

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B01D 53/94

(11) 공개번호 특2000-0057669
(43) 공개일자 2000년09월25일

(21) 출원번호	10-1999-7005498	(87) 국제공개번호	WO 1998/26858
(22) 출원일자	1999년06월18일	(87) 국제공개일자	1998년06월25일
번역문제출일자	1999년06월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/07091		
(86) 국제출원출원일자	1997년12월17일		
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드		
국내특허 : 브라질 중국 체코 일본 대한민국 멕시코 미국 러시아			
(30) 우선권주장	19653200.0 1996년12월19일 독일(DE)		
(71) 출원인	바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라세 38다임러크라이슬러 아크티엔게젤샤프트		
(72) 발명자	독일, 슈투트가르트 데-70567, 에펠스트라세 225 페처, 토마스 독일데-67346스파이어보름저란트스트라세144 모르스바흐, 베른트 독일데-67069루드빅샤펜우테스트라세22 쿰베르거, 옷토 독일데-68163만하임렌네르스호프스트라세18 하르트베크, 마르틴 독일데-89155에르바흐암발5 로이츠하임, 율프-디레 독일데-89160도른슈타트브루크너스트라세4 자이볼트, 안드레아 독일데-89134블라우슈타인휠렌베크16 발츠, 레온하르트 독일데-76437라슈타트라인아우어링37		
(74) 대리인	주성민, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 산화질소의 환원 방법

요약

본 발명에 따라, 성분 (a) 내지 (e)의 총중량 100 중량%를 기준하여, (a) Al₂O₃ 20 내지 97 중량%, (b) CuO 1 내지 40 중량%, (c) ZnO 1 내지 50 중량%, (d) Ag 1 내지 40 중량%, (e) Pt 0 내지 2 중량%, 및 (f) 희토류 금속, 원소주기율표의 3족 아족 원소 또는 이들의 혼합물의 산화물 0 내지 20 중량%로 이루어지는 촉매를 특히, 버너 가스에서의 NO_x를 환원시키기 위해 사용한다. 이 촉매에서, 성분 (a)는 중량의 1/2 이하를 Fe₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃ 또는 이들의 혼합물로 대체할 수 있으며, 성분 (b)는 중량의 1/2 이하를 CoO로 대체할 수 있으며, 성분 (c)는 중량의 1/2 이하를 MgO로 대체할 수 있으며, 성분 (d)는 중량의 1/2 이하를 Au로 대체할 수 있으며, 성분 (e)는 중량의 1/2 이하를 Pd, Ru, Os, Ir, Rh, Re 또는 이들의 혼합물로 대체할 수 있다. 성분 (a), (b) 및 (c)는 성분 (d), (e) 및 (f)로 도핑될 수 있는 첨정석을 형성한다.

색인어

산화질소, 환원 방법, 촉매.

명세서

본 발명은 산화질소(NO_x)를 환원시키기 위한 특정 촉매의 용도 및 상응하는 방법에 관한 것이다. 산화질소는 주로 연소 배기 가스, 특히 디젤 엔진과 같은 내연 엔진으로부터 발생한다.

공기를 산화제로서 사용하여 탄화수소를 연소시키면 특히 과량의 공기와 함께 고온에서, 공기 중에 존재하는 질소가 산화되어 산화질소가 발생된다. 그러한 산화질소의 예는 NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_4 및 N_2O_5 이다. 산화질소는 오염물이기 때문에, 환경 오염을 배제시키기 위해서는 연소 배기 가스로부터 가능하면 완전히 제거될 것이다. 발전소 및 산업계로부터의 배출은 배기 가스 처리 공장을 사용하기 때문에 점진적으로 감소되는 반면, 자동차 배기 가스 중의 오염물 분획을 감소시키는 것은 특히, 자동차 수가 증가하기 때문에 점차적으로 중요해지고 있다.

자동차 엔진의 NO_x 배출을 감소시키기 위해 다수의 해결안이 제시되어 왔다. NO_x 양을 감소시키기에 효과적인 해결안은 특히 촉매를 사용하는 경우에 다수의 기준, 예를 들면:

- 고온 및 저온에서 및 작동 동안 하중이 빈번하게 변화하는 경우에서조차 가능한 고전환비, 즉 광범위한 NO_x 제거,

- 암모니아 또는 우레아와 같은 보조 물질의 사용 배제,

- 저렴한 생산 및 작동 비용,

- 장시간의 가동(on-stream) 시간,

- 낮은 N_2O 생산 또는

- 높은 기계적 촉매 안정성

을 만족시켜야 한다.

