



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0076549
(43) 공개일자 2016년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/889 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0186659
(22) 출원일자 2014년12월23일
심사청구일자 2014년12월23일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김영호
대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101동 901호
김효섭
경기도 의정부시 호암로23번길 11 (호원동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

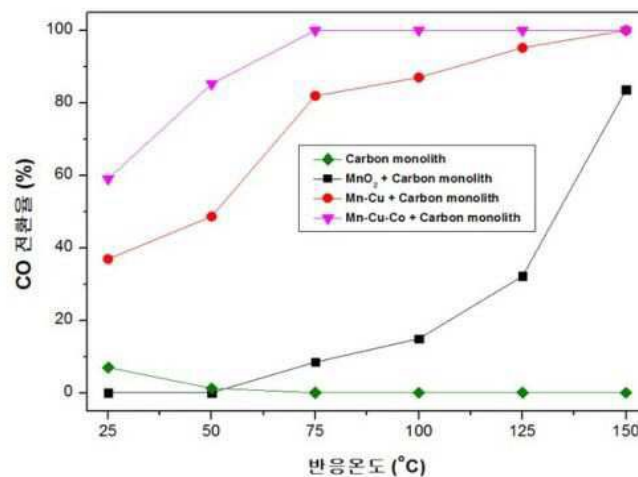
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 저온 일산화탄소 산화반응 촉매

(57) 요약

본 발명은 100℃ 이하의 저온에서 일산화탄소(CO)를 산화반응시키는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 망간, 구리(Cu) 및 코발트(Co)를 포함하는 복합 산화물 촉매가 결합체에 의해 지지된 지지체로 제조된다. 또한, 상기 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체는 일산화탄소 전환율이 50℃ ~ 100℃에서 80% 이상이고, 0 ~ 4.2 Vol%의 수분(H₂O)을 포함하는 공기에서 일산화탄소 전환이 이루어지는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이동희

대전광역시 대덕구 신탄진로756번안길 452 (용호동)

최기환

대전광역시 동구 계족로328번길 11 (성남동)

이우영

대전광역시 서구 도마6길 64 (도마동) 501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0151113

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 첫걸음기술개발사업

연구과제명 흡연실제연정화살균장치

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교산학협력단

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

망간(Mn) 전구체, 구리(Cu) 전구체 및 코발트(Co) 전구체로부터 제조되는 복합 산화물 촉매가 결합체에 의해 지지체에 지지된 형태를 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 산화물 촉매의 몰비(Mole ratio)는 상기 전구체를 기준으로 $Mn : Cu : Co = 1 : 0.01 \sim 0.5 : 0.01 \sim 0.5$ 인 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 지지체는 탄소 모노리스(Carbon monolith)인 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합 촉매체는 1 ~ 20 중량%의 상기 복합 산화물 촉매를 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 결합체는 무기 바인더 또는 유기 바인더를 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 복합 촉매체는 팔라듐 전구체를 더 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 복합 촉매체는 망간 : 팔라듐 = 1 : 0.01 ~ 0.05의 몰비를 가지는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 복합 촉매체는 일산화탄소 전환율이 50℃ ~ 100℃의 범위에서 80% 이상인 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체.

청구항 9

망간, 구리(Cu) 및 코발트(Co) 전구체를 포함하는 혼합물을 교반하여 복합 산화물 촉매를 형성하는 단계;

상기 복합 산화물 촉매를 60℃ ~ 100℃에서 건조하는 단계;

상기 건조된 복합 산화물 촉매를 200℃ ~ 400℃에서 소성하는 단계;

상기 소성된 복합 산화물 촉매를 지지체 표면에 결합체로 코팅하여 복합 촉매체를 형성하는 단계; 및

상기 복합 촉매체를 60℃ ~ 100℃에서 건조하는 단계;
를 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
상기 복합 촉매체에 상기 팔라듐 전구체 수용액을 워시코팅(wash coating)하는 단계;
를 더 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 복합 촉매체는 망간 : 팔라듐 = 1 : 0.01 ~ 0.1의 몰비를 가지는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,
상기 복합산화물 촉매의 몰비는 상기 전구체를 기준으로 Mn : Cu : Co = 1 : 0.01 ~ 0.5 : 0.01 ~ 0.5인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,
상기 지지체는 탄소 모노리스인 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,
상기 복합 촉매체는 1 ~ 20 중량%의 상기 복합 산화물 촉매를 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,
상기 결합제는 무기 바인더 또는 유기 바인더를 포함하는 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

청구항 16

제9항에 있어서,
상기 복합 촉매체는 일산화탄소 전환율이 50℃ ~ 100℃의 범위에서 80% 이상인 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 촉매체에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 저온 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 일산화탄소는 연소 배가스에 포함된 유독성 물질이다. 특히, 밀폐된 공간에서 일산화탄소에 장기간

노출될 경우 저산소증을 유발할 수 있다. 따라서, 일산화탄소가 유발되는 공간으로부터 연소 배가스를 외부로 배기하기 전에 일산화탄소를 반드시 제거해야만 한다.

