



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0126837
(43) 공개일자 2017년11월20일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 23/22</i> (2006.01) <i>B01J 21/06</i> (2006.01)
 <i>B01J 23/30</i> (2006.01) <i>B01J 37/00</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 23/22</i> (2013.01)
 <i>B01J 21/063</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0149313(분할)
 (22) 출원일자 2017년11월10일
 심사청구일자 없음
 (62) 원출원 특허 10-2015-0100674
 원출원일자 2015년07월15일
 심사청구일자 2016년03월24일</p> | <p>(71) 출원인
 현대중공업 주식회사
 울산광역시 동구 방어진순환도로 1000 (전하동)</p> <p>(72) 발명자
 성삼경
 울산광역시 동구 방어진순환도로 1000
 이상억
 울산광역시 동구 방어진순환도로 1000
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 김영철, 김 순 영</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

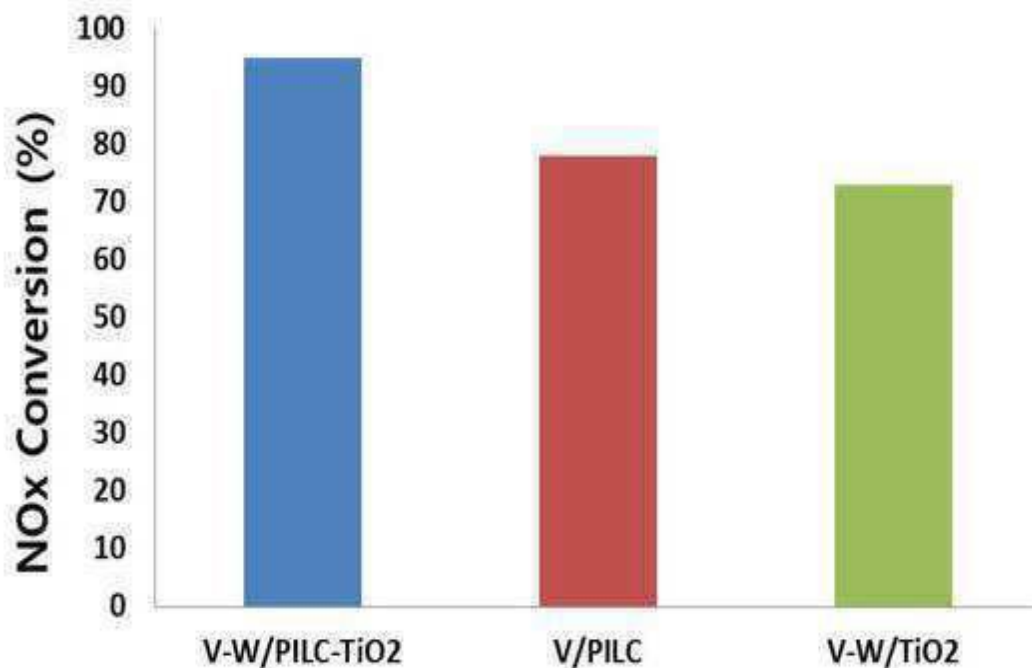
(54) 발명의 명칭 질소산화물 제거용 SCR 촉매 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO₂)를 섞은 지지체를 담체로서 포함하고 있는 질소산화물 제거용 SCR 촉매로서, 상기 담체 상의 촉매 물질로, 바나듐(V2O5) 성분의 활성 물질과 텅스텐(WO3) 성분의 조촉매를 포함하고 세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조촉매가 더 첨가되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매가 제공된다. 또한, 본 발명에서는 Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO_2)를 섞은 지지체를 사용하여 담체를 제조하는 단계; 및 상기 담체에 촉매 물질을 담지하는 단계를 포함하고, 상기 담지하는 단계에서 활성 물질인 바나듐(V2O5)과 조촉매인 텅스텐(WO_3)을 포함하는 촉매 물질을 담지 하며, 세륨(Ce), 이산화황(SO_2), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란타늄(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매를 더 첨가하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/30 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

