



- (51) 국제특허분류:
B01J 23/883 (2006.01) B01J 37/03 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) C07C 1/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/010261
- (22) 국제출원일: 2011년 12월 28일 (28.12.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0009838 2011년 1월 31일 (31.01.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 포스코 (POSCO)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 괴동동 1번지, 790-300 Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **임효준 (LIM, Hyo Jun)** [KR/KR]; 경기도 구리시 토평동 한일아파트 201동 806호, 471-768 Gyeonggi-do (KR). **변창대 (BYUN, Chang Dae)** [KR/KR]; 서울특별시 광진구 광장동 현대 10차 파크빌아파트 1009동 403호, 143-769 Seoul (KR). **송인규 (SONG, In Kyu)** [KR/KR]; 135-506 서울특별시 강남구 도곡2동 도곡렉슬아파트 405동 1104호, 135-506 Seoul (KR). **고동준 (KOH, Dong Jun)** [KR/KR]; 경상북도 포항시 남구 지곡동 756교수아파트 4동 602호, 790-751 Gyeongsangbuk-do (KR). **황선환**

(HWANG, Sun Hwan) [KR/KR]; 서울특별시 동대문구 이문3동 대림이편한세상아파트 102동 706호, 130-080 Seoul (KR). **서정길 (SEO, Jeong Gil)** [KR/KR]; 서울특별시 관악구 신림9동 244-5번지 101호, 151-015 Seoul (KR).

(74) 대리인: **특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM)**; 서울특별시 강남구 역삼동 648-1 BYC빌딩 5층, 135-080 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

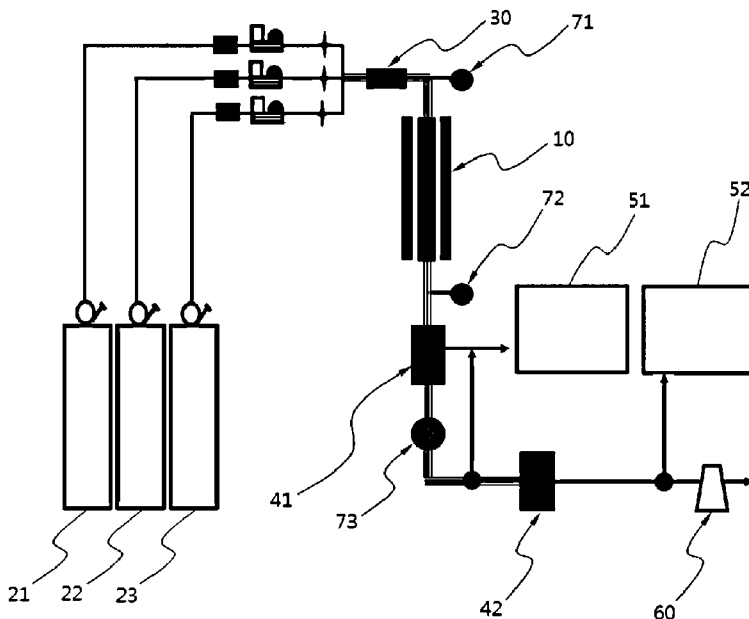
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: NICKEL-M-ALUMINA XEROGEL CATALYST, METHOD FOR PREPARING SAME, AND METHOD FOR PREPARING METHANE USING THE CATALYST

(54) 발명의 명칭: 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 사용한 메탄 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a nickel-M-alumina hybrid xerogel catalyst for preparing methane, where M is one or more element selected from a group consisting of Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y and Mg. The present invention also relates to a method for preparing the catalyst and to a method for preparing methane using the catalyst. The catalyst has strong resistance against high-temperature sintering reactions and the deposition of carbon species, and may effectively improve the conversion ratio of carbon monoxide and methane selectivity.

(57) 요약서: 본 발명은 니켈-M-알루미나 혼성 제어로젤(xerogel) 촉매로서, M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 메탄 제조용 촉매, 그 제조방법 및 상기 촉매를 이용한 메탄 제조방법에 관한 것으로, 상기 촉매는 고온의 소결반응 및 탄소중 침적에 대해 강한 저항성을 가지며, 일산화탄소의 전환율 및 메탄에 대한 선택도를 효과적으로 높일 수 있다.



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, —
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 사용한 메탄 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매, 이의 제조방법 및 상기 촉매를 사용한 메탄 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현대 사회에 있어 에너지원의 확보는 경제 및 산업 발달에 필수적인 핵심 요소이며, 에너지원의 중요성은 에너지 소비량의 급속한 증가와 석유 가채량 한계의 가시화에 의해 더욱 커지고 있다. 또한 화석 에너지의 소비가 급증하면서 대기 오염이 심각해지고 있다. 유럽, 일본 등 선진국을 중심으로 신재생 에너지 기술개발이 가속화되고 있다. 화석 연료 중 천연가스는 석유와 마찬가지로 지하에서 천연적으로 산출되는 가스 상태의 탄화수소이다. 천연가스는 메탄(CH_4)이 주성분이며 환경오염을 방지할 수 있는 청정성, 안정성, 편리성을 두루 갖춘 연료로서 석유, 석탄 등 고체 연료의 대체 에너지로서 각광받고 있다. 이러한 장점 때문에 천연가스는 가정, 상업, 수송, 산업용 등 전 부문에 걸쳐 사용되고 있고, 세계 에너지 소비의 약 1/4을 공급하는 에너지원으로서 석유, 석탄과 함께 세계 에너지산업의 근간을 형성하고 있다. 그러나, 천연가스의 수요 증가에도 불구하고 지구상의 천연가스 가채 매장량의 한계와 석유 가격과의 연동성으로 인한 공급량과 가격이 불안정하다는 문제가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 천연가스 매장량이 적은 나라들을 중심으로 합성천연가스에 대한 연구가 중요하게 대두되고 있다.
- [3] 합성천연가스(SNG)란 "Synthetic Natural Gas" 혹은 "Substitute Natural Gas" 라고 불리는 인공적으로 생산된 천연가스를 의미한다. 현재 석탄, 바이오매스 또는 석유 코크스 등으로부터 천연가스의 주성분인 메탄을 제조하는 연구가 진행되고 있다. 특히, 석탄으로부터 합성천연가스를 생산하는 방법은, 풍부한 매장량을 바탕으로 기존 천연가스의 높은 가격을 안정화할 수 있다는 측면과 연료의 다각화라는 측면에서 미래 주요 에너지원으로 예측되고 있다.
- [4] 석탄으로부터 합성천연가스를 얻는 방법으로는, 석탄 가스화를 통해 얻어진 합성가스를 촉매를 사용하여 메탄합성반응을 통해 얻는 방법(가스화 방법), 석탄을 직접 수소와 반응시켜 합성천연가스를 얻는 방법(수소첨가 가스화 방법), 그리고 촉매를 이용하여 석탄을 저온에서 증기와 반응시켜 합성천연가스를 얻는 방법(촉매적 가스화 방법)이 있다.
- [5] 본 발명에서 발명한 촉매는 가스화 방법에 의해 석탄에서 얻어진 합성가스를 메탄으로 합성하는데 사용되는 촉매이다. 합성가스에 대한 메탄화반응을 위해서 Ni, Re, Ru, Rh, Pt, Fe 및 Co 등의 다양한 금속 촉매가 연구된 바 있다[M.V.

Vannice, J. Catal., 37권, 449쪽 (1975)]. 그 중에서 Ru 및 Co 촉매가 높은 활성을 나타내는 것으로 보고된 바 있지만 가격경쟁력이 매우 낮은 단점을 가지고 있다. Ni은 가격 경쟁력과 높은 반응성으로 상업적으로 많이 사용되고 있으나, 반응활성이 Ru 및 Co에 비해 떨어지며 반응이 진행됨에 따라 탄소종의 침적반응 및 입자 소결반응에 의해 비활성화되는 문제점이 있다.

