



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월04일

(11) 등록번호 10-2040342

(24) 등록일자 2019년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/755 (2006.01) **B01J 32/00** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) **C01B 3/58** (2006.01)
C07C 1/02 (2006.01) **C07C 9/04** (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7013819

(22) 출원일자(국제) 2012년11월01일
 심사청구일자 2017년09월21일

(85) 번역문제출일자 2014년05월22일

(65) 공개번호 10-2014-0102192

(43) 공개일자 2014년08월21일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/078385

(87) 국제공개번호 WO 2013/077165
 국제공개일자 2013년05월30일

(30) 우선권주장
 JP-P-2011-257842 2011년11월25일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2008528250 A*
 KR100367251 B1
 US20110229766 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 고쿠리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠
 일본 3710044 군마켄 마에바시시 아라마끼마찌 4
 조메 2반지
 닛신보 홀딩스 가부시키 가이사
 일본 도쿄도 주오구 니혼바시 닌교쵸 2쵸메 31반
 11고 (우: 103-8650)

(72) 발명자
 오자키 준이치
 일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
 리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내
 타카하시 히로키
 일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
 리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 17 항

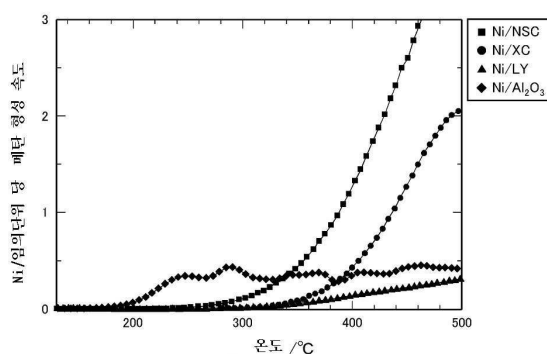
심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 금속 담지용 담체, 금속-담지 촉매, 메탄화 반응 장치 및 이들에 관한 방법

(57) 요약

일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 금속 담지용 담체, 금속-담지 촉매, 메탄화 반응 장치 및 이들에 관한 방법이 제공된다. 상기 금속 담지용 담체는, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료를 포함하되, 상기 담체는 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위하여 이용된다. 상기 금속-담지 촉매는, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료로 이루어진 담체; 및 상기 담체에 담지된, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 포함한다.

대표도



(72) 발명자

타카하시 타쿠야

일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내

칸나리 나오키즈

일본국 군마켄 키류시 텐진쵸 1쵸메 5반 1고 고쿠
리츠다이가쿠호진 군마다이가쿠 내

코바야시 리에코

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3 닛
신보 홀딩스 가부시키 가이사 내

사이토 나오토

일본국 치바켄 치바시 미도리쿠 오노다이 1-2-3 닛
신보 홀딩스 가부시키 가이사 내

명세서

청구범위

청구항 1

금속 담지용 담체로서,

유기물과 코발트의 혼합물을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료를 포함하되,

상기 담체는 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 것인 금속 담지용 담체.

청구항 2

제1항에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 금속 담지용 담체.

청구항 3

제2항에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은 Ni를 포함하는 것인 금속 담지용 담체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체는, Ni를 담지한 경우,

Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율이 0.5 이상이며;

CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율이 0.3 이상인 것인 금속 담지용 담체.

청구항 5

금속-담지 촉매로서,

유기물과 코발트의 혼합물을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료로 이루어진 담체; 및

상기 담체에 담지된, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 포함하는 금속-담지 촉매.

청구항 6

제5항에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 금속-담지 촉매.

청구항 7

제6항에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은 Ni를 포함하는 것인 금속-담지 촉매.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 담체는 Ni를 담지한 경우,

Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율이 0.5 이상이며;

CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율이 0.3 이상인 것인 금속-담지 촉매.

청구항 9

메탄화 반응 장치로서,

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 금속-담지 촉매를 포함하되,

일산화탄소의 메탄화 반응에 사용되는 것을 특징으로 하는 메탄화 반응 장치.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 금속담지용 담체를, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체로서 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 금속-담지 촉매를 사용해서 일산화탄소의 메탄화 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 일산화탄소를 함유하는 제1가스를 처리하여, 상기 제1가스의 일산화탄소의 농도에 비해서 일산화탄소의 농도가 저감된 제2가스를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 제1가스 및 상기 제2가스는 각각 수소를 더 함유하는 것인 방법.

청구항 14

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항의 금속-담지 촉매를 함유하는 메탄화 반응장치를 사용하여 일산화탄소의 메탄화 반응을 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

복수의 후보 담체로부터, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체를 선택하는 방법으로서,

상기 방법은,

Ni를 담지한 상태의 상기 복수의 후보 담체의 각각에 대해서, Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율이 0.5 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단하는 단계;

CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율이 0.3 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단하는 단계; 및

상기 복수의 후보 담체로부터, 상기 피크 면적의 비율이 상기 역치 이상이고 또한 상기 몰 비율이 상기 역치 이상이라고 판단된 담체를 선택하는 단계를 포함하는, 담체의 선택 방법.

청구항 16

유기물과 코발트의 혼합물을 함유하는 원료를 탄화하여 탄화재료를 얻는 것에 의하여 상기 탄화재료를 포함하는, 일산화탄소의 메탄화 반응촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체를 제조하는 것을 특징으로 하는 금속 담지용 담체의 제조방법.

청구항 17

유기물과 코발트의 혼합물을 함유하는 원료를 탄화하여 탄화재료를 얻는 것 및 상기 탄화 재료를 포함하는 담체에 일산화탄소의 메탄화 반응 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속-담지 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속 담지용 담체, 금속-담지 촉매, 메탄화 반응 장치 및 이들에 관한 방법에 관한 것으로, 특히, 일산화탄소의 메탄화에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료전지의 애노드(anode)에 있어서 연료로서 이용되는 수소(H_2)는, 액화 천연 가스(LNG), 액화 석유 가스(LPG), 나프타, 가솔린, 등유, 경유 등의 탄화수소계 연료, 메탄올 등의 알코올계 연료, 또는 도시 가스로부터 수증기 개질을 통해서 얻어진다.

[0003] 수증기 개질을 통해 얻어진 개질 가스 중에는, 수소에 부가해서, 상당한 농도의 일산화탄소(CO)가 함유된다. 개질 가스에 함유되는 CO는, 연료전지에 있어서 여러 가지 문제를 초래한다. 따라서, 개질 가스를 연료전지에 공급하기 전에, 개질 가스 중의 일산화탄소 농도를 가능한 한 저감시킬 필요가 있다.

[0004] 이를 위하여, 종래, CO 농도를 저감시키는 방법의 하나로서, 일산화탄소를 메탄으로 변환시키는 방법(일산화탄소의 메탄화)이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 1 내지 4).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) JPH03-093602 A
(특허문헌 0002) JPH11-086892 A
(특허문헌 0003) JP 2002-068707 A
(특허문헌 0004) JP 2008-056539 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 종래의 메탄화용 촉매의 활성은 반드시 충분한 것은 아니었다.

[0007] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 본 발명의 목적의 하나는, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 금속 담지용 담체, 금속-담지 촉매, 메탄화 반응 장치 및 이들에 관한 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 담지용 담체는, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료를 포함하되, 이때 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체가 이용된다. 본 발명에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 금속 담지용 담체가 제공된다.

[0009] 또, 상기 금속 담지용 담체에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 경우, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은 Ni를 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 금속 담지용 담체는, Ni를 담지한 경우, Ni의 2p 궤도의 전자상태의 XPS 측정에 의해 얻어지는,

850eV 이상 내지 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 내지 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율이 0.5 이상이며; CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율이 0.3 이상일 수 있다.

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-담지 촉매는, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료로 이루어진 담체; 및 상기 담체에 담지된, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 지니는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 금속-담지 촉매를 제공할 수 있다.

[0012] 또, 상기 금속-담지 촉매에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 경우, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은 Ni를 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 금속-담지 촉매는, Ni의 2p 궤도의 전자상태의 XPS 측정에 의해 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율이 0.5 이상이며, CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율이 0.3 이상일 수 있다.

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 메탄화 반응 장치는 상기 어느 쪽인가의 금속-담지 촉매를 포함하되, 상기 메탄화 반응 장치는 일산화탄소의 메탄화 반응에 사용된다. 본 발명에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 메탄화 반응 장치가 제공된다.

[0015] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 방법은, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료를, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체로서 사용하는 것을 포함한다. 본 발명에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 방법이 제공된다.

[0016] 또, 상기 방법에 있어서, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 경우, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 상기 금속은 Ni를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 방법은, 상기 어느 쪽인가의 금속-담지 촉매를 사용해서 일산화탄소의 메탄화 반응을 행하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 방법이 제공된다.

[0018] 또, 상기 방법은, 일산화탄소를 함유하는 제1가스를 처리하여, 상기 제1가스에 비해서 일산화탄소의 농도가 저감된 제2가스를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 제1가스 및 상기 제2가스는 각각 수소를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 방법은, 상기 금속-담지 촉매를 포함하는 메탄화 반응 장치를 사용할 수 있다.

