



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월04일

(11) 등록번호 10-2620694

(24) 등록일자 2023년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/02 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01) B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 21/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0069739

(22) 출원일자 2023년05월31일

심사청구일자 2023년05월31일

(56) 선행기술조사문헌

KR101756230 B1\*

KR1020190071297 A\*

KR100482646 B1

Highly stable and active Ni-mesoporous  
alumina catalysts for dry reforming of  
methane, International Journal of Hydrogen  
Energy 37 (2012) 1454-1464

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

신은우

서울특별시 강남구 선릉로130길 33, 101동 903호  
(삼성동, 우정예채트)

잠사즈 아잠

울산광역시 남구 대학로 93, 1호관 415호 (무거동, 울산대학교)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김선희

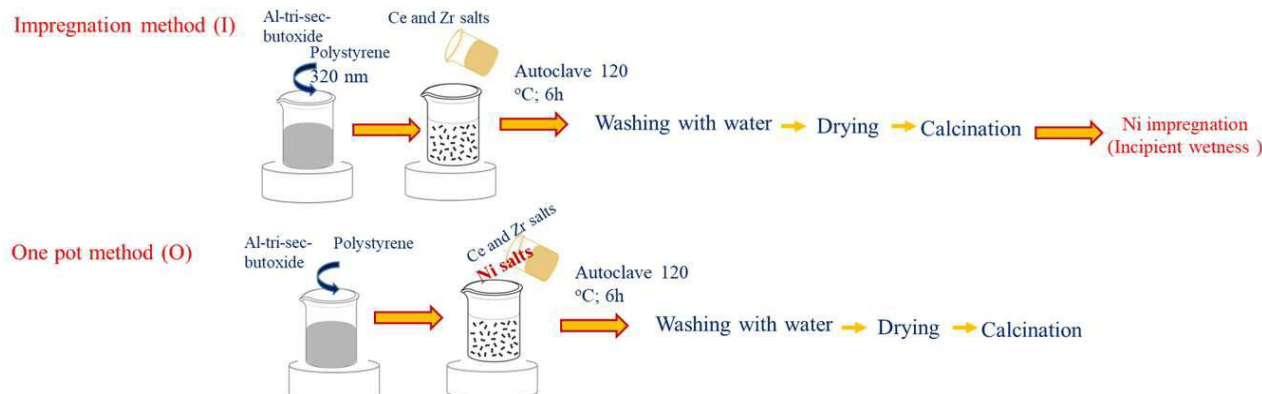
(54) 발명의 명칭 코킹 저항성이 향상된 메탄 건식 개질용 거대 기공 촉매의 제조방법

## (57) 요약

본 발명은 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 원-팟(one-pot) 방법을 이용하여 거대 기공(macropore)을 가지는 담체가 제조되는 동시에 니켈 입자가 활성 물질로 상기 담체에 담지된 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따라 제조된 메탄 건식 개질용 촉매는 기존 제법의 촉매보다 우수한 전환율과 촉매 안정성을 가지며, 코킹에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

## 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 21/066* (2013.01)

*B01J 23/10* (2013.01)

*B01J 23/755* (2013.01)

*B01J 35/1066* (2013.01)

*B01J 37/08* (2013.01)

*C01B 3/40* (2013.01)

(72) 발명자

**팜 양옥 님**

울산광역시 남구 대학로 93, 1호관 415호 (무거동,  
울산대학교)

**왕명연**

울산광역시 남구 대학로 93, 1호관 415호 (무거동,  
울산대학교)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345362489              |
| 과제번호        | 2021R1A6A1A03038858     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축             |
| 연구과제명       | 화학산업종합연구소               |
| 기 여 율       | 49.5/100                |
| 과제수행기관명     | 울산대학교                   |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345356236              |
| 과제번호        | 2021RIS-003             |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 지자체대학협력기반지역혁신사업         |
| 연구과제명       | (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교    |
| 기 여 율       | 1/100                   |
| 과제수행기관명     | (울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교    |
| 연구기간        | 2022.05.01 ~ 2023.03.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                                                                     |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711184151                                                                          |
| 과제번호        | 2021R1A2B5B01001448                                                                 |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                                                           |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                                                              |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)                                                                       |
| 연구과제명       | Heteroatom 도입과 solution etching을 통한 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 기반 광촉매 나노물성제어 및 |
| 광활성증진       |                                                                                     |
| 기 여 율       | 49.5/100                                                                            |
| 과제수행기관명     | 울산대학교                                                                               |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29                                                             |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

알루미나 전구체 용액에 폴리스티렌계 콜로이드 입자, 세리아 전구체 용액 및 지르코니아 전구체 용액을 첨가하여 담체 용액을 제조하는 단계;

상기 제조된 담체 용액에 니켈 전구체 용액을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 제조된 혼합 용액을 고압 반응기에서 반응시킨 후 냉각시켜 생성물을 수득하는 단계; 및

상기 수득된 생성물을 소성시켜 거대 다공성(macroporous) 촉매를 제조하는 단계를 포함하며,

상기 촉매는 원-팟(one-pot) 방법으로 합성되어 평균 직경이 100 내지 500 nm인 거대 기공(macropore)을 가지는 담체가 제조되는 동시에 평균 직경이 3 내지 5 nm인 니켈 입자가 상기 담체에 담지되어 형성되되,

상기 담체 용액을 제조하는 단계는, 상기 알루미나( $Al_2O_3$ ), 세리아( $CeO_2$ ) 및 지르코니아( $ZrO_2$ )가 1 : (0.1 내지 0.4) : (0.1 내지 0.4)의 중량비로 포함되도록 수행되고,

상기 혼합 용액을 제조하는 단계는, 상기 혼합 용액 전체 100 중량부에 대하여, 상기 니켈이 1 내지 15 중량부 포함되도록 수행되는 것을 특징으로 하는, 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 생성물을 수득하는 단계는,

상기 혼합 용액을 오토클레이브에 넣어 110 내지 130℃에서 5 내지 10시간 동안 반응시키는 단계;

상기 반응시킨 혼합 용액을 실온에서 자연 냉각한 다음, 여과하고 물로 세척하여 침전물을 수득하는 단계; 및

상기 수득한 침전물을 60 내지 80℃에서 20 내지 30시간 동안 건조시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수득된 생성물을 소성시켜 거대 다공성 촉매를 제조하는 단계는,

공기 분위기에서 5 내지 7시간 동안 500 내지 700℃로 소성이 수행되는 것을 특징으로 하는, 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법.

