



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월24일
 (11) 등록번호 10-0825157
 (24) 등록일자 2008년04월18일

(51) Int. Cl.

B01J 23/89 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7006252
 (22) 출원일자 2003년05월07일
 심사청구일자 2006년11월02일
 번역문제출일자 2003년05월07일
 (65) 공개번호 10-2003-0061395
 (43) 공개일자 2003년07월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2001/009660
 국제출원일자 2001년11월05일
 (87) 국제공개번호 WO 2002/38268
 국제공개일자 2002년05월16일

(30) 우선권주장

JP-P-2000-00339897 2000년11월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

W02000010704 A1

전체 청구항 수 : 총 14 항

(73) 특허권자

이데미쓰 고산 가부시키가이샤

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3초메 1반 1고

(72) 발명자

후쿠나가테쓰야

일본299-0205지바켄소테가우라시가미이즈미1280반
 치

(74) 대리인

김창세

심사관 : 박종일

(54) 탄화수소의 개질 촉매 및 이를 사용하는 탄화수소의 개질방법

(57) 요약

본 발명은 탄화수소의 각종 개질용으로서 적합한 촉매, 및 이 촉매를 사용하여 탄화수소를 개질함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 탄화수소의 개질 촉매는 산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, (a) 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐 및 이리듐으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 백금족 원소 성분, (b) 코발트 성분 및/또는 니켈 성분, 및 경우에 따라 (c) 알칼리 토금속 성분을 담지하여 이루어진다.

또한, 상기 촉매를 사용하여 탄화수소의 수증기 개질, 자기열 개질, 부분 산화 개질 또는 이산화탄소 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조한다.

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 에쿠아도르, 필리핀, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온, 콜롬비아, 오만

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, (a) 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐 및 이리듐으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 백금족 원소 성분 및 (b) 코발트 성분 및/또는 니켈 성분을 담지하여 이루어진 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(c) 알칼리 토금속 성분을 추가로 담지하여 이루어진 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체가 5 내지 40중량%의 산화세륨 및 95 내지 60중량%의 알루미늄을 포함하는 담체인 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

(a) 성분의 담지량이 촉매 전량을 기준으로, 금속 환산으로 0.1 내지 8중량%인 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

(b) 성분의 담지량이 촉매 전량을 기준으로, 금속 환산으로 0.1 내지 20중량%인 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

(c) 성분의 담지량이 촉매 전량을 기준으로, 금속 환산으로 1 내지 20중량%인 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

탄화수소의 수증기 개질, 자기열 개질, 부분 산화 개질 또는 이산화탄소 개질 촉매인 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

(a) 성분의 백금족 원소 성분이 루테튬 성분인 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

탄화수소의 수증기 개질 촉매인 탄화수소의 개질 촉매.

청구항 10

제 1 항에 따른 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매를 사용하여 탄화수소의 수증기 개질을 실시함으로써 수소 또

는 합성 가스를 제조함을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

(a) 성분의 백금족 원소 성분이 루테튬 성분인 탄화수소의 개질 촉매를 사용하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

청구항 12

제 1 항에 따른 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매를 사용하여 탄화수소의 자기열 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조함을 특징으로 하는 탄화수소의 자기열 개질 방법.

청구항 13

제 1 항에 따른 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매를 사용하여 탄화수소의 부분 산화 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조함을 특징으로 하는 탄화수소의 부분 산화 개질 방법.

청구항 14

제 1 항에 따른 수소 또는 합성 가스 제조용 촉매를 사용하여 탄화수소의 이산화탄소 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조함을 특징으로 하는 탄화수소의 이산화탄소 개질 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 탄화수소의 개질 촉매 및 이를 사용하는 탄화수소의 개질 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, 활성 성분으로서 특정한 백금족 원소를 담지하여 이루어진 것으로, 탄화수소의 각종 개질용으로서 적합한 촉매, 및 이 촉매를 사용하여 탄화수소의 수증기 개질, 자기열 개질, 부분 산화 개질 또는 이산화탄소 개질을 실시하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 최근, 환경 문제로부터 새로운 에너지 기술이 각광받고 있고, 이 새로운 에너지 기술의 하나로서 연료 전지가 주목받고 있다. 이 연료 전지는 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키기 때문에, 에너지의 이용 효율이 높은 특징을 갖고 있어, 생활용, 산업용 또는 자동차용 등으로서 실용화 연구가 적극적으로 이루어지고 있다.
- <3> 연료 전지로는 사용하는 전해질의 종류에 따라 인산형, 용융 탄산염형, 고체 산화물형, 고체 고분자형 등의 유형이 공지되어 있다. 한편, 수소원으로는 메탄올 또는 메탄을 주성분으로 하는 액화 천연가스, 이 천연가스를 주성분으로 하는 도시 가스, 천연가스를 원료로 하는 합성 액체 연료, 및 나프타 및 등유 등의 석유계 탄화수소를 사용하는 연구가 이루어지고 있다.
- <4> 이러한 석유계 탄화수소를 사용하여 수소를 제조하는 경우, 일반적으로 상기 탄화수소에 대해 촉매의 존재하에 수증기 개질 처리가 이루어지고 있다. 이러한 탄화수소의 수증기 개질 처리의 촉매로서, 종래부터 담체에 루테튬을 활성 성분으로서 담지한 것이 연구되고 있고, 이들 루테튬 촉매는 비교적 고효율이고 낮은 수증기/탄소 비율의 운전 조건하에서도 탄소의 석출이 억제되는 이점 등을 갖고, 최근 수명이 긴 촉매를 필요로 하는 연료 전지로의 적용이 기대되고 있다.
- <5> 한편, 산화세륨이 루테튬 촉매의 조촉매적 효과가 있음이 발견되어, 산화세륨과 루테튬을 기재로 한 촉매의 연구가 이루어져 몇 개의 특허가 출원되어 있다(일본 특허공개 제1984-29633호, 제1985-147242호, 제1992-281845호, 제1997-10586호 및 제2000-61307호).
- <6> 또한, 루테튬 이외에도 백금, 로듐, 팔라듐, 이리듐 또는 니켈을 기재로 한 촉매의 연구도 이루어지고 있다. 그러나, 탄화수소의 수증기 개질 촉매로서의 활성이 아직 충분하다고는 할 수 없고, 개질중에 탄소의 석출량도 많다고 하는 과제가 남아 있었다.

