



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0034712
(43) 공개일자 2022년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/03 (2006.01) B01J 21/02 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C01B 3/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/03 (2013.01)
B01J 21/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0122048
(22) 출원일자 2021년09월13일
심사청구일자 2021년09월13일
(30) 우선권주장
1020200116715 2020년09월11일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
노현석
강원도 원주시 혁신로 405, 1208동 1501호
김범준
경기도 안산시 상록구 부곡동 성호로 11길 30, 402호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김보정

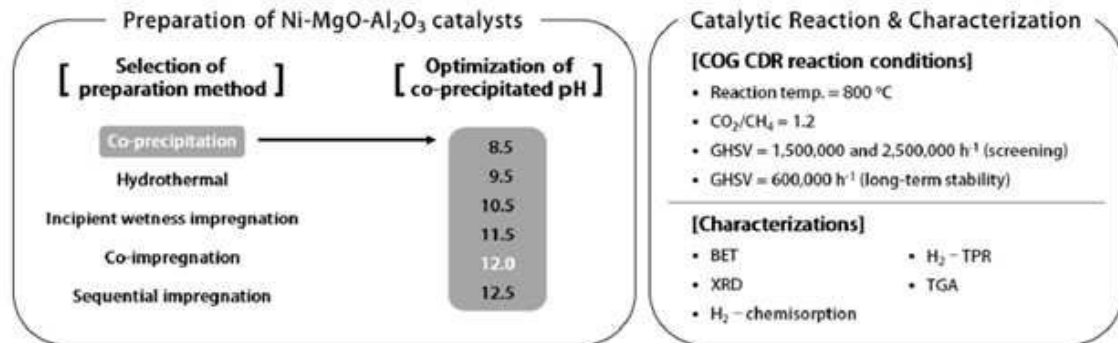
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 제철 부생가스 내에 포함된 메탄의 건식 개질용 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 제철 부생가스 내에 포함된 메탄의 건식 개질용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 이용하여, 공침법을 통해 제조한 메탄의 건식 개질용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄 개질 방법에 관한 것이다. 본 발명은 공침법을 통해 메탄 개질용 촉매를 제조함으로써, 촉매의 활성이 우수하고, 높은 가스 시간당 공간속도에서도 장시간 안정성을 가지며, 코크스 오븐 가스의 처리에 효율적이라는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/10 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 3/40 (2013.01)

(72) 발명자

이열립

강원도 원주시 적동1길 7, 102동 1203호

박호룡

강원도 원주시 흥업면 세동길 13, 101동 803호

안선용

강원도 원주시 무실로 155, 102동 1707호

김경진

경기도 용인시 수지구 상현로 42번길 46, 262동 804호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711117323
과제번호	2017M1A2A2044372
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	이산화탄소/코크오븐가스로부터 고농도 일산화탄소 생산을 위한 탄소침적 및 소결
저항성이 우수한 건식 개질	촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교(미래캠퍼스)
연구기간	2020.02.15 ~ 2020.12.14

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 혼합용액 제조단계;
- b) 상기 단계 a)의 혼합 용액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하고 침전시켜 침전물을 얻는 침전단계; 및
- c) 상기 단계 b)의 침전물을 소성하는 소성단계;를 포함하는 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 혼합용액은 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 동시에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 것인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 pH는 8.5 내지 12.5로 조절되는 것인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 b)에서 pH는 11.5 내지 12.5로 조절되는 것인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 니켈 전구체는 황산니켈 수화물, 질산니켈 수화물, 아세트산니켈 수화물 및 염화니켈 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 마그네슘 전구체는 황산마그네슘 수화물, 질산마그네슘 수화물, 아세트산마그네슘 수화물 및 염화마그네슘 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 a)의 알루미늄 전구체는 황산알루미늄 수화물, 질산알루미늄 수화물, 아세트산알루미늄 수화물 및 염화알루미늄 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 단계 b)의 염기성 용액은 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화암모늄으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 단계 c)는 600 내지 1000 °C에서 소성하는 소성단계인, 메탄 개질용 촉매 제조방법.

청구항 10

제1항에 따른 메탄 개질용 촉매 제조방법에 의해 제조된, 메탄 개질용 촉매.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 $500,000 \text{ h}^{-1}$ 이상의 가스 시간당 공간속도(GHSV)에서 메탄 개질이 가능한 것을 특징으로 하는, 메탄 개질용 촉매.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 $500,000 \text{ h}^{-1}$ 이상의 가스 시간당 공간속도(GHSV)에서 30시간 이상 메탄 개질이 가능한 것을 특징으로 하는, 메탄 개질용 촉매.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 비표면적이 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인, 메탄 개질용 촉매.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 니켈을 포함하며, 니켈 분산도가 5% 이상인, 메탄 개질용 촉매.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 니켈을 포함하며, 니켈 활성 사이트가 10.0×10^{-7} mol 이상인, 메탄 개질용 촉매.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 코크스 오븐 가스(COG)용인 것을 특징으로 하는, 메탄 개질용 촉매.

청구항 17

제10항에 따른 메탄 개질용 촉매 존재 하에서 메탄 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는, 메탄 개질 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 메탄 개질용 촉매는 600 내지 1000 °C에서 사전환원된 것인, 메탄 개질 방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 메탄 개질 방법은 반응 조건이 600 내지 1000 °C이고,

가스 시간당 공간속도가 500,000 내지 2,500,000 h⁻¹이며,

CO₂/CH₄ 비율이 1 내지 9인 메탄 개질 방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 메탄 및 이산화탄소는 코크스 오븐 가스(COG)에 포함된 것인, 메탄 개질 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 제철 부생가스 내에 포함된 메탄의 건식 개질용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 이용하여, 공침법을 통해 제조한 제철 부생가스 내에 포함된 메탄 개질용 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 메탄 개질방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

화석 연료의 과도한 사용으로 인해 대량의 이산화탄소(CO₂)가 발생하였고, 그로 인해 기후 변화와 지구 온난화가 초래되었다. 이는 현재 세계가 직면한 가장 큰 문제 중 하나에 해당한다. 이를 해결하기 위하여 대기 중의 이산화탄소 농도를 완화하기 위한 다수의 연구가 진행 중에 있으며, 이중 탄소 포집 및 저장(carbon capture and storage, CCS) 기술에 초점이 맞춰져있다. 다만, 주요 온실 가스인 이산화탄소는 화학공정에서 탄소원으로도 사용될 수 있어, 이산화탄소를 반응물로 활용하여 이산화탄소 배출을 줄이면서 동시에 유용한 화학제품을 생산할

수 있는 탄소 포집 및 활용(carbon capture and utilization, CCU) 기술이 주목을 받고 있다.

[0004] 메탄의 이산화탄소 개질 반응(carbon dioxide reforming, CDR)은 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ 로 진행되며, 메탄의 촉매 개질을 위한 연질 산화제로 이산화탄소를 사용하는 가장 유망한 CCU 기술의 하나이다. CDR 반응은 두 가지 주요 온실가스(CO_2 , CH_4)의 활용을 촉진할 수 있고, 피셔트롭슈 합성(Fischer-Tropsch synthesis)에 적합한 낮은 H_2/CO 비율의 합성 가스를 제공할 수 있으며, 디메틸에테르(DME) 및 메탄올과 같은 유용한 화학물질의 생산에 유용할 수 있다.

[0005] 산업분야에서 제철 부문은 이산화탄소의 배출량에서 가장 큰 부분을 차지한다. 각 제철 공정단위는 코크스 오븐 가스(coke oven gas, COG), Linz-Donawitz converted gas(LDG), 용광로 가스(blast furnace gas, BFG)와 같은 대량의 부산물 가스를 방출하며, 이 중 COG는 철광석 환원을 위해 설치된 코크스로에서 생산된다. COG는 H_2 (55-60%), CH_4 (24-29%), CO (5-8%), N_2 (3-6%), 및 CO_2 (<3%)로 구성되며, 많은 양의 COG를 처리하기 위해 일부는 제철 공정에서 직접 연료로 사용되기도 하지만 초과된 양은 태워진다. 두 가지 방법이 모두 환경문제를 일으키기 때문에 다른 방법으로 COG를 활용하는 것에 대하여 관심이 증가하였다. 그 중 가장 널리 사용되는 방법은 수소 생산을 위한 메탄 반응의 증기 개질(steam reforming of methane, SRM)로서, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 로 진행된다. 그러나 SRM 대신 CDR을 이용하는 것이 1) 이산화탄소의 직접 활용, 2) 제철산업단지에서 이산화탄소 공급용이, 3) 증기발생기 추가설치방지, 4) 발전용 증기를 제거하여 에너지효율 상승 측면에서 유리하여, 본 발명자는 COG의 CDR을 위한 촉매 개발에 주력하였다.

[0006] 건식 개질 반응은 안전한 이산화탄소의 활성화를 위해 고온에서 진행됨에 따라 활성 금속과 담체 및 조촉매의 소결현상이 발생하기 유리한 조건을 형성하며, 메탄(CH_4)의 직접 분해 반응($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$)에 의한 탄소 침적으로 인해 촉매 비활성화가 유발될 수 있다. 뿐만 아니라 건식 개질 반응은 강한 흡열 반응으로, 촉매 층 온도의 부분적인 감소에 의한 부다 반응으로, $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ 의 발생을 촉진하여 촉매의 표면에 탄소 침적을 유발함으로써 촉매의 비활성화를 야기할 수 있다. 이에 상기의 문제를 극복하기 위한 높은 소결 저항성 및 탄소 침적 저항성을 갖는 건식 개질 반응용 촉매의 개발이 필요하다. 새로운 맞춤형 촉매의 개발을 위해서는 활성 금속 선택, 지지체 선택, 촉매 제조방법 선택, 제조변수 최적화 등 여러 단계가 필수적으로 수행되어야 한다.

