



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월20일
 (11) 등록번호 10-1613997
 (24) 등록일자 2016년04월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/58 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7008048
 (22) 출원일자(국제) 2009년10월16일
 심사청구일자 2014년05월22일
 (85) 번역문제출일자 2011년04월07일
 (65) 공개번호 10-2011-0074861
 (43) 공개일자 2011년07월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/067888
 (87) 국제공개번호 WO 2010/044453
 국제공개일자 2010년04월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-268757 2008년10월17일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020000017478 A*
 JP2007196146 A
 EP0941757 A
 EP1475149 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 유미코어 니폰 쇼쿠바이 가부시카가이샤
 일본국 도쿄도 미나토쿠 기타아오야마 1초메 2반 3고
 유미코어 쇼쿠바이 유에스에이 인코포레이티드
 미국 미시간 48326 오번 힐즈 커머셜 드라이브 2347
 (72) 발명자
 오노 마리코
 일본국 671-1292 효고켄 히메지시 아보시쿠 오키 하마 아자 니시오키 992반치노1 아이씨티 코., 엘 티디.나이
 오쿠무라 아키히사
 일본국 671-1292 효고켄 히메지시 아보시쿠 오키 하마 아자 니시오키 992반치노1 아이씨티 코., 엘 티디.나이
 (74) 대리인
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **배기 가스 정화용 촉매 및 그것을 이용한 정화 방법**

(57) 요약

촉매가 고온에 노출된 후에도 수분을 포함하면서 또한 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하는 배기 가스를 고효율로 처리할 수 있는 배기 가스 정화용 촉매를 제공한다. 본 발명은 삼차원 구조체에 귀금속, 마그네슘 산화물 및 내화성 무기 산화물을 포함한 촉매 성분의 촉매층이 형성되어 이루어진 배기 가스 정화용 촉매로서, 상기 촉매층이 수은 압입법으로 얻어지는 세공 분포에서 마그네슘 산화물에 기인한 피크를 2개 갖는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

삼차원 구조체에 귀금속, 마그네슘 산화물 및 내화성 무기 산화물을 포함한 촉매 성분의 촉매층이 형성되어 이루어진 배기 가스 정화용 촉매로서,

상기 촉매층이 수은 압입법으로 얻어지는 세공 분포에서 마그네슘 산화물에 기인한 피크를 2개 가지며, 상기 촉매층의 세공 분포에 존재하는 상기 마그네슘 산화물에 기인한 2개의 피크는 1~5 μm 범위에 존재하는 제1 피크 및 0.1~1 μm 범위에 존재하는 제2 피크이고, 상기 마그네슘 산화물의 사용량이 삼차원 구조체 1리터당 0.5~9g 인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 제1 피크에 상당하는 1~5 μm 범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율이 5~30%인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 제2 피크에 상당하는 0.1~1 μm 범위의 세공 용적의 상기 제1 피크에 상당하는 1~5 μm 범위의 세공 용적에 대한 비율이 0.5~30인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 5

청구항 1, 청구항 3 또는 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마그네슘 산화물의 사용량이 삼차원 구조체 1리터당 1~5g인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 6

청구항 1, 청구항 3 또는 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 성분으로서 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 망간 및 텅스텐으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물을 더 포함하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 7

청구항 1, 청구항 3 또는 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마그네슘 산화물은 산화마그네슘의 형태로 촉매층에 첨가되는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 8

귀금속, 마그네슘 산화물 및 내화성 무기 산화물을 수성 매체에 분산하고 습식 분쇄하여 슬러리를 얻은 후 삼차원 구조체를 상기 슬러리 중에 침지하여 잉여 슬러리를 제거하고 건조, 소성하여 마그네슘 산화물이 흡수한 수분을 상기 건조·소성 공정 중에 증발시키거나 혹은 마그네슘 산화물을 건조·소성 공정 중에 수축시켜 1~5 μm 의 범위에 존재하는 제1 피크를 갖는 구멍을 촉매층 중에 형성하는 것; 또는

수용성 귀금속염을 물에 용해하고 내화성 무기 산화물에 귀금속을 담지하여 귀금속 담지 내화성 무기 산화물을 얻고, 상기 귀금속 담지 내화성 무기 산화물과 마그네슘 산화물을 수성 매체에 분산하고 습식 분쇄하여 슬러리를 얻은 후 삼차원 구조체를 상기 슬러리 중에 침지하여 잉여 슬러리를 제거하고 건조, 소성하여 마그네슘 산화물이 흡수한 수분을 상기 건조·소성 공정 중에 증발시키거나 혹은 마그네슘 산화물을 건조·소성 공정 중에 수축시켜 1~5 μm 의 범위에 존재하는 제1 피크를 갖는 구멍을 촉매층 중에 형성하는 것을 포함하는 청구항 1에 기재된 배기 가스 정화용 촉매의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1, 청구항 3 또는 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 배기 가스 정화용 촉매 또는 청구항 8에 기재된 방법에 따라 제조되는 배기 가스 정화용 촉매에 대해 배기 가스를 접촉시키는 것을 포함하는 배기 가스의 정화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배기 가스 정화용 촉매 및 해당 촉매를 사용한 배기 가스 정화 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 본 발명은 가솔린 엔진, 디젤 엔진의 배기 가스중에 포함되는 유해 성분 중 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소 산화물(NOx), 특히 NOx의 제거를 목적으로 하는 배기 가스 정화용 촉매 및 해당 촉매를 사용한 배기 가스 정화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대기중의 NOx는 광화학 스모그나 산성비의 원인이 된다. 따라서 NOx 발생원 중 하나인 가솔린 엔진이나 디젤 엔진 등의 내연 기관을 구비한 자동차 등의 이동 발생원으로부터의 NOx의 배출이 사회적인 문제가 되고 있다. 따라서 장차 NOx의 배출량에 관하여 법규제를 엄격하게 하는 방향으로 검토가 진행되고 있다. 그래서 배기 가스 정화용 촉매 개발이 주목되고 있다.

[0003] 예를 들면 귀금속을 담지한 제올라이트를 사용하여 NOx를 흡착할 수 있다는 것이 개시 되어 있다(특허문헌 1). 또 칼슘과 백금 또는 팔라듐을 조합한 NOx 흡장 작용을 가진 촉매가 제안되어 있다(특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 유럽특허출원공개 제0369576호 명세서
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본특개2002-306964호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나 상기 특허문헌 1에 개시된 촉매계에서는 제올라이트는 귀금속 성분 중 특히 희소하고 고가의 자원인 로듐의 사용량을 줄이는 것을 목적으로 로듐의 대체품으로서 사용되고 있는데, 흡착재로서 최적화되어 있지 않기 때문에 흡착 효과는 불충분하다는 문제가 있다. 또 촉매중의 팔라듐 농도가 낮기 때문에 착화 능력 및 정화 능력도 불충분하여 역시 엔진 난기(暖機)와 함께 흡착재로부터 탈리되는 고농도의 유해 성분을 효과적으로 정화할 수 없다는 결점이 있다.

