



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0022015
(43) 공개일자 2012년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0082573
(22) 출원일자 2010년08월25일
심사청구일자 2010년08월25일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
송상훈
충청남도 천안시 서북구 직산읍 봉주로 15
안홍찬
대전광역시 유성구 어은로 57, 131동 803호 (어은
동, 한빛아파트)
(74) 대리인
한라특허법인

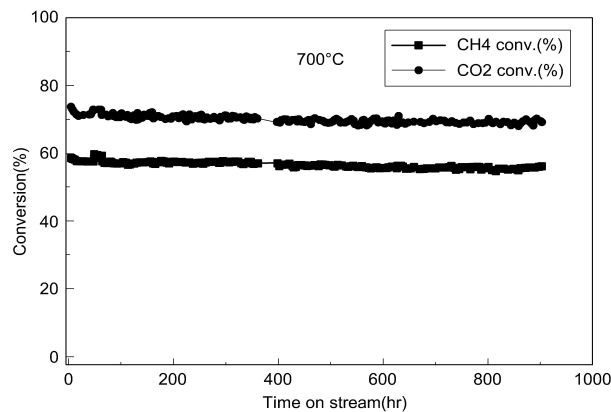
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 코발트계 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메탄의 이산화탄소 개질반응용 코발트계 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 지구 온난화에 큰 영향을 미치고 있는 메탄과 이산화탄소를 동시에 처리하여 일산화탄소와 수소가 포함된 합성가스를 제조하는 반응에 사용되어서는 우수한 촉매활성은 물론이고 촉매의 수명이 현저히 향상된 코발트계 촉매를 효율적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

장대선

대전광역시 유성구 어은로 57, 122동 502호 (어은
동, 한빛아파트)

서정권

대전광역시 유성구 지족로 362, 반석마을아파트 3
단지 301동 801호 (지족동)

특허청구의 범위

청구항 1

코발트(Co) 전구체 용액과 콜로이달 실리카를 혼합하고, 질산 수용액을 첨가하여 pH 2.0 내지 4.0 범위로 조절하여 솔(Sol)을 제조하는 제 1단계;

상기 제 1단계에서 제조된 솔(Sol)을 60℃ 내지 150℃ 온도에서 교반 반응시키는 제 2단계;

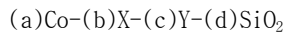
상기 제 2단계의 반응용액에 Pt, Pd, Rh, Ir, 및 Ru 중에서 선택된 귀금속(X) 전구체 용액과, Zr 및 La 중에서 보조금속(Y) 전구체 용액을 혼합하고, 질산 수용액을 첨가하여 pH 0.1 내지 1.0 범위로 조절하여 솔(Sol)을 제조하는 제 3단계;

상기 제 3단계에서 제조된 솔(Sol)을 60℃ 내지 150℃ 온도에서 교반 반응시키는 제 4단계; 및

상기 제 4단계의 반응용액을 건조 및 소성하여 하기 화학식 1로 표시되는 코발트계 촉매를 제조하는 제 5단계;

를 포함하는 메탄의 이산화탄소 개질반응용 코발트계 촉매의 제조방법 :

[화학식 1]



상기 화학식1에서, X는 Pt, Pd, Rh, Ir, 및 Ru로부터 선택된 1종 이상의 귀금속 원소이고, Y는 Zr 및 La 중에서 선택된 1종 이상의 보조금속(Y) 원소이며, a, b, c, 및 d는 각 성분의 중량비로서 a는 1?30 중량%, b는 0.01?1.0 중량%, c는 0.1?10 중량%, d는 50?98 중량%를 나타낸다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 건조단계에서는 80℃ 내지 100℃ 온도에서 수행하여 건조분말을 수득하는 것을 특징으로 하는 메탄의 이산화탄소 개질반응용 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2항에 있어서,

상기 소성단계에서는 건조분말을 공기 또는 산소 흐름 조건에서 200℃ 내지 1200℃ 온도로 소성하여 고체촉매를 수득하는 것을 특징으로 하는 메탄의 이산화탄소 개질반응용 코발트계 촉매의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 메탄의 이산화탄소 개질반응에 이용되는 코발트계 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 지구의 온난화 현상으로 세계 각국에서 온실가스 감축안이 발표되고 있다. 이러한 온실가스 감축안은 에너지 다소비업종이자 수출 주력산업인 철강과 자동차, 석유화학업계 등에서는 타격이 불가피하다. 더욱이 국내 기업들의 에너지 효율 수준이 이미 최고점에 있기 때문에 온실가스 감축여력은 제한적이고, 감축수단으로 정부가 규제에 나선다면 기업들이 해외로 공장을 옮기거나 비용 상승으로 인한 생산 차질도 우려된다.

