



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월15일

(11) 등록번호 10-1553425

(24) 등록일자 2015년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

F01N 3/20 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 23/52 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7025006

(22) 출원일자(국제) 2009년05월08일

심사청구일자 2014년03월13일

(85) 번역문제출일자 2010년11월08일

(65) 공개번호 10-2011-0010720

(43) 공개일자 2011년02월07일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2009/050485

(87) 국제공개번호 WO 2009/136206

국제공개일자 2009년11월12일

(30) 우선권주장

0808427.9 2008년05월09일 영국(GB)

0809233.0 2008년05월21일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP08103656 A

JP10216518 A

EP01721665 A1

(73) 특허권자

존슨 맷제이 퍼블릭 리미티드 컴파니
영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5티에이치 플로어

(72) 발명자

피셔, 자넷, 매리

영국 알지31 7와이엑스 버크샤이어 리딩 칼콧 티
더반 그로브 14

굿윈, 존, 벤자민

영국 에스지8 5엘와이 헥트포드샤이어 로이스톤
브레이번 워크 33

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 김영

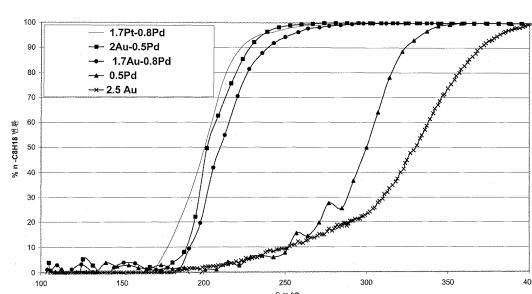
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 지항재

(54) 발명의 명칭 PD-A U-합금 촉매를 포함하는 린번 내부 연소 엔진용 배기 시스템

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 촉매적 후처리 성분 (18, 20, 22)을 포함하는 배기 시스템 (14) 및 린번 내부 연소 엔진 (12)을 포함하는 장치 (10)에 관한 것이며, 이때 하나 이상의 촉매적 후처리 성분은 금속 산화물 지지체 상의 팔라듐 및 금으로 구성된 합금을 포함하는 촉매 조성물을 포함한다.

대 표 도

(72) 발명자

하인드, 피터, 크리스토퍼

영국 오엑스44 7와이에프 옥스포드사이어 챔그로브
프렌치 로렌스 웨이 44

라즈, 아그네스, 수간야

영국 알지4 5비에프 버크샤이어 리딩 카버샵 클론
멜 클로스 27

라자람, 라즈, 라오

영국 에스엘3 7피에이치 버킹햄사이어 슬로우 버클
랜드 애비뉴 34

쇼필드, 엠마, 루쓰

영국 알지4 5엘지 버크샤이어 리딩 카버샵 루스콤
베 클로스 8

라로즈, 실비, 쟤실

벨기에 베-4860 빼빵스떼 신해드 7

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 촉매적 후처리 성분을 포함하는 배기 시스템 및 린번 내부 연소 엔진을 포함하며, 상기 하나 이상의 촉매적 후처리 성분은

제1 금속 산화물 지지체 및 제1 금속 산화물 지지체 상의 팔라듐(Pd) 및 금(Au)으로 구성된 합금을 포함하는 제1 촉매 층;

제1 촉매 층 아래에 배치되고, 제2 금속 산화물 지지체 및 제2 금속 산화물 지지체 상의 백금을 포함하는 제2 촉매 층

을 포함하는 촉매 조성물을 포함하고,

촉매 조성물 내 Au:Pd 원자비가 9:1 내지 1:9인 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매 조성물 내 Au:Pd 원자비가 5:1 내지 1:5인 장치.

청구항 3

제2항에 있어서, 촉매 조성물 내 Au:Pd 원자비가 2:1 내지 1:2인 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매 조성물 내 존재하는 귀금속의 중량%가 0.5 내지 10.0인 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 촉매 조성물 내 존재하는 귀금속의 중량%가 1.0 내지 5.0인 장치.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제2 촉매 층이 팔라듐을 더 포함하는 것인 장치.

청구항 7

제6항에 있어서, 제1 촉매 층 및 제2 촉매 층이 제올라이트를 더 포함하는 것인 장치.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 촉매적 후처리 성분 중 적어도 하나가 산화 촉매, 희박 NO_x 촉매 또는 NO_x 흡수제를 포함하는 것인 장치.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 촉매적 후처리 성분이 필터 기재 모노리쓰 또는 유통형 기재 모노리쓰를 포함하는 것인 장치.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 압축 점화(디젤) 또는 린번(lean burn) 가솔린 엔진과 같은 린번 내부 연소 엔진, 및 하나 이상의 촉매적 후처리 성분을 포함하는 배기 시스템을 포함하는 장치에 관한 것이다. 그러한 장치는 차량과 같은 이동 분야, 또는 전력 생성 장치와 같은 고정 분야에 사용될 수 있다.

배경 기술

[0002] 백금(Pt)과 팔라듐(Pd) 모두를 포함하는 촉매적 후처리 성분으로 린번 내부 연소 엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 방법이 알려져 있다. 예를 들어 WO 2004/025096을 참조한다.

[0003] Au/CeO₂와 같이 공동-침전된 귀금속 입자 및 금속 산화물 입자를 포함하는 촉매를 사용하여 배기 가스 내 일산화 탄소(CO)를 화학량론적 배기 가스로부터 (린번 배기 가스와는 달리) 이산화탄소(CO₂)로 산화시키는 것이 제안되어왔다 (EP 602865 참조).

