



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월19일
(11) 등록번호 10-0839055
(24) 등록일자 2008년06월11일

(51) Int. Cl.

B01J 21/04 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0005996

(22) 출원일자 2007년01월19일

심사청구일자 2007년01월19일

(56) 선행기술조사문헌

논문 2005*

KR1020070081847 A

US6913739 B2

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

이중협

서울 강남구 대치동 316 은마아파트 27-1206

김우영

서울시 관악구 봉천4동 1684-3 101호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양부현, 윤여강, 이문섭

전체 청구항 수 : 총 1 항

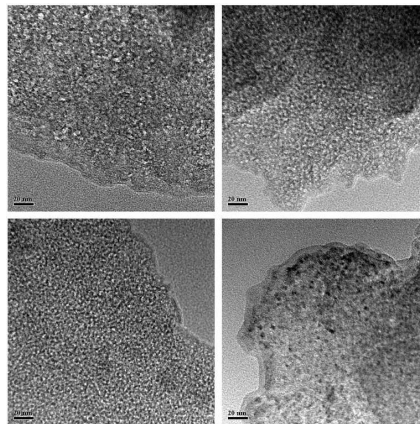
심사관 : 고흥열

(54) 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매

(57) 요약

본 발명은 일산화탄소의 선택적 산화반응하는 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기존의 백금이 담지된 알루미늄 촉매에 비해 세리아의 첨가를 통해 산소의 이동을 용이하게 하여 일산화탄소의 선택적 산화반응효율을 높이고, 알루미늄의 구조로 인하여 뛰어난 안정성을 가지며, 활성 성분으로 고가의 백금 대신 산화구리를 사용함으로써 경제성 및 실용성이 높은 촉매와 상기 촉매의 일산화탄소 선택적 산화반응 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

주지봉

경기도 고양시 덕양구 화정동 961 은빛마을아파트
1102동 502호

김영훈

서울시 중구 신당동 349-203 202호

김필

경상북도 영주시 부석면 소천리 30번지

송인규

서울시 강남구 도곡2동 527 도곡렉스아파트 405동
1104호

이관영

서울시 영등포구 여의도동 55-1번지 대우 트림프월
드 A동 2104호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매 제조방법:

- a) 계면활성제 및 알콜 혼합 용매에 알루미늄 전구체, 세리아 전구체 및 산화구리 전구체를 혼합하여 마이셀 (micelle)을 형성하는 단계;
- b) 상기 a)단계에서 얻어진 용액에 물을 첨가하여 교반시켜 가수분해 및 응축 반응을 일으키는 단계;
- c) 상기 b)단계에서 얻어진 결과물을 건조하고 이를 350 ~ 550 °C로 열처리하는 단계.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 일산화탄소와 선택적 산화반응을 위한 기공성의 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매에 관한 것이다.
- <5> 순수한 수소 기체는 차세대 에너지 시스템에서 가장 이상적인 에너지원으로 알려져 있으나 안전과 저장 문제로 인하여 활용에 어려움을 겪고 있다. 따라서 가솔린이나 알코올 등의 천연가스를 개질하여 수소를 생산 및 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 개질기를 통한 수소 생산의 경우, 필요로 하는 수소뿐만 아니라 부산물로써 연료전지 촉매를 피독시키는 일산화탄소가 발생한다. 생성된 일산화탄소는 수성가스화 반응을 통해 일부분이 이산화탄소로 전환되지만 열역학적으로 0.5 ~ 1.0 % 이하를 만들기가 어렵다. 일산화탄소에 의하여 쉽게 피독되는 백금 계열의 연료전지 촉매를 사용하기 위해서는 일산화탄소의 농도가 50 ppm 이하로 감소되어야 하므로 추가적인 선택적 일산화탄소 산화 반응이 필수적이다.
- <6> 현재 일산화탄소의 선택적 산화반응 촉매로는 알루미늄에 담지된 백금 촉매가 주로 사용되고 있으나, 백금 촉매의 경우 매장량이 한정되어 있는 고가의 귀금속 촉매이므로 이를 대체할 촉매의 개발이 필요하다. 산화구리의 경우 일산화탄소 산화반응에 활성이 있음이 알려져 있으나 백금 촉매에 비하여 낮은 활성을 가진다. 또한 세리아의 경우 산소 분자를 흡착, 산소 원자로 해리시켜 산화구리와 같이 사용되었을 경우 일산화탄소 산화 반응 활성을 증가시킨다. 그러나 세리아만으로는 기상 상태의 촉매 반응에 유리한 기공성 구조를 안정하게 유지시키기 어렵다는 단점이 있다.
- <7> 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술들의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매를 이용하는 경우, 기존의 백금이 담지된 알루미늄 촉매에 비해 일산화탄소의 선택적 산화반응효율을 높이고, 뛰어난 안정성을 가지며, 고가의 백금 대신 산화구리를 사용함으로써 경제성 및 실용성을 높일 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 따라서, 본 발명의 주된 목적은 일산화탄소의 산화 반응에 활성을 보이는 산화구리를 활성 물질로 사용하고, 산소의 이동을 향상시켜 산화 반응의 활성을 향상시키는 세리아와 이의 구조 안정성 증가를 위한 알루미늄을 활용하여 산화구리가 담지된 중형 기공성 알루미늄-세리아 복합 촉매를 제공하는 데 있다.
- <9> 본 발명의 다른 목적은 상기 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매를 이용하여 일산화탄소를 선택적으로 산화시키는 방법을 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

