



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0064236
(43) 공개일자 2022년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01) B01J 23/42 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) B01J 37/30 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)
B01D 53/945 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0150522

(22) 출원일자 2020년11월11일

심사청구일자 2020년11월11일

(71) 출원인

전남대학교산학협력단

광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

조성준

광주광역시 북구 설죽로 595, 101동 1702호(일곡동, 롯데아파트)

박순희

광주광역시 광산구 산월로 81 부영그린타운 1105동 901호

이관영

서울특별시 성북구 안암로 145 고려대학교 공과대학 화공생명공학과

(74) 대리인

특허법인아이엠

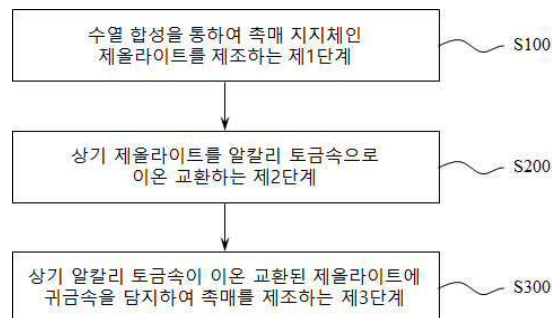
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법 및 그 방법으로 제조된 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매

(57) 요약

본 발명은 제올라이트 촉매 기술에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 고온의 수열 처리 후에도 포화탄화수소 제거 활성을 유지할 수 있도록 반응 활성과 수열 안정성을 향상시킨 포화탄화수소 제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매의 제조 방법 및 그 방법으로 제조된 귀금속 담지 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/02 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 29/74 (2013.01)
B01J 37/10 (2013.01)
B01J 37/30 (2013.01)
F01N 3/101 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

명세서

청구범위

청구항 1

촉매지지체로서 알칼리 금속이온(A)이 함유된 제올라이트(A-Z)를 수열 합성하는 제1단계;

상기 제올라이트(A-Z)에 포함된 알칼리금속이온(A)을 알칼리 토금속이온(M)으로 이온교환하여 M-Z 촉매지지체를 준비하는 제2단계; 및

상기 M-Z 촉매지지체에 귀금속 이온을 담지하는 제3단계;를 포함하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제올라이트는 AFX 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제2단계는 상기 합성된 제올라이트(A-Z)에 포함된 알칼리금속이온(A)을 제거하는 단계; 및 상기 알칼리금속이온(A)이 제거된 제올라이트(Z)에 알칼리토금속염 용액을 처리하여 이온 교환하는 단계;를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 알칼리토금속염 용액은 Ca염 용액인 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 귀금속 이온은 Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Ti, Re, Cr, Ag, Au로 구성된 그룹에서 선택되는 1개 이상의 이온인 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 귀금속 이온이 2개 담지되는 경우, 상기 제3단계는 상기 M-Z 촉매지지체에 제1귀금속이온이 포함된 제1전구체용액을 함침시켜 건조한 후, 소성하여 수소 처리하는 제1귀금속담지단계; 및 상기 제1귀금속이 담지된 M-Z촉매지지체에 제2귀금속이온이 포함된 제2전구체용액을 함침시켜 건조한 후 수소처리하는 제2귀금속담지단계;를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 담지되는 귀금속이온은 Pt 및 Pd인 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되며, 귀금속이온과 알칼리토금속 이온이 포함된 AFX 구조를 갖는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

촉매 1g 당 상기 귀금속이온이 0.5 내지 5 중량% 포함된 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

700℃ 내지 900℃에서 수열처리 후의 표면적 감소율이 수열처리 전과 비교하여 10%미만인 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 알칼리토금속은 Ca이고, 상기 귀금속이온은 Pt 및 Pd인 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 Pt 및 Pd는 각각 0.2 ~ 3.0 중량t% 포함되는 것을 특징으로 하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제올라이트 촉매 기술에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 수열 안정성을 향상시켜 고온의 수열 처리 후에도 포화탄화수소를 제거할 수 있는 반응활성이 유지되는 포화탄화수소 제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매의 제조 방법 및 그 방법으로 제조된 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 자동차 산업에서는 점차 엄격해지는 환경 규제에 대응하기 위해, 기존 내연기관 시스템을 활용하여 연비를 향상시키는 한편, 배출가스 저감을 동시에 실현할 수 있는 하이브리드 자동차(HEV; Hybrid Electric Vehicle)가 급부상하고 있다. 하이브리드 자동차는 엔진과 전기 모터 등 두 종류 이상의 동력원으로 구성된 시스템으로,

1997년 일본의 Toyota가 개발하여 판매된 이후 세계 유수 자동차 업체에서 활발히 양산되고 있다. 하이브리드차는 주행 형태별로 모터 주행과 엔진주행을 적절히 조합하여 주행하므로, 연료 효율은 크게 향상되고 배출가스 발생량은 감소되는 장점이 있다. 그러나 하이브리드 자동차가 배출가스 발생량을 크게 감소시킨 친환경 자동차 이긴 하지만, 점진적으로 강화될 배출허용기준을 만족시키기 위해서는 지속적인 배출가스 저감 연구가 필요하다. 가솔린 하이브리드 자동차는 오염 물질인 CO, NOx, HC 대부분을 적절한 공연비에서 삼원촉매(TWC; Three Way Catalyst)를 이용하여 효과적으로 제거 가능하지만, 메탄이나 에탄과 같은 일부 포화탄화수소(saturated hydrocarbon)는 제거가 용이하지 않아 이를 제거하기 위한 추가 연구가 필요하다.

