



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0169018
(43) 공개일자 2022년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/76 (2006.01) B01D 53/00 (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/30 (2006.01) C01B 13/11 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 29/7615 (2013.01)
B01D 53/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0078495

(22) 출원일자 2021년06월17일

심사청구일자 2021년06월17일

(71) 출원인

강원대학교산학협력단

강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이대원

강원도 춘천시 남춘천새길 11, 106동 902호(퇴계동, 휴먼시아 남춘천1단지아파트)

진소민

강원도 속초시 중앙로82번길 11, 2층(청학동)

이관영

서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호(상도동, 힐스테이트 상도 프레ستی지)

(74) 대리인

송인호, 윤형근, 최관락

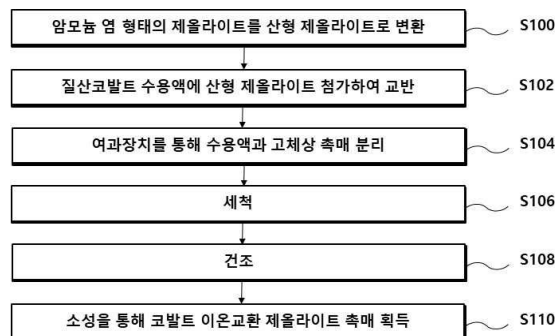
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매 및 이를 이용한 저농도 메탄 연소를 위한 촉매반응시스템

(57) 요약

본 발명은 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매 및 이를 이용한 저농도 메탄 연소를 위한 촉매반응시스템을 개시한다. 본 발명에 따르면, 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위해 코발트가 이온교환되며, 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/86 (2013.01)
B01D 53/94 (2013.01)
B01J 37/009 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/06 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
B01J 37/30 (2013.01)
C01B 13/115 (2013.01)
F01N 3/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134212
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2016.06.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위해 코발트가 이온교환되며, 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 저농도 메탄은 100 내지 150° C 온도에서 저온 연소되는 제올라이트 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Co/Al 몰 비율은 1 이하인 제올라이트 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Co/Al 몰 비율은 0.2 내지 0.3 범위를 갖는 제올라이트 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코발트가 이온교환되는 제올라이트는 미리 설정된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비율을 갖는 산형 BEA 제올라이트인 제올라이트 촉매.

청구항 6

저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위한 제올라이트 촉매의 제조 방법으로서,

암모늄 염 형태의 제올라이트를 미리 설정된 시간 및 온도에서 열처리하여 수소 양이온이 알루미늄 음이온에 결합된 산형 제올라이트로 변환하는 단계;

질산코발트 수용액에 상기 산형 제올라이트를 첨가하여 교환하는 단계;

여과 장치를 통해 고체상 촉매를 분리하는 단계;

상기 분리된 고체상 촉매를 세척 및 건조하는 단계; 및

상기 세척 및 건조된 고체상 촉매를 소성하여 코발트가 이온교환되며 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 제올라이트 촉매의 제조 방법.

청구항 7

저농도 메탄의 저온 연소를 위한 촉매반응시스템으로서,

산소 또는 공기의 산화 반응을 통해 생성된 오존을 공급하는 유전체 방전 플라즈마 (Dielectric barrier discharge, 이하 DBD) 반응기; 및

코발트가 이온교환되며 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 충전되며, 상기 DBD 반응기로부터 공급되는 오존을 이용하여 상기 저농도 메탄을 저온 조건 하에서 연소시키는 촉매연소반응기를 포함하는 촉매반응시스템.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 저농도 메탄은 상기 오존을 산화제로 하여 100 내지 150° C 온도에서 연소되는 촉매반응시스템.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 반응기로 공급되는 기체 유속 대비 촉매량은 1.0 내지 1.5 mg · min/ml의 범위를 갖는 촉매반응시스템.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 저농도 메탄과 상기 오존의 농도 비는 1:2.5 내지 1:5 범위를 갖는 촉매반응시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매 및 이를 이용한 저농도 메탄 연소를 위한 촉매반응시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 급격한 산업화로 화석연료의 과다한 사용이 이어지는 가운데, 이로 인해 발생하는 오염물질을 줄이고자 친환경 에너지 개발의 관심이 높아지는 추세이다.

[0003] 그 중 천연가스는 풍부한 매장량과 경제성으로 각광을 받고 있다. 천연가스는 메탄을 주성분으로 하고 에탄, 프로판, 부탄 등과 같은 경질 탄화수소를 포함하는 혼합가스로 해저 또는 육상의 가스전에서 채굴된다.

[0004] 가스전에서 채굴되는 가스는 수송수단이 없던 시절에는 태워버렸으나 배관기술의 발달로 장거리 수송이 가능하게 되었다. 천연가스는 액체 연료에 비해 수송과 저장이 어려워 이용대상과 범위가 제한되어왔으나 1960년 액화공정의 개발로 산지로부터 가스를 액화시켜 해상수송 수단이 가능해짐에 따라 이용대상이 확대되었다.

[0005] 그러나 천연가스의 주성분인 메탄의 대기 배출량이 증가되어 지구온난화 등의 환경문제가 대두되고 있다.

[0006] 메탄의 단위 분자당 온실효과는 이산화탄소보다 약 70 배 높은 것으로 알려져 있으나, 강력한 C-H 단일결합으로 인해 탄화수소 중 산화를 통한 분해가 가장 어렵다.

[0007] 온실효과에 막대한 영향을 미치는 메탄은 화석연료 (석탄, 원유, 가스) 채굴, 매립지 폐기물, 가축분뇨, 천연가스 내연기관 (자동차, 선박 등) 등 다양한 배출원으로부터 배출되고 있다.

[0008] 특히 천연가스 내연기관에서 배출되는 미연소 메탄은 엔진 내부의 온도가 통상적인 경우보다 낮은 Cold start 조건에서 많이 발생된다. 엔진 내부가 고온이어서 배출가스 온도가 350° C 이상인 경우에는 충분한 열에너지 공급으로 인해 촉매에 의한 메탄의 연소반응이 원활히 유도될 수 있지만, 엔진 시동 초기의 Cold start 조건일 때에는 메탄이 연소되기에는 낮은 배출가스 온도로 인해 반응되지 못한 저농도의 메탄이 그대로 배출되는 문제가 발생한다.

