(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01D 53/36

(45) 공고일자 1999년11월15일
(11) 등록번호 10-0230728
(24) 등록일자 1999년08월24일

(21) 출원번호	10-1995-0703005	(65) 공개번호	특1996-0700096
(22) 출원일자	1995년07월21일	(43) 공개일자	1996년01월19일
번역문제출일자	1995년07월21일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP 94/000081	(87) 국제공개번호	WO 94/16798
(86) 국제출원일자	1994년01월13일	(87) 국제공개일자	1994년08월04일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단		
	EA EURASIAN특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아		
	EP 유럽특허 : 핀랜드		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체크 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남 중국 라트비아 우즈베키스탄		
(30) 우선권주장	P4301470.4 1993년01월21일 독일(DE)		

(73) 특허권자 바스프 악티엔게젤샤프트 스타르크, 카르크
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 토마스 페체르
독일연방공화국 데-67346 쉬페이에르 보름세르 린트슈트라쎄 144
볼프강 부에헬레
독일연방공화국 데-67063 루드빅샤펜 안 데어 프로쉬라헤 7
헤르만 비쯔바
독일연방공화국 데-68529 만하임 무다우에르 링 227
베른하르트 오토
독일연방공화국 데-67117 림부르게르호프 알베르트-슈바이처-슈트라쎄 1
게르트 부에르게르
독일연방공화국 데-68199 만하임 호에페르슈트라쎄 16
파울 필
독일연방공화국 데-67227 프랑켄탈 우다슈트라쎄 3

(74) 대리인 남상선

심사관 : 장정숙

(54) 순수하거나 기체 혼합물 중에 존재하는 일산화이질소의 촉매 분해 방법

요약

본 발명은 $CuAl_2O_4$를 주석, 납, 주기율표의 IIa 또는 IIb의 원소와 산화물 또는 염으로서 또는 원소 형태로 결합시키고 300 내지 1300℃의 온도, 0.1 내지 200bar의 압력으로 소성시켜 제조한 촉매를 200 내지 900℃의 온도, 0.1 내지 20bar의 압력에서 적용하는 단계를 포함하는 순수하거나 기체 혼합물에 존재하는 일산화이질소의 촉매 분해 방법에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

순수하거나 기체 혼합물 중에 존재하는 일산화이질소의 촉매 분해 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 R-Al_2O_4(여기에서, R은 원소 주기율표의 Ib, VIIb 또는 VIII족 원소임)를 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb족 원소의 산화물, 염 또는 원소 자체와 배합하고, 300 내지 1300℃의 온도, 0.1 내지 200bar의 압력하에서 소성시켜 제조한 촉매를 사용하여, 순수하거나 기체 혼합물중에 존재하는 일산화이질소를 촉매적으로 분해시키는 방법에 관한 것이다.

산화물 촉매, 특히 혼합 산화물에서의 일산화이질소(소기)의 촉매적 분해시의 활성화 에너지에 대한 고찰이 문헌[Catalysis Today 4, (1989)235-251]에 기재되어 있다.

상기 문헌에 기재된 촉매는 촉매 활성 또는 유효 수명에 있어 만족스럽지 못하거나, 귀금속과 같은 고가의 원소를 함유한다.

본 발명의 목적은 상기된 문제점을 해소하는 데에 있다.

본 발명자들은 이러한 목적이 $CuAl_2O_4$를 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb 족 원소의 산화물, 염, 또는 원소 자체와 배합하고, 300 내지 1300℃의 온도, 0.1 내지 200bar의 압력 하에서 소성시켜 제조한 촉매를 사용하는 것을 포함하여, 200 내지 900℃의 온도에서 순수하거나 기체 혼합물 중에 존재하는 일산화이질소를 촉매적으로 분해시키는 신규하고 개선된 방법에 의해 달성됨을 발견하였다.

본 발명에 따른 방법은 순수한 일산화이질소 또는 이를 함유하는 기체 혼합물 또는 폐가스(off-gas)를, 노 또는 열교환기내에서 일반적으로 200-900℃, 바람직하게는 250-800℃, 특히 바람직하게는 350-700℃의 필요한 반응기 온도로 예열시킨 후, 이것을 상기된 촉매로 충전된 반응 튜브를 통해 통과시킴으로써 수행될 수 있다. 반응 기체의 예열은 반응 온도에 있는 불활성 물질의 앞 층 내의 반응 튜브에서 직접 수행될 수 있다. 촉매 및 /또는 불활성 물질은 외부 열원 및/또는 일산화이질소의 분해시에 방출되는 열을 사용하여 가열될 수 있다.

