



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월15일  
(11) 등록번호 10-1520083  
(24) 등록일자 2015년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0059325  
(22) 출원일자 2013년05월24일  
심사청구일자 2013년05월28일  
(65) 공개번호 10-2014-0138511  
(43) 공개일자 2014년12월04일  
(56) 선행기술조사문헌  
W02007064230 A1

(73) 특허권자  
한국화학연구원  
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
(72) 발명자  
이윤조  
대전 유성구 엑스포로 448, 107동 1303호 (전민동, 엑스포아파트)  
전기원  
대전 유성구 엑스포로 448, 305동 1602호 (전민동, 엑스포아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
손민

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 우경필

(54) 발명의 명칭 **탄수화물을 이용한 금속 나노입자 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 금속 나노 입자**

**(57) 요약**

본 발명에 따른 금속 나노입자 및 이의 제조방법은 탄수화물과 폴리카복실산을 폼 형성제로 사용함으로써, 충분한 부피를 가지는 폼 형태인 금속 함유 고분자 폼을 형성한다. 상기 고분자 폼에 의해 금속 성분들이 충분한 거리를 두고 분산되기 때문에 소성시 소결이 억제되어, 제조된 금속산화물 입자는 입자크기가 나노스케일로 작으며, 성분들이 균일하게 분산되어 있다. 따라서, 상기 금속 나노입자가 촉매인 경우 그 활성이 우수하며, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 촉매를 천연가스 개질반응에 사용하는 경우 높은 촉매 활성 및 내코크성을 가진다.

**대표도** - 도1

**실시에 1 : 촉매 제조**



촉매전구체 용액



촉매전구체 foam

(72) 발명자

**하경수**

대전 유성구 대덕대로 549, 8동 501호 (도룡동, 공동관리아파트)

**곽근재**

대전 유성구 신성로68번길 29, 301호 (신성동)

**박해구**

서울 서대문구 연희로10길 72, 401호 (연희동, 서문빌리지)

**강석창**

대전 동구 옥천로180번길 47-2, 104동 207호 (관암동, 주공아파트1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003566820120310030001164510035668201203

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 부생가스를 활용한 고부가 제품생산 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.04.01 ~ 2013.03.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- 1) 제1 금속의 전구체, 탄수화물 및 폴리카복실산 함유 수용액을 준비하는 단계;
- 2) 상기 단계 1)의 수용액을 80℃ 내지 200℃에서 가열하여 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스내에 금속 성분이 분산된 폼(foam)을 형성하는 단계; 및
- 3) 상기 단계 2)의 폼을 300 내지 1200℃에서 소성하여 분산된 금속 성분으로부터 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 금속 나노입자는 금속 산화물 나노입자인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 촉매이고, 금속 나노입자는 니켈 또는 코발트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 단계 1)의 수용액은 제1 금속과 고용체를 이루는 제2 금속, 제1 금속의 증진제 역할을 하는 제3 금속, 제2 금속의 전구체 또는 제3 금속의 전구체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서, 상기 수용액은 금속입자의 지지체 성분을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 탄수화물의 양은 수용액 내 금속성분의 몰수를 기준으로 하여, 탄수화물의 탄소 몰비가 1 내지 20인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리카복실산의 양은 수용액 내 금속성분의 몰수를 기준으로 하여, 폴리카복실산의 카복실산의 몰비가 0.5 내지 10인 것을 특징으로 하는 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 탄수화물은 포도당, 과당, 갈락토오스, 설탕, 맥아당, 유당, 녹말, 글리코젠 및 식이섬유 소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 폴리카복실산은 타르트산(tartaric acid), 시트릭산(citric acid), 말레익산(malonic acid), 석시딕산(succinic acid), 글루타릭산(glutaric acid), 아디픽산(adipic acid), 이소시트릭산(isocitric acid), 트리메딕산(trimesic acid) 인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 10**

제4항에 있어서, 상기 제2 금속은 마그네슘인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 11**

제4항에 있어서, 상기 제3 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속 및 희토류에서 선택된 1종 이상의 금속성분인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 12**

제4항에 있어서, 상기 제3 금속은 Co, Ca, La, Pt, Ru, Rh, Sr, Ce, Na 및 K로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 13**

제5항에 있어서, 상기 지지체 성분은 알루미늄, 마그네시아, 실리카 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 금속 입자로서, 제1 금속이 균일하게 분산되어 있으며, 입자의 크기가 나노스케일인 것을 특징으로 하는 금속 나노입자.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 금속 나노입자는 촉매이고, 전체 촉매 100 중량부에 대하여, 촉매 활성성분으로서 제1금속 5 내지 30 중량부, 촉매 활성성분과 고용체를 형성하는 성분으로서 제2 금속 5 내지 90 중량부, 촉매 증진제로서 제3 금속 0 내지 20 중량부, 촉매 지지체 5 내지 70 중량부인 것을 특징으로 하는 촉매 나노입자.

**청구항 16**

제14항의 나노입자를 탄화수소 개질용 촉매로 사용하여 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 방법.

**청구항 17**

- 1) 제14항의 나노입자를 탄화수소 개질용 촉매로 사용하여 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 단계; 및
- 2) 상기 단계 1)의 합성가스로부터 피셔 트롭시 합성 반응을 수행하여 액체 탄화수소를 제조하는 단계를 포함하는 액체 탄화수소의 제조방법.

