



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0002340
(43) 공개일자 2011년01월07일

(51) Int. Cl.

B01J 23/755 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0059879

(22) 출원일자 2009년07월01일

심사청구일자 2009년07월01일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이관영

서울특별시 영등포구 여의도동 55-1 대우 트럼프
월드 A동 2104호

송인규

서울특별시 강남구 도곡2동 도곡렉슬아파트 405동
1104호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

전종일

전체 청구항 수 : 총 6 항

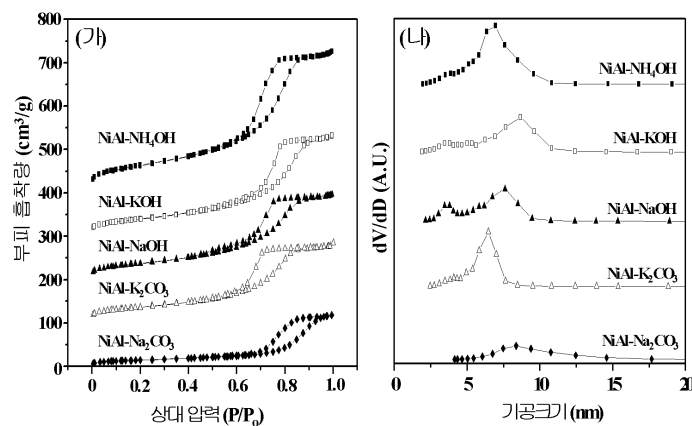
(54) 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의해 수소가스를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 종래의 담지 니켈계 촉매에 비해 합성경로가 매우 간단하여 매우 경제적이며, 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스의 제조에서 비활성화에 대한 저항성이 매우 높아 장시간 높은 활성을 유지할 수 있는, 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명은 알루미늄 전구체 및 니켈 전구체 용액을 pH 7 내지 10범위의 알칼리성 용액에서 순차적으로 침전하여 제조되며, 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 내지 10 범위이고 평균 기공크기가 2 내지 10nm 범위인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

서정길

서울특별시 관악구 신림9동 244-5번지 101호

윤민혜

경기도 용인시 수지구 상현동 벽산아파트 104동
210호

이중협

서울특별시 강남구 대치2동 은마아파트 27동 1206
호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575M0211614

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원

연구관리전문기관

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 (총괄)고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

알루미늄 전구체 및 니켈 전구체 용액을 pH 7 내지 10범위의 알칼리성 용액에서 순차적으로 침전하여 제조되며, 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 내지 10 범위이고 평균 기공크기가 2 내지 10nm 범위인 것을 특징으로 하는 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매.

청구항 2

하기 단계를 포함하는 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 제조방법:

- i) 25 내지 100°C의 증류수에 알칼리성 용액을 주입하여 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하는 단계;
- ii) 다른 증류수에 알루미늄 전구체와 니켈 전구체를 각각 첨가 및 교반하여 완전히 용해시키는 단계;
- iii) 상기 단계에서 제조된 알루미늄 전구체가 용해된 용액을 알루미늄을 기준으로 0.001 내지 1 mole/hr의 속도로 상기 i) 단계에서 제조된 용액에 주입하는 단계;
- iv) 상기 단계를 수행하는 데 있어서 알칼리성 용액을 1 내지 100 ml/hr의 속도로 주입하여 전체 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하면서 알루미늄 전구체를 침전시키는 단계;
- v) 상기 ii) 단계에서 제조된 니켈 전구체가 용해된 용액을 니켈을 기준으로 0.001 내지 1 mole/hr의 속도로 상기 iv) 단계에서 알루미늄 전구체가 침전된 용액에 주입하는 단계;
- vi) 상기 단계를 수행하는 데 있어서 알칼리성 용액을 1 내지 100 ml/hr의 속도로 주입하여 전체 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하면서 니켈 전구체를 이미 침전된 알루미나 전구체 위에 균일하게 침전시키는 단계;
- vii) 상기 단계에서 얻어진 침전 용액을 25 내지 100°C로 유지시키면서 1 내지 24시간동안 숙성시키는 단계; viii) 상기 단계를 거친 침전 용액을 세척 및 원심 분리하여 미반응 물질을 제거하여 침전된 슬러리를 얻는 단계;
- ix) 상기 단계를 거쳐 얻은 침전된 슬러리를 25 내지 100°C에서 1 내지 7일 동안 건조하여 분말을 얻는 단계;
- x) 상기 단계에서 얻어진 분말을 300 내지 1000°C의 전기로에서 소성하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 얻는 단계를 포함한 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 얻는 단계.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate), 알루미늄 플루오라이드 트리하이드레이트(Aluminum Fluoride Trihydrate), 알루미늄 포스페이트 하이드레이트(Aluminum Phosphate Hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminum Chloride Hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(Aluminum Sulfate Hexadecahydrate) 및 알루미늄 암모늄 설페이트 도데카하이드레이트(Aluminum Ammonium Dodecahydrate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 니켈 전구체는 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate), 니켈 클로라이드 헥사하이드레이트(Nickel Chloride Hexahydrate), 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(Nickel Acetate Tetrahydrate) 및 니켈 브로마이드 하이드레이트(Nickel Bromide Hydrate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

