



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월03일  
(11) 등록번호 10-2334810  
(24) 등록일자 2021년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 23/755 (2006.01) B01J 35/02 (2006.01)  
B01J 35/10 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)  
B82B 1/00 (2017.01) C01B 3/40 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B01J 23/755 (2013.01)  
B01J 35/023 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0155795(분할)  
(22) 출원일자 2020년11월19일  
심사청구일자 2020년11월19일  
(65) 공개번호 10-2020-0135906  
(43) 공개일자 2020년12월04일  
(62) 원출원 특허 10-2013-0031084  
원출원일자 2013년03월22일  
심사청구일자 2018년03월19일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2007136445 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
삼성전자주식회사  
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
손인혁  
경기도 의정부시 신곡2동 386-2  
이승재  
경기도 수원시 영통구 영통로 460, 302동 1803호  
(영통동, 대우.동신아파트)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

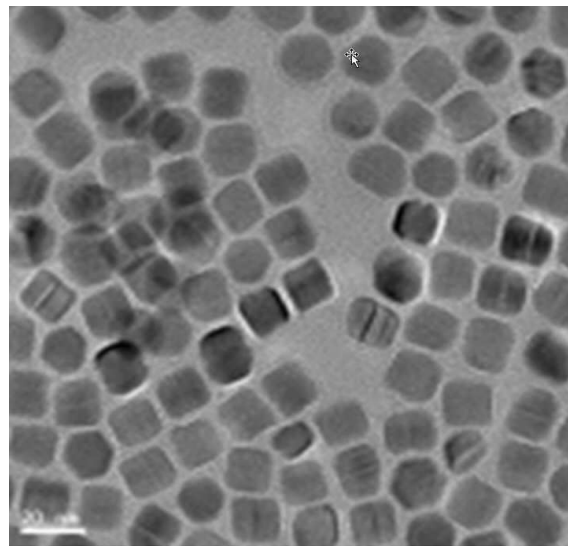
심사관 : 이창주

(54) 발명의 명칭 탄화수소 개질용 촉매 및 그 제조 방법

(57) 요약

표면이 {100} 면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 (crystal facet controlled) 니켈 나노입자를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매, 그 제조 방법, 및 이를 이용한 탄화 수소 개질 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*B01J 35/026* (2013.01)

*B01J 35/10* (2013.01)

*B01J 37/02* (2013.01)

*B82B 1/00* (2013.01)

*C01B 3/40* (2013.01)

(72) 발명자

**이현주**

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

---

**김찬연**

서울특별시 서대문구 연세로 50(신촌동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

표면이 {100}면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된(crystal facet controlled) 니켈 나노 입자를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매로서,

상기 니켈 나노 입자는, 직육면체(cube) 형상, 모래시계(sandglass) 형상, 육팔면체(cuboctahedron) 형상, 또는 봉(rod) 형상을 가지고, 17nm 내지 24nm의 크기를 가지는 탄화수소 개질용 촉매.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈 나노 입자는 형상 순도가 50% 이상인 탄화수소 개질용 촉매.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 니켈 나노 입자는 다공성 지지체에 담지된 형태인 탄화수소 개질용 촉매.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 다공성 지지체는, Al, Ti, Ce, Si, 및 Mg로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 탄화 수소 개질용 촉매.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 다공성 지지체에 담지된 니켈 나노 입자의 양은 촉매 전체 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 20 중량%인 탄화 수소 개질용 촉매.

#### 청구항 6

탄화 수소 및 개질 물질을 포함한 유입 가스 스트림을,

표면이 {100}면, {111}면, 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 (crystal facet controlled) 니켈 나노 입자를 포함하는 탄화 수소 개질용 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화 수소 개질 방법으로서,

상기 니켈 나노 입자는, 직육면체(cube) 형상, 모래시계(sandglass) 형상, 육팔면체(cuboctahedron) 형상, 또는 봉(rod) 형상을 가지고, 17nm 내지 24nm의 크기를 가지는 탄화 수소 개질 방법.

#### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 니켈 나노 입자는 다공성 지지체에 담지된 형태인 탄화 수소 개질 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 다공성 지지체는, Al, Ti, Ce, Si, 및 Mg로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 탄화 수소 개질 방법.

## 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 개질 물질은 물, 수증기, 이산화탄소, 산소, 공기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄화 수소 개질 방법.

## 청구항 10

제6항에 있어서,

상기 접촉은, 500 내지 1000 °C의 반응온도에서 0.5 내지 30 atm의 압력 하에 수행되는 탄화 수소 개질 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 탄화수소 개질용 촉매 및 그 제조 방법과 이를 이용한 탄화 수소 개질에 관한 것이다.

### 배경 기술

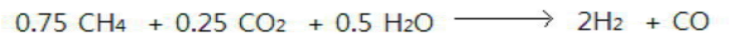
[0002] 천연 가스, 석유 가스 등의 탄화 수소는 이산화탄소, 수증기, 산소 등의 개질 물질과 촉매의 존재 하에 개질되어 수소, 일산화탄소 등으로 전환된다. 이러한 반응은, 다양한 목적으로, 예컨대, 화석 연료를 대체할 에너지 공급원 중 하나로 고려되는 연료 전지에서의 수소 공급을 위해 사용될 수 있다. 구체적으로, 천연 가스 성분 중 하나인 메탄은 하기 반응식 1과 같은 이산화 탄소 개질(Carbon Dioxide Reforming: CDR) 반응, 혹은 하기 반응식 2와 같은 수증기 첨가형 이산화탄소 개질(Combined Steam Carbon Dioxide Reforming: CSCDR) 반응을 통해 수소 등의 기체를 생성할 수 있다:

[0003] [반응식 1]



[0004]

[0005] [반응식 2]



[0006]

[0007] 니켈 촉매는 이러한 탄화수소 개질 반응에 촉매로서 사용되고 있으나, 귀금속 촉매에 비해 탄소침적이 쉽게 일어나 촉매 활성이 저하된다. 현재 사용되고 있는 대부분의 니켈 촉매는 무정형의 구형 입자 형태를 가진다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 구현예는 결정면이 제어된 촉매 활성 금속을 포함하여 향상된 촉매 활성 및 내구성을 나타낼 수 있는 탄화수소 개질용 촉매에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 구현예는 콜로이드법에 의해 상기 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 촉매를 사용하여 탄화수소를 개질하는 방법에 대한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예는, 표면이 {100}면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된(crystal facet controlled) 니켈 나노입자를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매를 제공한다.

