



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년01월23일  
 (11) 등록번호 10-1486095  
 (24) 등록일자 2015년01월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B01J 23/745** (2006.01) **B01J 23/889** (2006.01)  
**CO1B 3/40** (2006.01) **H01M 8/06** (2015.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7020833
- (22) 출원일자(국제) 2008년04월08일  
 심사청구일자 2013년04월03일
- (85) 번역문제출일자 2009년10월06일
- (65) 공개번호 10-2009-0128453
- (43) 공개일자 2009년12월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2008/056952
- (87) 국제공개번호 WO 2008/126844  
 국제공개일자 2008년10월23일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2007-104227 2007년04월11일 일본(JP)  
 JP-P-2007-275772 2007년10월23일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌  
 JP2005342543 A\*  
 JP2003010685 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
**도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신포 기꼬**  
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쇼 4쵸메 1방 8고
- (72) 발명자  
**파웅나와끼찌, 가전사끄**  
 일본 615-8245 교또후 교또시 니시쿄꾸 교료-오하라 1-30 도꾸리쯔교세이호징 가가꾸 기쥬쯔 신포 기꼬 제이에스티 이노베이션 플라자 교또 내  
**에구찌, 고이찌**  
 일본 615-8510 교또후 교또시 니시쿄꾸 교또 다이가꾸 가쓰라 고쿠리츠 다이가꾸 호진 교또 다이가꾸 다이가꾸인 고가꾸 쟁쥬쇼 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**장수길, 박보현**

전체 청구항 수 : 총 16 항

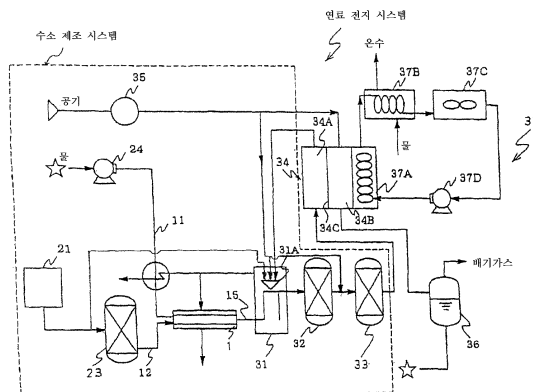
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매, 그것을 이용한 수소 또는 합성 가스의 제조 방법 및 연료 전지 시스템

**(57) 요약**

본 발명은, 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물의 산소 함유 탄화수소 개질용 촉매로서의 성능을 개량하여, 개질 활성 및 내구성이 향상된 개질용 촉매, 상기 촉매를 이용한 수소 또는 합성 가스의 제조 방법과 연료 전지 시스템을 제공한다. (A) 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물과 (B) 고체산화물의 혼합물을, 적어도 산소 함유 기체 분위기하에 300 내지 850 °C에서 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조되어 이루어지는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매, 이 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소에 각종 개질 처리를 실시하여 수소 또는 합성 가스를 제조하는 방법, 및 상기 개질용 촉매를 구비하는 개질기와, 이 개질기에 의해 제조되는 수소를 연료로 하는 연료 전지를 갖는 연료 전지 시스템이다.

**대표도**



(72) 발명자

**기꾸찌, 류지**

일본 615-8510 교토후 교토시 니시쿄구 교토 다이가꾸 가쓰라 고쿠리츠 다이가꾸 호진 교토 다이가꾸 다이가꾸인 고가꾸 쟁쥬쇼 내

**후쿠나가, 데즈야**

일본 299-0293 치바켄 소테가우라시 가미이즈미 1280 반지

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(A) 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물과 (B) 고체산화물의 혼합물을, 적어도 산소 함유 기체 분위기하에 700 내지 800 °C에서 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조되어 이루어지는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 2**

제1항에 있어서, (A) 성분의 금속 산화물이 Cu-Fe형 스피넬, Cu-Mn형 스피넬 및 Cu-Mn-Fe형 스피넬 중에서 선택되는 1종 이상인 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 3**

제2항에 있어서, (A) 성분의 금속 산화물이 500 내지 1000 °C의 온도에서 소성함으로써 얻어진 Cu-Fe형 스피넬인 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 4**

제2항에 있어서, 적어도 Cu-Fe형 스피넬과 고체산을 포함하는 개질용 촉매로서, CuK  $\alpha$  선을 입사하는 X선 회절의 측정에 있어서, 적어도 이하의 3개 위치에 회절선을 갖는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

$2\theta=24.1^\circ$  ,  $33.2^\circ$  ,  $49.6^\circ$

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기  $2\theta=33.2^\circ$  에 나타나는 회절선 강도와,  $2\theta=36.1^\circ$  에 나타나는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  스피넬의 최강선인 회절선 강도와의 비가 0.1 내지 0.9의 범위인 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 6**

제1항에 있어서, (A) 성분의 금속 산화물이 니켈, 코발트 및 백금족 원소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 7**

제1항에 있어서, (B) 성분의 고체산이 알루미늄이나인 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 8**

제7항에 있어서, (B) 성분의 고체산이 300 내지 750 °C의 온도에서 소성함으로써 얻어진  $\gamma$ -알루미늄 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 소성 처리 공정에서의 산소 함유 기체 분위기가 공기 분위기인 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 10**

제1항에 기재된 개질용 촉매를 환원 처리하여 이루어지는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 산소 함유 탄화수소가 디메틸에테르인 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 수증기 개질하는 것

을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 자기열 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 부분 산화 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법.

**청구항 15**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 이산화탄소 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 구비하는 개질기와, 상기 개질기에 의해 제조되는 수소를 연료로 하는 연료 전지를 갖는 것을 특징으로 하는 연료 전지 시스템.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매, 그것을 이용한 수소 또는 합성 가스의 제조 방법 및 연료 전지 시스템에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 구리를 포함하는 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물과 고체 산과의 혼합물을, 산소 함유 기체 분위기하에 특정 온도에서 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조되어 이루어지는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매, 및 이 개질용 촉매를 이용하여 산소 함유 탄화수소에 각종 개질을 실시하여 수소 또는 합성 가스를 효율적으로 제조하는 방법, 및 이 개질용 촉매를 이용한 연료 전지 시스템에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 합성 가스는 일산화탄소와 수소로 이루어지고, 메탄을 합성, 옥소 합성, 피셔-트롭쉬 합성 등의 원료 가스로서 이용될 뿐 아니라, 암모니아 합성이나 각종 화학 제품의 원료로서 널리 이용되고 있다.

[0003] 이 합성 가스는 종래 석탄의 가스화에 의한 방법, 또는 천연 가스 등을 원료로 하는 탄화수소류의 수증기 개질 법이나 부분 산화 개질법 등에 의해 제조되어 왔다. 그러나, 석탄의 가스화 방법에 있어서는, 복잡하며 고가의 석탄 가스화 로(爐)가 필요할 뿐 아니라, 대규모의 플랜트가 되는 등의 문제가 있었다. 또한, 탄화수소류의 수증기 개질법에 있어서는, 반응이 큰 흡열을 수반하기 때문에, 반응의 진행에 700 내지 1200 °C 정도의 고온을 필요로 하고, 특수한 개질 로가 필요해질 뿐 아니라, 사용되는 촉매에 높은 내열성이 요구되는 등의 문제가 있었다. 또한, 탄화수소류의 부분 산화 개질에 있어서도 고온을 필요로 하기 때문에, 특수한 부분 산화 로가 필요하고, 또한 반응에 따라서 대량의 그을음이 생성되기 때문에, 그의 처리가 문제가 될 뿐 아니라 촉매가 열화되기 쉽다는 등의 문제가 있었다.

[0004] 따라서, 이러한 문제를 해결하기 위해서, 최근 디메틸에테르(DME) 등의 산소 함유 탄화수소를 원료로서 이용하고, 이것에 각종 개질을 실시하여 합성 가스를 제조하는 것이 시도되고 있다. 한편, 최근 환경 문제로부터 신에너지 기술이 각광을 받고 있고, 이 신에너지 기술의 하나로서 연료 전지가 주목을 받고 있다.