[0019] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시형태에 따른 방법은, 복수의 후보 담체로부터, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체를 선택하는 방법으로서, 상기 방법은, Ni를 담지한 상태에서 상기 복수의 후보 담체의 각각에 대해서, Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율이, 0.5 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단하는 단계; CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율이, 0.3 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단하는 단계; 및 상기 복수의 후보 담체로부터, 상기 피크 면적의 비율이 상기 역치 이상이고 또한 상기 몰 비율이 상기 역치 이상이라고 판단된 담체를 선택하는 단계를 포함한다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 방법을 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 실시형태들에 따르면, 일산화탄소의 효과적인 메탄화를 실현하는 금속 담지용 담체, 금속-담지 촉매, 메탄화 반응 장치 및 이들에 관한 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1A는 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 담지용 담체를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 1B는 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 담지용 담체를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 다른 예를 나타낸 설명도;
- 도 2A는 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-담지 촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 2B는 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-담지 촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 다른 예를 나타낸 설명도;
- 도 3A는 비교를 위하여 사용한 금속-담지 촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 3B는 비교를 위하여 사용한 금속-담지 촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 다른 예를 나타낸 설명도;
- 도 4A는 비교를 위하여 사용한 다른 금속-담지 촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 4B는 비교를 위하여 사용한 다른 금속-담지 촉매를 투과형 전자현미경으로 관찰한 결과의 다른 예를 나타낸 설명도;
- 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 금속-담지 촉매에 담지된 금속의 입자 크기 및 결정자 크기를 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 6은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 금속-담지 촉매의 메탄화 촉매 활성을 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 7A는 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-담지 촉매를 X선 광전자 분광법에 의해 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 7B는 비교를 위하여 사용한 금속-담지 촉매를 X선 광전자 분광법에 의해 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 7C는 비교를 위하여 사용한 다른 금속-담지 촉매를 X선 광전자 분광법에 의해 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 8A는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 금속-담지 촉매를 H_2 승온 이탈법에 의해 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 8B는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 금속-담지 촉매를 CO 승온 이탈법에 의해 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도;
- 도 9는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 실시예에 있어서, 금속-담지 촉매의 H_2 이탈량 및 CO 이탈량을 평가한 결과의 일례를 나타낸 설명도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하에, 본 발명의 실시형태들에 대해서 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시형태에 나타낸 실시예로 한정되지 않는다.
- [0023] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 담지용 담체(이하, "본 발명의 담체"라 칭함)는, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료로 이루어지고, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체이다. 즉, 본 발명의 담체를 구성하는 탄화 재료는, 유기물과 금속을 함유하는 원료를 탄화시킴으로써 얻어진다.
- [0024] 원료에 함유된 유기물은, 해당 유기물이 탄화될 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 유기물로서는, 예를 들어, 고분자량의 유기 화합물(예를 들어, 열경화성 수지 및/또는 열가소성 수지 등의 수지) 및/또는 저분

자량의 유기 화합물을 사용할 수 있다. 또, 유기물로서 바이오매스(biomass)를 사용할 수도 있다.

- [0025] 유기물은, 질소-함유 유기물일 수 있다. 질소-함유 유기물은, 그 분자 내에 질소 원자를 함유하는 유기 화합물을 포함하는 유기물이면 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상의 질소-함유 유기물을 사용할 수 있다.
- [0026] 유기물은, 금속에 배위 가능한 리간드를 포함할 수 있다. 리간드는, 예를 들어, 그 분자 내에 1개 이상의 리간드 원자를 함유하는 화합물이다. 리간드 원자의 예로는, 질소 원자, 인 원자, 산소 원자, 황 원자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또, 리간드의 예로는, 그 분자 내에 1개 혹은 복수개의 리간드 기를 지니는 화합물이다. 리간드 기의 예로는, 아미노기, 포스포노기, 카복실기, 티올기로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0027] 유기물로서는, 예를 들어, 페놀 수지, 폴리푸르푸릴 알코올, 퓨란, 퓨란 수지, 페놀 포름알데하이드 수지, 멜라민, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 킬레이트 수지, 폴리아마이드 이미드 수지, 피롤, 폴리피롤, 폴리비닐 피롤, 3-메틸폴리피롤, 아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리아크릴로나이트릴-폴리메타크릴산 공중합체, 폴리염화비닐리덴, 티오펜, 옥사졸, 티아졸, 피라졸, 비닐피리딘, 폴리비닐피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피페라진, 피란, 몰폴린, 이미다졸, 1-메틸이미다졸, 2-메틸이미다졸, 퀴놀살린, 아닐린, 폴리아닐린, 숙신산 다이하이드라자이드, 아디프산 다이하이드라자이드, 폴리설폰, 폴리아미노비스말레이미드, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐 부티랄, 벤즈이미다졸, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아마이드, 폴리에스터, 폴리아세테이트, 폴리에터, 폴리에테르에테론, 셀룰로스, 카복시메틸셀룰로스, 리그닌, 키틴, 키토산, 피치, 갈탄, 비단, 울, 폴리아미노산, 핵산, DNA, RNA, 히드라진, 하이드라자이드, 요소, 살렌, 폴리카바졸, 폴리비스말레이미드, 트라이아진, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산 에스터, 폴리메타크릴산 에스터, 폴리메타크릴산, 폴리우레탄, 폴리아마이드 아민 및 폴리카보다이이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용하는 것으로 해도 된다.
- [0028] 원료에 포함되는 금속은, 본 발명의 담체에 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지함으로써 얻어지는 금속-담지 촉매의 활성을 저해하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 예를 들어, 주기율표의 3족 내지 16족에 속하는 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 사용할 수 있다.
- [0029] 이 경우, 주기표의 3A족(3족) 원소, 4A족(4족) 원소, 5A족(5족) 원소, 6A족(6족) 원소, 7A족(7족) 원소, 8족(8족, 9족 및 10족) 원소, 1B족(11족) 원소, 2B족(12족) 원소, 3B족(13족) 원소, 4B족(14족) 원소, 5B족(15족) 원소 및 6B족(16족) 원소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 전이 금속(주기표의 3족 내지 12족)을 바람직하게 사용할 수 있으며, 주기표의 3족 내지 12족의 제4주기에 속하는 전이 금속을 더욱 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 예를 들어, 스칸듐(Sc), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오브(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 란타노이드(세륨(Ce) 등) 및 악티노이드로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0031] 금속으로서, 해당 금속의 단체 또는 해당 금속의 화합물을 사용할 수 있다. 금속 화합물로서는, 예를 들어, 금속염, 금속산화물, 금속수산화물, 금속질화물, 금속황화물, 금속탄화물 및 금속착체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 금속염, 금속산화물, 금속황화물 및 금속착체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 바람직하게 사용할 수 있다. 단, 전술한 유기물이 리간드를 함유할 경우에는, 원료 중에 있어서 금속 착체가 형성된다.
- [0032] 또한, 원료에 함유된 금속은, 본 발명의 담체에 담지되는, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속과는 다른 종류의 금속일 수 있다. 즉, 원료에 함유된 금속은, 예를 들어, 본 발명의 담체에 담지되는, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속과는 다른 종류의 전이 금속인 것으로 해도 된다. 원료에 함유된 금속의 양은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 해당 원료에 함유된 유기물에 대한 해당 금속의 중량비율은, 1 내지 15중량%일 수 있다.
- [0033] 원료는 유기물과 금속을 혼합함으로써 조제된다. 원료를 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 막자사발이나 교반 장치를 사용할 수 있다. 또, 유기물과 금속을 분말 형태로 혼합하는 분체 혼합; 및 용매를 첨가해서 유기물과 금속을 혼합하는 용매 혼합 등과 같은 1종 이상의 혼합 방법을 사용할 수도 있다.
- [0034] 원료의 탄화는, 원료를 가열하여, 해당 원료가 탄화되는 소정 온도(탄화 온도)에서 유지함으로써 수행된다. 탄화 온도는, 원료가 탄화되는 온도이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 탄화 온도는 300℃ 이상일 수 있다.

보다 구체적으로, 탄화 온도는, 예를 들어, 300℃ 이상 1500℃ 이하인 것으로 해도 된다.

- [0035] 원료를 탄화 온도까지 가열할 때의 승온 속도는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 0.5℃/분 이상 300℃/분 이하일 수 있다. 원료를 탄화 온도에서 유지하는 시간은, 원료가 그 시간에 탄화되는 시간이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 그 시간은 5분 이상일 수 있거나, 또는 5분 이상 240분 이하일 수 있다. 또한, 탄화는 질소 등의 불활성 가스 하(예를 들어, 불활성 가스의 유통 하)에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0036] 전술한 바와 같은 원료의 탄화에 의해 생성된 탄화 재료를 그대로 본 발명의 담체로서 사용하는 것으로 해도 된다. 또, 본 발명의 담체는, 분쇄된 탄화 재료로 이루어질 수 있다. 탄화 재료를 분쇄하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 볼 밀이나 비즈 밀 등의 분쇄 장치를 바람직하게 사용할 수 있다. 분쇄 후의 탄화 재료의 평균 입자 크기는, 예를 들어, 150 μ m 이하일 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 담체는, 금속 제거 처리가 실시된 탄화 재료로 이루어질 수 있다. 금속 제거 처리는, 탄화 재료에 함유된, 상기 원료에 유래하는 금속을 제거하는 처리이다. 금속 제거 처리는, 탄화 재료에 함유된 금속을 제거하거나, 또는 해당 금속의 양을 저감할 수 있는 처리이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산에 의한 세정 처리나 전해 처리가 수행될 수 있다.
- [0038] 산에 의한 세정 처리에 사용하는 산은, 금속 제거 처리의 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않고, 임의의 1종 이상을 사용할 수 있다. 즉, 예를 들어, 염산(예를 들어, 묽은 염산 및 진한 염산), 질산(예를 들어, 묽은 질산 및 진한 질산) 및 황산(예를 들어, 묽은 황산 및 진한 황산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 산에 의한 세정 처리의 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 산을 함유하는 용액 중에 탄화 재료를 침지시켜 유지하는 것을 포함하는 방법을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 담체에 담지되는 금속은, 일산화탄소의 메탄화 반응을 촉매하는 금속이면 특별히 한정되지 않는다. 그 예로는, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 또, 본 발명의 담체는, 예를 들어, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속으로서 Ni를 담지한 경우, Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율(이하, "XPS 피크 면적 비율"이라 칭함)이 0.5 이상이며; CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 물 비율(이하, "H₂/CO 비율"이라 칭함)이 0.3 이상인 것으로 할 수 있다.
- [0041] 이 경우, XPS 피크 면적 비율은, 예를 들어, 0.6 이상일 수 있거나, 또는 0.7 이상일 수 있다. XPS 피크 면적 비율의 상한치는, 특별히 한정되지 않지만, 해당 XPS 피크 면적 비율은, 예를 들어, 1.0 이하일 수 있거나, 또는 1.0 미만일 수 있다.
- [0042] 또, H₂/CO 비율은, 예를 들어, 0.4 이상일 수 있거나, 또는 0.5 이상일 수 있거나, 또는 0.6 이상일 수 있다. H₂/CO 비율의 상한치는, 특별히 한정되지 않지만, 해당 H₂/CO 비율은, 예를 들어, 5 이하일 수 있다.
- [0043] 전술한 바와 같은 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체로서, 전술한 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료를 사용함으로써, 일산화탄소의 효율적인 메탄화가 실현된다.
- [0044] 즉, 일반적으로, 담체에 금속을 담지함으로써 얻어지는 금속-담지 촉매를 사용해서 일산화탄소의 메탄화 반응이 수행되면, 반응 시간의 경과에 따라서, 생성된 메탄이 분해되어, 해당 금속 표면 상에 탄소의 석출이 일어난다. 결과적으로, 해당 금속의 촉매 활성이 일부 경우에 저하 또는 소실된다. 이 점에서, 금속의 담체로서 탄화 재료를 사용함으로써, 메탄의 분해로 인한 해당 금속 표면 상에 탄소의 석출을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0045] 또한, 본 발명의 발명자들은, 메탄화용 촉매의 활성 향상에 대해서 예의 검토를 거듭한 결과, 본 발명의 담체를 구성하는 탄화 재료는, 해당 탄화 재료에 담지된 금속의 메탄화 촉매 활성을 효과적으로 향상시키는 것을 독자적으로 찾아내었다.
- [0046] 즉, 예를 들어, 본 발명의 담체가 전술한 XPS 피크 면적 비율 및 H₂/CO 비율을 나타낼 경우에는, 본 발명의 담체에 담지되는 금속의 메탄화 촉매 활성을 특히 효과적으로 증대시킨다.