<7> 또한, 수소의 제조에 관해서는 상기 수증기 개질 처리 외에, 자기열 개질 처리, 부분 산화 개질 처리, 이산화탄소 개질 처리 등에 관해서도 연구되고, 일반적으로 동일한 개질 촉매로 상기 모든 개질 처리가 가능함을 알고 있다. 또한, 개질 조건을 약간 변화함으로써 상기 모든 개질 처리에 관해서 합성 가스를 제조할 수도 있음이 공지되어 있다. 상기 자기열 개질 처리, 부분 산화 개질 처리 및 이산화탄소 개질 처리에 관해서도, 촉매로서 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐, 이리듐 등의 백금족 원소의 사용이 연구되고 있지만, 활성적으로 아직 불충분하였다.

<8> 발명의 요약

<9> 이러한 상황 하에서, 본 발명의 제 1 목적은 탄화수소의 각종 개질에 바람직하게 사용되며 백금족 원소를 활성 성분으로 하는, 높은 활성의 탄화수소의 개질 촉매를 제공하는데 있다. 또한, 본 발명의 제 2 목적은 이 개질 촉매를 사용하여 탄화수소를 효율적으로 수증기 개질, 자기열 개질, 부분 산화 개질 또는 이산화탄소 개질 처리 하는 방법을 제공하는데 있다.

<10> 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, 특정한 백금족 원소 성분과 코발트 성분, 니켈 성분, 및 경우에 따라 알칼리 토금속 성분을 담지하여 이루어진 촉매에 의해 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성되었다.

<11> 즉, 본 발명은

<12> (1) 산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, (a) 루테튬, 백금, 로듐, 팔라듐 및 이리듐으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 백금족 원소 성분 및 (b) 코발트 성분 및/또는 니켈 성분을 담지하여 이루어진 탄화수소의 개질 촉매;

<13> (2) 상기 탄화수소의 개질 촉매를 사용하여 탄화수소의 수증기 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조하는 탄화수소의 수증기 개질 방법;

<14> (3) 상기 탄화수소의 개질 촉매를 사용하여 탄화수소의 자기열 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조하는 탄화수소의 자기열 개질 방법;

<15> (4) 상기 탄화수소의 개질 촉매를 사용하여 탄화수소의 부분 산화 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조하는 탄화수소의 부분 산화 개질 방법; 및

<16> (5) 상기 탄화수소의 개질 촉매를 사용하여 탄화수소의 이산화탄소 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조하는 탄화수소의 이산화탄소 개질 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<17> 우선, 본 발명의 탄화수소의 개질 촉매에 관해서 설명한다.

<18> 본 발명의 개질 촉매에 있어서는 담체로서 산화세륨을 포함하는 알루미늄이 사용된다. 상기 알루미늄으로는 시판되는 α-, β-, γ-, η-, θ-, κ- 및 χ-알루미늄중의 어떠한 결정 형태도 사용할 수 있다. 또한, 보에마이트, 베이어라이트, 기브사이트 등의 알루미늄 수화물을 소성한 것도 사용할 수 있다. 그밖에 질산알루미늄에 pH 8 내지 10의 알칼리 원충액을 첨가하여 알루미늄 수산화물의 침전을 생성시키고, 이를 소성하여 얻은 소성한 것을 사용할 수도 있고, 염화알루미늄을 소성한 것을 사용할 수도 있다. 또한, 알루미늄 이소프로폭사이드 등의 알콕사이드를 2-프로판올 등의 알코올에 용해시키고, 가수 분해용 촉매로서 염산 등의 무기산을 첨가하여 알루미늄 겔을 조제하고, 이를 건조 및 소성하는 졸-겔법에 의해서 조제한 것을 사용할 수도 있다.

<19> 산화세륨에 관해서는 시판되는 산화세륨도 사용할 수 있고, 다르게는 질산세륨[Ce(NO)₃·6H₂O], 염화세륨[CeCl₃·7H₂O], 탄산세륨[Ce₂(CO₃)₃·8H₂O] 등의 세륨 화합물로부터 통상의 방법으로 조제한 것도 사용할 수 있다.

<20> 산화세륨을 포함하는 알루미늄은 상기 알루미늄과 산화세륨을 혼합하여 사용할 수도 있지만, 알루미늄과 산화세륨 화합물의 수용액에 함침시켜 조제한 것이 더욱 바람직하다.

<21> 산화세륨과 알루미늄의 비율에 관해서는 5 내지 40중량%의 산화세륨 및 95 내지 60중량%의 알루미늄이 바람직하다. 알루미늄이 95중량% 초과이면 산화세륨의 효과가 없는 경우가 있고, 알루미늄이 60중량% 미만이면 담체 표면적이 저하하거나 촉매의 기계적 강도가 저하하는 경우가 있어서 바람직하지 못하다.

<22> 본 발명의 개질 촉매에 있어서는, 이렇게 수득된 산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, (a) 루테튬, 백금, 로

뒀, 팔라듐 및 이리듐으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 백금족 원소 성분, (b) 코발트 성분 및/또는 니켈 성분, 및 필요에 따라 (c) 알칼리 토금속 성분이 담지된다. 담지 방법으로는 각각의 성분을 순차 담지할 수도 있고, 동시에 담지할 수도 있지만, 특히 이에 제한되지는 않는다. 예를 들어, (a) 성분, (b) 성분 및 (c) 성분을 포함하는 용액을 각각 조제하고 순차적으로 담지하는 방법; (a) 및 (b) 성분, (a) 및 (c) 성분, 또는 (b) 및 (c) 성분을 포함하는 용액을 조제하고 이 용액과 나머지 성분을 포함하는 용액을 사용하여 순차적으로 담지하는 방법; 또는 (a), (b) 및 (c) 성분을 포함하는 용액을 조제하여 동시에 담지하는 방법을 사용할 수 있지만, 동시에 담지하는 방법이 경제상 바람직하다.

<23> 담지 조작으로는 가열 함침법, 상온 함침법, 진공 함침법, 상압 함침법, 함침 건조법, 포어 필링(pore filling) 등의 각종 함침법, 침지법, 경도 침윤법, 습식 흡착법, 분무법, 도포법 등의 각종 방법을 사용할 수 있지만, 함침법이 바람직하다.

