



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0040098

(43) 공개일자 2022년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/03 (2006.01) *B01J 37/06* (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/03 (2013.01)

B01J 37/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0122890

(22) 출원일자 2020년09월23일

심사청구일자 2020년09월23일

(71) 출원인

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

한국에너지기술연구원

대전광역시 유성구 가정로 152(장동)

(72) 발명자

노현석

강원도 원주시 혁신로 405, 1208-1501(반곡동, 중
흥에스클래스)

나현석

강원도 원주시 흥업면 매남동길 2-10 스마트빌리
지 106호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정

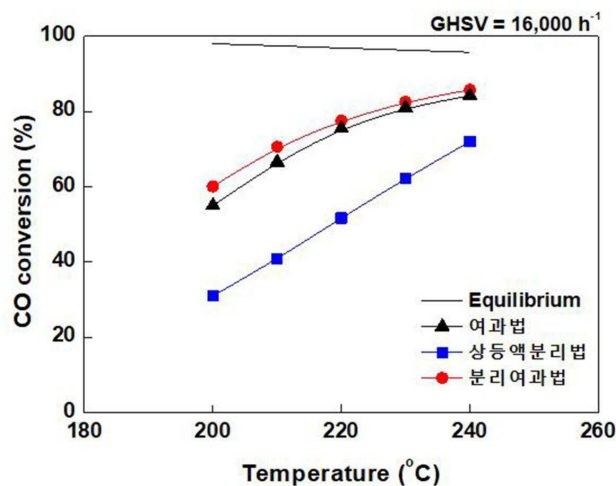
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 촉매 제조 시 효과적인 침전물 세척 방법

(57) 요약

본 발명은 촉매 제조 시 침전물을 세척하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 촉매 제조 시 생성 및/또는 숙성된 침전물 용액을 여과한 후, 상기 여과한 침전물을 증류수와 교반 및 여과하여 세척하는, 활성이 우수한 촉매를 제조할 수 있는 효과적인 침전물 세척 방법인 분리여과법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

안선용

강원도 원주시 무설로 155, 102동 1107호(명륜동, 성원아파트)

이열림

강원도 원주시 적동1길 7, 102동 1203(태장동, 우성1차아파트)

심재오

원주시 태장공단길 54-14 101-401

김경진

경기도 용인시 수지구 상현로42번길 46(상현동, 상현마을 동일스위트)

윤왕래

대전광역시 유성구 지족북로 33, 106동 601호(지족동, 한화꿈에그린 1블럭)

서동주

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 506동 1003호(전민동, 엑스포아파트)

박상호

대전광역시 서구 관저로 83, 210-603(관저동, 신선마을아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711099997

과제번호 B9-2416

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국에너지기술연구원

연구사업명 가압형 모듈화 고순도 수소생산 유닛 설계기술 개발

연구과제명 저온반응성이 강화된 고효성/고내구성 일단 수성가스 전이 촉매 국산화 설계

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 원주산학협력단

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 침전물에 증류수를 1차 주입하고 교반하는 단계;
- (2) 상기 단계 (1)에서 교반된 용액을 1차 여과하는 단계;
- (3) 상기 단계 (2)에서 여과한 침전물에 증류수를 2차 주입하고 교반하는 단계; 및
- (4) 상기 단계 (3)에서 교반된 용액을 2차 여과하는 단계;를 포함하고,
상기 단계는 촉매 제조단계에서 침전물의 불순물을 제거하는 것인, 세척 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 촉매는 공침법으로 제조되는 것인, 세척 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 단계 (1) 또는 (3)에서 증류수는 침전물 대비 0.1 내지 35 중량부를 주입하는 것인, 세척 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 단계 (1) 또는 단계 (3)의 교반은 1 내지 3 시간 동안 침전물과 증류수를 교반하는 것인, 세척 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 침전물은 a) 전구체 용액에 침전제를 투여하여 침전시키는 단계; 및 b) 상기 단계 a)에서 침전된 침전물을 숙성시키는 단계;를 통해 제조된 것인, 세척 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 전구체 용액은 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전구체를 증류수에 녹여 제조된 것인, 세척 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 구리 전구체는 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 황산구리(CuSO_4), 아세트산 구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 옥살산 구리($\text{Cu}(\text{COOH})_2$), 염화구리(CuCl), 염화제2구리(CuCl_2) 및 아이오딘화 구리(CuI , CuI_2)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 금속 전구체 또는 이의 수화물;

상기 아연 전구체는 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 황산아연(ZnSO_4), 아세트산 아연($\text{CH}_3\text{COO})_2$), 옥살산 아연($\text{Zn}(\text{COOH})_2$), 염화아연(ZnCl_2) 및 아이오딘화 아연(ZnI_2)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 금속 전구체 또는 이의 수화물; 및

상기 알루미늄 전구체는 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 아세트산 알루미늄($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), 옥살산 알루미늄($\text{Al}(\text{COOH})_3$), 염화알루미늄(AlCl_3) 및 아이오딘화 알루미늄(AlI_3)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 금속 전구체 또는 이의 수화물;을 이용하는 것인, 세척 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 침전제는 암모니아수($(\text{NH}_4)_2\text{OH}$), 탄산암모늄 용액($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 수산화칼륨(KOH) 용액, 수산화나트륨(NaOH) 용액, 탄산칼륨(K_2CO_3) 용액 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3) 용액으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 하나 이상인, 세척 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매는 구리-아연-알루미늄 촉매인, 세척 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 세척 방법은 촉매의 이온 제거율 증가, CO 전환율 증가 및 발생 폐수 감소로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 효과를 갖는 것인, 세척 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 세척 방법으로 세척한 침전물을 건조 및 소성하여 제조된, 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 건조는 90 내지 130 °C에서 10 내지 20 시간 동안 건조하는 것인, 촉매.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 소성은 350 내지 450 °C에서 5 내지 7 시간 동안 소성하는 것인, 촉매.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 촉매 제조 시 효과적으로 침전물을 세척하는 방법에 관한 것으로, 구체적으로 공침법으로 나노 크기의 물질, 촉매를 대량으로 합성하는 과정에서 발생하는 잔여 이온(K^+ 등) 등의 불순물을 효과적으로 제거할 수 있고 소요되는 증류수의 양을 최소화하여 제조 단가를 절감할 수 있는, 공침법으로 촉매 제조 시 효과적인 침전물의 세척 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 들어 석유를 대체할 수 있는 에너지원 개발이 요구되고, 특히 연소 시 이산화탄소를 배출하지 않고 물만 배출하는 청정에너지인 수소가 미래 에너지원으로 주목받고 있다. 하지만 수소는 자연 상태에서 거의 존재하지 않기 때문에 이용하기 위해서는 다른 연료 자원으로부터 생산하여야 한다. 일반적으로 물의 전기분해, 생물학적 방법 등 여러 가지 기술로 생산할 수 있지만, 현재까지 가장 경제적으로 수소를 대량생산할 방법은 천연가스, 가솔린과 같은 화석연료를 개질하여 생산하는 방법이다.

