



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121811
(43) 공개일자 2018년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)
B01D 53/94 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0055876

(22) 출원일자 2017년05월01일

심사청구일자 2017년05월01일

(71) 출원인

서울대학교산학협력단

서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

송인규

서울특별시 강남구 선릉로 221, 405동 1104호(도곡동, 도곡렉슬아파트)

신해빈

경기도 수원시 장안구 덕영대로417번길 77, 다동 503호(율전동, 장미아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

위정호

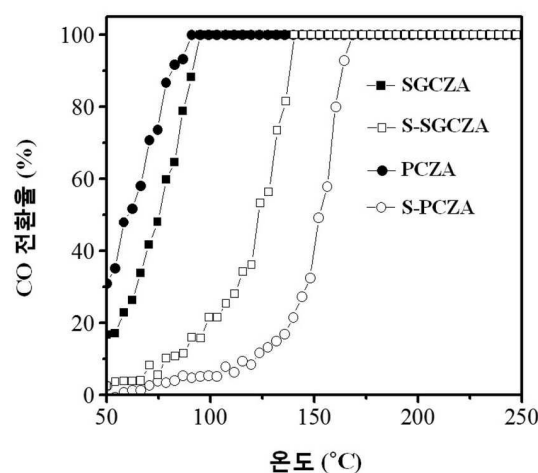
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법, 그 제조방법에 의해 제조된 촉매 및 그 촉매를 이용하여 일산화탄소를 산화시키는 방법

(57) 요약

본 발명에 따라서, (a) 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 전구체를 제1 용매에 용해시켜 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 혼합 전구체 용액을 얻는 단계; (b) 단계 (a)에서 얻어진 용액에 에폭사이드계 화합물을 주입하여 습윤 겔을 얻는 단계; (c) 단계 (b)에서 얻어진 습윤 겔을 숙성 및 건조시키는 단계; (d) 단계 (c)에서 얻어진 건조 겔을 열처리하여 세리아-지르코니아-알루미나 담체를 얻는 단계; (e) 팔라듐 전구체를 제2 용매에 용해시켜 팔라듐 전구체 용액을 얻는 단계; (f) 단계 (d)에서 얻어진 담체를 단계 (e)에서 얻어진 용액에 함침하는 단계; 및 (g) 단계 (f)에서 얻어진 결과물을 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B01J 23/44 (2013.01)

B01J 35/1061 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

F01N 3/103 (2013.01)

(72) 발명자

백민성

서울특별시 양천구 지양로11길 8-5, 다동 101호(신월동, 경인주택)

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 15층 101-1807(한강로3가, 한강대우트럼프월드3차)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1A5A1009592

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터사업

연구과제명 초저에너지 자동차 초저배출 사업단

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 세륨, 지르코늄 및 알루미늄 전구체를 제1 용매에 용해시켜 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 혼합 전구체 용액을 얻는 단계;
- (b) 단계 (a)에서 얻어진 용액에 에폭사이드계 화합물을 주입하여 습윤 겔을 얻는 단계;
- (c) 단계 (b)에서 얻어진 습윤 겔을 숙성 및 건조시키는 단계;
- (d) 단계 (c)에서 얻어진 건조 겔을 열처리하여 세리아-지르코니아-알루미나 담체를 얻는 단계;
- (e) 팔라듐 전구체를 제2 용매에 용해시켜 팔라듐 전구체 용액을 얻는 단계;
- (f) 단계 (d)에서 얻어진 담체를 단계 (e)에서 얻어진 용액에 함침하는 단계;
- (g) 단계 (f)에서 얻어진 결과물을 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 것으로 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (a)에서 사용되는 세륨, 지르코늄 및 알루미늄 전구체가 각각 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 나이트레이트계(nitrate), 클로라이드계(chloride), 브로마이드계(bromide), 아세테이트계(acetate) 및 아세틸아세토네이트계(acetylacetonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (a)에서 사용되는 제1 용매가 알코올(alcohol)인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 알코올이 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올(isopropanol), 1-부탄올(1-butanol) 및 2-부탄올(2-butanol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 단계 (b)에서 사용되는 에폭사이드계 화합물이 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 및 1,2-에폭시부탄(1,2-epoxybutane)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 단계 (e)에서 사용되는 팔라듐 전구체가 팔라듐 나이트레이트 다이하이드레이트(palladium nitrate dihydrate), 팔라듐 클로라이드 헥사하이드레이트(palladium chloride hexahydrate), 팔라듐 아세테이트(palladium acetate) 및 팔라듐 아세틸아세토네이트(palladium acetylacetonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (e)에서 사용되는 제2 용매가 물, 알코올 및 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되며, 기공의 크기가 2 내지 50 nm 범위이고, 세륨/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위이고, 지르코늄/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위이며, 팔라듐/알루미늄 원자비가 0.01 내지 1 범위인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매.

청구항 9

제8항에 따른 촉매의 존재 하에, 0 내지 800℃의 반응온도에서 일산화탄소/질소의 부피비가 1/10,000 내지 1/1 범위인 혼합가스를 공간속도 1,000 내지 500,000 ml/h · g-촉매로 흘려주면서 반응시키는 것을 특징으로 하는, 일산화탄소를 산화반응시키는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 반응온도가 0 내지 250℃ 범위인 것을 특징으로 하는, 일산화탄소를 산화반응시키는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소 산화반응용 촉매의 제조방법, 구체적으로 에폭사이드(epoxide) 기반 졸겔(sol-gel)법에 의해 제조된 세리아(ceria)-지르코니아(zirconia)-알루미나(alumina) 담체에 팔라듐을 담지하여 얻어지는 일산화탄소 산화반응용 촉매의 제조방법, 이 방법에 의해 제조된 촉매 및 이 촉매를 이용하여 일산화탄소를 산화시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디젤엔진은 높은 효율과 안정성 때문에 널리 이용되고 있다. 한편, 디젤엔진 사용으로 인해 일산화탄소, 탄화수소 및 질소 산화물 등의 오염물질이 발생하기 때문에, 배기가스 후처리 시스템이 개발되어 왔다. 디젤엔진 배기가스의 후처리 시스템으로는 일산화탄소와 탄화수소를 산화시키는 디젤 산화 촉매(diesel oxidation catalyst), 질소 산화물을 환원시키는 선택적 환원 촉매, 미세먼지를 제거해주는 미세먼지 필터 등이 있다.

