



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0103897
(43) 공개일자 2025년07월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/04 (2006.01) B01J 31/16 (2006.01)

B01J 31/18 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/04 (2013.01)

B01J 31/1616 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0195022

(22) 출원일자 2023년12월28일

심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

주식회사 블루텍

충청남도 논산시 가야곡면 가야공단길 23-23

(72) 발명자

이규복

대전광역시 유성구 어은로 57, 123동 605호

시라누쉬 바달리안

대전광역시 유성구 대학로145번길 47, 204호 (궁동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김동진

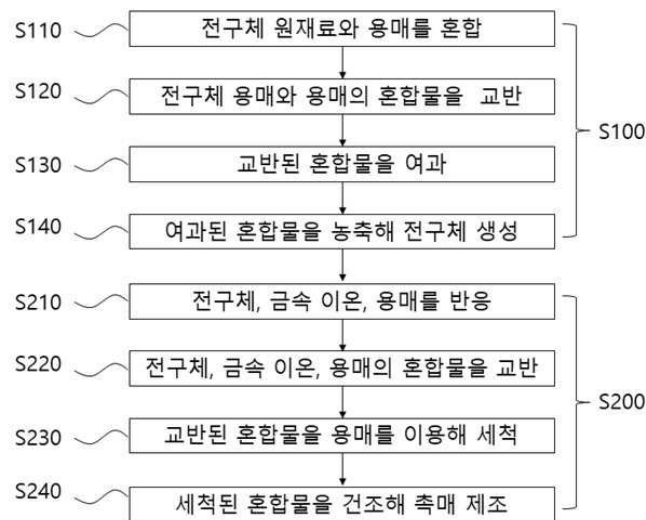
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 촉매 제조 방법 및 이를 이용해 제조된 촉매

(57) 요약

본 발명은 촉매 제조 방법 및 이를 이용해 제조된 촉매에 관한 것으로, 전구체 원재료와 용매를 합성해 전구체를 생성하는 전구체 생성단계(S100), 상기 전구체 생성단계(S100) 후, 상기 전구체를 이용해 촉매를 제조하는 촉매 제조단계(S200)를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/1691 (2013.01)
B01J 31/1815 (2013.01)
B01J 37/0081 (2013.01)
B01J 2531/842 (2013.01)

김태일

대전광역시 대덕구 오정로 78번길 102, 301호

(72) 발명자

아누쉬 프노얀

대전광역시 유성구 유성대로828번길 16, 302호 (장대동, 예인빌)

김동연

대전광역시 유성구 죽동로 39 죽동칸타빌아파트, 210동 1904호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425176275
과제번호	00223320
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	산학연CollaboR&D사업
연구과제명	고농도 질소산화물 제거용 전기화학 탈질 및 암모니아 전환 설비 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교산학협력단, (주)블루텍
연구기간	2023.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

전구체 원재료와 용매를 합성해 전구체를 생성하는 전구체 생성단계(S100);
상기 전구체 생성단계(S100) 후, 상기 전구체를 이용해 촉매를 제조하는 촉매 제조단계(S200);
를 포함하는, 촉매 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 전구체 생성단계(S100)는,
상기 전구체 원재료와 상기 용매를 혼합해 제1혼합물을 생성하는 혼합단계(S110);
상기 혼합단계(S110) 후, 제1혼합물을 교반하는 제1교반단계(S120);
상기 제1교반단계(S120) 후, 교반된 제1혼합물을 여과하는 여과단계(S130);
상기 여과단계(S130) 후, 여과된 반응 생성물을 농축하여 상기 전구체를 생성하는 농축단계(S140);
를 포함하는, 촉매 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
촉매 제조단계(S200)는,
상기 전구체와 금속이온을 반응시켜 제2혼합물을 생성하는 반응단계(S210);
상기 반응단계(S210) 후, 상기 제2혼합물을 교반하는 제2교반단계(S220);
상기 제2교반단계(S220) 후, 교반된 상기 제2혼합물을 세척하는 세척단계(S230);
상기 세척단계(S230) 후, 세척된 상기 제2혼합물을 건조시키는 건조단계(S240);
를 포함하는, 촉매 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 전구체 원재료는,
피리딘-2-카르발데히드(pyridine-2-carbaldehyde), 벤질아민(benzylamine), tert-옥틸아민(tert-octylamine), 아닐린(aniline), 2,6-디이소프로필아닐린(2,6-diisopropylaniline) 중 적어도 하나인, 촉매 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 용매는, 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 헵탄(heptane), 톨루엔(toluene), tert-부틸 메틸 에테르

(methyl tert-butyl ether, MTBE), 2-메틸테트라하이드로푸란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 디클로로메탄(dichloromethane) 중 적어도 하나인, 촉매 제조 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 제1교반단계(S120)는,

상기 제1혼합물을 소정의 크기를 가지는 분자체를 사용하여 교반하는, 촉매 제조 방법.

청구항 7

제1항의 촉매 제조 방법을 이용해 제조된 촉매에 관한 것으로, 금속이온 및 금속이온 고정체를 포함하는, 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속이온은,

Fe²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ni⁺, Cr²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ 중 적어도 하나를 포함하는, 촉매.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 금속이온 고정체는,

Sucrose, Fructose, Imminopyridine, MOF, nZVI 중 적어도 하나를 포함하는, 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매 제조 방법 및 이를 이용해 제조된 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 선행문헌 001 내지 선행문헌 004는 본 발명과 기술적 관련성이 존재하는 발명 또는 논문이며, 선행문헌 001은 조합된 NOx 흡수제 및 SCR 촉매에 관한 것이고, 선행문헌 002는 NO 산화, NH₃ 산화 및 NOx 선택적 접촉 환원을 위한 다기능 촉매에 관한 것이며, 선행문헌 003은 NOx 환원 촉매 및 EGR 회로를 포함하는 배기 시스템에 관한 것이고, 선행문헌 004는 NOx 및 미반응 암모니아를 동시에 감소시키는 대역코팅된 촉매에 관한 것이다.