- <10> 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 일산화탄소와 선택적으로 산화반응하는 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매를 제공한다.
- <11> 본 발명에 있어서, 활성성분이 담지된 복합 촉매란 담체 위에 활성 성분이 물리적 또는 화학적으로 부착되어 있는 것을 의미하며, 본 발명에서 제조된 복합 촉매의 경우는 알루미늄이 중형 기공성을 가지는 주된 골격을 형성하며 세리아와 산화구리가 고르게 섞여 있음을 말한다. 본 발명의 복합 촉매는 도 2의 TEM (투과전자현미경) 사진에서 볼 수 있듯이 매우 균일한 2.5 ~ 3 nm의 기공이 고르게 분포되어 있으며, 본 발명에서 제시한 범위 안에서 금속 입자들이 매우 고르게 분산되어 있다.
- <12> 본 발명의 복합 촉매가 일산화탄소와 선택적으로 산화 반응한다는 것은 실제 천연가스를 개질하여 수소를 생산 및 활용하는 데 있어, 연료전지에 필요한 수소와는 반응하지 않고 연료전지의 촉매를 피독시키는 일산화탄소만을 특이적으로 선택하여 산화 반응한다는 것을 의미한다.
- <13> 본 발명의 복합 촉매에서, 상기 산화구리는 복합 촉매의 1 ~ 15 중량%로 담지된 것이 바람직하며, 산화구리의 담지량이 1 중량% 미만일 경우에는 활성점이 너무 희석되고, 15 중량%를 초과하는 경우에는 활성점의 분산이 고르지 못하게 된다. 다시 말해서, 본 발명의 전체 복합 촉매 (산화구리+알루미늄+세리아) 1g의 촉매 중 산화구리가 0.01 ~ 0.15 g 포함되어 있는 것이 바람직하다.
- <14> 본 발명의 복합 촉매에서, 상기 복합 촉매에서 알루미늄과 세리아는 2:1 ~ 5:1의 중량비율로 혼합된 것이 바람직하며, 알루미늄과 세리아를 혼합할 때 세리아의 양이 알루미늄 100 중량부를 기준으로 20 중량부 미만일 경우에는 세리아가 너무 희석되고, 50 중량부를 초과하는 경우에는 세리아의 분산이 고르지 못할 뿐만 아니라 구조의 안정성 측면에서 바람직하지 못하다.
- <15> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 본 발명의 촉매가 충전된 반응기에 일산화탄소, 산소 및 수소를 공급하고 100 ~ 250 °C의 온도에서 반응시켜 일산화탄소를 선택적으로 산화시키는 방법을 제공한다.
- <16> 본 발명에 있어서, 상기 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매를 반응기에 충전하여 100 내지 250 °C의 온도에서 일산화탄소 가스의 선택적 산화반응을 수행할 수 있다. 반응온도가 100 °C 미만이면 활성이 낮고, 250 °C를 초과하는 경우 에너지효율 측면과 촉매의 안정성 면에서 바람직하지 못하다.
- <17> 본 발명에 있어서, 상기 반응기는 산화반응에 영향을 받지 않는 스테인레스 스틸 등의 어떤 재질로 된 반응기도 사용가능하며, 본 발명에서는 본 발명자가 제작한 석영으로 된 고정층 반응기를 사용하였다.
- <18> 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매 제조방법을 제공한다:
- <19> a) 알루미늄 전구체를 녹인 알콜 용액, 세리아 전구체 및 산화구리 전구체를 녹인 알코올 용액을 혼합하여 마이셀 (micelle)을 형성하는 단계;
- <20> b) 상기 a)단계에서 얻어진 용액에 물을 첨가하여 교반시켜 가수분해 및 응축 반응을 일으키는 단계;
- <21> c) 상기 b)단계에서 얻어진 결과물을 건조하고 이를 350 ~ 550 °C로 열처리하는 단계.
- <22> 본 발명의 복합 촉매 제조방법에서, 상기 전구체란 최종 반응 후 알루미늄, 세리아 또는 산화구리가 될 수 있는 원료물질을 말하는 것이며 산화구리, 알루미늄 및 세리아 등은 매우 안정한 물질로 이들을 나노 크기의 입자로 분쇄하거나 고르게 섞는 것은 매우 힘들뿐만 아니라 알코올 등의 유기용매에 녹지도 않는다. 따라서, 본 발명의 실시예에서는 이들을 직접 반응시키거나 가공하지 않고, 이들의 원료 물질인 전구체를 사용하여 혼합, 형태를 만들고 반응을 거쳐 (본 발명의 경우 고온에서 산화반응) 원하는 형태를 가지는 촉매를 만들게 된다. 또한, 본