[0012] 상기 니켈 나노입자는, 직육면체(cube) 형상, 모래시계(sandglass) 형상, 또는 육팔면체(cuboctahedron) 형상을 가질 수 있다.

[0013] 상기 니켈 나노 입자는 형상 순도가 약 50% 내지 약 95% 일 수 있다.

- [0014] 상기 니켈 나노 입자는 약 10nm 내지 약 30nm 의 크기를 가질 수 있다.
- [0015] 상기 니켈 입자는, 다공성 담체에 담지될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 구현에는, 표면이 {100}면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 니켈 나노 입자를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은 니켈 금속 전구체를 용매에 분산시켜 니켈 금속 전구체 분산액을 얻는 단계; 캡핑제(capping agent)를 용매에 분산시켜 캡핑제 분산액을 얻는 단계; 상기 니켈 금속 전구체의 분산액과 상기 캡핑제 분산액을 혼합하는 단계; 상기 혼합한 니켈 금속 전구체의 분산액과 상기 캡핑제 분산액에 표면 안정화제를 부가하고 교반하는 단계; 상기 분산액 혼합물을 수소 압력 하에 반응 온도로 가열하고 상기 반응 온도로 유지하여 결정면 제어된 니켈 입자들을 형성하는 단계; 및 상기 분산액 혼합물로부터 상기 결정면 제어된 입자들을 자기적으로 분리하는 단계를 포함하는 탄화 수소 개질용 촉매 제조 방법을 제공한다.
- [0017] 상기 니켈 나노 입자는, 직육면체(cube) 형상, 모래시계(sandglass) 형상, 육팔면체(cuboctahedron) 형상, 또는 봉(rod) 형상을 가질 수 있다.
- [0018] 상기 니켈 금속 전구체는, 니켈 분말, 알킬화 니켈 화합물, 니켈 알콕시드, 니켈 카르복실레이트, 니켈 니트레이트, 니켈 피콜레이트, 니켈 설페이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 할라이드, 니켈 시아나이드, 니켈 히드록시드, 니켈 옥사이드, 또는 니켈 피옥사이드를 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 분산액 혼합물에서 니켈 금속 전구체의 농도는 10mM 내지 20mM일 수 있다.
- [0020] 상기 표면 안정화제는, 트리옥틸포스핀(TOP), 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 이들의 조합으로부터 선택되고, 상기 분산액 혼합물에서 상기 표면 안정화제의 농도는 5mM 내지 70mM일 수 있다.
- [0021] 상기 수소 압력은 0.5 atm 내지 20 atm 일 수 있다.
- [0022] 상기 반응 온도는, 약 100℃ 내지 약 180℃ 일 수 있다.
- [0023] 상기 분산액 혼합물을 약 48 이하의 시간 동안 상기 반응 온도로 유지할 수 있다.
- [0024] 상기 결정면 제어된 니켈 나노 입자를 다공성 지지체에 담지하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 다공성 지지체는, Al, Ti, Ce, Si, 및 Mg 로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 구현에는, 탄화 수소 및 개질 물질을 포함하는 유입 가스 스트림을, 그 표면이 {100}면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 니켈 입자를 포함하는 탄화 수소 개질용 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화 수소 개질 방법을 제공한다.
- [0027] 상기 니켈 나노 입자는, 직육면체(cube) 형상, 모래시계 형상, 육팔면체 형상 또는 봉 형상을 가질 수 있다.
- [0028] 상기 니켈 나노 입자는 다공성 지지체에 담지될 수 있다.
- [0029] 상기 다공성 지지체는, Al, Ti, Ce, Si, 및 Mg 로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 개질 물질은 물, 수증기, 이산화탄소, 산소, 공기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0031] 상기 접촉은, 약 500 내지 1000 ℃의 반응온도에서 약 0.5 내지 30 atm 의 압력 하에 수행될 수 있다.

### 발명의 효과

- [0032] 니켈 나노 입자의 결정면 및 형상을 제어함에 의해 높은 촉매 활성을 나타내는 촉매를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 제조예 1에서 얻은 니켈 나노 입자의 TEM 사진이다.
- 도 2는 제조예 2에서 얻은 니켈 나노 입자의 TEM 사진이다.
- 도 3은 제조예 2에서 얻은 니켈 나노 입자의 HRTEM 사진이다.
- 도 4는 제조예 3에서 얻은 니켈 나노 입자의 TEM 사진이다.

도 5는 제조예 3에서 얻은 니켈 나노 입자의 HRTEM 사진이다.

도 6는 제조예 4에서 얻은 니켈 나노 입자의 TEM 사진이다.