[0003] 그 중 일산화탄소 및 탄화수소를 제거하는 디젤 산화 촉매의 역할이 매우 중요하다. 디젤 산화 촉매는 주로 허니콤(honeycomb) 형태의 세라믹 모놀리스(monolith) 구조를 바탕으로 한다. 이는 열적 안정성이 뛰어난 물질이지만, 표면적이 넓지 않기 때문에 촉매 활성을 가지는 금속을 바로 분산시키는 데에 문제가 있다. 따라서 넓은 표면적을 가지는 알루미나, 실리카, 제올라이트 등의 물질을 모놀리스에 부착시키는데 이를 워시코트(washcoat)라고 부른다. 워시코트 위에 활성을 가지는 활성금속을 분산시킨다.

[0004] 1970년대까지는 구리와 니켈 등을 활성금속으로 하는 디젤 산화 촉매를 사용하여 디젤엔진 배기가스 중의 일산화탄소와 탄화수소를 산화시켜 이들이 대기 중에 덜 배출되게 했다. 하지만, 이러한 전이금속들은 연료에 포함되어 있는 오염물질에 매우 취약하고 열적 안정성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 이후 팔라듐, 백금 및 로듐과 같은 귀금속이 우수한 열적 안정성을 가지며 뛰어난 반응성을 보였기 때문에 자동차용 배기가스 산화 촉매로 널리 사용되고 있다.

[0005] 최근 환경 및 에너지 문제로 인해 배기가스 배출 규제가 강화되고 고 연비 자동차 개발의 필요성이 커지고 있다. 이 때문에 낮은 온도에서도 디젤 산화 촉매의 뛰어난 반응성이 요구된다. 귀금속이 포함된 디젤 산화 촉매는 높은 반응성을 나타내지만, 황 화합물로 인한 비활성화 때문에 활성이 급격하게 떨어진다는 문제점을 가지고 있다. 일산화탄소 및 탄화수소뿐만 아니라 연료 및 첨가제에 포함되어 있는 황 역시 활성금속과 반응하여 이산화황 및 삼산화황 등을 형성한다. 이렇게 형성된 황 화합물은 촉매와 결합하여 황산염을 형성한다(비특허문헌 1). 워시코트가 황산염을 이루게 되면 표면적의 감소 및 구조 붕괴로 인해 활성금속의 분산도가 감소하게 된다. 활성금속과 황 화합물이 반응할 경우 반응물의 흡착을 방해한다. 활성금속 및 워시코트의 황산염화는 디젤 산화 촉매의 활성을 저하시킨다. 이는 곧 일산화탄소 및 탄화수소 등의 오염물질이 완벽하게 제거되지 않은 채로 대기 중에 배출되는 것을 의미한다.

[0006] 따라서 이러한 문제의 해결을 위해 황에 대한 피독 저항성을 가진 디젤 산화 촉매 개발의 중요성이 대두되고 있다. 이중 금속을 활성금속으로 사용한 촉매(비특허문헌 2와 3), 페로브스카이트(perovskite) 구조를 갖는 촉매(비특허문헌 4), 그리고 복합 산화물 담체를 이용한 촉매(비특허문헌 5와 6) 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0007] 현재 사용되고 있는 디젤 산화 촉매는 표면적이 넓은 알루미늄 담체에 귀금속이 분산되어 있는 구조, 산소 저장 능력이 뛰어난 세리아 담체에 귀금속이 분산되어 있는 구조, 알루미늄 담체에 활성금속이 2 종류 이상 분산되어 있는 구조를 가지고 있다(특허문헌 1 내지 3). 세리아를 담체로 사용할 경우, 높은 산소 저장 능력으로 인해 낮은 온도에서도 일산화탄소와 탄화수소의 산화반응이 진행된다. 하지만 황 화합물이 존재할 경우, 황산염을 형성하여 산소 저장 능력이 급격하게 떨어지게 된다(비특허문헌 7). 따라서 낮은 온도에서 산화반응을 진행할 수 있으면서 동시에 황 화합물에 대한 피독 저항성을 갖는 촉매의 개발이 요구된다.

