



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월10일
 (11) 등록번호 10-1372871
 (24) 등록일자 2014년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/42 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
 B01J 37/03 (2006.01) C01B 3/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0038645
 (22) 출원일자 2012년04월13일
 심사청구일자 2012년04월13일
 (65) 공개번호 10-2013-0115885
 (43) 공개일자 2013년10월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090066273 A*
 KR1020120037822 A
 KR1020110136183 A
 WO2009110241 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김철웅
 대전 유성구 가정로 65, 110동 505호 (신성동, 대
 림두레아파트)
 정광은
 대전 유성구 가정로 43, 108동 1006호 (신성동,
 삼성한울아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

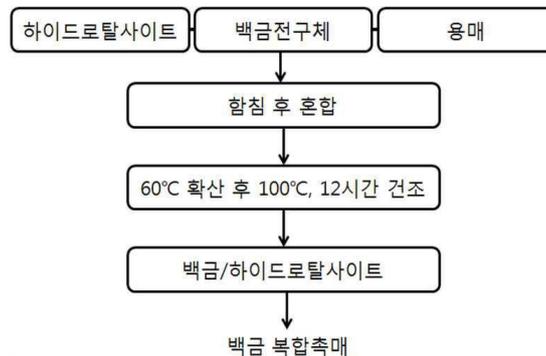
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 **하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함
 침 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 목적은 합산소 화합물로부터 수소를 제조하기 위하여 사용되는 고효율의 백금함침 촉매를 제공하는데 있다. 이를 위하여 본 발명은 상기 촉매 및 촉매의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매는 기존에 알려진 촉매에 비해 수소를 선택적으로 제조하는 단계에서 구조적으로 안정하면서도, 수소의 제조 수율이 높고 수소 생성속도가 증가하는 효과가 있어 이를 활용하여 바이오매스의 수증개질 반응에 적용할 경우 수소의 생성속도 및 수소의 수율 등 반응의 효율을 높일 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

한요한

대전 유성구 어은로 57, 110동 506호 (어은동, 한
빛아파트)

조한아

대전 중구 목중로54번길 10, 2동 406호 (중촌동,
주공아파트1단지)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003309920111310060001164510033153201113

부처명 지식경제부

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 수상 개질반응을 이용한 저급 폴리올의 고부가화 기술개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.06.01 ~ 2012.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

글리세롤 또는 에틸렌글리콜인 함산소 화합물로부터 수소를 제조하기 위하여 사용되는 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매이되,

상기 8B족 전이금속은 코발트, 니켈 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고,

총 산화물 중량에 대하여 8B족 전이금속 산화물을 1 내지 20 중량%로, 마그네슘 산화물을 30 내지 70 중량%로, 알루미늄 산화물을 20 내지 60 중량%로 포함하고,

상기 백금은 촉매의 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 백금함침 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

코발트, 니켈 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종의 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염이 용해된 수용액과, 알칼리성 제 2 침전제를 제 1 침전제 수용액에 도입하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액 내에서 혼합금속 수산화물 형태의 침전물을 생성하는 단계(1단계);

생성된 침전물을 30 내지 90 ℃에서 방치하는 단계(2단계);

방치된 침전물을 건조하여 혼합금속 수산화물 분말을 제조하는 단계(3단계);

상기 수산화물 분말을 공기 중에서 250 내지 350 ℃의 온도로 소성하여 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물의 촉매용 담체를 제조하는 단계(4단계); 및

제조된 촉매용 담체에 백금을 담지하는 단계(5단계)를 포함하되,

총 산화물 중량에 대하여 8B족 전이금속 산화물을 1 내지 20 중량%로, 마그네슘 산화물을 30 내지 70 중량%로, 알루미늄 산화물을 20 내지 60 중량%로 포함하고,

상기 백금은 촉매의 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 제 1항에 따른 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 단계 1의 혼합용액의 pH는 8 내지 10인 것을 특징으로 하는 백금함침 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 상기 단계 3에서 제조된 혼합금속 수산화물 분말은 알칼리성 제 2 침전제로부터 유래하는 양이온성 물질을 1000 ppm 이하로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 1항의 백금함침 촉매를 반응기에 충전하고 촉매를 환원시키는 단계(단계 A);
 반응기로 글리세롤 또는 에틸렌글리콜인 수용액상의 합산소 화합물을 도입하는 단계(단계 B); 및
 수용액상의 합산소 화합물에 대하여 개질 반응 및 수성가스 전환반응이 수행되는 단계(단계 C)를 포함하는 합산소 화합물로부터의 수소 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 단계 A의 촉매환원 온도는 200 내지 300 °C인 것을 특징으로 하는 합산소 화합물로부터의 수소 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 단계 C의 반응압력은 도입된 합산소 화합물이 반응 과정에서 액상을 유지할 수 있도록 조정되는 것을 특징으로 하는 합산소 화합물로부터의 수소 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 불안한 산유국 정세와 화석 에너지의 한계성으로 인한 고유가 시대는 배럴당 70달러를 넘어서며, 향후 100달러를 돌파할 것이라는 비극적 전망까지 나오게 하고 있다. 이와 더불어 생활의 질 향상에 따른 시민들의 쾌적한 환경에 대한 요구와 갈망은 화석 에너지 시대의 종말을 재촉하고 있으며, 이를 대체할 새로운 에너지 시대의 도래를 요구하고 있다. 일반적으로 대체 에너지는 한계성이 없는 순환성을 지녀야 하고, 환경부하가 발생하지 않으면서, 위험성이 적고, 범용성을 확보하여야 한다. 이러한 요구조건에 가장 근접한 대체 에너지로서 태양 에너지와 함께 에너지 운반체인 수소가 대두 되고 있다. 수소 에너지와 관련하여, 현재 미국이나 일본, 유럽 등 선진국은 물론이고, 중국과 같은 개발 국가에서도 차세대 에너지를 확보하기 위한 치열한 연구를 수행하고 있다.

[0003] 수소는 다양한 공급원료로부터 생산되고 있다. 공급원료에는 천연가스나 석탄과 같은 화석 자원, 바이오매스나 물과 같은 재생 가능자원, 태양열, 바람, 파도와 같은 재생 에너지원 등이 포함된다. 수소의 주요 미래 진로와 장기 전망을 말하자면 재생에너지와 원자력으로부터의 대규모 수소 제조는 보다 장기적인 것으로 보이며, 중기/단기적 관점에서는 일차적으로 물의 전기분해와 천연가스/석탄의 개질에 의한 분산식 수소 제조가 기반이 된다. 이후 단계에서는 이산화탄소 포집과 바이오매스를 기반으로 한 대규모 집중식 수소 제조 공장이 저장 기술과 함께 도입될 것으로 예측된다. 따라서 다가오는 미래에 대비하여 바이오매스를 이용한 수소 제조 연구의 중요도가 더해지고 있다.

[0004] 상기에서와 같이 수소 생산을 위해 바이오매스와 바이오매스 폐기물을 원료로 사용하는 것은 가장 유망한 방법 중 하나이다. 바이오매스는 그 라이프 사이클 중에 온실 가스인 이산화탄소를 자체 소모하기 때문에 지구 온난화에 영향을 미치는 이산화탄소의 총 발생량을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 시골 경제들의 강화와 수입 석유

에 대한 의존성 감소에 있어 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 그 중에서 수상개질 반응은 이러한 바이오매스(글리세롤, 에틸렌글리콜, 솔리톨, 당알코올)로부터 유도되는 합산소 화합물로부터 액상에서의 수소를 제조하는 개질반응으로, 액상에서 개질 반응과 수성가스전환 반응이 한 반응기 내에서 동시에 이루어지는 새로운 개념의 촉매 반응으로서, 바이오매스의 고부가화 제품개발 및 바이오 연료의 제조를 위한 신기술로 평가되고 있다.