도 7은 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 이산화탄소 개질 반응의 메탄 및 이산화탄소 전환율을 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 2에 따른 이산화탄소 개질 반응의 일산화탄소 및 수소 수율을 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 구현예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 구현예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 구현예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 따라서, 몇몇 구현예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0035] 또한, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0036] 여기서, "유입 가스 스트림" 이라 함은 촉매 영역을 통과하기 전 혹은 촉매조성물과 최초 접촉하기 전의 가스 스트림을 지칭한다.
- [0037] 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 탄화 수소 개질용 촉매는, 결정면 제어된 니켈 나노 입자를 포함하며, 상기 니켈 나노 입자의 표면은 {100}면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0038] 니켈은 면심 입방체(fcc) 구조의 결정을 형성할 수 있으며, 이 경우, 상기 니켈 입자는 그 표면에 상기 결정을 구성하는 결정면 중 {100}면 및/또는 {111}면을 나타낸다. 따라서, 상기 니켈 입자는, 정육면체 형상, 모래시계 형상, 또는 육팔면체 형상을 가질 수 있다. 상기 니켈 나노 입자는 형상 순도가 50% 이상, 구체적으로는 50% 내지 95%, 더 구체적으로는 65 내지 95%, 보다 구체적으로는 70% 내지 95% 일 수 있다. 여기서 형상 순도라 함은, 형상이 제어된 전체 입자의 개수에 대하여, 소정의 형상을 가지는 입자의 개수의 백분율을 의미한다. 상기 니켈 나노 입자는 약 10nm 내지 약 30nm 의 크기를 가질 수 있다.
- [0039] 이처럼 결정면의 형상이 제어된 니켈 나노 입자를 포함하는 탄화수소 개질용 촉매는 향상된 촉매 효율 (즉, 전환율)을 나타낼 수 있다. 특정 이론에 의해 구속되려 함은 아니나, 나노 촉매의 결정면 형상이 제어됨으로써 반응물의 분해가 신속히 일어날 수 있는 활성점을 형성하여 촉매 효율이 높아지는 것으로 생각된다. 예를 들어, 정육면체 형상의 니켈 나노 입자에서 {100}면은 반응물 (예컨대, 메탄 등의 탄화수소 및 이산화탄소)의 분해(dissociation)가 보다 쉽게 이루어질 수 있는 반응면을 제공할 수 있고, 이는 높은 전환율로 이어진다. 또한, {100}면과 {111}면이 조합된 결정 구조를 가지는 육팔면체 나노 입자 또는 모래 시계형 나노 입자는 높은 전환율을 가지면서도 탄소 퇴적량을 낮게 유지할 수 있다.
- [0040] 상기 니켈 나노 입자는, 다공성 담체에 담지된 형태로 제공될 수 있다. 다공성 지지체로서는, Al, Ti, Ce, Si, 및 Mg 로부터 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 다공성 산화물의 구체적인 예는, 알루미늄, 티타니아, 세리아, 실리카, 및 마그네슘 산화물을 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 상기 다공성 담체는, 메조다공성 실리카, 메조 다공성 제올라이트, 또는 알루미늄 에어로졸일 수 있다. 상기 다공성 담체는, 평균 세공 크기가 2 내지 50 nm의 범위일 수 있고, 비 표면적은 15 내지 800 m<sup>2</sup>/g, 구체적으로는 20 내지 500 m<sup>2</sup>/g 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 다공성 지지체에 담지된 니켈 나노 입자의 양은 특별히 제한되지 않으며, 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 다공성 지지체에 담지된 니켈 나노 입자의 양은 담지형 촉매 전체 중량을 기준으로, 약 0.1 중량% 내지 20 중량%, 구체적으로는, 1 내지 15 중량%의 범위일 수 있다. 결정면이 제어된 니켈 나노입자가 다공성 담체에 담지된 촉매는 통상 구형의 니켈 나노 입



자가 담지된 촉매에 비해, 향상된 촉매 활성을 가지며, 탄소 퇴적, 소결 등의 촉매 퇴화(degradation)를 낮은 수준으로 유지할 수 있어 만족할만한 내구성을 나타낼 수 있다.

[0041] 다른 구현예에서, 표면이 {100}면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 니켈 나노입자를 포함하는 탄화수소 개질용 니켈 촉매의 제조 방법은, 니켈 금속 전구체를 용매에 분산시켜 니켈 금속 전구체 분산액을 얻는 단계; 캡핑제를 용매에 분산시켜 캡핑제 분산액을 얻는 단계; 상기 니켈 금속 전구체의 분산액과 상기 캡핑제 분산액을 혼합하는 단계; 상기 혼합한 니켈 금속 전구체의 분산액과 상기 캡핑제 분산액에 표면 안정화제를 부가하고 교반하는 단계; 상기 분산액 혼합물을 수소 압력 하에 반응 온도로 가열하고 상기 반응 온도로 유지하여 결정면 제어된 니켈 나노 입자들을 형성하는 단계; 및 상기 분산액 혼합물로부터 상기 결정면 제어된 나노 입자들을 자기적으로 분리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0042] 상기 니켈 금속 전구체는 니켈분말, 알킬화 니켈 화합물, 니켈 알콕시드, 니켈 카르복실레이트, 니켈 니트레이트, 니켈 퍼클레이트, 니켈 설페이트, 니켈 아세틸아세토네이트, 니켈 할라이드, 니켈 시아나이드, 니켈 히드록시드, 니켈 옥사이드, 또는 니켈 퍼옥사이드일 수 있다. 상기 니켈 금속 전구체의 구체적인 예는, 니켈아세테이트(nickel acetate), 니켈아세틸아세토네이트(nickel acetylacetonate), 니켈아이오다이드(nickel iodide), 니켈브로마이드(nickel bromide), 니켈클로라이드(nickel chloride), 니켈플루오라이드(nickel fluoride), 니켈카보네이트(nickel carbonate), 니켈시아나이드(nickel cyanide), 니켈나이트레이트(nickel nitrate), 니켈옥사이드(nickel oxide), 니켈퍼옥사이드(nickel peroxide), 니켈퍼클로레이트(nickel perchlorate), 니켈 설페이트(nickel sulfate)를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 니켈 금속 전구체를 위한 분산 용매는, 메시틸렌, 벤질 알코올, 옥타데켄(octadecene), 및 이들의 조합을 들 수 있다.

