

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0101777 (43) 공개일자 2016년08월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01J 20/284</i> (2006.01) <i>B01J 20/32</i> (2006.01) <i>B01J 21/04</i> (2006.01) <i>B01J 23/755</i> (2006.01) <i>H01M 8/06</i> (2016.01) (52) CPC특허분류 <i>B01J 20/284</i> (2013.01) <i>B01J 20/32</i> (2013.01) (21) 출원번호 10-2015-0024122 (22) 출원일자 2015년02월17일 심사청구일자 2015년02월17일		(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동) (72) 발명자 김정현 대전광역시 서구 도안동 도운동로 177 수목토APT 101-404 김병준 충청북도 영동군 양강면 죽촌1길 10 (죽촌리) (74) 대리인 이한욱, 이성준

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **연료 전지용 탈황 흡착 촉매 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 연료 전지용 탈황 흡착 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 각각 열처리 및 분쇄하는 전처리 공정을 수행하는 단계와, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 포함하여 누들 형태로 성형하는 단계와, 누들 형태로 성형한 후 산화 분위기에서 소결 처리하는 단계와, 산화 분위기에서 소결 처리한 후에 환원 분위기에서 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 21/04 (2013.01)

B01J 23/755 (2013.01)

H01M 8/0675 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 포함하여 제조되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)가 50-60 wt%로 하고, 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속이 40-50 wt%로 하여 포함되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 성형 시 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속이 포함된 분말 100 중량부를 기준으로 셀룰로오스 타입의 수계 바인더가 1-10 중량부로 하여 혼합되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 성형된 후 800-900 °C에서 100-150 분 동안 산화 분위기에서 소결 처리되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 상기 산화 분위기에서 소결 처리된 후에 800-900 °C에서 100-150 분 동안 환원 분위기에서 열처리되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 6

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속은, 각각 촉매의 비표면적 및 기공률을 제어하기 위해 850-950 °C에서 열처리한 후 100-150 분 동안 불밀 방식으로 분쇄하는 전처리 공정을 수행하는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 7

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과, 상기 수계 바인더가 혼합되어 압출되는 방식으로 성형되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 8

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 누들 형태의 지지체로 형성된 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)의 외부에 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과 상기 수계 바인더가 혼합 및 코팅되어 압출되는 방식으로 성형되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 9

제 3 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)에 상기 수계 바인더와 카본 블랙을 첨가하여 기공이 형성된 누들 형태의 지지체로 형성한 후, 니켈 질산염(Ni nitrate)을 혼합 및 열처리하여 상기 기공에 상기 니켈(Ni) 금속을 함침시키는 방식으로 성형되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 상기 니켈 질산염(Ni nitrate)을 혼합 열처리하는 공정을 적어도 1회 수행하는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매.

청구항 11

감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 각각 열처리 및 분쇄하는 전처리 공정을 수행하는 단계와,

상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 포함하여 누들 형태로 성형하는 단계와,

상기 누들 형태로 성형한 후 산화 분위기에서 소결 처리하는 단계와,

상기 산화 분위기에서 소결 처리한 후에 환원 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 제조 방법에 따라 제조되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)가 50-60 wt%로 하고, 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속이 40-50 wt%로 하여 포함되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 누들 형태로 성형하는 단계는, 성형 시 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속이 포함된 분말 100 중량부를 기준으로 셀룰로오스 타입의 수계 바인더가 1-10 중량부로 하여 혼합되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 산화 분위기에서 소결 처리하는 단계는, 성형된 후 800-900 °C에서 100-150 분 동안 수행되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 환원 분위기에서 열처리하는 단계는, 상기 소결 처리된 후에 800-900 °C에서 100-150 분 동안 수행되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 16

제 11 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전처리 공정을 수행하는 단계는, 촉매의 비표면적 및 기공률을 제어하기 위해 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 각각 850-950 °C에서 열처리한 후 100-150 분 동안 불밀 방식으로 분쇄하는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 누들 형태로 성형하는 단계는, 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과, 상기 수계 바인더가 혼합되어 압출되는 방식으로 성형되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 18

