



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월20일
 (11) 등록번호 10-1155847
 (24) 등록일자 2012년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
FO1N 3/10 (2006.01) **B01J 23/63** (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) **B01J 35/10** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7030309
 (22) 출원일자(국제) 2007년06월05일
 심사청구일자 2008년12월12일
 (85) 번역문제출일자 2008년12월12일
 (65) 공개번호 10-2009-0017594
 (43) 공개일자 2009년02월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/061684
 (87) 국제공개번호 WO 2007/145152
 국제공개일자 2007년12월21일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-164900 2006년06월14일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP08168675 A
 전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
도요타 지도샤 (주)
 일본국 아이치켄 도요타시 도요타초 1반지
가부시키가이샤 카타라
 일본국 시즈오카켄 카케가와시 치하마 7800반지
 (72) 발명자
다케우치 미치히코
 일본 시즈오카켄 가케가와시 치하마 7800반지 가
 부시키가이샤 카타라 나이
오리 히로타카
 일본 시즈오카켄 가케가와시 치하마 7800반지 가
 부시키가이샤 카타라 나이
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 노대현

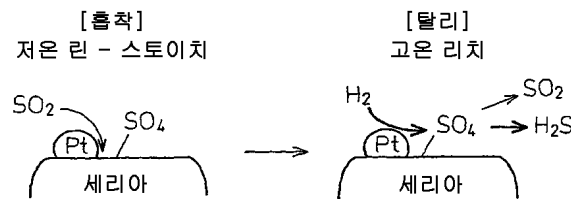
(54) 발명의 명칭 **배기 가스 정화용 촉매**

(57) 요약

본 발명은 기재 상에 상층 및 하층을 포함하는 적어도 2 층으로 이루어지는 촉매 코트층이 형성되어 있으며, 상기 상층이 상기 하층보다 귀금속을 기재 1ℓ 당 많이 함유하고, 또한 상기 하층이 상기 상층보다 산소 저장 방출재를 기재 1ℓ 당 많이 함유하는 배기 가스 정화용 촉매를 제공한다.

본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 종래의 촉매보다 우수한 H₂S 정화 성능을 나타내고, 또한 NO_x 등 그 밖의 배기 가스 정화 성능도 유지할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

요시다 다케루

일본 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타
지도샤 (주) 나이

이시바시 가즈노부

일본 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타
지도샤 (주) 나이

하치스카 이치로

일본 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1반지 도요타
지도샤 (주) 나이

특허청구의 범위

청구항 1

기재 상에 상층 및 하층을 포함하는 적어도 2 층으로 이루어지는 촉매 코트층이 형성되어 있으며, 상기 상층이 상기 하층보다 귀금속을 기재 1ℓ 당 많이 함유하고,

또한 상기 하층이 상기 상층보다 산소 저장 방출제를 기재 1ℓ 당 많이 함유하고,

상기 산소 저장 방출제의 비표면적이 0m²/g 초과 30m²/g 이하인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 상층에 함유되는 귀금속이 백금 및/또는 로듐이고, 상기 하층에 함유되는 귀금속이 팔라듐, 로듐 및/또는 백금인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하층에 함유되는 백금량이 기재 1ℓ 당 0.3g 이하인 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 산소 저장 방출제가 세리아를 함유하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상층에 함유되는 상기 산소 저장 방출제가 기재 1ℓ 당 0.08 몰 이하의 세륨을 함유하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상층의 촉매 코트층이 상기 산소 저장 방출제를 함유하지 않는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상층 및/또는 하층의 촉매 코트층이 네오듐을 함유하는 배기 가스 정화용 촉매.