[0043] 상기 캡핑제는, 형상 방향을 제어하는 역할을 하는 임의의 화합물을 사용할 수 있다. 캡핑제의 구체적인 예로서는, 헥사데실아민, 도데킬아민(dodecyl amine), 및 올레일아민을 들 수 있다. 캡핑제를 분산시키기 위한 분산 용매는, 메시틸렌, 벤질 알코올, 옥타데켄, 및 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 니켈 금속 전구체를 위한 분산 용매와 동일하거나 상이한 종류일 수 있다.

[0044] 니켈 금속 전구체 분산액은, 별도로 준비한 캡핑제 분산액과 혼합된다. 상기 혼합액에 표면 안정제로서, 트리옥틸포스핀(TOP), 트리옥틸포스핀 옥사이드(TOPO), 폴리바이닐파이롤리돈(PVP) 또는 이들의 조합을 부가하고 교반한다. 교반시 온도, 교반 속도 및 교반 시간은 특별히 제한되지 않으며, 적절히 조절할 수 있다. 예컨대, 교반 속도는, 500 내지 2000 rpm의 범위일 수 있으며, 교반 시간은 1분 내지 30분의 범위일 수 있다. 상기 분산액의 혼합물 내에서 니켈 금속 전구체의 농도는, 10mM 내지 20mM의 범위, 구체적으로는 12mM 내지 18mM의 범위일 수 있다. 표면 안정화제의 농도는 5mM 내지 70mM, 구체적으로는 15mM 내지 50mM의 범위일 수 있다. 일실시예에서, Ni 전구체: 표면 안정화제(예를 들어, TOP): 캡핑제 (예를 들어, HDA)간의 몰 비율은, 3: 3 내지 10: 20 내지 40의 범위일 수 있다. 니켈 금속 전구체의 양에 대한 표면 안정제의 양을 조절하여 수득된 니켈 금속 입자의 형상을 제어할 수 있다. 표면 안정제의 양이 증가함에 따라, 엣지(edge)가 생성되고 로드 형상 입자가 얻어질 수 있다. 구체적으로, 표면 안정제의 양 (mole): 니켈 금속 전구체의 양 (mole)이 0.5:1 내지 1:1인 경우, 모래시계 형상의 입자를 얻을 수 있다. 표면 안정제의 양(mole): 니켈 금속 전구체의 양(mole)이 1.1:1 내지 1.3:1인 경우, 정육면체 형상의 입자를 얻을 수 있다. 표면 안정제의 양(mole): 니켈 금속 전구체의 양(mole)이 1.4:1 내지 1.7:1인 경우, 육팔면체 형상의 입자를 얻을 수 있다. 표면 안정제의 양(mole): 니켈 금속 전구체의 양(mole)이 1.8:1 내지 3.3:1인 경우, 봉(rod) 형상의 입자를 얻을 수 있다.

[0045] 상기 분산액 혼합물은 밀폐 용기 내에서 환원제로서 수소의 존재 하에 가열하여 반응시킨다. 반응 시, 수소 압력은 0.5 atm 내지 20 atm의 범위이다. 수소 압력이 높을수록 입자 크기가 작아질 수 있으며, 이는 수소가 환원제 역할을 하여 초기 니켈 핵 형성을 촉진하기 때문인 것으로 생각된다. 반응 온도는 100℃ 내지 180℃의 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 반응 시간은, 48 시간 이하, 구체적으로는 12 내지 48 시간, 더 구체적으로는 18 내지 30 시간의 범위일 수 있다. 반응시간이 길어질수록 플레이트 형태의 구조가 사라질 수 있다.

[0046] 반응 후, 분산액으로부터 결정면이 제어된 입자들을 자기적으로(magnetically) 분리한다. 본 명세서에서 "자기적 분리"라 함은, 입자의 자기적 성질의 차이를 이용하여 분리하는 것을 말한다. 입자 표면이 결정면 {100}, {111}, 및 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 니켈 나노 입자의 경우, 자성을 띄게 되므로, 자석에 의해 분리될 수 있다. 결정면 제어된 상기 니켈 나노입자는, 다공성 지지체에 담지될 수 있다. 결정면 제어된 니켈 나노 입자를 다공성 지지체에 담지하는 단계는, 하기 단계를 포함할 수 있다:

[0047] 상기 니켈 나노 입자를 비극성 용매 내에 분산시켜 니켈 나노 입자의 분산액을 얻는 단계; 상기 다공성 지지체

를 극성 용매 내에 분산시켜 다공성 지지체의 분산액을 얻는 단계; 상기 니켈 나노입자 분산액과 상기 다공성 지지체 분산액을 혼합하고 교반하는 단계; 상기 분산액들의 혼합물로부터 상기 지지체에 담지된 상태의 나노 입자를 분리하는 단계.

[0048] 상기 방법은, 분리된 다공성 지지체-담지형 니켈 나노 입자를 용매에 재분산시켜 분리하는 단계; 및 분리된 니켈 나노 입자를 세정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0049] 상기 니켈 나노 금속 입자를 분산시키기 위한 비극성 용매의 구체적인 예는, 톨루엔, 벤젠, 크실렌을 포함한다. 상기 비극성 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 상기 다공성 지지체를 분산시키기 위한 극성 용매의 구체적인 예는, 에탄올, 메탄올, 부탄올, 프로판올을 포함한다. 상기 극성 용매는 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0050] 상기 다공성 지지체에 대한 구체적 내용은 전술한 바와 같다.

