



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월22일  
 (11) 등록번호 10-1421189  
 (24) 등록일자 2014년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 B01J 23/75 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
 C01B 3/26 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-0094557  
 (22) 출원일자 2012년08월28일  
 심사청구일자 2012년08월28일  
 (65) 공개번호 10-2014-0028400  
 (43) 공개일자 2014년03월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090128453 A  
 KR1020110074196 A  
 JP2004089812 A

(73) 특허권자  
 한국화학연구원  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
 송상훈  
 충청남도 천안시 서북구 직산읍 봉주로 15  
 이혁희  
 대전광역시 서구 청사로 65 황실타운아파트  
 117-203  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 개선된 이산화탄소 전환촉매

**(57) 요약**

본 발명은 화학식 1로 표시되는 촉매코어 및 이의 표면에 알루미나 코팅층을 가지는 것을 특징으로 하는 탄화수소 및 이산화탄소의 개질용 알루미나-코팅된 코발트계 촉매, 이의 제조방법, 및 이를 이용하여 탄화수소 및 이산화탄소의 혼합물로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법이 제공된다:

[화학식 1]

(a)Co-(b)X-(c)Y/(d)Z

[상기 식에서, X는 Os, Pt, Pd, Rh, Ir 또는 Ru이고, Y는 Zr 또는 La이며, Z는 A, B 및 O로 이루어지는 스피넬형 담체를 나타내고, A는 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, B는 Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, O는 산소 원자이고, a는 Co의 중량부, d는 스피넬형 담체 Z의 중량부를 나타내며, 스피넬형 담체 d의 100 중량부에 대하여, a는 1 ~ 100 중량부, b는 0 ~ 5.0 중량부, c는 0 ~ 30 중량부를 나타낸다.]

본 발명의 알루미나-코팅된 촉매는 100,000ml/g<sub>cat</sub>·hr 이상의 높은 공간속도에서도 촉매활성도 및 촉매안정도가 더욱 개선되었고 장기간 운전에도 탄소침적이 거의 없어 합성가스를 매우 효율적으로 제조할 수 있다.

(72) 발명자

**장태선**

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 122-502

**김범식**

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 115-206

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1201-C0

부처명 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 온실가스 저감 및 활용기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

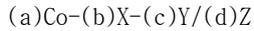
---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

하기 화학식 1로 표시되는 촉매코어 및 이의 표면에 알루미늄 코팅층을 가지는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 및 이산화탄소의 개질용 알루미늄-코팅된 코발트계 촉매.

[화학식 1]



[상기식에서,

X는 Os, Pt, Pd, Rh, Ir 또는 Ru이고,

Y는 Zr 또는 La이며,

Z는 A, B 및 O로 이루어지는 스피넬형 담체를 나타내고, A는 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, B는 Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, O는 산소 원자이고,

a는 Co의 중량부,

d는 스피넬형 담체 Z의 중량부를 나타내며,

스피넬형 담체 d의 100 중량부에 대하여, a는 1 ~ 100 중량부, b는 0 ~ 5.0 중량부, c는 0 ~ 30 중량부를 나타낸다.]

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 전술한 스피넬형 담체 Z는  $AB_2O_4$ 의 화학조성식을 가지며, O는 산소 원자로서 입방 최밀 충전으로 배열하고, 팔면체형의 빈틈에 B가, 사면체형의 빈틈에 A가 들어가며,  $AB_2O_4$ 의 조성으로 된 산화물 결정 구조는 8 A, 16 B 및 32 O의 이온이 있으며 산소이온은 면심입방 격자를 만들어 그사이에 A와 B가 들어가는 구조인 것을 특징으로 하는 촉매.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 전술한 알루미늄 코팅층은 전술한 촉매코어 100중량부에 대하여 0.01 내지 30 중량부의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 촉매.

**청구항 4**

하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제 1 항에 따른 알루미늄-코팅된 촉매의 제조방법:

- (1) A의 용해액, B의 용해액 및 침전제를 혼합하여 스피넬형 담체를 제조하고;
- (2) 상기 스피넬형 담체에 Co 성분을 단독으로 또는 X 성분, Y 성분 또는 이들의 혼합물과 함께 함침시켜 촉매코어를 제조하고; 및
- (3) 상기 촉매코어에 알루미늄을 코팅함.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 (2) 단계에서 제조된 촉매코어를 건조 및 소성하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 알루미늄-코팅된 촉매의 제조방법.

**청구항 6**

제 4 항에 있어서, 전술한 알루미늄은 기상반응법, 분무 열분해법, 화염법, 화염내에서 건조/열분해시키는 분무열분해법, 에어로졸 공정법, 금속알루미늄에 의한 가수분해와 축중합반응법, 보헤마이트(Boehmite)의 회석법으로 구성된 군에서 선택되는 알루미늄 제조법에 의해 수득되는 알루미늄 졸 용액 또는 분말인 것을 특징으로 하는 알루미늄-코팅된 촉매의 제조방법.

**청구항 7**

제 4 항에 있어서, 전술한 알루미늄나줄은 5.0 nm 내지 300 nm의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 알루미늄-코팅된 촉매의 제조방법.

**청구항 8**

제 4 항에 있어서, 상기 (3) 단계에서 수득된 알루미늄-코팅된 촉매를 400~1,050 ℃의 온도에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 알루미늄-코팅된 촉매의 제조방법.

**청구항 9**

제 1 항의 촉매 또는 제 4 항에서 제조된 촉매의 존재 하에 이산화탄소 및 탄화수소를 포함하는 가스로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 것을 특징으로 하는, 합성가스의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 지구 온난화에 큰 영향을 미치고 있는 탄화수소와 이산화탄소를 자원화하는 기술에 관한 것으로, 구체적으로는, 알루미늄-코팅된 코발트계 촉매, 이의 제조 방법, 및 이산화탄소 및 탄화수소를 포함하는 가스로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하기 위한 상기 촉매의 용도에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 지구의 온난화 현상으로 세계 각국에서 온실가스 감축안이 발표되고 있는 가운데, 대한민국 정부가 온실가스 감축 목표를 2020년 배출전망치 대비 30%로 확정함에 따라, 산업계의 부담이 커지고 있다. 특히, 에너지 다소비업종이자 수출 주력산업인 철강과 자동차, 석유화학업종 등에 타격이 불가피해 보인다. 문제는 이미 국내 기업들의 에너지 효율 수준이 세계 최고라는 점에서 온실가스 감축 여력이 제한적이라는 점이다. 게다가 감축수단으로 정부가 규제에 나선다면 기업들이 해외로 공장을 옮기거나 비용 상승에 따른 생산 차질도 우려된다.