[0003] 종래 기술은 연소 배가스의 일산화탄소를 제거하기 위해 흡착제 또는 촉매를 사용하여 일산화탄소와 산소를 산화반응시키는 방법을 이용한다. 상기 흡착제는 높은 비표면적을 가지는 활성탄, 제올라이트 등을 포함한다. 상기 흡착제는 산화반응 초기에 높은 일산화탄소의 제거 성능을 보여준다. 하지만 상기 흡착제의 흡착 용량이 포화상태에 빨리 도달하고, 한번 사용한 상기 흡착제는 재사용할 수 없는 단점이 있다.

[0004] 또한, 일산화탄소 제거용 촉매는 표면에서 산소와 일산화탄소가 산화반응이 이루어지게 하며, 상기 흡착제에 비해 상대적으로 수명이 길고, 재사용이 용이하다. 일산화탄소 제거용 촉매는 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd)과 같은 귀금속을 알루미늄(Al_2O_3)나 티타니아(TiO_2)와 같은 금속 산화물 담체에 담지할 수 있다. 하지만 상기 일산화탄소 제거용 촉매들은 적어도 100℃ 이상에서 일산화탄소의 제거 효과가 발생하며, 150℃ 이상에서 완전한 제거가 이루어진다. 따라서, 상기 일산화탄소 제거용 촉매를 산화반응 온도까지 높이기 위한 추가 공정이 요구된다. 또한, 상기 귀금속은 고가의 재료이며, 촉매로 이용 시 고도의 분산 기술이 추가적으로 필요하다. 그리고 상기 귀금속은 열화로 인한 촉매 성능의 악화로 해결해야 한다.

[0005] 상술한 바와 같은 한계를 극복하기 위해 종래 기술은 홉칼라이트를 사용하여 저온에서 일산화탄소 산화반응이 일어나는 촉매를 개발하고 있다. 대한민국 공개특허 제10-2012-0096171호에서 구리(Cu)-망간(Mn)의 홉칼라이트(hopcalite) 촉매에 칼륨-백금-팔라듐의 활성종을 촉매로 이용한 저온 산화반응 촉매가 개발되었다. 하지만 홉칼라이트 촉매는 비교적 경제적이고 일산화탄소를 제거하는 효능은 좋으나, 수분이 존재하는 공간에서 일반적으로 반응 활성이 감소하는 특성을 갖는다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2012-0096171호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 100℃ 이하의 저온에서 일산화탄소(CO)의 산화반응이 가능하고 수분을 포함하는 환경에서도 활성 가능한 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체 및 그의 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체는 망간(Mn) 전구체, 구리(Cu) 전구체 및 코발트(Co) 전구체로부터 제조되는 복합 산화물 촉매가 결합체에 의해 지지체에 지지된 형태를 포함한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체에 있어, 복합 산화물 촉매의 몰비(Mole ratio)는 상기 전구체를 기준으로 Mn : Cu : Co = 1 : 0.01 ~ 0.5 : 0.01 ~ 0.5일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체에 있어, 지지체는 탄소 모노리스(Carbon monolith) 등 일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체에 있어, 복합 촉매체는 1 ~ 20 중량%의 복합 산화물 촉매를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체는 복합 산화물 촉매를 무기 바인더 또는 유기 바인더에서 선택되는 결합제를 이용하여 지지체에 코팅 또는 함침할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체에 있어, 복합 촉매체는 팔라듐 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체에 있어, 복합 촉매체의 망간과 팔라듐의 조성비는 각각의 전구체에 대하여 망간 : 팔라듐 = 1 : 0.01 ~ 0.05 의 몰비를 가질 수 있다.