- [0047] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-담지 촉매(이하, "본 발명의 촉매"라 칭함)는, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료로 이루어진 담체(즉, 전술한 본 발명의 담체); 및 본 발명의 담체에 담지된, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 지니는 촉매이다.
- [0048] 본 발명의 촉매에 있어서, 본 발명의 담체에 담지되는 금속은, 일산화탄소의 메탄화 반응을 촉매하는 금속이면 특별히 한정되지 않는다. 그 예로는, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Cu, W, Cs, K, Na, Co, Fe, Ca, Mg, Ba, Sr 및 Li로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0049] 본 발명의 담체에 금속을 담지하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 함침법, 이온 교환법, 공침법, 전기 도금법 또는 증착법을 사용할 수 있다. 이들 중에서, 함침법을 바람직하게 사용할 수 있다. 함침법에 있어서는, 예를 들어, 담지해야 할 금속을 함유하는 수용액 중에 본 발명의 담체를 함침시키고, 이어서, 해당 수용액의 용매를 제거함으로써, 본 발명의 담체에 해당 금속을 담지시킨다. 또한, 본 발명의 담체에 담지된 금속은, 바람직하게는 본 발명의 촉매의 사용 전에 환원된다.
- [0050] 단, 본 발명의 촉매에 있어서는, 본 발명의 담체에 담지된 금속이, 주로, 해당 본 발명의 담체를 구성하는 탄화 재료의 표면에 담지된다. 한편, 이 탄화 재료의 제조에 사용되는 금속은, 원료 중에 분산된다. 따라서, 본 발명의 촉매에 있어서, 탄화 재료용의 원료로부터 유래되는 금속과, 해당 탄화 재료에 담지된 금속은 상이한 분포를 나타낸다.
- [0051] 본 발명의 촉매는, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속으로서 Ni를 담지할 경우, Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율(XPS 피크 면적 비율)이 0.5 이상이며, CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율(H₂/CO 비율)이 0.3 이상일 수 있다.
- [0052] 이 경우, XPS 피크 면적 비율은, 예를 들어, 0.6 이상일 수 있거나, 또는 0.7 이상일 수 있다. XPS 피크 면적 비율의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 해당 XPS 피크 면적 비율은, 예를 들어, 1.0 이하일 수 있거나, 또는 1.0 미만일 수 있다.
- [0053] 또, H₂/CO 비율은, 예를 들어, 0.4 이상일 수 있거나, 또는 0.5 이상일 수 있거나, 또는 0.6 이상일 수 있다. H₂/CO 비율의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 해당 H₂/CO 비율은, 예를 들어, 5 이하일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 촉매가 전술한 XPS 피크 면적 비율 및 H₂/CO 비율을 나타낼 경우, 본 발명의 담체에 담지된 Ni의 메탄화 촉매 활성이 효과적으로 증대되며, 이에 따라서 본 발명의 촉매는 특히 우수한 메탄화 촉매 활성을 나타낸다.
- [0055] 본 실시형태에 따른 메탄화 반응 장치(이하, "본 발명의 장치"라 칭함)는, 전술한 금속-담지 촉매(즉, 본 발명의 촉매)를 포함하는 장치이며, 해당 장치는 일산화탄소의 메탄화 반응에 사용되는 것이다.
- [0056] 본 발명의 장치는, 본 발명의 촉매가 일산화탄소를 함유하는 가스와 접촉하도록 배치된 본 발명의 촉매를 지니는 장치이면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 발명의 장치는, 예를 들어, 본 발명의 촉매가 고정된 기재; 및 해당 본 발명의 촉매가 일산화탄소를 함유하는 가스와 접촉하도록 해당 기재를 내부에 수용하는 하우징을 포함할 수 있다. 이 경우, 예를 들어, 기재로서 세라믹스 입자 또는 벌집형상(honeycomb) 담체를 사용할 수 있다. 또한, 이 기재에 본 발명의 촉매를 고정한 것을 관 형상 또는 직방체 형상의 하우징에 보유시킴으로써, 본 발명의 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 장치 내에 있어서의 반응의 형식은, 본 발명의 촉매와 처리 대상 가스가 적절하게 서로 접촉되는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 고정상 방식 또는 유동상 방식의 어느 것이라도 이용할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 일 실시형태에 따른 방법(이하, "본 발명의 방법"이라 칭함)은, 예를 들어, 본 발명의 촉매를 사용해서 일산화탄소의 메탄화 반응을 행하는 방법이다. 즉, 이 경우, 본 발명의 촉매와 일산화탄소를 함유하는 가스를 서로 접촉시킴으로써, 일산화탄소의 메탄화 반응을 수행하고, 이에 따라서 해당 가스에 함유된 일산화탄소의 농도를 저감시킨다.
- [0058] 보다 구체적으로, 본 발명의 방법은, 예를 들어, 본 발명의 촉매를 사용해서 일산화탄소를 함유하는 제1가스를 처리함으로써, 해당 제1가스에 비해서 일산화탄소의 농도가 저감된 제2가스를 제조하는 방법일 수도 있다. 이

경우, 일산화탄소의 농도가 본 발명의 촉매에 의해 처리하기 전의 것과 비교해서 효과적으로 저감된다.

- [0059] 본 발명의 촉매에 의해 처리되는 가스는, 해당 일산화탄소를 함유하는 것인 한 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 이 가스는 수소를 더 함유할 수 있다. 즉, 본 발명의 방법에 있어서는, 본 발명의 촉매를 사용해서 일산화탄소 및 수소를 함유하는 제1가스를 처리함으로써, 일산화탄소의 농도가 당 제1가스의 것에 비해서 저감된 수소-함유 제2가스를 제조할 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 제1가스로서 개질 가스를 사용할 경우, 해당 개질 가스와 본 발명의 촉매를 접촉시켜서, 해당 개질 가스 중의 일산화탄소의 농도를 효과적으로 저감시킴으로써, 연료 전지용의 연료로서의 적성이 효과적으로 향상된 수소-함유 가스가 효율적으로 제조된다.
- [0061] 또, 본 발명의 방법에 있어서는, 본 발명의 촉매를 포함하는 메탄화 반응 장치(즉, 전술한 본 발명의 장치)가 사용될 수 있다. 즉, 이 경우, 본 발명의 장치를 사용해서, 일산화탄소를 함유하는 제1가스를 처리함으로써, 일산화탄소의 농도가 해당 제1가스에 비해서 저감된 제2가스가 제조된다.
- [0062] 보다 구체적으로, 예를 들어, 본 발명의 장치의 상류 단부로부터, 본 발명의 장치 내부에 제1가스를 유입시켜, 해당 제1가스와 본 발명의 장치 내부에 배치된 본 발명의 촉매를 서로 접촉시켜서, 일산화탄소의 메탄화 반응을 행한다. 이어서, 일산화탄소의 농도가 해당 제1가스에 비해서 저감된 제2가스를 본 발명의 장치의 하류 단부로부터 유출시킨다.
- [0063] 단, 본 발명의 장치의 상류 단부의 가스의 유입 및 본 발명의 장치의 하류 단부에서의 가스의 유출은, 예를 들어, 해당 상류 단부 및 하류 단부에 각각 접속된 배관을 통해서 수행될 수 있다. 또한, 예를 들어, 본 발명의 장치의 하류 단부는, 배관을 통해서 연료전지에 접속될 수 있어, 본 발명의 장치에 의해 제조된 가스(예를 들어, 일산화탄소농도가 처리 전에 비해서 저감된 수소-함유 가스)가 해당배관으로부터 해당 연료전지에 공급되도록 할 수 있다.
- [0064] 또, 본 발명의 방법에 있어서 사용되는 본 발명의 장치는, 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매가 일산화탄소를 함유하는 가스와 접촉하도록 배치된 본 발명의 촉매를 지니는 장치인 한 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 발명의 장치는, 예를 들어, 본 발명의 촉매가 고정된 기재; 및 해당 본 발명의 촉매가 일산화탄소를 함유하는 가스와 접촉되도록 해당 기재를 내부에 수용하는 하우징을 포함할 수 있다. 이 경우, 예를 들어, 기재로서 세라믹스 입자 또는 벌집형상 담체를 사용할 수 있다. 또한, 이 기재에 본 발명의 촉매를 고정된 것을 관 형상 또는 직방체 형상의 하우징에 수용함으로써, 본 발명의 장치를 제조할 수 있다. 본 발명의 장치 내에 있어서의 반응의 형식은, 본 발명의 촉매와 처리 대상 가스가 적절하게 서로 접촉할 수 있는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 고정상 방식 또는 유동상 방식의 어느 것도 이용할 수도 있다.
- [0065] 또, 본 발명의 방법은, 예를 들어, 복수의 후보 담체로부터, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체를 선택하는 방법으로서, 해당 방법은, Ni를 담지한 상태의 해당 복수의 후보 담체의 각각에 대해서, Ni의 2p 궤도의 전자상태를 XPS 측정해서 얻어지는, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율(XPS 피크 면적 비율)이, 0.5 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단하는 단계; CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40℃ 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율(H₂/CO 비율)이, 0.3 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단하는 단계; 및 해당 복수의 후보 담체로부터, 해당 피크 면적의 비율이 해당 역치 이상이며 또한 해당 몰 비율이 해당 역치 이상이라고 판단된 담체를 선택하는 단계를 포함한다. 즉, 이 경우, 본 발명의 방법은, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 담체를 스크리닝하는 방법이라고도 말할 수 있다.
- [0066] 후보 담체는, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지 가능한 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 탄소 재료로 이루어진 담체를 바람직하게 사용할 수 있다. 즉, 복수의 후보 담체로서, 복수 종류의 탄소 재료가 사용될 수도 있다.
- [0067] 탄소 재료는, 탄소 구조를 지니는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 그 예로는, 전술한 유기물과 금속을 함유하는 원료를 탄화시킴으로써 얻어진 탄화 재료, 카본 블랙, 갈탄, 활성탄, 카본 나노튜브, 카본 파이버, 카본 나노파이버, 풀러렌, 풀러렌 수트(fullerene soot), 그라펜 및 산화 흑연으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0068] 즉, 복수의 후보 담체로서, 유기물과 금속을 함유하는 원료의 탄화에 의해 얻어진 탄화 재료, 카본 블랙, 갈탄,

