



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월11일
(11) 등록번호 10-0801451
(24) 등록일자 2008년01월30일

(51) Int. Cl.

B01D 53/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7008999
(22) 출원일자 2002년07월11일
심사청구일자 2006년01월09일
번역문제출일자 2002년07월11일
(65) 공개번호 10-2002-0081252
(43) 공개일자 2002년10월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/000158
국제출원일자 2001년01월09일
(87) 국제공개번호 WO 2001/51415
국제공개일자 2001년07월19일
(30) 우선권주장
10001540.9 2000년01월14일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

WO 99/49954 A
EP 0756891 A
US 4305919 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

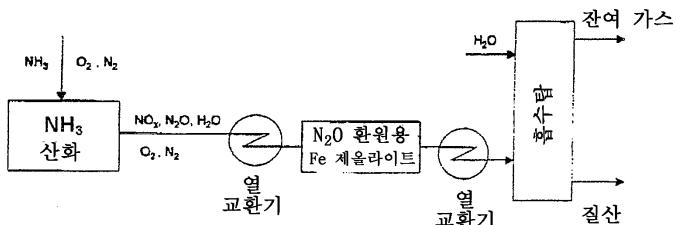
심사관 : 장성원

(54) 질산 제조 설비에서 아산화질소를 제거하기 위한 방법 및 이를 위한 장치

(57) 요 약

본 발명은 질산 제조 설비에서 N₂O를 제거하는 장치 및 방법에 관한 것이다. 당해 장치는, 암모니아 연소 후, 열 교환기 다음, 그리고 흡수탑 앞에 배치되고, 실질적으로 하나 이상의 철이 함유된 제올라이트를 포함하는 촉매를 포함한다.

대표도 - 도2



본 발명의 N₂O 환원 다이어그램

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그鲁나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 캐나다, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 캐나다, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베니, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고

특허청구의 범위

청구항 1

암모니아 연소 후 열 교환기의 하부스트림 위치와 흡수탑의 상부스트림 위치에 배열되고, 하나 이상의 철이 함유된 제올라이트로 구성된 촉매를 포함함을 특징으로 하는, 질산 제조 설비에서 아산화질소(N_2O)를 제거하기 위한 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 암모니아 연소와 관련된 폐열 보일러(waster heat boiler)의 제1 열 교환기의 하부스트림 위치와 흡수탑의 상부스트림 위치에 배열됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 내에 존재하는 철이 함유된 제올라이트(들)가 MFI, BEA, FER, MOR 및 MEL 유형으로 이루어진 그룹으로부터 선택됨을 특징으로 하는 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 철이 함유된 제올라이트(들)가 MFI 유형임을 특징으로 하는 장치.

청구항 5

제3항에 있어서, 제올라이트가 Fe-ZSM-5임을 특징으로 하는 장치.

청구항 6

암모니아 연소로부터의 반응 가스를 하나 이상의 철이 함유된 제올라이트로 구성된 촉매 상에 통과시킴으로써 질산 제조 설비에서 N_2O 를 제거하는 방법으로서, 촉매가 암모니아 연소 후의 열 교환기의 하부스트림 위치와 흡수탑으로의 유입물의 상부스트림 위치에 배열되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 촉매 상을 통과하는 반응 가스의 온도 범위가 350 내지 600°C인 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 촉매 상을 통과하는 반응 가스의 N_2O 함량 범위가 3 내지 17용적%인 방법.

청구항 9

제6항 또는 제7항에 있어서, 촉매 상을 통과한 후 반응 가스의 N_2O 함량 범위가 0 내지 100ppm인 방법.

청구항 10

제6항 또는 제7항에 있어서, 촉매 상을 통과하는 반응 가스의 N_2O 함량 범위가 5 내지 25용적%인 방법.

청구항 11

제6항 또는 제7항에 있어서, 반응 가스가 촉매 상을 1 내지 15bar의 압력 범위로 통과하는 방법.

