



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0155837
(43) 공개일자 2021년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/08 (2006.01) B01J 23/26 (2006.01)
B01J 23/34 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C01B 3/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/08 (2013.01)
B01J 23/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0072809

(22) 출원일자 2020년06월16일

심사청구일자 2020년06월16일

(71) 출원인

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

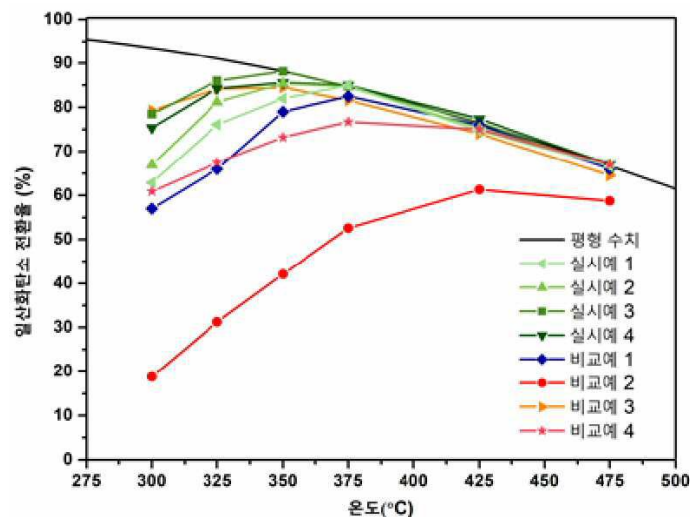
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 비드형 다공성 복합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 비드형 다공성 복합체 및 비드형 다공성 복합체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 열 방출이 용이한 미세구조를 통해 발열 반응인 수성 가스 전환 반응에서 온도 상승을 방지할 수 있고, 극도로 빠른 유속에서도 높은 수성 가스 전환 반응 성능을 가지며, 장시간 운전 후에도 활성입자 크기가 변화 없이 유지되는 안정성을 바탕으로 수성가스 전환용 촉매로 사용되기에 적합하다. 또한, 희토류 함량의 상당 부분을 알칼리토금속으로 대체함으로써, 기존 촉매 대비 경제성을 확보할 수 있으며, 비드형태로 추가적인 성형 단계가 필요 없이 공정에 적용될 수 있기 때문에 생산에 필요한 공정의 단계와 비용을 절감하는 효과가 있다. 게다가, 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 가지며, 특정 개질을 통해 이산화탄소 흡착 성능이 우수하여 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착소재로도 활용될 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01J 23/34 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 35/10 (2013.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 37/0072 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C01B 3/16 (2013.01)

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

니켈, 구리, 코발트, 망간 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 활성성분; 및 지지체를 포함하고, 상기 지지체는 산화세륨, 산화티타늄, 산화알루미늄 산화철 및 산화지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 제1 지지체 성분 및

산화칼슘 및 산화마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 제2 지지체 성분을 포함하는 비드형 다공성 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비드형 다공성 복합체는 상기 비드형 다공성 복합체 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 0.5 내지 40 중량%; 상기 제1 지지체 성분 5 내지 70 중량% 및 상기 제2 지지체 성분 5 내지 70 중량%를 포함하는 비드형 다공성 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 지지체 성분은 산화세륨이고, 상기 제2 지지체 성분은 산화마그네슘이고,

상기 비드형 다공성 복합체는 XPS 분석 결과, 세륨 전체를 기준으로 Ce^{3+} 함량이 20 at% 내지 35 at%인 비드형 다공성 복합체.

청구항 4

(a) 리간드 물질, 활성성분 전구체, 제1 지지체 전구체 및 제2 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 재 건조하여 입자를 형성하는 단계; 및

(e) 상기 형성된 입자를 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 제1 지지체 전구체는 질산세륨, 질산티타늄, 질산철 및 질산지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 제2 지지체 전구체는 질산칼슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 비드형 다공성 복합체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 (e) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 75 내지 225 ℃로 승온하여 2 내지 15 시간 동안 유지하는 단계; 및 370 내지 550 ℃로 승온하여 2 내지 15 시간 동안 유지하는 단계를 포함하는 비드형 다공성 복합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비드형 다공성 복합체 및 비드형 다공성 복합체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0004] 일반적으로 고온 수성 가스 전환 반응에는 Fe-Cr 계열의 촉매가 사용되고 저온 수성 가스 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 수성 가스 전환 반응이 진행되는 발생 기작에 기초하고 있다. 수성 가스 전환 반응 기작은 크게 두 가지로 redox, associative mechanism이 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, 수성 가스 전환 반응은 금속과 금속 산화물이 인접한 계면에서 발생하게 된다. 금속/금속 산화물 계면은 금속의 분산도가 높을수록 넓어지기 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, 수성 가스 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] 구리 나노 입자의 소결뿐만 아니라 수성 가스 전환 반응의 반응성은 금속 구리가 담지되는 금속 산화물의 종류와 특성에 따라서 상이한 양상을 보인다(특허 문헌 2, 3). 보고된 다양한 금속 산화물 중 산화세륨은 $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ 전환이 용이하고 산소 공극(oxygen vacancy)이 풍부할 시 Ce_2O_3 산화물로 존재하며 수성 가스 전환 반응 시 H_2O 해리 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 다양한 합성 방법을 통한 Cu/ CeO_2 촉매 개발 연구가 집중적으로 이루어지고, 구리 입자의 분산도, Ce^{3+} 와 oxygen vacancy의 함량은 반응성을 결정짓는 핵심 인자로 알려져 있다(비특허문헌 5, 6).

[0008] 한편, 상기 선행기술문헌에서 제안된 촉매들은 주로 고정층 반응기에 사용 가능한 제법을 통해서 개발되었으며

대부분 분말 형태로 합성되어 있기 때문에 공정에 적용하기 위해서는 개발된 분말 촉매를 성형하는 추가의 단계가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010]

(특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1571319호

(특허문헌 0002) 한국공개특허 제10-2005-0079567호

(특허문헌 0003) 한국등록특허 제10-1790065호

비특허문헌

[0011]

(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.

(비특허문헌 0005) X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos, Activity and stability of Cu-CeO₂ catalysts in high-temperature water-gas shift for fuel-cell applications, Industrial&engineering chemistry research 43 (2004) 3055-3062.

(비특허문헌 0006) R. Si, J. Raitano, N. Yi, L. Zhang, S.-W. Chan, M. Flytzani-Stephanopoulos, Structure sensitivity of the low-temperature water-gas shift reaction on Cu-CeO₂ catalysts, Catalysis today 180 (2012) 68-80.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012]

따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 추가의 성형 단계를 요구하지 않고, 수성 가스 전환 반응에 높은 활성 및 안정성을 갖는 비드형 다공성 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014]

본 발명의 일 측면은 니켈, 구리, 코발트, 망간 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 활성성분; 및 지지체를 포함하고, 상기 지지체는 산화세륨, 산화티타늄, 산화알루미늄 산화철 및 산화지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 제1 지지체 성분 및 산화칼슘 및 산화마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 제2 지지체 성분을 포함하는 비드형 다공성 복합체를 제공한다.