[0004] 선행문헌 001 내지 선행문헌 004는 질소산화물(NOx)를 저감하는 촉매에 관한 것으로 본 발명과 연관성이 있으나, 2가 철 이온을 고정하는 촉매가 아니라는 점에서 본 발명과 차이가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 선행문헌 001 : KR 10-2020-0055744 A(공개일 2020.05.21)

(특허문헌 0002) 선행문헌 002 : KR 10-2022-0002576 A(공개일 2022.01.06)

(특허문헌 0003) 선행문헌 003 : KR 10-2014-0020251 A(공개일 2014.02.18)

(특허문헌 0004) 선행문헌 004 : KR 10-2007-0053778 A(공개일 2007.05.25)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 촉매 제조 방법 및 이를 이용해 제조된 촉매에 관한 것이다.
- [0008] 질소산화물(Nitric oxides, NO_x)은 황산화물(Sulfur dioxide)과 함께 공기중에 배출되어 최종적으로 미세먼지를 형성하는 대표적인 대기오염물질이며, 특히 질소산화물의 95% 이상이 일산화질소(NO)형태로 배출이 된다.
- [0009] 황산화물(Sulfur dioxide)의 경우 수계 내 용해도가 높아 기체-액체를 효과적으로 접촉 시키는 스크러빙(Scrubbing) 방식으로 제거가 가능한 반면, 일산화질소는 수계 내 용해도가 낮아 스크러빙 방식으로는 처리가 어렵기 때문에 아민 계열의 암모니아, 요소 등의 물질을 환원제로 활용하는 선택적환원촉매법(Selective catalytic oxidation, SCR) 방식으로 제거를 하지만 고가 귀금속 촉매의 피독 현상 및 고부가 환원제의 가격에 따른 운전 비용이 문제가 되고 있으며, 특히 탄소 저감을 위해 석탄과 천연가스 등의 일반연료와 암모니아를 동시에 연소하는 혼소 공정에서 발생하는 수천 ppm 수준의 고농도 질소산화물을 제거하는데는 적합하지 않다

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 전구체 원재료와 용매를 합성해 전구체를 생성하는 전구체 생성단계(S100); 상기 전구체 생성단계(S100) 후, 상기 전구체를 이용해 촉매를 제조하는 촉매 제조단계(S200);를 포함한다.
- [0012] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 촉매 제조단계(S200)는, 상기 전구체와 금속이온을 반응시켜 제2혼합물을 생성하는 반응단계(S210); 상기 반응단계(S210) 후, 상기 제2혼합물을 교반하는 제2교반단계(S220); 상기 제2교반단계(S220) 후, 교반된 상기 제2혼합물을 세척하는 세척단계(S230); 상기 세척단계(S230) 후, 세척된 상기 제2혼합물을 건조시키는 건조단계(S240);를 포함한다.
- [0013] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 상기 전구체 생성단계(S100)는, 상기 전구체 원재료와 상기 용매를 혼합해 제1혼합물을 생성하는 혼합단계(S110); 상기 혼합단계(S110) 후, 제1혼합물을 교반하는 제1교반단계(S120); 상기 제1교반단계(S120) 후, 교반된 제1혼합물을 여과하는 여과단계(S130); 상기 여과단계(S130) 후, 여과된 반응 생성물을 농축하여 상기 전구체를 생성하는 농축단계(S140);를 포함한다.
- [0014] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 상기 전구체 원재료는, 피리딘-2-카르발데히드(pyridine-2-carbaldehyde, 혹은 2-포밀피리딘 2-formylpyridine 이라고도 불림), 벤질아민(benzylamine), tert-옥틸아민(tert-octylamine), 아닐린(aniline), 2,6-디이소프로필아닐린(2,6-diisopropylaniline) 중 적어도 하나이다.
- [0015] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 상기 용매는, 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 헵탄(heptane), 톨루엔(toluene), tert-부틸 메틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE), 2-메틸테트라하이드로푸란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 디클로로메탄(dichloromethane) 중 적어도 하나이다.
- [0016] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 상기 제1교반단계(S120)는, 상기 제1혼합물을 소정의 크기를 가지는 분자체를 사용하여 교반한다.

발명의 효과

[0018] 상기한 바와 같은 본 발명의 다양한 실시예에 의한 촉매 제조 방법 및 이를 이용해 제조된 촉매에 의하면, 기존 NO_x제거 기술인 SCR에 비해서 저비용 설치 및 운전 가능한 효과가 있으며, 기존 SCR시스템을 대신하여 상압 조건에서 공간 효율성이 뛰어난 고효율 전기화학 기반 탈질기술 확보가 가능한 효과가 있고, 무탄소 연료인 암모니아를 활용한 연소시설에서 배출되는 고농도 질소산화물의 암모니아 순환 기술개발을 통한 연소 연료 소모량 감소 효과가 있으며, 질소산화물의 암모니아 생성반응과 경쟁반응인 산소환원반응(Oxygen reduction reaction, ORR)을 억제하는 효과가 있어 에너지 효율과 질소 전환효율이 높은 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1 및 도 2는 본 발명의 다양한 실시예에 의한 촉매 제조 방법의 순서도.

도 3은 본 발명에 의한 촉매 제조 방법의 전구체 생성단계에 의해 제조된 이미노피리딘 리간드(iminopyridine ligand)의 합성 반응경로의 개략도.

도 4는 본 발명에 의한 촉매 제조 방법의 촉매 제조단계에 의해 제조된 촉매인 이미노피리딘-염화철의 합성 반응경로의 개략도.

도 5는 본 발명에 의한 촉매 제조 방법에 의해 제조된 이미노피리딘-FeX₂의 단계 10 이후의 개략도.

도 6은 본 발명에 의해 제조된 촉매의 질소산화물의 암모니아 생성 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 촉매 제조 방법 및 이를 통해 제조된 촉매에 대해서 상세히 설명한다.

