

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C01B 31/20

(11) 공개번호 특2002 - 0074465
(43) 공개일자 2002년09월30일

(21) 출원번호 10 - 2002 - 7008283
(22) 출원일자 2002년06월25일
 번역문 제출일자 2002년06월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/42050
(86) 국제출원출원일자 2000년11월10일

(87) 국제공개번호 WO 2001/47806
(87) 국제공개일자 2001년07월05일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구아바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 - 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카연방, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그레나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 유고슬라비아, 남아프리카, 짐바브웨,
AP ARIPO특허: 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,
EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키,
OA OAPI특허: 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쑤,

(30) 우선권주장 09/473,157 1999년12월28일 미국(US)

(71) 출원인 휘립프스피트로오리암컴파니
미합중국 오크라호오마주 74004 바아틀즈빌시

(72) 발명자 브라운스콧
미국텍사스77345킹우드클로버밸리3603

(74) 대리인 차윤근

심사청구 : 없음

(54) 수소 함유 스트림중 일산화탄소의 선택적 산화방법

요약

백금 및 철을 함유하는 촉매의 존재하에 수소 공급물중 CO의 CO₂로의 선택적 산화방법. 촉매는 산 처리되었을 수 있다.

색인어

선택적 산화, 일산화탄소, 이산화탄소, 산 처리

명세서

기술분야

본 발명은 일산화탄소의 촉매 산화방법에 관한 것이다. 또다른 일면에서 본 발명은 수소 존재하에서의 일산화탄소의 선택적 산화방법에 관한 것이다. 또다른 일면에서 본 발명은 일산화탄소의 산화에 효과적인 촉매 조성물에 관한 것이다. 또다른 일면에서 본 발명은 특히 연료 전지용 수소 공급원료를 제공하기 위해, 일산화탄소와 수소를 함유하는 스트림으로부터 가능한 한 많은 일산화탄소, 바람직하게는 모든 일산화탄소를 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

수소 - 풍부 스트림중 일산화탄소의 선택적 산화는 암모니아 합성에서 공급 기체에 사용되는 개질 수소의 정제를 위해 상당히 흥미로운 기술이었다. 최근에, 때로는 차별 산화로도 언급되는 이 선택적 산화방법은 연료 전지에 적당한 수소 연료를 제공하는 데에 이 기술을 사용할 가능성 때문에 상당히 관심을 유발하였다. 일산화탄소는 또한 산화되어 이산화탄소 레이저를 위한 이산화탄소를 제공하기 때문에, 이산화탄소 레이저에 사용하기 위한 일산화탄소의 산화에 유용한 것으로 이미 밝혀진 촉매의 사용이 또한 연료 전지 공급원료용 일산화탄소 - 무 수소의 제공에 사용되도록 변형시키기 위해 연구되었다.

연료 전지는 연료의 화학 에너지를 전기로 직접 전환시킬 수 있는 전기화학 장치이다. 수소 - 공기 중합체 전해질막(PEM) 연료 전지 스택은 현재 이 기술을 최고 효율까지 변형시키기 위한 최상의 수단으로 간주된다. 연료로 기체 수소를 사용하는 PEM 연료 전지가 가장 효율적이다. 사용시 수소 - 풍부 공급원료를 생성하기 위한 연료 프로세서의 사용이 수소 연료의 저장 및 분배 문제점을 제거한다.