[0005] 현재 대표적으로 알려져 있는 수소제조 방법으로는 천연가스로부터 수소를 제조하는 스팀개질이 있다. 스팀개질은 천연가스, 즉 탄화수소와 수증기의 흡열반응으로서 수소와 일산화탄소를 생산한다. 이때 반응온도는 약 900 °C, 반응압력은 3 내지 25 bar로서 열은 공급 원료인 메탄의 일부 연소에 의해 제공된다. 부산물로 발생하는 약 12%의 일산화탄소는 수성가스 전환반응에 의해 수소와 이산화탄소로 전환되는데, 비특허문헌 1에서 4는 촉매로는 알루미늄, 지르코니아 등의 다공성 담체에 니켈을 담지 시킨 촉매를 사용하여 탄화수소로부터 수소를 제조하는 기상반응인 탄화수소의 수증기 개질(steam reforming) 방법이 개시되어 있다. 하지만 상기에 제시된 방법들은 상기에서 언급한 것과 같이 수소뿐만 아니라 일산화탄소도 과량으로 생성되어 낮은 순도의 수소를 얻게 되며, 낮은 일산화탄소 함량을 가진 고순도의 수소가스를 위해서는 수성가스 전환 반응 및 메탄화 반응 등을 거쳐 일산화탄소를 다시 수소로 전환 시켜야 하는 단점이 있다.

[0006] 이에 반해 수상개질 반응은 아래 반응식에 나타낸 바와 같이 합산소 화합물을 반응원료로 사용하여 저온(300 °C 미만)에서 산소화 화합물들과 액체 물과의 반응에 의해 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등과 같은 경질탄화수소(light hydrocarbon) 및 수소를 생성할 수 있다. 특히 하나의 수상개질 반응기 내에서 합산소 탄화수소는 탄소-탄소 분열(C-C cleavage), 수성가스 전환, 탈수소/수소화반응, 메탄화 반응, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응 등 연속적인 다양한 화학반응이 일어나므로 생성물로부터 얻어진 일산화탄소(CO) 농도는 10 ppm 이하로 매우 낮아 별도의 메탄화 반응 단계를 거치지 않아도 낮은 CO 함량의 고품질 가스가 생성되는 장점이 있다. 따라서 이러한 한 개의 반응기 안에서 다양한 반응이 연속적으로 동시에 일어나야 하기 때문에 수상개질 반응의 핵심적인 요소인 반응활성이 우수한 새로운 촉매 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다.

[0007]

[0008] 합산소 화합물의 수상개질 반응과 관련하여 기존에 알려진 대표적인 제조방법으로 특허문헌 1에는 촉매로 탄소 지지체 상의 VIII족 전이금속 및 VIII족 전이금속인 레늄(Re), 이리듐(Ir), 니켈(Ni), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 세륨(Ce) 및 란탄(La) 을 포함하는 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소의 개질방법이 개시되어 있다. 촉매의 지지체로는 탄소계 물질을 사용하고 있는데, 수상개질 반응시 생성되는 코크 등에 의해 촉매 활성점이 피독될 때 이러한 코크 성분을 500 °C 이상의 고온에서 공기나 산소를 주입하여 재생해야 하는데, 카본 물질의 발화에 의해 기존에 알려진 촉매를 재생하는 방법을 적용하기 어려운 문제점이 있다.

[0009] $C_nH_{2n+2}O_n + xH_2 \rightarrow aH_2O + bCH_4 + \dots + cC_nH_{2n+2}$ 개질 부반응

[0010] 더욱이 이 방법은 반응도중 생성물이 수소뿐만 아니라 생성된 수소를 소모하여 원하지 않는 상당량의 알칸을 동시에 생성하기 때문에 반응 후에 수소를 다시 알칸으로부터 분리해야하는 문제점도 있다.

[0011] 특허문헌 2, 비특허문헌 5 및 비특허문헌 6에는 다양한 합산소 화합물을 원료로 사용하여 수소 및 알칸을 제조하는 수상개질 반응에 관한 많은 연구를 수행하였는데, 활성물질로 그룹 VIII족 전이금속(레늄, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬, 세륨 및 란타넘) 혹은 합금인 이리듐-레늄(IrRe), 니켈-레늄(NiRe), 팔라듐-레늄(PdRe), 백금-레늄(PtRe), 로듐-레늄(Rh₃Re), 로듐-레늄(RhRe) 및 루테튬-레늄(RuRe)합금이 사용되며, 담체로서 실리카, 제올라이트(zeolite), 카본나노튜브 혹은 카본 풀러렌(carbon fullerene) 및 이의 나노세공체(nanoporous support)등을 사용하고 있다. 이러한 연구에서 사용한 촉매를 제조시 사용한 담체는 기존에 상업적으로 구입 가능한 담체를 사용하고 있다는 한계가 있다. 통상 액상반응에서는 액상물질이 촉매 담체의 기공에 포함된 촉매의 활성점에 도달하여 반응이 일어나고, 곧바로 액상물질이 기공 밖으로 배출되어야만 부반응을 억

제시될 수 있는데, 기공구조를 적절한 크기로 조절하지 않는 기존에 상업적으로 얻어진 무기 담체를 사용한 경우에는 수소의 선택도 및 생성속도를 증가시키는데 한계가 있다.

[0012] 비특허문헌 7에서 1 내지 3 % 백금/알루미늄 촉매가 수소선택도와 전환율 및 안정성에서 우수한 활성을 보이고 있어, 이 촉매를 기본촉매로 하여 다른 촉매의 활성과 비교하였다. 합산소 화합물로는 메탄올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 솔비톨 및 글루코스를 수상개질 반응에 사용하였고, 반응온도는 225 내지 265 °C, 반응압력은 29 내지 56 기압, 반응원료의 합산소 화합물의 농도는 1 중량%이었다. 하지만 상기 촉매는 합산소 화합물의 농도가 10 % 이상에서는 비활성화가 일어나며, 수소의 선택도가 낮아졌다. 비특허문헌 8에서는 알루미늄에 담지된 니켈 촉매를 마그네슘, 지르코늄, 세륨 및 란타넘으로 개선하였다. 그러나 지르코늄, 세륨 및 란타넘은 촉매의 초기 활성은 증가시키지만, 몇 시간 후에 비활성화가 크게 진행되어 촉매재생이 어려웠다.

[0013] 기존의 연구 되어진 수상개질 반응의 반응 조건들 중에서 가장 중요한 요건의 하나가 촉매의 담체이다. 비특허 문헌 5에서는 반응 전후의 백금함침 촉매의 비교를 통해서 금속 분산의 효과보다는 촉매 담지체에 따른 촉매활성과 수소 선택도가 더 크다는 것을 알 수가 있고, 따라서 높은 촉매 활성과 선택도를 가지는 수열 안정적인 다공성 촉매 담지체 효과에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0014] 다공성 촉매 담지체의 한 종류로 최근 관심을 받고 있는 하이드로탈사이트는 층상이중 수산화물의 특징을 가진 음이온성 점토로 다음과 같은 화학식으로 표시된다. $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+} [A_x/n^-]_x \cdot mH_2O$, 이때 M(II)는 2가의 금속 양이온으로 알칼리토금속인 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 란타넘속인 란탄, 세륨, 사마륨, 전이금속인 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등이다. M(III)는 3가의 금속 양이온으로 알루미늄, A는 층간 음이온으로 탄산 이온, x는 숫자로 0.2 내지 0.4, m은 결정수의 숫자로 4이며, 위와 같이 합성된 하이드로탈사이트는 2가 금속과 3가 금속이 원자수준에서 비교적 넓은 범위의 비율에 있어서 층상구조를 이루면서 균일하게 결합하게 되어 활성금속성분들의 분산성과 균일성이 매우 높다는 특징이 있다. 따라서 하이드로탈사이트는 산화, 수소화, 아민화, 접촉개질, 알돌축합 및 하이드로포르밀화 반응에 유용한 촉매로 사용되고 있다. 그러나 하이드로탈사이트 구조의 금속 수산화물은 층상이중 구조를 이루어야 하므로 합성시 원료의 전구체성분 종류, 농도, 시간, 온도, 원료 성분의 비율 등의 합성 조건이 정밀하게 조절되어야 한다.