[0009] 천연가스 내연기관에서 배출되는 미연소 메탄은 엔진 내부의 온도가 통상적인 경우보다 낮은 Cold start 조건에서 많이 발생된다. 엔진 내부가 350° C 이상의 온도 조건인 경우에는 충분한 열에너지로 메탄의 연소가 원활히 가능하지만, 엔진 시동 초기의 Cold start 조건일 때에는 메탄이 연소되기에는 낮은 온도로 인해 반응되지 못한 저농도의 메탄이 그대로 배출되는 문제가 발생한다.

[0010] 저농도 메탄의 연소에 대한 효과적인 촉매로는 주로 Pd 계열의 귀금속 촉매가 많이 사용되고 있으나, 값비싼 가격으로 인한 경제성의 문제가 있어 비귀금속 산화물 촉매로 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

- [0011] 그러나 비귀금속 기반의 촉매는 50%의 메탄을 연소시키기 위해 일반적으로 350° C 이상의 높은 온도조건이 필요하며, 높은 반응온도 조건은 후처리 장치의 에너지 효율 및 촉매 내구성 측면에서 불리하다. 따라서 각종 이 동원 (천연가스 자동차) 및 고정원들에서 배출되는 저농도의 메탄을 효율적으로 연소시키기 위해서는 비귀금속 촉매를 사용하고 낮은 에너지만을 소모하는 새로운 개념의 촉매반응시스템 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국특허등록공보 10-2044604

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 저온에서의 저농도 메탄 연소 활성을 향상시킬 수 있는 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매 및 이를 이용한 저농도 메탄 연소를 위한 촉매반응시스템을 제안하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위해 코발트가 이온교환되며, 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 제공된다.
- [0015] 상기 저농도 메탄은 100 내지 150° C 온도에서 저온 연소될 수 있다.
- [0016] 상기 Co/Al 몰 비율은 1 이하일 수 있다.
- [0017] 상기 Co/Al 몰 비율은 0.2 내지 0.3 범위를 가질 수 있다.
- [0018] 상기 코발트가 이온교환되는 제올라이트는 미리 설정된 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰 비율을 갖는 산형 BEA 제올라이트일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 저농도 메탄을 오존 조건 하에서 저온 연소시키기 위한 제올라이트 촉매의 제조 방법으로서, 암모늄 염 형태의 제올라이트를 미리 설정된 시간 및 온도에서 열처리하여 수소 양이온이 알루미늄 음이온에 결합된 산형 제올라이트로 변환하는 단계; 질산코발트 수용액에 상기 산형 제올라이트를 첨가하여 교환하는 단계; 여과 장치를 통해 고체상 촉매를 분리하는 단계; 상기 분리된 고체상 촉매를 세척 및 건조하는 단계; 및 상기 세척 및 건조된 고체상 촉매를 소성하여 코발트가 이온교환되며 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 제올라이트 촉매의 제조 방법이 제공된다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 촉매반응시스템으로서, 산소 또는 공기의 산화 반응을 통해 생성된 오존을 공급하는 유전체 방전 플라즈마 (Dielectric barrier discharge, 이하 DBD) 반응기; 및 코발트가 이온교환되며 미리 설정된 Co/Al 몰 비율을 갖는 제올라이트 촉매가 충전되며, 상기 DBD 반응기로부터 공급되는 오존을 이용하여 상기 저농도 메탄을 저온 조건 하에서 연소시키는 촉매연소반응기를 포함하는 촉매반응시스템이 제공된다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따르면, 기존에 사용되던 산화제보다 더 강력한 산화성능을 보이는 오존을 사용하여 저온에서의 저농도 메탄 연소성능을 극대화시킬 수 있고, 200~250° C 부근에서 메탄산화 활성을 보이는 N_2O 산화제와 달리 더 낮은 저온에서 활성산소종을 생성하는 오존을 산화제로 사용함으로써 현저하게 낮은 온도에서 메탄 연소성능을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 또한, 추가적인 열원 도입 없이 저온 조건에서 메탄 연소를 구현함으로써 후처리장치의 에너지 효율을 높이고 운전비용 절감 효과를 기대할 수 있다.
- [0023] 뿐만 아니라, 기존에 보고된 값비싼 귀금속을 사용한 20 wt% 담지 Pd 기반 촉매의 경우 50% 메탄 전환율 확보를

위해 233° C 의 온도가 필요한 반면, 본 발명에 따르면, 오존과 코발트 이온교환 제올라이트 촉매를 조합했을 때, 50%의 메탄 전환율을 100° C 이하의 온도조건에서 확보할 수 있어 값비싼 귀금속을 값싼 전이금속인 코발트로 대체함으로써 막대한 비용절감을 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매의 제조 과정을 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 저농도 메탄 연소를 위한 촉매반응시스템의 구성을 도시한 도면이다.
- 도 4 내지 도 5는 BEA 구조의 제올라이트에 코발트를 이온교환시킨 촉매의 저농도 메탄 연소성능을 그래프로 나타낸 도면이다.
- 도 6 내지 도 9는 MFI 구조의 ZSM-5 제올라이트에 코발트를 이온교환시킨 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 도면이다.
- 도 10은 산형 ZSM-5 제올라이트를 이용해 제조된 촉매의 Co/Al 몰 비율에 따라 저농도 메탄 연소의 성능을 나타낸 도면이다.
- 도 11은 메탄 500 ppm에 따른 오존의 농도를 1,330~2,500 ppm으로 증가하며 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 도면이다.
- 도 12는 공급되는 기체의 유속 대비 촉매량을 각각 1.0, 1.5, 2.0 mg · min/ml로 증가시키며 저농도 메탄 연소 성능을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.
- [0026] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 본 발명에서는 오존에 의한 저농도 메탄 산화반응을 효과적으로 유도할 수 있는 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매를 제안하며, 최적의 코발트 이온교환량 범위를 제시한다. 또한 본 실시예에 따른 촉매가 효과적인 활성을 보일 수 있는 반응온도, 메탄 대비 오존 농도, 공급되는 기체의 유속 대비 촉매량(w/f) 등의 최적 반응조건들을 제시한다.
- [0029] 제올라이트는 화학 공정에서 촉매, 촉매 지지체, 흡착제 및 이온교환 물질로서의 가치가 있다. 제올라이트는 결정질 알루미늄 규산염 산화물 (Aluminosilicate)을 의미하며 규소와 알루미늄이 각각 산소와 결합하여 사면체 구조를 형성하고 있다. 3가 양이온의 알루미늄에 2가 음이온의 산소 4개가 결합한 알루미늄 사면체는 1가 음이온을 가지게 된다. 이 음이온에 수소 양이온, 암모늄이온 및 Na 이온이 결합되어 있으나, 다른 금속 양이온으로의 이온교환이 가능하다.
- [0030] 제올라이트에 고립종 (isolated species)으로 교환된 금속이온은 활성금속의 고분산 효과를 유도할 수 있고 열응집 (Thermal Agglomeration)에 의한 촉매성능 저하를 방지할 수 있다. 많은 연구에서 10 이상 높은 Si/Al 비율의 제올라이트가 주로 사용되고 있는데 그 이유는 Si/Al 비율이 높을수록 제올라이트의 구조 안정성이 증가하기 때문이다. Si/Al 비율이 낮으면 이온교환 활성점의 증가로 활성금속의 치환량이 많아지므로 구조적인 불안정성을 야기할 수 있다.
- [0031] 코발트는 산소를 산화제로 이용한 각종 탄화수소의 산화 반응에서 가장 우수한 활성을 나타내는 촉매활성 성분 중 하나로 알려져 있다. 이러한 높은 산화촉매 활성은 코발트 이온의 고유한 $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+}$ 산화-환원 활성과 이로 부터 유도된 표면산소결합의 높은 산소활성화 작용에 기인한다.

