(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월09일
(11) 등록번호 10-1534762
(24) 등록일자 2015년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/72 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0003418
(22) 출원일자 2014년01월10일
심사청구일자 2014년01월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR100723392 B1
JP08506987 A
Olivia Salome G.P. Soares, et al., "Nitrate reduction in water catalysed by Pd-Cu on different supports", Desalination, vol. 279, pp.367-374(2011.07.12.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호(여의도동, 대우트럼프월드)
김민성
서울특별시 성북구 종암로23길 35, 204동 903호(종암동, 래미안세레니티)
(74) 대리인
한양특허법인

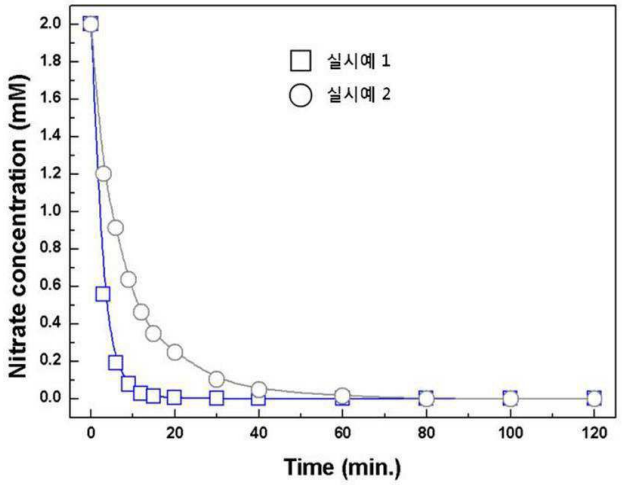
전체 청구항 수 : 총 3 항 심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 타이타늄 및 세륨이 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합된 타이타니아-세리아 담체에 팔라듐 및 구리가 담지된 것을 특징으로 하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 T11300112B0700000000000000
부처명 환경부
연구관리전문기관 연구지원부
연구사업명 글로벌탑 환경기술개발사업
연구과제명 하·폐수 질소제거를 위한 (귀)금속촉매 활용기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 경기대학교
연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

(1)타이타늄 화합물 및 세륨 화합물을 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합하여 타이타니아-세리아 담체를 제조하는 단계;

(2)상기 타이타니아-세리아 담체를 산 수용액에 침지시킨 후 팔라듐 전구체 및 구리 전구체를 투입하는 단계;

(3)상기 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체에 알칼리 수용액을 첨가하여 pH 9 이상으로 제어한 후 가열하는 단계;

(4)상기 pH 9 이상으로 제어된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 세척, 건조 및 소성하는 단계; 및

(5)상기 소성된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 환원시키는 단계를 포함하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 제조방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 타이타니아-세리아 담체는 300 내지 800℃의 온도로 2 내지 12시간 동안 소성시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 타이타니아-세리아 담체 총 중량에 대하여 팔라듐 0.25 내지 7 중량% 및 구리 0.1 내지 5 중량%로 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 타이타늄 및 세륨의 몰비가 0.99:0.01 내지 0.66:0.34로 혼합된 타이타니아-세리아 담체에 팔라듐 및 구리가 담지된 팔라듐-구리 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 산업이 발달함에 따라, 자연에 존재하지 않는 새롭게 합성된 물질들이 자연에 유입되면서 오염 물질이 다양화되어 수질오염이 심각해 지고 있다.

[0003] 수중 질산성 질소는 주로 농업용 비료, 사람이나 가축의 분뇨, 합성세제로부터 발생하며, 이를 포함한 하수 또는 공장폐수가 강이나 댐을 포함한 호소로 다량 유입될 경우 부영양화, 적조현상, 암모니아의 어류 독소, 수중의 용존산소결핍 등을 야기 시킨다. 또한, 수중 질산성 질소가 음용수 중에 높은 농도로 존재하는 경우 '청색증'(blue-baby syndrome; methemoglobinemia)과 같은 질병을 유발하여 건강에 영향을 미칠 수 있다.