알칼리성 용액은 암모니아 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 탄산나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액 및 탄산암모늄 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 존재하에 500-900℃의 반응 온도에서 부피비가 1/10 내지 1/1 범위인 액화천연가스/수증기로 이루어진 혼합가스를 공간속도 1,000-500,000 ml/g-촉매·h로 흘려주면서 반응시키는 것을 특징으로 하는 액화천연가스(LNG)의 수증기 개질반응에 의한 수소 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 제조방법 및 상기 촉매를 이용하여 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의해 수소가스를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는, 종래의 담지 니켈계 촉매에 비해 합성경로가 매우 간단하여 매우 경제적이며, 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스의 제조에서 비활성화에 대한 저항성이 매우 높아 장시간 높은 활성을 유지할 수 있는, 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 제조방법 및 상기 촉매를 이용하여 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의해 수소가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소에너지는 기존의 화석연료를 대체할 수 있는 지속가능한 에너지로써 주목을 받고 있다. 이에 따라 수소에너지의 광범위한 활용에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히, 수소에너지를 원료로 하여 전기에너지를 생산할 수 있는 고분자전해질 연료전지(PEMFC: Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell)의 상용화에 대한 연구가 공장, 각종 운송 수단 및 가정용 발전기(Residential Power Generator) 등의 다양한 방면으로의 적용을 목표로 활발하게 진행되고 있다. 하지만 수소가스를 자연 상태에서 채집하는 것은 거의 불가능하며 물의 전기분해를 통해서 얻는 것 또한 경제성이 매우 떨어진다는 문제점이 있다. 따라서 고분자전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 고순도의 수소가스를 안정적이고 효율적으로 생산하고 공급할 수 있는 촉매공정을 개발하는 것이 필수적이다.

[0003] 수소가스는 탄화수소류 및 알코올류를 주원료로 한 개질반응(Reforming Reaction)을 통해서 제조할 수 있는 것으로 널리 알려져 있는데, 이때 주원료와 함께 사용되는 반응물의 종류에 따라 수증기 개질반응(Steam Reforming), 자열 개질반응(Auto-thermal Reforming), 부분 산화 반응(Partial Oxidation) 및 이산화탄소 개질반응(Carbon Dioxide Reforming) 등으로 구분된다. 이러한 개질반응 중에서, 다른 반응에 비해 반응원료의 구성이 단순하여 반응 장비의 설계가 용이하고 장시간동안 안정적인 운전이 가능할 뿐만 아니라 최종적으로 얻어지는 수소의 선택성이 월등한 수증기 개질반응이 상업적인 수소가스의 생산에 주로 이용되고 있다.

[0004] 메탄과 에탄 등의 저급가스로 구성된 액화천연가스는 여타의 화석원료에 비해 전 세계적인 매장량이 광대하며 황함량이 극히 적고 운송 및 보관이 용이한 장점을 갖추고 있기 때문에 그동안 열병합 발전, 가스 난방, 냉열이용산업 및 각종 운송수단의 효과적인 원료로 사용되어 왔다. 특히, 최근에는 대도시에 발달된 가스 배관망을 이용하여 각종 운송 수단 및 가정용 발전기에 부착된 연료전지에 수소를 생산 및 공급하는 데 적합한 원료로 주목받고 있다. 하지만 고품질 및 고순도의 수소가스를 장시간동안 안정적으로 생산하고 공급하기 위해서는 액화천연가스의 수증기 개질반응에 적합함과 동시에 활성이 매우 높은 수증기 개질 촉매계를 선별하고 개발하는 것이 무엇보다 중요하다. 이에 본 발명자들은 액화천연가스의 수증기 개질반응용 고효율 개질 촉매개발에 관한 연구를 지속적으로 수행해 왔다.

[0005] 수소가스 생산을 위한 개질반응용 촉매로는 Pt, Pd, Ru 및 Ir 등의 귀금속 촉매계와 니켈 등의 비귀금속 촉매계가 알려져 있지만, 귀금속 촉매계는 가격경쟁력이 매우 낮은 단점이 있기 때문에 비귀금속 촉매계가 상업적인 공정에 널리 이용되고 있다. 하지만 니켈계 촉매는 황에 의한 피독, 탄소침적 및 촉매의 소결 등으로 인한 비활성화 문제가 심각하여 장시간동안 안정적인 활성을 나타내지 못하는 단점이 있기 때문에 상업적인 공정에서는

고온, 고압 및 과량의 수증기를 공급하는 가혹한 반응조건을 도입하게 되는데, 이는 경제성이 매우 떨어질 뿐만 아니라, 안정성이 매우 중요한 소규모 및 이동식의 수소가스 생산을 위한 공정에는 적용 자체가 불가능하다. 따라서 상대적으로 온화한 반응조건인 수증기 개질반응에서 높은 활성과 안정성을 동시에 갖는 니켈계 촉매 즉, 촉매 비활성화에 대한 저항성이 매우 높은 물리·화학적 구조를 갖는 촉매를 설계하고 개발하는 것이 필요하다.

[0006]

