(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[8]
B01J 35/04 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년01월11일
(11) 등록번호 10-0542911
(24) 등록일자 2006년01월05일

(21) 출원번호 10-2003-0074937
(22) 출원일자 2003년10월25일

(65) 공개번호 10-2005-0039468
(43) 공개일자 2005년04월29일

(73) 특허권자 한국과학기술연구원
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 문동주
서울특별시 강남구 대치2동 은마아파트 18-1306

류종우
서울특별시 동대문구 이문3동 현대아파트 103-602

강동민
경상북도 영주시 영주동 22통 2반 545-1번지

이병권
서울특별시 중랑구 신내2동 654 진로아파트 702-203

안병성
서울시 송파구 신천동 장미아파트 10-207

이상득
서울특별시 송파구 오륜동 올림픽아파트 102-802

(74) 대리인 백남훈
이학수

심사관 : 이시근

(54) 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매와 이의 제조방법

요약

본 발명은 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst)와 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 세라믹 하니콤 담체의 표면을 서브마이크론의 알루미나 또는 이의 전구체로 워시코팅하여 촉매의 유효 표면적과 담지량을 충분히 확대시킨 후에 전이금속계 촉매분말을 담지시켜 제조하는 연료전지 자동차의 가솔린 개질용 저압차 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

가솔린 개질기, 이소옥탄, γ-알루미나, 어트리션밀(Attrition mill), 자열 개질반응, POX 개질, 세라믹 하니콤, 저압차 촉매(structured catalyst), 워시코팅

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst)의 제조방법에 대한 개요도이다.

도 2는 본 발명에 따른 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst)의 제조를 위한 워시코팅 시스템에 대한 개요도이다.

[도면의 주요 부호에 대한 설명]

1: 반응기 2: 슬러리 저장탱크 3: 액상펌프

4: 압축공기 5: 슬러리 공급밸브 6: 슬러리 도입밸브

7: 슬러리 순환 밸브 8: 압축공기 분사밸브

9: 슬러리, 에어벤트 밸브 10: 교반장치 1 11: 압력계

12: 압축공기 밸브 13: 하니콤 지지대 14: 압축공기 분사 장치

15: 마그네틱 바 16: 교반장치 2

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst)와 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 세라믹 하니콤 담체의 표면을 서브마이크론의 알루미나 또는 이의 전구체로 워시코팅하여 촉매의 유효 표면적과 담지량을 충분히 확대시킨 후에 전이금속계 촉매분말을 담지시켜 제조하는 연료전지 자동차의 가솔린 개질용 저압차 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.

무공해 연료전지 자동차용 연료 개질기의 상용화 연구는 세계적인 자동차 회사를 중심으로 활발하게 추진되고 있다. 연료전지 자동차용 연료 프로세서를 완성하기 위해서는 경량화, 조밀성, 내구성, 동적 부하의 추종성, 시스템 열 밸런스 제어, CO 농도 제어, 시동 시간 등에서 많은 문제가 있다. 특히 탑재된 가솔린 연료 개질기를 개발하기 위해서는 시스템의 소형화가 필수적이다.

연료전지 자동차에 장착되는 가솔린 연료개질기(gasoline fuel processor)는 연료탈황장치(fuel desulfurizer), 자열 연료개질기(autothermal fuel reformer), 수성가스 전환반응기(water gas shift reactors), 선택 산화반응기(preferential partial oxidation reactor), 및 시스템 장치 및 조절기(equipments and controller)로 구성된다. 연료 프로세서를 상용화하기 위해서는 각 반응에 우수한 성능을 갖는 촉매 개발과 함께 촉매 성능을 가장 원활히 유지 할 수 있는 저압차 촉매(structured catalyst)의 개발이 필요하다.

저압차 촉매(structured catalyst)는 자동차용 배기가스 정화용 촉매나, 최근 대기 환경규제가 강화되면서 다양한 분야에서 활용되고 있다. 특히 발전소, 소각로, 선박용 엔진 등의 연소 시설에서 발생하는 질소산화물을 무해하게 전환시키는 선택적 촉매 환원(Selective Catalytic Reduction: SCR), 반도체 제조공정에서 발생하는 각종 유해가스를 제거하는 흡착로, 그리고 각종 휘발성 유기용제(Volatile Organic Compounds : VOC) 제거에 적용되고 있다.

이러한 저압차 촉매의 지지체로는 단일체형(Monolith type) 모듈이 널리 사용되고 있으며, 그 예로는 굴뚝에서 방출되는 배기가스에 포함된 탄화수소, NOx, VOC 등의 불순물을 화학반응에 의해 제거할 때 사용되는 반응기, 자동차 배기가스 처리용 하니콤형 반응기 등에서 쉽게 찾아 볼 수 있다. 특히 하니콤은 세라믹을 단면이 벌집 모양의 통로를 가지도록 압출 성형한 것으로 부피당 표면적이 높은 이점으로 인하여 현재 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 하니콤은 가스 흐름방향으로 평행한 규칙적인 통로를 가지는 일정크기의 기본 단일체형 모듈을 제작하고, 그 모듈 표면 위에 고표면적의 지지체나 촉매를 워시코팅한 것을 반응기에 충진하여 사용하게 된다.

하니콤형 반응기는 70년대 초반부터 연구개발이 시작되어 현재까지 범용적으로 사용되고 있고, 미국특허 제4,072,471호, 제5,547,641호, 제5,145,825호 등에는 하니콤 반응기, 반응공정, 촉매재료의 최적화 및 제조방법에 대한 연구 결과가 발표된 바 있다.

하지만 이러한 연구결과들은 대부분 환경규제 배기가스에 포함된 탄화수소, NOx, VOC 등의 불순물을 화학반응에 의해 제거할 때 사용되는 자동차 배기가스 처리용 하니콤형 반응기에 관한 내용이고, 연료전지 자동차용 가솔린 개질반응을 위한 저압차 촉매(structured catalyst)와 관련된 연구 결과는 거의 없는 상태이다.

