



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2018-0132623  
(43) 공개일자 2018년12월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 29/69 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)  
F01N 3/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B01J 29/69 (2013.01)  
B01D 53/9427 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7025652
- (22) 출원일자(국제) 2017년02월28일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년09월05일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/007597
- (87) 국제공개번호 WO 2017/169450  
국제공개일자 2017년10월05일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2016-072063 2016년03월31일 일본(JP)

- (71) 출원인  
히다치 조센 가부시키키가이샤  
일본 오사카 559-8559 오사카시 스미노에쿠 난코키타  
키타 1초메 7-89
- (72) 발명자  
요시다 사토시  
일본국 오사카후 오사카시 스미노에쿠 난코키타  
1-7-89 히다치 조센 가부시키키가이샤 내  
히카즈다니 스스무  
일본국 오사카후 오사카시 스미노에쿠 난코키타  
1-7-89 히다치 조센 가부시키키가이샤 내  
쇼노 에미  
일본국 오사카후 오사카시 스미노에쿠 난코키타  
1-7-89 히다치 조센 가부시키키가이샤 내
- (74) 대리인  
박중화, 김태영

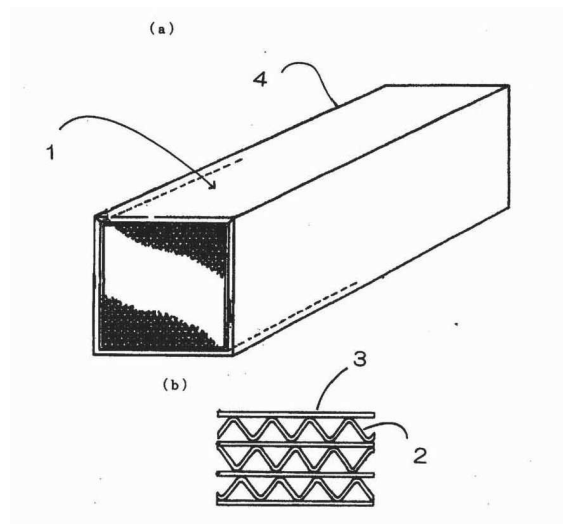
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 배기가스 정화촉매

(57) 요약

선박용 디젤엔진 등으로부터 배출되는 비교적 저온영역의 배기가스 중의 질소산화물을, 종래보다 적은 양의 환원제를 사용하여 효율적으로 제거 할 수 있는 배기가스 정화용 촉매의 제공을 목적·과제로 한다. 연소배기가스 중의 질소산화물을 질소로 환원하여 제거하는 연소배기가스 정화방법에 사용되고, 당해 연소배기가스에는, 당해 질소산화물을 환원하기 위한 환원제로서 알코올이 첨가되는 배기가스 정화촉매로서, 당해 촉매는, 담체와 당해 담체에 담지되는 탈질촉매금속으로 이루어지고, 당해 담체는, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 A 1-OH스펙트럼의 피크면적(A)을 측정담체중량(W)으로 나눈 값(S)이 1500~3500인 제올라이트인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
*F01N 3/2066* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

연소배기가스 중의 질소산화물(窒素酸化物)을 질소로 환원하여 제거하는 연소배기가스 정화방법(燃燒排氣gas 淨化方法)에 사용되고, 상기 연소배기가스에는, 상기 질소산화물을 환원하기 위한 환원제로서 알코올(alcohol)이 첨가되는 배기가스 정화촉매(排氣gas 淨化觸媒)로서,

상기 촉매는 담체(擔體)와 상기 담체에 담지되는 탈질촉매금속(脫窒觸媒金屬)으로 이루어지고, 상기 담체는, 푸리에변환 적외분광장치(Fourier變換赤外分光裝置)(F T-I R)에 의하여 측정되는 A l-O H스펙트럼(A l-O Hspectrum)의 피크면적(peak面積)(A)을 측정담체중량(測定擔體重量)(W)으로 나눈 값(S)이 1500~3500인 제올라이트(zeolite)인 것을

특징으로 하는 배기가스 정화촉매.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 제올라이트는 F E R형 구조(F E R型 構造)를 갖는 배기가스 정화촉매.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 탈질촉매금속은 B i인 배기가스 정화촉매.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 내연기관 중에서 고유황산화물함유율(高硫黃酸化物含有率)이고 비교적 저온도(低溫度)인 연소배기가스(燃燒排氣gas)를 발생시키는 것, 예를 들면 선박용 디젤엔진(船舶用 diesel engine)으로부터 배출되는 연소배기가스 중의 질소산화물(NOx)을 제거하기 위한 배기가스 정화용 촉매(排氣gas 淨化用觸媒)에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 각종의 내연기관은 석유 등의 천연자원의 연료에 의하여 구동되는 것이지만, 이러한 연료는 미량(微量)의 질소화합물(窒素化合物)을 함유하고 있기 때문에, 이들을 연소시켜서 발생하는 연소배기가스 중에는, 미량의 질소산화물이 포함되게 된다. 이러한 연소배기가스 중에 존재하는 질소산화물은 유해하기 때문에, 대기로 방출하기 전에, 이것을 제거하지 않으면 안되는데, 이를 위한 방법의 하나로서, 암모니아선택촉매환원법(ammonia選擇觸媒還元法)이 주류인 것으로 알려져 있다. 이 암모니아선택촉매환원법은, 바나듐(vanadium)이나 티타니아(titania)를 주성분으로 하는 탈질촉매(脫窒觸媒)를 촉매로 사용하고, 암모니아를 환원제(還元劑)로 사용하는 방법이다.