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 누들 형태로 성형하는 단계는, 누들 형태의 지지체로 형성된 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)의 외부에 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과 상기 수계 바인더가 혼합 및 코팅되어 압출되는 방식으로 성형되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 19

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 누들 형태로 성형하는 단계는, 상기 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)에 상기 수계 바인더와 카본 블랙을 첨가하여

기공이 형성된 누들 형태의 지지체로 형성한 후, 니켈 질산염(Ni nitrate)을 혼합 및 열처리하여 상기 기공에 상기 니켈(Ni) 금속을 함침시키는 방식으로 성형되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 누들 형태로 성형하는 단계는, 상기 니켈 질산염(Ni nitrate)을 혼합 열처리하는 공정을 적어도 1회 수행하는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물을 흡착하여 제거하기 위해 사용할 수 있는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 잘 알려진 바와 같이, 연료 전지는 발전 효율이 높고, 광범위한 적용성과 다양한 연료를 사용할 수 있으며, 친환경성으로 소음과 유해 배기가스 배출이 거의 없어, 화석연료 고갈과 환경문제를 동시에 해결할 수 있는 수소 에너지 변환기술이다.

[0003] 이러한 연료 전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 고유한 특성을 가지며, 크게 알칼리형 연료 전지(Alkaline Fuel Cell, AFC), 인산형 연료 전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 고분자전해질 연료 전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC), 고체산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 용융탄산염 연료 전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 직접메탄올 연료 전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC) 등으로 구분될 수 있다.

[0004] 또한, 연료 전지는 작동 온도에 따라 고온형과 저온형으로 구분될 수 있는데, PAFC, PEFC, DMFC 등은 상온에서부터 200℃이하에서 작동되어 저온형으로 분류되며, 시동시간이 짧고 부하변동이 뛰어나지만, 효율이 상대적으로 낮고 고가의 백금을 전극으로 사용하는 단점이 있는 반면에, MCFC, SOFC 등과 같은 고온형은 600℃이상에서 작동되며 전극촉매로 니켈과 같은 일반 금속촉매를 사용하며, 발전효율이 높고, 고출력이지만 시동 시간이 오래 걸리는 단점을 가진다.

[0005] 한편, 연료 전지는 용량 및 시스템의 종류에 따라 크게 휴대용, 건물용, 수송용, 발전용 등으로 응용할 수 있으며, 발전용 연료 전지의 경우 수백 kW이상의 전력을 생산할 수 있다.

[0006] 특히, 용융탄산염 연료 전지(MCFC)는 사용연료의 개질방식에 따라 외부개질형과 내부개질형으로 구분될 수 있는데, 외부개질형은 별도 개질기 설치에 따른 시스템 구성의 복잡성, 연계운전 신뢰성 등과 같은 문제점을 해결하기 위한 추가적인 개발이 요구되며, 내부개질형은 미국, 독일, 그리고 한국을 중심으로 초기 상용화가 이루어지고 있다.

[0007] 여기에서, 내부개질형 용융탄산염 연료 전지(MCFC) 스택은 내부에서 메탄 등과 같은 저탄화수소(탄소의 수가 적은 탄화수소)를 개질하여 그 원료로 사용하지만, 현재 상용 화석연료인 천연가스나 디젤은 용융탄산염 연료 전지(MCFC)에 바로 사용되지 않고 예개질기(Pre-reformer)를 거쳐 메탄 등과 같은 저탄화수소로 분해될 수 있으며, 천연가스 등을 이용하기 위한 기상 연료 개질 방법과 선박유, 디젤 등을 이용하기 위한 액상 연료 개질 방법으로 나뉘어 개발이 진행되고 있다.

[0008] 한편, 디젤 연료 개질기 기술에서 특히 기술적 난이도가 높은 부분은 국산 상용 디젤에 약 10ppmw 정도로 함유된 황이 0.1ppmw 이하 농도를 유지할 수 있도록 황을 제거하는 것인데, 황은 디젤 연료에 4,6-disubstituted dibenzothiophene 등의 형태로 포함되어 있으며, 이 분자는 낮은 반응성을 보여 분리해 내기 쉽지 않다.

