



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월15일

(11) 등록번호 10-2408100

(24) 등록일자 2022년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/10 (2006.01) B01J 29/76 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/10 (2013.01)

B01J 29/7676 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0069791

(22) 출원일자 2021년05월31일

심사청구일자 2021년05월31일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020190046965 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

충북대학교 산학협력단

충청북도 청주시 서원구 충대로 1 (개신동)

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

신재호

충청북도 청주시 서원구 남이면 석판1길 27

박민범

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61,
803-703

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 4 항

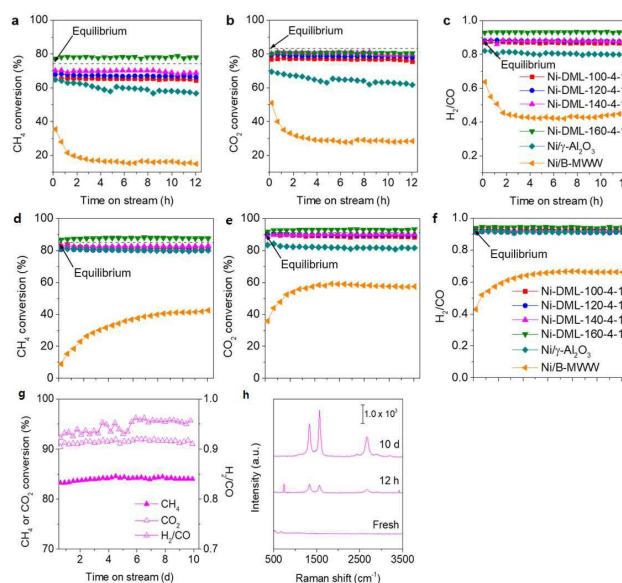
심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매

(57) 요약

본 발명은 메탄의 건식 개질 반응용 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 2차원의 넓은 외부 표면적과 상기 표면적에 결합된 니켈을 포함한 구조적 안정성 및 활성을 갖는 촉매를 수열처리를 통해 한 단계 반응으로 제조하는, 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



- | | |
|---|--|
| <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 35/1004</i> (2013.01)
 <i>C01B 3/40</i> (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 김영우
 충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 32 중
 양하이츠아파트, 212-1301
 권성준
 인천광역시 미추홀구 낙섬동로 104, 107-901</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
 KR102079792 B1
 KR1020100011687 A
 KR102210984 B1
 KR1019957003402 A</p> |
|---|--|
-

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) Si/B의 몰비가 5.0 내지 20.0인 층상의 보로실리케이트 MWW 골격형 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계; 및
- (b) 상기 B-MWW(P)에 0.1 내지 5.0 M 농도의 니켈 전구체를 첨가하여 100 내지 200 °C에서 수열처리하는 단계;를 포함하는 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항의 제조방법에 의해서 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 촉매의 Si/Ni의 몰비는 1.5 내지 30인 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 촉매는 700 °C에서의 메탄의 건식 개질 반응에 있어서 메탄 및 이산화탄소에 대한 촉매 비활성화율이 5 % 미만인 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄의 건식 개질 반응용 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법에 관한 것으로서, 2차원의 넓은 외부 표면적과 상기 표면적에 결합된 니켈을 포함한 구조적 안정성 및 활성을 갖는 촉매를 수열처리를 통해 한 단계 반응으로 제조하는, 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 메탄의 건식 개질 반응(dry reforming of methane, DRM)은 온실가스인 CH_4 와 CO_2 를 합성가스(H_2 와 CO 혼합가

스)로 전환시키는 반응(반응식 1)으로, 상기 메탄의 건식 개질 반응은 CO₂를 합성 연료, 메탄올, 디메틸 에테르 등과 같은 부가가치가 있는 화학 물질로 재활용하고 환경으로 배출을 완화하는 순환탄소 경제를 구축하는 핵심 기술 중 하나이기 때문에, 환경 및 산업 분야의 관심을 끌고 있다.

[0003] <반응식 1>

[0004] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H^\circ_{298} = 247 \text{ kJ/mol}^{-1}$

[0005] 그러나 환경 및 산업에 미치는 높은 영향과 관계없이, 반응의 복잡성과 흡열적 특성(endothermic nature) 때문에 메탄의 건식 개질 반응의 성공적인 상용화가 어렵다. 실제로 메탄의 건식 개질 반응은 Boudouard 반응($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -190 \text{ kJ mol}^{-1}$) 및 메탄 크래킹($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = 75 \text{ kJ mol}^{-1}$)과 같은 반응으로 탄소 침전물을 생성시키고, 역수성가스 전환 반응(reverse water-gas shift reaction, RWGS, $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$)와 같이 합성 가스의 H₂/CO 비율을 감소시키는 부반응을 동반한다.

[0006] 따라서 메탄의 건식 개질 반응을 성공적으로 상용화하기 위해서는 고도로 능동적이고 안정적인 촉매에 대한 개발이 필요하다.

[0007] 이러한 메탄의 건식 개질 반응에는 주로 다양한 종류의 전이 금속들의 촉매 활용 가능성에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있고, 그 중 특히 8족(VIII)의 금속 플래티늄(Pt), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 등을 포함한 촉매 개발이 이루어지고 있다. 그러나, 이 중 Pt, Ru, Rh 및 Pd의 경우 귀금속(Noble metal)으로 촉매의 활성, 선택성 및 안정성 측면에서는 좋으나 고가로 산업적으로 사용하기에는 경제적 효율이 낮다.

