(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0168086
(43) 공개일자 2022년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 37/03* (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) *C10J 3/72* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/63 (2013.01)
B01J 37/031 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0077664
(22) 출원일자 2021년06월15일
심사청구일자 2021년06월15일

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
노현석
강원도 원주시 혁신로 405, 1208동 1501호
이열림
강원도 원주시 적동1길 7, 102동 1203
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김보정

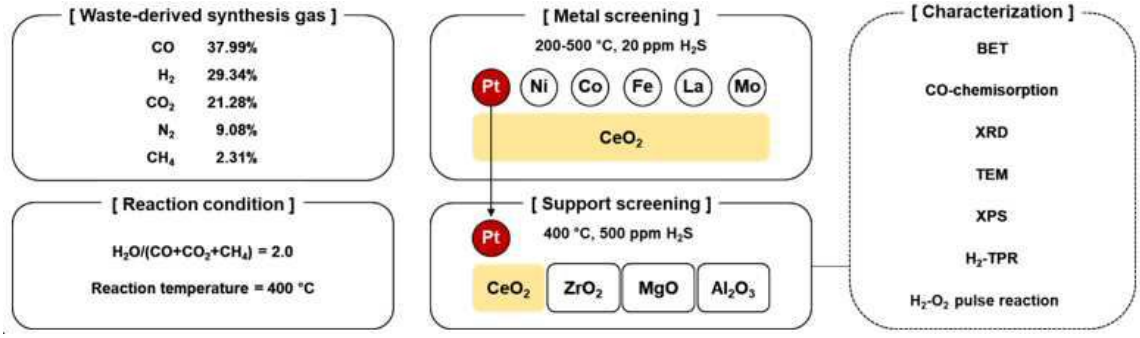
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **폐기물 가스화 합성가스의 수성가스전이 반응용 내황성 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 황을 포함하는 폐기물 가스화 합성가스의 WGS 반응(Water-Gas Shift) 반응을 위한 금속 및 지지체를 포함하는 촉매에 관한 것으로, 상세하게는 Pt, Ni, Co, Fe, La 및 Mo로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및 CeO_2, ZrO_2, MgO 및 Al_2O_3로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 지지체를 포함하는 수성가스 전이반응용 촉매 조성물을 통해, 우수한 업사이클 효율, 내황성, 장기안정성을 확보하여, 폐기물 가스화 합성가스로부터 지속가능하고 경제적인 방법으로 수소를 생산할 수 있는 발명에 관한 것이다.

대 표 도 - 도10



(52) CPC특허분류
B01J 37/08 (2013.01)
C10J 3/72 (2013.01)
C10J 2300/0986 (2013.01)
(72) 발명자
김경진
경기도 용인시 수지구 상현로 42번길 46, 262동 804호
홍가람
강원도 원주시 흥업면 세동길 25-13, 301호
안선용
강원도 원주시 무실로 155, 102동 1707호
김범준
경기도 안산시 상록구 부곡동 성호로 11길 30, 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111073
과제번호	2020R1A2B5B01002346
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	다양한 종류의 원료가스로부터 고부가가치 화합물 생산을 위한 내황성 촉매 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교(미래캠퍼스)
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

Pt, Ni, Co, Fe, La 및 Mo로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및

CeO_2, ZrO_2, MgO 및 Al_2O_3로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 지지체를 포함하는 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 폐기물 가스화 합성가스의 수성가스 전이반응에 사용되는 것인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속은 Pt인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 지지체는 CeO_2인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속은 촉매 조성물 전체 중량 대비 0.5 내지 10 wt%인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속은 촉매 조성물 전체 중량 대비 1 내지 3 wt%인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건 및 200 ℃이상에서 CO 전환율이 60% 이상인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건 및 250 ℃이상에서 CO 전환율이 80% 이상인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건 및 400 ℃ 이상에서 CO 전환율이 90% 이상인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 황 피독 전후 CO 전환율의 차이가 0.1 내지 30%인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 황 피독 후 60% 이상의 촉매활성을 나타내는 것인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 표면적이 100 m^2/g 이하이고, 금속 분산이 60% 이상인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 산소 저장 용량이 4×10^{-4} gmol/gcat 이상인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 황 탈착 재생이 가능한, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 촉매 조성물은 60 시간 이상 촉매활성을 나타내는 것인, 수성가스 전이반응용 촉매 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 황을 포함하는 폐기물 가스화 합성가스의 수성가스전이 반응(Water-Gas Shift, WGS) 반응을 위한 금속 및 지지체를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 환경문제를 고려한 지속 가능성 연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 환경 문제 중 폐기물은 꾸준한 증가로 인해 폐기물 처리에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 도시 고형 폐기물의 경우, 폐기물 자체를 유용한 원료로 재활용하는 방법에 대한 연구가 증가하였으며, 이를 통해 지속가능하고 경제적으로 실현가능한 '폐기물 에너지화 기술'로 널리 알려졌다. 따라서, 폐기물 에너지화 기술은 폐기물 관련 문제를 해결하기에 가장 적합한 방법에 해당한다. 폐기물의 에너지화는 예를 들면, 소각, 열분해, 가스화 등의 열변환 기술로 열에너지, 연료 또는 합성가스로 변환시키는 기술을 사용한다. 또한, 폐기물을 유용한 공급 원료로 업사이클(upcycle)하기 위해 CO와 H_2를 주로 포함하는 합성가스를 생산하는 방법도 선택되고 있다. 다만, 폐기물에서 파생된 합성가스는 기존의 천연 가스 개질 합성가스(~10 vol%)에 비해 더 높은 농도의 CO(~40 vol%)가 포함되어 있고, CH_4, CO_2, N_2, 황 등의 불순물이 포함되어 있어 표적 촉매 전환 반응이 쉽지 않다. 이에, 적절한 화학 반응을 적용하고, 촉매를 표적화하여 폐기물 가스화 합성가스를 업사이클하기 위한 노력이 요구되고 있다.

[0004] 폐기물 가스화 합성가스가 CO의 농도가 높다는 점을 고려할 때, 수성가스 전이반응(Water Gas Shift, WGS // $CO + H_2O$ *?* $H_2 + CO_2$, $\triangle H = -41.2$ kJ/mol)을 통해 CO를 H_2로 업사이클할 수 있다.

[0005] 황(sulfur)는 WGS 반응에서 촉매에 독으로 작용하고 있어 이를 해결하기 위한 방법이 요구되고 있다. 구체적으로, 촉매의 활성 부위에 강하게 흡착한 후, 탈착되지 않아 촉매를 비활성화시키며, 이를 해결하기 위하여 하이드로탈황(hydro-desulfurization), 바이오탈황(bio-desulfurization), 추출탈황(extractive desulfurization), 흡착 탈황(adsorptive desulfurization) 등의 방법이 개발된 바 있다. 다만, 폐기물 가스화 단계와 WGS 단계 사이에서 상기 탈황 기술을 사용하려는 경우 상대적으로 낮은 온도에서 진행되어 전체 폐기물 업사이클 공정의 열 효율이 크게 떨어진다는 문제가 있다.

