함하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매로서,

상기 백금의 절반이 강염기성 지지체 물질에 도포되고 나머지 절반이 덜 염기성인 지지체 물질에 도포되며; 산화세륨, 세륨-지르코늄 혼합 산화물, 희토류로 도핑된 산화세륨, 또는 이들의 배합물을, 촉매 활성 성분의 총량을 기준으로 하여, 5중량% 이상 추가로 함유함을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 6**

제5항에 있어서, 상기 백금의 절반이 산화마그네슘과 산화알루미늄으로 이루어진 균질한 Mg/Al 혼합 산화물(균질한 Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여, 산화마그네슘이 5 내지 28중량%의 농도로 존재한다)에 도포됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 백금의 절반이 산화마그네슘과 산화알루미늄으로 이루어진 균질한 Mg/Al 혼합 산화물(균질한 Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여, 산화마그네슘이 5 내지 28중량%의 농도로 존재한다)에 도포되고; 백금의 나머지 절반이 고표면적의 열 안정성 산화알루미늄에 도포됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 8**

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 백금의 절반이 도포된 상기 균질한 Mg/Al 혼합 산화물이 산화이트륨, 산화란탄, 산화세륨, 산화프라세오디움, 산화네오디움, 또는 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택된 희토류 산화물로 피복됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 9**

제6항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 산화마그네슘이, 상기 균질한 Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여, 10 내지 25중량%의 농도로 상기 혼합 산화물에 존재함을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 10**

제7항 내지 제9항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 백금의 나머지 절반이 도포된 고표면적의 열 안정성 산화알루미늄이, 산화이트륨, 산화란탄, 산화세륨, 산화프라세오디뮴, 산화네오디뮴, 또는 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택된 희토류 산화물로 피복됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 11**

제5항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분이 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알칼리 금속, 희토류 금속 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소의 산화물, 탄산염 또는 수화물임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분을 위한 지지체 물질이 하나 이상의 열 안정성 금속 산화물로 이루어짐을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분을 위한 지지체 물질로서 사용되는 열 안정성 고용점 금속 산화물이, 산화세륨, 세륨의 혼합 산화물, 산화알루미늄, 산화마그네슘, Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여 5 내지 28중량%의 산화마그네슘을 포함하는 균질한 Mg/Al 혼합 산화물, 티탄산칼슘, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨, 알루미늄산바륨, 지르콘산바륨, 산화이트륨, 산화란탄, 산화프라세오디뮴, 산화네오디뮴, 산화사마륨, 망간산란탄, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분이, 산화세륨 또는 세륨의 혼합 산화물로 이루어진 지지체 물질 위에 고정된 스트론튬 또는 바륨의 산화물, 탄산염 또는 수산화물임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분을 위해 존재하는 지지체 물질이, 저장 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 지르코늄, 규소, 스칸듐, 이트륨, 란탄 및 란탄족 원소, 또는 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터 선택된 원소의 하나 이상의 산화물 0.5 내지 90중량%로 도핑된 세륨의 혼합 산화물임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분에 사용되는 지지체 물질이, 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여, 1 내지 25중량%의 산화지르코늄 함량을 갖는 세륨/지르코늄 혼합 산화물임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 17**

제16항에 있어서, 상기 질소 산화물 저장 성분을 위한 지지체 물질로서 사용되는 상기 세륨/지르코늄 혼합 산화물이, 세륨/지르코늄 혼합 산화물 및 산화란탄 및/또는 산화프라세오디뮴의 총 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 10중량%의 산화란탄 및/또는 산화프라세오디뮴으로 도핑됨을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 18**

제5항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매가 루테튬, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 금, 또는 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택된 추가의 귀금속을 포함함을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 백금 이외에도 팔라듐 또는 로듐이 균질한 Mg/Al 혼합 산화물에 도포되어 있음을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 20**

제18항 또는 제19항에 있어서, 백금 이외에도 팔라듐 또는 로듐이 산화알루미늄에 도포되어 있음을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 21**

제18항에 있어서, 상기 촉매가 추가의 지지체 물질로서, 팔라듐 또는 로듐이 침착되어 있는 임의로 안정화된 활성 산화알루미늄을 포함함을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 22**

제5항에 있어서, 상기 세라믹 또는 금속으로 이루어진 불활성 지지체 바디 위에 피복물 형태로 도포되어 있음을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 23**

제22항에 있어서, 상기 지지체 바디가 세라믹으로 이루어진 유동 허니콤(flow honeycomb)임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 24**

제22항에 있어서, 상기 지지체 바디가 근청석 또는 탄화규소로 이루어진 벽 유동 필터(wall flow filter)임을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매.

**청구항 25**

린 번(lean burn) 조건하에 주로 작동하는 내연 기관의 배기 가스를 정화하기 위한, 제5항에 따르는 촉매의 온도.

**명세서**

- <1> 본 발명은 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매의 제조방법 및 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매에 관한 것이다.
- <2> 질소 산화물 저장 촉매는 희박 조건(lean condition)하에 주로 작동하는 내연 기관의 배기 가스에 존재하는 질소 산화물을 제거하는 데 사용된다. 이들의 작동 모드는 SAE 문서 SAE 950809에 상세하게 기재되어 있다. 질소 산화물 저장 촉매의 정화 작용은, 엔진의 희박 작동 단계에서, 질소 산화물이 저장 촉매의 저장 물질에 의해 주로 질산염 형태로 저장되며, 사전에 형성된 질산염이 엔진의 후속적인 풍부(enrichment) 작동 단계에서 분해되고, 다시 방출된 질소 산화물이 저장 촉매 위의 환원 배기 가스 구성성과 반응하여 질소, 이산화탄소 및 물을 제공한다는 사실을 기초로 한다. 주로 희박 조건하에 작동하는 내연 기관은, 실린더에서 층상 혼합물이 형성되는 직접-분사 가솔린 엔진을 포함하고, 특히 또한 디젤 엔진을 포함한다.
- <3> 질소 산화물 저장 촉매는 종종 촉매 물질로 이루어지며, 통상적으로 이러한 촉매 물질은 세라믹 또는 금속으로 이루어진 불활성 지지체에 피복물의 형태로 도포된다.
- <4> 질소 산화물 저장 촉매의 촉매 물질은, 하나 이상의 질소 산화물 저장 물질과 촉매 활성 성분을 포함한다. 질소 산화물 저장 물질은 실제 질소 산화물 저장 성분으로 이루어지는데, 이는 고도로 분산된 형태로 지지체 물질

위에 침착된다.

