



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월01일
(11) 등록번호 10-2438144
(24) 등록일자 2022년08월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/72 (2006.01) B01D 53/02 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01) B01J 23/26 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/16 (2006.01)
C01B 3/32 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/72 (2013.01)
B01J 23/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0072810

(22) 출원일자 2020년06월16일

심사청구일자 2020년06월16일

(65) 공개번호 10-2021-0155838

(43) 공개일자 2021년12월24일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006223985 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

이창하

서울특별시 양천구 목동서로 70, 213동 304호(목동, 목동신시가지아파트2단지)

진성민

서울특별시 서대문구 연희로 193-11, 307호(연희동, 그린 앤 하우스)

방진아

서울특별시 서대문구 연희로10길 72, 306호(연희동, 서문 빌리지)

(74) 대리인

특허법인충현

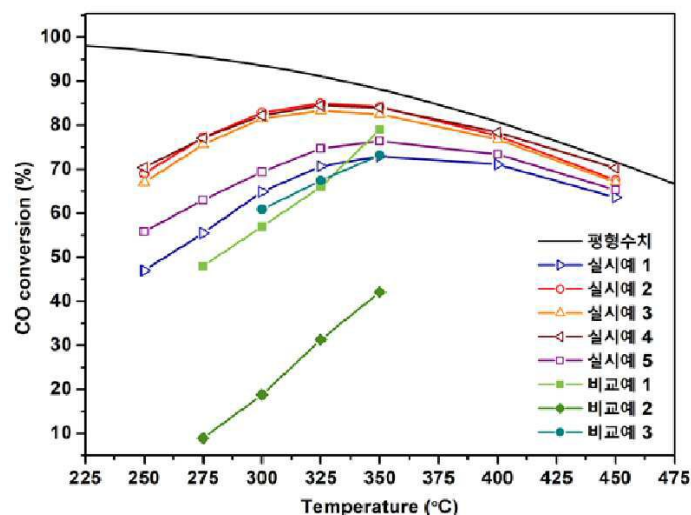
심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 알칼리 토금속 기반 수성 가스 전환 반응용 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수성가스 전환 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매는 높은 비표면적과 중기공이 상당히 발달된 기공 구조를 가질 수 있으며, 또한 높은 공극 산소 및 OH기 산소 함량으로 인해 넓은 온도 범위에서 우수한 수성 가스 전환 반응성을 확보할 수 있다. 또한, 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 통해 일산화탄소 흡착 소재로도 활용될 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 23/26 (2013.01)
B01J 23/34 (2013.01)
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/1014 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1042 (2013.01)
B01J 35/1061 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120033129 A
 KR1020130121422 A
 S.Jin et al. Direct formation of hierarchically porous MgO ~ CO₂ capture at intermediate temperatures, Chemical Engineering Journal. 371, 64-77 (2019.04.04)*
 나현석 외. 폐기물 가스화 합성가스로부터 수소 생산을 위한 수성가스전이 반응용 Cu 기반 촉매 연구, 한국수소및신에너지학회 논문집. 25권 제3호, 227-233 (2014.12.31)*
 J.A. Rodriguez et al., Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides, Catalysis Today 143 (2009) 45-50
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711099636
과제번호	2019K1A4A7A03113187
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	동북아 R&D 허브기반조성사업
연구과제명	CO, CO ₂ , 황화합물 제거용 흡착제 개발을 통한 기계학습기반의 천연가스 개질 수소
생산공정기술 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.11.29 ~ 2020.11.28

명세서

청구범위

청구항 1

구리인 활성성분; 및 산화마그네슘인 지지체를 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매로서,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 상기 수성가스 전환 반응용 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 50 내지 70 중량% 및 상기 지지체 30 내지 50 중량%를 포함하고,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 BET 비표면적이 110 내지 150 m^2/g 이고, 직경이 2 내지 20nm인 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 85 내지 100%를 차지하는 수성가스 전환 반응용 촉매.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 상기 수성가스 전환 반응용 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 15 내지 80 중량% 및 상기 지지체 20 내지 85 중량%를 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 BET 비표면적이 70 내지 250 m^2/g 이고, 직경이 2 내지 20 nm인 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 70 내지 100%를 차지하는 수성가스 전환 반응용 촉매.

청구항 5

삭제

청구항 6

(a) 리간드 물질, 활성성분 전구체, 지지체 전구체를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계;

(c) 상기 젤을 건조하고 파쇄하여 파쇄물을 제조하는 단계; 및

(d) 상기 파쇄물을 하소하는 단계를 포함하고,

상기 리간드 물질은 시트르산, 옥살산 및 요소 중에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 활성성분 전구체는 질산구리이고,

상기 지지체 전구체는 질산마그네슘인 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법으로서,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 구리 활성성분 및 산화마그네슘 지지체를 포함하고,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 50 내지 70 중량% 및 상기 지지체 30 내지 50 중량%를 포함하며,

