



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0112802
(43) 공개일자 2007년11월27일

(51) Int. Cl.

B01J 23/38 (2006.01) *B01J 23/40* (2006.01)

B01J 21/04 (2006.01) *C01B 3/38* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7021245

(22) 출원일자 2007년09월14일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년09월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/005294

국제출원일자 2006년02월15일

(87) 국제공개번호 WO 2006/088936

국제공개일자 2006년08월24일

(30) 우선권주장

11/059,148 2005년02월16일 미국(US)

(71) 출원인

바스프 카탈리스트 엘엘씨

미국 07932 뉴저지주 플로르함 파크 캠퍼스 드라
이브 100 바스프 카탈리스트 엘엘씨

(72) 발명자

일리니치 올렉 미하일로비치

미국 뉴저지주 08852 먼마우스 정선 김벌리 코트
12

파라우토 로버트 제이.

미국 뉴저지주 08540 프린스턴 라벤더 드라이브 7
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 강승욱

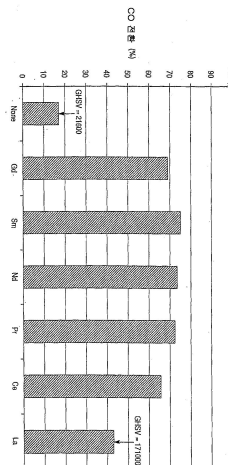
전체 청구항 수 : 총 30 항

(54) 희토류 원소에 의해 변형된 산화물 지지체를 가진 귀금속수성 가스 전화 반응 촉매

(57) 요약

본 발명은 탄소 함유 연소 첨가물과 희토류 산화물로 변형된 무기 산화물 지지체 상에 분산된 백금 족 금속을 포함하는 수성 가스 전화 반응 촉매에 관한 것이다. 또한 본 발명은 알루미늄, 백금 족 금속, 및 Pr과 Nd의 산화물을 함유하는 수성 가스 전화 반응 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

튀팅어 볼프강 프리드리히

미국 뉴저지주 08520 이스트 원저 윈도우 로드 16

양 샤올린

미국 뉴저지주 08820 에디슨 네더우드 씨클 48

특허청구의 범위

청구항 1

일산화탄소 및 스팀을 포함하는 투입 가스 스트림으로부터 수소를 생성하는데 유용한 촉매로서, 탄소 함유 연소(burn-out) 첨가물의 첨가 및 후속되는 열에 의한 상기 첨가물의 제거에 의해 변형된 무기 산화물 지지체를 포함하며, 상기 변형된 지지체에 분산된 백금 족 금속을 함유하는 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 백금 족 금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 및 이리듐으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 백금 족 금속은 상기 무기 산화물 지지체를 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 산화물 지지체는 상기 무기 산화물 지지체에 대해 약 1 내지 20 중량% 양으로 상기 첨가물을 첨가하여 변형된 것인 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 연소 첨가물은 당, 전분, 리그닌, 곡분(grain flour), 목분, 및 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 첨가물은 목분인 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 무기 산화물 지지체는 희토류 산화물의 첨가에 의해 더 변형된 것인 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 희토류 산화물은 무기 산화물 지지체에 대해 약 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 무기 산화물 지지체는 알루미늄인 촉매.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 변형된 무기 산화물 지지체에 첨가된 알칼리 금속 화합물을 더 포함하는 촉매.

청구항 11

일산화탄소 및 스팀을 포함하는 투입 가스 스트림으로부터 수소를 생성하는데 유용한 촉매로서, 상기 촉매는 희토류 산화물에 의해 변형된 알루미나 지지체 및 백금 족 금속을 포함하고, 상기 희토류 산화물은 프라세오디뮴 및 네오디뮴 산화물로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 백금 족 금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 및 이리듐으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 촉매.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 백금 족 금속은 상기 알루미늄 지지체를 기준으로 0.1 내지 10 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 희토류 산화물은 변형된 알루미늄 지지체에 대해 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것인 촉매.

청구항 15

제11항에 있어서, Li, Na, K, Rb, 또는 Cs을 포함하는 알칼리 금속 성분을 더 함유하는 촉매.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 알칼리 금속 성분은 상기 알루미늄 지지체에 대해 0.2 내지 15 중량% 양의 금속으로서 존재하는 것인 촉매.

청구항 17

제1항 또는 제11항에 있어서, 상기 촉매는 허니콤 모노리스(monolith) 상에 증착된 담층 조성물의 형태인 촉매.

청구항 18

일산화탄소 및 스팀을 포함하는 투입 가스 스트림으로부터 수소를 생성하는 방법으로서, 탄소 함유 연소 첨가물의 첨가 및 후속되는 열에 의한 상기 첨가물의 제거에 의해 변형된 무기 산화물 지지체를 포함하는 촉매와 투입 가스 스트림을 접촉시키는 단계를 포함하며, 상기 촉매는 상기 변형된 무기 산화물 지지체에 분산된 백금 족 금속을 함유하는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 백금 족 금속은 상기 무기 산화물 지지체에 대해 약 0.1 내지 10 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 변형된 무기 산화물 지지체는 희토류 산화물의 첨가에 의해 더 변형되는 것인 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 희토류 산화물은 상기 더 변형된 무기 산화물 지지체에 대해 약 2 내지 20 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 촉매는 허니콤 모노리스 상에 증착된 담층 조성물의 형태인 방법.

청구항 23

제18항에 있어서, 상기 가스 스트림이 150 °C 이상의 온도에서 상기 촉매와 접촉되는 것인 방법.

청구항 24

제18항에 있어서, 상기 연소 첨가물은, 열에 의한 상기 첨가물의 제거 이전에 상기 변형된 무기 산화물 지지체를 기준으로 약 1 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 25

제18항에 있어서, 상기 연소 첨가물은 당, 전분, 리그닌, 곡분, 목분, 및 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 26

제21항에 있어서, 상기 촉매는 알칼리 금속 성분을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 27

일산화탄소 및 스팀을 포함하는 투입 가스 스트림으로부터 수소를 생성하는 방법으로서, 프라세오디뮴 및 네오디뮴 산화물로부터 선택된 희토류 산화물의 첨가에 의해 변형된 알루미늄 지지체, 및 상기 알루미늄 지지체에 분산된 백금 족 금속을 포함하는 촉매와 상기 투입 가스 스트림을 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 백금 족 금속은 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 및 이리듐으로 이루어지는 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 상기 희토류 산화물은 변형된 알루미늄 지지체에 대해 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 30

제27항에 있어서, 상기 촉매는 알칼리 금속 성분을 더 포함하는 것인 방법.

명세서

기술 분야

- <1> 본 발명은 활성 및 안정성이 개선된 백금 족 금속계 수성 가스 전화 반응 촉매로 수성 가스 전화 반응을 수행하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 일산화탄소 (CO)와 스팀 (가스상 H₂O)의 반응에 의해 수소를 발생시키기 위한, 특히 수소, 물, 및 일산화탄소를 포함하는 가스 스팀으로부터 수소를 발생시키기 위한 이러한 촉매들의 사용 방법에 관한 것이다. 본 발명의 촉매 및 방법은, 예를 들어 연료 전지, 특히 양자 교환 막 (PEM) 연료 전지에 공급될 가스 스트림에서 수소를 발생시키는데 유용하다.

