



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0136701
(43) 공개일자 2018년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 23/63 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
 B01J 23/02 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 B01J 23/63 (2013.01)
 B01J 21/063 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0075774
 (22) 출원일자 2017년06월15일
 심사청구일자 2017년06월15일

(71) 출원인
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 함형철
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
 윤성필
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김영철, 김 순 영

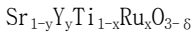
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **바이오 가스 개질용 촉매 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

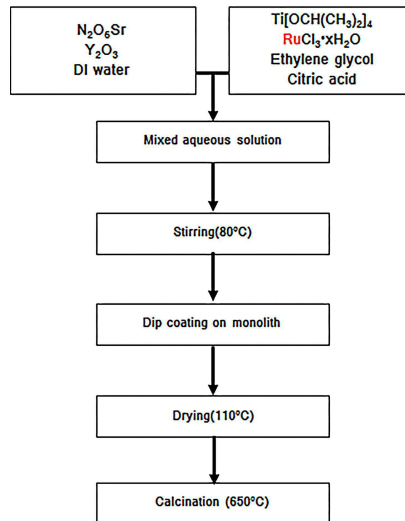
다단기공(hierarchically porous) 구조의 모노리스(monolithic) 지지체; 및 해당 지지체 상에 담지되며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 바이오가스 개질용 촉매가 제공된다.

[화학식 1]



(여기서, x는 0보다 크고 1보다 작다. y는 0보다 크고 0.1보다 작다. δ는 0 이상 1이하이다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 23/02 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/0215 (2013.01)
C10J 2300/0916 (2013.01)
C10J 2300/0986 (2013.01)

(72) 발명자

한중희

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

남석우

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

윤창원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

최선희

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

박현서

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

장성철

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

권병완

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

오주형

서울특별시 성북구 화랑로14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415148422

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 신재생에너지핵심기술개발

연구과제명 바이오가스(CO2함유) 개질용 페로브스카이트 촉매 원천 기술 및 1 L/min급 수소 생산 시스

템 개발

기여율 1/1

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2016.10.01 ~ 2017.09.30

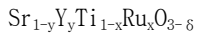
명세서

청구범위

청구항 1

다단기공(hierarchically porous) 구조의 모노리스(monolithic) 지지체; 및
상기 지지체 상에 담지되며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 바이오가스 개질용 촉매.

[화학식 1]



(여기서, x는 0보다 크고 1보다 작다. y는 0보다 크고 0.1보다 작다. δ는 0 이상 1이하이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,
x는 0보다 크고 0.05 이하인 것을 특징으로 하는 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,
y는 0 보다 크고 0.08 이하인 것을 특징으로 하는 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 바이오가스 개질용 촉매는 단일 상(single phase)의 균일 촉매(homogeneous catalyst)인 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 모노리스 지지체의 기공에 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 담지되는 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 모노리스 지지체 100 중량부에 대하여 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 10 내지 50 중량부로 담지되는 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 7

제4항에 있어서,
상기 바이오가스 개질용 촉매는 750~900℃의 온도에서 60 내지 80 시간의 운전 동안 80% 이상의 메탄 전환율을 나타내는 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 바이오가스 개질용 촉매는 바이오가스 건식 개질용인 바이오가스 개질용 촉매.

청구항 9

제1항에 따른 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법에 있어서,

하기 [화학식 2]로 표시되는 페로브스카이트(perovskite) 물질 중 스트론튬(Sr) 일부를 이트륨(Y)으로 도핑 치환하고, 티타늄(Ti) 일부를 루테튬(Ru)로 도핑 치환하여, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 모노리스(monolithic) 지지체에 코팅하여 바이오가스 개질용 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법.

[화학식 2]



청구항 10

제9항에 있어서,

상기 페로브스카이트(perovskite) 물질을 부분적으로 이트륨(Y) 및 루테튬(Ru)으로 도핑 치환하는 것은,

이트륨(Y), 스트론튬(Sr), 티타늄(Ti) 및 루테튬(Ru)을 포함하는 화합물을 용해시키기 위한 용매로서 증류수 또는 탈이온수(deionized water, DI water)를 사용하여 페치니 법(Pechini method)을 통해 수행되는 것인, 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 페로브스카이트(perovskite) 물질을 부분적으로 이트륨(Y) 및 티타늄(Ti)으로 도핑 치환한 후에,

상기 [화학식 1]로 표시되는 촉매를 수소, 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나 이상으로 활성화 처리하는 것을 포함하는, 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 활성화 처리는 비활성 기체로서 수소를 포함하는 가스를 사용하여 750℃ 내지 900℃에서 수행되는 것인, 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 모노리스(monolithic) 지지체에 코팅하는 단계는 딥 코팅을 통해 수행되는 것인, 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바이오 가스 개질용 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 바이오 가스 건식 개질(dry reforming of bio-gas)용 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석 연료의 대체 에너지 중 하나로서 각광받고 있는 연료 전지는 수소 생산 및 보관 기술에 크게 의존하기 때문에 사용이 제한적이다. 이에, 수소 생산 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 현재까지 개발된 수소 생산 방법 중 가장 경제적이고 친환경적인 방법은 바이오매스로부터 생성된 바이오 가스를 이용한 메탄 개질 반응을 이용하는 것이다. 특히, 수증기 사용으로 인한 에너지 손실을 방지하고자, 수증기 개질 반응보다는 바이오 가스에 포함된 메탄 및 이산화탄소를 직접 이용하는 건식 개질 반응을 이용할 수 있다. 건식 개질 반응의 경우 이산화탄소를 직접 이용한 개질 반응으로 이산화탄소를 분리하는 공정이 따로 필요하지 않아 효율을 극대화

할 수 있다.

[0003] 이러한 건식 개질 반응에는 일반적으로 니켈(Ni)을 기반으로 하는 촉매가 사용되며, 건식 개질 효율을 높이기 위해서 가격이 귀금속 촉매(Ru, Rh, Pd 등)를 주로 사용하나 경제적으로 수소 생산을 위해서는 저가 촉매 개발이 시급한 실정이다. 따라서 메탄과 이산화탄소를 효율적으로 분해하고 탄소 침적에 대한 저항성이 강한 촉매를 개발하는 것이 반드시 필요하다고 할 것이다.