<24> 또한, 담지 조작의 조건에 관해서는 종래의 경우와 같이 대기압하 또는 감압하에서 바람직하게 실시할 수 있고, 그때의 조작 온도로는 실온 또는 실온 부근에서 실시할 수 있고, 필요에 따라 가열 또는 가온하여, 예를 들어 실온 내지 80℃ 정도의 온도에서 바람직하게 실시할 수 있지만, 특별히 이에 제한되지는 않는다. 또한, 접촉시간은 1분간 내지 10시간 정도이다.

<25> (a) 성분을 제공하는 루테튬 화합물로는, 예를 들어 $RuCl_3 \cdot nH_2O$, $Ru(NO_3)_3$, $Ru_2(OH)_2Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 3H_2O$, $K_2(RuCl_5(H_2O))$, $(NH_4)_2(RuCl_5(H_2O))$, $K_2(RuCl_5(NO))$, $RuBr_3 \cdot nH_2O$, Na_2RuO_4 , $Ru(NO)(NO_3)_3$, $(Ru_3O(OAc)_6(H_2O)_3)OAc \cdot nH_2O$, $K_4(Ru(CN)_6) \cdot nH_2O$, $K_2(Ru(NO)_2)_4(OH)(NO)$, $(Ru(NH_3)_6)Cl_3$, $(Ru(NH_3)_6)Br_3$, $(Ru(NH_3)_6)Cl_2$, $(Ru(NH_3)_6)Br_2$, $(Ru_3O_2(NH_3)_{14})Cl_6 \cdot H_2O$, $(Ru(NO)(NH_3)_5)Cl_3$, $(Ru(OH)(NO)(NH_3)_4)(NO_3)_2$, $RuCl_2(PPh_3)_3$, $RuCl_2(PPh_3)_4$, $(RuClH(PPh_3)_3) \cdot C_7H_8$, $RuH_2(PPh_3)_4$, $RuClH(CO)(PPh_3)_3$, $RuH_2(CO)(PPh_3)_3$, $(RuCl_2(cod))_n$, $Ru(CO)_{12}$, $Ru(acac)_3$, $(Ru(HCOO)(CO)_2)_n$, $Ru_2I_4(p\text{-사이멘})_2$ 등의 루테튬염을 들 수 있다. 바람직하게는 취급성의 측면에서 $RuCl_3 \cdot nH_2O$, $Ru(NO_3)_3$, $Ru_2(OH)_2$, $Cl_4 \cdot 7NH_3 \cdot 3H_2O$ 가 사용된다.

<26> (a) 성분을 제공하는 백금 화합물로는, $PtCl_4$, H_2PtCl_6 , $Pt(NH_3)_4Cl_2$, $(NH_4)_2PtCl_2$, H_2PtBr_6 , $NH_4[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 등을 들 수 있다.

<27> (a) 성분을 제공하는 로듐 화합물로는, Na_3RhCl_6 , $(NH_4)_2RhCl_6$, $Rh(NH_3)_5Cl_3$, $RhCl_3$ 등을 들 수 있다.

<28> (a) 성분을 제공하는 팔라듐 화합물로는, $(NH_4)_2PdCl_6$, $(NH_4)_2PdCl_4$, $Pd(NH_3)_4Cl_2$, $PdCl_2$, $Pd(NO_3)_2$ 등을 들 수 있다.

<29> (a) 성분을 제공하는 이리듐 화합물로는, $(NH_4)_2IrCl_6$, $IrCl_3$, H_2IrCl_6 등을 들 수 있다.

<30> 이들 화합물은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

<31> 한편, (b) 성분을 제공하는 니켈 화합물로는, $Ni(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(OH)_2$, $Ni(CH_3COO)_2$ 등을 들 수 있고, (b) 성분을 제공하는 코발트 화합물로는, $Co(NO_3)_2$, $Co(OH)_2$, $CoCl_2$, $CoSO_4$, $Co_2(SO_4)_3$, CoF_3 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합시켜 사용할 수도 있다.

<32> 또한, 필요에 따라 사용되는 (c) 성분을 제공하는 알칼리 토금속 화합물로는, $BaBr_2$, $Ba(BrO_3)_2$, $BaCl_2$, $Ba(ClO_2)_2$, $Ba(ClO_3)_2$, $Ba(ClO_4)_2$, BaI_2 , $Ba(N_3)_2$, $Ba(NO_2)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$, BaS , BaS_2O_6 , BaS_4O_6 , $Ba(SO_3NH_2)_2$ 등의 Ba 염; $CaBr_2$, CaI_2 , $CaCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $Ca(IO_3)_2$, $Ca(NO_2)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaSO_4$, CaS_2O_3 , CaS_2O_6 , $Ca(SO_3NH_2)_2$, $Ca(CH_3COO)_2$, $Ca(H_2PO_4)_2$ 등의 Ca 염; $MgBr_2$, $MgCO_3$, $MgCl_2$, $Mg(ClO_3)_2$, MgI_2 , $Mg(IO_3)_2$, $Mg(NO_2)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $MgSO_3$, $MgSO_4$, MgS_2O_6 , $Mg(CH_3COO)_2$, $Mg(OH)_2$, $Mg(ClO_4)_2$ 등의 Mg 염; 및 $SrBr_2$, $SrCl_2$, SrI_2 , $Sr(NO_3)_2$, SrO , SrS_2O_3 , SrS_2O_5 , SrS_4O_6 , $Sr(CH_3COO)_2$, $Sr(OH)_2$ 등의 Sr 염을 들 수 있고, 이들 화합물을 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다. 그 중에서도 내열성의 향상 등의 점에서 마그네슘염이 바람직하다.

<33> 또한, 상기 (a), (b), (c) 성분을 제공하는 공급원으로서 사용될 수 있는 화합물은 상기 화합물에 한정되지는 않는다. 통상적으로 특정 용매에 대하여 용해성을 나타내는 화합물만으로 한정되지는 않으며, 산 또는 산성 화

합물의 첨가 또는 공존에 의해서 충분히 용해할 수 있는 것이면 각종의 화합물이 사용 가능하다. 따라서, 용해성의 향상 및 pH의 조정을 위해 (a), (b), (c) 성분을 제공하는 각각의 화합물의 용액에는 염산, 황산, 질산 등의 무기산, 아세트산, 옥살산 등의 유기산을 첨가하는 경우가 있다. 또한, (a), (b), (c) 성분을 제공하는 각각의 화합물의 용액의 농도는 촉매의 각각의 성분의 담지량에 의해서 적절히 결정하면 바람직하다.

