(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0158289
(43) 공개일자 2022년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/648 (2006.01) *B01J 23/652* (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) *C01B 3/26* (2006.01)
C07C 5/367 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/648 (2013.01)
B01J 23/652 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7040504
(22) 출원일자(국제) 2020년04월23일
심사청구일자 2022년11월18일
(85) 번역문제출일자 2022년11월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/017564
(87) 국제공개번호 WO 2021/214955
국제공개일자 2021년10월28일

(71) 출원인
치요다가코겐세츠가부시키가이샤
일본국 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이 4쵸메 6반 2고
(72) 발명자
오카다 요시미
일본국 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이 4쵸메 6반 2고 치요다가코겐세츠가부시키가이샤 나이
이마가와 켄이치
일본국 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이 4쵸메 6반 2고 치요다가코겐세츠가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

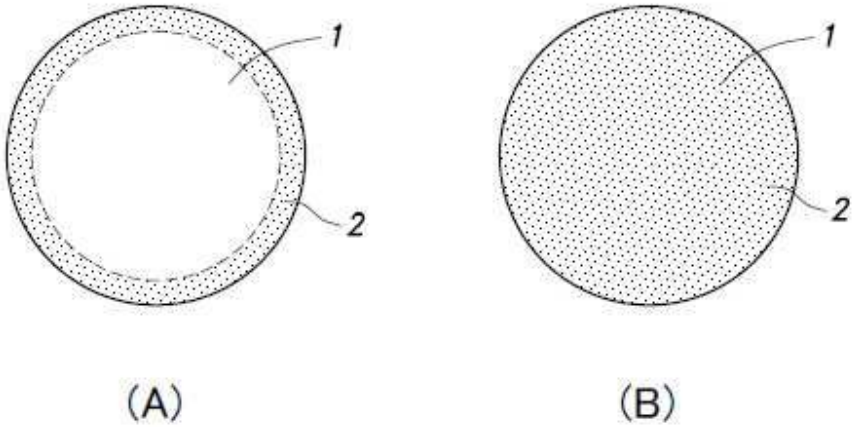
(54) 발명의 명칭 **에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매, 그 제조 방법, 및 그 사용 방법**

(57) 요 약

본 발명은 촉매 수명에 있어서 우수한 성능을 갖는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매를 제공한다.

해결방법으로서 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 알루미나 담체와, 알루미나 담체의 외곽에 분산되어 담지된 백금과, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인의 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 제2 성분을 갖는다. 백금의 함유량은 백금 원소로서 0.05wt% 이상 5.0wt% 이하이면 된다. 제2 성분의 함유량은 각 원소로서 0.1wt% 이상 5.0wt% 이하이면 된다. 알루미나 담체는 표면적이 150㎡/g 이상, 세공 용적이 0.40㎤/g 이상, 평균 세공 직경이 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상이면 된다.

대 표 도 - 도1



(A) (B)

(52) CPC특허분류
B01J 27/185 (2013.01)
C01B 3/26 (2013.01)
C07C 5/367 (2013.01)

(72) 발명자
사이토 마사시
일본국 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이 4쵸메 6반 2고 치요다가코겐세츠가부시키가이샤 나이
후쿠도메 켄타
일본국 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이 4쵸메 6반 2고 치요다가코겐세츠가부시키가이샤 나이
코바야시 하루토
일본국 가나가와켄 요코하마시 니시쿠 미나토미라이 4쵸메 6반 2고 치요다가코겐세츠가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매로서,

알루미나 담체와,

상기 알루미나 담체의 외곽에 분산되어 담지된 백금과,

바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인의 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 제2 성분을 갖는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 백금의 함유량이 백금 원소로서 0.05wt% 이상 5.0wt% 이하인 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 제2 성분의 함유량이 각 원소로서 0.1 중량% 이상 5.0 중량% 이하인 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미나 담체는 표면적이 150㎡/g 이상, 세공 용적이 0.40cm^3/g 이상, 평균 세공 직경이 40Å 이상 300Å이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60 % 이상인 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매.

청구항 5

에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 제조 방법으로서,

알루미나 담체에 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 성분으로 이루어지는 화합물의 수용액을 함침시키고, 그 후에 건조·소성을 행하는 스텝과,

소성 후의 상기 알루미나 담체에 에그쉘형에 백금을 담지시키는 스텝과,

백금을 담지시킨 상기 알루미나 담체를 수소 분위기에서 환원하는 단계를 갖는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 기재된 상기 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매를 이용하여 수소화 방향족류를 탈수소화하는 것을 특징으로 하는 수소화 방향족류의 탈수소 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 수소화 방향족류가 단환 방향족류의 수소화물, 2환 방향족류의 수소화물, 및 3환 이상의 방향환을 갖는 화합물의 수소화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 수소화 방향족류의 탈수소 방법.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 상기 수소화 방향족류가 메틸시클로헥산, 시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 테트랄린, 데칼린, 메틸데칼린, 비페닐, 디페닐메틸, 디벤조트리올, 테트라데카히드로안트라센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 수소화 방향족류의 탈수소 방법.

청구항 9

청구항 4 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서, 상기 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매와 균일형 백금 담지 알루미나 촉매의 둘 다를 사용하여 행하는 수소화 방향족류의 탈수소 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학품 제조, 수소 제조, 정밀 화학(fine chemical) 제조, 배기 가스 처리 등의 환경 정화 등의 촉매를 이용하는 프로세스에 사용되는 금속 촉매에 관한 것으로 알루미나 담체에 백금이 담지되어 있는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매, 그 제조 방법, 및 그 사용 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 알루미나 담체에 백금 등을 담지시킨 백금 담지 알루미나 촉매는 예를 들면, 메틸시클로헥산, 시클로헥산, 데칼린, 디벤질톨루엔 등의 수소화 방향족류로부터 대응하는 방향족류와 수소로 탈수소하는 탈수소 반응을 비롯한 다양한 화합물의 탈수소 반응이나 수소화 반응, 개질 반응 등에 의한 연료나 석유 화학품, 의약 등의 정밀 화학 제조, 자동차 배기 가스를 비롯한 환경 정화 등 지극히 광범위한 분야에서 공업적으로 이용된다.

[0003] 그리고, 이들 백금 담지 알루미나 촉매는 일반적으로 알루미나의 금속 산화물로 이루어지는 다공성 알루미나 담체를 조제하고, 얻어진 다공성 알루미나 담체에 염화백금산 수용액, 염화백금암모늄 수용액, 아세틸아세토네이트 백금 등의 유기 백금 화합물의 용액 등의 촉매 금속 화합물의 용액을 함침시킨 후, 이어서 건조시켜 촉매 금속 화합물 담지 건조물로 한 후, 예를 들면 350℃ 이상 800℃ 이하 및 0.5시간 이상 24시간 이하의 조건으로 소성하고, 추가적으로 필요에 따라 얻어진 촉매 금속 화합물 담지 소성물을 예를 들면 250℃ 이상 800℃ 이하 및 0.5시간 이상 24시간 이하의 조건으로 수소 환원함으로써 제조되고 있다.

[0004] 이러한 방법으로 제조되는 백금 담지 알루미나 촉매는 백금 원자가 원자량 195로 질량이 크고, 백금원으로서 이용되는 백금 화합물의 촉매 담체에 대한 흡착력이 강하기 때문에 백금 화합물이 알루미나 담체의 내부로 확산하기 전에 알루미나 담체의 외각부에만 흡착되어 고정되기 때문에 촉매 단면에서 백금 금속의 분산 상태를 관찰한 경우에 촉매의 외주부에만 백금 금속이 담지되어 있어 담체 내부에는 백금 금속이 담지되어 있지 않은 이른바 에그쉘(egg shell)형의 백금 담지 촉매가 되는 것이 알려져 있다.

[0005] 촉매 반응에 있어서 원료의 분자가 큰 등의 이유에 의해 촉매 입자 내에서의 확산 저항이 큰 경우는 활성 금속인 백금이 촉매의 내부에까지 담지되어 있어도 원료의 분자가 촉매 내부로 확산하는 속도가 느리기 때문에 반응이 충분히 진행되지 않기 때문에 반응이 촉매 입자의 외각 주변에서 우선적으로 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 반응에서는 활성 금속이 촉매의 외곽부에만 존재하는 에그쉘 유형이 유리하다. 그러나, 촉매 입자의 외각에만 일정량의 활성 금속을 담지한 경우, 활성 금속 입자의 밀도가 높아지기 때문에 활성 금속 입자의 분산도를 충분히 실현할 수 없다는 문제나, 신터링이나 코킹에 의한 촉매 열화가 일어나기 쉽다는 문제 등이 발생하는 우려가 있다. 이러한 관점에서 촉매 외곽부에만 백금 금속이 담지되는 경우의 백금 금속의 분산도를 향상시킨 촉매가 개발되어 있다. 특허문헌 1은 확산 저항이 커지지 않을 정도로 백금 담지 알루미나 촉매의 세공의 크기가 갖추어져 있고, 또한 백금의 분산이 양호한 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매를 개시하고 있다. 또한, 확산 저항이 영향을 미치지 않는 반응에 있어서는 담체가 갖는 표면적을 충분히 활용할 수 있도록 촉매의 단면 전체에 걸쳐 백금 금속이 양호하게 분산되어 있는 촉매도 개발되어 있고, 특허문헌 2는 그러한 균일한 백금 담지 알루미나 촉매를 개시하고 있다.