[0015]

본 발명의 다른 측면은 (a) 리간드 물질, 활성성분 전구체, 제1 지지체 전구체 및 제2 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 재 건조하여 입자를 형성하는 단계; 및 (e) 상기 형성된 입자를 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 제1 지지체 전구체는 질산세륨, 질산티타늄, 질산철 및 질산지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 제2 지지체 전구체는 질산칼슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 비드형 다공성 복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 열 방출이 용이한 미세구조를 통해 발열 반응인 수성 가스 전환 반응에서 온도 상승을 방지할 수 있고, 극도로 빠른 유속에서도 높은 수성 가스 전환 반응 성능을 가지며, 장시간 운전 후에도 활성입자 크기가 변화 없이 유지되는 안정성을 바탕으로 수성가스 전환용 촉매로 사용되기에 적합하다. 또한, 희토류 함량의 상당 부분을 알칼리토금속으로 대체함으로써, 기존 촉매 대비 경제성을 확보할 수 있으며, 비드형태로 추가적인 성형 단계가 필요 없이 공정에 적용될 수 있기 때문에 생산에 필요한 공정의 단계와 비용을 절감하는 효과가 있다. 게다가, 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 가지며, 특정 개질을 통해 이산화탄소 흡착 성능이 우수하여 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착소재로도 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 porosimetry 분석 결과이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 SEM 분석 결과이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 수성가스 전환 반응 성능을 평가한 결과이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체를 파쇄하여 수성가스 전환 반응 성능을 평가한 결과이다.
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 극도로 빠른 공간 속도에서 촉매 성능을 평가한 결과이다.
 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 촉매 반응 안정성을 평가한 결과이다.
 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 일산화탄소 흡착 성능 평가 결과이다.
 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 비드형 다공성 복합체의 이산화탄소 흡착 성능 평가 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] 수성 가스 전환 반응은 천연가스 및 합성가스로부터 수소를 생산하기 위한 필수적인 공정이다. 일반적으로 수성 가스 전환 반응은 다른 온도의 두개의 반응기를 통해서 진행되는데, 온도에 따라서 각각 고온 수성 가스 전환 반응 (High temperature shift, HTS)와 저온 수성 가스 전환 반응 (Low temperature shift, LTS)로 나뉜다. 일반적으로 고온 수성 가스 전환 반응에는 Fe-Cr 계열의 촉매가 사용되고 저온 수성 가스 전환 반응에는 Cu-Zn 계

열의 촉매가 이용된다.

- [0026] 이 중 구리의 높은 활성과 귀금속 대비 우수한 경제성으로 인해 구리 기반의 촉매를 활용한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 지지체 상에서 금속 구리를 고르게 분산시켜 촉매 반응이 발생할 수 있는 활성점을 극대화하는 방법을 개발하는 것이 요구되고 있다.
- [0027] 이러한 이유 때문에 구리 금속의 분산도를 향상시킬 수 있는 구리 나노 입자 기반 촉매가 많이 보고되고 있으나, 수성 가스 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.
- [0028] 구리 나노 입자의 소결뿐만 아니라 수성 가스 전환 반응의 반응성은 금속 구리가 담지되는 금속 산화물의 종류와 특성에 따라서 상이한 양상을 보인다. 산화세륨은 $Ce^{3+} \leftrightarrow Ce^{4+}$ 전환이 용이하고 산소 공극(oxygen vacancy)이 풍부할 시 Ce_2O_3 산화물로 존재하며 수성 가스 전환 반응 시 H_2O 해리 반응을 촉진시키는 것으로 알려져 있다.
- [0029] 따라서, 본 발명은 전술한 Ce^{3+} 와 산소 공극의 함량을 조절하여 구리 나노 입자의 반응성을 향상시킴과 동시에 소결에 의한 반응성의 저하가 방지된 수성 가스 전환 반응용 촉매로 사용될 수 있는 비드형 다공성 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다. 특히, 본 발명의 비드형 다공성 복합체는 추가의 성형 단계가 필요 없이 공정에 적용될 수 있는 구형의 입자형태를 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 일 측면은 니켈, 구리, 코발트, 망간 및 크롬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 활성성분; 및 지지체를 포함하고, 상기 지지체는 산화세륨, 산화티타늄, 산화알루미늄 산화철 및 산화지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 제1 지지체 성분 및 산화칼슘 및 산화마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 제2 지지체 성분을 포함하는 비드형 다공성 복합체를 제공한다.
- [0032] 상기 제1 지지체 성분은 산화세륨이고, 상기 제2 지지체 성분은 산화마그네슘일 수 있는데, 상기 조건에서 규칙적인 비드형태의 복합체가 형성될 수 있으며, 그 입자의 크기 역시 균일하다는 점에서 바람직하다. 또한 산화마그네슘이 제2 지지체 성분으로 포함됨으로써, 대기공의 발달 및 수성 가스 전환 반응성의 척도가 되는 Ce^{3+} 의 함량과 공극 산소(oxygen vacancy)의 조절이 용이하다는 점에서 바람직하다.
- [0033] 상기 비드형 다공성 복합체는 상기 비드형 다공성 복합체 전체 중량을 기준으로 상기 활성성분 0.5 내지 60 중량%; 상기 제1 지지체 성분 5 내지 70 중량% 및 상기 제2 지지체 성분 5 내지 70 중량%를 포함할 수 있다.
- [0034] 바람직하게는 상기 비드형 다공성 복합체는 상기 활성성분 10 내지 50 중량%; 상기 제1 지지체 성분 10 내지 40 중량% 및 상기 제2 지지체 성분 10 내지 50 중량%를 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 활성성분 30 내지 40 중량%; 상기 제1 지지체 성분 20 내지 30 중량% 및 상기 제2 지지체 성분 30 내지 40 중량%를 포함할 수 있다. 상기 비드형 다공성 복합체는 전술한 활성성분, 제1 지지체 성분, 제2 지지체 성분 함량 범위에서 비드형 다공성 복합체 내부에 5 내지 100 μm 크기의 대기공이 발달할 수 있으며, 바람직한 Ce^{3+} 비율인 20 내지 35 at%을 가질 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0035] 상기 비드형 다공성 복합체의 기공은 평균 직경이 400 내지 3,000 μm 이고, 5 내지 100 μm 의 직경에서 최대 기공 분포를 가질 수 있다. 상기 비드형 다공성 복합체는 상기 제2 지지체 성분으로 포함되는 알칼리 토금속가 첨가됨에 따라 단일 지지체 성분을 포함하는 지지체와는 달리 입자 내부의 기공 특성을 조절할 수 있으며, 5 내지 100 μm 직경의 대기공이 발달되며, 이러한 대기공은 극도로 빠른 공간 속도 조건에서도 높은 수성가스 전환 반응성을 구현할 수 있다. 상기 비드형 다공성 복합체의 구형 입자 내부에 존재하는 대기공의 분포도는 기공률 측정기(mercury porosimetry)에 의해 측정될 수 있다.
- [0036] 상기 비드형 다공성 복합체는 BET 비표면적이 80 내지 200 m^2/g 이고, 기공 부피가 0.2 내지 0.7 cc/g일 수 있다. 전술한 바와 같이, 제2 지지체 성분으로 포함되는 알칼리토금속 산화물은 비드형 다공성 복합체의 기공을 발달시키는 역할을 하여 비드형 다공성 복합체의 비표면적 및 기공부피가 증가할 수 있다.
- [0037] 상기 BET 비표면적은 바람직하게 120 내지 180 m^2/g 이고, 기공 부피가 0.2 내지 0.5 cc/g일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 BET 비표면적이 140 내지 160 m^2/g 이고, 기공 부피가 0.2 내지 0.4 cc/g일 수 있다.