- <5> 사용되는 저장 성분은 주로, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속의 염기성 산화물이며, 이는 이산화질소와 반응하여 상응하는 질산염을 생성한다. 이러한 물질은 주로 탄산염 및 수산화물 형태로 공기하에 존재하는 것으로 공지되어 있다. 이들 화합물은 마찬가지로 질소 산화물을 저장하기에 적합하다. 따라서, 본 발명의 명세서에서 염기성 저장 산화물에 대해 언급하는 경우, 이는 상응하는 탄산염 및 수산화물도 포함한다.
- <6> 저장 성분에 적합한 지지체 물질은, 저장 성분이 고도로 분산되어 침착되게 하며 10m<sup>2</sup>/g 이상의 높은 표면적을 갖는 열 안정성 금속 산화물이다. 적합한 예는 산화세륨 및 세륨-함유 혼합 산화물, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 마그네슘-알루미늄 혼합 산화물, 희토류 및 몇몇 3원(ternary) 산화물이다.
- <7> 질소 산화물 저장 촉매의 촉매 물질에 존재하는 촉매 활성 성분은, 희박 배기 가스에 존재하는 일산화탄소 및 탄화수소 오염물 가스를 이산화탄소 및 물로 전환시키는 기능을 한다. 또한, 당해 성분은, 염기성 저장 물질과 반응하여 질산염을 제공할 수 있도록 하기 위해, 배기 가스에 존재하는 일산화질소를 이산화질소로 산화시키는 역할을 한다. 이러한 목적을 위해, 백금족의 귀금속, 특히 백금이 통상적으로 사용되는데, 이는 일반적으로 별도의 지지체 물질 위에서 저장 성분으로부터 별도로 침착된다. 질소 산화물 저장 촉매에서 백금족 금속용으로 사용되는 저장 물질은 종종 표면적이 높은 산화물이며, 이는 뚜렷한 염기도를 가질 수 있다.
- <8> 예를 들면, 본 출원인의 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호에는, 질소 산화물 저장 성분 뿐만 아니라 지지체 물질 위에 산화-활성 성분, 예를 들면, 백금을 포함하는 질소 산화물 저장 촉매가 기재되어 있다. 온도 대역의 폭, 저장 효율 및 노화 안정성과 관련하여 상기 특허문헌에 기재된 질소 산화물 저장 촉매의 탁월한 특성은 필수적으로, 백금을 위해 사용되는 균질한 Mg/Al 혼합 산화물로 이루어진 지지체 물질을 기초로 하며, 상기 지지체 물질은, Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여, 산화마그네슘을 1 내지 40중량%의 농도로 함유하고, 추가의 유리한 구성에서, 추가로 산화세륨 또는 산화프라세오디뮴으로 도핑될 수 있다. 본 출원인의 국제 공개공보 제WO 2005/092481호에는, 개선된 질소 산화물 저장 물질에 의해 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호와는 상이한 추가의 질소 산화물 저장 촉매가 기재되어 있다.
- <9> 유럽 특허공보 제1 016 448 B1호에는, 백금 구조 층이 도포되어 있는 알칼리 토금속 산화물 및 산화알루미늄으로 이루어진 복합 지지체 산화물을 포함하고, 백금 클러스터가 알칼리 토금속 산화물로 이루어진 매트릭스에 균일하게 분산되어 있는, 희박 배기 가스 정화용 촉매가 기재되어 있다.
- <10> 유럽 특허공보 제1 321 186 B1호에는 촉매 활성 귀금속(예를 들면, 백금)이 산화성 지지체 물질에 도포되거나 직접 NO<sub>x</sub> 흡착체에 도포될 수 있는 질소 산화물 저장 촉매가 기재되어 있다.
- <11> 이러한 질소 산화물 저장 촉매가 디젤 차량에서 배기 가스 후처리에 사용되는 경우, 50ppm 이하의 소위 저황 디젤 엔진조차도 가솔린의 대략 5배 정도로 많은 잔류성 황을 함유한다는 것을 주지해야 한다. 이러한 황은 통상적으로 유기 황 화합물로 존재하며, 엔진의 연소실에서 주로 이산화황 SO<sub>2</sub>로 전환되며, 이후에 이산화황은 배기 가스와 함께 질소 산화물 저장 촉매에 도달한다. 질소 산화물에 대한 저장 메커니즘과 유사하게, SO<sub>2</sub>는 촉매 활성 성분 위에서 SO<sub>3</sub>로 산화된 다음, 질소 산화물 저장 물질 속으로 인터칼레이션(intercalation)되어 상응하는 황산염을 형성한다. 질소 산화물과 황 산화물의 저장 물질로의 인터칼레이션이 증가하면, 물질의 저장 성능은 감소한다. 질소 산화물의 인터칼레이션에 의해 형성된 질산염은, 배기 가스의 단기간 풍부한 결과로서, 질소 산화물 NO<sub>x</sub>로 분해될 수 있으며, 일산화탄소, 수소 및 탄화수소를 환원제로서 사용하여 질소로 환원되어 물 및 이산화탄소를 형성할 수 있다. 황 산화물의 인터칼레이션에 의해 형성된 황산염은 상응하는 질산염보다 열에 안정하기 때문에, 정상 작동 조건하에서의 황 산화물의 저장은 질소 산화물 저장 촉매의 중독을 야기하며, 이는 환원 배기 가스 조건하에서도 일반적으로 고온, 즉 600°C 이상에서만 가역적이다. 이는 또한, 예를 들면, 유럽 공개특허공보 제1 304 156 A1호에 기재된 바와 같이, 소위 "황-내성" 질소 산화물 저장 촉매에도 적용된다. 이러한 촉매의 탈황을 위해, 일반적으로 600°C 이상의 배기 가스 온도 및 교호 환원 및 약간의 산화 배기 가스 조건이 확립된다. 이러한 탈황 작업은 수 분이 소요될 수 있으며, 종종 엔진의 전부하(full-load) 작업에 인접해서만 가능하다.
- <12> 미국 공개특허공보 제2005/0164879 A1호에는 질소 산화물을 흡수하는 피복물의 업스트림 또는 당해 피복물 위에서 황 산화물 업스트림을 흡수하는 피복물 및/또는 3방향 촉매 변환기 피복물을 포함하는 다층 촉매가 기재되어 있다. 정화 대상 배기 가스는, 이를 질소 산화물을 저장하는 피복물 또는 3방향 촉매 변환기 피복물과 접촉시키기 전에, 먼저 황 산화물을 흡수하는 피복물을 통해 통과시켜야 한다. 황 산화물은 배기 가스로부터 황 산화

물을 흡수하는 피복물에 의해 선택적으로 및 가역적으로 흡수되어, 다운스트림 질소 산화물 저장 물질의 황 증독이 방지되거나 완화된다.