[0009] 특히, 디젤유에 포함된 황성분은 용융탄산염 연료 전지(MCFC)를 위한 예개질기와 용융탄산염 연료 전지(MCFC)의 내부개질 부분을 거치며 황화수소(H₂S)의 독성 물질로 전환되는데, 이 성분은 예개질기의 황성 촉매와 용융탄산

염 연료 전지(MCFC)의 전극을 피독시켜 단위 전지의 성능을 크게 감소시킬 수 있다.

- [0010] 상술한 바와 같은 수소 연료 전지의 사용을 위해 황을 제거하는 기술은 크게 수소 첨가 탈황 기술(HDS)과 선택적 흡착 탈황 기술로 크게 분류할 수 있다.
- [0011] 여기에서, 수소 첨가 탈황 기술(HDS)에 대해 설명하면, 디젤에 함유되어 있는 황을 제거하기 위해 수소를 첨가할 경우 디젤에 첨가되어 있던 반응성이 낮은 황화합물은 HDS 촉매(예를 들면, Co-Mo/ Al_2O_3 , Ni-Mo/ Al_2O_3 등) 위에서 수소와 반응하여 황화수소(H_2S)를 생성하고, 생성된 황화수소는 ZnO 촉매층을 통과하는 중에 황화아연(ZnS)을 생성하면서 물을 배출하며, 황화아연(ZnS)의 형태로 흡착된 황은 촉매 재생(Regeneration) 과정을 통해 분리될 수 있다.
- [0012] 또한, 흡착 탈황기를 이용한 탈황 기술에 대해 설명하면, 그 설비가 간단하고, 탈황 성능이 좋다는 장점에 힘입어 최근 많이 연구되고 있으며, 상온, 상압에서의 운전이 가능하고 따로 수소를 넣어줄 필요가 없으므로 수소 첨가 탈황 기술(HDS)에 비해 내부개질을 사용하는 용융탄산염 연료 전지(MCFC)에 적합한 것으로 알려져 있다.
- [0013] 상술한 바와 같이 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물을 흡착하여 제거하기 위한 다양한 기술이 연구 개발되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허 제10-1264330호(2013.05.08.등록) : 연료 전지용 연료가스의 탈황 장치 및 이를 이용한 탈황 방법
- (특허문헌 0002) 2. 일본등록특허 제4609961호(2010.10.22.등록) : 황화합물의 제거 방법

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 감마 알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 혼합 및 압출하여 탈황 흡착 촉매를 제조함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물을 흡착하여 제거하는데 사용할 수 있는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 흡착 촉매를 산화 분위기에서 소결시키고, 환원 분위기에서 열처리한 탈황 흡착 촉매를 제공함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물의 흡착 및 제거 특성을 향상시킬 수 있는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [0017] 본 발명의 실시예들의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 일 측면에 따르면, 감마 알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 포함하여 제조되는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매가 제공될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 감마 알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 각각 열처리 및 분쇄하는 전처리 공정을 수행하는 단계와, 상기 감마 알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 포함하여 누들 형태로 성형하는 단계와, 상기 누들 형태로 성형한 후 산화 분위기에서 소결 처리하는 단계와, 상기 산화 분위기에서 소결 처리한 후에 환원 분위기에서 열처리하는 단계를 포함하는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 제조 방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에서는, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 혼합 및 압출하여 탈황 흡착 촉매를 제조함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물을 흡착하여 제거하는데 사용할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 흡착 촉매를 산화 분위기에서 소결시키고, 환원 분위기에서 열리한 탈황 흡착 촉매를 제공함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물의 흡착 및 제거 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 예시한 사진,
 도 2는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 BET 분석 결과를 예시한 도면,
 도 3은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 연료 전지용 탈황 흡착 촉매의 기공률 분석 결과를 예시한 도면,
 도 4는 본 발명의 제 2 실시예에 따라 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 제조하는 과정을 나타낸 단계별 흐름도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0024] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 예시한 도면이다. 여기에서, 도 1에서 좌측 첫 번째 사진을 기준으로 하여 시계방향으로 누들 형태로 압출 성형된 촉매, 소결 후 촉매, 환원 열처리한 후 촉매를 예시한 사진이다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 본 발명의 제 1 실시예에 따른 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속 등을 포함할 수 있다.
- [0028] 여기에서, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)는 50-60 wt%로 하고, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속은 40-50 wt%로 하여 포함될 수 있는데, 황화수소는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 통해 황화니켈(NiS)을 생성하면서 황화합물이 흡착될 수 있다.
- [0029] 이러한 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속은, 각각 분말(즉, 파우더) 형태에서 850-950 °C에서 열처리한 후 100-150 분 동안 불밀 방식으로 분쇄하는 전처리 공정을 수행함으로써, 후술하는 소결 및 열처리 온도에서 구성 성분의 구조적인 변화를 발생시키지 않기 때문에, 부피 및 면적을 유지시킬 수 있어 촉매의 비표면적 및 기공률을 더욱 효과적으로 제어할 수 있다.

