



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월22일
(11) 등록번호 10-1468208
(24) 등록일자 2014년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0046326
(22) 출원일자 2013년04월25일
심사청구일자 2013년04월25일
(65) 공개번호 10-2014-0127672
(43) 공개일자 2014년11월04일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120133751 A
KR1020110109624 A
Green Chem., 2011, 13, 1718-1728
Microporous and Mesoporous Materials 92
(2006) 300-308
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

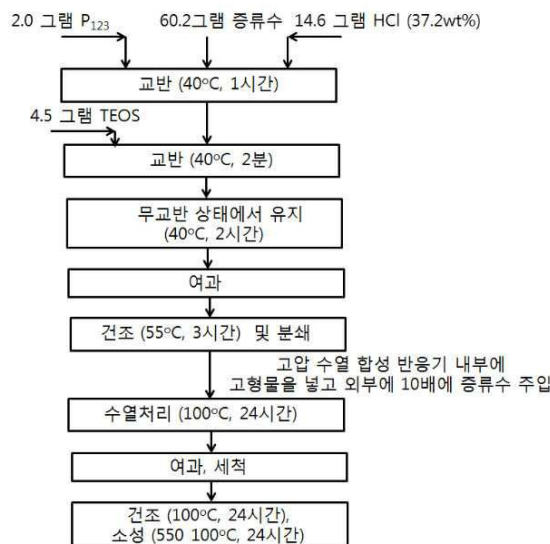
심사관 : 이영완

(54) 발명의 명칭 건조-겔 법에 의해 제조된 수상개질 반응용 나노크기의 메조 다공성 탄소담지체 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 건조-겔 법에 의해 제조된 수상개질 반응용 나노크기의 메조 다공성 탄소담지체 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 촉매는 상기 탄소 담지체의 형태가 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 것을 특징으로 하며, 이를 수상개질 반응에 촉매로 사용할 경우 종래 마이크로 크기의 메조 다공성 탄소 담지체에 비해 촉매 성능이 향상되어 수소 선택도 및 수소 생성량을 향상시킬 수 있는 효과가 있으며, 본 발명에 따른 수상개질용 촉매의 제조방법은 주형합성법에 의해 탄소 담지체를 제조하기 위한 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위해, 기존의 추가적인 첨가제 및 분산제를 사용하지 않는 대신 건조-겔(dry-gel, DGC) 방법을 적용하기 때문에, 기존의 용매 사용으로 인한 환경문제, 용매의 휘발 및 입자의 불규칙성의 문제점을 해소할 수 있으므로, 수상개질용 반응의 촉매의 제조방법으로 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정광은

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

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

규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon) 담지체에 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 탄소 담지체의 형태는 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자 크기는 300 - 600 nm인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 메조다공성 탄소 담지체는 평균 세공 크기가 2 - 10 nm 인 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

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

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매활성 금속의 함량은 상기 탄소 담지체 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 촉매활성 금속은 VIIB족 전이금속 및 VIII족 전이금속로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이고, 상기 합산소 탄화수소는 에틸렌글리콜, 글리세롤, 프로필렌글리콜, 솔비톨, 수크로스, 당, 당 알코올 및 자일리톨로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매.

청구항 6

평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 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 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 단계 4의 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5);를 포함하되,

상기 단계 1의 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계는,

공중합 유기주형제, 염산 및 물의 혼합 용액으로부터 실리카 주형을 위한 구조유도체를 제조하는 단계(단계 a);
 상기 단계 a의 혼합 용액에 실리카 전구체를 첨가하여 구조유도체/실리카 복합체를 형성하는 단계(단계 b);
 상기 단계 b의 복합체를 건조한 후 분쇄하여 분말화하는 단계(단계 c);
 상기 단계 c의 분말을 수증기와 접촉시켜 수열합성하는 단계(단계 d); 및
 상기 단계 d의 수열합성된 고형분을 건조한 후 소성하여 구조유도체를 제거하는 단계(단계 d);를 포함하는 방법
 에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 단계 d의 수열합성은 100 - 150 °C 온도에서 1 - 72 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제6항의 제조방법에 의하여 제조되는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매.

청구항 10

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

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 건조-겔 법 (Dry gel method, DGM)에 의해 제조된 실리카 주형을 이용하여 나노크기의 메조다공성 탄소담지체를 제조하고, 여기에 활성금속이 담지된 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수상개질 반응은 바이오매스로부터 유래한 글루코스 등의 당, 메탄올, 글리세롤, 에틸렌글리콜, 솔비톨, 당알코올 등의 다양한 종류의 폴리올 수용액인 합산소 탄화수소로부터 수소를 선택적으로 제조하는 기술을 말한다. 이러한 수상개질 반응은 미국 위스콘신대 듀메직 교수에 의해 최초로 제안된 반응으로 합산소 탄화수소를 반응원료로 사용하여 하나의 반응기 내에서 개질반응과 수성가스 전환(water-gas shift, WGS) 반응이 300°C 미만의 낮은 온도에서 동시에 일어나며, 생성물로부터 얻어진 일산화탄소(CO) 농도는 100 ppm 이하로 매우 낮은 장점이 있다(G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, Science, 300(27), (2003), 2075, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.R. Davda, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, Catal. Lett. 88 (2003) 1). 특히, 이러한 수상개질 반응은 향후 원유의 고갈에 대비한 석유 대체원료인 바이오매스 유래 원료를 사용하는 장점이 있다.

[0003] 기존에 수소를 제조하는 대표적인 방법인 납사 혹은 천연가스를 원료로 사용한 스팀 개질 반응이 갖는 문제점을

해결할 수 있어 크게 주목받고 있다. 이러한 기존 반응은 900℃ 이상의 고온에서 반응이 일어나 에너지 소모비용이 매우 높고, 반응시 수소와 동등 이상의 양의 일산화탄소(CO)가 동시에 생성되는 문제점이 있다. 즉, 스팀 개질 반응은 수소와 일산화탄소가 3 - 5 몰(mol)비로 생성되어 수소를 제조하기 위해선 이러한 일산화탄소를 100 ppm 이하로 줄이기 위한 별도의 수성가스 전환 반응과 메탄화 반응 단계가 필요한 한계가 알려져 있다.

