



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0082816
(43) 공개일자 2025년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/10 (2006.01) B01J 23/78 (2006.01)
B01J 35/70 (2024.01) B01J 37/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/10 (2013.01)
B01J 23/78 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0171542
(22) 출원일자 2023년11월30일
심사청구일자 2023년11월30일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
박민범
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 61, 803동 703호
권성준
인천광역시 미추홀구 낙섬동로 104, 107동 901호
이시연
경기도 부천시 원미로164번길 6, 404호
(74) 대리인
차준용

전체 청구항 수 : 총 11 항

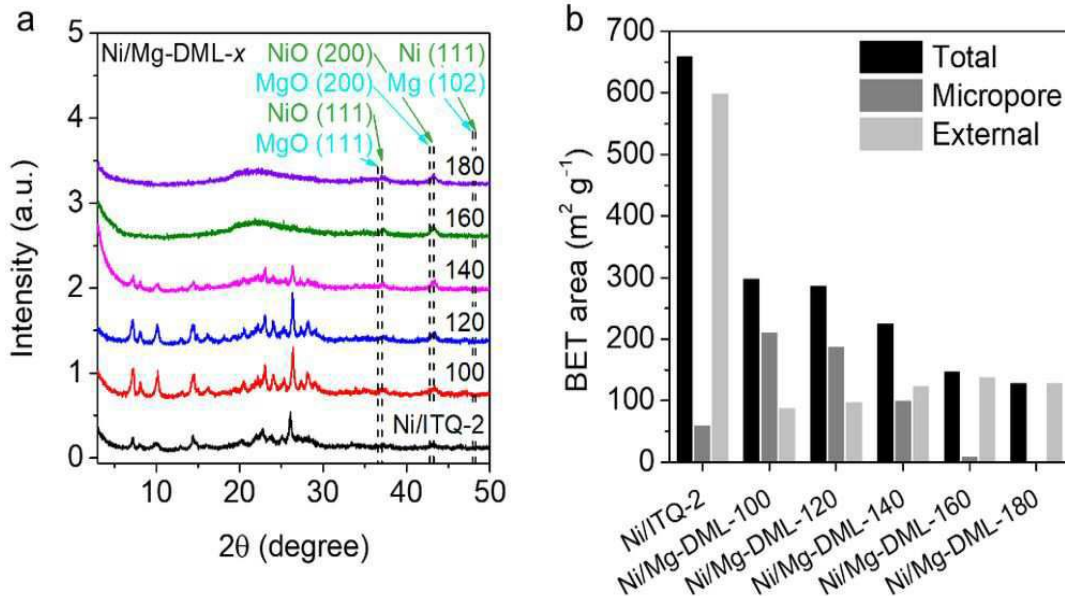
(54) 발명의 명칭 수열 처리를 이용한 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법

(57) 요약

본 연구에서는 다양한 수열 온도(100-180 °C)에서 Mg 전구체 용액을 사용한 B-MWW(P)의 간단한 수열 처리를 통해 3D MWW, 2D MWW 층 및 2D 비정질 층 Mg-DML을 합성했다. 수열온도가 증가함에 따라 Mg-DML의 형태는 3차원(Mg-DML-100)에서 2차원 MWW(Mg-DML-160), 나아가 2차원 비정질층(Mg-DML-180)으로 변화하였으며 동시에 Mg의 농도

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



는 1.0에서 3.3wt%로 증가했다. Mg-DML-x($x = 100-160$ °C)에서 74-78%로 지배적인 구조 내 Mg 종이 유지되는 반면, MgO는 Mg-DML-180에서 71%를 차지하는 주요 Mg 종이였다. 그러한 높은 수열 처리 후에 열역학적으로 더 안정한 상태로 인해 발생했을 가능성이 높다. 가장 강한 루이스 염기성을 지닌 Mg-DML-160 지지체의 높은 밀도의 구조 내 Mg 종을 기반으로, Ni 함침 촉매는 여기에서 연구된 Ni 촉매 중에서 가장 작은 Ni 종(~20 nm)과 가장 강력한 금속 지지체 상호 작용을 보여주었다. Ni/Mg-DML-x 촉매의 이러한 물리화학적 특성에 기인하여 Ni/Mg-DML-160은 700 °C 및 $60,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ GHSV의 DRM 반응에서 탁월한 촉매 안정성과 함께 CH_4 및 CO_2 의 가장 높은 전환율을 나타냈다. 이러한 가장 유망한 촉매는 스트리밍 100 시간까지 안정적인 DRM 성능을 보여주었다.

(52) CPC특허분류

B01J 35/70 (2024.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711188544
과제번호	2022R1F1A1065523
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구지원사업
연구과제명	나노다공성소재 기반 불균일계 촉매 합성 플랫폼 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교
연구기간	2022.06.01 ~ 2025.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 보로실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계;
- b) 상기 B-MWW(P)에 마그네슘 전구체 용액을 첨가하고 수열 처리하여 마그네슘 실리케이트 촉매를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계를 포함하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수열 처리 후, 탈이온수로 여과하여 고체 생성물을 회수하여 건조시키는 단계 및 소성 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 전구체 용액은 황산마그네슘 수화물, 질산마그네슘 수화물, 아세트산마그네슘 수화물 및 염화마그네슘 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수열 처리시 온도는 100-180 °C인 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 온도가 증가할수록, 3차원 MWW 구조에서 2차원 층간박리 MWW 층(delaminated MWW layers, DML) 구조로 변형이 발생하는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 온도가 증가할수록, 마그네슘 실리케이트 촉매의 외부 표면적은 증가하고, 미세기공 면적 및 BET 비표면적은 감소하는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 온도가 증가할수록, 촉매의 Mg 및 Ni 함량이 증가하는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계는 습식 함침법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 습식 함침법은 니켈 전구체 수용액에 상기 마그네슘 실리케이트 촉매를 첨가하는 단계; 및

니켈이 함침된 마그네슘 실리케이트 촉매를 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 c) 단계 이후에 d) 니켈이 함침된 마그네슘 실리케이트 촉매를 소성하는 단계를 더 포함하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수열 처리를 이용한 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로 보로실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계; 상기 B-MWW(P)에 마그네슘 전구체 용액을 첨가하고 수열 처리하여 마그네슘 실리케이트 촉매를 제조하는 단계 및 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계를 포함하는 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구온난화와 기후변화로 인한 지구환경 위기로 인해 탄소배출을 저감하는 녹색기술의 개발이 불가피하게 되었다. 다양한 이산화탄소 활용기술 중 메탄의 건식개질 반응(DRM; $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$, $\Delta H^\circ_{298} = 247 \text{ kJ mol}^{-1}$)은 신흥 기술로서 두 가지 주요 온실가스인 CO_2 와 CH_4 의 동시 전환과 귀중한 화학 공급원료인 합성가스($\text{H}_2 + \text{CO}$)의 생산 때문에 산업계와 학계 모두의 관심을 끌고 있다. 그러나 DRM은 공정의 복잡성과 높은 활성화 에너지와 안정성을 지닌 신뢰가능한 촉매의 부재로 인해 기술 성숙도가 여전히 낮다. 실제로 DRM은 메탄 분해 반응 ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} +$

2H_2 , $\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$), Boudouard 반응($2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2$, $\Delta H^\circ_{298} = -172 \text{ kJ mol}^{-1}$), 역 수성 가스 전환 반응($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^\circ_{298} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$) 등 다양한 부반응을 수반하는 흡열 과정이다. Boudouard 반응의 기여로 인해 낮은 반응 온도에서 코크스 형성이 상당하므로 촉매의 탄소 침적 제어는 에너지 효율적인 DRM 공정을 개발하는 데 중요하다.

