

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ B01J 35/04 B01J 37/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1998년 12월 15일 특0165840 1998년 09월 19일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	특 1991-003172 1991년 02월 27일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
(30) 우선권주장 (73) 특허권자	P4006346.1 1990년 03월 01일 독일(DE) 대구사 아크티엔게젤샤프트	특 1991-016381 1991년 11월 05일
(72) 발명자	독일연방공화국 6000 프랑크푸르트 암 마인 바이스프라우엔스트라세 9 펠릭스 슈미트 독일연방공화국 데-7888 라인펠덴 마우리체 자도르게 11 베른트 메르그너 독일연방공화국 데-7888 라인펠덴 노이마르크테르스트라세 11 라이너 도메슬레 독일연방공화국 데-8755 알젠나우켈베라우 란넨베르그링 56	
(74) 대리인	이병호, 최달용	

심사관 : 이태영

(54) 일체식 촉매의 내열충격성을 개선시키는 방법

요약

촉매 성분을 적용시키기 전에, 세라믹 일체식 지지체를 매우 미세한 고체 입자의 분산액으로서 용합 및 연소가능한 유기 충전제로 예비피복할 경우, 일체식 촉매의 내열충격성이 개선된다. 지지체를 충전제의 용점 이상으로 가열시키고, 촉매성분을 후적용시키고나서 충전제를 완전 연소시킨다.

명세서

[발명의 명칭]

일체식 촉매의 내열충격성을 개선시키는 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 불활성 세라믹 일체식(monolithic) 지지체, 지지체 위의 촉매작용 촉진 금속 산화물의 필름 및 촉매 활성 성분으로서 필름에 분포된 귀금속 및/또는 비금속을 함유하는 내열충격성이 개선된 일체식 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 코오디에라이트(cordierite) 또는 멀라이트(mullite)의 일체식 지지체를 갖는 촉매의 내열충격성을 개선시키고자 한다.

세라믹 지지체는 미소균열을 가지며, 이는 충격 유사 열응력이 가해지는 경우, 예를 들어 급속 가열 및 냉각시에, 신축계수(expansion joints)로서 작용하여 세라믹 재료에 특정 열탄성을 부여할 수 있다.

탄성은 세라믹 지지체가 활성 금속 산화물(예: γ -산화알루미늄)의 수성 분산액, 염 및/또는 산화물 형태의 세륨, 지르코늄, 철, 란타늄, 니켈과 같은 촉진제로 피복된 경우 감소되는 것으로 밝혀졌다. 내열충격성은 열화되고, 최소 열응력하에서도조차도 지지체 내에서 문제시되는 균열이 발생하며 촉매 활성 성분(백금계 금속)을 함유하는 최종 촉매에서도 다소 문제시되는 균열이 발생된다. 이는 용해되고/되거나 매우 미분된 미립자가 미소균열속으로 침투되는데 기인한다.

이외에, 미소균열중에 포획된 물질이 신축 계수에 근접하고 세라믹 재료의 열탄성이 제거되는 경우, 내열충격성이 열화되는 것으로 추정된다. 더우기, 미소균열내에 잔류하는 물질이 이의 열 팽창계수의 차이에 의해 지지체를 추가로 약화시키는데 기여할 수 있다.

미합중국 특허 제4,483,940호는 촉매 조성물을 적용하는 동안 미소균열을 차단하고 물질이 침투되는 것을 방지하는 수용성 중합체로 일체식 지지체를 예비 도포하는 방법에 대해 기술하고 있다. 이들 중합체의 단점은 이들이 수성 산화물 분산액에 의해 용해되므로 이에 악영향을 끼칠수 있다는 점이다.