[0005] 이 연료 전지는 수소와 산소를 전기 화학적으로 반응시킴으로써 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 것이며, 에너지의 이용 효율이 높다고 하는 특징을 가지고, 민간용, 산업용 또는 자동차용 등으로서 실용화 연구가 적극적으로 행해지고 있다. 또한, 발전 효율이 높고, 최근 주목도가 높은 고체 산화물 형태 연료 전지는 수소 이외에 일산화탄소도 이용할 수 있다. 이 연료 전지의 수소원(고체 산화물 형태 연료 전지에 있어서는, 수소 및 일산화탄소원)으로서는, 메탄올, 메탄올 주체로 하는 액화 천연 가스, 이 천연 가스를 주성분으로 하는 도시

가스, 천연 가스를 원료로 하는 합성 액체 연료, 또한 석유계 나프타 및 등유 등의 석유계 탄화수소의 연구가 행해지고 있다.

[0006] 이들 석유계 탄화수소를 이용하여 수소를 제조하는 경우, 일반적으로 상기 탄화수소에 대하여 촉매의 존재하에 수증기 개질 처리나 자기열 개질 처리, 부분 산화 개질 처리 등이 실시되지만, 이 경우에 상기와 같은 문제가 생긴다. 따라서, 수소의 제조에 있어서도, 디메틸에테르 등의 산소 함유 탄화수소를 원료로서 이용하는 방법이 여러 가지 시도되고 있다. 디메틸에테르 등의 산소 함유 탄화수소를 원료로 하여, 이것에 각종 개질을 실시하고, 수소나 합성 가스를 제조할 때에 사용되는 촉매에 대해서는, 지금까지 다양한 것이 개시되어 있지만, 그 중에서 Cu계 촉매를 이용하여 산소 함유 탄화수소를 개질하는 기술로서는, 예를 들면 Cu 함유 촉매를 이용하여 산소 함유 탄화수소와 이산화탄소로부터 합성 가스를 제조시키는 촉매 및 그것을 이용한 합성 가스의 제조 방법(특허 문헌 1 등), Cu 함유 촉매를 이용하여 산소 함유 탄화수소와 수증기로부터 수소를 제조하는 촉매 및 그것을 이용한 수소의 제조 방법(특허 문헌 2 등), 고체산에 Cu를 포함하는 금속이 담지된 것으로 이루어지는 산소 함유 탄화수소 개질용 촉매(특허 문헌 3 및 4 등), Cu 함유 물질과 고체 산성 물질과의 혼합물로 이루어지는, 산소 함유 탄화수소와 수증기로부터 수소를 제조하는 촉매 및 그것을 이용한 수소의 제조 방법(특허 문헌 5 등), Cu 함유 물질과 고체 산성 물질과의 혼합물로 이루어지는, 산소 함유 탄화수소와 수증기로부터 합성 가스를 제조하는 촉매 및 그것을 이용한 합성 가스의 제조 방법(특허 문헌 6 등) 등이 개시되어 있다.

[0007] 그러나, 특허 문헌 1 내지 6의 기술에서 이용되는 Cu계 촉매는 모두 활성이 불충분하고, 따라서 반응 활성을 향상시키기 위해서 반응 온도를 올리면 촉매가 열화되는 것을 면할 수 없다고 하는 문제가 있었다.

[0008] 상기 문제를 해결하기 위해서, 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물, 또는 고체 산성 물질을 더 함유하는 산소 함유 탄화수소 개질용 촉매가 제안되어 있지만(특허 문헌 7 등), 활성은 아직 충분하다고 할 수는 없다. 특허 문헌 7에서는, 고체 산성 물질로서 알루미늄, 실리카·알루미나, 제올라이트 등이 열거되어 있고, 또한 알루미늄이 바람직하다고 기재되어 있다. 또한, 특허 문헌 8에서는, Cu-Zn-Al형 메탄올 분해형 촉매와 ZSM-5를 혼합한 촉매를 개시하고 있지만, 특허 문헌 7의 촉매와 비교하여 촉매 열화의 원인이 되는 코우크가 생성되기 쉬운 점이 문제이다.

[0009] 한편, 특허 문헌 9에서는, 개질 촉매 II의 예로서, CuMn을 알루미늄에 담지시킨 후, 가스(假燒)를 거쳐 500 내지 1000 ℃의 온도에서 소성시키는 것이 개시되어 있지만, 이 기술에 있어서는, 스피넬이 되기 전에 알루미늄에 담지시키고, 그 후에 고온에서 소성함으로써 스피넬을 생성시키고 있어, 스피넬 구조의 것과 알루미늄을 혼합하여 소성시키는 기술과는 본질적으로 다른 것이다.

[0010] [특허 문헌 1] 일본 특허 공개 (평)10-174869호 공보

[0011] [특허 문헌 2] 일본 특허 공개 (평)10-174871호 공보

[0012] [특허 문헌 3] 일본 특허 공개 제2001-96159호 공보

[0013] [특허 문헌 4] 일본 특허 공개 제2001-96160호 공보

[0014] [특허 문헌 5] 일본 특허 공개 제2003-10684호 공보

[0015] [특허 문헌 6] 일본 특허 공개 제2003-33656호 공보

[0016] [특허 문헌 7] 일본 특허 공개 제2005-342543호 공보

[0017] [특허 문헌 8] 일본 특허 공개 (평)9-118501호 공보

[0018] [특허 문헌 9] W02004/103555호 공보(8, 9 페이지)

**발명의 상세한 설명**

[0019] <발명의 개시>

[0020] <발명이 해결하고자 하는 과제>

[0021] 본 발명은 이러한 상황하에서 이루어진 것으로, 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물의 산소 함유 탄화수소 개질용 촉매로서의 성능을 더욱 개량하고, 디메틸에테르 등의 산소 함유 탄화수소의 개질 활성이 우수하며, 내구성이 향상된 개질용 촉매, 및 이 개질용 촉매를 이용하여 산소 함유 탄화수소에 각종 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 효율적으로 제조하는 방법, 및 상기 개질용 촉매를 이용한 연료 전지 시스템을

제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

- [0022] <과제를 해결하기 위한 수단>
- [0023] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 구리를 포함하는 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물과 고체산과의 혼합물을, 산소 함유 기체 분위기하에 특정 온도에서 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조되어 이루어지는 촉매가, 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매로서 그의 목적에 적합한 것을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 완성한 것이다.
- [0024] 즉, 본 발명은
- [0025] (1) (A) 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물과 (B) 고체산과의 혼합물을, 적어도 산소 함유 기체 분위기하에 300 내지 850 °C에서 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조되어 이루어지는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0026] (2) (A) 성분의 금속 산화물이 Cu-Fe형 스피넬, Cu-Mn형 스피넬 및 Cu-Mn-Fe형 스피넬 중에서 선택되는 1종 이상인, 상기 (1)에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0027] (3) (A) 성분의 금속 산화물이 500 내지 1000 °C의 온도에서 소성함으로써 얻어진 Cu-Fe형 스피넬인, 상기 (2)에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0028] (4) 적어도 Cu-Fe형 스피넬과 고체산을 포함하는 개질용 촉매로서, CuK $\alpha$  선을 입사하는 X선 회절의 측정에 있어서, 적어도 이하의 3개 위치에 회절선을 갖는, 상기 (2) 또는 (3)에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0029]  $2\theta=24.1^\circ$  ,  $33.2^\circ$  ,  $49.6^\circ$
- [0030] (5) 상기  $2\theta=33.2^\circ$  에 나타나는 회절선 강도와,  $2\theta=36.1^\circ$  에 나타나는 CuFe $_2$ O $_4$  스피넬의 최강선인 회절선 강도의 비가 0.1 내지 0.9의 범위인, 상기 (4)에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0031] (6) (A) 성분의 금속 산화물이 니켈, 코발트 및 백금족 원소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는, 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 한 항에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0032] (7) (B) 성분의 고체산이 알루미늄인, 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 한 항에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0033] (8) (B) 성분의 고체산이 300 내지 750 °C의 온도에서 소성함으로써 얻어진  $\gamma$ -알루미늄인, 상기 (7)에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0034] (9) 소성 처리 공정에서의 산소 함유 기체 분위기가 공기 분위기인, 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 한 항에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0035] (10) 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 환원 처리하여 이루어지는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0036] (11) 산소 함유 탄화수소가 디메틸에테르인, 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 한 항에 기재된 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매,
- [0037] (12) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 수증기 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법,
- [0038] (13) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 자기열 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법,
- [0039] (14) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 부분 산화 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법,
- [0040] (15) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 이용하여, 산소 함유 탄화수소를 이산화탄소 개질하는 것을 특징으로 하는 수소 또는 합성 가스의 제조 방법,
- [0041] 및
- [0042] (16) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 한 항에 기재된 개질용 촉매를 구비하는 개질기와, 상기 개질기에 의해 제조

되는 수소를 연료로 하는 연료 전지를 갖는 것을 특징으로 하는 연료 전지 시스템을  
 을 제공한다.

