



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월04일
(11) 등록번호 10-2712982
(24) 등록일자 2024년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/44 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01) C07C 2/24 (2006.01)
C07C 5/09 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/44 (2013.01)
B01J 31/0275 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0133566

(22) 출원일자 2020년10월15일
심사청구일자 2022년08월09일

(65) 공개번호 10-2022-0049888

(43) 공개일자 2022년04월22일

(56) 선행기술조사문헌

Mingshuai Sun et al, N-containing silane coupling agent-assisted synthesis of ~ for semi-hydrogenation of acetylene, Chemical Engineering Science 247, 116939, 2021.7.10.온라인 공개

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

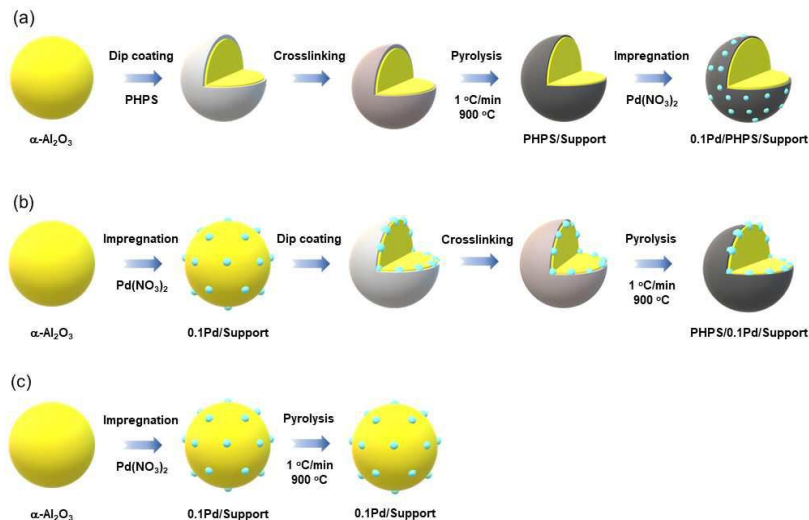
심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 관한 것으로서, 상세하게는 메탄을 원료로 하여, 일련의 반응으로 비산화 메탄전환반응 및 상기 반응에서 생성된 아세틸렌에 대한 선택적 수소화 반응을 진행하여, 코크(coke) 생성을 최소화하고, 에틸렌 제조 효율을 높인, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 37/0234 (2013.01)
- B01J 37/08 (2013.01)
- C07C 11/04 (2013.01)
- C07C 2/24 (2013.01)
- C07C 5/09 (2013.01)

(72) 발명자

- 김석기**
대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구소
- 신정호**
대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구소
- 한승주**
대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구소
- 김현우**
대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구소
- 차수환**
대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구소
- 심은혜**
대전광역시 유성구 가정로 141 한국화학연구소

(56) 선행기술조사문헌

- Huoli Zhang et al, Highly Dispersed PdNPs/ α -Al₂O₃ Catalyst for the Selective Hydrogenation of Acetylene Prepared with Monodispersed Pd Nanoparticles, Catalysts 2017, 7 (5), 128, 2017.4.28.발행
- Seung Ju Han et al, Nonoxidative Direct Conversion of Methane on Silica-Based Iron Catalysts: Effect of Catalytic Surface, ACS Catal. 2019, 9, 9, 7984~7997쪽, 2019.7.11.발행
- Jiawei Hu et al, Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ α -Al₂O₃ catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 381, 61~69쪽, 2013.10.19.온라인 공개
- Thomas Konegger et al, Matrix-filler interactions in polysilazane-derived ceramics with Al₂O₃ and ZrO₂ fillers, Journal of the European Ceramic Society 31, 3021~3031쪽, 2011.8.4.온라인 공개
KR1020100041714 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 1711104007
- 과제번호 2017M3D3A1A01037001
- 부처명 과학기술정보통신부
- 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
- 연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
- 연구과제명 경질올레핀 및 방향족화합물 생산을 위한 메탄의 비 산화 직접 전환용 촉매 설계 기술 개발

기여율

- 기여율 80/100
- 과제수행기관명 한국화학연구원
- 연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

- 과제고유번호 0000201130
- 과제번호 SI2011-30
- 부처명 국가과학기술연구회
- 과제관리(전문)기관명 한국화학연구원
- 연구사업명 정부출연 일반사업
- 연구과제명 저활용 탄소원 활용 수소 생산·저장 통합 원천기술 개발
- 기여율 20/100
- 과제수행기관명 한국화학연구원
- 연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 있어서,

상기 촉매는 α -알루미나 촉매 담체;

상기 촉매 담체 상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층; 및

상기 코팅층상에 분산되어 담지된 팔라듐;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매 담체 상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층의 비표면적은 $0.08 \sim 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 담지된 팔라듐의 평균 입자크기는 2 내지 20 nm 인 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 담지된 팔라듐의 입자크기 최빈값은 7 내지 9 nm 인 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매.

청구항 4

α -알루미나 담체에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물로 코팅하는 제1단계;

상기 제1단계에서 수득한 담체를 예열하여, α -알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 가교시키는 제2 단계;

상기 제2단계에서 수득한 담체를 열처리하여, α -알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 코팅층을 형성하는 제3 단계; 및

상기 제3단계에서 수득한 담체에 Pd 전구체를 함침하는 제4단계; 를 포함하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 -Si-N- 결합을 갖는 화합물은, 퍼하이드로폴리실라잔(Perhydropolysilazane, PHPS)으로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 제2단계에서의 예열은 150 내지 450℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 제3단계의 열처리는 700℃ 내지 1000℃에서 이루어지는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 제4단계는 제3단계에서 수득한 담체에 Pd 전구체를 함침시킨 후, 80 내지 120℃에서 건조한 후, 300 내지 1000℃로 열처리하여, 코팅층에 Pd를 담지하는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매의 제조방법.

청구항 9

제 4 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 촉매를 사용한, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 방법.

청구항 11

제 9 항의 촉매를 사용한, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 관한 것으로서, 상세하게는 메탄을 원료로 하여, 일련의 반응으로 비산화 메탄전환반응 및 상기 반응에서 생성된 아세틸렌에 대한 선택적 수소화 반응을 진행하여, 코크(coke) 생성을 최소화하고, 에틸렌 제조 효율을 높인, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌은 여러 가지 종류의 고분자를 제조하는데 있어서 단량체로 사용되는 물질로서 나프타 열분해 또는 에탄, 프로판, 부탄 같은 석유가스의 촉매 접촉분해에 의하여 제조된다. 일반적으로 상기 방법에 의해 제조된 에틸렌은 약 0.5 중량% ~ 2.0 중량%의 아세틸렌을 포함하고 있다. 그러나, 고분자용 단량체로 사용되기 위해서는 중합 촉매의 활성 및 생성되는 고분자 물질의 물성을 저하시킬 수 있는 아세틸렌을 적절한 농도 이하로 저감시킬 필요가 있다. 에틸렌에 포함되어 있는 아세틸렌의 농도 저감은, 일반적으로 수소화 촉매에 의한 아세틸렌의 선택

적 수소화반응에 의해 이루어지며, 미국등록특허 제4,387,258호 및 미국등록특허 제4,839,329호에 이러한 아세틸렌 수소화 촉매가 개시되어 있다.