- <13> 배기 가스 정화 시스템이 질소 산화물 저장 촉매 이외에 또한 엔진 및 디젤 미립자 필터 가까이에 디젤 산화 촉매를 포함하는 디젤 차량에서, 디젤 미립자 필터를 엔진 가까이의 디젤 산화 촉매의 다운스트림에 인접하여 배열하여 질소 산화물 저장 촉매가 차량의 저면 부위에서 디젤 미립자 필터의 다운스트림 면에 수용되도록 하는 것이 유리할 수 있다. 이는, 예를 들면, 디젤 미립자 필터 재생 동안 매연 점화(soot ignition) 온도의 도달을 촉진시킨다. 디젤 차량에서 질소 산화물 저장 촉매의 NO<sub>x</sub> 재생의 풍부는 일반적으로 추가의 연료를 분사함으로써 이루어지기 때문에, 이러한 배열은, 연소하지 않은 연료의 산화의 결과로서 NO<sub>x</sub> 재생 단계의 출발시 야기될 수 있는 발열이 질소 산화물 저장 촉매에서 방지된다는 이점이 있다. 그러나, 이러한 배열에서는, 종래의 질소 산화물 저장 촉매의 탈황에 요구되는 바와 같이, 600℃ 이상의 온도를 수립하기는 것은 불가능하다.
- <14> 따라서, 본 발명의 목적은 고표면적 및 고용점 산화성 지지체 물질 A 위의 백금으로 이루어진 백금 성분, 및 하나 이상의 고용점 산화성 지지체 물질 위의 하나 이상의 질소 산화물 저장 성분을 포함하는 질소 산화물 저장 물질을 포함하는, 질소 산화물 저장 촉매의 탈황 온도를 낮출 수 있는 방법을 제공하는 것이다. 이러한 목적은 기재된 선행 기술에 따르는 질소 산화물 저장 촉매의 제형으로부터 시작하는, 탈황 온도가 감소된 질소 산화물 저장 촉매를 제조하는 방법에 의해 달성된다. 상기 방법은 백금 사용량의 적어도 1/3이 고용점 및 고표면적 산화성 지지체 물질 B에 도포되며, 지지체 물질 B가 지지체 물질 A보다 덜 염기성임을 특징으로 한다. 이는 전반적으로 백금의 화학적 환경의 염기도를 낮춘다.
- <15> 본 발명의 방법의 바람직한 양태에서, 백금 사용량의 절반은 덜 염기성인 지지체 물질 B에 도포된다.
- <16> 백금의 화학적 환경의 염기도를 낮추면, 이러한 조치에 의해 질소 산화물 저장 물질에 어떠한 변화도 일어나지 않는다고 하더라도, 탈황 성능이 개선된다는 사실은, 종래의 질소 산화물 저장 촉매의 탈황 온도 저하에 대한 본 출원인의 집중적인 최적화 연구의 놀라운 결과이다. 과학적으로 밝혀진 교시사항을 입증하기 위한 주장은 아니지만, 관찰된 효과는 아래에 기재된 작용 메커니즘을 기초로 하는 것으로 여겨진다.
- <17> 엔진의 연소실에서 형성된 이산화황 SO<sub>2</sub>이 질소 산화물 저장 촉매의 표면과 만나는 경우, 이는 먼저 희박 대기에서 백금 위에서 SO<sub>3</sub>로 산화된다. 백금 반응 부위 위에서 전환되도록 하기 위해, 산성 오염물 가스가 먼저 염기성 성분 위에 흡착되어 Pt 반응 부위로 전달되어야 한다. SO<sub>2</sub>는 질소 산화물 저장 성분 또는 백금의 염기성 지지체 산화물 위에 직접 흡착될 수 있다. 임의의 경우, 염기성 지지체 물질은 SO<sub>2</sub> 분자를 백금 위의 반응 부위로 운반하는 데 있어서 고정(anchoring) 역할을 한다. 이어서, SO<sub>2</sub>의 SO<sub>3</sub>로의 산화가 진행된다. 이러한 SO<sub>3</sub>은, 백금 위의 흡착 부위로부터 완전히 탈착되지 않고, 가능하게는 염기성 백금 지지체 산화물을 통해 질소 산화물 저장 성분으로 전달("passed on")되고 거기에 저장되어 상응하는 황산염을 형성한다.
- <18> 도 1은 일례로서 바륨계 질소 산화물 저장 성분을 갖는 질소 산화물 저장 촉매의 일례를 사용하는, 개략도 형태의 인터칼레이션 단계를 보여준다.
- <19> 백금의 염기성 지지체 물질의 상당 부분이 덜 염기성인 지지체 물질로 대체되는 경우, 이는 아마도, 첫째 SO<sub>2</sub>의 흡착 속도가 감소하는 효과를 갖고, 둘째 Pt 반응 부위 및 질소 산화물 저장 성분 둘 다로의 황 산화물의 "전달(passing-on)" 공정이, 감소되는 황 산화물에 대한 표면의 "고정 작용(anchoring action)" 덕분에 방지되는 효과를 갖는다. 그 결과, 배기 가스 중의 전체 SO<sub>2</sub> 함량이 더 이상 SO<sub>3</sub>로 산화되지 않거나 "전달"되지 않는다. 질소 산화물 저장 물질 내의 배기 가스에 잔류하는 SO<sub>2</sub>의 인터칼레이션은 아황산염을 생성시키며, 이러한 아황산염은 황산염보다 풍부 상태에서 황화물로 보다 용이하게 환원될 수 있다. 전형적인 질소 산화물 저장 성분의 아황산염 및 황화물은 일반적으로 SO<sub>3</sub>의 인터칼레이션으로부터 생성된 황산염보다 열역학적으로 덜 안정하며 적당한 온도에서 다시 분해될 수 있다. 그 결과, 촉매의 탈황 온도가 감소된다.
- <20> 도 2는 일례로서 백금의 화학적 환경의 감소된 염기도에서의 바륨계 질소 산화물 저장 성분의 사용에 대해 추정된 개략도 형태의 인터칼레이션 단계를 보여준다. 도 2에서, 실선은 대체로 주로 발생하는 황 산화물의 반응 경로를 보여준다.
- <21> 따라서, 백금의 화학적 환경의 염기도를 낮추면 가능하게는 백금 위에서의 SO<sub>2</sub> 산화 속도를 감소시키고 촉매 표

면 위에서의 황 산화물의 "전달" 공정을 방해하여, 상기한 바와 같이, 이의 탈황 온도를 낮춘다.