- [0003] 이러한 대안으로 이산화탄소 배출량을 줄이는 것이 아니라 배출되는 이산화탄소를 자원화하는 것에 대해 관심이 대두되고 있다. 즉, 이산화탄소를 이용한 합성가스 제조에 대해 관심이 대두되고 있다. 그 대표적인 예가, 메탄의 이산화탄소 개질반응(carbon dioxide reforming of methane; CDR)에 의한 합성가스의 제조 기술이다.
- [0004] 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)으로 제조된 합성가스(Synthesis Gas)는 일산화탄소와 수소를 포함하고 있는데, 다른 합성가스 제조방법에 비교하여 탄소 대 수소의 비($\text{CO}/\text{H}_2 = 1/1$)가 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)으로 생성된 합성가스는 옥소알코올(oxoalcohol), 메탄올(MeOH), 디메틸에테르(DME), 폴리카보네이트(PC), 아세트산(AcOH) 등의 고부가가치의 화학제품 제조공정에서 원료로 이용되고 있다.
- [0005] 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 매우 강한 흡열반응으로 진행되므로, 주어진 온도에서의 이론적 최대 전환율인 평형 전환율이 온도가 높아짐에 따라 증가하여 650°C 이상의 온도에서 반응이 일어나며, 통상적으로 850°C 의 고온에서 개질반응을 진행시키고 있다.
- [0006] [반응식 1]
- [0007] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2, \Delta H_{298}^0 = +247.3 \text{ kJ/mol}$
- [0008] 또한, 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)은 열역학적으로 탄소의 형성이 용이하다는 특징이 있어, 개질반응이 진행됨에 의해 급격한 코크의 생성으로 촉매의 안전성에 큰 문제점을 가지고 있다. 따라서, 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)에 사용되는 촉매의 요건으로서 개질반응 본연의 높은 흡열온도를 견딜 수 있을 만큼의 우수한 내열 특성과 코크의 생성과 소결에 의한 비활성화에 대한 억제능이 요구된다.
- [0009] 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)용 촉매로서는 가격이 비교적 저렴하면서도 탄소침적에 강한 저항성을 가지는 니켈계 촉매가 주로 개발되어 왔지만, 니켈의 짧은 촉매 수명으로 개발의 한계에 직면하고 있다.
- [0010] 또한, 니켈계 촉매 이외에도 귀금속 촉매에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 귀금속 촉매는 니켈계 촉매보다 탄소 침적에 대한 저항성이 크고 촉매활성도 좋은 것으로 알려져 있지만 제조단가가 높다는 이유로 상업화에 한계가 있다.
- [0011] 따라서, 기존의 니켈계 촉매가 가지는 촉매 비활성화 문제를 해소시키는 새로운 조성의 촉매개발이 요구된다.
- [0012] 이에, 본 발명자들은 메탄의 이산화탄소 개질반응(CDR)용 촉매로서 하기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매를 대한민국특허출원 제2009-0131098호로 특허출원한 바 있다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $(a)\text{Co}-(b)\text{X}-(c)\text{Y}-(d)\text{SiO}_2$
- [0015] 상기 화학식 1에서, X는 Pt, Pd, Rh, Ir, 및 Ru로부터 선택된 1종 이상의 귀금속 원소이고, Y는 Zr 및 La 중에서 선택된 1종 이상의 보조금속(Y) 원소이며, a, b, c, 및 d는 각 성분의 중량비로서 a는 1?30 중량%, b는 0.01?1.0 중량%, c는 0.1?10 중량%, d는 50?98 중량%를 나타낸다.
- [0016] 상기 출원발명에서는 실리카겔 담체와 활성금속의 전구체를 한꺼번에 물에서 함침시킨 후 건조 및 소성하여 코발트계 촉매를 제조하였다. 그러나, 본 발명자들의 계속된 연구결과 상기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매를 제조하는 방법으로서, 활성금속의 전구체를 그 특성별로 구분하여 공침시키면 촉매의 활성 및 장시간 운전안정성 등이 보다 향상될 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0017] 본 발명은 메탄의 이산화탄소 개질반응에 적용되는 상기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매의 개선된 제조방법을 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 과제해결을 위하여, 본 발명은 하기의 제조단계를 포함하는 상기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매의 제조방법을 그 특징으로 한다 :
