(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월20일
(11) 등록번호 10-1800676
(24) 등록일자 2017년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 29/06* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 53/86 (2013.01)
B01J 29/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0110966
(22) 출원일자 2017년08월31일
심사청구일자 2017년08월31일
(56) 선행기술조사문헌
JP평성10337476 A
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
최준환
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 305동 1004호
(74) 대리인
이인행

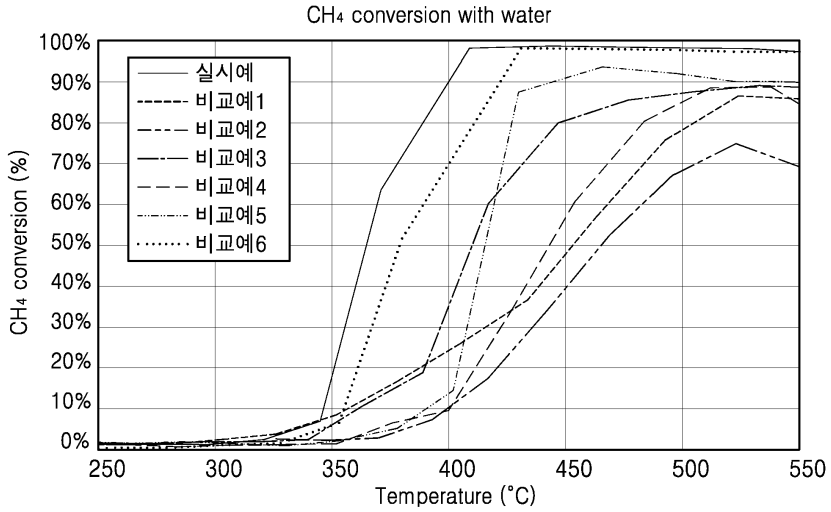
심사관 : 이동재

(54) 발명의 명칭 **메탄산화촉매 및 촉매를 이용한 메탄 산화 방법**

(57) 요 약

본 발명은 배기가스와 같이 산소, 수증기 및 메탄을 포함하는 혼합가스 내에서 촉매를 이용하여 종래 대비 더 낮은 온도에서 미연소 메탄을 효율적으로 산화시킬 수 있는 방법 및 메탄을 효율적으로 산화시킬 수 있는 촉매의 제공을 목적으로 한다. 이때 상기 촉매는 소수성 표면을 가지는 지지체 및 상기 지지체의 적어도 일부의 표면에 존재하는 활성촉매금속을 포함하되, 상기 메탄의 산화반응이 일어나는 온도는 300℃ 내지 400℃ 일 수 있다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
B01J 35/1061 (2013.01)
B01J 35/1066 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2008246473 A
KR1020090044268 A
US20160310895 A1
JP평성07241470 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2013001690016
부처명 환경부
연구관리전문기관 한국환경산업기술원
연구사업명 글로벌탑환경기술개발사업
연구과제명 N20 생성 억제 촉매 코팅 기술개발(4/4)
기 여 율 10/100
주관기관 (주)이엔드디
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5190
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 소형 이동형 연료전지 시스템에 적합한 수소제조용 금속담체 기반 컴팩트형 촉매 개질기 개발(3/3)
기 여 율 40/100
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 POC2440
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 상용화기술개발지원사업
연구과제명 수소제조를 위한 탄화수소 변성용 금속 모노리스 촉매 모듈 상용화 개발(1/1)
기 여 율 10/100
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2016.08.16 ~ 2017.08.15
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 POC2540
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 민간수탁활성화지원사업
연구과제명 기후변화대응 탄화수소 전환용 고성능 촉매기술(2/2)
기 여 율 40/100
주관기관 한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

산소, 수증기 및 메탄을 포함하는 혼합가스 내에서 촉매를 이용하여 상기 메탄을 산화시키는 방법으로서,

상기 촉매는 소수성 표면을 가지는 지지체 및 상기 지지체의 적어도 일부의 표면에 존재하는 활성촉매금속을 포함하며,

상기 메탄의 전환율이 90%가 되는 온도범위가 300℃ 내지 400℃인,

촉매를 이용한 메탄의 산화 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지지체는 Si과 Al의 몰 비율(Si/Al)이 10보다 크고 50보다 작은 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하는,

촉매를 이용한 메탄의 산화 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 활성촉매금속은 상기 지지체의 적어도 일부에 이온교환 되어 존재하는,

촉매를 이용한 메탄의 산화 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 지지체는 규칙기공을 가지는 다공성 지지체인,

촉매를 이용한 메탄의 산화 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 메탄의 전환율이 50%가 되는 온도범위가 300℃ 내지 400℃인,

촉매를 이용한 메탄의 산화 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 혼합가스 내에서의 수증기는 1 중량% 내지 20 중량% 범위로 존재하는,

촉매를 이용한 메탄의 산화 방법.

