(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0084887
(43) 공개일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/83 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/83 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0169692
(22) 출원일자 2022년12월07일
심사청구일자 2022년12월07일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김성탁
대전광역시 유성구 은구비남로 55, 706동 1802호 (지족동, 열매마을7단지)
강정미
충청북도 음성군 대소면 오산로 31-1, 2동 208호 (풍산아파트)
(74) 대리인
특허법인오암

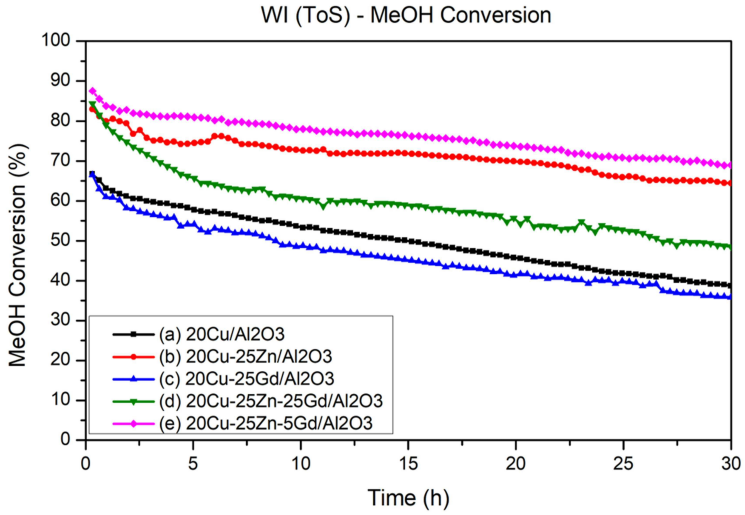
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **메탄올 수증기 개질 반응용 장수명 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 희토류 금속을 포함하는 메탄올 개질용 장수명 촉매와 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 희토류 원소 산화물 및 전이금속 산화물이 혼합하여 촉매를 제조함으로써, 특히 희토류 원소 산화물이 표면에 담지됨으로써 촉매의 활성을 유지하면서도 촉매 표면의 코크스 생성이 억제되어 촉매의 성능이 향상되는 한편 촉매의 수명이 증가하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 37/0236 (2013.01)
B01J 37/035 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 3/326 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리, 희토류 금속 및 전이 금속을 포함하는 촉매 금속이 다공성 지지체에 담지된 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 희토류 금속은 Gd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이 금속은 Zn, Ni, Pt, Ag 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 지지체는 Al_2O_3, 제올라이트, 그래핀, 산화 그래핀 및 환원 산화 그래핀 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 희토류 금속은 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 5 내지 40 중량부 포함되는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 전이 금속은 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부 포함되는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 구리는 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 100 중량부에 대하여 1 내지 25 중량부 포함되는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제조하는 방법에 있어서,

구리 전구체; 희토류 금속 전구체; 전이 금속 전구체; 및 다공성 지지체;를 탈이온수에 용해하고, 함침법 또는 침전법을 사용하여 구리, 희토류 금속 및 전이 금속을 다공성 지지체에 담지한 후 건조 및 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

청구항 9

제9항에 있어서,

상기 희토류 금속 전구체는 질산화물 또는 황산화물인 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전이 금속 전구체는 질산화물 또는 황산화물인 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 건조는 온도를 80 내지 150℃로 유지하며 공기 분위기에서 수행하는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 열처리는 온도를 350 내지 650℃로 유지하며 공기 분위기에서 수행하는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 함침법은,

(A) 희토류 금속 전구체, 전이 금속 전구체 및 다공성 지지체를 탈이온수에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계;

(B) 상기 제1용액을 교반하는 단계;

(C) 상기 제1용액을 여과하여 고형분을 수득하는 단계;

(D) 상기 고형분 및 구리 전구체를 탈이온수에 용해하여 제2용액을 제조하는 단계;

(E) 상기 제2용액을 교반하는 단계;

(F) 상기 제2용액을 여과하여 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 수득하는 단계; 및

(G) 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 건조 및 열처리하는 단계;

를 포함하는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 침전법은,

(H) 구리 전구체, 희토류 금속 전구체, 전이 금속 전구체 및 다공성 지지체를 탈이온수에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계;

(I) 상기 제1용액에 탄산소듐 용액을 첨가하여 제2용액을 제조하는 단계;

(J) 상기 제2용액을 침전시켜 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제조하는 단계;

(K) 상기 제2용액을 여과하여 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 수득하는 단계; 및

(L) 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 건조 및 열처리하는 단계;

를 포함하는 것인 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 메탄올 수증기 개질 반응용 장수명 촉매 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 인류 사회가 발전함에 따라 화석연료의 사용량이 점차 증가하고 있으며 이에 따라 배출되는 막대한 양의 가스가 지구 환경 변화에 미치는 영향에 대하여 세계적인 관심이 증대되고 있다. 특히, 화석연료를 사용할 때 필연적으로 배출되는 이산화탄소는 지구 온난화를 유발하는 온실가스로 여겨지고 있으며 여러 국제 협약을 통하여 이산화탄소의 배출량을 감소시키기 위한 노력이 계속되고 있다. 또한, 세계 각국은 온실가스의 배출의 감축을 목표로 파리 기후 협정을 통해서 각 국가가 온실가스 배출을 점차 줄여 21세기가 끝날 무렵에는 온실가스의 순 배출량을 '0(zero)'로 만드는 것을 목표로 제시하였다.

