



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월10일
(11) 등록번호 10-1469183
(24) 등록일자 2014년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0100663
(22) 출원일자 2013년08월23일
심사청구일자 2013년08월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR100837377 B1
KR101026536 B1

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
이윤조
대전 유성구 엑스포로 448, 107동 1303호 (전민동, 엑스포아파트)
민지은
대전광역시 동구 자양동 257-2번지 301호 (뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 이소영

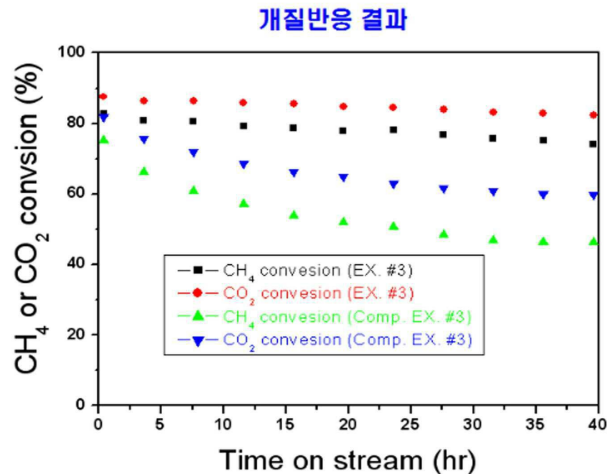
(54) 발명의 명칭 촉매활성 성분이 지지체에 담지된 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수불용성 제1 금속 함유 지지체를 준비하는 제1단계; 제1 금속을 용해시킬 수 있는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액을 준비하는 제2단계; 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액에 제1 금속 함유 지지체를 첨가하여, 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속 이온이 용해되면서, 용해된 제1 금속 자리에 제2 금속 이온이 치환되는 제3단계; 수용액에 용해되어 나온 제1 금속 이온을 제거하는 제4단계; 및 전 단계 생성물을 건조 및 소성하는 제5단계를 포함하여, 제2 금속 함유 촉매 성분이 지지체 표면 상에 코팅된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 따라 제조된 촉매는 촉매성분이 촉매 증진제와 긴밀히 접촉하기 때문에 촉매의 분산도가 뛰어나고 증진제와 효과적으로 결합할 수 있어 촉매 특성이 뛰어나며, 특히 이 촉매는 탄화수소의 개질에 의해 합성가스를 제조하는 반응에 효과적이다. 또한, 우수한 내 코크성을 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
전기원
 대전 유성구 엑스포로 448, 305동 1602호 (전민동, 엑스포아파트)
하경수
 대전광역시 유성구 도룡동 대덕공동관리아파트 8동 501호
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 20122010200020-11-1-000
 부처명 지식경제부
 연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
 연구사업명 에너지자원기술개발사업
 연구과제명 천연가스로부터 10ton/day급 고효율 메탄올 생산 기술 실증
 기여율 1/1
 주관기관 한국화학연구원
 연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

수불용성 제1 금속 함유 지지체를 준비하는 제1단계;

제1 금속을 용해시킬 수 있는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액을 준비하는 제2단계;

제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액에 제1 금속 함유 지지체를 첨가하여, 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속 이온이 용해되면서, 용해된 제1 금속 자리에 제2 금속 이온이 치환되는 제3단계;

수용액에 용해되어 나온 제1 금속 이온을 제거하는 제4단계; 및

전 단계 생성물을 건조 및 소성하는 제5단계를 포함하여,

제2 금속 함유 촉매 성분이 지지체 표면 상에 코팅된 촉매를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1금속 함유 지지체는 수용액에서 염기성을 띠고, 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액은 산성을 띠는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매 활성성분인 제2금속은 전이금속이며, 제2 금속 함유 촉매 전구체는 금속의 질산염, 알콕사이드, 유기산염 및 유기금속으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제1금속과 제2금속은 부분적으로 고용체를 형성하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1단계에서 제1 금속 함유 지지체는 물 함유 용매에 분산시킨 슬러리 형태인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제3단계의 반응온도는 20℃ 내지 120℃인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 제3단계 이후 제4단계 이전에 필터링을 통해 고형분을 수득하는 단계를 더 포함하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제4단계는 수세에 의해 제거하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 제5단계에서 건조는 10℃ 내지 150℃에서 수행되는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 제5단계에서 소성은 400℃ 내지 1200℃에서 수행되는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 제5단계의 생성물에 조촉매 성분을 포함시키는 단계를 더 포함시키는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 제2단계에서 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액은 조촉매 성분 함유 전구체 수용액을 추가로 더 포함하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 제1금속은 알칼리금속, 알칼리 토금속, 희토류 또는 전이금속으로 구성된 촉매 보조 성분 군에서 선택된 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 제1 금속 함유 지지체는 산화물, 수산화물 또는 수산화 탄산화물인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 제1 금속 함유 지지체는 바인더 성분을 추가로 더 포함하는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, (i) 바인더 성분은 산화물, 수산화물 또는 수산화 탄산화물인 것으로 제1 금속 함유 지지체와 균일하게 혼합된 형태이거나, (ii) 바인더 성분 함유 지지체에 제1 금속 함유 화합물이 담지된 형태인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 제1 금속 함유 지지체는 알루미늄 화합물, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄 및 티타니아로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 제1 금속 함유 지지체는 $Mg(OH)_2-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3$, $Mg(OH)_2-SiO_2$, $MgO-SiO_2$, $Mg(OH)_2-Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2-Al_2O_3$, $Ca(OH)_2-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3$ 및 $Ca(OH)_2-SiO_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 촉매는 탄화수소 전환용 촉매인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 촉매는 비환원된 상태인 것이 특징인 촉매 제조방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 의해 제조된 촉매로서, 수불용성 제1 금속 함유 지지체; 및 상기 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속이 제2 금속으로 치환된 촉매 코팅층을 구비한 촉매.

