



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월25일

(11) 등록번호 10-1547100

(24) 등록일자 2015년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 19/10 (2006.01) **B01J 23/44** (2006.01)
B01J 6/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0016262
 (22) 출원일자 2014년02월12일
 심사청구일자 2014년02월12일
 (65) 공개번호 10-2015-0095133
 (43) 공개일자 2015년08월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP평성06023271 A
 Applied Catalysis B: Environmental,
 2012.10.30., 127권, pp.148-158
 KR1020130113120 A
 JP2007307485 A

(73) 특허권자
한국과학기술원
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
 (72) 발명자
이우진
 대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
정성윤
 대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
배성준
 대전 유성구 대학로 291, (구성동, 한국과학기술원)
 (74) 대리인
박영우, 맹성재

전체 청구항 수 : 총 13 항

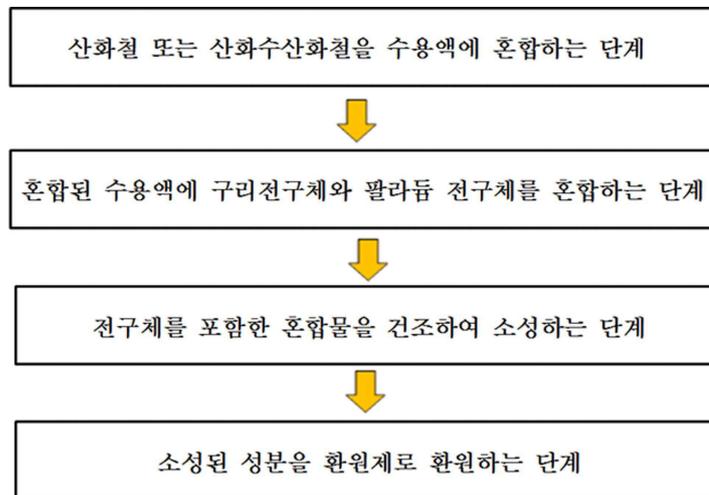
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 **질산성 질소의 제거효율과 질소 선택도가 높은 이중금속 촉매의 제조방법 및 그 촉매**

(57) 요약

본 발명은 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철을 원료로 사용하여 구리전구체와 팔라듐 전구체가 헤마타이트에 담지되어 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 원료를 혼합하여 수용액을 만드는 단계나 수용액에 구리 전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하는 단계에서 염산 수용액을 혼합하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 ARQ201202076

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 토양 및 지하수 오염방지기술개발사업

연구과제명 지하수내 고농도 질산성 질소/염소계 유기화합물의 완전 무독성분해를 위한 선택적/지능적
인 촉매기술의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2012.04.01 ~ 2015.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 3가의 산화철을 포함하는 산화철 분말 또는 3가의 산화수산화철을 포함하는 분말 또는 이들의 혼합물 분말을 수용액에 혼합하는 단계;
 - b) 상기 수용액에 구리 전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하는 단계;
 - c) 상기 전구체를 포함하는 혼합물을 건조하는 단계;
 - d) 상기 건조된 전구체 혼합물 300 내지 450℃에서 소성하는 단계; 및
 - e) 소성된 성분을 환원제로 환원하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법에 있어서,
- 상기 a)단계의 수용액에 염산 수용액을 혼합하거나, 또는 b) 단계의 구리전구체 또는 팔라듐 전구체에 염산 수용액을 혼합하는 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 3가의 산화철은 헤마타이트(α -Fe₂O₃, hematite), 마그네타이트(Fe₃O₄, magnetite) 및 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃, maghemite) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 3가의 산화수산화철은 고에타이트(α -FeOOH, goethite), 아카저나이트(β -FeOOH, akagenite) 및 레피도크로사이트(γ -FeOOH, lepidocrosite) 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 몰비로서 각각 10:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자는 각각 얻어지는 촉매의 총 중량을 기준으로, 0.05 내지 10 wt%의 범위인 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 e)단계에서 사용되는 환원제는 NaBH₄ 및 수소 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 e)단계 이후에, 얻어지는 촉매를 필터하고 세척하는 공정을 포함하는 촉매의 정제 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 제조방법에 의해 얻어지며, 헤마타이트 담체를 포함하고 상기 담체 내에 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자가 담지된 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 헤마타이트 담체는 고에타이트, 레피도크로사이트, 헤마타이트 및 마그네타이트 중에서 선택되는 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철을 원료로 사용함으로써 얻어지는 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 이중금속 촉매.

청구항 10

제8항에 기재된 이중금속 촉매를 사용하여 질산성 질소를 환원 반응에 의해 제거하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 질산성 질소의 환원은 5℃ 내지 35℃의 반응온도에서 혐기조건(anaerobic condition) 또는 환원성 가스 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원 반응에 의해 제거하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어, 상기 환원성 가스는 수소인 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원 반응에 의해 제거하는 방법.

청구항 13

지하수 또는 폐수에 포함된 질산성 질소를 제8항에 기재된 이중금속 촉매를 사용하여 환원 반응에 의해 제거함으로써, 지하수 또는 폐수에 포함된 수분을 정화하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 질산성 질소의 환원 분해를 위한 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 헤마타이트 담체에 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자가 담지된 이중금속촉매 및 이의 제조방법, 상기 촉매를 이용하여 질산성 질소를 분해하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 질산성 질소는 산업폐수, 축산폐수 또는 지하수 등에 광범위하게 나타나는 오염물질로 잘 알려져 있다. 질산성 질소로 오염된 물을 섭취할 경우 인체에 심각한 악영향을 끼치는 물론 이러한 오염물질이 생태계에 유입되는 경우 부영양화를 일으킬 수 있다.

[0003] 이러한 질산성 질소를 제거하기 위한 기술로는 생물학적 탈질법, 이온교환법 또는 금속 촉매법 등이 있다. 생물학적 탈질법은 처리 속도가 매우 느리며 처리수 내의 미생물의 먹이가 되는 탄소의 공급을 유지해 주어야 하며, 처리수의 농도 등의 변화가 생길 시 급작스런 환경 변화로 인해 미생물의 농도를 유지하기가 어렵다. 또한 처리 후 미생물과 탄소 제거가 필요하다는 단점이 있다. 이온교환법은 고농도의 소금물이 필요하며, 이에 따른 농축염을 처리해야 하는 단점이 있다. 또한, 오염물질 처리 후 처리수의 부식성이 문제점으로 나타난다.

[0004] 이에 담체에 금속 또는 이중금속을 담지하여 질산성 질소를 분해하는 연구가 진행되어 왔다. 특히, 상기 이중금속을 사용하여 질산성 질소를 효율적으로 제거하기 위한 다양한 노력이 진행되어 왔으며, 다양한 담체상에 Cu, Sn, Ni, Pd, Pt, Au, Rh 등의 금속들이 담지되어 왔고, 최근에는 구리와 팔라듐의 조합이 가장 효율적으로 질소 가스를 생성함으로써 질산성 질소를 분해하는 것으로 알려지고 있다.

