



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0082777
(43) 공개일자 2016년07월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) F01N 3/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0192047
(22) 출원일자 2014년12월29일
심사청구일자 2014년12월29일

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
정진우
경기도 수원시 장안구 장안로 232, 동신아파트11
1동 703호
남윤상
경기도 군포기 변영로550번길, 충부1차아파트 20
9동 908호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

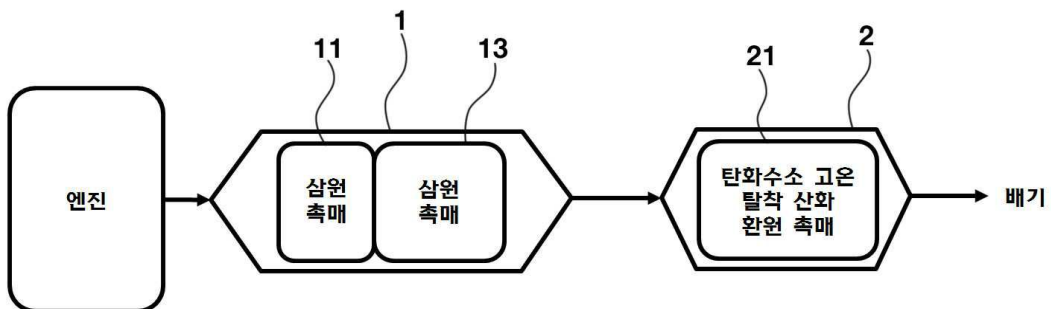
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매 및 이를 포함하는 배기가스 제거장치

(57) 요약

본 발명은 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매 및 이를 포함하는 배기가스 제거장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 흡착된 탄화수소를 고온에서 탈착하는 M-ZSM-5 촉매를 사용하여 삼원촉매의 온도가 높게 유지되고 있는 상태에서 탄화수소가 탈착되도록 함으로써 상기 삼원촉매가 효과적으로 탄화수소를 제거할 수 있도록 하고, 상기 M-ZSM-5 촉매를 온도 변화의 폭 및 속도가 크지 않은 언더플로어 촉매변환기에 위치시켜 탄화수소가 천천히 탈착되도록 함으로써 탄화수소 저감 성능이 향상된 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매 및 이를 포함하는 배기가스 제거장치에 관한 것이다.

대표도 - 도10



(72) 발명자

김우형

부산광역시 동래구 동래로 61, 청마아파트 510호

이소연

대전광역시 유성구 송강로42번길 61, 청솔아파트
309동 510호

우희철

부산광역시 남구 용주로22번길 67, LG 메트로시티
113동 406호

명세서

청구범위

청구항 1

지지체인 담체와, 상기 담체의 상측에 코팅된 M-ZSM-5와, 상기 M-ZSM-5의 상측에 코팅되는 삼원촉매를 포함하는 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 M-ZSM-5가 담체와 일체화되어 단일층을 이루는 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 담체는 코디어라이트인 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 삼원촉매는 파라듐·로듐 단일층 촉매인 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 삼원촉매는 파라듐 촉매와 로듐 촉매를 포함하는 복수층 촉매인 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 M-ZSM-5는 La-ZSM-5, Ag-ZSM-5 및 K-ZSM-5를 포함하는 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 La-ZSM-5, Ag-ZSM-5 및 K-ZSM-5의 배합 비율은 배기가스의 파라핀계, 올레핀계 및 방향족 탄화수소의 조성비와 동일한 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 M-ZSM-5는 La를 0.5 내지 5 중량%, K를 0.5 내지 5 중량%, Ag를 5 내지 20 중량% 포함하는 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매.

청구항 9

엔진의 후단으로부터 일정 간격 이격 설치되어 배기가스를 제거하는 언더플로어 촉매변환기를 포함하고,

상기 언더플로어 촉매변환기는 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 포함하는 배기가스 제거장치.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 엔진과 상기 언더플로어 촉매변환기 사이에 위치하고 삼원촉매를 포함하는 워업 촉매변환기를 더 포함하는 배기가스 제거장치.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 언더플로어 촉매변환기는 삼원촉매를 더 포함하는 배기가스 제거장치.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 삼원촉매는 파라듐·로듐 단일층 촉매 또는 파라듐 촉매와 로듐 촉매를 포함하는 복수층 촉매인 배기가스 제거장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매 및 이를 포함하는 배기가스 제거장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 흡착된 탄화수소를 고온에서 탈착하는 M-ZSM-5 촉매를 사용하여 삼원촉매의 온도가 높게 유지되고 있는 상태에서 탄화수소가 탈착되도록 함으로써 상기 삼원촉매가 효과적으로 탄화수소를 제거할 수 있도록 하고, 상기 M-ZSM-5 촉매를 온도 변화의 폭 및 속도가 크지 않은 언더플로어 촉매변환기에 위치시켜 탄화수소가 천천히 탈착되도록 함으로써 탄화수소 저감 성능이 향상된 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매 및 이를 포함하는 배기가스 제거장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래의 배기가스 제거장치는 엔진에서 배출되는 배기가스가 삼원촉매를 포함하는 제1촉매변환기를 통과하고, 탄화수소 흡착촉매 및 삼원촉매를 포함하는 제2촉매변환기를 통과하는 구조를 가지고 있다.

[0003] 삼원촉매는 일산화탄소(CO)와 탄화수소(Hydrocarbon)에 대해서는 질소산화물(NOx)이 산화제로 작용하도록 하고, 질소산화물에 대해서는 일산화탄소와 탄화수소가 환원제로 작용하도록 하여, 상기 3가지의 성분을 동시에 제거할 수 있도록 하는 촉매 컨버터를 의미한다.

[0004] 상기 탄화수소 흡착촉매는 배기가스의 탄화수소를 트랩(trap)하고 있다가 이를 배출함으로써 삼원촉매가 상기의 기능을 효율적으로 수행할 수 있도록 하는 촉매를 의미한다.

[0005] 도 1은 자동차에서 배출되는 탄화수소를 시간에 따라 측정한 그래프인데, 운전 초기 200초 이하에서 배출된 탄화수소가 전체 탄화수소 배출량의 90%이상을 차지한다. 문제는 상기 삼원촉매의 활성화 온도가 높다는 것인데, 상기 제1촉매변환기에 포함된 삼원촉매는 엔진과 가깝게 있기 때문에 충분한 열을 공급받으므로 활성화될 수 있으나, 제2촉매변환기에 포함된 삼원촉매는 엔진과 멀리 떨어져 있기 때문에 운전 초기에는 활성화될 정도의 온도에 도달하기 어렵다.

[0006] 그런데 기존의 탄화수소 흡착촉매에 흡착된 탄화수소는 너무 낮은 온도에서 탈착된다. 즉, 운전 초기에 전체 배출량의 90%이상의 탄화수소가 배출되는데, 온도가 낮아 상기 삼원촉매가 활성화되지 않았는데도 탄화수소가 탈착되기 때문에 탄화수소 저감 성능이 굉장히 낮아진다는 것이다.