[0004] 게다가, 다수의 금속 산화물 층을 포함하는 층상 금속 산화물 촉매를 이용하여 담배와 같은 흡연 장치로부터 배출된 CO를 CO₂로 촉매적으로 변환하는 것이 제안되어왔으며, 외부 층은 금, 은, 백금, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 오스뮴 또는 이리듐과 같은 하나 이상의 귀금속 또는 그들의 혼합물을 포함할 수 있다 (EP 0499402 참조).

[0005] US 4,048,096은 비닐 에스테르의 제조를 위한 촉매 지지체 위에 중착된 팔라듐-금 합금의 용도를 개시한다.

[0006] GB2444125A는 제1 지지 촉매 및 제2 지지 촉매를 포함하는 엔진 배기 촉매를 개시한다. 제1 지지 촉매는 백금 촉매, 백금-팔라듐 촉매 또는 비스무트로 촉진된 백금 촉매일 수 있다. 제2 지지 촉매는 팔라듐 및 금 종류를 포함한다. 제1 및 제2 지지 촉매는 다른 층, 영역 또는 기재 모노리쓰 위에 코팅된다. 일 배열에서, 제2 지지 촉매를 포함하는 내부 층이 버퍼 층에 의해 제1 지지 촉매를 포함하는 외부 층과 분리된다. 상기 문현은 Pd-Au 합금은 언급하지 않는다. 게다가, 덜 활성인 Pt-Pd-Au 3원 합금의 형성을 피해야 하며, 따라서 Pt를 Pd-Au로부터 분리시키기 위해 버퍼 층을 사용한다고 설명한다.

[0007] WO 2008/088649는 지지 백금-기재 촉매, 및 지지 팔라듐-금 촉매를 포함하는 배출 제어 촉매를 개시한다. 두 촉매는 다른 층, 영역 또는 기재 모노리쓰 위에 코팅되어 Pt-기재 촉매가 팔라듐-금 촉매 전에 배기 스트림과 만나게 된다. GB2444125A와 유사하게, 상기 문현은 Pd-Au 합금을 언급하지 않으나, 3원 Pt-Pd-Au 합금을 피해야 한다고 설명한다.

[0008] 유로(Euro) IV, V 및 VI를 포함하여, 현재의 그리고 미래의 전 세계적 배출 기준을 효과적이고 비용 효율적인 방식으로 만족시키기 위한 린번 배기 가스의 처리에는 많은 어려움이 존재한다. 후자와 관련하여, 백금의 가격이 현재 트로이 온스 당 미화 \$2000을 초과한다는 것이 인정될 것이다. 상당수의 특정 어려움들은 연소되지 않은 탄화수소 연료를 CO₂ 및 물로 산화시킴으로써 "배기관(tailpipe)" 탄화수소에 대한 배출 기준을 만족시키는 것을 포함하고; 연료에 존재하는 황의 양을 감소시키기 위한 전 세계적인 움직임이 존재함에도 불구하고 (미국에서 입수 가능한 초 저 황 디젤 (ultra low sulphur diesel, ULSD)은 최대 15 ppm의 황을 함유하고, 50 ppm의 황을 함유하는 디젤은 현재 유럽에서 2009년 1월부터 10 ppm으로 낮추어지도록 요구됨), 특히 공고된 진단-기초 법안이 도입되었으므로 후처리 촉매의 황 유독성(poisoning)은 쟁점으로 남아있다.

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0009] 백금과 함께 팔라듐을 사용하는 것은 촉매적 후처리 성분의 비용을 감소시켜 왔지만, 디젤 산화 촉매 내 팔라듐

의 사용은 백금에 비해 매우 산화적인 (희박 (lean)) 조건 하에서의 비교적 낮은 반응성 때문에 어느 정도 제한된다. 높은 이온화 전위 및 낮은 산화물 안정성을 가진 백금과는 달리, 팔라듐은 대부분 CO 및 탄화수소 (알켄 및 장쇄 알칸)의 산화에 대해 낮은 고유 활성(specific activity)을 갖는 산화물로 존재한다. 게다가, 배기 가스 내 존재하는 일산화 질소의 산화로부터 이산화질소 내 포집된 미립자 물질을 연소시키는 것에 의한 팔터의 수동적 재생이 요망되지만 (EP 0341832에 개시된 방법을 따름), 팔라듐은 예를 들어 디젤과 같이 전형적인 린번 배기의 높은 O₂ 농도 조건 하에서 NO 산화에 대해 낮은 고유 활성을 갖는다.

[0010] 팔라듐은 또한 이산화황(SO₂)과 쉽게 반응하여 안정한 슬레이트를 형성할 수 있는 것으로 알려져 있다. 희박 환경에서의 팔라듐 슬레이트의 분해는 700°C 초과의 온도, 또는 풍부한 배기 가스 내 더 낮은 온도 (예를 들어, 500°C)를 요하나, 풍부한 환경을 만들기 위한 연료 불이익이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0011] 이에, 발명자들은 차량에서 사용되는 것과 같은 린번 내부 연소 엔진으로부터 배기 가스를 처리하는 데에 적합한 촉매적 후처리 성분을 고안하였으며, 상기 촉매적 후처리 성분은 팔라듐 단일 산화 촉매에 의해 향상된 탄화수소 및 산화질소 반응성, 및 황 허용성을 갖는다.