- [0005] 또한 상기 질산성 질소의 분해촉매를 재사용하기 위한 적절한 담체를 찾기 위해 다양한 노력을 기울이고 있으며, 자성을 띠는 담체상에 상기 전이금속을 담지하여 환원반응에 사용하고, 이후 이를 자석을 이용하여 촉매를 회수하는 방법이 하나의 적절한 대안으로 연구되고 있다.
- [0006] 예를 들어, 특허문헌 1에서는 영가의 철에 전이금속이 담지된 촉매를 사용하여 질산성 질소를 분해하는 기술에 관해 공지되어 있고, 비특허문헌 1에서는 철 입자에 Cu와 Pd 전구체를 담지시켜 촉매를 제조하는 기술에 관해 기재되어 있으며, 비특허문헌 2에서는 티타니아에 상기 Cu와 Pd가 담지된 촉매를 제조하는 기술이 기재되어 있다.
- [0007] 또한, 특허문헌 2에서는 레피도크로사이트를 출발물질로 이용하여 구리와 팔라듐이 담지된 마그네타이트 촉매의 제조방법에 관해 기재되어 있다.
- [0008] 그러나 상기와 같은 종래의 기술에도 불구하고, 보다 효율적인 질산성 질소의 환원 분해 성능을 가지면서 또한, 무독성의 최종산물인 질소가스로의 높은 선택성을 가지는 촉매 개발에 대한 필요성은 지속적으로 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 1. 공개특허공보 10-2010-0108040(2010.10.06.)
(특허문헌 0002) 2. 공개특허공보 10-2013-0113120(2013.10.15.)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 1. Environ. Sci. Technol. 43 (2009) 2482-2488;
(비특허문헌 0002) 2. Applied Catalysis B: Environmental 46(2): 341-351.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명은 질산성 질소를 고효율로 환원 분해하며, 또한 상기 환원 분해 반응에 의해 생성되는 생성물 중에서 질소가스의 선택성이 높은 신규한 이중금속 촉매 및 이의 제조 방법과, 상기 촉매를 이용하여 질산성 산소를 환원 분해하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 a) 3가의 산화철을 포함하는 산화철 분말 또는 3가의 산화수산화철을 포함하는 분말 또는 이들의 혼합물 분말을 수용액에 혼합하는 단계; b) 상기 수용액에 구리 전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하는 단계; c) 상기 전구체를 포함하는 혼합물을 건조하는 단계; d) 상기 건조된 전구체 혼합물 300 내지 450℃에서 소성하는 단계 및 e) 소성된 성분을 환원제로 환원하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법에 있어, 상기 a)단계의 수용액에 염산 수용액을 혼합하거나, 또는 b) 단계의 구리전구체 또는 팔라듐 전구체에 염산 수용액을 혼합하는 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 일 실시예로서, 상기 3가의 산화철은 헤마타이트(α -Fe₂O₃, hematite), 마그네타이트(Fe₃O₄, magnetite) 및 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃, maghemite) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0014] 일 실시예로서, 상기 3가의 산화수산화철은 고에타이트(α -FeOOH, goethite), 아카저나이트(β -FeOOH, akagenite) 및 레피도크로사이트(γ -FeOOH, lepidocrosite) 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0015] 일 실시예로서, 상기 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 몰비로서 각각 10:1 내지 1:10일 수 있다.

- [0016] 일 실시예로서, 상기 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자는 각각 얻어지는 촉매의 총 중량을 기준으로, 0.05 내지 10 wt%의 범위일 수 있다.
- [0017] 일 실시예로서, 상기 e)단계에서 사용되는 환원제는 NaBH_4 및 수소 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0018] 일 실시예로서, 상기 e)단계 이후에, 얻어지는 촉매를 필터하고 세척하는 공정을 포함하는 촉매의 정제 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명은 상기 기재된 제조방법에 의해 얻어지며, 헤마타이트 담체를 포함하고 상기 담체내에 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자가 담지된 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 촉매를 제공한다.
- [0020] 이 경우에, 상기 헤마타이트 담체는 고에타이트, 레피도크로사이트, 헤마타이트 및 마그네타이트 중에서 선택되는 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철을 원료로 사용함으로써 얻어질 수 있다.
- [0021] 또한 본 발명은 상기 기재된 촉매를 사용하여 질산성 질소를 환원 반응에 의해 제거하는 방법을 제공한다.
- [0022] 일 실시예로서, 상기 질산성 질소의 환원은 5°C 내지 35°C의 반응온도에서 혐기조건(anaerobic condition) 또는 환원성 가스 하에서 수행될 수 있고, 이 경우에 상기 환원성 가스는 수소일 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명은 지하수 또는 폐수에 포함된 질산성 질소를 상기 기재된 촉매를 사용하여 환원 반응에 의해 제거함으로써, 지하수 또는 폐수에 포함된 수분을 정화하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 상술한 바와 같이 본 발명에서 제공하는 촉매의 경우, 질산성 질소를 매우 효율적으로 제거할 수 있으며, 또한 무독성의 질소 가스로의 분해 선택도도 다른 담체를 사용한 경우보다 매우 우수한 것으로 나타났다.
- [0025] 또한, 본 발명에서 사용되는 촉매는 담체로서 천연에서 존재하는 재료를 사용함으로써 친환경적인 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명에 따른 촉매의 제조방법을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 투과전자현미경 이미지이다.
- 도 4는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 TPR분석 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 질산성 질소 분해 실험 결과에 따른 질산성 질소의 제거효율을 나타내는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 질산성 질소 분해 실험 결과에 따른 질산농도변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매 표면의 두 금속의 질산성 질소 분해 실험 전과 후에 따른 산화수의 변화를 나타내는 XPS분석 결과 그래프이다.
- 도 8은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매에서 팔라듐의 양에 따라 질산성 질소, 아질산성 질소와 암모늄 이온의 농도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매에서 구리의 양에 따라 질산성 질소, 아질산성 질소와 암모늄 이온의 농도 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 10은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매에서 수소가스 유량에 따라 질산성 질소, 아질산성 질소와 암모늄 이온의 농도 변화를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시 예를 상세히 설명한다. 본 발명의 각 도면에 있어서, 구조물들의 사이즈나 치수

는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하거나 축소하여 도시한 것이고, 특징적 구성이 드러나도록 공지 구성들은 생략하여 도시하였으므로 도면으로 한정하지는 아니한다. 본 발명의 바람직한 실시 예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