연료 프로세서는 알콜, 가솔린, 액화 석유 가스, 또는 천연 가스와 같은 연료를 수소 - 풍부 스트림으로 전환시킬 수 있다. 주로 수소로 이루어진 스트림의 증기 개질방법에 의해, 이산화탄소 및 일산화탄소가 생성될 수 있지만, 산물은 일반적으로 물로 포화된다. 변위 반응기에서의 이 스트림의 공정처리가 익히 공지된 물 - 기체 - 변위 반응에 의해 일산화탄소 함량을 감소시켜 비교적 많은 수소를 제공한다. 이 반응은 PEM 양극에서 백금계 촉매를 약화시키기에 충분한 일산화탄소 0.2 내지 2 용적%를 함유하는 산물을 제공한다. 본 발명에 이르러, PEM 촉매의 약화를 방지하기 위해 필요한 수준으로 일산화탄소를 제거하기 위한 기타 가능성 중에서도, 이산화탄소 레이저로 일산화탄소와 산소를 재배합하는 데 사용되는 것과 동일한 촉매가 상업적으로 실행가능한 일산화탄소 제거 수준으로 연료 전지용 수소 공급원료를 제공하는 데 사용될 수 있다. 공정의 작업 조건은 본질적으로 상이하다. 일산화탄소와 수소를 모두 함유하는 스트림의 선택적 산화에 의한 일산화탄소의 제거는 이산화탄소 레이저로 일산화탄소와 산소를 재배합하는 데 사용되는 조건과 비교하여 산화 공정에서의 증가한 산소 유동을 조절하고, 산화 공정의 작업 온도를 상승시키며, 산소와 수소 간의 반응을 회피함으로써 이산화탄소 레이저에 사용되는 것과 동일한 촉매를 사용하여 달성될 수 있다.

발명의 요약

유리 산소로 일산화탄소를 촉매 산화시키기에 효과적인 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 본 발명의 또다른 목적은 수소의 존재하에 일산화탄소(CO)를 이산화탄소(CO₂)로 전환시키는 방법을 제공하는 것이다. 다시 말하면 일산화탄소(CO)가 상업적으로 실행가능한 규모로 수소의 존재하에 이산화탄소(CO₂)로 전환되는 연료 전지용 수소 연료의 생산방법을 제공하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라서 수소와 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물중 일산화탄소의 이산화탄소로의 선택적 산화방법이 제공된다. 본 방법에서 유리 산소 일정량이 수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물과 혼합되어 증가한 산소 대 일산화탄소의 몰비를 가지는 제 2 기체 혼합물을 제공한다. 제 2 기체 혼합물은 지지체 물질 상에 함침된 백금 및 철을 포함하는 촉매와 접촉한다. 제 2 기체 혼합물중 일산화탄소는 이에 따라 이산화탄소로 실질적으로 완전히 전환된다. 본원에서 사용시, 용어 "일산화탄소의 이산화탄소로의 실질적으로 완전한 전환" 또는 유사 용어는 연료 전지 공급 스트림에 존재하는 일산화탄소의 양이 PEM 촉매의 기능에 실질적으로 영향을 미치지 않을 만큼 충분히 적다는 것을 의미한다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 따라서 수소도 함유하는 공급 스트림중 일산화탄소의 산화방법이 CO가 수소의 산화에 우선하여 선택적으로 산화되도록 수행될 수 있고 이에 따라 수소 연료중 일산화탄소의 산화가 수소-풍부 공급원료의 생산을 위한 전체 팩키지로 통합될 수 있는 연료 전지 작업을 위한 매우 순수한 수소 스트림의 전달 수단을 사용시 제공한다.

산화 공정에서의 공급 기체는 임의의 적당한 방식으로, 예를 들면 촉매와 접촉하기 전 임의의 시점에 일산화탄소 오염원을 함유하는 수소를 O₂ 함유 공기와 혼합함으로써 형성될 수 있다.

일산화탄소 및 수소 기체를 함유하는 공급물의 산화방법은 약 0°C 내지 약 300°C, 바람직하게는 약 25°C 내지 약 250°C, 가장 바람직하게는 약 50°C 내지 약 200°C 범위의 온도에서 명시된 수소 존재하에서의 CO의 선택적 산화에 적당한 임의 압력 조건에서, 임의의 시간 동안, 임의의 기체 시간당 공간 속도 및 임의의 O₂ 대 CO의 용적비로 수행될 수 있다.

산화 공정 중에 압력은 일반적으로 약 68.9 kPa 내지 약 6890 kPa(약 10 psia 내지 약 1000 psia), 바람직하게는 약 96.4 kPa 내지 약 1378 kPa(약 14 psia 내지 약 200 psia)의 범위에 있다.