[0006] 또 상기 특허문헌 1이나 2에서는 배기 가스가 산화 분위기에서 어느 정도 고온인 상태에서의 NOx의 제거 기술이 제시되어 있다. 여기에서 배기 가스 정화 과제 중 하나로, 촉매가 고온에 노출됨으로써 특히 NOx의 정화 활성이 저하되는 경우가 있다. 그러나 상기 특허문헌 1이나 2로는 충분히 이 과제를 달성할 수 없다. 특히 해마다 배기 가스의 정화 규제가 엄격해지는 가운데 촉매가 고온에 노출된 후에도 수분을 포함하면서 또한 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하는 배기 가스를 고효율로 처리할 수 있는 촉매가 요구되고 있다. 특히 NOx의 제거에 대해서는 매우 높은 수준이 요구된다. 그러나 촉매가 고온에 노출된 후에도 수분을 포함하면서 또한 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하는 배기 가스를 고효율로 처리할 수 있는 촉매는 여전히 존재하지 않는다.

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로서 촉매가 고온에 노출된 후에도 수분을 포함하면서 또한 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 오가는 배기 가스를 고효율로 처리할 수 있는 배기 가스 정화용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 배기 가스중에 포함되는 유해 성분인 일산화탄소(CO), 탄화수소(HC) 및 질소 산화물(NOx), 특히 NOx를 효율적으로 제거할 수 있는 배기 가스 정화용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명은 또 촉매가 고온에 노출된 후에도 수분을 포함하면서 또한 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하

는 배기 가스를 고효율로 처리할 수 있는 배기 가스의 정화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 배기 가스중에 포함되는 유해 성분인 CO, HC 및 NOx, 특히 NOx를 효율적으로 제거할 수 있는 배기 가스의 정화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 한 결과 마그네슘 산화물을 사용하여 형성된 촉매는 특정 세공(細孔) 분포를 가지고 배기 가스중에 포함되는 유해 성분인 CO, HC 및 NOx 중 특히 NOx를 효율적으로 제거할 수 있고, 또 NOx정화율이 경시(經時)적으로 저하되기 힘들다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉, 상기 목적은 삼차원 구조체에 귀금속, 마그네슘 산화물 및 내화성 무기 산화물을 포함한 촉매 성분의 촉매층이 형성되어 이루어진 배기 가스 정화용 촉매로서, 상기 촉매층이 수은 압입법으로 얻어지는 입자간 빈틈의 분포에서 마그네슘 산화물에 기인한 피크를 2개 갖는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매에 의해 달성된다.

[0013] 또 상기 목적은 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매에 대해 배기 가스를 접촉시키는 배기 가스의 정화 방법에 의해서도 달성된다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 의하면 배기 가스중에 포함되는 유해 성분인 CO, HC, NOx, 특히 NOx를 효율적으로 제거할 수 있다. 산화 분위기에서 NOx를 흡착하고 환원 분위기에서 NOx를 방출 환원하는, 이른바 NOx트랩 촉매로서 사용할 수 있다. 또 이 우수한 배기 가스의 정화율을 장기간 유지할 수 있다. 본 발명의 배기 가스 처리용 촉매를 사용함으로써 촉매가 고온에 노출된 후에도 수분을 포함하면서 또한 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하는 배기 가스를 효율적으로 처리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은, 평가1: 경시 성능 시험에서의 완성 촉매(A)~(E) 및 (X)의 촉매상 입구 온도 300℃, 350℃ 및 400℃에서의 평균 NOx정화율(%)을 도시한 그래프이다.

도 2는, 평가2: 세공 용적 측정에서의 완성 촉매(A), (B) 및 (X)의 log미분 세공 용적 분포의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 제1에 의하면 삼차원 구조체에 귀금속, 마그네슘 산화물 및 내화성 무기 산화물을 포함한 촉매 성분의 촉매층이 형성되어 이루어진 배기 가스 정화용 촉매로서, 상기 촉매층이 수은 압입법으로 얻어지는 세공 분포에서 마그네슘 산화물에 기인한 피크를 2개 갖는 것을 특징으로 하는 배기 가스 정화용 촉매가 제공된다. 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 마그네슘 산화물(MgO)을 필수적으로 포함한다. 이와 같이 마그네슘 산화물을 촉매층에 도입함으로써 CO, HC, NOx, 특히 NOx의 제거 효율이 향상된다. 이와 같은 결과를 얻을 수 있는 메커니즘은 불명하지만 하기와 같이 생각된다. 아울러 본 발명은 하기 고찰에 의해 전혀 한정되지 않는다. 배기 가스가 촉매층에 접할 때 촉매층 안으로 배기 가스가 확산된다. 배기 가스가 확산되기 쉬울수록 촉매가 단위 시간내에 처리할 수 있는 배기 가스량이 증가하기 때문에 바람직하다. 촉매층은 그 조성에 따라 촉매층을 구성하는 입자 자체가 가진 세공이나 입자간의 빈틈에 기초한 세공 용적 분포를 가진다. 촉매층 안으로의 배기 가스의 확산은 촉매층의 세공 용적이나 세공 분포에 의해 영향을 받는다. 이에 반해 마그네슘 산화물을 촉매층에 첨가하면 새로운 세공, 특히 1~5 μ m부근의 직경을 가진 세공을 촉매층중에 형성할 수 있다. 이것은 마그네슘 산화물은 흡수성이 비교적 높기 때문에 마그네슘 산화물을 포함한 슬러리는 수분을 보존하기 쉽다. 이와 같은 슬러리에 삼차원 구조체(예를 들면 허니콤형 담체)를 침지하여 잉여 슬러리를 제거한 후 건조, 소성시키면 마그네슘 산화물이 흡수한 수분이 건조·소성 공정중에 증발되거나 혹은 마그네슘 산화물이 건조·소성 공정중에 수축되어 대공(大孔) 지름(예를 들면 1~5 μ m)의 구멍이 촉매층중에 형성될 수 있다. 따라서 이와 같이 마그네슘 산화물을 촉매에 포함시키면 촉매층의 세공 용적이 증대되어 촉매층 내에서 배기 가스가 확산되기 쉬워져 배기 가스 중에 포함되는 HC, CO, NOx 등의 유해 성분, 특히 NOx를 효율적으로 정화할 수 있게 된다. 또 이 형성된 구멍은 입자간의 빈틈에 기초한 것이므로 촉매가 고온에 노출되어도 이른바 신터링 등으로 소실되지 않고 정화능을 장기간 유지할 수 있다.