배경 기술

- <2> 연료 전지는 화학에너지를 전기로 직접 전환함으로써 열역학적 효율을 제한하는 기계적 공정 단계를 없애고, 여러 분야에서 전력 공급원으로 제안되어 왔다. 연료 전지는 일산화탄소, 탄화수소 및 일산화질소 등의 1차 오염원의 방출이 거의 없는 내연 기관보다 2~3배 효율적일 수 있다. 탄화수소를 개질하여 연료 전지에 동력을 공급하는 연료 전지 구동 운송수단은 이산화탄소(온실 가스)를 덜 산출하고, 연료 전지 효율을 증진시킨다.
- <3> PEM 연료 전지 [고체 폴리머 전해제 또는 (SPE) 연료 전지라고도 함]를 포함하는 연료 전지는, 환원제 (수소)와 산화제 (산소) 사이의 화학반응에서 연료 전지에 공급될 전력을 발생시킨다. PEM 연료 전지는 대개 이온 교환수지 막인 막으로 구분된 음극 및 양극을 포함한다. 음극 및 양극 전극은 일반적으로 미분 탄소 입자들, 상기 탄소 입자들 상에 지지된 촉매 입자들 및 촉매 입자들과 탄소 입자들로 혼합된 양자 전도성 수지로 구성된다. 전형적인 PEM 연료 전지 작동에서, 수소 가스는 전도성 탄소 전극에 증착된 백금 반응촉매로 구성된 음극에서 수소 이온으로 전해질 산화된다(electrolytically oxidized). 양자는 양자 교환 막으로 불리는 술폰산의 플루오로폴리머일 수 있는 이온 교환 수지 막을 관통한다. H₂O는 그 다음 양극에서 전해질 환원된 산소와 양자가 혼합될 때 생성된다. 이 공정에서 외부 회로를 통한 전자 스트림은 전극을 가로질러 전기적 전류를 생성한다. 막 전극 어셈블리 및 연료 전지의 예는 미국 특허 번호 제5,272,017호에 기재되어 있다.
- <4> 연료 전지 프로세서 (또는 연료 전지 개질기)는 연료 전지에 수소함유 가스 스트림을 공급한다. 연료 전지 프로세서는 수소가 풍부한 공정 스트림을 생성하기 위해서 스팀이 탄화수소 원료 (예를 들어, 천연 가스, LPG) 및 탄화수소 유도체 (예를 들어, 알코올)를 개질시키는 반응기를 포함한다. 탄화수소를 개질시키는 스팀으로부터의 다른 부산물은 일산화탄소 및 이산화탄소를 포함한다. 예를 들어, 메탄은 하기 두 반응에 의해 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소로 전환된다:

- <5>
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{COCH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2$$

- <6> 그 다음 생성된 가스는 공정 스트림이 수성 가스 전화 반응에서 스팀과 일산화탄소의 반응에 의해 수소가 더 풍부해지는 수성 가스 전화 반응기에서 반응된다:
- <7> $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- <8> 연료 전지 프로세서에서, 상기 반응은 종종 열 조절의 목적으로 그리고 배출구 CO 농도를 최소화하기 위해서 두 단계로 수행된다. 두 단계 중 제1 단계는 더 높은 온도 (약 350 °C)에서 반응이 가장 능률적이고, 크로미아(chromia)와 산화철의 혼합을 기초로 하는 촉매들을 사용하여 일반적으로 수행된다. 제2 단계는 더 낮은 온도 (약 200 °C)에서 수행되고, 구리 및 아연 물질의 혼합물을 기초로 하는 촉매를 사용하여 일반적으로 수행된다.
- <9> 수성 가스 전화 반응을 수행하는데 사용될 수 있는 다른 촉매들은 알루미늄 지지체 상의 백금 또는 산화세륨 지지체 상의 백금 등의 백금계 촉매를 포함한다. 약 300°C를 넘는 온도에서 작동될 때 수성 가스 전화 반응을 사용하여 수소를 생성하는데 효과적인 한편, 수성 가스 전화 반응 촉매들은 또한 하기에 나타낸 바와 같이 수소와 CO의 반응을 촉진시켜 메탄(CH₄)의 형성을 일으킬 수 있다:
- <10> $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.
- <11> 이 바람직한 부반응은 일산화탄소 1 몰당 3 몰의 수소를 희생하여 메탄으로 전환시킨다. 메탄 생성은 또한 하기 나타낸 식에 따라 이산화탄소로 이러한 조건 하에서 일어날 수 있다:
- <12> $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- <13> 이 부반응에서, 이산화탄소 1 몰당 4 몰의 수소를 소비하여 메탄으로 전환시킨다. 수성 가스 전화 반응 동안 메탄의 생성(이하 "메탄 생성"이라 함)은 수성 가스 전화 반응으로부터 얻는 수소를 극도로 감소시키기 위해 발열 반응에서 수소 가스를 소비하는 부반응이다. 또한, 메탄 생성 반응은 촉매 층 온도의 증가를 가속화시킨다. 이 특성은 발열 반응이 이산화탄소 외에도 일산화탄소를 메탄화하는 급한 반응을 초래할 수 있다는 부담이 존재한다. 막대한 수소 손실이 발생하고, 촉매는 고온에 의해 손상될 수 있다. 또한, 메탄은 온실 가스이다. 연료 전지는 방출 없는 에너지 생성자로서 공시되고, 메탄의 방출은 바람직하지 않다. 메탄은 연료 전지의 정상적인 작동 조건 동안 발화하기가 어려워, 측정가능한 양으로 메탄을 생성하는 것은 환경적으로 불리하다.
- <14> 코발트(Co), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 로듐(Rh) 및 니켈(Ni)등의 금속이 또한 WGS 촉매로서 사용되어 왔으나, 보통은 선택적인 WGS 반응에 너무 활성적이어서 일반적인 반응 조건하에서 CH₄로의 CO의 메탄화를 일으킨다. 즉, 수성 가스 전화 반응에 의해 생성된 수소는 상기 촉매들의 존재하에서 존재하는 CO와 반응하여 메탄을 산출함으로써 소비된다. 이 메탄 생성 반응 활성은 수성 가스 전화 반응 촉매로서의 Co, Ru, Pd, Rh 및 Ni 등의 금속의 유용성을 제한한다.
- <15> 따라서, 수소 및 일산화탄소를 함유하는 가스 혼합물로부터 수소가 풍부한 합성가스를 제공하기 위하여 적당한 온도 (예를 들어, 약 450 °C 이하)에서 수소 생성에 매우 활성적이고 매우 선택적인 촉매, 및 수소가 풍부한 합성가스의 생성 방법에 대한 필요성이 존재한다.
- <16> 발명의 요약
- <17> 하나의 구체예에서, 본 발명은 일산화탄소 및 스팀을 함유하는 투입 가스 스트림으로부터 수소를 생성하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 무기 산화물 지지체; 상기 무기 산화물 지지체 상에 분산된 백금 족 금속을 함유하는 촉매와 투입 가스 스트림을 접촉시키는 단계를 포함하며; 상기 지지체는 촉매의 활성 및 안정성을 증가시키는 희토류 산화물에 의해 변형된다. 또한 하소 동안 지지체의 연소된(burned-out) 첨가물로 산화물 지지체를 더 변형시킴으로써 안정성 개선이 달성된다.
- <18> 본 발명에 따르면, 출원인들은 신규 백금 족 금속계 촉매를 사용하여 일산화탄소와 스팀으로부터 수소를 생성하기 위해 수성 가스 전화 반응의 수행 방법을 알아냈다. 수성 가스 전화 반응에 대한 촉매 활성은 통상적인 백금 금속계 촉매를 가지고 유사한 조건하에서 수행되는 공정보다 개선된다. 신규 촉매는 촉매 활성 및 촉매의 항에 이징(the resistance to aging)을 개선하기 위해 변형된 무기 산화물 지지체를 포함한다.
- <19> 본 발명의 촉매들은 거기에 희토류 산화물의 첨가에 의해 변형된 무기 산화물 지지체 상에 분산된 촉매체로서 하나 이상의 백금 족 금속을 포함한다. 무기 산화물 지지체는 목분(wood flour) 등의 연소 첨가물의 함유에 의해 더 변형될 수 있고, 첨가물은 하소 동안 상기 지지체로부터 제거된다. 촉매들은 기재상에 증착된 압출물, 정제, 또는 담층 조성물의 형태일 수 있다. 촉매의 바람직한 형태는 모노리스(monolith) 기재상에 증착된 담층 조

성물의 형태이다.