- [0004] 천연가스로부터 수소 생산을 하기 위해서는 탈황 반응(DeS: desulfurization), 수증기개질 반응(SRM: Steam Reforming of Methane), 수성가스 전이 반응(WGS: Water-Gas Shift), 선택적 산화 반응(PROX: Preferential Oxidation)이 순차적으로 필요하며, 각 반응별 촉매는 생산효율을 결정하는 핵심적 요소이다.

- [0006] 또한, 이산화탄소를 활용하여 청정연료로의 전화기술 개발 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 이러한 연구의 일환으로 이산화탄소를 메탄과 반응시켜 건조개질반응(Dry reforming)을 통해 합성가스(수소, 일산화탄소)를 생성한 뒤 이를 이용하여 메탄올을 합성하는 공정이 있다.

- [0007] 합성가스로부터 메탄올을 합성하는 반응은 일산화탄소 또는 이산화탄소의 수소화 반응에 의해 생성된다.

- [0008] 메탄올 합성 반응 : $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$, $\Delta H = -90.8kJ/mol$ (1)

- [0009] $CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H = -49.6kJ/mol$ (2)

- [0010] 수성가스 전이 반응 : $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H = -41.1kJ/mol$ (3)

- [0011] 탈수 반응 : $2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ $\Delta H = -23.4kJ/mol$ (4)

- [0012] 메탄올 합성 반응인 상기 반응식 (1)과 (2)는 열역학적인 평형반응으로서 저온 및 고압 반응에서 유리하지만 반응속도를 증가시키기 위하여 200 ℃ 이상의 고온 및 고압에서 반응이 진행되어야 하므로 초기 투자비가 증가하는 단점이 있다. 또한, 혼성 촉매를 사용하는 경우 반응식 (4)와 같이 생성되는 메탄올이 디메틸에테르로 전이되는 탈수 반응이 진행되어 메탄올 수율이 감소하는 문제점이 있다. 그러나 반응식 (2) 및 (4)에서 생성되는 물이 수성가스 전이 반응(WGS)에 의해 수소가 추가로 생성되어 메탄올 합성 반응의 속도를 증가시킨다는 장점도 있다.

- [0014] 기존 수성가스 전이 반응(WGS) 공정은 열역학적 제한으로 인해 고온 수성가스 전이 반응(HT-WGS: High temperature WGS)과 저온 수성가스 전이 반응(LT-WGS: Low temperature WGS)의 두 가지 공정으로 분리되어 반응기 단가가 높고 부피가 커지는 단점이 있었다. 이를 콤팩트/고효율화 하기 위해서는 HT-WGS와 LT-WGS를 동시에 수행 가능한 일단 수성가스 전이 반응(Single stage WGS)이 반드시 필요한 핵심기술로 제안되고 있으며, 열역학적으로 유리한 저온에서 WGS 반응을 수행하는 것이 적합하다. 일단 WGS의 경우 기존의 두 단계 WGS보다 좋은 처리용량이 요구되고 발열반응에 의한 큰 온도 변화가 일어날 수 있어 촉매의 높은 성능과 소결에 대한 저항성이 요구된다.

- [0016] 상기 WGS 반응을 위한 촉매는 일반적으로 공침법을 이용하여 제조한다. 공침법은 나노 크기의 물질, 촉매 등을

합성할 때 널리 사용되는 일반적인 방법으로, 침전제의 종류나 첨가 속도에 따라 입자의 크기가 변하기 때문에 고정 시간이 길어질 수 있고, pH가 달라짐에 따라 침전시킬 때 여과액 중 일부 금속이온이 손실되어 제조된 복합 산화물 촉매의 비표면적이 감소하여 활성이 낮아질 수 있다는 단점이 있지만, 환경오염에 미치는 영향이 적고 높은 재현성을 가지며 낮은 생산 비용으로 제조할 수 있다는 장점이 있어, 촉매의 대량 생산에 적합한 방법으로 널리 알려져 있다.

[0017] 그 중 침전물을 세척하는 단계에서, 침전물에 남아있는 잔여 이온(K^+ 등) 및 불순물을 제거하지 못할 경우, 촉매 활성이 감소할 수 있음이 알려져 있고(비특허문헌 1 내지 2), 침전물 세척을 위해 대량의 증류수를 이용할 경우 제조 단가가 상승하기 때문에, 적은 양의 증류수로 침전물을 세척하여 잔여 이온 및 불순물을 제거할 수 있는 효율적인 세척법이 필요하다.

[0019] 이에 본 발명자들은 촉매의 대량 생산 제조 과정에서 침전물 세척을 위한 증류수의 양을 최소화하여 제조 단가를 절감하고 잔여 이온 및 불순물을 효과적으로 제거할 수 있는 세척법을 연구해온 결과, 침전물을 증류수와 교반한 후 여과하는 분리여과법으로 세척하였을 때 가장 높은 이온 제거율 및 높은 촉매 활성을 나타낸다는 점을 확인하여, 촉매 제조 시 분리여과법이 가장 우수한 침전물의 세척법임을 확인하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0021] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0043607호

비특허문헌

[0022] (비특허문헌 0001) Ahmad Tavasoli, Mohammad Barati, Ali Karimi, International Journal of Hydrogen Energy 41 (2016) 174-180.

