



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월22일

(11) 등록번호 10-1469455

(24) 등록일자 2014년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/02 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
C01B 3/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0061167

(22) 출원일자 2013년05월29일

심사청구일자 2013년05월29일

(56) 선행기술조사문헌

Journal of Catalysis 288 (2012) 54-64*

KR1020020068223 A*

KR1020100014012 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

백승찬

대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구원 창조관 315호

전기원

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 305동 1602호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 이영완

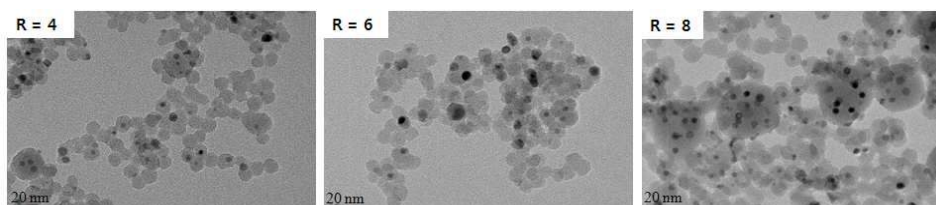
(54) 발명의 명칭 **합성가스 제조용 나노복합체 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 합성가스 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 천연가스를 이용한 이산화탄소 개질공정 및 이산화탄소와 수증기 혼합 개질공정에 적용하여 합성가스를 제조하기 위한, 니켈 코어 및 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 촉매 및 역미셀 및 졸-겔 공법에 의한 이의 제조방법이 제공된다.

본 발명에 따른 촉매는 고온소성에 의한 제조시에도 니켈입자의 분산이 향상 및 유지되어 탄소침적 및 이로인한 코킹이 감소하므로, 촉매성능이 우수하고 안정하며, 장시간 운전에도 내구성이 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이윤조

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 10
7동 1303호

배동식

경상남도 창원시 성산구 원이대로 774 성원아파트
305동 1104호

정광진

경상남도 거제시 장목면 거제북로 1128-1

손정훈

경상남도 김해시 장유면 월산로 13-14 부영아파트
14차 808동 605호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20122010200020-11-1-000

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원기술개발사업

연구과제명 천연가스로부터 10ton/day급 고효율 메탄올 생산 기술 실증

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

메탄과 이산화탄소로부터 혹은 메탄, 수증기, 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하기 위한, 평균크기 1~10nm의 니켈 코어 및 평균두께 5~50nm의 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 촉매로서,

전술한 나노복합체 촉매는 하기 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 촉매:

- (1) 니켈 전구체의 수용액을 준비하고,
- (2a) 상기 니켈 전구체 수용액에 계면활성제 및 유기용매를 첨가하여 역미셀 에멀전을 형성시키고,
- (2b) 상기 (2a)에서 수득된 역미셀 에멀전에 환원제를 첨가하여 니켈 전구체를 니켈 금속으로 환원시키고,
- (3) 상기 단계 (2b)에서 수득된 역미셀 에멀전에 무기산화물 전구체를 첨가하여 졸겔반응을 진행시켜 나노복합체 입자를 형성시킴.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 전술한 니켈은 니켈금속(Ni^0) 나노입자인 것을 포함하는 것을 특징으로 하는, 니켈 코어 및 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전술한 무기산화물은 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 마그네시아, 티타니아 및 산화아연으로 구성된 군에서 1종 이상을 선택되는 것을 특징으로 하는, 니켈 코어 및 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전술한 무기산화물은 실리카 및 알루미늄으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 니켈 코어 및 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 촉매.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

하기 단계를 포함하는, 메탄과 이산화탄소로부터 혹은 메탄, 수증기, 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하는 방법.

- (1) 제 1 항에 따른 나노복합체 촉매를 500~1000℃의 온도에서 수소 기체를 이용하여 환원 전처리를

실시하고,

(2) 상기 전처리된 촉매의 존재 하에 메탄과 이산화탄소로부터 혹은 메탄, 수증기, 이산화탄소로부터 합성가스를 제조함.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 하기 반응조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는, 메탄과 이산화탄소로부터 혹은 메탄, 수증기, 이산화탄소로부터 합성가스를 제조하는 방법.

- 반응온도 600 ~ 1000℃,
- 반응압력 0.5 ~ 50 기압,
- 메탄:이산화탄소의 몰비 1:0.2 ~ 2.0,
메탄:수증기의 몰비 1:0 ~ 4.0
- 공간속도 500 ~ 500,000 h⁻¹

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 합성가스 제조용 나노복합체 촉매, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 특별하게는 니켈 코어 및 무기산화물 셸로 된 코어셸 구조를 가지며, 천연가스를 이용한 이산화탄소 개질공정 및 이산화탄소와 수증기 혼합 개질공정에 적용하여 합성가스를 제조하는데 사용되는 나노복합체 촉매, 역미셀법 및 졸겔법에 의한 이의 제조 방법, 및 제조된 나노복합체 촉매를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

합성가스(Synthesis gas or syngas)는 화학 반응의 공급 원료로 사용되는 가스 혼합물(H₂/CO)로서, 일반적으로 메탄올 및 C₂ 이상의 탄화수소는 합성가스를 원료로 하여 제조된다. 이러한 합성가스(수소와 일산화탄소의 혼합가스)를 천연가스로부터 제조하고 제조된 합성가스로부터 다른 탄화수소를 제조하는 공정은 화학 산업의 중요한 기초 공정이다. 근래에 합성가스는 메탄올 합성, DME(Dimethyl Ether) 합성, 피셔-트롭쉬(Fisher-Tropsch) 합성 등의 대체연료를 제조하는 기초 원료 물질로 활용되고 있어서, 그 중요성이 커지고 있는 추세이다.

[0003]

천연가스로부터 합성가스를 제조하기 위한 개질방법으로는 수증기 개질법, 촉매부분산화법 및 이산화탄소 개질법 등을 언급할 수 있다.

[0004]

수증기 개질법 (SMR, Steam methane reforming method) 은 대표적인 합성가스 제조 공정으로서, 강한 흡열반응의 특성을 지니며 생산되는 합성가스는 H₂/CO 비가 3 이상으로, 암모니아 합성과 수소 생산을 위해 적합한 공정이며, 하기 반응식 1과 같이 진행된다:

[0005]

[반응식 1]

[0006]



[0007]

수증기 개질법에는 대개 니켈 촉매를 사용하는데, 무기산화물 담체에 니켈 금속을 담지시킨 형태로 사용되며, 예를 들면 Ni/ α -Al₂O₃ 또는 Ni/MgAl₂O₄ 등을 예시할 수 있다. 이러한 니켈계 촉매는 수증기 농도가 낮은 영역에서는 촉매 표면에 발생하는 코크로 인해 급격한 비활성화를 일으켜 촉매의 성능 저하를 일으킨다는 문제점이 있다.