[0008] 현재 황 화합물에 대한 피독 저항성을 향상시키기 위해서 촉매 제조 과정에서 알루미늄, 실리콘, 세륨, 지르코늄 및 추가 금속 전구체를 동시에 넣고 복합산화물을 형성하는 과정이 개발되었다(특허문헌 4). 그러나 이 방법은 제조된 촉매가 낮은 온도에서 높은 산화반응을 나타내지 못한다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 특허출원공개 제2014-0077057호(2014.06.23)
 (특허문헌 0002) 대한민국 특허출원공개 제2006-0129558호(2006.12.28)
 (특허문헌 0003) 대한민국 특허출원공개 제2014-0146643호(2014.12.26)
 (특허문헌 0004) 대한민국 특허출원공개 제2013-0060029호(2013.06.07)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) A. Russell, W.S. Epling, Catal. Rev. Sci. Eng., 53권, 337쪽(2011)
 (비특허문헌 0002) J.L. Rousset, L. Stievano, F.J.C.S. Aires, C. Geantet, A.J. Renouprez, M. Pellarin, J. Catal., 202권, 163쪽(2001)
 (비특허문헌 0003) G. Corro, React. Kinet. Catal. Lett., 75권, 89쪽(2002)
 (비특허문헌 0004) M. Alifanti, R. Auerb, J. Kirchnerova, F. Thyron, P. Grange, B. Delmon, Appl. Catal. B Environ., 41권, 71쪽(2003)
 (비특허문헌 0005) Y.S. Ryou, J. Lee, H. Lee, J.W. Choung, S. Yoo, D.H. Kim, Catal. Today, 258권, 518쪽(2015)
 (비특허문헌 0006) A. Valiheiikki, T. Kolli, M. Honkanen, O. Heikkinen, M. Karkkainen, K. Kallinen, M. Huuhtanen, M. Vippola, J. Lahtinen, R.L. Keiski, Top. Catal., 60권, 307쪽(2017)
 (비특허문헌 0007) T. Luo, J.M. Vohs, R.J. Gorte, J. Catal., 210권, 397쪽(2002)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 황 피독 저항성을 갖는 동시에 낮은 온도에서도 높은 반응성을 나타내는 일산화탄소 산화반응용 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 위 제조방법에 의해 제조된 일산화탄소 산화반응용 촉매를 이용하여 일산화탄소를 산화시키는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 양태에 따라서, (a) 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 전구체를 제1 용매에 용해시켜 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 혼합 전구체 용액을 얻는 단계; (b) 단계 (a)에서 얻어진 용액에 에폭사이드계 화합물을 주입하여 습윤 겔을 얻는 단계; (c) 단계 (b)에서 얻어진 습윤 겔을 숙성 및 건조시키는 단계; (d) 단계 (c)에서 얻어진 건조 겔을 열처리하여 세리아-지르코니아-알루미나 담체를 얻는 단계; (e) 팔라듐 전구체를 제2 용매에 용해시켜 팔라듐 전구체 용액을 얻는 단계; (f) 단계 (d)에서 얻어진 담체를 단계 (e)에서 얻어진 용액에 함침하는 단계; 및 (g) 단계 (f)에서 얻어진 결과물을 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [0014] 위 방법에 의해 제조되는 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매는 기공의 크기가 2 내지 50 nm 범위이고, 세륨/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위이고, 지르코늄/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위이며, 팔라듐/알루미늄 원자비가 0.01 내지 1 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 다른 양태에 따라서, 위 촉매의 존재 하에 0 내지 800℃의 반응온도에서 일산화탄소/질소의 부피비가 1/10,000 내지 1/1 범위인 혼합가스를 공간속도 1,000 내지 500,000 mL/h·g-촉매로 흘려주면서 반응시키는 것을 특징으로 하는, 일산화탄소를 산화시키는 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명에 따라서, 에폭사이드 기반 졸겔법으로 얻어진 세리아-지르코니아-알루미나 담체에 담지되어 제조되는 팔라듐 촉매는 황 화합물에 의해 피독된 후에도 일산화탄소 산화반응에 높은 활성을 보인다. 또한, 본 발명에 따라 제조된 촉매를 일산화탄소 산화반응에 적용할 경우, 기존의 촉매보다 낮은 온도에서도 높은 반응성을 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA와 S-SGCZA) 및 비교예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA와 S-PCZA)의 질소 흡탈착 등온선 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA와 S-SGCZA) 및 비교예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA와 S-PCZA)의 X-선 회절 분석 결과 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA와 S-SGCZA) 및 비교예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA와 S-PCZA)의 수소-승온환원 결과 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA와 S-SGCZA) 및 비교예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA와 S-PCZA)의 반응온도에 따른 일산화탄소 전환율 변화추이를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하에서 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0019] 본 발명에 따른 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조방법은, (a) 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 전구체를 제1 용매에 용해시켜 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 혼합 전구체 용액을 얻는 단계; (b) 단계 (a)에서 얻어진 용액에 에폭사이드계 화합물을 주입하여 습윤 겔을 얻는 단계; (c) 단계 (b)에서 얻어진 습윤 겔을 숙성 및 건조시키는 단계; (d) 단계 (c)에서 얻어진 건조 겔을 열처리하여 세리아-지르코니아-알루미나 담체를 얻는 단계 및; (e) 팔라듐 전구체를 제2 용매에 용해시켜 팔라듐 전구체 용액을 얻는 단계; (f) 단계 (d)에서 얻어진 담체를 단계 (e)에서 얻어진 용액에 함침하는 단계; (g) 단계 (f)에서 얻어진 결과물을 건조 및 소성하는 단계를 포함한다.
- [0020] 위 단계 (a)에서 사용되는 세륨 전구체는 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로서 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로 세륨의 나이트레이트계(nitrate), 클로라이드계(chloride), 브로마이드계(bromide), 아세테이트

계(acetate) 및 아세틸아세토네이트계(acetylacetonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있고, 세륨의 나이트레이트계를 사용하는 것이 바람직하다.