[0003] 기존 양산 촉매인 Al_2O_3 기반 촉매는 고온 수열 조건에서 활성 저하가 급격히 진행되므로, 이를 대체할 제올라이트 기반 촉매 개발이 필요하다. 그러나 최근 제올라이트를 대상으로 진행되는 연구는 일부 제올라이트에 한정되어 있으며, 특히 수열 내구성에 대한 연구는 매우 미흡한 상태이다.

[0004] 제올라이트는 결정질 골격에 및/또는 표면에 침착된 다른 원소를 추가로 함유할 수 있는 결정질의 수화된 알루미늄실리케이트이다. "제올라이트"란 용어는 알루미늄실리케이트뿐만 아니라, 알루미늄이 다른 3가 원소로 교체된 물질 및 규소가 다른 4가 원소로 교체된 물질을 포함한다. 일반적으로, 제올라이트는 T04 사면체 구조로, 산소 원자를 공유하는 3차원 그물망 구조를 형성하고, 여기서 T는 규소와 같은 4가 원소 및 알루미늄과 같은 3가 원소를 나타낸다.

[0005] 특히 작은 세공 제올라이트(small-pore zeolite)는 작은 세공을 가지고 있어 다양한 가스 혼합물에서 CO_2 , H_2 , N_2 등을 분리하는 공정이나 에탄/에텐 분리 공정 등에 폭넓게 응용되고 있으며, 저급 올레핀(light olefin)의 선택성이 높아 MTO (Methanol-to-olefin) 반응에 활용될 경우 방향족 화합물 생성이 억제되어 탄소 침적으로 인한 활성저하에 우수한 내구성을 보인다는 장점이 있다. 또한 실리카 함량을 높여 합성한 작은 세공 제올라이트는 Cu를 이온교환하여 SCR 촉매로 사용할 경우 750 °C 이상의 수열 처리에도 우수한 안정성을 보여 NOx 저감용 촉매로도 큰 관심을 끌고 있다.

[0006] 그러나 비교적 수열 안정성이 우수한 작은 세공 제올라이트도 포화탄화수소 제거를 위해 Pd을 담지한 촉매의 경우 750 °C 수열 처리에도 활성 저하가 심각했으며, 특히 활성점 확보를 위해 알루미늄 함량을 높인 경우 그 정도가 더욱 심해지므로, 수열 안정성을 향상시킬 수 있는 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조 방법이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 번호 제 10-1539784 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명의 목적은 수열 안정성을 향상시켜 고온의 수열 처리 후에도 포화탄화수소 제거 활성을 유지할 수 있는 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조 방법 및 그 방법으로 제조된 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 상세한 설명의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 목적 역시 당연히 포함될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상술된 본 발명의 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 촉매지지체로서 알칼리 금속이온(A)이 함유된 제올라이트(A-Z)를 수열 합성하는 제1단계; 상기 제올라이트(A-Z)에 포함된 알칼리금속이온(A)을 알칼리 토금속이온(M)으로 이온교환하여 M-Z 촉매지지체를 준비하는 제2단계; 및 상기 M-Z 촉매지지체에 귀금속 이온을 담지하는 제3단계;를 포함하는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매 제조방법을 제공한다.

[0011] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제올라이트는 AFX 구조를 갖는다.

- [0012] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 제2단계는 상기 합성된 제올라이트(A-Z)에 포함된 알칼리금속이온(A)을 제거하는 단계; 및 상기 알칼리금속이온(A)이 제거된 제올라이트(Z)에 알칼리토금속염 용액을 처리하여 이온 교환하는 단계;를 포함하여 수행된다.
- [0013] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 알칼리토금속염 용액은 Ca염 용액이다.
- [0014] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 귀금속 이온은 Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Ti, Re, Cr, Ag, Au로 구성된 그룹에서 선택되는 1개 이상의 이온이다.
- [0015] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 귀금속 이온이 2개 담지되는 경우, 상기 제3단계는 상기 M-Z 촉매지지체에 제1귀금속이온이 포함된 제1전구체용액을 함침시켜 건조한 후, 소성하여 수소 처리하는 제1귀금속담지단계; 및 상기 제1귀금속이 담지된 M-Z촉매지지체에 제2귀금속이온이 포함된 제2전구체용액을 함침시켜 건조한 후 수소처리하는 제2귀금속담지단계;를 포함하여 수행된다.
- [0016] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 담지되는 귀금속이온은 Pt 및 Pd이다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상술된 어느 하나의 제조방법으로 제조되며, 귀금속이온과 알칼리토금속 이온이 포함된 AFX 구조를 갖는 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매를 제공한다.
- [0018] 바람직한 실시예에 있어서, 촉매 1g 당 상기 귀금속이온이 0.5 내지 5 중량% 포함된다.
- [0019] 바람직한 실시예에 있어서, 700℃ 내지 900℃에서 수열처리 후의 표면적 감소율이 수열처리 전과 비교하여 10% 미만이다.
- [0020] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 알칼리토금속은 Ca이고, 상기 귀금속이온은 Pt 및 Pd이다.
- [0021] 바람직한 실시예에 있어서, 상기 Pt 및 Pd는 각각 0.2 ~ 3.0 중량t% 포함된다.

