



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0044362
(43) 공개일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) B01J 21/16 (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) F01N 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 37/0215 (2013.01)
B01D 53/9418 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0125004
(22) 출원일자 2018년10월19일
심사청구일자 2018년10월19일

(71) 출원인
희성촉매 주식회사
경기도 시흥시 소망공원로 91, 시화공단 1 다 50
7호(정왕동)

(72) 발명자
박정제
경기도 시흥시 배곧3로 27-8, 814동 1104호 (정왕
동, 시흥배곧신도시 호반베르디움센트럴파크)

전준홍
경기도 시흥시 새재로 3,1동 1502호 (장현동, 유
호N PLUS빌 II(주상복합아파트))

김은석
경기도 안산시 상록구 광덕4로 460, 504동 501호
(사동, 푸른마을주공5단지아파트)

(74) 대리인
한인열

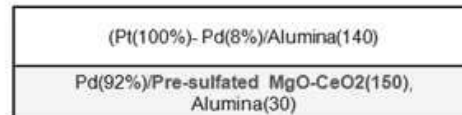
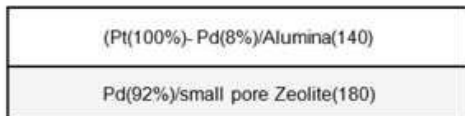
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **내황성 냉간 시동 촉매**

(57) 요약

본 발명은 내황성 냉간 시동 촉매 및 내연기관 배기 시스템에서의 용도에 관한 것으로, 냉간 시동 구간에서 NO_x를 흡착하고 흡착된 NO_x를 작동 온도에서 방출하는 냉간 시동 촉매로서, 냉간 시동 촉매는 (1) 귀금속 및 황산화 혼합 산화물로 구성되는 귀금속 촉매; 및 (2) 하나 또는 그 이상의 백금족 금속 및 하나 또는 그 이상의 무기 산화물 지지체를 포함하는 지지된 백금족 금속 촉매를 포함하되, 상기 황산화 혼합 산화물은 산화마그네슘 및 세리아의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 21/10 (2013.01)

B01J 21/16 (2013.01)

B01J 23/10 (2013.01)

B01J 23/42 (2013.01)

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 37/0207 (2013.01)

F01N 3/2066 (2013.01)

B01D 2255/1023 (2013.01)

B01D 2258/012 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

냉간 시동 구간에서 NO_x를 흡착하고 흡착된 NO_x를 작동 온도에서 방출하는 냉간 시동 촉매로서, 상기 냉간 시동 촉매는 (1) 귀금속 및 황산화 혼합 산화물로 구성되는 귀금속 촉매; 및 (2) 하나 또는 그 이상의 백금족 금속 및 하나 또는 그 이상의 무기 산화물 지지체를 포함하는 지지된 백금족 금속 촉매를 포함하되, 상기 황산화 혼합 산화물은 산화마그네슘 및 세리아의 혼합물인, 냉간 시동 촉매.

청구항 2

제 1항에 있어서, 귀금속은 팔라듐인 것을 특징으로 하는 냉간 시동 촉매.

청구항 3

제 1항 내지 제 2항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 또는 그 이상의 백금족 금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 및 그것들의 혼합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 냉간 시동 촉매.

청구항 4

제 1항 내지 제 2항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 또는 그 이상의 무기 산화물 담체는 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아, 니오비아, 탄탈륨 산화물, 몰리브덴 산화물, 텅스텐 산화물 및 그것들의 혼합 산화물 또는 복합 산화물로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 냉간 시동 촉매.

청구항 5

제 1항 내지 제 2항 중 어느 한 항의 냉간 시동 촉매를 포함하는 내연기관용 배기 시스템.

청구항 6

내연기관으로부터의 배기가스를 처리하는 방법으로서, NO_x를 제 1항 내지 제 2항 중 어느 한 항의 냉간 시동 촉매 상에 냉간 시동 온도에서 흡착시키는 단계, 냉간 시동 촉매로부터의 NO_x를 작동 온도에서 변환시키고 열적으로 탈착시키는 단계, 및 탈착된 NO_x를 냉간 시동 촉매 자체 또는 하류에 있는 촉매 성분상에서 촉매적으로 제거하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 냉간 시동 촉매의 하류에 있는 촉매 성분은 SCR 촉매, 미립자 필터, SCR 필터, NO_x 흡착제 촉매, 삼원 촉매, 산화 촉매 및 그것들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 내황성 냉간 시동 촉매 및 내연기관 배기 시스템에서의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 내연기관은 질소 산화물 (NO_x), 일산화탄소 및 미연소 탄화수소를 포함하여, 다양한 오염물질을 함유하는 배기가스를 유발한다. 오염물질을 감소 내지 제거하는 다양한 촉매시스템이 적용되지만, 이는 촉매시스템이 200℃ 이상의 작동 온도에 도달하는 경우이고, 통상 냉간 시동 구간이라 칭하는 작동 온도 아래에서는 제거 효율은 낮아진다.