청구항 22

제21항에 있어서, 제2금속은 제1 금속 함유 지지체 표면에 결합되어 부분적으로 고용체를 형성하고 있는 것이 특징인 촉매.

청구항 23

제21항에 있어서, 전체 촉매 100 중량부에 대하여, 제2금속은 5 내지 30 중량부, 제1금속은 5 내지 90 중량부, 바인더 성분은 0 내지 90 중량부인 것이 특징인 촉매.

청구항 24

제21항에 있어서, Co, Ca, La, Pt, Ru, Sr, Ce, Na 및 K로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 조촉매 성분을 더 포함하는 것이 특징인 촉매.

청구항 25

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 의해 제조된 촉매 하에 탄화수소 개질(reforming) 반응을 수행하여 합성가스 또는 수소를 생성하는 단계를 포함하는, 합성가스 또는 수소 제조 방법.

청구항 26

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 의해 제조된 촉매 하에 탄화수소 개질반응을 수행하여 합성가스를 제조하는 단계; 및

상기 합성가스로부터 수소를 분리하는 단계를 포함하는, 수소 제조 방법.

청구항 27

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 의해 제조된 촉매 하에 탄화수소 개질반응을 행하여 합성가스를 제조하는 제1단계; 및

상기 합성가스로부터 Fischer-Tropsch 합성반응, 메탄올 합성반응 또는 디메틸에테르 합성반응을 수행하는 제2 단계를 포함하여, 탄화수소, 메탄올, 또는 디메틸에테르를 제조하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매활성 성분이 지지체에 담지된 촉매, 특히 탄화수소 전환용 촉매의 제조방법; 이로부터 제조된 촉매; 및 이의 용도에 관한 것이다.

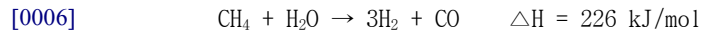
배경기술

[0002] 액체석유의 고갈에 따라, 천연가스는 화학 및 에너지분야에 있어서 주요 자원중의 하나로 크게 주목받고 있다. 천연가스는 주로 메탄을 포함하고 있으며, 이는 두 가지 다른 경로에 따라 유용한 생성물로 변환될 수 있으며, 예를 들어, 직접 및 간접 변환이 있다. 메탄이 직접적으로 목적하는 생성물로 변환하는 직접 변환 루트에는 메탄의 산화이량화반응(oxidative coupling of methane) 및 비-산화이량화 반응(non-oxidative coupling of methane) 등이 있으며, 메탄의 산화이량화반응은 메탄이 산소와 반응하여 목적하는 생성물을 생성한다.

[0003] 반면에, 간접 변환 루트는 두 단계 공정으로, 먼저 메탄 개질반응에 의해 합성가스(H₂ 및 CO의 혼합물)로 변환되고, 다음에 합성가스의 성분들이 서로 반응하여 목적하는 생성물을 생성한다. 예컨대, H₂/CO의 비가 2인 합성 가스는 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 공정에 의해 합성연료(synthetic fuel)로 전환되는데 적합하다.

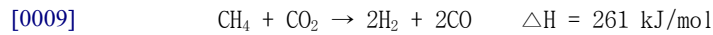
[0004] 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 방법은, 메탄의 수증기 개질 반응(steam reforming of methane; SRM), 산소를 이용한 메탄의 부분산화반응(partial oxidation of methane; POX), 메탄의 이산화탄소 개질반응(carbon dioxide reforming of methane; CDR) 및 수증기 개질반응과 이산화탄소 개질 반응이 혼합된 메탄의 혼합 개질반응(Steam carbon dioxide reforming, SCR) 등으로 크게 구분될 수 있으며 각 개질반응으로부터 생성되는 일산화탄소와 수소(H₂/CO) 비는 후속 공정에서 최적으로 요구되는 비에 따라서 다르게 사용될 수 있다. 이러한 개질 반응의 반응식 및 발열량을 비교하여 정리하면 하기와 같다.

[0005] (1) 메탄의 수증기 개질 반응(SRM)



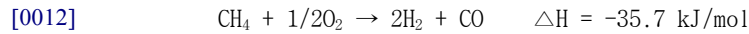
[0007] → high endothermic reaction, H₂/CO > 3

[0008] (2) 메탄의 이산화탄소 개질 반응(CDR)



[0010] → high endothermic reaction, H₂/CO = 1

[0011] (3) 메탄의 부분산화 개질 반응(POX)



[0013] → mild exothermic reaction, H₂/CO = 2

[0014] (4) 메탄의 혼합 개질 반응(SCR)

[0015] $\text{CH}_4 + 2/3\text{H}_2\text{O} + 1/3\text{CO}_2 \rightarrow 4/3\text{CO} + 8/3\text{H}_2 \quad \Delta H = 237 \text{ kJ/mol}$

[0016] → high endothermic reaction, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

[0017] 일반적으로, 천연가스를 이용하여 합성가스 제조 시, 값이 싼 니켈 계열의 촉매를 사용한다. 현재 상업적으로 활용되고 있는, 천연가스를 이용한 SRM 반응을 수행하는 경우, 반응온도 750 ~ 850℃, 스팀과 메탄의 몰 비 2 ~ 6 : 1 의 영역에서 Ni/Al₂O₃ 촉매계가 주로 사용되고 있으나, 탄소침적에 의한 촉매의 비활성화가 발생하는 문제점이 있어 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 스팀 양을 줄일 경우 촉매 상에 코크 생성이 증가하는 경향이 있어 스팀 양을 줄이기 위해서는 코크 생성에 강한 촉매가 요구된다. 한편, 상기 식(4)의 메탄의 혼합개질 반응은 산소를 사용하지 않고 H₂/CO₂ 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 촉매 상에 코크의 생성이 많고 촉매 소결(sintering)이 잘 일어나는 문제가 있다.

