(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0078498
(43) 공개일자 2023년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 23/42* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0207 (2013.01)
B01D 53/94 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0109362
(22) 출원일자 2022년08월30일
심사청구일자 2022년08월30일
(30) 우선권주장
1020210166161 2021년11월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
조성준
광주광역시 북구 설죽로 595, 101동 1702호(일곡동, 롯데아파트)
이관영
서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가)
박순희
광주광역시 광산구 월계로 170, 1105동 901호(산월동, 부영아파트)
(74) 대리인
유미특허법인

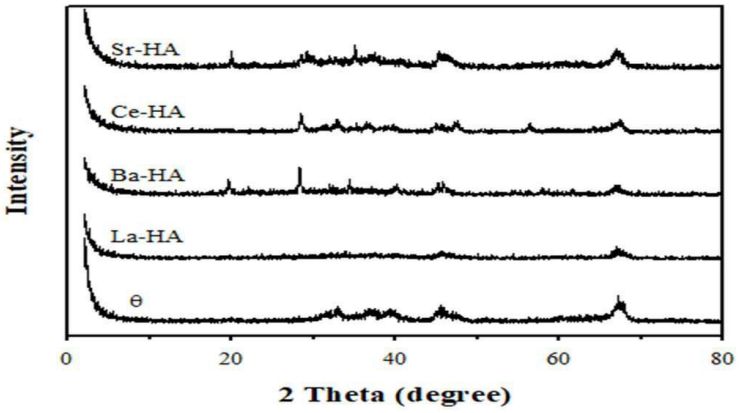
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매 및 그 제조방법**

(57) 요 약

알루미늄 전구체, 유기주형물질, 양이온 금속 전구체, 및 용매를 포함하는 합성모액을 준비하고; 상기 합성모액을 가열하고; 상기 가열된 합성모액을 건조 및 소성하여 헥사알루미네이트 지지체를 얻는 것을 포함하는, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법, 및 그로부터 제조된 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 21/04 (2013.01)
B01J 23/42 (2013.01)
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134212
과제번호	2016R1A5A1009592
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	초저에너지 자동차 초저배출 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2016.06.01~2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

알루미늄 전구체, 유기주형물질, 양이온 금속 전구체, 및 용매를 포함하는 합성모액을 준비하고;

상기 합성모액을 가열하고;

상기 가열된 합성모액을 건조 및 소성하여 헥사알루미네이트 지지체를 얻고;

(a) 상기 얻어진 헥사알루미네이트 지지체에 촉매 전구체를 담지시켜 촉매를 제조하거나, 또는

(b) 상기 합성모액이 촉매 전구체를 더 포함하고, 이를 가열, 건조, 및 소성하여 얻어진 헥사알루미네이트 지지체에 촉매가 담지되도록 하는 것을 포함하는,

헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제1항에서, 상기 합성모액이 전이금속 전구체를 더 포함하는, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제1항에서, 상기 알루미늄 전구체는 유사 보헤마이트인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제1항에서, 상기 유기주형물질은 2-[4-[(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenoxy]ethanol인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제1항에서, 상기 양이온 금속 전구체는 란타넘(La), 바륨(Ba), 세륨(Ce), 또는 스트론튬(Sr)의 전구체인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제1항에서, 상기 촉매 전구체는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들의 조합의 전구체인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제2항에서, 상기 전이금속 전구체는 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 또는 이들의 조합인 금속의 전구체인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제1항에서, 상기 합성모액은 상기 알루미늄 전구체의 알루미늄 1몰을 기준으로 상기 양이온 금속 전구체를 0.005몰 내지 0.5몰 포함하는 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 9

제2항에서, 상기 합성모액은 상기 알루미늄 전구체 중 알루미늄 1몰을 기준으로 상기 전이금속 전구체를 0.005몰 내지 0.5몰 포함하는 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 10

제1항에서, 상기 합성모액을 가열하는 것은 100℃ 내지 150℃에서 24 시간 내지 36 시간 가열하는 것인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제1항에서, 상기 합성모액의 가열 후 건조는 약 100℃ 내지 150℃의 온도에서 수행하고, 상기 소성은 약 500℃ 내지 700℃의 온도에서 수행하는 것인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제1항에서, 상기 헥사알루미네이트 지지체는 95 m^2/g 내지 150 m^2/g 표면적과 0.65 cm^3/g 내지 1.00 cm^3/g 세공 부피를 가지는, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제1항에서, 상기 촉매 전구체를 담지하는 것은 상기 얻어진 헥사알루미네이트 지지체를 1,000℃ 내지 1,200℃의 온도에서 열처리하고, 열처리된 헥사알루미네이트 지지체를 상기 촉매 전구체를 포함하는 용액에 담지하여 숙성시킨 후,

건조 및 수소 처리하는 것을 포함하는, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 방법으로 제조된 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매.

청구항 15

제14항에서, 상기 헥사알루미네이트 지지체는 95 m^2/g 내지 150 m^2/g 표면적과 0.65 cm^3/g 내지 1.00 cm^3/g 세공 부피를 가지는, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매.

청구항 16

제14항에서, 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들의 조합을 포함하는 활성 금속이 담지된, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매.

청구항 17

제14항에서, 메탄, 프로판, 또는 이들의 조합의 전환율이 50% 가 되는 온도(T_{50})가 350℃ 내지 500℃인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매.

청구항 18

제14항에서, 450℃ 내지 500℃에서의 메탄 전환율이 20% 내지 100%이고, 350℃ 내지 400℃에서의 프로판 전환율이 20% 내지 90%인, 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 배출가스에 대해 점점 강화되는 엄격한 환경 규제를 충족시키기 위하여 현 시스템보다 더욱 개선된 정화 기술이 요구되고 있다. 최근 수요가 급증한 가솔린 하이브리드 차량에서 발생되는 오염 물질의 대부분을 차지하는 일산화탄소, 탄화수소, 질소산화물 등은 삼원 촉매를 이용하여 적절한 공연비에서 제거 가능하다. 그러나, 메탄을 비롯한 일부 탄화수소(saturated hydrocarbon)의 제거는 용이하지 않고, 이에 대한 기술 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 구현예는 표면 특성 및 내구성이 향상된 촉매를 제조할 수 있는 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0004] 다른 구현예는 표면 특성 및 수명이 향상된 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 구현예에 따른 헥사알루미네이트 지지체를 포함하는 촉매의 제조방법은 알루미늄 전구체, 유기주형물질, 양이온 금속 전구체, 및 용매를 포함하는 합성모액을 준비하고; 상기 합성모액을 가열하고; 상기 가열된 합성모액을 건조 및 소성하여 헥사알루미네이트 지지체를 얻고; 상기 얻어진 헥사알루미네이트 지지체에 촉매 전구체를 담지시켜 촉매를 제조하거나, 또는 상기 합성모액이 촉매 전구체를 더 포함하고, 이를 가열, 건조, 및 소성하여 얻어진 헥사알루미네이트 지지체에 촉매가 담지되도록 하는 것을 포함한다.

