(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0069166
(43) 공개일자 2022년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/76 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
B01J 37/30 (2006.01) *C01B 13/11* (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/7615 (2013.01)
B01D 53/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0155681
(22) 출원일자 2020년11월19일
심사청구일자 2020년11월19일

(71) 출원인
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이대원
강원도 춘천시 남춘천새길 11, 106동 902호(퇴계동, 휴먼시아 남춘천1단지아파트)
진소민
강원도 속초시 중앙로82번길 11, 2층(청학동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송인호, 윤형근, 최관락

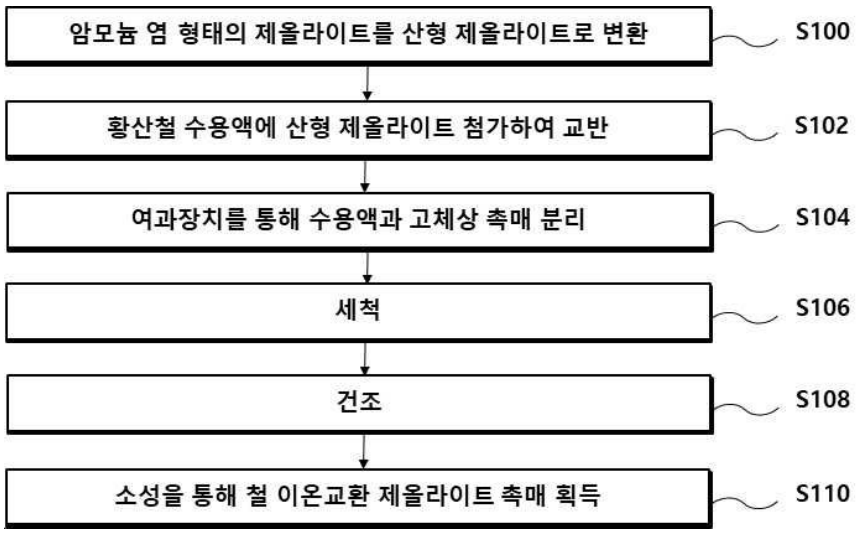
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **저농도 메탄의 저온 연소를 위한 제올라이트 촉매 및 이를 포함하는 촉매반응시스템**

(57) 요 약

본 발명은 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 제올라이트 촉매 및 이를 포함하는 촉매반응시스템를 개시한다. 본 발명에 따르면, 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위해 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01D 53/86 (2013.01)
B01D 53/94 (2013.01)
B01J 37/009 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/30 (2013.01)
C01B 13/115 (2013.01)
F01N 3/10 (2013.01)

(72) 발명자
박태욱
강원도 춘천시 스포츠타운길 535, 6동 1004호(온의동, 금호1차아파트)

이관영
서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호(상도동, 힐스테이트 상도 프레스티지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105487
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2016.06.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위해 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Si/Al의 몰 비율은 3 내지 19의 범위를 갖는 제올라이트 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Si/Al의 몰 비율은 11.5 내지 19의 범위를 갖는 제올라이트 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 저농도 메탄은 100 내지 150 ° C 온도에서 저온 연소되는 제올라이트 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 저농도 메탄과 상기 오존의 농도 비는 1:5 내지 1:7 범위를 갖는 제올라이트 촉매.

청구항 6

저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위한 제올라이트 촉매의 제조 방법으로서,

암모늄 염 형태의 제올라이트를 미리 설정된 시간 및 온도에서 열처리하여 수소 양이온이 알루미늄 음이온에 결합된 산형 제올라이트로 변환하는 단계;

철이온 수용액에 상기 산형 제올라이트를 첨가하여 교반하는 단계;

여과 장치를 통해 고체상 촉매를 분리하는 단계;

상기 분리된 고체상 촉매를 세척 및 건조하는 단계; 및

상기 세척 및 건조된 고체상 촉매를 소성하여 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 제올라이트 촉매의 제조 방법.

청구항 7

저농도 메탄의 저온 연소를 위한 촉매반응시스템으로서,

산소 또는 공기의 산화 반응을 통해 생성된 오존을 공급하는 유전체 방전 플라즈마 (Dielectric barrier discharge, 이하 DBD) 반응기; 및

철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 충전되며, 상기 DBD 반응기로부터 공급되는 오존을 이용하여 상기 저농도 메탄을 저온 조건 하에서 연소시키는 촉매연소반응기를 포함하는 촉매반응시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 저농도 메탄과 상기 오존의 농도 비는 1:5 내지 1:7 범위를 갖는 촉매반응시스템.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 저농도 메탄은 상기 오존을 산화제로 하여 100 내지 150 ° C 온도에서 연소되는 촉매반응시스템.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 반응기로 공급되는 기체 부피유속 대비 촉매량은 1.0 내지 1.5 mg · min/ml의 범위를 갖는 촉매반응시스템.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 제올라이트 촉매 및 이를 포함하는 촉매반응시스템에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 급격한 산업화로 화석연료의 과다한 사용이 이어지는 가운데, 이로 인해 발생하는 오염물질을 줄이고자 친환경 에너지 개발의 관심이 높아지는 추세이다.

[0003] 그 중 천연가스는 풍부한 매장량과 경제성으로 각광을 받고 있다. 천연가스는 메탄을 주성분으로 하고 에탄, 프로판, 부탄 등과 같은 경질 탄화수소를 포함하는 혼합가스로 해저 또는 육상의 가스전에서 채굴된다.

[0004] 가스전에서 채굴되는 가스는 수송수단이 없던 시절에는 태워버렸으나 배관기술의 발달로 장거리 수송이 가능하게 되었다. 천연가스는 액체 연료에 비해 수송과 저장이 어려워 이용대상과 범위가 제한되어왔으나 1960년 액화공정의 개발로 산지로부터 가스를 액화시켜 해상수송 수단이 가능해짐으로서 이용대상이 확대되었다.

[0005] 그러나 이에 따른 천연가스의 주성분인 메탄의 대기 배출량이 증가되어 지구온난화 등의 환경문제가 대두되고 있다.

[0006] 메탄의 단위 분자당 온실효과는 이산화탄소보다 약 70 배 높은 것으로 알려져 있으나, 강력한 C-H 단일결합으로 인해 탄화수소 중 산화를 통한 분해가 가장 어렵다.

[0007] 온실효과에 막대한 영향을 미치는 메탄은 화석연료 (석탄, 원유, 가스) 채굴, 매립지 폐기물, 가축분뇨, 천연가스 내연기관 (자동차, 선박 등) 등 다양한 배출원으로부터 배출되고 있다.

[0008] 특히 천연가스 내연기관 엔진에서는 연소실에서 미연소된 메탄이 대기 중으로 직접 배출되는데, 그 농도가 일반적으로 1% 이하의 저농도이다.