청구항 7

산소, 수증기 및 메탄을 포함하는 혼합가스 내에서 메탄을 산화시키는 촉매로서,

상기 촉매는 소수성 표면을 가지는 지지체; 및

상기 지지체의 적어도 일부의 표면에 존재하는 활성촉매금속;

을 포함하고,

상기 지지체는 Si과 Al의 몰 비율(Si/Al)이 10보다 크고 50보다 작은 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하며, 상기 활성촉매금속은 상기 지지체의 적어도 일부에 이온교환 되어 존재하고,

상기 메탄의 전환율이 90%가 되는 온도범위가 300℃ 내지 400℃인,

메탄산화촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 지지체는 규칙기공을 가지는 다공성 지지체인,

메탄산화촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 지지체는 0보다 크고 10nm 이하의 기공 크기를 가지는,

메탄산화촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 자동차, 선박 등에서 발생하는 배기가스에 포함되어 있는 메탄을 산화시켜 제거하기 위한 제조방법에 관한 것으로서, 더 상세하게는 수증기가 공존하는 배기가스 조건에서도, 미연소 메탄을 400℃ 보다 낮은 저온에서 효율적으로 산화시켜 제거할 수 있는 메탄산화촉매 및 메탄의 산화 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차, 선박 등에서 발생하는 배기가스에는 환경오염 물질인 메탄(CH_4, methane)이 포함되어 있다. 메탄은 매우 안정한 구성으로서, 메탄을 선택적으로 산화시키기 위해서는 450℃ 이상의 높은 반응온도가 요구된다. 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 코발트(Co), 로듐(Rh), 페르브스카이트(perovskite) 구조의 산화물 등과 같이 극히 제한된 금속 및 산화물 촉매들만이 메탄 산화반응에 활성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0003] 특히 메탄을 산화제거하기 위해서는 백금(Pt), 팔라듐(Pd) 등이 담지된 귀금속 촉매가 매우 효과적이며, 그 활용 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 활성 귀금속을 알루미나(Al_2O_3), 실리카(Silica), 지르코니아(zirconia), 티타늄(Ti), 제올라이트(zeolite) 등과 같은 여러 가지 담체에 담지시켜 사용하고 있으나, 담체에 따라 반응온도 및 활성에 큰 차이를 나타내고 있다.

[0004] 즉, 알루미나, 실리카, 지르코니아, 티타늄 등과 같이 미세세공을 갖지 않는 담체에 담지된 촉매들의 경우 500℃ 이상의 높은 반응 온도가 요구됨과 동시에 담지된 활성 귀금속 촉매의 소결(sintering)이 일어나 반응활성 저하가 일어난다.

[0005] 반면에, 일정한 크기의 미세세공을 갖는 제올라이트에 담지할 경우는 높은 메탄 산화활성을 갖는 우수한 산화특성을 나타낸다. 위에 언급한 귀금속 촉매 이외에도 열적으로 안정한 페르브스카이트 구조의 금속산화수증기 촉매가 사용되기도 하나, 메탄의 완전산화를 위해서는 550℃ 이상의 온도가 요구되고 있다.

[0006] 또한, 팔라듐(Pd)에 세륨(Ce), 란타륨(La), 네오디뮴(Nd), 사마륨(Sm) 등이 첨가된 이성분계 촉매를 알루미나, 실리카, 지르코니아 또는 타이타니아에 담지시킨 메탄 산화촉매를 단일담체(monolith)에 코팅하여 사용하였다. 이들 외에도, 금속산화수증기 촉매를 600℃ 내지 1400℃에서 가스터빈이나 보일러 등에서 배출되는 메탄 산화에 적용하였으며, 최근에는, 팔라듐(Pd)에 알카리 금속 또는 알카리 토금속(세륨(Ce), 란탄니아(La), 나이오비움(Nd) 그리고 사마리움(Sm)) 등이 첨가된 이성분계 금속산화수증기 촉매의 경우 메탄 산화반응에 매우 높은 활성을 나타내었다.

[0007] 상술한 바와 같이, 귀금속을 담지한 메탄 산화촉매들은 고온 또는 고압의 메탄 산화에는 효과적이나, 400℃ 이

하의 저온에서 존재하는 메탄 산화반응에의 적용에는 한계가 있으며, 특히, 수증기가 공존하는 배기가스 조건에서도 낮은 온도에서 메탄을 산화시키는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 배기가스와 같이 수증기와 메탄이 공존하는 혼합가스 조건에서도, 종래에 비해 더 낮은 온도에서 미연소 메탄을 효율적으로 산화시킬 수 있는 방법 및 메탄산화촉매의 제공을 목적으로 한다. 전술한 과제는 예시적으로 제시되었고, 본 발명의 범위가 이러한 과제에 의해서 제한되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 관점에 따르면, 산소, 수증기 및 메탄을 포함하는 혼합가스 내에서 촉매를 이용하여 상기 메탄을 산화시키는 방법이 제공된다. 이때 상기 촉매는 소수성 표면을 가지는 지지체 및 상기 지지체의 적어도 일부의 표면에 존재하는 활성촉매금속을 포함하되, 상기 메탄의 산화반응이 일어나는 온도는 300℃ 내지 400℃ 일 수 있다.

[0010] 상기 촉매를 이용한 메탄의 산화 방법에 있어서, 상기 지지체는 Si과 Al의 몰 비율(Si/Al)이 10보다 크고 50보다 작은 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 촉매를 이용한 메탄의 산화 방법에 있어서, 상기 활성촉매금속은 상기 지지체의 적어도 일부에 이온교환되어 존재할 수 있다.

[0012] 상기 촉매를 이용한 메탄의 산화 방법에 있어서, 상기 지지체는 규칙기공을 가지는 다공성 지지체일 수 있으며, 상기 다공성 지지체는 0보다 크고 10nm 이하의 평균 기공 크기를 가질 수 있다.