[0006] 촉매 반응에 있어서 원료의 분자가 큰 등의 이유에 의해 촉매 입자 내에서의 확산 저항이 큰 경우는 활성 금속인 백금이 촉매의 내부에까지 담지되어 있어도 원료의 분자가 촉매 내부로 확산하는 속도가 느리기 때문에 반응이 충분히 진행되지 않으므로 촉매 입자의 외각 주변에서 반응이 우선적으로 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 반응에서는 활성 금속이 촉매의 외곽부에만 존재하는 에그쉘 유형이 유리하다. 그러나, 촉매 입자의 외각에만 일정량의 활성 금속을 담지한 경우, 활성 금속 입자의 밀도가 높아지기 때문에 활성 금속 입자의 분산도를 충분히 실현할 수 없다는 문제나, 신터링이나 코킹에 의한 촉매 열화가 일어나기 쉽다는 문제 등이 발생하는 우려가 있다. 이러한 관점에서, 촉매 외곽부에만 백금 금속이 담지되는 경우의 백금 금속의 분산도를 향상시킨 촉매가 개발되어 있다. 특허문헌 1은 확산 저항이 커지지 않을 정도로 백금 담지 알루미나 촉매의 세공의 크기가 갖추어져 있고, 또한 백금의 분산이 양호한 백금 담지 알루미나 촉매를 개시하고 있다. 또한, 확산 저항이 영향

을 미치지 않는 반응에 있어서는 담체가 갖는 표면적을 충분히 활용할 수 있도록 촉매의 단면 전체에 걸쳐 백금 금속이 양호하게 분산되어 있는 촉매도 개발되어 있고 특허문헌 2는 그러한 백금 담지 알루미나 촉매를 개시하고 있다.

[0007] 백금 담지 알루미나 촉매는 오랫동안 광범위한 분야에서 촉매 프로세스에서 이용되고 있지만, 최근 수소 에너지 저장 수송 기술로서 주목받고 있는 수소 에너지 캐리어의 한 방법인 유기 케미컬 하이드라이드법에 이용되고 있다. 종래의 백금 담지 알루미나 촉매에 비해 성능이 높은 백금 담지 알루미나 촉매의 개발이 진행되고 있으며, 특허문헌 1 및 특허문헌 2는 백금 담지 알루미나 촉매의 용도로서 유기 케미컬 하이드라이드법에서 필요한 탈수소 반응에서의 이용을 개시하고 있다. 유기 케미컬 하이드라이드법은 화학 반응에 의해 수소를 화학품의 분자 구조 중에 혼입한 유기 케미컬 하이드라이드 화합물(수소화 유기 화합물)로서 「모으기」 「운반하기」를 행하는 방법이다. 유기 케미컬 하이드라이드법은 1980년대부터 제창되고 있던 방법이지만, 수소를 혼입한 유기 케미컬 하이드라이드의 화합물로부터 수소를 발생시키는 탈수소 촉매의 수명이 극히 짧아 공업적인 실시가 곤란했기 때문에 실용화되지 않은 방법이며, 기술개발의 열쇠는 공업적으로 이용할 수 있는 촉매수명 등 충분한 성능을 가지는 신규한 탈수소 촉매의 개발이었다. 현재로서는 상기와 같은 높은 성능을 갖는 백금 담지 알루미나 촉매의 적용에 의해 유기 케미컬 하이드라이드법에 의한 수소 에너지 캐리어 시스템의 개발은 대규모의 국제간 수소 수송 실증이 실시되기에 이르고 있으며, 기술적으로는 상업화가 가능한 단계까지 개발이 진행되고 있다. 비특허문헌 3 및 4는 이러한 유기 케미컬 하이드라이드법의 개발의 경위를 개시하고 있다.

[0008] 일본은 수소에너지의 실용화와 보급을 국책으로 추진하는 방침을 지진재해 후의 4차 에너지 기본계획으로부터 담고 있으며, 수소·연료전지 기술 로드맵의 책정에 이어 2017년에 수소 기본 전략을 각의 결정하고 있다. 상기의 유기 케미컬 하이드라이드법은 수소에너지를 대규모로 「모으기」「운반하기」를 행하는 수소에너지 캐리어를 제공할 수 있으며, 수소 기본 전략에 그 실용화가 담겨 있으며, 2030년까지 수소 공급 가격 목표로 30엔/Nm³, 2050년 목표로 20엔/Nm³를 내걸고 있다. 이에 따라 지속적인 개선 기술 개발에 의한 비용 절감이 요구되고 있으며, 촉매 성능, 특히 촉매 수명의 향상은 비용 절감에 큰 영향을 미친다. 촉매 성능 가운데, 전환율, 선택률과 그 곱인 수율에 대해서는 지금까지의 개발로 비교적 높은 수준까지 개발이 진행되고 있어 그 성능을 어떻게 장기간 유지할 수 있는지의 촉매 수명의 개선이 비용 절감에 기여하는 단계에 있다. 또한, 산업적 촉매 제조 공정에서 황을 사용하지 않음으로 인한 공정의 단순화 및 프로세스의 단순화도 비용 절감에 기여하는 요소 기술이 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) [특허 문헌 1] 일본 특허 제 4652695 호 공보

(특허문헌 0002) [특허 문헌 2] 일본 특허 제 4142733 호 공보

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) [비특허 문헌 3] 오카다 요시미, 에너지·자원, Vol.33, No.3,168 (2018)

(비특허문헌 0002) [비특허 문헌 4] 오카다 요시미, 도쿄도 고압 가스 협회 회보, 2019년 8월호, 9월호

(비특허문헌 0003) [비특허 문헌 5] 일본 자원에너지청, 수소 기본 전략(2017년 12월)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 특허문헌 2의 균일형 백금 담지 알루미나 촉매는 비교적 촉매 수명이 길고, 실용적으로도 유용하지만, 더욱 개선이 요망되고 있다. 유기 케미컬 하이드라이드법에 있어서의 탈수소 반응은 흡열 반응 및 반응에 의해 분자수가 증대하는 평형 반응이기 때문에 반응 조건이 고온이면서 저압일수록 효율이 좋다. 한편, 제조되는 수소는 이용 용도에 따라서는 고압인 것이 바람직하기 때문에 보다 높은 반응 온도에서도 사용 가능한 촉매가 요구되는 경우가 있다. 그러나, 반응 조건이 고온이 되면 부반응이 발생하기 쉬워지기 때문에 촉매의 선택성의 향상이 필

요하게 된다. 또한, 반응 조건이 고온이 되면 촉매 상에 탄소가 생성되기 쉬워져 촉매가 열화되기 쉬워진다. 또한, 탈수소 반응은 전술한 바와 같이 저압에서의 반응이 바람직하다. 그 때문에 압력 손실이 적은 촉매가 요구되고, 입자경이 큰 촉매가 유리하게 된다. 촉매의 입자경이 커지면 촉매 내부로의 가스 확산이 저하되기 때문에 촉매에 사용되는 백금의 효율을 고려하면 에그쉘형의 촉매가 유리하게 된다.

[0012] 상기 배경으로부터 본 발명자들은 백금 담지 알루미나 촉매의 성능 향상을 예의 검토한 결과, 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에서 알칼리 금속 이외의 제2 성분의 첨가에 의해 촉매 수명을 개선할 수 있는 것을 발견했다.

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 원료의 촉매 세공 내에서의 확산 속도가 느린 경우에 유리한 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에 있어서, 촉매 활성이나 선택성, 특히 촉매 수명을 향상시키는 것에 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 목적은 이와 같이 촉매 활성이나 선택성, 특히 촉매 수명에 있어서 우수한 성능을 갖는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 제조 방법, 및 그 사용 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 양태는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매로서, 알루미나 담체와, 상기 알루미나 담체의 외곽에 분산되어 담지된 백금과 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인의 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 제2 성분을 갖는다. 이 양태에 의하면 촉매 수명을 향상시킬 수 있다.

[0016] 상기 백금의 함유량은 백금 원소로서 0.05wt% 이상 5.0wt% 이하이면 된다. 상기 제2 성분의 함유량은 각 원소로서 0.1wt% 이상 5.0wt% 이하이면 된다. 상기 알루미나 담체는 표면적이 150㎡/g 이상, 세공 용적이 0.40cm^3/g 이상, 평균 세공 직경이 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상이면 된다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 양태는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 제조 방법으로서, 알루미나 담체에 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 성분으로부터 되는 화합물의 수용액을 함침시키고, 그 후에 건조·소성을 행하는 스텝과, 소성 후의 상기 알루미나 담체에 에그쉘형에 백금을 담지시키는 스텝과, 백금을 담지시킨 상기 알루미나 담체를 수소 분위기에서 환원하는 스텝을 갖는다.