[0006] 알칼리 금속 담지 Co-Mo 또는 Ni-Mo 기반 촉매는 황화물 상이 WGS 반응의 활성 상에 해당하기 때문에 황으로 오염된 공급 원료의 WGS에 효과적인 것으로 알려져 있다. 이로 인해 Co-Mo 또는 Ni-Mo 지지체 재료 및 첨가제 개질에 대한 연구가 광범위하게 진행되어 왔으나, 상기 촉매는 반응 전 활성 황화물 상을 형성하기 위해 사전 황화 단계를 필수로 요구하고 있고, 이를 위해 1,000 ppm 이상의 황 농도가 요구된다. 이에 따라 공급 가스의 황 농도 변동을 고려하기 어렵다는 문제가 있어 내황성 촉매의 개발이 요구되고 있다. 일반적으로 활성 황화물 상과 관련 없는 대부분의 내황성 촉매는 귀금속으로 구성되고, 이를 이용하여 내황성을 향상시키기 위한 노력이 있어왔다. 다만, 대부분의 연구에서 가혹한 반응 조건으로 인해 H_2S 존재하에서 실제 CO 전환율을 추정하지 않고 촉매의 성능을 전환 빈도 값과 비교하였다는 한계점이 있다.

[0007] 상기 문제를 해결하고자, 본 발명자는 폐기물 가스화 합성가스와 WGS 반응을 통해 지속가능하고 경제적인 수소 생산공정을 구축하기 위하여 WGS용 촉매를 연구를 진행하였고, 구체적으로 황내성 및 재생률을 가지며 업사이클 공정 효율이 우수한 촉매를 제조하였음을 밝힘에 따라 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 종래 폐기물 가스화 합성가스의 업사이클시 발생하는 문제로서, 황 농도 조절이 요구된다거나, 열 효율이 낮은 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 Pt, Ni, Co, Fe, La 및 Mo로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및 CeO_2, ZrO_2, MgO 및 Al_2O_3로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 지지체를 포함하는 수성가스 전이반응용 촉매 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 폐기물 가스화 합성가스의 수성가스 전이반응에 사용된다.

[0013] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속은 Pt이다.

[0014] 본 발명의 일 양태에서, 상기 지지체는 CeO_2이다.

[0015] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속은 촉매 조성물 전체 중량 대비 0.5 내지 10 wt%이다.

[0016] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속은 촉매 조성물 전체 중량 대비 1 내지 3 wt%이다.

[0017] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건 및 200 ℃이상에서 CO 전환율이 60% 이상이다.

[0018] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건 및 250 ℃이상에서 CO 전환율이 80% 이상이다.

[0019] 또한, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건 및 400 ℃ 이상에서 CO 전환율이 90% 이상이다.

[0020] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 황 피독 전후 CO 전환율의 차이가 0.1 내지 30%이다.

[0021] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 황 피독 후 60% 이상의 촉매활성을 유지한다.

[0022] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 500 ppm 이상의 H_2S로 인한 황 피독 후 60% 이상의 촉매활성을 유지한다.

[0023] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 표면적이 100 m^2/g 이하이고, 금속 분산이 60% 이상이다.

[0024] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 산소 저장 용량이 4×10^{-4} gmol/gcat 이상이다.

[0025] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 황 탈착 재생이 가능하다.

[0026] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 60 시간 이상 촉매활성을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은 내황성이 우수함에 따라 폐기물 가스화 합성가스의 업사이클의 효율이 우수하며, 이를 통해 폐기물 가스화 합성가스로부터 지속가능하고 경제적인 방법으로 수소를 생산할 수 있다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 CeO_2 지지체에 함침된 다양한 금속의 CO 전환율을 나타낸 도이다.

도 2a 내지 2c는 20 ppm 주입에서 시간 및 온도 함수에 따른 CO 전환을 나타낸 도이다. ((a): 10 wt% Co/CeO_2, (b): 10 wt% Ni/CeO_2, (c): 10 wt% Pt/CeO_2)

도 3은 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매의 시간 함수에 따른 CO 전환을 나타낸 도이다.

도 4a 내지 4c는 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 도이다. ((a): 환원 (b): 피독 (c): 재생)

도 5는 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매의 H_2-TPR profile을 나타낸 도이다.

도 6a 내지 6d는 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매의 XPS Pt 4f 스펙트럼을 나타낸 도이다. ((a): Pt/CeO_2, (b): Pt/ZrO_2, (c): Pt/MgO, (d): Pt/Al_2O_3)

도 7a 내지 7d는 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매의 TEM 및 EDX 매핑 이미지를 나타낸 도이다. ((a): Pt/CeO_2, (b): Pt/ZrO_2, (c): Pt/MgO, (d): Pt/Al_2O_3)

도 8은 H_2S 주입 농도에 따른 Pt/CeO_2 촉매의 장기안정성 및 재생 테스트 결과를 나타낸 도이다.

도 9는 산화 환원 특성, 산소 저장 용량(OSC) 및 촉매 성능 간의 관계를 나타낸도이다.

도 10은 본 발명 내황성 WGS 촉매 실험 정보를 간단히 나타낸 도이다.

도 11은 CeO_2에서 유래된 이동산소와의 반응을 통한 Pt/CeO_2 촉매 재생 메커니즘을 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

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

[0034] 본 발명은 Pt, Ni, Co, Fe, La 및 Mo로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속; 및 CeO_2, ZrO_2, MgO 및 Al_2O_3로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 지지체를 포함하는 수성가스 전이반응용 촉매 조성물에 관한 것이다.

[0035] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 폐기물 가스화 합성가스의 수성가스 전이반응에 사용될 수 있다. 여기에서, 폐기물 가스화 합성가스는 통상적으로 알려진 폐기물 처리 과정에서 형성되는 가스를 의미하는 것으로, 예를 들면 합성가스는 CO, H_2, CO_2, N_2, CH_4, H_2S 등을 포함한다. 또한, 이에 한정되는 것은 아니나 합성가스의 조성은 예를 들면, CO 30 내지 40 %, H_2 25 내지 40 %, CO_2 15 내지 30 %, N_2 5 내지 15 %, CH_4 1 내지 5 %, H_2S 0.1 내지 5 %일 수 있다. 또한, 폐기물 가스화 합성가스에서 H_2O / (CH_4 + CO + CO_2)의 비율이 약 2.0에 해당할 수 있다. 다만, 이는 예시적인 것으로 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 본 발명에서, 상기 촉매 조성물은 폐기물 가스화 합성가스의 수성가스 전이반응에 사용됨에 따라, 보다 구체적으로 폐기물 가스화 합성가스 업사이클용 촉매 조성물로 사용될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속은 Pt이다.

[0038] 본 발명의 일 양태에서, 상기 지지체는 CeO_2이다.

[0039] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 금속 Pt와 지지체 CeO_2로 구성되는 촉매 조성물일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속은 촉매 조성물 전체 중량 대비 0.5 내지 10 wt%이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 금속은 촉매 조성물 전체 중량 대비 1 내지 3 wt%이다.

[0041] 본 발명에서, 금속, 지지체 및 이의 중량부가 상기 범위에 해당하는 경우, 타 금속 또는 타 지지체와 비교하여 현저하게 높은 내황성 및 재생성을 나타낼 수 있다. 또한, 재생이 용이하고, 높은 기체 공간 속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)에서도 안정성을 나타내어 촉매를 장기간 사용 시 유리한 효과가 있다.

[0042] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건, 200 ℃이상에서 CO 전환율이 60% 이상이다.

[0043] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건, 250 ℃이상에서 CO 전환율이 80% 이상이다. 또한, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 H_2S 미투입 조건, 400 ℃ 이상에서 CO 전환율이 90% 이상이다. 본 발명 촉매 조성물은 높은 CO 전환율을 나타냄에 따라 폐기물 가스화 합성가스의 업사이클에 우수한 효과가 있다.

[0044] 또한, 일반적으로 CO의 증가에 따라 촉매의 비활성화가 가속되나, 본 발명은 높은 CO 전환율로 인해 CO가 반응 조건 내에서 약 2배 이상 높음에도 불구하고, 우수한 촉매활성을 나타낼 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 황 피독 전후 CO 전환율의 차이가 30% 이하이다.