산화질소를 환원시키기 위한 다수의 촉매가 제시되어 왔다.

EP-A1-0 687 499는 구리, 아연 및 알루미늄을 포함하는 침정석으로 제조된, 산화질소 환원용 침정석 촉매를 기술하고 있다.

US 3,974,255는 백금으로 피복된 마그네슘 알루미늄에이트 침정석 촉매를 기술하고 있다. 촉매는 내연 엔진으로부터 배기된 가스 중의 NO_x 를 환원시키기 위해 사용된다.

EP-B1-0 494 388은 사용된 촉매가 다가 금속 인산염, 다가 금속 황산염, 또는 원소주기율표의 4족의 전이 금속의 침정석 알루미늄에이트인, 산화질소를 배기 가스로부터 제거하는 방법을 기술하고 있다. 특히, 질산코발트 및 질산알루미늄을 공침(coprecipitation)시킨 후, 건조시키고 하소시킴으로써 제조된 코발트 알루미늄에이트 촉매가 기술되어 있다.

JP-A2-08024648은 산화질소를 배기 가스로부터 제거하기 위한 촉매를 기술하고 있다. 촉매는 예를 들면, 조성이 $\text{Ag}_{0.01}\text{P}_{0.01}\text{Pr}_{0.01}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.5}\text{Al}_{2.0}$ 및 $\text{Fe}_{0.02}\text{Co}_{0.02}$ 이거나, 또는 0.01%의 MgO 가 또한 존재할 수 있다. 촉매는 Ag 및 Pr 의 질산염을 H_3PO_4 와 함께 혼합하고 이 혼합물을 암모니아 또는 탄산암모늄 또는 황산암모늄의 수용액의 존재 하에 Cu , Zn 및 Al 의 산화물 혼합물로 도입시킴으로써 제조된다. 하소는 각각 500 내지 800°C에서 수행한다. 촉매의 은 함량은 0.67 중량%이다.

일산화이질소(N_2O)의 접촉 분해용 촉매도 역시 공지되어 있다. DE-A1-42 24 881은 은 함유 산화알루미늄 지지된 촉매, 및 일산화이질소를 기타 산화질소의 부재 하에 유의한 정도까지 원소로 선택적으로 분해시키는, 순수하거나 또는 가스 혼합물 중에 존재하는 일산화이질소의 접촉 분해 방법을 기술하고 있다. 사용된 촉매는 은으로 도핑된 구리/아연/알루미늄 침정석 형태일 수 있다. 이것은 예를 들면, 질산구리 및 질산아연의 용액에 함침시켜 건조시키고 하소시킨 다음 질산은의 용액에 함침시켜 건조시키고 하소시킨 산화알루미늄 지지체를 포함한다.

본 발명의 목적은 공지의 촉매보다 개선된 NO_x 환원용 촉매를 제공하는 것이다. 또한, 특히 내연 엔진으로부터 배기된 가스 중의 NO_x 를 환원시키기 위한 방법이 제공될 것이다.

본 발명자들은 상기 목적이 본 발명에 따라, 성분 (a) 내지 (e)의 총중량 100 중량%를 기준하여,

(a) Al_2O_3 20 내지 97 중량%,

(b) CuO 1 내지 40 중량%,

(c) ZnO 1 내지 50 중량%,

(d) Ag 1 내지 40 중량%,

(e) Pt 0 내지 2 중량%, 및

(f) 희토류 금속, 원소주기율표의 3족 아족 원소 또는 이들의 혼합물의 산화물 0 내지 20 중량%

를 포함하며, 각 경우에서 성분 (a)는 중량의 1/2 이하를 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 또는 이들의 혼합물로 대체할 수 있으며, 성분 (b)는 중량의 1/2 이하를 CoO 로 대체할 수 있으며, 성분 (c)는 중량의 1/2 이하를 MgO 로 대체할 수 있으며, 성분 (d)는 중량의 1/2 이하를 Au 로 대체할 수 있으며, 성분 (e)는 중량의 1/2 이하를 Pd , Ru , Os , Ir , Rh , Re 또는 이들의 혼합물로 대체할 수 있는 NO_x 환원용 촉매를 사용함으로써 달성된다는 것을 밝혀내었다.