- [0017] 따라서 마그네슘 산화물을 촉매 성분으로서 사용하여 이루어진 배기 가스 정화용 촉매는 배기 가스중의 유해 성분인 CO, HC 및 NO_x, 특히 NO_x의 우수한 정화 능력을 달성할 수 있고 또한 해당 정화 능력을 장기간 유지할 수 있다.
- [0018] 이하, 본 발명의 실시형태를 설명하기로 한다.
- [0019] 상술한 것처럼 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 촉매층의 세공 분포에서 마그네슘 산화물에 기인한 피크를 2개 가진다. 여기에서 마그네슘 산화물에 기인한 2개의 피크는 제한되지 않지만, 바람직하게는 1~5 μ m 범위에 존재하는 제1 피크 및 0.1~1 μ m 범위에 존재하는 제2 피크이다. 이 중에서 특히 제1 피크 유래의 세공은 상당히 큰 세공이다. 따라서 이와 같은 대공 지름의 세공이 촉매층중에 존재함으로써 촉매층의 전(全)세공 용적이 커지고 배기 가스가 촉매층 내에서 확산되기 쉬워져 배기 가스 중에 포함되는 HC, CO, NO_x 등의 유해 성분, 특히 NO_x를 효율적으로 정화할 수 있고 또 정화 능력을 장기간 유지할 수 있다. 이에 반해 제2 피크 유래의 세공은 제1 피크의 세공에 비해 소공 지름이지만, 이와 같은 소공 지름의 세공이 촉매층중에 존재함으로써 촉매층의 전세공 용적이 커져 배기 가스가 촉매층내에서 양호하게 확산되기 쉬워질 뿐만 아니라 비표면적이 증대되고 촉매 활성점의 수가 증가하기 때문에 촉매 성능면에서 유리하다.
- [0020] 본 발명에서는 촉매층의 세공 분포에서 마그네슘 산화물에 기인한 제1 피크 및 제2 피크가 존재하는 것이 바람직하다. 여기에서 각 피크에 대응하는 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율은 특별히 제한되지 않는다. 유해 가스의 정화 능력이나 정화 유지 능력, 가스의 확산성 등을 고려하면 제1 피크에 대응하는 1~5 μ m범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율은 바람직하게는 5~30%, 보다 바람직하게는 10~25%이다. 이와 같은 약간 큰 세공이 상기 정도 존재하면 촉매층의 전세공 용적을 크게 할 수 있어 촉매층내에서의 양호한 배기 가스 확산을 확보할 수 있다. 본 발명에서 촉매층의 전세공 용적은 특별히 제한되지 않지만 유해 가스의 정화 능력이나 정화 유지 능력, 가스의 확산성 등을 고려하면 바람직하게는 0.01~1ml/g, 보다 바람직하게는 0.05~0.5ml/g이다.
- [0021] 또 제2 피크에 대응하는 0.1~1 μ m범위의 세공 용적은 상기 제1 피크에 대응하는 1~5 μ m범위의 세공 용적에 대한 비율이 0.5~30, 보다 바람직하게는 0.7~20, 더욱 바람직하게는 1~10, 특히 바람직하게는 1~5이다. 이와 같은 약간 작은 세공이 상기 정도로 존재하면 촉매층의 전세공 용적을 크게 할 수 있어 촉매층내에서의 양호한 배기 가스의 확산을 확보할 수 있다. 또 촉매층의 비표면적을 증가시킬 수 있어 촉매 활성점의 수가 늘어나기 때문에 촉매 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 아울러 종래 기술의 촉매층도 세공 분포에서 상기 제2 피크에 대응하는 0.1~1 μ m범위에 피크를 갖는 경우가 있지만, 그 범위의 세공 용적은 작은 데다가 제1 및 제2 피크 모두를 갖는 경우는 없었다.
- [0023] 여기에서 제1 피크에 대응하는 1~5 μ m범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율이나, 제2 피크에 대응하는 0.1~1 μ m범위의, 상기 제1 피크에 상당하는 1~5 μ m범위의 세공 용적에 대한 비율은 수는 압입법에 의한 세공 분포 측정에서 해당 범위의 적산 침입량으로 측정할 수 있다. 예를 들면 제1 피크의 경우에는 마그네슘 산화물을 포함하는 촉매층의 세공 분포를 측정하여 이 세공 분포 중 제1 피크에 대응하는 1~5 μ m범위의 세공 용적(P₁) 및 전세공 용적(P₂)을 구한다. 이러한 P₁ 및 P₂를 사용하여 하기 식에 의해 제1 피크에 대응하는 범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율이 산출된다.
- [0024] [수식 1]
- [0025] 제1 피크에 대응하는 1~5 μ m 범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율(%)=(P₁/P₂)×100
- [0026] 또 제2 피크의 경우에는 마찬가지로 제2 피크에 대응하는 0.1~1 μ m범위의 세공 용적(P₃)을 구한다. 이 P₃ 및 상기 P₁을 사용하여 하기 식에 의해 제2 피크에 상당하는 0.1~1 μ m범위의 세공 용적의, 상기 제1 피크에 상당하는 1~5 μ m범위의 세공 용적에 대한 비율이 산출된다.
- [0027] [수식 2]
- [0028] 제2 피크에 대응하는 0.1~1 μ m범위의, 제1 피크에 상당하는 1~5 μ m범위의 세공 용적에 대한 비율=P₃/P₁
- [0029] 여기에서 세공 분포(제1/제2 피크) 및 세공 용적은 수는 압입법으로 측정하여 구하였다. 구체적으로는 하기 실시예에 기재된 방법에 따라 측정된다.
- [0030] 또 본 발명에서 마그네슘 산화물은 그 형상이나 크기 등 특별히 제한되지 않는다. 마그네슘 산화물은, 예를 들면 입상, 미립자상, 분말상, 원통상, 원추상, 각주상, 입방체형, 각뿔상, 부정형 등의 형상을 취할 수 있다. 바

람직하게는 마그네슘 산화물은 입상, 미립자상, 분말상이다. 본 발명에서 마그네슘 산화물의 사용량(이하에서 상술되는 것처럼 촉매 성분이 삼차원 구조체로 피복되어 이루어진 경우에는 삼차원 구조체로의 담지량; 이하 동일)은 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로는 마그네슘 산화물의 사용량(담지량)은 촉매(예를 들면, 삼차원 구조체) 1리터(L)당 0.5~9g, 보다 바람직하게는 1~5g이다. 여기에서 마그네슘 산화물의 사용량(담지량)이 상기 하한을 밑돌면 마그네슘 산화물에 의한 세공의 형성이 충분하지 않아 배기 가스의 확산성, 정화 능력 유지가 불충분해질 가능성이 있다. 반대로 상한을 초과하면 마그네슘 산화물의 첨가에 걸맞는 효과가 달성되지 않는 데다가 촉매층내 대공 지름의 세공이 지나치게 증가되면 촉매층의 기계적 강도가 저하되어 삼차원 구조체로부터 촉매층이 벗겨질 가능성이 있다.

[0031] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 내화성 무기 산화물을 촉매 성분으로서 포함한다. 여기에서 내화성 무기 산화물은 통상 내연 기관용 촉매에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며 어떤 것이든 좋다. 구체적으로는 본 발명에 사용되는 내화성 무기 산화물로서는 통상 촉매 담체로서 사용되는 것이라도 좋고, 예를 들면 α-알루미나, γ-알루미나, δ-알루미나, η-알루미나, θ-알루미나 등의 활성 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 산화규소(실리카) 등의 단독 산화물; 이들의 복합 산화물, 예를 들면 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 티타니아-지르코니아, 제올라이트, 실리카-알루미나 등을 들 수 있다. 바람직하게는 γ-알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아 등의 단독 산화물 및 이들의 복합 산화물이 사용된다. 상기 내화성 무기 산화물은 단독으로 사용되어도 되고 혹은 2종 이상의 혼합물 형태로 사용되어도 된다.