[0004] 이를 해결하고자, 페로브스카이트 구조를 가진촉매를 사용하여 귀금속 촉매 대신 바이오 가스 개질용으로 사용하는 것에 대한 연구가 진행되고 있다. 하지만, 이와 같은 경우에는 촉매 활성이 귀금속을 사용한 촉매보다 낮은 단점을 보인다. 이에 따라, 여전히 새로운 촉매 개발에 대한 요구가 남아 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국 출원 특허 제10-2013-0133251호
 (특허문헌 0002) 한국 출원 특허 제10-2012-0108535호
 (특허문헌 0003) 한국 출원 특허 제10-2002-0079657호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 탄소 침적에 대하여 우수한 저항성을 갖고, 활성도가 높아 해당 촉매가 사용되는 연료 전지가 장기 운전되는 경우에도 높은 활성을 유지함으로써, 바이오 가스 개질, 특히 메탄 및 이산화탄소를 포함하는 바이오 가스의 건식 개질 시 수소, 일산화탄소 등을 포함하는 합성 가스를 용이하게 제조할 수 있는 바이오 가스 개질용 촉매, 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에서, 다단계공(hierarchically porous) 구조의 모노리스(monolithic) 지지체; 및 상기 지지체 상에 담지되며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 바이오가스 개질용 촉매가 제공된다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $Sr_{1-y}Y_yTi_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$

[0010] (여기서, x는 0보다 크고 1보다 작다. y는 0보다 크고 0.1보다 작다. δ는 0 이상 1이하이다.)

[0011] 예시적인 구현예에서, 상기 화학식 1에서의 x는 0보다 크고 0.05 이하 일 수 있다.

[0012] 예시적인 구현예에서, 상기 화학식 1에서의 y는 0 보다 크고 0.08 이하 일 수 있다.

[0013] 예시적인 구현예에서, 상기 바이오가스 개질용 촉매는 단일 상(single phase)의 균일 촉매(homogeneous catalyst)일 수 있다.

[0014] 예시적인 구현예에서, 상기 모노리스 지지체의 기공에 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 담지될 수 있다.

[0015] 예시적인 구현예에서, 상기 모노리스 지지체 100 중량부에 대하여 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 10 내지 50 중량부로 담지될 수 있다.

[0016] 예시적인 구현예에서, 상기 바이오가스 개질용 촉매는 750~900℃의 온도에서 60 내지 80 시간의 운전 동안 80% 이상의 메탄 전환율을 나타낼 수 있다.

[0017] 예시적인 구현예에서, 상기 바이오가스 개질용 촉매는 바이오 가스 건식 개질용일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법에 있어서, 하기 [화학식 2]로 표시되는 페로브스카이트(perovskite) 물질 중 스트론튬(Sr) 일부를 이트륨(Y)으로 도핑 치환하고, 티타늄(Ti) 일부를 루테튬(Ru)로 도핑 치환하여, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 [화학식 1]로 표시되는

화합물을 모노리스(monolithic) 지지체에 코팅하여 바이오가스 개질용 촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법이 제공된다.

[0019] [화학식 2]

[0020] $SrTiO_3$

[0021] 예시적인 구현예에서, 상기 페로브스카이트(perovskite) 물질을 부분적으로 이트륨(Y) 및 루테튬(Ru)으로 도핑 치환하는 것은, 이트륨(Y), 스트론튬(Sr), 티타늄(Ti) 및 루테튬(Ru)을 포함하는 화합물을 용해시키기 위한 용매로서 증류수 또는 탈이온수(deionized water, DI water)를 사용하여 페치니 법(Pechini method)을 통해 수행되는 것일 수 있다.

[0022] 예시적인 구현예에서, 상기 페로브스카이트(perovskite) 물질을 부분적으로 이트륨(Y) 및 티타늄(Ti)으로 도핑 치환한 후에, 상기 [화학식 1]로 표시되는 촉매를 수소, 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어지는 그룹에서 선택된 하나이상으로 활성화 처리하는 것을 포함할 수 있다.

[0023] 예시적인 구현예에서, 상기 활성화 처리는 비활성 기체로서 수소를 사용하여 750°C 내지 900°C 에서 수행되는 것일 수 있다.

[0024] 예시적인 구현예에서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 모노리스(monolithic) 지지체에 코팅하는 단계는 딥 코팅을 통해 수행되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 구현예들에 따른 바이오 가스 개질용 촉매는 기존의 귀금속 촉매들과 비교하여 적은 귀금속 촉매를 함량함에도 불구하고 촉매 활성도가 높고, 탄소 침적에 대한 우수한 저항성을 가져, 장기 운전을 수행하더라도 높은 활성을 유지하며 대용량으로 바이오 가스(이산화탄소 포함)를 이용한 건식 개질 반응을 진행할 수 있다. 이에 따라, 장시간 높은 활성으로 수소 비율이 높은 합성 가스를 용이하게 제조할 수 있다.

[0026] 나아가, 본 발명에 따른 바이오 가스 개질용 촉매는 그 제조 방법에 있어서, 증류수 또는 탈이온수(deionized water, DI water)를 사용하여 페치니 법(Pechini method)을 통해 제조되기 때문에, 실질적으로 불순물을 포함하지 않으며 단일 상의 균일 촉매로 제조될 수 있다.

[0027] 아울러, 본 발명에 따른 바이오 가스 개질용 촉매에서, 화학식 1로 표시되는 화합물이 간편한 딥 코팅(dip coating) 방법을 통해 모노리스 지지체에 담지되므로, 매우 경제적이고 효율적으로 촉매를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 바이오 가스 개질용 촉매 제조시, 압력을 증가시키지 않아도 제조할 수 있다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 바이오 가스 개질용 촉매의 제조 방법의 흐름을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 바이오 가스 개질용 촉매 및 비교예에 따른 촉매의 X선 회절 분석(X-ray diffractometry, XRD) 그래프이다.

도 3a 내지 3c는 비교예 3, 실시예 1 및 실시예 6에 따른 바이오 가스 개질용 촉매의 표면을 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 4a 내지 4c는 실시예 1 내지 3 및 실시예 6 내지 8에 따라 제조된 바이오 가스 개질용 촉매의 표면을 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 이미지이다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 바이오 가스 개질용 촉매에 있어서 운전시간에 따른 메탄 전환율을 실험한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0030] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