동시에, 본 발명에 따라, DE-A1-42 24 881에 기술되어 있는 바와 같은 촉매를 NO_x 의 환원을 위해 사용할

수 있다는 것이 밝혀졌다.

이와 관련해서, 본 발명에 따라 사용된 촉매는 바람직하게는 Al_2O_3 30 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 40 내지 75 중량%, 특히 45 내지 65 중량%, CuO 바람직하게는 3 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 특히 8 내지 25 중량%, ZnO 바람직하게는 2 내지 40 중량%, 특히 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 특히 10 내지 26 중량%, Ag 바람직하게는 2 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 30 중량%, 특히 5 내지 25 중량%, 및 Pt 바람직하게는 0 내지 1 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 0.5 중량%, 특히 0 내지 0.1 중량%를 포함한다. 상기에 기술된 바와 같이, 구체적인 중량은 성분 (a) 내지 (e)의 총중량 100 중량%를 기준한다.

바람직하게는, 각 경우에서 성분 (a), (b), (c), (d) 및(또는) (e)는 중량의 $\frac{1}{3}$ 이하, 특히 바람직하게는 $\frac{1}{5}$ 이하, 특히 $\frac{1}{10}$ 이하를 상기에 기술한 바와 같이 대체시킨다. 바람직하게는, 성분 (a), (b), (c), (d) 및 (e)를 전혀 대체시키지 않는다.

성분 (f)로는 희토류 금속 및 원소주기율표의 3족 아족 원소의 산화물, 바람직하게는 3가 희토류 금속, 특히 La 및(또는) Ce의 산화물이 바람직하다. 바람직하게는, Pr이 촉매 중에 존재하지 않는다.

성분 (f)는 성분 (a) 내지 (e)의 총중량을 기준하여, 0 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 0 내지 10 중량%, 특히 0 내지 5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 성분 (f)가 존재하지 않는다.

특히 바람직하게는, 촉매는 성분 (a) 내지 (e), 구체적으로는 Al_2O_3 , CuO , ZnO , Ag 및 가능하게는 Pt 만으로 구성된다.

본 발명에 따라, 통상적으로 $Cu_aZn_bAl_2O_{3+a+b}$ (여기에서, $a > 0$, $b > 0$, 및 $a+b \leq 1$)로 나타낼 수 있는 구리/아연/알루미늄 산화물 화합물을 사용한다.

바람직하게는, 성분 (a), (b) 및 (c)는 첨정석을 형성한다. 첨정석은 예를 들면, 문헌[참조: C.W. Correns, Einführung in die Mineralogie[Introduction to mineralogy], Springer Verlag 1949, pp. 77-80, H. Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie[Textbook of inorganic chemistry], Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G. Leipzig 1950, pp. 308-311, Roemp, Chemielexikon, 9th edition 1995, p. 4245]에 기술되어 있다. 첨정석은 통상, $MgAl_2O_4$ 로부터 유도되며, 여기에서 마그네슘은 기타의 2가 이온, 예를 들면 아연, 구리, 철에 의해 대체될 수 있다. 알루미늄은 기타의 3가 이온, 예를 들면 철 또는 크롬에 의해 대체될 수 있다. 첨정석 격자에서 산소 원자는 면심(face-centered) 격자와 상응하는 입방 최밀(cubic close-packed) 구조를 형성한다. 그 내부의 8면체 공격자점(vacancy)의 $\frac{1}{2}$ 은 알루미늄에 의해 채워지며, 공격자점의 나머지 $\frac{1}{2}$ 은 비어있다. 4면체 공격자점의 $\frac{1}{8}$ 은 마그네슘에 의해 채워진다.

바람직하게 존재하는 것은 필수적으로 구리/아연 첨정석이다. $a+b = 1$ 인 경우 첨정석 격자에는 빈 위치가 존재하지 않는다. Al_2O_3 는 나머지 금속 산화물이 존재하는 매트릭스로서 작용할 수 있다. 이것은 특히, $a+b \leq 1$ 인 경우이다.