[0008] 따라서 귀금속(Noble metal)에 비해 가격이 저렴한 텅스텐(W), 타이타늄(Ti), 바나듐(V), 니켈(Ni), 철(Fe), 구리(Cu), 몰리브데넘(Mo), 코발트(Co) 등의 전이금속들의 메탄의 건식 개질 반응촉매로서의 적용 가능성에 대해 연구가 진행되어 왔다.

[0009] 이 중, 니켈의 경우, 다른 전이 금속에 비해 상대적으로 가격이 저렴하면서도 메탄의 CO₂ 개질화에 비교적 높은 선택성과 전환율을 가지고 있어, 메탄의 건식 개질 반응촉매로서 널리 사용되고 있다.

[0010] 그러나 이러한 Ni 촉매의 경우 메탄의 건식 개질 반응 시 코크스의 증착(Coke Deposition)과 활성 금속 소결로 인한 비활성화가 진행되어 긴 촉매 활성을 비교적 긴 시간 유지하는데 어려움이 있다.

[0011] 따라서, 상기 활성의 니켈 금속의 이러한 단점을 보완하기 위하여 촉매 지지체에 대한 연구가 활발히 진행되었다. 이는, 촉매의 경우, 활성금속의 종류 및 크기는 물론이고, 상기 금속이 담지되는 지지체의 종류, 표면적 및 이들이 상호작용에 따라서도 촉매 활성 및 안정성이 현저히 달라질 수 있기 때문에, 주로 지지체로서 알루미늄이 사용되고 있다.

[0012] 한국등록특허공보 제 10-1959379 호(2019.03.18. 공고일)는 메탄의 복합 개질반응용 니켈계 촉매에 관한 것으로서, 활성성분인 니켈(Ni) 및 안티모니(Sb), 몰리브데넘(Mo)이 감마 알루미늄에 담체에 담지된 것을 개시하고 있다. 그러나, 상기 감마 알루미늄에서는 상기 활성 금속의 분산이 용이하지 않고 반응물과 접촉되는 외부 표면적이 충분히 넓지 않아, 촉매 활성 향상에 어려움이 있다.

[0013] 또한, 한국등록특허공보 제 10-1487387 호(2015.01.28. 공고일)는 금속 카바이드계 메탄 리포밍 촉매 제조방법에 관한 것으로서, 다공성 탄소 물질 지지체 및 니켈 및 몰리브데넘 전구체 활성성분을 포함하여 비표면적을 증가시켜 촉매적 활성을 향상시킬 수 있음을 개시하고 있다. 그러나, 상기 선행문헌의 제조방법에 따른 경우 니켈의 응집이나 클러스터(cluster)가 발생되어 촉매 활성 저하를 유발할 우려가 있다.