청구항 12

제6항 또는 제7항에 있어서, 반응 가스가 촉매 상을 2,000 내지 200,000h⁻¹ 범위의 공간 속도로 통과하는 방법.

청구항 13

제6항 또는 제7항에 있어서, N_2O 가 90%를 초과하는 양으로 분해되는 방법.

청구항 14

제8항에 있어서, 촉매 상을 통과하는 반응 가스의 NO 함량 범위가 6 내지 14용적%인 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 촉매 상을 통과하는 반응 가스의 NO 함량 범위가 10 내지 20용적%인 방법.

청구항 16

제13항에 있어서, N₂O가 95%를 초과하는 양으로 분해되는 방법.

명세서

- <1> 질산 제조시 암모니아를 산화시키는 동안, 바람직하지 않은 아산화질소(N₂O)가 목적하는 일산화질소(NO)와 함께 생성된다. N₂O는 성충권에서 오존을 분해시켜 온실 효과를 야기시키는데 커다란 역할을 한다. 아디프산 산업으로부터의 아산화질소 방출이 감소된 후, 질산 생산은 아산화질소의 산업적인 최대 방출원이다. 따라서, 환경보호적인 이유에서, 질산 제조시 아산화질소 방출을 감소시키기 위한 기술적 해법이 긴급하게 요구된다. 문헌 [참고: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Vol. A 17, VCH Weinheim(1991)]에 질산 제조 순서 및 당해 공정의 다양한 변형태의 개요가 기재되어 있다.
- <2> 산업적 폐가스로부터 N₂O를 제거하는 유망한 한 가지 방법은, 적합한 촉매의 도움으로 N₂O를 질소 원소 및 산소 원소로 분해하는 것이다.
- <3> 주로 백금 메쉬와 제1 열 교환기 사이에서의 N₂O의 촉매적 분해를 토대로, HNO₃ 제조시 N₂O를 제거하는 방법이 다수 제안되어 있다.
- <4> 예를 들면, 미국 특허 제4,973,457호에는, 이들을 냉각시키기 전에 0.1 내지 3초 동안 가스를 체류시킴으로써 NH₃ 연소 동안 형성된 산화이질소를 제거하는 방법이 기재되어 있다. 상기 특허문헌에 기재된 방법에 따라, N₂O 90% 이하가 N₂와 O₂로 분해된다. 다른 방법으로는, 아산화질소 가스를 선택적으로 분해하여 체류 시간을 감소시키기 위해, 금속상 촉매 또는 금속-산화물 촉매와 접촉시킬 수도 있다.
- <5> 독일 특허원 제19 805 202호는, 아산화질소의 방출을 피하기 위해, 백금 메쉬의 반응 가스 하부스트림을, 냉각시키기 전에 반응 가스에 존재하는 N₂O를 전환시키기 위한 내열성 촉매 상에 통과시키는, 질산 제조 공정을 기술한다. 당해 촉매는, 반응 가스가 촉매 메쉬로부터 방출된 직후의 우세한 온도인, 800 내지 1000°C에서 극도의 열 응력에 노출된다. 사용한 바람직한 촉매는 귀금속 또는 세라믹이다.
- <6> 독일 공개특허공보 제198 19 882 A1호에도 암모니아 연소로부터의 반응 가스를, 냉각시키기 전에, 즉 열 교환기와 접촉시키기 전에, 바람직하게는 CuO 8중량%, ZnO 30중량% 및 Al₂O₃ 62중량%로 구성된 촉매 상에 통과시키는, N₂O의 촉매적 분해방법이 기재되어 있다. NO 분해를 위한 체류 시간은 바람직하게는 0.1초 미만이다.
- <7> 미국 특허 제5,478,549호는, 목적하지 않은 생성된 N₂O를 우선 반응 가스와 함께 소거 시스템 상에 통과시켜 휘발성 백금족 금속을 회수한 다음, 산화지르코늄으로부터 제조된 촉매 상(bed)에서 N₂O를 분해시킴을 특징으로 하여, 백금족 금속 촉매 상에서 암모니아를 산화시켜 NO를 제조하는 방법이 청구되어 있다. 당해 상의 온도는 600°C 이상이다.
- <8> 그러므로, 이상적인 경우, 백금 메쉬의 하부스트림의 라쉬그 링의 상(bed of Raschig rings)을 적합한 촉매 상으로 교환하는 것이 단지 필요하기 때문에, 백금 메쉬의 바로 아래의 하부스트림 배치가 특히 바람직하다. 그러나, 이 경우 극한 조건이어야 한다는 단점이 있다. 900°C 주변의 온도, 17% 범위의 함수량 및 10%의 NO 함량은, 촉매의 활성 및 선택성 뿐만 아니라 이의 기계적 안정성 및 열 안정성에 대해서도 고도의 조건을 필요로 한다. 백금 메쉬로부터의 백금 연소로도 촉매 상에 침전되어, 목적하는 산화 생성물 NO의 분해를 추가로 야기시킴으로써 N₂O 분해의 선택성을 감소시킬 수도 있다[참고: Boudart et al., Journal of Catalysis 39, (1975), 383-394].