청구항 8

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 2 층의 촉매 코트층에 함유되는 촉매 성분으로서의 귀금속, 특히 백금과, 담체로서 함유되는 산소 저장 방출제를 최대한 분리하여 배치함으로써 H₂S 배출량의 저감을 달성한 배기 가스 정화용 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 가솔린 등의 자동차 연료에는 황 성분 (S) 이 함유되어 있으며, 이 황 성분은 연소에 수반하여 이산화황

(SO₂) 이 된다. 이 이산화황 (SO₂) 은 배기 가스 정화용 촉매가 환원 분위기로 되거나 한 경우에, 촉매 반응에 의해 수소 (H₂) 와 반응하여 황화수소 (H₂S) 를 발생시키는 경우가 있다. 이 황화수소는 이상한 냄새의 원인이 되는 경우가 있기 때문에, 황화수소의 발생을 억제하는 것이 요망되고 있다.

[0003] 지금까지 제안된 황화수소의 발생을 억제하기 위한 해결책으로는, 니켈을 배기 가스 정화용 촉매에 첨가하는 수단이 일반적이었다 (Catalysis Today, 9, (1991) 105-112). 일본 공개특허공보 평4-219140호에서는 황화수소의 억제를 목적으로 하여 산화니켈이 첨가된 2 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 배기 가스용 정화 촉매가 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 최근 유럽을 비롯한 여러 나라는 니켈 및 니켈 화합물을 환경 부하 물질로서 지정하고 있어, 이들을 촉매에 사용할 수 없다.

발명의 상세한 설명

[0005] 발명의 개시

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 니켈을 사용하지 않고 배기 가스 정화 성능을 유지하면서 황화수소 배출량을 저감시키는 배기 가스 정화용 촉매를 제공하는 것에 있다.

[0007] 배기 가스 정화용 촉매가 환원 분위기에서 황화수소를 발생시키는 기구에 있어서, 배기 가스 정화용 촉매 중의 백금 (촉매 성분) 과 세리아 (산소 저장 방출제) 는 도 1 에 나타내는 바와 같은 메커니즘으로 SO₂ 로부터 H₂S 를 생성하는 경우가 있다. 본 발명자가 상기 메커니즘에 대하여 검토한 결과, 황 성분의 흡착 탈리 반응에 기여하는 촉매 성분으로서의 귀금속과, 산소 저장 방출제를 최대한 분리하여 기재 상에 배치함으로써, 니켈을 사용하지 않고 배기 가스 정화 성능을 유지하면서 황화수소 배출량을 저감시킬 수 있다는 것을 알아내었다. 또한, 배기 가스 정화용 촉매 중의 산소 저장 방출제의 비표면적을 저감시켜 산소 저장 방출제에 대한 황 성분의 흡착을 억제함으로써, 황화수소 배출량이 더욱 저감되는 것도 명백해졌다.

[0008] 이렇게 하여 본 발명에 의하면, 기재 상에 상층 및 하층을 포함하는 적어도 2 층으로 이루어지는 니켈을 함유하지 않는 촉매 코트층이 형성되어 있으며, 상기 상층이 상기 하층보다 촉매 성분으로서의 귀금속을 기재 1ℓ 당 많이 함유하고, 또한 상기 하층이 상기 상층보다 산소 저장 방출제를 기재 1ℓ 당 많이 함유하는 가스 정화용 촉매를 제공한다.

[0009] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매에 의하면, 배기 가스 정화용 촉매에 있어서 황 성분의 흡착·탈리의 창구가 되는 귀금속과 산소 저장 방출제를 최대한 분리하여 배치함으로써, 종래의 배기 가스 정화용 촉매와 동등한 배기 가스 정화 성능을 유지하면서 황화수소 배출량을 저감시킬 수 있다. 귀금속 중에서도 특히 백금은 산소 저장 방출제와의 분리에 의한 황화수소 배출량의 저감 효과가 크다. 또, 귀금속과의 분리의 관점과는 별도로, 산소 저장 방출제는 산소뿐만 아니라 황도 흡착하기 때문에, 상층보다 오히려 하층에 산소 저장 방출제를 많이 배치함으로써 촉매층 전체의 황 흡착량이 감소하고, 그 결과 고온 리치시에도 황화수소 배출량이 저하되는 것으로 생각된다.