- [0032] 이하에서는 도면을 참조하여, 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매의 제조 과정 및 저농도 메탄 산화반응에 대해 상세하게 설명한다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매의 제조 과정을 도시한 도면이다.
- [0035] 본 실시예에서, 저농도 메탄은 대기 중 1 부피퍼센트 이하의 농도로 정의되며, 특히 내연기관에서 Cold start 조건에서 발생하는 미연소된 메탄일 수 있다.
- [0036] 우선, 건조공기 흐름조건에서 미리 설정된 온도 및 시간동안 열처리하여 암모늄 염 형태의 제올라이트를 수소 양이온이 알루미늄 음이온에 결합된 산형 제올라이트로 변환한다(단계 100).
- [0037] 여기서, 열처리 온도 및 시간은 500° C 에서 4시간일 수 있다.
- [0038] 본 실시예에서는 다양한 구조의 제올라이트에 코발트를 이온교환시킨 촉매를 생성하며, 소듐염 형태의 제올라이트는 산형 제올라이트를 상온조건의 질산소듐 용액 상에서 24시간 교반하여 합성한다.
- [0039] 변형된 산형 또는 소듐염 제올라이트를 적절한 농도의 질산코발트 수용액에 투입하여 24시간 교반한다(단계 102).
- [0040] 교반을 완료한 후 여과장치를 통해 수용액과 고체상 촉매를 분리한 후(단계 104), 과량의 탈이온수를 이용하여 촉매를 세척한다(단계 106).
- [0041] 이후, 공기 조건에서 120° C , 12시간 동안 건조하고(단계 108), 3시간 소성을 거쳐 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매를 제조한다(단계 110).
- [0042] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 그래프를 나타낸 것이다.
- [0043] 도 2를 참조하면, 미분해 코발트 전구체 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$)와 코발트 산화물 (Co_3O_4)이 관찰되지 않은 상태에서 제올라이트 결정면에 대한 회절 패턴들만이 관찰됨에 따라, 코발트 이온이 제올라이트 구조 격자 내에 효과적으로 고분산되어 이온교환되었음을 확인할 수 있다.
- [0044] 본 실시예에 따른 촉매는 저농도 메탄의 저온 연소를 위한 촉매반응시스템에 적용되며, 촉매반응시스템은 산소 또는 공기의 산화 반응을 통해 생성된 오존을 공급하는 유전체 방전 플라즈마 (Dielectric barrier discharge, 이하 DBD) 반응기 및 코발트가 이온교환된 제올라이트 촉매가 충전되며, DBD 반응기로부터 공급되는 오존을 이용하여 상기 저농도 메탄을 저온 조건 하에서 연소시키는 촉매연소반응기를 포함할 수 있다.
- [0045] 본 실시예에서, DBD(Dielectric Barrier Discharge) 플라즈마 반응기는 유전체인 석영관의 외부를 둘러싸고 있는 SUS mesh와 원통 중앙에 Copper rod로 구성하였다. Power Supplier (Jungwoo System)를 이용해 409 Hz에 해당하는 주파수와 2차단 기준 16.0 kV 크기의 교류 (AC) 전압입력을 DBD 플라즈마 반응기에 공급하였고, Oscilloscope (Tektronix TDS 220)을 이용하여 플라즈마 반응기 상에서 형성되는 전압 및 전류의 파형과 크기를 관찰하였다.
- [0046] 반응에 공급되는 총 유량의 10%에 해당하는 O_2 (99.999%)을 플라즈마 반응기 내부로 흘려 주었으며, 2차 전압의 제어를 통해 오존 농도를 조절하였다. 생성된 오존과 미반응 산소는 메탄 가스와 질소 가스 흐름과 함께 촉매연소 반응기에 주입되었다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 저농도 메탄 연소를 위한 촉매반응시스템의 구성을 도시한 도면이다.
- [0048] 도 3을 참조하면, 1/2 inch 석영관의 유리섬유 (Glass wool) 지지층 위에 촉매를 올려 고정층을 형성하였다. 반응기체는 CH_4 (500 ppm) + O_3 (1,330~2,500 ppm) + O_2 (10%) + N_2 (Balance)로 구성하였고, 유속은 53.3 ml/min으로 고정시킨 후 촉매중량 (53.3~106.3 mg)을 조정하여 w/f 조건을 1.0~2.0 mg · min/ml 사이에서 설정하였다. 연소반응은 촉매 고정층 전단온도를 75, 100, 125, 150, 175° C 로 변화시켜 가며 등온실험 형태로 진행하였다.
- [0049] 촉매반응기 후단에 225° C 로 가열된 빈관 반응기를 연결하여 미반응 오존을 제거한 후 메탄화장치 (Methanizer)가 장착된 기체 크로마토그래피 (영인크로매스, YL6500GC)를 이용해 메탄 전환율과 생성물의 선택

도를 측정하였다. 메탄 전환율과 생성물 (CO 및 CO₂)의 선택도는 아래의 수식들을 이용해 계산하였다.

