



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년12월04일
(11) 등록번호 10-2051857
(24) 등록일자 2019년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/58 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 37/10* (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 23/58 (2013.01)
B01D 53/9413 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0126780
 (22) 출원일자 2017년09월29일
 심사청구일자 2017년09월29일
 (65) 공개번호 10-2019-0037444
 (43) 공개일자 2019년04월08일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2000271428 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 유영우
 대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
 창조관 112호
 허일정
 대전광역시 유성구 지족로 240, 노은해랑숲마을5
 단시아파트 505동 103호
 (74) 대리인
 특허법인(유한) 대아

전체 청구항 수 : 총 10 항

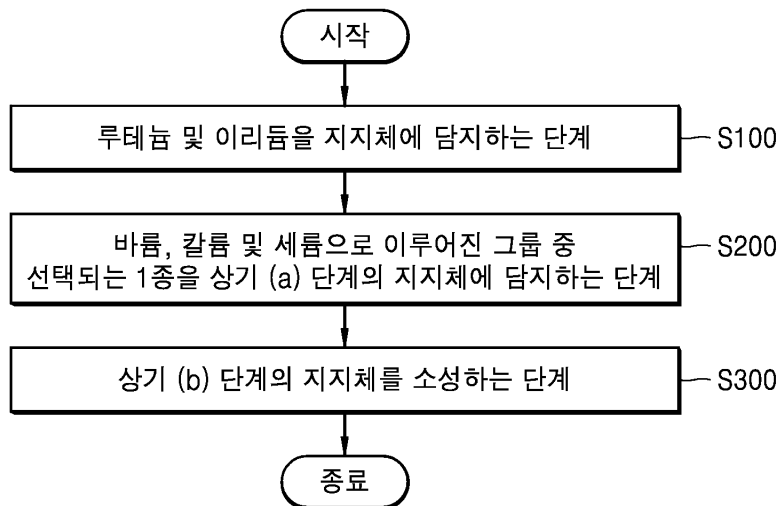
심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 고성능 질소산화물 저감 촉매 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 배기가스 내 질소산화물(NOx)를 환원시키는 촉매로서, 지지체에 루테튬 및 이리듐이 담지되고, 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 고성능 질소산화물 저감 촉매 및 그 제조방법을 이용하면, 어떠한 온도에서도 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거 효율을 높일 수 있는 장점이 있다. 또한, 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거하기 위해 별도의 환원제(우레아)의 도입이 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있다. 또한, 우레아(환원제)의 공급이 필요하지 않기 때문에 경제적인 면에서 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/02 (2013.01)
B01J 23/46 (2013.01)
B01J 23/63 (2013.01)
B01J 35/0006 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/10 (2013.01)
F01N 3/2066 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP50011968 A*
 KR1020120021644 A
 JP10216519 A
 JP2014155888 A
 KR1020150086490 A
 JP11267503 A
 JP2001198462 A
 JP2009233576 A
 KR100136893 B1
 US03719739 A1

US20090263300 A1
 JP08309185 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK01707C41
 부처명 국가과학기술연구회
 연구관리전문기관 한국화학연구원
 연구사업명 기관고유사업(수탁)
 연구과제명 (X-Project) 2차 초미세먼지 유발원 저감을 위한 고효율 이동원용 차세대 촉매시스템 개발
 기여율 50/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK01707C51
 부처명 국가과학기술연구회
 연구관리전문기관 한국화학연구원
 연구사업명 기관고유사업(수탁)
 연구과제명 (개방형 융합연구) 온실가스 저감을 위한 고효율 이동원용 저온촉매 시스템 개발
 기여율 50/100
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

배기가스 내 일산화탄소(CO)를 환원제로 하여 질소산화물(NOx)을 환원시키는 촉매로서,
지지체에 루테튬 및 이리듐이 담지되어 습윤 공기 하에 소성되어 있고,
바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지된 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종은, 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 40 중량부로 담지된 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 루테튬(Ru)은,
상기 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 10 중량부로 담지된 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 이리듐(Ir)은,
상기 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 10 중량부로 담지된 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 5

제 4항에 있어서,
상기 지지체에 1차적으로 루테튬 및 이리듐이 담지된 후 2차적으로 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지된 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 6

제 5항에 있어서,
상기 지지체는 산화알루미늄인 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 촉매는,

습윤 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 소성된 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매.

청구항 8

배기가스 내 일산화탄소(CO)를 환원제로 하여 질소산화물(NOx)을 환원시키는 촉매로서,

- (a) 루테튬 및 이리듐을 지지체에 담지하는 단계;
- (b) 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종을 상기 (a) 단계의 지지체에 담지하는 단계; 및
- (c) 상기 (b) 단계의 지지체를 소성하는 단계;

를 포함하고, 상기 (a) 단계 후,

상기 루테튬 및 이리듐이 담지된 지지체를 습윤한 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 소성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

습윤 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 기재된 촉매에 의해 질소산화물을 제거하는 공정을 포함하는 deNOx 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 NOx 환원율이 향상된 Ir계 deNOx 촉매 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더 상세하게는 배기가스 내에 존재하는 CO를 이용하여 NOx를 제거할 수 있는 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 질소 산화물은 자동차와 같은 이동원 및 산업계, 발전설비 등과 같은 고정원에서 주로 발생되며 동식물의 건강과 생활환경에 많은 영향을 미치게 된다. 질소산화물은 NO, NO₂, N₂O, N₂O₄ 등의 형태로 존재하며, 가장 큰 피해는 광화학 스모그의 생성에 관한 것으로 햇빛의 존재하에 탄화수소와 반응하여 광화학적 산화물을 생성시킨다. 또한 이것은 시정장애, 온실효과 뿐만 아니라 산성비의 원인이 되는 질산과 질산염으로 전환되어 산성비의 약 40% 정도가 질산에 의한 것으로 추정되고 있다. 또한 헤모글로빈에서 O₂에 대하여 20,000 배나 강력한 흡착성을 갖고 있어 농도가 높아지면 큰 위해를 끼칠 수 있는 물질로 알려져 있어, 이의 저감을 위한 노력이 시급히 요청되고 있다.

[0004] 질소 산화물은 계속해서 증가하고 있는 추세에 있으며, 이를 연료별 NOx 배출비율을 보면 Gas 7%, Oil 64%, Coal 29%이며, 발생원별 NOx 배출비율로 보면 자동차 49%, 산업공장 30%, 발전소 15%, 난방 6% 등으로 발생되고

있다.