[0018] 또한, 본 발명의 다른 양태는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매를 사용하여 수소화 방향족류를 탈수소화하는 수소화 방향족류의 탈수소 방법을 제공한다. 상기 수소화 방향족류는 단환 방향족류의 수소화물, 2환 방향족류의 수소화물, 및 3환 이상의 방향환을 갖는 화합물의 수소화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이면 된다. 또한, 상기 수소화 방향족류는 메틸시클로헥산, 시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 테트랄린, 데칼린, 메틸데칼린, 비페닐, 디페닐메틸, 디벤조트리올, 테트라데카히드로안트라센으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이면 된다.

[0019] 전술한 바와 같이, 균일형 촉매는 원료의 촉매 내부까지의 확산이 충분히 행해지는 경우에 유효하고, 에그쉘형 촉매는 촉매 내부까지의 확산이 제한되어 충분히 행해지지 않는 경우에 유효하므로 이들 2 종류의 촉매는 반응장에서의 확산 상태에 따라 나누어 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 동일한 반응에서도 반응기 내의 위치에 따라 원료의 촉매 내부로의 확산 상태가 달라지는 경우가 있고, 반응이 진행된 출구 근처에서는 원료 농도가 낮아지기 때문에 촉매 내부로의 확산이 제한될 수 있다. 이러한 경우에는 반응기에서 균일형과 에그쉘형의 촉매를 병용하는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 일반적으로 촉매 내부로의 원료의 확산 정도는 촉매 유효 계수로 나타내지만, 촉매 펠릿의 크기 및 형상을 변화시킴으로써 촉매 유효 계수를 제어하는 것이 가능하다. 이들로부터 균일형과 에그쉘형의 양 타입의 촉매에 대해서 촉매 펠릿의 크기나 형상을 바꾸는 것으로 다양한 촉매 유효 계수를 갖는 백금 알루미나 촉매의 제조가 가능해진다.

[0021] 본 발명의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에 있어서, 백금 및 제2 성분을 존재시키는 알루미나 담체는 세공의 사이즈를 가능한 한 균일하게 제어한 것이 바람직하다. 구체적으로는 황 함유 다공성 금속 산화물이 표면적 150㎡/g 이상, 세공 용적 0.4cm^3/g 이상, 평균 세공 직경 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상인 다공성 금속 산화물이 바람직하다.

[0022] 특허문헌 1은 표면적 150㎡/g 이상, 세공 용적 0.55cm^3/g 이상, 평균 세공 직경 90Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 세공 직경 90Å 이상 300Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상인 다공성 γ-알루미나

담체에 백금이 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 백금 담지 알루미나 촉매를 개시하고 있다. 이 촉매는 상술한 바와 같은 일반적인 에그쉘형의 백금 담지 알루미나 촉매이며, 특허문헌 1에서는 촉매 수명을 향상시키는 수단으로서 알칼리 금속을 첨가한 촉매에 대해서도 개시하고 있다. 알루미나를 담체로 한 촉매를 이용하는 경우에는 백금 입자 상에서 일어나는 분해 반응을 억제한 것만으로는 충분하지 않고, 알루미나상의 산점에서 일어나는 분해 반응의 억제도 필요해진다. 따라서, 이들 산점을 칼륨이나 리튬 등의 알칼리 금속을 사용하여 마스킹함으로써 알루미나 표면에서의 분해 반응을 억제하는 것이 행해지는 경우가 많다. 이 관점에서 특허문헌 1에서는 에그쉘형 백금 담지 촉매에서 백금이 높은 분산도로 담지됨으로써 백금상에서의 분해를 억제하는 것과 함께 알칼리를 첨가함으로써 알루미나상의 산점의 마스킹을 실시하여 촉매 수명 향상에 있어서 현저한 효과를 발견한 것이다.

[0023] 한편, 특허문헌 2는 알루미나 담체에 황을 함유시킴으로써 담지되는 백금의 분산 형태가 균일형이 됨과 동시에 분해 반응을 억제함으로써 촉매 수명의 향상을 도모하는 균일형 백금 담지 알루미나 촉매를 개시하고 있다. 특허문헌 2의 발명 시점에서는 황 또는 황 화합물을 함유시킨 알루미나 담체를 이용하는 경우, 그 위에 알칼리 금속에 의한 산점의 마스킹을 실시하지 않는 경우라도 그와 동등 이상의 분해 반응 억제 효과가 있다고 생각 되었다. 상세한 메카니즘은 불분명하지만, 황 원소가 알루미나와 함께 복합 산화물을 형성하고, 알루미나 단독의 경우에 잔류하는 산점을 다른 구조로 변화시키고 있는 것으로 생각되었다. 그 때, 황 원소가 알루미나와 복합 산화물을 형성한 경우의 형태는 일반적으로 황산근 형태인 것이 생각되었다.

[0024] 본 발명의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 제조에 있어서, 제2 성분 첨가 공정이 증가하는 것은 비용 상승의 요인이 되지만, 본 발명에 따른 촉매의 장수명화에 의한 비용 절감 효과는 촉매 제조 비용의 비용 상승에 비해 지극히 높고, 반응기에서의 촉매의 이용 방법에 의해 탈수소 촉매의 교환 수명을 종래의 1~2년에서 3~4년으로 장기화하는 것이 가능하다.

[0025] 본 촉매는 대표적으로 탈수소 촉매로서 이용되지만, 열교환형의 반응기의 촉매 반응관에 충전하여 이용된다. 촉매 반응관의 개수는 일반적인 열교환기와 마찬가지로 대형 반응기에서는 수천개가 되는 경우도 있다. 이러한 반응기에서 이용되는 백금 담지 알루미나 촉매는 그 성능이 일정 수율로 저하되었을 때인 촉매 수명에 도달했을 때 새로운 촉매로 교환하기 위해서 발출된다. 발출된 폐 촉매로부터 백금이 회수되어 다음의 교환 촉매의 제조에 재활용된다. 발출 작업에는 며칠이 필요하고, 새로운 촉매의 충전에는 그 이상의 작업 일수가 필요하기 때문에 촉매 교환에 2주일 정도가 필요하다. 그 동안 제조가 멈추기 때문에 교환 빈도의 저감은 비용 절감에 크게 기여한다. 즉, 특허문헌 1 및 특허문헌 2가 개시하고 있는 촉매의 수명은 1 ~ 2년이지만, 본 발명에 따른 알칼리 첨가 균일형 백금 담지 알루미나 촉매의 수명은 4년이며, 촉매 교환 빈도를 반년 이하로 저감하는 것이 가능해 진다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에 비해 높은 촉매 성능을 가지며, 특히 촉매 수명의 관점에서 우수한 촉매이다. 또한, 이들 촉매는 본 발명의 제조 방법에 의하면 기존의 촉매 제조 설비로 용이하게 대량 제조할 수 있다. 이들 촉매는 기존의 백금 담지 알루미나 촉매의 대체로서 이용할 수 있는 것 외에, 수소 저장 수송 기술의 하나인 유기 케미컬 하이드라이드법에서의 메틸시클로헥산 등의 탈수소 촉매로서 적합하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 (A) 에그쉘형의 금속 담지 촉매, (B) 균일형의 금속 담지 촉매를 나타내는 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 우선, 도 1을 이용하여 본 발명에서 말하는 에그쉘형의 금속 담지 촉매와 균일형의 금속 담지 촉매를 설명한다. 에그쉘형의 금속 담지 촉매란 성형된 촉매의 단면에 담지되는 금속종이 단면의 외각 부분에만 분산 담지되어 있는 상태를 가리킨다. 즉, 다공성 담체(1)의 외곽부분에 금속종이 담지된 금속 담지부(2)가 형성되어 있다. 균일형의 금속 담지 촉매는 촉매의 단면의 전체에 걸쳐 금속종이 분산되어, 다공성의 담체(1)의 성형체의 내부 전반에 걸쳐 금속종이 담지된 금속 담지부분(2)이 형성되어 있는 상태를 말한다.

[0029] 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 알루미나 담체와, 알루미나 담체의 외곽에 분산되어 담지된 백금과, 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인의 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 제2 성분 있다.

[0030] 다음으로, 본 발명에서 이용되는 알루미나 담체에 대하여 설명한다. 알루미나 담체는 표면적이 150㎡/g 이상, 세공 용적이 0.40cm^3/g 이상, 평균 세공 직경이 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상이다.

[0031] 알루미나 담체는 다공성 γ-알루미나 담체이면 된다. 알루미나 담체는 예를 들면 일본 특공평 6-72005호 공보에 개시되어 있는 바와 같이 알루미늄염의 중화에 의해 생성된 수산화알루미늄의 슬러리를 여과 세정하고, 얻어진 알루미나히드로겔을 탈수 건조한 후, 400℃ 이상 800℃ 이하에서 1 ~ 6시간 정도 소성함으로써 얻어지는 다공성 γ-알루미나 담체인 것이 좋고, 보다 바람직하게는 알루미나하이드로겔의 pH값을 알루미나하이드로겔 용해 pH 영역과 베마이트 겔 침전 pH 영역의 사이에서 교대로 변동시킴과 동시에 적어도 하나의 pH 영역에서 다른 pH 영역으로의 pH 변동 시에 알루미나하이드로겔 형성 물질을 첨가하여 알루미나하이드로겔의 결정을 성장시키는 pH 스윙 공정을 거쳐 얻어진 다공성 γ-알루미나 담체인 것이 좋다. 이 pH 스윙 공정을 거쳐 얻어진 다공성 γ-알루미나 담체는 세공 분포의 균일성이 뛰어나 성형 후의 알루미나 담체 펠릿에 있어서도 물리성상의 불균일이 적고, 개개의 펠릿마다의 물리 성상이 안정되어 있다는 점에서 우수하다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 알루미나 담체에 담지시키는 제2 성분 첨가량은 0.1wt% 이상 5.0wt% 이하, 바람직하게는 0.3wt% 이상 3.0wt% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5wt% 이상 2.0wt% 이하이다. 제2 성분의 담지량이 0.1wt%보다 적으면 촉매 수명이 짧고 효과가 낮다는 문제가 있고, 반대로 제2 성분의 담지량이 5.0wt%보다 많아지면 활성이 저하됨과 함께 촉매 수명이 짧아지는 문제가 발생한다.

