

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 8월 25일 (25.08.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/102567 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/75 (2006.01) B01J 8/02 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) C10L 3/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/001187
- (22) 국제출원일: 2010년 2월 25일 (25.02.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0013851 2010년 2월 16일 (16.02.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 71-2, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 양정일 (YANG, Jung-II) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 105-1206, 305-707 Daejeon (KR). 양정훈 (YANG, Jung-Hoon) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 가정로 102, 305-343 Daejeon (KR). 고창현 (KO, Chang-Hyun) [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 한마루아파트

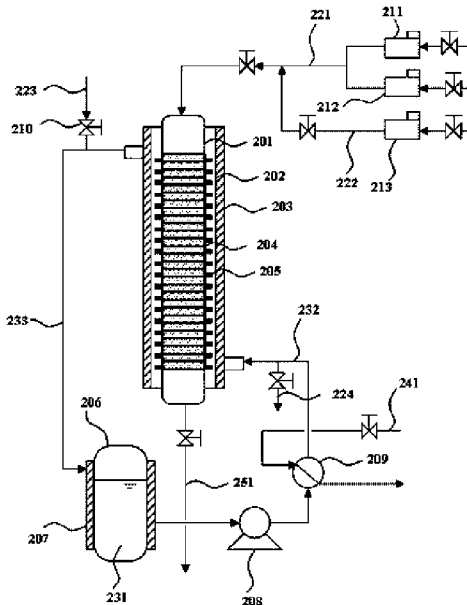
- 5-706, 302-120 Daejeon (KR). 정현 (JUNG, Heon) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 현대아파트 103-202, 305-340 Daejeon (KR). 이호태 (LEE, Ho-Tae) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 407-803, 305-762 Daejeon (KR). 김학주 (KIM, Hak-Joo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 노은동 열매마을아파트 907-1101, 305-768 Daejeon (KR). 천동현 (CHUN, Dong-Hyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 여은동 한빛아파트 136-1008, 305-755 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 장순부 (CHANG, Soon-Boo) 등; 서울특별시 금천구 가산동 371-28 우림라이온스밸리 B동 812호, 153-803 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A COBALT METAL FOAM CATALYST IN WHICH A COBALT CATALYST POWDER IS COATED ONTO THE SURFACE OF A METAL FOAM, THE COBALT METAL FOAM CATALYST, A THERMAL-MEDIUM-CIRCULATING HEAT-EXCHANGE REACTOR USING THE COBALT METAL FOAM CATALYST, AND A METHOD FOR PRODUCING A LIQUID FUEL BY MEANS OF A FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS REACTION USING THE THERMAL-MEDIUM-CIRCULATING HEAT-EXCHANGE REACTOR

(54) 발명의 명칭 : 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법 및 그 코발트 금속 폼 촉매, 이 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기 및 이 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법

[Fig. 3]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for making a cobalt metal foam catalyst in which a cobalt catalyst powder is coated onto the surface of a metal foam, the cobalt metal foam catalyst, a thermal-medium-circulating heat-exchange reactor using the cobalt metal foam catalyst, and to a method for producing a liquid fuel by means of a Fischer-Tropsch synthesis reaction using the thermal-medium-circulating heat-exchange reactor, and an object of the present invention is to provide a catalyst which exhibits high liquid-fuel productivity even at low CO conversion rates due to an improvement in mass transfer characteristics in the catalyst layer and reaction temperature adjustment in a stable fashion via highly efficient heat-of-reaction control in the Fischer-Tropsch synthesis reaction which is a severely exothermic reaction and a method for making the same, as well as to provide a reactor using the same and a method for making a liquid fuel by using the same. The present invention concerns: a method for making a cobalt metal foam catalyst in which a cobalt catalyst powder is coated onto the surface of a metal foam, comprising the steps of: pre-treating the surface of a metal foam by means of the ALD coating method using trimethylaluminum and water for forming an Al₂O₃ thin film on the metal foam surface; making a cobalt catalyst slurry; surface coating the cobalt catalyst slurry onto the pre-treated metal foam by means of the dip-coating method; and drying and calcining, and the present invention also concerns the cobalt metal foam catalyst, a thermal-medium-circulating heat-exchange reactor, and a method for producing a liquid fuel by means of a Fischer-Tropsch synthesis reaction.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2011/102567 A1