[0003] 다양한 신재생 에너지 중 수소는 깨끗하고 효율적이며, 지속 가능한 대체 연료로서 관심이 대두되고 있다. 또한, 연료의 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환하여 기존의 발전에 비해 높은 에너지 변환 효율과 오염물질의 '제로' 방출을 제공하는 전기화학 장치인 연료전지는 휴대용 장치에서 운송에 이르기까지 다양한 응용분야에서 사용된다.

[0004] 수소를 생산하는 다양한 방법 중 메탄올 수증기 개질법(Methanol Steam Reforming, MSR)이 경제적이고 조작이 간편하여 많은 관심을 받고 있다. 메탄올은 상온, 상압에서 액체 상태로 존재하기 때문에 저장과 운반시에 고압의 압축 공정이 요구되는 메탄에 비해 상대적으로 안전하고 적은 비용이 소모된다. 더욱이 다른 수소 운반체와 비교하여도 메탄과 같이 높은 H/C 비율(4:1)을 갖고, 불필요한 C-C 결합 절단으로 인해 대부분의 다른 연료(> 500° C)보다 온화한 온도에서 수소를 생산할 수 있다.

[0005] 많은 후속 연구 결과 $CuO/ZnO/Al_2O_3$ 촉매가 높은 촉매 활성과 선택도 측면에서 우수한 성능을 가진다고 보고되었다. 여기서, ZnO 첨가는 Cu 기반 촉매의 Cu 분산과 CuO 환원성을 향상시켜 MSR 공정에서 Cu-Zn 기반 촉매의 우수한 성능을 이끌어 내며, Cu-Zn 기반 촉매의 우수한 활성은 메탄올 흡착의 강화, Cu-ZnO 사이트에서의 H_2 생성 및 탈착, 그리고 산화로부터 발현된다. 다시 말하면, 이 촉매에서 산소화된 분자는 이상적인 강도 및 구성으로 금속성 Cu에 결합하여, 표면상의 물 분자 및 메탄올의 활성화를 촉진하여 CO_2 및 H_2로 쉽게 분해될 수 있는 카르복실 및 카르보닐 함유종을 생성하는데, 이는 개질 생성물 (즉, CO_2 및 H_2)에 대한 높은 선택성과 매우 낮은 탈카르보닐화 및 메탄화 부산물(즉, CO 및 CH_4)을 초래한다는 것이다. 그러나, 구리계 촉매는 280℃ 이상의 온도에서 금속의 소결 및 발화 특성에 따른 코크스 형성으로 인해 촉매가 비활성화되고, 이에 따라 공정 전체에 걸친 지속적이고 주기적인 촉매 재생이 필요하다.

[0006] 또한, 지지체의 경우, 알루미나가 화학적으로 안정하고 표면적이 높아 구리 기반 촉매의 지지체로 자주 사용된다. 그럼에도 불구하고 알루미나 지지체의 산성 특성에 의해 코크스 형성(coke formation)이 촉진되어 촉매 성능을 저하시키므로, 코크스 형성을 감소시키고 촉매 성능을 향상시키기 위한 알루미나 표면 상에 지지된 촉진제가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1764440호 (2017.08.02.)

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-0400591호 (2003.10.08.)

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 특개2002-263499호 (2002.09.17.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 메탄올 수증기 개질 반응용 장수명 촉매 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 구리, 희토류 금속 및 전이 금속을 포함하는 촉매 금속이 다공성 지지체에 담지된 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제공하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 희토류 금속은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy 및 Ho로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0011] 상기 전이 금속은 Zn, Ni, Pt, Ag 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0012] 상기 다공성 지지체는 Al_2O_3, 제올라이트, 그래핀, 산화 그래핀 및 환원 산화 그래핀 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 희토류 금속은 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함되는 것일 수 있다.

[0014] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 전이 금속은 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 구리는 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제조하는 방법은 구리 전구체; 희토류 금속 전구체; 전이 금속 전구체; 및 다공성 지지체;를 탈이온수에 용해하고, 함침법 또는 침전법을 사용하여 구리, 희토류 금속 및 전이 금속을 다공성 지지체에 담지한 후 건조 및 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 희토류 금속 전구체는 질산화물 또는 황산화물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 전이 금속 전구체는 질산화물 또는 황산화물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 건조는 온도를 80 내지 150℃로 유지하며 공기 분위기에서 수행하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 열처리는 온도를 350 내지 650℃로 유지하며 공기 분위기에서 수행하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 함침법은, (A) 희토류 금속 전구체, 전이 금속 전구체 및 다공성 지지체를 탈이온수에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; (B) 상기 제1용액을 교반하는 단계; (C) 상기 제1용액을 여과하여 고형분을 수득하는 단계; (D) 상기 고형분 및 구리 전구체를 탈이온수에 용해하여 제2용액을 제조하는 단계; (E) 상기 제2용액을 교반하는 단계; (F) 상기 제2용액을 여과하여 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 수득하는 단계; 및 (G) 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 건조 및 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 상기 침전법은, (H) 구리 전구체, 희토류 금속 전구체, 전이 금속 전구체 및 다공성 지지체를 탈이온수에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; (I) 상기 제1용액에 탄산소듐 용액을 첨가하여 제2용액을 제조하는 단계; (J) 상기 제2용액을 침전시켜 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제조하는 단계; (K) 상기 제2용액을 여과하여 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 수득하는 단계; 및 (L) 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 건조 및 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매는 희토류 원소를 포함함으로써 촉매 금속 상의 코크스 형성이 억제되어 수명이 길고, 메탄올 개질 반응의 효율과 선택성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매의 메탄올 증기 개질 반응의 30시간 연속 반응에서

메탄올 전환율 그래프이다.

