



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월20일

(11) 등록번호 10-1504776

(24) 등록일자 2015년03월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/89 (2006.01) *C01B 3/40* (2006.01)
B01J 29/14 (2006.01) *H01M 8/06* (2015.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7024853
- (22) 출원일자(국제) 2008년07월18일
 심사청구일자 2013년04월24일
- (85) 번역문제출일자 2009년11월27일
- (65) 공개번호 10-2010-0033370
- (43) 공개일자 2010년03월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/001931
- (87) 국제공개번호 WO 2009/011133
 국제공개일자 2009년01월22일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2007-188839 2007년07월19일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2006061760 A*
 JP2007319737 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
도다 교교 가부시끼가이샤
 일본 히로시마켄 히로시마시 미나미쿠 교바시초 1반 23고
- (72) 발명자
다카하시, 신지
 일본 7390652 히로시마켄 오타케시 메이지신카이 1반 4고 도다 교교 가부시끼가이샤 오타케 소조 센터 내
고바야시, 나오야
 일본 7390652 히로시마켄 오타케시 메이지신카이 1반 4고 도다 교교 가부시끼가이샤 오타케 소조 센터 내
- (74) 대리인
장수길, 박보현, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 **탄화수소를 분해하는 촉매, 상기 촉매를 이용한 혼합 개질 가스의 제조 방법 및 연료 전지 시스템**

(57) 요약

본 발명은 마그네슘, 알루미늄, 니켈 및 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매이며, 금속 루테튬 미립자 및/또는 금속 팔라듐 미립자의 평균 입자경이 0.5 nm 내지 20 nm이고, 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐의 함유량이 상기 촉매에 대해서 0.05 내지 5.0 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 제공한다. 본 발명의 촉매는 탄소수 2 이상의 탄화수소(C2)를 포함하는 탄화수소를 효율적으로 분해하여, 보다 저렴하고, 탄화수소의 분해·제거에 대해서 우수한 촉매 활성을 나타내며, 특히 프로판의 분해능이 우수하고, 내코킹성이 우수하다.

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘, 알루미늄, 니켈 및 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매로서, 상기 촉매의 금속 루테튬 미립자 및/또는 금속 팔라듐 미립자의 평균 입자경이 0.5 nm 내지 20 nm이고, 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐의 함유량이 상기 촉매에 대해서 0.05 내지 5.0 중량%이며, 금속 코발트 미립자의 평균 입자경이 1 내지 20 nm이고, 금속 코발트의 함유량이 탄화수소를 분해하는 촉매에 대해서 0.01 내지 20 중량%이며, 상기 촉매에 대해서 중량대비 1 내지 50 %의 점토 광물을 존재시키는 것을 특징으로 하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 니켈 미립자의 평균 입자경이 1 내지 20 nm이며, 금속 니켈의 함유량이 탄화수소를 분해하는 촉매에 대해서 0.1 내지 20 중량%인 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 점토 광물이 제올라이트, 세피올라이트 및 몬모릴로나이트로부터 선택된 1종 이상인 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 점토 광물에 평균 입자경이 50 nm 이하인 루테튬, 로듐, 이리듐, 백금, 금, 은, 팔라듐, 니켈, 코발트, 구리, 철, 아연, 바나듐, 망간으로부터 선택된 1종 또는 2종의 원소를 담지시킨 것을 특징으로 하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매.

청구항 6

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 탄화수소를 분해하는 촉매를 이용하여, 반응 온도가 250 °C 내지 850 °C 이고, 스팀과 카본의 몰비(S/C)가 1.0 내지 6.0이며, 공간 속도(GHSV)가 100 내지 100000 h⁻¹의 조건하에서, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소와 수증기를 반응시키는 것을 특징으로 하는 탄화수소로부터 수소를 포함하는 혼합 개질 가스를 제조하는 방법.

청구항 7

제1항, 제2항, 제4항 및 제5항 중 어느 한 항에 기재된 촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는 연료 전지 시스템.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 탄소수 2 이상의 탄화수소(C2)를 포함하는 탄화수소를 효율적으로 분해하고, 보다 저렴하며, 탄화수소의 분해·제거에 대해서 우수한 촉매 활성을 나타내고, 특히 프로판의 분해능이 우수하며, 내코킹성이 우수한 촉매의 제공을 목적으로 한다.

[0002] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용함으로써, C2 이상의 탄화수소, 특히 프로판을 효과적으로 분해·제거함과 동시에, 수소를 제조하는 것을 목적으로 한다.

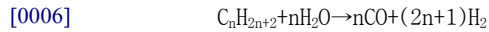
배경기술

[0003] 최근 지구 환경의 문제로부터 신에너지의 조기 실용화 기술이 각광받고 있다. 그 수단 중 하나로서 연료 전지가 주목받고 있다. 이 연료 전지는, 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시킴으로써, 화학 에너지를 전기 에너지

지로 변환하는 것이며, 에너지의 이용 효율이 높다는 특징을 갖고 있고, 민간용, 산업용 또는 자동차용 등으로서, 실용화 연구가 적극적으로 이루어지고 있다. 이 연료 전지에는 사용하는 전해질의 종류에 따라서, 인산형(PEFC), 용융 탄산염형(MCFC), 고체 산화물형(SOFC), 고체 고분자형(PEFC) 등의 타입이 알려져 있다.

[0004] 도시 가스 13A, LPG, 등유, 가솔린, 나프타 등의 탄화수소 함유 연료를 개질하여 수소를 주성분으로 하는 개질 가스를 얻는 방법으로서, SR(스팀 개질), POX(부분 산화), SR+POX(자열) 등의 기술이 있다. 이러한 개질 기술 중, 높은 수소 농도의 개질 가스가 얻어지기 때문에, SR의 열병합 발전(cogeneration)에의 적용 검토에 가장 역점을 두고 있다.

[0005] 스팀 개질(SR)은 이하의 반응식에 의해서 행해진다.



[0008] 일반적으로, 이 반응은 600 ℃ 내지 800 ℃에서 행해지고, S/C(수증기/탄소비: Steam/Carbon비)가 2.0 내지 3.5 부근에서 행해진다. 이 반응은 흡열 반응이어서, 온도가 높을수록 반응이 촉진될 수 있다.

[0009] 일반적으로 연료 전지 시스템에서는, 탈황기를 이용하여 연료 중의 황분을 거의 완전히 제거하여 탄화수소의 분해를 행하여 수소를 주성분으로 한 개질 가스를 얻고, 상기 개질 가스를 연료 전지 셀스택에 유도하는 공정을 거친다. 이러한 종래법에서는, 개질 촉매에 의해 탄화수소류의 개질을 행하고 있지만, 장시간에 걸쳐 운전하는 사이에 개질 촉매의 성능이 저하된다. 특히, 탈황기를 빠져나온 극미량의 황분 등에 의해, 개질 촉매가 피독되어 촉매 활성이 저하된다. 추가로, C2 이상의 탄화수소를 연료로서 이용한 경우, 연료 중의 탄화수소가 열 분해를 일으켜 카본 석출하거나, 축중합물이 생성되어, 개질 촉매의 성능을 저하시킬 가능성이 있다. 또한, 일반적으로 연료 전지 시스템 중 PAFC, PEFC의 개질 촉매는 일반적으로 비드상 등의 성형물로서 이용된다. 이 경우, 코킹이 비드 내부에서 발생하면 심한 경우는 촉매가 과열, 분말화하여 반응관의 폐색을 초래한다.

[0010] 도시 가스, LPG, 등유, 가솔린, 나프타 등의 연료에는 C₁ 이외의 탄화수소, 즉 C₂ 이상의 탄화수소가 포함된다. 예를 들면, 도시 가스 13A에서는 메탄: 88.5 %, 에탄: 4.6 %, 프로판: 5.4 %, 부탄: 1.5 % 정도이어서, 주성분인 메탄에 추가로 탄소수 C₂ 내지 C₄의 탄화수소가 11.5 %이나 포함되어 있다. 또한, LPG에서는 에탄: 0.7 %, 프로판: 97.3 %, 프로필렌: 0.2 %, 부탄: 1.8 % 정도이어서, C₄의 탄화수소가 1.8 % 포함되어 있다. C₂ 이상의 탄화수소는 용이하게 열 분해를 일으켜 카본 석출을 한다.