[0003] 냉간 시동 촉매로서 종래 Pd/OSC 물질이 알려져 있고 전형적으로 OSC 물질은 알루미늄, 실리카, 세리아, 지르코니아, 티타니아 또는 이들 혼합 산화물과 같은 무기 산화물로 구성되나, 이러한 물질 특히 세리아는 황 성분에 취약하다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서 냉간 시동 구간에서 배출된 오염물질을 저장하면서도 황 피독에 대한 강한 저항성을 가지는 촉매 물질에 대한 연구가 요청된다. 본 발명자들은 내연기관의 배기가스 정화를 위한 새로운 냉간 시동 촉매를 개발하였다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 냉간 시동 구간에서 NO_x를 흡착하고 흡착된 NO_x를 작동 온도에서 방출하기에 효과적인 내황성 냉간 시동 촉매에 관한 것이다.

[0006] 본 발명에 의하면, 내황성 냉간 시동 촉매는, 1) 산화마그네슘 및 세리아의 황산화 (sulphated) 혼합 산화물에 분산되는 귀금속 촉매 및 2) 무기산화물에 지지되는 백금족 촉매를 포함한다.

[0007] 상기 귀금속 촉매는 실질적으로 귀금속 및 황산화 혼합 산화물로 구성된다. 상기 백금족 촉매는 하나 또는 그 이상의 백금족 금속 및 하나 또는 그 이상의 무기 산화물 지지체를 포함한다. 본 발명은 또한 상기 냉간 시동 촉매를 사용하여 내연기관으로부터 특히 황 함유 배기가스를 처리하는 방법을 포함한다.

발명의 효과

[0008] 냉간 시동 촉매는 효과적으로 냉간 시동 기간 중에 향상된 NO_x 저장 성능, 내황성, 향상된 CO 산화를 통해 오염 물질을 처리한다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 세리아 지지체의 황 피독성을 설명하는 도면이다.
- 도 2는 기체에 적응되는 비교 촉매 1 및 본원 촉매를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은 비교 촉매 2와 본원 촉매의 NO_x 흡착 정도를 비교한 것이다.
- 도 4는 촉매의 CO 전환 성능을 보이는 도면이다.
- 도 5는 촉매의 NO_x 흡착 성능을 보이는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 냉간 시동 촉매로서 Pd/세리아 물질이 사용되나, 세리아는 NO_x 저장 성능에 있어서는 우수하지만, 황 성분에 취약하다. 도 1을 참고하면, 지지체인 세리아가 배기가스 등에 함유된 유황 등으로 피독되면 NO_x 흡장력이 급격히 감소될 뿐 아니라, 재생에 따른 탈황 이후에도 성능이 회복되지 않는다는 것을 알 수 있다. 상기 도면에서 HTA는 800℃/25h 조건에서의 Hydro thermal aging (수열 처리 노화)를 의미하고, 시험 조건은 2.5g/L SO₂ 노출 피독 및 탈황 처리는 700℃/30분 수행된다.

[0011] 본 발명은 귀금속인 Pd의 분산 지지체로서 종래 세리아 물질 대신 황산화 처리된 산화물을 적용하되, 산화물로는 산화마그네슘 및 산화세륨을 적용하고, 이와 함께 백금족 촉매를 부가함으로써 냉간 시동 구간에서 NO_x 저장 성능이 개선되고 내황성이 향상되는 촉매에 관한 것이다.

[0012] 즉, 본 발명의 냉간 시동 촉매는 귀금속 촉매와 백금족 촉매를 포함하며, 냉간 시동 촉매는 약 200℃이하의 저온에서 NO_x를 흡착하고 그 흡착된 NO_x를 저온보다 높은 엔진 작동 온도에서 방출하기에 효과적이다. 상기 귀금속은 바람직하게 팔라듐, 백금, 로듐, 금, 은, 이리듐, 루테튬, 오스뮴 또는 그것들의 혼합물이고; 보다 바람직하게 팔라듐, 백금, 로듐 또는 그것들의 혼합물이다. 팔라듐이 특히 바람직하다.

