



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월17일
(11) 등록번호 10-0858943
(24) 등록일자 2008년09월10일

(51) Int. Cl.

B01J 23/46 (2006.01) B01J 23/58 (2006.01)

C01B 3/40 (2006.01) C01B 31/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7021019

(22) 출원일자 2004년12월23일

심사청구일자 2007년04월19일

번역문제출일자 2004년12월23일

(65) 공개번호 10-2005-0022013

(43) 공개일자 2005년03월07일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/006279

국제출원일자 2002년06월24일

(87) 국제공개번호 WO 2004/000457

국제공개일자 2003년12월31일

(56) 선행기술조사문헌

JP 2001-17861 A

JP 2001-212458 A

JP 2002-526358 A

JP 4-59048 A

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 이영완

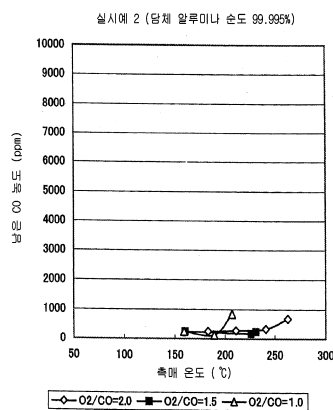
(54) 개질가스 중의 일산화탄소의 선택적 산화 촉매

(57) 요약

본 발명은 개질가스 중의 일산화탄소를 산소 가스에 의하여 선택적으로 산화하는 촉매이다. 이 일산화탄소 선택적 산화 촉매는 루테튬 및/또는 백금을 다공질 담체에 담지하여 이루어지고, 이 다공질 담체가 α 알루미나를 함유하며, 또한 이 알루미나의 순도가 99.95% 이상이다. 루테튬 및/또는 백금의 입자경은 200Å 이하이다.

이 일산화탄소 선택적 산화 촉매에 의하면, 개질가스 중의 일산화탄소를 선택적으로 산화하여 저감하고 양호한 연료 이용 효율이나 발전 효율을 실현하여 얻어지는 일산화탄소 선택적 산화 촉매를 제공하는 것이 가능하다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

개질가스 중의 일산화탄소를 산소 가스에 의하여 선택적으로 산화하는 촉매로서,

루테튬 또는 백금을 다공질 담체에 담지하여 이루어지고, 이 다공질 담체가 α알루미나를 함유하며, 또한 이 알루미나의 순도가 99.95% 이상인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 선택적 산화 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 루테튬 또는 백금의 입자경이 200Å 이하인 것을 특징으로 하는 일산화탄소 선택적 산화 촉매.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 개질가스 중의 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 촉매에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 저온으로 작동하는 연료전지, 특히 고체고분자형 연료전지에 사용되는 개질가스 중의 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 촉매에 관한 것이다.
- <2> 본 발명의 촉매에 의하면, 개질가스 중의 일산화탄소가 선택적으로 산화되므로 상기 연료 전지를 저온에 대하여도 효과적으로 작동시키는 것이 가능하다.

배경기술

- <3> 종래, 연료전지용 연료가스로서는, 비용면을 고려하여, 메탄이나 프로판 등의 천연가스의 탄화수소, 메탄올 등의 알콜 또는 나프타 등을 수증기 개질하여 얻어지는 개질가스가 널리 이용되고 있다. 이러한 개질가스에는 수소나 이산화탄소 등 이외에도 일산화탄소가 포함되는데, 시프트 반응으로 처리한 후에도 약 1 vol%의 일산화탄소가 포함되어 있다고 알려져 있다.
- <4> 이러한 부차적으로 발생하는 일산화탄소는 용융탄산염형 등의 고온작동형 연료전지에서는 연료로서도 이용되지 만, 인산형이나 고체고분자형의 저온작동형 연료전지에서는 전극 촉매인 백금계 촉매에 대하여 촉매독으로 작용하고, 특히 인산형 연료전지보다도 저온으로 운전되는 고체고분자형 연료전지에서는 개질가스 중에 공존하는 일산화탄소에 의한 촉매 피독이 현저하며 발전 효율이 저하되는 문제가 발생하였다.
- <5> 그리고, 이와 같은 문제에 대하여 종래에는 여러가지 백금족 금속을 이용한 알루미나 촉매가 제안되어 있었다.
- <6> 그러나, 이러한 백금족 금속을 이용한 알루미나 촉매는 산소에 의한 산화반응의 선택성이나 활성이 낮기 때문에 개질가스의 주성분인 연료가스로 되는 수소가 동시에 산화되고 낭비되어 버려서 연료 이용 효율의 저하를 야기하는 문제점이 있었다.
- <7> 또한, 고체고분자형 연료전지에서는 개질가스를 이용하므로 요구되는 발전 효율을 얻고자 공존하는 일산화탄소를 당초의 약 1 용량%로부터 그 1/100 정도 이하로 낮춘 후에 공급할 필요가 있지만, 상기 종래의 백금 알루미나계 촉매로는 일산화탄소의 산화 저감이 충분하지 않으며 잔류하는 일산화탄소에 의하여 발전 효율의 열화를 초래하였다.