- [0005] 질소 산화물이 배출되는 경로는 크게 연료유에 존재하는 질소성분의 연소에 의한 fuel NOx가 약 5%, 탄화수소 존재하에 화염면 부근에서 발생하는 prompt NOx 가 미미한 수준을 차지하며 나머지 대부분은 고온영역에서 공기와 연료유간의 연소과정에서 발생하는 thermal NOx가 차지하게 된다.
- [0006] 이처럼 도시 대기오염의 주원인인 질소 산화물의 배출을 줄이기 위하여 많은 나라에서 법적으로 규제하고 있다. 일본의 경우 새로 건립되는 대용량 가스, 기름, 석탄 연소 발전소의 규제치는 각각 60, 130, 200ppm 이다. 그러나 각 지방 정부가 규제하는 대기중 질소산화물 농도를 달성하기 위하여 발전소의 경우 규제치보다 훨씬 아래인 15, 30, 60ppm 이하에서 운전하고 있고 가스 터빈은 5ppm 이하에서 가동하고 있다. 유럽의 제한치는 발전소의 경우 30-50, 55-75, 50-100 ppm이고 가스 터빈은 25ppm 이다. 이 같은 규제치를 만족하기 위하여 질소산화물을 저감하는 방법들이 필요하다. 그 중 연소 방법을 통한 전처리 기술은 과잉 공기량 삭감, 연소부분의 냉각, 공기 예열온도의 저하, 배기가스의 재순환, 버너 및 연소실의 구조 개량 등이 있다. 그러나 이런 방법들은 NOx 저감 효율이 낮아 효과적이지 못하기 때문에 이들을 효과적으로 제어하기 위하여는 후처리 장치의 도입이 필수적이다. 또한 물, 수산화물이나 탄산염의 용액, 황산 등에 흡수시키는 방법 등의 습식법의 경우는 효율은 좋으나 대용량의 가스 처리시에는 엄청난 양의 흡수제가 필요하게 되고, 다시 질소산화물이 흡수된 수용액을 2차 폐수 처리해야 하는 문제가 발생하게 된다. 건식법의 경우에도 molecular sieve 나 활성탄 등의 흡착제를 이용한 방법의 경우는 미량의 질소 산화물이 연도 가스에 포함되어 있을 때 사용하는 방법으로 흡착해야 할 질소 산화물의 양이 많아질 경우에는 적용하기 어려운 단점이 있다.
- [0007] 이러한 이유로 현재 대부분의 연소 가스로부터 NOx 제거를 위한 현재의 기술은 보통 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction: SCR)에 의한 고온 연도 가스의 연소 후 처리를 이용한다. 선택적 촉매 환원 과정은 NOx의 N₂로의 선택적 변환(환원)을 위해 연도 가스 스트림을 처리하기 위해 촉매 베드 또는 시스템을 이용한다. SCR 과정은 보통 촉매와 접촉되기 전에 앞서, 상류의 연도 가스 스트림으로 주입되는 반응물질로서 암모니아 또는 요소를 이용한다. 상업적 용도에서 SCR 시스템은 전형적으로 60%를 넘는 NOx 제거율을 달성할 수 있다.
- [0008] 일반적으로 사용되고 있는 SCR 촉매의 경우 NOx 정화 성능을 일정수준으로 이상으로 유지하기 위해 전단부에 배치되는 도징모듈(Dosing Module)로 우레아(Urea) 수용액을 분사하면 배기가스의 열에 의해 열분해되고, SCR 촉매물질을 만나 가수분해되어 생성된 암모니아(NH₃)를 흡장하며, 흡장된 암모니아와 NOx를 반응시켜 정화시킬 수 있다.
- [0009] 한편 단점으로는 액체상의 우레아를 촉매에 공급하기 위해서는 시스템을 갖추어야 하며, 액체 상태인 우레아를 저장하기 위한 용기 및 분사 장치 등의 부수적인 시스템이 있어야 하므로 큰 공간이 필요하며, 추가적인 비용이 들어가기 때문에 경제적으로 불리한 측면이 있다. 또한, 기존의 액체 우레아 시스템은 액체를 분사하고 배기가스에서 나오는 열에 의하여 우레아를 기화시켜야 하기 때문에 배출가스 온도가 200℃ 이하의 조건에서 분사되는 경우 우레아가 기화되지 않고 고체 암모늄으로 생성되는 문제점들이 있어왔다.
- [0010] 또한, SCR 촉매는 70℃ 이상에서 부식성이 증대하는 특성이 있다. 따라서 차량 및 시스템 종료 시에는 상기 우레아를 우레아 탱크로 회수하는데, 이를 애프터 런(After run)이라 한다.
- [0011] 선택적 촉매 환원(SCR) 시스템이 정상적으로 작동할 경우에는 상기 우레아는 우레아 탱크, 서플라이 모듈을 거쳐 상기 우레아 분사 노즐로 이동하게 되고, 상기 애프터 런이 작동할 경우에는 이의 역순으로 회수된다. 상기 우레아 분사 노즐의 입구 부위가 배기온에 의해 가열되어 우레아 결정화에 유리한 온도(71 ~ 75℃)에 도달하고, 상기 애프터 런이 작동하여 상기 우레아 분사 노즐의 입구를 100% 개방 유지하면 상기 우레아 분사 노즐의 입구에 결정화된 우레아가 발생하여 상기 우레아 분사 노즐의 막힘 현상이 유발될 수 있는 문제점이 있다.
- [0012] 즉, 상기 애프터 런 작동시 상기 우레아 분사 노즐의 입구는 개방되어 있어야 하나 우레아 잔류물이 결정화되어 상기 우레아 분사 노즐 입구를 막게 되는 경우가 발생한다.
- [0013] 특히, 동절기에 상기 우레아 탱크로부터 상기 우레아의 역류가 발생하면 빙결된 우레아가 라인 내의 흐름을 막아 선택적 촉매 환원 시스템이 손상되는 문제가 발생하기 때문에 본 발명과 같은 우레아(환원제) 도입없이 질소 산화물을 제거할 수 있는 촉매의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) KR 10-2017-0009150 A
- (특허문헌 0002) KR 10-2008-0025142 A
- (특허문헌 0003) KR 10-0665606 B1
- (특허문헌 0004) KR 10-1438630 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 배기가스 내에 존재하는 일산화탄소(CO)를 NOx 환원제로 사용함으로써 별도의 환원제 도입 없이 저온 및 고온에서 NOx 제거가 가능한 deNOx 촉매를 제공하는데 목적이 있다.
- [0018] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제(들)로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제(들)는 이하의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른, 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 배기가스 내 질소산화물(NOx)을 환원시키는 촉매로서, 지지체에 루테튬 및 이리듐이 담지되고, 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지된 것을 특징으로 한다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종은, 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 40 중량부로 담지된 것이 바람직하다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 루테튬(Ru)은, 상기 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 10 중량부로 담지된 것이 바람직하다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 이리듐(Ir)은, 상기 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 10 중량부로 담지된 것이 바람직하다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체에 1차적으로 루테튬 및 이리듐이 담지된 후 2차적으로 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지된 것이 바람직하다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 산화알루미늄인 것이 바람직하다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는, 습윤 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 소성된 것이 바람직하다.
- [0027] 본 발명의 바람직한 다른 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법은, (a) 루테튬 및 이리듐을 지지체에 담지하는 단계; (b) 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종을 상기 (a) 단계의 지지체에 담지하는 단계; 및 (c) 상기 (b) 단계의 지지체를 소성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 (a) 단계 후, 상기 루테튬 및 이리듐이 담지된 지지체를 습윤한 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 소성하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계는, 습윤 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 다른 실시예에 따른, deNOx 시스템은, 상기 기재된 촉매를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 의한 고성능 질소산화물 저감 촉매 및 그 제조방법을 이용하면, 어떠한 온도에서도 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.