- [0031] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0032] 본 발명의 구현예에서 바이오 가스(bio-gas)란, 하수슬러지, 음식물 폐기물과 같은 바이오매스(biomass)를 혐기성 소화(anaerobic digester), 가스화(gasification), 및 열분해(pyrolysis)를 통해 생산할 수 있는 가스 상의 연료이다. 이러한 바이오 가스는 주성분으로서 메탄(55-70%) 및 이산화탄소(30-45%)를 포함하며, 황(S)과 같은 불순물을 포함하고 있다.
- [0033] 본 발명의 구현예에서 건식 개질 반응(dry reforming reaction)이란, 이산화탄소 및 메탄을 반응시켜 일산화탄소와 수소를 생산하는 반응을 의미한다. 건식 개질 반응은 이산화탄소의 재이용 측면에서 유용하며, 흡열 반응이어서 반응이 낫다. 참고로, 하기 반응식 1은 이산화탄소의 건식 개질 반응의 반응식이다.
- [0034] [반응식 1]
- [0035] $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ ($\Delta H_2 = +247$ kJ/mol)
- [0036] 본 발명의 구현예에서 균일 촉매(homogenous catalyst)란, 물질 격자 내에 치환되는 활성 물질이 포함되어 단일상(single phase)을 유지할 수 있는 촉매를 의미한다.
- [0037] 본 발명의 구현예에서 촉매의 장기 안정성이란, 촉매의 전환율 또는 수소 선택도(반응에 소모된 연료에 대한 생성된 수소의 몰 비), 즉 촉매 활성을 요구되는 수준 이상으로 장기간 높게 유지할 수 있는 특성을 의미한다. 따라서, 촉매의 장기 안정성이 향상된다는 것은 촉매의 수명이 향상되는 것을 의미한다.
- [0038] 본 발명의 구현예에서 페치니 법(Pechini method)이란 광범위하게, 폴리머 수지(구연산)에 포함된 산과 용매에 녹아있는 양이온들 간의 킬레이트(chelation) 작용, 및 금속-킬레이트 복합체와 폴리하드록시알코올(타이타늄 이소프로폭사이드)간의 중합에 의한 작용이 양이온의 분산을 일으켜 화학적으로 균일하고 안정한 전구체를 얻을 수 있는 분말 합성법을 의미한다.
- [0039] 본 발명의 구현예에서 다단기공 구조(hierarchically porous structures)란 마이크로 기공 (<2nm), 메조 기공 (2~50 nm), 매크로 기공 (>50 nm) 중에서 서로 다른 크기의 기공을 두 개 이상 동시에 포함하는 다공구조를 의미한다.
- [0040] 본 발명의 구현예에서, 딥코팅(dip-coating)이란 피코팅 물질을 코팅 용액이나 슬러리에 담겨 피코팅 물질 위에 전구체를 코팅하고 적당한 온도에서 소성하여 도막을 형성하는 방법을 의미한다. 본 발명의 구현예에서는 피코팅 물질인 모노리스 지지체를 페치니법으로 만든 페로브스카이트 촉매 용액에 코팅한 후 약 650℃ 에서 소성하여 촉매를 제조하였다.
- [0041] 본 발명의 구현예에서, ‘모노리스 지지체’란 촉매의 지지체로서, 원통형인 것을 의미한다. 제한되지 않으나, 상기 모노리스 지지체는 세라믹, 금속, 알루미늄, 실리카, 알루미늄, 타이타네이트(alumina titanate), 코디어라이트(Cordierite) ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 등을 포함할 수 있다.
- [0042] 이하, 본 발명의 구현예들을 첨부한 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 본 발명의 구현예들이 첨부된 도면을 참고로 설명되었으나 이는 예시를 위하여 설명되는 것이며, 이것에 의해 본 발명의 기술적 사상과 그 구성 및 적용이 제한되지 않는다.
- [0043] 바이오 가스 건식 개질용 촉매
- [0044] 본 발명의 촉매는 바이오 가스 개질용, 보다 구체적으로는 메탄 및 이산화탄소를 포함하는 바이오 가스의 건식 개질(dry reforming of bio-gas)용 촉매로서, 다단기공(hierarchically porous) 구조의 모노리스(monolithic) 지지체; 및 상기 모노리스 지지체 상에 담지되며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0045] [화학식 1]
- [0046] $Sr_{1-y}Y_yTi_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$
- [0047] (여기서, x는 0보다 크고 1보다 작다. y는 0보다 크고 0.1보다 작다. δ 는 0 이상 1이하이다.)
- [0048] 참고로, $SrTiO_3$ 의 페로브스카이트 격자 구조 내에 이트륨(Y)과 루테튬(Ru)이 도핑되면 도핑 금속에 의하여 O의

함량에 미세한 변화가 생길 수 있다. 즉, 상기 [화학식 1]에서 페로브스카이트의 O_3 은 $O_{3-\delta}$ (δ 는 0 내지 1이하)로 미세하게 변화될 수 있다.

- [0049] 상기 화합물은, $SrTiO_3$ 로 표시되는 페로브스카이트(perovskite) 물질 중 스트론튬(Sr) 일부가 이트륨(Y)으로 도핑 치환되고 티타늄(Ti) 일부가 루테튬(Ru)로 도핑 치환된 것이다. 즉, 상기 화합물은, ABO_3 의 구조를 갖는 페로브스카이트 물질에서 A 자리(Sr)의 일부 및 B 자리(Ti)의 일부가 각각 서로 다른 물질(A 자리에 Y 및 B 자리에 Ru)로 도핑 치환됨으로써, 페로브스카이트 구조를 유지할 수 있다.
- [0050] 따라서, 종래의 촉매들이 일반적으로 지지체에 활성 물질을 열처리함으로써 제조되어 2개 이상의 상(phase)으로 구성되는 이른바 불균일 촉매인 것과 달리, 상기 화합물은 촉매로서 사용될 때 단일 상(single phase)의 균일 촉매(homogeneous catalyst)로 작용할 수 있다. 그러므로 상기 화합물을 포함하는 촉매는 최소화된 합성 공정을 통해 제조될 수 있어 종래 촉매들보다 공정 효율 및 경제적 측면에서 보다 유용하다.
- [0051] 상기 화합물 중, 티타늄 자리(페로브스카이트 구조의 B 자리)에 치환되는 Ru(루테튬)은 높은 촉매 활성을 갖는다. 또한, 스트론튬 자리(페로브스카이트 구조의 A자리)에 치환되는 이트륨(Y)은 해당 촉매에 향상된 전기전도도를 제공할 수 있다. 더욱이 ABO_3 의 구조를 갖는 페로브스카이트 촉매는 고유적으로 황(S) 및 탄소(C)에 대하여 저항성이 우수하므로, 상기 화합물을 포함하는 바이오가스 개질용촉매는 바이오 가스 개질 반응에 대한 높은 촉매 활성을 가질 수 있고, 또한 탄소 침적 현상 및/또는 촉매 피독 현상에 대해 높은 저항성을 가질 수 있다.
- [0052] 특히, 상기 촉매는, 바이오 가스에 포함되어 있는 이산화탄소를 선택적으로 제거함으로써 개질 반응이 진행되는 스팀 개질보다, 이산화탄소를 개질 반응에 직접 사용하여 별도의 이산화탄소 분리 공정이 추가적으로 요구되지 않는 건식 개질에 사용될 경우, 그 효과가 극대화될 수 있다.
- [0053] 예시적인 구현예들에 있어서, 촉매의 단일 상 유지, 탄소 침적 및/또는 촉매 피독 방지, 촉매의 활성 유지와 향상된 전기전도도를 모두 고려할 때, 티타늄 자리(페로브스카이트 구조의 B 자리)에 치환되는 루테튬(Ru)의 양, 즉 상기 [화학식 1]에서 x 는 0보다 크고 0.05 이하($0 < x \leq 0.5$)인 것이 바람직할 수 있다. 특히, x 는 0.03인 경우가 바람직할 수 있다. 또한, 스트론튬 자리(페로브스카이트 구조의 A자리)에 치환되는 이트륨(Y)의 양, 즉 상기 [화학식 1]에서 y 는 0보다 크고 0.08 이하($0 < y \leq 0.08$), 특히 y 는 0.08인 것이 바람직할 수 있다.
- [0054] 상기 [화학식 1]에서 y 가 0.08인 경우 단일상을 유지하면서도 전기 전도도가 가장 우수한 것으로 생각된다. 하지만 이 경우에 만일 x 가 0인 경우 즉, 티타늄 사이트에 루테튬의 치환이 없는 경우에는 촉매 활성도가 매우 낮게 된다. 그러나, x 가 미량이라도 치환되는 경우(예컨대 $x=0.01$, $x=0.02$, 0.05 , 0.1 . 등과 유사하게 매우 높은 정도의 개질 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0055] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 바이오가스 개질용 촉매는 질소(N), 헬륨(He), 아르곤(Ar) 등을 포함하는 비활성 기체를 이용하여 활성화 처리되거나, 수소(H)를 이용하여 환원 분위기 하에서 활성화 처리된 것일 수 있다. 특히, 상기 촉매는 환원 분위기 하에서 활성화 처리된 것일 수 있으며, 환원 분위기에서는 촉매 표면에 붙은 산소를 제거하여 활성점에 반응물이 화학흡착 될 수 있게 된다.
- [0056] 한편, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물은 모노리스(monolithic) 지지체에 담지될 수 있으며, 구체적으로 딥-코팅(dip-coating) 공정을 통해 담지될 수 있다. 딥-코팅(dip-coating)을 수행하는 경우 보다 간편하게 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 코팅할 수 있다.
- [0057] 예시적인 구현예에서, 상기 모노리스(monolithic) 지지체에 포함될 수 있는 물질로서는 기존의 모노리스(monolithic) 지지체가 포함할 수 있는 물질이라면 제한되지 않으나, 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 알루미늄나타이타네이트(alumina titanate), 코디어라이트(Codierite) ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) 등을 포함할 수 있다.
- [0058] 아울러, 모노리스(monolithic) 지지체는 다단기공(hierarchically porous) 구조를 가질 수 있고, 이 경우 지지체 내에 다양한 크기를 갖는 기공이 복수 개로 생겨, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 많은 양으로 담지될 수 있다.
- [0059] 예시적인 구현예에서 상기 모노리스 지지체의 비표면적은 34 내지 $37 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 범위 이내일 수 있다.
- [0060] 한편, 상기 모노리스 지지체 100 중량부에 대하여 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물이 10 내지 50 중량부로 담지될 수 있으며, 구체적으로는 20 내지 45 중량부로 담지될 수 있다. 10 중량부 미만으로 담지되는 경우 촉매 활성점 부족으로 인한 성능 저하 현상이 일어나고, 50 중량부를 초과하는 경우 물질 전달 저하(mass transfer