최근에 보고된 연료전지 자동차용 개질반응과 관련된 연구 결과로서 한국특허출원 제2002-21236호, 미국특허 제6,183,703호, 유럽특허 제977,293호 등에서 보여주고 있는데, 사용한 연료의 반응기구에 적합한 열공급 방식, 반응단계별(POX, WGS, de-Sulfur, PROX 등) 촉매 시스템 배열 체계 및 연료의 분사방식 및 주입라인 체계, 촉매의 충진층에 대한 연구가 발표되었다.

대부분의 선행연구들은 파우더 형태의 촉매와 펠렛 형태의 촉매를 사용했기 때문에 kW급 개질기를 사용하여 다량의 수소를 제조할 경우 반응기 부피는 커지고, 반응기 압력은 증가하게 된다. 따라서, 반응기 압력을 줄이면서 열적 안정성과 기계적 강도를 가지는 저압차 촉매(structured catalyst)의 개발이 절실히 요구된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 연료전지 자동차에 적용되는 고분자전해질 연료전지(PEM fuel cell)에 통합할 가솔린 연료 개질기를 개발하기 위한 연구의 일환으로, kW급 가솔린의 POX 개질 반응용 저압차 촉매(structured catalyst)를 제공하는데 그 목적이 있다.

또한, 본 발명은 서브마이크론(sub-micron)의 알루미나를 세라믹 하니콤 담체에 워시코팅하여 고표면적의 담체를 제조한 다음, 전이금속계 촉매분말을 워시코팅하여 담지시키므로써 POX 개질 반응에서의 촉매 활성이 크게 향상된 저압차 촉매의 제조방법을 제공하는데 다른 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 서브마이크론의 알루미나로 워시코팅되어 있는 BET 표면적 20 ~ 60 m^2/g 바람직하기로는 30 ~ 60 m^2/g의 세라믹 하니콤 담체에, 가솔린 개질용 전이금속 촉매가 담지되어 있는 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst)를 그 특징으로 한다.

또한, 본 발명은 1) pH 2 ~ 5의 알루미나 수용액을 제조하는 과정; 2) 상기 알루미나 수용액의 고형분 함량 100 중량%를 기준으로, 폴리비닐알콜 2 ~7 중량%, 메틸셀룰로오스 3 ~ 7 중량% 및 인산(H_3PO_4) 1 ~ 5 중량%를 첨가 교반하고, 볼밀링하여 알루미나 슬러리를 제조하는 과정; 3) 상기 알루미나 슬러리를 세라믹 하니콤 담체에 코팅하는 과정; 4) 가솔린 개질용 전이금속 촉매분말을 볼 밀링하여 촉매 슬러리를 제조하는 과정; 및 5) 상기 알루미나로 워시코팅된 담체에 촉매 슬러리를 워시코팅하여 저압차 촉매를 제조하는 과정이 포함되어 이루어지는 가솔린 개질용 저압차 촉매(Structured catalyst)의 제조방법을 포함한다.

또한, 본 발명은 가솔린을 자열개질(autothermal reforming) 반응시켜 합성가스를 제조하는 방법에 있어서, 상기 개질반응을 본 발명이 특징으로 하는 저압차 촉매(structured catalyst)상에서 반응온도 600 ~ 1000 ℃, 공간속도 1000 ~ 50,000, H_2O/C의 몰비 0.1 ~ 5 및 O/C의 몰비 0.1 ~ 3의 반응조건으로 수행하여 수소와 일산화탄소가 포함된 합성가스를 제조하는 방법을 포함한다.

이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 이소옥탄의 POX 개질반응에 촉매로 사용되어 수소(H_2)와 일산화탄소(CO)을 포함하는 합성가스를 생성시키는 것으로 공지되어 있는 가솔린 개질용 전이금속 촉매분말을, 워시코팅 방법으로 세라믹 하니콤 담체에 담지시켜 보다 높은 촉매활성과 실제 운전조건에서 사용될 수 있는 우수한 접착력을 가지도록 제조된 저압차 촉매(Structured catalyst)와 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 저압차 촉매(Structured catalyst)에 적용되어지는 가솔린 개질용 전이금속 촉매분말은 이소옥탄의 POX 개질반응에서 촉매활성을 가지는 촉매라면 모두 적용이 가능하다. 다만, 본 발명에서는 알루미나 또는 이의 전구체로 워시코팅되어 있는 고표면적 세라믹 하니콤 담체를 사용하여 적정 바인더 조성과 함께 상기한 촉매분말을 워시코팅법으로 담지시켜 제조된 저압차 촉매(Structured catalyst)를 그 특징으로 하는 것이다. 높은 촉매활성과 우수한 접착력을 가지는 저압차 촉매(Structured catalyst)는 입자크기, pH 조절, 바인더의 선택 사용, 함침횟수 그리고 함침용액의 농도 등에 의해 제조가 가능하다.

본 발명의 저압차 촉매(Structured catalyst) 제조에 사용되는 가솔린 개질용 전이금속 촉매로는 예를 들면 현재 상용되고 있는 ICI 촉매, 그리고 본 발명자에 의해 개발되어 대한민국특허출원 제2002-21236호로 특허 출원된 바 있는 다공성 담체 담지 전이금속 촉매 분말이 사용될 수 있다.

대한민국특허출원 제2002-21236호에서 제안된 촉매는 γ-알루미나 또는 실리카-알루미나(Si-Al)와 같은 다공성 담체에, 탄소침적을 억제시키는 금속으로서 Mg가 전체 촉매 중에 5 ~ 15 중량% 함유 범위로 필수적으로 함유되고, 조촉매로서 Ni, Co, Fe, Mo, Cr, Ti 및 Zr로 이루어진 전이금속군으로부터 선택된 2종 이상의 전이금속이 함께 담지된 촉매이다. 전체 촉매 중에 조촉매로서 선택 사용될 수 있는 Ni은 0.1 ~ 15 중량%, Co은 0.1 ~ 15 중량%, Fe은 2 ~ 15 중량%, Mo은 2 ~ 15 중량%, Cr은 0.1 ~ 1.0 중량%, Ti은 0 ~ 0.005 중량%, Zr은 0 ~ 0.005 중량% 범위로 각각 함유될 수 있다.

도 1에는 본 발명에 따른 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst)의 제조방법에 대한 개요도를 나타내었다. 도 1의 개요도를 중심으로 저압차 촉매의 제조방법을 보다 상세히 설명하면 다음과 같다.