BET 비표면적이 110 내지 150 m^2/g 이고, 직경이 2 내지 20nm인 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 85 내지 100%를 차지하는 것을 특징으로 하는 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (a) 단계 혼합 용액을 제조하는 단계에서 상기 활성성분 전구체에 포함된 금속 및 상기 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 2:8 내지 9:1인 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (a) 단계에서 상기 혼합용액의 용매는 증류수 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 이상인 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 (b) 단계의 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계는 50 내지 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 젤을 건조는 80 내지 95 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 (d) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 75 내지 225 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여 2 내지 15 시간 동안 유지하는 단계; 및 370 내지 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여 2 내지 15 시간 동안 유지하는 단계를 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법은 (e) 수소 및 비활성기체 혼합가스 조건에서 400 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 유지하는 단계를 더욱 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 14

제6항에 있어서,

상기 리간드 물질은 시트르산이고,

상기 활성성분 전구체는 질산구리이고,

상기 지지체 전구체는 질산마그네슘이고,

상기 (a) 단계 혼합 용액을 제조하는 단계에서 상기 활성성분 전구체에 포함된 금속 및 상기 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 5:5 내지 7:3이고,

상기 (a) 단계의 혼합 용액의 용매는 증류수이고,

상기 (b) 단계의 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계는 50 내지 80 °C의 온도에서 수행되고,

상기 (c) 단계에서 상기 젤을 건조는 80 내지 95 °C의 온도에서 수행되고,

상기 (d) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 0.1 내지 3 °C/min의 승온 속도로 120 내지 180 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계; 및 0.1 내지 3 °C/min의 승온 속도로 420 내지 480 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계를 포함하고,

상기 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법은 (e) 수소 및 비활성기체 혼합 가스 조건에서 400 내지 500 °C의 온도 및 1 내지 3 시간 동안 유지하는 상기 활성성분 중 금속산화물을 환원시키는 단계를 더욱 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법.

청구항 15

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매를 포함하는 일산화탄소 흡착 소재.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 알칼리 토금속 기반 수성 가스 전환 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 수성가스 전환 반응은 천연가스 및 합성가스로부터 수소를 생산하기 위해서 필수적인 공정이다. 일반적으로 수성가스 전환 반응은 다른 온도의 두개의 반응기를 통해서 진행되는데, 온도에 따라서 각각 고온 수성가스 전환 반응(High temperature shift, HTS)와 저온 수성가스 전환 반응(Low temperature shift, LTS)로 나뉜다. 수성가스 전환 반응은 발열 반응이라는 특성 상 고온에서는 이론적 일산화탄소 전환율이 낮은 반면, 저온에서는 반응 속도가 느리고 일산화탄소 전환율이 높다.

[0004] 일반적으로 고온 수성가스 전환 반응에는 Fe-Cr 계열의 촉매가 사용되고 저온 수성가스 전환 반응에는 Cu-Zn 계열의 촉매가 이용된다. 이 중 구리의 높은 활성과 귀금속 대비 우수한 경제성으로 인해 구리 기반의 촉매를 활용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로, 탄소 혹은 금속 산화물 지지체에 구리를 담지하는 연구가 주를 이루고 있다(비특허문헌 1, 2, 3). 해당 연구들에서는 지지체 상에서 금속 구리를 고르게 분산시켜 촉매 반응이 발생할 수 있는 활성점을 극대화하는 방법을 개발하는 것이 핵심이다.

[0005] 금속의 분산도가 중요한 이유는 수성가스 전환 반응이 진행되는 발생 기작에 기초하고 있다. 수성가스 전환 반응 기작은 크게 두 가지로 redox, associative mechanism가 알려져 있다. Redox mechanism에서는 구리 금속에 흡착한 일산화탄소가 금속 산화물의 산소와 반응하여 이산화탄소를 생산하고, 이 때 금속 산화물에 생성된 산소 공극(oxygen vacancy)에서 물이 해리되어 산소가 공극에 채워지고 수소가 생성된다. 반면, associative mechanism에서는 동일하게 구리 금속에 흡착한 일산화탄소가 금속 산화물에서 해리된 수산화이온(OH⁻)과 결합하여 carbonate, carboxylate, formate와 같은 반응 중간체를 생성하게 된다(비특허문헌 4). 생성된 반응 중간체는 분해되어 이산화탄소와 양성자를 생성하고 이 후 양성자끼리 결합하여 수소가 생성된다. 따라서, 수성가스

전환 반응은 금속과 금속 산화물이 인접한 계면에서 발생하게 된다. 금속/금속 산화물 계면은 금속의 분산도가 클수록 많아지기 때문에, 금속의 분산도를 향상 시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0006] 이러한 이유 때문에 구리 금속의 분산도를 향상시킬 수 있는 구리 나노 입자 기반 촉매가 많이 보고되고 있으나, 수성가스 전환 반응이 고온에서 진행되고 발열 반응이기 때문에 이로 인해 구리 나노 입자의 소결 현상이 발생한다. 소결 현상이 진행되면 구리 나노 입자의 크기가 커지고 결과적으로 금속/금속 산화물의 계면이 줄어들기 때문에 장시간 반응이 진행되면 반응성의 척도인 일산화탄소 전환율이 감소한다. 소결 반응이 일어날 경우 지속적인 반응성 저하로 인해 안정적인 공정 운전이 어려워진다. 따라서, 합성된 구리 나노 입자의 소결을 방지하기 위한 방법에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다(특허 문헌 1).