<발명의 효과>

본 발명에 따르면, 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물의 산소 함유 탄화수소 개질용 촉매로서의 성능을 더욱 개량하고, 디메틸에테르 등의 산소 함유 탄화수소의 개질 활성이 우수하며, 내구성이 향상된 개질용 촉매, 및 이 개질용 촉매를 이용하여 산소 함유 탄화수소에 각종 개질을 실시함으로써 수소 또는 합성 가스를 효율적으로 제조하는 방법, 및 상기 개질용 촉매를 이용한 연료 전지 시스템을 제공할 수 있다.

**실시예**

다음에, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이들 예에 의해 조금도 한정되는 것은 아니다.

제조예 1  $CuFe_2O_4$  스피넬형 산화물

비이커에 질산구리(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.9 %  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) 24.184 g과 질산철(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.9 %  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 80.881 g을 넣고, 증류수에 녹여 300 ml로 하였다. 그것을 60 °C로 가온하여 2 시간 교반하였다.

이어서, 이 용액에 시트르산일수화물(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.5 %  $C_6H_8O_7 \cdot 3H_2O$ ) 92.926 g을 첨가하고, 또한 60 °C에서 1 시간 교반한 후, 90 °C로 승온하여 물을 증발시켰다.

이와 같이 하여 생성된 겔의 질산기 및 시트르산을 공기 중 140 내지 200 °C에서 분해하고, 산화물 미분말을 얻은 후, 공기 중에서 900 °C에서 10 시간 소성을 행하여  $CuFe_2O_4$  스피넬형 산화물을 얻었다.

제조예 2  $CuMn_2O_4$  스피넬형 산화물

비이커에 질산구리(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.9 %  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) 24.184 g과 질산망간(알드리치(Aldrich)사 제조, 98 %  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 58.588 g을 넣고, 증류수에 녹여 300 ml로 하였다. 그것을 60 °C로 가온하여 2 시간 교반하였다.

이어서, 이 용액에 시트르산일수화물(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.5 %  $C_6H_8O_7 \cdot 3H_2O$ ) 92.926 g을 첨가하고, 또한 60 °C에서 1 시간 교반한 후, 90 °C로 승온하여 물을 증발시켰다.

이와 같이 하여 생성된 겔의 질산기 및 시트르산을 공기 중 140 내지 200 °C에서 분해하고, 산화물 미분말을 얻은 후, 공기 중에서 900 °C에서 10 시간 소성을 행하여  $CuMn_2O_4$  스피넬형 산화물을 얻었다.

제조예 3  $CuFe_{1.5}Mn_{0.5}O_4$  스피넬형 산화물

비이커에 질산구리(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.9 %  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ) 24.184 g과 질산철(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.9 %  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 60.661 g과 질산망간(알드리치사 제조, 98 %  $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) 14.647 g을 넣고, 증류수에 녹여 300 ml로 하였다. 그것을 60 °C로 가온하여 2 시간 교반하였다.

이어서, 이 용액에 시트르산일수화물(와코 준야꾸 고교 가부시끼가이샤 제조, 99.5 %  $C_6H_8O_7 \cdot 3H_2O$ ) 92.926 g을 첨가하고, 또한 60 °C에서 1 시간 교반한 후, 90 °C로 승온하여 물을 증발시켰다.

이와 같이 하여 생성된 겔의 질산기 및 시트르산을 공기 중 140 내지 200 °C에서 분해하고, 산화물 미분말을 얻은 후, 공기 중에서 900 °C에서 10 시간 소성을 행하여  $CuFe_{1.5}Mn_{0.5}O_4$  스피넬형 산화물을 얻었다.

실시예 1

제조예 1에서 얻은  $CuFe_2O_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미토모 가가꾸사 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합하였다. 그것을 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서

600 ℃에서 3 시간 환원시키고, 그 후, 공기 분위기하에 350 ℃에서 10 시간 소성시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.

- [0152] 실시예 2
- [0153] 실시예 1에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 500 ℃, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0154] 실시예 3
- [0155] 실시예 1에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 700 ℃, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0156] 실시예 4
- [0157] 실시예 1에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 800 ℃, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0158] 실시예 5
- [0159] 실시예 1에 있어서, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서의 환원 조건을 350 ℃, 3 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0160] 실시예 6
- [0161] 실시예 2에 있어서, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서의 환원 조건을 350 ℃, 3 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0162] 실시예 7
- [0163] 실시예 3에 있어서, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서의 환원 조건을 350 ℃, 3 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 3과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0164] 실시예 8
- [0165] 실시예 7에서 얻어진 촉매를 10 내지 18.5 메쉬로 가압 성형 후, 소정량을 반응기에 충전시키고, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서 350 ℃에서 3 시간 환원시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0166] 실시예 9
- [0167] 실시예 4에 있어서, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서의 환원 조건을 350 ℃, 3 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 4와 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0168] 실시예 10
- [0169] 제조예 1에서 얻은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 ℃에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합하였다. 그 후, 공기 분위기하에 350 ℃에서 10 시간 소성시킴으로써 개질용 촉매(SCFAC35, 소성 온도: 350 ℃)를 제조하였다. 얻어진 촉매를 이용하여 하기 측정 조건에서 X선 회절을 행하였다. 그의 차트도를 도 2에 나타내었다.
- [0170] 장치: 리가꾸-린트(RINT)-2200, 선원:  $\text{CuK}\alpha$  선, 40 kV, 40 mA,
- [0171] 스텝:  $0.02^\circ$ , 스캔 속도:  $1^\circ$  /분
- [0172] 또한, 도 2 중, SCAFc100은 공기 분위기하에서의 소성 조건 1000 ℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 얻은 개질용 촉매의 X선 회절도이지만, X선 회절의 결과, SCAFc90보다 성능이 나쁘다고 판단하여, DME의 개질 반응성 평가를 행하지 않았다.
- [0173] 실시예 11
- [0174] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 500 ℃, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매(SCFAC50, 소성 온도: 500 ℃)를 제조하였다. 얻어진 촉매를 이용하여 실시예 10에 나타낸 측정 조건에서 X선 회절을 행하였다. 그의 차트도를 도 2에 나타내었다.