[0018] 일반적인 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0019] 천연가스의 개질반응을 통하여 H₂/CO 비가 조절된 합성가스를 제조하기에 적절한 촉매계를 개발하기 위해서는, 촉매성분의 높은 소결 저항성과 내코크성이 우수한 촉매가 요구된다. 본 발명자들은, 이를 위하여는 촉매성분이 지지체에 고루 분산되어 있으며 촉매성분이 촉매 증진제와 상호작용(interaction)이 커서 밀접히 결합하는 것이 중요하다는 것을 발견하였다.

[0020] 그러나, 일반적인 촉매성분이 지지체에 담지된 촉매의 제조시, 기존 제조방법으로는 촉매성분이 촉매 지지체나 기타 촉매 증진제 성분과 서로 긴밀히 결합하지 않고 분리되어 존재하였기 때문에 촉매성분을 높은 분산도로 얻는 것이 어려웠다.

[0021] 따라서, 본 발명의 목적은 촉매 증진제가 단독으로 지지체 역할을 하거나 별도의 지지체 성분과 함께 사용될 때, 촉매성분이 지지체 표면 상 결합 시 촉매 증진제와 긴밀한 결합을 할 수 있도록 하는 촉매 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명의 제1양태는 수불용성 제1 금속 함유 지지체를 준비하는 제1단계; 제1 금속을 용해시킬 수 있는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액을 준비하는 제2단계; 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액에 제1 금속 함유 지지체를 첨가하여, 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속 이온이 용해되면서, 용해된 제1 금속 자리에 제2 금속 이온이 치환되는 제3단계; 수용액에 용해되어 나온 제1 금속 이온을 제거하는 제4단계; 및 전 단계 생성물을 건조 및 소성하는 제5단계를 포함하여, 제2 금속 함유 촉매 성분이 지지체 표면 상에 코팅된 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.

[0023] 본 발명의 제2양태는 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매로서, 수불용성 제1 금속 함유 지지체; 및 상기 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속이 제2 금속으로 치환된 촉매 코팅층을 구비한 촉매를 제공한다.

[0024] 본 발명의 제3양태는 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매 또는 본 발명의 제2양태에 기재된 촉매 하에 탄화

수소 개질반응을 수행하여 합성가스 또는 수소를 생성하는 단계를 포함하는, 합성가스 또는 수소 제조 방법을 제공한다.

- [0025] 본 발명의 제4양태는 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매 또는 본 발명의 제2양태에 기재된 촉매하에 탄화수소 개질반응을 수행하여 합성가스를 제조하는 단계; 및 상기 합성가스로부터 수소를 분리하는 단계를 포함하는, 수소 제조 방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 제5양태는 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매 또는 본 발명의 제2양태에 기재된 촉매하에 탄화수소 개질반응을 수행하여 합성가스를 제조하는 제1단계; 및 상기 합성가스로부터 Fischer-Tropsch 합성반응 또는 메탄올 합성반응 또는 디메틸에테르 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하여, 탄화수소, 메탄올, 또는 디메틸에테르를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명에 따른 촉매 제법에 의해 제조될 수 있는 촉매의 비제한적인 예로는, 탄화수소 전환용 촉매, 구체적으로는 천연가스로부터 합성가스 합성용 촉매, 더욱 구체적으로는 메탄의 수증기 개질용 촉매가 있다.
- [0028] 본 발명에 따라 탄화수소를 개질하여 합성가스를 제조하는 촉매는, 수증기 개질반응, 이산화탄소 개질반응, 혼합개질반응, 오토써멀 리포밍(autothermal reforming) 또는 촉매 부분산화개질(catalytic partial oxidation, CPOx) 반응에 사용될 수 있다.
- [0029] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0030] 본 명세서에서 촉매는 M-B-S(M : 촉매 성분, B: 조촉매 또는 촉매 지지체, S : 촉매 바인더 또는 지지체 성분)로 표시할 수 있다.
- [0031] 본 발명은, 촉매 제조시 지지체 표면 상의 촉매 증진제 또는 지지체 성분과 촉매성분을 용해치환시킴으로서 촉매성분을 고분산도로 밀접한 결합을 통해 촉매 증진제 또는 지지체 성분 위에 도포시키는 것이 특징이다.
- [0032] 예컨대, 촉매 지지체 또는 증진제로 널리 사용되는 산화마그네슘(MgO)의 전구체인 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)을 촉매 전구체인 질산니켈(Ni(NO₃)₂) 수용액과 반응시키면 하기 화학식 1과 같은 반응이 일어난다.
- [0033] [화학식 1]
- [0034]
$$\text{Ni(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + \text{Mg(OH)}_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \text{ (s)} + \text{Mg(NO}_3)_2 \text{ (aq)}$$
- [0035] 질산니켈 수용액은 약산성을 띠고 수용액 내에서 수산화마그네슘은 염기성을 가져, 화학식 1과 같이 수산화마그네슘은 질산마그네슘으로 용해가 일어나고 질산니켈은 수산화니켈로 침전이 일어나게 된다. 이때 수산화니켈은 미반응된 수산화마그네슘 위에 도포하게 된다.
- [0036] 유사하게 수산화마그네슘 대신 산화마그네슘에서도 화학식 2와 같은 반응이 일어난다. 이때, 산화마그네슘은 물에 의해 수화반응이 일어나기 쉬운 활성화된 산화마그네슘이 사용될 수 있다.
- [0037] [화학식 2]
- [0038]
$$\text{Ni(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + \text{MgO (s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 \text{ (s)} + \text{Mg(NO}_3)_2 \text{ (aq)}$$
- [0039] 또 다른 예는 화학식 3과 같은 다른 금속에서도 가능하다.
- [0040] [화학식 3]
- [0041]
$$\text{Cu(NO}_3)_2 \text{ (aq)} + \text{Zn(OH)}_2 \text{ (s)} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 \text{ (s)} + \text{Zn(NO}_3)_2 \text{ (aq)}$$
- [0042] 치환되어지는 금속(B)의 수산화물 또는 산화물은 단독으로 존재할 수 있고 또는 다른 성분과 혼합되어 있는 형태일 수도 있다. 촉매성분(M)이 치환되고 생성된 금속(B)이온은 수세에 의해 제거될 수 있다.
- [0043]
- [0044] 이와 같은 화학반응을 이용하여, 본 발명의 제1양태에 따른 촉매 제조방법은 수불용성 제1 금속 함유 지지체를