발명의 상세한 설명

- <8> 본 발명은 이와 같은 종래 기술이 가지는 과제에 귀감을 보이는 것으로서, 그 목적은 개질가스 중의 일산화탄소를 선택적으로 산화하여 저감하고 양호한 연료 이용 효율이나 발전 효율을 실현할 수 있는 일산화탄소의 선택적 산화 촉매를 제공하는 것에 있다.
- <9> 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하고자 끊임없이 검토를 계속한 결과, 루테튬 등을 특정의 고순도 α알루미나를 함유하는 다공질 담체에 담지하여 이용하면 산소 가스가 일산화탄소에 대하여 과잉으로 존재하는 조건하에서 우수한 일산화탄소의 선택적 산화를 행하는 것을 알아내어 본 발명을 완성하게 되었다.
- <10> 즉, 본 발명의 일산화탄소의 선택적 산화 촉매는 개질가스 중의 일산화탄소를 산소 가스에 의하여 선택적으로

산화하는 촉매로서, 루테튬 및/또는 백금을 다공질 담체에 담지하여 이루어지고, 그 다공질 담체가 α 알루미나를 함유하며, 또한, 그 알루미나의 순도가 99.95% 이상인 것을 특징으로 한다.

- <11> 또한, 본 발명의 일산화탄소의 선택적 산화 촉매의 바람직한 형태는 상기 루테튬 및/또는 백금의 입자경이 200 Å 이하인 것을 특징으로 한다.
- <12> 본 발명의 선택적 산화 촉매가 일산화탄소(CO)의 우수한 선택적 산화성을 발휘하는 상세한 이유가 반드시 명확하지는 않지만 현시점에서는 다음과 같이 생각된다.
- <13> 즉, 본 발명에서는 특정의 다공질 담체를 이용하는 것에 의하여 촉매 금속인 루테튬(Ru) 및/또는 백금(Pt)이 해당 담체의 최표면(最表面 : extreme surface) 근방에 (세공 밖에) 존재하도록 한다.
- <14> α 알루미나는 γ 알루미나 등과 다르게 미세한 세공을 가지고 있지 않다. 그래서 담지되었던 촉매 금속인 루테튬(Ru) 및/또는 백금(Pt)은 비교적 가스와 접촉하기 용이한 표면에 존재하게 된다.
- <15> 이와 같이, 촉매 금속을 알루미나 표면에 국지적으로 존재하도록 하는 것에 의하여, CO의 산화가 일어나는 온도를 저온측으로 시프트시키는 것이 가능하고, 다른 반응에 대한 선택성을 향상시킬 수 있고, 이에 따라, 반응 후의 개질가스 중의 CO 농도를 저감시키고, 또한 수소의 소비를 방지하는 것이 가능한 것도 생각된다.
- <16> 또한, 본 발명에서는 α 알루미나를 다공질 담체로서 바람직하게 사용할 수 있고, 이러한 α 알루미나는 상술하였던 촉매 금속의 표면 국제화를 실현할 수 있지만, 이외에도 γ 알루미나나 실리카를 대신하여 α 알루미나를 사용하는 것에 의하여 반응 가스 중에 포함되는 수증기의 영향을 낮추는 것이 가능하다.