**청구항 18**

- 1) 제1 금속의 전구체, 탄수화물 및 폴리카복실산 함유 수용액을 준비하는 단계; 및
- 2) 상기 단계 1)의 수용액을 80℃ 내지 200℃에서 가열하여 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스내에 금속 성분이 분산된 폼(foam)을 형성하는 단계를 포함하는 균일하게 분산된 금속 함유 고분자 폼의 제조방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 단계 1)의 수용액은 제1 금속과 고용체를 이루는 제2 금속, 제1 금속의 증진제 역할을 하는 제3 금속, 제2 금속의 전구체 또는 제3 금속의 전구체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

**청구항 20**

제18항 또는 제19항의 제조방법으로 제조된 균일하게 분산된 금속 함유 고분자 폼.

**발명의 설명**

**기술 분야**

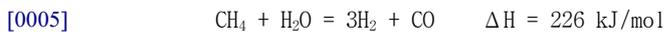
[0001] 본 발명은 탄수화물과 폴리카복실산을 폼 형성제 및 겔화제로 사용한, 탄수화물을 이용한 금속 나노입자 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 금속 나노 입자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 탄화수소의 개질 반응에 사용되는 촉매는, 높은 촉매 분산도를 가지며 활성과 내구성이 뛰어난 것이 바람직하다. 또한, 탄화수소 개질 반응에 한정되지 않더라도, 일반적으로 사용되는 촉매는 반응 효율을 극대화시키기 위해 높은 분산도를 가지는 것이 바람직하다.

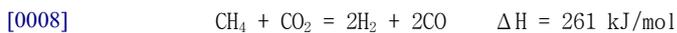
[0003] 천연가스를 이용한 합성가스를 제조하기 위한 방법으로는 크게 메탄의 수증기 개질 반응(steam reforming of methane; SRM), 산소를 이용한 메탄의 부분산화반응(partial oxidation of methane; POX), 메탄의 이산화탄소 개질반응(carbon dioxide reforming of methane; CDR) 및 수증기 개질반응과 이산화탄소 개질 반응이 혼합된 메탄의 혼합 개질반응(Steam carbon dioxide reforming, SCR) 등으로 크게 구분될 수 있으며 각 개질반응으로부터 생성되는 일산화탄소와 수소(H<sub>2</sub>/CO) 비는 후속 공정에서 최적으로 요구되는 비에 따라서 다르게 사용될 수 있다. 상기 개질반응의 반응식 및 발열량은 하기와 같다.

[0004] (1) 메탄의 수증기 개질 반응(SRM)



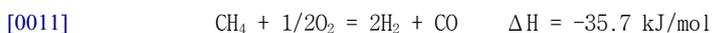
[0006] --> high endothermic reaction, H<sub>2</sub>/CO > 3

[0007] (2) 메탄의 이산화탄소 개질 반응(CDR)



[0009] --> high endothermic reaction, H<sub>2</sub>/CO = 1

[0010] (3) 메탄의 부분산화 개질 반응(POX)



[0012] --> mild exothermic reaction,  $H_2/CO = 2$

[0013] (4) 메탄의 혼합 개질 반응(SCR)



[0015] --> high endothermic reaction,  $H_2/CO = 2$

[0016] 일반적으로, 천연가스를 이용하여 합성가스를 제조하는 경우에는 값이 싼 니켈 계열의 촉매를 이용하는 경우가 일반적이며, 개질반응의 종류, 반응물의 조성 및 반응조건에 따라서  $H_2/CO$ 비가 상이한 합성가스를 제조할 수 있다. 또한 이를 적절하게 이용하며, 후속 합성 공정이 변화되는 차별성을 이용한 특허들이 다수 출원되고 있다. 현재 상업적으로 활용되고 있는 천연가스를 이용하여 SRM 반응을 수행하는 경우, 반응온도 750 ~ 850 °C, 스팀과 메탄의 몰 비 2 ~ 6 : 1의 영역에서 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매계가 주로 사용되고 있으나, 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화가 발생하는 문제점이 있다. 따라서 귀금속 또는 조촉매로서 전이금속 및 알칼리금속이 함유된 촉매계에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 또한 스팀 리포밍 반응의 경제성을 개선하기 위해서는 사용되는 스팀의 양을 줄이는 것이 필요하나 스팀양을 줄일 경우 촉매상에 코크 생성이 증가하는 경향이 있다. 따라서, 스팀양을 줄이기 위해서는 코크 생성에 강한 촉매가 요구된다. 한편 상기 식(4)의 메탄의 혼합개질 반응은 산소를 사용하지 않고  $H_2/CO=2$  인 합성가스를 제조할 수 있어 합성가스를 Fischer-Tropsch 합성반응이나 메탄올 합성반응에 사용할 수 있는 장점이 있다. 하지만 혼합 개질반응은 수증기 개질반응 보다 사용되는 스팀 양이 작고 반응온도가 높기 때문에 촉매상에 코크의 생성이 많고 촉매 소결(sintering)이 잘 일어나는 문제가 있다.

[0017] 일반적으로 천연가스의 개질용 촉매의 제조는 촉매 지지체에 촉매활성 성분이 녹아있는 용액을 담지하거나(담지법), 촉매성분과 지지체 성분의 전구체 용액을 공침시켜 제조하거나(공침법), 촉매성분과 지지체 성분의 전구체 용액을 가수분해와 축-중합반응에 의해 제조하는 졸-겔(sol-gel) 법 등에 의해 제조할 수 있다.