[0007] 도 2는 삼원촉매와 기존 탄화수소 흡착촉매의 후단에서 탄화수소의 배출량을 도시한 그래프인데, 기존의 탄화수

소 흡착촉매는 삼원촉매에 비하여 시동 초기에 상기 탄화수소 흡착촉매에 A만큼의 탄화수소가 흡착된다. 그러나 차량의 운행이 지속되어 배기가스 온도가 상승하면 삼원촉매가 활성화 온도에 도달하지 않았음에도 상기 흡착된 탄화수소가 탈착되어 버리므로 상기 삼원촉매가 탄화수소를 효율적으로 제거하지 못해, B만큼의 탄화수소가 그대로 배출되게 되고, 삼원촉매와 동일한 탄화수소 저감 성능이 개선되지 않는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제10-2007-7026908호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 탄화수소 흡착촉매로써 제올라이트 촉매인 ZSM-5를 금속이온으로 이온 교환하여 제조된 M-ZSM-5를 사용한 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0010] 또한, 본 발명은 올레핀계, 파라핀계 및 방향족계 탄화수소의 흡착을 위해 각각에 높은 선택성을 보이는 M-ZSM-5 촉매를 배합한 고온탈착 산화환원 촉매를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 고온탈착 산화환원 촉매를 언더플로어 촉매변환기에 위치시킨 배기가스 제거장치를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 고온탈착 산화환원 촉매의 후단으로 삼원촉매를 추가로 포함하는 배기가스 제거장치를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0013] 본 발명의 목적들은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 본 발명의 다른 목적들은 하기의 설명에 의해서 이해될 수 있으며, 본 발명의 실시예에 의해 보다 분명하게 알 수 있다. 또한 본 발명의 목적들은 특허청구범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 상술한 목적을 달성하기 위하여 다음과 같은 구성을 포함한다.
- [0015] 본 발명의 일실시예에 따른 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매는 지지체인 담체와, 상기 담체의 상층에 코팅되어 배기가스를 흡착하는 M-ZSM-5와, 상기 M-ZSM-5의 상층에 코팅되는 삼원촉매를 포함한다.
- [0016] 또한, 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매로 제조된 담체와 상층에 코팅되는 삼원촉매를 포함한다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 따른 배기가스 제거장치는 엔진의 후단으로부터 일정 간격 이격 설치되어 배기가스를 제거하는 언더플로어 촉매변환기를 포함하고, 상기 언더플로어 촉매변환기는 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 포함한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 M-ZSM-5를 사용하여, 삼원촉매가 활성화된 상태에서 탄화수소가 탈착되도록 함으로써 탄화수소 저감 성능이 향상된 고온탈착 산화환원 촉매를 제공하는 효과가 있다.
- [0019] 본 발명은 고온탈착 산화환원 촉매를 언더플로어 촉매변환기에 위치시켜 열적 안정성이 향상된 배기가스 제거장치를 제공하는 효과가 있다.
- [0020] 본 발명은 온도의 승온속도가 빠르지 않은 언더플로어 촉매변환기에 고온탈착 산화환원 촉매를 위치시켜 탄화수소의 탈착이 원활하게 이루어지도록 함으로써 탄화수소 저감 성능이 향상된 배기가스 제거장치를 제공하는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 자동차에서 배출되는 탄화수소를 시간에 따라 측정한 그래프이다.
- 도 2는 종래의 배기가스 제거장치의 삼원촉매 또는 기존 탄화수소 흡착촉매의 후단에서 탄화수소의 배출량을 도시한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매의 일실시예를 도시한 개략도이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매의 다른 실시예를 도시한 개략도이다.
- 도 5는 제올라이트의 종류별 탄화수소의 탈착 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 La-ZSM-5의 탄화수소 탈착량을 측정한 그래프이다.
- 도 7은 K-ZSM-5의 탄화수소 탈착량을 측정한 그래프이다.
- 도 8은 Ag-ZSM-5의 탄화수소 탈착량을 측정한 그래프이다.
- 도 9는 K-ZSM-5의 열화온도에 따른 안정성을 측정한 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 따른 배기가스 제거장치의 일실시예를 도시한 개략도이다.
- 도 11은 차량의 주행시 본 발명에 따른 배기가스 제거장치의 온도를 측정한 그래프이다.
- 도 12는 시험예 4 내지 6의 촉매의 구조를 도시한 개략도이다.
- 도 13은 시험예 4 내지 6의 차량의 배기가스 배출 평가 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 14는 본 발명에 따른 배기가스 제거장치의 다른 실시예를 도시한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명하기로 한다.
- [0023] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매는 지지체인 담체(211)와, 상기 담체의 상측에 코팅되어 배기가스를 흡착하는 M-ZSM-5 촉매(213)와, 상기 M-ZSM-5의 상측에 코팅되는 삼원촉매(215)를 포함한다.
- [0024] 상기 담체(211)는 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매에서 지지체의 역할을 하며, 이에 따라 상기 M-ZSM-5 촉매(213) 또는 삼원촉매(215)의 표면적이 넓어지는 등의 효과가 있다.
- [0025] 상기 담체(211)는 상기의 기능을 수행할 수 있다면 어떠한 구성이라도 사용될 수 있으나 바람직하게는 코디에라이트(Cordierite)를 사용할 수 있다.
- [0026] 상기 M-ZSM-5 촉매(213)는 배기가스에 포함되어 있는 탄화수소를 흡착하는 구성으로, 제올라이트계열의 촉매인 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 의 NH_4 이온을 La, Ag 또는 K 이온으로 이온교환한 La-ZSM-5, Ag-ZSM-5 및 K-ZSM-5를 포함한다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고 Ce, Fe, Mn, Mg 등을 사용할 수도 있다.
- [0027] 상기 La-ZSM-5에 있어서 La는 0.5 내지 5 중량%, 상기 K-ZSM-5에 있어서 K는 0.5 내지 5 중량%, 상기 Ag-ZSM-5에 있어서 Ag는 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 10 내지 15 중량%의 함량을 가질 수 있다.
- [0028] 상기 La-ZSM-5의 La의 함량이 0.5 중량% 이하라면 개선 효과가 적은 문제가 있고, 5 중량% 이상이라면 함량 증가에 따른 개선 효과가 적은 문제가 있기 때문에 상기의 수치범위 내의 금속함유량을 가지는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 K-ZSM-5의 K의 함량이 0.5 중량% 이하라면 개선 효과가 적은 문제가 있고, 5 중량% 이상이라면 함량 증가에 따른 개선 효과가 적은 문제가 있기 때문에 상기의 수치범위 내의 금속함유량을 가지는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 Ag-ZSM-5의 Ag의 함량이 5 중량% 이하라면 개선 효과가 적은 문제가 있고, 20 중량% 이상이라면 함량 증가에 따른 개선 효과가 적은 하는 문제가 있기 때문에 상기의 수치범위 내의 금속함유량을 가지는 것이 바람직하다.
- [0031] 상기 La-ZSM-5는 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ 또는 80)를 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 수용액에 넣고, 고온의 항온진탕수조(Shaking

waterbath)에서 이온 교환시킨뒤, 건조 및 소성과정을 거쳐 제조된다.