[0033] 상기 알루미나 담체에 제2 성분을 첨가할 때에 사용하는 제2 성분의 화합물로서는 제2 성분 원소의 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 프로피온산염 등을 예시할 수 있고, 바람직하게는 수용성의 것 및/또는 아세톤 등의 유기 용매에 가용인 것이 바람직하고, 예를 들어 염화 바나듐, 브롬화 바나듐, 요오드화 바나듐, 메타바나듐산 암모늄, 염화 바나딜, 산화 바나듐 아세틸 아세테이트, 염화 크롬, 브롬화 크롬, 요오드화 크롬, 질산 크롬, 황산 크롬, 아세트산 크롬, 프로피온산 크롬, 염화 몰리브덴, 브롬화 몰리브덴, 요오드화 몰리브덴, 몰리브덴산 염류, 인산, 인산이수소 암모늄 등의 무기 인산염, 유기 인산 화합물 등을 들 수 있다.

[0034] 또한, 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에 제2 성분 원소를 첨가할 때에는 제2 성분 원소 화합물의 용액을 함침시킨 후, 실온 이상 200℃ 이하 및 0.5시간 이상 48시간 이하, 바람직하게는 50℃ 이상 150℃ 이하 및 0.5시간 이상 24시간 이하, 보다 바람직하게는 80℃ 이상 120℃ 이하 및 0.5시간 이상 5시간 이하의 건조 조건에서 건조한 후, 350℃ 이상 600℃ 이하 및 0.5시간 이상 48시간 이하, 보다 바람직하게는 350℃ 이상 450℃ 이하 및 0.5시간 이상 5시간 이하의 조건으로 소성하는 것이 좋다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 제2 성분을 담지한 알루미나 담체에 담지시키는 백금의 담지량은 0.05wt% 이상 5.0wt% 이하, 바람직하게는 0.1wt% 이상 3.0wt% 이하이다. 이 백금의 담지량이 0.05wt%보다 적으면 활성이 낮다는 문제가 있고, 반대로 5.0wt%보다 많아지면 백금의 입자경이 커져 선택성이 저하됨과 동시에 신터링하기 쉽고 열화하기 쉽다는 문제가 발생한다.

[0036] 본 발명에 있어서, 알루미나 담체에 백금 금속을 담지시키는 경우 상기의 알루미나 담체에 백금 화합물의 용액을 함침시켜 건조한 후 소정의 온도에서 소성하면 된다. 백금 화합물은 백금의 염화물, 브롬화물, 암모늄염, 카르보닐 화합물, 아민 및 암민 착체나 아세틸아세토나토 착체 등의 각종 착체 화합물 등을 들 수 있다. 백금 화합물은 예를 들면, 염화백금산, 아세틸아세토나토백금, 백금산암모늄염, 브롬화백금산, 이염화백금, 사염화백금 수화물, 이염화카르보닐백금이염화물, 디니트로디아민백금산염 등의 백금 화합물을 들 수 있다.

[0037] 알루미나 담체에 상기 백금 화합물의 용액을 함침시킨 후, 백금 화합물이 부착된 알루미나 담체를 50℃ 이상 200℃ 이하 및 0.5시간 이상 48시간 이하의 조건으로 건조한 후, 350℃ 이상 600 ℃ 이하 및 0.5시간 이상 48시간 이하, 보다 바람직하게는 350℃ 이상 450℃ 이하 및 0.5시간 이상 5시간 이하의 조건으로 소성한다. 이어서, 소성한 알루미나 담체를 수소 가스의 분위기 하에 350℃ 이상 600℃ 이하 및 0.5시간 이상 48시간 이하, 바람직하게는 350℃ 이상 550℃ 이하 및 3시간 이상 24시간 이하의 환원 조건으로 수소 환원 처리를 행한다. 이 수소 환원시의 온도가 350℃ 미만이면 충분히 백금이 환원되지 않는다는 문제가 있고, 반대로 600℃를 초과하면 환원시에 백금 입자가 신터링하여 금속 분산도가 저하된다는 문제가 발생한다.

[0038] 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 제조 방법은 알루미나 담체에 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 및 인으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 성분으로 이루어지는 화합물의 수용액을 함침시키고, 그 후에 건조·소성을 행하는 스텝과, 소성 후의 상기 알루미나 담체에 에그쉘형에 백금을 담지시키는 스텝과, 백금을

담지시킨 상기 알루미나 담체를 수소 분위기에서 환원하는 스텝을 갖는다.

[0039] 유기 케미컬 하이드라이드법 시스템의 탈수소 촉매의 비용 절감으로는 촉매의 장수명화 다음으로 황을 이용하지 않는 것에 의한 공정의 간소화를 생각할 수 있다. 발명자들은 황을 이용하지 않고 동등한 촉매 수명을 얻을 수 있는 탈수소 촉매에 대해서 예의 검토한 결과, 알칼리 금속이나 황 대신에 백금 이외의 제2 성분으로서 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 인으로부터 선택되는 성분을 첨가함으로써 동등한 효과가 얻어지는 것을 발견하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0040] 특허문헌 1은 알루미나 담체의 물리성상이 표면적 150㎡/g 이상, 세공 용적 0.40cm^3/g 이상, 평균 세공 직경 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상인 알루미나 담체에 백금 원소로서 0.1 이상 3wt% 이하의 백금이 담체 단면의 외곽에 분산되어 담지되어 있는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매와 이것에 알칼리 금속을 첨가한 촉매가 개시되어 있다.

[0041] 즉, 본 발명은 특허문헌 1에 개시되어 있는 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에 알칼리 금속이 아니고, 백금 이외의 제2 성분으로서 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 인으로부터 선택되는 성분을 첨가함으로써 알칼리 금속 첨가 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매에 비해 우수한 촉매 성능, 특히 촉매 수명 성능이 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성시킨 것이다.

[0042] 본 발명의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 예를 들면 수소 에너지의 저장 수송 방법의 하나인 유기 케미컬 하이드라이드법에 있어서 수소 에너지 캐리어로서 이용되는 수소화 방향족류의 탈수소 촉매로서 사용된다. 수소화 방향족류는 단환 방향족류의 수소화물, 2환 방향족류의 수소화물, 및 3환 이상의 방향환을 갖는 화합물의 수소화물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이면 된다. 또한, 수소화 방향족류는 메틸시클로헥산, 시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 테트랄린, 데칼린, 메틸데칼린, 비페닐, 디페닐메틸, 디벤조트리올, 테트라데카히드로안트라센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이면 된다.

[0043] 백금 담지 알루미나 촉매를 유기 케미컬 하이드라이드법에 있어서의 메틸시클로헥산 등의 수소화 방향족류의 탈수소 반응에 제공하는 경우, 반응 시간의 경과와 함께 서서히 성능이 저하되는 촉매 열화가 관찰된다. 촉매 열화의 요인은 코킹이라고 불리는 탄소 석출이다. 코킹은 주로 메틸시클로헥산 등의 원료 화합물의 분해 반응에 의해 활성 금속의 백금 금속의 표면에 탄소 석출이 일어나, 그 결과 활성 금속의 유효한 활성점이 덮여 기능하지 않게 되는 현상이다.

[0044] 촉매 반응의 열화 현상은 반응 시험에서의 전화율의 저하로서 관찰되고, 수소화 방향족류의 탈수소 반응의 경우, 직선적으로 전화율이 저하되는 현상으로서 관찰되는 것이 판명되어 있다. 이것에 의해 반응 시험에서의 전환율의 경시 변화에서 그 저하의 기울기에 의해 촉매 수명의 상대적인 우열을 평가할 수 있다. 또한, 실제의 반응 조건이 아니라 단시간에 촉매 수명 평가를 목적으로 한 가속 반응 시험에서도 직선적으로 저하되기 때문에 촉매 수명의 평가가 가능하다.