[0023] (실시예 1-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 전구체 원재료와 용매를 합성해 전구체를 생성하는 전구체 생성단계(S100); 상기 전구체 생성단계(S100) 후, 상기 전구체를 이용해 촉매를 제조하는 촉매 제조단계(S200);를 포함한다.

[0024] 본 발명에 의한 촉매 제조 방법은, 질소산화물(NO_x)을 제거하기 위한 촉매이다. 질소산화물(NO_x)은 2차 미세먼지를 형성하는 주요 원인물질로, 주로 화력발전소 등에서 원료를 연소하는 과정에서 배출되는 오염물질이다. 세계 주요국들은 질소산화물(NO_x)을 제거하기 위해 상용 공정 중 선택적촉매환원법(SCR, Selective Catalytic Reduction)을 활용하고 있다. 다만 선택적촉매환원법은 아민계열의 환원제인 암모니아 또는 요소수를 주기적으로 소모하는 것은 물론, 공간활용도가 낮고 설치비용이 높으며, 고농도의 질소산화물(NO_x)에는 대응할 수 없는 문제점이 있다. 본 발명에 의한 촉매 제조 방법으로 제조하는 촉매는 고농도의 질소산화물(NO_x)을 암모니아(NH₃)로 전환하고, 전환된 암모니아(NH₃)를 연소설비의 연료로 재투입하는 신규한 공정인 '전기화학적 질소산화물 전환 공정(e-NORR)'에 필수적인 촉매이다.

[0025] 연소설비에서 대량으로 배출되는 질소산화물(NO_x)은 대부분 일산화질소(NO)로 구성되어 있으며, 철(Fe²⁺), 구리(Cu⁺), 크롬(Cr²⁺), 카드뮴(Cd²⁺) 등 1~2가 전이금속은 일산화질소를 선택적으로 흡수하는 특성이 있다. 이 중 2가 철(Fe²⁺)이온이 가장 대중적으로 사용되고 있으며, 수용액 내 낮은 용해도를 극복하기 위해 EDTA, DTA, DMPS, NTA 등 리간드와 결합하여 금속착화합물(Metal chelate)의 액상 흡수제로 일산화질소의 선택적 흡착을 위해 활용되어 왔다.

[0026] 한편, 액상형 금속착화합물의 경우 상대적으로 높은 용해도에도 불구하고 연소 배기가스 내 산소에 의한 흡착제의 산화와 철 이온 침전에 따른 흡착제 성능 저하의 문제점이 있다.

[0027] 본 발명에 의한 촉매 제조 방법으로 제조되는 촉매는 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 액상 형태가 아닌 고상으로 2가 철 이온을 고정하는 신규한 촉매이며, 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 의해 제조된 촉매는 전기화학촉매로 활용해, 연소배기가스 내 질소산화물을 흡착한 후 전기화학반응을 통해 직접 암모니아로 전환할 수 있는 효과를 있다.

[0028] 상기한 바와 같은 기술적 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 크게 전구체를 생성하는 전구체 생성단계(S100)와, 생성된 전구체를 이용해 촉매를 제조하는 촉매 제조단계(S200)를 포함할 수 있으며, 이하 전구체 생성단계

(S100) 및 촉매 제조단계(S200) 각각에 대해서 상세히 설명한다.

- [0030] (실시예 2-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 1-1에 있어서, 상기 전구체 생성단계(S100)는, 상기 전구체 원재료와 상기 용매를 혼합해 제1혼합물을 생성하는 혼합단계(S110); 상기 혼합단계(S110) 후, 제1혼합물을 교반하는 제1교반단계(S120); 상기 제1교반단계(S120) 후, 교반된 제1혼합물을 여과하는 여과단계(S130); 상기 여과단계(S130) 후, 여과된 반응 생성물을 농축하여 상기 전구체를 생성하는 농축단계(S140);를 포함한다.
- [0031] (실시예 2-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-1에 있어서, 상기 혼합단계(S110)는, 섭씨 15~60도의 범위에서 상기 전구체 원재료와 상기 용매를 혼합한다.
- [0032] (실시예 2-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-1에 있어서, 상기 혼합단계(S110)는, 상측이 개구된 용기 내부로 불활성 가스를 주입하면서 수행된다.
- [0033] (실시예 2-4) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-3에 있어서, 상기 용기는, 개구된 상측이 좁은 형태이다.
- [0034] (실시예 2-5) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-3에 있어서, 상기 불활성 가스는, 아르곤 가스(Ar), 질소 가스(N), 헬륨 가스(He), 네온 가스(Ne) 중 적어도 어느 하나이다.
- [0035] (실시예 2-6) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-3에 있어서, 상기 혼합단계(S110)는, 상기 용기 내부로 불활성 가스를 30~50sscm 속도로 주입하면서 수행된다.
- [0036] 전구체 생성단계(S100)에서 첫 번째로 수행되는 혼합단계(S110)는 먼저 전구체 원재료와 용매를 혼합해 1혼합물을 생성하는 단계이다.
- [0037] 본 발명에서 사용되는 전구체 원재료와 용매 각각은 다양할 수 있으며, 이에 대해서는 후술한다.
- [0038] 혼합단계(S110)에서는 전구체 원재료와 용매는 특정한 온도, 구체적으로는 섭씨 15~60도 온도 범위에서 혼합될 수 있다. 전구체 원재료와 용매를 혼합할 때, 용매는 전구체 원재료의 분산을 돕고, 전구체의 분자 크기를 조절하는 역할을 한다. 일반적으로 용매는 잘 녹지 않는다. 따라서 혼합단계(S110)는 일정 정도의 열을 가한 온도 범위, 구체적으로는 섭씨 15~60도 범위에서 전구체 원재료와 용매를 혼합한다.
- [0039] 혼합단계(S110)는 상측이 개구된 용기, 예를 들어 둥근바닥 플라스크 내부에서 수행될 수 있다. 둥근바닥 플라스크는 저면의 상부에 위치한 측면이 곡면이고, 상측이 좁은 형태의 용기이다. 이러한 형태의 용기는 내부에서 환류 현상이 발생하기 때문에, 보다 용이하게 전구체 원재료와 용매의 혼합이 발생할 수 있다.
- [0040] 혼합단계(S110)에서는 용기 내부로 불활성 가스를 주입하면서 전구체 원재료와 용매를 혼합할 수 있다. 불활성 가스는 용기 내부에서 수행되는 전구체 원재료와 용매의 혼합 과정에서, 별도의 반응성 가스가 유입되는 것을 방지하기 위함이다. 전구체 원재료와 용매의 혼합 과정에서 산소와 같은 반응성 가스가 유입되면, 제조되는 전구체의 성능과 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 또한 불활성 가스는 전구체 원재료와 용매의 혼합 과정에서 발생할 수 있는 폭발을 방지하고, 혼합 과정의 효율성을 높이는 역할을 한다.
- [0041] 불활성 가스로는 아르곤 가스, 질소 가스, 헬륨 가스, 네온 가스 등이 사용될 수 있다.
- [0042] 아르곤 가스는 상대적으로 비싸지만, 안전하고 화학 반응을 촉진하는 효과가 있다.
- [0043] 질소 가스는 아르곤 가스보다 저렴하고 비교적 안전한 불활성 가스이다.
- [0044] 헬륨은 가장 가벼운 불활성 가스로서, 혼합 과정의 효율성을 높이는데 효과적이다.
- [0045] 네온 가스는 다른 불활성 가스에 비해 비점과 밀도가 낮으며, 유일하게 발광성을 가지는 특징이 있다.
- [0046] 혼합단계(S110)에서 용기 내부로 불활성 가스가 주입되는 속도는 30~50sscm의 범위에서 결정될 수 있다.
- [0047] 여과단계(S130)는 소정의 여과지를 이용해 수행될 수 있으며, 여과지를 통해 액체와 고체를 분리한다.
- [0049] (실시예 3-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 1-1 또는 실시예 2-1에 있어서, 상기 전구체 원재료는, 피리딘-2-카르발데히드 (pyridine-2-carbaldehyde), 벤질아민(benzylamine), tert-옥틸아민(tert-