[0012] 따라서, 본 발명은 하나 이상의 촉매적 후처리 성분을 포함하는 배기 시스템 및 린번 내부 연소 엔진을 포함하는 장치를 제공하며, 하나 이상의 촉매적 후처리 성분은 금속 산화물 지지체 상의 팔라듐과 금으로 구성된 합금을 포함하는 촉매 조성물을 포함한다. 비합금 Au 또는 Pd (Pd0로서) 또한 존재할 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0013] 어느 이론에 의해서도 구속됨 없이, 발명자들은 팔라듐과 금을 합금하는 것은 팔라듐의 금속적인 특성 및 반응성을 증가시킨다고 믿는다. 발명자들은 특히 C₃H₆, n-C₈H₁₈ 및 NO의 산화에 대한 팔라듐 반응성은 Au와 혼합시킴으로써 상당히 향상될 수 있다는 것을 발견하였다.

[0014] 촉매 조성물 내 Au:Pd의 원자비는 9:1 내지 1:9, 예를 들어 5:1 내지 1:5 또는 2:1 내지 1:2일 수 있다. 2:1 내지 1:2, 특히 2:1 내지 1:1의 원자비가 더 넓은 범위의 비율에 의해 더욱 바람직한 Pd 및 Au 모두의 합금의 양 증가를 초래할 것 같다고 기대되는 것이 수반된 실시예들로부터 이해될 것이다. 발명자들은 또한 Au의 증가는 Au-Pd의 NO 산화 활성을 향상시킨다는 것을 발견하였다.

[0015] 실시예에서, 촉매 조성물 내 존재하는 귀금속의 중량%는 0.5 내지 10.0, 예를 들어 1.0 내지 5.0이다.

[0016] 본 발명의 가장 넓은 양상에 따른 촉매 조성물은 고온에서 쉽게 재생될 수 있음도 불구하고 공급 가스 내 이산화황에 노출되면 활성을 잃는다는 것이 인정된다. 그러한 쟁점을 해소하기 위한 시도로, Pt가 팔라듐에 비해 비교적 황 허용성이 높고, 촉매 조성물 내 백금의 존재는 촉매를 전체적으로 보다 저온에서 더 효과적으로 황 재생될 수 있게 할 수 있으므로, 발명자들은 촉매 조성물 내에 팔라듐 및 금에 추가하여 백금을 포함시키는 것을 고려하였다. 그러나, 예비 결과 (비교예 1 및 2 참조)는 Pt, Pd 및 Au가 동일한 금속 산화물 지지체 상에 결합된 (이때 Pt-Pd-Au는 3원 금속 합금으로 존재할 수도 있고 아닐 수도 있음) 그리고 비교적 높은 Pt 함량을 함유하는 슬레이트화 촉매는 일부 Pt가 Au로 대체된 유사한 슬레이트화 촉매에 비해 더 낮은 HC 및 CO 산화 점멸 온도(oxidation light off temperature)를 갖지만, Pt-Pd-Au/금속 산화물 지지체 촉매 내 더 높은 양의 Pt를 포함하는 비용에 의해 Pt를 포함하는 것은 (예를 들어, 슬레이트화 2Pt:1Pd의 활성에 대한) 어떠한 상당한 이점이 있는 것 같지 않다는 것을 나타낸다. 그럼에도 불구하고, 발명자들은 본 명세서에서 하기 개시된 것과 같은 배열로, 예를 들어 2Pt:1Pd (중량%)까지, 임의의 Pd와 함께 Pt를 포함하는 것은 관련된 Pd-Au 합금 성분의 슬레이트화를 줄이거나 억제할 수 있다고 믿는다. 게다가, 촉매 조성물의 Pd-Au 합금 성분과 Pt (및 임의의 Pd)를 결합시키지 않음으로써, 발명자들은 Pt는 그 중에서도 뛰어난 탄화수소 및 CO 산화 활성을 유지할 수 있다고 믿는다.

[0017] 이러한 점에서, 일 실시예에 따르면, 촉매 조성물은 제1 금속 산화물 지지체 상의 팔라듐과 금 합금으로부터 분리되고 구별된 제2 금속 산화물 지지체 상에 위치한 백금을 포함한다. 바람직하게는, 백금은 또한 팔라듐과 결합하여 백금의 소결 저항성을 향상시킨다. 일 실시예에서, 금과 팔라듐 합금은 제1 금속 산화물 지지체 상에 있고 백금 (및 임의의 팔라듐)은 제2 금속 산화물 지지체 상에 있으며 양쪽 모두 동일한 워시코트 층에 배치된다. 또 다른 실시예에서, 제2 금속 산화물 지지체 상의 백금 (및 임의의 팔라듐)은 제1 금속 산화물 지지체 상의 금과 팔라듐 합금을 포함하는 영역의 기재 모노리쓰 영역에 위치한다. 또 다른 실시예에서, 제2 금속 산화물 지지체 상의 백금 (및 임의의 팔라듐)은 제1 금속 산화물 지지체 상의 팔라듐과 금 합금을 포함하는

상층의 아래 층에 배치된다.