[0003] 각종의 내연기관 중에서 선박용 디젤엔진 등에서는, 자동차용 디젤엔진의 경우와 달리 C중유 등을 연소시킨다. C중유 등은, 질소화합물 이외에 유황화합물(硫黃酸化物)의 함유율도 높기 때문에, 이것을 연소시키면 그 연소배기가스 중에는, 질소산화물과 함께 유황산화물도 무시할 수 없는 함유율로 생기게 된다.

[0004] 이러한 유황산화물의 함유율도 높은 연소배기가스에 대하여, 상기와 같은 암모니아선택촉매환원법을

사용하여 탈질하려고 하였을 경우에, 연소배기가스 중에 존재하는 유황산화물과 환원제로서 투입된 암모니아가 반응하여 황산암모늄[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>](유안(硫安))이 발생한다. 그리고 선박용 디젤엔진 등에서는, 과급기(過給器)를 통과한 후의 배기가스의 온도가 약 250℃ 정도의 저온으로 되기 때문에, 발생한 황산암모늄(유안)이 배기로(排氣路) 중의 각처(各處)에서 석출(析出)되고, 예를 들면 배기가스의 냉각을 위하여 배기로 중에 설치되는 열교환기(熱交換機)에 폐색(閉塞)이 생기는 문제가 있었다.

[0005] 이와 같은 문제는, 환원제로서 암모니아를 사용함으로써 생기는 것이기 때문에, 암모니아 이외의 환원제에 의한 연소배기가스 정화방법이 검토되었고, 이와 같은 연소배기가스 정화방법으로서, 예를 들면 특허문헌1에 기재된 방법이 있다.

[0006] 특허문헌1에 기재된 방법에서는, 에탄올 등의 알코올을 환원제로서 사용하고, 탈질촉매로서, β 제올라이트에 특정한 금속을 담지시켜 이루어진 것을 사용하고 있다.

[0007] 또한 특허문헌2에는, 메탄올 등의 알코올을 환원제로서 사용하고, 탈질촉매로서 프로톤형 β 제올라이트(proton型 β zeolite)를 사용하는 탈질방법이 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 특허문헌1 : 일본국 특허공개 특개2004-358454호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌2 : 일본국 특허공개 특개2006-220107호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 특허문헌1에 기재된 탈질촉매를 사용하는 탈질방법에서는, 알코올을 환원제로서 사용함으로써, 유안(硫安) 생성이라는 문제를 해소할 수 있지만, 대량의 환원제가 필요하게 되고, 이 때문에 비용이 증대한다는 문제를 회피할 수 없다. 또한 소기(所期)의 탈질반응 이외의 부반응(副反應)도 일어나고, 이와 같은 부반응에 의한 부생성물(副生成物)에 의하여 촉매표면에 이른바 코크스(coke)가 석출(析出)되어, 경시적(經時的)으로 탈질성능이 저하된다는 문제도 있었다.

[0010] 특허문헌2에 기재된 촉매를 사용하는 탈질방법에서는, 특허문헌1에서와 같은 경시적 촉매열화(觸媒劣化)의 문제에 대하여, 2계통(系統)으로 분기(分岐)된 배기가스 처리유로에 각각 탈질촉매층(脫窒觸媒層)을 배치하고, 일방(一方)의 배기가스 처리유로를 폐쇄하여 배기가스의 공급을 정지시키고, 또한 타방(他方)의 배기가스 처리유로에서는 배기가스처리를 계속하면서 상기 일방의 배기가스 처리유로의 탈질촉매층을 그 자리에서 350~800℃로 가열처리함으로써, 저하된 탈질성능을 회복시키고, 이 조작을 2계통에서 교대로 반복하는 것으로 하고 있다.

[0011] 그러나 특허문헌2에 기재된 방법에서도, 환원제의 양이 많은 경우에는, 특허문헌1의 방법과 마찬가지로, 시간의 경과와 함께 촉매상에 코크스 등이 퇴적되어 탈질성능이 저하된다는 문제가 있었다.

[0012] 본 발명의 목적은, 상기한 종래기술의 문제를 해결하고, 선박용 디젤엔진 등으로부터 배출되는 비교적 저온역(低溫域)의 배기가스 중의 질소산화물을, 종래보다 적은 양의 환원제를 사용하여 효율적으로 제거할 수 있는 배기가스 정화용 촉매를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은, 상기의 사정을 감안하여 예의(銳意) 검토를 거듭한 결과, 푸리에변환 적외분광장치(Fourier變換赤外分光裝置)(FT-IR)에 의하여 측정되는 A1-OH스펙트럼의 피크면적(peak面積)(A)을, 측정담체중량(測定擔體重量)(W)으로 나눈 값(S)이 1500~3500인 제올라이트(zeolite)를 담체로 하는 촉매가, 종래부터 알려져 있는 촉매보다 높은 탈질성능을 갖는 것을 찾아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0014] 즉 본 발명은, 연소배기가스 중의 질소산화물을 질소로 환원하여 제거하는 연소배기가스 정화방법에

사용되고, 당해 연소배기가스에는, 당해 질소산화물을 환원하기 위한 환원제로서 알코올이 첨가되는 배기가스 정화 촉매로서, 당해 촉매는 담체와 당해 담체에 담지되는 탈질촉매금속으로 이루어지고, 당해 담체는 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 A I-O H스펙트럼의 피크면적(A)을, 측정담체중량(W)으로 나눈 값(S)이 1500~3500인 제올라이트인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0015] 바람직하게는 상기 제올라이트는 F E R형 구조를 갖는다.

[0016] 바람직하게는 상기 탈질촉매금속은 B i이다.