limitation)로 인해 촉매의 성능이 저하될 수 있다.

- [0061] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 바이오 가스 개질용 촉매는 다단기공 구조를 갖는 모노리스 지지체에 담지된 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 바, 이산화탄소를 포함하는 바이오가스의 개질 반응시 매우 우수한 촉매 성능을 보일 수 있다.
- [0062] 예시적인 구현예에서, 상기 바이오가스 개질용 촉매는 750-900℃의 온도에서 60 내지 80 시간의 운전 동안 80% 이상의 촉매 성능을 보일 수 있다. 구체적으로, 상기 바이오가스 개질용 촉매는 750℃에서 70시간 운전 동안 83%이상의 메탄 전환율을 보일 수 있다.
- [0063] 바이오 가스 건식 개질용 촉매의 제조 방법
- [0064] 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 촉매는 하기 [화학식 2]로 표시되는 페로브스카이트(perovskite) 물질 중 스트론튬(Sr) 일부를 이트륨(Y)으로 도핑 치환하고, 티타늄(Ti) 일부를 루테튬(Ru)로 도핑 치환하여, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 모노리스(monolithic) 지지체에 코팅하여 바이오가스 개질용 촉매를 제조하는 단계; 를 포함하는 바이오가스 개질용 촉매의 제조 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [0065] [화학식 2]
- [0066] $SrTiO_3$
- [0067] 예시적인 구현예에서, 상기 페로브스카이트(perovskite) 물질을 부분적으로 이트륨(Y) 및 루테튬(Ru)으로 도핑 치환하는 것은, 이트륨(Y), 스트론튬(Sr), 티타늄(Ti) 및 루테튬(Ru)을 포함하는 화합물을 용해시키기 위한 용매로서 증류수 또는 탈이온수(deionized water, DI water)를 사용하여, 알려진 건식 촉매 제조법 중 페치니 법(Pechini method)을 통해 수행될 수 있다.
- [0068] 보다 구체적으로, 질산이트륨[$Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$] 및 질산스트론튬[$Sr(NO_3)_3 \cdot H_2O$]을 증류수 또는 탈이온수(DI water)에 용해시켜 제1 용액을 제조한다. 티타늄 이소프로폭사이드[$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$] 및 구연산을 에틸렌글리콜에 충분히 용해시켜 제2 용액을 제조한다. 루테튬 클로라이드[$(Cl_3Ru \cdot xH_2O)$]을 증류수 또는 탈이온수(DI water)에 용해시켜 제3 용액을 제조한다. 이때, 이트륨(Y), 스트론튬(Sr), 티타늄(Ti) 및 루테튬(Ru)의 각 화합물들은 종래와 같이 에탄올이 아닌 증류수 또는 탈이온수(DI water)에 용해됨으로써, 제조되는 촉매 내에 불순물 함량을 최소화시킬 수 있다.
- [0069] 이렇게 제조된 상기 제1 용액, 제2 용액 및 제3 용액을 함께 혼합하여 약 80℃에서 충분히 교반하고, 약 110℃에서 건조시켜 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다.
- [0070] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조한 이후, 약 300℃ 이상 내지 450℃ 이하 온도에서 하소(calcination)할 수도 있다. 상기 하소 공정은 1회 이상, 예를 들어 약 300℃에서 1차 하소 공정을 수행하고, 약 450℃에서 2차 하소 공정을 수행함으로써 수행될 수 있다. 이에 따라, 촉매 제조 중 발생할 수 있는 유기물을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0071] 이상 설명한 공정들이 용매로서 증류수 또는 탈이온수(deionized water, DI water)를 사용하는 페치니 법(Pechini method)이다.
- [0072] 이에 따라, 상술한 공정을 통해 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 겔 용액을 제조할 수 있다.
- [0073] 이후, 상기 겔 용액을 모노리스 지지체에 덩 코팅하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 모노리스 지지체에 담지시켜 바이오 가스 개질용 촉매를 제조 할 수 있다.
- [0074] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 겔 용액을 덩 코팅하는 것은 피코팅 물질인 모노리스 지지체를 페치니법으로 만든 $Sr_{1-y}Y_yTi_{1-x}Ru_xO_{3-\delta}$ 촉매 용액에 코팅한 후 약 600 내지 700℃ 에서 소성하는 것이며, 이에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 모노리스 지지체에 보다 다량으로 담지될 수 있다.
- [0075] 한편, 상기 덩 코팅 공정을 반복적으로 수행하여 촉매의 담지량을 조절할 수 있다. 이와 같은 덩 코팅 공정은, 진공 코팅이나 열분해 코팅과 같은 복잡하거나 많은 장비가 요구되지 않는 간단한 방법으로 시간이나 비용을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.