발명의 전구체는 상기 산화구리, 알루미늄 및 세리아를 유기용매에 녹일 수 있는 한 예컨대 수화물, 산화물 등 어떤 전구체도 사용할 수 있다.

- <23> 이하, 본 발명의 산화구리가 담지된 다공성 알루미늄-세리아 복합 촉매를 제조하고 이를 사용하여 일산화탄소를 선택적으로 산화시키는 방법을 단계별로 설명하면,
- <24> (A) 적정한 양의 알루미늄 전구체, 세리아 전구체, 산화구리 전구체를 부탄올 용액에 녹인 용액을 섞어 수화시키는 단계
- <25> (B) 상기 단계에서 얻어진 결과물을 공기 조건에서 350 ~ 550 °C로 열처리하는 단계
- <26> (C) 상기 단계에서 얻어진 결과물을 반응기에 충전시킨 후 반응기의 온도를 반응온도까지 일정한 속도로 증가시키는 단계
- <27> (D) 일정한 조성의 수소, 산소, 일산화탄소 조건에서 반응온도를 일정하게 유지하면서 일산화탄소를 선택적으로 산화시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- <28> 본 발명은 일산화탄소를 선택적으로 산화시키는데 있어서 기존의 백금 촉매에 비하여 저가의 비금속을 사용하여 보다 경제적이며 세리아 첨가로 인하여 높은 활성을 보일 뿐만 아니라 알루미늄 구조로 인하여 매우 안정적인 뿐만 아니라 활성 금속 고분산이 용이한 넓은 표면적을 가지고 있다.
- <29> 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- <30> 먼저 일산화탄소의 선택적인 산화를 위한 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매를 제조하는 단계로써 알코올 용매하에 알루미늄 전구체를 녹인 용액과 세리아와 산화구리의 전구체를 녹인 용액을 섞은 후 교반시켜 수화시킨다.
- <31> 상기 단계의 수화 반응 후 결과물을 80 ~ 120 °C로 열처리하여 용매를 증발 시킨 후, 공기 조건하에서 300 ~ 550 °C에서 금속 전구체를 산화시킨다. 산화온도가 300 °C 미만이면 금속 전구체의 불순물이 제거되지 못하는 문제점이 발생하며, 550 °C 초과 시 금속 입자의 소결 현상이 발생하여 일산화탄소의 선택적 산화반응을 위한 활성면적이 감소하여 적당하지 않다.
- <32> 처리되는 일산화탄소와 산소 가스의 농도는 처리되는 가스 중 약 5 v/v% 이하인 것이 적절하며, 운반기체로서 질소, 헬륨 또는 아르곤 기체 등과 혼합하여 농도를 적절하게 조절할 수 있다.
- <33> 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 일산화탄소의 선택적 산화반응을 수행하면, 촉매 표면에서 일산화탄소와 산소가 선택적으로 반응하여 이산화탄소가 생성되며 이는 추가의 제거 공정이 필요치 않다.
- <34> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.
- <35> 실시예 1. 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매 제조
- <36> 산화구리 전구체로는 커퍼 나이트레이트 2,5 하이드레이트 (Copper(II) nitrate 2,5 hydrate)(Aldrich사 제품)을 세리아 전구체로는 세륨 헥사하이드레이트 (cerium(III) hexahydrate)(Aldrich사 제품)을, 알루미늄 전구체로는 알루미늄 sec-부톡사이드 (aluminum sec-butoxide)(Fluka 제품)를 사용하였다. 먼저 계면활성제로서 라우르산 (lauric acid)(Aldrich 사 제품) 2 g 및 sec-부틸알콜 용액 12 ml를 혼합한 용액에 커퍼 나이트레이트 2,5 하이드레이트를 0.2 g, 세륨 헥사하이드레이트 2.1 g을 혼합하여 마이셀 (micelle)이 형성된 용액을 제조하였다. 또한 알루미늄 전구체인 알루미늄 sec-부톡사이드 12g을 sec-부틸알콜 용액 12 ml에 녹인 용액을 제조한 후 이 용액을 상기 마이셀이 형성된 용액에 추가하였다.
- <37> 이후 물 12 ml를 상기 교반된 용액에 추가하여 상온에서 24시간 동안 교반시키면서 가수분해 및 응축반응을 수행하였다. 반응후 반응액을 건조기에서 건조하여 얻어진 샘플을 550 °C에서 6시간 소성한 뒤 최종적으로 비표면적이 200 m²/g 이상이고 기공의 직경이 3.5 nm인 산화구리가 담지된 기공성 알루미늄-세리아 복합 촉매를 제조하였다.
- <38> 실시예 2. 산화구리 전구체와 세리아 전구체 첨가량에 따른 복합 촉매제조
- <39> 상기 실시예 1에서 산화구리 전구체의 양과 세리아 전구체의 양을 달리하여 산화구리가 담지된 기공성 알루미늄-세리아 복합 촉매를 제조하였다. 즉, 산화구리 전구체의 양을 0.2 g 대신 1, 2, 3, 4, 5 g을 첨가하여 촉매를

제조하였으며 세리아 전구체를 3.5 g 대신 2.1, 2.625, 5.25 g을 첨가하여 촉매를 제조하였다.

<40> 비교예 1. 종래의 백금 담지 촉매 제조

<41> 상업용 알루미늄 (Degussa사 제품, 표면적 $100 \text{ m}^2/\text{g}$) 및 백금전구체인 염화 백금을 사용하여 통상적인 함침법을 이용하여 1 중량%의 백금 담지 촉매를 제조하였다.

<42> 실시예 3. 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매의 질소 흡탈착 분석

<43> 도 1(a) 및 도 1(b)는 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 촉매의 질소의 흡탈착 등온선이다. 본 발명에서는 질소 흡탈착 실험 장치인 Micromeritics사의 ASAP 2010 장치를 사용하여 측정하였다. 등온선에서 나타나듯이 본 발명에서 제시한 산화구리 전구체의 중량% 및 세리아의 혼합비 범위 안에서 균일한 기공을 가지는 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매가 제조되었음을 확인할 수 있다.

