

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0006662 (43) 공개일자 2017년01월18일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) B01J 37/00 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01) B01J 23/06 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01)		(71) 출원인 인하대학교 산학협력단 인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(52) CPC특허분류 B01J 37/0018 (2013.01) B01J 21/04 (2013.01)		(72) 발명자 백성현 서울특별시 양천구 목동서로2길 22 한신청구아파트 108-1509
(21) 출원번호	10-2015-0097625	이두원 경상북도 경주시 안강읍 화전길 114 로벨리타운 3차 101호 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자	2015년07월09일	(74) 대리인 특허법인 공간
심사청구일자	2015년07월09일	

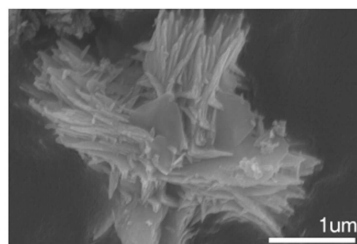
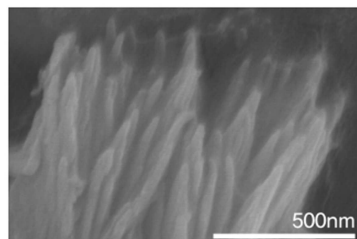
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 수열합성법을 이용한 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 수열합성법을 이용해 합성가스의 메탄올 전환을 위한 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 산화구리, 산화아연, 산화알루미늄을 일정비로 함유한 공침법과 수열합성법을 함께 사용한 산화구리/산화아연/산화알루미늄계 산화물 촉매의 제조 방법으로, 기존의 메탄올 합성용 촉매에 비해 표면구조, 표면적, 입도분포의 향상이 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/06 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

B01J 37/10 (2013.01)

(72) 발명자

장재용

서울특별시 중랑구 면목3.8동 용마산로96길 86 승
원빌라 가동 101호

김태우

경상북도 포항시 북구 새천년대로 1235 두산위브더
제니스아파트103-1201

명세서

청구범위

청구항 1

산화구리/산화아연/산화알루미늄으로 구성된 혼성 촉매의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 혼성 촉매의 제조 방법

- (1) 구리, 아연, 알루미늄 각각을 포함하는 금속 전구체 염을 혼합한 용액과 침전제 용액을 혼합하며 침전물을 형성하는 단계.
- (2) 형성된 침전물을 오토클레이브 용기에 넣고 수열합성 하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 침전시간을 30초 내지 5분 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 혼성 촉매의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (1)에서 구리 질산염, 아연질산염 및 알루미늄 질산염이 몰비로 6 : 3 : 1을 만족하는 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 혼성 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 130℃ 내지 180℃의 온도에서 수열합성 하는 것을 특징으로 하는 혼성 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (2)에서 30분 내지 2시간동안 수열합성 하는 것을 특징으로 하는 혼성 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 산화구리/산화아연/산화알루미늄 혼성 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일산화탄소, 수소로 이루어진 합성가스의 메탄올 전환 촉매인 산화 구리/산화 아연/산화 알루미늄 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 화석연료의 소비에 따른 이산화탄소 배출량의 증가로 인해 이산화탄소의 제거에 대한 연구가 다수 이루어지고 있다. 이러한 배출규제에 대비하기 위해 이산화탄소를 유용한 물질로 전환하고자 하는 시도가 계속되고 있는데, 메탄올은 탄소가 한 개인 물질로서 이산화탄소를 전환하여 얻을 수 있는 물질중에 가장 쉬운 것으로 알려져 있다. 또한 메탄올은 C1계열의 석유화학 기초 물질, 연료, 용매 등으로 여러 분야에서 다수 사용되고 있기 때문에 전 세계적으로 수요층이 형성되어 있다. 이러한 이유로 이산화탄소를 메탄올로 직접 전환하는 공정, 이산화탄소와 메탄의 전환공정을 통해 제조한 합성가스로부터 메탄올을 제조하는 공정 등 메탄올로 전환하려는 직, 간접적인 노력이 진행되고 있다.

