



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월23일
 (11) 등록번호 10-1442698
 (24) 등록일자 2014년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/42 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
 B82B 1/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0143346
 (22) 출원일자 2012년12월11일
 심사청구일자 2012년12월11일
 (65) 공개번호 10-2014-0075214
 (43) 공개일자 2014년06월19일
 (56) 선행기술조사문헌
 - Green Chem., 2011, 13, 1718-1728

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 김철용
 대전 유성구 가정로 65, 110동 505호 (신성동, 대림두레아파트)
 정순용
 대전 유성구 반석동로 33, 505동 1201호 (반석동, 반석마을5단지아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

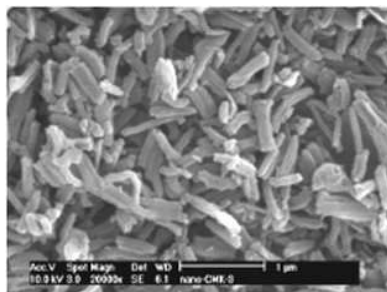
심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 수상개질 반응용 나노크기의 메조다공성 탄소담지체 촉매 및 이의 제조방법

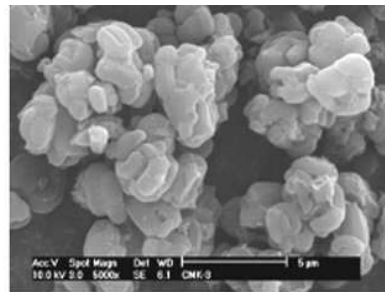
(57) 요약

본 발명은 나노크기의 메조다공성 탄소담지체를 가진 수상개질 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 촉매를 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 사용할 경우, 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체에 비해 표면적이 더 넓어 활성금속의 분산 정도를 높이고, 메조기공 구조가 더 잘 발달되어 물질전달과 확산속도가 더 빠른 특성으로 인해 수소 기체의 전환율, 생성수율 및 생성속도를 향상시키는 효과가 있다.

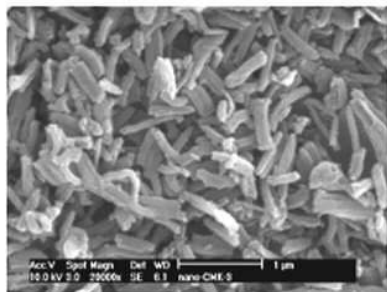
대표도 - 도1



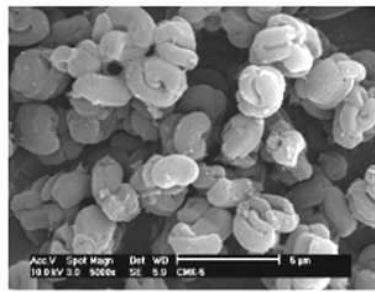
(a)실시예 1: 나노-CMK-3 담지체



(c)비교예 1: 마이크로-CMK-3 담지체



(a)실시예 2: 나노-CMK-5 담지체



(d)비교예 2: 마이크로-CMK-5 담지체

(72) 발명자

정광은

대전 유성구 가정로 43, 108동 1006호 (신성동,
삼성한울아파트)

채호정

대전 유성구 유성대로 1741, 108동 1102호 (전민
동, 세종아파트)

김태완

대전광역시 서구 도안북로 136 피렌하이트아파트
109-1004

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1003309920122110060001164510033153201221

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 수상 개질반응을 이용한 저급 폴리올의 고부가화 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

메조다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금이 담지되고, 상기 탄소 담지체의 구조는 2차원 막대형 또는 2차원 튜브형이고, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 50 nm 이상 1000 nm 미만이고, 상기 탄소 담지체의 평균 세공 크기는 4 - 10 nm인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 탄소 담지체는 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 CMK-3 또는 CMK-5(CMK: Carbon Mesostructured by KAIST)인 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 메조다공성 탄소 담지체는 평균 세공 부피가 1.0 - 2.5 cm³/g 인 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매활성 금속인 백금의 함량은 담지체 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 합산소 탄화수소는 에틸렌글리콜, 글리세롤, 프로필렌글리콜, 솔비톨, 수크로스, 당, 당 알코올 및 자일리톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 7

평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000nm 미만인 2차원 실린더형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);

상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해하여 탄화시키는 단계(단계 3);

상기 단계 3의 주형을 제거하여 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만이고, 평균 세공 크기가 4 - 10 nm 인 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금을 함침시키는 단계(단계 5);

를 포함하되,

상기 단계 1은

$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $EO_{27}PO_{61}EO_{27}$, $EO_{17}PO_{85}EO_{17}$, $EO_{20}PO_{30}EO_{20}$, $EO_{26}PO_{39}EO_{26}$, $EO_{13}PO_{70}EO_{13}$ 및 $EO_{19}PO_{33}EO_{19}$ 중 어느 하나의 삼중블록 공중합체, 염산, 물 및 암모늄플로라이드의 혼합 용액으로부터 실리카 주형을 위한 구조유도체를 제조하는 단계(단계 a);

상기 단계 a의 혼합 용액에 실리케이트와 헵탄을 첨가하여 구조유도체와 실리케이트의 복합체를 형성하는 단계(단계 b); 및

상기 단계 b의 복합체를 소성하여 구조유도체를 제거하는 단계(단계 c);

를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법:

(상기 EO는 에틸렌 옥사이드이고, PO는 프로필렌 옥사이드이다.).

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항의 제조방법에 의하여 제조되고, 담지체의 평균 입자 크기는 50 nm 이상 1000 nm 미만이고, 평균 세공 크기는 4 - 10 nm인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매.

청구항 10

제1항 또는 제9항의 촉매를 합산소 탄화수소와 접촉시키는 단계를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노크기의 메조다공성 탄소담지체를 가진 수상개질 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 수상개질 반응은 글루코스 등의 당, 메탄올, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 솔비톨, 당알코올 등의 폴리올과 같은 바이오매스로부터 유래한 다양한 종류의 수용액상의 합산소 탄화수소로부터 수소를 선택적으로 제조하는 기술을 말한다. 이러한 수상개질 반응은 아래 제시한 반응식에서 알 수 있듯이, 합산소 탄화수소를 반응원료로 사용하여 하나의 반응기 내에서 개질반응과 수성가스 전환(water-gas shift, WGS) 반응이 300℃ 미만의 낮은 온도에서 동시에 일어나며, 생성물로부터 얻어진 일산화탄소(CO) 농도는 100 ppm이하로 매우 낮은 장점이 있다.

