



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0044505
(43) 공개일자 2025년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/86 (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) B01J 21/18 (2006.01)
B01J 35/00 (2024.01) B01J 35/00 (2024.01)
B01J 35/60 (2024.01) B01J 37/08 (2006.01)
F01N 3/20 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)
B01D 53/8625 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0127065

(22) 출원일자 2023년09월22일

심사청구일자 2023년09월22일

(71) 출원인

한국전력공사

전라남도 나주시 전력로 55(빛가람동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

국립한국교통대학교산학협력단

충청북도 충주시 대소원면 대학로 50

(72) 발명자

박수진

서울특별시 강남구 역삼로 315-1 (역삼동, 개나리SK뷰) 501-2101

이슬이

인천광역시 부평구 동수천로 118 (부개동, 부개주공7단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

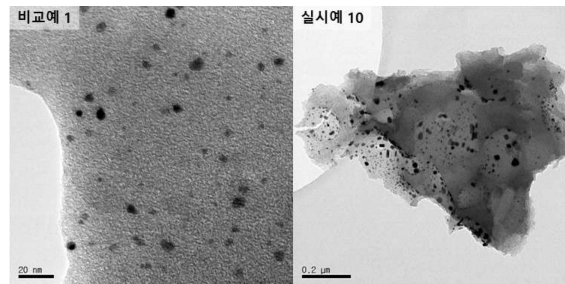
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 질소산화물 직접 분해용 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 질소산화물 직접 분해용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법은 다공성담체에 금속 전구체를 담지하여 중간체를 제조하는 단계; 상기 중간체를 건조하는 단계; 및 상기 중간체를 환원 열처리하여 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 53/9409 (2013.01)
B01J 21/18 (2024.01)
B01J 35/396 (2024.01)
B01J 35/40 (2024.01)
B01J 35/615 (2024.01)
B01J 35/647 (2024.01)
B01J 37/08 (2013.01)
F01N 3/20 (2013.01)

(72) 발명자

이중훈

인천광역시 연수구 독배로 58 (옥련동, 현대2차아파트) 207동 907호

김충희

인천광역시 미추홀구 용오로 82, 4동 601호 (용현동, 동아아파트)

김중우

충청북도 충주시 국원초1길 48 (안림동)
엘리시아APT 102동 106호

김영훈

대구광역시 달서구 조암남로 182 (유천동, 대구월배아이파크) 109동 1804호

인인식

충청북도 충주시 모단길 14-15, 301호

명세서

청구범위

청구항 1

다공성담체에 금속 전구체를 담지하여 중간체를 제조하는 단계;

상기 중간체를 건조하는 단계; 및

상기 중간체를 환원 열처리하여 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;를 포함하는 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 전구체는 금속 이온 화합물 및 금속 나노입자 중 하나 이상 포함하는, 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속은 백금(Pt), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 구리(Cu) 및 바나듐(V) 중 하나 이상 포함하는, 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중간체는, 금속 전구체 용액 및 다공성 담체를 접촉하는 단계;를 포함하여 제조되는 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용제를 포함하되,

상기 용제는 상기 다공성담체의 총 기공부피 기준 0.1~100배 부피로 포함되는, 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중간체는 다공성담체 100 중량부 및 금속 전구체 0.1~20 중량부 포함하는 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 다공성담체는 이온교환수지 기반 탄소분자체를 포함하는 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 중간체를 건조하는 단계 이전에, 상기 중간체를 분산하는 단계;를 더 포함하는 질소산화

물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 건조는 상기 중간체를 25~1000℃에서 실시하는 것인, 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 환원 열처리는 상기 중간체를 불활성 가스 분위기에서 25~1000℃에서 실시하는 것인, 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항중 어느 한 항에 따른 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 의해 제조된 질소산화물 직접 분해용 촉매.