- [0003] 이산화탄소를 이용한 대표적인 합성가스 제조 공정은 메탄-이산화탄소 개질 반응을 통해서 얻어낼 수 있다. 이의 반응식은 다음과 같다.
- [0004] 메탄-이산화탄소 개질반응: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
- [0005] 이러한 합성가스로부터 메탄올은 촉매조건 하에서 다음과 같은 반응식을 통해 전환된다.
- [0006] 수성가스 전환 반응: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- [0007] 일산화탄소의 수소화 반응: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
- [0008] 이산화탄소의 수소화 반응: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- [0009] 이러한 합성가스의 메탄올 전환 공정은 발열반응이기 때문에 저온일수록 반응이 잘 일어나고, 기체가 연관된 반응이기 때문에 고압에서 좋은 수율을 보인다.
- [0010] 하지만 저온에서는 반응 속도가 느리기 때문에 일정온도 이상까지 올려 전환 반응을 수행한다. 한편, 메탄올 대량 생산 공정에서는 합성가스의 흐름 속도를 빠르게 해 한번에 생산할 수 있는 양을 최대화한 공정 조건을 사용한다. 하지만 가스 흐름 속도를 빠르게 할수록 촉매와의 반응 시간이 감소하기 때문에 결과적으로 전환율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0011] 이로 인해 많은 유량에서 합성가스를 유리하게 전환을 쉽게 진행할 수 있는 촉매가 필요하다. 현재 합성가스의 메탄올 전환에 있어 가장 좋은 수율을 얻을 수 있는 촉매라고 판단되는 촉매는 산화구리/산화아연/산화알루미늄 [미국등록특허 제 6,054,497호; 한국공개특허 제 10-2014-0067675호]으로 알려져 있다. 상기 촉매의 제조과정은 공침법을 통해 진행하는 것으로 확인되어 있는데[한국공개특허 제 10-2008-0011628호], 공침법을 통해 제조한 촉매는 세공구조가 없어 빠른 속도에서의 반응에 불리한 문제점이 있어 세공구조의 개량이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명자들은 확인화된 메탄올 전환 촉매 제조 방법을 탈피하여 수열 합성법을 이용해 넓은 표면적, 중간 기공의 세공 구조를 갖는 메탄올 전환용 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여,
- [0014] (1) 구리, 아연, 알루미늄 각각을 포함하는 금속 전구체 염을 혼합한 용액과 침전제 용액을 혼합하며 침전물을 형성하는 단계;
- [0015] (2) 형성된 침전물을 오토클레이브 용기에 넣고 수열합성 하는 단계;를 포함하는 산화구리/산화아연/산화알루미늄으로 구성된 혼성 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 또한 상기 단계 (1)에서 침전시간을 30초 내지 5분 동안 실시하는 것을 특징으로 하며, 상기 단계 (1)에서 구리 질산염, 아연질산염 및 알루미늄 질산염이 몰비로 6 : 3 : 1을 만족하는 양으로 사용된다. 또한 상기 단계 (2)에서 수열합성의 온도범위는 130℃ 내지 180℃의 온도 범위에서 이루어짐을 특징으로 한다. 이때, 130℃ 미만 이거나, 180℃를 초과하면 수열합성이 제대로 이루어지지 않는다. 상기 단계 (2)에서 수열합성은 30분 내지 2시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 금속전구체는 탄산염, 질산염, 아세트산염, 아세톤염, 알로켄화염, 아세틸아케토네이트염 등을 사용할 수 있으나, 바람직하게는 질산염을 사용한다.
- [0018] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일반적으로 알려진 구리, 아연, 알루미늄 전구체 수용액과 침전제를 첨가해 공침하는 단계에 수열합성법을 추가하여 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 수열합성법을 통한 구리산화물, 아연산화물, 알루미늄산화물의 합성가스 전환 촉매를 메탄올 합성 반응에 적용하였을 경우, 기존 촉매에 비해 세공구조 형성 및 표면적 향상으로 인하여 촉매적 성능이 향상될 수 있어, 합성가스 전환 촉매로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 촉매 제조에 대한 모식도이다.
 도 2는 실시예 1에서 제조된 촉매의 주사전자현미경(SEM)사진이다.
 도 3은 실시예 1에서 제조된 촉매의 투과전자현미경(TEM)사진이다.
 도 4는 비교예 1에서 제조된 촉매의 주사전자현미경(SEM)과 투과전자현미경(TEM)사진이다.
 도 5는 실시예 1과 비교예 1에서 제조된 촉매의 X선 회절분석(XRD) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명은

[0022] (1) 구리, 아연, 알루미늄 각각을 포함하는 금속 전구체 염을 혼합한 용액과 침전제 용액을 혼합하며 침전물을 형성하는 단계;

[0023] (2) 형성된 침전물을 오토클레이브 용기에 넣고 수열합성 하는 단계;

[0024] 의 상기 단계를 포함하는 합성가스의 메탄올 전환용 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매 제조 방법을 제공한다.