[0003] $C_nH_{2n+2} + nH_2O \leftrightarrow nCO + (2n+1)H_2$ ----- 개질반응

[0004] $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ ----- 수성가스 전환

[0005] 따라서 이러한 수상개질 반응은 종래의 알려진 대표적인 수소의 제조방법인 스팀개질 반응이 갖는 고온에서 개질반응이 진행되어야 하는 문제점, 개질반응으로부터 발생하는 일산화탄소를 100 ppm이하로 줄이기 위한 별도의 메탄화 반응 단계가 필요 없다는 장점이 있다. 즉, 수상개질 반응은 독성을 가지는 메탄 등과 같은 부산물이 거의 발생하지 않을 뿐만 아니라, 스팀 개질반응에 비해 높은 수소 생산속도와 선택도를 가진다.

- [0006] 이러한 수상개질 반응에 관한 연구는 재생 가능한 에너지 자원인 바이오매스의 가수분해에 의해 유도되는, 수용액상의 합산소 탄수화물 화합물로부터 수소를 제조하는 목적으로 다양하게 이루어지고 있다.
- [0007] 수상개질 반응의 반응기구를 살펴보면, 탄소-탄소 분열(C-C cleavage), 탄소-산소 분열(C-O cleavage), 수성 가스 전환, 탈수소/수소화 반응, 메탄화 반응, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응 등이 복합적으로 일어나며, 수소를 비롯한 이산화탄소 및 탄화수소(hydrocarbon)로 전환이 이루어진다.
- [0008] 이러한 다양한 화학반응들은 활성금속 성분, 공급되는 원료(feed), 반응 조건, 촉매 담지체 등과 아주 깊은 관련이 있다. 따라서 수상개질 반응에 의해 합산소 탄화수소로부터 수소의 선택도를 증대시키기 위해서는 활성물질인 촉매 금속 표면에서 탄소-탄소 분열 반응은 극대화시켜야 하며, 반면에 탄소-산소 분열 속도와 메탄화/피셔-트롭쉬 반응은 억제시킬 수 있는 적절한 촉매의 선정 및 반응변수의 조절이 필요하다.
- [0009] 따라서, 이러한 수상개질 반응에서의 수소 생산속도와 선택도를 조절하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다 (M.F.L. Johnson, J. Catal. 123 (1990) 245-259; J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.R. Davda, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Catal. Lett. 88 (2003) 1-8; W.C. Ketchie, E.P. Maris, R.J. Davis, Chem. Mater. 19 (2007) 3406-3411; G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 6657-6666). 특히, 촉매 담지체는 이러한 수상개질 반응에 크게 영향을 미치기 때문에 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 종래 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2 , ZnO , TiO_2 등과 같은 금속 산화물을 담지체로 사용하는 경우 반응조건인 고온, 고압의 수용액 조건하에서 소결(sintering)에 의해 기공이 무너지거나, 넓은 범위의 준안정상(meta stable phase)에서 담체의 비표면적을 줄이는 형태로 상전이가 일어나기 때문에 수상개질 반응에서 매우 불안정한 문 제점이 있다.
- [0010] 따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 수열 안정성이 뛰어난 다공성 담지체가 요구되는데, 함침시킬 활성금속 성분을 잘 분산시키고 액상에서 반응을 촉진시킬 수 있는 넓은 표면적, 적절한 기공 부피, 기계적/화학적 인 안정성을 가지는 다공성 탄소계 담지체가 주목을 받고 있으며 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0011] 종래, 특허문헌 1 및 2에는 벌칸 탄소(vulcan carbon)를 담지체로 사용하여 VIIB족 전이금속 및 VIII족 전이 금속을 함침한 촉매를 합산소 탄화수소의 수상개질 반응에 적용한 예가 알려져 있다.
- [0012] 또한, 종래 비특허문헌 1에는 활성탄소(activated carbon), 비특허문헌 2에는 단일 벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube, SWCNT)를 담지체로 사용한 촉매를 합산소 탄화수소의 수상개질 반응에 적용한 예가 알려져 있다.
- [0013] 그러나, 활성탄소를 담지체로 사용하는 경우에는 높은 표면적과 수열안정성을 나타내지만, 불규칙적인 기공 배열, 넓은 기공분포, 특히 기공의 크기가 작은 마이크로 기공(micro pore)과 같은 활성탄소 자체의 성질로 인하여 액상반응에서 반응물들이 촉매 활성점(catalytic active site)으로 운반되는 것을 방해할 뿐만 아니라, 수상개질 반응에서 생성되는 가스성분의 생성물들이 쉽게 빠져나가지 않고, 상기 마이크로 기공을 채워 촉매 활성점과 반응물질과의 접촉을 방해하기 때문에 일반적인 수소의 선택도 및 생성속도를 저하시키는 원인이 된다.
- [0014] 특허문헌 3에는 상기 언급한 문제를 해결하기 위해 세공구조가 규칙적이고 균일한 크기의 메조기공(mesopores)을 가지며, 탄소 골격이 2차원 구조인 CMK-3 및 CMK-5 합성탄소를 수상개질 반응용 촉매의 담지체로 사용하였다. 그 결과, 종래 알려진 활성탄소를 사용한 경우에 비해 합산소 탄화수소의 전환율과 수소 생성

속도가 상당히 향상되는 효과가 있었다.

[0015] 나아가, 규칙적인 메조다공성 탄소 담지체는 다양한 기공구조를 가짐으로써 기공크기를 조절할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 표면적과 메조기공부피를 가지고 있고 담체의 크기 및 형태를 다양하게 조절할 수 있기 때문에 탄소나노튜브에 비해 촉매 활성이 높은 장점도 있었다.

[0016] 그러나, 본 발명자는 상기 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5의 합성탄소 담지체는 입자가 마이크로(μm) 크기이기 때문에, 상기 담지체에 활성금속인 백금을 함침시킬 경우, 고온, 고압의 수용액상에서 수상개질 반응이 일어날 때 촉매의 활성점으로 반응물과 생성물의 물질전달 및 확산속도가 낮아 이를 이용한 수상개질 반응에 사용할 경우 반응활성을 증대시키기에는 어느 정도 한계가 있는 문제점이 있음을 발견하였다.