[0011] 현재, 스팀 개질 촉매에 있어서의 활성 금속종으로서, 비금속(卑金屬)계에서는 Ni, Co, Fe 등이 이용되고, 귀금속계에서는 Pt, Rh, Ru, Ir, Pd 등이 이용되고 있다. 이 중, 촉매 활성이 높기 때문에, Ni, Ru의 금속 원소를 담지한 촉매가 주로 사용되고 있다.

[0012] 비금속계 원소인 Ni에서는 비교적 탄소 석출을 일으키기 쉽기 때문에, 수증기를 이룬 조성보다도 과잉으로 첨가한 수증기/탄소비가 높은 조건하에서 사용할 필요가 있고, 운전 조장이 복잡해질 뿐 아니라, 수증기원단위가 증가하여 경제적이지 못하다. 또한 시스템의 연속 운전 가능 조건이 좁혀져, 이를 완수하기 위해서 고가의 제어 시스템이 필요해질 뿐 아니라, 시스템 전체가 매우 복잡해지기 때문에, 제조 비용과 유지 보수의 측면에서 경제적이지 못하다.

[0013] 또한, 귀금속계 원소 Ru 등에서는 수증기/탄소비가 낮은 조건하에서도 탄소 석출을 일으키기 어렵지만, 원료 중에 포함되는 황분에 의해서 용이하게 황화 피독되어 촉매 활성이 단시간에 열화되어 버린다. 황화 피독된 촉매 상에는 탄소 석출이 매우 발생하기 쉽고, 황화 피독이 탄소 석출의 계기가 되는 결점을 가지고 있다. 또한, 귀금속이 고가이기 때문에, 이를 이용한 연료 전지 시스템의 값은 매우 고가가 되어, 연료 전지 시스템의 추가적인 보급을 방해하는 요인이 될 수 있다.

[0014] 이것으로부터 탄화수소를 분해하는 촉매로는 보다 저렴하고, 기능면에서는 우수한 탄화수소를 분해 제거하는 촉매 활성을 나타내며, 저스팀하에서도 내코킹성을 갖고, 우수한 내구성을 갖는 촉매가 요망되고 있다.

[0015] 종래 α-알루미늄이나 산화마그네슘, 산화티탄 등의 담체에 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 니켈 등을 촉매 활성 금속으로서 담지하여, 탄화수소 분해용 촉매로서 보고되어 있다(특허 문헌 1 내지 4).

[0016] 특허 문헌 1: 일본 특허 공고 (소)50-4001호 공보

- [0017] 특허 문헌 2: 일본 특허 공개 제2000-503624호 공보
- [0018] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2003-225566호 공보
- [0019] 특허 문헌 4: 일본 특허 공개 제2001-146406호 공보
- [0020] <발명의 개시>
- [0021] <발명이 해결하고자 하는 과제>
- [0022] 상기 특허 문헌 1 내지 3에는 마그네슘, 알루미늄 및 니켈을 함유하는 촉매가 기재되어 있지만, 다량의 니켈을 함유하는 것이다.
- [0023] 상기 특허 문헌 4의 기술은, α -알루미나를 담체로 Ru를 활성 금속종으로서 등유 등의 C2 이상의 탄화수소를 포함하는 연료의 수증기 개질로 수소를 제조하는 방법을 나타내고 있다. 그러나 Ru계 촉매는 원료 중에 포함되는 황분에 의해서 황화하고, 그의 황화에 의해 코킹이 촉진되어 촉매 활성을 상실한다고 여겨진다.
- [0024] 따라서, 본 발명은 탄소수 2 이상의 탄화수소, 특히 프로판을 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매로서 보다 저렴하고, 탄화수소, 특히 프로판 등의 C2 이상의 탄화수소의 분해·제거에 대해서 우수한 활성을 나타내며, 저스탑하에 저온영역에서도 우수한 탄화수소 분해능을 갖는 촉매의 제공을 목표로 한다.
- [0025] 또한, 본 발명은 탄화수소와 수증기를 혼합하여 반응시키는 탄화수소 분해 반응에 있어서, 우수한 내코킹성을 갖는 촉매의 제공을 목적으로 한다.
- [0026] <과제를 해결하기 위한 수단>
- [0027] 상기 기술적 과제는, 다음과 같은 본 발명에 의해서 달성할 수 있다.
- [0028] 즉, 본 발명은 마그네슘, 알루미늄, 니켈 및 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매이고, 금속 루테튬 미립자 및/또는 금속 팔라듐 미립자의 평균 입자경이 0.5 nm 내지 20 nm이며, 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐의 함유량이 상기 촉매에 대해서 0.05 내지 5.0 중량%인 것을 특징으로 하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매이다(본 발명 1).
- [0029] 또한, 본 발명은 금속 니켈 미립자의 평균 입자경이 1 내지 20 nm이며, 금속 니켈의 함유량이 탄화수소를 분해하는 촉매에 대해서 0.1 내지 20 중량%인 본 발명 1에 기재된 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매이다(본 발명 2).
- [0030] 또한, 본 발명은 금속 코발트 미립자의 평균 입자경이 1 내지 20 nm이며, 금속 코발트의 함유량이 탄화수소를 분해하는 촉매에 대해서 0.01 내지 20 중량%인 본 발명에 기재된 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매이다(본 발명 3).
- [0031] 또한, 본 발명은 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 촉매에 대해서, 중량대비 1 내지 50 %의 점토 광물을 존재시키는 것을 특징으로 하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매이다(본 발명 4).
- [0032] 또한, 본 발명은 본 발명 4에 기재된 점토 광물에, 평균 입자경이 50 nm 이하인 루테튬, 로듐, 이리듐, 백금, 금, 은, 팔라듐, 니켈, 코발트, 구리, 철, 아연, 바나듐, 망간으로부터 선택된 1종 또는 2종의 원소를 담지시킨 것을 특징으로 하는 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매이다(본 발명 5).
- [0033] 또한, 본 발명은 본 발명 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 탄화수소를 분해하는 촉매를 이용하여, 반응 온도가 250 °C 내지 850 °C이고, 스톱과 카본의 몰비(S/C)가 1.0 내지 6.0이며, 공간 속도(GHSV)가 100 내지 100000 h⁻¹의 조건하에서, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소와 수증기를 반응시키는 것을 특징으로 하는 탄화수소로부터 수소를 포함하는 혼합 개질 가스를 제조하는 방법이다(본 발명 6).
- [0034] 또한, 본 발명은 본 발명 1 내지 5 중 어느 하나에 기재된 촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는 연료 전지 시스템이다(본 발명 7).
- [0035] <발명의 효과>
- [0036] 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는, 금속 니켈 및 금속 코발트가 미세한 입자의 상태로 담지되어 있기 때문에, 활성 금속종인 금속 니켈 및 금속 코발트의 탄화수소 및 수증기에 접촉하는 면적이 증대하여, 프로판

등의 탄소수가 2(C2) 이상인 탄화수소를 포함하는 탄화수소에 대해서도 우수한 촉매 특성을 갖는다.