발명의 상세한 설명

- <25> 조성물에서 유용한 백금 족 금속들은 하나 이상의 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬 및 이리듐을 포함한다. 바람직한 백금 족 금속은 백금이다. 일반적으로, 촉매 조성물에는 0.1 중량% 이상의 백금 족 금속이 있다. 촉매 조성물에는 바람직하게는 약 0.5 내지 10 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.75 내지 5 중량%의 백금 족 금속이 있다. 1.0 내지 10 중량% 수준의 백금 족 금속이 또한 좋은 예가 된다.
- <26> 유용한 무기 산화물 지지체는 고 표면적 무기 산화물 지지체를 포함한다. 이러한 무기 산화물 지지체는 예컨대 활성 알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리카 및 희토류 금속 산화물을 포함한다. 다른 유용한 지지체는 이러한 무기 산화물들의 조합을 포함한다. 바람직하게는, 무기 산화물 지지체의 비표면적은 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이다. 더욱 바람직하게는, 무기 산화물 지지체의 비표면적은 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이다.
- <27> 모든 구체예에 있어서, 촉매는 희토류 산화물에 의해 변형된 무기 산화물 지지체 상에 백금 족 금속을 분산시킴으로써 형성되는 것이 바람직하다. 백금 족 금속은 무기 산화물 지지체를 주입시키기에 충분한 시간 동안 백금 족 금속의 수용성 또는 수분산성 염과 지지체를 접촉시키는 단계, 이어서 건조 단계에 의해 변형된 무기 산화물 지지체에 분산되는 것이 바람직하다. 주입은 최소한의 부피의 백금 염 용액이 무기 산화물 지지체를 적시는데 사용된 초기의 습기를 사용하여 수행될 수 있다. 다른 구체예에서, 주입은 더 큰 비율의 백금 족 금속염 용액을 사용하여 달성할 수 있다. 유용한 백금 족 금속염에는 질산 백금, 아민 가용성 수산화 백금, 질산 팔라듐, 아세트산 팔라듐 및 질산 루테튬이 포함되나 이에 한정되는 것은 아니다. 백금 족 금속 성분을 함유하는 지지체 물질은 바람직하게는 약 400°C 이상의 온도에서 하소되어 백금 족 금속 또는 산화물을 형성할 수 있다.
- <28> 촉매의 활성 및 안정성, 특히 항에이징은 촉매에 희토류 금속 산화물을 첨가하여 무기 산화물 지지체를 변형시킴으로써 개선될 수 있다는 것을 알았다. 희토류 금속은 원소 주기율표의 원자 번호 57-71로 표현된다. 바람직하게는, 무기 산화물 지지체로 통합된 희토류는 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 및 가돌리늄의 산화물을 포함한다. 희토류 금속 산화물은 무기 산화물 지지체를 주입하기에 충분한 시간 동안 희토류 금속의 수용성 또는 수분산성 염과 무기 산화물 지지체를 접촉시키는 단계, 이어서 건조 단계에 의해 무기 산화물 지지체 상에 분산되는 것이 바람직하다. 주입은 최소한의 부피의 백금 염 용액이 무기 산화물 지지체를 적시는데 사용된 초기의 습기를 사용하여 수행될 수 있다. 다른 구체예에서, 주입은 더 큰 비율의 백금 족 금속염 용액을 사용하여 달성할 수 있다. 하지만, 바람직하게는 희토류 원소의 수용성 염의 수용액을 지지체 또는 이의 수화 전구체와 혼합하여 페이스트 또는 슬러리를 형성한다. 페이스트 또는 슬러리를 건조시키고 이어서 알려진 방법에 의해 하소시킨다. 유용한 희토류 금속염은 희토류 염화물, 황산염, 질산염, 아세트산염 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 건조에 이어, 희토류 염은 약 300°C 이상의 온도에서 공기 중 하소에 의해 산화물로 전환된다. 희토류 산화물은 일반적으로 촉매에 대해 2 내지 20 중량%를 포함할 것이다. 3 내지 15 중량% 정도의 희토류 산화물이 또한 좋은 예가 된다.
- <29> 놀랍게도, 백금 족 금속 촉매의 안정성은 무기 산화물 지지체를 상기 지지체 양에 대해 1 내지 20 중량%의 연소 첨가물과 혼합시키고, 첨가물을 소비하는 온도로 가열함으로써 향상될 수 있다. 일반적으로, 연소 첨가물은 탄소계 물질이다. 연소 첨가물의 예로는, 당, 전분, 및 리그닌 또는 나무, 밀, 옥수수, 호밀 등의 곡분이 있다. 폴리에틸렌 산화물, 폴리비닐 알코올 등의 수용성 폴리머가 또한 사용될 수 있다. 일반적으로 무기 산화물 지지체로부터 탄소계 연소 첨가물의 첨가 및 후속되는 제거가 어떻게 촉매 안정성을 개선하는지 알 수 없다. 초기에는 연소 첨가물의 소비가 지지체에서 공극률을 증가시킨다고 생각했지만, 그러한 증가된 공극률은 관찰되지 않았다. 미량으로 지지체에 분산되어 남아있는 연소 재의 화학 조성이 이로인 효과를 제공할 수 있는 것으로 예상된다. 따라서, 유리 탄소 함유량 또는 혼적량의 알칼리 또는 알칼리성 토금속은 향상된 활성을 제공할 수 있다. 이외에도, 나중에 나타내겠지만, 무기 산화물 운반체에 연소 첨가물의 첨가, 및 후속되는 열에 의한 첨가물의 제거는 촉매 활성이 유지되도록 촉매의 항에이징을 크게 향상시킨다.
- <30> 무기 산화물 지지체와 혼합된 탄소 함유 연소 첨가물의 양은 일반적으로 지지체에 대해 약 2 내지 15 중량% 범위일 것이다. 약 2 내지 10 중량% 미만의 첨가물 양이 또한 좋은 예가 된다. 목표는 촉매의 다공성 구조를 변경하기 위해 연소 첨가물로서 촉매 제조에 사용된다고 알려져 있고, 본원에서 기재된 바와 같이 변형되지 않은 산화물 지지체와 변형된 지지체 사이의 공극률 차이는 보이지 않는다. 하소 후, 혼적량의 첨가물이 지지체에 분산되어 남아있는 것으로 보인다. 혼적 함유량의 첨가물 재의 물리적 및/또는 화학적 특성이 바람직한 촉매 활성 증진을 제공한다는 이론이 성립된다. 명확하게, 촉매 무기 산화물 지지체에 연소 첨가물의 첨가 및 예컨대 500

℃ 이상의 온도에서 열에 의한 이의 후속되는 제거가 촉매의 안정성을 향상시킨다는 것을 알았다. 특히, 무기 산화물 지지체로의 연소 첨가물의 첨가 및 후속되는 하소에 의해 촉매의 에이징 속도가 실질적으로 감소된다.