도 2는 실시예 3 내지 4와 비교예 4 내지 6에서 제조된 촉매의 메탄올 증기 개질 반응의 30시간 연속 반응에서 메탄올 전환율 그래프이다.

도 3는 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매의 메탄올 증기 개질 반응의 30시간 연속 반응에서 CO 선택도 그래프이다.

도 4는 실시예 3 내지 4와 비교예 4 내지 6에서 제조된 촉매의 메탄올 증기 개질 반응의 30시간 연속 반응에서 CO 선택도 그래프이다.

도 5는 실시예 1 내지 2와 비교예 1 내지 3에서 제조된 촉매의 메탄올 증기 개질 반응의 온도별 반응에서 CO 선택도 그래프이다.

도 6는 실시예 3 내지 4와 비교예 4 내지 6에서 제조된 촉매의 메탄올 증기 개질 반응의 온도별 반응에서 CO 선택도 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명에 따른 메탄올 수증기 개질 반응용 장수명 촉매 및 이를 제조하는 방법에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0027] 본 발명은 구리, 희토류 금속 및 전이 금속을 포함하는 촉매 금속이 다공성 지지체에 담지된 것을 특징으로 하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제공하는 것일 수 있다. 상기 메탄올 수증기 개질용 촉매는 분말, 과립 및 펠렛 등의 임의적인 물리적 형태로 제공될 수 있으나, 이는 목적하는 분야에 따라 촉매 성능을 최적화하기 위한 수단일 뿐 본 발명의 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매의 형태를 단순하게 한정하기 위한 용도는 아니다.

[0028] 이때, 상기 구리는 구리 산화물(CuO)인 것이 바람직하다. 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매는 상기 구리 산화물을 포함함으로써 촉매 활성도가 높고 선택도가 우수할 수 있다. 상기 구리는 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함되는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 15 내지 30 중량부 포함되는 것이 좋다.

[0029] 본 발명에서 제공하는 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매는 Gd, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy 및 Ho로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 상기 희토류 금속으로써 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, Gd를 포함하도록 하는 것이 가장 바람직하다. 이와 같이 희토류 금속을 포함함으로써 고온에서 금속의 소결 및 발화 특성이 발현하지 않을 수 있고, 이로 인해 탄화수소의 코크스화 현상이 발생하지 않아 촉매 재생 주기가 늘어날 수 있다. 이때, 바람직하게는 Gd를 사용하는 것이 가장 좋다.

[0030] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매는 상기 전이 금속으로서 Zn, Ni, Pt, Ag 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이와 같은 전이 금속을 사용함으로써 메탄올 흡착력을 강화, H_2 생성 및 탈착 성능 강화와 같이 상기 구리 산화물의 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. 이와 같은 전이 금속으로는 Zn을 사용하는 것이 이와 같은 효과가 가장 강력하므로 바람직하다.

[0031] 상기 다공성 지지체는 Al_2O_3, 제올라이트, 그래핀, 산화 그래핀 및 환원된 산화 그래핀 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. Al_2O_3는 화학적으로 매우 안정하며, 표면적이 높아 구리 기반 촉매의 지지체로 널리 사용된다. 그러나, Al_2O_3는 산성이기 때문에 산 촉매 반응이 발생하여 촉매-지지체 계면에서 코크스가 발생할 수 있고, 이와 같이 발생하는 코크스는 촉매의 접촉면을 줄일 수 있어 촉매 활성에 바람직하지 않다. 단, 본 발명에서 제공하는 메탄올 수증기 개질 반응용 장수명 촉매는 상기 희토류 금속을 포함함에 따라 코크스의 생성이 억제되므로 촉매 활성 및 넓은 표면적을 갖는 Al_2O_3를 사용하는 것이 바람직하다.

[0032] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 희토류 금속은 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함되는 것일 수 있다. 이와 같은 범위 내에서 희토류 금속에 의한 코크스 생성 억제 효과가 가장 뛰어나며, 상기한 범위를 벗어나는 경우 코크스 생성 억제 효과가 충분하지 않거나, 함유량 증가에 따른 효과 증가가 미미하여 바람직하지 않을 수 있다.

[0033] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매 내 상기 전이 금속은 상기 다공성 지지체 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함되는 것일 수 있다. 이와 같은 범위 내에서 상기 전이 금속을 포함함으로써 전술한 바와 같은 메탄올 흡착 능력, H_2 생성 및 탈착 성능 강화 효과가 발생할 수 있어 바람직하다.

[0035] 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제조하는 방법은 구리 전구체; 희토류 금속 전구체; 전이 금속 전구체; 및 다공성 지지체;를 탈이온수에 용해하고, 함침법 또는 침전법을 사용하여 구리, 희토류 금속 및 전이 금속을 다공성 지지체에 담지한 후 건조 및 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0036] 상기 희토류 금속 전구체 및 전이 금속 전구체는 질산화물 또는 황산화물인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 보다 원활한 촉매 합성을 위해서는 이와 같은 금속 전구체를 사용하는 것이 좋고, 질산화물을 사용하는 편이 미반응물이 적고 반응 속도가 빠르기 때문에 바람직하다.

[0037] 상기 건조는 온도를 80 내지 150℃로 유지하며 공기 분위기에서 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 건조는 촉매에 잔류하는 수분을 제거하기 위한 것으로, 반드시 이에 한정될 필요는 없다.

