(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년04월01일
(11) 등록번호 10-1964215
(24) 등록일자 2019년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/10 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) *B01J 35/00* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 35/1076 (2013.01)
B01D 53/944 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0048424
(22) 출원일자 2018년04월26일
심사청구일자 2018년04월26일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010044002 A*
JP2008308378 A*
KR1020060054423 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)세라컴
충청남도 아산시 온천대로1122번길 46-5 (득산동)
(72) 발명자
신병선
경기도 안산시 상록구 예술광장1로 131 선경아파트 15-1506
서필원
충청남도 아산시 온천대로 1105-17, 101동 902호 (부영아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
구현서, 김남길

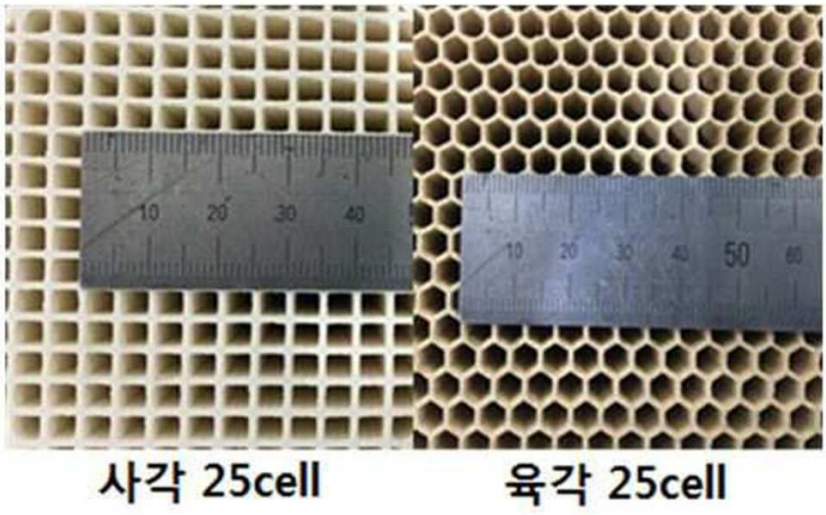
전체 청구항 수 : 총 1 항 심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 **육각형 촉매 지지체에 적합한 촉매 제조방법 및 그에 의해 제조된 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 기공 크기가 5 내지 30㎛이고, 기공율이 45 내지 65 부피%인 것을 특징으로 하는 육각형 지지체에 적합한 코팅 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 53/9445 (2013.01)
B01J 23/22 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 32/00 (2013.01)
B01J 35/0026 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
B01D 2255/1021 (2013.01)
B01D 2255/90 (2013.01)
(72) 발명자
오형석
충청남도 아산시 어의정로 184, 106동 1701호(이지더원아파트)
김종국
충청남도 아산시 온천대로 1105-17, 102동 502호 (부영아파트)
정관형
충청남도 아산시 온천대로 1105-17, 102동 408호(부영아파트)
이강홍
충청남도 천안시 동남구 청수6로 35-86, 301호

명 세 서

청구범위

청구항 1

a) 수용액 상에서 Si-sol, 및 알루미나(Alumina)로 구성된 군으로부터 선택된 바인더를 주입하여 수용액 상에서 혼합시키고,

b) 상기 혼합물을 교반한 후 원료의 응집을 예방하기 위해 pH를 1~7로 조절하고,

c) 상기 혼합된 용액에 200℃에서 250℃ 범위에서 질소산화물 제거성능을 개선하기 위하여 Al_2O_3 및 제올라이트(Zeolte)의 혼합물을 촉매의 원료를 투입하여 밀링(Milling)을 진행하고,

d) 상기 원료가 투입된 슬러리(Slurry) 용액에 용액의 분산 및 코팅의 균일성을 위해, 셀룰로스 및 습윤제를 첨가하여 최종 제조된 촉매 슬러리의 입자 사이즈가 0.5~10㎛인 촉매 슬러리를 제조하고,

e)상기 촉매 슬러리를 기공 크기가 5 내지 30㎛이고, 기공율이 45 내지 65 부피%인 것을 특징으로 하는 육각형 담체 셀(cell) 내부로 주입하고,

f) 상기 촉매 슬러리 주입 후 고압 진공 압력 장치를 이용하여 담체 내부에 남아 있는 촉매 물질을 배출시키는 단계를 포함하고, 최종적으로 코팅된 촉매의 담지량은 50~200g/L를 담지하는 것을 특징으로 하는 육각형 형상의 촉매 지지체에 적합한 촉매 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 육각형 촉매 지지체에 적합한 촉매 제조방법 및 그에 의해 제조된 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 및 산업에서 배출되는 배기가스는 대기 중으로 방출되어 대기를 오염시키며, 인체에 해로운 영향을 미친다. 최근 환경규제가 강화되면서 오염물질을 규제치 만큼 저감하는데 어려움을 겪고 있다.