(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법 및 그 코발트 금속 폼 촉매, 이 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기 및 이 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법에 관한 것으로, 그 목적은 심한 발열 반응인 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대해 고효율 반응열 제어를 통해 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 보이는 촉매와 그 제조방법 및 이를 이용한 반응기와 이를 이용한 액체 연료를 제조하는 방법을 제공하는 데 있다. 본 발명의 구성은 금속 폼 표면에 Al₂O₃ 박막 형성을 위한 트라이메틸알루미늄과 물을 이용하는 ALD 코팅법에 의한 금속 폼 표면 전처리 단계와; 코발트 촉매 슬러리의 제조단계와; 전처리된 금속 폼 위에 코발트 촉매 슬러리를 딥(Dip)코팅 방법으로 표면 코팅하는 단계와; 이후 건조 및 소성하는 단계; 로 이루어진 것을 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법 및 그 코발트 금속 폼 촉매, 열매체 순환 열교환형 반응기 및 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법을 특징으로 한다.

명세서

금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법 및 그 코발트 금속 폼 촉매, 이 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기 및 이 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법 및 그 코발트 금속 폼 촉매, 이 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기 및 이 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법에 관한 것으로, 자세하게는 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 고효율 반응열 제어를 통한 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 보이는 촉매 및 그 촉매의 제조방법과 이러한 촉매가 충전된 반응기와 이 반응기를 통한 액체 연료의 생산 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 합성 가스로부터 액체 연료 생산시 분말 촉매와 구형 또는 펠릿 형태로 이루어진 입자 코발트 촉매를 고정층 반응기나 슬러리 반응기에 충전하여 액체 연료를 생산하는 기술이 사용되고 있다.
- [4] 종래 코발트 촉매를 이용하는 피셔-트롭쉬 합성 반응의 선행 기술로 미국 특허 제 4605680에는 감마-알루미나와 이타-알루미나 등에 지지되고 그룹 IIIB 또는 IVB 금속 산화물로 활성화된 코발트 촉매 제조에 관한 기술이 있고, 미국 특허 제 4717702에는 유기 용매로 이루어진 함침 용액을 이용하여, 코발트 입자의 분산성이 높고 입자 크기가 작은 코발트 촉매 제조에 관한 기술이 나타나 있다. 또한 미국 특허 제 6130184에는 촉매 전구체와 담지체 전구체 변형을 통한 고효율 코발트 촉매개발에 관한 예가 있으며, 제 6537945와 제 6740621에는 각각 열안정성과 내마모성이 향상된 촉매 개발에 관한 기술이 나타나 있다.
- [5]
- [6] 또한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대한 반응기 기술 개발의 선행 기술은 슬러리 반응기의 경우 미국 특허 제 5422375와 제 5599849 등에 주로 촉매 분리를 위한 내부 필터 개발에 관한 기술과 미국 특허 제 5157054와 제 5348982 등에 반응물과 촉매의 혼합(mixing)에 관한 기술이 나타나 있으며, 고정층 반응기의 경우에는 미국 특허 제 6211255에 반응기 내에서의 반응물과 생성물의 물질

전달 특성 개선을 위한 모노리스 촉매가 충전된 고정층 반응기 기술과 한국 특허 제 2008-0060739와 제 2009-0037089에 반응기 내에서의 물질 전달 및 열전달 특성 개선을 위한 메탈 구조체 촉매가 충전된 고정층 반응기 기술 개발의 예가 있다. 또한 미국 특허 제 7984180에는 마이크로채널 반응기에 코발트 촉매를 사용하여 효과적인 반응열 제어에 관한 기술이 보고되고 있다.