- <17> 일반적으로, 가스 중에 수증기가 혼입하는 것에 의하여 수증기 흡착이 일어나고, CO의 산화가 일어나는 온도가 고온측으로 시프트되지만, α 알루미나를 이용하는 것에 의하여, 그 흡착에 의한 반응 온도의 고온측에서의 시프트를 회피할 수 있다. 그 결과, CO 산화의 선택성을 향상시키는 것이 가능하고, 반응 후의 개질 가스 중의 CO 농도를 저감시키고, 수소의 소비를 방지하는 것이 가능한 것도 생각된다.
- <18> 더욱이, 본 발명의 선택적 산화 촉매는 극히 고순도의 α 알루미나를 담체로서 이용하는 것에 의하여, 초기에 높은 CO 산화 활성을 발현할 수 있기 때문에, α 알루미나에 Ru 또는 Pt 등의 촉매 활성 귀금속 이외의 금속 및 금속 산화물 (예를 들어, Na, Si 등)이 함유되면 반응 가스의 흡착 형태가 변화하여 활성이 크게 저해되는 것으로 생각된다.
- <19> 이하, 본 발명의 일산화탄소의 선택적 산화 촉매에 대하여 상세히 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「%」는 특별히 기재하지 않는한 질량 백분율을 표시하는 것으로 한다.
- <20> 상술한 것과 같이, 본 발명의 일산화탄소의 선택적 산화 촉매는 개질가스 중의 CO를 산소 가스에 의하여 선택적으로 산화하는 촉매이다.
- <21> 여기서, 개질가스는 일반적으로 메탄이나 프로판 등의 탄화수소, 메탄올 등의 알콜 또는 나프타 등을 수증기 개질하여 얻어지는 가스를 나타내고, 대표적으로, 메탄올 개질가스는 수소 가스를 주성분으로 하여 이산화 탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 물(H₂O) 및 CO를 포함한다.
- <22> 또한, 본 발명의 적용 대상으로서 효과적인 것은 이들 중에도 시프트 반응 후의 개질가스이며, CO 농도가 1 vol% 농도의 것이다.
- <23> 다음으로, 산소 가스는 CO와의 반응 당량보다도 과잉으로 존재하는 한 특별히 한정되는 것은 아니며, 대표적으로는, CO와의 반응 당량의 1.1~5배의 산소를 존재하도록 하는 것이 바람직하다.
- <24> 1.1배 미만으로는 산화되지 않은 CO 가 잔류하고, 5배를 초과하면 수소의 소비량이 증대하기 때문에 바람직하지 않다.
- <25> 또한, 본 발명의 CO 선택적 산화 촉매는 Ru이나 Pt 또는 Ru 및 Pt의 혼합물을 α 알루미나를 함유하는 다공질 담체에 담지하여 이루어진다.
- <26> 여기서, Ru은 우수한 산화 촉매 성능을 가지고, 산소에 의한 CO의 선택적 산화를 담당하지만, 동일한 방식으로 산화 촉매 성능을 가지는 Pt를 혼입하는 것도 가능하다.
- <27> 상기 다공질 담체에 포함되는 α 알루미나는 초고순도일 것이 요구되는데, 구체적으로는 그 알루미나 농도가 99.95% 이상일 것이 요구된다. 또한, 다공질 담체 중에 Na이나 Si이나 Fe 등의 불순물이 어떠한 상태에서도 수

백 ppm 정도로 혼입하면 촉매 활성화에 있어서 바람직하지 않다.