[0003] 자동차 분야에서 배출되는 배기가스를 저감시키는 방법으로는 배기가스 재순환 방식, 촉매를 이용한 배출가스 저감방법이 있으며, 높은 효율로 인해 촉매를 이용한 배기가스 저감 방법을 많이 사용하고 있다.

[0004] 산업분야에서 배출되는 배기가스를 저감시키는 방법으로는 스크러버 방식, 전기 집진기 방식, 촉매를 이용한 배기가스 저감방법을 사용하고 있으며, 배출되는 가스의 성상에 따라 저감 방법을 선택하여 사용하고 있다.

[0005] 환경정화 촉매는 크게 압출 촉매와 코팅 촉매와 나누어진다. 압출 촉매는 촉매원료를 압출 성형하여 촉매 전체 촉매 물질로 이루어져 있다. 이러한 압출 촉매는 다량의 촉매원료가 사용되어, 촉매 활성이 높은 장점이 있으나, 다량의 촉매원료 사용으로 인해 단가가 높으며, 기계적 강도가 낮은 단점이 있다.

[0006] 코팅 촉매는 메탈 담체(metal substrate) 또는 세라믹 담체(ceramic substrate)에 촉매 활성물질을 코팅하여 사용하는 방법이며, 이러한 코팅 촉매는 압출 촉매에 비해 촉매 활성이 다소 낮은 단점이 있는 반면 촉매 지지체에 의해 기계적 강도가 높으며, 촉매단가가 경제적인 장점이 있다.

[0007] 코팅촉매에 사용되는 세라믹 담체는 사각형, 육각형 등 다양한 모양이 개발되어졌으나, 실제 적용되고 있는 형상은 사각형 모양의 벌집 모양인 허니컴 type이 가장 널리 사용되고 있다.

[0008] 한편 최근 미세먼지의 환경오염 문제의 중요성 및 심각성이 부각되고 있으며, 환경규제가 강화되고 있어, 산업 및 자동차에서 배출되는 배출가스의 문제가 사회적 이슈로 떠오르고 있다. 이에 따라 유해가스를 제거할 수 있는 촉매 활성이 점차 중요해지고 있으며, 활성이 우수하고 압출 촉매보다 저렴한 코팅 촉매 수요가 크게 증가하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-2009-0123906 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서 본 발명의 목적은 신규한 기공율 및 기공 크기가 증가한 육각형 형상의 촉매 지지체에 적합한 촉매를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 신규한 기공율 및 기공 크기가 증가한 육각형 형상의 촉매 지지체에 적합한 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기공 크기가 5 내지 30㎛이고, 기공율이 45 내지 65 부피%인 것을 특징으로 하는 육각형 지지체에 적합한 코팅 촉매를 제공한다.

[0013] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매는 선택적 환원촉매, 산화촉매, 삼원촉매, 디젤 필터 촉매, 및 VOC(volatile organic compounds) 산화 촉매로 구성된 군으로부터 선택된 촉매인 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0014] 본 발명의 다른 구현예에 있어서, 상기 육각형 지지체의 담체 단위 부피당 촉매코팅 가능면적(Geometric Surface Area:GSA)은 3.5 mm^2/mm^3 이하인 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서 상기 촉매 담체의 셀 밀도는 10 내지 600cpsi의 범위를 가지는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0016] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 촉매의 원료는 V_2O_5, WO_3, Ce, Sb, TiO_2, Al_2O_3, 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 촉매의 원료는 Pt, Pd, W, Ce, Zr, La, Pr, Rh, TiO_2, Al_2O_3, 제올라이트(Zeolte) 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0018] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 촉매 슬러리는 총 중량% 의 0.1~3.5%의 범위 내의 셀룰로스 및 습윤제를 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0019] 또한 본 발명은 a)Al-sol, Si-sol, Ti-sol, 알루미나(Alumina), 실리카(Silica), 및 티타늄(Titanium)으로 구성된 군으로부터 선택된 바인더; b)V_2O_5, WO_3, Ce, Sb, TiO_2, Al_2O_3, 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 촉매의 원료; 및 c)셀룰로스 및 습윤제를 유효성분으로 포함하는 육각형 지지체에 적합한 코팅 촉매용 촉매 슬러리 조성물을 제공한다.