[0033] 또한, 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거하기 위해 별도의 환원제(우레아)의 도입이 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있다.

[0034] 또한, 우레아(환원제)의 공급이 필요하지 않기 때문에 경제적인 면에서 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 그 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 촉매의 질소산화물 제거 활성을 서로 비교한 것이다.

도 3은 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 5에 따라 제조된 질소산화물 제거 성능을 측정하여 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0037] 발명의 실시예를 설명하기 위한 도면에 개시된 형상, 크기, 비율, 각도, 개수 등은 예시적인 것이므로 본 발명이 도시된 사항에 한정되는 것은 아니다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0038] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0039] 본 명세서 상에서 언급한 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

[0040] 위치 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~상에', '~상부에', '~하부에', '~옆에' 등으로 두 부분의 위치 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 두 부분 사이에 하나 이상의 다른 부분이 위치할 수도 있다.

[0041] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함할 수 있다.

[0042] 본 발명의 여러 실시예들의 각각 특징들이 부분적으로 또는 전체적으로 서로 결합 또는 조합 가능하고, 기술적으로 다양한 연동 및 구동이 가능하며, 각 실시예들이 서로에 대하여 독립적으로 실시 가능할 수도 있고 연관관계로 함께 실시할 수도 있다.

[0044] 본 발명을 설명하기에 앞서 deNOx 기술 중 SCR 시스템에 대하여 간략하게 설명하도록 한다.

[0045] SCR 시스템이란, 육상 플랜트, 선박 및 자동차의 운전 중 발생하는 배기가스 중의 NOx 저감에 이용되고 있다. 예로써, 선박(특히, LNG 운반선)의 엔진 또는 보일러, 또는 육상 플랜트의 보일러 또는 소각로에서 발생하는 배기가스 중의 질소산화물 저감을 위해서 SCR 시스템이 요구되고 있다. SCR 시스템은, 선택적 촉매 환원법을 이용한 NOx 저감 시스템으로서, 촉매 중에 배기가스와 환원제를 동시에 통과시키면서 NOx를 환원제와 반응시켜 질소와 수증기로 환원처리하도록 구성된다. 근래 들어 SCR 시스템을 개선하기 위한 많은 노력이 있어 왔다. 그러한 노력에도 불구하고, 선박 또는 일부 육상 플랜트가 갖는 특수성으로 인해 확실한 결과가 도출되지 못하고 있다.

[0046] 일반적으로, SCR 시스템은 NOx 저감을 위한 환원제로 NH₃와 우레아를 이용한다. 또한, SCR 시스템은 0℃ 내지 400℃의 활성 온도 범위를 갖는 고온 촉매를 이용한다. 따라서, 종래의 SCR 시스템은, 상기 활성 온도 범위의 조건을 맞추어 반응 효율을 높이기 위해, 촉매가 설치된 SCR 리액터의 케이싱 전단에 배기가스를 가열하는 리히팅 시스템(reheating system)이 설치된다. 또한, 종래의 SCR 시스템은, SCR 리액터에서 반응을 마친 배기가스 중에 내포된 PM(Particle Material), 분진, 미세 먼지를 감소시키기 위해, SCR 리액터 케이싱의 후단에 집진 설비 등이 되어 큰 공간을 차지하는 문제점이 있다.

[0048] 본 발명은, 배기가스 내에 존재하는 일산화탄소(CO)를 NOx 환원제로 사용함으로써 별도의 환원제 도입 없이 저

온 및 고온에서 NOx 제거가 가능한 deNOx 촉매를 제공하는데 목적이 있다.

- [0049] 또한, 우레아(환원제)의 공급이 필요하지 않기 때문에 경제적인 면에서 장점이 있다.
- [0051] 이하, 본 발명에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매에 대하여 설명한다.
- [0053] 본 발명에 의한 고성능 질소산화물 저감 촉매 및 그 제조방법을 이용하면, 어떠한 온도에서도 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.
- [0054] 또한, 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거하기 위해 별도의 환원제 도입이 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 배기가스 내 질소산화물(NOx)를 환원시키는 촉매로서, 지지체에 루테튬 및 이리듐이 담지되고, 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지된 것을 제공할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종은, 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 40 중량부로 담지된 것일 수 있으며, 구체적으로는 1 ~ 30 중량부, 더욱 구체적으로는 15 ~ 25 중량부일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 상기 지지체 100 중량부에 대해, 상기 루테튬(Ru)이 0.1 ~ 10 중량부로 담지된 것일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 ~ 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1 ~ 2 중량부일 수 있다.
- [0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 지지체 100 중량부에 대해, 상기 이리듐(Ir)이 0.1 ~ 10 중량부로 담지된 것일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 ~ 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1 ~ 2 중량부일 수 있다.
- [0063] 즉, 본 발명은, 고성능 질소산화물 저감 촉매로서, 지지체에 루테튬 및 이리듐이 먼저 담지된 후 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지되어 이루어지는 NOx 저감 촉매이다.
- [0065] 상기 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종의 담지량은, 적절한 범위로 하는 것이 바람직하나, 모든 온도에서 NOx의 제거효율을 높이기 위한 목적을 충분히 발휘시키기 위해, 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 40 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 1 ~ 30 중량부, 더욱 구체적으로는 15 ~ 25 중량부일 수 있다.
- [0067] 상기 바륨(Barium)은 원자번호 56번의 원소로, 원소기호는 Ba이다. 주기율표에서 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 라듐(Ra)과 함께 2족(2A족)인 알칼리 토금속 족에 속한다. 화학적으로 칼슘이나 스트론튬과 비슷하나, 반응성은 이들보다 크다. 은백색의 무른 금속으로, 공기에 노출되면 산소와 쉽게 반응하여 산화되며, 물과 알코올과도 반응하여 수소(H₂) 기체를 발생한다. 따라서 금속 바륨은 공기가 차단된 상태에서 석유와 같은 광물성 기름이나 비활성 기체 하에 보관하여야 한다. 공기나 산소 중에서 태우면 연한 황록색 불꽃을 내면서 타서 산화바륨(BaO)과 과산화바륨(BaO₂)이 된다. 대부분의 비금속 원소와 반응하며, 황산을 제외한 대부분의 산에 잘 녹는다. 화합물에서의 산화 상태는 주로 +2이다.
- [0069] 상기 이리듐의 담지량은, 적절한 범위로 하는 것이 바람직하나, 모든 온도에서 NOx의 제거효율을 높이기 위한 목적을 충분히 발휘시키기 위해, 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 10 중량부일 수 있으며, 구체적으로 0.1 ~ 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1 ~ 2 중량부일 수 있다.
- [0070] 상기 이리듐(iridium)은 원자번호 77번의 원소로, 원소기호는 Ir이다. 코발트(Co), 로듐(Rh)과 함께 주기율표에서 9족(8B족)에 속하는 전이금속으로, 백금족 금속의 하나이다. 백금족 금속은 주기율표에서 8, 9, 10족에 있는 5주기와 6주기의 원소들, 즉 루테튬(Ru), 오스뮴(Os), 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 백금(Pt)의 6가지 금속 원소들을 말한다. 단단하나 연성이 적고 쉽게 부서져 가공하기가 어렵다. 덩어리는 은백색이나, 분말은 검정색이다. 밀도는 20℃에서 22.56g/cm로, 모든 원소 중에서 오스뮴(밀도 22.59g/cm)다음으로 높다. 녹는점은 2446℃이고, 끓는점은 440℃이다.
- [0071] 상기 이리듐은 내부식성이 가장 큰 금속 중의 하나로, 실온에서는 공기, 물, 산, 알칼리와 반응하지 않고 왕수(王水)에도 녹지 않는다. 공기 중에서 800℃ 이상으로 가열하거나 산화성 용융 알칼리와 반응시키면 이산화이리듐(IrO₂)이 되는데, IrO₂는 왕수에 녹으며, 약 1,100℃이상에서는 원소들로 분해된다. 일부 용융염과 반응하며,