제 1과정은 pH 2 ~ 5의 알루미나 수용액을 제조하는 과정이다.

입자크기가 0.5 ~ 0.95 ㎛ 크기범위를 가지는 서브마이크론의 γ-알루미나 또는 보오크마이트 알루미나를 증류수에 용해시켜 30 ~ 45 중량% 농도의 수용액을 제조한다. 염산 수용액을 분산제로 사용하여 수용액의 pH를 2 ~ 5 범위로 조절한다.

제 2과정은 상기에서 제조한 알루미나 수용액에 바인더를 첨가하여 알루미나 슬러리를 제조하는 과정이다.

실제 운전조건에서 사용될 수 있는 우수한 접착력을 가지는 저압차 촉매를 제조하기 위해 바인더 성분을 알루미나 수용액에 첨가하는 바, 바인더 성분의 선택 및 함량 조절에 의해 접착력은 달라질 수 있다. 본 발명에서는 상기 알루미나 수용액의 고형분 함량 100 중량%를 기준으로, 폴리비닐알콜 2 ~ 7 중량%, 메틸셀룰로오스 3 ~ 7 중량% 및 인산(H_3PO_4) 1 ~ 5 중량%를 첨가하고, 1 ~ 3시간 강력하게 교반한 후, 직경 1 ~ 5 mm의 지르코니아 볼을 어크리션밀에서 습식 밀링하여 워시코팅 슬러리를 제조한다. 상기한 바와 같은 조성을 이루고 있는 알루미나 슬러리의 농도를 35 ~ 45 중량% 범위로 조절하므로써 알루미나 워시코팅량과 담체의 BET 표면적을 조절하는 것이 중요하다.

제 3공정은 상기 알루미나 슬러리를 세라믹 하니콤 담체에 코팅하는 과정이다.

세라믹 하니콤에 잔존하는 이물질을 제거하기 위하여 증류수 안에서 초음파 세척기를 사용하여 여러 번 세척한 다음 항온항습기에서 건조시킨다. 그리고, 상기에서 제조한 알루미나 슬러리를 세라믹 하니콤에 코팅한다. 코팅된 세라믹 하니콤은 블로잉 에어(blowing air)로 과잉 슬러리를 불어 제거하도록 한다. 상기한 워시코팅은 단일 코팅할 수 있으나, 목적에 따라

2~5회 다중 코팅할 수도 있다. 워시코팅한 후에는 온도 60 ~ 110 ℃ 및 습도 70 ~ 90%가 유지되는 항온항습실에서 건조하고, 공기분위기 하에서 500 ~ 700 ℃ 온도로 소성시킨다. 상기한 바와 같이, 알루미나로 워시코팅된 하니콤 담체는 BET 표면적이 20 ~ 60 m^2/g으로 고표면적을 가지게 된다.

제 4과정은 촉매 슬러리를 제조하는 과정이다.

촉매 슬러리 제조방법은 상기한 어트리션밀(attrition mill)을 사용하는 알루미나 슬러리 제조과정에 준하여 실시한다. 다만, 접착력 증진을 목적으로 알루미나 슬러리 제조과정에서 사용된 바 있는 바인더 성분을 추가로 함유시킬 수도 있다. 즉, 이소옥탄의 POX 개질반응에서 촉매활성을 가지는 전이금속 촉매분말 100 중량%에, 바인더로서 폴리비닐알콜 0 ~ 7 중량%, 메틸셀룰로오스 0 ~ 7 중량% 및 인산(H_3PO_4) 0 ~ 5 중량%를 첨가 교반하고, 볼 밀링하여 촉매 슬러리를 제조한다.

제 5과정은 상기 알루미나로 워시코팅된 담체에 촉매슬러리를 워시코팅하여 본 발명이 목적하는 저압차 촉매(structured support)를 제조하는 과정이다.

촉매 슬러리를 하니콤 담체에 코팅함에 있어서는 단일 코팅할 수 있으나, 목적에 따라 2~5회 다중 코팅할 수도 있다. 그리고, 온도 60 ~ 110 ℃ 및 습도 70 ~ 90%가 유지되는 항온항습실에서 건조하고, 공기분위기 하에서 500 ~ 700 ℃ 온도로 소성시킨다.

이상에서 설명한 바와 같은 본 발명에 따른 저압차 촉매(structured support)를 연료전지 자동차용 가솔린의 ATR 반응에 적용하였을 때, 높은 촉매활성을 나타내었다. 본 발명의 저압차 촉매(structured support)에 대한 최대 촉매 활성을 확인하기 위한 최적의 반응조건은 반응온도 600 ~ 1,000 ℃, 공간속도 1,000 ~ 50,000 hr^{-1}, H_2O/C의 몰비= 0.1 ~ 5 및 O/C의 몰비= 0.1 ~ 3 이다. 상기한 최적의 반응조건에서 ATR 반응을 수행하였을 때, 수소와 일산화탄소가 포함된 합성가스를 제조할 수 있으며 탄소침적을 최소화시키면서 황에 대한 내구성을 극대화시킬 수 있음을 확인하였다.

또한, 상기 ATR 반응에 의해 개질된 수소가스는 고온 수성가스전환(high temperature water gas shift, HTS) 반응기, 저온 수성가스전환(low temperature water gas shift, LTS) 반응기, 및/또는 선택적인 산화(Preferential Partial oxidation, PROX) 반응기에 시리즈로 연결시켜 개질된 가스중의 CO 농도를 저감시켜 연료전지 자동차용 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEM)에 공급할 수 있다.

또한, 본 발명의 저압차 촉매(structured support)는 고순도 수소제조용 가스 스테이션(Gas station)에 적용하거나, 합성가스의 제조를 위해 석유화학공정에도 적용될 수 있다.

이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 다음의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 알루니마로 워시코팅된 세라믹 하니콤 담체의 제조

실시예 1-A) γ-알루미나가 워시코팅된 하니콤 담체

워시코팅 시스템은 도 2에 도시하였다. 본 시스템은 세라믹 하니콤을 워시코팅하는 반응기부, 초과슬러리를 제거하는 블로잉 에어부, 워시코팅 슬러리를 저장 및 교반하는 저장탱크부, 슬러리를 순환시키는 액상펌프부 등으로 크게 구성되어 있다.