#### 청구항 6

삭제

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 원-팟(one-pot) 방법을 이용한, 코킹 저항성이 향상된 메탄 건식 개질용 거대 기공 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 온실가스에 대한 우려와 주요 온실가스의 활용 목적에서 메탄의 건식 개질 반응이 다수 연구되고 있다. 메탄의 건식 개질 (Dry Reforming of Methane, DRM) 반응은 대표적인 온실가스이자 바이오매스의 혐기성 소화의 결과물인 메탄과 이산화탄소를 동시에 감축할 수 있으면서도 화학산업의 기반이 되는 합성가스를 생산하는 기술이다.

[0003] 환경 및 산업에 미치는 높은 영향과 관계없이, 반응의 복잡성과 흡열적 특성 때문에 메탄의 건식 개질 반응의 성공적인 상용화가 어렵다. 따라서, 메탄의 건식 개질 반응을 성공적으로 상용화하기 위해서는 고도로 능동적이고 안정적인 촉매에 대한 개발이 필요하다.

[0004] 메탄의 건식 개질을 위한 촉매로 Pt, Ru 등 다양한 귀금속이 높은 활성을 나타내어 주목받았지만, 고가인 문제가 있다. 이에 저가이면서 좋은 활성을 보이는 니켈 (Ni) 기반 촉매가 귀금속 대체 촉매로 주목을 받아왔지만, 반응이 진행될수록 촉매의 표면에 탄소가 쌓여 반응성을 낮추는 코킹(coking) 현상과 촉매끼리 뭉치게 되는 소결(sintering) 현상 때문에 촉매의 성능이 떨어지고 수명이 짧아져 실제 산업에서 적용에 큰 어려움이 있다.

[0005] 이에, 보다 효율적이고 안정적으로 메탄 건식 개질 반응을 수행할 수 있는 촉매의 개발이 필요한 실정이다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1481972호 (2015.01.15. 공고)

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 우수한 촉매 효율 및 안정성을 가지는 메탄 건식 개질용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 알루미늄 나노입자 용액에 폴리스티렌계 콜로이드 입자, 세리아 나노입자 용액 및 지르코니아 나노입자 용액을 첨가하여 담체 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 담체 용액에 니켈 나노입자 용액을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합 용액을 고압 반응기에서 반응시킨 후 냉각시켜 생성물을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 생성물을 소성시켜 거대 다공성(macroporous) 촉매를 제조하는

단계를 포함하며, 상기 촉매는 원-팟(one-pot) 방법으로 합성되어 평균 직경이 100 내지 500 nm인 거대 기공(macropore)을 가지는 담체가 제조되는 동시에 평균 직경이 3 내지 5 nm인 니켈 입자가 상기 담체에 담지되어 형성되는 것을 특징으로 하는, 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 따라 제조된, 메탄 건식 개질용 촉매를 제공한다.

### 발명의 효과

[0010] 본 발명에 따라 제조된 메탄 건식 개질용 촉매는 one-pot 방법을 이용하여 거대 기공 담체의 제조와 동시에 상기 담체에 활성 물질인 니켈을 담지함으로써, 기존 제법의 촉매보다 우수한 전환율과 촉매 안정성을 가지며, 코킹에 대한 저항성을 향상시킬 수 있다.

[0011] 본 발명에 따라 제조된 메탄 건식 개질용 촉매는 종래 메탄 건식 개질용 촉매의 문제점을 개선함으로써, 메탄 건식 개질 반응에 효과적으로 활용될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예 또는 비교예에 따른 촉매 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 제조된 촉매의 SEM 이미지로, (a) 및 (b)는  $\text{Ni-M}_a\text{CZA-I}$  촉매, (c) 및 (d)는  $\text{M}_a\text{Ni-CZA-O}$  촉매이다. 여기서,  $\text{M}_a$ 는 거대 기공(macropore), CZ는  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ , A는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , I는 함침법, O는 원-팟(one-pot) 합성법을 의미한다.

도 3은 제조된 촉매의 특성 분석 그래프로, (a)는  $\text{N}_2$  흡착-탈착 등온선, (b)는 기공 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 4는 제조된 촉매의 XRD 분석 그래프로, (a)는 촉매 그대로, (b)는 환원된 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 5는 제조된 촉매의 라만 및 TGA 분석 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 실험예 2에 따른 촉매의 장기 안정성 테스트 결과 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0015] 본 발명자는 종래 니켈 기반 메탄 건식 개질 촉매의 탄소 침적 문제를 개선하고 촉매의 활성을 높이기 위해, 원-팟(one-pot) 합성 방법을 이용하여 거대 기공 구조의 담체 제조와 동시에 상기 담체에 활성 물질을 담지시켜 촉매를 제조하였고, 이에 따라 제조된 촉매가 기존 제법의 촉매보다 우수한 반응 전환율과 촉매 안정성을 가지며, 코킹(coking)에 대한 저항성을 높일 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0017] 본 발명은 원-팟(one-pot) 합성 방법을 이용한 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0018] 간략하게, 본 발명에 따른 원-팟 합성 방법은 알루미늄 전구체 용액에 폴리스티렌계 콜로이드 입자, 세리아 전구체 용액, 지르코니아 전구체 용액 및 니켈 전구체 용액을 모두 첨가하여 제조함으로써 수행될 수 있다.

