(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월26일
(11) 등록번호 10-1882959
(24) 등록일자 2018년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/86 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7009320
(22) 출원일자(국제) 2011년09월06일
심사청구일자 2016년08월12일
(85) 번역문제출일자 2013년04월12일
(65) 공개번호 10-2013-0114657
(43) 공개일자 2013년10월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/065393
(87) 국제공개번호 WO 2012/034902
국제공개일자 2012년03월22일
(30) 우선권주장
MI2010A001659 2010년09월13일 이탈리아(IT)
(56) 선행기술조사문헌
US20040179986 A1*
US20100074819 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
슈드-케미 캐터리스트 이탈리아 에스.알.엘.
이탈리아 28100 노바라 비아 지. 포서 36/비
(72) 발명자
크레모나 알베르토
이탈리아 아이-29014 카스텔알쿠아토 23 비아 폰타네 델 두카
에스텐펠더 마빈
독일 85560 에베스베르크 6 요제프-마이어-프로미나드
보그나 에도아르도
이탈리아 아이-28100 노바라 10 비아 부오찌
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 오혜연

(54) 발명의 명칭 **질소 초급산화물의 분해용 촉매**

(57) 요 약

질소 초급산화물을 함유하는 기체 혼합물로부터 질소 초급산화물을 제거하기 위한 촉매로서, 가장 낮은 원자가 상태로 존재하는 CoO, MnO 및 전이 금속 산화물의 중량%로 나타냈을 때 하기와 같은 조성을 가지는, 코발트, 망간 및 희토류 금속의 혼합 산화물을 포함하는 촉매: MnO 38~56%, CoO 22~30%, 및 희토류 금속 산화물 22~32%.

명 세 서

청구범위

청구항 1

질소 초급산화물(nitrogen protoxide)을 함유하는 기체 혼합물로부터 질소 초급산화물을 제거하기 위한 촉매로서,

가장 낮은 원자가 상태로 존재하는 CoO, MnO 및 희토류 금속 산화물의 중량%로 나타냈을 때 하기와 같은 조성을 가지는, 코발트, 망간 및 희토류 금속의 혼합 산화물을 포함하는 촉매:

MnO 38~56%, CoO 22~30%, 및 희토류 금속 산화물 22~32%.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는 란탄 산화물, 세륨 산화물, 또는 란탄 산화물과 세륨 산화물의 혼합물을 포함하는, 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 촉매가 무기 다공질 산화물 상에 담지된, 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매가 30 내지 80㎛의 직경을 가진 마이크로구체(microspheroidal)의 알루미나 상에 담지된, 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매가 천공된 실린더의 형상을 가진 과립체(granule), 또는 과립체의 축에 평행한 관통공(through hole)을 가진 하나 이상의 로브(lobe)를 가진 과립체 상에 담지된, 촉매.

청구항 6

제1항에 따른 촉매를 제조하는 방법으로서, 란탄이나 세륨 또는 다른 희토류 금속의 염의 수용액으로 다공질 무기 산화물로 이루어진 담체를 함침시키고, 상기 담체를 건조시키고, 이어서 450~600℃의 온도에서 하소(calcination)한 다음, 코발트 및 망간의 염의 용액으로 함침시키고, 건조한 후, 500~750℃의 온도에서 하소하는 단계를 포함하는, 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 따른 촉매를 사용하여, 질산과 아디프산을 제조하는 플랜트의 방출물로부터 질소 초급산화물을 제거하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

질소 초급산화물을 함유하는 기체 혼합물이 400~900℃의 온도에서 상기 촉매와 접촉되는, 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

질산과 아디프산을 제조하는 플랜트의 방출물이 600~900℃의 온도로 유지된 촉매 고정층 위로 통과하도록 이송되는, 방법.