[0004] 이에 반해 본 발명에서 추구하는 수상개질 반응에 의한 수소의 제조방법은 수소를 선택적으로 제조하며, 독성을 나타내는 일산화탄소 및 메탄 등과 같은 부산물이 거의 발생하지 않는 특징이 있다.

[0005] 따라서, 이러한 수상개질 반응에 관한 연구는 석유의 고갈 시대를 대비한 재생 가능한 에너지 자원인 바이오매스로부터 가수분해에 의해 유도되는 수용액상의 합산소 탄화수소 화합물로부터 수소를 선택적으로 제조하는 목적으로 다양하게 이루어지고 있다. 즉, 바이오매스로부터 다양한 화학제품 및 청정연료를 제조하기 위해선 각 단계 반응에 바이오매스 자체에 포함된 합산소화합물을 제거해야 하는데 이때 수소가 필수적으로 사용되어야 한다. 특히, 바이오매스는 기존의 석유화학 단지로부터 공급되는 수소를 사용할 수 없는 위치에서 주로 재배가 이루어지고 있는데, 바이오매스의 재배 현지에서 이러한 수소를 직접 제조하여 다양한 화학제품과 청정연료를 제조하려는 목적에는 매우 적합한 공정이다.

[0006] 한편, 수상개질 반응의 화학반응은 주로 활성금속 성분, 공급되는 원료(feed), 반응 조건, 촉매 담지체 등이 매우 중요한 요소이다. 따라서 수상개질 반응에 의해 합산소 탄화수소로부터 수소를 선택적으로 제조하기 위해선 액상으로 이루어진 반응물이 반응활성점으로 도달하는 물질전달 및 촉매 금속 표면에서 반응이 적절히 이루어져야 하는데, 촉매의 활성점에서 탄화수소로 이루어진 반응물의 탄소-탄소 분열 반응은 극대화시켜야 하며, 반면에 반응물의 탄소-산소 결합이 깨지는 분열 속도와 메탄화/피셔-트롭쉬 반응 등은 억제하는 것이 필요하다. 따라서, 이에 필요한 적절한 촉매의 선정 및 반응변수의 조절이 이루어져야 한다.

[0007] 특히, 다공성 구조를 가진 촉매 담지체는 액상물질의 물질전달이 이루어져야 하는 이러한 수상개질 반응에 크게 영향을 미치기 때문에 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 대표적인 담지체의 제조방법으로 금속산화물을 사용하는 방법과 탄소담체를 사용하는 방법들이 알려져 있다. 그러나, 일반적으로 알려진 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2 , ZnO 또는 TiO_2 와 같은 금속 산화물을 담지체로 사용하는 경우에는 수상개질이 통상 일어나는 반응조건인 200 - 300 °C 정도의 온도 및 이 온도에서 액상을 유지하는데 필요한 고압의 수용액 조건하에서 산화물이 소결(sintering)에 의해 기공이 무너지거나, 넓은 범위의 준안정상(meta stable phase)에서 담지체의 비표면적을 줄이는 형태로 상전이가 일어나는 문제점이 발견되었다.

[0008] 따라서, 상기 금속산화물을 사용하는 방법의 문제점을 해결하기 위해, 수열 안정성이 뛰어난 다공성 탄소 담지체가 주목받고 있으며 다양하게 연구되고 있다. 상기 다공성 탄소 담지체는 합침시킬 활성금속 성분을 잘 분산시키고 액상에서 반응을 촉진할 수 있는 넓은 표면적, 적절한 기공 부피, 기계적/화학적 안정성을 가지는 장점이 있다.

[0009] 종래, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에는 탄소담지체로 벌칸 탄소(vulcan carbon)를 사용하여 VIIB족 전이금속 및 VIII족 전이금속을 함유한 촉매를 합산소 탄화수소의 수상개질 반응에 적용한 예가 개시되어 있다.

[0010] 또한, 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 개시되어 있다.

[0011] 그러나, 활성탄소를 담지체로 사용하는 경우에는 높은 표면적과 수열안정성을 나타내지만, 불규칙적인 기공 배

열, 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.

[0012] 또한, 특허문헌 3에는 상기 언급한 문제를 해결하기 위해 세공구조가 규칙적이고 균일한 크기의 메조 기공(mesopores)을 가지며, 탄소 골격이 2차원 구조인 CMK-3 및 CMK-5 합성탄소를 수상개질 반응용 촉매의 담지체로 사용하였다. 그 결과, 종래 알려진 활성 탄소를 사용한 경우에 비해 합산소 탄화수소의 전환율과 수소 생성속도가 상당히 향상되는 효과가 나타났다, 특히, 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.

[0013] 그러나, 상기 메조다공성 CMK-3 및 CMK-5의 합성탄소 담지체는 입자(agggregated particle)가 마이크로(μm) 크기이기 때문에, 상기 담지체에 활성금속인 백금을 함침시켜 촉매를 제조한 후, 고온, 고압의 수용액 상에서 수상개질 반응이 일어날 때 촉매의 활성점으로 반응물과 생성물의 물질전달 및 확산속도가 낮아 수상개질 반응에 사용할 경우, 반응활성을 증대시키기에는 어느 정도 한계가 있는 문제점이 있음을 발견하였다.

[0014] 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 크기로 한정하는 경우, 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매로서 향상된 촉매 성능을 나타냄을 대한민국 특허출원 제10-2012-0143346호에서 확인하였다.

[0015] 그러나, 대한민국 특허출원 제10-2012-0143346호에 개시된 촉매는 나노 크기의 메조 다공성 합성 탄소를 제조하기 위한, 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위하여 암모니움플로라이드(NH_4F)를 첨가제로 사용할 뿐만 아니라 나노 크기 입자를 만들기 위한 분산제로 사용하기 위해 탄소수 5 - 16의 노말-알칸(n-alkane) 용매를 많이 사용해야 하기 때문에 용매 사용에 따른 환경문제, 용매의 휘발 및 제조되는 촉매의 형태 및 크기가 불규칙한 문제점이 지적되었다.