니켈계 촉매의 안정성을 증가시키기 위해서 소량의 알칼리계 또는 알칼리 토금속계 금속 등을 니켈계 촉매에 첨가하여 니켈 입자의 소결에 대한 저항성을 증대시킨 연구가 진행된 바 있으나 이들 첨가제는 니켈계 촉매의 반응활성을 감소시킨다는 단점이 있다 [J.S. Lisboa, D.C.R.M. Santos, F.B. Passos, F.B. Noronha, Catal. Today, 101권, 15쪽 (2005)]. 또한, 세리아 및 지르코니아 등의 산소 저장능력이 월등한 담체에 도입하여 표면 탄소종의 산화반응을 촉진시켜 니켈계 촉매의 탄소침적에 대한 저항성을 증대시킬 수 있다는 보고가 있지만 이들 담체는 상업적으로 이용되는 알루미늄 담체에 비해 물리적 특성 및 가격경쟁력이 현저히 낮은 한계를 가지고 있다 [대한민국특허 제 336,968호/대한민국특허 제 858,924호]. 한편, 본 발명자들은 중형기공 구조를 갖는 담지 니켈계 촉매를 졸-겔법(Sol-Gel Method) 혹은 주형법(Templating Method)으로 제조함으로써 니켈 촉매 표면의 니켈 금속 입자의 분산도를 증대시켜 수증기 개질반응에서 표면 탄소종의 고분자화 반응을 억제하고 상대적으로 기화반응을 촉진시켜 결과적으로 안정적이고 높은 반응활성을 나타낼 수 있다는 것을 보고한 바가 있다 [J.G. Seo, M.H. Youn, K.M. Cho, S. Park, I.K. Song, J. Power Sources, 173권, 943쪽 (2007년)/대한민국특허 제 883,790호]. 하지만 졸-겔법(Sol-Gel Method) 혹은 주형법(Templating Method)을 이용하여 중형기공성 담지 니켈계 촉매를 제조하기 위해서는 고가의 알콕사이드(Alkoxide) 전구체와 인체에 유해한 구조유도체 및 알코올계 용매를 과량으로 사용할 수밖에 없는 문제가 있다. 따라서 제조공정의 비용과 위해성을 낮추면서도 동시에 잘 발달된 중형기공 구조를 갖는 고효성의 액화천연가스의 수증기 개질반응용 니켈 담지 촉매를 개발하는 것이 필요하다. 이에 예의 노력한 결과, 본 발명자들은 유해한 첨가제가 없어 제조과정이 간단하고 안전하며 저가의 전구체를 사용하여 제조비용을 절감하는 동시에 재현성이 매우 높은 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 순차 침전법을 통해 제조하였고, 이를 액화천연가스의 수증기 개질반응을 통한 수소가스 생산에 성공적으로 적용함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007]

본 발명이 이루고자 하는 과제는 종래의 담지 니켈계 촉매에 비해 합성경로가 매우 간단하여 매우 경제적이며, 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스의 제조에서 비활성화에 대한 저항성이 매우 높아 장시간 높은 활성을 유지할 수 있는, 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0008]

본 발명의 다른 과제는 순차 침전법을 통해 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 이용하여 액화천연가스의 수증기 개질반응을 통하여 수소가스를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0009]

상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매는 알루미늄 전구체 및 니켈 전구체 용액을 pH 7 내지 10범위의 알칼리성 용액에서 순차적으로 침전하여 제조되며, 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 내지 10 범위이고 평균 기공크기가 2 내지 10nm 범위인 것을 특징으로 한다.

[0010]

또한, 본 발명의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 제조방법은 i) 25 내지 100°C의 증류수에 알칼리성 용액을 주입하여 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하는 단계; ii) 다른 증류수에 알루미늄 전구체와 니켈 전구체를 각각 첨가 및 교반하여 완전히 용해시키는 단계; iii) 상기 단계에서 제조된 알루미늄 전구체가 용해된 용액을 알루미늄을 기준으로 0.001 내지 1 mole/hr의 속도로 상기 i) 단계에서 제조된 용액에 주입하는 단계; iv) 상기 단계를 수행하는 데 있어서 알칼리성 용액을 1 내지 100 ml/hr의 속도로 주입하여 전체 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하면서 알루미늄 전구체를 침전시키는 단계; v) 상기 ii) 단계에서 제조된 니켈 전구체가 용해된 용액을 니켈을 기준으로 0.001 내지 1 mole/hr의 속도로 상기 iv) 단계에서 알루미늄 전구체가 침전된 용액에 주입하는 단계; vi) 상기 단계를 수행하는 데 있어서 알칼리성 용액을 1 내지 100 ml/hr의 속도로 주입하여 전체 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하면서 니켈 전구체를 이미 침전된 알루미나 전구체 위에 균일하게 침전시키는 단계; vii) 상기 단계에서 얻어진 침전 용액을 25 내지 100°C로 유지시키면서 1 내지 24시간동안 숙성시키는 단계; viii) 상기 단계를 거친 침전 용액을 세척 및 원심 분리하여 미반응 물질을 제거하여 침전된 슬

러리를 얻는 단계; ix)상기 단계를 거쳐 얻은 침전된 슬러리를 25 내지 100°C에서 1 내지 7일 동안 건조하여 분말을 얻는 단계; x)상기 단계에서 얻어진 분말을 300 내지 1000°C의 전기로에서 소성하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게, 상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate), 알루미늄 플루오라이드 트리하이드레이트(Aluminum Fluoride Trihydrate), 알루미늄 포스페이트 하이드레이트(Aluminum Phosphate Hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminum Chloride Hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(Aluminum Sulfate Hexadecahydrate) 및 알루미늄 암모늄 설페이트 도데카하이드레이트(Aluminum Ammonium Dodecahydrate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로 하고, 상기 니켈 전구체 역시 특별한 제한을 두지는 않으나 증류수에 대한 용해도가 높은 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate), 니켈 클로라이드 헥사하이드레이트(Nickel Chloride Hexahydrate), 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(Nickel Acetate Tetrahydrate) 및 니켈 브로마이드 하이드레이트(Nickel Bromide Hydrate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0012] 바람직하게, 상기 알칼리성 용액은 알루미늄 전구체와 니켈 전구체의 침전을 유도할 수 있는 모든 물질이 가능하네 그 중에서도 암모니아 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 탄산나트륨 수용액 및 탄산칼륨 수용액으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상으로 하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 존재 하에 500-900°C의 반응 온도에서 부피비로 1/10 내지 1/1 범위로 액화천연가스-수증기 혼합물을 공간속도 1,000-500,000 ml/g-촉매 · h 조건으로 반응시켜 액화천연가스로부터 수소가스를 제조하는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0014] 본 발명에 따르면 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매는 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 장시간 동안 비활성화가 없이 높은 액화천연가스의 전환율 및 건가스 중 수소가스의 농도를 보였으며, 그 중에서도 암모니아 수용액을 알칼리성 용액으로 사용한 순차 침전법으로 제조된 니켈-알루미나 촉매가 여타 알칼리성 용액을 사용로 사제조된 촉매보다 매우 월등한 촉매 활성과 안정성을 보였다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매는 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스 제조에 사용된다.

