



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0045744
(43) 공개일자 2011년05월04일

(51) Int. Cl.

B01J 23/755 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
C01B 3/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0102439

(22) 출원일자 2009년10월27일

심사청구일자 2009년10월27일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이관영

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

송인규

서울특별시 강남구 도곡2동 도곡렉슬아파트 405동
1104호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

전종일

전체 청구항 수 : 총 6 항

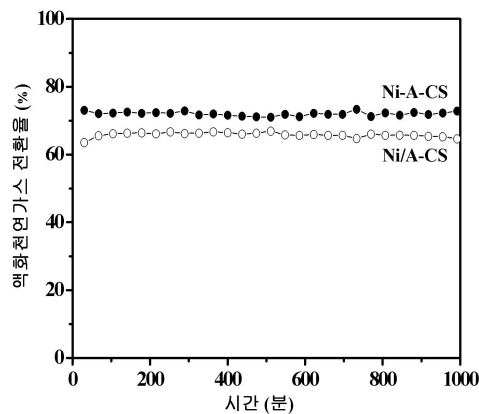
(54) 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매 및 상기 촉매를 이용하여 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의해 수소가스를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 하여 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 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매 및 그 제조방법과 이를 이용한 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의해 수소가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매는 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 니켈/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위로 혼재된 알루미늄전구체와 니켈전구체를 동시에 수화, 축합 및 열처리시킴으로써 제조되며, 평균 기공이 2 내지 10 nm 범위이며 니켈의 활성표면적이 1 내지 100 m²/g-Ni인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

서정길

서울특별시 관악구 신림9동 244-5번지 101호

윤민혜

경기도 용인시 수지구 상현동 벽산아파트 104동
210호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10575M0211614

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원

연구관리전문기관

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스 제조에 사용되며, 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 니켈/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위로 혼재된 알루미늄전구체와 니켈전구체를 동시에 수화, 축합 및 열처리시켜 제조되며, 평균 기공이 2 내지 10 nm 범위이며 니켈의 활성표면적이 1 내지 100 m²/g-Ni인 것을 특징으로 하는 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매.

청구항 2

- i)알코올 용매에 양이온성 계면활성제를 용해시켜 마이셀(Micelle)을 형성시키는 단계;
- ii)상기 마이셀(Micelle)이 형성된 용액에 알코올 용매에 용해된 니켈 전구체를 주입시키는 단계;
- iii)상기 니켈 전구체를 포함한 용액에 알코올 용매에 용해된 알루미늄 전구체 용액을 혼입하는 단계;
- iv)상기 iii)단계에서 얻어진 용액에 알코올로 희석된 증류수를 주입하여 알루미늄 전구체 및 니켈 전구체를 수화 및 축합시켜 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 얻는 단계;
- v)상기 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 숙성시킨 후 세척 및 원심 분리하는 단계 및;
- vi)상기 세척된 니켈-알루미나 혼성겔을 상온에서 건조시키는 단계; vii)상기 건조물을 공기분위기에서 500 내지 900 °C 범위의 온도에서 열처리하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 얻는 단계를 포함하는 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 얻는 단계를 포함하는 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매의 제조방법;