[0003] 이러한 대안으로, 본 발명은 이산화탄소 배출량을 줄이는 것이 아니라 배출되는 이산화탄소를 이용하는 자원화에 초점을 두고 있다. 즉, 본 발명에서 생성된 합성 가스는 일산화탄소와 수소를 포함하고, 메탄올 합성, 옥소합성, 피셔 트롭쉬 합성 등 각종 고부가가치의 화학제품의 합성 원료로써 널리 이용될 수 있다.

[0004] 중래 합성 가스는 석탄의 가스화에 의한 방법, 천연 가스 등을 원료로 하는 탄화수소류의 수증기 개질법, 부분산화 개질법 등에 의해 제조되어 왔다. 석탄의 가스화 방법에는, 고가의 석탄 가스화 가열기와 대규모 플랜트가 필요하며, 탄화수소류의 수증기 개질법과 탄화수소류의 부분산화 개질에서는, 개질 반응용 기체로 이산화탄소, 산소, 수증기, 또는 이들의 혼합기체와 같이 사용되어 흡열 반응으로 700~1200℃의 고온으로 사용되는 촉매에 높은 내열성이 요구된다. 현재는 개질 반응의 촉매로 널리 알려진 니켈계 촉매가 높은 활성을 가져 많이 연구되었지만, 급격한 코크의 생성으로 촉매의 안전성이 큰 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점으로 인하여 촉매 개발이 시급히 요구되고 있으며, 많은 연구자들이 촉매 개발에 노력하고 있다.

[0005] 한편, 메탄의 이산화탄소 건식 개질 반응은 다음 반응식 1과 같이 진행된다.

[0006] [반응식 1]



[0008] 상기 [반응식 1]의 반응은 매우 강한 흡열반응으로써, 주어진 온도에서의 이론적 최대 전환율인 평형전환율은 온도가 높아짐에 따라 증가하여 650℃ 이상의 온도에서 반응이 일어나며, 보통 850℃의 고온에서 반응이 진행된다. 이 반응은 반응기체의 탄소대 수소비가 높아 열역학적으로 탄소의 형성이 용이하다는 특징이 있어 보다 낮은 온도에서 우수한 활성을 보인다. 따라서, 코크의 생성과 소결에 의한 비활성화에 강한 촉매의 개발이 요구된다.

[0009] 합성 가스의 제조방법 가운데, 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응은 다른 개질 방법보다 일산화탄소 함량이

매우 높은 합성가스 ( $H_2 : CO = 1 : 1$ )를 제조할 수 있다. 따라서, 생성된 합성가스는 옥소알코올 (oxoalcohol), 디메틸에테르 (dimethyl ether, DME), 폴리카보네이트 (poly carbonate, PC), 아세트산 (acetic acid) 등의 고부가가치의 화학제품 생성 공정에 용이하게 사용될 수 있다.

- [0010] 기존의 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응용 촉매로는, 보통 니켈계 촉매가 많이 알려져 있다. [참고: 대한민국특허 제1999-0061517호 (Ni/MgO계 촉매); 대한민국특허 제2001-0046300호 (Ni/지르코니아 촉매); 대한민국특허 제2001-0057530호 (Ni-Mn-알루미나계 촉매); J. Chem. Soc., Chem. Commun., 71 (1995) 및 Inter. J. Hydro. Ene. 28 (2003), 1045 (Ni/  $La_2O_3$ ); 대한민국특허 제2002-0079657호 및 A. catal. : A(2005) 200 (Ni/Ce-Zr 지르코늄 산화물); 대한민국 특허 제2008-0012661호 (Ni/WC); 대한민국특허 제1999-0050013호(Ni/지르코니아 및 알칼리 금속, 알칼리 토금속 조촉매); 대한민국특허 제1993-0016885호 (IA 및 IB 금속 조촉매 함유 니켈계 촉매); 대한민국특허 제2000-0002165호 (Ni/ 알루미늄 에어로젤 담체); 대한민국특허 제2005-0099407호 (이트륨을 필수로 포함하는 혼합금속으로 도핑한 니켈계 촉매)]
- [0011] 이와 같이 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응에서도 수증기 개질반응과 마찬가지로 가격이 저렴하면서도 탄소 침적에 강한 저항성을 가지는 고성능의 니켈 담지촉매를 개발하고자 하는 시도가 계속되어 왔지만, 니켈의 짧은 촉매 수명으로 인해 한계에 직면하고 있다. 한편, 니켈계 촉매보다 탄소 침적에 대한 저항성이 크고 활성이 좋은 반면에 값이 비싼 단점이 있는 귀금속계 촉매를 적용하고자 한 연구도 활발히 이루어지고 있다. [참고: 미국특허 제5068057호 (Pt/ $Al_2O_3$  및 Pd/ $Al_2O_3$  촉매); WO 제92/11,199호 (Ir, Rh, Ru 등의 귀금속 담지 알루미나 촉매); WO 제2002/081368호 (철을 함유한 수증기 개질 촉매); 대한민국특허 제2007-0124923호 (Cu-Fe 또는 Sn-Fe 를 함유하는 복합금속산화물을 사용한 촉매); 일본특허공개 평11-276893호 (귀금속(Rh, Pd, Ru) 및 전이금속 (Ni)을 사용)]
- [0012] 한편, 코발트를 활성성분으로 함유하는 개질 촉매가 개시되어 있다.
- [0013] WO 제2004/103555호 및 WO 제2008/099847호 에서는 구리를 필수 원소로서 포함하며 니켈, 코발트 및 백금족 원소로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 가지고 금속 산화물로서 스피넬 구조를 가지는 촉매 및 이산화탄소 개질 등을 제시하였으나, 실시예 등은 메탄올 및 DME 수증기 개질 반응에 국한되어 있다.
- [0014] 미국특허 제5744419호에는 산소 개질반응을 포함한 수증기 개질 및 이산화탄소 개질과의 혼합 개질공정과 관련하여 귀금속의 존재 여부에 따라 니켈 또는 코발트를 알칼리 토금속으로 미리 코팅시킨 실리카, 알루미나, 지르코니아 등의 담체 위에 담지시킨 촉매가 제시되어 있고, 미국특허 제4026823호에는 탄화수소의 수증기 개질 촉매로서 니켈에 코발트를 첨가한 지르코니아 담지 니켈 촉매가 공지되어 있다.
- [0015] 대한민국공개특허 제2005-0036219호는 금속산화물을 이용한 메탄의 부분산화 및 환원된 금속산화물을 이용한 수소의 제조에 대한 것으로, 주 활성 성분이 코발트를 포함한 철산화물로 열적 안정성 및 반응성 향상을 위해 알루미나와 함께 물질을 제조할 수 있음이 제시되어 있으나, 카본침적의 문제를 야기할 수 있다.
- [0016] 대한민국공개특허 제2011-0074196호는 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매를 제시하였으나, 담체로서 실리카 또는 알루미나를 담체로 사용하는 것에 대해 제시하였다.
- [0017] 일본공개특허 제2008-36451호는 원료인 메탄을 촉매의 존재하에 이산화탄소로 개질하여 수소 및 일산화탄소를 주성분으로 하는 합성 가스를 제조하기 위한 촉매 담체 및 촉매의 제조 방법에 대한 것으로서, 촉매의 담체로서 세공경이 1~5nm, 작은 구멍 용적이 0.2~0.4 ml/g이고, 증류 표면적이 100~200  $m^2/g$ 인 산화마그네슘 분체를 사용하는 니켈 또는 코발트계 촉매를 제시하였다.
- [0018] 미국특허 제7,097,786호는 메탄 또는 천연 가스 등의 탄화수소를 촉매를 사용하여 부분 산화시킴으로서, 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하기 위한 로듐-스피넬 촉매를 제시하였다.
- [0019] 문헌 [Kinetics and Catalysis, Vol. 45, No. 2, 2004, pp 247-255]는 졸-겔법 및 함침법에 의해 각각 제조되는 실리카에 지지된 코발트 촉매 및 이들 각각의 이산화탄소를 사용한 메탄의 개질 과정에서의 촉매활성에 대해 제시하였다.
- [0020] 문헌 [Applied Catalysis A: General 204 (2000) 257-263]에서는 이산화탄소를 사용하여 메탄을 개질시키는 과정에서 사용되는 촉매로서, 실리카, 알루미나 또는 알칼리 토금속 산화물의 지지체에 코발트가 함침된 코발트계 촉매를 제시하였다.
- [0021] 한편, 본 발명자들에 의한 미공개 한국특허출원 10-2011-0142444 (2011년 12월 26일 출원)에는 스피넬형 담체에