<31> 연소 첨가물은 일반적으로 첨가물과 무기 산화물을 건조 또는 액체 상태로 혼합하는 단계, 충분한 물을 첨가하여 균일한 페이스트 또는 슬러리를 형성하는 단계, 및 그 다음 상기 페이스트를 약 20 내지 150 ℃의 온도에서 건조시키는 단계, 약 500 내지 1,000 ℃에서 0.1 내지 6시간 동안 공기 중 하소시키는 단계에 의해 무기 산화물 지지체로 통합된다. 예를 들어, 알루미늄이 지지체로서 사용되는 경우에, 목분 등의 첨가물은 산화 알루미늄 1 수화물 및 충분한 물과 건조혼합하여 페이스트를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 무기 산화물 지지체 물질, 연소 첨가물, 및 회토류 금속염을 충분한 물과 혼합하여 페이스트를 형성하는 단계, 건조 단계 및 그 다음 전술한 온도에서 하소시키는 단계에 의해, 거기에 분산된 재료로서 혼적량의 연소 첨가물을 함유하는 회토류 산화물에 의해 변형된 무기 산화물 지지체를 산출한다는 것을 알았다. 지지체 형성에 이어, 백금 금속은 전술한 바와 같이 지지체 상에 증착될 수 있다. 건조 혼합에 있어서, 무기 산화물 지지체의 크기는 일반적으로 약 1 내지 약 100 마이크로미터이고, 연소 첨가물의 크기는 약 0.5 내지 약 50 마이크로미터일 것이다. 예를 들어, 연소 첨가물은 또한 수용성 용액으로서 액체 상태로 지지체와 혼합될 수 있다.

<32> 무기 산화물 지지체, 백금 족 금속, 및 회토류 성분을 포함하는 본 발명에 따른 촉매의 초기 활성은 알칼리 금속 화합물의 첨가에 의해 증진될 수 있다는 것을 또한 알았다. 특히, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 및 세슘 화합물의 첨가가 초기 촉매 활성을 증가시킨다는 것을 알았다. 일반적으로, 알칼리 금속 성분은 물에 알칼리 금속 화합물을 분산시키고 변형된 무기 산화물 지지체를 투입함으로써 촉매에 첨가시키고, 공기 중에서 건조 및 하소시켜 알칼리 금속 산화물을 산출할 수 있다. 알칼리 금속 화합물은 백금 주입과 동시에 첨가되거나 분리된 단계에서 첨가될 수 있다. 주입에 의한 촉매로의 통합을 위해, 알칼리 금속 성분은 예를 들어 수산화물, 또는 염화물, 질산염, 황산염, 탄산염 등 또는 알칼리 금속 아세트산염 등의 저급의 유기산의 알칼리 금속염의 형태일 수 있다. 일반적으로, 알칼리 금속으로서 촉매에 통합된 알칼리 금속 성분의 양은, 회토류 산화물에 의해 변형된 지지체에 대해 약 0.1 내지 15 중량% 범위이고, 0.5 내지 10 중량%의 양도 또한 좋은 예가 된다. 알칼리 금속 성분의 첨가에 의한 촉매 활성의 초기 증진은 연소 첨가물의 첨가 및 후속되는 증기화가 있거나 없거나 나타난다. 본 발명으로 지지체가 알칼리 금속 성분의 첨가 이전에 연소 첨가물에 의해 변형된다는 이론이 또한 성립된다. 알칼리 금속염의 첨가에 후속되는 지지체의 하소는 앞서 기술한 바와 같이 연소 첨가물을 필수적으로 제거할 것이다.

<33> 촉매의 담층 조성물, 압출물 및 정제는 백금 족 금속, 회토류 금속 산화물, 알칼리 금속 산화물, 및 하소되고 지지체로부터 실질적으로 제거된 연소 첨가물을 함유하는 분말 촉매 조성물로부터 형성되는 것이 바람직하다. 대안으로, 상기 백금 족 금속은 촉매 조성물이 임의의 유용한 형태로 형성된 후에 첨가될 수 있다.

<34> 촉매가 압출물 형태인 본 발명의 구체예에서, 회토류 금속 산화물과 혼적량의 연소 첨가물에 의해 변형된 무기 산화물 지지체, 및 백금 족 금속을 함유하는 하소된 분말 촉매는 일반적으로 바인더와 혼합하고, 원하는 모양의 다이(die)를 통해 압출되고, 건조 및 하소된다. 대안으로, 연소 첨가물에 의해 변형된 무기 산화물 지지체, 및 회토류 금속 산화물, 및 선택적으로 바인더를 함유하는 분말 촉매는 압출, 건조 및 하소될 수 있다. 그 다음 하소된 압출물에 백금 족 금속 및 알칼리 금속 성분이 주입될 수 있다. 일반적인 유용한 바인더는 알루미늄 (예를 들어, 슈도보에마이트), 실리카 바인더, 클레이 바인더, 지르코니아 바인더 등의 수화된 형태를 포함한다. 후속되는 하소는 지지체 상에 원하는 촉매적 활성의 금속성 입자들을 산출하고, 연소 첨가물을 혼적량으로 존재하는 재료로 전환시킨다.

<35> 정제는, (1) 회토류 산화물로 변형되고 연소 첨가물을 함유하는 하소된 분말 산화물 지지체와 바인더를 혼합하는 단계; (2) 혼합된 분말과 바인더를 정제, 펠렛, 비드, 실린더 또는 공동 실린더를 포함할 수 있는 원하는 형태로 형상화하는 단계; 및 (3) 상기 형상화된 촉매를 하소시키는 단계에 의해 제조될 수 있다. 정제 형상화 단계 전 또는 후, 상기 지지체에 백금 족 금속을 주입할 수 있다.

<36> 기재상에 증착시키기 위한 촉매의 담층 조성물(또는 "슬러리")은 당업계에 공지된 방법을 사용하여 제조된다. 바람직하게는, 촉매는 충분한 물을 사용하여 현탁액으로서 불필시켜 원하는 농도의 슬러리를 제조한다. 담층 슬러리에 있는 고형분의 농도는 기재에 마지막으로 증착된 촉매 코팅의 두께를 조절하는 방법으로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 수성 슬러리에 있는 고형분 중량%의 증가는 더 두꺼운 촉매 코트를 초래할 것이다.

<37> 기재상에서 촉매를 고정시키기 위해 입자 크기가 작은, 예를 들어 10 μm 미만 슬러리를 제조하는 것이 일반적으로 이롭다. 따라서, 슬러리의 입자 크기 분포를 일반적으로 측정하고, 원하는 입자 크기가 달성될 때까지 밀링(milling)을 계속한다. 여기서 다시, 알루미늄의 수화 형태 등의 바인더, 예컨대 슈도보에마이트는 기재 벽에

담층의 부착을 향상시키기 위해 슬러리에 선택적으로 포함된다.