활성탄, 카본 나노튜브, 카본파이버, 카본 나노파이버, 풀러렌, 풀러렌 수트, 그래펜 및 산화 흑연으로 이루어진 군으로부터 선택된 서로 다른 2종 이상을 사용할 수도 있다.

[0069] 본 발명의 방법에 있어서는, 우선, 복수의 후보 담체의 각각에, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속으로서 Ni를 담지시킨다. 즉, Ni를 담지하는 후보 담체가 상이한 복수의 Ni-담지 촉매를 제조한다.

[0070] 다음에, 각 Ni-담지 촉매의 XPS 측정을 행하고, 얻어진 결과에 의거해서, XPS 피크 면적 비율이, 0.5 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단한다. XPS 피크 면적 비율의 역치는, 0.5 이상이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 역치는 0.6 이상일 수 있거나, 또는 0.7 이상일 수 있다. 또한, XPS 피크 면적 비율의 역치의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 해당 역치는 1.0 이하일 수 있거나, 또는 1.0 미만일 수 있다.

[0071] 또한, 각 Ni-담지 촉매의 CO 승온 이탈법 및 H₂ 승온 이탈법을 각각 수행하고, 얻어진 결과에 의거해서, H₂/CO 비율이 0.3 이상의 미리 정해진 역치 이상인지의 여부를 판단한다. H₂/CO 비율의 역치는 0.3 이상이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 역치는 0.4 이상일 수 있거나, 또는 0.5 이상일 수 있거나, 또는 0.6 이상일 수 있다. 또한, H₂/CO 비율의 역치의 상한치는 특별히 한정되지 않지만, 해당 역치는, 예를 들어, 5 이하일 수 있다.

[0072] 본 발명의 방법에 있어서는, 복수의 후보 담체로부터, XPS 피크 면적 비율이 상기 역치 이상이며 또한 H₂/CO 비율이 상기 역치 이상이라고 하는 특성을 지니는 후보 담체를, 일산화탄소의 메탄화 반응에 대한 촉매 활성을 나타내는 금속을 담지하기 위한 바람직한 담체로서 선택한다. 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 복수의 후보 담체로부터, 담지되는 금속의 메탄화 촉매 활성을 효과적으로 높이는 담체를 효율적으로 선택할 수 있다.

[0073] 다음에, 이들 실시형태에 따른 구체적인 실시예에 대해서 설명한다.

[0074] 실시예 1

[0075] [금속 담지용 담체의 제조]

[0076] 우선, 탄화의 대상이 되는 원료를 조제하였다. 즉, 페놀 수지(방사용, 군에이카가쿠코교사(Gunei Chemical Industry Co., Ltd.) 제품)와, 코발트 푸탈로시아닌(순도: 90%, 도쿄카세이코교사(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) 제품)을, 해당 페놀 수지에 대한 코발트(Co)의 중량 비율이 3중량% 되도록 아세톤 중에서 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 30분 동안 초음파 교반하고, 증발기를 이용해서 용매를 제거하였다. 그 후, 혼합물을 70℃에서 하룻밤 감압 하에 건조시켜, 원료를 수득하였다.

[0077] 다음에, 전술한 바와 같이 해서 조제한 원료의 탄화를 행하였다. 즉, 원료 1g을 석영 보트에 넣고, 해당 석영 보트를 석영 반응관(φ23.5mm×600mm)의 중앙에 설치하였다. 이어서, 석영 반응관에 고순도 질소 가스를 500ml/분의 유속으로 20분간 퍼지(purge)시켰다.

[0078] 그 후, 적외선 이미지로(RHL410P, 신쿠 리코사(Shinku Riko K.K.) 제품)를 이용해서, 고순도 질소 가스의 유통하(500ml/분), 석영 반응관을 가열하여, 그 온도를 승온 속도 10℃/분에서 1000℃까지 증가시켰다. 또한, 석영 반응관을 1000℃에서 1시간 유지시킴으로써, 원료의 탄화를 행하였다.

[0079] 원료의 탄화에 의해 이와 같이 해서 얻어진 탄화 재료를 막자사발에서 분쇄하였다. 또한, 분쇄된 탄화 재료 500mg과, 분쇄 볼 10개를 용기에 넣고, 유전형 볼 밀을 이용해서 회전속도 750rpm에서 90분 동안 분쇄 처리를 행하였다. 그 후, 분쇄된 탄화 재료를 106μm의 체눈을 지니는 체로 걸러내고, 해당 체를 통과한 탄화 재료를 회수하였다.

[0080] 다음에, 탄화 재료와 진한 염산과 교반 바를 바이알에 넣고, 마그네틱 교반기를 이용해서, 2시간 동안 교반하고 나서, 흡인 여과를 행하였다. 이 조작을 3회 반복한 후, 탄화 재료를 80℃에서 하룻밤 감압 하에 건조시켰다. 이어서, 건조 후의 탄화 재료를, 금속 담지용 담체(NSC: 나노셀 카본)로서 얻었다.

[0081] [금속-담지 촉매의 제조]

[0082] 질산 니켈(Ni(NO₃)₂·6H₂O) 수용액(특급 시약, 와코순야쿠코교사(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 제품)을 이용한 함침법에 의해, 전술한 바와 같이 해서 제조한 NSC에 니켈(Ni)을 담지시켰다.