코발트 및 임의의 조촉매를 함침시켜 제조한 코발트계 촉매가 개시되어 있는데, 전술한 촉매는 기존의 탄화수소 개질용 니켈계 촉매에 비해, 높은 공간속도에서도 촉매활성도 및 촉매안정성이 높고 장시간 운전 후에도 탄소침적이 낮아 코킹으로 인한 운전정지가 현저히 감소될 수 있다는 우수한 효과가 있다.

[0022] 이와 같이 귀금속계 촉매를 사용한 탄화수소의 개질용 촉매의 연구가 활발히 이루어지고 있으나, 아직 카본 침적에 의한 촉매 수명 및 활성도의 촉매 연구는 지속적인 관심을 끌고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0023] 본 발명자들은 스피넬형 담체에 코발트 및 임의의 조촉매를 함침시켜 제조한 코발트계 촉매를 더욱 개량하여 높은 공간속도에서 높은 촉매활성도 및 촉매안정성을 유지하면서도, 더욱 장시간 운전 후에도 탄소침적이 현저히 낮은 촉매를 제공하고자 연구하였다.

**과제의 해결 수단**

[0024] 본 발명자들은 스피넬형 담체에 코발트 및 임의의 조촉매를 함침시켜 제조한 코발트계 촉매에 알루미늄이나 코팅층을 코팅함으로써, 상술한 문제점을 해결할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

**발명의 효과**

[0025] 본 발명의 알루미늄-코팅된 촉매는 100,000ml/g<sub>cat</sub>·hr 이상의 높은 공간속도에서도 촉매활성도 및 촉매안정도가 더욱 개선되었고 장기간 운전후에도 탄소침적이 거의 없어 반응가스를 매우 효율적으로 제조할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0026] 본 발명의 첫번째 목적은 [화학식 1]로 표시되는 탄화수소 개질 반응용 코발트계 촉매코어 및 그 표면에 알루미늄이나 코팅층을 갖는 알루미늄-코팅된 촉매를 제공하는 것이다.

[0027] [화학식 1]

[0028] (a)Co-(b)X-(c)Y/(d)Z

[0029] [상기 식에서, X는 Pt, Pd, Os, Rh, Ir 또는 Ru이고, Y는 Zr 또는 La이다. Z는 A, B 및 O로 이루어지는 스피넬형 담체를 나타내고, A는 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, 및 Sn 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, B는 Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, a는 Co의 중량부를 나타내고, b는 X의 중량부를 나타내고, c는 Y의 중량부를 나타내고, d는 스피넬형 담체 Z의 중량부를 나타내며, 스피넬형 담체 Z의 100 중량부(d=100)에 대하여 a는 1 ~ 100 중량부, b는 0 ~ 5.0 중량부, c는 0 ~ 30 중량부를 나타내며, 바람직하게는, b는 0.001~5.0 중량부, c는 0.1 ~ 30 중량부를 나타낸다.]

[0030] 본 발명의 두번째 목적은 [화학식 1]로 표시되는 탄화수소 개질 반응용 코발트계 촉매코어에 알루미늄이나 코팅하는 것을 포함하는 알루미늄-코팅된 촉매를 제공하는 것이다.

[0031] 본 발명의 세번째 목적은 상기 알루미늄-코팅된 촉매의 존재 하에 이산화탄소 및 탄화수소를 포함하는 가스로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 것을 포함하는 합성가스의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0032] 이하에 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0033] 본 발명에 따른 촉매에 있어서, 화학식 1로 나타내는 촉매코어는 본 발명자에 의한 미공개 한국특허출원 10-2011-0142444 (2011년 12월 26일 출원)에 기재된 화학식 1의 촉매와 실질적으로 동일한 것으로, 상기 한국특허

출원 10-2011-014244호는 본원 명세서에 참고로 혼입된다.

