



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0122544
(43) 공개일자 2012년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/78 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0040771
(22) 출원일자 2011년04월29일
심사청구일자 2011년04월29일

(71) 출원인
부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 신선로 365 (용당동,
부경대학교)
(72) 발명자
우희철
부산광역시 남구 분포로 111, LG메트로시티 133동
406호 (용호동)
이소연
부산광역시 사상구 사상로309번길 20-8 (덕포동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이상

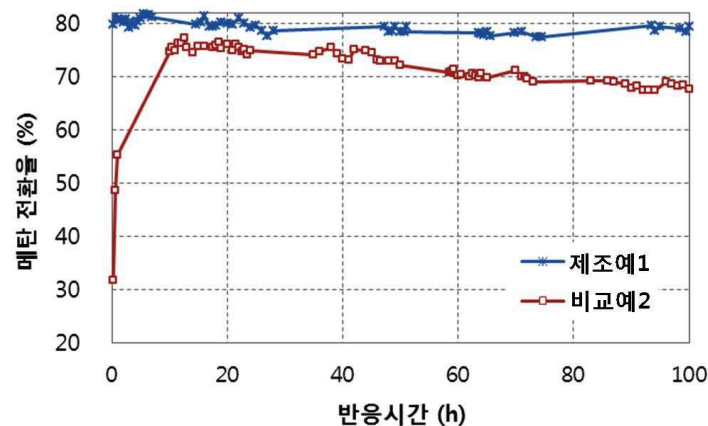
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 수증기 개질 반응용 니켈 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 수소가스 제조방법

(57) 요약

수증기 개질 반응용 니켈 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용한 수소가스 제조방법을 제공한다. 상기 촉매는 화학식 $M_{1-2-x}M_{2-x/2}Ti_yO_z$ 로 표시되는 복합체 및 니켈이 담지된 다공성 담체를 포함하며, 여기서 M1 및 M2는 각각 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 나타내고, 2-x, x/2, y 및 z는 각각 M1, M2, Ti 및 O의 몰비를 나타내고, x는 0.0 내지 2.0, y는 1.0 내지 10 및 z는 2.0 내지 20의 범위를 가진다. 이에 따르면, 니켈 촉매의 수증기 개질 반응에서 나타나는 비활성화에 대한 저항력을 향상시켜 촉매의 활성과 수명을 효과적으로 개선할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최수진

부산광역시 사하구 다대낙조2길 100, 409동 1703호
(다대동, 다대동롯데캐슬물운대아파트)

박상욱

경상남도 창원시 성산구 가음정로 73, 동방아파트
1-209호 (가음동)

예병희

경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 9동 308호 (상
남동, 대우아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-T-1-A-Y0-C-11

부처명 지식경제부

연구사업명 광역경제권선도산업육성사업

연구과제명 개질 촉매/내장형 개질기 개발

주관기관 부경대학교 산학협력단

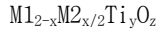
연구기간 2010.05.01 ~ 2011.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 복합체 및 니켈이 담지된 다공성 담체를 포함하는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매:

<화학식 1>



상기 식에서, M1 및 M2는 각각 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 나타내고,

2-x, x/2, y 및 z는 각각 M1, M2, Ti 및 O의 몰비를 나타내고,

x는 0.0 내지 2.0, y는 1.0 내지 10 및 z는 2.0 내지 20의 범위를 가진다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M1은 칼륨, 나트륨 및 리튬 중에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 M2는 칼슘 및 마그네슘 중에서 선택되는 어느 하나인 탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 담체는 지르코니아, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 또는 알루미나인 탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 복합체는 상기 복합체 및 상기 다공성 담체의 총중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 담지되는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 니켈은 상기 촉매의 총중량을 기준으로 5.0 내지 30 중량%로 담지되는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매.