- [0019] 1) 코발트(Co) 전구체 용액과 콜로이달 실리카를 혼합하고, 질산 수용액을 첨가하여 pH 2.0 내지 4.0 범위로 조절하여 솔(Sol)을 제조하는 제 1단계;
- [0020] 2) 상기 제 1단계에서 제조된 솔(Sol)을 60℃ 내지 150℃ 온도에서 교반 반응시키는 제 2단계;
- [0021] 3) 상기 제 2단계의 반응용액에 Pt, Pd, Rh, Ir, 및 Ru 중에서 선택된 귀금속(X) 전구체 용액과, Zr 및 La 중에서 보조금속(Y) 전구체 용액을 혼합하고, 질산 수용액을 첨가하여 pH 0.1 내지 1.0 범위로 조절하여 솔(Sol)을 제조하는 제 3단계;
- [0022] 4) 상기 제 3단계에서 제조된 솔(Sol)을 60℃ 내지 150℃ 온도에서 교반 반응시키는 제 4단계; 및
- [0023] 5) 상기 제 4단계의 반응용액을 건조 및 소성하여 상기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매를 제조하는 제 5단계.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 제조방법에서는 각 활성금속의 특성에 적합한 최적의 공침조건을 제안함으로써, 촉매의 활성 및 장기 운전안정성을 향상시킨 효과를 얻고 있다.
- [0025] 본 발명의 제조방법에서는 담체 원료로서 실리카겔의 전구체인 콜로이달 실리카를 사용하고 있고, 또한 활성금속으로 포함되는 귀금속(X)의 담지량을 최소화함으로써, 촉매의 제조단가를 현저하게 감소시키는 효과를 얻고 있다.
- [0026] 본 발명의 제조방법에서는 담체 원료로서 콜로이달 실리카를 사용하는 액상반응으로 촉매를 제조함으로써, 담체 내에 활성금속을 고도로 분산시키는 효과를 얻고 있다.
- [0027] 본 발명의 제조방법으로 제조된 코발트계 촉매는 700℃의 낮은 온도에서도 우수한 촉매활성을 가지고 있고, 900시간 이상의 장시간 운전하는 조건에서도 촉매 활성이 유지되는 효과를 얻고 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명에 따른 코발트계 촉매의 제조과정 및 제조조건을 나타낸 계략도이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조한 Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매를 이용하여 700℃에서 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행함에 있어, 개질반응 시간에 따른 메탄의 전환율과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 그래프이다. 반응시간의 경과에도 촉매의 활성은 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조한 Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매를 이용하여 850℃에서 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행함에 있어, 개질반응 시간에 따른 메탄의 전환율과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 그래프이다. 반응시간의 경과에도 촉매의 활성은 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다.
- 도 4는 실시예 1에서 제조한 Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매를 700℃에서 장시간 동안 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행함에 있어, 개질반응 시간에 따른 메탄의 전환율과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 그래프이다. 900시간 이상의 장시간 운전하더라도 촉매의 활성은 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 상기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 상기 화학식 1의 조성을 가지는 코발트계 촉매는 활성금속으로서 코발트 이외에도 Pt, Pd, Rh, Ir, 및 Ru 중에서 선택된 귀금속(X)과, Zr 및 La 중에서 보조금속(Y)을 포함한다.