[0009] 이러한 메탄 배출량을 줄이기 위해서 다양한 후처리 기술이 연구되고 있으나, 저농도 메탄 연소(산화반응)는 속도론적인 제한 때문에 고에너지효율 후처리 장치 개발에 필요한 저온에서의 높은 제거효율을 확보하기 어려운 것으로 알려져 있다.

[0010] 천연가스 내연기관에서 배출되는 미연소(저농도) 메탄은 엔진 내부의 온도가 통상적인 경우보다 낮은 Cold start 조건에서 많이 발생된다. 엔진 내부가 350 ° C이상의 온도 조건인 경우에는 충분한 열에너지로 메탄의 연소가 원활하게 가능하지만, 엔진 시동 초기의 Cold start 조건일 때에는 메탄이 연소되기에는 낮은 온도로 인해 반응되지 못한 저농도의 메탄이 그대로 대기중으로 배출되는 문제가 발생한다.

[0011] 저농도 메탄의 연소에 대한 효과적인 촉매로는 주로 Pd 계열의 귀금속 촉매가 많이 사용되고 있으나, 값비싼 가격으로 인한 경제성의 문제가 있어 비귀금속 산화물 촉매로 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0012] 그러나 비귀금속 기반의 촉매는 메탄 전환율 50%로 메탄을 연소시키기 위해 350 ° C 이상의 높은 온도 조건이 필요하며, 이러한 높은 반응온도 조건은 후처리 장치의 에너지 효율 및 촉매 내구성 측면에서 불리하다.

[0013] 때문에 Cold start 조건에서 저농도의 메탄을 효율적으로 연소시키기 위해서는 비귀금속 촉매를 사용하고 낮은

에너지만을 소모하는 새로운 개념의 촉매반응 시스템 개발이 필요하다.

[0014] 제올라이트는 화학 공정에서 촉매, 촉매 지지체, 흡착제 및 이온교환 물질로서의 가치가 있다. 제올라이트는 결정질 알루미늄 규산염 산화물 (Aluminosilicate)을 의미하며 규소와 알루미늄이 각각 산소와 결합하여 사면체 구조를 형성하고 있다. 3가 양이온의 알루미늄에 2가 음이온의 산소 4개가 결합한 알루미늄 사면체는 1가 음이온을 가지게 된다.

[0015] 1가 음이온에 수소 양이온, 암모늄 이온 및 Na 이온이 결합되어 있으나, 다른 금속 양이온으로의 이온교환이 가능하다. 제올라이트에 고립종 (isolated species)으로 교환된 금속이온은 활성금속의 고분산 효과를 유도할 수 있고 열 응집 (Thermal Agglomeration)에 의한 촉매성능 저하를 방지할 수 있다.

[0016] 제올라이트에 금속이온을 도입한 촉매를 사용하는 메탄 산화반응과 관련된 연구들에서 산화제로 아산화질소(N_2O)를 사용한 경우, 약 350 ° C에서 60% 가량의 메탄 전환율을 확보할 수 있는 것으로 알려져 있다. 이는 철 활성점에서 새로운 표면 산소종이 형성되어 메탄이 메톡시기로 전환되는 속도를 높이는 것으로 보고되었다. 하지만 메탄이 주로 배출되는 Cold start 조건에 적용시키기 위해서는 더 낮은 온도에서의 메탄 산화반응을 구현해야 한다.

[0017] 메탄을 저온에서 산화시키기 위해서는 더욱 강력한 산화제가 필요하다. 오존은 수산기 자유 라디칼 다음으로 강력한 산화제로, 자연에서 존재할 수 있는 가장 강력한 저온 산화성능을 지닌 산화제 중 하나이다. 오존은 25~300 ° C의 매우 낮은 온도조건에서도 다양한 탄화수소를 산화시킬 수 있다. 그러나 오존은 열적으로 불안정하여 300 ° C 이상의 고온에서 분자 산소로 분해된다. 그렇기 때문에 오존의 강력한 산화성능을 적용하기 위해서는 300 ° C 이하의 반응온도조건이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0018] (특허문헌 0001) 대한민국특허등록공보 10-2044604

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 200℃ 이하 저온에서의 저농도의 메탄 연소 활성을 향상시킬 수 있는 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 제올라이트 촉매 및 이를 포함하는 촉매반응시스템을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 저농도 메탄을 오존 조건하에서 저온 연소시키기 위해 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 제공된다.

[0021] 상기 Si/Al의 몰 비율은 3 내지 19의 범위를 가질 수 있다.

[0022] 상기 Si/Al의 몰 비율은 11.5 내지 19의 범위를 가질 수 있다.

[0023] 상기 저농도 메탄은 100 내지 150 ° C 온도에서 상기 오존에 의해 연소될 수 있다.

[0024] 상기 저농도 메탄과 상기 오존의 농도 비는 1:5 내지 1:7 범위를 가질 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위한 제올라이트 촉매의 제조방법으로서, 암모늄 염 형태의 제올라이트를 미리 설정된 시간 및 온도에서 열처리하여 수소 양이온이 알루미늄 음이온에 결합된 산형 제올라이트로 변환하는 단계; 철이온 수용액에 상기 산형 제올라이트를 첨가하여 교반하는 단계; 여과 장치를 통해 고체상 촉매를 분리하는 단계; 상기 분리된 고체상 촉매를 세척 및 건조하는 단계; 및 상기 세척 및 건조된 고체상 촉매를 소성하여 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 제올라이트 촉매의 제조 방법이 제공된다.

[0026] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 촉매반응시스템으로서, 산소 또는 공기의 산화 반응을 통해 생성된 오존을 공급하는 유전체 방전 플라즈마 (Dielectric barrier discharge, 이하 DBD) 반응기; 및 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 충전되며, 상기 DBD 반응기로부터 공급되는 오존을 이용하여 상기 저농도 메탄을 저온 조건 하에서 연소시키는 촉매연소반응기를 포함하는 저농도 메탄의 저온 연소 시스템이 제공된다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 저농도 메탄 연소 반응에 철을 도입한 제올라이트 촉매와 오존 산화제를 동시에 적용하고, 제올라이트의 Si/Al 및 Fe/Al 몰 비율, 산화제인 오존의 농도, 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량(w/f)을 다양하게 조절함으로써, 200℃ 이하 저온에서의 저농도의 메탄 연소 활성을 보다 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 철이 이온교환된 제올라이트 촉매의 제조 과정을 도시한 도면이다.

도 2는 본 실시예에 따른 메탄 연소반응을 위한 촉매반응시스템을 도시한 도면이다.

도 3과 Si/Al 몰 비율이 12.5이고, Fe/Al 몰 비율이 0.05인 제올라이트 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 도시한 도면이다.

도 4는 도 3의 제올라이트 촉매를 이용하는 경우의 메탄에서 이산화탄소로의 전환율을 나타낸 도면이다.

도 5는 Si/Al 몰 비율이 11.5이고, Fe/Al 몰 비율이 0.05인 제올라이트 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 도시한 도면이다.