[7]

[8] 하지만, 상기와 같은 선행 기술을 포함한 종래 분말이나 입자 형태의 코발트 촉매는 피셔-트롭쉬 합성 반응 공정에서 나타나는 심한 발열 반응으로 인해 반응 온도 조절이 매우 어려우며, 더욱이 이러한 반응기 내의 온도 조절이 어려움으로 인해 CH_4 , CO_2 등의 기상 생성물과 가솔린, 디젤, 왁스 등의 액상 생성물로서 다양한 생성물이 나타나는 것을 선택적으로 생성하기가 어렵다는 문제점이 있다.

[9] 따라서 기존 촉매를 대신하는 발열 반응열 조절과 선택적인 액체 연료 생성을 위한 촉매의 개발이 필요하게 되었다.

[10] 또한 상기의 슬러리 반응기는 액상 생성물과 촉매 미세 입자의 분리를 위한 고효율 필터 개발이 여전히 필요하며, 메탈 구조체 촉매 개발로 인해 반응기 내의 물질 전달 및 열전달 특성이 다소 개선된 고정층 반응기도 향후 반응기 대형화(scale-up)에 따른 효율적인 반응열 회수를 위한 고효율 반응기 개발이 필요하게 되었다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 심한 발열 반응인 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대해 고효율 반응열 제어를 통해 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 보이는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[13] 본 발명의 다른 목적은 심한 발열 반응인 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대해 고효율 반응열 제어를 통해 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 보이는 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기를 제공하는 데 있다.

[14] 본 발명의 다른 목적은 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하여 높은 발열 반응열의 효과적인 회수에 의한 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서 고수율의 액체 연료를 생산하는 방법을 제공하는 데 있다.

[15]

기술적 해결방법

- [16] 상기한 바와 같은 목적을 달성하고 종래의 결점을 제거하기 위한 과제를 수행하는 본 발명은 금속 폼 표면에 Al_2O_3 박막 형성을 위한 트라이메틸알루미늄(Trimethylaluminum, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_3$)과 물을 이용하는 ALD(Atomic Layer Deposition, 원자층 증착법) 코팅법에 의한 금속 폼 표면 전처리 단계와;
- [17] 알루미늄나 졸과 코발트 촉매 분말 그리고 이소프로필 알콜의 혼합액으로 이루어진 코발트 촉매 슬러리의 제조단계와;
- [18] 전처리된 금속 폼 위에 코발트 촉매 슬러리를 딥(Dip)코팅 방법으로 표면 코팅하는 단계와;
- [19] 이후 건조 및 소성하는 단계; 로 이루어진 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법을 제공함으로써 달성된다.
- [20]
- [21] 상기 금속 폼 재질은 알루미늄, 철, 스테인레스 스틸, 철-크롬-알루미늄 합금(Fecralloy), 니켈-크롬 합금, 구리-니켈 합금, 알루미늄-구리 합금, 아연-구리 합금, 은-구리 합금 중 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [22]
- [23] 상기 알루미늄나 졸과 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합 용액과 코발트 촉매 분말이 10:1에서 1:5의 비를 가지도록 조성하여 혼합한 것을 특징으로 한다.
- [24]
- [25] 상기 알루미늄나 졸과 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합 용액은 알루미늄나와 물로 이루어진 알루미늄나 졸과 이소프로필 알콜과의 혼합으로 혼합 용액의 점도가 1~50 cP의 값을 가지도록 조성하여 혼합한 것을 특징으로 한다.
- [26]
- [27] 상기 코발트 촉매는 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2) 중에서 선택된 지지체에 코발트 나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)나 코발트 아세테이트($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 중에서 선택된 코발트 전구체가 함침되어 제조된 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [28]
- [29] 상기 딥(Dip)코팅 방법에 의한 표면 코팅 단계는 금속 폼 표면에 코발트 촉매가 얇은 막과 강한 접착력으로 코팅될 수 있도록 수차례의 딥 코팅과 건조 과정을 반복하는 조건으로 코팅하는 것을 특징으로 한다.
- [30]
- [31] 또한 본 발명은 상기에 따라 제조되어 피셔-트롭쉬 합성 반응시 높은 발열 반응열에도 반응 온도가 190~250 °C 이내의 초기 반응 온도로 일정하게 유지되고, 46.8 %의 낮은 CO 전환율에서도 98.2 ml_{액체연료}/(kg_{촉매}*hr)의 높은 액체