[0051] 상기 담지 방법에서, 교반 속도, 시간, 및 교반 시의 분산액의 온도는 특별히 제한되지 않으며, 적절히 선택할 수 있다. 예컨대, 교반 속도는 500 rpm 내지 1500 rpm 의 범위일 수 있으며, 교반 시간은 30 분 내지 2 시간의 범위일 수 있고, 교반 온도는, 약 25 °C 내지 50 °C의 범위일 수 있다. 담지된 니켈 나노 입자의 분리는 적절한 수단에 의해 행해질 수 있다. 예컨대, 분리는, 원심분리, 막분리를 이용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 담지된 니켈 나노 입자의 재분산을 위한 용매는, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올을 포함할 수 있다. 담지된 니켈 나노 입자의 세정 용매로는, 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 다른 구현예에서, 탄화수소 개질 방법은, 탄화 수소 및 개질 물질을 포함하는 유입 가스 스트림을, 그 표면이 {100} 면, {111}면 또는 이들의 조합을 포함하는, 결정면 제어된 니켈 입자를 포함하는 탄화 수소 개질용 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0053] 상기 탄화 수소 개질용 촉매에 대한 상세 내용 및 그 제조 방법은 위에서 설명한 바와 같다.

[0054] 상기 유입 가스 스트림에 포함된 탄화수소의 공급원은 특별히 제한되지 않으며, 천연 가스, 석유 가스, 나프타, 중유, 원유 등, 혹은 석탄 등의 화석 연료뿐만 아니라, 비화석 연료, 예컨대, 원료 에탄올, 목재 폐기물, 및 농업 폐기물 잔류물, 도시형 고체 폐기물, 펄프 슬러지, 및 풀 등의 혼합 바이오매스를 포함한다. 구체적으로, 상기 탄화수소는 메탄을 포함한다.

[0055] 상기 개질 물질은, 물 (수증기 포함), 이산화탄소, 산소, 공기, 및 이들의 조합일 수 있다.

[0056] 상기 유입 가스 스트림에서 탄화 수소와 개질 물질간의 공급 비율은  $H_2/CO$ 비,  $CH_4$  전환율,  $CO_2$  전환율, 수율 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있으며 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 탄화수소/개질 물질간의 공급 비율은, 물비를 기준으로 약 1:1 내지 약 1:3일 수 있다. 유입 가스 스트림 내에는 탄화수소 및 개질 물질 이외에도, 희석 가스로서 질소 등의 불활성 가스가 포함될 수 있다.

[0057] 상기 유입 가스 스트림과 상기 탄화수소 개질용 촉매 간의 접촉의 조건은 상기 접촉에 의한 개질 반응으로 수소 포함 가스를 생산할 수 있지만 하다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 접촉은 약 500 내지 약 1000 °C, 구체적으로는 약 600 내지 약 950 °C 범위의 온도에서, 약 0.5 내지 약 30 atm, 더 구체적으로는 약 1 내지 약 20 atm의 압력하에 수행될 수 있다. 또한, 유입 가스 스트림의 기체 시간 공간 속도 (GHSV) 도 특별히 제한되지 않으며,  $CH_4$  전환율과  $CO_2$  전환율을 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 유입 가스 스트림의 공간 속도 (GHSV)는 약 3000 내지 100000 ml/hr/g 더 구체적으로는, 약 5000 내지 30000 ml/hr/g 의 범위일 수 있다.

[0058] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0059] **[실시예]**

[0060] **촉매의 제조:**

[0061] 제조예 1:

[0062] 테프론 라이너(Teflon liner)에 10ml 의 메시틸렌을 넣고, 여기에 니켈 아세틸아세토네이트 81mg 을 분산시켜 니켈 아세틸아세토네이트 분산액을 제조한다. 10 ml 의 메시틸렌을 바이알에 넣고 여기에 캠퍼제로서 헥사데실아



민 805mg을 분산시켜 헥사데실아민 분산액을 제조한다. 니켈 아세틸아세토네이트 분산액에 헥사데실아민 분산액을 넣고, 여기에 표면 안정제로서 트리옥틸포스핀(TOP) 200  $\mu$ l(20mM)를 부가한 다음 700 rpm으로 10분간 교반한다. 테프론 라이너를 오토클레이브에 넣고, 수소 압력을 10 atm으로 하여 140℃에서 12시간 동안 유지한다. 이후, 혼합 분산액을 실온으로 냉각하고 주위 조건에서 이들을 자석으로 분리하여 상기 용액으로부터 제거하여 정제한다. 수득한 나노 입자들을 톨루엔을 이용하여 정제 단계를 2회 반복한다.

[0063] 수득한 나노 입자를 TEM 에서 관찰하였을 때, 정육면체 형상을 가짐을 확인한다. 입자 순도는 71% 이고, 입자 크기는  $17 \pm 4$ nm이다. (참조: 도 1)

[0065] 제조예 2:

[0066] 트리옥틸포스핀(TOP) 150  $\mu$ l (15mM)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈 나노 입자를 수득하였다.

[0067] 수득한 나노 입자를 TEM으로 관찰하였을 때, 모래시계 형상을 가짐을 확인하였다. 입자 순도는 75% 이고, 입자 크기는  $24 \pm 3$ nm이다. (참조: 도 2)

[0068] 수득한 나노 입자에 대하여 HRTEM 분석을 수행하고 그 결과를 도 3에 나타낸다. 본 명세서에서, "모래시계 형상"이라 함은, 도 3에 나타낸 바와 같이, 아래면과 윗면에서 {100} 결정면이 100 내지 150도 각도를 이루고 있으며, 측면에서는 결정면이 명확히 정의되지 않는 형상을 의미한다.

[0070] 제조예 3:

[0071] 트리옥틸포스핀(TOP) 250  $\mu$ l (25 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈 나노 입자를 수득하였다.

[0072] 수득한 나노 입자를 TEM으로 관찰하였을 때, 육팔면체 형상을 가짐을 확인하였다. 입자 순도는 78% 이고, 입자 크기는  $18 \pm 2$ nm이다. (참조: 도 4)

[0073] 수득한 나노 입자에 대하여 HRTEM 분석을 수행하고 그 결과를 도 5에 나타낸다.