[0006] 상기 합성모액이 전이금속 전구체를 더 포함할 수 있다.

[0007] 상기 알루미늄 전구체는 유사 보헤마이트일 수 있다.

[0008] 상기 유기주형물질은 2-[4-[(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenoxy] ethanol 일 수 있다.

[0009] 상기 양이온 금속 전구체는 란타넘(La), 바륨(Ba), 세륨(Ce), 또는 스트론튬(Sr)의 전구체일 수 있다.

[0010] 상기 촉매 전구체는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들의 조합의 전구체일 수 있다.

[0011] 상기 전이금속 전구체는 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 또는 지르코늄(Zr)의 전구체일 수 있다.

[0012] 상기 합성모액은 상기 알루미늄 전구체 중 알루미늄 1몰을 기준으로 상기 양이온 금속 전구체를 0.005몰 내지 0.5몰 포함할 수 있다.

[0013] 상기 합성모액은 상기 알루미늄 전구체 중 알루미늄 1몰을 기준으로 상기 전이금속 전구체를 0.005몰 내지 0.5몰 포함할 수 있다.

[0014] 상기 합성모액을 가열하는 것은 약 100℃ 내지 150℃에서 24 시간 내지 36 시간 가열하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 합성모액의 가열 후 건조는 약 100℃ 내지 150℃의 온도에서 수행하고, 상기 소성은 약 500℃ 내지 700℃의 온도에서 수행하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 헥사알루미네이트 지지체는 95 m^2/g 내지 150 m^2/g 표면적과 0.65 cm^3/g 내지 1.00 cm^3/g 세공 부피를 가질 수 있다.

[0017] 상기 촉매 전구체를 담지하는 것은 상기 얻어진 헥사알루미네이트 지지체를 1,000℃ 내지 1,200℃의 온도에서 열처리하고, 열처리된 헥사알루미네이트 지지체를 상기 촉매 전구체를 포함하는 용액에 담지하여 숙성시킨 후, 건조 및 수소 처리하는 것을 포함할 수 있다.

[0018] 다른 구현예에 따르면, 상술한 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조방법으로 제조된 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매를 제공한다.

[0019] 상기 헥사알루미네이트 지지체는 95 m^2/g 내지 150 m^2/g 표면적과 0.65 cm^3/g 내지 1.00 cm^3/g 세공 부피를 가질 수 있다.

[0020] 상기 촉매는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들의 조합을 포함하는 활성 금속이 담지될 수 있다.

[0021] 상기 촉매는 메탄, 프로판, 또는 이들의 조합의 전환율이 50% 가 되는 온도(T_{50})가 350℃ 내지 500℃일 수 있다.

[0022] 상기 촉매는 450℃ 내지 500℃에서의 메탄 전환율이 20% 내지 100%이고, 350℃ 내지 400℃에서의 프로판 전환율이 20% 내지 90%일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 일 구현예에 따른 촉매의 제조방법은 촉매 지지체의 표면 특성을 효과적으로 조절할 수 있고, 그에 따라 내구성이 향상된 헥사알루미네이트 지지체를 포함하는 촉매를 제공할 수 있다.

[0024] 일 구현예에 따른 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매는 금속의 분산도가 높고, 수명이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 일 구현예에 따른 촉매 지지체의 XRD 패턴이다.

도 2는 열처리 후 일 구현예에 따른 촉매 지지체의 XRD 패턴이다.

도 3(a)는 비교합성예 1에 따른 Θ-알루미나 지지체의 SEM 사진이다.

도 3(b)는 합성예 1에 따른 La-헥사알루미네이트 지지체의 SEM 사진이다.

도 4(a)는 열처리 후 비교합성예 1에 따른 Θ-알루미나 지지체의 SEM 사진이다.

도 4(b)는 열처리 후 합성예 1에 따른 La-헥사알루미네이트 지지체의 SEM 사진이다.

도 5는 합성예 2에서 제조된 헥사알루미네이트 지지체의 XRD 패턴이다.

도 6은 일 구현예에 따른 촉매의 XRD 패턴이다.

도 7(a)는 일 구현예에 따른 촉매 하에서 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 7(b)는 일 구현예에 따른 촉매 하에서 프로판의 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 8(a)는 일 구현예에 따른 촉매 하에서 온도에 따른 메탄의 전환율을 나타낸 그래프이다

도 8(b)는 일 구현예에 따른 촉매 하에서 온도에 따른 프로판의 전환율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0027] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로, 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0028] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0030] 메탄을 비롯한 일부 탄화수소(saturated hydrocarbon)의 제거는 용이하지 않고, 따라서 이를 제거하기 위한 촉매 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 상업적으로 이러한 탄화수소류 제거를 위한 촉매로서 귀금속이 담지된 알루미나 촉매를 많이 사용한다. 알루미나는 적절한 산성도와 비교적 넓은 비표면적을 가지고 있어 좋은 촉매 지지체 역할을 한다. 그러나 알루미나에 담지된 귀금속 촉매는 고온의 수열 조건이나 반복적인 산화/환원 조건에서 활성이 급격하게 저하되는 단점이 있다. 이는 촉매 지지체로 사용되는 알루미나가 열처리 온도에 따라 상전이를 일으켜 입자의 모양 및 크기, 그리고 이에 따른 비표면적 등이 크게 달라지기 때문이다. 특히, 고온 처리로 인한 알루미나 비표면적의 감소는 금속의 소결(sintering)을 가속화하는 주요 원인이며, 이로 인해 촉매의 성능이 급격히 감소할 수 있다.