유럽 특허 제0 149 912호는 미소균열을 함유하는 피복된 세라믹 하니콤(honeycomb)을 제조하는 방법을 기술하고 있는데, 여기서 하니콤 구조속의 미소균열은 적용된 피막의 소결 온도 이하에서 완전히 연소시킨 물질에 의해 충전된다. 이 방법은 특히 아래 단계를 포함한다:

- a) 실온에서 고체이고 실질적으로 비휘발성인 용융된 수 불용성 유기 화합물로 함침시키는 단계;
- b) 함침에 사용된 화합물을 냉각시켜 고체화시키는 단계;
- c) 임의로 촉매물질을 함유하는 침지 도료를 적용시키는 단계; 및
- d) 함침에 의해 도입된 물질을 완전 연소시키고, 침지도료에 촉매 활성 물질이 존재하지 않는 경우 하니

공을 촉매활성 물질로 함침시키는 단계.

본 발명에 따르는 위의 실시양태에 있어서, 공지된 방법은 충전제의 용융물에 지지체를 함침시킨다. 충전제를 고체화하기 위해 냉각하기 전에 과량의 액체 충전제를 지지체에서 제거해야 한다. 이는 산업 규모에만 국한되지 않는 상당한 난점을 포함하는 방법의 단계이다. 지지체의 표면은 소수성 충전제로 완전히 피복되므로, 금속 산화물 필름을 충전제 또는 도료의 예비 탄화없이 수성 분산액으로부터 지지체의 표면에 만족스럽게 침착시킬 수 없고 접착 고정시킬 수 없다. 그러나, 인용한 특허문헌에서는 본 발명에 따르는 실시양태에 있어서의 탄화를 언급하지 않는다.

수성 분산액으로부터 침착될 산화물 필름의 정착에 역영향을 끼치지 않는 미소균열의 더욱 단순하고 충전제 절약형의 더욱 안정한 실링(sealing) 공정은 미세 충전제 입자의 형태로 지지체에 적용되는 고급 탄화수소, 더욱 특히 파라핀 왁스 또는 중합체(예: 폴리에틸렌 왁스)와 같은 용융 및 연소가능한 수 불용성 충전제를 용융시킴으로써 수득할 수 있음을 현재 밝혀내었다. 용융시, 이들 충전제는 모세관 효과에 의해 완전히 미소균열을 충전시키고, 예를 들어 촉진제 염 및/또는 산화물을 임의로 함유하는 수성 γ -산화 알루미늄 분산액을 사용하는 도포 공정 동안 도포 공정에 역 영향을 끼치지 않으면서 미소균열 내에 남는다.

도포 공정이 완료되면 지지체를 건조시키고 사용한 충전제를 완전 연소시킨다. 본 발명에 따라 수행할 경우, 용융 및 연소가능한 수 불용성 충전제를 사용한 미소균열의 일시적 실링 공정은 최종 촉매의 내열충격성을 뚜렷하게 개선시킨다.

따라서, 본 발명은 불활성 세라믹 일체식 지지체, 지지체 위의 촉매 작용 촉진 금속 산화물의 필름 및 촉매 활성 성분으로서 필름에 분포된 귀금속 및/또는 비귀금속을 함유하는 내열충격성이 개선된 일체식 촉매의 제조방법에 관한 것이며, 이는 금속산화물 필름 및 촉매 활성 성분을 적용시키기 전에 수 불용성의 용융 및 연소가능한 유기 충전제를 이의 용점 이상의 온도에서 지지체내로 도입시키고, 이어서 지지체를 이의 용점 이하의 온도로 냉각시키며, 임의로 촉매 활성 성분을 함유하는 금속 산화물 필름을 분산 피복에 의해 적용시키고 건조시키고, 충전제를 500°C 이상의 온도에서 공기중 완전 연소시키고, 촉매활성 성분이 존재하지 않을 경우 촉매 활성 성분을 금속 산화물 필름에 자체 공지된 방법에 의해 적용시킴을 특징으로 한다. 본 발명에 따르는 방법은 실온에서 지지체를 충전제, 바람직하게는 80°C 이상의 용점을 갖는 파라핀 왁스의 수성 분산액으로 처리함으로써 충전제의 입자로 예비도포하고 이렇게 예비도포한 지지체를 건조시키고 이어서 충전제의 용점 이상으로 가열시킴을 특징으로 한다.