- [0175] 실시예 12
- [0176] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 700 °C, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매(SCFAc70, 소성 온도 700 °C)를 제조하였다.
- [0177] 얻어진 촉매를 이용하여 실시예 10에 나타낸 측정 조건에서 X선 회절을 행하였다. 그의 차트도를 도 2에 나타내었다. 그 결과,  $2\theta=33.2^\circ$  에 나타나는 회절선 강도와,  $2\theta=36.1^\circ$  에 나타나는  $\text{CuFeO}_4$  스피넬의 최강선인 회절선 강도와의 비는 0.23이었다.
- [0178] 실시예 13
- [0179] 실시예 12에서 얻어진 촉매를 10 내지 18.5 메쉬로 가압 성형 후, 소정량을 반응기에 충전시키고, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서 350 °C에서 3 시간 환원시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0180] 실시예 14
- [0181] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 800 °C, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매(SCFAc80, 소성 온도 800 °C)를 제조하였다.
- [0182] 얻어진 촉매를 이용하여 실시예 10에 나타낸 측정 조건에서 X선 회절을 행하였다. 그의 차트도를 도 2에 나타내었다. 그 결과,  $2\theta=33.2^\circ$  에 나타나는 회절선 강도와,  $2\theta=36.1^\circ$  에 나타나는  $\text{CuFeO}_4$  스피넬의 최강선인 회절선 강도와의 비는 0.68이었다.
- [0183] 실시예 15
- [0184] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 700 °C, 1 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0185] 실시예 16
- [0186] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 700 °C, 5 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0187] 실시예 17
- [0188] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 700 °C, 20 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0189] 비교예 1
- [0190] 제조예 1에서 얻은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합하였다. 그것을 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에 600 °C에서 3 시간 환원시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0191] 비교예 2
- [0192] 실시예 1에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 900 °C, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0193] 비교예 3
- [0194] 비교예 1에 있어서, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서의 환원 조건을 350 °C, 3 시간으로 변경한 것 이외에는, 비교예 1과 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0195] 비교예 4
- [0196] 비교예 2에 있어서, 10 부피%의 수소를 포함하는 질소 가스 중에서의 환원 조건을 350 °C, 3 시간으로 변경한 것 이외에는, 비교예 2와 동일하게 하여 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0197] 비교예 5
- [0198] 제조예 1에서 얻은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합함으로써 개질용 촉매(SCFA)를 제조하였다. 얻어진 촉

매를 이용하여 실시예 10에 나타난 측정 조건에서 X선 회절을 행하였다. 그의 차트도를 도 2에 나타내었다.

- [0199] 비교예 6
- [0200] 실시예 10에 있어서, 공기 분위기하에서의 소성 조건을 900 °C, 10 시간으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 개질용 촉매(SCFAC90, 소성 온도 900 °C)를 제조하였다. 얻어진 촉매를 이용하여 실시예 10에 나타난 측정 조건에서 X선 회절을 행하였다. 그의 차트도를 도 2에 나타내었다.
- [0201] 실시예 18
- [0202] 제조예 2에서 얻은  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합하였다. 그 후, 공기 분위기하에 700 °C에서 10 시간 소성시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0203] 비교예 7
- [0204] 제조예 2에서 얻은  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합함으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0205] 실시예 19
- [0206] 제조예 3에서 얻은  $\text{CuFe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합하였다. 그 후, 공기 분위기하에 700 °C에서 10 시간 소성시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0207] 비교예 8
- [0208] 제조예 3에서 얻은  $\text{CuFe}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g과, 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합함으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0209] 비교예 9
- [0210] 제조예 1에서 얻은  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  스피넬형 산화물 10 g을, 공기 분위기하에 700 °C로 10 시간 소성시킨 것과, 700 °C로 10 시간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합함으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0211] 참고예 1
- [0212] CuZnAl(주드 케미사 제조 「MDC-3」) 10 g과 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸사 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합함으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0213] 참고예 2
- [0214] CuZnAl(주드 케미사 제조 「MDC-3」) 10 g과 700 °C에서 30 분간 소성시킨  $\gamma$ -알루미나(스미또모 가가꾸 가부시끼가이샤 제조 「AKP-G015」) 5 g을 유발에서 혼합하였다. 그 후, 공기 분위기하에 700 °C에서 10 시간 소성시킴으로써 개질용 촉매를 제조하였다.
- [0215] 시험예
- [0216] 실시예 1 내지 19, 비교예 1 내지 9 및 참고예 1, 2에서 얻어진 개질용 촉매에 대하여, 이하에 나타난 바와 같은 성능 평가 시험을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [0217] <전처리 조건>
- [0218] · 10 내지 18.5 메쉬로 성형한 촉매를 반응기에 충전시켰다.
- [0219] (실시예 8, 13에 대해서는 기재된 바와 같이, 반응기 중에서 반응 전에 수소 환원을 실시)
- [0220] <반응 조건: DME 수증기 개질 반응>
- [0221] · GHSV=9100  $\text{h}^{-1}$ (DME+H<sub>2</sub>O 기준)(DME 기준에서는 1517  $\text{h}^{-1}$ ), 수증기/탄소 몰비=2.5, 반응 온도=375 °C, 반응 시간=50 시간

- [0222] · DME 전화율(%)=(A/B)×100,
- [0223] A:출구 CO 몰 농도+출구 CO<sub>2</sub> 몰 농도+출구 CH<sub>4</sub> 몰 농도
- [0224] B: 출구 CO 몰 농도+출구 CO<sub>2</sub> 몰 농도+출구 CH<sub>4</sub> 몰 농도+출구 DME 몰 농도×2
- [0225] · 열화율(%)=[(C-D)/C]×100
- [0226] C: 반응 개시 7 시간 후의 DME 전화율
- [0227] D: 반응 개시 50 시간 후의 DME 전화율
- [0228] (단, 비교예 8, 실시예 19는 D로서 35 시간 후의 데이터를 사용)

**표 1**

	예 번호	소성 전 환원		소성		소성 후 환원		
		온도 (°C)	시간 (h)	온도 (°C)	시간 (h)	온도 (°C)	시간 (h)	
CuFe 형 스피넬	알루미늄	실 1	600	3	350	10	—	—
		실 2	600	3	500	10	—	—
		실 3	600	3	700	10	—	—
		실 4	600	3	800	10	—	—
		실 5	350	3	350	10	—	—
		실 6	350	3	500	10	—	—
		실 7	350	3	700	10	—	—
		실 8	350	3	700	10	350	3
		실 9	350	3	800	10	—	—
		실 10	—	—	350	10	—	—
		실 11	—	—	500	10	—	—
		실 12	—	—	700	10	—	—
		실 13	—	—	700	10	350	3
		실 14	—	—	800	10	—	—
		실 15	—	—	700	1	—	—
		실 16	—	—	700	5	—	—
		실 17	—	—	700	20	—	—
		비 1	—	—	600	3	—	—
비 2	—	—	600	3	900	10	—	—
비 3	—	—	350	3	—	—	—	—
비 4	—	—	350	3	900	10	—	—
비 5	—	—	—	—	—	—	—	—
비 6	—	—	—	—	900	10	—	—
CuMn 형 스피넬	알루미늄	실 18	—	—	700	10	—	—
		비 7	—	—	—	—	—	—
CuFeM 형 스피넬	알루미늄	실 19	—	—	700	10	—	—
		비 8	—	—	—	—	—	—
CuFe 형 스피넬	알루미늄	비 9	—	—	700	10	—	—
			—	—	700	10	—	—
CuZnA 시판품	알루미늄	참 1	—	—	—	—	—	—
		참 2	—	—	700	10	—	—

(실: 실시예, 비: 비교예, 참: 참고예)

[0229]

	예 번호	반응 결과			비고		
		DME 전환율 (%)		열화율 (%)			
		7h후	50h후				
CuFe형 스피넬	알루미늄	실 1	65.0	42.6	34.5		
		실 2	66.3	56.0	15.6		
		실 3	77.8	75.7	2.8		
		실 4	81.3	81.6	-0.4		
		실 5	65.1	68.4	-5.1		
		실 6	83.0	76.2	8.2		
		실 7	82.3	80.3	2.4		
		실 8	80.1	75.7	5.5		
		실 9	80.4	81.8	-1.7		
		실 10	66.3	68.4	-3.2		촉매 명칭: SCFAc35
		실 11	67.1	66.1	1.5		촉매 명칭: SCFAc50
		실 12	83.6	84.9	-1.5		촉매 명칭: SCFAc70
		실 13	80.0	76.0	5.0		촉매 명칭: SCFAc80
		실 14	79.5	83.8	-5.4		
		실 15	71.3	69.9	2.0		
		실 16	81.9	81.5	0.4		촉매 명칭: SCFA
		실 17	82.3	81.6	0.9		
비 1	70.1	74	89.4				
비 2	0.2	-	-				
비 3	67.6	59.8	11.5				
비 4	3.4	-	-				
비 5	66.9	59.7	10.9	촉매 명칭: SCFAc90			
비 6	2.7	-	-				
CuMn형 스피넬	알루미늄	실 18	72.6	72.6	0.0		
		비 7	55.8	56.1	-0.4		
CuFeMn형 스피넬	알루미늄	실 19	71.1	56.6	20.4	35시간 후의 전환율, 열화율	
		비 8	65.6	33.2	49.4	35시간 후의 전환율, 열화율	
CuFe형 스피넬	알루미늄	비 9	61.4	58.4	4.8	스피넬과 알루미늄을 각각 개별적으로 700 °C 에서 소성 후에 혼합 (실 12와의 비교)	
CuZnAl 시판품	알루미늄	참 1	14.2	15.3	-7.4		
		참 2	46.7	49.7	-6.3		

(실: 실시예, 비: 비교예, 참: 참고예)

[0230]

표 1로부터, 이하에 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0231]

· 비교예 1과 실시예 1 내지 4의 비교:

[0232]

350 °C, 500 °C의 소성 공정을 넣음으로써(실시예 1, 2), 미소성(비교예 1)보다 열화가 크게 억제되어 50 시간 후의 활성은 실시예의 경우가 높아졌다.