준비하는 제1단계; 제1 금속을 용해시킬 수 있는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액을 준비하는 제2단계; 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액에 제1 금속 함유 지지체를 첨가하여, 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속 이온이 용해되면서, 용해된 제1 금속 자리에 제2 금속 이온이 치환되는 제3단계; 수용액에 용해되어 나온 제1 금속 이온을 제거하는 제4단계; 및 전 단계 생성물을 건조 및 소성하는 제5단계를 포함한다.

[0045] 본 발명은 촉매 제조시 지지체 표면 상의 촉매 증진제 또는 지지체 성분과 촉매성분을 용해치환시킴으로서 촉매 성분을 고분산도로 밀접한 결합을 통해 촉매 증진제 또는 지지체 성분 위에 도포시키기 위해, 수불용성 제1 금속 함유 지지체(촉매 증진제 또는 지지체 성분 함유)를 사용하고, 제1 금속을 용해시킬 수 있는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액(촉매성분 함유)을 사용하는 것이 특징이다.

[0046] 제2금속은 특별히 제한되지 않으나, 촉매 활성성분으로서, 전이금속인 것이 바람직하다. 제2금속의 종류는 촉매가 사용되는 반응의 종류에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 예를 들면 합성가스를 제조하기 위한 탄화수소의 리포밍 촉매의 경우, Ni, Co, Pt, Ru, Rh 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속성분일 수 있다.

[0047] 본 발명에서, 제1 금속 함유 지지체는 일정 형상을 갖는 성형체일 수 있다. 예컨대, 이들은 원통형, 중공형, 구, 타원형, 다각 기둥형일 수 있다.

[0048] 제1 금속 함유 지지체 표면 상에, 제1금속과 치환되어 제2 금속 함유 코팅층을 형성하기 위해서는, 제1금속 함유 지지체는 수용액에서 염기성을 띠고, 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액은 산성을 띠는 것이 바람직하다. 지지체 표면 상의 제1 금속을 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액 중 제2 금속으로 치환시키기 위해서, 제1금속이 제2금속보다 이온화경향이 더 큰 것이 바람직하다.

[0049] 지지체 자체는 그 형상을 유지하기 위해 수불용성이고 제1금속이 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액에 부분적으로 용해될 수 있는 한, 제1 금속 함유 지지체의 종류는 특별히 제한되지 아니하나, 제1 금속 함유 지지체는 산화물, 수산화물 또는 수산화 탄산화물일 수 있다.

[0050] 제1금속은 알칼리금속, 알칼리 토금속, 희토류 또는 전이금속으로 구성된 촉매 보조 성분 군에서 선택될 수 있다.

[0051] 제1 금속 함유 지지체가 수산화 탄산 화합물인 경우, 예를 들면 $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}(H_2O)$ 성분을 갖는 hydrotalcite 화합물과 같이 제1 금속 성분인 마그네슘이 지지체 성분인 알루미늄 성분에 골고루 결합된 형태일 수 있고 이들의 소성한 형태일 수도 있다.

[0052] 제1 금속 함유 지지체가 서로 상이한 촉매 보조 성분과 촉매 지지체 성분을 모두 포함하는 경우, 졸겔법, 공침법 또는 함침법 등의 방법으로 제조될 수 있다.

[0053] 예컨대, 제1 금속 함유 지지체는 바인더 성분을 추가로 더 포함할 수도 있다. 이때, (i) 바인더 성분은 산화물, 수산화물 또는 수산화 탄산화물인 것으로 제1 금속 함유 지지체와 균일하게 혼합된 형태일 수도 있고, (ii) 바인더 성분 함유 지지체에 제1 금속 함유 화합물이 담지된 형태일 수도 있다.

[0054] 제1 금속 함유 지지체 중 지지체 또는 바인더의 비제한적인 예로는 알루미늄 화합물, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 티타니아 등이 있다. 또한 이들은 촉매 성분의 일부를 이들 표면에 담지하는 기능을 할 수 있다.

[0055] 제1 금속 함유 지지체가 B-S 성분을 모두 포함하는 경우, 제1 금속 함유 지지체의 비제한적인 예로는 $Mg(OH)_2$, MgO , $Mg(OH)_2-AlOOH$, $Mg(OH)_2-Al_2O_3$, $MgO-Al_2O_3$, $Mg(OH)_2-SiO_2$, $MgO-SiO_2$, $Mg(OH)_2-Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2-Al_2O_3$, $Ca(OH)_2-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3$, $Ca(OH)_2-SiO_2$, 이의 혼합물일 수 있다.

[0056] 제1금속과 제2금속은 반응의 종류에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 예를 들면 합성가스를 제조하기 위한 탄화수소의 리포밍 촉매의 경우, 제1금속으로 Mg 또는 Ca에서 선택할 수 있다.