- [0034] 종래, 메탄과 이산화탄소의 개질 반응에 사용되는 촉매의 구성 시 활성성분으로 코발트, 니켈, 지르코니아 등의 기타 전이금속 등이 사용되고, 담체성분으로 알루미늄 및 실리카 등이 사용된다는 것은 일반적으로 잘 알려져 있다.
- [0035] 그러나 촉매는 동일한 성분을 사용한다 하더라도 각 성분의 혼합비 즉 상대적인 비율에 따라 활성은 전혀 다르게 나타난다는 것은 알려져 있으며, 사용되는 담체에도 크게 영향을 받는다고 알려져 있다. 종래 기술은 제시된 활성성분 중 특정의 코발트를 중심으로 하고, 상기 제시된 전이 금속을 선택적으로 사용하여, 이의 함량을 최적의 비로 조절하여 각각의 활성금속을 별도로 함침 후 건조된 전체 활성금속을 소성하는 공정으로 담체에 활성금속이 분산된 3상의 코발트계 촉매를 제조한다.
- [0036] **(1) 촉매코어 및 이의 제조방법**
- [0037] 본 발명의 하나의 실시태양에 있어서, 촉매코어는 활성성분으로서 코발트(Co)를 포함하고, 스피넬형 담체의 원소로서 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, 및 S 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과, Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 및 산소(O)를 포함하는 스피넬형 담체를 포함하며, 상기 활성금속의 함량을 상기 [화학식 1]로 최적화한다.
- [0038] 본 발명의 또다른 실시태양에 있어서, 촉매코어는 활성성분으로서 코발트(Co)와 백금족 성분과 지르코늄(Zr) 또는 란타넘(La) 가운데 선택된 한 가지 성분을 포함하고, 스피넬형 담체의 원소로서 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, 및 S 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 및 산소(O)를 포함하는 스피넬형 담체를 포함하며, 상기 활성성분의 함량을 상기 [화학식 1]로 최적화한다.
- [0039] 또한, 본 발명에 있어서, 백금족 원소로서는, 이에 제한되지는 않지만 Os, Pt, Ru, Rh, Pd 및 Ir을 포함한다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 촉매코어를 구성하는 각각의 원소의 성분원 또는 전구체는 하기와 같다.
- [0041] 코발트 성분원인 코발트 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{CoF}_3$  또는  $\text{CoCO}_3$  등을 들 수 있다. 상기 코발트의 성분원으로서는 질산염이 일반적으로 이용된다.
- [0042] 지르코늄 성분원인 지르코늄 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ,  $\text{ZrClOH}$ ,  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2$  또는  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  등을 들 수 있다. 바람직하게는 취급상의 관점에서  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  또는  $\text{ZrOCl}_2$ 가 이용된다.
- [0043] 란타넘 성분원인 란타넘 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  또는  $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  등을 들 수 있다. 상기 란타넘의 성분원으로서는 질산염이 일반적으로 이용된다.
- [0044] 백금 성분원인 백금 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{PtBr}_6$ ,  $\text{NH}_4[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ ,  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  또는  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$  등을 들 수 있다.
- [0045] 루테튬 성분원인 루테튬 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ ,  $(\text{NH}_4)_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ ,  $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{NO}))$ ,  $\text{RuBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3)\text{OAc} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2(\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO}))$ ,  $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ ,  $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_3$ ,  $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$ ,  $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_2$ ,  $(\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14})\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_3$ ,  $(\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RuCl}_2(\text{PPh})_4$ ,  $(\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ ,  $(\text{RuCl}_2(\text{cod}))_n$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  또는  $(\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2)_n$  또는  $\text{Ru}_2\text{I}_4(\text{p-시텐})_2$  등의 루테튬염을 들 수 있다. 바람직하게는 취급상의 관점에서  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  또는  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 가 이용된다.
- [0046] 로듐 성분원인 로듐 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6$ ,  $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$  또는  $\text{RhCl}_3$  등을 들 수 있다.

- [0047] 팔라듐 성분원인 팔라듐 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$  또는  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  등을 들 수 있다.
- [0048] 이리듐 성분원인 이리듐 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{IrCl}_3$  또는  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  등을 들 수 있다.
- [0049] 알루미늄이나 졸을 제조 하기 위한 알루미늄 화합물로서는, 이에 제한되지는 않지만  $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ , 또는  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3)$  등을 들 수 있다.
- [0050] 본 발명에 있어서, 스피넬형 담체 Z는 A, B 및 O로 이루어지는 스피넬형 담체를 나타내고, A는 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Sn 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, B는 Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, 각 원소를 포함하고 있는 화합물을 원료로 사용할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시태양에서, 스피넬형 담체 Z는  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 의 화학구조식으로 나타나고, O는 산소 원자로서 입방 최밀 충전으로 배열하고, 팔면체형의 빈틈에 B가, 사면체형의 빈틈에 A가 들어가며,  $\text{AB}_2\text{O}_4$ 의 조성으로 된 산화물 결정 구조는 8A, 16B, 32O의 이온이 있으며 산소이온은 면심입방 격자를 만들어 그사이에 A와 B가 들어가는 구조인 모든 화합물이 가능하다.
- [0052] 본 발명에서 활성성분인 코발트는 스피넬형 담체 100 중량부에 대하여 함량 (a)의 범위가 1 ~ 100 중량부가 사용될 수 있다. (a)의 중량부가 1 이하이면 활성 금속인 코발트의 반응 사이트가 너무 적어 활성이 미미하고 100 중량부를 초과하면 코발트가 너무 많이 들어가 금속의 활성사이트를 오히려 막기 때문에 코발트의 함량비 활성도가 낮아지게 된다.
- [0053] 본 발명에서 임의적인 활성성분 X는 Os, Pt, Pd, Rh, Ir 또는 Ru로부터 선택되며, 스피넬형 담체 100 중량부에 대하여 함량 (b)의 범위가 0~5.0의 중량부, 바람직하게는 0.001~5.0의 중량부가 사용될 수 있다. (b)가 5.0 중량부를 초과하면 주된 활성성분인 코발트의 활성사이트를 오히려 막아 활성이 낮아지고 고가인 백금족의 과량 사용으로 인하여 촉매의 단가가 높아지게 된다.
- [0054] 본 발명에서 임의적인 활성성분 Y는 Zr 또는 La로부터 선택되며, 스피넬형 담체 100 중량부에 대하여 함량 (c)의 범위가 0~30의 중량부, 바람직하게는, 0.1~30의 중량부가 사용될 수 있다. (c)가 30 중량부를 초과하면 주된 활성성분인 코발트의 활성사이트를 막아 활성이 낮아지게 된다.
- [0055] 스피넬형 담체(Z)는 A, B 및 O를 포함하고, A는 Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, 및 Sn등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, B는 Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내고, O는 산소원자를 나타낸다.
- [0056] 상기 A와 B의 성분비는 1:50의 함량비로 Z에 포함되며 A가 많거나 B가 많을 수도 있다. 하지만, 항상 스피넬형 담체를 포함하여야 한다. 스피넬형 담체의 양은 전체 촉매에 대하여 d가 50~99 중량부가 사용될 수 있다. 담체의 함량이 50 중량부 이하이면 활성메달이 대부분 차지하게 되어 담체의 기공을 막아 활성 금속의 분산도 및 담체의 기능을 발휘하지 못하게 되어 낮은 활성도를 나타내게 된다.
- [0057] 한편, 본 발명의 촉매 코어에 있어서, 상기 활성원소 코발트 및 스피넬형 담체 가운데 한가지라도 제외되면 촉매의 활성은 5%미만으로 낮거나, 전혀 반응이 일어나지 않으므로, 본 발명의 촉매는 상기 활성원소 코발트 및 스피넬형 담체를 모두 포함하여야 할 것이다.
- [0058] 본 발명의 촉매 코어는, 예를들면, A 용해액 및 B의 용해액을 침전제의 존재 하에 혼합함으로써 제조될 수 있는데, 구체적으로는, 첫째, Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd 및 Sn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내는 A를 용매와 혼합하여 A의 용해액을 제조하는 단계, 둘째, Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 나타내는 B를 용매와 혼합하여 B의 용해액을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 용매로는 질산, 황산 또는 염산과 같은 무기산, 유기용매, 또는 증류수가 각각 사용될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 유기용매로는 지방족 탄화수소계, 고리형 탄화수소계 또는 방향족 탄화수소계와 같은 탄화수소계