- [0030] 본 발명의 코발트계 촉매 제조에 사용되는 금속 전구체에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 코발트(Co) 금속의 전구체로는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoCl_2 , CoSO_4 , $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$, CoF_3 , CoCO_3 등으로부터 선택 사용될 수 있으며, 코발트 질산염이 일반적으로 이용될 수 있다.
- [0032] 귀금속(X) 성분으로서 사용되는 백금(Pt) 금속의 전구체로는 PtCl_4 , H_2PtCl_6 , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_2$, H_2PtBr_6 , $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 등으로부터 선택 사용될 수 있으며, 백금 염화물이 일반적으로 이용될 수 있다.
- [0033] 귀금속(X) 성분으로서 사용되는 팔라듐(Pd) 금속의 전구체로는 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 등으로부터 선택 사용될 수 있다.
- [0034] 귀금속(X) 성분으로서 사용되는 로듐(Rh) 금속의 전구체로는 Na_3RhCl_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$, $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$, RhCl_3 등으로부터 선택 사용될 수 있다.
- [0035] 귀금속(X) 성분으로서 사용되는 이리듐(Ir) 금속의 전구체로는 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, IrCl_3 , H_2IrCl_6 등으로부터 선택 사용될 수 있다.
- [0036] 귀금속(X) 성분으로서 사용되는 루테튬(Ru) 금속의 전구체로는 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$, $(\text{NH}_4)_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$, $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{NO}))$, $\text{RuBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Na_2RuO_4 , $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $(\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3)\text{OAc} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2(\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO}))$, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_3$, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_2$, $(\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14})\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_3$, $(\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_4$, $(\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$, $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $(\text{RuCl}_2(\text{cod}))_n$, $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$, $(\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2)_n$, $\text{Ru}_2\text{I}_4(\text{p-시멘})_2$ 등으로부터 선택 사용될 수 있으며, 취급상의 관점에서 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 가 이용될 수 있다.
- [0037] 보조금속(Y) 성분으로서 사용되는 지르코늄(Zr) 금속의 전구체로는 ZrCl_4 , ZrCl_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ZrClOH , $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZrOCl_2 , $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 등으로부터 선택 사용될 수 있으며, 취급상의 관점에서 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ZrOCl_2 가 일반적으로 이용될 수 있다.
- [0038] 보조금속(Y) 성분으로서 사용되는 란타넘(La) 금속의 전구체로는 LaCl_3 , $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 등으로부터 선택 사용될 수 있으며, 란탄 질산염이 일반적으로 이용될 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 코발트계 촉매의 제조방법은 상기한 활성금속의 전구체를 콜로이달 실리카에 담지시킴에 있어, 각 활성금속의 특성에 적합한 최적조건으로 공침시킨 후 액상반응을 수행하여 담체내에 활성금속이 고루 분산되도록 하였고, 이로써 귀금속(X) 담지량이 최소로 유지되어도 충분한 촉매활성을 나타내고, 900 시간이상의 장시간 운전하더라도 촉매활성이 유지되는 효과를 얻을 수 있었다.
- [0040] 이러한 본 발명에 따른 코발트계 촉매의 제조방법은, 첨부도면 도 1에 나타난 개략도에 의거하여 제조과정별로 구분하여 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0041] 제 1단계에서는, 코발트(Co) 전구체 용액과 콜로이달 실리카를 혼합하고, 질산 수용액을 첨가하여 pH 2.0 내지 4.0 범위로 조절하여 솔(Sol)을 제조한다.
- [0042] 본 발명의 제조방법은 담체성분으로서 실리카겔(silica gel) 입자를 사용하는 대신에 실리카의 수성 분산물인 pH 9 내지 12 범위의 콜로이달 실리카를 사용함으로써, 액상반응을 수행하는 것이 가능해졌다. 또한, 콜로이달 실리카는 실리카겔의 전구물질에 해당되므로, 실리카겔 담체성분을 사용하는 반응에 비교하여 제조원가를 절감하는 부가효과를 기대할 수 있다.
- [0043] 콜로이달 실리카와 코발트 전구체 용액을 혼합하는 과정에서는 질산 수용액을 사용하여 용액의 pH가 2.0~4.0이 되도록 적정하여 솔(Sol)을 얻는다. 상기 혼합용액의 pH 조절이 중요한 바, pH가 2.0 미만으로 낮게 유지되면 질산 수용액의 고농도에 의한 촉매의 산점이 높아져 금속과 담체의 원하는 합성 반응이 일어나지 않으며,