octylamine), 아닐린(aniline), 2,6-디이소프로필아닐린(2,6-diisopropylaniline) 중 적어도 하나이다.

- [0050] (실시예 3-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 3-1에 있어서, 상기 혼합단계(S110)는, 상기 용매에 벤질아민, tert-옥틸아민, 아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린 중 하나와, 피리딘-2-카브알데히드 을 첨가한다.
- [0051] (실시예 3-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 3-2에 있어서, 상기 혼합단계(S110)는, 상기 벤질아민과 상기 tert-옥틸아민, 아닐린, 2,6-디이소프로필아닐린 중 어느 하나는, 0.002~0.008몰 사이의 용량이 첨가된다.
- [0053] (실시예 4-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 1-1에 있어서, 상기 용매는, 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 헵탄(heptane), 톨루엔(toluene), tert-부틸 메틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE), 2-메틸테트라하이드로푸란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 디클로로메탄(dichloromethane) 중 적어도 하나이다.
- [0054] 혼합단계(S110)에서는 상술한 다양한 종류의 전구체 원재료와, 용매가 선택되어 혼합될 수 있다.
- [0055] 일례로 전구체 생성단계(S100)에서 이미노피리딘 리간드(iminopyridine ligand)를 생성하는 것에 대해서 설명한다.
- [0056] 먼저, 혼합단계(S110)에서는 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde), 벤질아민(benzylamine), tert-옥틸아민(tert-octylamine), 아닐린(aniline), 2,6-디이소프로필아닐린(2,6-diisopropylaniline) 모두를 선택할 수 있으며, 용매 또한 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 헵탄(heptane), 톨루엔(toluene), tert-부틸 메틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE), 2-메틸테트라하이드로푸란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 디클로로메탄(dichloromethane) 모두를 선택할 수 있다.
- [0057] 구체적으로는, 이미노피리딘 기간드 계열 L1 반응 전구체를 제조하기 위해서는, 전구체 원재료로 벤질아민(benzylamine)과 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde)을 디클로로메탄(dichloromethane)에 첨가할 수 있다. 이때 벤질아민과 피리딘-2-카브알데히드는 각각 0.005몰일 수 있으나, 본 발명은 이에 한정하지 않고 다양한 양의 벤질아민과 피리딘-2-카브알데히드가 사용될 수 있다. L1 반응 전구체는 (1-페닐-N-(피리딘-2-일메틸렌)메탄아민, 1-phenyl-N-(pyridin-2-ylmethylene)methanamine)이다.
- [0058] 이미노피리딘 기간드 계열 L2 반응 전구체를 제조하기 위해서는, 전구체 원재료로 tert-옥틸아민(tert-octylamine)과 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde)을 디클로로메탄(dichloromethane)에 첨가할 수 있다. 이때 tert-옥틸아민과 피리딘-2-카브알데히드는 각각 0.005몰일 수 있으나, 본 발명은 이에 한정하지 않고 다양한 양의 tert-옥틸아민과 피리딘-2-카브알데히드가 사용될 수 있다. L2 반응 전구체는 (2,4,4-트리메틸-N-(피리딘-2-일메틸렌)펜탄-2-아민, 2,4,4-Trimethyl-N-(pyridin-2-ylmethylene)pentan-2-amine)이다.
- [0059] 이미노피리딘 기간드 계열 L3 반응 전구체를 제조하기 위해서는, 전구체 원재료로 2,6-디이소프로필아닐린(2,6-diisopropylaniline)과 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde)를 디클로로메탄(dichloromethane)에 첨가할 수 있다. 이때 2,6-디이소프로필아닐린과 피리딘-2-카브알데히드는 각각 0.005몰일 수 있으나, 본 발명은 이에 한정하지 않고 다양한 양의 2,6-디이소프로필아닐린과 피리딘-2-카브알데히드가 사용될 수 있다. L3 반응 전구체는 (N-(피리딘-2-일메틸렌)아닐린, N-(pyridin-2-ylmethylene)aniline)이다.
- [0060] 이미노피리딘 기간드 계열 L4 반응 전구체를 제조하기 위해서는, 전구체 원재료로 아닐린과 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde)를 디클로로메탄(dichloromethane)에 첨가할 수 있다. 이때 아닐린과 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde)은 각각 0.005몰일 수 있으나, 본 발명은 이에 한정하지 않고 다양한 양의 아닐린과 피리딘-2-카브알데히드(pyridine-2-carbaldehyde)이 사용될 수 있다. L4 반응 전구체는 (2,6-디이소프로필-N-(피리딘-2-일메틸렌)아닐린, 2,6-diisopropyl-N-(pyridin-2-ylmethylene)aniline)이다.
- [0062] (실시예 5-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-1에 있어서, 상기 제1교반단계(S120)는, 상기 제1혼합물을 소정의 크기를 가지는 분자체를 사용하여 교반한다.
- [0063] (실시예 5-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 5-1에 있어서, 상기 제1교반단계(S120)에서 상기 분자체는, 0.3~0.5용스트럼의 크기를 가진다.