[0045] 수소는 1970년대부터 깨끗한 2차 에너지로서 주목받고 있으며, 일본에서는 1974년 ~ 1992년의 선샤인 계획, 1978 ~ 1992년의 문라이트 계획, 1993년 ~ 2001년의 뉴 선샤인 계획에서 수소 제조 기술이나 연료전지의 연구개발이 진행되었다. 수소의 대규모 저장 수송 기술은 1992년~2002년의 WE-NET 계획에서 액화수소법의 개발이 개시되고 있다. 한편, 유기 케미컬 하이드라이드법 개발의 역사는 오래되었고, 1980년대 캐나다 퀘벡주 정부와 유럽 12개국에 의한 국제 연구 개발 프로젝트로 실시된 유로 퀘벡 계획으로 거슬러 올라간다. 이 계획은 퀘벡주에 풍부하게 존재하는 잉여의 수력전력을 이용하여 물의 전기분해를 하여 수소를 제조하고 대서양을 수송하여 유럽에서 이용할 계획이었다. 수소의 수송 방법으로서는 제1 후보로서 액체 수소법, 제2 후보로서 액체 암모니아법, 제3 후보로서 유기 케미컬 하이드라이드법이 검토되고 있다. 당시 유기 화학 하이드라이드법은 MCH법으로 불렸다. 유로 퀘벡 계획은 1992년경까지 약 10년간의 프로젝트가 수행되었지만, 어느 방법도 실용화에는 이르지 않고 계획은 종료하고 있어, 이후 수소를 대규모로 저장 수송하는 기술은 실용화되지 않았다.

[0046] 일본에서는 1992년 ~ 2002년에 실시된 WE-NET 프로젝트에서 액화수소법의 개발이 진행되는 한편, 유기 케미컬 하이드라이드법의 연구는 일본의 대학을 중심으로 진행되고 있었다. 출원인은 2002년부터 탈수소 촉매의 개발에 착수 후, 최초의 학술 발표를 2004년에 요코하마에서 개최된 세계 수소 회의에서 발표를 행하고 있지만, 이 시기부터 기업에서의 연구개발 예가 발표되게 되어 현시점에서 대규모용의 수소 저장수송 기술의 연구개발에서 실증 수준까지 진행되고 있는 기술은 액화수소법과 출원인이 제안하는 유기케미칼 하이드라이드법 뿐이다.

[0047] 유기 케미컬 하이드라이드법(OCH법: Organic Chemical Hydride Method)은 수소를 톨루엔(TOL) 등의 방향족과 수소화 반응시켜 분자 내에 수소를 도입한 메틸시클로헥산(MCH) 등의 포화 환상 화합물로 전환하는 것으로 상온

·상압의 액체 상태에서 「모으기」 「운반하기」를 실시하고, 이용 장소에서 필요량의 수소를 탈수소 반응으로 취출하여 이용하는 방법이며, 수소와 톨루엔을 반응시키는 수소화 반응(수소 저장 반응)과 MCH로부터 수소를 발생시켜 톨루엔을 회수하는 탈수소 반응(수소 발생 반응)으로 이루어진다. 수소를 취출한 후에 생성되는 TOL은 수소의 용기(담체)로서 회수, 반복하여 이용한다.

[0048] 수소는 폭발성 기체이기 때문에 수소 그대로의 대규모로 저장 수송하는 경우는 잠재적인 위험이 높은 물질이다. 본 법에서는 가솔린이나 경유의 성분으로 상온·상압의 액체 상태의 MCH의 분자 내에 수소를 도입하여 저장 수송을 행하기 때문에 원리적으로 안전성이 높은 방법이다. 구체적으로는 본 시스템의 탱크나 반응기가 화재에 휘말린 경우라도 종래의 정유소 화재와 마찬가지이며, 주변의 시가지에 막대한 피해를 줄 가능성은 지극히 낮다고 생각된다. 「사고는 반드시 일어난다」의 생각은 안전 대책에 매우 중요하고, 원리적인 안전이 요구되는 근거이다.

[0049] 이 방법에서는 약 530L의 수소 가스를 1L MCH 액체에 저장할 수 있다. 수소 가스의 부피를 물리적으로 1/500 이하로 감용하려면 500 기압 이상으로 압축하거나 -253 ℃ 이하로 냉각하여 1/800 부피의 액체 수소로 할 필요가 있지만, 본 법에서는 화학 반응을 이용함으로써 상온·상압하에서 1/500의 부피 감용이 가능하다. 또한, TOL과 MCH는 -95℃ 이상 101℃ 이하의 넓은 온도 범위에서 액체 상태이기 때문에 지구상의 모든 환경하에서 물과 같은 액체로서 취급하는 것이 가능하다. 대규모 공급체인 구축에는 수십만 톤 단위의 TOL의 조달이 필요하지만, TOL은 하이옥가솔린에 10wt% 이상 포함되어 있는 연료 기재인 것 이외에, 공업용제로서도 많이 이용되어 연간 2,000만 톤 이상이 세계에서 생산되고 있는 범용 화학품이기 때문에 대량 조달도 용이하다.

[0050] 상기로부터 수소를 대규모로 저장 수송할 때의 잠재적인 리스크를 종래의 가솔린의 저장 수송 수준의 위험성까지 원리적으로 저감할 수 있는 안전성이 높은 방법인 것이 본 법의 제1의 특징이며, 출원인이 이 방법에 주목한 첫 번째 이유이다. 또한, TOL, MCH의 대형 탱크에 의한 저장이나, 케미컬 탱커, 케미컬 롤리에 의한 수송은 예로부터 화학품으로서 실용화되어 있다. 향후 자동차의 전동화의 조류에 의해 가솔린이나 경유의 자동차 연료의 수요는 감소가 예상되고 있고, 이러한 저장 탱크 등의 기존 인프라의 전용이 가능한 것도 큰 장점이다.

[0051] 또한, 미래에 수소가 발전 연료로서 대규모로 이용되게 되었을 경우, 현재의 석유 비축과 같이 수소 연료의 비축이 필요한 시대가 예상된다. TOL이나 MCH는 장기간 대규모로 저장해도 화학적으로 변화하는 일 없이, 장기저장 시에 특별한 에너지 소비나 손실을 수반하지 않기 때문에 현행의 석유 비축기지의 탱크에 MCH를 저장함으로써 수소 에너지의 비축기지로 전환하는 것도 가능하다.

[0052] 출원인은 안전성이 가장 높고 기존의 인프라를 전용할 수 있기 때문에 비용적으로도 유리한 유기 화학 하이드라이드법에 주목하여 2002년부터 실용화의 열쇠인 신규 탈수소 촉매의 개발에 착수하여 세계 최초로 유기 케미칼 하이드라이드법에 공업적으로 적용 가능한 신규 탈수소 촉매의 개발에 성공했다. 그 후, 시스템 전체의 기술 확립을 목적으로 하여 탈수소 프로세스에 개발된 촉매를 이용함과 동시에 수소 저장 반응이 되는 톨루엔의 수소화 프로세스와 조합하여 같은 장소에서 수소 저장과 수소 발생을 연속적으로 반복하는 실증 데모플랜트를 2013년에 건설해 같은 해 4월부터 2014년 11월까지 연장 약 10,000시간의 실증 운전을 실시해 설계대로의 높은 성능을 안정적으로 유지할 수 있다는 것이 확인되어 기술 확립을 완료하였다.

[0053] 그 후, 개발의 최종 단계로서, 실제로 약 200톤의 수소를 본 시스템에 의해 동남아시아의 브루나이로부터 일본의 가와사키시 임해부로 수송하는 세계적으로 선구적인 국제간 수소 공급체인 실증이 NEDO(신에너지·산업 기술종합개발기구)의 프로젝트로서 2020년도에 실시될 예정이다.

[0054] 일본은 수소에너지의 실용화와 보급을 국책으로서 추진하는 방침을 지진재해 후의 4차 에너지 기본계획으로부터 담고 있으며, 수소·연료전지 기술 로드맵의 책정에 이어 2017년에 수소 기본 전략을 각의 결정하고 있다. 상기의 유기 케미컬 하이드라이드법은 수소 에너지를 대규모로 「모으기」「운반하기」를 행하는 수소 에너지 캐리어로서, 수소 기본 전략에 그 실용화가 담겨 있으며, 2030년까지 수소 공급 가격 목표로서 30￥ /Nm^3, 2050년 목표로서 20￥/Nm^3을 들고 있다. 이로부터 지속적인 개량 기술 개발에 의한 비용 저감이 요구되고 있고, 촉매의 성능 향상은 비용 저감의 중요한 요소이므로 본 발명은 유기 케미컬 하이드라이드법의 실용화에 있어서 유효하고 산업상의 이용성이 높은 발명이다.

[0055] 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 촉매의 용도뿐만 아니라, 흡착제 등으로서도 유효하게 이용할 수 있다. 유기 케미컬 하이드라이드법에의 적용을 비롯한 본 발명의 촉매를 적용할 수 있는 촉매 반응 프로세스에 불순물 등을 흡착하는 전처리 등을 목적으로 한 가드 컬럼의 충전물로서도 유용하다.