[0013] 상기 촉매를 이용한 메탄의 산화 방법에 있어서, 상기 메탄의 전환율이 50%가 되는 온도범위가 300℃ 내지 400℃일 수 있다.

[0014] 상기 촉매를 이용한 메탄의 산화 방법에 있어서, 상기 혼합가스 내에서의 수증기는 1 중량% 내지 20 중량% 범위로 존재할 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 산소, 수증기 및 메탄을 포함하는 혼합가스 내에서 상기 메탄을 산화시키는 촉매가 제공된다. 상기 촉매는 소수성 표면을 가지는 지지체; 및 상기 지지체의 적어도 일부의 표면에 존재하는 활성촉매금속;을 포함을 포함하고, 상기 지지체는 Si과 Al의 몰 비율(Si/Al)이 10보다 크고 50보다 작은 알루미노실리케이트 제올라이트를 포함하며, 상기 활성촉매금속은 상기 지지체의 적어도 일부에 이온교환 되어 존재하고, 상기 메탄의 전환율이 90%가 되는 온도범위가 300℃ 내지 400℃일 수 있다.

[0016] 상기 메탄산화촉매에 있어서, 상기 지지체는 규칙기공을 가지는 다공성 지지체이며, 상기 지지체는 0보다 크고 10nm 이하의 기공 크기를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0017] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수증기가 공존하는 혼합가스 조건에서도, 미연소 메탄을 효율적으로 산화시킬 수 있으며, 메탄을 효율적으로 산화할 수 있는 메탄산화촉매 및 촉매를 이용한 메탄의 산화방법을 제공할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메탄산화촉매 구조체를 개략적으로 도해하는 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메탄산화촉매의 촉매 부착특성을 측정한 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 수증기가 없는 상태에서 메탄산화촉매를 이용한 메탄 전환율 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 수증기가 있는 상태에서 메탄산화촉매를 이용한 메탄 전환율 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0020] 일반적으로 천연가스 엔진을 사용하는 자동차, 선박 등에서 발생하는 배기가스에 포함되어 있는 환경오염 물질을 제거하기 위해서, 귀금속을 이용한 촉매를 사용한다. 상기 환경오염 물질 중 대표적인 물질로는 메탄(CH_4)이 있다. 메탄은 매우 안정한 물질로서, 저온에서 처리가 어려우며, 고온에서 산화촉매들을 이용하여 메탄을 제거하고 있다. 예를 들어, 귀금속을 담지한 메탄 산화촉매들은 고온 또는 고압의 메탄 산화에는 효과적이다. 그러나, 자동차, 선박 등에서 발생하는 배기가스는 400℃ 이하로 적용 온도가 낮아 종래의 촉매로는 메탄 산화반응에의 적용에는 한계가 있다. 이에 저온 촉매와 담체 소재 기술의 고성능화 고기능화가 필수적이다. 특히, 수증기가 공존하는 배기가스 조건에서도 낮은 온도에서 메탄을 산화시키는 촉매를 제조하는 것은 매우 어렵다.

[0021] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명에서는 지지체 표면이 소수성을 가지는 메탄산화촉매를 이용하여 종래에 비해 더 저온에서 메탄을 산화시키는 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄산화촉매는 지지체 및 상기 지지체의 적어도 일부의 표면에 활성촉매금속을 포함할 수 있다. 상기 지지체는 표면에 소수성을 가지며, 규칙기공을 갖는 다공성 지지체일 수 있다. 상기 다공성 지지체는 0보다 크고 10nm 이하의 평균 기공 크기를 가질 수 있다.

[0023] 일 예로서 상기 지지체는 표면의 특성이 소수성을 가지는 알루미노실리케이트 제올라이트(aluminosilicate zeolite)일 수 있다. 이러한 소수성을 가지는 알루미노실리케이트 제올라이트는 Si과 Al의 몰 비율(molar ratio) 즉, Si/Al(Si의 몰수를 Al의 몰수로 나눈 값)가 10 보다 더 크고, 50보다 작은 값을 가질 수 있다.

[0024] 상기 알루미노실리케이트 제올라이트 이외에도 알루미나(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 산화주석(SnO_2) 및 산화티탄(TiO_2) 등 다양한 물질이 사용될 수 있다. 이 중에서도 바람직하게는 산에 강하고 소수성의 성질을 갖는 재료를 사용할 수 있다.

[0025] 한편, 상기 활성촉매금속은 상기 지지체의 적어도 일부에 이온교환 되어 존재할 수 있다. 상기 활성촉매금속은 메탄산화 반응을 더욱 활성화하는 물질로서, 예를 들어, 팔라듐(Pd)과 백금(Pt)을 촉매로 사용할 수 있다. 팔라듐(Pd)의 경우, 메탄산화 반응에 가장 많이 사용되는 촉매재료 중의 하나로서 수증기가 없는 분위기에서는 400℃ 이하의 저온에서 매우 높은 메탄 전환율을 가진다.