청구항 3

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 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 알루미늄 전구체는 알루미늄 세컨더리-부톡사이드(Aluminum sec-Butoxide), 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide), 알루미늄 터셔리-부톡사이드(Aluminum tert-Butoxide), 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum Isopropoxide), 알루미늄 트리-세컨더리-부톡사이드(Aluminum tri-sec-Butoxide) 및 알루미늄 트리-터셔리-부톡사이드(Aluminum tri-tert-Butoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 니켈/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1인 것을 특징으로 하는 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 중형기공성 니켈-알루미나 촉매 존재하에 500-900 °C의 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 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 하여 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 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용하여 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의해 수소가스를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 수소에너지는 매장량이 한정적인 기존의 화석연료를 대체할 차세대 에너지원으로 크게 주목받고 있다. 이에 따라 수소에너지의 적극적인 활용에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있다[M. Schroepe, Nature, 414권, 682쪽 (2001년)]. 특히, 수소에너지를 원료로 사용하여 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 고분자 전해질 연료전지의 상용화를 위해서는 고순도의 수소가스를 안정적이고 효율적으로 생산하고 공급할 수 있는 촉매 공정을 개발하는 것이 선결과제로 남아 있다.
- [0004] 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.
- [0005] 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, 냉열이 용산업 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.
- [0006] 탄화수소류 및 알코올류의 수증기 개질반응용 개질 촉매로는 8-10족 전이금속이 가능한 것으로 알려져 있는데, 그 중에서도 Ru, Rh, Ir, Pd 및 Pt 등의 귀금속계 촉매와 Ni, Co 및 Fe 등의 비귀금속계 촉매가 적합한 것으로 보고된 바 있다. 이들 다양한 전이금속의 수증기 개질반응에서의 반응활성은 $Ru \sim Rh > Ni > Ir > Pd > Pt > Co \sim Fe$ 의 순으로 감소하는 것으로 알려져 있다[G. Jones, J.G. Jakobsen, S.S. Shim, J. Kleis, M.P. Andersson, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, S. Helveg, B. Hinnemann, J.R. Rostrup-Nielsen, I. Chorkendorff, J. Sehested, J.K. Nørskov, J. Catal. 259권 147쪽 (2008년)]. 즉, 귀금속계 촉매인 Ru 및 Rh 촉매가 가장 우수한 반응활성을 나타낸다. 하지만 이들 귀금속계 촉매는 가격경쟁력이 매우 낮은 단점이 있기 때문에 비귀금속계 촉매 중에서 비교적 높은 활성을 갖는 니켈계 촉매가 상업적인 공정에 가장 많이 이용되고 있다. 반면, 수증기 개질반응 공정에서 탄소 침적에 의한 비활성화 정도는 $Ni > Rh > Ir \sim Ru > Pt \sim Pd$ 의 순으로 감소하는 것으로 알려져 있다[J. Wei, E. Iglesia, J. Catal., 224권 370쪽 (2004년)]. 이에 따르면 니켈계 촉매가 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화에 가장 취약한 특성을 갖는 것으로 볼 수 있다. 또한, 니켈계 촉매는 수증기 개질반응에서 황에 의한 피독 및 활성 입자의 소결 등으로 인한 비활성화 문제가 심각하여 장시간동안 안정적인 활성을 나타내지 못하는 단점이 있다[Q. Ming, T. Healey, L. Allen, P. Irving, Catal. Today, 77권, 51쪽 (2002년)]. 이에 따라, 상업적인 공정에서는 니켈계 촉매의 비활성화를 억제하기 위해서 고온(>800 °C), 고압(20~40 bar) 및 과량의 수증기를 공급하는 등의 가혹한 반응조건을 도입하게 되는데, 이는 경제성이 매우 떨어질 뿐만 아니라, 상대

적으로 저온에서 작동되어야 하는 등의 안정성이 매우 중요한 수송용 및 가정용의 수소가스 생산을 위한 공정에는 도입하기 힘들다. 따라서 소규모의 수증기 개질반응에서 높은 활성과 안정성을 동시에 갖는 니켈계 촉매 즉, 촉매 비활성화에 대한 저항성이 매우 높은 물리 및 화학적 구조를 갖는 촉매를 설계하고 개발하는 것이 필수적이다.