공급 기체중 O₂의 몰 대 공급 기체중 CO의 몰비는 일반적으로 약 0.5 내지 8.0 mol O₂/mol CO, 바람직하게는 0.5 내지 4.0 mol O₂/mol CO, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1.5 mol O₂/mol CO의 범위에 있을 것이다.

기체 시간당 공간 속도(공급 기체 cc/촉매 cc/시간)는 약 100 내지 약 200,000, 바람직하게는 약 5,000 내지 약 50,000의 범위에 있을 수 있다.

수소는 일반적으로 약 50 - 90 용적%의 범위에 있을 것이고 유입 CO는 일반적으로 약 0.1 내지 약 5 용적%의 범위에 있을 것이다.

본 발명에 유용한 촉매의 제조는 USPN 5,017,357 및 USPN 4,943,550에 기술되어 있는 방법에 의해 수행될 수 있는데, 이것은 이산화탄소 레이저용 일산화탄소와 산소의 재배합을 위한 촉매를 사용하는 공정을 기술하고 있다.

금속 옥사이드를 함유하는 익히 공지된 지지체 물질이 본 발명의 공정에서 촉매로 사용되는 물질의 조성을 위한 지지체 물질로서 사용될 수 있다. 실질적으로 순수한 알루미나(알루미늄 옥사이드), 티타니아 및/또는 마그네슘 알루미네이트 첨정석이 현재 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 지지체 물질은 Al₂O₃ 또는 마그네슘 알루미네이트 적어도 95 중량%를 함유할 수 있다. 이러한 물질은 용이하게 상업적으로 입수 가능하다.

일반적으로 BET/N₂ 방법(ASTM D3037)에 의해 측정될 수 있는 지지체 물질의 표면적은 약 10 m²/g 내지 약 350 m²/g의 범위에 있다. 지지체는 구형, 원통형, 트리로벌, 쿼드리로벌, 원형 또는 불규칙 형상일 수 있다. 구형 지지체 물질은 일반적으로 약 0.2 mm 내지 약 20 mm, 바람직하게는 약 1 mm 내지 약 5 mm 범위의 직경을 가진다.

지지체는 또한 상기에서 인용된 형상이고 알루미늄 옥사이드 및/또는 마그네슘 알루미늄네이트 침정석으로 코팅된 불활성 다공성 세라믹 물질일 수 있다.

지지체 물질의 백금 및 철로의 함침이 임의의 적당한 방식으로 수행될 수 있다. 일반적으로, 백금 화합물 및 철 화합물을 적당한 용매, 바람직하게는 물에 용해시켜 일반적으로 용액 cc당 백금 약 0.005 g 내지 약 5.0 g 및 용액 cc당 철 약 0.005 g 내지 약 5.0 g을 함유하는 적당한 농도의 용액을 제조한다. 백금과 철 모두의 적당한 화합물은 니트레이트, 카복실레이트 및 아세틸아세토네이트이고, 그 중에서도 특히, 아세틸아세토네이트가 현재 바람직하다. 메탄올, 에탄올, 아세톤, 에틸 아세테이트, 톨루엔 등과 같은 유기 용매가 본 발명에 따른 백금 또는 철을 위한 용매로서 사용될 수 있다. 현재는, 아세톤이 바람직하다.

지지체 물질이 백금 화합물 및/또는 철 화합물을 함유하는 용액에 침지될 수 있거나 이러한 용액을 분무하여 지지체를 함침시킬 수 있다. 함침 용액 내 지지체 물질의 비는 일반적으로 촉매의 최종 조성물이 백금 0.05 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 백금 약 0.1 내지 약 5 중량% 및 철 약 0.05 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 철 약 0.1 내지 약 4 중량%를 함유하도록 하는 비이다. 이들이 CO의 O₂로의 산화 보조촉진제로서 작용하는 백금과 철 임의 중량%를 사용하는 것은 본 발명의 범위 내에 있다. 두 금속 모두의 화합물을 함유하는 용액을 지지체에 분무하는 것이 현재는 바람직하지만, 금속 화합물은 또한 임의 순서로 개별적으로 첨가될 수도 있다.