- [0032] 상기 Ag-ZSM-5는 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ 또는 80)를 AgNO_3 수용액에 넣고, 고온의 항온진탕수조(Shaking waterbath)에서 이온 교환시킨뒤, 건조 및 소성과정을 거쳐 제조된다.
- [0033] 상기 K-ZSM-5는 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ 또는 80)를 KNO_3 수용액에 넣고, 고온의 항온진탕수조(Shaking waterbath)에서 이온 교환시킨뒤, 건조 및 소성과정을 거쳐 제조된다.
- [0034] 상기 M-ZSM-5 촉매(213)는 400°C 이상의 고온에서도 탄화수소의 탈착이 일어나는 등 종래의 탄화수소 흡착촉매와 비교하여 높은 온도에서 탈착이 일어나 삼원촉매의 탄화수소 저감 성능이 향상된다. 자세한 내용은 후술한다.
- [0035] 상기 M-ZSM-5 촉매는 도 4에 도시된 바와 같이, M-ZSM-5 촉매를 담체로서의 기능도 수행할 수 있도록 사용할 수 있다. 상기 담체의 상층에 코팅되는 삼원촉매를 포함한다. 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매에서 지지체의 역할을 하며, 이에 따라 상기 삼원촉매(215)의 표면적이 넓어지는 등의 효과가 있다. 또한, 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매에서 M-ZSM-5 촉매의 양을 도 3에 비하여 2배 이상 포함한다.
- [0036] 상기 삼원촉매는 전술한 바와 같이 탄화수소에 대해 질소산화물이 산화제로 작용하도록 하여 탄화수소를 제거하는 구성으로, 도 3 및 도 4를 참조하면, 파라듐·로듐이 일체화되어 단일층(215)으로 형성되거나, 파라듐 촉매(217) 및 로듐 촉매(219)가 분리되어 복수층으로 형성될 수 있다.
- [0037] 상기 삼원촉매는 일반적으로 300°C 에서 활성화되는데 반해, 종래의 탄화수소 흡착촉매는 일반적으로 250°C 부근에서 탄화수소가 탈착되므로 상기 삼원촉매가 효과적으로 탄화수소를 제거할 수 없었으나, 본 발명에 따르면 탄화수소가 300°C 부근에서 탈착되므로 활성화된 삼원촉매에 의해 탄화수소가 효과적으로 제거될 수 있다는 장점이 있다.
- [0038] 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매는 도 3의 (a)와 같이 M-ZSM-5를 코디어라이트 담체상에 하층(Bottom layer)으로 코팅하고, 상층(Top layer)으로 파라듐·로듐 단일층 촉매를 코팅하여 제조될 수 있다.
- [0039] 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매는 도 3의 (b)와 같이 M-ZSM-5를 코디어라이트 담체상에 하층(Bottom layer)으로 코팅하고, 중층(Middle layer)으로 파라듐 촉매를 코팅하고, 상층(Top layer)으로 로듐 촉매를 코팅하여 제조될 수도 있다.
- [0040] 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매는 도 3의 (c)와 같이 M-ZSM-5를 코디어라이트 담체상에 하층(Bottom layer)으로 코팅하고, 중층(Middle layer)으로 로듐 촉매를 코팅하고, 상층(Top layer)으로 파라듐 촉매를 코팅하여 제조될 수도 있다.
- [0041] 시험예 1 : 제올라이트계 촉매의 종류별 탄화수소 탈착 성능 측정
- [0042] H형 ZSM-5 촉매($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 280$)와 H형 $\beta\text{-Zeolite}$ (이하, H-BEA)의 온도에 따른 탄화수소 탈착 성능을 평가하였다. 각 제올라이트는 암모늄(Ammonium) 형의 제올라이트를 500°C 에서 소성하여 H형 제올라이트로 만들어 사용하였다.
- [0043] 상기 촉매들에 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하여 탄화수소를 흘려주며 흡착시킨 뒤, 승온 탈착하여 상기 촉매들의 탈착 성능을 확인하였다.
- [0044] 상기 촉매들은 500°C 에서 1시간 동안 질소 50 sccm으로 전처리를 하고 냉각시킨 뒤, 50°C 로 유지하면서 30분동안 안정화되었다. 흡착은 공간 속도 $90,000 \text{ h}^{-1}$ 로 하여 1200 ppm의 프로필렌(Propylene), 1200 ppm의 부탄(n-butane), 600 ppm의 톨루엔(Toluene)을 포함한 탄화수소 가스(C1 base 3000ppmv) 550 sccm을 흘려주면서 30분동안 실시하였고, 30분간 퍼징을 수행한 뒤, 질량분석기(Mass spectrometer, MS)로 50°C 에서 500°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 탄화수소의 탈착 분석을 하였다.
- [0045] 질량분석기를 이용한 탈착 분석시, 탄화수소의 원자질량단위(Atomic mass unit)는 프로필렌은 $m/e=41(100\%)$, 부탄은 $m/e=43(100\%)$, 톨루엔은 $m/e=91(100\%)$ 였고, 질량분석기의 진공도는 $6.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 였다.
- [0046] 도 5를 참조하면, H-BEA 대비 H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$)에서 탄화수소가 고온에서 탈착되거나 동일 온도에서 더

많은 양이 탈착됨을 알 수 있다. 따라서 본 발명에서는 ZSM-5을 대상으로 금속이온의 이온교환에 따른 효과를 확인하였다. 아울러 금속이온으로의 이온변환의 출발물질로 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ 를 선택하였다. (도 5의 H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 280$)의 피크가 없음)

[0047] 실시예 : 금속이온 교환을 통한 M-ZSM-5의 제조

[0048] $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 280$) 10g을 0.5M 금속염(La, K 또는 Ag를 포함하는 질산염, Metal nitrate) 용액 300ml에 혼합하고 80℃로 6시간 동안 교반하였다.

[0049] 증류수로 세척 및 여과하고 나온 시료에 상기의 과정을 2회 반복한 후 110℃에서 하루동안 건조하였다.

[0050] 건조된 시료를 500℃에서 6시간동안 소성 후 수열처리하였다. 수열처리는 10% H_2O 를 포함하는 Air 가스로 100 sccm을 흘려주면서 일자형 반응기 내의 제올라이트에 접촉하는 방식으로 600℃에서 4시간, 또는 800℃에서 6시간 동안 실시한다.

[0051] 상기의 과정을 통해 $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 280$)에 금속이온이 이온교환된 La-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 280$), K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 280$) 및 Ag-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 280$)를 얻었다. 상기 촉매들의 금속함유량은 하기의 표 1과 같다.

표 1

촉매의 종류	금속함유량
La-ZSM-5	1.01 중량%
K-ZSM-5	1.42 중량%
Ag-ZSM-5	12.00 중량%

[0053] 시험예 2 : M-ZSM-5의 탄화수소 탈착 성능 측정

[0054] 상기 La-ZSM-5, K-ZSM-5 및 Ag-ZSM-5 촉매에 고정층 연속흐름 흡착법을 이용하여 탄화수소를 흘려주며 흡착시킨 뒤, 승온 탈착하여 상기 촉매들의 탈착 성능을 확인하였다.

[0055] 상기 촉매들은 500℃에서 1시간 동안 질소(99.999%) 50 sccm으로 전처리를 하고 냉각시킨 뒤, 50℃로 유지하면서 30분동안 안정화되었다. 흡착은 공간 속도 $90,000 \text{ h}^{-1}$ 로 하여 1200 ppm의 프로필렌(Propylene), 1200 ppm의 부탄(n-butane), 600 ppm의 톨루엔(Toluene)을 포함한 탄화수소 가스(C1 base 3000ppmv) 550 sccm을 흘려주면서 30분동안 실시하였고, 30분간 퍼징을 수행한 뒤, 질량분석기(Mass spectrometer, MS)로 50℃에서 500℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 탄화수소의 탈착 분석을 하였다.