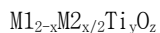
청구항 6

다공성 담체, 알칼리 금속 전구체, 알칼리 토금속 전구체, 타이타늄 산화물의 혼합 수용액을 준비하는 단계;

상기 수용액을 건조 및 소성하여 하기 화학식 1로 표시되는 복합체가 담지된 다공성 담체를 제조하는 단계; 및

상기 복합체가 담지된 다공성 담체에 니켈 전구체를 함침시키고 건조 및 소성하는 단계를 포함하는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서, M1 및 M2는 각각 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 나타내고,

2-x, x/2, y 및 z는 각각 M1, M2, Ti 및 O의 몰비를 나타내고,

x는 0.0 내지 2.0, y는 1.0 내지 10 및 z는 2.0 내지 20의 범위를 가진다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 복합체가 담지된 다공성 담체를 제조하는 단계에서의 소성은 600 내지 1000℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 수행하는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 촉매를 사용하여,

600 내지 950℃의 반응온도, 1,000 내지 300,000 h⁻¹의 공간속도 및 1 : 0.5 내지 5.0의 탄소 : 수증기의 물비를 갖는 반응조건에서 탄화수소의 수증기 개질 반응을 수행하는 수소가스 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 촉매, 그 제조방법 및 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 탄화수소의 수증기 개질 반응에 사용되는 니켈 촉매, 그 제조방법 및 이를 이용하여 탄화수소 원료로부터 수소가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 청정 대체 에너지 기술 발굴과 수소에너지 이용에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데 수소를 연료전지 등의 연료로 사용하려는 시도가 이루어지고 있다. 다만, 에너지원으로 순수한 수소를 사용하는 경우 생산 단가 및 저장성 등에 문제가 있으므로 탄화수소 등의 개질을 통해 수소로 전환하여 사용하고자 하는 연구가 진행 중이다. 수소는 수증기 개질(Steam reforming), 부분산화 개질(Partial oxidation), 및 수증기 개질과 부분산화 개질을 적절히 조합한 자율개질(Autothermal reforming)의 크게 세 가지 방법으로 생산되는데, 이들 중에서 상업적으로 수소를 저렴하게 얻을 수 있고 수소에 대한 수율이 상대적으로 뛰어난 수증기 개질 반응이 가장 널리 이용되고 있다.

[0003] 특히, 연료전지용 수소 생산을 위해서는 천연가스로부터 수증기 개질 반응 공정이 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 이는 천연가스가 전세계적으로 많은 매장량이 있는 것으로 나타나 있지만 주로 메탄과 에탄 등의 저급가스로 구성되어 있어 난방 목적 이외에는 별다른 효용 가치가 없어서 그 자체로는 부가가치가 크지 않기 때문인 것으로 여겨진다.

[0004] 탄화수소의 수증기 개질 반응에서 가장 널리 사용되는 촉매는 Pd, Pt 및 Ir 등의 귀금속계 촉매와 Ni 및 Co 등의 비귀금속계 촉매로 나뉘어진다. 귀금속계 촉매는 비귀금속계 촉매에 비해 높은 활성과 안정성을 보이지만, 지구상에 한정된 매장량을 인해 가격 경쟁력이 낮으므로 이를 대체할 비귀금속계 촉매가 주목을 받고 있다. 실제로도 수증기 개질 반응에서는 거의 대부분 니켈계 촉매가 상용화되고 있다.

[0005] 비귀금속 촉매 중에서 니켈계 촉매는 귀금속계 촉매와 비교해도 뒤지지 않을 만큼의 높은 활성을 나타낸다. 기존의 메탄 수증기 개질 촉매로서 Ni/Al₂O₃[Numaguchi, T., Ind. Eng. Chem. Res., 30(1991)447~453]가 보고된 바 있다. 그러나, 이러한 촉매는 탄소 침적이나 촉매 소결 등에 의한 비활성화 문제가 매우 심각한 것으로 지적되고 있다.

[0006] 지금까지 여러 연구 팀에서 다양한 방법을 시도하여 비활성화를 억제하는 촉매를 개발하고자 하였다. 기존의 니켈계 수증기 개질 촉매보다 성능이 우수한 촉매를 만들기 위해서 코발트를 첨가한 지르코니아 담지 니켈 촉매가 공지되었고[미국특허 제 4,026,823], 지르코니아와 알루미늄의 혼합 담체에 이리듐을 담지한 촉매도 공지된 바 있다[미국특허 제 4,240,934]. 그리고 니켈 촉매에 란타넘, 세륨 등의 금속과 은을 적정 비율의 조촉매로 첨가한 것을 일반적인 담체인 알루미늄, 실리카, 마그네시아, 지르코니아 등에 담지한 촉매가 공개된 바 있다[미국특허 제 4,060,498호].