- <38> 담층 슬러리는 당업자에게 잘 공지된 방법에 의해 기체에 증착된다. 따라서, 예를 들어 전형적인 허니콤 기체 제조에 있어서, 지지된 백금 족 금속계 촉매 층은 기체가 완전히 잠길만한 충분한 부피의 슬러리를 함유하는 저장소에 기체를 디핑함으로써 제조할 수 있다. 코팅된 기체는 이어서 건조 및 하소될 수 있다.
- <39> 상기 언급한 바와 같이, 본 발명의 담층 촉매 조성물은 기체상에 증착되어 코팅된 모노리스 기체를 형성한다. 다양한 기체가 사용될지라도, 기체는 거기까지 연장되는 다수의 미분된 가스 스트림 통로 (채널)를 갖는 하나 이상의 모노리스 바디가 있는 유형이 바람직하다. 바람직하게는, 모노리스 기체는 입구 또는 배출구 단면으로부터 기체의 종축을 가로질러 연장되는 다수의 미세한, 평행한 가스 스트림 통로를 갖는 유형으로, 상기 채널들이 열려 그곳으로 통하여 유체가 흐르도록 한다 (종종 "허니콤 기체"로 언급됨). 기체의 입구 및 출구로부터 반드시 직선인 통로들은, 상기 통로들을 통해 흐르는 가스들이 촉매 물질에 접촉되도록 담층 조성물에서 촉매 조성물이 코팅될 수 있는 벽에 의해 한정된다.
- <40> 모노리스, 허니콤 기체들은 다양한 크기 및 배열(configurations)로 시판되고 있다. 모노리스 기체의 스트림 통로들은 사다리꼴, 직사각형, 정사각형, 사인꼴, 육각형, 타원형, 원형 등의 임의의 적합한 횡단면 형상 및 크기일 수 있는 얇은 벽 채널이다. 그러한 모노리스 기체들은 제곱 인치의 횡단면 당 최대 약 700 또는 이상의 스트림 채널 ("셀")을 함유할 수 있으나, 거의 사용될 수 없다. 예를 들어, 기체는 제곱 인치 ("cpsi") 당 약 60 내지 600, 더욱 일반적으로는 약 200 내지 400 셀을 가질 수 있다.
- <41> 허니콤 기체를 위한 다양한 유형의 구성 물질이 알려져 있다. 허니콤 기체는 금속 또는 세라믹 물질을 포함하는 다양한 물질로 제조될 수 있다. 몇몇 구체예에서, 모노리스 기체는 하나 이상의 금속 산화물, 예컨대 알루미늄, 알루미늄-실리카, 알루미늄-실리카-티타니아, 몰라이트, 코디어라이트, 지르코니아, 지르코니아-세리아, 지르코니아-스피넬, 지르코니아-몰라이트, 규소-카바이드 등으로 이루어지는 세라믹 다공성 물질로 제조할 수 있다. 세라믹 모노리스의 몇몇 비제한적인 예는 지르코늄, 티탄산바륨, 포셀린, 산화 토륨, 산화 마그네슘, 스테아타이트, 붕소 또는 규소 탄산염, 코디어라이트-알파-알루미나, 질화 규소, 스폰듀민, 알루미늄-실리카 마그네시아, 지르콘 규산염, 규선석, 마그네슘 규산염, 지르콘, 페타라이트, 알파 알루미나 및 알루미늄규산염으로 제조된 것들을 포함할 수 있다. 본 발명용 기체로서 사용하기 위한 시판중인 물질의 예는 알루미늄-마그네시아-실리카 물질인 코디어라이트이다.
- <42> 금속성 모노리스 기체는 스테인레스 강철 또는 다른 적합한 철을 기반으로 하는 침식 저항성 합금 (예를 들어, 철-크롬 합금) 등의 내화성 금속으로 제조된 허니콤 기체일 수 있다. 금속 모노리스는 예를 들어, KANTHAL의 상표하에 시판되는 것과 같이, 크롬, 알루미늄 및 코발트의 합금으로부터 생성될 수 있거나, 또는 FECRALLOY의 상표 하에 시판되고 있는 철, 크롬, 알루미늄 및 이트륨의 합금으로부터 생성될 수 있다. 금속은 또한 탄소 강철 또는 단순한 주철일 수 있다. 모노리스 기체들은 전형적으로, 평평하고 주름진 금속 시트를 차례차례 놓고, 상기 적층 시트를 관모양의 배열 안으로 상기 배열에 평행한 각에 대하여 회전시킴으로써 상기한 물질들로부터 제조되어, 제곱 인치의 단면적 당 약 200 내지 약 1,200 범위일 수 있는 다수의 미세한, 평행한 가스 스트림 통로를 갖는 원통형 바디를 제공할 수 있다. 금속성 물질로부터 전형적으로 형성된 열 교환기는 또한 모노리스 구조로서 사용될 수 있다.
- <43> 다른 구체예에서, 기체는 세라믹 또는 금속 발포체로 제조될 수 있다. 발포체 형태의 기체는 선행 기술 (예컨대 본원에 참고문헌으로 통합된 미국 특허 번호 제3,111,396호 참조)에서 잘 알려져 있다.
- <44> 본 발명은 또한 본 발명의 촉매를 사용하기 위한 공정에 관한 것이다. 바람직한 구체예에서, 본 발명의 촉매들은 수성 가스 전화 반응을 통해 수소를 생성하기 위한 공정에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 촉매는 일산화탄소 및 스팀을 함유하는 투입 가스 스트림으로 충전된 반응기에 통합되어 방출 가스 스트림에서 생성물로서 수소 및 이산화탄소를 생성할 수 있다.
- <45> 공정을 위한 투입 가스 스트림의 조성물은 반응물 일산화탄소의 공급원에 따라 다양해질 수 있다. 본 발명의 공정은 일산화탄소 농도가 20 부피% 이하의 농도로 존재할 때 특히 효과적이다. 전형적으로, 투입 가스 스트림 안으로 도입된 일산화탄소의 양에 대해 물 과량의 스팀이 사용된다. 일반적으로, 1:1 (즉, "1.0") 과 20:1 (즉, "20.0") 사이의 $H_2O:CO$ 몰비가 투입 가스 스트림에서 바람직하고, 일산화탄소의 높은 전환을 위해서는 더 높은 비율이 특히 바람직하다.
- <46> 본 발명에 따른 공정의 연료 전지 적용에 있어서, 투입 가스 스트림은 전형적으로 일산화탄소 및 스팀 외에도 10 부피% 이상의 수소를 함유한다. 더 높은 부피, 예를 들어 30~40 부피%보다 큰 수소가 종종 연료 전지 적용

에서 이용된다. 투입 가스 스트림은 전형적으로 10~25 부피%의 이산화탄소를 함유한다.