[0017] 이에, 본 발명자는 수상개질 반응에서 수소의 선택도와 수소의 생성량을 더욱 향상시키기 위한 탄소계 담지체를 개발하기 위한 연구를 계속해서 수행한 결과, 메조다공성 합성탄소를 촉매 담지체로 사용하되, 상기 탄소 담지체의 구조를 2차원 막대형 또는 튜브형으로, 상기 탄소 담지체의 입자 크기를 나노 사이즈로 한정하는 경우, 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매로서 향상된 촉매 성능을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 대한민국 특허공개번호 제2008-0078911호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제특허 WO 2007-075476호
 (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 대한민국 특허공개번호 제2011-0109624호

비특허문헌

- [0019] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.R. Davda, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Catal. Lett. 88 (2003) 1-8
 (비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: X. Wang, N. Li, L.D. Pfefferle, G.L. Haller, Catal. Today. 146 (2009) 160-165

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 수소 기체의 전환율, 생성수율 및 생성속도가 향상된 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공하는 데 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 목적은 상기 촉매의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0022] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 촉매를 이용하여 합산소 탄화수소의 수상개질 반응을 통해 수소를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0023] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- [0024] 메조다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금이 담지되고, 상기 탄소 담지체의 구조는 2차원 막대형 또는 2차원 튜브형이고, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 50 nm 이상 1000 nm 미만인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.
- [0025] 또한, 본 발명은
- [0026] 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 2차원 실린더형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계(단계 1);
- [0027] 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0028] 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해하여 탄화시키는 단계(단계 3);
- [0029] 상기 단계 3의 주형을 제거하여 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0030] 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금을 함침시키는 단계(단계 5); 를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 나아가, 본 발명은 상기 단계 1의 평균 입자 크기가 100 nm 이상 1000nm 미만인 2차원 실린더형 메조 다공성 실리카 주형이,
- [0032] $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $EO_{27}PO_{61}EO_{27}$, $EO_{17}PO_{85}EO_{17}$, $EO_{20}PO_{30}EO_{20}$, $EO_{26}PO_{39}EO_{26}$, $EO_{13}PO_{70}EO_{13}$ 및 $EO_{19}PO_{33}EO_{19}$ 중 어느 하나의 삼중 블록 공중합체, 염산, 물 및 암모늄플로라이드의 혼합 용액으로부터 실리카 주형을 위한 구조유도체를 제조하는 단계(단계 a);
- [0033] 상기 단계 a의 혼합 용액에 실리케이트와 헵탄을 첨가하여 구조유도체와 실리케이트의 복합체를 형성하는 단계(단계 b); 및
- [0034] 상기 단계 b의 복합체를 소성하여 구조유도체를 제거하는 단계(단계 c);를 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0035] (EO는 에틸렌 옥사이드이고, PO는 프로필렌 옥사이드이다.)
- [0036] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 합산소 탄화수소와 접촉시키는 단계를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매는 높은 표면적, 규칙적인 세공 구조, 균일한 메조기공을 갖는 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)을 촉매 담지체로 사용 하되, 상기 담지체의 탄소 골격을 2차원 막대 또는 튜브 형태로 한정하고, 상기 담지체의 입자 크기를 특정 나노 사이즈로 한정함으로써, 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 사용할 경우, 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체에 비해 표면적이 더 넓어 활성금속의 분산 정도를 높이고, 메조기공 구조가 더 잘 발달되어 물질전달과 확산속도가 더 빠른 특성으로 인해 수소 기체의 전환율, 생성수율 및 생성속도를 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1 - 2 및 비교예 1 - 2의 촉매 담지체의 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)사진이다:

- (a)실시예 1: 막대형의 나노크기의 CMK-3 메조다공성 탄소 담지체 촉매;
- (b)실시예 2: 튜브형의 나노크기의 CMK-5 메조다공성 탄소 담지체 촉매;
- (c)비교예 1: 막대형의 마이크로크기의 CMK-5 메조다공성 탄소 담지체 촉매;
- (d)비교예 2: 튜브형의 마이크로 크기의 CMK-5 메조다공성 탄소 담지체 촉매

도 2는 본 발명 실시예 1에 따른 막대형의 나노크기의 CMK-3 메조다공성 탄소 담지체를 이용한 촉매의 (a)X선 회절 분석(XRD)과, (b)질소흡착등온선을 나타낸 그래프이다: BET(Brunauer-Emmett-Teller)표면적, 총 세공 부피 및 세공 크기는 질소흡착으로부터 얻은 결과이다.

도 3은 본 발명 실시예 2에 따른 튜브형의 나노크기의 CMK-5 메조다공성 탄소 담지체를 이용한 촉매의 (a)X선 회절 분석(XRD)과, (b)질소흡착등온선을 나타낸 그래프이다: BET(Brunauer-Emmett-Teller)표면적과 총 세공 부피 및 세공 크기는 질소흡착으로부터 얻은 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명은 메조다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금이 담지되고, 상기 탄소 담지체의 구조는 2차원 막대형 또는 2차원 튜브형이고, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 50 nm 이상 1000 nm 미만인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.

[0041] 본 발명에 의한 촉매는 높은 표면적, 규칙적인 세공 구조, 균일한 메조기공을 가지는 메조다공성 탄소를 담지체로 하며, 상기 탄소 담지체 구조는 2차원의 막대(rod) 또는 2차원의 튜브(tube) 형태를 가지면서도, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 50 nm 이상 1000 nm 미만의 범위의 나노크기인 것을 특징으로 한다. 평균 입자 크기가 50nm 미만인 경우에는 백금입자가 이 담지체에 거의 함침이 일어나지 않는 문제점이 있으며, 1000nm 이상인 경우 상기 담지체에 활성금속인 백금을 함침시킬 경우, 고온, 고압의 수용액상에서 수상개질 반응이 일어날 때 촉매의 활성점으로 반응물과 생성물의 물질전달 및 확산속도가 낮아 수상개질 반응 활성을 증대시키기에 한계가 있다.

[0042] 본 발명에 의한 촉매는 상기 특성에 기인하여 반응물과 가스 성분인 생성물이 좀 더 자유롭게 기공 내부와 외부로 이동할 수 있기 때문에 반응물이 촉매 활성점에서 반응하는 빈도를 높이고, 빠른 확산속도를 부여할 수 있으며, 구조적으로 안정하기 때문에 특히 수상개질 반응에 촉매로 적용시 높은 수열안정성을 가질 뿐만 아니라, 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체에 비해 더 넓어진 표면적으로 인해 활성금속의 분산을 용이하게 할 수 있으므로 수소의 전환율, 수율, 생성속도를 현저히 향상시키는 장점이 있다.

[0043] 또한, 본 발명에 의한 촉매는 탄소 담지체로 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 CMK-3 또는 CMK-5 (CMK; Carbon Mesostructured by KAIST) 메조다공성 탄소합성물질을 사용할 수 있다. CMK-3는 2차원 막대 형태이며, CMK-5는 2차원 튜브형태로서 표면적이 높고, 세공구조가 규칙적이며, 균일한 메조기공을 갖는 장점이 있다.