(72) 발명자

김도윤

울산광역시 동구 방어진순환도로 1000

김현수

울산광역시 동구 방어진순환도로 1000

정몽규

울산광역시 동구 방어진순환도로 1000

박찬도

울산광역시 동구 방어진순환도로 1000

명세서

청구범위

청구항 1

Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO_2)를 섞은 지지체를 담체로서 포함하고 있는 질소산화물 제거용 SCR 촉매로서,

상기 담체 상의 촉매 물질로, 바나듐(V2O5) 성분의 활성 물질과 텅스텐(WO3) 성분의 조촉매를 포함하고 세륨(Ce), 이산화황(SO_2), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란타늄(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조촉매가 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 Ti-PILC와 티타니아(TiO_2)의 혼합 비율은 2:8인 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

촉매 총 중량을 기준으로, 지지체인 Ti-PILC는 0.01 내지 40 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

촉매 총 중량을 기준으로, 지지체인 티타니아(TiO_2)는 50 내지 90 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

촉매 총 중량을 기준으로, 활성 물질인 바나듐(V2O5)은 0.01 내지 15 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

촉매 총 중량을 기준으로, 조촉매인 텅스텐(WO3)은 0.01 내지 15 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조촉매가 촉매 총 중량 대비 10 중량% 이하로 더 첨가되는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매.

청구항 8

Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO₂)를 섞은 지지체를 사용하여 담체를 제조하는 단계; 및 상기 담체에 촉매 물질을 담지하는 단계를 포함하고,

상기 담지하는 단계에서 활성 물질인 바나듐(V₂O₅)과 조촉매인 텅스텐(WO₃)을 포함하는 촉매 물질을 담지 하며, 세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매를 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 담지 후에 500℃ 내지 600℃의 소성 온도에서 소성하는 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법.

청구항 10

청구항 8 또는 청구항 9에 있어서,

상기 Ti-PILC와 티타니아(TiO₂)의 혼합 비율은 2:8인 것을 특징으로 하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 질소산화물 제거용 SCR 촉매 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 특히 질소산화물 제거 성능이 우수하고, 제조 편의성이 높은 질소산화물 제거용 SCR 촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 엔진으로부터 배출되는 배기가스에는, 그을음(Soot), 일산화탄소(CO), 질소산화물(NO_x) 등의 여러 유해물질이 포함되어 있으며, 유해성분의 배출량에 대한 규제가 점차 강화되고 있는 추세에 따라 이들 유해성분을 정화하기 위한 각종 시도가 지속적으로 이루어지고 있다.

[0003] 이 중, SCR(Selective Catalytic Reduction) 기술은 배기가스를 SCR 촉매에 접촉시켜 정화하는 것으로서, SCR 촉매의 도움을 받아 배기가스 내의 질소산화물(NO_x)을 인체에 무해한 질소와 물로 전환한 후 배출시킨다. 이때, 암모니아(NH₃)나 요소수(Urea)가 환원제로 사용되며 환원제가 고온으로 가열된 촉매에 분사되어 배기가스 중의 질소산화물만을 선택적으로 환원시킨다.

[0004] SCR 촉매로는 압출성형(Honeycomb) 촉매 및 금속판(Metal plate) 형태의 촉매가 주로 사용되고 있다.

[0005] 통상 SCR 촉매는 촉매 활성을 나타내는 활성 물질(Active materials)과, 촉매 활성을 높이거나 촉매 수명을 연장시키는 등의 효과를 위한 조촉매, 이러한 활성 물질과 조촉매를 지지해 주고 높은 표면적을 제공해 반응 면적을 높이는 역할을 하는 분말 형태의 지지체(Support)를 포함하며, 지지체 분말과 활성 물질이 담체(Substrate)에 담지되어 구성된다.

[0006] SCR 촉매의 담체로는 전자 이동이 Al₂O₃ 또는 제올라이트에 비해 우수한 티타니아(Titania, TiO₂)가 주로 사용

된다. 촉매 조성은 바나듐(V), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu) 등 활성 금속의 산화물(oxide) 형태가 주를 이루며, 온도 대역이나 내구성 강화를 위해 다른 활성 금속 성분 등도 미량 첨가되고 있다.

