



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0046749
(43) 공개일자 2012년05월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7004311
(22) 출원일자(국제) 2010년08월20일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2012년02월20일
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/046045
(87) 국제공개번호 WO 2011/066009
국제공개일자 2011년06월03일
(30) 우선권주장
12/545,281 2009년08월21일 미국(US)

(71) 출원인
쉬드-케미 인코포레이티드.
미국, 켄터키 40210, 루이스빌, 아이피/리갈 디파트먼트, 웨스트 힐 스트리트 1600
(72) 별명자
당, 종유안
미국, 메사추세츠 02021, 칸톤, 인디안 우즈 웨이 12
성, 니르말
미국, 메사추세츠 01757, 밀포드, 하버드 드라이브 14
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
강명구

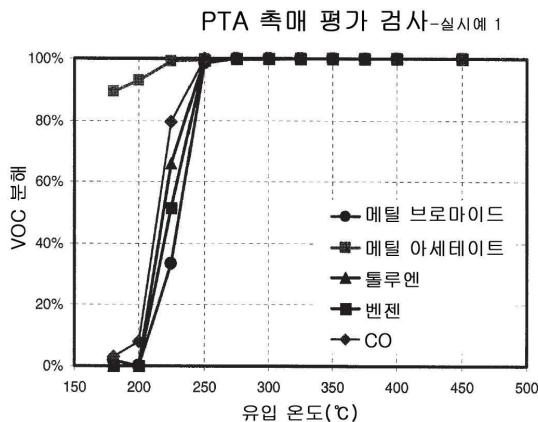
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 산화 촉매 및 CO, VOC 및 할로겐화 VOC의 분해를 위한 방법

(57) 요약

배기 스트림으로부터 CO 및 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 유기 화합물을 250°C 내지 450°C의 온도에서 분해하기 위한 기질 상에 담지된 산화 촉매가 기재된다. 상기 산화 촉매는 CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액과 같은 내화성 산화물, 및 및 산화 주석 및/또는 실리카에 지지된 적어도 두 가지의, 둘 중 하나는 백금이거나 루테늄인, 백금 족 금속을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

모릴, 마틴

미국, 메사추세츠 02019, 벨링햄, 타우톤 스트리트
16

컬렌, 그레그

미국, 메사추세츠 01913, 에임스버리, 노스 마틴
로드 6

특허청구의 범위

청구항 1

배기 스트림으로부터 CO 및 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 유기 화합물의 분해를 위한 기질상에 담지된 산화 촉매, 여기서 산화 촉매는

적어도 두 가지 백금족 금속, 이중 하나는 루테늄 또는 백금을 포함함;

CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액을 포함하는 내화성 산화물 지지체, 여기서 내화성 금속 산화물은 산화 촉매의 중량으로 10% 내지 95%를 포함함; 그리고

실리카 및 산화 주석 중의 하나 또는 둘 모두를 포함함,

여기서 상기 기질은 바람직하게는 벌집(honeycomb) 또는 단일석(monolithic) 구조를 가지고, 상기 기질은 근청석(cordierite), 멀라이트(mullite), 철-크롬 합금 및 스테인리스 스틸로 이루어진 군으로부터 제조됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 두 가지 백금족 금속은 루테늄 및 백금을 포함하고, 루테늄과 백금의 비율은 20 대 1 내지 1 대 20인 것을 특징으로 하는 산화 촉매.

청구항 3

제1항 내지 제2항에 있어서, 내화성 산화물 지지체는 산화란탄, 산화세륨, 산화이트륨, 산화프라세오디뮴, 산화네오디뮴, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 희토류 금속 산화물과 블렌딩됨으로써 안정화되는 것을 특징으로 하는 산화 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제2항에 있어서, 산화 촉매는 2m²/g 내지 200m²/g의 표면적 및 1 내지 20 마이크로미터의 입자 크기를 가지는 산화 주석을 포함하고, 상기 산화 주석은 산화 촉매의 5% 내지 50%를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제2항에 있어서, 백금족 금속은 10 내지 200 g/cf (0.35g/L 내지 7.1 g/L)를 포함하는 부하로 기질상에 담지되는 것을 특징으로 하는 산화 촉매.

청구항 6

제1항 내지 제2항에 있어서, 산화 촉매는 산화 촉매의 중량으로 5% 내지 50%를 포함하는 실리카를 포함하고, 상기 실리카는 비결정질 실리카, 습식 실리카(precipitated silica), 분자체, MCM-41, SBA-15, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 산화 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서, 산화 촉매는 200 m²/g이상의 표면적, 100 옹스트롬 이상의 공극 크기 직경 및 0.5-20 마이크로미터의 입자 크기를 가지는 비결정질 실리카를 포함하는 실리카를 포함하는 것을 특징으로 하는 산화 촉매.

청구항 8

배기 스트림으로부터 CO 및 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 유기 화합물을 분해하기 위한 제1항 내지 제2항의 기질상에 담지된 산화 촉매의 제조를 위한 방법, 상기 방법은 다음을 포함함:

CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액, 산화 주석 및 실리카 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 수성 혼합물 슬러리를 제조하여 혼합물을 형성하는 단계, 여기서 상기 수성 혼합물 슬러리는 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 실리카, 콜로

이드성 티타니아, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 세리아 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 결합제와 블렌딩됨;

혼합물을 블렌딩하는 단계;

기질을 블렌딩된 혼합물로 코팅하는 단계;

코팅된 기질을 건조하고 하소(calcining)하는 단계;

적어도 하나의 백금 및 루테늄을 포함하는 적어도 두 개의 백금족 금속 전구 물질을, 하소된 코팅 기질상에 담지하는 단계; 및

백금족 금속 코팅된 기질을 건조하고 하소하는 단계.

청구항 9

배기 스트림으로부터 CO 및 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 유기 화합물을 분해하기 위한 제1항 내지 제2항의 기질상에 담지된 산화 촉매의 제조를 위한 방법, 상기 방법은 다음을 포함함:

적어도 두 가지의 귀금속 전구체를 CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액, 및 산화 주석 및 실리카 중 하나 또는 둘 모두로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 성분상에 담지하여 혼합물을 형성하는 단계;

혼합물을 블렌딩하는 단계;

기질을 블렌딩된 혼합물로 코팅하는 단계;

코팅된 기질을 건조하고 하소하는 단계.

청구항 10

CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 VOC, 및 이들의 혼합물을 포함하는 가스 스트림의 처리를 위한 방법, 상기 방법은 다음을 포함함:

CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 VOC를 포함하는 가스 스트림을 산소와 조합하는 단계; 및

조합된 산소-가스 스트림을 제1항 내지 제2항의 기질상에 담지된 촉매와 200°C 내지 500°C의 온도에서 접촉시키는 단계.

청구항 11

배기ガ스 스트림으로부터 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 유기 화합물의 분해를 위한, 특히 200-400 cpsi (제곱 센치미터당 30-60 셀) 기질과 같은 높은 셀 밀도 기질과 함께 사용되고, 환열식 소각로에서와 같이 사용되는, 제1항 내지 제2항의 산화 촉매.

청구항 12

배기ガ스 스트림으로부터 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 유기 화합물의 분해를 위한, 특히 200 cpsi (제곱 센치미터당 30셀)미만의 낮은 셀 밀도 기질 및 특히 100 cpsi (제곱 센치미터당 15셀) 기질보다 낮은 기질과 함께 사용되고, 축열식 촉매 산화장치에서와 같이 사용되는, 제1항 내지 제2항의 산화 촉매.