4.0을 초과하면 촉매의 산점이 낮아져 금속과 담체의 반응 속도가 느리게 되어 반응시간이 길어진다. 또한, 혼합용액이 겔 상태를 유지하는 경우는 추가로 증류수를 첨가하면 겔의 상태는 다시 솔(Sol) 상태가 된다.

- [0044] 콜로이드 실리카의 사용량은 수성 부분을 제외한 SiO_2 를 기준으로 하여, 전체 촉매성분의 총합량에 대하여 50 내지 98 중량% 범위로 사용할 수 있다. 코발트 화합물은 코발트(Co) 금속원소를 기준으로 하여, 전체 촉매성분의 총합량에 대하여 1 내지 30 중량% 범위로 사용할 수 있다. 이때, 코발트(Co) 금속원소의 함량이 1 중량% 미만이면 주활성 성분인 코발트(Co)의 반응 사이트가 너무 적어 촉매 활성이 미미하고, 30 중량%를 초과하여 과량의 코발트가 담지되면 촉매의 활성사이트를 오히려 막아 코발트의 함량비 대비 활성도가 낮아지게 된다.
- [0045] 제 2단계에서는, 상기 제 1단계에서 제조된 솔(Sol)을 60°C 내지 150°C 온도에서 약 10~48 시간동안 교반 반응시킨다.
- [0046] 이때, 반응온도가 60°C 미만이면 수용액의 증발속도가 너무 느려 반응시간이 길어지므로 경제적 손실이 있게 되고, 150°C 를 초과하는 경우에는 수용액의 증발속도가 너무 빨라서 촉매 담체의 비표면적을 감소시켜 활성화도를 감소시킬 수 있다.
- [0047] 제 3단계에서는, 상기 제 2단계의 반응용액에 귀금속(X) 전구체 용액과, 보조금속(Y) 전구체 용액을 혼합하고, 질산 수용액을 첨가하여 pH 0.1 내지 1.0 범위로 조절하여 솔(Sol)을 제조한다.
- [0048] 즉, 귀금속(X) 전구체와 보조금속(Y) 전구체 각각을 증류수에 용해시켜 각각의 전구체 용액을 제조한다. 반응용액에 귀금속(X) 전구체 용액과 보조금속(Y) 전구체 용액을 혼합하는 과정에서 pH 조절이 매우 중요한 바, pH가 0.1 미만으로 낮게 유지되면 촉매의 산점을 조절하기가 어렵게 되고, pH가 1.0을 초과하면 원하는 촉매의 산점을 얻기 어려워 촉매의 구조 및 활성 사이트에 영향을 주어 활성도의 저하 요인이 된다. 또한, 혼합용액이 겔 상태를 유지하는 경우는 추가로 증류수를 첨가하면 겔의 상태는 다시 솔(Sol) 상태가 된다.
- [0049] 귀금속(X) 화합물은 귀금속(X) 원소를 기준으로 하여, 전체 촉매성분의 총합량에 대하여 0.001 내지 1.0 중량% 범위로 사용할 수 있다. 이때, 귀금속(X) 원소의 함량이 0.001 중량% 미만이면 조촉매로서의 활성을 나타낼 수 없고, 1.0 중량%를 초과하면 주 촉매인 코발트의 활성사이트를 오히려 막아 활성이 낮아지고 고가인 귀금속의 과량 사용으로 인하여 촉매의 단가가 높아지게 된다.
- [0050] 보조금속(Y) 전구체는 보조금속(Y) 원소를 기준으로 하여, 전체 촉매성분의 총합량에 대하여 0.1 내지 10 중량% 범위로 사용할 수 있다. 이때, 보조금속(Y) 원소의 함량이 0.1 중량% 미만이면 조촉매로서의 활성을 나타낼 수 없고, 10 중량%를 초과하면 주 촉매인 코발트의 활성사이트를 막아 활성이 낮아지게 된다.
- [0051] 제 4단계에서는, 상기 제 3단계에서 제조된 솔(Sol)을 60°C 내지 150°C 온도에서 10~96 시간동안 교반 반응시킨다.
- [0052] 이때, 반응온도가 60°C 미만이면 수용액의 증발속도가 너무 느려 반응시간이 길어지므로 경제적 손실이 있게 되고, 150°C 를 초과하는 경우에는 수용액의 증발속도가 너무 빨라서 촉매 담체의 비표면적을 감소시켜 활성화도를 감소시킬 수 있다.
- [0053] 제 5단계에서는, 상기 제 4단계의 반응용액을 건조 및 소성하는 본 발명이 목적하는 코발트계 촉매를 제조한다.
- [0054] 상기 건조는 반응용액 중에 포함된 수분을 제거하기 위한 것으로, 80°C 내지 100°C 의 온도에서 약 20~50시간 동안 건조한다. 그리고, 상기 건조하여 제조된 분말을 산소 또는 공기 분위기하에 200°C 내지 1200°C 에서 약 5~48시간 동안 소성하고, 60~120 메쉬가 되도록 체(Sieve)를 이용하여 크기를 선별한다. 이때 소성온도가 200°C 미만이면 촉매의 물성 및 전구체가 다 증발되지 않아 주촉매 및 담체의 화학적인 구조 결합이 이루어지지 않으며, 1200°C 를 초과하게 되면 촉매의 산화정도 그리고 담체와 주촉매의 상호결합이 안정화 되어 촉매로서의 기능을 할 수 없게 되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0055] 이상에서 설명한 바와 같은 제조방법을 통해 제조된 코발트계 촉매는 메탄의 이산화탄소 개질반응용 촉매로 사용되어 유효한 촉매활성을 보이며, 특히 900 시간 이상의 장시간동안 촉매반응을 지속하더라도 그 활성이 변화되지 않는 각별한 효과를 나타낸다.
- [0056] 일반적으로 메탄의 이산화탄소 개질반응용 촉매는 반응하기 전 적절한 전처리 과정으로 환원반응을 통하여 촉매로서의 역할 수행을 가능하게 하였다. 하지만 본 발명의 코발트계 촉매는 환원반응과 같은 촉매 전처리 과정없이 직접 메탄의 이산화탄소 개질반응용 촉매로 적용 가능하며, 촉매 표면에 존재하는 산화물로 인하여 촉매의 비활성화의 주원인인 카본 침적을 방지하는 역할을 함으로써 촉매의 활성이 안정적으로 유지되도록 한다.