[0056] 질량분석기를 이용한 탈착 분석시, 탄화수소의 원자질량단위(Atomic mass unit)는 프로필렌은 $m/e=41(100\%)$, 부탄은 $m/e=43(100\%)$, 톨루엔은 $m/e=91(100\%)$ 였고, 질량분석기의 진공도는 $6.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 였다.

[0057] 도 5와 6을 참조하면, H-BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)와 La-BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)의 탄화수소 탈착 성능은 La의 이온교환에 무관함을 알 수 있다.

[0058] 도 6을 참조하면, H-ZSM-5와 비교하여 La-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$)의 경우 300℃ 이상의 구간에서 탄화수소의 탈착량이 증가하였고, 200℃ 이상에서 부탄의 탈착량이 현저히 증가하였음을 확인할 수 있었다. 즉, La-ZSM-5는 파라핀(Paraffin)계 탄화수소인 부탄(n-butane)에 선택성을 가지고 흡착 및 탈착을 함을 알 수 있었다. $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 증가함에 따라 탄화수소 흡착 및 탈착 성능은 감소함을 알 수 있었다.

[0059] 도 7을 참조하면, H-ZSM-5와 비교하여 K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$)의 경우, 200℃ 이상에서 프로필렌 및 부탄의 탈착량은 크게 감소하는 한편, 선택적으로 톨루엔의 탈착량이 현저히 증가하였고 특히, 300℃ 이상의 고온에서도 톨루엔의 탈착 피크가 발견됨을 확인할 수 있었다. 즉, K-ZSM-5는 방향족(Aromatic) 탄화수소인 톨루엔(Toluene)에 선택성을 가지고 흡착 및 탈착을 함을 알 수 있었다. 또한 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비가 증가함에 따라 톨루엔

(Toluene)의 탄화수소 흡착 및 탈착 성능은 감소하나 H-ZSM-5와 비교하여 높은 성능을 알 수 있었다.

[0060] 도 8을 참조하면, H-ZSM-5와 비교하여 Ag-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$)의 경우, 400°C 이상의 고온에서도 프로필렌의 탈착 피크가 발견됨을 확인할 수 있었다. 즉, Ag-ZSM-5는 올레핀(Olefin)계 탄화수소인 프로필렌에 선택성을 가지고 흡착 및 탈착을 함을 알 수 있었다. 또한, Ag-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$)의 경우, K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$)에 비하여 300°C 이상의 톨루엔 탈착 피크는 적으나 톨루엔(Toluene)의 탈착이 500°C 에서도 일어남을 확인할 수 있었다.

[0061] 또한 상기 도 5와 8을 참조하면, H-BEA($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)가 Ag 이온이 이온교환된 Ag-BEA($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$)와 비교하면, 프로필렌, 부탄, 톨루엔 모두 흡착 및 탈착능력이 크게 감소함을 알 수 있었고 이는 Ag 이온 교환의 효과를 기대할 수 없음을 보여주었다.

[0062] 상기 실시예를 통해 기존의 H-ZSM-5 및 H-BEA가 금속이온과 이온교환된 M-BEA와 비교하여 M-ZSM-5가 높은 온도에서 탄화수소를 탈착함을 확인할 수 있었다.

[0063] 또한 상기 La-ZSM-5, K-ZSM-5 및 Ag-ZSM-5는 각각 특정 탄화수소에 선택성을 보이므로, 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 설계할 때, 탄화수소를 이루는 파라핀계 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 올레핀계 탄화수소의 조성을 분석한 뒤, 그 조성에 준하여 M-ZSM-5에 포함되는 La-ZSM-5, K-ZSM-5 및 Ag-ZSM-5의 배합비율을 선정하면 보다 효율적으로 탄화수소를 흡착 및 탈착할 수 있다.

[0064] 예를 들면, 탄화수소의 조성이 파라핀계 탄화수소, 방향족 탄화수소 및 올레핀계 탄화수소가 30 : 60 : 10이라고 분석되면, La-ZSM-5, K-ZSM-5 및 Ag-ZSM-5의 배합비율을 30 : 60 : 10으로 하여 M-ZSM-5를 설계할 수 있다.

[0065] 시험예 3 : 열화온도에 따른 촉매의 안정성 측정

[0066] 상기 K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 80, 230$)를 10% H_2O 를 포함하는 Air 가스로 100 sccm을 흘려주면서 일자형 반응기 내의 제올라이트에 접촉하는 방식으로 600°C 에서 4시간, 또는 800°C 에서 6시간 동안 실시하였고, 열화온도에 따른 촉매의 안정성을 측정하였다. 촉매의 안정성 측정 방법은 다음과 같다. 상기 촉매들은 500°C 에서 1시간 동안 질소 50 sccm으로 전처리하고 냉각시킨 뒤, 50°C 로 유지하면서 30분동안 안정화되었다. 흡착은 공간 속도 $90,000 \text{ h}^{-1}$ 로 하여 1200 ppm의 프로필렌(Propylene), 1200 ppm의 부탄(n-butane), 600 ppm의 톨루엔(Toluene)을 포함한 탄화수소 가스(C1 base 3000ppmv) 550 sccm을 흘려주면서 30분동안 실시하였고, 30분간 퍼징을 수행한 뒤, 질량분석기(Mass spectrometer, MS)로 50°C 에서 500°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온하여 탄화수소의 탈착 분석을 하였다.

[0067] 도 9를 참조하면, 상기 K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$)의 경우 수열 노화(Hydrothermal aging) 온도가 600°C (HT_600)에서 800°C (HT_800)으로 증가하더라도 안정적인 성능이 유지됨을 확인할 수 있으므로 열화온도에 따른 안정성이 높다는 것을 알 수 있다. 그러나 도 9엔 나타내진 않았으나 K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ 과 230)의 경우 800°C 수열 노화 후 200°C 이상에서의 톨루엔(Toluene) 탈착 피크가 크게 감소하는 경향을 보였다.

[0068] 따라서 실시예를 통해 K-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$)가 열화온도에 따른 안정성이 높으므로 차량 평가 적용에 유리한 효과가 있다.

[0069] 도 10을 참조하면, 본 발명에 따른 배기가스 제거장치는 엔진의 후단에 위치하고 삼원촉매를 포함하여 배기가스를 제거하는 워업 촉매변환기(Warm-up Catalytic Converter, 이하 "WCC"라 함, 1)와 차체 바닥에 상기 WCC에 연이어 설치되어 배기가스를 제거하는 언더플로어 촉매변환기(Underfloor Catalytic Converter, 이하 "UCC"라 함, 2)를 포함한다.

[0070] 상기 WCC(1)는 전단(11)과 후단(13)의 두 개의 구간으로 이루어지며, 전단(11)과 후단(13)은 각각 삼원촉매를 포함할 수 있다. 상기 삼원촉매는 파라듐 촉매 또는 파라듐·로듐 촉매를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 전단은 파라듐 촉매 또는 파라듐·로듐 촉매가 위치하고, 상기 후단은 파라듐·로듐 촉매가 위치할 수 있다.