- [0076] 이후, 제조된 바이오 가스 개질용 촉매를 활성화 처리하여 촉매의 활성을 향상시킬 수 있다.
- [0077] 예시적인 구현예들에 있어서, 상기 활성화 처리는 질소, 아르곤, 헬륨 등의 비활성 기체를 이용하거나, 또는 수소를 포함하는 질소 밸런스 가스를 이용하여 수행될 수 있다. 특히, 상기 활성화 처리는 환원 분위기 하에서 수행될 수 있다. 환원 분위기에서는 촉매 표면에 붙은 산소를 제거하여 활성점에 반응물이 화학흡착 될 수 있게 된다.
- [0078] 일 구현예에 있어서, 상기 활성화 처리는 수소를 사용하여 750℃ 내지 900℃, 구체적으로 800 내지 850℃에서 수행될 수 있다. 상기 범위 미만으로 활성화 처리 공정이 진행되는 경우 촉매 활성 향상의 효과가 미비할 수 있으며, 상기 범위를 초과하여 활성화 처리 공정이 진행되는 경우 오히려 촉매의 성능이 저하될 수 있다.
- [0079] 진술한 바와 같이, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따라 제조된 바이오 가스 개질용 촉매는 모노리스 지지체에 담지된 페로브스카이트 구조를 갖는 물질을 포함할 수 있다. 이에 따라, 종래에 비해 보다 많은 양의 촉매 활성을 띄는 화합물이 촉매 지지체에 담지될 수 있으므로, 상기 촉매의 촉매 활성이 보다 향상될 수 있다.
- [0080] 일 예로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-\delta}$ 인 경우(즉, 루테튬이 3몰%로 도핑된 경우)로서 모노리스 지지체에 도핑된 경우, 단순 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.95}Ru_{0.05}O_{3-\delta}$ 파우더 촉매와 동등 내지 우수한 촉매 활성을 보일 수 있다. 이에 따라, 귀금속 촉매를 소량 이용하고도 높은 촉매활성을 보일 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 바이오가스 개질용 촉매 제조시, 접착제, 바인더 또는 기공 형성제를 사용하지 않으므로, 촉매의 유기물에 의한 피독 현상 없이 촉매 활성이 유지될 수 있다.
- [0082] 아울러, 본 발명의 예시적인 구현예들에 따른 촉매는 용매로서 증류수 또는 탈이온수(deionized water, DI water)를 사용하여 페치니 법(Pechini method)을 통해 제조되기 때문에, 실질적으로 불순물을 포함하지 않으며 단일 상의 균일 촉매로 제조될 수 있다.
- [0083] 또한, 촉매 활성을 위해 촉매 제조 시 종래에는 환원 분위기 하에 수소로만 활성화 처리 공정을 수행하는 경우, 높은 촉매 활성 및 장기 안정성을 갖도록 제조될 수 있다.
- [0084] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예들에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0085] 실시예
- [0086] [실시예 1]
- [0087] 질산이트륨[$Y(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (알드리치)] 3.064g 및 질산스트론튬[$Sr(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (알드리치)] 19.469g을 탈이온수(DI water)에 동시에 용해하였다. 티타늄 이소프로폭사이드[$Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ (알드리치)] 28.13g과 구연산 76.8g을 에틸렌글리콜 200g에 충분히 녹인 후, 이어서 루테튬 클로라이드[$(Cl_3Ru \cdot xH_2O)$ (준세이)] 0.622g을 탈이온수(DI water)에 넣어 안정화를 위하여 용해하였다. 각 용액들을 함께 24시간 동안 80℃에서 혼합하여 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-\delta}$ 을 포함하는 겔(gel)용액을 제조하였다(Ru이 3% 도핑됨). 이후, 모노리스 지지체(코닝사 FLORATM 제품)에 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-\delta}$ 0.2g이 담지될 수 있도록 딥 코팅 후, 110℃에서 건조하였다. 마지막으로 650℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 이에 따라, 모노리스 지지체에 담지된 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-\delta}$ 를 포함하는 촉매(이하, Ru-SYT coated monolith로 표시)가 제조되었다.
- [0088] [실시예 2]
- [0089] 실시예 1에서, 모노리스 지지체(코닝사 FLORATM 제품)에 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-\delta}$ 0.1g이 담지될 수 있도록 딥 코팅하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다.
- [0090] [실시예 3]
- [0091] 실시예 1에서, 모노리스 지지체(코닝사 FLORATM 제품)에 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-\delta}$ 0.3g이 담지될 수 있도록 딥 코팅하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다.