함침 후에 함침된 지지체 물질을 함침에 사용된 용매를 제거하기에 충분한 온도까지 가열한다. 지지체 물질을 가로지르는 불활성 기체의 유동이 사용될 수 있다. 약 1시간 동안 적용되는 약 250°C까지의 온도가 목적을 위해 통상 충분하다.

건조된 촉매를 산화 대기, 바람직하게는 유리 산소를 함유하는 대기(예: 공기)중 일반적으로 약 80°C 내지 약 700°C 범위의 온도에서 약 0.5시간 내지 약 10시간 범위의 시간 동안 열처리한다. 열처리는 바람직하게는 점점 증가하는 서브스텝으로 수행된다. 현재, 열처리는 150°C에서 1시간 동안, 200°C에서 2시간 동안, 이어서 400°C에서 3시간 동안 수행된다. 임의로 금속 백금과 혼합된 적어도 하나의 백금 옥사이드 및 적어도 하나의 철 옥사이드를 수득하기 위한 함침된 지지체 물질을 소성시키기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안의 가열의 임의 조합이 본 발명의 필요조건을 만족시킨다.

산화 후에 소성되고 백금/철 함침된 지지체를 임의의 적당한 방식으로, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 650°C, 더욱 바람직하게는 약 200°C 내지 약 500°C 범위의 온도에서 수행될 수 있는 환원 반응에 가한다. 임의의 환원 기체, 예를 들면 수소를 함유하는 기체, CO, 메탄과 같은 기체 탄화수소, 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 유리 수소 함유 기체, 더욱 바람직하게는 실질적으로 순수한 수소의 기체 스트림이 이용된다. 환원 단계는 약 1분 내지 약 20시간, 바람직하게는 약 1시간 내지 약 5시간의 적당한 시간 동안 수행될 수 있다.

환원되고 백금/철 함침된 지지체를 약 7 미만의 pH를 가지는 적당한 유기산 또는 무기산과의 접촉에 의해 추가로 처리할 수 있다. 바람직하게는, 질산 또는 카복실산(바람직하게는 아세트산)의 수용액이 사용된다. 이미 환원된 백금/철 함침된 지지체를 바람직하게는 약 0.01 - 16몰/HNO₃의 ℓ로, 일반적으로 약 10°C 내지 약 80°C의 온도에서 약 0.01 내지 약 1시간 동안, 그러나 초기 습윤을 달성하기에 충분하게 침지시킨다.

산 처리 후에 함침된 지지체 물질을 산 처리에 사용된 용매를 제거하기에 충분한 온도까지 가열한다. 지지체 물질을 가로지르는 불활성 기체의 유동이 사용될 수 있다. 약 1시간 동안 적용되는 약 250°C까지의 온도가 목적을 위해 통상 충분하다.

건조되고 산 처리된 촉매를 산화 대기, 바람직하게는 유리 산소를 함유하는 대기(예: 공기)중 일반적으로 약 80°C 내지

약 700°C 범위의 온도에서 약 0.5시간 내지 약 10시간 범위의 시간 동안 열처리한다. 열처리는 바람직하게는 점점 증가하는 서브스텝으로 수행된다. 현재, 열처리는 150°C에서 1시간 동안, 200°C에서 2시간 동안, 이어서 400°C에서 3시간 동안 수행된다. 임의로 금속 백금과 혼합된 적어도 하나의 백금 옥사이드 및 적어도 하나의 철 옥사이드를 수득하기 위한 함침된 지지체 물질을 소성시키기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안의 열처리의 임의 조합이 본 발명의 필요조건을 만족시킨다.