청구항 10

질소 초급산화물을 함유하는 기체 혼합물로부터 질소 초급산화물을 제거하기 위해 제1항에 따른 코발트, 망간 및 희토류 금속의 혼합 산화물을 포함하는 촉매를 사용하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 희토류 금속의 산화물은 란탄 산화물, 세륨 산화물, 또는 란탄 산화물과 세륨 산화물의 혼합물인, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 방법은 질산과 아디프산을 제조하는 플랜트의 방출물로부터 질소 초급산화물을 제거하기 위한 것인, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 질소 초급산화물(N_2O)을 질소와 산소로 촉매 분해하기 위한 촉매, 질소 초급산화물을 함유하는 기체 혼합물로부터 질소 초급산화물의 제거, 특히 질산과 아디프산 플랜트의 방출물(emission)의 제거용으로서의 상기 촉매의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 질소 초급산화물은 이산화탄소보다 유해성이 훨씬 더 큰 유해 온실가스이고; 더 나아가, 성층권에서 오존층의 파괴를 초래하는 반응에 참여하는 물질이다.

[0003] 질소 초급산화물의 형성에 관련된 주된 공업적 소스는 질산과 아디프산(나일론 6,6 및 6,12의 제조에 사용되는 모노머)을 제조하는 플랜트이다.

[0004] 질소 초급산화물은 아디프산 플랜트의 방출물 중에 상당한 양으로 존재하며: 전형적인 조성은 체적%로, N_2O 30%, CO_2 2%, H_2O 2.5%, O_2 8~12%, NO_x 50~150ppm, 및 나머지 양의 N_2를 포함한다.

[0005] 질산 플랜트의 방출물은 일반적으로 300~1700ppm의 N_2O, 100~2000ppm의 NO_x, 1~4%의 O_2, 및 잔량으로서 질소를 함유한다.

[0006] 질산과 아디프산 플랜트로부터의 N_2O 방출물은 2005년 내지 2020년의 기간에 약 16% 정도 증가될 것으로 예상된다.

[0007] N_2O의 분리에 사용되는 촉매로는 여러 가지가 알려져 있다. 주된 것은 상이한 종류의 금속 산화물 상에 담지된 귀금속으로 구성되고, 전이 금속 이온으로 치환된 제올라이트 또는 금속 산화물 및 음이온 클레이가 담지되어 있고, 예를 들면, 층상(stratified) 구조를 가진 혼합 수산화물로 이루어진 하이드로탈사이트(hydrotalcite)에 담지되고, 교환가능하거나 교환가능하지 않은 상이한 종류의 음이온 및 물 분자는 2개의 층 사이에 삽입된다.

[0008] 이러한 촉매는 모두 열적으로 불안정하다는 단점을 가진다: 금속 산화물에 담지된 귀금속은 고온으로 인해 금속 입자가 소결되기 쉽고, 그 결과 촉매가 실활되고; 클레이와 제올라이트는 그것들의 구조로 인해 붕괴되기 쉽고, 그에 따라 초기 촉매 성질을 상실하게 된다.

[0009] MgO, CaO, ZnO, TiO_2, Al_2O_3-ZnO, Al_2O_3-TiO_2 등에 담지된 MnO, CuO, NiO 및 CoO와 같은 산화물로 구성되어 있는 촉매가 알려져 있다(특허문헌 US 5,705,136). 바람직하게는, 상기 촉매는 MgO 상에 담지된 CoO를 함유한다.

[0010] N_2O 변환율이 높다.

[0011] 특허문헌 US 2004/0179986 A1에는, 250~450℃의 온도에서는 활성이지만 그보다 높은 온도에서는 불활성이고, Co_3O_4 스피넬과 식 $La_{1-x}Cu_xCoO_{3-d}$($x \leq 0.5$)의 음이온 결핍 페로브스카이트(perovskite)가 동일한 중량부로 혼합된

혼합물로 구성된 N_2O 분해 촉매가 기재되어 있다.

[0012] 상기 특허문헌이 강조하는 점은, 페로브스카이트형 촉매는, 알루미나에 담지되어 있을 경우 고온(700~1,000℃)에서 사용될 때, 활성 촉매상을 가진 알루미나의 실활 반응(deactivation reaction)에 의해 실활이 초래된다는 점이다.