- [0083] 즉, NSC에 대한 Ni의 중량비율이 10중량%로 되도록, 질산 니켈 수용액을 칭량하였다. 다음에, 질산 니켈 수용액, NSC, 그리고 증류수 200ml를 용적 500ml 용적의 회수용 플라스크에 넣은 후, 10분 동안 초음파 교반하였다.
- [0084] 또한, 회전식 증발기(온수욕 온도: 60℃, 회전속도: 8rpm)에서, 혼합물로부터 증류수를 증발시키고, 그 잔사를 80℃에서 하룻밤 감압 하에 건조시켰다. 그 후, 세로형 이미지로(RHL-E25N, 신쿠 리코사 제품)에서 10% H₂ 가스(Ar:H₂=450:50(ml/분)) 유통 하, 승온 속도 20℃/분에서 350℃까지 승온시키고, 350℃에서 1시간 유지시킴으로써, 환원을 행하였다. 이와 같이 해서, NSC와, 해당 NSC에 담지된 Ni와 로 이루어진 금속-담지 촉매(Ni/NSC)를 얻었다.
- [0085] 또, 비교예로서, 금속 담지용 담체로서 NSC 대신에 카본 블랙(Vucan XC-72R, 카보트사(CABOT CORPORATION) 제품)(XC)을 사용해서, 전술한 바와 마찬가지로, 해당 XC에 Ni를 담지한 금속-담지 촉매(Ni/XC)를 제조하였다.
- [0086] 또한, 다른 비교예로서, 금속 담지용 담체로서 NSC 대신에 갈탄(LY)을 사용해서, 해당 LY에 다량 존재하는 표면 작용기를 이용하는 이온 교환법에 의해, 해당LY에 Ni를 담지한 금속-담지 촉매(Ni/LY)를 제조하였다.
- [0087] 단, Ni/XC 및 Ni/LY에 담지될 Ni의 양은, 해당 Ni/XC에 담지된 Ni의 입자 크기 및 해당 Ni/LY에 담지된 Ni의 입자 크기가, Ni/NSC에 담지된 Ni의 입자 크기와 같은 정도가 되도록 조절하였다. 그 결과, Ni/XC에 있어서의 XC에 대한 Ni의 중량비율은 8중량%로 결정되었고, Ni/LY에 있어서의 LY에 대한 Ni의 중량비율은 20중량%로 결정되었다.
- [0088] [투과형 전자현미경 관찰]
- [0089] 담지된 Ni의 상태의 관찰, 및 Ni 입자 크기의 측정을 위하여, 투과형 전자현미경(JEM-2010, 니혼덴시사(JEOL Ltd.) 제품)(TEM)을 이용해서, 금속-담지 촉매를 각각 관찰하였다. 즉, 각 금속-담지 촉매 1mg을, 5ml의 메탄올과 함께 바이알에 넣고, 10분 동안 초음파 교반하여, 해당 금속-담지 촉매를 메탄올 중에 분산시켰다. 그 후, 이 금속-담지 촉매를 포함하는 용액 2μl를 구리제의 마이크로그리드에 배치하고, 해당 그리드를 TEM 내에 넣은 후, 가속 전압 200kV에서 관찰하였다.
- [0090] 얻어진 TEM 화상에 의거해서, 금속-담지 촉매에 담지된 Ni의 입자 크기를 측정하였다. 즉, 200K배의 TEM 화상 중의 300개의 Ni 입자의 직경을 측정하고, 그 평균치를 Ni 입자 크기로서 산출하였다. 또한, 마찬가지로 해서, 금속을 담지하고 있지 않은 금속 담지용 담체(NSC)의 TEM 관찰도 실시하였다.
- [0091] [X선 회절]
- [0092] 담지된 Ni의 상태의 관찰 및 Ni 결정자 크기의 측정을 위하여, 금속-담지 촉매에 각각 X선 회절(XRD)을 실시하였다. 즉, 금속-담지 촉매를 유리제의 홀더 위에 균일하게 분산시켜 배치하고, XRD 장치(XRD-6100, 시마즈세이사쿠쇼사(SHIMADZU CORPORATION) 제품)를 이용해서, CuKα, 32kV, 20mA, 주사 범위 5 내지 90°, 주사 스텝 0.01°의 조건 하에 XRD 측정을 행하였다. Ni의 결정자 크기는, 52.0° 부근의 Ni(220) 피크를 이용해서 계산하였다.
- [0093] 도 1A 내지 도 4B에는 TEM 관찰의 결과를 나타낸다. 도 1A 및 도 1B는 NSC의 TEM 화상이고, 도 2A 및 도 2B는 Ni/NSC의 TEM 화상이며, 도 3A 및 도 3B는 Ni/XC의 TEM 화상이고, 도 4A 및 도 4B는 Ni/LY의 TEM 화상이다.
- [0094] 도 1A 및 도 1B에 나타난 바와 같이, NSC는, 유기물과 금속을 함유하는 원료를 탄화시킴으로써 특이적으로 형성되는 나노셀 구조를 포함하는 탄소 구조(흑연 유사 구조)을 지니고 있었다. 구체적으로, 도 1A 및 도 1B에 나타난 바와 같이, 이 나노셀 구조는, 원료에 함유되어 있던 Co 미립자의 주변에 양파-유사 적층체의 형태로 발달된, 그라파이트 구조-유사 터보스트래틱(turbostratic) 구조였다. 또한, 도 2A 및 도 2B에 나타난 바와 같이, Ni/NSC에 있어서는, 전술한 바와 같은 탄소 구조를 지니는 NSC 상에, Ni미립자가 분산된 상태로 담지되어 있었다.
- [0095] 또한, 도 3A, 도 3B, 도 4A 및 도 4B에 나타난 바와 같이, Ni/XC 및 Ni/LY에 있어서는, NSC의 것과는 명확하게 다른 탄소 구조를 지니는 XC 및 LY 상에 Ni/NSC와 같이 분산된 상태로, Ni 미립자가 담지되어 있었다.
- [0096] 도 5에는, 금속-담지 촉매의 Ni 입자 크기 및 Ni 결정자 크기를 평가한 결과를 나타낸다. 도 5에 나타난 바와 같이, 3종류의 금속-담지 촉매에 있어서의 Ni 입자 크기 및 Ni 결정자 크기는 같은 정도였다. 즉, 이들 3종류의 금속-담지 촉매의 특성에 차이가 있을 경우에는, 해당 차이는, Ni 입자 크기 및 Ni 결정자 크기의 차이에 기

인하는 것이 아니라, 다른 인자에 기인하는 것이라고 여겨졌다.

[0097] 실시예 2

[0098] [메탄화 촉매 활성화]

[0099] 승온 이탈 스펙트럼 장치(멀티태스크(Multitask) TPD, 일본 벨사(BEL Japan, Inc.) 제품)를 이용해서, 금속-담지 촉매를 사용한 일산화탄소의 메탄화 반응을 행하고, 해당 금속-담지 촉매의 메탄화 촉매 활성을 평가하였다.

[0100] 금속-담지 촉매로서는, Ni/NSC, Ni/XC, Ni/LY 및 알루미늄(Al_2O_3)에 Ni를 담지시킴으로써 얻어진 금속-담지 촉매(Ni/ Al_2O_3)의 4종류를 이용하였다. 이 Ni/ Al_2O_3 는, 금속 담지용 담체로서 NSC 대신에 알루미늄을 사용해서, Ni/NSC의 경우와 마찬가지로, 해당 알루미늄에 Ni를 담지시킴으로써 제조하였다. Ni/ Al_2O_3 에 있어서의 알루미늄에 대한 Ni의 중량비율은 10중량%였다.

[0101] 우선, 금속-담지 촉매 20mg을 반응관에 충전하고, 터보 분자 펌프(미즈비시주교고사(Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) 제품)를 이용해서, 계 내를 진공으로 하였다. 다음에, H_2 가스(50ml/분)의 유통 하, 반응관을 가열하여, 그 온도를 승온 속도 10℃/분에서 350℃까지 올리고, 해당 반응관을 350℃에서 30분 동안 유지시킴으로써, 사전 환원을 행하였다. 그 후, 계 내에 He 가스(50ml/분)를 10분간 퍼지시킴으로써, 해당 계 내에 잔류하고 있는 H_2 가스를 배출하는 동시에, 반응관의 온도를 40℃까지 내렸다.

[0102] 또한, 이 계 내에, 일산화탄소를 함유하는 혼합 가스($(H_2+CO)/He$)(H_2 : 24ml/분, CO: 8ml/분, He: 18ml/분)를 유통시키면서, 반응관의 온도를 승온 속도 10℃/분에서 800℃까지 올리고, 그 동안에 형성되는 메탄(CH_4)의 양을 4중극형 질량분석계(캐논 아넬바사(CANON ANELVA CORPORATION) 제품)로 측정하였다.

[0103] 도 6은 금속-담지 촉매의 메탄화 촉매 활성을 평가한 결과를 나타낸다. 도 6에 있어서, 가로축은 온도(℃)를 나타내고, 세로축은 금속-담지 촉매에 담지된 Ni의 단위중량(1g)당의 메탄 생성 반응 속도를 나타내며, 사각형은 Ni/NSC, 원은 Ni/XC, 삼각형은 Ni/LY, 마름모꼴은 Ni/ Al_2O_3 의 결과를 각각 나타낸다.

[0104] 도 6에 나타난 바와 같이, Ni/XC 및 Ni/LY를 사용한 경우에, 약 280℃ 이상에서 메탄이 형성되었다. 이에 대해서, Ni/NSC를 사용한 경우에는, 약 240℃ 이상에서 메탄이 형성되었다.

[0105] 즉, 메탄화 반응이 개시되는 온도는, Ni/NSC를 사용한 경우 쪽이, Ni/XC 및 Ni/LY를 사용한 경우에 비해서 낮았다. 즉, Ni/NSC는, Ni/XC 및 Ni/LY에 비해서 낮은 온도에서 메탄화 반응을 시작할 수 있는 것을 입증하였다.

[0106] 한편, Ni/ Al_2O_3 를 사용한 경우에는, Ni/NSC를 사용한 경우보다도 낮은 온도(약 220℃)에서 메탄화 반응이 개시되었다. 그러나, 온도 340℃ 이상에 있어서는, Ni/ Al_2O_3 를 사용한 경우의 메탄의 형성 속도는, Ni/NSC를 사용한 경우보다도 현저하게 낮았다.

[0107] 이와 같이 해서, 일산화탄소의 메탄화용 촉매로서 Ni/NSC를 사용함으로써, 수소-함유 가스에 함유되는 일산화탄소를 효과적으로 제거하고, 일산화탄소의 농도가 효과적으로 저감된 수소-함유 가스를 효율적으로 제조할 수 있는 것이 확인되었다.

[0108] 실시예 3

[0109] [X선 광전자 분광법]

[0110] 금속-담지 촉매에 담지된 Ni의 전자상태를 파악하기 위해서, Ni/NSC, Ni/XC 및 Ni/LY에 대해서, X선 광전자 분광(XPS)법을 행하였다. 즉, XPS 장치(AXIS NOVA, 시마즈세이사쿠쇼사 제품)를 이용해서, 금속-담지 촉매를, 알루미늄판에 부착된 카본 테이프에 놓고, 해당 장치 내에 도입하였다. 그리고, X선원에 AlK α 를 사용해서, 15kV, 10mA의 조건 하에 XPS 측정을 행하였다.

[0111] 도 7A, 도 7B 및 도 7C는 Ni/NSC, Ni/XC 및 Ni/LY의 XPS 측정 결과를 각각 나타낸다. 도 7A 내지 도 7C에 나타난 바와 같이, Ni가 담지되는 담체의 종류에 따라서, Ni의 2p 스펙트럼의 형상이 변화된 것, 즉, 해당 Ni의 전자 상태가 변화된 것이 확인되었다.

