

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
B01J 23/58

(45) 공고일자 1998년12월15일

(11) 등록번호 특0166148

(24) 등록일자 1998년09월22일

(21) 출원번호 특1995-028862
(22) 출원일자 1995년09월05일

(65) 공개번호 특1997-014833
(43) 공개일자 1997년04월28일

(73) 특허권자 재단법인한국화학연구소 강박광
대전광역시 유성구 장동 100번지

(72) 발명자 박상언
대전광역시 유성구 어은동 99 한빛아파트 133-201호
이상호
대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 203-702호
김경미
대전광역시 수성구 수성동 1가 258-7
장종산
대전광역시 서구 괴정동 한신아파트 102-508호
이종해
서울시 강남구 대치동 미도아파트 210동 104호

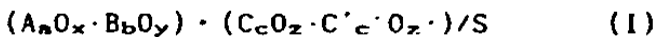
(74) 대리인 이병문, 이태희

심사관 : 이태영

(54) 고분산 혼합 금속산화물 담지 촉매의 제조방법

요약

본 발명은 성분금속염에 유기산과 디히드록시 알콜 화합물을 첨가하여 얻어진 금속착염용액에 고표면적을 갖는 알루미늄 및 실리콘 함유 담체를 첨가하여 상온에서 액상으로 혼합하고 이를 70-150℃에서 감압증류 및 극초단파를 이용, 건조하여 겔화시킨 후에 300-700℃의 소성온도에서 열처리하여 혼합 금속산화물이 무정형으로 또 고표면적으로 담체에 균일하게 분산되어 있는 하기식(1)으로 표시되는 질소 산화물 제거 및 탄화수소 연소화 반응에 촉매활성이 있는 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법:



상기식에서, A와 B는 란타게열 금속 또는 알칼리금속 또는 알칼리토금속이고, C와 C'는 제1주기 전이금속 또는 귀금속이고, a, b, c 및 c'는 양론적으로 0 내지 1의 값을 가지며, a+b=1, c+c'=1이고 또 [a+b] 대 [c+c']의 비율은 0.1-3.0:1.0의 범위이고, S는 제올라이트, 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카 등의 알루미늄 및/또는 실리콘 함유 담체에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

고분산 혼합 금속산화물 담지 촉매의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄화수소를 선택적 환원제로 사용하여 환원시키는 질소산화물 제거반응 및 탄화수소 연소화 반응 등에 높은 촉매 활성을 나타낼 수 있는 혼합 금속산화물 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 성분 금속의 질산염 또는 초산염에 유기산과 디히드록시알콜 화합물을 첨가하여 얻어진 금속착염 용액을 고표면적을 갖는 제올라이트, 알루미늄 및 실리카와 같은 담체에 액상으로 혼합하여 이를 겔화시킨 후 적절한 소성온도에서 열처리하여 무정형 형태의 혼합 금속산화물을 고표면적으로 담체에 균일하게 분산시킬 수 있는 혼합 금속산화물 담지 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

종래로부터 혼합 금속산화물은 재료 및 촉매로서의 응용으로 인해 많은 관심의 대상이 되고 있는 중요한 물질이다. 특히 혼합 금속산화물중의 페로프스카이트상은 성분 금속의 종류 및 조성, 그리고 제조 및 열처리 방법에 따라 각기 다른 표면 특성을 나타내기 때문에 전기전도성, 자성, 표면 산소결핍도 등이 크게 변화된다. 이러한 특성을 이용하여 초전도체, 압전소자, 광자성체 등의 전자 및 자석 재료로 사용되기도 하고 일산화탄소의 산화, 탄화수소의 연소화, 일산화질소 분해 반응 등의 배기가스 정화촉매로서 활용되기도 한다.