[0007] 그러나 이들은 높은 공간속도의 수증기 개질 반응에 적용 시 활성이 낮아지거나 촉매가 비활성화되는 문제가 있어 수증기 개질 반응에 이용하기 위해서는 반응의 활성 및 고온에서의 열적 안정성과 높은 기체 공간속도에서 활성을 유지할 수 있도록 촉매 조성에 있어서의 개선이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 탄화수소의 수증기 개질 반응 사용되는 활성 및 안정성이 향상된 촉매 및 그 제조방법을 제공함에 있다.
- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 탄화수소의 수증기 개질 반응에 있어서 상기 촉매를 사용하는 수소가스 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제공한다. 상기 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 복합체 및 니켈이 담지된 다공성 담체를 포함한다.
- [0011] <화학식 1>
- [0012] $M_{1-2-x}M_{2x/2}Ti_yO_z$
- [0013] (상기 식에서, M1 및 M2는 각각 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 나타내고,
- [0014] $2-x$, $x/2$, y 및 z 는 각각 M1, M2, Ti 및 O의 몰비를 나타내고,
- [0015] x 는 0.0 내지 2.0, y 는 1.0 내지 10 및 z 는 2.0 내지 20의 범위를 가진다.)
- [0016] 상기 알칼리 금속은 칼륨, 나트륨 및 리튬 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 알칼리 토금속은 칼슘 및 마그네슘 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0017] 상기 다공성 담체는 지르코니아, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 또는 알루미늄일 수 있다.
- [0018] 상기 복합체는 상기 복합체 및 상기 다공성 담체의 총중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 담지될 수 있다.
- [0019] 상기 니켈은 상기 촉매의 총중량을 기준으로 5.0 내지 30 중량%로 담지될 수 있다.
- [0020] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 탄화수소의 수증기 개질용 촉매의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 다공성 담체, 알칼리 금속 전구체, 알칼리 토금속 전구체, 타이타늄 산화물의 혼합 수용액을 준비하는 단계; 상기 수용액을 건조 및 소성하여 상기 화학식 1로 표시되는 복합체가 담지된 다공성 담체를 제조하는 단계; 및 상기 복합체가 담지된 다공성 담체에 니켈 전구체를 함침시키고 건조 및 소성하는 단계를 포함한다.
- [0021] 상기 복합체가 담지된 다공성 담체를 제조하는 단계에서의 소성은 600 내지 1000℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 수행할 수 있다.
- [0022] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 수소가스 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 상술한 촉매를 사용하여, 600 내지 950℃의 반응온도, 1,000 내지 300,000 h^{-1} 의 공간속도 및 1 : 0.5 내지 5.0의 탄소 : 수증기의 몰비를 갖는 반응조건에서 탄화수소의 수증기 개질 반응을 수행하는 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 실시예에 따른 촉매는 탄화수소의 수증기 개질 반응을 수행함에 있어서, 기존의 니켈 담지 촉매보다 활성이 뛰어나며 장기 운전에서 비활성화를 방지하는 성능을 나타낸다. 즉, 니켈 촉매에 알칼리금속 또는 알칼리 토금속과 타이타늄 산화물로 이루어진 복합체를 조합시켜 변형된 니켈 촉매를 제조함으로써, 니켈 촉매의 수증기 개질 반응에서 나타나는 비활성화에 대한 저항력을 향상시켜 촉매의 활성과 수명을 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0024] 또한, 종전의 귀금속계 촉매에 비해 경제적인 비귀금속계 니켈 촉매를 사용하여 가격 경쟁력을 확보하고, 간단한 제조방법으로 몇 가지 비귀금속계 성분의 첨가로 인한 복합체 형성을 통해 종래기술에서 나타난 니켈계 촉매의 취약점인 코킹(coking)과 소결에 의한 촉매 비활성화에 대한 저항성을 높일 수 있다는 장점이 있다.
- [0025] 다만, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의

기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 및 비교 실시예에 따른 촉매의 장기 운전에 대한 내구성 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제공한다.

[0029] 상기 촉매는 하기 화학식 1로 표시되는 복합체 및 니켈이 담지된 다공성 담체를 포함한다.