- <22> 백금 사용량의 적어도 1/3, 바람직하게는 절반을 제2의 덜 염기성인 지지체 물질 위에 지지하는 것은 일부 상황에서 질소 산화물 저장 효율에 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 본 발명의 유리한 구성 중의 하나는, 덜 염기성인 지지체 물질 B가 보다 더 염기성인 염기성 지지체 물질 A에 비해 부족하게 사용되는 경우, 요구되는 덜 염기성인 지지체 물질 B의 양은 낮추고자 하는 탈황 온도의 표적 온도에 의해 좌우된다는 것이다. 지지체 물질 A:B의 비는 바람직하게는 1.5:1 내지 5:1이다.
- <23> 백금의 화학적 환경의 염기도를 낮추는 데 사용되는 지지체 물질의 종류에 따라, 이러한 조치는 백금 분산액의 약간의 불안정화를 초래할 수 있으며, 그 결과, 특히 350°C 이하의 저온에서 질소 산화물 저장 효율이 약간 상실될 수 있다. 그러나, 350°C 이하의 저온에서의 저장 효율은 디젤 차량에 대해 도입부에 기재된 용도에 특히 중요하며, 이는 가능하게는 적합한 조치들에 의해 균형을 이루어야 한다.
- <24> 따라서, 본 발명의 방법의 바람직한 양태에서, 산화세륨, 세륨-지르코늄 혼합 산화물 또는 희토류로 도핑된 산화세륨, 또는 이들의 배합물은 충분한 양으로, 즉 촉매 활성 성분의 총량을 기준으로 하여 5중량% 이상으로, 화학적 환경의 염기도의 저하를 통해 생성되는 새로운 질소 산화물 저장 촉매 제형에 가한다. 산화세륨은 첫째로, 특히 150 내지 300°C의 온도 범위내에서 질소 산화물을 저장하는 능력을 갖고, 물질에 대해 고유한 산소 저장 성능으로 인해, 둘째로 효과적인 질소 산화물 저장을 위한 필요 조건인 이러한 온도 범위에서 NO의 NO<sub>2</sub>로의 산화의 공정에 지지 방식으로 개입할 수 있기 때문에, 산화세륨 성분을 충분한량으로 첨가하는 것은 저온 저장 효율이 적어도 보유되고, 가능하게는 개선되는 효과를 갖는다. 본 출원인의 경험에서, 산화세륨이 또한 온도 범위내에서 희박 조건하에 황 산화물을 인터칼레이션할 수 있다는 사실은, 생성된 황산세륨(III)이 풍부 상태에서 환원 조건하에 보통의 온도에서도 다시 분해될 수 있기 때문에, 상응하는 질소 산화물 저장 촉매의 탈황 특성에 불리한 영향을 미치지 않는다는 것이다.
- <25> 기재된 방법은, 고표면적 및 고융점 산화성 지지체 물질 위의 백금으로 이루어진 백금 성분, 및 하나 이상의 고융점 산화성 지지체 물질 위의 하나 이상의 질소 산화물 저장 성분을 특징으로 하는 모든 질소 산화물 저장 촉매에 적용할 수 있는 기술적 교시사항을 구성한다. 기재된 선행 기술에 따르는 질소 산화물 저장 촉매로부터 비롯하여, 이러한 바람직한 구성에 기재된 방법을 적용하면, 백금의 절반이 강염기성 지지체 물질에 도포되어 있고 나머지 절반이 덜 염기성인 지지체 물질에 도포되어 있음을 특징으로 하는, 탈황 온도가 감소된 개선된 질소 산화물 저장 촉매가 초래된다. 또한, 이러한 개선된 질소 산화물 저장 촉매는, 촉매 활성 성분의 총량을 기준으로 하여, 5중량% 이상의 산화세륨 또는 세륨-지르코늄 혼합 산화물 또는 희토류로 도핑된 산화세륨 또는 이의 배합물을 함유한다.
- <26> 본 출원인의 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호에 기재된 촉매 제형으로부터 비롯하여, 백금의 절반이 균질한 Mg/Al 혼합 산화물에 도포되고 산화마그네슘이 Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여 5 내지 28중량%, 특히 10 내지 25중량%의 농도로 존재하는 질소 산화물 저장 촉매의 특히 바람직한 변형태가 수득된다. 이러한 균질한 Mg/Al 혼합 산화물은, 특히 산화이트륨, 산화란탄, 산화세륨, 산화프라세오디뮴 또는 산화네오디뮴, 또는 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택된 희토류 산화물로 피복되는 경우에 질소 산화물 저장 촉매에서 백금 지지체 물질로서 사용하기에 탁월한 특성을 나타낸다. "균질한 혼합 산화물"이라는 정의, 바람직한 물질 변형태의 설명, 기술적 배경 및 근거가 되는 선행 기술과 관련하여, 인용된 출원 문헌인 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호를 참고한다.
- <27> 존재하는 백금에 대한 강염기성 출발 지지체 물질이 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호에 기재된 바와 같은 균질한 Mg/Al 혼합 산화물인 경우, 이는 고표면적의 열 안정성 산화알루미늄 위에 백금의 절반이 지지되어 있는 덕분에, 탈황 온도가 감소된 바람직한 촉매를 야기한다. 특히 바람직한 양태에서, 이러한 산화알루미늄은 산화이트륨, 산화란탄, 산화세륨, 산화프라세오디뮴 또는 산화네오디뮴, 또는 이들의 배합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 희토류 산화물로 피복된다. 이러한 형태로 피복된 산화알루미늄 변형태는 또한 일반적으로, 산화알루미늄의 양성 특성(amphoteric character)이 우세하기 때문에 균질한 Mg/Al 혼합 산화물보다 훨씬 낮은 염기도를 나타낸다. 예를 들면, 수중 현탁액 중의 전형적인 Mg/Al 혼합 산화물은 pH가 9 내지 10인 반면, 수중 현탁액 중의 총 중량을 기준으로 하여 10 내지 20중량%의 희토류 산화물로 피복된 산화알루미늄은 pH가 7 내지 8이다.
- <28> 본 발명의 촉매에 사용되는 질소 산화물 저장 성분은 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 알칼리 금속, 희토류 금속, 또는 이들의 혼합물의 산화물, 탄산염 또는 수산화물일 수 있다. 이러한 성분에 적합한 지지체 물질은, 응집이 공정에서 발생하는 온도보다 높은 열 안정성 금속 산화물이다. 이러한 금속 산화물은 바람직하게는 산화



세륨, 세륨의 혼합 산화물, 산화알루미늄, 산화마그네슘, Mg/Al 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여 산화마그네슘을 5 내지 28중량% 포함하는 균질한 Mg/Al 혼합 산화물, 티탄산칼슘, 티탄산스트론튬, 티탄산바륨, 알루미늄산바륨, 지르콘산바륨, 산화이트륨, 산화란탄, 산화프라세오디뮴, 산화사마륨, 산화네오디뮴 및 망간산란탄, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