<44> 실시예 4. 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매의 투과전자현미경 분석

<45> 도 2는 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매의 투과전자현미경 분석으로 얻은 이미지이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 산화구리와 세리아 전구체의 비가 4:1 ~ 10:1인 경우 균일한 기공과 고른 금속 입자의 분산을 보이는 촉매가 제조되었음을 확인할 수 있다.

<46> 실시예 5. 일산화탄소의 선택적 산화 반응 특성

<47> 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 사용하여 선택적 산화 반응을 수행하였다. 먼저 상기 촉매를 반응기에 충전하고 1000°C 까지 온도를 조절할 수 있는 가열로 내부에 촉매가 충전된 반응기를 설치하였다. 그리고, 반응기의 온도측정을 위한 열전대와 온도조절을 위한 전원 공급 장치를 반응기에 연결하였다. 상기와 같이 일산화탄소의 선택적 산화반응 분해 시스템을 구성하고, 일산화탄소의 선택적 산화반응을 수행하였다.

<48> 한편, 일산화탄소, 산소 및 수소를 운반체인 질소, 헬륨 또는 아르곤 등과 혼합하여 각각 1 부피%, 1 부피%, 50 부피%가 되도록 농도를 조절하고 반응기의 온도를 서서히 높이면서 일산화탄소의 선택적 산화반응을 수행하였다.

<49> 일산화탄소와 촉매가 반응기에서 산화반응을 거친 후 배출되는 배기가스의 농도를 측정하기 위해 시료를 채취하여 효율을 관찰하였다. 도 3은 각각 촉매의 선택적 산화반응을 온도 vs 일산화탄소 변환율 그래프로 나타낸 것이다. 도3의 일산화탄소 변환율은 공급 기체가 반응기를 통과하여 모든 반응이 끝난 후 배기되는 기체를 분석하여 얻었다. 이 때, 반응기를 통과하여 나온 배기가스의 O_2 , CO , H_2 , CO_2 의 농도를 가스 크로마토그래피 (GC)를 사용하여 분석하였다. 배기가스를 분리하기 위하여 Shin carbon과 molecular sieve 13X 두 종류 컬럼을 사용하였으며, GC의 검출기로는 TCD, HID를 사용하였다. 도 3에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매는 일산화탄소를 선택적으로 산화시키는 특성이 있으며, 상용의 백금 촉매에 비해 더욱 높은 활성을 보이는 것이 확인되었다. 또한 실험 결과, 반응 온도가 100°C 미만이면 활성이 낮아서 바람직하지 못하고, 250°C 를 초과하는 경우 에너지효율 측면과 촉매의 안정성 면에서 바람직하지 못하다.

발명의 효과

<50> 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 본 발명의 복합 촉매는 일산화탄소의 선택적 산화반응을 수행함에 있어, 기존의 상용 백금이 담지된 알루미늄 촉매보다 더욱 높은 활성을 보인다. 또한 백금에 비해 저가의 비금속을 사용하여 보다 경제적이며 세리아 첨가로 인하여 높은 활성을 보일 뿐만 아니라 알루미늄 구조로 인하여 매우 안정적이고 활성 금속의 고분산이 용이한 넓은 표면적을 가지고 있다. 또한 상기 촉매를 활용하여 일산화탄소를 선택적으로 산화함에 있어 본 발명의 방법은 우수한 성능을 보이고 있다.