[0025] 상기 수열합성법은 합성하고자 하는 원료를 용기(Autoclave) 안에 물과 함께 넣고, 밀폐시켜서 고온 상태가 되도록 가열하여 합성을 실시하는 방법이다. 이러한 수열합성법을 사용하면 결정상의 균일한 미세입자로 제조가 가능하다.

[0026] 상기 단계 1의 금속 전구체 수용액 제조 방법은 물에 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)을 용해해 금속 전구체의 몰비가 6:3:1로 이루어진 일정 농도의 용액을 제조한다. 침전제로 탄산나트륨을 물에 용해해 일정 농도의 침전제를 제조한다.

[0027] 미리 가열된 50℃ ~ 90℃의 물에 금속 전구체 수용액과 침전제 수용액을 동시에 투입한 후 30초 내지 5분 동안 반응시킨다. 반응온도가 50℃ 미만이면 반응 속도가 느려 입자크기가 커질 수 있고, 90℃ 초과면 물의 증발반응이 격하게 진행되어 반응물의 농도가 변할 수 있다.

[0028] 반응 후 테플론 재질의 용기에 상기 단계에서의 금속 전구체 혼합물이 침전된 용액을 모두 넣은 후, 오토클레이브 용기에 넣고 반응온도 110℃ ~ 200℃에서 30분 ~ 4시간을 숙성하는 것이 좋으며, 바람직하게는 130℃ ~ 180℃에서 30분 ~ 2시간 동안 숙성하는 것이 좋다. 반응온도가 110℃ 미만이면 물의 상 변화가 없어 세공구조가 덜 발달할 수 있다.

[0029] 수열합성법을 통해 제조된 숙성된 수용액을 원심분리기를 통해 침전물을 분리한 후, 2차 증류수로 세척한 다음 건조단계를 거치게 된다. 건조 방법은 특별히 한정하지 않으며, 일례로 70℃ 내지 80℃ 오븐에서 건조시킬 수 있다.

[0030] 건조된 고형물을 산화물로 전환하기 위해 다음 열처리 과정을 수행하게 된다. 열처리 온도는 250℃ ~ 450℃ 가 바람직하고, 1 ~ 4 시간 동안 소성한다.

[0031] 이때 얻어지는 최종 고형물은 각 금속 산화물의 질량비로 구리산화물 55~60%, 아연산화물 25~30%, 알루미늄산화물 10 ~ 15%의 비를 가진 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매로 구성된다.

[0032] 상기 방법으로 제조된 산화구리/산화아연/산화알루미늄 혼성 촉매는 합성가스의 메탄올 전환 촉매로의 활성이 뛰어나며, 균일하게 분산되고 작은 입자 크기와 넓은 비표면적을 갖는 등 우수한 물성을 가져 반응 공정에서 우수한 생산성을 보인다.