[0075] 제조예 4:

[0076] 트리옥틸포스핀(TOP) 500  $\mu$ l (50 mmol)을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈 나노 입자를 수득하였다.

[0077] 수득한 나노 입자를 TEM으로 관찰하였을 때, 로드 형상을 가짐을 확인하였다. 입자 순도는 70% 이다. (참조: 도 6)

[0079] 비교 제조예 1:

[0080] 제조예 2로부터 모래시계 형상의 니켈 나노입자를 분리하고 남은 니켈 나노 입자를 수득하였다. 수득한 나노 입자를 TEM으로 관찰하였을 때, 규칙적 형상이 없는 (non-shaped) 상태이다. TEM을 사용하여 입자 크기를 측정하였을 때, 상기 나노 입자는 대략 8nm 의 크기를 가진다.

[0082] 비교 제조예 2:

[0083] 제조예 3으로부터 육팔면체 형상의 니켈 나노입자를 분리하고 남은 니켈 나노 입자를 수득하였다. 수득한 나노 입자를 TEM으로 관찰하였을 때, 규칙적 형상이 없는 (non-shaped) 상태이다. TEM을 사용하여 입자 크기를 측정하였을 때, 상기 나노 입자는 대략 8nm 의 크기를 가진다.

[0085] 제조예 5: 담지형 촉매의 제조 I

[0086] 제조예 2에서 제조한 모래시계 형상의 니켈 나노 입자 7.5mg을 1ml 의 톨루엔에 분산시킨다. 9ml의 에탄올에 감마-알루미나 142.5mg을 넣고 1000 rpm으로 교반한다. 니켈 나노 입자의 톨루엔 분산액을 감마 알루미나 분산액에 넣고, 1000 rpm에서 1시간 동안 교반한다. 상기 혼합 분산액을 원심 분리하여 담지형 촉매를 수득한다. 수득한 담지형 촉매는 에탄올에 재분산시키고, 에탄올을 이용한 세정을 3회 반복한다. 세정 후, 셀룰로오스 아세테이트 막을 이용하여 담지된 촉매를 여과하고 건조한다.

[0088] 제조예 6:

[0089] 제조예 3에서 제조한 육팔면체 형상의 니켈 나노 입자 7.5mg을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일한 방

법으로 알루미늄이나 담지된 촉매를 제조한다.

**[0091]** 비교 제조예 3:

**[0092]** 비교 제조예 1의 니켈 나노 입자 7.5mg을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일한 방법으로 알루미늄이나 담지된 촉매를 제조한다.

**[0094]** 비교 제조예 4:

**[0095]** 비교 제조예 2의 니켈 나노 입자 7.5mg을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일한 방법으로 알루미늄이나 담지된 촉매를 제조한다.

**[0097]** **촉매를 사용한 이산화탄소 개질 반응의 수행:**

**[0098]** 실시예 1:

**[0099]** 제조예 2 에서 제조된 촉매 50 밀리그램을 사용하여 내경 10mm의 U 자형 석영 반응기에서 이산화탄소 개질 반응을 수행하고 시간에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율 및 CO<sub>2</sub>전환율과 CO 수율 및 H<sub>2</sub> 수율을 도 7 및 도 8에 나타낸다. TEM을 사용하여 반응 후 입자 크기를 측정한 결과, 35±4nm 를 가짐을 확인하였다.

**[0100]** CO<sub>2</sub> 개질 반응 조건은 하기와 같이 하였다:

**[0101]** 온도 = 700 °C, CH<sub>4</sub> 의 유속 =5 cc/분, CO<sub>2</sub> 의 유속 = 5 cc/분, N<sub>2</sub> 유속 = 10 cc/분 , GHSV = 24,000 ml/h<sup>-1</sup>/g , 승온속도 10°C/분으로 상기 반응온도까지 가열함.

**[0103]** 실시예 2:

**[0104]** 제조예 3에서 제조한 촉매 50 밀리그램을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 개질 반응을 수행하고, 시간에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율 및 CO<sub>2</sub>전환율과 CO 수율 및 H<sub>2</sub> 수율을 도 7 및 도 8에 나타낸다. TEM을 사용하여 반응 후 입자 크기를 측정한 결과, 26±4nm 를 가짐을 확인하였다.

**[0106]** 비교예 1:

**[0107]** 비교 제조예 1에서 제조한 촉매 50 밀리그램을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 개질 반응을 수행하고, CH<sub>4</sub> 전환율 및 CO<sub>2</sub> 전환율과 CO 수율 및 H<sub>2</sub> 수율을 도 7 및 도 8에 나타낸다. TEM을 사용하여 반응 후 입자 크기를 측정한 결과, 대략 50 nm 를 가짐을 확인하였다.

**[0109]** 비교예 2:

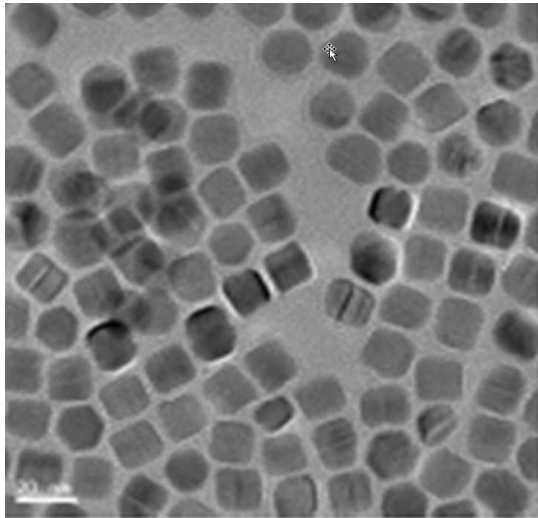
**[0110]** 비교 제조예 2에서 제조한 촉매 50 밀리그램을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이산화탄소 개질 반응을 수행하고, CH<sub>4</sub> 전환율 및 CO<sub>2</sub>전환율과 CO 수율 및 H<sub>2</sub> 수율을 도 7 및 도 8에 나타낸다. TEM을 사용하여 반응 후 입자 크기를 측정한 결과, 대략 50 nm 를 가짐을 확인하였다