[0015] 하이드로탈사이트 전구체를 이용한 합산소 화합물의 수상개질 반응과 관련된 연구로는 하이드로탈사이트 전구체로부터 합성된 니켈 촉매를 사용하여 에탄올을 회분식 반응조건에서 수상개질을 수행한 비특허문헌 8과 하이드로탈사이트에 백금을 담지한 1 중량% 백금-구리-마그네슘-알루미늄 산화물 촉매를 이용한 특허문헌 3이 알려져 있다. 비특허문헌 8의 경우 20 중량% 니켈을 함유한 니켈-마그네슘-알루미늄 촉매를 사용시 에틸알코올의 230 °C에서 70 % 전환율, 수소 선택도 78 %, 일산화탄소 선택도 1 % 이하였지만, 장기 반응시 합산소 화합물의 농도가 10 % 이상에서는 비활성화가 일어나 수소의 선택도가 낮아지기 때문에 저농도의 원료를 사용해야 하는 단점이 있다. 특허문헌 3에서는 하이드로탈사이트에 백금을 담지한 1 중량% 백금-구리-마그네슘-알루미늄 산화물 촉매를 합성하여 10 % 글리세롤을 사용하고, 225 °C, 29 기압에서 수상개질시, 수소의 선택도가 59 % 이었다. 이 문헌에서는 상대적으로 1 중량% 백금-알루미늄의 수소선택도에 비해서 증가되는 것으로 보고하고 있으나, 촉매의 수소생산성과 반응 안정성에 대한 결과는 없으므로 이에 대한 개선이 요구되고 있다.

[0016] 이에 본 발명의 발명자들은 상기와 같이 종래에 사용되고 있는 촉매와는 다른 새로운 형태의 촉매를 제조하는 연구를 수행한 결과, 코발트, 니켈 및 철로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종의 8B족 전이금속염과 마그네슘염 및 알루미늄염을 사용하여 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 제조하고, 여기에 백금을 담지한 촉매가 합산소 화합물의 수상개질 반응을 통해 기존에 알려진 산화물 촉매에 비해 수소의 제조시, 수소의 생산속도와 수소 수율이 크게 증가하는 효과가 있다는 것을 알게 되어 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매에 대한 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) KR 공개번호 10-2008-0078911
- (특허문헌 0002) US 2005-0207971
- (특허문헌 0003) PCT KR2010-004207

비특허문헌

- [0018] (비특허문헌 0001) Y.Oh, H.Roh, K.Jun, Y.Baek, Int. J. Hydrogen Energy 28, (2003) 1387-1392
- (비특허문헌 0002) O.Yakata, Y. Oku, T.Sano, N.Hasegawa, J.Matsunami, M.Tsuji, Y.Tamura, Int., J. Hydrogen Energy 25 (2002), 81-86
- (비특허문헌 0003) V.Choudhary, S.Banerhee, A.Rajput, Appl. Catal. A: Gen 234 (2002) 259-270
- (비특허문헌 0004) H.Roh, K.jun, V.Dong, J.Chang, S.Park, Y.Joe, J. Mol. Catal. A: Chemical 181 (2002), 137-142
- (비특허문헌 0005) J.W.Shabaker, G.W.Huber, R.R.Davda, R.D.cortright, J.A.Dumesic, Catalysius Letters, 88 (1-2) (2003) 1-8
- (비특허문헌 0006) R.R.Davda, J.W.Shabaker, G.W.Huber, R.D.cortright, J.A.Dumesic, Appliled Catalysis B: Environmental 56 (2005) 171-86
- (비특허문헌 0007) R.D.cortright, R.R.Davda, J.A.Dumesic, Nature 418, 964(2002)
- (비특허문헌 0008) A.Iroindo, V.L.Barrio, J.F.Cambra, P.L.Arias, M.B.Guemez, R.M.Navarro, M.C.Sanchez-Sanchez, J.L.G.Fierro, Top. Catal. 49, 46(2008)
- (비특허문헌 0009) I.O.Cuz, N.F.P.Riberiro, D.A.G.Aranda, M.M.V.M.Souza, Catal. Commun. 9, 2606 (2008)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 함산소 화합물로부터 수소를 제조하기 위하여 사용되는 고효율의 촉매를 제공하는데 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 촉매의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0021] 나아가 본 발명의 또 다른 목적은 상기 촉매를 이용하여 함산소 화합물로부터의 수소 제조방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0022] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0023] 본 발명은 함산소 화합물로부터 수소를 제조하기 위하여 사용되는 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매를 제공한다.

[0024] 또한, 본 발명은 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염이 용해된 수용액과, 알칼리성 제 2 침전제를 제 1 침전제에 도입하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액 내에서 혼합금속 수산화물 형태의 침전물을 생성하는 단계(1단계); 생성된 침전물을 30 내지 90 °C에서 방치하는 단계(2단계); 방치된 침전물을 건조하여 금속 수산화물 분말을 제조하는 단계(3단계); 상기 수산화물 분말을 공기 중에서 소성하여 촉매용 담체를 제조하는 단계(4단계); 및 제조된 촉매용 담체에 백금을 담지하는 단계(5단계)를 포함하는 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0025] 나아가 본 발명은 상기 백금함침 촉매를 반응기에 충전하고 촉매를 환원시키는 단계(단계 A); 반응기로 수용액 상의 합산소 화합물을 도입하는 단계(단계 B); 및 수용액상의 합산소 화합물에 대하여 개질 반응 및 수성가스 전환반응이 수행되는 단계(단계 C)를 포함하는 합산소 화합물로부터의 수소 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매는 기존에 알려진 촉매에 비해 수소를 선택적으로 제조하는 단계에서 구조적으로 안정하면서도, 수소의 제조 수율이 높고 수소 생성속도가 증가하는 효과가 있어 이를 활용하여 바이오매스의 수상개질 반응에 적용할 경우 수소의 생성속도 및 수소의 수율 등 반응의 효율을 높일 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 산화물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
 도 2는 하이드로탈사이트 구조의 니켈-마그네슘-알루미늄 산화물의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.
 도 3은 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 산화물의 SEM 분석사진 (5만배)을 나타낸 것이다.
 도 4는 하이드로탈사이트 구조의 니켈-마그네슘-알루미늄 산화물의 SEM 분석사진 (5만배)을 나타낸 것이다.
 도 5는 백금을 기반으로 하는 본 발명에 따른 복합금속 촉매의 제조공정을 개략적으로 도시한 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0029] 본 발명은,

[0030] 합산소 화합물로부터 수소를 제조하기 위하여 사용되는 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매를 제공한다.

[0031] 수소는 천연가스와 같은 화석 자원, 파도와 같은 재생 에너지원, 바이오 매스 등으로부터 제조 가능한데, 그 중에서 바이오매스는 이산화탄소를 자체 소모하기 때문에 바이오매스의 합산소 화합물로부터 수소를 제조하는 방법이 중요도가 커지고 있다. 기존의 합산소 화합물로부터 수소를 제조하는 방법으로는 촉매를 이용한 반응들이 대부분인데, 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금함침 촉매는 기존에 알려진 촉매들에 비해 구조적으로 안정하면서도, 수소를 선택적으로 제조하는 단계에서 수소의 생산 속도 및 수율이 크게 증가하는 장점이 있다.