- [0037] 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는, 프로판 등의 탄소수가 2(C2) 이상인 탄화수소를 포함하는 탄화수소에 대해서도, 반응시에 탄소의 석출이 적고, 내코킹성이 우수한 촉매이다.
- [0038] 또한, 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는, 원료 가스 중에 포함되는 황분에 대해서 우수한 내성을 나타내고, 장기간에 걸쳐 우수한 촉매 활성을 유지할 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는, 금속 카르보닐을 안전하고 효율적으로 억제할 수 있는 촉매이다. 또한 상기 촉매를 이용한 탄화수소의 개질 및 금속 카르보닐의 "즉석" 제거 방법, 연료 전지 시스템에서의 사용 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

- [0040] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0041] 우선, 본 발명에 따른 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매에 대해서 서술한다.
- [0042] 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는 마그네슘 및 알루미늄을 포함하는 복합 산화물에, 금속 니켈 미립자 및 금속 코발트 미립자와, 금속 루테튬 미립자 및/또는 금속 팔라듐 미립자가 존재하는 것이다.
- [0043] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈 및 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 금속 루테튬 미립자 및/또는 팔라듐 미립자의 평균 입자경은 20 nm 이하이고, 수소 제조에 최적이고 우수한 촉매 활성을 갖는다. 평균 입자경이 20 nm를 초과하는 금속 루테튬 미립자 및/또는 팔라듐 미립자를 갖는 촉매로는 탄화수소 가스와 수증기를 혼합하여 수소를 제조하는 스팀 개질에 있어서 촉매 활성이 저하된다. 바람직하게는 15 nm 이하, 보다 바람직하게는 10 nm 이하이다. 평균 입자경의 하한값은 0.5 nm 정도이다.
- [0044] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐의 함유량은, 상기 촉매에 대해서 0.05 내지 5.0 중량%이다. 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐의 함유량이 0.05 중량% 미만인 경우는 탄화수소의 전화율이 저하된다. 또한 5.0 중량%를 초과하는 경우는 촉매가 고가가 되어 실용적이지 않다. 바람직하게는 0.05 내지 4.5 중량%이다.
- [0045] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 금속 니켈 미립자의 평균 입자경은 20 nm 이하가 바람직하고, 수소 제조에 있어서 우수한 촉매 활성을 갖는다. 평균 입자경이 20 nm를 초과하는 금속 니켈 미립자를 갖는 촉매에서는, 탄화수소 가스와 수증기를 혼합하여 수소를 제조하는 스팀 개질에 있어서 탄화수소의 전화율이 저하된다. 또한 20 nm를 초과하는 금속 니켈 미립자를 갖는 촉매에서는 촉매의 내코킹이 현저히 저하된다. 바람직하게는 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 8 nm 이하이다. 평균 입자경의 하한값은 0.5 nm 정도이다.
- [0046] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 금속 코발트 미립자의 평균 입자경은 20 nm 이하가 바람직하며, 수소 제조에 있어서 우수한 촉매 활성을 갖는다. 평균 입자경이 20 nm를 초과하는 금속 코발트 미립자를 갖는 촉매에서는, 탄화수소 가스와 수증기를 혼합하여 수소를 제조하는 스팀 개질에 있어서 탄화수소의 전화율이 저하된다. 또한 20 nm를 초과하는 금속 코발트 미립자를 갖는 촉매로는 촉매의 내코킹이 현저히 저하된다. 바람직하게는 10 nm 이하, 보다 바람직하게는 8 nm 이하이다. 평균 입자경의 하한값은 0.5 nm 정도이다.
- [0047] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 니켈, 코발트, 루테튬, 팔라듐은 합금화할 수도 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 금속 니켈의 함유량은, 상기 촉매에 대해서 0.1 내지 20 중량%가 바람직하다. 금속 니켈의 함유량이 0.10 중량% 미만인 경우에는 탄화수소의 전화율이 저하된다. 20 중량%를 초과하는 경우에는 금속 니켈 미립자의 입자 크기가 20 nm를 초과하고, 내코킹성이 현저히 저하된다. 바람직하게는 0.2 중량% 내지 18 중량%이다.
- [0049] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 금속 코발트의 함유량은, 상기 촉매에 대해서 0.01 내지 20 중량%가 바람직하다. 금속 코발트의 함유량이 0.01 중량% 미만인 경우에는 탄화수소의 전화율이 저하된다. 20 중량%를 초과하는 경우에는 금속 코발트 미립자의 입자 크기가 20 nm를 초과하고, 내코킹성이 현저히 저하된다. 바람직하게는 0.2 중량% 내지 18

중량%이다.

- [0050] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매에 있어서, Co/Ni의 중량비는 0.01 내지 50배가 바람직하다. 바람직하게는 0.1 내지 20배이다. 이 범위에서 내코킹성이 보다 우수하다.
- [0051] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매에 있어서, (Ru+Pd)/Ni의 중량비는 0.0025 내지 50배가 바람직하다. 바람직하게는 0.001 내지 25배이다. 이 범위에서 내코킹성이 보다 우수할 뿐 아니라, 탄소수 2 이상의 탄화수소, 특히 프로판을 포함하는 탄화수소의 분해능이 우수하다.
- [0052] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매에 있어서, 금속 니켈, 금속 코발트, 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐은, 촉매를 구성하는 입자의 표면 근방에 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매는, 조립하여 성형체의 상태로 이용하는 것이 바람직하고, 금속 니켈 및 금속 코발트와, 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐을 상기 성형체의 표면 근방에 존재시킬 수도 있다. 또한, 여기서 "입자의 표면 근방"이란, 표면에서 60 부피% 부분에 존재하는 것을 의미한다. 또한 "성형체의 표면 근방"이란, 표면에서 70 부피% 부분에 존재하는 것을 의미한다. 표면 근방에 금속 니켈 및 금속 코발트와, 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐을 존재시킴으로써, 내코킹성 및 탄소수 2 이상의 탄화수소, 특히 프로판을 포함하는 탄화수소의 분해능이 매우 우수하다는 효과가 얻어진다.
- [0053] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 마그네슘과 알루미늄과의 비율은 특별히 한정되지 않지만, 알루미늄에 대해서 마그네슘이 많은 것이 바람직하고, 마그네슘과 알루미늄의 몰비는 Mg:Al=4:1 내지 1.2:1이 바람직하다. 마그네슘이 상기 범위를 초과하는 경우에는 충분한 강도를 갖는 성형체를 용이하게 얻는 것이 곤란해지고, 상기 범위 미만인 경우에는 다공질 담체로서의 특성이 얻어지기 어려워진다.
- [0054] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 비표면적값은 5 내지 320 m²/g이 바람직하다. 5 m²/g 미만이면 높은 공간 속도에 있어서 전환율이 저하된다. 320 m²/g을 초과하는 경우는 공업적인 생산이 곤란해진다. 보다 바람직하게는 10 m²/g 내지 250 m²/g이다.
- [0055] 이어서, 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매의 제조 방법에 대해서 서술한다.
- [0056] 본 발명에 따른 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매의 제조 방법은 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트 및 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하도록 제조할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 마그네슘과 알루미늄을 포함하는 담체에 니켈 및 코발트와, 루테튬 및/또는 팔라듐을 통상의 침전법, 가열 함침법, 상온 함침법, 진공 함침법, 평형 흡착법, 증발 건조법, 경쟁 흡착법, 이온 교환, 분무법 또는 도포법 등에 의해 담지하는 방법, 또한 니켈과 코발트를 마그네슘과 알루미늄을 포함하는 스피넬 결정 구조 화합물로서 고용(固溶)시키고, 열 처리에 의해서 금속 니켈, 금속 코발트를 마그네슘과 알루미늄을 포함하는 스피넬 담체에 석출시키는 방법이다. 상술하는 방법 중에서도, 스피넬 결정 구조 화합물을 경유하는 방법이 바람직하다.
- [0057] 본 발명에 따른 마그네슘, 알루미늄, 니켈, 코발트를 구성 원소로 하고, 또한 루테튬 및/또는 팔라듐을 함유하는 촉매는, 전구체로서 구성하는 원소를 공침 반응에 의해서 층상 복수산화물 입자를 제조한 후, 가열 소성하여 다공질의 산화물 입자 분말로 하고, 이어서 가열 환원하여 제작할 수도 있다.
- [0058] 또한, 층상 복수산화물 입자 분말을 소성하여 복합 산화물 입자를 얻고, 이어서 상기 복합 산화물 입자를 음이온을 함유하는 수용액에 의해서 수화하여 층상 복수산화물 입자 분말을 얻는 방법이 알려져 있다. 본 발명에 있어서는, 상기 제조 방법에 의해서 니켈 및 코발트, 루테튬 및/또는 팔라듐을 담지할 수도 있다. 니켈 및 코발트와, 루테튬 및/또는 팔라듐을 담지한 층상 복수산화물 입자 분말은, 필요에 따라 가열 소성을 행한 후, 가열 환원하면 된다.
- [0059] 즉, 마그네슘 및 알루미늄만으로 이루어지는 층상 복수산화물 입자 분말을 성형, 소성하여 다공질 산화물 성형체로 하고, 이어서 니켈 및 코발트, 루테튬 및/또는 팔라듐을 포함하는 용액에 함침시킴으로써, 다공질 산화물 분말 또는 성형체의 표면 근방에 니켈 및 코발트, 루테튬 및/또는 팔라듐을 포함하는 층상 복수산화물 입자상을

재생시키는 방법을 이용하여 담지할 수도 있다.