- [0003] 그러나 선행기술문헌의 경우, 촉매의 담체가 높은 비표면적 및 약산 산성 성질을 나타냄에 따라, 500 ℃ 이상의 상대적으로 높은 고온에서 반응을 진행할 시, 세공 내에서 아세틸렌이나 에틸렌을 중합하여 탄소수가 4개 이상인 그린오일과 코크스(cokes)가 형성되며, 이와 같이 형성된 그린오일과 코크스는 촉매세공의 일부를 막아 반응물의 접근을 차단하거나 촉매의 비활성화를 촉진하여 촉매의 재생주기와 수명을 단축시키는 결과를 초래한다.
- [0004] 따라서, 에틸렌에 포함되어 있는 아세틸렌의 수소화 반응에 있어서, 상대적으로 고온에서 반응을 진행하여도 코크스 생성을 억제하여 촉매의 활성 주기를 연장할 수 있는 촉매개발과, 에틸렌에 대한 수요가 증가됨에 따라 에틸렌 제조 원료비용 또한 꾸준히 증가되고 있어, 에틸렌 생산비용 절감을 위한 대체원료가 요구되는 실정이다.
- [0005] 메탄(CH₄)은 에틸렌을 포함한 경질 올레핀을 제조할 수 있는 물질로, 천연가스, 셰일가스 등으로부터 얻을 수 있어, 에틸렌 제조시 원료공급 원활과, 비용효율을 달성할 수 있다. 메탄은 일반적으로, 메탄 개질을 통해 얻어진 합성가스(H₂ + CO)를 메탄올을 경유해 경질 올레핀을 제조하는 MTO(Methanol to Olefins) 기술과 합성가스로부터 경질 올레핀을 직접 생산하는 FTO(Fischer-Tropsch to Olefins) 기술이 가장실현 가능한 기술로 알려져 있다. 그러나 이와 같이 합성가스를 경유하여 고부가 산물을 생산하는 기술의 경우에는 합성가스를 생성하기 위한 메탄 개질 반응기의 낮은 에너지 효율 및 CO로부터 O 원자를 제거하기 위해 H₂ 또는 CO가 부가적으로 필요하게 되며, 이를 통해 생성물로 온실가스인 이산화탄소 (CO₂)와 물 (H₂O)로 전환되며 이는 전체 공정에서 H 또는 C 원자의 활용효율을 저하시키는 결과를 초래한다.
- [0006] 이에 따라, 합성가스를 경유하지 않고 메탄을 직접 고부가 산물로 전환할 수 있는 새로운 기술로, 산소를 이용하여 메탄을 활성화시키는 메탄 이량화 반응(Oxidative Coupling of Methane; OCM) 기술에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다. 그러나, OCM 반응에서도 O₂의 격렬한 반응성 때문에 열역학적으로 안정한 H₂O 및 CO₂가 다량 형성되어 H 또는 C 원자의 활용 효율이 저하되는 것이 여전히 문제점으로 지적되고 있다.
- [0007] 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 혐기성 또는 무산소 조건에서 메탄의 직접 전환에 의한 에틸렌, 방향족 화합물 등을 제조하는 기술이 개발되고 있으나, 메탄의 낮은 반응성으로 인해 고온에서 진행되고 있으며, 촉매의 개발이 필수적이다. 그러나 지금까지의 연구결과 의하면 고온의 조건에서 촉매의 탄소(코크스) 침적에 의한 급격한 촉매 활성의 저하 문제가 핵심이슈로 부각되고 있다(비특허문헌 0001 및 0002 참조).
- [0008] 또한, 메탄의 비산화 직접전환의 경우, 에틸렌 외에 에틸렌을 생성할 수 있는 유효물질(아세틸렌)은 부반응물로 제조되어 분리됨에 따라, 상기 방법에 의한 에틸렌 수율에 한계가 있다.
- [0009] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 메탄의 비산화 직접전환 반응을 실시한 후, 상기 반응에 의해 생성된 부반응물 중 유효물질, 아세틸렌만을 선택적 수소화반응하여 에틸렌을 제조하는, 촉매 및 공정이 개발되고 있다. 미국공개특허 제2014-0058145호는 이러한 메탄의 직접전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화반응에 의한 에틸렌 제조에 관한 것으로서, 팔라듐으로 개질된 SAPO 촉매를 사용하고 있다.
- [0010] 그러나, 선행기술문헌의 경우, 촉매로서 기공 및 넓은 표면적을 포함하는 SAPO 담체를 사용함에 따라, 활성을 갖는 촉매 표면 및 세공 일부에 코크 침착이 증가되어, 촉매 효율 및 촉매 활성 주기가 짧아져 에틸렌 수율이 감소된다.
- [0011] 따라서, 이러한 코크 생성 문제를 해결하여, 에틸렌 수율을 향상시킬 수 있는, 메탄의 직접전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화반응용 촉매가 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제4,387,258호
- (특허문헌 0002) 미국등록특허 제4,839,329호
- (특허문헌 0003) 미국공개특허 제2014-0058145호

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) X, Guo et al., Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen, Science, 344, 2014, 616 ~ 619
- (비특허문헌 0002) Mann Sakbodin et al., Hydrogen-Permeable Tubular Membrane Reactor: Promoting Conversion and Product Selectivity for Non-Oxidative Activation of Methane over an FeVSiO₂ Catalyst, Angew. Chem. 2016, 128, 16383 ~ 16386