고온에서는 할로젠 원소들과도 반응한다. 화합물에서는 -3 ~ +6의 산화상태를 가지나, +3 및 +4의 산화상태가 가장 흔한 상태로 존재한다.

- [0072] 또한, 상기 이리듐 화합물들은 여러가지 화학반응의 촉매로 이용될 수 있다. 예를 들어 $[\text{IrI}_2(\text{CO})_2]$ -은 메틸알코올(CHOH)을 카르보닐화(carbonylation)시켜 아세트산(CH₃COOH)을 만드는 카티바 공정(Cativa Process)에서 촉매로 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 루테튬의 담지량은, 적절한 범위로 하는 것이 바람직하나, 모든 온도에서 NO_x의 제거효율을 높이기 위한 목적을 충분히 발휘시키기 위해 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 10 중량부, 구체적으로는 0.1 ~ 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1 ~ 2 중량부일 수 있다.
- [0075] 상기 원자번호 44번 원소인 루테튬은 주기율표의 중앙에 위치하는 전이금속으로, 백금족 금속의 하나이다. 전이금속은 d-전자 껍질에 전자가 채워지는 원소들로, 대체로 단단하고 강하며, 색깔을 띠는 여러 산화 상태의 착화합물을 만들고, 촉매 활성을 보이는 공통점이 있다.
- [0076] 그러나 세부적으로는 주기율표의 7족에 속하는 앞전이금속(early-transition metal)과 9~11족에 속하는 후전이금속(late-transition metal) 사이에 서로 상당히 다른 특성을 보인다. 8족에 속하는 루테튬은 앞전이금속과 후전이금속의 공통적 특성을 모두 갖고 있어 응용성이 매우 큰 전이금속이다. 루테튬은 지구 상에 존재하는 원소 중에서 존재량이 적은 순위로 대략 6번째가 되는 아주 희귀한 금속이며, 연간 생산량도 매우 적다. 따라서 대부분의 사람들에게 루테튬은 매우 생소한 원소로 여겨질 것이다. 루테튬은 금속 공업에서 합금제로, 화학공업에서 촉매로, 전자공업에서 전기접점 및 저항재료 등으로 주로 쓰인다. 또한 고급 장신구의 장식용 및 내마모성 도금에도 사용된다. 그리고 루테튬 착화합물은 항암제, 태양에너지 전환에 쓰이는 광촉매 등으로도 기대를 모으고 있는 원소이다.
- [0078] 그리고, 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매에 있어서, 상기 지지체에 루테튬 및 이리듐이 담지되고, 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종 이외에 다른 귀금속을 추가로 담지할 수 있으며, 이것에 의해 질소화합물 저감 촉매의 성능을 높이는 것이라면 이를 제한하지 않는다.
- [0080] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 바람직한 추가적인 촉매성분으로는, 백금, 로듐, 팔라듐 및 은으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 이들의 추가적 귀금속 중에서 특히 바람직한 것은, 백금 및 로듐이다. 이 경우 백금 및 로듐은, 상기 지지체 100 중량부에 대해, 백금이 0.1 ~ 1중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 로듐 역시 상기 지지체 100 중량부에 대해, 로듐이 0.1 ~ 1중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 상기와 동일하게, 추가적 귀금속 담지의 효과를 발휘시킴과 동시에, 주성분으로 되는 루테튬 및 이리듐의 특성을 저하시키지 않도록 하기 위해서이다. 더욱이, 이들 추가적 금속은 복수 담지해도 좋고, 예컨대, 이리듐 및 루테튬에 대해서 백금 및 로듐의 2종의 귀금속을 추가적으로 담지할 수 있다.
- [0082] 상기 백금은, 희유원소에 속하며 클라크수 제74위이고, 유리상태 또는 다른 동족원소와의 합금으로서 산출되며, 러시아의 우랄지방·남아프리카·콜롬비아·캐나다 등이 주산지이다. 순도는 75 ~ 85%이며 불순물은 다른 백금족원소이다.
- [0083] 또한, 은백색의 귀금속으로 은보다 단단하고, 전성·연성이 있다. 냉간가공도 할 수 있으나, 보통은 800 ~ 1,000℃로 가열하여 가공한다. 소량의 이리듐을 가하면 순수한 백금의 장점은 그대로 유지되면서 더 단단하고 강한 합금이 될 수 있다. 팽창률은 유리라 거의 같아서, 유리기구의 접합에 편리하다. 미세한 분말로 한 백금은 그 부피의 100배 이상의 수소를 흡수하며, 적열한 백금은 수소를 흡수하여 투과시킨다. 공기나 수분 등에는 매우 안정하여 고온으로 가열해도 변하지 않고, 산·알칼리에 강하여 내식성이 크다. 다만 왕수에는 서서히 녹고, 가성알칼리와 함께 고온으로 가열하면 침식된다. 플루오르·염소·황·셀렌 등과 가열하면 반응한다.
- [0085] 상기 로듐(Rhodium)은 원자번호 45번의 원소로, 원소기호는 Rh이다. 은백색 광택이 나는 전이금속으로, 백금족 금속의 하나이다. 보통 생산·판매되는 형태는 분말이나 스펀지 형태로 흑갈색을 띤다. 주기율표에서는 코발트(Co), 이리듐(Ir)과 함께 9족에 속하는데, 8 ~ 10족 원소들을 8B족 원소로 부르기도 한다. 물리 및 화학적 성질은 코발트보다는 이리듐이나 다른 백금족 금속들과 가깝다. 백금보다는 녹는점이 높고, 밀도가 낮다. 단단하여 잘 마모되지 않으며, 빛의 반사율이 크다. 공기 중에서 상온에서는 산화되지 않으며, 500℃ 이상에서는 서서히 산화되어 산화 로듐(Rh₂O₃)이 생성되지만 더욱 가열하면 다시 금속 로듐과 산소로 분해된다. 높은 온도에서는 황, 할로젠 원소들과 반응한다. 질산을 비롯한 대부분의 산에 녹지 않는다.
- [0087] 상기 팔라듐은 클라크수 71번째의 희유원소이지만, 백금이나 금보다는 많다. 백금석·금·은광석 속에 합금으로