- [6] 또한, 메탄화반응용 촉매의 반응성은 담체의 종류에 크게 영향을 받는다. 지금까지 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , La_2O_3 및 CeO_2 등의 다양한 종류의 지지체가 보고된 바 있다[S.Z. Ozdogan, P.D. Gochis, J.L. Falconer, J. Catal., 83권, 257쪽 (1983)]. 그 중에서 Al_2O_3 는 높은 열안정성을 가지며 활성금속과의 적합한 상호작용 능력으로 메탄의 수율을 향상시킬 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 목적은 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 또한, 상기 촉매를 이용하여 메탄을 제조하는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일실시예에 따른 촉매는, 니켈-M-알루미나 혼성 제어로젤(xerogel) 촉매로서, M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [9] 본 발명에 따른 니켈-M-알루미나 혼성 제어로젤 촉매의 제조방법은, 알루미늄 전구체 졸(sol)을 형성하는 단계; 제조된 알루미늄 전구체 졸, 니켈 전구체 및 M 전구체를 혼합하여 니켈-M-알루미나 졸(sol)을 형성하는 단계; 니켈-M-알루미나 졸과 물을 혼합하여 니켈-M-알루미나 겔(gel)을 형성하는 단계; 및 니켈-M-알루미나 겔을 숙성, 건조 및 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [10] 또한, 상기 촉매를 이용한 메탄 제조방법은, 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 일산화탄소와 수소 및 질소를 통과시켜 수소화반응을 진행하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [11] 본 발명의 하나의 실시예에 따른 촉매는, 고온의 소결반응 및 탄소종 침적에 대해 강한 저항성을 가지며, 일산화탄소의 전환율 및 메탄에 대한 선택도를 효과적으로 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연속흐름식 반응기의 모식도이다;
- [13] 도 2는 제조예 1 및 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 환원 전 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [14] 도 3은 제조예 1 및 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 환원 후 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그래프이다;
- [15] 도 4는 제조예 1 및 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의

승온표면반응 결과를 나타낸 그래프이다;

[16] 도 5는 제조에 1 및 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 사용한 일산화탄소의 수소화반응시, 일산화탄소 전환율, 메탄 선택도 및 메탄 수율을 나타낸 그래프이다;

[17] 도 6은 제조에 1 및 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 승온표면반응결과와 메탄 수율에 대한 상관관계를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[18] 본 발명은 니켈-M-알루미나 혼성 제어로젤(xerogel) 촉매로서, M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1 종 이상인 메탄 제조용 촉매에 관한 것이다. 상기 니켈-M-알루미나 촉매는 일산화탄소의 수소화반응으로 메탄을 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다. 본 발명에서 메탄화반응 혹은 일산화탄소의 수소화반응은 일산화탄소와 수소를 반응시켜 메탄을 제조하는 과정을 의미한다.

[19] 본 발명에 따른 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매는, 촉매 전체 100중량부에 대하여, 니켈 1 내지 50중량부; 및 M(=금속) 1 내지 20중량부를 포함할 수 있다. 구체적으로는 상기 촉매는, 촉매 전체 100 중량부에 대하여, 니켈 15 내지 40중량부; 및 M(=금속) 5 내지 15중량부를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 니켈의 함량은 30중량부이고 M의 함량은 10중량부일 수 있다. 니켈의 함량이 상기 범위보다 낮아지면 반응성이 저하될 수 있다. M의 함량이 상기 범위보다 낮아지면 탄소중의 침적반응 및 입자 소결반응에 의해 촉매가 비활성화되는 문제점이 있다. 니켈 또는 M의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 다른 성분들의 함량이 지나치게 감소될 수 있다.

[20] 본 발명의 촉매에 형성된 기공의 평균 직경이 1 내지 5nm, 구체적으로는 2 내지 4nm 범위일 수 있다. 상기 중형기공성 니켈-M-알루미나 촉매는 단일 공정 졸-겔 법을 통해 잘 발달된 중형기공과 고분산된 금속 입자로 인해 촉매 표면에 탄소침적이 일어나기 유리한 크기의 탄소종이 형성되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 탄소침적에 대한 저항성이 우수하며 금속 입자의 소결에 의한 촉매 비활성화가 장시간의 운전 중에도 거의 나타나지 않는 특성을 갖는다. 특히, M금속의 첨가를 통해 니켈과 M금속간의 상호작용으로 인해 니켈-알루미나 촉매가 가지는 특성 이외의 새로운 성질을 가지게 된다. 이러한 성질로는, 예를 들어 니켈-M-알루미나 촉매는 낮은 CO 해리에너지를 나타내며, 기존의 메탄화 촉매보다 높은 반응성과 선택도를 갖는다. 상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 중 1 종 이상일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce 및 La 중 1 종 이상, Co, Ni, Ce 및 La 중 1 종 이상, Co, Ce 및 La 중 1 종 이상, 또는 Fe일 수 있다.

[21] 하나의 실시예에서, 본 발명에 따른 촉매는 비표면적이 100 내지 350m²/g 범위, 또는 120 내지 300m²/g 범위일 수 있다. 상기 범위에서 메탄에 대한 선택도를

높이고, 표면에 형성되는 탄소 침적을 감소시킬 수 있다.

- [22] 본 발명에서 니켈-M-알루미나는 니켈과 M 금속 그리고 알루미나가 혼성된 상태를 의미하며, 예를 들어 결정성이 높지 않은 스핀넬(spinel) 형태의 알루미나에 니켈과 M 금속이 고르게 분산되어 있는 구조를 포함한다. 또한, 본 발명에서 제어로젤(xerogel)은 제로젤, 크세로젤 또는 건조젤이라고도 하며, 젤의 망상조직의 틈새로부터 용매가 제거되고 공기가 들어찬 다공성 조직을 의미한다.
- [23] 본 발명에 따른 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 수소화반응 시키면 일산화탄소의 전환율이 80 내지 100% 범위이고, 탄화수소 중 메탄의 선택도는 60 내지 90% 범위이고, 이산화탄소의 선택도는 5 내지 10% 범위일 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매는 일산화탄소의 수소화반응을 통한 메탄 제조에 적합한 촉매임을 알 수 있다.
- [24] 또한, 본 발명은 앞서 설명한 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 제조하는 방법을 제공한다.
- [25] 일실시예에서, 상기 제조방법은,
- [26] (i) 알루미늄 전구체 졸(sol)을 형성하는 단계;
- [27] (ii) 제조된 알루미늄 전구체 졸, 니켈 전구체 및 M 전구체를 혼합하여 니켈-M-알루미나 졸(sol)을 형성하는 단계;
- [28] (iii) 니켈-M-알루미나 졸과 물을 혼합하여 니켈-M-알루미나 젤(gel)을 형성하는 단계; 및
- [29] (iv) 니켈-M-알루미나 젤을 숙성, 건조 및 소성하는 단계를 포함하며,
- [30] 상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1 종 이상일 수 있다.
- [31] 이하, 본 발명에 따른 니켈-M-알루미나 촉매의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.
- [32] 상기 단계 (i)은 알루미늄 전구체 졸(sol)을 형성하는 단계이다. 구체적으로, 단계 (i)은 50 내지 80°C 범위의 온도에서 가열된 알코올 용매에 알루미늄 전구체를 넣고 용해시키는 단계; 및 알루미늄 전구체를 용해시킨 용액과 알코올 용매로 희석된 소량의 물과 산을 혼합하여 부분 수화시켜 투명한 졸을 얻는 단계를 포함할 수 있다.
- [33] 알코올 용매는 종류에 관계없이 사용될 수 있으나 에탄올이 바람직하며, 50 내지 80°C로 가열된 알코올 용매 하에서 알루미나 전구체를 첨가하고 교반하여 용해시키는 것이 바람직하다. 알코올 용매에 대한 알루미늄 전구체의 첨가량은 알코올 100중량부에 대해 10 내지 30중량부의 비율로 혼합될 수 있다. 또한 알코올 용매의 온도는 50°C에서 80°C를 유지하는 것이 필요한데, 이는 50°C 이하에서는 졸을 합성하기 쉽지 않고 또한 80°C 이상에서는 알코올 용매가 증발하기 때문이다.
- [34] 알루미늄 전구체의 첨가량은 알코올 100중량부에 대해 10 내지 30중량부의

비율로 혼합하는 것이 바람직하다. 알루미늄 전구체의 함량이 10중량부 미만이면 알코올의 양이 상대적으로 많아지게 되어 겔이 형성되는데 많은 시간이 소요되고 완전한 겔을 형성하기 어렵다. 반대로 알루미늄 전구체의 함량이 30중량부 초과시에는 상대적으로 알루미늄의 양이 많아져 겔 형성시 알루미늄 사이에 존재하는 알코올의 양이 줄어들게 되어 원활한 기공 형성이 이루어 지지 않을 수 있다.