청구항 12

이온교환수지 기반 탄소분자체를 포함하는 다공성담체; 및
상기 다공성담체에 분산되어 담지되는 활성금속;을 포함하는 질소산화물 직접 분해용 촉매.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 촉매는 다공성담체 100 중량부 및 활성금속 0.1~20 중량부 포함하는 질소산화물 직접 분해용 촉매.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 다공성담체는 평균기공크기 1~30nm 및 비표면적(BET) 300m²/g 이상이고, 그리고
상기 활성금속은 평균입경 1~20nm인, 질소산화물 직접 분해용 촉매.

청구항 15

제12항의 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용하여 질소산화물 함유 가스 중의 질소산화물을 직접 분해하는 단계;를 포함하는, 질소산화물 직접 분해방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 질소산화물 직접 분해용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0003] 디젤기관은 우수한 연비로 인하여 유럽을 중심으로 높은 점유율을 유지하였으나, 배출가스 내의 질소산화물에 대한 인식이 확산되어 향후의 전망이 갈림길에 놓여있다. 디젤기관의 작동 메커니즘상 이산화탄소 배출량은 가솔린에 비하여 적으나, 높은 공연비에 따른 질소산화물의 배출로 규제가 강화되는 추세이다.
- [0004] 강화되는 규제에 대응하기 위하여 선택적 환원촉매 기술을 도입하여 디젤기관에 적용하고 있으나, 요소수와 같은 환원제의 사용으로 추가적 비용부담이 발생하는 문제가 있다. 요소수 환원제의 사용에 따라 부가적으로 발생하는 비용은 화물차량, 선박, 발전기 등의 대형 기관을 사용하는 경우 큰 부담으로 작용한다. 또한 중국이 요소수의 원료물질인 유레아(urea)를 수출규제 품목으로 지정하며 환원제의 수급 문제가 발생하였고, 경제활동중 큰 축을 차지하는 디젤기관의 가동률 저하로 큰 타격을 초래하여 환원제를 필요로 하지 않는 촉매기술이 요구되는 실정이다.
- [0005] 본 발명과 관련한 배경기술은 대한민국 공개특허공보 제2006-0083083호(2006.07.20. 공개, 발명의 명칭: 희박 질소산화물 제거용 메조포러스 분자체 담지 백금계촉매의 제조방법)에 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 하나의 목적은 질소산화물의 직접 분해 효율성이 우수하며, 촉매 활성이 우수한 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 촉매의 활성물질의 분산성이 우수하고 높은 비표면적을 가지는 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 또 다른 목적은 활성물질의 부착력이 우수하고 촉매의 내구성이 우수한 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 또 다른 목적은 경제성 및 친환경성이 우수한 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 의해 제조된 질소산화물 직접 분해용 촉매를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용한 질소산화물 직접 분해방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 하나의 관점은 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법은 다공성담체에 금속 전구체를 담지하여 중간체를 제조하는 단계; 상기 중간체를 건조하는 단계; 및 상기 중간체를 환원 열처리하여 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;를 포함한다.
- [0015] 한 구체예에서 상기 금속 전구체는 금속 이온 화합물 및 금속 나노입자 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0016] 한 구체예에서 상기 금속은 백금(Pt), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 구리(Cu) 및 바나듐(V) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0017] 한 구체예에서 상기 중간체는, 금속 전구체 용액 및 다공성 담체를 접촉하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다.
- [0018] 한 구체예에서 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용제를 포함하되, 상기 용제는 상기 다공성담체의 총 기공부피 기준 0.1~100배 부피로 포함될 수 있다.
- [0019] 한 구체예에서 상기 중간체는 다공성담체 100 중량부 및 금속 전구체 0.1~20 중량부 포함할 수 있다.
- [0020] 한 구체예에서 상기 다공성담체는 이온교환수지 기반 탄소분자체를 포함할 수 있다.
- [0021] 한 구체예에서 상기 중간체를 건조하는 단계 이전에, 상기 중간체를 분산하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [0022] 한 구체예에서 상기 건조는 상기 중간체를 25~1000℃에서 실시할 수 있다.
- [0023] 한 구체예에서 상기 환원 열처리하는 상기 중간체를 불활성 가스 분위기에서 25~1000℃에서 실시할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 관점은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 의해 제조된 질소산화물 직접 분해용 촉매에 관한 것이다.
- [0025] 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매는 이온교환수지 기반 탄소분자체를 포함하는 다공성담체; 및 상기 다공성담체에 분산되어 담지되는 활성금속;을 포함한다.
- [0026] 한 구체예에서 상기 촉매는, 다공성담체 100 중량부 및 활성금속 0.1~20 중량부 포함할 수 있다.
- [0027] 한 구체예에서 상기 다공성담체는 평균기공크기 1~30nm 및 비표면적(BET) 300m²/g 이상이고, 그리고 상기 활성금속은 평균입경 1~20nm 일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용한 질소산화물 직접분해방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해 방법은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용하여 질소산화물 함유 가스 중의 질소산화물을 직접 분해하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 질소산화물 직접 분해용 촉매는 질소산화물의 직접 분해 효율성이 우수하며, 촉매 활성이 우수하고, 활성물질의 분산성이 우수하고 높은 비표면적을 가지며, 활성물질의 부착력이 우수하고 촉매의 내구성이 우수하며, 요소수 등의 환원제를 배제하고 저비용으로 질소산화물 직접 분해가 가능하여 경제성이 우수하고, 질소산화물의 분해 생성물로 환경에 무해한 산소와 질소가 생산되어 친환경성이 우수할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 실시예 10 및 비교예 1의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다.
- 도 2는 실시예 10, 실시예 17 및 비교예 1의 질소산화물 직접 분해 효율성을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0034] 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로 그 정의는 본 발명을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0036] 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법