- [0038] 상기 비드형 다공성 복합체의 직경은 0.4 내지 3.0 mm일 수 있으며, 바람직하게는, 0.5 내지 2.0 mm, 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5 mm일 수 있다. 상기 크기의 직경을 갖는 비드형 다공성 복합체는 빠른 공간 속도를 갖는 유동성 반응기에 수성가스 전환 반응용 촉매로 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 제1 지지체 성분은 산화세륨이고, 상기 제2 지지체 성분은 산화마그네슘이고, 상기 비드형 다공성 복합체는 XPS 분석 결과, 세륨 전체를 기준으로 Ce^{3+} 함량이 20 at% 내지 35 at%일 수 있다. 상기 산화마그네슘이 산화세륨과 혼합되어 지지체 성분을 구성할 경우, Ce^{3+} 함량이 기존의 산화세륨을 지지체로 포함하는 촉매에 비하여 증가함을 확인할 수 있었다. 배경기술 분야에서 전술한 바와 같이, Ce^{3+} 함량과 산소 공극 함량(oxygen vacancy)은 수성 가스 전환 반응의 반응성과 연관이 있으며, 상기 비드형 다공성 복합체는 상기 범위의 Ce^{3+} 함량을 가질 경우, 수성 가스 전환 반응 활성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다. Ce^{3+} 함량 및 산소 공극을 조절하여 수성 가스 전환 반응 활성을 더욱 높일 수 있다는 점에서 바람직하게는 세륨 전체를 기준으로 Ce^{3+} 함량이 22 at% 내지 33 at%일 수 있으며, 보다 바람직하게는 세륨 전체를 기준으로 Ce^{3+} 함량이 25 at% 내지 30 at%일 수 있다. 상기 비드형 다공성 복합체의 Ce^{3+} 함량은 XPS를 이용하여 측정 가능하다.
- [0040] 한편, 상기 비드형 다공성 복합체는 우수한 기공 특성 및 비표면적을 바탕으로 일산화탄소 흡착 성능 또한 가짐을 후술하는 실시예에서 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 상기한 특성을 바탕으로 일산화탄소 흡착 소재로도 사용될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 다른 측면은 상기 비드형 다공성 복합체를 포함하는 수성가스 전환 반응용 촉매를 제공한다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 비드형 다공성 복합체를 포함하는 일산화탄소 흡착 소재를 제공한다.
- [0043] 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 특정 개질을 통해 이산화탄소 흡착 소재로도 사용될 수 있다.
- [0044] 상기 특정 개질은 상기 비드형 다공성 복합체 및 알칼리 금속염을 포함하는 용액을 교반하는 단계; 상기 용액을 건조 및 소성하는 단계 및 상기 소성된 입자를 이산화탄소 분위기에서 하소하는 단계를 포함하는 것일 수 있다. 상기 특정 개질을 통해 제조된 이산화탄소 흡착 소재는 우수한 이산화탄소 흡착성능을 가짐을 확인할 수 있었다.
- [0046] 본 발명의 다른 측면은 (a) 리간드 물질, 활성성분 전구체, 제1 지지체 전구체 및 제2 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 재 건조하여 입자를 형성하는 단계; 및 (e) 상기 형성된 입자를 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 제1 지지체 전구체는 질산세륨, 질산티타늄, 질산철 및 질산지르코늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 제2 지지체 전구체는 질산칼슘 및 질산마그네슘으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 비드형 다공성 복합체의 제조방법을 제공한다.
- [0047] 상기 리간드 물질은 금속과 배위 결합을 형성할 수 있는 물질에 해당하며, 바람직하게는 시트르산이 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 제1 지지체 전구체는 질산세륨이고, 상기 제2 지지체 전구체는 질산마그네슘인 것이 규칙적인 비드형태 및 균일한 크기를 가지며, 지지체 내부에 5 내지 100 μm 의 직경을 갖는 대기공이 형성된 비드형 다공성 복합체를 제조할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0049] 또한, 상기 제1 지지체 전구체는 질산세륨이고, 상기 제2 지지체 전구체는 질산마그네슘이고, 상기 (a) 단계의 혼합 용액을 제조하는 단계에서 제1 지지체 전구체에 포함된 금속: 제2 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 1:0.5 내지 1:20일 수 있다. 상기 범위의 각 전구체 중량비 조건을 만족하는 경우, 제조되는 비드형 다공성 복합체의 지지체에서 Ce^{3+} 함량과 공극 산소가 조절되어 우수한 수성가스 전환 반응성을 가질 수 있다. 상기 제1 지지체 전구체에 포함된 금속 및 제2 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 바람직하게는 1:2 내지 1:10일 수 있다.