- <29> 질소 산화물 저장 성분으로서, 산화세륨 또는 세륨의 혼합 산화물로 이루어진 지지체 물질 위에 고정된 스트론튬 또는 바륨을 사용하는 것이 특히 유리하다. 질소 산화물 저장 성분은 매우 적합한 지지체 물질은 세륨의 혼합 산화물, 특히 산화지르코늄 함량이 혼합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여 1 내지 25중량%인 세륨/지르코늄 혼합 산화물이다. 혼합 산화물은 추가로, 저장 물질의 총 중량을 기준으로 하여, 지르코늄, 규소, 스칸듐, 이트륨, 란탄 및 희토류 금속, 또는 이들의 혼합물에 의해 형성된 그룹으로부터의 원소의 하나 이상의 산화물 0.5 내지 90중량%로 도핑될 수 있다. 세륨/지르코늄 혼합 산화물을, 세륨/지르코늄 혼합 산화물 및 산화란탄 및/또는 산화프라세오디뮴의 총 중량을 기준으로 하여 0.5 내지 10중량%의 산화란탄 및/또는 산화프라세오디뮴으로 도핑하는 것이 바람직하다.
- <30> 본 발명의 질소 산화물 저장 촉매는, 백금 이외에, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 이리듐, 금, 또는 이들의 배합물의 그룹으로부터 선택된 추가의 귀금속을 포함할 수 있다. 특히 우수한 질소 산화물 저장 효율은, 백금 이외에 팔라듐 또는 로듐을 균질한 Mg/Al 혼합 산화물 및/또는 산화알루미늄에 도포하는 경우에 달성될 수 있는데, 그 이유는 귀금속의 상호 합금화(mutual alloying)가 열 소결에 대해 분산액을 안정화시킬 수 있기 때문이다.
- <31> NO<sub>x</sub> 재생 단계 동안 흡착된 질소 산화물의 매우 실질적으로 완전한 환원을 달성하기 위해, 로듐 또는 팔라듐이 침착되어 있는 추가의 지지체 물질을 촉매에 가하는 것이 또한 유리하다. 여기서도 특히 활성인, 임의로 안정화된 산화알루미늄이 적합하다.
- <32> 기재된 방법의 적용에 의해 제형화되는 질소 산화물 저장 촉매는, 이의 바람직한 양태에서, 세라믹 또는 금속으로 이루어진 불활성 지지체 바디 위에 도포된다. 자동차 분야에 매우 적합한 지지체 바디는 세라믹 또는 금속으로 이루어진 유동 허니콤(flow honeycomb)이다. 특히 디젤 차량에 사용하기 위해서는, 근접석 또는 탄화규소로 이루어진 벽 유동 필터(wall flow filter)를 사용하는 것도 가능하다.
- <33> 본 발명을 이하에 몇가지 실시예 및 도면을 참조하여 보다 상세하게 예시한다. 도면은 다음과 같다.
- <34> 도 1: 종래의 바륨계 질소 산화물 저장 촉매에서의 희박 단계 동안의 황 산화물의 인터칼레이션
- <35> 도 2: 본 발명의 바륨계 질소 산화물 저장 촉매에서의 희박 단계 동안의 황 산화물의 인터칼레이션
- <36> 도 3: NO<sub>x</sub> 저장 효율의 측정
- <37> 도 4: 촉매 1ℓ 당 황 1g을 부하한 후의 본 발명의 촉매 C1 및 비교용 촉매 CC1 및 CC2로부터의 누적된 총 황 산출량
- <38> 도 5: 촉매 1ℓ 당 황 1g을 부하한 후의 본 발명의 촉매 C1으로부터의 황 산출량 중의 SO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>S의 비율
- <39> 도 6: 16시간의 지속 시간에 걸쳐 750°C에서 열수 노화(hydrothermal aging)시킨 후에 본 발명의 촉매 C1 및 비교용 촉매 CC1 및 CC2의 NO<sub>x</sub> 저장 효율
- <40> 도 7: 촉매 1ℓ 당 황 1g을 부하한 후의 본 발명에 따르는 방법을 적용하여 제조된 촉매 C2 및 비교용 촉매 CC3로부터의 누적된 총 황 산출량
- <41> 도 8: 공기하에 24시간의 지속 시간에 걸쳐 750°C에서 합성 노화시킨 후에 본 발명에 따르는 방법을 적용하여 제조된 촉매 C2 및 비교용 촉매 CC3의 NO<sub>x</sub> 저장 효율
- <42> 저장 효율의 측정:
- <43> 하기의 실시예 및 비교 실시예에서, 촉매를 제조하고 질소 산화물에 대한 이들의 저장 효율을 배기 가스 온도의 함수로서 측정하였다. 이러한 연구의 초점은 생성되는 촉매의 열 노화 안정성을 측정하는 데 있기 때문에, 촉매를 분석하기 전에 합성 노화시켰다. 본 발명의 촉매 C1 및 비교용 촉매 CC1 및 CC2에 대해, 열수 노화 조건을 선택하였다. 이들을 16시간의 지속 시간 동안 750°C에서 질소 중의 수증기 10용적%와 산소 10용적%로 이루어진 대기에 노출시켰다. 이와 달리, 본 발명의 촉매 C2 및 비교용 촉매 CC3을 24시간의 지속 시간 동안 750°C에서 공기중에 저장하였다.

<44> 촉매의 저장 효율은 성능을 평가하기 위한 가장 중요한 파라미터이다. 이는 린-번(lean-burn) 엔진의 배기 가스로부터의 질소 산화물의 제거와 관련된 효율을 나타낸다.

<45> 촉매의 NO<sub>x</sub> 저장 효율은 모델 가스 시스템에서 측정하였다. 이를 위해, 저장 촉매를 소위 풍부/희박 주기 (rich/lean cycle), 즉 희박 및 풍부 배기 가스가 촉매를 통해 교대로 유동하는 주기에 노출시켰다. 희박 배기 가스 조성은, 산소를 공급하는 동시에 일산화탄소와 수소의 공급을 차단함으로써 확립하였다. 풍부 배기 가스 조성은 반대의 과정에 의해 수립하였다.

<46> 희박 단계에서, 질소 산화물은 특정 촉매에 의해 저장되었다. 풍부 단계 동안, 질소 산화물은 다시 탈착되고 모델 배기 가스의 환원성 일산화탄소, 수소 및 탄화수소 성분에 의해 촉매 위에서 질소, 이산화탄소 및 물로 전환되었다.

<47> 도 3은 이러한 상태를 이상화된 방식으로 보여준다. 측정 동안, 배기 가스는 일정한 농도의 500ppmv(ppm by volume)의 일산화질소(NO)를 갖는다. 따라서, 저장 촉매에 도입되는 질소 산화물 농도(NO<sub>x</sub> 도입)는 도 3에서 일직선 곡선으로 나타내어져 있다. 저장 촉매 하류의 질소 산화물 농도(NO<sub>x</sub> 배출)는 처음에 0인데, 그 이유는 새로운 저장 촉매는 이상적으로는 배기 가스에 존재하는 모든 질소 산화물과 결합하기 때문이다. 시간이 경과함에 따라, 저장 촉매는 질소 산화물로 적재되어 이의 저장 용량은 감소한다. 그 결과, 점점 더 낮은 수준의 질소 산화물이 저장 촉매에 결합되어, 촉매의 하류에서는 증가하는 질소 산화물 농도를 측정할 수 있게 되는데, 이는 저장 촉매를 질소 산화물로 완전 포화시킨 후 출발 농도와 비슷하다. 따라서, 특정 시간 후(도 3에서는 80초 후), 저장 촉매의 재생이 개시되어야 한다. 이는 약 10초의 지속 시간 동안 배기 가스를 풍부하게 함으로써 수행된다. 그 결과, 재생 시간 동안 저장 촉매의 하류에서는 어떠한 질소 산화물도 측정되지 않도록, 저장된 질소 산화물이 탈착되고, 이상적으로 저장 촉매 위에서 충분히 전환된다. 그 후, 가스를 희박 배기 가스로 다시 스위칭시키고, 질소 산화물의 저장을 다시 시작한다.

<48> 저장 촉매의 순간 저장 효율은 다음의 비로 정의된다.

$$\frac{NO_x \text{ 도입} - NO_x \text{ 배출}}{NO_x \text{ 도입}}$$

<49> 도 3으로부터 명백한 바와 같이, 이러한 효율은 시간-의존적이다. 따라서, 저장 촉매를 평가하기 위해, 특정 저장기에 걸쳐 통합된 저장 효율 S를 다음과 같이 결정하였다.

$$S = \frac{\int_{A_{v=0}}^{80} NO_x \text{ 도입} - NO_x \text{ 배출}}{NO_x \text{ 도입}} dt \times 100 [\%]$$

<52> 따라서, 저장 효율 S는 물질 상수가 아니며, 선택되는 풍부/희박 주기의 파라미터에 따라 좌우된다.