연료 생산량을 가지는 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 제공함으로써 달성된다.

[32]

[33] 또한 본 발명은 상기에 따라 제조된 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매 다수개가 충전된 코발트 촉매 층에 합성가스가 공급되어 반응하도록 구성된 튜브부와;

[34] 튜브부 둘레를 감싸 피셔-트롭쉬 합성 반응열을 조절하는 일정한 온도의 열매체 오일이 순환되도록 형성한 셀부와;

[35] 셀부의 둘레에 설치되어 코발트 촉매 층을 가열하여 환원 전처리하는 전기 가열 히터;를 포함하여 구성된 것을 특징으로 하는 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기를 제공함으로써 달성된다.

[36] 상기 튜브부 바깥 표면에는 돌출 형성되어 열매체 오일과의 열교환 효율을 증대시키도록 형성된 열교환 핀을 더 포함하여 구성된 것을 특징으로 한다.

[37]

[38] 상기 열매체 오일은, 셀부의 하부쪽으로 열매체오일공급라인을 통해 열매체오일을 공급하고, 상기 셀부의 상부쪽으로 열매체오일회수라인을 통해 배출된 고온의 열매체오일을 회수하여 저장하는 열매체오일저장소와;

[39] 열매체오일공급라인에 설치되어 열매체오일저장소의 저장된 열매체오일을 공급하는 열매체오일순환용펌프와;

[40] 열매체오일순환용펌프의 후단 열매체오일공급라인에 설치되어 냉각수라인을 흐르는 외부 냉각수와 열매체오일간을 열교환시켜 온도를 조절하는 열교환기;를 통해 공급되도록 구성된 것을 특징으로 한다.

[41]

[42] 상기 코발트 촉매 층을 가열하여 환원 전처리하는 전기 가열 히터는 300~500 °C의 온도로 가열하도록 구성된 것을 특징으로 한다.

[43]

[44] 상기 열매체오일저장소의 둘레에는 저장된 열매체 오일의 온도를 조절하도록 열매체오일저장소가 열히터가 구비된 것을 특징으로 한다.

[45]

[46] 또한 본 발명은 상기에 따른 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기를 구비하여 반응 온도 190~250 °C, 반응 압력 20~25atm 하에서 튜브부의 코발트 촉매 층에서 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의해 나타나는 높은 발열 반응열을 셀부로 순환 공급되는 일정한 온도의 열매체 오일에 의해 제어하면서 반응시켜 액체 연료를 생산하는 것을 특징으로 하는 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법을 제공함으로써 달성된다.

[47]