[0112] 구체적으로, 예를 들어, Ni/NSC 및 Ni/XC는, 금속 Ni에 대응하는 852.8eV에 피크를 나타내는 동시에, 보다 큰 결합 에너지 영역에도 피크를 나타냈다. 이에 대해서, Ni/LY는, 금속 Ni에 대응하는 852.8eV에 주 피크를 나타

내고, 보다 큰 결합 에너지 영역에는 작은 피크밖에 나타내지 않았다.

- [0113] 이상의 점을 감안하여, 이러한 차이를 정량적으로 확인하기 위해서, 금속 Ni에 대응하는 852.8eV 부근의 피크 면적에 대한 보다 큰 결합 에너지 영역의 피크 면적의 비율을 3종류의 금속-담지 촉매 간에 비교하였다.
- [0114] 구체적으로, 피크가 저결합 에너지 상태(금속 Ni)에서부터 고결합 에너지 상태로 전이되는 결합 에너지를 853.5eV로 정하고, 850eV 이상 860eV 이하의 범위의 피크 면적에 대한 853.5eV 초과 860eV 이하의 범위의 피크 면적의 비율(전술한 XPS 피크 면적 비율)을 구하였다.
- [0115] 그 결과는 다음과 같았다: Ni/LY의 XPS 피크 면적 비율은 0.44이었던 반면, Ni/NSC의 XPS 피크 면적 비율은 0.73이었으며, Ni/XC의 XPS 피크 면적 비율은 0.81이었다. 따라서, Ni/NSC가 우수한 메탄화 촉매 활성을 나타내는 이유의 하나로써, 이 XPS 피크 면적 비율이 0.5 이상인 것이 고려되었다.
- [0116] 실시예 4
- [0117] [승온 이탈법]
- [0118] 승온 이탈 스펙트럼 장치(멀티태스크 TPD, 일본 벨 제품)를 이용해서, Ni/NSC 및 Ni/XC의 각각에 대해서, CO 및 H₂의 승온 이탈법(TPD)을 실시하였다. 단, LY의 열분해 온도가 약 600℃이기 때문에, Ni/LY의 정확한 스펙트럼을 얻는 것은 곤란하였다.
- [0119] 금속-담지 촉매 20mg을 반응관에 충전하고, 터보 분자 펌프(미츠비시주교교사 제품)를 이용해서, 계 내를 진공으로 하였다. 다음에, H₂ 가스(50ml/분) 유통 하, 반응관을 가열하여, 그 온도를 승온 속도 10℃/분으로 40℃에서부터 350℃까지 올리고, 해당 반응관을 350℃에서 30분간 유지시킴으로써, 사전 환원을 행하였다. 그 후, 계 내에 He 가스(50ml/분)를 10분간 퍼지시킴으로써, 해당 계 내에 잔류하고 있는 H₂ 가스를 배출하는 동시에, 반응관의 온도를 40℃까지 내렸다.
- [0120] 또, 이 계 내에 있어서, 20% H₂ 가스(H₂:He=10:40(ml/분)) 또는 16% CO가스(CO:He=8:42(ml/분))의 유통 하에, 반응관을 40℃에서 30분간 유지함으로써, 금속-담지 촉매에 H₂ 또는 CO를 흡착시켰다. 그 후, 계 내에 He 가스(50ml/분)를 10분간 퍼지시킴으로써, 해당 계 내에 잔류하고 있는 H₂ 가스 또는 CO 가스를 배출하였다.
- [0121] 또한, 반응관을 가열하여, 그 반응관의 온도가 40℃에서부터 800℃까지 승온 속도 10℃/분에서 증가되는 동안에 이탈되는 H₂ 또는 CO를 4중극형 질량분석계(케논 아넬바사 제품)로 확인하였다.
- [0122] [H₂ 및 CO의 이탈량]
- [0123] 전술한 바와 같이 해서 얻어진 결과에 의거해서, 각 금속-담지 촉매로부터의 H₂의 이탈량 및 CO의 이탈량을 각각 구하였다. 즉, H₂ 또는 CO의 이탈량이 이론적으로 구해질 수 있는 표준 물질(MgH₂ 또는 CaC₂O₄·H₂O)을 사용한 H₂ 승온 이탈법 또는 CO 승온 이탈법에 의해, H₂ 또는 CO의 피크 면적과 H₂ 또는 CO의 이탈량의 상관 관계를 나타내는 검량선을 작성하였다.
- [0124] 구체적으로, H₂에 관해서는, MgH₂를 다른 비율로 함유하는 복수의 표준 시료(MgH₂와 알루미늄(Al₂O₃))를 상이한 비율로 혼합해서 조제된 시료, 보다 구체적으로는 이론적으로 시료 1g당 500 μmol 또는 1000 μmol의 H₂가 이탈하는 각각의 시료를 사용한 H₂ 승온 이탈법을 수행하고, 해당 MgH₂를 열분해시킴으로써 얻어진 H₂의 피크 면적과, 해당 표준 시료로부터의 이론적인 H₂ 이탈량의 상관 관계를 구하였다.
- [0125] 또한, CO에 관해서는, CaC₂O₄·H₂O를 상이한 비율로 함유하는 복수의 표준 시료(CaC₂O₄·H₂O와 알루미늄(Al₂O₃))를 상이한 비율로 혼합해서 조제된 시료, 보다 구체적으로는 이론적으로 시료 1g당 500 μmol 또는 750 μmol의 CO가 이탈하는 각각의 시료를 사용해서 CO 승온 이탈법을 수행하고, 해당 CaC₂O₄·H₂O를 열분해시킴으로써 얻어진 CO의 피크 면적과, 해당 표준 시료로부터의 이론적인 CO 이탈량의 상관 관계를 구하였다.
- [0126] 이어서, 이와 같이 해서 얻어진 검량선과, 전술한 각각의 금속-담지 촉매의 H₂ 승온 이탈법 및 CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 H₂의 피크 면적 및 CO의 피크 면적에 의거해서, 해당 금속-담지 촉매로부터의 H₂ 이탈량 및 CO

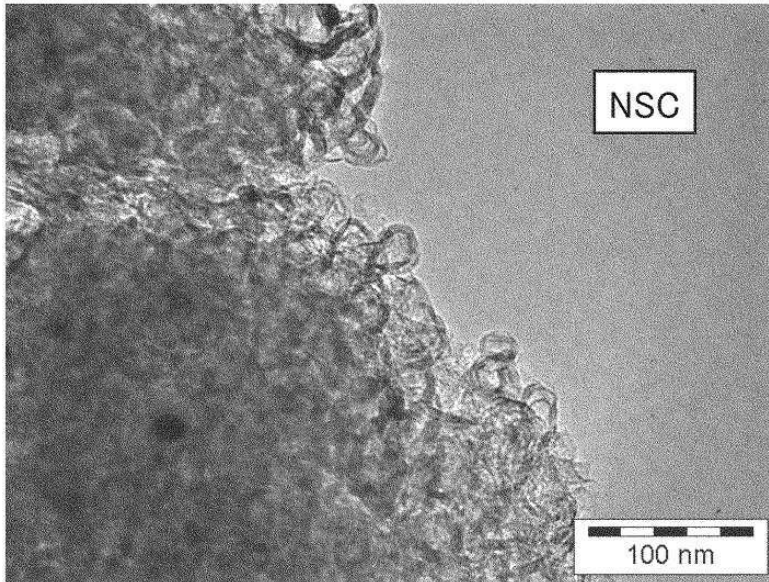
이탈량을 각각 구하였다.

- [0127] 단, 금속-담지 촉매의 담체는 탄소 재료였으므로, 해당 금속-담지 촉매의 각각의 CO 이탈량은, 해당 금속-담지 촉매(Ni/NSC 및 Ni/XC)의 CO 승온 이탈법에 의해 측정된 CO 이탈량으로부터, 해당 담체(NSC 및 XC)의 CO 승온 이탈법에 의해 측정된 CO 이탈량을 차감해서 얻어진 값으로서 구하였다.
- [0128] 또한, CO 승온 이탈법에 의해 얻어진 40 내지 800℃ 범위에서의 CO 이탈량에 대한 H₂ 승온 이탈법에 의해 얻어진 40 내지 800℃ 범위에서의 H₂ 이탈량의 몰 비율(상술의 H₂/CO 비율)을 산출하였다.
- [0129] 도 8A 및 도 8B는 H₂ 승온 이탈법 및 CO 승온 이탈법의 결과를 각각 나타낸다. 도 8A 및 도 8B에 있어서, 가로축은 온도(℃)를 나타내고, 세로축은 금속-담지 촉매에 담지된 Ni의 단위중량(1g)당의 H₂ 또는 CO의 이탈량(nA/g-Ni)을 나타내며, 실선은 Ni/NSC의 결과를 나타내고, 파선은 Ni/XC의 결과를 나타낸다.
- [0130] 도 9는 H₂ 승온 이탈법 및 CO 승온 이탈법의 결과로부터 산출된, 금속-담지 촉매에 담지된 Ni의 단위중량(1g)당의 H₂ 이탈량 및 CO 이탈량(mmol/g-Ni)과, 해당 이탈량으로부터 산출된 H₂/CO 비율을 나타낸다.
- [0131] 도 8A 및 도 8B에 나타난 바와 같이, Ni/NSC의 H₂ 이탈량 및 CO 이탈량은 각각 Ni/XC의 것에 비해서 현저하게 컸다. 즉, Ni/NSC의 H₂ 흡착량 및 CO흡착량은 각각, Ni/XC의 것에 비해서 현저하게 큰 것이 확인되었다. 특히, Ni/NSC의 H₂ 이탈량은, Ni/XC의 것의 약 5.4배였다. 즉, Ni/NSC는, 특히 H₂ 흡착에 있어서 우수한 것이 확인되었다.
- [0132] 또한, 도 9에 나타난 바와 같이, Ni/XC의 H₂/CO 비율은 0.21이었던 것에 대해, Ni/NSC의 것은 0.68이었다. 즉, Ni/NSC의 H₂/CO 비율은, Ni/XC의 것에 비해서 현저하게 컸다.
- [0133] 여기에서, CO를 수소화해서 CH₄를 형성하는 메탄화 반응에서는, 금속-담지 촉매의 표면에 유지되는 H₂의 양이 큰 쪽이 바람직한 것으로 여겨진다. 즉, CO의 수소화에 있어서는, 촉매 표면에서의 탄소 석출(보더드 반응(Bourdour reaction))을 억제하는 것이 중요하다.
- [0134] 따라서, 예를 들어, 촉매 표면에 흡착된 CO가 표면 카바이드 구조를 형성하고, 또한 해당 표면 카바이드 구조가 2차원적으로 서로 더욱 결합되어 석출 탄소를 형성하기 전에, 수소에 의한 공격(attack)에 의해 CH₄를 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 이 수소로서는, 금속-담지 촉매에 축적된 수소가 유효하게 이용될 수 있는 것으로 여겨진다.
- [0135] 이 점에 관하여, Ni/NSC는, 전술한 바와 같이, 그 표면에, 대량의 수소를 흡착하고 있었다. 게다가, Ni/NSC에는, 400℃ 이상에 있어서도 대량의 수소가 남아있었다. 즉, Ni/NSC에 축적된 수소의 존재에 의해서, 해당 Ni/NSC의 메탄화 촉매 활성이 효과적으로 향상된 것으로 여겨졌다. 따라서, Ni/NSC가 우수한 메탄화 촉매 활성을 나타내는 이유의 하나로서, 그의 우수한 수소 축적 능력을 반영한, H₂/CO 비율이 0.3 이상인 것으로 여겨졌다.