- <28> 또한, 본 발명의 CO 선택적 산화 촉매는 Ru과 Pt을 0.01~10%의 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 즉, Ru과 Pt의 혼합물의 담지량은 얻어지는 촉매 전체의 0.01~10%로 하는 것이 좋지만, 바람직하게는 0.02~0.5%로 하는 것이 좋다.
- <29> 상기 혼합물의 담지량이 0.02% 미만에서는 CO의 산화 활성이 충분하지 않을 수 있고, 0.5%를 초과하면 Ru, Pt가 효율적으로 이용되지 않을 수 있다.
- <30> 더욱이, 본 발명의 선택적 산화 촉매로는 담지되어 있는 Ru 및 Pt의 적어도 일방의 입자경이 200Å 이하, 바람직하게는 5~200Å 인 것이 바람직하다.
- <31> 입자경이 200Å을 초과하면 CO의 산화 활성이 충분하지 않게 되어 바람직하지 않다.
- <32> 또한, 상기 다공질 담체로서는, Ru, Pt, Ru-Pt 혼합물과 가스의 접촉을 높은 효율로 발생시키기 위하여 너무 작은 세공계를 가지는 담체는 바람직하지 않다.
- <33> Ru 등이 담체 세공내에 담지되어 있는 경우는 가스의 접촉 효율이 저하되고, 소기의 효과가 얻어지지 않는다.
- <34> 상술한 바와 같이, 본 발명의 선택적 산화 촉매에서는 α알루미나를 담체로서 바람직하게 사용할 수 있는데, 그 이유는 α알루미나가 상술한 표면 담지를 용이하게 실현하기 때문이고, 또한, 상술한 바와 같은 수증기의 영향을 저감하는 것이 가능하기 때문이다.
- <35> 또한, α알루미나를 단독으로 이용하여도 좋으며 그 외의 결정계의 알루미나와 병용하는 것도 가능하다.
- <36> 또한, γ알루미나는 1000℃ 이상의 온도에서 유지되면 α알루미나로 전이되지만, 그 온도로 유지하면 촉매 금속인 Ru이나 Pt이 신터링을 일으켜서 충분한 활성이 얻어지지 않게 되므로, 본 발명의 촉매에 단독으로 이용되는 것은 적절하지 않다. 다만, 촉매 활성화중인 Ru, Pt 등을 담지하기 전에 γ, θ, η 등의 알루미나를 열처리하여 α알루미나로 상전환시킨 후에 담체로서 이용하거나, 상술한 특성을 만족하는 여러가지 결정계의 고순도 알루미나와 α알루미나를 병용하는 것도 가능하다.
- <37> 본 발명의 선택적 산화 촉매는 상술한 바와 같은 구성을 가지므로 우수한 CO 선택적 산화성을 가지지만, 대표적으로는, 개질가스 중에 공존하는 1 vol% 정도의 CO를 100 ppm 정도로 산화 제거한다.
- <38> 또한, 사용 조건도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 공간 속도(SV)를 30,000 h⁻¹ 이하, 촉매 온도를 100~200℃로 하면 현저한 효과가 얻어진다.
- <39> 또한, 촉매 형태도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 입상(granular type)이나 펠렛상(pellet type), 모노리스상(monolith type)으로 하는 것이 가능하고, 더욱이, 코디어라이트(cordierite)나 금속제 등의 허니컴(honeycomb)상의 일체 구조형 담체에 코팅하여 이용하는 것도 가능하다.

실시예

- <41> 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <42> [성능 평가]
- <43> 이하의 실시예 및 비교예에 있어서, 얻어진 촉매 성능은 하기의 방법으로 평가되었다.
- <44> (평가 조건 등)
- <45> 평가 장치 ; 고정층 유통형
- <46> SV ; 30000 h⁻¹
- <47> CO 농도 ; 1 용량%
- <48> O₂ /CO ; 2.0, 1.5, 1.0 (용량비)
- <49> 수소 농도 ; 40%