[0007] 이에 본 발명자는 COG 맞춤형 CDR 촉매의 제조를 위하여 니켈 기반의 촉매를 제조하였으며, 촉매의 물리화학적 특성은 촉매의 제조방법에 의해 직접적으로 영향을 받음에 따라 적절한 촉매제조방법을 선택하였으며, 그에 따른 촉매의 물리화학적 특성을 확인하여 촉매 활성이 우수한 CDR 촉매가 제조가 가능함을 밝힘으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0009] (비특허문헌 0001) W.L. Theo, J.S. Lim, H. Hashim, A.A. Mustaffa, W.S. Ho, Review of pre-combustion capture and ionic liquid in carbon capture and storage, Appl. Energy. 183 (2016) 1633-1663.

(비특허문헌 0002) M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, CO_2 Reforming of CH_4 over Supported Pt Catalysts, J. Catal. 173 (1998) 157-171.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 환경문제를 일으키는 메탄 및 이산화탄소에 대한 효율적인 처리, 제철 분야에서 생산되는 코크스 오븐 가스(COG)를 처리하기 위한 맞춤형 이산화탄소 개질(CDR) 촉매에 대한 요구를 충족하고자, 촉매 활성이 우수하면서도 장기간 안정성을 가지는 촉매를 제공하고자 함이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 a) 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 혼합용액 제조단계; b) 상기 단계 a)의 혼합 용액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하고 침전시켜 침전물을 얻는 침전단계; 및 c) 상기 단계 b)의 침전물을 소성하는 소성단계;를 포함하는 메탄 개질용 촉매 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 촉매 제조방법에 의해 제조된 메탄 개질용 촉매를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 메탄 개질용 촉매 존재 하에서 메탄 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는 메탄 개질 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 혼합용액은 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 동시에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 pH는 8.5 내지 12.5로 조절되어 침전물을 얻는 침전단계이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)에서 pH는 11.5 내지 12.5로 조절되어 침전물을 얻는 침전단계이다. 보다 더 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 pH는 12.0일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 니켈 전구체는 황산니켈 수화물, 질산니켈 수화물, 아세트산니켈 수화물 및 염화니켈 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 마그네슘 전구체는 황산마그네슘 수화물, 질산마그네슘 수화물, 아세트산마그네슘 수화물 및 염화마그네슘 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 알루미늄 전구체는 황산알루미늄 수화물, 질산알루미늄 수화물, 아세트산알루미늄 수화물 및 염화알루미늄 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 염기성 용액은 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화암모늄으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)는 600 내지 1000 °C에서 소성하는 소성단계이다.
- [0022] 본 발명은 상기 촉매 제조방법에 의해 제조된 메탄 개질용 촉매를 제공하며, 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 $500,000 \text{ h}^{-1}$ 이상의 가스 시간당 공간속도(GHSV)에서 메탄 개질이 가능한 것을 특징으로 한다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 $500,000 \text{ h}^{-1}$ 이상의 가스 시간당 공간속도(GHSV)에서 30시간 이상 메탄 개질이 가능한 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 비표면적이 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 니켈을 포함하며, 니켈 분산도가 5% 이상이다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 니켈을 포함하며, 니켈 활성 사이트가 $10.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 이상인, 메탄 개질용 촉매이다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 코크스 오븐 가스(COG)용인 것을 특징으로 한다.
- [0027]
- [0028] 본 발명은 상기 메탄 개질용 촉매 존재 하에서 메탄 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는 메탄 개질 방법을 제공하며, 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 600 내지 1000 °C에서 사전환원된 것이다.
- [0029] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질 방법은 반응 조건이 600 내지 1000 °C이고, 가스 시간당 공간속도가 500,000 내지 $2,500,000 \text{ h}^{-1}$ 이며, CO_2/CH_4 비율은 1 내지 9이다.
- [0030] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 CO_2/CH_4 비율은 1 내지 2이다.

[0031] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 및 이산화탄소는 코크스 오븐 가스(COG)에 포함된 것인 메탄 개질 방법일 수 있다.

발명의 효과

[0033] 본 발명은 메탄 개질용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 이용하여, 공침법을 통해 메탄 개질용 촉매를 제조함으로써, 촉매의 활성이 높고, 높은 가스 시간당 공간 속도에서도 장시간 안정성을 가지는 장점이 있다. 또한, 이를 통해 코크스 오븐 가스의 처리에 효율적이라는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명 실험방법을 나타낸 개략도이다.

도 2는 각각 다른 제조방법에 따라 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 확인한 도이다.

도 3은 각각 다른 제조방법에 따라 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 H₂-TPR(temperature programmed reduction) 패턴을 확인한 도이다.

도 4는 각각 다른 제조방법에 따라 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 사용하여 타임 온 스트림(time-on-stream)에 따른 CH₄ 전환을 나타낸 도이다. (반응온도 = 800 °C, CO₂/CH₄ 비율 = 1.2, GHSV = 1,500,000 h⁻¹)

도 5는 각각 다른 제조방법에 따라 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 XRD 패턴을 확인한 도이다.

도 6은 각각 다른 제조방법에 따라 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 TGA 곡선을 나타낸 도이다.

도 7은 본 발명에 따른 제조방법에서 각각 다른 pH에서 침전하여 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 TPR 패턴을 확인한 도이다.

도 8은 본 발명에 따른 제조방법에서 각각 다른 pH에서 침전하여 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 N₂ 흡착/탈착 등온선을 나타낸 도이다.

도 9는 본 발명에 따른 제조방법에서 각각 다른 pH에서 침전하여 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 기공 분포를 나타낸 도이다.

도 10은 본 발명에 따른 제조방법에서 각각 다른 pH에서 침전하여 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 사용하여 타임 온 스트림(time-on-stream)에 따른 CH₄ 전환을 나타낸 도이다. (반응온도 = 800 °C, CO₂/CH₄ 비율 = 1.2, GHSV = 2,500,000 h⁻¹)

도 11는 촉매의 물리화학적 특성과 반응결과의 관계를 나타낸 도이다.

도 12는 pH 12.0에서 침전된 침전하여 제조된 환원된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 사용하여 타임 온 스트림(time-on-stream)에 따른 CH₄ 전환을 나타낸 도이다. (반응온도 = 800 °C, CO₂/CH₄ 비율 = 1.2, GHSV = 600,000 h⁻¹)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 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.