<53> 온도의 함수로서 질소 산화물 저장 효율을 결정하기 위해, 먼저 촉매를 모델 배기 가스 조건하에 600℃로 가열하였다. 그 후, 풍부/희박 주기를 통한 통과 동안 배기 가스 온도를 600℃에서 150℃로 7° /min의 온도 경사로 계속해서 감소시켰다. 1회 측정 시점에서의 질소 산화물 저장 효율을 각 풍부/희박 주기에 대해 측정하고 이 시간내에 통과된 경사 구획의 평균 온도에 할당하였다.

<54> 하기 표는 저장 효율의 측정을 위한 시험 조건을 요약한 것이다.

**표 1**

<55> 배기 가스 조성

| 가스 성분                         | 농도       |          |
|-------------------------------|----------|----------|
|                               | 희박 단계 동안 | 풍부 단계 동안 |
| CO                            | 0.0용적%   | 4용적%     |
| H <sub>2</sub>                | 0.0용적%   | 1.3용적%   |
| O <sub>2</sub>                | 8.0용적%   | 0용적%     |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 17ppmv   |          |

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 33ppmv  |
| NO                            | 500ppmv |
| CO <sub>2</sub>               | 10.0용적% |
| H <sub>2</sub> O              | 10.0용적% |
| N <sub>2</sub>                | 잔량      |

**표 2**

<56> 풍부/회박 주기의 공정 파라미터

| 파라미터  | 회박 단계 동안                        | 풍부 단계 동안 |
|-------|---------------------------------|----------|
| GHSV  | 50000 h <sup>-1</sup>           |          |
| T     | 7° /min의 연속 온도 경사에서 600 내지 150℃ |          |
| λ     | 1.5                             | 0.88     |
| 지속 시간 | 80초                             | 10초      |

<57> 도 6 및 도 8에서, 이러한 방식으로 결정된 저장 효율을 아래에 기재된 비교 실시예 및 실시예로부터의 질소 산화물 저장 촉매에 대한 배기 가스 온도의 함수로서 플롯팅한다.

<58> 탈황 성능의 연구

<59> 질소 산화물에 대한 저장 효율 이외에도, 하기 실시예 및 비교 실시예에 기재된 촉매의 탈황 성능을 모델 가스 시스템에서 연구하였다. 이를 위해, 시험하고자 하는 촉매를 각각의 경우에 표 1에 명시된 조성을 갖는 모델 가스 + SO<sub>2</sub> 100ppm에서 용적 유량을 50,000 l/h로 하여 300℃에서 처리하였다. 이러한 황화(sulfurization)는, 촉매 위를 통과하는 황의 양이, 황으로서 계산하여, 촉매 1l 당 1g이 되지마자 SO<sub>2</sub> 공급을 중단함으로써 종료시켰다. 촉매를 풍부 단계의 길이가 15초이고 회박 단계의 길이가 5초인 풍부/회박 주기에서 7.5℃/min의 가열 속도로 표 1에 기재된 조성을 갖는 모델 가스에서 800℃로 가열하였다. 가열 단계 동안, 촉매 하류 가스의 황화수소 함량과 이산화황 함량을 적합한 분석 시스템으로 측정하였다. 이 값을 사용하여, 촉매 용적을 기준으로 한 황의 누적 질량으로서 방출된 황의 총량 및 탈착된 황-함유 성분의 비율을 계산하였다. 연구된 어떠한 촉매에 대해서도 상당량의 COS의 형성이 관찰되지 않았다.

<60> 비교 실시예 1:

<61> 선행 기술에 따르는 질소 산화물 저장 촉매 CC1은 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호에 따라 제조하였다. 이를 위해, 먼저 Mg/Al 혼합 산화물을 질산세륨으로 함침시킨 다음 하소시킴으로써 산화세륨으로 도핑시켰다. 생성된 지지체 물질에서, 산화성 성분은 서로에 대해 "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO:CeO<sub>2</sub> = 72:18:10"의 중량비로 존재하였다.

<62> 최종 물질의 BET 표면적은 105m<sup>2</sup>/g이었다. 수중 상기 물질의 현탁액에서 pH가 9.6인 것으로 밝혀졌다.

<63> 상기 물질 114g을 수용성, 염화물-비함유 백금 전구체의 수용액으로 함침시키고, 건조시키고, 공기하에 500℃에서 하소시켜 최종 분말이 백금 3.5g을 함유하도록 하였다.

<64> 질소 산화물 저장 물질을 제조하기 위해, 산화세륨을 86중량% 함유하는 안정화된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 125g을 아세트산바륨으로 함침시킨 다음 2시간의 지속 시간 동안 500℃에서 하소시켰다. 최종 저장 물질은, 산화물로서 계산하여, 25g의 바륨을 함유하였다.

<65> 2개의 최종 분말을 물에 현탁시키고, 분쇄하고, 침지법에 의해 셀 62개/cm<sup>2</sup> 및 1l 용적을 갖는 근침식으로 이루어진 시판용 허니콤에 도포하였다. 이러한 방식으로 피복된 허니콤을 건조 캐비닛 속에서 120℃에서 건조시켰다. 그 후, 피복된 허니콤을 500℃에서 2시간 동안 하소시켰다.

<66> 실시예 1:

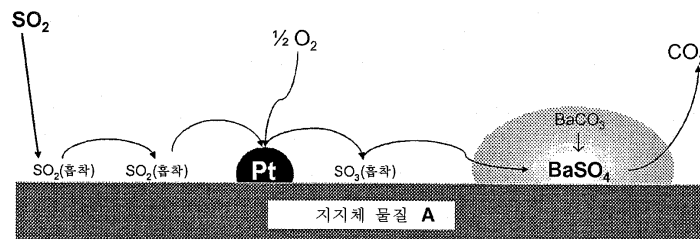
<67> 본 발명의 촉매 C1을 제조하기 위해, Mg/Al 혼합 산화물 90g/l에 대해 백금 1.75g을 함유하는 백금 성분을 비교 실시예 1에 기재된 방식으로 제조하였다.