도 6은 도 5의 제올라이트 촉매를 이용하는 경우의 메탄에서 이산화탄소로의 전환율을 나타낸 도면이다.

도 7은 Si/Al 몰 비율이 다른 제올라이트를 이용하여 제조한 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 것이다.

도 8은 메탄 500 ppm에 따른 오존의 농도를 각각 2500, 3000, 3300 ppm으로 증가시키는 경우의 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 것이다.

도 9는 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량을 각각 1.0, 1.25, 1.5 mg·min/ml으로 증가시키는 경우의 저농도 메탄 연소 성능을 나타낸 도면이다.

도 10 은 본 실시예와 같이 철이 이온교환된 제올라이트 촉매가 아닌 각각 $FeMnO_3$를 이용하여 오존 조건 하에서 저농도 메탄을 연소시킨 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 실시예와 같이 철이 이온교환된 제올라이트 촉매가 아닌 각각 $FeMnO_3$와 Co/Ce-Al를 이용하여 오존 조건 하에서 저농도 메탄을 연소시킨 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0030] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0031] 이하에서, 본 발명에 따른 실시예들을 참조하여 상세하게 설명한다.

[0032] 본 발명은 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위해 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매를 제안한다.

[0033] 본 발명에서는 철 이온교환된 제올라이트 촉매가 효과적인 활성을 보일 수 있는 반응온도, 메탄 대비 오존 농도, 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량(w/f) 등의 최적 반응조건들을 제시한다.

[0034] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 철이 이온교환된 제올라이트 촉매의 제조 과정을 도시한 도면이다.

[0035] 본 발명에서 저농도 메탄은 대기 중 1 부피퍼센트 이하의 농도로 정의되며, 특히 내연기관에서 Cold start 조건에서 발생하는 미연소된 메탄일 수 있다.

[0036] 우선, 건조공기 흐름조건에서 미리 설정된 온도 및 시간동안 열처리하여 암모늄 염 형태의 제올라이트를 수소양이온이 알루미늄 음이온에 결합된 산형 제올라이트로 변환한다(단계 100).

[0037] 여기서, 열처리 온도 및 시간은 540 ° C에서 6시간일 수 있다.

[0038] 다음으로, 질소 조건 하에서 철이온 수용액(예를 들어, 소정 농도의 황산철 수용액)에 산형 제올라이트를 첨가하여 교반한다(단계 102).

[0039] 단계 102에서 교반 온도 및 시간은 각각 55 ° C에서 24시간일 수 있다.

[0040] 교반이 완료된 후, 여과장치를 통해 수용액과 고체상 촉매를 분리한다(단계 104).

[0041] 단계 104에서와 같이 고체상 촉매 분리 후, 과량의 탈이온수를 이용하여 촉매를 세척한다(단계 106).

[0042] 단계 106 이후, 공기 조건에서 건조를 진행한다(단계 108).

[0043] 단계 108의 건조는 100 ° C, 12시간 동안 진행될 수 있다.

[0044] 마지막으로 소성 과정을 거쳐 철이 이온교환된 제올라이트 촉매를 획득한다(단계 110).

[0045] 단계 110의 소성 과정은 500 ° C에서 12시간동안 수행될 수 있다.

[0046] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 철이 이온교환된 제올라이트 촉매는 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 시키기 위해 최적의 Si/Al 몰 비율을 가질 수 있다.

[0047] 바람직하게, Si/Al의 몰 비율은 3 내지 19의 범위를 가질 수 있고, 보다 바람직하게는 11.5 내지 19의 범위를 가질 수 있다.

[0048] 또한, 본 실시예에 따른 철이 이온교환된 제올라이트 촉매를 오존 조건 하에서 이용하는 경우, 저농도 메탄을 100 내지 150 ° C 온도에서 연소시킬 수 있다.

[0049] 예를 들어, 상기한 연소 활성은 메탄 전환율이 50%인 경우이나 반드시 이에 한정되지 않는다.

[0050] 본 실시예에 따른 촉매는 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 촉매반응시스템에 적용되며, 촉매반응시스템은 산소 또는 공기의 산화 반응을 통해 생성된 오존을 공급하는 유전체 방전 플라즈마 (Dielectric barrier discharge, 이하 DBD) 반응기 및 철이 이온교환되며 미리 설정된 Si/Al의 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 충전되며, 상기 DBD 반응기로부터 공급되는 오존을 이용하여 상기 저농도 메탄을 저온 조건 하에서 연소시키는 촉매연소반응기를 포함할 수 있다.

[0051] 저농도 메탄을 저온에서 연소시키기 위한 오존의 농도는 바람직하게 2500 내지 3300ppm일 수 있다. 즉 저농도 메탄과 상기 오존의 농도 비는 1:5 내지 1:7 범위를 가질 수 있다.

[0052] 공급되는 기체 부피유속 대비 촉매량(w/f)는 1.0 내지 1.5 mg·min/ml의 범위를 가질 수 있다.

[0053] 이하에서는 오존의 생성 및 촉매반응시스템에 대해 상세하게 설명한다.

[0054] 도 2는 본 실시예에 따른 메탄 연소반응을 위한 촉매반응시스템을 도시한 도면이다.

[0055] 도 2에서, DBD(Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 반응기(Plasma Reactor)는 유전체인 Quartz tube의 외부를 둘러싸고 있는 SUS mesh와 원통 중앙에 Copper rod로 구성하였다.

[0056] Power Supplier (Jungwoo System)를 이용해 610 Hz에 해당하는 주파수와 2차단 기준 13.2~13.8 kV 크기의 교류(AC) 전압입력을 DBD 플라즈마 반응기에 공급하였고, Oscilloscope (Tektronix TDS 220)을 이용하여 플라즈마 반응기 상에서 형성되는 전압 및 전류의 파형과 크기를 관찰하였다.

[0057] 설정한 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량(w/f)에 따라 반응에 공급되는 총 유량의 10%에 해당하는 O_2 (99.99%)을 플라즈마 반응기 내부로 흘려 주었으며, 2차 전압의 제어를 통해 오존 농도를 조절하였다. 생성된 오존과 미반응 산소는 메탄 가스와 질소 가스 흐름과 함께 촉매연소반응기(1st Reactor/2st Reactor)에 주입되

었다.

[0058] 본 실시예에서 촉매연소반응기는 1/2 inch 석영관의 석영울 (Quartz wool) 지지층 위에 촉매 (80 mg)를 올려 고정층을 형성하였다.

[0059] 반응기체는 CH_4 (500 ppm) + O_3 (2500~3300 ppm) + O_2 (10%) + N_2 (Balance)로 구성하였고, 공급되는 기체 부피유속 대비 촉매량(w/f) 조건을 1.0~1.5 mg·min/ml 사이에서 원하는 값으로 설정하였다.