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 이에, 본 발명자는 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 반응으로 에틸렌을 제조하되, 촉매에 대한 코크 침적을 최소화하여 높은 촉매 효율로 에틸렌을 제조하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 제공하는 것을 첫 번째 과제로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 두 번째 과제로 한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 상기 방법으로 제조된, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 제공하는 것을 세 번째 과제로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위하여, 상기 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 사용한, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 방법을 제공하는 것을 네번째 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 있어서, 상기 촉매는 α-알루미나 촉매 담체; 상기 촉매 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층; 및 상기 코팅층상에 분산되어 담지된 팔라듐;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 제공한다.
- [0019] 일 실시예로, 상기 촉매 담체 상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층의 비표면적은 0.08 ~ 0.2 m²/g 이고, 담지된 팔라듐의 평균 입자크기는 2 내지 20 nm 일 수 있다.
- [0020] 일 실시예로, 상기 담지된 팔라듐의 입자크기 최빈값은 7 nm 내지 9 nm 일 수 있다.
- [0021] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, α-알루미나 담체에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물로 코팅하는 제1단계; 상기 제1단계에서 수득한 담체를 예열하여, α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 가교시키는 제2단계; 상기 제2단계에서 수득한 담체를 열처리하여, α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 코팅층을 형성하는 제3단계; 및 상기 제3단계에서 수득한 담체에 Pd 전구체를 함침시키는 제4단계를 포함하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌 선택적 수소화용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 일 실시예로, 상기 -Si-N- 결합을 갖는 화합물은, 퍼하이드로폴리실라잔[Perhydropolysilazane (PHPS)]으로 이루어질 수 있다.
- [0023] 일 실시예로, 상기 제2단계에서의 예열은 150 내지 450℃에서 이루어질 수 있다.
- [0024] 일 실시예로, 상기 제3단계에서의 열처리는 700℃ 내지 1000℃에서 이루어질 수 있다.
- [0025] 일 실시예로, 상기 제4단계는 제3단계에서 수득한 담체에 Pd 전구체를 함침시킨 후, 80 내지 120 ℃에서 건조한 후, 300 내지 1000℃로 열처리하여, 코팅층에 Pd를 담지할 수 있다.
- [0026] 상기 세 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 제조방법으로 제조된, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 제공한다.

[0027] 상기 네 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 사용한, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 촉매는 -Si-N-결합을 갖는 화합물로 코팅된 α-알루미나를 담체로 하여, 상기 코팅층에 Pd를 담지함에 따라, 촉매에 생성되는 코크를 최소화하여, 에틸렌 제조 효율을 향상시킨다.

[0029] 또한, 본 발명의 촉매를 사용할 시, 메탄의 비산화 전환반응 및 아세틸렌의 선택적 수소화반응이 일련의 반응으로 연속하여 진행될 수 있어, 공정효율이 향상된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 실시예 1과 비교예 1 및 2의 제조공정을 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 있어서, 예열온도에 따른 PHPS/ α-Al₂O₃의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 및 비교예의 촉매 TEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 Pd 입자 크기를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0032] 본 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하다.

[0034] 본 발명은 일 측면으로, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매에 있어서, 상기 촉매는 α-알루미나 촉매 담체; 상기 촉매 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층; 및 상기 코팅층상에 분산되어 담지된 팔라듐;을 포함하는 것을 특징으로 하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화용 촉매를 제공한다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 α-알루미나 촉매 담체는, 촉매 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층을 포함하여 이루어진다.

[0036] α-알루미나는 다양한 결정상을 갖는 알루미나 중 알파 상(alpha phase)의 산화알루미늄을 의미하는 것으로, 일반적으로 1m²/g 이하의 낮은 비표면적, 낮은 산도, 낮은 표면 결정의 농도 및 높은 밀도를 가는 물질로, 촉매 담체로 사용될 수 있다. 그러나, 상기 α-알루미나 담체 상에 Pd를 직접 담지할 경우, Pd의 분산성 및 입자크기 균일성을 조절할 수 없고, 비산화 메탄전환 반응 및 아세틸렌의 선택적 수소화 반응에서의 코크 생성을 억제할 수 없으며, 촉매활성도가 떨어지는 문제가 발생된다.

[0037] 이에, 본 발명에서는 상기 α-알루미나 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층을 포함하도록 하며, 상기 상기 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층은 퍼하이드로폴리실라잔[Perhydropolysilazane (PHPS)]으로부터 유래될 수 있다.

[0038] PHPS는 실리콘 화합물의 일종으로 Si-N 결합 골격을 갖는 고분자인 폴리실라잔(polysilazane)에 있어서, 탄소를 포함하지 않고, Si-H, N-H 및 Si-N 만으로 구성되어 "-(SiH₂-NH)-"을 반복 단위로 하는 고분자로, 상기 α-알루미나 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층으로 형성될 시, 담지 금속(M)과 M-N 화학적 결합을 유도하여 표면적에 상관없이, 금속의 분산성 및 입자크기 균일성을 높여 코크 생성을 억제함으로써, 촉매의 활성 및 촉매 수명을 증가시킬 수 있고, 메탄의 비산화 메탄전환에 의해 생성된 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, C3-C4 등의 물질 중에서 아세틸렌을 선택적 수소화할 수 있다.

[0039] 일반적으로 에틸렌의 수소화 반응속도는 아세틸렌의 수소화 반응 속도보다 10 ~ 100 배 빠른 것으로 알려져 있으나(Bond et al., Catalysis by metals, Academic Press, New York, 281-309, 1962.), 촉매 상에서의 아세틸

렌의 수소화 반응은 표면 반응 속도보다는 흡착 및 탈착 속도에 의해 주로 결정된다. 따라서, α-알루미나 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층을 갖는 촉매로 메탄전환 생성물에 대한 수소화 반응을 실시할 경우, 상기 코팅층의 비표면적을 0.08 ~ 0.2 m²/g 낮춰 아세틸렌의 담체 표면 및 세공에 대한 강한 흡착을 억제하고, 흡착된 아세틸렌의 불필요한 C-C 결합 및 추가적인 탈수소화를 억제시킴으로써, 선택적으로 아세틸렌을 수소화할 수 있다.