발명의 효과

- [0022] 상술된 본 발명에 의하면, 제올라이트 지지체를 일정 형상으로 준비한 후 알칼리 토금속으로 이온 교환하고, 귀금속을 담지 하는 등의 제조 조건을 적절히 조절함으로써 수열 안정성을 향상시킨 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매를 제조하기 때문에 고온의 수열 처리에도 포화탄화수소 제거 반응의 활성 저하가 매우 느리게 진행되어 포화탄화수소 제거 활성을 유지할 수 있는 귀금속 담지 포화탄화수소제거용 제올라이트 촉매를 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 이러한 기술적 효과들은 이상에서 언급한 범위만으로 제한되지 않으며, 명시적으로 언급되지 않았더라도 후술되는 발명의 실시를 위한 구체적 내용의 기재로부터 통상의 지식을 가진 자가 인식할 수 있는 발명의 효과 역시 당연히 포함된다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 귀금속이 담지된 제올라이트 촉매를 제조하는 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 AFX 제올라이트의 XRD 패턴이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 AFX 제올라이트의 질소 흡착등온선이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 제올라이트의 SEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매의 수열 처리 온도에 따른 XRD 패턴이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매의 수열 처리 온도에 따른 질소 흡착등온선이다.
- 도 7는 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 제조된 촉매에서 조사한 메탄과 에탄 산화 반응 활성을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 제조된 촉매를 750 ℃에서 12시간 수열 처리한 후 조사한 메탄과 에탄 산화 반응의 활성을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 제조된 촉매를 온도를 달리하여 수열 처리한 후 조사한 450 ℃에서의

메탄 전환율을 비교한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 제조된 촉매를 온도를 달리하여 수열 처리한 후 전체 온도 범위에서 조사한 메탄 산화 반응의 전환율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 발명의 설명에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성 요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안된다. 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성 요소는 제2 구성 요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성 요소도 제1 구성 요소로 명명될 수 있다.
- [0027] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 본 발명에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0028] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다. 특히, 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등이 사용되는 경우 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되는 것으로 해석될 수 있다. 또한, 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0029] 시간 관계에 대한 설명일 경우, 예를 들어, '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간 적 선후관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함한다.
- [0030] 이하, 첨부한 도면 및 바람직한 실시예들을 참조하여 본 발명의 기술적 구성을 상세하게 설명한다.
- [0031] 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 동일한 참조번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0032] 본 발명의 기술적 특징은 알칼리금속이온이 포함된 제올라이트 지지체를 일정 형상으로 준비한 후 알칼리 토금속으로 이온 교환하고, 귀금속을 담지 하는 등의 제조 조건을 적절히 조절함으로써 수열 안정성을 향상시킨 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매를 제조하는 제조방법 및 그 방법으로 제조된 귀금속 담지 제올라이트 촉매에 있다.
- [0033] 즉, 종래 알려진 Pd과 같은 귀금속을 담지한 제올라이트 촉매의 경우 750 ℃ 로 수열 처리하면 활성 저하가 심각했으며, 특히 활성점 확보를 위해 알루미늄 함량을 높인 경우 그 정도가 더욱 심해지는 경향성을 보였기 때문이다.
- [0034] 따라서, 본 발명의 포화탄화수소제거용 제올라이트 촉매 제조방법은 도 1에 도시된 바와 같이 촉매지지체로서 알칼리 금속이온(A)이 함유된 제올라이트(A-Z)를 수열 합성하는 제1단계; 상기 제올라이트(A-Z)에 포함된 알칼리금속이온(A)을 알칼리 토금속이온(M)으로 이온교환하여 M-Z 촉매지지체를 준비하는 제2단계; 및 상기 M-Z 촉매지지체에 귀금속 이온을 담지하는 제3단계;를 포함한다.
- [0035] 제1단계는 제올라이트(A-Z)를 수열 합성하는 것으로 실리카와 알루미나 원료, 구조유도물질, 착물화물질, 물을 혼합한 합성 모액을 가열된 오븐에 넣고 수열 반응시켜 수행할 수 있다. 특히 불순물이 섞이지 않은 순수한 형태의 제올라이트를 합성 시간을 단축하여 수득하기 위하여 seed를 첨가할 수도 있다.
- [0036] 실리카와 알루미나 원료는 USY, FAU 또는 BEA type의 합성 또는 천연 제올라이트이거나, 카올린(kaolin) 또는

플라이애시(fly ash) 등 고형물일 수 있으며, 액체 상태의 테트라오르쏘 실리케이트, 소듐 실리케이트, 콜로 이달 실리카 또는 폼드 실리카에 알루미늄 알콕사이드, 소듐 알루미늄네이트 또는 알루미늄 산화물을 혼합하여 사용도 가능하다.