일반적으로 10 내지 90분, 바람직하게는 15 내지 60분의 기간이, 본 발명에 따르는 방법으로 조심스럽게 건조시킨후 충전제의 미세 입자로 예비도포한 지지체를 가열시키기에 충분하며, 온도는 바람직하게는 충전제의 용점 보다 30 내지 70°C 더 높다.

적용할 충전제를 유화제의 존재하에 승온에서 강한 전단력을 적용시켜 물에 유화시킨 후, 유화액을 실온으로 냉각시켜, 사용한 매우 미분된 고체 분산액으로 전환시키는 것이 유리하다.

용융 및 냉각단계이후, 충전제가 제공된 지지체를, 통상의 방법으로 임의로 촉진제를 함유하는 산화 알루미늄으로 도포하여 건조시킬 수 있고, 완전 연소된 충전제, 및 예를 들어 백금계 금속을 함유하는 원소 조성물과 같은 촉매 활성 성분을 후속적으로 적용시킬 수 있다. 그러나, 촉매 활성 성분은 이미 산화 알루미늄내에 존재할 수 있다. 블랭크 지지체와 본 발명에 따르는 실링공정처리된 지지체는 최종 도막의 접착성에서 차이가 없다.

동일한 제조 बै치로부터 46.5 셀/cm² 및 0.17mm의 벽 두께를 가진 93×76mm 크기의 일체식 코오디에라이트 지지체를 아래 실시예에서 사용한다.

[비교실시예 1]

충전제에 의해 예비처리되지 않은 3개의 지지체를,

- 72중량%의 Al₂O₃ (고체로서)
- 20중량%의 CeO₂ (염으로서)
- 5중량%의 ZrO₂ (염으로서) 및
- 3중량%의 Fe₂O₃ (염으로서)를 함유하는

수성 분산액으로 도포하고, 150°C에서 건조시켜 700°C에서 4시간 동안 가열한다.

수득된 산화 도막을 5:1 비율의 백금 및 로듐의 지지체 단위당 0.2g으로 함침시키고, 150°C에서 건조시켜 생성가스(5용적%의 H₂, 95용적%의 N₂)중 600°C에서 가열한다.

[비교실시예 2]

3개의 지지체를 5중량%의 모비올(Moviol) 수용액에 침지시키고, 과량의 용액을 취입시켜 제거하며, 이어서 지지체를 120°C로 가열된 기류중에서 1시간 동안 건조시킨다. 이어서 지지체를 실시예 1에서와 같은 분산액으로 도포한다. 수득된 산화 도막을 5:1 비율의 백금 및 로듐의 지지체 단위당 0.2g으로 함침시키고, 150°C에서 건조시키며, 생성가스(5용적%의 H₂, 95용적%의 N₂)중 600°C에서 가열한다.

[실시예 1]

3개의 지지체를, 약 125°C의 온도에서 가압하에 전단력이 형성되도록 교반하면서 유화제 라마시트(Lamacit[®]) APG로 제조된, 시판중인 1.5중량%의 직쇄 파라핀 왁스(용점 110°C)의 수성 유화액

으로부터 제조한 수성 분산액에 실온에서 침지시키고, 공기를 취입시키고 건조한 후, 지지체를 150℃로 가열된 기류중에서 1시간동안 처리한다. 이어서 지지체를 비교실시에 1에서와 같이 분산액으로 도포한다.

수득된 산화 도막을 5:1 비율의 백금 및 로듐의 지지체 단위당 0.2g으로 함침시키고, 150℃에서 건조시켜 생성가스(5용적%의 H₂, 95용적%의 N₂)중 600℃에서 가열한다.