- [0037] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0039] 본 발명은 a) 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 혼합용액 제조단계; b) 상기 단계 a)의 혼합 용액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 조절하고 침전시켜 침전물을 얻는 침전단계; 및 c) 상기 단계 b)의 침전물을 소성하는 소성단계;를 포함하는 메탄 개질용 촉매 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상기 메탄 개질용 촉매 제조방법에 의해 제조된, 메탄 개질용 촉매에 관한 것이다.
- [0041] 또한, 본 발명은 상기 메탄 개질용 촉매 존재 하에서 메탄 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는, 메탄 개질 방법에 관한 것이다.
- [0043] 본 발명에서, 메탄 개질용 촉매는 니켈(Ni)을 활성 금속으로 하고, 산화마그네슘(MgO)과 산화알루미늄(Al_2O_3)을 지지체로 하는 구성을 포함할 수 있다. 니켈은 저비용으로 높은 고유 활성을 나타내므로, 개질반응을 위한 활성 물질로써 적합하며, 높은 니켈분산과 특성을 고려할 때, 산화마그네슘-산화알루미늄 지지체가 복합되어 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.
- [0044] 또한, 본 발명에서 메탄 개질용 촉매는 촉매의 제조방법에 의해 직접적으로 물리화학적 특성의 변화가 발생하므로, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 메탄 개질용 촉매의 우수한 특징은 제조방법에 기인한 것일 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 혼합용액은 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체를 동시에 혼합하여 혼합용액을 제조하는 것이다. 본 발명에서 ‘동시에’ 혼합한다는 것은 반드시 같은 시각에 혼합되는 것을 의미하는 것으로 제한되는 것은 아니며, 순차적으로 투입하더라도 별도의 화학반응을 초래하지 않고 물질이 같이 존재하는 것 또한 동시에 혼합하는 것에 포함될 수 있다.
- [0047] 본 발명에서, 상기 니켈 전구체, 마그네슘 전구체 및 알루미늄 전구체는 동시에 혼합됨으로써, 상기 단계 b) 침전단계에서 공침전 될 수 있으며, 그에 따라 우수한 효과를 나타낼 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 pH가 8.5 내지 12.5로 조절되어 침전물을 얻는 침전단계일 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)는 pH가 11.5 내지 12.5로 조절되어 침전물을 얻는 침전단계일 수 있고, 보다 더 구체적으로 pH가 11.5 내지 12.0, 보다 더 구체적으로 pH가 12.0으로 조절되어 침전물을 얻는 침전단계 일 수 있다.
- [0049] 본 발명에서, pH 값에 따라 침전 시 효과면에서 차이가 발생하는 바 적절한 pH 범위로 조절할 필요가 있으며, pH가 12.5를 초과하거나 10.5 미만인 경우 촉매의 활성, 비표면적 등의 측면에서 낮은 효과를 나타낼 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 니켈 전구체는 황산니켈 수화물, 질산니켈 수화물, 아세트산니켈 수화물 및 염화니켈 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 마그네슘 전구체는 황산마그네슘 수화물, 질산마그네슘 수화물, 아세트산마그네슘 수화물 및 염화마그네슘 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 a)의 알루미늄 전구체는 황산알루미늄 수화물, 질산알루미늄 수화물, 아세트산알루미늄 수화물 및 염화알루미늄 수화물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 b)의 염기성 용액은 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화바륨 및 수산화암모늄으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 c)는 600 내지 1000 °C에서 소성하는 소성단계일 수 있고, 상기 온도는 보다 구체적으로 650 내지 950 °C, 700 내지 900 °C, 750 내지 850 °C일 수 있다.
- [0056] 본 발명은 상기 메탄 개질용 촉매 제조방법에 의해 제조된, 메탄 개질용 촉매에 관한 것이며, 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 $500,000\text{ h}^{-1}$ 이상의 가스 시간당 공간속도(GHSV)에서 메탄 개질이 가능한 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0057] 구체적 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 $500,000 \text{ h}^{-1}$ 이상의 가스 시간당 공간속도(GHSV)에서 30시간 이상 메탄 개질이 가능한 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 시간은 보다 구체적으로 32시간, 34시간, 36시간, 38시간, 40시간, 42시간, 44시간, 46시간, 48시간 또는 50시간 이상일 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 비표면적이 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. 비표면적은 보다 구체적으로 $160 \text{ m}^2/\text{g}$, $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 니켈을 포함하며, 니켈 분산도가 5% 이상일 수 있다. 니켈 분산도는 보다 구체적으로 6%, 7% 이상일 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 니켈을 포함하며, 니켈 활성 사이트가 $10.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 이상일 수 있다. 니켈 활성 사이트는 보다 더 구체적으로 $11.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$, $12.0 \times 10^{-7} \text{ mol}$ 이상일 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매는 코크스 오븐 가스(COG)용일 수 있다.
- [0063] 또한, 본 발명은 상기 메탄 개질용 촉매 존재 하에서 메탄 및 이산화탄소를 반응시키는 단계를 포함하는 메탄 개질 방법에 관한 것이며, 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질용 촉매를 600 내지 1000 °C에서 사전환원된 것일 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에서, 상기 메탄 개질 방법은 반응 조건이 600 내지 1000 °C이고, 가스 시간당 공간속도가 500,000 내지 2,500,000 h^{-1} 이며, CO_2/CH_4 비율은 1 내지 9일 수 있다.
- [0066] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0067] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] **<합성예 1> 제조방법에 따른 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매제조**
- [0070] Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매는 각각 공침(co-precipitation, CP), 함침(incipient wetness impregnation, IM), 수열(hydrothermal, HT), 공함침(co-impregnation, CI) 및 순차함침(sequential impregnation, SI) 방법에 의해 제조되었다. 활성 금속은 니켈(Ni)이며, 활성금속의 중량부는 15 wt%로 고정되었고, 산화마그네슘(MgO) 및 산화알루미늄(Al₂O₃)은 각각 25.5 wt% 및 59.5 wt%로 하였다. 사용된 전구물질은 각각 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (97%, Junsei), Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (99%, Aldrich), 및 Al(NO₃)₃ · 9H₂O (98%, Aldrich)를 화학양론적으로 정량하였다.
- [0071] 모든 촉매의 조성을 동일하게 하였으며, 촉매의 물리화학적 특성은 제조방법에 의해 직접적인 영향을 받는다. 제조방법에 따라 각각 CP, IM, HT, CI 및 SI로 촉매를 명명하였다. 촉매 제조 및 특성 시험은 도 1에 나타난 바와 같다.
- [0073] **<실시예 1> CP 촉매의 제조**
- [0074] Ni-MgO-Al₂O₃ (CP) 촉매를 제조하기 위해, 상기 모든 전구체(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 및 Al(NO₃)₃ · 9H₂O)를 증류수(deionized water)와 함께 원 포트(one-pot)에서 혼합하였다. 전구체를 용해시켜 전구체 용액을 제조한 후, 전구체 용액을 가열 맨틀(heating mantle)로 80 °C로 가열하였다. 그 후, 침전을 위해 15 wt% KOH 용액을 60 mL/min의 속도로 pH가 12.0이 될 때까지 전구체 용액에 첨가하였다. 하루 동안 숙성시킨 후, 침전물을 증류수로 세척하여 불순물을 제거하고, 상온에서 24 시간동안 건조시켰다. 그 후, 건조된 촉매를 110 °C 오븐에서 12시간 동안 다시 건조하여 수분을 제거하였으며, 마지막으로 800 °C에서 6시간 동안 소성 단계를 거쳐 Ni-MgO-Al₂O₃ (CP) 촉매를 제조하였다.

- [0075] <비교예 1> IM 촉매의 제조
- [0076] Ni-MgO-Al₂O₃ (IM) 촉매를 제조하기 위해, 증류수에 용해된 니켈 전구체 용액을 <실시예 1>과 동일한 방법에 의해 공침으로 제조된 MgO-Al₂O₃ 지지체에 니켈 전구체(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 수용액을 함침(impregnation)법으로 담지하여 제조하였다. 함침 공정은 MgO-Al₂O₃ 용액 지지체에 니켈 전구체 수용액을 한 두 방울 떨어뜨리고, 그라인딩하는 방식에 의해서 수행되었다. 그 후, 함침된 혼합물을 100 °C에서 12시간 동안 공기 중에서 건조시킨다음 800 °C에서 6시간 동안 소성하는 단계를 거쳐 Ni-MgO-Al₂O₃ (IM) 촉매를 제조하였다.
- [0077] <비교예 2> HT 촉매의 제조
- [0078] Ni-MgO-Al₂O₃ (HT) 촉매는 제조방법 특성상 니켈 2,4-펜탄디오네이트(nickel 2,4-pentanedionate)(95%, Aldrich)를 전구체로 사용하였다. 또한, 제조방법 특성을 고려하여 침전제와 계면활성제로 각각 우레아(Urea)(99.0-100.5%, Aldrich), 트리톤 X-100(Triton X-100)(laboratory grade, Aldrich)를 사용하였다.
- [0079] Ni-MgO-Al₂O₃ (HT) 촉매를 제조하기 위해, 니켈 2,4-펜탄디오네이트를 탈이온수에 녹인 후 우레아와 트리톤 X-100을 첨가하여 60 °C에서 교반하면서 투명한 용액을 제조하였다. 그 후, 교반된 혼합물을 150 mL 테플론 라이닝 오토클레이브(Teflon-lined autoclave)로 옮기고 150 °C에서 2시간 동안 가열하였다. 오토클레이브의 온도가 상온까지 냉각된 후, 형성된 수산화니켈(Ni(OH)₂) 나노 입자를 원심분리를 반복하여 수득하고, 초음파처리로 증류수에 재분산하는 과정을 거쳤다.
- [0080] 그 후, 재분산된 용액에 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, Al(NO₃)₃ · 9H₂O 및 우레아를 첨가하여 제조된 촉매의 지지체를 형성하였다. 그 후, 혼합물을 150 mL 테플론 라이닝 오토클레이브로 옮기고 30분 동안 초음파처리한 후 170 °C에서 7시간 동안 가열하였다. 상기 과정을 통해 수열 합성이 완료되면 오토클레이브의 온도를 상온까지 냉각시키고, 수열 합성 생성물을 원심분리를 반복하여 수득 및 정제하고, 2시간 동안 건조시켰다. 그 후, 800 °C에서 6시간 동안 소성 단계를 거쳐 Ni-MgO-Al₂O₃ (HT) 촉매를 제조하였다.
- [0081] <비교예 3> CI 촉매의 제조
- [0082] Ni-MgO-Al₂O₃ (CI) 촉매를 제조하기 위해, Al₂O₃ 지지체를 침전법으로 제조하고 800 °C에서 6시간 동안 소성시켰다. 소성된 Al₂O₃ 지지체는 <비교예 1>과 동일한 방법에 의해 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 및 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O의 수용액과 공함침(co-impregnation)시켰다.
- [0083] <비교예 4> SI 촉매의 제조
- [0084] Ni-MgO-Al₂O₃ (SI) 촉매를 제조하기 위해, 실시예 <비교예 3>에서 제조된 Al₂O₃ 지지체를 사용하였다. <비교예 3>와 동일한 방법으로 진행하되 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O가 Al₂O₃ 지지체에 먼저 함침되고, 그 후에 니켈 전구체인 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O를 전소성된(pre-calcined) MgO/Al₂O₃에 함침시켜 니켈(Ni)과 산화마그네슘(MgO)는 연속적으로 적재시켰다. 그 후, 800 °C에서 6시간동안 공기 중에서 소성하는 단계를 거쳐 Ni-MgO-Al₂O₃ (SI) 촉매를 제조하였다.
- [0086] <실시예 2> pH에 따른 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매제조
- [0087] <실시예 1>에서 개시된 방법에 따라 공침법으로 촉매를 제조하였으며, <실시예 1>의 전구체 용액(공침액(co-precipitated solution))에서 적절한 침전 pH를 찾기 위하여 pH를 각각 8.5, 9.5, 10.5, 11.5, 12.0, 12.5로 조절하여 Ni-MgO-Al₂O₃ (CP) 촉매를 제조하였다.
- [0089] <실험예 1> 촉매의 특성 확인
- [0090] <1-1> XRD 측정방법
- [0091] 촉매의 X-선 회절(X-ray diffraction) 패턴은 Rigaku Ultima IV 회절계로 측정되었다. Rigaku Ultima IV 회절

계는 Ni로 필터된 Cu-K α 방사선과 함께 40 kV 및 40 mA로 작동시켰다. 또한, 2 θ 스캔으로 0.02° /s 속도로 20 - 80° 범위를 분석하였다.