[0071] 상기 UCC(2)는 본 발명에 따른 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매(21)를 포함한다. 상기 탄화수소 고온탈착 산화

환원 촉매(21)에 대한 설명은 전술하였으므로 중복기재를 피하기 위하여 생략한다.

- [0072] 도 11은 차량의 주행에 따른 상기 WCC 및 UCC의 온도를 측정한 그래프이다. 상기 WCC는 엔진에 가깝기 때문에 온도가 600 내지 800℃ 정도로 높고, 온도의 변화가 급격함을 알 수 있다. 반면에 상기 UCC는 500 내지 600℃ 정도의 온도를 가지고, 온도의 변화가 급격하지 않음을 알 수 있다.
- [0073] 따라서 본 발명에서는 상기 UCC에 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 위치시켜, 촉매의 열적안정성을 도모하고, 촉매의 온도 변화 속도를 최소화함으로써 흡착된 탄화수소의 탈착이 천천히 일어날 수 있도록 하여 탄화수소 저감 성능을 높였다.
- [0074] 시험예 4, 5, 6 : 차량의 배기가스 배출 평가
- [0075] 도 10에 도시된 배기가스 제거장치를 탑재한 2.0L 가솔린 차량을 대상으로 WCC의 구성은 동일하게 하고, UCC의 구성을 변경하여 FTP-75 mode를 평가하였다.
- [0076] 상기 WCC는 전단은 파라듐 촉매, 후단은 파라듐·로듐 촉매를 사용하였다.
- [0077] 시험예 4는 UCC에 포함된 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매로 도 12의 (a)와 같이 M-ZSM-5 촉매(213)와 일체화된 담체로서의 기능도 수행할 수 있도록 한 M-ZSM-5 촉매(213) 담체에 파라듐·로듐 촉매(215)를 코팅한 촉매를 사용하였다.
- [0078] 시험예 5는 UCC에 포함된 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매로 도 12의 (b)와 같이 담체로 코디어라이트(211)를 사용하고, 상기 코디어라이트(211)에 M-ZSM-5 촉매(213)를 코팅한 뒤, 파라듐·로듐 촉매(215)를 코팅한 촉매를 사용하였다.
- [0079] 시험예 6은 UCC에 포함된 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매의 효과를 확인하기 위하여 도 12의 (c)와 같이 담체로 코디어라이트(211)를 사용하고, 상기 코디어라이트(211)에 파라듐·로듐 촉매(215)를 코팅한 촉매인 삼원촉매를 비교 대상으로 사용하였다.
- [0080] 도 13은 차량의 배기가스 배출 평가 결과를 도시한 그래프이다. 시험예 4 내지 6을 대비하면, M-ZSM-5 촉매를 사용한 상기 시험예 4 및 5는 시험예 6과 비교하여 약 50초까지 탄화수소를 흡착한 뒤, 그 이후부터 탄화수소가 탈착됨을 확인할 수 있었다. 이 때의 상기 UCC의 온도는 280℃였다. 따라서 본 발명에 따르면 M-ZSM-5를 포함함으로써 고온에서 탄화수소가 탈착되므로 활성화된 삼원촉매에 의해 탄화수소가 효과적으로 저감될 수 있다는 효과가 있다.
- [0081] 시험예 4와 5에서 보는 바와 같이 시험예 4는 시험예 5보다 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매의 양이 2 ~ 3배 많아 탄화수소 흡착량이 2 ~ 3배 많으나 탄화수소 탈착량이 상대적으로 적음을 알 수 있다. 이는 시험예 4가 흡착된 탄화수소를 서서히 탈착시켜 상부에 코팅된 파라듐·로듐 촉매(215)에 의하여 제거되기 때문이다.
- [0082] 시험예 7 : 질소산화물(NOx)의 제거
- [0083] 본 발명에 따른 배기가스 제거장치는 도 14에 도시된 바와 같이 상기 UCC에 포함된 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매(21)의 후단으로 삼원촉매(23)를 더 포함할 수 있다.
- [0084] 시험예 7은 UCC가 상기 시험예 4의 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매(21)의 후단으로 삼원촉매(23)를 더 포함하는 것을 제외하고는 상기 시험예 4와 같은 조건을 사용하였다.
- [0085] 질소산화물의 배출량을 측정하기 위하여 2.4L 가솔린 차량을 대상으로 FTP-75 mode를 평가하였다. 그 결과는 하기의 표 2와 같다.

표 2

	질소산화물(NOx) 배출량
시험예 4	128%
시험예 7	100%

- [0087] 상기 표 2를 참조하면, 상기 시험예 7은 삼원촉매(23)를 추가로 더 포함하므로 질소산화물이 제거되어 상기 시

험에 5에 비해 질소산화물의 배출량이 적은 것을 확인 할 수 있다. 또한 UCC 위치에서의 탄화수소 제거 성능은 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매(21)에 의해서만 영향을 받으며 삼원촉매(23)에는 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

[0088] 본 발명에 따르면 탄화수소가 고온에서 탈착되는 M-ZSM-5를 포함하여 탄화수소 저감 성능이 향상된 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 제공할 수 있다.

[0089] 또한, 본 발명에 따르면 탄화수소의 종류에 선택성을 가지는 La-ZSM-5, K-ZSM-5 및 Ag-ZSM-5의 배합비율을 조절하여 M-ZSM-5를 구성하도록 함으로써, 탄화수소를 효과적으로 제거할 수 있는 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 제공할 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명에 따르면 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매를 UCC에 위치시켜 촉매의 열적안정성을 도모하고, 촉매의 온도 변화 속도를 최소화함으로써 흡착된 탄화수소의 탈착이 천천히 일어날 수 있도록 하여 탄화수소 저감 성능을 높인 배기가스 제거장치를 제공할 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명에 따르면 UCC가 상기 탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매의 후단으로 삼원촉매를 더 포함하도록 하여 질소산화물의 제거 특성이 향상된 배기가스 제거장치를 제공할 수 있다.

[0092] 이상으로 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 포함된다.

