

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C01B 3/16

B01J 28/34

(45) 공고일자 1987년09월26일

(11) 공고번호 87-001732

(21) 출원번호	특1982-0001631	(65) 공개번호	특1983-0009999
(22) 출원일자	1982년04월13일	(43) 공개일자	1983년12월24일
(30) 우선권주장	253941 1981년04월14일 미국(US)		
(71) 출원인	유나이티드 캐탈리스트 인코오포레이티드 씨. 비. 나이트 미합중국, 켄터키, 루이스빌, 사우스 12 스트리트 1227		

(72) 발명자 제이 에스. 메리암  
미합중국, 켄터키 40031, 래그레인지, 호손 코오트 3505  
세실 비. 호크  
미합중국, 켄터키 40272, 루이스빌, 폰더 레인 9414  
(74) 대리인 유영대, 나영환

**심사관 : 강석주 (특허공보 제1336호)**

**(54) 산성가스(Sour Gas)중에서 일산화탄소를 전화하기 위한 촉매 및 전화방법**

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

산성가스(Sour Gas)중에서 일산화탄소를 전화하기 위한 촉매 및 전화방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 촉매의 존재하에서 일산화탄소와 스팀의 반응에 의한 수소의 제조에 관한 것으로 이를 명확히 기술하면, 본 발명은 수소의 제조에 있어서, 산성가스의 흐름, 즉 황을 가진 불순물을 함유하는 합성가스 혼합물중에서의 일산화탄소의 전화에 관한 것이다.

일산화탄소와스팀과의 반응은 수소 및 CO<sub>2</sub>를 제조하는 방법으로서 오래전부터 알려져있다. 수성가스 시프트 방법으로서 일반적으로 공지되어 있는 이 스팀에 의한 일산화탄소 전화로서의 사용목적으로 많은 촉매물질이 제안되어 왔다.

미합중국 특허 제417, 068호는 일산화탄소와 스팀을 경석과 같은 내화성 다공질물질상에 분산시킨 니켈또는 금속코발트에 통과시킴으로서 수소를 얻을 수 있다고 발표하였다. Basch 및 Wild는 미합중국 특허 제1, 113, 097호에 있어서, 코발트성분을 내화성 다공질의 담체상에 담지시키는 것을 제기하였고, Larson은 1932년 미합중국 특허 제1, 889, 672호에 있어서, 구리와 각종(제IV족)의 금속 산화물로된 촉매를 제기하였으며, 미합중국 특허 제1, 797, 426호는 반응온도 298.9℃(570°F)이상에서 사용하는 일산화탄소 전화반응용 산화구리-산화아연(CuO-ZnO) 촉매를 발표하였다. 그러나 평형적으로는 낮은 온도를 취하는 편이 유리한데도 불구하고, 결국 공업적인 실시에서는 399.9-454.4℃(750-850°F) 이상의 반응온도에서의 산화철-산화크롬촉매의 채용으로 귀착되었다. 낮은 온도에서 평형전화를 달성하는데 있어서, 이를 충분히 만족시킬수 있는 기술은, 에드워드 케이디언스가 미합중국 특허 제3, 303, 001호에서 260℃(500°F) 이하의 온도로 활성화된 산화아연-산화구리 촉매를 제기할때까지는 없었다. 그런데 불행하게도 그 디엔스촉매는 공급가스중에 아주 소량의 황이 존재하는 경우 매우 심하게 해를 입는다.

일산화탄소를 수소로 전화하는데 적당한 석탄 또는 중질탄화수소에서 산출되는 가스는 다량의 황이 포함되어 있으므로 그 원료에서는 구리-산화아연 촉매를 사용할수 없고, 고온에서 작용하는 산화철-산화크롬촉매의 사용에 제한을 두지 않으면 안되었다. 미합중국 특허 제3, 345, 136호에서의 Fissneran의 전화율의 향상은 2단계의 산성가스의 전화방법에 기인하는바, 여기에서 제1단계에서는 고온 전화촉매를 고온도에서 사용하고 있으며, 그후 그 고온 전화가스를 약 221.1-276.7℃(430-530°F)로 냉각하고, 산화아연 흡착제에 의하여 황을 흡착제거한 다음 226.7-287.8℃(440-550°F)의 온도로 Dienes 타이프의 저온전화촉매를 사용하는 제2단계의 촉매전화로에 공급했다. 전화율향상을 위한 또 다른 방법으로는 비교적 높은 표면적의 담체에 담지시킨 코발트 및 몰리부덴 산화물 또는 황화물로된 표면활성의 촉매를 사용하는것이있다.

예를들면, Badische Anilin & Soda-Fabrik AG에 의한 영국 특허 제940, 960호 미합중국특허 제3, 392, 001호 및 미합중국특허 제3, 529, 939호를 참조하라. Esso Reserch 및 Engineering Company의 Aldridge등은 일련의 특허, 즉 미합중국 특허 제3, 539, 297호, 제3, 615, 216호, 제3, 775, 556호,

제3, 850, 840호, 제3, 850, 841호, 제3, 974, 086호에서  $1 \times 10^{-3}$  이하의 이온화 상수를 가진 산에서 얻어진 알칼리 금속촉매를 CO전환방법에서 촉진제로 사용할수 있다고 서술하고 있다. 예를들면, 제3, 850, 841호 및 제3, 850, 840호가 특히 주목된다. 하우스버저 및 디엔스는 표면활성의 금속산화물용 고 표면적의 알루미늄 담체에 대한 란타게열의 회도류산화물의 첨가가 알루미늄 담체를 안정화하고, 감마알루미나에서 알파 알루미늄 및 이들의 중간상으로의 상변화를 방지할수 있다는 것을 알게되었다(미합중국 특허 제4, 153, 580호 및 제4, 233, 180호참조).