[0010] 이러한 황화수소 배출량의 저감 효과는, 산소 흡착 방출제의 비표면적을 저하시킴으로써, 당해 산소 흡착 방출제에 대한 황의 흡착이 억제됨으로써 더욱 향상된다. 본 발명은 배기 가스 정화 성능을 유지하면서 환경 부하가 높은 니켈의 사용을 회피할 수 있다는 점에서 종래의 배기 가스 정화용 촉매와 비교하여 바람직한 것이다.

실시 예

[0015] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0016] 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매에서 사용하는 「기재」는 촉매 성분 및 산소 저장 방출제를 함유하는 슬러리상의 코팅 용액이 담지되는 것으로서, 배기 가스 정화용 촉매의 제조에 일반적으로 사용되는 것을 의미한다. 당해 기재로는 코디어라이트 등의 재료에 의해 형성되는 허니컴 등의 다공질 형태인 것이 촉매 성분을 분산 담지시키는 관점에서 바람직하다.

[0017] 본 발명에서는, 상기 기재 상에는 촉매 성분 및 산소 저장 방출제를 함유하는 촉매 코트층이 형성된다. 여기에서, 본 발명에 있어서의 촉매 코트층은 귀금속과 산소 저장 방출제를 최대한 분리하여 배치시키기 때문에, 상층 및 하층을 포함하는 적어도 2 층 구조로 이루어진다. 또한, 촉매 코트층의 양태로는 니켈을 함

유하지 않는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 촉매 코트층은 촉매 성분으로서 상층 및 하층에 1 또는 복수 종류의 귀금속을 함유한다. 여기에서, 당해 귀금속은 하층측에 많이 배치되는 산소 저장 방출제와 최대한 분리하여 배치시키기 위해, 하층측과 비교하여 상층측에 많이 배치된다. 바람직한 귀금속은, 상층의 경우 백금 및/또는 로듐이고, 하층의 경우 팔라듐, 로듐 및/또는 백금이다. 단, 이들 귀금속 중에서도 백금은 다른 귀금속과 비교하여 산소 저장 방출제와의 분리에 의한 황화수소 배출량의 저감 효과가 크기 때문에, 하층에 함유되는 귀금속은 팔라듐 또는 로듐인 것이 더욱 바람직하다. 그러나, 하층의 촉매 코트층에 함유되는 백금량이 미량이면 팔라듐 또는 로듐과 마찬가지로 본 발명의 H₂S 생성 억제 효과를 달성할 수 있다. 사실, 하층에 함유시키는 백금량은 기재 1ℓ 당 0.3g 이하로 억제함으로써 종래의 배기 가스 정화용 촉매보다 H₂S의 생성을 억제할 수 있다. 또한, 상층 및 하층의 촉매 성분은 상기의 것에 한정되지 않고, 그 밖의 귀금속 원소 등을 함유해도 된다. 단, 니켈은 제외한다.

[0019] 상층의 촉매 코트층에 함유되는 촉매 성분으로서의 귀금속량(기재 1ℓ 당)은 총량 환산으로 하층보다 많으면 특별히 한정되지 않는다. 일례를 들면, 하층의 촉매 성분으로서 팔라듐, 로듐 및/또는 백금을 사용하는 경우, 하층 중 팔라듐은 기재 1ℓ 당 바람직하게는 0.1 ~ 5g, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 1.5g, 로듐은 기재 1ℓ 당 바람직하게는 0.1 ~ 1.0g, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 0.5g, 백금은 기재 1ℓ 당 바람직하게는 0.3g 이하, 더욱 바람직하게는 0.1g 이하 함유되는 데 대해, 상층이 함유하는 귀금속량은 상기 하층의 귀금속량을 하회하지 않도록 적절히 조절된다. 또한, 상기 하층 중의 귀금속량은 한정적으로 해석되어서는 안된다. 또, 귀금속 종류에 따라 촉매 활성이 상이하기 때문에, 사용하는 귀금속에 따라서는, 그 총량뿐만 아니라 층마다의 전체의 촉매 활성을 고려하여, 상층이 하층보다 높은 촉매 활성을 갖도록 촉매 성분의 배치를 검토할 필요가 있는 경우도 있다.