- [0060] 또한, 상기 제조법에 따라서 입자 표면에 니켈, 코발트가 존재하는 층상 복수산화물 입자 분말을 얻어, 성형, 소성하여 다공질 산화물 성형체로 하고, 루테튬 및/또는 팔라듐을 포함하는 용액에 함침시킴으로써, 다공질 산화물 분말 또는 성형체의 표면 근방에 니켈 및 코발트, 또한 성형체의 표면 근방에 루테튬 및/또는 팔라듐을 포함하는 층상 복수산화물 입자상을 재생시키는 방법을 이용하여 담지할 수도 있다.
- [0061] 또한, 상기 제조법에 따라서 입자 표면에 루테튬 및/또는 팔라듐이 존재하는 층상 복수산화물 입자 분말을 얻어, 성형, 소성하여 다공질 산화물 성형체로 하고, 니켈 및 코발트를 포함하는 용액에 함침시킴으로써, 다공질 산화물 분말 또는 성형체의 표면 근방에 루테튬, 또한 성형체의 표면 근방에 니켈을 포함하는 층상 복수산화물 입자상을 재생시키는 방법을 이용하여 담지할 수도 있다.
- [0062] 또한, 상기 제조법에 따라서 입자 표면에 니켈 및 코발트, 루테튬 및/또는 팔라듐이 존재하는 층상 복수산화물 입자 분말을 얻어, 성형, 소성하여 다공질 산화물 성형체로 하고, 추가로 니켈 및 코발트, 루테튬 및 팔라듐을 포함하는 용액에 함침시킴으로써, 다공질 산화물 분말 또는 성형체의 표면 근방에 니켈 및 코발트, 루테튬 및/또는 팔라듐 또한 성형체의 표면 근방에 니켈 및 코발트, 루테튬 및/또는 팔라듐을 포함하는 층상 복수산화물 입자상을 재생시키는 방법을 이용하여 담지할 수도 있다.
- [0063] 상기한 바와 같이 하여 수득된 분말상의 촉매는, 사용하는 각 용도에 맞춰 성형할 수도 있다. 형상이나 크기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 구상이나 원주상, 관상, 벌집형체에의 도포 등의 형상일 수도 있다. 통상, 구상이나 원주상, 관상의 형상을 갖는 촉매의 경우 크기는 0.1 내지 50 mm 정도가 바람직하다. 조건에 따라서는 유기물이나 무기물 등의 각종 결합제를 첨가함으로써 성형체의 강도나 세공 분포 밀도를 조정할 수도 있다. 또한, 본 발명에 있어서는 열 처리 전에 조립·성형할 수도 있다.
- [0064] 본 발명에 있어서는, 상기 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나의 촉매와 알루미늄 비드를 혼합하여 이용할 수도 있다. 알루미늄 비드를 병용함으로써 탄화수소(특히 프로판)를 효율적으로 분해할 수 있다. 또한, 병용하는 알루미늄 비드에는 루테튬, 로듐, 이리듐, 백금, 금, 은, 팔라듐, 니켈, 코발트, 구리, 철, 아연, 바나듐, 망간으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 활성 금속종을 담지시킬 수도 있고, 바람직하게는 구리이다. 상기 활성 금속종의 담지량은 알루미늄 비드에 대해서 1 내지 15 중량%가 바람직하다.
- [0065] 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나의 촉매와 알루미늄 비드와의 혼합 비율은, 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나의 촉매에 대해서 중량비로 1 내지 50 %가 바람직하다.
- [0066] 본 발명에 따른 촉매에 대해서, 중량비로 1 내지 50 %의 점토 광물을 존재시킬 수도 있고, 점토 광물을 존재시킴으로써 더욱더 탄화수소(특히 프로판)를 분해할 수 있다. 점토 광물의 존재량이 1 % 미만이면 첨가하는 효과가 적다. 50 % 이상의 점토 광물을 존재시키면, 유효 부피 중 개질 촉매량이 감소하기 때문에, 촉매 활성을 유지하기 위해서 가스 유량을 줄일 필요가 있고, 그 결과 촉매층을 보다 큰 용적으로 할 필요가 발생한다. 바람직하게는 2.5 내지 45 %, 보다 바람직하게는 5 내지 40 %이다.
- [0067] 포함되는 점토 광물로는 제올라이트, 세피올라이트, 몬모릴로나이트 등을 들 수 있다. 제올라이트의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 포저사이트(faujasite)가 바람직하고, 포저사이트계 중 Y형 제올라이트가 보다 바람직하다.
- [0068] 점토 광물은 촉매에 포함되더라도, 개별적인 촉매 또는 촉매 성형체로서 촉매층에 혼재되어도, 개별적인 촉매 성형체로서 촉매층으로 분할할 수도 있다.
- [0069] 점토 광물의 형상이나 크기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 원주상, 구상, 원통상 등의 형상으로 1 내지 5 mm 정도의 크기이면 된다.
- [0070] 별도로 벌집형상으로 하는 경우에는, 필요에 따라서 자유롭게 수법을 선택할 수 있다.
- [0071] 본 발명 4에 따른 촉매의 점토 광물에, 평균 입자경이 50 nm 이하인 루테튬, 로듐, 이리듐, 백금, 금, 은, 팔라듐, 니켈, 코발트, 구리, 철, 아연, 바나듐, 망간으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 활성 금속종을 담지시킬 수도 있고(본 발명 5), 활성 금속종을 담지시킴으로써, 추가로 탄화수소(특히 프로판)를 분해하는 것이 가능하다.
- [0072] 루테튬, 로듐, 이리듐, 백금, 금, 은, 팔라듐, 니켈, 코발트, 구리, 철, 아연, 바나듐, 망간 등의 활성 금속종의 평균 입자경이 50 nm를 초과하면 점토 광물에 담지하는 효과가 얻어지기 어려워진다. 상기 평균 입자경은,

바람직하게는 35 nm 이하, 보다 바람직하게는 20 nm 이하이다.