- [0037] 본 발명의 하나의 관점은 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법은 다공성담체에 금속 전구체를 담지하여 중간체를 제조하는 단계; 상기 중간체를 건조하는 단계; 및 상기 중간체를 환원 열처리하여 상기 금속 전구체를 환원시키는 단계;를 포함한다.
- [0038] 상기 중간체 제조단계에서 상기 금속 전구체는 금속 이온 화합물 및 금속 나노입자 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 금속 전구체를 적용시 상기 다공성담체에 용이하게 담지되며 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0039] 한 구체예에서 상기 금속나노입자는 전기폭발법을 이용하여 제조된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 반응기 내부에 금속 와이어를 공급하고 고전압을 인가하여 와이어를 폭발시켜 금속나노입자를 제조할 수 있다.
- [0040] 한 구체예에서 상기 금속은 전이금속을 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 금속은 백금(Pt), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 구리(Cu) 및 바나듐(V) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 금속을 포함시 촉매의 활성이 우수하여 환원제를 사용을 배제하고 질소산화물 직접 분해가 가능할 수 있다.

- [0041] 한 구체예에서 상기 금속은 백금 및 코발트를 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0042] 한 구체예에서 상기 금속은 텅스텐 및 구리를 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0043] 다른 구체예에서 상기 금속은 텅스텐 및 바나듐을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0044] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 텅스텐 및 몰리브덴을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0045] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 구리 및 바나듐을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0046] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 구리 및 몰리브덴을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0047] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 몰리브덴 및 바나듐을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0048] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 텅스텐, 구리 및 바나듐을 1:0.1~3:0.1~3 중량비로 포함할 수 있다.
- [0049] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 텅스텐, 구리 및 몰리브덴을 1:0.1~3:0.1~3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0050] 또 다른 구체예에서 상기 금속은 텅스텐, 구리, 몰리브덴 및 바나듐을 1:0.1~3:0.1~3:0.1~3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0051] 한 구체예에서 상기 중간체는, 금속 전구체 용액 및 다공성 담체를 접촉하는 단계;를 포함하여 제조될 수 있다. 예를 들면 상기 금속전구체 용액과 다공성 담체를 접촉하여, 상기 다공성 담체에 금속전구체를 담지시켜 중간체를 제조할 수 있다.
- [0052] 한 구체예에서 상기 금속 전구체 용액은 금속 전구체 및 용제를 포함할 수 있다.
- [0053] 한 구체예에서 상기 용제는 물, 에탄올 및 아세톤 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 용제를 포함시 금속 전구체의 분산성이 용이할 수 있다.
- [0054] 상기 용제는 상기 다공성담체의 총 기공부피 기준 0.1~100배 부피로 포함될 수 있다. 상기 조건으로 용제를 포함시 금속 전구체의 분산성이 용이하며, 상기 다공성 담체에 금속전구체를 용이하게 담지시켜 중간체를 제조할 수 있다. 예를 들면 상기 용제는 상기 다공성담체의 총 기공부피 기준 0.5~10배, 1~8배 또는 1~5배 부피로 포함될 수 있다.
- [0055] 한 구체예에서 상기 중간체는 다공성담체 100 중량부 및 금속 전구체 0.1~20 중량부 포함할 수 있다. 상기 범위로 포함시 촉매의 내구성이 우수하며, 다공성담체에 금속 전구체의 분산성이 우수하고, 금속 전구체가 상기 다공성담체에 용이하게 담지되어 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 중간체는 다공성담체 100 중량부 기준 활성금속 3~15 중량부 또는 3~10 중량부 포함할 수 있다.
- [0056] 한 구체예에서 상기 다공성담체는 이온교환수지 기반 탄소분자체를 포함할 수 있다.
- [0057] 한 구체예에서 상기 이온교환수지는 양이온교환수지, 음이온교환수지, 양쪽성수지, 전자교환수지 및 킬레이트수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 이온교환수지는 통상적인 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 상기 이온교환수지는 불용성의 이온 교환능을 가지는 다공성 유기 중합체를 포함할 수 있다. 다른 예를 들면 상기 이온교환수지는 스티렌(styrene) 및 아크릴산(acrylic acid) 등의 비닐기 함유 단량체(monomer)와, 디비닐벤젠(divinyl benzene)을 공중합한 공중합체에 각종 교환기를 도입시킨 것을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 양이온교환수지는 교환기로 카르복시기(COOH) 및 술폰산기(SO₃H) 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 양이온교환수지는 강산성 양이온교환수지 및 약산성 양이온교환수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.