반응에 활성을 나타내는 고표면적 및 고분산의 혼합 금속산화물 담지촉매를 제조하기 위해서는 제조시 성분 금속의 균일한 혼합과 건조 및 열처리 과정이 매우 중요하다. 본 분야에서는 이를 위한 다양한 연구가 계속되어 왔다. 즉, 성분 금속의 혼합방법 및 열처리 방법에 따라 기존에 보고된 혼합 금속산화물의 제조

방법은 고상반응법, 냉동건조법, 졸-겔법, 공침법, 함침법 등으로 크게 나눌 수 있다. 고상반응법은 페로프스카이트 혼합 금속산화물의 가장 일반적인 제법 가운데 하나로서 구성성분을 이루는 금속염 또는 금속산화물들의 물리적 혼합과 고온에서의 소결에 의해 제조하는 방법이다. 질소산화물인 일산화질소의 직접 분해 반응에 촉매활성을 나타내기도 하고 초전도성 물질로도 알려진 페로프스카이트상을 갖는 혼합 금속산화물은 많은 경우 이러한 고상반응법에 의해 제조되고 이용되었다. 그 한 예로 일본의 테라오카 등은 700°C 이상에서 일산화질소로부터 질소와 산소로의 직접적인 분해활성을 나타내는 $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ 및 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 와 같은 페로프스카이트형 산화물을 란탄, 스트론튬 및 코발트의 질산염 또는 초산염의 물리적 혼합과 850°C에서 10시간의 소성과정을 거쳐 제조한 바 있다(Chem. Lett., 1(1990)). 또한 초전도성 물질로서 일산화질소의 분해활성을 갖는 $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 페로프스카이트 화합물은 이트륨 산화물 (Y_2O_3), 탄산바륨($BaCO_3$), 구리 산화물(CuO)의 물리적 혼합물을 950°C에서 40시간동안 열처리하여 제조한 예가 있다(Chem. Lett., 1797(1988)). 고상 반응법에 의해 결정성의 순수한 산화물상을 제조할 경우 고온에서의 소성을 필요로 하며, 이렇게 얻어진 산화물의 비표면적은 $1-10m^2/g$ 의 범위에 속한다. 냉동건조법은 혼합 금속산화물의 전구체 용액을 저온에서 분산시킨 후 건조시키고 소정하여 얻어지는데 분산시켜 건조하기 때문에 혼합 금속산화물의 비표면적이 $10-40m^2/g$ 정도로 향상되는 특징이 있다(APP1, Catal. A: General, 109, 181(1994)). 그리고 공침법에 의한 혼합 금속산화물의 제조로는 탄산염과 옥살산염 등을 이용한 침전법이 알려져 있다. 탄산염을 침전제로 사용한 예로 초전도성 물질인 $La_{0.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 의 제조(Inorg. Chem., 26, 1474(1987)) 및 툴루엔의 산화촉매인 $La_{1-x}Sr_xBO_3$ ($x=0-1$, B=Mn, Fe, Co, Ni)의 제조방법(Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2563(1993))이 보고되었다. 또한 옥살산염을 침전제로 사용하여 $La_{0.85}Sr_{0.15}CuO_4$ 산화물을 합성하는 예(Inorg. Chem., 26, 1474(1987))가 보고되었지만 이 경우는 탄산염을 사용하는 경우에 비해 정확한 pH 조절에 의해 침전시키는 과정이 필요하며, 금속 옥살산염으로의 침전에 필요한 양론비율을 조절하기가 매우 어려운 단점이 있다. 한편 졸-겔법에 의해 제조되는 질소산화물 분해용 혼합 금속산화물의 예로는 포르니 등이 제시한 Ca-Cu-O, Sr-Cu-O 및 Ca-Sr-Cu-O와 같이 결합구조를 갖는 페로프스카이트형 혼합물들이 알려져 있다(J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88(7), 1041(1992)). 이러한 혼합물들은 우선 70-90°C에서 각 금속성분의 질산염 수용액과 30% 폴리 아크릴산 수용액의 혼합 용액으로부터 졸을 만들고 이를 200-250°C에서 건조하여 겔을 만든 후 이 겔을 870°C에서 50시간 소성하여 제조되었다. 또한 졸-겔법을 변형시켜 혼합 금속산화물 제조에 널리 이용되고 있는 방법으로 시트르산 염의 전구체를 사용하여 일명 페치니법(Pechini-method)이 있다(미국특허 제 3,330,697호(1967)). 이 방법은 혼합 금속의 시트르산염의 생성과 또한 수지 중간체 형성을 위해 첨가되는 시트르산과 에틸렌 글리콜간의 폴리에스테르 형성과정이 페치니 방법에 의한 페로프스카이트 산화물 합성의 가장 중요한 단계로 알려져 있다(J. Mater. Res., 7(2), 502(1992)).