[0092] 환원된 촉매 샘플의 경우, CDR(carbon dioxide reforming) 반응에서 데이터를 수집하기 위해 XRD 분석 전에 5% H₂/N₂에서 800 °C로 3시간 동안 미리 환원되었다.

[0093] 다른 사용된 촉매 샘플은 CDR 반응 후 수득하여 추가 처리없이 직접 분석하였다.

[0094] Ni⁰의 결정자 크기는 하기 Scherrer 방정식(식 (1))에 의해 계산되었다.

[0095] 식 (1) : $Ni^0 \text{ crystallite size (nm)} = (K \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta)$

[0096] 여기에서, K는 무차원 형상계수(dimensionless shape factor, 0.89)이고,

[0097] λ 는 X선 파장(X-ray wavelength, 0.154 nm)이며,

[0098] β 는 최대강도의 절반에서 전체너비(line broadening at half the maximum intensity, FWHM)이고,

[0099] θ 는 Bragg 각도이다.

[0101] <1-2> TPR 측정방법

[0102] H₂ 온도 프로그램 감소 분석(H₂-temperature programmed reduction analysis, TPR)은 50 - 1,000 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 가열속도로 수행되었다. TPR 분석은 소성된 촉매 샘플로 분석하였으며, 환원 분위기를 제공하기 위해 10 vol% H₂/Ar flow가 제공되었다.

[0103] 추가 TPR 실험은 각 촉매의 환원 정도를 계산하기 위해 동일한 조건에서 50 0 - 800 °C의 온도 범위에서 수행되었다.

[0104] 환원정도는 각각 800 °C 및 1,000 °C에서 TPR 프로파일 아래의 피크 면적 적분으로부터 하기 방정식(식 (2))에 따라 계산되었다.

[0105] 식 (2) : $\text{Reduction degree (\%)} = (H_2 \text{ consumption amount } (\sim 800^\circ\text{C})) / (H_2 \text{ consumption amount } (\sim 1,000^\circ\text{C}))$

[0107] <1-3> BET 측정방법

[0108] 소성된 촉매 샘플의 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 비표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics) 가속 표면 및 다공성 측정기기를 사용하여 질소 흡착/탈착 기술을 통해 분석되었다. 측정 전 제조된 촉매를 진공 상태에서 110 °C에서 12시간 동안 열처리하였다.

[0109] H₂ 화학흡착은 Autochem 2920 (Micromeritics)를 사용하여 수행되었다. 소성된 촉매 샘플의 사전 환원(pre-reduction)은 5 vol% H₂/Ar, 800 °C에서 3시간 동안 수행되었다. 사전 환원 후 활성 금속에 화학흡착된 H₂ 양은 50 °C에서 H₂ 펄스 기법으로 측정되었다. Ni의 분산 수치(D(%))는 촉매 표면의 Ni 금속에 대한 수소 원자의 화학양론적 값이 1 (H/Ni surface = 1)이라는 가정 하에 하기 방정식(식 (3))에 따라 계산되었다.

[0110] 식 (3) : $D (\%) = (V_{(H_2, \text{Chem})} \times SF \times MW_{Ni}) / (W_s \times WF_{Ni} \times MV_{(H_2, \text{STP})}) \times 100$

[0111] 여기에서, D는 Ni의 분산도(Dispersion)이며,

[0112] $V_{(H_2, \text{Chem})}$ 는 단일층으로 흡착된 기체양(Volume sorbed) 이고,

[0113] SF는 무차원(dimensionless) 흡착양론비(Stoichiometry factor)이며,

[0114] MW_{Ni} 는 Ni의 원자량(Molecular weight of Ni), 58.69 g/mol이고,

[0115] W_s 는 시료의 무게(Weight of sample)이며,

[0116] WF_{Ni} 는 활성 금속(Ni)의 질량비(Weight fraction of active metal)로 15%이고,

[0117] $MV_{(H_2, STP)}$ 는 몰 부피(Molar volume)로, 22,414 mL/mol이다.

[0119] <1-4> TGA 측정방법

[0120] 촉매에 침착된 탄소의 양(coking rate)은 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA)를 통해 측정하였다. 열 중량 분석기는 SDT Q600 V20.9 Build 20을 사용하였다. 가열속도 10 °C/min, 공기 흐름 100 ml/min 속도로 8시간 동안 CDR 반응 후 수득된 촉매로 열 중량 분석을 수행하였다.

[0122] <실험예 2> 촉매의 반응 확인 방법

[0123] 제조된 촉매의 성능 추정은 석영 반응기(quartz reactor, 내경: 4mm)로 수행하였다. 반응기 온도는 온도 조절 박스(ss-TFCB-N-2, Samson Hi Tech)에 의해 실시간 모니터링 및 제어되었다.

[0124] CDR 반응 전에 5 % H_2/N_2 조건, 800 °C에서 3시간 동안 사전 환원을 수행하여 촉매의 활성상(Ni^0)을 수득하였다. 시플레이션 COG(coke oven gas)는 H_2 (56.01%), CO_2 (3.00%), CH_4 (27.01%), N_2 (5.98%) 및 CO(8.00%)로 구성되며, CO_2 가스를 질량 유량 컨트롤러(mass flow controller)를 사용하여 반응가스로 공급하였다. 추가 CO_2 가스는 다른 질량 유량 컨트롤러를 통해 공급하였으며, CO_2/CH_4 비율 1.2로 유지되어 공급되었다. 시플레이션 COG 가스의 N_2 는 내부 표준 가스로 작용하였으며, 유출되는 가스는 남아있는 H_2O 를 제거하기 위해 수분 트랩과 연결되었다. 생성되는 가스의 조성은 온라인 마이크로 가스 크로마토그래프(online micro-gas chromatograph, Agilent 3000)로 모니터링 하였다.

[0125] 8 mg의 촉매를 석영 반응기에 적재하여 고정시키고, 800 °C에서 10 시간동안 $1,500,000 - 2,500,000 h^{-1}$ 의 가스 시간당 공간 속도(gas hourly space velocity, GHSV)로 안정성 테스트를 수행하였다. 또한, $600,000 h^{-1}$ 의 가스 시간당 공간 속도로 50시간 동안 장기 안정성 테스트를 수행하였다.

[0126] CH_4 전환, CO_2 전환, H_2 선택도, CO 선택도 및 H_2/CO 비율은 하기 식 (4) 내지 식 (8)에 의해 계산되었다.

[0127] 식 (4) : $CH_4 \text{ conversion } (\%) = (CH_{4,in} - CH_{4,out}) / CH_{4,in} \times 100$

[0128] 식 (5) : $CO_2 \text{ conversion } (\%) = (CO_{2,in} - CO_{2,out}) / CO_{2,in} \times 100$

[0129] 식 (6) : $H_2 \text{ selectivity } (\%) = H_{2,out} / 2 \times (CH_{4,in} - CH_{4,out}) \times 100$

[0130] 식 (7) : $CO \text{ selectivity } (\%) = CO_{out} / ((CH_{4,in} - CH_{4,out}) + (CO_{2,in} - CO_{2,out})) \times 100$

[0131] 식 (8) : $H_2/CO \text{ ratio} = [H_2]_{out} / [CO]_{out}$

[0132] 여기에서, X_{in} 과 X_{out} 은 각각 X의 주입구 양 및 배출구 양이다.

[0134] <실험예 3> 제조방법에 따른 촉매의 특성 확인 결과

[0135] <3-1> XRD 측정결과

[0136] 1) XRD 패턴

[0137] <실시예 1>, 및 <비교예 1> 내지 <비교예 4>의 제조방법에 따라 제조된 각 Ni-MgO- Al_2O_3 촉매를 실험예 <1-1>에 따라 XRD 패턴을 측정한 결과는 도 2에 나타난 바와 같다.

[0138] 도 2에 나타난 바와 같이, 모든 촉매 샘플은 31.4° , 37.1° , 43.1° , 44.5° , 52.0° , 59.6° , 62.5° , 65.5° 및 76.3° 에서 회절 피크를 나타냈다. 37.1° 및 65.5° 에서 보이는 명확한 피크는 $MgAl_2O_4$ 및 $NiAl_2O_4$ 의 특

성 피크와 중첩되어 촉매의 제조 방법에 관계없이 모든 샘플에서 스피넬(spinel) 구조가 형성되었음을 확인하였다. 44.5° 에서 관찰된 가장 강한 피크는 $MgAl_2O_4$ 및 Ni^0 의 특징 피크와 겹쳐 나타나 구별하기 어려운 것으로 나타났다. 특성화 전에 촉매 샘플이 환원됨에 따라 Ni^0 회절 피크는 모든 촉매 샘플에서 52.0° 및 76.3° 에서 나타났다.

[0139] CP, IM, 및 HT 촉매는 Ni^0 의 회절 피크 강도가 약하게 나타나 Ni^0 의 분산이 높음을 나타나 Ni 의 분산이 더 큰 것을 나타내었다. CI 및 SI 촉매는 Ni^0 의 회절 피크가 상대적으로 뾰족하게 나타나 반대의 특성을 나타냄을 확인하였다. 또한, CI 및 SI 촉매의 경우, MgO 및 Ni^0 와 겹치는 피크인 43.1° 에서 더 강한 피크 강도를 나타냈다. 이는 제조방법의 특성에 따른 차이이며, CI 및 SI 두 촉매에서만 MgO 가 소성된 Al_2O_3 지지체 위에서 함침되었으나 다른 촉매에서는 동시에 소성되었음에 따른 차이이다. 해당 차이에 의해 MgO 와 Al_2O_3 의 상호작용이 다른 촉매의 경우보다 약하여 결과적으로 촉매 제조 과정에서 MgO 가 소결(sintering)될 수 있다. CI의 경우, 43.1° 및 62.5° 에서 피크 강도가 SI와 비교하여 매우 강하게 나타났다. 이는 환원 전 단계에서 완전히 환원되지 않고 산화물 형태로 남아있는 다량의 Ni^0 에 의한 것이다.