[0060] 연소반응은 촉매 고정층 전단온도를 75, 100, 125, 150, 175 ° C로 변화시켜가며 등온실험 형태로 진행하였다.

[0061] 촉매반응기 후단에 400 ° C로 가열된 빈관 반응기를 연결하여 미반응 오존을 제거한 후 메탄화 장치가 장착된 기체 크로마토그래피 (Gas Chromatography, 영인크로매스, YL6500GC)를 이용해 메탄 전환율과 메탄에서 이산화탄소로의 전환율을 측정하였다. 메탄 전환율과 이산화탄소로의 전환율은 아래의 수식들을 이용해 계산하였다.

수학식 1

[0062]

$$\text{메탄전환율}(\%) = \frac{\text{전환된 메탄 몰 유속}}{\text{초기 공급되는 메탄 몰 유속}} \times 100$$

$$\text{메탄에서 이산화탄소로의 전환율}(\%) = \frac{\text{생성된 이산화탄소 몰 유속}}{\text{초기 공급되는 메탄 몰 유속}} \times 100$$

[0063] 기체 크로마토그래피에 사용한 분리 컬럼으로는 Carboxen 1000 (Packed Column, 60/80 mesh, 1/8 in *15 ft, Sus tube)이며, 오븐 온도 프로그램은 175 ° C에서 2.6분간 유지한 후, 100 ° C/min의 속도로 120 ° C까지 냉각시키고 2.5분간 유지한 후 100 ° C/min의 속도로 175 ° C까지 승온시켜 분석이 끝날 때까지 온도를 유지시키는 것으로 설정하였다.

[0064] 이때, 이동상 기체는 10 ml/min의 N_2를 사용하였으며, 메탄 및 이산화탄소의 농도를 확인하기 위해 메탄화 장치가 연결된 불꽃 이온화 검출기 (Flame Ionization Detector, FID)를 사용하였다.

[0065] 철을 이온교환한 제올라이트를 촉매로 사용하고 오존을 산화제로 사용했을 때 기대할 수 있는 효과 및 제올라이트의 종류, 제올라이트의 Si/Al 몰 비율, 메탄 농도 대비 오존의 농도 및 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량을 다양하게 조절함으로써 저온에서의 저농도 메탄 연소 성능의 향상에 대해 설명하고자 한다.

[0066] 본 실시예에서는 기존에 사용되던 산화제보다 더 강력한 산화성능을 보이는 오존을 사용하여 저온에서의 저농도 메탄 연소 성능을 극대화시키고자 하였으며, 200~250 ° C부근에서 활성화되는 N_2O 산화제와 달리 더 낮은 저온에서 활성산소종을 생성하는 오존을 산화제로 사용함으로써 현저하게 낮은 온도(예를 들어, 100 내지 150 ° C)에서의 메탄 연소 성능 향상을 기대하였다. 추가적인 열원 도입없이 저온 조건에서 메탄 연소를 구현함으로써 후처리장치의 에너지효율을 높이고 비용절감 효과를 기대할 수 있다.

[0067] 뿐만 아니라, 기존에 보고된 값비싼 귀금속을 사용한 20 wt% 담지 Pd 기반 촉매의 경우 50% 메탄 전환율 확보를 위해 233 ° C의 온도가 필요한 반면, 오존과 철 이온교환 제올라이트 촉매를 조합했을 때, 50%의 메탄 전환율을 100~150 ° C에서, 바람직하게는 125 ° C에서 최대로 확보할 수 있었다. 값비싼 귀금속을 값싼 전이금속인 철로 대체함으로써 막대한 비용절감을 기대할 수 있다.

[0068] 이하에서는 촉매에 사용되는 제올라이트 종류, Si/Al 및 Fe/Al 몰 비율, 오존의 농도 및 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량에 따른 저농도 메탄 연소 성능에 대해 상세하게 설명한다.

[0069] 실험은 25 ° C간격으로 75~175 ° C사이의 저온에서 500 ppm의 저농도 메탄을 다양한 철 이온교환 제올라이트 촉매와 오존 산화제를 이용하여 연소시켰다.

[0070] **실시예 1: 촉매에 사용되는 제올라이트의 종류에 따른 저농도 메탄 연소 성능의 비교**

[0071] 도 3과 Si/Al 몰 비율이 12.5이고, Fe/Al 몰 비율이 0.05인 제올라이트 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 도시한 도면이고, 도 4는 도 3의 제올라이트 촉매를 이용하는 경우의 메탄에서 이산화탄소로의 전환율을 나타낸 도면이다.

[0072] 도 3 및 도 4의 제올라이트 촉매는 BEA 구조의 Beta 제올라이트(BEA 구조)를 기반으로 한다.

[0073] 실험 조건은 촉매량 80 mg이며 공급된 메탄의 농도는 500 ppm으로 동일하게 설정하였다. 산화제인 오존의 농도는 3000 ppm으로 조절하였으며, w/f는 1.5 mg·min/ml이다.

[0074] 도 3을 참조하면, 온도가 증가함에 따라 메탄 전환율이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 125 °C에서 메탄의 73.3%가 전환된 후 이상의 온도에서는 온도가 증가할수록 메탄의 전환율이 감소되는 것을 확인하였다.

[0075] 도 3의 메탄 전환율과 도 4의 메탄에서 이산화탄소로의 전환율이 매우 유사하여 전환된 메탄은 대부분 이산화탄소로 연소되었음을 확인할 수 있다.

[0076] 한편, 도 5는 Si/Al 몰 비율이 11.5이고, Fe/Al 몰 비율이 0.05인 제올라이트 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 도시한 도면이고, 도 6은 도 5의 제올라이트 촉매를 이용하는 경우의 이산화탄소로의 전환율을 나타낸 도면이다.

[0077] 도 5는 MFI 구조의 Si/Al 몰 비율이 11.5인 ZSM-5 제올라이트로 제조한 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 보여준다.

[0078] 도 5와 도 3의 실험 조건은 동일하다.

[0079] 도 5를 참조하면, 해당 촉매 또한 125 °C에서 최대 성능을 보였으며, 41%의 메탄이 전환되었음을 보여주고 있다. 도 6를 통해 이 촉매 역시 전환된 메탄이 대부분 이산화탄소로 연소되었음을 알 수 있다.

[0080] **실시예 2: 촉매에 사용되는 제올라이트의 Si/Al 및 Fe/Al 몰 비율에 따른 저농도 메탄 연소 성능의 비교**

[0081] 도 7은 Si/Al 몰 비율이 다른 제올라이트를 이용하여 제조한 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 것이다.

[0082] 도 7은 Beta 제올라이트 기반 촉매를 나타낸 것이다.

[0083] 도 7에서 사용된 제올라이트 촉매의 Si/Al 몰 비율은 각각 12.5, 19, 150이며, 제조된 촉매의 Fe/Al 몰 비율은 각각 0.05, 0.10, 0.81이다.