- [0057] 본 발명의 코발트계 촉매가 적용되는 메탄의 이산화탄소 개질반응은 당 분야에서 적용되는 일반적 반응으로서, 본 발명은 메탄의 이산화탄소 개질반응에 대하여 특별히 한정하지는 않는다. 일반적인 메탄의 이산화탄소 개질반응은 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기, 액상의 슬러리 형태의 반응기 등을 사용하여, 반응온도 600~900 °C, 반응압력 0.01~1 MPa, 공간속도 500~100,000 ml/g_{cat}·hr 범위를 유지하고, 반응원료인 메탄과 이산화탄소의 비가 0.5~2.0 범위를 유지한다. 본 발명의 코발트계 촉매는 600°C 근처의 낮은 반응온도 조건에서도 충분히 촉매활성을 나타내므로, 고온 개질반응으로 인한 촉매의 탄화 및 촉매의 성질 변화를 막아 촉매의 활성을 안정하게 유지하는 것이 가능하다.
- [0058] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 코발트계 촉매의 제조방법에서는 콜로이달 실리카를 담체원료 성분으로 사용하여 용액반응을 통해 촉매를 제조하며, 활성금속으로서 코발트(Co), 귀금속(X) 및 보조금속(Y)의 담지과정에서는 각 활성금속별로 구분하여 특정 조건으로 공침법으로 담지시킨다. 이로써, 담체내 활성금속의 고른 분산으로 인하여 귀금속(X) 함량을 크게 낮추었음에도 불구하고 촉매활성과 장시간 운전 안정성을 유지하는 것이 가능해졌다. 또한, 메탄의 이산화탄소 개질반응용 촉매로 적용됨에 있어서는 특별한 촉매 전처리 과정을 거치지 않고 직접 적용이 가능하다.
- [0059] 이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] [실시예]
- [0061] 실시예 1. Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매의 제조
- [0062] 본 실시예 1에서는 첨부도면 도 1에 나타난 개략도에 의거하여 코발트계 촉매를 제조하였다.
- [0063] 먼저, 전체 촉매성분의 함량을 기준으로 실리카(SiO₂) 함량이 86.60 중량%이고, 코발트(Co) 함량이 9 중량% 되도록, pH 10인 콜로이달 실리카와 코발트 전구체인 Co(NO₃)₃·9H₂O를 증류수와 혼합하고 반응용액의 최종 pH가 3.0이 되도록 질산 수용액으로 적정한 후, 80°C에서 6시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 전체 촉매성분의 함량을 기준으로 지르코늄(Zr) 함량이 4.33 중량%이고, 루테튬(Ru) 함량이 0.07 중량% 되도록, 지르코늄 전구체인 ZrOCl₂를 증류수에 녹인 용액과 루테튬 전구체인 Ru(NO)₃(NO₃)₃를 증류수에 녹인 용액을 상기 반응용액에 첨가하고 반응용액의 최종 pH가 0.1이 되도록 질산 수용액으로 적정한 후, 80°C에서 12시간 동안 교반하였다. 그런 다음, 80°C에서 3시간 건조하고 300°C에서 6시간 소성시켜 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0064] 실시예 2. Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매의 제조
- [0065] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 지르코늄 전구체와 루테튬 전구체를 첨가한 반응용액의 최종 pH가 0.5이 되도록 질산 수용액으로 적정하여 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0066] 실시예 3. Co(9)-Pt(0.08)-La(9)-SiO₂(81.92) 촉매의 제조
- [0067] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 전체 촉매성분의 함량을 기준으로 백금(Pt) 함량이 0.08 중량%이고, 란타넘(La) 함량이 9 중량% 되도록, 백금 전구체인 H₂PtCl₆를 증류수에 녹인 용액과 란타넘 전구체인 La(NO₃)₃·6H₂O를 증류수에 녹인 용액을 상기 반응용액에 첨가하고 반응용액의 최종 pH가 0.1이 되도록 질산 수용액으로 적정하여 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0068] 비교예 1. Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매의 제조

- [0069] 상기 실시예 1과 동일한 함량으로 활성금속을 담체에 담지, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 다만 담체로서 콜로이드 대신에 실리카겔을 사용하여 함침법으로 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0070] 비교예 2. Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매의 제조
- [0071] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 지르코늄 전구체와 루테튬 전구체를 첨가한 반응용액의 최종 pH가 3.0이 되도록 질산 수용액으로 적정하여 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0072] 비교예 3. Co(9)-Ru(1.5)-Zr(4.31)-SiO₂(85.19) 촉매의 제조
- [0073] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 다만 활성금속의 함량만을 변화시켜 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0074] 비교예 4. Co(10)-SiO₂(90) 촉매의 제조
- [0075] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 다만 활성금속의 종류 및 함량만을 변화시켜 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0076] 비교예 5. Co(10)-Ru(0.5)-SiO₂(89.5) 촉매의 제조
- [0077] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 다만 활성금속의 종류 및 함량만을 변화시켜 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0078] 비교예 6. Co(10)-Zr(4.3)-SiO₂(85.7) 촉매의 제조
- [0079] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 콜로이달 실리카 담체에 활성금속을 공침, 건조 및 소성하여 촉매를 제조하되, 다만 활성금속의 종류 및 함량만을 변화시켜 목적하는 촉매를 제조하였다.
- [0080] 하기 표 1에는 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매의 함량 및 담지조건을 간략히 요약하여 나타내었다.

표 1

[0081]

구 분	촉매조성(중량%)				금속 담지 온도 및 pH			담지법
	활성금속			담체	Co	X	Y	
	Co	X	Y					
실시예 1	9	0.07 (Ru)	4.33 (Zr)	86.60 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.1	80℃, pH 0.1	공침
실시예 2	9	0.07 (Ru)	4.33 (Zr)	86.60 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.5	80℃, pH 0.5	공침
실시예 3	9	0.08 (Pt)	9 (La)	81.92 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.1	80℃, pH 0.1	공침
비교예 1	9	0.07 (Ru)	4.33 (Zr)	86.60 (Silica-gel)	80℃			함침
비교예 2	9	0.07 (Ru)	4.33 (Zr)	86.60 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 3.0	80℃, pH 3.0	공침
비교예 3	9	1.5 (Ru)	4.31 (Zr)	85.19 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.1	80℃, pH 0.1	공침

비교예 4	10	-	-	90 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.1	80℃, pH 0.1	공침
비교예 5	10	0.5 (Ru)	-	89.50 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.1	80℃, pH 0.1	공침
비교예 6	10	-	4.3 (Zr)	85.70 (Colloidal-silica)	80℃, pH 3.0	80℃, pH 0.1	80℃, pH 0.1	공침

[0082] [촉매활성 평가실험]

[0083] 상기 실시예 및 비교예에 의하여 제조된 촉매의 성능을 비교하기 위하여 다음과 같은 방법으로 메탄과 이산화탄소의 개질 반응을 수행하였다.