- <9> 온도가 20 내지 30°C인 흡수탑(absorption column)에 남아 있는 잔여 가스 속에 적합한 촉매가 배치되는 경우, 함수량은 공정의 형태에 따라 약 0.2 내지 2%로 제한되며, NO 함량은 약 1000ppm이다. DeN_2O 촉매를 작용시키기 위한 최대 온도는 잔여 가스 터빈에 대한 각각의 유입구 온도로 나타내며, 이는 적합한 촉매 선택을 크게 제한한다.
- <10> 일반적으로, 아산화질소를 분해 및 환원시키는 데 적합한 것으로 입증되어 온, 다수의 촉매 중에서[참고: Kapteijn et al., Appl. Cat. B; Environmental 9(1996), 25-64], 특히, 전이 금속 부하된 제올라이트 촉매(미국 특허 제5,171,553호)가 언급될 수 있으며, 질산 생산시 N_2O 의 함량을 감소시키는 데 있어서 당해 촉매의 잠재적 유용성도 캡테인(Kapteijn)에 의해 언급되어 있다.
- <11> N_2O 를 분해시키기 위한 철이 함유된 제올라이트, 예를 들면, Fe-ZSM-5의 활성은 적합한 양의 NO의 존재하에 증가되며, 이는 Fe-ZSM-5에 의해 촉매된 경로인 $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ 에 의해 NO_2 를 형성하는 반응에 기여한다[참고: Kapteijn et al., Journal of Catalysis 167(1997), 256-265].
- <12> 이러한 이론에 따라, NO 및 N_2O 의 대략 등량을 포함하는, 질산 생성으로부터의 잔여 가스로부터 N_2O 를 제거하는 데 이들 촉매가 사용될 수 있음이 지적될 수 있다. 그러나, 이들 철이 함유된 제올라이트 및 구리(Fe) 함유된 제올라이트를 실제 사용하는 경우에는 문제를 일으키는 경향이 있는데, 그는 문헌에 명백하게 교시되어 있는 바와 같이 이들이 열수 조건하에서 탈활성화되기 때문이다. 상기 문헌에 기재된 제올라이트는 수용액 중의 이온 교환에 의해 제조되었으며, 캡테인에 의하면, 활성 순서가 $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Fe}$ 이다.
- <13> 국제 공개공보 제WO 99/34901호는 N_2O 가 함유된 가스를 환원시키기 위한 페리어라이트계 철이 함유된 제올라이트에 관한 것이기도 하다. 상기 특허문헌에 사용한 촉매는 페리어라트 80 내지 90%와 결합제를 포함한다. 환원될 가스의 함수량은 0.5 내지 5용적% 범위이다. 다양한 제올라이트 형태와 비교해서, 375 내지 400°C의 온도에서 N_2O 를 분해시키기 위한 최고의 결과는 FER(페리어라이트) 유형의 제올라이트(NO/N_2 비가 1인 375°C에서의 97% N_2O 분해)를 사용하여 수득한다. 실질적으로, 적은 분해는 웬타실(MFI) 유형 또는 모르데나이트(MOR) 유형의 제올라이트를 사용하는 경우 관찰되었다. 실제로, 상기한 조건하에서, 철이 함유된 MFI 제올라이트를 사용하여 달성한 최대 NO 분해율은 62%이었다.
