



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0074531
(43) 공개일자 2017년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01D 53/86 (2006.01) *B01D 53/00* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 38/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01D 53/8668 (2013.01)
B01D 53/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0183920

(22) 출원일자 2015년12월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

이화성
대전광역시 유성구 노은동로 111 열매마을10단지
1003-1005

류완호

세종특별자치시 조치원읍 도원로 16, 101-1002 (자이아파트)

(74) 대리인

특허법인 플러스

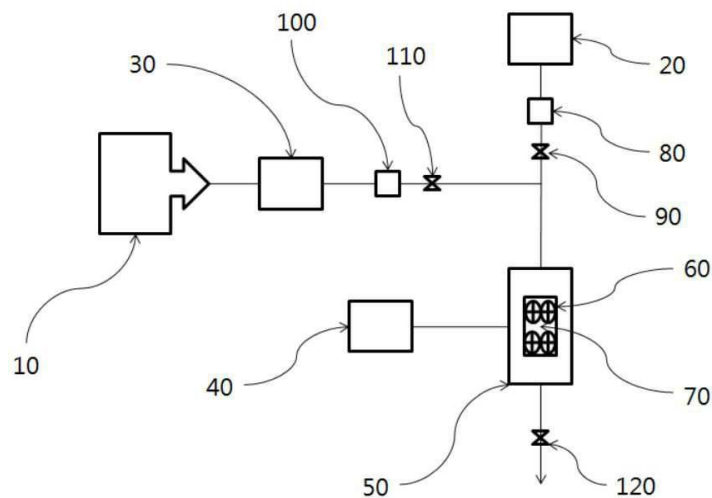
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 촉매제를 이용한 디클로로메탄 제거장치 및 그 제거방법

(57) 요약

본 발명은 촉매제를 이용한 디클로로메탄 제거장치 및 그 제거방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 디클로로메탄을 함유한 오염 가스를 이송 공급하는 송풍기, 상기 디클로로메탄을 분해 처리하기 위한 촉매가 충전된 반응기, 상기 반응기 내에 산소를 공급하는 공기공급기 및 상기 반응기를 가열하는 가열기를 포함함으로써, 산업 배출가스와 같은 오염 가스 내 디클로로메탄의 분해 처리 속도를 향상시키고 연속 처리할 수 있는 디클로로메탄 제거장치 및 이를 이용한 디클로로메탄 제거방법에 관한 발명이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/04 (2013.01)

B01J 21/063 (2013.01)

B01J 38/04 (2013.01)

B01D 2255/20707 (2013.01)

B01D 2255/2092 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015B0026010105

부처명 산학협력선도대학육성사업단 (LINC)

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 한밭대학교 LINC사업 산학공동기술개발과제

연구과제명 전이금속 촉매를 이용한 디클로로메탄 분해장치개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2014.06.01 ~ 2015.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

디클로로메탄을 함유한 오염 가스를 이송 공급하는 송풍기,
상기 디클로로메탄을 분해 처리하기 위한 촉매가 충전된 반응기,
상기 반응기 내에 산소를 공급하는 공기공급기 및
상기 반응기를 가열하는 가열기
를 포함하는 디클로로메탄 처리장치.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 반응기 내에 충전되는 촉매는 알루미늄 및 티타니아 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물의 지지체에 전이금속이 담지된 것인 디클로로메탄 처리장치.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 가열기는 반응기 내부를 100 내지 450℃ 온도 범위 내에서 가열하여 승온시키는 것을 특징으로 하는 디클로로메탄 처리장치.

청구항 4

제1항에 있어서,
송풍기는 오염 가스의 이송 공급되는 양을 조절하는 유량계를 더 포함하는 디클로로메탄 처리장치.

청구항 5

디클로로메탄을 함유하는 오염 가스가 도입되는 단계,
반응기 내에 산소를 공급하는 단계 및
반응기 내에 충전된 촉매, 산소 및 오염가스가 반응하는 디클로로메탄 분해단계
를 포함하는 디클로로메탄 처리방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 반응기 내에 충전되는 촉매는 알루미늄 및 티타니아 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물의 지지체에 전이금속이 담지된 것인 디클로로메탄 처리방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 반응기 내에 산소를 공급하는 단계는 오염 가스 유량에 따라 산소의 공급량을 조절하여 공급하는 것을 특징으로 하는 디클로로메탄 처리방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 반응기 내 온도범위는 100 내지 450℃인 것을 특징으로 하는 디클로로메탄 처리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매제를 이용한 디클로로메탄을 제거하기 위한 제거장치 및 제거방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 화학공정에서 발생하는 휘발성 유기화합물 중 디클로로메탄을 촉매 반응을 이용하여 무해화시켜 분해 처리하는 제조장치 및 그 제거방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디클로로메탄(Dichloromethane; DCM)은 분자식이 CH_2Cl_2 이며, 메탄의 구조에 염소 원소 2개가 붙어 있는 구조로 녹는점 -96.8°C , 끓는점 40.21°C 이고, 주로 유기화합물의 추출 및 반응용제, 냉매 등으로 널리 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 디클로로메탄(DCM)은 중추신경을 억제하는 것을 비롯하여 호흡기, 피부, 생식독성을 일으킬 수 있는 물질로 인체에 유해하다. 이는 호흡기나 피부를 통해 흡수되며, 고농도에 노출 시 기관지염과 폐부종, 의식불명, 사망에까지 이를 수 있다.