본 발명에 따라, 공지의 CO 전화 반응을 위한 표면활성의 금속산화물 촉매성분에 알칼리금속 화합물 및 소량의 티탄, 바나듐, 크롬, 바나듐을 포함한 제4주기 금속산화물 또는 황화물을 첨가하면 촉매 활성에 상승효과가 유발된다. 원자번호 22-25를 가진 제4주기 금속으로서 티탄, 바나듐, 크롬, 망간을 들수 있다.

알루미늄을 포함한 담체 또는 스피넬담체에 담지시킨 산화코발트 및 산화몰리브덴 촉매의 활성을 촉진하기 위하여 탄산칼륨을 첨가하는 것은 공지되어 있으나, 0.1%의 지극히 소량의 산화 망간과 같은 제4주기의 금속산화물 또는 황화물을 촉매에 첨가하면 그 촉매활성이 50-100% 증가된다. 본 발명자들은 또 이중으로 촉진된 표면활성의 일산화탄소의 전화촉매에 의해 CO<sub>2</sub>와 수소에 대한 스팀 및 일산화탄소의 평형이 유리한 비교적 낮은 온도에서도 매우 큰 활성이 달성된다는 것을 알게되었다. 이러한 사실은 합성가스 혼합물에 황화합물이 존재함에도 활성의 증가가 달성된다는것을 고려할때 매우 놀랄만한 사실이다.

전술한 바와 같이 선구자들은 산성가스(즉, 황화합물을 포함한 합성가스의 흐름)중에서 일산화탄소를 이산화탄소와 수소로 전화하는데 사용될수 있는 표면활성의 금속산화물 및 금속황화물성분을 검증했다. 예를들면 Reitz 및 Lorenz는 일찍이 단독 또는 담체에 담지한 주기율표 제Va 및 VIIa족에 표시된 천이원소의 황화물 또는 산화물(즉 코발트 또는 니켈의 황화물)의 촉매 혼합물을 검증하고 있다. 본 명세서중에서 사용되고 있는 주기율표 제Va, VIa, VIIa족에 표시된 천이원소란 Radio Corporation of America 발행의 주기율표에 의한 것이고, 바나듐, 니오브, 탄탈륨, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 우라늄, 망간 및 레늄등을 그 보기로서 들수 있다.

그러나 공업적 실시에 관한한 촉매성분은 코발트, 니켈, 또는 몰리브덴의 산화물 또는 황화물에 한정되고 있다.

또한, 선구자들은 황화합물을 함유한 가스 흐름중의 일산화탄소를 이산화탄소로 전화하는데 있어서, 담체가 촉매활성에 깊은 영향을 준다는것을 알게되었다. 예를들면 Lorenz 등은 코발트 또는 니켈에 주기율표 제VI족의 천이원소를 혼합한 황화물로서 확인된 표면활성 촉매의 활성에 대하여, 아연 알루미늄네이트스피넬 및 마그네슘 알루미늄네이트스피넬은 명백한 효과를 준다는 것을 발견하게 되었다. 또한, 많은 발명자들은 이들 반응에 있어서의 알칼리금속화합물의 촉진 효과를 보고하고 있다. 즉, Esso Research and Development의 Aldridge등은 제3, 850, 840호 및 제3, 850, 841호에서 이미 공지된 표면활성의 산화물 및 황화물에 관련하여  $1 \times 10^{-3}$  이하의 이온화 상수를 가진산에서 유도된 알칼리 금속화합물의 촉진효과에 대해개시하고 있다. 그러나 본 발명자들이 알고 있는바에 의하면 알칼리로 촉진된 표면활성의 촉매에 대해 소량의 제4주기금속의 산화물(예 : 이산화망간)을 첨가한 경우 그 어떠한 상승적 촉진 효과에 대해서 어떠한 사람도 증명하지 못했다.

본 발명자들은 232.2°C (450°F)와 같은 저온에 있어서도, 스피넬 또는 감마 알루미늄 담체상의 종래의 산화코발트 및 몰리브덴 촉매에 함침한 종래의 이산화망간 및 탄산칼륨은 1.5-2배의 율로 촉매활성을 증진시킨다는 것을 알게되었다. 또한 촉매담체 및 전체 촉매의 BET표면적은 촉매활성에 대하여 거의 영향을 주지 않는다는 것을 알게되었다. . 즉, 어떤 종류의 스피넬 담체는 최초에 100㎡/g 이하의 표면적을 갖지만, 사용후에는 5-6㎡/g으로 매우 낮았다. 한편, 소량의 회도류 금속산화물을 가하여 감마알루미늄산화물을 안정화시킨(디엔스 및 하우스버저의 미합중국 특허 제4, 153, 580호 및 제4, 233, 180호 참조)안정화 알루미늄촉매는 약 125-150㎡/g의 초기표면적을 가지고 있었으나, 사용후에도 지극히 약간의 표면적의 저하가 있었을 뿐이다. 어떤 경우에 있어서, 그 알루미늄은 비교적 높은 표면적을 갖는바, 이것은 감마상에 기인되는 것이다. 또 다른 경우에 있어서 알루미늄은 알파상이고, 또 어떤 경우에는 X선 회절에 의하여 촉매중에 알파 및 감마상을 모두 보여줌을 알수 있다.