[0018] 일반적으로 졸-겔법에 의한 촉매의 제조는 유기금속 화합물을 가수분해하여 촉매를 제조하거나, 유기산과 알콜기가 포함된 유기분자를 사용하여 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 고분자 전구체를 거쳐 제조한다. 대표적인 졸겔법에 의한 촉매 제조방법으로는 페치니(Pechini)법이 있다. 상기 페치니법은 용액을 폴리머 겔로 변화시킨 후 폴리머 매트릭스를 제거하여 높은 균일성을 가진 산화물 전구체를 형성하는 방법이다. 페치니법 과정에서, 시트르산과 에틸렌글리콜의 혼합용액에 금속염 또는 알콕사이드가 투여되고 에틸렌글리콜과 시트르산의 축중합 반응이 일어난다. 시트르산은 킬레이트제로 사용되며 금속 이온이 카복실기에 의해 킬레이트되어, 고분자 네트워크 상에 균일하게 분산된다. 그러나 상기 페치니법에 의해 제조하는 경우, 폼 형성이 충분히 이루어지지 않아 전구체들의 균일도가 충분치 않고 생성되는 촉매 입자의 크기가 크며, 촉매성분의 분산이 충분히 일어나지 않는 한계가 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0019] 이에 본 발명자들은 졸-겔법에 의해 금속 나노입자, 특히 촉매적으로 기능하는 금속 나노입자를 제조함에 있어 금속 나노 입자를 보다 균일하게 분산할 수 있는 방법을 고안하고자 하였으며, 탄수화물(carbohydrate)과 폴리 카복실산 (polycarboxylic acid)을 foaming 및 gelling agent로 사용하는 경우 금속 함유 고분자 폼(foam)이 형성되어, 높은 분산도를 가지는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

**과제의 해결 수단**

[0020] 본 발명의 제1양태는, 1) 제1 금속의 전구체, 탄수화물 및 폴리카복실산 함유 수용액을 준비하는 단계, 2) 상기 단계 1)의 수용액을 80°C 내지 200°C에서 가열하여 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스내에 금속 성분이 분산된 폼(foam)을 형성하는 단계; 및 3) 상기 단계 2)의 폼을 300°C 내지 1200°C에서 소성하여 분산된 금속 성분으로부터 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 제조방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 제2양태는, 상기 제1양태의 제조방법으로 제조된 금속 나노입자를 제공한다.

[0022] 본 발명의 제3양태는, 상기 제2양태의 제조방법으로 제조된 금속 나노입자를 촉매로 탄화수소 개질용 촉매로 사

용하여 합성가스를 제조하는 방법을 제공한다.

- [0023] 본 발명의 제4양태는, 상기 제2양태의 제조방법으로 제조된 금속 나노입자를 탄화수소 개질용 촉매로 사용하여 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 단계; 및 2) 상기 단계 1)의 합성가스로부터 피셔-트롭시 합성 반응을 수행하여 액체 탄화수소를 제조하는 단계를 포함하는 액체 탄화수소의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 제5양태는, 1) 제1 금속의 전구체, 탄수화물 및 폴리카복실산 함유 수용액을 준비하는 단계, 2) 상기 단계 1)의 수용액을 80℃ 내지 200℃에서 가열하여 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스 내에 금속 성분이 분산된 폼(foam)을 형성하는 단계를 포함하는 균일하게 분산된 금속 함유 고분자 폼의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 본 발명의 제6양태는, 상기 제5양태의 제조방법으로 제조된 균일하게 분산된 금속 함유 고분자 폼을 제공한다.
- [0026] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0027] 본 발명은 졸겔법으로 금속 입자를 제조함에 있어서, 기존 페치니법에서 사용되던 에틸렌글리콜 대신에 탄수화물을 폼 형성제로 사용하는 경우 생성되는 폼의 부피가 커지며 금속 입자의 성분이 균일하고, 입자 크기가 나노 스케일로 작아짐을 발견한 것에 기초한다.
- [0028] 본 발명의 제1양태는 1) 제1 금속의 전구체, 탄수화물 및 폴리카복실산 함유 수용액을 준비하는 단계, 2) 상기 단계 1)의 수용액을 80℃ 내지 200℃에서 가열하여 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스 내에 금속 성분이 분산된 폼(foam)을 형성하는 단계; 및 3) 상기 단계 2)의 폼을 300℃ 내지 1200℃에서 소성하여 분산된 금속 성분으로부터 금속 나노입자를 형성하는 단계를 포함하는 금속 나노입자의 제조방법을 제공한다.
- [0029] 본 발명의 금속 나노입자는 금속 산화물 나노입자일 수 있다. 상기 금속 산화물 나노입자가 촉매적 용도 등으로 사용되는 경우, 환원하여 금속 나노입자의 형태로 사용할 수 있다.
- [0030] 본 발명은 금속 함유 촉매 전구체의 폼 형성에 있어서, 에틸렌 글리콜대신에 탄수화물을 사용하여 폼 형성을 촉진한 것이다. 탄수화물은 에틸렌글리콜에 비해, 카복실기와 반응하는 알콜 작용기가 많기 때문에 보다 치밀한 고분자 네트워크를 형성할 수 있다. 또한, 반응 중에 탄수화물의 부분적인 분해에 의해 CO<sub>2</sub> 가스가 발생하여 거품(foam)을 형성하기 때문에 금속 성분의 분산도가 뛰어나며, 금속 성분들이 폼에 의해 서로 격리되기 때문에 고분자 매트릭스 제거를 위한 소성과정에서 금속 입자의 소결이 방지된다.
- [0031] 본 발명에서, 상기 금속 나노입자는 촉매이고, 금속 나노입자는 니켈 또는 코발트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명에서 사용되는 금속 전구체의 비제한적인 예는, 금속의 질산염, 알콕사이드, 유기산염 및 유기금속 등이 다. 본 발명에 따라 제조된 니켈 나노입자는 탄화수소의 개질촉매로 이용할 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 금속 나노입자는 폼 형성에 의해 서로 격리되기 때문에, 소성 과정에서 나노 입자의 소결이 억제되어 작은 촉매 입자를 얻을 수 있다.
- [0033] 본 발명에서, 상기 단계 1)의 수용액은 제1 금속과 고용체를 이루는 제2 금속, 제1 금속의 증진제 역할을 하는 제3 금속, 또는 둘 다의 전구체를 더 포함할 수 있다.
- [0034] 탄화수소 개질 반응은 고온에서 일어나기 때문에 촉매의 소결이 일어나기 쉽고, 소결에 의해 촉매입자가 성장하는 경우 코크 생성이 가속화되는 문제점이 있다. 상기와 같은 고온에서의 촉매 소결을 방지하기 위해, 촉매 활

성성분과 고용체를 이루는 성분, 촉매 증진제 성분 및 지지체 성분이 포함될 수 있다.