[0026] 백금(Pt) 촉매의 경우, 팔라듐(Pd) 촉매와 비교하여 저온에서의 활성이 낮지만, 일산화탄소(CO)나 일산화질소(NO) 등의 물질에 의한 내피독성이 강하다. 따라서, 400℃ 이하의 저온에서 반응하는 촉매재료로는 팔라듐(Pd)을 주로 사용할 수 있으나, 경우에 따라 팔라듐(Pd)과 백금(Pt)을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0027] 본원 발명의 일 실시예에 따른 메탄산화촉매는 지지체의 적어도 일부에 이온교환법(ion exchange)을 이용하여 활성촉매금속을 형성한 것이다. 활성촉매금속을 지지체의 적어도 일부에 형성하는 단계는, 촉매금속의 염을 출발 물질로 이용하며, 상기 염을 용해시킨 수용액과 지지체 재료를 혼합해서 가열 교반하고, 지지체 내의 양이온과 상기 촉매금속을 이온교환함으로써 금속이온을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 이온교환법은 이미 공지된 기술로써 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0028] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 메탄산화촉매는 볼밀(ball mill)을 이용하여 활성촉매금속을 슬러리(slurry)로 제조하고, 상기 슬러리를 모노리스(monolith) 담체에 코팅하여 제조할 수도 있다. 이렇게 제조된 메탄산화촉매는 지지체의 적어도 일부에 활성촉매금속이 형성됨으로써 지지체의 적어도 일부에 금속원자가 벌크(bulk)형태로 형성된 메탄산화촉매보다 상대적으로 더 낮은 온도에서 메탄을 제거할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 메탄산화촉매를 이용할 경우, 산소 및 수증기가 공존하는 분위기에서 메탄의 전환율이 50%가 되는 온도범위가 300℃ 내지 400℃이고, 상기 메탄의 전환율이 90%가 되는 온도범위도 300℃ 내지 400℃ 일 수 있다.

[0030] 일예로, LNG(Liquefied Natural Gas) 또는 LPG(Liquefied Petroleum Gas) 등의 액화가스가 연소실에서 연소된 후 배출되는 혼합가스에는 미연소 된 메탄 이외에도 N_2, O_2, 수증기(H_2O), NOx, CO 및 CO_2 등 다양한 가스가 존

재하는데, 상기 수증기의 경우, 전체 혼합가스의 양 대비 약 1중량% 내지 20중량%의 범위에서 존재한다.

[0031] 일반적으로 종래의 알려진 메탄산화촉매의 경우에는 상기 수증기 성분에 의해 메탄산화촉매의 피독(불활성화)이 빠르게 진행됨으로써, 메탄산화촉매의 성능을 저하시키고, 메탄산화촉매의 효율이 매우 낮아지게 된다. 따라서 종래에는 메탄을 포함하는 혼합가스(대표적으로 탄화수소 계열의 연소 후 배출되는 가스) 내에 수증기가 공존할 경우에는 상기 혼합가스의 온도가 300℃ 내지 400℃의 저온에서는 메탄의 산화 촉매 특성이 크게 저하된 다는 문제점이 있었다.

[0032] 반면, 본 발명에 따른 메탄산화촉매와 같이, 지지체의 표면이 소수성을 갖게 되면, 상기 수증기 성분이 메탄산화촉매에 영향을 감소시킬 수 있게 된다. 즉, 지지체의 표면이 소수성을 가짐에 따라 지지체 표면에 접촉되는 수증기는 높은 접촉각을 가지는 액적(droplet)의 구조를 가지며, 지지체 표면의 넓게 분포하지 못하고 일부 영역에 국부적으로 존재할 확률이 높아지게 된다. 또한 지지체의 표면에 안정적으로 위치하지 못하고 외력 등에 의해 표면으로부터 다시 떨어져 나갈 확률도 높다. 따라서 지지체의 표면 상에 존재하는 활성촉매금속이 수증기와 접촉될 확률이 낮아지며, 이러한 이유로 활성촉매금속이 수증기에 의해 피독될 확률 또한 현저하게 감소하게 된다고 판단된다. 따라서 이러한 메탄산화촉매를 구성하는 지지체의 소수성 특성으로 인해 상기 수증기를 함유하는 분위기에서도 효율적으로 메탄을 제거할 수 있다.

[0033] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해서 상술한 기술적 사상을 적용한 실험예를 설명한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 아래의 실험예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 메탄산화촉매 구조체를 개략적으로 도해하는 도면이다.

[0035] 도 1에는 메탄산화촉매 구조체(100)가 예시되어 있다. 메탄산화촉매 구조체(100)는 세라믹모노리스(110) 및 그 상부에 코팅된 메탄산화촉매(120)로 구성된다. 메탄산화촉매(120)는 활성촉매금속과 상기 활성촉매물질을 담지하는 지지체로 구분될 수 있다. 여기서, 상기 지지체는 규칙기공을 가지는 다공성이면서 소수성 표면을 가진다. 상기 지지체는 0보다 크고 10㎚ 이하의 기공 크기를 가질 수 있다.

[0036] 표 1은 본 발명의 실시예 및 여러 비교예에 따른 메탄산화촉매의 제조방법으로 제조한 메탄산화촉매 샘플의 지지체와 촉매를 정리한 것이다.