- [0050] 바람직하게는 상기 활성성분 전구체는 질산구리일 수 있으며, 상기 제1 지지체 전구체는 질산 세륨일 수 있고, 상기 제2 지지체 전구체는 질산마그네슘일 수 있다. 상기 조건에서 제조되는 비드형 다공성 복합체는 대기공의 발달 및 수성 가스 전환 반응성의 척도가 되는 Ce^{3+} 의 함량과 공극 산소(oxygen vacancy)의 조절이 용이하다는 점에서 바람직하다. 또한 상기 조건에서 규칙적인 비드형태의 복합체가 형성될 수 있으며, 그 입자의 크기 역시 균일하다는 점에서 바람직하다.
- [0051] 상기 (a) 단계에서 상기 혼합용액의 용매는 증류수 및 에탄올 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 증류수를 일 수 있다.
- [0052] 상기 (b) 단계의 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계는 50 내지 80 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0053] 상기 (c) 단계에서 상기 젤의 건조는 80 내지 95 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0054] 상기 (d) 단계의 과쇄물을 재 건조하여 입자를 형성하는 단계는 95 내지 150 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0055] 상기 (b) 단계의 젤 형성, 상기 (c) 단계의 과쇄, 상기 (d) 단계의 재 건조 조건은 입자 형성에 지대한 영향을 미치며, 특히 온도 조건은 리간드 물질과 질산염에 포함된 휘발성 물질 및 수화물의 증발에 영향을 미친다. 상기 (b) 단계의 최초 건조 시 적용되는 온도를 조절하여 낮은 온도 영역에서 제거되는 휘발성 물질 및 수화물의 양을 조절할 수 있으며, 상기 (d) 단계의 재 건조 시에 적용되는 온도와 제거되는 휘발성 물질 및 수화물의 양을 조절하여 입자를 비드 형태로 성장시킬 수 있다. 상기 (b) 단계 및 (d) 단계의 온도 범위에서 각각의 건조가 수행되는 것이 다공성 복합체를 비드형태로 성장시킬 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0056] 상기 (e) 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 비드형 다공성 복합체의 비표면적을 향상시키는데 영향을 미치며, 이는 추후 비드형 다공성 복합체가 수성 가스 전환 반응용 촉매로 적용되었을 때, 수성 가스 전환 반응성을 향상시킬 수 있다. 상기 비드형 다공성 복합체의 비표면적을 상술한 바람직한 범위로 조절할 수 있다는 점에서, 바람직하게는 상기 (e) 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.
- [0057] 상기 비드형 다공성 복합체의 제조방법은 (f) 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.
- [0058] 한편, 하기 실시예 또는 비교예 등에 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체의 제조방법에 있어서, 리간드 물질, 활성성분 전구체, 제1 지지체 전구체, 제2 지지체 전구체의 종류, 각 단계의 조건 등을 달리하여 제조한 각각의 비드형 다공성 복합체의 기공 특성 및 구조를 관찰하였으며, 이를 이용하여 수성가스 전환 반응성, 촉매 반응 안정성, 일산화탄소 흡착 성능 평가를 실시하였다.
- [0059] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리 아래 조건이 모두 만족하였을 때, 균일한 크기 및 형태의 비드형 다공성 복합체를 제조할 수 있었으며, 대기공을 다수 포함하는 기공 특성 및 넓은 비표면적을 통해 극도로 빠른 공간 속도에서도 높은 수성가스 전환 반응 및 장시간 안정성을 확보할 수 있음을 확인하였다. 또한 비드형 다공성 복합체를 고정층 수성가스 전환 반응기뿐만 아니라 유동층 반응기에 적용할 수 있었다. 유동층 반응기 적용 시에는 입자와 입자간의 마찰, 입자와 반응기 내부 벽 사이의 마찰 등에 의해서 마모 현상을 겪게 되고 이는 재료의 손실로 이어지는데, 입자 형태는 마모에 영향을 미치는 주요 인자로 각진 입자의 경우 둥근 입자에 비해 마모에 취약하다. 또한 유동을 위해서는 입자의 크기를 수백 마이크로 수준으로 유지하는 것이 중요하다. 따라서 아래 조건을 모두 만족하는 경우 제조되는 비드형 다공성 복합체가 수백 마이크로미터의 직경과 구 형태를 가지게 되어 고정층 수성가스 전환 반응기뿐만 아니라, 유동층 반응기 적용에도 적합함을 확인하였다.
- [0060] ① 리간드 물질은 시트르산, ② 활성성분 전구체는 질산구리, ③ 제1 지지체 전구체는 질산세륨, ④ 제2 지지체 전구체는 질산마그네슘, ⑤ (a) 단계에서 제1 지지체 전구체에 포함된 금속: 제2 지지체 전구체에 포함된 금속의 중량비는 1:2 내지 1:10, ⑥ (a) 단계의 혼합용액의 용매는 증류수, ⑦ (b) 단계의 혼합 용액을 건조시켜 젤을 제조하는 단계는 50 내지 80 °C의 온도에서 수행, ⑧ (c) 단계에서 상기 젤을 건조는 80 내지 95 °C의 온도

에서 수행, ⑨ 상기 (d) 단계의 파쇄물을 재 건조하여 입자를 형성하는 단계는 95 내지 150 ℃의 온도에서 수행, ⑩ (e) 단계의 하소하는 단계는, 공기 분위기 하에서 120 내지 180 ℃로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계; 및 420 내지 480 ℃로 승온하여 7 내지 12 시간 동안 유지하는 단계를 포함, ⑪ 상기 비드형 다공성 복합체의 제조방법은 (f) 수소 및 비활성기체 혼합 가스 조건에서 400 내지 500 ℃의 온도 및 1 내지 3 시간 동안 유지하는 상기 활성성분 중 금속산화물을 환원시키는 단계를 더욱 포함.

[0061] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 불규칙한 형태 또는 불균일한 크기를 가지는 복합체가 제조되거나, 제조되는 복합체가 대기공을 포함하지 못하는 기공특성 또는 축소된 비표면적을 보임을 확인하였다. 또한 충분한 내구성을 갖지 못하여 복합체가 쉽게 파손되거나, 부적합한 형태 또는 크기를 가져 고정층 반응기가 아닌, 입자 간 충돌에 의해 재료의 파손이 발생할 수 있는 유동층 반응기에 적용되기에 다소 부적합함을 확인하였다.

[0063] 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.

[0065] **실시예 1. 비드형 다공성 복합체의 제조(Mg:Cu:Ce = 0.52:0.29:0.19(질량비))**

[0066] 질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 0.259 g, 질산 세륨 0.518 g, 시트르산 5.354 g 및 증류수 13.8 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 혼합 용액을 오일 베스(oil bath)를 이용하여 80 ℃에서 5 시간 동안 교반 상태에서 증류수를 증발시켜 젤을 형성하였다. 상기 교반을 거친 용액을 90 ℃의 오븐에서 3 시간 동안 건조시켰다. 상기 건조된 젤을 파쇄하여 다시 110 ℃의 오븐에서 건조시켜 구형 입자를 형성시켰다.

[0067] 형성된 구형 입자를 공기 분위기에서 두 단계를 거쳐 하소시켰다. 첫 번째 단계에서는 상온(25 ℃)에서 1 ℃/min의 속도로 150 ℃까지 승온한 후, 150 ℃에서 10 시간 동안 유지시켰다. 두 번째 단계에서는 150 ℃에서 1 ℃/min의 속도로 450 ℃까지 승온한 후, 450 ℃에서 9 시간 동안 유지시켰다.