[0032] 내화성 무기 산화물의 BET(Brunauer-Emmett-Teller)비표면적은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 20~750 m²/g, 보다 바람직하게는 50~350m²/g이다. 또 내화성 무기 산화물 분말의 평균 입경도 또한 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 0.5~150μm, 보다 바람직하게는 1~100μm이다. 아울러 본 명세서 중 「평균 입경」은 레이저 회절법이나 동적 광산란법 등 공지의 방법에 의해 측정되는 입자 지름의 평균값에 의해 측정할 수 있다.

[0033] 내화성 무기 산화물을 사용할 경우의 내화성 무기 산화물의 사용량(담지량)은 특별히 제한되지 않는다. 내화성 무기 산화물의 사용량(담지량)은 촉매(예를 들면, 삼차원 구조체)1리터(L)당 바람직하게는 10~400g, 보다 바람직하게는 50~300g이다. 10g 미만이면 촉매 성분(예를 들면, 마그네슘 산화물이나 하기에 상술되는 귀금속)을 충분히 분산할 수 없어 내구성이 불충분할 가능성이 있다. 반대로 400g을 초과하면 내화성 무기 산화물의 첨가에 걸맞는 효과가 인정되지 않고 또 촉매 성분(예를 들면, 마그네슘 산화물이나 하기에 상술되는 귀금속)의 효과를 충분히 발휘할 수 없어 활성이 저하되거나 압력 손실이 커질 가능성이 있다.

[0034] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 상기 마그네슘 산화물이나 내화성 무기 산화물에 추가하여 귀금속을 더 포함한다. 본 발명에서 사용할 수 있는 귀금속은 특별히 제한되지 않으며 정화(제거)하는 유해 성분 등에 의해 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면 바람직하게 사용되는 귀금속으로서는, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 루테튬(Ru)을 들 수 있다. 이들 중 바람직하게는 Pt, Pd, Rh, Ir가 사용되고, Pt, Pd, Rh가 보다 바람직하다.

[0035] 귀금속을 더 사용할 경우의 귀금속의 사용량(담지량)은 특별히 제한되지 않으며 정화(제거)하는 유해 성분의 농도에 의해 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는 귀금속은 촉매(예를 들면, 삼차원 구조체)1리터(L)당 바람직하게는 0.1~15g, 보다 바람직하게는 0.5~5g의 양으로 사용할 수 있다. 이와 같은 범위라면 유해 성분을 충분히 제거(정화)할 수 있다.

[0036] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 상기 마그네슘 산화물, 내화성 무기 산화물 및 귀금속에 추가하여 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소, 망간 및 텅스텐으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소의 산화물(이하, 「다른 산화물」이라고도 칭한다)을 사용할 수 있다. 여기에서 사용되는 알칼리 금속 산화물로서는 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘의 산화물을 들 수 있다. 마찬가지로 알칼리 토류 금속 산화물로서는 스트론튬, 바륨의 산화물을 들 수 있다. 희토류 원소 산화물로서는, 예를 들면 세륨, 란탄, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀 등으로 이루어진 군에서 선택되는 희토류 원소의 산화물을 들 수 있다. 상기 다른 산화물은 단독으로 사용되어도 되고 혹은 2종 이상의 혼합물 형태로 사용되어도 된다. 이들 중 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속, 희토류 원소의 산화물이 바람직하다. 보다 바람직하게는 산화나트륨, 산화칼륨, 산화바륨, 산화세륨(세리아), 산화란타넘이며, 특히 바람직하게는 산화칼륨, 산화바륨, 세리아이다.

[0037] 아울러 본 명세서중의 「세리아」는 공지의 입상/분말상 세리아에 추가하여 박판형 세리아도 포함한다. 이 중에서 입상/분말상 세리아의 경우 세리아의 크기는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면 평균 입경이 0.1~100μm범위인 것이 바람직하다. 또 입상/분말상 세리아의 경우 세리아의 BET비표면적도 또한 특별히 제한되지 않지만,

예를 들면 10~300m²/g인 것이 바람직하다.