[0046] 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 100 ppm 이하의 H_2S로 인한 황 피독 후에는 성능의 저하가 없어 CO 전환율에 차이가 나타나지 않고, 100 ppm 초과의 H_2S로 인한 황 피독 후에도 성능의 저하가 거의 없어 CO 전환율의 차이가 0.1 내지 30% 이하이다. 또한, CO 전환율의 차이는 H_2S의 농도에 따라 달라질 수 있으나, 상기 촉매 조성물은 100 ppm 이상 1,500 ppm 미만, 보다 구체적으로 200 내지 1,300 ppm, 300 내지 1,200 ppm, 400 내지 1,100 ppm, 500 내지 1,500 ppm의 H_2S로 인한 황 피독 후에도 CO 전환율 차이가 0.1 내지 30 %에 해당한다.

[0047] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 황 피독 후 60% 이상의 촉매활성을 나타낸다. 보다 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 500 ppm 이상, 600 ppm 이상, 700 ppm 이상, 800 ppm 이상, 900 ppm 이상, 1000 ppm 이상의 H_2S로 인한 황 피독 후 60% 이상의 촉매활성을 유지한다.

[0048] 또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 황 탈착 재생이 가능하다.

[0049] 구체적으로, 황은 일반적으로 촉매의 표면에 흡착되어 촉매의 활성을 저하시키나, 본 발명 촉매 조성물은 황 피독 전후 CO 전환율 차이가 거의 적고, 황 피독 후에도 높은 CO 전환율을 나타내어 우수한 내황성을 나타내며, 황이 줄어듦에 따라 황 탈착이 스스로 일어나 촉매활성재생이 가능하다.

[0050] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 표면적이 100 m^2/g 이하이고, 금속 분산이 65% 이상이다. 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 표면적은 90 m^2/g 이하, 80 m^2/g 이하이다. 또한, 상기 촉매 조성물은 금속 분산이 70% 이상, 75% 이상이다.

[0051] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 산소 저장 용량이 4×10^{-4} gmol/gcat 이상이다. 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 산소 저장 용량이 4.5×10^{-4} gmol/gcat 이상, 5×10^{-4} gmol/gcat 이상, 5.5×10^{-4} gmol/gcat 이상, 6×10^{-4} gmol/gcat 이상이다.

[0052] 구체적으로, 본 발명 촉매 조성물의 표면적, 금속 분산 및 산소 저장 용량이 상기 범위에 해당함에 따라, WGS 반응의 산화 환원 반응을 가속화하여 높은 WGS 활성을 나타낸다.

[0053] 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매 조성물은 60 시간 이상 촉매활성을 나타낸다. 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 60 시간 이상, 60 % 이상의 활성을 유지할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 70 시간 이상, 80 시간 이상, 90 시간 이상, 100 시간 이상 60 % 이상의 촉매활성을 유지할 수 있다.

[0054] 더 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 기체 공간 속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV) 40,000 h^{-1} 이상에서 60 시간 이상, 60 % 이상의 촉매활성을 유지할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 촉매 조성물은 GHSV 42,000 h^{-1}, 45,000 h^{-1} 이상에서 100시간 이상, 60% 이상의 촉매활성을 유지할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 촉매 조성물은 높은 황 농도에서도 상기 촉매활성이 유지가능하여, 장기 안정성이 우수하다.

[0057] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0058] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0060] **<실시예 1> 촉매 제조**

[0061] **<실시예 1-1> 다양한 금속에 함침된 CeO_2 담지 금속 촉매 제조**

[0062] CeO_2 지지체 귀금속(Pt, 2 wt%) 또는 비-귀금속(Ni, Co, Fe, La, Mo; 10 wt%) 금속 촉매를 내황성을 나타내는

활성 금속을 스크리닝 하기 위하여, 함침법(incipient wetness impregnation method)에 의해 준비하였다. CeO_2 지지체는 침전법에 의해 미리 제조하였다.

[0063] $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%) 전구체를 탈이온수에 용해시키고 80 ℃로 가열시켰다. 침전제(15wt% KOH (Samchun, 95%))를 pH 값 10.5에 도달할 때 까지 일정한 속도로 첨가하였다. 생성된 침전물을 80 ℃에서 72시간 동안 분해한 후, 탈 이온수로 5회 여과 반복하여 불순물을 제거하였다. 여과된 물질을 100 ℃에서 12시간 동안 건조시키고, 공기 조건 및 500 ℃에서 6시간 동안 소성시켰다.

[0064] CeO_2 지지체 촉매의 활성 금속으로 귀금속 2 wt%, 비-귀금속 10 wt%를 담지하였다. 금속전구체 $[Pt(NH_3)_4](NO_3)_2$ (Sigma Aldrich, 50% Pt basis), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%), $La(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (Sigma Aldrich, 99%) 및 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%) 각각을 탈이온수에 용해시키고 함침법에 의해 CeO_2 지지체에 함침시켰다. 분쇄 후 얻어진 혼합물을 공기조건 100 ℃에서 12시간 동안 건조시키고, 공기조건 및 500 ℃에서 6시간 동안 소성하여 안정한 산화물 형태 촉매를 수득하였다.

[0066] **<실시예 1-2> 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매 제조**

[0067] 다양한 지지체에 함침된 Pt 기반 촉매는 수성가스 전이반응(Water Gas Shift Reaction, WGS) 반응에서 Pt 기반 촉매의 내황성에 대한 지지체의 효과를 비교하기 위하여 함침법에 의해 제조하였다.

[0068] 각 지지체 (CeO_2, ZrO_2, MgO, Al_2O_3)는 전구체 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%), $Zr(NO_3)_4$ (MEL Chemicals, 20wt% ZrO_2 basis), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%), 및 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Sigma Aldrich, 98%)로부터 상기 침전법에 의해 제조되었다. 함침법에 의하여, 2 wt%의 Pt가 상기 지지체에 적재되었다.

[0070] **<실험예 1> 실험 방법**

[0071] **<실험예 1-1> 촉매 반응 방법**

[0072] 내황성 활성을 갖는 CeO_2에 담지된 활성 금속(Pt, Ni, Co, Fe, La, Mo)의 스크리닝을 위해, 상기 촉매를 프로그램 온도 제어가 가능한 가열로(furnace)를 사용하여 주변 압력 및 200-500 ℃의 온도범위에서 시험하였다. 최상의 활성을 갖는 금속을 Pt로 선별한 후, 다양한 지지체(CeO_2, ZrO_2, MgO, Al_2O_3)가 있는 Pt 기반 촉매의 내황성을 400 ℃에서 500 ppm의 H_2S를 주입하여 평가하였다. 본 실험에서 사용된 모의 폐기물 가스화 합성가스의 조성은 다음과 같다.

[0073] - 합성가스 조성: [CO 37.99%, H_2 29.34%, CO_2 21.28%, N_2 9.08%, CH_4 2.31%] / 상기 조성은 종전 보고된 폐기물 유래 가스값과 유사함. 탄소형성을 피하기 위해 H_2O / (CH_4 + CO + CO_2)의 비율을 2.0으로 설정하였음.

[0074] 모든 경우에서, 촉매 0.03g을 쿼츠 울(quartz wool)을 사용하여 고정층 마이크로-튜불라 쿼츠 반응기(Fixed bed micro-tubular quartz reactor / 내경 4mm)의 중앙에 배치하였다. 또한, 이는 WGS 반응 중에 가열로 내부에 설치하고 가열하였다. 촉매 층의 온도를 정확하게 측정하기 위해 상기 반응기 바닥에서부터 촉매층을 통과할 수 있도록 열전대(thermocouple)를 설계하였다.