[0032] 본 발명에 따른 촉매에 있어서 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물 담체 중 8B족 전이금속은 코발트, 니켈 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 8B족 전이금속은 다른 루테튬, 로튬, 팔라듐 및 이리듐과 같은 8B족 전이금속보다 약한 산성의 띄어서 강염기성 성분인 마그네슘의 강염기성 탄소침착(코킹 등)으로 인한 촉매의 비활성화가 일어나는 것을 방지하며, 또한 하이드

로탈사이트의 기본 구조를 잘 생성하므로 본 발명의 담체로 유용하다.

- [0033] 본 발명에 따른 촉매는 백금함침 촉매 총 중량에 대하여 1내지 10 중량%로 백금을 포함하는 것이 바람직하다. 촉매의 활성화에 있어서 담지된 백금의 함침 농도가 중요한데, 백금의 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 촉매활성이 급격히 떨어지는 문제가 있으며, 10 중량% 초과하는 경우에는 담체의 활성물질 분산도가 낮아져 값비싼 귀금속 대비 반응성이 오히려 낮아지는 문제점이 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 촉매는 담체 성분으로 8B족 전이금속염을 1 내지 20 중량%, 마그네슘염을 30 내지 70 중량%, 알루미늄염을 20 내지 60 중량%가 되도록 사용하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명에 따른 촉매는 백금이 함침되는 담체의 영향을 크게 받으며, 그 담체는 각 성분의 혼합비, 즉 상대적인 비율에 따라 활성화는 전혀 다르게 나타나기 때문에 상기 8B족 전이금속들을 선택적으로 사용하고, 8B족 전이금속염, 마그네슘염, 알루미늄염의 함량을 최적의 비로 조절하는 것이 중요하다. 8B족 전이금속염의 함량이 20 중량% 초과인 경우, 8B족 전이금속 결정의 크기가 증가하여 탄화수소 생성 부반응이 크게 증가하는 문제가 있고, 1 중량% 미만인 경우에는 8B족 전이금속 결정의 크기는 작으나 수상개질 활성이 낮아서 전환율이 감소되는 문제가 있다. 마그네슘염의 함량이 30 중량% 미만이거나, 알루미늄염의 함량이 20 중량% 미만이면, 하이드로탈사이트 구조가 깨어지게 되어 8B족 전이금속 산화물 결정의 고분산과 균일성이 감소되어 수상개질 활성이 낮아서 가스 상으로의 전환율이 낮아지는 문제가 있고, 마그네슘염의 함량이 70 중량% 초과하거나, 알루미늄염의 함량이 60 중량% 초과하면, 촉매의 산성과 염기성이 크게 증가하게 되어 일산화탄소를 발생하는 부반응이 증가하게 되어 수소 선택성이 크게 감소하고, 촉매 수명도 감소하게 되는 문제가 있다.
- [0036] 또한 본 발명은,
- [0037] 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염이 용해된 수용액과, 알칼리성 제 2 침전제를 제 1 침전제에 도입하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액 내에서 혼합금속 수산화물 형태의 침전물을 생성하는 단계(단계 1); 생성된 침전물 생성 후 30 내지 90 °C에서 방치하는 단계(단계 2); 방치된 침전물을 건조하여 하이드로탈사이트 형태의 금속 수산화물 분말을 제조하는 단계(단계 3); 상기 금속 수산화물 분말을 200 내지 450 °C로 공기 중에서 소성하는 단계(단계 4); 및 제조된 촉매용 담체에 백금을 담지하는 단계(단계 5)를 포함한 백금 함침 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 이하, 본 발명에 따른 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체로 사용한 백금 함침 촉매의 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0039] 본 발명에 따른 제조방법 중 단계 1은 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염이 용해된 수용액과, 알칼리성 제 2 침전제를 제 1 침전제에 도입하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액 내에서 혼합금속 수산화물 형태의 침전물을 생성하는 단계로, 보다 구체적으로는 상기 단계 1에서 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염이 용해된 수용액을 알칼리성 제 2 침전제 수용액과 함께 제 1 침전제 수용액에 도입하여 수산화물 형태의 입자로 공침시키는 단계이다.
- [0040] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서 상기 단계 1의 혼합 용액의 pH는 8 내지 10인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 제 2 침전제인 알칼리성 침전제의 사용량을 단계 1에서의 혼합금속 수산화물 수용액의 pH가 8 내지 10, 바람직하게는 8.5 내지 9.5의 범위에 들게 하는 양으로 조절하는 것이 필요하다. 혼합용액의 pH가 10을 초과할 경우에는 하이드로탈사이트의 수산화물이 아닌 금속 수산화물의 혼합물이 생성되는 문제가 있고, pH가 8보다 낮은 경우에는 8B족 전이금속과 마그네슘 및 알루미늄 등 성분 원소들의 침전이 완전하게 이루어지지 않는 문제가 있다.

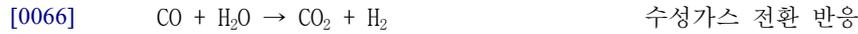
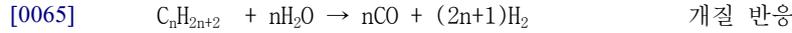
- [0041] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 알칼리성 제 2 침전제로는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용하는 것이 바람직하나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염은 각각 독립적으로 그 염이 질산염, 염산염 및 아세트산염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염은 특별히 제한되지 아니하며, 사용가능한 수용성 염의 예로는 질산염, 염산염, 아세트산염 등을 들 수 있다. 이들 중 질산염의 경우가 세정 후 잔존하는 음이온이 소성과정에서 효과적으로 제거되므로 가장 바람직하게 사용된다.
- [0043] 본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 침전물을 생성하는 단계는 10 내지 30 ℃에서 수행되는 것이 바람직하다. 침전물의 공침시 혼합 용액의 온도는 하이드로 겔 형태를 유지할 수 있도록 하는 것이 중요하기 때문에 공침온도가 10 ℃ 미만일 경우에는 하이드로 겔의 생성 속도가 낮아져서 균일한 하이드로겔이 생성에는 시간이 많이 요구되는 문제가 있고, 30 ℃ 초과일 경우에는 하이드로 겔의 생성속도가 빨라서 불균일한 조성의 하이드로 겔이 생성되므로 각 성분의 조성이 다른 하이드로탈사이트 화합물이 생성되는 문제가 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 제조방법 중 단계 2는 생성된 침전물 생성 후 30 내지 90 ℃에서 방치하는 단계로, 보다 구체적으로는 상기 단계 1에서 얻어진 수용액을 30 내지 90 ℃에서 3 내지 30 시간 방치하여 하이드로탈사이트 수산화물의 결정을 생성하고 성장시키는 단계이다.
- [0045] 본 발명에 따른 단계 2에서는, 상기 단계 1에서 얻어진 수용액을 30 내지 90 ℃에서 3 내지 30 시간 숙성시키는 것이 바람직하다. 30 ℃ 미만인 온도에서 숙성을 하면 하이드로탈사이트 수산화물의 결정 생성과 성장이 낮아서 8B족 전이금속의 결정의 미세하여 탄화수소 생성 부작용을 일으키게 되는 문제점이 있고, 90 ℃ 초과된 온도에서 숙성을 하면 하이드로탈사이트 수산화물의 결정 생성과 성장이 급격하게 일어나서 8B족 전이금속 결정의 크기가 불균일하여 활성이 감소하는 문제점이 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 제조방법 중 단계 3은 방치된 침전물을 건조하여 하이드로탈사이트 형태의 금속 수산화물 분말을 제조하는 단계로, 보다 구체적으로는 침전물을 분리, 세정 및 건조하여 하이드로탈사이트 형태의 금속 수산화물 분말을 제조하는 단계이다.
- [0047] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 3에서 제조된 혼합금속 수산화물 분말은 알칼리성 제 2 침전제로부터 유래하는 양이온성 물질을 1000 ppm 이하로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 단계 1에서 첨가된 알칼리성 침전제로부터 유래된 나트륨 또는 칼륨과 같은 양이온성 물질의 잔류량을 조절하는 것이 중요한데, 침전물을 건조하기 전 당업자에게 공지된 방법으로 세정하여 양이온성 물질의 함량을 1000 ppm 이하로 조절하는 것이 바람직하다. 상기 양이온성 물질의 농도가 산화물 상태의 촉매에 대해 1000 ppm 초과일 경우에는 강한 알칼리성 양이온이 촉매에 잔류하여, 촉매독으로 작용하므로 촉매가 비활성화되며, 강한 염기성에 의한 일산화탄소의 발생이 증가하는 부반응이 촉진되는 문제점이 있다.
- [0048]
- [0049] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 단계 3의 분말은 건조 후 분쇄기로 분쇄하는 방법 또는 분무 건조기로 제조하는 방법으로 분쇄할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명에 따른 제조방법 중 단계 4는 상기 단계 3에서 제조된 하이드로탈사이트의 금속 수산화물 분말을 200 내지 450 ℃로 소성하는 단계로, 보다 구체적으로는 공기 중에서 00 내지 450 ℃로 소성하여 하이드로탈사이트