- [0092] [실시예 4]
- [0093] 실시예 1에서, Ru-SYT coated monolith를 제조한 이후, 수소를 포함하는 질소 밸런스 가스를 사용하여 750℃에서 활성화 처리하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다.
- [0094] [실시예 5]
- [0095] 실시예 1에서, Ru-SYT coated monolith를 제조한 이후, 수소를 포함한 질소 밸런스가스를 사용하여 800℃에서 활성화 처리하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다
- [0096] [실시예 6]
- [0097] 실시예 1에서, Ru-SYT coated monolith를 제조한 이후, 수소를 포함하는 질소 밸런스 가스를 사용하여 850℃에서 활성화 처리하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다.
- [0098] [실시예 7]
- [0099] 실시예 2에서, Ru-SYT coated monolith를 제조한 이후, 수소를 포함하는 질소 밸런스 가스를 사용하여 850℃에서 활성화 처리하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다.
- [0100] [실시예 8]
- [0101] 실시예 3에서, Ru-SYT coated monolith를 제조한 이후, 수소를 포함하는 질소 밸런스 가스를 사용하여 850℃에서 활성화 처리하였다는 점을 제외하고는 동일한 공정을 수행하였다.
- [0102] [비교예 1]
- [0103] 질산이트륨[Y(NO₃)₃ · H₂O (알드리치)] 3.064g 및 질산스트론튬[Sr(NO₃)₃ · H₂O (알드리치)] 19.469g을 탈이온수(DI water)에 동시에 용해하였다. 티타늄 이소프로폭사이드[Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (알드리치)] 28.13g과 구연산 76.8g을 에틸렌글리콜 200g에 충분히 녹인 후, 이어서 루테늄 클로라이드[(Cl₃Ru · xH₂O)(준세이)] 0.622g을 탈이온수(DI water)에 넣어 안정화를 위하여 용해하였다. 각 용액들을 함께 24시간 동안 80℃에서 혼합하고, 110℃에서 건조하였으며, 유기물 제거를 위해 공기 중 400℃에서 하소(calcination) 하였다. 마지막으로 650℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 이에 따라, Ru이3% 도핑된 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-δ}의 촉매[이하, Ru3-SYT(powder)로 표시] 제조되었다.
- [0104] [비교예 2]
- [0105] 질산이트륨[Y(NO₃)₃ · H₂O (알드리치)] 3.064g, 질산스트론튬[Sr(NO₃)₃ · H₂O (알드리치)] 19.469g, 티타늄 이소프로폭사이드[Ti(OCH(CH₃)₂)₄ (알드리치)] 27.6g, 구연산 76.8g, 에틸렌글리콜 200g 및 루테늄 클로라이드[(Cl₃Ru · xH₂O)(준세이)] 1.088g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 공정들을 수행하여 Ru이 5% 도핑된 Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.95}Ru_{0.05}O_{3-δ}의 촉매[이하, Ru5-SYT(powder)로 표시]가 제조되었다.
- [0106] [비교예 3]
- [0107] 모노리스 지지체(코닝사 FLORA™ 제품)를 비교예 3으로서 사용하였다.
- [0108] [실험예 1: 촉매의 조성 평가]
- [0109] 촉매의 조성을 평가하기 위하여, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 3에 따른 촉매들에 대해 X선 회절 분석(X-ray Diffraction, XRD)을 수행하였다. 그 결과는 도 2에 도시된 바와 같다.
- [0110] 도 2를 참조하면, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 3에 따른 촉매들은 기본 구조로서 SrTiO₃의 페로브스카이트 구조를 가지며, 스트론튬(Sr) 일부가 이트륨(Y)으로 티타늄(Ti) 일부가 니켈(Ru)로 각각 도핑 치환된 단일 상의 균일 촉매인 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명의 촉매는 상기 [화학식 1]로 표시되는 단일 상의 균일 촉매이며, 이는 용매로서 에탄올이 아닌 증류수 또는 탈이온수를 이용하여 페치니 법(Pechini method)을 통해 용이하게 제조될 수 있음을 알 수 있다.
- [0111] [실험예 2: 촉매 활성화 유무에 따른 촉매의 성능 평가]

[0112] 촉매 활성화 유무에 따른 촉매의 성능을 평가하기 위하여, 비교예 3, 실시예 1 및 실시예 6에 따라 제조된 촉매를 이산화탄소 포함 바이오 가스의 건식 개질 반응에 사용하였다. 이때, 건식 개질 반응 전후의 촉매의 표면을 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다. 그 결과는 도 3a 내지 3c에 도시된 바와 같다.

[0113] 도 3a 내지 3c를 참조하면, 실시예 1에 따라 제조된 촉매의 경우(도 3b) 모노리스 지지체(도 3a) 대비 기공구조가 다수 생성되어 가스가 용이하게 이동할 수 있음을 확인할 수 있었다. 한편, 실시예 6에 따라 제조된 촉매의 경우(도 3c), 어떠한 활성화 처리 공정도 수행되지 않은 실시예 1에 따라 제조된 촉매 대비 다공성 구조가 보다 우수하게 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0114] [실험예 3: 화합물의 담지량에 따른 촉매의 기공구조의 변화 평가]

[0115] 촉매 활성화 조건에 따른 촉매의 성능을 평가하기 위하여, 실시예 1 내지 3 및 실시예 6 내지 8에 따라 제조된 촉매의 표면을 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다. 그 결과는 도 4a 내지 4c에 도시된 바와 같다.

[0116] 도 4a 내지 4c를 참조하면, 실시예 6 내지 8에 따라 제조된 촉매의 경우(각 도면의 하단), 어떠한 활성화 처리 공정도 수행되지 않은 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 촉매 대비(각 도면의 상단) 다공성 구조가 보다 현저히 우수함을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 환원 분위기에서 촉매 활성화한 촉매는 표면이 소결 현상으로 인해 가스가 흐를 수 있는 채널이 증가하고 그에 따른 촉매 활성화 성능이 증가한다는 것을 확인하였다.

[0117] 다만, 실시예 7과 같이 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-δ}$ 의 양이 적으면 촉매 활성점 부족으로 인한 성능 저하 현상이 일어나고, 또한 실시예 8과 같이 $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-δ}$ 가 0.2g보다 많은 양이 들어가면 물질 전달 저하(mass transfer limitation)로 인한 약간의 성능 저하 현상이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이에 따라, $Sr_{0.92}Y_{0.08}Ti_{0.97}Ru_{0.03}O_{3-δ}$ 0.2g을 모노리스 지지체에 담지시킨 경우가 가장 적절함을 확인할 수 있었다.

[0118] [실험예 4: 활성화 처리 온도에 따른 촉매의 성능 평가]

[0119] 촉매 활성화 조건에 따른 촉매의 성능을 평가하기 위하여, 실시예 4 내지 6에 따라 제조된 촉매를 이산화탄소 포함 바이오 가스의 건식 개질 반응에 사용하였다. 그 결과는 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

표 1

	활성화온도(℃)	Ru3-SYT의 담지량(g)	메탄 변환율(%)
실시예 4	750	0.2	10
실시예 5	800	0.2	20
실시예 6	850	0.2	83

[0121] 상기 표를 살펴보면, 활성화 온도가 750℃인 경우가 가장 메탄 변환율이 낮은 것으로 판단되었으며, 활성화 온도가 높아질수록 환원 분위기에서 촉매 활성화한 촉매는 표면이 소결 현상으로 인해 가스가 흐를 수 있는 채널이 증가하고 그에 따른 촉매 활성화 성능이 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 특히 활성화온도가 850℃인 실시예 6의 경우 촉매 활성화 성능이 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0122] [실험예 5: 담지량에 따른 촉매의 촉매의 성능 평가]

[0123] [화학식 1]로 표시되는 화합물의 담지량 변화에 따른 촉매의 성능을 평가하기 위하여, 비교예 1 내지 3 및 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 촉매를 이산화탄소 포함 바이오 가스의 건식 개질 반응에 사용하였다. 그 결과는 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