- [0061] 상기 음이온교환수지는 교환기로 4급 암모늄 및 3급 이하 아민 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 음이온교환수지는 강염기성 양이온교환수지 및 약염기성 양이온교환수지 중 하나 이상 포함할 수 있다.
- [0063] 한 구체예에서 상기 탄소분자체는, 상기 이온교환수지를 불활성 기체 분위기에서 200~1000℃에서 열처리(탄화)하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다. 상기 조건에서 열처리(탄화)가 용이하게 이루어져 다공질 특성과 높은 비표면적 특성을 확보하며, 금속전구체의 분산이 용이하여 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 이온교환수지를 200~950℃, 300~950℃, 450~950℃, 600~950℃ 또는 750~950℃에서 열처리할 수 있다.
- [0064] 상기 불활성 기체는 질소(N₂), 헬륨(He) 및 아르곤(Ar) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 불활성 기체를 포함시 탄소분자체가 용이하게 형성될 수 있다.
- [0065] 한 구체예에서 상기 열처리는 상기 이온교환수지를 200~1000℃까지 승온 후 30분 내지 6시간 동안 유지(열처리)하여 실시할 수 있다. 상기 조건에서 상기 탄소분자체가 용이하게 제조될 수 있다. 예를 들면 30분 내지 5시간 또는 1시간 내지 3시간 동안 열처리 할 수 있다.
- [0066] 한 구체예에서 상기 중간체를 건조하는 단계 이전에, 상기 중간체를 분산하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 한 구체예에서 상기 분산은 상기 중간체를 1분 내지 10 시간 동안 교반 또는 초음파를 이용하여 분산할 수 있다. 상기 조건에서 상기 중간체가 용제에 균일하게 분산될 수 있다.
- [0067] 한 구체예에서 상기 건조는 상기 중간체를 25~1000℃에서 실시할 수 있다. 상기 건조시 중간체의 내구성 저하를 방지하며, 금속의 분산성 및 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 건조는 상기 중간체를 50~150℃, 75~100℃, 80~100℃ 또는 90~100℃에서 건조할 수 있다.
- [0068] 한 구체예에서 상기 건조는 상기 중간체를 1~40 시간 동안 건조할 수 있다. 상기 조건에서 중간체의 내구성 저하를 방지하며, 금속의 분산성 및 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 중간체를 5~30 시간 동안 건조할 수 있다.
- [0069] 한 구체예에서 상기 건조는 진공 조건에서 실시할 수 있다. 상기 조건에서 중간체의 내구성 저하를 방지하며, 금속의 분산성 및 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0070] 한 구체예에서 상기 환원 열처리는 상기 중간체를 불활성 가스 분위기에서 25~1000℃에서 실시할 수 있다.
- [0071] 예를 들면 상기 중간체의 환원 열처리는 600~1000℃, 650~1000℃, 700~1000℃ 또는 700~900℃에서 실시할 수 있다. 상기 기체를 포함시 상기 중간체의 금속 전구체가 용이하게 환원되며 촉매의 내구성과 촉매 활성이 우수할 수 있다.
- [0072] 한 구체예에서 상기 불활성 가스 분위기는 수소(H₂), 질소(N₂), 헬륨(He) 및 아르곤(Ar) 중 하나 이상의 불활성 기체를 포함하여 형성할 수 있다. 상기 기체를 포함시 상기 중간체의 금속 전구체가 용이하게 환원될 수 있다.
- [0073] 한 구체예에서 상기 환원 열처리는 상기 온도 까지 승온 후 0.1 내지 100시간 동안 유지하여 수행할 수 있다. 상기 조건에서 중간체의 금속 전구체가 용이하게 환원될 수 있다. 예를 들면 상기 열처리는 30분 내지 30시간, 1시간 내지 10시간 또는 1시간 내지 5시간 동안 유지하여 실시할 수 있다.
- [0075] **질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 의해 제조된 질소산화물 직접 분해용 촉매**
- [0076] 본 발명의 다른 관점은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매 제조방법에 의해 제조된 질소산화물 직접 분해용 촉매에 관한 것이다.
- [0077] 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매는 이온교환수지 기반 탄소분자체를 포함하는 다공성담체; 및 상기 다공성담체에 분산되어 담지되는 활성금속;을 포함한다.