- [0035] 다양한 금속 성분들이 포함되는 경우, 금속 성분들이 고분산을 이루며 촉매 입자 내에서 균일하게 분포하고 있는 것이 중요하다. 탄수화물 및 폴리카복실산을 폼 형성제로 사용하는 경우 기존 에틸렌글리콜을 사용한 것에 비해 폼이 더욱 크게 형성되고, 분산이 더욱 잘 이루어지며 소성과정의 소결이 억제되므로 상기 성분들이 입자 내 및/또는 입자 간에 균일하게 분포할 수 있다.
- [0036] 본 발명에서 제1 금속과 고용체를 이루는 제2 금속은 마그네슘 일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 제1 금속과 고용체를 형성하는 제2 금속은, 제1 금속의 종류에 따라 고용체를 이루기에 적합한 원자크기 및 결정형을 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로, 치환형 고용체를 형성하는 경우 제1 금속과 제2 금속의 원자크기가 유사하여야 하며, 침입형 고용체를 형성하는 경우 제2 금속은 제1 금속의 결정 사이 빈공간에 침입할 수 있는 원자 크기를 가져야 한다. 금속입자가 촉매인 경우, 상기와 같은 제1 금속 및 제2 금속의 고용체 형성에 의해 촉매의 소결 저항성이 증가한다.
- [0037] 본 발명에서, 제1 금속의 증진제 역할을 하는 제3 금속은 알칼리, 알칼리 토금속, 전이금속 및 희토류에서 선택된 1종 이상의 금속성분일 수 있다.
- [0038] 본 발명에서 증진제는 금속입자를 촉매로 사용하는 경우, "코크의 가스화에 의한 코크 생성을 억제하는 성분"이다. 본 발명에서, 이러한 증진제 역할을 하는 제3 금속은 촉매의 환원과정에서 촉매 입자의 표면을 깨끗한 상태로 유지시켜 활성을 증진하는 귀금속 성분일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 제3 금속은 Co, Ca, La, Pt, Ru, Rh, Sr, Ce, Na 및 K로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0039] 또한, 본 발명에서 상기 단계 1)의 수용액은 금속 입자의 지지체 성분을 더 포함할 수 있다. 상기 금속 입자의 지지체 성분은 알루미늄, 마그네시아, 실리카, 금속 알루미늄네이트(CaO- or MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 금속 입자 지지체 성분으로 산화물을 사용할 수 있으며, 예를 들어 금속 입자 지지체 성분이 알루미늄 성분인 경우 알루미늄 또는 알루미늄 졸을 사용할 수 있고, 실리콘 성분인 경우 실리카나 실리카 졸을 사용할 수 있다.
- [0040] 본 발명에서, 폼 형성제로 사용되며 폴리카복실기와 결합하는 탄수화물은 그 종류가 특별히 제한되지 않으며, 단당류, 이당류, 다당류등을 포함한다. 단당류로는 포도당, 과당, 갈락토오스등이, 이당류로는 설탕, 맥아당, 유당등이 있고 다당류로로는 녹말, 글리코젠, 식이섬유소 등이 있다.
- [0041] 본 발명에서 사용되는 폴리카복실산은 유기산 작용기(-COOH)를 2개 이상 가지고 있는 유기 화합물이다. 상기 폴리카복실산은 타르트산(tartaric acid), 시트릭산(citric acid), 말레익산(malonic acid), 석시닉산(succinic acid), 글루타릭산(glutaric acid), 아디픽산(adipic acid), 이소시트릭산(isocitric acid), 트리메식산(trimesic acid) 등 일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0042] 본 발명에서 폼 형성제로 사용되는 탄수화물의 양은 수용액 내 금속성분의 전체 몰 수를 기준으로 하여 탄수화물의 탄소 몰비가 1 내지 20인 것이 바람직하다. 몰비가 1보다 작으면, 폼을 형성하기 어렵고 제조된 금속입자의 비표면적이 줄어들며, 촉매로 사용하는 경우 활성이 저하된다. 따라서 코크 생성 역시 많아지는 문제점이 있다. 탄수화물 양의 상한선을 특별히 제한하는 것은 아니지만, 몰비가 20보다 커지면 금속 성분 대비 탄수화물의 양이 너무 많기 때문에 소성시 발화(burning)가 일어날 수 있다. 발화가 일어나면 온도가 높아지고, 금속 입자의 소결이 일어나며, 이를 촉매로 사용하는 경우 촉매 활성이 저하된다.