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체에 있어, 복합 촉매체는 일산화탄소 전환율이 50℃ ~ 100℃의 범위에서 80% 이상일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법은 망간(Mn) 전구체, 구리(Cu) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 포함하는 혼합물을 교반하여 복합 산화물 촉매를 형성하는 단계, 상기 복합 산화물 촉매를 60℃ ~ 100℃에서 건조하는 단계, 상기 건조된 복합 산화물 촉매를 200℃ ~ 400℃에서 소성하는 단계, 상기 소성된 복합 산화물 촉매를 지지체 표면에 결합제로 코팅하여 복합 촉매체를 형성하는 단계 및 상기 복합 촉매체를 60℃ ~ 100℃에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법은 복합 촉매체에 팔라듐 전구체 수용액을 워시코팅(wash coating)하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법에 있어, 복합 촉매체의 망간과 팔라듐의 조성비는 전구체 기준으로 망간 : 팔라듐 = 1 : 0.01 ~ 0.05의 몰비를 가질 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법에 있어, 복합산화물 촉매의 몰비는 상기 전구체를 기준으로 Mn : Cu : Co = 1 : 0.01 ~ 0.5 : 0.01 ~ 0.5일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법에 있어, 지지체는 탄소 모노리스일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법에 있어, 복합 촉매체는 1 ~ 20 중량%의 상기 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법에 있어, 결합제는 무기 바인더 또는 유기 바인더를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법에 있어, 복합 촉매체는 일산화탄소 전환율이 50℃ ~ 100℃의 범위에서 80% 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체는 100℃ 이하의 저온에서 일산화탄소를 이산화탄소로 산화시켜 효과적인 제거가 가능하며, 수분이 존재하는 조건에서도 촉매의 활성화가 안정적이고, 간단한 열처리에 의해 재생이 가능하여 가정용, 산업용으로 활용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도1은 본 발명의 실시예 1에 따른 온도 대비 CO 전환율 결과를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하 본 발명의 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체 및 그의 제조방법을 상세히 설명한다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0027] 본 발명에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체는 망간(Mn) 전구체, 구리(Cu) 전구체 및 코발트(Co) 전구체로부터 제조되는 복합 산화물 촉매가 결합제에 의해 지지체에 지지된 형태를 포함한다.
- [0028] 보다 상세하게, 상기 복합 산화물 촉매는 전이금속 복합 산화물로서 종래 기술에서 사용되는 금(Au) 및 백금(Pt)을 대체할 수 있다. 또한, 상기복합 산화물 촉매는 망간, 구리(Cu) 및 코발트(Co)를 함유하여 일산화탄소 산화반응이 100℃ 이하의 저온에서 효과적으로 이루어질 수 있다. 구체적인 일 실시예에 따른 상기 복합 촉매체는 망간, 구리(Cu) 및 코발트(Co)를 함유하여 일산화탄소 전환율이 일산화탄소 산화반응 온도가 50℃ ~ 100℃의 범위에서 80% 이상의 놀라운 효과를 나타내며, 75℃ ~ 100℃의 범위에서 거의 100%일 정도의 매우 우수한 효과를 나타낸다.
- [0029] 상기 복합 산화물 촉매의 몰비(Mole ratio)는 상기 전구체를 기준으로 Mn : Cu : Co = 1 : 0.01 ~ 0.5 : 0.01 ~ 0.5인 것이 바람직할 수 있으며, Mn : Cu : Co = 1 : 0.1 ~ 0.2 : 0.05 ~ 0.1이 더 바람직할 수 있다. 상기

복합 산화물 촉매는 물비에 따라 저온에서 상기 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 활성도가 달라질 수 있다. 특히, 상기 물비에 의해 수분(H₂O)를 포함하는 환경에서 상기 복합 촉매체의 CO 전환율이 향상될 수 있는 특이한 효과를 나타낸다. 구체적인 일 실시예에 따라 상기 복합 산화물 촉매의 상기 물비를 가지는 복합 촉매체는 수분을 3%까지 포함하여도 35% ~ 45%의 CO전환율을 가지는 특이한 활성이 있다.

[0030] 200℃ ~ 400℃에서 3시간 ~ 4시간 소성한 뒤 0.1 μ m ~ 1000 μ m, 총계는 50 ~ 800 μ m, 더 총계는 100 ~ 500 μ m의 크기를 가지도록 펠릿화(Pelletizing)한다. 상기 복합 산화물 촉매는 가압을 통해 입자 크기를 증가시킬 수 있다. 입자 크기의 증가는 상기 지지체에 코팅을 용이하게 하며, 상기 복합 산화물 촉매의 코팅량을 증가시킨다.

