



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0074196
(43) 공개일자 2011년06월30일

(51) Int. Cl.

B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/83 (2006.01)

C01B 31/18 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0131098

(22) 출원일자 2009년12월24일

심사청구일자 2009년12월24일

(71) 출원인

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자

서정권

대전광역시 유성구 지족동 반석마을아파트 3단지 301-801

장태선

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 122동 502호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인

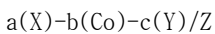
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법

(57) 요약

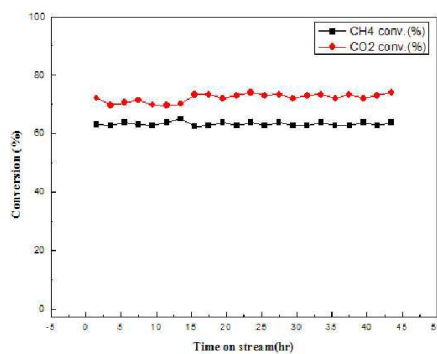
본 발명은 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다음 화학식 1로 표시되며, 기존의 니켈 개질촉매 보다 반응 활성이 우수하고 저온 반응에 의하여 수명이 현저히 향상된 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 관한 것이다;

화학식 1



상기 화학식 1에서, X는 Pt, Pd, Rh, Ir, 또는 Ru이고, Y는 Zr 또는 La이고, Z(담체)는 SiO₂ 또는 Al₂O₃이며, 담체(Z) 100 중량부에 대하여 a는 0.1 ~ 10.0 중량부, b는 5.0 ~ 30.0 중량부 및 c는 1.0 ~ 30.0 중량부를 나타낸다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

송상훈

충청남도 천안시 서북구 직산읍 삼은리 76-216

안홍찬

대전 유성구 어은동 한빛아파트 131동 803호

박정은

서울특별시 구로구 구로본동 오피스1 1134호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-0901-C0

부처명 산업기술연구회

연구관리전문기관

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 온실가스 저감 및 활용기술 개발

기여율

주관기관 한국화학연구원

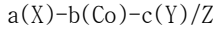
연구기간 2009년 01월 01일 ~ 2009년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

다음 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 Pt, Pd, Rh, Ir, 또는 Ru이고, Y는 Zr 또는 La이고, Z(담체)는 SiO₂ 또는 Al₂O₃이며, 담체(Z) 100 중량부에 대하여 a는 0.1 ~ 10.0 중량부, b는 5.0 ~ 30.0 중량부 및 c는 1.0 ~ 30.0 중량부를 나타낸다.

청구항 2

일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스의 제조방법에 있어서,

청구항 1의 촉매를 사용하여 CO/H₂의 몰비가 1 : 0.5 ~ 2.0인 배기가스 하에서 합성가스를 제조하는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스의 제조방법

청구항 3

제 2 항에 있어서, 600 ~ 800 °C의 온도, 0.01 ~ 1 MPa의 압력 및 500 ~ 100,000 ml/g_{cat} · hr의 공간 속도 조건 하에서 합성가스를 제조하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 고정층 반응기, 유동층 반응기 또는 슬러리 반응기에서 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법에 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, 석유화학업계 등에 타격이 불가피해 보인다. 문제는 이미 국내 기업들의 에너지 효율 수준이 세계 최고라는 점에서 온실가스 감축여력이 제한적이다. 게다가 감축 수단으로 정부가 규제에 나선다면 기업들이 해외로 공장을 옮기거나 비용 상승으로 인한 생산 차질도 우려된다.

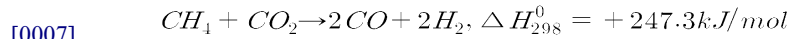
[0003] 이러한 대안으로 이산화탄소 배출량을 줄이는 것이 아니라 배출되는 이산화탄소를 이용하는 자원화에 이 발명은 초점을 두고 있다. 이산화탄소를 이용하여 생성된 합성 가스는 일산화탄소와 수소를 포함하고, 메탄올 합성, 옥소 합성, 피셔 트롭쉬 합성 등 각종 고부가가치의 화학제품의 합성 원료로서 널리 이용되고 있다.