[실시에 2]

비교실시에 1 및 2와 실시에 1에서 수득한 도막의 접착강도를, 6바아의 초과합하의 공기를 3분동안 도포된 지지체 단위를 통해 내뿜기 전과 후의 중량을 측량함으로써 측정한다. 평균, 아래 양의 도막이 상실되었다:

중량손실(g)

비교실시에 1	0.17
비교실시에 2	0.60
실시에 1	0.20

내열충격성의 측정은 750℃의 노에서 30분부터 시작한다. 노로부터 제거한 후, 분획을 실온에서 30분간 공기중에 정치시킨다. 이 사이클을 각각의 지지체 단위에 대해 3회 반복하며, 노 온도를 25℃씩 단계적으로 승온시킨다. 가시적인 균열이 나타나는 온도를 파손 온도로서 정의한다. 아래 표는 사용된 지지체의 평균 파손 온도를 나타낸다.

파손온도(℃)

비교실시에 1	750
비교실시에 2	775
실시에 1	825
블랭크 지지체	900

[실시에 3]

셀 밀도가 16 셀/cm²이고 셀 벽 두께가 0.5mm인 15×15×15cm 크기의 3개의 멀라이트 지지체를 본 발명에 따라 예비처리하거나 하지않고(후자의 경우는 실시에 1에 따름) 80중량%의 γ-Al₂O₃(고체로서), 17중량%의 CeO₂(질산염으로서) 및 3중량%의 ZrO₂(탄산염으로서)의 수성 분산액으로 도포하고, 150℃에서 건조시켜 600℃에서 4시간 동안 가열한다. 수득된 산화 도막을 5:1비율의 백금 및 로듐의 지지체 단위당 5.3g으로 함침시키고, 150℃에서 건조시켜 생성가스(5용적%의 H₂, 95용적%의 N₂)중 600℃에서 가열한다.

충전제를 사용한 예비처리를 실시에 1과 같이 다시 수행한다. 도막은 처리된 샘플과 미처리된 샘플간의 접착성에 있어 차이를 나타내지 않는다. 최종 촉매를 직접 380℃로 가열된 노중으로 도입시키고, 1시간 동안 정치시킨 후 제거하고 이어서 공기중에서 냉각시킨다. 지지체를 400g 해머를 사용하여 가볍게 두드려 균열에 대해 조사한다. 균열이 밖에서 보이지는 않지만 균열은 달가닥거리는 소리를 낸다.

모든 예비처리된 분획은 만족스럽다. 미처리된 분획중 둘은 보이지는 않지만 들을 수 있는 균열을 갖는다. 도포전 지지체의 성능은 해머 시험에서 만족스럽다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

지지체를 용점이 80℃ 이상인 파라핀 왁스를 포함하는 충전제의 수성분산액으로 처리하여 실온에서 충전제의 입자로 예비도포하고, 예비도포된 지지체를 건조시킨 다음, 충전제의 용점 이상으로 가열함을 특징으로 하여, 수 불용성의 융합 및 연소가능한 유기 충전제를 이의 용점 이상의 온도에서 금속 산화물 필름 및 촉매 활성 성분을 적용시키기 전에 지지체내로 도입시키고, 이어서 지지체를 이의 용점 이하로 냉각시킨 다음, 임의로 촉매 활성 성분을 함유하는 금속 산화물 필름을 분산 도포에 의해 적용시켜 건조시키고, 충전제를 500℃ 이상의 온도에서 공기 속에서 완전 연소시키며, 촉매 활성 성분이 이미 존재하지 않는 경우, 촉매 활성 성분을 금속 산화물 필름에 자체 공지된 방법에 의해 적용시키는, 불활성 세라믹 일체식 지지체, 지지체 위의 촉매작용 촉진 금속 산화물의 필름 및 촉매 활성 성분으로서 필름에 분포된 귀금속 및/또는 비금속을 함유하는, 내열충격성이 개선된 일체식 촉매의 제조방법.