[0030] <화학식 1>

[0031] $M_{1-2-x}M_{2-x/2}Ti_yO_z$

[0032] (상기 식에서, M1 및 M2는 각각 알칼리 금속 및 알칼리 토금속을 나타내고,

[0033] 2-x, x/2, y 및 z는 각각 M1, M2, Ti 및 O의 몰비를 나타내고,

[0034] x는 0.0 내지 2.0, y는 1.0 내지 10 및 z는 2.0 내지 20의 범위를 가진다.)

[0035] 즉, 본 실시예에 따른 촉매는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 중 적어도 어느 하나와 타이타늄 산화물의 복합체를 활성금속인 니켈과 함께 다공성 담체에 담지한 물질을 의미한다.

[0036] 상기 알칼리 금속은, 예를 들어, 칼륨, 나트륨 및 리튬 중에서 선택되는 어느 하나이고, 상기 알칼리 토금속은, 예를 들어, 칼슘 및 마그네슘 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 상기 알칼리 금속은 칼륨이고, 상기 알칼리 토금속은 칼슘일 수 있다.

[0037] 또한, 상기 복합체는 상기 x, y 및 z가 갖는 수치 범위 내에서 선택되는 단일의 또는 다양한 조성비를 갖는 결정상으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 복합체는 $K_2Ti_2O_5$, $K_2Ti_4O_9$, K_2TiO_3 , $CaTi_2O_5$, $CaTi_4O_9$, $CaTiO_3$, $KCa_{0.5}Ti_2O_5$ 및 $K_{1.9}Ca_{0.05}Ti_2O_5$ 중에서 선택되는 어느 하나의 결정상을 가지거나, 이들 중 2 이상의 결정상이 혼합된 형태로 존재할 수 있다.

[0038] 상기 복합체는 상기 복합체 및 상기 다공성 담체의 총중량을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 담지될 수 있으며, 바람직하게는 5.0 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 5.0 내지 10.0 중량%로 담지될 수 있다. 상기 다공성 담체에 상기 복합체가 5.0 중량% 미만으로 담지되는 경우 촉매의 충분한 비활성화 저항성을 나타내기가 어렵고, 30 중량%를 초과하여 담지되는 경우 활성금속인 니켈의 노출 면적이 감소하여 실질적으로 활성 부위가 줄어들 수 있기 때문이다.

[0039] 상기 다공성 담체는 상기 복합체 및 상기 니켈을 지지하며, 넓은 비표면적을 제공하는 물질로서 종래의 공지된 다양한 담체를 사용할 수 있다. 또한, 상기 담체는 금속 산화물 형태로 제공될 수 있으며, 상기 금속 산화물은 지르코니아(zirconia, ZrO_2), 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ)와 같은 변형된 지르코니아, 알루미나(alumina, Al_2O_3) 및 활성화 처리된 알루미나로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다. 구체적으로는 반응 활성 및 열적 저항성 측면에서 γ -알루미나 또는 YSZ를 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 상기 니켈은 활성금속으로서의 역할을 하며, 상기 촉매의 총중량(즉, 복합체, 니켈 및 다공성 담체의 중량을 모두 합한 값)을 기준으로 0.5 내지 30 중량%로 담지될 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 15 중량%로 담지될 수 있다. 상기 니켈의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우 탄화수소의 수증기 개질 반응을 위한 촉매로서의 활성을 유지

하기가 어려우며, 30 중량%를 초과하는 경우 활성금속 입자 간의 응집이 일어나게 되므로 효율적인 분산성 측면에서 바람직하지 못하기 때문이다.