[0004] 합성가스의 제조는 석탄의 가스화에 의한 방법, 천연 가스 등을 원료로 하는 탄화수소류의 수증기 개질법, 부분 산화 개질법 등에 의해 제조되어 왔다. 석탄의 가스화 방법에는, 고가의 석탄 가스화 가열기와 대규모 플랜트가 필요시 되며, 탄화수소류의 수증기 개질법과 탄화수소류의 부분 산화 개질에서는, 개질 반응용 기체로 이

산화탄소, 산소 수증기, 또는 이들의 혼합기체와 같이 사용되어 흡열 반응으로 700 ~ 1200 °C의 고온으로 사용되는 촉매에 높은 내열성이 요구된다. 현재는 개질 반응의 촉매로 널리 알려진 니켈계 촉매가 높은 활성을 가지고 상업용으로 사용되고 있지만, 급격한 코크의 형성으로 촉매의 내구성 및 안정성이 큰 문제점이 되고 있다. 이러한 문제점으로 인하여 촉매 개발이 시급히 요구되고 있으며, 많은 연구자들이 촉매 개발에 노력하고 있다.

[0005] 합성가스의 제조방법 가운데, 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응은 다른 개질 방법보다 일산화탄소 함량이 매우 높은 합성가스(H₂ : CO = 1 : 1)를 제조할 수 있기 때문에 생성된 합성가스는 옥소알코올(oxoalcohol), 디메틸에테르(dimethyl ether, DME), 폴리카보네이트(poly carbonate, PC), 아세트산(acetic acid) 등의 고부가가치의 화학제품 생성 공정에 용이하다. 메탄의 이산화탄소 개질 반응은 다음 반응식 1과 같이 진행된다.

[0006] [반응식 1]



[0008] 매우 강한 흡열반응으로서, 주어진 온도에서의 이론적 최대 전환율인 평형 전환율은 온도가 높아짐에 따라 증가하여 650 °C 이상의 온도에서 반응이 일어나며, 보통 850 °C의 고온에서 반응을 진행시킨다. 이 반응은 반응기체의 탄소대 소비비가 높아 열역학적으로 탄소의 형성이 용이하다는 특징이 있어 보다 낮은 온도에서 우수한 활성을 보이며 코크의 생성과 소결에 의한 비활성화에 강한 촉매의 개발이 요구된다.

[0009] 기존의 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응용 촉매를 살펴보면 다음과 같다.

[0010] Fujimoto 등의 문헌[Chemistry Letters, Reduction of carbon dioxide by methane with Ni-on-MgO-CaO containing catalysts, (1992), 1953-1954]과 대한민국특허 1999-0061517에서는 산화마그네슘(MgO) 그리고 산화마그네슘-알루미나(MgO-Al₂O₃)의 담체에 니켈 금속을 담지시켜 촉매를 제조하는 방법을 제시하였다.

[0011] Verykios 등의 문헌[Catalysis Letters, Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts, 38 (1996), 175-179]와 [International Journal of Hydrogen Energy, Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen, 28 (2003), 1045-1063]에서는 산화란타넘(La₂O₃)의 담체에 니켈 금속을 담지시켰다.

[0012] 대한민국 특허 출원 제2002-0079657호와 Laositipojana 등의 문헌[Applied Catalysis, A: General, 290 (2005), 200-211]에서는 세륨 지르코늄 산화물로 구성된 담체 표면에 니켈 금속을 담지시킨 촉매에서 세륨 산화물의 산화수 변화 효과와 지르코니아의 복합효과에 대하여 설명하였고, 대한민국 특허 출원 제2008-0012661호에서는 텅스텐 카바이드(WC)의 담체에 니켈 금속이 담지된 촉매와 합성가스 제조 방법을 제시하였다.

[0013] 대한민국 특허 출원 제1999-0050013호에서는 ZrO₂에 알칼리 토금속과 IIIB족 또는 란타넘족 금속으로 수식된 지르코니아 담체 상에 니켈 금속과 함께 알칼리 금속, 알칼리 토금속 등이 조촉매로서 담지되어 화학식에 의한 니켈계 개질 촉매를 제시하였다.

[0014] 대한민국 특허 출원 제1993-0016885호에서는 제올라이트, 실리카, 실리케이트, 실리카-알루미나 등의 실리콘 함유 담체에 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 조촉매와 함께 니켈이 담지된 촉매와 대한민국 특허 출원 제2000-0002165호에서는 알루미나 에어로젤 담체에 지지된 니켈 촉매를 제시하였다.

[0015] 대한민국 특허 출원 제2005-0099407호에서는 메탄의 삼중(이산화탄소, 산소 및 수증기의 혼합가스) 개질촉매로 지르코니아 담체에 이트륨을 필수로 하고 란타넘 원소 및 알칼리 토금속 원소 중에서 선택된 금속이 포함된 혼합금속으로 도핑한 니켈계 촉매가 활성 유지 및 촉매의 수명을 연장시키는 효과를 제시하였다. 이것은 삼중 개질 촉매로서 산소 및 수증기의 비율에 따라 활성 및 촉매의 수명이 변화할 수 있다.