[0020] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 c)셀룰로스 및 습윤제는 조성물 총 중량%의 0.1~3.5% 중량%로 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 구현예에 있어서, 상기 b)의 촉매의 원료는 Pt, Pd, W, Ce, Zr, La, Pr, Rh, TiO_2, Al_2O_3, 제올라이트(Zeolte) 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0022] 또 본 발명은 a) 수용액 상에서 Al-sol, Si-sol, Ti-sol, 알루미나(Alumina), 실리카(Silica), 및 티타늄(Titanium)으로 구성된 군으로부터 선택된 바인더를 주입하여 수용액 상에서 혼합시키고, b) 상기 혼합물을 교반한 후 원료의 응집을 예방하기 위해 pH를 1~7로 조절하고, c) 상기 혼합된 용액에 V_2O_5, WO_3, Ce, Sb, TiO_2, Al_2O_3, 제올라이트(Zeolte) 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 촉매의 원료를 투입하여 밀링(Milling)을 진행하고, d) 상기 원료가 투입된 슬러리(Slurry) 용액에 용액의 분산 및 코팅의 균일성을 위해, 셀룰로스 및 습윤제를 첨가하여 최종 제조된 촉매 슬러리의 입자 사이즈가 0.5~10㎛인 촉매 슬러리를 제조하고, e)상기 촉매 슬러리를 기공 크기가 5 내지 30㎛이고, 기공율이 45 내지 65 부피%인 것을 특징으로 하는 육각형 담체 셀(cell) 내부로 주입하고, f) 상기 촉매 슬러리 주입 후 고압 진공 압력 장치를 이용하여 담체 내부에 남아 있는 촉매 물질을 배출시키는 단계를 포함하고, 최종적으로 코팅된 촉매의 담지량은 50~200g/L를 담지하는 것을 특징으로 하는 육각형 형상의 촉매 지지체에 적합한 촉매 제조방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 c)의 촉매의 원료는 Pt, Pd, W, Ce, Zr, La, Pr, Rh, TiO_2, Al_2O_3, 제올라이트(Zeolte) 및 그의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0025] 이하 본 발명을 설명한다.

[0026] 코팅 촉매는 Substrate의 물성 및 특성에 맞게 개발 및 적용되어진다.

[0027] 본 발명은 기공율 및 기공크기가 증가한 육각형 형상의 촉매 지지체에 적합한 촉매 및 그 제조방법에 대한 내용이며, 기공율 및 기공크기가 증가한 육각형상에 적합한 촉매를 적용함으로써 촉매 활성 증진과 촉매의 기계적 강도가 증대되는 것이 특징이다.

[0028] 또한, 본 발명은 촉매의 활성을 증진시키기 위해 기공율 및 기공크기가 증가한 육각셀 형상의 코디어라이트 담체 적용과 담체에 적합한 촉매 및 그 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명을 통하여 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 촉매는 기공율 및 기공크기가 증가한 육각형상에 적합한 촉매를 적용함으로써 촉매 활성 증진과 촉매의 기계적 강도가 증대되는 효과를 가진다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 촉매에 적용된 25 cell 코디어라이트 지지체(왼쪽 : 사각형 담체, 오른쪽 : 육각형 담체)에 관한 그림이며,

도 2는 종래의 사각형 코팅 SCR촉매 및 본 발명에서 개발된 육각형 코팅 SCR촉매 활성을 비교한 그래프이며,

도 3은 종래의 사각형 코팅 산화촉매 및 본 발명에서 개발된 육각형 산화촉매 활성을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 비한정적인 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 의도로 기재된 것으로서 본 발명의 범위는 하기 실시예에 의하여 제한되는 것으로 해석되지 아니한다.