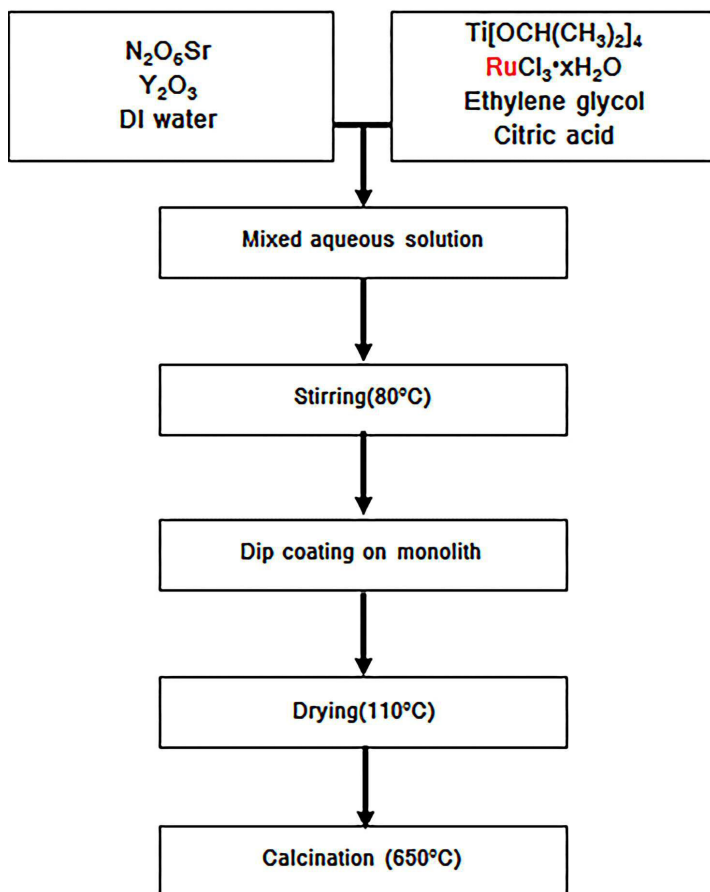
표 2

	촉매	Ru3-SYT의 담지량(g)	메탄 변환율(%)
비교예 1	Ru3-SYT(파우더)	0.2	73
비교예 2	Ru5-SYT(파우더)	0.2	83
비교예 3	모노리스 지지체	0	0
실시예 2	Ru3-SYT/모노리스 지지체	0.1	64
실시예 1	Ru3-SYT/모노리스 지지체	0.2	83
실시예 3	Ru3-SYT/모노리스 지지체	0.3	80

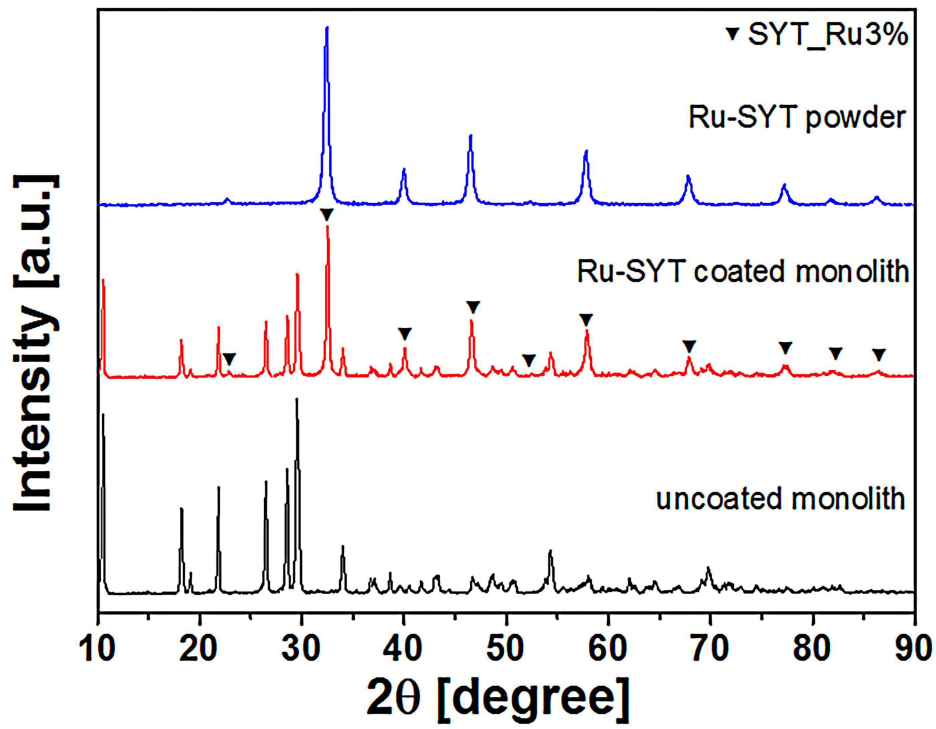
- [0125] 상기 표를 살펴보면, 모노리스 지지체에 Ru3-SYT를 담지시킨 경우가(실시에 1 내지 3), 그렇지 않은 경우에 비하여 메탄 변환율이 훨씬 높은 것을 확인할 수 있었다. 아울러, 실시에 1 내지 3을 살펴보면 일반적으로 Ru3-SYT의 담지량이 증대될수록 메탄 변환율이 높아지는 것을 확인할 수 있었으나, 담지량이 적으면 촉매 활성점 부족으로 인한 성능 저하 현상이 일어나고, 또한 담지량이 0.2g보다 많은 양이 들어가면 물질 전달 저하(mass transfer limitation)로 인한 약간의 성능 저하 현상이 일어난다는 것을 알 수 있었다.
- [0126] [실험예 6: 장시간 운전에 따른 메탄 전환율의 촉매의 성능 평가]
- [0127] 장시간 운전에 따른 촉매의 성능을 평가하기 위해, 실시에 1에 따라 제조된 촉매를 이산화탄소 포함 바이오 가스의 건식 개질 반응에 사용하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0128] 도 5를 살펴보면, 실시에 1에 따라 제조된 촉매를 사용한 경우, 70시간이상 반응을 수행한 이후 후에도 탄소 침적에 대한 저항성이 높아 촉매가 사용되는 반응 시간이 길어짐에도 불구하고 촉매의 성능이 유지될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 해당 촉매가 사용되는 연료 전지가 장기 운전되는 경우에도 높은 활성을 유지함으로써, 바이오 가스 개질, 특히 메탄 및 이산화탄소를 포함하는 바이오 가스의 건식 개질 시 수소, 일산화탄소 등을 포함하는 합성 가스를 용이하게 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