[0057] 제2 금속 함유 촉매 전구체도 특별히 한정하는 것은 아니나, 물이나 알콜에 녹을 수 있는 것이 바람직하다. 제2 금속 함유 촉매 전구체는 금속의 질산염, 알콕사이드, 유기산염, 또는 유기금속의 형태일 수 있다. 또한, 금속 탄산화물, 금속 염화물, 금속 질산화물, 유기 금속염(예: 초산염, 옥살산염, 시트르산염), 산화물염, 옥시수산화물염, 탄산염, 니트로실질산염, 질산염, 수산화염, 옥살산염, 카르복시산염, 황산염, 암모늄 등일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에서는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액 중 물로 탈이온수를 사용하였다.

- [0058] 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액은 조촉매 성분 함유 전구체 수용액을 추가로 더 포함할 수 있다. 이때, 조촉매 성분 함유 전구체도 금속의 질산염, 알콕사이드, 유기산염, 또는 유기금속의 형태일 수 있다.
- [0059] 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액에 제1 금속 함유 지지체를 첨가하는 제3단계에서, 제1 금속 함유 지지체는 분말 상태, 또는 물 함유 용매에 분산시킨 슬러리 형태일 수 있다.
- [0060] 제3단계의 반응온도는 제2 금속 함유 촉매 전구체 수용액이 제1 금속 함유 지지체 표면 상의 제1 금속을 용해시킬 수 있도록 20℃ 내지 120℃인 것이 바람직하다.
- [0061] 한편, 제3단계 이후 제4단계 이전에 필터링을 통해 고형분을 수득하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0062] 제4단계는 수용액에 용해되어 나온 제1 금속 이온을 제거하는 단계로서, 상기 제1 금속 이온을 제거하지 않는 경우, 남아있는 이온에 의해 촉매의 활성은 더 개선될 수 있으나, 촉매 비활성화가 크고 코크 생성량이 늘어날 수 있다. 제3단계에서 수용액에 용해되어 나온 제1 금속 이온은 수세에 의해 제거할 수 있다.
- [0063] 제5단계에서 건조는 10℃ 내지 150℃에서, 소성은 400℃ 내지 1200℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0064] 한편, 제5단계의 생성물에 조촉매 성분을 포함시키는 단계를 더 포함시킬 수 있다. 예컨대, 제5단계의 생성물에 함침법을 통해 조촉매 성분을 포함시킬 수 있다.
- [0065] 본 발명의 제2양태에 따른 촉매는 본 발명의 제1양태에 따라 제조되고, 수불용성 제1 금속 함유 지지체; 및 상기 제1 금속 함유 지지체 표면 중 제1 금속이 제2 금속으로 치환된 촉매 코팅층을 구비한다.
- [0066] 본 발명에 따라 제조된 촉매에서 제1금속과 제2금속은 부분적으로 고용체를 형성할 수 있다. 즉, 제2금속은 제1 금속 함유 지지체 표면에 결합되어 부분적으로 고용체를 형성할 수 있다.
- [0067] 지지체 표면 중 제1 금속은 촉매성분인 제2 금속을 표면에 균일하게 도포하게 하며 촉매반응 중에 제2 금속을 안정하게 유지시켜 주는 기능을 한다.
- [0068] 전체 촉매 100 중량부에 대하여, 제2 금속은 5 내지 30 중량부, 제1 금속은 5 내지 90 중량부, 바인더 성분 S는 0 내지 90 중량부인 것이 바람직하다. 촉매 성분인 제2 금속이 5 중량부 미만인 경우, 촉매 기능을 충분히 발휘하지 못할 수 있다. 또한, 촉매 보조성분 역할을 할 수 있는 제1 금속이 5 중량부 미만인 경우 촉매 성분이 결합될 수 있는 충분한 표면적을 제공하지 못하며, 90 중량부 이상인 경우 제1 금속이 지나치게 많아 촉매의 활성이 저해될 수 있다. 바인더 성분 함량이 90 중량부를 초과하는 경우에도 마찬가지로 촉매의 활성이 저하될 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 촉매의 비제한적인 예는 제2금속로 니켈, 제1금속로 마그네슘(Mg)을 함유할 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따라 제조된 촉매는 촉매성능을 보다 향상시키기 위하여 전술한 바와 같이 다양한 방법으로 조촉매 성분을 더 포함할 수 있다. 탄화수소로부터 합성가스를 제조하는 리포밍 반응의 니켈계 촉매의 경우, 조촉매 성분의 비제한적인 예로는 코발트(Co), Ca, La, Pt, Ru, Sr, Ce, Na, K 등이 있다.
- [0071] 또한, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 비환원된 상태일 수 있으므로, 반응에 촉매로 사용시 금속으로의 환원반응을 필요로 할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 따른 촉매 제조방법은, 천연가스의 개질반응을 통하여 합성가스 또는 수소를 생산하는 과정에서 촉매의 안정성이 우수한 개질촉매를 제공할 수 있으므로, 본 발명에 따른 제법에 의해 제조된 촉매는 안정된 개질공정을 확보할 수 있고, 코크 생성에 대한 우수한 내구성과 높은 촉매활성을 지니고 있다. 따라서, 종래에 보고되고 있는 천연가스 개질반응용 니켈계열의 촉매 또는 상업용 수증기 개질촉매와 비교하여 반응성 및 안정성이 우수한 장점을 지니고 있다(실험예).