[48] 상기 피셔-트롭쉬 합성 반응시 튜브부의 바깥 표면에 있는 열교환 핀을

- 이용하여 열교환 효율을 높이면서 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [49] 상기 셀부의 열매체오일에 의해 회수된 발열 반응열은 외부 냉각수에 의해 온도가 조절되는 열교환기에 의해 제거되어 셀부의 열매체 오일 온도를 항상 일정하게 유지시키는 것을 특징으로 한다.
- [50] 상기 열매체 오일의 온도는 190~250 °C 이내로 일정하게 조절되는 것을 특징으로 한다.
- [51] 상기 코발트 촉매 층은 300~500 °C로 가열하여 환원 전처리하는 것을 특징으로 한다.
- [52] 본 발명은 합성 가스인 일산화탄소와 수소로부터 액체 연료를 만드는 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 가장 큰 문제점으로 여겨지는 높은 발열 반응열의 회수에 의한 반응 온도 조절 문제를 효과적으로 해결할 수 있도록 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 제조함으로써 금속 폼의 금속 특성으로 인해 높은 발열 반응열을 나타내는 피셔-트롭쉬 합성 반응에서도 고효율로 반응열 제어를 통해 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 보인다는 장점과,
- [53] 또한 본 발명에 따른 열매체 순환 열교환형 반응기 및 이를 이용한 액체 연료 생산방법은 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매로 제거된 발열 반응열을 효율적으로 회수하여, 안정적인 반응 온도 조절과 이에 따른 고수율의 액체 연료 생성에 효과적인 반응기라는 장점을 가진 아주 유용한 발명으로 산업상 그 이용이 매우 크게 기대되는 발명이며,
- [54] 특히 본 발명은 소규모로 얻어지는 천연가스로부터 현지에서 직접 액체 연료를 생산하는 방법으로서 매우 합리적인 에너지 이용 기술이며, 에너지원의 다양성과 초고유가 시대를 대비하는 국가 에너지 안보를 위해 아주 필요한 발명이다.
- [55]

도면의 간단한 설명

- [56] 도 1은 본 발명에 따른 ALD 코팅법에 의해 표면 전처리된 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 보인 촉매사진이고,
- [57] 도 2는 본 발명에 따른 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법도이고,
- [58] 도 3은 본 발명에 따른 열매체 순환 열교환형 반응기의 개략도이고,
- [59] 도 4는 본 발명에 따른 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매가 충전된 열매체 순환 열교환형 반응기와 종래 구형 코발트 촉매와 고정층 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응시 나타나는 반응 온도 결과를 비교한 그래프이다.
- [60] <도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

- [61] (1): 금속 폼 (2): 코발트 촉매 분말
- [62] (3): 코발트 금속 폼 촉매 (201): 튜브부(tube)
- [63] (202): 셸부(shell) (203): 전기 가열 히터
- [64] (204): 코발트 금속 폼 촉매층 (205): 열교환 핀(pin)
- [65] (206): 열매체 오일 저장소 (207): 열매체 오일 저장소 가열히터
- [66] (208): 열매체 오일 순환용 펌프 (209): 열교환기
- [67] (210): 개폐형 밸브 (211): 수소 질량 유량 조절기(MFC)
- [68] (212): 일산화탄소 질량 유량 조절기 (213): 질소 질량 유량 조절기
- [69] (221): 합성가스공급라인 (222): 질소공급라인
- [70] (223): 공기 주입부 (224): 열매체 오일 회수부
- [71] (231): 열매체 오일 (232): 열매체 오일 공급라인
- [72] (233): 열매체 오일 회수라인 (241): 냉각수라인
- [73] (251): 액체 연료 생성물 회수부

[74]

[75]

발명의 실시를 위한 형태

- [76] 이하 본 발명의 실시 예인 구성과 그 작용을 첨부도면에 연계시켜 상세히 설명하면 다음과 같다. 또한 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[77]

- [78] 도 1은 본 발명에 따른 ALD 코팅법에 의해 표면 전처리된 금속 폼(1) 표면에 코발트 촉매 분말(2)이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매(3)를 보인 촉매사진이고, 도 2는 본 발명에 따른 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법도이다.

- [79] 도시된 바와 같이 본 발명은 ALD 코팅법에 의해 표면 전처리된 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매는 알루미늄나 졸과 코발트 촉매 분말, 그리고 이소프로필 알콜의 혼합액으로 이루어진 슬러리를 이용하여 금속 폼 표면 위에 코팅하여 이루어진다.