[0019] 상기 알루미늄 전구체 용액에 폴리스티렌계 콜로이드 입자, 세리아 전구체 용액, 지르코니아 전구체 용액 및 니켈 전구체 용액을 순차적으로, 또는 동시에 첨가될 수 있다.

[0021] 보다 상세하게는, 본 발명에 따른 메탄 건식 개질용 촉매의 제조방법은 알루미늄 전구체 용액에 폴리스티렌계 콜로이드 입자, 세리아 전구체 용액 및 지르코니아 전구체 용액을 첨가하여 담체 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 담체 용액에 니켈 전구체 용액을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합 용액을 고압 반응기에서 반응시킨 후 냉각시켜 생성물을 수득하는 단계; 및 상기 수득된 생성물을 소성시켜 거대 다공성(macroporous) 촉매를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0022] 일반적으로, 다공성 촉매는 내부에 기공이 다수 함유되어 있는 물질로서, 활성 물질을 담지할 수 있다. 상기 거대 기공은 50 nm 이상의 크기를 가지는 매크로 기공(macropore)을 의미하여 2 내지 50 nm의 메조 기공(mesopore) 및 2 nm 이하의 마이크로 기공(micropore)과는 구별될 수 있으며, 상기 메조 기공 및 마이크로 기공을 더 포함한 형태일 수 있다.

- [0024] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 담체 용액을 제조하는 단계는 상기 알루미늄 전구체 용액에 세리아 전구체 용액 및 지르코니아 전구체 용액을 첨가하여 상기 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 세리아( $\text{CeO}_2$ ) 및 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )가 1 : (0.1 내지 0.4) : (0.1 내지 0.4)의 중량비로, 바람직하게는 1 : (0.3 내지 0.4) : (0.3 내지 0.4)의 중량비로 포함되도록 수행될 수 있다.
- [0025] 상기 알루미늄 전구체는 알루미늄-트리-세크-부톡사이드 (aluminum-tri-sec-butoxide), 알루미늄 에톡사이드 (aluminum ethoxide), 알루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide) 또는 디-세크-부톡시알루미늄-트리-에톡시실란(di-sec-butoxyaluminum-triethoxysilane)에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 세리아 전구체는 질산세륨, 염화세륨, 탄산세륨, 황산세륨 또는 이들의 수화물에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 세륨(III) 질산염 6수화물 (cerium (III) nitrate hexahydrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 지르코니아 전구체는 질산지르코늄, 염화지르코늄, 탄산지르코늄, 황산지르코늄 또는 이들의 수화물에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 지르코니아(IV) 옥시질산염 수화물 (zirconia (IV) oxynitrate hydrate,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ )일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 알루미늄 전구체 용액, 세리아 전구체 용액 및 지르코니아 전구체 용액은 상기 알루미늄 전구체, 세리아 전구체 및 지르코니아 전구체를 유기 용매에 용해시켜 제조한 것으로, 상기 유기 용매는 C1-C4 알코올을 포함하며, 바람직하게는 2-부탄올, 2-프로판올일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 혼합 용액을 제조하는 단계는 상기 제조된 담체 용액에 니켈 전구체 용액을 첨가함으로써 수행될 수 있다.
- [0031] 상기 니켈 전구체는 질산니켈, 염화니켈, 탄산니켈, 황산니켈 또는 이들의 수화물에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 니켈(II) 질산염 6수화물 (nickel (II) nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 니켈은 활성 물질로 작용하며, 상기 혼합 용액 전체 100 중량부에 대하여, 1 내지 15 중량부, 바람직하게는 7 내지 13 중량부, 보다 바람직하게는 10 중량부 포함될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 상기 니켈이 10 중량부 포함될 때, 촉매 활성 및 코킹에 대한 저항성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0035] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 생성물을 수득하는 단계는 상기 제조된 혼합 용액을 고압 반응기에서 반응시킨 후 냉각시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0036] 보다 상세하게는, 상기 생성물을 수득하는 단계는 상기 혼합 용액을 오토클레이브에 넣어 110 내지 130℃에서 5 내지 10시간 동안 반응시키는 단계; 상기 반응시킨 혼합 용액을 실온에서 자연 냉각한 다음, 여과하고 물로 세척하여 침전물을 수득하는 단계; 및 상기 수득한 침전물을 60 내지 80℃에서 20 내지 30시간 동안 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0038] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 거대 다공성(macroporous) 촉매를 제조하는 단계는 상기 수득된 생성물을 공기 분위기에서 5 내지 7시간 동안 500 내지 700℃로 소성시킴으로써 수행될 수 있고, 상기 소성에 의해 니켈이 환원되어 담체에 상기 니켈이 담지된 형태의 촉매가 형성될 수 있다.
- [0039] 상기 촉매는 원-팟(one-pot) 방법으로 합성되어 평균 직경이 100 내지 500 nm, 바람직하게는 200 내지 300 nm인 거대 기공(macropore)을 가지는 담체가 제조되는 동시에 상기 기공 내에 니켈 입자가 분산됨으로써 촉매가 형성될 수 있으며, 이때 상기 니켈 입자는 평균 직경이 3 내지 5 nm로 형성될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 기존 함침법으로 제조된 촉매와 비교하여 원-팟 방법으로 제조된 촉매는 니켈 입자가 더 작은 크기로 담지됨으로써 분산성이 높아져 촉매 활성이 보다 향상될 수 있음을 확인하였다.
- [0042] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법으로 제조된, 메탄 건식 개질용 촉매를 제공한다.
- [0043] 상기 촉매는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0044] <화학식 1>