도면의 간단한 설명

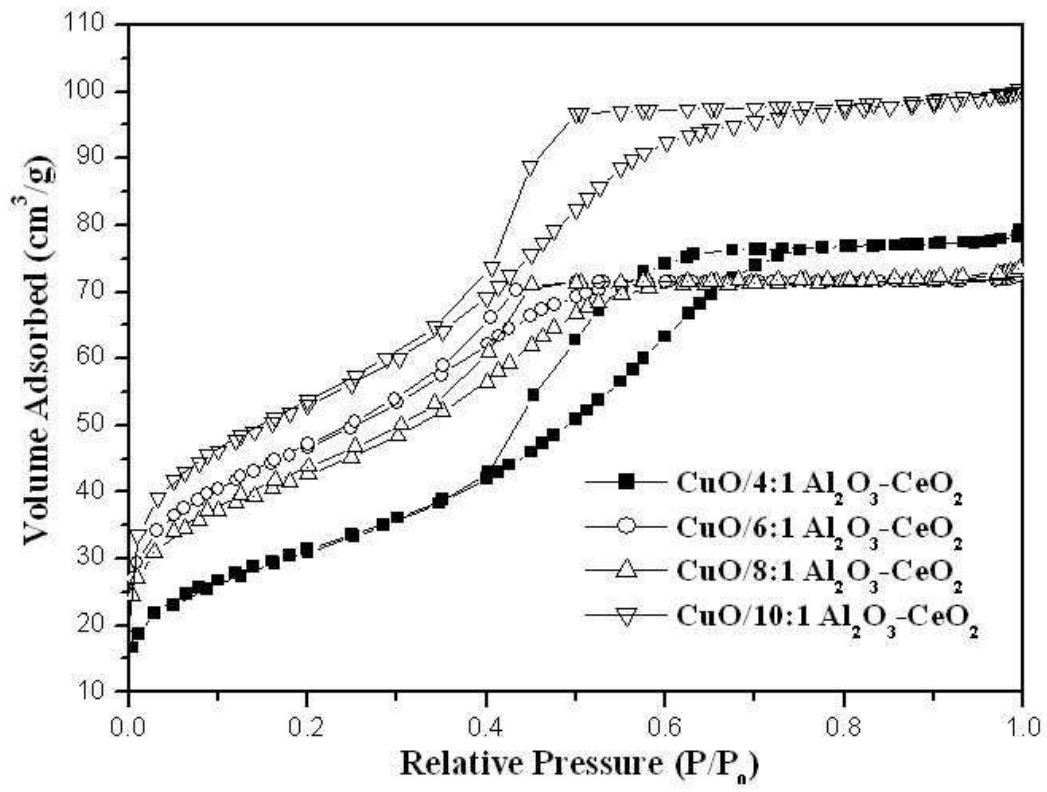
<1> 도 1은 본 발명에 따른 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매의 질소 흡탈착 등온선이다.

<2> 도 2는 본 발명에 따른 산화구리가 담지된 알루미늄-세리아 복합 촉매의 투과전자현미경 분석 이미지이다.