부호의 설명

[0093] 1:웜업 촉매변환기

11:삼원촉매

13:삼원촉매

2:언더플로어 촉매변환기

21:탄화수소 고온탈착 산화환원 촉매

211:코디에라이트

213:M-ZSM-5

215:파라듐·라듐 촉매

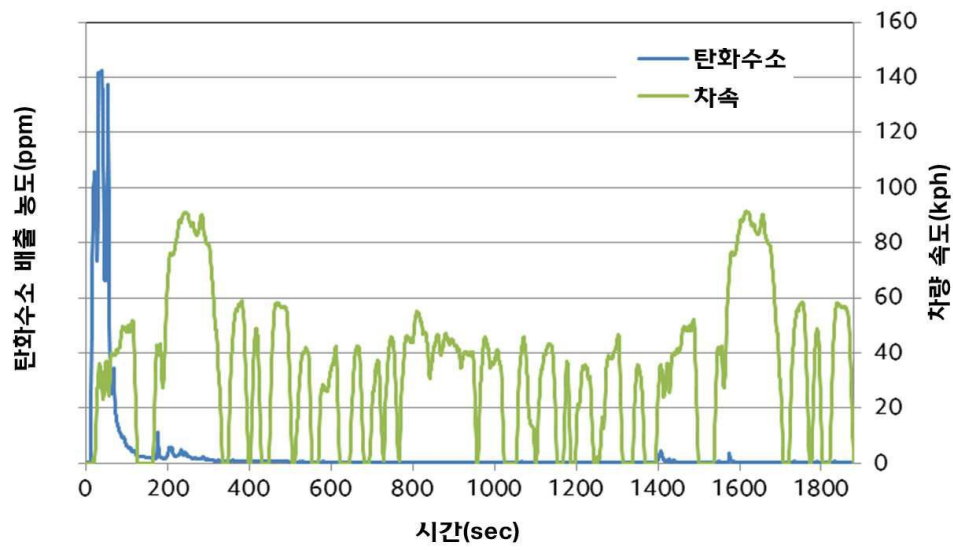
217:파라듐 촉매

219:라듐 촉매

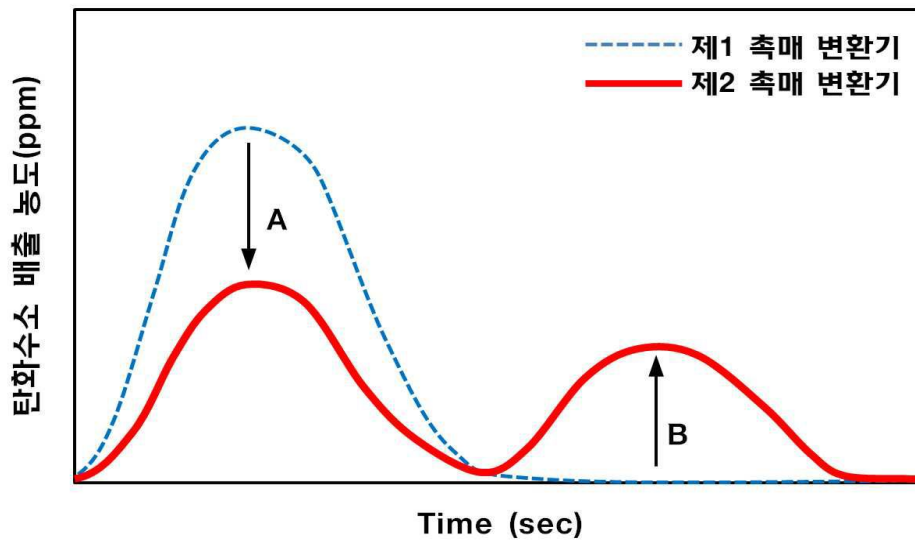
23:삼원촉매

도면

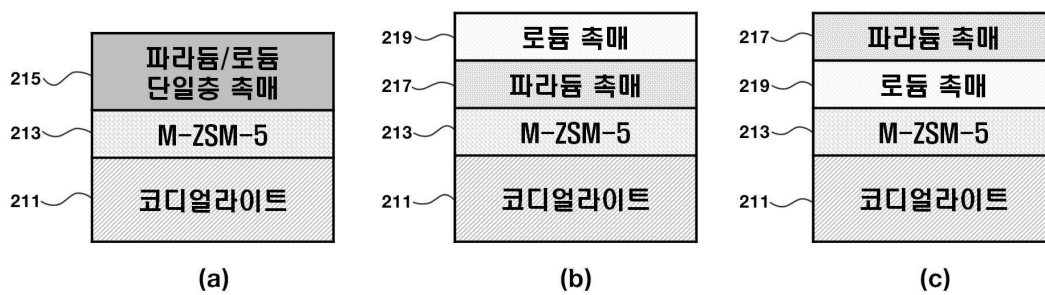