[0016] 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 수명에 한계에 직면하고 있다. 한편, 니켈계 촉매 보다 탄소 침적에 대한 저항성이 크고 활성이 좋은 반면에 값이 비싼 단점으로 적용되는 귀금속계 촉매의 연구도 활발히 이루어지고 있다.

[0017] 미국특허 제5068057호에서는 Pt/Al₂O₃ 및 Pd/Al₂O₃ 촉매가 공지되었고, 국제특허 공개 제92/11,199호에서는 이리듐을 비롯한 로듐, 루테튬 등의 귀금속 담지 알루미나 촉매가 높은 활성과 긴 수명을 나타낸다고 제시된 바 있

다.

- [0018] 국제특허 공개 제2004/103555호, 제2008/099847호에서는 구리를 필수 원소로서 포함하며 니켈, 코발트 및 백금족 원소로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 가지고 금속 산화물로서 스피넬 구조를 가지는 촉매를 제시하였다. 하지만 범위에는 이산화탄소 개질 등이 포함되어 있으나 실시예 등은 메탄올 및 DME 수증기 개질 반응에 국한되어 있다.
- [0019] 국제특허 공개 제2002/081368호에는 Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, Al, Ga, Mg, Sc, Ni, Cu를 함유한 철 또는 철산화물에 수증기 개질 촉매로 제시하였으나, 철산화물을 환원 시 발생할 수 있는 환원속도, H₂/CO 선택율과 카본의 침적의 억제에 대한 고찰이 미비하다.
- [0020] 대한민국 특허 출원 제2007-0124923호에는 Cu-Fe 또는 Sn-Fe 함유하는 복합금속산화물을 사용한 촉매를 제시하였으나 비활성화에 대한 고찰이 미비하다.
- [0021] 일본특허 공개 평11-276893호에서는 활성금속으로 귀금속(Rh, Pd, Ru) 및 전이금속(Ni)을 사용하는 하이드로탈사이트를 전구체로 한 금속산화물 촉매 상에서 이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응을 발표한 바 있다. 그러나, 고가의 귀금속을 사용하였음에도 불구하고 800 ℃에서 메탄의 전환율은 90% 이상이었지만 그 이하의 온도 영역에서는 전환율이 급격히 감소하여 600 ℃에서는 사용한 촉매계 중 로듐(Rh)이 5 중량% 포함된 촉매(메탄 전환율 약 50 %)를 제외하고는 메탄의 전환율이 30%를 넘지 못하는 것으로 보고되었다.
- [0022] 미국 특허 제5744419호에는 산소 개질반응을 포함한 수증기 개질 및 이산화탄소 개질과의 혼합 개질공정과 관련하여 귀금속의 존재 유무에 따라 니켈 또는 코발트를 알칼리 토금속으로 미리 코팅시킨 실리카, 알루미늄, 지르코니아 등의 담체 위에 담지시킨 촉매와 미국특허 제 4026823호에는 탄화수소의 수증기 개질 촉매로서 니켈에 코발트를 첨가한 지르코니아 담지 니켈 촉매가 공지되어 있다.
- [0023] 대한민국 특허 공개 제2005-0036219호에는 금속산화물을 이용한 메탄의 부분산화 및 환원된 금속산화물을 이용한 수소의 제조에 대한 것으로 주 활성 성분이 코발트를 포함한 철산화물로 열적안정성 및 반응성 향상을 위해 알루미늄과 함께 물질을 제조한 것으로 카본 침적의 문제를 야기할 수 있다.
- [0024] 이와 같이 귀금속계 촉매의 연구도 활발히 이루어지고 있으나, 아직 카본 침적에 의한 촉매 수명 및 활성도의 촉매 연구는 계속적인 관심을 끌고 있다. 또한, 기존의 합성가스 제조를 위한 상용 촉매인 니켈계 촉매와는 다른 내구성이 있는 촉매의 개발이 가장 시급한 과제로 대두되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0025] 이에, 본 발명자들은 반응 온도를 낮추고 기존의 촉매를 개선하여 촉매의 활성과 안정성을 향상시키는데 관점을 두어 연구 노력한 결과, 다음 화학식 1로 표시되는 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매를 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다;
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $a(X)-b(\text{Co})-c(\text{Y})/Z$
- [0028] 상기 화학식 1에서, X는 Pt, Pd, Rh, Ir, 또는 Ru이고, Y는 Zr 또는 La이고, Z(담체)는 SiO₂ 또는 Al₂O₃이며, 담체(Z) 100 중량부에 대하여 a는 0.1 ~ 10.0 중량부, b는 5.0 ~ 30.0 중량부 및 c는 1.0 ~ 30.0 중량부를 나타낸다.
- [0029] 따라서, 본 발명은 상기 촉매를 이용한 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0030] 본 발명은 다음 화학식 1로 표시되는 메탄과 이산화탄소 개질용 코발트계 촉매를 그 특징으로 한다;
- [0031] [화학식 1]
- [0032] $a(X)-b(\text{Co})-c(\text{Y})/Z$