- [0043] 본 발명에서 사용되는 폴리카복실산의 양은 수용액 내 금속성분의 전체 몰 수를 기준으로 하여 폴리카복실산의 카복실산의 몰비가 0.5 내지 10인 것이 바람직하다. 몰비가 0.5보다 작으면 폼을 형성하기 어렵고 금속 입자의 분산도가 떨어져, 촉매로 사용하는 경우 촉매 활성이 감소한다. 또한 몰비가 10보다 크면 금속성분 대비 폴리카복실산의 양이 너무 많아 소성시 발화가 일어날 수 있다. 발화가 일어나면 온도가 높아지고, 금속 입자의 소결이 일어나며, 이를 촉매로 사용하는 경우 촉매 활성이 저하된다.
- [0044] 본 발명의 제2양태는 상기 제1양태의 제조방법으로 제조된 금속 입자로서, 제1금속, 제2금속 또는 제3금속이 균일하게 분산되어 있으며, 입자의 크기가 나노스케일인 것을 특징으로 하는 나노입자를 제공한다. 상기 금속입자는 금속 산화물 입자일 수 있다.
- [0045] 본 발명에서 사용되는 나노스케일은 크기가 nm 단위인 것이며, 바람직하게는 1 nm 내지 500 nm 사이이다.
- [0046] 본 발명의 제조방법으로 제조된 금속 입자는 소성시, 금속 입자의 소결이 억제되어 입자크기가 나노스케일이며, 고용체를 이루는 제2 금속, 증진제 역할을 하는 제3 금속이 혼합되어 제조된 경우 상기 성분들의 입자 내 및/또는 입자 간의 분산이 균일하다. 따라서 본 발명의 제조방법으로 제조된 금속 입자가 촉매인 경우, 촉매 활성이 우수하며, 천연가스의 개질촉매로 사용하는 경우에는 코크 생성량을 감소시킬 수 있다.
- [0047] 본 발명에서 상기 제조된 금속 나노입자는 촉매 나노입자일 수 있으며, 촉매 나노입자인 경우 전체 촉매 100 중량부에 대해 촉매 활성성분의 중량부가 5 내지 30, 촉매 활성성분과 고용체를 형성하는 성분의 중량부가 5 내지 90, 촉매 증진제의 중량부가 0 내지 20, 촉매 지지체의 중량부가 5 내지 70일 수 있다.
- [0048] 본 발명에서 상기 제1 금속은 촉매 활성성분일 수 있으며, 촉매 활성성분의 함량은 전체 촉매 100중량부에 대하여 5 내지 30 중량부인 것이 바람직하다. 촉매 활성성분의 함량이 5 중량부보다 작으면, 유효 촉매성분이 작아 촉매활성이 떨어지는 문제가 있으며, 30 중량부보다 많은 경우 촉매입자의 크기가 커져서 촉매 활성이 감소하고, 코크 생성이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명에서 상기 제2 금속은 촉매 활성성분과 고용체를 이루는 성분일 수 있으며, 상기 성분의 함량은 전체 촉매 중량부 100에 대하여 5 내지 90 중량부인 것이 바람직하다. 촉매 활성성분과 고용체를 이루는 성분이 함량이 5 중량부보다 작으면 촉매 활성성분과 고용체를 충분히 이루지 못하여, 촉매 활성성분의 소결이 잘 일어나며 촉매 활성 저하가 일어나기 쉽고 코크 생성이 많아질 수 있다. 반면 촉매 활성성분과 고용체를 이루는 성분이 90 중량부보다 많은 경우 촉매 성형시 바인더 역할을 하는 지지체 성분의 함량이 작아져 촉매 성형이 어려워 질 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 촉매 지지체 성분의 중량부는 전체 촉매 100 중량부에 대하여 5 내지 70 중량부인 것이 바람직하다. 촉매 지지체 성분의 중량부가 5 중량부보다 작으면 바인더 역할을 충분히 하지 못해 촉매 성형이 어려울 수 있고, 70 중량부보다 많은 경우 촉매 활성성분과 고용체를 이루는 성분의 함량이 상대적으로 작아져 촉매의 소결을 충분히 억제하지 못하며 촉매의 비활성화가 일어날 수 있다.
- [0051] 본 발명의 제3양태는, 상기 제2양태의 제조방법으로 제조된 금속 나노입자를 촉매로 탄화수소 개질용 촉매로 사용하여 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 방법을 제공한다. 폐치니법에 의해 제조된 기존 탄화수소 개질용 촉매의 경우 촉매 활성성분과 고용체 성분, 촉매 증진제가 균일하게 분산되어 있지 않았으며, 폼 형성시 폼 생성이 충분히 이루어지지 않아 촉매 전구체의 소성과정에서 촉매입자의 소결이 일어나 입자크기가 커지는 문제점이 있었다. 그러나 본 발명의 경우, 상기와 같은 문제점을 해결한 탄화수소 개질용 촉매를 사용함으로써, 합성가스 제조의 효율을 향상시킬 수 있다.

[0052] 상기 탄화수소 개질반응에서 사용가능한 탄화수소의 비제한적인 예는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 탄소수가 1 내지 16 정도인 직쇄형 또는 분지쇄형의 포화 지방족 탄화수소, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로옥탄 등의 지환식 포화 탄화수소, 단환 및 다환 방향족 탄화수소, 천연가스, 도시 가스, LPG, 나프타, 등유 등의 각종 탄화수소 또는 이들의 혼합물이다. 탄화수소로 메탄을 이용하는 경우, 메탄의 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 부분산화 개질반응, 혼합 개질반응 등에 본 발명의 금속 나노입자를 촉매로 사용할 수 있다.

[0053] 본 발명의 제4양태는 1) 상기 제2양태의 제조방법으로 제조된 나노입자를 탄화수소 개질용 촉매로 사용하여 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 단계, 2) 상기 단계 1)의 합성가스로부터 피셔 트롭시 합성 반응을 수행하여 액체 탄화수소를 제조하는 단계를 포함하는 액체 탄화수소의 제조방법을 제공한다.