함유되어 있다. 백색 금속으로, 백금족 금속 중 가장 가볍고 녹는점이 가장 낮은 금속으로 전성과 연성이 좋고 거의 모든 금속과 합금을 이룬다. 금속은 다량의 기체, 특히 수소를 흡수하는 성질을 지니는데, 상온, 상압에서 약 850배의 수소를 흡수하며, 이때 뚜렷하게 팽창한다. 이 수소를 진공 속에 방출시키면 발생기 수소와 마찬가지로 활성이 강하다. 백금족 원소 중에서 비교적 반응성이 커서 산에 침식되기 쉬우며 왕수에는 잘 녹는다. 산소 속에서 약하게 가열하면 산화물을 만들지만 상온에서는 습한 공기나 오존 속에서도 변화하지 않는다. 플루오린·염소·황·셀레늄·인·비소·규소 등과 가열하면 반응하며, 주요 산화수는 +2와 +4이다.

- [0089] 상기 은은, 일반적으로 회백색의 금속이지만 가루의 경우 회색을 띠기도 한다. 금속 중 금 다음으로 전성과 연성 성질이 커서 매우 얇은 은박도 만들 수 있다. 또한, 열과 전기를 가장 잘 전달하며 가공성과 기계적 성질이 매우 좋다. 은, 금 및 백금 등의 금속은 공기나 물과 쉽게 반응하지 않는다. 빛을 잘 반사해 반짝거리 장신구 등을 만드는 데 많이 사용하고, 산출량이 적어 가격이 비싸므로 귀금속이라고도 한다. 전성, 연성은 금에 이어 크며 용해하면 공기 중에서 다량의 산소를 흡장하며 응고할 때는 이를 격렬하게 방출한다. 열·전기의 전도성은 금속 중 가장 크다. 물과 대기 중에서는 안정하여 녹이 잘 슬지 않지만, 오존에서는 흑색의 과산화은으로, 황이나 황화수소에서는 흑색의 황화은으로 변한다. 보통의 산이나 알칼리에는 녹지 않지만 질산과 따뜻한 황산에는 녹아서 질산은, 황산 은이 되며, 보통 화합물에서의 산화수는 +1가와 +2가로 존재한다.
- [0091] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 상기 지지체에 1차적으로 루테튬 및 이리듐이 담지된 후 2차적으로 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 더 담지된 것을 제공할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 상기 지지체에 루테튬, 이리듐 및 바륨의 혼합물에 담지될 수 있으나, 바람직하게는, 지지체에 1차적으로 루테튬과 이리듐이 담지된 후 2차적으로 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종이 담지된 것이 바람직하다.
- [0095] 상기 지지체는, 산화알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리카, 제올라이트 및 세라믹 또는 카바이드와 같은 메탈 허니콤으로 이루어진 그룹 중 선택되는 하나 일 수 있으며, 바람직하게는 산화알루미늄일 수 있다. 이때, 상기 지지체를 상기 이리듐 및 루테튬 용액에 담지하여 촉매층을 형성시킬 수 있다.
- [0097] 상기 산화알루미늄의 비표면적은, 5 이상이고 구체적으로는 50 이상이고 더욱 구체적으로는 100m²/g 이상이 바람직하다.
- [0098] 상기 산화알루미늄의 비표면적이 5 이하로 작을 경우, 촉매의 활성이 떨어지는 단점이 있어 상기 한 범위가 바람직하다.
- [0099] 상기 산화알루미늄은 일반적으로 알루미늄으로 불리우며, 무색 또는 백색으로 물에는 녹지 않는다. α 알루미늄은 바이어법의 생성물이다. 녹는점 1999~2032℃. β 알루미늄은 고온(1,500 ℃ 이상)에서 안정된 형태라고 일컬어진다. γ 알루미늄은 수화물 또는 α 수화 알루미늄을 가열 탈수하고, 나아가 900 ℃로 유지하면 얻어지는 것으로, 1,000℃ 이상으로 하면 α 알루미늄으로 전이하는 특징을 가지고 있다.
- [0100] 상기 산화알루미늄은 높은 비표면적과, 승온된 온도에서의 조대화 (coarsening) 및 소결에 대한 양호한 내열성으로 나타내어 촉매의 지지체로 사용하기에 바람직하다.
- [0101] 그러나, 상기 산화알루미늄은 연료 및 이후, 배기가스 산물에 존재하는 황 및 유황 화합물과 강하게 상호작용하여, 상기 산화알루미늄의 표면에 SO₄가 흡착될 수 있다. 그런 식으로 흡착될 경우, 유황 화합물은 일반적인 귀금속 촉매의 수명을 단축시킬 수 있는 있다.
- [0103] 상기 지르코니아는 산화 지르코늄(IV) ZrO₂ 이며, 공업재료로서는 보통 안정화 지르코니아로서 사용한다. 분자량 123.22, 녹는점 약 2,700℃이다. 굴절률이 크고 녹는점이 높아서 내식성이 크다. 물에 녹지 않고, 황산·플루오르화 수소산에 녹는다. 급격한 온도의 변화에 견디므로 급열·급랭의 기구류 사용될 수 있다.
- [0105] 상기 티타니아는 타이타늄의 산화물이며, 외선을 흡수하면 공기 중의 산소나 물속에서 강한 산화력을 가지는 활성 산소를 만들어 낼 수 있다. 이로 인하여 오염 방지 작용, 공기 정화 작용, 향균 작용, 그리고 요즘 각광 받고 있는 환경 친화적인 광촉매의 작용할 수 있다.
- [0107] 상기 실리카 규소와 산소의 화학적 결합체(SiO₂)이며, 자연 상태에서 실리카는 5가지의 동질 이상 결정(quartz, tridymite, cristobalite, coesite, stishovite), 은미정질(chalcedony), 비정질 및 수화화합물(opal) 등 다양

한 형태로 존재한다.