구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 제조하는 단계이다.

- [0051] 본 발명에 있어서 하이드로탈사이트 알루미늄 산화물이란 일부는 산화물 형태이고 일부는 수산화물 형태인 화합물을 포함한다.
- [0052] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 4의 수산화물 분말의 소성하는 온도는 200 내지 450 °C인 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 상기 단계 3에서 제조된 하이드로탈사이트의 금속 수산화물의 소성 온도가 450 °C를 초과하는 경우 하이드로탈사이트 결정이 분해되어 촉매활성이 떨어지는 문제가 있고, 소성 온도가 200 °C 미만인 경우 8B족 전이금속 산화물 입자가 불완전하게 생성되어 활성화시에 환원 정도가 감소되므로 전환율이 떨어지는 문제가 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 제조방법 중 단계 5는 제조된 촉매용 담체에 백금을 담지하는 단계로 상기 단계 4에서 제조한 하이드로탈사이트를 담체로 사용하여 백금을 함침하며, 예를 들어 도 5에 도시된 바와 같은 방법으로 수행될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 5는 백금전구체를 사용하여 수행될 수 있으며, 이 때 사용되는 백금전구체로는 헥사클로라이드(H_2PtCl_6), 백금 암모늄 클로라이드($Pt(NH_3)_4Cl_2$), 백금 암모늄나이트레이트($Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$)가 바람직하다.
- [0055] 본 발명에 따른 제조 방법에 있어서, 상기 단계 5는 초기습윤법 또는 침윤법으로 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 상기 단계 5의 백금을 담지하는 방법으로 상기 방법으로 수행하였을 시에 담지방법의 과정이 간단하고, 촉매 제조의 재현성이 높다는 장점이 있어 유용하다.
- [0056] 나아가 본 발명은
- [0057] 상기 백금함침 촉매를 반응기에 충전하고 촉매를 환원시키는 단계(단계 A);
- [0058] 반응기로 수용액상의 환산소 화합물을 도입하는 단계(단계 B); 및
- [0059] 수용액상의 환산소 화합물에 대하여 개질 반응 및 수성가스 전환반응이 수행되는 단계(단계 C)를 포함하는 환산소 화합물로부터의 수소 제조방법을 제공한다.
- [0060] 본 발명에 따른 수소 제조방법 중 단계 A는 상기 백금함침 촉매를 반응기에 충전하고 촉매를 환원시키는 단계로서, 보다 구체적으로는 촉매의 일정량을 관형 반응기에 충전하고, 촉매의 환원(reduction)은 수소 가스를 일정량 흘려주어 수행할 수 있으며, 촉매를 활성화시키기 위한 단계이다.
- [0061] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단계 A의 촉매를 환원시키는 온도는 200 내지 300 °C에서 수행하는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 상기 단계 A의 촉매를 환원시키는 온도가 200 °C 미만인 경우에는 촉매의 활성성분의 환원에 의한 활성화가 일어나지 않고, 환원에 필요한 시간이 많이 소요된다는 문제점이 있고, 300 °C를 초과하는 경우에는 환원이 급격히 일어나서 촉매의 활성 성분이 소결되어(sintering) 촉매의 활성이 감소하는 문제가 있다.
- [0062] 본 발명에 따른 수소 제조방법 중 단계 B는 반응기로 수용액상의 환산소 화합물을 도입하는 단계로, 보다 구체적으로는 환원된 촉매가 들어있는 반응기에 환산소 화합물을 연속적으로 공급하는 단계이다.

[0063] 본 발명에 따른 수소 제조 방법에 있어서, 상기 단계 C는 수용액상의 함산소 화합물에 대하여 개질 반응 및 수성가스 전환반응이 수행되는 단계로 보다 구체적으로는 반응기에 있는 촉매, 액상인 함산소 화합물 및 물이 일정 온도와 압력에서 액상을 유지하면서 개질 반응과 수성가스 전환 반응을 수행하여 수소를 생성하는 단계이다. 개질반응 및 수성가스 전환반응은 아래의 식으로 나타낼 수 있다.

[0064]



[0067] 본 발명에 따른 수소 제조 방법에 있어서, 상기 단계 C의 반응기내 압력은 반응기 내에 존재하는 함산소 화합물과 물이 액상으로 유지할 수 있도록 조절되는 것이 바람직하다. 이와 같이 반응기내 압력이 조절됨으로서 액상에서의 반응이 연속적으로 진행되어 수소 생산 수율이 향상 될 수 있다.

[0068] 이하, 본 발명을 제조예 및 실시예에 의하여 상세히 설명한다.

[0069] 단, 하기 제조예 및 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 제조예 및 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0070] <제조예 1> 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 산화물 담체의 제조

[0071] 질산철[Fe(NO₃)₂·9H₂O] 13.7 g, 질산마그네슘[Mg(NO₃)₂·6H₂O] 163.1 g 및 질산알루미늄[Al(NO₃)₃·6H₂O] 123.8 g을 탈이온수에 녹여 600 ml 용액을 제조하였다(A 용액). 수산화나트륨[NaOH] 80 g을 탈이온수에 녹여 600 ml 용액을 제조하였다(B 용액). 탄산나트륨[Na₂CO₃] 26.5 g을 탈이온수에 녹여 300 ml 용액을 제조하였다(C 용액). pH전극을 장착한 2 L 비이커에 C 용액을 넣고 교반하였다. C 용액의 pH 10에서 A 용액과 B 용액을 같은 유속으로 2 시간 동안 첨가하며, 분산물의 최종 pH 10이 되도록 B 용액으로 조정하였다. 60 °C에서 12 시간 방치하고 여과하였다. 1,000 ml 탈이온수를 가하여 분산 교반하고 여과하는 것을 3회 반복하였다. 여과된 수산화물을 100 °C에서 10 시간 건조하였다. 건조된 수산화물을 분쇄기에서 10 내지 60 μm의 크기로 분쇄하였다. 건조된 분말을 300 °C에서 3 시간 동안 공기 중에 소성하여 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 산화물 담체를 제조하였다.