[0007] 상술된 문제를 해결하기 위한 지지체로서 산화 세륨을 활용하는 연구가 활발히 진행되었다. 산화 세륨은 산소 저장능력(Oxygen storage capacity)이 뛰어나, 산화/환원 반응에 용이하기 때문에 수성가스 전환 반응뿐만 아니라 Preferential oxidation 등 다양한 분야에 지지체로 활용되고 있다. 반면 희토류 금속인 산화세륨을 매장량이 훨씬 풍부한 알칼리 토금속 기반의 금속 산화물로 대체할 경우, 경제성이 보다 확보된 수성 가스 전환 촉매를 개발할 수 있을 것으로 예상된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1571319호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) J. Ning, Y. Zhou, A. Chen, Y. Li, S. Miao, W. Shen, Dispersion of copper on ceria for the low-temperature water-gas shift reaction, Catalysis Today (2019).

(비특허문헌 0002) H. Yan, X.-T. Qin, Y. Yin, Y.-F. Teng, Z. Jin, C.-J. Jia, Promoted Cu-Fe3O4 catalysts for low-temperature water gas shift reaction: Optimization of Cu content, Applied Catalysis B: Environmental 226 (2018) 182-193.

(비특허문헌 0003) B. Zugic, S. Zhang, D.C. Bell, F. Tao, M. Flytzani-Stephanopoulos, Probing the low-temperature water-gas shift activity of alkali-promoted platinum catalysts stabilized on carbon supports, Journal of the American Chemical Society 136 (2014) 3238-3245.

(비특허문헌 0004) A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 1402-1414.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 경제성이 뛰어나고 매장량이 풍부한 알칼리 토금속을 활용하여, 우수한 일산화탄소 전환율을 갖는 수성 가스 전환 반응용 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 측면은 니켈, 구리, 코발트, 망간 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 활성성분; 및 지지체를 포함하고, 상기 지지체는 산화칼슘 및 산화마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매에 관한 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 측면은 (a) 리간드 물질, 활성성분 전구체, 지지체 전구체를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계; (c) 상기 젤을 건조하고 파쇄하여 파쇄물을 제조하는 단계; (d) 상기 파쇄물을 하소하는 단계를 포함하고, 상기 리간드 물질은 시트르산, 옥살산 및 요소 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 활성성분 전구체는 질산니켈, 질산구리, 질산코발트, 질산망간 및 질산크롬으로 이

루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 지지체 전구체는 질산칼슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 수성가스 전환 반응용 촉매를 포함하는 일산화탄소 흡착 소재에 관한 것이다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매는 높은 비표면적과 중기공이 상당히 발달된 기공 구조를 가질 수 있으며, 또한 높은 공극 산소 및 OH기 산소 함량으로 인해 넓은 온도 범위에서 우수한 수성 가스 전환 반응성을 확보할 수 있다. 또한, 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 통해 일산화탄소 흡착 소재로도 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 수성 가스 전환 반응용 촉매의 기공 분포도를 분석한 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 수성 가스 전환 반응용 촉매의 수성 가스 전환 반응 성능을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 명세서 상에서 언급한 '포함한다', '갖는다', '이루어진다' 등이 사용되는 경우 '~만'이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 구성 요소를 단수로 표현한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

[0022] 구성 요소를 해석함에 있어서, 별도의 명시적 기재가 없더라도 오차 범위를 포함하는 것으로 해석한다.

[0023] 본 명세서에 있어서, 범위를 나타내는 「X 내지 Y」는 「X 이상 Y 이하」를 의미한다.

[0025] 본 발명의 일 측면은 니켈, 구리, 코발트, 망간 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 활성성분; 및 지지체를 포함하고, 상기 지지체는 산화칼슘 및 산화마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매를 제공한다.

[0026] 바람직하게는 상기 활성 성분은 구리이고, 상기 지지체는 산화마그네슘일 수 있다.

[0027] 상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 상기 수성가스 전환 반응용 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 15 내지 80 중량% 및 상기 지지체 20 내지 85 중량%를 포함할 수 있다. 상기 함량 범위에서 활성성분이 지지체 상에 충분히 분산될 수 있으며, 결과적으로 활성성분의 금속 및 지지체의 금속 산화물의 계면이 충분히 형성되어 일산화탄소 전환율이 향상될 수 있다. 상기 범위 미만의 활성성분이 포함될 경우 수성가스 전환 반응을 위한 활성 성분이 부족하여 성능이 감소할 수 있으며, 상기 범위를 초과하여 활성성분이 포함될 경우, 활성성분의 충분한 분산이 이루어지지 못할 수 있다. 수성가스 전환 반응성을 더욱 향상시키기 위한 측면에서 바람직하게는 상기 활성성분 50 내지 70 중량% 및 상기 지지체 30 내지 50 중량%를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 BET 비표면적이 70 내지 250 m^2/g 이고, 직경이 2 내지 20 nm인 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 70 내지 100%를 차지할 수 있는데, 상기 조건을 통해 촉매 내 활성 성분의 분산도를 높일 수 있다. 상기 범위 미만의 비표면적 및 기공 부피를 가질 경우, 활성성분의 분산도와 활성이 감소할 수 있다. 바람직하게는 BET 비표면적이 110 내지 150 m^2/g 이고, 직경이 2 내지 20nm인 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 85 내지 100%를 차지할 수 있는데, 상기 범위의 비표면적 및 기공 부피에서 활성성분의 분산을 극대화할 수 있기 때문이다.