- [0028] 도 1은 본 발명에서의 촉매의 제조방법을 도시하고 있다. 상기 도 1에서 도시된 바와 같이, 이는 산화철 또는 산화수산화철을 수용액에 혼합하는 단계, 상기 혼합된 수용액에 구리전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하는 단계, 상기 전구체를 포함한 혼합물을 건조하여 소성하는 단계, 및 소성된 성분을 환원제로 환원하는 단계를 포함한다.
- [0029] 보다 구체적으로, 상기 촉매의 제조방법은 a) 3가의 산화철을 포함하는 산화철 분말 또는 3가의 산화수산화철을 포함하는 분말 또는 이들의 혼합물 분말을 수용액에 혼합하는 단계; b) 상기 수용액에 구리 전구체와 팔라듐 전구체를 혼합하는 단계; c) 상기 전구체를 포함하는 혼합물을 건조하는 단계; d) 상기 건조된 전구체 혼합물 300 내지 450℃에서 소성하는 단계 및 e) 소성된 성분을 환원제로 환원하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법에 있어, 상기 a)단계의 수용액에 염산 수용액을 혼합하거나, 또는 b) 단계의 구리전구체 또는 팔라듐 전구체에 염산 수용액을 혼합하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명에서의 상기 3가의 산화철을 포함하는 산화철 분말 및 3가의 산화수산화철을 포함하는 분말은 철의 산화수가 3가인 상태로 존재할 수 있는 철 산화물 또는 산화수산화철을 의미한다. 예컨대, 상기 3가의 산화철로서는 헤마타이트(α -Fe₂O₃, hematite), 마그네타이트(Fe₃O₄, Magnetite) 또는 마그헤마이트(γ -Fe₂O₃, maghemite)와 같은 산화철이 포함될 수 있고, 3가의 산화수산화철로서는 고에타이트(α -FeOOH, goethite), 아카저나이트(β -FeOOH, akagenite) 또는 레피도크로사이트(γ -FeOOH, lepidocrosite)와 같은 산화수산화철이 포함될 수 있다.
- [0031] 상기 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철은 자연계에서 존재하고 있는 물질로서, 이를 원료로 이용하는 경우에 환경 친화적인 요소를 구비할 수 있는 장점이 있다.
- [0032] 또한 이들은 바이오센서 재료 등의 다양한 애플리케이션들에 대해 유망한 잠재력을 보여주고 있어, 이를 담체로 사용하는 경우에 다른 나노입자 형태의 담체들에 비하여 독성 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.
- [0033] 또한 이는 자성을 띠고 있어 촉매 담체로 사용하는 경우에 자석을 이용하여 회수가 용이하므로 촉매반응을 완료한 경우 촉매의 회수과정이 보다 편리하고 효율적이며 저렴할 수 있는 장점이 있다. 즉, 자기장을 통해 촉매의 효율적인 회수가 가능하므로 촉매의 재생산 비용을 낮추고, 이중 금속 촉매 시스템에 담지된 귀금속의 손실을 막을 수 있다.
- [0034] 본 발명에서의 상기 a) 단계에서 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철 등을 수용액에 혼합하는 단계는 상기 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철 중량 대비 5 내지 1000배의 중량의 수용액을 사용할 수 있고, 바람직하게는 10 내지 500배의 중량 범위의 수용액을 사용할 수 있다.
- [0035] 이 경우에 상기 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철은 수용액에 혼합되어 슬러리 형태로 분산될 수 있다.
- [0036] 또한 본 발명에서 상기 구리전구체와 팔라듐 전구체는 본 발명에서의 최종적으로 얻어지는 담체 상에 구리(0) 및 팔라듐(0)이 담지될 수 있는 형태인 경우에는 그 종류에 제한받지 않고 사용될 수 있다.
- [0037] 예컨대, 상기 구리전구체로서 구리의 산화물, 구리의 황산염, 구리의 인산염, 구리의 황화물, 구리의 할로젠화물, 유기구리 화합물 또는 구리 배위화합물 등이 사용가능하다. 상기 구리의 산화물, 구리의 황산염, 구리의 인산염, 구리의 황화물, 구리의 할로젠화물, 유기구리 화합물 또는 구리 배위화합물은 구리가 1가 내지 3가의 산화수를 가질 수 있다.
- [0038] 또한 상기 팔라듐 전구체로서, 팔라듐 산화물, 팔라듐의 황산염, 팔라듐의 인산염, 팔라듐 할로젠화물, 유기 팔라듐 화합물, 팔라듐 배위화합물 등이 사용가능하며, 상기 팔라듐 화합물은 팔라듐이 0가, 2가 또는 4가의 산화수를 가질 수 있다.
- [0039] 예시적으로 상기 구리전구체는 황산구리, 염화구리, 구리의 아세트산염 또는 구리의 옥살산염 등이 사용될 수 있고, 팔라듐 전구체로서는 염화팔라듐, 황산팔라듐, 팔라듐의 아세트산염 또는 팔라듐의 배위화합물 등이 사용가능하다.
- [0040] 또한 상기 b) 단계에서 구리 전구체와 팔라듐 전구체의 함량비는 몰비로서 각각 10:1 내지 1:10일 수 있다. 이는 반응조건 또는 촉매 분해반응에서 얻어지는 생성물의 조성, 촉매의 제조비용 등에 따라 달라질 수 있으나,

바람직하게는 4:1 내지 1:4의 범위가 바람직하다.

- [0041] 한편, 상기 b)단계는 양 전구체를 동시에 혼합하고 건조할 수도 있고 또는 어느 한쪽의 금속 전구체를 투여한 후 c)단계에서 건조하고 이후에 다시 나머지 한쪽의 전구체를 투여한 후 c)단계의 건조 공정을 다시 거친 후 소성 공정을 진행할 수도 있다.
- [0042] 또한, 상기 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자는 각각, 얻어지는 촉매의 총 중량을 기준으로, 0.05 내지 10 wt%의 범위일 수 있고, 바람직하게는 각각 0.1 내지 5%의 범위일 수 있다. 상기 전이금속 입자가 함량이 너무 적은 경우 촉매 활성이 낮아지는 문제가 있고, 전이금속의 함량이 많아지면 촉매의 비용이 증가하는 문제가 발생한다.
- [0043] 한편, 본 발명은 상기 a) 단계에서의 수용액 또는 b) 단계에서의 구리전구체 또는 팔라듐 전구체에 염산 수용액을 혼합함으로써 촉매를 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 이는 종래기술에서의 촉매제조와 대별되는 본 발명의 주요한 기술적 특징에 해당하는 것으로서, 상기 a) 단계에서의 수용액 또는 b) 단계에서의 구리전구체 또는 팔라듐 전구체에 염산 수용액을 혼합하게 되면, 상기 수용액 내의 염산 성분이 상기 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철 또는 이들의 혼합물 분말과 반응하게 되고, 이후에 소성단계와 환원단계를 거쳐 이들 철 산화물들이 헤마타이트 형태로 변환될 수 있다.
- [0045] 상기 염산 수용액의 처리는 바람직하게는 b) 단계에서의 구리전구체 또는 팔라듐 전구체에 염산 수용액을 혼합함으로써 이루어질 수 있고, 상기 구리전구체와 팔라듐 전구체에 모두 염산 수용액을 혼합할 수도 있다.
- [0046] 여기서 사용되는 염산 수용액의 농도는, 각각의 구리전구체와 팔라듐전구체를 포함하는 전체 수용액내에서 0.01 내지 5 M 농도가 사용될 수 있고, 바람직하게는 0.02 내지 2 M 농도가 사용될 수 있다.
- [0047] 상기 염산 수용액의 처리에 의해 본 발명에서 사용되는 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철은 철옥시클로라이드(FeOCl, Iron-oxychloride) 형태를 거쳐 헤마타이트로 변환되는 것으로 추정되고 있다. 이는 하기 기재된 반응식에 의해 이루어질 수 있다.
- [0048]
$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- [0049]
$$2\text{FeOOH} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{FeOCl} + 3\text{H}_2\text{O}$$
- [0050] 또한 본 발명에서의 c) 단계에서의 건조온도는 50 내지 150℃의 범위를 가질 수 있다. 이 경우에 건조시간은 1시간 내지 7일 정도의 기간 동안 건조할 수 있으며, 바람직하게는 3시간 내지 3일 정도의 기간 동안 건조할 수 있고, 예시적인 건조방법으로서, 오븐, 진공 건조기 등을 사용할 수 있다.
- [0051] 또한 상기 d)단계의 소성시간은 10분 내지 10시간의 범위에서 소성할 수 있고, 바람직하게는 30분 내지 5시간 동안 소성할 수 있다.
- [0052] 또한 본 발명의 촉매제조방법에서, 상기 e)단계에서 사용되는 환원제는 NaBH₄ 및 수소 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0053] 본 발명은 상기 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 e)단계 이후에, 얻어지는 촉매를 필터하고 세척하는 공정을 포함하는 촉매의 정제 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이 경우에 상기 촉매의 필터 및 세척은 통상적인 방법으로, 수용액을 이용하여 1 내지 10여회 반복 세척하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0054] 또한 본 발명은 상기 기재된 제조방법에 의해 얻어지며, 헤마타이트 담체를 포함하고 상기 담체 내에 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자가 담지된 것을 특징으로 하는, 질산성 질소를 환원반응에 의해 분해시키는 촉매를 제공한다.
- [0055] 즉, 본 발명에서 사용된 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철 또는 이들의 혼합물 분말은 염산 수용액을 포함하는 수용액내에서 상기 a) 내지 e)단계를 거쳐 고표면적을 갖는 헤마타이트 형태로 변환되어 이에 상기 구리 나노입자와 팔라듐 나노입자가 담지된 형태로 제조될 수 있다.
- [0056] 즉, 본 발명에서 최종적으로 얻어지는 담체의 형태는 헤마타이트 형태로서 이는 X선 회절분석(XRD)에 의해 구조가 확인될 수 있다. 이는 이후의 실시예를 통해 보다 상세히 확인될 수 있다.
- [0057] 예시적으로, 본 발명에서의 최종적으로 얻어지는 헤마타이트 담체는 고에타이트, 레피도크로사이트, 헤마타이트 및 마그헤마이트 중에서 선택되는 3가의 산화철 또는 3가의 산화수산화철을 원료로 사용함으로써 얻어질 수 있다.