- [0064] 혼합단계(S110)가 종료된 후, 제1교반단계(S120)에서는 제1혼합물을 교반한다. 제1교반단계(S120)는 소정 크기를 가지는 분자체를 이용해 제1혼합물을 교반할 수 있다. 이때 분자체의 크기는 3~5μm의 범위에서 선택될 수 있다.
- [0065] 앞서 설명에서는 혼합단계(S110)와 제1교반단계(S120)가 서로 별도의 단계로 수행되는 것으로 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정하지 않고, 혼합단계(S110)와 제1교반단계(S120)가 서로 동시에 수행되는 등의 실시예 또한 가능하다.
- [0066] 제1교반단계(S120)는 8~24시간 동안 수행될 수 있다.
- [0068] (실시예 6-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 2-1에 있어서, 상기 농축단계(S140)는, 대기압 미만의 기압에서 여과된 반응 생성물을 농축하여 상기 전구체를 생성한다.
- [0069] (실시예 6-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 6-1에 있어서, 상기 농축단계(S140)는, 10~3 atm 미만의 기압에서 여과된 반응 생성물을 농축하여 상기 전구체를 생성한다.
- [0070] (실시예 6-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 6-1에 있어서, 상기 농축단계(S140)는, 섭씨 25~40도 환경에서 여과된 반응 생성물을 농축하여 상기 전구체를 생성한다.
- [0071] 농축단계(S140)는 대기압 미만의 기압에서 여과될 수 있는데, 이는 끓는점을 감소시켜 액체를 보다 쉽고 빠르게 증가시키기 위함이다. 농축단계(S140)에서는 이러한 대기압 미만의 기압에서 용매를 제거한다. 또한 여과된 반응 생성물에는 비휘발성 성분이 있을 수 있는데, 대기압 미만에서 농축하게 되면, 이러한 비휘발성 성분이 제거될 수 있다.
- [0072] 농축단계(S140)에서 설정되는 기압은, 10~3atm 미만의 기압일 수 있다.
- [0073] 또한 농축단계(S140)는 일정 정도의 온도, 일예로 섭씨 25~40도 환경에서 여과된 반응 생성물을 농축하여, 전구체를 생성할 수 있다.
- [0074] 농축단계(S140)를 통해 생성되는 전구체가 (1-페닐-N-(피리딘-2-일메틸렌)메탄아민, 1-phenyl-N-(pyridin-2-ylmethylene)methanamine)일 경우, 해당 전구체는 노란색 액체일 수 있다.
- [0076] (실시예 7-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 1-1에 있어서, 상기 촉매 제조단계(S200)는, 상기 전구체와 금속이온을 반응시켜 제2혼합물을 생성하는 반응단계(S210); 상기 반응단계(S210) 후, 상기 제2혼합물을 교반하는 제2교반단계(S220); 상기 제2교반단계(S220) 후, 교반된 상기 제2혼합물을 세척하는 세척단계(S230); 상기 세척단계(S230) 후, 세척된 상기 제2혼합물을 건조시키는 건조단계(S240);를 포함한다.
- [0077] (실시예 7-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-1에 있어서, 상기 반응단계(S210)는, 섭씨 45~75도에서 소정 시간동안 수행된다.
- [0078] (실시예 7-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-1에 있어서, 상기 반응단계(S210)는, 상측이 개구된 용기 내부로 불활성 가스를 주입하면서 수행된다.
- [0079] (실시예 7-4) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-3에 있어서, 상기 용기는, 개구된 상측이 좁은 형태이다.
- [0080] (실시예 7-5) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-3에 있어서, 상기 불활성 가스는, 아르곤 가스(Ar), 질소 가스(N), 헬륨 가스(He), 네온 가스(Ne) 중 적어도 어느 하나이다.
- [0081] (실시예 7-6) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-3에 있어서, 상기 반응단계(S210)는, 상기 용기 내부로 불활성 가스를 30~50sscm 속도로 주입하면서 수행된다.
- [0082] 촉매 제조단계(S200)에서 첫 번째로 수행되는 반응단계(S210)는 앞서 제조된 전구체에 금속 이온을 반응시켜, 제2혼합물을 생성하는 단계이다.
- [0083] 본 발명에서 사용되는 금속 이온의 종류는 다양할 수 있으며, 이에 대해서는 후술한다.
- [0084] 반응단계(S210)에서 금속 이온과 전구체는 특정한 온도, 구체적으로는 섭씨 45~75도 범위에서 소정 시간 동안

수행될 수 있다. 이는 금속 이온과 전구체의 반응을 촉진하기 위함이다.