[0069] **실시예 2. 비드형 다공성 복합체의 제조(Mg:Cu:Ce=0.52:0.32:0.16(질량비))**

[0070] 질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 0.227 g, 질산 세륨 0.556 g, 시트르산 5.391 g 및 증류수 13.9 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0072] **실시예 3. 비드형 다공성 복합체의 제조(Mg:Cu:Ce=0.52:0.35:0.13(질량비))**

[0073] 질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 0.611 g, 질산 세륨 0.183 g, 시트르산 5.440 g 및 증류수 13.9 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0075] **실시예 4. 비드형 다공성 복합체의 제조(Mg:Cu:Ce = 0.52:0.38:0.10 (질량비))**

[0076] 질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 0.647 g, 질산 세륨 0.153 g, 시트르산 5.477 g 및 증류수 14.1 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0078] **실시예 5. 이산화탄소 흡착 소재의 제조**

[0079] 상기 실시예 3의 비드형 다공성 복합체를 이산화탄소 흡착에 적용하기 위하여 다음과 같이 개질하였다.

[0080] 상기 실시예 3에 따른 비드형 다공성 복합체를 알칼리 금속염이 다음의 비율로 포함된 수용액 상에서 교반하였다(LiNO₃:NaNO₃:Na₂CO₃:K₂CO₃ = 0.016:0.064:0.03:0.01). 또한, 상기 실시예 3의 마그네슘 함유량 대비 전체 알칼리 금속염의 몰 비는 0.12이며, 수용액에 사용되는 정제수의 양은 실시예 3의 기공 부피의 80배였다. 교반은 60 ℃에서 3 시간 동안 진행하였으며, 교반 이후, 잔여 정제수를 증발시키기 위해서 90 ℃에서 12 시간 동안 건조

시켰다. 건조된 입자를 공기 분위기에서 상온에서 1 °C/min의 속도로 450 °C까지 승온한 후, 450 °C에서 9 시간 동안 하소시킨 후 상온으로 냉각시켜주었다. 소성된 입자를 이산화탄소 분위기에서 상온에서 10 °C/min의 속도로 300 °C까지 승온한 후 36 시간 동안 하소시킨 후 400 °C에서 30분 간 추가로 하소시켜 이산화탄소 흡착 소재를 제조하였다.

비교예 1. 분말형 수성 가스 전환 반응 촉매의 제조(Cu:Ce = 0.73:0.27(질량비))

상기 실시예 3과 비교를 위하여 Mg를 제외한 CeO₂/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.

비교예 2. 분말형 수성 가스 전환 반응 촉매의 제조(Cu:Ce = 0.10:0.90(질량비))

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.

비교예 3. 분말형 수성 가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu = 0.52:0.48(질량비))

상기 실시예 3과 비교를 위하여 상기 실시예 1에서 Mg 함량 비율을 유지하고 Ce를 제외한 Cu/Mg 기반 촉매를 제조하였다. 질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 0.835 g, 시트르산 5.66 g 및 증류수 14.5 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

비교예 4. 공침법을 이용한 분말형 수성 가스 전환 반응 촉매의 제조(Mg:Cu = 0.52:0.48(질량비))

실시예 3과 비교하기 위해서 실시예 1에서의 Mg 함량 비율을 유지하고 Ce를 제외한 Cu/Mg 기반 촉매를 준비하였다.

질산 마그네슘 2.564 g, 질산 구리 2.367 g 및 증류수 100 ml를 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 수산화칼륨 0.267 g을 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.

비교예 5. 상용 활성탄

일산화탄소 흡착 성능 비교를 위해 Kuraray사의 coal-derived 상용 활성탄을 사용하였다.

실험예 1. Ce³⁺ 함량 분석

상기 실시예 1, 비교예 1 및 2에 따라 제조된 수성 가스 전환 반응 촉매에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 이용하여 Ce³⁺ 함량을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	Ce ³⁺ (at%)	Ce ⁴⁺ (at%)
실시예 2	25	75
실시예 3	30	70

실시예 4	27	73
비교예 1	21	79
비교예 2	15	85

[0101] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 기존에 개발되어오던 산화 세륨 지지체 기반의 촉매인 CeO_2/Cu (비교예 1)과 Cu/CeO_2 (비교예 2) 촉매에 비하여 알칼리 토금속 중 하나인 마그네슘 옥사이드 기반의 촉매(실시예 2 내지 4)에서 Ce^{3+} 의 비율이 증가하였음을 확인할 수 있다. 배경기술에서 전술한 바와 같이 Ce^{3+} 함량은 수성 가스 전환 반응의 반응성을 결정짓는 핵심 인자이기 때문에, 실시예 2 내지 4에서 수성 가스 전환 반응이 촉진될 것으로 예상되었다.

[0103] 실험예 2. 기공 특성 분석

[0104] 상기 실시예 2 내지 4, 비교예 1 내지 3 및 5에 따라 제조된 소재에 대하여 비표면적 및 기공 크기 분포도를 측정하였다. 상기 비표면적은 Quantachrome instruments사의 Autosorb-iQ MP를 사용하여 질소 흡착/탈착 등온반응을 통해 측정하였다. 대기공의 크기 분포도는 Quantachrome instruments사의 PM33GT를 사용하여 분석하였다. 상기 분석 결과를 하기 표 2과 도 1에 나타내었다. 도 1은 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 비드형 다공성 복합체에 대한 porosimetry 분석 결과이다.

표 2

구분	BET 비표면적(m^2/g)	기공 부피(cc/g)
실시예 2	142	0.297
실시예 3	156	0.310
실시예 4	149	0.337
비교예 1	30	0.090
비교예 2	72	0.122
비교예 3	136	0.254
비교예 5	800	0.205

[0106] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 마그네슘이 포함된 촉매인 실시예 2 내지 4 및 비교예 3에서 BET 비표면적과 기공 부피가 크게 증가하였다. 따라서, 산화마그네슘이 촉매의 기공을 발달시키는 역할을 하고 있음을 확인할 수 있다. 기존의 문헌에서 산화 세륨은 Cu 촉매의 비표면적을 증가시키는 지지체 역할을 하는 것으로 알려져 있는데, 마그네슘이 그 역할을 대체할 수 있음을 시사하는 분석이다.

[0107] 또한, 도 1에서 볼 수 있듯이 실시예 2 내지 4의 입자 내부에는 5 ~ 100 μm 크기의 대기공이 크게 발달한 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 실험예 3. 구조 분석

[0110] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 따라 제조된 소재에 대하여 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석을 이용하여 구조를 분석하였다. 도 2는 상기 SEM 분석 결과 이미지이다.