다.

- [0058] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하여 질산성 질소를 환원 반응에 의해 제거하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0059] 상기 질산성 질소의 제거방법에서 바람직한 환원 반응 조건은 5℃ 내지 35℃의 반응온도에서 혐기조건(anaerobic condition) 또는 환원성 가스 하에서 수행될 수 있다. 이 경우 상기 환원성 가스는 수소 또는 수소와 질소가 혼합된 가스일 수 있다.
- [0060] 또한 본 발명은 상기 촉매를 이용하여 토양, 지하수 또는 폐수에 포함된 질산성 질소를 환원 반응에 의해 제거함으로써, 토양, 지하수 또는 폐수에 포함된 수분을 정화하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명 과정의 세부 사항을 설명하고자 한다. 이는 본 발명에 관련한 대표적 예시로서, 이것만으로 본 발명의 적용 범위를 결코 제한할 수 없음을 밝히는 바이다.

실시예 1

- [0062] 본 발명에서 사용되는 시약들은 상업적으로 입수가능하거나 또는 실험실에서 직접 제조할 수 있는 종류에 해당하며, 당업자가 용이하게 입수할 수 있는 정도에 해당한다.
- [0063] 레피도크로사이트(γ -Fe^{III}OOH, Bayferrox 943)와 헤마타이트(α -Fe^{III}₂O₃, Bayferrox 105 M), 고에타이트(Bayferrox 3920)는 LANXESS에서 구입하였고, 마그헤마이트(maghemite)는 시그마알드리치에서 구입하였다.
- [0064] 또한 구리 전구체는 염화구리이수화물(CuCl₂ · 2H₂O, 97.5%)을 사용하였고 팔라듐 전구체는 염화팔라듐(PdCl₂, 99.9%)을 사용하였으며 NaBH₄(98.0%)은 이중금속촉매를 환원하기 위해 사용되었다.
- [0065] 또한 질산성 질소의 분해반응의 결과 분석은 이온 크로마토그래피(IC)와 Nessler 방법에 의해 분석 및 HPLC 분석(질산성 질소, 아질산성 질소 측정)을 하였으며, 촉매제와 분석에는 탈기된 탈이온수(DDIW)가 사용되었다.

1) 촉매 제조

- [0066] 산화철 및 산화수산화철의 원료로서 헤마타이트(hematite: α -Fe^{III}₂O₃), 고에타이트(goethite: α -Fe^{III}OOH), 마그헤마이트(maghemite: γ -Fe^{III}₂O₃) 및 레피도크로사이트(lepidocrocite: γ -Fe^{III}OOH)를 사용하였고, 촉매 전구체는 CuCl₂ · 2H₂O와 PdCl₂를 사용하였다.
- [0068] 헤마타이트(hematite: α -Fe^{III}₂O₃), 고에타이트(goethite: α -Fe^{III}OOH), 마그헤마이트(maghemite: γ -Fe^{III}₂O₃) 및 레피도크로사이트(lepidocrocite: γ -Fe^{III}OOH)를 각각 1.5g 취하여 탈이온수(DIW) 200ml와 혼합 후 초음파 진동을 통해 6분정도 분산시키고, 본 발명의 촉매에 사용될 수 있는 금속전구체인 팔라듐 전구체와 구리전구체를 각각 0.4 내지 2.8 wt%이 포함될 수 있도록 계산하여 상기 철 산화물이 혼합된 수용액상에 혼합할 수 있도록 전구체 수용액을 제조하였다.
- [0069] 이때 구리 전구체 수용액의 부피는 25 ml이고 팔라듐 전구체 수용액의 부피는 50 ml를 사용하였으며, 상기 팔라듐 전구체 수용액은 0.5 M HCl 수용액이 되도록 농도를 조절하여 염산 수용액을 첨가하였다.
- [0070] 이후 구리 전구체가 포함된 용액을 상기 철 산화물이 포함된 수용액에 첨가하고 2시간 교반하고, 이에 상기 팔라듐 전구체가 포함된 용액을 첨가하고 2시간 교반한 후 105℃의 오븐에서 24시간가량 건조한다.
- [0071] 건조된 촉매는 다시, 2시간동안 350℃ 오븐에서 소성(calcination)과정을 거쳐 환원공정을 거칠 수 있다.
- [0072] 상기 환원공정으로서 촉매는 과량의 0.01 M NaBH₄를 소성된 촉매 상에 방울방울 투입함으로써 환원과정을 통해 헤마타이트 표면에 고정된 금속들이 환원되게 된다.
- [0073] 이때의 반응식은 아래와 같다.
- [0074] 반응식 1
- [0075] $2PdCl_2 + NaBH_4 + 3H_2O \rightarrow 2Pd(0) + B(OH)_3 + NaCl + 3HCl + 2H_2$

- [0076] 반응식 2
- [0077] $2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}(0) + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{NaCl} + 3\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2$
- [0078] 이후에 멤브레인 필터를 통해 진공필터공정을 거쳐 2-4회 탈이온수(DIW)로 세척하게 되면 즉시 질산성 질소 제거 실험에 이용될 수 있다.
- [0079] 이 때, 상기 제조된 촉매들은 다음과 같이 표기된다.
- [0080] 헤마타이트를 담체로 이용한 경우 (Pd-Cu/hematite-H), 고에타이트를 담체로 이용한 경우 (Pd-Cu/hematite-G), 마그네사이트를 담체로 이용한 경우 (Pd-Cu/hematite-M), 그리고 레피도크로사이트를 담체로 이용한 경우 (Pd-Cu/hematite-L)와 같이 나타내었다.
- [0081] **2) 촉매의 특성 평가**
- [0082] 각각의 촉매 담체들의 구조는 X선 회절분석, 비표면적 분석 (BET), 투과전자현미경을 이용한 분석(TEM-EDX), 그리고 승온환원(Temperature-programmed reduction)이다. 상기 분석을 위해 2.8 wt%의 팔라듐과 1.6 wt%의 구리 전구체가 코팅된 촉매를 소성, NaBH_4 를 이용하여 환원과정을 거쳐 최종적으로 준비할 수 있다. 준비된 상기 샘플은 XRD분석을 통해 담체물질의 결정성을 비교할 수 있고, BET와 TEM-EDX분석을 통해 표면특성을 분석할 수 있다.
- [0083] 도 2는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 촉매의 XRD 분석결과를 나타내는 그래프로, 모든 촉매의 담체물질이 같은 헤마타이트임을 알 수 있다.
- [0084] 본 발명에서 최종적으로 얻어진 상기 헤마타이트 담체를 포함하는 촉매의 표면적은 아래 표 1에 기재된 바와 같이 고표면적을 보여주고 있으며, 특히, Pd-Cu/hematite-H가 가장 큰 표면적을 가짐을 확인할 수 있다.