- <47> 일산화탄소, 이산화탄소, 스팀 및 수소 이외에, 투입 가스 스트림은 질소, 및 미량의 올레핀, 알코올, 알데히드 및/또는 다른 탄화수소를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 투입 가스 스트림은 4~5 부피% 이하의 탄화수소를 함유한다.
- <48> 수성 가스 전화 공정의 유용한 작동 온도는 약 150 내지 450 °C이다. 바람직한 작동 범위는 250 내지 400 °C이다. 이러한 촉매에 대한 최적 온도 범위는 그것을 수성 가스 전화 반응기에서 "고온" 성분으로서 제공하는 연료 프로세서 반응기 안으로의 통합을 위한 이상적인 후보자로 만든다. 예를 들어, 백금 금속 촉매를 기초로 하는 촉매는, 전형적으로 약 350°C에서 작동하는 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 등의 고온 철-크롬계 수성 가스 전화 반응 촉매를 대신하여 사용할 수 있다.
- <49> 반응 영역 압력은 반응 혼합물의 이슬점 압력 아래에서 유지되는 것이 바람직하다. 약 500 psig 이하의 대기압 등의 더 낮거나 더 높은 반응 영역 압력이 사용될 수 있다는 것을 인지해야 한다.
- <50> 바람직하게는, 수성 가스 전화 반응 공정은 하나 이상의 반응 영역에서 함유된 촉매 위로 통과되는 반응물과 연속방식으로 수행된다. 표준 조건하에서 건조 가스를 주성분으로 하여 측정된 약 500 내지 50,000 hr^{-1} VHSV의 가스상 1시간의 공간 속도는 대부분의 연료 전지 작동에 특히 적합하다. 촉매가 모노리스 기재에 증착된 담층 조성물 형태인 구체예에서, 100,000 hr^{-1} VHSV을 넘는 공간 속도가 가능하다. 모노리스 기재상에 증착된 담층 조성물 형태의, 본 발명의 촉매에 대한 바람직한 작동 범위는 1,000-50,000 VHSV이다. 당업자들은 더 낮은 가스 반응물 스트림 비율이 더욱 완전한 CO 전환을 보장한다는 것을 인지할 것이다.
- <51> 본 발명의 수성 가스 전화 반응 촉매 및 공정들이 수소 생성을 요구하는 임의의 적용에서 사용될 수 있지만, 특히 유용한 적용은 연료 전지에 수소를 공급하는 연료 프로세서 등의 장치에서이다. 상기 기술한 바와 같이, 이러한 시스템은 전형적으로 탄화수소 연료(예를 들어, 천연 가스, 가솔린, 연료 오일, 액체 페트롤륨 가스 등)를 수소 연료로 전환시키는 일련의 반응기들을 포함한다. 반응기에서 일어나는 전환은 수소를 생성하기 위해 개질 반응 및 수성 가스 전화 반응을 포함한다. 마지막으로 연료 전지에 공급되는 수소 원료 스트림(예를 들어, 일산화탄소 및 황 성분)에서 원치않는 성분들을 감소시키는 장치에서 다른 반응기 및 부속 디바이스들이 또한 포함될 수 있다.

실시예

<52> 실시예 1

- <53> 네오디뮴에 의해 변형된 알루미늄 지지체 물질을 적당한 양의 네오디뮴 질산염 6수화물 수용액과 함께 Al_2O_3 분말을 주입하고, 공기 중에서 120°C에서 4시간 동안 건조시키고, 공기 중에서 450°C에서 2시간 동안 하소시켜 제조하였다. 생성된 네오디뮴에 의해 변형된 알루미늄 지지체 물질은 Al_2O_3 에 대해 5중량%의 Nd_2O_3 를 함유했다. 생성된 촉매가 지지체 물질의 중량에 대해 3 중량%의 Pt를 함유하도록 하기 위해 지지체 물질에 백금 아민 염을 더 주입하고, 120°C에서 건조시키고, 500°C에서 하소시켰다.

- <54> 0.75 그램의 촉매를 실험실 스트림 반응기에 로딩하고 원료 가스(9.8% CO, 7.7% CO_2 , 52.5% H_2 , 및 30% H_2O 의 혼합물)를 흘려주면서 최대 350°C까지 가열하였다. 촉매는 수성 가스 전화 반응 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 을 일으켰다. 반응의 진행은 온라인 적외선 가스 분석기 ZRH (Fuji Electric, Japan)로 CO 배출구 농도를 측정함으로써 조절하였다. 촉매는 20시간 동안 연속해서 테스트했다. 촉매 성능은 (i) 초기 활성 및 (ii) 에이징 속도에 의해 특성화하였다. 초기 활성은 테스트 초기에 달성된 CO 전환율로서 표현하고; 에이징 속도는 테스트의 지속 기간에 의해 구분된 CO 배출구 농도의 변화로서 표현하였다.

- <55> 촉매 테스트 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었는데, 이는 실시예 1~7에 기재된 샘플에 대한 각각의 초기 활성 및 에이징 속도를 보여준다. 달리 표시되지 않는 한, GHSV는 $144,000 \text{ h}^{-1}$ 와 같다.

<56> 실시예 2

- <57> 네오디뮴 질산염 6수화물 대신에 란타넘 질산염 6수화물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 대로 촉매를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 촉매를 테스트하고, 그 테스트 결과는 도 1~2에 나타내었다.

- <58> 실시예 3
- <59> 네오디뮴 질산염 6수화물 대신에 프라세오디뮴 질산염 6수화물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 대로 촉매를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 촉매를 테스트하고, 그 테스트 결과는 도 1~2에 나타내었다.
- <60> 실시예 4
- <61> 네오디뮴 질산염 6수화물 대신에 가돌리늄 질산염 6수화물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 대로 촉매를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 촉매를 테스트하고, 그 테스트 결과는 도 1~2에 나타내었다.
- <62> 실시예 5
- <63> 네오디뮴 질산염 6수화물 대신에 세륨 질산염 6수화물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 대로 촉매를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 촉매를 테스트하고, 그 테스트 결과는 도 1~2에 나타내었다.
- <64> 실시예 6
- <65> 네오디뮴 질산염 6수화물 대신에 사마륨 질산염 6수화물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 대로 촉매를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 촉매를 테스트하고, 그 테스트 결과는 도 1~2에 나타내었다.
- <66> 실시예 7
- <67> Al_2O_3 지지체에 어떠한 희토류 도핑제를 첨가하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 대로 촉매를 제조하였다. 실시예 1에 기재된 바와 같이 촉매를 테스트하고, 그 테스트 결과는 도 1~2에 나타내었다.
- <68> 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 알루미늄 지지체를 희토류 산화물로 변형시키는 것은 변형되지않은 샘플에 대해 초기 활성을 현저히 증가시킨다. 실시예 1~7에 기재된 촉매에 대한 에이징 속도는 다양하다 (도 2). 단지 Pr 및 특히 Nd의 첨가는 변형되지않은 샘플에 대해 두드러지게 더 낮은 에이징 속도를 초래한다.
- <69> 실시예 8
- <70> 네오디뮴에 의해 변형된 알루미늄 지지체를 다음과 같이 제조하였다: (1) 100 g의 산화 알루미늄 단수화물을 6 g의 목분과 건조혼합하고; (2) 1.2% HNO_3 수용액 120 cc에 용해된 23.74 g $Nd(NO_3)_3$ 을 Al_2O_3 /목분 혼합물에 첨가하고, 균일한 페이스트로 혼합하고; (3) 상기 페이스트를 120℃에서 2시간 건조시키고; (4) 건조된 페이스트를 800℃에서 2시간 동안 하소시켰다. 생성된 알루미늄-네오디뮴 산화물 지지체 물질은 Al_2O_3 에 대해 12 중량% Nd_2O_3 을 함유했다. 지지체 상에 4중량% 백금 증착을 실시예 1에서와 같이 수행하였다. 또한 촉매 테스트를 실시예 1에서 기재한 바와 같이 수행하였다. WHSV는 107,000이었다. 촉매의 에이징 속도는 도 3에 도해한 바와 같이 2580.5 ppm/day로 결정되었다.
- <71> 실시예 9
- <72> 목분을 사용하지 않는 것을 제외하고는, 실시예 8에서 기술한 바와 같이 네오디뮴에 의해 변형된 알루미늄 지지체를 제조하였다. 지지체 상에 4중량% 백금 증착 및 촉매 테스트를 실시예 8에서 기재한 바와 같이 수행하였다. 촉매의 에이징 속도는 도 4에 도해한 바와 같이 8533.5 ppm/day로 결정되었다.
- <73> 지지체로의 목분의 첨가는 초기 활성 저하를 가장 줄일 수 있는 더욱 안정한 촉매를 산출했다.
- <74> 실시예 10
- <75> 실시예 8에서 기술한 바와 같이 제조된 촉매에 탄산 나트륨 용액을 더 주입하였다. 주입을 위해 고려된 탄산 나트륨의 양은 Na이 없는 촉매의 중량에 대해 2 중량% Na(원소로서)에 상응하였다. 주입된 촉매를 120℃에서 2시간 건조시키고, 2시간 동안 450℃에서 공기 중에서 하소시켰다.
- <76> 실시예 10과 실시예 8의 촉매 활성을 동일한 조건하에서 수성 가스 전화 반응을 수행하여 비교하였다. 원료는 5.6% CO , 7.0% CO_2 , 30.1% H_2 , 27.3% N_2 , 및 30% H_2O 의 혼합물이었다. 수행중에, 촉매 온도는 분당 3℃씩 200℃에서 300℃로 증가하도록 설정하였다. GHSV는 23,000 h^{-1} 와 같았다. 테스트 결과는 도 5에 나타내었다. 알 수 있는 바와 같이, 전반적인 온도 차에서 Na촉진된 촉매는 비촉진된 유사물에 대해 반응기 배출구에서 두드러지게 더 낮은 CO 농도 (즉, 더 높은 활성)를 산출했다.