- [0033] 상기 화학식 1에서, X는 Pt, Pd, Rh, Ir, 또는 Ru이고, Y는 Zr 또는 La이고, Z(담체)는 SiO₂ 또는 Al₂O₃이며, 담체(Z) 100 중량부에 대하여 a는 0.1 ~ 10.0 중량부, b는 5.0 ~ 30.0 중량부 및 c는 1.0 ~ 30.0 중량부를 나타낸다.
- [0034] 또한, 본 발명은
- [0035] 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스의 제조방법에 있어서,
- [0036] 상기 촉매를 사용하여 메탄과 이산화탄소가 1 : 0.5 ~ 2.0의 몰비로 혼합된 혼합 배기가스 하에서 합성가스를 제조하는 방법을 포함한다.

효 과

- [0037] 본 발명에 따라 활성성분의 함량을 특정의 비로 한정하여 상기 활성금속의 함량을 최적화하고 각각의 활성금속을 별도로 함침시킨 후, 전체 활성금속이 함침된 담체를 소성하는 공정으로 제조된 촉매는 메탄과 이산화탄소의 개질 반응으로, 특히 일산화탄소의 생성비가 높고 촉매가 안정적인 촉매로서 기후변화협약에서의 배출권 거래제 등의 활용 시 유용한 청정기술로서 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0038] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0039] 본 발명은 일정반응 조건하에 화학식 1로 표시되는 코발트계 촉매 상에서 이산화탄소와 메탄을 이용하는 개질반응을 수행함으로써 기존의 니켈계 개질촉매 보다 저온에서 촉매의 안정성 및 촉매 활성을 개선하여 일산화탄소 함량이 높은 합성가스를 얻을 수 있는 합성가스 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 종래, 메탄과 이산화탄소의 개질 반응에 사용되는 촉매의 구성 시 활성성분으로 코발트, 니켈, 지르코니아 등의 기타 전이금속 등이 사용되고, 담체 성분으로 알루미늄 및 실리카 등이 사용된다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 그러나, 촉매는 동일한 성분을 사용한다 하더라도 각 성분의 혼합비, 즉 상대적인 비율에 따라 활성은 전혀 다르게 나타난다는 것은 알려져 있다. 이에 종래 제시된 활성성분 중 특정의 코발트를 중심으로 하고, 상기 제시된 전이 금속을 선택 사용하여, 이의 함량을 최적의 비로 조절하여 각각의 활성금속을 별도로 함침 후 건조된 전체 활성금속을 소성하는 공정으로 담체에 활성 금속이 분산된 3상의 코발트계 촉매를 제조한다.
- [0041] 본 발명은 코발트(Co)와, 백금족에 속하는 백금(Pt), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh), 이리듐(Ir) 또는 루테튬(Ru) 가운데 선택된 한 가지 성분과, 지르코늄(Zr) 또는 란타늄(La) 가운데 선택된 한 가지 성분, 그리고 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄(Al₂O₃) 가운데 선택되는 담체 성분으로 구성되며, 상기 활성금속의 함량을 화학식 1로 최적화하고 각각의 활성금속을 별도로 함침시키며 건조 후, 전체 활성금속이 함침된 담체를 소성하는 공정으로 3상의 코발트계 촉매와 이를 이용한 일산화탄소와 수소를 포함하는 합성가스를 제조하는 기술로서 활성이 높으며, 일산화탄소의 비율이 높고 촉매의 활성이 지속되는 것에 기술구성상의 특징이 있다.
- [0042] 이 중 각각의 원소 전구체는 다음과 같다. 또한, 백금족 원소로서는 Pt, Ru, Rh, Pd, Ir을 포함한다.
- [0043] 코발트 전구체인 코발트 화합물로서는, Co(NO₃)₂, Co(OH)₂, CoCl₂, CoSO₄, Co₂(SO₄)₃, CoF₃, CoCO₃ 등을 들 수 있다. 상기 코발트의 전구체로서는 질산염이 일반적으로 이용된다.
- [0044] 지르코늄 전구체인 지르코늄 화합물로서는, ZrCl₄, ZrCl₂, ZrO(NO₃)₂·H₂O, ZrO₂, Zr(OH)₄, ZrClOH, Zr(NO₃)₄·5H₂O, ZrOCl₂, Zr(SO₄)₂ 등을 들 수 있다. 바람직하게는 취급상의 관점에서 Zr(NO₃)₄·5H₂O, ZrOCl₂가 이용된다.
- [0045] 란타늄 전구체인 란타늄 화합물로서는, LaCl₃, LaCl₃·7H₂O, La(OH)₃, La(NO₃)₃, La(NO₃)₃·6H₂O, La₂O₃, La₂(SO₄)₃·8H₂O, LaCl₃·6H₂O 등을 들 수 있다. 상기 란타늄의 전구체로서는 질산염이 일반적으로 이용된다.
- [0046] 백금 전구체인 백금 화합물로서는, PtCl₄, H₂PtCl₆, Pt(NH₃)₄Cl₂, (NH₄)₂PtCl₂, H₂PtBr₆, NH₄[Pt(C₂H₄)Cl₃], Pt(NH₃)₄(OH)₂, Pt(NH₃)₂(NO₂)₂ 등을 들 수 있다.
- [0047] 루테튬 전구체인 루테튬 화합물로서는, 예를 들면 RuCl₃·nH₂O, Ru(NO₃)₃, Ru₂(OH)₂Cl₄·7NH₃·3H₂O, K₂(RuCl₅(H₂O)), (NH₄)₂(RuCl₅(H₂O)), K₂(RuCl₅(NO)), RuBr₃·nH₂O, Na₂RuO₄, Ru(NO)(NO₃)₃, (Ru₃O(OAc)₆(H₂O)₃)OAc