[0020] 상기 촉매 코트층에 함유되는 산소 저장 방출제는, 본 명세서에서 사용하는 경우, 산화 분위기 하에서 산소를 흡장하고, 환원 분위기 하에서 흡장한 산소를 방출하는 성능(산소 흡장 방출능(OSC))을 갖는 재료를 의미하며, 촉매 성분을 담지시키는 담체로서의 역할을 한다. 그러나, 본 발명에서 촉매 성분을 담지하기 위해 사용하는 담체는 산소 저장 방출제에 한정되지 않고, 예를 들어, 알루미늄, 지르코니아 및 이들의 복합 산화물 등을 함께 사용해도 된다.

[0021] 산소 저장 방출제의 예로서, 세리아(본 명세서에서는 산화세륨이라고도 한다), Pr₆O₁₁ 등의 희토류 금속 산화물, Fe₂O₃, CuO, Mn₂O₃ 등의 전이 금속 산화물, Ce-Zr 복합 산화물을 들 수 있다. 산소 저장 방출 능력의 관점에서는, 본 발명에 있어서의 산소 저장 방출제로는 세리아 또는 Ce-Zr 복합 산화물이 바람직하다.

[0022] 산소 저장 방출제는 그 비표면적을 저감시킴으로써, 황 성분이 산소 저장 방출제의 표면 상에 흡착되는 것을 억제할 수 있으며, 나아가서는 환원 분위기 하에서의 황화수소에 대한 반응을 억제할 수 있다. 비표면적의 저감은, 예를 들어, 소정의 비표면적을 갖는 산소 저장 방출제를 고온에서 소성함으로써 행할 수 있다. 본 발명에서는 30m²/g 이하의 비표면적을 갖는 산소 저장 방출제를 사용하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 상기 비표면적은 10m²/g 이하이다. 여기에서, 본 명세서에서 사용하는 「비표면적」이란 촉매 1g 당 촉매의 BET 비표면적을 나타내고, 비표면적 측정 장치(카와츄샤 제조, 마이크로 데이터 4232형)에 의해 측정한다.

[0023] 산소 저장 방출제는 촉매 코트층에서 주로 상층에 함유되는 귀금속과 최대한 분리하기 위해, 상층보다 하층에 많이 배치된다. 예를 들어, 산소 저장 방출제로서 세리아를 사용하고, 또한 하층의 세륨량을 0.1 ~ 0.6 몰로 한 경우, 기재 1ℓ 당 상층의 세륨량은 0.08 몰 이하로 하면 된다. 그러나, H₂S 생성의 억제를 보다 중시한다면, 상층의 촉매 코트층은 산소 저장 방출제를 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 촉매 코트층은 상기 촉매 성분 및 산소 저장 방출제에 한정되지 않고, 촉매를 구성하는 데에 있어서 기재 상에 담지될 것으로 생각되는 모든 것을 포함한다. 예를 들어, 상기 촉매 코트층은 H₂S 배출 억제에 유효한 물질인 네오듐, 철, 프라세오듐, 스트론튬, 바륨 등의 산화물을 함유해도 된다. 이들 물질은 황을 흡장하는 성질이 있으며, 그 결과, H₂S 생성을 억제할 수 있다. 당해 물질을 촉매 코트층에 함유시킴으로써, 본 발명의 H₂S 정화 성능은 더욱 향상된다. 결과는 나타내지 않지만, 이들 물질 중에서도 산화네오듐은 H₂S 배출량 저감 효과가 우수하기 때문에 특히 바람직하다. 또한, 이들 H₂S 배출 억제 물질은 촉매 성분 등과 함께 슬러리상의 코팅 용액에 함유시킴으로써 기재 상에 코팅된다. 바람직한 H₂S 배출 억제 물질

량은 기재 1ℓ 당 0.05 ~ 0.2 몰인데, 이것에 한정되는 것은 아니다. 당해 H₂S 배출 억제 물질은 촉매 코트층의 상층, 하층 또는 그 양방에 배치해도 된다.