[0031] 상기 복합 산화물 촉매는 실제 공정에 사용하기 위해 촉매 성형 공정이 필요할 수 있다. 따라서, 상기 지지체에 상기 복합 산화물 촉매를 코팅하여 복합 촉매체로 제조된다. 상기 지지체는 상기 복합 산화물 촉매로의 열전달을 용이하게 한다. 또한, 지지체의 다양한 구조는 상기 복합 산화물 촉매를 분산시켜 높은 비표면적을 확보할 수 있게 한다. 그리고 상기 지지체는 강도 높은 성분으로 이루어진 견고한 구조에 의해 높은 유량 반응이 가능할 수 있다. 상기 지지체는 일례로 탄소 모노리스를 사용하는 것이 바람직하지만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0032] 상기 복합 촉매체는 1 ~ 20 중량%의 상기 복합 산화물 촉매를 포함하는 것이 바람직할 수 있으며, 5~ 10 중량%의 상기 복합 산화물 촉매를 포함하는 것이 더 바람직할 수 있다. 상기 복합 촉매체는 상기 복합 산화물 촉매의 양에 따라 상기 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 활성도가 달라질 수 있다. 구체적으로 상기 복합산화물 촉매의 양이 적으면 상기 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 활성도가 크게 떨어진다.

[0033] 그리고 상기 지지체에 대한 상기 복합 산화물 촉매의 코팅은 상기 결합제를 매개로 하여 이루어진다. 상기 결합제는 무기 바인더 또는 유기 바인더를 포함한다. 상기 무기 바인더는 점토, 물유리, 실리카, 티타니아, 지르코니아를 포함할 수 있다. 그리고 상기 유기 바인더는 폴리비닐알콜, 폴리우레탄, 아크릴수지, 멜라민수지 또는 에폭시수지를 포함할 수 있다. 상기 결합제는 물과 혼합하여 수용액으로 만들어 사용될 수 있으며, 상기 수용액에 5 중량% ~ 15 중량%의 결합제가 포함될 수 있으며, 복합 촉매체 100중량부에 대하여 5 ~ 20 중량부를 사용할 수 있지만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0034] 상기 복합 촉매체는 팔라듐 전구체를 더 포함할 수 있다. 상기 복합 산화물 촉매가 팔라듐 전구체를 포함하면 촉매활성도를 크게 높일 수 있다. 상기 팔라듐 전구체가 포함된 복합 촉매체는 상기 복합 산화물 촉매에 비해 수분이 포함된 환경에서 일산화탄소 산화반응이 크게 개선될 수 있다. 구체적인 일 실시예에 따른 상기 팔라듐 전구체가 포함된 복합 촉매체는 수분(H₂O)을 5 vol% 포함하는 환경에서 일산화탄소 전환이 40% ~ 60%로 이루어질 수 있다. 또한, 상기 팔라듐 전구체가 포함된 복합 촉매체는 수분이 포함된 상태에서도 장기적으로 일산화탄소 산화반응 온도에 의한 열화에 영향을 받지 않는 우수한 내구 성능의 구현이 가능하다. 예를 들면, 수분이 포함된 상태에서 산화반응을 600분 이상 연속 실시하여도 활성의 저하가 없는 우수한 성능을 나타낸다.

[0035] 상기 복합 촉매체는 전구체 기준으로 망간 : 팔라듐 = 1 : 0.01 ~ 0.5의 물비를 가지는 것이 바람직하며, 망간 : 팔라듐 = 1 : 0.03 ~ 0.05의 물비를 가지는 것이 더 바람직할 수 있다.

[0036] 본 발명에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법은 망간(Mn) 전구체, 구리(Cu) 전구체 및 코발트(Co) 전구체를 포함하는 혼합물을 교반하여 복합 산화물 촉매를 형성하는 단계, 상기 복합 산화물 촉매를 60℃ ~ 100℃에서 건조하는 단계, 상기 건조된 복합 산화물 촉매를 200℃ ~ 400℃에서 소성하는 단계, 상기 소성된 복합 산화물 촉매를 지지체 표면에 결합제로 코팅하여 복합 촉매체를 형성하는 단계, 및 상기 복합 촉매체를 60℃ ~ 100℃에서 건조하는 단계를 포함한다.

[0037] 상기 복합 촉매체는 망간(Mn) 전구체, 구리(Cu) 전구체 및 코발트(Co) 전구체로부터 제조되어 일산화탄소 산화반응 온도가 50℃ ~ 100℃의 범위에서 80% 이상의 놀라운 효과를 나타내며, 75℃ ~ 100℃의 범위에서 거의 100% 일 정도의 매우 우수한 효과를 나타낸다.