[0017] 상기 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매는 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 내지 10인 것이 촉매 활성 측면 및 촉매 제조의 경제적 측면에서 바람직하며, 더욱 바람직하게는 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 내지 5인 것이 적당한데, 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 이하이면 니켈 활성점이 너무 희석되어 바람직하지 못할 뿐만 아니라, 최종적으로 얻어진 촉매에서 니켈이 알루미늄의 구조에 너무 강하게 결합하게 되어 활성점으로써의 기능을 하지 못하기 때문에 바람직하지 못하고, 10를 초과하는 경우에는 활성점의 분산이 고르지 못할 뿐만 아니라, 니켈과 알루미늄의 상호작용이 너무 약해서 니켈 입자의 소결 현상과 탄소침적에 대한 저항성이 매우 낮아지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0018] 본 발명의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매는 i) 25 내지 100°C의 증류수에 알칼리성 용액을 주입하여 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하는 단계; ii) 다른 증류수에 알루미늄 전구체와 니켈 전구체를 각각 첨가 및 교반하여 완전히 용해시키는 단계; iii) 상기 단계에서 제조된 알루미늄 전구체가 용해된 용액을 알루미늄을 기준으로 0.001 내지 1 mole/hr의 속도로 상기 i) 단계에서 제조된 용액에 주입하는 단계; iv) 상기 단계를 수행하는 데 있어서 알칼리성 용액을 1 내지 100 ml/hr의 속도로 주입하여 전체 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하면서 알루미늄 전구체를 침전시키는 단계; v) 상기 ii) 단계에서 제조된 니켈 전구체가 용해된 용액을 니켈을 기준으로 0.001 내지 1 mole/hr의 속도로 상기 iv) 단계에서 알루미늄 전구체가 침전된 용액에 주입하는 단계; vi) 상기 단계를 수행하는 데 있어서 알칼리성 용액을 1 내지 100 ml/hr의 속도로 주입하여 전체 용액의 pH값을 7 내지 10으로 유지하면서 니켈 전구체를 이미 침전된 알루미늄 전구체 위에 균일하게 침전시키는 단계;

vii)상기 단계에서 얻어진 침전 용액을 25 내지 100°C로 유지시키면서 1 내지 24시간동안 숙성시키는 단계; viii) 상기 단계를 거친 침전 용액을 세척 및 원심 분리하여 미반응 물질을 제거하여 침전된 슬러리를 얻는 단계; ix)상기 단계를 거쳐 얻은 침전된 슬러리를 25 내지 100°C에서 1 내지 7일 동안 건조하여 분말을 얻는 단계; x)상기 단계에서 얻어진 분말을 300 내지 1000°C의 전기로에서 소성하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 얻는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0019] 상기 알루미늄 전구체로는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate), 알루미늄 플로라이드 트리하이드레이트(Aluminum Fluoride Trihydrate), 알루미늄 포스페이트 하이드레이트(Aluminum Phosphate Hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(Aluminum Chloride Hexahydrate), 알루미늄 하이드록사이드(Aluminum Hydroxide), 알루미늄 설페이트 헥사데카하이드레이트(Aluminum Sulfate Hexadecahydrate) 및 알루미늄 암모늄 설페이트 도데카하이드레이트(Aluminum Ammonium Dodecahydrate) 등 대표적으로 알려진 수용성 알루미늄 전구체 모두가 가능하나 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate)가 바람직하다. 또한, 니켈 전구체 역시 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate), 니켈 클로라이드 헥사하이드레이트(Nickel Chloride Hexahydrate), 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(Nickel Acetate Tetrahydrate) 및 니켈 브로마이드 하이드레이트(Nickel Bromide Hydrate) 등의 수용성 니켈 전구체 모두가 사용 가능하나, 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate)가 바람직하다.

[0020] 또한, 본 발명에 있어서 알칼리성 용액은 알루미늄 전구체와 니켈 전구체의 침전을 유도할 수 있는 암모니아 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 탄산나트륨 수용액 및 탄산칼륨 수용액 등의 대표적으로 알려진 알칼리성 용액이 가능하다.

[0021] 또한, 본 발명은 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 존재하에 500-900°C의 반응 온도에서 부피비로 1/10 내지 1/1 범위로 액화천연가스-수증기 혼합물을 공간속도 1,000-500,000 ml/g-촉매 · h 조건으로 반응시켜 액화천연가스로부터 수소가스를 제조하는 방법을 제공한다.

[0022] 상기 수증기 개질반응은 반응기의 온도를 500-900°C로 유지하면서 액화천연가스 및 수증기를 운반기체(질소)와 함께 흘려주면서 반응을 수행하게 되는데, 이 때 반응온도가 500°C 미만이면 충분한 촉매 활성을 기대할 수 없으며, 900°C 이상이면 촉매의 소결 등으로 인한 안정성이 저하되어 바람직하지 못하다.