· nH₂O, K₄(Ru(CN)₆) · nH₂O, K₂(Ru(NO)₂(OH)(NO)), (Ru(NH₃)₆)Cl₃, (Ru(NH₃)₆)Br₃, (Ru(NH₃)₆)Cl₂, (Ru(NH₃)₆)Br₂, (Ru₃O₂(NH₃)₁₄)Cl₆ · H₂O, (Ru(NO)(NH₃)₅)Cl₃, (Ru(OH)(NO)(NH₃)₄)(NO₃)₂, RuCl₂(PPh₃)₃, RuCl₂(PPh₃)₄, (RuClH(PPh₃)₃) · C₇H₈, RuH₂(PPh₃)₄, RuClH(CO)(PPh₃)₃, RuH₂(CO)(PPh₃)₃, (RuCl₂(cod))_n, Ru(CO)₁₂, Ru(acac)₃, (Ru(HCOO)(CO)₂)_n, Ru₂I₄(p-시멘)₂ 등의 루테튬염을 들 수 있다. 바람직하게는 취급상의 관점에서 Ru(NO)(NO₃)₃, Ru(NO₃)₃가 이용된다.

- [0048] 로듐 전구체인 로듐 화합물로서는 Na₃RhCl₆, (NH₄)₂RhCl₆, Rh(NH₃)₅Cl₃, RhCl₃ 등을 들 수 있다.
- [0049] 팔라듐 전구체인 팔라듐 화합물로서는 (NH₄)₂PdCl₆, (NH₄)₂PdCl₄, Pd(NH₃)₄Cl₂, PdCl₂, Pd(NO₃)₂ 등을 들 수 있다.
- [0050] 이리듐 전구체인 이리듐 화합물로서는 (NH₄)₂IrCl₆, IrCl₃, H₂IrCl₆ 등을 들 수 있다.
- [0051] 실리카 또는 알루미늄이나 가운데 선택된 담체에 Zr 또는 La 가운데 선택되는 원소 그리고 코발트 및 백금족 원소로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 이용하여 화학식 1로 최적화하는 촉매의 담지·첨가방법은 특별히 제한되지 않는다. 담지 조작으로는, 가열 함침법, 상온 함침법, 진공 함침법, 상압 함침법, 증발 건조법, 포어 필링법, 초기 습식(incipient wetness)법 등의 각종 함침법, 침지법, 분무법, 또는 이온 교환법 등의 방법을 채용할 수 있다.
- [0052] 상기 X는 백금족 원소 Pt, Pd, Rh, Ir, 또는 Ru 가운데 하나를 선택하며 담체(Z) 100 중량부에 대하여 함량(a)은 0.1 ~ 10.0 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 5.0 중량부 범위로 사용되며, 상기 X의 사용량이 0.1 중량부 미만이면 루테튬의 활성 시너지 효과가 나타나지 않으며, 10.0 중량부를 초과하는 경우에는 더 이상 진보한 효과를 나타내지 않으며 경제성 또한 맞지 않는다.
- [0053] 상기 코발트는 담체(Z) 100 중량부에 대하여 함량(b)은 5 ~ 30 중량부, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부 범위로 사용되며, 상기 코발트(Co) 사용량이 5 중량부 미만이면 전환되는 속도가 적으며, 30 중량부를 초과하는 경우에는 급격한 촉매의 카본침적 현상으로 비활성화가 일어나 촉매의 수명을 감축시킨다.