- [0045]  $\text{Ni-Ce}_x\text{ZrO}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_3$
- [0046] 여기서,  $0 < x < 1$ 의 유리수에서 선택됨.
- [0047] 상기 촉매는 30시간 후에도 95% 이상의  $\text{CH}_4$  전환율 및  $\text{CO}_2$  전환율을 가질 수 있으며, 코킹(coking)에 대한 저항성이 향상되어, 메탄 건식 개질 반응에 효과적으로 활용될 수 있다.
- [0049] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0051] <실시예 1> 단일 용기 내 반응(원-팟, One-Pot) 방법을 이용한 촉매의 제조
- [0052] 1-1. 재료
- [0053] 본 실시예에서 사용된 화학물질로는 중탄산나트륨 (sodium bicarbonate,  $\text{NaHCO}_3$ , 99.70%), 4-비닐벤젠술포나트륨 (sodium 4-vinylbenzenesulfonate,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ , 90.00%), 과황산칼륨 (potassium persulfate,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 99.99%), 알루미늄-트리-세크-부톡사이드 (aluminum-tri-sec-butoxide, ASB,  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{AlO}_3$ , 97.00%), 세륨(III) 질산염 6수화물 (cerium (III) nitrate hexahydrate,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.00%), 지르코니아(IV) 옥시질산염 수화물 (zirconia (IV) oxynitrate hydrate,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , 99.00%), 및 니켈(II) 질산염 6수화물 (nickel (II) nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%)을 시그마-알드리치 코리아 (대한민국 경기)로부터 구입하였다.
- [0054] 스티렌 모노머 ( $\text{C}_8\text{H}_8$ , 99.50%) 및 2-부탄올 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , 99.00%)을 삼천순약공업 (대한민국 서울)으로부터 제공받았다. 2-프로판올 ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , 99.70%)은 칸토 화학 (일본 도쿄)에서 구입하였다.
- [0056] 1-2. 폴리스티렌의 제조
- [0057] 폴리스티렌(PS) 콜로이드 입자 (직경 약 320 nm)를 제조하기 위해 유화제 없는 에멀전 중합 (질소 분위기 하) 방법을 수행하였다. 이를 위해, 450 g  $\text{H}_2\text{O}$ 를 반응기에 붓고 350 rpm으로 교반하면서  $70^\circ\text{C}$ 로 유지하였다. 이후, 완충액으로 0.25 g  $\text{NaHCO}_3$ 과 유화제로 0.09 g  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}$ 를 반응기에 첨가하였다. 10분 후, 50 g  $\text{C}_8\text{H}_8$ 을 용액에 첨가하고, 1시간 후 0.25 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 을 상기 혼합물에 첨가하였다. 18시간 동안 중합을 수행하였다.
- [0059] 1-3. 촉매의 제조
- [0060] 다양한 니켈(Ni) 중량 백분율 (3, 7, 및 10 wt%)과 일정한 비율의  $\text{Ce}_{1-x}\text{ZrO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$  담체 ( $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 20 : 20 : 60 \text{ w/w/w}$ )를 갖는 일련의 거대 다공성(macroporous)  $\text{Ni-Ce}_x\text{ZrO}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_3$  촉매를 손쉬운 one-pot 방법으로 합성하였다 (도 1).
- [0061] 먼저, 10 g의 ASB를 10 g의 2-부탄올에 용해시키고 ASB가 완전히 용해될 때까지 교반하였다. 그 후, 계속 교반하면서 폴리스티렌(PS) 콜로이드 입자를 용액에 첨가하였다.  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{xH}_2\text{O}$  염을 45 mL의 2-프로판올에 용해시켜 전술한 혼합물에 첨가하였다. 그 후, 설계된 양의 Ni 질산염 전구체 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 별도로 2-프로판올 (2-4 mL)에 용해시켜 상기 혼합물에 첨가하였다. 혼합된 용액을 4시간 동안 계속 교반하였다. 그런 다음, 용액을 150 mL 테프론-라인드 스테인리스-스틸 오토클레이브로 옮겼다. 오토클레이브를 밀봉하고  $120^\circ\text{C}$  오븐에서 6시간 동안 유지하였다. 실온에서 자연 냉각 후, 생성물을 여과하고 물로 세척하여 침전물을 얻었고, 이를  $70^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 그리고 나서, 시료를 공기 분위기에서 6시간 동안  $600^\circ\text{C}$ 로 소성하고, 이를  $\text{M}_x\text{Ni-CZA-O}$  (3, 7, 및 10%)로 명명하였다.
- [0063] <비교예 1> 템플레이트 없이 촉매 제조
- [0064] 거대 다공성 효과를 정확하게 고려하기 위해,  $\text{M}_x\text{Ni-CZA-O}$  (10%)로 명명된 것과 같이 PS 입자를 사용하는 것을 제외하고는 상기와 동일한 절차를 수행하여  $\text{Ni-CZA-O}$  (10%)를 제조하였다.
- [0066] <비교예 2> 함침법을 이용한 촉매 제조

[0067] 비교를 위해,  $Ce_{1-x}ZrO_x-Al_2O_3$  ( $CeO_2 : ZrO_2 : Al_2O_3 = 20 : 20 : 60$  w/w/w)에 담지된 Ni 촉매를 함침법 (impregnation method)으로 제조하였다 (도 1).

[0068] 이 방법은  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 동시에 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1의  $M_aNi-CZA-O$ 에서 사용된 것과 동일한 절차로 담체를 제조하고,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 사용한 초기 습식 함침법을 통해 Ni 함유 촉매를 제조하였다. 10% 함침 후, Ni 함침 촉매를 70℃에서 밤새 건조시킨 후, 600℃에서 6시간 동안 소성하였다. 제조된 촉매는 최종적으로  $Ni-M_aCZA-I$  (10%)로 명명하였다.

[0070] 하기 표 1은 상기 실시예 1와 비교예 1 및 2에 따라 제조된 촉매군이다.

표 1

| 촉매군                           | 알루미나 | CeO <sub>2</sub> | ZrO <sub>2</sub> | Ni (함침법) |
|-------------------------------|------|------------------|------------------|----------|
| M <sub>a</sub> CZA-O          | 60   | 20               | 20               | -        |
| Ni-CZA-O (10%)                |      | 90               |                  | 10       |
| Ni-M <sub>a</sub> CZA-I (10%) |      | 90               |                  | 10       |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (10%) |      | 90               |                  | 10       |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (7%)  |      | 93               |                  | 7        |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (3%)  |      | 97               |                  | 3        |

[0072] 여기서, M<sub>a</sub>는 거대 기공(macropore), CZ는  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ , A는  $Al_2O_3$ , I는 함침법, O는 원-팟(one-pot) 합성법을 의미한다.