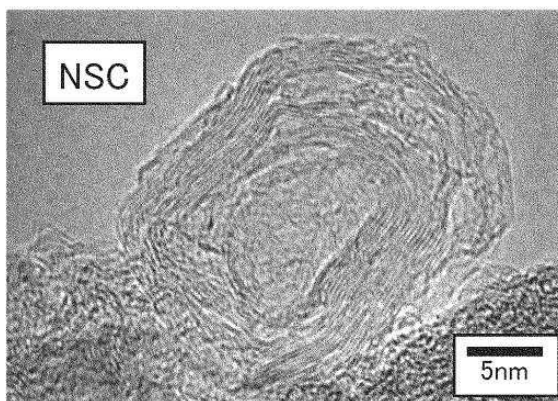
도면

도면1

A

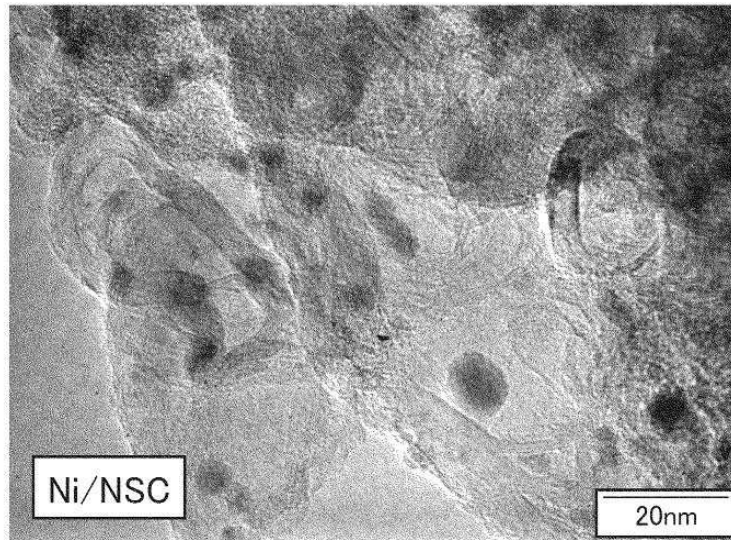


B

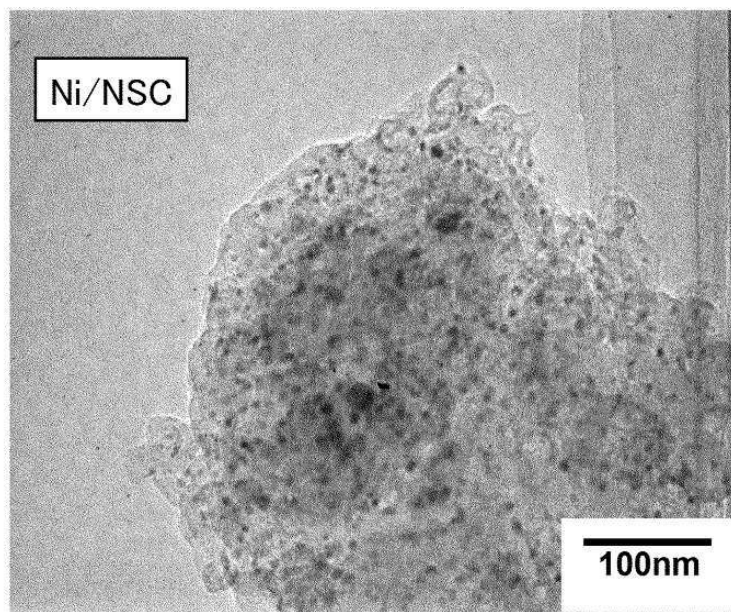


도면2

A

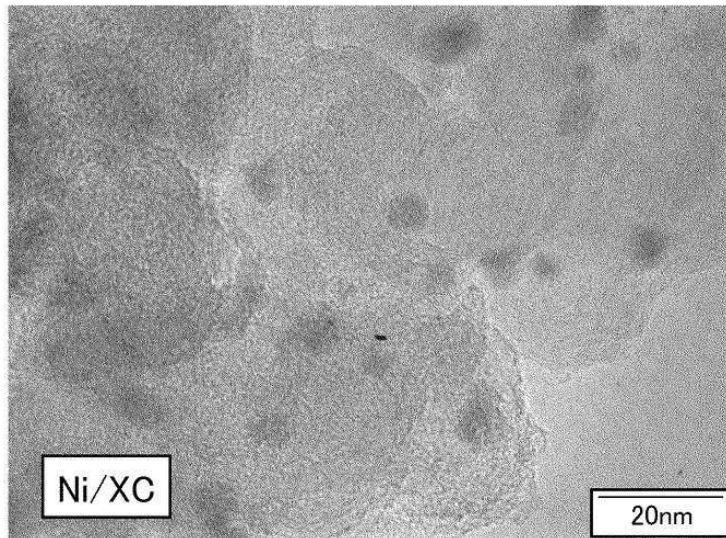


B

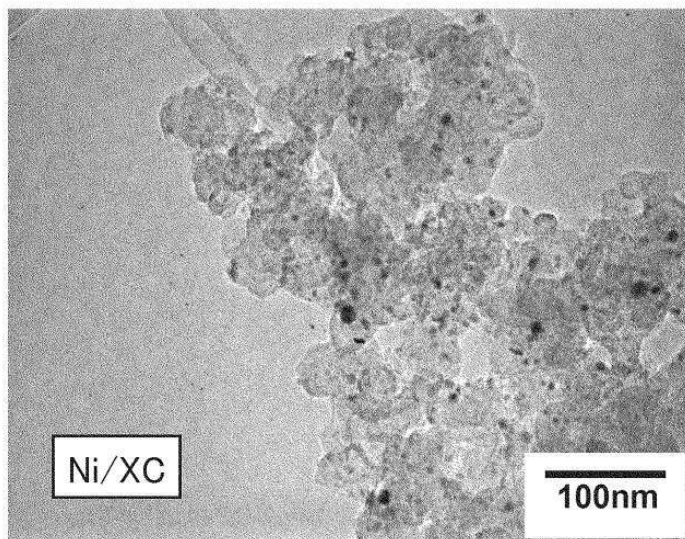


도면3

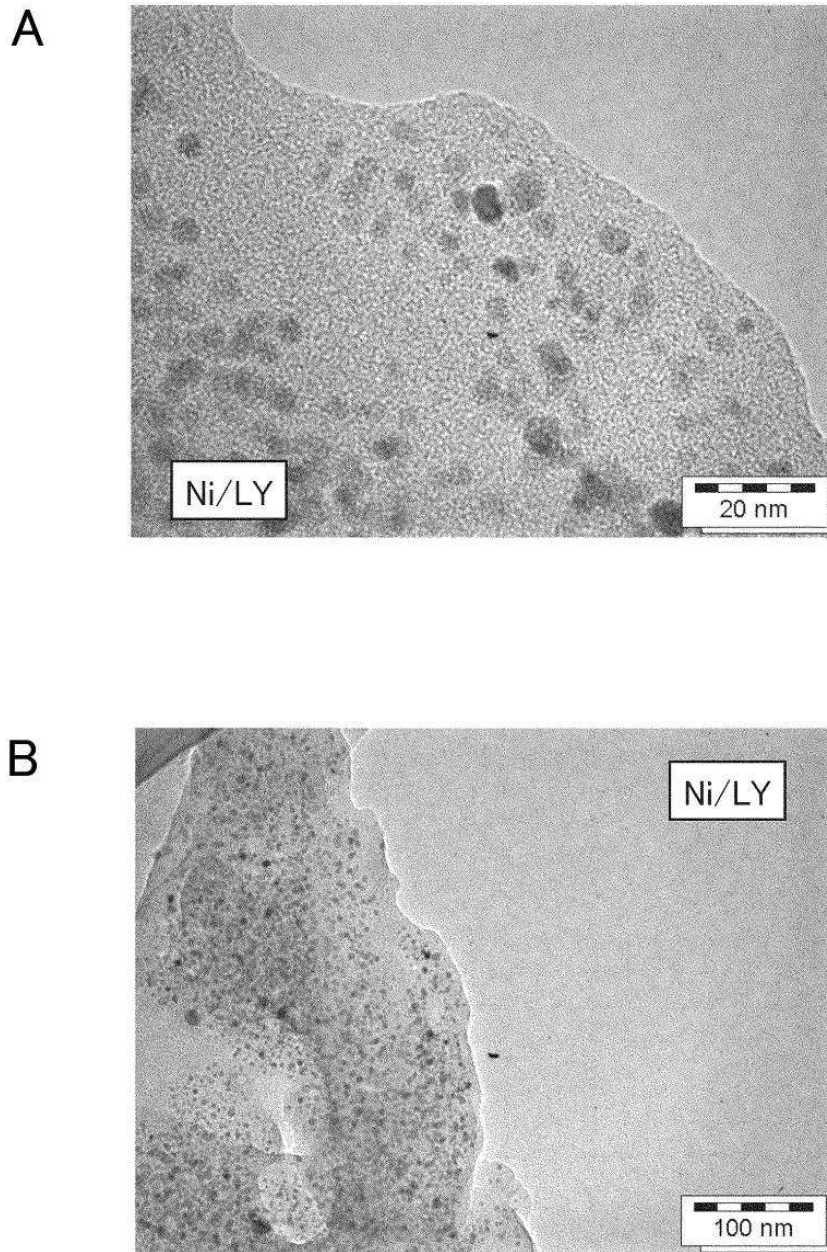
A



B