- [0085] 반응단계(S210)는 앞서 설명했던 용기에 내부에서 수행될 수 있으며, 이 용기 또한 개구된 상측이 좁은 형태의 둥근바닥 플라스크일 수 있다. 둥근바닥 플라스크는 저면의 상부에 위치한 측면이 곡면이고, 상측이 좁은 형태의 용기이다. 이러한 형태의 용기는 내부에서 환류 현상이 발생하기 때문에, 보다 용이하게 금속 이온과 전구체의 반응이 일어날 수 있다.
- [0086] 반응단계(S210)는 용기 내부로 불활성 가스를 주입하면서 수행될 수 있으며, 이때 불활성 가스는 아르곤 가스, 질소 가스, 헬륨 가스, 네온 가스 중 적어도 어느 하나일 수 있다. 반응단계(S210)가 불활성 가스를 주입하면서 수행되는 것 또한, 용기 내부로 반응성 가스가 유입되는 것을 방지하고, 금속 이온과 전구체의 반응 과정에서 발생할 수 있는 폭발을 방지하고, 반응 과정의 효율성을 높이는 역할을 한다.
- [0087] 불활성 가스로는 아르곤 가스, 질소 가스, 헬륨 가스, 네온 가스 등이 사용될 수 있다.
- [0088] 반응단계(S210)에서 용기 내부로 불활성 가스가 주입되는 속도는 30~50sscm의 범위에서 결정될 수 있다.
- [0090] (실시예 8-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-1에 있어서, 상기 반응단계(S210)에서 사용되는 금속 이온은, 철, 구리, 니켈, 크롬, 카드뮴, 아연, 미그네슘 중 적어도 하나이다.
- [0091] (실시예 8-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 8-1에 있어서, 상기 금속 이온은, 무수 황산철(anhydrous FeSO₄), 무수 브롬화철(anhydrous FeBr₂), 무수 요오드화철(anhydrous FeI₂), 무수 염화철(anhydrous FeCl₂) 중 적어도 어느 하나이다.
- [0092] (실시예 8-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 8-2에 있어서, 상기 반응단계(S210)에서는, 상기 전구체, 철, 용매를 반응시켜 상기 제2혼합물을 생성한다.
- [0093] (실시예 8-4) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 8-3에 있어서, 상기 용매는, 사이클로펜틸 메틸 에테르(cyclopentyl methyl ether, CPME), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 2,2,5,5-테트라메틸옥솔란(2,2,5,5-tetramethyloxolane, TMO) 중 적어도 어느 하나이다.
- [0094] (실시예 8-5) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 8-3에 있어서, 상기 반응단계(S210)는, 상기 용매에 용해된 상기 철의 용액에, 상기 전구체가 혼합되어 수행된다.
- [0095] (실시예 8-6) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 8-3에 있어서, 상기 반응단계(S210)는, 용매에 0.002~0.008몰의 철과 전구체를 반응시켜 상기 제2혼합물을 생성한다.
- [0096] 반응단계(S210)는 전구체, 금속 이온, 용매를 반응시켜 제2혼합물을 생성한다. 금속 이온은 상술한 바와 같이 철, 구리, 니켈, 크롬, 카드뮴, 아연, 마그네슘일 수 있으며, 본 실시예에서는 금속 이온이 철인 경우에 대해서 설명한다.
- [0097] 반응단계(S210)는 전구체, 철 외에도 용매를 반응시켜, 제2혼합물을 생성한다. 반응단계(S210)는 용매에 용해된 철의 용액에, 제조된 전구체가 혼합되는 방식으로 수행될 수 있다.
- [0098] 반응단계(S210)에서는 상술한 다양한 종류의 철과 전구체, 그리고 용매가 선택되어 반응할 수 있다. 촉매 제조 단계(S200)에서 최종적으로 제조되는 촉매의 일예는 이미노피리딘-염화철(iminopyridine-FeCl₂)일 수 있으며, 이미노피리딘-염화철을 제조하는 과정에 대해서 설명한다.
- [0099] 반응단계(S210)에서는 용매로 테트라히드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 용해된 무수 염화철(anhydrous FeCl₂) 용액 및 앞서 전구체 생성단계(S100)에서 생성된 전구체가 첨가되었다. 이때 무수 염화철과 전구체는 0.002~0.008몰이 첨가될 수 있으며, 구체적으로는 0.005몰의 무수 염화철과 전구체가 용매인 테트라히드로퓨란에 첨가될 수 있다.
- [0101] (실시예 9-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-1에 있어서, 상기 제2교반단계(S220)는, 섭씨 25~100 사이의 온도 범위에서 소정 시간 동안 교반된다.
- [0102] (실시예 9-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 9-1에 있어서, 상기 제2교반단계(S220)는, 불활성 기체 분위기에서 소정 시간 동안 교반된다.