- [80] 이와 같은 본 발명에 따른 촉매는 기존의 피셔-트롭쉬 합성 반응의 촉매와 반응기가 분말 촉매와 구형 또는 펠릿 형태로 이루어진 입자 촉매를 이용하는 고정층 반응기나 슬러리 반응기로 구성한데 비해, 본 발명에 따라 제조된 금속 폼 표면에 코팅된 코발트 촉매의 경우는 금속 폼의 금속 특성으로 인해 높은 발열 반응열을 나타내는 피셔-트롭쉬 합성 반응에서도 반응열의 효율적인 제거에 의한 안정적인 반응 온도 조절과 코발트 촉매가 금속 폼 표면에 얇은 막으로 코팅되어 있어 반응 생성물인 액체 연료가 촉매 층 밖으로 효율적으로 전달되는 물질 전달 특성 개선으로 인해 반응에서 낮은 CO 전환율에서도 높은

액체 연료 생산성을 보이게 된다.

[81]

[82] 본 발명 상기 촉매의 제조방법은

[83] 금속 폼 표면에 Al_2O_3 박막 형성을 위한

트라이메틸알루미늄(Trimethylaluminum, $(CH_3)_3Al$)과 물을 이용하는
ALD(Atomic Layer Deposition, 원자층 증착법) 코팅법에 의한 금속 폼 표면
전처리 단계와;

[84] 알루미늄과 코발트 촉매 분말, 그리고 이소프로필 알코올의 혼합액으로
이루어진 코발트 촉매 슬러리의 제조단계와;

[85] 전처리된 금속 폼 위에 코발트 촉매 슬러리를 딥(Dip)코팅 방법으로 표면
코팅하는 단계와;이후 건조 및 소성하는 단계;로 이루어진다.

[86]

[87] 상기 코발트 촉매는 기존에 피셔-트로프쉬 합성 반응에 통상적으로 사용되던
어떤 촉매도 가능하지만, 바람직하게는 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2),
티타니아(TiO_2) 등의 지지체에 코발트 나이트레이트($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)나 코발트
아세테이트($(CH_3COO)_2Co \cdot 4H_2O$) 등의 코발트 전구체가 함침되어 제조된
촉매이다.

[88]

[89] 상기 금속 폼의 재질은 열전달성이 있으며, 금속 폼 표면의 접착력이 우수하여
안정된 Al_2O_3 코팅 박막 형성과 코발트 촉매 분말 코팅을 위해 알루미늄, 철,
스테인레스 스틸, 철-크롬-알루미늄 합금(Fecralloy), 니켈-크롬 합금, 구리-니켈
합금, 알루미늄-구리 합금, 아연-구리 합금, 은-구리 합금을 사용한다.
바람직하게 철-크롬-알루미늄 합금(Fecralloy), 니켈-크롬 합금, 구리-니켈 합금,
알루미늄-구리 합금, 아연-구리 합금, 은-구리 합금 중 어느 하나의 재질을
사용하는 것이 좋다. 특히 구리-니켈 합금은 금속 폼 표면 전처리 공정에서 폼
표면에 Al_2O_3 박막 형성을 위한 안정적인 초기 계면층(interlayer) 형성에 있어
가장 좋은 효과를 가지는 금속 폼 재질이다.

[90]

[91] 상기 ALD(원자층 증착법, Atomic Layer Deposition) 코팅법은 금속 폼 표면에
코발트 촉매를 안정적으로 코팅하기 위해서 금속 폼 표면 전처리 공정으로서
트라이메틸알루미늄과 물을 이용하여 금속 폼 표면에 매우 얇지만 치밀한 Al_2O_3
박막을 형성하기 위한 공정이다.