- [0021] 위 단계 (a)에서 사용되는 지르코늄 전구체는 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로서 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로 지르코늄의 나이트레이트계(nitrate), 클로라이드계(chloride), 브로마이드계(bromide), 아세테이트계(acetate) 및 아세틸아세토네이트계(acetylacetonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있고, 지르코늄의 나이트레이트계를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0022] 위 단계 (a)에서 사용되는 알루미늄 전구체는 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로서 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로 알루미늄의 나이트레이트계(nitrate), 클로라이드계(chloride), 브로마이드계(bromide), 아세테이트계(acetate) 및 아세틸아세토네이트계(acetylacetonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있고, 알루미늄의 나이트레이트계를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0023] 위 단계 (a)에서 사용되는 제1 용매로서는 알코올(alcohol)이 적합하며, 알코올의 바람직한 예로는 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 프로판올(propanol), 이소프로판올(isopropanol), 1-부탄올(1-butanol) 및 2-부탄올(2-butanol) 등 대표적으로 알려진 알코올류를 들 수 있으나, 에탄올이 가장 바람직하다.
- [0024] 제1 용매는 세륨, 지르코늄 및 알루미늄 전구체의 총 질량(g) 당 10 ml 이상의 양으로 사용되는데, 세륨, 지르코늄 및 알루미늄 전구체 총 질량(g) 당 제1 용매의 사용량이 10 ml 미만이면 금속 전구체가 분산되기에 충분하지 않으므로 바람직하지 않다.
- [0025] 위 단계 (b)에서 사용되는 에폭사이드계 화합물로서는 프로필렌 옥사이드(propylene oxide), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 및 1,2-에폭시부탄(1,2-epoxybutane) 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 적합한데, 프로필렌 옥사이드(propylene oxide)를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0026] 위 단계 (b)에서, 세륨, 지르코늄 및 알루미늄의 혼합 전구체 용액에 에폭사이드계 화합물을 주입하면, 수화된 세륨, 지르코늄 및 알루미늄 이온에 수산화기(hydroxyl group)가 생기는 것과 동시에 이들 간에 축합반응이 일어나서 습윤 겔이 생성되는 것으로 이해되나, 본 발명이 이러한 추론에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 위 단계 (b)에서, 세륨, 지르코늄 및 알루미늄 전구체 총 몰수에 대한 에폭사이드계 화합물 몰수의 비는 30 이하인 것이 바람직하다. 이 비가 30 초과일 경우 축합반응으로 인한 겔화 반응이 매우 빠르게 진행되어 일정한 조성 및 충분한 물성을 나타내기 어렵다.
- [0028] 위 단계 (c)에서, 습윤 겔을 상온에서 12시간 이상 숙성시키는데, 12시간 미만으로 숙성시킬 경우 충분히 겔이 숙성되지 않아 소성 후에 구조가 붕괴되어 반응에 필요한 충분한 물성을 나타내기 어렵다. 이어서, 숙성된 겔을 0 내지 200℃의 온도 범위에서 건조시키는데, 0℃ 미만의 온도에서는 겔 내부에 존재하는 용매가 충분히 제거되기 어렵고, 200℃ 초과 온도에서는 겔 내부에 존재하는 용매가 너무 빠르게 제거되어 기공이 제대로 형성되지 않아 충분한 촉매활성을 기대하기 어렵다.
- [0029] 위 단계 (d)에서, 건조 겔을 200 내지 1000℃의 온도에서 소성하는데, 200℃ 미만의 온도에서는 복합산화물 구조가 충분히 형성되기 어렵고, 1000℃ 초과 온도에서는 기공구조가 붕괴되어 촉매 활성을 나타낼 수 있는 물성을 가지기 어렵다.
- [0030] 위 단계 (e)에서 사용되는 팔라듐 전구체는 해당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로서 특별히 한정되지는 않으나, 구체적으로 팔라듐 나이트레이트 다이하이드레이트(palladium nitrate dihydrate), 팔라듐 클로라이드 헥사하이드레이트(palladium chloride hexahydrate), 팔라듐 아세테이트(palladium acetate) 및 팔라듐 아세틸아세토네이트(palladium acetylacetonate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있고, 팔라듐 아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 위 단계 (e)에서, 제2 용매로서는 물, 알코올(예를 들어, 메탄올 또는 에탄올) 및 아세톤 중 하나를 사용할 수 있는데, 아세톤을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 제2 용매는 팔라듐 전구체의 질량(g) 당 10 ml 이상의 양으로 사용되는데, 팔라듐 전구체 질량(g) 당 제2 용매의 사용량이 10 ml 미만이면 팔라듐 전구체가 분산되기에 충분하지 않으므로 바람직하지 않다.
- [0033] 위 단계 (f)에서, 0 내지 100℃ 온도에서 팔라듐 전구체 용액에 담체를 함침시키는데, 0℃ 미만의 온도에서는 용매가 너무 느리게 제거되어 함침 결과물을 얻기 어렵고, 100℃ 초과 온도에서는 용매가 너무 빠르게 제거되어 팔라듐이 담체에 충분히 담지되기 어렵다.