- [0037] 구조유도물질은 목적하는 제올라이트의 종류에 따라 4차 암모늄 이온을 포함한 유기 화합물을 주로 사용할 수 있으나, 경우에 따라 다른 종류의 유기 화합물이나 무기 염기 사용도 가능하고, 착물화 물질은 수산화나트륨을 포함한 수산화 화합물이나 할로젠 화합물일 수 있다.
- [0038] 보다 구체적으로 합성 모액을 고압솥에 넣어 가열된 오븐에서 수열 반응시킨 후 생성된 고형물을 여과, 세척 및 건조 후 550 °C 공기 분위기에서 소성하여 촉매 지지체로서 제올라이트(A-Z)를 제조하는데, 제올라이트(A-Z)의 구조는 합성 조건에 따라 AEI, CHA, ERI, LTA, MFI, BEA, FAU, MEL, MOR 일 수도 있지만, 일 구현예로서 알칼리금속 이온이 포함된 AFX 구조일 수 있다.
- [0039] 제2단계는 M-Z 촉매지지체를 준비하는 단계로서 합성된 제올라이트(A-Z)에 포함된 알칼리금속이온(A)을 제거하는 단계; 및 알칼리금속이온(A)이 제거된 제올라이트(Z)에 알칼리토금속염 용액을 처리하여 이온 교환하는 단계;를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0040] 일 구현예로서 제2단계는 후술하는 실시예와 같이 수열 합성으로 제조된 제올라이트(A-Z)를 1.0 몰의 질산암모늄 용액으로 80 °C에서 2시간 이온 교환하는 과정을 3회 반복하여 합성에 사용된 알칼리 금속 이온을 완전히 제거한 NH₄-form 제올라이트 제조할 수 있다.
- [0041] 그 후 NH₄-form 제올라이트는 알칼리 토금속을 포함하는 1.0 몰농도의 질산염이나 황산염, 탄산염 등의 용액으로 80 °C에서 2시간 이온 교환하는 과정을 3회 반복한 후 세척과 건조, 소성하여 알칼리 토금속이 이온 교환된 M-form 제올라이트인 즉 M-Z 촉매지지체를 제조할 수 있다. 이 때 반복적인 이온 교환을 통하여 알칼리 토금속의 이온 교환율을 높일 수 있다. 후술하는 실시예와 같이 알칼리토금속염 용액이 Ca염 용액이면 Ca-AFX 제올라이트를 제조할 수 있다.
- [0042] 제 3 단계는 M-Z 촉매지지체에 귀금속 이온을 담지하는 단계로서 귀금속은 1종류를 단독으로 사용할 수도 있으나, 2종류 이상을 사용하여 활성이나 수열 안정성을 향상시킬 수도 있다. 담지되는 귀금속 이온은 Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os, Ti, Re, Cr, Ag, Au로 구성된 그룹에서 선택되는 1개 이상의 이온일 수 있다.
- [0043] 귀금속 이온이 2개 담지되는 경우, 제3단계는 M-Z 촉매지지체에 제1귀금속이온이 포함된 제1전구체용액을 함침시켜 건조한 후, 소성하여 수소 처리하는 제1귀금속담지단계; 및 제1귀금속이 담지된 M-Z촉매지지체에 제2귀금속이온이 포함된 제2전구체용액을 함침시켜 건조한 후 수소처리하는 제2귀금속담지단계;를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0044] 보다 구체적으로 살펴보면, M-Z 촉매지지체에 제1 귀금속(M1)의 전구체 용액을 함침시켜 100 °C에서 건조한 후, 550 °C 공기 분위기의 소성과 400 °C 수소 처리를 통하여 M1/M-Z 촉매 제조할 수 있다. 그 후 제2 귀금속(M2)을 담지하고자 할 경우, M1/M-Z 촉매에 제2 귀금속의 전구체 용액을 함침시켜 100 °C에서 건조한 후, 400 °C에서 바로 수소 처리하여 M2/M1/M-Z 촉매를 제조할 수 있다.
- [0045] 여기서, M1과 M2 함량은 촉매 1 g 대비 각각 0.2 ~ 3.0 wt% 범위에서 효과적이며, 담지되는 총 귀금속 함량은 0.5 ~ 5.0 wt%였는데, 촉매에 담지되는 귀금속의 함량은 실험적으로 결정된 것으로, 한정된 범위 미만이면 반응 활성이 너무 낮아 촉매 효과가 적었으며, 귀금속 함량이 너무 높아도 분산도가 나빠져 효율성이 떨어지는 한편, 귀금속 가격을 고려하였을 때 경제적이지 않다.
- [0046] 후술하는 실시예와 같이 담지되는 귀금속이온이 Pt 및 Pd인 경우, Pt 전구체는 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂을, Pd 전구체는 Pd(NO₃)₂·2H₂O를 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 다음으로, 본 발명의 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매는 상술된 방법으로 제조되어, 귀금속이온과 알칼리토금속 이온이 포함된 AFX 구조를 가질 수 있다.
- [0048] 또한, 촉매 1g 당 귀금속이온이 0.5 내지 5 중량% 포함될 수 있는데, 특히 알칼리토금속은 Ca이고, 귀금속이온은 Pt 및 Pd인 경우 Pt 및 Pd는 각각 0.2 ~ 3.0 중량% 포함될 수 있으며, 최종적으로 얻어진 촉매는 700°C 내지 900°C에서 수열처리 후에도 그 표면적 감소율이 수열처리 전과 비교하여 10%미만이었다.
- [0049] 실시예