- [0073] 점토 광물에 담지되는 활성 금속종의 양은, 담지하는 활성 금속종의 종류나 담지하는 점토 광물의 종류에 의해서 다르기 때문에 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 점토 광물에 대해서 중량대비 0.01 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0074] 이어서, 본 발명에 따른 탄화수소로부터 수소를 포함하는 혼합 가스를 제조하는 방법에 대해서 서술한다.
- [0075] 본 발명 1 내지 5 중 어느 하나로 이루어지는 촉매는, 탄화수소와 접촉시킴으로써 수소를 포함한 혼합 개질 가스를 얻을 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 촉매는 C2 이상의 탄화수소를 함유하는 경우에도, 우수한 분해 성능을 갖는 것이다.
- [0076] 본 발명에 따른 탄화수소로부터 수소를 포함하는 혼합 가스를 제조하는 방법은, 반응 온도가 250 °C 내지 850 °C이고, 수증기와 탄소와의 몰비(S/C)가 1.0 내지 6.0이며, 공간 속도(GHSV)가 100 내지 100000 h⁻¹인 조건하에서, 프로판 등의 C2 이상의 탄화수소를 포함하는 원료 가스 및 수증기를 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매에 접촉시킨다.
- [0077] 반응 온도가 250 °C 미만인 경우에는 저급 탄화수소의 전환율이 낮고, 장시간에 걸쳐 반응을 행하면 코킹이 발생하기 쉬워져 결국은 촉매 활성이 실패되는 경우도 있다. 850 °C를 초과하는 경우에는 활성 금속이 소결을 일으키기 쉬워져 촉매 특성이 실패되는 경우도 있다. 바람직하게는 300 내지 700 °C, 보다 바람직하게는 400 내지 700 °C이다.
- [0078] 수증기(S)와 탄소(C)의 몰비 S/C가 1.0 미만인 경우에는 내코킹성이 저하된다. 또한, S/C가 6.0을 초과하는 경우에는 수소 제조에 다량의 수증기를 필요로 하고 비용이 증가하여 비현실적이다. 바람직하게는 1.5 내지 6.0, 보다 바람직하게는 1.8 내지 5.0이다.
- [0079] 또한, 공간 속도(GHSV)는 100 내지 100000 h⁻¹이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1000 내지 10000 h⁻¹이다.
- [0080] 본 발명에 사용하는 탄화수소는 특별히 제한은 없고, 여러가지 탄화수소를 사용할 수 있다. 예를 들면, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 시클로헥산 등의 포화 지방족 탄화수소, 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등 불포화 탄화수소, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등 방향족 탄화수소 및 이들 혼합물을 들 수 있다. 공업적으로 사용할 수 있는 바람직한 원료로는, 도시 가스 13A, 천연 가스, LPG, 등유, 가솔린, 경유, 나프타 등이다. 또한, 탄소수 2 이상의 탄화수소로서, 어떤 1종의 탄화수소만으로 이루어지는 경우일 수도 있다. 특히, 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는, C2 이상의 탄화수소를 함유하는 경우에도 우수한 분해 성능을 갖는 것이다.
- [0081] 본 발명에 사용하는 탄화수소가 등유, 가솔린, 경유 등의 실온에 있어서 액상인 것은 기화기를 이용하여 기화시켜 사용할 수 있다.
- [0082] 본 발명에 따른 촉매는 자열 수증기 개질법, 부분 산화법에도 이용할 수도 있다.
- [0083] 일산화탄소를 포함하는 가스 중에서 니켈카르보닐이 생성되면 일반적으로 불리는 150 °C 이하의 상태에 본 발명에 따른 촉매를 놓음으로써, 금속 카르보닐을 반응장에서 제거할 수 있다. 온도가 150 °C를 초과하면 일반적으로 일산화탄소가 안정성을 증가시켜 니켈카르보닐 등의 금속 카르보닐 가스의 생성이 없다. 일산화탄소의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 30 부피% 이하이면 된다. 일산화탄소의 농도가 진하고, 금속 카르보닐의 생성을 보다 강하게 억제하고자 할 때에는, 구리나 점토 광물 또는 활성 금속을 담지한 점토 광물의 상대량을 늘리면 된다.
- [0084] 본 발명 1 내지 5 중 어느 하나로 이루어지는 촉매는, 연료 전지 시스템에서 사용할 수 있다. 연료 전지 시스템의 개질 반응부나 프레 개질 반응부 및/또는 개질 반응부의 전후 공정, 부속하는 공정, 개질부 이외에 본 발명에 따른 촉매를 설치하면 된다. 바람직하게는 개질 반응부나 프레 개질 반응부 및/또는 개질 반응부의 전후 공정에의 설치이다.
- [0085] <작용>
- [0086] 본 발명에 따른 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매가 우수한 촉매 활성, 내코킹성을 갖는 이유는 아직 불분명하지만, 본 발명자는 다음과 같이 추정하고 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매는, 금속 니켈이 매우 미세한 입자의 상태로 담지되어 있기 때문에, 활성 금속종인 금속 니켈이 수증기에 접촉하는 면적이 증대하여, 우수한

촉매 활성을 갖는다. 또한, 금속 코발트가 매우 미세한 입자의 상태로 담지되어 있음으로써, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 보다 효율적으로 분해하고, 촉매 활성의 향상을 촉진시키고 있다.

[0088] 또한 미량의 금속 루테튬 및/또는 금속 팔라듐이 존재함으로써, 보다 한층 탄화수소(특히 프로판)의 분해를 촉진시키고 있다.

[0089] 또한, 본 발명에 따른 점토 광물 또는 활성 금속을 담지한 점토 광물을 존재시킨 개질 촉매를 이용함으로써 내코킹성이 우수한 이유는 아직 불분명하지만, 본 발명자는 다음과 같이 추정하고 있다.

[0090] 개질 반응장에서, C2 이상의 탄화수소의 대부분을 금속 루테튬 미립자 및 금속 팔라듐 미립자로 C1을 주성분으로 하는 탄화수소로 하고, 그 C1을 주성분으로 하는 탄화수소를 금속 니켈 미립자 및 금속 코발트 미립자로 개질하기 때문에, 코킹이 발생하지 않고, 탄화수소(특히 프로판)의 분해능이 우수하다고 본 발명자는 추정하고 있다.

[0091] 또한 금속 니켈과 금속 코발트를 존재시키는 것, 또는 합금화함으로써, C2 이상의 탄화수소를 원료로 하여도, 내코킹성이 향상되는 것으로 본 발명자는 추정하고 있다.

실시예

[0092] 본 발명의 대표적인 실시 형태는 다음과 같다.

[0093] 담지된 활성종 금속의 크기는 투과형 전자 현미경(니혼 덴시(주), JEM-1200 EXII)을 이용하여 측정하였다.

[0094] BET 비표면적값은, 질소에 의한 B.E.T.법에 의해 측정하였다.

[0095] Mg 및 활성종 금속의 함유량은 시료를 산으로 용해시키고, 플라즈마 발광 분광 분석 장치(세이코 덴시 고교(주), SPS4000)를 이용하여 분석하여 구하였다.

[0096] 얻어진 촉매의 활성 평가는 연구실 레벨의 단관 고정상 유통식을 이용하였다(반응관 용적 100 cc). 일반적으로 시판되고 있는 것일 수도 있지만, 자작한 장치로 본 발명의 검토를 실시하였다. 개질 반응 후의 성분 분석은 가스 크로마토그래프를 이용하였다.

[0097] 본 발명의 대표적인 실시 형태는 다음과 같다.

[0098] 실시예 1 <촉매의 제조>:

[0099] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 173.1 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 68.32 g, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 40.63 g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 17.38 g과 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 염화루테튬 용액 3.964 ml를 용해시킨 금속 용해 용액 1000 ml와, NaOH 335.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 20.85 g을 용해시킨 1000 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염, 코발트염, 루테튬염과의 혼합 용액을 가하고, 95 °C에서 8 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.

[0100] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하고, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1150 °C, 8 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 한 후, 820 °C에서 수소/아르곤 부피비가 20/80의 가스 기류 중에서 3 시간 동안 환원 처리를 행하여, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0101] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 16.33 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 5 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 6.557 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 2 nm였다. 또한, 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량은 0.364 중량%이고, 크기는 1 nm였다.

[0102] <탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 이용한 반응>

[0103] 탄소수 2 이상의 탄화수소를 포함하는 탄화수소를 분해하는 촉매의 성능평가는, 촉매를 직경 20 mm의 스테인리스제 반응관에 10 내지 50 g 충전하여 촉매관을 만들었다.

[0104] 이 촉매관(반응기)에 대해서, 원료 가스 및 수증기를 반응 압력 0.1 MPa, 반응 온도 300 °C 내지 800 °C, 공간 속도를 10000 h⁻¹로서 유통시켰다. 이 때의 수증기/탄소비는 1.0, 수증기/탄소비는 3.0이다. 또한, 탄화수소를 함유하는 원료 가스로서 원료 가스에는 도시 가스(13A), 프로판을 이용하여 반응을 행하였다.

[0105] C2 이상의 탄화수소는 메탄, CO, CO₂, H₂로서 분해되기 때문에, 촉매 성능의 평가에는 하기 화학식에 나타낸 원

료 가스 전환율(촉매 성능 평가에 이용한 원료 가스의 전환율) 및 Cn 전환율(전체 탄화수소 전환율)을 이용하였다. 또한, 도시 가스(13A)를 이용한 경우, 원료 가스 중에 포함되는 C2 이상의 탄화수소(에탄, 프로판, 부탄, 펜탄 등)의 전환율을 13A 전환율로서 산출하였다.

[0106] 예) 원료 가스에 프로판을 이용한 경우:

[0107]
$$\text{프로판 전환율} = 100 \times (\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6) / (\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$$

[0108]
$$\text{Cn 전환율(전체 탄화수소 전환율)} = (\text{CO} + \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8)$$

[0109] 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매의 촉매 성능에 대해서 하기 표 1 내지 3에 나타낸다.