- [0041] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 탄화수소의 수증기 개질용 촉매 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 다음과 같은 단계들을 포함할 수 있다.
- [0042] 먼저, 다공성 담체, 알칼리 금속 전구체, 알칼리 토금속 전구체, 타이타늄 산화물의 혼합 수용액을 준비한다.
- [0043] 상기 다공성 담체는 앞서 설명한 바와 같으며, 상기 알칼리 금속 전구체 또는 상기 알칼리 토금속 전구체는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 탄산염, 인산염, 질산염 및 아세트산염과 같은 금속염의 형태로 제공되거나, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 산화물 형태로 제공될 수 있다. 일 예로, 상기 알칼리 금속 전구체는 K_2CO_3 일 수 있고, 상기 알칼리 토금속 전구체는 CaO일 수 있다.
- [0044] 다음, 상기 수용액을 건조 및 소성하여 상기 화학식 1로 표시되는 복합체가 담지된 다공성 담체를 제조한다.
- [0045] 상기 건조는 회전 증발기 등을 사용하는 감압 건조 및 전기로 등을 사용하는 가열 건조 중 적어도 어느 하나의 방식으로 수행할 수 있다. 또한, 상기 소성은 600 내지 1000℃의 온도에서 3 내지 9시간 동안 수행할 수 있다.
- [0046] 특히, 상기 소성 과정을 통해 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 타이타늄 산화물로 구성된 상기 화학식 1의 복합체는 상기 다공성 담체에 보다 강하게 결합될 수 있다. 따라서, 최종적으로 제조된 촉매를 탄화수소의 개질 공정에서 사용하는 동안 상기 복합체가 휘발되어 소실되는 것을 막을 수 있으므로 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [0047] 마지막으로, 상기 복합체가 담지된 다공성 담체에 니켈 전구체를 함침시키고 건조 및 소성하여 목적하는 탄화수소의 수증기 개질용 촉매를 제조한다.
- [0048] 상기 니켈 전구체는 니켈의 질산염 또는 아세트산염, 염화니켈 및 수산화니켈 등의 형태로 제공될 수 있으며, 수산화물의 형태로도 제공될 수 있다. 일 예로, 상기 니켈 전구체는 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 일 수 있다.
- [0049] 상기 건조는 앞서 예시한 바와 같이, 감압 건조 및 가열 건조 등의 통상의 건조 방식으로 수행할 수 있으며, 상기 소성은 400 내지 800℃의 온도에서 2 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.
- [0050] 한편, 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상술한 촉매를 사용한 탄화수소의 수증기 개질 반응을 통해 수소가스를 제조하는 방법을 제공한다. 상기 탄화수소의 수증기 개질 반응은 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 디젤 및 휘발유와 같은 탄화수소 원료를 사용할 수 있다.
- [0051] 특히, 본 실시예에 따른 수소가스 제조방법은 저급 탄화수소의 수증기 개질 반응을 수행하여, 촉매에 대한 비활성화가 일어나기 쉬운 반응조건 하에서도 촉매의 활성을 유지하며, 안정적인 수소가스의 생산을 가능하게 할 수 있다. 상기 수증기 개질 반응은 예를 들어, 고온용 연료전지 및 5kW 미만 급 연료전지용 연료 개질기 등의 분야에 적용될 수 있다.
- [0052] 상기 수소가스 제조방법에 있어서, 탄화수소의 개질 반응에 사용되는 반응물은 탄소 : 수증기의 몰비가 1: 0.5 내지 5.0이며, 바람직하게는 탄소 : 수증기의 몰비가 1: 0.5 내지 2.0일 수 있다. 탄소 대비 수증기의 몰비가 0.5 미만이면 탄화수소의 열분해 반응과 흡사하게 진행되므로 풍부한 수소가스를 얻기 위한 수증기 개질 반응의 이점을 살리지 못하고, 탄소 대비 수증기의 몰비가 5.0을 초과하면, 탄소 생성은 억제되나 에너지 비용이 증가하는 단점이 있다.
- [0053] 또한, 상기 탄화수소의 개질 반응은 600 내지 950℃의 반응온도에서 1,000 내지 300,000 h⁻¹의 공간속도로 수행할 수 있다.