- [0054] 상기 Y는 Zr 또는 La 가운데 하나를 선택하며 담체(Z) 100 중량부에 대하여 함량(c)은 1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 1 ~ 20 중량부 범위로 사용되는 바, 상기 Y의 함량이 1 중량부 미만이면 활성 시너지 효과가 나타나지 않으며, 30 중량부를 초과하여 과량으로 혼합되어 있을 때는 촉매의 활성이 오히려 떨어지게 된다.
- [0055] 또한, 본 발명의 개질용 촉매에 있어서는, 상기 원소 X, Co, Y, Z가 빠지면 촉매의 활성은 5% 미만으로 낮거나, 전혀 반응이 일어나지 않으므로, 상기 원소가 포함하는 촉매 화합물이 되어야 할 것이다.
- [0056] 상기 촉매의 건조는 50 ~ 150 °C에서 5 ~ 48 시간 동안 수행되는 바, 상기 건조온도가 50 °C 미만이면 제조과정 중 너무 느린 수용액의 증발로 인한 시간 손실이 일어나고, 150 °C를 초과하는 경우에는 너무 빠른 수용액의 증발로 촉매의 비활성화의 원인인 촉매의 포어(pore) 크기를 크게 하여 비활성화의 원인이 되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 상기 소성은 150 ~ 700 °C에서 5 ~ 48 시간 동안 수행되는 바, 상기 소성온도가 100 °C 미만이면 촉매 물성이 변하지 않고 단지 건조 상태가 되어 촉매의 화학적인 결합이 이루어지지 않으며, 700 °C를 초과하는 경우에는 촉매의 산화 정도가 크고, 녹는점의 온도가 되므로 분해가 일어나기 시작하여 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0057] 일반적으로 메탄과 이산화탄소의 개질 촉매는 반응하기 전 적절한 전처리 과정으로 환원 반응을 통하여 촉매로서의 역할 수행을 가능하게 하였다. 하지만 본 발명의 촉매는 환원 과정 없이 촉매 표면에 존재하는 산화물로 인한 촉매의 비활성화의 주원인인 카본 침적을 방지하는 역할을 함으로써 촉매의 활성을 안정적으로 하여준다.
- [0058] 메탄과 이산화탄소의 개질 반응의 반응기로는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기, 액상의 슬러리 형태의 반응기 등이 사용될 수 있다. 반응조건은 반응온도 600 ~ 800 °C, 압력 0.01 ~ 1 MPa, 공간속도 500 ~ 100,000 ml/g_{cat} · hr 범위를 유지하며, 반응원료인 CO/H₂의 물비가 0.5 ~ 2.0 범위를 유지한다. 상기 반응온도를 낮추는 이유는 고온 반응으로 인한 촉매의 탄화 및 촉매의 성질 변화를 막아 촉매의 활성을 안정하게 유지토록 하기 위함이다.
- [0059] 상기 반응온도가 600 °C 미만이면 반응속도가 충분치 못하여 전환이 일어나지 않으며, 800 °C를 초과하면 촉매의 탄화가 시작되어 비활성화가 일찍 된다. 상기 반응압력이 증가하면 촉매의 활성이 안정적으로 유지되나

크게 적용되는 변수는 아니며, 1 MPa 초과 압력에서는 초기 반응기 설치비용이 크다.