[0044] 나아가, 본 발명에 의한 촉매는 메조다공성 탄소 담지체의 평균 세공 크기가 2 - 10 nm 이고, 평균 세공 부피가 1.0 - 2.5 cm³/g인 것을 특징으로 한다.

- [0045] 상기 세공 크기와 세공 부피는 대응하는 마이크로크기 메조포러스 탄소 담지체의 세공 부피와 세공 크기에 비해 더 큰 크기를 가지므로 물질전달과 확산속도를 빠르게 할 수 있어 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 있어서 더욱 유용하게 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명에 의한 촉매는 촉매활성 금속으로 VIII족 전이금속 및 VIII족 전이금속 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 상기 활성금속 중 특히 백금은 수상개질 반응에서 합산소 탄화수소 전환율과 수소선택도가 높아 수소 생성속도를 극대화하는 장점이 있어 더욱 바람직하다.
- [0047] 나아가, 본 발명에 의한 촉매는 촉매활성 금속인 백금의 함량이 담지체 100 중량부에 대하여 1.0 내지 10 중량부인 것이 바람직하며, 1.0 내지 5.0 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 상기 메조다공성 탄소 담지체에 대하여 활성금속의 함량이 1.0 중량부 미만이면 활성금속의 담지량이 적어져 수상개질 반응의 촉매로서 활용도가 낮아지게 되며, 활성금속의 함량이 10 중량부 초과이면 담지된 활성금속의 뭉쳐짐 현상이 자주 일어나기 때문에 값비싼 귀금속 촉매의 양에 비해 촉매 활성이 높지 않게 되는 문제가 있어 바람직하지 못하다.
- [0048] 또한, 본 발명에 의한 촉매는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질반응에 사용될 수 있으며, 상기 합산소 탄화수소는 에틸렌글리콜, 글리세롤, 프로필렌글리콜, 솔비톨(sorbitol), 수크로스(sucros), 당(sugar), 당 알코올(alcohol) 또는 자일리톨(xylitol) 등을 사용할 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명은 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 2차원 실린더형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계(단계 1);
- [0050] 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0051] 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해하여 탄화시키는 단계(단계 3);
- [0052] 상기 단계 3의 주형을 제거하여 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0053] 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금을 함침시키는 단계(단계 5); 를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 이하, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0055] 먼저, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 1은 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 2차원 실린더형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계이다.
- [0056] 구체적으로, 단계 1의 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000nm 미만인 2차원 실린더형 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계는,
- [0057] $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $EO_{27}PO_{61}EO_{27}$, $EO_{17}PO_{85}EO_{17}$, $EO_{20}PO_{30}EO_{20}$, $EO_{26}PO_{39}EO_{26}$, $EO_{13}PO_{70}EO_{13}$ 및 $EO_{19}PO_{33}EO_{19}$ 중 어느 하나의 삼중블록 공중합체, 염산, 물 및 암모늄플로라이드의 혼합 용액으로부터 실리카 주형을 위한 구조유도체를 제조하는 단계(단계 a);
- [0058] 상기 단계 a의 혼합 용액에 실리케이트와 헵탄을 첨가하여 구조유도체와 실리케이트의 복합체를 형성하는 단계(단계 b); 및
- [0059] 상기 단계 b의 복합체를 소성하여 구조유도체를 제거하는 단계(단계 c); 를 포함하는 방법에 의해 제조되는

것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매의 제조방법.

- [0060] (EO는 에틸렌 옥사이드이고, PO는 프로필렌 옥사이드이다.)
- [0061] 종래, 특허문헌 2에는 마이크로 크기의 메조다공성 탄소 담지체에 활성금속을 함침한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법이 제시되어 있으나, 이 방법과 본 발명 제조방법의 차이점은 나노크기의 실리카 주형을 제조하는 단계이다.
- [0062] 즉, 본 발명에 따른 나노크기의 실리카 주형의 제조는 상기 단계 (a)와 같이 계면활성제인 삼중블록공중합체로부터 실리카 주형 제조를 위한 구조유도체를 제조함에 있어서 암모늄 플로라이드(NH_4F)를 더 첨가하고, 상기 단계 (b)와 같이 구조유도체와 실리케이트의 복합체를 제조함에 있어서 헵탄(Heptane)을 추가적으로 첨가하여 실리카 주형의 제조시 수용액 상에서 입자를 잘 분산시켜 나노크기의 실리카 주형을 제조하는 것에 기술적 특징이 있다.
- [0063] 한편, 본 발명에 따른 일실시예에 따르면 상기 삼중블록공중합체로 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, 상기 실리카원인 실리케이트로 테트라에틸오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 사용할 수 있다.
- [0064] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계이다.
- [0065] 구체적으로, 상기 단계 2의 탄소 고분자 전구체 또는 탄수화물 수용액과 산의 혼합물은 막대형의 탄소 담지체를 제조하기 위한 것으로 상기 탄소 고분자 전구체는 아세틸렌, 푸르푸릴 알콜, 다이비닐벤젠 등을 사용할 수 있고, 탄수화물 수용액은 수크로스 또는 자일로스 등의 수용액을 사용할 수 있고, 상기 산은 탄화를 위한 촉매로서 황산 등을 사용할 수 있다. 즉 본 발명에 따른 촉매 담지체는 수크로스 또는 자일로스 등의 탄수화물 수용액으로부터 제조할 수 있어 친환경적이며 경제적인 장점도 존재한다.
- [0066] 나아가, 상기 단계 2의 탄소 고분자 전구체는 튜브형의 탄소 담지체를 제조하기 위한 것으로 상기 탄소 고분자 전구체는 아세틸렌, 푸르푸릴 알콜, 다이비닐벤젠 등을 사용할 수 있다. 특히 튜브형의 탄소 담체의 경우 실리카 주형의 표면에서만 중합되어 제조되는 것으로 이를 위하여 상기 실리카 주형에 AlCl_3 등을 함침시킨 후 실리카 표면에 산점을 생성시켜 실리카 표면의 산점에서 탄소 고분자 전구체의 중합이 시작되도록 할 수 있다.
- [0067] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해 하는 단계이다. 구체적으로, 상기 열분해는 질소 또는 진공 조건에서 수행될 수 있으며, 이로 인하여 중합된 탄소 화합물을 탄화시킬 수 있다.
- [0068] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 4는 상기 단계 3의 주형을 제거하여 평균 입자 크기가 50 nm 이상 1000 nm 미만인 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계이다. 구체적으로 상기 주형의 제거는 예를 들어 HF이나 NaOH 용액으로 실리카를 에칭하는 방법에 의하여 수행될 수 있다.
- [0069] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 5는 상기 단계 4의 규칙적인 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속으로 백금을 함침시키는 단계이다.