[0029] 가장 바람직한 구현예에 따르면, 상기 활성 성분은 구리이고, 상기 지지체는 산화마그네슘이고, 상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 상기 수성가스 전환 반응용 촉매 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 50 내지 70 중량% 및 상기 지지체 30 내지 50 중량%를 포함하고, 상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 BET 비표면적이 110 내지 150 m^2/g 이고, 직경이 2 내지 20 nm인 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 85 내지 100%를 차지할 수 있다. 상기 조건을 만족하는 수성가스 전환 반응용 촉매는 산화마그네슘 내의 산소 공극 함량과 OH-기가 크게 증가하여 일산화탄소 전환율이 우수한 것을 확인하였다. 추가적으로 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 가져 일산화탄소 흡착 소재로 사용이 가능하였다.

- [0031] 한편, 본 발명의 다른 측면은 상기 수성가스 전환 반응용 촉매를 포함하는 일산화탄소 흡착 소재를 제공한다. 상기 수성가스 전환 반응용 촉매는 우수한 기공 특성 및 비표면적을 바탕으로 일산화탄소 흡착 성능을 가진다. 따라서, 본 발명에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매는 상기한 특성을 바탕으로 일산화탄소 흡착 소재로도 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 리간드 물질, 활성성분 전구체, 지지체 전구체를 포함하는 혼합 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계; (c) 상기 젤을 건조하고 파쇄하여 파쇄물을 제조하는 단계; 및 (d) 상기 파쇄물을 하소하는 단계를 포함하고, 상기 리간드 물질은 시트르산, 옥살산 및 요소 중에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 활성성분 전구체는 질산니켈, 질산구리, 질산코발트, 질산망간 및 질산크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 지지체 전구체는 질산칼슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0034] 상기 리간드 물질은 금속과 배위 결합을 형성할 수 있는 물질에 해당하며, 바람직하게는 시트르산이 사용될 수 있다. 본 발명에서 확보된 촉매의 높은 비표면적 및 기공 분포는 특정 리간드의 분해 온도 및 특성에 큰 영향을 받으므로, 적절한 리간드 물질의 선택을 통해서 제조되는 촉매의 기공 특성을 효율적으로 조절할 수 있다. 특히 본 발명에서 제시하고 있는 (d) 단계의 하소 방법 중 첫 번째 하소 단계의 하소 온도와 시간은 리간드에 따라 크게 달라질 수 있다.
- [0035] 상기 (a) 단계 혼합 용액을 제조하는 단계에서 상기 활성성분 전구체는 질산구리이고, 상기 지지체 전구체는 질산마그네슘일 수 있다.
- [0036] 상기 (a) 단계 혼합 용액을 제조하는 단계에서 상기 활성성분 전구체에 포함된 금속 및 상기 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 2:8 내지 9:1일 수 있다. 상기 범위의 각 전구체에 포함된 금속의 중량비 조건을 만족할 경우, 활성성분이 지지체 위에 충분히 분산될 수 있으며, 결과적으로 활성성분의 금속 및 지지체의 금속 산화물의 계면이 충분히 형성되어 일산화탄소 전환율이 향상될 수 있다. 상기 범위 미만의 활성성분이 포함될 경우 수성가스 전환 반응을 위한 활성성분이 부족하여 성능이 감소할 수 있으며, 상기 범위를 초과하여 활성성분이 포함될 경우 활성성분의 충분한 분산이 이루어지지 못하고 금속 산화물에 포함된 공극 산소의 함량이 감소하여 수성 가스 전환 반응의 활성이 저하될 수 있다.
- [0037] 수성가스 전환 반응성을 더욱 향상시키기 위한 측면에서 바람직하게는 상기 (a) 단계 혼합 용액을 제조하는 단계에서 상기 활성성분 전구체에 포함된 금속 및 상기 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 3:7 내지 8:2일 수 있으며, 보다 바람직하게는 5:5 내지 7:3일 수 있다. 상기 5:5 내지 7:3 범위에서는 수성가스 전환반응이 수행되는 250 ~ 475 °C의 모든 온도 범위에서 수성가스 전환 반응성이 전체적으로 향상될 수 있으며, 특히 비교적 낮은 온도영역인 250 ~ 350 °C 영역에서 현저하게 향상된다.
- [0038] 상기 (a) 단계에서 상기 혼합용액의 용매는 증류수 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 증류수를 일 수 있다.
- [0039] 상기 (b) 단계의 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계는 50 내지 80 °C의 온도에서 수행되고, 상기 (c) 단계에서 상기 젤을 건조는 80 내지 95 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0040] 상기 (d) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 75 내지 225 °C로 승온하여 2 내지 15 시간 동안 유지하는 단계; 및 370 내지 550 °C로 승온하여 2 내지 15 시간 동안 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 상기한 바와 같은 2 단계의 하소 조건은 제조되는 수성가스 전환 반응용 촉매의 비표면적 및 중기공 부피를 향상시키는데 지대한 영향을 미치며, 수성가스 전환 반응성을 향상시킬 수 있다. 상기 수성가스 전환 반응용 촉매의 비표면적 및 기공 부피를 상술한 바람직한 범위로 조절할 수 있다는 점에서, 바람직하게는 상기 (d) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 100 내지 200 °C로 승온하여 5 내지 15 시간 동안 유지하는 단계; 및 400 내지 500 °C로 승온하여 5 내지 15 시간 동안 유지하는 단계를 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 120 내지 180 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계; 및 420 내지 480 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 (d) 단계의 하소 단계는, 공기 분위기 하에서 0.1 내지 3 °C/min의 승온 속도로 120 내지 180 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계; 및 0.1 내지 3 °C/min의 승온 속도로 420 내지 480 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 (d) 단계의 하소가 상술된 것과 달리 하나의 단계로 진행될 경우에는 본 발명에서 제시하고 있는 졸겔 방법에서 사용되는 리간드 중 잔여물로 존재할 수 있는 탄화수소가 충분히 제거되지 않아 비표면적과 기공 부피가 감소하고 이로 인해 수성가스 전환 반응의 활성이 저하될 수 있다.