[0060] 혼합기체의 공간 속도가 500 ml/g_{cat} · hr 미만이면 반응생산성이 너무 낮아지고 100,000 ml/g_{cat} · hr을 초과하면 반응물과 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 촉매의 비활성화가 된다. 상기 메탄과 이산화탄소의 혼합비가 상기 범위를 벗어나면 한 쪽의 전환으로 기울게 되어 비효율적인 반응이 되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0061] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 담체의 표면에 각각의 활성금속을 별도로 함침시킨 후, 전체 활성금속이 함침된 화합물을 소성하는 공정으로 담체의 표면에 활성금속이 고루 분산되고 환원과정이 필요 없이 메탄과 이산화탄소의 개질 반응의 활성화에 효과적으로 적용될 수 있다. 종래의 메탄과 이산화탄소의 개질 반응 활성화와 비교하여 높은 전환율과 특히 CO/H₂의 몰비가 높은 합성가스를 제조할 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0063] **[촉매의 제조]**

[0064] **실시예 1**

[0065] 다음 표 1에 나타난 중량비로 ZrOCl₂을 물에 녹인 다음, SiO₂와 함께 혼합한 후 60 °C에서 감압 증류하여 물을 증발시키고 물의 증발이 완료된 후 80 °C에서 4시간 건조시켰다. 다음으로, 상기와 같은 방법으로 Co(NO₃)₃ · 9H₂O와 Ru(NO) · (NO₃)₃을 순서대로 함침시키고, 4시간 동안 건조시키는 후에, 상기 모든 성분이 함침된 혼합물을 400 °C에서 6시간 소성시켜 Ru-Co-Zr/SiO₂ 촉매(0.2 g)를 제조하였다.

[0066] **실시예 2 ~ 8**

[0067] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 다음 표 1에 기재된 바와 같이 SiO₂ 및 Al₂O₃에 대한 Ru 또는 Pt 그리고 Zr 또는 La의 함량을 달리하여 촉매를 제조하였다.

[0068] **비교예 1 ~ 6**

[0069] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 다음 표 1에 기재된 바와 같이 SiO₂ 및 Al₂O₃에 대한 Ru, Co, Zr의 함량을 달리하여 촉매를 제조하였다.

[0070] **시험예 : 촉매 평가**

[0071] 상기 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 6에 의하여 제조된 촉매의 성능을 비교하기 위하여 다음과 같은 방법으로 메탄과 이산화탄소의 개질 반응을 수행하여 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[0072] 먼저, 상기 각각의 실시예 1 ~ 8 및 비교예 1 ~ 6에 의하여 제조된 촉매는 구체적으로 60~80 mesh의 크기의 촉매 0.2 g을 충전하였다. 시험기기는 외부 가열 시스템을 갖춘 고정층 관형 반응기로 이루어지고, 이는 길이 500 mm, 내경이 9.25 mm인 스테인레스 스틸로 조직되어 있다. 메탄과 이산화탄소의 혼합기체의 몰비가 1.0이 되도록 하며, 44500 ml/g_{cat} · hr의 유속으로 반응기에 공급되었다. 0.1 MPa 분위기에서 반응온도 650~750 °C의 반응온도로 수행하였다. 반응 후 배출되는 가스는 온라인 가스크로마토그래피 시스템의 열전도도검출기로 분석하였다. 다음 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 ~ 8의 촉매를 이용할 경우 CO₂의 전환율이 60~80%와 CH₄의 전환율 50~70%의 전환율을 나타내고 CO/H₂ 몰비가 1.1 이상으로 생성되었다.

또한, 비교예 1 ~ 6의 촉매와 같이 하나의 성분이라도 제외가 되면 전환율은 실시예의 반응온도 보다 높은 온도 임에도 불구하고 현저히 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[0073] 도 1은 실시예 5의 결과를 시간에 따른 흐름으로 메탄과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다. 초기의 반응과 40여 시간 후의 메탄과 이산화탄소의 전환율은 일정한 차이를 두고 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0074] 상기 결과들을 살펴보면 실시예와 같이 화학식 1의 성분이 모두 포함된 촉매 제조 시 메탄과 이산화탄소 개질 반응은 700 °C의 반응온도에서 약 70%의 높은 활성을 나타내며, 비활성화를 막아 활성의 안정성을 높이는 것으로 각 성분의 특성보다는 모든 성분의 일정한 함량에 의한 시너지 효과이다.