[0141] 2) Ni^0 결정 크기(Ni^0 crystallite size)

[0142] Ni^0 결정 크기는 실험예 <1-1>에 기재된 방법에 따라 Scherrer 방정식(식 (1))에 의해 59.6° 에서 나타난 Ni^0 의 회절 피크를 기준으로 수행되었으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

[0144] <3-2> TPR 측정결과

[0145] <실시예 1>, 및 <비교예 1> 내지 <비교예 4>의 제조방법에 따라 제조된 각 소성된 $Ni-MgO-Al_2O_3$ 촉매를 실험예 <1-2>에 따라 TPR 패턴을 측정한 결과는 도 3에 나타난 바와 같다.

[0146] 1) TPR 패턴

[0147] 도 3에 나타난 바와 같이, 모든 촉매 샘플은 약 800 °C에서 주요 환원 피크를 보였으며, 이는 NiO 복합체 중 (NiO_{comp})의 환원 피크에 해당한다. NiO 복합체 종은 MgO 또는 Al_2O_3 와 강한 상호작용을 한다.

[0148] HT 및 CI 촉매의 경우 약 220 °C와 400 °C에서 작은 피크를 나타냈다. 저온에서 관찰되는 피크는 MgO 또는 Al_2O_3 와 약하게 상호 작용하는 상대적으로 유리된(free) NiO 종의 감소에 기인한다. CP 및 HT 촉매는 성분의 고용체(solid solution) 형성을 유도할 수 있는 원 포트(one-pot) 용액으로 촉매 제조를 시작한다. NiO 가 지지체 및 촉진제와 함께 고용체를 형성하면 상호작용이 강화되며, 그에 따라 CP 및 HT 촉매에서 NiO 복합체 종의 환원 온도가 각각 815 °C, 805 °C로 상대적으로 높게 나타났다. IM 촉매의 경우 환원 피크가 767 °C에서 나타났다. 이는 Al_2O_3 위에 Ni 와 MgO 를 순차적으로 함침시켜 제조한 SI 촉매의 경우에도 유사하게 나타났으며, SI 촉매의 NiO 환원 피크는 모든 촉매 중 가장 낮은 온도인 750 °C에서 나타났다. CI 촉매의 경우 Ni 는 소성된 Al_2O_3 지지체 위의 Mg 와 공함침되었으며, 그에 따라 강한 상호 작용을 유도하여 $NiO-MgO$ 고용체를 형성하는 것이 더 쉽다. 따라서, 제조된 촉매 중 가장 높은 온도인 826 °C에서 환원 피크가 나타났다.

[0149] 2) 환원 정도(reduction degree)

[0150] 활성상(Ni^0)을 얻기 위해 CDR 반응 전에 촉매가 사전 환원(H_2/N_2 , 800 °C, 3시간)되었으므로 사전 환원 단계와 동일한 조건을 수행하고 수소의 소비량을 계산하여 촉매의 환원정도를 계산하였다. 계산된 환원정도 값은 도 3에 나타나있으며, 계산된 값은 TPR 결과에서 계산된 총 수소 소비량으로 나눈 값에 해당한다.

[0151] IM 및 SI 촉매의 경우 95% 이상의 환원도를 보였고, CP 및 HT 촉매는 각각 85% 및 88%의 환원도를 나타냈다. 이는 NiO 복합체 종이 우세한 경우 사전환원 단계 동안 활성 Ni^0 종으로 환원되었음을 보여준다. CI 촉매의 경우 64%의 환원도를 나타냈으며, 사전환원 단계 후에도 다량의 NiO 복합체 종이 산화물 형태로 유지되고 있음을

보여준다. 이 결과는 NiO에 해당하는 43.1° 에서 뾰족한 피크를 보인 CI 촉매의 XRD 결과와 일치한다.

[0152] NiO 복합체 층은 강한 상호작용으로 인해 환원되기 어려우므로, 일부만이 고용체 표면에서 작은 Ni^0 입자로 환원될 수 있으며, 그 결과 매우 작고 고도로 분산된 Ni^0 입자를 형성한다. 또한, Ni와 지지체 사이의 강한 상호작용은 Ni^0 의 응집과 코크스의 침착에 의한 촉매 비활성화를 방지하므로 안정적 촉매 활성을 유지할 수 있다.

[0154] <3-3> BET 측정결과

[0155] <실시예 1>의 제조방법에 따라 제조된 각 Ni-MgO- Al_2O_3 촉매를 실험예 <1-3>에 따라 BET를 측정한 결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다.

[0156] 1) 비표면적(BET surface area)

[0157] CP 촉매는 제조된 촉매 중 가장 높은 비표면적을 나타냈다. 공침법에 의해 제조된 촉매는 다른 제조 방법에 비해 비표면적이 더 높으며, 이는 CP 촉매의 제조과정에서 MgAl_2O_4 의 형성에 기인한다. IM 촉매의 경우 Ni가 MgO- Al_2O_3 로 공침전된 지지체에 Ni를 함침시켜 제조되었으며, Ni 함침 후 추가적인 소성단계를 포함함으로써 CP 촉매와 비교하여 낮은 비표면적을 나타낸다. CI 및 SI 촉매의 경우, 각각 $44 \text{ m}^2/\text{g}$, $43 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적 값을 나타내며, 이는 모든 촉매 중 가장 낮은 값으로 나타났다. MgAl_2O_4 스피넬 구조의 형성은 재료의 표면적을 증가시키나 CI 및 SI 촉매의 경우 Ni 및 Mg가 소성된 Al_2O_3 위에 도핑됨에 따라 MgAl_2O_4 스피넬 구조를 형성하기 어렵기 때문이다. HT 촉매의 경우, IM 촉매보다 표면적이 낮은 것으로 나타났다. 이는 HT 촉매 제조과정에서 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 형성되고나서 Mg, Al 전구체가 주입되므로 형성된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 MgAl_2O_4 의 형성을 방해하기 때문이다.

[0158] 2) Ni 분산(Ni dispersion)

[0159] Ni의 분산은 촉매의 제조 방법에 영향을 받으며, Ni의 분산은 표 1에 나타난 바와 같다. H_2 화학흡착에서 계산된 로(raw) 데이터가 환원된 금속 $\text{Ni}(\text{Ni}^0)$ 만을 조사하기 때문에, Ni의 분산값은 환원 정도로 나눈 값으로 나타났다. Ni 분산 경향은 CI 촉매를 제외하고 촉매의 환원 정도와 관련성을 나타냈다.

[0160] CP 및 HT 촉매의 경우, 환원도는 각각 85% 및 88%이고, Ni 분산값은 각각 8.55% 및 6.68%로 나타났다. 환원도가 95% 이상인 IM 및 SI 촉매의 경우, Ni 분산도는 각각 3.41% 및 2.80%로 낮은 값을 나타냈다. 이는 지지체 및 촉진제와 강하게 상호 작용하는 NiO 복합체의 환원이 작은 크기의 Ni^0 입자를 형성한다는 것을 입증한다. CI 촉매의 경우, 지지체 및 촉진제와 약하게 상호 작용하는 NiO만 부분적으로 환원되어 큰 Ni^0 입자를 생성하였다.

[0161] 3) Ni 활성 사이트(Ni active site)

[0162] Ni의 분산액과 촉매의 환원도를 이용하여 Ni 활성 사이트 수를 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 1에 나타난 바와 같다. CP 촉매는 Ni^0 활성 사이트가 가장 많았으며, SI 촉매가 가장 낮은 것으로 나타났다.

[0163] 종합적으로, 촉매 표면적, Ni 분산 정도, Ni^0 활성부위를 고려할 때, CP 촉매가 가장 높은 초기 촉매 활성을 보인다.

표 1

[0164]

Catalyst	BET surface area (m^2/g) ^a	Ni dispersion (%) ^b	Ni^0 crystallite size (nm) ^c	Ni^0 active sites (10^{-7} mol) ^d
CP	173	8.55	7.10	14.9
IM	121	3.41	9.36	6.7
HT	103	6.68	8.46	12.0
CI	44	4.34	13.72	5.7
SI	43	2.80	12.63	5.6

- [0165] a: -196 °C에서 N₂ 흡착으로 추정
- [0166] b: Ni의 환원도를 고려한 H₂ 화학흡착으로 계산
- [0167] c: XRD에서 계산
- [0168] d: Ni 활성 사이트 = $g_{cat} \times \text{Ni 로딩} \times \text{분산} \times \text{감소 정도} \div \text{Ni 원자량}$

[0170] <실험예 4> 제조방법에 따른 촉매의 반응 확인 결과

- [0171] <실시예 1>, 및 <비교예 1> 내지 <비교예 4>의 제조방법에 의해 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 타임 온 스트림 (time-on-stream)에 따른 COG(coke oven gas)의 CDR(carbon dioxide reforming) 반응결과를 도 4에 나타난 바와 같다.
- [0172] 표 2 및 도 4에 나타난 바와 같이, CP 및 HT 촉매의 초기 촉매 활성은 비슷한 값을 보였고, IM 촉매는 그 뒤를 이어 높은 값을 나타냈다. CI 및 SI도 비슷한 값으로 약 80%의 반응결과를 나타냈다. 초기 촉매 활성의 추세는 Ni⁰ 활성 사이트의 수와 일치하는 경향을 확인하였다.
- [0173] 또한, HT, CI 및 SI의 경우, 8시간 동안 반응하는 동안 일부 비활성화 되었음을 확인하였다.