[0004] 미국 ACGIH에서는 디클로로메탄이 인체에 노출되는 경우 암 발생 위험을 확신할 수 없으나 동물실험 결과 발암성 물질로 구분되었다고 발표하였다. 국내에서는 대기환경 보전법 시행규칙에서 가스형태의 물질 중 디클로로메탄(DCM)을 사용하는 모든 배출시설에서 배출허용기준을 50ppm 이하로 낮추도록 대기오염물질의 배출허용기준을 규정하고 있다.

[0005] 이러한 디클로로메탄(DCM)을 처리하는 기술로는 흡착에 의한 분리 방법이 있다. 흡착 분리 방법은 활성탄을 주로 사용함으로써 휘발성이 매우 높고 흡착효율이 낮아 실효성 있는 처리 방법으로 부적합하다. 디클로로메탄의 또 다른 처리 기술로, 스크러버(scrubber)를 이용한 기체-액체 접촉형 포집장치를 이용하여 분리하는 방법이 있다. 이는 포집된 액상을 재처리하는 추가 공정이 필요하므로 실효성이 낮은 문제점이 있다.

[0006] 한편, 한국공개특허 제2001-0045069호에는 흡착/산화 2기능성 촉매를 이용한 휘발성유기화합물 제거 처리하는 구성이 개시되어 있는데, 이는 일반적인 휘발성 유기화합물을 포괄적으로 처리하는 것으로, 디클로로메탄(DCM)과 같은 휘발성이 강한 특성 가스에 특화된 촉매기술이 적용되지 않아 디클로로메탄의 처리 효용성이 부족하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2001-0045069호 (2001.06. 05.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 산화환원반응을 이용한 촉매반응을 이용하여 디클로로메탄의 탈염 처리를 통해 디클로로메탄을 무해화할 수 있는 처리장치 및 이를 이용한 처리방법을 제

공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은
- [0010] 디클로로메탄을 함유한 오염 가스를 이송 공급하는 송풍기,
- [0011] 상기 디클로로메탄을 분해 처리하기 위한 촉매가 충전된 반응기,
- [0012] 상기 반응기 내에 산소를 공급하는 공기공급기 및
- [0013] 상기 반응기를 가열하는 가열기
- [0014] 를 포함하는 디클로로메탄 처리장치를 제공한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 디클로로메탄 처리장치에 있어서, 상기 반응기 내에 충전되는 촉매가 알루미늄 및 티타니아 중에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물의 지지체에 전이금속을 담지시킨 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 디클로로메탄 처리장치에 있어서, 상기 가열기는 반응기 내부를 100 내지 450℃ 온도 범위 내에서 가열하여 승온시키는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 디클로로메탄 처리장치에 있어서, 송풍기는 오염 가스의 이송 공급되는 양을 조절하는 유량계를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은
- [0019] 디클로로메탄을 함유하는 오염 가스가 도입되는 단계,
- [0020] 반응기 내에 산소를 공급하는 단계 및
- [0021] 반응기 내에 충전된 촉매, 산소 및 오염가스가 반응하는 디클로로메탄 분해단계
- [0022] 를 포함하는 디클로로메탄 처리방법을 제공한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 디클로로메탄 처리방법에 있어서, 상기 반응기 내에 충전되는 촉매는 알루미늄 및 티타니아 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물의 지지체에 전이금속이 담지된 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 디클로로메탄 처리장치에 있어서, 상기 반응기 내에 산소를 공급하는 단계는 오염 가스 유량에 따라 산소의 공급량을 조절하여 공급할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 디클로로메탄 처리장치에 있어서, 상기 반응기 내 온도범위는 100 내지 450℃인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따른 디클로로메탄 처리장치는 디클로로메탄을 특정의 촉매가 충전된 반응기에 직접 투입하여 산화환원반응을 유도함으로써 디클로로메탄 분해 처리 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 특히 빠른 처리속도를 구현하고, 연속식 처리가 가능할 뿐만 아니라 고농도의 처리가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 디클로로메탄(DCM) 처리장치의 개념적 구성을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 디클로로메탄 처리장치 및 이를 이용한 디클로로메탄 처리방법에 대하여 바람직한 실시형태를 들어 상세히 설명한다. 다만, 이는 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 설명에 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