[0038] 상기 열처리는 온도를 350 내지 650℃로 유지하며 공기 분위기에서 수행하는 것일 수 있다. 이와 같은 온도에서 열처리를 수행함으로써 촉매를 구성하는 각 금속 원소가 소결되어 촉매의 물리적 강도가 높아지며, 촉매성능이 더욱 향상되는 한편, 코크스 형성을 억제하는 성능이 강화될 수 있다.

[0039] 상기 함침법은, (A) 희토류 금속 전구체, 전이 금속 전구체 및 다공성 지지체를 탈이온수에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; (B) 상기 제1용액을 교반하는 단계; (C) 상기 제1용액을 여과하여 고형분을 수득하는 단계; (D) 상기 고형분 및 구리 전구체를 탈이온수에 용해하여 제2용액을 제조하는 단계; (E) 상기 제2용액을 교반하는 단계; (F) 상기 제2용액을 여과하여 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 수득하는 단계; 및 (G) 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 건조 및 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0040] 상기 침전법은, (H) 구리 전구체, 희토류 금속 전구체, 전이 금속 전구체 및 다공성 지지체를 탈이온수에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; (I) 상기 제1용액에 탄산소듐 용액을 첨가하여 제2용액을 제조하는 단계; (J) 상기 제2용액을 침전시켜 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 제조하는 단계; (K) 상기 제2용액을 여과하여 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 수득하는 단계; 및 (L) 상기 메탄올 수증기 개질용 장수명 촉매를 건조 및 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 상기 (I)단계에 있어서, 상기 탄산소듐 용액은 0.25 내지 1.0M 수용액일 수 있다. 상기 탄산소듐 용액이 이와 같은 농도를 가짐으로써 pH가 급격하게 변하지 않아 보다 안정적으로 촉매를 제조할 수 있다.

[0042] 상기 (I)단계에 있어서, 상기 탄산소듐 용액을 첨가함으로써 제2용액의 pH가 7.5 내지 9.0으로 조절되는 것일 수 있다. 이와 같은 pH 조건을 준수함으로써 침전법에 의한 촉매 제조가 원활하게 수행될 수 있다.

[0044] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 메탄올 수증기 개질 반응용 장수명 촉매 및 이를 제조하는 방법에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0045] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0047] **[실시예 1] - 20Cu-25Zn-25Gd/Al_2O_3, 함침법 사용**

[0048] Al_2O_3 지지체 100 중량부에 대하여 가돌리늄(Gd)이 25 중량부, 아연(Zn)이 25 중량부, 구리(Cu)가 20 중량부 포함되도록 금속 전구체의 중량을 계산하였다. 이후 가돌리늄 나이트레이트 헥사하이드레이트($Gd(NO_3)_3*6H_2O$), 아연 나이트레이트 헥사하이드레이트($Zn(NO_3)_2*6H_2O$) 및 Al_2O_3 지지체를 준비하고, 상기 Al_2O_3 지지체 1g 당 1mL의 탈이온수를 준비하여 이에 용해시킨 후, 상기 가돌리늄 및 아연이 함침법을 통해 지지체에 담지되도록 용액을 교반하였다. 이후 교반을 종료하고 생성물을 수득한 후, 위와 동일한 방법으로 상기 생성물과 구리 나이트레이트 트리하이드레이트($Cu(NO_3)_2*3H_2O$)를 탈이온수에 용해시키고 교반하여 함침법을 수행하였다. 최종적으로 수득한 $20Cu-25Zn-25Gd/Al_2O_3$를 공기 분위기에서 110℃로 온도를 조절하여 12시간 동안 건조한 다음, 공기 분위기에서 500℃로 온도를 조절하여 5시간 동안 열처리하였다.

[0049] **[실시예 2] - $20Cu-25Zn-5Gd/Al_2O_3$, 함침법 사용**

[0050] 상기 실시예 1과 모든 과정을 동일하게 수행하되, 가돌리늄이 5 중량부가 되도록 가돌리늄 전구체 및 지지체의 양을 조절하였다.

[0051] **[실시예 3] - $20Cu-25Zn-25Gd/Al_2O_3$, 침전법 사용**

[0052] 상기 실시예 1과 동일한 종류, 동일한 양의 금속 전구체 및 지지체를 준비하고, 상기 금속 전구체 및 지지체를 탈이온수에 용해시켰다. 이후 0.5M 농도의 탄산소듐(Sodium Carbonate, Na_2CO_3) 용액을 이용하여 pH 를 8로 조절하고, 16시간 동안 용액을 침전시켰다. 이후 수득한 $20Cu-25Zn-25Gd/Al_2O_3$ 촉매를 공기 분위기에서 110℃로 온도를 조절하여 12시간 동안 건조한 다음, 공기 분위기에서 500℃로 온도를 조절하여 5시간 동안 열처리하였다.

[0053] **[실시예 4] - $20Cu-25Zn-5Gd/Al_2O_3$, 침전법 사용**

[0054] 모든 과정을 상기 실시예 3과 동일하게 수행하되, 가돌리늄이 5 중량부가 되도록 가돌리늄 전구체 및 지지체의 양을 조절하였다.

[0055] **[비교예 1] - $20Cu/Al_2O_3$, 함침법 사용**

[0056] 모든 과정을 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 아연 및 가돌리늄을 포함하지 않았다.

[0057] **[비교예 2] - $20Cu-25Zn/Al_2O_3$, 함침법 사용**

[0058] 모든 과정을 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 가돌리늄을 포함하지 않았다.