[0175] <실험예 5> 사용된 촉매의 XRD 패턴

- [0176] <실시예 1>, 및 <비교예 1> 내지 <비교예 4>의 제조방법에 의해 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 사용후 XRD 패턴을 측정하였으며, 그 결과는 도 5에 나타난 바와 같다.
- [0177] 모든 촉매에서 52.0° 와 76.3° 에서 Ni⁰ 피크가 관찰되어 촉매 반응 동안 활성 상이 유지되었음을 확인하였다. 사용된 CP 및 IM 촉매의 경우, Ni⁰ 결정 크기가 환원된 촉매의 크기와 유사하여 소결에 강한 내성을 나타내는 것을 확인하였다. 사용된 SI 촉매의 경우 21% 성장률을 보이고, HT 및 CT 촉매는 각각 57%, 61%의 성장률을 보여 상대적으로 Ni⁰의 소결이 높은 것을 확인하였다.

[0179] <실험예 6> 사용된 촉매의 XRD 패턴

- [0180] <실시예 1>, 및 <비교예 1> 내지 <비교예 4>의 제조방법에 의해 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 TGA 곡선을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 2 및 도 6에 나타난 바와 같다.
- [0181] 430 °C이상의 온도에서 발생하는 중량 감소는 코크스가 CO 및 CO₂로 산화되므로, 코크스율(Coking rate)는 430 °C에서 관찰된 초기 중량과 코크스가 산화될 때의 최종 중량을 고려하여 계산하였다.
- [0182] SI 촉매의 경우에만 높은 코크스 형성을 나타낸 것을 확인하였다.
- [0183] 따라서, HT 및 CI 촉매의 비활성화의 주요 원인은 Ni⁰의 소결인 것을 확인하였고, SI 촉매의 비활성화는 주로 코크스의 형성에 의한 것이지만 소결에 의한 수도 있는 것을 확인하였다.

표 2

Catalyst	Ni ⁰ crystallite size(nm) ^a	Coking rate (mg/g _{cat} · h) ^b
	Used	Used
CP	7.17 (1% ↑)	0.14
IM	9.47 (1% ↑)	0.20
HT	13.26 (57% ↑)	0.51
CI	22.10 (61% ↑)	0.00

SI	15.30 (21% ↑)	2.50
----	---------------	------

[0185] a: XRD에서 추정

[0186] b: TGA에서 추정

[0187] c: 마이크로 기체 크로마토그래피(micro-GC)에서 계산

[0188] d: 0 - 12 시간동안 CH₄ 전환율 차이

[0190] <실험예 3> 내지 <실험예 6>에 따른 결과는 종합적으로, 1) 800 °C에서 사전환원 후에도 환원되지 않은 NiO과 Ni⁰가 모두 존재한다. 전자(NiO)는 대부분 지지체 및 촉진제와 함께 고용체를 형성하는 NiO 복합체 종으로 산화 상태를 유지한다. NiO 복합체 종은 강력한 상호작용으로 인해 환원되기 어려우며, 결과적으로 일부만 환원되어 고용체 표면에 작고 고분산된 Ni 입자를 형성할 수 있다. 2) 이는 CP 촉매의 경우 상기 실험에서 확인된 바와 같이 작고 고도로 분산된 Ni 입자와 무질서한 NiO 입자를 초래하였다. 3) 그 결과, CP 촉매는 COG를 공급가스로 사용한 CDR 반응에서 높은 활성과 안정된 성능을 보인다는 것을 확인하였다.

[0192] <실험예 7> pH에 따른 CP 촉매의 특성 확인 결과

[0193] <7-1> XRD 측정결과

[0194] <실시예 2>의 각각 다른 pH에서 침전되어 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ (CP) 촉매의 XRD 패턴은 <실험예 2>와 동일한 방법에 의해 측정되었으며, 그 결과는 도 7에 나타난 바와 같다.

[0195] 관찰된 회절 피크의 위치는 실험예 <3-1>에서 확인한 바와 같으며, MgAl₂O₄ 및 NiAl₂O₄의 특징적인 피크인 37.1° 및 65.5° 와 겹친 피크의 강도는 pH가 증가함에 따라 감소하였다. 따라서, MgAl₂O₄ 상이 더 낮은 pH에서 얻어질 수 있음을 확인하였다. Ni⁰에 상응하는 피크는 분산 전 사전환원단계로 인해 모든 촉매에서 52.1° 에서 관찰되었다.

[0197] <7-2> TPR 측정결과

[0198] 1) TPR 패턴

[0199] <실시예 2>의 각각 다른 pH에서 침전되어 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ (CP) 촉매의 TPR 패턴은 <실험예 2>와 동일한 방법에 의해 측정되었으며, 그 결과는 도 7에 나타난 바와 같다.

[0200] pH 8.5에서 침전된 촉매는 722 °C에서 NiO 복합체의 환원 피크를 나타내었음을 확인하였다. NiO 환원 피크의 온도는 pH가 11.5(820 °C)에 도달할 때까지 높은 온도로 이동하였으며, pH가 12.0(818 °C)인 경우 NiO 복합체는 유사한 온도에서 환원 피크를 나타냈다. 다만, pH 12.5에서 침전된 촉매는 787 °C에서 NiO 복합체의 환원온도가 약간 낮게 나타났다.

[0201] 2) 환원 정도(reduction degree)

[0202] 환원정도는 상기 실험예 <3-2>와 동일한 방법에 의해 계산되었으며, 그 결과는 도 7에 나타난 바와 같다.

[0203] pH 8.5 및 9.5에서 침전된 촉매는 99%의 환원 정도를 보여, NiO 복합체와 지지체 사이에 상대적으로 약한 상호작용을 나타내는 것을 확인하였다. pH 10.5에서 침전된 촉매는 92%의 환원 정도를 나타냈으며, pH 8.5 및 pH 9.5와 비교하여 상대적으로 낮아졌으나 여전히 90% 이상의 환원 정도를 나타냈다. pH 11.5 및 pH 12.0에서 침전된 촉매는 각각 84% 및 85%의 환원 정도를 보여, NiO 복합체와 지지체 물질 사이에 강한 상호작용을 나타내는 것을 확인하였다. pH 12.5에서 침전된 촉매는 90%의 환원 정도를 나타내는 것을 확인하였다.

[0205] <7-3> BET 측정결과

[0206] 1) 비표면적(BET surface area)

[0207] <실시예 2>의 각각 다른 pH에서 침전되어 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ (CP) 촉매의 BET 비표면적은 <실험예 2>와 동일한 방법에 의해 측정되었으며, 그 결과는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0208] 표 3에 나타난 바와 같이 BET 표면적은 pH가 11.5에 도달할 때까지 pH가 증가함에 따라 증가하였으며, 그 이후에는 다시 감소하는 것을 확인하였다. pH 8.5에서 침전된 촉매는 139 m²/g으로 가장 낮은 BET 표면적 값을 나타냈으며, pH 11.5에서 침전된 촉매는 218 m²/g으로 가장 높은 BET 표면적 값을 나타냈다.

[0209] 또한, BET 비표면적 실험을 통해 N₂ 흡착/탈착 등온선과 기공 크기 분포는 각각 도 8 및 도 9에 나타났다.

[0210] 도 8에 나타난 바와 같이 촉매의 N₂ 흡착/탈착 등온선은 모두 히스테리시스 루프(hysteresis loop)가 있는 유형 IV에 해당하며, 이는 공침법으로 제조된 촉매가 pH에 상관없이 다공성 촉매에 해당한다는 것을 보여준다.

[0211] 촉매의 기공 크기 분포는 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 방법을 사용하여 분석하였으며, 도 9에 나타난 바와 같이 모든 촉매에서 좁은 기공 크기 분포를 나타내는 것을 확인하였다. pH 8.5 및 pH 9.5에서 침전된 촉매는 각각 9.6 nm의 좁은 기공 분포를 보여 유사한 결과를 나타냈다. pH 10.5에서 pH 12.0까지 각각 침전된 촉매는 기공 크기가 11 nm까지 증가하였으며, pH 12.5의 경우 기공 크기가 23.4 nm까지 증가된 것을 확인하였다.

[0213] 2) Ni 분산(Ni dispersion)

[0214] Ni의 분산은 전구체 용액의 pH에 영향을 받으며 그 결과는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0215] pH 8.5 ~ 10.5에서 침전된 촉매는 4.15 ~ 4.79%의 분산도를 나타냈고, pH 11.5 ~ 12.5에서 침전된 촉매는 7.33 ~ 8.55 % 범위를 나타냈다. 이는 침전 pH와 Ni 분산이 상관관계가 있으며, 전구체 용액의 pH가 11.5를 넘는 것이 높은 값을 나타낸다는 것을 확인하였다. 또한, pH와 Ni 분산 사이의 상관관계가 있음을 나타내고, pH 11.5 이상에서 유리한 것을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 분산은 pH 8.5 ~ 10.5에서 722 ~ 770 °C범위의 환원온도를 나타내고, pH 11.5 ~ 12.5에서 787 ~ 820 °C범위의 환원온도를 나타내는 것을 확인하여, NiO 복합체의 환원 온도 경향과 일치하는 것을 확인하였다. 이는 NiO 복합체와 지지체 및 촉진제 사이에 강한 상호작용은 작은 크기의 NiO 입자 형성을 유도한다는 것을 입증한다.