[0056] 본 실시형태에 따른 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 균일형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매와 함께 사용해도 된다. 균일형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매는 알루미나 담체와, 알루미나 담체의 단면 전체에 걸쳐 분산된 황 또는 황 화합물과, 알루미나 담체의 단면 전체에 걸쳐 분산하여 담지된 백금과, 나트륨, 칼륨, 및 칼슘의 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 알칼리 금속을 갖는 것이 된다. 알루미나 담체는 표면적이 150㎡/g 이상, 세공 용적이 0.40cm^3/g 이상, 평균 세공 직경이 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å 이하의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상이면 된다. 담체에 함유시키는 황의 양은 황분으로서 0.15wt% 이상 5wt% 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.15wt% 이상 3.0wt% 이하가 바람직하다. 가장 적합한 황 함유량의 범위는 0.15 중량% 이상 3.0 중량% 이하이다. 백금의 담지량은 0.05wt% 이상 5.0wt% 이하, 바람직하게는 0.1wt% 이상 3.0wt% 이하이면 된다. 알칼리 첨가량은 0.1wt% 이상 5wt% 이하, 바람직하게는 0.3wt% 이상 3.0wt% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5wt% 이상 1.5wt% 이하이면 된다. 균일형 백금 담지 알루미나 촉매에 알칼리성 금속을 담지시킬 때에 사용하는 알칼리성 금속의 화합물로서는 알칼리성 금속의 염화물, 브롬화물, 요오드화물, 질산염, 황산염, 아세트산염, 프로피온산염 등을 예시할 수 있고, 바람직하게는 수용성인 것 및/또는 아세톤 등의 유기 용매에 가용인 것이 좋고, 예를 들면, 염화나트륨, 브롬화나트륨, 요오드화나트륨, 질산나트륨, 황산나트륨, 아세트산나트륨, 프로피온산나트륨, 염화칼륨, 브롬화칼륨, 요오드화칼륨, 질산칼륨, 황산칼륨, 아세트산칼륨, 프로피온산칼륨, 염화칼슘, 브롬화칼슘, 요오드화칼슘, 질산칼슘, 황산칼슘, 아세트산칼슘, 프로피온산칼슘 등을 들 수 있다.

[0057] 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매와 균일형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매는 동일한 반응기에 충전되어도 된다. 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매와, 균일형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매는 직렬로 배치되어도 되고, 서로 혼합하여 배치되어도 된다.

[0058] 이와 같이, 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 수소 에너지 캐리어로서 이용되는 메틸시클로헥산 등의 수소화 방향족류의 탈수소 반응에 적합하게 이용할 수 있고, 유기 케미컬 하이드라이드법 수소 저장 수송 시스템의 실용화에 기여하는 것 외에, 백금 담지 알루미나 촉매가 이용되고 있는 기존의 촉매 반응 공정에 널리 적용할 가능성이 있어 산업상의 이용성이 매우 높다.

[0059] 이하, 실시예 및 비교예에 기초하여 본 발명의 바람직한 실시형태를 구체적으로 설명한다.

[0060] [담체 조제]

[0061] 열희황산 중에 격렬하게 교반하면서 순간적으로 알루민산 소다 수용액을 첨가함으로써 수산화알루미늄 슬러리의 현탁액(pH10)을 얻고, 이것을 종자 수산화알루미늄으로서 교반을 계속하면서 열희황산과 알루민산 소다 수용액을 교대로 일정 시간 두고 가하는 조작을 반복하여 여과 세정 케이크를 얻고, 이것을 압출 성형하여 건조한 후, 500℃에서 3시간 소성하였다. 이와 같이 하여 얻어진 알루미나 담체는 BET 표면적 257㎡/g, 수은 압입법에 의한 세공 용적 0.66cm^3/g, 평균 세공 직경 9.3nm이며, 대부분의 세공이 평균 세공 직경 부근에 집중된 샤프한 세공 분포를 갖고, 7-13nm의 세공 직경을 갖는 세공이 차지하는 용적은 전체 세공 용적의 85% 이상이며, 이 결과로부터 얻어진 다공성 γ-알루미나 담체는 표면적이 150㎡/g 이상, 세공 용적이 0.40cm^3/g 이상, 평균 세공 직경이 40Å 이상 300Å 이하, 및 전체 세공 용적에 대하여 평균 세공 직경±30Å의 세공이 차지하는 비율이 60% 이상의 요구 사항을 충족하고 있다.

[0062] [비교예 1(촉매 No.1)]

[0063] 실시예와 비교할 목적으로 비교예 1에 관한 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.1)를 제조하였다. 상기와 같이 조제한 다공성 γ-알루미나 담체 20g에 pH값이 2.0이 되도록 조제한 0.026mol/L의 염화백금산 수용액 40mL를 첨가하고, 3시간 방치하여 함침시킨 후, 증발기에 의해 물을 제거하고, 이어서 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 450℃에서 3시간 소성하여 1wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.1)을 제조하였다.

[0064] [비교예 2(촉매 No.2)]

[0065] 비교예 1과 동일하게 조제하여 얻어진 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매 20g에 0.085mol/L의 질산나트륨(Na) 수용액 40mL를 첨가하고, 3시간 방치하여 함침시킨 후, 증발기에 의해 물을 제거하였다. 이어서 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 450℃에서 3시간 소성하여, 0.8wt%의 나트륨(Na)과 1wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.2)를 얻었다. 비교예 2에 관한 에그쉘형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매는 상기 특허문헌 1에 기재된 촉매에 상당한다.

[0066] [비교예 3(촉매 No.3)]

[0067] 전술한 방법으로 조정한 다공성 γ-알루미나 담체 20g에 농도 0.16mol/L의 황산암모늄 수용액 40mL를 첨가하고, 3시간 방치하여 함침시킨 후, 증발기에 의해 물을 제거하였다. 이어서, 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 500℃에서 3시간 소성하여 황분을 포함하는 알루미나 담체를 얻었다. 이와 같이 하여 조제한 황분을 포함하는 알루미나 담체 20g에 pH=2.0으로 조제한 농도 0.026mol/L의 염화백금산 수용액 40mL를 첨가하고, 소성 후의 백금 담지량이 1.0wt%로 이와 같이 함침시킨 후, 증발기로 수분을 제거했다. 이어서 120℃에서 3시간 건조시킨 후 머플로에 의해 공기 유통하에 450℃에서 3시간 소성하여 황분 1.0wt%를 포함하고, 1.0wt%의 백금을 분산 담지한 균일형 황-백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.3)를 얻었다. 이 방법은 특허문헌 2의 실시예 3에 기재된 조제 방법에 준한다.

[0068] [비교예 4(촉매 No.4)]

[0069] 비교예 3과 동일한 방법으로 조정한 황분을 포함하는 알루미나 담체 20g에 농도 0.18mol/L의 디니트로디아민 백금 수용액 5.6mL를 사용하여 소성 후의 백금 담지량이 1.0wt%가 되도록 함침시킨 후, 증발기로 수분을 제거하였다. 이어서 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 450℃에서 3시간 소성하여 황분 1.0wt%를 포함하고, 1.0wt%의 백금을 에그쉘형에 담지한 에그쉘형 황-백금 담지 알루미나 촉매를 얻었다. 이와 같이 하여 조제한 에그쉘형 황-백금 담지 알루미나 촉매 20g에 0.17mol/L의 질산나트륨(Na) 수용액 40mL를 첨가하고, 3시간 방치하여 함침시킨 후, 증발기에 의해 물을 제거 했다. 이어서 120℃에서 3시간 건조시킨 후 머플로에 의해 공기 유통하에 450℃에서 3시간 소성하여, 0.8wt%의 나트륨(Na)과 1wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 알칼리 첨가 황-백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.4)를 얻었다.

[0070] [실시예 1(촉매 No.5)]

[0071] 담체 조제에서 기재한 방법으로 조제한 다공성 γ-알루미나 담체 20g에 0.12mol/L의 메타바나딘산 암모늄에 같은 중량의 옥살산을 가하여 용해시킨 수용액을 33.2mL로 함침하고, 3시간 방치한 후 증발기에 의해 물을 제거하였다. 이어서, 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 500℃에서 3시간 소성하여, 제2 성분으로서 바나듐(V)을 1.2wt% 포함하는 알루미나 담체를 얻었다. 이와 같이 하여 조제한 바나듐을 포함하는 알루미나 담체를 사용하고, 비교예 4(촉매 No.4)와 동일한 방법으로 디니트로디아민 백금 수용액을 사용하여 백금 담지를 행하고, 1.2wt%의 바나듐과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 바나듐 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.5)를 얻었다.

[0072] [실시예 2(촉매 No.6)]

[0073] 담체 조제에서 기재한 방법으로 조제한 다공성 γ-알루미나 담체 20g에 0.12mol/L의 질산크롬 수용액을 32.0mL 이용하여 함침하고, 3시간 방치한 후 증발기에 의해 물을 제거하였다. 이어서, 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 500℃에서 3시간 소성하여 제2 성분으로서 크롬(Cr)을 1.2wt% 포함하는 알루미나 담체를 얻었다. 이와 같이 하여 조제한 크롬을 포함하는 알루미나 담체를 사용하고, 비교예 4(촉매 No.4)와 동일한 방법으로 디니트로디아민 백금 수용액을 사용하여 백금 담지를 행하여 1.2wt%의 크롬과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 크롬 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.6)를 얻었다.