[0016] 이에, 본 발명자는 수상개질 반응에서 수소의 선택도, 수소의 생성량 및 생성속도를 향상시킬 수 있는 나노 크기의 메조 다공성 탄소 담지체를 용이하게 합성하기 위한 연구를 계속한 결과, 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위해, 기존의 추가적인 첨가제 및 분산제를 사용하지 않는 대신, 건조-겔(dry-gel, DGC) 방법을 적용하고, 이를 이용하여 탄소 담지체를 주형 합성법으로 합성할 경우, 3차원 타원 또는 구형의 평균 입자크기가 300 - 600 nm인 비교적 일정한 크기를 갖는 메조 다공성 탄소 담지체를 제조할 수 있으며, 이에 활성 금속을 함침한 촉매를 이용하여 수상개질 반응을 수행한 경우 촉매 성능이 향상되어 수소 선택도, 수소 생성율 및 생성속도가 향상됨을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (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

- [0018] (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

- [0019] 본 발명의 목적은 수소 기체의 전환율, 생성수율 및 생성속도가 향상된 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공하는 데 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 목적은 추가적인 용매를 사용하지 않으면서, 상기 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.
- [0021] 나아가, 본 발명의 목적은 상기 촉매를 이용하여 합산소 탄화수소의 수상개질 반응을 통해 수소를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0022] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은
- [0023] 규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon) 담지체에 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 탄소 담지체의 형태는 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자 크기는 300 - 600 nm인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.
- [0024] 또한, 본 발명은
- [0025] 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계(단계 1);
- [0026] 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0027] 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해하여 탄화시키는 단계(단계 3);
- [0028] 상기 단계 3의 주형을 제거하여 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0029] 상기 단계 4의 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5);
- [0030] 를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 나아가, 본 발명은
- [0032] 상기 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1의 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계는,

- [0033] 공중합 유기주형체, 염산 및 물의 혼합 용액으로부터 실리카 주형을 위한 구조유도체를 제조하는 단계(단계 a);
- [0034] 상기 단계 a의 혼합 용액에 실리카 전구체를 첨가하여 구조유도체/실리카 복합체를 형성하는 단계(단계 b);
- [0035] 상기 단계 b의 복합체를 건조한 후 분쇄하여 분말화하는 단계(단계 c);
- [0036] 상기 단계 c의 분말을 수증기와 접촉시켜 수열합성하는 단계(단계 d); 및
- [0037] 상기 단계 d의 수열합성된 고품분을 건조한 후 소성하여 구조유도체를 제거하는 단계(단계 d);
- [0038] 를 포함하는 방법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0039] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의하여 제조되는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.

[0040] 나아가, 본 발명은 상기 수상개질 반응용 촉매를 합산소 탄화수소와 접촉시키는 단계를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 따른 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매는 높은 표면적, 규칙적인 세공 구조, 균일한 메조기공을 갖는 메조 다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon, OMC)를 촉매 담지체로 사용하되, 상기 탄소 담지체의 형태가 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 것을 특징으로 하여, 이를 수상개질 반응에 촉매로 사용할 경우 종래 마이크로 크기의 메조 다공성 탄소 담지체에 비해 촉매 성능이 향상되어 수소 선택도, 수소 생성량을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0042] 나아가, 본 발명에 따른 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법은 주형 합성법에 의해 탄소 담지체를 제조하기 위한 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위해, 기존의 추가적인 첨가제 및 분산제를 사용하지 않는 대신 건조-겔법(dry-gel method)을 적용하기 때문에, 기존의 용매 사용으로 인한 환경문제, 용매의 휘발 및 입자의 불규칙성의 문제점을 해소할 수 있을 뿐만 아니라, 이로부터 제조된 탄소 담지체는 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자크기가 300 - 600 nm로 비교적 일정한 크기를 가지므로, 이에 활성 금속을 함침한 촉매를 이용하여 수상개질 반응을 수행한 경우 촉매 성능이 더욱 향상되어 수소 선택도 및 수소 생성율이 더욱 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 건조-겔 방법에 의한 나노 크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형의 제조방법을 나타낸다.

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

(a)비교예 1: 마이크로 크기의 CMK-3 촉매

(b)실시예 1: DGC-나노-CMK3 촉매(건조-겔 법 사용).

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1(DGC-나노-CMK3) 및 실시예 2(DGC-나노-CMK5) 촉매의 질소흡착등온선을 나타낸 그래프이다; BET(Brunauer-Emmett-Teller)표면적, 총 세공 부피 및 세공 크기는 질소흡착으로부터 얻은 결과이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1(DGC-나노-CMK-3) 및 실시예 2(DGC-나노-CMK-5) 촉매의 X선 회절 분석 결과 그래프이다; (a)Small Angle XRD, (b)Wide angle XRD.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 본 발명은 건조-겔 법 (Dry gel method, DGM)에 의해 제조된 실리카 주형을 이용하여 나노크기의 메조다공성 탄소담지체를 제조하고, 여기에 촉매활성 금속이 담지된 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 합산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법에 관한 것이다.
- [0045] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0046] 본 발명은
- [0047] 규칙적인 메조다공성 탄소(Ordered Mesoporous Carbon) 담지체에 촉매활성 금속이 담지되고, 상기 탄소 담지체의 형태는 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자 크기는 300 - 600 nm인 것을 특징으로 하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.
- [0048] 구체적으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매는 높은 표면적, 규칙적인 세공 구조, 균일한 메조기공을 가지는 메조다공성 탄소를 담지체로 하며, 상기 탄소 담지체의 형태는 3차원 타원형 또는 구형이면서도, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 300 - 600 nm의 나노 크기인 것을 특징으로 한다.
- [0049] 나아가, 본 발명에 따른 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 선택도, 수율 및 수소의 생성속도등 촉매의 성능을 현저히 향상시키는 장점이 있다.
- [0050] 나아가, 본 발명에 따른 촉매는 상기 메조 다공성 탄소 담지체의 평균 세공 크기가 2 - 10 nm 이고, 평균 세공 부피가 1.0 - 2.5 cm³/g인 것을 특징으로 한다.
- [0051] 구체적으로, 상기 세공 크기와 세공 부피는 대응하는 마이크로크기 메조다공성 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.
- [0052] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 상기 촉매활성 금속으로 VIIB족 전이금속 및 VIII족 전이금속 중 어느 하나를 선택하여 사용할 수 있으며, 특히 백금은 수상개질 반응에서 합산소 탄화수소 전환율과 수소선택도가 높아 수소 생성속도를 극대화하는 장점이 있어 더욱 바람직하다.
- [0053] 나아가, 본 발명에 따른 촉매는 상기 촉매활성 금속의 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 적어 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, 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