- [0050] 도 1에 도시된 바와 같이 포화탄화수소제거용 귀금속 담지 제올라이트 촉매를 제조하였다.
- [0051] 1. 제1단계 수행
- [0052] NaOH 1.7g 과 구조유도물질인 1,1'-(pentane-1,5-diyl)bis(1-methyl-pyrrolidin-1-ium) hydroxide 7.8 g을 물 22 g에 용해시킨 구조유도물질 용액을 실리카와 알루미나 원료인 USY 제올라이트(Si/Al = 15) 10 g에 함침시킨 후 균일한 혼합을 위하여 40 °C에서 1시간 동안 초음파 처리하였다. 추가로 상온에서 12시간 동안 에이징한 후, 170 °C에서 60 rpm으로 회전시키며 4일간 수열 반응시켰다. 생성물은 여과, 세척 및 건조 후 550 °C 공기 분위기에서 소성하여 Na-form AFX 제올라이트를 제조하였다.
- [0053] 2. 제2단계 수행
- [0054] 상기 Na-form AFX 제올라이트는 Na^+ 이온을 완전히 제거하기 위하여 1 몰농도의 질산암모늄 용액으로 80 °C에서 2시간씩 3회 반복하여 NH_4^+ 이온으로 교환된 $\text{NH}_4\text{-AFX}$ 를 제조하였다. 상기 $\text{NH}_4\text{-AFX}$ 는 1.0 몰농도의 질산칼슘 용액으로 80 °C에서 2시간 이온 교환하는 과정을 3회 반복하여 Ca이 최대한 이온 교환된 Ca-AFX를 제조하였다. 이때 Ca 함량은 2.9 wt%였으며, Ca/Al 몰비는 0.27이었다.
- [0055] 3. 제3단계 수행
- [0056] Ca-AFX 제올라이트에 귀금속을 담지하기 위하여 먼저 Pt 전구체인 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 를 물에 용해시킨 용액을 Ca-AFX 제올라이트에 함침시켜 100 °C에서 건조한 후, 550 °C 공기 분위기의 소성과 400 °C 수소 처리를 통하여 Pt/Ca-AFX를 제조하였다. 이 후 Pd 전구체로 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 물에 용해시킨 용액을 Pt/Ca-AFX에 함침시켜 100 °C에서 건조한 후, 400 °C에서 바로 수소 처리하여 최종적으로 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매를 제조하였다. 이 때 Pt와 Pd 함량은 촉매 1 g 대비 각각 0.5와 2.0 wt%였다.
- [0057] 비교예
- [0058] 실시예에서 제1단계를 수행하여 얻어진 $\text{NH}_4\text{-AFX}$ 에 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 함침시켜 100 °C에서 건조한 후, 550 °C의 공기 분위기 소성과 400 °C의 수소 처리를 순차적으로 수행한 Pd/H-AFX 촉매를 제조하였다.
- [0059] 실험예 1
- [0060] 실시예에서 제조된 Ca-AFX 촉매를 대상으로 XRD 패턴을 관찰하고 그 결과를 도 2에 나타내었다.
- [0061] 도 2에 도시된 바와 같이 수열 합성으로 불순물이 섞이지 않은 AFX 제올라이트가 생성되었으며, 소성과 Ca 이온 교환 과정에서 AFX 구조가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0062] 실험예 2
- [0063] 실시예에서 제조된 Ca-AFX 촉매를 대상으로 질소 흡착등온선을 측정하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0064] 도 3에 도시된 바와 같이, 제조된 Ca-AFX 촉매는 미세세공이 잘 발달되어 표면적이 $598 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 매우 넓고, 세공 부피 또한 $0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로 컸으며, Ca 이온 교환으로 미세세공에 큰 변화는 없음을 확인할 수 있었다.
- [0065] 실험예 3
- [0066] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매를 대상으로 관찰한 SEM 사진을 도 4에 나타내었다.
- [0067] 도 4에 도시된 바와 같이 0.3 ~ 0.4 μm 의 작고 균일한 타원형 입자가 생성되었으며, 원소 분석(EDX)을 통해 계산한 Si/Al 몰비는 5.0이었다.
- [0068] 실험예 4
- [0069] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매를 대상으로 온도별로 수열 처리를 수행한 후 수열 처리 온도에 따른 XRD 패턴을 보고 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0070] 도 5에 도시된 바와 같이, 수열 처리 온도가 높아짐에 따라 AFX 제올라이트의 회절 피크 세기가 소폭 감소하기는 하지만, 850 °C 수열 처리 후에도 AFX의 특성 회절 피크가 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0071] 실험예 5