[0110] 표 1에는 원료 가스로서 도시 가스(13A)를 이용하여 GHSV가 3000 h⁻¹, 50000 h⁻¹, 수증기/탄소(S/C)가 3.0, 반응 시간이 24 시간인 반응 조건에 있어서의 반응 온도(300 °C 내지 700 °C)와 Cn 전환율과의 관계를 나타낸다.

[0111] 표 2에는, 원료 가스로서 프로판을 이용하여 GHSV가 3000 h⁻¹, 수증기/탄소(S/C)가 3.0, 반응 시간이 24 시간인 반응 조건에 있어서의 반응 온도(300 °C 내지 700 °C)와 프로판 전환율, Cn 전환율 및 개질 가스(반응 후 드라이 가스) 중 미반응 프로판 농도와의 관계를 나타낸다.

[0112] 표 3에는, 원료 가스로서 프로판을 이용하여 GHSV가 3000 h⁻¹, 반응 온도가 400 °C, 수증기/탄소(S/C)가 1.0 및 3.0인 경우의, 반응 시간과 프로판 전환율 및 촉매 활성 측정 전후의 탄소 석출량의 관계를 나타낸다.

[0113] 실시예 2:

[0114] MgSO₄ · 7H₂O 310.5 g과 Al₂(SO₄)₃ · 8H₂O 145.9 g, NiSO₄ · 6H₂O 15.77 g, CoSO₄ · 7H₂O 92.76 g과 50 g/l의 Pd 금속을 포함하는 질산팔라듐 용액 97.52 ml를 용해시킨 금속 용해 용액 1000 ml와, NaOH 721.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na₂CO₃ 44.52 g을 용해시킨 1500 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염, 코발트염, 팔라듐염과의 혼합 용액을 가하고, 95 °C에서 8 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.

[0115] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1100 °C, 12 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 한 후, 810 °C에서 수소/아르곤 부피비가 10/90인 가스 기류 중에서 3 시간 동안 환원 처리를 행하여, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0116] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 3.224 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 1 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 17.81 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 9 nm였다. 얻어진 촉매 중 Pd의 함유량은 4.674 중량%이고, 크기는 8 nm였다.

[0117] 실시예 3:

[0118] MgSO₄ · 7H₂O 126.7 g과 Al₂(SO₄)₃ · 8H₂O 41.67 g, NiSO₄ · 6H₂O 36.05 g, CoSO₄ · 7H₂O 21.69 g과 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 염화루테튬 용액 0.991 ml와 50 g/l의 Pd 금속을 포함하는 염화팔라듐 용액 0.424 ml를 용해시킨 금속 용해 용액 1500 ml와, NaOH 569.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na₂CO₃ 12.72 g을 용해시킨 1500 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염, 코발트염, 루테튬염, 팔라듐염과의 혼합 용액을 가하고, 80 °C에서 6 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.

[0119] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1000 °C, 18 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 한 후, 800 °C로 수소/아르곤 부피비가 10/90인 가스 기류 중에서 1 시간 동안 환원 처리를 행하고, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0120] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 19.10 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 15 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 10.79 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 6 nm였다. 또한, 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량은 0.120 중량%이고, 크기는 3 nm였다. 또한, 얻어진 촉매 중 Pd의 함유량은 0.050 중량%이고, 크기는 2 nm였다.

- [0121] 실시예 4:
- [0122] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 98.44 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 35.97 g, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 13.61 g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.208 g을 용해시킨 금속 용해 용액 500 ml와, NaOH 204.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 10.98 g을 용해시킨 1000 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염, 코발트염과의 혼합 용액을 가하고, 95 °C에서 4 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.
- [0123] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1100 °C, 22 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 하였다. 그 후, 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 질산루테늄 용액 5.945 ml를 순수로 10 ml로 하고, 구형체 비드에 분무로 도포한 후, 800 °C로 수소/아르곤 부피비가 5/95인 가스 기류 중에서 1 시간 동안 환원 처리를 행하여, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.
- [0124] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 11.24 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 4 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 0.161 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 1 nm였다. 또한, 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량은 1.122 중량%이고, 크기는 4 nm였다.
- [0125] 실시예 5:
- [0126] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 213.9 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 84.45 g을 용해시킨 금속 용해 용액 700 ml와, NaOH 534.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 25.78 g을 용해시킨 1500 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염과의 혼합 용액을 가하고, 95 °C에서 10 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.
- [0127] 여기서 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1200 °C, 15 시간 동안 공기 중에서 소성하여 마그네슘과 알루미늄의 산화물로 이루어지는 직경 3 mm의 구형체 비드를 얻었다.
- [0128] 그 후, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 10.32 g, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 19.53 g, 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 질산루테늄 용액 5.945 ml를 순수로 30 ml로 하고, 마그네슘과 알루미늄의 산화물로 이루어지는 구형체 비드에 분무로 수회로 나눠 도포한 후, 800 °C로 수소/아르곤 부피비가 30/70인 가스 기류 중에서 2 시간 동안 환원 처리를 행하여, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.
- [0129] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 3.295 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 2 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 6.616 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 4 nm였다. 또한 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량은 4.988 중량%이고, 크기는 9 nm였다.
- [0130] 실시예 6:
- [0131] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 264.0 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 104.2 g을 용해시키고 금속 용해 용액 1000 ml와, NaOH 341.0 ml(14 mol/l 농도)에 Na_2CO_3 38.43 g을 용해시킨 1000 ml 용액을 가하여 전량 2000 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염과 알루미늄염과의 혼합 용액을 가하고, 110 °C에서 5 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물 코어 입자를 얻었다.
- [0132] 이어서, 이 알칼리성 현탁액에 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 55.00 g과 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 42.24 g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 7.529 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 21.71 g과 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 질산루테늄 용액 59.45 ml를 녹인 500 ml의 마그네슘염, 니켈염, 코발트염, 알루미늄염, 루테늄염의 혼합 용액을 가하고, 추가로 120 °C에서 6 시간 동안 숙성하여, 함수 복수산화물의 입자 표면에 토포택틱(topotactic)으로 성장시켰다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.
- [0133] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1050 °C, 8 시간 동안 공기 중에 소성하여 산화물로 하였다. 그 후, 820 °C에서 수소/아르곤 부피비가 22/78인 가스 기류 중에서 6 시간 동안 환원 처리를 행하고, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.
- [0134] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 9.432 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 7 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 1.704 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 2 nm였다. 또한 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량

은 3.273 중량%이고, 크기는 6 nm였다.

[0135] 실시예 7:

[0136] α-알루미나 분말을 3 mmφ의 구형상 비드로서, 1250 °C에서 10 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 이 α-알루미나 비드에 Mg(NO₃)₂·6H₂O 13.57 g, Ni(NO₃)₂·6H₂O 16.18 g, Co(NO₃)₂·6H₂O 16.31 g과 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 질산루테늄 용액 50.28 ml를 순수에 용해시킨 200 ml의 용액을 분무로 수회로 나눠 도포하고, 건조 후, 580 °C에서 6 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 그 후, 550 °C에서 수소/아르곤 부피비가 10/90인 가스 기류 중에서 3 시간 동안 환원 처리를 행하여, 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0137] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 3.265 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 9 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 1.1 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 3 nm였다. 또한 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량은 2.514 중량%이고, 크기는 5 nm였다.

[0138] 실시예 8:

[0139] 실시예 5와 동일하게 하여 제조한 마그네슘과 알루미늄의 산화물로 이루어지는 직경 3 mm의 구형체 비드를 이용하여, 금속 환산으로 Ru를 2.159 중량% 분무 담지시키고, 건조 후, 250 °C에서 3 시간 동안 처리한 후, 500 °C로 수소/아르곤 부피비가 10/90인 가스 기류 중에서 1 시간 동안 환원 처리를 행하였다. 얻어진 촉매 중 금속 Ru 미립자의 크기는 6 nm였다.

[0140] 이 Ru를 담지한 구형체 비드를 실시예 3의 촉매 비드에 대해서 50 중량% 혼합한 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0141] 얻어진 전체 촉매 중 니켈의 함유량은 9.551 중량%이고, 코발트의 함유량은 5.395 중량%이며, Ru의 함유량은 1.139 중량%이고, Pd의 함유량은 0.025 중량%였다.