- [0033] 이하, 본 발명을 실시예와 도면에 의해 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0034] <실시예 1>
- [0035] 합성가스를 전환해 메탄올을 만들기 위한 촉매는 다음과 같은 공침법과 숙성하는 방법으로 수열합성법을 이용하여 제조하였다.
- [0036] 첫 번째로, 금속 전구체 수용액과 침전제 수용액으로 공침법을 진행하였다.
- [0037] 우선, 10mL의 증류수에 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 1.450g, 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.893g, 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.375g을 넣고 교반하여 금속 전구체 수용액(용액 A) 10mL를 준비한다. 또한 10mL의 증류수에 탄산나트륨(Na_2CO_3) 1.06g을 넣고 교반해 침전제 수용액(용액B) 10mL를 준비한다.
- [0038] 상기 제조된 금속 전구체 수용액(용액 A)과 침전제 수용액(용액 B)을 250mL 3구 둥근 바닥 플라스크에서 미리 70℃로 가열된 100mL의 증류수에 동시에 넣은 후, 온도를 유지하고 교반하며 5분 동안 반응시킨다.
- [0039] 반응 후 제조된 용액은 테플론 재질의 용기에 옮겨 담은 후, 테플론 재질의 용기를 스테인리스 재질의 수열합성 반응기에 넣고 150℃에서 2시간 동안 숙성한다.
- [0040] 상기 제조된 용액은 1L의 증류수와 원심분리기를 이용해 6000rpm에서 수차례 세척한다.
- [0041] 상기 제조된 세척물은 슬러리 형태로 존재하며, 70℃ 내지 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조한 후 4℃/min의 승온 속도로 400℃에서 3시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이때 얻어지는 최종 고품물은 중량비로 구리산화물 57%, 아연산화물 32%, 알루미늄산화물 11%의 비를 가진 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매로 구성된다.
- [0042] 상기와 같은 촉매 제조 과정은 도 1에 모식화하여 나타내었다.
- [0043] <비교예 1>
- [0044] 상기 실시예 1과는 달리 비교예 1에서는 수열합성법을 사용하지 않고 공침법만을 사용하였다. 우선, 10mL의 증류수에 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 1.450g, 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 0.893g, 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.375g을 넣고 교반하여 1M 금속 전구체 수용액(용액 A) 10mL를 준비한다. 또한 10mL의 증류수에 탄산나트륨(Na_2CO_3) 1.06g을 넣고 교반해 침전제 수용액(용액B) 10mL를 준비한다.
- [0045] 상기 제조된 금속 전구체 수용액(용액 A)과 침전제 수용액(용액 B)을 250mL 3구 둥근 바닥 플라스크에서 미리 70℃로 가열된 100mL의 증류수에 동시에 넣은 후, 온도를 유지하고 교반하며 5분 동안 반응시킨다.
- [0046] 반응 후 제조된 용액은 70℃로 가열된 상태에서 2시간 동안 숙성한다.
- [0047] 상기 제조된 용액은 1L의 증류수와 원심분리기를 이용해 6000rpm에서 수차례 세척한다.
- [0048] 상기 제조된 세척물은 슬러리 형태로 존재하며, 70℃ 내지 80℃의 오븐에서 12시간 동안 건조한 후 4℃/min의 승온속도로 400℃에서 3시간 동안 유지하면서 소성하였다. 이때 얻어지는 최종 고품물은 중량비로 구리산화물 57%, 아연산화물 32%, 알루미늄산화물 11%의 비를 가진 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매로 구성된다.
- [0049] 상기 과정으로 제조된 실시예 1과 비교예 1의 입자크기를 X선 회절분석 결과로부터 Scherrer equation를 통해 계산하였다. 이는 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

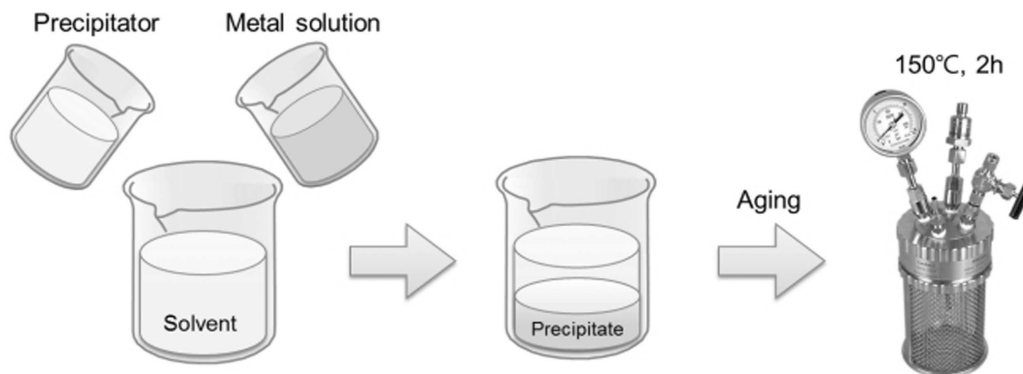
Method	FWHM (degree)	FWHM (rad)	2 α (degree)	α (degree)	입자 크기 (Å)	입자 크기 (nm)
비교예 1	0.3	0.0052	35.55	17.775	274.89	27.49
실시예 1	0.55	0.0096	35.65	17.825	149.98	15.00

[0050]