[0008]

니켈계 촉매의 코크 형성을 방지하기 위하여, 첨가제로서 란타 화합물 (미국특허 제 4,530,918호), 알칼리 금속인 마그네시아(MgO) (예, 대한민국 특허출원 10-2008-0134071호) 또는 산화칼슘(CaO) (예, 대한민국 특허출원 10-2007-7003151호)을 사용하는 방법들이 제안되어 있다.

[0009]

니켈계 촉매를 사용하는 수증기 개질법에서 탄소침적에 의한 코크 형성을 방지하기 위한 또 다른 방법은 수증기

를 과량으로 첨가하는 것인데, 이러한 과량의 수증기의 첨가에 의한 수성가스 전이반응(water-gas-shift reaction)을 통해 합성가스의 H_2/CO 비가 3이상인 혼합물이 얻어진다.

[0010] 한편, 수증기개질법으로 얻어지는 높은 H_2/CO 비의 합성가스는 낮은 H_2/CO 비의 합성가스가 요구되는 옥소알코올, DME, 아세트산, 피셔-트롭쉬 합성 공정에 적용하기에는 적합하지 않다는 문제점이 있다.

[0011] 합성가스를 제조하는 또다른 방법인 이산화탄소의 개질법 (CDR, Carbon dioxide reforming method)은 하기 반응식 2와 같이 진행된다:

[0012] [반응식 2]

[0013] $CH_4 + CO_2 = 2H_2 + 2CO \quad \Delta H^\circ = 247 \text{ kJ/mol}$

[0014] 이산화탄소 개질법은 강한 흡열반응으로서, 다른 개질법에 비해 일산화탄소의 함량이 높은 합성가스를 생산할 수 있고, 온실효과의 주원인으로 지목되는 이산화탄소를 화학적으로 이용할 수 있다는 장점이 있어 최근들어 주목을 받고 있다.

[0015] 이산화탄소 개질법은 산화제로서 이산화탄소에 수증기 또는 산소를 첨가한 혼합 가스를 사용하여 수행될 경우, 디젤, 가솔린 및 고부가가치의 올레핀 등과 같은 다양한 탄화수소를 제조하는 피셔-트롭쉬 합성 및 메탄올 합성에 적합한 비율의 합성가스 ($H_2/CO = 1\sim 2$)를 생산할 수 있는 장점을 가진다.

[0016] 일반적으로, 천연가스의 개질반응에서 하기 반응식 3에 따른 탄소침적이 메탄의 열분해반응에 의해 생성되는 활성탄소 및 생성된 일산화탄소의 불균등화 반응(Boudouard reaction)에 의해 생성되는 활성탄소에 의해 촉매 표면에 발생한다.

[0017] [반응식 3]

[0018] $2CO = C + CO_2 \quad \Delta H^\circ = -172 \text{ kJ/mol}$

[0019] $CH_4 = C + 2H_2 \quad \Delta H^\circ = 75 \text{ kJ/mol}$

[0020] 상술한 탄소침적에 의한 코킹은 수증기 개질법에 비해 이산화탄소 개질법에서 더욱 극심하게 발생한다는 문제점이 지적되고 있다.

[0021] 이러한 탄소침적 또는 코킹을 해결하기위한 방안으로, 귀금속 촉매를 니켈 대신 또는 니켈에 추가하여 사용하는 것이 제안되어 있다. 예를들어, 미국특허 제 5,068,057 호는 Pt/Al_2O_3 및 Pd/Al_2O_3 와 같은 귀금속 촉매의 사용을 제안하였고, 국제특허 공개 제 92/11,199 호는 이리듐을 비롯한 로듐, 루테튬 등의 귀금속 담지 알루미늄 촉매를 제안하고 있다. 이러한 귀금속 촉매는 니켈계 촉매에 비해 높은 촉매활성도 및 높은 내코킹성을 갖지만, 상용화를 고려할 때 비용문제로 인해 사용이 제한될 수 있다.

[0022] 따라서, 이산화탄소 개질법에서 촉매활성도, 내코킹성 및 내구성이 높고 경제적으로 저렴한 새로운 니켈계 촉매에 대한 필요성이 매우 높으며, 이러한 촉매를 개발하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [참고: Chemistry Letters, 1953 (1992); Catalysis Letters, v. 38, 175 (1996); 및 Chemical Communications, 71 (1995)].

[0023] 한편, 니켈 코어 및 무기산화물 셸로 된 코어셸 구조를 갖는 나노복합체 및 이의 제조방법에 대해 몇몇 문헌이 공지되어 있다. 예를들면, 일본공개특허 2005-163142 및 한국공개특허 1999-88656는 이미 제조된 니켈 금속입자 표면에 실리카 등의 산화물을 코팅하는 방법을 개시하고 있으며, 한국특허출원 10-2005-0103742호는 졸겔법에 의해 니켈금속입자 생성과 실리카 코팅을 단일공정으로 수행하여 니켈 나노복합체를 수득하는 것에 대해 기술하고 있다. 하지만 이들 선행문헌은 제조된 니켈 나노복합체를 합성가스의 제조용 촉매로서 사용하는 것에 대해서는 개시하지 않고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0024] 메탄의 이산화탄소 개질법에서 통상적으로 사용하는 니켈계 촉매의 제조방법을 개선하여, 촉매활성도, 내코킹성 및 내구성이 더욱 높은 새로운 니켈계 촉매를 경제적으로 저렴한 방법으로 제조할 수 있는 방법을 개발하고자

한다.