- [0034] 위 단계 (g)에서, 합침 결과물을 200 내지 1000℃의 온도에서 소성하는데, 200℃ 미만의 온도에서는 팔라듐 전구체의 불순물이 충분히 제거되기 어렵고, 1000℃ 초과인 온도에서는 귀금속이 소결되어 충분한 활성을 나타내기 어렵다.
- [0035] 한편, 본 발명의 위 제조방법에 따라서 제조되는 일산화탄소 산화반응용 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매는 기공의 크기가 2 내지 50 nm 범위이고, 세륨/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위이고, 지르코늄/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위이며, 팔라듐/알루미늄 원자비가 0.01 내지 1 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 본 발명에 따라서 에폭사이드 기반 졸겔법으로 제조되는 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매는 기공의 크기가 2 내지 50 nm 범위인 중형기공성인 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따른 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매는 세륨/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위인 것이 바람직하며, 0.1 내지 1인 것이 더욱 바람직하다. 세륨/알루미늄의 원자비가 0.01 미만이면 세리아의 산소 저장 능력이 미미하여 낮은 온도에서 높은 활성을 내기 어려우며, 이 원자비가 1 초과인 경우에는 황 화합물에 의해 피독될 때 황산염을 형성하여 산소 저장 능력이 떨어질 뿐만 아니라 비표면적이 급감하게 되어 활성상의 균일한 분포 및 높은 촉매 활성을 기대하기 어렵다.
- [0038] 본 발명에 따른 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매는 지르코늄/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1인 것이 바람직하며, 0.1 내지 1인 것이 더욱 바람직하다. 지르코늄/알루미늄의 원자비가 0.01 미만이면 세륨과 복합산화물을 형성하여 산소 저장 능력을 극대화시키고 황 화합물에 의한 피독 저항성을 향상시키는 것이 어렵고, 이 원자비가 1 초과인 경우에는 오히려 산소 저장 능력이 떨어질 뿐만 아니라 비표면적이 감소하게 되어 활성상의 균일한 분포 및 높은 촉매 활성을 기대하기 어렵다.
- [0039] 또한, 본 발명에 따른 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매는 팔라듐/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위인 것이 촉매의 활성과 경제성 측면에서 바람직하고, 0.01 내지 0.1 범위인 것이 더욱 바람직하다. 팔라듐/알루미늄의 원자비가 0.01 미만이면 활성상인 팔라듐이 담체인 세리아-지르코니아-알루미나에 과도하게 흡착되어 그 농도가 낮아 일산화탄소 산화반응에 있어 충분한 활성점의 분포를 기대하기 어렵고, 이 원자비가 1 초과인 경우에는 과도한 양의 팔라듐이 소결되어 활성 표면적의 감소를 유발하기 때문에 경제적인 측면에서 불리할 뿐만 아니라 이러한 큰 입자 크기는 장기적인 반응에서의 소결 현상 등 비활성화 양상에 취약하기 때문에 바람직하지 못하다.
- [0040] 본 발명에 따른 일산화탄소의 산화방법은, 본 발명에 따른 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 존재 하에, 0 내지 800℃의 범위, 바람직하게는 0 내지 250℃ 범위의 반응 온도에서 일산화탄소/질소의 부피비가 1/10,000 내지 1/1 범위인 혼합가스를 공간속도 1,000 내지 500,000 ml/h·g-촉매로 흘려주면서 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 발명에 따른 일산화탄소의 산화방법은 반응기의 온도를 0 내지 800℃의 범위, 바람직하게는 0 내지 250℃의 범위 내로 유지하면서 일산화탄소 및 산소를 질소와 함께 흘려주면서 반응을 수행하게 되는데, 이때 반응온도가 0℃ 미만이면 온도가 너무 낮아 충분한 촉매 활성을 기대하기 어렵고 800℃ 초과이면 팔라듐이 소결되어 반응에 필요한 충분한 활성을 나타내기 어렵다.
- [0042] 또한, 일산화탄소/질소의 부피비가 1/10,000 내지 1/1의 범위로 하여 이 혼합가스를 상기 촉매 층에 통과시켜주는 것이 바람직한데, 일산화탄소/질소의 부피비가 1/10,000 미만이면 일산화탄소의 양이 너무 적어 일산화탄소의 산화 정도가 미미하고 촉매 활성을 평가하기 어려우며, 이 부피비가 1/1을 초과하면 일산화탄소의 양이 너무 많아 효율적이지 못하다.
- [0043] 한편, 본 발명에서는 황 피독 후 촉매의 성능을 평가하기 위하여 0 내지 800℃의 범위, 바람직하게는 0 내지 300℃ 범위의 온도에서 이산화황 농도가 1% 이하인 혼합가스를 공간속도 1,000 내지 500,000 ml/h·g-촉매로 흘려주면서 피독 반응을 실시한다.
- [0044] 반응기의 온도를 0 내지 800℃의 범위, 바람직하게는 0 내지 300℃ 범위 내로 유지하면서 이산화황과 산소를 질소와 함께 흘려주어 피독 반응을 수행하게 되는데, 이때 반응 온도가 0℃ 미만이면 온도가 너무 낮아 촉매가 황 화합물(이산화황 및 삼산화황 등)로 인해 충분히 피독되지 못한다. 반면, 반응온도가 800℃ 초과이면 온도가 너무 높아 황 화합물로 인해 촉매가 비가역적으로 피독되고 활성점인 팔라듐이 소결되어 촉매가 활성을 나타내기 어렵다.

[0045] 이산화황 농도는 1% 이하로 하여 상기 촉매 층을 통과시켜 주는 것이 바람직한데, 이산화황 농도가 1%를 초과하면 피독 가스의 양이 너무 많아 촉매의 활성을 지나치게 저하시켜 촉매의 활성을 판단하기 어렵다.

[0046] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석해서는 안 된다.

[0048] **실시예: 졸겔법을 통한 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조**

[0049] 본 실시예에서는 에탄올(ethanol, Fisher 제품)을 제1 용매인 알코올로서 사용하였으며, 세륨 전구체로는 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(cerium nitrate hexahydrate, 삼전 제품), 지르코늄 전구체로는 지르코늄 옥시 나이트레이트 하이드레이트(zirconium oxynitrate hydrate, Sigma-Aldrich 제품), 알루미늄 전구체로는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(aluminum nitrate nonahydrate, Junsei 제품)를 사용하고 팔라듐 전구체로는 팔라듐 아세테이트(palladium acetate, Sigma-Aldrich 제품)를 사용하였다.