[0059] **[비교예 3] - $20Cu-25Gd/Al_2O_3$, 함침법 사용**

[0060] 모든 과정을 상기 실시예 1과 동일하게 수행하되, 아연을 포함하지 않았다.

[0061] **[비교예 4] - $20Cu/Al_2O_3$, 침전법 사용**

[0062] 모든 과정을 상기 실시예 3과 동일하게 수행하되, 아연 및 가돌리늄을 포함하지 않았다.

[0063] **[비교예 5] - $20Cu-25Zn/Al_2O_3$, 침전법 사용**

[0064] 모든 과정을 상기 실시예 3과 동일하게 수행하되, 가돌리늄을 포함하지 않았다.

[0065] **[비교예 6] - $20Cu-25Gd/Al_2O_3$, 침전법 사용**

[0066] 모든 과정을 상기 실시예 3과 동일하게 수행하되, 아연을 포함하지 않았다.

표 1

[0067]

	구리 함량 (g)	아연 함량 (g)	가돌리늄 함량 (g)	알루미나 함량 (g)	합성방법
실시예 1	0.80	1.00	1.00	4.00	함침법
실시예 2	0.80	1.00	0.20	4.00	함침법
비교예 1	0.80	-	-	4.00	함침법

비교예 2	0.80	1.00	-	4.00	함침법
비교예 3	0.80	-	1.00	4.00	함침법
실시예 3	0.80	1.00	1.00	4.00	침전법
실시예 4	0.80	1.00	0.20	4.00	침전법
비교예 4	0.80	-	-	4.00	침전법
비교예 5	0.80	1.00	-	4.00	침전법
비교예 6	0.80	-	1.00	4.00	침전법

[0068] **[특성 평가 방법]**

[0069] 촉매의 온도별 CO 선택도 확인

[0070] 실시예 1~4 및 비교예 1~6의 메탄올 수증기 개질 반응에서 온도별 CO 선택도를 비교하였다. 상기 반응을 온도는 각각 250, 275, 300, 325 및 350℃로 조절하였고, 피드 스트림은 메탄올:물=2:1 혼합액을 0.1 g/min의 속도로 공급하여 수행되었다.

[0071] 도 1을 참조하면, 함침법으로 제조된 촉매들의 메탄올 전환율을 확인할 수 있다. 실시예 1은 초기에 약 85%, 30시간 경과 시 약 50% 전환율을 보였고, 실시예 2는 초기에 약 88%, 30시간 경과 시 약 74%의 전환율을 보여 가장 높은 전환율과 긴 수명을 가진 것을 알 수 있다. 한편, 비교예 1은 초기에 약 65%, 30시간 경과 후 약 45%, 비교예 3은 초기에 약 65%, 30시간 경과 시 약 43%로 낮은 전환율을 나타냈다. 종래 알려진 바와 같이, 비교예 2는 비교예 1, 3과 달리 초기에 약 85%, 30시간 경과 시 약 70%의 전환율을 보였다.

[0072] 도 2를 참조하면, 침전법으로 제조된 촉매들의 메탄올 전환율을 확인할 수 있다. 이때, 전반적으로 도 1에 나타난 함침법에 비해 전반적으로 촉매 성능이 향상된 것을 확인할 수 있으나, 각 촉매의 성능 경향성은 도 1에서 조사한 바와 유사하였다. 단, 실시예 1이 비교예 2보다 전환율이 큰 폭으로 낮았던 것과 달리, 실시예 3은 20시간 이상 경과 시 비교예 4와 유사한 전환율을 보였다.

[0073] 도 3을 참조하면, 함침법으로 제조된 촉매들의 메탄올 수증기 개질 반응 시 CO에 관한 선택도를 확인할 수 있다. 종래 알려진 바와 같이, 비교예 1은 약 0.8~1.0%의 선택도를 유지하였고, 비교예 2 역시 이와 유사한 선택도를 유지하였다. 또한, 실시예 1 역시 이와 유사한 선택도를 보였으며, 실시예 2는 초기 선택도가 0.8로 높았으나, 시간경과에 따라 약 0.4로 감소하는 경향을 보였다.

[0074] 도 4를 참조하면, 침전법으로 제조된 촉매들의 메탄올 수증기 개질 반응 시 CO에 관한 선택도를 확인할 수 있다. 이때, 함침법에서 나타난 것과는 달리, 비교예 4는 0.6~0.7%의 선택도를 나타내 비교예 6과 거의 동등한 성능을 나타내었다. 한편, 종래 알려진 바와 같이 비교예 5는 매우 높은 선택도를 보였고, 이어서 실시예 3 및 4가 각각 약 0.8~1.1%, 1.1~1.4%로 높은 선택도를 보였다.

[0075] 도 5를 참조하면, 함침법으로 제조된 각 촉매들의 온도 대역 별 CO 선택도를 확인할 수 있다. 이때, 300℃ 이상의 온도에서 실시예 2는 가장 뛰어난 선택도를 보였다.