[0075] 촉매 반응 전, 촉매를 활성화하기 위해 400 ℃에서 5 % H_2/N_2에서 1시간 동안 in-situ 환원 공정을 수행하였다. 촉매활성화 후, 금속 스크리닝을 위해 촉매층의 온도를 200 ℃로 변경하여 WGS 반응을 시작하였다. 반응온도 시스템은 100 ℃ 단위로 200 ℃에서 500 ℃로 상승시키도록 프로그래밍 하였으며, 각 온도 단계는 총 50분 동안 유지하였다. 50분 동안 촉매층의 배출 가스(outlet gas)가 마이크로 가스 크로마토그래프(micro-GC, Agilent 3000)에 도달할 때까지 35분 동안 유지하였으며, 나머지 15분 동안 CO 전환율을 3분 간격으로 5회 분석하였다.

[0076] CO 전환율은 각 온도 단계에서 하기 식 1에 의해 계산하였다.

[0077] CO_2 및 CH_4의 선택성은 하기 식 2, 3에 의해 계산하였다.

[0078] (다만, 모든 반응 샘플은 100 % CO_2 선택성을 보여 WGS 반응 동안 부반응이 없으므로 하기에 기재하지는 않음.)

[0079] - 식 1:

$$\text{CO conversion rate (\%)} = \frac{[CO]_{in}-[CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100$$

[0080]

[0081] - 식 2:

$$CO_2 \text{ selectivity (\%)} = \frac{[CO_2]_{out}-[CO_2]_{in}}{([CH_4]_{out}-[CH_4]_{in})+([CO_2]_{out}-[CO_2]_{in})} \times 100$$

[0082]

[0083] - 식 3:

$$CH_4 \text{ selectivity (\%)} = \frac{[CH_4]_{out}-[CH_4]_{in}}{([CH_4]_{out}-[CH_4]_{in})+([CO_2]_{out}-[CO_2]_{in})} \times 100$$

[0084]

[0085] 폐기물 가스화 합성가스의 황 성분을 고려하여, 금속 스크리닝 연구의 경우 1.0 % H_2S/Ar 가스를 20 ppm으로 별도로 주입하였다. 그 후, Pt 기반 촉매에서 지지체의 스크리닝을 위해 500 ppm을 주입하였다. 또한, 장기 안정성 테스트를 위해 H_2S의 농도를 0에서 1,000 ppm까지 다양하게 설정하였다.

[0086] 기체 공간 속도(Gas Hourly Space Velocity, GHSV)는 1 % H_2S/Ar 가스의 주입량에 따라 45,000 ~ 47,000 h^{-1}로 설정하였다. 시린지 펌프(syringe pump)를 이용하여 일정한 속도로 증기를 주입한 후 예열기(180 ℃)를 통해 증기로 전환시켰다.

[0087] WGS 반응 후, 마이크로-GC에 도달하기 전에 냉각기(chiller)와 건조제(desiccant) (Drierite®)를 통과시켜, 배출 가스의 잔류 증기 및 황 성분을 제거하였다.

[0089] **<실험예 1-2> 특성 분석 방법**

[0090] **- BET 표면적 측정**

[0091] 촉매의 BET 표면적은 ASAP 2010 (Micromeritics)을 사용하여 -196 ℃에서 N_2 흡착/탈착 등온선에 의해 결정되었다.

[0092] **- Pt 분산 측정**

[0093] Pt의 분산(dispersion)을 결정하기 위하여, CO 화학흡착(chemisorption)은 Autochem 2920 기기(Micromeritics)를 사용하여 소성된 촉매에서 50 ℃로 수행하였다. 분석 전 400 ℃, 5 % H_2/Ar에서 1시간 동안 in-situ 환원 과정을 수행하고, 50 ℃로 냉각하였다. 그 후, CO로 포화될 때 까지 10 % CO/He의 CO 펄스(pulse)를 촉매 표면에 통과시켰다. 촉매 표면의 Pt에 흡착된 CO 양은 촉매에 CO가 흡착되어 발생하는 CO의 피크 면적 차이를 계산하여 결정하였다.

[0094] **- XRD 패턴 측정**

[0095] Ni 필터링 된 Cu-Kα 방사선 (40 kV, 100 mA)을 사용하여 회절장치 (Rigaku D/MAX-IIIC)를 사용하여, 20-80 °의 2Θ 값에 대해 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 기록하였다.

[0096] **- H_2-TPR 측정**

[0097] 수소 온도 프로그램 환원(hydrogen-temperature programmed redeuction, H_2-TPR)은 Autochem 2920 (Micromeritics)을 사용하여, 10 ℃/min의 승온 속도로 온도를 50 ℃에서 500 ℃로 증가시키며 10 % H_2/Ar 가스를 사용하여 수행하였다. 검출기의 감도는 NiO 환원으로 보정되었다.

[0098] **- 산소 저장 용량(OSC) 측정**

[0099] 산소 저장 용량(Oxygen Storage Capacity)을 확인하기 위하여 Autochem 2920 (Micromeritics)를 사용하여 H_2-O_2 펄스 반응을 수행하였다. H_2-O_2 펄스 반응에 앞서 촉매를 50 ~ 400 ℃에서 2시간 동안 He 가스로 처리하고, 이동성 산소와 반응시키기 위하여 400 ℃에서 10 % H_2/Ar을 사용하여 H_2 펄스에 노출시켰다. 그 후, 10 % O_2/Ar을 사용하는 O_2 펄스를 주입하여, 소모된 O_2의 양으로부터 OSC를 계산하였다.

[0100] **- Pt 4f XPS 측정**

[0101] Pt 4f XPS 스펙트럼은 레퍼런스 결합 에너지로 C 1s (284.6 eV)를 취하고, 단색 Al Kα X-ray 소스를 사용하여, K-α 분광계(Spectrometer) (Thermo Scientific)로 측정하였다.

[0102] **- 촉매의 표면 형태 및 원소 분포 측정**

[0103] 촉매의 표면 형태 및 원소 분포는 JEM-F200 (JEOL)을 사용하여 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) 및 에너지 분산형 X-ray 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)를 통해 분석하였다.

[0105] **<실험예 2> 측정 결과**

[0106] **<실험예 2-1> 내황성 WGS 촉매용 Pt 계 촉매 선정**

[0107] 황은 촉매의 활성 부위에 강하게 흡착되고, 탈착되지 않아 촉매가 비활성화 된다. 내황성을 나타내는 활성 금속을 스크리닝하기 위해, 다양한 종류의 활성 금속을 우수한 산화환원 특성으로 인해 WGS 반응에서 널리 사용되는 지지체 물질인 CeO_2 지지체에 함침시켰다. 내황성을 확인하기 위하여, WGS의 활성 금속으로 귀금속(Pt)과 비-귀금속(Ni, Co, Fe, La, Mo)를 선택하였다. 귀금속은 2 wt%, 비-귀금속은 10 wt%로 함침하였다.

[0108] 제조된 촉매를 황을 주입하지 않은 상태에서 폐기물 가스화 합성가스를 WGS 반응에 적용하여 상기 반응 조건에서 고유 활성을 확인하였다. WGS 반응 결과를 CO 전환율에 의해 평가한 결과는 도 1에 나타난 바와 같다. 측정 결과, CeO_2 지지체 촉매 중 Pt, Ni 및 Co 함침 촉매는 상기 반응 조건에서 촉매 활성을 나타내었다.