- [0007] 니켈계 촉매에 소량의 알칼리계 또는 알칼리 토금속계 금속 등의 첨가제를 첨가하여 니켈계 촉매의 안정성을 증가시켜 결과적으로 니켈 입자의 소결에 대한 저항성을 증대시킨 연구가 진행된 바 있지만 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 저장능력(Oxygen Storage Capacity)이 월등한 담체의 도입을 통해 니켈계 촉매의 표면 탄소종의 산화반응을 촉진시킴으로써 니켈계 촉매의 탄소침적에 대한 저항성을 증대시킬 수 있다는 보고가 있지만 이들 세리아 및 지르코니아 담체는 상업적으로 이용되는 알루미늄 담체에 비해 물리적으로 불안정할 뿐만 아니라 가격경쟁력이 현저히 낮은 한계를 가지고 있다[대한민국특허 제 336,968호/대한민국특허 제 858,924호]. 한편, 본 발명자들은 중형기공 구조를 갖는 담체를 졸-겔법(Sol-Gel Method) 혹은 주형법(Templating Method)으로 제조한 뒤 활성금속인 니켈을 도입한 새로운 니켈계 촉매를 개발함으로써 니켈계 촉매 표면의 니켈 금속 입자의 분산도를 증대시켜 수증기 개질반응에서 촉매 표면에 흡착 및 용해된 탄소종의 고분자화 반응을 억제함과 동시에 상대적으로 기화반응을 촉진시켜 결과적으로 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 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 중형기공성 알루미늄 담체를 먼저 제조한 뒤에 활성점인 니켈을 도입하는 다단계 제조방법은 공정비용이 많이 소모될 뿐만 아니라 재현성이 낮은 문제점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 일반적으로 니켈을 도입하는 방법인 함침법(Impregnation Method)에 의해서는 과량의 니켈을 효율적으로 분산시키는 것이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 단일공정을 통해 잘 발달된 중형기공 구조를 갖는 동시에 니켈 입자의 분산도가 매우 높은 고효성의 액화천연가스의 수증기 개질반응용 니켈 담지 촉매를 개발하는 것은 매우 큰 효용성을 갖는다. 이에 예의 노력한 결과, 본 발명자들은 단일공정으로 제조과정이 간단하고, 재현성이 매우 높으며 동시에 니켈 입자의 분산도가 매우 우수한 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 양이온성 계면활성제를 이용하여 제조하였고, 이를 액화천연가스의 수증기 개질반응을 통한 수소가스 생산에 성공적으로 적용함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0008] 본 발명의 기술적 과제는 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 하여 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 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 촉매를 이용하여 액화천연가스로부터 안정적으로 고농도의 수소가스를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

- [0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스 제조에 사용되며, 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 하여 니켈/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1 범위로 혼재된 알루미늄 전구체와 니켈 전구체를 동시에 수화, 축합 및 열처리시켜 제조되며, 평균 기공이 2 내지 10 nm 범위이며 니켈의 활성표면적이 1 내지 100 m²/g-Ni인 것을 특징으로 하는 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용한 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매의 제조방법은 i)알코올 용매에 양이온성 계면활성제를 용해시켜 마이셀(Micelle)을 형성시키는 단계; ii)상기 마이셀(Micelle)이 형성된 용액에 알코올 용매에 용해된 니켈 전구체를 주입시키는 단계; iii)상기 니켈 전구체를 포함한 용액에 알코올 용매에 용해된 알루미늄 전구체 용액을 혼입하는 단계; iv)상기 iii)단계에서 얻어진 용액에 알코올로 희석된 증류수를 주입하여 알루미늄 전구체 및 니켈 전구체를 수화 및 축합시켜 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 얻는 단계; v)상기 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 숙성시킨 후 세척 및 원심 분리하는 단계 및; vi)상기 세척된 니켈-알루미나 혼성겔을 상온에서 건조시키는 단계; vii)상기 건조물을 공기분위

기에서 500 내지 900 °C 범위의 온도에서 열처리하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 양이온성 계면활성제는 종류에 관계없이 알코올 용매에 용해되었을 때 긴 사슬 알킬기가 양이온으로 이온화하는 모든 계면활성제가 사용될 수 있으며, 상기 니켈 전구체는 특별한 제한을 두지는 않으나 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 하며, 상기 알루미늄 전구체 역시 특별한 제한을 두지는 않으나 알루미늄 세컨더리-부톡사이드(Aluminum sec-Butoxide), 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide), 알루미늄 터셔리-부톡사이드(Aluminum tert-Butoxide), 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum Isopropoxide), 알루미늄 트리-세컨더리-부톡사이드(Aluminum tri-sec-Butoxide) 및 알루미늄 트리-터셔리-부톡사이드(Aluminum tri-tert-Butoxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매의 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 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매는 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 장시간 동안 비활성화 없이 높은 액화천연가스의 전환율 및 건가스 중 수소가스의 농도를 보였으며, 유사한 주형법(Templating Method)으로 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 중형기공성 알루미나 담체에 일반적인 함침법에 의해 니켈을 담지시킨 촉매에 비해서 높은 촉매 활성과 안정성을 보였다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0016] 본 발명의 양이온성 계면활성제를 이용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매는 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스 제조에 사용된다.