신규한 촉매는 촉매의 특성에 유의하게 영향을 주지 않는 한, 소량의 SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , 활석 및(또는) 시멘트를 함유할 수 있다. 촉매의 한 양태에 따라, 촉매는 특히 Pr이 존재하는 경우 인이 없다.

신규한 촉매는 세공 용적이 0.01 내지 1 ml/g , 바람직하게는 0.01 내지 0.8 ml/g , 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.7 ml/g 이며, 이때 세공 크기 분포는 단봉형(monomodal), 복봉형 또는 다봉형이다. 이와 관련해서 복봉형 또는 다봉형 촉매는 바람직하게는 메소세공(mesopore) 및 매크로세공(macropore)을 갖는다. 메소세공은 직경이 50 nm 미만이며, 매크로세공은 직경이 50 내지 10,000 nm이다. 촉매는 바람직하게는 복봉형 또는 다봉형 세공 크기 분포를 가지며, 이때 세공 용적의 40 내지 99%, 바람직하게는 50 내지 98%, 특히 바람직하게는 55 내지 95%는 메소세공로 존재하며, 포어 용적의 1 내지 60%, 바람직하게는 2 내지 50%, 특히 바람직하게는 5 내지 45%는 매크로세공로 존재한다. 특히 바람직하게는 촉매가 복봉형이다.

올리고봉형(oligomodal) 촉매는 또한, 직경이 10,000 nm보다 큰 세공을 함유할 수 있으며, 이때 이들 세공의 분획은 바람직하게는 세공 용적의 0.1 내지 20%, 특히 바람직하게는 1 내지 15%이며, 여기에서 메소세공 및 매크로세공에 대해 상기에 언급한 값은 잔류 세공 용적과 관련있다.

복봉형 또는 다봉형 세공 크기 분포를 갖는 촉매의 경우, 대부분의 세공 용적은 바람직하게는 10 내지 1,000 nm의 세공 크기 범위 내에 있다.

촉매 중에 존재하는 은 입도는 바람직하게는 0.1 내지 200 nm, 특히 바람직하게는 5 내지 50 nm이다. 이와 관련해서 300°C 초과 온도에서, 은은 금속으로서 존재하며, 그 온도 이하에서는 또한 산화물로서 존재할 수 있다. 상기에 언급한 중량은 금속을 기준한다.

세공 용적 및 세공 용적 분포는 바람직하게는, Hg 다공도 측정술에 의해 결정된다. 은의 입도는 예를 들면, X선 회절 중의 선 폭을 측정함으로써 결정된다.

BET 표면적은 바람직하게는 1 내지 200 m^2/g , 특히 바람직하게는 20 내지 150 m^2/g , 특히 50 내지 100 m^2/g 이다.

본 발명에 따라 사용된 촉매는 예를 들면, 펠릿제, 중동 또는 고체일 수 있는 정제; 직경이 바람직하게는 0.5 내지 3 mm인 입체, 칩(chip), 벌집형 등으로서 임의의 형태로 존재할 수 있다. 신규한 촉매는 또한, 기타 지지 재료, 예를 들면 유리 섬유 매트, 세라믹 또는 금속성 지지체 상에 존재할 수 있으며, 지지체는 다양한, 예를 들면 골지거나 또는 회전된 형태일 수 있다. 이와 관련해서 상기에 언급한 양은 추가 지지체의 부재 하에 촉매 고유성(proper)과 관련있다. 자동차 분야에서 사용될, 본 발명에 따라 사용된 촉매는 바람직하게는 벌집형이며, 이때 구멍 직경은 바람직하게는 0.1 내지 10 mm, 특히 0.5 내지 5 mm이

며, 웹 폭은 바람직하게는 0.1 내지 5 mm, 특히 0.3 내지 3 mm이다.

본 발명에 따라 사용된 촉매는 임의의 적합한 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 방법은 예를 들면, DE-A1-42 24 881에 기술되어 있다. 예를 들면, AlOOH(뵘석, boehmite), CuO, ZnO 및 필요한 임의의 추가 금속 산화물은 결합체의 존재 하에 물로 혼련시켜, 압출물이 형성되도록 압출시키고 건조시켜 하소시킬 수 있다. 이렇게 하여 제조된 촉매 베이스 체를 질산은 수용액에 침지시킬 수 있다. 이어서, 함침된 촉매를 건조시키고 하소시킨다.