수학식 1

$$\text{메탄 전환율(\%)} = \frac{\text{반응기에서 전환된 메탄 몰 유속}}{\text{반응기에 공급되는 메탄 몰 유속}} \times 100$$

수학식 2

$$\text{선택도(\%)} = \frac{\text{생성물의 몰 유속}}{\text{전환된 메탄 몰 유속}} \times 100$$

기체 크로마토그래피에 사용한 분리 컬럼은 Carboxen 1000 (Packed Column, 60/80 mesh, 1/8 in *15 ft, SUS tube)을 사용하였으며, 컬럼 온도는 150° C 에서 일정하게 유지하였다. 이때, 이동상 기체는 10 ml/min의 N₂를 사용하였으며, 불꽃 이온화 검출기 (Flame Ionization Detector, FID)를 사용하여 생성물 및 미반응 메탄의 농도를 정량하였다.

본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 저농도 메탄은 100 내지 150° C 온도에서 저온 연소되며, Co/Al 몰 비율은 0.15 내지 0.35 범위를 가질 수 있고, 보다 바람직하게는 0.2 내지 0.3 범위를 가질 수 있다.

또한, 저농도 메탄과 오존의 농도 비는 1:2.5 내지 1:5 범위인 것이 바람직하다.

그리고, 반응기로 공급되는 기체 유속 대비 촉매량은 1.0 내지 1.5 mg·min/ml의 범위를 가질 수 있다.

이하에서는 촉매에 사용되는 제올라이트 종류, Co/Al 몰 비율, 오존의 농도 및 공급되는 기체의 유속 대비 촉매량에 따른 저농도 메탄 연소 성능에 대해 상세하게 설명한다.

이하에서의 실험은 25° C 간격으로 75~175° C 사이의 낮은 온도에서 500 ppm의 저농도 메탄을 다양한 코발트 이온교환 제올라이트 촉매와 오존 산화제를 이용하여 연소시켰으며, 대부분 125° C 부근에서 최대의 메탄 연소 성능을 보였다.

동일한 메탄 농도 (500 ppm)에 대해 산화제인 오존의 농도를 1,330~2,500 ppm으로 증가시켰을 때 대체적으로 오존 농도가 높아질수록 메탄 연소성능이 향상되는 경향을 보였다. 마지막으로 공급되는 기체 유속 대비 촉매량 (w/f)을 1.0~2.0 mg·min/ml로 변화시키며 메탄 연소성능을 확인해본 결과, w/f가 증가할수록 연소성능이 향상되는 경향을 보였다.

(실시예 1) 촉매에 사용되는 제올라이트의 종류에 따른 저농도 메탄 연소 성능의 비교

도 4 내지 도 5는 BEA 구조의 제올라이트에 코발트를 이온교환시킨 촉매의 저농도 메탄 연소성능을 그래프로 나타낸 것이고, 도 6 내지 도 9는 MFI 구조의 ZSM-5 제올라이트에 코발트를 이온교환시킨 촉매의 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 것이다.

실험 조건은 촉매량 80 mg이며 공급된 메탄의 농도는 500 ppm으로 동일하게 설정하였다. 산화제인 오존의 농도는 2500 ppm으로 조절하였으며, w/f는 1.5 mg·min/ml로 모두 동일하다. 모든 도면의 가로축은 등은 반응실험에서 설정된 온도 값이다. 도 4, 도 6과 도 8의 세로축은 메탄의 전환율이며, 도 5와 도 7 및 도 9의 세로축은 생성물의 선택도이다.

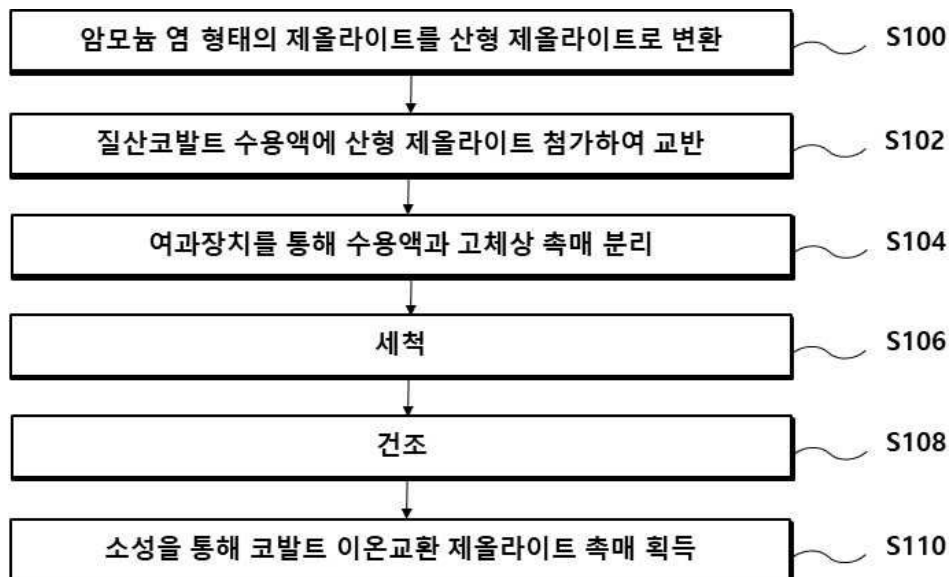
도 4는 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비율이 25인 산형 BEA 제올라이트를 이용해 제조한 코발트 이온교환 촉매(Co-HBEA)의 저농도 메탄 연소성능을 보여준다.