[0142] 실시예 9:

[0143] α-알루미나 분말을 3 mmφ의 구형상 비드로서, 1300 °C에서 16 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 이 α-알루미나 비드에 금속 환산으로 Pd를 1.162 중량% 분무 담지시켜 건조 후, 320 °C에서 4 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 그 후, 500 °C로 수소/아르곤 부피비가 40/60인 가스 기류 중에서 2 시간 동안 환원 처리를 행하여, 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매 중 금속 Pd 미립자의 크기는 8 nm였다.

[0144] 이 Pd를 담지한 구형체 비드를 실시예 3의 촉매 비드에 대해서 20 중량% 혼합하여 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0145] 얻어진 전체 촉매 중 니켈의 함유량은 15.28 중량%이고, 코발트의 함유량은 8.631 중량%이며, Ru의 함유량은 0.096 중량%이고, Pd의 함유량은 0.272 중량%였다.

[0146] 실시예 10:

[0147] 직경 1 mm, 높이 2 내지 3 mm의 Y형 제올라이트의 성형체에 금속 환산으로 Co를 2.562 중량% 분무 담지시키고, 건조 후, 600 °C에서 3 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 그 후, 700 °C로 수소/아르곤 부피비가 30/70인 가스 기류 중에서 4 시간 동안 환원 처리를 행하여 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다. 얻어진 촉매 중 금속 Co 미립자의 크기는 9 nm였다.

[0148] 이 Co를 담지한 Y형 제올라이트의 성형체를 실시예 3의 촉매 비드에 대해서 30 중량% 혼합한 탄소수 2 이상의 탄화수소를 함유하는 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0149] 얻어진 전체 촉매 중 니켈의 함유량은 13.37 중량%이고, 코발트의 함유량은 8.321 중량%이며, Ru의 함유량은 0.084 중량%이고, Pd의 함유량은 0.035 중량%였다.

[0150] 비교예 1:

[0151] α-알루미나 분말을 3 mmφ의 구형상 비드로서, 1150 °C에서 18 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 이 α-알루미나 비드에 Ni(NO₃)₂·6H₂O 65.73 g을 순수에 용해시킨 200 ml의 용액을 분무로 수회로 나눠 도포하고, 건조 후, 660 °C에서 6 시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 그 후, 500 °C로 수소/아르곤 부피비가 40/60인 가스 기류 중에서 2 시간 동안 환원 처리를 행하였다. 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 13.27 중량%이고, 금속 니켈

미립자의 크기는 61 nm였다.

[0152] 비교예 2:

[0153] $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 207.4 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 63.95 g, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 103.7 g을 용해시킨 금속 용해 용액 1000 ml와, NaOH 233.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 19.52 g을 용해시킨 1500 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염과의 혼합 용액을 가하고, 60 °C에서 12 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다.

[0154] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1300 °C, 15 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 하였다. 그 후, 810 °C로 수소/아르곤 부피비가 50/50인 가스 기류 중에서 2 시간 환원 처리를 행하여 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0155] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 32.85 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 41 nm였다.

[0156] 비교예 3:

[0157] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 189.0 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 74.59 g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 77.62 g과 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 질산루테늄 용액 99.09 ml를 용해시킨 금속 용해 용액 1000 ml와, NaOH 368.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 22.76 g을 용해시킨 500 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 코발트염, 루테늄염과의 혼합 용액을 가하고, 90 °C에서 12 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.

[0158] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1100 °C, 9 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 한 후, 7950 °C로 수소/아르곤 부피비가 10/90인 가스 기류 중에서 3 시간 동안 환원 처리를 행하여 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0159] 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 23.97 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 34 nm였다. 얻어진 촉매 중 Ru의 함유량은 7.444 중량%이고, 크기는 25 nm였다.

[0160] 비교예 4:

[0161] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 40.5 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 15.99 g, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 34.57 g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 33.27 g을 용해시킨 금속 용해 용액 800 ml와, NaOH 216.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 4.879 g을 용해시킨 400 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염, 코발트염과의 혼합 용액을 가하고, 70 °C에서 4 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.

[0162] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하고, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 1200 °C, 4 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 한 후, 800 °C로 수소/아르곤 부피비가 15/85인 가스 기류 중에서 1.5 시간 동안 환원 처리를 행하여 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0163] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 31.28 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 44 nm였다. 얻어진 촉매 중 코발트의 함유량은 28.27 중량%이고, 금속 코발트 미립자의 크기는 52 nm였다.

[0164] 비교예 5:

[0165] $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 36.96 g과 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ 14.59 g, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 23.66 g과 51 g/l의 Ru 금속을 포함하는 질산루테늄 용액 99.09 ml를 용해시킨 금속 용해 용액 700 ml와, NaOH 201.0 ml(14 mol/l 농도)와 Na_2CO_3 4.452 g을 용해시킨 300 ml의 알칼리 혼합 용액을 준비하였다. 이 알칼리 혼합 용액에 상기 마그네슘염, 알루미늄염, 니켈염, 루테늄염과의 혼합 용액을 가하고, 78 °C에서 22 시간 동안 숙성을 행하여 함수 복수산화물을 얻었다. 이를 여과 분별 분리하고, 건조하여 분말을 얻었다.

[0166] 여기에 얻은 함수 복수산화물 입자 분말을 성형하여, 직경 3 mm의 구형체 비드로 하였다. 900 °C, 18 시간 동안 공기 중에서 소성하여 산화물로 한 후, 8250 °C로 수소/아르곤 부피비가 50/50인 가스 기류 중에서 3 시간 환원 처리를 행하여 탄화수소를 분해하는 촉매를 얻었다.

[0167] 얻어진 촉매 중 니켈의 함유량은 27.17 중량%이고, 금속 니켈 미립자의 크기는 34 nm였다. 얻어진 촉매 중 Ru

의 함유량은 25.99 중량%이고, 크기는 62 nm였다.

[0168]

얻어진 촉매의 촉매 성능을 표 1 내지 3에, 얻어진 촉매의 조성을 표 4에 나타낸다.

표 1

실시예	반응 온도 (°C)	GHSV=3000h ⁻¹		GHSV=50000h ⁻¹		실시예	반응 온도 (°C)	GHSV=3000h ⁻¹		GHSV=50000h ⁻¹	
		Cn 전환율 (%)	Cn 전환율 (%)	Cn 전환율 (%)	Cn 전환율 (%)			Cn 전환율 (%)	Cn 전환율 (%)		
1	300	10.04	10.03	9	300	10.05	10.03	10	300	10.05	10.04
	400	22.69	22.71		400	22.69	22.68		400	22.71	22.69
	500	45.97	45.98		500	45.97	45.95		500	45.98	45.92
	600	78.23	78.22		600	78.23	78.21		600	78.23	78.18
	700	97.29	97.3		700	97.29	97.3		700	97.29	97.26
2	300	10.05	10.04	비교예 1	300	6.55	4.56	비교예 2	300	7.14	5.89
	400	22.71	22.68		400	13.21	10.25		400	15.24	13.46
	500	45.96	45.98		500	28.56	24.36		500	31.26	25.63
	600	78.21	78.19		600	61.24	52.36		600	65.21	59.36
	700	97.3	97.29		700	79.55	71.85		700	84.21	78.25
3	300	10.08	10.04	비교예 3	300	7.32	6.02	비교예 4	300	7.11	5.72
	400	22.68	22.67		400	15.54	13.65		400	15.12	13.32
	500	45.95	45.94		500	31.41	25.74		500	30.98	25.49
	600	78.22	78.21		600	65.52	59.76		600	65.08	59.19
	700	97.29	97.3		700	84.36	78.49		700	84.09	78.06
4	300	10.04	10.02	비교예 5	300	7.45	6.22	비교예 5	300	7.45	6.22
	400	22.69	22.71		400	15.68	13.72		400	15.68	13.72
	500	45.96	45.95		500	31.54	25.92		500	31.54	25.92
	600	78.22	78.19		600	65.92	60.12		600	65.92	60.12
	700	97.28	97.24		700	84.21	78.25		700	84.76	78.62
5	300	10.05	10.03	비교예 5	300	7.45	6.22	비교예 5	300	7.45	6.22
	400	22.69	22.66		400	15.68	13.72		400	15.68	13.72
	500	45.96	45.94		500	31.54	25.92		500	31.54	25.92
	600	78.23	78.2		600	65.52	59.76		600	65.92	60.12
	700	97.3	97.29		700	84.36	78.49		700	84.76	78.62
6	300	10.05	10.03	비교예 5	300	7.45	6.22	비교예 5	300	7.45	6.22
	400	22.69	22.7		400	15.12	13.32		400	15.12	13.32
	500	45.97	45.95		500	30.98	25.49		500	30.98	25.49
	600	78.22	78.18		600	65.08	59.19		600	65.08	59.19
	700	97.29	97.22		700	84.09	78.06		700	84.09	78.06
7	300	10.03	10.02	비교예 5	300	7.45	6.22	비교예 5	300	7.45	6.22
	400	22.68	22.71		400	15.68	13.72		400	15.68	13.72
	500	45.96	45.96		500	31.54	25.92		500	31.54	25.92
	600	78.21	78.19		600	65.92	60.12		600	65.92	60.12
	700	97.29	97.25		700	84.76	78.62		700	84.76	78.62
8	300	10.03	10.01	비교예 5	300	7.45	6.22	비교예 5	300	7.45	6.22
	400	22.66	22.69		400	15.68	13.72		400	15.68	13.72
	500	45.97	45.94		500	31.54	25.92		500	31.54	25.92
	600	78.22	78.19		600	65.92	60.12		600	65.92	60.12
	700	97.29	97.26		700	84.76	78.62		700	84.76	78.62