- [0041] 상기 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법은 (e) 상기 활성성분 중 금속산화물을 환원시키는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 상기 환원은 수소 및 비활성기체 혼합 가스 조건에서 400 내지 500 °C의 온도 및 1 내지 3 시간 동안 유지하는 것일 수 있다. 상기 활성성분 중 금속산화물을 환원시키는 단계를 거친 수성가스 전환 반응용 촉매는 일산화탄소 흡착에 용이한 구리 금속을 많이 포함하고 있어 일산화탄소 흡착과 이에 따른 수성가스 전환 반응성 향상에 용이한 효과가 있다는 점에서 바람직하다.
- [0042] 한편, 하기 실시예 또는 비교예 등에 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법에 있어서, 리간드 물질, 활성성분 전구체, 지지체 전구체의 종류, 각 단계의 조건 등을 달리하여 제조한 각각의 수성가스 전환 반응용 촉매의 기공 특성 및 구조를 관찰하였으며, 이를 이용하여 수성가스 전환 반응성, 촉매 반응 안정성, 일산화탄소 흡착 성능 평가를 실시하였다.
- [0043] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리 아래 조건이 모두 만족하였을 때, 제조되는 수성가스 전환 반응용 촉매의 활성성분이 응집 현상 없이 지지체 상에 충분히 분산되며, 중기공(직경 2 내지 20 nm)을 다수 포함하는 기공 특성 및 넓은 비표면적을 확보할 수 있으며 수성 가스전환 반응에 용이한 공극산소와 OH기를 과량 함유하고 있어 높은 수성가스 전환 반응성을 확보할 수 있음을 확인하였다.
- [0044] ① 리간드 물질은 시트르산, ② 활성성분 전구체는 질산구리, ③ 지지체 전구체는 질산마그네슘, ④ (a) 단계 혼합 용액을 제조하는 단계에서 상기 활성성분 전구체에 포함된 금속 및 상기 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 5:5 내지 7:3, ⑤ (a) 단계의 혼합용액의 용매는 증류수, ⑥ (b) 단계의 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계는 50 내지 80 °C의 온도에서 수행, ⑦ (c) 단계에서 상기 젤을 건조는 80 내지 95 °C의 온도에서 수행, ⑧ 상기 (d) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 0.1 내지 3 °C/min의 승온 속도로 120 내지 180 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계; 및 0.1 내지 3 °C/min의 승온 속도로 420 내지 480 °C로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계를 포함, ⑨ 상기 수성가스 전환 반응용 촉매의 제조방법은 (e) 수소 및 비활성기체 혼합 가스 조건에서 400 내지 500 °C의 온도 및 1 내지 3 시간 동안 유지하는 상기 활성성분 중 금속산화물을 환원시키는 단계를 더욱 포함.
- [0045] 상기 조건이 충족되지 못하는 경우, 촉매 활성성분의 응집이 발생하거나, 지지체 상에 충분히 분산되지 못하였으며, 특히 중기공의 부피가 전체 기공 부피 중 차지하는 비율이 85% 이하로 감소하는 점을 확인하였다. 또한 수성가스 전환 반응에 용이한 공극산소와 OH 함량이 감소하여 수성가스 전환 반응성이 저하되었다.
- [0047] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않고, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.
- [0049] **실시예 1. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu=0.7:0.3(질량비))**
- [0050] 질산 마그네슘 2.964 g, 질산 구리 0.4578 g, 시트르산 5.655 g 및 증류수 14.5 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 혼합 용액을 오일 베스(oil bath)를 이용하여 80 °C에서 5 시간 동안 교반 상태에서 증류수를 증발시켜 젤을 형성하였다. 상기 교반을 거친 용액을 90 °C의 오븐에서 3 시간 동안 건조 시켰다. 상기 건조된 젤을 파쇄하여 다시 110 °C의 오븐에서 건조시켜 구형 입자를 형성시켰다.
- [0051] 형성된 구형 입자를 공기 분위기에서 두 단계를 거쳐 하소시켰다. 첫 번째 단계에서는 상온(25 °C)에서 1 °C/min의 속도로 150 °C까지 승온한 후, 150 °C에서 10 시간 동안 유지시켰다. 두 번째 단계에서는 150 °C에서 1 °C/min의 속도로 450 °C까지 승온한 후, 450 °C에서 9 시간 동안 유지시켰다.
- [0053] **실시예 2. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu=0.5:0.5(질량비))**
- [0054] 질산 마그네슘 2.495 g, 질산 구리 0.8995 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0056] **실시예 3. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu=0.4:0.6(질량비))**
- [0057] 질산 마그네슘 2.192 g, 질산 구리 1.1853 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0059] **실시예 4. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu=0.3:0.7(질량비))**
- [0060] 질산 마그네슘 1.82 g, 질산 구리 1.5332 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0062] **실시예 5. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu=0.2:0.8(질량비))**
- [0063] 질산 마그네슘 1.364 g, 질산 구리 1.9661 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0065] **비교예 1. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Cu:Ce=0.73:0.27(질량비))**