명세서

기술 분야

[0001]

본 개시는 플랜트, 특히 화학 플랜트의 배기ガ스 스트림으로부터 CO 및 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound, VOC), 특히 할로겐화 유기 화합물의 분해를 위해 기질상에 담지된 산화 촉매, 및 이의 사용을 위한 공정에 대한 것이다. 특히, 기질상에 담지된 산화 촉매가 기재되며, 여기서 상기 산화 촉매는 CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액을 포함하는 내화성 산화물, 및 산화 주석 및 실리카 중의 어느 하나 또는 모두에 지지된 루테늄 및 백금과 같은 적어도 두 개의 백금족 금속을 포함한다. 내화성 산화물 상에 지지된 백금족 금속을 포함하는 촉매는 하나 이상의 희토류 금속 산화물의 부가에 의해 안정화될 수 있다.

배경기술

- [0002] 휘발성 유기 화합물을 포함하는 배기가스의 처리는 최근 몇 년 동안 증가하는 관심사가 되었다. 휘발성 유기 화합물, 특히 할로겐화 휘발성 유기 화합물을 포함하는 화학 플랜트 배출 가스는 환경에 대해 고도로 독성인 오염원이고 인류에게 위험할 수 있다. 가열 소각(thermal incineration), 흡착, 및 촉매 산화를 비롯한 몇몇 기술이 이러한 화학 플랜트 배출 가스의 제거를 위해 개발되었다.
- [0003] 가열 소각은 높은 조작 온도 및 높은 자본 비용 설비를 필요로 한다. 가스 스트림이 또한 할로겐화 화합물을 포함하는 경우, 가열 소각은 일부의 통상적인 조작 조건하에서 독성 할로겐화 화합물을 생성할 수 있다. 따라서, 가열 소각은 효과적이지 않을 수 있다.
- [0004] 일부 환경에서, 배출 가스로부터 이러한 휘발성 유기 화합물을 제거하기 위한 대안적인 공정은 탄소와 같은 흡착제를 이용한 흡착이다. 그러나, 이 공정은 오염물질을 분해하지 않고 다만 농축시킬 뿐이다. 더욱이, 흡착 효율이 배출 가스에 존재할 수 있는 휘발성 유기 화합물의 변동하는 농도에 의해 악영향을 줄 수 있다.
- [0005] 대안적으로, 일산화탄소 및 휘발성 유기 화합물 배기와 같은 배출 가스를 분해하는 에너지 효율적이고 경제적인 방법은 촉매 산화이다. 화학 플랜트에서 휘발성 유기 화합물 및 일산화탄소의 분해를 위해 기준에는 귀금속 촉매 및 비금속(base metal) 촉매와 같은 산화 촉매가 사용되었다. 그러나, 제거되어야 하는 휘발성 유기 화합물이 할로겐화 유기 화합물을 포함하는 경우에, 종래의 산화 촉매는 이를 할로겐화 유기 화합물에 의해 빠르게 오염되기 때문에 이를 사용할 수 없다.
- [0006] 할로겐화 유기 화합물의 제거에 대한 현재의 문제의 한 예로서, 고순도 테레프탈산(purified terephthalic acid, PTA) 또는 고순도 이소프탈산(purified isophthalic acid, PIA) 생산 플랜트로부터의 배출 가스는 일반적으로 일산화탄소, 메틸 브로마이드, 및 다양한 VOC를 포함한다. 이를 폐-가스(off-gase)가 대기로 배출될 수 있기 전에, 이들 화합물을 반드시, 일반적으로는 촉매 산화에 의해 분해되어야 한다. 이러한 산화 공정을 위해 사용되는 현재의 촉매는, 고체이고 공정 도관(pipe line)의 막힘 및 폐쇄를 유발할 수 있는 폴리브로모벤젠의 형성을 최소화하거나 방지하기 위해 높은 온도에서의 조작을 필요로 한다.
- [0007] VOC의 제거를 위한 촉매 공정은 고압 촉매 산화와 같이 고압에서, 또는 환열식(recuperative) 촉매 산화 및 축열식(regenerative) 촉매 산화와 같이 저압에서 발생할 수 있다. 축열식 촉매 산화에서, VOC 오염물을 갖는 공정 가스는 선가열된 유입(inlet) 스트림을 통해 축열식 촉매 산화로 들어간다. 오염물을 갖는 공정 가스는 고안된 세라믹 열교환 매질을 통해 축열식 시스템으로 이동하는 동안 계속해서 가열된다. 축열식 소각로(Regenerative Thermal Oxidizer, RTO)와 비교하여, RCO는, 통상적인 RTO보다 훨씬 더 낮은 온도에서(전형적으로는 50% 더 낮음) 오염물을 분해하며, 이는 오염 통제 장비를 작동시키기 위해 요구되는 연료의 양을 감소시킨다. 또한, VOC가 촉매를 가로질러서 산화되는 동안, 이들은 에너지를 방출하고 보조 연료의 필요성을 감소시킨다. 존재하는 VOC 오염물의 양에 따라, 이들의 연소에서 방출된 에너지는 자가-유지되거나 자가-유지되는 것에 가까운 작동을 유발할 수 있다. 축열식 촉매 산화장치/공정은 또한 VOC의 감소를 위해 통상적인 환열식 촉매 산화장치/공정보다 상당히 더 낮은 선형 유량에서 작동한다. 따라서, 축열식 촉매 산화장치/공정은 낮은 선속도에 부합하고, 총 면적의 더 큰 부피를 차지하고, 및 더 낮은 온도에서 더 적은 압력 강하로 작동하도록 고안된 촉매를 필요로 한다. 축열식 촉매 산화장치의 사용을 통해, 대기 오염 방지 시스템의 비용은 상당하게 감소될 수 있다.
- [0008] 비록 선행 기술 시스템이 일부 유형의 배기 처리를 위해 유용했었지만, 여러 유형의 배기가스 스트림 및 축열식 촉매 산화장치와 같은 다양한 대기 오염 방지 시스템과 사용하기 위한, CO 및 휘발성 유기 탄화수소, 특히 할로겐화 VOC의 분해를 위한 개선된 촉매를 개발하려는 요구가 여전히 존재한다.
- [0009] 본 개시는 통상적인 산화 촉매를 위해 사용되는 것보다 더 낮은 온도에서 VOC, 특히 할로겐화 유기 화합물을 산화하고, 더 적은 압력 강하를 나타내는 더욱 활성인 촉매 조성을 및 이의 생산 및 사용을 위한 공정을 제공하여 전술된 문제에 대한 해법을 제공한다.

발명의 내용

- [0010] 본 발명의 구체예의 개시
- [0011] 본 발명의 한 구체예는 배기 스트림으로부터 CO 및 VOC, 특히 할로겐화 VOC를 분해하기 위한 기질상에 담지된 산화 촉매이고, 여기서 상기 산화 촉매는 바람직하게는 CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액을 비롯한 높은 표면적 물질을

포함하는 내화성 산화물; 및 실리카 및/또는 산화 주석에 지지된 적어도 두 가지 백금족 금속을 포함하며, 이중 하나는 바람직하게는 루테늄으로 이루어지고, 대안적인 바람직한 백금족 금속은 백금이다. 한 구체예에서, 산화 촉매는, 더 낮은 셀 밀도의 단일석(monolith)(예를 들면, 100 cpsi 기질은 통상적인 촉매 시스템에서 사용되는 400 cpsi 기질보다 세 배 더 낮은 압력 강하를 나타냄)을 이용하는 경우, 더 낮은 압력 강하를 나타내지만, 250 - 450°C의 온도에서 배출 가스의 분해를 위해 활용된다. 내화성 산화물은 하나 이상의 희토류 금속 산화물과 함께 블렌딩되어 안정화될 수 있다. 기질은 벌집형(honeycomb) 구조, 단일석 구조 또는 구형 비드(bead)일 수 있다.