- [0054] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0055] 제조예 1 내지 7
- [0056] 다음과 같은 공정을 통해 탄화수소의 수증기 개질용 니켈 촉매를 제조하였다.
- [0057] 증류수에 γ - Al_2O_3 , K_2CO_3 , CaO 및 TiO_2 를 일정의 비율로 넣어 잘 섞은 후에 회전 증발기를 사용하여 증류수를 천천히 증발시키고, 회수한 분말을 120°C 전기로에서 12시간 건조하고 공기 분위기에서 800°C 의 온도로 6시간 동안 소성하였다. 수득된 소성물에서, 예를 들어, $\text{K}_{2-x}\text{Ca}_{x/2}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 에서의 x 가 2.0이고, $\text{K}_{2-x}\text{Ca}_{x/2}\text{Ti}_2\text{O}_5$ 가 20 중량%, Al_2O_3 가 80 중량%인 것을 " $\text{K}_{2-x}\text{Ca}_{x/2}\text{Ti}_2\text{O}_5(20)-\text{Al}_2\text{O}_3(80)$, $x=2.0$ "으로 표기하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0058] 상기 소성물을 담체로 사용하여 일정량의 니켈이 담지될 수 있도록 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 함침하였다. 먼저 증류수에 니켈 전구체를 용해시키고, 앞서 제조한 소성물을 첨가하여 교반하였으며, 수득된 혼합액은 회전 증발기를 사용하여 증류수를 제거한 후 120°C 전기로에서 12시간 건조하고, 공기 분위기에서 600°C 의 온도로 3시간 동안 소성하였다. 담지된 니켈의 함량은 10 중량%로 고정하여 탄화수소의 수증기 개질용 니켈 촉매를 제조하였다.
- [0059] 비교예 1
- [0060] 제조예 1 내지 7 과 동일한 방법으로 탄화수소의 수증기 개질용 니켈 촉매를 제조하되, γ - Al_2O_3 대신에 SiO_2 를 사용하여 제조하였다.
- [0061] 비교예 2
- [0062] γ - Al_2O_3 를 담체로 사용하고, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 니켈 전구체로 사용하여 함침법에 의해 니켈 담지 촉매를 제조하였다. 먼저 증류수에 니켈 전구체를 용해시키고 γ - Al_2O_3 를 첨가하여 교반하였으며, 수득된 혼합액은 회전 증발기를 사용하여 증류수를 제거한 후 120°C 전기로에서 12시간 건조하고, 공기 분위기에서 600°C 의 온도로 3시간 동안 소성하였다. 담지된 니켈의 함량은 10 중량%로 탄화수소의 수증기 개질용 니켈 촉매를 제조하였다.
- [0063] 실험예 1 : 메탄가스의 수증기 개질 반응에 대한 촉매활성 평가
- [0064] 촉매활성을 측정하기 위해 실험실에서 제작한 상압 고정층 반응기에, 제조예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 촉매를 충전하여 10% 수소-90% 헬륨기체를 100 ccm으로 흘려주면서 800°C 에서 2시간 동안 환원 전처리하였다.
- [0065] 반응물은 메탄과 수증기의 몰비가 1 : 2.5 가 되도록 조절하여 반응기에 주입하였다. 반응기의 온도는 전기로와 PID 온도제어기를 통해 750°C 로 가열하였고, 공간속도는 $15,000 \text{ h}^{-1}$ 가 되도록 질량유속조절기와 미량펌프를 사용하여 연속적으로 공급하면서 반응시켜 수소를 제조하였다. 반응 전, 후의 기체 조성은 반응장치에 연결된 기체크로마토그래프로 분석하여 촉매활성을 측정하였다.
- [0066] 메탄의 전환율 및 수소의 선택도는 하기 수학적 식 1 및 2에 의해 각각 계산되었다. 특히, 수학적 식 2의 결과값은 수증기 개질 반응($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)과 동시에 진행되는 반응인 수성가스 전환반응($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)을 모두 고려하여 생성될 수 있는 이론적 최대 수소 생성량 대비 실제 수소 생성량의 정도를 나타낸다.
- [0067] <수학적 식 1>
- [0068] 메탄가스 전환율 (%)
- [0069] = 반응한 메탄의 몰수 / 공급된 메탄의 몰수 $\times 100$
- [0070] <수학적 식 2>