(비특허문헌 0002) Paweł Kowalik, Wiesław Prochniak, Tadeusz Borowiecki, Catalysis Today 176 (2011) 144-148.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 촉매 제조 시 발생하는 불순물을 적은 양의 증류수로도 충분히 제거할 수 있는 최적의 세척 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0025] 본 발명은 촉매 제조 시 생성된 침전물을 세척하는 방법에 관한 것으로, (1) 침전물에 증류수를 1차 주입하고 교반하는 단계; (2) 상기 단계 (1)에서 교반된 용액을 1차 여과하는 단계; (3) 상기 단계 (2)에서 여과한 침전물에 증류수를 2차 주입하고 교반하는 단계; 및 (4) 상기 단계 (3)에서 교반된 용액을 2차 여과하는 단계;를 포함하고, 상기 단계를 촉매 제조단계에 포함되는, 세척 방법을 제공함으로써 상기 과제를 해결하였다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 촉매 제조 시 생성된 침전물을 세척하는 분리여과법은, 동일한 양의 증류수로 기존의 세척 방법에 의해 침전물을 세척한 촉매보다 CO 전환율 및 이온 제거율이 우수하여 촉매 활성이 높은 촉매를 제공할 수

있다.

도면의 간단한 설명

[0029]

도 1은 침전물과 증류수를 교반하는 교반장치를 나타낸 도이다.

도 2는 증류수와 교반된 침전물을 여과하는 감압여과장치를 나타낸 도이다.

도 3은 수성가스 전이 반응(WGS: Water-Gas Shift) 장치의 구성을 나타낸 도이다.

도 4는 분리여과법, 여과법 및 상등액분리법으로 세척한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 WGS 반응 장치를 통해 확인한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030]

이하, 본원의 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시 형태를 들어 상세히 설명한다. 본 발명의 실시형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[0031]

본 발명의 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0032]

본 발명의 명세서 전체에서 사용되는 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

[0034]

본 발명은

[0035]

(1) 침전물에 증류수를 1차 주입하고 교반하는 단계;

[0036]

(2) 상기 단계 (1)에서 교반된 용액을 1차 여과하는 단계;

[0037]

(3) 상기 단계 (2)에서 여과한 침전물에 증류수를 2차 주입하고 교반하는 단계; 및

[0038]

(4) 상기 단계 (3)에서 교반된 용액을 2차 여과하는 단계;를 포함하고,

[0039]

상기 단계는 촉매 제조단계에서 침전물의 불순물을 제거하는 것인, 세척 방법을 제공한다.

[0040]

또한, 본 발명은 본 발명의 세척 방법으로 세척한 침전물을 건조 및 소성하여 제조된 촉매를 제공한다.

[0042]

이하, 본 발명의 세척 방법에 대해 단계별로 상세히 설명한다.

[0043]

상기 단계 (1)은 침전물에 증류수를 1차 주입하는 단계로, 상기 침전물은 공침법으로 침전물 용액을 제조하고, 침전물 용액을 침전 및 숙성시킨 후, 여과한 침전물일 수 있다. 본 발명에서 공침법은 촉매 원료 혼합 용액에 침전제를 가해 각 성분을 동시에 침전시키는 방법으로, 금속 전구체를 순차적으로 숙성시켜 침전물을 제조하는 것이 아닌 함께 침전 및 숙성시켜 침전물 용액을 제조한 것일 수 있다.

[0045]

상기 단계 (1)은 상기 침전물을 비커에 옮긴 후 증류수를 주입할 수 있다. 상기 증류수는 침전물 대비 0.1 내지 35 중량부를 주입하여 세척할 수 있다. 구체적으로 상기 증류수를 0.5 내지 30 중량부를 주입하여 침전물을 세척할 수 있고, 보다 구체적으로 1 내지 30 중량부를 주입하여 침전물을 세척할 수 있으며, 바람직하게는 5 내지 25 중량부를 주입하여 침전물을 세척할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046]

또한, 상기 단계 (1)은 침전물에 주입된 침전물과 증류수를 교반하는 단계로, 상기 교반은 1 내지 4시간 동안 교반하여 침전물을 세척할 수 있고, 구체적으로 1 내지 3시간 동안 교반하여 침전물을 세척할 수 있다. 다만, 상기 교반시간은 이에 한정되는 것은 아니고, 제조되는 촉매의 양에 따라 조절될 수 있다. 또한, 상기 교반은 통상적으로 알려진 교반 방법으로 교반할 수 있고, 예를 들어 교반기와 교반자석을 이용하여 교반할 수 있으나

이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 본 발명에서 교반과정을 거치는 세척 방법은 이온 제거율의 향상, 촉매의 효율 향상 및 증류수 사용량 감소 효과를 초래할 수 있다.