발명의 효과

[0018] 상층 내 Pd:Au 합금과 하층 내 Pt:Pd 배열이 특히 (반드시 그렇지는 않지만) 유리하며, 이때 제올라이트 성분은 적어도 하기 두 가지의 중요한 이유 때문에 양 층에 모두 포함된다. 첫 번째로, 발명자들은 상기 배열이 놀랍게도 탄화수소 (HC) 및 일산화탄소 (CO) 산화에서 Pd:Au가 하층에 있는 역 배열에 비해 더욱 활성적이라는 것을 발견하였다 (결과는 나타내지 않음). 이는 상층이 HC가 하층으로 확산되는 것을 저해하므로, 상층에 위치한 HC 산화 촉매 (Pt:Pd)가 많을수록 CO 및 HC 산화 전체에 대해 더욱 활성적일 것임이 기대될 수 있으므로 놀라운 것이다.

[0019] 어떠한 이론에 의해 구속됨 없이, 이러한 관찰에 대한 두 가지의 가능한 이유는 다음과 같다: (i) 과량의 O₂ 조건에서 Pt 또는 Pt:Pd 촉매에 의한 HC 및 CO의 산화가 CO에 의해 확연히 저해된다. 따라서 가스 스트림으로부터 CO를 제거시켜 Pt 또는 Pt:Pd 촉매의 성능을 향상시키는 것이 가능하다. Pd:Au 합금 촉매는 높은 CO 농도에서 비교적 높은 활성을 가지고, 따라서 Pd:Au 합금 상층은 Pt-함유 하층과 접촉 전 가스 스트림으로부터 CO를 제거시 더욱 효과적이다; 그리고 (ii) CO 산화는 발열 반응이고 상층에서 발생하는 에너지가 Au:Pd 합금 및 Pt-함유 층 양쪽 모두에서 HC 산화를 촉진시킨다. Pt-함유 촉매가 상층에 있는 역 배열은 Au:Pd 합금 촉매의 CO 산화에 대한 더 높은 활성 때문에 직접적으로 유리하지는 않다.

[0020] 두 번째로, Pd:Au 합금 상층; Pt 또는 PtPd 하층의 배열은 더 적은 공정을 요하고, 따라서 제조하기까지 덜 에너지 집약적이다. 예를 들어, Pt:Pd 촉매는 적절한 금속염 및 금속 산화물 지지체를 포함하는 워시코트를 기재 모노리쓰 위로 코팅하고, 건조시키고 그 뒤 코팅된 부분을 소성시키고 그 뒤 Pd:Au 합금 워시코트 상층과 함께 Pt:Pd 하층을 워시코팅하여 Pd:Au 합금이 워시코트 내 적절한 금속 산화물 지지체 위에 미리 고정되도록 하여 제조할 수 있다. Pd:Au 합금은 당업자들이 이해하는 바와 같이, 정확한 양의 금 성분이 금속 산화물 지지체 위로 증착되는 화학적 성질 때문에 미리 고정된다.

[0021] 그러나, 역 배열은 미리 고정된 Pd:Au 합금 성분이 첫 번째로 지지체 위에 코팅되나, Pt 염이 Pd:Au 합금 촉매와 접촉하는 것을 방지하고, 따라서 촉매 전체의 HC 산화 활성을 감소시키므로, Pt:Pd 성분은 또한 별도의 단계에서 금속 산화물 지지체 위에 미리 고정되어야만 하며, 즉 금속 산화물과 함께 Pt 및 Pd 금속염을 사용한 단순한 워시코팅 단계가 사용될 수 없으므로 더욱 노동 집약적이다. 따라서, 바람직한 배열은 금속 산화물 지지체 위로 Pt:Pd 성분을 미리 고정하기 위한 추가의 소성 단계가 요구되지 않기 때문에 덜 에너지 집약적이다.

[0022] 기재 모노리쓰는 금속성 또는 세라믹의 별집 유통형(flow-through) 모노리쓰, 또는 필터일 수 있다. 필터는 예를 들어, 소위 월-플로우형 필터와 같은 전체 필터, 또는 EP1057519 또는 WO 01/080978에 개시된 바와 같은 부분 필터일 수 있다.

[0023] 촉매적 후처리 성분은 도 1에서 개시되고 EP0341832에서 기술된 것과 같은, 디젤 산화 촉매 (DOC) 또는 희박 NO_x 촉매 (적절한 탄화수소 환원제 공급 수단과 함께)와 같은, 또는 NO 산화를 요하는 장치를 위한 산화 촉매, NO_x 흡수제 (바륨, 세슘 또는 칼륨과 같은 염기성 금속 포함), 촉매된 겸.nio 필터 또는 CRT[®]에서 사용하기 위한 산화 촉매일 수 있다. 본 발명의 목적에 있어서, 산화 촉매를 포함하는 필터 기재 모노리쓰는 촉매된 겸.nio 필터 또는 CSF로 인식된다.

[0024] 본 발명에 따른 장치에서, 린번 내부 연소 엔진은 예를 들어, 디젤 연료를 사용하여 작동되는 압축 점화 엔진, 또는 린번 가솔린 엔진일 수 있다. 엔진 연료는 또한 적어도 다음 중 일부를 포함할 수 있다: 바이오-디젤, 바이오-에탄올, 가스-액체 간 (GTL) 공정으로부터 유도된 성분, 액체 석유 가스 (LPG) 또는 천연 가스 (NG).