- [35] 한편, 알루미늄 전구체의 종류는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트, 알루미늄 플로라이드 트리하이드레이트, 알루미늄 포스페이트 하이드레이트 및 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [36] 상기 단계 (ii)는 제조된 알루미늄 전구체 졸, 니켈 전구체 및 M 전구체를 혼합하여 니켈-M-알루미나 졸(sol)을 형성하는 단계이다. 상기 단계 (ii)는, 제조된 알루미늄 전구체 졸을 40 내지 60°C로 냉각하는 단계; 및 냉각된 알루미늄 전구체 졸을 니켈 전구체 및 M 전구체와 혼합하여 니켈-M-알루미나 졸을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [37] 니켈 전구체의 함량은 1 내지 50중량부, 구체적으로는 15 내지 40중량부일 수 있다. 또한, M 전구체의 함량은 1 내지 20중량부, 구체적으로는 5 내지 15중량부일 수 있다. 상기 함량 범위는 촉매 금속성분을 기준으로 촉매 전체 100중량부에 대한 함량을 나타낸 것이다.
- [38] 니켈 전구체와 M 전구체는 메탈 아세테이트 하이드레이트(Metal acetate hydrate) 또는 메탈 클로라이드 하이드레이트(Metal chloride hydrate) 형태의 전구체일 수 있다. M의 종류는 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속일 수 있다.
- [39] 상기 단계 (iii)은 니켈-M-알루미나 졸, 물 및 알코올 용매를 혼합하여 니켈-M-알루미나 겔(gel)을 형성하는 단계이다. 구체적으로는, 니켈-M-알루미나 졸을 상온으로 식힌 후, 알코올 용매에 희석된 소량의 물을 첨가하여 니켈-M-알루미나 겔을 형성하게 된다.
- [40] 단계 (iii)에서 니켈-M-알루미나 졸이 니켈-M-알루미나 겔로 변화되는 시간은 수시간 내지 수십 시간으로 니켈 전구체와 M금속 전구체의 영향을 받는다. 첨가되는 금속들은 알루미늄 전구체가 갖는 가지(branch)와 결합되어 겔을 형성하는데 M금속은 주기율표상에서 서로 다른 자리를 차지하므로 원자의 크기와 전기적인 상태가 모두 다르다. 이는 니켈-M-알루미나 졸이 겔을 형성하게 하는 축합반응 속도에 영향을 주게 되고, 첨가되는 M 금속에 따라 겔의 형성 시간은 수시간 내기 수십 시간으로 달라지게 된다.
- [41] 겔을 형성하기 위한 알코올 용매와 물의 혼합비는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 알코올 100중량부에 대하여 15 내지 100중량부의 물을 혼합할 수 있다. 15중량부 미만의 물이 첨가되면 겔이 형성되지 않을 수 있고, 물의 함량이 100중량부를 초과하면 작은 입자가 형성된 상태의 불투명한 겔이 형성될 수

있다. 이러한 겔은 최종단계의 니켈-M-알루미나가 균일한 물성을 갖지 못하게 하는 원인으로 작용한다.

- [42] 상기 단계 (iv)는 니켈-M-알루미나 겔을 숙성, 건조 및 소성하는 단계로서,
- [43] 3 내지 10일 동안 숙성하는 단계;
- [44] 60 내지 80°C에서 건조하는 단계; 및
- [45] 600 내지 900°C에서 3 내지 10시간 동안 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [46] 겔에 대한 숙성은 3 내지 10일 동안 상온에서 이루어질 수 있다. 숙성단계는 이전 과정에서 완전히 이루어지지 않은 수화 및 축합 반응이 완결되는 단계로서 촉매의 물리적 특성에 영향을 주게 된다. 숙성 기간이 지나치게 짧거나 긴 경우에는, 촉매의 구조가 완전히 형성되지 않아서 목적했던 크기 보다 작은 표면적, 기공부피 및 기공크기가 형성된다.
- [47] 숙성된 겔은 건조 온도에 따라 표면적, 기공부피 및 기공크기 등이 달라질 수 있다. 예를 들어, 숙성된 겔에 대한 건조 과정은 구멍 낸 알루미늄 호일로 용기의 입구를 막아증기압을 조절한 상태에서 60 내지 80°C에서 수행하는 것이 바람직하다. 알루미늄 호일에 10 내지 20개의 구멍을 뚫어 조절된 속도로 겔을 건조시킬 수 있다. 상기 구멍의 개수가 10개 미만의 경우는 건조시간이 길어져 촉매구조의 수축이 발생하며 건조에 소요되는 시간이 길어진다. 반대로 구멍이 20개를 초과하는 경우에는 건조 속도가 빨라지면서 겔의 갈라짐 혹은 붕괴가 일어나 원하는 표면적, 기공부피 및 기공크기를 얻을 수 없다. 또한, 건조 온도가 60°C 미만이면 열에 겔이 노출되는 시간이 길어지게 되어 용매의 건조 과정 중 촉매 구조의 수축이 발생하여 반응에 적절한 크기의 표면적, 기공부피 및 기공크기를 얻을 수 없고, 80°C 초과시에는 숙성 과정을 거친 겔이 높은 온도로 인해 다시 졸로 변하게 되어 제조과정 중 형성된 네트워크 구조가 붕괴된다.
- [48] 소성하는 단계에서, 열처리 온도가 600°C 미만이면 일산화탄소의 메탄화 공정 중 발생하는 열에 대한 촉매의 열안정성을 확보하지 못할 수 있으며, 900°C를 초과하면 니켈 입자의 소결로 인해 촉매의 구조 및 기공성이 붕괴되어 바람직한 촉매활성을 얻을 수 없다.
- [49] 또한, 본 발명은 앞서 설명한 니켈-M-알루미나 촉매를 이용하여 메탄을 제조하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 수소화반응을 통해 일산화탄소로부터 메탄을 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [50] 일실시에에서, 메탄 제조방법은, 니켈-M-알루미나 제어로셀 촉매에 일산화탄소와 수소 및 질소를 통과시켜 수소화반응을 진행하는 단계를 포함하며, M은 상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 하나의 예로서, 상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce 및 La 중 1 종 이상, Co, Ni, Ce 및 La 중 1 종 이상, Co, Ce 및 La 중 1 종 이상, 또는 Fe일 수 있다.
- [51] 구체적으로는, 상기 메탄 제조방법은,
- [52] 니켈-M-알루미나 제어로셀 촉매를 수소와 질소 가스로 전처리하는 단계(단계

A); 및

- [53] 전처리된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 일산화탄소와 수소 및 질소를 통과시키는 단계(단계 B)를 포함할 수 있다.
- [54] 상기 단계 A의 전처리는 메탄화반응용 연속흐름식 반응기에서 650 내지 850°C에서 질소 30ml/min와 수소 3 내지 15ml/min를 동시에 흘리면서 3 내지 10시간 동안 수행할 수 있다.
- [55] 소성과정을 거쳐 제조된 니켈-M-알루미나 촉매의 니켈과 M 금속은 산화상태로 존재한다. 산화상태의 니켈과 M 금속은 일산화탄소의 수소화반응에 대한 반응성이 없기 때문에 수소를 이용하여 환원 처리하여 니켈과 M 금속을 활성화시켜야 한다. 산화상태의 금속은 환원과정을 거치면서 서로 결합하여 입자를 형성하게 되는데, 환원하는 조건은 수소만을 흘리는 방법과 질소와 수소를 동시에 흘려주는 방법이 있다. 그 중에서, 질소와 수소를 동시에 흘려주는 방법은 알루미나 표면에 존재하는 니켈과 M 금속의 산화종이 환원되면서 작은 금속입자를 형성하게 한다. 본 발명에서와 같이, 질소 30ml/min와 수소 3 내지 15ml/min를 동시에 흘리면서 환원하는 방법은, 니켈-M-알루미나 촉매의 표면에 존재하는 니켈과 M 금속의 산화종을 메탄화 반응에 적합한 입자 크기의 활성화된 금속으로 전환시키는 효과가 있다.
- [56] 전처리 온도는 650 내지 850°C가 바람직하다. 상기 전처리 온도 범위에서는 표면에 존재하는 금속의 산화종을 모두 활성화 시켜주기에 적당한 온도이다. 전처리 온도가 650°C 보다 낮으면 일부 금속 산화종이 환원되지 않고 산화상태로 남아있게 되고, 이로 인해 메탄화반응에 참여하지 못하기 때문에 반응성에 영향을 줄 수 있다. 전처리 온도가 850°C 보다 높으면 금속 산화종의 환원과 더불어 금속의 소결 반응이 진행되어 활성점이 줄어들게 된다.
- [57] 전처리 시간에 따라 니켈과 M 금속의 환원 정도가 결정된다. 표면에 존재하는 니켈과 M 금속의 산화종을 환원하기 위해서는, 일정 시간이상 환원과정을 거쳐야 한다. 예를 들어, 전처리 시간은 3 내지 10 시간 범위일 수 있다. 일정시간 이상 환원과정을 거치게 되면 표면에 존재하는 산화상태의 금속들이 모두 환원되므로 그 이상의 환원과정은 무의미할 수 있다.
- [58] 단계 B는, 전처리된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 대해 일산화탄소, 수소 및 질소를 통과시켜 수소화반응을 진행하는 단계이다.
- [59] 수소화반응은 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스와 질소를 100 내지 30,000ml/h·g-촉매의 공간속도, 보다 구체적으로는 1,000 내지 10,000ml/h·g-촉매의 공간속도로 공급할 수 있다. 수소화반응의 압력은 0.001 내지 50bar, 구체적으로는 0.01 내지 20bar일 수 있으며, 반응 온도는 200 내지 400°C, 구체적으로는 230 내지 340°C 범위일 수 있다.
- [60] 수소화반응을 진행하는 과정에서, 충분한 일산화탄소 및 수소의 전환율 및 탄소침적을 최소화하기 위해서, 일산화탄소와 수소의 부피비는 1:1 내지 1:5, 구체적으로는 1:2 내지 1:4 범위일 수 있다. 예를 들어, 충분한 메탄생산량 확보를

위해 일산화탄소와 수소의 부피비는 1:3으로 조절할 수 있다. 일산화탄소의 비율이 지나치게 낮아지면 일산화탄소의 생산량이 감소될 수 있고, 일산화탄소의 비율이 지나치게 높아지면 일산화탄소와 수소와의 반응 중 탄소침적이 증가하여 촉매의 활성을 급격히 떨어뜨리게 된다.