그러나, 페로프스카이트를 비롯한 혼합 금속산화물의 제조방법들은 대부분 산화물 그 자체에 국한되어 있을 뿐 담체에 담지된 페로프스카이트 및 혼합 금속 산화물로는 효과적으로 사용되지 못하고 있어 촉매로서의 응용성에 제한이 있다. 일반적으로 촉매는 높은 표면적을 필요로 하기 때문에 페로프스카이트와 같은 혼합 금속산화물을 담체 위에 균일하게 담지시켜 촉매의 표면적을 높이는 것이 매우 중요한 문제로 간주되고 있다. 이를 위해, 페로프스카이트 담지촉매로 보고된 몇가지 예를 살펴보면 다음과 같다. 테라오카 등은 메탄의 산화촉매로서 순수한 또는 담지된 페로프스카이트 산화물 촉매의 제조방법에 관해 제시한 바 있다(Proc. 9th Int. Cong. on Catal., 3, 1984(1988)). 이들은 란탄 알루미늄에이트계 담체에 무정형 시트르산염을 페로프스카이트 전구체로 사용하여 담지하였으며, 소성온도를 기존 방법에 비해 200-300°C 정도 낮춰 촉매의 비표면적을 높일 수 있었다. 또한 페로프스카이트 담지 촉매의 경우 800°C 이상의 소성온도에서 담지할 때 순수한 페로프스카이트 촉매에 비해 메탄 산화촉매로서 활성저하가 적으며, 높은 열안정성을 갖는다고 제시되었다. 그리스의 아타나시오스 등은 알루미늄 및 지르코니아에 담지된 란탄-니켈의 페로프스카이트 담지촉매의 제조방법 및 제조된 촉매의 일산화탄소를 이용한 일산화질소의 환원 반응에 적용한 결과를 보고한 바 있다(App1, Catal. B: Environmental, 2, 27(1993)). 이 경우 페로프스카이트 담지촉매는 질산염 또는 시트르산염에 의해 제조된 페로프스카이트 화합물을 함침법에 의해 담체에 담지시켜 제조하였으며, 페로프스카이트 함량에 따른 촉매활성을 비교할 때 담지촉매가 순수한 페로프스카이트에 비해 훨씬 높은 활성을 나타내었다.

그러나, 이같은 담지촉매에 있어서도 대부분의 페로프스카이트들이 기계적강도를 높이기 위해 고온에서 소결시켜 제조되기 때문에 결정성은 높지만 표면적의 증대에 한계가 있어 촉매재료로서의 응용에 제한이 있다.

본 발명의 목적은 혼합 금속산화물의 이러한 문제점을 극복하기 위해 액상 혼합법과 함께 마이크로 웨이브오븐을 이용한 건조 및 소성로에서의 열처리 과정을 도입하여 페로프스카이트상과 유사한 조성을 가지면서 결정성 페로프스카이트상을 나타내지 않는 혼합 금속산화물을 고표면적의 실리콘 및 알루미늄 함유 담체에 담지시켜 일산화질소의 촉매환원 반응 및 탄화수소 연소화 반응 등에 활성을 나타낼 수 있는 고표면적, 무정형의 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

즉, 본 발명은 액상 혼합법에 따라 액상에서 혼합 금속산화물의 전구체와 담체를 혼합한 후 건조 및 소성과정을 거쳐 혼합 금속산화물 담지촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로, 소성온도를 낮게 조절하여 무정형의 혼합 금속산화물이 담지된 경우 담지되지 않은 혼합 금속산화물에 비해 일산화질소 환원반응 등에 높은 촉매활성을 나타내는 장점이 있다. 반면에 높은 소성온도에서 결정성의 페로프스카이트 상이 생성될 경우 촉매활성이 크게 저하되는 경향을 보인다. 또한 본 발명은 고온에서 질소산화물의 직접적인 분해능을 갖는 혼합 금속산화물을 저온에서 높은 선택적 촉매환원 활성을 나타내는 촉매로 변형시킬 수 있으며, 이러한 활성은 주로 담체에 무정형으로 담지된 혼합 금속산화물에 의해 나타난다.