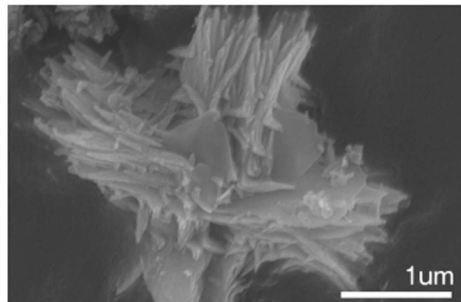
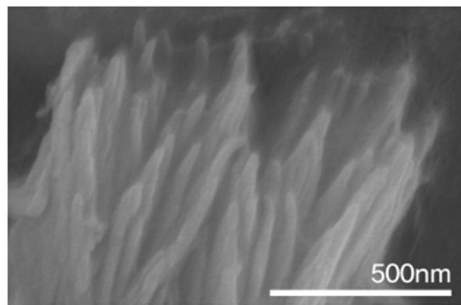
- [0051] 상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 수열합성법에 의해 제조된 산화구리/산화아연/산화알루미늄 촉매는 입자크기가 27.49nm인 비교예에 비해 15.00nm로 입자크기가 작아져 촉매의 성능을 증가시킬 수 있는 촉매가 될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 실시예 1 비교예 1를 통해 촉매를 합성한 후 진행한 분석을 도 2,3,4,5에 나타내었다.
- [0053] 실시예 1의 주사전자현미경 사진(도 2)과 비교예 1의 주사전자현미경 사진(도 4 왼쪽)을 비교해보면, 비교예 1의 경우 둥근형태를 가지고 있으나 실시예 1의 경우 와이어 형태의 방향성 있는 촉매 형태로 형성되어있다.
- [0054] 또한, 실시예 1의 투과전자현미경 사진(도 3)과 비교예 1의 투과전자현미경 사진(도 4 오른쪽)을 비교해 봤을 때, 비교예 1의 경우 주사전자현미경 사진과 같이 입자형태를 보이나 실시예 1의 경우 5nm 정도의 중간세공으로 이루어진 촉매인 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 뿐만 아니라, 실시예 1과 비교예 1의 X선 회절분석 결과(도 5)로부터 JCPDS 카드와 비교해 각각의 피크에 대한 분석을 진행한 결과 구리산화물과 아연산화물이 결정성을 가진 채 형성된 것을 알 수 있고, 알루미늄 산화물의 피크가 보이지 않아 알루미늄 산화물은 무정형 구조를 가진 채 형성된 것을 알 수 있다. 또한 피크 각각의 크기로부터 결정성을 확인할 수 있는데, 비교예 1에 비해 실시예 1이 결정성이 덜한 것을 확인할 수 있다. 또한, 피크의 위치를 보면 구리산화물과 아연산화물의 피크가 모두 약간씩 오른쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다. 결정성과 이동된 피크로부터 판단할 때 구리산화물과 아연산화물이 서로 약한 결합을 형성하면서 결정성이 감소하고 피크가 이동한 것이다. 이로부터 실시예 1은 구리산화물, 아연산화물, 알루미늄산화물이 서로 잘 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 합성가스 전환과정은 아연산화물과 구리가 동시에 촉매로 작용해야 하는데, 이러한 혼합을 통해 더욱 좋은 촉매 성능을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.
- [0056] 이로써 목표했던 표면적 향상과 중간세공 구조의 촉매를 합성할 수 있었으며 더 나아가서 잘 분산된 형태의 촉매를 제조할 수 있다.

도면

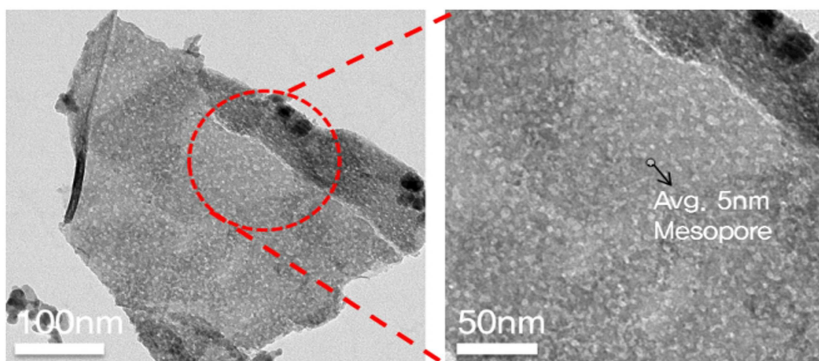
도면1



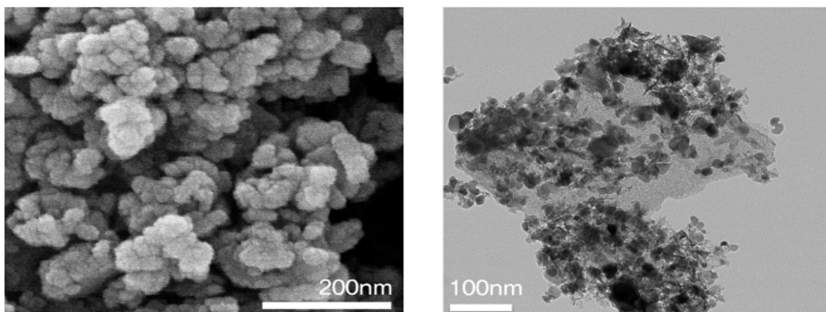
도면2



도면3



도면4



도면5