[0013] 황산화 처리된 산화물이란 예비적으로 황산화 처리된 산화마그네슘 및 산화세륨의 혼합물을 의미하고, 여기에 귀금속이 0.1 내지 2 중량% 함량으로 분산된다. 본원에서 분산 지지체는 귀금속 촉매에서 적용되는 지지체를 지

칭하는 것으로, 백금족 촉매에 적용되는 지지체와 구별된다. 혼합 산화물은 중량 기준으로 산화마그네슘 30~70% 및 세리아 70~30%로 구성될 수 있다. 상기 예비적으로 황산화 처리된 산화마그네슘 및 산화세륨의 혼합물은, 먼저 MgO 및 CeO₂ 분산 지지체를 질산암모늄 함유 수용액에 침투시키고 이어 황산염 용액에 침투한 후, 얻어진 예비-황산화 처리된 혼합 산화물을 귀금속 예컨대 Pd 수용액 (예컨대 팔라듐 니트레이트)에 침투하고, 이를 소성함으로써 수득될 수 있다. 상기 귀금속 촉매는 이외 어떠한 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 귀금속은 어떠한 공지된 방법에 의해 지지체에 분산된 귀금속 촉매를 형성하기 위해 황산화 혼합 산화물에 첨가될 수 있는데, 이때 첨가 방식은 특정될 필요는 없다. 예를 들어 귀금속 화합물은 혼합 산화물에서 침지, 흡착, 습식 함침, 침전 등에 의해 분산 지지될 수 있다.

- [0014] 백금족 금속 촉매는 하나 또는 그 이상의 백금족 금속 (PGM) 및 하나 또는 그 이상의 무기 산화물 지지체를 포함한다. PGM은 백금, 팔라듐, 로듐, 이리듐 또는 그것들의 조합물일 수 있고, 가장 바람직하게 백금 및/또는 팔라듐일 수 있다. 무기 산화물 지지체는 담체라고도 칭하며 바람직하게 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 세리아, 니오비아, 산화 티타늄, 산화 몰리브덴, 산화 텅스텐, 또는 그것들의 어떠한 둘 또는 그 이상의 혼합 산화물 또는 복합 산화물, 예컨대 실리카-알루미나, 세리아-지르코니아 또는 알루미나-세리아-지르코니아이다. 알루미나와 세리아가 특히 바람직하다.
- [0015] 백금족 금속 촉매는 어떠한 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 바람직하게, 하나 또는 그 이상의 백금족 금속은 지지된 PGM 촉매를 형성하기 위하여 어떠한 공지된 방법에 의해 하나 또는 그 이상의 무기 산화물 상에 로딩되고, 이때 첨가 방식은 특히 중요한 것으로 여겨지지 않는다. 예를 들어, 백금 화합물 (예컨대 백금 니트레이트)은 침지, 흡착, 습식 함침, 침전 등에 의해 무기 산화물 상에 지지될 수 있다. 예컨대 철, 망간, 코발트 및 바륨과 같은 다른 금속들 또한 백금족 촉매에 첨가될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 냉간 시동 촉매는 선행기술에서 잘 알려져 있는 공정들에 의해 제조될 수 있다. 귀금속 촉매 및 백금족 금속 촉매는 물리적으로 혼합되어 냉간 시동 촉매가 제조될 수 있다. 바람직하게, 냉간 시동 촉매는 관통형 기재 또는 필터형 기재 상에 코팅되며, 바람직하게 냉간 시동 촉매 시스템을 제조하기 위해 위시코트 과정을 사용하여 관통형 또는 필터형 기재 상에 침착된다. 기재는 통상 코오디에라이트이나, 이에 국한되지 않고, 또한 당업자에게 명백한 위시코트 과정을 적용한 냉간 시동 촉매 제조 공정에 대한 설명 역시 생략된다.
- [0017] 본 발명은 또한 내연기관으로부터의 배기가스를 처리하기 위한 방법을 제공하며, 이에 의하면 NO_x를 냉간 시동 촉매 상에 냉간 시동 온도에서 흡착시키는 단계, 냉간 시동 촉매로부터의 NO_x를 냉간 시동 온도보다 높은 온도에서 열적으로 탈착시키는 단계, 및 탈착된 NO_x를 냉간 시동 촉매의 하류에 있는 촉매 성분상에서 촉매적으로 제거하는 단계를 포함한다. 이때 냉간 시동 촉매의 하류에 있는 촉매 성분은 SCR 촉매, 미립자 필터, SCR 필터, NO_x 흡착제 촉매, 삼원 촉매, 산화 촉매 또는 그것들의 조합일 수 있다.
- [0018] 다음의 실시예는 본원 발명을 예시한 것이고, 당업자들은 다양한 구현예들을 인식할 수 있을 것이다.
- [0019] 실시예: 촉매의 제조
- [0020] 비교 촉매 1: Pd/베타 제올라이트 + Pt/Al₂O₃
- [0021] 베타 제올라이트 및 실리카 결합제를 첨가하여 수성 슬러리를 형성한다. 그 슬러리를 관통형 코오디에라이트 기재 상에 코팅하여 기재를 건조시킨 다음, 소성하고, 수성 Pd 니트레이트 용액의 침지에 의해 팔라듐을 제올라이트-코팅된 기재에 첨가하여 Pd 로딩을 이루고, Pd/제올라이트-코팅된 기재를 건조시킨 후, 소성한다.
- [0022] 백금 니트레이트를 알루미나 입자 (직경이 10 마이크론 미만인 평균 입자 크기로 분쇄함)의 수성 슬러리에 첨가하여 Pt/알루미나 촉매 슬러리를 형성한다. 그런 다음 그 Pt/알루미나 촉매 슬러리를 Pd/제올라이트-코팅된 기재 상에 코팅하여 Pt 로딩을 이루고, 최종 코팅된 기재를 건조시킨 후 가열함에 의해 소성하여 비교 촉매 (Pd 성분은 72g/L이고, 2Pt/3Pd 비율)를 제조한다.
- [0023] 비교 촉매 2: Pd/비-황산화 혼합 산화물 + Pt/Al₂O₃
- [0024] 하기 본원 촉매와 동일하게 실시하되, MgO+CeO₂의 혼합 산화물에는 사전-황산화 처리가 되지 않았다.
- [0025] 본원 촉매: Pd/황산화 혼합 산화물 + Pt/Al₂O₃
- [0026] 먼저 황산화 혼합 산화물을 제조한다. MgO (50 wt%) 및 CeO₂ (50 wt%)의 지지체를 질산암모늄 (90 umol) 함유