금속 산화물의 대신으로, 상응하는 수산화물, 옥시히드레이트, 탄산염, 유기산의 염, 질산염, 염화물, 황산염 또는 인산염을 사용할 수 있다. 복봉형 또는 다봉형 촉매를 제조하기 위해, AlOOH의 대신으로 AlOOH와 Al₂O₃, 바람직하게는 γ - 또는 δ -Al₂O₃의 혼합물을 사용할 수 있으며, 단 임의로는 상이한 세공 크기 분포의 산화알루미늄(Al₂O₃)을 사용한다.

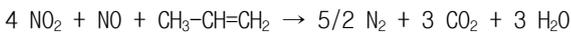
건조 단계는 10 내지 200°C, 특히 바람직하게는 20 내지 150°C, 특히 30 내지 120°C에서 수행하는 것이 바람직하다. 하소는 1,100°C 미만, 바람직하게는 600 내지 900°C에서 수행한다. 질산은 용액에 함침시킨 후 하소는 200 내지 800°C에서 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 사용된 촉매는 연소 배기 가스 중의 NO_x를 환원시키기 위해 사용하는 것이 바람직하다. NO의 환원은 환원제와 반응시켜 수행한다.

본 발명은 또한, NO_x, O₂ 및 탄화수소 화합물을 함유하는 혼합물 중의 NO_x의 접촉 환원 방법에 관한 것이며, 여기에서 환원은 상기에 정의한 바와 같은 촉매의 존재 하에 수행하며, 탄화수소 화합물은 환원제로서 기능한다.

혼합물은 바람직하게는 연소 배기 가스가며, 이때 연소 배기 가스는 특히 내연 모터 또는 내연 엔진으로부터 발생된다.

그러한 배기 가스는 특히, 산화질소(NO_x), 산소(O₂), 수증기 및 가능하게는 탄화수소 화합물을 함유한다. 탄화수소 화합물은 예를 들면, 산소 함유 탄화수소 화합물, 예를 들면 알콜, 에테르, 알데히드, 케톤, 에폭사이드 등이다. 용어 '탄화수소 화합물'이란 또한, 탄화수소, 예를 들면 알칸, 알켄, 알킨 또는 방향족 화합물을 포함한다. 탄화수소 화합물의 대신으로 CO 또는 H₂를 사용할 수 있다. 첨가된 탄화수소 화합물을 사용하는 것은 바람직하다. 예를 들면, 단쇄 탄화수소, 예를 들면 프로펜은 배기 가스 스트림으로 계량될 수 있다. 또다른 바람직한 선택 사항은 연료 일부의 경우, 예를 들면 자동차의 경우, 배기 가스 스트림에 공급되어, 탄화수소 화합물이 배기 가스 중에 존재하게 된다는 것이다. 프로펜을 탄화수소 화합물로서 사용하는 경우 발생하는 반응의 일례를 하기 반응식으로 나타낸다.



디젤 배기 가스는 특히, 산소를 추가로 함유하는데, 과량의 공기에 의해 연소되기 때문이다. 이는 유기 산소 함유 화합물이 형성되는 추가 반응이 발생할 수 있다는 것을 의미한다.

따라서, 존재하는 탄화수소 화합물은 존재하는 산소와 반응할 수 있는 한편, 존재하는 산화질소와 반응할 수 있으며, 이때 본 발명에 따라 사용된 촉매는 산소와의 탄화수소 반응과 비교하여, NO_x와의 탄화수소 반응을 우선적으로 촉매시킨다.

배기 가스, 특히 디젤 엔진의 배기 가스는 NO_x 및 탄화수소에 더하여, CO, 가능하게는 매연(soot), SO₂, 및 수증기, 산소, 질소(N₂) 및 CO₂도 함유한다. 디젤 배기 가스는 하기 조성을 가질 수 있다.