[0003]

활성 중, 지지체 및/또는 촉진제 물질의 신중하게 선택이 동반된 촉매 설계는 향상된 DRM 활성화에 매우 중요하다. 니켈(Ni)은 귀금속과 상응하는 성능과 더 높은 경제적 이점으로 인해 DRM 반응에서 가장 활발히 연구되고 있는 활성 중이다. 그러나 심각한 비활성화를 초래하는 Ni 촉매의 코킹 및 소결은 DRM 반응의 상용화를 위해 해결해야 하는 중요한 과제이다. 효율적인 Ni 촉매 개발을 위한 다양한 전략 중에서 루이스 염기성을 갖는 촉매 지지체는 Ni 촉매에 대한 유망한 지지체로 제안되었다. 그 이유는 CO_2 가 코크 종을 산화시키는 화학 흡착 능력과 소결 저항성을 향상시키는 강한 금속-지지체 상호 작용(SMSI)을 갖기 때문이다. 이중 금속 Ni-Mo 지지 SBA-15는 모체 Ni/SBA-15 촉매보다 느린 탄소 침적 속도를 나타냈다(즉, 각각 0.00063 대 $0.01013 \text{ g}_c \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). 이는 주로 Ni-Mo/SBA-15의 향상된 염기성으로 인해 향상된 CO_2 흡착 능력에 기인한다. 본 발명자의 이전 연구에서, 모체 Ni/ZSM-5에 비해 Ni 지지 질화 ZSM-5 지지체(Ni/N-ZSM-5)의 더 강한 염기성 부위에 더 많은 화학 흡착된 CO_2 가 DRM 반응 중 코크 형성을 완화한다는 것을 입증했다. 또한, 고도로 분산된 골격 Mg 종을 갖는 알루미나 지지체는 MgO와 비교하여 Ni 종과의 금속-지지체 상호작용을 증가시키는 쉽게 접근 가능한 염기점을 형성하는 유망한 지지체로 제안되었다. 따라서 코크 형성을 줄이고 SMSI를 증가시키기 위한 촉매 지지체의 염기성은 DRM 반응을 위한 효율적인 Ni 촉매를 개발하기 위한 긍정적인 전략이 될 수 있다.

[0004]

2차원(2D) 지지체도 예외적으로 높은 외부 표면적 때문에 관심을 끌고 있다. Zhang 등은 bulk-Ni(OH)₂의 층간박리와 2D SiO₂ 시트의 연속적인 감금으로 합성된 2D 니켈 나노결정(Ni-NC)에 대해 보고했다. Ni-NC는 작은 Ni 입자의 내성으로 인해 CH₄(63.4%)와 CO₂(74.3%)의 높은 전환율과 700 °C에서 100 시간 동안 DRM 반응 동안 장기 안정성을 나타냈다. Kurlov 등은 또한 DRM 반응 중 촉매 안정성을 최대화하기 위한 효율적인 지지체로 2D 물리 브렌 옥시카바이드를 활용했다. 이전 연구에서 본 발명자는 보로실리케이트 MWW 전구체(B-MWW(P))와 Ni 및 Zn 전구체 용액의 단일 단계 수열 처리를 통해 Ni- 및 Zn-DML과 같은 2D MWW 유형 메탈로실리케이트 제올라이트 물질을 성공적으로 제조했다. 수열 온도가 100 °C에서 160 °C로 증가함에 따라 MWW 구조의 차원은 3D에서 2D로 변경되었으며 구조 내 B 종을 헤테로원자로 대체하여 금속 함량이 동시에 증가했다. 특히, 160 °C에서 제조된 2D Ni- 및 Zn-DML 촉매에서는 과잉 금속종이 고도로 균일하게 분산되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 관찰은 2D 지지체가 구조 내 헤테로원자를 유지하는 데 이점을 제공하여 촉매 성능을 향상시킬 수 있음을 시사했다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005]

(특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2408100호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

위에서 언급한 DRM 촉매 지지체의 염기성과 2차원 형태의 긍정적인 효과를 바탕으로, 본 발명자는 유사한 방법을 사용하여 3D 및 2D MWW 유형 마그네슘 실리케이트(Mg-DML-x, 여기서 x는 합성 온도($x = 100-180 \text{ }^\circ\text{C}$))를 나타냄)를 제조하고 이를 DRM 반응에서 Ni 촉매의 유망한 지지 물질로 제안했다. 또한 일반적인 2D MWW 유형 알루미노실리케이트 대응 지지체로 ITQ-2 제올라이트를 준비했다. 본 발명자는 다양한 특성화를 사용하여 MWW 구조의 차원 변화, Mg 통합, Ni 분산, Ni 종과 지지체 간의 상호 작용을 기반으로 지지체 물질과 Ni 함침 촉매를 분석했다. 촉매 DRM 결과는 지지체와 촉매의 물리화학적 특성과 관련하여 논의되었다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법 을 제공하며, 상기 제조방법은 보로실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계; 상기 B-MWW(P)에 마그네슘 전구체 용액을 첨가하고 수열 처리하여 마그네슘 실리케이트 촉매를 제조하는 단계; 및 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0008] 상기 수열 처리 단계 이후, 제조된 마그네슘 실리케이트 촉매를 탈이온수로 여과하여 고체 생성물을 회수하여 건조시키는 단계 및 소성 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0009] 상기 마그네슘 전구체 용액은 황산마그네슘 수화물, 질산마그네슘 수화물, 아세트산마그네슘 수화물 및 염화마그네슘 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0010] 상기 수열 처리 온도는 100-180 °C인 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 수열 처리 온도가 증가할수록, 마그네슘 실리케이트 촉매는 3차원 MWW 구조에서 2차원 층간박리 MWW 층(delaminated MWW layers, DML) 구조로 변형이 발생하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 수열 처리 온도가 증가할수록, 마그네슘 실리케이트 촉매의 외부 표면적은 증가하고, 미세기공 면적 및 BET 비표면적은 감소하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 수열 처리 온도가 증가할수록, 촉매의 Mg 및 Ni 함량이 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계는 습식 함침법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 습식 함침법은 니켈 전구체 수용액에 상기 마그네슘 실리케이트 촉매를 첨가하는 단계; 니켈이 함침된 마그네슘 실리케이트 촉매를 건조시키는 단계 및 건조된 촉매를 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의하여 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 연구에서는 다양한 수열 온도(100-180 °C)에서 Mg 전구체 용액을 사용한 B-MWW(P)의 간단한 수열 처리를 통해 3D MWW, 2D MWW 층 및 2D 비정질 층 Mg-DML을 합성했다. 수열온도가 증가함에 따라 Mg-DML의 형태는 3차원 (Mg-DML-100)에서 2차원 MWW(Mg-DML-160), 나아가 2차원 비정질층(Mg-DML-180)으로 변화하였으며 동시에 Mg의 농도는 1.0에서 3.3wt%로 증가했다. Mg-DML-x(x = 100-160 °C)에서 74-78%로 지배적으로 구조 내 Mg 종이 존재하는 반면, Mg-DML-180에서는 71%를 차지하는 MgO가 주요한 Mg 종이였다. 그러한 높은 수열 처리 후에 열역학적으로 더 안정한 상태로 인해 발생했을 가능성이 높다. 가장 강한 루이스 염기성을 지닌 Mg-DML-160 지지체의 높은 함량의 구조 내 Mg 종을 기반으로, Ni 함침 촉매는 여기에서 연구된 Ni 촉매 중에서 가장 작은 Ni 종(~20 nm)과 가장 강한 금속 지지체 상호 작용을 보여주었다. Ni/Mg-DML-x 촉매의 이러한 물리화학적 특성에 기인하여 Ni/Mg-DML-160은 700 °C 및 60,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ GHSV의 DRM 반응에서 탁월한 촉매 안정성과 함께 CH₄ 및 CO₂의 가장 높은 전환율을 나타냈다. 이러한 가장 유망한 촉매는 반응 후 100 시간까지 안정적인 DRM 성능을 보여주었다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 (a) 분말 XRD 패턴 및 (b) Ni/Mg-DML-x 촉매의 BET 표면적(x = 100-180 °C) 그래프이다. 비교를 위해 Ni/ITQ-2의 항목을 추가했다.
- 도 2는 (a) 구조 영역의 정규화된 IR 스펙트럼, (b) Mg 2p XPS 스펙트럼, (c) 일련의 Ni/Mg-DML-x 촉매의 Ni 2p XPS 스펙트럼을 나타낸다(x = 100-180 °C). 비교를 위해 Ni/ITQ-2의 항목을 추가했다.
- 도 3은 (a) Mg-DML-x 지지체의 CO₂ TPD 프로파일 및 (b) Ni/Mg-DML-x 촉매의 H₂ TPR 프로파일을 나타낸다(x = 100-180 °C). 비교를 위해 ITQ-2 및 Ni/ITQ-2의 프로파일이 각각 CO₂ TPD 및 H₂ TPR에 추가되었다.
- 도 4는 (a) Ni/ITQ-2 및 (b-f) Ni/Mg-DML-x(x = 100-180 °C) 촉매의 STEM-EDS 이미지이다.