[0084] 실험 조건은 촉매량 80 mg이며 공급된 메탄의 농도는 500 ppm으로 동일하게 설정하였다. 산화제인 오존의 농도는 3000 ppm으로 조절하였으며, w/f는 1.5 mg·min/ml으로 동일하다. 각각의 연소 성능을 비교했을 때 Si/Al 및 Fe/Al 몰 비율이 낮을수록 촉매의 연소 성능이 향상됨을 확인할 수 있으며, 가장 낮은 Si/Al 및 Fe/Al 몰 비율의 경우 125 °C에서 73.3%의 메탄 전환율을 보였다.

[0085] **실시예 3: 산화제인 오존의 농도에 따른 Fe-BEA 촉매의 저농도 메탄 연소 성능의 비교**

[0086] 도 8은 메탄 500 ppm에 따른 오존의 농도를 각각 2500, 3000, 3300 ppm으로 증가시키는 경우의 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 것이다.

[0087] 도 8에서 사용된 촉매는 125 °C에서 가장 높은 메탄 전환율을 보인 Si/Al 몰 비율이 12.5인 제올라이트로 제조한 촉매이며, 사용된 촉매량은 80 mg, w/f는 1.5 mg·min/ml으로 동일하게 설정하였다. 오존의 농도에 따른 각각의 연소 성능을 비교했을 때 오존 농도가 2500 ppm의 경우 150 °C에서 49.6%의 메탄 전환율이 가장 높았으며, 오존의 농도가 3000, 3300 ppm인 경우, 125 °C에서 각각 73.3%, 73.6%로 매우 유사한 전환율을 보였다.

[0088] **실시예 4: 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량(w/f)에 따른 촉매의 저농도 메탄 연소 성능의 비교**

[0089] 도 9는 공급되는 기체의 부피유속 대비 촉매량을 각각 1.0, 1.25, 1.5 mg·min/ml으로 증가시키는 경우의 저농도 메탄 연소 성능을 나타낸 도면이다.

[0090] 도 9에서 사용된 촉매는 125 °C에서 가장 높은 메탄 전환율을 보인 Si/Al 몰 비율이 12.5인 제올라이트로 제조한 촉매이다.

[0091] 공급된 메탄의 농도는 500 ppm으로 동일하며 사용된 촉매량은 동일하게 고정한 채로 목표한 w/f에 맞춰 반응기체 유량을 변화시켜가며 실험을 수행하였다. 각각의 연소 성능을 비교했을 때, 1.5 mg·min/ml의 경우 가장 높은 73.6%의 메탄 전환율을 나타내었다.

[0092] **비교예**

[0093] 도 10 내지 도 11은 본 실시예와 같이 철이 이온교환된 제올라이트 촉매가 아닌 각각 $FeMnO_3$와 Co/Ce-Al를 이용하여 오존 조건 하에서 저농도 메탄을 연소시킨 결과를 나타낸 것이다.

[0094] 도 10에서 반응기체는 CH_4 1%, O_2 10%, O_3 3200 ppm, N_2 bal.이고, w/f는 1.0 mg·min/ml이다.

[0095] 또한, 도 11에서 반응기체들은 CH_4 2250 ppm, O_2 10%, O_3 3900 ppm, N_2 bal.이고, w/f는 1.0 mg·min/ml이다.

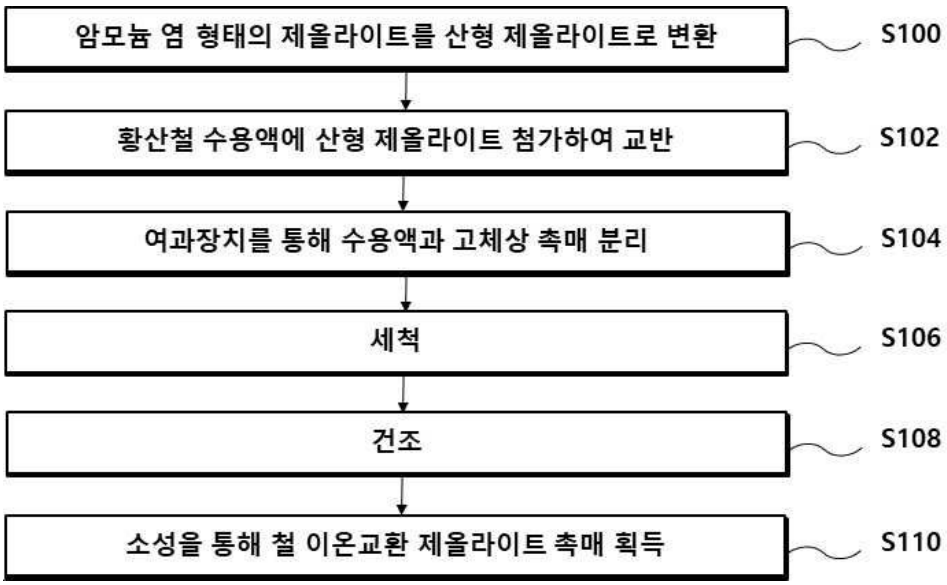
[0096] 상기한 촉매들은 500℃ 이상의 온도에서 산소를 산화제로 이용했을 때 80~90%의 저농도 메탄 연소 성능을 보이는 촉매들이지만, 도 10 내지 도 11에 도시된 바와 같이, 200℃ 이하의 저온 조건에서 오존을 산화제로 사용했을 때에는 그에 상응하는 촉매성능을 발휘하지 못하는 것을 확인할 수 있다.

[0097] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

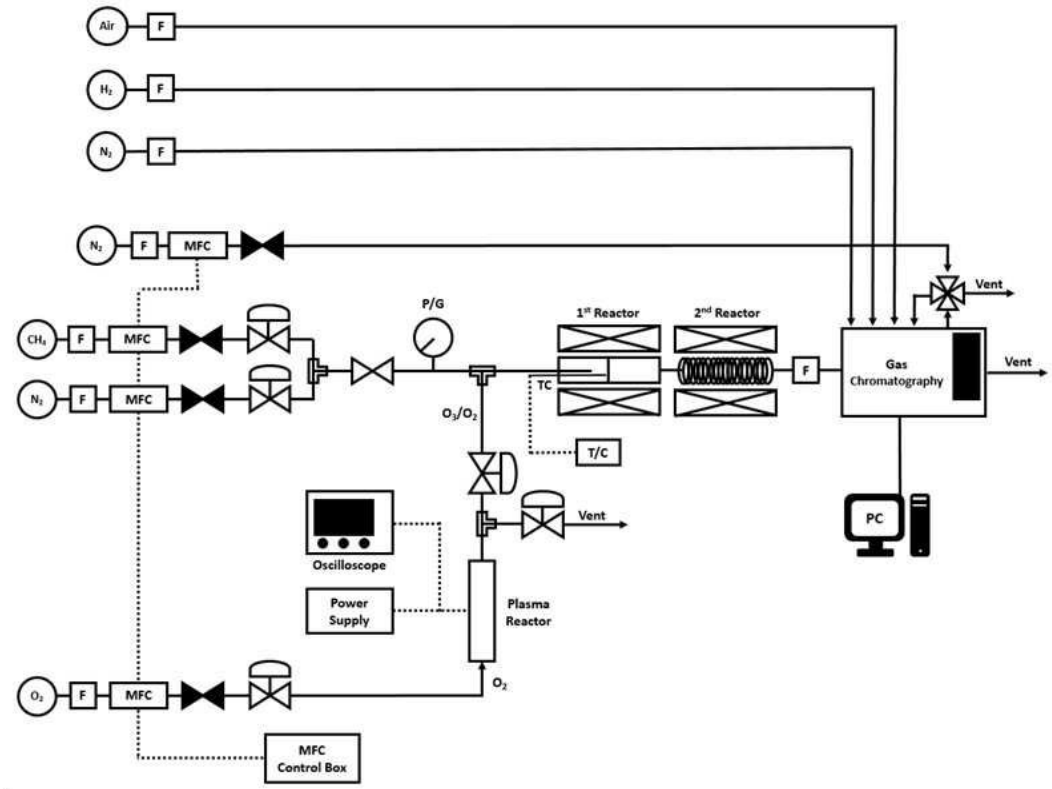
[0098]