**발명의 효과**

[0017] 본 발명에 따른 배기가스 처리촉매는, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)로 측정되는 A I-O H스펙트럼의 피크면적(A)을 측정담체중량(W)으로 나눈 값(S)이 1500~3500인 제올라이트를 담체로서 사용한 것으로서, 이와 같은 촉매를 사용함으로써, 환원제 알코올을 보다 효과적으로 이용할 수 있는 바, 종래보다 적은 양의 환원제에 의하여 효율적으로 연소배기가스 중의 질소산화물을 제거할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 도1은, 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매를 적용한 배기가스 정화장치(1)의 일례를 나타낸 것으로서, (a)는 사시도이고, (b)는 하니컴 구조를 나타내는 정면도이다.

도2는, 배기가스 처리촉매 구조의 변형예를 나타내는, 파판(波板)모양의 기재(其材)의 소편(小片)으로 이루어진 것을 나타내는 사시도이다.

도3은, 실시예의 촉매의 촉매성능시험에 사용되는 시험장치의 개요를 나타내는 플로우시트(flowsheet)이다.

도4는, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 A I-O H스펙트럼의 피크면적(A)을, 측정담체중량(W)으로 나눈 값(S)과 얻어진 탈질율(脫窒率)과의 관계를 나타내는 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매(排氣gas 淨化觸媒)는, 연소배기가스 중의 질소산화물을 질소로 환원하여 제거하는 연소배기가스 정화방법에 사용되는 것이다.

[0021] 여기에서 연소배기가스 정화방법을 실시하는데 있어서, 종래의 암모니아선택촉매환원법에 따라 암모니아를 환원제(還元劑)로서 연소배기가스에 첨가한 경우에, 첨가된 암모니아와 연소배기가스 중에 함유되는 유황산화물(硫黃酸化物)이 반응하여 유안(硫安)이 생기기 때문에, 환원제로서 암모니아가 아니라 알코올(alcohol)을 첨가하는 개량된 방법이 제안되어 있고, 본 발명에 관한 배기가스 정화촉매의 적용에 있어서도, 환원제로서 알코올을 첨가한다.

[0022] 첨가되는 환원제인 알코올은, 연소배기가스의 환원처리시의 온도에서 환원력을 갖는 것이라면, 특별히 제한되는 것은 아니지만, 촉매상에 코크스 등이 퇴적되어 탈질성능이 저하되는 문제가 있기 때문에, 탄소수(炭素數)가 적은 알코올인 메탄올, 에탄올 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0023] 본 발명은, 저알코올 농도역(低alcohol 濃度域)에서 탈질성능을 향상시킬 수 있는 배기가스 정화촉매로서, 첨가되는 환원제인 알코올의 농도는, 1000~7000 p p m이 바람직하고, 1000~6000 p p m이 바람직하다.

[0024] 또한 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매는, 선박용 디젤, 기름연소 보일러, 가스터빈 등의 연소배기가스의 온도가 비교적 낮은 경우에 적용되는 것을 상정한 것으로서, 더 구체적으로는, 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매는, 180~400℃, 바람직하게는 200~300℃의 범위 내의 온도의 연소배기가스 중의 질소산화물을 질소로 환원제거(還元除去)하기 위하여 사용된다.

[0025] 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매는, 담체(擔體)와 당해 담체에 담지(擔持)된 탈질촉매금속(脫窒觸媒金屬)으로 이루어진 것이다.

[0026] 본 발명의 촉매에 사용되는 담체는, 푸리에변환 적외분광장치(Fourier變換赤外分光裝置)(F T-I R)에 의

하여 측정되는 A 1-O H스펙트럼(spectrum)의 피크면적(peak面積)(A)을 측정담체중량(測定擔體重量)(W)으로 나눈 값(S)(이하, 간단히 「값(S)」이라 부른다)이 1500~3500의 범위, 바람직하게는 1530~3260의 범위에 있는 제올라이트(zeolite)가 사용된다.