[0074] [실시예 3(촉매 No.7)]

[0075] 담체 조제에서 기재한 방법으로 조제한 다공성 γ-알루미나 담체 20g에 0.009mol/L의 몰리브덴산암모늄 수용액을 32.0mL 이용하여 함침하고, 3시간 방치한 후, 증발기에 의해 물을 제거했다. 이어서, 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 500℃에서 3시간 소성하여 제2 성분으로서 몰리브덴(Mo)을 1.3wt% 포함하는 알루미나 담체를 얻었다. 이와 같이 하여 조제한 몰리브덴을 포함하는 알루미나 담체를 사용하고, 비교예 4(촉매 No.4)와 동일한 방법으로 디니트로디아민 백금 수용액을 사용하여 백금 담지를 행하고, 1.3wt%의 몰리브덴과 1.0wt %의 백금을 담지한 에그쉘형 몰리브덴 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.7)를 얻었다.

[0076] [실시예 4(촉매 No.8)]

[0077] 담체 조제에서 기재한 방법으로 조제한 다공성 γ-알루미나 담체 20g에 0.20mol/L의 인산이수소암모늄 수용액을 32.0mL 이용하여 함침하고, 3시간 방치한 후 증발기에 의해 물을 제거했다. 이어서, 120℃에서 3시간 건조시키고 나서 머플로에 의해 공기 유통하에 500℃에서 3시간 소성하여, 제2 성분으로서 인(P)을 0.9wt% 포함하는 알루미나 담체를 얻었다. 이와 같이 하여 조제한 인을 포함하는 알루미나 담체를 사용하고, 비교예 4(촉매 No.4)와 동일한 방법으로 디니트로디아민 백금 수용액을 사용하여 백금 담지를 행하고, 0.9wt%의 인과 1.0wt %의 백

금을 담지한 에그쉘형 인 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.8)를 얻었다.

[0078] [실시예 5, 6(촉매 No.9, 10)]

[0079] 실시예 1과 동일한 방법으로 메타바나딘산암모늄 수용액의 농도를 변경하여 제2 성분으로서 바나듐(V)을 0.5wt%와 2.0wt% 포함하는 알루미나 담체를 조제하고, 그 후 동일한 방법으로 백금을 담지하고, 0.5wt%의 바나듐과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 바나듐 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.9), 2.0wt%의 바나듐과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 바나듐 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.10)를 얻었다.

[0080] [실시예 7(촉매 No.11)]

[0081] 실시예 1과 동일한 방법으로 메타바나딘산암모늄 수용액의 농도를 변경하여 제2 성분으로서 바나듐(V)을 0.5wt% 포함하는 알루미나 담체를 조제하고, 그 후 동일한 방법으로 디니트로디아민 백금 수용액의 농도를 조정하여 0.5wt%의 바나듐과 0.5wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 바나듐 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.11)를 얻었다.

[0082] [실시예 8-10(촉매 No.12-14)]

[0083] 실시예 2와 동일한 방법으로 질산 크롬 수용액의 농도를 변경하여 제2 성분으로서 크롬(Cr)을 0.5wt%, 2.0wt%, 3.0wt% 포함하는 알루미나 담체를 조제하고, 그 후 동일한 방법으로 백금을 담지하고, 0.5wt%의 크롬과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 크롬 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.12), 2.0wt%의 크롬과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 크롬 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.13), 및 3.0wt%의 크롬과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 크롬 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.14)를 얻었다.

[0084] [실시예 11, 12(촉매 No.15, 16)]

[0085] 실시예 3과 동일한 방법으로 몰리브덴산 암모늄 수용액의 농도를 변경하여 제2 성분으로서 몰리브덴(Mo)을 0.5wt%, 2.0wt% 포함하는 알루미나 담체를 조제하고, 그 후 동일한 방법으로 백금을 담지하고, 0.5wt%의 몰리브덴과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 몰리브덴 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.15), 2.0wt%의 몰리브덴과 1.0wt%의 백금을 담지한 에그쉘형 몰리브덴 첨가 백금 담지 알루미나 촉매(촉매 No.16)를 얻었다.

[0086] (가속 반응 시험)

[0087] 다음으로, 상기 비교예 1 ~ 4(촉매 No.1 ~ 4) 및 실시예 1 ~ 12(촉매 No.5 ~ 16)를 사용한 반응 시험을 실시하였다. 반응 시험은 비교적 단시간에 성능의 차이를 얻을 수 있도록 가속 조건에서 실시하였다. 반응관 단면의 중심에 외형 1/8 인치의 열전대용 보호관을 구비한 내경 12.6mm×300mm 사이즈의 스테인리스제 반응관의 길이 방향의 중심부에 1.3g의 각 촉매를 α-알루미나 비드 11.7g으로 희석하여 충전하였다. 촉매의 상측에 예열층으로서 외경 1mm의 구상 α-알루미나 비드를 충전하였다. 그 후, 촉매층 온도를 380℃로 승온하고, 수소 기류 하에서 15시간의 전처리 환원을 행하였다. 전처리 환원 종료 후, 촉매층 입구 온도를 400℃, 촉매층 출구 온도을 410℃, 압력 0.3MPa로 설정하고, 전처리 환원으로서 공급한 수소 가스를 정지하고, 히터로 증발시킨 메틸시클로헥산(MCH) 가스를 2.9L/h (LHSV: $8h^{-1}$)의 유량으로 반응기에 공급하였다. 반응관의 출구측에는 반응기로부터 나온 가스를 냉각하는 냉각기를 설치하고, 스테인리스제의 용기에 회수하여 액화한 톨루엔(TOL) 등의 액상 생성물과 수소 가스 등의 기체를 기액 분리하였다. 회수된 액상 생성물과 기체를 각각 가스 크로마토그래피로 조성 분석을 실시하여 반응 개시로부터 140시간 후까지의 MCH 전화율(%)과 TOL 선택률(%)을 산출하였다. 또한, 반응 시험 후의 촉매를 발출하고, 촉매 열화 요인인 탄소 생성량을 탄소·황 분석 장치에 의해 측정하였다.

[0088] (촉매 수명 시험)

[0089] 이어서, 상기 비교예 3(촉매 No.3) 및 실시예 1(촉매 No.5)을 이용하여 다음의 요령으로 장시간의 반응 시험을 실시하였다. 반응관 단면의 중심에 외형 1/4인치의 열전대용 보호관을 구비한 내경 21.2mm×816mm 사이즈의 스테인리스제 반응관의 길이 방향의 중심부에 각 촉매 8.5g을 외경 5mm 구상 α-알루미나 비드 129g으로 희석하여 충전했다. 촉매의 상부에 예열층으로서 외경 1mm의 구상 α-알루미나 비드를 충전하였다. 촉매층 온도를 380℃로 설정하고, 수소 기류 하에서 15시간의 조건으로 전처리 환원을 행하였다. 전처리 환원 종료 후, 촉매층 입구 온도 280℃, 촉매층 출구 온도 380℃, 반응 압력 0.55MPa로 설정하고, MCH 가스를 2.8L/h(LHSV: $2.6h^{-1}$)의 유량으로 반응기에 공급했다. 반응관의 출구측에는 반응기로부터 나온 가스를 냉각하는 냉각기를 설치하고, 스테인리스제의 용기에 회수하여 액화한 톨루엔 등의 액상 생성물과 수소 가스 등의 기체를 기액 분리했다. 회수된 액상 생성물과 기체를 각각 가스 크로마토그래피로 조성 분석을 행하여 반응 개시로부터 1400시간 후까지의 MCH

전화율(%)과 TOL 선택률(%)을 산출하였다.

[0090] 상기 가속 반응 시험의 결과를 표 1 내지 표 4, 촉매 수명 시험의 결과를 표 5에 나타낸다.

표 1

표 1 가속시험 제2 성분 원소의 비교

촉매 No.		제2 성분		Pt	20시간 후		140시간 후		탄소 생성량
		원소	담지량		MCH 전화율	TOL 선택률	MCH 전화율	TOL 선택률	
			(wt%)	(wt%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(wt%)
1	비교예 1	없음	—	1.0	95.7	99.3	90.4	99.6	2.6
2	비교예 2	Na	0.8	1.0	94.5	99.6	88.0	99.8	1.5
3	비교예 3	S	1.0	1.0	98.7	99.8	95.0	99.8	2.6
4	비교예 4 (ES-Na)	S-Na	1.0—0.8	1.0	97.3	98.0	93.9	97.9	0.5
5	실시예 1	V	1.2	1.0	99.5	99.9	98.4	99.9	0.7
6	실시예 2	Cr	1.2	1.0	99.4	99.9	98.1	99.9	1.4
7	실시예 3	Mo	1.3	1.0	98.5	99.9	96.2	99.9	0.8
8	실시예 4	P	0.9	1.0	98.8	99.7	97.0	99.9	1.2

[0091]

[0092] 표 1로부터 비교예 1(촉매 No.1)의 백금이 담체의 외곽부에만 분산 담지된 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매와, 비교예 2(촉매 No.2)의 에그쉘형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매와 비교하여 비교예 3(촉매 No.3)의 황이 알루미나 담체 전체에 분산 담지되고, 또한 백금이 알루미나 담체 전체에 분산 담지된 균일형 황-백금 담지 알루미나 촉매가 가속 반응 시험의 초기 및 140시간 반응 후에 있어서의 MCH 전화율(98.7% → 95.0%) 및 TOL 선택률이 모두 높은 값이며, 촉매의 안정성, 선택성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

[0093] 이와 같이 비교예 3의 균일형 황-백금 담지 알루미나 촉매는 우수한 촉매 성능을 나타내지만, 반응 시험 후의 탄소 생성량이 2.6wt%이며, 비교예 2(촉매 No.2)의 에그쉘형 알칼리 첨가 백금 담지 알루미나 촉매보다 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 비교예 3의 촉매에서는 촉매 성분인 백금이 담체 상에 균일하게 분산됨으로써 분산성이 향상되고, 반응에 유효한 다수의 활성점을 갖기 때문에 탄소 석출량이 증가해도 여전히 반응에 유효한 활성점을 유지하고 있는 것으로 추측된다.