[0007] 일례로, 특허문헌 1은 바나듐을 활성물질로 사용하고, Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)를 담체로 사용한 SCR 촉매를 개시하고 있다(이하 "V/PILC 촉매"라 한다).

[0008] 이 경우, 촉매 성분인 바나듐을 Ti-PILC 담체의 표면에 담지시킨 후에 열처리를 통하여 산화물의 결정을 갖도록 함으로써 SCR 촉매를 제조하게 된다.

[0009] 그러나, 최근의 지속적인 수요 증가와 점점 더 강화되는 환경규제에 발맞추어 보다 우수한 질소산화물 제거 성능 및 제조 편의성을 가지는 SCR 촉매가 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국 공개특허 제2000-0020980호 (공개일: 2000.04.15.)

(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-0979031호 (공고일: 2010.08.30.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것으로, 그 목적은 질소산화물 제거 성능이 더욱 우수하고, 제조가 편리해 상용화에 기여할 수 있는 질소산화물 제거용 SCR 촉매 및 그의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[0012] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명에서는 Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO₂)를 섞은 지지체를 담체로서 포함하고 있는 질소산화물 제거용 SCR 촉매로서, 상기 담체 상의 촉매 물질로, 바나듐(V2O₅) 성분의 활성 물질과 텅스텐(WO₃) 성분의 조촉매를 포함하고 세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조촉매가 더 첨가되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해 목적을 달성할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 Ti-PILC와 티타니아(TiO₂)의 혼합 비율은 2:8인 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해 목적을 달성할 수 있다.

[0015] 또한, 촉매 총 중량을 기준으로, 지지체인 Ti-PILC는 0.01 내지 40 중량%로 포함되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해 목적을 달성할 수 있다.

[0016] 또한, 촉매 총 중량을 기준으로, 지지체인 티타니아(TiO₂)는 50 내지 90 중량%로 포함되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해 목적을 달성할 수 있다.

[0017] 또한, 촉매 총 중량을 기준으로, 활성 물질인 바나듐(V2O₅)은 0.01 내지 15 중량%로 포함되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해 목적을 달성할 수 있다.

[0018] 또한, 촉매 총 중량을 기준으로, 조촉매인 텅스텐(WO₃)은 0.01 내지 15 중량%로 포함되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해 목적을 달성할 수 있다.

[0019] 또한, 세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 조촉매가 촉매 총 중량 대비 10 중량% 이하로 더 첨가되는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 통해

목적에 달성할 수 있다.

[0020] 한편, 본 발명에서는 Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO_2)를 섞은 지지체를 사용하여 담체를 제조하는 단계; 및 상기 담체에 촉매 물질을 담지하는 단계를 포함하고, 상기 담지하는 단계에서 활성 물질인 바나듐(V2O5)과 조촉매인 텅스텐(WO3)을 포함하는 촉매 물질을 담지 하며, 세륨(Ce), 이산화황(SO_2), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란타늄(Lanthanide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 조촉매를 더 첨가하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법이 제공된다.

[0021] 또한, 상기 담지 후에 500°C 내지 600°C 의 소성 온도에서 소성하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따르면, 질소산화물 제거 성능이 더욱 우수하고, 제조가 편리해 상용화에 기여할 수 있는 질소산화물 제거용 SCR 촉매 및 그의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 SCR 촉매를 이용하여 질소산화물 제거 성능을 측정해, 종래의 SCR 촉매와 비교한 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 SCR 촉매에서, Ti-PILC 및 티타니아(TiO_2) 비율에 따른 질소산화물 제거 성능을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명에 대해서 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 배기가스 중의 질소산화물을 환원시키는데 사용되는 SCR 촉매에 관한 것이다.

[0026] SCR 촉매에 있어서는 활성 물질의 역할과 더불어 담체의 성능이 촉매 전체의 성능을 결정하는 주요 인자로 작용한다.

[0027] 일례로, 비표면적, 기공 부피가 크고, 활성 금속을 담지시킬 경우 높은 담지 분산도를 가지는 촉매 담체를 사용할 경우, 이와 같은 담체의 물리적 특성 변화가 촉매 활성, 특히 질소산화물 제거를 위한 SCR 반응 온도 영역에서의 촉매 활성을 향상시켜 SCR 촉매 전체의 성능을 개선할 수 있다.