- [0027] A 1-O H스펙트럼의 피크면적(A)은, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 A 1-O H스펙트럼의 피크를 적분함으로써 얻어지는 것이다. 피크면적(A)이라는 것은, 피크의 양단(兩端)을 직선으로 절취하고, 그 절취된 직선에 의하여 둘러싸인 부분을 나타낸다. 이 적분계산은, 예를 들면 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 부속되어 있는 계산 시스템을 사용할 수 있다.
- [0028] 여기에서 제올라이트 중의 「A 1-O H」는, 기본골격(基本骨格) 중의 「-O-A 1-O-」의 일부가 절단됨으로써 생기는 것이다.
- [0029] 측정담체중량(W)은, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 측정샘플의 중량으로서, 예를 들면 샘플분말(sample粉末)만을 금형(金型)에 넣어 가압함으로써 펠렛(pellet)으로 성형(成形)한 펠렛 형태의 담체의 중량을 측정함으로써 결정된다.
- [0030] 상기 값(S)이 1500~3500인 제올라이트를 담체로서 사용함으로써 제올라이트 골격(zeolite 骨格) 내의 A 1-O H가 적당량(適當量)이 되고, 환원제인 알코올의 촉매금속에 도달하는 율(선택율(選擇率))이 향상되고, 나아가서는 탈질율이 향상된다. 한편, 값(S)이 1500보다 작은 제올라이트를 사용하면, 산점(酸點)이 감소하여 환원제의 알코올 선택율은 양호하게 되지만, 반응성 자체가 저하되기 때문에 탈질율이 저하된다고 생각된다. 다른 한편, 값(S)이 3500보다 큰 제올라이트를 사용하면, 산점(수(數))이 과잉(過剩)으로 되고, 알코올이 낭비되기 때문에 탈질율이 저하된다고 생각된다.
- [0031] 또한 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 A 1-O H스펙트럼의 범위에는, 제올라이트 표면에 포함되는 물의 피크강도(peak強度)도 나타나기 때문에, 측정 전에 제올라이트에 대하여 소성가열(燒成加熱)(예를 들면 진공가열(眞空加熱))을 실시하고, 제올라이트 표면에 포함되는 수분(水分)을 제거하는 것이 바람직하다.
- [0032] 값(S)을 사용하고 있는 것은, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 샘플 사이에서 다른 측정담체(펠렛)의 두께의 영향을 보정하기 위함이다.
- [0033] 담체로서 사용하는 제올라이트는, 값(S)에 대하여 상기와 같은 범위를 갖고 있고, 또한 탈질성능을 발휘할 수 있는 것이라면 특별히 제한은 없다. 그러나 MOR형 제올라이트(MOR型 zeolite)와 같이, 산강도(酸強度)가 강한 구조를 갖는 제올라이트를 사용하면 대량의 환원제가 필요하게 된다. 또한 200℃ 부근의 저온영역에서도 탈질성능을 발휘시키기 위해서는, β형 제올라이트(β型 zeolite)나 Y형 제올라이트(Y型 zeolite)와 같이 산강도가 약한 제올라이트로는 환원제가 반응하기 어렵기 때문에, MOR형보다 비교적 산강도가 약하고, β형 제올라이트나 Y형 제올라이트보다 산강도가 강한 구조를 갖는 MFI형 제올라이트(MFI型 zeolite)를 사용하는 것이 바람직하다. 특히 FER형 제올라이트(FER型 zeolite)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명에 관한 촉매의 담체에 사용되는 제올라이트는, 값(S)이 1500~3500의 범위 내라는 특성을 갖는 것으로서, 이와 같은 특성을 갖는 제올라이트는, 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)로 측정하여 얻어지는 값(S)으로 나타내어지는, 제올라이트 골격 내의 A 1-O H가 적당량이 될 때까지, 질소 등의 불활성가스 분위기하에서 제올라이트를 소성하는 처리를 실시함으로써 얻어진다. 그 때의 소성조건(燒成條件)은, 상세하게는 제올라이트 분말을 분쇄하고, 반응기(反應器)에 충전(充填)한 후에, 불활성 분위기하에서 소정의 시간·온도에서 소성하는 것으로 한다. 예를 들면 시판(市販)되는 제올라이트에 대하여 500~800℃에서 12~36시간 정도의 소성을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0035] 담체에 담지되는 탈질촉매금속은, 탈질성능을 발휘할 수 있는 것이라면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 C o, B i, A g, P b 으로부터 선택되는 적어도 1종류를 들 수 있다. 이들 중에서 특히 바람직한 금속은 B i 다.
- [0036] 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매는, 상기한 담체에 상기한 촉매금속을 담지시킴으로써 조제(調製)된다. 그 때의 촉매금속의 전구체화합물(前驅體化合物)로서는, 무기산염(예를 들면 질산염, 염화물)이나 유기산염(예를 들면 초산염)을 사용할 수 있다.
- [0037] 담체인 특정한 제올라이트에 대한 촉매금속의 담지는, 이온교환에 의하여 실시되고, 이를 위한 방법

으로서는, 예를 들면 촉매금속을 소정의 용매에 녹이고, 거기에 상기한 특성을 갖는 제올라이트 입자(zeolite 粒子)를 가하여 슬러리(slurry)로 하고, 이 슬러리를 가온상태(加溫狀態)에서 교반(攪拌)하고, 그 후에 실온(室溫)으로 식히는 것을 들 수 있다. 이와 같은 방법에 의하여 제올라이트에 촉매금속이 담지된 배기가스 정화촉매를 얻을 수 있다.

[0038] 이와 같은 촉매조제(觸媒調製)에 사용되는 용매는, 촉매금속을 균일하게 용해시키는 것이 바람직하다. 촉매금속의 전구체화합물로서 질산 비스무트(窒酸 bismuth)를 사용하는 경우에는, 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 아세트산(acetic acid), 희질산(希窒酸)(dilute nitric acid), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol) 등을 바람직한 용매로서 들 수 있다. 또한 촉매금속의 전구체화합물로서 질산 비스무트를 사용하고, 용매로서 물을 사용하는 경우에, 이 화합물은 물에 대하여 난용성(難溶性)이기 때문에 수중에 현탁(懸濁)되어 있지만 제올라이트에 촉매금속을 담지시키는 것은 가능하다.

[0039] (본 발명에 따른 배기가스 정화촉매의 형태)

[0040] 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매는, 연소배기가스 중의 질소산화물과 접촉하여 이것을 질소로 환원할 수 있다면 어떠한 형태를 갖고 있어도 좋고, 예를 들면 입상(粒狀), 펠렛상(pellet狀), 하니컴상(honeycomb狀), 파도모양소편상(波狀小片狀), 판상(板狀) 등의 형태를 들 수 있지만, 적용하는 반응기나 가스유통조건(gas流通條件)에 따라 임의로 선정할 수 있다.

[0041] 도1은, 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매를 적용한 배기가스 정화장치(排氣gas 淨化裝置)(1)의 일례를 나타내고 있고, 파판(波板)모양의 기재(基材)(2)와 평판(平板)모양의 기재(3)가 교대로 적층되고, 그 상태로 케이싱(4) 내에 충전됨으로써 하니컴(honeycomb)모양을 이루고 있다.

[0042] 여기에서 하니컴(벌집)모양의 구조라고 하는 것은, 일반적으로는 분리벽에 의하여 구획(區劃)되고 또한 배기가스가 유통(流通) 가능한 복수의 관통구멍(셀(ce11))과 당해 분리벽으로 이루어진 구조를 말하고, 상기 관통구멍의 단면형상(셀의 단면형상)은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 원형, 원호형, 정사각형, 직사각형, 육각형을 들 수 있다.