과제의 해결 수단

[0025] 본 발명자들은, 메탄의 이산화탄소 개질법에 통상적으로 사용되는 니켈계 촉매에 있어서, 니켈을 무기산화물과 같은 담체에 함침시키는 방법으로 제조하지 않고, 역미셀법 및 졸-겔법에 의하여 니켈 코어 및 무기산화물 셸로 된 코어셸 구조를 갖는 니켈계 나노복합체 촉매를 개발하였다. 더나가서, 이러한 니켈계 나노복합체 촉매는, 제조 도중의 활성성분의 소결 억제, 나노크기로 니켈 코어의 조절가능, 코어셸 구조에 의한 니켈 입자의 분산성 향상 및 유지로 인해, 열적안정성이 높고 촉매활성이 우수할 뿐만 아니라, 개질반응 중에 탄소침적의 억제, 코킹의 방지 및 높은 촉매 내구성 등과 같이 우수한 촉매 성능을 나타내는 것을 발견하였다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 니켈계 나노복합체 촉매는 역미셀법 및 졸-겔법에 의해 니켈 코어 및 무기산화물 셸로 된 코어셸 구조를 갖도록 제조되며, 촉매활성도 및 열적안정성이 높을 뿐만 아니라 탄소 침적의 억제, 코킹의 방지 및 높은 촉매 내구성 등과 같이 촉매 성능도 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명에 따라 역미셀법과 졸-겔법에 의해 제조된 실리카/니켈 나노복합체의 투과 전자 현미경 사진을 각각 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따라 역미셀법과 졸-겔법에 의해 제조된 알루미늄/니켈 나노복합체의 투과 전자 현미경 사진을 각각 나타낸다.

도 3은 본 발명에 따라 역미셀법과 졸-겔법에 의해 제조된 실리카/니켈 나노복합체의 XRD 분석 그래프를 각각 나타낸다.

도 4는 본 발명에 따라 역미셀법과 졸-겔법에 의해 제조된 알루미늄/니켈 나노복합체의 XRD 분석 그래프를 각각 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 첫 번째 목적은 천연가스로부터 이산화탄소 개질공정 및/또는 이산화탄소와 수증기 혼합 개질공정에 의해 합성가스를 제조하는데 사용할 수 있는, 니켈 코어 및 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 촉매를 제공하는 것이다.

[0029] 본 발명의 두 번째 목적은 전술한 니켈 코어 및 무기산화물 셸로 된 코어셸 구조를 갖는 나노복합체 촉매의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 제조방법은 하기 단계를 포함한다:

[0030] (1) 니켈 전구체의 수용액을 준비하고,

[0031] (2a) 상기 니켈 전구체 수용액에 계면활성제 및 유기용매를 첨가하여 역미셀 에멀전을 형성시키고,

[0032] (2b) 상기 (2a)에서 수득된 역미셀 에멀전에 환원제를 첨가하여 니켈전구체를 니켈금속으로 환원시키고,

[0033] (3) 상기 단계 (2b)에서 수득된 역미셀 에멀전에 무기산화물 전구체 (예, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 또는 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$)를 첨가하여 졸겔반응에 의해, 구체적으로 가수분해 및 응축반응을 포함하는 졸겔반응을 진행시켜 나노복합체 입자를 형성시키고,

[0034] (4) 상기 단계 (3)에서 제조된 나노복합체 입자를 분리, 건조 및/또는 소성하여 나노복합체 촉매를 수득함.

[0035] 본 발명의 세 번째 목적은 전술한 니켈 코어 및 무기산화물 셸을 포함하는 나노복합체 또는 이를 함유하는 촉매의 존재하에 메탄과 이산화탄소로부터 혹은 메탄, 이산화탄소, 수증기로부터 합성가스를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0036] 이하에 본 발명은 도면을 참조로 더욱 상세히 설명된다.

[0037] 본 발명에 있어서, 코어를 구성하는 니켈은 니켈금속 (Ni^0) 또는 니켈 화합물에서 선택될 수 있는데, 바람직하게는 니켈(Ni^0) 금속분말 또는 금속나노입자의 형태를 가질 수 있다. 니켈 코어 또는 이를 구성하는 니켈 나노입

자의 평균크기는 1~10 nm, 구체적으로는 1~8 nm, 바람직하게는 1~6 nm에서 선택될 수 있다.

- [0038] 무기산화물은 금속산화물로서 알칼리토금속과 같은 전형금속 또는 전이금속의 산화물 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 무기산화물 또는 금속산화물의 예로는 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 세리아, 마그네시아, 티타니아 및 산화아연을 언급할 수 있으며, 바람직하게는 실리카, 알루미늄 또는 이들의 혼합물을 언급할 수 있다. 본 발명에서 무기산화물의 혼합물은 혼합산화물 또는 복합산화물 둘다른 의미한다. 본 발명에 따른 나노복합입자에서 무기산화물 셀의 평균두께는 일반적으로 5~50 nm, 구체적으로는 10~50 nm, 바람직하게는 15~40 nm에서 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 나노복합체 입자는, 상기 정의된 바의 니켈코어 및 무기산화물 셀의 범위에도 불구하고, 일반적으로 nm, 구체적으로는 6~200 nm, 바람직하게는 10~100 nm의 평균 크기를 가질 수 있다.
- [0039] 무기산화물의 전구체는 전술한 무기산화물을 형성하는 금속을 포함하는 유기금속화합물, 예를들면 화학식 $(RO)_xM_y$ 로 표시되는 유기금속화합물 (식에서, R은 각각 $C_1\sim C_{16}$ 알킬기를 나타내며, M은 전이금속 또는 전형원소를 나타내며, 예를들면 Si, Al, Zr, Ce, Ti 또는 Zn을 나타내며, x 및 y는 금속 M의 산화수에 따라 정해지는 각각 1~4의 수이다)로부터 선택될 수 있다. 이러한 유기금속화합물의 예로는 $Si(OC_2H_5)_4$ 또는 $Al(C_4H_9O)_3$ 를 언급할 수 있다.
- [0040] 니켈 코어 및 무기산화물 셀을 포함하는 나노복합체는 상술한 제조방법에 따라 역미셀법과 졸-겔 법에 따라 제조할 수 있는데, 각 단계를 설명하면 아래와 같다:
- [0041] 단계 (1)은 니켈 전구체 수용액을 준비하는 단계로서, $Ni(NO_3)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$, $NiCl_2$, $Ni(CO_3)_2$ 등의 통상의 수용성 염을 니켈 전구체로서 언급할 수 있지만, 이들로 제한되지는 않는다. 니켈 전구체의 사용량은 촉매 소성 후에 니켈 함량이 촉매 전체 중량을 기준으로 일반적으로 3~25 중량%, 구체적으로는 5~20 중량%, 바람직하게는 6~18 중량%가 되도록 선택할 수 있다.
- [0042] 상기 단계 (2a) 및 (2b)는 역미셀법에 의한 에멀전 형성 단계이다. 니켈 전구체 수용액에 계면활성제 및 유기용매를 첨가하여 교반함으로써 w/o형 (water-in-oil) 에멀전을 형성시키고 이어서 니켈을 환원시킨다.
- [0043] 단계 (2a)에서, 연속상 유기용매 중에 불연속상 니켈전구체-함유 수성상 입자들을 포함하는 역미셀형 w/o (water-in-oil) 에멀전이 형성되는데, 계면활성제는 상기 수성상 입자의 둘레를 둘러싸게 된다. 단계 (2b)에서, 수성상 입자 내의 니켈전구체는 환원되어 니켈금속 나노입자가 형성된다.
- [0044] 상기 단계 (2a) 및 (2b)에서 사용할 수 있는 계면활성제, 유기용매 및 환원제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 금속나노입자의 제조에 관한 많은 문헌에 기재된 것들을 사용할 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 유기용매로는 시클로펜탄, 시클로헥산 또는 시클로헥탄 등과 같은 C5~C8 고리형 탄화수소를 언급할 수 있으며, 계면활성제로는 비이온계면활성제, 구체적으로는 에테르형 비이온계면활성제로부터 선택될 수 있는데, 구체적으로는 알킬 폴리옥시에틸렌 에테르, 에틸실화 알킬 페놀, 에틸렌/프로필렌 옥사이드 블록 공중합체 등을 언급할 수 있으며, 바람직하게는 폴리옥시에틸렌(5) 노닐페닐에테르를 언급할 수 있다.
- [0046] 전술한 니켈전구체 / 계면활성제의 몰비(R)는 2 ~ 20 의 범위가 되도록 선택할 수 있다.
- [0047] 상기 단계 (3)은 졸-겔법에 의한 나노복합체 입자의 형성 단계이다. 무기산화물 전구체는 w/o 역미셀형 에멀전에 첨가되면 수성상 쪽으로 이동하는데, 여기서는 계면활성제로 둘러싸인 니켈금속 나노입자 둘레로 이동하여 나노입자 둘레로 피막층 또는 외부층을 형성한다. 무기산화물 전구체는 상기 피막층 상태에서 자발적으로 가수분해 및 응축반응을 포함하는 졸-겔 반응을 진행하여, 니켈 나노입자 둘레에 무기산화물 피막을 형성하고, 결과적으로 니켈 나노입자로 된 코어 및 무기산화물로 된 셀을 갖는 코어-셀 나노복합체 입자를 형성한다.
- [0048] 니켈전구체 및 무기산화물 전구체의 몰비는 5~400, 구체적으로는 10~300, 바람직하게는 20~200 의 범위에서 선택될 수 있다. 전술한 졸-겔 반응 (가수분해 및 응축반응)을 촉진하기 위해 NH_4OH 를 촉매로 첨가할 수 있는데, 첨가량은 NH_4OH /무기산화물 전구체의 몰비가 0.1~5, 구체적으로 0.2~4, 바람직하게는 0.3~3가 되도록 하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0049] 한편, 본 발명의 하나의 변법에 따르면, 나노복합체 촉매는 니켈 나노입자로부터 만들어진 역미셀 에멀전을 사용하여 하기 단계에 따라 직접 제조될 수도 있다:
- [0050] (1') 니켈 금속나노입자의 용액을 준비하고,