[0017] 상기 양이온성 계면활성제를 이용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매는 니켈/알루미늄의 원자비가 0.01 내지 1인 것이 촉매 활성 측면 및 촉매 제조의 경제적 측면에서 바람직하며, 더욱 바람직하게는 니켈/알루미늄의 원자비가 0.1 내지 5인 것이 적당한데, 니켈/알루미늄의 원자비가 0.01 이하이면 니켈 활성점이 너무 희석되어 바람직하지 못할 뿐만 아니라, 최종적으로 얻어진 촉매에서 니켈이 알루미늄의 구조에 너무 강하게 결합하게 되어 불활성상인 니켈-알루미네이트 상을 형성하게되어 활성점으로써의 기능을 하지 못하기 때문에 바람직하지 못하고, 1을 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 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매는 i)알코올 용매에 양이온성 계면활성제를 용해시켜 마이셀(Micelle)을 형성시키는 단계; ii)알코올 용매에 용해된 니켈 전구체를 상기 마이셀(Micelle)이 형성된 용액에 주입시키는 단계; iii)알코올 용매에 용해된 알루미늄 전구체 용액을 상기 니켈 전구체를 포함한 마이셀 용액에 혼입하는 단계; iv)알코올로 희석된 증류수를 상기 iii)단계에서 얻어진 용액에 주입하여 알루미늄 전구체 및 니켈 전구체를 수화 및 축합시켜 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 얻는 단계; v)상기 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 숙성시킨 후 세척 및 원심 분리하는 단계 및; vi)상기 세척된 니켈-알루미나 혼성겔을 상온에서 건조시키는 단계; vii)상기 건조물을 공기분위기에서 500 내지 900 °C 범위의 온도에서 열처리하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 얻는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서 상기 양이온성 계면활성제는 그 종류에 관계없이 알코올 용매에 용해되었을 때 긴 사슬 알킬기가 양이온으로 이온화하는 모든 계면활성제가 사용될 수 있으나, 세틸트리메틸암모늄 브로마이드

(Cetyltrimethylammonium Bromide, CTAB)가 바람직하다.

- [0020] 본 발명에 있어서, 상기 니켈 전구체로는 특별한 제한을 두지 않으나, 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate), 니켈 크로라이드 헥사하이드레이트(Nickel Chloride Hexahydrate), 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(Nickel Acetate Tetrahydrate) 및 니켈 브로마이드(Nickel Bromide Hydrate) 등이 가능하나 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate)가 바람직하다.
- [0021] 본 발명에 있어서, 상기 알루미늄 전구체로는 알루미늄 세컨더리-부톡사이드(Aluminum sec-Butoxide), 알루미늄 에톡사이드(Aluminum Ethoxide), 알루미늄 터셔리-부톡사이드(Aluminum tert-Butoxide), 알루미늄 이소프로폭사이드(Aluminum Isopropoxide), 알루미늄 트리-세컨더리-부톡사이드(Aluminum tri-sec-Butoxide) 및 알루미늄 트리-터셔리-부톡사이드(Aluminum tri-tert-Butoxide) 등이 가능하나 알루미늄 세컨더리-부톡사이드(Aluminum sec-Butoxide)가 바람직하다.
- [0022] 또한, 본 발명은 양이온성 계면활성제를 이용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매의 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 제조할 수 있다.
- [0023] 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.
- [0024] 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.
- [0025] 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.
- [0026] 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.
- [0027] 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.
- [0028] (제조)실시예 1: 양이온성 계면활성제를 이용한 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매의 제조
- [0029] 우선 2-부탄올(2-Butanol, Sigma-Aldrich 제품) 30 ml에 구조유도체로 사용될 양이온성 계면활성제인 CTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide, Sigma-Aldrich 제품) 4.4 g을 용해시켜 마이셀(Micelle)을 형성시킨다. 한편 또 다른 2-부탄올(2-Butanol, Sigma-Aldrich 제품) 10 ml에 니켈 전구체인 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate, Sigma-Aldrich 제품) 1.44 g을 용해시킨다. 상기 단계에서 얻어진 니켈 전구체 용액을 마이셀(Micelle) 용액에 0.05 mole/hr의 속도로 서서히 주입시킨 후 1시간 동안 교반한다. 그리고 또 다른 2-부탄올(2-Butanol, Sigma-Aldrich 제품) 50 ml에 알루미늄 세컨더리-부톡사이드(Aluminum sec-Butoxide, Sigma-Aldrich 제품) 9.87 g을 용해시킨다. 상기 단계에서 얻어진 알루미늄 전구체 용액을 니켈전구체를 포함한 마이셀(Micelle) 용액에 0.05 mole/hr의 속도로 서서히 주입시킨 후 1시간 동안 교반한다. 이후 2-부탄올(2-Butanol, Sigma-Aldrich 제품) 6.25 ml에 희석된 증류수 1.5 ml를 상기 단계에서 얻어진 용액에 0.02 mole/hr의 속도로 매우 서서히 주입하여 알루미늄 전구체를 수화 및 축합시켜 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 얻은 후 3일 동안 상온에서 숙성시킨다. 상기 단계에서 얻어진 니켈-알루미나 겔(Composite Gel)을 에탄올을 이용하여 세척하고 원심 분리하는 과정을 3회 반복한다. 그 후, 상기 단계에서 세척된 니켈-알루미나 혼성겔(Composite Gel)을 상온에서 3일 동안 자연 건조시켜 부분적으로 용매를 기화시킨 뒤, 100 °C 오븐에서 12시