[0043] 파판모양의 기재(2)와 평판모양의 기재(3)는, 교대로 적층한 뒤, 서로 접촉하는 부분에서 접촉됨으로써 일체구조(一體構造)가 되고, 이에 따라 하니컴 구조체가 형성되도록 하여도 좋고, 또는 파판모양의 기재(2)와 평판모양의 기재(3)는, 교대로 접촉되는 것이 아니라 적층된 상태로 하고, 상기한 도1에 나타내는 바와 같이 케이싱(4) 내에 충전함으로써 파판모양의 기재(2)와 평판모양의 기재(3)가 서로 이간(離間)되지 않게 고정되도록 하여도 좋다. 따라서 도1에 나타내는 바와 같이 파판모양의 기재(2)와 평판모양의 기재(3)가 적층되어 이루어진 것과, 이것의 주위를 둘러싸 고정하는 케이싱(4)으로 이루어진 것은, 하니컴 구조체를 형성하고 있다.

[0044] 도1에 나타내는 바와 같은 하니컴 구조체는, 그것을 구성하는 각 기재 또는 성형 전의 기재에 촉매를 담지시킬 때, 케이싱(4)에 충전하는 조작(操作)을 할 때, 사용시간의 경과에 따라 기재를 교환하거나 촉매가 최대로 활성화될 때 등에, 서로 접촉시킴으로써 일체화한 것과 비교하여, 별개의 기재단위(基材單位)로 간단하게 조작을 실시할 수 있는 점에서 유리하고, 이 점에서 도1에 나타내는 바와 같이 구성하는 것이 바람직하다.

[0045] 도1에 나타내는 배기가스 정화장치(1)에 있어서, 케이싱(4)은, 파판모양의 기재(2)와 평판모양의 기재(3)를 교대로 적층한 상태로 유지하고, 또한 처리대상이 되는 연소배기가스를 통기(通氣)하기 위하여 양단(兩端)을 개방한 것이라면 좋고, 그 단면구조(斷面構造)로서는 어떠한 형상을 갖는 것이더라도 좋지만, 상기한 각 기재를 간극(間隙) 없이 또한 용이하게 충전할 수 있는 것을 고려하면, 정사각형상 또는 직사각형상의 사각형상의 단면구조를 갖고 있는 것, 즉 각통형(角筒形)을 갖고 있는 것이 바람직하다.

[0046] 상기와 같은 각 통형(筒形)을 갖는 케이싱(4)은, 일체형(一體型)을 갖고 있더라도 좋고, 2개를 조합시켜 이루어진 이체형(二體型)을 갖더라도 좋다.

[0047] 케이싱(4)이 일체형을 갖고 있는 경우에, 파판모양의 기재(2) 및 평판모양의 기재(3)는, 이들을 서로 적층한 상태에서 어느 하나의 개방단(開放端)으로부터 밀어 넣도록 함으로써 케이싱(4) 내에 충전된다.

[0048] 케이싱(4)이 이체형을 갖고 있는 경우에, 파판모양의 기재(2) 및 평판모양의 기재(3)을 하니컴 구조

로 적층한 상태의 것을 케이싱(4)이 되는 일방(一方)의 구조체의 저면부(底面部)에 재치(載置)한 후에, 이것에 타방(他方)의 구조체를 접속하도록 하면 좋으므로 케이싱(4) 내에 각 기재를 충전하는 조작이 보다 용이하게 된다.