[0032] 실시예 1: 선택적 환원촉매의 제조방법

[0033] - 육각형 코팅 선택적 환원 촉매 제조

[0034] - 촉매 제조 방법

[0035] 본 발명의 촉매 제조 단계는 크게 촉매 슬러리 제조 단계와 코팅단계로 2단계로 구분할 수 있다.

[0036] 본 발명의 첫 번째 단계로 촉매 Slurry 제조 단계이다. 수용액 상에서 바인더를 주입하여 수용액 상에서 Mixing 시킨다. 여기서, 바인더는 Al-sol, Si-sol, Ti-sol, Alumina, Silica, Titanium, 고분자 중 1종을 사용하였다.

[0037] 코팅촉매에서 바인더는 담체에 코팅물질을 부착하는 목적으로 사용된다. 상기 언급된 바인더는 본 발명에서 사용된 촉매 물질의 부착성이 우수한 바인더를 나타내었으며, 그 중 Si-sol과 Alumina가 바인더로써 효과가 가장 우수하였다.

[0038] 다음으로 교반 후 원료의 응집을 예방하기 위해 pH를 1~7로 조절하였다. 이때 pH 조절은 질산, 초산, 암모니아수를 이용하여 조절하였다. 이때 pH 조절은 원료의 응집을 예방할 수 있다. mixing된 용액에 촉매의 원료를 투입하여 Milling을 진행하였다. 이때 사용되는 촉매의 원료는 V205, WO3, Ce, Sb, TiO2, Al203, Zeolte의 원료 혼합하여 사용하거나, 2~5가지 원료를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0039] 상기원료는 SCR촉매 원료로 사용된 촉매 물질이며, 상기 원료물질이 선택적 환원촉매 원료로써 질소산화물을 제거성능이 우수하여 언급하였으며, 그 중 V-W/TIO2, Ce-Sb-V/TiO2, Al203-Zeolite의 혼합물 원료가 가장 효과가 우수하였다.

[0040] 원료 중 Zeolite는 CHA, BEA, MFI, AEI, ZSM-5 중 1~2종을 이용하여 사용하였다. Zeolite 원료에 이온교환된 전이금속은 Cu, Fe, Ni, Ce, Zn, 중 1종을 이용하였다.

[0041] 상기 원료가 투입된 Slurry 용액에는 용액의 분산 및 코팅의 균일성을 위해, Celluose, weting agent 등의 물질을 첨가하였다. 이 때 첨가된 celluose, weting agent의 함량은 총 함량(중량%)의 0.1~3.5%의 범위 내에서 사용하였다.

[0042] 상기 첨가물질의 범위인 총 함량의 0.1~3.5%를 범위 벗어나면, Slurry 용액의 점도 및 pH가 크게 변화며, 이로 인해 용액의 분산 잘되지 않으며, 코팅이 불균일하게 된다.

[0043] 최종 제조된 촉매 Slurry의 입자 사이즈는 0.5~10㎛(D50)이었다.

[0044] 상기 촉매 Slurry 입자 사이즈의 범위가 10㎛(D50)이상인 경우 촉매물질 입자사이즈가 커짐으로 인해 10㎛ 이하의 작은 입자사이즈에 비해 비표면적이 작아지고, 이로 인해 낮은 촉매 활성이 나타내게 된다.

[0045] 또한 Slurry 입자 사이즈의 범위가 0.5㎛(D50)이하의 범위가 되면, 담체 내부에 촉매 입자 사이즈가 모두 침투하게 되어, 담체 내벽에 촉매 물질이 존재하지 않게된다. 이로 인해 낮은 촉매 활성이 나타내게 된다.

[0047] 본 발명의 두 번째 단계로 촉매 코팅 단계이다.

[0048] 촉매 코팅 전 촉매 Slurry 코팅의 대상이 되는 담체의 형상과 물리적 물성 확인이 필요하다. 상기 발명의 촉매 제조방법 및 촉매가 적용되는 담체는 육각형 형상 담체이며, 물리적 물성은 기공크기 5 ~ 30㎛이고, 기공율이 45 ~ 65부피%을 가지며, 셀밀도는 10 내지 600cpsi의 범위를 가지는 지지체를 사용하였다.

[0049] 상기 특성을 가지는 육각형 담체에 최적화된 촉매 제조 방법이 본 발명의 내용이며, 따라서 상기 기공크기, 기공율 및 셀밀도를 벗어나면, 촉매의 코팅 특성이 달라지게되어 촉매 활성이 저하되는 문제와 촉매의 셀막힘 현상의 문제가 발생한다.