[0109] 촉매 활성을 확인한 후, 20 ppm의 H_2S를 주입하여 상기 세 촉매(Pt, Ni 및 Co 함침 촉매)의 내황성을 테스트하였다. 측정 결과는 도 2에 나타난 바와 같다. 도 2a에 나타난 바와 같이, 10 wt% Co/CeO_2 촉매가 20 ppm의 H_2S만 주입해도 매우 낮은 촉매활성을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, 도 2b에 나타난 바와 같이, 10 wt% Ni/CeO_2 촉매가 낮은 촉매활성을 나타내는 것을 확인하였다. 이와 반대로, 도 2c에 나타난 바와 같이 2 wt% Pt/CeO_2 촉매는 H_2S를 주입하지 않았을 때와 거의 유사한 촉매활성을 나타내 강한 내황성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0111] **<실험예 2-2> 다양한 지지체에 함침된 Pt 계 촉매의 성능 확인**

[0112] Pt계 촉매의 내황성에 영향을 미치는 인자를 확인하기 위해 CeO_2, ZrO_2, MgO, Al_2O_3 지지체에 2 wt%의 Pt를 함침시키고, 500 ppm의 H_2S와 함께 폐기물 가스화 합성가스를 주입하여 WGS 반응에 적용하였으며, 그 결과는 도 3에 나타난 바와 같다.

[0113] 먼저, H_2S를 주입하지 않고 초기 촉매활성을 확인하였다. 그 후, 500 ppm의 H_2S를 12시간 동안 주입하여 촉매의 내황성을 테스트하였다. 마지막으로, H_2S 주입을 중단하고 5시간 동안 촉매활성재생률을 평가하였다.

[0114] 측정결과, 도 3에 나타난 바와 같이 Pt/CeO_2 촉매만 황에 피독된 상태에서도 60 % 이상의 촉매활성을 나타내었다. 또한, Pt/CeO_2 촉매가 H_2S 주입을 중단한 후 95 % 이상의 촉매 활성 재생률을 나타내었다. 다른 촉매의 경우, H_2S 주입 후에 황 피독으로 20 % 미만의 촉매활성을 나타내었으며, H_2S 주입 중단 후 초기 촉매활성으로 완전히 회복되지 않는 것을 확인하였다.

[0116] **<실험예 2-3> 촉매 특성 분석 결과**

[0117] 상기 실험예 1-2에 기재된 방법에 따라 촉매 특성을 분석하였다.

[0119] **- BET 표면적 및 분산 측정 결과**

[0120] 소성된 촉매의 비표면적 및 분산 측정 결과는 표 1에 나타난 바와 같다.

표 1

[0121]

촉매	표면적 (m^2/g)[a]	Pt^0 분산(%)[b]
Pt/CeO_2	77	76.29
Pt/ZrO_2	284	59.14
Pt/MgO	167	76.18
Pt/Al_2O_3	202	61.10

[0122] [a: -196 ℃에서 N_2 흡착으로 측정]

[0123] [b: CO 화학 흡착으로 측정]

[0124] 측정결과, Pt/ZrO_2 촉매가 284 m^2/g으로 가장 높은 값을 보였고, Pt/CeO_2 촉매가 77 m^2/g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. Pt^0 분산의 경우, Pt/CeO_2 및 Pt/MgO는 76 % 이상 유사한 값을 보였고, Pt/ZrO_2 및 Pt/Al_2O_3는 약 60 %를 나타내었다. 상기 나타난 바와 같이, Pt/CeO_2 촉매는 비표면적이 가장 낮음에도 가장 높은 분산을 나타내는 것을 확인하였다. 이는 Pt에 대한 앵커링 사이트(anchoring sites)를 제공하는 CeO_2의 다량의 결함 산소(defect oxygen)에 의한 것일 수 있다.

[0126] **- XRD 패턴 측정 결과**

[0127] 촉매의 XRD 패턴을 측정한 결과는 도 4a 내지 도 4c(a: 환원 / b: 피독 / c: 재생)에 나타난 바와 같다. 모든 촉매는 각각의 함침된 지지체의 패턴을 나타내었으며, Pt의 낮은 담지량(2 wt%)과 높은 분산으로 인해 Pt 종과 관련된 특징적인 피크는 검출되지 않았다. Pt/CeO_2 촉매의 경우, CeO_2의 fcc(face centered cubic)의 특징적인 피크를 나타내었다. Pt/MgO 촉매는 MgO의 전형적인 페리클레이스-타입(periclase-type) 산화물 구조의 피크를 나타내었다. Pt/Al_2O_3 촉매는 촉매가 500 ℃에서 소성되어 γ-Al_2O_3 피크를 나타내었다. ZrO_2 지지체는 비결정질 특성으로 인해 넓은 피크를 나타내었다. (a) 환원, (b) 피독, (c) 재생의 세 가지 조건에서 측정하였으나, 약 2 wt%만 함침된 활성 금속에 황이 부착되므로 모든 촉매에서 유사한 결과가 나타났다. 이는 황이 지지체 재료의 결정도에 영향을 미치지 않음을 나타낸 것이다.

[0129] **- H_2-TPR 측정 결과**

[0130] 고온 범위에서 WGS의 주요 반응 메커니즘은 산화 환원 메커니즘이므로 촉매의 산화 환원 특성은 촉매 활성과 관련이 있다. H_2-TPR은 촉매의 환원성을 조사하기 위해 수행되었으며, 측정결과는 도 5에 나타난 바와 같다. 상기 촉매 중 Pt/CeO_2 촉매만이 100 ℃ 이하에서 다량의 H_2 소모량을 나타내었다. 지지체와 약하게 상호 작용하는 PtO_x 종은 실온 이하에서 환원될 수 있고, 많은 양의 H_2 소모는 H_2의 스필오버(spillover)를 통한 CeO_2 지지체의 환원으로 인해 나타난다.

[0131] 반면, 다른 촉매는 Pt/CeO_2에 비해 매우 약한 피크 강도를 나타내었다. 또한, Pt/ZrO_2 보다 Pt/CeO_2에서 훨씬 더

많은 양의 실제 수소 소모를 나타내었다.

[0133] **- 산소 저장 용량(OSC) 측정 결과**

[0134] 촉매에 H_2-O_2 펄스 반응을 수행하여 측정한 결과는 표 2에 나타난 바와 같다.

표 2

[0135]

촉매	산소 저장 용량(OSC) (10^{-4} gmol/gcat)
Pt/CeO_2	6.66
Pt/ZrO_2	2.04
Pt/MgO	0.86
Pt/Al_2O_3	1.87

[0136] 측정결과, 환원성 지지체(CeO_2, ZrO_2)는 비환원성 지지체(MgO, Al_2O_3)에 비해 산소 저장 용량이 높으며, CeO_2 지지체 촉매는 타 촉매보다 현저하게 우수한 산소 저장 용량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0137] CeO_2의 높은 산소 저장 용량은 WGS 반응의 산화 환원 메커니즘을 가속화 한다. 구체적으로, CO는 금속 지지체 계면에 흡착되고, 활성 금속은 지지체에서 이동성 산소를 통해 CO_2를 생성한다. 결과적으로, CeO_2 표면에 산소 빈자리(vacancy)를 형성하고, 그 후 증기의 해리가 일어나고 증기에서 발생하는 산소가 이동식 산소가 빠져나간 산소 빈자리를 채우고 결과적으로 H_2를 생성한다. 이를 통해 Pt/CeO_2 촉매의 높은 내황성 WGS 활성의 이유를 설명할 수 있다.