표 1

촉매	Pd-Cu/hematite-H	Pd-Cu/hematite-G	Pd-Cu/hematite-M	Pd-Cu/hematite-L
표면적 (m^2g^{-1})	15.94	11.42	7.32	6.92

- [0085]
- [0086] 도 3은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 TEM-EDX 이미지로 모든 촉매에서 4-8 nm의 이중금속 입자들이 표면에 고르게 코팅되어 있으며, 이 입자들이 팔라듐과 구리임을 확인할 수 있다.
- [0087] 또한, 도4는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 TPR분석 결과를 나타내는 그래프로서, 도 4에서 보는 바와 같이 모든 경우에 300℃ 근처에서 peak이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이 peak은 산화구리의 환원을 나타내는 것으로 낮은 온도에서 나타날 경우, 두 금속이 좀 더 긴밀히 상호작용한다고 알려져 있다. 따라서, Pd-Cu/hematite-H가 가장 낮은 온도 (292℃)에서 peak이 나타났으므로, 이 촉매가 네 종류 중 가장 금속들간의 상호작용이 긴밀함을 알 수 있다.
- [0088] **3) 촉매의 질산성 질소의 분해 실험**
- [0089] 본 발명에 의해 제조되는 네 종류의 헤마타이트 촉매는 즉시 질산성 질소의 분해실험에 적용될 수 있으며, 그때의 과정은 다음과 같다.
- [0090] 수소와 이산화탄소 가스 주입구와 배출구를 포함하고 있고, 샘플링 포트와 투입포트를 구비하며, 교반기가 설치된 500 ml 유리 리액터에 DDIW (Deaerated Deionized Water)와 본 발명에서 제조된 이중금속촉매 0.25 g을 넣은 뒤, 초음파 과정을 거쳐 촉매가 용액 내에서 고르게 섞일 수 있도록 한다.
- [0091] 상기 반응기의 가스배기구는 황산을 포함하는 암모니아 캡처 컨테이너와 연결되어 있어, 반응도중 암모니아 가스를 수집할 수 있게 설계되었다.
- [0092] 교반기의 교반속도를 100rpm으로 유지하면서 상온에서 반응이 유지되고 수소가스가 지속적으로 수소가스 공급구

를 통해 공급되어 혐기조건(anaerobic condition)이 되도록 하면서 촉매반응이 진행되도록 한다.

[0093] 이때 질산성 질소 고농도 저장액의 주입에 앞서, 30분가량 수소가스를 흘려줌으로써, 용액 내 남아있는 산소를 제거할 수 있다.

[0094] 질산성 질소 분해 실험은 30 ppm의 질산성 질소를 처리하는 것으로, 수소 가스는 환원제로, 이산화탄소 가스를 완충제로 이용할 수 있다.

[0095] 도 5는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 질산성 질소 분해 실험 결과에 따른 질산성 질소의 제거효율을 나타내는 그래프를 도시한 것으로, 상기 네 종류의 헤마타이트 촉매를 이용하여 90분이 경과했을 때의 질산성 질소의 분해 처리 실험 결과이다.

[0096] 도 5에서 도시된 바와 같이, Pd-Cu/hematite-H가 가장 높은 효율 (96.4%)을 나타내며, 이는 넓은 표면적과 두 금속의 긴밀한 상호작용에 의한 것으로 추정된다.

[0097] 본 발명에 의해 제조된 고표면적의 헤마타이트는 친환경적이고 경제적인 장점을 가짐에도 불구하고 종래에 사용된 사례가 없는 물질로, 짧은 시간 (90분)에 높은 효율 (96.4%)을 보여주는 장점을 가진다.

[0098] 이하 기재되는 실험들은 가장 효율이 높은 것으로 나타난 Pd-Cu/hematite-H (이하, Pd-Cu/hematite로 표기)를 이용하여 진행하였다.

[0099] 도 6은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매의 질산성 질소 분해 실험 결과에 따른 질산농도변화를 나타내는 그래프로써, 본 발명에서의 이중금속 촉매를 이용할 때의 분해 산물들과 담체(hematite)만 사용한 경우와 단일금속 촉매(Pd/hematite, Cu/hematite)만을 이용하였을 경우를 비교하여 질산성 질소의 분해 경향을 나타낸다. 비교예로서 상기 담체만 사용한 촉매의 경우, 혹은 단일 금속성분이 담지된 촉매의 경우, 90분이 경과할 동안 6% 미만의 제거율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이는, 담체 물질과 단일금속 촉매만으로는 질산성 질소를 제거할 수 없고 반드시 이중금속 촉매가 제거에 필요함을 의미한다. 이중금속 촉매를 이용할 경우, 초기 10분 동안 아질산성 질소 (NO_2^-)가 4%가량 증가하나, 다시 감소하는 경향을 나타내며 암모늄 이온의 양은 지속적으로 증가함을 알 수 있다.

[0100] 질산성 질소의 제거율 및 부산물의 선택성은 아래의 식을 이용하여 계산될 수 있다. 이때, NO나 N_2O 등의 부산물들은 발생량이 극히 소량으로 알려져 있다. 따라서 그 발생량은 무시하였다.

[0101] 반응식 3

$$X_{NO_3^-}(\%) = \frac{[NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f}{[NO_3^-]}$$

[0102]

[0103] 반응식 4

$$S_{NO_2^-}(\%) = \frac{[NO_2^-]_f}{[NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f}$$

[0104]

[0105] 반응식 5

$$S_{NH_4^+}(\%) = \frac{[NH_4^+]_f}{[NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f}$$

[0106]

[0107] 반응식 6

$$S_{N_2}(\%) = \frac{[NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f - [NO_2^-]_f - [NH_4^+]_f}{[NO_3^-]_i - [NO_3^-]_f}$$

[0108]

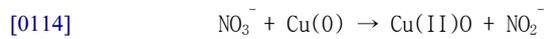
[0109] 여기서, 상기 첨자 i 와 f는 반응에 있어 초기(initial)와 최종(final)값을 의미하며 질소 가스의 선택도는 질소의 매스밸런스의 계산에 의해 얻어질 수 있다.

[0110] 본 발명에서의 상기 이중금속 촉매 위에서 질산성 질소의 분해기작에 대해 자세히 알아보기 위해, X-선 광전자 분광법(XPS)을 실시할 수 있다. 이를 위해, NaBH₄로 환원을 마친 촉매를 냉동 건조기에서 하루 정도 말린 후, 혐기성 챔버 안에서 샘플을 제작하고 이동 시 발생할 수 있는 산화를 억제하기 위해 에탄올에 담가서 이동한다.

[0111] 도 7은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매 표면의 질산성 질소 분해 실험 전과 후에 따른 산화수의 변화를 나타내는 XPS분석 결과를 나타내는 것으로, 도 7a의 1과 2는 반응 전과 후의 구리의 산화수를 나타낸다. 932 eV는 0가의 구리(Cu(0))를, 933.9 eV는 2가의 산화구리(Cu(II)O)를 나타낸다. 반응 전 (도 7a의 1)에 비해 반응 후 (7a의 2)에 산화구리의 peak이 커진 것을 확인할 수 있다. 이는 질산성 질소의 분해실험 과정에서 구리가 반응에 직접 참여하며 산화됨을 의미한다.

[0112] 도 7b의 1과 2는 반응 전과 후의 팔라듐의 산화수를 나타내는 것으로, 반응 전과 후에 peak의 위치가 같은 것을 알 수 있다. 이때, 335.2와 340.5 eV는 0가의 팔라듐 Pd(0)을 의미한다. 따라서 질산성 질소의 반응에서 팔라듐은 반응에 직접 참여하지 않는 것을 알 수 있다. 다만, 알려진 바에 의하면, 팔라듐 표면 위에서 수소 가스는 수소 원자로 분해, 흡착이 가능하며 이렇게 발생된 수소 원자가 반응에 직접 참여할 수 있다고 알려져 왔다. 그에 따른 반응식은 아래와 같다.