유기용매, 할로젠화 탄화수소계 유기용매, 알코올류 유기용매, 에테르류 유기용매, 에스테르류 유기용매 또는 케톤류 유기용매가 사용될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0060] 본 발명의 하나의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 촉매코어의 제조방법은 상기 A의 용해액 및 B의 용해액 중 일방의 용액을 타방의 용해액에 침전제와 함께 적정하여 적하시킴으로써 스피넬형 담체를 생성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 단계는 60~150℃의 온도에서 실시될 수 있으나, 이 온도로 한정되는 것은 아니다. 온도가 60℃ 미만이면 제조 과정 중 너무 느린 수용액의 증발로 인한 시간 손실이 일어나고, 150℃를 초과하는 경우에는 너무 빠른 수용액의 증발로 인해 촉매 담체의 비표면적을 감소시켜 높은 활성금속의 분산도를 가질 수 없다. 또한, 상기 스피넬형 담체의 pH를 6~10으로 적정할 수 있다.

[0061] 상기 침전제는 예를들면 탄산암모늄, 수산화암모늄, 요소, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 탄산염, 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 수산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0062] 또한, 본 발명에 따른 촉매코어의 제조방법은 상기 스피넬형 담체를 필터링하고, 증류수 또는 유기용매로 워싱하는 단계와 상기 스피넬형 담체를 건조 및 소성하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 이때, 상기 유기용매는 A 또는 B의 용매로 사용되는 것과 동일한 것이 사용될 수 있다.

[0063] 다음으로, 본 발명에 따른 촉매코어의 제조방법은 상기 스피넬형 담체와 활성금속을 혼합하고 함침하여 촉매코어를 제조하는 단계를 포함한다.

[0064] 상기 활성금속은 Co 이거나, X 및 Y로부터 선택되는 1종 이상과 Co 일 수 있으며, 상기 X는 Os, Pt, Pd, Rh, Ir 또는 Ru로부터 선택되고, 상기 Y는 Zr 또는 La로부터 선택된다. 이때, 상기 Co, X 및 Y의 함량은 상기 [화학식 1]에 의해 정해진다.

[0065] 다음으로, 본 발명에 따른 촉매코어의 제조방법은 상기 결과된 촉매코어를 건조 및 소성하는 단계를 포함한다.

[0066] 상기 촉매코어의 건조단계는 60~150℃의 온도 및 공기 분위기하에서 실시될 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다.

[0067] 상기 촉매코어의 소성단계는 200 ~ 1200℃에서 실시될 수 있으나, 이들로 한정되지 않는다. 온도가 200℃ 미만이면 촉매의 물성 및 전구체가 다 증발되지 않아 주촉매인 코발트 및 담체의 화학적인 구조 결합이 이루어지지 않으며, 1200℃를 초과하게 되면 촉매의 산화정도 그리고 담체와 주촉매의 상호결합이 안정화되어 촉매로서의 기능을 할 수 없게 되므로, 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0068] 본 발명의 또다른 구현예에 있어서, 결과된 촉매코어에서 수분을 제거하기 위하여 담체에 담지된 슬러지를 80~100℃의 온도에서 약 48시간 동안 건조시킬 수 있다. 60~120 메쉬가 되도록 크기를 선별하고 촉매코어의 전구체 및 금속 산화물의 구조를 정리하기 위하여 공기 분위기하에 200 ~ 1200℃에서 5 ~ 48시간 동안 소성과정을 수행할 수 있다.

[0069] 상술한 바와 같은 제조방법에 의해, 본 발명의 촉매코어는 금속 성분을 스피넬형 담체에 담지시킴으로써 제조되는데, 예를들면, 증류수와 같은 용매에 Co 성분을 단독으로 또는 Co 성분과 X 및/또는 Y성분을 혼합상태로 용해한 용액을 스피넬형 담체에 함침시킴으로써 수행된다.

[0070] **(2) 알루미늄-코팅된 촉매 및 이의 제조방법**

[0071] 본 발명에 따른 알루미늄-코팅된 촉매는 상기 제조된 촉매코어를 알루미늄졸로 코팅함으로써 제조될 수 있다.

[0072] 본 발명에서 사용할 수 있는 알루미늄졸은 5.0 nm 내지 300 nm 크기의 알루미늄 졸 용액이 언급되며, 예를들면, 다음과 같은 분말 제조법으로 제조된 알루미늄 졸을 예시할 수 있다:

[0073] -알루미늄 전구체를 증기상태로 기화시키고, 핵생성과 성장과정을 거쳐 알루미늄의 나노입자를 제조하는 기상반응법,

[0074] -알루미늄의 액체 전구체를 미세한 액적으로 만든 후 건조/열분해/결정화시켜 입자를 제조하는 분무 열분해법,

[0075] -알루미늄 전구체를 기화시켜 가연성 기체와 함께 연소시킴으로써 나노크기의 알루미늄 졸을 제조할 수 있는 화염법(Flame synthesis),

[0076] -전구체 용액을 액적화시키는 방식에 있어 노즐이 아닌 초음파 액적 발생장치를 이용하고 생성된 액적을 화염내

에서 건조/열분해시키는 분무열분해법,

[0077] -염화알루미늄( $AlCl_3$ ) 등의 전구체 증기를 화염 등의 고온에서 산화, 가수분해시켜 감마알루미나를 만들 수 있는 에어로졸 공정,

[0078] -유기알루미늄으로 구성된 금속알콕사이드를 가수분해와 축중합반응을 통하여 나노크기의 알루미나 졸을 제조할 수 있는 금속알콕사이드에 의한 가수분해와 축중합반응 방법,

[0079] -보헤마이트(Boehmite) 자체를 용매에 용해하여 수득한 알루미나 졸을 이용하는 방법 등.

[0080] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 알루미나-코팅된 촉매는 상기 제안한 농도의 알루미나졸을 촉매 표면에 진공 로터리 증류장치 등을 이용하여 코팅한 후에 열처리를 거쳐 수득되는데, 이러한 열처리에 의해 알루미나-코팅된 촉매의 물성 및/또는 효능이 장기적으로 유지될 수 있다. 상기 열처리 온도는 알루미나의 베타, 감마, 델타상이 존재하는 400~1,050 °C 이며, 바람직하게는 비표면적이 크고, 촉매의 높은 활성을 제공할 수 있는 감마상의 알루미나가 존재하는 500~850 °C의 온도범위에서 열처리한다.