- <14> NH_3 연소와 관련된 폐열 보일러(waster heat boiler)의 열 교환기와 흡수탑 사이에 배치되고 600°C 이하의 온도, NO_x 함량 약 10% 및 함수량 약 17%에서 충분한 촉매 활성을 갖는 어떠한 장치도 지금까지 공지된 선행기술에 기술된 바가 없다.
- <15> 이와 같은 다량의 수증기는, 폐열 보일러의 제1 열 교환기의 촉매 상부스트림의 배치와 비교하는 경우, 비교적 저온에서 촉매를 사용하는 경우에 특히 문제를 일으킨다.
- <16> 예를 들면, 520°C 및 H_2O 분압 13.5kPa(5.4%에 상응함)에서 Co-ZSM-5 촉매 상에서의 N_2O 분해시 전환율은 약 76%(물이 없는 경우)에서 약 16%로 감소하고, 560°C에서의 Fe-ZSM-5의 경우, 기록된 활성 손실은 약 86 내지 약 40%이다[참고: Kapteijn et al., Studies in Surface Science and Catalysis 101(1996), 641-650].
- <17> 그러므로, 본 발명의 목적은, 반응 가스로부터 N_2O 를 제거하기 위해 질산 제조시 사용될 수 있고 공정이 경제적으로 수행되도록 하며, 심지어 열수반응 조건하에서도 충분한 촉매 활성을 갖고 고도의 N_2O 분해율을 보장하는 촉매를 포함하는 장치를 제공하는 것이다. 공정 내로 배치시키는 삽입 방식은 바람직하게는 반응 가스가 이러한 배열 내로 도입되기 전에 적합한 온도 수준에 있도록 하여, 촉매를 가열시킬 필요가 없도록 해야 할 것이다.
- <18> 본 발명은 상기한 목적을 달성하며, 암모니아 연소 후 열 교환기의 하부스트림 위치와 흡수탑의 상부스트림 위치에 배열되고, 실질적으로 하나 이상의 철이 함유된 제올라이트로 구성된 촉매를 포함하는, 질산 제조 설비에서 N_2O 를 제거하기 위한 장치를 제공한다.
- <19> 또 다른 양태에서, 본 발명은, 암모니아 연소로부터의 반응 가스를 실질적으로 하나 이상의 철이 함유된 제올라이트로 구성된 촉매 상에 통과시킴으로써 질산 제조 설비에서 N_2O 를 제거하는 방법을 제공하며, 이때 촉매는 암모니아 연소와 관련된 열 교환기의 하부스트림 위치와 흡수탑으로의 유입물의 상부스트림 위치에 배열된다.
- <20> 질산 제조용 설비가 암모니아 연소 후 두개 이상의 열 교환기를 포함하는 경우, 본 발명의 장치의 배치는 제1