[0012] 본 발명의 또 다른 구체예는 250 - 450°C의 온도에서 작동하는, 배기 스트림으로부터 CO 및 VOC, 특히 할로겐화 휘발성 유기 화합물을 분해하기 위한 기질상에 담지된 산화 촉매의 제조를 위한 공정이다. 공정은 CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액과 같은 높은 표면적 내화성 산화물의 수성 혼합물 슬러리를 제조하고 실리카 및/또는 산화 주석과 블렌딩하는 단계; 기질을 블렌딩된 수성 혼합물 슬러리로 코팅하는 단계; 코팅된 기질을 건조하고 하소(calcining)하는 단계; 루테늄 및 백금 또는 루테늄 또는 백금 및 추가적인 백금족 금속과 같은 적어도 두 개의 백금족 금속 전구 물질을 하소된 코팅 기질상에 담지하는 단계, 및 백금족 금속 코팅된 기질을 하소하는 단계를 포함할 수 있다. 대안적으로, 백금족 금속은 다른 성분과 블렌딩되고 기질 상에 단일 공정 단계로 담지될 수 있다. 한 구체예에서, 내화성 금속 산화물은 수성 혼합물에 부가되는 하나 이상의 희토류 금속 산화물을 부가함으로써 안정화된다.

[0013] 그리고 본 발명의 또 다른 구체예는 고압 촉매 산화, 환열식 촉매 산화 및 축열식 촉매 산화를 포함하고, 배기를 250°C - 450°C의 온도에서 상기-기재된 촉매를 통해 통과시키는 것을 포함하는 배출 가스, 특히 화학 플랜트 배출 가스로부터 CO 및 VOC, 특히 할로겐화 VOC의 분해를 위한 공정이다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 실시예 1의 촉매를 통한 CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 다양한 VOC의 분해를 나타내는 그래프이다.

도 2는 실시예 2의 촉매를 통한 CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 다양한 VOC의 분해를 나타내는 그래프이다.

도 3은 비교의 실시예 3의 촉매를 통한 CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 다양한 VOC의 분해를 나타내는 그래프이다.

도 4는 비교의 실시예 4의 촉매를 통한 할로겐화 VOC를 포함하는 다양한 유기 화합물의 분해를 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 1에서 사용된 단일상(single phase) 세리아 입방 구조를 갖는 La-도핑된 세리아-지르코니아의 고체 용액의 XRD를 나타내는 그래프이다.

도 6은 공간 속도 9600/hr에서 실시예 5의 촉매를 통한 CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 다양한 VOC의 분해를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 구체예를 수행하기 위한 방법

[0016] 본 발명의 구체예는 배출 가스, 특히 할로겐화 VOC를 포함하는 VOC의 분해를 위해 특히 유용한 산화 촉매에 대한 것이다. 특히, 본 발명의 한 구체예는 낮은 압력 강하를 나타내고, 250°C - 450°C의 온도에서 작동하는, 배출 가스 스트림으로부터 CO 및 VOC, 특히 할로겐화 VOC를 산화시키기 위한 기질상에 담지된 산화 촉매에 대한 것이다. 산화 촉매는, 기질 상에 담지된 후에, 고압 촉매 산화, 환열식 촉매 산화 및 축열식 촉매 산화와 같은 폐-가스 분해를 위한 촉매 반응기 장치내에 배치될 수 있다.

[0017] 배기 스트림, 특히 화학 플랜트 배출 가스 스트림으로부터 CO 및 VOC, 특히 할로겐화 VOC를 분해하기 위한 장치는 산화 촉매와 같은 촉매 물질이 담지된 기질로 이루어진다. 기질은 배기가 통과하는 벌집, 단일석, 또는 벌크 패키징(bulk packing) 구조를 활용하는, 통상적인 단일석 기질, 세라믹 새들(saddle) 지지체 및 구형 비드 지지체 중에서 선택될 수 있다. 기질은 상당한 유체 통과(flow-through) 수용 능력을 가질 수 있어서 기질을 통과하는 배기의 흐름을 상당하게 방해하거나 제한하지 않고, 이에 따라 더욱 낮은 압력 강하를 나타낼 수 있다.

[0018] 촉매 물질은 200 내지 400 cpsi (제곱 센치미터당 30-60 셀)과 같은 통상적인 높은 셀 밀도 기질과의 사용을 보였고 50 내지 100 cpsi (100 cpsi = 제곱 센치미터당 15.5셀)과 같은 낮은 셀 밀도 기질과의 특정한 사용을 보

였다.

[0019] 기질은 세라믹 물질, 가령 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 마그네시아, 실리카-알루미나, 실리카-지르코니아, 티타니아-지르코니아, 티타니아-실리카, 알루미나-티타니아, 알루미나-지르코니아, 실리콘 카바이드, 세라믹 균청석(cordierite), 멀라이드(mullite) 및 이들의 혼합물 또는 조합으로부터 제조될 수 있다. 대안적으로, 알루미늄과 함께 또는 없이 스테인리스 스틸, 철-크롬 합금, 니켈-크롬-철 합금으로부터 제조된 것들과 같은 금속 또는 합금 기질, 및 다른 그러한 금속 기질이 사용될 수 있다. 한 구체예에서, 기질은 시판되는 균청석, 멀라이트, 실리콘 카바이드, 철-크롬 합금 및 스테인리스 스틸 물질로부터 형성된다.

[0020] 기질은 본 발명의 산화 촉매로 코팅될 수 있다. 산화 촉매는 하나 이상의 높은 표면적의 내화성 산화물에 지지된 적어도 두 개의 백금족 금속으로부터 형성되며, 둘 중 하나는 루테늄 또는 백금으로 이루어진 된다. 한 구체 예에서, 백금족 금속은 CeO_2 및 ZrO_2 의 고체 용액, 및 실리카 및/또는 산화 주석에 지지된 루테늄을 포함한다. 또 다른 구체예에서, 내화성 산화물은 하나 이상의 희토류 금속 산화물로 안정화된다.

[0021] 백금족 금속은 루테늄, 백금, 팔라듐, 로듐, 레늄 및 오스뮴으로 이루어진 군에서 선택된다. 한 구체예에서, 바람직한 백금족 금속은 루테늄 또는 백금, 바람직하게는 루테늄, 및 적어도 하나의 추가적인 백금족 금속, 바람직하게는 루테늄 및 백금의 조합이다. 또 다른 구체예에서, 루테늄 및 백금만이 존재한다. 백금족 금속의 선택은 배출 가스에 존재하는 화합물의 유형에 의해 영향받을 수 있다. 예를 들면, 루테늄 화합물이 메틸 브로마이드와 같은 할로겐화 VOC의 분해에 있어서 더욱 활성인 반면, 백금 화합물은 벤젠 또는 톨루엔과 같은 방향족 VOC의 분해에 더욱 활성인 것이 예기치않게 발견되었다. 루테늄 및 백금만을 포함하는 촉매는 귀금속 군 중의 하나만을 포함하는 촉매보다 더 나은 성능을 가진다. 루테늄 및 백금이 백금족 금속으로 사용되는 경우, 촉매상에 담지된 루테늄 대 백금 금속의 비율은 중량으로 20:1 내지 1:20일 수 있고, 대안적으로는 중량으로 5:1 내지 1:1일 수 있다. 다른 백금족 금속 없이, 제안된 비율로의 백금 및 루테늄만의 조합은 또한, 루테늄과 백금이 아닌 다른 귀금속의 조합 또는 백금과 루테늄이 아닌 다른 귀금속의 조합을 비롯한 둘 이상의 다른 귀금속의 조합보다 더 나은 성능을 가진다.