도 5는 (a) CH₄ 전환, (b) CO₂ 전환, (c) Ni/ITQ-2 및 Ni/Mg-DML-x(x = 100-180 °C) 촉매의 H₂/CO 비율을 700 °C 및 60,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ GHSV에서 TOS의 함수로 나타낸다. 700 °C 및 60,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ GHSV에서 12 시간 동안 DRM 반응 후 사용된 (d) Ni/Mg-DML-160 및 (e) Ni/Mg-DML-180 촉매의 STEM-EDS 이미지이다.

도 6은 (a,d) CH₄ 전환율, (b,e) CO₂ 전환율, (c,f) Ni/Mg-DML-140 및 Ni/Mg-DML-160 촉매의 H₂/CO 비율, 700 °C에서 12 시간 동안 (a-c) 90,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ GHSV 및 100 시간 동안 (d-f) 60,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ GHSV를 사용하여 TOS의 함수로 나타낸다. (g) 700 °C 및 60,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹ GHSV에서 100 시간 동안 DRM 반응 후 사용된 Ni/Mg-DML-160의 STEM-EDS 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 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.
- [0021] 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.
- [0022] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0024] 본 발명은 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매 제조방법을 제공하며, 상기 제조방법은 a) 보로 실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 단계; b) 상기 B-MWW(P)에 마그네슘 전구체 용액을 첨가하고 수열 처리하여 마그네슘 실리케이트 촉매를 제조하는 단계 및 c) 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 MWW는 라멜라(lamellar) 형태로 존재하는 제올라이트 구조 형태중 하나로, MWW 골격 구조는 4.1 Å X 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.
- [0026] 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 수열 처리시 니켈 금속으로 치환될 수 있는 사이트가 감소되고 이로 인해 촉매 활성 저하를 유발할 수 있다.
- [0027] 보로실리케이트 MWW 제올라이트 전구체[B-MWW(P)]를 합성하는 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 이에 한정되지 않고 일반적으로 알려진 방법에 의해 합성될 수 있어, 여기에서는 이에 대한 상세한 설명을 생략한다.
- [0028] 상기 B-MWW(P)에 마그네슘 전구체 용액을 첨가하고 수열 처리하여 마그네슘 실리케이트 촉매를 제조하는 단계는 상기 합성된 B-MWW(P)에 마그네슘 전구체 용액을 첨가하고, 100-180 °C에서 수열처리하여 한 단계 반응에 의해 상기 B-MWW(P)를 박리하고, 동시에 보론을 마그네슘 금속으로 치환하여 2차원의 다층 마그네슘 실리케이트 분자체를 제조하는 단계이다.
- [0029] 이때 상기 마그네슘 전구체 용액은 수열처리 온도에 따라 첨가되는 양이 조절될 수 있고, 상기 마그네슘 전구체 용액 농도는 0.1 내지 5.0 M의 농도를 갖는다. 상기 마그네슘 전구체 수용액 농도가 0.1 M 미만일 경우에는 전처리 수용액의 pH가 증가하여 B의 추출과 MWW 골격의 박리가 감소되고 마그네슘 금속의 치환이 어려워지며, 5.0 M을 초과할 경우에는 과도하게 낮은 pH로 인해 MWW 골격의 구조가 무너질 수 있다.
- [0030] 상기 마그네슘 전구체 용액은 황산마그네슘 수화물, 질산마그네슘 수화물, 아세트산마그네슘 수화물 및 염화마

그네슘 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 바람직하게 상기 마그네슘 전구체는 질산마그네슘 수화물이다.