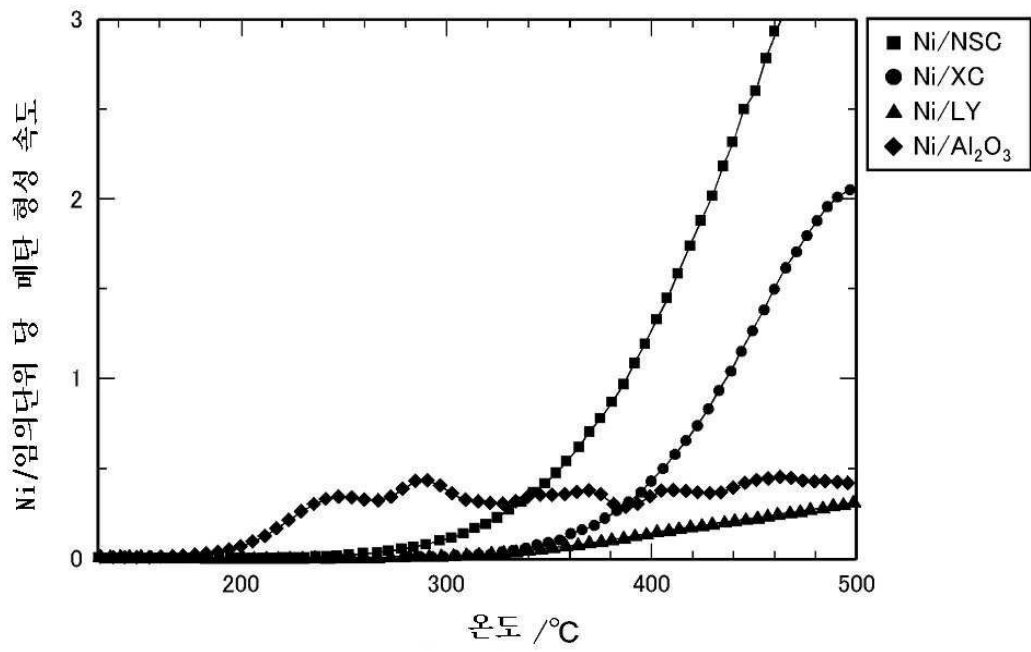
도면4



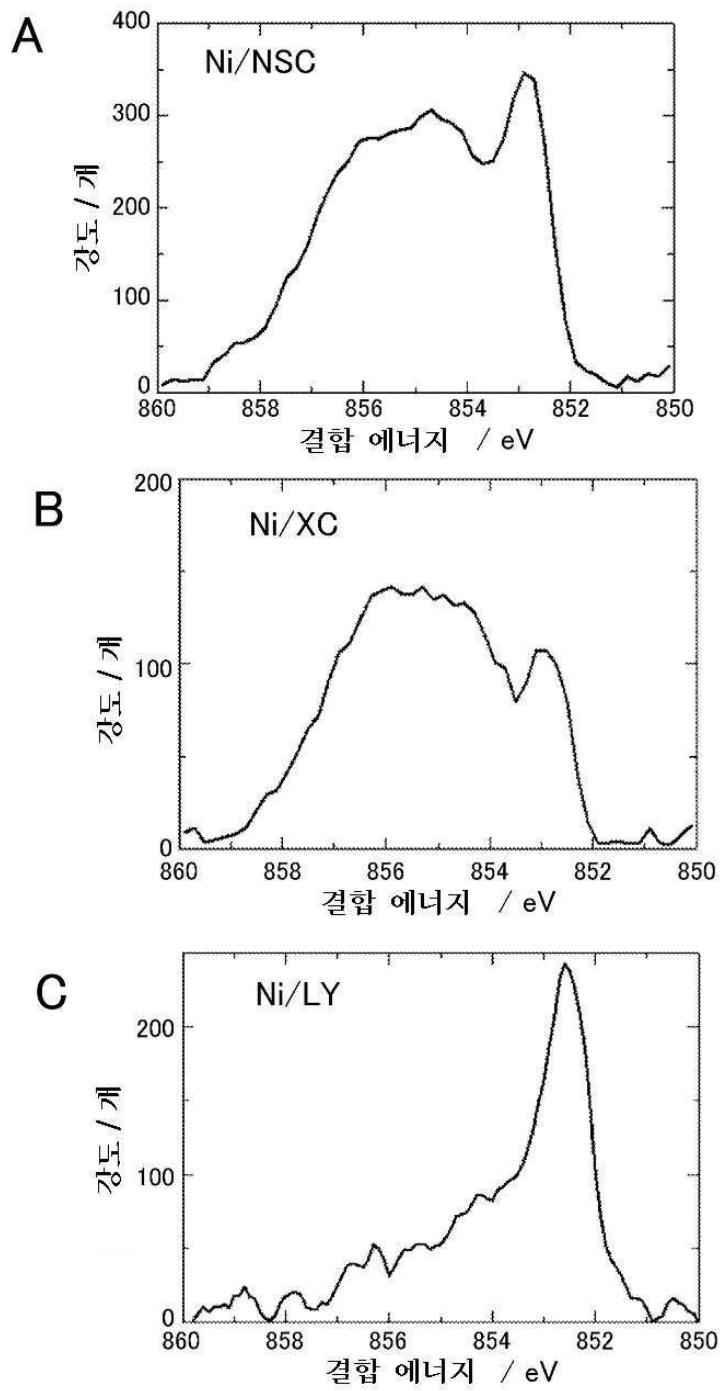
도면5

	Ni 입자크기 (nm)	Ni 결정자 크기 (nm)
Ni/NSC	5.5	5.0
Ni/XC	5.5	3.6
Ni/LY	5.0	3.9

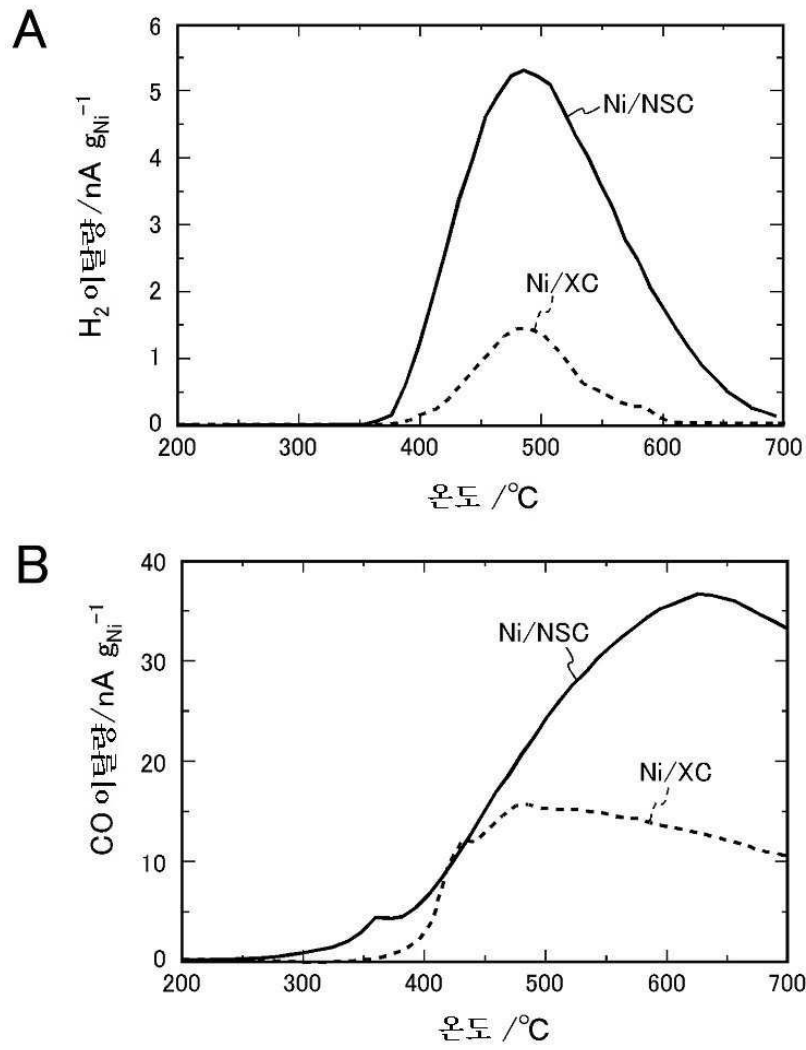
도면6



도면7



도면8



도면9

	CO 이탈량 (mmol/g-Ni)	H ₂ 이탈량 (mmol/g-Ni)	H ₂ /CO 비율 (-)
Ni/NSC	6.3	4.3	0.68
Ni/XC	3.9	0.8	0.21