세라믹 하니콤으로는 일본 NGK사 제품으로, 직경 86 mm, 길이 25 mm, 단위 면적당의 셀 수가 400, 600 및 900 cell/in^2인 것으로 사용하였다. 세라믹 하니콤은 워시코팅을 수행하기 전에 담체에 잔존하는 이물질을 제거하기 위하여 증류수 안에서 초음파 세척기를 사용하여 여러 번 세척한 다음 항온항습기에서 80 ℃, 48 h 동안 건조시켜 보관하였다. 지지체로는 γ-알루미나를 사용하였고, γ-알루미나의 평균 입자크기는 약 1.487 ㎛ 이다. γ-알루미나는 증류수와 일정 비율(30 ~ 45 중량%)로 혼합하고 우수한 접착성을 보이기 위해 폴리비닐알콜(PVA) 5 중량%, 메틸셀룰로오스 5 중량% 그리고 인산(H_3PO_4) 2 중량%를 바인더로 사용하였고 염산을 분산제로 사용하여 안정화시킨 후 2시간 강력하게 교반하였다. 지름이 1.00 mm, 3.00 mm 그리고 5.00 mm인 지르코니아 볼을 어트리션 밀의 전체용량의 50 ~ 80% 정도 투입하고 임펠러의 회전 속도는 200 rpm, 400 rpm 그리고 650 rpm으로 하였다. 알루미나의 분쇄 시간은 10시간으로 하였다.

워시코팅은 도 2에 도시되어 있는 딥 코팅기를 이용하였다. 우선 세라믹 하니콤(400 cell/in^2, BET 표면적 2.4 m^2/g)을 워시코팅 반응기(1)에 넣고 상기 과정을 통하여 제조된 워시코팅 슬러리를 저장탱크(2)에 두고, 액상 펌프(3)를 이용하여 워시코팅 슬러리를 세라믹 하니콤이 있는 반응기에 워시코팅 슬러리를 순환시키면서 10분동안 딥코팅하였다. 초과 슬러리는 블로잉 에어(4)로 제거하고, 항온항습기(85%의 상대습도)에서 110 ℃에서 2시간 동안 건조하고, 600 ℃에서 4시간 동안 소성하였다. 원하는 워시코팅를 위하여 워시코팅 슬러리를 세라믹 하니콤에 단일 코팅, 이중코팅, 삼중코팅하였다. γ-알루미나를 워시코팅하여 제조한 하니콤 담체에 대한 알루미나 코팅량은 하니콤 담체 무게의 10 ~ 56% 정도 까지 얻을 수 있었으며, BET 표면적은 2.4 m^2/g에서 20 ~ 60 m^2/g으로 증가하였다. 다음 표 1에는 다양한 반응조건에서 얻어진 알루미나의 담지량과 BET 표면적을 요약하였다.

[표 1]

볼밀링조건*		슬러리입자 크기(㎛)	γ-알루미나 코팅횟수(회)	알루미나 코팅량(%)	BET 표면적 (m^2/g)
슬러리농도	볼 사이즈 (mm)				
γ-알루미나 (30 중량%)	1	0.21	2	15	23.6
			3	30	31.5
	3	0.35	3	36	21.5
γ-알루미나 (35 중량%)	1	0.42	1	12	29.6
			2	18	40.2
			3	34	45.6
	3	0.54	1	18	22.6
			2	26	28.3
			3	41	35.2
	5	1.16	2	33	21.8
			3	48	29.5
γ-알루미나 (40 중량%)	1	0.50	1	17	32.1
			2	23	38.4
			3	38	45.2
	3	0.74	1	21	28.3
			2	35	33.2
			3	43	38.4
	5	1.23	1	25	26.1
			2	38	30.8
			3	49	36.8
γ-알루미나 (45 중량%)	1	0.72	1	29	31.0
			2	42	33.4
			3	56	29.5
	3	1.16	1	32	26.3
			2	47	33.1
	5	1.35	1	30	24.2
			2	50	23.4

* 어트리션 밀의 운전조건: 임펠러 회전속도 650 rpm
세라믹 하니콤 담체 : NGK Co, Japan, Cell density 400 cell/in^2

실시예 1-B) 보오크마이트 알루미나가 워시코팅된 하니콤 담체

γ-알루미나 대신 보오크마이트 알루미나(boehmite alumina)를 사용하여 상기 실시예 1-A에서와 동일한 방법으로 워시코팅된 하니콤 담체를 제조하였다. 또한, 보오크마이트 알루미나를 워시코팅하여 제조한 하니콤 담체에 대한 알루미나 코팅량은 하니콤 담체 무게의 10 ~ 53% 정도까지 얻을 수 있었으며, BET 표면적은 2.4 m^2/g에서 30 ~ 60 m^2/g으로 증가하였다. 다음 표 2에는 다양한 반응조건에서 얻어진 알루미나의 담지량과 BET 표면적을 요약하였다.

[표 2]

볼밀링조건*		슬러리 입자크기 (㎛)	보헤마이트 알루미나 코팅횟수 (회)	알루미나 코팅량(%)	BET 표면적 (m^2/g)
슬러리농도	볼사이즈 (mm)				
보헤마이트 (30 중량%)	1	0.18	1	9	31.2
			2	13	35.6
			3	26	40.4
	3	0.30	1	12	28.6
			2	18	33.4
			3	35	38.5
	5	0.95	1	14	22.6
			2	20	26.3
			3	36	29.4
보헤마이트 (35 중량%)	1	0.36	1	12	35.7
			2	19	43.8
			3	30	51.6
	3	0.49	1	17	32.1
			2	26	40.3
			3	38	43.5
	5	1.05	1	20	28.6
			2	31	35.1
			3	45	40.2
보헤마이트 (40 중량%)	1	0.46	1	15	42.6
			2	20	51.2
			3	35	60.0
	3	0.69	1	21	34.8
			2	35	43.8
			3	40	50.2
	5	1.12	1	24	30.4
			2	36	38.5
			3	45	45.0
보헤마이트 (45 중량%)	1	0.65	1	25	33.1
			2	38	40.5
			3	53	38.6
	3	1.01	1	30	30.5
			2	44	33.1
	5	1.25	1	30	29.4
			2	50	30.1
* 어트리션 밀의 운전조건: 임펠러 회전속도 650 rpm 세라믹 하니콤 담체 : NGK Co, Japan, cell density 400 cell/in^2					

상기 표 1과 2에서 보여준 바와 같이 슬러리 농도를 35 ~ 45 중량% 범위로 조절하여 하니콤 담체를 코팅한 경우, 우수한 코팅량과 BET 표면적을 보였으며, γ-알루미나 보다 보오크마이트 알루미나에서 우수한 담지량과 BET 표면적을 보였다.