NO _x	10 내지 10,000 ppm, 평균 2,000 ppm
탄화수소	10 내지 2,000 ppm, 평균 200 ppm
CO	10 내지 4,000 ppm, 평균 100 ppm
매연	0 내지 1 g/l, 평균 0.3 g/l
이산화황	0 내지 200 ppm, 평균 40 ppm
수증기	1.5 내지 8 용적%, 평균 7 용적%
산소	3 내지 18 용적%, 평균 4 용적%
CO ₂	2 내지 15 용적%, 평균 3 용적%

전형적인 촉매 하중은 20,000 내지 30,000 m³(s.t.p.)의 가스/촉매 m³/시이며, 이때 피크 하중은 100,000 m³(s.t.p.)의 가스/촉매 m³/시이다. 본 발명은 하기에서 실시예를 참조하여 보다 상세히 설명한다.

실시예

<촉매의 일반적인 제조 방법>

본 발명에 따라 사용된 촉매는 DE-A1-42 24 881에 기술된 절차와 유사한 방식으로 제조할 수 있다.

이 방법은 예를 들면, 400 g의 AlOOH(뵘석, Condea로부터 입수한 푸랄(Pural)[®] SB), 50 g의 CuO, 154.5 g의 ZnO 및 25 g의 메틸셀룰로스(Wolff, Walsrode로부터 입수한 Walocel[®])를 270 g의 물로 1시간 동안 혼련시키고, 직경 3 mm 및 길이 8 mm의 고체 압출물을 제조하도록 압출시키고, 건조시키고 800°C에서 4시간 동안 하소시키는 것을 수반한다. 하소 후 수득한 물질은 표면적이 54 m²/g이다. 다공도는 0.32 ml/g이다.

다.

무기 성분의 조성은 하기와 같다: Cu: 0.63 몰(CuO: 10 중량%), Zn: 1.90 몰(ZnO: 28 중량%), Al: 6.67 몰(Al_2O_3 : 62 중량%). 이는 실험식 $Cu_{0.2}Zn_{0.6}Al_{2.0}O_{3.8}$ 에 상응한다.

108 g의 상기 물질(침정석)을 30.2 g의 질산은을 함유하는 수용액 51 ml에 함침시키고, 1시간 동안 방치한다. 함침된 물질을 120°C에서 1시간 동안 항량까지 건조시킨 다음 600°C에서 하소시킨다. 이렇게 하여 수득된 촉매 펠릿은 17.8 중량%에 상응하는 19.2 g의 금속성 은을 함유한다.

하기 실시예에서 %는 별다른 언급이 없는 한 중량을 기준한다.

<실시예 1>

<조성이 20%의 CuO, 20%의 ZnO, 45%의 Al_2O_3 및 15%의 Ag인 단봉형 촉매>

400 g의 Al100H(범석, Condea로부터 입수한 푸랄 SB), 151 g의 CuO 및 151 g의 ZnO는 물론, 30 g의 메탈셀룰로스(Wolff, Walsrode로부터 입수한 Walocel)를 320 g의 물과 함께 1시간 동안 혼련시켰고 압출시켜, 직경 3 mm 및 길이 8 mm의 고체 압출물을 생성시켰고, 건조시켰고 800°C에서 4시간 동안 하소시켰다.

640 g의 상기 침정석 체를 50% 농도 $AgNO_3$ 수용액 형태의 질산은 178 g에 함침시켰다. 이것을 120°C에서 1시간 동안 건조시켰고 600°C에서 4시간 동안 하소시켰다.

이렇게 하여 수득된 펠릿은 15%의 Ag, 20%의 CuO, 20%의 ZnO 및 45%의 Al_2O_3 를 함유하였다. 이들은 단봉형이었으며, 95%의 직경이 50 내지 50,000 nm인 세공을 함유하였다. 총 다공도는 0.32 ml/g이었다.

<실시예 2>

<5%의 Ag, 15%의 CuO, 19%의 ZnO 및 61%의 Al_2O_3 를 갖는 복봉형 촉매>

복봉형 촉매는 Al100H의 대신으로 사용된 Al100H와 Al_2O_3 의 혼합물에 의해 수득되었다.

