

명세서

발명의 명칭: 금속산화물 지지체를 이용한 건식개질 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속산화물 지지체를 이용한 건식개질 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 계면활성제가 표면을 덮고 있는 활성물질 나노입자를 금속산화물 표면에 고르게 분산시켜 고온에서도 안정하고 높은 활성을 나타내는 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 대기 중 이산화탄소 농도가 높아지면서 다양한 문제를 초래하고 있기 때문에 이산화탄소를 유용한 물질로 변환하려는 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다. 그 중 메탄의 건식 개질 반응은 이산화탄소와 메탄을 촉매와 고온에서 반응시켜 산업적으로 유용한 합성가스(수소와 일산화탄소의 혼합물)를 생성하는 반응으로 전세계적으로 널리 연구되고 있다($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$, $\Delta H^\circ_{298} = 247.3 \text{ kJ/mol}$). 이렇게 합성된 합성가스는 다양한 화학물질이나 탄화수소를 합성하는 반응에 직접적으로 응용될 수 있어 부가가치가 높다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 촉매의 불안정성과 그에 따른 낮은 활성 때문에 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 메탄의 건식 개질 반응은 온도가 높아질수록 높은 변환을 보이기 때문에 고순도의 생성물을 얻기 위해서는 600°C 혹은 그 이상의 고온에서 촉매와 반응을 진행시켜야 한다. 하지만 촉매가 고온에 장시간 노출되면 활성 금속이 소결되어 활성을 나타내는 표면이 감소하거나 표면에 부반응의 산물로 탄소가 활성 금속의 표면을 덮어 일반적으로 시간이 지남에 따라 활성이 감소하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 귀금속을 사용하면 부반응 및 소결의 정도가 감소하여 오래 반응을 유지할 수 있지만 이러한 귀금속들은 가격이 너무 비싸기 때문에 저렴한 금속을 이용한 촉매를 합성하기 위해 다양한 시도를 하고 있다(Pakhare, D. *et al.*, Chem Soc Rev 2014, 43 (22), 7813-7837; Xie, T. *et al.*, Chem Commun 2014, 50 (55), 7250-7253; Kawi, S. *et al.*, Chemsuschem 2015, 8 (21), 3556-3575).

[4]

- [5] 이에, 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 니켈과 폴리브덴이 마그네슘 산화물과 함께 합성할 경우 귀금속을 사용하지 않고도 고온에서도 촉매의 비활성화 없이 장시간 높은 활성 및 안정성을 나타내는 촉매를 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 합성가스를 제조할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

[6]

[7] **발명의 요약**

[8] 본 발명의 목적은 고온에서 촉매의 비활성화 없이 장시간 높은 활성 및 안정성을 나타내는 촉매 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

[9] 본 발명의 다른 목적은 상기 촉매를 이용한 합성가스의 제조방법을 제공하는데 있다.

[10]

[11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 금속 산화물 지지체 표면에 활성물질이 함침되어 있고, 상기 활성물질은 계면활성제에 둘러싸여 있는 것을 특징으로 하는 건식개질 촉매를 제공한다.

[12] 본 발명은 또한 (a) 활성물질 전구체, 금속산화물 지지체 및 계면활성제를 폴리올 용매에 녹여 혼합물을 수득하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물에 환원제를 첨가하여 활성물질이 금속산화물 지지체 표면에 함침된 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 건식개질 촉매의 제조방법을 제공한다.

[13] 본 발명은 또한 상기 건식개질 촉매의 존재하에 이산화탄소와 메탄을 600~800°C에서 반응시켜 수소화 일산화탄소의 합성가스로 전환시키는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식개질 방법을 제공한다.

[14]

도면의 간단한 설명

[15] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 전자현미경(TEM) 사진이다.

[16] 도 2는 본 발명에 따른 건식개질 촉매의 개략적인 도식화한 도면이다.

[17] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 개략적인 도식화한 도면이다.

[18] 도 4는 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 X-ray 산란(diffraction) 이미지이다.

[19] 도 5는 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 질소흡착곡선이다.

[20] 도 6은 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 온도에 따른 반응 활성을 측정한 그래프이다.

[21] 도 7은 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 온도에 따른 생성물 비율을 측정한 그래프이다.

[22] 도 8은 실시예 1에 의해 제조된 촉매의 시간에 따른 안정성을 나타낸 그래프이다.