**[0111]** 도 7 및 도 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 제조예 2 내지 제조예 3의 촉매의 경우, 비교 제조예 1 및 2의 촉매에 비하여 메탄 전환 효율 및 이산화탄소 전환 효율과 일산화탄소 및 수소 수율이 높은 것을 알 수 있다. 또, 제조예 2 내지 제조예 3의 촉매의 경우, 비교 제조예 1 및 2의 촉매에 비하여 개질 반응 후의 입자 크기 증가 정도가 현저히 작은 것을 알 수 있다.

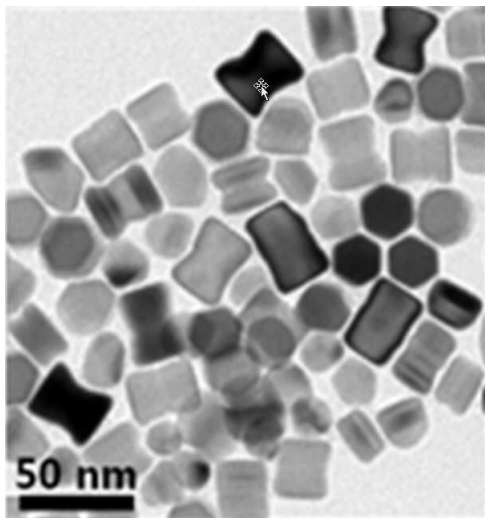
**[0112]** 이상에서 본 발명의 바람직한 구현예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 첨부된 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