[0072] <제조예 2> 하이드로탈사이트 구조의 니켈-마그네슘-알루미늄 산화물 담체의 제조

[0073] A 용액을 질산니켈[Ni(NO₃)₂·6H₂O] 9.9 g, 질산마그네슘[Mg(NO₃)₂·6H₂O] 163.1 g 및 질산알루미늄[Al(NO₃)₃·6H₂O] 123.8 g을 탈이온수에 녹여 제조(600 ml)한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하이드로탈사이트 구조의 니켈-마그네슘-알루미늄 산화물 담체를 제조하였다.

[0074] <제조예 3> 하이드로탈사이트 구조의 코발트-마그네슘-알루미늄 산화물 담체의 제조

[0075] A 용액을 질산코발트[Co(NO₃)₂·6H₂O] 9.9 g, 질산마그네슘[Mg(NO₃)₂·6H₂O] 163.1 g 및 질산알루미늄[Al(NO₃)₃·6H₂O] 123.8 g을 탈이온수에 녹여 제조(600 ml)한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하이드로탈사이트 구조의 코발트-마그네슘-알루미늄 산화물 담체를 제조하였다.

[0076] <제조예 4 내지 9> 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 산화물 담체의 제조

[0077] 상기 제조예 1의 A 용액을 하기 표 1에 있는 철염, 마그네슘염 및 알루미늄염의 비율로 탈이온수에 녹여 제조

(600 ml)한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 산화물 담체를 제조하였다.

표 1

[0078]

	사용한 하이드로탈사이트 (Fe ₂ O ₃) _a (MgO) _b (Al ₂ O ₃) _c
실시예 4	a = 1.9 중량%, b = 60.5 중량%, c = 37.6 중량%
실시예 5	a = 15.9 중량%, b = 46.5 중량%, c = 37.6 중량%
실시예 6	a = 5.9 중량%, b = 36.5 중량%, c = 57.6 중량%
실시예 7	a = 0.8 중량%, b = 61.6 중량%, c = 37.6 중량%
실시예 8	a = 25.9 중량%, b = 36.5 중량%, c = 37.6 중량%
실시예 9	a = 5.9 중량%, b = 26.5 중량%, c = 67.6 중량%

[0079]

<실시예 1 내지 9> 백금-8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물 촉매의 제조

[0080]

상기 제조예 1 내지 9에서 제조한 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 산화물을 담체에 각각 촉매 전체 중량 대비 2 중량%에 해당하는 백금을 포함한 백금전구체를 2 ml의 아세톤에 용해시켜 담지시켰고 60 °C에서 6 시간 동안 추가 건조로 수행하였다(초기습윤법). 이때 백금 전구체로는 백금 헥사클로라이드(H₂PtCl₆)를 사용하였다. 이어서 300 °C에서 4시간 동안 소성을 시켜 최종적으로 2 중량% 백금-8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 촉매를 제조하였으며 전형적인 제조방법은 도 5에 나타내었다.

[0081]

<실시예 10 내지 12> 백금-철-마그네슘-알루미늄 산화물 촉매의 제조

[0082]

상기 제조예 1의 하이드로탈사이트 구조의 철-마그네슘-알루미늄 수산화물을 담체로 사용하고, 촉매 전체 중량 대비 1 중량%, 5 중량% 및 10 중량%에 해당하는 백금을 포함한 백금전구체를 각각 담지하되 상기 실시예 1 내지 9과 동일한 방법으로 1 중량%, 5 중량% 및 10 중량% 백금-철-마그네슘-알루미늄 촉매를 각각 제조하였다.

[0083]

<비교예 1 내지 3>

[0084]

백금함침 촉매를 제조하기 위한 담체로서 상업적으로 구입한 활성 알루미늄(Al₂O₃, Sterm사), 하이드로탈사이트 (Mg₂Al(OH)₆(CO₃)_{1/2}·4H₂O, (MgO)_b(Al₂O₃)_c; b = 61.3 중량%, c = 38.7 중량%, 두본사 CLC-120) 및 실리카(SiO₂, 알드리치)를 각각 사용하고 실시예 1 내지 9와 동일한 방법으로 2 중량% 백금/알루미나 촉매, 2 중량% 백금/하이드로탈사이트 촉매 및 2 중량% 백금/실리카 촉매를 제조하였다.

[0085]

<비교예 4>

[0086]

백금함침 촉매를 제조하기 위한 담체로서 상업적으로 구입한 세리아-지르코니아(CeZrO₂)를 사용하고 총 촉매 중량에 대하여 2 중량%에 해당하는 백금을 포함한 백금전구체를 사용하고 합침법으로 상기 전구체를 상기 담체에 담지하여 2 중량% 백금/세리아-지르코니아 촉매를 제조하였다.

[0087]

<실험예 1>

[0088]

본 발명에 따른 촉매의 활성을 측정하고 기존의 촉매들과의 수소 생성물 차이를 확인하기 위하여 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4의 촉매에 대하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0089]

실시예 1 내지 3에서 제조한 백금담지 촉매의 촉매활성을 측정하기 위해 수상개질 반응을 실시하였으며, 촉매의 활성도를 비교하기 위하여 상업적으로 구입 가능한 담체를 이용하여 만든 비교예 1 내지 4의 촉매들을 사용하여

수상개질 반응을 수행하였다.

[0090] 촉매는 1/2인치 관형 반응기에 0.3 g을 충전하고 수소가스를 50 cc/min으로 일정하게 흘려주어 260 °C에서 6 시간 동안 촉매의 환원을 실시하였다. 이어서 반응기의 온도를 반응온도인 250 °C로 일정하게 유지시킨 후, 액체 크로마토그래피 펌프(HPLC pump)를 사용하여 원료인 10 중량% 에틸렌글리콜 수용액을 0.1 ml/min으로 일정하게 반응기로 연속적으로 공급하였으며, 시간당 중량공간속도 (WHSV: weight hour space velocity)는 0.1 cc/g_{cat}.min으로 일정하게 고정하였다. 반응압력은 45 bar로 일정하게 압력 조절기(back pressure regulator)를 사용하여 유지시켰는데, 반응온도와 물의 증기압을 기준으로 액상이 이루는 45 bar를 기준으로 0.5 bar 이상으로 약간 높게 유지시켰다. 이때 반응에 참여하지 않은 질소가스를 내부 표준물질로 5 cc/min으로 일정양 흘려주어 이 물질을 기준으로 생성물의 각 성분을 Carboxen1000 충전 컬럼과 GS-Gaspro 모세관 컬럼이 장착된 가스 크로마토그래피를 사용하여 정량분석을 실시하였다. 실험결과인 수소의 생성속도와 수소의 선택도는 표 2에 나타내었다.

[0091] 하기 표 2에 나타낸 수소의 생산속도 및 수소의 수율은 다음과 같이 정의된다.

[0092] 수소의 생성속도는 질소의 내부 표준물질을 기준으로 GC의 TCD에서 검출되는 수소의 양을 정량한 후 촉매의 그램당 분당 수소의 생성속도를 말한다.