실시예 2: 저압차 촉매의 제조

상기 실시예 1-A 및 1-B에 따른 워시코팅 방법으로 비표면적이 증가된 하니콤 담체에, 가솔린 개질용 전이금속 촉매 분말을 담지시켜 저압차 촉매(structured catalyst)를 제조하였다.

실시예 2A) 저압차 ICI 촉매

워시코팅을 위한 균일한 촉매입자 분포를 얻기 위하여 펠렛 형태의 ICI 촉매(Imperial Chemical Industrial, 영국)는 증류수와 일정 비율로 혼합하여 20 중량% 농도의 용액을 제조하였다. 그리고 염산을 분산제로 사용하여 안정화(pH 3)시킨 후 2시간 강력하게 교반하였다. 지름이 1.00 mm, 3.00 mm 그리고 5.00 mm인 지르코니아 볼을 어트리션 밀의 전체용량의

70~80% 정도 투입하고 임펠러의 회전 속도는 200 rpm, 400 rpm 그리고 650 rpm으로 실험하였다. ICI 촉매의 분쇄 시간은 10시간으로 하고, 상기 과정을 통하여 제조된 워시코트 슬러리를 벌집 모양의 촉매 담지체인 세라믹 하니콤에 코팅하였다.

도 2에 도시되어 있는 딥코팅 장치를 이용하여, 알루미나가 워시코팅된 세라믹 하니콤 담체에 촉매슬러리를 담지시켰다. 초과 슬러리는 블로잉 에어로 제거하였고, 항온항습기(85%의 상대습도)에서 110 ℃에서 2시간 동안 건조하고, 600 ℃에서 4시간 동안 소성하였다. 원하는 워시코팅을 위하여 촉매 슬러리를 세라믹 하니콤에 단일 코팅, 이중코팅, 삼중코팅하였다. 또한, 하니콤에 알루미나를 코팅시키지 않고 직접 ICI 촉매를 코팅한 결과(비교예 1)와 본 발명에 해당하는 실시예에서 제조된 저압차 ICI 촉매에 대한 촉매담지량 및 BET 표면적은 다음 표 3에 각각 요약하였다.

[표 3]

저압차 ICI 촉매	하니콤 담체		ICI 촉매 코팅횟수(회)	촉매 담지량(%)	BET 표면적 (m^2/g)
	슬러리농도	코팅횟수(회)			
A35ICI. 2-1	γ- 알루미나 (35 중량%)	2	1	23	27.3
A35ICI. 2-2		2	2	30	24.5
A35ICI. 3-1		3	1	37	32.1
A35ICI. 3-2		3	2	44	26.4
A35ICI. 3-3		3	3	53	23.7
비교예 1*		0	3	22	7.8
A40ICI. 3-1	γ- 알루미나 (40 중량%)	3	1	43	30.1
A40ICI. 3-2		3	2	51	26.3
A40ICI. 3-3		3	3	60	22.5
B35ICI. 1-1	보오크마이트 알루미나 (35 중량%)	1	1	15	21.7
B35ICI. 2-1		2	1	21	29.3
B35ICI. 2-2		2	2	34	24.9
B35ICI. 2-3		2	3	45	20.4
B35ICI. 3-1		3	1	34	38.2
B35ICI. 3-2		3	2	41	34.6
B35ICI. 3-3		3	3	51	29.3
B40ICI. 1-1	보오크마이트 알루미나 (40 중량%)	1	1	21	28.4
B40ICI. 1-2		1	2	26	25.3
B40ICI. 1-3		1	3	39	20.6
B40ICI. 2-1		2	1	26	37.4
B40ICI. 2-2		2	2	36	34.3
B40ICI. 2-3		2	3	47	30.8
B40ICI. 3-1		3	1	41	46.3
B40ICI. 3-2		3	2	49	42.9
B40ICI. 3-3		3	3	58	34.3

어트리션 밀의 운전조건: 임펠러 회전속도 650 rpm, 볼 사이즈 1 mm
세라믹 하니콤 담체 : NGK Co, Japan, cell density 400 cell/in^2
비교예 1* : ICI 촉매를 직접 하니콤에 코팅한 촉매

실시예 2B) 저압차 KIST 촉매

가솔린 개질용 전이금속 촉매 분말로는 대한민국특허출원 제2002-21236호의 실시예 3에 제시된 11.76% Ni, 2.94% Fe, 11.5 Mg, 31.5 Al, 0.005% 이하의 Ti와 Zr 조성의 촉매를 사용하여, 상기 실시예 2A에서와 동일한 방법으로 저압차 KIST 촉매를 제조하였다. 또한, 하니콤에 알루미나를 코팅하지 않고 직접 KIST 촉매를 코팅한 결과(비교예 2)와 본 발명에 해당하는 실시예에서 제조된 저압차 KIST 촉매에 대한 촉매담지량 및 BET 표면적은 다음 표 4에 각각 요약하였다.