본 발명에서 언급되는 고분산의 혼합 금속산화물 담지촉매는 통칭적으로 $(A_aO_x \cdot B_bO_y)(C_cO_2 \cdot C'_c \cdot O_z)$ /S로 표시될 수 있으며, 이 때 A, B는 란탄, 세륨, 프라세오디움, 네오디움 등의 란탄계열 금속 또는 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 스트론튬 또는 바륨 등의 알칼리금속, 또는 알칼리토금속을 포함하고, C 및 C'는 코발트, 구리, 니켈, 망간, 철, 바나듐, 티탄, 크롬, 아연과 같은 제1주기 전이금속 또는 백금, 로듐, 이리듐, 루테튬, 레늄, 팔라듐, 은과 같은 귀금속산화물을 의미한다. 이때 a와 b 및 c와 c'는 양론적으로

0에서 1의 범위를 가지며, $a+b=1$, $c+c'=1$ 의 관계를 갖고 $[a+b]$ 대 $[c+c']$ 의 비율이 0.1-3.0 대 1.0의 범위를 갖는다. S로 표시된 담체는 제올라이트, 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나 등의 알루미늄 및 실리콘 담체이다. 이러한 성분과 조성을 갖는 혼합 금속산화물이 하기의 제조방법에 의해 무정형 상태로 담체에 고분산 담지되는 바, 본 발명에서 사용된 액상혼합법은 균일한 상태의 졸과 겔을 생성하여 촉매 담체 내에 균일한 혼합 금속산화물 형성을 용이하게 한다. 또한 본 발명에서 사용된 혼합 금속산화물 담체 촉매의 제조방법은 적당한 금속염, 대표적으로 질산염, 초산염, 염산염 등과 1개 이상의 관능기를 갖는 유기산의 농축용액을 혼합하여 금속 착화합물 생성을 용이하게 한다.

먼저, 투명한 용액을 얻을 수 있도록 질산염, 초산염, 염산염 등의 금속염을 당량비의 시트르산과 같은 유기산에 용해시켜 완전히 녹인 다음 여기에 디히드록시 알콜 화합물, 대표적으로 에틸렌 글리콜을 첨가하여 에스테르 형태의 3차원적 고분자수지 중간체를 형성하여 용액의 점성도를 증가시킨다. 디올이 시트르산과 반응할 때 용액의 균일성을 저해하는 부분적인 회합체 형성을 피해야만 수지 중간체 형성이 용이해진다. 이같은 금속착염 용액에 담체를 첨가하고 상온에서 액상으로 잘 혼합한다. 용액의 증발 및 건조시 당량비의 금속염이 균일하게 함유된 부피가 크고 매우 가벼운 솜모양의 겔을 얻을 수 있는데 본 발명에서는 마이크로 웨이브 오븐에서 건조하여 겔화시킨다. 이같이 건조된 촉매 전구체를 300°C-700°C 범위에서 단계적으로 소성시켜 고표면적으로 혼합 금속산화물을 담체에 분산시키는 제조 방법을 특징으로 한다.

혼합용액에 담체 첨가시 상기식에서 $(A_xO_yB_zO_w) \cdot (C_xO_y \cdot zC_x' \cdot O_2')$ 로 나타낸 혼합 금속산화물과 S로 나타낸 담체와의 비가 몰비로 0.01:1에서 100:1이고, 바람직하게는 0.01:1에서 5:1의 범위를 갖는다. 마이크로웨이브 오븐에서의 건조 겔화시 70-150°C에서 1 기압 이하, 바람직하게는 0.1 내지 0.5 기압으로 감압시킨 후 극초단파를 이용한다. 마지막 소성단계에서는 300°C 내지 700°C의 온도범위에서 최소한 2단계로 단계적 소성처리한다.