[0050] 먼저 7.358 g의 알루미늄 전구체, 1.177 g의 세륨 전구체 및 0.624 g의 지르코늄 전구체를 40 ml의 에탄올에 도입한 뒤 60 분 간 교반하여 완전하게 용해시켰다. 상기 용액에 프로필렌 옥사이드(propylene oxide, Acros 제품) 20 ml를 서서히 첨가하여 용액 속에 존재하는 이온 간의 축합 반응을 유도하였으며, 이 용액을 5 분 동안 추가적으로 교반하여 세륨-지르코늄-알루미늄의 복합 습윤 겔을 얻었다. 이렇게 얻어진 세륨-지르코늄-알루미늄 복합 습윤 겔을 1 일 동안 상온에서 숙성시켰다. 이후 숙성된 겔을 80℃에서 48시간 건조시켜 세륨-지르코늄-알루미늄 복합 산화물의 건조 겔을 얻었다. 이렇게 얻어진 세륨-지르코늄-알루미늄 복합 산화물의 건조 겔을 고온 소성로를 이용하여 공기 분위기에서 600℃에서 5시간 동안 열처리하여 중형기공성 세리아-지르코니아-알루미나 담체를 얻었다. 0.022 g의 팔라듐 전구체를 10 ml 아세톤에 용해시킨 뒤, 위에서 얻어진 담체 1 g을 이 용액에 도입하고 60℃에서 교반하여 팔라듐을 담체에 담지시켰다. 이렇게 얻어진 결과물을 공기 분위기에서 500℃에서 4시간 동안 소성하여 최종적으로 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매를 얻었다. 이를 SGCZA로 명명하였다.

[0051] 제조된 SGCZA 담지 촉매 0.2 g에 대하여 이산화황(1000 ppm), 산소(15.8%), 질소(잔량)로 이루어진 혼합가스를 100 ml/min의 유속으로 통과시켜 촉매를 피독시켰다. 피독 중의 온도는 300℃로 설정하여 3시간 동안 유지시켰다. 피독 후의 촉매를 S-SGCZA로 명명하였다.

[0053] **비교예: 공침법을 통한 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매의 제조**

[0054] 본 비교예에서 사용한 알루미늄 전구체, 세륨 전구체, 지르코늄 전구체 및 팔라듐 전구체는 상기 실시예에서 사용한 물질과 동일하다. 먼저 7.358 g의 알루미늄 전구체, 1.177 g의 세륨 전구체 및 0.624 g의 지르코늄 전구체를 200 ml의 증류수에 도입한 뒤 60 분 간 교반하여 완전하게 용해시켰다. 상기 용액에 암모니아 수용액(ammonia solution 28.0-30.0%, 삼전 제품) 7 ml를 서서히 첨가하여 pH가 8 내지 10이 되도록 하여 용액 속에 존재하는 금속 전구체들을 침전시킨 후, 60℃에서 가열하여 세륨-지르코늄-알루미늄의 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 세륨-지르코늄-알루미늄 침전물을 감압 여과하여 용매를 제거한 후 110℃로 유지된 대류식 오븐에 넣고 12시간 동안 건조하여 세륨-지르코늄-알루미늄의 복합 산화물 침전물을 얻었다. 이렇게 얻어진 세륨-지르코늄-알루미늄 복합 산화물 침전물을 고온 소성로를 이용하여 공기 분위기에서 600℃에서 5시간 동안 열처리하여 세리아-지르코니아-알루미나 담체를 얻었다. 0.022 g의 팔라듐 전구체를 10 ml 아세톤에 용해시킨 뒤, 위에서 얻어진 담체 1 g을 이 용액에 도입하고 60℃에서 교반하여 팔라듐을 담체에 담지시켰다. 이렇게 얻어진 결과물을 공기 분위기에서 500℃에서 4시간 동안 소성하여 최종적으로 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매를 얻었고 이를 PCZA로 명명하였다.

[0055] 제조된 PCZA 담지 촉매 0.2 g에 대하여 이산화황(1000 ppm), 산소(15.8%), 질소(잔량)로 이루어진 혼합가스를 100 ml/min의 유속으로 통과시켜 촉매를 피독시켰다. 피독 중의 온도는 300℃로 설정하여 3시간 동안 유지시켰다. 피독 후의 촉매를 S-PCZA로 명명하였다.

[0057] **분석예: 졸겔법 및 공침법에 의해 각각 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA, S-SGCZA, PCZA 및 S-PCZA)의 특성분석 및 비교**

[0058] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA), 황 화합물에 의해 피독된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(S-SGCZA) 및 비교예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA), 황 화합물에 의해 피독된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(S-PCZA)의 질소 흡탈착 등온선이다. 도 1에서 볼 수 있듯이 SGCZA 촉매, S-SGCZA 촉매, PCZA 촉매 및 S-PCZA 촉매 모두 IV-유형의 질소 흡탈착 등온선을 나타내어 전형적인 중형기공성 물질의 특성을 보이고 있다. 또한, SGCZA 촉매, S-SGCZA 촉매, PCZA 촉매 및 S-PCZA 촉매 모두 H2-유형의 이력곡선을 나타내는 것으로 보아, 잉크병(ink-bottle) 형태의 기공 구조가 주로 형성되었음을 알 수 있다.

[0059] 표 1은 실시예에 따라서 제조된 SGCZA 촉매, S-SGCZA 촉매 및 비교예에 따라서 제조된 PCZA 촉매, S-PCZA 촉매의 조성 및 물리적 특성을 나타낸다. 표 1로부터 졸겔법을 통해 제조된 SGCZA 촉매가 공침법을 통해 제조된 PCZA 촉매에 비해 높은 비표면적(약 250 m²/g) 및 기공 부피(0.47 cm³/g)를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 황 화합물에 의해 피독된 후에도 졸겔법으로 제조된 S-SGCZA 촉매가 공침법으로 제조된 S-PCZA 촉매에 비해 높은 비표면적(245.8 m²/g) 및 기공 부피(0.45 cm³/g)를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 황 피독 과정에서 졸겔법으로 제조된 담체가 공침법으로 제조된 담체에 비해 황산염을 적게 형성하였기 때문이라고 이해된다.