[0113] 반응식 7



[0115] 반응식 8



[0117] 반응식 9



[0119] 위의 식에 따라, 아질산성 질소는 팔라듐 표면 위에서 암모늄 이온 혹은 질소가스로 최종 분해될 수 있는데 (반응식 8과 9), 이때 암모늄이온은 유독한 물질로 질소가스로의 분해될 필요가 있다.

[0120] 또한, 팔라듐 위의 수소원자는 산화된 구리를 0가의 구리로 재환원시켜 질산성 질소의 제거 반응을 지속시킬 수 있다.

[0121] **4) 촉매의 구성성분 및 수소함량에 따른 질산성 질소의 분해 실험**

[0122] 4-1) 팔라듐의 양에 따른 질산성 질소의 분해 및 질소가스로의 선택성

[0123] 25℃에서 180분 동안 실험을 진행하되, 구리의 함량은 1.6 wt%로 고정하고 팔라듐의 양을 달리하여 (0.4, 1.0, 1.6, 2.2, 2.8 wt%) 제작한 촉매를 이용하여 질소가스의 선택성을 찾고자 하였다.

[0124] 도 8은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매에서 팔라듐의 양에 따라 질산성 질소, 아질산성 질소와 암모늄 이온의 농도 변화를 나타낸 것으로 180분 후의 이들의 제거율과 선택성을 표 2에 나타내었다.

표 2

팔라듐 양 (wt.%)	t = 180 min			
	$X_{\text{NO}_3^-}$ (%)	$S_{\text{NO}_2^-}$ (%)	$S_{\text{NH}_4^+}$ (%)	S_{N_2} (%)
0.4	23.8	20.5	30.4	49.2
1	70.2	1.8	37.9	60.3
1.6	96.6	0	31.3	69.1
2.2	98	0	36	64
2.8	100	0	38.7	61.3

[0125]

- [0126] 상기 표 2에서 나타난 바와 같이, 팔라듐 양이 증가함에 따라 질산성 질소 제거효율이 증가함을 알 수 있다. 이에 대한 원인은 도 7a의 4와 3을 비교함으로써 확인할 수 있다. 도 7a의 4는 팔라듐 양이 2.8 wt%이고 3은 0.4 wt%인 경우로, 도 7a의 3의 경우, 산화구리의 peak이 좀 더 커짐을 확인할 수 있었다. 이는 반응기작 동안 산화된 구리가 0가의 구리로 많은 부분 돌아가지 못한 것을 의미하고, 팔라듐 양이 작아짐에 따라 분해·흡착된 수소원자의 양이 감소한 것으로부터 기인했으리라 추정된다.
- [0127] 아질산성 질소의 선택성은 팔라듐 양이 증가함에 따라, 20.5%에서 0%로 감소하는 경향을 보이고 암모늄 이온으로의 선택성은 30.4%에서 38.7%로 증가함을 확인할 수 있다 (도 8과 표2). 이는 팔라듐 양이 증가함에 따라 그 표면의 수소원자의 양이 증가하고 이렇게 증가된 수소원자들은 더 많은 양의 아질산성 질소가 빠르게 다음 단계로 분해될 수 있게 하며, 분해된 질소원자가 다른 질소원자와 만나기보다 많은 양의 수소원자와 결합하여 암모늄이온으로 최종분해 되도록 할 수 있다.
- [0128] 이로부터, 가장 높은 질소가스로의 선택성은 69.1%이고 이때의 팔라듐 양은 1.6 wt%으로 판단된다.
- [0129] 4-2) 구리의 양에 따른 질산성 질소의 분해 및 질소가스로의 선택성
- [0130] 상기 팔라듐의 경우와 동일한 조건에서 실험하되 상기 팔라듐의 함량은 1.6 wt%로 고정하고 구리의 양을 달리하여 (0.4 내지 2.8 wt%) 제작한 촉매를 이용하여 질소가스의 선택성을 찾고자 하였다.
- [0131] 도 9는 본 발명에 의해 얻어지는 촉매에서 구리의 양에 따라 질산성 질소, 아질산성 질소와 암모늄 이온의 농도 변화를 나타내는 그래프로서 180분 후의 이들의 제거율과 선택성을 표 3에 나타내었다.

표 3

구리 양 (wt.%)	t = 180 min			
	$X_{NO_3^-}$ (%)	$S_{NO_2^-}$ (%)	$S_{NH_4^+}$ (%)	S_{N_2} (%)
0.4	75.2	0	43.3	56.7
1	80.7	1	37.4	61.7
1.6	96.6	0	30.9	69.1
2.2	93.6	1.2	26.4	72.4
2.8	86.1	2.9	25.5	71.6

- [0132]
- [0133] 도 9와 표 3에서 나타난 바와 같이, 질산성 질소의 제거율은 구리의 양이 1.6 wt%까지 증가할 때, 함께 증가하다가, 그 이후에 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그 이후의 구리 양의 증가에서 질산성 질소 제거율이 감소하는 원인에 대해 알아보기 위해 XPS분석을 실시하였다. 도 7a의 2(구리 양: 1.6 wt%)와 4(구리 양: 2.8 wt%)가 그 결과를 나타내며, 구리의 양이 2.8 wt%로 증가한 경우, 산화구리의 peak이 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 구리가 팔라듐의 표면을 덮음으로써, 팔라듐표면의 active site를 감소시키고, 그에 따라 흡착되는 수소원자의 양이 감소하기 때문으로 여겨진다. 결과적으로 산화된 구리의 재환원을 위해 이용될 수 있는 수소원자의 수가 감소될 수 있다.
- [0134] 아질산성 질소의 선택성은 모든 경우, 3% 미만으로서, 이로부터 질산성 질소가 아질산성 질소를 거쳐 빠르게 다음 단계로 환원됨을 알 수 있다. 암모늄 이온의 양은 구리의 양이 증가함에 따라, 43.3%에서 25.5%로 감소하는데, 위에서 설명한 팔라듐 표면의 수소원자의 수가 감소하여 질소원자가 수소원자와 결합하는 확률이 줄어들기 때문이라 추정된다.
- [0135] 이로부터, 가장 높은 질소 가스로의 선택성은 72.4%로 구리의 양이 2.2 wt%일 때 이를 얻을 수 있었다.
- [0136] 4-3) 수소의 함량에 따른 질산성 질소의 분해 및 질소가스로의 선택성
- [0137] 반응조건에서 수소가스 유량을 변화(10-50 ml/min)하여 질산성 질소의 분해 실험을 실시하였다. 이때, 팔라듐

과 구리의 양은 1.6과 2.2 wt%로 고정하였다.

[0138] 도 10은 본 발명에 의해 얻어지는 촉매에서 수소가스 유량에 따라 질산성 질소, 아질산성 질소와 암모늄 이온의 농도 변화를 나타낸 것으로 180분 후의 이들의 제거율과 선택성은 표 4에 정리되어 있다.

표 4

수소 가스 유량 (mL/min)	t = 180 min			
	$X_{NO_3^-}$ (%)	$S_{NO_2^-}$ (%)	$S_{NH_4^+}$ (%)	S_{N_2} (%)
10	43.2	8.1	16.3	75.6
20	69.6	2.5	27	70.6
30	93.6	1.2	26.4	72.4
40	90.5	0	32.8	67.2
50	96.3	0	35.1	64.9

[0139]

[0140] 도 10과 표 4에서 나타낸 바와 같이, 질산성 질소의 제거율은 수소가스 유량이 증가할수록 증가한다.