- [0040] 이러한, 상기 α-알루미나 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 포함하는 코팅층은, 촉매 담체상에 Si가 결합되어 형성된 것으로, 코팅층에 Si를 2 내지 3중량%로 포함하고, N/Si 몰비를 0.9 내지 4로 한다.
- [0041] 상기 PHPS에 Si가 2중량 % 미만으로 포함될 때에는 α-알루미나 담체와 결합되는 Si 함량이 감소됨에 따라 표면에 존재하는 N의 함량이 저하되어 팔라듐의 고정화 능력이 감소될 수 있고, 3중량 %를 초과할 시에는 담체에 형성된 코팅층이 두꺼워져 담체와 코팅층간의 결합이 약화될 수 있으며, N/Si 몰비가 0.9미만일 경우에는 N의 함량 저하로 팔라듐의 분산도가 저하되고, 4를 초과할 시에는 담체와 코팅층간의 결합이 약화될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 있어서, 상기 코팅층에 담지되는 팔라듐은, 평균입자 크기가 2 내지 20nm 이고, 최빈값이 7 내지 9nm 이다. 상기 Pd 입자는 코팅층에 담지될 때, 코팅층의 N과 결합됨에 따라, 비교적 균일하게 분산 담지되고, 바람직하게는 평균입자 크기는 3 내지 8 nm 으로 조절되게 된다. 이렇게 입자 크기가 조절된 Pd은 메탄 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 반응 촉매로 사용될 때, aromatics의 추가 C-C 커플링 반응성을 낮추어 코크 생성을 억제하고, 흡착 및 탈착 부분 감소로 인해 아세틸렌에 대한 선택적 수소화가 진행되도록 한다.
- [0043] 또한, 상기 코팅층에 담지되는 팔라듐은 촉매 총 중량에 대하여 0.1 중량% ~ 1 중량%로 포함된다. 팔라듐이 0.1 중량% 미만으로 담지될 때에는 반응물 및 생성물의 흡탈착이 어려워 촉매 활성이 급격히 떨어지고, 1 중량%를 초과할 경우에는 촉매 담체의 활성물질 분산도가 낮아져 표면에 그린오일 및 코크침적을 유도하여 비활성화를 야기하는 문제점이 있다.
- [0044] 본 발명은 메탄의 비산화 메탄전환 및 선택적 수소화용 촉매의 제조방법으로, α-알루미나 담체에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물로 코팅하는 제1단계; 상기 제1단계에서 수득한 담체를 예열하여, α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 가교시키는 제2단계; 상기 제2단계에서 수득한 담체를 열처리하여, α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 코팅층을 형성하는 제3단계; 및 상기 제3단계에서 수득한 담체에 Pd 전구체를 함침시키는 제4단계를 포함하는, 메탄의 비산화 메탄전환 및 선택적 수소화 반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0045] 도 1(a)은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매 제조방법을 도식화한 것으로, 이를 참고하여 설명한다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 제 1 단계는 α-알루미나 담체에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물로 코팅하는 단계로, 코팅은 제한 없이 통상의 방법으로 실시될 수 있고, 바람직하게는 도 1(a)와 같이, 딥 코팅(dip coating)법으로, α-알루미나 담체를 -Si-N- 결합을 갖는 화합물에 침지하여, α-알루미나 담체에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 코팅한다.
- [0047] 이때, 상기 α-알루미나 담체는 1m²/g 이하의 낮은 비표면적, 낮은 산도, 낮은 표면 결정의 농도 및 높은 밀도를 갖는 물질이고, -Si-N- 결합을 갖는 화합물은 폴리실라잔, 바람직하게는 퍼하이드로폴리실라잔이다.
- [0048] 다음으로 본 발명의 제 2 단계는, 상기 제1단계에서 수득한 담체를 예열하여, α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 가교시키는 단계로, 상세하게는 상기 -Si-N- 결합을 갖는 화합물이 코팅된, α-알루미나 담체를 150 내지 450 °C의 온도로 예열하여, 상기 α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 가교시킨다.
- [0049] 상기 제 2 단계에 있어서, 예열 온도가 150 °C 미만일 경우에는, -Si-N- 결정을 갖는 코팅액으로 부터 용매 또는 분산액을 완전히 제거할 수 없어, -Si-N- 결정을 갖는 화합물간의 가교가 제대로 이뤄지지 않으며, 450 °C를 초과할 경우에는, 코팅액이 열분해되어 N 성분이 기화되어 손실될 수 있다.
- [0050] 따라서, 상기 예열 온도는 150 내지 450 °C이고, 바람직하게는 150 내지 200 °C이다.
- [0051] 본 발명에 있어서, 제 3 단계는 상기 제 2 단계에서 수득한 담체를 열처리하여, α-알루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 코팅층을 형성하는 단계이다. 상세하게는, 상기 제2단계에서 제조한, α-알루미나 담체상에 가교된 -Si-N- 결합을 갖는 화합물을 700 내지 1000 °C로 열분해하여, 상기 화합물의 일부 성분을 SiO₂, Si₃N₄ 및 Si₂N₂O로 변환하고, 상기 변환된 SiO₂ 및 -Si-N- 결합을 갖는 구조와 α-알루미나 담체를 반응시킴으로써, α-알

루미나 담체상에 -Si-N- 결합을 갖는 코팅층을 형성한다.

- [0052] 상기 제 3 단계에서 있어서, 가열 온도가 700 °C 미만인 경우, 가교된 -Si-N- 결합을 갖는 화합물이 충분히 열분해되지 않아 코팅층에 담지될 Pd의 안정성을 저하시킬 수 있고, 1000 °C를 초과할 경우, 고온에서의 열경화로 -Si-N- 결합을 갖는 화합물이 이산화규소로 다량 변환될 수 있고, 열분해로 인해 N 성분이 기화되어 손실됨에 따라, 코팅층 상의 N 함량이 저하되어 코팅층에 담지될 Pd를 균일하게 담지할 수 없고, 입자크기 또한 조절할 수 없다.
- [0053] 따라서, 상기 가열온도는 700 내지 1000 °C이고, 바람직하게는 900 내지 1000 °C이다.
- [0054] 이러한 열처리 단계에 의해 형성된, 상기 코팅층에 있어서, Si 함량은 2 내지 3 중량%이다. 이는, Si 함량이 2 중량% 미만이면, Si 함량 저하로 인해 코팅층의 표면 및 결합 안정성이 낮아져 Pd의 고정화 능력이 감소될 수 있고, 3 중량%를 초과하는 경우 코팅층이 두꺼워져 담체와 코팅층간의 결합이 약화될 수 있기 때문이다.
- [0055] 또한, 상기 코팅층의 N은 Si/N 몰비로, 0.9 내지 4로 포함된다. 상기 코팅층에 N이 Si/N 몰비로 0.9 미만일 경우에는 Pd를 안정화 할 수 있는 N의 표면 농도가 적어 Pd의 고정화 능력이 감소될 수 있고, 4를 초과하는 경우 풍부한 N의 표면 농도로 인해 초기 Pd의 분산도 조절에는 우수할 수 있으나, 환원조건에서 코팅층의 낮은 구조 안정성을 야기하여 소결현상을 유도할 수 있어 촉매 내구성을 떨어뜨리는 요인이 될 수 있다. 바람직하게는 N은 Si/N 몰비로, 1.3 내지 3.3으로 포함된다.
- [0056] 또한, 상기 코팅층의 비표면적은 0.08 내지 0.2 m²/g 으로, α-알루미나 담체의 비표면적(1m²/g) 보다 작아, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 반응용 촉매에 담체로 사용될 경우, 비산화 메탄전환 반응에서의 코크(coke) 생성을 억제하여 촉매의 C-H 활성화 및 생성물로의 선택도를 증가시킬 수 있다. 또한, 선택적 수소화 반응에서는 흡착/탈착을 조절하여 메탄의 비산화 메탄전환에 의해 생성된 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, C3-C4 등의 물질 중에서 아세틸렌을 선택적으로 수소화할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 있어서, 제 4 단계는, 상기 제 3 단계에서 수득한 담체에 Pd 전구체를 함침시킨 후 건조 및 열처리하여, 코팅층에 Pd를 담지하는 단계로, 상기 함침은 통상의 방법이면 제한 없이 적용 가능하고, 바람직하게는 초기 함침법(incipient impregnation)일 수 있으며, 상온 ~ 80 °C 온도에서 0.1 ~ 10 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0058] 상기 제 4 단계에 있어서, 상기 Pd 전구체는 Pd(NO₃)₂ 등의 팔라듐 질화물, PdSO₄ 등의 팔라듐 황화물; PdCl₂ 등의 팔라듐 염화물; Pd(OAc)₂, Pd(C₅H₇O₂)₂, Pd(C₂H₅CO₂)₂ 등의 팔라듐 산화물; 등일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.
- [0059] 상기 건조는 함침물에 함유된 용매 등의 불순물을 제거하고, 후술되는 열처리를 원활하게 진행하기 위한 것으로, 용매가 제거될 수 있는 온도 및 시간이면 제한 없이 가능하고, 바람직하게는 80 °C ~ 120 °C로 0.5 시간 ~ 36 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0060] 한편, 이와 같이 건조된 건조물은 공기, 산소 또는 불활성 분위기에서 300 °C 내지 1,000 °C까지 1 °C/min 이상, 바람직하게는 2 °C/min ~ 1,000 °C /min의 승온 속도로 가열하여 열처리할 수 있다. 상기 열처리 온도가 300 °C 미만일 경우에는, 건조물에 잔존하는 불순물 제거가 용이하지 않고, 균일한 촉매를 제조하는데 문제점이 발생될 수 있으며, 1,000 °C를 초과할 경우에는 뭉쳐짐 현상이 발생되거나, 촉매 활성 성분이 기화하여 손실이 생기는 문제점이 발생될 수 있다.
- [0061] 이때, 열처리 시간은 충분히 소성될 수 있도록 충분한 시간으로 소성시킬 수 있고, 바람직하게는 0.1 시간 ~ 10 시간 정도일 수 있다.
- [0062] 상기 단계에서 담지된 Pd는 촉매 총 중량에 대하여 0.1 ~ 1 중량%로 포함된다. 팔라듐이 0.1 중량% 미만으로 담지될 때에는 반응물 및 생성물의 흡탈착이 어려워 촉매 활성이 급격히 떨어지고, 1 중량%를 초과할 경우에는 촉매 담체의 활성물질 분산도가 낮아져 표면에 그린오일 및 코크침적을 유도하여 비활성화를 야기하여 팔라듐 함량 대비 반응성이 오히려 낮아지는 문제점이 있다.
- [0063] 또한, 상기 단계에서 담지된 Pd는, 함침 반응 시 Pd 입자가 코팅층의 N과 결합됨에 따라 비교적 균일하게 분산 담지되어, 평균 입자크기가 2 내지 20 nm이고, 최빈값이 7 내지 9 nm이다.
- [0064] 상기 방법으로 제조된 촉매는, 메탄 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 반응에서 aromatics의 추가 C-C 커플링 반응성을 낮추어 코크 생성을 억제하고, 흡착 및 탈착 부분 감소로 인해 아세틸렌에 대한 선택적 수