[0028] 이와 같은 관점에 따라, 본 발명은 Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay)와 티타니아(TiO_2)를 섞은 지지체를 담체로서 포함하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 제공한다.

[0029] 전술한 담체 상의 촉매 물질로는, 바나듐(V2O5) 성분의 활성 물질과 텅스텐(WO3) 성분의 조촉매를 포함하여, Ti-PILC와 티타니아(TiO_2)를 섞은 지지체를 이용해 제조한 담체와 이 담체 상의 촉매 물질을 포함하고, 촉매 물질은 바나듐(V2O5) 성분의 활성 물질과 텅스텐(WO3) 성분의 조촉매를 포함하도록 된, 질소산화물 제거용 SCR 촉매를 제공할 수 있다(이하 "V-W/PILC- TiO_2 촉매"라 한다).

[0030] 상기 "V-W/PILC- TiO_2 촉매"에 포함되는 담체는 촉매 활성 성분인 바나듐(V2O5)를 지지하며, Ti-PILC에 티타니아(TiO_2)를 섞어 "V-W/PILC- TiO_2 촉매"에 사용되는 PILC- TiO_2 담체를 제조할 수 있다.

[0031] 또한, Ti-PILC 및 티타니아(TiO_2)를 최적 비율로 혼합하여 PILC- TiO_2 담체를 제조하면 질소산화물 제거 성능 및 기계적 강도 향상 효과를 최대화할 수 있다.

[0032] 이와 같은 관점에 따라, "V-W/PILC- TiO_2 촉매"는 촉매 총 중량을 기준으로, 지지체 Ti-PILC를 0.01 내지 40 중량%로 포함하고, 지지체 티타니아(TiO_2)를 50 내지 90 중량%로 포함할 수 있다.

[0033] Ti-PILC를 0.01% 미만으로 함유하거나 티타니아(TiO_2)를 50% 미만으로 함유하면, 질소산화물 제거 성능의 개선 효과 및 기계적 강도 증가에 미치는 효과가 미미하고, Ti-PILC를 40%를 초과하여 함유하거나 티타니아(TiO_2)를 90%를 초과하여 함유하면, 다른 조성과의 비율 및 제조상에 영향을 미칠 수 있어 부적절하다.

[0034] 또한, "V-W/PILC- TiO_2 촉매" 상에서 질소산화물의 제거 반응은 전술한 PILC- TiO_2 담체 위에 담지된 바나듐(V2O5)이 촉매 구성 성분 중에서 주요 활성점으로 작용한다. 담체 상에 담지되는 바나듐(V2O5)의 함량은 총 중

량 기준으로 0.01 내지 15 중량%로 담지할 수 있다.