[0084] 먼저, 60 내지 80 mesh 크기의 촉매 0.2 g을 반응기에 충전하였다. 본 실험에 사용된 반응기는 외부 가열 시스템을 갖춘 고정층 관형 반응기로, 길이가 350 mm, 내경이 9.25 mm인 인코넬 재질로 제작되었다. 메탄과 이산화탄소의 혼합기체의 부피비가 1.0이 되도록 하며, 20,000 ml/g_{cat}·hr의 유속으로 반응기에 공급하였다.

상압 분위기에서 반응온도 700 내지 850℃의 반응온도로 수행하였으며, 반응 후 배출되는 가스는 온라인 가스 크로마토그래피 시스템의 열전도도검출기로 분석하였다. 그 결과는 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2

[0085]

촉매	개질반응조건		전환율(%)	
	온도(℃)	시간(hr)	CH ₄	CO ₂
실시예 1	700	3	58	74
		40	58	74
실시예 1	850	3	86	98
		40	86	98
실시예 2	850	3	83	95
		40	83	95
실시예 3	850	3	77	99
		40	76	99
비교예 1	700	3	52	69
		40	48	60
비교예 2	700	3	19	30
		40	19	30
비교예 3	700	3	32	46
		40	32	46
비교예 4	850	3	35	56
		40	30	52
비교예 5	700	3	3	8
		40	0	0
비교예 6	700	3	2	8
		40	0	0

[0086] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조된 코발트계 촉매는 850℃ 반응온도에서 메탄의 전환율 58~86% 및 이산화탄소의 전환율 74~99%로 높게 나타났고, 40시간이상 운전하더라도 촉매활성은 거의 변화없이 높게 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1의 코발트계 촉매를 700℃의 낮은 온도에서 개질반응을 수행하였을 때, 전환율은 약간 낮아졌지만 상업적으로 충분히 이용 가능한 정도의 촉매활성을 보였다. 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 코발트 촉매는 저온 개질반응용 촉매로도 유용하게 사용될 수 있다.

[0087] 이에 반하여, 비교예 1의 촉매는 담체 원료로서 실리카겔 고체를 사용하여 함침법으로 제조된 코발트계 촉매로서, 실시예 1의 촉매와 비교 시, 초기의 촉매활성이 유사하게 나타났지만 40시간 후 촉매활성에 있어 메탄과 이산화탄소의 전환율이 각각 4% 및 9% 저하되는 촉매 비활성화 현상이 관측되었다. 이러한 비교예 1 촉매의 비활성은 고체 담체내에 활성금속이 고루 담지되지 않은데 그 이유가 있는 것으로 추정된다.

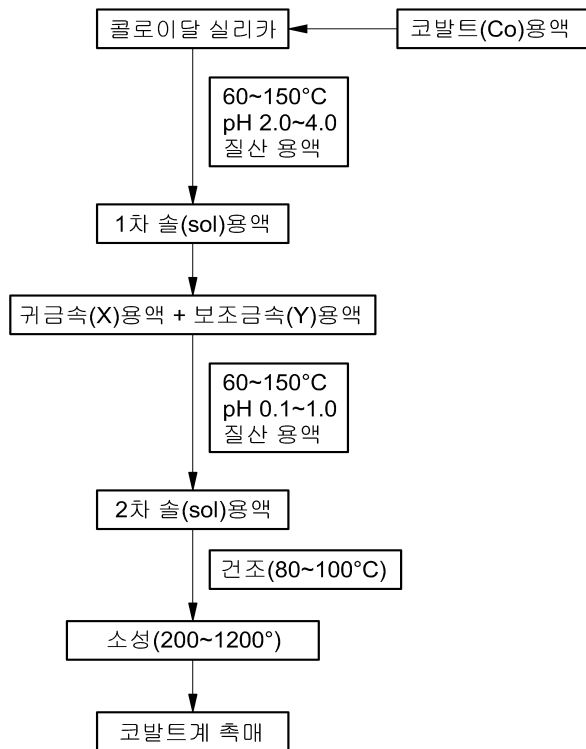
- [0088] 비교예 2의 촉매는 귀금속(X) 및 보조금속(Y)을 마지막 단계에서 공침하고, pH 3.0이 되도록 질산 수용액으로 적정한 후 건조하고 소성하여 제조된 코발트 촉매로서, 실시예 1의 촉매와 비교 시 전환율이 1/2배 이상 낮게 측정되었고, 초기와 40시간 후의 촉매의 안정성은 유지되었다. 그 이유는 귀금속(X) 및 보조금속(Y)이 pH 3.0으로 높게 유지되어 촉매의 산점이 낮아지고 활성금속의 분산도가 낮아진 것으로 추정된다.
- [0089] 비교예 3의 촉매는 상기 실시예 1에서 귀금속의 담지량을 증가시켜 제조된 코발트 촉매로서, 귀금속의 담지량이 증가되었음에도 불구하고 오히려 전환율은 낮게 측정되었다. 이것은 증가된 귀금속이 촉매의 결정 크기를 크게 하여 활성 금속의 분산도를 낮추었기 때문이다.
- [0090] 비교예 4 내지 6은 활성금속의 담지량을 변화시켜 제조된 코발트 촉매로서, 촉매의 비활성화 및 탄소침적 현상으로 40시간 운전시 촉매의 활성이 급격히 저하되는 결과를 나타내었으며, 700℃의 저온에서는 거의 촉매활성을 나타내지 않음을 확인할 수 있었다.
- [0091] 첨부도면 도 2 및 도 3은 상기 실시예 1에서 제조한 Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매 하에서 반응온도 700℃ 또는 850℃에서 각각 개질반응을 수행하였을 때 각 반응시간대별로 확인된 메탄과 이산화탄소의 전환율을 도시한 그래프이다. 도 2와 도 3에 의하면, 본 발명의 제조방법으로 제조된 코발트계 촉매는 40시간 운전하더라도 반응초기와 비교하여 촉매활성은 큰 변화가 없었음을 알 수 있다.
- [0092] 첨부도면 도 4는 실시예 1에서 제조한 Co(9)-Ru(0.07)-Zr(4.33)-SiO₂(86.60) 촉매 하에서 반응온도 700℃ 조건으로 900시간 이상 촉매반응을 지속하였을 때 각 반응시간대별로 확인된 메탄과 이산화탄소의 전환율을 도시한 그래프이다. 도 4에 의하면, 본 발명의 제조방법으로 제조된 코발트계 촉매는 900시간 운전하더라도 반응초기와 비교하여 촉매활성은 큰 변화가 없었음을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