[0139] **- Pt 4f XPS 측정 결과**

[0140] 환원, 피독 및 재생된 촉매의 XPS Pt 4f 스펙트럼을 각 촉매에서 비교하여 황의 효과를 확인하였으며, 그 결과는 도 6에 나타난 바와 같다.

[0141] 측정 결과, Pt/CeO_2, Pt/ZrO_2 촉매에서 Pt 종은 반응 전 사전환원 단계 후 Pt^0로 환원된 것이 확실하고, Pt/MgO 촉매에서 Pt 종은 넓은 피크로 인해 환원 되었는지 여부가 명확하지 않았으며, Pt/Al_2O_3 촉매에서는 Pt 4f와 Al 3d 피크가 겹치고 Al 3d의 피크강도가 강하게 나타나 Pt 종의 산화수를 구별하기 어려웠다. (Pt 4f 스펙트럼의 디컨벌루션(deconvolution)은 황의 흡착 및 탈착의 효과를 고려하기 어려워 수행되지 않음.)

[0142] Pt/CeO_2 및 Pt/ZrO_2에서는 황 피독 후 Pt^0의 강도가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 H_2S 주입에 의한 반응 중 활성종(Pt^0)에 황이 흡착되기 때문에 나타나는 것일 수 있다. 두 촉매에서 피크 강도는 재생된 샘플에서 회복되며, 이는 황의 탈착 때문일 수 있다. 다만, 피독된 촉매에서 Pt/CeO_2는 Pt/ZrO_2에서 관찰되지 않은 Pt^0 피크를 나타내는 것을 확인하였다. 이를 통해, 촉매의 비활성화는 황의 흡착에 의한 것이고 촉매의 재생은 황의 탈착으로 인한 것임을 확인하였다.

[0143] 또한, Pt/CeO_2는 피독된 촉매 중 가장 많은 Pt^0 종을 나타내어 우수한 내황성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0145] **- 촉매의 표면 형태 및 원소 분포 측정 결과**

[0146] 황에 의해 피독된 촉매와 재생된 촉매의 TEM 및 EDX 맵핑 이미지는 도 7에 나타난 바와 같다. 황에 의해 피독된 촉매와 재생된 촉매 모두에서 황이 관찰되었으며, 노란색으로 표시 되어있다. 황의 분포 형태는 Pt와 거의 동일하여 황이 Pt에 흡착되었음을 확인하였다. 또한, 모든 재생 촉매에서 황이 관찰되어, 재생 단계(H_2S 주입 중

지)가 흡착된 황을 완전히 제거할 수 없음을 보여준다. 다만, Pt/CeO_2 촉매의 경우에만 재생된 촉매에서의 황 흡착량이 피독된 촉매에서의 황 흡착량보다 적어, 타 촉매에 비해 우수한 재생성이 있음을 확인하였다.

[0147] 이러한 특성은 Pt/CeO_2 촉매의 우수한 OSC를 나타냄에 따라 흡착된 황과 CeO_2 지지체에서 기인하는 이동성 산소의 반응($S + mobile\ O \rightarrow SO_2$)을 통해 나타날 수 있다. 상기 반응을 통해 활성 Pt 종 표면에 흡착된 황이 탈착되어 촉매가 재생될 수 있고, 생성된 산소 빈자리는 Pt/CeO_2 촉매의 계면에서 해리된 후 H_2O 분자에서 발생하는 산소로 채워져 산화환원 사이클을 마칠 수 있다.

[0149] **<실험예 3> Pt/CeO_2 촉매의 장기 안정성 측정**

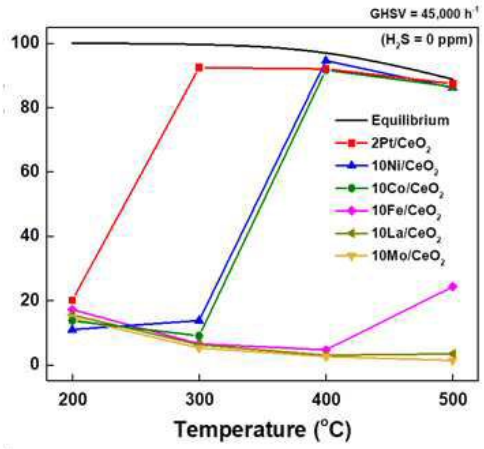
[0150] 폐기물 가스화 합성가스에 포함된 황의 농도는 매우 다양하고, 농도의 변동은 항상 발생된다. 이에 장기 안정성을 측정하기 위하여, H_2S의 농도를 0 ~ 1,000 ppm으로 변화시키고 폐기물 가스화 합성가스를 이용하여 WGS 반응의 장기 안정성 시험을 실시하여 실제 조건에서 촉매의 유효성을 확인하였으며, 측정결과는 도 8에 나타난 바와 같다.

[0151] 도 8에 나타난 바와 같이, H_2S를 100 ppm 미만으로 주입된 경우, Pt/CeO_2 촉매의 CO 전환율은 100시간 동안 비활성화없이 열역학적 평형에 도달하였다. H_2S를 500 ppm으로 주입된 경우 촉매 활성이 감소하였으나 46,000 h^{-1} 이상의 매우 높은 GHSV에서도 100시간 동안 60 % 이상의 활성을 유지하는 것을 확인하였다. 이는 H_2S를 1,000 ppm으로 주입된 경우에도 유사하게 나타났다.

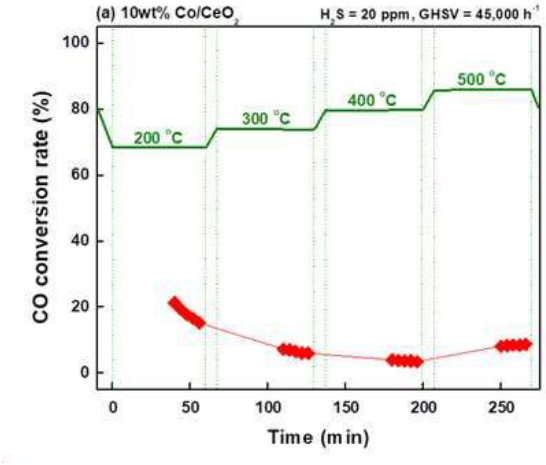
[0152] 또한, Pt/CeO_2 촉매는 H_2S 주입량에 관계없이 H_2S 주입이 중단되었을 때 촉매활성을 거의 초기 활성으로 회복시킬 수 있는 것을 확인하였다.