[0066] 상기 실시예와 비교를 위하여 CeO_2/Cu 기반 촉매를 제조하였다. 질산 구리 2.443 g, 질산 세륨 0.7317 g, 시트르산 4.96 g 및 증류수 12.7 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 혼합 용액을 오일 베스(oil bath)를 이용하여 80 °C에서 5 시간 동안 교반 상태에서 증류수를 증발시켜 젤을 형성하였다. 상기 교반을 거친 용액을 90 °C의 오븐에서 3 시간 동안 건조시켰다. 상기 건조된 젤을 파쇄하여 다시 110 °C의 오븐에서 건조시켰다. 건조된 분말을 상기 실시예 1의 하소와 동일한 방법으로 하소하였다.

[0068] **비교예 2. 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Cu:Ce = 0.10:0.90(질량비))**

[0069] 질산 구리 0.510 g, 질산 세륨 3.660 g, 시트르산 4.428 g 및 증류수 11.4 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[0071] **비교예 3. 공침법을 이용한 분말형 수성가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu = 0.52:0.48(질량비))**

[0072] 질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 2.367 g 및 증류수 100 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 수산화칼륨 0.267 g를 증류수에 용해하여 15 wt.% KOH 용액을 제조하였다. 마그네슘과 구리 염이 포함된 혼합 용액의 온도를 80 °C로 유지시켜주고, pH 수치가 12에 도달할 때까지 수산화칼륨 용액을 떨어뜨려주었다. pH 수치가 12에 도달한 이후에 약 10 분 간 교반 해주고, 30 분 간 교반 없이 그대로 유지하였다. 얻어진 슬러리를 진공 펌프를 이용해 여과해주고 수차례 정제수로 씻은 후, 110 °C의 오븐에서 건조를 시켜주었다. 건조된 분말을 400 °C에서 6시간 동안 공기 분위기에서 하소 시켜주었다.

[0074] **실험예 1. 기공 특성 분석**

[0075] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 소재에 대하여 비표면적 및 기공 크기 분포도를 측정하였다. 상기 비표면적은 Quantachrome instruments사의 Autosorb-iQ MP를 사용하여 질소 흡착/탈착 등온반응을 통해 측정하였다. 상기 분석 결과를 하기 표 1과 도 1에 나타내었다.

표 1

[0076]

구분	BET 비표면적(m^2/g)	전체 기공 중 2-20nm 기공의 비율 (%)
실시예 1	205	96
실시예 2	144	95
실시예 3	124	87
실시예 4	115	92
실시예 5	77	79
비교예 1	30	53
비교예 2	72	67
비교예 3	121	36

[0077] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 지지체로 마그네슘을 포함하는 실시예가 모든 함량 범위에서 지지체로 세륨을 포함하는 비교예 1 및 2에 비하여 향상된 BET 비표면적을 가졌다. 기존의 연구에서 산화세륨이 촉매의 비표면적을 증가시키는 지지체 역할을 하는 것으로 알려져 있는데, 매장량이 풍부하고 경제성이 뛰어난 마그네슘이 그 역할을 대체할 수 있음을 시사한다. 뿐만 아니라 표 1과 도 1에서 볼 수 있듯이 침전법으로 합성된 비교예 3 대비, 본 발명에서 제시하고 있는 졸겔 방법에 의한 촉매는 직경 2-20nm인 중기공이 크게 발달된 것을 확인할 수 있다.

[0079] **실험예 2. 수성가스 전환 반응 성능 평가**

[0080] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 촉매에 대하여 수성가스 전환 반응 성능 평가를 진행하였다.

[0081] 제조된 촉매를 각각 0.1 g씩 컬럼에 채운 후, 20% H_2/N_2 혼합 가스를 이용하여 촉매를 450 °C에서 1 시간 동안 충분히 환원시켜주었다. 이후 반응 컬럼에 고순도 헬륨 가스를 흘려주면서 컬럼 온도를 350 °C로 도달하도록 하였다. 목표온도에 도달했을 때, 33.3 ml/min의 유속으로 6.3% CO / 6.2% CO_2 / 37.5% H_2O / balance N_2 로 이루어진 혼합가스를 흘려주어 반응을 시작하였고 일산화탄소 전환율을 통해서 수성가스 전환 반응 성능 평가를 진행하였

다(Gas hourly space velocity (GHSV) = $20,000 \text{ cm}^3 \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

[0082] 상기 측정 결과를 도 2에 나타내었다. 이때, 일산화탄소 전환율은 하기 수학적 식 1에 따라 계산하였다.