- [61] 또한, 일산화탄소와 질소의 부피비는 1:1 내지 1:4 범위일 수 있다. 메탄화반응은 반응생성열이 큰 발열반응이기 때문에 일정 전환율 이상에서는 반응열이 효과적으로 분산되지 못한 상태가 된다. 반응열을 효과적으로 분산시켜주기 위해 반응기체와 함께 불활성기체를 넣어 반응물을 희석시켜야 한다. 질소의 비율이 상기 범위 미만인 경우에는 반응열을 효과적으로 분산하기 어렵고, 상기 범위를 초과하는 경우에는 메탄의 선택도를 저하시킬 수 있다.
- [62] 일산화탄소의 수소화반응에서 공간속도가 증가하게 되면 메탄의 선택도가 떨어지고 원하지 않는 탄화수소 및 이산화탄소의 생산량이 증가하게 된다. 반대로 공간속도가 느리면 메탄의 선택도가 증가하게 된다. 메탄의 선택도에는 최대값이 존재하므로, 일산화탄소 및 수소를 포함하는 합성가스와 질소의 공간속도는 100 내지 30,000ml/h·g-촉매, 구체적으로는 1,000 내지 10,000ml/h·g-촉매 범위일 수 있다.
- [63] 일산화탄소의 수소화반응에서 반응압력이 증가할수록 전환율 및 메탄의 선택도가 증가하는 경향을 보이나 50bar 이상에서는 전환율이 최대에 도달해 그 이상의 압력증가는 효율 감소로 이어질 수 있다.
- [64] 또한, 일산화탄소의 수소화반응 촉매는 활성을 가지기 위해 일정 온도 이상의 온도를 필요로 하게 된다. 200°C 미만의 온도에서는 촉매가 반응성을 가지지 않아 일산화탄소의 수소화반응이 일어나지 않고, 400°C 초과시에는 일산화탄소의 전환율 및 메탄의 선택도가 최고에 도달하므로 200 내지 400°C, 구체적으로는 230 내지 340°C의 반응온도에서 일산화탄소의 수소화반응을 수행할 수 있다.
- [65] 본 발명에 따른 니켈-M-알루미나 제어로셀 촉매를 이용하여 수소화반응을 진행하면, 일산화탄소의 전환율이 80 내지 100% 범위이고, 탄화수소 중 메탄의 선택도는 60 내지 90% 범위이고, 이산화탄소의 선택도는 5 내지 10% 범위를 나타내므로, 니켈-M-알루미나 제어로셀 촉매는 일산화탄소의 수소화반응을 통한 메탄 제조에 적합한 촉매임을 알 수 있다.
- [66] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 연속흐름식 반응기의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 수소, 질소 및 일산화탄소는 각각의 저장부(21, 22, 23)로부터 혼합챔버(30)를 거쳐 반응기(10)로 공급되며, 공급 유량은 압력지시계(71)를 통해 조절 가능하다. 반응기(10) 내에는 니켈-M-알루미나 제어로셀 촉매가 충전되어 있으며, 공급된 수소, 질소 및 일산화탄소가 반응기(10) 내에서 촉매와 접촉하면서 수소화반응이 진행된다. 수소화반응을 통해 생성된 메탄 가스는 핫트랩(41) 및 콜드트랩(42)을 거치고 가스배출구(60)를 거쳐 저장된다. 핫트랩(41); 및 핫트랩(41)과 콜드트랩(42) 사이의 스트림은 불꽃 이온화

검출기(51)와 연결되고, 콜드트랩(42) 이후의 스트림은 열전도도 검출기(52)와 연결된다. 반응기(10)와 핫트랩(41) 사이에는 압력센서(72)가 구비되고, 핫트랩(41)과 콜드트랩(42) 사이에는 압력조절기(73)가 구비될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [67] 이하, 본 발명을 하기의 제조에 및 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 제조에 및 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 제조에 및 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [68] **제조예 1: 니켈-Fe-알루미나 제어로젤 촉매의 제조**
- [69] 에탄올 용매를 교반하면서 80°C로 가열하였다. 알루미늄 전구체인 알루미늄 sec-부톡사이드($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$, Aldrich) 7g을 가열된 에탄올 용매에 용해시켰다. 상기 용액을 80°C로 유지하면서 에탄올(40ml), 질산(0.1ml), 물(0.3ml)의 혼합용액을 서서히 첨가하면서 부분 수화 반응을 진행시켜 투명한 알루미늄 졸을 얻었다.
- [70] 얻어진 알루미늄 졸을 50°C로 식힌 다음, 에탄올 10ml에 분산된 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)와 아이언 아세테이트($\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, Aldrich)를 첨가하면 니켈-Fe-알루미늄 졸을 얻었다. 첨가된 니켈 전구체의 양은 제조된 촉매 전체 100중량부를 기준으로 니켈의 함량이 30중량부가 되도록 하고, Fe 금속의 전구체의 양은 제조된 촉매 전체 100중량부를 기준으로 Fe 함량이 10중량부가 되도록 첨가하였다.
- [71] 얻어진 니켈-Fe-알루미늄 졸을 상온으로 식힌 다음, 에탄올(5ml)과 물(0.6ml)의 혼합용액을 서서히 주입하여 니켈-M-알루미늄 겔을 얻었으며 이를 7일 동안 상온에서 숙성시켰다.
- [72] 숙성된 겔을 70°C로 유지된 건조기에서 에탄올이 완전히 제거될 때까지 72시간 동안 서서히 건조시켜 제어로젤 니켈-Fe-알루미늄을 얻었다. 최종적으로 얻어진 니켈-Fe-알루미늄 제어로젤을 전기로를 이용하여 700°C에서 5시간 동안 열처리하여 제어로젤 니켈-Fe-알루미늄 촉매를 제조하였다.
- [73] 제조된 촉매를 30Ni10Fe로 명명하였다. Ni와 Fe 앞의 30과 10은 촉매 전체 100중량부에 대한 니켈과 철의 중량부를 의미한다.
- [74] **제조예 2: 첨가되는 금속 M이 다른 니켈-M-알루미늄 제어로젤 촉매의 제조**
- [75] 니켈 이외에 첨가된 M 금속의 종류를 달리하여 제조예 1의 제조 방법에 따라 M 금속이 다른 중형기공성 니켈-M-알루미늄 제어로젤 촉매를 제조하였다.
- [76] 구체적으로, M 금속의 전구체로 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트($\text{C}_4\text{H}_6\text{NiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich), 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich), 세륨 아세테이트 하이드레이트($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Ce} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), 란타넘 아세테이트 하이드레이트($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{La} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Aldrich)를 사용하여 니켈-M-알루미늄 제어로젤 촉매(M=Ni, Co, Ce, 및 La)를 제조하였다.
- [77] 제조된 촉매를 각각 30Ni10Ni, 30Ni10Co, 30Ni10Ce 및 30Ni10La로

명명하였는데, Ni와 금속 M 앞의 30과 10은 촉매 전체 100중량부에 대한 니켈과 M의 중량부를 나타낸다.

[78] 실험예 1: 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 ICP-AES 분석 및 물리적 특성

[79] 제조된 니켈-M-알루미나 촉매의 기본적인 특성을 알아보기 위해 ICP-AES분석결과 및 비표면적, 기공부피 및 평균기공크기를 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[80] 표 1

촉매	Ni 함량(중량부)	M 함량 (중량부)	비표면적(m^2 /g)	기공부피(cm^3 /g)	평균기공크기 (nm)
30Ni10Fe	31.2	9.8	164	0.21	3.4
30Ni10Co	30.8	10.6	138	0.17	3.4
30Ni10Ni	30.0	9.8	296	0.28	2.7
30Ni10Ce	32.0	8.7	223	0.21	2.7
30Ni10La	31.5	8.9	207	0.19	2.7

[81] 표 1의 ICP-AES 분석 결과를 통해 제조 목표인 촉매 전체 100중량부에 대한 30중량부의 니켈과 10중량부의 M금속이 함유된 니켈-M-알루미나 촉매가 제조된 것을 확인 할 수 있다.

[82] 표 1을 통해, 본 발명에 의해 제조된 30Ni10Fe, 30Ni10Co, 30Ni10Ni, 30Ni10Ce 및 30Ni10La 촉매는 골격구조 내의 중형기공성을 가지는 니켈-M-알루미나 제어로젤임을 확인할 수 있다. 표 1에서 단일 금속만 첨가된 30Ni10Ni 촉매와 비교했을 때 M 금속인 Fe, Co, Ce, La 등의 다른 종류의 금속이 들어가면서 단일 금속으로 이루어진 30Ni10Ni 촉매에 비해 표면적과 기공부피가 작아지는 것을 확인할 수 있다.