도면

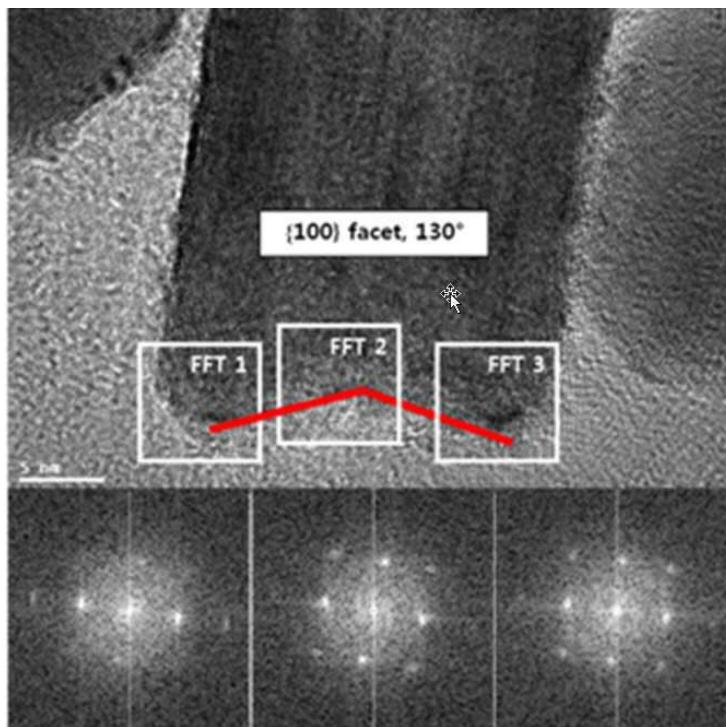
도면1



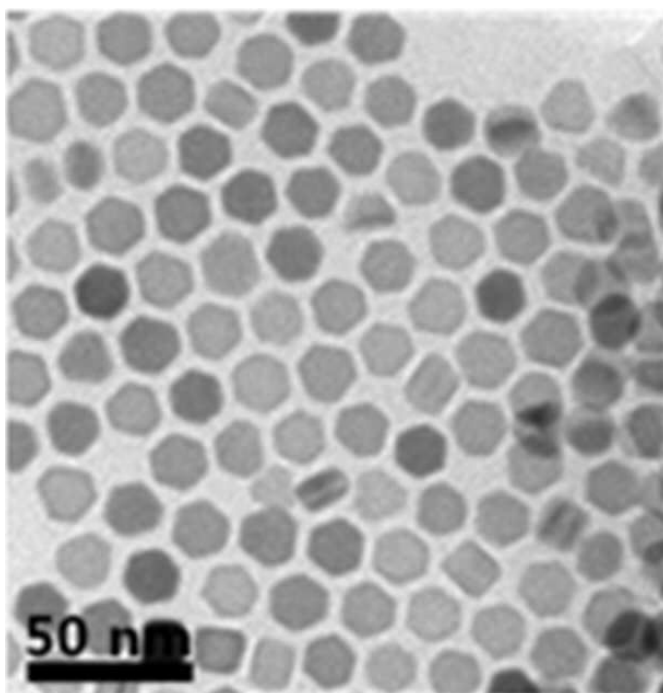
도면2



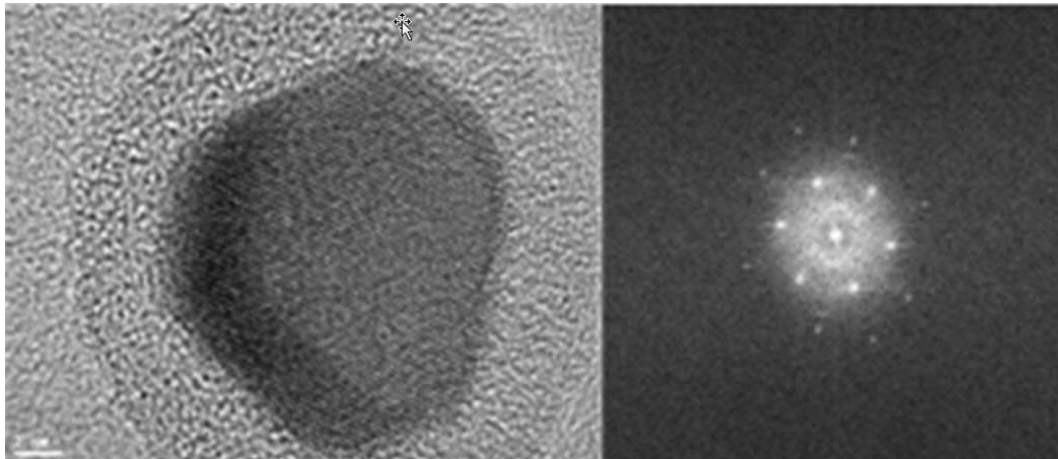
도면3



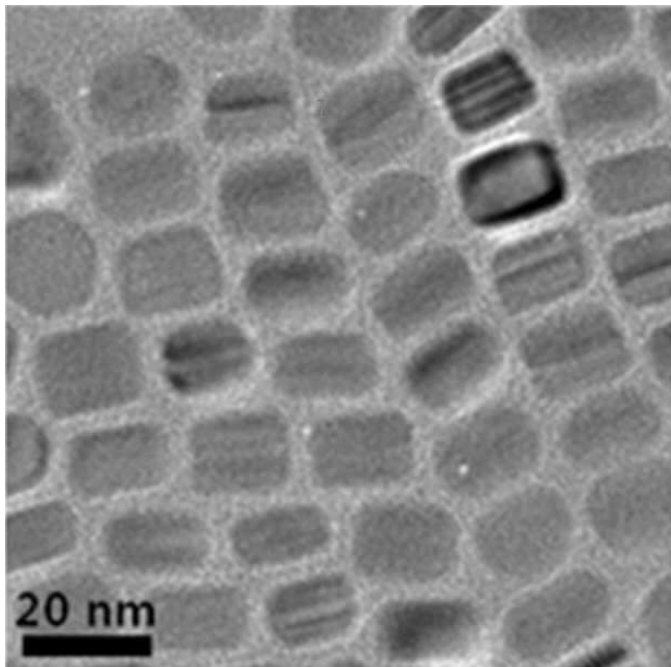
도면4



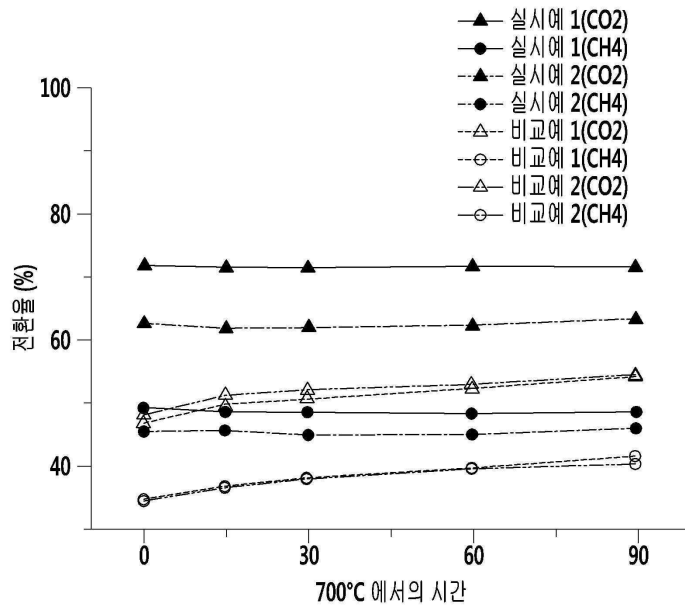
도면5



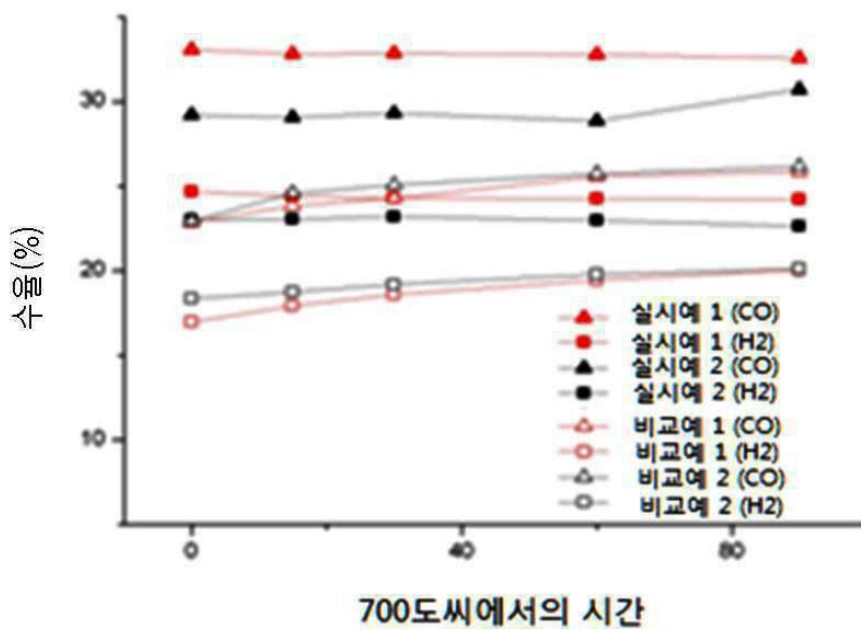
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

제1항에 있어서,

상기 니켈 나노 입자는 형상 순도가 50% 이상인 탄화 수소 개질 반응용 촉매.

【변경후】

제1항에 있어서,

상기 니켈 나노 입자는 형상 순도가 50% 이상인 탄화수소 개질용 촉매.