[0031] 본원 발명자들은 장기간 사용에도 촉매의 성능 저하가 적은 새로운 촉매를 개발하고자 노력하였으며, 그 결과, 새로운 방법으로 제조한 헥사알루미네이트 지지체를 포함하는 촉매가 촉매 지지체의 표면 특성의 향상, 및 그로 인한 촉매의 내구성을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본원 발명을 완성하였다. 따라서, 본 발명의 일 구현예는 헥사알루미네이트 지지체를 포함하는 촉매의 제조 방법을 제공하며, 또 다른 일 구현예는 상기 방법으로 제조된 헥사알루미네이트 지지체를 포함하는 촉매를 제공한다.

[0032] 구체적으로, 일 구현예에 따른 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조방법은 알루미늄 전구체, 유기주형물질, 양이온 금속 전구체, 및 용매를 포함하는 합성모액을 준비하고; 상기 합성모액을 가열하고; 상기 가열된 합성모액을 건조 및 소성하여 헥사알루미네이트 지지체를 얻는 것을 포함한다. 즉, 일 구현예에 따른 헥사알루미네이트 지지체 포함 촉매의 제조 방법은, 헥사알루미네이트를 얻기 위한 전구체들을 용매에 용해시킨 합성모액을 가열, 건조, 및 소성하는 공정을 포함한다.

[0033] 일 실시예에서, 상기 알루미늄 전구체는 유사 보헤마이트(pseudo boehmite)를 포함할 수 있다. 유사 보헤마이트는 AlO(OH)의 화학식을 가진 알루미나 수화물로서, 분말 형태의 유사 보헤마이트를 사용할 수 있으며, 형태가 이에 제한되지 않는다. 합성모액은 알루미늄 전구체를 용매에 분산시켜 얻은 알루미나 졸을 포함할 수 있으며, 알루미나 졸에서 알루미늄 전구체의 농도는 알루미나 졸 전체의 중량을 기준으로, 약 5% 내지 15%, 예를 들어, 7% 내지 13%, 예를 들어, 9% 내지 11%, 예를 들어 약 10%가 되도록 분산시켜 사용할 수 있다.

[0034] 상기 유기주형물질은 일 구현예에 따른 촉매의 골격형성을 유도하는 구조 유도 물질(Structure directing agent)로서, 예를 들어, 2-[4-[(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenoxy]ethanol(Triton X-100), 염화 세틸트리암모늄 (Cetyltrimethylammonium chloride), LE-50(polyoxyethylene lauryleter), SE-30(polyoxyethlyene steryl ether), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다.

[0035] 상기 유기주형물질은 용매에 용해된 상태로 사용할 수 있으며, 용매 전체 중량을 기준으로, 약 10 중량% 내지 30 중량 %, 예를 들어, 10 중량 % 내지 25 중량 %, 예를 들어, 15 중량 % 내지 25 중량 %, 예를 들어, 약 20 중량 % 일 수 있다.

[0036] 유기주형물질로서 Triton X-100을 사용할 경우, 일 구현예에 따른 제조방법에 의해 제조된 촉매는 더욱 넓은 표면적과 더욱 높은 열 안정성을 가질 수 있다.

[0037] 상기 양이온 금속 전구체는 란타넘(La), 바륨(Ba), 세륨(Ce), 스트론튬(Sr), 또는 이들의 조합을 포함하는 금속의 전구체일 수 있다. 상기 양이온 금속 전구체는 상기 양이온 금속의 질산염, 염산염, 아세트산염, 또는 황산염의 형태인 것을 사용할 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다.

[0038] 상기 양이온 금속 전구체는 합성모액 내에서 알루미늄 전구체 중 알루미늄 1몰을 기준으로, 0.005몰 내지 0.5몰 포함될 수 있으며, 예를 들어 0.005몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.005몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.005몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.005몰 내지 0.1몰, 예를 들어 0.01몰 내지 0.1몰, 예를 들어 0.01몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.01몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.03몰 내지 0.1몰, 예를 들어 0.03몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.03몰 내지 0.3

몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.1몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.05몰 내지 0.1몰, 예를 들어 0.05몰 내지 0.2몰 포함될 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다. 양이온 금속 전구체가 합성 모액 내에서 상기 범위의 함량만큼 포함됨으로써, 헥사알루미네이트 지지체의 합성 효율이 높을 수 있고, 이를 포함하는 촉매의 표면 특성 및 내구성이 향상될 수 있다.

[0039] 상기 합성모액이 포함하는 용매는 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 아이소프로필알코올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 예를 들어, 증류수, 탈이온수, 에탄올, 메탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 예를 들어, 증류수, 에탄올, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다.

[0040] 일 실시예에서, 상기 합성모액은 알루미늄 전구체로부터 유도된 알루미나 졸을 유기주형물질, 양이온 금속 전구체, 및 용매와 혼합하여 제조할 수 있다. 이 때, 상기 재료들이 골고루 혼합될 수 있도록 초음파 처리를 할 수 있다.

[0041] 상기 합성모액은 전이금속 전구체를 더 포함할 수 있다. 상기 전이금속 전구체는 크로뮴(Cr), 망가니즈(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 지르코늄(Zr), 몰리브덴(Mo), 또는 이들의 조합의 전구체일 수 있다. 상기 전이 금속의 전구체는 상기 전이금속의 질산염, 염산염, 아세트산염, 또는 황산염의 형태인 것을 사용할 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다.

[0042] 상기 전이금속 전구체는 합성모액 내에서 알루미늄 전구체 중 알루미늄 1몰을 기준으로, 0.005몰 내지 0.5몰 포함될 수 있으며, 예를 들어 0.005몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.005몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.005몰 내지 0.2몰, 0.01몰 내지 0.5몰 포함될 수 있으며, 예를 들어 0.01몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.01몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.01몰 내지 0.2몰, 0.03몰 내지 0.5몰 포함될 수 있으며, 예를 들어 0.03몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.03몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.03몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.5몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.04몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.05몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.05몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.05몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.4몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.3몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.25몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.18몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.16몰, 예를 들어 0.06몰 내지 0.15몰, 예를 들어 0.07몰 내지 0.15몰, 예를 들어 0.07몰 내지 0.2몰, 예를 들어 0.08몰 내지 0.2몰 포함될 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다.