- [0048] 상기 단계 (2)는 단계 (1)에서 교반이 완료된 용액을 1차 여과하는 단계로, 상기 여과는 통상적으로 알려진 여과 방법으로 여과할 수 있고, 예를 들어 감압깔때기, 여과지, 가스켓, 감압펌프 및 감압플라스크로 구성된 감압 여과장치를 이용하여 감압할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 단계 (3) 내지 (4)는 증류수 2차 주입, 교반 및 여과하는 단계로, 상기 단계 (1) 내지 (2)와 동일한 방법으로 증류수 주입, 교반 및 여과할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 단계 (3) 내지 (4)의 증류수 주입, 교반 및 여과하는 단계를 1 회 이상 추가할 수 있지만, 세척을 위해 추가되는 증류수 양을 고려하면, 촉매 제조 시 비효율적일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에서, 상기 침전물은 공침법에 의해 제조된 침전물일 수 있고, 촉매를 제조하는 과정에서 a) 전구체 용액에 침전제를 투여하여 침전시키는 단계; 및 b) 상기 단계 a)에서 침전된 침전물을 숙성시키는 단계;를 통해 제조된 침전물 일 수 있으며, 금속 전구체를 순차적으로 숙성시켜 제조하는 침전물이 아닌 함께 침전 및 숙성시켜 제조된 침전물 용액일 수 있다.
- [0054] 상기 전구체는 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전구체일 수 있다.
- [0055] 상기 구리 전구체는 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 황산구리(CuSO_4), 아세트산 구리($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 옥살산 구리($\text{Cu}(\text{COOH})_2$), 염화구리(CuCl), 염화제2구리(CuCl_2) 및 아이오딘화 구리(CuI , CuI_2)로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 금속 전구체 또는 이의 수화물일 수 있고, 보다 구체적으로 질산구리 또는 질산구리 수화물($\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 또한, 상기 아연 전구체는 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 황산아연(ZnSO_4), 아세트산 아연($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 옥살산 아연($\text{Zn}(\text{COOH})_2$), 염화아연(ZnCl_2) 및 아이오딘화 아연(ZnI_2)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 금속 전구체 또는 이의 수화물일 수 있고, 보다 구체적으로 질산아연 또는 질산아연 수화물($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 또한, 상기 알루미늄 전구체는 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 아세트산 알루미늄($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$), 옥살산 알루미늄($\text{Al}(\text{COOH})_3$), 염화알루미늄(AlCl_3) 및 아이오딘화 알루미늄(AlI_3)으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상인 금속 전구체 또는 이의 수화물일 수 있고, 보다 구체적으로 질산알루미늄 또는 질산구리 수화물($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 수화물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 또한, 상기 침전제는 암모니아수($(\text{NH}_4)_2\text{OH}$), 탄산암모늄 용액($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), 수산화칼륨(KOH) 용액, 수산화나트륨(NaOH) 용액, 탄산칼륨(K_2CO_3) 용액 또는 탄산나트륨(Na_2CO_3) 용액으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 침전제일 수 있고, 구체적으로 수산화칼륨 용액일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에서, 상기 세척 방법으로 침전물을 세척하여 제조하는 촉매는 구리-아연-알루미늄(Cu-Zn-Al) 촉매일 수 있다.
- [0061] 상기 Cu-Zn-Al 촉매는 저온 수성가스 전이 반응 촉매로, 기존의 백금(Pt) 기반 촉매의 높은 가격 및 낮은 저온 반응성으로 인한 어려움을 개선할 수 있고, 철(Fe)-크롬(Cr) 촉매의 크롬에 의한 철의 소결(sintering) 방지 및 활성 증진이 일어나 반응속도가 빨라져 대량의 일산화탄소(CO)를 처리하지만 발열반응으로 인해 고온에 노출되어 초기 일산화탄소가 남는 문제를 개선할 수 있다.

- [0063] 본 발명에 있어서, 상기 세척 방법은 제조되는 촉매의 이온 제거율 및 CO 전환율 증가, 촉매 제조 시 필요한 증류수 및 발생 폐수 감소로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 효과를 나타내는 우수한 촉매를 제조하는 방법에서 사용되는 세척 방법일 수 있다.
- [0065] 본 발명은 상기 세척 방법으로 세척한 침전물을 건조 및 소성하여 제조된 촉매를 제공할 수 있다.
- [0066] 상기 건조는 90 내지 130 °C에서 10 내지 20 시간 동안 건조할 수 있고, 구체적으로 100 내지 120 °C에서 10 내지 15 시간 동안 건조할 수 있으며, 보다 구체적으로 110 °C에서 12 시간 동안 건조할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 소성은 350 내지 450 °C에서 5 내지 7 시간 동안 소성할 수 있고, 구체적으로 370 내지 430 °C에서 5 내지 7 시간 동안 소성할 수 있으며, 보다 구체적으로 400 °C에서 6 시간 동안 소성할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 소성 온도가 상기 범위를 벗어날 경우 전구체 침전시 생성되는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 가 모두 CuO 로 분해되지 않아 촉매의 환원력이 감소하여 촉매 활성이 저하될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 구체적인 일 양태에서, Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 제조 단가를 절감하기 위해 증류수 양을 최소화한 침전물 세척 방법으로 여과지에 걸러진 침전물에 증류수 500 ml 1차 주입, 교반, 감압여과, 증류수 500 ml 2차 주입, 교반 및 감압여과하여 침전물을 세척하는 방법은 침전물 용액에 남아있는 잔여 이온 및 불순물을 제거하는데 우수한 효과를 나타낸다. 또한, 본 발명의 세척 방법은 사용되는 증류수의 양이 적어 촉매의 대량 생산 과정에서 발생하는 폐수의 양을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명의 구체적인 일 양태에서, Cu-Zn-Al 촉매 제조 시 동일한 양의 증류수를 사용하여 침전물을 세척하더라도, 타 세척법인 여과법 및 상등액분리법으로 세척한 침전물의 이온 제거율보다 본 발명의 분리여과법으로 세척한 침전물의 이온 제거율이 우수하다.
- [0071] 또한, 본 발명의 구체적인 일 양태에서, 본 발명에 따른 분리여과법으로 세척 시 초기 세척(1차 세척)의 이온 제거율이 타 세척법인 여과법 및 상등액분리법에 비하여 매우 높아 총 이온 제거율에서 차이를 보인다. 초기 세척에서의 이온 제거율이 높을수록 총 이온 제거율이 높아지므로, 촉매 제조 과정에서 kg 또는 ton 단위로 촉매를 제조할 경우, 세척 방법에 따른 총 이온 제거율의 차이가 더 커질 수 있다.
- [0072] 또한, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 본 발명의 세척 방법인 분리여과법과 기존의 침전물 세척법인 여과법 및 상등액분리법으로 세척하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율을 확인한 결과, 분리여과법으로 세척하였을 때 모든 온도 영역에서 CO 전환율이 우수하다.
- [0074] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 보다 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이지 본 발명의 권리범위를 이로 한정하는 것을 의도하지 않는다.
- [0076] <실시예 1> 세척 방법으로 분리여과법을 이용한 구리-아연-알루미늄(Cu-Zn-Al) 촉매 제조
- [0077] <1-1> Cu-Zn-Al 침전물 제조
- [0078] 구리 전구체, 아연 전구체 및 알루미늄 전구체를 이용하여 공침법으로 구리(Cu)-아연(Zn)-알루미늄(Al) 침전물 용액을 제조하였다.
- [0079] 구체적으로, Cu, Zn 및 Al의 비율을 65 : 25 : 10으로 고정하고, 상기 비율에 따라 구리 전구체인 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, DUKSAN), 아연 전구체인 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (95%, DUKSAN) 및 알루미늄 전구체인 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (97%, DUKSAN) 전구체를 500 ml의 증류수에 녹인 후 80 °C까지 가열하였다. 80 °C를 유지하면서 침전체인 5 M의 KOH 용액 0.7 mol을 넣어 적정하고, 3일 동안 숙성시켜 숙성이 완료된 Cu-Zn-Al의 침전물 용액을 제조하였다.
- [0081] <1-2> 분리여과법을 이용하여 침전물 세척
- [0082] 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물에 남아있는 잔여 이온을 제거하기 위해 분리여과법을 이용하여