- [0073] 본 발명의 제3양태에 따른 합성가스 또는 수소 제조 방법은, 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매 또는 본 발명의 제2양태에 기재된 촉매 하에 탄화수소 개질반응을 수행하여 합성가스 또는 수소를 생성하는 단계를 포함한다.
- [0074] 또한, 본 발명의 제4양태에 따른 수소 제조 방법은 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매 또는 본 발명의 제2양태에 기재된 촉매하에 탄화수소 개질반응을 수행하여 합성가스를 제조하는 단계; 및 상기 합성가스로부터 수소를 분리하는 단계를 포함한다.
- [0075] 나아가, 본 발명의 제5양태에 따른 탄화수소(예, 합성연료), 메탄올, 또는 디메틸에테르를 제조하는 방법은 본 발명의 제1양태에 의해 제조된 촉매 또는 본 발명의 제2양태에 기재된 촉매하에 탄화수소 개질반응을 수행하여 합성가스를 제조하는 제1단계; 및 상기 합성가스로부터 Fischer-Tropsch 합성반응 또는 메탄올 합성반응 또는 디메틸에테르 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함한다.
- [0076] 탄화수소 개질 반응은 개질 반응 종류에 따라 달라질 수 있으나, 200 ~ 1000 °C의 조건에서 수행될 수 있다.
- [0077] 합성가스로부터 수소를 분리하는 방법 중 하나는 수소분리막을 사용하는 것이다.
- [0078] 한편, 상기 제2단계는 통상의 Fischer-Tropsch 합성반응 또는 메탄올 합성반응 또는 디메틸에테르 합성반응 조건에서 수행할 수 있다.
- [0079] 예컨대, 피셔 트롭시 합성 반응은 200 내지 350°C, 반응 압력 5 내지 30 kg/cm³, 공간속도 1000 - 10000 h⁻¹에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0080] 본 발명에 따라 제조된 촉매는 촉매성분이 촉매 증진제와 긴밀히 접촉하기 때문에 촉매의 분산도가 뛰어나고 증진제와 효과적으로 결합할 수 있어 촉매 특성이 뛰어나며, 특히 이 촉매는 탄화수소의 개질에 의해 합성가스를 제조하는 반응에 효과적이다. 또한, 우수한 내 코크성을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0081] 도 1은, 실시예 3 및 비교예 3에 따라 제조된 촉매의 개질반응 결과를 반응시간에 따라 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0082] 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.

실시예 1

- [0084] 니켈 (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 14.6g을 탈이온수 30g에 녹인 용액을, 수산화 마그네슘 (Mg(OH)₂) 29.1g을 탈이온수 50g에 분산시킨 슬러리와 섞은 후 교반하였다. 이를 50°C로 승온한 후 이를 3시간 동안 교반한 후 이를 필터를 사용하여 용액을 걸러내고 생성된 마그네슘 이온은 탈이온수로 충분히 수세하여 제거하였다. 수세한 슬러리는 100°C에서 12시간 건조한 후 700°C에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

실시예 2

- [0086] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 촉매를 제조하되 바인더 성분을 추가하였다.
- [0087] 먼저 수산화마그네슘-보헤마이트(Mg(OH)₂-A100H) 화합물을 제조하였다.
- [0088] 보헤마이트(boehmite, Al₂O₃ 20%) 졸 30.1g을, 수산화 마그네슘 (Mg(OH)₂) 29.1g을 탈이온수 50g에 분산시킨 슬러리와 섞은 후 교반하였다. 이를 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하여 수분을 제거한 후 이를 오븐에서 130°C에서 12시간 건조하여 수산화마그네슘-보헤마이트(Mg(OH)₂-A100H) 화합물을 제조하였다.

[0089] 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 14.6g을 탈이온수 80g에 녹인 용액을, 상기에서 제조한 수산화마그네슘-보헤마이트 ($\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-AlOOH}$)와 섞은 후 50℃에서 3시간 반응시켰다. 이후 이를 필터한 후 탈이온수를 사용하여 마그네슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0090] **실시예 3**

[0091] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 촉매를 제조하되 공침한 B-S 성분을 사용하였다.

[0092] 먼저 공침법으로 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 하기와 같이 제조하였다.

[0093] 탄산칼륨 (K_2CO_3) 54.3g을 탈이온수 100g에 녹인 후, 질산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 61.3g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 38.5g을 탈이온수 300g에 녹인 용액에 격렬하게 교반하면서 섞어 침전물을 형성하였다. 침전물은 3시간 동안 더 저어준 후 필터하여 탈 이온수로 충분히 수세하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조하고 300℃에서 5시간 소성하여 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0094] 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.9g을 탈이온수 80g에 녹인 용액을, 상기에서 제조한 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$)와 섞은 후 60℃에서 1시간 반응시켰다. 이를 필터한 후 탈 이온수를 사용하여 마그네슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0095] **실시예 4**

[0096] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 촉매를 제조하되 B-S 성분으로서 마그네슘알루미늄네이트 하이드로탈사이트 (hydrotalcite)를 사용하였다.

[0097] 먼저 하이드로탈사이트($\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{CO}_3)_{x/2}(\text{OH})_{2x} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 7$, 무계비)를 350℃에서 5시간 소성하여 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0098] 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 9.3g을 탈이온수 40g에 녹인 용액을, 상기에서 제조한 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 12.6g과 섞은 후 40℃에서 2시간 반응시켰다. 이를 필터한 후 탈 이온수를 사용하여 마그네슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0099] **실시예 5**

[0100] 상기 실시예 1과 유사한 방법으로 촉매를 제조하되 함침한 B-S 성분을 사용하였다.

[0101] 먼저 함침법으로 알루미늄에 산화마그네슘을 담지하여 산화마그네슘-알루미나($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 하기와 같이 제조하였다.

[0102] 질산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 35.0g을 탈이온수 30g에 녹인 용액을 감마-알루미나 17.4g에 함침한 후 이를 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하여 수분을 제거하였다. 이를 오븐에서 110℃에서 12시간 건조하고 300℃에서 5시간 소성하여 산화마그네슘-알루미나($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0103] 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 14.9g을 탈이온수 60g에 녹인 용액을, 상기에서 제조한 산화마그네슘-알루미나($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$)와 섞은 후 40℃에서 1시간 반응시켰다. 이를 필터한 후 탈 이온수를 사용하여 마그네슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0104] **실시예 6**

[0105] 상기 실시예 3에서 제조한 촉매에 조촉매(promoter)로서 루테튬(Ru)을 추가로 담지하여 촉매를 제조하였다.