표 1

샘플	지지체	촉매
실시예	SSZ13 (Si/Al ratio=14.5)	2중량% Pd
비교예 1	BEA35 (베타 제올라이트)	
비교예 2	ZSM5 (MF1 타입 제올라이트)	
비교예 3	40㎚ 크기의 입도를 갖는 SiO_2	
비교예 4	300㎚ 크기의 입도를 갖는 SiO_2	
비교예 5	Al_2O_3	
비교예 6	Al_2O_3	5중량% Pd

[0037]

[0038] 실시예의 경우, 원자비율로 Si에 대한 Al의 비율이 14.5인 제올라이트로 이루어진 지지체와 팔라듐 질산염(Pd nitrate) 수용액을 사용하여 이온교환법으로 메탄산화촉매 샘플을 제조하였다. 먼저, 팔라듐(Pd) 이온으로 이온교환하기 전 암모니아(NH_4)로 이온교환을 먼저 진행하였다. 1M의 암모늄(NH_4) 수용액을 제조한 후 암모늄 수용액

1L와 Si/Al ratio=14.5를 만족하는 지지체 10g의 비율로 핫플레이트에서 약 80℃에서 8시간동안 이온 교환하였다. 이후에 여과지를 사용하여 용액과 지지체 분말을 분리한다. 분리된 지지체 분말은 다시 암모늄 수용액에 주입하여 2회 더 이온교환을 진행하였다. 암모늄으로 이온 교환된 지지체에 팔라듐이 포함된 증류수를 1:100의 비율로 넣고, 약 80℃에서 24시간동안 핫플레이트에서 교반시켰다. 이후에 팔라듐으로 이온 교환된 지지체는 120℃에서 12시간동안 건조시켰다. 건조된 촉매는 덩어리이기 때문에 분말 믹서(powder mixer)와 체(sieve)를 이용하여 입자의 크기를 일정하게 제어하고, 약 600℃에서 3시간동안 소성하여 본 발명의 실시예에 의한 Pd를 2중량% 포함한 메탄산화촉매 샘플을 제조하였다.

[0039] 한편, 이와 비교하기 위해서, BEA35 및 ZSM5 지지체와 팔라듐 질산염 수용액을 각각 사용하여 이온교환법으로 메탄산화촉매 샘플을 제조하였다. 먼저, 팔라듐 이온으로 이온교환하기 전 암모늄으로 이온교환을 먼저 진행하였다. 1M의 암모늄 수용액을 제조한 후 암모늄 수용액 1L와 BEA35 및 ZSM5 지지체 10g의 비율로 핫플레이트에서 약 80℃에서 8시간동안 이온 교환하였다. 이후에 여과지를 사용하여 용액과 지지체 분말을 분리한다. 분리된 지지체 분말은 다시 암모늄 수용액에 주입하여 2회 더 이온교환을 진행하였다.

[0040] 암모늄으로 이온 교환된 지지체에 팔라듐이 포함된 증류수를 1:100의 비율로 넣고, 약 80℃에서 24시간동안 핫플레이트에서 교반시켰다. 이후에 팔라듐으로 이온 교환된 지지체는 120℃에서 12시간동안 건조시켰다. 건조된 촉매는 덩어리이기 때문에 분말 믹서(powder mixer)와 체(sieve)를 이용하여 입자의 크기를 일정하게 제어하고, 약 600℃에서 3시간동안 소성하여 본 발명의 비교예1 및 비교예2에 의한 메탄산화촉매 샘플을 제조하였다.

[0041] 또한, 입도 크기 40㎚ 실리카(SiO_2), 입도 크기 300㎚ 실리카(SiO_2) 및 알루미나(Al_2O_3) 지지체와 팔라듐 질산염 수용액을 각각 사용하여 함침법(incipient wetness impregnation)으로 메탄산화촉매 샘플을 합성하였다. 촉매 합성에는 팔라듐 질산염 수용액과 알루미나(γ-Al_2O_3), 실리카(hollow SiO_2)를 사용하였다. 촉매 합성을 위하여 알루미나와 실리카는 건조기에서 약 120℃에서 4시간동안 건조시켰다. 팔라듐 질산염 수용액을 목표치의 팔라듐 중량%가 되도록 건조시킨 촉매와 에틸 알코올(ethyl alcohol)을 함께 넣어 혼합액을 만들었다. 이때, 상기 에틸 알코올은 파우더의 약 10배 이상 주입하였다. 제조된 혼합액은 진공회전증발기(Rotary Evaporator)를 이용하여 상기 에틸 알코올을 증발 시킨 후 오븐에서 약 120℃에서 4시간동안 건조하고, 약 600℃에서 2시간동안 소성시켰다.

[0042] 실리카계 촉매는 입도 크기가 각각 40㎚(비교예3)와 300㎚(비교예4)로 하였으며, 이때, 팔라듐은 2중량%를 만족하였다. 완성된 알루미나계 촉매의 팔라듐 2중량%(비교예5), 5중량%(비교예6)를 만족하도록 각각 제조하여 촉매특성을 비교분석하였다.

[0043] 상술한 바와 같이, 완성된 메탄산화촉매 샘플들은 세라믹 모노리스(ceramic monolith)에 코팅하기 위해 슬러리 형태로 제조하였다. 슬러리를 제조하기 위하여 촉매 파우더와 증류수를 사용한다. 슬러리의 농도가 너무 높으면 볼밀(ball mill)이 잘 진행되지 않기 때문에 알루미나 기준으로 약 25중량% 정도의 농도로 맞춰주며, 완성된 슬러리와 지르코니아(ZrO_2) 볼을 볼밀용 통에 함께 넣어 슬러리의 평균입도(d50)가 약 1㎛ 내지 2㎛가 되도록 약 12시간동안 볼밀을 진행하였다.