- [0065] 도 4를 참조하면, 온도가 증가함에 따라 메탄 전환율이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, 150° C 에서 메탄의 97.9%가 전환된 후 이상의 온도에서는 온도가 증가할수록 메탄의 전환율이 감소되는 것을 확인하였다.
- [0066] 도 5에서는 전환된 메탄의 대부분이 이산화탄소임을 보여주고 있다.
- [0067] 도 6은 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비율이 23인 산형 ZSM-5 제올라이트를 이용해 제조한 코발트 이온교환 촉매(Co-HZSM-5)의 저농도 메탄 연소 성능을 보여준다.
- [0068] 해당 촉매 또한 125° C 에서 최대 성능을 보였으며, 71.6%의 메탄이 전환되었음을 보여주고 있다. 도 7에서는 이 촉매 역시 전환된 메탄 대부분이 이산화탄소로 전환되었음을 보여주고 있다.
- [0069] 도 4 내지 도 7의 결과들은 코발트가 이온교환된 산형 제올라이트 촉매는 오존 산화제와 함께 활용되었을 때 매우 강력한 저농도 메탄 산화 활성을 발현한다는 것을 보여주고 있다. 150° C 이하의 매우 낮은 온도에서 500 ppm의 메탄을 50% 이상 연소시키는 반응시스템은 그 사례가 극히 드물다.
- [0070] 도 8은 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비율이 23인 소듐염의 ZSM-5 제올라이트를 이용해 제조한 코발트 이온교환 촉매(Co-NaZSM-5)의 저농도 메탄 연소성능을 보여준다.
- [0071] Co-NaZSM-5 촉매는 3% 이하의 매우 낮은 메탄 연소 전환율을 보여 제올라이트 구조에 Na이 포함되어 있을 경우 촉매활성이 급격히 낮아진다는 것을 알 수 있다. 도 9의 결과에 의하면 이 촉매는 활성이 매우 낮지만, 전환된 메탄 대부분이 대부분 이산화탄소로 전환됨을 보이고 있다. 도 8과 9의 결과들은 코발트 이온교환 제올라이트 촉매가 오존에 의한 메탄산화반응에 활성을 보이기 위해서는 코발트 금속활성점 뿐만 아니라 표면산점이 반드시 필요함을 의미한다.
- [0073] (실시예 2) 촉매의 Co/Al 몰 비율에 따른 Co-HZSM-5 촉매의 저농도 메탄 연소 성능의 비교
- [0075] 도 10은 산형 ZSM-5 제올라이트를 이용해 제조된 촉매의 Co/Al 몰 비율에 따라 저농도 메탄 연소성능을 나타낸 것이다.
- [0076] 도 10에서 이온교환된 촉매의 Co/Al 몰비율은 각각 0.23, 0.45, 0.79이다.
- [0077] 실험 조건은 촉매량 80 mg이며 공급된 메탄의 농도는 500 ppm으로 동일하게 설정하였다. 산화제인 오존의 농도는 2500 ppm으로 조절하였으며, w/f는 1.5 mg·min/ml로 동일하다. 동일한 조건에서 연소성능을 비교했을 때 Co/Al 몰 비율이 가장 낮은 Co/Al = 0.23에서 가장 높은 촉매성능이 관찰되었다.
- [0078] 제올라이트 촉매는 금속이온 치환량에 따라 고립된 금속이온의 산화종 분포가 달라지는 것으로 알려져 있다. 따라서 도 10의 결과가 촉매의 코발트 함량이 작아질수록 활성이 향상됨을 의미한다기보다는 최적의 촉매활성을 보이는 금속이온 산화종이 존재함을 의미하는 것으로 해석하는 것이 보다 타당하다.
- [0080] (실시예 3) 산화제인 오존의 농도에 따른 Co-HBEA 촉매의 저농도 메탄 연소 성능의 비교
- [0082] 도 11은 메탄 500 ppm에 따른 오존의 농도를 1,330~2,500 ppm으로 증가하며 저농도 메탄 연소 성능을 그래프로 나타낸 것이다.
- [0083] 사용된 촉매는 150° C 에서 가장 높은 메탄 전환율을 보인 도 4 및 도 5의 Co-HBEA 촉매이며, 사용된 촉매량은 80 mg, w/f는 1.5 mg·min/ml로 동일하게 설정하였다. 메탄농도 대비 오존의 농도가 증가함에 따라 메탄 전환율은 증가하는 경향을 보였으며 오존 농도가 가장 높은 2500 ppm의 경우 150° C 에서 97.5%의 메탄 전환율을 보였다.
- [0085] (실시예 4) 공급되는 기체의 유속 대비 촉매량(w/f)에 따른 Co-HBEA 촉매의 저농도 메탄 연소 성능의 비교

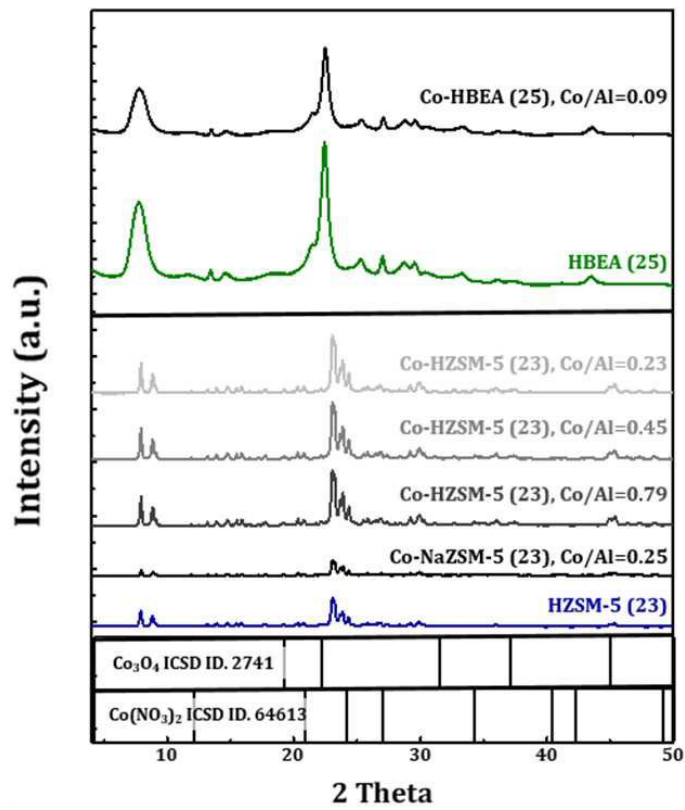
- [0087] 도 12는 공급되는 기체의 유속 대비 촉매량을 각각 1.0, 1.5, 2.0 mg·min/ml로 증가시키며 저농도 메탄 연소 성능을 나타낸 것이다.
- [0088] 사용된 촉매는 150° C 에서 가장 높은 메탄 전환율을 보인 SiO₂/Al₂O₃ 몰 비율이 25인 산형 Beta 제올라이트로 제조한 촉매이다.
- [0089] 공급된 메탄의 농도는 500 ppm으로 동일하며 반응기에 공급되는 기체의 유량은 53.3 ml/min으로 일정하게 고정된 채로 목표한 w/f에 맞춰 촉매량을 53.3 mg~106.6 mg으로 변화시켜가며 실험을 수행하였다. 대체적으로 w/f가 증가할수록 메탄전환율이 증가하는 경향을 보였으며 1.5 mg·min/ml에서 82.9%의 메탄 전환율을 보이고 나서 더 높은 w/f 조건을 설정해도 (즉, 더 많은 촉매량을 사용해도) 이미 메탄 농도가 크게 낮아진 상태이기 때문에 촉매량 추가 투입에 따른 메탄 전환율 향상 효과는 관찰되지 않았다.
- [0090] 상기한 본 발명의 실시예는 예시의 목적을 위해 개시된 것이고, 본 발명에 대한 통상의 지식을 가지는 당업자라면 본 발명의 사상과 범위 안에서 다양한 수정, 변경, 부가가 가능할 것이며, 이러한 수정, 변경 및 부가는 하기의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 할 것이다.