[0111] 상기 도 2에서 나타난 바와 같이, 마그네슘이 포함된 촉매인 실시예 1 내지 4는 직경 약 0.9 mm을 가진 구 입자의 형태를 보였다. 반면, 마그네슘이 포함되지 않은 비교예 1의 경우에는 입자 하나의 크기가 실시예 1과 유사한 범위이지만 형태가 상당히 불규칙한 모습을 보였다. 반면 마그네슘이 포함되지 않고, 산화 세륨이 과량 포함된 비교예 2에서는 입자의 크기가 약 0.1~0.2 mm 였으며 입자의 형태는 상당히 불규칙하였다. 또한, 산화세륨이 포함되지 않은 비교예 3에서도 실시예 1 내지 4와 같은 구형 입자의 형태가 관찰되지 않았다. 따라서 알칼리 토금속인 마그네슘이 포함되었을 때 촉매가 비드 형태의 입자로 잘 성장하는 것을 확인할 수 있었다.

[0113] 실험예 4. 수성 가스 전환 반응 성능 평가

- [0114] 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 촉매에 대하여 수성 가스 전환 반응 성능 평가를 진행하였다.
- [0115] 제조된 촉매를 각각 0.1 g씩 컬럼에 채운 후, 20% H₂/N₂ 혼합 가스를 이용하여 촉매를 450 °C에서 1 시간 동안 충분히 환원시켜주었다. 이후 반응 컬럼에 고순도 헬륨 가스를 흘려주면서 컬럼 온도를 각 목표온도로 도달하도록 하였다. 목표온도에 도달했을 때, 33.3 ml/min의 유속으로 6.3% CO/ 6.2% CO₂/ 37.5% H₂O/ balance N₂로 이루어진 혼합가스를 흘려주어 반응을 시작하였고 일산화탄소 전환율을 통해서 수성 가스 전환 반응 성능 평가를 진행하였다(Gas hourly space velocity (GHSV) = 20,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹).
- [0116] 상기 측정 결과를 도 3에 나타내었다. 이때, 일산화탄소 전환율은 하기 수학적 식 1에 따라 계산하였다.
- [0117] [수학적 식 1]
- [0118] 일산화탄소 전환율(%) = (유입된 가스에 포함된 일산화탄소 농도(%) - 토출된 가스에 포함된 일산화탄소 농도(g)) / 유입된 가스에 포함된 일산화탄소 농도(%) X 100
- [0119] 상기 도 3에 나타난 바와 같이, 알칼리 토금속인 마그네슘 옥사이드가 포함된 실시예 1 내지 4의 경우에는 300 - 475 °C의 모든 온도 영역에서 비교예 1 및 2에 비해서 상당히 높은 일산화탄소 전환율을 보였다. 특히 비교적 낮은 온도 영역인 300, 325, 350 °C 영역에서는 기존 연구되던 Cu/CeO₂ 촉매에 비해서 약 210 - 420% 향상된 일산화탄소 전환율을 보였다. 따라서, 본 발명에서 제안한 제조법을 통해 산화 세륨을 산화마그네슘으로 대체하였을 때 우수한 성능의 수성 가스 전환 반응 촉매를 개발할 수 있음을 확인하였다.
- [0120] 한편, 같은 조성의 Mg, Cu를 포함한 비교예 3 및 4를 비교했을 때, 비교예 3이 보다 높은 일산화탄소 전환율을 보여 본 발명이 기초하고 있는 졸-겔법이 공침법에 비하여 우수한 성능의 수성가스 전환 반응용 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0122] **실험예 5. 입자 구조의 특이성이 수성 가스 전환 반응에 미치는 영향**
- [0123] 상기 실시예 1에 따라 제조된 촉매가 가지는 다공성 비드 형태의 구조가 수성 가스 전환 반응에 미치는 영향을 파악하고자 상기 실시예 1의 촉매를 분말 형태로 파쇄하여 상기 실험예 4와 동일한 실험을 진행하고 비교하였으며, 측정 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0124] 상기 도 4에 나타난 바와 같이, 모든 온도 영역에서 일산화탄소 전환율이 파쇄 전에 비해서 파쇄 후에 감소하였음을 확인하였다. 따라서, 본 발명에서 제안하고 있는 제조법에 의해서 제조된 촉매의 다공성 비드 형태의 구조가 수성 가스 전환 반응을 촉진하는 요인 중 하나임을 확인하였다.
- [0126] **실험예 6. 극도로 빠른 공간 속도에서의 촉매 반응 평가**
- [0127] 하기의 조건을 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3에 대해서 상기 실험예 4와 같이 수성 가스 전환 반응 평가를 진행하였다. 환원 후 목표온도에 도달했을 때, 200 ml/min의 유속으로 6.3% CO/ 6.2% CO₂/ 37.5% H₂O/ balance N₂로 이루어진 혼합가스를 흘려주어 반응을 시작하였고 일산화탄소 전환율을 통해서 수성 가스 전환 반응 성능 평가를 진행하였다(Gas hourly space velocity (GHSV) = 120,000 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹). 상기 측정 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0128] 상기 도 5에 나타난 바와 같이, 비교적 낮은 온도 영역인 300, 325 °C 영역에서는 극도로 빠른 공간속도로 인해, 일산화탄소 전환율이 저하되었으나 350 °C 이상의 온도에서는 평형 수치에 근접한 일산화탄소 전환율을 보였다. 따라서 본 발명에 의해 제공되는 촉매 제조 방법을 통해, 빠른 유속에서도 수성 가스 전환 반응성이 우수한 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다.
- [0130] **실험예 7. 수성 가스 전환 반응 촉매의 반응 안정성 평가**
- [0131] 상기 실시예 3의 촉매 반응 안정성을 평가하기 위해서 상기 실험예 4와 동일한 조건에서 40 시간 동안 350 °C에

서 반응을 진행하였다. 상기 측정 결과를 도 6에 나타내었다.

[0132] 상기 도 6에 나타난 바와 같이, 반응 초기의 약간의 성능 저하를 제외하고는 350 °C의 반응에도 불구하고 눈에 띄는 성능 저하가 관찰되지 않았다. 따라서, 본 발명에서 제안하고 있는 제조법은 촉매의 장시간 운전 시 반응 성능의 안전성을 확보하는데 용이한 것을 확인할 수 있다.

[0134] 실험예 8. 일산화탄소 흡착 성능 평가

[0135] Belsorp사의 Belsorp Max를 이용해 부피법(volumetric method)으로 실시예 3 및 비교예 5의 일산화탄소 흡착 성능을 측정하였다. 실시예 3은 CuO의 환원을 위해서 320 °C, 350 °C에서 10% H₂/Ar 혼합가스를 흘려주면서 30 분 간 유지하였다. 환원 처리가 된 실시예 3의 일산화탄소 흡착 결과와 비교예 5의 결과를 도 7에 나타내었다.

[0136] 상용 활성탄인 비교예 5에 비해서 실시예 3이 환원 조건에 상관없이, 80 k Pa 미만의 저압 영역에서 일산화탄소 흡착능이 우수한 것을 확인할 수 있다. CO 제거 흡착공정에서 연료전지 자동차용 수소 순도를 99.99% 이상, CO 함량은 0.2 ppm 이하를 만족해야하기 때문에, 실시예 3의 저압에서의 강한 흡착은 저농도의 CO 가스를 제거 시 용이할 것으로 예상된다.