- <34> 본 발명의 개질 촉매에 있어서는 (a) 성분인 백금족 원소 성분의 담지량은 촉매 전량을 기준으로 금속 환산으로 바람직하게는 0.1 내지 8중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5중량%의 범위로 선정된다. 이 담지량은 0.1중량% 미만이면 촉매 활성이 불충분해지는 경우가 있고, 8중량% 초과이면 그 양에 비해서 촉매 활성의 향상 효과가 나타나지 않고, 오히려 경제적으로 바람직하지 못하다.
- <35> 또한, (b) 성분인 코발트 성분 및/또는 니켈 성분의 담지량은 촉매 전량을 기준으로 금속 환산으로 바람직하게는 0.1 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10중량%의 범위로 선정된다. 이 담지량은 0.1중량% 미만이면 촉매 활성의 향상 효과가 충분히 발휘되기 어렵고, 20중량% 초과이면 그 양에 비해 촉매 활성 향상 효과가 나타나지 않고, 오히려 경제적으로 바람직하지 못하다.
- <36> 또한, 필요에 따라 담지되는 (c) 성분인 알칼리 토금속 성분의 담지량은 촉매 전량을 기준으로 금속 환산으로 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 10중량%의 범위로 선정된다. 이 담지량은 1중량% 미만이면 촉매의 내열성의 향상이 충분하지 않은 경우가 있고, 20중량% 초과이면 그 양에 비해 촉매 활성 또는 내열성의 향상 효과가 관찰되지 않고, 오히려 촉매 활성이 저하되는 경우가 있다.
- <37> 담체에 상기 각각의 성분의 담체 조작을 실시한 후 건조 처리하지만, 이러한 건조 방법으로는, 예를 들어 자연 건조, 로터리 증발기 또는 송풍 건조기에 의한 건조 방법 등을 사용할 수 있지만, 특별히 이에 제한되지는 않는다.
- <38> 개질 촉매의 조제에 있어서는 통상적으로 건조를 실시한 후 소성을 실시하지만, 이 경우에는 촉매 활성 성분인 (a) 성분이 고온 소성에 의해 비산, 산화 또는 응집을 야기하여 촉매 활성을 저하시키는 요인이 되는 경우가 있기 때문에, (a) 성분이 담지된 후에는 소성을 실시하지 않는 것이 바람직하다.
- <39> 소성을 실시하지 않는 경우는, 담체에 담지한 각각의 성분 염의 분해 공정을 새롭게 조합하는 것이 바람직하다. 이는 염화물 및 질산화물 등으로서 담지된 성분이 반응 장치 내에서 분해되고 분해물이 반응 장치로부터 유출되는 것을 막기 위함이다. 그 분해 공정으로는 무산소 분위기하(질소, 수소 등)에서 가열하는 방법, 또는 알칼리 수용액과 반응시켜 담지 성분을 수산화물로 변화시키는 방법 등이 있다. 그 중에서도, 알칼리 수용액을 사용하는 방법이 보다 간편하다. 그 경우, 알칼리 수용액으로는 알칼리성을 나타내는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어 암모니아 수용액, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 화합물의 수용액을 들 수 있다. 특히, 수산화칼륨, 수산화나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물이 바람직하게 사용된다. 이 알칼리 수용액에서의 분해 공정에서는 고농도의 알칼리 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- <40> 소성을 하는 경우에는 공기 또는 공기 기류 중에서, 통상적으로 400 내지 800℃, 바람직하게는 450 내지 800℃에서 약 2 내지 약 6시간, 바람직하게는 약 2 내지 약 4시간 정도 소성한다.
- <41> 이렇게 하여 조제된 촉매의 형상 및 크기로는, 예를 들어 분말상, 구상, 입상, 벌집상, 발포체상, 섬유상, 천상, 판상, 고리상 등, 일반적으로 사용되고 있는 각종 형상 및 구조인 것이 이용 가능하지만, 특별히 이에 제한되지는 않는다.
- <42> 상기 조제된 촉매를 반응기에 충전한 후, 반응 전에 수소 환원을 실시한다. 수소 환원은 통상적으로 수소 기류 하에 500 내지 800℃, 바람직하게는 600 내지 700℃의 온도에서 1 내지 24시간, 바람직하게는 3 내지 12시간 정도 실시한다.
- <43> 본 발명의 탄화수소의 개질 촉매는 탄화수소의 수증기 개질, 자기열 개질, 부분 산화 개질 또는 이산화탄소 개질 촉매로서 바람직하게 사용된다.
- <44> 본 발명의 개질 촉매 중에서도, (a) 성분의 백금족 원소 성분이 루테튬 성분인 촉매가 촉매 활성 또는 그 밖의 점에서 바람직하고, 특히 탄화수소를 수증기 개질할 때의 촉매로서 유리하다.
- <45> 다음으로, 본 발명의 탄화수소의 개질 방법에 관해서 설명한다.
- <46> 본 발명의 탄화수소의 개질 방법에는 전술한 개질 촉매를 사용하여 (1) 탄화수소를 수증기 개질하는 방법, (2) 탄화수소를 자기열 개질하는 방법, (3) 탄화수소를 부분 산화 개질하는 방법 및 (4) 탄화수소를 이산화탄소 개

질하는 방법의 4가지 형태가 있고, 이러한 개질 방법에 의해서 수소 또는 합성 가스를 수득한다.