[0022] 하나 이상의 내화성 산화물 상에 지지된 백금족 금속 전구 물질은 암모늄 헥사클로로루테네이트, 비스(사이클로펜타디에닐)루테늄, 헥사암모늄루테늄 클로라이드, 루테늄 클로라이드, 루테늄 니트로실클로라이드, 루테늄 니트로실나트레이트, 루테늄 아세테이트, 루테늄옥사이드-하이드레이트, 루테늄 아세틸아세토네이트, 테트라프로필암모늄 루테네이트, 헥사아민 루테늄 클로라이드, 루테늄 옥사이드, 백금 니트레이트, 백금 설파이트 애시드, 암모늄 백금 설파이트, 디하이드로젠헥사하이드록시플래티네이트, 하이드로젠테트라나트로플래티네이트, 암모늄 헥사클로로 플래티네이트, 디하이드로젠헥사하이드록시 플래티네이트, 백금 아세틸아세토네이트, 백금 클로라이드, 비스(에타날암모늄)-헥사하이드록소플래티네이트, 테트라아민백금 니트라이트, 테트라아민백금 니트레이트, 테트라아민백금 하이드록사이드, 백금 옥살레이트 및 다른 유사한 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0023] 백금족 금속 성분은 하나 이상의 높은 표면적의 내화성 산화물 상에 지지될 수 있다. 일반적으로, 내화성 산화물의 표면적은 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있고, 대안적으로는, 100 내지 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 더 클 수 있다. 언급된 표면적은 질소 물리흡착 방법에 의해 결정될 수 있다.

[0024] 지지체로 선택된 내화성 산화물은 적어도 세리아 입방 구조 결정상을 보유한, 고체 용액으로 형성된 산화세륨 및 산화지르코늄을 포함할 수 있다. 본 개시의 목적을 위해, "고체 용액"은 고체 형태의 물질의 균일한 혼합물로 이루어진다. 고체 용액은 흔히 결정 격자를 공유하는 둘 이상의 원자 또는 분자의 유형으로 이루어진다. 한 구체예에서 산화지르코늄 분자들은 입방형 결정 구조를 세리아와 공유하며 지르코니아와 흔히 연관되는 단사정계 또는 정방정계 결정 구조는 일반적으로 포함되지 않는다. 내화성 산화물은 또한 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 실리카-알루미나, 알루미나-지르코니아, 알루미나-티타니아, 실리카-티타니아, 실리카-지르코니아, 및 티타니아-지르코니아를 비롯한 군 IIIB, III 및 IV의 하나 이상의 화합물의 다른 산화물을 포함할 수 있다. 그러나, 한 구체예에서, 바람직한 내화성 산화물은 세리아 및 지르코니아, 더욱 바람직하게는 세리아-지르코니아의 고체 용액이다. CeO_2 및 ZrO_2 의 고체 용액이 사용되는 경우, ZrO_2 는 고체 용액의 1 - 50 wt%를 포함한다. 대안적인 구체예에서, 바람직한 내화성 산화물은 10-30 wt%의 ZrO_2 와 90-70 wt%의 CeO_2 , 또는 15-25 wt%의 ZrO_2 와 85 wt%-75 wt%의 CeO_2 이고, 상기 두 가지는 고체 용액으로 존재할 수 있거나 존재하지 않을 수 있다.

[0025] 백금족 금속을 수용하기 위한 내화성 산화물의 안정성을 증진하기 위해, 내화성 산화물은 산화란탄, 산화프라세

오디뮴, 산화네오디뮴, 산화가돌리늄, 및 산화이트륨 중에서 선택된 적어도 하나의 희토류 산화물로 처리되어 안정화될 수 있다. 한 구체예에서, 산화란탄 및 산화프라세오디뮴의 조합이 존재한다. 희토류 산화물의 양은 내화성 산화물 및 희토류 산화물 만의 총 조합의 1 내지 5wt%를 포함한다.

[0026] 산화 촉매의 추가적인 성분은 실리카 및/또는 산화 주석일 수 있다. 실리카는 배기 스트림의 조성에 따라 산화 주석의 대안물로서 사용될 수 있다. 따라서, 일부 환경에서, 실리카는 산화 주석보다 바람직하다. 대안적으로, 배기 스트림에 따라, 산화 촉매는 실리카 없이 또는 실리카와의 조합으로 산화 주석을 포함할 수 있다.

[0027] 실리카는 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적, 100 옹스트롬보다 더욱 큰 공극 크기 직경, 및 0.5 내지 12 마이크론의 입자 크기를 갖는 비결정질 상을 가지는 습식 실리카(precipitated silica) 분말일 수 있다. 중형다공성(mesoporous) 분자체 MCM-41 및 SBA-15와 같은 비결정질 실리카의 다른 유형이 또한 사용될 수 있다. 이들 분자체 MCM-41 및 SBA-15는 또한 $200\text{m}^2/\text{g}$ 을 넘는 더 큰 표면적, 더 큰 극공 부피 및 100 옹스트롬보다 큰 균일한 극공-크기 분포를 가지며, 이를 통해 통상적인 비결정질 실리카에 비해 더 많은 활성 성분의 분산 및 더 우수한 입자 크기의 제어를 가능하게 한다. 더 넓은 표면적을 가질 수 있는 전식 실리카(fumed silica)는 이의 낮은 다공성으로 인해 촉매 지지체로서는 덜 바람직하다. 지지체로 사용되는 실리카는 CO 및 다양한 VOC 탄화수소의 촉매 산화, 상세하게는 방향족 화합물의 산화의 활성을 증진함에 있어서 특히 유용하다. 실리카는 PTA 플랜트 폐-가스 분해에 있어서 할로겐화 화합물, 상세하게는 HBr/Br₂를 매우 약하게 흡착할 수 있게 하여, 촉매를 오염시킬 수 있는 상당히 더 낮은 표면 산성도를 갖는다. 실리카의 사용에 의해, 동일한 수준의 산화 활성을 계속 성취하면서, 백금족 금속의 양이 감소될 수 있다.

[0028] 산화 주석은 기질 상에 담지된 산화 촉매의 추가적인, 또는 대안적인 성분으로서 포함될 수 있다. 산화 주석은 실리카의 대안으로서나 또는 부가물로 사용될 수 있다. 산화 주석은 CO 및 다양한 특정 탄화수소 물질의 산화에 있어서 특히 유용하다. 산화 주석은 상당한 산소 저장 능력을 가지며 탄화수소 화합물의 산화를 위한 활성 산소를 생성할 수 있다. 산화 주석의 사용에 의해, 동일한 수준의 산화 활성을 계속 성취하면서, 백금족 금속의 양이 감소될 수 있다. 산화 주석이 부가되는 경우, 1 마이크로미터 내지 20 마이크로미터의 크기를 갖는 입자의 형태로 부가될 수 있다. 보통, 시판되는 산화 주석 제품은 낮은 표면적을 갖는다. 그렇지만, CO 및 방향족 VOC의 분해를 위한 촉매 성능을 증진하는 것으로 생각된다. 실리카에 의해 안정화될 수 있는 넓은 표면적의 산화 주석은 촉매 성능이 크게 증진된다. 한 구체예에서, 산화 주석이 $2\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $200\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면 면적을 갖는 것이 바람직하다.