[0014] 따라서, 활성금속으로 니켈을 포함하되, 메탄의 건식 개질 반응시 발생하는 코크스, 소결에 따른 니켈 감소에 의한 촉매 활성도 감소의 문제를 해결하기 위하여, 지지체, 지지체와 니켈의 결합, 촉매 골격 등을 변화시켜, 구조적 안정성, 촉매 활성 및 활성 유지도를 향상시킬 수 있는, 새로운 형태의 메탄의 건식 개질 반응용 촉매의 제조방법 및 촉매 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제 10-1959379 호(2019.03.18. 공고일)
(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제 10-1487387 호(2015.01.28. 공고일)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 수열처리 공정을 통한 한 단계 반응으로 촉매 제조 공정을 단 순화하면서도 상기 공정을 통해 2차원의 넓은 외부 표면적과 상기 표면적에 결합된 니켈을 포함하여 구조적 안정성 및 촉매활성을 향상시킨, 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 층상의 보로실리케이트 MWW 골격형 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계; 및 (b) 상기 B-MWW(P)에 니켈 전구체를 첨가하여 수열처리하는 단계;를 포함하는 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 일 실시예로, 상기 (a) 단계는 Si/B의 몰비가 5.0 내지 20.0인 B-MWW(P)를 합성할 수 있다.
- [0020] 일 실시예로, 상기 (b) 단계에서 니켈 전구체의 농도는 0.1 내지 5.0 M일 수 있다.
- [0021] 일 실시예로, 상기 (b) 단계의 수열처리 온도는 100 내지 200 °C일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해서 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매를 제공한다.
- [0023] 일 실시예로, 상기 촉매의 Si/Ni의 몰비는 1.5 내지 30일 수 있다.
- [0024] 일 실시예로, 상기 촉매는 700 °C에서의 메탄의 건식 개질 반응에 있어서 메탄 및 이산화탄소에 대한 촉매 비활성화율이 5 % 미만일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 B-MWW(P) 및 니켈 전구체를 수열처리하여 한 단계 반응으로 보론을 니켈로 치환하고, 3차원의 MWW를 박리하여 2차원의 니켈 실리케이트 분자체 촉매를 제조할 수 있어, 공정효율을 향상시킬 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 경우 수열처리 과정에서 B-MWW(P)의 보론이 니켈로 치환되어, 활성을 갖는 니켈이 MWW 골격형 제올라이트의 특정 위치에 결합될 수 있고, 3차원의 MWW는 층이 박리되어 상기 니켈 결합이 외부로 들어난 2차원 골격을 형성하게 되어, 활성 니켈을 갖는 넓은 외부 표면적(external surface areas) 증가로 촉매활성이 현저히 증가된다.
- [0027] 또한 본 발명은, 메탄의 건식 개질 반응을 위한 니켈 실리케이트 분자체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 활성 금속으로 니켈을 사용하여 촉매의 가격은 낮추고, 3D 제올라이트를 2D 분자체로 변형시켜 표면적을 증가시켜, 많은 양의 활성 금속을 지지체에 결합시켜 촉매의 안정성과 활성도를 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법 및 메탄의 건식 개질 반응의 요약도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) ICP 원소 분석을 통한 질소 함량, (b) N₂ 흡착 등온선, (C) BET 표면적을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 700 °C에서의 DRM 반응시 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2의 (a) CH₄ 전환율, (b) CO₂ 전환율 및 (c) H₂/CO 비율과, 750 °C에서의 DRM 반응시 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 비교예 2의 (d) CH₄ 전환율, (e) CO₂ 전환율 및 (f) H₂/CO 비율을 나타내며, 750 °C에서의 DRM 반응에서의 실시예 3의 10일, 12 시간 및 미사용(fresh)에 대한 (g) CH₄ 전환율, CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율과 (h) 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 750 °C에서의 DRM 반응시 실시예 4 내지 7의 수열처리 시간에 따른 (a) CH₄ 전환율, (b) CO₂ 전환율 및 (c) H₂/CO 비율과, 750 °C에서의 DRM 반응에서의 실시예 3의 10일, 12 시간 및 미사용(fresh)에 (d) CH₄ 전환율, 750 °C에서의 DRM 반응시 실시예 4, 8 및 9(Ni-DML-160-4-Z)의 니켈 전구체 농도에 따른 (d) CH₄ 전환율, (e) CO₂ 전환율 및 (f) H₂/CO 비율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0031] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0032]
- [0033] 본 발명은 일 측면으로, (a) 층상의 보로실리케이트 MWW 골격형 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계; 및 (b) 상기 B-MWW(P)에 니켈 전구체를 첨가하여 수열처리하는 단계; 를 포함하는 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 도 1은 본 발명에 따른 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 제조방법을 나타낸 도면으로, 이를 참고하여 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0035] 본 발명에 있어서, (a) 단계는 (a) 층상의 보로실리케이트 MWW 골격형 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계이다.
- [0036] 상기 MWW는 라멜라(lamellar) 형태로 존재하는 제올라이트 프레임 워크 토폴로지 중 하나로, MWW 골격 구조는 4.1 Å × 5.1 Å의 타원형 고리 횡단면을 갖는 2차원 사인곡선형 10원 고리(10-MR) 채널의 기공 시스템과 10-MR 창과 연결된 큰 12-MR 거대 케이지를 포함하는 기공 시스템으로 이루어진 2 개의 독립된 기공 시스템을 포함한 3차원 제올라이트이다.
- [0037] 상기 (a) 단계에서는 이러한 구조적 특이성을 갖는 3차원 MWW 골격형 제올라이트의 골격 내에 보론을 포함하여 층상의 보로실리케이트 MWW 골격형 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계로, 상기 보론은 MWW 골격 내에 Si-O-B의 형태로 결합되며, Si/B의 몰비는 5.0 내지 20.0일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 15일 수 있다. 상기 Si/B의 몰비가 5 보다 작을 경우, B-MWW(P)에 B가 과량 포함되어 Si 함량이 상대적으로 부족하여 3차원의 MWW 골격형 제올라이트를 형성하는데 어려움이 있고 20 보다 클 경우에는 B-MWW(P)에서 Si에 대한 상대적인 B의 함량이 감소되어 수열처리지 니켈 금속으로 치환될 수 있는 사이트가 감소되고 이로 인해 촉매활성 저하를 유발할 수 있다.
- [0038] 상기 (a) 단계는 일 실시예로 유기 구조 유도체(SDA)를 사용하여 합성될 수 있고, 상기 합성 과정 중 소성에 의해 유기 구조 유도체 제거 및 축합에 의해 3차원의 MWW를 형성할 수 있으나 상기 (a) 단계는 이에 한정되지 않고 일반적으로 알려진 방법에 의해 합성될 수 있어, 여기에서는 이에 대한 상세한 설명을 생략한다.
- [0039] 본 발명에 있어서, (b) 단계는 상기 B-MWW(P)에 pH 4.0 이하의 산성 니켈 전구체 수용액을 첨가하여 수열처리하는 단계이다. 구체적으로 상기 (b) 단계는 상기 합성된 B-MWW(P)에 니켈 전구체 수용액을 첨가하고 100 내지 200 °C에서 수열처리하여, 한 단계 반응에 의해 상기 B-MWW(P)를 박리하고, 동시에 보론을 니켈 금속으로 치환하여 2차원의 다층 니켈 실리케이트 분자체를 제조하는 단계이다.