[0004] 기존의 수중 질산성 질소를 저감하는 방법으로는 이온교환 수지 등을 이용한 물리화학적 처리법 및 미생물을 활

용한 생물학적 처리법 등이 개발되어 왔다. 하지만, 물리화학적 처리는 이온교환 수지 재생 시 발생하는 브라인으로 인해 후 처리가 추가적으로 필요하고, 생물학적 처리는 긴 체류 시간으로 인한 넓은 처리 면적이 필요한 단점이 있다. 따라서, 추가적인 후 처리를 요하지 않고, 빠른 시간 내에 수중 질산성 질소를 저감하기 위한 기술 개발의 필요성이 제기되고 있다. 따라서, 최근에는 수중 질산성 질소를 제거하기 위하여 촉매를 활용하는 기술이 주목 받고 있다. 촉매를 활용한 기술은 반응 조건의 엄밀한 제어를 요하는 생물학적 처리에 비해 온화한 조건에서 반응이 가능한 장점이 있다.

[0005] 그러나 기존의 촉매 활용 기술은 수중 질산성 질소를 완전히 제거하는데 필요한 시간이 3 시간 가량이 필요하여 생물학적 처리에 비해 우수한 성능을 가지지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 수중 질산성 질소를 빠르게 저감할 수 있는 세륨을 타이타니아 담체에 첨가하여 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0008] 본 발명은 타이타늄 및 세륨이 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합된 타이타니아-세리아 담체에 팔라듐 및 구리가 담지된 것을 특징으로 하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 (1)타이타늄 화합물 및 세륨 화합물을 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합하여 타이타니아-세리아 담체를 제조하는 단계;

[0010] (2)상기 타이타니아-세리아 담체를 산 수용액에 침지시킨 후 팔라듐 전구체 및 구리 전구체를 투입하는 단계;

[0011] (3)상기 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체에 알칼리 수용액을 첨가하여 pH 9 이상으로 제어한 후 가열하는 단계;

[0012] (4)상기 pH 9 이상으로 제어된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 세척, 건조 및 소성하는 단계; 및

[0013] (5)상기 소성된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 환원시키는 단계를 포함하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 타이타니아-세리아 담체에 담지된 팔라듐-구리 촉매는 수중 질산성 질소를 단시간 안에 제거할 수 있는 효과를 지니고 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 사용하여 시간에 따른 수중 질산성 질소의 농도 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0017] 본 발명은 타이타늄 및 세륨이 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합된 타이타니아-세리아 담체에 팔라듐 및 구리가 담지된 것을 특징으로 하는 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매에 관한 것으로, 상기 촉매는 부영양화, 적조현상 및 수중 용존산소 결핍 등을 야기시키는 수중 질산성 질소를 저감하는 용도로 사용된다. 또한, 세륨 및 타이타늄을 혼합한 타이타니아-세리아를 담체로 사용함으로써, 수

중 질산성 질소를 보다 빠르게 저감시킬 수 있다.

[0018] 상기 타이타니아-세리아 담체에 담지된 팔라듐 및 구리는 활성금속으로 작용하며, 상기 팔라듐 및 구리는 타이타니아-세리아 담체 총 중량에 대하여 각각 0.25 내지 7 중량% 및 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 2.5 내지 3.5 중량% 및 0.8 내지 1.2 중량%로 담지된다.

[0019] 또한, 본 발명은 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매의 제조방법을 제공하며, 제조방법은 하기와 같다.

[0020] (1)타이타늄 화합물 및 세륨 화합물을 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합하여 타이타니아-세리아 담체를 제조하는 단계;

[0021] (2)상기 타이타니아-세리아 담체를 산 수용액에 침지시킨 후 팔라듐 전구체 및 구리 전구체를 투입하는 단계;

[0022] (3)상기 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체에 알칼리 수용액을 첨가하여 pH 9 이상으로 제어한 후 가열하는 단계;

[0023] (4)상기 pH 9 이상으로 제어된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 세척, 건조 및 소성하는 단계; 및

[0024] (5)상기 소성된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 환원시키는 단계를 거쳐 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 제조한다.