- [0054] 또한, 본 발명에 따른 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.
- [0055] 나아가, 본 발명은
- [0056] 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계(단계 1);
- [0057] 상기 단계 1의 주형의 기공 내에 탄수화물 수용액과 산의 혼합물 또는 탄소 고분자 전구체를 흡착시키고 건조 및 중합반응을 수행하는 단계(단계 2);
- [0058] 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해하여 탄화시키는 단계(단계 3);
- [0059] 상기 단계 3의 주형을 제거하여 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계(단계 4); 및
- [0060] 상기 단계 4의 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속을 함침시키는 단계(단계 5);
- [0061] 를 포함하는 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0062] 이하, 본 발명에 따른 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법을 각 단계별로 더욱 상세히 설명한다.
- [0063] 먼저, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 1은 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계이다.
- [0064] 구체적으로, 상기 단계 1의 평균 입자 크기가 300 - 600 nm인 3차원 타원형 또는 구형의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하는 단계는,
- [0065] 공중합 유기주형체, 염산 및 물의 혼합 용액으로부터 실리카 주형을 위한 구조유도체를 제조하는 단계(단계 a);
- [0066] 상기 단계 a의 혼합 용액에 실리카 전구체를 첨가하여 구조유도체/실리카 복합체를 형성하는 단계(단계 b);
- [0067] 상기 단계 b의 복합체를 건조한 후 분쇄하여 분말화하는 단계(단계 c);
- [0068] 상기 단계 c의 분말을 수증기와 접촉시켜 수열합성하는 단계(단계 d); 및
- [0069] 상기 단계 d의 수열합성된 고형분을 건조한 후 소성하여 구조유도체를 제거하는 단계(단계 e); 를 포함하는 방법에 의해 수행되는 것이 바람직하다.
- [0070] 본 발명자는 특허문헌 3(대한민국 특허공개번호 제2011-0109624호)에 마이크로 크기의 메조 다공성 탄소 담지체에 활성금속을 함침한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법이 제시한바 있으나, 이 방법과 본 발명의 차이점은 나노 크기의 수상개질 반응용 촉매를 제조하기 위하여, 나노 크기의 실리카 주형을 제조한다는 점이다.
- [0071] 즉, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위해, 추가적인 첨가제 및 분사제를 사용하지 않는 대신 건조-겔법(dry-gel method)을 적용한 것을 기술적 특징으로 하며, 기존의 나노 크기의 실리카 주형을 제조하기 위해 용매를 사용하는 경우의 환경문제, 용매의 휘발 및 입자의 불규칙성의 문제점을 해소할 수 있는 장점이 있다.
- [0072] 구체적으로, 상기 단계 (a)와 같이 유기주형체인 삼중불린 공중합체로부터 실리카 주형 제조를 위한 구조유도체를 제조함에 있어서 추가적인 첨가제(암모니움플로라이드(NH₄F))를 사용하지 않고 염산(HCl) 수용액만을 사용하

고, 상기 단계 (b)와 같이 구조유도체/실리카 복합체를 제조함에 있어서도 추가적인 분산제 용매(탄소수 5 - 16의 노말-알칸(n-alkane))를 사용하지 않으며, 상기 단계 (c)에 따라 제조된 고품분의 구조유도체/실리카 복합체를, 상기 단계 (d)와 같이 고압 수열반응기에 내부용기에 넣고 외부 용기의 증류수를 증발시켜 내부 고품분과 접촉시켜 수열합성하고, 상기 단계 (e)와 같이 구조유도체를 제거하기 위해 소성함으로써, 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형이 제조되는 것에 기술적 특징이 있다.

[0073] 또한, 상기 단계 d의 실리카 주형을 제조하기 위한 고압 수열 반응은 100 - 150 °C 도에서, 1 - 72 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 반응 온도가 100 °C 미만인 경우 증류수가 증발하지 않는 문제가 있고, 150 °C 초과인 경우 주형으로 사용하는 삼중블록공중합체가 고열로 인하여 문제점이 있어, 상기 온도 범위를 유지하는 것이 좋다. 또한, 상기 반응 시간이 1시간 미만인 경우 고압수열 반응이 충분히 진행되지 않고, 72시간을 초과하는 경우 역시 주형으로 사용하는 삼중블록공중합체가 분해하는 문제점이 있어, 상기 시간 범위를 유지하는 것이 좋다.

[0074] 또한, 단계 1의 상기 유기주형제는 계면활성제인 삼중블록공중합체를 사용할 수 있으며, 예를 들어 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, $EO_{27}PO_{61}EO_{27}$, $EO_{17}PO_{85}EO_{17}$, $EO_{20}PO_{30}EO_{20}$, $EO_{26}PO_{39}EO_{26}$, $EO_{13}PO_{70}EO_{13}$ 및 $EO_{19}PO_{33}EO_{19}$ 중에서 1종을 선택하여 사용할 수 있다(EO는 에틸렌 글리콜리콜이고, PO는 프로필렌글리콜이다.).

[0075] 나아가, 단계 1의 상기 실리카 전구체는 주형 합성법에 의해 메조 다공성 탄소를 합성하기 위한 실리카 주형을 제조하는데 사용되는 실리카 전구체라면 특별히 제한하지 않으나, 예를 들어, 실리카 전구체로 실리케이트를 사용할 수 있으며, 구체적으로 테트라에틸오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS)를 선택하여 사용할 수 있다.

[0076] 또한, 단계 1에서 제조된 실리카 주형에 $AlCl_3$ 등을 함침시킨 후 실리카 표면에 산점을 생성시켜 실리카 표면의 산점에서 탄소 고분자 전구체의 중합이 시작되도록 할 수도 있다.

[0077] 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.

[0078] 구체적으로, 상기 단계 2의 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.