- [0040] 이때 상기 니켈 전구체 수용액은 수열처리 온도에 따라 첨가되는 양이 조절될 수 있고, 상기 니켈 전구체 수용액 농도는 0.1 내지 5.0 M의 농도를 갖는다. 상기 니켈 전구체 수용액 농도가 0.1 M 미만일 경우에는 전처리 수용액의 pH가 증가하여 보론의 이탈과 MWW 골격의 박리가 감소되고 니켈 금속의 치환이 어려워지며, 5.0 M을 초과할 경우에는 과도하게 낮은 pH로 인해 MWW 골격의 구조가 무너질 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 니켈 전구체 수용액은 산 성분, 바람직하게는 질산을 포함하여 pH 4.0 이하이다. 이는 상기 (b) 단계의 수열처리 동안에 산성의 니켈 전구체 용액에 의해 B-MWW(P)로부터 붕소(boron)가 제거되어 활성금속인 니켈로 치환될 수 있고, 이 과정에서 MWW의 층간 결합이 파괴되어 박리되면서 상기 3차원의 B-MWW는 2차원의 니켈 실리케이트 분자체로 변형될 수 있기 때문이다.
- [0042] 또한, 상기 수열처리 온도 100 내지 200 °C로 한다. 이는 100 °C 미만일 경우 3차원의 B-MWW(P)가 제대로 박리되지 않고 탈보론화 사이트로의 니켈 치환 정도가 감소되어 2차원의 니켈 실리케이트 분자체 형성에 어려움이 발생할 수 있고, 더불어 상기 분자체 내에 결합 사이트가 증가하는 반면 골격과 결합하는 니켈 함량은 감소되어 촉매활성 사이트가 감소될 수 있다. 한편, 200 °C를 초과할 경우에는 고온으로 인해 박리된 MWW에 결합된 니켈보다 니켈 전구체 응집으로 인한 니켈 클러스트의 형성이 증가되어 균일한 조성을 얻기가 어려워진다. 따라서 상기 수열처리는 100 내지 200 °C에서 이루어지며, 바람직하게는 140 내지 160°C에서 이루어질 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 수열처리 시간은 공정속도 및 반응 환경에 따라 조절될 수 있어 한정되지 않으며, 일 예로 1 내지 4 일 수 있다.
- [0044] 상기 (b) 단계 후, 여과, 건조 및 이를 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 과정은 일반적으로 알려진 방법에 의해 실시될 수 있어, 여기에서는 상세하게 설명하지 않으며, 상기 소성 단계를 통해서 상기 2차원 니켈 실리케이트 분자체로부터 골격 내에 존재하는 폐색된 유기 구조 유도체를 제거할 수 있다.
- [0045] 이러한 본 발명의 제조방법에 따르면, 니켈은 기본적으로 MWW 골격 내 붕소가 위치한 자리로 치환되고 MWW 골격 내 Si-O-Ni 결합을 형성하게 되어, 니켈 결합 위치 제어 및 제올라이트와의 상호작용을 향상시킬 수 있고, 특히 상기 3차원의 MWW는 층이 박리되어 상기 니켈 결합이 외부로 들어난 2차원 골격을 형성함에 따라, 활성 니켈을 갖는 넓은 외부 표면적(external surface areas) 증가로 촉매활성이 증가된다.
- [0046] 따라서, 상기 방법에 따라 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매는 2차원 니켈 실리케이트 분자체 골격 특성 및 니켈 함량에 따라 향상된 메탄의 건식 개질 반응성 즉, CH₄ 및 CO₂ 전환율 향상을 나타낸다.
- [0047] 구체적으로는 상기 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매의 Si/B의 몰비는 11 내지 130이고, Si/Ni의 몰비는 1.5 내지 30 이다. 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매는 골격 내 Si 및 Ni 외에도 B를 포함할 수 있으나, 상기 보론이 Si/B 비율에 있어서 11 미만으로 포함될 경우 활성 Ni이 상기 2차원 니켈 실리케이트 분자체 골격의 보론을 충분히 치환하지 못하여 촉매 활성이 미미한 문제가 있다.
- [0048] 반면에 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매 골격 내 니켈이 Si/Ni의 비율에 있어서 1.5 미만으로 포함될 경우 분자체 촉매 내 Ni이 과량 포함되어 분자체 내 Si-O-Ni 결합 외에도 분자체 내 혹은 표면에 Ni이 응집된 형태로 존재하여 오히려 촉매 활성을 저해할 수 있고, 30을 초과할 경우에는 상기 분자체 내 활성을 갖는 Ni 함량이 불충분하여 촉매활성이 감소된다.
- [0049] 따라서, 상기 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매는 골격 내 Si 및 Ni을 갖되 Si/Ni의 몰비는 1.5 내지 30, 바람직하게는 4 내지 25이고, Si/B의 몰비는 11 이상인 것으로 한다.
- [0050] 이러한 구성 및 골격 특성을 갖는 상기 2차원 니켈 실리케이트 분자체 촉매는 700 °C에서의 메탄의 건식 개질 반응에 있어서 메탄 및 이산화탄소에 대한 촉매 비활성화율이 5% 미만일 수 있다.
- [0051] 이하, 본 발명의 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] <실시예>
- [0053] 1. 재료
- [0054] B-MWW 전구체 합성에 사용된 헥사메틸렌이민(hexamethyleneimine)(99%)과 수산화 나트륨(99%)은 Sigma-Aldrich(미국)으로부터 구입한 것이고, 붕산(boric acid) (99.5%)는 Junsei Chemical(일본)에서 구입하였으며,

흡드 실리카(fumed silica)는 Evonik(일본)에서 구입하였다. 니켈 전구체로 nickel(II) nitrate hexahydrate($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (98%)를 삼천(한국)에서 구입하였다.

2. 메탄의 건식 개질 반응을 위한 니켈 실리케이트 촉매제조

(1) 실시예 1 내지 9 제조

: Ni-DML(Delaminated MWW layers)-X-Y-Z 촉매

a) B-MWW 전구체 제조[B-MWW(P)]

헥사메틸렌아민과 수산화 나트륨을 증류수(deionized water)에 용해시킨 후, 붕산을 50 °C에서 첨가하였다. 붕산이 완전히 분해된 후, 흡드 실리카를 서서히 첨가하고 용액을 균질화하였다.

상기 균질화된 최종 용액을 테플론-라인 스테인리스강 오토클레이브로 옮겨 100 rpm으로 교반하면서 175 °C로 7일간 가열하였다.