[0233]

700 °C, 800 °C에서의 소성 공정을 넣음으로써(실시예 3, 4), 미소성(비교예 1)보다 초기 활성과 내구성이 크게 향상되었다. 또한, 900 °C의 소성(비교예 2)에서는 초기 활성이 현저하게 낮았다.

[0234]

· 비교예 3, 4와 실시예 5 내지 9의 비교:

[0235]

350 °C의 소성 공정을 넣음으로써(실시예 5), 미소성(비교예 3)과 비교하여 초기 성능은 약간 저하되지만 활성 열화가 억제되어 50 시간 후의 활성은 실시예 5의 경우가 높아졌다. 500 °C, 700 °C, 800 °C에서의 소성 공정을 넣음으로써(실시예 6, 7, 8, 9), 미소성(비교예 3)보다 초기 활성과 내구성이 크게 향상되었다. 또한, 900 °C의 소성(비교예 4)에서는 초기 활성이 현저하게 낮았다.

[0236]

또한, 반응 직전의 환원 유무의 영향은 작았다(실시예 7과 8의 비교).

[0237]

· 비교예 5, 6과 실시예 10 내지 14의 비교:

[0238]

350 °C, 500 °C의 소성 공정을 넣음으로써(실시예 10, 11), 미소성(비교예 5)과 비교하여 초기 성능은 거의 동등하더라도 활성 열화가 억제되어 50 시간 후의 활성은 높아졌다. 700 °C, 800 °C에서의 소성 공정을 넣음으로써(실시예 12, 13, 14), 미소성(비교예 5)보다 초기 활성과 내구성이 크게 향상되었다. 또한, 900 °C의 소성(비교예 6)에서는 초기 활성이 현저하게 낮았다.

[0239]

또한, 반응 직전의 환원 유무의 영향은 크지 않았다(실시예 12, 13의 비교).

[0240]

· 비교예 5와 실시예 12, 15, 16, 17의 비교(700 °C 소성 시간의 비교):

[0241]

700 °C 소성의 시간은 1 시간(실시예 15)이라도 효과가 있지만, 5 시간 이상(실시예 16, 12, 17)에서 더욱 큰 효과가 있었다.

[0242]

· 비교예 7과 실시예 18의 비교:

[0243]

- [0244] CuMn 스피넬에 있어서도 알루미늄과의 혼합 후의 700 °C 소성에 의해 초기 활성 향상 효과가 확인되었다.
- [0245] · 비교예 8과 실시예 19의 비교:
- [0246] CuFeMn 스피넬에 있어서도 알루미늄과의 혼합 후의 700 °C 소성에 의해 초기 활성 향상, 내구성 향상의 효과가 확인되었다.
- [0247] · 비교예 9와 실시예 12의 비교:
- [0248] CuFe 스피넬과 알루미늄을 각각 700 °C 소성시킨 후에 혼합(비교예 9)하더라도, 실시예 12와 같은 혼합 후의 소성 효과는 나타나지 않았다. 또한, 각각을 소성시키지 않고 혼합하고 혼합 후에도 소성하지 않은 경우(비교예 5)보다 초기 활성은 약간 낮았다.
- [0249] · 참고예 1, 2의 비교
- [0250] CuZnAl(비스피넬)과 알루미늄을 혼합 후에 700 °C 소성시킨 경우에도 초기 활성 향상의 효과가 있지만, 활성의 절대값이 낮았다.

**산업상 이용 가능성**

- [0251] 본 발명의 산소 함유 탄화수소 개질용 촉매는 산소 함유 탄화수소로부터 수소 또는 합성 가스를 높은 전환율로 효율적으로 제조할 수 있고, 효율이 높은 연료 전지 시스템에 응용할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0046] 도 1은 본 발명의 연료 전지 시스템의 일례의 흐름도이다.
- [0047] 도 2는 실시예 10 내지 12 및 14, 비교예 5 및 6에서 얻어진 개질용 촉매의 X선 회절도이다. 또한, SCAFc100은 공기 분위기하에서의 소성 조건 1000 °C으로 변경한 것 이외에는, 실시예 10과 동일하게 하여 얻은 개질용 촉매의 X선 회절도이다.
- [0048] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0049] 1: 기화기
- [0050] 11: 물 공급관
- [0051] 12: 연료 도입관
- [0052] 15: 접속관
- [0053] 21: 연료 탱크
- [0054] 23: 탈황기
- [0055] 24: 물 펌프
- [0056] 31: 개질기
- [0057] 31A: 개질기의 버너
- [0058] 32: CO 변성기
- [0059] 33: CO 선택 산화기
- [0060] 34: 연료 전지
- [0061] 34A: 연료 전지 부극
- [0062] 34B: 연료 전지 정극
- [0063] 34C: 연료 전지 고분자 전해질
- [0064] 35: 공기 블로워
- [0065] 36: 기수 분리기