#### [0074] <실험예 1> 촉매의 특성 분석

##### [0075] 1-1. 실험방법

[0076] N<sub>2</sub> 흡착-탈착 등온선은 -196℃에서 ASAP 2020 apparatus (Micromeritics, Norcross, GA, USA)를 사용하여 결정되었다. 분석에 앞서, 시료를 200℃에서 24시간 동안 탈기시켰다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 및 DFT 방법을 사용하여 비표면적 및 기공 크기/기공 부피를 각각 계산하였다. X-선 회절 (XRD) 패턴은 35 kV 및 20 mA에서 작동되는 2θ = 10-100° 에 대해 Cu K<sub>α1</sub> 방사선 (λ = 1.5418 Å)을 사용하는 Rigaku RAD-3C diffractometer (Rigaku Corp., Tokyo, Japan)로 수집되었다.

[0077] 시료의 고해상 투과 전자 현미경 (HRTEM) 이미지는 200 kV의 최대 가속 전압을 가진 에너지 분산 X-선 (EDX) 분석기가 장착된 JEOL JEM-2100F instrument (JEOL Ltd., Tokyo, Japan)를 사용하여 획득되었다. 모든 시료는 초음파와 수조를 사용하여 에탄올에 분산시켰고, 생성된 현탁액 한 방울을 신성한 탄소-구리의 TEM 그리드에 증발시켰다. 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지는 FEI (Hillsboro, OR, USA)의 Nova NanoSEM 기기를 사용하여 얻었다. 하소, 환원 및 사용된 촉매의 라만 스펙트럼은 532-nm 레이저 빔이 장착된 DXR Raman microscope (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)에 의해 기록되었다.

[0078] H<sub>2</sub>의 온도-프로그래밍된 환원 (H<sub>2</sub>-TPR)은 열전도도 검출기 (TCD)를 사용하는 다목적 분석 시스템 (BELCAT-M, MicrotracBEL Corp., Osaka, Japan)에서 수행되었다. 50 mg의 촉매를 석영관 반응기에 적재하고 N<sub>2</sub>와 혼합 가스 (5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>)를 각각 운반체와 환원 가스로 노출시켰다. 실온에서 냉각시킨 후, 촉매를 30 mL min<sup>-1</sup> (50-900℃에서 2 ℃ min<sup>-1</sup> 램프 속도)의 유속으로 혼합 가스에서 가열하였다.

[0079] 수소 온도 프로그래밍 탈착 (H<sub>2</sub>-TPD)이 동일한 장치에서 사용되었다. 시료는 먼저 고순도의 N<sub>2</sub>의 흐름 (30 mL min<sup>-1</sup>)에서 5 vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (70 mL min<sup>-1</sup>)로 환원된 다음, 50℃로 냉각되었다. 그 후, H<sub>2</sub>가 더 이상 소비되지 않을 때까지 5 vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (70 mL min<sup>-1</sup>)를 주입하였다. 그리고 나서 물리적으로 흡착된 H<sub>2</sub>는 유동 가스를 N<sub>2</sub>로 전환하여 20분 동안 시료에 퍼지되었다. 그 후, 2 ℃ min<sup>-1</sup>의 램프 속도로 온도를 900℃까지 증가시켰다.

[0080] CO<sub>2</sub>-TPD는 시료의 염기성 부위(basic site)를 계산하기 위하여 동일한 장치에서 수행되었다. 50 mg 시료는 5 vol% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL min<sup>-1</sup>)로 환원되었다. 시료를 50℃로 냉각시킨 후, CO<sub>2</sub>/He (30 mL min<sup>-1</sup>)를 1시간 동안 퍼지하여 CO<sub>2</sub> 흡착을 포화시켰다. 그런 다음, 물리적으로 흡착된 CO<sub>2</sub>는 유동 가스를 He로 전환하여 15분 동안 시료에 퍼지되었다. 그 후, 2℃ min<sup>-1</sup>의 램프 속도로 온도를 900℃까지 증가시켰다.

[0081] XPS 측정은 단색 Al K $\alpha$  X-ray source를 특징으로 하는 Vacuum Generator의 Thermo K-Alpha 분광계 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)로 수행되었다. 하전 현상(charging effect)을 보정하기 위하여, Cls 피크의 결합 에너지 (BE)를 탄소 오염에서 284.6 eV로 조정하였다.

[0082] 사용된 촉매 상에 석출된 탄소의 양은 TGA Q50 장치 (TA Instruments, New Castle, DE, USA)를 이용하여 열중량 및 시차열분석 (TGA/DTGA)에 의해 결정되었다. 사용된 촉매 8 mg은 10℃ min<sup>-1</sup> 가열 속도로 25 - 900℃에서 공기 (40 mL min<sup>-1</sup>) 및 N<sub>2</sub> (60 mL min<sup>-1</sup>)의 흐름으로 가열되었다.

## [0084] 1-2. 실험결과

[0085] 도 2를 참조하면, 제조된 촉매가 거대 기공 구조(macroporous structure)로 잘 형성된 것으로 나타났으며, 거대 기공의 직경은 250 - 300 nm 임을 확인할 수 있다.

[0087] 하기 표 2는 제조된 촉매의 특성 분석 결과로, 메조 크기의 기공 분포 정보를 나타낸 것이다.