일산화탄소의 산화방법에 사용하기 전에 산화되고 산처리되었으며 지지된 백금/철 촉매는 임의의 적당한 방식으로, 바람직하게는 약 20°C 내지 약 650°C, 더욱 바람직하게는 약 200°C 내지 약 500°C의 온도에서 약 0.5시간 내지 약 20시간, 바람직하게는 약 1시간 내지 약 5시간 동안 수행될 수 있는 환원 단계에 의해 활성화되어 수소 존재하의 CO의 O₂로의 저온 산화를 촉매하기 위한 촉매 조성물의 활성을 증가시킬 수 있다. 임의의 환원 기체: 수소, CO, 파라핀 등과 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

실시예

하기 실시예는 본 발명을 더욱 자세히 설명하기 위해 제시되었고 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지는 않는다.

실시예 I

촉매 전구체를 1/8 인치의 알루미늄 구체(Alcoa S - 100 활성 알루미늄) 약 500 그램을 2개의 중간 자기불(porcelain bowl)로 칭량함으로써 준비하여 공기 - 퍼징 머플로에서 16시간 동안 800°C에서 소성시킨다. 건조한 소성 알루미늄 400 그램을 큰 자기불에 두고 통상의 플라스틱 핸드 스프레이통을 사용하여 아세톤 약 650 cc에 백금(II) 아세틸아세토네이트(백금(II) 2,4 펜탄디오네이트) 8.07 그램 및 철(III) 아세틸아세토네이트 10.13 그램을 용해시킴으로써 제조되는 함침 용액을 분무한다. 지지체를 자주 교반하여 용액의 균등한 분포를 보장한다. 함침 용액의 약 1/4이 지지체에 적용되었을 때 촉매를 통풍 오븐에 두고 175°C에서 45분 내지 1시간 동안 가열하여 아세톤을 제거하고 금속 아세틸아세토네이트를 부분 분해시킨다. 분무, 교반 및 가열 공정이 3회 이상 반복된다. 함침 용액을 모두 사용하였을 때 촉매를 각각 약 202 그램의 분량으로 똑같이 나뉘 150°C에서 1시간, 200°C에서 2시간, 이어서 400°C에서 3시간 동안 가열되는 공기 - 퍼징 머플로에 둔다. 이 열처리는 촉매 전구체로서 알루미늄상 202 그램의 두 분량의 산화된 1.0 중량%의 백금/0.4 중량%의 철을 제공한다.

실시예 II

촉매 전구체 202 그램의 분량을 2 인치 직경의 석영 반응기에 옮기고 이어서 수직관로에 설치한다. 촉매를 300°C에서 약 200 cc/분의 수소 기체 하류 유동으로 대기압에서 3시간 동안 환원시킴으로써 활성화시킨다. 촉매 및 반응기를 수소 유동하에 냉각시킨 다음 질소 퍼징하여 활성화된 촉매를 제공한다. 이것이 촉매 A이다.

실시예 III

촉매 전구체의 또다른 분량 202 그램을 2 인치 직경의 석영 반응기에 옮기고 수직관로에 설치한다. 촉매를 300°C에서 약 200 cc/분의 수소 기체 하류 유동으로 대기압에서 3시간 동안 환원시킨다. 촉매 및 반응기를 수소 유동하에서 냉각시키고 질소 퍼징한다. 새로 환원된 촉매를 큰 볼에 붓고 통풍 후드에서 농질산 약 60 cc로 함침시킨다. 산 함침은 교반하면서 적가하여 수행된다. 함침은 대기 산소와의 노출에 의한 산화를 최소화하기 위해 가능한 한 신속하게 수행된다. 산 처리된 촉매를 150°C에서 1시간, 200°C에서 2시간, 이어서 400°C에서 3시간 동안 가열되는 공기 - 퍼징 머플로에서 건조시키고 소성시킨다. 촉매를 2 인치 직경의 석영 반응기에 옮기고 이어서 수직관로에 설치한다. 촉매를 300°C에서, 약 200 cc/분의 수소 기체 하류 유동으로 대기압에서 3시간 동안 환원시킴으로써 활성화시킨다. 촉매 및 반응기를 수소 유동하에 냉각시킨 다음 질소 퍼징하여 활성화된 산 - 처리 촉매를 제공한다. 이것이 촉매 B이다.