세척하였다.

[0083] 구체적으로, 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물 용액을 감압여과장치(감압깔때기, 가스켓, 감압펌프, 감압플라스크 및 여과지)에 주입하여 잔여 용액을 제거하였다. 잔여 용액이 제거된 Cu-Zn-Al 침전물 44.8412 g을 1 ℓ의 비커에 옮긴 후, 500 ml의 증류수를 주입하였다. 교반장치(교반기 및 교반자석)를 이용하여 상기 침전물 및 증류수를 2 시간 동안 충분히 교반시킨 후, 교반이 완료된 용액을 감압여과장치에 주입하여 여과하였다.

[0084] 상기 여과된 Cu-Zn-Al 침전물에 500 ml의 증류수를 주입, 2 시간 동안 교반, 여과하는 과정을 동일하게 한번 더 반복하였다. 세척이 완료된 침전물을 110 ℃에서 건조한 후, 400 ℃에서 6 시간 동안 소성하여 Cu-Zn-Al 촉매를 제조하였다.

[0086] <1-3> 분리여과법을 이용한 침전물 세척에 따른 여과액의 이온전도도 측정

[0087] 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물 용액의 이온전도도를 전도도 측정기(Orion StarTM A329 pH/ISE/Conductivity/Dissolved Oxygen Portable Multiparameter Meter, OrionTM DuraProbeTM 4-Electrode Conductivity Cell)를 사용하여 측정하였다(세척 횟수 0 회).

[0088] 또한, 상기 실시예 <1-2>의 분리여과법을 이용한 침전물 세척과정에서 교반이 완료된 용액을 감압여과장치에 주입하여 여과된 여과액의 이온전도도를 전도도 측정기로 측정하였다(세척 횟수 1 회). 동일하게 한번 더 반복하여 여과된 여과액의 이온전도도를 전도도 측정기로 측정하였다(세척 횟수 2 회).

[0089] 표 1에 실시예 <1-2>의 분리여과법을 이용한 세척 방법의 세척 횟수에 따른 Cu-Zn-Al 촉매의 이온전도도 측정 결과를 나타내었다.

표 1

세척 횟수	분리여과법	
	이온전도도($\mu\text{S/cm}$)	이온 제거율(%)
0 회	83,295	-
1 회	12,405	85
2 회	1,561	87
Total	-	98

[0092] <비교예 1> 여과법을 이용한 Cu-Zn-Al 촉매의 세척

[0093] <1-1> 여과법을 이용하여 침전물 세척

[0094] 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물에 남아있는 잔여 이온을 제거하기 위해 여과법을 이용하여 세척하였다.

[0095] 구체적으로, 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물 용액을 감압여과장치에 주입하여 잔여 용액을 제거하였다. 이후 세척을 위해 1000 ml의 증류수를 500 ml씩 순차적으로 주입하여 여과를 진행하였다.

[0096] 세척이 완료된 침전물을 110 ℃에서 건조한 후, 400 ℃에서 6 시간 동안 소성하여 Cu-Zn-Al 촉매를 제조하였다.

[0098] <1-2> 여과법을 이용한 침전물 세척에 따른 여과액의 이온전도도 측정

[0099] 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물 용액의 이온전도도를 전도도 측정기를 사용하여 측정하였다(세척 횟수 0 회).

[0100] 또한, 상기 비교예 <1-1>의 여과법을 이용한 침전물 세척과정에서 500 ml의 증류수가 여과될 때 여과된 여과액의 이온전도도를 전도도 측정기로 측정하였다(세척 횟수 1 회). 동일한 방식으로 순차적으로 주입한 500 ml의 증류수가 여과될 때 여과된 여과액의 이온전도도를 전도도 측정기로 측정하였다(세척 횟수 2 회).

[0101] 표 2에 비교예 <1-1>의 여과법을 이용한 세척 방법의 세척 횟수에 따른 Cu-Zn-Al 촉매의 이온전도도 측정 결과를 나타내었다.

표 2

세척 횟수	여과법	
	이온전도도($\mu\text{S}/\text{cm}$)	이온 제거율(%)
0 회	83,384	-
1 회	25,047	70
2 회	6,610	73
Total	-	92

[0104] <비교예 2> 상등액분리법을 이용한 Cu-Zn-Al 촉매의 세척

[0105] <2-1> 상등액분리법을 이용하여 침전물 세척

[0106] 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물에 남아있는 잔여 이온을 제거하기 위해 상등액분리법을 이용하여 세척하였다.