- [0030] 이러한 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는 다양한 성형 방식에 따라 성형될 수 있고, 셀룰로오스 타입의 수계 바인더가 혼합될 수 있는데, 그 비율은 연료 전지용 탈황 흡착 촉매에 포함되는 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속의 분말 100 중량부를 기준으로 1-10 중량부로 하여 포함될 수 있다.
- [0031] 예를 들면, 첫째, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과, 수계 바인더가 전체적으로 함께 혼합되어 누들 형태로 압출되는 방식으로 성형될 수 있다.
- [0032] 즉, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3) 50-60 g과 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속 40-60 g이 포함된 분말 100 g을 기준으로 수계 바인더 1-10 g이 함께 혼합될 수 있으며, 혼합 후 누들 형태로 압출되어 연료 전지용 탈황 흡착 촉매가 성형될 수 있다.
- [0033] 둘째, 지지체인 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)에 니켈(Ni)이 코팅되는 2중 압출 방식으로 성형될 수 있는데, 누들 형태의 지지체로 형성된 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)의 외부에 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과 수계 바인더가 혼합 및 코팅되어 압출되는 방식으로 성형될 수 있다.
- [0034] 이러한 방식으로 제조된 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)에 니켈(Ni) 성분은 존재하지 않고, 이를 절단한 절단면을 관찰해 보면 두 개의 층(즉, 감마 알루미나층과 니켈층)으로 구분될 수 있으며, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3) 지지체에 니켈 산화물(NiO)의 디핑(dipping)용 슬러리를 제조하여 코팅하는 기법으로 성형될 수 있다.
- [0035] 셋째, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3) 지지체에 니켈 질산염(Ni nitrate)을 이용하여 함침하여 성형할 수 있는데, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)에 수계 바인더와 카본 블랙(carbon black)을 첨가하여 기공이 형성된 누들 형태의 지지체로 형성한 후, 니켈 질산염(Ni nitrate)을 혼합 및 열처리하여 기공에 니켈(Ni) 금속을 함침시키는 방식으로 성형될 수 있다.
- [0036] 여기에서, 카본 블랙은 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속의 분말 100 중량부를 기준으로 1-10 중량부로 하여 포함될 수 있다.
- [0037] 상세하게 설명하면, 감마 알루미나(γ - Al_2O_3), 수계 바인더 및 카본 블랙을 첨가하여 지지체를 형성하고, 형성된 지지체를 대략 850-950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 카본 블랙의 연소와 함께 지지체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0038] 이러한 과정을 통해 제조되는 감마 알루미나 지지체를 니켈 질산염과 DI 워터(Deionized Water)를 대략 1 : 1의 비율로 혼합한 용액에 담근 후, 감마 알루미나 지지체에 니켈 질산염 용액이 충분히 스며들 수 있도록 대략 50-100초 동안 유지하고, 대략 20-30 시간 동안 자연 건조한 후 대략 450-550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리를 실시할 수 있다.
- [0039] 상술한 바와 같은 과정(즉, 감마 알루미나 지지체를 니켈 질산염 용액에 담근 후 열처리를 실시하기까지의 과정)은 감마 알루미나 지지체에 포함된 니켈의 함량 비율이 대략 40-50 wt%가 될 수 있도록 적어도 1회 수행될 수 있다.
- [0040] 한편, 연료 전지용 탈황 흡착 촉매는 상술한 바와 같이 세가지 방식으로 누들 형태로 성형될 수 있고, 이 후 고온의 산화 과정(즉, 산화 분위기에서 소결 처리)을 통해 촉매의 치밀한 소결체를 확보하며, 환원 분위기의 열처리를 통해 니켈산화물(NiO)이 니켈(Ni)로 변하는 환원 과정을 통해 촉매의 활성도를 증가시킬 수 있다.
- [0041] 상술한 바와 같은 산화 분위기에서의 소결 처리는 수소(H_2) 분위기에서 800-900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100-150 분 동안 수행됨으로써, 수계 바인더의 연소와 함께 감마 알루미나(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO)의 소결 과정이 진행될 수 있다.