[0079] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 단계 2의 주형의 기공 내에서 중합된 탄소 화합물을 열분해하여 탄화시키는 단계이다. 구체적으로, 상기 열분해는 질소 또는 진공 조건에서 수행될 수 있으며, 이로 인하여 중합된 탄소 화합물을 탄화시킬 수 있다.

[0080] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 4는 상기 단계 3의 주형을 제거하여 메조 다공성 탄소 담지체를 제조하는 단계이다. 구체적으로 상기 주형의 제거는 예를 들어 HF이나 NaOH 수용액으로 실리카를 에칭하는 방법에 의하여 수행될 수 있다.

- [0081] 다음으로, 본 발명에 따른 수상개질 반응용 촉매의 제조방법에 있어서 단계 5는 상기 단계 4의 메조 다공성 탄소 담지체에 촉매활성 금속을 함침시키는 단계이다.
- [0082] 구체적으로, 상기 단계 6의 촉매활성 금속은 VIIB족 전이금속 및 VIII족 전이금속 중 1종을 선택하여 사용할 수 있다. 상기 활성금속 중 특히 백금은 수상개질 반응에서 흡산소 탄화수소 전환율과 수소선택도가 높아 수소 생성속도를 극대화하는 장점이 있어 더욱 바람직하다.
- [0083] 또한, 상기 단계 5의 함침은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 함침 방법에 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.
- [0084] 한편, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 흡산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매를 제공한다.
- [0085] 구체적으로, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 수상개질 반응용 촉매는 높은 표면적, 규칙적인 세공 구조, 균일한 메조기공을 가지는 메조다공성 탄소를 담지체로 하며, 상기 탄소 담지체 입자의 형태는 3차원의 타원형 또는 구형이고, 상기 탄소 담지체의 평균 입자 크기는 300 - 600 nm 범위의 비교적 일정한 나노 크기인 것을 특징으로 한다.
- [0086] 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.
- [0087] 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.
- [0088] 상기 세공 크기와 세공 부피는 대응하는 마이크로 크기의 메조포러스 탄소 담지체의 세공 부피와 세공 크기에 비해 더 큰 크기를 가지므로 물질전달과 확산속도를 빠르게 할 수 있어 흡산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 있어서 더욱 유용하게 사용할 수 있다.
- [0089] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 상기 촉매를 흡산소 탄화수소와 접촉시키는 단계를 포함하는 흡산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법을 제공한다.
- [0090] 이하, 본 발명에 따른 흡산소 탄화수소로부터 수상개질 반응을 통한 수소의 제조방법을 더욱 상세히 설명한다.
- [0091] 구체적으로, 본 발명에 따른 수소의 제조방법에 있어서 촉매를 흡산소 탄화수소와 접촉시키는 단계는 수상개질 반응용 촉매가 충전된 고정층 반응기 안에 흡산소 탄화수소를 주입함으로써 수행될 수 있다.
- [0092] 또한, 본 발명에 따른 수소의 제조방법에 있어서, 수상개질 반응은 200 내지 300 ℃의 온도 범위에서 이루어지

는 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.

[0093] 나아가, 본 발명에 따른 수소의 제조방법에 있어서, 수상개질 반응은 함산소 탄화수소를 0.01 - 5.0 cc/gcat.min 범위의 중량공간속도(WHSV: Weight Hour Space Velocity)로 반응기에 공급하면서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 중량공간속도가 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.

[0094] 본 발명에 따른 촉매를 함산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응에 적용하는 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 넓은 표면적으로 인해 활성금속의 분산을 용이하게 할 수 있으므로 수소의 전환율, 수율 및 수소 생성속도를 현저히 향상시킬 수 있다.

[0095] 나아가, 본 발명에 따른 함산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법은 주형 합성법에 의해 탄소 담지체를 제조하기 위한 나노 사이즈의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위해, 기존의 추가적인 첨가제 및 분산제를 사용하지 않는 대신 건조-겔(dry-gel, DGC) 방법을 적용하기 때문에, 기존의 용매 사용으로 인한 환경문제, 용매의 휘발 및 입자의 불규칙성의 문제점을 해소할 수 있을 뿐만 아니라, 이로부터 제조된 탄소 담지체는 3차원 타원형 또는 구형이고, 평균 입자크기가 300 - 600 nm로 비교적 일정한 크기를 가지므로, 이에 활성 금속을 함침한 촉매를 이용하여 수상개질 반응을 수행한 경우 촉매 성능이 더욱 향상되어 수소 선택도 및 수소 생성율이 더욱 향상되는 효과가 있다.

[0096] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0097] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0098] <실시예 1> 건조겔 법에 의한 메조다공성 DGC-나노-CMK3 탄소담지체 촉매

[0099] 제조예 1:

[0100] 건조겔 방법에 의한 나노크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형의 제조

[0101] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 건조-겔 방법에 의한 나노 크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형의 제조 방법을 나타낸다.

[0102] 먼저, 삼중블록 공중합체인 E0₂₀PO₇₀E0₂₀(상표명: Pluronic P₁₂₃, E0: 에틸렌글리콜, PO: 프로필렌글리콜) 2.0g, 37.2wt% 염산(HCl) 14.6g을 물 60.2g에 혼합하여 40°C에서 1시간 잘 교반한다. 다음으로 Pluronic P₁₂₃이 완전히 녹으면 실리카원인 테트라에틸오소실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS) 4.5g을 첨가한 후 동일한 온도에서 2분동안 강하게 교반시킨다. 다음으로 혼합용액이 에멀전 형태가 되면 그 상태로 약 2 시간 동안 숙성을 시킨 후 여과한다.

[0103] 다음으로, 건조-겔(dry-gel) 방법에 의한 제조단계를 거치는데, 구체적으로 상기 구조유도체/실리카 복합체를 오븐에 넣어 55°C에서 3시간 동안 가열하여 물을 건조시켜 고흡분 상태를 유지한 후, 이를 분쇄하여 분말 형태로 만들고, 고압 수열반응기를 사용하여 수열합성을 수행한다. 즉, 고압 반응기 내부에 상기 구조유도체/실리카 복합체 분말을 주입한 내부 용기를 넣고, 고압반응기에 분말의 무게를 기준으로 10배 정도에 해당하는 증류

수를 주입하여 고압반응기 뚜껑을 닫고 고정시킨 후 100 °C에서 24시간 유지시킨다. 즉, 고압수열 반응기의 물이 증발하면서 내부용기의 고형분과 접촉하여 수열합성이 이루어지게 하는 방법으로 건조겔이 형성된다. 이어서 반응기를 해체하여 내부 젖은 고형 분을 빼내어 건조시킨 후 소성하여 구조유도체를 제거함으로써 나노크기의 SBA-15 실리카 주형을 제조하였다.