[0025] 상기 (1)단계에서는 타이타니아-세리아 담체를 제조하는 단계로, 타이타늄 화합물 및 세륨 화합물을 0.99:0.01 내지 0.66:0.34의 몰비로 혼합하여 제조하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.95:0.05 내지 0.84:0.16이다. 상기 타이타늄 및 세륨의 몰비가 상기 0.99:0.01 내지 0.66:0.34를 벗어나게 되면, 수중 질산성 질소를 저감하는 촉매의 활성이 저하되게 된다. 상기 타이타늄 화합물 및 세륨 화합물의 혼합물을 교반한 후, 세척, 건조 및 소성 처리하여 유기물을 제거함으로써 타이타니아-세리아 담체를 제조할 수 있으며, 상기 담체를 사용하면 수중 질산성 질소 저감 효율을 높일 수 있다. 상기 소성 처리는 300 내지 800℃의 온도로 열을 가해주는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 400 내지 600℃이다. 상기 소성 온도가 300 내지 800℃의 범위를 벗어나게 되면, 타이나티아-세리아 담체의 상이 변하게 되어 본 발명의 촉매 활성이 저하된다. 또한, 소성 처리 시간은 2 내지 12시간이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 4 내지 8시간이다.

[0026] 상기 (2)단계에서는 상기 (1)단계에서 제조한 타이타니아-세리아 담체를 산 수용액에 침지시킨 후, 팔라듐 전구체 및 구리 전구체를 투입하는 단계로, 상기 산 수용액은 특별히 한정하지 않으나, 바람직하게는 염산 수용액을 사용하며, 상기 염산 수용액의 농도는 0.005 내지 0.05M인 것이 바람직하다. 또한, 상기 팔라듐 전구체 및 구리 전구체는 본 발명에서 활성 금속으로 사용되며, 팔라듐 또는 구리를 제공할 수 있는 염이라면 특별히 한정하지 않고 모두 사용할 수 있으며, 바람직하게는 염화팔라듐 및 염화구리를 사용한다.

[0027] 상기 (3)단계에서는 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체에 알칼리 수용액을 첨가하여 pH 9 이상의 알칼리 상태로 전환시키며, 이 때 사용하는 알칼리 수용액은 탄산나트륨, 우레아 및 수산화나트륨이며, 바람직하게는 탄산나트륨을 사용한다. 또한, 상기 (3)단계의 알칼리 상태는 pH 9 내지 pH 12가 바람직하다. 알칼리 상태로 전환된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체는 60 내지 100℃의 온도로 1 내지 48 시간 동안 교반하며, 70 내지 90℃의 온도로 3 내지 24시간 동안 교반하는 것이 바람직하다.

[0028] 상기 (4)단계에서는 증류수를 사용하여 반응 후 남아있는 팔라듐 전구체 및 구리 전구체를 세척하며, 세척 후 80 내지 120℃의 온도로 10 내지 48시간 동안 건조시키며, 바람직하게는 12 내지 24시간 동안 건조시킨다. 건조 후, 소성 단계를 거치며, 상기 소성은 300 내지 800℃의 온도, 바람직하게는 400 내지 600℃의 온도로 2 내지 12시간 동안 하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 4 내지 8시간이다.

[0029] 상기 (5)단계에서는 세척, 건조 및 소성한 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 H_2 기체를 이용하여 환원시키며, 이 때 환원 온도는 180 내지 220℃이며, 1 내지 3시간 동안 환원 시킨다. 또한, 상기 환원은 H_2 기체와 함께 N_2 또는 Ar 등의 불활성 기체를 함께 주입하여 환원시킬 수 있다. 상기 환원 단계를

거쳐 최종적으로 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매가 제조된다.

[0030] 상기 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매는 타이타니아-세리아 담체 총 중량에 대하여 각각 팔라듐 0.25 내지 7 중량% 및 구리 0.1 내지 5 중량%가 담지되어 있으며, 바람직하게는 2.5 내지 3.5 중량% 및 0.8 내지 1.2 중량%이다.

[0031] 이하, 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

[0032] **<타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매 제조>**

[0033] **실시예 1.**

[0034] 타이타늄 설페이트 및 세륨 설페이트를 0.95:0.05의 몰비로 혼합한 뒤, 3차 증류수에 첨가하여 혼합액의 총 부피를 500mL로 제조하였다. 상기 혼합물을 상온에서 24시간 동안 교반한 뒤, 3차 증류수를 이용하여 세척한 후, 90℃에서 24 시간 동안 건조하였다. 그 후, 600℃에서 3시간 동안 소성시켜 타이타니아-세리아 담체를 제조하였다.