[0137] 또한 환원 온도에 따라서 일산화탄소 흡착 거동이 달라지는 것은 실시예 3에 포함된 Cu 종의 분포가 달라지기 때문이다. 높은 온도의 환원 조건을 적용할 시 CuO에서 Cu 환원된 함량이 증가할 것이고 이에 따라서 전체 일산화탄소 흡착량이 증가한 것으로 판단된다.

[0139] 실험예 9. 이산화탄소 흡착 성능 평가

[0140] 실시예 3 및 실시예 5에서 제조된 소재의 이산화탄소 흡착 성능 평가를 수행하였다.

[0141] 제조된 소재를 각각 10 ~ 15 mg 을 열중량분석기의 셀에 채운 후, 300 °C에 도달할 때까지 40 ml/min의 유속으로 질소를 흘려주었다. 목표온도에 도달했을 때, 60 ml/min의 유속으로 순수한 이산화탄소 가스를 흘려 이산화탄소 흡착능을 측정하였다. 상기 측정 결과를 도 8에 나타내었다. 이 때 흡착능은 하기 수식식 1에 따라 계산하였다.

[0142] [수식식 1]

[0143] 이산화탄소 흡착량 (wt%) = (흡착된 CO₂ 함량(g) / 흡수제 중량(g)) X 100

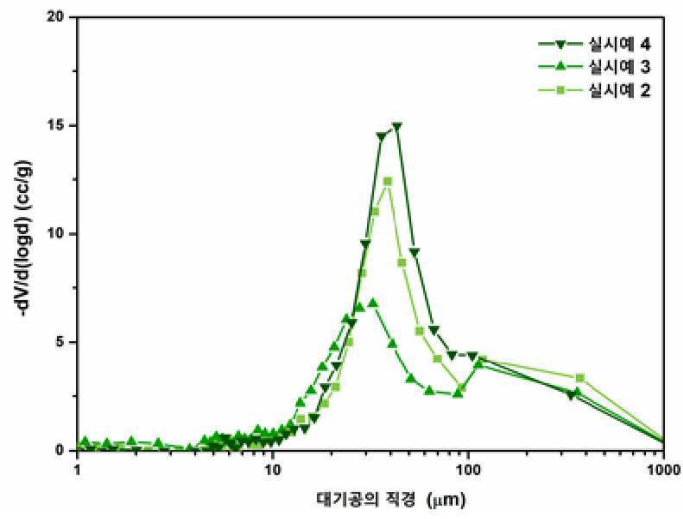
[0144] 도 8에 나타난 바와 같이, 알칼리 금속염으로 개질되기 이전인 실시예 3의 경우에는 240 분 후에 이산화탄소 흡착량이 1.8 wt.% 인 반면 개질 후인 실시예 5는 31 wt.%의 흡착량을 보였다. 따라서, 알칼리 금속염으로 개질할 경우 비드 형태의 알칼리 토금속 기반의 소재의 이산화탄소 흡착 성능이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0146] 따라서, 본 발명에 따른 비드형 다공성 복합체는 열 방출이 용이한 미세구조를 통해 발열 반응인 수성 가스 전환 반응에서 온도 상승을 방지할 수 있고, 극도로 빠른 유속에서도 높은 수성 가스 전환 반응 성능을 가지며, 장시간 운전 후에도 활성입자 크기가 변화 없이 유지되는 안정성을 바탕으로 수성가스 전환용 촉매로 사용되기에 적합하다. 또한, 희토류 함량의 상당 부분을 알칼리토금속으로 대체함으로써, 기존 촉매 대비 경제성을 확보할 수 있으며, 비드형태로 추가적인 성형 단계가 필요 없이 공정에 적용될 수 있기 때문에 생산에 필요한 공정의 단계와 비용을 절감하는 효과가 있다. 게다가, 우수한 일산화탄소 흡착 성능을 가지며, 특정 개질을 통해 이산화탄소 흡착 성능이 우수하여 일산화탄소 및 이산화탄소의 흡착소재로도 활용될 수 있다.

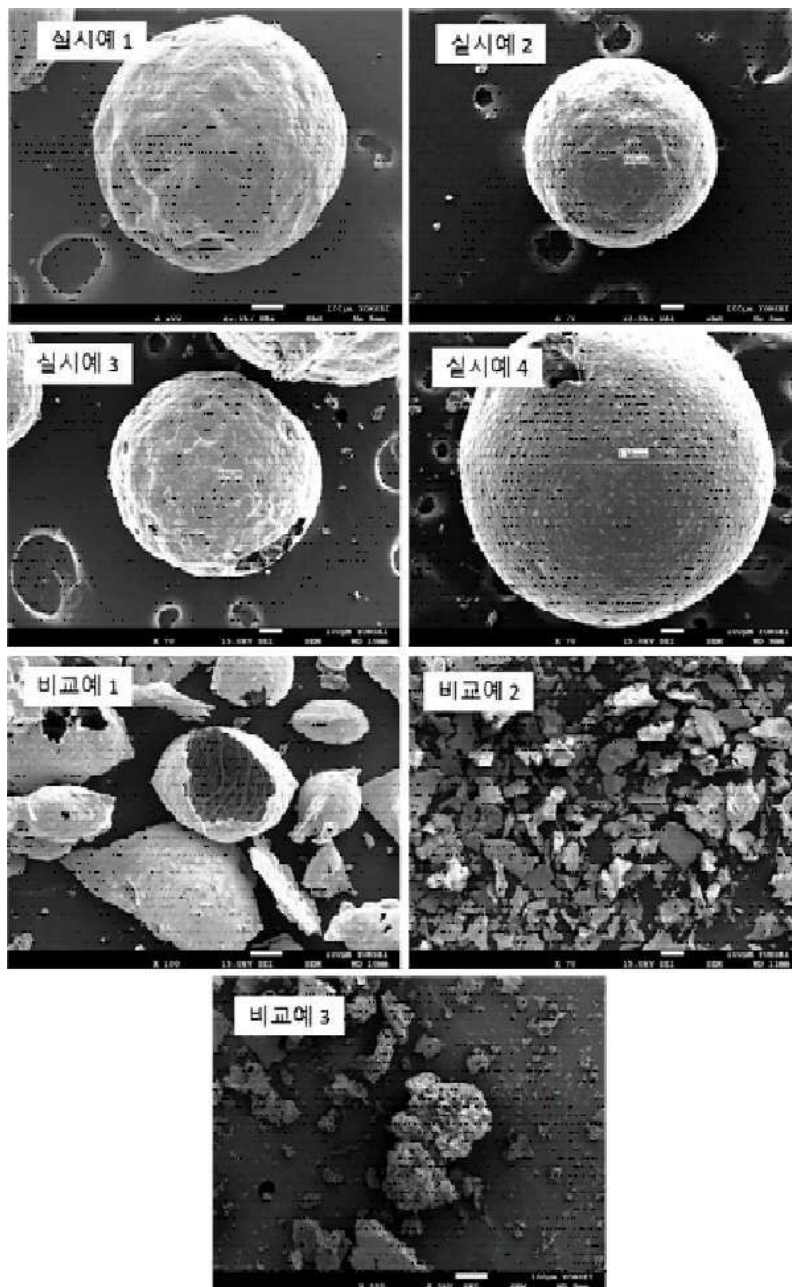
[0148] 전술한 실시예 및 비교예는 본 발명을 설명하기 위한 예시로서, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양하게 변형하여 본 발명을 실시하는 것이 가능할 것이므로, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