도면1

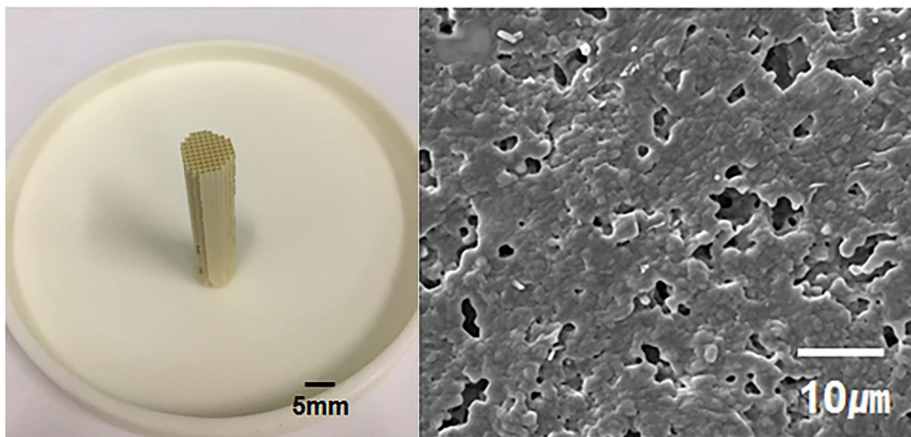


도면2



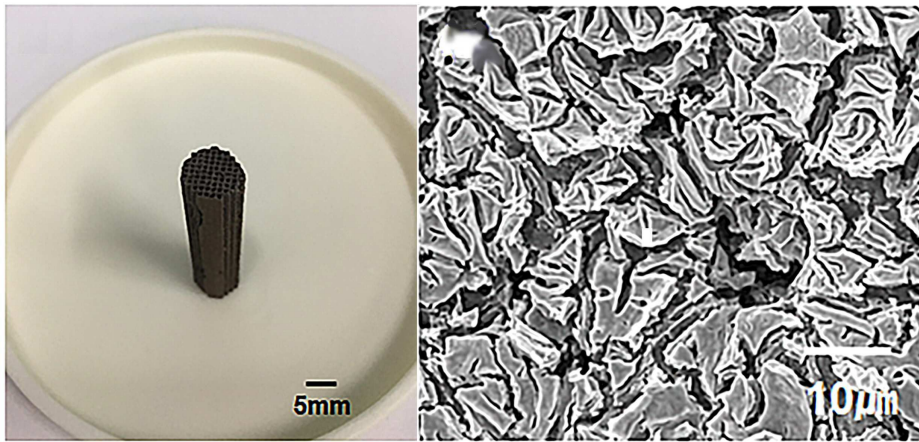
도면3a

[비교예 3 : Uncoated monolith]



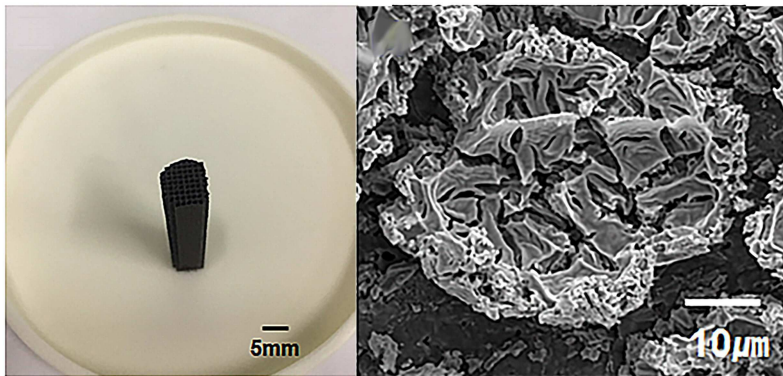
도면3b

[실시예 1 : 0.2g of Ru-SYT coated monolith]



도면3c

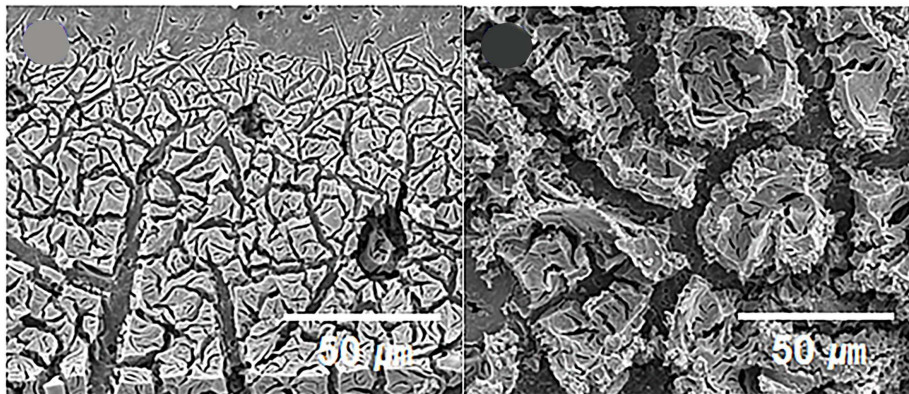
[실시예 6 : After tested 0.2g of Ru-SYT coated monolith]



도면4a

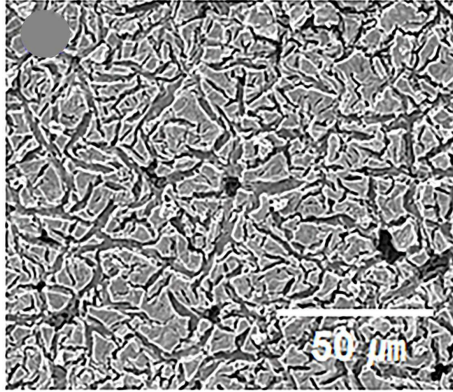
[실시예 2]
0.1g of Ru-SYT coated
monolith

[실시예 7]
After tested 0.1g of Ru-
SYT coated monolith

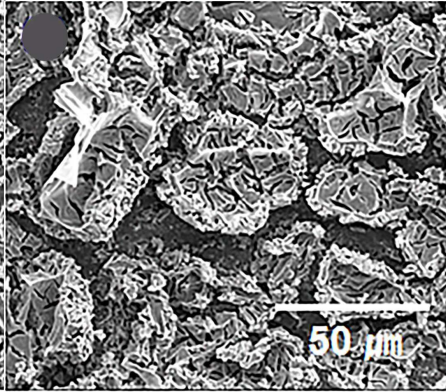


도면4b

[실시예 1]
0.2g of Ru-SYT coated
monolith

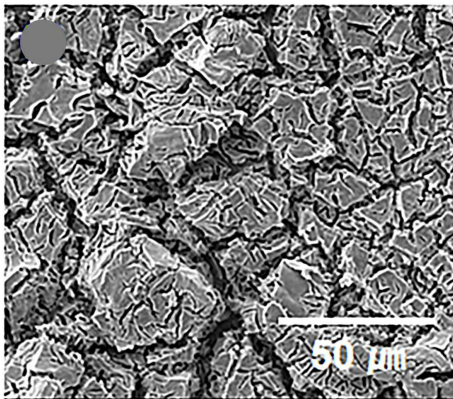


[실시예 6]
After tested 0.2g of Ru-
SYT coated monolith

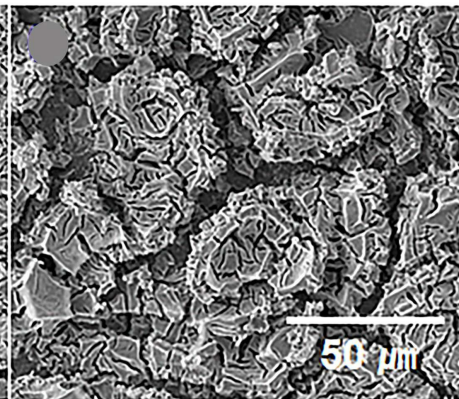


도면4c

[실시예 3]
0.3g of Ru-SYT coated
monolith



[실시예 8]
After tested 0.3g of Ru-
SYT coated monolith



도면5