- [0051] (2') 상기 니켈 금속나노입자의 용액에 계면활성제 및 물 또는 유기용매를 첨가하여 역미셀 에멀전을 형성시키고,
- [0052] (3') 상기 단계 (2')에서 수득된 역미셀 에멀전에 무기산화물 전구체 (예. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 또는 $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$)를 첨가하여 졸겔반응, 구체적으로 가수분해 및 응축반응을 포함하는 졸겔반응을 진행시켜 나노복합체 입자를 형성시키고,
- [0053] (4') 상기 단계 (3')에서 제조된 나노복합체 입자를 분리, 건조 및/또는 소성하여 나노복합체 촉매를 수득함.
- [0054] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 졸겔반응 후에 형성된 나노복합체 입자는 원심분리 또는 적절한 용매를 사용하여 분리 또는 추출하고, 세척 및 건조하고, 소성하여 나노복합체 촉매를 수득할 수 있다. 나노복합체 입자의 건조 및/또는 소성은 특별히 제한되지 않지만, 일반적으로 건조 오븐 등에서 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 의 온도에서 24~48 시간 동안 건조를 수행하며, 예를들면 소성로에서 Ar 또는 N_2 와 같은 비활성 기체의 존재 하에 $500\sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2~9시간 동안 소성을 수행할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따라 제조된 코어-셸 구조를 갖는 나노복합체 촉매는 SiO_2/Ni^0 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}^0$ 와 같이 기호 "/"를 사용하는 방식으로 표현할 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 나노복합체 촉매를 사용하여 메탄과 이산화탄소로부터 합성가스의 제조는 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 수행될 수 있다:
- [0057] (1) 본 발명에 따른 나노복합체 촉매를 $500\sim 1000^\circ\text{C}$, 구체적으로는 $600\sim 900^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수소 기체를 이용하여 환원 전처리를 실시하고,
- [0058] (2) 상기 전처리된 촉매의 존재 하에 메탄과 이산화탄소로부터 혹은 메탄, 수증기, 이산화탄소로부터 합성가스를 제조함:
- [0059] - 반응온도 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$,
- [0060] - 반응압력 $0.5 \sim 50$ 기압,
- [0061] - 메탄:이산화탄소의 몰비 $1:0.2 \sim 2.0$,
- [0062] 메탄:수증기의 몰비 $1:0 \sim 4.0$
- [0063] - 공간속도 $500 \sim 500,000 \text{ h}^{-1}$
- [0064] 종래의 함침법 또는 졸겔법으로 제조된 니켈계 개질촉매 (금속/지지체 Ni^0/SiO_2 는 또는 $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$)는 니켈입자 또는 니켈금속입자들이 지지체 표면 또는 표층에 코팅 또는 분산되어 있어, 니켈을 높은 정도로 분산시키는 것이 어려운 뿐만 아니라, 고온 소성 시의 니켈입자의 소결 및 응집으로 인해, 반응시간이 경과함에 따라 촉매의 비활성화가 급격히 진행된다는 문제가 있다.
- [0065] 그러나 본 발명에 따라 역미셀 및 졸-겔법에 의해 제조하여 니켈 코어 및 무기산화물 셸로 된 개질촉매 (나노복합체 SiO_2/Ni^0 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}^0$)는 높은 촉매활성과 안정성을 나타낸다는 새로운 특성을 보여준다. 이는 미세하고 균일한 수 nm 이하의 니켈 나노입자가 고온 소성 후에도 니켈입자들이 서로 소결 및 응집하지 않고 높은 분산성을 그대로 유지할 수 있기 때문이다.
- [0066] 본 발명에 따라 제조된 개질촉매 (예. 나노복합체 SiO_2/Ni^0 및 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}^0$)를 이용하여 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 방법은 아래와 같이 상세히 설명될 수 있다.
- [0067] 이산화탄소 개질반응은 전형적인 고정층 촉매반응기에서 수행될 수 있다. 니켈계 개질촉매를 약 $1\sim 2 \text{ mm}$ 의 크기를 갖도록 분쇄 또는 성형하고, 반응기에 충전하고, 반응전에 미리 5% 수소 기체로 $500\sim 1000^\circ\text{C}$, 구체적으로는 $600\sim 900^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 에서 환원 전처리를 실시할 수 있다. 반응 기체로서 메탄과 이산화탄소를 1:0.2~2.0의 몰비로 반응기에 주입하고, 필요한 경우 질소를 희석기체로 첨가한다. 반응기 온도는 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 범위로 예를들면 전기히터 및/또는 자동온도 조절장치에 의해 조절될 수 있다. 반응기체의 공간속도