- [0070] 구체적으로 상기 단계 5의 함침은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 함침방법에 의하여 수행될 수 있으나, 초기 습윤법(incipient wetness method)이 활성금속이 담체에 분산될 때 균일한 분산이 가능하므로 바람직하다. 상기 초기 습윤법은 활성금속의 전구체를 용매에 녹인 용액을 담지체에 가하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [0071] 한편, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.
- [0072] 구체적으로, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 촉매는 높은 표면적, 규칙적인 세공 구조, 균일한 메조기공을 가지는 메조다공성 탄소를 담지체로 하며, 상기 탄소 담지체 구조는 2차원의 막대(rod) 또는 2차원의 튜브(tube) 형태를 가지면서도, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 50 nm 이상 1000 nm 미만의 범위의 나노크기인 것을 특징으로 한다.
- [0073] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 촉매는 상기 특성에 기인하여 반응물과 가스 성분인 생성물이 좀 더 자유롭게 기공 내부와 외부로 이동할 수 있기 때문에 반응물이 촉매 활성점에서 반응하는 빈도를 높이고, 빠른 확산속도를 부여할 수 있으며, 구조적으로 안정하기 때문에 특히 수상개질 반응에 촉매로 적용시 높은 수열안정성을 가질 뿐만 아니라, 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체에 비해 더 넓어진 표면적으로 인해 활성금속의 분산을 용이하게 할 수 있으므로 수소의 전환율, 수율, 생성속도를 현저히 향상시키는 장점이 있다.
- [0074] 나아가, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 촉매는 메조다공성 탄소 담지체의 평균 세공 크기가 2 - 10 nm 이고, 평균 세공 부피가 1.0 - 2.5 cm³/g인 것을 특징으로 한다.
- [0075] 상기 세공 크기와 세공 부피는 대응하는 마이크로크기 메조포러스 탄소 담지체의 세공 부피와 세공 크기에 비해 더 큰 크기를 가지므로 물질전달과 확산속도를 빠르게 할 수 있어 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 있어서 더욱 유용하게 사용할 수 있다.
- [0076] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 상기 촉매를 합산소 탄화수소와 접촉시키는 단계를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법을 제공한다.
- [0077] 이하, 본 발명에 따른 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0078] 구체적으로, 본 발명에 따른 수소의 제조방법에 있어서 촉매를 합산소 탄화수소와 접촉시키는 단계는 수상개질 반응용 촉매가 충전된 고정층 반응기 안에 합산소 탄화수소를 주입함으로써 수행될 수 있다.
- [0079] 또한, 본 발명에 따른 수소의 제조방법에 있어서, 수상개질 반응은 200 내지 300 °C의 온도 범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 반응 온도가 200 °C 미만인 경우 반응활성이 너무 낮은 문제점이 있으며, 반응 온도가 300 °C 초과인 경우 수소기체 전환율이 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0080] 나아가, 본 발명에 따른 수소의 제조방법에 있어서, 수상개질 반응은 합산소 탄화수소를 0.01 - 5.0 cc/gcat.min 범위의 중량공간속도(WHSV: Weight Hour Space Velocity)로 반응기에 공급하면서 수행되는 것이

바람직하다. 상기 증량공간속도가 0.01 cc/gcat.min 미만인 경우에는 반응물 주입량이 너무 작아 반응기 내에서 한쪽 방향으로 흐르는 현상(채널링, channeling)이 발생하여 일정한 반응이 일어나지 않는 문제점이 있으며, 5.0 cc/gcat.min 초과인 경우에는 반응물의 전환율이 너무 낮은 문제점이 있다.

[0081] 본 발명에 따른 촉매를 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 적응하는 경우, 반응물과 가스 성분인 생성물이 좀 더 자유롭게 기공 내부와 외부로 이동할 수 있기 때문에 반응물이 촉매 활성점에서 반응하는 빈도를 높이고, 빠른 확산속도를 부여할 수 있으며, 구조적으로 안정하기 때문에 특히 수상개질 반응에 촉매로 적용시 높은 수열안정성을 가질 뿐만 아니라, 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체에 비해 더 넓어진 표면적으로 인해 활성금속의 분산을 용이하게 할 수 있으므로 수소의 전환율, 수율, 생성속도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0082] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0083] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] <실시예 1> 나노크기의 막대형 메조다공성 CMK-3 탄소담지체 촉매

[0085] 제조예 1: 나노크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형의 제조

[0086] 삼중블록 공중합체인 E0₂₀PO₇₀E0₂₀(상표명: Pluronic P₁₂₃, E0: 에틸렌 옥사이드, PO: 프로필렌 옥사이드) 144g, 암모늄플로라이드(NH₄F) 1.68g과 염산(HCl) 850g을 물 4100g에 혼합하여 교반한다. 다음으로 Pluronic P₁₂₃이 완전히 녹으면 실리카원인 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 690g과 헵탄(heptane) 310g을 첨가한 후 강하게 교반시킨다. 다음으로 혼합용액이 에멀전 형태가 되면 그 상태로 약 3 - 4 시간 숙성을 시킨 후 오븐에 넣어 100℃에서 24시간 동안 가열한다. 다음으로 제조가 끝난 반응물을 증류수로 세척하고 100℃로 건조한 후, Pluronic P₁₂₃을 제거시키기 위해 550℃에서 5시간 유지시키면서 소성시켜 199g의 나노크기의 실린더형 메조다공성 SBA-15 실리카 주형을 제조하였다.

[0087] 제조예 2: 나노크기의 메조다공성 알루미늄실리케이트 Al-SBA-15의 제조

[0088] 다음으로, 나노크기의 메조다공성알루미늄실리케이트(Alumino silicate)형인 Al-SBA-15 주형을 만들기 위해서 실시예 1의 단계 1에서 제조한 SBA-15 실리카 주형 1g당 AlCl₃ 0.111g (Si/Al=20)에 에탄올 용액 50ml을 혼합하여, 약 30분 동안 잘 교반한 후, 에탄올을 증발 제거하고 건조시킨 후 다시 550℃에서 5시간 유지시키면서 소성시켜 나노크기의 메조다공성 알루미늄실리케이트 Al-SBA-15를 제조하였다.