표 1

촉매	표면적 (m ² /g)	기공부피 (cm ³ /g)
SGCZA	249.6	0.47
S-SGCZA	245.8	0.45
PCZA	188.5	0.32
S-PCZA	183.5	0.30

[0061] 도 2는 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 SGCZA 촉매, S-SGCZA 촉매 및 비교예에 따라서 제조된 PCZA 촉매, S-PCZA 촉매의 X-선 회절 분석 결과 그래프이다. 실시예에 의한 SGCZA 촉매 및 S-SGCZA 촉매는 눈에 띄는 회절 피크를 나타내지 않았다. 이는 세리아, 지르코니아 및 알루미나가 무정형인 상태로 존재하고 있다는 것을 의미한다. 비교예에 의한 PCZA 촉매, S-PCZA 촉매는 세리아(CeO₂) 피크와 감마-알루미나(γ -Al₂O₃) 피크를 나타냈다. 세리아에 해당하는 피크가 약간 오른쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있는데, 이는 반지름이 작은 지르코늄 이온이 세리아 격자 안으로 들어가 격자가 수축되었기 때문으로 이해된다.

[0062] 도 3은 본 발명의 실시예에 따라서 제조된 SGCZA 촉매, S-SGCZA 촉매 및 비교예에 따라서 제조된 PCZA 촉매, S-PCZA 촉매의 수소-승온환원 결과 그래프이다. 황 피독 전 상태의 SGCZA 촉매 및 PCZA 촉매 모두 팔라듐 환원에 의한 100 내지 150℃ 온도 범위에서의 환원 피크와 4가 세륨의 환원에 의한 300 내지 400℃ 온도 범위에서의 환원 피크를 나타내었다. 한편, 피독 후의 실시예에 의한 S-SGCZA 촉매 및 피독 후의 비교예에 의한 S-PCZA 촉매의 경우, 약 500 내지 600℃ 온도 범위에서 추가 피크를 확인할 수 있는데, 이는 황 피독 과정에서 생성된 황산염의 환원에 의한 것으로 이해된다. 황산염의 환원에 의한 피크의 면적이 S-PCZA에 비해 S-SGCZA가 더 작은 것을 통해 S-SGCZA가 더 적은 황산염을 형성하였다는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 표 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 SGCZA 촉매, S-SGCZA 촉매 및 비교예에 따라 제조된 PCZA 촉매, S-PCZA 촉매의 팔라듐 분산도를 나타낸다. 실시예에 의한 SGCZA 촉매는 비교예에 의한 PCZA 촉매에 비해 황 피독 후에도 높은 팔라듐 분산도를 보인다. 이는 SGCZA 촉매가 황 피독 후에도 PCZA 촉매보다 높은 활성점을 갖고 있음을 의미하며, 이것은 무정형으로 존재하는 세리아-지르코니아-알루미나 담체가 팔라듐의 황산염 형성을 저하시키기 때문인 것으로 이해된다. 이로부터 일산화탄소의 산화반응에서 SGCZA 촉매가 PCZA 촉매에 비해 황 피독 후에도 낮은 온도에서 높은 활성을 보일 것임을 알 수 있다.

표 2

촉매	Pd 분산도(%)
SGCZA	45.2
S-SGCZA	14.3
PCZA	56.5
S-PCZA	11.1

[0066] 실험예: 졸겔법 및 공침법을 통해 각각 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매를 이용한 일산화탄소의 산화반응 특성

[0067] 실시예 및 비교예에 따라서 제조된 피독 전 두 촉매(SGCZA 및 PCZA)와 피독 후 두 촉매(S-SGCZA 및 S-PCZA)를 이용하여 일산화탄소의 산화반응을 수행하였다. 피독 전후의 촉매를 각각 반응기에 넣고 반응기의 온도를 250℃까지 높이면서, 일산화탄소(1%), 산소(9.5%) 및 질소(잔량)의 혼합가스를 흘려주어 일산화탄소의 산화반응을 수행하였다. 이때, 반응물의 촉매 질량 대비 총 유량은 240,000 ml/h·g-촉매로 유지하였다. 본 실험예에서 일산화탄소의 전환율은 하기 수학적 식 1에 의해 계산하였다.

수학적 식 1

[0068]
$$\text{일산화탄소 전환율(\%)} = \frac{\text{반응한 일산화탄소의 농도}}{\text{공급된 일산화탄소의 농도}} \times 100$$