[0083] [수학적 식 1]

[0084] 일산화탄소 전환율(%) = (유입된 가스에 포함된 일산화탄소 농도(%) - 토출된 가스에 포함된 일산화탄소 농도(g)) / 유입된 가스에 포함된 일산화탄소 농도 (%) X 100

[0085] 상기 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 경우 250 내지 475 °C의 모든 온도 영역에서 산화세륨을 지지체로 포함한 비교예 1 및 2에 비하여 상당히 높은 일산화탄소 전환율을 보였다. 특히 실시예 2 내지 4의 경우, 모든 온도 범위에서 가장 우수한 일산화탄소 전환율을 가졌으며, 비교적 낮은 온도 영역인 250 ~ 350 °C 영역에서 반응성이 현저하게 향상되었다. 또한, 공침법을 이용하여 제조한 비교예 3과 비교했을 때, 실시예의 수성가스 전환 반응용 촉매가 보다 높은 일산화탄소 전환율을 보여 본 발명이 기초하고 있는 졸-겔법이 공침법에 비하여 우수한 성능의 수성가스 전환 반응용 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다. 따라서, 본 발명에 따른 제조방법은 지지체로 산화세륨을 산화마그네슘으로 대체하여 우수한 성능의 수성 가스 전환 반응 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0087] **실험예 3. 산소 공극의 함량 측정**

[0088] 수성 가스 전환 반응에서 물의 해리는 산소 공극에서 발생하기 때문에, 다양한 산소 중 중 산소 공극의 함량은 수성 가스 전환 반응의 촉매 활성을 대표하는 지표 중 하나이다. 또한, 촉매 표면에 기존에 흡착된 OH기는 수성 가스 전환 반응을 촉진할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 격자 산소를 제외한, 흡착된 OH기 중 산소, 공극 산소 중의 함량을 측정하여 이를 하기 표 2에 나타내었다. 산화 세륨을 지지체로 하거나 공침법으로 합성된 촉매인 비교예 1-3 대비 본 발명에서 제시하고 있는 졸겔 방법으로 합성된 실시예 1-5에서 공극 산소, OH기의 산소 중의 함량이 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 실시예 2 내지 4의 우수한 수성 가스 전환 반응성은 본 발명에서 제시하고 있는 졸겔 합성법에 의해 크게 향상된 공극 산소와 OH- 작용기의 함량에 일부 기인하고 있음을 확인할 수 있다.

표 2

[0089]

구분	공극 산소, OH기의 산소 중의 함량 (Atom.%)
실시예 1	41
실시예 2	49
실시예 3	55
실시예 4	60
실시예 5	44
비교예 1	33
비교예 2	24
비교예 3	41

[0091] **실험예 4. 단위 촉매 질량당 Cu 비표면적 및 분포도 측정**

[0092] 활성금속의 분포도는 수성 가스 전환 반응의 활성도를 파악할 수 있는 중요한 요소로서, 금속/금속 산화물 간의 분포도가 향상될수록 반응성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 실시예와 비교예의 단위 촉매 질량 당 Cu 비표면적과 Cu 분포도를 N₂O 화학흡착 방법을 이용하여 분석하였으며, 하기 표 3에 기재하였다.

[0093] N₂O 화학흡착 방법은 다음과 같은 방법에 따라 수행하였다. 먼저 각각의 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매를 10%H₂/Ar 혼합 가스 분위기에서 30분 간 400 °C에서 산화 구리를 구리 금속으로 환원시켜주었다. 이후, 촉매를 He 흐름 상에서 50 °C로 냉각 시킨 후, 10%N₂O/He 흐름 조건에서 구리 금속의 표면을 산화 구리로 30분 간 다시 산화시켜주었다. 다음으로, 다시 10%H₂/Ar 혼합 가스 분위기에서 30분 간 400 °C에서 표면의 산화 구리를 구리 금속으로 환원 시켜주었다. 첫 번째 환원 시 소모된 수소량과 두 번째 환원 시 소모된 수소량을 각각 X,Y라고 할 때 하기의 식을 이용하여 구리 금속의 분포도(D)와 비표면적(S_{cu})을 계산하였다.

[0094] [수학식 2]

$$D = \left(2 \times \frac{Y}{X} \right) \times 100\%$$

[0095]

[0096] [수학식 3]

$$S_{Cu} = D \times N_{av} \times \frac{X_{Cu}}{(A_{Cu} \times 1.4 \times 10^{19})}$$

[0097]

[0098] (N_{av} 는 아보가르도 상수, X_{Cu} 는 촉매 내 구리 금속 함량, A_{Cu} 는 구리 원자량을 각각 의미한다.)

표 3

[0099]

구분	단위 촉매 질량 당 Cu 비표면적(m^2/g_{cat})	Cu 분포도 (%)
실시예 1	27.5	21.1
실시예 2	36.5	14.9
실시예 3	26.5	9.3
실시예 4	15.0	4.2
실시예 5	12.9	2.9
비교예 1	28.0	9.3
비교예 2	15.6	42.1
비교예 3	65.5	19.7

[0100]

상기 표 3에서 나타난 바와 같이, Cu의 함량이 적을수록 Cu의 분포도가 높은 것을 확인할 수 있다. 반면 유사한 Cu 함량이 포함된 실시예 2와 비교예 3의 Cu 분포도를 비교 분석하였을 때, 공침법으로 합성된 비교예 3이 높은 Cu 분포도와 표면적을 보이는 것을 확인할 수 있다. 따라서 산화마그네슘이 포함된 수성 가스 전환용 촉매에서는, 활성금속의 분포도뿐만 아니라 공극 산소 및 비표면적, 기공 분포도 등이 활성에 비교적 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