- [0049] 이와 같은 이체형으로서는 다양한 형태가 있다. 예를 들면 단면사각형상(斷面四角形狀) 중에서, 저변(底邊)과 좌우의 양 측면(側邊)의 3변으로 이루어진 부분, 즉 횡단면(橫斷面)이 대략 U자형인 케이싱 본체(casing 本體)와, 상변(上邊)을 이루고 케이싱 본체의 개구부를 덮는 평판모양의 덮개체로 이루어진 것을 들 수 있다.
- [0050] 또한 단면사각형상 중에서, 저변과 좌측변의 2변으로 이루어진 부분, 즉 횡단면이 대략 L자형인 케이싱 본체와, 이것에 결합되고 횡단면이 대략 역 L자형인 덮개체로 이루어진 것이더라도 좋다.
- [0051] 본 발명에 따른 배기가스 정화촉매를 사용한 배기가스 정화장치(1)에 있어서는, 케이싱(4)의 내면(內面)에, 무기섬유 블랭킷(無機纖維 blanket)이 깔려 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 무기섬유 블랭킷이 내면에 부설(敷設)되어 있음으로써, 케이싱(4)의 내면에 있어서의 평판모양의 기재 또는 파판모양의 기재와 무기섬유 블랭킷에 의하여 발생하는 마찰력에 의하여 진동에 대한 대책을 실시할 수 있다.
- [0052] 기재는, 파판모양 등으로 성형할 수 있으면, 어떠한 소재(素材)의 것이더라도 좋지만, 성형의 용이성 등을 고려하여 바람직한 것으로서 글라스 페이퍼(glass paper) 또는 세라믹 페이퍼(ceramic paper)를 들 수 있다. 글라스 페이퍼는, 시판되는 부직포의 글라스 페이퍼를 사용하는 것이 가능하다. 이 점에 대하여, 일반적인 글라스 페이퍼는 유기 바인더(有機 binder)를 함유하고 있는 것에 기인하여 그대로는 성형하기 어려운 면도 갖고 있지만, 성형공정에 무기 바인더(無機 binder)를 담지시키는 공정을 부가함으로써 이 점의 불리한 점을 커버할 수 있다.
- [0053] 글라스 페이퍼의 두께는, 용이하게 성형할 수 있고, 또한 필요한 강도를 구비할 수 있는 점에서, 0.3~1.5mm인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5~1.2mm이다.
- [0054] 상기의 글라스 페이퍼에 질소산화물(NO<sub>x</sub>)을 환원·제거하는 배기가스 정화촉매를 담지시킬 때에는, 이와 같은 배기가스 정화촉매와 함께 무기 바인더가 담지된다. 이 무기 바인더는, 글라스 페이퍼에 배기가스 정화촉매를 담지시키기 위하여 기능함과 아울러, 글라스 페이퍼의 형상을 유지하고 또한 경화성을 부여하기 위하여 사용되는 것이다.
- [0055] 무기 바인더는, 지르코니아(zirconia), 알루미나(alumina), 실리카(silica), 실리카 알루미나(silica alumina), 티타니아(titania)로부터 선택되는 적어도 1종(種)으로 이루어지는 것이 적합한 것으로서 예시할 수 있지만, 특히 무기 바인더는, 지르코니아 또는 알루미나인 것이 바람직하다.
- [0056] 예를 들면 무기 바인더로서 실리카를 사용하는 경우에는, 실리카졸(silica sol)이 출발물질(出發物質)로서 사용된다. 이와 같은 실리카졸로서는, 실리카를 20중량% 정도 포함하는 산성 타입(酸性 type)(중성 타입, 염기성 타입으로도 사용가능)의 것을 사용할 수 있다. 또한 제올라이트, 물 및 무기 바인더로서의 실리카졸의 중량비는, 예를 들면 100:75:46이며, 이들을 혼합하여 교반(攪拌)함으로써 슬러리로 조정(調整)된다.
- [0057] 이와 같은 슬러리에 의하여 기재인 글라스 페이퍼에 배기가스 정화촉매 및 무기 바인더를 담지시키는 경우에, 대체로 침지법(浸漬法), 도포법(塗布法)이 적용된다.
- [0058] 침지법은, 상기한 슬러리에 기재인 글라스 페이퍼를 소정 시간에 걸쳐 침지시킨 후에, 글라스 페이퍼를 끌어올리고, 건조 및 소성을 순차적으로 실시하는 것에 의한 것이다.
- [0059] 도포법은, 먼저 상기한 슬러리를 글라스 페이퍼에 도포한다. 도포할 때에는, 종래 공지된 임의의 방법을 사용하여도 좋지만, 예를 들면 소위 침지법, 쇄모(刷毛)도포법, 스프레이(spray)도포법, 적하(滴下)도포법 등을 들 수 있다. 글라스 페이퍼에 대한 도포를 실시한 후에, 소성(燒成)이 실시된다.
- [0060] 또한 본 발명에 따른 배기가스 처리촉매가 적용되는 구조의 예로서, 상기한 바와 같이 본 발명에 따라 배기가스 처리촉매를 담지한 2종(種)의 기재의 조합으로 이루어진 하니컴 구조로 된 것 이외에, 도2에 나타내는 바와 같이 이러한 파판모양의 기재의 소편(小片)으로 이루어진 것이더라도 좋다.
- [0061] 이와 같은 기재의 소편은, 오목홈(凹溝)이 1회 이상 반복되는 파판모양을 갖는 경우에, 그 오목홈

1개당의 폭치수(A로 나타낸다), 폭방향의 반복횟수(n으로 나타낸다), 높이치수(B로 나타낸다) 및 깊이(C로 나타낸다)의 어느 것이나 작은 값을 갖고 있다. 폭치수(A)은, 예를 들면 2.0~100mm이다. 높이치수(B)은, 예를 들면 1.0~50mm이다. 깊이치수(C)는, 예를 들면 3.0~200mm이다. 폭방향의 반복횟수(n)은, 예를 들면 1~10회(回)이다.

- [0062] (실시예)
- [0063] 이하에 본 발명에 따른 배기가스 처리촉매에 대하여 구체적으로 실시예를 사용하여 설명하고, 아울러 실시예와의 비교를 위한 비교예를 나타내지만, 본 발명은, 실시예에 나타내는 것에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] (촉매담체의 조제(調製))
- [0065] 본 발명에 따른 배기가스 처리촉매는, A I-O H에 관하여 특정한 성질을 갖는 담체가 사용되고 있는 것을 특징으로 한다. 하기 실시예1~실시예4의 배기가스 처리촉매의 담체로서, F E R형 제올라이트로부터 유래되고, 또한 푸리에변환 적외분광장치(F T-I R)에 의하여 측정되는 A I-O H스펙트럼의 피크면적(A)을 측정담체중량(W)으로 나눈 값(S)이 1500~3500인 제올라이트를 사용하였다.
- [0066] 상기 처리 후의 제올라이트에 대하여 소정의 지그(jig)를 사용하여 펠렛으로 성형하고, 이것을 샘플(sample)로 하여, 450℃에서 3시간에 걸친 진공가열(眞空加熱)을 실시함으로써 제올라이트 표면에 포함되는 수분을 제거하고, F T-I R측정에 이용하였다.
- [0067] F T-I R측정은, 투과법(透過法)에 따라 1000~4000cm<sup>-1</sup>의 범위에서 실시하고, 3500~3700cm<sup>-1</sup>의 범위에 있는 피크를 A I-O H의 피크로서 사용하였다.
- [0068] 비교예1의 배기가스 처리촉매의 담체는, 상기한 F T-I R측정에 의하여, 값(S)은 1242이고, 1500보다 작은 값을 갖고 있었다.
- [0069] (배기가스 처리촉매의 조제)
- [0070] (실시예1)
- [0071] 값(S)이 1528인 F E R형 제올라이트(도소사 제품(tosoh社 製品))을 사용하였다.
- [0072] 이온교환수(ion交換水) 40g에 질산 비스무트 6수화물 1.45g을 가하여 현탁액(懸濁液)으로 하고, 이 현탁액을 80℃로 가온하였다. 이 온도로 유지된 현탁액에, 상기한 제올라이트 10g을 15시간에 걸쳐 침지시켜 이온교환을 하였다. 이온교환 후에, 수용액으로부터 꺼내고, 이것을 440m L의 이온교환수로 수세(水洗)한 후에, 80℃에서 12시간에 걸쳐 건조시켜서 목적으로 하는 촉매를 얻었다.
- [0073] (실시예2)
- [0074] 값(S)이 1766인 F E R형 제올라이트(도소사 제품)을 담체로 하는 촉매를 조제(調製)하였다. 이를 위한 조제 절차는, 제올라이트를 바꾼 것 이외에는 실시예1과 동일하게 하였다.
- [0075] (실시예3)
- [0076] 값(S)이 2323인 F E R형 제올라이트(도소사 제품)을 담체로 하는 촉매를 조제하였다. 이를 위한 절차는, 제올라이트를 바꾼 것 이외에는 실시예1과 동일하게 하였다.
- [0077] (실시예4)
- [0078] 값(S)이 3265인 F E R형 제올라이트(도소사 제품)을 담체로 하는 촉매를 조제하였다. 이를 위한 절차는, 제올라이트를 바꾼 것 이외에는 실시예1과 동일하게 하였다.
- [0079] (비교예1)
- [0080] 값(S)이 1242인 F E R형 제올라이트(도소사 제품)을 담체로 하는 촉매를 조제하였다. 이를 위한 절차는, 제올라이트를 바꾼 것 이외에는 실시예1과 동일하게 하였다.
- [0081] (촉매성능시험)
- [0082] 상기의 실시예1~실시예4 및 비교예1의 각 촉매에 대하여 촉매성능시험을 실시하였다. 상기한 실시예1~실시예4 및 비교예1의 각 촉매에 대하여 프레스 성형을 실시하고, 그 후에 성형물을 분쇄하여,