- [0038] 본 발명에서 촉매 성분이 상기와 같은 다른 산화물을 사용할 경우의 다른 산화물의 사용량(담지량)은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 다른 산화물의 사용량(담지량)은 촉매(예를 들면, 삼차원 구조체)1리터(L)당 1~200g 정도인 것이 바람직하다. 다른 산화물의 사용량(담지량)이 상기 하한을 밑돌면 다른 산화물이 충분히 분산되지 않아 첨가에 걸맞는 효과가 인정되지 않을 가능성이 있다. 반대로 상한을 초과하면 다른 산화물의 첨가량에 걸맞는 효과가 인정되지 않고 또 촉매 성분(예를 들면, 마그네슘 산화물이나 상술한 귀금속)의 효과를 충분히 발휘할 수 없어 활성이 저하될 가능성이 있다.
- [0039] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 상기 촉매 성분을 포함한 촉매층이 삼차원 구조체로 형성되어 이루어진, 즉 상기 촉매 성분이 삼차원 구조체에 피복되어 이루어진다. 여기에서 촉매 성분을 피복하는 삼차원 구조체로서는, 허니콤 담체 등의 내열성 담체를 들 수 있는데 일체 성형의 허니콤 구조체가 바람직하고, 예를 들면 모노리스 허니콤 담체, 플러그 허니콤 담체 등을 들 수 있다.
- [0040] 모노리스 담체로서는 통상 세라믹 허니콤 담체라고 불리는 것이면 되고 특히 근청석(cordierite), 플라이트, α-알루미나, 지르코니아, 티타니아, 인산 티탄, 알루미늄 티타네이트, 알루미늄노실리케이트, 마그네슘실리케이트, 탄화규소 등을 재료로 하는 허니콤 담체가 바람직하고, 그 중에서도 근청석질의 것이 특히 바람직하다. 기타 스테인레스강, Fe-Cr-Al 합금 등 산화 저항성의 내열성 금속을 사용하여 일체 구조체로 한, 이른바 메탈 허니콤 담체도 사용된다. 아울러 플러그상 허니콤 담체에도 좋은데, 플러그 허니콤이란 다수의 통공을 가지고 또한 가스의 도입면에 바둑판모양상에 개공과 폐공을 가지고, 통공의 한쪽이 개공이면 동일 통공의 다른쪽이 폐공이 되는 허니콤이다. 해당 플러그 허니콤 담체에는 각 구멍 사이의 벽에 미세한 구멍이 있으며 배기 가스는 개공에서 허니콤으로 들어가고 해당 미세한 구멍을 거쳐 다른 구멍을 통해 허니콤 밖으로 나오는 것이다.
- [0041] 이러한 모노리스 담체는 압출 성형법이나 시이트상 소자를 감아 고정시키는 방법 등으로 제조된다. 그 가스 통과구(셀 형상)의 형태는 육각형, 사각형, 삼각형 또는 골내기형(corrugation) 어느 것이어도 좋다. 셀 밀도(셀 수/단위 단면적)는 100~1200셀/제곱인치이면 충분히 사용 가능하고, 바람직하게는 200~900셀/평방인치, 보다 바람직하게는 300~600셀/평방인치이다.
- [0042] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매의 제조 방법은 특별히 제한되지 않으며 공지의 방법을 동일하게 혹은 적절히 수식하여 사용할 수 있다. 이하 본 발명의 촉매 조제 방법의 바람직한 실시형태로서 (1)~(3)의 방법을 기재한다. 그러나 본 발명의 취지에 반하지 않는 한 본 발명의 촉매 조제 방법은 이하의 순서로 한정되지는 않는다.
- [0043] (1) 촉매 성분(예를 들면, 내화성 무기 산화물, 귀금속/수용성 귀금속염, 마그네슘 산화물, 다른 산화물 등)을 적당한 수성 매체에 용해/분산하여 촉매 성분 용액·분산액을 얻는다. 다음으로 이 촉매 성분 용액/분산액을 습식 분쇄하여 슬러리를 조제한다. 또한 삼차원 구조체(예를 들면 허니콤형 담체)를 상기 슬러리에 침지하여 잉여 슬러리를 제거한 후 건조, 소성하여 촉매를 얻는다. 아울러 (1)의 방법에서 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매가 다른 산화물을 사용하지 않는 경우에는 상기 사용하지 않는 성분을 첨가하지 않는 것 외에는 같은 방법을 적용할 수 있다.
- [0044] 상기 방법에서 마그네슘 산화물은 상기와 같이 수성 매체에 첨가하기 때문에 원래 형태, 즉 산화물(마그네슘 산화물)로서 첨가되어 있는 것이 바람직하다. 또 산화물에 추가하여 소성함으로써 마그네슘 산화물이 되는 다른 형태의 마그네슘염을 더 첨가해도 된다. 여기에서 마그네슘염으로서 특별히 제한되지 않지만 마그네슘의 질산염, 아세트산염, 탄산염, 황산염, 수산화물, 할로겐화물 등을 들 수 있다. 이들 중 질산염(질산 마그네슘), 아세트산염(아세트산 마그네슘)이 보다 바람직하다. 또 마그네슘 산화물 및 다른 마그네슘염의 첨가량은 특별히 제한되지 않으며 상기 마그네슘 산화물의 양으로 규정된 양이 되는 양이 바람직하다.
- [0045] 또 상기 방법에서 마그네슘 산화물의 형태로 수성 매체에 첨가할 때의 마그네슘 산화물의 BET(Brunauer-Emmett-Teller)비표면적은 특별히 제한되지 않지만 유해 가스의 정화능이나 정화유지능 등을 고려하면 바람직하게는 5~200m²/g, 보다 바람직하게는 10~150m²/g이다. 마그네슘 산화물의 평균 입자 지름은 특별히 제한되지 않지만 유해 가스의 정화능이나 정화유지능 등을 고려하면 바람직하게는 0.001~2μm, 보다 바람직하게는 0.01~1μm이다.
- [0046] 또 내화성 무기 산화물의 형태도 또한 특별히 제한되지 않으며 원래 형태로 첨가되어 혹은 다른 형태로 첨가된 후 원하는 형태로 변환되어도 좋지만 원래 형태로 첨가되는 것이 바람직하다. 이 때 내화성 무기 산화물은 단독으로 사용되어도 되고 혹은 2종 이상의 혼합물 형태로 사용되어도 된다. 또 내화성 무기 산화물의 첨가량은 특별히 제한되지 않으며 상기 내화성 무기 산화물의 양으로 규정된 양이 되는 양이 바람직하다.