[0216] 3) Ni 활성 사이트(Ni active site)

[0217] Ni의 분산액과 촉매의 환원도를 이용하여 Ni 활성 사이트 수를 계산하였으며, 그 결과는 표 3에 나타난 바와 같다.

[0218] pH 11.5에서 침전된 촉매는 pH가 11.5 보다 낮은 pH에서 침전된 촉매와 비교하여 Ni⁰의 활성 사이트 수가 많음을 분명히 확인하였다. pH 12.0에서 침전된 촉매는 Ni⁰ 활성 사이트가 14.9×10^{-7} mol로 가장 많아, 높은 초기 촉매 활성을 보일 것으로 예상된다.

표 3

[0219]

Catalyst	BET surface area (m ² /g) ^a	Ni dispersion (%) ^b	Ni ⁰ active sites (10 ⁻⁷ mol) ^c
8.5	139	4.15	8.1
9.5	150	4.05	8.0
10.5	157	4.79	9.0
11.5	218	7.62	13.1
12.0	173	8.55	14.9
12.5	177	7.33	13.5

[0220] a: -196 °C에서 N₂ 흡착으로 측정

[0221] b: Ni의 환원도를 고려한 H₂ 화학흡착으로 계산

[0222] e: Ni 활성 사이트 = $g_{cat} \times \text{Ni 로딩} \times \text{분산} \times \text{감소 정도} \div \text{Ni 원자량}$

[0224] <실험예 8> pH에 따른 CP 촉매의 반응 확인 결과

[0225] <실시예 2>의 각각 다른 pH에서 침전되어 제조된 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 타임 온 스트림(time-on-stream)에 따른 COG(coke oven gas)의 CDR(carbon dioxide reforming) 반응결과는 도 10에 나타난 바와 같다.

[0226] 모든 촉매 샘플은 안정적인 촉매 활성을 나타냈으며, 이는 CP 제조방법의 특성에 의한 것으로 확인되었다.

[0227] 도 10에 나타난 바와 같이 촉매 활성은 침전 pH가 12.0 까지 증가함에 따라 증가하였고, pH가 12.5에서 침전된 경우에 약간 낮아진 것을 확인하였다. 촉매 반응 결과는 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 활성이 Ni⁰ 활성 사이트 수와 동일한 경향을 나타내어 직접적으로 관련이 있음을 보여주었다. pH 12.0에서 침전된 촉매는 NiO 복합체 종과 지지체 사이의 강한 상호 작용에 의해 유도된 Ni⁰ 활성 사이트 수가 가장 많기 때문에 가장 높은 촉매 활성을 나타낸다. 결과적으로 COG를 공급가스로 사용하는 CDR 반응을 위한 CP 제조 방법에서 최적의 침전 pH를 확인하였다.

[0229] 도 11는 촉매 활성과 물리화학적 특성의 전반적인 상관관계를 나타냈다. 도 11에 나타난 바와 같이, 촉매의 조성이 같을 때, 촉매 표면의 활성 사이트 수는 촉매 활성과 큰 관련이 있으며, NiO 복합체와 MgO 및 Al₂O₃의 상호 작용은 활성 사이트의 수와 관련이 있다는 것을 확인하였다. 또한, 이 상호 작용은 전구체 용액 침전 pH에 직접적으로 영향을 받는 것을 확인하였다.

[0230] 또한, 본 발명에서 지지체 물질과 강하게 상호 작용하는 NiO 복합체 종은 환원된 Ni⁰는 매우 작고 고도로 분산된 Ni⁰를 형성하였다. 다만, pH 11.5에서 침전된 촉매에서 관찰되는 강한 상호 작용을 고려할 때 상호 작용도 최적점이 있음이 확인되었다. 결과적으로, 최적의 전구체 침전 pH는 12.0에 해당하며, NiO 복합체와 지지체 간의 적절한 상호작용을 나타냈고, Ni⁰ 활성 사이트 수가 가장 많았으며 제조된 촉매 중 가장 높은 촉매 활성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0232] <실험예 9> pH 12.0에서 침전된 CP 촉매의 반응 확인 결과

[0233] 침전 pH 12.0에서 공침법으로 제조된 15 wt% Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매의 장기 안정성을 테스트하기 위해 50 시간 동안 촉매 반응을 수행하였으며, 그 결과를 도 12에 나타냈다.

[0234] 도 12에 나타난 바와 같이, 촉매 활성은 CH₄ 및 CO₂ 전환의 열역학적 평형에 도달하였으며, 600,000 h⁻¹의 높은 GHSV에서도 50시간 동안 안정적으로 CH₄ 및 CO₂ 전환을 보여 COG의 CDR로 우수한 효과를 나타내는 것을 확인하였다.

[0235] 본 발명에서 공급가스 및 배출가스 조성을 포함한 가스의 조성은 표 4에 나타난 바와 같다. 표 4에 나타난 바와 같이, CH₄의 조성은 극도로 감소하였으며, CO는 증가하여 COG의 CDR이 성공적으로 수행되었음을 확인하였다. 또한, 공급가스에서 H₂/CO 비율이 7.00에서, COG의 CDR 반응 후 H₂/CO 비율 1.66으로 두드러지게 낮아진 것을 확인하였다. 결과적으로 본 발명에 따른 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매가 두 가지 주요 온실가스의 활용을 성공적으로 촉진하였으며, 화학물질생산에 적합한 낮은 H₂/CO 비율의 합성가스도 제공할 수 있어 우수한 효과를 나타내는 것을 확인하였다.

표 4

[0236]

Gas composition (%) ^a						
Component	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	Total

Feed (COG)	27.01	8.00	3.00	56.01	5.98	100.00
Product gas	1.59	34.89	1.96	58.03	3.53	100.00
Conversion (%)		Yield (%)		H ₂ /CO ratio		
CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	Feed (COG)	Product	
90.2	89.8	89.4	90.8	7.00	1.66	

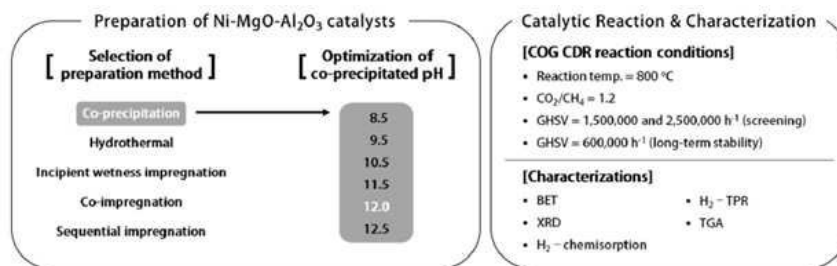
[0238] a: 마이크로 기체 크로마토그래피(micro-GC)에서 계산

[0240] 본 발명은 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매를 다양한 방법으로 제조하였으며, 촉매 반응 결과를 비교하여 가장 우수한 제조방법을 밝혀냈다. 또한, 침전 pH의 최적화를 통해 COG용 CDR 촉매를 완성하였다.

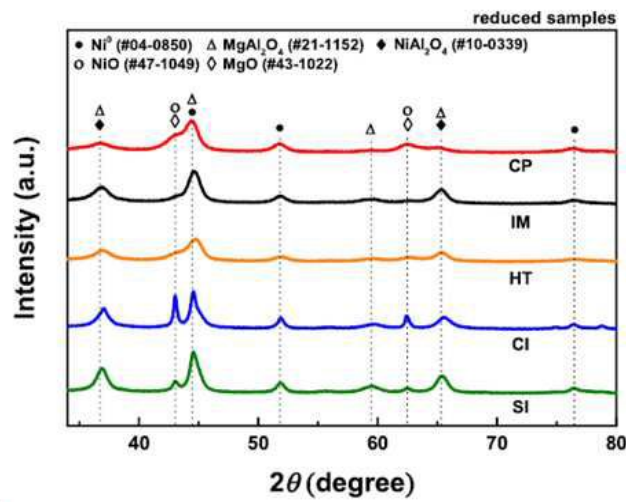
[0241] 본 발명에서 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매는 공침(co-precipitation, CP), 초기 습식 함침(incipient wetness impregnation, IM), 열수(hydrothermal, HT), 공함침(co-impregnation, CI) 및 순차함침(sequential impregnation, SI) 방법으로 제조하였으며, 본 발명에서 공침법에 따라 Ni-MgO-Al₂O₃ 촉매 제조시 침전 pH는 8.5 - 12.5로 조절하여 제조하였다. 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 촉매는 고도로 분산된 활성 금속(Ni⁰)의 형성을 유도하는 NiO 복합체 종과 지지체 사이의 적절한 상호 작용을 통해 우수한 촉매 성능을 달성하였다. 본 발명 제조방법에 의해 제조된 촉매는 우수한 촉매 성능으로써, CH₄ 및 CO₂ 전환의 열역학적 평형에 도달하였으며, 600,000 h⁻¹의 높은 GHSV에서 50시간 동안 안정적인 전환을 보여 COG의 CDR로 우수한 효과를 나타냈다.