[92] 그 이유는 금속 폼 표면은 무기물이 주성분인 촉매와 성질이 달라서 안정적인
계면의 형성이 어려우며, 이를 극복하기 위해서 무기물이 주성분인 촉매와
성질이 유사한 중간층을 ALD 코팅법을 이용하여 금속 표면에 형성하였다.

[93] ALD 코팅법에 의해서 금속 폼 표면은 Al_2O_3 박막으로 완벽하게 덮이므로 금속
폼의 표면성질은 무기물인 Al_2O_3 로 바뀌게 된다.

[94] 즉, 일반적인 코팅 방법으로는 금속 폼의 표면을 완벽하게 덮을 얇고 균일한 Al

O_3 박막이 형성되지 않으며 오직 본 발명에 따른 ALD 코팅법으로만 형성이 가능하다.

- [95] 본 발명에서 ALD 코팅법에 의해 전처리된 금속 폼 표면에 코팅을 위한 코발트 촉매 슬러리는 알루미늄 졸과 코발트 촉매 분말, 그리고 이소프로필 알콜을 혼합하여 제조하였다.
- [96] 이러한 촉매 슬러리의 조성은 알루미늄 졸과 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합 용액와 코발트 촉매 분말이 10:1에서 1:5의 비를 가지도록 조성하여 혼합한 것을 특징으로 한다.
- [97] 여기서 이와 같은 비례의 이유는 상한 값 이상에서는 코발트 촉매 슬러리 농도가 너무 낮아 촉매 슬러리의 접착성이 매우 낮고 이에 따라 금속 폼 위에 촉매 표면 코팅이 어려우며, 하한 값 이하에서는 코발트 촉매 슬러리 농도가 너무 높아 금속 폼 위에 촉매 표면 코팅 층이 두꺼워 표면에 노출되지 않는 촉매가 많아 피셔-트롭쉬 합성 반응에 활성이 있는 촉매 손실양이 많다.
- [98] 또한 상기 알루미늄 졸과 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합 용액은 알루미늄과 물로 이루어진 알루미늄 졸과 이소프로필 알콜과 혼합한 것으로서 혼합 용액의 점도는 1~50 cP의 값을 가지도록 조성한 것으로, 이와 같은 수치 한정의 이유는 혼합 용액의 점도가 이 구간의 하한 값 이하나 상한 값 이상에서는 모두 금속 폼 표면에 촉매 슬러리를 적절하게 코팅하기 어렵기 때문이다.
- [99]
- [100] 도 3은 본 발명에 따른 열매체 순환 열교환형 반응기의 개략도이다.
- [101] 도시된 바와 같이 구성된 본 발명 열매체 순환 열교환형 반응기는 피셔-트롭쉬 합성 반응 운전에 있어서 압력 강하 문제를 효과적으로 해결하고 심한 발열 반응인 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대해 고효율 반응열 제어를 통해 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의해 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 얻도록 구성된 장치이다. 이와 같은 본 발명에 따른 장치구성이 제공되기 전에는 피셔-트롭쉬 합성 반응을 수행시 반응기에 충전된 활성이 있는 촉매의 손실양이 많아 비효율적이었고 온도조절 역시 잘 제어되지 않았다.
- [102] 이러한 문제점을 해결한 본 발명의 열매체 순환 열교환형 반응기 구조는 도 2에 도시된 제조방법에 따라 제조된 도 1의 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매 다수개가 충전된 코발트촉매층(204)에 합성가스가 공급되어 반응하도록 구성된 튜브부(201)와; 튜브부 둘레를 감싸 피셔-트롭쉬 합성 반응열을 조절하는 일정한 온도의 열매체 오일이 순환되도록 형성한 셸부(202)와; 상기 튜브부(201)에 바깥 표면에 돌출 형성되어 열매체 오일과의 열교환 효율을 증대시키도록 형성된 열교환 핀(205)과; 셸부(202)의 둘레에 설치되어 코발트 촉매 층을 가열하여 환원 전처리하는 전기 가열 히터(203)와; 상기 셸부(202)의 하부쪽으로 열매체오일공급라인(232)를 통해 열매체오일(231)을 공급하고, 상기 셸부의 상부쪽으로