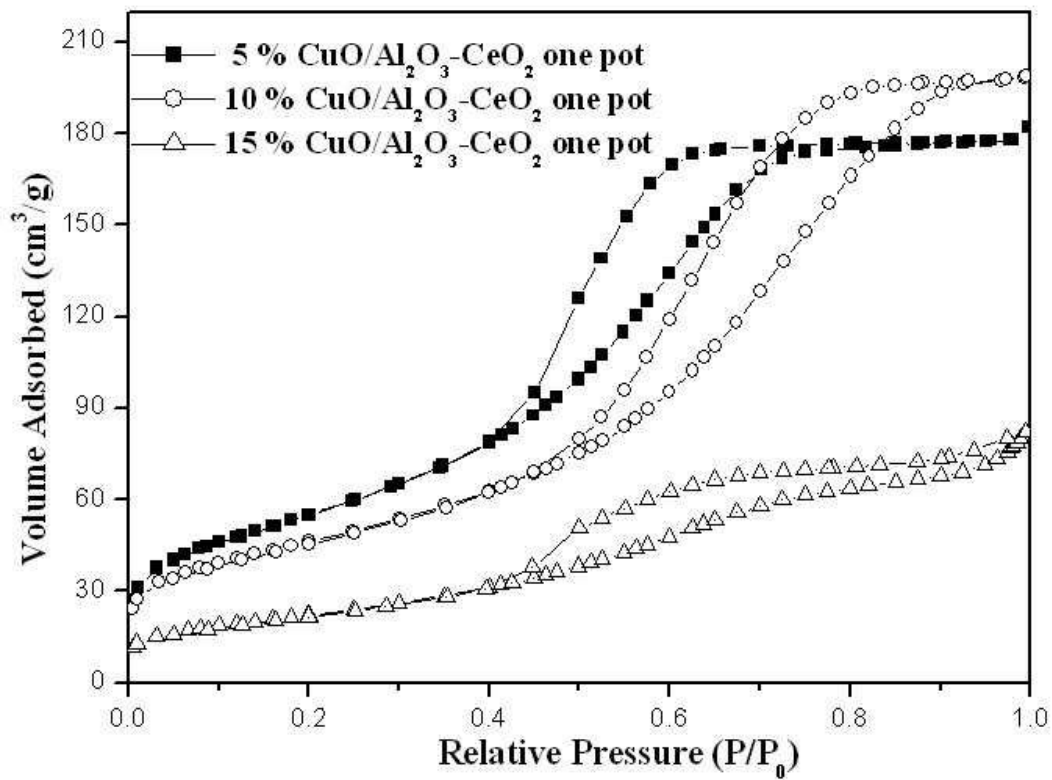
<3> 도 3은 본 발명에 따른 촉매의 일산화탄소 변환율 그래프이다.