[0043] 전이금속 전구체가 합성모액 내에서 상기 범위의 함량만큼 포함됨으로써, 헥사알루미네이트 지지체의 합성 효율이 높을 수 있고, 이를 포함하는 촉매의 표면 특성 및 내구성이 향상될 수 있다. 상기 준비한 합성모액을 가열함으로써, 상기 합성모액 내 알루미나 졸, 유기주형물질, 및 양이온 금속 전구체가 수열 반응할 수 있다. 상기 합성모액에 전이금속 전구체가 더 포함되는 경우, 전이금속 전구체 또한 상기 물질들과 수열 반응할 수 있다.

[0044] 상기 가열 온도는 약 100℃ 내지 약 150℃, 예를 들어, 100℃ 내지 140℃, 예를 들어, 100℃ 내지 130℃, 예를 들어, 100℃ 내지 120℃일 수 있다. 가열온도가 100℃ 미만이면, 합성모액에 포함된 반응물들의 수열 합성이 제대로 이루어지지 않을 수 있고, 가열온도가 150℃를 초과하면, 알루미나 졸의 상전이 등으로 인해 원하는 헥사알루미네이트 지지체의 특성을 구현하지 못할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 가열 시간은 약 24 시간 내지 약 36 시간, 예를 들어, 24 시간 내지 34 시간, 예를 들어, 24 시간 내지 32 시간, 예를 들어, 24 시간 내지 30 시간일 수 있다. 가열시간이 24 시간 미만이면, 수열 합성이 충분히 이루어지지 못할 수 있고, 가열시간이 36 시간을 초과하면, 수열 합성이 이미 완료되어 시간 및 에너지 측면에서 비효율적이다.

[0046] 상기 가열한 합성모액을 건조 및 소성하여 헥사알루미네이트 지지체를 얻을 수 있다. 상기 건조와 소성에 따라, 상기 합성모액으로부터 용매와 유기주형물질을 제거할 수 있다.

[0047] 상기 건조 온도는 약 100℃ 내지 약 150℃이고, 예를 들어, 100℃ 내지 140℃, 예를 들어, 100℃ 내지 130℃, 예를 들어, 100℃ 내지 120℃이다. 상기 건조 시간은 약 20 시간 내지 약 30 시간이고, 예를 들어, 20 시간 내지 28 시간, 예를 들어, 20 시간 내지 26 시간, 예를 들어, 22 시간 내지 26 시간이며, 이들에 제한되지 않는다.

[0048] 상기 소성 온도는 약 500℃ 내지 약 700℃이고, 예를 들어, 500℃ 내지 650℃, 예를 들어, 500℃ 내지 600℃, 예를 들어, 550℃ 내지 650℃, 예를 들어, 500℃ 내지 600℃이다. 상기 소성 시간은 약 4 시간 내지 약 10 시간이고, 예를 들어, 4 시간 내지 9 시간이고, 예를 들어, 4 시간 내지 8 시간이고, 예를 들어, 4 시간 내지 7 시

간이고, 예를 들어, 5 시간 내지 7 시간이며, 이들에 제한되지 않는다.

[0049] 상기에서 얻어진 헥사알루미네이트 지지체의 표면적은 약 95 m^2/g 내지 약 150 m^2/g, 예를 들어, 96 m^2/g 내지 146 m^2/g, 예를 들어, 99 m^2/g 내지 146 m^2/g, 예를 들어, 99 m^2/g 내지 139 m^2/g 일 수 있다. 상기 헥사알루미네이트 지지체의 세공 부피는 약 0.65 cm^3/g 내지 약 1.00 cm^3/g, 예를 들어, 0.65 cm^3/g 내지 0.99 cm^3/g, 예를 들어, 0.65 cm^3/g 내지 0.98 cm^3/g, 예를 들어, 0.69 cm^3/g 내지 0.98 cm^3/g, 예를 들어, 0.69 cm^3/g 내지 0.91 cm^3/g일 수 있다.

[0050] 전술한 바와 같이, 합성모액을 가열하고, 가열된 합성모액을 건조 및 소성하여 얻는 헥사알루미네이트 지지체는 상전이를 억제하여 고온에서도 높은 세공 부피 및 비표면적을 유지할 수 있다. 그에 따라, 상기 지지체에 담지되는 촉매 금속의 분산도를 높일 수 있고, 고온에서 금속이 소결하는 것을 억제할 수 있다. 이는 지지체와 금속의 강한 상호작용을 유도하여 최종적으로 일 구현예에 따른 촉매의 내구성을 개선하여 촉매의 수명을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다.

[0051] 또한, 상기 수열 반응에서 합성모액에 포함되는 금속의 종류에 따라 헥사알루미네이트에 치환되는 금속의 종류가 달라지며, 헥사알루미네이트에 치환된 금속의 종류에 따라 헥사알루미네이트의 표면 특성이 달라질 수 있다. 따라서, 합성모액에 포함되는 금속을 조절함으로써 다양한 종류의 헥사알루미네이트를 제조할 수 있으며, 헥사알루미네이트의 표면 특성을 폭넓게 조절할 수 있다.

[0052] 일 예로, 상기 합성모액에는 양이온 금속 전구체와 전이금속 전구체 뿐만 아니라 귀금속 전구체가 포함될 수도 있다. 또한, 상기 헥사알루미네이트에 치환되는 금속의 종류는 한 가지 이상, 예를 들어, 두 가지 이상일 수도 있다.

[0053] 일 구현예에 따른 촉매는 상기에서 얻은 헥사알루미네이트 지지체에 촉매 전구체를 담지하여 얻을 수 있다.

[0054] 일 예로, 상기 제조 방법에 따라 제조된 헥사알루미네이트 지지체를 열처리하고, 열처리한 헥사알루미네이트 지지체를 촉매 전구체를 포함하는 용액에 담지하여 숙성시킨 후, 건조, 및 수소 처리를 하여 촉매를 얻을 수 있다.

[0055] 일 실시예에서, 상기 헥사알루미네이트 지지체의 열처리는 약 1,000℃ 내지 약 1,200℃, 예를 들어, 약 1,100℃ 내지 약 1,200℃ 온도에서 수행할 수 있다. 상기 열처리는 약 1 시간 내지 약 5 시간, 예를 들어, 약 2 시간 내지 약 4 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0056] 상기 촉매 전구체는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들 조합의 전구체일 수 있고, 상기 전구체는 질산염, 염산염, 아세트산염, 또는 황산염의 형태인 것을 사용할 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다. 상기 촉매 전구체는 건조, 및 수소 처리를 거쳐 상기 헥사알루미네이트 지지체에 담지되는 활성 금속이 될 수 있다. 일 구현예에 따른 헥사알루미네이트 지지체가 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 또는 이들 조합의 전구체를 포함함으로써, 더 큰 표면적과 더 큰 세공 부피를 가지는 촉매를 제공할 수 있으며, 일 구현예에 따른 촉매는 금속의 분산도가 높고, 수명이 개선될 수 있다.