소화가 진행되도록 할 수 있다.

- [0065] 본 발명에서는, 이러한 촉매를 이용한, 메탄의 비산화 메탄전환 및 아세틸렌의 선택적 수소화 방법을 제공한다.
- [0066] 상세하게는, 메탄의 비산화 전환반응을 500 내지 1500 $\text{mlg}_{\text{cat}}^{-1}\text{h}^{-1}$ 의 촉매 표면에 대한 WHSV(Weight hourly space velocity)에서 240 내지 2000 h^{-1} 의 free space에 대한 가스 공간속도로, 900 내지 1020 °C의 반응 온도로 진행 하고, 상기 메탄의 비산화 전환반응 후, 아세틸렌의 선택적 수소화반응을 200 내지 850°C의 온도범위에서 진행 할 수 있다.
- [0067] 메탄의 비산화 전환반응 시, 상기 free space에 대한 가스 공간속도 / 촉매 표면에 대한 WHSV의 비가 0.4 내지 2.0 $\text{g}_{\text{cat}}\text{mL}^{-1}$ 로, 상기 범위를 초과할 경우, free space의 반응성이 높아져, 촉매 표면에서 메탄의 C-H 활성화 효과를 보기가 어렵고, 0.4 미만의 경우, 촉매 표면 반응성이 높아져, 생성물의 수율을 높이는 데 문제가 발생된 다.
- [0068] 아세틸렌의 수소화 반응에서 있어서, 반응온도는 200 내지 850°C로, 200°C 미만이면, 에틸렌에 대한 선택도가 낮아져 에탄에 대한 선택도가 상대적으로 증가되며, 850°C를 초과할 경우에는 에틸렌의 수소화 반응 또는 아세 틸렌의 C-C 결합 및 탈수소화반응을 촉진하여, 결과적으로 에틸렌의 선택도가 낮아짐과 동시에 탄소에 의한 코 크스가 발생하여 촉매의 수명에 영향을 주게된다. 바람직하게는 200 내지 300°C로 한다
- [0069] 이하, 본 발명의 보다 구체적인 설명을 위하여 실시예를 들어 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람 직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] <실시예>
- [0071] **실시예 1. Pd/PHPS/ α -알루미나 촉매**
- [0072] 퍼하이드로폴리실라잔(Perhydropolysilazane, PHPS)을 디부틸에테르(Dibutylether)에 용해시켜 질량비 10wt%의 폴리실라잔 용액을 제조하였다. 상기 제조된 폴리실라잔 용액에 기공구조를 갖지 않는, BET 비표면적이 $1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이하인 α -알루미나 담체를 상온에서 30분간 담가 두었다.
- [0073] 이후 상기 폴리실라잔 용액으로부터 알루미나 담체를 분리한 후(꺼낸 후), 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 의 속도로 승온시켜 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 질소 분위기에서 예열처리하였다. 상기 예열처리로 담체 표면에 잔존하는 폴리실라잔은 서로 가교되었다. 상기 담체 표면에 1차적으로 가교된 입자들을 별도의 유지시간 없이(휴지시간 없이) 질소 분위기에 서 1 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 의 속도로 승온시켜 900°C에서 열처리한 후 냉각하여, PHPS가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 표면에 코팅된, PHPS/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자를 수득하였다.
- [0074] 다음으로, 상기 수득된 PHPS/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 입자 10 g을 H_2O 100 g에 0.01g의 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 잘 혼합된 용액에 넣고 120rpm 에서 6시간 교반시킨 다음, 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공조건에서 함침법으로 Pd금속을 담지하였다. 수득된 입자들은 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 밤새 건조시킨 후, 공기분위기에서 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 소성시켜 0.1Pd/PHPS/알파-알루미나 촉매를 제조하였다.
- [0075] **비교예 1. PHPS/Pd/ α -알루미나**
- [0076] 도 1 (b)는 비교예 1, PHPS/Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 제조과정을 도시화 한 것이다. 비교예 1은 먼저, 기공구조를 갖 지 않는 $1\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이하의 α -알루미나 지지체 10g을 H_2O 100 g에 0.01g의 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 잘 혼합된 용액에 넣 고 120rpm 에서 6시간 교반시킨 다음, 60°C의 진공 조건에서 함침방법으로 Pd금속을 담지하였다. 수득된 입자들 은 110 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 밤새 건조시킨 후, 공기분위기, 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 550 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하여, 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 소성시켰다.
- [0077] 소성된 입자들은 상온에서 30분간 10wt%의 폴리실라잔 용액에 담가 두었다. 이후 입자만을 폴리실라잔 용액에서 수득하고 질소 분위기에서 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 의 속도로 승온시켜 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 예열처리하였다. 표면에 1차적 으로 가교된 입자들을 별도의 유지시간 없이 1 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 의 속도로 승온시켜 900°C에서 열처리한 후 냉각하여,