611 g의 $Cu(NO_3)_2 \times 3 H_2O$, 581 g의 푸랄록스^R SCF-A 230(Condea가 제조한 Al_2O_3) 및 322 g의 푸랄 SB(Condea가 제조한 Al100H)를 3시간 동안 잘 혼합하였다. 이어서, 건식 조성물을 플라스틱 혼련 조성물을 생성시키기 위해 충분한 물과 혼합시켰다. 이어서, 45 g의 포름산을 도입시켰다. 조성물을 70분 동안 혼련시켰고, 압출물로 형성시켰고 120°C에서 16시간 동안 건조시켰고 800°C에서 4시간 동안 하소시켰다.

이렇게 하여 수득된 800 g의 체를, 수중에 용해된 $Zn(NO_3)_2 \times 6 H_2O$ 373 g에 함침시켜 총 400 l 이하의 용액으로 제조하였다. 함침시키고 1.5시간 후에 120°C에서 16시간 동안 건조시킨 후 600°C에서 4시간 동안 하소시켰다.

실시예 1에 기술한 바와 같이, 촉매를 50% 농도 $AgNO_3$ 용액에 함침시켜, 최종 촉매는 5%의 은을 함유하였다. 촉매의 조성은 5%의 Ag, 19%의 ZnO, 15%의 CuO 및 61%의 Al_2O_3 이었다. BET 표면적은 약 100 m²/g이었다. 물 흡수량은 크기가 동일한 전체 다공도에 상응하여 약 0.5 ml/g이었다.

<실시예 3>

촉매는 실시예 2의 방식과 유사한 방식으로 제조하였지만, 조성은 하기와 같았다: 15%의 Ag, 17%의 ZnO, 13.6%의 CuO 및 54.4%의 Al_2O_3 .

<실시예 4>

실시예 2의 절차를 반복하였지만, 수득한 촉매의 조성은 하기와 같았다: 25%의 Ag, 15%의 ZnO, 12%의 CuO 및 46%의 Al_2O_3 .

<실시예 5>

실시예 2의 절차를 반복하였지만, 하기 조성을 수득하였다: 15%의 Ag, 17%의 ZnO, 13.6%의 CuO, 54.3%의 Al_2O_3 및 0.1%의 Pt. Pt에 의한 도핑은 질산백금 수용액에 함침시킴으로써 수행하였다. 이 함침은 질산은에 함침시키는 것과 동일한 시간에 수행하였지만, 독립적으로 수행할 수 있다.

<실시예 6>

촉매는 실시예 2에 기술된 절차와 유사한 방식으로 제조하였지만, 조성은 하기와 같았다: 15%의 Ag, 25.5%의 ZnO, 8.5%의 CuO 및 51%의 Al_2O_3 .

<비교예 1>

비교할 목적으로, 촉매를 실시예 2의 방식과 유사한 방식으로 제조하였으며, 단 은을 사용하지 않았다. 촉매의 조성은 하기와 같았다: 15%의 ZnO, 21.3%의 CuO 및 63.7%의 Al_2O_3 .

<비교예 2>

비교용 촉매를 실시예 2의 방식과 유사한 방식으로 제조하였으며, 단 은의 대신으로 극소량의 팔라듐을 사용하였다. 촉매의 조성은 하기와 같았다: 20%의 ZnO, 16%의 CuO, 64%의 Al_2O_3 및 0.1%의 Pd.

<촉매의 연구>

수득한 촉매를 하기와 같이 연구하였다:

각 촉매 중에서, 1.6 mm로부터 2.0 mm 분획의 칩핑(chipping) 10 g을, 가스-투과성 프리트가 촉매를 조절하기 위해 중심에 배열된 수직 배치된 석영 반응기(직경 20 mm, 높이 약 500 mm) 내로 도입시켰다. 베드 높이는 약 15 mm이었다. 길이 100 mm에 걸친 반응기의 중심 구간을 달성가능한 550°C 이하의 온도로 가열한 노를 석영 반응기 주변에 배열하였다.

가스 혼합물을 약 10,000(ℓ [s.t.p.]의 가스) / (촉매 ℓ x 시간)의 유속으로 촉매를 통해 통과시켰다. 가스 혼합물은 1,000 ppm의 NO, 1,000 ppm의 프로펜, 10 용적%의 산소 및 캐리어 가스로서의 아르곤(나머지 양)으로 이루어졌다.