[0035] 상기 제조된 타이타니아-세리아 담체 10g을 0.01M 농도의 염산 수용액 500mL에 침지시킨 후, 타이타니아-세리아 담체 총 중량에 대하여 활성 금속인 염화팔라듐 및 염화구리를 3 중량% 및 1 중량%로 담지하기 위하여 0.4999g 및 0.2115g을 투입하였다. 그 후 1M 탄산나트륨을 주입하여 pH를 10으로 맞춘 후 75℃의 온도로 3시간 동안 교반하였다. 교반을 마친 후 6L의 3차 증류수로 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 세척하였으며, 90℃의 온도로 24시간 동안 건조시킨 후, 300℃의 온도로 6시간 동안 소성시켰다. 상기 소성된 팔라듐 전구체 및 구리 전구체가 투입된 타이타니아-세리아 담체를 200℃의 온도에서 10%의 H_2/N_2 기체를 이용하여 2시간 동안 환원시켜 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 제조하였다.

[0036] **실시예 2.**

[0037] 타이타늄 설페이트 및 세륨 설페이트를 0.84:0.16의 몰비로 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 제조하였다.

[0038] **실험예 1. 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매의 수중 질산성 질소 저감 반응 측정**

[0039] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 회분식 반응기에 충전하여 수중 질산성 질소 저감 반응을 측정하였다.

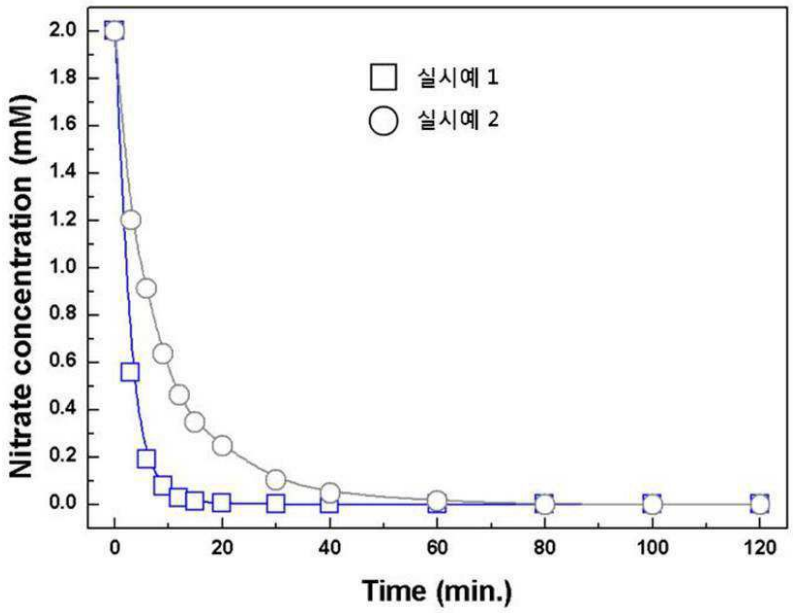
[0040] 2mM의 질산성 질소가 포함된 3차 증류수 혼합물 300mL에 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 타이타니아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매를 각각 0.15g씩 첨가하였다. 환원제인 수소 기체는 90mL/분의 유량으로 주입하였으며, 반응 시간은 2시간이었다. 또한, 상기 반응 조건은 25℃, 상압이었다.

[0041] 상기 실험 결과에서 실시예 1의 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매는 약 10분에 걸쳐 2mM의 수중 질산성 질소를 제거하였으며, 실시예 2의 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매는 15분 동안 수중 질산성 질소를 1.7mM을 제거하였으며, 약 40분에 걸쳐 2mM의 수중 질산성 질소를 모두 제거한 것을 확인하였다(도 1).

[0042] 따라서, 본 발명의 타이타니아-세리아 담체에 담지된 수중 질산성 질소 저감용 팔라듐-구리 촉매는 빠른 시간 안에 수중 질산성 질소를 제거할 수 있으며, 세륨이 적게 첨가된 타이타니아-세리아 담체를 사용하였을 때, 수중 질산성 질소를 보다 빠르게 제거할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

도면

도면1


Nitrate concentration (mM)
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
20
40
60
80
100
120
Time (min.)
실시예 1
실시예 2