표 2

| 촉매                            | 비표면적<br>(surface area BET,<br>m <sup>2</sup> /g) | 기공 부피<br>(cm <sup>3</sup> /g) | 기공 크기<br>(nm) |
|-------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------|---------------|
| CZA-O                         | 99.576                                           | 0.480                         | 6.1           |
| M <sub>a</sub> CZA-O          | 127.22                                           | 0.270                         | 7.0           |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (3%)  | 141.8                                            | 0.706                         | 4.0           |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (7%)  | 177.1                                            | 0.870                         | 12            |
| Ni-CZA-O (10%)                | -                                                | -                             | -             |
| Ni-M <sub>a</sub> CZA-I (10%) | 153.96                                           | 0.225                         | 6.0           |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (10%) | 177.88                                           | 0.526                         | 8.0           |

[0089] 상기 표 2 및 도 3을 참조하면, 질소 흡탈착 실험을 통해 모든 촉매에서 메조 크기의 기공 구조가 잘 발달하였음을 확인할 수 있다. 이는 도 2의 거대 기공과 같이 템플레이트에 의해 형성된 것이 아닌, 상기 촉매의 나노입자 파우더 사이의 간격에 의해 형성된 것이다.

[0091] 하기 표 3은 XRD 패턴에서 분석된 환원된 촉매의 Ni 및 CZ의 결정 크기를 정리한 것이다.

표 3

| 촉매                            | Ni 결정 크기 (nm) |            |            | CZ 결정 크기 (nm) |            |            |
|-------------------------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
|                               | reduced       | spent (4h) | spent (3h) | reduced       | spent (4h) | spent (3h) |
| M <sub>a</sub> CZA-O          | -             |            |            | 8.3           |            | -          |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (3%)  | -             |            | -          | 8.1           |            | -          |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (7%)  | 3.7           |            | 15.7       | 6.0           |            | 7.1        |
| Ni-CZA-O (10%)                | 4             |            | 15.4       | 6.6           |            | 7.7        |
| Ni-M <sub>a</sub> CZA-I (10%) | 5.7           | 6.6        | 19         | 6.8           | 8          | 8.6        |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (10%) | 4             |            | 15.9       | 5.3           |            | 6.6        |

[0093] 상기 표 3 및 도 4를 참조하면, One pot 방법으로 제조된 촉매의 Ni의 입자 크기 (4 nm)가 초기 함침법으로 제조된 촉매의 Ni 입자 (5.7 nm)보다 작은 것을 확인할 수 있다.

[0095] 또한, 도 5를 참조하면, 제조된 촉매의 TGA 분석 결과,  $M_{\text{a}}\text{Ni-CZA-O}$  (10%)가 기존 촉매보다 적은 양의 코크를 생성하는 것으로 나타나, 본 발명에 따른 신규 촉매가 촉매 활성 저하에 대한 저항성이 높음을 확인할 수 있다.

[0097] <실험예 2> 촉매 활성 확인

[0098] 2-1. 실험방법

[0099] 모든 촉매의 메탄 건식 개질 (Dry Reforming of Methane, DRM) 촉매 성능은 대기압 하 연속 흐름 공정층 석영 반응기 (내경 9 mm)에서 수행되었다. 두 조각의 유리 솥 사이에 0.25 g의 촉매를 채우고 석영관 중앙에 넣었다. 반응 온도를 제어하기 위하여, 가열 벨트를 사용하였다. 반응에 앞서, 니켈 종을 환원시키기 위하여 시료를  $\text{H}_2$  ( $45 \text{ mL min}^{-1}$ ) 및 Ar ( $55 \text{ mL min}^{-1}$ ) 흐름 하에서 2시간 동안  $800^\circ\text{C}$ 에서 in-situ 환원시켰다. 그 후, 가스 흐름을  $24000 \text{ h}^{-1}$ 의 가스 공간속도 (gas hourly space velocity, GHSV)로 반응 가스 ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 45/45/10 \text{ mL min}^{-1}$ )로 전환시켰다.

[0100] 장기 안정성 시험은  $800^\circ\text{C}$ 에서 30시간 동안 수행되었다. 반응물 및 생성물은 TCD, 불꽃 이온화 검출기 (FID) 및,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ , 및 CO의 검출을 위한 Molecular Sieve 및  $\text{CO}_2$  검출을 위한 Porapak을 포함하는 두 개의 병렬 컬럼이 장착된 온라인 가스 크로마토그래피 (YL6500 GC, Youngin chromass Co., Anyang, Geounggi, South Korea)로 분석되었다.

[0101] 결과는  $\text{CH}_4$  ( $X_{\text{CH}_4}$ )/  $\text{CO}_2$  ( $X_{\text{CO}_2}$ ),  $\text{H}_2/\text{CO}$  비율, 및 전환 주파수 turnover frequency (TOF)로 표현되었다 (식 1-4).

[0102] <식 1>

[0103] 
$$X_{\text{CH}_4} = \frac{f[\text{CH}_4]_{\text{in}} - f[\text{CH}_4]_{\text{out}}}{f[\text{CH}_4]_{\text{in}}}$$

[0104] <식 2>

[0105] 
$$X_{\text{CO}_2} = \frac{f[\text{CO}_2]_{\text{in}} - f[\text{CO}_2]_{\text{out}}}{f[\text{CO}_2]_{\text{in}}}$$

[0106] <식 3>

[0107] 
$$\frac{\text{H}_2}{\text{CO}} = \frac{f[\text{H}_2]_{\text{out}}}{f[\text{CO}]_{\text{out}}}$$

[0108] <식 4>

[0109] 
$$\text{TOF} = \frac{f[\text{CH}_4]_{\text{in}} X_{\text{CH}_4} M_{\text{W}}}{D_{\text{m}} m W_{\text{Ni}}} 10^4$$

[0110] 여기서,  $f$  [i] in/out은 공급물 또는 유출물의 각 성분의 입구/출구 농도를 나타낸다.  $X_{\text{CH}_4}$ ,  $M_{\text{w}}$ ,  $m$ , 및  $W_{\text{Ni}}$ 는 각각 30시간 후의  $\text{CH}_4$  전환율 (%), 금속 원자량 (g/mol), 반응에 사용된 촉매량, 및 Ni 함량을 의미한다.