- [0109] 상기 제올라이트는 비석이라고도 하며, 종류는 많으나 함유량(含水量)이 많은 점, 결정의 성질, 산상(産狀) 등에 공통성이 있다. 굳기는 6을 넘지 않으며, 비중은 약 2.2이다. 일반적으로 무색 투명하거나 백색 반투명이다. 또한, 결정구조적으로 각 원자의 결합이 느슨하여, 그 사이를 채우고 있는 수분을 고열로 방출시켜도 골격은 그대로 있으므로, 다른 미립물질들이 흡착될 수 있어 촉매의 지지체로 이용할 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 따른, 고성능 질소산화물 저감 촉매는, 습윤 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 동안 소성된 것을 제공할 수 있다.
- [0112] 상기 소성 온도가 300 °C 이상 900 °C에서 소성이 되어야만 모든 온도에서 질소산화물의 제거효율을 높일 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0113] 상기 소성 온도가 900 °C를 초과하여 진행하면 촉매에 촉매 휘발 및 소결 현상으로 촉매의 활성이 떨어지는 문제점이 있어 상기한 범위가 바람직하다.
- [0114] 상기 소성시 수소, 아르곤 및 공기 정압하에서 소성이 수행될 수 있으나, 바람직하게는 습윤 공기하에서 소성하는 단계를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0115] 상기 습윤 공기하에서 소성하는 이유는 촉매의 전구체로 사용되는 Cl성분을 제거하기 위함이며, 촉매의 제조시 Cl성분을 제거해야 촉매 성능이 증진되는 효과가 있기 때문이다.
- [0117] 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매는 습윤공기 조건하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 동안 소성됨으로써, 모든 온도에서 질소산화물 제거효율이 향상된 촉매를 제공할 수 있다.
- [0119] 이하, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 그 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0121] 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법은, (a) 루테튬 및 이리듐을 지지체에 담지하는 단계(S100); (b) 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종을 상기 (a) 단계의 지지체에 담지하는 단계(S200); 및 (c) 상기 (b) 단계의 지지체를 소성하는 단계(S300);를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0123] 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계(S100)는, 루테튬 및 이리듐을 지지체에 담지하는 단계(S100)이다.
- [0124] 상기 지지체는, 산화알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리카, 제올라이트 및 세라믹 또는 카바이드와 같은 메탈 허니콤으로 이루어진 그룹 중 선택되는 하나 일 수 있으며, 바람직하게는 산화알루미늄일 수 있다. 이때, 상기 지지체를 상기 이리듐 및 루테튬 용액에 담지하여 촉매층을 형성시킬 수 있다.
- [0126] 상기 (a) 단계(S100)에서 상기 지지체로 사용되는 상기 산화알루미늄의 비표면적은, 5 이상이고 구체적으로는 50 이상이고 더욱 구체적으로는 100m²/g 이상이 바람직하다.
- [0127] 상기 지지체인 산화알루미늄의 비표면적이 5 이하로 작을 경우, 촉매의 활성이 떨어지는 단점이 있어 상기 한 범위가 바람직하다.
- [0129] 상기 (a) 단계(S100)의 상기 루테튬(Ru)은, 상기 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 10 중량부로 담지될 수 있다.
- [0130] 상기 루테튬의 담지량은, 적절한 범위로 하는 것이 바람직하나, 모든 온도에서 NOx의 제거효율을 높이기 위한 목적을 충분히 발휘시키기 위해 구체적으로는 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 10 중량부, 구체적으로는 0.1 ~ 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1~2 중량부일 수 있다.
- [0132] 상기 (a) 단계(S100)의 상기 이리듐(Ir)은 상기 지지체 100 중량부에 0.1 ~ 10 중량부로 담지될 수 있다.
- [0133] 상기 이리듐의 담지량은, 적절한 범위로 하는 것이 바람직하나, 모든 온도에서 NOx의 제거효율을 높이기 위한 목적을 충분히 발휘시키기 위해, 구체적으로는, 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 10 중량부로 하는 것이 바람직하다부일 수 있으며, 구체적으로는 0.1 ~ 5 중량부, 더욱 구체적으로는 1~2 중량부일 수 있다.
- [0134] 상기 (a) 단계(S100)는, 루테튬 및 이리듐 이외에 촉매성분을 추가로 포함할 수 있으며, 바람직한 촉매성분은, 백금, 로듐, 팔라듐 및 은으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 이들의 추가적 귀금속 중에서 특히 바람직한 것은, 백금 및 로듐이다. 이 경우 백금 및 로듐은, 상기 지지체 100 중량부에 대해, 백금이

0.1 ~ 1중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 로듐 역시 상기 지지체 100 중량부에 대해, 0.1 ~ 1중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 상기와 동일하게, 추가적 귀금속 담지의 효과를 발휘시킴과 동시에, 주성분으로 되는 이리듐의 특성을 저하시키지 않도록 하기 위해서이다. 더욱이, 이들 추가적 금속은 복수 담지할 수 있다.