[0057] 상기 헥사알루미네이트 지지체 및 촉매 금속 전구체를 포함하는 용액을 숙성한 후 건조하는 단계는 약 40℃ 내지 약 100℃, 예를 들어, 50℃ 내지 100℃, 예를 들어, 60℃ 내지 90℃에서 약 10시간 내지 약 14시간, 예를 들어, 11시간 내지 13시간 동안 수행될 수 있다.

[0058] 상기 수소 처리는 분당 약 300 ml의 수소 환경 하에서 이루어질 수 있으며, 수소 처리 온도는 약 300℃ 내지 약 500℃, 예를 들어, 350℃ 내지 500℃, 예를 들어, 300℃ 내지 450℃, 예를 들어, 350℃ 내지 450℃일 수 있다. 수소 처리 시간은 약 60분 내지 약 180분, 예를 들어, 80분 내지 160분, 예를 들어, 90분 내지 150분, 예를 들어, 100분 내지 150분 동안 이루어질 수 있다.

[0059] 일 실시예에서, 상기 건조 후 수소 처리 전에 소성 공정을 포함할 수 있다. 소성 처리는 약 400℃ 내지 약 600℃, 예를 들어, 500℃ 내지 600℃, 예를 들어, 550℃ 내지 600℃, 예를 들어, 500℃ 내지 550℃ 온도 하에서 진행될 수 있으며, 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0060] 상기 헥사알루미네이트 지지체에 담지되는 활성 금속은 종류가 한 가지일 수도 있으며, 두 가지 이상일 수 있으며, 이들에 제한되지 않는다. 상기 헥사알루미네이트 지지체에 담지되는 활성 금속이 두 가지 이상인 경우(바이메탈 촉매, bimetal catalyst), 전술한 방법에 의해서 얻은 촉매를 다른 촉매 전구체가 포함된 용액에 다시 담

지하여 숙성한 후, 이를 건조, 및 수소 처리를 하여 얻을 수 있다.

[0061] 다른 실시예에 따른 헥사알루미네이트 지지체를 포함하는 촉매는 상기 헥사알루미네이트 지지체를 제조하기 위한 합성모액에 촉매 전구체를 더 포함하여 동일한 방법으로 가열, 건조, 및 소성하여 얻을 수도 있다. 이 실시예에서는, 합성모액에 포함된 촉매 전구체가 촉매 지지체의 제조와 동시에 촉매 지지체에 치환되는 활성금속이 될 수 있어, 일 구현예에 따른 촉매를 원팟(one-pot) 공정으로 합성할 수 있다. 그에 따라 촉매 제조 공정을 간단히 하고 촉매의 수득율도 더욱 높일 수 있다.

[0062] 이하에서는 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기의 실시예는 단지 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0064] **촉매 지지체의 제조**

[0065] **비교합성예: Θ-알루미나 지지체의 제조**

[0066] 유사 보헤마이트 (pseudo boehmite, Disperal Sol P2, Condea) 10%를 물에 분산시킨 알루미나 졸을 유기주형물질(SDA)인 20%의 triton X-100 (2-[4-(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)phenoxy]ethanol, Aldrich) 용액에 서서히 가하여 Θ-알루미나 합성모액을 제조하였다. 이 합성모액을 초음파 처리하여 골고루 혼합한 후, 조성이 1.0 Al_2O_3 : 0.32 SDA : 68 H_2O이 될 때까지 물을 서서히 증발시켰다. 이후, 상기 혼합물을 밀봉된 상태로 100℃로 24시간 가열하여 수열 반응시키고, 반응 종료 후 100 ℃로 가열된 오븐에서 24시간 건조시킨다. 그리고 건조한 혼합물을 550 ℃의 퍼니스(furnace)에서 500 ml/min의 공기를 흘려주며 6시간 동안 소성을 통해 물과 유기주형물질을 제거하여 비교합성예에 따른 Θ-알루미나 지지체를 제조하였다.

[0068] **합성예 1**

[0069] 비교합성예에서와 동일한 방법으로 합성모액을 제조하되, 여기에 양이온 금속(cation) 전구체인 $La(CH_3COO)_3$, $Ba(CH_3COO)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$, 및 $Sr(NO_3)_2$를 각각 더 추가하여 최종 조성이 1.0 Al_2O_3 : 0.10 cation : 0.32 SDA : 68 H_2O인 합성모액을 제조한 것을 제외하고는, 비교합성예와 동일한 방법으로 합성예 1에 따른 양이온 금속을 포함하는 헥사알루미네이트 지지체를 제조하였다.

[0071] **합성예 2: 양이온금속 및 전이금속이 치환된 헥사알루미네이트 지지체의 제조**

[0072] 전이금속(TM) 전구체인 $Cr(NO_3)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Mn(CH_3COO)_2$, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, 및 Zirconium acetate solution을 각각 더 추가하여 최종 조성이 1.0 Al_2O_3 : 0.32 SDA : 0.10 cation : 0.10 TM : 68 H_2O인 합성모액을 제조한 것을 제외하고는, 상기 합성예 1 에서와 동일한 방법으로 전이금속을 더 포함하는 헥사알루미네이트 지지체를 제조하였다.

[0074] **촉매의 제조**

[0075] **실시예 1: Pt 또는 Pd가 담지된 촉매의 제조**

[0076] 합성예 1 또는 합성예 2에서 제조된 각 지지체를 1,100 ℃에서 2 시간 동안 열처리한 후, 활성 귀금속인 Pt 또는 Pd의 함량이 각각 2.0 wt%가 되도록, Pt의 전구체인 H_2PtCl_6 또는 Pd의 전구체인 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$를 각각 용해한 수용액에 함침시키고, 이후 실온에서 2 시간 동안 숙성시킨 후, 90℃에서 12 시간 건조시킨다. 건조된 샘플을 550 ℃의 퍼니스 내 공기 분위기에서 2 시간 소성한 후, 400 ℃에서 2 시간 동안 분당 300 ml의 수소를 흘리면서 수소 처리하여, 양이온금속과 전이금속이 치환된 헥사알루미네이트 지지체에 활성금속인 Pt 또는 Pd가 담지된 촉매를 얻었다.