는 메탄을 기준으로 시간당 500~500,000 h⁻¹가 되도록 선택될 수 있는데, 예를들면 콘트롤러 (예. Mass Flow Controller)로 가스 유량을 조절하면서 기체를 주입하여 연속적으로 반응시켜 합성가스를 제조할 수 있다.

[0068] 반응전후의 기체 조성은 반응장치에 연결된 기체 크로마토그래프로 분석하였다.

[0069] 본 발명의 제조방법으로 제조된 신규 개질촉매와 비교 촉매의 열적안정성과 탄소 침적에 따른 내구성 측정과 비교를 위해 초기 활성과 10시간 이후의 활성을 비교하였다.

[0070] 본 발명은 하기 실시예를 참조하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 실시예 1 : 나노복합체 SiO₂//Ni⁰ 촉매 (촉매 1a~1c)의 제조

[0072] 니켈 니트레이트(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 수용액에 계면활성제로서 폴리옥시에틸렌(5) 노닐페닐에테르 (Polyoxyethylene(5) nonylphenylether, IGEPAL CO-520)를 혼합하고, 유기용매인 시클로헥산에 도입하여 30분 간 교반하여 에멀전을 형성시킨다.

[0073] 상기 에멀전에 환원제로서 히드라진 1방울을 첨가하여 니켈을 환원시킨다.

[0074] 이어서, 상기 용액에 테트라에톡시실란(TEOS)과 암모니아수(NH₄OH)를 적정량 첨가하여 24시간 가수분해 및 응축 반응시켰다.

[0075] 상기 반응에 있어서, 니켈 전구체 및 테트라에톡시실란은 최종 수득되는 나노복합체 SiO₂//Ni⁰의 전체 중량에 대해 니켈 함량이 15 중량%가 되도록 하는 양으로 사용하며, 계면활성제는 니켈전구체에 대한 몰비가 4, 6 및 8이 각각 되도록 사용한다.

[0076] 상기 수득된 반응혼합물에서 나노복합체를 분리하고, 이소프로필 알콜과 증류수를 이용하여 세척하고, 건조 오븐에서 약 80℃의 온도에서 24시간 이상 건조한 다음, 약 800℃의 온도에서 2시간동안 Ar 또는 N₂ 기체 하에 소성하여, 목적하는 SiO₂//Ni⁰ 나노복합체 촉매 (촉매 1a는 R=4; 촉매 1b는 R=6; 촉매 1c는 R=8)를 개질촉매로서 수득하였다.

[0077] 상기 제조된 나노복합체 촉매 (촉매 1a~1c)의 비표면적은 330~410 m²/g 이며, 고 분해능 투과 전자현미경(TEM) 사진과 X-선 회절 분석(XRD)을 각각 도 1 및 도 3에 나타내었다. 도 1에 TEM 사진으로 나타난 니켈금속 나노입자의 크기는 4~6 nm이며, 촉매의 구조적 형상을 볼 때, 20~40 nm의 구형 SiO₂ 입자가 니켈금속 나노입자를 피복하고 있는 코어-셸 구조를 형성하고 있다.

[0078] X-선 회절 분석으로 측정한 니켈금속의 결정 크기는 4.2~5.8 nm이었으며, 2 θ = 44.5°, 51.9°, 76.4°의 니켈 금속 피크만이 검출되었고, NiO 피크는 나타나지 않았다. 이는 촉매를 제조하는 단계 (3)에서 히드라진에 의해 니켈 산화물이 모두 니켈 금속으로 환원되었음을 의미한다.

[0079] 실시예 1에서 제조된 나노복합체 촉매들을 서로 비교하면, R=4 (실시예 1a)일 경우 니켈금속의 입자크기가 4.2 nm로 가장 작고 비표면적이 410 m²/g 으로 가장 크다는 것을 보여준다. 반면에 R = 8 (실시예 1c)일 경우, 니켈금속의 입자크기가 5.8 nm이고 비표면적은 330 m²/g으로 가장 작게 나타났다. 이는 오일상의 유기용매에서 역미셀 구조를 형성할 때, 계면활성제의 양이 많이 첨가할수록 계면활성제의 친수성 말단 그룹이 니켈니트레이트(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 수용액의 물 분자와 결합을 더 많이 형성함으로써 니켈금속 입자를 더욱 작게 형성하는 데 유리하기 때문인 것으로 파악될 수 있다.

[0080] 시험예 1

[0081] 실시예 1에서 제조된 나노복합체 촉매 (촉매 1a~1c)를 개질촉매로서 사용하여 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응을 수행하였다.