[0081] 본 발명의 하나의 구현예에 따르면, 본 발명의 알루미나-코팅된 촉매는 스피넬형 담체에 각각의 활성성분을 개별적으로 함침 및 건조시켜 코발트계 촉매코어를 제조하고, 경우에 따라서는 이를 소성시키고, 5.0 nm 내지 300 nm 크기의 알루미나 졸 용액 또는 분말을 혼합, 분무, 침지 등의 방법으로 촉매코어에 코팅하고, 균일한 조건하에 가열 상태를 제공하여, 표면에 알루미나 코팅층을 갖는 촉매가 제조된다.

[0082] 본 발명에 있어서, 알루미나 코팅층은 촉매코어 100중량부를 기준으로 알루미나 졸 성분을 0.01~7.5 중량부, 바람직하게는 0.25~3.5 중량부, 가장 바람직하게는 0.75~1.5 중량부의 양으로 사용하여 제조되는데, 알루미나 졸 성분이 0.01 중량부 이하이면 개질반응을 위한 촉매의 활성을 제공할 수는 있지만 촉매반응에 의한 개질반응 시에 다량의 탄소가 발생한다는 문제점이 발생하고, 알루미나 졸 성분이 7.5 중량부 이상이면 촉매반응에 의한 개질반응 시에 탄소의 생성을 크게 줄이거나 방지할 수 있지만, 촉매성분 표면에 다량으로 코팅된 알루미나 졸 때문에 촉매 본연의 효율이 떨어진다는 문제점이 발생한다. 알루미나 졸은 촉매코어 표면에 균일하게 코팅되는 것이 유리하다.

[0083] **(3) 합성가스의 제조방법**

[0084] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 알루미나-코팅된 촉매를 사용하여 탄화수소 및 이산화탄소로부터 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 방법이 제공된다. 본 발명에 따른 알루미나-코팅된 촉매는, 기존의 니켈계 개질 촉매에 비하여 반응물인 이산화탄소와 탄화수소의 높은 공간속도에서 보다 촉매 안정성 및 촉매 활성도가 더욱 개선되었으며, 알루미나 코팅층이 없는 촉매 (즉 촉매코어)에 비하여 탄소의 침적을 더욱 방지할 수 있어, 합성가스를 더욱 효율적으로 제조할 수 있다.

[0085] 구체적으로, 상기 [화학식 1] 로 표시되는 코발트계 촉매코어 및 표면에 알루미나 코팅층을 갖는 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 반응온도 500~1000°C, 압력 0.01~5.0 MPa, 공간속도 500~500,000 ml/g<sub>cat</sub>·hr 특히 100,000ml/g<sub>cat</sub>·hr 이상의 공간속도에서, 그리고 메탄과 같은 탄화수소와 이산화탄소의 몰비가 0.5 ~ 2.0인 반응조건에서 일산화탄소와 수소를 포함하는 합성 가스를 제조하는 방법이 제공된다.

[0086] 한편, 일반적으로 메탄과 같은 탄화수소와 이산화탄소의 개질 촉매는 항상 적절한 전처리 환원 반응에 의해 촉매로서의 역할 수행을 가능하게 만든 다음, 반응에 사용하거나 반응공정에 투입하는 것이 필요하다. 하지만 본 발명의 촉매는 전처리 환원 과정이 없어도 촉매 표면에 존재하는 산화물이 촉매의 비활성화의 주원인인 카본 침적을 방지하는 역할을 해주기 때문에 촉매의 활성을 안정적이도록 해줄 수 있다.

[0087] 탄화수소와 이산화탄소의 개질 반응의 반응기로는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기, 액상의 슬러리 형태의 반응기 또는 회분식 반응기 등이 사용될 수 있다. 이때, 반응조건은 반응온도 500 ~ 1000°C, 압력 0.01 ~ 5.0 MPa, 공간속도 500 ~ 500,000 ml/g<sub>cat</sub>·hr 범위를 유지하며, 반응원료인 탄화수소와 이산화탄소의 몰비가 0.5 ~ 2.0 범위를 유지한다.

[0088] 상기 반응온도가 500°C 미만이면 반응속도가 충분치 못하여 전환이 일어나지 않으며, 1000°C를 초과하면 촉매의 탄화가 시작되어 일찍 비활성화가 된다. 상기 반응압력이 증가하면 촉매의 활성이 안정적으로 유지되나 크게 적용되는 변수는 아니며, 0.1MPa 이상의 압력은 초기 반응기 설치비용이 많이 들게 된다.

[0089] 반응물인 혼합기체의 공간 속도가 500 ml/g<sub>cat</sub>·hr 미만이면 반응생산성이 낮아지고 긴 접촉시간에 의한 부가반

응에 의하여 촉매의 비활성화 원인이 되며, 500,000 ml/g<sub>cat</sub> · hr을 초과하면 반응물과 촉매와의 접촉시간이 짧아져 촉매의 반응 활성도가 작다. 상기 탄화수소와 이산화탄소의 혼합비가 상기 범위를 벗어나면 한쪽의 전환으로 기울게 되어 비효율적인 반응이 되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0090] 본 발명에 따른 알루미늄-코팅된 촉매는 환원과정이 필요 없이 탄화수소와 이산화탄소의 개질반응의 활성화에 효과적으로 적용될 수 있다. 종래의 탄화수소와 이산화탄소의 개질 반응 활성과 비교하여 높은 전환율과 특히 일산화탄소의 비가 높은 합성가스를 제조할 수 있으며, 촉매 표면에 탄소가 전혀 생성되지 않아 안정한 활성을 유지시켜준다. 이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 촉매의 성분은 담체의 함량이 정해지면, 그 질량비에 맞게 나머지 성분이 정해진다.

[0091] **실시예**

[0092] **실시예 1**

[0093] 스피넬형 구조인 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 0.1이 되도록 전구체인 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 증류수에 용해 후 교반하면서 침전제 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH가 8.0이 되도록 적정 침전시켰다. 침전물질은 증류수로 필터링하여 침전 물질에 녹아있는 Na를 제거하였다. 필터링된 침전물질은 500℃에서 소성하여 스피넬형 담체를 제조하였다.

[0094] 전체 촉매 양에 대하여 담체인 Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 80wt%가 되도록 준비하고 증류수 200ml와 혼합하고, 20wt%Co의 비가 되도록 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O를 증류수에 용해하여 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 감압 증류장치를 이용하여 증류하여 분말상태로 제조하였다. 제조된 분말은 80℃에서 3시간 건조 후, 400℃에서 6시간 공기 분위기에서 소성시켰다.