실시예 IV

이러한 전환 시행을 위해 하기의 장치가 사용되었다. 별도의 2 Brooks 5850E 물질 유동 조절기 - 하나는 CO 공급물 블렌드를 위한 것이고 나머지 하나는 공기 유동을 위한 것 -가 있다. CO 블렌드를 30 리터들이 알루미늄 고압 실린더에 보유시킨다. CO 블렌드는 통상 1.0%의 CO를 가지고 나머지는 수소이다. 공기는 하우스 시스템에 의해 공급된다. CO 블렌드 및 공기 - 스트림은 냉매를 순환시키기 위한 외부 재킷을 구비하고 있는 재킷형 유리관으로의 유입구에서 합쳐진다. 유리관은 온도를 5°C 내지 약 100°C의 범위에서 선택되는 특정 온도로 조절할 수 있는 온도 조절 순환조에 의해 냉각된다. 촉매를 유리관 내에 로딩한다.

촉매를 실시예 I-III에 상술되어 있는 바와 같이 제조한다. 처리된 촉매 2.0 그램의 양을 공극에 팩킹된 메쉬 석영 칩을 갖는 유리관에 로딩한다. 각 촉매를 촉매층을 통한 100 cc/분의 수소 유동으로 97°C까지 1시간 동안 가열함으로써 전처리한다. 시험이 하기 표에 나타나 있는 조건으로 시행된다. 모든 시행은 주위 압력, 10,000 cc 공급물 기체/촉매 cc/시간, 수소중 1%의 CO 공급물을 사용하는 GHSV(기체 시간당 공간 속도)로 수행된다. 데이터는 15분마다 취해지고 30분의 결과가 시험 시행의 결과로 기록된다.

[표 1]수소 존재하에서의 Pt/Fe 및 Pt/Fe(산처리)

촉매	React Temp, °C	목표 O:CO 몰비	실제 O:CO 몰비	% Conv O ₂	% Conv CO	잔류 CO(용적%)	% Select to CO ₂
A	80	1	0.8	100.1	59.3	0.4270	75.0
A	80	2	1.6	99.9	94.9	0.0519	61.1
A	80	2.5	1.9	99.8	99.9	0.0006	51.6
A	80	2.75	2.1	99.6	100.0	0.0000	47.2
A	80	3	2.3	99.4	100.0	0.0000	43.3
B	80	1	0.8	100.0	59.5	0.4290	76.6
B	80	2	1.5	100.0	97.0	0.0314	62.7
B	80	2.5	1.9	100.0	100.0	0.0000	51.7
B	80	2.75	2.1	100.0	100.0	0.0000	47.0
B	80	3	2.3	99.9	100.0	0.0000	43.1
A	25	1	0.8	90.3	85.0	0.1570	119.2
A	25	1.5	1.2	87.6	96.5	0.0359	93.1
A	25	2	1.6	84.7	98.0	0.0202	74.4
A	25	3	2.3	80.5	98.9	0.0114	52.9
A	25	4	3.1	78.3	99.0	0.0093	41.1
B	25	1	0.8	94.6	88.7	0.1200	120.7
B	25	1.5	1.2	91.5	98.9	0.0116	91.4
B	25	1.75	1.4	88.3	99.1	0.0089	82.3
B	25	2	1.5	85.5	99.3	0.0072	75.1
B	25	2.5	1.9	82.6	99.6	0.0045	62.3
B	25	3	2.3	77.1	99.4	0.0057	55.6

상기 표에서 cat는 촉매이고, react temp는 반응 온도이며, conv는 전환율이며 select는 선택율이다.