[0111]  $D_{\text{m}}$ 은 하기 식 5에서 계산되는 Ni의 분산을 나타낸다:

[0112] <식 5>

[0113] 
$$D_{\text{m}} = \frac{n_{\text{H}_2, \text{uptake}} S f M_{\text{W}}}{W_{\text{Ni}}} 10^4$$

[0114] 여기서,  $n_{\text{H}_2, \text{uptake}}$  및  $Sf$ 는 TPD 결과 및 화학량론 계수 (Ni는 2)로부터 Ni에 흡착된  $\text{H}_2$  ( $\text{mol g}^{-1}$ )를 나타낸다.

[0115] 환원도 (reduction degree, Dr (%))는 하기 식 6에서 얻을 수 있다:

[0116] <식 6>

[0117] 
$$D_r (\%) = \frac{n_{H_2,consumption} M_w 10^{-3}}{W_{Ni}} 10^4$$

[0118] 여기서,  $n_{H_2,consumption}$ 은 TPR 결과로부터 얻을 수 있다.

[0120] 2-2. 실험방법

[0121] 하기 표 4는 30시간 후의 반응 결과를 나타낸 것이다.

표 4

[0122]

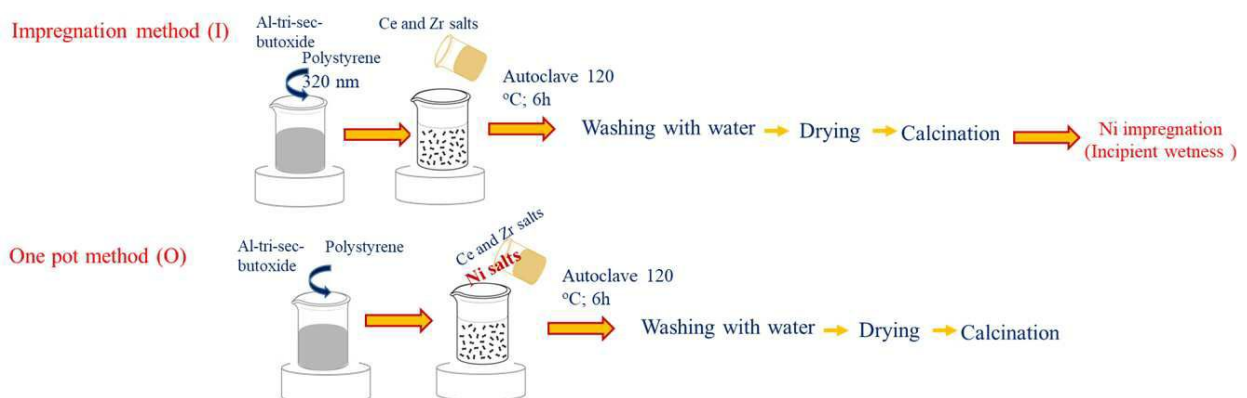
| 촉매                            | CH <sub>4</sub> 전환율 (%) |       | CO <sub>2</sub> 전환율 (%) |       | H <sub>2</sub> /CO |       |
|-------------------------------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|--------------------|-------|
|                               | 0h                      | 30h   | 0h                      | 30h   | 0h                 | 30h   |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (3%)  | 19.28                   | 6.94  | 53.48                   | 32.88 | 0.62               | 0.28  |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (7%)  | 87.68                   | 81.73 | 92.77                   | 89.32 | 1.01               | 0.98  |
| Ni-CZA-O (10%)                | 83.43                   | 78.58 | 88.59                   | 86.53 | 0.98               | 0.96  |
| Ni-M <sub>a</sub> CZA-I (10%) | 80.70                   | 74.02 | 86.3                    | 82.18 | 0.98               | 0.93  |
| M <sub>a</sub> Ni-CZA-O (10%) | 95.78                   | 95.55 | 97.83                   | 95.32 | 1.03               | 1.029 |

[0123] 상기 표 4 및 도 6을 참조하면, 제조된 촉매군 중에서 M<sub>a</sub>Ni-CZA-O(10%)가 반응 활성(CH<sub>4</sub> 전환율 및 CO<sub>2</sub> 전환율)과 촉매 활성 저하에 대한 저항성이 가장 높음을 확인할 수 있다.

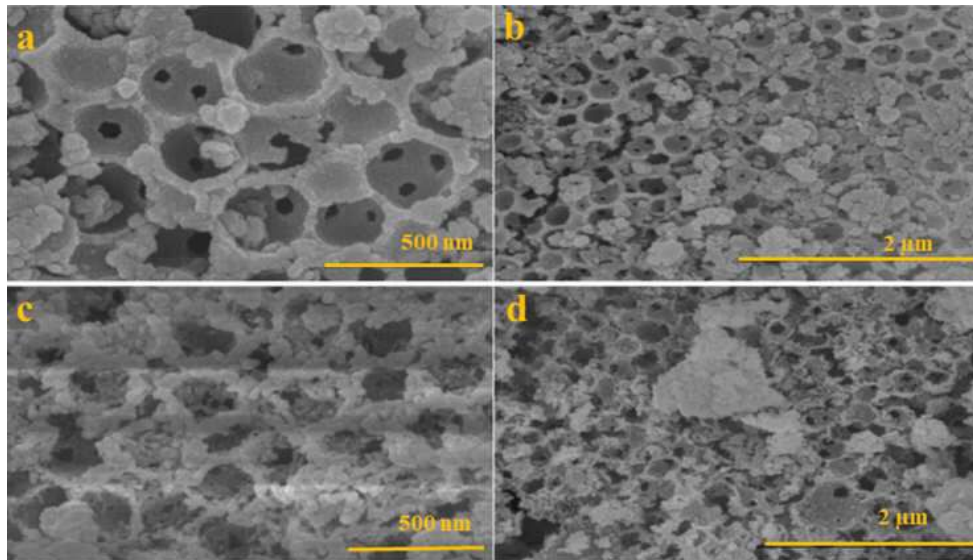
[0125] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