도면

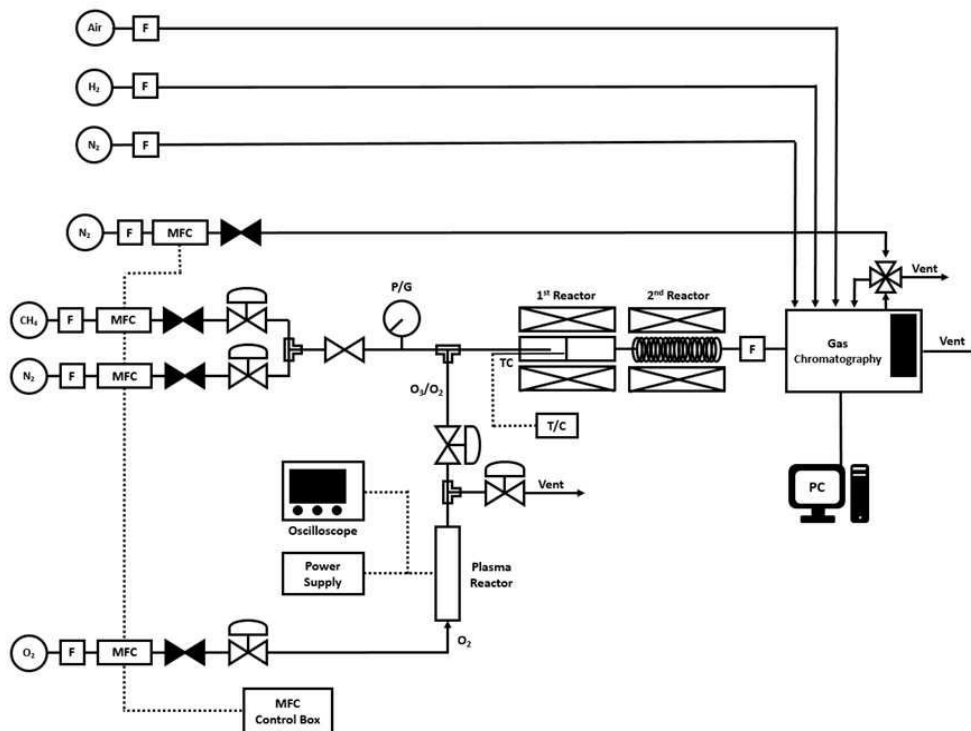
도면1



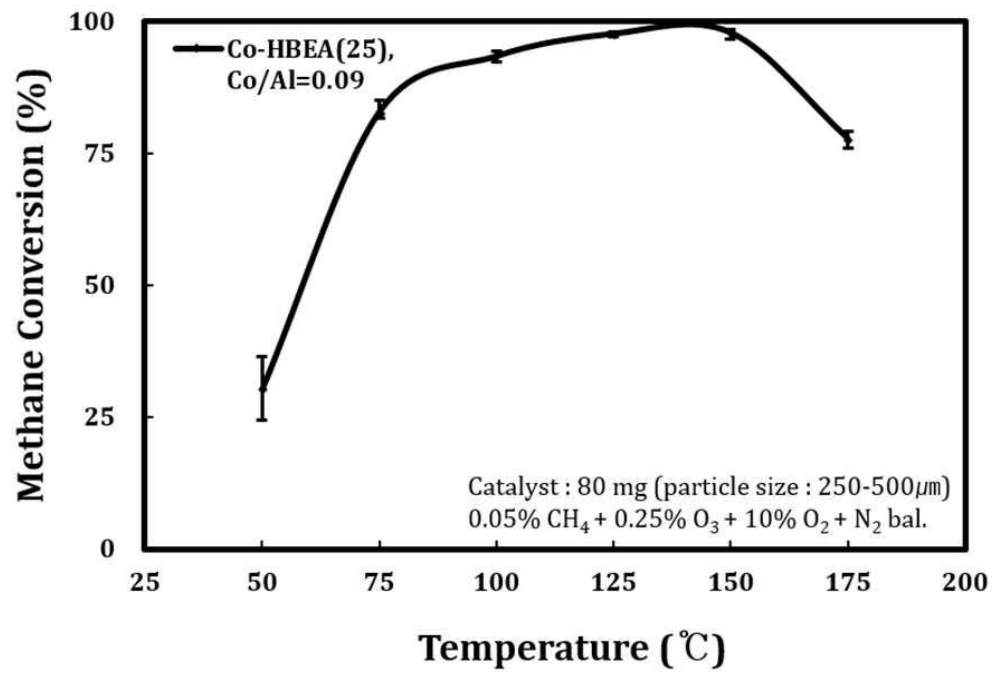
도면2



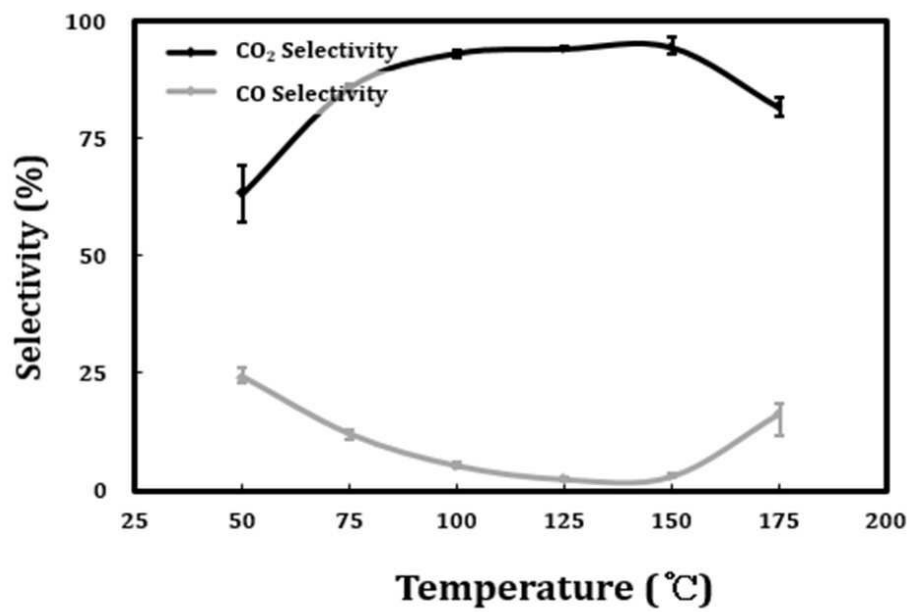
도면3