[0107] 구체적으로, 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물 용액을 1 ℓ의 비커에 옮긴 후 2 시간 동안 방치하여 침전물과 상등액을 분리하였다. 분리된 상등액을 제거한 후 500 ml의 증류수를 주입하고 교반장치를 이용하여 상기 침전물 및 증류수를 2 시간 동안 충분히 교반시킨 후 2 시간 동안 방치하여 침전물 및 상등액을 분리하였다.

[0108] 상기 Cu-Zn-Al 침전물에 500 ml의 증류수를 주입, 2 시간 동안 교반, 2 시간 동안 방치하는 과정을 동일하게 한번 더 반복하였다. 세척이 완료된 침전물을 110 °C에서 건조한 후, 400 °C에서 6 시간 동안 소성하여 Cu-Zn-Al 촉매를 제조하였다.

[0110] <2-2> 상등액분리법을 이용한 침전물 세척에 따른 상등액의 이온전도도 측정

[0111] 상기 실시예 <1-1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 침전물 용액의 이온전도도를 전도도 측정기를 사용하여 측정하였다(세척 횟수 0 회).

[0112] 또한, 상기 비교예 <2-1>의 상등액분리법을 이용한 침전물 세척과정에서 분리된 상등액의 이온전도도를 전도도 측정기로 측정하였다(세척 횟수 1 회). 동일하게 한번 더 반복하여 분리된 상등액의 이온전도도를 전도도 측정기로 측정하였다(세척 횟수 2 회).

[0113] 표 3에 비교예 <2-1>의 상등액분리법을 이용한 세척 방법의 세척 횟수에 따른 Cu-Zn-Al 촉매의 이온전도도 측정 결과를 나타내었다.

표 3

세척 횟수	상등액분리법	
	이온전도도($\mu\text{S}/\text{cm}$)	이온 제거율(%)
0 회	83,227	-
1 회	34,187	59
2 회	12,052	65
Total	-	86

[0116] <실시예 4> 수성가스 전이 반응(Water Gas Shift, WGS) 장치 제작

[0117] 도 3의 모식도와 같이 질량유량제어기(Mass flow controller, MFC; ㉔), 예열기(pre-heater, ㉕), H₂O 공급용 실린지 펌프(syringe pump, ㉖), 석영관 & 노(fixed bed quartz reactor & furnace, ㉗), 냉각기(㉘) 및 마이

크로-기체크로마토그래피(Micro-GC, ㉔)로 구성된 수성가스 전이 반응(WGS) 장치를 제작하였다.

[0118] MFC(㉕)로 반응 가스를 유입한다. 상기 반응 가스 유량은 5850E 모델(브룩스 사)을 사용하여 정밀하게 조절하였다. 사용된 반응 가스의 종류(H_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2)에 따라 유량 보정 및 유량 조절 가능 범위가 다르게 적용되었다.

[0119] 예열기(㉖)는 석영관(㉗)의 반응 가스 주입부 상단에 위치하여 WGS 반응에 필요한 H_2O 를 수증기 상태로 공급한다. 예열기(㉖)는 1/4" 스테인리스 관에 열선을 부착하여 제작하였으며 중단부에 열전대(thermocouple)를 설치하여 온도를 측정하였다. H_2O 는 촉매 환원이 종료된 후부터 주입하기 시작하였으며, 환원 종료 전 미리 예열기를 작동시켜 약 180℃를 유지하도록 조절하였다.

[0120] H_2O 공급용 실린지 펌프(㉘)는 MFC(㉕)와 예열기(㉖) 사이에서 WGS 반응에 필요한 H_2O 를 공급한다. H_2O 공급용 실린지 펌프(㉘)는 50 ml 실린지에 증류수를 채운 후 실린지 펌프로 H_2O 의 유량을 $H_2O/(CH_4 + CO + CO_2)$ 비가 2.0이 되도록 조절하였다. 상기 실린지 펌프(㉘)는 유량조절 범위가 0.20 ml/h ~ 426 ml/h인 KDS100 인퓨전 펌프(KDS100 Infusion pump; KD Scientific 사)를 사용하였다.

[0121] 석영관 & 노(㉙)는 반응기 온도를 조절한다. 석영관은 1/4" 을 사용하여 노에 장착하였다. 촉매층 고정을 위해 석영관 중단부에 석영 재질의 솜을 삽입하였으며 채널링 현상 및 압력강하를 방지하기 위해 60 ~ 100 메쉬(mesh) 크기의 촉매를 사용하였다. 석영관 내부의 촉매층 온도를 측정하기 위해 촉매층 중단부에 열전대를 설치하였다. 노는 최대 1000 ℃까지 조절이 가능한 2.2 KW급 전기 노를 사용하였다.

[0122] 냉각기(㉚)는 반응 후 가스를 통과시켜 WGS 반응 후 잔존하는 H_2O 를 제거한다. 냉각기의 온도는 2.2 ℃로 유지하였으며 디지털 PID 컨트롤러(PID Controller)로 정확히 제어하였다. 냉각기는 온도조절범위가 -45 ~ 120 ℃인 JSRC-13C 모델(JSR 사)을 사용하였다. 냉각기에 사용된 냉각수는 에틸렌글리콜과 물을 혼합하여 제조하였다.

[0123] Micro-GC(㉔)는 WGS 반응 후 가스의 성분 및 비율을 분석한다. Agilent 3000A Micro-GC(에질런트 테크놀로지스, Agilent Technologies 사)를 사용하였다. Micro-GC의 channel 1 에는 H_2 , N_2 , CO , CH_4 가스분석을 위해 몰레큘러스리브(Molecular sieve) 컬럼을 장착하였으며, channel 2 에는 CO_2 가스분석을 위해 plot-U 컬럼을 장착하였다.

[0125] <실험예 1> Cu-Zn-Al 제조 시 세척법에 따른 이온 제거율 측정

[0126] <1-1> 세척 방법을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 이온전도도 측정 결과

[0127] 상기 <실시예 1> 내지 <실시예 3>에서 기재한 바와 같이, 증류수 1 ℓ (500 ml + 500 ml)를 이용하여 분리여과법, 여과법 및 상등액분리법으로 Cu-Zn-Al 침전물을 세척하면서 여과된 여과액을 2차에 걸쳐 이온전도도를 측정하였다.