도면

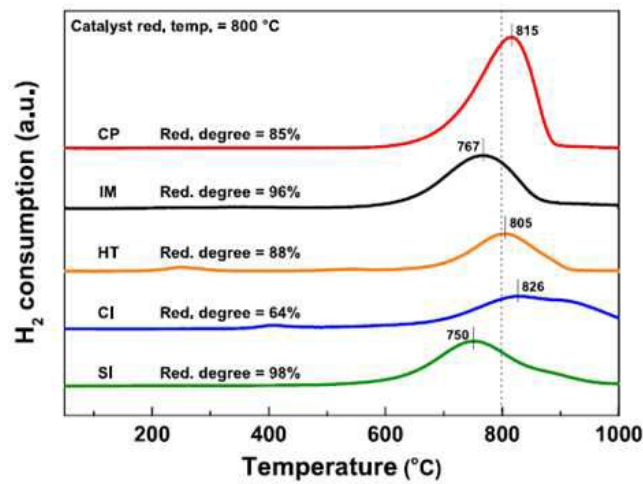
도면1



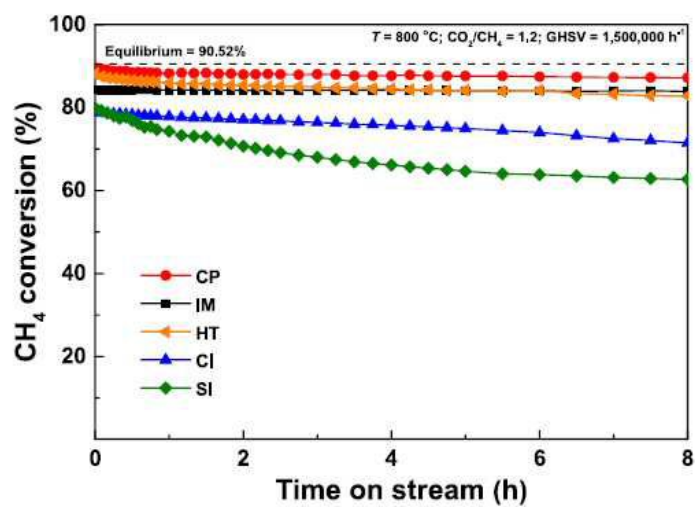
도면2



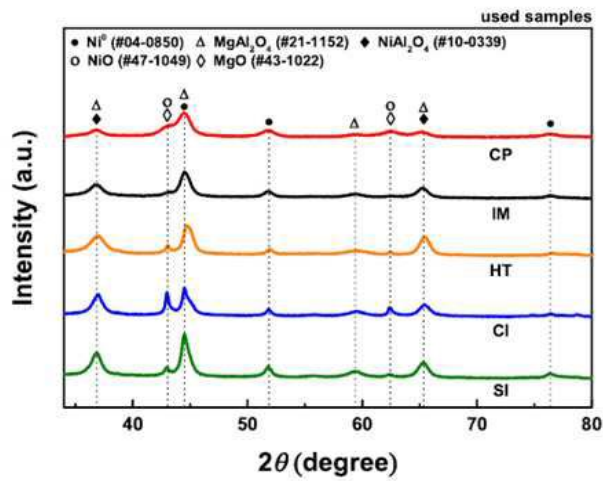
도면3



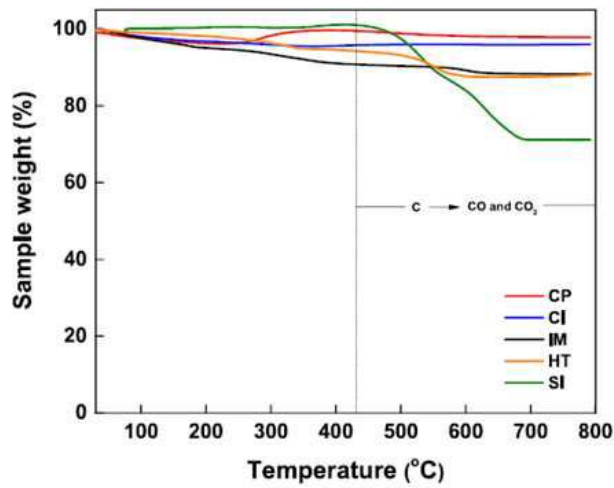
도면4



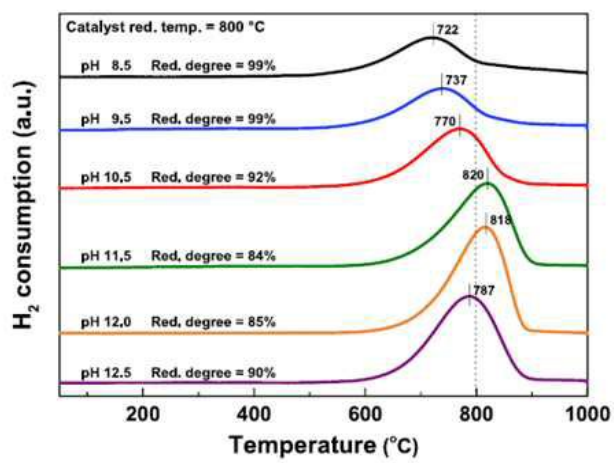
도면5



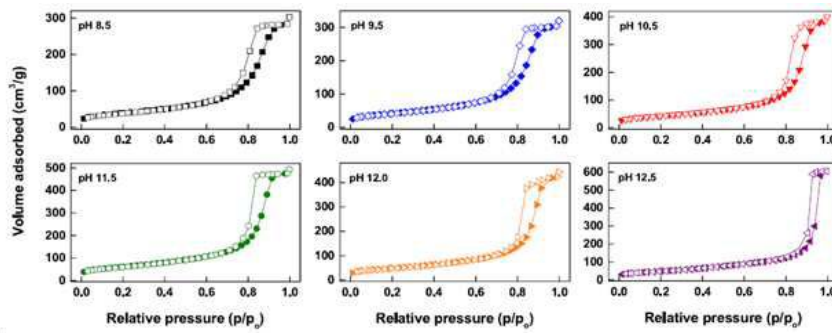
도면6



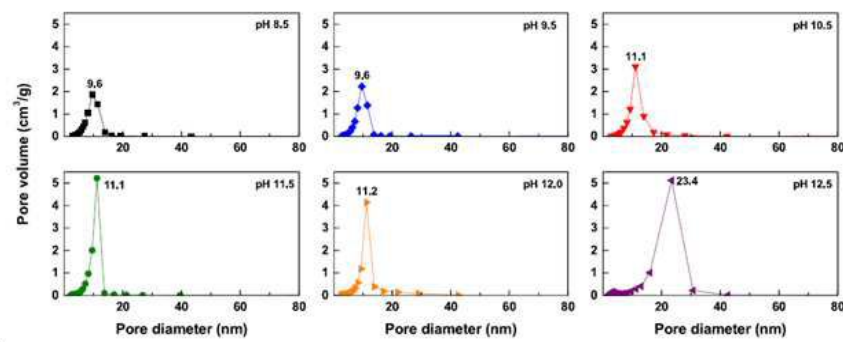
도면7



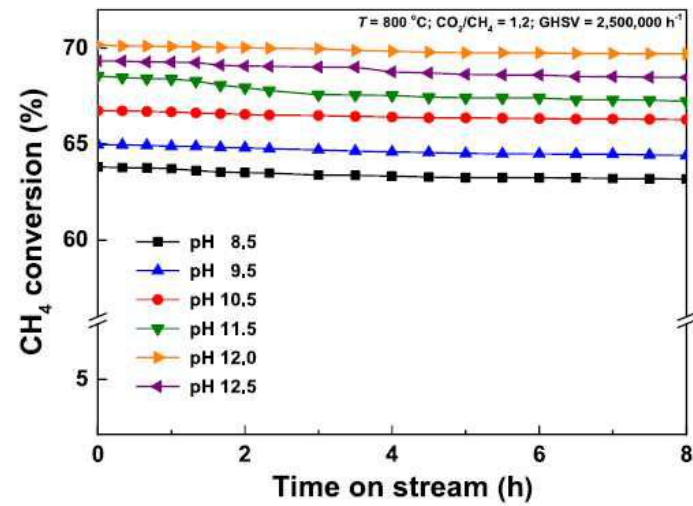
도면8



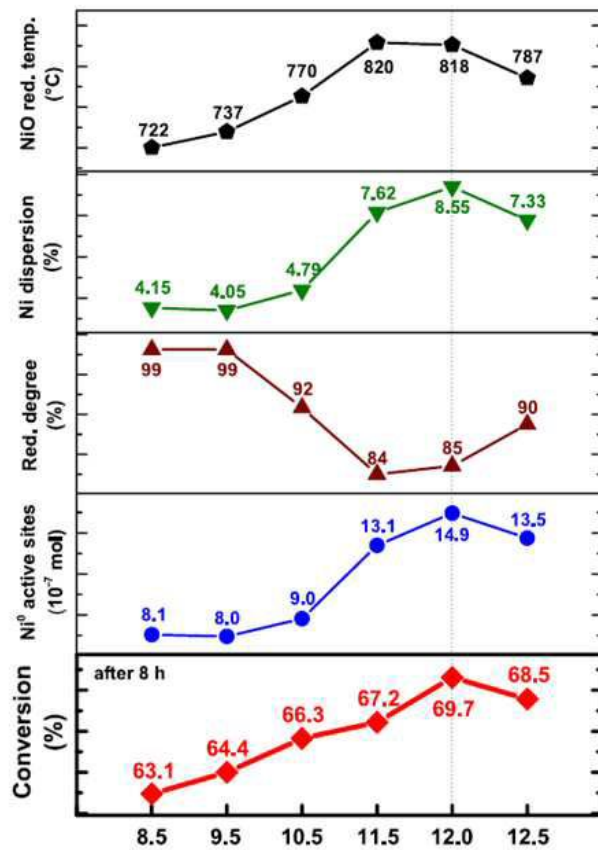
도면9



도면10



도면11



도면12