알칼리 금속화합물을 포함하지 않는 담체에 이산화망간을 첨가하면, 촉매의 활성은 거의 영향을 받지않는다. 촉매에 첨가된 탄산칼륨 형태의 알칼리금속은 이미 보고한 바와 같이 어느정도의 효과를 제공할수 있다. 또한 스피넬 담체는 표면활성 촉매의 활성을 증가시키는 역할을 한다. 그러나, 스피넬담체 및 알루미늄 담체상에 담지된 표면활성 촉매의 활성은 탄산칼륨 및 이산화망간 성분에 의하여 2중으로 촉진된 경우, 현저하게 개선된다. 이것은 저온도에서도 현저하게 나타난다.

#### [실시예 1]

본 촉매는 마그네슘 알미네이트 압출품에 담지된 코발트몰리브덴이다. 0.32mm(1/8인치) 압출품은 다음의 조성을 갖는다.

성분	중량%
CoO	2.99
MoO <sub>3</sub>	10.9
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	나머지

#### [실시예 2]

11.35kg(25파운드)의 알루미나 수화물을 53g의 산화규소분무 건조품과 함께 브랜더중에 주입한다.

상기에 13.62kg(30파운드)의 탈이온수중에 용해한 362g의 고란탄 히토류 질산염 용액을 천천히 첨가하고, 전체 혼합물이 완전히 균일하게 될때까지 혼합한다. 그 균일혼합물을 148.9℃(300°F)로 소성감량(loss of ignition)이 25중량%의 수준이 될때까지 건조한다. 그 건조물을 과립화하고, 3%의 스테아린산 알루미늄을 혼합하고 정제화한후, 676.7℃(1250°F)로 소성한다. 얻어진 정제를 코발트-몰리브덴아민 수용액중에 함침하고, 건조하여 다시 482.2℃(900°F)로 소성한다. 제조된 결과의 촉매는 다음의 조성을 가지고 있다.

성분	중량%
CoO	3.6
MoO <sub>3</sub>	15.5
ReO <sup>**</sup>	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지

\*\* ReO는 란타네움의 히토류 산화물을 표시함.

#### [실시예 3]

본 촉매는 구(球)형 알루미나에 담지시킨 코발트 몰리브덴인데 다음의 조성을 가지고 있다.

성분	중량%
CoO	4.5
MoO <sub>3</sub>	15.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지

질소 흡착에 의해 측정했을때 상기 촉매의 표면적은 신규의 촉매에 대해서는 130m<sup>2</sup>/g이었고, 사용된 촉매에 대해서는 74m<sup>2</sup>/g이었다.

#### [실시예 4]

상기 실시예 3의 구체(球)를 탄산칼륨 수용액중에 침지시킨다. 12중량% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 농도가 될때까지, 계속해서 촉매를 함침 및 건조시킨다. 그 촉매를 다음 426.8℃(800°F)의 온도로 하소시킨다. 질소흡착에 의해 측정했을 때 본 촉매의 초기표면적은 74m<sup>2</sup>/g이며, 사용상태에서의 표면적은 70m<sup>2</sup>/g이다.

#### [실시예 5]

본 실시예에서는 담지로서 마그네슘 알루미늄에이트 스피넬을 사용했다. 마그네슘 알루미늄에이트 스피넬은 특이한 화학적 및 물리적 특성을 가지며, 그 결과로서 담체의 갈라진 틈에 침착하는 촉매에 대하여 높은 내열성을 준다.

28.3부의 MgO, 63.7부의 알파알루미나 (10-15m<sup>2</sup>/g의 표면적) 및 8.0부의 알루미나(산 반응성 베어마이트형)를 질산용액과 혼합하여 마그네슘알 루미네이트 담체를 제조한다. 건조, 과립화, 및 윤활제와 혼합한후, 그 입자를 4.76mm(3/16인치)의 직경 및 3.18mm(1/8인치) 높이의 정제로 가압한다. 그 정제를 건조한후, 871.1℃(1600°F)로 하소하고, 용액에 함침하고, 하소에 의하여 촉매성분을 담지하고, 4.0중량%의 CoO 및 16중량% MoO<sub>3</sub>의 공정조성을 가진 촉매를 얻는다. 생성물의 분석결과는 다음과 같다 :

성분	중량%
CoO	3.87
MoO <sub>3</sub>	14.6
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	나머지

질소흡착에 의해 측정했을때 새로운 생성물의 표면적은 7.8m<sup>2</sup>/g이고, 사용된 생성물의 표면적은 7.2m<sup>2</sup>/g이었다.

#### [실시예 6]

실시예 5에 따라 제조된 3.76mm(3/16인치) 지름, 3.18mm(1/8인치) 높이의 정제형상의 촉매를 탄산칼륨 용액에 침지한후 건조시키고 충분한 시간동안 재함침 및 건조시키면 완성된 정제촉매는 4중량%의 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 함유한다. 그후 그 촉매를 426.8℃(800°F)로 하소시킨다. 이러한 정제의 공정 조성은 하기와 같다 :

성분	중량%
CoO	3.87
MoO <sub>3</sub>	14.6

$K_2CO_3$ 

4

 $MgAl_2O_4$ 

나머지

## [실시예 7]

실시예 5에 따라 제조된 촉매정제를 질산망간용액중에 침지시킨다. 침지한 정제를 다음에 건조하고, <sup>8</sup> 71.1℃ (1600°F)로 질산 망간이 이산화 망간( $MnO_2$ )으로 전화하는데 충분한 시간동안 하소시킨다. 그 촉매의 공칭조성은 하기와 같다 :

성분	중량%
CoO	3.71
MoO <sub>3</sub>	16.0
MnO <sub>2</sub>	0.5

새로운 촉매의 표면적은 측정하지 않았으나, 사용된 촉매의 표면적은 3.4㎡/g이었다(질소 흡착법에 의해 측정됨)

## [실시예 8]

실시예 5에 따라 제조된 촉매정제를 탄산칼륨 용액중에 침지 및 건조시키고, 다시 침지 및 건조를 반복하여, 4중량%의 탄산칼륨을 함침에 의하여 촉매에 첨가한다. 그 촉매를 426.8℃ (800°F)로 하소시킨다. 그 하소된 촉매를 다음에 질산망간 수용액에 침지하고, 426.8℃ (800°F)로 다시 건조하여, 질산망간을 산화망간으로 전화시킨다.