[0025] 본 발명의 촉매는, 예를 들어 촉매 성분, 산소 저장 방출재, 담체 등을 함유하는 슬러리상의 코팅 용액 중에 기체를 침지시켜 당해 코팅 용액을 기재 표면에 흡착시키고, 건조, 소성하는 공정을 반복함으로써 제조할 수 있다. 그러나, 이들 방법에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 촉매 성분을 미리 담체에 담지한 후, 이들을 함유하는 슬러리를 기재 상에 코팅해도 된다.

[0026] 이하의 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0027] (실시예 1)

[0028] 질산팔라듐 용액 (팔라듐 0.5g 상당을 함유한다), 알루미늄 40g, 25m²/g 의 세리아 52g, 알루미늄졸 (10wt%) 60g 을 혼합하여 슬러리 1 을 조제하였다. 별도로 질산에 백금을 용해시킨 액 (이하, 질산계 백금 용액이라고 한다 : 백금 0.5g 상당을 함유한다) 과 질산에 로듐을 용해시킨 액 (이하, 질산로듐 용액이라고 한다 : 로듐 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 60g, 알루미늄졸 (10wt%) 40g 을 혼합하여 슬러리 2 를 조제하였다.

[0029] 슬러리 1 을 모노리스 허니컴형 기재 (용적 1ℓ) 에 코팅하고, 150℃ 에서 1 시간 건조시킨 후, 500℃ 에서 1 시간 소성하여 하층을 형성시켰다. 그 위에 슬러리 2 를 코팅하고, 150℃ 에서 1 시간 건조 후, 500℃ 에서 1 시간 소성하여 본 발명의 촉매를 조제하였다 (실시예 1). 실시예 1 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0030] 상층 : 백금 0.5g/ℓ, 로듐 0.2g/ℓ, 알루미늄 64g/ℓ

[0031] 하층 : 팔라듐 0.5g/ℓ, 알루미늄 46g/ℓ, 세리아 52g/ℓ

[0032] (실시예 2)

[0033] 질산계 백금 용액 (백금 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 40g, 25m²/g 의 세리아 52g, 알루미늄졸 (10wt%) 60g 을 혼합하여 슬러리 3 을 조제하였다. 별도로 질산계 백금 용액 (백금 0.8g 상당을 함유한다) 과 질산로듐 용액 (로듐 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 60g, 알루미늄졸 (10wt%) 40g 을 혼합하여 슬러리 4 를 조제하였다.

[0034] 실시예 1 과 동일한 방법으로 슬러리 3 을 하층, 슬러리 4 를 상층으로 하여 본 발명의 촉매를 조제하였다 (실시예 2). 실시예 2 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0035] 상층 : 백금 0.8g/ℓ, 로듐 0.2g/ℓ, 알루미늄 64g/ℓ

[0036] 하층 : 백금 0.2g/ℓ, 알루미늄 46g/ℓ, 세리아 52g/ℓ

[0037] (실시예 3)

[0038] 질산계 백금 용액 (백금 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 50g, 25m²/g 의 세리아 52g, 네오듐 산화물 8.4g, 알루미늄졸 (10wt%) 50g 을 혼합하여 슬러리 5 를 조제하였다. 별도로 질산계 백금 용액 (백금 0.8g 상당을 함유한다) 과 질산로듐 용액 (로듐 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 50g, 지르코늄 산화물 37g, 알루미늄졸 (10wt%) 50g 을 혼합하여 슬러리 6 을 조제하였다.

[0039] 실시예 1 및 2 와 동일한 방법으로 슬러리 5 를 하층, 슬러리 6 을 상층으로 하여 본 발명의 촉매를 조제하였다 (실시예 3). 실시예 2 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0040] 상층 : 백금 0.8g/ℓ, 로듐 0.2g/ℓ, 알루미늄 55g/ℓ, 지르코니아 37g/ℓ

[0041] 하층 : 백금 0.2g/ℓ, 알루미늄 55g/ℓ, 세리아 52g/ℓ, 네오듐 산화물 8.4g/ℓ

[0042] (실시예 4)

[0043] 질산계 백금 용액 (백금 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 60g, 25m²/g 의 세리아 47g, 알루미늄졸 (10wt%) 60g 을 혼합하여 슬러리 7 을 조제하였다. 별도로 질산계 백금 용액 (백금 0.8g 상당을 함유한다) 과 질산로듐 용액 (로듐 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄 40g, 산화세륨 안정화 지르코니아 분말 (CeO₂, 12wt%)

42g, 알루미늄아졸 (10wt%) 40g 을 혼합하여 슬러리 8 을 조제하였다.