- [0030] 본 발명에 따른 디클로로메탄 처리장치의 일 양태는 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 공기공급기(20), 촉매(7

0)가 충전된 반응기(60), 가열기(50) 및 송풍기(30)를 포함하여 이루어질 수 있다. 이때, 반응기(60) 내의 반응이 잘 이루어지도록 온도를 조절하거나 일정하게 유지시켜 줄 수 있는 온도조절기(40)가 반응기와 연계되어 구비될 수 있다. 또한, 스로틀밸브(90, 110, 120)는 유량계(80, 100)와 연계되어 공급 양을 조절한다.

- [0031] 상기 송풍기(30)는 산업배출가스 혹은 폐가스와 같은 오염 가스(10)의 이송 공급되는 양을 조절하는 유량계(100)을 더 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 송풍기(30)와 유량조절기(100)는 디클로로메탄(DCM)이 포함된 오염 가스(10)로부터 촉매(70)가 채워진 반응기(60) 측으로 이송 공급하여주기 위한 것으로, 일정 유속 및 유량으로 오염 가스(10)를 반응기(60)에 공급한다.
- [0033] 상기 반응기(60)는 내부에 촉매(70)가 채워지는 것으로서, 송풍기(30)에 의해 이송 공급되는 디클로로메탄(DCM)이 포함된 오염 가스로부터 촉매를 통한 산화환원반응을 유도하고 이를 통해 디클로로메탄을 분해 처리한다.
- [0034] 상기 촉매(70)는 상대적으로 저렴한 처리 비용과 디클로로메탄(DCM)과의 빠른 반응을 유도 및 분해 효율을 높일 수 있도록 전이금속을 사용한다. 바람직하게는 알루미늄 및 티타니아 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 지지체로 하여 전이금속을 상기 지지체에 담지시킨 것을 사용할 수 있다. 이때, 전이금속은 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 4주기 전이금속인 것이 더욱 좋다. 상기 4주기 전이금속으로는 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu) 등을 들 수 있으며, 보다 바람직하게는 바나듐, 크롬을 들 수 있다.
- [0035] 구체적으로, 본 발명에서 촉매(70)는 지지체로 알루미늄 및 티타니아 중에서 선택되는 어느 하나 이상으로 하여 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등의 금속 또는 이의 금속산화물을 일정비율 담지하여 바인더와 혼합한 후 프레스로 압출 성형하여 펠렛 형태로 사용될 수 있다.
- [0036] 보다 구체적으로, 상기 촉매(70)의 바람직한 일 양태는 티타니아 중량 대비 바나듐 0.3내지 8중량% 및 크롬 0.01내지 10중량%를 함유하는 것을 특징으로 한다. 이를 일정량의 증류수에 상기 바나듐 및 크롬을 넣어 용액을 제조하는 단계와, 비표면적 40~400m²/g, 60중량% 이상의 아나타제 결정구조인 티타니아를 여과지에 올린 상태에 티타니아 중량 대비 5배의 황산을 투입하고, 공기 중에서 건조한 후 350℃ 이상의 온도에서 약 1시간 동안 소성함으로써 티타니아 표면을 개질하여 TiO₂/SO₄ 형태의 지지체로 형성시키는 단계와, 이전 단계에서 만든 용액에 표면 개질된 TiO₂/SO₄를 증류수와 함께 첨가하고 12~24시간 동안 교반하여 충분히 혼합시킨 뒤 70℃의 온도에서 감압 회전 증발 농축시켜 증류수를 증발시키는 단계를 통해 제조한다.
- [0037] 본 발명에 따른 디클로로메탄 처리장치는 반응기(60) 내의 촉매(70)를 이용하여 디클로로메탄의 분해 처리 반응을 촉진시키는 것으로, 정량펌프에 의해 액체상태 또는 기체 상태의 디클로로메탄을 공급하여 일정온도(100~450℃)에서 촉매와 접촉시켜 산화 반응에 의해 이산화탄소와 미량의 염산을 제거하고, 다시 일정 산소가 촉매에 주입되면 산화수가 증가하는 산화과정을 통해 촉매를 부활시킴으로써 연속적으로 사용이 가능한 장점이 있다.
- [0038] 상기 가열기(50)는 반응기(60)의 내부에 채워진 촉매(70)의 활성화를 위해 반응기(60)를 가열하여 승온시키거나 일정 온도를 유지시키는 역할을 한다.
- [0039] 상기 가열기(50)는 바람직하게는 전체적으로 균일한 가열을 위하여 밀폐식 노(爐)의 형태로 구성할 수 있고, 가열 온도를 조절할 수 있도록 온도조절기(40)를 구비할 수 있다. 반응기(60) 내에 채워진 촉매(70)에 의한 산화 분위기 조성 및 활성화를 위해 반응기 내부를 100 내지 450℃의 온도로 가열한다. 이때, 100℃ 미만으로 가열할 경우에는 주입되는 디클로로메탄의 제거 반응이 일어나지 않아 분해 처리를 위한 반응을 제대로 유도하지 못하게 되며, 450℃를 초과하여 가열할 경우에는 촉매층의 열적 피로를 가속화하여 수명을 단축시킬 뿐만 아니라 촉매독이 형성되는 문제점이 야기될 수 있다.
- [0040] 즉, 반응기(60) 내부를 100 내지 450℃의 온도 범위를 유지하는 것이 촉매를 보다 활성화할 수 있으며, 산화환원반응을 유도하기 위한 산화 분위기를 조성할 수 있어, 디클로로메탄 분해 처리 성능을 향상시킬 수 있으며, 처리 속도 또한 빠르게 할 수 있다.
- [0041] 상기 공기공급기(20)는 촉매(70)가 채워진 반응기(60) 내에서의 산화환원반응에 필요한 산소를 반응기 내에 공급하여주기 위한 것으로, 공기의 공급량은 유량계(80)에 의해 바나듐, 크롬의 함유량 몰비 대비 0.1몰 이상을 분당으로 산소를 공급하도록 하고, 유량계(80)를 구비하여 공기가 공급되는량을 조절할 수 있도록 한다.
- [0042] 앞서 상술한 구성으로 이루어진 본 발명의 실시예에 의한 디클로로메탄 처리장치를 이용한 디클로로메탄의 처리