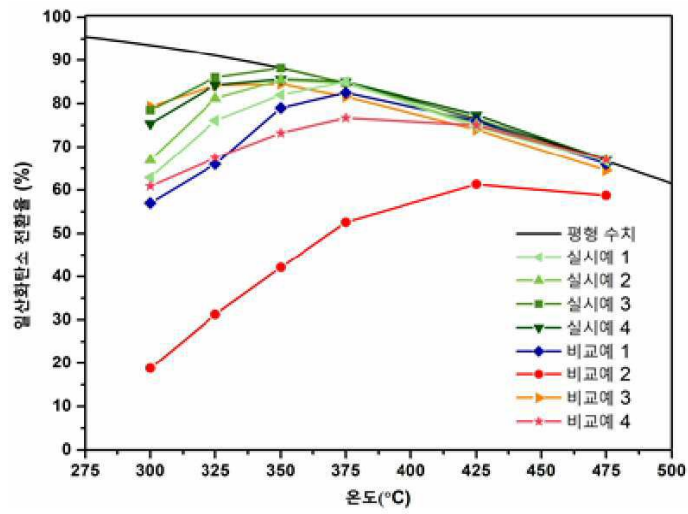
도면1



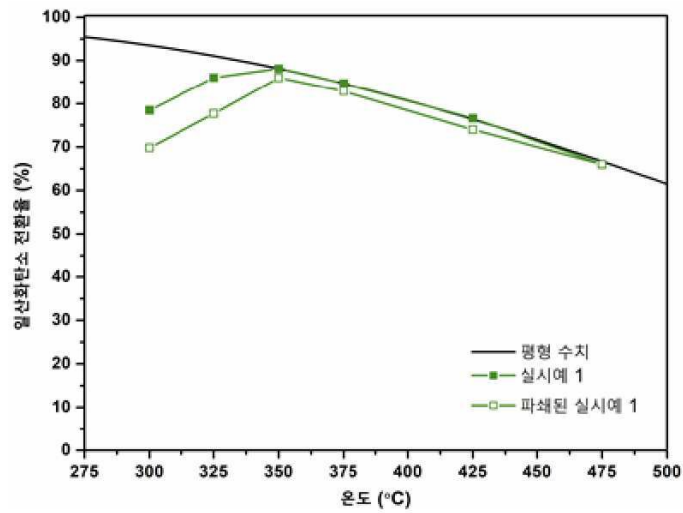
도면2



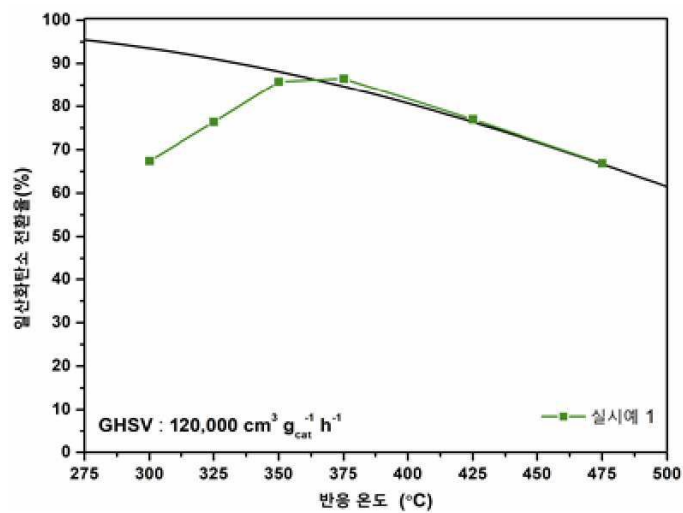
도면3



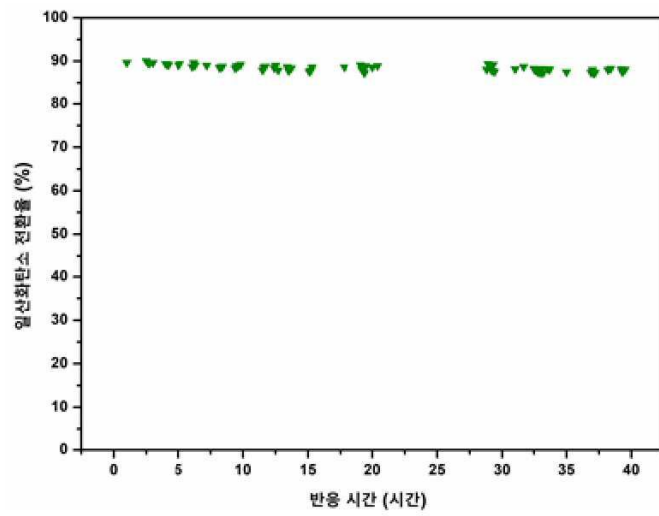
도면4



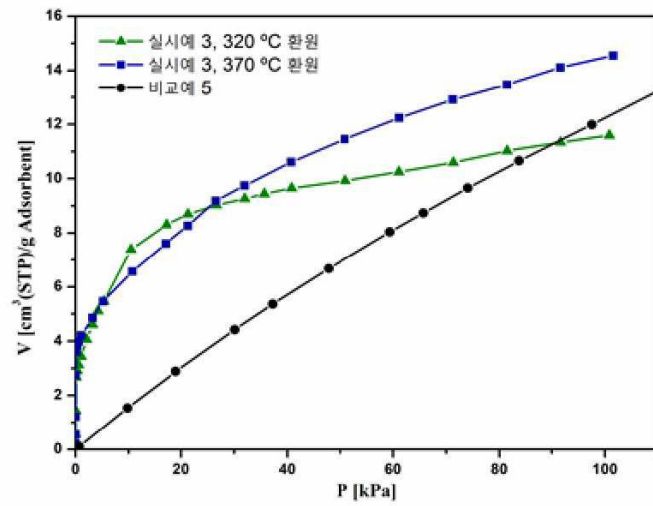
도면5



도면6



도면7



도면8