[0078] **실시예 2: Pt 및 Pd가 함께 담지된 bi-metal 촉매의 제조**

[0079] 합성예 1 또는 합성예 2에서 제조된 각 지지체를 1,100 ℃에서 2 시간 동안 열처리한 후, Pt 전구체와 Pd 전구체를 각각 포함하는 수용액에 차례로 담지하고 건조 및 수소 처리하는 공정에 의해 Pd-Pt bimetal 촉매를 제조하였다.

[0080] 구체적으로, Pt 전구체인 H_2PtCl_6를 Pt 함량이 2.0 wt%이 되도록 증류수에 용해시킨 용액에 상기 각 지지체를 함침시켜 실온에서 2 시간 이상 숙성시킨 후, 90 ℃ 오븐에서 12시간 건조하였다. 건조된 샘플을 550 ℃의 퍼니스 내 공기 분위기에서 2 시간 소성한 후, 400 ℃에서 2 시간 동안 분당 300 ml의 수소를 흘리면서 처리하였다. 이어서, Pd 전구체인 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$를 Pd 함량이 2.0 wt%이 되도록 증류수에 용해시킨 용액에 상기 각 지지체를 다시 함침시켜 실온에서 2시간 이상 숙성시킨 후, 90 ℃ 오븐에서 12시간 건조하였다. 건조된 샘플을 400 ℃에서 2시간 동안 분당 300 ml의 수소를 흘리면서 처리하여, Pd-Pt bimetal 촉매를 제조하였다.

[0082] **실시예 3: One-pot 공정으로 Pt 또는 Pd를 담지한 촉매의 제조**

[0083] 합성예 2에서와 같은 방법으로 헥사알루미네이트 지지체를 제조하되, 전이금속 대신 활성 귀금속인 Pt와 Pd 전구체인 H_2PtCl_6 또는 $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$를 각각 합성모액에 추가로 첨가하여 제조함으로써, one-pot 공정으로 헥사알루미네이트 지지체를 제조함과 동시에, 상기 지지체에 활성 금속이 담지된 촉매를 제조하였다.

[0085] **평가 1: 촉매 지지체의 물리화학적 특성 평가**

[0086] 비교합성예, 합성예 1, 및 합성예 2에서 제조한 각 지지체의 표면적과 세공부피를 질소 흡착 등온선으로부터 구하여, 그 결과를 표 1 내지 표 3에 나타내었다. 표 1과 표 3은 각각 1,200℃ 열처리 전 지지체의 특성을, 표 2는 1,200℃ 열처리 후 지지체의 특성을 나타낸 것이다.

표 1

[0087]

샘플명	양이온 종류	상 (phase)	표면적 (m^2/g)	세공 부피 (cm^3/g)
Θ	-	Θ-알루미나	157	0.60
La-HA	La	헥사알루미네이트	138	0.90
Ba-HA	Ba	헥사알루미네이트	141	0.98
Ce-HA	Ce	헥사알루미네이트	115	0.69
Sr-HA	Sr	헥사알루미네이트	134	0.69

표 2

[0088]

샘플명	양이온 종류	표면적 (m^2/g)	세공 부피 (cm^3/g)
Θ	-	9	0.16
La-HA	La	89	0.59

표 3

[0089]

샘플명	양이온 종류	이원 금속	표면적 (m^2/g)	세공 부피 (cm^3/g)
LaZr-HA	La	Zr	127	0.78
LaZn-HA	La	Zn	110	0.80
LaNi-HA	La	Ni	110	0.99
BaCr-HA	Ba	Cr	101	0.63
BaMn-HA	Ba	Mn	99	0.77
SrCr-HA	Sr	Cr	96	0.41
SrCo-HA	Sr	Co	105	0.73

[0090] 상기 표 1과 표 2를 참조하면, α-상으로 전이가 된 알루미나의 열처리 전과 후의 표면적을 비교하면 열처리 후 표면적이 90% 이상 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해, La-헥사알루미네이트의 열처리 전과 후의 표면적을 비교하면 열처리 후 표면적의 감소율이 40% 미만인 것을 확인할 수 있다. 즉, 열처리에도 다른 상으로 전이가 일어나지 않으며, 우수한 열적 내구성을 보였다.

[0091] 상기 표 1과 표 3을 참조하면, 합성예 2에서 제조된 각 헥사알루미네이트 지지체의 비표면적과 세공 부피가 표 1의 양이온 금속만 첨가한 경우와 비교해 크게 달라지지는 않았음을 확인할 수 있다.

[0092] 또한, 상기 지지체의 XRD 패턴과 SEM 사진을 도 1 내지 도 6에 나타내었다.

[0093] 도 1 은 1,200℃ 열처리 전의 비교합성예 1에 따른 Θ-알루미나와 합성예 1에 따른 양이온 금속 종류에 따라 생성된 헥사알루미네이트 지지체의 XRD 패턴이다.

[0094] 도 2는 1,200℃ 열처리 후의 비교합성예 1에 따른 Θ-알루미나와 양이온 금속으로서 La이 치환된 합성예 1에 따른 헥사알루미네이트 지지체의 XRD 패턴이다.

[0095] 도 2를 참조하면, Θ-알루미나는 1,200 ℃ 열처리로 인해 α-알루미나로 상전이가 발생함을 확인할 수 있다. 반면, La-헥사알루미네이트는 1,200 ℃ 열처리 후에도 상전이가 발생하지 않았다.

[0096] 도 3은 1,200℃ 열처리 전의 비교합성예 1에 따른 Θ-알루미나(a)와 합성예 1에 따른 La-헥사알루미네이트(b)의 SEM 사진이다.

[0097] 도 4는 1,200℃ 열처리 후의 비교합성예 1에 따른 Θ-알루미나(a)와 합성예 1에 따른 La-헥사알루미네이트(b)의 SEM 사진이다.

[0098] 도 5는 합성예 2에서 제조된 헥사알루미네이트 지지체들의 XRD 패턴이다. 도 5에서, 상기 지지체들의 합성 과정에서 추가한 금속들의 산화물에 해당하는 XRD 피크가 관찰되지 않음으로써, 금속들이 각 지지체에 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다.