일산화이질소는 가외의 순수한 형태로, 또는 산소 또는 공기와 혼합된 형태로, 또는 다량의 물 및/또는 일산화질소 및 이산화질소와 같은 다량의 그 밖의 질소 산화물 또는 고농도의 질소 산화물, 및 NOx, N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O와 같은 그 밖의 기체 및 불활성 기체, 특히 아디프산 플랜트로부터의 폐가스를 함유하는 공기와 혼합된 형태로 사용할 수 있으며, 이는 다른 질소 산화물이 원소로 무시할 수 있는 정도로 분해되면서 질소 및 산소 원소로 선택적으로 분해될 수 있다. 질소 산화물(NOx)의 함량은 일반적으로 0-50부피%, 바람직하게는 1-40부피%, 특히 바람직하게는 10-30부피%일 수 있으며, N_2O의 함량은 일반적으로 0.01-65부피%, 바람직하게는 1-55부피%, 특히 바람직하게는 5-45부피%일 수 있다. 예컨대, 20%의 물 및 65%의 이산화질소(NO_2)와 혼합된 일산화이질소를 원소로 선택적으로 분해시키는 것이 가능하다.

적합한 촉매는 $CuAl_2O_4$를 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb 족 원소의 산화물, 염, 또는 원소 자체와 배합하고, 300-1300℃의 온도, 0.1-200bar의 압력 하에서 소성시킴으로써 제조될 수 있는 촉매들이다. 이러한 촉매는 어떠한 귀금속(Ag, Au, Pd, Pt)도 함유하지 않으며, 1 내지 350㎡/g의 BET 표면적을 갖는다.

출발물질은 Al_2O_3 매트릭스내의 조성 $CuAl_2O_4$의 스피넬이 전체 또는 부분적으로, 즉 1-100중량%, 바람직하게는 10-90 중량%, 특히 바람직하게는 20-70중량%인 고체 산화물일 수 있으며, 이는 동일하거나 더 높은 농도의 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb족 원소의 산화물, 염, 또는 원소 자체와 배합될 수 있으며, 300-1300℃, 바람직하게는 500-1200℃, 특히 바람직하게는 600-1100℃에서, 0.1-200bar, 특히 바람직하게는 대기압하에서 소성될 수 있다.

혼합은 바람직하게는 Al_2O_3 내의, 특히 바람직하게는 γ-Al_2O_3 내의 조성이 $CuAl_2O_4$인 마쇄된 고체를 예컨대 분무, 기계적 혼합, 교반 또는 반죽시킴으로써 수행될 수 있거나, 바람직하게는 Al_2O_3 내의, 특히 바람직하게는 γ-Al_2O_3 내의 조성이 $CuAl_2O_4$인 마쇄되지 않은 고체를 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb 족 원소의 산화물, 염(예를 들어, 용액 상태), 또는 원소자체로 함침시킴으로써 수행될 수 있다.

일반적으로 미립 분산액을 유도하는 원소 또는 산화물 형태로의 구리의 방출은 생성되는 스피넬이 원래의 스피넬 $CuAl_2O_4$보다 열역학적으로 더 안정한 경우에, 원소, 산화물 또는 염 형태의 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb족 원소에 의해 소성단계에서 스피넬내의 구리를 부분적으로 (50몰% 초과, 바람직하게는 70몰% 초과, 특히 바람직하게는 90몰% 초과) 또는 완전히 (100몰%) 치환시킴으로써 유도될 수 있다. 즉시 사용할 수 있도록 된 촉매내의 구리 또는 구리 산화물의 함량은 0.1-50중량%, 바람직하게는 1-40중량%, 특히 바람직하게는 5-30중량%이다.