[0089] 제조예 3: 나노크기의 메조다공성 CMK-3 탄소담지체의 제조

[0090] 나노크기 메조다공성 실리카 Al-SBA-15 10 g에 푸르푸릴 알코올 8.5 g을 5회에 걸쳐 단계적으로 함침하여 35℃에서 1시간 동안 확산시키고, 온도를 100℃로 올려 1시간 동안 건조시킨 후 350℃에서 3시간 동안 유지시켜 초기 탄화시킨다. 이어서 메조다공성 실리카/탄소 합성물에 다시 푸르푸릴 알코올 5.5 g을 함침한 후 35℃에서 1시간 동안 확산시키고, 100℃에서 1시간 동안 건조를 수행하였다. 이어서 탄화는 350℃에서 3시간 초기 탄화시킨 후, 최종적으로 900℃에서 2시간 동안 탄화시킨다. 이렇게 제조된 실리카/탄소 복합합성물은 10% HF용액을 사용하여 2회에 걸쳐 실리카 물질을 에칭(etching)시켜 실리카를 녹이고 에탄올과 증류수를 사용하여 2회에 걸쳐 세척 및 여과를 실시한 후, 100℃에서 12시간 이상 건조시켜 나노크기 CMK-3 담지체를 제조하였다.

[0091] 제조예 4: 백금 담지 나노크기의 메조다공성 CMK-3 탄소담지체 촉매의 제조

[0092] 먼저, 백금의 전구체로 헥사클로로 플라티닉엑시드(Hexachloro platinumic acid, H₂PtCl₆) 0.1850 g, 아세톤 3

ml을 혼합하여 균일한 용액을 만든 후 초기 습윤법을 사용하여 상기 제조된 나노크기의 막대형 메조다공성 CMK-3 탄소담지체에 백금을 함침시켰다. 즉, 1.0 g의 탄소담지체에 상기 제조한 백금 전구체 혼합 용액을 3회에 나누어서 주입한 후 혼합자치(voltex unit)를 이용하여 잘 혼합시킨 후, 상온에서 1시간 정도 정체시키고, 유리병의 뚜껑을 약간 연 상태에서 60°C에서 2시간 동안 건조시킨 후, 계속해서 유리병의 뚜껑을 완전히 연 상태에서 60°C에서 6시간 동안 더 건조하였다. 최종적으로 120°C에서 12시간 건조과정을 거침으로써 실시예 2의 촉매의 제조를 완성하였다. 제조된 촉매는 7wt% Pt/Nano-CMK-3으로 명명하였다.

[0093]

<실시예 2> 튜브형 나노크기의 CMK-5 탄소담지체 촉매

[0094]

제조예 1: 나노크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형의 제조

[0095]

실시예 1의 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 나노크기의 실린더형 메조다공성 SBA-15 실리카 주형을 제조하였다.

[0096]

제조예 2: 나노크기의 메조다공성 알루미늄실리케이트 Al-SBA-15의 제조

[0097]

다음으로, 나노크기의 메조다공성알루미늄실리케이트(Alumino silicate)형인 Al-SBA-15 주형을 만들기 위해서 실시예 1의 단계 1에서 제조한 SBA-15 실리카 주형 1g당 AlCl₃ 0.111g (Si/Al=20)에 에탄올 용액 50ml을 혼합하여, 약 30분 동안 잘 교반한 후, 에탄올을 증발 제거하고 건조시킨 후 다시 550°C에서 5시간 유지시키면서 소성시켜 나노크기의 메조다공성 알루미늄실리케이트 Al-SBA-15를 제조하였다.

[0098]

제조예 3: 나노크기의 메조다공성 CMK-5 탄소담지체의 제조

[0099]

나노크기 CMK-5인 경우에는 메조다공성 실리카 Al-SBA-15 10g에 푸르푸릴 알코올 8.5g을 5회에 걸쳐 단계적으로 함침한 후, 진공 하에서 CMK-3와 같은 방법으로 제조하였다.

[0100]

제조예 4: 백금 담지 나노크기의 메조다공성 CMK-5 탄소담지체 촉매의 제조

[0101]

실시예 1의 제조예 4과 동일한 방법을 수행하여 나노크기의 메조다공성 CMK-5 탄소담지체에 백금이 함침된 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매는 7 wt% Pt/Nano-CMK-5로 명명하였다.

[0102]

<비교예 1> 막대형 마이크로크기의 CMK-3 탄소담지체 촉매

[0103]

실시예 1의 제조예 1에서 암모늄플로라이드(NH₄F)와 헵탄(heptane)을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 막대형 마이크로크기의 CMK-3 탄소담지체 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매는 7 wt% Pt/Micro-CMK-3으로 명명하였다.

[0104]

<비교예 2> 튜브형 마이크로크기의 CMK-5 탄소담지체 촉매

[0105]

실시예 2의 제조예 1에서 암모늄플로라이드(NH₄F)와 헵탄(heptane)을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 막대형 마이크로크기의 CMK-3 탄소담지체 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매는 7 wt% Pt/Micro-CMK-3으로 명명하였다.

[0106]

<실험예 1> 촉매 담지체의 물성 평가

[0107]

본 발명에 따른 실시예 1 - 2의 나노크기의 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5 탄소담지체와 비교예 1 - 2의 마이크로크기의 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5 탄소담지체의 물성을 평가하기 위하여, 도 1에 상기 탄소담지체들의 전계 방출형 주사전자현미경 사진을 나타내었으며, XRD 회절분석 및 질소흡탈착 등온선을 각각 도 2(나노크기의 메조다공성 CMK-3) 및 도 3(나노크기의 메조다공성 CMK-5)에 나타내었다. 나아가, 탄소담지체의 입자 크기, 질소

흡착으로부터 얻은 BET 표면적, 세공 부피 및 세공 크기를 비교하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

촉매 담지체의 물성 비교

물질	평균 입자크기 (μm)	BET 표면적 (m^2/g)	세공 부피 (cm^3/g)	세공 크기 (nm)
마이크로 SBA-15	-	807	0.84	8.0
비교예 1: 마이크로 CMK-3	3.0	1124	1.10	3.8
비교예 2: 마이크로 CMK-5	3.0	1630	1.49	3.2, 4.4
나노 SBA-15	-	412	0.90	10.9
실시예 1: 나노 CMK-3	0.5	977	1.28	6.5
실시예 2: 나노 CMK-5	0.5	1550	2.27	4.0, 8.3

[0109] 그 결과, 도 1의 전계방출형 주사전자현미경 사진을 참조하면 본 발명에 따른 실시예 1 - 2의 나노크기의 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5 탄소담지체의 평균 입자크기는 500nm이고, 입자모양이 2차원 막대형태임을 확인할 수 있다(튜브 형태는 도시되지 않음).