[0141] 도 7a 2와 5는 수소가스유량이 30과 10 ml/min일 때의 XPS분석 결과를 나타내고 있다. 상기 수소가스 유량이 10 ml/min으로 감소할 경우, 산화구리의 peak이 상대적으로 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이는 팔라듐 표면에 흡착될 수 있는 수소원자의 양이 수소가스 유량이 감소함에 따라 함께 감소하기 때문으로 추정된다.

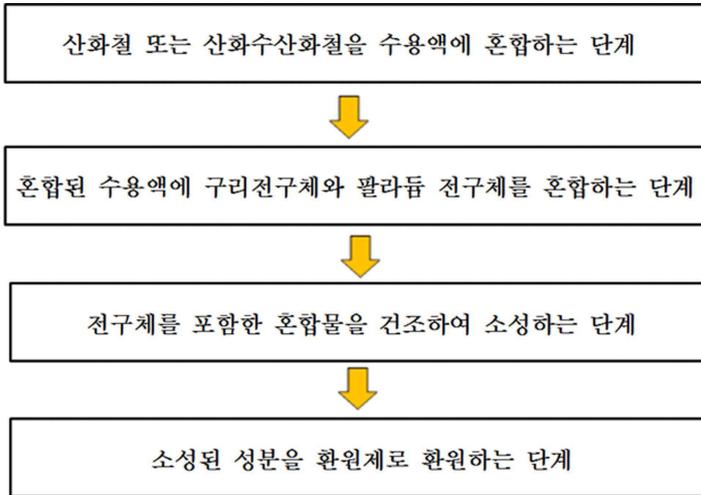
[0142] 이로부터, 질산성 질소 제거 반응 중 산화된 구리의 재환원되는 양이 감소하게 되고 결과적으로 질산성 질소 제거율의 감소를 초래하게 될 수 있다.

[0143] 한편, 아질산성 질소의 선택성은 수소가스 유량이 증가함에 따라, 8.1에서 0%로 감소하고, 반면 암모늄 이온 선택성은 16.3에서 35.1%로 증가함을 확인할 수 있다. 이는 팔라듐 표면위의 수소원자의 양이 수소가스 유량이 증가함에 따라 증가하고 증가한 수소원자들은 아질산성 질소를 빠르게 환원시킬 수 있다. 하지만, 질소원자가 또 다른 질소원자가 아닌 수소원자와 만나는 확률 또한 증가하여 암모늄 이온으로의 선택성을 증가시키게 된다.

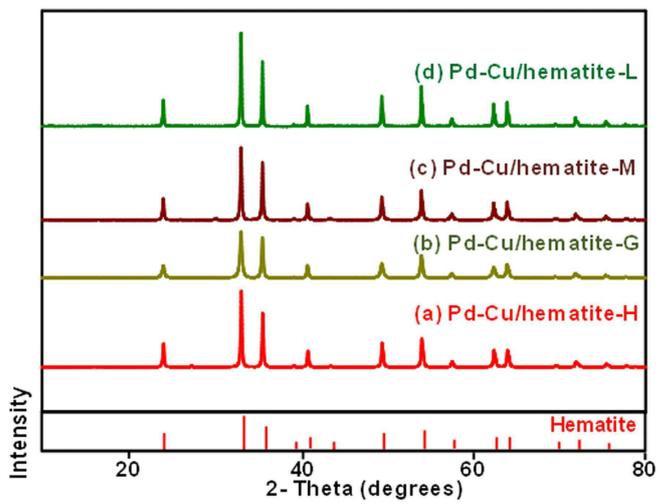
[0144] 가장 높은 질소가스 선택성은 75.6%로 수소가스 유량이 10 ml/min일 때 구할 수 있었으나, 질산성 질소 제거율이 43.2%로 먹는 물 수질기준의 질산성 질소 허용수치에 훨씬 미치지 못한다. 먹는 물 수질기준의 질산성 질소 허용기준은 10 ppm (NO_3^- -N)으로, 본 실험에서는 30 ppm (NO_3^- -N)을 사용하였는데, 허용기준치를 달성하기 위해서는 최소한 67%의 제거율을 달성하여야 한다. 따라서 수소가스 유량이 30 ml/min일 때를 최적의 조건으로 선정할 수 있고, 이때의 제거율은 93.6%이고 질소가스 선택성은 72.4%였다.