[0038] 본 발명의 일 실시예로서 다음과 같다. 과망간산칼륨, 아세트산 망간, 구리 전구체 및 코발트 전구체를 혼합하여 산화-환원 반응에 의해 생성된 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매는 증류수와 에탄올을 사용하여 세척된다.

[0039] 상기 구리 전구체는 질산구리, 아세트산구리, 염화구리를 포함할 수 있으며, 질산구리가 선택되는 것이 바람직할 수 있다.

[0040] 상기 코발트 전구체는 질산코발트를 선택되는 것이 바람직하지만, 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매를 형성할 수 있으면, 그 종류를 한정하지 않는다.

- [0041] 상기 복합 산화물 촉매에 대하여 상술한 바와 같이 상기 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매의 몰비(Mole ratio)는 상기 전구체를 기준으로 $Mn : Cu : Co = 1 : 0.01 \sim 0.5 : 0.01 \sim 0.5$ 인 것이 바람직하며, $Mn : Cu : Co = 1 : 0.1 \sim 0.2 : 0.05 \sim 0.1$ 이 더 바람직하다.
- [0042] 그리고 상기 건조된 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매는 $200^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 에서 3시간 ~ 4시간 소성한 뒤 $0.1\mu m \sim 1000\mu m$, 종계는 $50 \sim 800\mu m$, 더 종계는 $100 \sim 500\mu m$ 의 크기를 가지도록 펠릿화(Pelletizing)한다. 상기 소성된 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매의 크기에 관한 내용은 상기 복합산화물 촉매에 관한 설명에서 기재한 바와 같다.
- [0043] 상기 소성된 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매는 결합제에 의해 지지체에 코팅한다.
- [0044] 상기 지지체와 결합제에 대한 설명은 상기 복합 산화물 촉매에 관하여 기재한 바와 동일 내지 유사하다.
- [0045] 또한, 상기 복합 촉매체에 팔라듐 전구체를 코팅하여 촉매 활성도를 높일 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체의 제조방법은 상기 복합 촉매체에 상기 팔라듐 전구체 수용액을 워시코팅(wash coating)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 팔라듐 전구체 수용액의 워시코팅은 상기 복합 산화물을 상기 지지체에 코팅하여 건조한 후 이루어지는 것이 바람직할 수 있다.
- [0046] 상기 복합 촉매체의 표면에 형성된 복합 산화물 촉매 코팅층은 미량의 팔라듐 전구체를 더 포함하여 수분을 포함하는 환경에서 촉매활성도를 크게 높일 수 있다. 상기 복합 촉매체는 전구체 기준으로 망간 : 팔라듐 전구체 = $1 : 0.01 \sim 0.05$ 의 몰비를 가지는 것이 바람직할 수 있으며, $1 : 0.03 \sim 0.05$ 의 몰비를 가지는 것이 더 바람직할 수 있다.
- [0047] 상기 복합산화물 촉매에 관한 설명에서 기재한 바와 같이 상기 복합 촉매체는 1 ~ 20 중량%의 상기 복합 산화물 촉매를 포함한다.
- [0048] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 이는 본 발명을 실험적으로 입증하기 위해 제시되는 것일 뿐, 본 발명이 제시되는 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0049] [실시예 1]
- [0050] 일산화탄소 산화반응을 위한 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매는 침전법을 통해 합성하였다.
- [0051] 과망간산칼륨 8.532g을 탈염수 50g에 용해시킨다. 이와 동시에 아세트산망간 20.250g, 질산구리 3.672g, 질산코발트 2.031g을 탈염수 50g에 1시간 동안 용해시킨다. 이후, 아세트산 망간, 질산구리, 질산코발트 혼합 수용액에 과망간산칼륨 수용액을 천천히 적하시키며 24시간 동안 혼합한다. 혼합 침전물은 2000g의 탈염수와 1000g의 에탄올을 이용하여 세척 및 여과된 후, $100^{\circ}C$ 에서 12시간 동안 건조되었다. 상기 건조된 생성물은 $300^{\circ}C$ 에서 공기분위기로 2시간 동안 소성되었다.
- [0052] 소성되어 펠릿화된 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매는 $250 \sim 425\mu m$ 크기로 선별되었다.
- [0053] 상기 복합 촉매체를 탄소 모노리스 지지체에 코팅하기 위해 탄소 모노리스 지지체를 15 중량% 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), ALDRICH, 99+% hydrolyzed, PVA) 수용액에 수침한 후, $250 \sim 425\mu m$ 크기로 선별된 망간-구리-코발트 복합 산화물 촉매를 분말코팅 하였다. 코팅된 복합 촉매체는 $80^{\circ}C$ 에서 24시간 동안 건조되었다. 복합 촉매체와 모노리스의 비율은 각각 10 중량%와 90 중량% 이었다.
- [0054] 상기 복합 촉매체에 대하여 일산화탄소 산화반응에 의한 전환 효율을 측정하기 위해, 측정 조건이 CO 1%, 질소 20%, Ar 79%, 공간속도 $18,000 h^{-1}$, 복합 산화물 촉매가 10 중량% 코팅된 일산화탄소 산화반응용 복합 촉매체 1.0g를 사용하고, 온도가 $25 \sim 150^{\circ}C$ 범위로 되도록 설정하여 실험하였고, 열전도도검출기(thermal conductivity detector)가 장착된 기체크로마토그래프(gas chromatograph, Donam, DS-6200, GC)로 CO 의 농도를 측정하였다.
- [0055] 그 결과 도 1에서 보듯이, 망간-구리-코발트 산화물이 코팅된 탄소 모노리스 복합 촉매체의 경우 $75^{\circ}C$ 의 저온에서도 100%의 CO 전환율을 나타내었고, $50^{\circ}C$ 의 낮은 온도에서도 약 82%의 CO 전환율을 나타내어 저온에서까지 매우 우수한 일산화탄소 전환 효율을 보여주고 있다.
- [0056] 한편 상기와 동일한 촉매와 측정 조건을 사용하고 추가적으로 수분(H_2O)을 4.2 vol%을가 되도록 조절한 제외하고는 동일하게 실시한 결과, 이산화탄소의 전환율에서 600분의 반응시간에도 초기 전환율을 지속적으로 유지하