[0044] 또한, 세라믹 모노리스와 접착력을 높이기 위해 바인더(binder)를 넣어주며, 바인더는 증류수와 혼합하여 액상의 상태로 사용한다. 제조한 바인더는 하루가 지난 후 사용하며 촉매 기준으로 약 15중량%의 양을 사용한다. 볼밀이 완료된 슬러리와 혼합하여 약 1시간동안 교반하여 주며 교반이 완료된 슬러리를 사용하여 코팅을 진행하였다.

[0045] 촉매 코팅을 하기 전에 금속 모노리스(metal monolith)는 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol)과 에틸 알코올(ethyl alcohol)을 사용하여 각각 5분씩 세척을 진행하였다. 이후에 세척이 완료된 모노리스는 건조기를 사용하여 건조 후 코팅에 사용하였다. 코팅에 사용하는 장치는 워시 코팅(wash coating) 장치로 진공챔버에서 진공을 잡은 후 밸브를 열 때 발생하는 공기의 흐름으로 슬러리를 빨아들여 코팅하는 장치로 압력과 밸브의 개폐 시간을 조절하여 코팅 정도를 조절하였다. 모노리스는 진공챔버와 연결된 지그 위에 장착하며, 그 위에 거름망과 슬러리를 올린 후 밸브 개폐시 발생한 공기의 흐름으로 빨려 들어가는 슬러리에 의해 균일하게 코팅되었다. 코딩된 모노리스는 오븐에 넣어 약 120℃에서 4시간동안 건조 시킨 후 약 600℃에서 2시간동안 소성시켰다.

[0046] 이후에 지름 1인치 및 높이 1인치 크기의 메탄산화촉매가 코팅된 모노리스를 반응장치에 장착하여 촉매 특성을 테스트하였다. 공기(air)를 10L/min 주입한 상태에서 약 600℃에서 200℃까지 온도를 하강시키면서 촉매의 활성을 테스트하였다. 온도를 변화시키면서 10분마다 GC(gas chromatography)를 사용하여 분석하였으며, 반응에는

두 가지 가스조건으로 실험하였다. 첫 번째 가스조건은 메탄(CH_4) 1중량%, 산소(O_2) 10중량% 및 잔부가 질소(N_2)로 이루어졌고, 두 번째 가스조건은 메탄(CH_4) 1중량%, 산소(O_2) 10중량%, 수증기(H_2O) 5중량% 및 잔부가 질소(N_2)로 이루어져있다. 이때, 공간속도(GHSV, Gas Hourly Space Velocity)는 50,000/h 이었고, 전체 가스의 유량은 10L/min으로 하였다.

[0047] 하기 표 2는 표 1의 메탄산화촉매 샘플들을 이용하여 메탄 전환율(제거된 메탄 양) / (촉매에 들어가기 직전의 메탄 양, 즉 투입량) x 100 %)에 따른 각 온도를 측정한 결과를 정리한 것이다. 여기에서, T10, T50 및 T90은 각각 전환율 10%, 50% 및 90%일 때의 온도를 의미한다.

[0048] 각 촉매별로 수증기(steam)의 영향을 확인하기 위하여 수증기를 주입한 조건과 주입하지 않은 조건으로 각각 실험을 진행하였다.

표 2

[0049]

시편	실시예		비교예1		비교예2		비교예3		비교예4		비교예5		비교예6	
수증기 (℃)	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X	O	X
T_{10}	347	302	358	348	401	350	361	338	401	350	396	335	358	337
T_{50}	364	320	455	372	465	407	410	365	444	398	415	352	375	370
T_{90}	396	350	-	405	-	500	-	505	-	468	435	393	415	381

[0050] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 메탄산화촉매의 촉매 부착특성을 측정한 결과이다.

[0051] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 메탄산화촉매 샘플로서, 촉매의 로딩(loading) 양을 다르게 선정하여 초음파 분해기(sonicator)에서 약 120분 동안 부착력 테스트를 진행하였다. 여기서, 촉매의 로딩양은 각각 100g/L, 140g/L 및 180g/L로 제어하였다. 그 결과, 촉매의 로딩양이 적을수록 손실되는 코팅층이 적었으며, 100g/L 촉매의 경우 손실율이 약 2중량% 이하로 우수한 부착성능을 보였다. 일반적으로 메탄산화촉매로 사용하는 범위인 100g/L 내지 150g/L의 조건이 아닌 180g/L 조건의 촉매는 손실율이 최종적으로 약 14중량%였으며, 100g/L 조건 대비 손실율이 크게 증가하는 추세를 보였다.

[0052] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 수증기가 없는 상태에서 메탄산화촉매를 이용한 메탄전환율 측정 결과이고, 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 수증기가 있는 상태에서 메탄산화촉매를 이용한 메탄전환율 측정 결과이다.

[0053] 도 3, 도 4, 표 1 및 표 2를 참조하면, 수증기를 주입하지 않았을 경우, 비교예 1 샘플은 400℃에서 88% 정도의 촉매 활성을 나타낸다. 반면, 수증기를 주입하였을 경우, 비교예 1 샘플은 촉매의 활성이 매우 나빠지며, 메탄 전환율이 매우 불안정했다.