PHPS/Pd/ α -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

[0078] **비교예 2. Pd/ α -알루미나 촉매**

[0079] 도 1 (c)는 비교예 2, Pd/ α -Al₂O₃ 촉매의 제조과정을 도시화 한 것이다.

[0080] 이를 참고하여 설명하면, 기공 구조를 갖지 않는 1 m²g⁻¹ 이하의 α -알루미나 지지체 10g을 H₂O 100g에 0.01g의 Pd(NO₃)₂ · 2H₂O가 잘 혼합된 용액에 넣고 120rpm에서 6시간 교반시킨 다음, 60℃의 진공 조건에서 함침법으로 Pd 금속을 담지하였다.

[0081] 수득된 입자들은 110℃의 오븐에서 밤새 건조시킨 후, 공기 분위기에서 550℃(4℃/min)에서 4시간 동안 소성시켰다. 이에 따라, Pd/ α -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

[0082] **실험예 1. 촉매 분석**

[0083] **(1) PHPS/ α -Al₂O₃의 예열 온도에 따른, SEM-EDS 및 ICP 분석**

[0084] 상기 실시예 1의 촉매제조에 있어서, α -Al₂O₃ 담체 표면에 잔존하는 폴리실라잔의 적정 가교 온도, 즉 예열 온도 범위를 알아보기 위하여, 예열 온도를 200 내지 500℃로 달리하여, PHPS/ α -Al₂O₃볼(1mm)를 제조한 후, 표면 형상과 성분을 SEM-EDS 및 ICP로 분석하여 도 2 및 표 1에 나타내었다.

표 1

예열온도(℃)	세기 성질 (bulk property)	
	Si 함량(Wt%)	N : Si 비율
200	2.3	3.34
250	2.7	1.30
300	2.5	1.06
500	2.4	0.76

[0086] 표 1에 있어서, Si 함량은 PHPS/ α -Al₂O₃ 를 ICP(Inductively Coupled Plasma Spectrometer)로 분석하여 나타낸 것으로서, 예열온도가 500 ℃까지 증가되어도, α -Al₂O₃ 담체상에 코팅된 PHPS의 Si 담지량은 2.3 내지 2.7wt%로 유지됨을 알 수 있다.

[0087] 또한, 도 2의 SEM 사진은 예열온도별 표면 형상을 나타낸 것으로, 예열온도가 500℃까지 증가될 경우, 일부 표면의 거칠기가 변화되긴 하나, 균열이 크게 발생되지 않으며, PHPS가 비표면적이 거의 없는 α -Al₂O₃에 안정적으로 코팅됨을 확인할 수 있다. 이는, PHPS의 고분자 구조가 고온에서 예열되어, 가교로 인한 변형이 생성되더라도 α -Al₂O₃ 와의 상호작용으로 인해 박리가 이루어지지 않음을 의미한다.

[0088] 또한, 표 1에 있어서, SEM-EDS로 분석된 N : Si 의 비는 예열 온도가 증가됨에 따라, 3.34에서 0.76으로 감소됨을 확인할 수 있다. 이는, 표면에 코팅된 PHPS가 부분적으로 열분해되면서 N이 기화되어 손실됨에 기인하며, Pd의 표면분산도가 N에 영향을 받을 수 있으므로, 금속 분산도 측면에서, PHPS는 200℃에서 예열 및 가교되는 것이 바람직하다.

[0089] **(2) TEM 분석**

[0090] 상기 제조한 실시예1, 비교예 1 및 비교예 2 각각에 대하여, TEM 분석을 실시하여, 도 3에 나타내었다.

[0091] 도 3(a)는 PHPS를 α -Al₂O₃ 담체에 코팅한 경우(실시예 1)로, 900℃의 고온 열처리에 의해 제조되었음에도 비표면적이 1m²/g이하인 PHPS/ α -Al₂O₃ 담체 표면에서 Pd 입자가 안정하게 유지되며, 비교적 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 이는, PHPS의 N 기가 Pd의 분산도 및 열적 안정성을 향상시키기 때문이다.

[0092] 반면, 도 3(b)는 α -Al₂O₃ 담체에 Pd를 담지한 후, PHPS를 코팅한 경우(비교예 1)로, 900℃의 고온 열처리에 의해 제조되었음에도 Pd 입자가 담체에 비교적 균일하게 담지되어 있기는 하나, 실시예 1에 비해 Pd 입자 분산도

가 감소되어, 담체 상의 Pd 입자 균일도가 감소됨을 확인할 수 있다.

[0093] 또한, 도 3(c)는 α -Al₂O₃ 담체에 Pd를 담지한 후 공기분위기에서 550°C 소성만 진행하였음에도 (비교예 2), Pd 입자크기가 10 nm 이상임을 확인할 수 있고 일부 Pd 입자는 100 nm 이상을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0094] **(3) Pd 입자크기 분석**

[0095] 상기 TEM 분석 시, 실시예1 및 비교예 1에 대한 Pd 입자크기를 분석하여, 도 4 그래프로 나타내었다.

[0096] 도 4는 상기 촉매의 구성에 따른 Pd 입자의 균일성을 나타낸 그래프로, Pd/PHPS/ α -Al₂O₃ (실시예 1)는 대부분 5 내지 10 nm 범위에서 Pd 입자를 나타내어 비교적 균일한 입자크기를 가지는 반면, PHPS/Pd/ α -Al₂O₃ (비교예 1)는 5 내지 45 nm로 넓은 범위의 Pd 입자 크기를 가짐을 확인할 수 있다.

[0097] 또한, 실시예 1의 Pd 입자는 8 nm에서 최빈값을 나타내는 반면, 비교예 1은 6 nm에서 최빈값을 가짐을 확인할 수 있다.