[0072] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매를 대상으로 온도별로 수열 처리를 수행한 후 수열 처리 온도에 따른 질소 흡착등온선을 보고, 그 결과를 표 1 및 도 6에 나타내었다.

표 1

[0073]

구분	수열 처리 온도 (°C)	표면적 (m^2/g)	세공 부피 (cm^3/g)
fresh	-	501	0.36
HTA750	750	526	0.35
HTA800	800	501	0.35
HTA850	850	477	0.32

[0074] 표 1 및 도 6에 나타난 바와 같이, 수열 처리 온도가 높아지면 표면적이 조금씩 감소하는 경향을 보이기는 하지만, 850 °C 수열 처리 후에도 미세세공이 잘 유지되고 있음을 알 수 있었다. 특히, Pd/Pt/Ca-AFX 촉매의 수열 처리 온도에 따른 표면적과 세공 부피가 나타난 표 1에 나타난 바와 같이 850 °C 수열 처리 후 표면적 감소폭이 수열 처리 전의 표면적 대비 5% 정도로 미미하였다.

[0075] 실험예 6

[0076] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매 및 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매를 대상으로 메탄과 에탄 산화 반응 활성을 조사하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0077] 도 7에 도시된 바와 같이, 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매는 히스테리시스 현상이 나타나 가열과 냉각 과정 사이에 활성 차이가 약간 있기는 하지만, 평균값은 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매와 비슷하였다.

[0078] 실험예 7

[0079] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매 및 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매를 대상으로 750 °C에서 12시간 수열 처리한 후 메탄과 에탄 산화 반응의 활성을 조사하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0080] 도 8에 도시된 바와 같이, 수열 처리 전 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매 및 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매의 활성이 비슷하였던 것(도 7 참조)에 비해 750 °C 수열 처리 후에는 활성에 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 특히, 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매는 수열 처리 전과 비교해 활성이 비슷하게 유지된 반면, 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매는 급격한 활성 저하를 보였다.

[0081] 실험예 8

[0082] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매 및 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매를 대상으로 온도를 달리하여 수열 처리한 후 조사한 450 °C에서의 메탄 전환율을 비교하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0083] 도 9에 도시된 바와 같이, 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매는 750 °C 수열 처리 후에도 메탄 전환율이 80% 이상으로 높게 유지되었으며, 수열 처리 온도가 높아지면 전환율이 서서히 감소하는 반면, 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매는 750 °C 수열 처리로 이미 활성이 20% 정도로 급격히 저하된 후 수열 처리 온도가 높아져도 크게 변하지 않았다.

[0084] 실험예 9

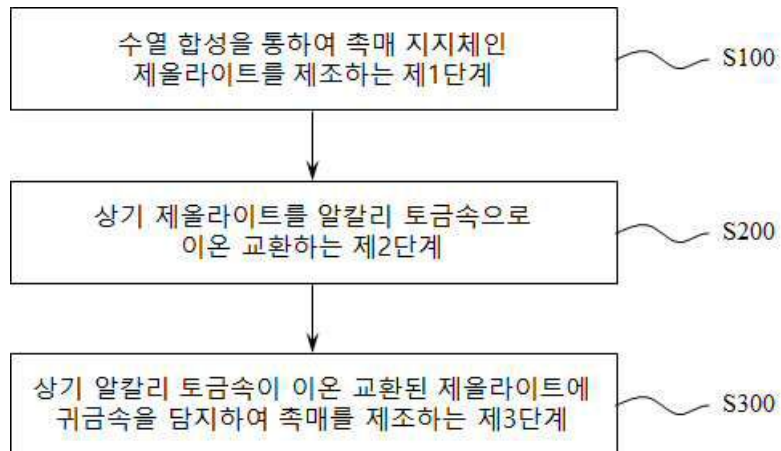
[0085] 실시예에서 제조된 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매 및 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매를 대상으로 온도를 달리하여 수열 처리한 후 전체 온도 범위에서 메탄 산화 반응의 전환율을 조사하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0086] 도 10에 도시된 바와 같이, 실시예의 Pd/Pt/Ca-AFX 촉매는 750 °C 수열 처리 후 활성 저하가 크지 않았고, 수열 처리 온도가 800 °C로 높아짐에 따라 점진적으로 활성이 감소한 반면, 비교예에서 제조된 Pd/H-AFX 촉매는 750 °C 수열 처리로 활성이 급격히 감소한 후 수열 처리 온도가 더 높아져도 변화가 없었다.