- [0047] 촉매 성분이 다른 산화물을 포함할 경우 다른 산화물의 형태도 또한 특히 제한되지 않으며 원래 형태로 첨가되어도 되고 혹은 다른 형태로 첨가된 후 원하는 형태로 변환되어도 되지만 원래 형태로 첨가되는 것이 바람직하다. 이 때 다른 산화물은 단독으로 사용되어도 되고 혹은 2종 이상의 혼합물 형태로 사용되어도 된다. 또 다른 산화물의 첨가량은 특별히 제한되지 않으며 상기 다른 산화물의 양으로 규정된 양이 되는 양이 바람직하다.
- [0048] 또한 귀금속의 형태도 또한 특별히 제한되지 않으며 원래 형태로 첨가되어도 좋고 혹은 다른 형태로 첨가된 후 원하는 형태로 변환되어도 좋다. 상기와 같이 수성 매체에 첨가하기 때문에 귀금속은 다른 형태, 특히 수용성 귀금속염의 형태로 첨가되는 것이 바람직하다. 여기에서 수용성 귀금속염은 특별히 제한되지 않으며 배기 가스의 정화 분야에서 사용되고 있는 원료를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 팔라듐의 경우에는 팔라듐; 염화 팔라듐 등의 할로겐화물; 팔라듐의 질산염, 황산염, 디니트로디아민염, 테트라아민염 등의 무기염류; 아세트산염 등의 카본산염; 및 수산화물, 알콕사이드, 산화물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 질산염, 디니트로디아민염, 테트라아민염, 아세트산염을 들 수 있으며 질산염(질산 팔라듐)이 보다 바람직하다. 또 백금의 경우에는, 예를 들면 백금; 브롬화 백금, 염화 백금 등의 할로겐화물; 백금의 디니트로디아민염, 헥사아민염, 헥사히드록시산염, 테트라니트로산염 등 무기염류; 아세트산염 등의 카본산염; 및 수산화물, 알콕사이드, 산화물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 디니트로디아민염, 헥사아민염, 헥사히드록소산염을 들 수 있는데 디니트로디아민염(디니트로디아민 백금)이 보다 바람직하다. 또 예를 들면 로듐의 경우에는 로듐; 염화로듐 등의 할로겐화물; 로듐의 질산염, 황산염, 헥사아민염, 헥사시아노산염 등 무기염류; 아세트산염 등의 카본산염; 및 수산화물, 알콕사이드, 산화물 등을 들 수 있다. 바람직하게는 질산염, 헥사아민염을 들 수 있으며 질산염(질산로듐)이 보다 바람직하다. 아울러 본 발명에서는 상기 귀금속원은 단독이어도 되고 혹은 2종 이상의 혼합물이어도 된다.
- [0049] 상기 방법에서 적당한 수성 매체로서는 특별히 제한되지 않으며 해당 분야에서 통상 사용되는 수성 매체가 동일하게 사용된다. 구체적으로는 물, 시클로헥산올이나 에탄올이나 2-프로판올 등의 저급 알코올 및 유기계 알칼리 수용액 등을 들 수 있다. 바람직하게는 물이나 저급 알코올이 사용되고 특히 물이 바람직하게 사용된다. 이 때 촉매 성분의 첨가량은 원하는 양이 삼차원 구조체에 담지할 수 있는 양이라면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는 수성 매체 중의 촉매 성분의 농도가 5~75중량%, 보다 바람직하게는 15~55중량%가 되는 양이다. 또 촉매 성분 용액/분산액의 습식 분쇄는 통상 공지의 방법에 의해 행해지며 특별히 제한되지 않지만 볼밀 등이 바람직하게 사용된다. 또는 호모게나이저, 초음파 분산 장치, 샌드밀, 제트밀, 비드밀 등 종래 공지의 수단을 쓸 수도 있다. 또 촉매 성분의 삼차원 구조체로의 담지량은 특별히 제한되지 않으며 상기 각 촉매 성분의 양으로 규정된 양이 바람직하다.
- [0050] 다음으로 촉매 성분을 삼차원 구조체에 담지하여 본 발명의 촉매를 제조하는데, 이 때의 촉매 성분을 삼차원 구조체에 담지하는 방법은 특별히 제한되지 않으며 공지의 촉매 담지 방법이 동일하게 혹은 적절히 수식하여 적용된다. 구체적으로는 상기와 같이 조제된 슬러리에 삼차원 구조체를 투입·침지시킨다. 이 때 침지 조건은 슬러리중의 촉매 성분이 삼차원 구조체와 충분히 균일하게 접촉하여 다음 건조·소성 공정에서 이들 촉매 성분이 삼차원 구조체에 충분히 담지되는 조건이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 삼차원 구조체를 슬러리중에 침지한 후 삼차원 구조체를 슬러리로부터 끌어올려 여분의 슬러리를 제거한다. 그 후 100~250℃에서 10분 내지 3시간 건조시키고 또한 350~600℃에서 10분 내지 5시간 소성함으로써 촉매 성분이 삼차원 구조체에 담지된 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매가 제조될 수 있다.
- [0051] (2) 수용성 귀금속염을 물에 용해하고 내화성 무기 산화물에 귀금속을 담지하여 귀금속 담지 내화성 무기 산화물을 얻는다. 다음으로 이 귀금속 담지 내화성 무기 산화물과 마그네슘 산화물과 다른 산화물을 적당한 수성 매체에 용해/분산하여 촉매 성분 용액/분산액을 얻는다. 다음으로 이 촉매 성분 용액/분산액을 습식 분쇄하여 슬러리를 조제한다. 또한 삼차원 구조체(예를 들면 허니콤 담체)를 상기 슬러리에 침지하여 잉여 슬러리를 제거한 후 건조, 소성하여 촉매를 얻는다. 아울러 (2)의 방법에서 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매가 다른 산화물을 사용하지 않는 경우에는 상기 사용하지 않는 성분을 첨가하지 않는 것 외에는 같은 방법을 적용할 수 있다. 또 특기하지 않는 한 하나의 용어에 대해서는 상기 (1)의 방법에서의 기재와 동일하게 정의된다.
- [0052] 상기에서 수용성 귀금속염의 물에 대한 첨가량은 특별히 제한되지 않으며 상기 귀금속의 양으로 규정된 양이 바람직하다.
- [0053] 여기에서 귀금속의 내화성 무기 산화물로의 담지 방법은 특별히 제한되지 않으며 공지의 촉매 담지 방법이 동일하게 혹은 적절히 수식되어 적용된다. 구체적으로는 상기와 같이 조제된 수용성 귀금속염의 수용액에 내화성 무기 산화물을 침지한 후 건조·소성함으로써 귀금속 담지 내화성 무기 산화물을 얻을 수 있다. 이 때 침지 조건은 수용액 중의 수용성 귀금속염이 충분히 내화성 무기 산화물에 담지되는 조건이라면 특별히 제한되지 않는다.

예를 들면 내화성 무기 산화물이 흡수할 수 있는 최대의 수분량과 같은 양의 수용성 귀금속 수용액과 내화성 무기 산화물을 충분히 균일하게 혼합한다. 그 후 100~250℃에서 10분~15시간 건조시키고 또한 350~600℃에서 10분~5시간 소성함으로써 귀금속이 내화성 무기 산화물에 담지된 귀금속 담지 내화성 무기 산화물이 제조될 수 있다.

[0054] 다음으로 이 귀금속 담지 내화성 무기 산화물과 마그네슘 산화물과 다른 산화물을 적당한 수성 매체에 용해/분산하여 습식 분쇄하고 슬러리로 한 후 삼차원 구조체를 슬러리에 침지하여 잉여 슬러리를 제거한 후 건조, 소성하여 촉매를 얻는다. 이 때 귀금속 담지 내화성 무기 산화물과 마그네슘 산화물의 혼합비는 특별히 제한되지 않으며 상기 촉매 성분의 양으로 규정된 양이 바람직하다. 또 적당한 수성 매체 등은 상기 (1)의 방법에서의 기재와 동일한 것을 사용할 수 있다. 귀금속 담지 내화성 무기 산화물과 마그네슘 산화물과 다른 산화물과의 습식 분쇄도 또 통상 공지의 방법에 의해 행해지며 특별히 제한되지 않지만 불밀 등이 바람직하게 사용된다. 또는 호모게나이저, 초음파 분산 장치, 샌드밀, 제트밀, 비드밀 등의 종래 공지의 수단을 쓸 수도 있다. 마찬가지로 삼차원 구조체의 슬러리에 대한 침지·건조·소성 공정도 또 상기 (1)의 방법에서의 기재와 같은 공정에 의해 행해진다.

[0055] (3) 사전에 마그네슘 산화물과 내화성 무기 산화물과 다른 산화물을 적당한 수성 매체에 용해/분산하여 이 용액/분산액을 습식 분쇄하고 슬러리를 조제한다. 다음으로 삼차원 구조체(예를 들면, 허니콤 담체)를 상기 슬러리에 침지하여 잉여 슬러리를 제거한 후 건조, 소성하여 촉매 전구체를 얻는다. 다음으로 이 촉매 전구체를 수용성 귀금속염을 물에 용해한 수용액에 투입·침지하여 잉여의 액을 제거한 후 건조, 소성하여 촉매를 얻는다. 아울러 (3)의 방법에서 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매가 다른 산화물을 사용하지 않는 경우에는 상기 사용하지 않는 성분을 첨가하지 않는 것 외에는 같은 방법을 적용할 수 있다. 또 특기하지 않는 한 하나의 용어에 대해서는 상기 (1)의 방법에 기재된 것과 동일하게 정의된다.

[0056] 상기에서 마그네슘 산화물과 내화성 무기 산화물의 혼합비는 특별히 제한되지 않으며 상기 촉매 성분의 양으로 규정된 양이 바람직하다. 또 적당한 수성 매체 등은 상기 (1)의 방법에 기재된 것과 동일한 것을 사용할 수 있다. 마그네슘 산화물과 내화성 무기 산화물의 습식 분쇄도 또한 통상 공지의 방법에 의해 행해지며 특별히 제한되지 않지만 불밀 등이 바람직하게 사용된다. 또는 호모게나이저, 초음파 분산 장치, 샌드밀, 제트밀, 비드밀 등 종래 공지의 수단을 사용할 수도 있다. 마찬가지로 삼차원 구조체의 슬러리에 대한 침지·건조·소성 공정도 또한 상기 (1)의 방법에 기재된 것과 동일한 공정에 의해 행해진다.