[0095] 알루미늄 이소프로폭사이드 ((Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)를 사용하여 가수분해, 축중합반응 (Polymerization/condensation) 및 해교반응 (Peptization)을 거쳐 중간체인 알루미늄 졸(Boehmite, γ-AlO(OH))을 합성하였다. 반응온도를 90℃, 반응시간을 30분으로 고정시키고, 1,000 rpm의 교반 속도로 교반하였다. 이 때 안정한 알루미늄 졸을 얻기 위하여 적정 산농도(0.07몰비 HCl/Al)를 가하여 해교 반응을 진행시켰으며, 이에 최종 얻어진 12.5%의 고형분인 20 nm 크기의 알루미늄 졸용액을 수득하였다. 이렇게 수득된 알루미늄 졸용액을 사용하여 감압회전증축기(rotary evaporator)에 의해 상기 제조된 촉매 표면에 균일한 알루미늄 코팅을 0.25중량부의 비율로 코팅하였다. 제조 후 550℃에서 4시간 동안 열처리단계를 통하여 0.25 중량부 알루미늄-코팅된 촉매를 제조하였다.

[0096] 상기 알루미늄-코팅된 촉매는 고정층 반응기에서 850℃, 0.1MPa, 100,000ml/g<sub>cat</sub> · hr의 유속으로 메탄과 이산화탄소의 몰비가 1.0의 비율로 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.

[0097] **실시예 2**

[0098] 스피넬형 구조인 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 0.1이 되도록 전구체인 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 증류수에 용해후 교반하면서 침전제 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH가 8.0이 되도록 적정 침전시켰다. 침전물질은 증류수로 필터링하여 침전 물질에 녹아있는 Na를 제거하였다. 필터링된 침전물질은 500℃에서 소성하여 스피넬형 담체를 제조하였다.

[0099] 전체 촉매 양에 대하여 담체인 Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 80wt%가 되도록 준비하고 증류수 200ml와 혼합하고, 14.86wt%Co-0.14wt%Ru-4.3wt%Zr의 비가 되도록 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, ZrOCl<sub>2</sub>, Ru(NO) · (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 각각 증류수에 용해하여 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 감압 증류장치를 이용하여 증류하여 분말상태로 제조하였다. 제조된 분말은 80℃에서 3시간 건조 후, 400℃에서 6시간 공기 분위기에서 소성시켰다.

[0100] 알루미늄 이소프로폭사이드 ((Al(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)를 사용하여 가수분해, 축중합반응 (Polymerization/condensation) 및 해교반응 (Peptization)을 거쳐 중간체인 알루미늄 졸(Boehmite, γ-AlO(OH))을 합성하였다. 반응온도를 90℃, 반응시간을 30분으로 고정시키고, 1,000 rpm의 교반 속도로 교반하였다. 이 때 안정한 알루미늄 졸을 얻기 위하여 적정 산농도(0.07몰비 HCl/Al)를 가하여 해교 반응을 진행시켰으며, 이에 최종 얻어진 12.5%의 고형분인 20 nm 크기의 알루미늄 졸용액을 수득하였다. 이렇게 수득된 알루미늄 졸용액을 사용하여 감압회전증축기(rotary evaporator)에 의해 상기 제조된 촉매 표면에 균일한 알루미늄 코팅을 0.25중량부의 비율로 코팅하였다. 제조 후 550℃에서 4시간 동안 열처리단계를 통하여 0.25 중량부 알루미늄-코팅된 촉매를 제조하였다.

였다.

- [0101] 상기 알루미늄-코팅된 촉매는 고정층 반응기에서 850℃, 0.1MPa, 100,000 ml/g<sub>cat</sub>·hr의 유속으로 메탄과 이산화탄소의 몰비가 1.0의 비율로 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.
- [0102] **실시예 3**
- [0103] 알루미늄이 5.0 중량부의 비율로 코팅된 것을 제외하고는 실시예2와 동일하게 수행하여, 5.0 중량부 알루미늄-코팅된 촉매를 이용하여 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.
- [0104] **실시예 4**
- [0105] 고순도 알루미늄 보헤마이트 분말을 증류수에 용해하여 25 nm 크기의 10 %의 알루미늄 졸 용액을 제조하였다. 이 때 안정한 알루미늄 졸을 얻기 위하여 적정 산농도(0.07몰비 HCl/Al)를 가하여 해교반응을 진행시켰다. 2.5 중량부 알루미늄-코팅된 이 코팅된 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.
- [0106] **실시예 5**
- [0107] 스피넬형 구조인 Mg/Mn의 비가 0.3이 되도록 전구체인 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>와 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 증류수에 용해 후 교반하면서 침전제 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH가 8.0이 되도록 적정 침전시켰다. 침전물질은 증류수로 필터링하여 침전 물질에 녹아있는 Na를 제거하였다. 필터링된 침전물질은 500℃에서 소성하여 스피넬형 담체를 제조하였다.
- [0108] 담체의 제조 방법을 제외하고는, 실시예 2와 동일하게 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.
- [0109] **실시예 6**
- [0110] 상기 실시예 2와 같이 촉매를 제조하되, Zr을 La으로 대체 하고 나머지 공정은 동일하게 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.
- [0111] **비교예 1**
- [0112] 알루미늄 코팅공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1 에서와 동일하게 진행하여 촉매를 수득하고, 메탄의 이산화탄소 개질반응을 실시예 1과 같은 조건에서 수행하였다.
- [0113] **비교예 2**
- [0114] 알루미늄 코팅공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2 에서와 동일하게 진행하여 촉매를 수득하고, 메탄의 이산화탄소 개질반응을 실시예 1과 같은 조건에서 수행하였다.
- [0115] **비교예 3**
- [0116] 알루미늄이 30.0 중량부의 비율로 코팅된 것을 제외하고, 실시예 2 에서와 동일하게 진행하여 알루미늄-코팅된 촉매를 수득하고, 메탄의 이산화탄소 개질반응을 실시예 1과 같은 조건에서 수행하였다.
- [0117] **비교예 4**
- [0118] 일반적으로 촉매 담체로 널리 사용되고 있는 180m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 알루미늄에 니켈을 담지한 촉매를 사용하여 메탄의 이산화탄소 개질반응을 실시예 1에서와 같은 조건에서 수행하였다.
- [0119] **비교예 5**
- [0120] 스피넬형 구조인 MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 0.1이 되도록 전구체인 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 와 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 증류수에 용해후 교반하면서 침전제 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 첨가하여 pH가 8.0이 되도록 적정 침전시켰다. 침전물질은 증류수로 필터링하여 침전 물질에 녹아있는 Na를 제거하였다. 필터링된 침전물질은 500℃에서 소성하여 스피넬형 담체를 제조하였다.
- [0121] 전체 촉매 양에 대하여 담체인 Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 80wt%가 되도록 준비하고 증류수 200ml와 혼합하고, Ni가 20wt%의 비가 되도록 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 증류수에 용해하여 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 감압 증류장치를 이용하여 증류하여 분말상태로 제조하였다. 제조된 분말은 80℃에서 3시간 건조 후, 400℃에서 6시간 공기 분위기에서 소성시켰다. 상기 제조된 촉매는 실시예 1과 같은 조건에서 메탄의 이산화탄소 개질반응을 수행하였다.