열 교환기의 하부스트림 영역과 흡수탑으로의 유입물의 상부스트림 영역이다. 본 발명의 둘 이상의 장치가 당해 영역에 배치될 수도 있다. 당해 장치는 바람직하게는 열 교환기의 하부스트림에 배치되고, 반응 가스의 온도는 350 내지 600°C 범위이다.

<21> 본 발명에 따라 사용되는 촉매는 실질적으로 하나 이상의 철이 함유된 제올라이트로 구성되며, 바람직하게는 당해 제올라이트는 50중량% 초과, 특히 70중량% 초과이다. 이는, 예를 들면, 본 발명에 따라 사용한 촉매가, Fe-ZSM-5 제올라이트와 함께, 또 다른 철이 함유된 제올라이트, 예를 들면, MFI 유형 또는 MOR 유형의 철이 함유된 제올라이트를 포함할 수 있다. 또한, 본 발명에 따라 사용되는 촉매는 당해 기술분야의 숙련가에게 공지된 기타 첨가제(예: 결합제)를 포함할 수 있다. 고체상 이온 교환에 의해 철을 제올라이트 내로 도입시키는 것이 바람직하다. 이러한 목적에 통상 사용되는 출발 물질은 시판 중인 암모늄 제올라이트(예: NH₄-ZSM-5) 및 적합한 철 염(예: FeSO₄ × 7H₂O)이며, 이들은 실온에서 비드 밀(bead mill)에서 기계적 수단에 의해 서로 강력하게 혼합된다[참고: Turek et al., Appln. Catal. 184, (1999) 249-256; 유럽 공개특허공보 제0 955 080호]. 이들 인용 문헌은 본원에 참고로 명시적으로 인용된다. 이어서, 생성된 촉매 분말을 노(furnace)에서 400 내지 600°C의 온도 범위에서 공기 중에서 하소시킨다. 하소 후, 철이 함유된 제올라이트를 중류수로 철저하게 세척하고, 제올라이트를 여과 제거한 다음, 건조시킨다.

<22> 최종적으로, 생성되는, 철이 함유된 제올라이트를 적합한 결합제로 처리하고 혼합시키고, 예를 들면, 압출시켜 원통형 촉매체를 수득한다. 적합한 결합제는 통상 사용되는 임의의 결합제이고, 본원에서 가장 보편적으로 사용되는 것은 카울린과 같은 규산알루미늄이다.

<23> 본 발명에 따라, 사용될 수 있는 제올라이트는 철이 함유된 제올라이트가다. 본원에서의 철 함량은, 제올라이트의 중량을 기준으로 하여, 25중량% 이하, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%이다. 본원에서 특히 적합한 제올라이트는 MFI, BEA(베타), FER, MOR 및/또는 MEL(ZSM-11) 유형이다. 문헌[참고: The Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4th revised Edition 1996]은 이들 제올라이트의 구성 및 구조에 대해 상세한 정보를 제공하며, 본원에 참고로 명시적으로 인용된다. 본 발명에 따라, 바람직한 제올라이트는 MFI(펜타실) 유형 또는 MOR(모르데나이트) 유형이다. Fe-ZSM-5 유형의 제올라이트가 특히 바람직하다.

<24> 놀랍게도, NO + N₂O → N₂ + NO₂에 의해 제공되는 철이 함유된 촉매에 대한 N₂O 분해에 미치는 NO의 선행 기술에 기재된 바와 같은 바람직한 효과가, 다량의 수증기의 존재하에서도 활성을 가지며, 이러한 유형의 촉매에 대해 문헌에 기재된 수증기 탈활성화는 NO의 동시 존재에 의해 상쇄되는 것 이상이다. 도 1은 NO_x 및 H₂O의 존재하에 N₂O 1000ppm의 분해시 이러한 효과를 도시한 것이다. 심지어 1500ppm의 NO_x의 존재로도, H₂O 7용적%가 반응 가스 스트림에 동시에 존재하는 경우조차(참고: 실시예 3) 500°C에서 N₂O 1000ppm을 완전히 분해시키기에 충분하다. 물론, 질산을 제조하는 동안 암모니아 연소로부터 반응 가스에 통상 존재하는 바와 같이, 추가의 과량 NO_x은 NO_x 분해에 악영향을 미치지 않으며, 오히려 반응 온도를 추가로 저하시킨다. 예를 들면, 실시예 6 내지 8에서 설명한 바와 같이, 물 18용적%의 탈활성화 작용은 450°C의 작동 온도에서 NO_x 10용적%의 존재에 의해 거의 완전히 제거된다.