[0013] $Cu_3Mg_5Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot 3H_2O$, $Mn_3Mg_5Al_2(OH)_{20}CO_3 \cdot H_2O$와 같은, 하이드로탈사이트 타입의 구조도 사용될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 질소 초급산화물을 질소와 산소로 촉매 분해하기 위한 촉매를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 이하에 구체적으로 설명되는 촉매는, 예상치 않게도, N_2O를 질소와 산소로 분해시키는 반응에서 촉매 활성을 가지며, 900℃ 이하의 온도에서 만족스러운 열 안정성과, 그것이 가진 활성을 장시간 동안 유지하는 능력을 가지는 것으로 밝혀졌다. 고온에서의 안정성은 특히 알루미나 상에 담지되어 있을 때 촉매에 의해 제공되는데, 이것은 상기 미국 특허문헌으로부터 유도되는 교시의 관점에서는 전혀 예상치 못한 사실이다. 또한, 이하에 구체적으로 설명되는 촉매는, 예를 들면 암모니아를 산화하여 일산화질소로 만드는 반응기에서 N_2O 부산물을 직접 감소시키는(abating) 작업 조건과 같은, 고온에서 수행되는 반응의 경우에 휘발성 문제를 가질 수 있는 원소인 구리를 함유하지 않는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 촉매는, CoO, MnO 및 희토류 금속 산화물의 중량%로 나타낸 다음과 같은 조성으로 존재하는 코발트, 망간 및 희토류 금속의 혼합 산화물을 포함하는데, 상기 금속은 가장 낮은 원자가 상태로 존재한다: MnO 38~56%, CoO 22~30%, 및 희토류 금속 산화물 22~32%.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 질소 초급산화물을 질소와 산소로 촉매 분해하기 위한 촉매가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 바람직한 희토류 금속 산화물은 란탄과 세륨 산화물, 및 이것들의 혼합물이다.

[0019] 바람직한 조성물은 산화란탄을, La_2O_3로 나타냈을 때, 25~30중량%의 양으로 함유한다.

[0020] 상기 촉매의 활성 성분을 구성하는 혼합 산화물은, 아레니우스형 법칙에 따르면, 온도가 상승하면 전도도가 지수적으로 증가하는 p-타입 반도체인 것을 특징으로 하며, 전하 벡터(charge vector)는 전자 공백(electron vacancy)에 의해 형성된다. 이러한 산화물에 있어서, 격자(lattice) 산소가 산화 반응에 참여한다.

[0021] 혼합 산화물은 다공질 무기 담체, 바람직하게는 알루미나, 실리카-알루미나, 이산화티타늄, 산화마그네슘과 같은 다공질 산화물 상에 사용된다. 바람직하게는 감마 형태의 알루미나는, 30~80㎛의 직경을 가진 마이크로구체(microspheroidal) 형태인 것이 특히 유동층에서 실행되는 반응용으로 바람직한 담체이다. 감마 알루미나에 담지된 촉매의 비표면적(BET)은 일반적으로 90~170㎡/g의 범위이다. 상기 산화물은 바람직하게는 10~30중량%의 양으로 담체에 존재한다.

[0022] 질산 및 아디프산 플랜트의 방출물로부터 질소 초급산화물을 제거하는 데 사용되는 고정층(fixed-bed) 반응에 있어서, 하나 이상의 홀을 가진 원통형 과립체(granule)로서, 바람직하게는 3개의 로브(lobe)와, 과립체의 축에 평행한 관통공을 가진 과립체와 같은, 명확한(definite) 기하학적 형상을 가진 담체를 사용하는 것이 바람직하다. 과립체 크기는 3~10㎜의 높이와, 3~10㎜의 둘레를 가진다.