- [0031] 상기 수열 처리 온도는 100-180 °C인 것을 특징으로 한다. 상기 수열 처리 온도가 증가할수록, 마그네슘 실리케이트 촉매는 3차원 MWW 구조에서 2차원 층간박리 MWW 층(delaminated MWW layers, DML) 구조로 변형이 발생하는 것을 특징으로 하며, 생성된 마그네슘 실리케이트 촉매의 외부 표면적은 증가하고, 미세기공 면적 및 BET 비표면적은 감소하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 상기 수열 처리 온도가 증가할수록, 촉매의 Mg 금속 함량이 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 다양한 온도에서 제조된 촉매의 활성을 비교한 결과, 수열 온도 160 °C의 온도에서 제조된 촉매가 가장 높은 초기 CH₄ 및 CO₂ 전환율과 H₂/CO 비율을 나타냈으며, 4wt%에 불과한 우수한 코크스 저항성을 나타냈으며, 따라서 상기 제조 방법의 수열 온도는 150-170 °C에서 수행하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.
- [0034] 상기 수열 처리 단계 이후, 제조된 마그네슘 실리케이트 촉매를 탈이온수로 여과하여 고체 생성물을 회수하여 건조시키는 단계 및 소성 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 과정은 일반적으로 알려진 방법에 의해 실시될 수 있어, 여기에서는 상세하게 설명하지 않으며, 상기 소성 단계를 통해서 상기 2차원 마그네슘 실리케이트 분자체로부터 골격 내에 존재하는 유기 구조 유도체를 제거할 수 있다.
- [0035] 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계는 습식 함침법에 의하여 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 상기 습식 함침법은 니켈 전구체 수용액에 상기 마그네슘 실리케이트 촉매를 첨가하는 단계 및 니켈이 함침된 마그네슘 실리케이트 촉매를 건조시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 니켈 전구체는 염화니켈(II)·6수화물(NiCl₂·6H₂O), 질산니켈(Ni(NO₃)₂·6H₂O) 및 황산니켈(II)·7수화물(NiSO₄·7H₂O)로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 니켈 금속은 마그네슘 실리케이트 촉매 대비 1-10 wt% 포함될 수 있다.
- [0038] 상기 c) 상기 마그네슘 실리케이트 촉매에 니켈을 함침시키는 단계 이후에 d) 니켈이 함침된 마그네슘 실리케이트 촉매를 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 소성 온도는 400-600 °C이고, 시간은 1-5 시간일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의하여 제조된 메탄의 건식 개질 반응용 마그네슘 실리케이트 촉매를 제공한다.
- [0041] <실시예>
- [0042] 1. 합성
- [0043] B-MWW(P)는 다른 곳에서 보고된 절차를 통해 합성되었다. 간단히 말하면, 헥사메틸렌아민(HMI, 99%, Sigma-Aldrich)과 수산화나트륨 용액(NaOH, 50%, Sigma-Aldrich)을 탈이온수(DI)에 용해시켰다. 그 후, 50 °C에서 상기 혼합 용액에 붕산(99.5%, Junsei)을 첨가하였다. 다음으로, 흠드 실리카(Evonik)를 혼합물에 첨가하고 균질화하였다. 20HMI·20B₂O₃·30SiO₂·570H₂O로 균질화된 모액을 테프론 라이닝 스테인레스 스틸 오토클레이브로 옮겼다. 결정화는 175 °C에서 7 일 동안 100 rpm으로 수행했다. 완전히 결정화된 생성물을 DI로 철저히 세척하고, 여러 번 여과를 통해 회수하고, 실온(RT)에서 밤새 건조시켰다. 필요한 경우, B-MWW(P)를 550 °C에서 8 시간 동안 하소하여 구조 내 존재하는 유기물을 제거했다.
- [0044] Mg-DML-x 지지체 물질(x = 100-180 °C)은 1.0 g의 B-MWW(P)와 50 mL의 1.0 M 질산마그네슘(II) 6수화물(98%, Samchun)을 포함하는 혼합물을 서로 다른 온도(x = 100-180 °C)에서 100 rpm으로 4 일 동안 가열된 테프론 라이닝 스테인리스 스틸 오토클레이브에서 수열 처리하여 합성되었다. 달리 명시되지 않는 한, DI를 사용하여 여과하여 고체 생성물을 얻었고, 실온에서 밤새 건조하고, 특성화하기 전에 550 °C에서 8 시간 동안 하소했다.
- [0045] 비교를 위해 알루미늄실리케이트 ITQ-2는 MCM-22(P)의 기존 3단계 박리 절차로 제조되었다. 먼저, MCM-22(P)와 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB, 99%, Sigma-Aldrich)를 DI에 균질화될 때까지 용해시켰다. 균질화된 혼합물을 제조한 후, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드(TPAOH, 40%, Sachem)를 용액에 천천히 첨가하였다. MWW 층의 팽윤을 위해 혼합 용액을 80 °C에서 16 시간 동안 환류시킨 후, 박리를 진행시키기 위해 3 시간 동안 초음파 처리하였다. 이 단계에서는 온도가 50 °C 이하로 유지된다. 최종 고체 생성물을 회수하기 위해 용액에 1.0 M 염

산을 pH < 2가 될 때까지 적가한 후 원심분리하여 생성물을 얻었다. 마지막으로, 회수된 고체를 밤새 실온에서 건조시키고 500 °C에서 8 시간 동안 하소하여 유기 화합물을 제거했다.

[0046] ITQ-2 및 Mg-DML-x 지지체에 대한 Ni 함침은 초기 습식 함침으로 수행되었다. 니켈(II) 6수화물(98%, Samchun)을 탈이온수에 용해시켜 니켈 농도가 지지체 대비 5wt%인 수용액을 만들고, 용액이 균질해질 때까지 계속 교반하였다. 이어서, 모든 Ni 용액이 지지체에 로딩될 때까지 Ni 용액을 RT에서 각 지지체에 천천히 적가했다. 마지막으로, Ni 함침된 촉매를 120 °C에서 밤새 건조하고 주변 공기 하에서 500 °C에서 3 시간 동안 소성했다.

[0048] 2. 일련의 Ni/Mg-DML-x 촉매의 합성 및 특성 규명

[0049] (1) Ni/Mg-DML-x 촉매의 결정성 분석

[0050] 도 1은 Ni/Mg-DML-x(x = 100-180 °C)의 결정성을 조사하기 위한 분말 XRD 패턴과 BET 표면적을 나타낸다. 비교를 위해 Ni/ITQ-2의 실험 데이터도 포함되었다. 도 1a에서 볼 수 있듯이 Ni/Mg-DML-100 및 120은 2θ = 7.4°, 8.1°, 9.9° 및 26.2°에서 MWW 구조의 특징적인 피크를 나타냈으며, 이는 각각 MWW 구조의 (100), (101), (102) 및 (311) 면에 해당한다. 그러나 이러한 피크는 Ni/Mg-DML-140, 160 및 180에서 수열 온도가 증가함에 따라 추가 박리로 인한 MWW 층의 무질서로 인해 점차 사라졌다. Ni/Mg-DML-x의 이러한 형태학적 변화는 이미 상 위 Mg-DML-x 지지체에서 관찰되었다. 또한, TGA/DTA에 의해 결정된 대로 제작된 Mg-DML-x 샘플의 유기 함량은 MWW 구조의 박리 및 추가 분해로 인해 수열 온도가 증가함에 따라 점차 감소했다. Mg-DML-x 지지체의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 수열 합성 온도가 증가함에 따라 형태와 같은 얇은 층이 더 명확해지며 이는 3D MWW가 2D 층 구조로 변환되는 것을 보여준다.

[0051] 도 1b와 표 1에서 볼 수 있듯이, 미세 기공 면적은 점차 감소하는 반면, 외부 표면적은 Ni/Mg-DML-100에서 Ni/Mg-DML-180으로 증가했는데, 이는 또한 수열 온도의 증가에 따라 3D 구조에서 2D 층으로의 형태학적 변형을 나타낸다.

표 1

[0052]

Catalyst	BET surface area (m ² g ⁻¹)			ICP elemental analysis	
	Micropore	External	Total	Ni (wt%)	Mg (wt%)
Ni/ITQ-2	61	600	661	3.7	0.0
Ni/Mg-DML-100	212	89	300	4.7	1.0
Ni/Mg-DML-120	189	99	288	4.7	1.3
Ni/Mg-DML-140	101	125	227	4.6	1.5
Ni/Mg-DML-160	10	139	149	4.8	2.3
Ni/Mg-DML-180	0	130	130	5.0	3.3
	STEM-EDS	H ₂ chemisorption			
	NiO size (nm)	Amount of chemisorbed (μmol g ⁻¹)	Ni size (nm)	Ni dispersion (%)	
Ni/ITQ-2	54	11	38	3	
Ni/Mg-DML-100	38	18	24	4	
Ni/Mg-DML-120	40	17	24	4	
Ni/Mg-DML-140	36	14	29	3	
Ni/Mg-DML-160	21	21	20	5	
Ni/Mg-DML-180	29	12	35	3	

[0053] N₂ 흡착 등온선을 비교했을 때, 메조다공성 영역의 히스테리시스 루프는 2D 층 사이의 입자간 공극 부피의 형성으로 인해 수열 온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷해졌다. 특히, Ni/Mg-DML-180은 미세 기공 영역을 나타내지 않았으며 이는 완전한 2D 특성을 의미한다. 이러한 결과는 수열 온도의 변화가 구조적 차원의 안정화에 결정적인 요소임을 나타낸다. 한편 (100), (002), (101) 및 (102) 면에 해당하는 2θ = 32.2°, 34.4°, 36.6° 및 47.8°의 금속 Mg에 대한 XRD 피크와 해당하는 36.8° 및 42.8°의 MgO (111) 및 (200) 반사는 관찰되지 않았으며, 이는 Mg 및/또는 MgO 층이 모든 니켈 함침 촉매에 고도로 분산되어 있음을 시사한다. 그러나 37.2° 및 43.2°

에서 NiO (111) 및 (200)에 대한 XRD 피크는 초기 습식 함침 방법으로 인해 Ni/ITQ-2 및 Ni/Mg-DML-x 촉매의 모든 XRD 패턴에 존재했다.