이후, 증류수로 여과하여 흰색 고체를 회수한 다음 이를 실온(room temperature)에서 건조하여, B-MWW 전구체 [B-MWW(P)]를 제조하였다.

b) Ni-DML(Delaminated MWW layers)의 제조

상기 제조된 B-MWW(P)를 0.25 ~ 1 M의 질산 니켈 수화물(nickel(II) nitrate hexahydrate) 수용액에 0.02g/mL의 비율로 첨가하여 혼합하였다. 상기 혼합용액을 수열 합성장치(Teflon-lined stainless autoclaves, PARR Instrument Company)에 넣고, 0 ~ 100 rpm으로 교반하면서 100 내지 160°C로 1 내지 4일 동안 가열하였다.

이 후, 탈 이온수로 세척 및 여과하고 상온(RT)에서 건조한 다음, 550 °C에서 8시간 동안 소성하였다.

이에 따라 Ni-DML-X-Y-Z가 제조되었으며, 여기서 X, Y, Z는 각각 수열 합성 시 온도, 수열처리 시간, 질산 니켈의 몰농도를 의미하며, 상기 X, Y, Z에 따라 실시예 1 내지 9로 제조하였다.

(2) 비교예 1 제조: Ni/ γ - Al_2O_3

지지체가 γ - Al_2O_3 이고 활성 금속의 전구체를 질산 니켈 수화물(nickel(II) nitrate hexahydrate)로 하여, 초기 습식 함침법으로 5 wt%의 니켈이 함침된 Ni/ γ - Al_2O_3 를 제조하였다. 상기 함침된 Ni/ γ - Al_2O_3 를 100 °C에서 하룻밤 동안 건조시킨 후, 550 °C에서 3시간동안 소성하였다.

(3) 비교예 2 제조: Ni/B-MWW

상기 Ni/ γ - Al_2O_3 과 동일한 방법을 적용하되, B-MWW를 지지체로 사용하여 Ni/B-MWW를 제조한다.

(4) 대조군: B-MWW

상기 실시예에서 제조된 B-MWW 전구체를 대조군으로 한다.

상기 각각의 방법으로 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 니켈 실리케이트 촉매를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

촉매		수열합성				합침	
		전구체	온도 (°C)	시간 (day)	농도 (M)	지지체	농도 (증량%)
실시예 1	Ni-DML-100-4-1	B-MWW(P)	100	4	1	-	-
실시예 2	Ni-DML-120-4-1	B-MWW(P)	120	4	1	-	-
실시예 3	Ni-DML-140-4-1	B-MWW(P)	140	4	1	-	-
실시예 4	Ni-DML-160-4-1	B-MWW(P)	160	4	1	-	-
실시예 5	Ni-DML-160-1-1	B-MWW(P)	160	1	1	-	-
실시예 6	Ni-DML-160-2-1	B-MWW(P)	160	2	1	-	-
실시예 7	Ni-DML-160-3-1	B-MWW(P)	160	3	1	-	-
실시예 8	Ni-DML-160-4-0.25	B-MWW(P)	160	4	0.25	-	-
실시예 9	Ni-DML-160-4-0.5	B-MWW(P)	160	4	0.5	-	-
비교예 1	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	-	γ -Al ₂ O ₃	5
비교예 2	Ni/B-MWW	-	-	-	-	B-MWW	5

3. 촉매 물성 분석

(1) ICP 분석

도 2(a)는 상기 제조된 실시예 1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)의 조성을 ICP로 원소 분석하여 질소 함량을 측정하여 나타낸 그래프이고, 하기 표 2는 상기 원소분석을 기반으로 하여, MWW unit cell의 72 T-atoms를 가정하여, 상기 실시예 1 내지 4의 골격 조성을 계산하여 나타낸 것으로 몰비를 기준으로 한다. 단, □는 결함 사이트를 의미한다.

표 2

촉매		Framework composition ^b	Si/B	Si/Ni _{Total}	Si/Ni _{Framework}	Ni _{cluster} /Ni _{Framework}
대조군	B-MWW	B _{6.8} Si _{65.2} O ₁₄₄	9.5	-	-	-
실시예 1	Ni-DML-100-4-1	Ni _{2.7} B _{3.4} □ _{0.7} Si _{65.2} O ₁₄₄	19.0	24.0	24.0	0
실시예 2	Ni-DML-120-4-1	Ni _{3.7} B _{3.1} □ _{1.6} Si _{65.2} O ₁₄₄	20.7	10.6	17.7	0.7
실시예 3	Ni-DML-140-4-1	Ni _{4.2} B _{2.6} Si _{65.2} O ₁₄₄	24.5	7.0	15.6	1.2
실시예 4	Ni-DML-160-4-1	Ni _{6.3} B _{0.5} Si _{65.2} O ₁₄₄	117.0	4.0	10.4	1.6

도 2(a) 및 표 2에서, 상기 실시예1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)의 Ni 함량은 상기 촉매 제조시의 수열합성 온도 상승과 비례하여 증가되었다.

이는 실시예 1 내지 4(Ni-DML-X-4-1) 제조 시, 수열합성에 의해 층간 박리와 니켈 치환 메커니즘이 단일단계로 이루어질 때, 100 °C 및 120 °C의 상대적으로 낮은 온도에서 일부 니켈 원자는 붕소 원자가 제거된 프레임워크 공간으로 대체되나, 일부는 결함 공간(defect site)으로 남는다. 반면, 상대적으로 높은 온도인 140 °C와 160 °C에서는, 하나 이상의 니켈 원자가 치환된 니켈 프레임워크 원자당 추가 프레임워크에 존재할 수 있다.