도면

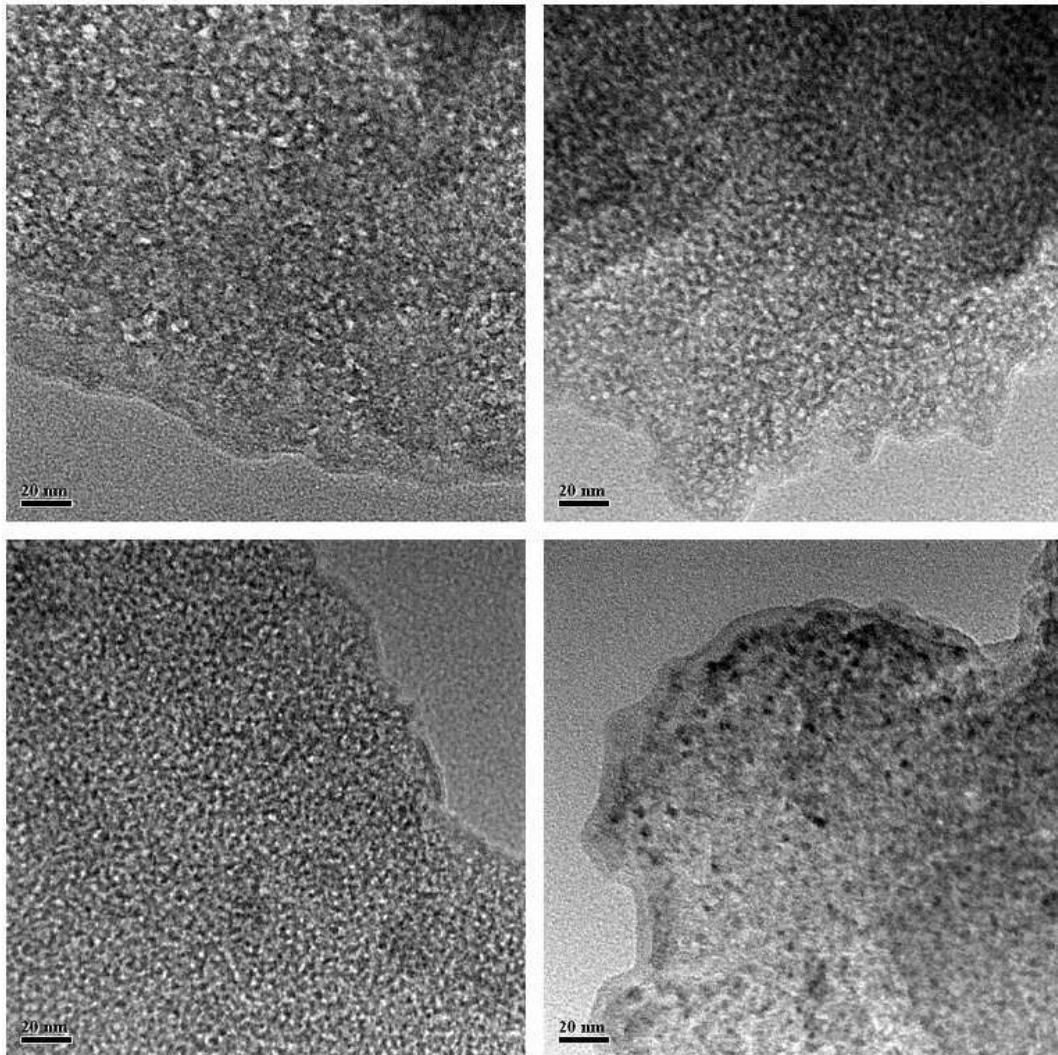
도면1a