[0055] (2) Ni/Mg-DML-x 촉매의 IR 스펙트럼 분석

[0056] 도 2a는 일련의 Ni/Mg-DML-x 촉매에 대한 500-1600 cm^{-1} 의 구조 영역에서 표준화된 IR 스펙트럼을 보여준다. Ni/Mg-DML-x ($x = 100-160$ °C) 촉매는 약 550, 611, 801, 937, 1090, 1230 및 1403 cm^{-1} 에서 MWW 구조의 특징적인 IR 피크를 보여주었다. Ni/Mg-DML-160은 비정질에 가까운 XRD 패턴을 보였지만(도 1a), 위와 같은 결과는 Ni/Mg-DML-160이 여전히 MWW 구조적 특징을 가지고 있음을 시사한다. 그러나 MWW 구조의 이중 6-고리(d6r)에 해당하는 550 cm^{-1} 의 IR 피크의 상대 강도는 수열 온도가 증가함에 따라 감소했으며, 특히 Ni/Mg-DML-180에서는 이러한 특징적인 피크가 나타나지 않았다. 이는 MWW 구조가 높은 수열 온도에서 비정질 층으로 거의 분해되었음을 나타낸다. 이 결과는 위에서 논의한 분말 XRD 및 N_2 수착 결과와 상관관계가 있다. 특히, 수열 온도가 증가함에 따라 삼각 및/또는 사면체 배위 골격 B 중에 해당하는 611, 937 및 1403 cm^{-1} 의 IR 피크가 점차 사라졌다. 동시에 Si-O-Mg에 기인한 1026 cm^{-1} 의 피크가 나타났다. ICP 원소 분석에 의해 결정된 바와 같이 수열 온도가 100 °C에서 180 °C로 증가함에 따라 Mg 함량이 1.0에서 3.3wt%로 증가했다(표 1). 이러한 결과는 모체인 Mg-DML-x 지지체의 IR 스펙트럼에서 이미 관찰된 Mg 중에 의한 구조 내 B의 동시 치환을 나타낸다. 한편, Si-O-Ni 골격에 할당될 수 있는 1020 cm^{-1} 의 약하지만 명확한 IR 피크도 모든 Ni/Mg-DML-x 촉매에서 관찰되었으며, 이는 Ni 함침 및 연속적인 하소 처리에 의해 규산니켈이 형성되었기 때문인 것으로 보인다.

[0057] 도 2b 및 2c는 일련의 Ni/Mg-DML-x 및 Ni/ITQ-2 촉매의 Mg 2p 및 Ni 2p XPS 스펙트럼을 각각 보여준다. Ni/ITQ-2는 Mg 종이 없기 때문에 Mg 2p 피크를 나타내지 않았다(도 2b). 수열 처리 온도가 100 °C에서 180 °C로 증가함에 따라 Mg 종의 함량이 높아짐에 따라 Ni/Mg-DML-x 촉매의 Mg 2p XPS 피크 강도가 증가했다(표 1). Ni/Mg-DML-180과 Mg-DML-180을 비교했을 때, 두 Mg 2p XPS 스펙트럼은 거의 동일하므로 Ni 함침은 Mg 2p XPS에 큰 영향을 미치지 않는다. 흥미롭게도 골격 내 Mg에 할당될 수 있는 약 49.9 eV의 피크 강도는 Ni/Mg-DML-160에서 가장 높았다. 이는 위에서 논의한 구조적 IR 결과와도 밀접한 상관관계가 있다. 그러나 Ni/Mg-DML-180은 50.7eV(71%)에서 MgO 종의 비율이 훨씬 더 높았으며, 이는 이러한 고온에서 구조 내 Mg 종보다 열역학적으로 더 안정적일 수 있기 때문이다. 반면, 모든 Ni 2p XPS 스펙트럼은 두 개의 스핀 궤도 이중선, 즉 Ni 2p_{1/2}(872.0-877.0 eV) 및 2p_{3/2}(850.0-854.0 eV)와 862.0 및 880.0 eV의 셰이크업 위성으로 구성된다(도 2c). 여기서는 Ni 2p_{1/2}는 모든 샘플에 대해 거의 동일한 결과를 나타내기 때문에 논의는 Ni 2p_{3/2} 스펙트럼을 기반으로 한다. Ni 2p_{3/2} 스펙트럼은 대략 854.3-855.3 eV, 856.3-856.9 eV 및 857.4-858.0 eV에서 나타나는 세 개의 피크로 나눌 수 있다. 이러한 피크는 각각 NiO, 1:1 니켈 필로실리케이트 및 2:1 니켈 필로실리케이트에 해당한다. Ni 2p_{3/2}와 Si 2p XPS 피크 사이의 상대적인 차이($\Delta E_{\text{Ni-Si}}$)는 결합 에너지가 가장 낮은 NiO에 해당하는 피크 제외하고 모든 경우에 752.8 eV보다 컸으며, 이는 니켈 필로실리케이트 형성에 대한 추가적인 증거이다. 구조적 IR에서 논의된 바와 같이, Ni 함침에 의해 니켈 실리케이트가 형성되었지만, 모든 촉매에서 50% 이상의 NiO 종이 관찰되었다. 수열 온도가 증가함에 따라 Mg-DML-x 지지체의 실라놀 그룹 강도가 증가했음에도 불구하고 NiO는 Ni/Mg-DML-x에서 지배적인 Ni 종으로 남아있었으며, 이는 함침된 Ni 종이 Mg-DML-x 지지체의 모든 실라놀 그룹을 완전히 덮을 수 없기 때문일 가능성이 높다.

[0059] (3) Ni/Mg-DML-x 촉매의 CO₂ TPD 프로파일

[0060] 도 3a는 지지 물질의 염기도를 조사하기 위해 50-800 °C에서 Mg-DML-x의 CO₂ TPD 프로파일을 보여준다. CO₂ TPD 프로파일은 50-300 °C, 300-550 °C, 550-800 °C의 세 가지 CO₂ 탈착 영역으로 분류할 수 있으며, 이는 각각 약, 중간, 강염기에 해당한다. 모든 지지체는 체올라이트 격자 산소로 인해 약한 염기성 부위를 나타냈다. ITQ-2는 약한 염기성 부위만을 가지고 있는 것과 달리, Mg-DML-x는 강한 염기성 부위를 가지며 수열온도가 증가함에 따라 농도가 점차 증가하였다. 마지막으로, Mg-DML-160은 구조적 IR 및 Mg 2p XPS에서 논의된 바와 같이 구조 내 Mg 종의 고농도에 기인하는 가장 높은 비율의 강한 염기성 사이트를 보여주었다. 반면, 비정질 층상 Mg-DML-180

은 MgO의 전형적인 염기 강도인 중간 염기성 부위의 농도가 다른 것에 비해 상대적으로 더 높았다. Mg-DML 지지체에 Ni를 함침시킨 후 세 가지 CO₂ 탈착 피크의 강도가 모두 감소했다. 특히, Ni/Mg-DML-x(x = 100-160 °C)의 강한 염기성 부위는 거의 사라지고, 격자 산소로 인해 약한 염기성 부위만 남게 된다. 이는 염기 Mg 사이트에 대한 Ni 종의 차폐 효과 때문인 것으로 보인다.