[0023] 또한, 상기 액화천연가스/수증기의 부피비를 1/10 내지 1/1로 하여 상기 촉매층을 통과시켜 주는 것이 바람직한데, 반응물인 액화천연가스/수증기의 부피비가 1/10 미만이면 충분한 활성을 기대할 수 없으며, 부피비 1/1을 초과하면 에너지 효율적인 측면에서 바람직하지 못하다.

[0024] 상기 수소가스 제조방법은, 반응 전 반응기 내에 충전된 촉매를 질소와 수소의 혼합가스로 환원시키는 전처리 과정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 일반적으로 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 활성상은 니켈산화종이 아니라 환원된 니켈종이므로 모든 니켈계 촉매에서는 반응을 수행하기 전에 수소를 사용하여 환원하는 전처리 과정을 거치는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 전처리 과정에 사용되는 혼합가스는 수소/질소의 부피비가 1/10 내지 1/2인 것이 바람직한데, 부피비가 1/10 미만이면 충분한 환원이 이루어지지 않으며, 1/2 이상이면 환원에 필요한 수소의 양을 초과하므로 경제적이 못하다.

[0026] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석해서는 안 된다.

[0027] (제조)실시예 1: 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 제조

[0028] 증류수 50 ml에 소량의 알칼리성 용액인 암모니아 수용액을 첨가하여 용액의 pH 값을 9로 유지시키면서 상온에서 교반한다. 한편, 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum Nitrate Nonahydrate, Sigma-Aldrich 제품) 5 g과 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate, Sigma-Aldrich 제품) 0.678 g 을 또 다른 증류수 20 ml에 각각 용해시킨다. 먼저 상기 단계에서 얻어진 알루미늄 전구체를 포함한 용액을 pH 가 9로 유지된 증류수 용액에 50 ml/hr의 속도로 서서히 주입하는 데, 이때 암모니아 수용액을 20 ml/hr의 속도로 주입하여 용액 전체의 pH를 9로 계속 유지하여 알루미늄 전구체의 침전을 유도한다.

- [0029] 알루미늄 전구체의 침전이 완전히 끝난 후에, 니켈 전구체를 포함한 용액을 50 ml/hr의 속도로 서서히 주입하여 니켈 전구체가 순차적으로 침전되게 한다. 또한, 용액 전체의 pH를 9로 지속적으로 유지하기 위해서 암모니아 수용액을 20 ml/hr의 속도로 주입하게 된다. 알루미늄 전구체와 니켈 전구체의 순차적인 침전 과정이 모두 끝난 용액을 상온에서 12시간 동안 교반하여 침전용액을 숙성시킨다.
- [0030] 숙성이 끝난 침전용액을 3회에 걸쳐 세척 및 원심분리하여 미반응물과 암모니아 수용액이 제거된 하늘색의 침전물을 얻는다. 그 후, 상기 단계에서 얻어진 침전물을 상온에서 3일 동안 자연 건조시켜 침전물에 포함된 용매를 제거하여 건조된 분말을 얻은 뒤, 전기로를 이용하여 700°C에서 5시간 동안 소성하여 최종적으로 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 얻었다. 이렇게 얻어진 촉매를 NiAl-NH₄OH로 명명하였다.
- [0031] (제조)비교예 1: 침전제로 쓰이는 알칼리성 용액을 달리한 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 제조
- [0032] 상기 (제조)실시에 1의 방법을 따르되, 알루미늄 전구체와 니켈 전구체의 침전을 위해 사용되는 알칼리성 용액의 종류를 달리하여 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조하였다. 보다 구체적으로, 알칼리성 용액을 (제조)실시에 1의 암모니아 수용액 대신 수산화칼륨 수용액, 수산화나트륨 수용액, 탄산칼륨 수용액 및 탄산나트륨 수용액 각각을 사용하여 4종의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 추가적으로 제조하였다. 제조된 촉매는 각각 NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃으로 명명하였다. 이때, 하이픈(-) 이후의 문자는 각각의 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조하는 데 사용된 알칼리성 용액의 종류를 의미한다. 예를 들어, NiAl-KOH 촉매는 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조하는 데 있어 침전제 역할을 하는 알칼리성 용액으로 수산화칼륨 수용액을 사용한 것을 의미한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-NH₄OH)와 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃)의 질소 흡탈착곡선 및 기공크기 분포도 결과를 나타낸 것이다.
- [0034] 도 1에 나타난 바와 같이, 제조된 촉매는 전형적인 중형기공성 물질에서 나타나는 IV-유형의 흡탈착 곡선 및 H2-유형의 히스테리시스(Hysteresis) 현상을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 본 발명에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매((제조)실시에 1)와 비교를 위한 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매((제조)비교예 1) 모두가 본 발명의 의도에 부합하는 중형기공성을 갖는 물질임을 확인할 수 있다.
- [0035] 하지만 흡탈착 경향과 기공크기 분포 경향을 자세히 살펴보면 제조시에 사용된 알칼리성 용액의 종류에 따른 큰 차이를 확인할 수 있다. 구체적으로, 질소의 탈착이 일어나는 상대압력과 기공크기가 NiAl-K₂CO₃ < NiAl-NH₄OH < NiAl-NaOH < NiAl-KOH < NiAl-Na₂CO₃의 순으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이로부터, 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조함에 있어서 침전제로 사용되는 알칼리성 용액의 종류에 따라 최종적으로 얻어진 촉매의 물리적 특성이 크게 영향을 받는 것을 짐작할 수 있다.
- [0036] 표 1은 본 발명에 의한 NiAl-NH₄OH 촉매((제조)실시에 1)와 비교를 위한 NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃ 촉매((제조)비교예 1)의 물리·화학적 특성을 나타낸 것이다.
- [0037] 표 1에 나타난 바와 같이, 모든 촉매내의 Ni/Al 원자비가 0.17 또는 0.18로 거의 유사한 것으로부터 본 발명의 NiAl-NH₄OH 촉매((제조)실시에 1)와 비교를 위한 NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃ 촉매((제조)비교예 1)의 화학적 구성에는 큰 차이가 없는 것으로 판단된다.
- [0038] 하지만 앞서 예측한 바와 같이 비표면적과 기공부피 등의 물리적인 특성은 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조하는 데 있어서 사용된 알칼리 용액의 종류에 따라 민감하게 변화하는 것을 확인할 수 있다. 구체적으로는, 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매의 비표면적과 기공부피는 NiAl-Na₂CO₃ < NiAl-K₂CO₃ < NiAl-NaOH < NiAl-KOH < NiAl-NH₄OH의 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 즉, (제조)실시에 1에 의하여 제조된 NiAl-NH₄OH 촉매가 가장 넓은 비표면적과 가장 큰 기공부피를 갖는다. 이로부터, 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조함에 있어서 침전제로 사용될 수 있는 여러 가지 알칼리성 용액 중에 암모니아 수용액이 물리적 특성이 매우 우수한 촉매를 제조함에 있어서 유리함을 유추할 수