[0169]

표 2

실시예	반응 온도 (°C)	GHSV=3000h ⁻¹			미반응 프로판 (vol%)	실시예	반응 온도 (°C)	GHSV=3000h ⁻¹		
		프로판 전환율 (%)	C _n 전환율 (%)	미반응 프로판 (%)				프로판 전환율 (%)	C _n 전환율 (%)	미반응 프로판 (vol%)
1	300	100	20.98	0	9	300	100	21.02	0	
	400	100	31.95	0		400	100	31.95	0	
	500	100	53.07	0		500	100	53.07	0	
	600	100	82.19	0		600	100	82.19	0	
	700	100	97.99	0		700	100	97.95	0	
2	300	100	21.01	0	10	300	100	21	0	
	400	100	31.97	0		400	100	31.95	0	
	500	100	53.08	0		500	100	53.08	0	
	600	100	82.21	0		600	100	82.21	0	
	700	100	98	0		700	100	97.99	0	
3	300	100	21.02	0	비교예 1	300	32.52	18.24	32.85	
	400	100	31.97	0		400	55.92	30.25	23.98	
	500	100	53.09	0		500	87.12	48.62	5.89	
	600	100	82.22	0		600	93.25	70.15	2.27	
	700	100	98	0		700	98.51	92.15	0.35	
4	300	100	20.98	0	비교예 2	300	41.25	21.04	27.25	
	400	100	31.95	0		400	58.11	33.8	16.87	
	500	100	53.05	0		500	84.77	48.3	2.34	
	600	100	82.18	0		600	96.96	77.62	0.92	
	700	100	97.99	0		700	100	92	0	
5	300	100	21.01	0	비교예 3	300	42.25	21.14	25.85	
	400	100	31.95	0		400	69.13	33.92	16.52	
	500	100	53.08	0		500	95.01	49.41	2.15	
	600	100	82.2	0		600	97.02	77.68	0.65	
	700	100	97.98	0		700	100	93.25	0	
6	300	100	21.01	0	비교예 4	300	33.72	18.52	31.88	
	400	100	31.95	0		400	56.82	30.46	22.85	
	500	100	53.05	0		500	87.82	48.12	4.75	
	600	100	82.18	0		600	94.02	70.35	2.15	
	700	100	97.98	0		700	98.52	92.51	0.38	
7	300	99.8	21.95	0.11	비교예 5	300	43.12	21.32	25.74	
	400	100	31.97	0		400	69.85	34.05	16.15	
	500	100	53.07	0		500	95.32	49.52	1.99	
	600	100	82.2	0		600	97.15	77.72	0.54	
	700	100	97.98	0		700	100	93.41	0	
8	300	100	21.01	0						
	400	100	31.95	0						
	500	100	53.09	0						
	600	100	82.22	0						
	700	100	98	0						

[0170]

표 3

실시예	반응 시간 (h)	S/C=1.0		S/C=8.0	
		프로판 전환율 (%)	탄소 석출량 (중량%)	프로판 전환율 (%)	탄소 석출량 (중량%)
1	12	100	0.05	99.8	0.04
	100	99.9	0.07	100	0.06
	200	100	0.11	100	0.08
2	12	100	0.06	99.7	0.03
	100	100	0.08	99.9	0.07
	200	100	0.12	100	0.11
3	12	99.8	0.04	100	0.03
	100	99.7	0.06	100	0.05
	200	100	0.08	100	0.07
4	12	100	0.06	99.9	0.06
	100	99.5	0.08	99.9	0.09
	200	99.8	0.12	99.9	0.13
5	12	100	0.05	99.7	0.04
	100	99.9	0.08	99.8	0.06
	200	99.8	0.13	100	0.11
6	12	99.9	0.06	99.6	0.05
	100	99.7	0.08	99.8	0.07
	200	100	0.11	100	0.12
7	12	99.9	0.08	99.7	0.04
	100	99.8	0.11	99.8	0.08
	200	100	0.13	100	0.1
8	12	99.9	0.04	99.6	0.03
	100	100	0.08	99.8	0.05
	200	99.6	0.13	100	0.09
9	12	99.8	0.05	99.5	0.02
	100	100	0.09	99.8	0.06
	200	99.7	0.14	99.9	0.09
10	12	99.6	0.05	100	0.04
	100	99.8	0.09	100	0.06
	200	100	0.14	99.8	0.12
비교예 1	12	45.2	7.92	56	4.15
	100	34.2	10.52	46.5	7.82
	200	18.5	16.25	32.2	10.52
비교예 2	12	82.1	5.84	68	4.26
	100	51.4	8.21	52.13	7.12
	200	39.5	13.25	39.98	9.85
비교예 3	12	84.6	5.52	69.2	4.06
	100	55.6	7.84	53.24	6.82
	200	42.3	12.15	42.13	9.65
비교예 4	12	48.2	7.02	57.21	4.05
	100	36.5	11.14	47.5	7.41
	200	19.5	16.72	38.2	10.18
비교예 5	12	66.8	5.32	71.53	3.84
	100	57.4	7.52	55.52	6.65
	200	44.6	11.74	44.62	8.95

[0171]

표 4

	Ni양(중량%)	Co양(중량%)	Ru양(중량%)	Pd양(중량%)
실시예 1	16.33	6.557	0.384	—
실시예 2	3.224	17.81	—	4.674
실시예 3	19.10	10.79	0.120	0.050
실시예 4	11.24	0.161	1.122	—
실시예 5	3.295	8.816	4.988	—
실시예 6	9.432	1.704	3.273	—
실시예 7	3.265	1.100	2.514	—
실시예 8	9.551	5.395	1.139	0.025
실시예 9	15.28	8.831	0.096	0.272
실시예 10	13.37	8.321	0.084	0.035
비교예 1	13.27	—	—	—
비교예 2	32.85	—	—	—
비교예 3	—	23.97	7.444	—
비교예 4	31.28	28.27	—	—
비교예 5	27.17	—	25.99	—

[0172]

산업상 이용 가능성

- [0173] 본 발명에 따른 탄화수소를 분해하는 촉매는, 탄화수소(특히 프로판)를 효율적으로 분해하는 것 뿐 아니라, 보다 저렴하고, 기능면에서는 우수한 촉매 활성을 나타내며, 내코킹성에 대해서 우수한 내성을 갖기 때문에, 향후 연료 전지 시스템을 비롯하여 많은 필요성이 발생할 가능성이 높다.
- [0174] 이상, 실시예를 사용하여 본 발명을 더욱 자세히 설명했지만, 본 발명에 있어서의 수치 범위의 규정은, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 상기한 임의의 실시예의 수치를 임계값으로서 사용한 모든 범위 규정도 당연히 포함되는 것으로, 본 명세서에 기재되어 있다고 생각해야 된다.