- [0042] 또한, 상술한 바와 같은 환원 분위기에서의 열처리는 수소(H_2) 분위기에서 800-900 °C에서 100-150 분 동안 수행될 수 있고, 니켈 산화물(NiO)이 니켈(Ni)로 환원되면서 촉매의 활성도를 향상(증가)시킬 수 있다.
- [0043] 여기에서, 900 °C 이상의 온도에서 소결 처리 및 열처리가 수행되면 비표면적인 급격하게 감소하고, 1200 °C 이상의 온도에서 소결 처리 및 열처리가 수행되면 알루미나(Al_2O_3)의 상이 감마상에서 알파상으로 변화되며, 800 °C 미만의 온도에서는 소결 처리 및 열처리의 의미가 없기 때문에, 치밀한 조직을 갖는 소결체를 획득하고 촉매의 활성도를 향상시키기 위해서 산화 분위기에서의 소결 처리와 환원 분위기에서의 열처리는 각각 800-900 °C에서 100-150 분 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0044] 이러한 산화 분위기에서의 소결 처리와 환원 분위기에서의 열처리는 기계적 특성을 향상시키기 위해서 분리되어 수행될 수 있고, 소결 처리를 통해 알루미나에 니켈산화물이 잘 흡착되어 존재할 수 있으며, 니켈산화물이 니켈로 환원되면 촉매의 비표면적이 증가됨으로써, 촉매의 반응 면적이 증가될 수 있고, 향상된 탈황 흡착 성능을 갖는 촉매를 수득할 수 있다.
- [0045] 한편, 감마 알루미나($\gamma-Al_2O_3$) 분말 520 g과, 니켈 산화물(NiO) 분말 480 g을 900 °C에서 열처리한 후 120 분 동안 볼밀 방식으로 분쇄하는 전처리 공정을 수행한 후, 수계 바인더 5 g을 혼합하고, 상술한 바와 같은 세가지 방식의 성형 과정을 거쳐 누들 형태로 성형된 후, 산화 소결 처리된 샘플 1과 산화 소결 처리된 후 환원 열처리된 샘플 2에 대한 촉매 특성에 대해 설명하기로 한다.
- [0046] 도 2를 참조하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석 결과에 대해 설명하면, BET는 비표면적(즉, 반응 면적)을 나타내는 수치로서, 표면 영역(Surface Area)로 표현되고 있는데, 가스를 이용하여 탈착과 흡착이 되는 과정에서 비표면적을 측정하며, 추가적으로 기공의 크기와 기공의 밀도를 확인할 수 있는데, 종래에 미국에 개시된 비교 촉매 샘플 1과 비교 촉매 샘플 2의 경우 기공의 크기가 10.79835 nm, 10.79835 nm인 반면에, 본 발명에 따라 산화 소결 처리한 본발명 샘플 1의 경우 16.38326 nm이고, 환원 열처리한 본발명 샘플 2의 경우 17.03400 nm로 측정됨으로써, 종래의 탈황 흡착 촉매보다 기공의 크기가 향상되어 탈황 흡착 반응 성능이 향상됨을 알 수 있다.
- [0047] 도 3을 참조하여 기공률 분석 결과에 대해 설명하면, 기공도측정기(Porosimeter)는 수은을 이용하여 물질의 기공도를 측정하는 장치로서, 수은이 물질에 생성된 기공에 침투하여 침투한 수은을 통해 기공률과 기공 크기를 측정하는데, 측정된 기공의 크기에 따른 본발명 샘플 1과 본발명 샘플 2에서 55.7083 %와 57.9407 %의 기공율이 나타남을 알 수 있고, 이로부터 종래의 샘플 1과 큰 차이가 나지 않는 우수한 탈황 흡착 성능을 갖는 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 제공할 수 있음을 알 수 있다.
- [0048] 이러한 연료 전지용 탈황 흡착 촉매에 황이 흡착될 경우 본 발명 샘플 1에서는 26 %의 사용률이 나타나고, 본 발명 샘플 2에서는 35 %의 사용률이 나타남을 알 수 있고, 이로부터 우수한 탈황 흡착 성능을 가짐을 알 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명은 감마 알루미나($\gamma-Al_2O_3$)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 혼합 및 압출하여 탈황 흡착 촉매를 제조함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물을 흡착하여 제거하는데 사용할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명은 흡착 촉매를 산화 분위기에서 소결시키고, 환원 분위기에서 열처리한 탈황 흡착 촉매를 제공함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물의 흡착 및 제거 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0051] 다음에, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 혼합 및 압출하여 성형한 후, 소결 열처리하여 조직을 치밀화하고, 환원 처리하여 촉매의 활성도를 향상시키는 방식으로 탈황 흡착 촉매를 제조하는 과정에 대해 설명한다.