[0029] 대안적인 구체예에서, 실리카 및 산화 주석의 조합이 폐-가스의 조성에 따라 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명의 산화 촉매는 실리카 및/또는 산화 주석과 함께, CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액을 포함할 수 있는 내화성 산화물에 지지된 적어도 두 개의 백금족 금속 화합물을 포함할 수 있다. 한 구체예에서, 백금족 금속 전구체의 농도는, 중량으로, 산화 촉매의 10 - 200 g/cf (0.35 g/l 내지 7.0 g/l), 바람직하게는 50 - 100 g/cf (1.7 g/l 내지 3.5 g/l)의 금속 부하를 얻을 수 있기에 충분해야 한다.

[0031] CeO₂ 및 ZrO₂의 고체 용액과 같은 내화성 산화물의 농도는 산화 촉매의 중량으로 10% 내지 95%, 및 대안적으로는 50% 내지 90%일 수 있다. 상기 양은 이들의 성능을 증진하기 위해 내화성 산화물에 부가되는 임의의 희토류 금속 산화물을 포함할 수 있다. 실리카 및/또는 산화 주석의 농도는 5% 내지 50%, 및 대안적으로, 10% 내지 30%일 수 있다.

[0032] 벌집 또는 단일석 구조와 같은 기질의 벽에 촉매 물질을 담지하는 것은, 수 가지의 공정에 의해 수행될 수 있다. 한 바람직한 공정에서, 산화 촉매는 기질 상에 세척코팅(washcoated)된다. 세척코팅의 공정 동안, 바람직하게는 하나 이상의 희토류 산화물, 실리카 및/또는 산화 주석으로 안정화된 내화성 산화물은 물과 함께 혼합되어 수성 혼합물 슬러리를 형성할 수 있다. 수성 혼합물 슬러리는 또한 결합제 물질을 포함할 수 있다. 적절한 결합제 물질은 콜로이드성 알루미나, 콜로이드성 실리카, 콜로이드성 지르코니아, 콜로이드성 세리아 및 통상적인 결합제를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 수성 혼합물 슬러리에서 결합제의 백분율은 중량으로 1-10%의 범위일 수 있다. 수용액에서 성분들을 혼합한 후에, 조성물은 1 내지 24 시간의 기간 동안 분쇄되어 균일한 조성물 및 입자 크기를 얻을 수 있다. 기질은 이후 수성 혼합물 슬러리로 코팅될 수 있고 임의의 초파 슬러리는 에어나이프(air knife) 또는 진공 흡입(vacuum suction)에 의해 제거될 수 있다. 초파된 수성 혼합물 슬러리를 제거한 후에, 코팅된 기질은 100°C 내지 150°C의 온도에서 8 시간 동안 건조된 후 500°C 내지 600°C의 온도에서 3 시간 동안 하소하여 기질에 물질이 완전히 고착될 수 있다.

- [0033] 코팅된 기질을 물질의 혼합물로 함침(imregnation)시킨 후에, 백금족 금속 성분을 코팅된 기질에 함침시킬 수 있다. 한 바람직한 구체예에서, 상기 함침 공정은 초기습식(incipient wetness) 함침 공정을 이용하여, 코팅된 기질을 귀금속 염, 바람직하게는 루테늄 및 백금 염 단독 또는 대안적으로 루테늄 또는 백금 염 및 적어도 하나의 다른 백금족 금속 염의 수용액과 접촉시켜 달성될 수 있다. 한 구체예에서, 바람직한 백금 염은 백금 니트레이트이고 바람직한 루테늄 염은 루테늄 니트레이트이다. 코팅된 기질은 수용액에서 백금족 금속 염으로 코팅될 수 있다. 기질은 100°C 내지 150°C의 온도에서 건조되고 300°C 내지 600°C 바람직하게는 300°C 내지 450°C에서 3 시간 동안 하소될 수 있다.
- [0034] 기질상의 산화 촉매의 형성은 또한 한 단계 담지 및 하소 공정으로 달성될 수 있다. 상기 공정에서, 백금족 금속 화합물은 적어도 바람직하게는 고체 용액의 형태인 세리아 및 지르코니아, 산화 주석 및/또는 실리카 및 결합제의 슬러리에 부가될 수 있고 이후 분쇄, 코팅, 건조 및 하소 단계가 이어질 수 있다.
- [0035] 일단 기질이 산화 촉매로 코팅되고 하소되면, CO 및 VOC, 특히 브롬화 VOC를 비롯한 할로겐화 VOC의 산화 분해를 위해 배출 가스 제어 장치에 배치될 수 있다. CO 및 할로겐화 VOC를 비롯한 VOC를 포함하는 배기 가스는 200°C 내지 최대 500°C의 온도에서 효과적인 양의 산소와 함께 단일석 기질 상에 담지된 촉매와 접촉하고 CO₂, 물, 및 할로겐-산/할로겐으로 산화된다. 배기 제어 장치는 고압 또는 저압 환열식 촉매 산화장치, 또는 측열식 촉매 산화장치일 수 있다. 단일석 기질 상에 담지된 촉매의 사용 때문에, 촉매는 심지어 낮은 셀 밀도 세라믹 단일석과도 우수한 효용성을 나타냈다.
- [0036] 본 발명의 다양한 촉매 구체예는 전형적으로 이들 화합물의 산화에 대한 높은 활성을 가진다. 이들 VOC의 분해를 위한 활성화(light off) 온도는 도 1에 예시된 바와 같이 전형적으로 250°C보다 낮다. 상기 온도는 선행 기술 촉매를 이용하여 사용되어 온 것보다 훨씬 낮다.
- [0037] 촉매는 1000 - 100,000 h⁻¹, 및 대안적으로 5,000 - 50,000 h⁻¹의 기체 시공 속도 (gaseous hourly space velocity, GHSV)에서 작동하여 증진된 촉매 성능을 얻을 수 있다. 바람직한 공간 속도는 촉매 산화 반응기에서 촉매 부피를 증가시키거나 감소시켜 얻어질 수 있다.
- [0038] 촉매는 효과적인 양의 산소와 함께 200°C 내지 최대 500°C, 및 대안적으로 250°C 내지 450°C의 넓은 온도 대역 내에서 작동하여, 화학 플랜트 배출 가스로부터 CO 및 할로겐화 유기 화합물을 포함하는 다양한 VOC의 완전한 산화를 성취할 수 있다. 상기 촉매는 더 낮은 온도에서 효과적으로 사용될 수 있고 낮은 압력 강하를 나타내어 가령, 측열식 촉매 산화장치에서 유용하다. 존재하는 산소의 양은 배출 가스에 존재하는 VOC의 양에 의존한다. 조작 온도의 범위는 더욱 쉽게 휘발되는 유기 화합물인 일부 보조 연료를 배기 가스 스트림으로 주입하여 제어될 수 있다. 이들 보조 연료는 화학 플랜트 공정에서 일반적으로 입수 가능하며 메탄올, 에탄올, 메틸-아세테이트, 방향족 화합물, 합성 가스, 천연 가스 및 다른 유사 유기 화합물 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0039] 촉매는 고압 촉매 산화 유닛과 같은 고압 반응기 시스템에서 작동하도록 고안될 수 있다. 동작 압력은 대기압 내지 300 psi (2.1 MPa), 또는 대안적으로, 100 - 200 psi. (0.6-1.4 MPa)일 수 있다. 촉매는 또한 저압 환열식 산화 유닛 또는 측열식 산화 유닛과 같은 저압 반응기 시스템에서 작동하도록 고안될 수 있다. 예를 들면, PTA 생산 응용 분야에서, 촉매 산화 반응기는 고압 조작을 위한 폐-가스 팽창기 앞에 설치될 수 있거나 저압 조작을 위한 폐-가스 팽창기 뒤에 설치될 수 있다.
- [0040] 촉매는 또한 낮은 셀 밀도 단일석과 사용하기 위해 고안될 수 있다.
- [0041] 낮은 셀 밀도 촉매는 반응 영역 (촉매 베드)을, 더 넓은 총 촉매 부피 및 베드 깊이에 걸쳐 펼쳐서, 측열식 촉매 산화장치로 고안된 낮은 선속도에 부합되게 하고, 낮은 온도 산화 및 낮은 압력 강하의 조합을 얻게 하는 특별한 효용성을 나타냈다.
- [0042] 상기 촉매는 또한 적어도 삼 년 내지 오 년의 생산 기대 수명을 가지는 우수한 내구성을 나타냈다.
- [0043] **실시예**
- [0044] 본 발명은 다음의 실시예에 의해 더욱 예시된다:
- [0045] **실시예 1.**
- [0046] 세척코트 슬러리 (대안적으로 "수성 혼합물 슬러리"로 지칭됨)는, 125 m²/g의 표면적 및 단일상 세리아 입방 구조 (도 5 참조)를 갖는 23% 지르코니아 및 72% 세리아 및 5% La₂O₃의 고체 용액을 포함하는 1000g의 La-도핑