- [0035] 활성 물질은 15 중량% 이상 담지하게 될 경우, 활성 물질이 담체 표면에 골고루 분산되지 못하고 높은 함량에 의해 분말의 응집 현상이 생기게 된다. 더불어 과량의 활성 물질은 산화력 증대로 이어져 환원제인 암모니아(NH₃)를 산화시켜 질소산화물 제거성능의 저하를 초래하며, SO₂를 SO₃로 산화시켜 황산암모늄염(NH₄HSO₄)과 같은 부반응을 초래하므로, 0.01 내지 15 중량% 범위 내에서 담지하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 전술한 담체에 텅스텐(WO₃)을 조촉매로 사용한다.
- [0037] 조촉매인 텅스텐(WO₃)은 반응 속도 증가, 황 피독성 및 열적 내구성 향상의 효과를 내기 위해 0.01 내지 15 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 반응 온도나 배기가스 조성 등 추가로 요구되는 조건에 따라 세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족(Lanthanide: 주기율표 57~71번 원소) 등의 조촉매를 첨가할 수도 있다.
- [0039] 세륨(Ce)은 저온 성능 증대 조촉매로서 다른 조성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 저온 성능을 높이기 위해 총 중량 대비 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하로 첨가할 수 있다.
- [0040] 이산화황(SO₂)은 내황성 증대 조촉매로서 다른 조성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 내황성을 높이기 위해 총 중량 대비 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하로 첨가할 수 있다.
- [0041] 철(Fe)은 저온 및 고온 성능 증대 조촉매로서 다른 조성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 저온 및 고온 성능을 높이기 위해 총 중량 대비 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하로 첨가할 수 있다.
- [0042] 몰리브덴(Mo)은 고온 열적 안정성 증대 및 피독 방지 조촉매로서 다른 조성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 고온에서의 열적 안정성을 높이고 피독을 방지하기 위해 총 중량 대비 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하로 첨가할 수 있다.
- [0043] 이트륨(Y)은 고온 열적 안정성 증대 조촉매로서 다른 조성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 고온에서의 열적 안정성을 높이기 위해 총 중량 대비 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하로 첨가할 수 있다.
- [0044] 란탄족(Lanthanide: 주기율표 57~71번 원소) 원소는 고온 열적 안정성 증대 및 저온과 고온의 성능을 증대시키는 조촉매로서 다른 조성에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 고온에서의 열적 안정성을 높이기 위해 총 중량 대비 0.01 중량% 이상 10 중량% 이하로 첨가할 수 있다.
- [0045] 앞서 설명한 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"는 바나듐(V₂O₅) 및 텅스텐(WO₃)을 포함하는 원료 촉매 물질을, 티타니아(TiO₂)와 Ti-PILC를 섞어 제조한 PILC-TiO₂ 담체에 담지하여 제조할 수 있다.
- [0046] 이와 같이 제조된 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"는 사용처에 따라 압출, 코팅, 파우더, 펠렛, 패키징재 등의 다양한 형태로 만들어 사용할 수 있다.
- [0047] 다른 측면에 따르면, 본 발명은 Ti-PILC(Ti-pillared interlayer clay) 및 티타니아(TiO₂)를 섞은 지지체를 사용하여 담체를 제조하는 단계와, 제조된 담체에 활성 물질인 바나듐(V₂O₅)과 조촉매인 텅스텐(WO₃)을 포함하는 촉매 물질을 담지하는 단계를 포함하는 질소산화물 제거용 SCR 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0048] 또한, 담지 단계에서, 반응 온도나 배기가스 조성 등 추가로 요구되는 조건에 따라 세륨(Ce), 이산화황(SO₂), 철(Fe), 몰리브덴(Mo), 이트륨(Y), 란탄족(Lanthanide: 주기율표 57~71번 원소) 등의 조촉매를 더 첨가할 수도 있다.
- [0049] 또한, 담지 후 촉매에 남아있는 잔구체 물질을 제거하기 위하여 500℃로 소성할 수 있으며, 경우에 따라 600℃까지 승온시킬 수 있다. 승온시키는 방법으로는 알려져 있는 상용의 방법(예컨대, 대기 분위기에서 500℃까지 2℃/min으로 승온 후 5시간 유지)을 준용할 수 있다.
- [0050] 이때, 소성 온도가 500℃ 미만으로 너무 낮으면 잔구체로 사용된 물질이 제대로 제거되지 않고, 소성 온도가 600℃를 초과하면 티타니아(TiO₂)의 상(phase) 변화(anatase → rutile)로 인한 내구성 저하의 원인이 될 수 있다.
- [0051] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 이들 실시예는 단지 설명을 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한적으로 해석되는 것은 아니다.
- [0052] [실시예] "V-W/PILC-TiO₂ 촉매" 제조