- [0052] 도 4는 본 발명의 제 2 실시예에 따라 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 제조하는 과정을 나타낸 단계별 흐름도이다.
- [0053] 도 4를 참조하면, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 각각 열처리 및 분쇄하는 전처리 공정을 수행할 수 있다(단계402).
- [0054] 여기에서, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속은, 각각 분말(즉, 파우더) 형태에서 850-950 °C에서 열처리한 후 100-150 분 동안 불밀 방식으로 분쇄하는 전처리 공정을 수행함으로써, 후술하는 소결 및 열처리 온도에서 구성 성분의 구조적인 변화를 발생시키지 않기 때문에, 부피 및 면적을 유지시킬 수 있어 촉매의 비표면적 및 기공률을 더욱 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0055] 그리고, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와 상기 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 포함하여 누들 형태로 성형할 수 있다(단계404).
- [0056] 이러한 성형 단계는 다양한 방식에 따라 성형될 수 있고, 여기에서, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)는 50-60 wt%로 하고, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속은 40-50 wt%로 하여 포함될 수 있는데, 황화수소는 본 발명의 제 2 실시예에 따라 제조된 연료 전지용 탈황 흡착 촉매를 통해 황화니켈(NiS)을 생성하면서 황화합물이 흡착될 수 있다.
- [0057] 또한, 셀룰로오스 타입의 수계 바인더가 혼합될 수 있는데, 그 비율은 연료 전지용 탈황 흡착 촉매에 포함되는 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속의 분말 100 중량부를 기준으로 1-10 중량부로 하여 포함될 수 있다.
- [0058] 예를 들면, 첫째, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과, 수계 바인더가 전체적으로 함께 혼합되어 누들 형태로 압출되는 방식으로 성형될 수 있다. 즉, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3) 50-60 g과 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속 40-60 g이 포함된 분말 100 g을 기준으로 수계 바인더 1-10 g이 함께 혼합될 수 있으며, 혼합 후 누들 형태로 압출되어 연료 전지용 탈황 흡착 촉매가 성형될 수 있다.
- [0059] 둘째, 지지체인 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)에 니켈(Ni)이 코팅되는 2중 압출 방식으로 성형될 수 있는데, 누들 형태의 지지체로 형성된 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)의 외부에 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속과 수계 바인더가 혼합 및 코팅되어 압출되는 방식으로 성형될 수 있다.
- [0060] 물론, 둘째 방식에 따른 조성 비율 또한 첫째 방식의 조성 비율에 따라 혼합될 수 있으며, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3) 지지체에 니켈 산화물(NiO)의 디핑(dipping)용 슬러리를 제조하여 코팅하는 기법으로 성형될 수 있다.
- [0061] 셋째, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3) 지지체에 니켈 질산염(Ni nitrate)을 이용하여 함침하여 성형할 수 있는데, 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)에 수계 바인더와 카본 블랙(carbon black)을 첨가하여 기공이 형성된 누들 형태의 지지체로 형성한 후, 니켈 질산염(Ni nitrate)을 혼합 및 열처리하여 기공에 니켈(Ni) 금속을 함침시키는 방식으로 성형될 수 있다.
- [0062] 물론, 셋째 방식에 따른 조성 비율 또한 첫째 방식의 조성 비율에 따라 혼합될 수 있고, 카본 블랙은 감마 알루미늄(γ - Al_2O_3)와, 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속의 분말 100 중량부를 기준으로 1-10 중량부로 하여 포