된 세리아-지르코니아 분말 (Tianjiao Co. 중국산 LCZ 분말), 150 g의 실리카 (W.C. Grace의 Davicat SI120 3)를 1.5 리터의 물과 혼합하고, 이후 혼합물을 10 시간 동안 분쇄하여 제조한다. 코닝(Corning)에서 공급받은 1.75 인치 (4.45 cm) 직경, 2인치 (5.08 cm) 길이, 및 제곱 인치당 400 셀, (cell per square inch, cpsi), (제곱 cm당 62 셀)의 셀 밀도를 가지는 세라믹 벌집형 기질을 세척코트 슬러리에 담근다. 초과된 슬러리는 에어-나이프를 이용하여 분사하여 제거한다. 코팅된 벌집을 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 세척코트 부하는 175g/1이다. 루테늄 니트레이트/백금 니트레이트 용액을 초기 습식 함침을 이용하여 코팅된 기질상에 담지하고, 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 400°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 부하는 루테늄의 2.1 g/1 및 백금의 1.0 g/1이다. 촉매의 성능이 도 1에 예시된다.

[0047] 실시예 2

세척코트 슬러리는 20% 지르코니아 및 80% 세리아를 가지는 1000g의 로디아(Rhodia)의 세리아 및 지르코니아의 고체 용액 및 150 g의 MEI (Magnesium Elektron Inc)의 산화 주석을 1.5 리터의 물과 혼합하고, 이후 혼합물을 10 시간 동안 분쇄하여 제조한다. 실시예 1에 기재된 기질과 동일한 치수를 가지는 코닝에서 공급받은 세라믹 벌집형 기질을 세척코트 슬러리에 담근다. 초과된 슬러리는 에어-나이프를 이용하여 분사하여 제거한다. 코팅된 벌집을 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 세척코트 부하는 175g/1이다. 루테늄 니트레이트/백금 니트레이트 용액을 초기 습식 함침을 이용하여 코팅된 기질상에 담지하고, 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 부하는 루테늄의 2.2 g/1 및 백금의 1.0 g/1이다. 촉매의 성능이 도 2에 예시된다.

[0049] 비교의 실시예 3

세척코트 슬러리는 20% 지르코니아 및 80% 세리아를 가지는 1000g의 로디아의 세리아 및 지르코니아의 고체 용액 및 W.C. Grace의 실리카를 1.5 리터의 물과 혼합하고, 이후 혼합물을 10 시간 동안 분쇄하여 제조한다. 실시예 1에 기재된 것과 동일한 치수를 가지는 코닝에서 공급받은 세라믹 벌집형 기질을 세척코트 슬러리에 담근다. 초과된 슬러리는 에어-나이프를 이용하여 분사하여 제거한다. 코팅된 벌집을 이후 120°C에서 2-3 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 세척코트 부하는 175g/1이다. 루테늄 니트레이트 용액을 초기 습식 함침을 이용하여 코팅된 기질상에 담지하고, 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 부하는 루테늄의 2.5 g/1이다. 촉매의 성능이 도 3에 나타난다.

[0051] 비교의 실시예 4

세척코트 슬러리는 20% 지르코니아 및 80% 세리아를 가지는 1000g의 로디아의 세리아 및 지르코니아의 고체 용액 및 W.C. Grace의 실리카를 1.5 리터의 물과 혼합하고, 이후 혼합물을 10 시간 동안 분쇄하여 제조한다. 실시예 1에 기재된 기질과 동일한 치수를 가지는 코닝에서 공급받은 세라믹 벌집형 기질을 세척코트 슬러리에 담근다. 초과된 슬러리는 에어-나이프를 이용하여 분사하여 제거한다. 코팅된 벌집을 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 세척코트 부하는 175g/1이다. 테트라아민백금 니트레이트 용액을 초기 습식 함침을 이용하여 코팅된 기질상에 담지하고, 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 550°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 부하는 백금의 1.24g/1이다. 촉매의 성능이 도 4에 나타난다.

[0053] 실시예 5

세척코트 슬러리는 20% 지르코니아 및 80% 세리아의 고체 용액을 가지는 로디아에서 얻은 1000g의 세리아-지르코니아 분말 및 150 g의 W.C. Grace의 실리카를 1.5 리터의 물과 함께 혼합하여 제조한다. 혼합물을 10 시간 동안 분쇄했다. 코닝에서 공급받은 1.75 인치 (4.45 cm) 직경, 2 인치 (5.08 cm) 길이 및 약 100 cpsi (제곱 센티미터당 15.5셀)의 셀 밀도를 가지는 세라믹 벌집형 기질을 세척코트 슬러리에 담근다. 초과된 슬러리는 에어-나이프를 이용하여 분사하여 제거한다. 코팅된 벌집을 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 500°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 세척코트 부하는 90g/1이다. 루테늄 니트레이트/백금 니트레이트 용액을 초기 습식 함침을 이용하여 코팅된 기질상에 담지하고, 이후 120°C에서 8 시간 동안 건조하고 400°C에서 3 시간 동안 하소한다. 수득된 부하는 루테늄의 1.1 g/1 및 백금의 0.40 g/1이다. 상기 촉매는 축열식 촉매 산화 유닛에서 사용할 수 있다. 낮은 공간 속도 (9600/hr)에서 촉매의 성능이 도 6에 예시된다.