이에 따라, 실시예 4(Ni-DML-160-4-1) 촉매는 프레임워크에 니켈을 가장 많이 포함하여, Si/Ni_{Framework} 비율이 10.4로 나타났다.

(2) N₂ 흡착 등온선 분석

- [0082] 도 2(b)는 상기 제조된 실시예 1 내지 4 촉매(Ni-DML-X-4-1) 제조시의 수열처리 온도에 따른 N₂ 흡착 등온선 모양을 나타낸 것으로, 수열처리 온도가 증가함에 따라 Type I 마이크로기공(microporous) 구조에서 Type IV의 메조기공(mesoporous) 구조로 특성이 변화되었다. 이를 통해 3차원의 B-MWW 전구체에서 2차원의 층상 구조로 성공적으로 변화된 것을 알 수 있다.
- [0083] 또한, 도 2(b)에서 보여주는 실시예 4(Ni-DML-160-4-1)에 대한 흡착-탈착 등온선의 히스테리시스스는 전형적인 평행판형기공(parallel plate-like pore)의 특징으로, 층간 박리된 물질의 특징을 나타낸다.
- [0084] **(3) BET 분석**
- [0085] 도 2(c)는 실시예 1 내지 4 촉매(Ni-DML-X-4-1)의 BET 분석 결과를 나타낸 것이며, 이를 통해 B-MWW(P)의 박리가 높은 수열온도에서 진행될수록, Ni-DML의 외부 표면적(external surface areas)이 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0086] **4. 촉매의 메탄의 건식 개질 반응(DRM) 분석**
- [0087] 촉매의 메탄의 건식 개질 반응(DRM) 실험은 고정층 마이크로 반응기가있는 연속 흐름 장치에서 대기압 하에서 수행되었으며, 생성물은 열전도도검출기(TCD)가 장착된 기체크로마토그래피(GC)로 분석하였다. 실험에 앞서, 촉매는 700 °C에서 3시간 동안 흐르는 순수한 H₂ (50mL min⁻¹) 하에서 활성화되었고, 동일한 온도에서 0.5 시간 동안 N₂ (60mL min⁻¹)로 퍼지되었다. (단, 필요한 경우 H₂ 전처리 없이 반응이 진행되었다.)
- [0088] 상기 과정에 의해 활성화된 촉매 0.1 g를 포함하는 반응기에 40 vol.% CH₄ 및 40 vol.% CO₂인 공급가스 스트림(balanced with N₂)을 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV) 30,000 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ (CH₄, CO₂ 및 N₂로 구성된 공급가스 스트림을 각각 20, 20 및 10 mLmin⁻¹의 속도로 공급하여, DRM 촉매활성을 측정하였다. 비활성 기체 N₂는 GC-TCD 분석 시 내부표준물질로 사용하였으며, DRM 반응 후 기체 부피 증가에 의한 농도 변화를 보정하였다.
- [0089] 또한, CH₄ 전환율, CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율은 하기 식으로 계산되었다.
- [0090] CH₄ 전환율 (%) = {(CH₄)in - (CH₄)out}/(CH₄)in × 100
- [0091] CO₂ 전환율 (%) = {(CO₂)in - (CO₂)out}/(CO₂)in × 100
- [0092] H₂/CO 비율 = [(H₂)out/2(CH₄)in]/[(CO)out/{(CH₄)in + (CO₂)in}]
- [0093] 비활성화율 = (10 min 전환 - 12 h 전환)/10 min 전환 × 100
- [0094] **(1) 반응온도에 따른 촉매활성**
- [0095] 도 3은 DRM 측정 온도 및 사용시간에 따른 실시예1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)와 비교예 1(Ni/γ-Al₂O₃) 및 비교예 2(Ni/B-MWW)의 촉매활성을 나타낸 것이고, 하기 표 3은 이들의 결과를 정리하여 나타낸 것이다.
- [0096] 먼저, 도 3(a) 내지 (c)는 700°C에서 DRM을 측정하여, 실시예1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)와 비교예 1(Ni/γ-Al₂O₃) 및 비교예 2(Ni/B-MWW) 각각에 대한 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율을 각각 비교하여 나타낸 것으로, 도 3(a), (b) 및 표 3를 통해, 700 °C에서 유사한 양의 니켈을 갖는 실시예 1 내지 4는(Ni-DML-X-4-1)는 비교예 1(Ni/γ-Al₂O₃) 및 비교예 2(Ni/B-MWW)에 비해 더 높고 안정적인 CH₄ 및 CO₂의 전환을 나타냄을 알 수 있다. 이는, 코크스 증착으로 인한 촉매 비활성화가 실시예에 비해 비교예 1 및 2에서 현저히 빠른 속도로 나타나기 때문이다.
- [0097] 일반적으로 DRM 반응 동안 코크스 형성은 Boudouard 반응 (2CO ↔ C + CO₂)의 증가로 낮은 반응 온도에서 훨씬 더 빠르게 형성된다.
- [0098] 또한, 12 시간 동안 실시예 1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)에 대한 CO₂ 전환율의 비활성화율은 0 내지 1 %인 반면, 비교예 1(Ni/γ-Al₂O₃) 및 비교예 2(Ni/B-MWW)의 비활성화율은 각각 10 %와 45 %로 나타났다. 이는 실시예 1 내지

4(Ni-DML-X-4-1)의 경우 외부 표면 영역에 위치한 고도로 분산된 니켈 사이트로 인해 높은 활성과 탁월한 안정성 유지할 수 있기 때문이다.