표 1

구 분	개질촉매 (중량부)			담체 Z	반응 온도 (°C)	CH ₄ 전환율 (%)	CO ₂ 전환율 (%)	CO/H ₂ 몰비
	X(Ru)	Co	Zr					
	a	b	c					
실시예 1	0.5	20	5	SiO ₂	650	56	64	1.1
실시예 2	0.5	10	9	SiO ₂	650	30	43	1.3
실시예 3	0.5	10	5	SiO ₂	650	47	68	1.3
실시예 4	0.5	10	5	Al ₂ O ₃	700	50	72	1.1
실시예 5	0.5	20	5(La)	SiO ₂	700	65	76	1.2
실시예 6	0.5	10	5(La)	SiO ₂	700	68	82	1.2
실시예 7	0.5(Pt)	20	5	SiO ₂	700	62	73	1.2
실시예 8	0.5	20	5(La)	Al ₂ O ₃	700	66	77	1.1
비교예 1	0.5	20	-	SiO ₂	750	4	10	1.1
비교예 2	1.5	20	-	SiO ₂	750	-	-	-
비교예 3	2	20	-	SiO ₂	750	2	5	1.2
비교예 4	-	20	5	SiO ₂	750	2	7	1.2
비교예 5	-	20	9	SiO ₂	750	7	12	1.2
비교예 6	-	20	-	SiO ₂	750	-	-	-

a(X)-b(Co)-c(Y)/Z에서 a, b 및 c는 담체 Z의 100 중량부에 대한 활성금속 X, Co, Y의 중량부를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

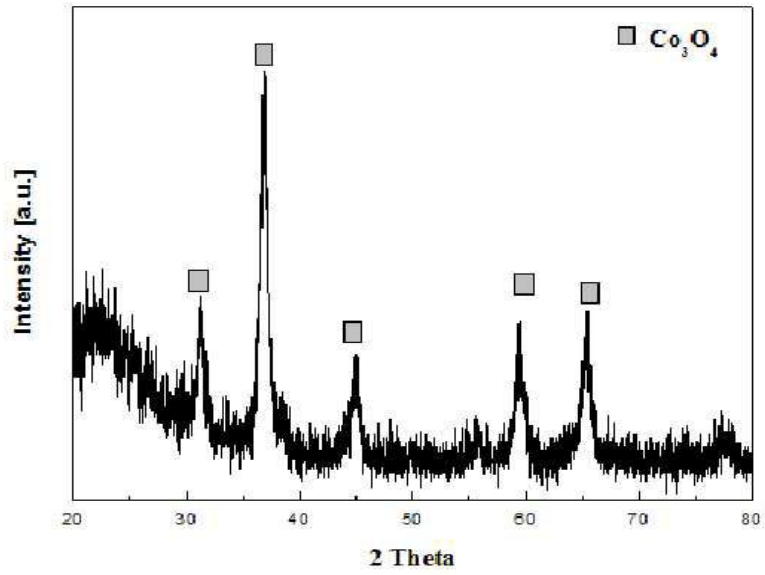
[0076] 도 1은 실시예 4에서 촉매 제조 시 소성 과정이 끝나고 XRD 분석을 나타낸 그래프이다.

[0077] 도 2는 실시예 4의 촉매에 대한 시간의 흐름에 따른 메탄의 전환율과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 것으로 시간에 흐름에도 촉매의 활성이 안정화 되는 것을 확인할 수 있다.

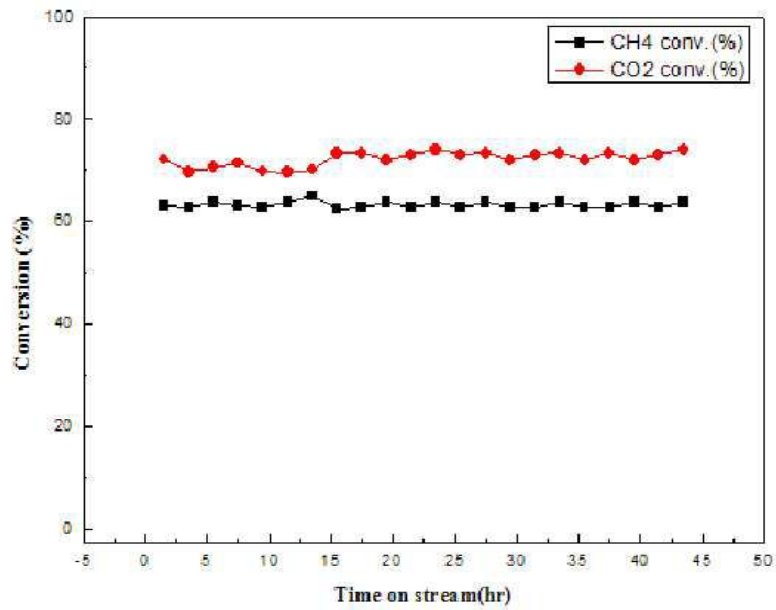
[0078] 도 3은 실시예 3의 촉매에 대한 시간의 흐름에 따른 메탄의 전환율과 이산화탄소의 전환율을 나타낸 것으로 시간에 흐름에도 촉매의 활성이 안정화 되는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