- [0078] 한 구체예에서 상기 촉매는, 다공성담체 100 중량부 및 활성금속 0.1~20 중량부 포함할 수 있다. 상기 범위로 포함시 촉매의 내구성이 우수하며, 다공성담체에 활성금속의 분산성과 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 촉매는 다공성담체 100 중량부 기준 활성금속 3~15 중량부 또는 3~10 중량부 포함할 수 있다.
- [0079] 한 구체예에서 상기 다공성담체는 평균기공크기 1~30nm일 수 있다. 상기 조건의 기공이 형성시 촉매의 내구성과 활성금속의 분산성이 우수하고, 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 다공성담체는 평균기공크기

1~25nm, 3~20nm 또는 5~15nm 일 수 있다.

- [0080] 한 구체예에서 상기 다공성담체는 비표면적(BET) $300\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 상기 비표면적 조건에서 활성금속이 용이하게 담지되며, 촉매 활성이 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 다공성담체는 비표면적(BET) $300\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$, $350\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$, $500\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [0081] 한 구체예에서 상기 활성금속은 평균입경 1~20nm 일 수 있다. 상기 조건에서 촉매의 내구성과 활성금속의 분산성이 우수하고, 촉매 활성이 우수하여 질소산화물의 직접분해 효과가 우수할 수 있다. 예를 들면 상기 활성금속은 평균입경 1~15nm, 5~15nm 또는 5~10nm 일 수 있다.
- [0082] 한 구체예에서 상기 활성금속은 전이금속을 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 금속은 백금(Pt), 코발트(Co), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 구리(Cu) 및 바나듐(V) 중 하나 이상 포함할 수 있다. 상기 금속을 포함시 촉매의 활성이 우수하여 환원제를 사용을 배제하고 질소산화물 직접 분해가 가능할 수 있다.
- [0083] 한 구체예에서 상기 활성금속은 백금 및 코발트를 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0084] 한 구체예에서 상기 활성금속은 텅스텐 및 구리를 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0085] 다른 구체예에서 상기 활성금속은 텅스텐 및 바나듐을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0086] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 텅스텐 및 몰리브덴을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0087] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 구리 및 바나듐을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0088] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 구리 및 몰리브덴을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0089] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 몰리브덴 및 바나듐을 1:0.1~1:3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0090] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 텅스텐, 구리 및 바나듐을 1:0.1~3:0.1~3 중량비로 포함할 수 있다.
- [0091] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 텅스텐, 구리 및 몰리브덴을 1:0.1~3:0.1~3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0092] 또 다른 구체예에서 상기 활성금속은 텅스텐, 구리, 몰리브덴 및 바나듐을 1:0.1~3:0.1~3:0.1~3 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위로 포함시 촉매 활성이 우수하며 질소산화물의 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.