[0094] 마찬가지로 표 1로부터 실시예 1 ~ 4(실시예 1: 바나듐, 실시예 2: 크롬, 실시예 3: 몰리브덴, 실시예 4: 인) 중 어느 것도 반응 개시 20시간 후의 MCH 전화율이 비교예 3과 동등 이상이며, 140시간 후에서의 MCH 전화율은 비교예 3 이상의 값을 유지하고 있고, 비교예 3과 비교하여 안정성이 우수한 촉매인 것을 알 수 있다. 또한, TOR 선택률도 99.9%와 비교예 3보다 향상되고, 또한 반응 시험 후의 탄소 생성량이 0.7% ~ 1.4%와 비교예 3의 2.6wt%에 비해 1/3 ~ 1/2 정도로 저감되는 것을 알 수 있다. TOL 선택율의 향상은 수치로서 0.1%의 차이이지만, 불순물 생성량은 이하의 식으로 계산되기 때문에 TOL 선택율이 99.8%에서 99.9%로 향상함으로써 불순물 생성량이 절반 정도로 억제되는 것을 의미한다.

[0095] 불순물 생성량 = MCH 공급량 × MCH 전화율/100 × (100-TOL 선택률)/100

[0096] 실시예 1 ~ 4의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 비교예 4의 황 및 나트륨이 첨가된 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매와 비교해도 MCH 전화율 및 TOL 선택률에 있어서 높은 값을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이들로부터 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매의 첨가제는 알칼리 금속인 나트륨보다 바나듐, 크롬, 몰리브덴, 또는 인이 MCH 전화율 및 TOL 선택률이 향상되는 것을 알 수 있다.

표 2

표 2 가속시험 바나듐 담지량의 영향, 백금 저감 효과

촉매 No.		제2 성분 원소	제2 성분 담지량	Pt	20시간 후 MCH 전화율	20시간 후 TOL 선택률	140시간 후 MCH 전화율	140시간 후 TOL 선택률	탄소 생성량
			(wt%)	(wt%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(wt%)
5	실시예 1	V	1.2	1.0	99.5	99.9	98.4	99.9	0.7
9	실시예 5	V	0.5	1.0	99.4	99.9	98.2	99.9	0.8
10	실시예 6	V	2.0	1.0	96.9	99.9	96.6	99.9	0.5
11	실시예 7	V	0.5	0.5	99.5	99.9	97.0	99.9	0.5

[0097]

[0098] 바나듐의 담지량의 영향을 평가한 표 2로부터 바나듐 담지량을 2.0wt%(실시예 6) 정도까지 증가시키면 MCH 전화율의 저하가 발생하기 시작하는 것을 알 수 있다. 한편, 탄소 생성량에 대해서는 0.5wt%(실시예 5)보다 많은 바나듐을 담지하고 있으면 큰 영향은 없는 결과가 되고 있다.

[0099] 또한, 표 2로부터 바나듐과 백금의 중량 비율을 1:1로 유지하고, 또한 백금량을 0.5wt%로 저감한 실시예 7은 20시간 후, 140시간 후의 MCH 전화율이 비교예 3 (표 1 참조)보다 높은 것을 알 수 있다. 이에 의해 제2 금속 성분을 첨가한 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매를 채용함으로써 반응에 유효한 촉매 외주부의 백금량을 증가시켜 고가의 백금의 담지량을 저하시키는 것이 가능해지는 것으로 나타났다.

표 3

표 3 가속시험 크롬 담지량의 영향

촉매 No.		제2 성분 원소	제2 성분 담지량	Pt	20시간 후 MCH 전화율	20시간 후 TOL 선택률	140시간 후 MCH 전화율	140시간 후 TOL 선택률	탄소 생성량
			(wt%)	(wt%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(wt%)
6	실시예 2	Cr	1.2	1.0	99.4	99.9	98.1	99.9	1.4
12	실시예 8	Cr	0.5	1.0	97.7	99.8	95.5	99.8	1.2
13	실시예 9	Cr	2.0	1.0	98.7	99.9	97.0	99.9	1.0
14	실시예 10	Cr	3.0	1.0	96.0	99.9	95.1	99.9	0.8

[0100]

[0101] 크롬의 담지량의 영향을 평가한 표 3으로부터 크롬 담지량의 3.0wt% 정도까지 증가시키면 MCH 전화율의 저하가 발생하기 시작하는 것을 알 수 있다. 크롬의 경우 0.5wt%의 담지량에서는 TOL 선택률이 비교예 3과 동등 정도이며, 1.0wt% 이상의 담지가 선택률 향상의 점에서는 유효한 것을 알 수 있다. 한편, 탄소 생성량에 대해서는 0.5wt%보다 많은 크롬 담지량이면 큰 영향은 없는 결과가 나타났다.

표 4

표 4 가속시험 몰리브덴 담지량의 영향

촉매 No.		제2 성분 원소	제2 성분 담지량	Pt	20시간 후 MCH 전화율	20시간 후 TOL 선택률	140시간 후 MCH 전화율	140시간 후 TOL 선택률	탄소 생성량
			(wt%)	(wt%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(wt%)
7	실시예 3	Mo	1.3	1.0	98.5	99.9	96.2	99.9	0.8
15	실시예 11	Mo	0.5	1.0	97.7	99.9	94.5	99.9	0.8
16	실시예 12	Mo	2.0	1.0	97.2	99.9	90.4	99.8	0.7

[0102]

[0103] 몰리브덴의 담지량의 영향을 평가한 표 4로부터 몰리브덴 담지량이 0.5wt%와 2.0wt%인 경우는 몰리브덴 담지량이 1.3wt%인 경우에 비해 MCH 전화율이 약간 낮고, 몰리브덴 담지량이 1.0wt% 이상인 경우에 가장 좋은 MCH 전화율과 안정성이 나타났다.

[0104] 실시예 1 ~ 12의 가속 시험 결과로부터 비교적 MCH 전화율이 높고 안정적으로 추이하고, 또한 탄소 생성량이 적

은 실시예 1(촉매 No.5, 바나듐 1.2wt%)과 비교예 3 에 대해 촉매 수명 시험을 실시한 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

표 5 수명시험 제2 성분 원소의 비교

촉매 No.		제2 성분 원소	제2 성분 담지량	Pt	50시간 후 MCH 전화율	50시간 후 TOL 선택률	1200시간 후 MCH 전화율	1200시간 후 TOL 선택률	탄소 생성량
			(wt%)	(wt%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(wt%)
3	비교예 3	S	1.0	1.0	97.5	99.6	96.7	99.7	2.7
5	실시예 1	V	1.2	1.0	97.1	99.9	96.7	99.9	1.1

[0105]

[0106] 표 5로부터 제2 성분을 첨가한 실시예 1(촉매 No.5)의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 반응 개시 50시간 후부터 반응 개시 1200시간 후에 MCH 전화율이 0.4% 밖에 저하 하지 않는 것에 반하여 비교예 3(촉매 No.3)의 균일형 백금 담지 알루미나 촉매에서는 MCH 전화율은 0.8% 저하되어 있고, 에그쉘형 제2 성분 첨가 백금 담지 알루미나 촉매는 촉매 수명이 길 것으로 예상된다. 또한, TOL 선택율에 대해서도 에그쉘형 제2 성분 첨가 백금 담지 알루미나 촉매는 반응 개시 50시간 후부터 반응 개시 1200시간 후에 99.9%를 유지하고 있고, 비교예 3(촉매 No.3)의 균일형 백금 담지 알루미나 촉매에 비해 높은 TOL 선택율을 나타내고, 불순물 생성량이 적은 촉매인 것을 알 수 있다. 합하여, 1200시간 반응 시험 후의 탄소 생성량은 비교예 3의 2.7%에 대조적으로 실시예 2는 1.1%로 적고, 탄소 생성량을 억제함으로써 촉매의 안정성을 높이는 효과를 얻을 수 있다는 것을 시사한다.

산업상 이용가능성

[0108] 본 발명의 에그쉘형 백금 담지 알루미나 촉매는 수소 에너지 캐리어로서 이용되는 메틸시클로헥산 등의 수소화 방향족류의 탈수소 반응에 적합하게 이용할 수 있고, 유기 케미컬 하이드라이드법 수소 저장 수송 시스템의 실용화에 기여하는 이외에, 백금 담지 알루미나 촉매가 이용되고 있는 기존의 촉매 반응 프로세스에 널리 적용될 가능성이 있어서 산업상의 이용성이 매우 높은 발명이다.

부호의 설명

[0109] 1 담체

2 금속 담지 부분

도면

도면1