이렇게 제조된 혼합 금속산화물 담지촉매는 그 비표면적이 기존의 혼합 금속산화물에 비하여 10-15배 이상 증가되며, 또한 여러 가지 촉매반응에 이용되어 활성과 성능이 극대화되는 이점이 있다. 특히 본 발명에 따른 액상 혼합법에 의해 제조된 혼합 금속산화물 담지촉매는 담체 및 혼합 금속산화물에 자체에 비해 질소산화물 제거활성에 큰 상승효과를 나타내는 이점이 있다.

이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 기술하며, 하기 실시예에 의해 본 발명의 범위가 제한되지 않음은 물론이다.

[실시예 1]

본 실시예는 액상 혼합법에 의한 코발트 및 란탄의 혼합 산화물 담지촉매의 제조방법에 관한 것이다. 즉, 상온에서 30밀리리터의 증류수 속에 질산란탄염 10밀리몰을 완전히 용해시키고 여기에 질산코발트염의 몰수가 란탄과 1:1이 되도록 30밀리리터의 증류수에 녹인 다음 앞의 용액과 혼합한다. 역시 상온에서 두종류 금속의 질산염과 같은 몰수를 갖는 시트르산을 첨가해 완전히 녹인 다음 여기에 역시 같은 몰수의 에틸렌 글리콜을 첨가한다. 그런 다음 이러한 혼합용액에 혼합 금속산화물과 담체와의 비가 무게비로 1:3이 되도록, 즉 25중량%의 혼합 금속산화물이 담지되도록 담체인 HZSM-5(실리카 대 알루미나비 = 40:1)를 첨가하고 잘 혼합한다. 그리고 혼합물을 100°C에서 1기압 이하의 압력에서 감압증류를 하여 고점성 상태로 농축하고 다시 마이크로웨이브 오븐에서 1분간 건조시켜 제올라이트에 담지된 혼합 금속산화물의 입자가 매우 고운 전구체 분말을 얻는다. 마지막으로 소성단계에서 소성시 금속산화물이 담체와 충분한 상호작용이 일어나도록 공기중에서 300°C에서 5시간, 그리고 500°C에서 5시간 동안 계속하여 단계적으로 열처리한 다음 최종적으로 550°C에서 5시간 동안 소성시켜 검은색의 혼합 금속산화물 담지촉매를 얻는다. 이렇게 제조된 촉매를 이하 '촉매 1'로 표기한다. 촉매 1의 비표면적은 263 m^2/g 이었으며, 촉매의 X-선 회절분석 결과는 25중량%의 혼합 금속산화물이 담지되었음에도 불구하고 첨가된 금속성분과 관련된 상은 거의 관찰되지 않고 금속산화물은 대부분 무정형의 상태로 존재하였다.

그리고 제조된 촉매의 활성 측정을 위해 모델반응으로서 탄화수소를 환원제로 한 일산화질소의 선택적 촉매환원 반응에 적용하였다. 즉, 상기 제조된 '촉매 1'을 내경 10밀리미터인 상압의 고정층 석용 반응기에 충전하고 헬륨기류하에서 500°C에서 1시간 동안 전처리한 후 반응온도가 200-650°C의 범위이고, 공간속도가 1시간당 10,000인 조건하에서 반응물인 일산화질소의 탄화수소에 의한 선택적 촉매환원 활성을 측정한다. 반응기체의 조성은 일산화질소 1000ppm, 프로필렌 1000ppm, 그리고 산소농도는 3부피 퍼센트이며, 나머지는 헬륨이 전달기체로 사용되었다. 선택적 촉매환원에 의해 생성된 질소는 기체 크로마토그래피법(크롬팩사 제품 모델 CP 9001)으로 측정하였으며, 감소되는 질소산화물은 질소산화물 분석기(DAI 시스템 모델 6000)를 이용하여 분석하였다. 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 240°C의 낮은 반응온도에서 86.8%의 최대의 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[비교예 1]