데이터는 CO의 CO₂로의 전환에서 Pt/Fe와 Pt/Fe(산처리)가 모두 촉매로서 효과적임을 보여준다. 산소 전환율 데이터에서 산 처리된 촉매는 산 처리되지 않은 촉매보다 큰 활성을 가진다. 이 높은 활성은 매우 빠른 공간속도를 포함하는 모든 조건하에서 일어난다. 80°C 및 10,000 GHSV에서 산 처리된 촉매는 적은 CO의 잔류 및 CO₂에 대한 높은 선택율을 초래하는 약간 높은 CO 전환율을 가진다. 25°C 및 10,000 GHSV에서 산 처리된 촉매는 훨씬 적은 CO 잔류 및 CO₂에 대한 높은 선택율을 초래하는 비처리 촉매보다 높은 CO 전환율을 가진다.

다양한 조건과 용도에 대한 합당한 변화, 수정 및 변동이 본 특허기술과 첨부된 청구범위의 범위 내에서 있을 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물중 일산화탄소의 이산화탄소로의 선택적 산화방법에 있어서, (A) 산소 대 일산화탄소의 몰비가 CO의 몰당 약 0.5 내지 약 8.0 몰의 O_2 이도록 유리 산소 일정량과 수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물을 혼합하여 제 2 기체 혼합물을 형성하고;

(B) 제 2 기체 혼합물을 지지체 물질 상에 함침된 백금 및 철을 포함하는 산 처리된 촉매와 약 $0^{\circ}C$ 내지 약 $300^{\circ}C$ 범위의 온도에서 접촉시켜 제 2 기체 혼합물중 일산화탄소를 이산화탄소로 실질적으로 완전히 전환시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 지지체 물질이 알루미나, 마그네슘 알루미네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 지지체 물질이 알루미나인 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 산 처리된 촉매가:

- (1) 지지체 물질을 백금 화합물을 포함하는 용액 및 철 화합물을 포함하는 용액으로 함침시켜 함침된 지지체 물질, 백금 함침물, 철 함침물 및 용매를 포함하는 함침 혼합물을 제공하고;
- (2) 함침 혼합물을 용매를 적어도 부분적으로 제거하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 가열하여 건조된 촉매 혼합물을 제공하며;
- (3) 임의로, 단계 (1) 및 (2)를 적어도 1회 반복하며;
- (4) 산화 조건에서 산소 함유 기체의 존재하에 건조된 촉매 혼합물을 가열하여 산화된 촉매 혼합물을 제공하며;
- (5) 환원 조건에서 환원 대기의 존재하에 산화된 촉매 혼합물을 가열하여 환원된 촉매 혼합물을 제공하며;
- (6) 환원된 촉매 혼합물을 산과 접촉시켜 산 처리된 촉매 혼합물을 제공한 다음;
- (7) 산화되고 산 처리된 촉매 혼합물을 제공하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 산 처리된 촉매 혼합물을 유리 산소를 함유하는 대기와 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되는 방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 산화된 촉매 혼합물이 환원되고 산화된 촉매 혼합물을 제공하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 수소 함유 대기와 접촉하는 방법.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 지지체 물질이 알루미늄, 마그네슘 알루미늄네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 지지체 물질이 알루미늄인 방법.

청구항 8.

제 5 항에 있어서, 함침된 혼합물이 가열되는 온도가 약 125°C 내지 약 225°C의 범위에 있고 함침된 혼합물이 가열되는 시간이 약 0.5시간 내지 약 1.5시간의 범위에 있는 방법.

청구항 9.

제 8 항에 있어서, 건조된 촉매 혼합물이 유리 산소 함유 대기와 접촉하는 온도가 약 100°C 내지 약 600°C의 범위에 있고 함침된 혼합물이 가열되는 시간이 약 0.5시간 내지 약 1.5시간의 범위에 있는 방법.

청구항 10.

제 4 항에 있어서, 산 처리에서 사용되는 산이 질산인 방법.

청구항 11.

제 5 항에 있어서, 산화된 촉매 혼합물이 수소 함유 대기와 접촉하는 온도가 약 200°C 내지 약 400°C의 범위에 있고 산화된 촉매 혼합물이 수소 함유 대기와 접촉하는 시간이 약 2시간 내지 약 4시간의 범위에 있는 방법.