- <50> 수증기 농도 ; 약 30%
- <51> 이산화탄소 농도 ; 20%
- <52> 메탄 농도 ; 2.5%
- <53> 반응 온도 ; 100~250℃
- <54> (촉매 금속의 담지 입자경)
- <55> 촉매를 분쇄하여 투과형 전자 현미경으로 담지 금속을 직접 관찰하여 그 입경을 확인하였다.
- <56> (촉매 금속의 표면 농도)
- <57> 촉매의 표면을 XPS로 관찰하여 표면의 귀금속 농도를 확인하였다.
- <58> (촉매 금속의 담지 분포)
- <59> 촉매를 대략 반으로 나누어 그 단면을 EPMA에 의하여 관찰하여 담지폭을 확인하였다.
- <60> (실시예1)
- <61> 평균 입경이 2mm 정도의 초고순도 α 알루미나 (알루미나 농도 99.995%)에 Ru을 약 0.2% 담지하여 본 예의 선택적 산화 촉매 A를 얻었다.
- <62> 이 선택적 산화 촉매에 1 vol%의 일산화탄소를 포함하는 개질 가스에 산소 2.0 vol%를 투입한 시험가스를 SV = 30000 h⁻¹ 로 통과시키고, 촉매층 온도가 100℃~250℃인 범위에서 CO 농도를 100 ppm 이하로 저감하였다.
- <63> (실시예2)
- <64> 평균 입경이 2mm 정도의 초고순도 α 알루미나 펠렛 (알루미나 농도 99.995% 이상)에 Ru을 2g/1의 비율로 담지하여 본 예의 선택적 산화 촉매를 얻었다.
- <65> 이 선택적 산화 촉매에 O₂/CO가 용량비로 2, 1.5 및 1인 시험가스를 150℃, SV = 60000 h⁻¹ 로 공급하고, 남은 CO 가스 농도를 측정하였다. 얻어진 결과가 도 1에 나타나 있다. 모든 O₂/CO에서 CO의 산화는 150℃ 부근에서 개시되고 CO는 100에서 200 ppm 까지로 저감되었다.
- <66> (비교예1)
- <67> 평균 입경이 2mm 정도의 α 알루미나 (알루미나 농도 99.9%)에 Ru을 2g/1의 비율로 담지하여 본 예의 선택적 산화 촉매를 얻었다.
- <68> 이 선택적 산화 촉매에 O₂/CO가 용량비로 2, 1.5 및 1인 시험 가스를 150℃, SV = 60000 h⁻¹ 공급하고, 남은 CO 가스 농도를 측정하였다. 얻어진 결과가 도 2에 나타나 있다. 모든 O₂/CO에서 CO의 산화는 150℃ 부근에서 개시되지만 CO는 2000 ppm 까지로 저감되지 않았다.
- <69> (비교예2)
- <70> 평균 입경이 2mm 정도의 γ 알루미나 (알루미나 농도 99.995% 이상)에 Ru을 약 0.2% 담지시켜 본 예의 선택적 산화 촉매를 얻었다. 이 촉매에서 Ru은 알루미나의 세공 내부에까지 담지되었다. 또한, Ru의 표면 농도는 α 알루미나를 이용한 것보다도 낮았다.
- <71> 이 촉매에 1 vol%의 일산화탄소를 포함하는 개질 가스에 산소 2.0 vol%를 투입한 시험 가스를 SV = 60000 h⁻¹ 로 통과시키면, 촉매층 온도 140℃ 부근에서 CO 산화가 개시되고 150℃에서 CO는 2000 ppm 정도까지 저감되며, 그 이하의 온도 영역에서 CO 농도는 온도의 상승과 함께 1000 ppm 정도까지 저감하였다.
- <72> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예에 의하여 상세히 설명하였지만, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 개시의 범위내에서 다양한 변형 실시가 가능하다.
- <73> 예를 들어, 본 발명의 선택적 산화 촉매의 용도는 고체고분자형 연료 전지에 공급되는 개질가스에 한정되는 것은 아니며, 다른 개질가스 중의 CO의 저감에도 이용가능하고, 고순도 수소 가스를 필요로 하는 암모니아의 합성

등의 각종 프로세스에도 적용가능하다.

산업상 이용 가능성

<74> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 루테튬 등을 특정의 고순도 α -알루미나를 함유하는 다공질 담체로 담지하여 이용하는 것이므로 개질가스 중의 일산화탄소를 선택적으로 산화하여 저감하고, 양호한 연료 이용 효율이나 발전 효율을 실현하는 일산화탄소의 선택적 산화 촉매를 제공하는 것이 가능하다.

<75> 예를 들어, 본 발명의 촉매를 이용하는 것에 의하여, 개질가스 중에 1 vol% 정도로 존재하는 일산화탄소를 과잉량의 산소의 존재하에 150℃ 정도에서 반응시키면 일산화탄소 농도를 0.1 vol% 이하로 저감하는 것이 가능하다.