간 동안 완전 건조시켜 분말을 얻는다. 건조된 분말을 공기 분위기하의 전기로를 이용하여 700 °C에서 5시간 동안 소성하여 양이온성 계면활성제를 완전히 제거하여 최종적으로 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 얻었다. 이렇게 얻어진 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 Ni-A-CS로 명명하였다.

[0030] (제조)비교예 1: 순수한 중형기공성 알루미나의 제조

[0031] 상기의 (제조)실시에 1에서 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매와의 비교를 위해, 우선 (제조)실시에 예 1과 유사한 방법으로 니켈을 포함하지 않는 순수한 중형기공성 알루미나 담체를 제조하였다. 보다 구체적으로 상기 (제조)실시에 1과 모든 과정을 동일하게 수행하되 니켈 전구체를 첨가하지 않았다. 이렇게 얻어진 니켈을 포함하지 않는 순수한 중형기공성 알루미나 담체를 A-CS로 명명하였다.

[0032] (제조)비교예 2: 순수한 중형기공성 알루미나 담체에 담지된 니켈 촉매의 제조

[0033] 상기의 (제조)비교예 1에 의해 제조된 A-CS 담체에 니켈을 일반적인 함침법에 의해 함침하였다. 이를 위해 1 ml의 증류수에 0.996 g의 니켈 나이트레이트 헥사하이드레이트(Nickel Nitrate Hexahydrate, Sigma-Aldrich 제품)를 충분히 녹인 후, 1 g의 A-CS 담체를 넣어 충분한 함침이 일어날 수 있도록 균일하게 혼합하는 과정을 거쳤다. 상기 과정을 거친 뒤 100 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 얻어진 분말을 700 °C에서 5시간 동안 열처리하여서 최종적으로 순수한 중형기공성 알루미나 담체에 담지된 니켈 촉매를 얻었다. 이렇게 제조된 니켈 담지 촉매를 Ni/A-CS로 명명하였다.

[0034] <실험예 1> 물리·화학적 특성 비교

[0035] 표 1은 본 발명에 의한 Ni-A-CS 촉매((제조)실시에 1)와 비교를 위한 A-CS 담체 ((제조)비교예 1) 및 Ni/A-CS 촉매((제조)비교예 2)의 물리·화학적 특성을 나타낸 것이다.

[0036] 표 1에 나타난 바와 같이, 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 모든 담체와 촉매는 비교적 우수한 중형기공 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그 중에서는 니켈을 포함하지 않은 순수한 중형기공성 알루미나(A-CS)가 가장 우수한 물리적 특성을 나타내었다. 촉매내의 Ni/Al 원자비가 0.17로 동일한 것으로부터 본 발명의 Ni-A-CS 촉매((제조)실시에 1)와 비교를 위한 Ni/A-CS 촉매((제조)비교예 2)의 화학적 구성에는 큰 차이가 없는 것으로 판단된다. 하지만 비표면적, 기공부피 및 기공크기 등의 물리적인 특성은 니켈을 도입하는 공정에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 구체적으로, Ni-A-CS 촉매가 Ni/A-CS 촉매에 비해 우수한 비표면적 및 기공부피를 갖는 것을 확인할 수 있다. 이는 함침법에 의해 제조된 Ni/A-CS 촉매에 비해서 단일공정에 의해 제조된 Ni-A-CS 촉매가 Ni-O-Al 혼성구조를 통해 니켈이 촉매 표면에 매우 균일하게 분포되어 있기 때문에 알루미나와의 상호 긴밀한 상호작용을 형성하면서 결과적으로 기공 막힘(Pore Blocking) 현상을 완화시킬 수 있었기 때문으로 해석할 수 있다.