질산망간 용액이 산성이기때문에 그 촉매는 그대로 용액 침지에 의해 함침될 수 있다. 즉,  $K_2CO_3$ 의 불용해를 피하기 위하여 다단침지를 행하는 것을 피하였다. 사용후의 촉매의 표면적은 6.6㎡/g이었다. 한편 신촉매에 대하여 표면적의 측정을 행하지 않았으므로, 동일 조성의 다른 생성물에 대하여 질소흡착에 의해 측정한 결과 6.1-78㎡/g이었다.

## [실시예 9]

실시예 4에 따라 제조된 촉매구를 촉매상에 1중량%의 이산화 망간이 함유되도록 질산망간 용액중에 침지하여다. 그 촉매를 건조하고, 질산염이 산화물로 전화되도록 426.8℃ (800°F)에서 하소하였다. 그 촉매의 표면적은 새로운 상태에서는 175㎡/g이었고 사용후의 상태에서는 140㎡/g이었다. 조성은 다음과 같다 :

성분	중량%	성분	중량%
CoO	3.8	MnO <sub>2</sub>	0.82
MoO <sub>3</sub>	14.77	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.11		

X-선 회절 측정에 의하면 사용된 촉매는 감마 및 알파의 알루미나 형태이었다.

## [실시예 10]

탄산칼륨농도를 4중량%에서 10중량%로 증가한 이외는 상기 실시예 8에 기술한 것과 같은 방법에 의하여 또 다른 촉매를 제조한다. 이산화망간의 농도는 동일했다. 새로운 촉매의 공칭 조성은 하기와 같다 :

성분	중량%	성분	중량%
CoO	3.24	MoO <sub>3</sub>	17.5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.81	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	나머지
MoO <sub>2</sub>	0.23		

## [실시예 11]

본 실시예의 촉매를 이산화 망간농도를 1중량%에서 2중량%로 증가한 이외는 상기 실시예 10과 거의 같은 방법에 의해 제조한다. 분석에 의하면 신촉매의 조성은 하기와 같다 :

성분	중량%	성분	중량%
CoO	2.15	MnO <sub>2</sub>	1.53
MoO <sub>3</sub>	16.5	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	나머지
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.91		

## [실시예 12]

탄산칼륨의 농도를 10중량%로 감소하고, 이산화 망간의 농도를 2중량%로 증가시킨 이외는 상기에 9와 같은 방법으로 본 촉매를 조제한다. 본 촉매의 조성은 하기와 같다 :

성분	중량%	성분	중량%
CoO	4.0	MnO <sub>2</sub>	2.0
MoO <sub>3</sub>	16.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0		

## [실시예 13]

탄산칼륨의 농도를 4중량%로 감소하고 이산화망간의 농도를 2중량%로 하는 것이외는 상기 실시예 12와 같은 방법에 의하여 본 촉매를 제조한다.

## [실시예 14]

이 경우의 촉매 담체는, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 담체가 628.9℃ (1200°F), 871.1℃ (1600°F)이 아닌 648.9℃ (1200°F)로 하소된점을 제외하고는 상기 실시예 3에 기술된 방법으로 제조되었다. 하소된 정제를 그후 코발트-몰리브덴아민 용액중에 침지하고 건조시킨다. 그 순서를 여러번 반복하여, 산화코발트 농도를 약 4중량%으로, 산화몰리브덴 농도를 약 16%로 한다. 그후, 그 촉매를 건조하고, 하소하고 냉각시킨후, 탄산칼륨 용액에 침지하고 건조하여, 촉매상에 10중량%의 탄산칼륨을 함침시킨다. 그 촉매를 다시 소성하고 냉각하여, 질산망간의 침지에 의하여 1중량%의 MnO<sub>2</sub>가 함유되도록 함침시킨다. 그 촉매를 다시 하소하여 질산망간을 약 1중량%의 산화물로 전화시킨다. 신촉매의 표면적은 69m<sup>2</sup>/g인 반면 사용된 촉매의 표면적은 약 7m<sup>2</sup>/g이었다. (질소흡착에 의해 측정됨). 공칭조성은 다음과 같다 :

성분	중량%	성분	중량%
CoO	4.0	MnO <sub>2</sub>	1.0
MoO <sub>3</sub>	16.0	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	나머지
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0		

## [실시예 15]

본 촉매는 질산 망간 용액에 촉매를 최종으로 함침하는 것을 제외하는것 이외에는 상기에 14의 방법에 의해 제조된다. 그 결과의 촉매는 이산화망간을 포함하지 않는 외에는 동일하다. 신촉매의 표면적은 65.0m<sup>2</sup>/g이었고 사용된 촉매의 표면적은 4.3m<sup>2</sup>/g이었다.

## [실시예 16]

본 촉매는 이산화 망간이 2중량%가 아니고, 단지1중량%의 이산화망간이 촉매상에 함침되는 것 이외에는 상기 예 12와 같은 방법으로 제조된다. 신촉매의 표면적은 190m<sup>2</sup>/g이었으며, 사용된 촉매의 표면적은 107m<sup>2</sup>/g이었다. 공칭조성은 하기와 같다 :

성분	중량%	성분	중량%
CoO	4.0	MnO <sub>2</sub>	1.0
MoO <sub>3</sub>	16.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0		

신촉매에서 모든 알루미늄은 감마상이다. 사용된 촉매의 알루미늄은 알파상 및 감마상이었다.