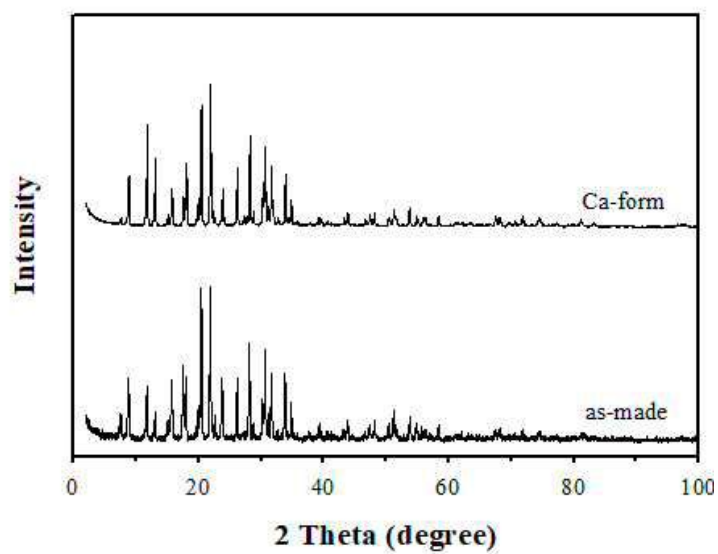
[0087] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니 하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