[0104] 제조예 2:

[0105] 나노 크기의 메조다공성 알루미늄실리케이트 Al-SBA-15의 제조

[0106] 다음으로, 나노크기의 메조다공성알루미늄실리케이트(Alumino silicate)형인 Al-SBA-15 주형을 만들기 위해서 상기 제조예 1의 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.

[0107] 제조예 3:

[0108] 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK3 탄소담지체의 제조

[0109] 다음으로, 상기 제조예 2의 Al-SBA-15 10 g에 푸르푸릴 알코올 8.5 g을 5회에 걸쳐 단계적으로 함침하여 35 °C에서 1시간 동안 확산시키고, 온도를 100 °C로 올려 1시간 동안 건조시킨 후 350 °C에서 3시간 동안 유지시켜 초기 탄화시킨다. 이어서 메조다공성 실리카/탄소 합성물에 다시 푸르푸릴 알코올 5.5 g을 함침한 후 35 °C에서 1시간 동안 확산시키고, 100 °C에서 1시간 동안 건조를 수행하였다. 이어서 탄화는 350 °C에서 3시간 초기 탄화시킨 후, 최종적으로 900 °C에서 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 °C에서 12시간 이상 건조시켜 나노크기 DGC-나노-CMK3 담지체를 제조하였다.

[0110] 제조예 4:

[0111] 백금 담지 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK3 탄소담지체 촉매의 제조

[0112] 먼저, 백금의 전구체로 헥사클로로 플라티닉엑시드(Hexachloro platinum acid, H₂PtCl₆) 0.185 g, 아세톤 3.0 ml을 혼합하여 균일한 용액을 만든 후 초기 습윤법을 사용하여 상기 제조된 나노크기의 메조다공성 CMK3 탄소담지체에 백금을 함침시켰다. 즉, 1.0 g의 탄소담지체에 상기 제조한 백금 전구체 혼합 용액을 3회에 나누어서 주입한 후 혼합장치(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/DGC-나노-CMK3으로 명명하였다.

[0113] **<실시예 2> 건조겔 법에 의한 메조다공성 DGC-나노-CMK5 탄소담지체 촉매**

[0114] 제조예 1:

[0115] 건조겔 방법에 의한 나노크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형의 제조

[0116] 실시예 1의 제조예 1과 동일한 방법을 수행하여 나노크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형을 제조하였다.

[0117] 제조예 2:

[0118] 나노크기의 메조다공성 알루미늄실리케이트 Al-SBA-15의 제조

[0119] 다음으로, 실시예 1의 제조예 2와 동일한 방법을 수행하여 나노크기의 메조다공성 SBA-15 실리카 주형을 제조하

였다.

[0120] 제조예 3: 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK5 탄소담지체의 제조

[0121] 다음으로, 실시예 1의 제조예 3에서 메조다공성 실리카/탄소합성물에 푸르푸릴 알코올을 한번 더 함침하는 과정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1의 제조예 3과 동일한 방법을 수행하여 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK5 탄소담지체를 제조하였다.

[0122] 제조예 4:

[0123] 백금 담지 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK5 탄소담지체 촉매의 제조

[0124] 다음으로, 실시예 1의 제조예 4와 동일한 방법을 수행하여 나노크기의 메조다공성 CMK5 탄소담지체에 백금이 함침된 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매는 7 wt% Pt/DGC-나노-CMK5로 명명하였다.

[0125] **<비교예 1> 메조다공성 마이크로-CMK3 탄소담지체 촉매**

[0126] 실시예 1의 제조예 1에서 건조겔 제조단계를 거치지 않고 곧바로 건조 (100 ℃, 24시간) 및 소성 (550 ℃, 5시간)을 시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여, 마이크로 크기의 CMK3 탄소담지체 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매는 7 wt% Pt/Micro-CMK3으로 명명하였다.

[0127] **<비교예 2> 메조다공성 마이크로-CMK5 탄소담지체 촉매**

[0128] 실시예 2의 제조예 1에서 건조겔 제조단계를 거치지 않고 곧바로 건조 (100 ℃, 24시간) 및 소성 (550 ℃, 5시간)을 시키 것을 제외하고는, 실시예 2와동일한 방법을 수행하여 마이크로 입자크기의 CMK5 탄소담지체 촉매를 제조하였으며, 제조된 촉매는 7 wt% Pt/Micro-CMK5으로 명명하였다.

[0129] **<실험예 1> 촉매 담지체의 물성 평가**

[0130] 본 발명에 따른 실시예 1 - 2의 건조겔법에 의해 제조된 나노 입자크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK3 및 DGC-나노-CMK5 탄소담지체와 비교예 1 - 2의 마이크로크기의 메조다공성 마이크로-CMK3 및 마이크로-CMK5 탄소담지체의 물성을 평가하기 위하여, 도 2에 상기 탄소담지체들의 전계방출형 주사전자현미경(SEM) 사진을, 도 4에는 질소흡탈착 등온선을 도 4에는 XRD 회절분석 결과를 나타내었다. 나아가, 탄소담지체의 입자 크기, 질소흡착으로부터 얻은 BET 표면적, 세공 부피 및 세공 크기를 비교하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0131]

표 1

촉매 담지체의 물성 비교

[0132]

	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-CMK3	3.0	1124	1.10	3.8
비교예 2: 마이크로-CMK5	3.0	1630	1.49	3.2, 4.4
나노 SBA-15	-	412	0.90	10.9
실시예 1: DGC-나노-CMK3	0.5	1,064	1.10	3.7

실시에 2: DGC-나노-CMK5	0.5	1,857	1.80	3.0, 4.1
-----------------------	-----	-------	------	----------