산업상 이용 가능성

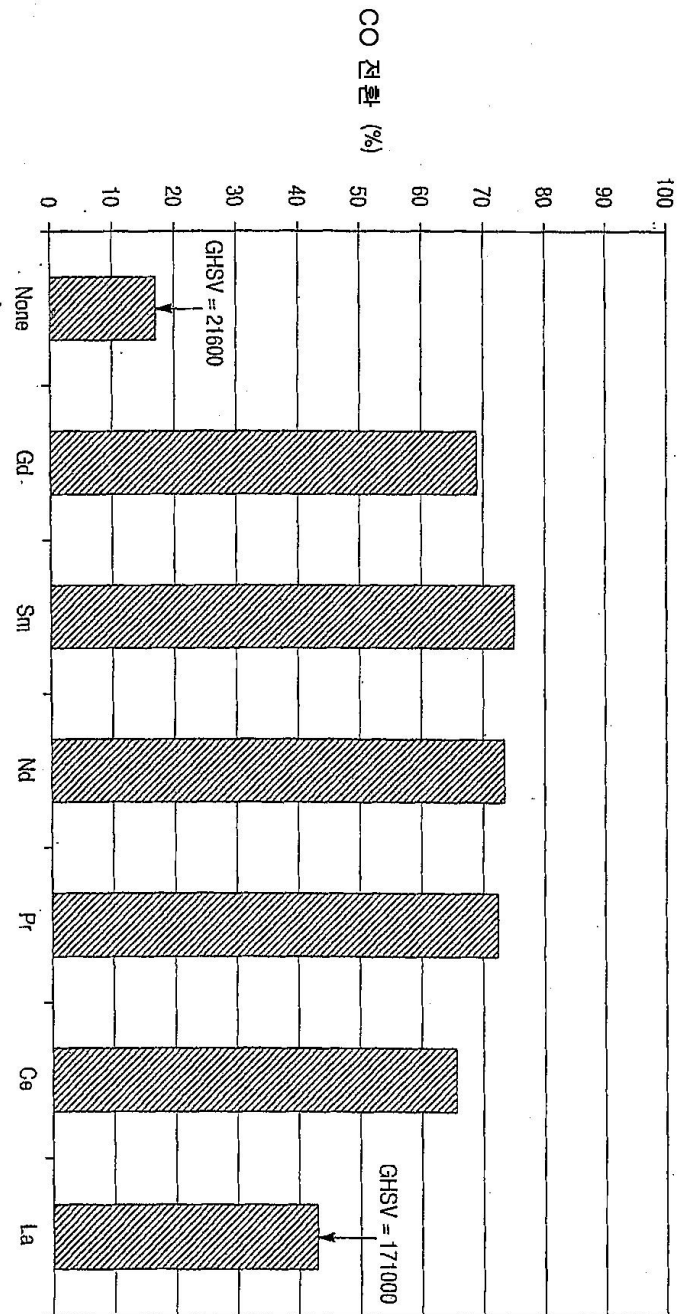
<77> 상기 명세서가 주어지면, 여러 가지 다른 특성, 변경, 및 개선이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 그러한 다른 특성, 변경, 및 개선은 본 발명의 일부분으로 간주되며, 그것의 범위는 후술될 청구항에 의해 결정되어야 한다.

도면의 간단한 설명

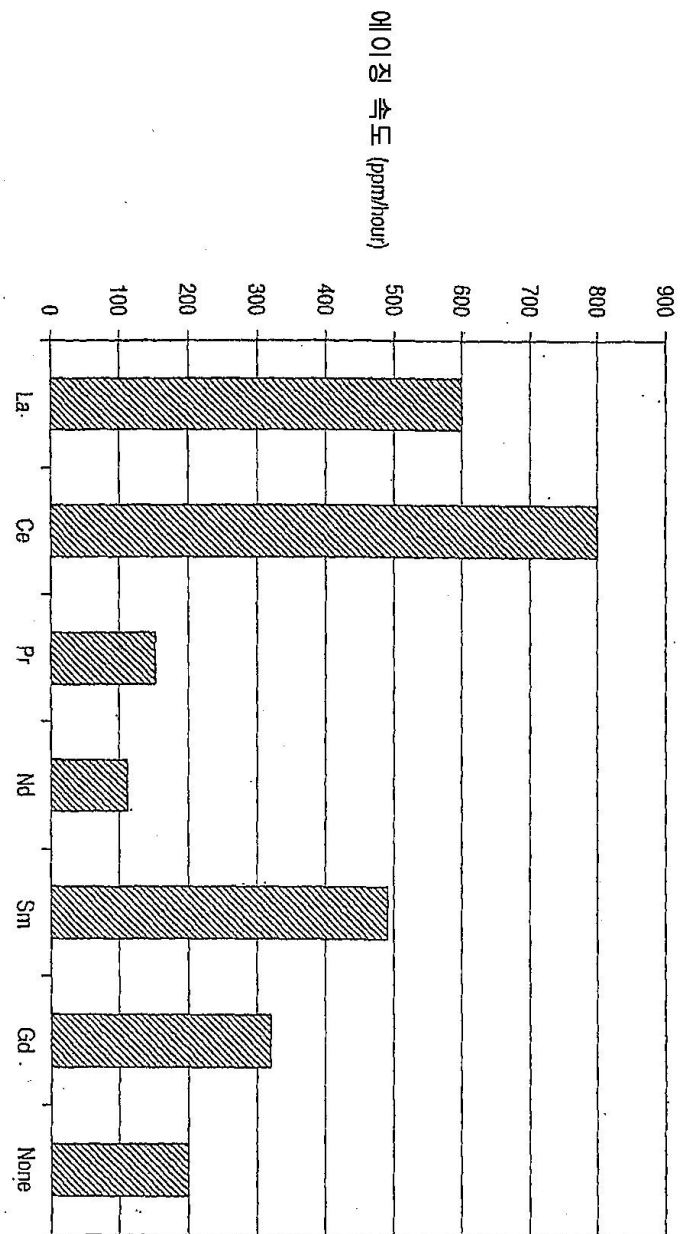
- <20> 도 1은 수성 가스 전화 반응 동안에 상이한 희토류 산화물에 의해 변형된 알루미나 지지체에 대해 Pt 촉매의 활성을 비교하는 막대 그래프이다.
- <21> 도 2는 수성 가스 전화 반응 동안에 상이한 희토류 산화물에 의해 변형된 알루미나 지지체에 대해 Pt 촉매의 안정성을 비교하는 막대 그래프이다.
- <22> 도 3은 수성 가스 전화 반응 동안에 NdO_3 및 목분에 의해 변형된 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 에이징 속도 그래프이다.
- <23> 도 4는 수성 가스 전화 반응 동안에 Nd_2O_3 로 변형되고 목분으로 변형되지않은 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 에이징 속도 그래프이다.
- <24> 도 5는 수성 가스 전화 반응 동안에 Nd_2O_3 및 목분에 의해 변형된 Na-촉진 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매와 비촉진 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 활성을 비교하는 그래프이다.