[표 4]

저압차 KIST 촉매	하니콤 담체		ICI 촉매 코팅횟수 (회)	촉매 담지량 (%)	BET 표면적 (m^2/g)
	슬러리농도	코팅횟수 (회)			
A35KIST. 2-1	γ- 알루미나 (35 중량%)	2	1	25	26.5
A35KIST. 2-2		2	2	32	25.5
A35KIST. 3-1		3	1	39	33.4
A35KIST. 3-2		3	2	45	28.4
A35KIST. 3-3		3	3	55	23.9
비교예 2*		0	3	25	8.1
A40KIST. 2-1	γ- 알루미나 (40 중량%)	2	1	28	23.8
A40KIST. 3-1		3	1	44	31.4
A40KIST. 3-2		3	2	54	23.2
A40KIST. 3-3		3	3	62	23.5
B35KIST. 1-1	보오크마이트 알루미나 (35 중량%)	1	1	17	22.1
B35KIST. 2-1		2	1	24	29.4
B35KIST. 2-2		2	2	36	23.8
B35KIST. 2-3		2	3	47	20.7
B35KIST. 3-1		3	1	36	37.2
B35KIST. 3-2		3	2	44	35.1
B35KIST. 3-3		3	3	53	28.9
B40KIST. 1-1	보오크마이트 알루미나 (40 중량%)	1	1	23	27.5
B40KIST. 1-2		1	2	29	25.8
B40KIST. 1-3		1	3	41	21.4
B40KIST. 2-1		2	1	27	38.1
B40KIST. 2-2		2	2	40	34.5
B40KIST. 2-3		2	3	50	31.3
B40KIST. 3-1		3	1	43	44.7
B40KIST. 3-2		3	2	51	42.4
B40KIST. 3-3		3	3	63	37.3

어트리션 밀의 운전조건: 임펠러 회전속도 650 rpm, 볼 사이즈 1 mm
세라믹 하니콤 담체 : NGK Co, Japan, cell density 400 cell/in^2
비교예 2* : KIST 촉매를 직접 하니콤에 코팅한 촉매

상기 표 3과 4에서 제시된 바와 같이, 서브마이크론의 알루미나를 코팅시키지 않고 KIST 촉매(또는 ICI 촉매)를 직접 코팅시킨 비교예 1과 2의 촉매는, 표면적이 낮기 때문에 이들 촉매의 성능은 본 발명에 해당하는 실시예에서 제조된 촉매에 비해 상당히 촉매활성이 낮을 것으로 예측된다.

실험예

상기 실시예에 따른 촉매를 사용하여 가솔린 개질실험을 하기 위해 다음과 같은 조건으로 ATR 반응 실험을 수행하였다.

촉매의 특성을 평가할 최적의 반응조건은 본 발명자인 문 등[D.J. Moon, K. Sreekumar, S.D. Lee, B.J. Lee, H.S. Kim, Appl. Catal. A : General, 215 (2001) 1]등에 의해 발표된 선행연구 결과를 활용하였다.

특히, 본 발명에서는 가솔린 개질반응의 연료원으로 가솔린의 대표물질인 이소옥탄(iso-octane)을 사용하였다.

상기 연료전지 자동차용 이소옥탄의 ATR 반응용 촉매는 반응물 공급부, 증발기(evaporator), POX 개질 반응기, 워터 트랩(Water trap) 그리고 온-라인(On-line) 가스 크로마토그래피(GC)로 구성된 통상적인 고정층 반응기를 사용하여 평가

하였다. 수소, 질소 및 공기와 같은 기상 반응물은 각각 질량 유량 조절계(mass flow controller)를 사용하여 전처리 및 반응조건에 따라 반응기에 일정량씩 공급하였다. 이소옥탄 및 물과 같은 액상 반응물은 액상펌프(Young Lin Co., liquid delivery pump, model M930)를 사용하여 증발기에 각각 0.003 ~ 0.3 cc/min와 0.007 ~ 0.6 cc/min을 공급하여 350 ℃에서 예열시킨 후 반응기에 공급되도록 하였다. 증발기와 POX 개질 반응기는 인코넬(Inconel)-600 재질의 1/2 인치(내경 9.5 ㎜, 길이 20 ㎝) 튜브관을 각각 사용하였다. 반응온도는 크로멜-알루멜 열전대(thermocouple)를 촉매층의 입구와 출구에 각각 장착하여 측정하였으며, PID 온도 조절기를 이용하여 반응이 진행되는 동안의 온도변화를 ㅁ1℃ 이내가 되도록 제어하였다. 모든 라인은 반응 생성물중의 수분이 라인에 응축되지 않도록 150 ℃ 이상 가열하였으며, 각각 라인의 온도는 열전대와 온도기록계로 감지하고 기록하였다.

실험예 1 : POX 개질반응에서의 저압차 KIST촉매의 활성

상기 실시예 2에서 제조한 저압차 KIST촉매(sturctured KIST catalyst)를 사용하여, 이소옥탄의 POX 개질 반응을 수행하였다. 제조된 저압차 촉매를 kw급 가솔린 개질기 장치에 충전하였다. 제조된 저압차 촉매상에서 이소옥탄의 POX 개질 실험을 반응온도 500~800 ℃, 공간속도 1000 h^{-1}, 반응물의 몰비 H_2O/C = 3과 O/C = 1인 조건으로 수행하였다. 반응생성물 중에 포함된 수분은 워터트랩(water trap)에서 제거한 다음 기상의 반응생성물은 기체크로마토그래피(TCD, HP 6890)를 사용하여 온-라인으로 분석하였다. 분석용 컬럼은 carbosphere column(10"ㅅ1/8" SS, 80/100 meshes)을 사용하였다. 또한 반응생성물은 GC Mass(HP 5890 GC, 5971A MSD)를 이용하여 각각의 성분을 확인하였다.

본 발명의 저압차 KIST촉매(sturctured KIST catalyst) 상에서 이소옥탄의 POX개질 반응에 대한 반응결과는 다음 표 5에 나타내었다.

[표 5]

POX개질 촉매	생성물 분포(몰%)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
B40KIST. 1-1	48.07	35.96	10.73	5.24
B40KIST. 1-2	49.04	34.23	11.32	5.41
B40KIST. 1-3	52.22	30.60	12.05	5.13
B40KIST. 2-1	54.78	27.75	11.24	6.23
B40KIST. 2-2	57.03	24.14	12.44	6.39
B40KIST. 2-3	56.07	25.92	12.28	5.73
B40KIST. 3-1	55.20	26.82	12.44	5.54
B40KIST. 3-2	59.64	21.84	11.91	6.61
B40KIST. 3-3	57.77	23.75	10.76	7.72
A40KIST. 3-1	50.32	32.15	11.28	6.25
A40KIST. 3-2	53.57	29.36	11.06	6.01
A40KIST. 3-3	52.62	30.14	11.02	6.22
비교예 3*	45.05	35.82	10.71	8.42

* 비교예 3: 대한민국특허출원 제2002-21236호의 실시예 3에 제시된 KIST 촉매 분말을 하니콤에 직접 코팅시킨 촉매.