[0054] 본 발명의 제5양태는 1) 제1 금속의 전구체, 탄수화물 및 폴리카복실산 함유 수용액을 준비하는 단계, 2) 상기 단계 1)의 수용액을 80℃ 내지 200℃에서 가열하여 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스내에 금속 성분이 분산된 폼(foam)을 형성하는 단계를 포함하는 균일하게 분산된 금속 함유 고분자 폼의 제조방법을 제공한다.

[0055] 본 발명의 제5양태에서, 상기 단계 1)의 수용액은 제1 금속과 고용체를 이루는 제2 금속, 제1 금속의 증진제 역할을 하는 제3 금속, 또는 둘 다의 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0056] 그 외 본 발명의 제5양태에서 사용되는 용어는 본 발명의 제1양태에서 사용되는 용어와 동일 또는 유사하다.

[0057] 본 발명의 제6양태는, 상기 제5양태의 제조방법으로 제조된 균일하게 분산된 금속 함유 고분자 폼을 제공한다. 상기 폼 내부에서 금속 성분들은 탄수화물과 폴리카복실산에 의해 형성된 고분자 매트릭스에 의해 이격되어 고르게 분산되어 있다. 한편 본 발명에 따른 폼은 촉매 전구체로서 운반 및 사용할 수 있다.

**발명의 효과**

[0058] 본 발명에 따른 금속 나노입자 및 이의 제조방법은 탄수화물과 폴리카복실산을 폼 형성제로 사용함으로써, 충분한 부피를 가지는 폼 형태인 금속 함유 고분자 폼을 형성한다. 상기 폼에 의해 금속 성분들이 충분한 거리를 두고 분산되기 때문에 소성시 소결이 억제되어, 제조된 금속 입자는 입자크기가 나노스케일로 작으며, 성분이 균일하게 분산되어 있다. 따라서, 상기 금속 나노입자가 촉매인 경우 그 활성이 우수하며, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 촉매를 천연가스 개질반응에 사용하는 경우 높은 촉매 활성 및 내코크성을 가진다. 본 발명에서 제조된 합성가스는 메탄올 합성, DME 합성 및 피셔-트롭쉬 반응 공정 등에 활용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0059] 도 1은, 실시예 1의 금속 전구체 용액 및 이로부터 제조된 금속산화물 입자 함유 폼의 이미지이다.  
 도 2는, 실시예 1 및 비교예 4에 따라 제조된 촉매의 개질반응 결과를 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0060] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0061]

**실시예 1**

[0062]

촉매 활성성분인 질산 니켈( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 5.8g, 질산 코발트 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 0.6g, 질산 마그네슘 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 8.8g 및 질산 알루미늄 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 49.9g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 단당류인 글루코스( $\text{glucose}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 64.8g과 시트릭산( $\text{citric acid}$ ) 36.4g을 탈이온수 50g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 130℃ 오븐에서 고분자 거품( $\text{foam}$ )을 형성시켰다. 이때 나이트레이트( $\text{NO}_3$ )가 부분적으로 분해되어 질소산화물 가스가 발생하여  $\text{foam}$ 을 형성하면서 굳어져,  $\text{foam}$  형태를 갖는 촉매전구체가 만들어졌다. 이때 만들어진 촉매전구체 폼은 원래 혼합 용액 부피 대비 20배 이상으로 부피가 늘어났다. 상기 촉매 전구체 용액 및 제조된 촉매 전구체 폼의 이미지를 도 1에 나타내었다. 상기 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0063]

**실시예 2**

[0064]

질산 니켈( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 4.6g, 질산 마그네슘 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 26.5g 및 질산 알루미늄 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 24.1g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 2당류인 설탕( $\text{sucrose}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ ) 31.4g과 시트릭산( $\text{citric acid}$ ) 17.6g을 탈이온수 30g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 150℃ 오븐에서 거품( $\text{foam}$ )을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다. 이 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0065]

**실시예 3**

[0066]

질산 니켈( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 3.5g, 질산 마그네슘 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 26.5g 및 테트라에틸 오소실리케이트 ( $\text{tetraethyl othosilicate}$ ,  $\text{TEOS}$ ) 13.6g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 단당류인 덱스트로스( $\text{dextrose}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 73.6g과 시트릭산( $\text{citric acid}$ ) 20.7g을 탈이온수 30g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 140℃ 오븐에서 거품( $\text{foam}$ )을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다. 이 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0067]

**실시예 4**

[0068]

질산 니켈( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 6.9g, 질산 마그네슘 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 39.7g, 테트라아민플래티늄나이트레이트 ( $\text{tetraamineplatinum(II)nitrate}$ ,  $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ ) 0.014g 및 질산 알루미늄( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 4.7g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 2당류인 설탕( $\text{sucrose}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$ ) 45.8g과 시트릭산( $\text{citric acid}$ ) 38.6g을 탈이온수 60g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 170℃ 오븐에서 거품( $\text{foam}$ )을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다. 이 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0069]

**실시예 5**

[0070]

질산 니켈( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 4.1g, 질산 마그네슘 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 13.2g, 루테늄니트로실나이트레이트 ( $\text{Ruthenium(III)nitrosylnitrate}$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ) 0.027g 및 질산 알루미늄( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 43.5g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 2당류인 말토스( $\text{maltose}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ ) 31.0g과 시트릭산( $\text{citric acid}$ ) 34.8g을 탈이온수 50g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 160℃ 오븐에서 거품( $\text{foam}$ )을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다.