## 도면

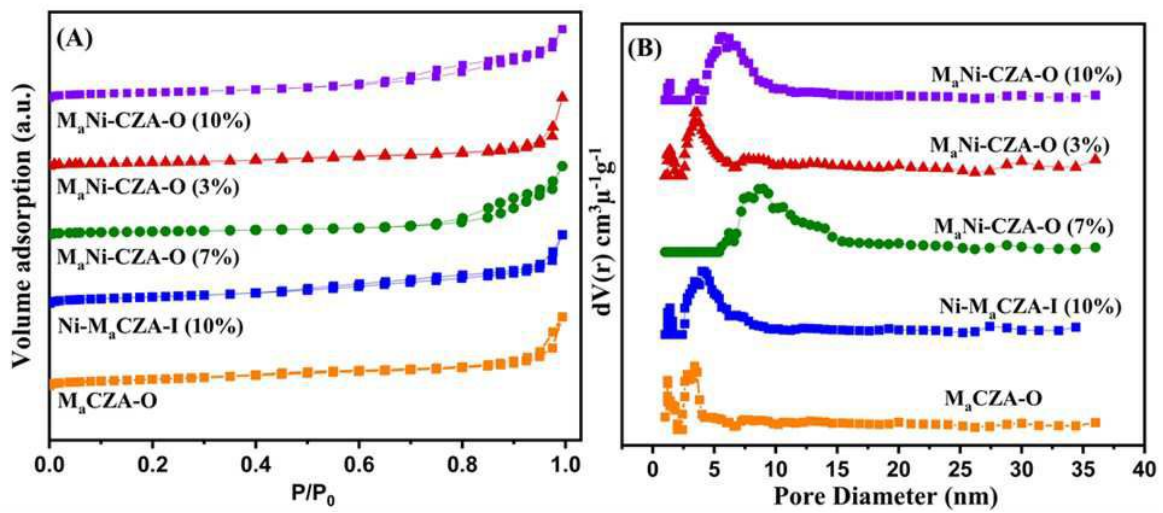
### 도면1



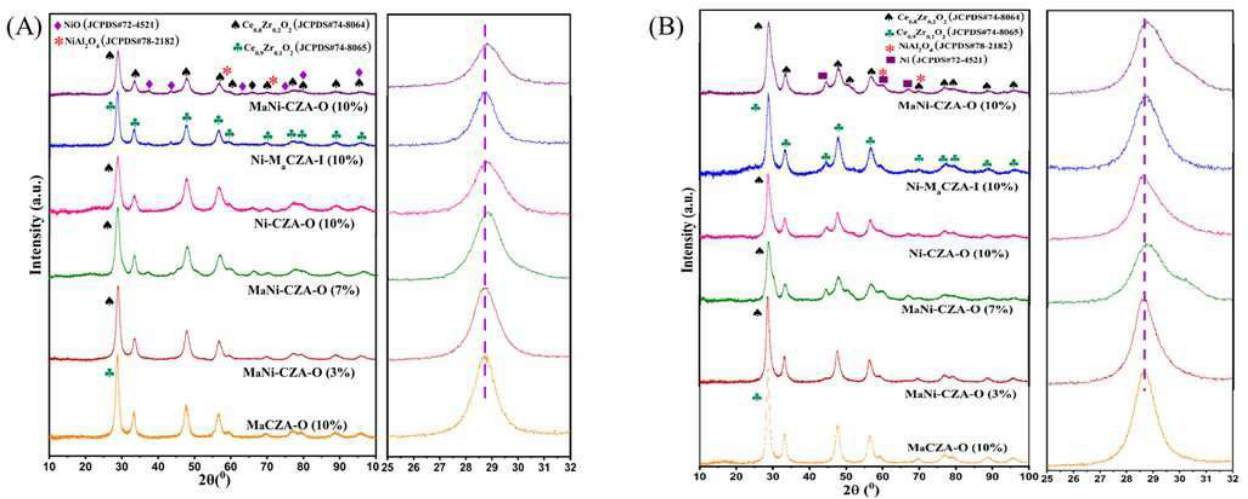
도면2



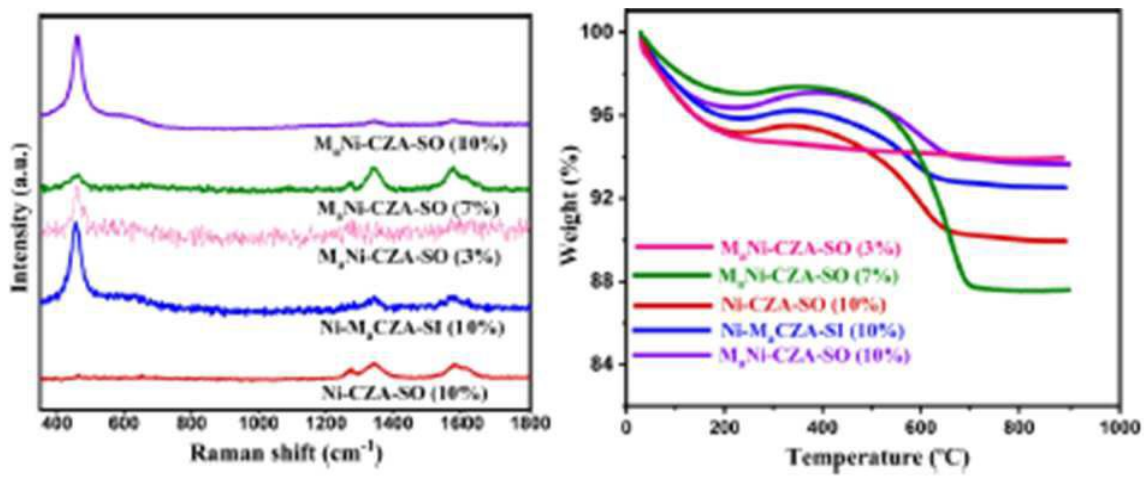
도면3



도면4



도면5



도면6