있다.

표 1

[0039]

	NiAl-NH ₄ OH (제조)실시예1	NiAl-KOH (제조)비교예1	NiAl-NaOH (제조)비교예1	NiAl-K ₂ CO ₃ (제조)비교예1	NiAl-Na ₂ CO ₃ (제조)비교예 1
Ni/Al 원자비	0.17	0.18	0.18	0.17	0.17
비표면적 (m ² g ⁻¹)	242	147	139	133	54
기공부피 (cm ³ g ⁻¹)	0.49	0.35	0.30	0.27	0.18

[0040]

도 2는 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-NH₄OH)와 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃)의 X-선 회절 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[0041]

도 2에 나타난 바와 같이, 모든 촉매의 분석 결과에서 점선으로 표시된 것과 같은 전형적인 감마-알루미나의 특성 피크와 완전히 일치하는 회절 패턴이 나타나지 않고 상대적으로 낮은 각도에서 회절 패턴이 생성된 것을 확인할 수 있다. 이는 순차 침전과정 및 소성과정을 통해서 알루미나와 긴밀하게 상호작용하고 있는 니켈산화종이 알루미나의 격자로 포함(Incorporation)되어 화학적으로 안정한 스피넬(Spinel) 구조를 갖는 니켈-알루미네이트 상을 형성한데서 기인하다.

[0042]

또한, NiAl-K₂CO₃를 제외한 모든 촉매 상에서 니켈산화종(실선)에 해당하는 특성 피크가 발달하지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 NiAl-K₂CO₃를 제외한 모든 촉매 상에서 니켈산화종이 X-선 회절 분석 검출한계인 약 2nm 이하의 크기로 고르게 분포하고 있기 때문이다. 이를 통해서, NiAl-K₂CO₃를 제외한 모든 촉매에서 니켈종의 분산도가 매우 높을 것으로 예측된다. 니켈산화종(실선)에 해당하는 특성 피크를 뚜렷하게 갖고 있는 NiAl-K₂CO₃((제조)비교예 1)의 경우에는 니켈-알루미네이트 상과 비교적 잘 발달된 니켈산화종을 동시에 갖는 것으로 판단된다.

[0043]

도 3은 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-NH₄OH) 및 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃)의 승온환원실험(TPR: Temperature-Programmed Reduction) 결과를 나타낸 것이다.

[0044]

액화천연가스의 수증기 개질반응에서 반응물은 금속 상태의 니켈종에서 흡착, 상호반응 및 탈착의 과정을 통해서 최종적으로 얻고자 하는 수소가스로 전환되게 되기 때문에 촉매의 반응 특성 및 화학적 특성을 살펴보기 위해서는 산화 상태에서부터 금속 상태로의 환원과정에 대해서 살펴볼 필요가 있다. 이를 위해서 제조된 촉매군의 승온환원실험(Temperature-Programmed Reduction, TPR)을 수행하였다.

[0045]

승온환원실험(TPR)을 위해 제조된 촉매 각각을 U자형 석영관에 충전시킨 후 질소(20 ml/min)와 수소(2 ml/min)로 이루어진 혼합가스를 흘려주면서 5 °C/min의 속도로 승온하면서 환원반응을 진행시켜 온도에 따른 수소가스의 소모량을 측정하였다.

[0046]

도 3에 나타난 바와 같이, 모든 촉매에서 약 800°C 근처에서 환원 피크가 발달하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 앞선 도 2에서 설명한 니켈-알루미네이트 상의 환원에 의한 것이다. 또한 X-선 회절 분석 결과와 마찬가지로 NiAl-K₂CO₃ 촉매를 제외한 모든 촉매의 환원 피크의 개형과 위치가 매우 유사한 것으로 나타났다. NiAl-K₂CO₃ 촉매에서는 약 700°C 근처에서 또 다른 환원 피크가 발달하는 것을 알 수 있는데, 이는 니켈-알루미네이트가 아닌 알루미나와 강하게 상호 작용하는 니켈산화종에 의한 것으로 추측된다.

[0047]

표 2는 본 발명에 의한 NiAl-NH₄OH 촉매((제조)실시예 1)와 비교를 위한 NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및

NiAl-Na₂CO₃ 촉매((제조)비교예 1)의 수소흡착 분석을 나타낸 것이다.