본 비교예는 실시예 1과 동일한 성분과 조성의 란탄과 코발트 질산염을 옥살산염으로 실시예 1과 동일한 제올라이트 담체에 침전-퇴적법에 의해 담지시키는 방법에 관한 것이다. 즉, 란탄 및 코발트 질산염 수용액에 담체를 첨가하여 혼합한 후 상온에서 0.2M 농도의 옥살산나트륨 수용액을 이용하여 혼합 금속염을 담체에 침전시킨다. 위의 침전물을 증류수로 여과하고 건조오븐에서 120°C에서 건조한 다음 실시예 1과 동일한 조건에서 소성하여 촉매(이하 '촉매 2'로 표기)를 제조하였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 실시한 '촉매 2'의 일산화질소 촉매환원 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 600°C의 최대활성 온도에서 16.8%의 낮은 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[비교예 2]

본 비교예는 실시예 1과 동일한 성분과 조성의 란탄과 코발트 질산염을 탄산염으로 동일한 제올라이트 담체에 침전-퇴적법에 의해 담지시키는 방법에 관한 것이다. 즉, 란탄 및 코발트 질산염 수용액에 담체를 첨가한 후 칼륨 수산화물 수용액을 사용하여 중탄산염이 생성되지 않도록 pH 7-8의 범위에 맞도록 적정하고, 그리고 나서 상온에서 0.5M 농도의 탄산나트륨 수용액을 천천히 첨가하여 pH 9 이하로 유지하면서 혼합 금속염을 담체에 침전시킨다. 위의 침전물을 증류수로 여과하고 건조오븐에서 120°C에서 건조한 다음

실시에 1과 동일한 조건에서 소성하여 촉매(이하 '촉매 3'으로 표기)를 제조하였다. 실시에 1과 동일한 방법으로 실시한 '촉매 3'의 일산화질소 촉매환원 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 460℃의 최대활성 온도에서 16.2%의 낮은 일산화 질소 전환율이 얻어졌다.

[비교예 3]

본 비교예에서는 실시에 1과 동일한 함량을 갖도록 란탄 산화물과 코발트 산화물을 실시에 1과 동일한 담체에 섞고 고상반응법에 의해 900℃에서 소성하여 촉매(이하 '촉매 4'로 표기)를 제조하였다. 실시에 1과 동일한 방법으로 실시한 '촉매 4'의 일산화질소 촉매환원 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 최대활성온도 560℃에서 38.7%의 낮은 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[비교예 4]

실시에 1과 동일한 성분과 조성을 갖도록 실시에 1과 동일한 제조방법으로 제조하여 800℃의 온도에서 소성한 혼합 금속산화물 촉매(이하 '촉매 5'로 표기)를 얻었으며, 실시에 1과 동일한 방법으로 실시한 '촉매 3'의 일산화질소 촉매환원 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 최대활성 온도 500℃에서 41.2%의 낮은 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[비교예 5]

실시에 1과 동일한 제조방법으로 담체를 사용하지 않고 제조한 혼합 금속산화물촉매(이하 '촉매 6'으로 표기)를 얻었으며, 이 촉매의 비표면적은 27m²/g이었다. 그리고 실시에 1과 동일한 방법으로 실시한 '촉매 3'의 일산화질소 촉매환원 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 최대활성 온도 410℃에서 29.5%의 낮은 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[비교예 6]

실시에 1과 동일한 제조방법으로 담체를 사용하지 않고 소성온도를 800℃로 달리하여 제조한 혼합 금속산화물 촉매(이하 '촉매 7'로 표기)를 얻었으며, 실시에 1과 동일한 방법으로 실시한 '촉매 3'의 일산화질소 촉매환원 반응결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같이 최대활성 온도 620℃에서 23.1%의 낮은 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[실시에 2]

실시에 1에서 사용한 동일한 제조방법과 담체에서 단지 혼합 금속산화물의 성분중에 란탄의 일부를 세륨으로 대체하기 위해 란탄의 몰비로 15% 첨가한 경우의 혼합 금속산화물 담지촉매(이하 '촉매 8'로 표기)를 제조하였다. 촉매 8을 프로필렌을 환원제로 한 일산화질소의 선택적 촉매환원 반응에 적용한 결과는 표 1에 나타난 바와 같이 320℃의 비교적 낮은 반응온도에서 87.1%의 최대 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[실시에 3]