메시 사이즈(mesh size) 26으로부터 16으로 정립(整粒)하였다.

- [0083] 도3에, 촉매성능시험에 사용되는 시험장치의 개요를 나타낸다.
- [0084] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 입상(粒狀)의 촉매를 탈질반응기(脫窒反應器)(11)에 충전하였다.
- [0085] 상기의 촉매가 충전된 탈질반응기(11)에는, 그 상부로부터 하기의 표1에 상세(詳細)를 나타내는 시험용의 가스가 유입되도록 되어 있고, 그 하부로부터 배기가스 처리촉매에 의한 처리를 마친 가스가 배출되도록 되어 있다.
- [0086] 탈질반응기(11)로 유입되는 시험용의 가스는, 공기, N<sub>2</sub>가스 및 질소 중의 NO가스를 혼합함으로써 조제된다. 이들의 가스를 공급하기 위한 라인(line)에는 각각 밸브가 설치되어 있고, 이들의 개도(開度)를 각각 조정(調整)함으로써 각 가스의 유량 및 혼합비가 조정되도록 되어 있다.
- [0087] 혼합 후의 가스는, 증발기(蒸發器)(12)의 상부로 유입되도록 되어 있다. 이 증발기(12)에는, 소정 양의 환원제를 함유하는 물이 다른 경로를 통하여 공급된다. 즉 수조(水槽)(14)에는, 환원제인 메탄올을 소정 농도로 함유하는 물이 펌프(13)에 의하여 퍼올려져 증발기(12)의 상부로 공급된다.
- [0088] 상기의 혼합가스(混合gas) 및 메탄올 함유수(methanol 含有水)는, 증발기(12)에서 가열되고 또한 물 및 메탄올이 증기화(蒸氣化)되고, 탈질반응기(11)로 공급되도록 되어 있다.
- [0089] 탈질반응기(11)로부터 배출된 처리완료의 가스를 가스분석에 이용하였다.
- [0090] 도3에 나타내는 시험장치를 사용하여 시험을 실시하는데 있어서, 그 시험조건을 하기 표1에 정리한다.

**표 1**

**표1 시험조건**

가스조성	
NO	1 0 0 0 p p m
수분	5 v o l %
O <sub>2</sub>	1 4 %
N <sub>2</sub>	잔여분
가스유량	1, 0 0 0 m L / m i n
촉매량	2. 0 g
공간속도 (S V)	3 0 0 0 0
가스온도	2 5 0 ℃
메탄올 / NO <sub>x</sub> 몰비	2. 2

- [0091]
- [0092] 표1에서의 「잔여분」은, 가스조성(gas組成)이 총합으로 100%가 되도록 N<sub>2</sub>가 첨가되는 것을 나타낸 것이다.
- [0093] 상기 표1에서, 공간속도(空間速度)(S V)는, 탈질반응기(11)로 유입되는 처리대상의 가스량(m<sup>3</sup>/h)을, 촉매가 설치되어 있는 탈질반응기(11)가 차지하는 부피(m<sup>3</sup>)로 나누어 얻어지는 값이며, 그 값이 크면 촉매와 접촉하는 효율도 좋게 된다.
- [0094] 또한 반응기출구의 가스분석은, 질소산화물(NO<sub>x</sub>)계(窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)計)를 사용하여 출구NO<sub>x</sub>농도를 측정하였다. NO<sub>x</sub>계에서의 측정값로부터, 하기의 수식(1)에 의하여 촉매의 NO<sub>x</sub> 제거성능인 탈질율을 산출하였다.
- [0095] 탈질율 (%) = (NO<sub>x</sub> in - NO<sub>x</sub> out) / NO<sub>x</sub> in × 100... (1)
- [0096] 결과를 하기 표2 및 도4에 나타낸다.