[0048] 이를 위해서 제조된 모든 촉매를 700℃에서 3시간 동안 수소 분위기에서 환원하였으며, 50℃에서 수소 기체가 흡착되는 양을 측정하였다. 흡착된 수소의 양을 바탕으로 니켈 분산도 및 니켈 표면적은 $H/Ni_s=1$ 즉, 수소 원자 하나가 활성 니켈 입자 하나에 화학적으로 흡착한다는 가정 하에서 계산되어 정리하였다.

[0049] 수소 흡착량이 NiAl-Na₂CO₃ < NiAl-K₂CO₃ < NiAl-NaOH < NiAl-KOH < NiAl-NH₄OH의 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 니켈 분산도 및 니켈 표면적 역시 NiAl-Na₂CO₃ < NiAl-K₂CO₃ < NiAl-NaOH < NiAl-KOH < NiAl-NH₄OH의 순으로 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명에 의한 NiAl-NH₄OH((제조)실시예 1) 촉매가 비교를 위한 NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃((제조)비교예 1) 촉매에 비해 환원되는 과정 동안 니켈 입자의 소결 현상에 대한 저항력이 매우 높은 안정한 촉매로 판단된다. 결론적으로, 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 제조함에 있어서 여러 가지 침전제 중에 암모니아 수용액이 물리적 특성 및 화학적 특성이 매우 우수한 촉매를 제조함에 있어서 효과적임을 유추할 수 있다.

표 2

	NiAl-NH ₄ OH (제조)실시예1	NiAl-KOH (제조)비교예1	NiAl-NaOH (제조)비교예1	NiAl-K ₂ CO ₃ (제조)비교예1	NiAl-Na ₂ CO ₃ (제조)비교예1
수소 흡착량 ($\mu\text{mol g}^{-1}$ -촉매 ⁻¹)	21.6	19.9	17.8	13.0	3.2
니켈 분산도 (%)	1.5	1.4	1.2	0.9	0.2
니켈 비표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	10.1	9.3	8.3	6.1	1.5

[0051] (사용)실시예 1: 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매를 이용한 액화천연가스의 수증기 개질반응 특성

[0052] (제조)실시예 1 및 (제조)비교예 1의 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여 메탄과 에탄의 혼합가스로 구성된 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스 제조 반응을 수행하였다.

[0053] 반응물로 사용된 메탄과 에탄의 혼합가스로 이루어진 액화천연가스는 메탄 92부피% 및 에탄 8부피%로 구성되었다. 수증기 개질반응을 위해 촉매를 반응기에 충전시키고, 반응전에 700℃에서 질소(30ml)와 수소(3ml)의 혼합가스로 촉매를 3시간 동안 환원시킨 후, 반응물이 반응기 안의 촉매층을 연속적으로 통과하면서 반응이 진행되도록 하였다. 반응물의 공간속도(Space Velocity)는 27,000ml/h·g-촉매로 유지하였으며, 반응물인 액화천연가스/수증기의 부피비는 0.5로 유지하였다. 액화천연가스의 수증기 개질반응은 600℃에서 수행되었다. 액화천연가스의 전환율, 건가스 중 수소가스의 조성은 하기 수학적 식 1, 2에 의해 각각 계산하였다.

[0054] (수학적 식 1)

[0055]
$$\text{전환율}(\%) = \frac{\text{반응한 메탄과 에탄의 몰수}}{\text{공급된 메탄과 에탄의 몰수}} \times 100$$

[0056] (수학적 식 2)

[0057]
$$\text{건가스 중 수소가스의 조성}(\%) = \frac{\text{생성된 수소의 몰수}}{\text{물을 제외한 모든 생성물의 몰수의 합}} \times 100$$

[0058] 도 4는 반응시간에 따른 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-NH₄OH) 및 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH, NiAl-NaOH, NiAl-K₂CO₃ 및 NiAl-Na₂CO₃)의 액화천연가스 전환율 변화추이와 건가스 중 수소가스 농도

변화추이를 나타낸 결과이다.

[0059] 도 4에 도시된 바와 같이, 주목할만한 점은 제조된 모든 촉매가 반응시간 약 1000분 동안 비교적 안정적인 반응 활성을 나타내고 있는 것이다. 이로부터 본 발명에 의한 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매가 액화천연가스의 수증기 개질반응을 통해 고순도의 수소가스를 안정적으로 생산할 수 있는 매우 효율적인 촉매인 것으로 판단할 수 있다. 하지만 액화천연가스의 전환율과 건가스 중 수소가스의 농도는 $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3 < \text{NiAl-K}_2\text{CO}_3 < \text{NiAl-NaOH} < \text{NiAl-KOH} < \text{NiAl-NH}_4\text{OH}$ 의 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 반응활성의 차이는 앞서 언급한 촉매의 물리·화학적 특성에서 기인한다. 우선, 촉매 반응활성의 경향성은 앞선 표 1에서 언급한 촉매 비표면적과 기공부피의 경향과 일치한다. 이는, 상대적으로 비표면적이 넓고 기공부피가 큰 촉매일수록 반응물과 생성물의 내부 물질전달이 용이하여 결과적으로 높은 반응활성을 나타내었다고 설명할 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명에 의한 촉매군의 반응활성은 앞선 표 2에서 언급한 니켈 비표면적 및 니켈 분산도의 경향과 정확하게 일치하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 환원과정에서 활성점인 니켈입자의 소결에 대한 저항성이 높은 물리·화학적 구조를 갖는 촉매가 상대적으로 높은 반응활성을 나타내었다. 다시 말해서, 암모니아 수용액을 알칼리성 용액으로 사용하여 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매($\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$)가 여타의 알칼리성 용액으로부터 제조된 촉매에 비해 가장 우수한 것으로 판단할 수 있다.