[23]

[24] **발명의 상세한 설명 및 구체적인 구현예**

[25] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법 및 이하에 기술하는 실험방법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

- [26]
- [27] 본 발명은 일반적인 촉매 합성 방법인 습식 함침(wet impregnation), 소성(calcination) 또는 환원(reduction)의 방법에 의해서는 활성을 보이지 않는 촉매를 새로운 방법으로 제조한 것으로, 금속산화물 지지체 표면에 활성물질이 함침되어 있고, 상기 활성물질은 계면활성제에 둘러싸여 있는 건식개질 촉매를 제조할 경우 활성물질 표면의 계면활성제가 활성물질의 소결 및 탄소가 활성표면을 덮는 현상을 방지하여 귀금속을 사용하지 않고도 고온에서 장시간 높은 활성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [28]
- [29] 따라서 본 발명은 일 관점에서 금속산화물 지지체 표면에 활성물질이 함침되어 있고, 상기 활성물질은 계면활성제에 둘러싸여 있는 것을 특징으로 하는 건식개질 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따른 건식개질 촉매를 개략적으로 도식화하여 도 2에 나타내었다.
- [30] 또한, 본 발명은 또 다른 관점에서 (a) 활성물질 전구체, 금속산화물 지지체 및 계면활성제를 폴리올 용매에 녹여 혼합물을 수득하는 단계; 및 (b) 상기 혼합물에 환원제를 첨가하여 활성물질이 금속산화물 지지체 표면에 함침된 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 촉매의 제조방법에 관한 것이다.
- [31] 본 발명에 있어서, 상기 금속산화물은 ZrO_2 , MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , CrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , ZnO , CaO , Sb_2O_4 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , Pb_3O_4 , Mn_3O_4 , Ag_2O_2 , U_3O_8 , Cu_2O , Li_2O , Rb_2O , Ag_2O , Tl_2O , BeO , CdO , TiO , GeO_2 , HfO_2 , PbO_2 , MnO_2 , TeO_2 , SnO_2 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , WO_2 , UO_2 , ThO_2 , TeO_2 및 MoO_3 로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CeO_2 또는 La_2O_3 가 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [32] 또한, 상기 활성물질은 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 백금(Pt), 로듐(Rh) 등과 같은 활성금속 및 탄화몰리브덴(molybdenum carbide, Mo_2C)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있다.
- [33] 상기 활성물질은 몰리브덴(Mo) 등과 같은 프로모터(promoter)를 추가로 포함할 수 있다. 몰리브덴(Mo) 자체는 활성을 나타내지 않으나, 프로모터(promoter)로서 활성물질의 분포를 돕거나 활성물질의 에너지 상태를 변화시켜 촉매의 효율을 더 좋게 만드는 등의 역할을 한다. 바람직하게는 니켈(Ni) 및/또는 몰리브덴(Mo)이 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [34] 또한, 상기 계면활성제는 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 올레일아민(oleylamine), 올레산(oleic acid), 벤질에테르(benzyl ether), 트리옥틸포스핀(trioctylphosphine), 옥타데실아민(octadecylamine), 헥사데실아민(hexadecylamine), 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(Cetyl trimethylammonium bromide, CTAB), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol, PEG), 1,2-헥사데칸디올(1,2-hexadecanediol) 및 1-옥타데센(1-octadecene)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는

폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP)이 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [35] 본 발명의 건식개질 촉매의 제조방법에서 사용되는 환원제는 하이드라진(hydrazine), NaBH_4 , LiAlH_4 , 디이소부틸알루미늄 하이드라이드(diisobutylaluminum hydride, DIBAL-H) 및 디보란(diborane)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 하이드라진이 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [36] 본 발명의 건식개질 촉매의 제조방법에서 사용되는 폴리올 용매는 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG), 디에틸렌글리콜(diethylene glycol, DEG), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol, TrEG), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 프로판디올(propanediol, PDO), 부탄디올(butanediol, BD), 펜탄디올(pentandiol, PD) 및 글리세롤(glycerol, GLY) 및 펜타에리쓰리톨(pentaerythritol, PE)으로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으며, 바람직하게는 에틸렌글리콜이 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [37] 상기 활성물질: 마그네슘 산화물 지지체: 계면활성제의 중량비가 0.01~40:59.6~99.5:0.04일 수 있다. 상기 범위 내에서는 활성이 높고 안정성이 오래 지속되는 효과가 있으며, 상기 범위 외인 경우에는 반응이 진행됨에 따라 활성이 쉽게 감소하는 문제점이 있다.
- [38] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 마그네슘 산화물 지지체 표면에 니켈과 몰리브덴이 함침되어 있고, 니켈이 계면활성제에 둘러싸여 있으며, 니켈의 함량이 0.01~100중량%, 몰리브덴의 함량이 0~99.9중량%인 것을 특징으로 하는 니켈-몰리브덴 건식개질 촉매를 제공한다. 상기 본 발명에 따른 니켈-몰리브덴 건식개질 촉매를 개략적으로 도식화하여 도 3에 나타내었다.
- [39] 또한, 본 발명에 의한 촉매는 $\text{Ni}_{10}\text{Mo}_2@\text{MgO}$ 의 화학식을 가질 수 있다.
- [40] 본 발명에 의한 니켈-몰리브덴 건식개질 촉매의 제조방법에서 니켈의 전구체는 NiCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NiBr_2 , NiCO_3 , NiF_2 , NiI_2 , $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 군에서 1종 이상 선택되고, 몰리브덴의 전구체는 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, MoO_3 , Na_2MoO_4 , CaMoO_4 , ZnMoO_4 및 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있다.
- [41] 상기 제조된 건식개질 촉매는 0~5,000 m^2/g 의 기공넓이, 바람직하게는 10~3,000 m^2/g 및 95~98%의 전환율을 가질 수 있으며, 메탄의 건식개질 반응에 사용될 수 있다. 상기 기공 넓이의 범위 내에서 활성 금속을 담지할 수 있으며, 기공이 넓을수록 보다 많은 활성물질을 담지할 수 있다.
- [42] 또한 본 발명은 다른 관점에서 건식개질 촉매의 존재하에 이산화탄소와 메탄을 600~800°C에서 반응시켜 수소화 일산화탄소의 합성가스로 전환시키는 것을 특징으로 하는 메탄의 건식개질 방법에 관한 것이다.
- [43] 상기 메탄의 건식개질 방법은 1~30bar, 바람직하게는 1~20bar, 더욱 바람직하게는 1~16bar의 고압에서 반응시킬 수 있다.

- [44]
- [45] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [46]
- [47] [실시예]
- [48] 실시예 1: $\text{Ni}_{10}\text{Mo}_2\text{@MgO}$ 촉매의 제조
- [49] 에틸렌글리콜 (Ethylene Glycol, 삼전화학), 염화니켈수화물 ($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), 칠몰리브덴산 육암모늄 수화물 (ammonium heptamolybdate tetrahydrate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 삼전화학), polyvinylpyrrolidone (Sigma-Aldrich)가 이용되었다. NaOH(삼전화학), hydrazine(sigma aldrich) 마그네슘산화물은 드라이아이스와 마그네슘 금속을 이용하였다.
- [50]
- [51] 먼저 니켈 전구체 0.404g과 몰리브덴 전구체 36mg을 1mL의 물과 24mL의 에틸렌글리콜에 녹인 후 PVP를 0.38g 첨가하고 교반하였다. 마그네슘산화물 0.9g을 첨가하고 교반 후 온도를 80°C로 상승시켰다. 이 용액에 하이드라진용액(하이드라진 1.7g/에틸렌글리콜 5mL)을 첨가한 후 용액의 색이 변하면(NaOH 136mg/Ethylene glycol 10mL) 용액을 첨가하였다. 용액의 색이 점점 검정색으로 변하면서 니켈과 몰리브덴 이온이 환원되어 마그네슘 산화물 표면에 함침되었다. 1시간 교반 후 물로 씻고 건조시켜 촉매를 얻었다.
- [52]
- [53] 실시예 2: 촉매를 이용한 합성가스 제조 반응 특성
- [54] 합성된 촉매를 TEM으로 측정한 결과 마그네슘 산화물 표면에 니켈과 몰리브덴이 고르게 분포하는 것을 알 수 있고 활성물질인 금속 니켈이 계면활성제인 PVP에 둘러싸인 것을 확인하였다.
- [55] X-ray 산란(diffraction)을 측정한 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이, Ni과 MgO가 발견되었다. Ni의 농도가 상대적으로 낮아 피크의 강도가 MgO보다 상대적으로 약하며 Mo는 농도가 낮아서 XRD의 결과에서는 검출되지 않았다. 확실한 금속의 함량을 위해 ICP와 원소분석(elemental analysis)으로 촉매에 포함되어있는 원소를 분석한 결과 표 1과 같이 니켈의 함량이 7.09%이고 몰리브덴의 함량이 1.55%로 첨가되어 있는 것을 확인하였다. 또한, 계면활성제로 쓰인 PVP가 활성물질의 표면을 덮고 있어 탄소 및 질소의 함량이 각각 4.42%, 0.15%로 검출되었다. 다공성을 측정하기 위해 77K에서 액체질소를 흡착하여 그 흡착량을 측정한 결과 20m²/g로 높지 않은 다공성을 보유하고 있었지만 촉매의 활성은 높은 것으로 나타났다(도 5).
- [56] 온도의 영향을 알아보기 위해 합성된 촉매 50mg을 석영 반응기(quartz tube reactor)에 넣고 온도를 변화시키며 온도에 따른 촉매의 활성을 측정하였다(도 6).