[83] 실험예 2: 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 X선 회절 분석결과

[84] 도 2 및 3은 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 환원 전·후 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것이다. 환원 전의 X선 회절 분석결과를 나타내는 도 2를 보면 니켈과 M 금속의 특성 피크가 중복되어 정확히 분리할 수는 없으나 알루미네이트 상 형태로 발달 되었음을 확인할 수 있다. 도 3은 각 촉매의 700°C에서 환원 후 X-선 회절 분석 결과이다. 이 분석을 통해 각 니켈 산화종과 M 금속의 산화종 모두 환원이 이루어졌으며, 또한 환원과정 중 서로 결합되어 새로운 상을 형성하는 것을 확인할 수 있다.

[85] 실험예 3: 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 승온표면반응실험 분석

[86] 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 특성 차이를 알아보기 위해 승온표면반응실험(Temperature-Programmed Surface Reaction, TPSR)을 수행하고 그 결과를 도 4에 나타내었다. 승온표면반응실험을

위해 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 U-자 석영관에 0.1g씩 충전시켰다. 그런 다음, 헬륨(30ml/min)과 수소(3ml/min)로 이루어진 혼합가스를 흘려주면서 700°C에서 5시간 동안 환원과정을 거친 후 상온으로 냉각 후 일산화탄소(3ml/min)과 헬륨(5ml/min)로 이루어진 혼합가스를 1시간 동안 흘려주면서 활성화된 금속표면에 포화상태로 일산화탄소가 흡착되도록 하였다. 일산화탄소 흡착 과정 이후, 표면에 물리 흡착된 일산화탄소를 제거하기 위해 30분간 헬륨(30ml/min)을 흘려주었다.

[87] 이상의 전처리 과정을 거친 니켈-M-알루미나 촉매층을 온도를 10°C/min 속도로 승온하면서 수소(1ml/min)와 헬륨(9ml/min)의 혼합가스 분위기에서 승온표면반응을 진행하였다.

[88] 촉매 통과 후 배출되는 기체를 질량분광기를 통해 분석하여 승온과정 중 생성되는 메탄의 양을 측정하였다. 이를 통해 각 촉매의 일산화탄소의 수소화반응에 대한 특성을 알 수 있으며 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[89] 도 4에서 각 촉매는 특정한 온도에서 메탄생성에 대한 피크를 가지는 것을 확인할 수 있다. 메탄화 반응은 일산화탄소가 해리되어 중간체 탄소(C*)와 산소(O)로 분리되는 것이 반응성을 결정하는 중요한 과정으로 보인다. 승온표면반응 결과에서 특정 온도에서 피크가 생성되었다는 것은 표면에 흡착되었던 일산화탄소가 중간체 탄소와 산소로 분리가 이루어져 수소와 반응을 통해 메탄의 생성하는 반응이 활성화된다는 것을 의미한다. 그러므로 메탄생성 피크가 낮은 온도에서 나오는 촉매 일수록 일산화탄소의 해리에너지가 작으므로 메탄화반응에 유리하다는 것을 알 수 있다.

[90] 특성 피크가 낮은 순서로 나열하면 30Ni10Fe, 30Ni10Ni, 30Ni10Co, 30Ni10Ce 및 30Ni10La 순이다.

[91] 실험예 4: 반응 후 회수한 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 CHNS 분석 결과

[92] 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 메탄화반응 후 회수한 촉매의 탄소침적량을 CHNS 분석을 통해 측정하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[93] 표 2

촉매	탄소침적량(%)
30Ni10Fe	0.7
30Ni10Co	2.6
30Ni10Ni	2.8
30Ni10Ce	3.1
30Ni10La	3.9

[94] 탄소침적량은 30Ni10La > 30Ni10Ce > 30Ni10Ni > 30Ni10Co > 30Ni10Fe 촉매 순으로 나타났다.

- [95] 실시예 1: 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 이용한 일산화탄소의 메탄화반응
- [96] 제조에 1 및 제조에 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 사용하여 일산화탄소와 수소로 구성된 합성가스의 메탄화 반응에 의한 메탄 제조를 수행하였다.
- [97] 반응 전에, 제조된 촉매들은 메탄화 반응용 연속흐름식 반응장치에서 700°C에서 질소(30ml/min)와 수소(3ml/min)를 동시에 흘리면서 5시간 동안 환원시켰다.
- [98] 반응기는 스테인레스 스틸 반응기로 전기로 안에 설치하여 온도조절기를 통해 일정하게 반응온도를 유지하였으며, 반응물이 반응기 안의 촉매층을 연속적으로 통과하면서 반응이 진행되도록 하였다. 반응에 사용되는 일산화탄소, 수소 및 질소의 양은 질량유속조절기를 사용하여 제어하였으며, 압력조절기를 통하여 일정압력에서 반응을 진행하였다.
- [99] 반응물의 조성은 질소:일산화탄소:수소의 부피비가 1.67:1:3 이 되도록 하였으며 공간속도는 8,160ml/h·g-촉매로 설정하였다. 반응 온도는 230°C로 유지하였고, 반응 압력은 10bar로 유지하였다. 반응에 사용한 반응기는 도 5에 나타내었다.
- [100] 제조에 1 및 제조에 2에서 제조된 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 의한 일산화탄소의 수산화반응 후의 생성물을 가스크로마토그래피로 분석하고, 일산화탄소의 전환율, 수소의 전환율, 탄화수소의 선택도, 이산화탄소의 선택도 및 메탄의 수율을 계산하여 표 3 및 도 6에 나타내었다(반응시간 기준 600분 후).
- [101] 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 의한 일산화탄소의 전환율, 수소의 전환율, 탄화수소의 선택도 및 이산화탄소는 다음의 수학적 식 1 내지 4에 의해 각각 계산하였다. 메탄의 수율은 일산화탄소의 전환율과 메탄의 선택도를 곱하여 계산하였다.
- [102] [수학적 식 1]
- [103]
$$\text{일산화탄소의 전환율(\%)} = \frac{\text{반응한 일산화탄소의 몰수}}{\text{공급한 일산화탄소의 몰수}} \times 100$$
- [104] [수학적 식 2]
- [105]
$$\text{수소의 전환율(\%)} = \frac{\text{반응한 수소의 몰수}}{\text{공급한 수소의 몰수}} \times 100$$
- [106] [수학적 식 3]
- [107]
$$\text{탄화수소}(C_{n+})\text{의 선택도(\%)} = \frac{\text{생성물 중 탄화수소}(C_{n+})\text{의 몰수}}{\text{물을 제외한 모든 생성물의 몰수의 합}} \times 100$$
- [수학적 식 4]
- [108]

$$\text{일산화탄소의선택도}(\%) = \frac{\text{생성물중일산화탄소의몰수}}{\text{물을제외한모든생성물의몰수의합}} \times 100$$

[109] 표 3

촉매	전환율		생성물 중 탄화수소의 조성(몰%)					탄소생성물 중 일산화탄소(몰%)	메탄의 수율
	CO	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ +		
30Ni10Fe	99.4	86.8	79.6	6.5	2.4	1.1	0.6	9.8	79.1
30Ni10Co	98.0	87.7	78.4	7.1	3.3	1.7	1.1	8.4	76.8
30Ni10Ni	96.5	88.0	76.8	8.1	4.8	2.8	1.9	5.6	74.1
30Ni10Ce	90.7	72.3	49.5	8.6	11.3	9.5	10.8	10.3	44.9
30Ni10La	80.8	67.1	49.2	8.3	12.1	10.3	13.3	6.8	39.8

[110] 표 3 및 도 6에 나타난 바와 같이, CO의 전환율, CO선택도, 메탄의 수율이 30Ni10Fe > 30Ni10Co > 30Ni10Ni > 30Ni10Ce > 30Ni10La 촉매 순서로 높게 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 결과가 나오는 이유는 승온표면반응 결과와 메탄화반응 후 촉매의 탄소침적량을 통해 알 수 있다. 일산화탄소의 수소화반응에서 반응성을 결정짓는 중요한 단계는 일산화탄소의 해리과정이다. 해리된 중간체 탄소는 수소와 만나 메탄으로 전환되거나 반응성이 없는 안정한 상태의 탄소종으로 표면에 침적 될 수 있다. 상온에서 흡착된 일산화탄소의 승온표면반응 결과는 각 촉매의 일산화탄소 해리에너지를 보여주는 것으로 낮은 온도에서 메탄이 생성되는 피크가 생성되는 촉매일수록 일산화탄소가 다른 촉매들보다 빨리 해리되어 촉매의 표면에 중간체 형태의 탄소형태가 나타남을 의미한다. 승온표면반응 결과 메탄이 생성되는 온도가 낮은 순서는 30Ni10Fe, 30Ni10Ni, 30Ni10Co, 30Ni10Ce 및 30Ni10La 순서이다.