[0050] 상기의 육각형 담체는 셀 밀도에 따라 GSA는 0.38~3.26 mm^2/mm^3 범위로 조정된다. 셀 밀도에 따른 GSA의 세부내용은 표 3에 표시하였다.

[0051] 첫 번째 단계에서 제조된 촉매 Slurry를 상기 물리적 물성을 가지는 육각형 담체 cell 내부로 주입하였다. 이때 Slurry 용액의 주입은 상단에서 주입하는 방법과 하단으로 주입하는 방법이 있으며, 100 cell 이상의 높은 cell의 담체에 적용하는 경우 상단에서 주입하는 방법이 유리하며, 100 cell 이하의 낮은 cell의 담체에 적용할 경우 하단으로 주입하는 방법이 유리할 수 있었다.

[0052] 촉매 Slurry 주입 후 고압 진공 압력 장치를 이용하여 담체 내부에 남아 있는 촉매 물질을 배출시켰다. 고압 진공압력 장치를 사용하는 이유는 담체 내부에 남아 있는 촉매 물질을 배출시키는 것과 촉매 물질을 담체 내부 침투 및 균일코팅하기 위해서이다. 촉매 물질을 담체 내부 침투 밑 균일 코팅시킴으로서, 촉매의 강도 증진 및 촉매의 활성을 증진시키는 역할을 한다.

[0053] 최종적으로 코팅된 촉매의 담지량은 담체의 셀밀도에 따라 상이하나 50~200g/L를 담지한다.

[0054] 만약, 촉매의 담지량이 50g/L 미만으로 담지될 경우 촉매 활성물질이 적게 담지되어 촉매활성이 저하되는 문제점이 발생된다. 촉매 담지량에 200g/L 초과의 촉매물질이 담지될 경우 촉매 활성물질이 다량 담지되어, 담체의 셀막힘 현상 또는 촉매의 비표면적을 감소시키는 문제점이 발생된다.

[0055] 촉매의 건조는 100~110℃에서 진행하며 건조 방식은 Batch 식 건조와 열풍건조를 사용할 수 있으며, 열풍건조 방식이 바람직하다. 건조 후 소성은 첨가되는 원료 물질에 따라 상이하나 450~600℃조건이 바람직하였다.

[0056] 최종 제조된 촉매 코팅 두께는 셀밀도에 따라 상이하나, 모서리 부분은 150㎛이하의 코팅 두께, 중앙 부분은 30㎛이하의 코팅 두께가 바람직하다. 모서리 부분 150㎛과 중앙부분 30㎛의 범위로 초과한다면, 촉매 전체의 비표면적이 점차 작아져 촉매 활성이 낮아 지게되고, 또한 두꺼운 코팅으로 인해 코팅층의 박리가 발생될 가능성이 있다.

[0057] 본 발명에서 적용되는 육각형 담체의 경우 촉매 지지체인 담체만 본다면 동일한 사이즈일 때 기존 사각형 담체에 비해 비표면적은 더 작다고 볼 수 있다. 다만, 본 발명은 종래의 사각 코팅 촉매의 경우 촉매물질이 코팅 시 사각형 담체의 경우 모서리부분의 코팅물질의 몰림 현상으로 인해 비표면적이 작아지는 현상이 발견된다.

[0058] 본 개발에 적용된 육각셀 담체의 경우 담체내부에 촉매 물질이 침투하여 담체 표면에 존재하는 촉매 코팅물질량이 작으며, 또한 육각형 형상 특징과 본 발명의 촉매 제조방법으로 인해 육각형 모서리부분의 촉매 몰림현상을 최소화하여, 코팅 촉매 제조 후에는 육각형 코팅 촉매가 사각형 코팅 촉매에 비해 비표면적이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 촉매 활성이 증진될 뿐만 아니라 코팅 촉매가 강도가 증진되는 효과가 발생된다.

[0060] 비교예 1

[0061] 비교예 1의 경우 아래 항목은 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0062] - 아래-

[0063] 1. 담체의 형상 : 사각형 담체

[0064] 2. 슬러리 용액의 분산 및 코팅성을 향상을 위해 Celluose, weting agent 등의 물질이 첨가되지 않았으며,

[0065] 3. 촉매 코팅 시 고압 진공장치를 사용하지 않았다.