<25> 질산을 제조하는 동안 생성되는 N₂O를 제거하기 위해, 암모니아 연소로부터의 반응 가스를, 암모니아 연소 후 열 교환기의 하부스트림 위치와 흡수탑으로의 유입물의 상부스트림 위치에 배열된 본 발명의 촉매 배열물 위에 통과시킨다. 장치 유입시, 반응 가스의 온도는 600°C 미만이며, 이의 NO_x 함량(여기서, x는 1 내지 2이다)은 3 내지 17용적%, 바람직하게는 6 내지 14용적%이다. 장치 내로 유입되는 가스의 N₂O 함량은 통상 3000ppm 이하이다. 장치에 대한 작동 압력은 N₂O를 만족스러운 정도로 분해시키기 위해 1 내지 15bar, 바람직하게는 1 내지 12bar의 범위이어야 한다.

<26> 반응 가스는 바람직하게는 촉매 상에 2,000 내지 200,000h⁻¹, 특히 5,000 내지 50,000h⁻¹ 범위의 공간 속도로 통과된다.

<27> 그러므로, 본 발명의 방법은 함수량이 높을지라도, 350 내지 600°C, 특히 400 내지 550°C에서, 반응 가스 중의 함수량 5 내지 25용적%, 바람직하게는 10 내지 20용적%에서 N₂O의 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 특히 100%가 분해하도록 한다.

- <28> 따라서, 반응 가스가 본 발명의 장치를 통과한 후, 이의 N_2O 함량 범위는 통상 0 내지 100ppm이다.
- <29> $\text{NO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$ 의 반응식에서와 같이 형성된 NO_2 는, 본 발명의 배열물을 통하여 상부로 향해서 흡수탑으로 전달되며, 흡수탑에서 HNO_3 생성에 직접 사용된다.
- <30> 반응 가스가 본 발명의 장치에 유입되기 전에 적합한 온도를 유지하기 때문에, 본 발명의 배열물은 가스 스트림 또는 촉매 상을 추가로 가열시킬 필요가 없다.
- <31> 선행 기술에 기재된 배열물은 600°C보다 상당히 높은 온도에서 작동하여 H_2O 함량이 탈활성화 작용을 일으킨다. 이와 관련하여, NO 가 동시에 분해되고 촉매의 장기적 안정성이 문제가 된다. 본 발명의 배열물과 본 발명의 방법을 사용하여, 함수량이 높음에도 불구하고, 촉매 활성이 현저하게 떨어지지 않으면서 N_2O 분해가 높은 수준으로 달성될 수 있다.
- <32> 또한, 낮은 작동 온도와 촉매의 성질은 NO 의 동시 분해가 무시할 정도임을 의미한다.
- <33> 본 발명의 배열물은 백금 메쉬의 바로 아래에 배치되지 않기 때문에, 상술한 선행 기술에서 기재된 바와 같은 촉매 상에 백금이 침착되는 문제도 해결되었다.
- <34> 아래의 실시예는 본 발명을 설명하기 위해 사용된다.