## [실시예 17]

실시예 2의 촉매를 탄산칼륨용액중에 침지하고, 하소하여 10중량%의 탄산칼륨을 함침시킨다. 그 촉

매를 다음에 질산망간액중에 1회 침지하여, 최종 생성물에 1중량%의 이산화망간이 침지되도록 첨가한다. 426.8℃ (800°F)에서 하소하는 동안에 질산망간은 이산화 망간으로 전화된다.

성 분	중 량%	성 분	중 량%
CoO	4.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0
MoO <sub>3</sub>	16.0	MnO <sub>2</sub>	1.0
ReO	6.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지

[실시에 18]

4중량%의 산화코발트 및 16중량%의 산화몰리브덴이 촉매에 첨가되도록 코발트-몰리브덴아민 용액중에 감마 알루미늄으로 된 4.76mm(3/16인치) 지름 3.18mm(1/8인치)높이의 알루미늄 정제를 침지한다. 하소되자마자 금속염은 금속 산화물로 전환된다. 다음에, 하소된 촉매를 탄산칼륨 용액에 침지시킨다. 10중량%의 탄산칼륨을 포함한 촉매를 426.8℃ (800°F)에서 하소한후 하소되고 냉각된 촉매를 1중량%의 망간산화물 형태로서 표현됨)이 첨가되도록 질산망간용액에 1회 침지시킨다. 그촉매를 다시 426.8℃(800°F)에서 하소시킨다. 이와 같이 만든 신촉매 표면적은 124㎡/g이었으며, 최종 촉매의 표면적은 24㎡/g이었다. (질소흡착에 의해 측정됨). X선 회절측정에 의해 신촉매에는 감마 및 알파상의 2가지 상의 알루미늄이 존재한다는 것을 알 수 있다.

성 분	중 량%	성 분	중 량%
CoO	4.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0
MoO <sub>3</sub>	16.0	MnO <sub>2</sub>	1.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지		

[실시에 19]

실시에 2에 따라 제조된 촉매를 탄산칼륨 용액에 침지시킨다. 탄산칼륨의 농도가 10중량%에 달할때 까지 사의 공정을 반복한다. 그후 426.8℃ (800°F)에서 그 촉매를 하소하고 냉각한후 그 촉매를 질산망간용액에 침지시켜 1중량%의 망간(망간산화물로서 표현된 중량%)을 촉매상에 함침시킨후 전술된 바와 같이 촉매를 426.8℃ (800°F)에서 하소시킨다. 촉매의 표면적은 새로운 상태에서 122㎡/g이었다. 그 촉매는 감마 알루미늄을 함유한다.

성 분	중 량%	성 분	중 량%
CoO	4.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0
MoO <sub>3</sub>	16.0	MnO <sub>2</sub>	1.0
ReO	6.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지

[실시에 20]

본 촉매는 상기 실시에 16과 같은 방법에 따라 제조된다. 최종 촉매의 조성은 하기와 같다.

성 분	중 량%	성 분	중 량%
CoO	4.0	MnO <sub>2</sub>	1.0
MoO <sub>3</sub>	15.0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	나머지
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.0		

신촉매의 표면적은 86㎡/g이었으며 사용된 촉매의 표면적은 45㎡/g이었다. X선 회절에 의하면, 신촉매와 사용된 촉매에 알파상의 알루미늄이 존재함을 보여준다. 사용촉매에서 알루미늄의 크기는 2000 Å이었으며 사용된 촉매는 또한 164 Å의 크기를 갖는 황화 몰리브덴(MoS<sub>2</sub>)을 함유한다.

시험방법

산성 가스 전화 촉매의 활성시험결과를 표 1 및 표 2에 나타내었으며 시험조건도 표중에 나타나있다. 즉, 표 1에서의 무수가스공간속도는 4500vol/vol-hr이다. 가스 공간속도는 시간당 촉매 용적당의 표준 상태의 가스 속도를 나타내는 것이다. 표1에 있어서 실시에 9의 이중축진 탄산칼륨/산화망간 촉매를 표준으로서 선택하였다. 즉, 그 촉매의 상대활성은 100이라고 가정하며, 기타의 촉매활성은 상기 촉매와 비교한 값이다.

스팀대 가스의 비(比)와 압력, 촉매량도 또한 하기표에 나타나 있다. 시험을 행한 각 온도 즉,

232.2℃ (450°F), 287.8℃ (550°F) 및 343.3℃ (650°F) 온도는 거의 평형 접근 온도 값이다. 접근은 출구조성에서 계산한 열역학적 평형이 되는 온도와 조업온도와의 온도차로 정의된다. 즉, 일산화탄소와 스팀에서의 CO<sub>2</sub>와 수소 생성반응은 저온이 유리하므로 평형 접근의 수치가 낮으면 낮을수록, 촉매의 활성이 높게 된다.