표 1

[0066]

원료 성분	실시 제조예 1 (중량 %)	비교예 1 (중량 %)
산화 티타니아	76.98	76.98
무기바인더	8.55	8.55

V205	2.75	2.75
W03	8.55	8.55
Celluose and weting agent	3.17	0
고분자첨가제	0	3.17

[0067] 표 1은 실시예 1과 비교예1의 조성을 나타낸 표이다.

[0069] 실시예 2: 산화 촉매 제조방법

[0070] - 육각형 코팅 산화 촉매

[0071] - 촉매 제조 방법

[0072] 본 발명의 촉매 제조 단계는 크게 촉매 슬러리 제조 단계와 코팅단계로 2단계로 구분할 수 있다.

[0073] 본 발명의 첫 번째 단계로 촉매 Slurry 제조 단계이다. 수용액 상에서 바인더를 주입하여 수용액 상에서 Mixing 시킨다. 여기서, 바인더는 Al-sol, Si-sol, Ti-sol, Alumina, Silica, Titanium, 고분자 중 1종을 사용하였다.

[0074] 코팅촉매에서 바인더는 담체에 코팅물질을 부착하는 목적으로 사용된다. 상기 언급된 바인더는 본 발명에서 사용된 촉매 물질의 부착성이 우수한 바인더를 나타내었으며, 그 중 Al-sol과 Alumina가 바인더로써 효과가 가장 우수하였다.

[0075] 교반 후 원료의 응집을 예방하기 위해 pH를 1~7로 조절한다. 이때 pH 조절은 질산, 초산, 암모니아수를 이용하여 조절한다. 이때 pH 조절은 원료의 응집을 예방 할 수 있다. mixing된 용액에 촉매의 원료를 투입하여 Milling을 진행하였다. 이때 사용되는 촉매의 원료는 Pt, Pd, W, Ce, Zr, La, Pr, Rh, TiO_2, Al_2O_3, Zeolte의 원료 혼합하여 사용하나, 2~5가지 원료를 혼합하여 사용할 수 있다.

[0076] 상기원료는 산화촉매 원료로 사용된 촉매 물질이며, 상기 원료물질이 CO, HC, VOC, NH_3 가스 제거성능이 우수하여 언급하였으며, 그 중 Pt-Pd-Zeolite-Al203, Pt-Pd-TiO_2의 혼합물 원료가 가장 효과가 우수하였다.

[0077] 원료 중 Zeolite는 CHA, BEA, MFI, AEI, ZSM-5 중 1~2종을 이용하여 사용한다. 상기 원료가 투입된 Slurry 용액에는 용액의 분산 및 코팅의 균일성을 위해, Celluose, weting agent 등의 물질을 첨가한다. 이때 첨가된 celluose, weting agent의 함량은 총 함량(중량%)의 0.1~3.5%의 범위 내에서 사용한다.

[0078] 상기 첨가물질의 범위인 총 함량의 0.1~3.5%을 범위 벗어나면, Slurry 용액의 점도 및 pH가 크게 변화며, 이로 인해 용액의 분산 잘되지 않으며, 코팅이 불균일하게 된다.

[0079] 최종 제조된 촉매 Slurry의 입자 사이즈는 0.5~10㎛(D50)이었다.

[0080] 상기 촉매 Slurry 입자 사이즈의 범위가 10㎛(D50)이상인 경우 촉매물질 입자사이즈가 커짐으로 인해 10㎛ 이하의 작은 입자사이즈에 비해 비표면적이 작아지고, 이로 인해 낮은 촉매 활성이 나타내게 된다.

[0081] 또한 Slurry 입자 사이즈의 범위가 0.5㎛(D50)이하의 범위가 되면, 담체 내부에 촉매 입자 사이즈가 모두 침투하게 되어, 담체 내벽에 촉매 물질이 존재하지 않게된다. 이로 인해 낮은 촉매 활성이 나타내게 된다.

[0083] 본 발명의 두 번째 단계로 촉매 코팅 단계이다. 촉매 코팅 전 촉매 Slurry 코팅의 대상이 되는 담체의 형상과 물리적 물성 확인이 필요하다. 상기 발명의 촉매 제조방법 및 촉매가 적용되는 담체는 육각형 형상 담체이며, 물리적 물성은 기공크기 5 ~ 30㎛이고, 기공율이 45 ~ 65부피%을 가지며, 셀밀도는 10 내지 600cpsi의 범위를 가지는 지지체를 사용한다.