도면

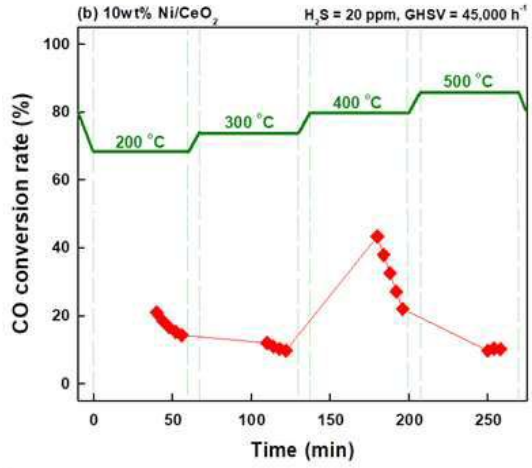
도면1



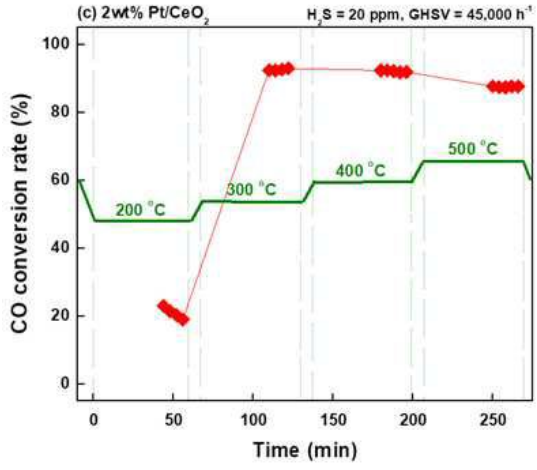
도면2a



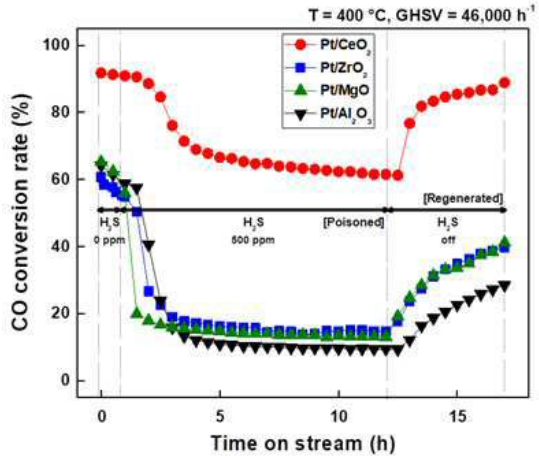
도면2b



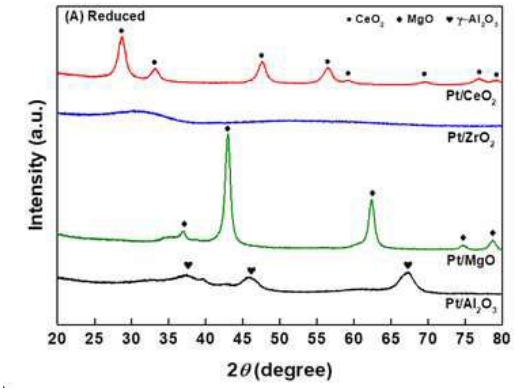
도면2c



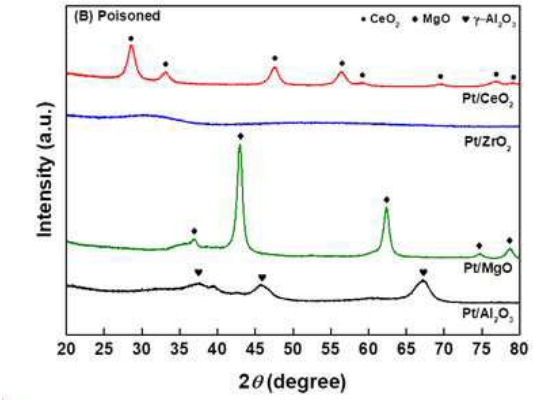
도면3



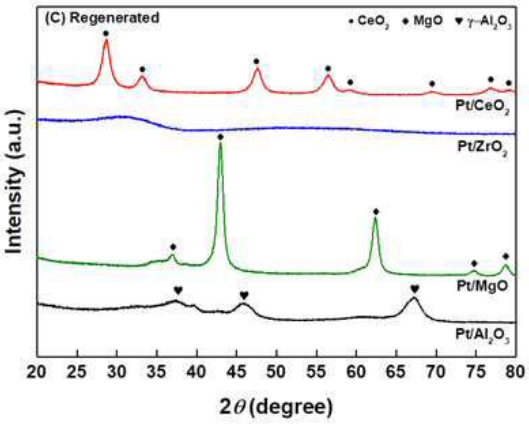
도면4a



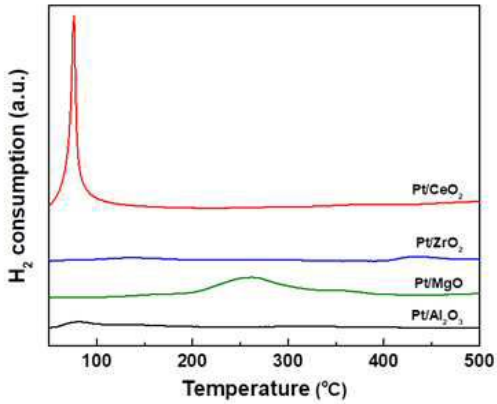
도면4b



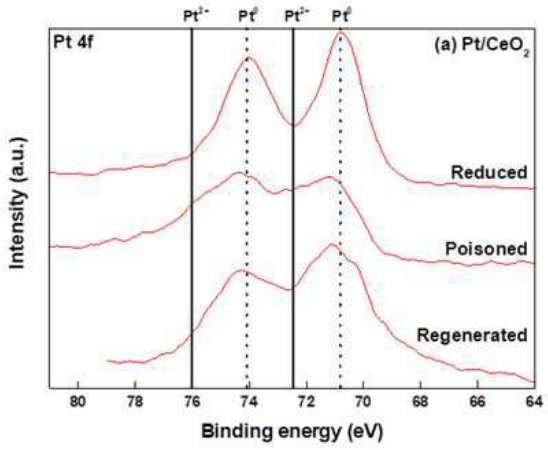
도면4c



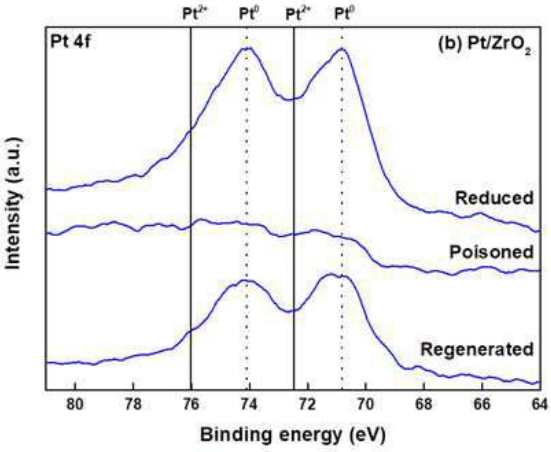
도면5



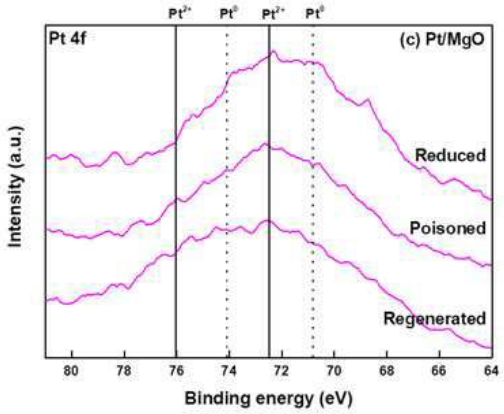
도면6a



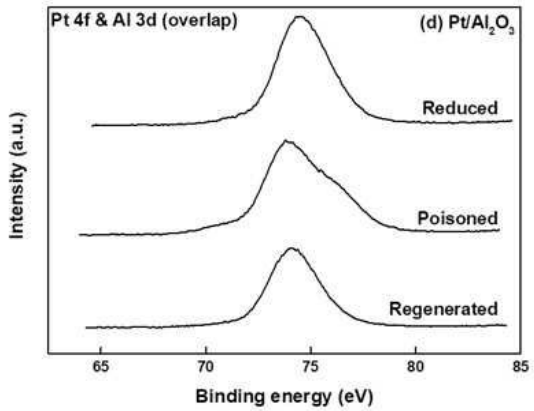
도면6b



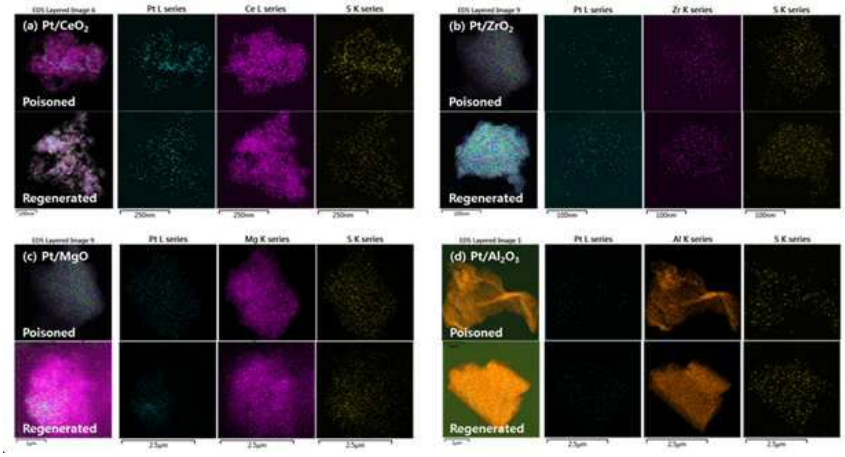
도면6c



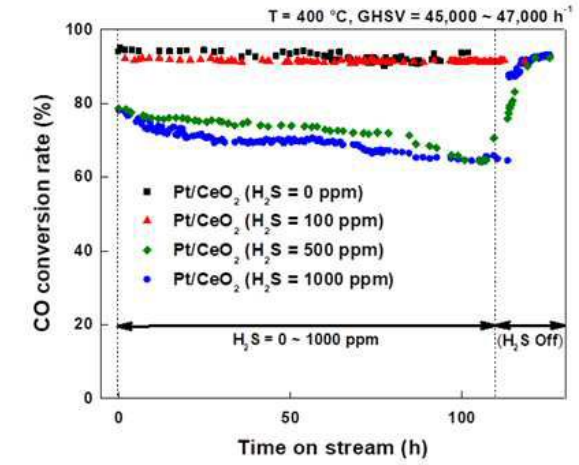
도면6d



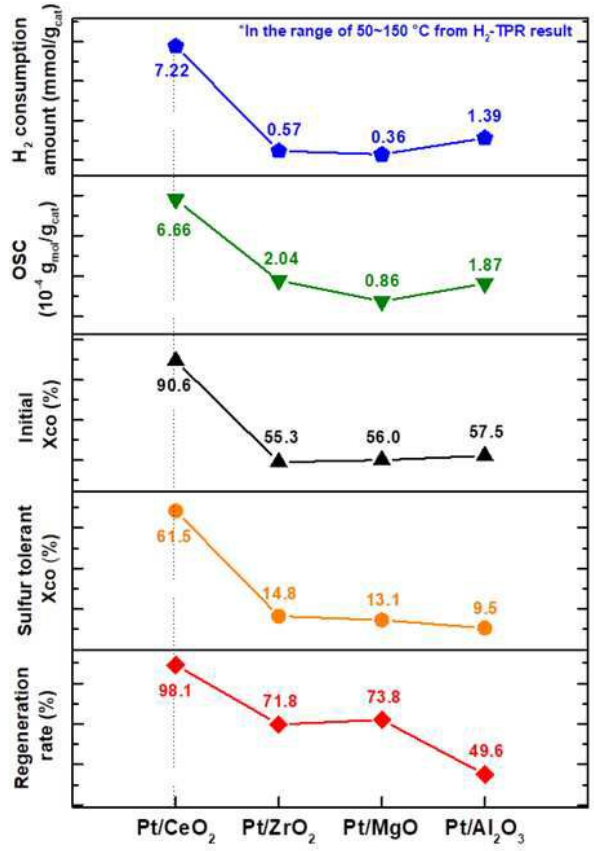
도면7


(a) Pt/CeO2
Poisoned
Regenerated
Pt L series
Ce L series
S K series
(b) Pt/ZrO2
Poisoned
Regenerated
Pt L series
Zr K series
S K series
(c) Pt/MgO
Poisoned
Regenerated
Pt L series
Mg K series
S K series
(d) Pt/Al2O3
Poisoned
Regenerated
Pt L series
Al K series
S K series