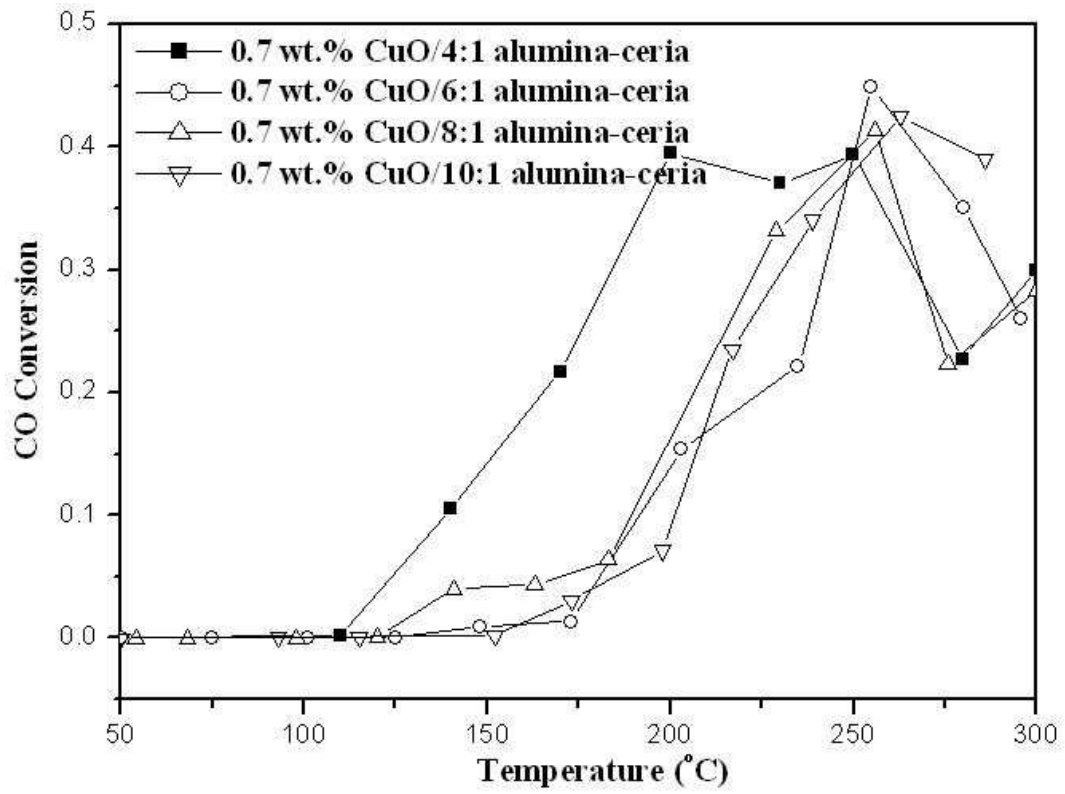
도면1b



도면2



도면3a



도면3b