표 2

표2 FTIR 측정으로부터 산출된 S와 탈질율의 관계

	S	탈질율 [%]
비교예 1	1 2 4 2	2 6
실시예 1	1 5 2 8	8 9
실시예 2	1 7 6 6	9 2
실시예 3	2 3 2 3	9 3
실시예 4	3 2 6 5	8 2

[0097]

[0098]

표2에 나타내는 바와 같이, 값(S)이 1500~3500인 제올라이트를 담체로 하는 배기가스 처리촉매에 의하여 각각 89%, 92%, 93%, 82%의 높은 탈질율이 얻어졌다. 이에 대하여 비교예1에서는 26% 정도이며, 실시예1~실시예4와 비교하여 탈질율에 있어서 큰 차이가 확인되었다.

[0099]

또한 본 실시예에서는, 값(S)이 적정값에 있는 FER형 제올라이트를 사용하였지만, 제올라이트 골격 내의 Al-OH가 적당량이 될 때까지, 질소 등의 불활성가스 분위기하에 있어서 제올라이트를 소성하는 처리를 함으로써 얻는 것도 가능하다.

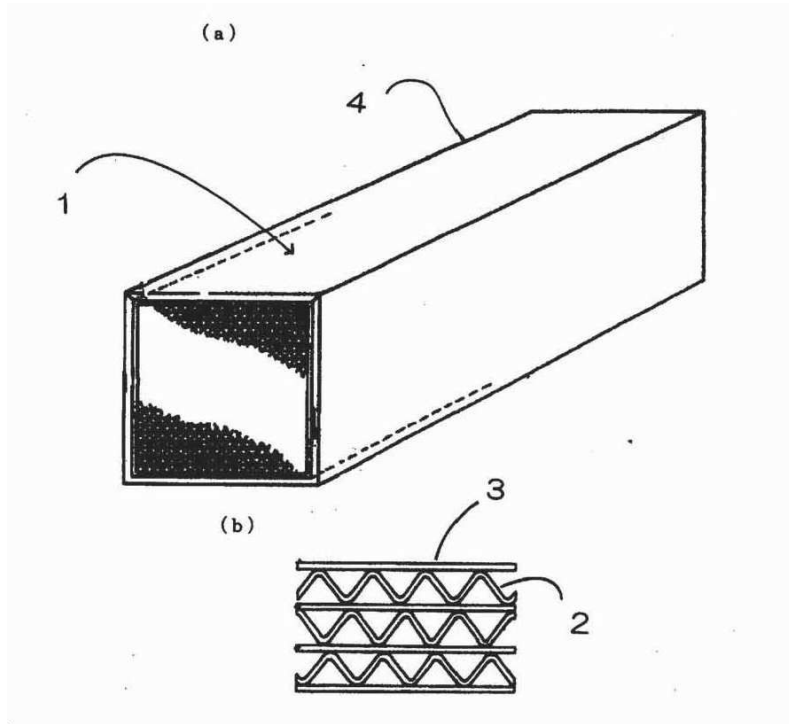
**부호의 설명**

[0100]

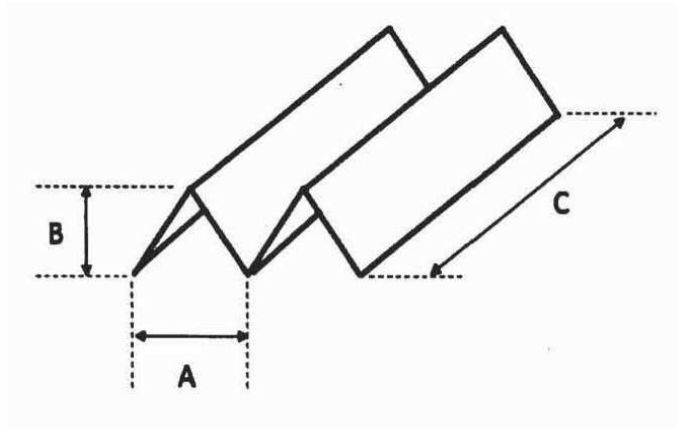
- 1 : 배기가스 정화장치
- 2 : 파판모양의 기재
- 3 : 평판모양의 기재
- 4 : 케이싱

도면

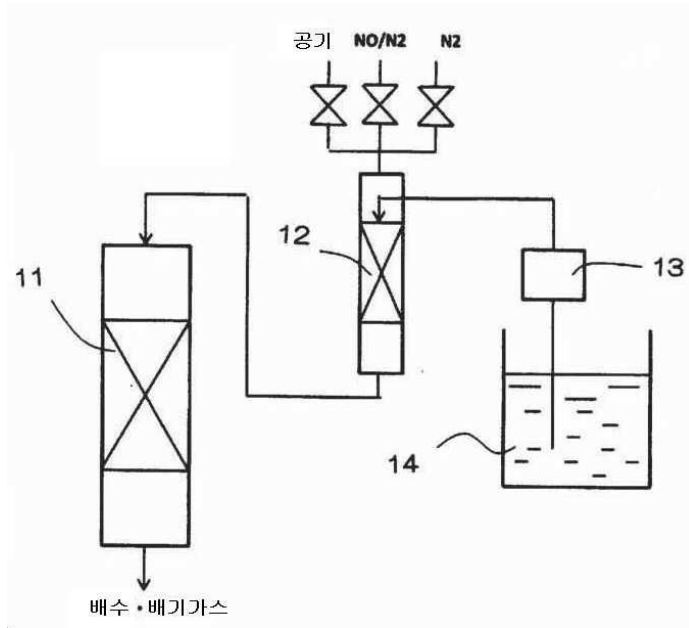
도면1



도면2



도면3



도면4