이소옥탄의 POX 개질반응 조건 : 반응온도 750 ℃, 공간속도=1000 h^{-1}, H_2O/C 몰비= 3, O/C 몰비= 1, Cell density 400 cell/in^2

서브마이크론 크기의 알루미나가 워시코팅된 하니콤 담체에 촉매분말이 담지되어 제조된 본 발명의 저압차 촉매는 알루미나를 코팅시키지 않고 직접 KIST 촉매를 코팅시킨 촉매(비교예 3)와 비교하였을 때, POX 개질특성이 현저히 향상되었음을 상기 표 5의 결과로부터 확인할 수 있었다.

실험예 2: POX 개질반응에서의 저압차 ICI촉매의 활성

실시예 2에서 제조한 저압차 ICI촉매(sturctured ICI catalyst)를 사용하여, 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 이소옥탄의 POX 개질 반응을 수행하였다.

저압차 ICI촉매(sturctured ICI catalyst) 상에서 이소옥탄의 POX개질 반응에 대한 반응결과는 다음 표 6에 나타내었다.

[표 6]

POX개질 촉매	생성물 분포(몰%)			
	H_2	CO	CO_2	CH_4
B40ICI. 1-1	47.02	35.82	10.25	6.91
B40ICI. 1-2	48.00	34.21	10.21	7.58
B40ICI. 1-3	51.44	31.45	10.62	6.49
B40ICI. 2-1	53.45	28.59	10.53	7.43
B40ICI. 2-2	57.21	24.14	11.11	7.54
B40ICI. 2-3	55.06	26.62	11.03	7.29
B40ICI. 3-1	54.35	28.21	10.46	6.98
B40ICI. 3-2	57.65	23.21	11.12	8.02
B40ICI. 3-3	56.00	25.89	9.85	8.26
A40ICI. 3-1	49.15	33.42	11.09	6.44
A40ICI. 3-2	52.68	30.42	11.25	5.65
A40ICI. 3-3	51.34	31.23	10.40	7.03
비교예 4*	46.10	34.92	10.23	8.75

* 비교예 4: ICI(Imperial Chemical Industrial, 영국) 촉매분말을 하니콤에 직접 코팅시킨 촉매.

이소옥탄의 POX 개질반응 조건 : 반응온도 750 ℃, 공간속도=1000h^{-1}, H_2O/C 몰비= 3, O/C 몰비= 1, Cell density 400 cell/in^2

서브마이크론 크기의 알루미나가 워시코팅된 하니콤 담체에 촉매분말이 담지되어 제조된 본 발명의 저압차 촉매는 알루미나를 코팅시키지 않고 직접 ICI 촉매를 코팅시킨 촉매(비교예 4)에 비교하였을 때, POX 개질특성이 현저히 향상되었음을 상기 표 6의 결과로부터 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 가솔린의 POX 개질 반응에서 활성을 가지는 촉매분말을 서브마이크론의 알루미나로 워시코팅되어 있는 세라믹 하니콤 담체에 담지시켜 제조된 본 발명의 저압차 촉매(structured catalyst)는, 서브마이크론의 알루미나를 코팅시키지 않고 직접 KIST 촉매와 ICI 촉매를 각각 코팅시켜 제조된 촉매(비교예 3 및 비교예 4)에 비교하여 촉매특성이 크게 증가된 효과를 나타내고 있다.

따라서, 본 발명의 저압차 촉매(structured catalyst)는 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질촉매로서 매우 유용하다.

또한, 본 발명의 저압차 촉매(structured support)는 고순도 수소제조용 가스 스테이션(Gas station)에 적용하거나, 합성가스의 제조를 위한 석유화학공정에도 적용될 수 있다.

또한, 상기 ATR 반응에 의해 개질된 수소가스는 고온 수성가스전환(high temperature water gas shift, HTS) 반응기, 저온 수성가스전환(low temperature water gas shift, LTS) 반응기, 및/또는 선택적인 산화(Preferential Partial oxidation, PROX) 반응기에 시리즈로 연결시켜 개질된 가스중의 CO 농도를 저감시켜 연료전지 자동차용 고분자 전해질 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEM)에 공급할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

입자크기가 0.5~0.95 ㎛ 크기 범위를 가지는 서브마이크론의 알루미나로 워시코팅되어 있는 BET 표면적 20 ~ 60 m^2/g의 세라믹 하니콤 담체에,

Ni, Co, Fe, Mo, Cr, Ti 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 가솔린 개질용 전이금속 촉매분말이 담지되어 있는 것임을 특징으로 하는 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매(structured catalyst).

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 가솔린 개질용 전이금속 촉매분말은 γ-알루미나 또는 실리카-알루미나(Si-Al)와 같은 다공성 담체에, 탄소침적을 억제시키는 금속으로서 Mg가 전체 촉매 중에 5 ~ 15 중량% 함유 범위로 필수적으로 함유되고, 조촉매로서 Ni, Co, Fe, Mo, Cr, Ti 및 Zr로 이루어진 전이금속군으로부터 선택된 2종 이상의 전이금속이 함께 담지되어 있는 촉매분말인 것을 특징으로 하는 가솔린 개질용 저압차 촉매.

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 조촉매로서 Ni 또는 Co는 각각 전체 촉매 중에 0.1 ~ 15 중량% 함유되고, 조촉매로서 Fe 또는 Mo는 각각 전체 촉매 중에 2 ~ 15 중량% 함유되고, 또는 조촉매로서 Cr은 전체 촉매 중에 0.1 ~ 1.0 중량% 함유되고, 또는 Ti 또는 Zr은 각각 전체 촉매 중에 0 ~ 0.005 중량% 함유되는 것을 특징으로 하는 가솔린 개질용 저압차 촉매.