도면의 간단한 설명

[0025] 본 발명이 더욱 완전히 이해될 수 있기 위해, 다음의 수반된 도면이 참고된다:

도 1은 이동 수단 용도를 위한 본 발명에 따른 장치의 개략도를 나타낸다;

도 2는 본 발명에 따른 에이징된 촉매의 H₂ 승온 환원의 결과를 나타내는 그래프이다;

도 3은 본 발명에 따른 에이징된 촉매, 및 Pd-단일, Au-단일 및 1.7Pt-0.8Pd/Al₂O₃ 비교 촉매의 범위에 대한 알

칸 ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$) 변환 대 온도를 도시한 그래프이다; 그리고

도 4는 도 3에서 나타난 촉매에 대한 NO 산화% 대 온도를 도시한 그래프이다.

도 1은 디젤 엔진 (12) 및 그에 따른 배기 시스템 (14)를 포함하는 본 발명에 따른 장치 (10)를 나타낸다. 배기 시스템 (14)는 촉매적 후처리 성분, 즉 엔진의 배기 매니폴드 가까이에 배치된 (소위 근접 연결 위치) 불활성 금속성 유통형 기재 (18) 위에 코팅된 $2\text{Au}-0.5\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 연결하는 도관 (16)을 포함한다. 근접 연결 촉매 (18)의 하류는 다시 백금족 금속-촉매된 세라믹 월-플로우 필터 (20) 및 추가로 $2\text{Au}-0.5\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매 (22)이다.

사용시, 시스템은 시동을 건 뒤 재빠르게 활성 온도에 도달할 수 있는 위치에 위치한 Au-Pd 합금 촉매의 저온 접触 활성으로부터 혜택을 받는다. 게다가, 비교적 고온에 노출되는 위치에 위치하는 것은 비교적으로 황이 없는 채로 남아있을 수 있으며, 즉 엔진 매니폴드에서의 비교적 높은 온도는 촉매 (18)의 황 재생을 계속하여 촉진시킨다. 촉매 (18)은 CO 및 탄화수소 산화, 및 또한 NO_2 로의 NO 산화를 촉진시키며, NO_2 는 하류 촉매된 필터 (20) 상에 포집된 미립자 물질의 수동적 산화에 이용 가능하다. NO_2 내 디젤 엔진 배기 시스템의 필터 상에 포집된 검댕의 연소 공정이 EP 0341832에 개시되어 있음이 인정될 것이다.

필터의 경우에 따른 강제 재생이 하나 이상의 엔진 실린더를 통한 추가의 탄화수소 연료의 주입에 의해 행해지도록 시스템이 구성되며, 연료는 촉매 (18) 상에서, 그리고 필터 촉매 상에서 연소되며, 발생된 발열 물질은 필터 상의 임의의 미립자 물질을 연소시키고 필터를 실질적으로 "깨끗한" 상태로 되돌리는 역할을 한다. 필터를 "빠져나가는" 필터의 강제 재생 동안 배기 가스로 도입된 탄화수소 연료는 촉매 (22) 상에서 산화된다.

다음의 실시예들이 단지 예로써 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 실시예

[0027] 실시예 1 - 제조

Pd:Au 원자 조성이 0:1 내지 1:0이고, 공칭 금속 로딩이 2.5 중량%인 Al_2O_3 상에 분산된 일련의 Pd-Au 촉매를 특성화하였다. 샘플은 다음과 같이 제조되었다: 미립자 알루미나 지지체를 함유하는 HAuCl_4 및 질산 팔라듐의 수성 혼합물에 염기를 첨가하여 가수분해시키고 금을 Au_0 로써 지지체 위에 증착시켰다. 슬리리를 적당한 기간 후 여과시키고, 여과물을 세척하여 염화물 이온을 제거하고 물질을 건조시킨 뒤 소성시켰다. 본 기술에 따라 제조된 촉매는 본 명세서에서 "새로운(fresh)" 촉매로 언급한다.

[0029] 상기 방법으로 제조된 촉매를 표 1에 나열한다.

표 1

촉매		
촉매	조성 중량% Au-Pd	원자비 Au:Pd
Au	2.5-0	100:0
Au-Pd	2.0-0.5	~2:1
Au-Pd	1.7-0.8	~1:1
Au-Pd	1.25-1.25	~1:2
Au-Pd	1.0-1.5	~1:3
Au-Pd	0.5-2.0	~1:6
Pd	2.5	0:100

[0030]

[0031] 비교예

[0032] 지지체를 수성 백금 및 팔라듐 염의 혼합물에 함침시키고, 실시예 1에 따라 제조된 촉매와 유사하게 건조시키고 소성시켜 제조된 $1.7\text{Pt}-0.8\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 비교군으로 사용하였다.

[0033] 실시예 2 - 애이징

[0034] 실시예 1의 방법에 따라 제조된 새로운 촉매 및 비교군 Pt:Pd 촉매를 650°C, 750°C 또는 800°C 공기 중에서 48시간 동안 에이징하였다.

실시예 3 – 희박 열수 에이징

[0035] 희박 열수 에이징 (Lean hydrothermal ageing, LHA)를 750°C, 4.5% 물/나머지 공기에서 48시간 동안 수행하였다.

실시예 4 – 시험 조건

[0038] 다음의 주입 가스 혼합물을 사용하여 촉매를 합성 촉매 활성 시험 (synthetic catalyst activity test, SCAT) 장치에서 시험하였다: 1000ppm CO, 900ppm HC (C_3H_6 또는 $n-C_8H_{18}$ 및 C1), 200ppm NO, 2ppm SO_2 , 12% O_2 , 4.5% CO_2 , 4.5% H_2O 및 나머지 N_2 .