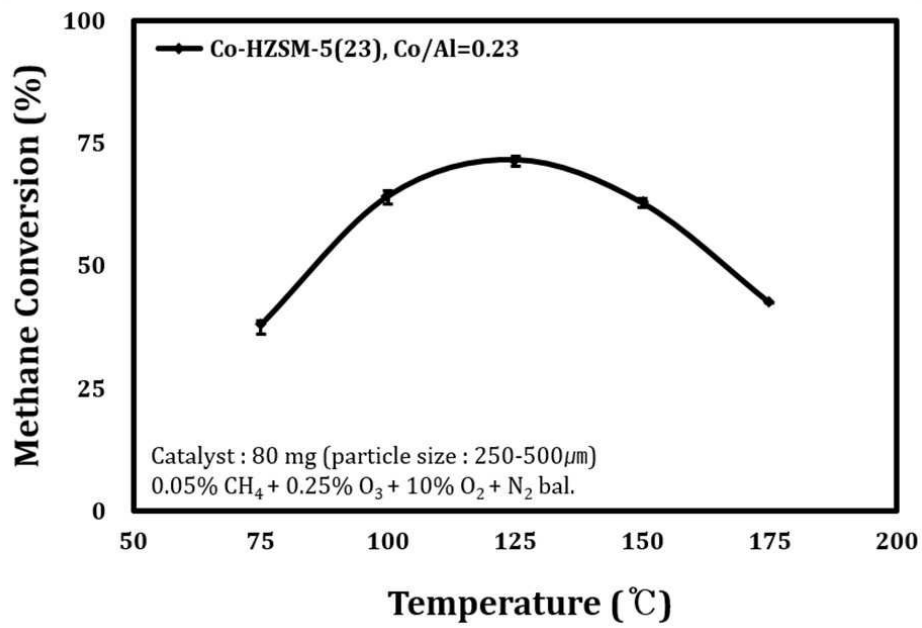
도면4



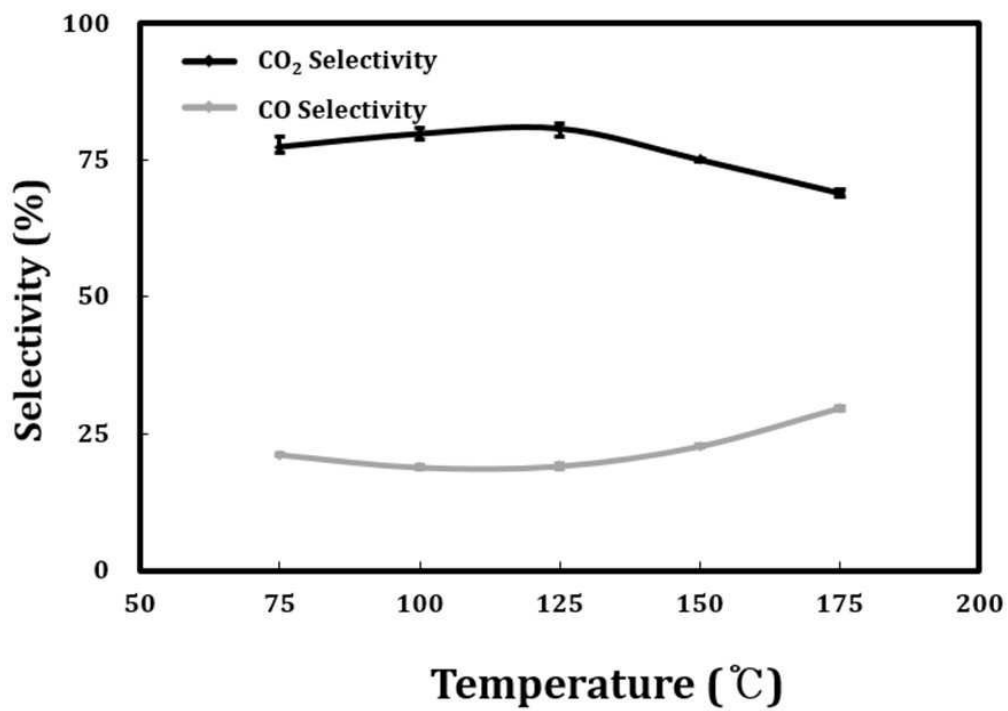
도면5



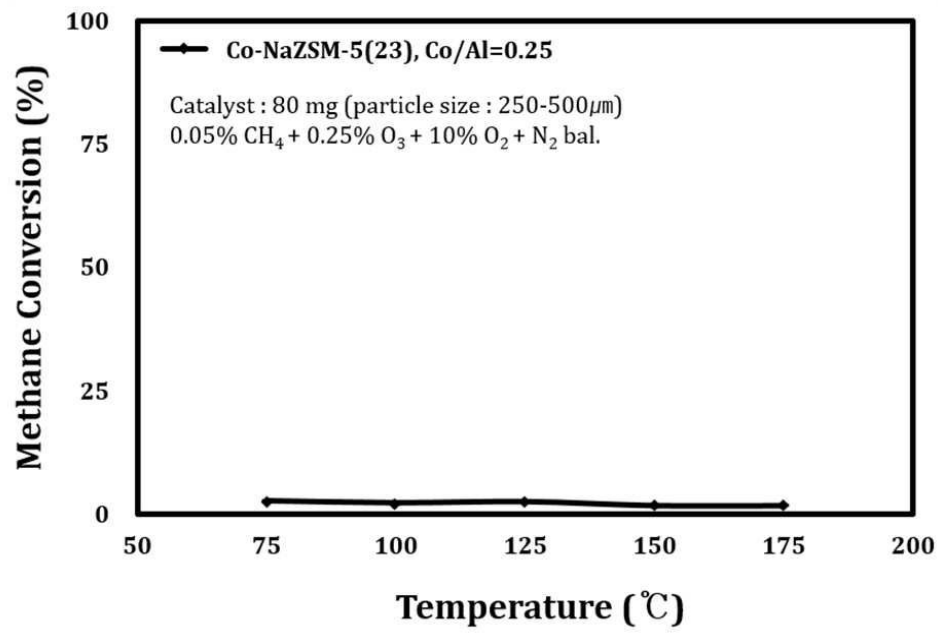
도면6