[0098] **1. 촉매활성 분석(메탄의 비산화 전환반응 및 수소화반응)**

[0099] **(1) 메탄의 비산화 전환반응**

[0100] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 425 ~ 850 μ m 크기의 촉매성형체 0.6g을 석영관 반응기(내경: 7mm, 높이 150 mm) 안에 충전시켰다. 1020°C에서 헬륨 분위기로 30분 동안 전처리한 다음, 메탄 및 아르곤을 90 : 10의 부피비로 공급하여 메탄의 비산화 전환반응을 실시하였다. 이때, 촉매의 표면에 대한 WHSV(Weight hourly space velocity)는 500 내지 1500 mlg_{cat}⁻¹h⁻¹이고, free space에 대한 가스 공간속도 (Space velocity for free space(h⁻¹))는 249 내지 2000h⁻¹이며, 반응 압력(P_{total})은 1 bar이며, 메탄 압력(P_{CH₄})은 0.9bar로 수행하였다.

[0101] 반응수행 후 취득된 기상의 탄화수소는 YL Instrument 사의 Series 6500의 GC를 사용하여 분석하였다. 기체 상태의 생성물은 ShinCarbon ST 컬럼에 연결된 Thermal conductivity detector(TCD)와 Rt-alumina BOND, Rtx-VMS 컬럼이 각각 연결된 2개의 Flame ionization detector(FID) detector로 분석하였다.

[0102] H₂, CH₄, Ar, O₂, CO, CO₂는 ShinCarbon ST 컬럼에서 분리되어 TCD로 검출하였으며, internal standard인 Ar 넓이 대비 CH₄의 넓이로 전환율을 계산하였다. C1 내지 C6 범위의 light hydrocarbon은 Rt-alumina BOND 칼럼으로 분리하여 FID로 검출하였고, 아로마틱 화합물은 Rtx-VMS 칼럼으로 분리하여 FID로 검출하였다. 모든 가스는 표준시료를 사용하여 정량을 진행하였다. 코크스 선택도는 [S_{coke} = 100 - Σ 생성물 선택도]를 통하여 계산하였다. 각 촉매의 정상상태에서의 메탄 전환율 및 생성물 선택도에 대한 결과를 표 2 에 나타내었다

표 2

[0103]

		실시예 1				비교예 2			
Space velocity for free space(h ⁻¹)		2000	746	498	249	2000	746	498	249
WHSV for catalytic surface(mlg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)		995	1500	1000	500	995	1500	1000	500
전환율		1.6	4.2	6.5	12.5	2.7	4.1	5.9	11.9
선택도	에탄	13.4	6.7	3.5	1.9	12.2	7.3	4.9	1.8
	에틸렌	40.8	34.6	28.2	23.2	41.7	35.8	31.8	24.0
	아세틸렌	9.8	15.0	16.0	15.2	9.1	10.5	13.2	13.8
	C3-C4	23.7	21.8	16.0	8.0	18.4	17.8	16.3	8.3
	벤젠	4.1	7.1	11.2	19.2	2.0	3.7	7.3	15.6
	나프탈렌	0.6	1.5	3.2	6.5	0.2	0.5	1.4	4.4
	알킬아로마틱스	2.7	5.7	9.6	12.6	1.6	2.2	4.0	5.0
	코크(Coke)	4.9	7.6	12.3	13.4	14.8	22.2	21.1	27.1

[0104] 표 2로 부터, 실시예 1의 촉매가 비교예 2의 촉매 보다 동일 반응조건에서 코크 선택도가 상대적으로 낮음을 확인할 수 있다. 이는, PHPS에 의해 사이즈가 조절된 Pd입자가 aromatics의 추가 C-C 커플링 반응성을 낮추는데

효과가 있음을 의미한다.

[0105] 또한, 표 2로부터, 촉매의 표면에 대한 WHSV(Weight hourly space velocity)는 $995 \text{ ml}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 이고, free space에 대한 가스 공간속도 (Space velocity for free space(h^{-1}))는 2000 h^{-1} 인 경우, 가장 낮은 코크 선택도를 가짐을 확인할 수 있다.

[0106] 또한, 표 2로부터, 촉매의 표면에 대한 WHSV(Weight hourly space velocity)는 $500 \text{ ml}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 이고, free space에 대한 가스 공간속도 (Space velocity for free space(h^{-1}))는 249 h^{-1} 인 경우, 가장 높은 탄화수소로의 수율(전환율)을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0107] (2) 아세틸렌의 선택적 수소화반응

[0108] 상기 메탄전환반응에 의해 제조된 물질에 대하여, 상기 제조된 실시예1, 비교예 1 및 2 촉매를 이용하여 아세틸렌의 수소화 반응을 실시하여 촉매 성능을 확인하였다. 실험에 사용된 반응기는 충전층 반응기(fixed-bed reactor)로, 내부지름이 7 mm인 석영 재질의 관형 반응기를 총 150 mm 높이의 heating zone을 갖는 furnace에 설치하였다. 제조된 촉매는 425 ~ 850 μm 크기로 분쇄하여 0.3g 석영관 반응기 안에 충전시켰다. 이후, 반응 조건에서 아세틸렌이 함유된 반응물을 mass flow controllers를 사용하여 100 내지 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 80 sccm으로 공급하였다(반응물 조성: $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2=1.\text{He}/(\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_2)=3$).

[0109] 이후 수득된 생성물의 기상의 탄화수소는 YL Instrument 사의 Series 6500의 GC를 사용하여 분석하였고, 기체 상태의 생성물은 ShinCarbon ST 컬럼에 연결된 Thermal conductivity detector(TCD)와 Rt-alumina BOND, RTx-VMS 컬럼이 각각 연결된 2개의 Flame ionization detector(FID) detector로 분석하였다.

[0110] C_2H_2 , CH_4 및 Ar은 ShinCarbon ST 컬럼에서 분리되어 TCD로 검출하였으며, internal standard인 Ar 넓이 대비 아세틸렌의 넓이로 전환율을 계산하였다. C1 내지 C5 범위의 light hydrocarbon과 벤젠은 Rt-alumina BOND 컬럼으로 분리하여 FID로 검출하였고, 벤젠을 포함한 아로마틱 화합물은 RTx-VMS 컬럼으로 분리하여 FID로 검출하였다. 모든 가스는 표준시료를 사용하여 정량을 진행하였다. 그린오일과 코크스를 포함한 others 선택도는 [$S_{\text{others}} = 100 - \Sigma$ 생성물 선택도]를 통하여 계산하였다.

[0111] 상기와 같이 실시된 각 촉매에 의한 아세틸렌의 선택적 수소화반응에 따른, 전환율 및 생성물 선택도에 대한 결과를 표 3에 나타내었다.