실시예 5 – 황 에이징

[0040] 실시예 2 또는 3에 따라 제조된 에이징된 촉매의 황 에이징을 바람직한 노출 수준까지 실시예 4의 SCAT 장치를 사용하여 15 내지 400 mgS/g 촉매의 가스 스트림 (2 내지 50 g/L와 동등) 내 100–150 ppm SO_2 로 300 °C에서 수행하였다. 황-에이징된 촉매를 실시예 4에 기재된 총 가스 혼합물 내에서 500 °C에서 20분간 재생시켰다.

실시예 6 – 촉매 특성화

[0042] 실시예 2의 방법에 따라 얻어진 에이징된 촉매의 샘플을 X-선 회절 (XRD)로 특성화하였고, 결과를 하기 표 2에 나열하였다.

표 2

XRD 샘플

촉매 (중량 %)	XRD에서 나타나는 종			XRD 합금 Au:Pd		분석
	Au	Au-Pd 합금	PdO	미세결정 크기	조성 Au:Pd (원자%)	
2.5 Au	나타남	-	-	5		100:0
2Au-0.5Pd	-	나타남	약간 나타남	7	63:37	66:34
1.7Au-0.8Pd	-	나타남	약간 나타남	6	58:42	50:50
1.25Au-1.25Pd	-	나타남	나타남	6	58:42	34:66
1Au-1.5Pd	-	나타남	나타남	8	80:20	25:75
				9	52:48	

[0043]

[0044] 표 2에 나타난 결과로부터 완전한 합금화는 1:2 (2 중량% Au 및 0.5 중량% Pd) 및 1:1 (1.7 중량% Au 및 0.8 중량% Pd)의 Pd:Au 원자비에서 달성된다는 것을 알 수 있다. Pd:Au 원자비가 1:1 값 초과로 증가하는 것은 유리 산화 팔라듐 (PdO)과 함께 Au가 풍부한 합금의 형성을 유도한다.

[0045] 실시예 2에 따라 제조된 Al_2O_3 지지체 상의 새로운 2Au-0.5Pd의 Au/Pd 입자의 전이 전자 현미경 (Transition Electron Microscope, TEM)-에너지 분산형 X-선 분광기 (Energy Dispersive X-Ray spectrometry, EDX)에 의한 특성화는 입자 전체에 걸쳐 Au/Pd 비율이 일정함을 나타내고, 합금 구조를 나타낸다.

[0046] 결과가 도 2에 나타난, 실시예 1에 따라 제조된 일련의 촉매의 승온 환원 (Temperature Programmed Reduction, TPR) 분석은 Au:Pd 비율의 감소는 유리 PdO를 생성하는 결과를 야기하지만 Au는 PdO의 환원성을 촉진시킨다는 것을 나타낸다.

실시예 7 – 촉매 시험

[0048] 표 3은 실시예 1에 따라 제조되고, 실시예 2에 따라 750°C에서 에이징되고 (실시예 6에 따라 황 에이징됨), 실시예 4에 따라 시험된 (탄화수소로는 C_3H_6 사용) 촉매 상에서 수행된 활성 시험의 결과를 나열한다. T80 및 T50은 촉매가 CO 또는 탄화수소 (HC)를 각각 80% 또는 50% 변환 효율로 산화시키는 온도로 이해하여야 한다.

표 3

Pd-Au 측매

측매(중량%)	깨끗		S- 노출 45mgS/g 측매		500°C에서 20분간 재생	
	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}
2.5Au	325	317				
2Au-0.5Pd	160	156	263	229	182	178
1.7Au-0.8Pd	166	161	258	227	185	184
1.25Au-1.25Pd	159	159	251	224	194	193
0.5Au-2Pd	160	168	262	231	230	219
2.5Pd	177	191	254	242	262	254

[0049]

[0050] 750 °C에서 열 에이징된 뒤, 산화 반응성은 Pd-Au > Pd > Au의 순서로 증가한다. Au-단일 측매는 확연하게 덜 활성적이었다. Pd 및 Pd-Au 측매가 술페이트화 후 유사한 정도로 불활성화될 수 있지만, 발명자들은 500 °C에서 탈술페이트화 후의 활성의 회복 정도가 측매 조성에 의존한다는 것을 발견하였다. 또한 균일한 합금 조성 (2Au-0.5Pd 및 1.7Au-0.8Pd)을 가진 측매는 고온에 노출되면 쉽게 탈술페이트화될 수 있다는 것도 알 수 있었다.

[0051] 실시예 8 - 에이징 온도의 영향

[0052] 표 4는 실시예 1에 따라 제조된 새로운 Pd 단일 측매 및 실시예 2, 3 및 5에 따라 제조된 에이징된 2Au-0.5Pd/Al₂O₃ 측매 활성의 비교 결과를 나열한다. 시험은 실시예 4에 따라 (탄화수소로는 C₃H₆ 사용) 수행되었다.