- [0066] 37: 배열(排熱) 회수 장치
- [0067] 37A: 열 교환기
- [0068] 37B: 열 교환기
- [0069] 37C: 냉각기
- [0070] 37D: 냉매 순환 펌프
- [0071] <발명을 실시하기 위한 최선의 형태>
- [0072] 우선, 본 발명의 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매에 대하여 설명한다.
- [0073] [산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매]
- [0074] 본 발명의 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매는, (A) 구리를 포함하며 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물과 (B) 고체산화물의 혼합물을, 적어도 산소 함유 기체 분위기하에 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조된 촉매이다.
- [0075] (구리를 포함하는 스피넬 구조의 금속 산화물)
- [0076] 본 발명에 있어서, (A) 성분으로서 이용되는 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물이란,  $AB_2O_4$ 형 금속 복합 산화물에서 볼 수 있는 대표적 결정 구조형의 하나로 입방정계를 가지고 있다. 상기  $AB_2O_4$ 에 있어서, 통상 A는 2가의 금속이고, B는 3가의 금속이다.
- [0077] 본 발명에 있어서는, 구리를 포함하는 스피넬 구조의 금속 산화물이 이용되고, 이러한 금속 산화물로서는, 촉매 활성 및 내열성 등의 점에서 Cu-Mn형 스피넬, Cu-Fe형 스피넬, Cu-Mn-Fe형 스피넬이 바람직하다. 상기 Cu-Mn형 스피넬로서는, 예를 들면  $CuMn_2O_4$  등을 들 수 있고, Cu-Fe형 스피넬로서는, 예를 들면  $CuFe_2O_4$  등을 들 수 있다. Cu-Mn-Fe형 스피넬로서는,  $Cu(Mn,Fe)_2O_4$  스피넬인  $Cu(Mn_{1.5}Fe_{0.5})O_4$ ,  $Cu(Mn_{1.0}Fe_{1.0})O_4$ ,  $Cu(Mn_{2/3}Fe_{4/3})O_4$ ,  $Cu(Mn_{0.5}Fe_{1.5})O_4$  스피넬 등을 들 수 있다.
- [0078] 또한,  $CuCr_2O_4$  등의 Cu-Cr형 스피넬, 또한  $CuAl_2O_4$  스피넬이나  $Cu(FeCr)_2O_4$ ,  $Cu(FeAl)_2O_4$  스피넬 등을 이용할 수도 있다.
- [0079] 상기 (A) 성분의 금속 산화물은 니켈, 코발트 및 백금족 원소 중에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다. 이 니켈, 코발트 및 백금족 원소는 상술한 바와 같이 Cu와 함께 스피넬 구조를 가질 수도 있고, Cu 함유 스피넬에 혼합되어 있는 상태일 수도 있다. 또한, 백금족 원소는 Pt, Ru, Rh, Pd, Ir을 포함한다.
- [0080] 상기 니켈이나 코발트가 Cu와 함께 스피넬 구조를 갖는 것으로서는, 상기 스피넬의 일부를 Ni, Co로 치환한 Cu-Ni-Mn형 스피넬, Cu-Co-Mn형 스피넬, Cu-Ni-Mn-Fe형 스피넬, Cu-Ni-Fe형 스피넬, Cu-Co-Fe형 스피넬, Cu-Co-Mn-Fe형 스피넬 등을 예시할 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명의 개질용 촉매에 있어서는, (A) 성분의 구리를 포함하는 스피넬 구조의 금속 산화물로서, 비(非)스피넬 구조의 구리를 포함하는 화합물을 본 발명의 목적이 손상되지 않는 범위에서 목적에 따라서 함유하는 것도 사용할 수 있다.
- [0082] 다음에, 구리를 포함하는 스피넬 구조의 금속 산화물의 제조 방법의 일례에 대하여,  $CuMn_2O_4$  스피넬을 제조하는 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0083] 우선, 구리원으로서 질산구리 등의 수용성 구리염을, 망간원으로서 질산망간 등의 수용성 망간염을 이용하고, 이들을 실질상 화학양론적인 비율, 즉 Cu와 Mn의 몰비가 실질상 1:2가 되도록 포함하는 수용액을 제조한다. 이어서, 이 수용액에 시트르산 등의 킬레이트제를 첨가한 후, 가열하여 물을 증발시켜 겔을 생성시킨다. 다음에, 이 겔을 가열 처리하여 겔 중의 질산기나 시트르산 등을 분해하여 얻어진 산화물 미분말을, 공기 중에서 300 내지 500 °C 정도의 온도에서 1 내지 5 시간 정도 가소한 후, 또한 500 내지 1,000 °C 정도의 온도에서 5 내지 15 시간 정도 소성시킴으로써  $CuMn_2O_4$  스피넬로 이루어지는 촉매가 얻어진다. 또한 700 °C 이상의 고온에서 소성시킨 경우에는,  $Mn_2O_3$ 과  $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$  스피넬의 혼합물이 된다고 알려져 있지만, 이 경우에도 (A) 성분으로서 사용 가능하다.
- [0084] 이 방법에 있어서는, Cu가 Mn에 대하여 화학양론적인 비율보다 과잉이 되도록 구리원을 사용할 수 있다. 이 경

우, 얻어진 촉매는 구리의 산화물( $Cu_2O$  또는  $CuO$  또는 이들의 혼합물)과 스피넬형 산화물과의 혼합물이 되고, 이것도 (A) 성분으로서 사용할 수 있다.

[0085] 또한,  $CuFe_2O_4$  스피넬로 이루어지는 촉매를 제조하는 경우에는, 상기 망간원 대신에 질산철 등의 수용성 철염 등의 철원을 이용할 수 있다. 또한, 상기 망간원 대신에 철원과 망간원과의 혼합물을 이용함으로써,  $Cu(FeMn)_2O_4$  스피넬로 이루어지는 촉매를 얻을 수 있다. 이것도 물론 (A) 성분으로서 사용할 수 있다.

[0086] 이들 (A) 성분은 통상 적당한 크기의 펠릿형으로 성형되어 이용된다.

[0087] 본 발명에 있어서는, (A) 성분의 구리를 포함하는 스피넬 구조를 갖는 금속 산화물로서, 상기 스피넬을 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있지만, 촉매 활성의 점에서 특히 500 내지 1000 °C의 온도에서 소성함으로써 얻어진 Cu-Fe형 스피넬이 바람직하다.

[0088] (고체산)

[0089] 본 발명의 개질용 촉매에 있어서, (B) 성분으로서 사용되는 고체산이란, 고체이면서 브룬스테드산 또는 루이스산의 특성을 나타내는 것이고, 구체적으로는 알루미늄, 실리카·알루미늄, 실리카·티타니아, 제올라이트, 실리콜린산알루미늄(SAPO) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있지만, 이들 중에서 얻어지는 촉매의 활성 등의 점에서 알루미늄이 바람직하다.

[0090] 이 고체산으로서 이용되는 알루미늄로서는, 시판되는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\chi$  중 어느 결정 형태의 것도 사용할 수 있다. 또한, 베마이트, 바이어라이트, 기브자이트 등의 알루미늄 수화물을 소성시킨 것도 사용할 수 있다. 이 외에, 질산알루미늄에 pH 8 내지 10 정도의 알칼리 완충액을 첨가하여 수산화물의 침전을 생성시켜, 이것을 소성시킨 것을 사용할 수도 있고, 염화알루미늄을 소성시킬 수도 있다. 또한, 알루미늄이소프로폭시드 등의 알콕시드를 2-프로판올 등의 알코올에 용해시켜 가수분해용 촉매로서 염산 등의 무기산을 첨가하여 알루미늄 겔을 제조하고, 이것을 건조, 소성시키는 졸·겔법에 의해서 제조한 것을 사용할 수도 있다.

[0091] 본 발명에 있어서는 (B) 성분으로서, 상기 고체산을 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 이용할 수도 있지만, 촉매 활성의 점에서 특히 300 내지 750 °C 정도의 온도에서 소성함으로써 얻어진  $\gamma$ -알루미늄이 바람직하다.

[0092] (소성 처리)

[0093] 본 발명의 개질용 촉매는 상술한 (A) 성분의 구리를 포함하는 스피넬 구조의 금속 산화물과 (B) 성분의 고체산과의 혼합물을, 산소 함유 기체 분위기하에 소성 처리하는 공정을 거쳐 제조된다.

[0094] 상기 (A) 성분과 (B) 성분과의 혼합 비율에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 촉매 활성의 관점에서 혼합물 중에, Cu로서 통상 1 내지 50 질량%, 바람직하게는 2 내지 30 질량%의 범위에서 포함되는 것이 바람직하다.

[0095] 상기 혼합물의 제조법에 특별히 제한은 없지만, 각종 물리적 혼합 방법을 채용할 수 있다.

[0096] 또한, 소성시의 분위기로서는, 산소 함유 기체일 수 있고, 특별히 제한은 없지만, 경제성 등의 관점에서 공기 분위기가 바람직하다.

[0097] 소성 온도는 촉매 활성의 관점에서 300 내지 850 °C, 바람직하게는 350 내지 800 °C, 보다 바람직하게는 700 내지 800 °C의 범위로 선정된다. 300 °C 미만이면 촉매 활성 또는 내구성의 향상 효과가 충분하지 않고, 850 °C를 초과하면 고체산의 응집이나 상 변화가 일어나서, 산으로서의 성능을 발휘할 수 없게 된다. 소성 시간은 소성 온도에 좌우되므로, 일률적으로 결정할 수는 없지만, 통상 10 분 내지 50 시간 정도, 바람직하게는 1 내지 20 시간 정도이다.

[0098] 또한, 본 발명의 개질용 촉매는,  $CuK\alpha$  선을 입사하는 X선 회절의 측정에 있어서 적어도  $2\theta=24.1^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $49.6^\circ$ 의 3개 위치에 회절선 강도를 갖는 것이 바람직하다. 이 위치에 회절선 강도를 가지면, 산소 함유 탄화수소의 개질 능력이 향상된다. 특히 바람직하게는 상기  $2\theta=33.2^\circ$ 에 나타나는 회절선 강도와,  $2\theta=36.1^\circ$ 에 나타나는  $CuFe_2O_4$  스피넬의 최강선인 회절선 강도와와의 비가 0.1 내지 0.9의 범위인 개질용 촉매이다.