[0062] (4) Ni/Mg-DML-x 촉매의 H₂ TPR 프로파일

[0063] 도 3b는 200-900 °C 범위 내에서 Ni/Mg-DML-x 및 Ni/ITQ-2 촉매의 H₂ TPR 프로파일을 보여준다. 여기에서 준비된 Ni 촉매의 모든 환원 피크는 각 촉매의 NiO 환원에 할당될 수 있다. 이는 사전 환원된 Ni/Mg-DML-x 촉매가 환원되지 않은 촉매와 비교할 때 강도의 큰 변화 없이 여전히 Si-O-Mg 및 Si-O-Ni에 대한 IR 피크를 나타냈다는 사실에 의해 뒷받침된다(도 2a). H₂ TPR 피크는 300-480 °C, 500-650 °C, 750-850 °C의 세 가지 온도 영역으로 분류될 수도 있다. 이는 각 지지체와 각각 약하게, 보통으로, 강하게 상호 작용하는 NiO 환원에 의한 H₂ 소비에 해당한다. Ni/ITQ-2는 약한 영역과 중간 영역에서만 환원 피크를 보인 반면, Ni/Mg-DML-x(x = 100-160 °C) 촉매는 세 영역 모두에서 환원 피크를 나타냈으며, 특히, 이들 피크는 수열 처리 온도가 증가함에 따라 더 높은 온도 영역으로 이동했다. 이러한 변화는 구조 내 Mg 종에 의해 유발된 Mg-DML-x 지지체의 강한 염기성 때문이다. 반면, Ni/Mg-DML-180은 CO₂ TPD 프로파일에서 알 수 있듯이 염기도 강도가 약하기 때문에 Ni/Mg-DML-160보다 낮은 환원 온도에서 H₂ 환원 피크를 나타냈다(도 3a).

[0065] (5) Ni/Mg-DML-x 촉매의 STEM-EDS 이미지

[0066] 도 4는 Ni/Mg-DML-x 및 Ni/ITQ-2 촉매의 STEM-EDS 이미지를 보여준다. 이미지는 Ni/Mg-DML-x의 구조 내 Mg 종이 Ni/ITQ-2의 Al과 유사하게 고르게 분산되어 있음을 명확하게 보여준다. 또한 Ni/Mg-DML-x 촉매의 Mg 함량(1.2-3.5wt%)은 ICP 원소 분석(표 1의 1.0-3.3wt%)에서 결정된 것과 유사했다. 모든 Ni/Mg-DML-x 촉매는 Mg 함량에 관계없이 Ni/ITQ-2(54 nm)에 비해 더 작은 NiO 종(표 1에서 29-40 nm)을 나타냈다. 이는 마그네슘 실리케이트 지지체가 촉매에 Ni 종을 분산시키는 데 긍정적인 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 특히, Ni/Mg-DML-160은 일련의 Ni/Mg-DML 촉매 중에서 H₂ 화학 흡착 분석을 통해서도 가장 작은 Ni 크기(20 nm)를 나타냈다(표 1). CO₂ TPD(도 3a)에서 논의된 바와 같이 Mg-DML-160의 가장 강력한 염기성으로 인해 가장 강한 금속-지지체 상호 작용으로 인해 발생한다.

[0068] 3. 일련의 Ni/Mg-DML-x 촉매를 통한 메탄의 건식 개질 반응

[0069] 촉매의 메탄의 건식 개질 반응(DRM) 실험은 대기압 하에서 고정층 마이크로반응기를 갖춘 연속 흐름 장치를 사용하여 수행되었다. 촉매작용 이전에, 촉매는 일반적으로 흐르는 순수한 H₂(50 cm³ min⁻¹) 하에서 700 °C에서 3 시간 동안 사전 환원되었고 같은 온도에서 0.5 시간 동안 흐르는 N₂(60 cm³ min⁻¹)로 플러시되었다. 각각 40(또는 60), 40(또는 60) 및 20(또는 30) cm³ min⁻¹의 CH₄, CO₂ 및 N₂이 포함된 반응물 가스는 시간당 공간 속도(GHSV) = 60,000(또는 90,000) cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹로 반응 온도 700 °C에서 Ni 촉매 0.1 g이 존재하는 반응기에 공급되었다. 반응 생성물은 Carbosphere 60-80 메쉬 충전 컬럼(1830 mm X 3.2 mm X 2.0 mm) 및 TCD가 장착된 456 가스 크로마토그래프(456-GC, Scion)를 사용하여 온라인으로 분석되었다. 반응물 가스의 N₂는 DRM 반응의 부피 변화를 보상하기 위한 내부 표준으로 사용되었다. 물 균형 전환율, H₂/CO 비율 및 전환 빈도(TOF)는 다음과 같이 계산되었다.

[0070]
$$\text{CH}_4 \text{ conversion (\%)} = \{(\text{CH}_4)_{\text{in}} - (\text{CH}_4)_{\text{out}}\} / (\text{CH}_4)_{\text{in}} \times 100.$$

[0071]
$$\text{CO}_2 \text{ conversion (\%)} = \{(\text{CO}_2)_{\text{in}} - (\text{CO}_2)_{\text{out}}\} / (\text{CO}_2)_{\text{in}} \times 100.$$

[0072] $H_2/CO \text{ ratio} = [(H_2)_{out}/2(CH_4)_{in}]/[(CO)_{out}/\{(CH_4)_{in} + (CO_2)_{in}\}]$.

[0073] $TOF = X \times Y_{initial}/(W \times MW_{Ni}^{-1} \times D_{Ni})$. Here, X , $Y_{initial}$, W , MW_{Ni} , 및 D_{Ni} 는 inlet CH_4 mole flow rate (mol s^{-1}), 초기 CH_4 전환율 (%), Ni 촉매 중량 (g), Ni 분자량 (g mol^{-1}), 및 H_2 화학흡착에 의해 결정된 Ni dispersion (%).

[0075] (1) Ni/Mg-DML-x 촉매의 활성 분석

[0076] 5a-c는 700 °C 및 $60,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ GHSV에서 Ni/ITQ-2 및 일련의 Ni/Mg-DML-x($x = 100-180$ °C) 촉매에 대한 CH_4 및 CO_2 전환과 H_2/CO 비율을 TOS(time-on-stream) 함수로 보여준다. Ni/ITQ-2와 대조적으로, 모든 Ni/Mg-DML-x 촉매는 본 연구에서 앞서 언급한 반응 조건에서 우수한 안정성을 나타냈다.

표 2

[0077]

Catalyst ^a	CH ₄ conv. (%)		CO ₂ conv. (%)		H ₂ /CO		Deactivation rate (%) ^d		Coke (wt.%) ^e	Temp. (° C) ^e
	0.2 h	12 h	0.2 h	12 h	0.2 h	12 h	CH ₄	CO ₂		
Ni/ITQ-2	62	40	69	50	0.91	0.87	35	28	21	646
Ni/Mg-DML-100	65	66	70	72	0.90	0.92	–	–	21	689
Ni/Mg-DML-120	62	70	71	76	0.92	0.92	–	–	33	694
Ni/Mg-DML-140	65	68	72	75	0.91	0.91	–	–	19	665
Ni/Mg-DML-140 ^b	58	11	66	23	0.94	0.84	81	65	42	690
Ni/Mg-DML-140 ^c	64	61	72	71	0.92	0.90	5	1	42	639
Ni/Mg-DML-160	70	73	75	79	0.92	0.93	–	–	4	557
Ni/Mg-DML-160 ^b	60	51	67	56	0.95	0.94	10	11	29	648
Ni/Mg-DML-160 ^c	70	68	76	74	0.91	0.89	3	3	60	641
Ni/Mg-DML-180	69	62	75	69	0.91	0.92	10	9	22	596
^a DRM at 700 ° C and $60,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ GHSV for 12 h, unless otherwise stated. ^b DRM at 700 ° C and $90,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ GHSV for 12 h. ^c DRM at 700 ° C and $60,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ GHSV for 100 h. ^d Defined as $(X_{0.2 \text{ h}} - X_{12 \text{ h}})/X_{0.2 \text{ h}} \times 100$, X = conversion. ^e Coke contents and the highest DTA peak temperatures determined by TGA/DTA from the used catalysts after each DRM reactions										