[0100] **평가 2: 활성 금속이 담지된 촉매의 물리화학적 특성 평가**

[0101] 실시예 3에서 one-pot 공정으로 제조한 Pt 또는 Pd가 담지된 촉매의 표면적과 세공부피를 상기 평가 1에 기재한 것과 동일한 방법으로 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0103]

샘플명	양이온 종류	이원 금속	표면적 (m^2/g)	세공 부피 (cm^3/g)
LaPt-HA	La	Pt	139	0.77
LaPd-HA	La	Pd	146	0.87
BaPt-HA	Ba	Pt	136	0.91
BaPd-HA	Ba	Pd	129	0.80

[0104] 상기 표 4로부터, 촉매 지지체의 제조 후 Pd나 Pt를 추가 담지하지 않고, 헥사알루미네이트 지지체 제조 시 합성모액에 바로 활성 금속의 전구체를 포함시켜 one-pot 공정으로 헥사알루미네이트 지지체의 골격에 상기 활성 금속을 치환 합성하여 얻은 촉매 또한 실시예 2에 따른 촉매 지지체의 물리화학적 특성과 크게 다르지 않음을 확인할 수 있다.

[0105] 또한, 상기 제조된 촉매의 XRD 패턴을 도 6에 나타내었다.

[0107] **평가 3: 촉매의 성능 평가 - 탄화수소 전환율**

[0108] 촉매의 성능은 메탄과 프로판이 혼합된 탄화수소 혼합물의 산화반응 활성으로 평가하였다. 반응물은 2,000 ppm

의 탄화수소 혼합물(C_1 기준), 5.0%의 H_2O, 1.0%의 O_2를 N_2와 함께 공급하였으며, 이 때 공간속도는 약 100,000 h^{-1}이었다. 반응은 200 ~ 550 ℃ 사이에서 수행하였으며, 기체 크로마토그래피(GC) 방법으로 탄화수소 혼합물의 농도를 측정하여 전환율을 계산하였다.

[0109] 도 7(a)는 실시예에서 제조된 촉매에서 조사한 450℃와 500℃ 메탄(CH_4)의 전환율을 나타난 그래프이다.

[0110] 도 7(b)는 실시예에서 제조된 촉매에서 조사한 375℃와 400℃의 프로판(C_3H_8)의 전환율을 나타난 그래프이다.

[0111] 도 7(a)와 도 7(b)에서, PdPt/La-HA 및 PdPt/Ba-HA는 각각 합성예 1에서 La 치환 헥사알루미네이트 지지체 및 Ba 치환 헥사알루미네이트 지지체를 얻은 후 실시예 2에 따라 제조한 bi-metal촉매이다. PdPt/LaMn-HA은 합성예 2에서 La와 Mn이 치환된 지지체를 얻은 후 실시예 2에 따라 제조한 bi-metal 촉매이다. Pd/LaPt-HA는 실시예 3에 따라 촉매 LaPt-HA를 제조한 후 실시예 1에 따라 Pd를 추가 담지하여 제조한 촉매이다.

[0112] 도 7(a)에서, 450℃에서 메탄(CH_4)의 전환율은 PdPt/Ba-HA를 제외한 촉매 하에서는 메탄의 전환율이 모두 50% 이상이고, Pd/LaPt-HA 하에서 전환율은 약 80%로 나타났다. 500℃에서 메탄(CH_4)의 전환율은 450℃에서보다 모두 높게 나타났으며, PdPt/Ba-HA 하에서 메탄(CH_4)의 전환율은 60% 이상이며, 나머지 촉매 하에서는 80% 이상으로 나타났다. Pd/LaPt-HA 촉매 하에서는 메탄(CH_4)의 전환율이 90%이상이었다.

[0113] 도 7(b)에서, 375℃에서 프로판(C_3H_8)의 전환율은 PdPt/La-HA, PdPt/LaMn-HA, 및 Pd/LaPt-HA 촉매 하에서 약 50%로 나타났으며, 400℃에서 프로판(C_3H_8)의 전환율은 모든 촉매 하에서 50% 이상으로 나타났다.

[0114] 상기 도 7(a) 및 도 7(b)로부터 헥사알루미네이트의 골격에 금속을 치환하여 촉매를 제조함으로써 촉매 활성이 향상됨을 알 수 있다. 특히, 지지체에 두 가지 금속이 치환된 PdPt/LaMn-HA, 및 Pd/LaPt-HA 촉매의 탄화수소 전환율이 지지체에 한 가지 금속이 치환된 PdPt/La-HA, 및 PdPt/Ba-HA 촉매의 탄화수소 전환율 대비 더 높은 것을 확인하였다.

[0116] **평가 4: 촉매의 성능 평가 - 활성화 온도**

[0117] 평가 3과 동일한 방법으로 탄화수소 혼합물의 산화반응을 수행하였고, 200℃ 내지 550℃에서 탄화수소의 전환율을 측정하였다.

[0118] 각 촉매 별 탄화수소의 전환율이 50%일 때의 온도(T_{50})와 90%일 때의 온도(T_{90})를 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0120]

샘플	양이온 종류	이원 금속	T_{50} (℃)		T_{90} (℃)	
			메탄	프로판	메탄	프로판
PdPt/La-HA	La	-	438	373	539	444
PdPt/Ba-HA	Ba	-	470	400	-	458
PdPt/LaMn-HA	La	Mn	440	370	497	422
Pd/LaPt-HA	La	Pt	425	375	475	403

[0121] 상기 표 5에서, 메탄(CH_4)의 전환율이 50%일 때의 온도(T_{50})는 Pd/LaPt-HA 촉매 하에서 425℃이며, 전환율이 90%일 때의 온도(T_{90})는 475℃로, Pd/LaPt-HA의 활성이 우수하게 나타났다. 한편, 프로판(C_3H_8)의 전환율이 50%일 때의 온도(T_{50})는 PdPt/LaMn-HA 촉매 하에서 370℃, 전환율이 90%일 때의 온도(T_{90})는 Pd/LaPt-HA 촉매 하에서 403℃로 촉매 활성이 우수하게 나타났다.

[0122] 상기 표 5에 따르면, 헥사알루미네이트 골격에 이원 금속을 치환함으로써 촉매 성능이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0123] 한편, 실시예에 따른 촉매 별 온도에 따른 메탄(CH_4)의 전환율을 도 8(a)에 그래프로 나타내었으며, 실시예에 따른 촉매 별 온도에 따른 프로판(C_3H_8)의 전환율을 도 8(b)에 그래프로 나타내었다.