[0110] 나아가, 본 발명의 실시예에 따른 나노크기의 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5 탄소담지체의 세공부피와 세공크기는 대응하는 비교예에 따른 마이크로 크기의 CMK-3 및 CMK-5 탄소담지체에 비해 더 증가하였음을 확인할 수 있다.

[0111] 또한, 튜브형의 CMK-5 탄소 담지체의 경우 추가적인 메조기공이 하나 더 생기는 것을 확인할 수 있는데 이는 탄소 막대 사이에 균일한 크기의 메조기공에 더하여, 튜브형의 경우 튜브 안쪽의 메조기공이 추가적으로 만들어지기 때문인 것으로 사료된다.

[0112] **<실험예 2> 수상개질 반응에 의한 촉매 성능 평가**

[0113] 본 발명의 실시예에 따른 촉매의 함산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 있어서 촉매 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 - 2 및 비교예 1 - 2의 촉매를 이용하여 폴리올을 수상개질 반응시키고, 수소 기체 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도를 계산하여 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타내었다.

[0114] **촉매를 이용한 에틸렌글리콜 및 글리세롤의 수상개질 반응**

[0115] 구체적으로 폴리올의 수상개질 반응에 의한 촉매의 성능 평가는 1/2인치 관형 고정층 촉매반응시스템을 이용하여 수행하였다. 사용된 촉매량은 0.3 g이었으며, 반응에 앞서 수소 흐름 하에서 260 °C로 6시간 동안 환원 후 10 wt%의 폴리올 수용액(표 2: 에틸렌 글리콜 수용액, 표 3: 글리세롤 수용액) HPLC 펌프를 이용하여 0.1 cc/min의 속도로 반응기에 공급하였다. 다음으로 시간당 중량공간속도(WHSV: Weight Hour Space Velocity)는 0.1 cc/gcat.min으로 일정하게 고정하고, 온도와 압력을 250 °C, 45 기압 조건으로 일정하게 유지시키고 폴리올 수용액으로부터 수상개질 반응을 통해 수소를 제조하였다.

[0116] **수소 기체 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도 계산**

[0117] 수상개질 반응 후 생성된 가스상 생성물은 내부 표준물질(internal standard)로 질소를 사용하여 carboxen 1000 팩키드 컬럼(packed column)과 GS-GASPRO 캐필러리 컬럼(capillary column)이 각각 장착된 GC-TCD와 FID를 통해 정량 분석하였다. 반응원료 중 탄소 성분을 기준으로 한 폴리올로부터 수소 기체로의 전환율, 수소의 수율, 수소의 생성속도는 하기 수학적 1 - 3을 이용하여 계산하였다. 나아가, 상기 반응원료 중 탄소 성분을 기준으로 한 기체 전환율이 높을수록 수소의 생산량이 높아짐을 의미한다.

[0118] [수학적 1]

[0119]
$$\text{기체 전환율(\%)} = \frac{\text{가스상에서 생성물의 탄소몰수}}{\text{반응물에서 탄소몰수}} \times 100$$

[0120] [수학적 2]

[0121]
$$\text{수소의 수율(\%)} = \frac{\text{실험적으로 생성되는 수소의 몰수}}{\text{반응식으로부터 계산된 수소의 몰수}} \times 100$$

[0122] (에틸렌글리콜인 경우 반응식: $(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$)

[0123] 글리세롤인 경우 반응식: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$

[0124] [수학적 3]

[0125] 수소의 생성속도(cc/gcat.min) = 질소의 내부표준물질을 기준으로 GC의 TCD에서 검출되는 수소의 양을 정량한 후 촉매의 그램당 분당 수소의 생성속도.

표 2

[0126] 에틸렌글리콜의 수상개질 반응에서 촉매의 성능 평가

구 분	사용한 촉매의 종류	수소 기체의 전환율 (%)	수소의 수율 (%)	수소의 생성속도 (cc/gcat.min)
실시예 1	7 wt% Pt/나노-CMK-3	73.4	75.2	50.1
실시예 2	7 wt% Pt/나노-CMK-5	88.0	86.3	57.5
비교예 1	7 wt% Pt/마이크로-CMK-3	70.4	72.6	45.1
비교예 2	7 wt% Pt/마이크로-CMK-5	79.5	77.0	53.3

표 3

[0127] 글리세롤의 수상개질 반응에서 촉매의 성능 평가

구 분	사용한 촉매의 종류	수소 기체의 전환율 (%)	수소의 수율 (%)	수소의 생성속도 (cc/gcat.min)
실시예 1	7 wt% Pt/나노-CMK-3	55.4	50.1	35.6
실시예 2	7 wt% Pt/나노-CMK-5	73.8	62.9	44.7
비교예 1	7 wt% Pt/마이크로-CMK-3	47.8	38.1	27.1
비교예 2	7 wt% Pt/마이크로-CMK-5	56.0	53.9	38.3

[0128] 그 결과 상기 표 2 및 표 3에 나타낸 바와 같이, 동일한 함량의 백금 촉매활성금속을 담지시켰음에도 불구하고 담지체의 종류에 따라 수소 기체의 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도가 차이가 나는 것을 확인할 수 있다.

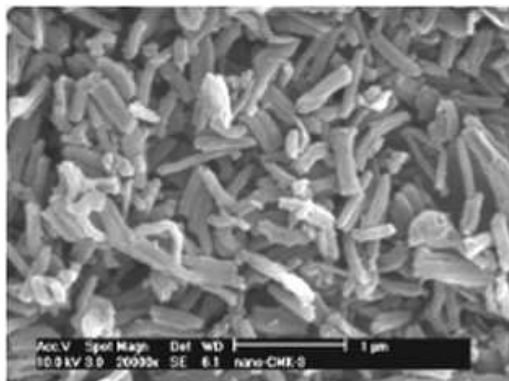
[0129] 구체적으로, 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 나노크기의 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5 탄소담지체 촉매의 경우 대응하는 마이크로 크기의 탄소담지체 촉매에 비해 수소기체의 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도가 높음을 확인할 수 있다. 이는 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 촉매 담지체의 마이크로가 아닌 나노사이즈의 입자크기로 인한 표면적 증가 및 담지체의 메조포러스 구조가 마이크로크기의 담지체에 비해 더 잘 발달 되어 있는 특성에 기인하여, 활성금속의 분산정도를 향상시키고, 물질이동 및 확산속도가 더 빨라질 뿐만 아니라 높은 수열안정성을 가지기 때문인 것으로 사료된다.