도면1



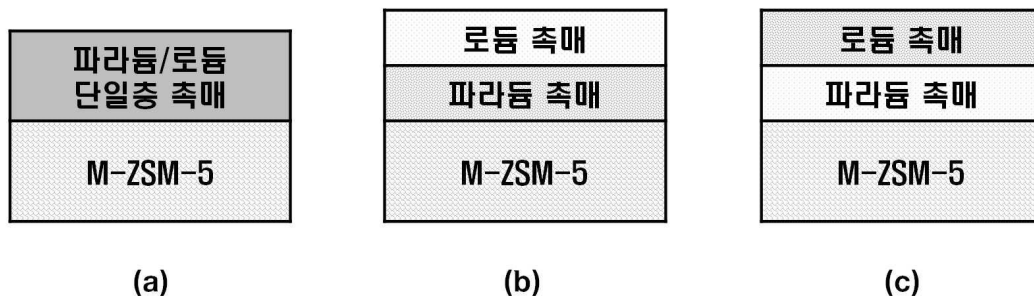
도면2



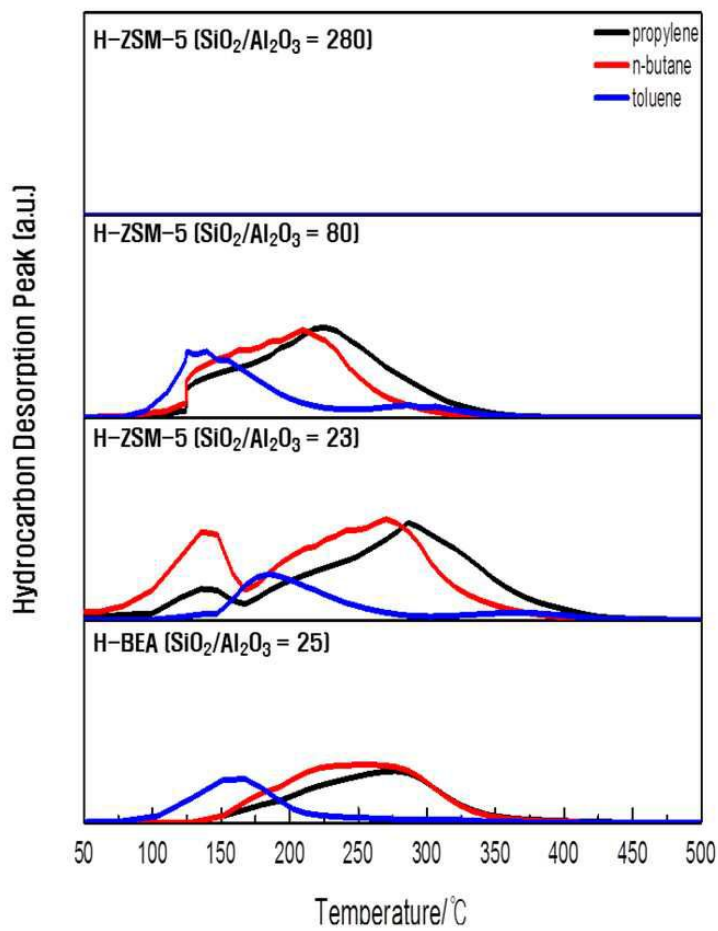
도면3



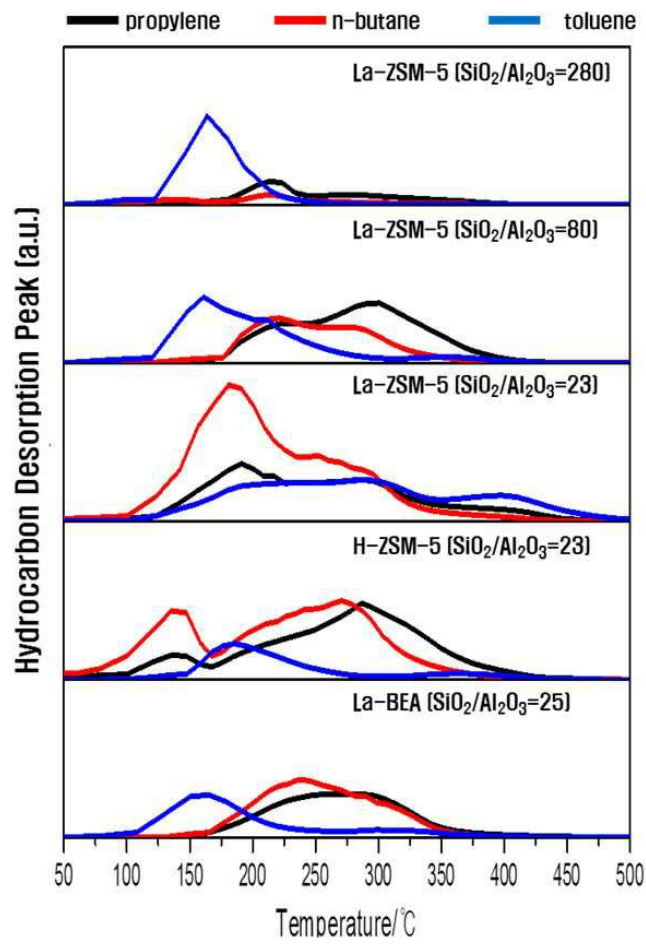
도면4



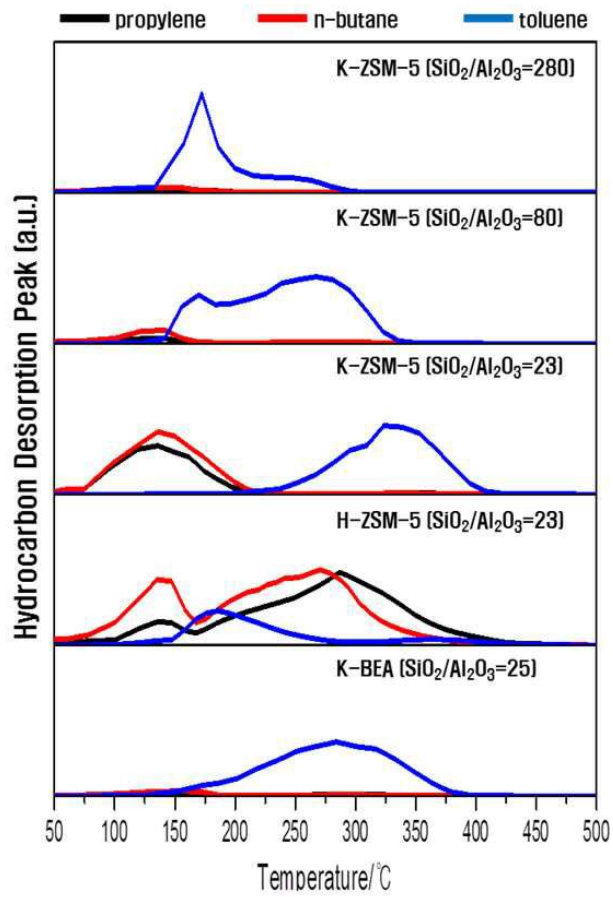
도면5



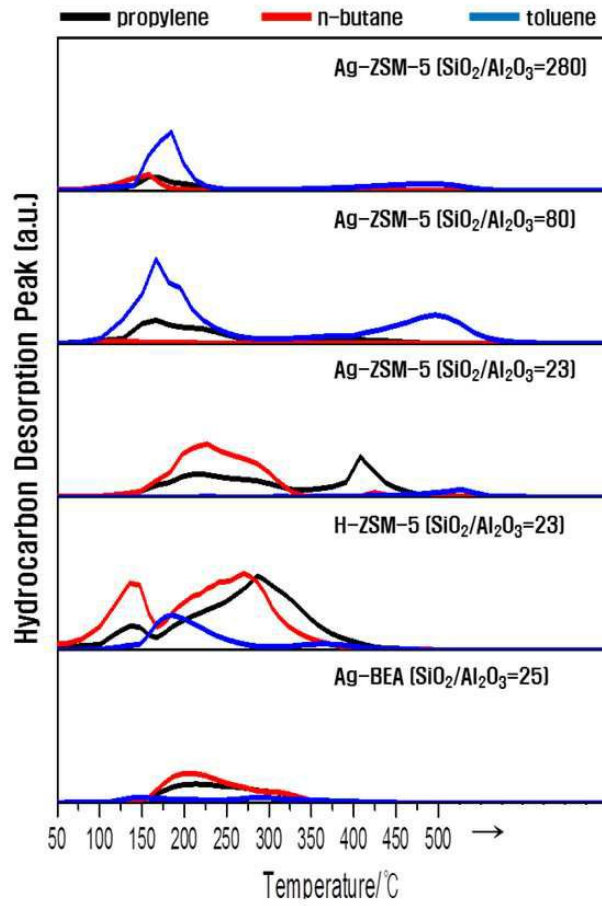
도면6