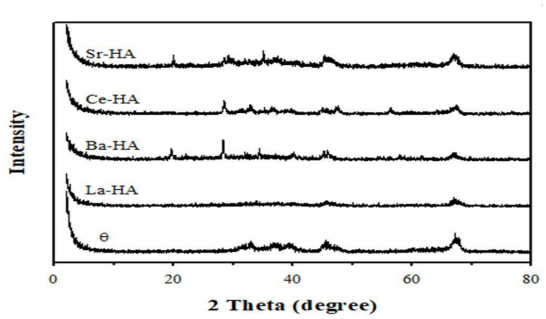
[0124] 도 8에서, Pd/LaPt-HA 촉매 하에서는 450℃이상일 때 메탄 혹은 프로판의 전환율이 모두 80%로 나타났고, 프로판의 전환율은 400℃이상에서 거의 100%로 우수하게 나타났다.

[0125] 도 8(a) 및 도 8(b)로부터 헥사알루미네이트의 골격에 금속을 치환하여 촉매를 제조함으로써 촉매 활성이 향상됨을 알 수 있다.

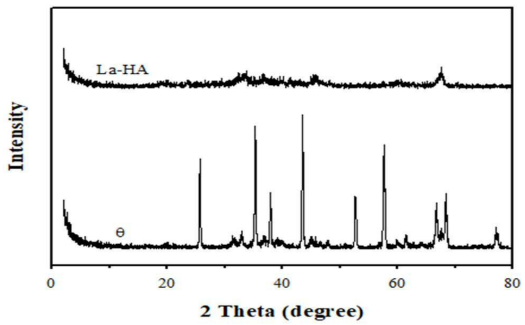
[0126] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

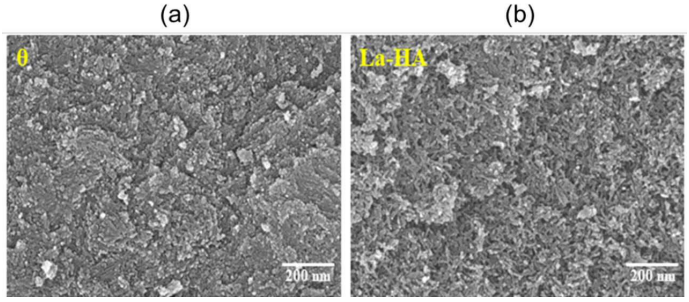
도면1



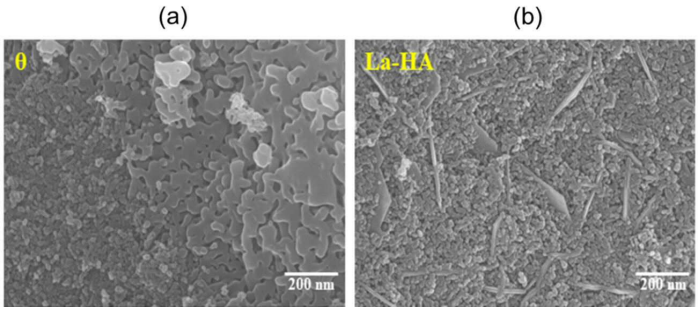
도면2



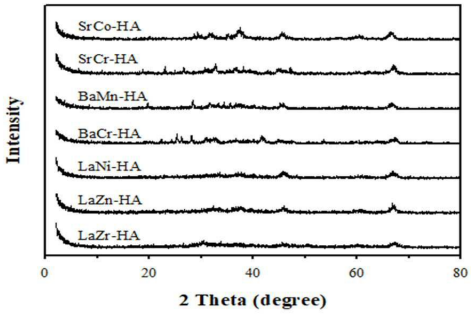
도면3



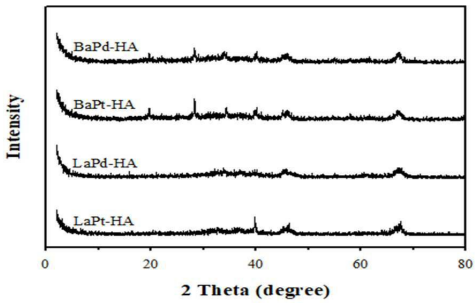
도면4



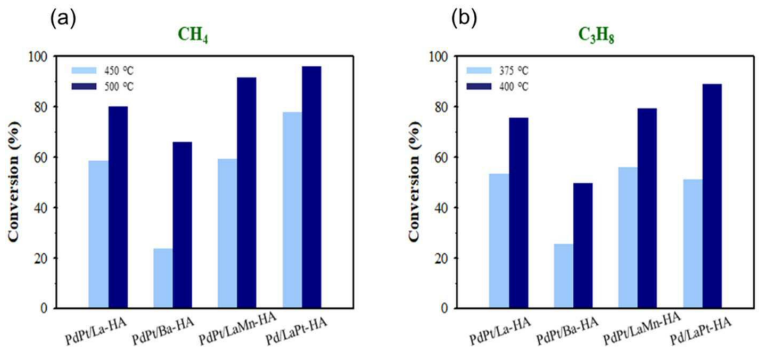
도면5



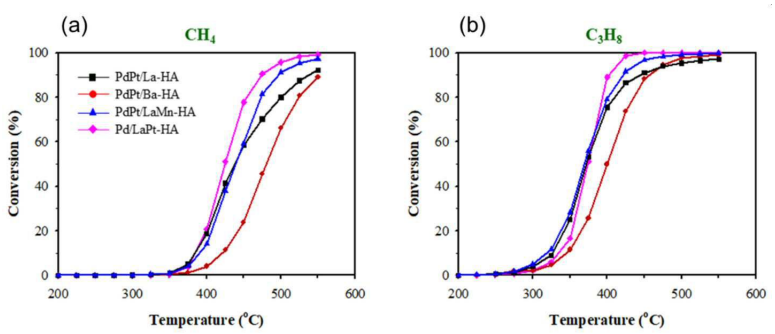
도면6



도면7



도면8


(a)
CH4
PdPt/La-HA
PdPt/Ba-HA
PdPt/LaMn-HA
Pd/LaPt-HA
Conversion (%)
Temperature (°C)
(b)
C3H8
Conversion (%)
Temperature (°C)