- [0133] 그 결과, 도 1의 전계방출형 주사전자현미경 사진을 참조하면 본 발명에 따른 실시예 1 - 2의 나노크기의 메조다공성 CMK3 및 CMK5 탄소담지체의 평균 입자크기는 300 - 600 nm이고, 입자형태가 3차원 타원형 또는 구형을 형태를 가진 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 나아가, 본 발명의 실시예에 따른 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK3 및 DGC-나노-CMK5 탄소담지체의 세공부피와 세공크기는 대응하는 비교예에 따른 마이크로 크기의 마이크로-CMK3 및 마이크로-CMK5 탄소담지체에 비해 더 증가하였음을 확인할 수 있다.
- [0135] 또한, 건조 겔 과정을 거치지 않은 비교예의 경우 마이크로-CMK5가 3.2, 4.4 nm 크기의 이중 기공을 갖는 반면, 건조 겔 과정을 거친 실시예의 경우 DGC-나노-CMK5이 3.0, 4.1 nm 크기의 이중 기공을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 이는 탄소전구체로 사용되는 푸르푸릴 알코올(furfuryl alcohol)은 낮은 온도에서 중합되는 과정에서 친수성인 실리카 벽면에 잘 코팅되는 특성이 있고, 진공하에 탄화되는 과정에서 중합 및 탄화과정에서 생성되는 물, 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄, 낮은 탄소개수를 가지는 포화된 카본(saturated carbons) 등의 부산물(by-products) 이 실리카 기공의 중심으로부터 효과적으로 제거되기 때문에 탄소골격이 튜브형태(tubular type)로 만들어진다. 따라서, 불산 처리 후 탄소 기공은 튜브(tube)와 튜브사이의 기공과 튜브자체의 기공을 가지므로 2개의 메조 기공을 가지는 메조다공성 탄소가 얻어진다. 이에 반하여 CMK3인 경우에는 350도까지 한번 정도 탄소전구체를 중합 및 탄화를 시킨 후, 빠져나간 부분을 채우기 위하여 한번 더 탄소 전구체를 넣어주는 과정을 거치므로 막대(rod) 형태의 탄소 골격이 만들어지며 불산처리 후 탄소 기공은 막대 사이의 기공 하나만 나타나게 된다.
- [0137] **<실험예 2> 수상개질 반응에 의한 촉매 성능 평가**
- [0138] 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 폴리를을 수상개질 반응시키고, 수소 기체 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도를 계산하여 그 결과를 하기 표 2 및 3에 나타냈다.
- [0139] **촉매를 이용한 에틸렌글리콜 및 글리세롤의 수상개질 반응**
- [0140] 구체적으로 폴리의의 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 폴리를 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 폴리를 수용액으로부터 수상개질 반응을 통해 수소를 제조하였다.
- [0141] **수소 기체 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도 계산**
- [0142] 수상개질 반응 후 생성된 가스상 생성물은 내부 표준물질(internal standard)로 질소를 사용하여 carboxen 1000 충전컬럼(packed column)과 GS-GASPRO 캐필러리 컬럼(capillary column)이 각각 장착된 GC-TCD와 FID를 통해 정량 분석하였다. 반응원료 중 탄소 성분을 기준으로 한 폴리로로부터 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.

[0143] [수학식 1]

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

[0144]

[0145] [수학식 2]

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

[0146]

[0147] (에틸렌글리콜인 경우 반응식: $(\text{CH}_2)_2(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$)

[0148] 글리세롤인 경우 반응식: $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$

[0149] [수학식 3]

[0150] 수소의 생성속도(cc/gcat.min) = 질소의 내부표준물질질을 기준으로 GC의 TCD에서 검출되는 수소의 양을 정량한 후 촉매의 그램당 분당 수소의 생성속도.

표 2

[0151] 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/DGC-나노-CMK3	84.3	76.4	52.4
실시예 2	7 wt% Pt/DGC-나노-CMK5	82.0	83.1	53.3
비교예 1	7 wt% Pt/마이크로-CMK3	70.4	72.6	45.1
비교예 2	7 wt% Pt/마이크로-CMK5	79.5	77.0	53.3

표 3

[0152] 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/DGC-나노-CMK3	62.2	55.4	42.1
실시예 2	7 wt% Pt/DGC-나노-CMK5	68.5	52.1	46.7
비교예 1	7 wt% Pt/마이크로-CMK3	47.8	38.1	27.1
비교예 2	7 wt% Pt/마이크로-CMK5	56.0	53.9	38.3

[0153] 그 결과 상기 표 2 및 표 3에 나타난 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.

[0154] 구체적으로, 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 2의 나노크기의 메조다공성 DGC-나노-CMK3 및 DGC-나노-CMK5 탄소담지체 촉매의 경우 대응하는 마이크로 크기의 탄소담지체 촉매인 비교예 1 및 비교예 2에 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, 물

질이동 및 확산속도가 더 빨라질 뿐만 아니라 높은 수열안정성을 가지기 때문인 것으로 사료된다.

[0155]