[0057] 다음으로 상기에 의해 얻어진 촉매 전구체를 수용성 귀금속염을 물에 용해한 수용액에 투입·침지하고 건조, 소성하여 촉매를 얻는다. 여기에서 수용성 귀금속염을 물에 용해하여 수용액을 얻는 공정은 상기 (1)의 방법에서의 기재와 동일한 방법을 사용할 수 있다. 또 촉매 전구체의 수용액에 대한 침지 조건은 수용액 중의 귀금속이 촉매 전구체와 충분히 균일하게 혼합되어 다음 건조·소성 조건으로 이들 귀금속이 충분히 촉매 전구체에 담지되는 조건이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면 촉매 전구체를 수용액중에 침지한 후 100~250℃에서 10분에서 15시간 건조시키고 또한 350~600℃에서 10분에서 5시간 소성함으로써 귀금속이 촉매 전구체에 담지된 본 발명의 배기 가스 정화 촉매가 제조될 수 있다.

[0058] 상기 조제 방법 중 상기 (1),(2)의 방법이 바람직하게 사용된다. 보다 바람직하게는 상기 (1)의 방법이 사용된다.

[0059] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 배기 가스, 예를 들면 가솔린을 포함한 연료로부터의 배기 가스와 접촉시킴으로써 효율적으로 배기 가스를 정화할 수 있다. 특히 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 수분을 포함하고 또한 배기 가스가 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하는 배기 가스에 대해 바람직하게 사용할 수 있다. 여기에서 「수분을 포함」이란 배기 가스중의 수분 함유량이 2~15용량%임을 의미하고, 바람직하게는 배기 가스중의 수분 함유량이 4~13용량%이다.

[0060] 또 「배기 가스가 산화 분위기와 환원 분위기 사이를 변동하는」이란 배기 가스 중에 포함되는 산화 성분(산소 및 NOx)과 피산화 성분(HC, CO, 수소)와의 밸런스가 산화 성분이 많은 경우를 산화 상태, 피산화 성분이 많은 경우를 환원 상태, 양쪽의 양이 같은 경우를 화학양론 상태(stoichiometry)로 했을 때 산화 상태, 화학양론 상태, 환원 상태를 변동하는 상태를 가리킨다. 또 배기 가스중의 가스 성분은 탄화수소(HC), 일산화탄소(CO), 질소 산화물(NOx), 이산화탄소, 수소, 질소, 잔존하는 산소 등으로 구성된다. 화학양론 상태에서도 연료가 완전 연소되지 않으면 연료, 산소가 배기 가스에 잔존하게 된다.

[0061] 따라서 본 발명에 의한 배기 가스 정화용 촉매는 내연 기관의 배기 가스(특히 NOx)의 정화에 사용될 수 있다.

특히 산화 분위기에서 NOx를 흡장하고 환원 분위기에서 NOx를 방출 환원하는, 이른바 NOx트랩 촉매로서 사용할 수 있다.

[0062] 즉, 본 발명은 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매에 대해 배기 가스를 접촉시키는 것을 포함하는 배기 가스의 정화 방법도 제공한다.

[0063] 상기 방법에서 배기 가스의 공간 속도(S.V.)는 10,000~300,000h⁻¹, 바람직하게는 10,000~100,000h⁻¹이다.

[0064] 상술한 것처럼 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 디젤 엔진, 가솔린 엔진 등 내연 기관의 배기 가스를 정화할 때 사용할 수 있다. 즉, 배기 가스 정화용 촉매를 배기 가스중에 설치함으로써 배기 가스를 정화한다. 본 발명에서는 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매 설치 위치는 특별히 제한되지 않지만 본 발명의 정화용 촉매를 배기 가스의 상류쪽으로 설치하고 삼원 촉매나 탄화수소 흡착제를 하류쪽에 설치하거나, 또는 삼원 촉매나 산화 촉매를 배기 가스의 상류쪽에 설치하고 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매를 배기 가스의 하류쪽에 설치 등을 함으로써 배기 가스를 정화할 수 있다. 이와 같은 방법을 채용함으로써 효율적으로 배기 가스를 정화할 수 있다.

[0065] <실시예>

[0066] 본 발명의 효과를 이하의 실시예 및 비교예를 사용하여 설명하기로 한다. 단, 본 발명의 기술적 범위가 이하의 실시예만으로 제한되지는 않는다.

[0067] 또 세공 분포 및 세공 용적의 측정은 하기 방법에 따라 행하였다.

[0068] <세공 분포 및 세공 용적의 측정>

[0069] 세공 분포 및 세공 용적은 수은 압입법에 의해 측정하였다. 구체적으로는 200℃에서 적어도 30분간 가열 처리(탈기)한 담지 촉매를 샘플로 하고, 측정 장치로서 오토 포어 III9420W(주식회사 시마즈 제작소제)를 사용하여 0.5~60,000psia(0.0034~413.7MPa)의 압력 범위, 등가 시간 10초 및 60개의 측정 포인트에서 측정하고 세공 분포 및 세공 용적은 하기 식(2)로 표시되는 Washburn의 식에 의해 산출하였다. 그 때 수은의 표면 장력은 480N/m로 하고 수은의 접촉각은 130deg.로 하였다.

[0070] [수식 3]

[0071] 식(2):Washburn의 식

[0072]
$$D = -4 \sigma \cos \theta / P$$

[0073] 여기에서

[0074] D는 세공 지름(m)이고,

[0075] σ 는 수은의 표면 장력(mN/m)이고,

[0076] θ 는 수은의 접촉각(deg.)이고,

[0077] P는 압력(Pa)이다.

[0078] (실시예 1)

[0079] 교와화학공업체 산화마그네슘(상품명: 교와마그30)을 3g, 내열성 활성 γ -알루미나(사술제, 상품명:SCFa140)을 244g, 아세트산칼륨을 41g, 백금을 3g 포함한 디니트로디아민백금 수용액 및 물을 혼합하고 자성 볼밀에 의해 상온에서 14시간 습식 분쇄하여 수성 슬러리를 얻었다. 이 수성 슬러리에 시판되는 근청석질 모노리스 허니콤 담체(600셀/평방인치, 직경 24mm, 길이 66mm, 부피 0.030L)를 침지하여 잉여 슬러리를 압축 공기에 의해 날려버렸다. 다음으로 150℃에서 수분 함량이 없어질 때까지 2시간 건조시키고 또한 전기로에서 500℃에서 1시간 소성하여 완성 촉매(A)를 얻었다. 이 촉매는 담체에 대해 백금 3g/L, 산화마그네슘 3g/L, 산화칼륨 19g/L 및 알루미늄 나 244g/L이 담지되어 있었다.

[0080] (실시예 2)

[0081] 실시예 1에서 교와화학공업체 산화마그네슘(상품명: 교와마그30) 대신에 우베 머티리얼체 산화마그네슘 UC95-S를 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 완성 촉매(B)를 얻었다. 이 촉매는 담체에 대해 백금 3g/L, 산화마그네슘 3g/L, 산화칼륨 19g/L 및 알루미늄 나 244g/L이 담지되어 있었다.