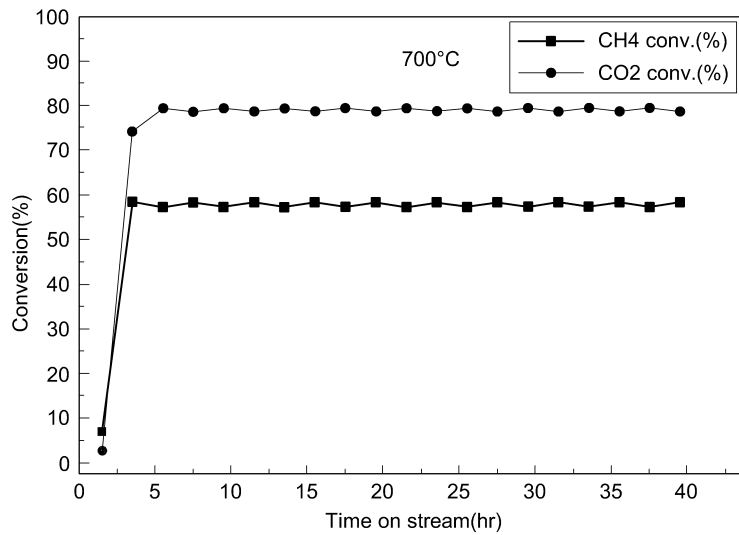
- [0093] 상기 실험결과에 의하면, 본 발명의 제조방법으로 제조된 코발트계 촉매는 메탄의 이산화탄소 개질반응 온도를 700℃의 저온을 유지하더라도 58% 이상의 우수한 메탄 전환율을 나타내었고, 촉매 비활성화 현상은 현격하게 감소되었음을 확인할 수 있다.
- [0094] 따라서, 본 발명의 제조방법으로 제조된 코발트계 촉매는 메탄의 이산화탄소 개질반응에 의한 합성가스 제조분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면

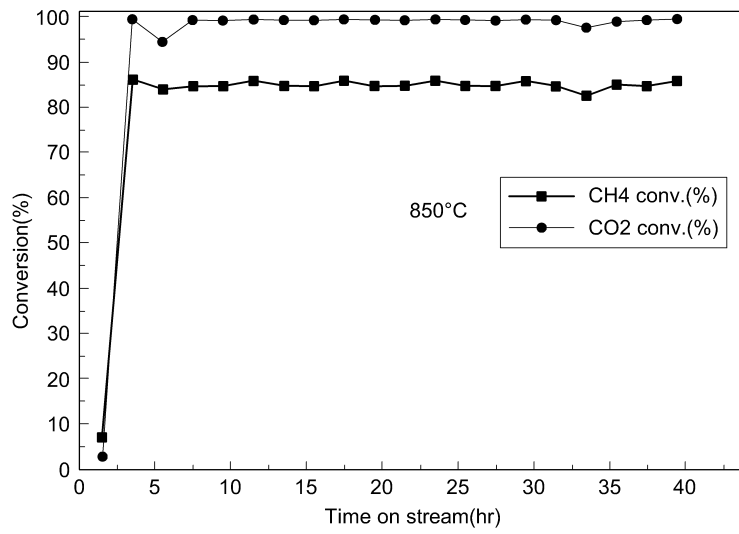
도면1



도면2



도면3



도면4