- [0136] 상기 (a) 단계(S100) 후, 상기 (a) 단계의 루테튬 및 이리듐이 담지된 지지체를 300 ~ 900 °C의 온도에서 1 ~ 5 시간 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0137] 상기 (a) 단계(S100) 후, 소성하는 단계는 상기 지지체에 루테튬 및 이리듐이 이탈되지 않기 위해 수행되는 것이다.
- [0139] 상기 (a) 단계(S100)는 상기 지지체를 루테튬 및 이리듐 혼합물에 투입하여 투입하고 꺼내어 300 ~ 900 °C에서 1 ~ 5 시간 소성할 수도 있고, 상기 루테튬과 이리듐을 순차적으로 투입하고 소성하는 단계로 수행될 수 있다.
- [0141] 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계(S200)는, (b) 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종을 상기 (a) 단계의 지지체에 담지하는 단계(S200)이다.
- [0143] 상기 (b) 단계(S200)는, 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종을 상기 (a) 단계의 지지체에 담지하는 단계(S200)로써, 여기서 바람직하게는 상기 지지체 100 중량부에 대하여 상기 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종은 0.1 ~ 40 중량부를 포함할 수 있다. 즉, 상기 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종의 담지량은, 적절한 범위로 하는 것이 바람직하나, 모든 온도에서 질소산화물의 제거 효율을 높이기 위한 목적을 충분히 발휘시키기 위해 상기 지지체 100 중량부에 대해 0.1 ~ 40 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 1 ~ 30 중량부, 더욱 구체적으로는 15 ~ 25 중량부일 수 있다.
- [0145] 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계(S300)는, 상기 (b) 단계(S200)의 지지체를 소성하는 단계(S300)이다.
- [0146] 상기 (c) 단계(S300)는, 습윤 공기하에서 300 ~ 900 °C의 온도로 1 ~ 5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0147] 상기 (c) 단계(S300)의 소성온도가 300 °C 이하로 수행되면 최종 생성되는 촉매의 활성이 떨어지는 단점이 있으며, 상기 소성온도가 900 °C 이상으로 수행되면 C1분자가 흡착되어 촉매의 활성이 저하되는 문제점이 있어 상기 한 범위가 바람직하다.
- [0149] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 기재된 촉매를 포함하는 deNOx SCR 시스템을 제공할 수 있다.
- [0150] 본 발명의 일 실시예에 따른 deNOx SCR 시스템은, 디젤엔진으로부터 유입되는 배기가스 중 입자상 물질을 제거하는 디젤미립자필터; 상기 디젤엔진과 상기 디젤미립자필터 사이에 배치되는 디젤산화촉매기; 및 상기 디젤미립자필터 후방에 배치되어 배기가스에 포함된 질소 산화물을 분해하는 NOx 저감장치를 포함하고, 상기 NOx 저감장치는, 상기 디젤미립자필터를 통과한 배기가스의 질소 산화물을 제거하기 위해 내부에 본 발명에 따라 제조된 촉매들이 적어도 하나 이상 배치될 수 있다.
- [0152] 본 발명에 의한 고성능 질소산화물 저감 촉매 및 그 제조방법을 이용하면, 어떠한 온도에서도 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거 효율을 높일 수 있는 장점이 있다.
- [0153] 또한, 배기가스 내에 존재하는 NOx를 제거하기 위해 별도의 환원제 도입이 필요하지 않기 때문에 경제적인 장점이 있다.
- [0154] 또한, 우레아(환원제)의 공급이 필요하지 않기 때문에 경제적인 면에서 장점이 있다.
- [0156] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0158] 실시예 1 : Ba-IrRu/Al₂O₃ 촉매의 제조 1
- [0159] 먼저, IrCl₃ 시료 0.190 g과 RuCl₃ 시료 0.193 g을 물에 용해 시킨 뒤, 5g의 γ-산화알루미늄에 담지 시킨 후 이것을 100 °C에서 12 시간 건조시켰다. 건조 후 시료를 습윤 공기하에서 500 °C의 온도로 4 시간 동안 소성함으로써, 산화알루미늄에 이리듐-루테튬이 담지된 (IrRu/Al₂O₃)촉매의 제조를 완성하였다. Barium acetate (Ba(CH₃CO₂)₂) 1.86 g을 물에 용해시킨 뒤, 제조된 IrRu/Al₂O₃ 촉매에 담지 시킨다. 이것을 100 °C에서 12 시간 건조시킨 뒤, 정체 공기하에서 500 °C의 온도로 4 시간 동안 소성함으로써, 산화알루미늄에 바륨-이리듐-루테튬

이 담지된 (Ba-IrRu/Al₂O₃)촉매의 제조를 완성하였다.

[0160] 이때 이 촉매의 루테튬 담지량은, 전체 촉매 100 중량부를 기준으로 루테튬의 담지량은 1.52 중량부, 이리듐의 담지량은 2.11 중량부이며, 바륨의 담지량은 20 중량부이다.

[0162] 실시예 2 : Ba-IrRu/Al₂O₃ 촉매의 제조 2

[0163] 먼저, IrCl₃ 시료 0.190 g과 RuCl₃ 시료 0.193 g을 물에 용해 시킨 뒤, 5g의 γ-산화알루미늄에 담지 시킨 후 이것을 100 °C에서 12 시간 건조시켰다. 건조 후 시료를 습윤 공기하에서 700 °C의 온도로 4 시간 동안 소성함으로써, 산화알루미늄에 이리듐-루테튬이 담지된 (IrRu/Al₂O₃)촉매의 제조를 완성하였다. Barium acetate (Ba(CH₃CO₂)₂) 1.86 g을 물에 용해시킨 뒤, 제조된 IrRu/Al₂O₃ 촉매에 담지 시킨다. 이것을 100 °C에서 12 시간 건조시킨 뒤, 정체 공기하에서 700 °C의 온도로 4 시간 동안 소성함으로써, 산화알루미늄에 바륨-이리듐-루테튬이 담지된 (Ba-IrRu/Al₂O₃)촉매의 제조를 완성하였다.

[0165] 이때 이 촉매의 루테튬 담지량은, 전체 촉매 100 중량부를 기준으로 루테튬의 담지량은 1.52 중량부, 이리듐의 담지량은 2.11 중량부이며, 바륨의 담지량은 20 중량부이다.

[0167] 실시예 3 : K-IrRu/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0168] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 바륨 대신에 칼륨을 이용하여 실시하였다.

[0170] 실시예 4 : Ce-IrRu/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0171] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 바륨 대신에 세륨을 이용하여 실시하였다.

[0173] 비교예 1 : IrRu/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0174] 먼저, IrCl₃ 시료 0.190 g과 RuCl₃ 시료 0.193 g을 물에 용해 시킨 뒤, 5g의 γ-산화알루미늄에 담지 시킨 후 이것을 100 °C에서 12 시간 건조시켰다. 건조 후 시료를 습윤 공기하에서 500 °C의 온도로 4 시간 동안 소성함으로써, 산화알루미늄에 이리듐-루테튬이 담지된 (IrRu/Al₂O₃)촉매의 제조를 완성하였다.

[0176] 이때 이 촉매 Ru 및 Ir의 담지량은, 전체 촉매 100 중량부를 기준으로 Ru의 담지량은 1.52 중량부였으며, Ir의 담지량은 2.11 중량부이다.

[0178] 비교예 2 : IrPd/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0179] 비교예 1과 동일하게 실시하되, Ru 대신에 Pd를 이용하여 촉매를 제조하였다.

[0180] 이때 이 촉매 Pd 및 Ir의 담지량은, 전체 촉매 100 중량부를 기준으로 Pd의 담지량은 1.52 중량부였으며, Ir의 담지량은 2.11 중량부이다.

[0182] 비교예 3 : IrMo/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0183] 비교예 1과 동일하게 실시하되, Ru 대신에 Mo를 이용하여 촉매를 제조하였다.

[0184] 이때 이 촉매 Mo 및 Ir의 담지량은, 전체 촉매 100 중량부를 기준으로 Mo의 담지량은 1.52 중량부였으며, Ir의 담지량은 2.11 중량부이다.

[0186] 비교예 4 : IrAg/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0187] 비교예 1과 동일하게 실시하되, Ru 대신에 Ag를 이용하여 촉매를 제조하였다.

[0188] 이때 이 촉매 Ag 및 Ir의 담지량은, 전체 촉매 100 중량부를 기준으로 Ag의 담지량은 1.52 중량부였으며, Ir의 담지량은 2.11 중량부이다.