수학식 1

$$\text{수소선택도} = \frac{\text{실험적으로 생성되는 수소의 몰수}}{\text{아래 반응식으로부터 계산된 수소의 몰수}} \times 100$$

$$\text{전환율(\%)} = \frac{\text{가스상 생성물의 탄소몰수}}{\text{에틸렌글리콜의 탄소몰수}} \times 100 \text{-----(1)}$$

$$\text{수소수율(\%)} = \frac{\text{반응 후 생성된 수소몰수}}{\text{화학양론비에 따른 계산된 수소몰수}} \times 100 \text{-----(2)}$$

[0093]

표 2

[0094]

구분	사용한 촉매	가스상으로의 전환율(%)	수소의 수율(%)	수소의 생성속도 (cc/g _{cat} .min)
실시예 1	2 중량% Pt/하이드로탈사이트(Fe-Mg-Al-O)	24.8	37.5	27.2
실시예 2	2 중량% Pt/하이드로탈사이트(Ni-Mg-Al-O)	24.4	41.8	27.8
실시예 3	2 중량% Pt/하이드로탈사이트(Co-Mg-Al-O)	24.9	38.8	25.8
비교예 1	2 중량% Pt/알루미나(Al ₂ O ₃)	17.6	22.6	15.0
비교예 2	2 중량% Pt/하이드로탈사이트(Mg-Al-O)	22.5	20.1	13.3
비교예 3	2 중량% Pt/실리카(SiO ₂)	11.2	12.6	7.1
비교예 4	2 중량% Pt/CeZrO ₂	21.0	17.8	10.1

[0095]

상기 표 1에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 백금함침 촉매를 이용하는 경우, 가스상으로의 전환율이 약 24 %, 수소의 수율이 37 내지 42%, 수소의 생성속도가 25 cc/g_{cat}.min 인 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1 내지 4의 촉매와 같이 기존의 알려져 있는 백금 담지체를 상업적으로 구입하여 실험한 경우에는 가스상으로의 전환율 뿐만 아니라 수소의 수율 및 생성속도가 현저히 감소되는 것을 알 수 있다.

[0096] 따라서 상기 실시예 1 내지 3의 하이드로탈사이트 구조의 8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 수산화물 담체를 사용한 백금함침 촉매를 합산소 화합물로부터의 수소 제조에 적용할 경우 기존의 촉매들에 비해 수소의 생성 수율 및 생성속도가 증가하여 생산성을 높일 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

[0097] <실험예 2>

[0098] 본 발명에 따른 촉매의 각 성분 혼합비에 따른 촉매의 활성도 차이를 확인하기 위하여 본 발명의 실시예 4 내지 9의 촉매에 대하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0099] 실시예 4 내지 9의 촉매에 대하여 상기 실험예 1과 동일한 실험을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	사용한 하이드로탈사이트 (Fe ₂ O ₃) _a (MgO) _b (Al ₂ O ₃) _c	가스상으로의 전 환율(%)	수소의 수율 (%)	수소의 생성속 도 (cc/g _{cat} .min)
실시예 4	a=1.9 중량%, b=60.5 중량%, c=37.6 중량%	22.8	34.5	25.0
실시예 5	a=15.9 중량% b=46.5 중량%, c=37.6 중량%	27.4	42.8	28.5
실시예 6	a=5.9 중량%, b=36.5 중량%, c=57.6 중량%	24.0	38.0	25.3
실시예 7	a=0.8 중량%, b=61.6 중량%, c=37.6 중량%	18.6	23.6	15.7
실시예 8	a=25.9 중량%, b=36.5 중량%, c=37.6 중량%	21.0	20.8	13.8
실시예 9	a=5.9 중량%, b=26.5 중량%, c=67.6 중량%	17.2	28.3	18.9

[0101] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 4 내지 9에서 제조된 백금함침 촉매를 이용하여 8B족 전이금속염을 1 내지 20의 중량%, 마그네슘염을 30 내지 70의 중량%, 알루미늄염을 20 내지 60의 중량%가 되도록 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염의 혼합비를 조절하여 사용하는 것이 수소의 생성 수율 및 생성속도가 우수한 것을 확인하였다.

[0102] 따라서 상기 8B족 전이금속염, 마그네슘염 및 알루미늄염의 혼합비를 사용하여 촉매를 제조하여 합산소 화합물로부터의 수소 제조에 적용할 경우 수소의 생성 수율 및 생성속도가 증가하여 생산성을 높일 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0103] <실험예 3>

[0104] 본 발명에 따른 함침되는 백금의 함량에 따른 촉매의 활성도 차이를 확인하기 위하여 본 발명의 실시예 10 내지 12의 촉매에 대하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0105] 실시예 10 내지 12의 촉매에 대하여 상기 실험예 1과 동일한 실험을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0106]	구 분	백금 함량	가스상으로의 전환율(%)	수소의 수율(%)	수소의 생성속도(cc/g _{cat} .min)
	실시예 10	1 중량% Pt/ 하이드로탈사이트(Fe-Mg-Al-O)	22.8	29.8	19.8
	실시예 11	5 중량% Pt/ 하이드로탈사이트(Fe-Mg-Al-O)	66.2	58.7	39.1
	실시예 12	10 중량% Pt/ 하이드로탈사이트(Fe-Mg-Al-O)	76.1	83.3	55.5

[0107] 상기 표 4에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 10 내지 12의 촉매를 이용하여 백금의 함침농도는 백금-8B족 전이금속-마그네슘-알루미늄 촉매 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 조절하여 사용할 경우, 수소의 생성 수율 및 생성속도가 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0108] 따라서 상기 백금의 함침농도 범위 내에서 백금 전구체를 사용한 촉매를 제조하여 합산소 화합물로부터의 수소 제조에 적용할 경우 수소의 생성 수율 및 생성속도가 증가하여 생산성을 높일 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

[0109] <실험예 4>

[0110] 본 발명에 따른 촉매의 합산소 화합물에 대한 적용범위를 확인하기 위하여 본 발명의 실시예 1의 백금함침 촉매에 대하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0111] 본 발명의 실시예 1의 백금함침 촉매에 대하여 수상개질 반응을 실시할 때 합산소 화합물을 하기 표 5와 같이 변경하면서 상기 실험예 1과 동일한 실험을 수행하였고, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

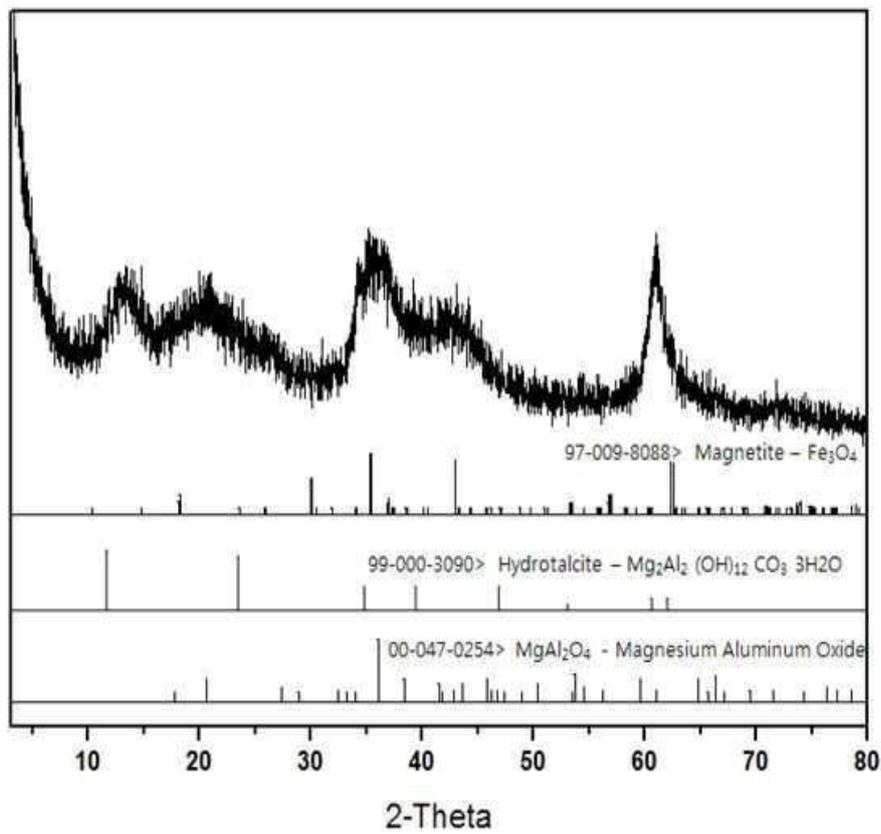
[0112]	합산소 화합물	가스상으로의 전환율(%)	수소의 수율(%)	수소의 생성속도(cc/g _{cat} .min)
	10 중량% 에틸렌 글리콜	24.8	37.5	27.2
	10 중량% 글리세롤	32.1	35.6	23.7
	10 중량% 프로필렌 글리콜	23.8	33.3	22.2
	10 중량% 솔비톨	17.4	28.7	19.1

[0113] 상기 표 5에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 촉매를 이용하여 다양한 합산소 화합물의 수소 제조를 수행하였을 시, 수소의 생성 수율 및 생성속도가 우수한 것을 확인하였다.