반응기 하류에서 NO 농도는 가스 검출기로 측정하였으며, 이때 검출물의 상류에 형성된 임의의 NO₂는 전로(converter)에서 NO로 환원된다. 반응은 200 내지 400°C에서 수행하였다. 반응기 하류에서 측정된 NO_x 농도 및 최소 NO_x 농도, 및 최소 NO_x 농도를 측정한 온도를 포함하여 수득된 연구 결과를 하기 표 1에 기재한다. 또한, 최대 전환비, 즉 (NO_x 상류) - (NO_x 하류) 대 (NO_x 상류)의 비를 기재한다.

[표 1]

실시예 로부터의 촉매	반응기의 NO _x 상류 (ppm)	반응기의 NO _x 하류(ppm)					반응기의 NO _x 분 하류 (ppm)	NO _x 분에서의 T(□C)	최대 전환비 (%)
		200°C	250°C	300°C	350°C	400°C			
1	1000	620	400	305	390	705	300	295	70.0
2	1000	810	300	280	600	840	235	280	76.5
3	1000	945	480	195	365	540	190	295	81.0
4	1000	980	520	345	820	910	345	300	65.5
5	1000	885	575	495	725	860	485	285	51.5
6	1000	610	385	220	415	595	215	290	78.5
비교예 1	1000	800	605	580	615	685	575	280	42.5
비교예 2	1000	935	660	635	815	895	605	285	39.5

표 1의 결과는 본 발명의 실시예 1 내지 6에 따라 사용된 촉매가 비교예 1 및 2에 따른 대조용 촉매보다 NO_x를 상당히 양호하게 감소시키는 것으로 나타난다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

성분 (a) 내지 (e)의 총중량 100 중량%를 기준하여,

(a) Al₂O₃ 20 내지 97 중량%,

(b) CuO 1 내지 40 중량%,

(c) ZnO 1 내지 50 중량%,

(d) Ag 1 내지 40 중량%,

(e) Pt 0 내지 2 중량%, 및

(f) 희토류 금속, 원소주기율표의 3족 아족 원소 또는 이들의 혼합물의 산화물 0 내지 20 중량%

를 포함하며, 각 경우에서 성분 (a)는 중량의 1/2 이하를 Fe₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃ 또는 이들의 혼합물로 대체할 수 있으며, 성분 (b)는 중량의 1/2 이하를 CoO로 대체할 수 있으며, 성분 (c)는 중량의 1/2 이하를 MgO로 대체할 수 있으며, 성분 (d)는 중량의 1/2 이하를 Au로 대체할 수 있으며, 성분 (e)는 중량의 1/2 이하를 Pd, Ru, Os, Ir, Rh, Re 또는 이들의 혼합물로 대체할 수 있는 촉매의, NO_x를 환원시키기 위한 용도.

청구항 2

제1항에 있어서, 성분 (a), (b) 및 (c)가 성분 (d), (e) 및 (f)로 도핑된 첨정석을 형성하는 용도.

청구항 3

제1항 또는 2항에 있어서, 촉매의 세공 용적이 0.01 내지 1 ml/g인 용도.

청구항 4

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매의 세공 크기 분포가 단봉형(monomodal), 복봉형 또는 다봉형인 용도.

청구항 5

제4항에 있어서, 촉매의 세공 크기 분포가 복봉형 또는 다봉형이며, 세공 용적이 40 내지 99%가 메소세공

(mesopore)으로 존재하며, 세공 용적의 1 내지 60%가 매크로세공(macropore)으로 존재하는 것인 용도.

청구항 6

제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 연소 배기 가스 중의 NO_x 를 환원시키기 위한 용도.

청구항 7

NO_x , O_2 및 탄화수소 화합물을 함유하는 혼합물 중의 NO_x 를 제1항 내지 5항 중 어느 한 항에서 정의한 촉매의 존재 하에 접촉 환원시키는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 혼합물이 연소 배기 가스인 방법.

청구항 9

연소 배기 가스가 내연 모터 또는 내연 엔진으로부터 발생하는 것인 제6항에서 청구한 용도 또는 제8항에서 청구한 방법.

청구항 10

탄화수소 화합물, CO 또는 H_2 가 환원제(들)로서 기능하는 것인 제1항, 6항 또는 9항에서 청구한 용도 또는 제7항, 8항 또는 9항에서 청구한 방법.