[111] 이러한 순서는 촉매의 메탄화반응의 반응결과와 약간이 차이가 있음을 알 수 있다. 메탄화반응 결과와 승온표면반응 결과를 비교하기 위해 각 촉매의 승온표면반응 메탄생성온도와 메탄 수율과의 관계를 도 5에 나타내었다. 30Ni10Ni 촉매의 승온표면반응결과 메탄생성온도가 30Ni10Co 촉매보다 낮은 온도에서 형성되나 메탄화 반응 결과는 30Ni10Co 보다 메탄수율이 2.8% 정도 작게 나오는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 표 2의 탄소침적량을 통해 설명할 수 있다. 흡착된 일산화탄소는 각 촉매가 가지는 특정한 해리에너지에 해당하는

온도에서 중간체 탄소와 산소로 분리된다. 중간체 탄소는 수소와 만나 메탄으로 생성될 수도 있지만, 그대로 촉매 표면에서 안정한 상태의 탄소종으로 메탄화반응에 참여하지 않을 수도 있다. 탄소침적량을 보면 30Ni10Fe, 30Ni10Co, 30Ni10Ni, 30Ni10Ce 및 30Ni10La 순서로 탄소 침적량이 적게 형성된다. 메탄화반응결과, 승온표면반응 및 탄소침적결과를 종합해보면 30Ni10Ni 촉매의 경우 일산화탄소의 해리에너지는 30Ni10Co 촉매보다 낮지만 중간체 탄소가 안정한 탄소종으로 전환되는 정도가 30Ni10Co촉매보다 많아 메탄화반응결과 메탄의 수율이 30Ni10Co 촉매보다 2.8% 작게 나오는 것이다. 30Ni10Fe 촉매의 경우는 일산화탄소의 해리에너지가 다른 촉매들 보다 낮고, 탄소침적량도 다른 촉매들보다 작다. 이는 30Ni10Fe 촉매에 생성되는 중간체 탄소는 메탄으로 전환되는 비율이 높다는 것을 의미한다. 모든 결과를 종합해보면 제조된 촉매들 중 30Ni10Fe 촉매가 메탄화반응에서 가장 우수한 촉매임을 알 수 있다.

- [112] 승온표면반응결과 메탄생성온도가 30Ni10Co 촉매보다 낮은 온도에서 형성되나 메탄화 반응 결과는 30Ni10Co 보다 메탄수율이 2.8% 정도 작게 나오는 것을 알 수 있다. 이러한 차이는 표 2의 탄소침적량을 통해 설명할 수 있다. 흡착된 일산화탄소는 각 촉매가 가지는 특정한 해리에너지에 해당하는 온도에서 중간체 탄소와 산소로 분리된다. 중간체 탄소는 수소와 만나 메탄으로 생성될 수도 있지만, 그대로 촉매 표면에서 안정한 상태의 탄소종으로 메탄화반응에 참여하지 않을 수도 있다. 탄소침적량을 보면 30Ni10Fe, 30Ni10Co, 30Ni10Ni, 30Ni10Ce 및 30Ni10La 순서로 탄소 침적량이 적게 형성된다. 메탄화반응결과, 승온표면반응 및 탄소침적결과를 종합해보면 30Ni10Ni 촉매의 경우 일산화탄소의 해리에너지는 30Ni10Co 촉매보다 낮지만 중간체 탄소가 안정한 탄소종으로 전환되는 정도가 30Ni10Co촉매보다 많아 메탄화반응결과 메탄의 수율이 30Ni10Co 촉매보다 2.8% 작게 나오는 것이다. 30Ni10Fe 촉매의 경우는 일산화탄소의 해리에너지가 다른 촉매들 보다 낮고, 탄소침적량도 다른 촉매들보다 작다. 이는 30Ni10Fe 촉매에 생성되는 중간체 탄소는 메탄으로 전환되는 비율이 높다는 것을 의미한다. 모든 결과를 종합해보면 제조된 촉매들 중 30Ni10Fe 촉매가 메탄화반응에서 가장 우수한 촉매임을 알 수 있다.

- [113] [부호의 설명]
 [114] 10: 반응기 21: 수소 저장부
 [115] 22: 질소 저장부 23: 일산화탄소 저장부
 [116] 30: 혼합챔버 41: 핫트랩
 [117] 42: 콜드트랩 51: 불꽃 이온화 검출기
 [118] 52: 열전도도 검출기 60: 가스배출구
 [119] 71: 압력지시계 72: 압력 센서
 [120] 73: 압력조절기

산업상 이용가능성

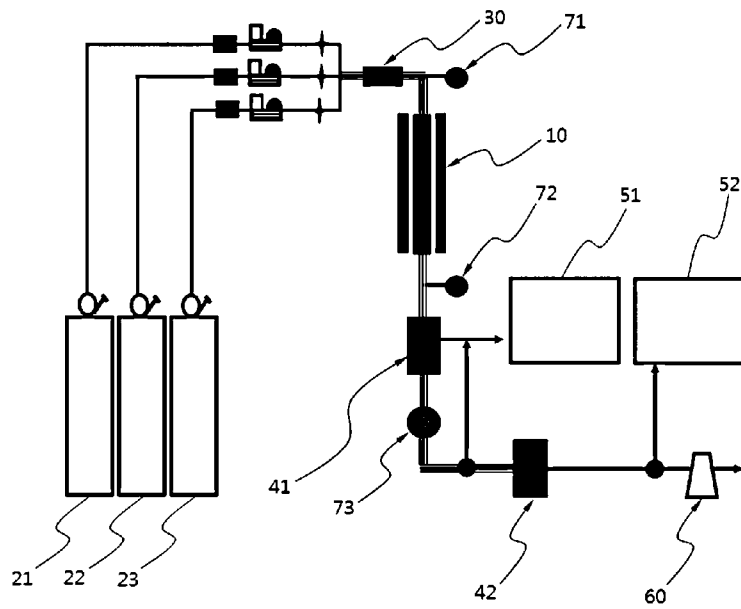
- [121] 본 발명의 일실시예에 따른 촉매는 메탄 합성 분야 등에서 다양하게 활용 가능하다.

청구범위

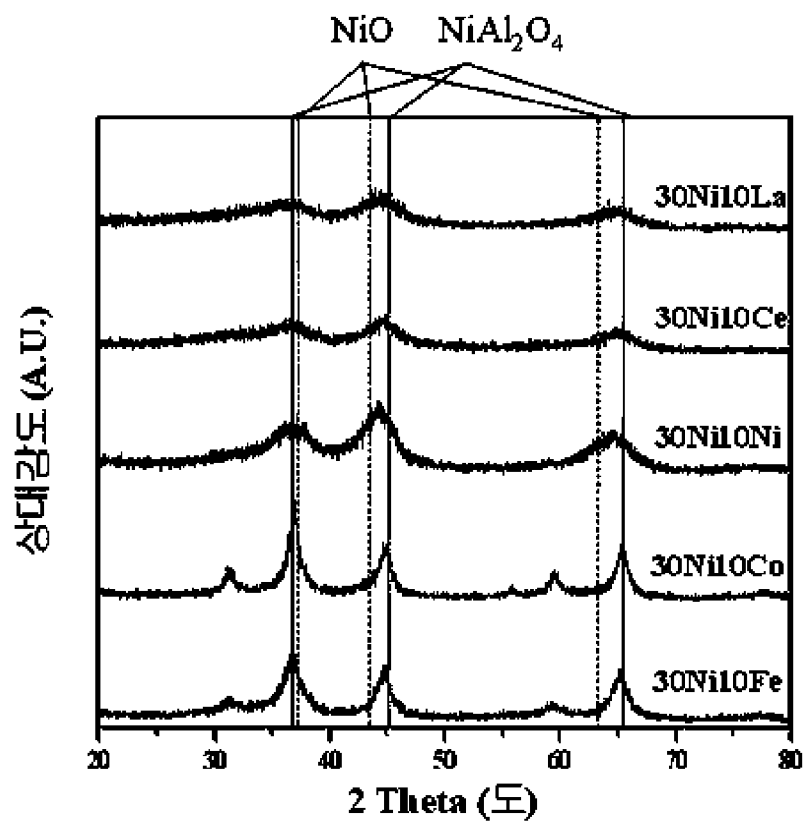
- [청구항 1] 니켈-M-알루미나 혼성 제어로젤(xerogel) 촉매로서, M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 메탄 제조용 촉매.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
촉매 전체 100중량부에 대하여, 니켈 1 내지 50중량부; 및 M 1 내지 20중량부를 포함하는 메탄 제조용 촉매.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
촉매에 형성된 기공의 평균 직경이 2 내지 4nm인 메탄 제조용 촉매.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
촉매의 비표면적은 100 내지 350m²/g 범위인 메탄 제조용 촉매.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
수소화 반응 진행시, 일산화탄소의 전환율이 80 내지 100%인 메탄 제조용 촉매.
- [청구항 6] 알루미늄 전구체 졸(sol)을 형성하는 단계;
제조된 알루미늄 전구체 졸, 니켈 전구체 및 M 전구체를 혼합하여 니켈-M-알루미나 졸(sol)을 형성하는 단계;
니켈-M-알루미나 졸, 물 및 알코올 용매를 혼합하여 니켈-M-알루미나 겔(gel)을 형성하는 단계; 및
니켈-M-알루미나 겔을 숙성, 건조 및 소성하는 단계를 포함하며,
상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 제조방법.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서,
알루미나 전구체는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트, 알루미늄 플로라이드 트리하이드레이트, 알루미늄 포스페이트 하이드레이트 및 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제 6 항에 있어서,
알루미나 졸을 형성하는 단계는,
50 내지 80°C 범위의 온도에서 가열된 알코올 용매에 알루미늄 전구체를 넣고 용해시키는 단계; 및
알루미늄 전구체를 용해시킨 용액과 알코올 용매로 희석된 소량의 물과 산을 혼합하여 부분 수화시켜 투명한 졸을 얻는 단계를 포함하는 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 제조방법.