[0055] 상기 기재된 촉매들을 실험 반응기에서 검사하였다. 검사 가스 조성물은 3000 ppm CO; 250 ppm 메틸-아세테이트, 20 ppm 벤젠, 20 ppm 톨루엔; 50 ppm 메틸 브로마이드; 3% H₂O; 3% O₂를 포함하고 나머지 부분으로 질소를 포함한다. 검사 공간 속도는 25,000 h⁻¹이었다. 결과가 도 1-4 및 6에 나타난다. SRI8610C GC 및

NDIR CO 분석기가 산화 반응을 관찰하기 위해 사용되었다.

[0056]

상기 결과들은 본 발명의 촉매의 다양한 구체예가 CO 및 할로겐화 유기 화합물을 비롯한 다양한 유기 화합물의 산화에 있어서 고도로 활성임을 나타낸다. 검사 결과로부터, 루테늄 및 백금 모두로 된 촉매가 VOC 및 할로겐화 VOC의 분해에 있어서 더 나은 성능을 나타냈다 (도 1 및 2 및 6 참조). 촉매가 귀금속으로 루테늄만을 포함하는 경우, 할로겐화 VOC, 메틸-브로마이드에 대해서는 더 나은 성능을 나타냈지만, 다른 VOC에 대해서는 그렇지 않았다 (도 3 참조). 촉매가 귀금속으로 백금만을 포함하는 경우, 일부 VOC 분해에 대해서는 더 나은 성능을 나타냈지만, 할로겐화 VOC 메틸-브로마이드의 분해에 대해서는 그렇지 않았다 (도 4 참조).

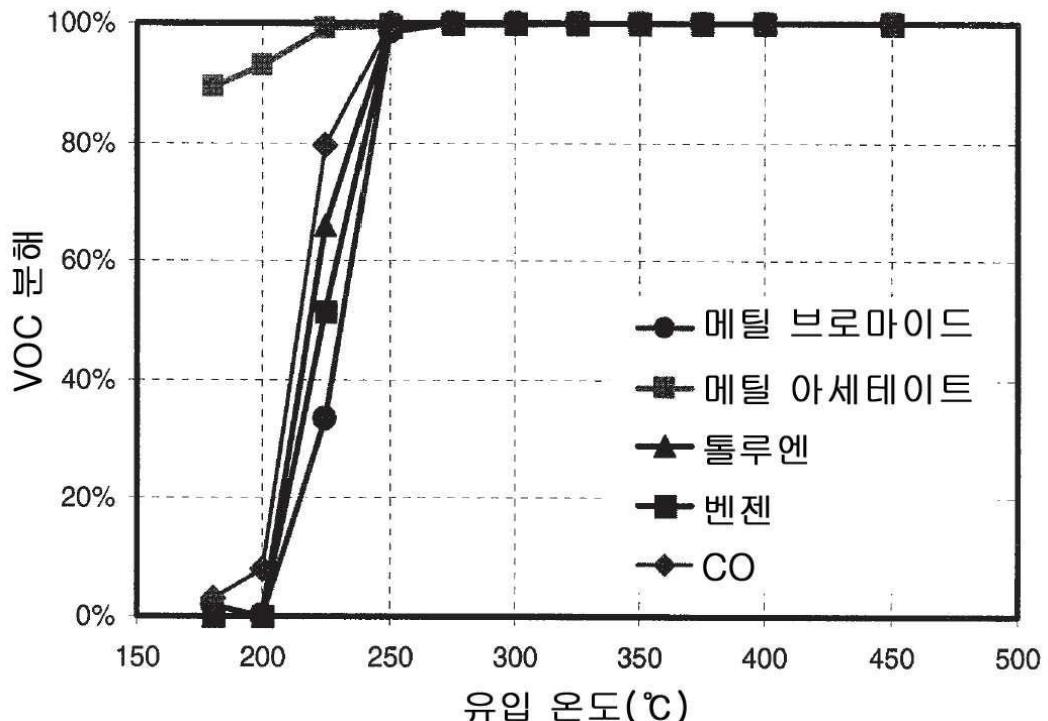
[0057]

실시예 6과 같이 낮은 셀 밀도 단일석 촉매를 이용하는 경우에도, 촉매는 낮은 공간 속도에서 여전히 탁월한 VOC 분해 성능을 나타낸다.