- [0082] (실시예 3)
- [0083] 실시예 1에서 산화마그네슘의 사용량을 3g에서 2.5g으로 변경하고 내열성 활성 알루미늄의 사용량을 244g에서 244.5g으로 변경하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 완성 촉매(C)를 얻었다. 이 촉매는 담체에 대해 백금3g/L, 산화마그네슘 2.5g/L, 산화칼륨 19g/L 및 알루미늄 244.5g/L이 담지되어 있었다.
- [0084] (실시예 4)
- [0085] 실시예 1에서 산화마그네슘의 사용량을 3g에서 5g으로 변경하고 내열성 활성 알루미늄의 사용량을 244g에서 242g으로 변경하는 것 외에는 실시예 1과 같은 방법에 따라 완성 촉매(D)를 얻었다. 이 촉매는 담체에 대해 백금 3g/L, 산화마그네슘 5g/L, 산화칼륨 19g/L 및 알루미늄 242g/L이 담지되어 있었다.
- [0086] (실시예 5)
- [0087] 실시예 1에서 산화마그네슘의 사용량을 3g에서 10g으로 변경하고 내열성 활성 알루미늄의 사용량을 244g에서 237g으로 변경하는 것 외에는 실시예 1과 같은 방법에 따라 완성 촉매(E)를 얻었다. 이 촉매는 담체에 대해 백금 3g/L, 산화마그네슘 10g/L, 산화칼륨 19g/L 및 알루미늄 237g/L이 담지되어 있었다.
- [0088] (비교예 1)
- [0089] 실시예 1에서 산화마그네슘을 추가하지 않는 것 외에는 실시예 1과 같은 방법에 따라 완성 촉매(X)를 얻었다. 이 촉매는 담체에 대해 백금 3g/L, 산화칼륨 19g/L 및 알루미늄 244g/L이 담지되어 있었다.
- [0090] (평가 1: 경시 성능 시험)
- [0091] 실시예 1~5에서 조제한 완성 촉매(A)~(E) 및 비교예 1에서 조제한 완성 촉매(X)에 대해 하기 시험을 하였다. 즉, 우선 촉매를 전기로에서 800℃에서 50시간 내구시켰다. 그 후 스테인레스 반응관에 촉매를 충전하고 공간 속도 60,000h⁻¹이 되도록 하기 표 1에 나타나는 조성의 반응 가스를 도입하고 촉매상(床) 입구 300℃, 350℃ 및 400℃에서의 평균 NOx정화율(%)를 측정하여 촉매 성능을 평가하였다. 결과를 하기 표 2 및 도 1에 나타낸다.

표 1

	조건1 (환원 분위기)	조건2 (산화 분위기)
C ₃ H ₆	1%C	4000ppmC
CO	3%	2000ppm
NO	600ppm	600ppm
O ₂	1.1%	10%
CO ₂	7%	7%
H ₂ O	7%	7%
시간	10초	50초

표 2

촉매	각 촉매상 입구 온도에서의 평균 NOx정화율(%)		
	300℃	350℃	400℃
A	56.9	70.5	74.1
B	56.9	77.1	83.5
C	55.5	66.3	68.6
D	52.6	65.3	69.1
E	50.2	62.8	66.9
X	50.0	62.0	66.9

- [0094] (평가2: 세공 용적 측정)
- [0095] 상기 실시예 1 및 2에서 조제한 완성 촉매(A) 및 (B), 및 비교예 1에서 조제한 완성 촉매(X)에 대해서 수은 압입법을 사용하여 촉매의 세공 분포를 측정하였다. 상기 각각의 촉매에 대해서 제1 및 제2 피크의 위치(μm), 상

기 제1 피크에 상당하는 1~5 μm 범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율(%), 및 상기 제2 피크에 상당하는 0.1~1 μm 범위의 세공 용적의 상기 제1 피크에 상당하는 1~5 μm 범위의 세공 용적에 대한 비율을 하기 표 3에 나타낸다. 또 완성 촉매(A),(B) 및(X)의 log미분 세공 용적 분포 그래프를 도 2에 도시한다.

표 3

촉매	제1 피크의 위치(μm)	제2 피크의 위치(μm)	전세공 용적에 대한 1-5 μm 의 세공 용적의 비율(%)	0.1-1 μm 의 세공 용적 /1-5 μm 의 세공 용적
A	2.50	0.38	18.0	1.9
B	2.50	0.38	18.4	1.7
X	없음	0.57	4.9	-

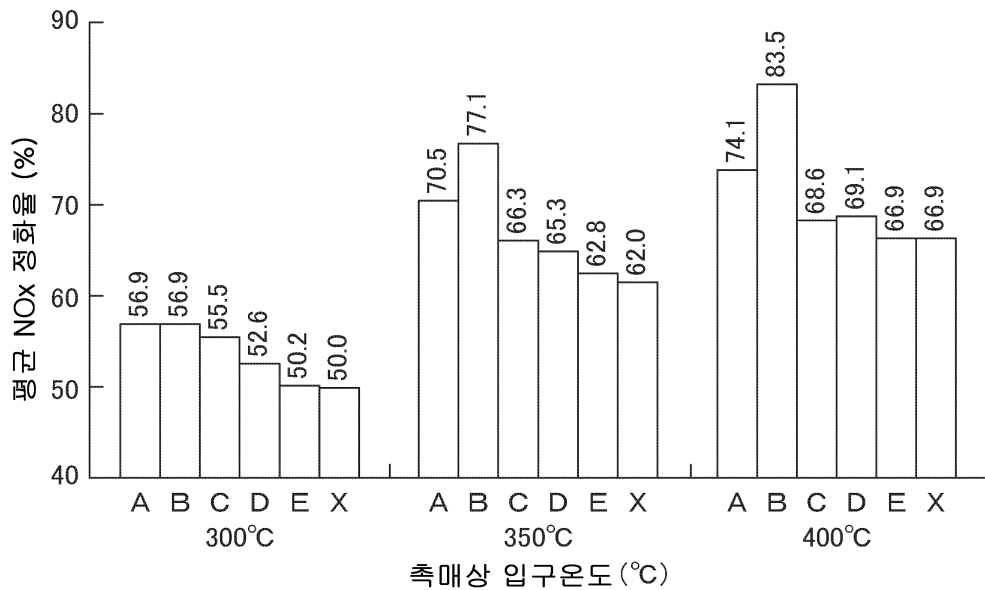
[0096]

[0097]

도 2로부터 완성 촉매(A)와 (B)에서는 세공 분포에 차이가 생긴다는 것을 알 수 있다. 표 2로부터 완성 촉매(B)가 (A)보다도 제1 피크에 상당하는 1~5 μm 범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율이 커져 있다. 표 1로부터 완성 촉매(B)의 NOx정화율이 특히 높아져 있기 때문에 해당 제1 피크에 상당하는 1~5 μm 범위의 세공 용적의 전세공 용적에 대한 비율이 커져 있는 산화마그네슘이 더욱 바람직하다는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2