실시에 1에서 사용한 동일한 제조방법으로 혼합 금속산화물 담지촉매의 성분중에 코발트를 구리로 대체한 경우의 혼합 금속산화물 담지촉매(이하 '촉매 9'로 표기)를 제조하였다. 촉매 9를 프로필렌을 환원제로 한 일산화질소의 선택적 촉매환원 반응에 적용한 결과는 표 1에 나타난 바와 같이 440℃의 반응온도에서의 92.6%의 높은 최대 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[실시에 4]

실시에 1에서 사용한 동일한 제조방법으로 혼합 금속산화물 담지촉매의 성분중에 코발트를 니켈로 대체한 경우의 혼합 금속산화물 담지촉매(이하 '촉매 10'으로 표기)를 제조하였다. 촉매 10을 프로필렌을 환원제로 한 일산화질소의 선택적 촉매환원 반응에 적용한 결과는 표 1에 나타난 바와 같이 340℃의 반응온도에서 78.0%의 높은 최대 일산화질소 전환율이 얻어졌다.

[실시에 5]

본 실시예에서는 실시에 2에서 얻어진 '촉매 8'을 프로필렌의 완전 연소화 반응의 활성을 측정하였다. 실시에 1과 동일한 반응장치에서 석영 반응기에 촉매 1을 0.1 그램 채우고 헬륨 회석기체에 반응물로 2부피%의 프로필렌을 그리고 산화제로 3부피%를 함유한 혼합기체를 분당 200밀리리터의 유속으로 흘러 반응하였을 때 반응온도 300℃, 반응압력 1기압에서 반응결과는 82%의 프로필렌 전환율과 95%의 이산화탄소 선택도를 얻었다.

[표 1]

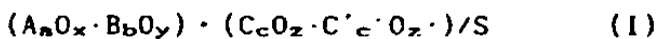
일련번호	촉매	최대활성온도 (°C)	최대 NO 전환율 (%)
실시에 1	촉매 1	240	86.8
비교예 1	촉매 2	600	16.8
비교예 2	촉매 3	460	16.2
비교예 3	촉매 4	560	38.7
비교예 4	촉매 5	500	41.2
비교예 5	촉매 6	410	29.5
비교예 6	촉매 7	620	23.1
실시에 2	촉매 8	320	87.1
실시에 3	촉매 9	440	92.6
실시에 4	촉매 10	340	78.0

상기표에서 보여주는 바와 같이, 본 발명에 따른 혼합 금속산화물 담지촉매의 경우 질소산화물 제거활성이 우수함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

성분금속염에 유기산과 디히드록시 알콜 화합물을 첨가하여 얻어진 금속착염용액 고표면적을 갖는 알루미늄 및 실리콘 함유 담체를 첨가하여 상온에서 액상으로 혼합하고 이를 70-150°C에서 감압증류 및 극초단파를 이용, 건조하여 질화시킨 후에 300-700°C의 소성온도에서 열처리하여 혼합 금속산화물이 무정형으로 또 고표면적으로 담체에 균일하게 분산되어 있는 하기식(1)으로 표시되는 질소산화물 제거 및 탄화수소 연소화 반응에 촉매활성이 있는 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법:



상기식에서, A와 B는 란타넘계열 금속이고, C와 C'는 제1주기 전이금속 또는 귀금속이고, a,b,c 및 c'는 양론적으로 0 내지 1의 값을 가지며, a+b=1, c+c'=1이고 또 [a+b] 대 [c+c']의 비율은 0.1-3.0:1.0의 범위이고, S는 제올라이트, 알루미나, 실리카, 알루미나-실리카 등의 알루미늄 및 /또는 실리콘 함유 담체임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 건조방법이 70-150°C의 범위에서 1기압 이하로 감압시킨 후 극초단파를 이용하여 건조시키는 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 건조된 혼합 금속산화물의 전구체를 300°C에서 700°C의 온도범위에서 최소한 2단계로 단계적으로 소성 처리하는 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 성분 금속염으로 질산염, 초산염, 염산염이 사용되는 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제올라이트, 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나를 포함하는 알루미늄 및 실리콘 함유담체인 혼합 금속산화물 담지촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매의 담체와 혼합 금속산화물의 비는 1:0.01 내지 1:100인 혼합 금속산화물 담지

축매의 제조방법.