[0099] 본 발명자들은 CuFe 스피넬과 알루미늄의 혼합물을 고온에서 소성시킴으로써 CuFeAl 스피넬이 생성되고, 그것이 고활성의 요인이 될 가능성이 있다고 추정되었다. 그 때, 스피넬 내의 Fe가 Al로 치환되기 때문에, 압출된 Fe가  $Fe_2O_3$  형태로 존재하고,  $2\theta=24.1^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $49.6^\circ$ 에서 새롭게 피크가 나타난 것으로 추정된다.

- [0100] 즉, (i) CuFe형 스피넬을 갖는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매이면서, 그 촉매가 적어도  $2\theta=24.1^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $49.6^\circ$  에 X선 회절선 강도를 갖는 촉매, 보다 바람직하게는  $\langle 111 \rangle$  또한 상기  $2\theta=33.2^\circ$  에 나타나는 회절선 강도와,  $2\theta=36.1^\circ$  에 나타나는  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  스피넬의 최강선인 회절선 강도와와의 비가 0.1 내지 0.9의 범위인 개질용 촉매는, 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매로서 우수한 것이 된다.
- [0101] 이러한 X선 회절선 강도를 갖는 산소 함유 탄화수소의 개질용 촉매의 제조 방법으로서, 예를 들면 상술한 (A) 성분의 Cu-Fe형 스피넬과, (B) 고체산과의 혼합물을 700 내지 800 °C에서 소성 처리하는 방법을 들 수 있다.
- [0102] (환원 처리)
- [0103] 본 발명에 있어서는, 상기와 같이 하여 소성 처리하여 얻어진 개질용 촉매를, 환원 처리함으로써 활성을 더욱 향상시킬 수 있다. 환원 처리는 수소를 포함하는 기류 중에서 처리하는 기상 환원 방법과, 환원제로 처리하는 습식 환원 방법이 있다. 전자의 환원 처리는 통상, 수소를 포함하는 기류하에 150 내지 500 °C 정도, 바람직하게는 200 내지 400 °C의 온도에서 30 분 내지 24 시간, 바람직하게는 1 내지 10 시간 실시한다. 수소 가스 이외에 질소, 헬륨, 아르곤 등의 불활성 가스를 공존시킬 수도 있다.
- [0104] 후자의 습식 환원법으로서, 액체 암모니아/알코올/Na, 액체 암모니아/알코올/Li를 이용하는 버치(Birch) 환원, 메틸아민/Li 등을 이용하는 베켄서(Benkser) 환원, Zn/HCl, Al/NaOH/H<sub>2</sub>O, NaH, LiAlH<sub>4</sub> 또는 그의 치환체, 히드로실란류, 수소화붕소나트륨 또는 그의 치환체, 디보란, 포름산, 포르말린, 히드라진 등의 환원제로 처리하는 방법이 있다. 이 경우, 통상 실온 내지 100 °C에서 10 분 내지 24 시간 정도, 바람직하게는 30 분 내지 10 시간 행하는 것이다.
- [0105] 또한, 반응 원료를 흐르게 함으로써, 생성된 수소나 CO에 의해 반응 중에도 촉매는 환원된다.
- [0106] 본 발명에 있어서는, 촉매는 환원 전 처리 또는 생성 가스에 의해서 환원됨으로써, Cu 또는 다른 원소는 스피넬 구조로부터 이탈되고, 스피넬 구조는 일부 또는 전부가 유지되지 않은 상태로 되어 있지만, 최초로 스피넬 구조를 갖는 Cu 촉매를 사용하는 것이 본 발명의 중요한 점이다.
- [0107] 본 발명의 개질용 촉매가 적용되는 산소 함유 탄화수소로서는, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 디메틸에테르, 메틸에틸에테르 등의 에테르류를 바람직하게 들 수 있다. 이 중에서 디메틸에테르가 특히 바람직하다.
- [0108] 본 발명의 수소 또는 합성 가스의 제조 방법에 있어서는, 상술한 본 발명의 개질용 촉매를 이용하여 디메틸에테르 등의 산소 함유 탄화수소를, (1) 수증기 개질, (2) 자기열 개질, (3) 부분 산화 개질 또는 (4) 이산화탄소 개질함으로써 수소 또는 합성 가스를 제조한다.
- [0109] 다음에, 각 개질 방법에 대하여 디메틸에테르를 이용한 경우를 예로 들어 설명한다.
- [0110] [수증기 개질]
- [0111] 본 발명의 개질용 촉매를 이용하는 경우, 디메틸에테르의 수증기 개질은 이하에 나타내는 반응식에 따라서, 반응이 진행되는 것으로 생각된다.
- [0112]  $\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} \dots (1)$
- [0113]  $2\text{CH}_3\text{OH}+2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2+6\text{H}_2 \dots (2)$
- [0114]  $2\text{CO}_2+2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CO}+2\text{H}_2\text{O} \dots (3)$
- [0115] 따라서, 수소를 제조하는 경우에는, 상기 (3)의 반응이 진행되기 어렵도록, 즉
- [0116]  $\text{CH}_3\text{OCH}_3+3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2+6\text{H}_2 \dots (4)$
- [0117] 의 반응이 발생하도록 반응 조건을 선택할 수 있다.
- [0118] 한편, 합성 가스를 제조하는 경우에는, 상기 (1), (2) 및 (3)의 반응이 일어나도록, 즉
- [0119]  $\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}+4\text{H}_2 \dots (5)$
- [0120] 의 반응이 발생하도록 반응 조건을 선택할 수 있다.
- [0121] 수소를 제조하는 경우, 수증기/디메틸에테르 몰비는 이론적으로는 3이지만, 3 내지 6 정도가 바람직하고, 한편



합성 가스를 제조하는 경우, 수증기/디메틸에테르 몰비는 이론적으로는 1이지만, 1 내지 2 정도가 바람직하다.

[0122] 반응 온도는 통상 200 내지 500 °C, 바람직하게는 250 내지 450 °C의 범위로 선정된다. 이 온도가 200 °C 이상이면 디메틸에테르의 전환율의 저하를 억제할 수 있고, 500 °C 이하이면 촉매의 열 열화를 방지할 수 있다. GHSV(가스 시공간 속도)는 디메틸에테르 기준으로 50 내지 5,000 h<sup>-1</sup>, 더욱 바람직하게는 100 내지 1600 h<sup>-1</sup>의 범위이다. 이 GHSV가 50 h<sup>-1</sup> 이상이면 생산 효율이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 5,000 h<sup>-1</sup> 이하이면 디메틸에테르의 전환율이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 반응 압력은 통상 상압 내지 1 MPa 정도이다. 이 압력을 이러한 범위로 함으로써, 디메틸에테르의 전환율이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0123] [자기열 개질]

[0124] 자기열 개질 반응에 있어서는, 디메틸에테르의 산화 반응과 수증기와의 반응이 동일한 리액터 내에서 또는 연속된 리액터 내에서 일어난다. 이 경우, 수소 제조와 합성 가스 제조에서는, 반응 조건은 약간 다르지만, 일반적으로는 산소/디메틸에테르 몰비는 바람직하게는 0.1 내지 1의 범위로 선정되고, 수증기/디메틸에테르 몰비는 바람직하게는 0.5 내지 3의 범위로 선정된다. 산소/디메틸에테르 몰비가 0.1 이상이면 발열에 의한 반응열의 공급을 충분히 행할 수 있고, 한편 1 이하이면 완전 산화가 일어나서 수소 농도가 저하되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 수증기/디메틸에테르 몰비가 0.5 이상이면 수소 농도의 저하를 억제할 수 있고, 한편 3 이하이면 발열의 공급이 부족해지는 것을 방지할 수 있다.

[0125] 반응 온도는 통상 200 내지 800 °C, 바람직하게는 250 내지 500 °C의 범위로 선정된다. 또한, GHSV 및 반응 압력에 대해서는, 상기 수증기 개질의 경우와 동일하다.