함될 수 있다.

- [0063] 이러한 셋째 방식에 대한 상세한 설명은 본 발명의 제 1 실시예에서 상세히 설명하였으므로, 여기에서는 생략하기로 한다.
- [0064] 다음에, 누들 형태로 성형한 후 산화 분위기에서 소결 처리할 수 있다(단계406).
- [0065] 여기에서, 산화 분위기에서의 소결 처리는 수소(H_2) 분위기에서 800-900 °C에서 100-150 분 동안 수행됨으로써, 수계 바인더의 연소와 함께 감마 알루미나($\gamma-Al_2O_3$)와 니켈산화물(NiO)의 소결 과정이 진행될 수 있다.
- [0066] 산화 분위기에서 소결 처리한 후에 환원 분위기에서 열처리할 수 있다(단계408).
- [0067] 여기에서, 환원 분위기에서의 열처리는 수소(H_2) 분위기에서 800-900 °C에서 100-150 분 동안 수행될 수 있고, 니켈 산화물(NiO)이 니켈(Ni)로 환원되면서 촉매의 활성도를 향상(증가)시킬 수 있다.
- [0068] 이러한 산화 분위기에서의 소결 처리와 환원 분위기에서의 열처리는 기계적 특성을 향상시키기 위해서 분리되어 수행될 수 있고, 소결 처리를 통해 알루미나에 니켈산화물이 잘 흡착되어 존재할 수 있으며, 니켈산화물이 니켈로 환원되면 촉매의 비표면적이 증가됨으로써, 촉매의 반응 면적이 증가될 수 있고, 향상된 탈황 흡착 성능을 갖는 촉매를 수득할 수 있다.
- [0069] 따라서, 본 발명은 감마 알루미나($\gamma-Al_2O_3$)와 니켈산화물(NiO) 또는 니켈(Ni) 금속을 혼합 및 압출하여 탈황 흡착 촉매를 제조함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물을 흡착하여 제거하는데 사용할 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명은 흡착 촉매를 산화 분위기에서 소결시키고, 환원 분위기에서 열처리한 탈황 흡착 촉매를 제공함으로써, 연료 전지용 수소를 생산하기 위한 디젤유에 포함되어 있는 황화합물의 흡착 및 제거 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0071] 이상의 설명에서는 본 발명의 다양한 실시예들을 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2

	비교 촉매 샘플 1	비교 촉매 샘플 2	산화 소결 처리한 본발명 샘플 1	환원 열처리한 본발명 샘플 2
Pore Size (nm)	10.79835	10.79835	16.38326	17.03400

도면3

	비교촉매 샘플 1	산화 소결 처리한 본발명 샘플 1	환원 열처리한 본발명 샘플 2
Median Pore Diameter(Volume):nm	9.2	235.6	250.7
Median Pore Diameter(Area):nm	6.4	14.0	17.5
Average Pore Diameter(4V/A):nm	11.5	51.9	57.3
Bulk Density at 0.53 psia (g/mL)	0.9248	1.7646	1.7648
Apparent (skeletal) Density(g/mL)	2.1471	3.9839	4.1961
Porosity (%)	56.9270	55.7083	57.9407
Stem Volume Used (%)	9	26	35

도면4