[표 1]

산성가스 전화촉매의 활성시험결과

시험조건	건가스공간속도=4500	입구가스조성	CO(%)= 6.0
	스팀/가스비=1 : 1		CO <sub>2</sub> (%)=32.0
	압력kg/cm <sup>2</sup> (Psig)=30 (412)		N <sub>2</sub> (%)= 2.0
	촉매량(CC)=15		H <sub>2</sub> S(%)=
0.25			
H <sub>2</sub> (%)=나머지			

온도 °C (°F)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
343.3 출구 CO(%) (650)	5.95	5.95	5.34	4.75	5.55	4.77	5.50	5.50	5.77
슬러 CO(%)	1.98	2.29	2.05	1.44	2.68	1.50	2.30	1.23	1.16
평형점 $\left[ \begin{smallmatrix} ^\circ\text{C} \\ (^\circ\text{F}) \end{smallmatrix} \right]$	54.4 (98.00)	70.6 (127.00)	56.7 (102.00)	17.8 (32.00)	86.1 (155.00)	24.4 (44.00)	61.1 (110.00)	(0)	1.1 (2.00)
상대활성	32.00	26.20	27.70	47.30	19.20	42.50	24.10	135.00	100.00
287.8 입구 CO(%) (550)	5.86	5.86	5.51	4.81	5.74	4.85	5.50	5.50	5.89
출구 CO(%)	1.62	3.17	2.51	0.66	3.32	1.06	2.53	0.68	0.77
평형점 $\left[ \begin{smallmatrix} ^\circ\text{C} \\ (^\circ\text{F}) \end{smallmatrix} \right]$	116.1 (209.00)	158.3 (285.00)	137.8 (248.00)	8.9 (16.00)	34.4 (297.00)	46.7 (84.00)	127.2 (229.00)	4.4 (8.00)	13.9 (25.00)
상대활성	86.80	19.80	27.00	114.00	17.40	61.90	25.00	128.00	100.00
232.2 입구 CO(%) (450)	5.59	5.59	5.57	5.52	5.89	4.82	5.50	5.50	5.89
출구 CO(%)	1.30	4.06	3.91	0.68	3.77	1.33	2.64	0.39	0.40
평형점 $\left[ \begin{smallmatrix} ^\circ\text{C} \\ (^\circ\text{F}) \end{smallmatrix} \right]$	81.7 (147.00)	246.1 (443.00)	246.1 (443.00)	60.0 (108.00)	236.1 (425.00)	117.8 (212.00)	191.1 (344.00)	26.1 (47.00)	21.7 (39.00)
상대활성	23.20	9.10	10.10	65.60	12.80	38.00	21.40	101.00	100.00
CaO 공 칭(%)			4.50		4.00	3.87			
신 (%)	2.99	3.60	4.00	4.45	3.87	—	3.71	3.37	3.80
사 용 후(%)	2.93	2.66	3.83	3.75	3.07	—	—	—	3.18
MoO <sub>3</sub> 공 칭(%)			15.00		16.00	14.60			
신 (%)	10.90	15.50	13.10	14.43	14.60	—	16.00	16.01	14.77
사 용 후(%)	9.30	12.00	14.30	16.10	12.20	—	—	—	11.93
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 공 칭(%)	0	0	0	12.00	0	4.00	0	4.00	12.00
신 (%)				13.60		—		4.57	11.11
사 용 후(%)				11.58		5.89			7.43
MnO <sub>2</sub> 공 칭(%)	0	0	0	0	0	0	1.00	1.00	1.00
신 (%)							0.50	0.50	0.82
사 용 후(%)									0.69
퍼트루 불링(분석)(%)	0	6.30 (1.80)	0	0					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		나머지	나머지	나머지					나머지
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	나머지				나머지	나머지	나머지	나머지	
포진식 신 (m <sup>2</sup> /g)	160.00	188.00	130.00	74.00	7.80				175.00
사 용 후(m <sup>2</sup> /g)	131.00	59.00	74.00	70.00	7.20		3.40	6.60	140.00
X선 회절		MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + MgO	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
사 용 후			$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50	

표 1에 대하여 설명하건대, 232.3°C (450°F)로 조업하는 표준의 조건하에서는, 12중량%의 탄산칼륨과 1중량%의 산화망간에 의하여 촉진시킨 알루미늄아담체상의 산화 코발트-산화 몰리브덴촉매인 촉매(9)는 상대활성 100을 갖는다. 한편, 동일한 코발트 몰리브덴 조성을 마그네슘 알루미늄에이트 스피넬상에 가진 촉매(8)는 상대활성이 101이었다. 촉매(8)의 칼륨 농도는 4중량%이었으며 촉매(9)의 칼륨 농도는 12중량%이었다. 그러나 287.8°C(550°F)에서는 표준촉매(9)의 상대활성 100에 대하여 촉매(8)는 128이고, 343.3°C(650°F)에서 상대활성은 촉매(9)의 100에 대하여 135이었다. 또 343.3°C(650°F)에서 촉매(8)는 평형으로 조업하였다.

상기 실시예 7의 촉매는 탄산칼륨을 생략한외에는 상기 실시예 8의 촉매와 같은 조성인데, 그 실시예 7의 촉매의 상대활성은 232.2°C (450°F)에서 21 ; 287.8°C(550°F)에서 25 ; 343.3°C(650°F)에서 24이었다. 따라서 알칼리금속성분의 촉진제를 갖지 않은 마그네슘알루미늄에이트 스피넬상에 담체시킨 표준 코발트 몰리브덴촉매에 이산화망간을 첨가하는 것은 촉매에 대하여 어떠한 촉진효과를 보여주지 않는다.

실시예 6의 촉매는 실시예 8과 동일한 조성을 가지고 있으나, 산화망간을 포함하지 않는다. 그 실시예 6의 촉매는 232.2°C (450°F)에서 38 ; 287.8°C(550°F)에서 62 ; 343.3°C(650°F)에서 42.5의 상대활성을 갖는다.