- [0122] **시험예: 촉매 평가**
- [0123] 상기 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 5에 의하여 제조된 촉매의 성능을 비교하기 위하여 다음과 같은 방법으로 메탄과 이산화탄소의 개질 반응을 수행하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0124] 먼저, 상기 각각의 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 5에 의하여 제조된 촉매는 구체적으로 10 ~ 14 mesh의 크기의 촉매 0.2g을 충전하였다. 시험기기는 외부 가열 시스템을 갖춘 고정층 관형 반응기로 이루어지고, 이는 길이가 350 mm, 내경이 9.25 mm 인 석영재질로 제작되었다. 메탄과 이산화탄소의 혼합기체의 몰비가 1.0이 되도록 하며, 20,000~100,000 ml/g<sub>cat</sub> · hr의 유속으로 반응기에 공급하였다. 상압 분위기에서 반응온도 850℃의 반응온도로 수행하였으며, 반응 후 배출되는 가스는 온라인 가스크로마토그래피 시스템의 열전도도검출기로 분석하였다.
- [0125] 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 7은 100,000 ml/g<sub>cat</sub> · hr 공간속도에서 메탄과 이산화탄소의 전환율이 약 90% 이상의 높은 전환율을 나타내고, 탄소가 촉매 표면에 전혀 생성되지 않았다. 또한 실시예 6과 같이 1000 시간 이상 반응이 유지 되어도 안정한 활성화도를 유지 하였다. 한편, 출원번호 2011-0142444의 실시예와 같이 본 특허의 비교예 1과 2는 100시간 이상의 반응 시간에서 약 5%의 활성화도가 낮아 졌지만 비활성화도의 비율은 낮다. 하지만, 촉매층에는 약 40%의 높은 탄소가 형성된 것을 확인 할 수 있었다.
- [0126] 비교예3에서는 알루미늄 코팅함량을 촉매대비 30 중량%로 코팅 하여 수행한 결과 메탄과 이산화탄소의 전환율이 약10~20%의 낮은 활성화도를 나타냈다. 이는 30.0 중량 % 알루미늄의 두꺼운 층에 의하여 활성 금속의 활성화 단계 속도가 늦게 일어나는 원인으로 추측된다. 비교예 4~5는 100,000 ml/g<sub>cat</sub> · hr의 높은 공간속도에서 20%내의 낮은 활성화도를 나타내었으며, 탄소 침적율이 촉매 대비 모두 90% 이상을 가지며 48시간 내에 모두 비활성화되었다.
- [0127] 도 1은 촉매에 알루미늄을 코팅하는 제조 방법을 나타내었다. 제조된 촉매는 알루미늄 졸에 의하여 감압 증류를 거쳐 열처리 하는 단계로 촉매를 제조한다.
- [0128] 상기 결과들을 살펴보면 메탄과 이산화탄소 개질반응은 높은 공간속도에서 즉 대량의 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>을 90% 이상의 높은 합성가스로 전환할 수 있는 특징을 나타내며, 기존의 코발트 촉매보다 부가 반응이 전혀 일어나지 않아 탄소 침적이 형성되지 않으며 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환에 안정성을 유지시켜준다. 이에 의하여 스피넬 담체의 코발트계 촉매에 대한 높은 활성도와 알루미늄에 의하여 촉매 표면을 코팅함으로써 부가 반응을 방지하여 안정성을 유지함으로써 기존의 촉매보다 진보된 특성을 나타낸다.

표 1

구 분	개질 촉매 (중량비)					반응시 간 (hr)	탄소 침적 (%)	CH <sub>4</sub> 전환 율 (%)	CO <sub>2</sub> 전환율 (%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co a	X (Ru) b	Y (Zr) c	담체 d				
실시 예 1	0.25	20	-	-	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	0.1% 이하	87	88
						100		87	88
실시 예 2	0.25	14.9	0.14	4.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	0.1% 이하	92	92
						100		92	92
실시 예 3	5.0	14.9	0.14	4.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	0.1% 이하	82	83
						100		82	83
실시 예 4	2.5	14.9	0.14	4.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	0.1% 이하	86	86
						100		85	86
실시 예 5	0.25	14.9	0.14	4.3	MgMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	0.1% 이하	95	95
						100		95	94
실시 예 6	0.25	14.9	0.14	(La) 4.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	0.1% 이하	92	91
						1000		92	92

(a)X- (b)Co-(c)Y 에서 a, b, c 및 d 는 전체촉매에 대한 중량비를 각각 나타낸다.

담체의 함량 d는 활성금속의 중량비에 대한 나머지 중량비 이다.

탄소 침적은 촉매 양 대비 무게 중량비로 나타내었다.

[0129]

표 2

구 분	개질 촉매 (중량비)					반응시 간 (hr)	탄소 침적 (%)	CH <sub>4</sub> 전환 율 (%)	CO <sub>2</sub> 전환율 (%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co a	X (Ru) b	Y (Zr) c	담체 d				
비교 예 1	-	20	-	-	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	40	96	95
						100		90	87
비교 예 2	-	14.9	0.14	4.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	40	89	92
						100		85	87
비교 예 3	30	14.9	0.14	4.3	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	-	13	25
						100		10	18
비교 예 4	-	(Ni) 14.9	-	-	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	초기	110	15	23
						48		-	-
비교 예 5	-	(Ni) 20	-	-	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	초기	98	20	25
						48		-	-

(a)X- (b)Co-(c)Y 에서 a,b,c 및 d 는 전체촉매에 대한 중량비를 각각 나타낸다. 담체의 함량 d 는 활성금속의 중량비에 대한 나머지 중량비 이다.

탄소 침적은 촉매 양 대비 무게 중량비로 나타내었다.

[0130]

산업상 이용가능성

[0131]

본 발명은 일산화탄소와 수소를 포함하는 합성가스를 제조함으로써, 제조된 합성가스는 일산화탄소와 수소가 혼합되어있는 합성가스 또는 각각의 분리된 일산화탄소와 수소를 이용하는 석유화학제품 생산 공정의 주원료 및 중간체로써 사용되며, 또한 기후변화협약에서의 배출권 거래 활용 시 유용한 청정기술로서 기대된다.