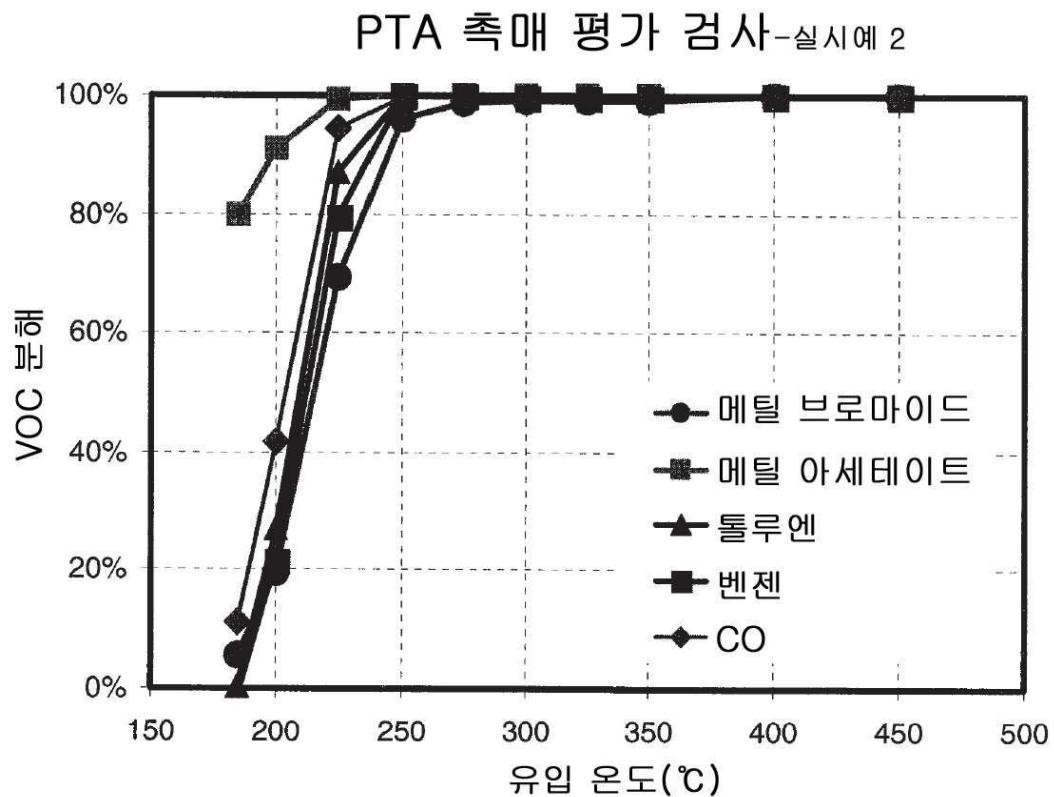
도면

도면1

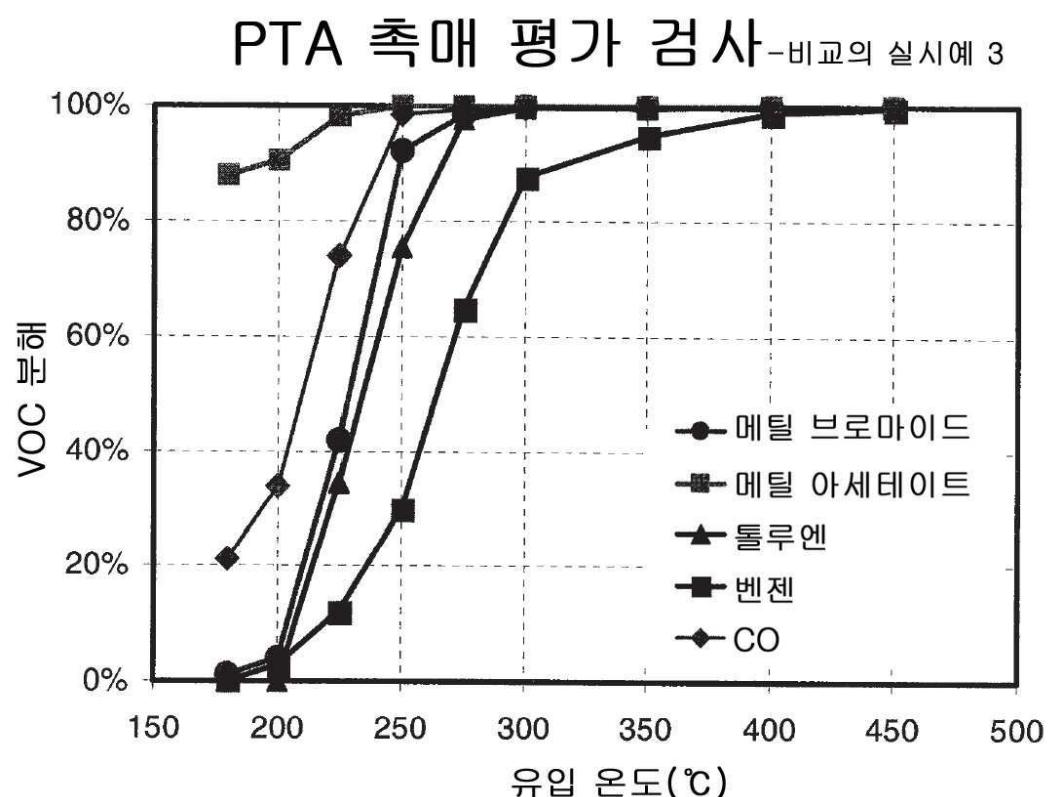
PTA 촉매 평가 검사-실시예 1



도면2

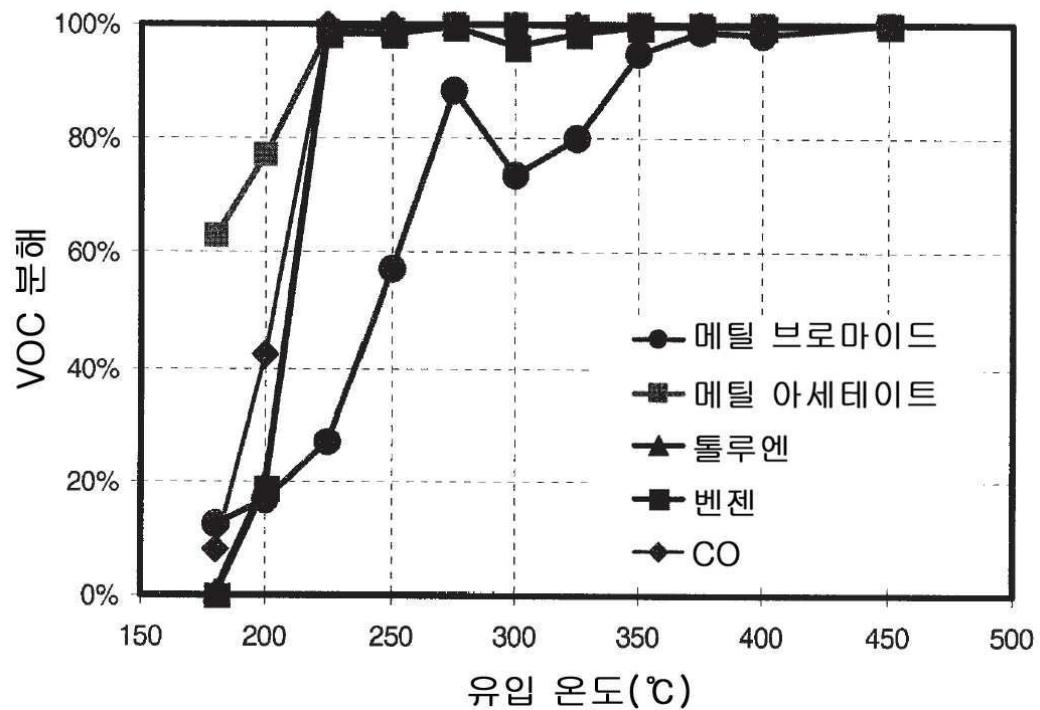


도면3

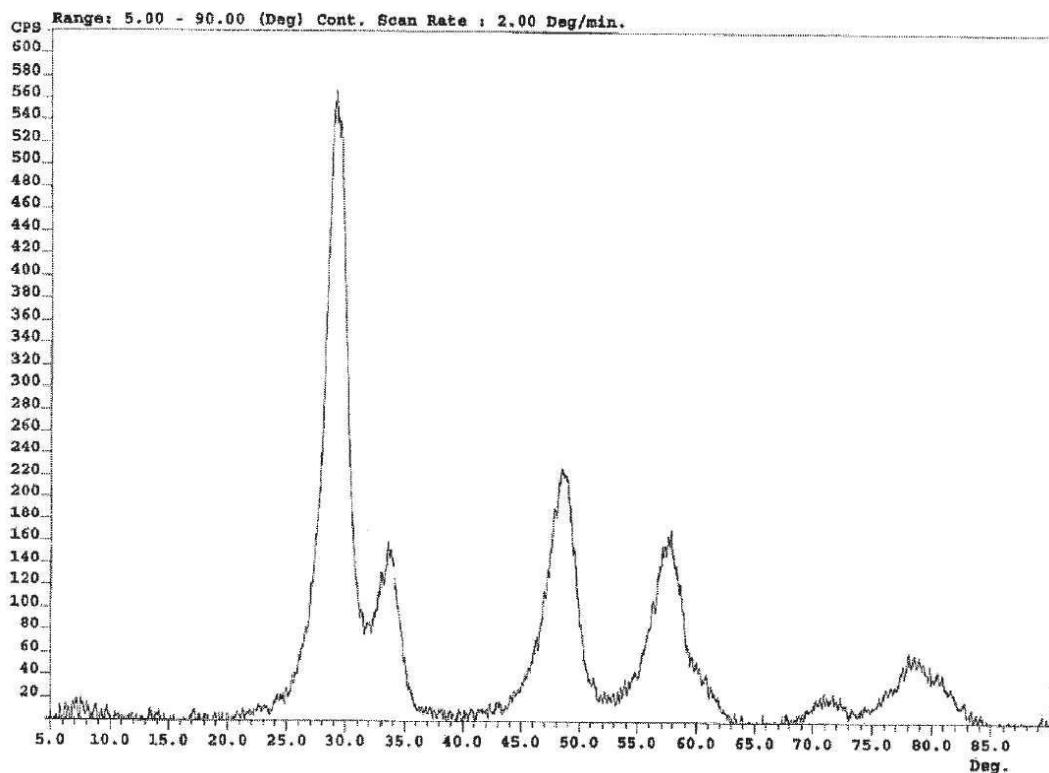


도면4

PTA 촉매 평가 검사 -비교의 실시예 5



도면5



도면6

PTA 촉매 평가 검사-실시예 5