원소 주기율표의 IIa 또는 IIb족 원소의 산화물,염 유사 화합물 형태로, 또는 원소 자체의 형태(금속 형태)로 사용될 수 있다. 염 유사 화합물의 예로는, 바람직하게는 Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, 및 Ba^{2+}, 특히 Zn^{2+}및 Mg^{2+} 또는 이들의 혼합물과 같이 +2의 산화상태로 탄산염, 수산화물, 카르복실산염, 할로겐화물, 및 아질산염, 질산염, 아황산염, 황산염, 아인산염, 인산염, 피로인산염, 할라이트, 할레이트 및 염기성 탄산염 같은 옥소 음이온, 바람직하게는 탄산염, 수산화물, 카르복실산염, 아질산염, 질산염, 황산염 및 염기성 탄산염, 특히 바람직하게는 탄산염, 수산화물, 염기성 탄산염 및 질산염이 있다.

바람직하게는 스피넬 형태로 조성이 $CuAl_2O_4$인 출발 산화물 제조방법이 예를 들어 문헌 [Z. Phys, Chem. 141(1984), 101-103]에 기재되어 있다. Al_2O_3 담체를 양이온 R의 염과 같은 가용성 화합물, 예를 들어 아질산염, 질산염, 황산염, 아황산염, 탄산염, 수산화물, 카르복실산염, 할로겐화물, 할라이트 또는 할레이트로 함침시킨 후, 음이온을 산화물로 열분해시키는 것이 유리한 것으로 판명되었다. 또 다른 가능성은 예컨대 양이온 R의 염과 같은 화합물을 산소 함유 알루미늄 화합물과 예컨대 건조에 의해 또는 현탁액중에서, 특히 분무 건조에 의해서 혼합시키고; 물질을 필요에 따라 적합한 성형 첨가제를 첨가하여 반죽함으로써 압축시키고; 압출성형시키고 ; 건조시킨 후, 소성시켜서 스피넬을 형성시키는 것을 포함한다. 소성은 300-1300℃, 바람직하게는 600-1000℃에서 수행될 수 있다.

표면적이 큰 산화 알루미늄 담체의 도핑, 즉 혼합 산화물의 형성은 담체의 열 안정성을 증가시킨다 [참조예: DE-A-34 03 328, DE-A-25 00 548, Appl. Catal. 7(1983) 211-220, J. Catal. 127 (1991)595-604]. 외부 이온이 촉매의 활성에 추가로 기여할 수 있다. 하기의 원소가 도핑에 일반적으로 사용될 수 있다 ; 알칼리금속, 알칼리토금속, 희토류 금속, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, Zr, B, Si, Ge, Sn, Pb, P, Bi. 산화알루미늄의 치환도는 예컨대, 0.01-20 중량%일 수 있다.

사용되지 않는 촉매의 구리 산화물 결정의 크기는 1-100nm, 바람직하게는 3-70nm, 특히 바람직하게는 5-50nm이다. 크기는 예컨대, XRD(X-선회절) 또는 TEM (전자전달 마이크로스코피)에 의해 결정될 수 있다.

본 발명에 따른 촉매는 2-20nm의 중간세공 및 20nm 보다 큰 거대세공을 함유하며, 1-350㎡/g, 바람직하게는 10-200㎡/g, 특히 바람직하게는 25-150㎡/g의 BET 표면적과 0.01-0.8㎖/g의 다공률을 갖는다.

본 발명에 따른 방법에 바람직하게 사용되는 촉매는 일반적으로 산화알루미늄 중량을 기준으로 하여 0.1-50중량%, 특히 바람직하게는 2-30중량%의 산화구리를 함유한다. 스피넬 형성 금속은 구리 농도(몰/몰) 이상의 농도로 존재한다.

GHSV는 일반적으로 500-50,000 (STP)기체 ℓ/촉매 ℓ · 시간, 바람직하게는 1500-20,000(STP)기체 ℓ/촉매 ℓ · 시간이다.

[실시예]

일산화이질소의 분해

a) 단열공정에 사용되는 장치는 800mm 길이를 가지며, 가열부와 반응부로 나뉘어진 하스텔로이(Hasteloy) C 반응관이다. 내경은 18mm이다.