수용액에 함침시키고, 교반, 건조 및 소성한다 (300℃/2hr). 이어 황산암모니아 (90 umol) 용액에 함침한 후, 교반, 건조, 소성한다 (600℃/2hr). 얻어진 예비-황산화 처리된 혼합 산화물을 팔라듐 니트레이트에 함침하고, 건조, 소성하여 사전-황산화 혼합 산화물을 수득하였다. 상기 산화마그네슘 및 세리아의 혼합비율은 일 성분이 30~70 중량%로 혼합될 수 있고, 유사한 실험 결과를 보였다. 이를 통상의 방법으로 슬러리로 제작하고, 코오디 어라이트 기재 상에 코팅한 후 기재를 건조, 소성하여, Pd/ 황산화 혼합 산화물-코팅된 기재를 얻는다. 이어 비 교 촉매에서와 동일하게 Pt/알루미나 촉매 슬러리를 Pd/ 황산화 혼합 산화물-코팅된 기재에 코팅하여 Pt 로딩을 이루고, 최종 코팅된 기재를 건조, 소성하여 본원 촉매 (Pd 성분은 72g/L이고, 2Pt/3Pd 비율)를 제조한다.

[0027] 도 2는 기재에 적층되는 비교 촉매 1 및 본원 촉매를 개략적으로 도시한 것이다. 괄호 내의 수치는 g/L 단위의 드라이 게인 (gain)이고, 본원 촉매에서 황산화 혼합 산화물 외에 단순 비교를 위하여 정량적으로 알루미나를 더욱 부가하였다. 한편, 비교촉매 1 및 본원촉매는 동일하게 상층에 하층 팔라듐 일부 (8%)가 포함된다. Pd 성분은 72g/L이고, 2Pt/3Pd 비율로 촉매를 구성하였다.

[0028] 도 3은 비교 촉매 2와 본원 촉매의 NOx 흡착 정도를 비교한 것이다. 도 3에 따르면, 사전-황산화 혼합 산화물의 경우에는 황 피독 후에도 NOx 흡착 정도가 약 85%로 유지되고, 재생된 후에는 성능은 100%로 회복되지만, 사전-황산화하지 않은 혼합 산화물의 경우에는 황 피독 후에는 NOx 흡착 정도가 약 57%로 감소되고, 재생된 후에도 성능은 단지 59%로 회복되었다. 따라서 내황성이 크게 향상된 것을 확인하였다.