[표 1]

	Ni/Al 원자비	비표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	기공부피 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	평균 기공크기 (nm)
Ni-A-CS((제조)실시에 1)	0.17	158	0.32	4.4
A-CS((제조)비교예 1)	-	175	0.40	6.5
Ni/A-CS((제조)비교예 2)	0.17	116	0.27	5.7

[0039] <실험예 2> X-선 회절 분석

[0040] 도 1은 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS), (제조)비교예 1에 의해 제조된 중형기공성 알루미나(A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 X-선 회절 분석 결과 그래프를 나타낸 것이다.

[0041] 도식된 바와 같이, 니켈을 포함하지 않은 순수한 A-CS는 전형적인 중형기공성 감마-알루미나의 특성 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 주목할만한 점은, Ni-A-CS 촉매 및 Ni/A-CS 촉매 모두에서 산화 니켈종에 해당하

는 특성 피크(실선)가 발달하지 않는 것인데, 이는 산화 니켈종이 XRD 분석의 검출한계인 2 nm 이하의 크기로 고르게 분산되어 있기 때문이다. 또한, Ni-A-CS 촉매와 Ni/A-CS 촉매 모두에서 감마-알루미나의 (440) 회절 피크(점선)가 낮은 각도로 이동하는 것을 발견할 수 있는데, 이로부터 알루미나 표면에 비교적 균일하게 분포 및 상호작용하고 있는 니켈 입자가 알루미나의 격자로 포함(Incorporation)되어 안정적인 니켈-알루미네이트(Nickel-aluminate) 상이 형성된 것을 유추할 수 있다.

<실험예 3> 승온환원실험

도 2는 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매(Ni-A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 승온환원실험(TPR: Temperature-Programmed Reduction) 결과를 나타낸 것이다.

액화천연가스의 수증기 개질반응에서 반응물은 금속 상태의 니켈종에서 흡착, 상호반응 및 탈착의 과정을 통해서 최종적으로 연고자 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.

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.

도 2에 나타난 바와 같이, 모든 촉매에서 약 800 °C 근처에서 환원 피크가 발달하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 앞선 도 1에서 설명한 니켈-알루미네이트 상의 환원에서 기인한 것으로 판단된다. 구체적으로 Ni-A-CS 촉매와 Ni/A-CS 촉매는 각각 778 °C와 807 °C에서 환원 피크가 발달하는 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 Ni-A-CS 촉매가 Ni/A-CS 촉매에 비해 환원 온도가 현저히 낮으므로 환원성(Reducibility)이 우수하다고 판단할 수 있다.

<실험예 4> 수소흡착 분석

표 2는 본 발명에 의한 Ni-A-CS 촉매((제조)실시에 1)와 비교를 위한 Ni/A-CS 촉매((제조)비교예 2)의 수소흡착 분석결과를 나타낸 것이다.

이를 위해서 제조된 모든 촉매를 700 °C에서 3시간 동안 수소 분위기에서 환원하였으며, 50 °C에서 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 계산하여 정리하였다.

표 2에서 알 수 있듯이, 본 발명의 Ni-A-CS 촉매가 Ni/A-CS 촉매에 비해 수소 흡착량이 월등히 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 니켈 분산도 및 니켈 표면적 역시 Ni-A-CS 촉매가 Ni/A-CS 촉매에 비해 우수한 것을 알 수 있다. 이로부터, 본 발명에 의한 Ni-A-CS((제조)실시에 1) 촉매가 비교를 위한 Ni/A-CS((제조)비교예 2) 촉매에 비해 환원되는 과정 동안 니켈 입자의 소결 현상에 대한 저항력이 월등히 높은 안정한 촉매로 판단된다. 종합적으로 볼 때, 본 발명에 의한 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매(Ni-A-CS)는 비교를 위한 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)에 비해 물리 및 화학적 특성이 월등히 우수한 것을 알 수 있다.