이 촉매 전구체를 0.5°C/min 승온 속도로 750°C 까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0071] **실시예 6**

[0072] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 3.5g, 질산 마그네슘(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 23.8g, 질산 란탄(La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) 0.45g 및 질산 알루미늄(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 28.0g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 다당류인 녹말 49.1g과 시트릭산(citric acid) 35.8g을 탈이온수 50g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100°C에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 140°C 오븐에서 거품(foam)을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다. 이 촉매 전구체를 0.5°C/min 승온 속도로 750°C 까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0073] **실시예 7**

[0074] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 5.2g, 질산 마그네슘 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 36.2g, 질산 칼슘(Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 0.6g 및 질산 알루미늄 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 9.9g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 단당류인 텍스트로스(dextrose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 57.3g과 시트릭산(citric acid) 38.6g을 탈이온수 60g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합 용액을 100°C에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 150°C 오븐에서 거품(foam)을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다. 이 촉매 전구체를 0.5°C/min 승온 속도로 750°C 까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0075] **실시예 8**

[0076] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 5.5g, 질산 마그네슘 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 20.8g, 알루미늄아 졸(Al100H, 40%) 12.3g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 단당류인 텍스트로스(dextrose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 39.9g과 시트릭산(citric acid) 17.9g을 탈이온수 50g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후, 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100°C에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 150°C 오븐에서 거품(foam)을 형성시켜 촉매전구체를 제조하였다. 이 촉매 전구체를 0.5°C/min 승온 속도로 750°C 까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0077] **비교예 1**

[0078] 촉매 지지체로 알루미늄아 졸을 사용하여 담지법에 의해 촉매를 제조하였다.

[0079] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 10.5g과 질산 마그네슘 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 6.6g을 탈이온수 15g에 용해한 용액을 촉매지지체인 알루미늄아 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 비표면적-210 m<sup>2</sup>/g) 10.5g에 함침하였다. 이를 회전진공 증발기(rotatory evaporator)를 사용하여 용매를 제거하고, 오븐에서 110°C에서 10시간 동안 건조한 후, 이를 750°C에서 5시간 소성하여 알루미늄아에 담지된 Ni-MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하였다.

[0080] **비교예 2**

[0081] 촉매 지지체로 실리카를 사용하여 담지법에 의해 촉매를 제조하였다.

[0082] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 9.0g과 질산 마그네슘 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 4.0g을 탈이온수 15g에 용해한 용액을 촉매지지체인 실리카(SiO<sub>2</sub>, 비표면적-350 m<sup>2</sup>/g) 9.3g에 함침한 후 회전진공 증발기(rotatory evaporator)를 사용하여 용매를 제거하고, 오븐에서 110°C에서 10시간 동안 건조한 후, 이를 750°C에서 5시간 소성하여 알루미늄아에 담지된

Ni-MgO/SiO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였다.

[0083] **비교예 3**

[0084] 공침법에 의해 촉매를 제조하였다.

[0085] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 6.5g과 질산 마그네슘 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 22.1g 및 질산 알루미늄(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 30.6g을 탈이온수 500g에 용해한 용액을 준비하고, 침전제로서 수산화나트륨(NaOH) 18.4g을 탈이온수 300g에 용해한 용액을 만든 후 상기 금속염 용액을 염기 용액에 교반하면서 떨어뜨려 침전시켰다. 침전된 슬러리는 필터한 후 탈이온수로 충분히 세척하였다. 세척된 슬러리는 오븐에서 110℃에서 10시간 동안 건조한 후, 이를 750℃에서 5시간 소성하여 Ni-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 공침 촉매를 제조하였다.

[0086] **비교예 4**

[0087] 실시예와 유사하게 졸-겔법에 의해 촉매를 제조되 foam 형성제인 탄수화물 대신 에틸렌글리콜(ethylene glycol)을 사용하여 촉매를 제조하였다.

[0088] 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 7.3g, 질산 마그네슘(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 5.3g 및 질산 알루미늄(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 55.1g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 23.9g과 시트릭산(citric acid) 24.6g을 탈이온수 30g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거한 후 150℃ 오븐에서 가열하여 촉매전구체를 제조하였다. 이때 실시예와 달리 foam 형성이 미미한 것을 확인할 수 있었다. 이 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0089] **실시예 9**

[0090] 졸-겔법에 의해 촉매를 제조되 탄수화물을 소량 사용하여 제조하였다.

[0091] 촉매 활성성분인 질산 니켈(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 7.0g, 질산 마그네슘(Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 9.7g 및 질산 알루미늄(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 48.6g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 단당류인 글루코스(glucose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 2.0g과 시트릭산(citric acid) 33.0g을 탈이온수 50g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합 용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거하고 150℃ 오븐에서 12시간 가열하였다. 이때 적은 탄수화물의 양에 의해 foam의 형성은 충분하지 않음을 확인할 수 있었다. 이 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0092] **실시예 10**

[0093] 졸-겔법에 의해 촉매를 제조되 시트릭산을 소량 사용하여 제조하였다.

[0094] 촉매 활성성분인 질산 니켈 (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 7.0g, 질산 마그네슘 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 20.3g 및 질산 알루미늄 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) 48.6g을 탈이온수 50g에 용해하여 제1 용액을 준비하였다. 단당류인 글루코스(glucose, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 47.1g과 시트릭산(citric acid) 3.3g을 탈이온수 50g에 용해하여 제2 용액을 준비한 후 제1 용액과 제2 용액을 혼합하였다. 상기 혼합용액을 100℃에서 가열하여 물을 부분적으로 제거하고 150℃ 오븐에서 12시간 가열하였다. 이때 적은 시트릭산의 양에 의해 foam의 형성은 충분하지 않음을 확인할 수 있었다. 이 촉매 전구체를 0.5℃/min 승온 속도로 750℃까지 승온한 후 동일 온도에서 5시간 유지하여 촉매를 제조하였다.