도면

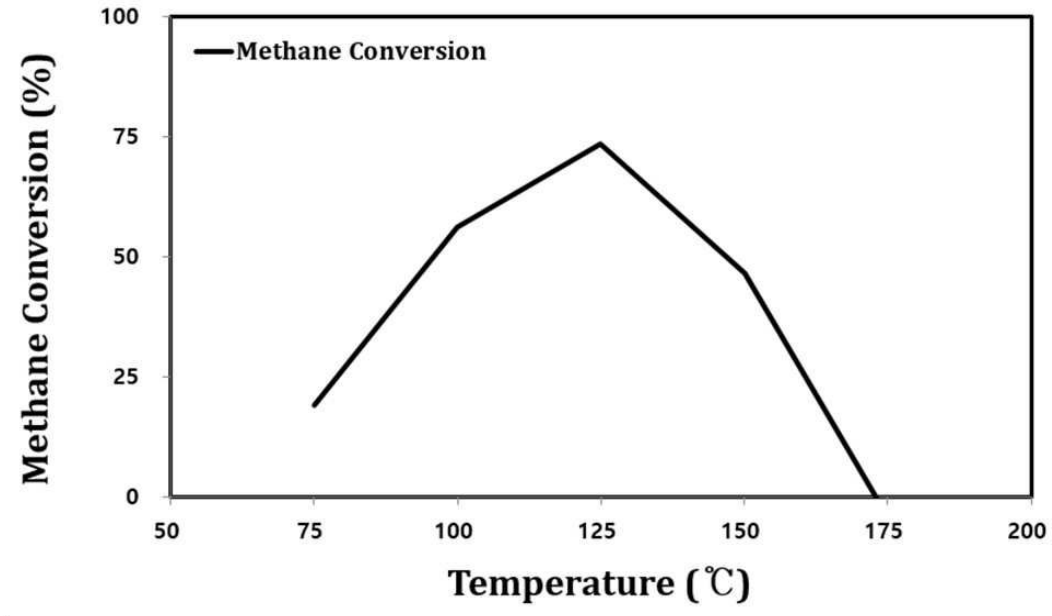
도면1



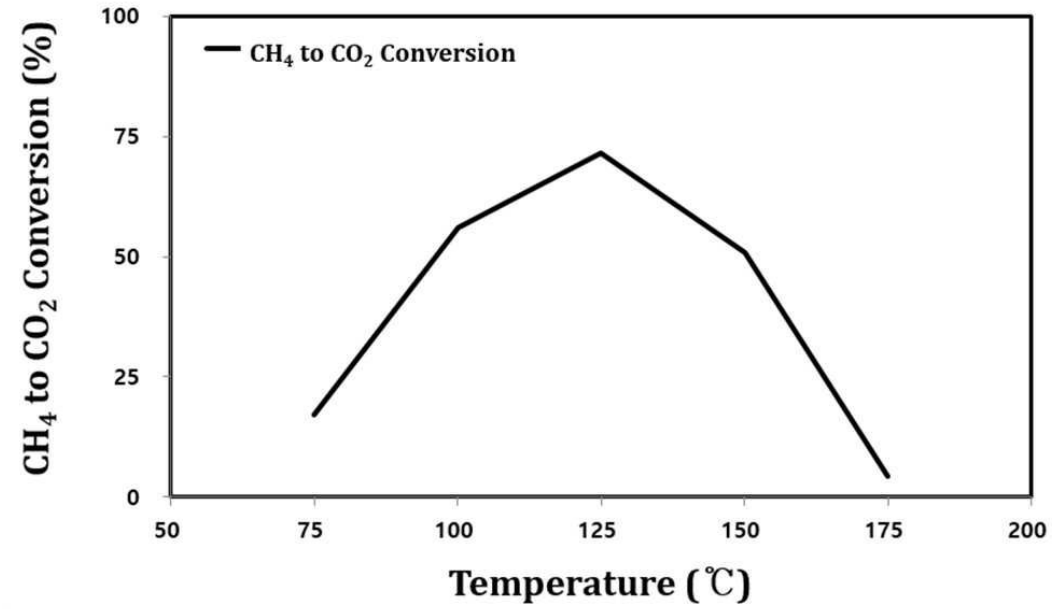
도면2


Air
F
H_2
N_2
MFC
CH_4
O_2
P/G
1st Reactor
2nd Reactor
TC
O_3/O_2
T/C
Vent
Gas Chromatography
PC
Oscilloscope
Power Supply
Plasma Reactor
MFC Control Box