- <47> 우선, 상기 (1)의 수증기 개질 방법에 관해서 설명한다.
- <48> 이 방법에 있어서의 수증기 개질 반응에 사용되는 원료 탄화수소로는, 예를 들어 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 탄소수가 약 1 내지 16의 직쇄 또는 분지쇄형의 포화 지방족 탄화수소; 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로옥탄 등의 지환식 포화 탄화수소; 일환 및 다환 방향족탄화수소; 도시 가스; LPG; 나프타; 등유 등의 각종 탄화수소를 들 수 있다.
- <49> 또한, 일반적으로 이러한 원료 탄화수소 중에 황 성분이 존재하는 경우에는 탈황 공정을 통해서, 통상적으로 황 성분이 0.1 ppm 이하가 될 때까지 탈황을 실시하는 것이 바람직하다. 원료 탄화수소 중의 황 성분이 0.1 ppm 정도보다 많으면, 수증기 개질 촉매가 활성을 잃는 원인이 되는 경우가 있다. 탈황 방법은 수침 탈황, 흡착 탈황 등을 적절히 사용할 수 있지만, 특별히 이에 제한되지는 않는다. 또한, 수증기 개질 반응에 사용하는 수증기로는 특별히 제한은 없다.
- <50> 반응 조건으로는 수증기/탄소(물) 비가 통상적으로 1.0 내지 10, 바람직하게는 1.5 내지 5, 보다 바람직하게는 2 내지 4가 되도록 탄화수소량 및 수증기량을 결정할 수 있다. 이와 같이 수증기/탄소(물) 비를 조정함으로써 수소 함량이 많은 생성 가스를 효율적으로 수득할 수 있다.
- <51> 반응 온도는 통상적으로 200 내지 900℃, 바람직하게는 250 내지 900℃, 더욱 바람직하게는 300 내지 800℃이다. 반응 압력은 통상적으로 0 내지 3MPa·G, 바람직하게는 0 내지 1MPa·G이다.
- <52> 등유 또는 그 이상의 비점을 갖는 탄화수소를 원료로 하는 경우, 수증기 개질 촉매층의 입구 온도를 630℃ 이하, 바람직하게는 600℃ 이하로 유지하면서 수증기 개질을 실시하는 것이 바람직하다. 입구 온도가 630℃ 초과이면 탄화수소의 열분해가 촉진되고, 생성된 라디칼을 경유하여 촉매 또는 반응관벽에 탄소가 석출되어 운전이 곤란해지는 경우가 있다. 또한, 촉매층 출구 온도는 650 내지 800℃의 범위가 바람직하지만, 특별히 이에 제한되지는 않는다. 650℃ 미만이면 수소의 생성량이 충분하지 않을 우려가 있고, 800℃ 초과이면 반응 장치가 내열 재료를 필요로 하는 경우가 있어서, 경제적으로 바람직하지 못하다.
- <53> 또한, 수소 제조 또는 합성 가스 제조에서는 반응 조건이 약간 다르다. 수소 제조의 경우는 수증기의 양은 많고, 반응 온도는 다소 낮고, 반응 압력은 다소 낮다. 반대로, 합성 가스 제조의 경우는 수증기의 양은 적고, 반응 온도는 다소 높고, 반응 압력은 높다.
- <54> 이러한 탄화수소의 수증기 개질 방법에 있어서는 개질 촉매로는, (a) 성분의 백금족 원소 성분이 루테튬 성분인 촉매가 바람직하다.
- <55> 다음으로 본 발명의 개질 촉매를 사용한 탄화수소의 자기열 개질 방법, 부분 산화 개질 방법 및 이산화탄소 개질 방법에 관해서 설명한다.
- <56> 자기열 개질 반응은 탄화수소의 산화 반응 및 탄화수소와 수증기의 반응이 동일 반응기내 또는 연속한 반응기내에서 일어나고, 수소 제조 또는 합성 가스 제조에서는 반응 조건은 약간 다르지만, 통상적으로 반응 온도는 200 내지 1,300℃, 바람직하게는 400 내지 1,200℃, 더욱 바람직하게는 500 내지 900℃이다. 수증기/탄소(물) 비는 통상적으로 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.4 내지 4이다. 산소/탄소(물) 비는 통상적으로 0.1 내지 1, 바람직하게는 0.2 내지 0.8이다. 반응 압력은 통상적으로 0 내지 10MPa·G, 바람직하게는 0 내지 5MPa·G, 보다 바람직하게는 0 내지 3MPa·G이다. 자기열 개질 반응에서 사용되는 탄화수소로는 수증기 개질 반응과 동일한 것이 사용된다.
- <57> 부분 산화 개질 반응은 탄화수소의 부분 산화 반응이 일어나고, 수소 제조 또는 합성 가스 제조에서는 반응 조건은 약간 다르지만, 통상적으로 반응 온도는 350 내지 1,200℃, 바람직하게는 450 내지 900℃이다. 산소/탄소(물) 비는 통상적으로 0.4 내지 0.8, 바람직하게는 0.45 내지 0.65이다. 반응 압력은 통상적으로 0 내지 30 MPa·G, 바람직하게는 0 내지 5 MPa·G, 더욱 바람직하게는 0 내지 3 MPa·G이다. 탄화수소로는 수증기 개질 반응과 동일한 것이 사용된다.
- <58> 이산화탄소 개질 반응은 탄화수소와 이산화탄소의 반응이 일어나고, 수소 제조 또는 합성 가스 제조에서는 반응 조건은 약간 다르지만, 통상적으로 반응 온도는 200 내지 1,300℃, 바람직하게는 400 내지 1,200℃, 보다 바람직하게는 500 내지 900℃이다. 이산화탄소/탄소(물) 비는 통상적으로 0.1 내지 5, 바람직하게는 0.1 내지 3이다. 수증기를 도입하는 경우에는 수증기/탄소(물) 비는 통상적으로 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.4 내지 4이다. 산소를 도입하는 경우에는 산소/탄소(물) 비는 통상적으로 0.1 내지 1, 바람직하게는 0.2 내지

0.8이다. 반응 압력은 통상적으로 0 내지 10MPa·G, 바람직하게는 0 내지 5MPa·G, 더욱 바람직하게는 0 내지 3MPa·G 이다. 탄화수소로는 통상적으로 메탄이 사용되지만, 수증기 개질 반응과 동일한 것이 사용된다.

<59> 상기 개질 반응의 반응 방식으로는 연속 유통식 또는 회분식일 수 있지만, 연속 유통식이 바람직하다. 연속 유통식을 사용하는 경우, 탄화수소의 액체 시공간 속도(LHSV)는 통상적으로 0.1 내지 10시간⁻¹, 바람직하게는 0.25 내지 5시간⁻¹이다. 또한, 탄화수소로서 메탄 등의 가스를 사용하는 경우는 가스 시공간 속도(GHSV)는 통상적으로 200 내지 100,000시간⁻¹이다.

<60> 반응 형식으로는 고정층식, 이동층식, 유동층식 모두 사용할 수 있고, 고정층식이 바람직하지만, 특별히 이에 제한되지는 않는다. 반응기의 형식으로도, 예를 들어 관형 반응기 등을 사용할 수 있지만, 특히 이에 제한되지는 않는다.