- [0053] 아래의 조성에 따라 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"를 제조하였다.
- [0054]바나듐 옥사이드(V₂O₅) 및 텅스텐 옥사이드(WO₃)를 포함하는 원료 촉매를 지지체인 티타니아(TiO₂)와 알려져 있는 상용의 방법으로 제조된 Ti-PILC를 섞은 촉매에 담지하고, 500℃로 소성해 담지 후 촉매에 남아있는 전구체 물질을 제거하여 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"를 제조하였다.
- [0055] < 촉매 조성 >
- [0056] Ti-PILC(지지체) 10%
- [0057] 티타니아(TiO₂)(지지체) 84%
- [0058] 바나듐(V₂O₅)(활성 물질) 3%
- [0059] 텅스텐(WO₃)(조촉매) 3%
- [0060] < 제조 공정 및 공정 조건 >
- [0061]본 실시예에서, 위 조성을 갖는 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"의 제조 공정을 구체적으로 예시하면 다음과 같다.
- [0062]우선, 두 가지 지지체 Ti-PILC와 TiO₂를 섞어 PILC-TiO₂ 담체를 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0063]Ti-PILC의 기초가 되는 점토물질 PILC로는 몬모리로나이트 구조가 주를 이루는 벤토나이트로서 볼크레이(Vol Clay)에서 제공되어지는 활성화 나트륨 벤토나이트를 사용하였다.
- [0064]이후 구체적인 제조 방법은 우선 TTIP(titanium tetraisopropoxide) 10ml를 CH₃COOH(acetic acid) 40ml에 혼합하여 0.7M Ti 농도의 필터링 용액을 제조한다. PILC 10g당 물 500m(40~50℃)에 분산시켜 현탁액을 만들고 위에서 만든 필터링 용액과 혼합하여 0.1M Ti 농도 분위기로 만들어준다. 그리고 NH₄OH를 서서히 가해서 pH 7 조건에서 24시간 동안 교반을 실시한다. 교반 후 여과/세정작업을 실시한 후 110℃ 분위기에서 건조를 수행하고 건조된 샘플은 2℃/min의 승온 속도로 350℃까지 천천히 온도를 올린 후 350℃에서 5시간 동안 소성되었다. 이로부터 만들어지는 Ti-PILC와 상용으로 판매되고 있는 A사의 티타니아(TiO₂, anatase)를 섞어 PILC-TiO₂ 담체를 제조하였다.
- [0065]이와 같이 PILC-TiO₂ 지지체를 섞어 제조한 담체에 V-W를 담지하여 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"를 제조하는 방법은 다음과 같다.
- [0066]"V-W/PILC-TiO₂ 촉매"에서 V-W는 PILC-TiO₂ 지지체를 섞어 제조한 담체에 일반적으로 공지된 기술인 담지법에 의해서 제조되었는데 이때 바나디아 전구체로는 암모늄메타 바나데이트(NH₄VO₃)를 사용하였다. 텅스텐의 전구체로는 암모늄 메타텅스테이트하이드레이트[(NH₄)₆W₁₂O₃₉ · 4H₂O]를 사용하였다. 그리고 몰리브덴의 전구체로는 암모늄몰리브데이트[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O]를 사용하였다.
- [0067]제조 과정은 우선 바나디아의 전구체를 계산된 양만큼 평량하여 증류수에 녹인후 옥살산(COOHCOOH)을 이용하여 pH=2~3.0에 맞추어 여기에 위체서 제조한 PILC-TiO₂ 담체를 분말 상태로 만들어 넣어 2시간 정도 잘 교반한 후에 회전 증발기를 이용하여 물을 증발시켰다. 그리고 110℃에서 12시간 건조 후 500℃에서 5시간 동안 소성시켜 제조하였다.
- [0068]텅스텐의 경우는 각각 필요한 만큼의 양을 평량하고 증류수에 넣어 교반하여 제조하였다. 이때 촉매 상의 바나듐 및 텅스텐의 양은 3 중량%, 3 중량%를 포함하도록 제조하였다.
- [0069] [비교예 1~2]
- [0070]위 실시예와 비교하기 위하여, 통상적인 방법으로 비교예 1의 "V/PILC 촉매" 및 현재 상용 촉매로 많이 쓰이는 비교예 2의 "V-W/TiO₂ 촉매"를 제조하되, 아래 조성에 따라 비교예 1 및 2의 SCR 촉매를 제조하였다.
- [0071] < 비교예 1: "V/PILC 촉매"의 촉매 조성 >
- [0072] Ti-PILC(지지체) 97%
- [0073] 바나듐(V₂O₅)(활성 물질) 3%
- [0074] < 비교예 2: "V-W/TiO₂ 촉매"의 촉매 조성 >
- [0075] TiO₂(지지체) 94%