환원하면, 상기 촉매는 촉진되지 않은 상기 실시예 2의 시판용 촉매보다 약간 더욱 작은 활성을 갖





287.8(550)	입구 CO(%)			
	출구 CO(%)			
	평행점온 $\left(\frac{^{\circ}\text{C}}{^{\circ}\text{F}}\right)$			
	상대환성			
282.2(450)	입구 CO(%)	5.52	6.52	6.06
	출구 CO(%)	1.24	1.66	1.49
	평행점온 $\left(\frac{^{\circ}\text{C}}{^{\circ}\text{F}}\right)$	103.8 (186.00)	131.1 (266.00)	123.2 (220.00)
	상대환성	56.80	45.60	45.90
CoO	공 칭			4.00
	신	3.24	2.15	3.81
	사 용 후	2.98	2.03	-
MoO <sub>3</sub>	공 칭			16.00
	신	17.50	16.50	15.98
	사 용 후	16.40	17.20	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	공 칭	10.00	10.00	10.00
	신	7.81	7.91	9.30
	사 용 후	6.13	7.09	—
MnO <sub>2</sub>	공 칭	1.00	2.00	2.00
	신	0.23	1.53	1.40
	사 용 후	0.19	1.32	—
퍼도류산화물	공 칭	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				나머지
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		나머지	나머지	
표면적 (m <sup>2</sup> /g)	신	109.00	122.00	62.00
	사 용 후		109.00	—
X선회절	신	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
	사 용 후	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	

13	14	15	16	17	18	19	20
			5.57	6.57	6.21	6.14	6.14
			1.99	2.81	1.25	1.88	1.21
			62.2 (112.00)	78.9 (142.00)	5.0 (9.00)	6.1 (11.00)	1.1 (2.00)
			30.50	24.70	77.70	70.00	100.00
			5.53		5.84	7.14	6.92
			1.77		0.75	0.99	0.81
			89.4 (161.00)		15.0 (27.00)	33.3 (69.00)	22.2 (40.00)

			40.60		110.00	81.50	100.00
6.06	6.08	6.08	5.45	5.45	5.84	6.92	6.92
3.65	0.58	0.93	0.83	1.38	0.68	0.85	0.67
224.4 (404.00)	41.1 (74.00)	81.7 (147.00)	77.2 (139.00)	116.1 (209.00)	48.9 (88.00)	88.3 (159.00)	68.9 (124.00)
16.60	99.40	69.50	72.50	51.70	80.70	86.40	100.00
4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
4.06	1.02	1.77	3.75	3.03	2.76	4.79	3.03
—	1.51	0.68	3.51	2.90	3.77	—	3.60
16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
16.56	12.73	16.85	19.07	16.01	11.46	18.29	12.43
—	9.94	10.30	12.13	10.38	11.84	—	14.38
4.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
4.09	12.28	11.75	11.75	12.68	14.81	9.81	12.29
	9.29	9.90	3.90	4.43	0.51		2.99
2.00	1.00	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
1.61	—		0.67	0.99	1.05	0.94	0.71
—	0.61		0.67	1.07	0.81	—	0.58
0	0	0	0	6.30	0	6.0	0
나머지			나머지	나머지	나머지	나머지	나머지
	나머지	나머지					
144.00	69.00	63.00	190.00	161.00	124.00	122.00	96.00
	7.00	4.30	107.00	128.00	24.00		45.00
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$
	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 50	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 60	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	—	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

다음에 표 2에 대하여 설명하건데, 활성 시험의 공간속도는 4500 내지 6759vol/vol-hr 로 증가하였다. 그러나 다른 모든 조건은 변경되지 않았다.

예를들면 마그네슘 알루미늄에이트 담체상에 동일성분을 함유시킨 상기 실시예 10 및 11에 있어서, 상기 실시예 11에 1중량%의  $\text{MnO}_3$ 를 부가적으로 첨가하여 그 성분을 1중량%에서 2중량%로 상승시키면 활성은 증가하지 않고 사실상 약간 감소한다. 즉, 상기 실시예 10의 상대활성은 232.2°C (450°F)에서 56.8에 대하여 상기 실시예 11은 46.6이었다. 실시예 12에서 2중량%의 이산화망간 및 10중량%의 탄산칼륨을 함유한 동일 촉매는 48.9의 상대활성을 갖는다. 상기 실시예 13에서, 탄산칼륨을 10중량%에서 4중량%로 감소시키면, 상대활성은 16.6으로 감소한다.

실시예 14에서 촉매의 상대활성은 99.4으로서 지극히 좋은 값을 갖는다. 상기 촉매는 실시예 10 및 11의 경우에서처럼 871.1°C (1600°F)이 아닌 648.9°C (1200°F)에서 하소를 실시했으며 마그네슘 알루미늄에이트 스피넬상에 담체화했다. 실시예 15에서 산화망간 성분을 생략하면 실시예 14의 상대 활성 99.4에 대하여 69.5가 되었다.

실시예 19 및 20은 어느것이나 알루미늄을 담체로하고 실질적으로 거의 동일한 조성을 가지며, 어느것이나 높은 활성값을 갖는다. 즉, 실시예 19의 상대활성은 86.4이었으며, 실시예 20에서는 100의 상대활성값을 갖는다(표 2참조)

칼륨화합물의 첨가는 표면활성의 금속산화물 촉매에 대해 촉진효과를 제공한다. 특정의 담체(예를들면, 마그네슘 알루미늄에이트스피넬, 아연 알루미늄에이트 스피넬 및 알루미늄)에 표면활성의 금속산화물을 담지하면 촉매의 활성이 증진된다. 표면활성의 금속산화물의 보기로서 주기율표 제 V-VII족의 전이원소의 산화물 및 제 V-VII 족 전이원소의 황화물과 결합한 산화코발트, 황화코발트, 황화니켈, 산화니켈을 들수있다. 본 발명은 그러나 이들 공지의 조성에 대하여 비교적 약간의 비율로 이산화망간과 같은 제 4주기 금속의 산화물(예 : 이산화망간)을 첨가하면 촉매활성에 대하여 칼륨 촉진제와의 상승효과가 제공된다는 것을 보여준다. 본 발명자들은 탄산칼륨 또는 이산화망간중 어느 하나만을 함유한 단일촉진 촉매의 활성에 비해 2중 촉진 촉매는 1.5-2.0배의 활성을 갖는다는 것을 알게되었다.