<61> 상기와 같은 조건으로 본 발명의 개질 촉매를 사용하여 탄화수소의 수증기 개질 반응, 자기열 개질 반응, 부분 산화 반응, 이산화탄소 개질 반응을 실시함으로써 수소를 포함하는 혼합물을 획득할 수 있고, 연료 전지의 수소 제조 공정에 바람직하게 사용된다. 또한, 메탄올 합성, 옥소 합성, 디메틸에테르 합성, 피셔 트롭슈(Fischer-Tropsch) 합성용 합성 가스도 효율적으로 획득할 수 있다.

실시예

<62> 다음으로, 본 발명을 실시예 및 시험예에 의해 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 전혀 한정되지 않는다.

<63> 실시예 1

<64> 질산세륨[Ce(NO₃)₃·6H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시카가이샤 제품](126g)을 200ml의 순수에 용해시키고, 이 용액으로 알루미늄 담체(NA-3, 닛키 유니버설 가부시카가이샤 제품)(200g)를 함침시켰다. 이후, 로터리 증발기를 사용하여 80℃에서 3시간동안 건조시켰다. 또한, 머플노(muffle furnace)로 750℃에서 3시간 동안 소성하고 산화세륨을 함유하는 알루미늄 담체를 조제하였다. 이 담체는 알루미늄이 80중량%이고, 산화세륨이 20중량%이었다.

<65> 다음으로, 상기 담체(40g)에 활성 성분으로서 작용하는 삼염화루테튬(RuCl₃·nH₂O, 다나카 기킨조쿠 가부시카가이샤 제품; Ru 함량: 39.16중량%)(4.3g)과 질산코발트[Co(NO₃)₂·6H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시카가이샤 제품](9.1g)을 30ml의 순수에 용해시키고, 상기 방법으로 제조한 담체(40g)를 이 수용액으로 함침시킨 후, 로터리 증발기를 사용하여 80℃에서 3시간 동안 건조시켰다.

<66> 이어서, 5mol/l 농도의 수산화나트륨 용액 1l 중에, 상기 촉매를 침지하고, 서서히 1시간 동안 교반하여 함침 동안 촉매에 도입되어 있는 화합물을 분해하였다. 이후, 촉매를 증류수로 완전히 세정하고, 다시 로터리 증발기로 80℃에서 3시간 동안 건조시켜, Ru(4중량%), Co(4중량%), CeO₂(18중량%) 및 Al₂O₃(나머지)으로 이루어진 촉매 1(이러한 조성의 촉매를 4Ru/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매라고 나타냄. 이하 동일)을 획득하였다.

<67> 실시예 2

<68> 실시예 1과 동일하게 조제한 담체(40g)에, 삼염화루테튬(RuCl₃·nH₂O, 다나카 기킨조쿠 가부시카가이샤 제품; Ru 함량: 39.16중량%)(4.3g), 질산 코발트[Co(NO₃)₂·6H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시카가이샤 제품](9.1g) 및 질산마그네슘[Mg(NO₃)₂·6H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시카가이샤 제품](10.3g)을 25ml의 순수에 용해시키고, 실시예 1의 방식과 유사한 방식으로 조제한 담체(40g)를 이 수용액으로 함침시킨 후, 로터리 증발기를 사용하여 80℃에서 3시간 동안 건조시켰다.

<69> 이어서, 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Ru/4Co/4Mg/17.4CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 2를 획득하였다.

<70> 실시예 3

<71> 실시예 1에서 삼염화루테튬의 사용량을 0.51g으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 0.5Ru/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 3을 획득하였다.

- <72> 실시예 4
- <73> 실시예 1에서 삼염화루테튬의 사용량을 2.04g으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 2Ru/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 4를 수득하였다.
- <74> 실시예 5
- <75> 실시예 1에서 삼염화루테튬의 사용량을 8.2g으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 8Ru/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 5를 수득하였다.
- <76> 실시예 6
- <77> 실시예 2에서 삼염화루테튬의 사용량을 8.2g으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 2와 동일한 조작을 실시하여 8Ru/4Co/4Mg/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 6를 수득하였다.
- <78> 실시예 7
- <79> 실시예 1에서 삼염화루테튬의 사용량을 10.2g으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 10Ru/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 7를 수득하였다.
- <80> 비교예 1
- <81> 실시예 1에서 담체에 활성 성분을 담지할 때에 질산 코발트를 사용하지 않고 순수의 사용량을 36ml로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Ru/19CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 비교 촉매 1을 수득하였다.
- <82> 실시예 8
- <83> 실시예 1에서 삼염화루테튬 대신에 염화백금산(H₂PtCl₆ · 6H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시킴가이샤 제품)(4.2g)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Pt/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 8을 수득하였다.
- <84> 실시예 9
- <85> 실시예 1에서 삼염화루테튬 대신에 질산팔라듐[Pd(NO₃)₂, 와코준야쿠 고교 가부시킴가이샤 제품](3.5g)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Pd/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 9를 수득하였다.
- <86> 실시예 10
- <87> 실시예 1에서 삼염화루테튬 대신에 염화로듐(RuCl₃ · 3H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시킴가이샤 제품)(4.1g)을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Rh/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 10을 수득하였다.
- <88> 실시예 11
- <89> 실시예 1에서 담체에 활성 성분을 담지할 때에 삼염화루테튬 대신에 염화이리듐산 염산 용액(H₂IrCl₆, 고지마 가가쿠 야쿠힌 가부시킴가이샤 제품, Ir 함량: 100g/l)(16ml)을 사용하고 순수의 사용량을 20ml로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Ir/4Co/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 촉매 11을 수득하였다.
- <90> 비교예 2
- <91> 실시예 1에서 담체에 활성 성분을 담지할 때에 삼염화루테튬 대신에 염화백금산(H₂PtCl₆ · 6H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시킴가이샤 제품)(4.2g)을 사용하고 질산 코발트를 사용하지 않고 순수의 사용량을 36ml로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Pt/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 비교 촉매 2를 수득하였다.
- <92> 비교예 3
- <93> 실시예 1에서 담체에 활성 성분을 담지할 때에 삼염화루테튬 대신에 질산팔라듐[Pd(NO₃)₂, 와코준야쿠 고교 가부시킴가이샤 제품](3.5g)을 사용하고 질산코발트를 사용하지 않고 순수의 사용량을 36ml로 한 것 이외에는 실시

예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Pd/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 비교 촉매 3을 수득하였다.