[0094] **질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용한 질소산화물 직접분해방법**

- [0095] 본 발명의 또 다른 관점은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용한 질소산화물 직접분해방법에 관한 것이다. 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해 방법은 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용하여 질소산화물 함유 가스 중의 질소산화물을 직접 분해하는 단계;를 포함한다.
- [0096] 한 구체예에서 상기 질소산화물 직접 분해용 촉매를 이용하여 질소산화물 함유 가스 중의 질소산화물을 300~600℃에서 직접 분해할 수 있다. 상기 조건에서 질소산화물 직접 분해 효과가 우수할 수 있다.
- [0097] 상기 질소산화물 함유 가스를 직접 분해시 산소 및 질소가 생성될 수 있다.
- [0098] 본 발명에 따르면 금속나노입자 촉매를 통한 질소산화물의 직접분해를 통해 요소수와 같은 환원제를 필요로 하지 않으며 생성물질이 자연계에 존재하는 산소와 질소로써 친환경적이며 경제적인 효과가 우수할 수 있다.
- [0100] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이

는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다. 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0102] 실시예 및 비교예

[0103] 실시예 1

[0104] 강이온교환수지를 튜브형 퍼니스에 투입하고, 불활성(질소(N_2)) 가스 분위기 하에서 $3^{\circ}C/min$ 의 승온 속도로 $500^{\circ}C$ 까지 승온 후 60분 동안 유지하여 열처리하고, 실온까지 냉각하여 제조된 다공성담체(탄소분자체)를 준비하였다.

[0105] 금속전구체로서, 금속이온 화합물(텅스텐(W) 및 구리(Cu) 1:1 중량비 포함)을 준비하고 용제(에탄올)에 용해하여, 금속 전구체 용액을 준비하였다. 상기 용제는, 상기 다공성담체의 총 기공부피 기준 3배 조건으로 혼합하였다.

[0106] 이때 상기 다공성 담체와 금속 전구체 용액을 접촉하여 상기 다공성담체에 금속 전구체를 담지하여 중간체를 제조하였다.

[0107] 그 다음에 상기 중간체를 1 시간 동안 초음파를 이용하여 분산한 다음, 진공 오븐에서 $95^{\circ}C$ 에서 24시간 동안 건조하고, 상기 건조된 중간체를 불활성 가스(수소/아르곤) 분위기에서 $700^{\circ}C$ 에서 2 시간 동안 환원 열처리하여 상기 금속 전구체를 환원시켜 질소산화물 직접 분해용 촉매를 제조하였다.

[0108] 상기 촉매는 다공성담체 100 중량부 기준 활성금속(텅스텐 및 구리 1:1 중량비 포함) 5 중량부를 포함하였다.

[0110] 실시예 2~17

[0111] 하기 표 1의 금속 성분 및 제조 조건을 적용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 질소산화물 직접 분해용 촉매를 제조하였다.

[0113] 비교예 1

[0114] 다공성 담체(탄소분자체) 대신 담체로 알루미나를 적용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 질소산화물 직접 분해용 촉매를 제조하였다.