- [청구항 9] 제 6 항에 있어서,
니켈-M-알루미나 졸(sol)을 형성하는 단계에서 혼합되는 니켈 전구체와 M의 전구체는, 메탈 아세테이트 하이드레이트 (Metal acetate hydrate) 또는 메탈 클로라이드 하이드레이트 (Metal chloride hydrate) 형태인 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제 6 항에 있어서,
니켈-M-알루미나 졸(sol)을 형성하는 단계에서,
촉매 금속성분을 기준으로, 촉매 전체 100중량부에 대하여,
니켈 전구체는 1 내지 50중량부로 혼합하고,
M은 1 내지 20중량부로 혼합하는 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제 6 항에 있어서,
니켈-M-알루미나 겔을 숙성, 건조 및 소성하는 단계는,
3 내지 10일 동안 숙성시키는 단계;
60 내지 80°C에서 건조시키는 단계; 및
600 내지 900°C에서 3 내지 10시간 동안 소성하는 단계를 포함하는
니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매의 제조방법.
- [청구항 12] 니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 일산화탄소, 수소 및 질소를 통과시켜 수소화반응을 진행하는 단계를 포함하며,
상기 M은 상기 M은 Fe, Co, Ni, Ce, La, Mo, Cs, Y 및 Mg 로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상인 메탄 제조방법.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매를 수소 및 질소 가스로 전처리하는 단계를 더 포함하는 메탄 제조방법.
- [청구항 14] 제 12 항에 있어서,
니켈-M-알루미나 제어로젤 촉매에 일산화탄소, 수소 및 질소를 통과시키는 속도는 100 내지 30,000ml/h·g-촉매인 메탄 제조방법.
- [청구항 15] 제 12 항에 있어서,
일산화탄소와 수소의 부피비는 1:1 내지 1:5이고,
일산화탄소와 질소의 부피비는 1:1 내지 1:4인 메탄 제조방법.
- [청구항 16] 제 12 항에 있어서,
수소화반응을 진행하는 단계는, 0.001 내지 50bar의 압력 및 200 내지 400°C의 온도에서 수행되는 메탄 제조방법.

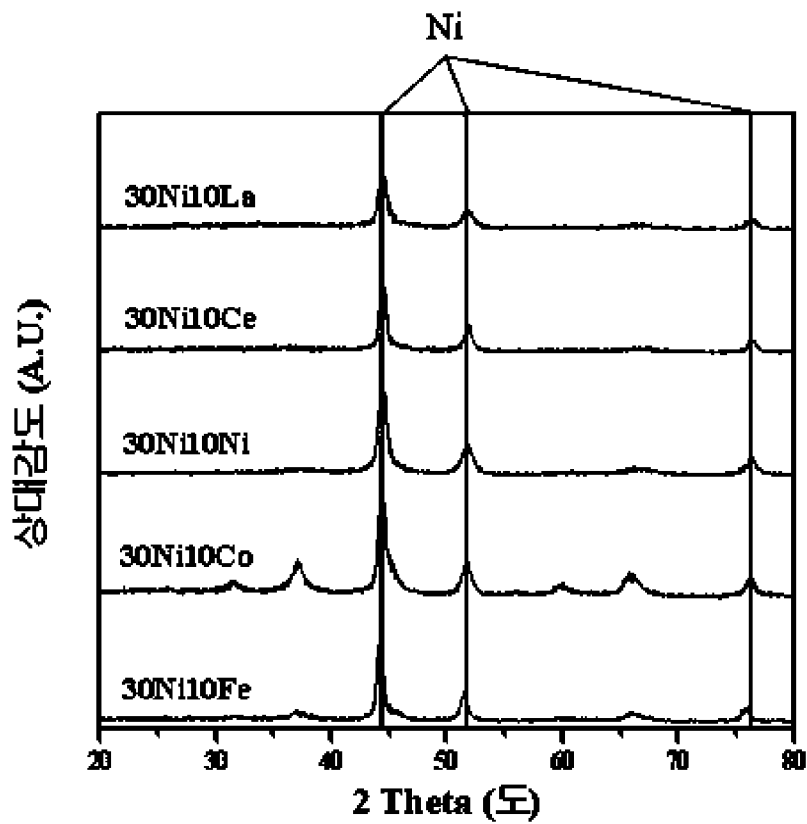
[Fig. 1]



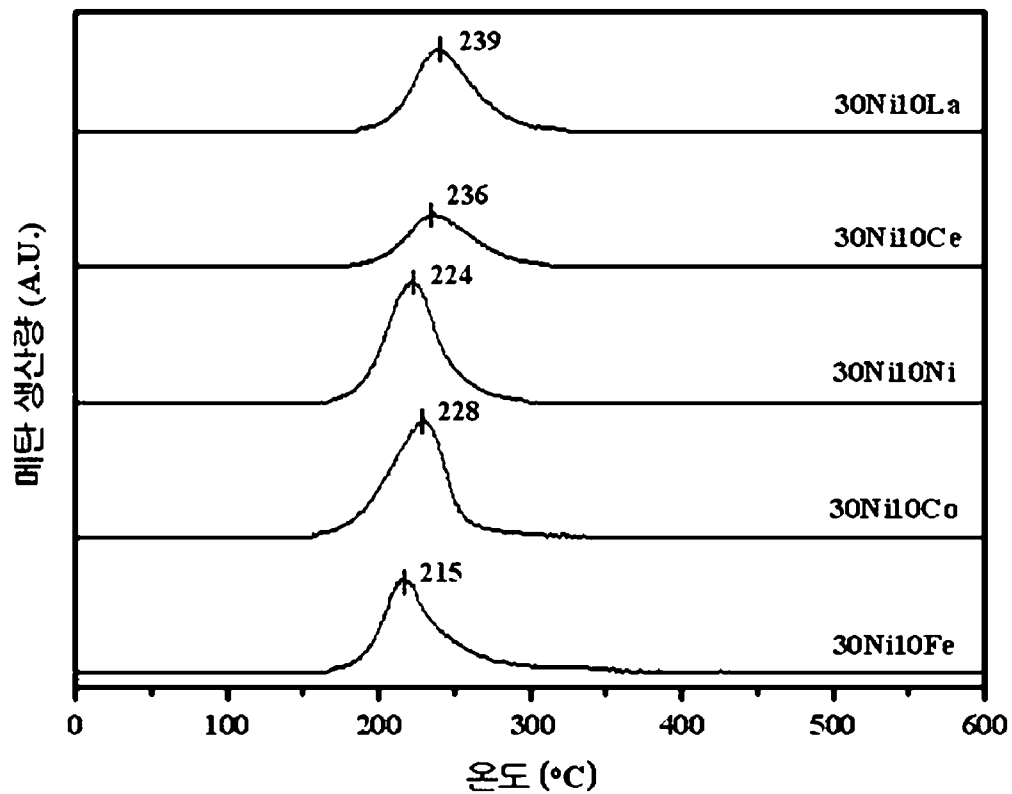
[Fig. 2]