실시예

- <35> 실시예 1 내지 8:
- <36> 사용된 촉매는 ZSM-5 유형의 철이 함유된 제올라이트를 포함한다. 시판 중인 암모늄 형태의 제올라이트(ALSI-PENTA, SM27)로부터 출발하여 고체상 이온 교환에 의해 Fe-ZSM-5 촉매를 제조한다. 제조방법에 대한 상세한 정보는 문헌에서 찾아볼 수 있다[참고: M. Rauscher, K. Kesore, R. Monnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek: Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of N_2O , in Appl. Catal. 184(1999), 249-256].
- <37> 당해 촉매 분말은 823K에서 6시간 동안 공기 중에서 하소하고, 세척한 다음, 383K에서 밤새 건조시킨다. 적합한 결합제를 첨가한 후, 당해 재료를 압출시켜 원통형 촉매체($2 \times 2\text{mm}$)를 수득한다. 이들을 실시예 1 내지 5에서 사용하는 한편, 실시예 6 내지 8에서는 입자 크기가 1 내지 2mm인 상응하는 펠릿을 사용한다.
- <38> 당해 실험들은 고정 상태에서 작동하고 온-라인 분석되는 플러스 장치(flux apparatus)로 수행되며, 각각의 경우 공간 속도는 $10,000\text{h}^{-1}$ 이다.
- <39> 각각의 경우, 공급물은 N_2O 1000ppm 및 O_2 2.5용적%(실시예 1 내지 5)를 포함하고, 각각 N_2 중의 O_2 5.5용적%(실시예 6 내지 8)와 다양한 양의 H_2O 및 NO_x 도 포함한다.
- <40> 다음과 같은 N_2O 의 잔여 농도는 H_2O 및 NO_x (여기서, x 는 1 내지 2이다)의 양을 변화시키면서 수득하였다.

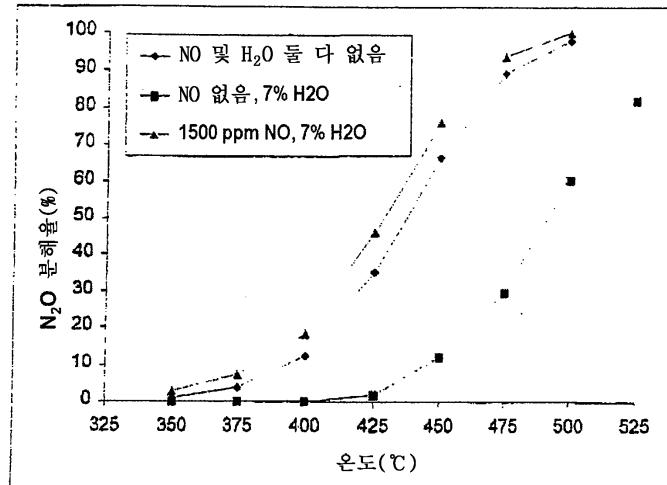
표 1

<41>

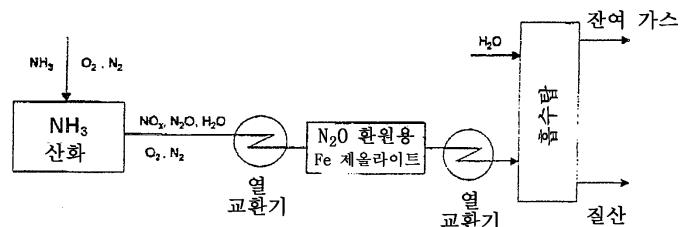
실시예	공급물 중의 H_2O 농도	공급물 중의 NO_x 농도	400°C에서의 생성물의 N_2O 농도	450°C에서의 생성물의 N_2O 농도	500°C에서의 생성물의 N_2O 농도
1	0용적%	0ppm	875ppm	335ppm	21ppm
2	7용적%	0ppm	995ppm	877ppm	369ppm
3	7용적%	1500ppm	816ppm	238ppm	0ppm
4	0.5용적%	0ppm	961ppm	735ppm	165ppm
5	0.5용적%	500ppm	604ppm	125ppm	13ppm
6	0용적%	0용적%	365ppm	7ppm	
7	18용적%	0용적%	915ppm	681ppm	
8	18용적%	10용적%	545ppm	20ppm	

도면

도면1

Fe-ZSM-5 상에서의 N₂O 분해

도면2

본 발명의 N₂O 환원 다이어그램