[0060] 결론적으로 본 발명에 따른 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매($\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$, NiAl-KOH , NiAl-NaOH , $\text{NiAl-K}_2\text{CO}_3$ 및 $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3$)는 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 장시간 동안 안정적인 반응활성을 나타내는 것을 나타낸다. 그 중에서도, 침전제로 암모니아 수용액을 사용하여 제조된 $\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$ 가 여타의 침전제를 사용하여 제조된 촉매에 비해 물리·화학적 성질이 매우 우수할 뿐만 아니라, 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 월등한 반응활성을 나타내는 것을 알 수 있는데, 이로부터 본 발명에서 의도한대로 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매가 매우 효과적인 것을 알 수 있다.

[0061] 앞에서 설명된 본 발명의 일 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매($\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$) 및 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH , NiAl-NaOH , $\text{NiAl-K}_2\text{CO}_3$ 및 $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3$)의 (가) 질소 흡탈착곡선 및 (나) 기공 크기 분포도를 나타낸 결과.

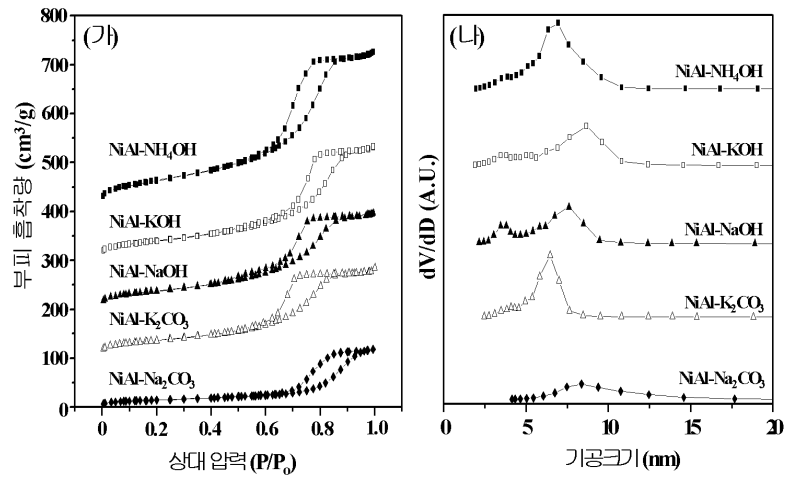
[0063] 도 2는 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매($\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$) 및 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH , NiAl-NaOH , $\text{NiAl-K}_2\text{CO}_3$ 및 $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3$)의 X-선 회절 분석 결과.

[0064] 도 3은 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매($\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$) 및 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH , NiAl-NaOH , $\text{NiAl-K}_2\text{CO}_3$ 및 $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3$)의 승온환원실험(TPR: Temperature-Programmed Reduction) 결과.

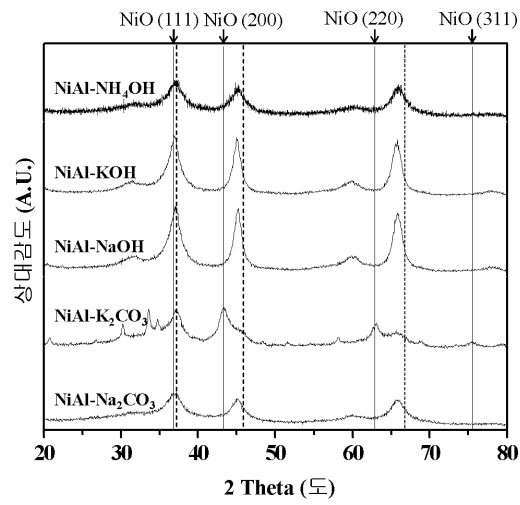
[0065] 도 4는 반응시간에 따른 본 발명의 (제조)실시예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매($\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$) 및 (제조)비교예 1에 의해 제조된 순차 침전법을 통한 중형기공성 니켈-알루미나 촉매(NiAl-KOH , NiAl-NaOH , $\text{NiAl-K}_2\text{CO}_3$ 및 $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3$)의 (가) 액화천연가스 전환율 변화추이 그래프 및 (나) 건가스 중 수소가스 농도 변화추이 그래프(■: $\text{NiAl-NH}_4\text{OH}$, □: NiAl-KOH , △: NiAl-NaOH , ▲: $\text{NiAl-K}_2\text{CO}_3$, ◆: $\text{NiAl-Na}_2\text{CO}_3$).

도면

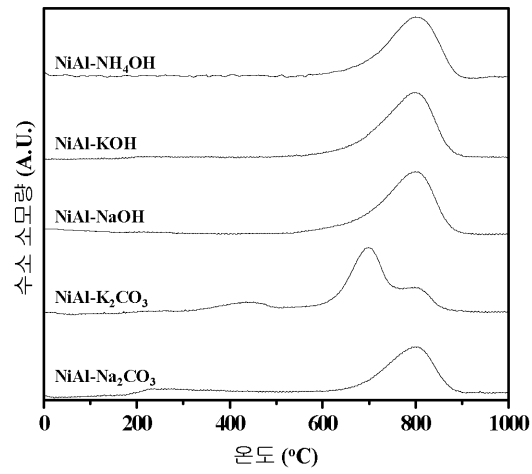
도면1



도면2



도면3



도면4