도면

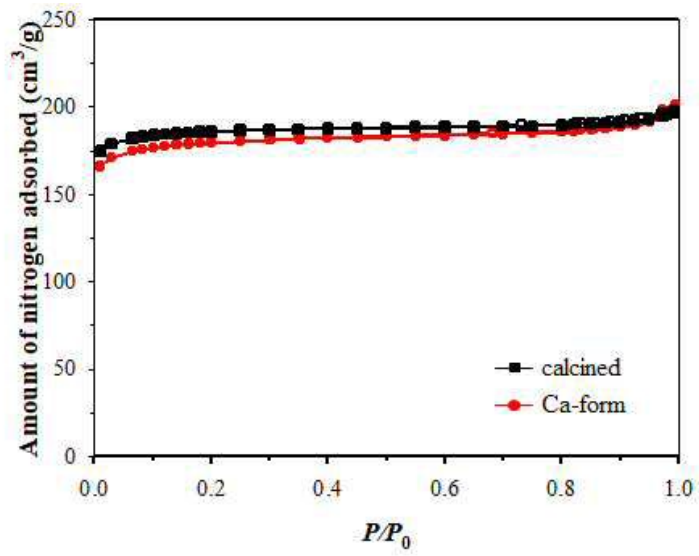
도면1



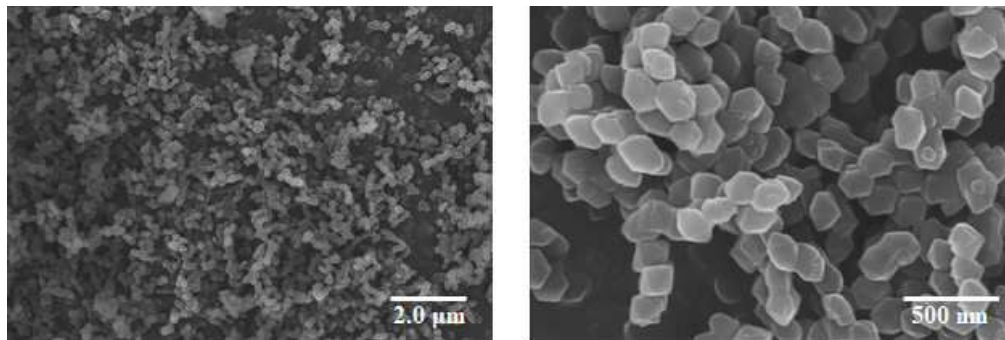
도면2



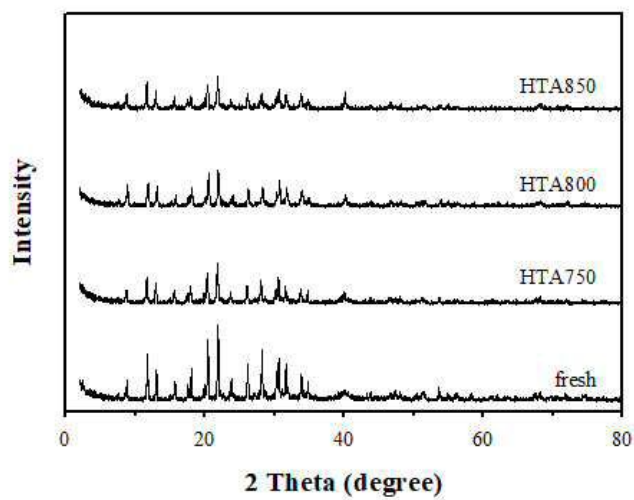
도면3



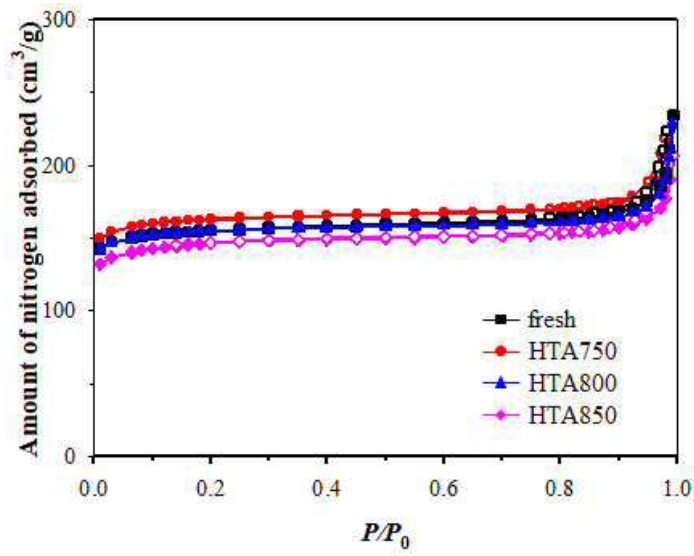
도면4



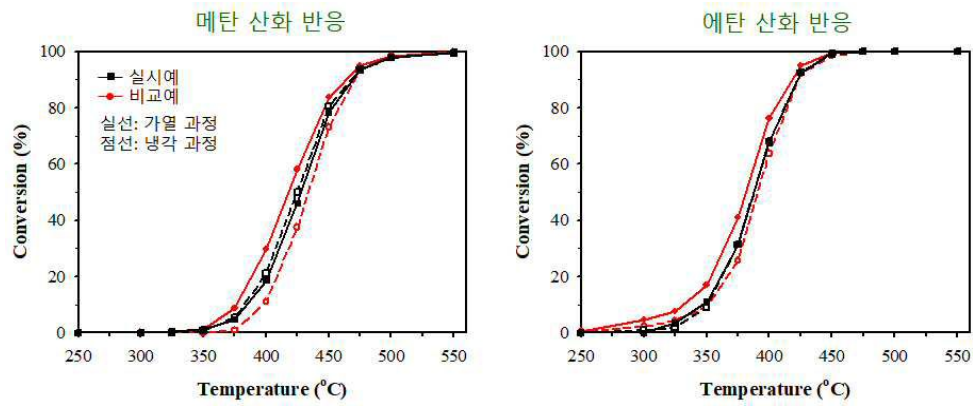
도면5



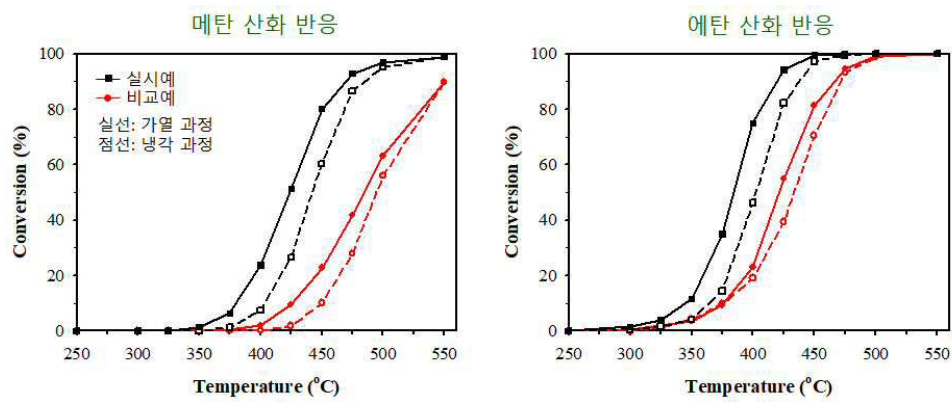
도면6



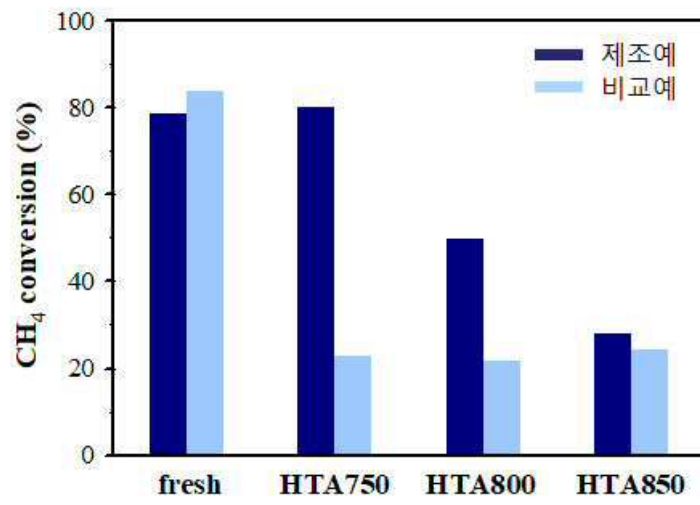
도면7



도면8



도면9



도면10