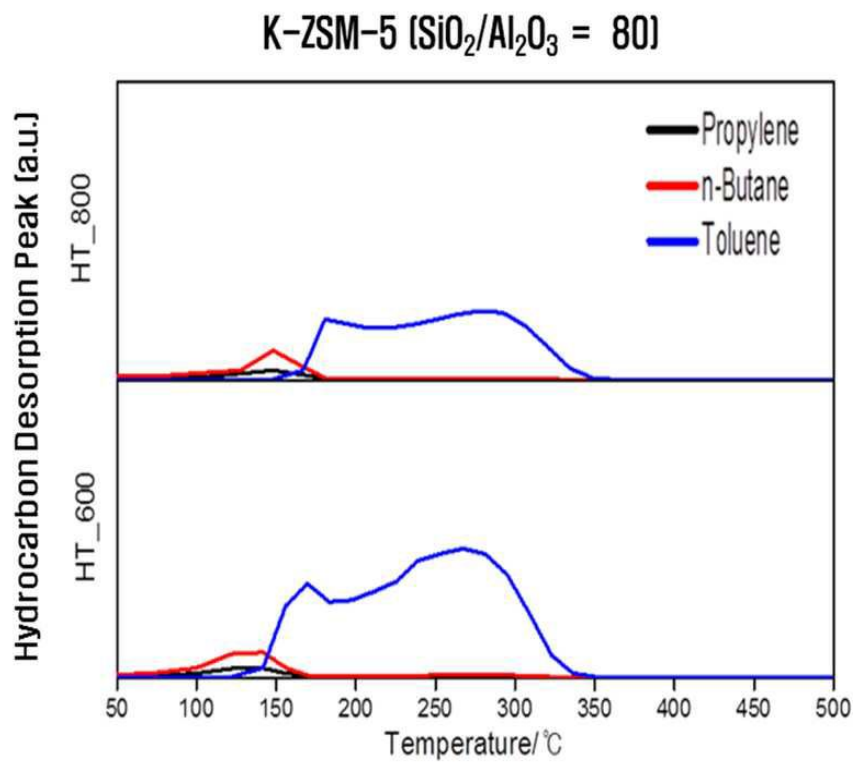
도면7



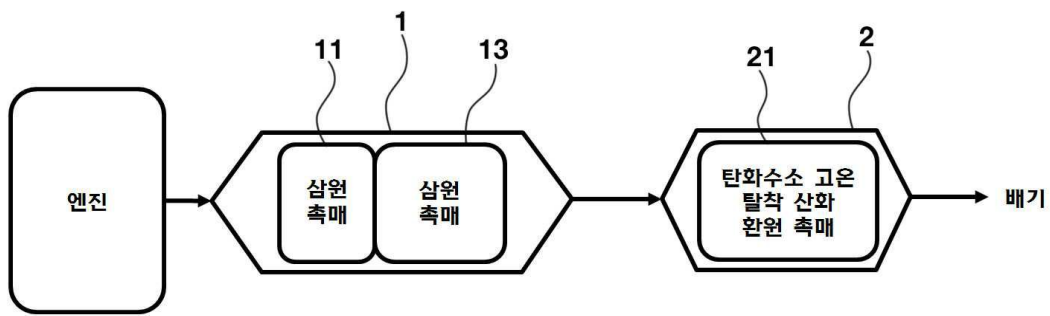
도면8



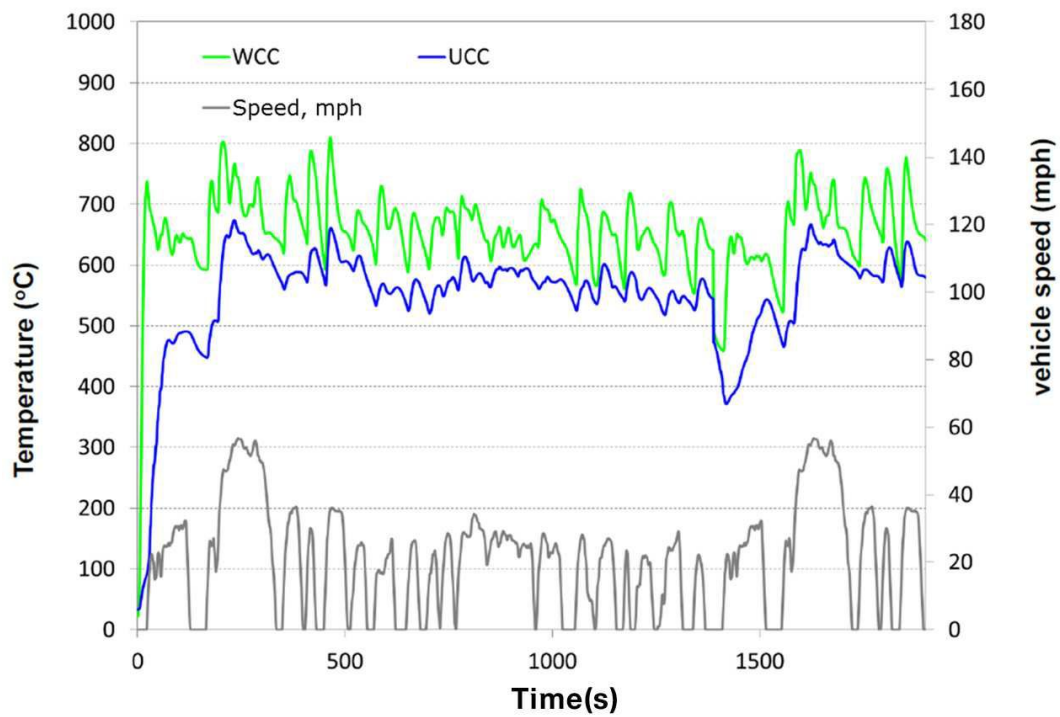
도면9



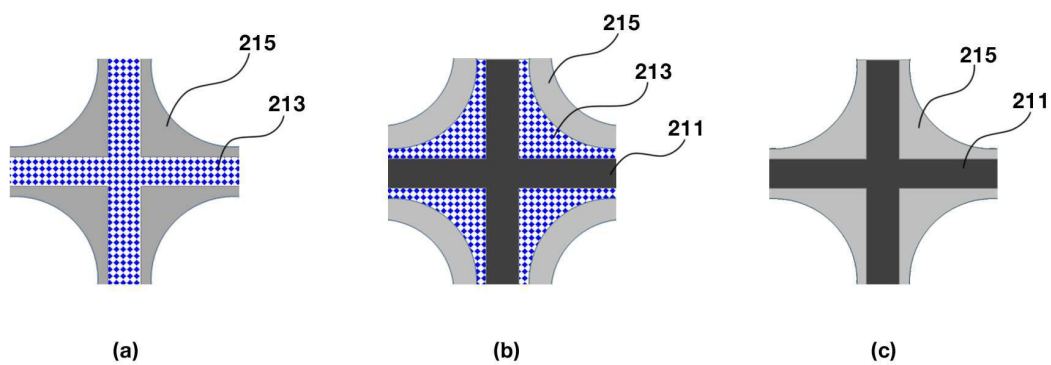
도면10



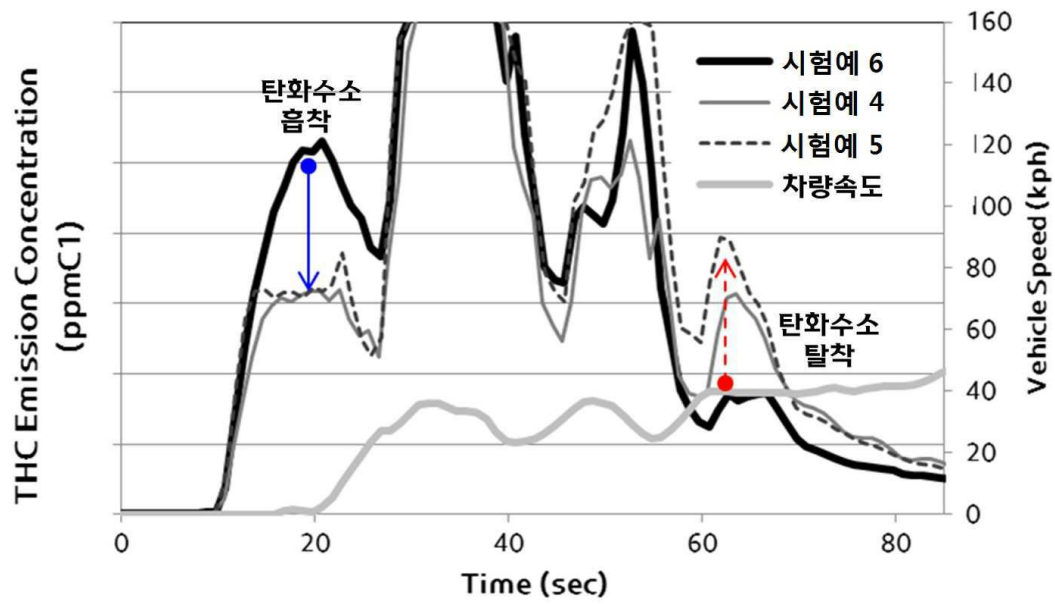
도면11



도면12



도면13



도면14