[0106] 루테튬니트로실나이트레이트(Ruthenium(III)nitrosylnitrate, $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$) 0.084g을 탈이온수 25g에 용해한 후 이를 실시예 3에서 제조한 촉매에 함침하였다. 이 후 이를 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하여 수분을 제거한 후 이를 오븐에서 110℃에서 12시간 건조하고 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0107] **실시예 7**

[0108] 상기 실시예 6과 유사하게 촉매를 제조하되 조촉매로서 란탄늄(La)을 사용하였다.

[0109] 질산란탄($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.04g을 탈이온수 25g에 용해한 후 이를 실시예 3에서 제조한 촉매에 함침하였다. 이 후 이를 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하여 수분을 제거한 후 이를 오븐에서 110℃에서 12시간 건조하고 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0110]

[0111] **실시예 8**

[0112] 상기 실시예 3과 유사하게 촉매를 제조하되 조촉매로서 코발트(Co)를 사용하였다.

[0113] 먼저 공침법으로 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 실시예 3과 같이 제조하였다.

[0114] 탄산칼륨 (K_2CO_3) 54.3g을 탈이온수 100g에 녹인 후, 질산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 61.3g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 38.5g을 탈이온수 300g에 녹인 용액에 격렬하게 교반하면서 섞어 침전물을 형성하였다. 침전물은 3시간 동안 더 저어준 후 필터하여 탈 이온수로 충분히 수세하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조하고 300℃에서 5시간 소성하여 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0115] 제조한 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)에, 질산니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.9g과 질산코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 2.0g을 탈이온수 40g에 녹인 용액과 섞은 후 60℃에서 1시간 반응시켰다. 이를 필터한 후 탈 이온수를 사용하여 마그네슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0116] **실시예 9**

[0117] 상기 실시예 3과 유사하게 촉매를 제조하되 바인더 성분으로 알루미늄 대신 실리카 성분을 사용하였다.

[0118] 먼저 공침법으로 마그네슘 실리케이트($\text{MgO}-\text{SiO}_2$) 화합물을 제조하였다.

[0119] 탄산칼륨 (K_2CO_3) 14.2g을 탈이온수 100g에 녹인 용액을, 칼륨실리케이트(K_2SiO_3 , 19.5% SiO_2) 31.5g을 탈이온수 100g에 녹인 용액과 섞어 투명한 용액을 만들었다. 상기 용액에 질산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 52.5g을 탈이온수 300g에 녹인 용액을 격렬하게 교반하면서 섞어 침전물을 형성하였다. 침전물은 3시간 동안 더 저어준 후 필터하여 탈 이온수로 충분히 수세한다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조하고 250℃에서 5시간 소성하여 마그네슘 실리케이트($\text{MgO}-\text{SiO}_2$) 화합물을 제조하였다.

[0120] 상기에서 제조한 마그네슘 실리케이트($\text{MgO}-\text{SiO}_2$)에, 질산니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 9.9g을 탈이온수 40g에 녹인 용액과 섞은 후 60℃에서 1시간 반응시켰다. 이를 필터한 후 탈 이온수를 사용하여 마그네슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0121] **실시예 10**

[0122] 상기 실시예 6과 유사하게 촉매를 제조하되 조촉매로서 칼슘(Ca)을 사용하였다.

[0123] 질산칼슘($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 1.6g을 탈이온수 25g에 용해한 후 이를 실시예 3에서 제조한 촉매에 함침하였다. 이 후 이를 회전증발기(rotary evaporator)를 사용하여 수분을 제거한 후 이를 오븐에서 110℃에서 12시간 건조하고 700℃

에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0124] **실시예 11**

[0125] 상기 실시예 3과 유사하게 촉매를 제조하되 B성분으로서 칼슘을 사용하였다.

[0126] 먼저 공침법으로 칼슘 알루미늄네이트($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 실시예 3과 같이 제조하였다.

[0127] 탄산칼륨 (K_2CO_3) 57.0g을 탈이온수 200g에 녹인 후, 질산칼슘 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 56.5g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 38.5g을 탈이온수 400g에 녹인 용액에 격렬하게 교반하면서 섞어 침전물을 형성하였다. 침전물은 3시간 동안 더 저어준 후 필터하여 탈 이온수로 충분히 수세하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조하고 500℃에서 5시간 소성하여 칼슘 알루미늄네이트($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0128] 제조한 칼슘 알루미늄네이트($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)에, 질산니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 13.2g을 탈이온수 100g에 녹인 용액과 섞은 후 40℃에서 1시간 반응시켰다. 이를 필터한 후 탈 이온수를 사용하여 칼슘 이온을 제거하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조한 후 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0129] **비교예 1**

[0130] 촉매 지지체로 알루미나를 사용하여 담지법에 의해 촉매를 제조하였다.

[0131] 질산 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.9g과 질산 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.9g을 탈이온수 15g에 용해한 용액을 촉매 지지체인 알루미나 (Al_2O_3 , 비표면적-210 m^2/g) 5.3g에 함침하였다. 이를 회전진공 증발기(rotatory evaporator)를 사용하여 용매를 제거하고, 오븐에서 110℃에서 10시간 동안 건조한 후, 이를 700℃에서 5시간 소성하여 알루미나에 담지된 Ni-MgO/ Al_2O_3 촉매를 제조하였다.

[0132] **비교예 2**

[0133] 촉매 지지체로 실리카를 사용하여 담지법에 의해 촉매를 제조하였다.