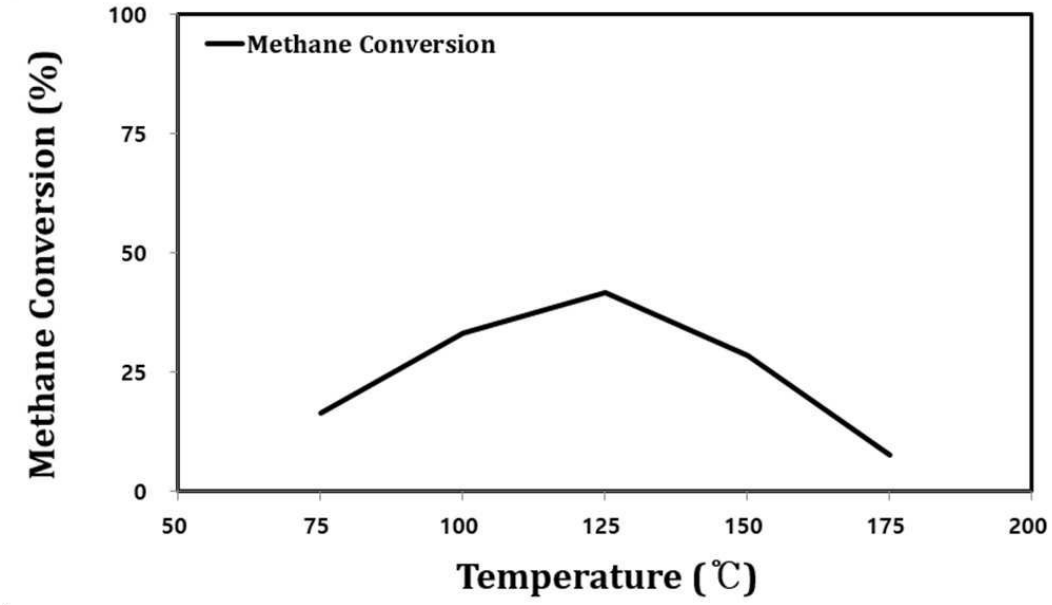
도면3


Methane Conversion
Methane Conversion (%)
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200
Temperature (℃)

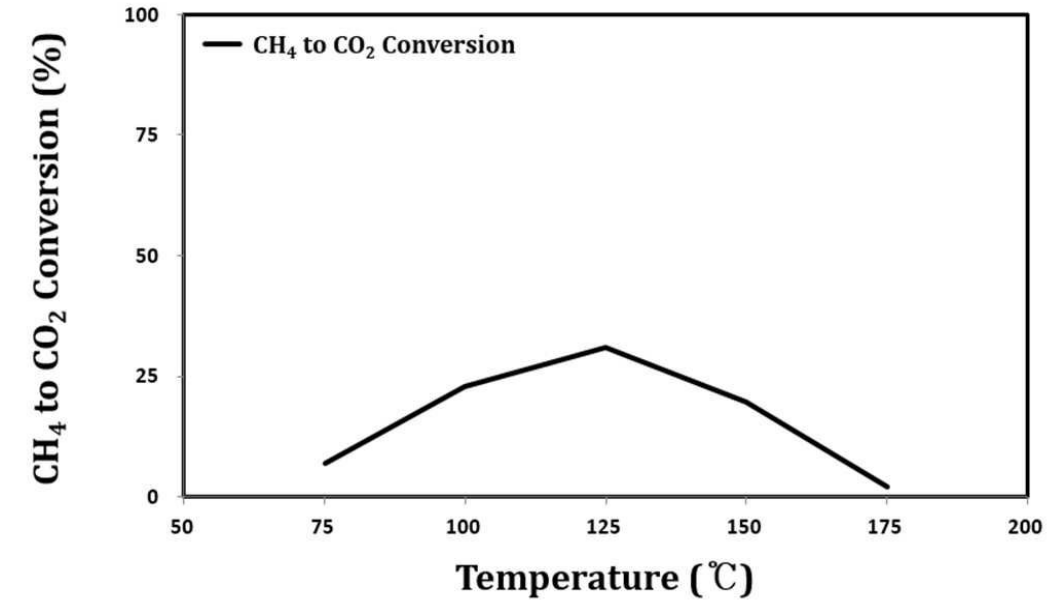
도면4


CH4 to CO2 Conversion (%)
CH4 to CO2 Conversion
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200
Temperature (℃)

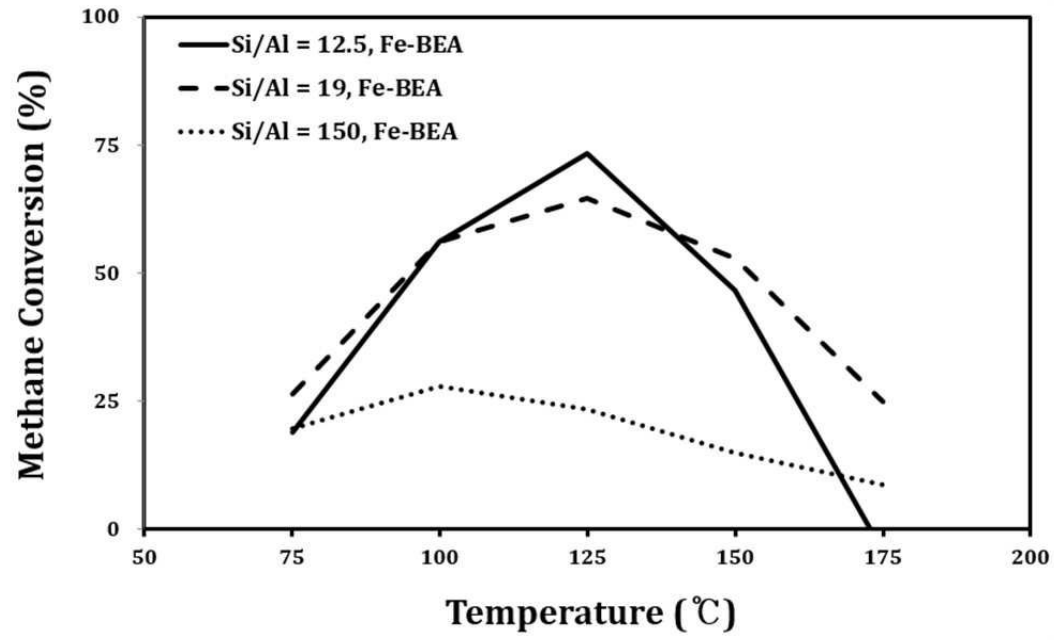
도면5


Methane Conversion (%)
Methane Conversion
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200
Temperature (℃)

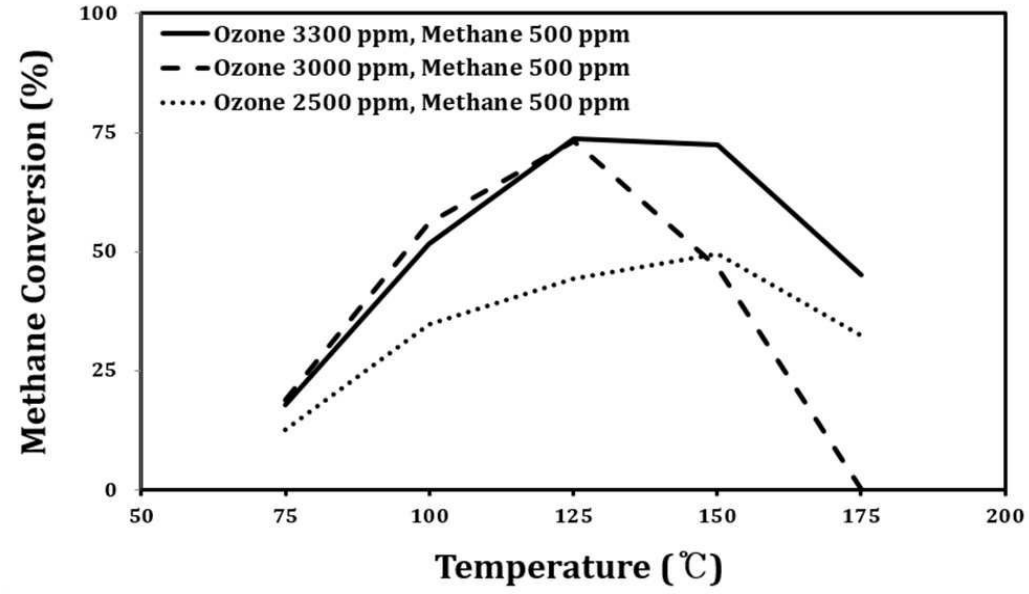
도면6


CH4 to CO2 Conversion
CH4 to CO2 Conversion (%)
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200
Temperature (℃)