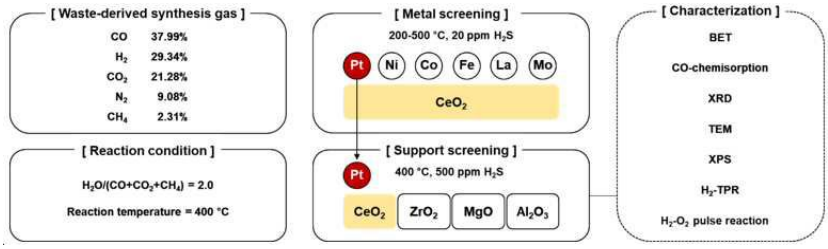
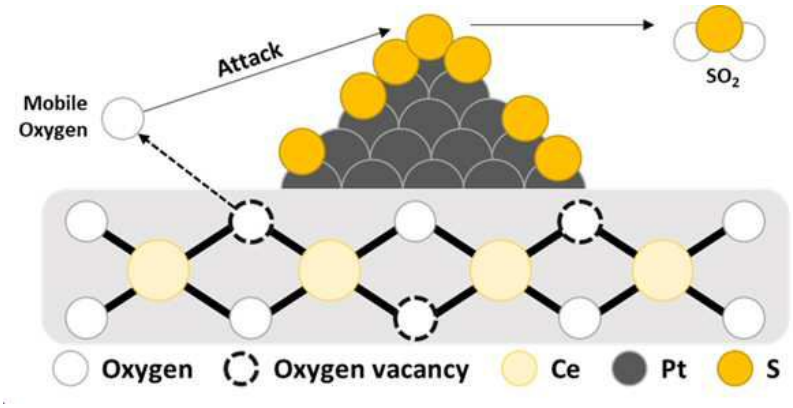
도면8


T = 400 °C, GHSV = 45,000 ~ 47,000 h-1
CO conversion rate (%)
Time on stream (h)
Pt/CeO2 (H2S = 0 ppm)
Pt/CeO2 (H2S = 100 ppm)
Pt/CeO2 (H2S = 500 ppm)
Pt/CeO2 (H2S = 1000 ppm)
H2S = 0 ~ 1000 ppm
(H2S Off)

도면9


*In the range of 50~150 °C from H2-TPR result
H2 consumption amount (mmol/gcat)
7.22
0.57
0.36
1.39
OSC (10-4 gmol/gcat)
6.66
2.04
0.86
1.87
Initial Xco (%)
90.6
55.3
56.0
57.5
Sulfur tolerant Xco (%)
61.5
14.8
13.1
9.5
Regeneration rate (%)
98.1
71.8
73.8
49.6
Pt/CeO2
Pt/ZrO2
Pt/MgO
Pt/Al2O3

도면10


[Waste-derived synthesis gas]
CO 37.99%
H2 29.34%
CO2 21.28%
N2 9.08%
CH4 2.31%
[Reaction condition]
H2O/(CO+CO2+CH4) = 2.0
Reaction temperature = 400 °C
[Metal screening]
200-500 °C, 20 ppm H2S
Pt Ni Co Fe La Mo
CeO2
[Support screening]
Pt
400 °C, 500 ppm H2S
CeO2 ZrO2 MgO Al2O3
[Characterization]
BET
CO-chemisorption
XRD
TEM
XPS
H2-TPR
H2-O2 pulse reaction

도면11