- [0082] 나노복합체 촉매 50 mg 및 희석제인 알파-알루미나 1.2g을 균일하게 혼합하여 인콜로이(Incolloy) 800H 반응기에 충전하고, 750℃의 수소(5 부피% H₂/N₂)분위기하에서 1시간 동안 환원처리하였다.
- [0083] 그런 다음, 반응온도 800℃, 반응압력 0.1 MPa, 공간속도 300,000 mL/g_{cat.}/h의 조건에서 반응물로는 CH₄ : CO₂ : N₂의 몰 비를 1 : 1 : 1의 비율로 조정하고 반응기에 주입하여 개질반응을 수행하였다.
- [0084] 개질촉매의 안정성을 평가하기 위해 반응초기의 촉매활성도 및 10시간후 촉매활성도를 메탄 및 이산화탄소의 전환율의 관점에서 비교하였다. 상기 반응조건에서 측정된 메탄 및 이산화탄소의 전환율, H₂/CO 비의 변화 및 촉매의 비활성화도(A,B)의 변화를 하기 표 1에 나타내었다. 촉매의 비활성화도는 하기 수학적식 1 및 2에 의해 계산하였다.
- [0085] [수학적식 1]
- [0086] 촉매의 비활성화도 A = (10시간후 메탄 전환율) / (반응초기 메탄 전환율)
- [0087] [수학적식 2]
- [0088] 촉매의 비활성화도 B = (10시간후 이산화탄소 전환율) / (반응초기 이산화탄소 전환율)
- [0089] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 역미셀법 및 졸-겔법을 통해 제조된 촉매 1a~1c (R = 4, 6 및 8)는 모두 상기 반응 조건 [반응온도 800℃; 반응압력 상압(0.1 MPa); 공간속도 300,000 mL/g_{cat.}/h; 및 반응기체의 몰비 CH₄ : CO₂ : N₂ = 1 : 1 : 1]에서 촉매의 비활성화도 (A/B)가 모두 0.93을 초과하여, 높은 안정성을 나타내고 있음을 알 수 있다.
- [0090] 이러한 결과는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 나노복합체 입자를 개질촉매로 사용할 경우, 탄소침적에 대한 저항성이 크기 때문에 장시간 반응시에도 촉매의 비활성화가 효과적으로 억제됨을 확인시켜 준다.
- [0091] 특히, 촉매 1b (R = 4)는 상기 반응 조건에서 반응 초기 활성이 열역학적인 평형 전환율 (메탄 전환율 = 92 %, 이산화탄소의 전환율 = 96 %)에 도달해 있고, 10시간 이후에도 촉매의 비활성화도 (A/B)가 모두 0.95를 초과하여, 상대적으로 매우 높은 촉매의 안정성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, R=4 조건에서 제조하여 니켈금속 입자크기(또는 결정크기)가 가장 작고 비표면적이 가장 큰 촉매가 가장 높은 촉매 활성과 안정성을 보였다. 따라서 메탄의 이산화탄소 개질반응에서, 니켈금속의 입자크기와 비표면적이 촉매 활성 및 안정성에 중요한 인자가 됨을 확인할 수 있다.
- [0092] **실시예 2 : 나노복합체 Al₂O₃/Ni⁰ 촉매 (촉매 2a~2c)의 제조**
- [0093] 테트라에톡시실란(TEOS) 대신에 알루미늄-트리-세컨더리-부톡사이드(ATSB)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하여, 최종 개질촉매로서 Ni-Al₂O₃ (R = 4, 6, 8) 나노복합체 촉매 (촉매 2a~2c)를 각각 제조하였다.
- [0094] 상기 제조된 개질촉매의 비표면적은 437~496 m²/g 이며, 고분해능 투과전자현미경(TEM) 사진과 X-선 회절 분석(XRD)을 각각 도 2와 도 4에 나타내었다. 도 2에 TEM 사진으로 나타난 Ni 금속 입자의 크기는 5~9 nm이며, Al₂O₃ 셸층이 니켈금속 나노입자를 피복하고 있는 코어-셸 구조를 형성하고 있다.
- [0095] X-선 회절 분석으로 측정된 니켈금속의 입자크기(결정크기)는 5.5~9.1 nm이었으며, 2θ = 44.5°, 51.9°, 76.4°의 위치에서 니켈금속 피크만이 검출되었고, NiO 피크는 나타나지 않았다. 알루미늄의 입자상은 800℃에서 2시간 동안 열처리 하였으므로 XRD 분석 결과에는 감마 알루미나로 나타났다.
- [0096] **시험예 2**
- [0097] 실시예 2에서 제조된 나노복합체 촉매 (촉매 2a~2c)를 개질촉매로서 사용하였다.
- [0098] 시험예 1에 기재된 절차와 유사하게 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응을 수행하고, 개질촉매 (촉매 2a, 2b 및

2c)의 안정성을 평가하기 위해 반응초기의 촉매활성도 및 10시간후 촉매활성도를 메탄 및 이산화탄소의 전환율의 관점에서 비교하였다. 상기 반응조건에서 측정된 메탄 및 이산화탄소의 전환율, H_2/CO 비의 변화 및 촉매의 비활성화도(A, B)의 변화를 하기 표 2에 나타내었다.

[0099] 하기 표 2에 나타난 바와 같이, Ni 금속 입자의 결정 크기에 대해서는 촉매 2b (R=6)가 9.1 nm이고 촉매 2a (R=4) 및 촉매 2c (R=8)가 6 nm 이하로 나타났지만, 촉매 2b (R=6)는 넓은 비표면적($496 m^2/g$)으로 인해 실시예 2의 촉매중에서 가장 높은 활성을 보였다. 촉매의 비활성화도(A/B)는 촉매 2a~2c가 모두 1.1을 초과하여 반응 시간이 경과함에 따른 코크 침적으로 인한 촉매의 비활성화는 관찰되지 않았다. 이를 통해 촉매의 넓은 비표면적이 촉매의 안정성에 긍정적인 영향을 미치는 것을 확인하게 되었다.

[0100] 실시예 3 : 니켈함량을 변화시킨 나노복합체 SiO_2/Ni^0 촉매의 제조

[0101] 니켈 함량이 촉매활성도 및 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 실시예 3을 수행하였다.

[0102] 나노복합체 촉매에서 니켈의 함량을 10중량% 및 12.5중량%가 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 1 (촉매 1b, R = 8)에서와 동일하게 진행하여 나노복합체 촉매 (촉매 3a 및 3b)를 제조하였다.

[0103] 시험예 3

[0104] 실시예 3에서 제조된 나노복합체 촉매 (촉매 3a 및 3b)를 개질촉매로서 사용하였다.

[0105] 시험예 1에 기재된 절차와 유사하게 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응을 수행하고, 개질촉매 (촉매 3a 및 3b)의 안정성을 평가하기 위해 반응초기의 촉매활성도 및 10시간후 촉매활성도를 메탄 및 이산화탄소의 전환율의 관점에서 비교하였다. 상기 반응조건에서 측정된 메탄 및 이산화탄소의 전환율, H_2/CO 비의 변화 및 촉매의 비활성화도(A,B)의 변화를 하기 표 1에 나타내었다.

[0106] 하기 표 1에서, R=8이면서 니켈 함량을 10중량%, 12.5중량% 및 15중량%로 각각 달리하여 제조된 촉매 3a, 3b 및 1b 들은 촉매활성 및 안정성의 관점에서 관찰하면 다음과 같다: 촉매 3a (니켈 함량 10중량%)는 반응초기 활성도가 가장 높지만 10시간후 촉매 비활성화도 A가 0.87 로 상대적으로 낮아, 셋중 안정성이 제일 뒤떨어진다. 즉 니켈 담지량이 10중량% 이하로 저하시키면, 촉매의 반응초기 활성도는 높게 유지할 수 있지만, 촉매의 안정성이 저하될 수도 있는 것으로 해석될 수 있다.