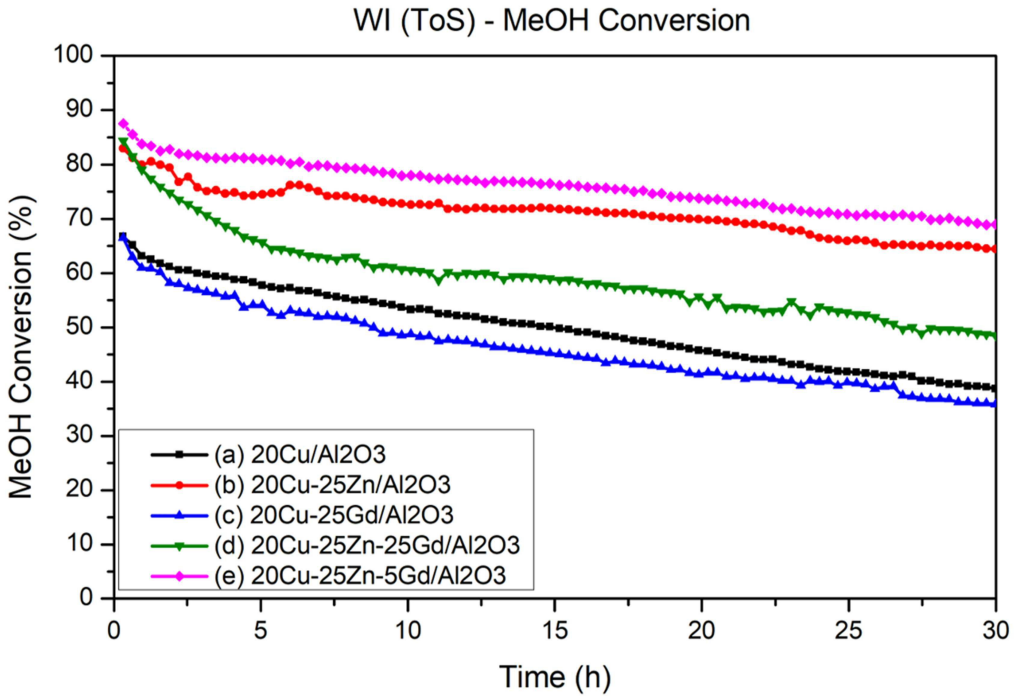
[0076] 도 6을 참조하면, 침전법으로 제조된 각 촉매들의 온도 대역 별 CO 선택도를 확인할 수 있다. 이때, 모든 온도 대역에서 실시예 3 및 4가 가장 높은 온도 대역을 나타내어, 침전법으로 제조된 실시예의 성능이 가장 뛰어난 것을 확인하였다.

[0078] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

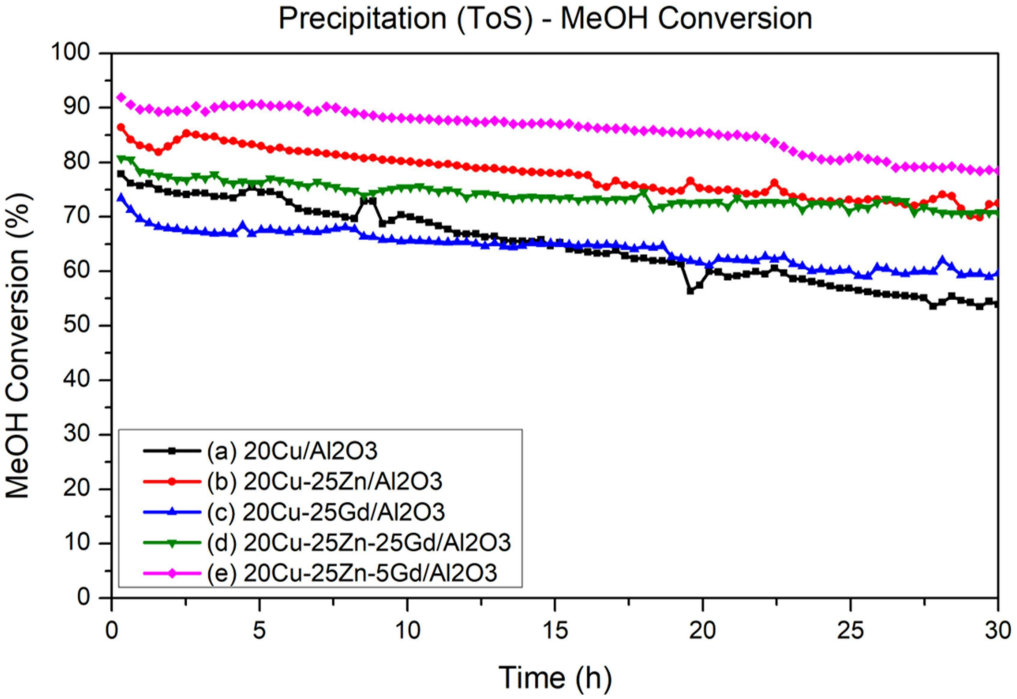
[0079] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