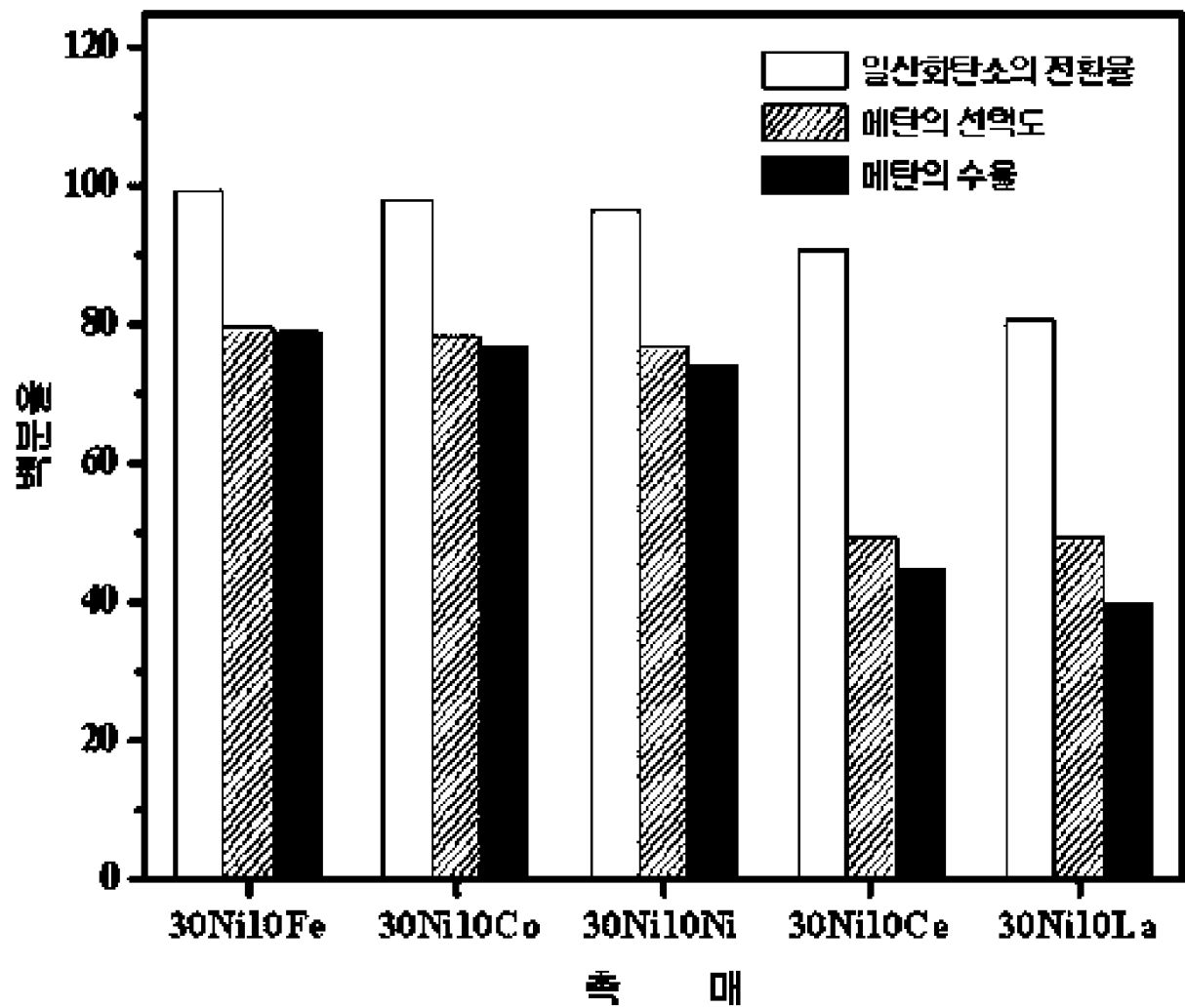
[Fig. 3]



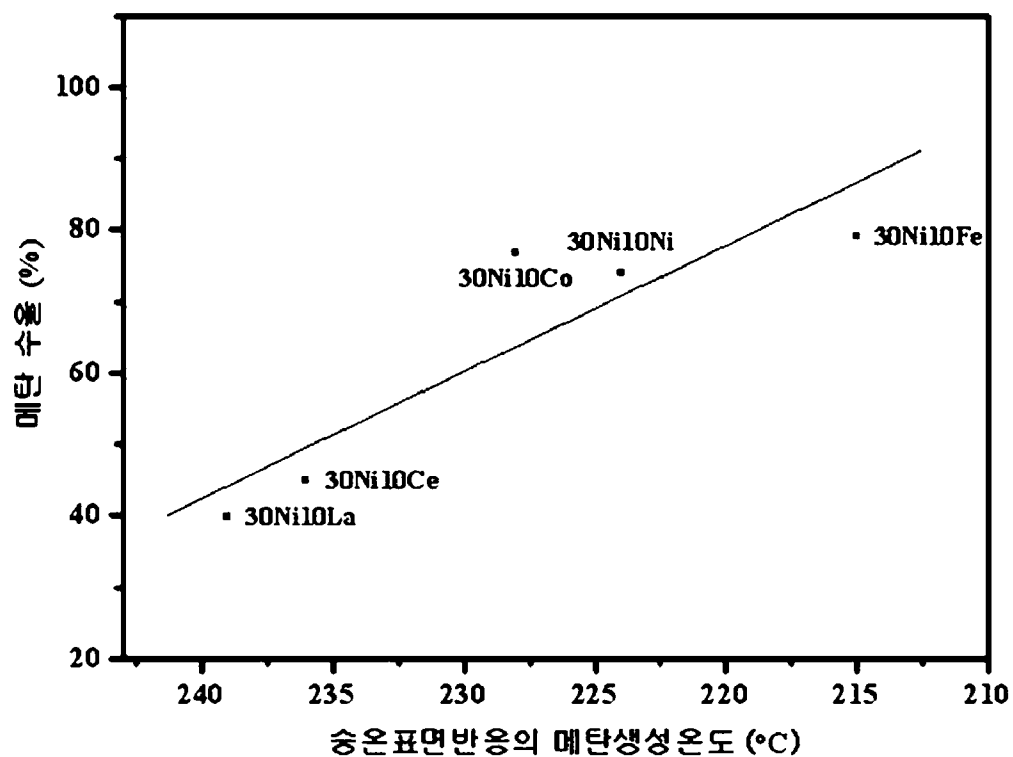
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/010261**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 23/883(2006.01)i, B01J 23/83(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, C07C 1/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/883; B01J 21/12; B01J 23/84; C01B 3/40; C01F 7/02; B01J 21/04; C07C 1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: methane production, catalyst, nickel, alumina, xerogel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J. OF IND. AND ENG. CHEM. 17(2011)154-157 (SUNHWAN HWANG et al.) 25 December 2010 See the entire document	1-16
A	US 2001-0050354 A1 (DONG JIN SUH et al.) 13 December 2001 See abstract, claims 1-2, 9-11	1-16
A	US 04368142 A (DIETER FROHNING et al.) 11 January 1983 See abstract, claims 1-3	1-16
A	US 04331544 A (HARUO TAKAYA et al.) 25 May 1982 See abstract, claims 1-3	1-16
A	US 03933883 A (R. PARTHASARATHY) 20 January 1976 See abstract, claims 1, 4, 7	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 JUNE 2012 (29.06.2012)

Date of mailing of the international search report

02 JULY 2012 (02.07.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/010261

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2001-0050354 A1	13.12.2001	KR 10-0264157 B1 KR 10-0264160 B1 US 6271170 B1 US 6355219 B2	02.04.2001 16.08.2000 07.08.2001 12.03.2002
US 04368142 A	11.01.1983	EP 0031472 A2 EP 0031472 A3 EP 0031472 B1 JP 1211723 C JP 56-097541 A JP 58-044411 B	08.07.1981 22.07.1981 27.07.1983 12.06.1984 06.08.1981 03.10.1983
US 04331544 A	25.05.1982	JP 1206791 C JP 1206795 C JP 56-108538 A JP 56-124444 A JP 58-031976 B JP 58-031977 B	11.05.1984 11.05.1984 28.08.1981 30.09.1981 09.07.1983 09.07.1983
US 03933883 A	20.01.1976	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>B01J 23/883(2006.01)i, B01J 23/83(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, C07C 1/04(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 23/883; B01J 21/12; B01J 23/84; C01B 3/40; C01F 7/02; B01J 21/04; C07C 1/04 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: methane production, catalyst, nickel, alumina, xerogel		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	J. OF IND. AND ENG. CHEM. 17(2011)154-157 (SUNHWAN HWANG et al.) 2010.12.25 전문 참조	1-16
A	US 2001-0050354 A1 (DONG JIN SUH et al.) 2001.12.13 요약, 청구항 1-2, 9-11 참조	1-16
A	US 04368142 A (DIETER FROHNING et al.) 1983.01.11 요약, 청구항 1-3 참조	1-16
A	US 04331544 A (HARUO TAKAYA et al.) 1982.05.25 요약, 청구항 1-3 참조	1-16
A	US 03933883 A (R. PARTHASARATHY) 1976.01.20 요약, 청구항 1, 4, 7 참조	1-16
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 06월 29일 (29.06.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 07월 02일 (02.07.2012)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 이영완 전화번호 82-42-481-5560 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2001-0050354 A1	2001.12.13	KR 10-0264157 B1 KR 10-0264160 B1 US 6271170 B1 US 6355219 B2	2001.04.02 2000.08.16 2001.08.07 2002.03.12
US 04368142 A	1983.01.11	EP 0031472 A2 EP 0031472 A3 EP 0031472 B1 JP 1211723 C JP 56-097541 A JP 58-044411 B	1981.07.08 1981.07.22 1983.07.27 1984.06.12 1981.08.06 1983.10.03
US 04331544 A	1982.05.25	JP 1206791 C JP 1206795 C JP 56-108538 A JP 56-124444 A JP 58-031976 B JP 58-031977 B	1984.05.11 1984.05.11 1981.08.28 1981.09.30 1983.07.09 1983.07.09
US 03933883 A	1976.01.20	없음	