표 4

에이징 온도 및 대기의 효과 (달리 지시하지 않으면 2Au-0.5Pd)

측매	깨끗		S- 노출 45mgS/g 측매		500°C에서 20분간 재생	
	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}
Pd 단독- 500°C/2시간	178	188	269	242	250	243
소성 500°C/2시간	145	153	261	224	205	211
소성 650°C/48시간	154	153	266	232	184	185
소성 750°C/48시간	162	156	263	229	182	178
LHA 750°C/48시간	164	160	273	244	183	181
소성 800°C/48시간	167	162	265	233	185	182

[0053]

[0054] 실시예 2에 따라 에이징된 새로운 측매는 합금 특성을 나타낸다는 것이 인정될 것이다. 표 4의 결과로부터 열 에이징 및 에이징 대기는 2Au-0.5Pd를 확연하게 불활성화시키지 않고 탈술페이트화 특성은 새로운 측매에 비해 열 에이징 후 향상된다는 것을 알 수 있다.

[0055] 실시예 9 - NO 산화 및 알칸 산화 활성

[0056] 도 3 및 4는 실시예 1 및 비교예에 따라 제조되고 실시예 2에 따라 750°C에서 에이징된 측매 및 비교 측매 상에서 수행된 실시예 4에 따른 (탄화수소로는 n-C₈H₁₈ 사용) 시험 절차의 결과를 나타낸다. 도 3으로부터 1.7Pt-0.8Pd, 2Au-0.5Pd 및 1.7Au-0.8Pd 측매의 알칸 변환 활성은 유사하나, Pd-단일 측매는 확연하게 덜 활성적이고 Au-단일 측매는 더욱 덜 활성적이라는 것을 알 수 있다.

[0057] 도 4는 1.7Pt-0.8Pd 및 2Au-0.5Pd의 NO 산화 활성이 매우 유사하고, 1.7Au-0.8Pd는 단지 미미하게 덜 활성적이라는 것을 나타낸다. 대조적으로, Pd-단일 및 Au-단일 측매는 NO 산화 활성을 거의 나타내지 않는다.

[0058] 대조예 1 - Pt-Pd-Au 측매의 제조

[0059] 실시예 1에 따라 제조된 Pd-Au/Al₂O₃ 샘플을 질산 백금 용액에 습윤 함침시켜 원하는 Pt 로딩을 달성하였다. 그 결과로 생긴 물질을 그 뒤 건조시키고 소성시켰다.

[0060]

대조예 2 - Pt-Pd-Au 측매의 시험

[0061]

실시예 10에 따라 제조된 Pt-Pd-Au/ Al_2O_3 측매를 실시예 2에 따라 750°C에서 에이징시키고 실시예 4 및 5에 따라 시험하였다. 결과가 표 5에 나열되어 있으며, 깨끗한 측매 모두의 활성은 유사하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 황 노출 후 0.5Pt-0.8Pd-1.2Au 및 0.2Pt-0.8Pd-1.5Au 샘플은 매우 유사한 활성 감소를 나타내었으나, 0.9Pt-0.8Pd-0.8Au 샘플은 이전의 두 측매에 비해 대략 20°C 더 나은 CO_{T80} 값 및 약 10°C 더 나은 HC_{T50} 값을 가진다. 증가된 Au 함량은 황-재생 활성을 향상시키나, 황 허용성이 감소된다. 시험된 임의의 물질이 합금인지 여부는 현재 알려지지 않았다. 그러나, Pt를 Pd-Au에 더 높은 양으로 첨가하는 것은 약간의 이점이 있는 것으로 보이지만, 어떠한 의미 있는 비용 대비 이득이 있는 것으로 보이지는 않는다.

표 5

Pt-Pd-Au 측매

측매(중량%)	깨끗		S- 노출 45mgS/g 측매		500°C에서 20분간 재생	
	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}	CO _{T80}	HC _{T50}
1.7Pt-0.8Pd-0Au	170	166	198	211	179	180
0.9Pt-0.8Pd-0.8Au	167	167	232	221	188	187
0.5Pt-0.8Pd-1.2Au	166	166	253	231	186	184
0.2Pt-0.8Pd-1.5Au	160	159	253	228	179	178
0Pt-0.8Pd-1.7Au	166	161	258	227	185	184

[0062]

[0063]

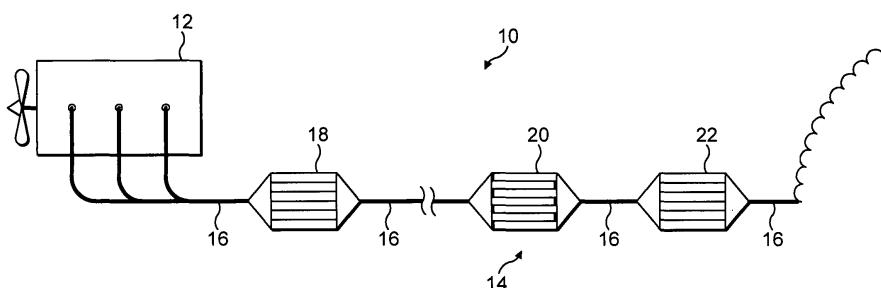
요약하면, 본 결과는 총괄적으로, 완전한 합금화가 형성된 1:1 및 1:2의 Pd:Au 원자비를 갖는 측매는 유리 PdO 를 갖는 것들 또는 Pd 단일 또는 Au 단일 측매에 비해 매우 다른 반응 특성을 나타낸다는 것을 보여준다. 측매는 Pd 단일 측매에 비해 향상된 탈슬레이트화 특성, 및 훨씬 더 높은 알칸 및 NO 산화 활성을 갖는다. 이러한 균일한 합금의 형성은 Pd-Au 시스템에서 유리한 특성을 발생시키기에 바람직하다. 또한 Au-Pd 시스템은 일부의 비용만으로 Pt-Pd 시스템과 유사한 활성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0064]