[0126] [부분 산화 개질]

[0127] 부분 산화 개질 반응은 디메틸에테르의 부분 산화 반응이 일어나고, 수소 제조와 합성 가스 제조에서는, 반응 조건이 약간 다르지만, 일반적으로는 산소/디메틸에테르 몰비는 바람직하게는 0.3 내지 1.5의 범위로 선정된다. 이 산소/디메틸에테르 몰비가 0.3 이상이면 디메틸에테르의 전환율이 충분히 높아지고, 한편 1.5 이하이면 완전 산화가 일어나고, 수소 농도가 저하되는 것을 방지할 수 있다. 반응 온도는 통상 200 내지 900 °C, 바람직하게는 250 내지 600 °C의 범위로 선정된다. 또한, GHSV 및 반응 압력에 대해서는, 상기 수증기 개질의 경우와 동일하다.

[0128] [이산화탄소 개질]

[0129] 이산화탄소 개질 반응은 디메틸에테르와 이산화탄소의 반응이 일어나고, 수소 제조와 합성 가스 제조에서는, 반응 조건은 약간 다르지만, 일반적으로는 CO<sub>2</sub>/디메틸에테르 몰비는 바람직하게는 0.8 내지 2,보다 바람직하게는 0.9 내지 1.5의 범위로 선정된다. 이 CO<sub>2</sub>/디메틸에테르 몰비가 0.8 이상이면 디메틸에테르의 전환율이 충분히 높아지고, 한편 2 이하이면 생성물 중에 CO<sub>2</sub>가 많이 남고, 수소 분압이 저하되는 것을 방지할 수 있다. 이 반응에서는 수증기를 도입할 수 있어, 이 도입에 의해 수소 농도를 높이는 것이 가능해진다. 또한, 반응 온도, GHSV 및 반응 압력에 대해서는, 상기 수증기 개질의 경우와 동일하다.

[0130] [연료 전지 시스템]

[0131] 본 발명의 연료 전지 시스템은, 상술한 개질용 촉매를 구비하는 개질기와, 상기 개질기에 의해 제조되는 수소를 연료로 하는 연료 전지를 갖는 것을 특징으로 하는 연료 전지 시스템이고, 도 1에 의해 설명한다. 도 1은 본 발명의 연료 전지 시스템의 일례의 흐름도이다.

[0132] 연료 탱크 (21) 내의 연료(산소 함유 탄화수소)는 탈황기 (23)에 도입된다(도 1에는 나타나져 있지 않지만, 산소 함유 탄화수소가 액체인 경우에는 펌프를 통해 도입됨). 통상 산소 함유 탄화수소로서 바람직한 디메틸에테르나 메탄올을 사용하는 경우에는 황은 포함되지 않지만, 착취제(着臭劑) 등으로서 황 함유 화합물을 포함하는 경우 등에 탈황기가 효과적이다. 탈황기 (23)에는 예를 들면 황성탄, 제올라이트 또는 금속계 흡착제 등을 충전할 수 있다. 탈황기 (23)에서 탈황된 연료는 물 탱크로부터 물 펌프 (24)를 거친 물과 혼합한 후, 기화기 (1)에 도입되어 기화되고, 개질기 (31)에 보내진다. 개질기 (31)에는 상술한 개질 촉매가 충전되어 있고, 개질기 (31)에 보내진 연료 혼합물(산소 함유 탄화수소 및 수증기)로부터, 상술한 수증기 개질 반응에 의해서 수소가 제조된다.

[0133] 이와 같이 하여 제조된 수소는 CO 변성기 (32), CO 선택 산화기 (33)을 통해 CO 농도가 연료 전지의 특성에 영

향을 미치지 않는 정도까지 감소된다. 이들 반응기에 사용되는 촉매예로서는, CO 변성기 (32)에 있어서는, 철-크롬계, 구리-아연계, 귀금속계 촉매가 이용되고, CO 선택 산화기 (33)에 있어서는, 루테튬계, 백금계 촉매 또는 이들의 혼합 촉매가 이용된다. 개질 반응에서 제조된 수소 중의 CO 농도가 낮은 경우, CO 변성기 (32)를 부착시키지 않을 수도 있다.

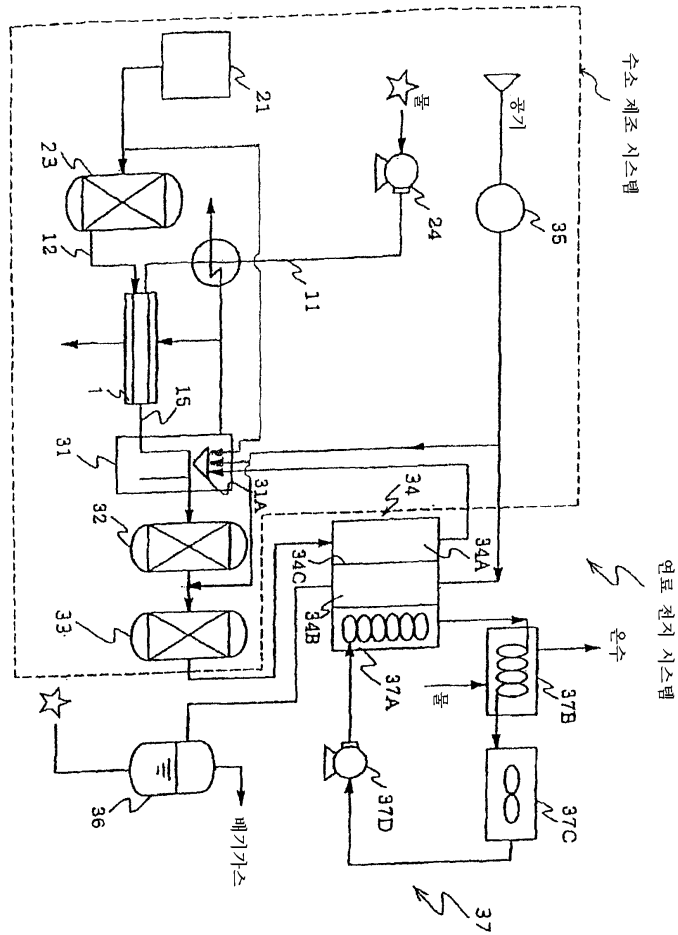
[0134] 연료 전지 (34)는 부극 (34A)와 정극 (34B) 사이에 고분자 전해질 (34C)를 구비한 고체 고분자 형태 연료 전지의 예이다. 부극측에는 상기 방법으로 얻어진 수소가 풍부한 가스가, 정극측에는 공기 블로워 (35)로부터 보내지는 공기가, 각각 필요하다면 적당한 가습 처리를 행한 후(가습 장치는 도시하지 않음)에 도입된다.

[0135] 이 때, 부극측에서는 수소 가스가 양성자가 되어 전자를 방출하는 반응이 진행되고, 정극측에서는 산소 가스가 전자와 양성자를 얻어 물이 되는 반응이 진행되고, 양극 (34A), (34B) 사이에 직류 전류가 발생한다. 그 경우, 부극에는 백금혹 또는 활성탄 담지의 Pt 촉매 또는 Pt-Ru 합금 촉매 등이 사용되고, 정극에는 백금혹 또는 활성탄 담지의 Pt 촉매 등이 사용된다.

[0136] 부극 (34A) 측에 개질기 (31)의 버너 (31A)를 접속하여 남은 수소를 연료로 할 수 있다. 또한, 정극 (34B) 측에 기수 분리기 (36)을 접속시켜, 정극 (34B) 측에 공급된 공기 중의 산소와 수소와의 결합에 의해 생긴 물과 배기 가스를 분리하고, 물을 수증기의 생성에 이용할 수 있다. 연료 전지 (34)에서는 발전에 따라서 열이 발생하기 때문에, 배열 회수 장치 (37)을 부설함으로써 이 열을 회수하여 효과적으로 이용할 수 있다. 배열 회수 장치 (37)은 연료 전지 (34)에 부설되어 반응시에 생긴 열을 빼앗는 열 교환기 (37A), 이 열 교환기 (37A)에서 빼앗은 열을 물과 열 교환하기 위한 열 교환기 (37B), 냉각기 (37C), 및 이들 열 교환기 (37A), (37B) 및 냉각기 (37C)에 냉매를 순환시키는 펌프 (37D)를 구비하고, 열 교환기 (37B)에서 얻어지는 온수는 다른 설비 등에서 효과적으로 이용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