[0102]

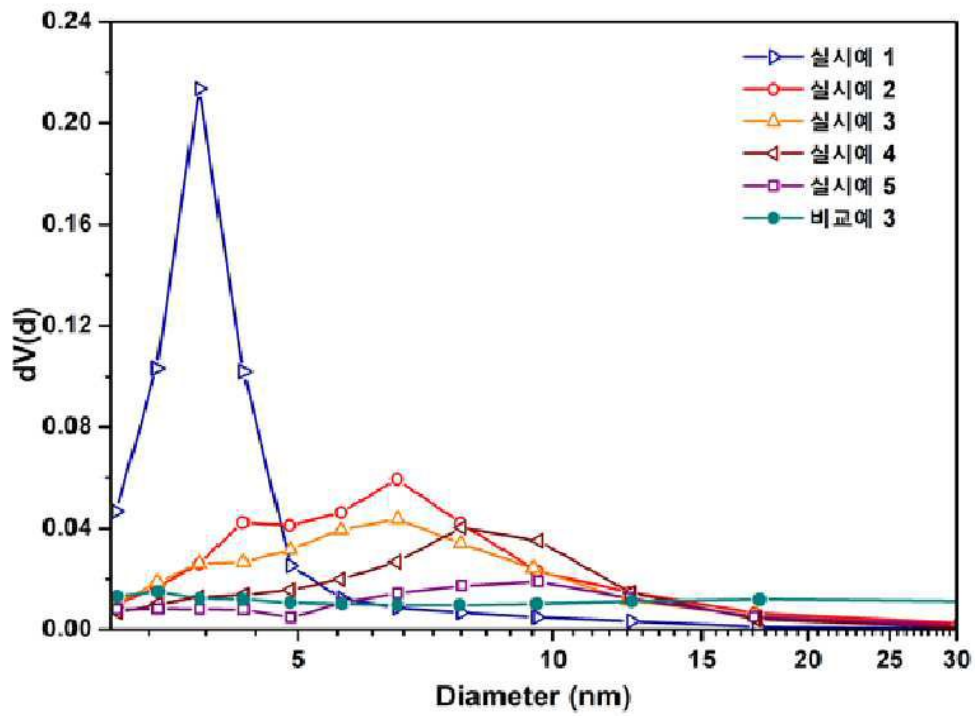
따라서, 본 발명에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매는 높은 비표면적과 중기공이 상당히 발달된 기공 구조를 가질 수 있으며, 또한 높은 공극 산소 및 OH기 산소 함량으로 인해 넓은 온도 범위에서 우수한 수성 가스 전환 반응성을 확보할 수 있다. 또한, 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 통해 일산화탄소 흡착소재로도 활용될 수 있다.

[0104]

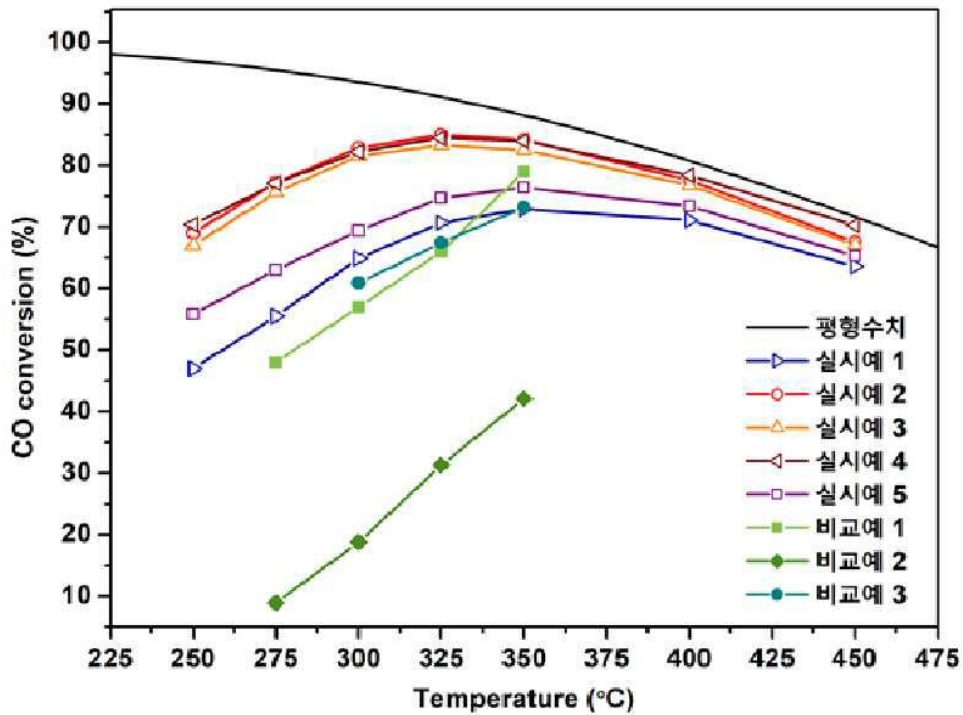
전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매를 포함하는 일산화탄소 흡착 소재.

【변경후】

제1항, 제3항, 및 제4항 중 어느 한 항에 따른 수성가스 전환 반응용 촉매를 포함하는 일산화탄소 흡착 소재.