도면

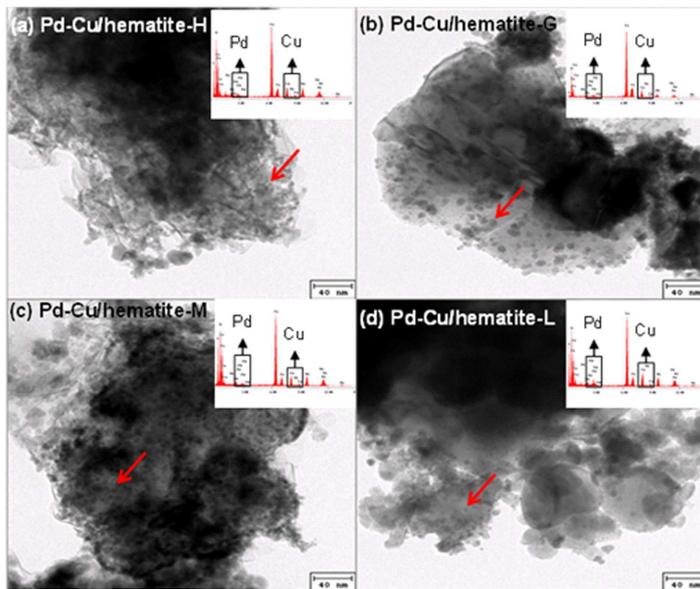
도면1



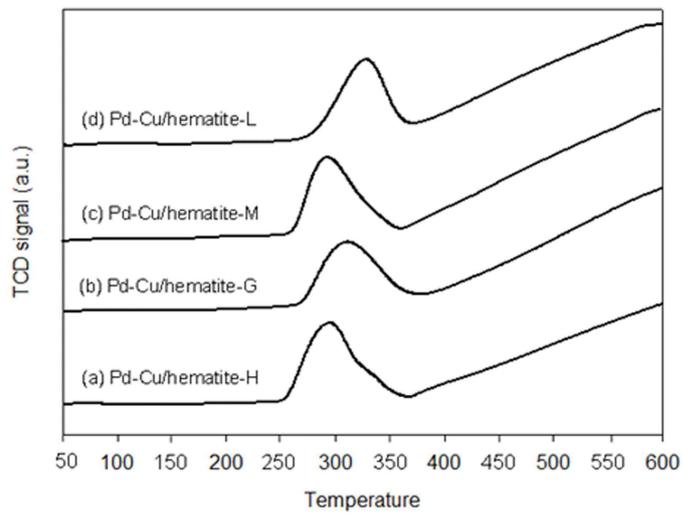
도면2



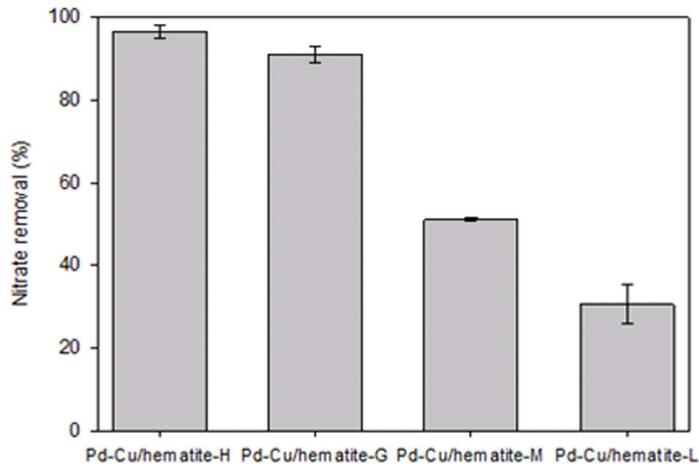
도면3



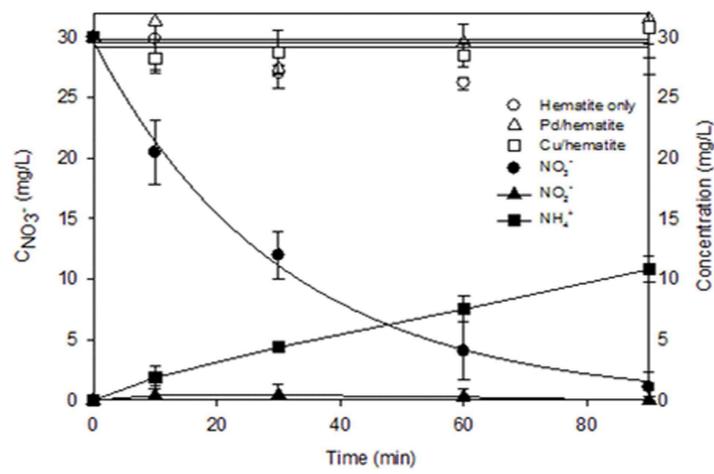
도면4



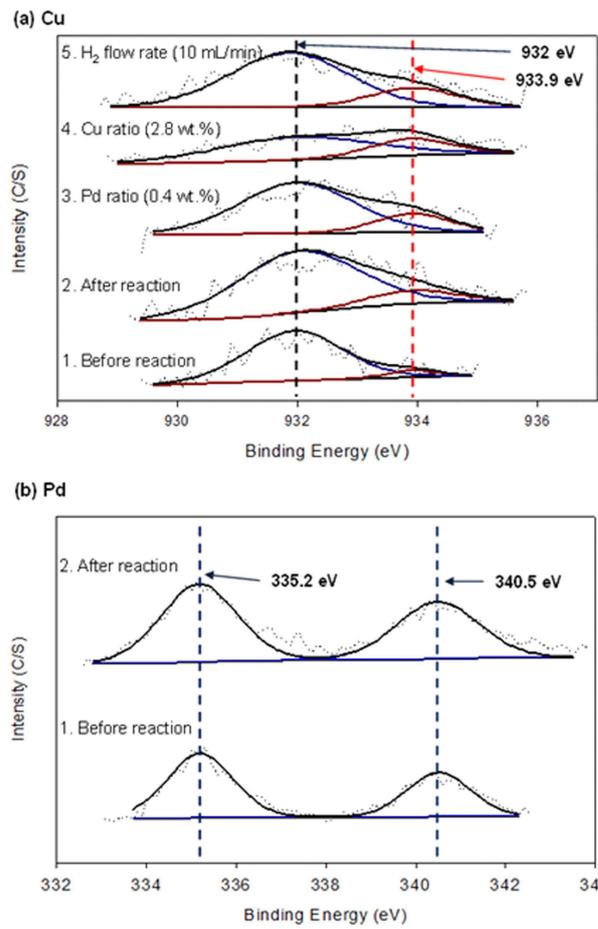
도면5



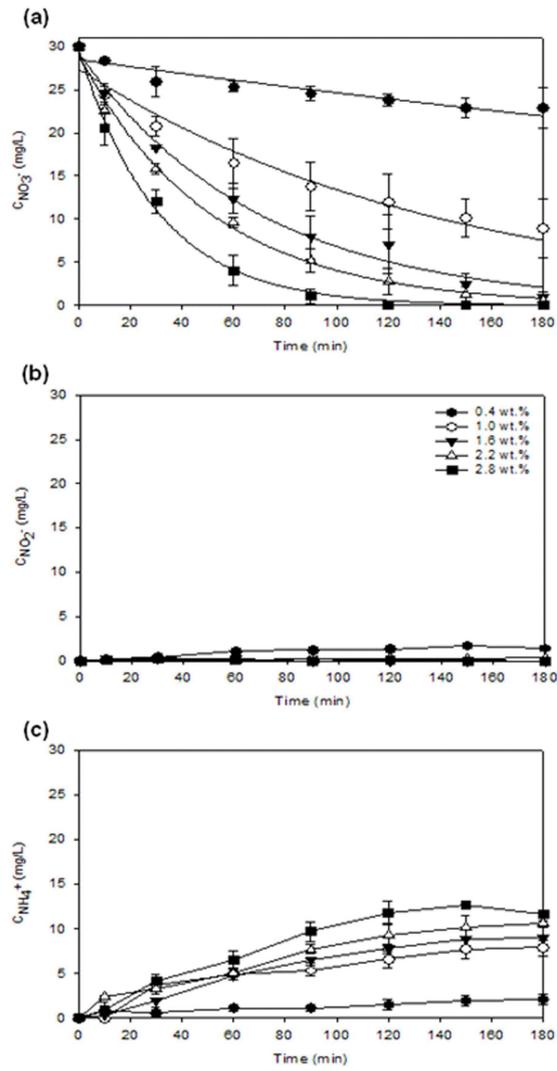
도면6



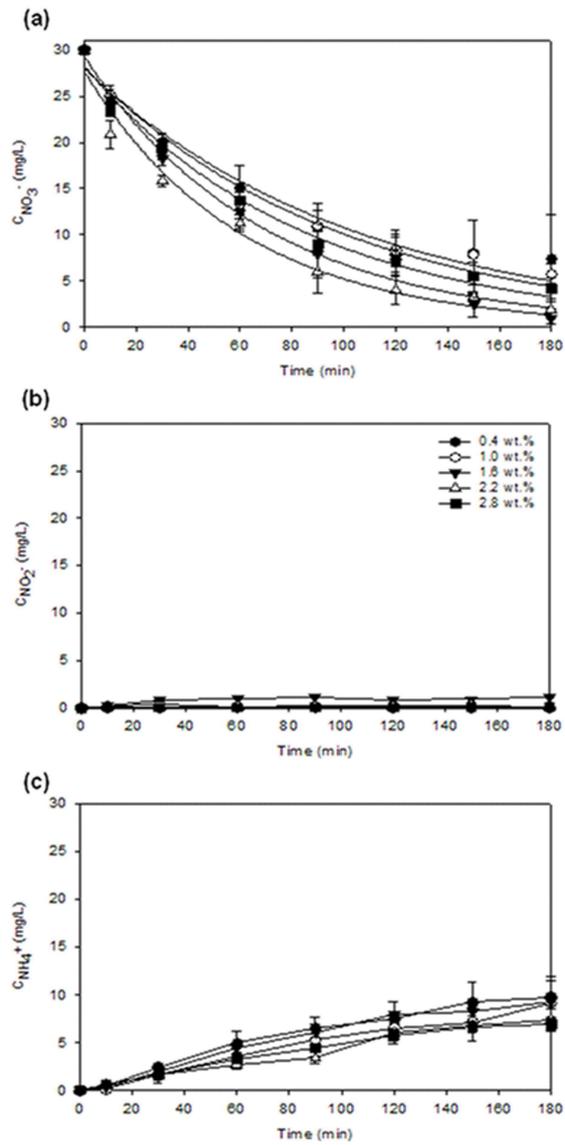
도면7



도면8



도면9



도면10