[0095] **실험예: 상기 제조한 촉매를 이용한 천연가스 개질반응 수행**

[0096] 상기 실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 촉매를 이용하여 천연가스 개질반응을 수행하였다. 반응

조건은 하기와 같다.

[0097] 천연가스 주성분인 메탄의 이산화탄소 개질반응은 100~180 메쉬 크기의 촉매 0.1g과 촉매 회석제로 동일 크기의 알파-알루미나 1g을 섞어 고정상 반응기에서 수행하였다. 반응가스의 조성은 메탄:이산화탄소: 질소 = 1 : 1: 1 몰비이었다. 반응가스의 유량조절은 유량조절기(mass flow controller, MFC)로 실시하였으며 반응물은 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>의 몰비가 1인 조건에서 반응을 수행하였다. 개질반응을 시작하기 전에 850 °C의 수소/질소 혼합가스 분위기 하에서 4시간 환원 처리하였다. 반응 온도는 800 °C에서, 반응압력은 1 kg/cm<sup>2</sup>에서, 공간속도 36,000 L(CH<sub>4</sub>)/Kg-cat/h 의 조건에서 반응을 수행하였다. 개질반응 결과는 가스크로마토그래프(GC)를 사용하여 내부 표준가스인 질소를 기준으로 천연가스의 전환율을 구하였다.

[0098] 각 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매를 이용한 반응의 메탄 전환율을 하기표 1에 나타내었다.

표 1

[0099]

구분	개질촉매 aNi-bMgO-cB-dP <sup>1</sup>				메탄 전환율 (mol%)			CO <sub>2</sub> 전환율 (mol%)		코크 생성 량(%) <sup>3</sup>
	a	b	c	d	반응 시간 (2h)	반응 시간 (40h)	비활성화 율(%) <sup>2</sup>	반응 시간 (2h)	반응 시간 (40h)	
실시예 1	12.3	14.6	71.7	1.4-Co	83.9	83.3	0.72	88.5	88.8	7.5
실시예 2	11.2	49.7	39.2		83.6	82.8	0.96	88.6	87.8	5.6
실시예 3	8.0	47.7	44.2-SiO <sub>2</sub>		82.9	80.6	2.77	87.9	85.6	6.9
실시예 4	16.9	75.3	7.8	0.08-Pt	84.4	82.5	2.25	89.4	87.5	12.3
실시예 5	9.3	23.6	67.1	0.1-Ru	83.4	83.1	0.36	88.4	88.1	5.7
실시예 6	8.3	44.5	45.2	2.0-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.8	81.3	0.61	86.8	86.3	4.6
실시예 7	12.8	69.1	16.4	2.1-CaO	82.4	81.1	1.58	87.4	86.1	8.6
실시예 8	11.9	35.2	52.9		82.8	82.2	0.72	88.0	87.6	5.1
비교예 1	15.5	7.6	76.9		60.3	52.1	13.60	65.3	57.1	37.6
비교예 2	15.5	5.3	79.2		67.1	63.4	5.51	72.1	68.4	45.2
비교예 3	14.7	38.8	48.5		73.1	69.1	5.73	78.3	74.1	25.6
비교예 4	15.0	8.5	76.5		84.9	17.3	79.62	89.9	30	24.3
실시예 9	14.8	16.0	69.2		78.3	71.5	8.68	83.3	76.5	21.6
실시예 10	15.5	35.0	49.5		74.2	36.2	51.21	79.2	41.2	18.6

[0100] 1. aNi-bMgO-cB-dP : a, b, c, d는 전체 촉매 100중량부 대비 각각 중량부를 나타내며 B는 촉매 바인더(binder) 성분을, P는 촉매 증진제(promoter) 성분을 나타냄

[0101] 2. (반응시간(2h) 전환율 - 반응시간(40h) 전환율)/반응시간(2h) 전환율 X 100

[0102] 3. 40시간 반응 후 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)에 의해 측정된 코크 생성량

[0103] 상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라서 제조된 aNi-bMgO-cB-dP 촉매를 사용하고, 천연가스의 주성분인 메탄을 이용한 개질반응을 수행한 결과(실시예 1 - 실시예 9)의 경우에는 CH<sub>4</sub>의 전환율이 높고 촉매 비활성화율이 적으며 코크 생성량이 적은 것을 알 수 있었다.

[0104] 반면에 알루미나나 실리카 지지체에 담지한 촉매의 경우(비교예 1 및 비교예 2) 촉매의 활성이 낮고 비활성화가 빠르며 코크 생성량도 많았다. 한편 공침법으로 제조한 촉매의 경우 상대적으로 촉매 활성이 안정적이나 실시예의 촉매들에 비해 코크 생성이 많은 것을 알 수 있었다. foam 형성제로 탄수화물이 아닌 에틸렌글리콜을 사용하여 제조한 촉매(비교예 4)는 초기 활성은 우수하나 시간에 따라 촉매 비활성화가 일어나는 것을 볼 수 있었고 코크 생성량도 많게 나타났다. 한편 탄수화물이 적거나(실시예 9) 시트릭산이 적은(실시예 10) 형태로 제조할

경우 촉매 성능이 저하되었다.

[0105]

따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조한 촉매가 천연가스 개질반응에서 가장 우수한 효율을 나타내며, 발명의 목적을 달성할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

실시에 1 : 촉매 제조



촉매전구체 용액



촉매전구체 foam

도면2

개질반응 결과