- [0076] 바나듐(V2O5)(활성 물질) 3%
- [0077] 텅스텐(WO3)(조촉매) 3%
- [0078] **[실험예 1] 질소산화물 제거 성능 확인**
- [0079] 위 실시예의 "V-W/PILC-TiO2 촉매", 비교예 1의 "V/PILC 촉매" 및 비교예 2의 "V-W/TiO2 촉매"에 대해, 아래와 같은 측정 조건 하에서 질소산화물 제거 활성을 측정하였다.
- [0080] **< 측정 조건 >**
- [0081] 크게 가스 주입부, 반응기, 반응가스 분석부로 구성되는 고정층 반응기 시스템을 사용하였으며, 가스 분석기를 통해 촉매의 질소산화물 제거 효율을 측정하였다. 온도에 따른 질소산화물 제거 효율 측정은 동일한 공간속도에서 수행되었으며 공급된 반응가스 조성은 하기와 같다.
- [0082] 질소산화물(NOx) 농도: 1,000 ppm
- [0083] 암모니아(NH3) 농도: 1,000 ppm
- [0084] 이산화황(SO2) 농도: 200 ppm
- [0085] 이산화탄소(CO2) 농도: 6%
- [0086] 10%의 산소(O2), 5%의 수분(H2O) 및 N2 balance
- [0087] **< 평가 >**
- [0088] 도 1은 특정 반응온도 300℃에서의 실시예 및 비교예 1, 2의 질소산화물 제거 활성을 서로 비교한 것이고, 도 2는 실시예와 비교예 2의 온도별 질소산화물 제거 활성을 서로 비교한 것이다.
- [0089] 그 결과, 도 1 및 도 2에서 보는 바와 같이, 실시예에 따른 "V-W/PILC-TiO2 촉매"는 비교예 1의 "V/PILC 촉매"에 비해 질소산화물 제거 성능이 증진(15% 이상)되고, 비교예 2의 "V-W/TiO2 촉매"에 비해 질소산화물 제거 성능이 증진(최대 20%)되는 것을 확인하였다.
- [0090] 즉, 비교예 1, 2에 따른 SCR 촉매에 비해 실시예에 따른 SCR 촉매의 질소산화물 제거 활성이 최대 20% 증가하는 것을 알 수 있었다.
- [0091] 실시예에 사용된 촉매의 운전 온도는 160~550℃ 범위에서 운전이 가능하였으며, 특히 200 ~ 500℃에서 더욱 우수한 질소산화물 제거 성능을 보였다.
- [0092] 이에 따라, 본 명세서에 개시된 "V-W/PILC-TiO2 촉매"는 질소산화물 제거 성능을 향상시키는 효과가 있음을 확인하였다.
- [0093] 또한, 도 3에 나타난 바와 같이, Ti-PILC 및 티타니아(TiO2)가 대략 2:8의 비율로 혼합되는 경우, "V-W/PILC-TiO2 촉매"는 질소산화물 제거 성능이 가장 높은 수준을 나타냄을 알 수 있었다.
- [0094] 이러한 관점에서, "V-W/PILC-TiO2 촉매"는 촉매 총 중량을 기준으로, 지지체 PILC를 0.01 내지 40 중량%로 포함하고, 지지체 티타니아(TiO2)를 50 내지 90 중량%로 포함하는 것이 바람직하다.
- [0095] 이와 같이, 본 명세서에 개시된 "V-W/PILC-TiO2 촉매"는 질소산화물 제거 성능을 증진시키며, 증진된 성능만큼 사용되는 SCR 촉매의 부피를 감소시킬 수 있고, 이는 원가 및 제품 경쟁력 강화로 이어질 수 있다.
- [0096] **[실험예 2] 압축 강도 확인**
- [0097] 위 실시예에서 제조한 "V-W/PILC-TiO2 촉매" 및 비교예 1, 2에서 제조한 "V/PILC 촉매", "V-W/TiO2 촉매"를 동일 사이즈로 압출하여, 이들에 대해 아래 측정 조건 하에서 압축 강도를 측정하였다.
- [0098] **< 측정 조건 >**
- [0099] KS L 1601 혹은 DIN 51067 조건으로 수행하였으며, 사용된 샘플의 사이즈는 150 * 150 * 150 mm (D*W*H)를 사용하였다.
- [0100] **< 평가 >**
- [0101] 그 결과, 아래의 표 1에서 보는 바와 같이 비교예 1, 2에 따른 SCR 촉매에 비해 실시예에 따른 SCR 촉매의 압축