[0044] 실시예 1 ~ 3 과 동일한 방법으로 슬러리 7 을 하층, 슬러리 8 을 상층으로 하여 본 발명의 촉매를 조제하였다 (실시예 4). 실시예 4 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0045] 상층 : 백금 0.8g/l , 로듐 0.2g/l , 알루미늄아 44g/l , 산화세륨 안정화 지르코니아 42g/l (지르코늄 0.3 몰 / l , 세륨 0.03 몰 / l)

[0046] 하층 : 백금 0.2g/l , 알루미늄아 66g/l , 세리아 47g/l

[0047] (실시예 5)

[0048] 질산로듐 용액 (로듐 0.1g 상당을 함유한다), 알루미늄아 40g, 25m²/g 의 세리아 52g, 알루미늄아졸 (10wt%) 60g 을 혼합하여 슬러리 9 를 조제하였다.

[0049] 실시예 1 ~ 4 와 동일한 방법으로 슬러리 9 를 하층, 실시예 1 에서 사용한 슬러리 2 를 상층으로 하여 본 발명의 촉매를 조제하였다 (실시예 5). 실시예 5 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0050] 상층 : 백금 0.5g/l , 로듐 0.2g/l , 알루미늄아 64g/l

[0051] 하층 : 로듐 0.1g/l , 알루미늄아 46g/l , 세리아 52g/l

[0052] (비교예 1)

[0053] 질산계 백금 용액 (백금 1g 상당을 함유한다) 과 질산로듐 용액 (로듐 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄아 100g, 100m²/g 의 세리아 52g, 알루미늄아졸 (10wt%) 100g 을 혼합하여 슬러리 10 을 조제하였다.

[0054] 슬러리 10 을 모노리스 허니컴형 기재 (용적 1 l) 에 코팅하고, 150℃ 에서 1 시간 건조시킨 후, 500℃ 에서 1 시간 소성하여, 1 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매를 조제하였다 (비교예 1). 비교예 1 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0055] 백금 1g/l , 로듐 0.2g/l , 알루미늄아 100g/l , 세리아 52g/l

[0056] (비교예 2)

[0057] 질산계 백금 용액 (백금 1g 상당을 함유한다) 과 질산로듐 용액 (로듐 0.2g 상당을 함유한다), 알루미늄아 100g, 100m²/g 의 세리아 52g, 산화니켈 7.5g, 알루미늄아졸 (10wt%) 100g 을 혼합하여 슬러리 11 을 조제하였다.

[0058] 슬러리 11 을 모노리스 허니컴형 기재 (용적 1 l) 에 코팅하고, 150℃ 에서 1 시간 건조시킨 후, 500℃ 에서 1 시간 소성하여, 니켈을 함유하는 1 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매를 조제하였다 (비교예 2). 비교예 2 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0059] 백금 1g/l , 로듐 0.2g/l , 알루미늄아 100g/l , 세리아 52g/l , 산화니켈 7.5g/l

[0060] (비교예 3)

[0061] 백금 0.6g 상당을 함유하는 질산계 백금 용액을 알루미늄아 60g 에 담지하고, 100m²/g 의 세리아 47g, 산화니켈 7.5g, 알루미늄아졸 (10wt%) 60g 을 첨가하고 혼합 교반하여 슬러리 12 를 조제하였다.