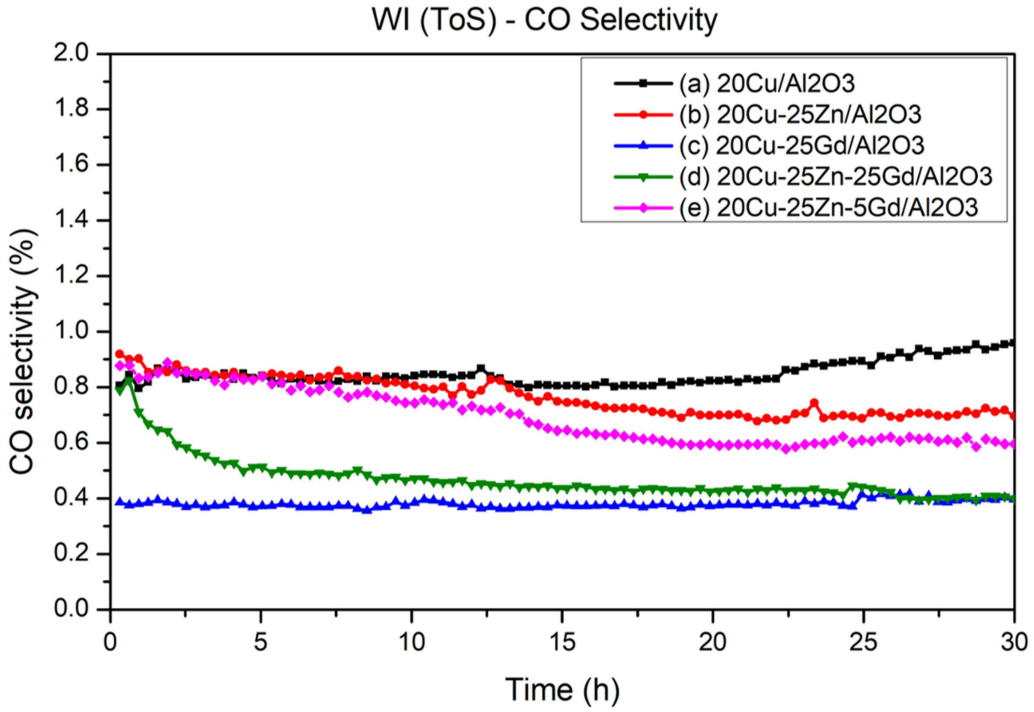
도면1


WI (ToS) - MeOH Conversion
MeOH Conversion (%)
Time (h)
(a) 20Cu/Al2O3
(b) 20Cu-25Zn/Al2O3
(c) 20Cu-25Gd/Al2O3
(d) 20Cu-25Zn-25Gd/Al2O3
(e) 20Cu-25Zn-5Gd/Al2O3

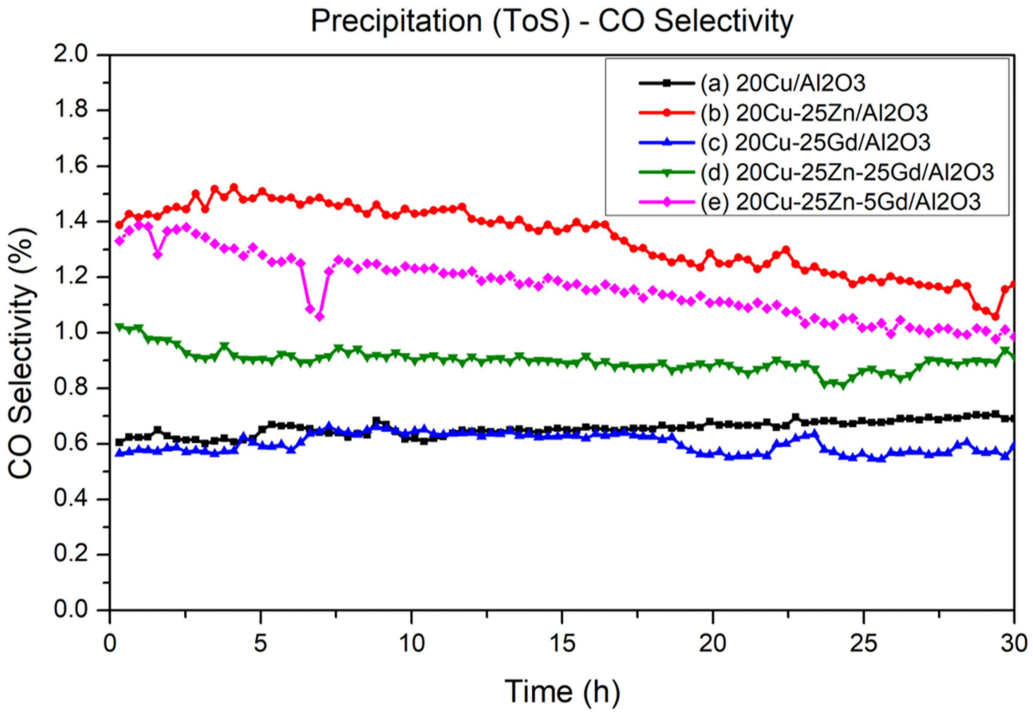
도면2


Precipitation (ToS) - MeOH Conversion
MeOH Conversion (%)
Time (h)
(a) 20Cu/Al2O3
(b) 20Cu-25Zn/Al2O3
(c) 20Cu-25Gd/Al2O3
(d) 20Cu-25Zn-25Gd/Al2O3
(e) 20Cu-25Zn-5Gd/Al2O3