강도가 최대 100% 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 이에 따라, 본 명세서에 개시된 "V-W/PILC-TiO₂ 촉매"는 기계적 강도를 현저히 향상시키는 효과가 있음을 확인하였다.

표 1

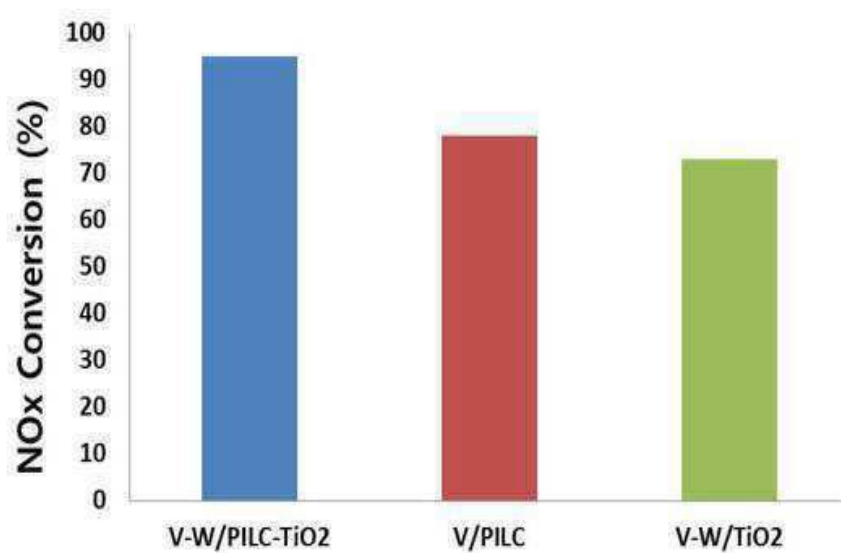
[0103]

강도(kg/cm ²)	실시예 "V-W/PILC-TiO ₂ 촉매"	비교예 1 "V/PILC 촉매"	비교예 2 "V-W/TiO ₂ 촉매"
Direction of flow	13~15	7~13	5~10
Direction perpendicular of gasflow	28~30	24~27	15~20

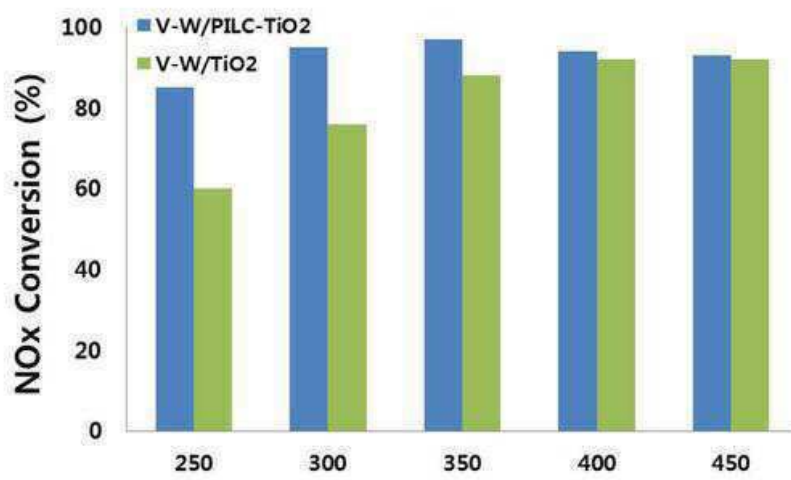
[0104] 본 발명에 따른 질소산화물 제거용 SCR 촉매 및 그의 제조방법의 구성은 전술한 실시예에 국한되지 않고 본 발명의 기술 사상이 허용하는 범위 내에서 다양하게 변형하여 실시할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