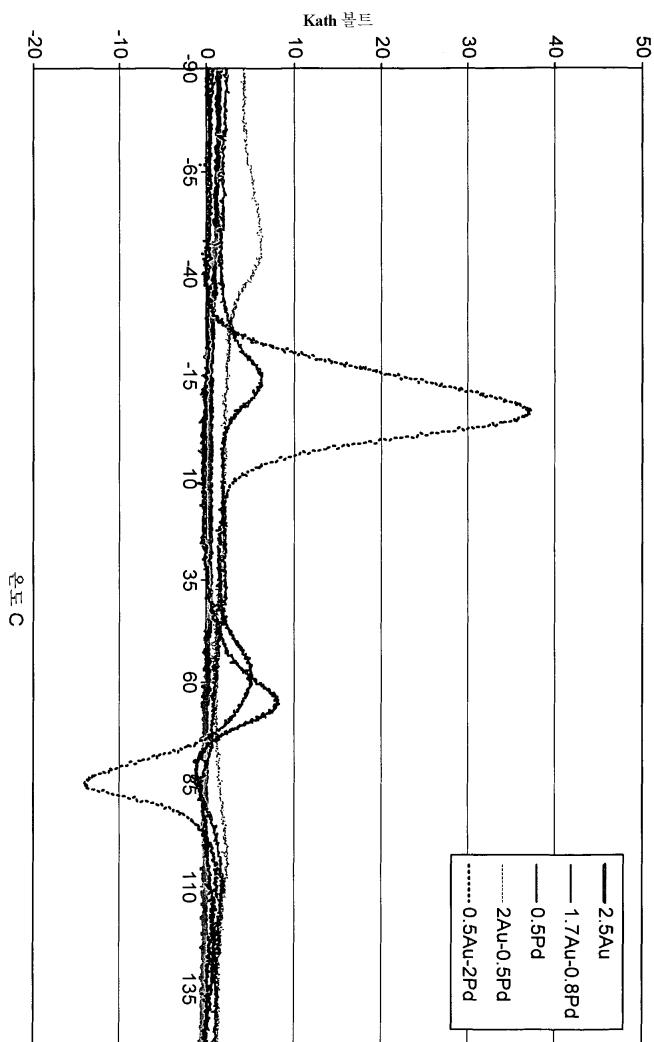
어떠한 의문도 피하기 위해, 본 명세서에서 나열한 임의의 그리고 모든 선행 기술 문헌의 전체적인 내용은 본 명세서에서 참고로 도입된다.

도면

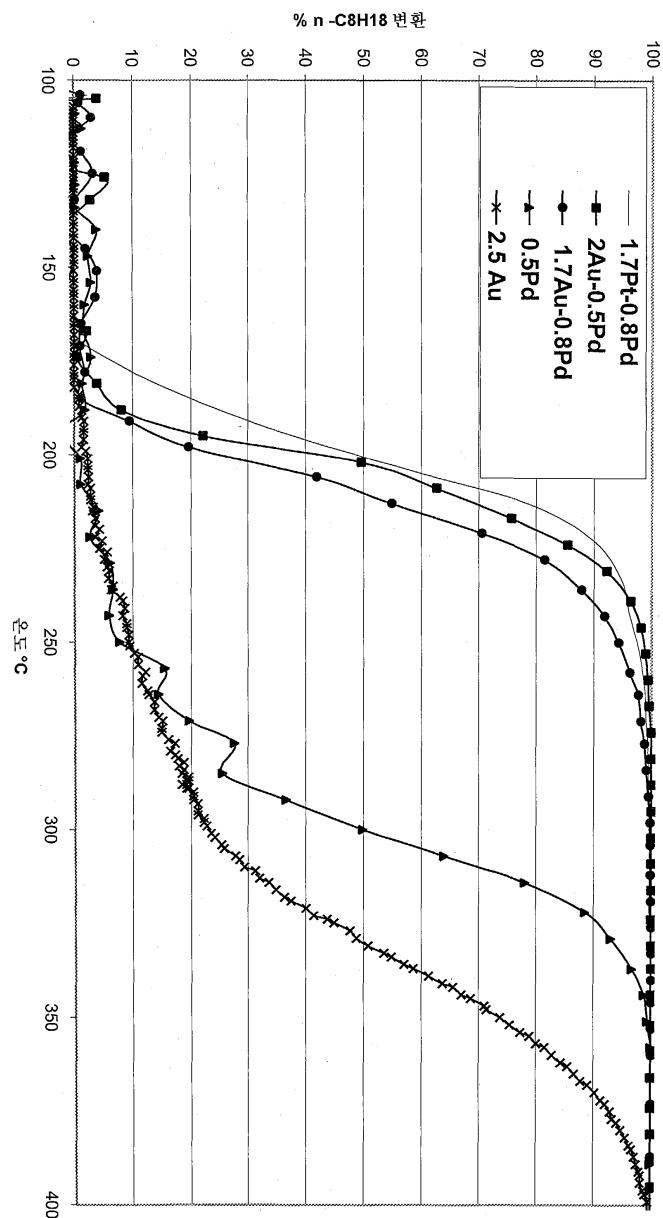
도면1



도면2



도면3



도면4