<94> 비교예 4

<95> 실시예 1에서 담체에 활성 성분을 담지할 때에 삼염화루테튬 대신에 염화로듐[RhCl₃·3H₂O, 와코준야쿠 고교 가부시킴이샤 제품](4.1g)을 사용하고 질산코발트를 사용하지 않고 순수의 사용량을 36ml로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Rh/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 비교 촉매 4를 수득하였다.

<96> 비교예 5

<97> 실시예 1에서 담체에 활성 성분을 담지할 때에 삼염화루테튬 대신에 염화이리듐산 염산 용액(H₂IrCl₆, 고지마 가쿠 야쿠힌 가부시킴이샤 제품, Ir 함량: 100g/ℓ)(16ml)을 사용하고 질산코발트를 사용하지 않고 순수의 사용량을 20ml로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조작을 실시하여 4Ir/18CeO₂/Al₂O₃ 촉매로 이루어진 비교 촉매 5를 수득하였다.

<98> 시험예 1

<99> 촉매 1 내지 촉매 7 및 비교 촉매 1에 관해서, 수증기 개질 촉매로서의 활성을 하기의 방법에 의해, C1 전화율로서 측정 및 평가하였다. 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

<100> <C1 전화율의 측정>

<101> 0.5 내지 1mm의 입경으로 분쇄한 각각의 촉매(1.0ml)에 SiC(4.0ml)를 첨가한 것을, 내경 20mm의 석영 반응관내에 충전하였다. 반응관내에서 촉매를 수소 기류 중에서, 600℃에서 1시간 동안 수소 환원 처리를 실시한 후, 황 성분 0.1 ppm 이하까지 탈황한 시판되는 JIS 1호 등유를 원료 탄화수소로서 사용하고, LHSV가 15 시간⁻¹이고, 수증기/탄소(몰) 비가 1인 조건으로 JIS 1호 등유 및 수증기를 도입하고, 상압하에 반응 온도 600℃(촉매층의 중앙부)에서 수증기 개질 반응(가속 열화 시험)을 실시하였다. 수득된 가스를 샘플링하여 가스 크로마토그래피에 의해 성분과 농도를 측정하였다. 그 결과를 기초로 하여 C1 전화율을 하기 수학식 1에 의해 구하였다:

수학식 1

<102> C1 전화율(%)= (A/B)×100

<103> 상기 식에서,

<104> A는 CO 몰유량+CO₂ 몰유량+CH₄ 몰유량(모두 반응기 출구에서의 유량)이고;

<105> B는 반응기 입구측의 등유의 탄소 몰유량이다.

표 1

번호	촉매		C1 전화율(%)
	번호	구조	
촉매 1		4Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	45.2
촉매 2		4Ru/4Co/4Mg/17.4CeO ₂ /Al ₂ O ₃	43.0
촉매 3		0.5Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	24.7
촉매 4		2Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	31.3
촉매 5		8Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	58.6
촉매 6		8Ru/4Co/4Mg/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	59.8
촉매 7		10Ru/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	58.3
비교 촉매 1		4Ru/19CeO ₂ /Al ₂ O ₃	22.9

<107> 시험예 2

<108> 촉매 8 내지 촉매 11 및 비교 촉매 2 내지 비교 촉매 5에 관해서, 수증기 개질 촉매로서의 활성을 하기의 방법

에 의해, C1 전화율로서 측정 및 평가하였다. 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

<109> <C1 전화율의 측정>

<110> 0.5 내지 1mm의 입경으로 분쇄한 각각의 촉매(1.5ml)에 SiC(3.5ml)를 첨가한 것을, 내경 20mm의 석영 반응관내에 충전하였다. 반응관내에서 촉매를 수소 기류 중에서, 600℃에서 1시간동안 수소 환원 처리를 실시한 후, 황 성분 0.1 ppm 이하까지 탈황한 시판되는 JIS 1호 등유를 원료 탄화수소로서 사용하고, LHSV가 6 시간⁻¹이고, 수증기/탄소(물) 비가 3인 조건으로 JIS 1호 등유 및 수증기를 도입하고, 상압하에 반응 온도 580℃(촉매층의 중앙부)에서 수증기 개질 반응(가속 열화 시험)을 실시하였다. 1시간 후 수득된 가스를 샘플링하고 상기와 같이 실시하여 C1 전화율을 구하였다.

표 2

번호	촉매		C1 전화율(%)
	번호	구조	
촉매 8		4Pt/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	32.2
촉매 9		4Pd/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	33.1
촉매 10		4Rh/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	48.6
촉매 11		4Ir/4Co/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	30.5
비교 촉매 2		4Pt/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	14.4
비교 촉매 3		4Pd/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	13.8
비교 촉매 4		4Rh/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	15.9
비교 촉매 5		4Ir/18CeO ₂ /Al ₂ O ₃	10.1

<112> 시험예 3

<113> 촉매 1 및 비교 촉매 1을 사용하여 아래와 같이 각종 탄화수소의 수증기 개질을 실시하였다.

<114> 0.5 내지 1mm의 입경으로 분쇄한 각각의 촉매(1.5ml)에 SiC(3.5ml)를 첨가한 것을, 내경 20mm의 석영 반응관내에 충전하였다. 반응관내에서 촉매를 수소 기류 중에서, 600℃에서 1시간동안 수소 환원 처리를 실시한 후, 하기 표 4에 나타낸 원료의 탄화수소를 사용하여 표 4에 제시된 조건으로 상압에서 수증기 개질 반응(가속 열화 시험)을 실시하였다. 1시간 후 수득된 가스를 샘플링하여 C1 전화율 또는 HC 전화율을 구하였다. C1 전화율은 상기한 바와 같이 구하고, HC 전화율은 하기 수학적 식 2에 의해 구하였다. 결과를 표 4에 나타낸다.