튜브내의 온도 프로필을 측정할 수 있도록 하기 위하여, 외경이 3.17mm이고 가열부가 쉽게 대체될 수 있는 내부관을 삽입하였다. 열 전달을 개선시키기 위하여, 반응기의 가열부를 비활성 물질(스테아타이트)로 충전시켰다.

b) 다른 방법으로는, 반응을 염 중탕 반응기내의 준등온 조건하에 수행할 수도 있다. 열 전달제는 53중량%의 KNO_3, 40중량%의 $NaNO_2$ 및 7중량%의 $NaNO_3$로 이루어진 용융물이다. 600mm 길이의 하스텔로이 C 반응관에서 분해반응을 수행하였다. 그 내경은 14mm이다. 기체를 긴 예열 영역내에서 반응 온도로 가열하였다. 튜브 내의 온도 프로필을 측정할 수 있도록 하기 위해, 외부 직경이 3.17mm이고 가열부가 쉽게 대체될 수 있는 내부관을 다시 한번 삽입시켰다.

각각의 경우, 40㎖의 촉매 (1.5-2mm 조각)에 대한 시험을 수행하였다.

아디프산 플랜트로부터의 폐가스의 전형적인 기체 혼합물 내에서 N_2O의 분해를 시험하였다.

전형적인 기체 조성:

N_2O : 23 부피%

NO_2 : 17 부피%

N_2 : 47 부피%

O_2 : 7.5 부피%

H_2O : 3 부피%

CO_2 : 2.5 부피%

GHSV : (STP)기체 4,000ℓ/촉매 ℓ.기간

촉매의 제조

[실시예 1]

284g의 푸랄록스®(Puralox®) SCF (콘디아(Condea) 제품), 166g의 푸랄®(Pural®) SB (콘디아 제품) 및 100g의 CuO (머크(Merck) 제품)의 혼합물을 20㎖의 포름산(물 140㎖에 용해)과 함께 0.75시간 동안 반죽하고, 3mm 압출물로 압출시키고, 건조시키고, 800℃에서 4시간 동안 소성시켰다.

71.4g의 $CuAl_2O_4$ 함유 산화알루미늄 담체(함수율 69.1%)를 질산 (pH3) 및 32.6g의 $Zn(NO_3)_2$를 함유하는 수용액 49㎖에 2회 함침시킨 다음, 1시간 동안 실온에 방치시켰다. 함침된 담체를 120℃에서 일정 중량으로 건조시키고, 최종적으로 600℃에서 4시간 동안 소성시켰다.

[실시예 2]

346g의 푸랄록스® SCF (콘디아 제품), 180g의 푸랄® SB (콘디아 제품) 및 120g의 CuO (머크 제품)의 혼합물을 18㎖의 포름산(물 390㎖에 용해된)과 함께 1시간 동안 반죽하고, 3mm 압출물로 압출시키고, 건조시키고, 800℃에서 4시간 동안 소성시켰다.

85.2g의 $CuAl_2O_4$ 함유 산화알루미늄 담체(함수율 70%)를 질산 (pH2.5) 및 45.2g의 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 함유하는 수용액 47㎖에 3회 함침시키고 나서 1시간 동안 실온에 방치하였다. 함침된 담체를 120℃에서 일정 중량으로 건조시키고, 최종적으로 700℃에서 4시간 동안 소성시켰다.

[실시예 3]

288.4g의 푸랄록스® SCF (콘디아 제품), 350g의 푸랄® SB (콘디아 제품) 및 140g의 Cuo (머크 제품)의 혼합물을 25㎖의 포름산 (물 530㎖중에 용해된)과 함께 1시간 동안 반죽하고, 3mm 압출물로 압출시키고, 건조시키고, 800℃에서 4시간 동안 소성시켰다.

$CuAl_2O_4$ 함유 산화알루미늄 담체(함수율 60.3%) 65.9g을 질산(pH3.1) 및 $Ca(NO_3)_2$ 34.7g을 함유하는 수용

액 47㎖에 2회 함침시킨 후, 1시간동안 실온에서 방치하였다. 함침된 담체를 120℃에서 일정 중량으로 건조시키고, 최종적으로 700℃에서 4시간 동안 소성시켰다.

[비교예 1]

촉매는 DE-A-40 29 061호에 기재한 바와 같이 제조하였다. 시판되는 산화알루미늄 담체(BET 표면적 1.7㎡/g ; 함수율 29.2중량%) 150g을 $AgNO_3$ 41.7g이 함유된 수용액 100㎖에 함침시킨 후, 1시간 동안 실온에 방치하였다. 함침시킨 담체를 120℃에서 일정 중량으로 건조시키고, 최종적으로 700℃에서 4시간 동안 소성시켰다. 이러한 방식으로 얻어진 촉매는 14.6중량%의 은을 함유하였으며 1.12㎡/g의 BET 표면적을 가졌다.