- <68> 덜 염기성인 백금 성분을 제조하기 위해, 사용되는 지지체 물질은, 산화탄탄 3중량%로 안정화되고 BET 표면적이 100m<sup>2</sup>/g인 고다공성 산화알루미늄이며, 이의 수중 현탁액은 7.6의 pH를 야기하였다. 상기 물질 34g을 수용성, 염화물-비함유 백금 전구체의 수용액으로 함침시키고, 건조시키고, 공기하에 500℃에서 하소시켜, 최종 분말이 백금 1.75g을 갖도록 하였다.
- <69> 저장 물질은 비교 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조하였다.
- <70> 상기 물질을 2개의 백금 성분, 및 산화세륨 86중량%를 함유하는 피복되지 않고 안정화된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 40g과 함께 물에 현탁시키고, 분쇄하고, 침지법에 의해 셀 62개/cm<sup>2</sup> 및 1ℓ 용적을 갖는 근청석으로 이루어진 시판용 허니콤에 도포하였다. 이러한 방식으로 피복된 허니콤을 건조 캐비닛 속에서 120℃에서 건조시켰다. 그 후, 피복된 허니콤을 500℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- <71> 비교 실시예 2:
- <72> 백금 성분, Mg/Al 혼합 산화물 대신에 본 발명의 실시예 1로부터의 덜 염기성인 고다공성 산화알루미늄을 함유시켜, 비교 실시예 1에 기재된 과정에 따라, 추가의 비교용 촉매 CC2를 제조하였다.
- <73> 백금 3.5g을 함유하고 상기한 방식으로 제조된 백금 성분을 비교 실시예 1 및 실시예 1에 기재된 저장 물질, 및 산화세륨 86중량%를 함유하는 피복되지 않고 안정화된 세륨-지르코늄 혼합 산화물 70g과 함께 물에 현탁시키고, 분쇄하고, 침지법에 의해 셀 62개/cm<sup>2</sup> 및 1ℓ 용적을 갖는 근청석으로 이루어진 시판용 허니콤에 도포하였다. 이러한 방식으로 피복된 허니콤을 건조 캐비닛 속에서 120℃에서 건조시켰다. 그 후, 피복된 허니콤을 500℃에서 2시간 동안 하소시켰다.
- <74> 본 발명의 촉매 1 및 비교용 촉매 CC1 및 CC2를 희박 가스 대기에서 이미 기재한 과정에 의해 촉매 1ℓ 당 황 1g으로 적재하였다. 이후, 이들을 풍부/희박 주기하에 800℃ 이상으로 가열하였다. 탈착된 황-함유 배기 가스 성분을 적당한 분석 시스템을 사용하여 촉매의 하류에서 검출하였다.
- <75> 도 4는 온도의 함수로서의 세 가지 촉매의 관찰된 누적 황 산출량을 보여준다. 강염기성 백금 성분만을 함유하는 유럽 공개특허공보 제1 317 953 A1호에 따라 제조된 촉매 CC1의 경우, 600℃ 이상까지 황 생산은 시작되지 않았다. 여기서 선택된 최대 온도가 800℃인 탈황 공정은 이전의 희박 단계에서 촉매에 의해 흡수된 황을 충분히 탈착 및 방출시키지 못한다. 이와 달리, 덜 염기성인 백금 성분만을 함유하는 비교용 촉매 CC2의 경우에는 황 생산이 실제로 500℃ 이하에 시작되며, 연구된 전체 온도 범위에 걸쳐 계속된다. 시험 시간에 걸쳐, CC1에 대한 것보다 상당히 더 높은 누적 황 산출량이 달성된다. 본 발명의 촉매 C1의 경우, 비교용 촉매 CC2의 경우보다 약간 더 높은 온도인 550℃에서 황 생산이 시작된다. 그러나, 탈황 온도는 선행 기술에 따라 제조된 촉매 CC1과 비교하여 100° 까지 낮았다. 또한, 시험 말기에 달성되는 황 산출의 곡선 프로파일 및 산출량은 황이 이러한 촉매내에서 두 개의 다른 촉매에서만큼 단단히 결합되지 않으며, 이에 따라 촉매가 비교적 낮은 온도에서 거의 완전하게 탈황될 수 있음을 보여준다.
- <76> 도 5는 탈황 과정 동안 방출되는 이산화황 및 황화수소의 비율을 보여준다. 약취가 나는 독성 황화수소의 비율은 전체 온도 범위에 걸쳐 매우 낮다. 탈착된 황은 주로 SO<sub>2</sub>로서 방출된다. 이는 용도의 필요요건을 충족시킨다.
- <77> 탈황 온도를 낮추기 위해 착수된 본 발명의 개질이 질소 산화물 저장 용량에 불리하게 영향을 미치지 않도록 하기 위해, 촉매 C1, CC1 및 CC2에 합성 열수 노화 공정을 수행하였다. 이를 위해, 촉매를 750℃의 온도에서 16시간의 지속 시간 동안 질소 중의 수증기 10용적% 및 산소 10용적%로 이루어진 대기에 노출시켰다. 이후의 질소 산화물 저장 용량의 측정 결과가 도 6에 도시되어 있다.
- <78> CC1(□)과 CC2(▲)의 질소 산화물 저장 효율의 비교는 CC1으로부터의 백금 성분의 강염기성 지지체 산화물을 CC2에서의 덜 염기성인 산화알루미늄으로 완전 교환시키면 노화후 질소 산화물 저장 효율이 상당히 손실된다는 것을 보여준다. 이는 노화 안정성의 손실을 의미한다. 이와 달리, 본 발명의 촉매 C1은 열수 노화 후 매우 우수한 질소 산화물 저장 작용(●)을 나타낸다. 특히, 디젤 차량의 저면 부위에서의 용도에 특히 중요한 300℃ 이하의 저온 범위내에서, CC1에 비해, 도 4 및 5에 도시된 탈황 성능에 있어서의 개선은 노화후 질소 산화물 저장 효율의 상당한 증가에 의해 달성된다.
- <79> 탈황 온도를 낮추기 위해 사용되는 공정이 저장 물질과는 무관하게 작용한다는 것을 보여주기 위해, 상이한 질소 산화물 저장 물질을 갖는 추가의 비교용 촉매 및 추가의 본 발명의 촉매를 제조하였다.