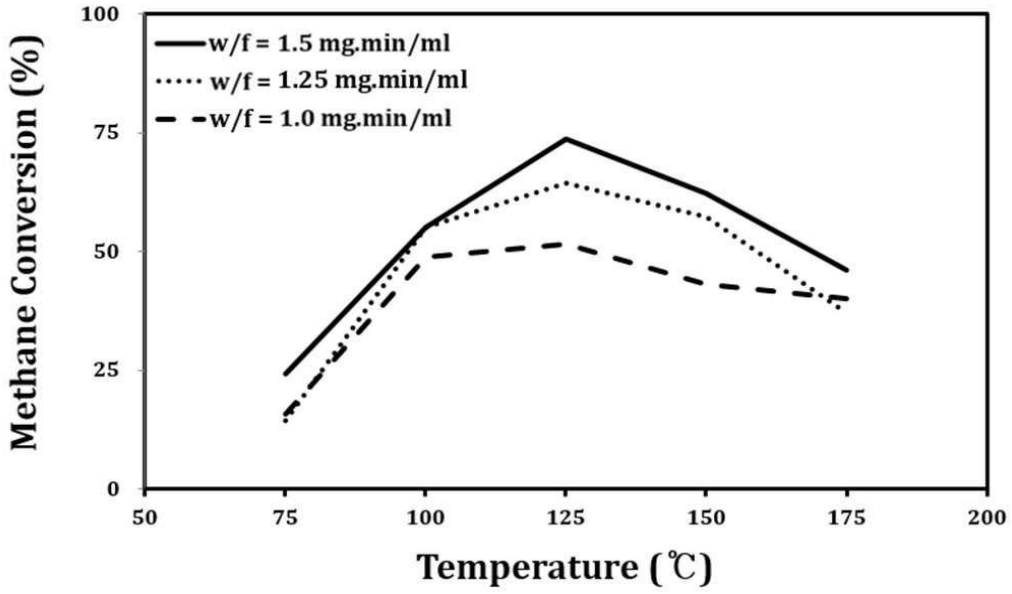
도면7


Si/Al = 12.5, Fe-BEA
Si/Al = 19, Fe-BEA
Si/Al = 150, Fe-BEA
Methane Conversion (%)
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200
Temperature (℃)

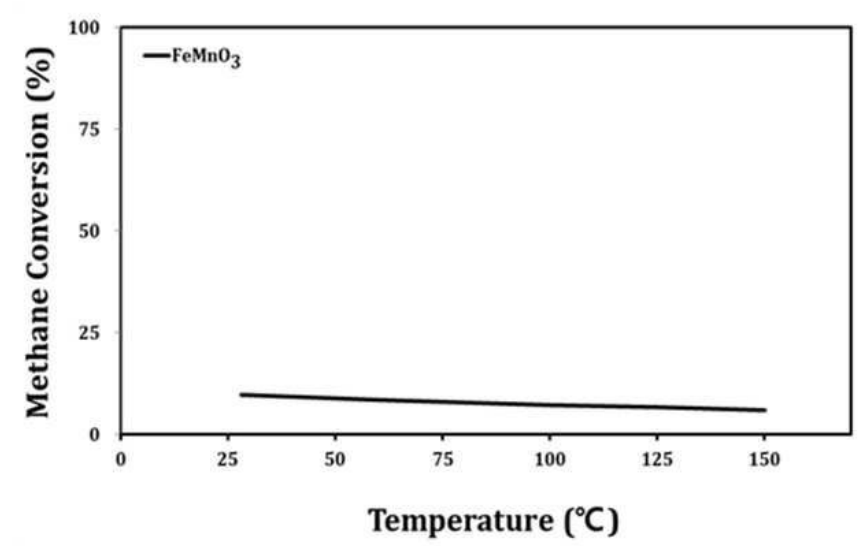
도면8


Ozone 3300 ppm, Methane 500 ppm
Ozone 3000 ppm, Methane 500 ppm
Ozone 2500 ppm, Methane 500 ppm
Methane Conversion (%)
Temperature (℃)
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200

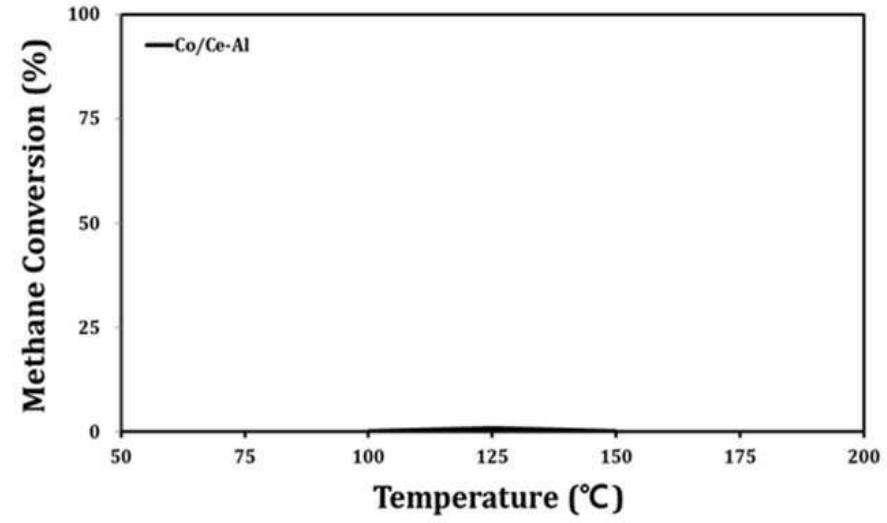
도면9


w/f = 1.5 mg.min/ml
w/f = 1.25 mg.min/ml
w/f = 1.0 mg.min/ml
Methane Conversion (%)
Temperature (℃)
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200

도면10


FeMnO3
Methane Conversion (%)
100
75
50
25
0
0
25
50
75
100
125
150
Temperature (℃)

도면11


Co/Ce-Al
Methane Conversion (%)
100
75
50
25
0
50
75
100
125
150
175
200
Temperature (℃)