본 발명은 산성 가스중에 있어서, 일산화탄소와 스팀을 이산화 탄소와 수소로 전화하기 위한 2중으로 촉진된 촉매에 관한 것으로서 저온에 있어서도 예기치 않는 높은 활성을 가진 촉매를 제공한다.

본 발명은 상기와 같은 설명에만 한정되는 것이 아니고 많은 수정과 변경이 당업자사이에서 가능하

고 이들의 어느것이나 본 발명의 범위에 포함되는 것은 물론이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

a) 알루미늄성 촉매담체 : b) 산화코발트, 황화코발트, 산화니켈, 황화니켈 및 주기율표 제V-VII족 전이 금속 원소의 산화물 및 주기율표 제V-VII족 전이금속 원소의 황화물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 촉매성 활성 금속화합물 ; c) 약 2내지 15중량%에 해당되는 촉진 효과를주는 양의 알칼리 금속 화합물 및 d) 약 0.05 내지 7중량%에 해당하는 촉진효과를 주는양의, 22-25의 원자번호를 가지는 제4주기금속산화물 또는 황화물로 구성되는 촉매상에 일산화 탄소 및 촉매로 구성되는 합성 반응 가스혼합물을 상기 합성 반응가스 혼합물의 이슬점 온도이상의 148.9-537.7℃(300-1000°F) 온도 및 상기 합성 반응가스 혼합물의 이슬점 압력이하의 1-200기압하에서 통과시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로하는 수소 및 이산화탄소의 생성을 위한 스팀으로의 일산화탄소 접촉 전화방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알루미늄성 담체는 5-59중량%의 마그네슘 알루미늄네이트 스피넬 또는 아연알루미늄네이트 스피넬을 함유하는 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 알루미늄성 담체는 감마상의 산화알루미늄을 함유하는 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알루미늄성 담체는 알파상의 산화알루미늄을 함유한것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 알루미늄성 담체는 금속으로서 담체성분에 대하여 약 0.5-10중량%에 해당하는 안정화 효과를 주는 양의 란타넘계열희토류 산화물을 함유한 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 알칼리 금속 화합물은 주로 탄산칼륨인 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매 활성 금속화합물은 코발트 및 몰리브덴의 산화물 및 황화물의 적어도 1종을 함유하는 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 제4주기 금속성분은 망간이며, 산화물로 표현했을때 5중량% 이하의 농도로 존재하는 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서, 일산화탄소 및 스팀 혼합물은 황화합물을 포함한것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 합성가스 혼합물중의 황화합물은 황화수소 형(形)인 것을 특징으로하는 방법.

#### 청구항 11

a) 알루미늄성 담체 ; b) 산화코발트, 황화코발트, 산화니켈, 황화니켈, 및 주기율표 제V-VII족의 전이금속원소의 산화물 및 황화물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 촉매적 활성 금속 화합물 ; c) 약 2-15중량%에 해당하는 촉진효과를주는양의 알칼리금속 화합물 ; 및 d) 약 0.05-7중량%에 해당하는 촉진효과를 주는양의, 원자번호 22-25를 지닌 제4주기 금속의 산화물 또는 황화물로 구성되는 표면활성 CO 전화촉매.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 알루미늄성 담체는 5-95중량%의 마그네슘 알루미늄네이트 스피넬 또는 아연 알루미늄네이트 스피넬을 함유하는 것을 특징으로하는 촉매.

#### 청구항 13

제11항에 있어서, 상기 알루미늄성 담체는 주로 산화 알루미늄을 함유하는 것을 특징으로하는 촉매.

#### 청구항 14

제11항에 있어서, 상기 알루미늄성 담체는 주로 감마상의 산화 알루미늄을 함유한것을 특징으로하는 촉매.

#### 청구항 15

제11항에 있어서, 알루미늄성 담체는 주로 알파상의 산화알루미늄을 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매.

#### 청구항 16

제11항에 있어서, 상기 촉매 담체는 감마상의 산화알루미늄을 함유하며, 금속으로서 담체성분에 대하여 약 0.5-10중량%에 해당하는 안정화효과를 주는 양의 란탄계열희토류 산화물에 의하여 안정화되는 것을 특징으로 하는 촉매.

#### 청구항 17

제11항에 있어서, 상기 촉매적 표면활성 금속산화물 또는 황화물은 약 2-10중량% 농도의 산화코발트 또는 황화코발트를 함유하는 것을 특징으로 하는 촉매.

#### 청구항 18

제11항에 있어서, 상기 촉매적 활성금속은 약 5-20중량%의 산화몰리브덴 또는 황화 몰리브덴으로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매.

#### 청구항 19

제11항에 있어서, 알칼리금속화합물은 탄산칼륨으로 구성되는 것을 특징으로 하는 촉매.

#### 청구항 20

제11항에 있어서, 제4주기 금속 성분은 망간이고, 약 0.1-5중량%의 농도로 존재하는 것을 특징으로 하는 촉매.