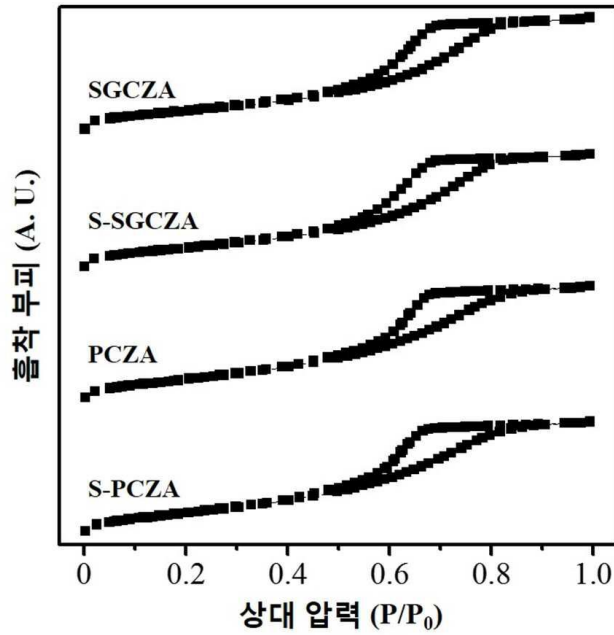
[0069] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA 및 S-SGCZA) 및 비교예에 따라서 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA 및 S-PCZA)의 반응온도에 따른 일산화탄소 전환율 변화추이를 나타낸 것이다. 황 피독 전 두 촉매(SGCZA 및 PCZA) 모두 일산화탄소 산화반응에 있어서 낮은 온도에서 높은 일산화탄소 전환율을 보였다. 이를 통해 두 촉매 상의 활성 금속인 팔라듐이 황에 의한 피독 전에는 반응 시간 동안 안정적으로 존재하는 것을 유추할 수 있다.

[0070] 그러나 황 피독 후 S-SGCZA 촉매는 비교적 낮은 온도에서 높은 활성을 보이는 반면 S-PCZA 촉매는 180℃가 돼서야 일산화탄소 전환율 100%에 도달했다. 실시예에 의한 S-SGCZA 촉매가 비교예에 의한 S-PCZA 촉매에 비해서 낮은 온도에서 높은 일산화탄소 전환율을 보이는데, 이는 황 피독 후의 S-SGCZA 촉매가 황 피독 후의 S-PCZA 촉매보다 많은 일산화탄소 흡착점 및 활성점을 가지고 있기 때문에 산화반응이 보다 원활히 일어난 것이라고 볼 수 있다. 즉, 팔라듐 분산도가 높은 S-SGCZA 촉매 상에서 S-PCZA 촉매에 비해 일산화탄소가 더 원활히 산화되어 높은 전환율을 보이는 것이다.

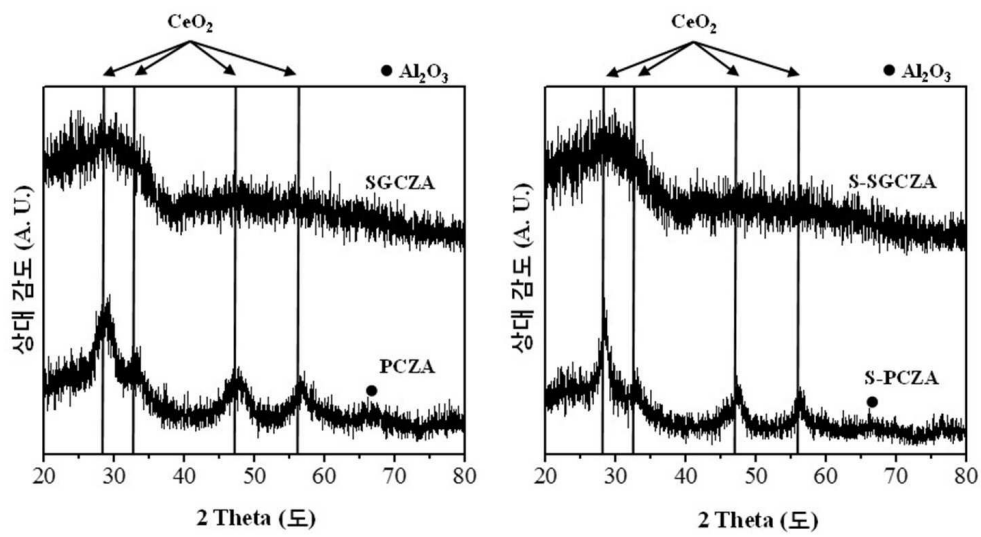
[0071] 결론적으로 본 발명에 따라서 에폭사이드 기반 졸겔법으로 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(SGCZA)는 공침법으로 제조된 세리아-지르코니아-알루미나 담지 팔라듐 촉매(PCZA)에 비해서 황 피독 후에도 향상된 물리적 특성을 가질 뿐만 아니라, 활성상인 팔라듐의 분산도가 높아 일산화탄소의 산화반응 공정에서 보다 효율적인 촉매라고 할 수 있다.

도면

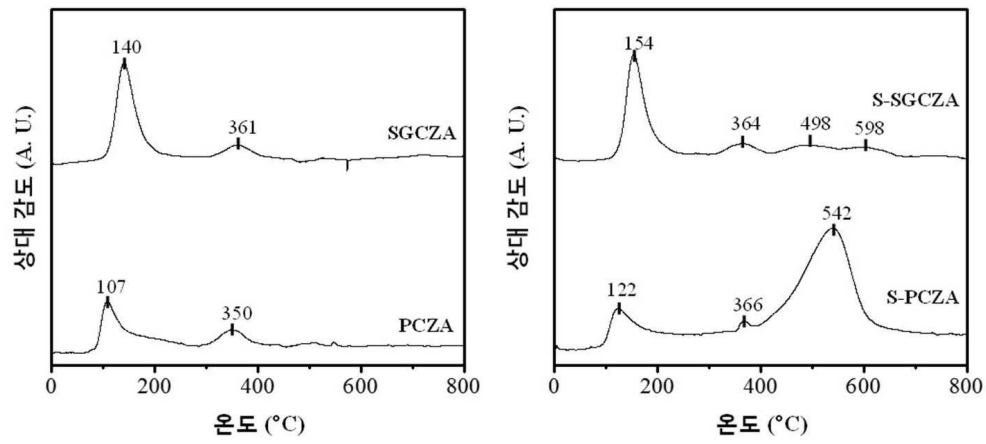
도면1



도면2



도면3



도면4