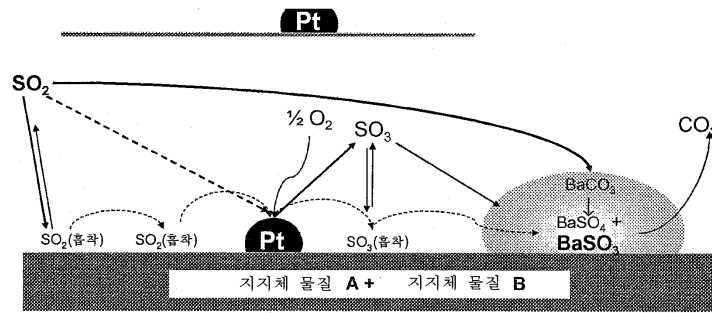
- <80> 비교 실시예 3:
- <81> 질소 산화물 저장 물질을 제조하기 위해, 산화탄 3중량%로 안정화된 산화알루미늄 125g을 아세트산바륨으로 함침시키고 500℃에서 2시간의 지속 시간 동안 하소시켰다. 최종 저장 물질은, 산화물로서 계산하여, 25g의 바륨을 함유하였다.
- <82> 상기 저장 물질을 사용하여, 모든 다른 측면에서는 CC1에 상응하는 비교용 촉매 CC3를 제조하였다.
- <83> 실시예 2:
- <84> 본 발명의 촉매 C2는 저장물질을 비교 실시예 3에서 사용된 저장 물질로 대체하는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 촉매 C1에 상응하게 제조하였다.
- <85> 먼저 촉매 둘 다를 새로 제조된 상태로 앞서 기재한 방법으로 희박 가스 대기에서 300℃에서 촉매 1ℓ 당 황 1g으로 적재한 다음, 풍부 대기는 15초의 지속 시간에 걸쳐 유지되는 반면 희박 단계의 길이는 5초로 하는 풍부/희박 주기에서 800℃로 가열하여 탈황시켰다. 도 7은 본 발명에 따르는 방법을 적용하여 형성된 촉매 C2 및 현재까지의 선행 기술에 상응하는 대응하는 비교용 촉매 CC3에 대해 방출된 황의 총량을 온도의 함수로서 보여준다.
- <86> 이 경우에도, 본 발명에 따르는 방법을 사용하면 탈황 온도가 100℃ 내지 550℃(C2)까지 감소되었으며, 비교 촉매 CC3의 경우에는 650℃ 이상이다.
- <87> 도 8은 또한 750℃에서 24시간의 지속 시간에 걸쳐 공기하에 합성 노화시킨 후의 촉매 C2(▲) 및 CC3(○)의 질소 산화물 저장 효율을 보여준다. 340 내지 380℃의 온도 범위에서 두 개의 촉매의 최대 질소 산화물 저장 효율은 80.5%(C2) 및 81.5%(CC3)이다. C2에서 관찰되며, 상기한 바와 같이 디젤 차량에서 촉매의 표적 용도와 특히 관련이 있는, 350℃ 이하의 저온 범위에서의 질소 산화물 저장 효율의 개선은 피복되지 않고 안정화된 세륨-지르코늄 혼합 산화물의 첨가에 기인한다(또한 실시예 1로부터의 C1 참조).
- <88> 따라서, 백금 성분 및 하나 이상의 질소 산화물 저장 물질을 포함하는 질소 산화물 저장 촉매의 탈황 온도를 낮추기 위한 본 발명에 따르는 방법은 사용되는 질소 산화물 저장 물질과는 무관하게 백금의 화학적 환경의 염기도를 낮춤으로써 이루어지는 것으로 입증되었다.

**도면**

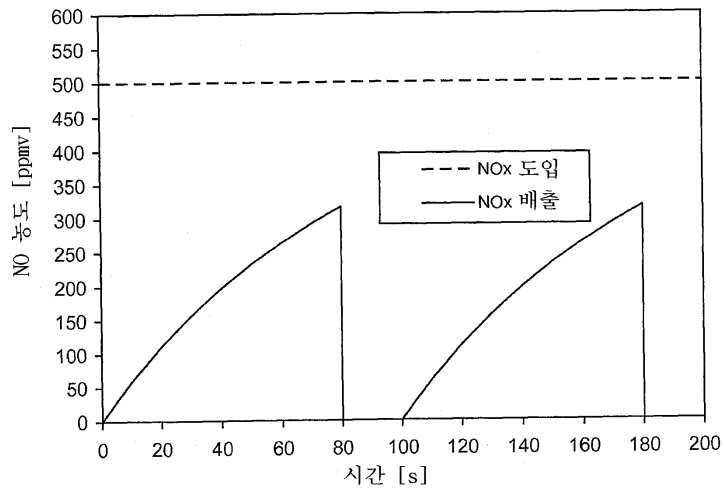
**도면1**



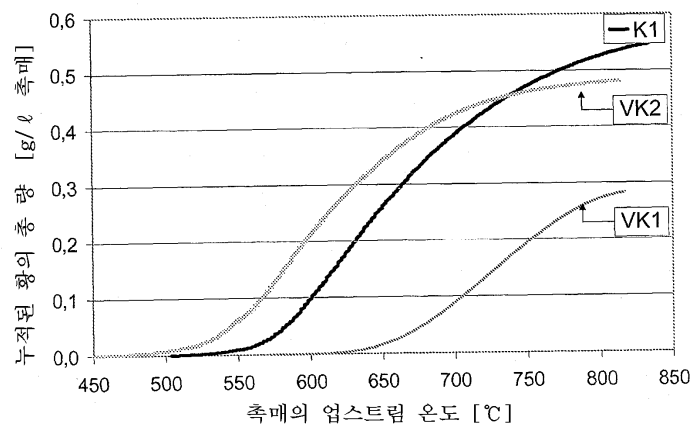
도면2



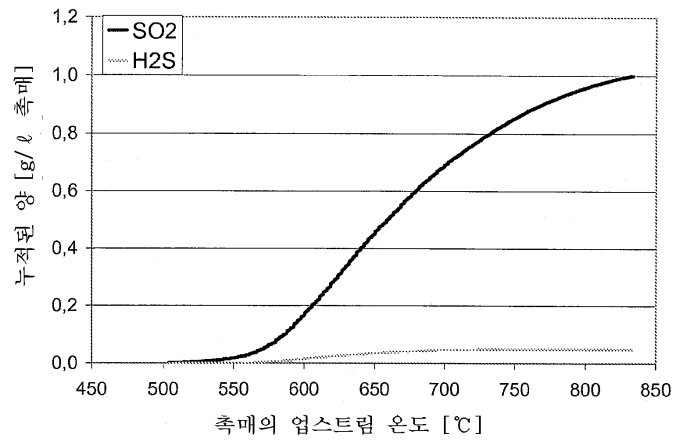
도면3



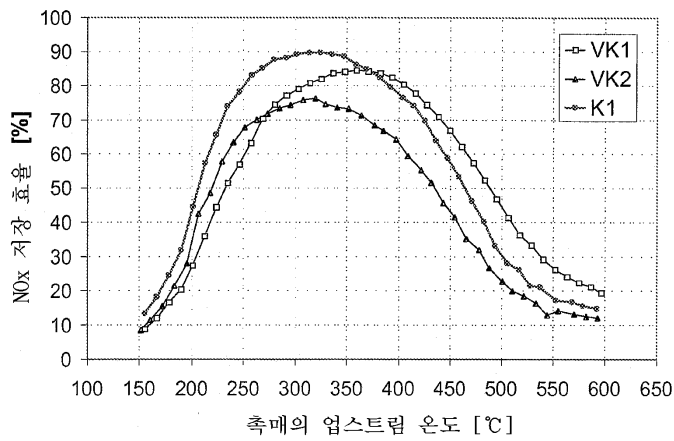
도면4



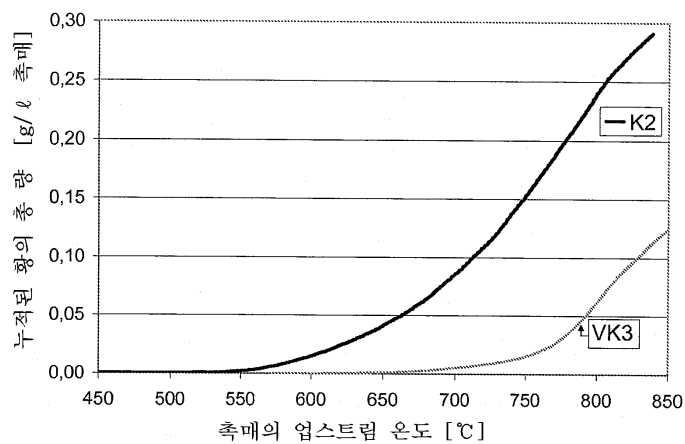
도면5



도면6



도면7



도면8