청구항 5.

1) pH 2 ~ 5의 알루미나 수용액을 제조하는 과정;

2) 상기 알루미나 수용액의 고형분 함량 100 중량%를 기준으로, 폴리비닐알콜 2 ~7 중량%, 메틸셀룰로오스 3 ~ 7 중량% 및 인산(H_3PO_4) 1 ~ 5 중량%를 첨가 교반하고, 볼 밀링하여 알루미나 슬러리를 제조하는 과정;

3) 상기 알루미나 슬러리를 세라믹 하니콤 담체에 코팅하는 과정;

4) 가솔린 개질용 전이금속 촉매분말을 볼 밀링하여 촉매 슬러리를 제조하는 과정; 및

5) 상기 알루미나로 워시코팅된 담체에 촉매 슬러리를 워시코팅하여 저압차 촉매를 제조하는 과정이

포함되는 것을 특징으로 하는 연료전지 자동차에 이용되는 가솔린 개질용 저압차 촉매(Structured catalyst)의 제조방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 알루미나로 워시코팅된 담체의 BET 표면적이 20 ~ 60 m^2/g인 것을 특징으로 하는 가솔린 개질용 저압차 촉매의 제조방법.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 담체를 워시코팅하는 알루미나 슬러리의 농도가 30 ~ 45 중량% 인 것을 특징으로 하는 가솔린 개질용 저압차 촉매의 제조방법.

청구항 8.

제 5 항에 있어서, 상기 촉매 슬러리 제조과정에서는 전이금속 촉매분말 100 중량%를 기준으로, 바인더로서 폴리비닐알콜 0 ~ 7 중량%, 메틸셀룰로오스 0 ~ 7 중량% 및 인산(H_3PO_4) 0 ~ 5 중량%를 추가로 첨가하여 촉매 슬러리를 제조하는 것을 특징으로 하는 가솔린 개질용 저압차 촉매의 제조방법.

청구항 9.

제 5 항에 있어서, 상기 알루미나로 워시코팅된 담체와 저압차 촉매는 각각 온도 60 ~ 110 ℃ 및 습도 60 ~ 90%의 항온항습실에서 건조하고, 공기분위기 하에서 500 ~ 700 ℃ 온도로 소성시키는 것을 특징으로 하는 가솔린 개질용 저압차 촉매의 제조방법.

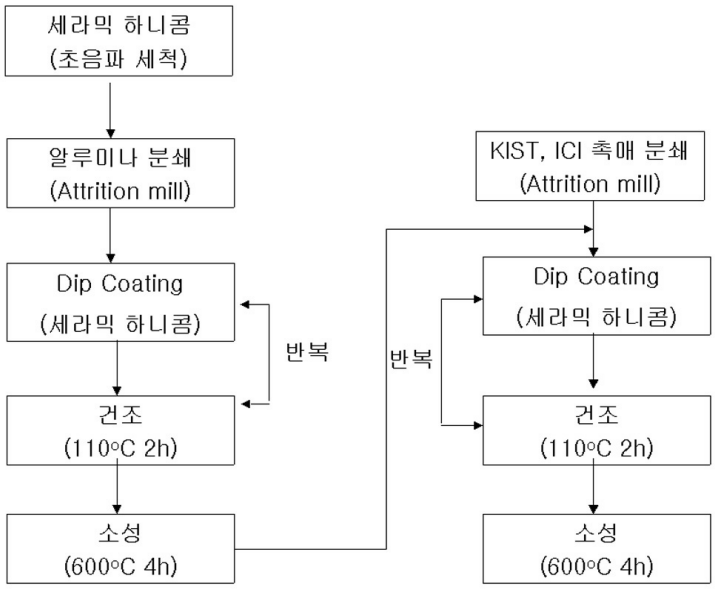
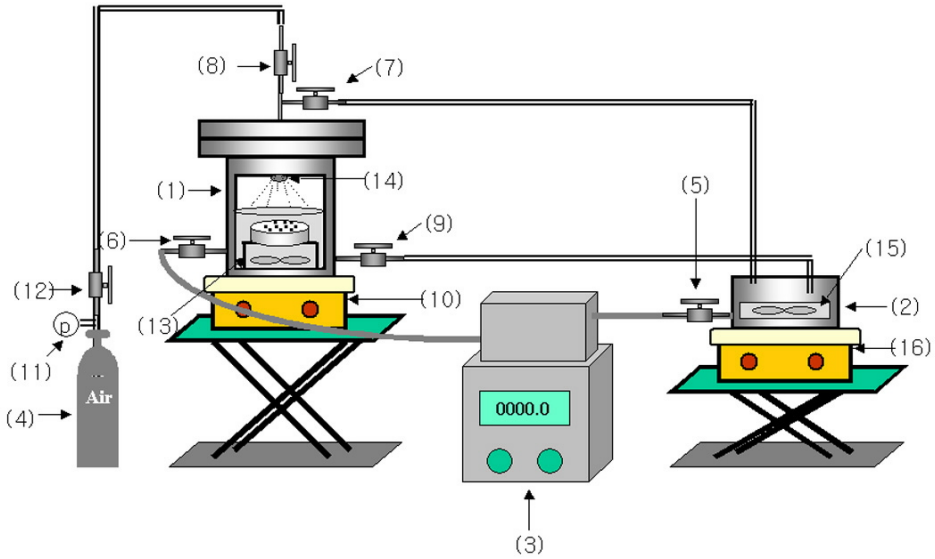
청구항 10.

가솔린을 자열개질(autothermal reforming) 반응하여 합성가스를 제조하는 방법에 있어서,

상기 개질반응은 상기 청구항 1, 3 또는 4항 중에서 선택된 저압차 촉매(structured catalyst)상에서 반응온도 600 ~ 1000 ℃, 공간속도 1000 ~ 50,000, 물/탄소(H_2O/C)의 몰비 0.1 ~ 5 및 산소/탄소(O/C)의 몰비 0.1 ~ 3의 반응조건으로 수행하여 수소와 일산화탄소가 포함된 합성가스를 제조하는 것을 특징으로 하는 합성가스의 제조방법.

도면

도면1



도면2