표 1

구분	금속	담체	금속 중량비	금속 담지량 (중량부)	분산 시간 (h)	용제 부피 (배)	환원 열처리 (℃)	환원 열처리 시간(h)
실시예 1	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
실시예 2	W/V	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
실시예 3	W/Mo	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
실시예 4	Cu/V	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
실시예 5	Cu/Mo	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
실시예 6	Mo/V	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
실시예 7	W/Cu/ V	탄소분 자체	1:1:1	3	1	3	700	2
실시예 8	W/Cu/ Mo	탄소분 자체	1:1:1	3	1	3	700	2
실시예 9	W/Cu/ Mo/V	탄소분 자체	1:1:1:1	4	10	3	700	2
실시예 10	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	1/60	3	700	2
실시예 11	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	0.1	3	700	2
실시예 12	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	100	1	700	2
실시예 13	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	1	100	700	2
실시예 14	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	1	3	1000	2
실시예 15	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	1	3	25	100
실시예 16	W/Cu	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	1/60
실시예 17	Pt/Co	탄소분 자체	1:1	5	1	3	700	2
비교예 1	W/Cu	알루미 나	1:1	5	1	3	700	2

[0116]

[0117]

상기 표 1에서 금속 중량비는, 금속 전구체에 포함되는 금속 성분의 중량 비율이며, 금속 담지량은, 다공성 담체 100 중량부를 기준으로 한 활성금속의 담지량(중량부)을 나타내며, 용제 부피는 상기 다공성담체 총 기공부피를 기준으로 측정한 것이다.

[0119]

실험예

[0120]

(1) 촉매 분산성 비교: 도 1은 실시예 10 및 비교예 1의 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진이다. 상기 도 1을 참조하면, 실시예 10은 비교예 1에 비해 다공성담체(탄소분자체) 중에 활성물질의 분산성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0122]

(2) 질소산화물 직접 분해 평가: 상기 실시예 및 비교예 중 대표적으로 실시예 10, 실시예 17 및 비교예 1의 촉매를 이용하여, 질소산화물 함유 가스 중의 질소산화물을 직접 분해하여 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다. 구체적으로 실시예 10, 실시예 17 및 비교예 1의 촉매가 배치된 반응기 내부에 질소산화물을 1000 ppm으로 함유하는 가스를 30 mL/min 유량 조건으로 유입하고, 500℃에서 20시간 동안 반응하여 질소산화물을 직접 분해하여 분해 효율성을 측정하여 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

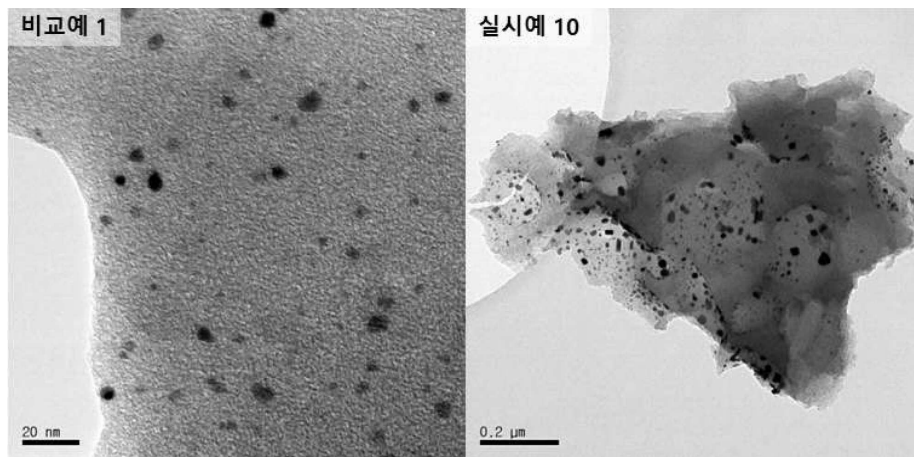
[0123]

도 2는 실시예 10, 실시예 17 및 비교예 1의 질소산화물 직접 분해 효율성을 비교한 그래프이다. 상기 도 2를 참조하면, 실시예 10 및 실시예 17은 비교예 1에 비해 질소산화물 분해 효율성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0125] 이제까지 본 발명에 대하여 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