[0128] 표 4에 상기 <실시예 1> 내지 <실시예 3>의 세척법에 따라 측정한 이온전도도 및 이온 제거율 측정 결과를 비교하여 나타내었다.

표 4

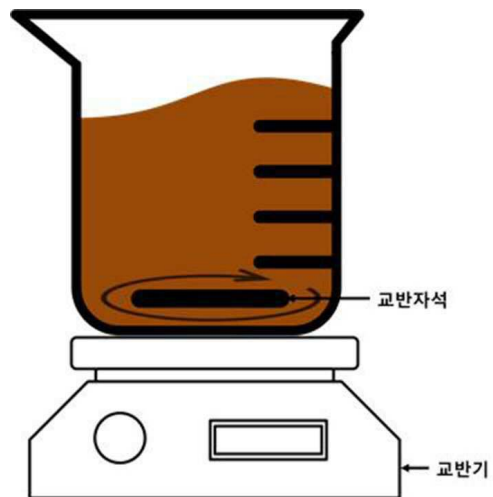
세척 횟수	분리여과법		여과법		상등액분리법	
	이온전도도 ($\mu S/cm$)	이온 제거율 (%)	이온전도도 ($\mu S/cm$)	이온 제거율 (%)	이온전도도 ($\mu S/cm$)	이온 제거율 (%)
0 회	83,295	-	83,384	-	83,227	-
1 회	12,405	85	25,047	70	34,187	59
2 회	1,561	87	6,610	73	12,052	65
Total	-	98	-	92	-	86

[0130] 그 결과, 표 4에 나타난 바와 같이, 분리여과법으로 1 회 세척을 진행하였을 때 전도도가 83,295 $\mu S/cm$ 에서 12,405 $\mu S/cm$ 로 감소하였고, 85%의 이온이 제거됨을 확인하였다. 또한, 2 회 세척을 진행하였을 때 전도도가 1,561 $\mu S/cm$ 로 감소하였고, 87%의 이온이 제거됨을 확인하였다.

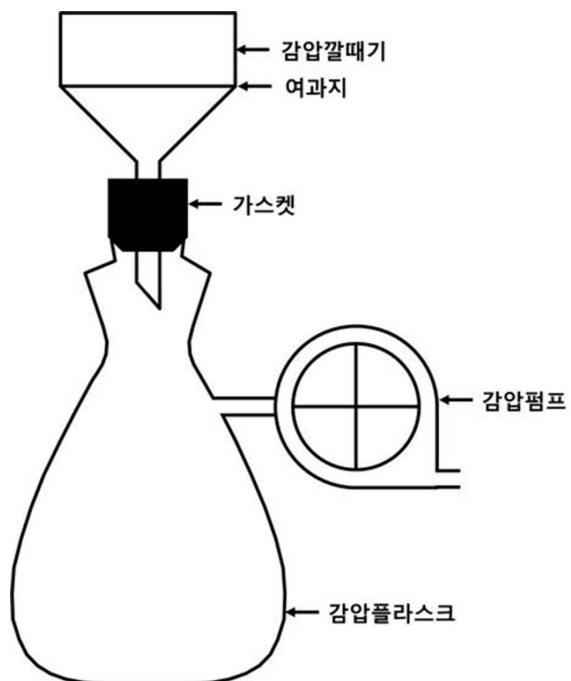
- [0131] 또한, 여과법으로 1 회 세척을 진행하였을 때 전도도가 83,384 $\mu\text{S/cm}$ 에서 25,047 $\mu\text{S/cm}$ 로 감소하였고, 70%의 이온이 제거됨을 확인하였다. 또한, 2 회 세척을 진행하였을 때 전도도가 6,610 $\mu\text{S/cm}$ 로 감소하였고, 73%의 이온이 제거됨을 확인하였다.
- [0132] 또한, 상등액분리법으로 1 회 세척을 진행하였을 때 전도도가 83,227 $\mu\text{S/cm}$ 에서 34,187 $\mu\text{S/cm}$ 로 감소하였고, 59%의 이온이 제거됨을 확인하였다. 또한, 2 회 세척을 진행하였을 때 전도도가 12,052 $\mu\text{S/cm}$ 로 감소하였고, 65%의 이온이 제거됨을 확인하였다.
- [0134] <실험예 2> 세척법에 따른 Cu-Zn-Al 촉매 성능 차이 확인
- [0135] <2-1> 분리여과법으로 세척한 Cu-Zn-Al 촉매의 WGS 확인 실험
- [0136] 상기 <실시예 1> 내지 <실시예 3>의 세척 방법에 따라 세척 방법을 달리하여 제조한 Cu-Zn-Al 촉매의 성능의 차이를 확인하기 위하여 상기 <실시예 4>에서 제작한 WGS 촉매 반응장치를 이용하여 WGS 반응 실험을 수행하였다.
- [0137] WGS 반응 실험은 온도 범위 200 내지 240 $^{\circ}\text{C}$ 에서 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 고정층 반응기에 상기 <실시예 1>에서 제조한 Cu-Zn-Al 촉매 0.055 g을 주입하고 열전대(thermocouple)를 촉매층에 설치하여 실제 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. 촉매 반응을 진행하기 전에 2% H_2/N_2 분위기에서 승온율 3.3 $^{\circ}\text{C/min}$ 으로 200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올려주어 1 시간 동안 환원 과정을 거쳤다. 환원이 끝난 뒤, 반응 가스(CH_4 : 1.0%, CO_2 : 10.0%, CO : 9.0%, H_2 : 60.0%, N_2 : 20.0%)를 흘려주면서 WGS 반응을 수행하였다. 반응 가스의 $\text{H}_2\text{O}/(\text{CH}_4 + \text{CO} + \text{CO}_2)$ 비는 2.0으로 고정하였으며, 공간 속도는 16,000 $\text{mL/g} \cdot \text{h}$ 에서 수행하였다. 주입되는 H_2O 는 실린지 펌프(syringe pump, ㉔)를 이용하여 정량적으로 주입하였고 촉매 반응 전 예열기(pre-heater, ㉕ 180 $^{\circ}\text{C}$)를 통과하면서 수증기가 생성되도록 하였다. 반응 후 가스는 냉각기(㉖)를 이용하여 잔여 수분을 제거하였다. 최종적으로 수분이 제거된 반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph (Agilent 3000A, ㉗)를 이용하여 분석하였다. CO 전환율은 WGS 반응 후 배출 가스의 농도를 [수학식 1]에 적용하여 계산하였다.
- [0138] [수학식 1]
- [0139]
$$\text{CO 전환율} = (\text{F}_{\text{co, in}} - \text{F}_{\text{co, out}}) / \text{F}_{\text{co, in}}$$
- [0141] <2-2> 여과법으로 세척한 Cu-Zn-Al 촉매의 WGS 확인 실험
- [0142] 상기 <실시예 2>의 여과법으로 세척한 촉매를 이용하였다는 점을 제외하고 <실시예 1> 및 실험예 <2-1>과 동일한 방법으로 실험하였다.
- [0144] <2-3> 상등액분리법으로 세척한 Cu-Zn-Al 촉매의 WGS 확인 실험
- [0145] 상기 <실시예 3>의 상등액분리법으로 세척한 촉매를 이용하였다는 점을 제외하고 <실시예 1> 및 실험예 <2-1>과 동일한 방법으로 실험하였다.
- [0147] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 분리여과법으로 제조한 <실시예 1>의 Cu-Zn-Al 촉매의 CO 전환율이 여과법으로 제조한 <실시예 2> 및 상등액분리법으로 제조한 <실시예 3> 촉매보다 모든 온도 영역에서 우수함을 확인하였다.
- [0149] 결론적으로, 분리여과법으로 세척을 진행한 경우, 세척 1 회 85% 및 2 회 모두 87%의 높은 이온 제거율을 확인하였고, 결론적으로 98%의 이온 제거율을 확인하여 여과법(1 회 70% 및 2 회 73%) 및 상등액분리법(1 회 59% 및 2 회 65%)보다 우수한 세척 효과가 있음을 확인하였다.
- [0150] 또한, 분리여과법으로 세척을 진행한 경우, 모든 온도 영역에서 CO 전환율이 우수함을 확인하여, 촉매의 성능이 여과법 및 상등액분리법보다 우수한 세척 방법임을 확인하였다.