[0071] 수소의 선택도

[0072]
$$= (3 \times \text{반응한 메탄의 몰수} + \text{생성된 이산화탄소의 몰수}) / \text{반응한 메탄의 몰수}$$

[0073] 하기 표 1은 제조예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 촉매를 탄화수소의 수증기 개질 반응에 적용하여 반응시간 600분 이후의 반응 결과를 정리한 것이다.

표 1

[0074]

구분	촉매 종류	메탄 전환율 (%)	수소 선택도	비고
제조예1	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (20)-Al ₂ O ₃ (80), x=2.0	94.5	2.8	-
제조예2	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (20)-Al ₂ O ₃ (80), x=1.0	94.1	2.8	-
제조예3	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (20)-Al ₂ O ₃ (80), x=0.1	97.3	3.0	-
제조예4	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (20)-Al ₂ O ₃ (80), x=0.0	97.0	2.9	-
비교예1	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (20)-SiO ₂ (80), x=0.0	38.4	-	250분 반응 후 비활성
제조예5	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (30)-Al ₂ O ₃ (70), x=0.1	91.1	2.7	-
제조예6	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (10)-Al ₂ O ₃ (90), x=0.1	94.6	2.8	-
제조예7	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (5)-Al ₂ O ₃ (95), x=0.1	92.2	2.7	-
비교예2	Ni/Al ₂ O ₃	90.1	2.6	-

[0075] 본 발명의 실시예에 따른 Ni/K_{2-x}Ca_{x/2}Ti₂O₅-Al₂O₃ 촉매의 경우, K_{2-x}Ca_{x/2}Ti₂O₅의 함량이나 x의 값과 상관없이 모두, 알루미늄 담체에 담지된 니켈 촉매(비교예 2)에 비해 메탄의 전환율이 1.0 ~ 7.2% 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 수소의 생성량을 의미하는 수소 선택도 또한 0.1 ~ 0.4 가량 증가하였다. 이는 K_{2-x}Ca_{x/2}Ti₂O₅와 같은 복합체를 포함하는 니켈 촉매가 수증기 개질 반응에 있어서 높은 활성을 가지는 것을 의미한다.

[0076] 알루미늄을 실리카로 대체한 조성의 니켈 촉매인 비교예 1의 메탄 전환율은 34.8%로 매우 낮게 나타나다가, 반응시간 250 분이 경과되면 급격히 더 줄어들어 활성을 잃게 된다. 이 결과는 니켈 촉매의 적절한 담체인 알루미늄의 필요성을 반증해주고 있다.

[0077] 제조예 1 내지 4의 반응활성 비교는, x가 0.1 내지 0.0일 때의 니켈 촉매가 우수하다는 것을 보여준다. 즉, 알칼리토금속의 함량이 미량 첨가되었을 때, 수증기 개질 반응을 촉진시켜주는 것으로 추측된다. K_{2-x}Ca_{x/2}Ti₂O₅의 함량에 대한 영향을 보여주는 제조예 3 및 5 내지 7의 결과는 30 중량% 미만의 K_{2-x}Ca_{x/2}Ti₂O₅ 첨가가 반응성에 긍정적인 영향을 가져온다는 것을 확인시켜준다.

[0078] 실험예 2 : 반응시간에 따른 촉매의 장기내구성 평가

[0079] 제조예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 촉매를 사용하여 수증기 : 탄소 = 1 : 1, 공간속도 200,000 h⁻¹, 반응온도 800℃의 반응조건에서 반응시간(100 시간)에 대한 촉매의 장기안정성 및 비활성화에 대한 내구성을 평가하였다. 그 밖의 반응실험 방법은 상기 실험예 1에서와 동일한 방법으로 메탄의 수증기 개질 반응 활성을 평가하고 그의 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0080]

구분	촉매	평균 메탄 전환율 (%)	활성저하율 (%)
제조예1	Ni/K _{2-x} Ca _{x/2} Ti ₂ O ₅ (20)-Al ₂ O ₃ (80), x=2.0	79.6	1.5
비교예2	Ni/Al ₂ O ₃	71.2	9.9

[0081]

상기 표 2 및 도 1에 나타난 수증기 개질 활성 결과를 보면, 비교예 2는 반응 초기 활성이 낮고, 100시간 경과 후의 활성 저하가 상당히 많이 진행된다. 반면, 본 발명의 제조예에 따라 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 타이타늄 산화물로 구성된 복합체를 포함하는 변형된 니켈 촉매 복합체(제조예 1)는 탄화수소의 수증기 개질 반응에서 촉매 성능을 8.4% 가량 향상시킴과 동시에 탄소침적 및 촉매 소결 등에 대한 향상된 저항성을 보여준다.

[0082]

이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 변형 및 변경이 가능할 것이다.

도면

도면1