[0190] 비교예 5 : Pt-Ba/Al₂O₃ 촉매의 제조

[0191] 비교예 1과 동일하게 실시하되, Ru 및 Ir 대신에 Pt 및 Ba를 이용하여 촉매를 제조하였다.

[0193] 실험예 1 : 질소산화물 제거 성능 확인

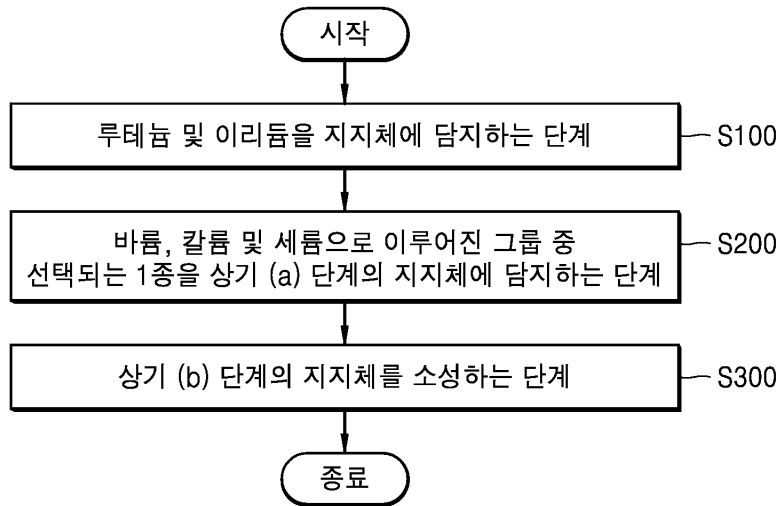
- [0194] 실시예 1 및 비교예 1 내지 비교예 4에 따라 제조된 촉매에 대하여, 아래와 같은 측정 조건 하에서 질소산화물 제거활성을 측정하였다.
- [0195] 질소산화물(NO) : 50 ppm
- [0196] CO : 0.7%
- [0197] O₂ : 5%
- [0198] H₂O : 5% 및 N₂ balance 및 GHSV 200,000 h⁻¹의 조건으로 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0200] <평가>
- [0201] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 촉매의 질소산화물 제거 활성을 서로 비교한 것이다.
- [0202] 도 2를 참조하면, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 촉매는 특정구간 특정온도에서 활성을 보이는 반면 실시예 1에서 제조된 Ba-IrRu/Al₂O₃ 촉매는 170 ~ 350 °C 내의 모든 온도범위에서 활성을 나타내어 NO_x의 높은 제거율을 확인할 수 있다.
- [0204] 이것은, 종래의 우레아 SCR 촉매의 문제점인 촉매의 활성온도 범위를 넓히는 것으로, 저온 및 고온에서도 NO_x의 제거율을 높이는데 효과가 있음을 나타낸다.
- [0206] 실험예 2 : Long-run test
- [0207] 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 5에 따라 제조된 질소산화물 제거 성능을 측정하였다.
- [0208] 실시예 1, 비교예 2 및 비교예 5에 따라 제조된 촉매를 아래와 같은 측정 조건하에서 질소산화물 제거활성을 측정하였다.
- [0209] 질소산화물(NO) : 50 ppm
- [0210] CO : 0.7%
- [0211] O₂ : 5%
- [0212] H₂O : 5% 및 N₂ balance 및 T=300 °C, GHSV 200,000 h⁻¹의 조건으로 측정하여 도 3에 그 결과를 나타내었다.
- [0214] <평가>
- [0215] 도 3을 참조하면, 비교예 2 및 5에 따라 제조된 촉매는 시간이 갈수록 NO_x 제거 효율이 저하되는 것을 확인할 수 있는 반면, 실시예 1에 따라 제조된 Ba-IrRu/Al₂O₃ 촉매는 약간의 감소하는 구간이 발생하지만 높은 질소산화물 제거성능을 확인할 수 있다.
- [0216] 이것은, 본 발명에 따라 제조된 Ba-IrRu/Al₂O₃ 촉매가 초기 높은 성능을 보일 뿐만 아니라, 장기 수명을 유지하면서 사용될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0218] 지금까지 본 발명의 일 실시예에 따른 고성능 질소산화물 저감 촉매 및 그 제조방법에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0219] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0220] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술될 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.
- 부호의 설명**
- [0222] S100 : 루테튬 및 이리듐을 지지체에 담지하는 단계

S200 : 바륨, 칼륨 및 세륨으로 이루어진 그룹 중 선택되는 1종을 상기 (a) 단계의 지지체에 담지하는 단계

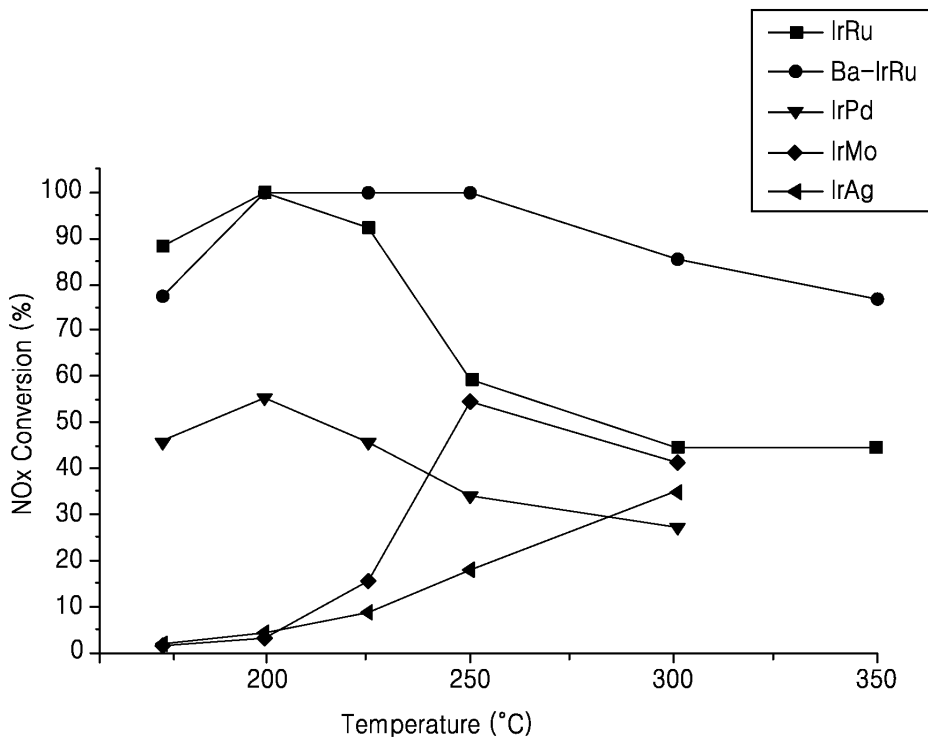
S300 : 상기 (b) 단계의 지지체를 소성하는 단계

도면

도면1



도면2



도면3