도면

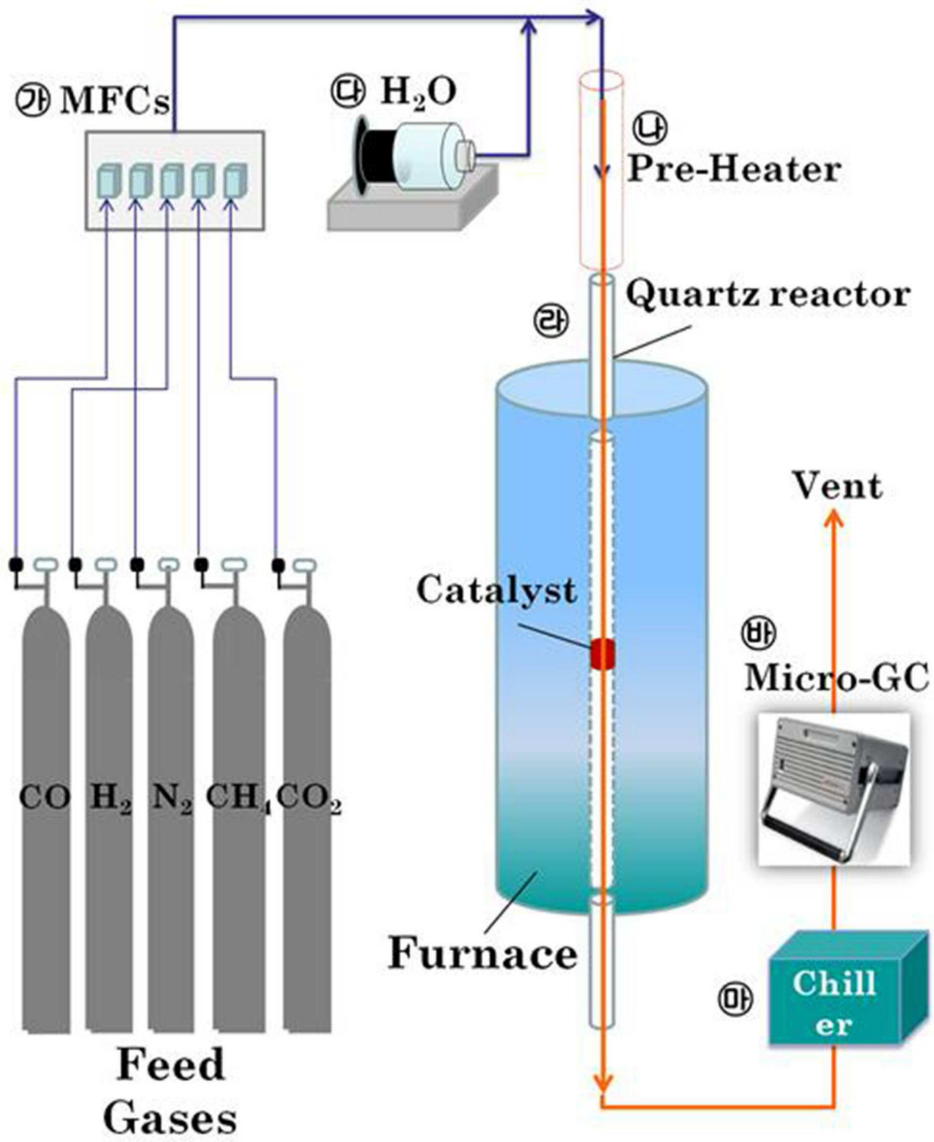
도면1



도면2



도면3



도면4