[0029] 실험예: 시험 과정

[0030] 비교 촉매 1 및 본원 촉매를 상기 열수 조건으로 노화시키고, 반응기에서 공급 가스 스트림 THC: 1,200ppm, CO: 1,800ppm, NOx: 150ppm, 13%O2, 5%H2O, N2 balance, SV: 50,000h-1 조건에서 CO 전환 성능을 시험한다. 결과를 도 4에 제시하고, 놀랍게도 본원 촉매는 비교 촉매 대비 CO LOT50 성능이 개선되었다.

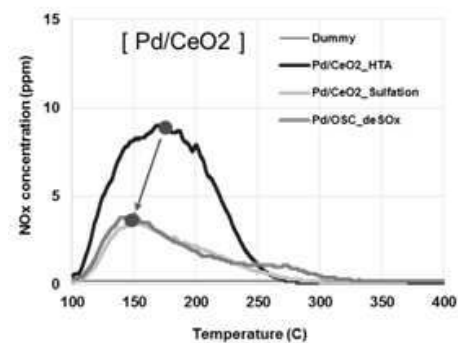
[0031] NO 흡착 조건 NO 400 ppm w/ 20min @ 100℃ 정상 상태에서 시험한 결과는 도 5에 도시한다. 이에 의하면, NOx 흡착 능력은 제올라이트 비교 촉매와 유사하다는 것을 보인다.

[0032] 본 발명의 냉간 시동 촉매 시스템은 (1) 황 성분에 대한 높은 내구성을 가지면서 저온 NOx 흡착 성능이 개선되 고; (2) 향상된 CO 산화 활성을 포함하여, 다수의 기능을 수행한다.

부호의 설명

도면

도면1

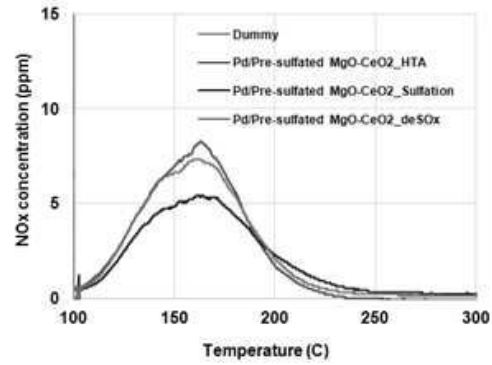
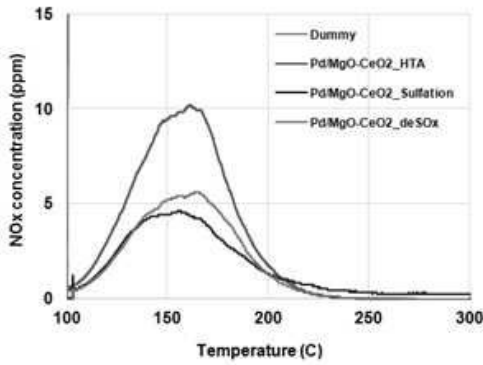


도면2

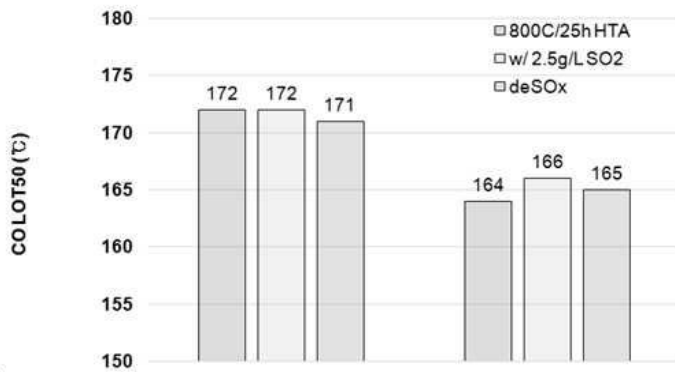
(Pt(100%)-Pd(8%)/Alumina(140))
Pd(92%)/small pore Zeolite(180)

(Pt(100%)-Pd(8%)/Alumina(140))
Pd(92%)/Pre-sulfated MgO-CeO2(150), Alumina(30)

도면3



도면4



도면5