[0099] 또한, 실시예 1 내지 4에 있어서, 수열 처리 온도가 높을수록 니켈 활성 사이트가 증가되어, CH₄ 전환율 및 CO₂ 전환율이 높아졌다.

[0100] 도 3(c)에서, 실시예 1((Ni-DML100-4-1) 내지 실시예 3(Ni-DML-140-4-1)의 H₂/CO 비율이 약 0.89로 실험온도에 서의 열역학적 평형 값에 가깝게 나타났다. 반면, 실시예 4(Ni-DML-160-4-1)의 CH₄ 전환율과 H₂/CO 비율 모두는 열역학적 평형 값보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 고온의 DRM 조건에서 촉매 메탄 크래킹(cracking)에 의해 H₂ 및 분자 탄소가 생성되기 때문이다.

[0101] 도 3(d) 내지 (f)는 750 °C에서 DRM을 측정하여, 실시예1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)와 비교예 1(Ni/γ-Al₂O₃) 및 비교예 2(Ni/B-MWW) 각각에 대한 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율을 나타낸 것으로, 실시예 1 내지 4의 촉매 활성도는 반응조건이 700 °C인 경우보다 8 내지 18% 높게 나타났다.

[0102] 또한 상기 도 3(a) 내지 (f)에서 비교예 1(Ni/γ-Al₂O₃) 및 비교예 2(Ni/B-MWW)의 H₂/CO 비율이 실시예 1 내지 4(Ni-DML-X-4-1)보다 낮은 것은 DRM 조건에서 RWGS(reverse water gas shift)의 영향으로 설명 할 수 있다. 즉, RWGS 반응은 CO와 물이 반응하여 CO₂와 수소가 생성되는 반응으로 H₂/CO 비율이 낮은 것은 RWGS 반응이 활발 하게 일어나는 것을 의미하며, 이는 CH₄ 전환율 보다 상대적으로 높은 CO₂ 전환율에 의해 더욱 뒷받침 될 수 있다.

[0103] 또한, 도 3(g) 및 (h)는 750 °C에서 DRM 반응할 시 실시예 3(Ni-DML-140-4-1)을 10일(표 3에 *로 표시), 12 시간 및 미사용(fresh)한 경우에 대하여 나타낸 CH₄와 CO₂의 전환율 및 라만 스펙트럼이다. 이를 통해, 실시예 3은 10일 동안 현저한 안정성 및 활성을 유지하여 촉매 비활성도가 측정되지 않았으며, 오히려 TOS(Time on stream) 동안 CH₄와 CO₂의 전환율이 1% 또는 2% 증가(도 3(g))하였다. 이러한 결과는 높은 온도에서 메탄 크래킹 또는 RWGS와 같은 흡열 부반응(endothermic side reaction)이 발생되기 때문으로 상기 메탄 크래킹의 영향은 높은 온도에서 더욱 두드러졌고 그 결과 H₂/CO 비율은 시간이 경과할수록 서서히 증가하였다.

[0104] 도 3(h)의 라만스펙트럼에서는 실시예 3 촉매를 12 시간 및 10 시간 DRM 반응에 사용한 경우, 미사용 촉매와 달리 무질서한 흑연결정 및 정렬된 흑연 결정에 해당하는 신호가 측정되어, 코크스가 형성되었음을 알 수 있다.

표 3

	촉매	반응 온도 (°C)	CH ₄ conv. (%)		CO ₂ conv. (%)		H ₂ /CO		비활성화율 (%)		Colke (wt.%)
			10 min	12 h	10 min	12 h	10 min	12 h	CH ₄	CO ₂	
실시예 1	Ni-DML-100-4-1	700	65	64	77	76	0.87	0.86	2	1	3
실시예 2	Ni-DML-120-4-1		68	66	79	78	0.88	0.87	3	1	2
실시예 3	Ni-DML-140-4-1		70	69	80	80	0.88	0.88	1	0	1
실시예 4	Ni-DML-160-4-1		77	78	80	80	0.93	0.93	-	0	2
비교예 1	Ni/γ-Al ₂ O ₃		65	57	69	62	0.82	0.80	12	10	3
비교예 2	Ni/B-MWW		35	15	51	28	0.63	0.45	57	45	-
실시예 1	Ni-DML-100-4-1	750	83	81	90	88	0.93	0.92	2	2	2
실시예 2	Ni-DML-120-4-1		81	80	90	90	0.91	0.91	1	0	1
실시예 3	Ni-DML-140-4-1		83	83	89	90	0.92	0.92	0	-	2
실시예 3*	Ni-DML-140-4-1 (10일)		83	84	89	91	0.80	0.84	-	-	6
실시예 4	Ni-DML-160-4-1		87	87	92	93	0.94	0.94	0	-	2
비교예 1	Ni/γ-Al ₂ O ₃		81	80	84	82	0.92	0.91	1	2	2
비교예 2	Ni/B-MWW		9	43	36	57	0.43	0.66	-	-	-

[0105]

[0106] (2) 수열처리 시간, 니켈 전구체 농도에 따른 촉매 활성

[0107] 도 4 및 하기 표 4에 수열처리 시간, 니켈 전구체 농도에 따른 촉매 활성을 나타내었다.

[0108] 도 4(a) 내지 (c)는 750°C에서의 DRM 반응시 실시예 4 내지 7(Ni-DML-160-Y-1)의 수열처리 시간에 따른 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율을 각각 나타낸 것으로, 수열 처리 시간에 따른 촉매 활성도의 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.