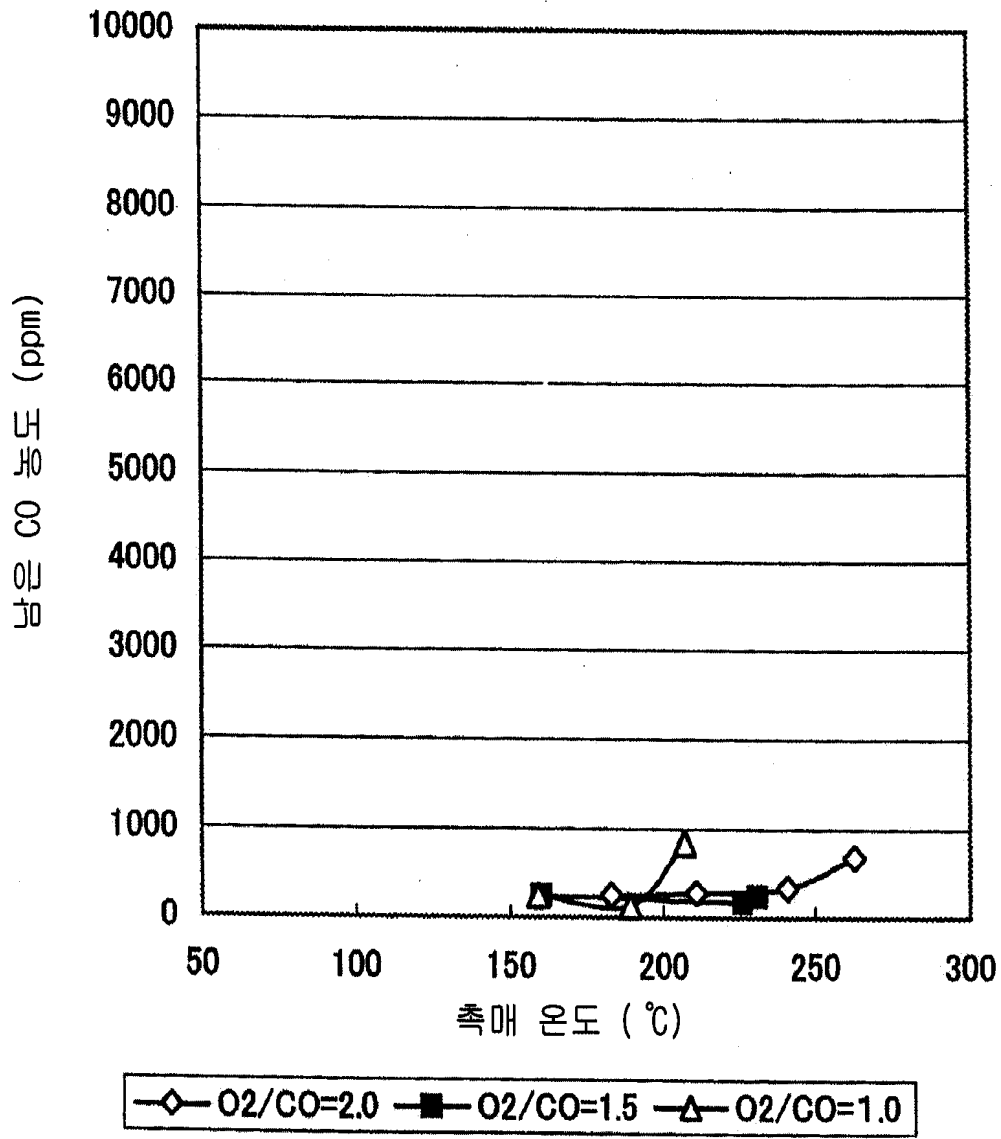
도면의 간단한 설명

<40> 도 1은 본 발명의 CO 선택적 산화 촉매의 일예의 촉매 활성을 나타내는 그래프이고, 도 2는 본 발명 이외의 CO 선택적 산화 촉매의 촉매 활성을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1

실시예 2 (담체 알루미나 순도 99.995%)



도면2

비교예1. 담체 알루미나 순도 99.9%