도면

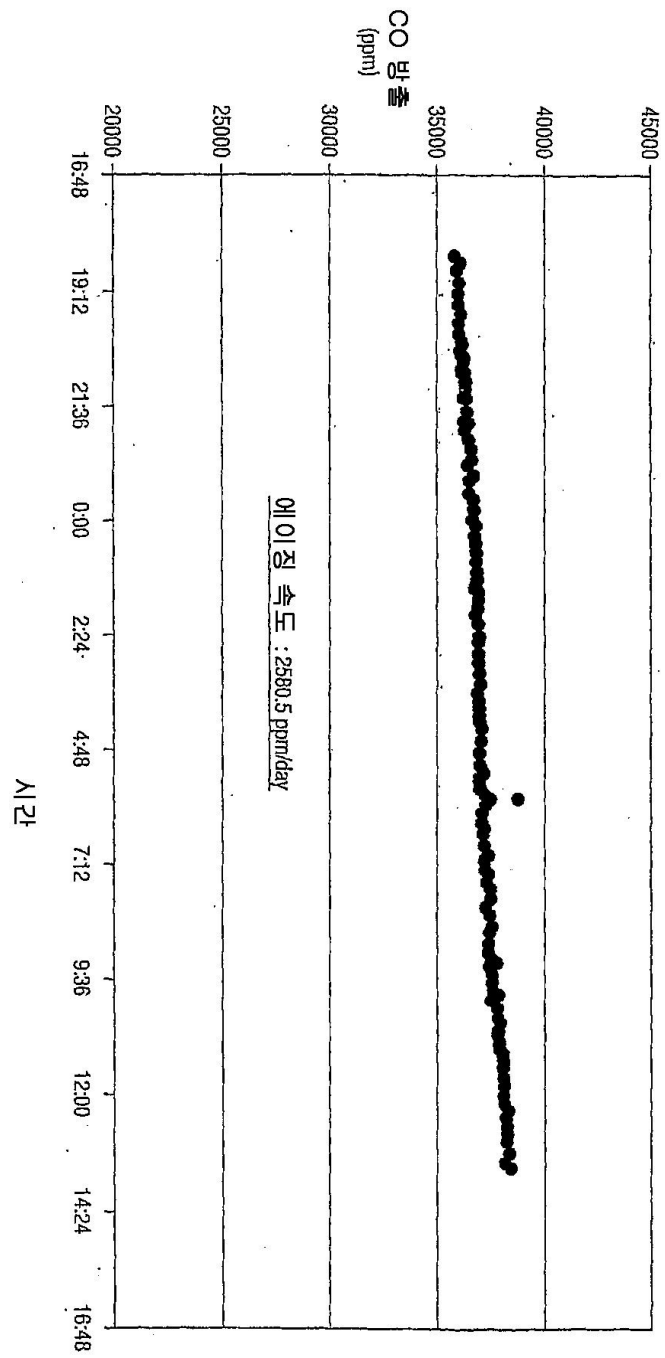
도면1



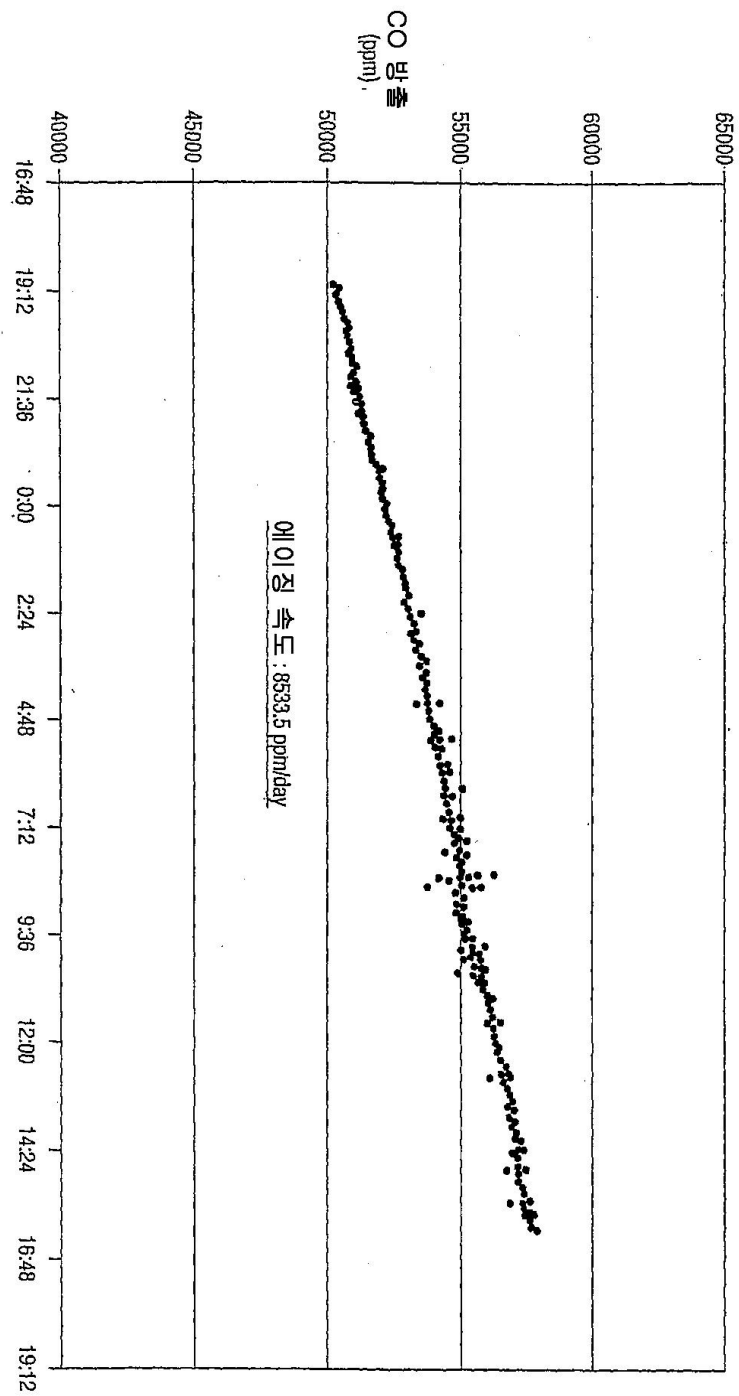
도면2



도면3



도면4



도면5