[비교예 2]

DE-A-35 640호에 기재된 α-알루미늄 산화물상의 팔라듐 촉매를 제조하였다. 200g의 α-알루미늄 산화물(BET 표면적 20.2㎡/g)을 NaOH에 함침시키고 120℃에서 건조시켰다. 상기 담체를 1.29g의 Pd를 함유하는 테트라클로로팔라듐산나트륨(II) 수용액 96㎖에 함침시킨 후, 3시간 동안 실온에서 방치하였다. Pd^{2+} 함유 담체를 히드라진으로 처리하여 Pd^{2+}를 감소시켰다. 계속해서, 염소가 없어질 때까지 촉매를 세척하고 120℃에서 일정 중량으로 건조시켰다. 이러한 방식으로 얻어진 촉매는 0.64중량%의 팔라듐을 함유하였다.

[비교예 3]

DE-A-41 28 629호에 기재된 바와 같이 촉매를 제조하였다. 225g의 푸랄 SB를 25g의 $La(NO_3)_3$ 및 12.5g의 포름산과 함께 3시간 동안 반죽하고, 건조 및 소성시켰다. 이 소성물(BET 표면적 183㎡/g ; 함수율 76중량%) 64.10g을 $AgNO_3$가 17.8g 함유된 수용액 50.9㎖에 함침시킨 후, 1시간 동안 실온에서 방치하였다. 함침시킨 담체를 120℃에서 일정 중량으로 건조시키고 최종적으로 700℃에서 4시간 동안 소성시켰다. 이러한 방식으로 얻어진 촉매는 14.5중량%의 은을 함유하였으며 156㎡/g의 BET 표면적을 가졌다.

시험 결과

a) 단열공정

촉 매	실행 시간(시간)	온도(℃)	전 환 율
1	1036	480	> 99.9
2	1025	485	> 99.9
3	1013	485	> 99.9
C1	150	610	97.5
C2	112	640	66.5
C3	280	530	> 99.9

시험결과(촉매 1 내지 3)로부터, 새로 개발된 은 비함유 촉매가 종래의 촉매(촉매 C1 내지 C3)보다 단열공정에서 더욱 활성적이면서 더욱 안정하다는 것이 확인되었다.

b) 등온공정

촉매	실행 시간(시간)	염 중탕 온 도(℃)	NO_2 전 환 율
1	48	540	98.0
2	48	540	97.2
3	48	540	97.4
C3	48	540	41.0

상기 시험 결과(촉매 1 내지 3)에서, 단열공정에서 보다 등온 공정에서 활성의 차이가 훨씬 크게 나타나는 것으로 밝혀졌는데, 이는 N_2O의 분해에 의해 방출되는 에너지가 분해반응에 크게 기여하는 것으로 해석된다. 종래의 촉매(촉매 C1 내지 C3)에 비해 새로 개발된 은 비함유 촉매(촉매 1 내지 3)의 우수성은 등온 공정을 수행함으로써 명백하게 입증할 수 있었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

순수하거나 기체 혼합물 중에 존재하는 일산화이질소를 200내지 900℃의 온도 및 0.1 내지 20bar의 압력 하에서 촉매적으로 분해시키는 방법에 있어서, $CuAl_2O_4$를 주석, 납, 원소 주기율표의 IIa 또는 IIb족 원소의 산화물, 염, 또는 원소 자체와 배합하고, 300 내지 1300℃의 온도 및 0.1 내지 200 bar의 압력 하에서 소성시켜 제조한, 귀금속 비함유 촉매를 사용하는 것을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 아연, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 또는 바륨이 산화물 또는 염으로서 또는 원소 형태로 $CuAl_2O_4$의 전환에 사용됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 촉매가 1 내지 350㎡/g의 BET 표면적을 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 촉매가 0.1 내지 50중량%의 CuO함량을 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 스피넬 형성 금속 산화물이 +2의 산화상태로 존재함을 특징으로 하는방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 촉매의 다공률이 0.01 내지 0.8㎖/g임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 질소 산화물(NOx)의 함량이 0 내지 50부피%임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 기체 혼합물중의 N_2O 함량이 0.01 내지 65부피%임을 특징으로 하는 방법.