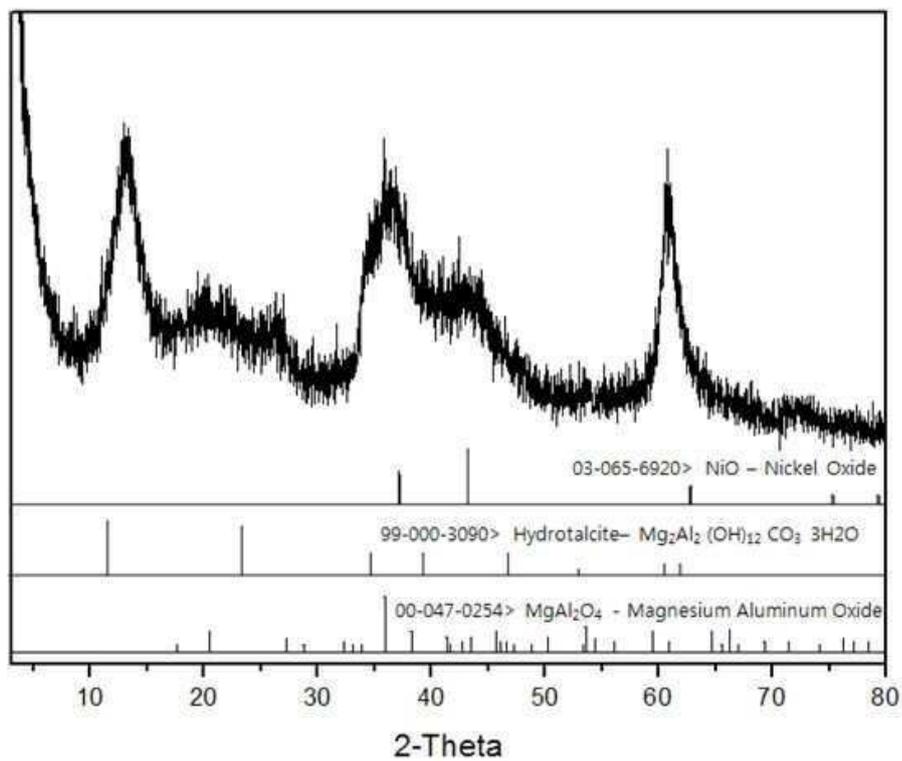
[0114] 따라서 본 발명에 따른 촉매를 합산소 화합물로부터의 수소 제조에 적용할 경우 다양한 합산소 화합물로부터 수소를 제조할 수 있다는 점을 확인할 수 있다.

도면

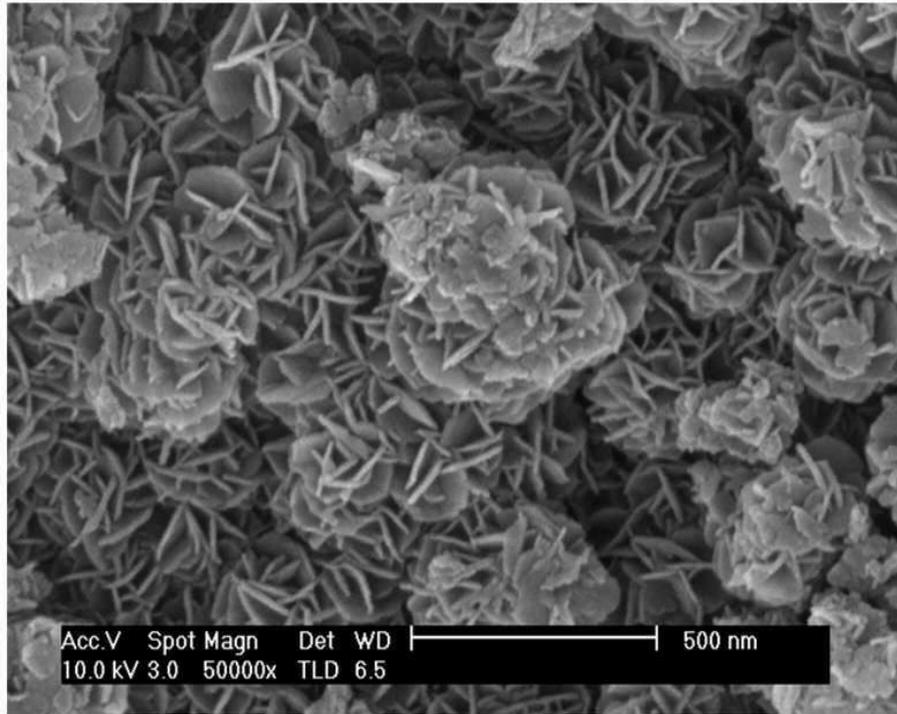
도면1



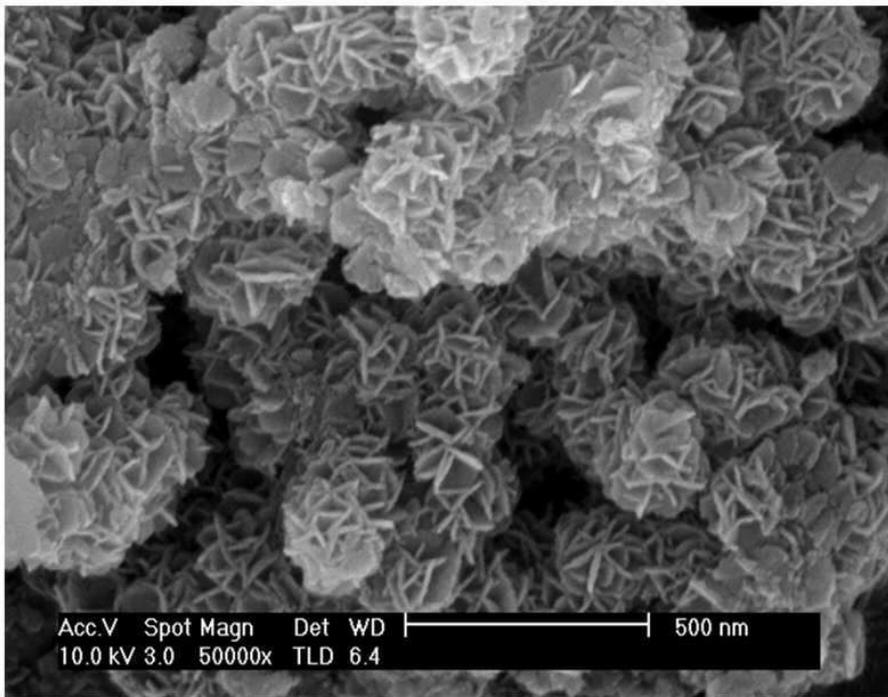
도면2



도면3



도면4



도면5