[0134] 질산 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 12.0g과 질산 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 21.2g을 탈이온수 15g에 용해한 용액을 촉매지지체인 실리카 (SiO_2 , 비표면적-350 m^2/g) 18.3g에 함침한 후 회전진공 증발기(rotatory evaporator)를 사용하여 용매를 제거하고, 오븐에서 110℃에서 10시간 동안 건조한 후, 이를 700℃에서 5시간 소성하여 알루미나에 담지된 Ni-MgO/ SiO_2 촉매를 제조하였다.

[0135] **비교예 3**

[0136] 상기 실시예 3과 동일하게 촉매를 제조하되 니켈 성분과 B-S 성분을 반응시킨 후, 별도의 수세과정없이 니켈을 담지하여 촉매를 제조하였다.

[0137] 먼저 공침법으로 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0138] 탄산칼륨 (K_2CO_3) 54.3g을 탈이온수 100g에 녹인 후, 질산마그네슘 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 61.3g과 질산알루미늄 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 38.5g을 탈이온수 300g에 녹인 용액에 격렬하게 교반하면서 섞어 침전물을 형성하였다. 침전물은 3시간 동안 더 저어준 후 필터하여 탈 이온수로 충분히 수세하였다. 수세한 슬러리는 100℃에서 12시간 건조하고 300℃에서 5시간 소성하여 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$) 화합물을 제조하였다.

[0139] 니켈 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.9g을 탈이온수 80g에 녹인 용액을, 상기에서 제조한 마그네슘 알루미늄네이트($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$)와 섞은 후 60℃에서 1시간 반응시켰다. 이를 회전진공 증발기(rotatory evaporator)를 사용하여 용매를

제거하고, 오븐에서 110℃에서 10시간 동안 건조한 후, 이를 700℃에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다.

[0140] [실험예]

[0141] 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 촉매를 이용하여 하기와 같은 조건에서 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.

[0142] 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. 유량조절기(mass flow controller, MFC)로 반응가스의 유량을 조절하였으며, CO₂/CH₄의 몰비가 1인 조건에서 반응을 수행하였다. 개질반응을 시작하기 전에 850℃ 의 수소/질소 혼합가스 분위기 하에서 4시간 환원처리였다. 반응 온도 800℃, 반응압력 1 kg/cm²에서, 공간속도 36,000 L(CH₄)/Kg-cat/h 의 조건에서 반응을 수행하였다. 개질반응 결과는 가스크로마토그래프(GC)를 사용하여 내부 표준가스인 질소를 기준으로 천연가스의 전환율을 구하였다. 그 결과 이때 메탄 전환율은 표 1에 나타내었다.

표 1

[0143]

구 분	개질촉매 aNi-bMgO-cS-dP ¹				메탄 전환율 (mol%)			CO ₂ 전환율 (mol%)		코크 생 성량 (%) ³
	a	b	c	d	반응초기 (2h)	반응 후 기 (40h)	비활성 화율 (%) ²	반응초기 (2h)	반응후기 (40h)	코크 생 성량 (%) ³
실시예 1	13.9	86.1	0.0		81.7	78.2	4.3	86.4	82.5	0.3
실시예 2	10.8	67.0	22.1		82.3	76.4	7.2	87.1	80.9	1.2
실시예 3	15.4	51.1	33.5		82.6	74.1	10.3	87.3	81.6	0.5
실시예 4	14.0	25.8	60.2		82.6	76.2	7.7	87	80.9	0.5
실시예 5	12.6	14.4	73.0		81.4	72.8	10.6	86.4	77.2	0.8
실시예 6	15.4	51.1	33.5	0.16-Ru	84.1	75.3	10.5	88.5	80	0.4
실시예 7	15.4	51.1	33.5	2.5-La	83.6	75.6	9.6	88.2	80.4	0.3
실시예 8	15.4	51.1	33.5	2.6-Co	83.9	76.8	8.5	87.9	81.3	0.6
실시예 9	13.3	45.8	40.9-		82.3	74.9	9.0	86.7	79.4	1.5
실시예 10	11.9	57.1	31.0	2.3-Ca	83.8	75.6	9.8	88.1	80.6	0.9
실시예 11	12.5	63.0-Ca	24.5		80.1	73.6	8.1	84.6	78.1	1.7
비교예 1	10.8	17.1	72.1		61.1	25.4	58.4	65.8	30.2	10.2
비교예 2	10.0	13.7	76.4		54.3	15.2	72.0	59.1	20.1	15.3
비교예 3	13.9	55.8	30.3		75.3	46.3	38.5	81.2	59.2	7.2

[0144] 1. aNi-bMgO-cS-dP : a, b, c, d는 전체 촉매 100중량부 대비 각각 중량부를 나타내며 S는 촉매 바인더 (binder) 성분을, P는 촉매 증진제 (promoter) 성분을 나타냄

[0145] 2. (반응시간 (2h) 전환율 - 반응시간 (40h) 전환율)/ 반응시간 (2h) 전환율 X 100

[0146] 3. 40시간 반응 후 열중량분석기 (thermogravimetric analysis, TGA)에 의해 측정된 코크 생성량

[0147] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라서 제조된 촉매를 사용하여 천연가스의 주성분인 메탄을 이용한 개질반응을 수행한 결과(실시에 1 내지 11), CH₄의 전환율이 높고 촉매 비활성화율이 적으며 코크 생성량이 적은 것을 확인할 수 있었다.

[0148] 반면, 알루미나 또는 실리카 지지체에 담지한 촉매의 경우 (비교예 1 및 비교예 2) 촉매의 활성이 낮고 비활성화가 빠르며 코크 생성량도 많은 것으로 나타났다. 또한, 촉매활성성분(M)과 촉매보조성분(B)의 치환반응 후 용해된 B 성분이온을 수세에 의해 제거하지 않은 경우(비교예 3), 상대적으로 촉매 활성이 높으나 촉매 비활성화가 크고 코크 생성이 많은 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