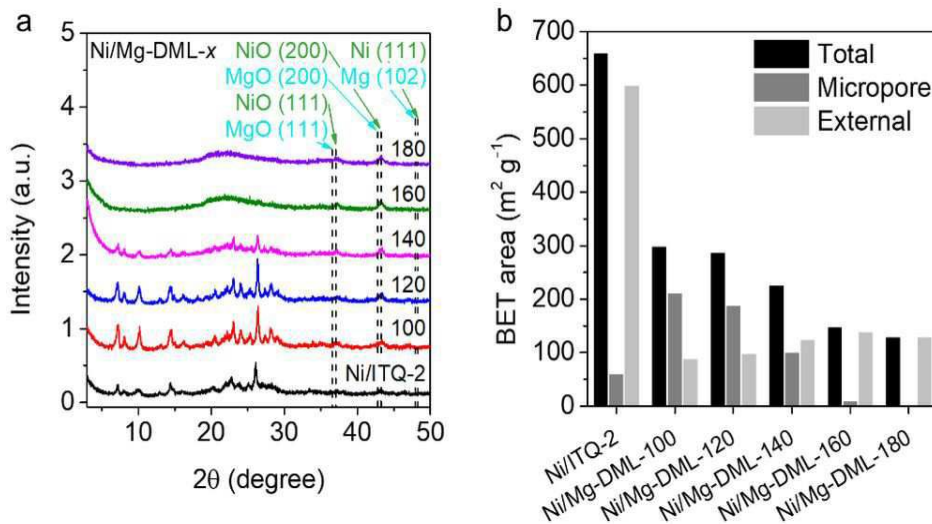
[0078] 이 중 Ni/Mg-DML-160은 Ni/Mg-DML-x 촉매 중 가장 높은 초기 CH_4 및 CO_2 전환율과 H_2/CO 비율을 나타냈다. 또한, 반응성이 가장 높은 이 촉매는 TGA/DTA에 의해 측정된 코크 함량이 4wt%에 불과할 정도로 우수한 코크 저항성을 나타냈다. 이러한 결과는 다음과 같은 원인으로 인해 발생할 수 있다: DRM 반응에서 가장 풍부한 활성 부위에 대한 구조 내 Mg 염기성으로 인해 Ni 종의 가장 높은 분산, 축적된 코크스의 환원을 위한 염기 Mg 종에 대한 CO_2 의 화학적 흡착 위치, 그리고 반응물과 생성물의 효율적인 확산을 위한 2D MWW 구조적 특성. 반대로, Ni/Mg-DML-180은 상대적으로 높은 비활성화율, 즉 CH_4 및 CO_2 전환율이 각각 10% 및 9%로 열악한 촉매 안정성을 나타냈다. 반응 후 Ni/Mg-DML-160 및 Ni/Mg-DML-180(도 5d,e)의 STEM-EDS 이미지를 비교하면 전자는 ~9 nm 크기의 고도로 분산된 Ni 종을 유지했는데, 이는 후자(~19 nm)보다 훨씬 작다. 다른 Ni/Mg-DML-x 촉매는 12 시간 동안 DRM 반응 후 더 높은 코크 함량(19-33wt%)을 나타내었지만, 다른 Ni/Mg-DML-x 촉매 역시 어떠한 비활성화도 나타내지 않았는데, 이는 부분적으로 박리된 특성에 기인할 수 있다. 요약하면, 적절한 구조적 특성과 촉매 지지체의 적절한 염기도가 높은 DRM 반응성에 필수적이라는 결론을 내릴 수 있다.

[0079] 본 발명자는 훨씬 더 높은 $GHSV = 90,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 로 700 °C에서 DRM에서 가장 뛰어난 Ni/Mg-DML-160 촉매를 추가로 조사했다. 도 6a-c에서 볼 수 있듯이, 초기 전환율은 온화한 반응 조건에서 얻은 전환율보다 낮았지만 Ni/Mg-DML-160은 훨씬 더 높은 비활성화율, 즉 CH_4 및 CO_2 전환에 대해 각각 81% 및 65%를 나타내는 Ni/Mg-DML-140과 달리 스트림에서 12 시간 동안 여전히 우수한 촉매 안정성을 나타냈다. 대조적으로, Ni/Mg-DML-160은 각각 10%와 11%만을 나타냈는데, 이는 Ni/Mg-DML-160의 비교적 안정적인 금속 Ni 종과 완전히 발달된 2D MWW 특성 때문인 것으로 보인다. 본 발명자는 또한 700 °C 및 $60,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 에서 반응 후 100 시간까지 Ni/Mg-DML-160 및 Ni/Mg-DML-140의 장기 안정성을 조사했다. 6d-f에서 흥미롭게도 두 촉매 모두 낮은 비활성화율(< 5%)로 매우 우수한 촉매 안정성을 나타냈다. 이 장기간 DRM 반응 후 Ni/Mg-DML-160의 코크스 함량은 ~60wt%로 매우 높았지만, 형성된 코크스는 비활성화에 영향을 미치지 않았는데, 이는 독특한 2D MWW 구조로 인해 기인하는 결과일 가능성이 높다. 또한, 사용된 Ni/Mg-DML-160의 STEM-EDS 이미지(도 6g)에서 볼 수 있듯이 금속 Ni 입자는 여전히 10 nm 미만의 크기를 유지했는데, 이는 Ni/Mg-DML-160의 구조 내 Mg 종의 유리한 특성 때문인 것 같다. 또한 Ni/Mg-DML-160의 TOF 값은 5.1 s^{-1} 로 계산되었으며 이는 이전 문헌에서 보고된 다른 Ni 촉매보다 높다. 따라서 Ni/Mg-DML-160 촉매는 미래 유망 DRM 촉매로 제시될 수 있다.

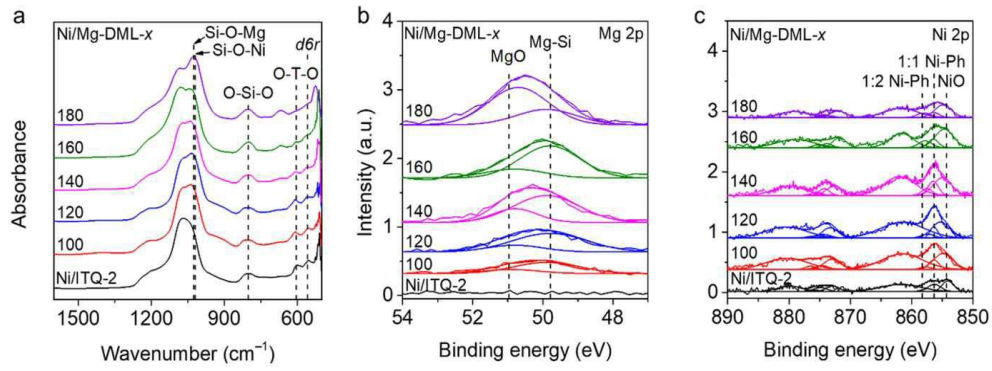
[0081] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