[표 2]

	수소 흡착량 ($\mu\text{mol g}^{-1}$ 촉매 $^{-1}$)	니켈 분산도 (%)	니켈 비표면적 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1} \text{Ni}^{-1}$)
Ni-A-CS((제조)실시에 1)	41.4	3.6	21.4
Ni/A-CS((제조)비교예 2)	11.3	1.0	5.9

(사용)실시에 1: 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매를 이용한 액화천연가스의 수증기 개질반응 특성

(제조)실시에 1 및 (제조)비교예 2의 방법에 의해 제조된 촉매를 이용하여 메탄과 에탄의 혼합가스로 구성된 액화천연가스의 수증기 개질반응에 의한 수소가스 제조 반응을 수행하였다.

반응물로 사용된 메탄과 에탄의 혼합가스로 이루어진 액화천연가스는 메탄 92부피% 및 에탄 8부피%로 구성되었

다. 수증기 개질반응을 위해 촉매를 반응기에 충전시키고, 반응전에 700 °C에서 질소(30 ml)와 수소(3 ml)의 혼합가스로 촉매를 3시간 동안 환원시킨 후, 반응물이 반응기 안의 촉매층을 연속적으로 통과하면서 반응이 진행되도록 하였다. 반응물의 공간속도(Space Velocity)는 27,000 ml/h·g-촉매로 유지하였으며, 반응물인 액화천연가스/수증기의 부피비는 0.5로 유지하였다. 액화천연가스의 수증기 개질반응은 600 °C에서 수행되었다. 액화천연가스의 전환율, 건가스 중 수소가스의 조성은 하기 수학적 1, 2에 의해 각각 계산하였다.

[수학적 1]

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

[수학적 2]

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

도 3은 반응시간에 따른 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 액화천연가스 전환율 변화추이 그래프를 나타낸 결과이다.

도 3에 도시된 바와 같이, 주목할 점은 Ni-A-CS 및 Ni/A-CS 촉매 모두가 반응시간 약 1000분 동안 비교적 안정적인 반응활성을 나타내고 있는 것이다. 이러한 결과는 Ni-A-CS 및 Ni/A-CS 촉매가 액화천연가스의 수증기 개질반응에서 탄소침적 및 니켈 입자소결에 의한 촉매 비활성화에 대한 저항력이 매우 우수하다는 것을 의미한다. 이는 Ni-A-CS 촉매 및 Ni/A-CS 촉매 표면에 잘 발달된 중형기공 구조 및 비교적 고르게 분산된 니켈 입자가 표면 탄소종의 고분자화반응 및 침적반응을 효과적으로 억제함과 동시에 기화반응을 촉진시켰기 때문으로 해석할 수 있다. 하지만 Ni-A-CS 촉매가 Ni/A-CS 촉매에 비해 비교적 우수한 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 표 2에서 언급한 Ni-A-CS 촉매 및 Ni/A-CS 촉매의 활성표면적과 밀접하게 관계한다. 액화천연가스의 수증기 개질반응의 반응기작에서 율속단계(Rate-determining Step)인 액화천연가스의 흡착반응이 활성표면적이 월등한 Ni-A-CS 촉매에서 원활히 진행되어 결과적으로 높은 액화천연가스의 전환율을 얻게 된 것으로 판단된다.

도 4는 반응시간에 따른 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 건가스 중 수소가스의 농도 변화추이 그래프를 나타낸 결과이다.

앞선 도 3의 액화천연가스 전환율과 마찬가지로 Ni-A-CS 촉매 및 Ni/A-CS 촉매의 건가스 중 수소가스의 농도는 반응시간 약 1000분 동안 큰 변화 없이 안정적인 것을 확인할 수 있다. 또한, 반응성이 상대적으로 뛰어난 Ni-A-CS 촉매가 Ni/A-CS 촉매에 비해 높은 건가스 중 수소가스의 농도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이로부터 본 발명에 의한 양이온성 계면활성제를 구조유도체로 활용하여 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성촉매가 액화천연가스의 수증기 개질반응을 통해 고순도의 수소가스를 안정적으로 생산할 수 있는 매우 효율적인 촉매인 것으로 판단된다.

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

도 1은 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS), (제조)비교예 1에 의해 제조된 중형기공성 알루미나(A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 X-선 회절 분석 그래프.