[0062] 또, 백금 0.4g 상당을 함유하는 질산계 백금 용액을 알루미늄아 40g 에, 로듐 0.2g 상당을 함유하는 질산로듐 용액을 산화세륨 안정화 지르코니아 분말 (CeO₂, 12wt%) 42g 에 각각 담지하고, 알루미늄아졸 (10wt%) 40g 과 혼합하여 슬러리 13 을 조제하였다.

[0063] 실시예 1 ~ 3 과 마찬가지로, 슬러리 12 를 하층, 슬러리 13 을 상층으로 하여, 니켈을 함유하는 2 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매를 조제하였다 (비교예 3). 비교예 3 의 촉매의 최종 조성은 이하와 같다 :

[0064] 상층 : 백금 0.4g/l , 로듐 0.2g/l , 알루미늄아 44g/l , 산화세륨 안정화 지르코니아 42g/l (지르코늄 0.3 몰 / l , 세륨 0.03 몰 / l)

[0065] 하층 : 백금 0.6g/l , 알루미늄아 66g/l , 세리아 47g/l , 산화니켈 7.5g/l

[0066] 1. H₂S 배출량 측정

[0067] 직렬 4 기통 1.5ℓ 엔진차를 사용하여, 시속 40km 로 주행하여 상기 촉매에 황을 흡착시킨 후, WOT (Wide open throttle) 의 상태에서 가속시킴으로써 시속 100km 에 이르렀을 때의 H₂S 배출량을 측정하였다. 결과를 도 2 에 나타낸다.

[0068] 도 2 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 3 의 촉매는, 니켈을 함유하지 않은 1 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매 (비교예 1) 와 비교하여 H₂S 배출량이 매우 저하되었고, 그리고 니켈을 함유하는 1 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매 (비교예 2) 와 비교한 경우, 25 ~ 50% 정도 H₂S 배출량이 저하되었다. 또, 니켈을 함유하는 2 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매 (비교예 3) 와 비교한 경우에도 동등 또는 그 이하로 까지 H₂S 배출량이 저하되었다. 그 중에서도, 산화네오듐을 보조 촉매로서 첨가한 실시예 3 의 촉매 및 하층에 로듐을 함유시킨 실시예 5 의 촉매는 특히 H₂S 배출량이 낮았다.

[0069] 2. 정화 성능 측정

[0070] 상기 촉매를 배기량 4ℓ 의 엔진으로, 촉매가 들어간 가스 온도 800℃ 에서 5 시간 내구시킨 후, 배기량 2.2ℓ 의 엔진을 갖는 실기 차량에 탑재하였다. 운전 모드를 LA #4 모드로 설정하여 당해 차량을 주행시켜, 당해 촉매의 NO_x, HC, CO 에미션 효과를 측정하였다. NO_x 에미션에 대한 결과를 표 1 및 도 3 에 나타낸다.

표 1

샘플	비교예 1 을 100% 로 했을 때의 H ₂ S 배출량	NO _x 에미션
실시예 1	17%	0.081g/mile
실시예 2	15	0.071
실시예 3	12	0.067
비교예 1	100	0.085
비교예 2	23	0.088
비교예 3	17	0.079

[0072] 표 1 및 도 3 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 5 의 촉매는 니켈을 함유하지 않은 1 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매 (비교예 1) 및 니켈을 함유하는 1 층 또는 2 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매 (비교예 2 및 3) 와 비교하여 동등 또는 그 이하로까지 NO_x 에미션이 저하되었다. 그 중에서도, 실시예 3 및 실시예 4 의 촉매는 가장 NO_x 에미션이 낮았다. 또, 결과는 나타내지 않지만, HC, CO 에미션 효과에 대해서도, 실시예 1 ~ 5 의 촉매는 비교예의 것과 비교하여 정화 성능의 악화는 보이지 않았다.