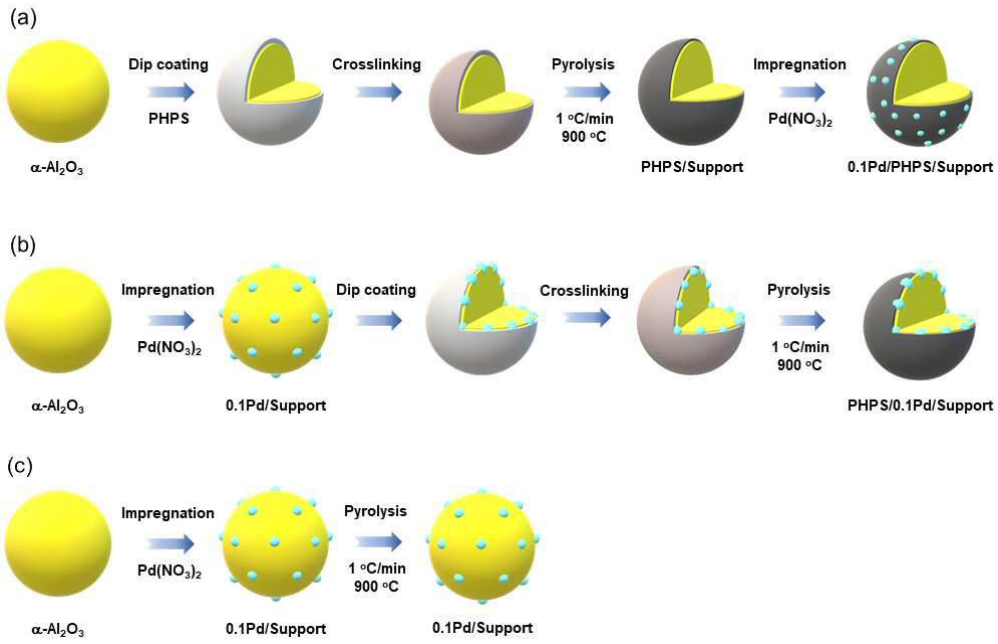
표 3

촉매	반응 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	전환율 (%)	선택도						에틸렌/에탄 비율
			메탄	에탄	에틸렌	C3-C4	벤젠	others	
실시예 1	100	99.9	0	12.6	70.7	16.2	0	0.5	5.6
비교예 1		3.5	0	8.3	59.7	5.8	0	26.2	7.2
비교예 2		57.4	0	9.4	80.4	10.1	0	0.1	8.6
실시예 1	200	99.9	0	7.0	90.3	2.7	0	0	12.9
비교예 1		31.4	0	5.4	88.6	6.0	0	0	16.4
비교예 2		98.4	0	12.1	85.6	2.3	0	0	7.1
실시예 1	290	81.9	0	5.0	91.9	2.9	0	0.2	18.4
비교예 1		10.4	0	4.1	93.8	2.1	0	0	22.9
비교예 2		19.5	0	4.7	92.3	3.0	0	0	19.6
실시예 1	850	10.9	31.1	15.5	48.1	5.0	0.3	0	3.1
비교예 1		6.7	33.5	16.7	44.3	5.5	0	0	2.7
비교예 2		10.5	43.8	0.7	47.9	7.0	0.6	0	68.4

[0113] 표 3을 통해, 실시예 1의 촉매는 비교예 1 및 2의 촉매 보다 100 내지 850 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 우수한 아세틸렌 전환 반응성을 나타냄을 알 수 있고, 특히, 290 $^{\circ}\text{C}$ 에서 에틸렌/에탄의 비가 최대가 됨을 확인할 수 있다.

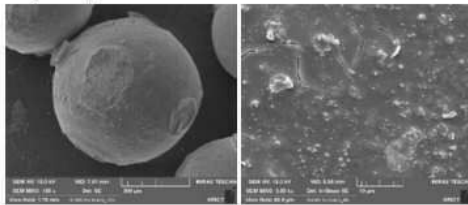
도면

도면1

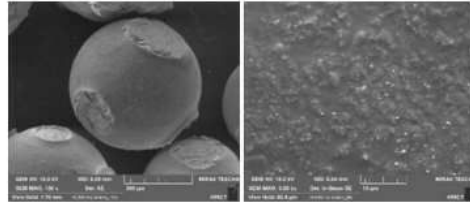


도면2

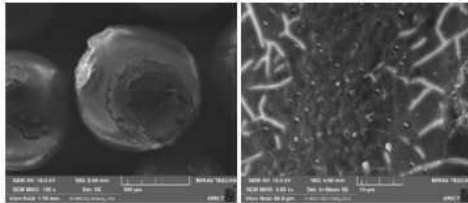
Pyrolysis at 200 °C



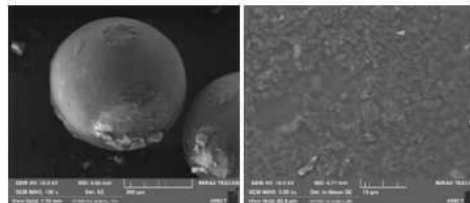
Pyrolysis at 250 °C



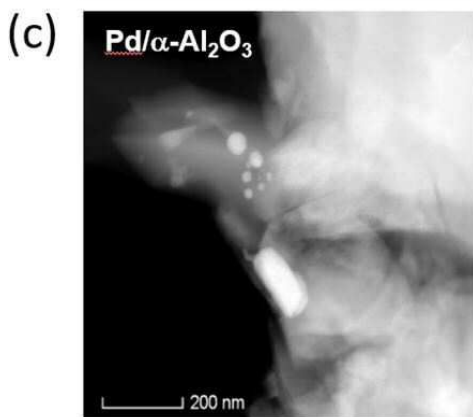
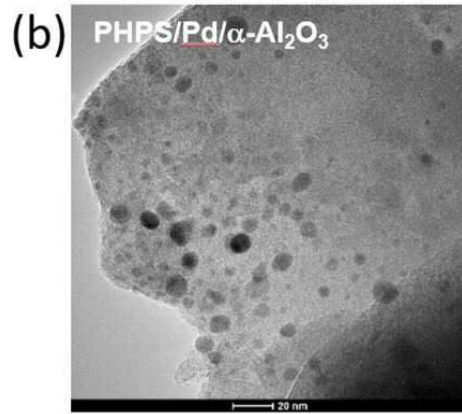
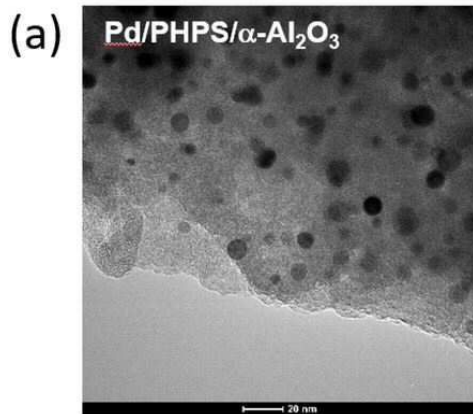
Pyrolysis at 300 °C



Pyrolysis at 500 °C



도면3



도면4