[0107] 비교예 1 : 함침법에 의한 Ni/SiO_2 개질 촉매의 제조

[0108] 본 비교예에서는 코어셸 구조를 갖지 않는 Ni/SiO_2 개질 촉매를 단순한 함침법으로 제조하였다.

[0109] 니켈 전구체로서 니켈나이트레이트($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 이용하여 전체 Ni/SiO_2 촉매 중량 대비 니켈 함량이 15 중량%가 되도록 니켈나이트레이트($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 수용액을 만든 후, SiO_2 지지체 (Sigma-Aldrich사, Davisil Grade 645, 비표면적 $300 m^2/g$)에 담지한 후 $70^\circ C$ 에서 12시간 교반한 후 용매인 물을 제거하고, 건조오븐에 넣고 $100^\circ C$ 의 온도에서 24시간 이상 건조한 후에 $800^\circ C$ 에 2시간 동안 공기중에 소성하여 Ni/SiO_2 개질 촉매 (비교촉매 1)를 제조하였다.

[0110] 비교시험예 1

[0111] 비교예 1에서 제조된 Ni/SiO_2 촉매 (비교촉매 1)를 개질촉매로서 사용하였다.

[0112] 시험예 1에 기재된 절차와 유사하게 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응을 수행하고, 개질촉매 (비교촉매 1)의

안정성을 평가하기 위해 반응초기의 촉매활성도 및 10시간후 촉매활성도를 메탄 및 이산화탄소의 전환율의 관점에서 비교하였다. 상기 반응조건에서 측정된 메탄 및 이산화탄소의 전환율, H_2/CO 비의 변화 및 촉매의 비활성화도(A,B)의 변화를 하기 표 1에 나타내었다.

[0113] 하기 표 1에 의하면, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 나노복합체 촉매들은 함침법으로 제조된 비교촉매 1에 비해 이산화탄소 개질 활성이 매우 우수함을 알 수 있다. 실시예 1의 촉매 1a~1c를 개질촉매로 사용할 경우 메탄 전환율이 모두 39 % 이상이었지만, 10시간 이후의 촉매의 비활성화도(A) 역시 0.93 이상으로 모두 높은 안정성을 보였다. 이에 반해, 비교예 1에서 함침법으로 제조한 Ni/SiO₂ 개질 촉매 (비교촉매 1)의 경우 반응초기의 메탄 전환율이 22%로 매우 낮게 나타났으며, 10시간후 메탄 전환율이 19% 이하로 촉매의 안정성에 크게 문제가 보이는 것으로 나타났다.

[0114] 실시예 4 : 니켈함량을 변화시킨 나노복합체 Al₂O₃/Ni⁰ 촉매 (촉매 4a 및 4b)의 제조

[0115] 니켈 함량이 촉매활성도 및 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 실시예를 수행하였다.

[0116] 나노복합체 촉매에서 니켈의 함량을 10중량% 및 12.5중량%가 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 2 (촉매 2b, R = 8)에서와 동일하게 진행하여 나노복합체 촉매 (촉매 4a 및 4b)를 제조하였다.

[0117] 시험예 4

[0118] 실시예 4에서 제조된 나노복합체 촉매 (촉매 4a 및 4b)를 개질촉매로서 사용하였다.

[0119] 시험예 1에 기재된 절차와 유사하게 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응을 수행하고, 개질촉매 (촉매 4a 및 4b)의 안정성을 평가하기 위해 반응초기의 촉매활성도 및 10시간후 촉매활성도를 메탄 및 이산화탄소의 전환율의 관점에서 비교하였다. 상기 반응조건에서 측정된 메탄 및 이산화탄소의 전환율, H_2/CO 비의 변화 및 촉매의 비활성화도(A,B)의 변화를 하기 표 2에 나타내었다.

[0120] 하기 표 2에서, R=8이면서 니켈 함량을 10중량%, 12.5중량% 및 15중량%로 각각 달리하여 제조된 촉매 4a, 4b 및 2b 들은 촉매활성 및 안정성의 관점에서 관찰하면 다음과 같다: 촉매 4a (니켈 함량 10중량%)는 반응초기에 메탄 전환율 76% 및 이산화탄소 전환율 87%를 나타내므로 반응초기 활성도가 가장 높을 뿐만 아니라, 10시간후에도, 촉매 비활성화도 (A/B)가 0.97/0.98 이상이므로 매우 높은 안정성을 갖고 있는 것으로 확인된다. 즉 니켈 담지량이 10중량% 이상, 12.5중량% 이하로 조절되면 촉매의 활성과 안정성이 향상되는 것이 확인될 수 있다.

[0121] 비교예 2 : 함침법에 의한 Ni/ α -Al₂O₃ 개질 촉매의 제조

[0122] 본 비교예에서는 Ni/ α -Al₂O₃ 개질촉매를 단순한 함침법으로 제조하였다.

[0123] SiO₂ 지지체 대신에 α -Al₂O₃ 지지체 (Sigma-Aldrich사, 99 % Corundum, α -phase)를 사용하는 것을 제외하고는, 비교예 2에서와 유사하게 진행하여, Ni/ α -Al₂O₃ 개질 촉매 (비교촉매 2)를 제조하였다.

[0124] 비교시험예 2

[0125] 비교예 2에서 제조된 Ni/ α -Al₂O₃ 촉매 (비교촉매 2)을 개질촉매로서 사용하였다.

[0126] 시험예 1에 기재된 절차와 유사하게 메탄의 이산화탄소에 의한 개질반응을 수행하고, 개질촉매 (비교촉매 2)의 안정성을 평가하기 위해 반응초기의 촉매활성도 및 10시간후 촉매활성도를 메탄 및 이산화탄소의 전환율의 관점에서 비교하였다. 상기 반응조건에서 측정된 메탄 및 이산화탄소의 전환율, H_2/CO 비의 변화 및 촉매의 비활성

화도(A, B)의 변화를 하기 표 2에 나타내었다.

[0127]

하기 표 2에 의하면, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 나노복합체 촉매 (촉매 2a~2c)들은 함침법으로 제조된 비교촉매 2에 비해 이산화탄소 개질 활성이 매우 우수함을 알 수 있다. 촉매 2b (R=6)를 개질촉매로 사용할 경우, 반응초기 메탄 전환율이 66%, 이산화탄소 전환율이 80%로 가장 높았고, 10시간후의 촉매 비활성화도(A/B) 역시 1.12/1.06을 초과하여 높은 안정성을 보임으로써, 촉매의 비활성화 현상이 관찰되지 않았다.