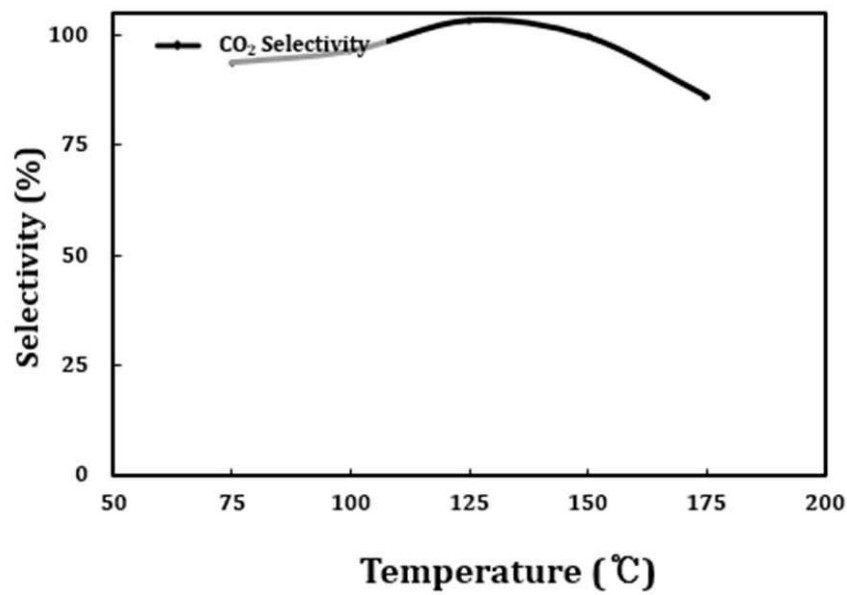
도면7



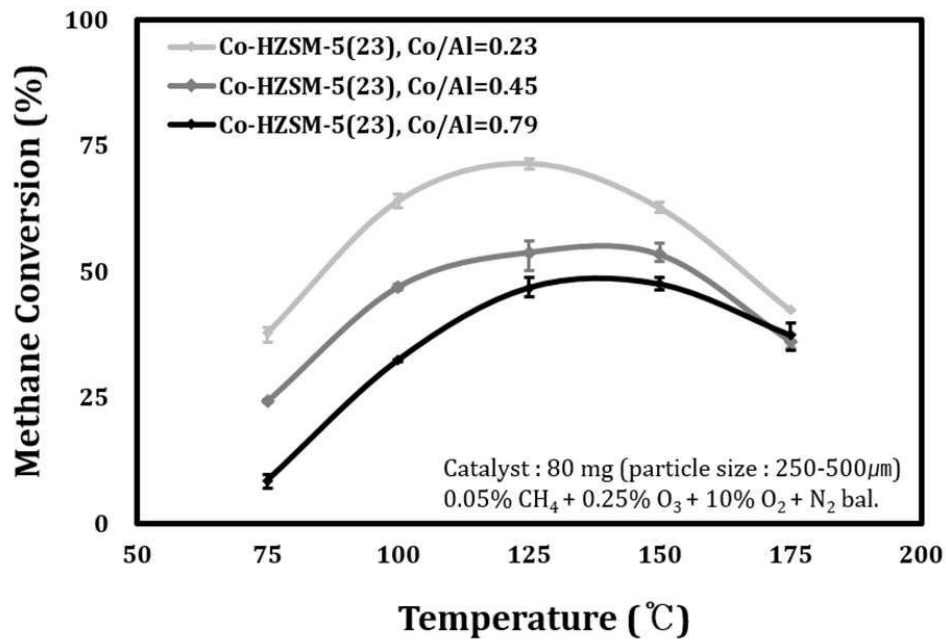
도면8



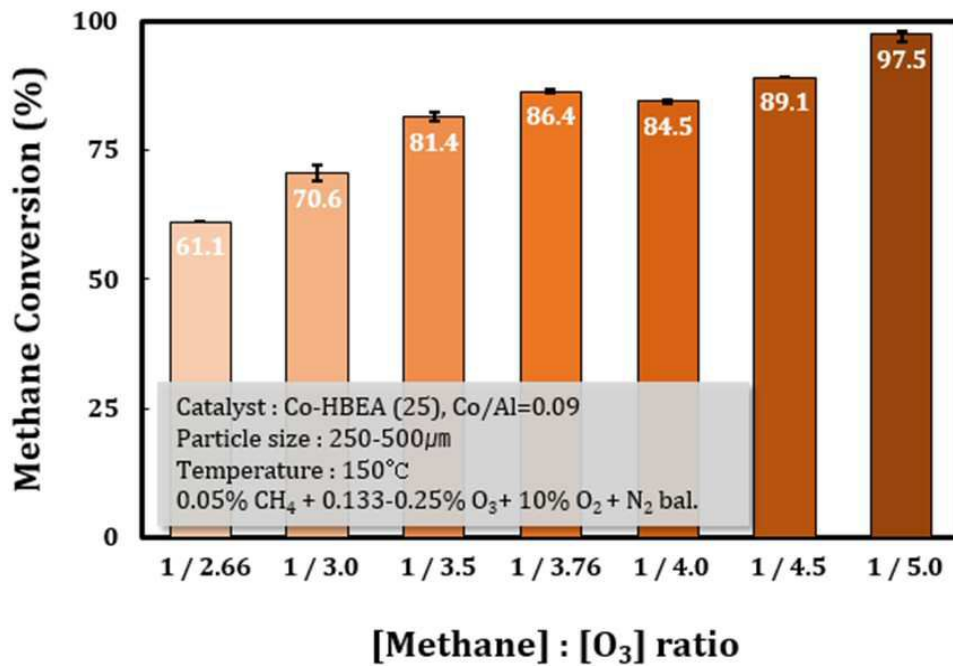
도면9



도면10



도면11



도면12