방법은 디클로로메탄을 함유하는 오염 가스가 도입되는 단계, 반응기 내에 산소를 공급하는 단계 및 반응기 내에 충전된 촉매, 산소 및 오염가스가 반응하는 디클로로메탄 분해단계를 포함한다.

[0043] 구체적으로, 송풍기(30)를 가동하여 디클로로메탄(DCM)이 포함된 오염 가스를 촉매(70)가 채워진 반응기(60) 측으로 이송 공급하여 오염 가스를 도입하는 단계를 실시한다. 동시에 반응기(60) 내에 공기공급기(20)로부터 산소를 공급하는 단계를 실시한다.

[0044] 반응기(60)에서는 송풍기(30)에 의해 이송 공급되는 오염 가스 대하여 반응기 내에 공급되는 산소와 함께 촉매(70)를 통한 산화환원반응을 유도하고 이를 통해 분해 처리 공정을 실시한다.

[0045] 또한, 가열기(50)에서는 온도조절기(40)를 통한 반응기(60)를 가열하여 반응기 내부의 온도를 100 내지 450℃로 가열하고 유지함으로써 반응기 내에 채워진 촉매(70)에 의한 산화 분위기 조성 및 활성화 시킨다.

[0046] 반응기(60) 내에서는 촉매(70)가 활성화 및 산화환원반응을 유도하는데, 공기공급부(20)에서 공급 받은 공기 중 산소와 반응하여 격자 산소를 보충하게 되며, 반응 활성화점에서 반응을 마친 후 탈착함으로써 반응의 한 사이클을 순환시키는 산화환원반응을 유도하게 된다.

[0047] 촉매(70)에 의한 산화환원반응에 의하여 디클로로메탄의 분해, 제거 과정은 하기 반응식 1과 같다.

[0048] [반응식 1]
$$CH_2Cl_2 + O_2 \xrightarrow[\text{가열}]{\text{촉매}} CO_2 + 2HCl$$

[0049] 이때, 반응기 내에 산소를 공급하는 단계는 오염 가스 유량에 따라 산소의 공급량을 조절하여 공급할 수 있다.

[0051] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0052] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

[0053] 10 : 오염 가스 20 : 공기공급기

30 : 송풍기 40 : 온도조절기

50 : 가열기 60 : 반응기

70 : 촉매 80, 100 : 유량계

90, 110, 120 : 스톱밸브

도면

도면1