수학적 식 2

<115> HC 전화율(%)= {1-(생성물중의 탄화수소의 총 탄소원자 수/원료중의 탄화수소의 총 탄소원자 수)}×100

<116> 또한, 사용한 나프타의 조성을 하기 표 3에 나타낸다:

<117> 시험예 4

표 3

<118> 탈황 나프타의 조성(중량%)

분자중의 탄소수	파라핀	나프텐	방향족	합계
5	0.4	0.1	-	0.5
6	12.0	4.3	0.7	17.0
7	34.6	9.6	4.8	49.0
8	13.8	5.2	4.4	23.4
9	7.2	1.8	0.7	9.7
10 이상	0.2	0.1	0.1	0.4
계	68.2	21.1	10.7	100.0
황 함량	20 ppb 이하			

표 4

<119>

촉매 번호	원료	SV(시 ⁻¹)	S/C	온도(℃)	C1 또는 HC 전환율(%)
촉매 1	프로판	7000	3	500	C1 83.1
비교 촉매 1	프로판	7000	3	500	C1 43.5
촉매 1	나프타	9.5	1.5	600	C1 45.2
비교 촉매 1	나프타	9.5	1.5	600	C1 25.1
촉매 1	메탄	8000	3	650	HC 54.7
비교 촉매 1	메탄	8000	3	650	HC 28.6

주)

SV는 메탄 및 프로판의 경우는 GHSV, 나프타의 경우는 LHSV이고;
S/C는 수증기/탄소(몰) 비이다.

<120>

촉매 1 및 비교 촉매 1을 사용하여 아래와 같이 나프타 및 메탄의 자기열 개질을 실시하였다.

<121>

0.5 내지 1mm의 입경으로 분쇄한 각각의 촉매(1.5ml)에 SiC(3.5ml)를 첨가한 것을, 내경 20mm의 석영 반응관내에 충전하였다. 반응관내에서 촉매를 수소 기류 중에서, 600℃에서 1시간동안 수소 환원 처리를 실시한 후, 하기 표 5에 나타낸 원료의 탄화수소를 사용하여 표 5에 제시된 조건으로, 상압에서 자기열 개질 반응을 실시하였다. 개질 개시 1시간 후 수득된 가스를 샘플링하여 상기한 바와 같이 HC 전환율을 구하였다. 결과를 표 5에 나타낸다. 또한, 사용한 나프타의 조성은 표 3에 나타낸 바와 같다.

표 5

<122>

촉매 번호	촉매 1	비교 촉매 1	촉매 1	비교 촉매 1
원료	나프타	나프타	메탄	메탄
SV(시간 ⁻¹)	5	5	25000	25000
S/C	2.5	2.5	0.6	0.6
O ₂ /C	0.4	0.4	0.6	0.6
CO ₂ /C	-	-	0.12	0.12
온도(℃)	800	800	1000	1000
HC 전환율(%)	77.3	50.2	71.0	39.9

주)

SV는 메탄의 경우는 GHSV, 나프타의 경우는 LHSV이고;
S/C는 수증기/탄소(몰) 비이고,
O₂/C는 산소/탄소(몰) 비이고,
CO₂/C는 이산화탄소/탄소(몰) 비이다.

<123>

시험예 5

<124>

촉매 1 및 비교 촉매 1을 사용하여 아래와 같이 나프타 및 메탄의 부분 산화 개질을 실시하였다.

<125>

0.5 내지 1mm의 입경으로 분쇄한 각각의 촉매(1.5ml)에 SiC(3.5ml)를 첨가한 것을, 내경 20mm의 석영 반응관내에 충전하였다. 반응관내에서 촉매를 수소 기류 중에서, 600℃에서 1시간동안 수소 환원 처리를 실시한 후, 하기 표 6에 나타낸 원료의 탄화수소를 사용하여 표 6에 제시된 조건으로, 상압에서 부분 산화 개질 반응을 실시하였다.

<126>

1시간 후 수득된 가스를 샘플링하고 나프타 전환율 또는 HC 전환율을 구하였다. HC 전환율은 상기한 바와 같이 구하고 나프타 전환율은 하기 수학적 식 3으로부터 구하였다. 결과를 표 6에 나타낸다.

수학적 식 3

<127>

나프타 전환율(%)= {1-(생성물중의 나프타의 중량/원료 나프타의 중량)}×100

<128> 또한, 사용한 나프타의 조성은 표 3에 나타낸 바와 같다.

표 6

<129>

측매 번호	측매 1	비교 측매 1	측매 1	비교 측매 1
원료	나프타	나프타	메탄	메탄
SV(시간 ⁻¹)	15	15	5000	5000
O ₂ /C	0.5	0.5	0.5	0.5
온도(℃)	700	700	700	700
전화율(%)	86.2	72.7	64.9	48.2
주) SV는 메탄의 경우는 GHSV, 나프타의 경우는 LHSV이고; O ₂ /C는 산소/탄소(몰) 비이고; 전화율은 나프타의 경우에 나프타 전화율, 메탄의 경우에 HC 전화율이다.				

<130> 시험예 6

<131> 측매 1 및 비교 측매 1을 사용하여, 아래와 같이 메탄의 이산화탄소 개질을 실시하였다.

<132> 0.5 내지 1mm 입경으로 분쇄한 각각의 측매(1.5ml)에 SiC(3.5ml)를 첨가한 것을, 내경 20mm의 석영 반응관내에 충전하였다. 반응관내에서 측매를 수소 기류 중에서, 600℃에서 1시간 동안 수소 환원 처리를 실시한 후, 메탄을 사용하여 GHSV(시간⁻¹) 25,000, CO₂/C 몰 비 1, 및 온도 780℃의 조건으로 상압에서 이산화탄소 개질 반응을 실시하였다. 1시간 후 수득된 가스를 샘플링하여 CO 수율을 구하였다. CO 수율은 하기 수학적 4로부터 구하였다. 결과로서, 측매 1의 CO 수율은 71.9%이고, 비교 측매 1의 CO 수율은 50.5%였다.

수학적 4

<133>

$$\text{CO 수율(\%)} = (\text{생성물중의 CO의 몰수}) / (\text{원료중의 CO}_2 + \text{CH}_4 \text{의 몰수}) \times 100$$

산업상 이용 가능성

<134>

본 발명의 탄화수소의 개질 측매는 산화세륨을 포함하는 알루미늄 담체에, 활성 성분으로서 특정한 백금족 원소를 담지하여 이루어진 것으로 측매 활성이 우수하여 탄화수소의 각종 개질용으로서 바람직하게 사용된다. 상기 측매를 사용하여 탄화수소의 수증기 개질, 자기열 개질, 부분 산화 개질 또는 이산화탄소 개질을 효율적으로 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 고전화율로 수득할 수 있다.