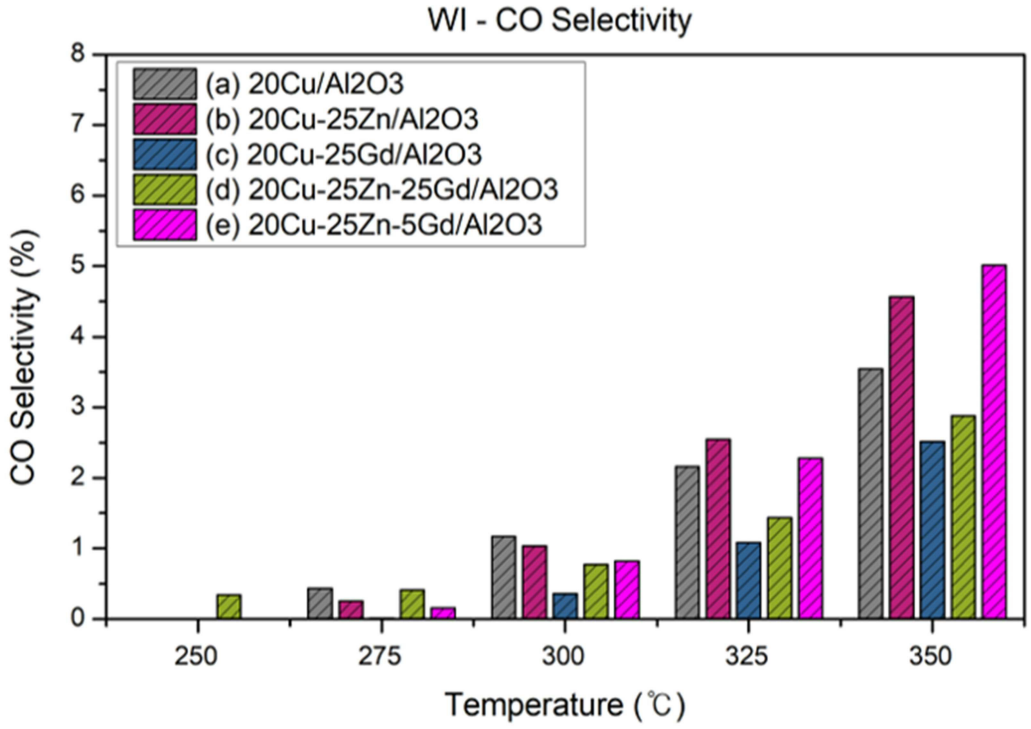
도면3


WI (ToS) - CO Selectivity
CO selectivity (%)
Time (h)
(a) 20Cu/Al2O3
(b) 20Cu-25Zn/Al2O3
(c) 20Cu-25Gd/Al2O3
(d) 20Cu-25Zn-25Gd/Al2O3
(e) 20Cu-25Zn-5Gd/Al2O3

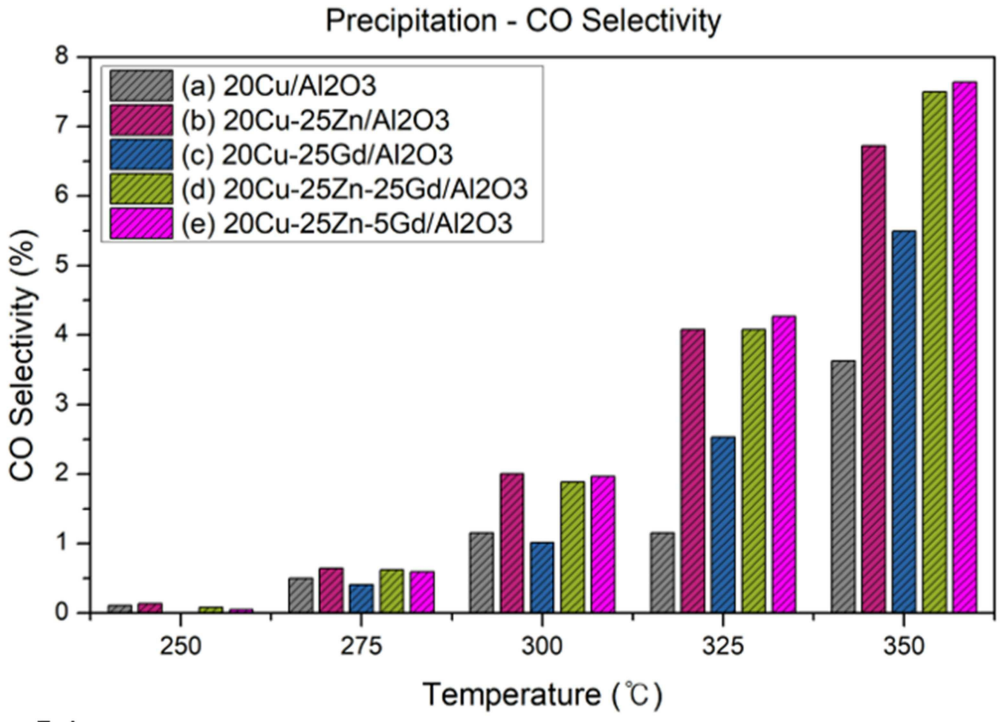
도면4


Precipitation (ToS) - CO Selectivity
CO Selectivity (%)
Time (h)
(a) 20Cu/Al2O3
(b) 20Cu-25Zn/Al2O3
(c) 20Cu-25Gd/Al2O3
(d) 20Cu-25Zn-25Gd/Al2O3
(e) 20Cu-25Zn-5Gd/Al2O3

도면5


WI - CO Selectivity
(a) 20Cu/Al2O3
(b) 20Cu-25Zn/Al2O3
(c) 20Cu-25Gd/Al2O3
(d) 20Cu-25Zn-25Gd/Al2O3
(e) 20Cu-25Zn-5Gd/Al2O3
CO Selectivity (%)
Temperature (℃)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
250
275
300
325
350

도면6


Precipitation - CO Selectivity
(a) 20Cu/Al2O3
(b) 20Cu-25Zn/Al2O3
(c) 20Cu-25Gd/Al2O3
(d) 20Cu-25Zn-25Gd/Al2O3
(e) 20Cu-25Zn-5Gd/Al2O3
CO Selectivity (%)
Temperature (℃)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
250
275
300
325
350