[0084] 상기 특성을 가지는 육각형 담체에 최적화된 촉매 제조 방법이 본 발명의 내용이며, 따라서 상기 기공크기, 기공율 및 셀밀도를 벗어나면, 촉매의 코팅 특성이 달라지게 되어 촉매 활성이 저하되는 문제와 촉매의 셀막힘 현상의 문제가 발생한다.

[0085] 상기의 육각형 담체는 셀밀도에 따라 GSA는 0.38~3.26 $㎟/㎣$ 범위로 조정된다. 셀밀도에 따른 GSA의 세부내용은 표 3에 표시하였다.

[0086] 첫 번째 단계에서 제조된 촉매 Slurry를 상기 물리적 물성을 가지는 육각형 담체 cell 내부로 주입한다. 이때 Slurry 용액의 주입은 상단에서 주입하는 방법과 하단으로 주입하는 방법이 있으며, 100cell 이상의 높은 cell

의 담체에 적용하는 경우 상단에서 주입하는 방법이 유리하며, 100cell 이하의 낮은 cell의 담체에 적용할 경우 하단으로 주입하는 방법이 유리하였다.

[0087] 촉매 Slurry 주입 후 고압 진공 압력 장치를 이용하여 담체 내부에 남아 있는 촉매 물질을 배출시킨다. 고압 진공압력 장치를 사용하는 이유는 담체 내부에 남아 있는 촉매 물질을 배출시키는 것과 촉매 물질을 담체 내부 침투 및 균일코팅하기 위해서이다. 촉매 물질을 담체 내부에서 침투 시킴으로서, 촉매의 강도 증진 및 촉매의 활성을 증진시키는 역할을 한다. 최종적으로 코팅된 촉매의 담지량은 담체의 셀밀도에 따라 상이하나 30~300g/L를 담지한다.

[0088] 촉매의 담지량이 30g/L 미만으로 담지될 경우 촉매 활성물질이 적게 담지되어 촉매활성이 저하되는 문제점이 발생된다. 촉매 담지량에 300g/L 초과의 촉매물질이 담지될 경우 촉매 활성물질이 다량 담지되어, 담체의 셀막힘 현상 또는 촉매의 비표면적을 감소시키는 문제점이 발생된다.

[0089] 촉매의 건조는 100~110℃에서 진행하며 건조 방식은 Batch 식 건조와 열풍건조를 사용할 수 있으며, 열풍건조 방식이 바람직하였다. 건조 후 소성은 첨가되는 원료 물질에 따라 상이하나 450~600℃조건이 바람직하였다.

[0090] 최종 제조된 촉매 코팅 두께는 셀밀도에 따라 상이하나, 모서리 부분은 150㎛ 이하의 코팅 두께, 중앙 부분은 30㎛ 이하의 코팅 두께가 바람직하다. 모서리 부분 150㎛ 이상과 중앙부분 30㎛ 이상의 범위로 초과한다면, 촉매 전체의 비표면적이 점차 작아져 촉매 활성이 낮아 지게되고, 또한 두꺼운 코팅으로 인해 코팅층의 박리가 발생될 가능성이 있다.

[0092] 비교예 2

[0093] 비교예 2의 경우 아래 항목은 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0094] - 아래-

[0095] 1. 담체의 형상 : 사각형 담체

[0096] 2. 슬러리 용액의 분산 및 코팅성을 향상을 위해 Celluose, weting agent 등의 물질이 첨가되지 않음.

[0097] 3. 촉매 코팅 시 고압 진공장치를 사용하지 않음

표 2

[0098]

원료 성분	실시예 2 (중량 %)	비교예 2 (중량 %)
산화 티타니아	82.07	82.07
무기바인더	12.6	12.6
백금	1.87	1.87
Celluose 및 weting agent	3.46	0
고분자첨가제	0	3.46

[0099] 표 2는 실시예 2 및 비교예 2의 조성표이다.