[0109] 반면에, 도 4(d) 내지 (f)는 750°C에서의 DRM 반응시 실시예 4, 8 및 9(Ni-DML-160-4-Z)의 니켈 전구체 농도에 따른 CH₄ 전환율, CO₂ 전환율 및 H₂/CO 비율을 나타낸 것으로, 니켈 전구체 농도가 낮은 경우(0.25 내지 0.5M) 촉매 활성이 상대적으로 낮게 나타났다.

표 4

	촉매	반응온도 (°C)	CH ₄ conv. (%)		CO ₂ conv. (%)		H ₂ /CO		비활성화율 (%)		Coke (wt.%)
			10 min	12 h	10 min	12 h	10 min	12 h	CH ₄	CO ₂	
실시예 4	Ni-DML-160-4-1	750	87	87	92	93	0.94	0.94	0	-	2
실시예 5	Ni-DML-160-1-1		84	83	90	90	0.95	0.95	1	0	2
실시예 6	Ni-DML-160-2-1		84	84	91	91	0.94	0.94	0	0	2
실시예 7	Ni-DML-160-3-1		84	85	91	91	0.93	0.94	-	0	2
실시예 8	Ni-DML-160-4-0.25		87	88	91	89	0.86	0.86	-	2	6
실시예 9	Ni-DML-160-4-0.5		87	84	86	86	0.86	0.85	3	0	4

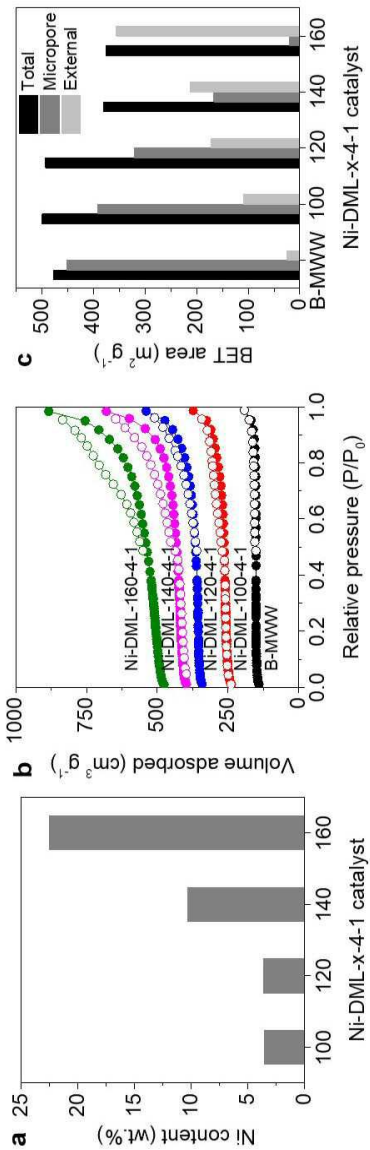
[0110]

도면

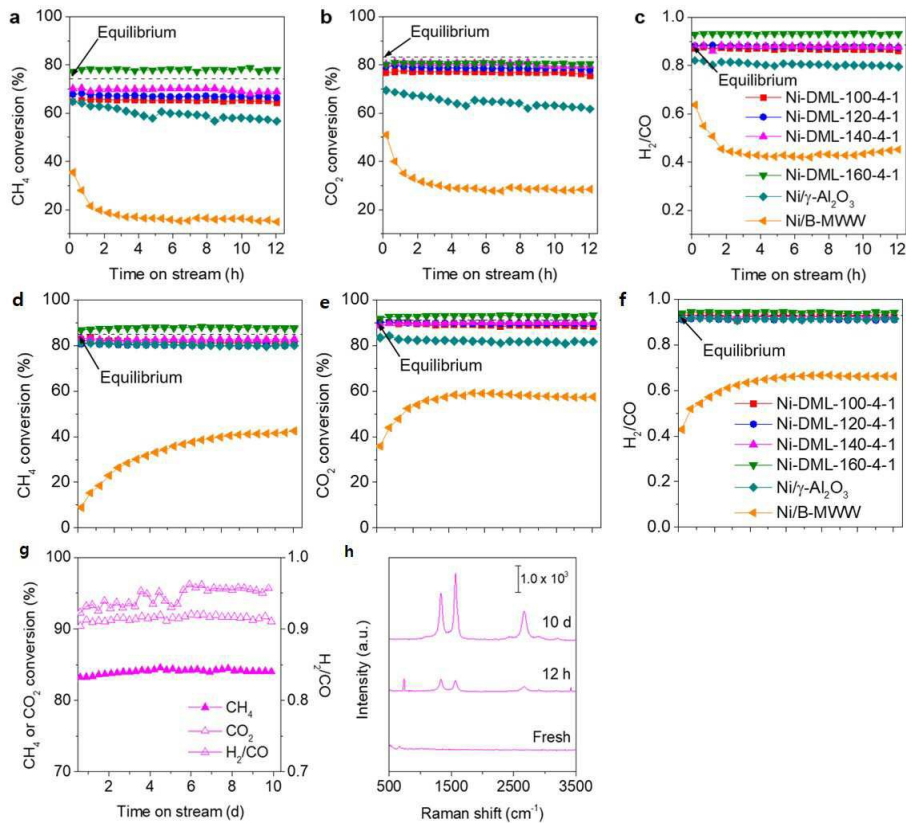
도면1



도면2



도면3



도면4