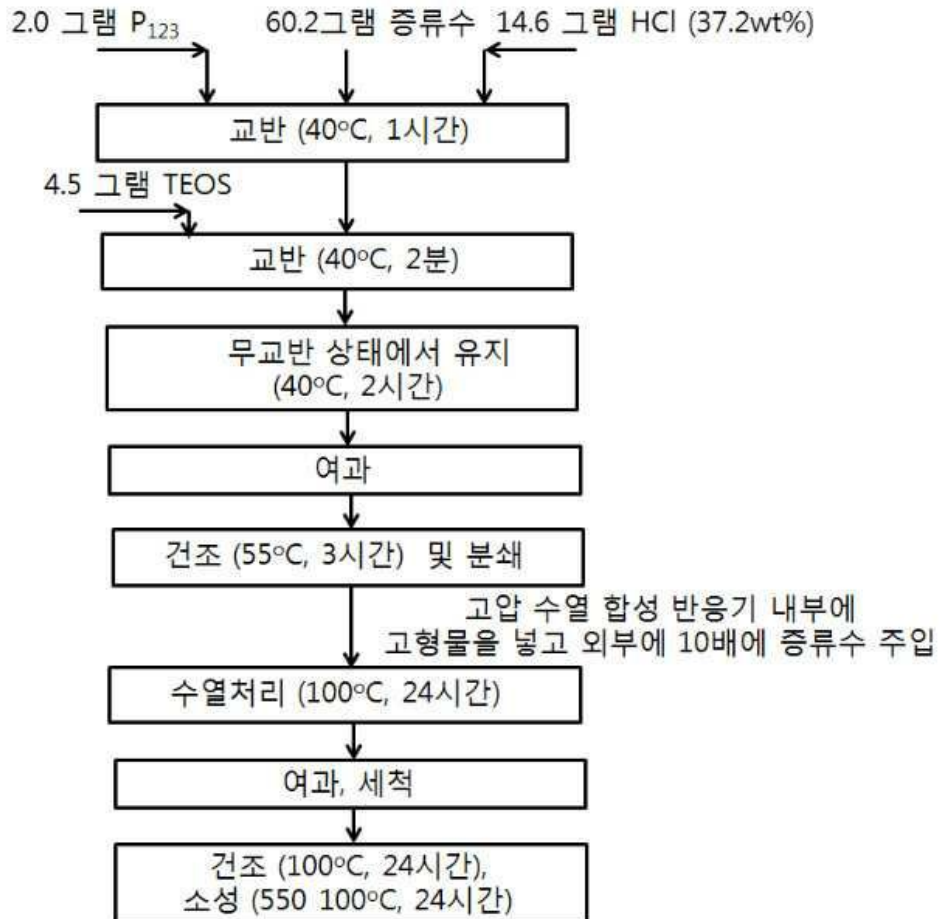
상기 실험결과로부터 본 발명에 따른 나노크기의 메조다공성 탄소 담지체 촉매는 종래 마이크로크기의 메조다공성 탄소 담지체 촉매에 비해 수소기체의 전환율, 수소의 수율 및 수소의 생성속도가 더 향상되는 효과가 있으므로, 합산소탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매로서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0156]

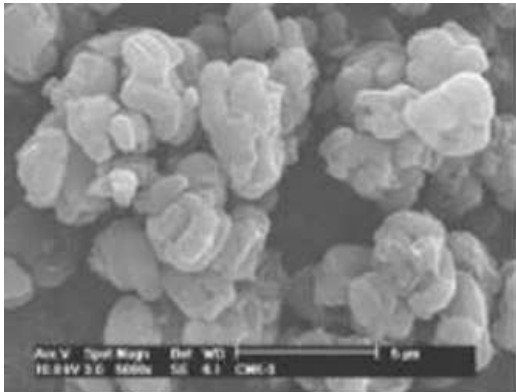
나아가, 본 발명에 따른 합산소 탄화수소로부터 수소를 제조하기 위한 수상개질 반응용 촉매의 제조방법은 주형 합성법에 의해 탄소 담지체를 제조하기 위한 나노 크기의 메조 다공성 실리카 주형을 제조하기 위해, 기존의 추가적인 첨가제 및 분산제를 사용하지 않는 대신 건조-겔(dry-gel, DGC) 방법을 적용하기 때문에, 기존의 용매 사용으로 인한 환경문제, 용매의 휘발 및 입자의 불규칙성의 문제점을 해소할 수 있으므로, 수상개질 반응용 촉매의 제조방법으로 더욱 유용하게 사용될 수 있다.

도면

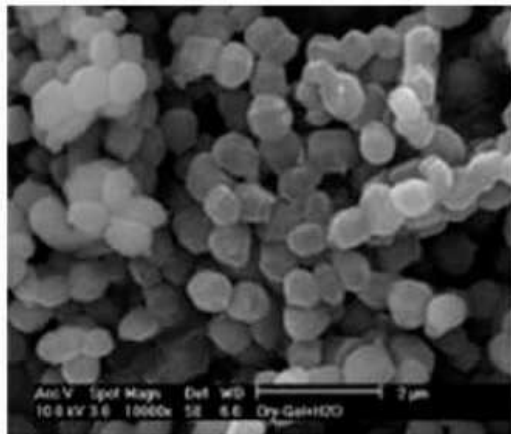
도면1



도면2

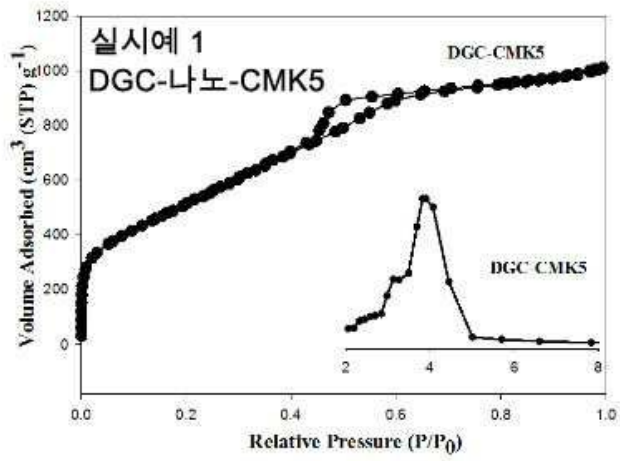
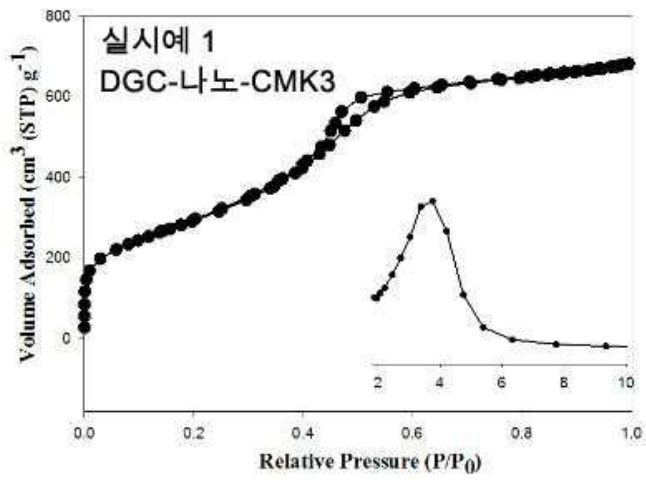


(a) 비교예 1
마이크로 크기의 CMK-3 축매



(b) 실시예 1
DGC-나노-CMK-3 축매

도면3



도면4