- [0103] (실시예 9-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 9-1에 있어서, 상기 제2교반단계(S220) 후, 상기 세척단계(S230) 전, 교반된 상기 제2혼합물을 자연 냉각시키는 자연냉각단계(S221);를 포함한다.
- [0104] 제2교반단계(S220)는 반응단계(S210)에서 첨가된 물질인 전구체, 금속 이온(예를 들어 철), 용매를 교반한다. 제2교반단계(S220)는 앞서 설명했던 제1교반단계(S120)와 마찬가지로, 교반을 용이하게 하기 위해 섭씨 25~100 사이의 온도 범위에서 소정 시간동안 교반되며, 불활성 기체 분위기 상에서 수행될 수 있다. 제2교반단계(S220)는 반응단계(S210)가 수행된 후에 수행되거나, 동시에 수행될 수 있으며, 제2교반단계(S220)가 일정 온도 범위에서 수행되는 것은 교반을 용이하게 함과 동시에, 반응단계(S210)가 동시에 수행될 경우, 철, 용매, 전구체 간의 반응을 촉진하기 위함이다. 제2교반단계(S220)가 불활성 기체 분위기 상에서 수행되는 것 역시, 앞서 설명했던 불활성 기체를 주입하는 이유와 동일하다.
- [0105] 제2교반단계(S220) 자체는 소정 시간 동안 수행되지만, 일반적으로 16~24시간가량 수행될 수 있다. 제2교반단계(S220)가 수행된 후에는, 세척단계(S230)가 수행되기 전에, 2차로 교반된 제2혼합물을 자연 냉각하는 자연냉각단계(S221)를 포함할 수 있다.
- [0107] (실시예 10-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-1에 있어서, 상기 세척단계(S230)는, 교반된 상기 제2혼합물을 용매를 이용해 세척한다.
- [0108] (실시예 10-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 10-1에 있어서, 상기 용매는, 테트라하이드로퓨란(tetra-hydrofuran), 에탄올(ethanol), 사이클로펜틸 메틸 에테르(cyclopentyl methyl ether, CPME), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 2,2,5,5-테트라메틸옥솔란(2,2,5,5-tetramethyloxolane, TMO) 중 적어도 하나를 포함한다.
- [0109] (실시예 10-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 10-2에 있어서, 상기 세척단계(S230)는, 테트라하이드로퓨란, 에탄올, 사이클로펜틸 메틸 에테르(cyclopentyl methyl ether, CPME), 2-메틸테트라하이드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran, 2-MeTHF), 2,2,5,5-테트라메틸옥솔란(2,2,5,5-tetramethyloxolane, TMO) 중 적어도 두 개를 이용해 교반된 상기 제2혼합물을 세척한다.
- [0110] 제2교반단계(S220)가 수행된 후, 제2혼합물의 세척 자체는 테트라하이드로퓨란, 에탄올 용매를 이용해 반복될 수 있다. 다만 제2교반단계(S220)에서 사용되는 용매의 종류는 이에 한정되는 것은 아니며, 다양한 종류의 용매가 반복 사용될 수 있으며, 서로 다른 종류의 적어도 두 개 이상의 용매가 세척단계(S230)에서 사용될 수 있으며, 선택되는 서로 다른 종류의 용매는 적어도 1회 이상 사용되되, 2회 이상 사용되는 용매 또한 있을 수 있다. 일례로 상술한 테트라하이드로퓨란과 에탄올 용매는 각각 순차적으로 2회와 1회 반복 수행될 수 있다.
- [0112] (실시예 11-1) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 7-1에 있어서, 상기 건조단계(S240)는, 대기압 이하의 기압에서 세척된 상기 제2혼합물을 건조한다.
- [0113] (실시예 11-2) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 11-1에 있어서, 상기 건조단계(S240)는, 10⁻³ atm이하의 기압에서 세척된 상기 제2혼합물을 건조한다.
- [0114] (실시예 11-3) 본 발명은 촉매 제조 방법에 관한 것으로, 실시예 11-1에 있어서, 상기 건조단계(S240)는, 섭씨 25~120 온도환경에서 상기 제2혼합물을 건조한다.
- [0115] 건조단계(S240)를 통해 본 발명은 촉매를 제조하며, 상술한 발명의 설명에서 설명한 촉매는 이미노피리딘-염화철(iminopyridine-FeCl₂)이다.
- [0116] 건조단계(S240) 자체는 대기압 미만의 기압, 예를 들어 10⁻³ atm이하의 기압에서 세척된 상기 제2혼합물을 건조하며, 이때 온도는 섭씨 25~120 환경일 수 있다. 즉, 건조단계(S240) 자체는 진공 건조된다. 최종적으로 제조된 이미노피리딘-염화철(iminopyridine-FeCl₂)은 보라색 분말 형태일 수 있다.
- [0117] 상술한 본 발명에 의한 촉매 제조 방법으로 제조된 이미노피리딘-염화철(iminopyridine-FeCl₂)과 같은 촉매는, 금속 이온과 금속이온 고정체를 포함하는 일종의 금속복합체(Metal complex)이다. 여기서 금속 이온은 Fe²⁺, Cu⁺, Cu²⁺, Ni⁺, Cr²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ 을 포함할 수 있고, 금속이온 고정체는 Sucrose, Fructose, Iminopyridine, MOF, nZVI를 포함한다.

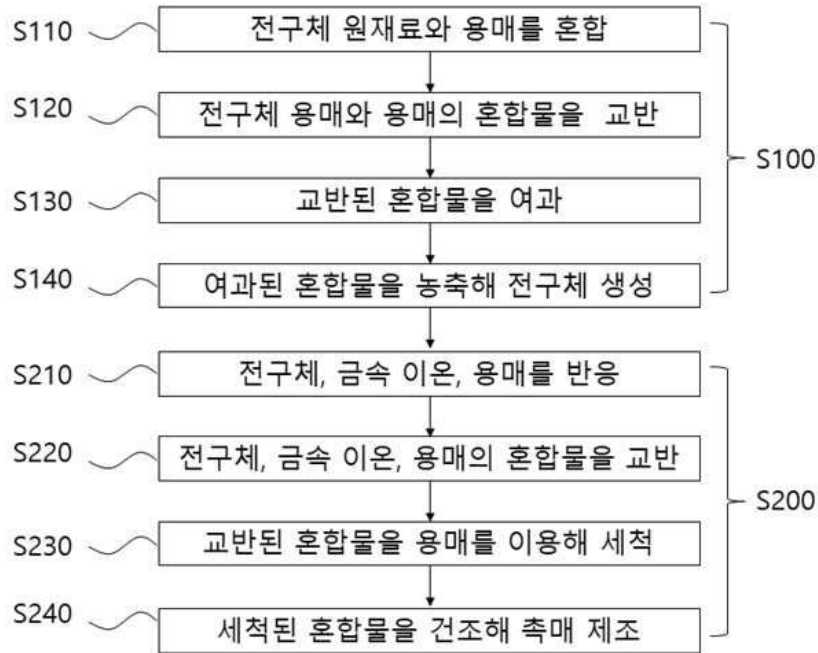
- [0118] 도 5에서 R은 합성에 사용된 아민의 유기 부분을 나타내고, X는 Fe 전구체의 산성 부분을 나타낸다.
- [0119] 상술한 모든 과정을 거쳐 제조된 촉매는 기존 질소산화물(NOx)제거 기술인 선택적촉매환원법(SCR)에 비해 저비용 설치 및 운전이 가능한 효과가 있다. 또한 기존 선택적촉매환원법(SCR)에 비해 상압 조건에서 공간 효율성이 뛰어나, 고효율 전기화학 기반 탈질기술 확보가 가능한 효과가 있다. 아울러, 무탄소 연료인 암모니아를 활용한 연소시설에서 배출되는 고농도 질소산화물의 암모니아 순환 기술개발을 통한 연소 연료 소모량 감소 효과가 있으며, 질소산화물의 암모니아 생성반응과 경쟁반응인 산호환원반응을 억제하는 효과가 있어, 에너지 효율과 질소 전환효율이 높다.
- [0121] (실시예 12) 본 발명에서 제조된 촉매의 인가 환원전위 별 질소산화물의 암모니아 전환 결과
- [0122] 도 6는 인가 환원전위 별 질소산화물의 암모니아 전환 결과를 보여주고 있다
- [0123] 고농도 질소산화물 10000 ppm을 대상으로 인가 환원전위의 범위 -0.4 V. vs Ag/AgCl ~ -1.5 V vs. Ag/AgCl 암모니아 전환 실험을 진행하였다
- [0124] 산소가 없이 질소산화물만 주입한 조건에서는 -0.9 V vs. Ag/AgCl ~ -1.4 V vs. Ag/AgCl 인가 환원전위 범위에서 암모니아 전환율 60% 이상을, -1.2 V vs. Ag/AgCl ~ -1.5 V vs. Ag/AgCl의 범위에서는 80% 이상의 암모니아 전환율을 보였으나 동일한 농도의 산소(10000ppm)이 같이 주입될 경우 -1.1 V vs. Ag/AgCl ~ -1.5 V vs. Ag/AgCl의 인가 환원전위 범위에서 암모니아 전환효율이 80% 이상, -1.1 V vs. Ag/AgCl ~ -1.4 V vs. Ag/AgCl 범위에서는 95% 이상의 암모니아 전환효율을 보였다
- [0125] 따라서, 본 발명에서 제조된 촉매는 산소를 같이 포함하는 연소배기가스의 제거 및 암모니아 전환에 보다 유리할 것으로 사료된다
- [0126] 본 발명은 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며, 적용범위가 다양함은 물론이고, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이다.