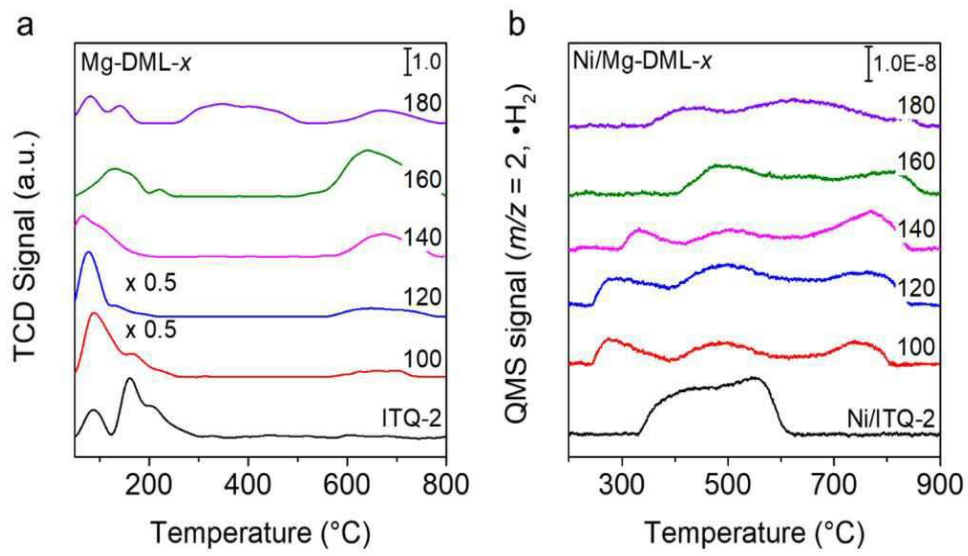
도면1



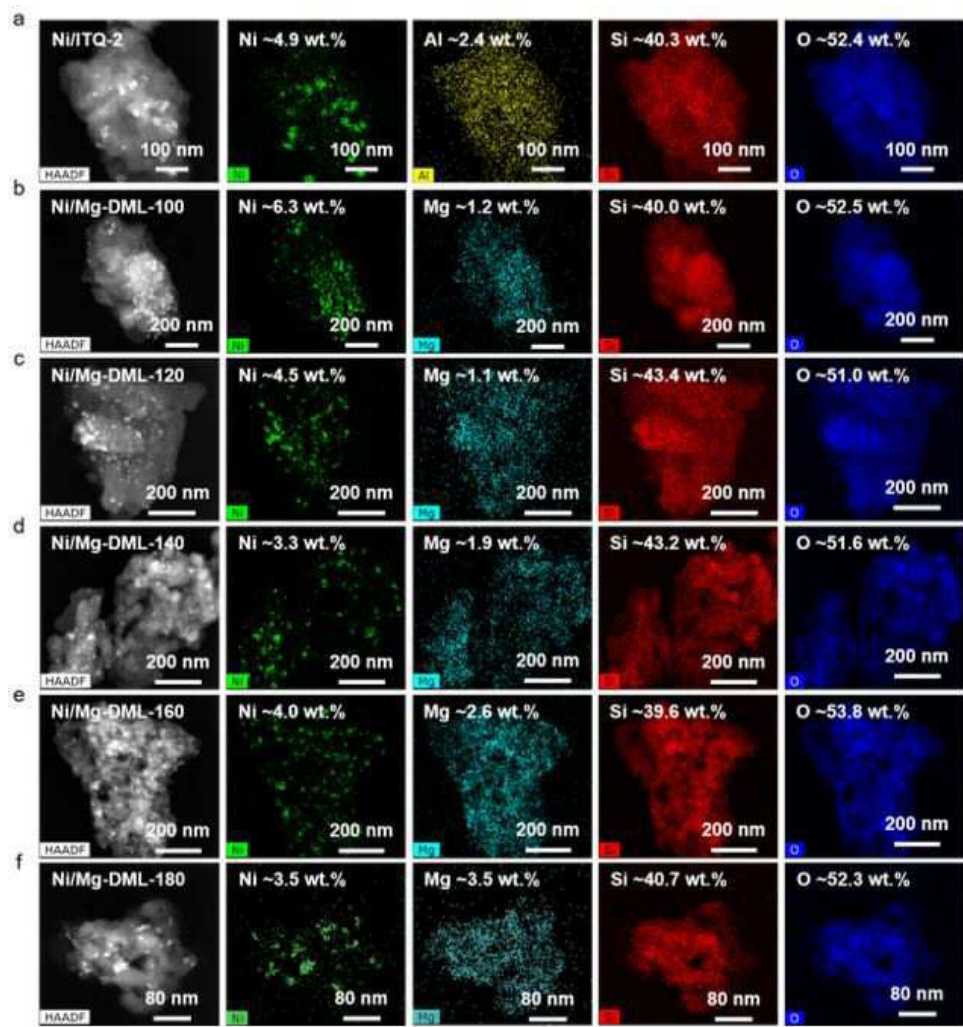
도면2



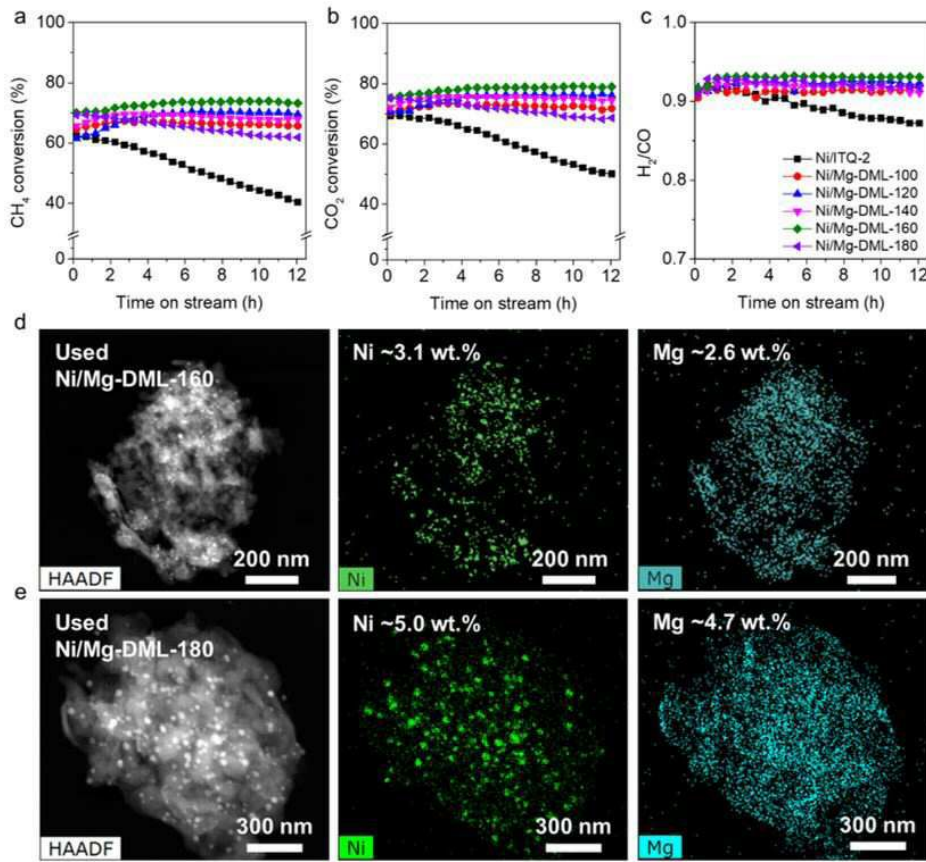
도면3



도면4



도면5



도면6