[0054] 비교예 2 샘플은 저온에서의 촉매활성이 매우 낮으며, 수증기를 주입하였을 경우, 다른 촉매와 비교하여 메탄 전환율이 최대 75%로 가장 낮은 성능을 나타냈다. 반면, 입도 크기가 각각 다른 두 종류의 SiO_2를 지지체로 사용한 메탄산화촉매 샘플로서, 비교예 3 및 비교예 4의 샘플에 각각 수증기를 주입하였을 때와 주입하지 않았을 때 400℃ 이하에서 최대 80%의 메탄 전환율을 나타낸다. 이는 SiO_2 자체의 열적 안정성이 높기 때문인 것으로 판단된다.

[0055] 비교예 5 및 비교예 6 샘플 모두 수증기를 주입하지 않은 경우에는 400℃ 이하에서 메탄 전환율이 90% 이상으로 매우 높은 활성도를 보이나, 수증기를 주입하게 되면 400℃ 이하에서는 촉매의 활성이 매우 낮아진다.

[0056] 한편, 본 발명의 실시예 샘플은 합성한 촉매 중에 가장 높은 촉매 활성을 나타내었다. 메탄 전환율은 수증기를 주입하지 않았을 경우 400℃ 미만의 온도에서 99% 이상의 메탄 전환율을 나타내었다. 또, 수증기를 주입하였을 경우에도 400℃ 에서 90%의 메탄 전환율을 나타내었다. 이는 비교예들과 비교할 때 수증기 분위기에서의 촉매 활성의 열화가 상대적으로 작게 일어났음을 의미한다.

[0057] 수증기를 주입하지 않은 경우, 비교예 5 및 실시예 샘플 촉매가 400℃ 이하에서 T90에 도달하였다. 상기 두 촉

매 외에도 비교예 1 및 비교예 3 촉매가 양호한 촉매 활성을 보였다. 그러나 본 발명의 실시예 샘플 촉매의 경우, 수증기를 주입하였을 경우, T50이 364℃, T90이 396℃로 모두 400℃ 미만으로 나타났다. 본 발명의 실시예 샘플 촉매만이 400℃ 미만에서 T90에 도달하였으며, 실시예 샘플 촉매를 제외하면 400℃ 미만에서 T90에 도달한 촉매는 없었다.

[0058] 특히, 비교예 6의 경우에는 활성촉매금속으로 Pd를 5중량% 함유하였으나, 단지 2중량%의 Pd를 포함하고 있는 실시예에 비해 더 열악한 촉매특성을 나타내었다.

[0059] 이로부터 본 발명의 실시예 샘플은 다른 샘플들에 비해 저온메탄산화 반응 영역에서 매우 높은 활성을 가지며, 이는 수증기의 영향을 가장 적게 받기 때문으로 해석될 수 있다.