청구항 12.

수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물중 일산화탄소의 이산화탄소로의 선택적 산화방법에 있어서, (A) 산소 대 일산화탄소의 몰비가 CO 몰당 0.5 내지 약 8.0 몰의 O_2 범위에 있도록 유리 산소 일정량을 수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물과 혼합하여 제 2 기체 혼합물을 형성하고;

(B) 약 0°C 내지 약 300°C 범위의 온도에서 제 2 기체 혼합물을 지지체 물질 상에 함침된 백금 및 철을 포함하는 촉매와 접촉시켜 제 2 기체 혼합물중 일산화탄소를 이산화탄소로 실질적으로 완전히 전환시키는(여기에서, 촉매는 (1) 지지체 물질을 백금 화합물을 포함하는 용액 및 철 화합물을 포함하는 용액으로 함침시켜 함침된 지지체 물질, 백금 함침물, 철 함침물 및 용매를 포함하는 함침 혼합물을 제공하고; (2) 함침 혼합물을 용매를 적어도 부분적으로 제거하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 가열하여 건조된 촉매 혼합물을 제공하며; (3) 임의로, 단계 (1) 및 (2)를 적어도 1회 반복하며; (4) 건조된 촉매 혼합물을 산화 조건에서 산소 함유 기체의 존재하에 가열하여 산화된 촉매 혼합물을 제공하며; (5) 산화된 촉매 혼합물을 환원 조건에서 환원 대기의 존재하에 가열하여 환원된 촉매 혼합물을 제공하며; (6) 환원된 촉매 혼합물을 산과 접촉시켜 산 처리된 촉매 혼합물을 제공한 다음; (7) 산 처리된 촉매 혼합물을 유리 산소 함유 대기와 산화되고 산 처리된 촉매 혼합물을 제공하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다) 단계를 포함하는 방법.

청구항 13.

수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물중 일산화탄소의 이산화탄소로의 선택적 산화방법에 있어서, (A) 산소 대 일산화탄소의 몰비가 CO 몰당 0.5 내지 약 8.0 몰의 O_2 범위에 있도록 유리 산소 일정량을 수소 및 일산화탄소를 포함하는 기체 혼합물과 혼합하여 제 2 기체 혼합물을 형성하고;

(B) 약 0°C 내지 약 300°C 범위의 온도에서 제 2 기체 혼합물을 지지체 물질 상에 함침된 백금 및 철을 포함하는 촉매와 접촉시켜 제 2 기체 혼합물중 일산화탄소를 이산화탄소로 실질적으로 완전히 전환시키는(여기에서, 촉매는 (1) 지지체 물질을 백금 화합물을 포함하는 용액 및 철 화합물을 포함하는 용액으로 함침시켜 함침된 지지체 물질, 백금 함침물, 철 함침물 및 용매를 포함하는 함침 혼합물을 제공하고; (2) 용매를 적어도 부분적으로 제거하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 함침 혼합물을 가열하여 건조된 촉매 혼합물을 제공하며; (3) 임의로, 단계 (1) 및 (2)를 적어도 1회 반복하며; (4) 산화 조건에서 산소 함유 기체의 존재하에 건조된 촉매 혼합물을 가열하여 산화된 촉매 혼합물을 제공하며; (5) 환원 조건에서 환원 대기의 존재하에 산화된 촉매 혼합물을 가열하여 환원된 촉매 혼합물을 제공하며; (6) 환원된 촉매 혼합물을 산과 접촉시켜 산 처리된 촉매 혼합물을 제공하며; (7) 산화되고 산 처리된 촉매 혼합물을 제공하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 산 처리된 촉매 혼합물을 유리 산소 함유 대기과 접촉시킨 다음; (8) 환원되고, 산화되었으며, 산 처리된 촉매 혼합물을 제공하기에 충분한 온도에서 그러한 시간 동안 산화되고 산 처리된 촉매 혼합물을 수소 함유 대기과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다) 단계를 포함하는 방법.