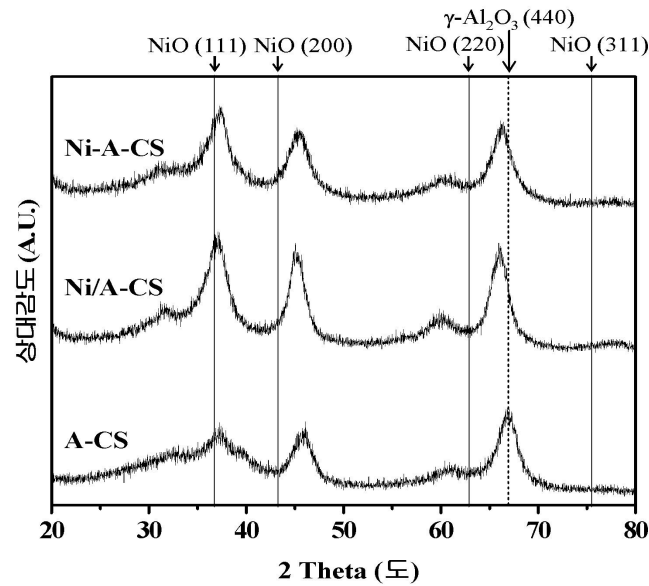
도 2는 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 승온환원실험(TPR: Temperature-Programmed Reduction) 분석 그래프.

[0067] 도 3은 반응시간에 따른 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 액화천연가스 전환율 변화추이 그래프

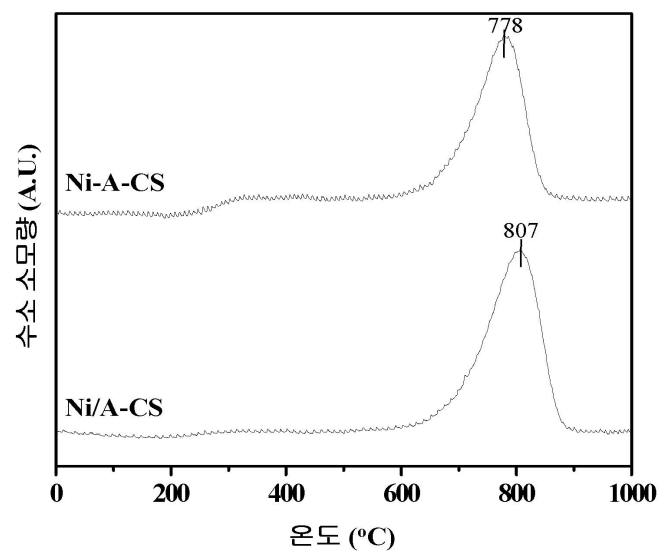
[0068] 도 4는 반응시간에 따른 본 발명의 (제조)실시에 1에 의해 제조된 중형기공성 니켈-알루미나 혼성 촉매(Ni-A-CS) 및 (제조)비교예 2에 의해 제조된 중형기공성 알루미나에 담지된 니켈 촉매(Ni/A-CS)의 건가스 중 수소가스 농도 변화추이 그래프.

도면

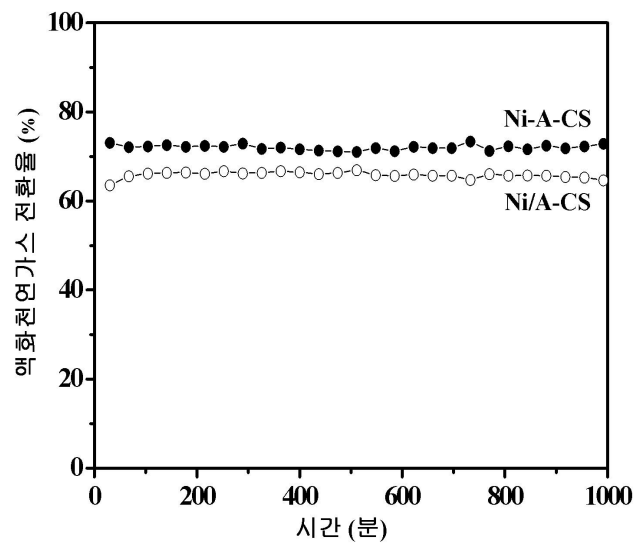
도면1



도면2



도면3



도면4