[0023] 담지된 촉매의 제조를 위해서, 바람직한 방법은, 란탄이나 세륨 또는 다른 희토류 금속의 염 또는 그의 혼합물의 수용액으로 담체를 함침시킨 다음, 담체를 건조시키고, 이어서 바람직하게는 450~600℃의 온도에서 하소(calcination)하는 방법이다. 이렇게 처리된 담체는 이어서, 망간 및 코발트의 염의 용액으로 함침되고, 이어서 건조되고 500~750℃의 온도에서 하소된다.

[0024] 물에 가용성인 전술한 금속의 임의의 염이 사용될 수 있고, 질산염, 포름산염 및 아세트산염이 바람직하다.

[0025] 바람직한 함침 방법은, 담체의 기공의 체적과 동일하거나 그보다 작은 체적의 염 용액을 사용하여 건조 상태에서 실행된다.

[0026] N_2O의 분해는 400~900℃의 온도에서 수행된다. N_2O 함량이 증가되면 이보다 높은 온도가 사용된다. 질산 플랜트로부터의 방출물의 경우에, 바람직한 온도는 700~900℃이다.

[0027] 공간 속도는 3,000~100,000h^{-1}의 범위이다. 혼합물 중의 N_2O 함량은 ppm 레벨로부터 20체적% 이상으로 다양하다. 전술한 조건에서 작업함으로써,존재하는 모든 산화물 NO_x는 변화되지 않은 상태로 유지된다.

[0028] 이하의 실시예는 본 발명의 비제한적 예로서 제시된다.

[0029] **실시예**

[0030] 실시예에서 사용된 촉매는 다음과 같은 조성을 가진다(수치는 중량%로 표시됨):

[0031] La_2O_3 = 27.4

[0032] MnO = 46.3

[0033] CoO = 26.3

[0034] 상기 제조는 질산란탄 $La(NO_3)_3$의 수용액으로 감마 알루미나를 함침시킴으로써 실행되었다.

[0035] 이어서, 담체를 110℃에서 건조한 다음, 450℃에서 하소했다. 하소된 담체는 질산망간($Mn(NO_3)_2$) 및 질산코발트($Co(NO_3)_2$)의 수용액으로 함침된 다음, 120~200℃에서 건조되고, 700℃에서 하소되었다.

[0036] 함침을 위해서 알루미나의 기공 체적의 100%와 동일한 체적의 용액이 사용되었다.

[0037] 촉매의 비표면적(BET)은 160㎡/g이었고, 공극률(porosity)은 0.40㎤/g이었다.

[0038] 테스트를 실행하기 전에 촉매는 미분되고, 적절히 분급되었다.

[0039] 촉매의 라이트-오프(light-off) 활성도, 즉 존재하는 질소 초급산화물의 50%를 촉매가 분해시킬 때의, 기류의 온도 및 초급산화물이 완전히 분해되는 온도가, 검토 대상인 촉매의 성능을 평가하기 위한 주된 기준으로서 선택되었다.

[0040] 그 결과가 하기 표에 수록되어 있고, 새로운 촉매와 반응 조건의 악화(worsening)를 시뮬레이션하기 위해 900℃에서 3일간 에이징된 촉매에 대해, N_2O 농도를 변화시키면서 수행된 테스트에 관해 얻은 것이다.

표 1

[0041]

작업 조건	단위	실시예 1 새로운 샘플	실시예 2 에이징된 샘플	실시예 3 새로운 샘플	실시예 4 에이징된 샘플
N_2O	체적%	2100ppmv	2100ppmv	13	13
산소	체적%	1.5	1.5	5	5
NO	체적%	0.8	0.8	-	-
헬륨	체적%	나머지	나머지	나머지	나머지
온도					
반응 시작	℃	411	428	410	430
50% 변환	℃	509	551	505	550
100% 변환	℃	612	650	600	660
GHSV	h^{-1}	12500	12500	12500	12500
총 유량	Ncm³/분	200	200	200	200

[0042] 본 출원의 우선권 출원인 이탈리아 특허출원 제MI2010A001659호의 개시 내용은 원용에 의해 본 출원에

포함된다.