[0130] 한편, 실시예 2와 비교예 2의 튜브형 담지체 촉매의 경우 대응하는 막대형 담지체 촉매에 비하여 수소 기체의 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도가 높음을 확인할 수 있다. 이는 튜브형의 담지체가 막대형의 담지체에 비하여 보다 넓은 표면적을 가지고, 추가적인 메조기공을 가지기 때문에 촉매활성금속이 탄소 담지체에 고르게 분산되고 반응물과 생성물의 확산이 잘되기 때문인 것으로 사료된다.

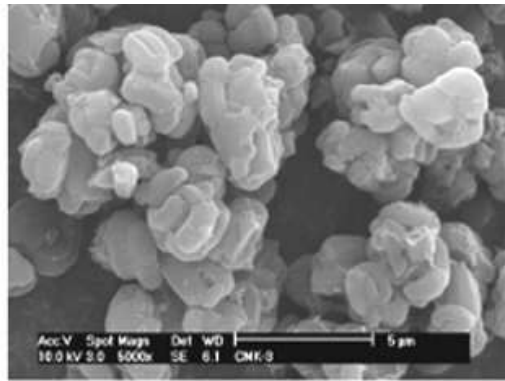
[0131] 상기 실험결과로부터 본 발명에 따른 나노크기의 메조다공성 탄소 담지체 촉매는 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체 촉매에 비해 수소기체의 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도가 더 향상되는 효과가 있으므로, 합산소탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매로서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

도면

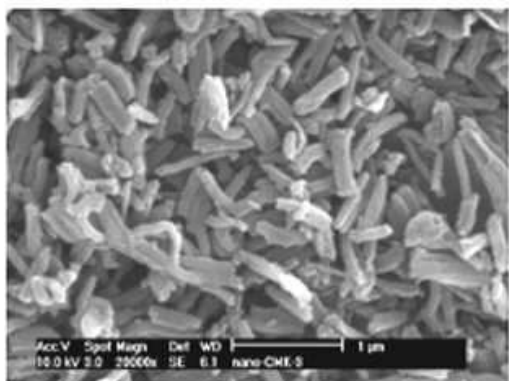
도면1



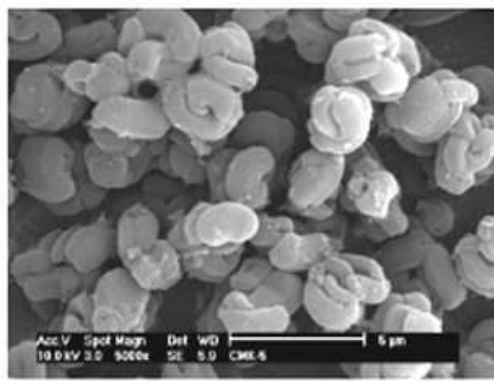
(a)실시예 1: 나노-CMK-3 담지체



(c)비교예 1: 마이크로-CMK-3 담지체

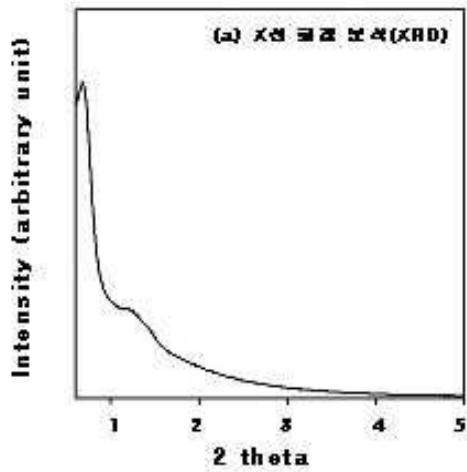


(a)실시예 2: 나노-CMK-5 담지체

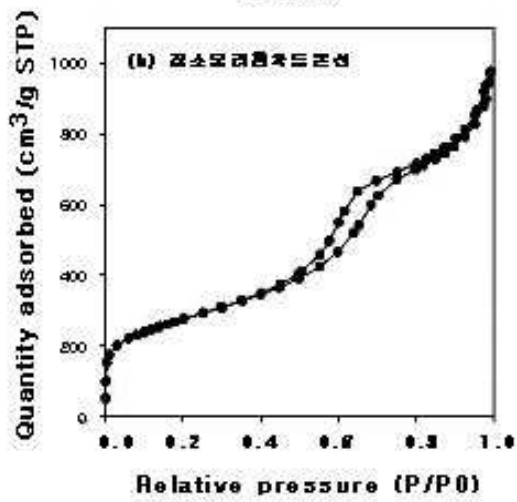


(d)비교예 2: 마이크로-CMK-5 담지체

도면2

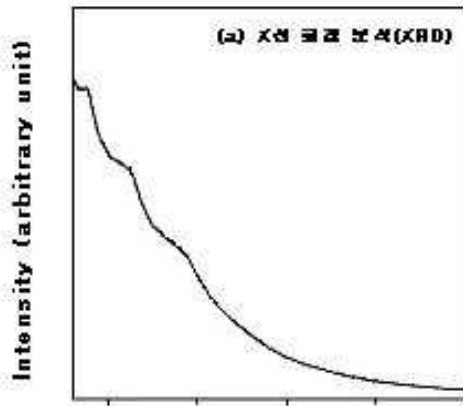


실시예 1:
나노크기 CMK-8 담지체
평균 입자 크기: 500 nm

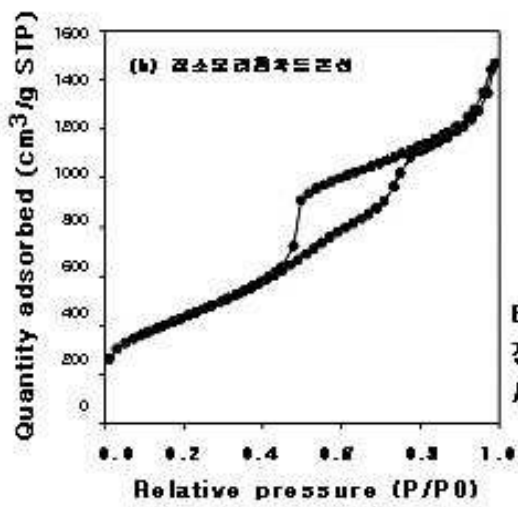


BET: 980 m²/g
전체 세공 부피: 1.28
세공 크기: 6.5 nm

도면3



실험예 2:
나노크기 CMK-5 담지체
평균 입자 크기: 500nm



BET: 1500 m²/g
전체 체공 부피: 2.27cm³/g
체공 크기: 4.0, 8.3 nm