[0101] 실험예 1: 촉매 성능평가 방법

[0102] - 선택적 환원 촉매 성능평가 방법 :

[0103] 본 발명의 선택적 환원 촉매의 NO_X의 제거능을 확인하기 위해, NO_X의 제거율을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 이때 측정은 NO_X 800ppm, O_2 15%, CO_2 농도 4.5%, H_2O 5% 농도의 혼합가스를 촉매가 장착되어 있는 반응기에 주입한 후 공간속도 12,500 조건에서 각 온도대별로 촉매 반응 후 NO_X 농도를 측정하였다.

[0104] - 산화 촉매 성능평가 방법 :

[0105] 본 발명의 산화 촉매의 암모니아 제거능을 확인하기위해, NH_3의 제거율을 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 이때 측정은 NH_3 10ppm, O_2 2%, H_2O 9% 농도의 혼합가스를 촉매가 장착되어 있는 반응기에 주입한 후 공간속도 60,000 조건에서 각 온도대별로 NH_3 농도를 측정하였다.

표 3

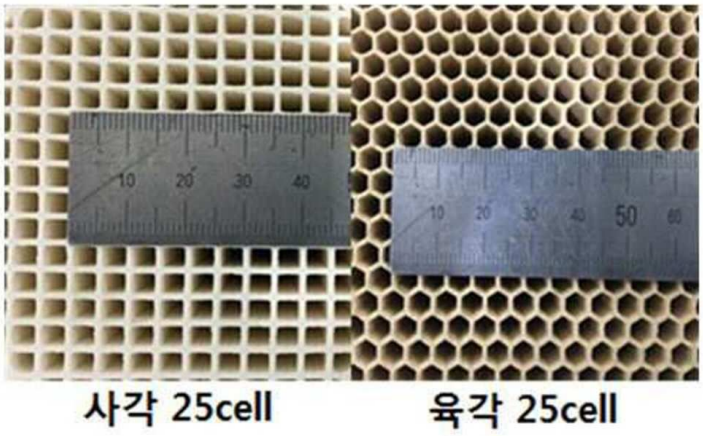
[0106]

셀수(cpsi)	GSA(mm^2/mm^3)
10	0.38
20	0.55
25	0.66
35	0.76
40	0.80
50	0.87
100	1.22
200	1.75
300	2.13
400	2.68
600	3.26

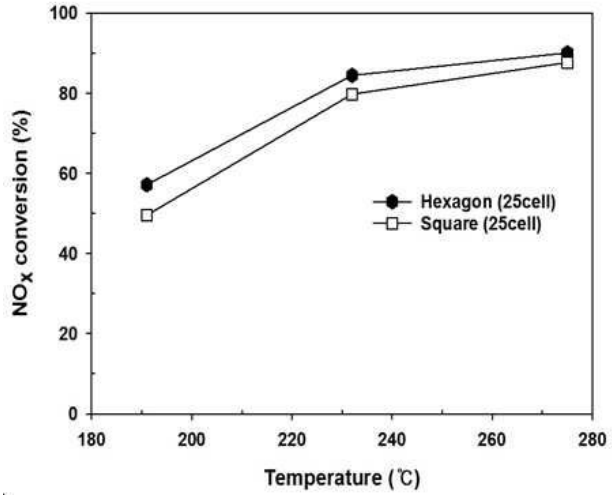
[0107] 표 3은 육각형 담체의 셀수와 GSA사이의 관계를 나타낸 표

도면

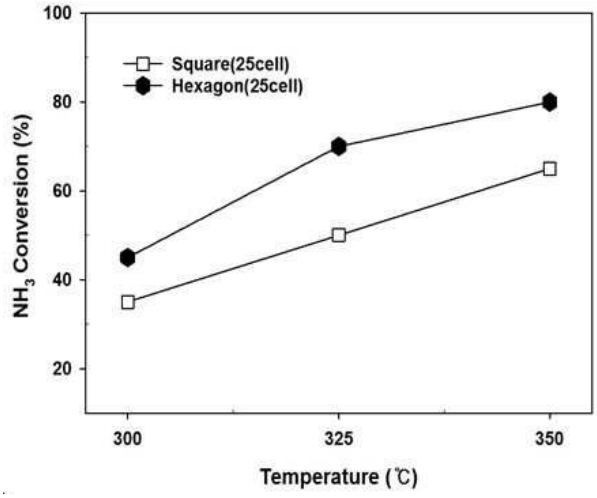
도면1



도면2



도면3


100
80
60
40
20
Square(25cell)
Hexagon(25cell)
NH3 Conversion (%)
300
325
350
Temperature (℃)