부호의 설명

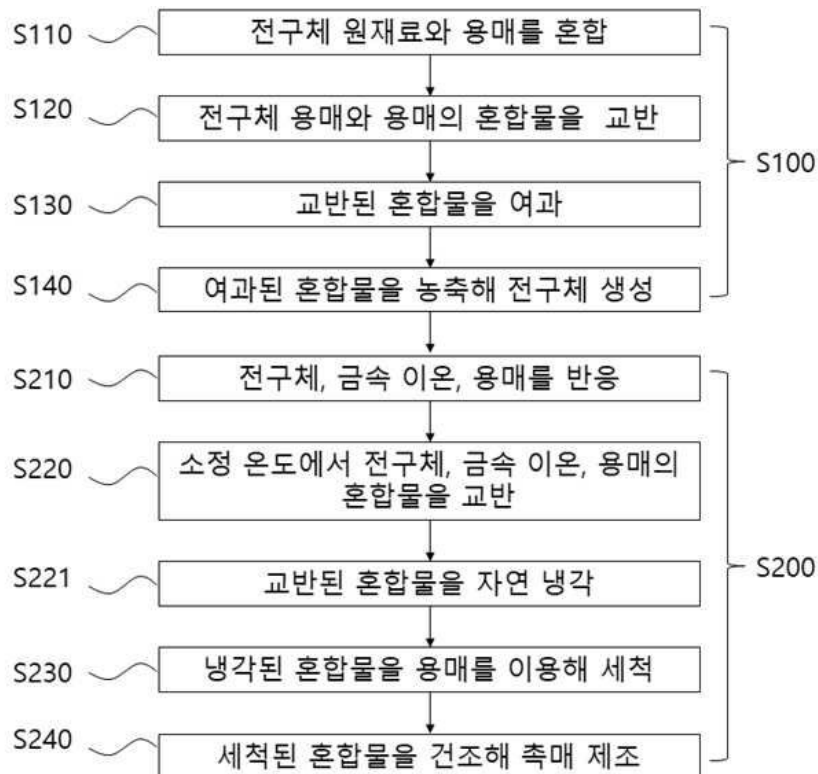
- [0128] S100 : 전구체 생성단계 S110 : 혼합단계
- S120 : 제1교반단계 S130 : 여과단계
- S140 : 농축단계 S200 : 촉매 제조단계
- S210 : 반응단계 S220 : 제2교반단계
- S221 : 자연냉각단계 S230 : 세척단계
- S240 : 건조단계

도면

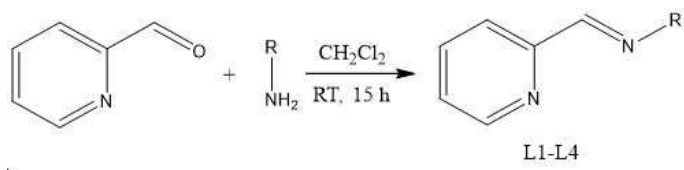
도면1



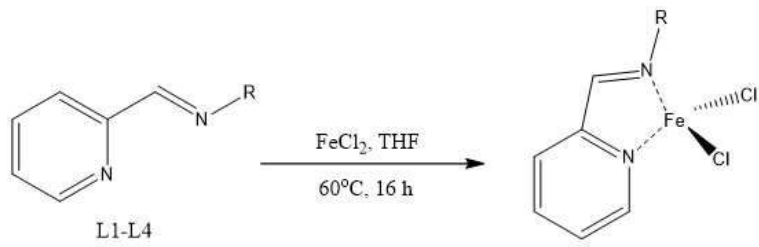
도면2



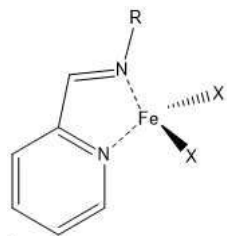
도면3



도면4



도면5



도면6