는 것으로 확인할 수 있었다.

[실시에 2]

망간-구리-코발트-팔라듐 복합 산화물 촉매가 포함된 복합 촉매체는 실시예 1의 최종 생성된 복합 촉매체에 팔라듐 전구체 수용액을 코팅하는 방법을 통해 합성되었다. 우선 25.0g의 탈염수에 0.5g의 질산팔라듐(Palladium (II) nitrate dihydrate, ALDRICH, ~40% Pd basis, Pd nit.)이 용해된 팔라듐 전구체 수용액을 실시예 1의 최종 복합 촉매체에 위시코팅을 하여 팔라듐 전구체를 담지시켰다. 이때, 팔라듐 전구체의 함량은 복합 산화물 촉매 100중량부에 대하여 0.3중량부 되도록 코팅하였다. 이를 상기 실시예 1과 동일한 조건에서 실험한 결과, 별도로 도시하지 않았지만, 70℃의 매우 낮은 저온에서도 정량적으로 일산화탄소가 전환되어 매우 우수한 전환능력을 가지는 것을 알 수 있었다. 즉, Pd 전구체를 포함하는 경우, 이를 포함하지 않은 실시예 1보다도 더욱 낮은 온도에서의 활성이 우수함을 알 수 있었으며, 실시예 1과 동일한 수분의 조건에서도 동일한 활성을 유지함을 알 수 있었다.

[비교예 1]

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 질산구리와 질산코발트 전구체를 포함하지 않고 제조하였다. 그 결과 도 1에서 보듯이, 150℃ 정도로 온도를 높여야 비로소 약 82%의 CO 전환율을 보였다. 또한, 실시예 1의 수분이 존재하는 동일한 분위기에서 실험한 결과 600분 이후에는 일산화탄소의 전환 효율이 10%이하로 매우 낮았다

[비교예 2]

상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 질산코발트를 포함하지 않고 제조하였다. 그 결과 도 1에서 보듯이, 망간-구리 산화물이 코팅된 탄소 모노리스 복합 촉매체의 경우 150℃에서야 100%의 CO 전환율을 보여 본 발명의 실시예들과 달리 상대적으로 높은 온도에서야 동일한 효율을 보여줄을 알 수 있었다. 또한, 실시예 1의 수분이 존재하는 동일한 분위기에서 실험한 결과 600분 이후에는 일산화탄소의 전환 효율이 10%이하로 매우 낮았다

도면

도면1