[0128]

반면에, 비교예 2에서 함침법으로 제조된 Ni/ α -Al₂O₃ 개질 촉매의 경우 반응초기의 메탄 전환율이 47% 이상이지만 10시간후 메탄 전환율이 40%이므로, 비활성화도 (A)가 0.85 이하로 저하하므로 안정성이 상대적으로 좋지 않게 나타난다.

표 1

[표 1] SiO ₂ /Ni ⁰ 나노입자 개질촉매의 메탄과 이산화탄소 전환율										
구분	촉매 번호	개질촉매			반응 초기 활성 ^b			10시간 후 활성 ^b		
		제조법	몰비 ^a (R)	니켈 (중량%)	X(CH ₄) (%)	X(CO ₂) (%)	X(CH ₄) (%)	X(CO ₂) (%)	10시간 후 H ₂ /CO	촉매 비활성화도 (A/B) ^c
실시예 1	1a	역미셀법 + 졸겔법	4	15	92	96	87	94	0.87	(0.95/0.98)
	1b	역미셀법 + 졸겔법	6	15	46	60	43	56	0.75	(0.93/0.93)
	1c	역미셀법 + 졸겔법	8	15	39	53	39	52	0.71	(1.00/0.98)
실시예 3	3a	역미셀법 + 졸겔법	8	10	47	65	41	60	0.66	(0.87/0.92)
	3b	역미셀법 + 졸겔법	8	12.5	38	56	36	55	0.65	(0.95/0.98)
비교예 1	-	함침법	-	15	22	32	19	34	0.51	(0.86/1.06)

[주]

a: 몰비 (R) = 니켈전구체의 몰수 / 계면활성제의 몰수

b: X(CH₄): 메탄의 전환율, X(CO₂): 이산화탄소의 전환율

*: 촉매 비활성화도 (전환율의 증감율):

A = (10시간후 메탄 전환율) / (반응초기 메탄 전환율)

B = (10시간후 이산화탄소 전환율) / (반응초기 이산화탄소 전환율)

[0129]

표 2

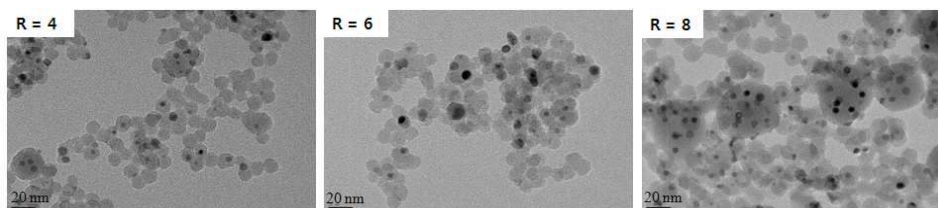
[표 2] Al ₂ O ₃ /Ni ⁰ 나노입자 개질촉매의 메탄과 이산화탄소 전환율											
구분	촉매 번호	개질촉매			반응 초기 활성 ^b			10시간 후 활성 ^b		10시간 후 B ₂ /CO	촉매 비활성화도 (A/B) ^a
		제조법	몰비 ^a (R)	나셀 (중량%)	X(CH ₄) (%)	X(CO ₂) (%)	X(CO) (%)	X(CH ₄) (%)	X(CO ₂) (%)		
실시예 2	2b	역미셀법 + 졸겔법	6	15	66	80	85	74	85	0.84	(1.12/1.06)
	2c	역미셀법 + 졸겔법	8	15	57	72	72	58	72	0.79	(1.02/1.00)
실시예 4	4a	역미셀법 + 졸겔법	8	10	76	87	85	74	85	0.84	(0.97/0.98)
	4b	역미셀법 + 졸겔법	8	12.5	72	84	81	68	81	0.83	(0.94/0.96)
비교예 2	-	임질법	-	15	47	65	59	40	59	0.66	(0.85/0.91)
[주]											
a: 몰비 (R) = 나셀전구체의 몰수 / 개질활성제의 몰수											
b: X(CH ₄): 메탄의 전환율, X(CO ₂): 이산화탄소의 전환율											
*: 촉매 비활성화도 [전환율의 증감율]:											
A = (10시간후 메탄 전환율) / (반응초기 메탄 전환율)											
B = (10시간후 이산화탄소 전환율) / (반응초기 이산화탄소 전환율)											

산업상 이용가능성

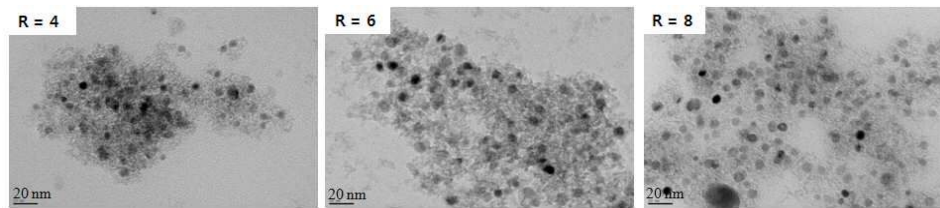
본 발명에 따른 촉매는 천연가스 개질산업, 합성가스 제조산업, 연료전지산업, 수소에너지산업, 이산화탄소 감축산업 분야 등에 이용가능하다.

도면

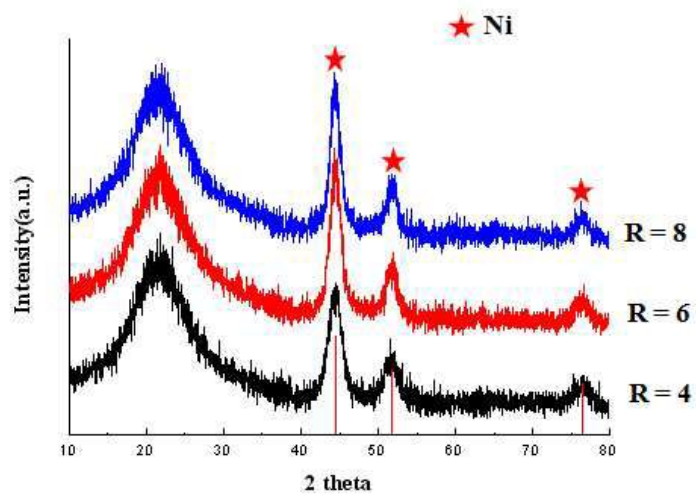
도면1



도면2



도면3



도면4