[0060] 본 발명은 도면에 도시된 일 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

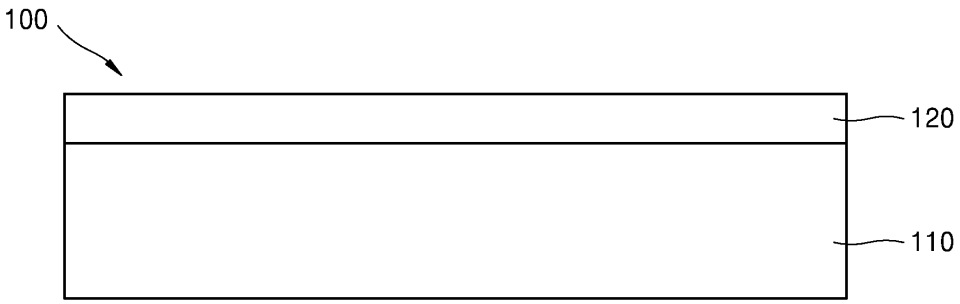
[0061] 100 : 메탄산화촉매 구조체

110 : 세라믹모노리스

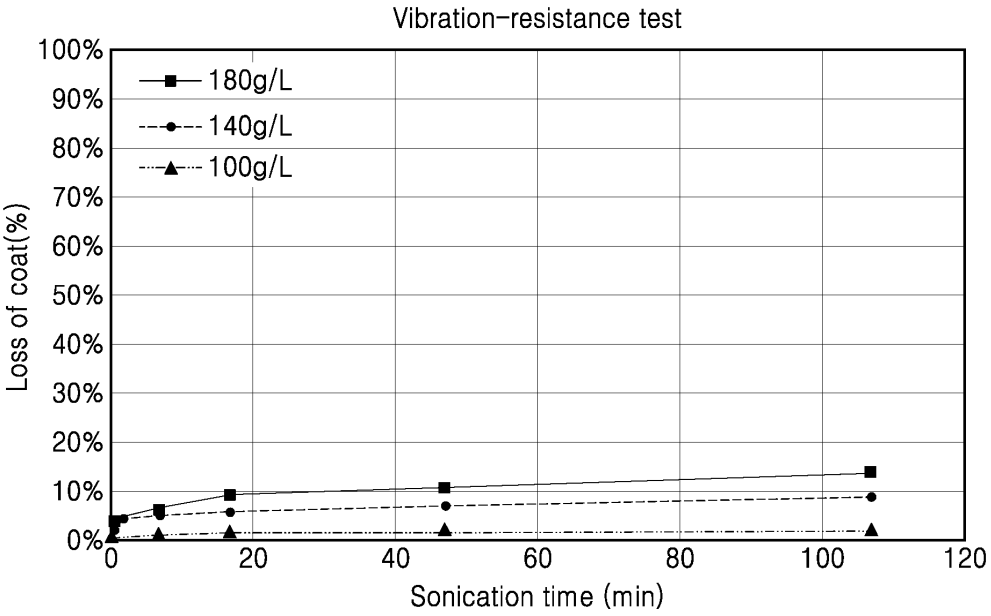
120 : 메탄산화촉매

도면

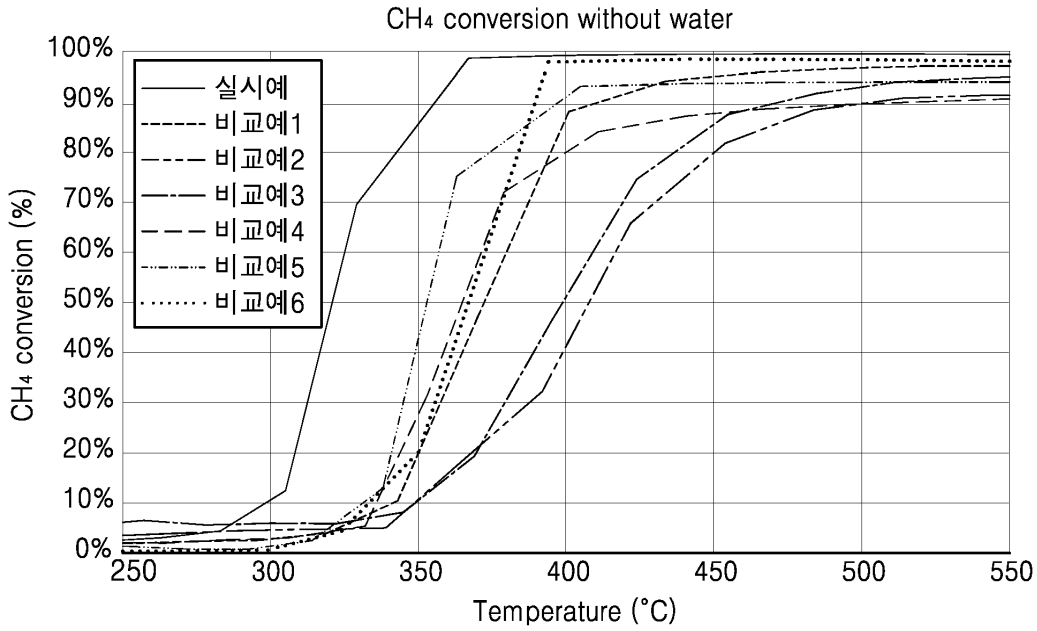
도면1



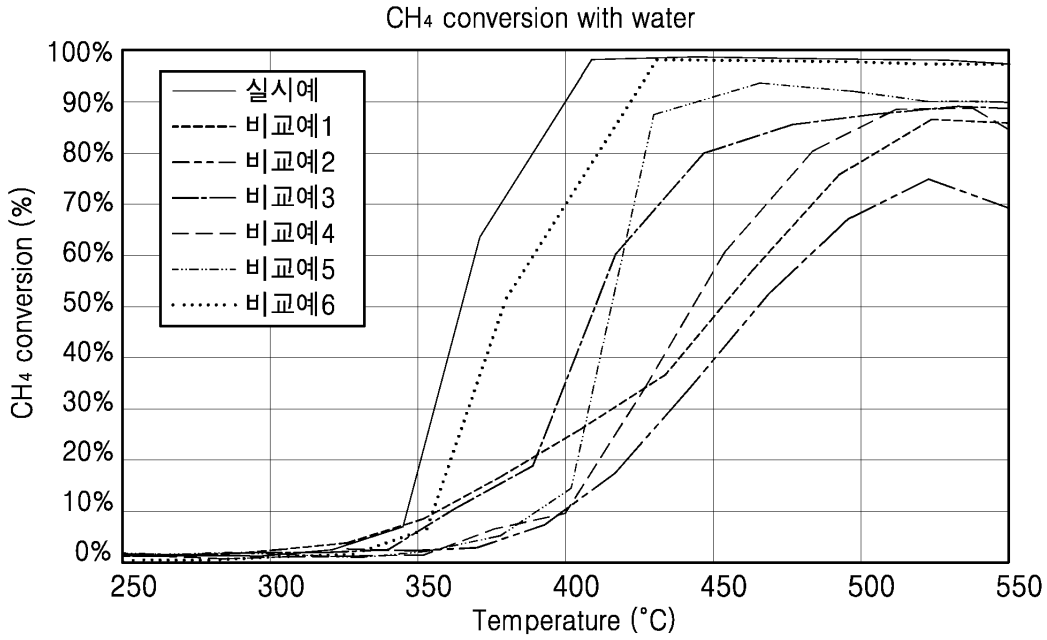
도면2


Vibration-resistance test
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
180g/L
140g/L
100g/L
Loss of coat(%)
0
20
40
60
80
100
120
Sonication time (min)

도면3


CH4 conversion without water
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
30%
20%
10%
0%
실시예
비교예1
비교예2
비교예3
비교예4
비교예5
비교예6
CH4 conversion (%)
250
300
350
400
450
500
550
Temperature (°C)

도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0047

【변경전】

메탕양

【변경후】

메탄 양