[0073] 3. 산소 저장 방출재의 비표면적의 검토

[0074] 계속해서, 촉매 코트층에 사용한 산소 저장 방출재의 비표면적과 H₂S 배출량의 관계를 검토하였다. 최초로 100m²/g 의 비표면적을 갖는 세리아를 여러 가지 온도에서 5 시간 전기로에서 소성함으로써, 75, 45, 25m²/g 의 비표면적으로 저감시켰다. 다음으로, 이들 비표면적을 갖는 세리아를 사용하여, 실시예 1 과 동일한 촉매 성분 조성을 갖는 2 층의 촉매 코트층으로 이루어지는 촉매를 조제하였다. 상이한 비표면적을 갖는 이들 촉매의 H₂S 정화 성능을 상기 서술한 바와 같이 측정한 결과, 세리아의 비표면적이 저하될수록 H₂S 배출량이 저감되었다. 또한, 비교예 2 의 촉매, 즉, 종래 기술의 니켈을 함유하는 1 층의 촉매와 비교한 경우, 45m²/g 의 비표면적을 갖는 촉매는 동일한 정도의 H₂S 정화 성능을 나타내고, 그리고 25m²/g 의 비표면적을 갖는 촉매 (실시예 1) 는 보다 우수한 H₂S 정화 성능을 나타냈다. 결과를 표 2 및 도 4 에 나타낸다.

표 2

세리아의 비표면적	비교예 2 를 100% 로 했을 때의 H ₂ S 배출량
25m ² /g	73%
45	102
75	137
100	149

[0076] 이상의 결과로부터, 본 발명의 배기 가스 정화용 촉매는 환경 부하 물질인 니켈을 사용하지 않고, 종래의 촉

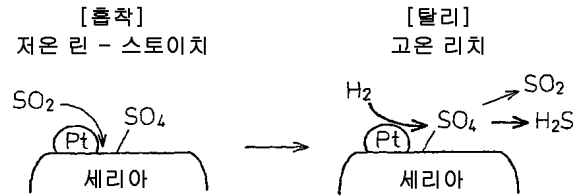
매보다 우수한 H₂S 정화 성능을 나타내고, 또한 NO_x 등 그 밖의 배기 가스 정화 성능도 유지할 수 있다는 것이 명백해졌다.

도면의 간단한 설명

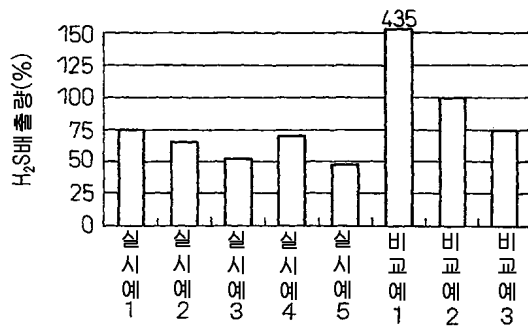
- [0011] 도 1 은 세리아와 백금에 의한 H₂S 의 생성 메커니즘의 모식도를 나타낸다.
- [0012] 도 2 는 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3 의 촉매인 H₂S 배출량 (%) 의 그래프를 나타낸다. 여기에서, 그래프 중의 H₂S 배출량 (%) 은 비교예 2 의 값을 100% 로 하여 나타낸다.
- [0013] 도 3 은 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1 ~ 3 의 촉매인 촉매인 NO_x 에미션 (g/mile) 을 나타낸다.
- [0014] 도 4 는 실시예 1 의 촉매에 사용한 세리아의 비표면적 (m²/g) 에 대한 H₂S 배출량 (%) 의 그래프를 나타낸다. 여기에서, 그래프 중의 H₂S 배출량 (%) 은 비교예 2 의 값을 100% 로 하여 산출한 것을 나타낸다.

도면

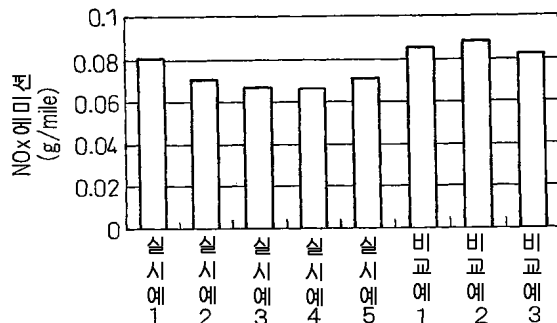
도면1



도면2



도면3



도면4