작동 온도는 600~800°C였다. 반응물의 조성은 $\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{He} = 1:1:8$ 로 하였고 유량은 50mL/min이었다. WHSV(Weight hourly space velocity)는 60L/g_{cat}h였다. 가스 크로마토그래피(gas chromatography, Simadzu, GC Tracera)로 전환율을 측정하였다. 도 1과 같이 온도를 증가시킬수록 전환율이 증가하였으며 800°C에서 CO_2 95%, CH_4 98%의 전환율을 보였다.

[57] 도 7에 나타난 바와 같이, 생성물의 H_2/CO 비율도 온도가 증가할수록 높아져 800°C에서 이론적인 값인 1에 근접한 0.96에 도달하는 것을 알 수 있었다.

[58] 촉매의 반응 안정성을 측정하기 위해 800°C의 고온에서 시간에 따른 반응물의 전환율을 측정하였다(도 8). 100mg의 촉매를 $\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{He} = 1:1:8$ 의 조건과 20mL/min의 유량에서 전환율을 측정하였다. WHSV는 12L/g_{cat}h였다. 그 결과 65시간동안 전환율의 변함없이 일정한 성능을 보여주었다. 65시간 후에도 측정한 결과가 처음 측정한 결과와 크게 다르지 않아 65시간 이상 반응하여도 안정한 것을 알 수 있다.

[59]

[60] [표1]

	Ni	Mo	Mg	C	N	H	O
$\text{Ni}_{10}\text{Mo}_2\text{@MgO}$	7.09%	1.55%	40.22%	4.42%	0.15%	1.51%	31%

[61]

[62] 또한, 촉매의 고압에서의 반응 안정성을 측정하기 위해 1~16bar에서 반응물의 전환율을 측정하였다(표 2). 3.7g의 촉매를 $\text{CO}_2:\text{CH}_4:\text{He} = 41.66 \text{ mL/min}:41.66 \text{ mL/min}:16.68 \text{ mL/min}$ 의 조건에서 전환율을 측정하였다. 건식개질 촉매의 존재하에 이산화탄소와 메탄을 고압에서 반응시켜 수소화 일산화탄소의 합성가스로 전환시키는 것이 가능한 것을 확인하였다.

[63]

[64] [표2]

온도 (°C)	780~ 850	780~ 850	780~ 850	780~ 850	800~ 850	800~ 850	800~ 850	800~ 850	800~ 850	800~ 850	800~ 850	800~ 850
압력 (bar)	1	3	3	10	10	10	10	10	10	10	10	16
CH_4	29.39	7.09	<0.5	5.6	7.99	8.03	10.39	9.75	9.56	11.53	11.47	7.23
N_2	14.5	14.17	14.49	15.06	16.02	15.84	16.87	16.5	16.46	17.44	17.88	20.53
CO_2	26.29	10.68	11.16	22.25	24.2	23.56	28.14	27.13	26.27	29.54	31.52	36.84
CO	18.81	38.71	41.36	37.52	34.3	35.68	29.09	31.32	32.24	27.72	26.77	25.97
H_2	10.98	29.33	32.97	19.54	17.47	16.88	15.5	15.25	14.98	13.74	12.34	9.42

[65]

산업상 이용가능성

[66] 본 발명에 따라 제조된 건식개질 촉매는 일반적인 촉매 합성 방법인 습식 함침(wet impregnation), 소성(calcination) 또는 환원(reduction) 방법으로는 활성을 보이지 않는 촉매를 새로운 방법으로 제조하고, 활성물질 표면의 계면활성제가 활성물질의 소결 및 탄소가 활성표면을 덮는 현상을 방지하여 귀금속을

사용하지 않고도 고온 및 고압에서 장시간 높은 활성을 보이므로 건식개질 반응의 촉매로 사용할 수 있으며 생성물 중 수소와 일산화탄소의 비가 1:1로 비슷하여 고부가가치의 화학물질을 제조하는데 용이하다.

[67]

[68] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.