열매체오일회수라인(233)을 통해 배출된 고온의 열매체오일을 회수하여 저장하는 열매체오일저장소(206)와; 열매체오일공급라인(232)에 설치되어 열매체오일저장소의 저장된 열매체오일을 공급하는 열매체오일순환용펌프(208)와; 열매체오일순환용펌프(208)의 후단 열매체오일공급라인(232)에 설치되어 냉각수라인(241)을 흐르는 외부 냉각수와 열매체오일간을 열교환시켜 온도를 조절하는 열교환기(209)로 구성된다.

[103]

[104] 상기 열매체오일저장소(206)의 둘레에는 저장된 열매체 오일의 온도를 조절하도록 열매체오일저장소 가열히터(207)가 구비된다.

[105]

[106] 또한 상기 열매체오일 공급라인(232) 상에는 열매체오일회수부(224)가 구비되어 열매체오일의 양을 배출하여 조절할 수 있도록 구성된다.

[107] 또한 상기 열매체오일 공급라인 (232)와 열매체오일회수라인(233) 상에는 열매체오일회수부(224)를 통해 순환 열매체오일을 회수할 경우에 공기 주입을 위한 공기주입부(223)와 그 공기 주입을 조절할 수 있는 개폐형 밸브(210)가 구비된다.

[108]

[109] 상기 튜브부(201)의 상부로는 수소질량유량조절기(211)을 통해 조절되어 공급된 수소와 일산화탄소질량유량조절기(212)를 통해 조절되어 공급된 일산화탄소의 혼합가스가 공급되는 혼합가스공급라인(221)과, 수소와 일산화탄소가 혼합되어 이송되는 혼합가스공급라인(221)에 연결되어 질소유량조절기(213)을 통해 조절되어 공급되는 질소를 이송하는 질소공급라인(222)이 연결되고, 하부로는 튜브부(201)에 충전된 코발트촉매층(204)를 통과하면서 생성된 액체연료생성물회수부(251)가 형성된다.

[110] 상기 코발트 촉매 층을 가열하여 환원 전처리하는 전기 가열 히터(203)는 300~500 °C로 가열하도록 구성되는데, 하한 값 이하에서는 액체 연료 생성을 위한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 필요한 코발트 촉매의 활성화가 어렵고 상한 값 이상에서는 고온에서의 코발트 촉매 안정성이 확보되지 않는다.

[111]

[112] 상기 열매체오일의 온도는 열교환기에 의해 190~250 °C 이내로 유지되도록 하는데, 하한 값 이하에서는 피셔-트롭쉬 합성 반응 자체의 진행이 어려우며 상한 값 이상에서는 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 액체 연료 생성 보다는 CH₄과 CO₂ 등의 과다한 기상 생성물 생성과 촉매 비활성화를 일으키는 탄소 침적에 의한 촉매 코킹 등의 바람직하지 못한 부반응이 일어난다.

[113]

[114] 상기와 같이 구성된 본 발명에 따른 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기는 튜브부의 코발트

금속 폼 촉매 층에서 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의해 나타나는 높은 발열 반응열을 셀부로 일정한 온도로 순환 공급되는 열매체 오일에 의해 효과적으로 빨리 제어할 수 있게 된다. 또한 튜브부 바깥 표면에 있는 열교환 핀은 이러한 열교환 효율을 높일 수 있고, 셀부의 열매체 오일에 의해 회수된 발열 반응열은 외부 냉각수에 의해 온도가 조절되는 열교환기에 의해 제거되어 셀부의 열매체 오일의 온도는 항상 일정하게 유지된다.

[115]

[116] 본 발명에서 개발된 코발트 금속 폼 촉매와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하여 반응 온도 190~250 °C, 반응 압력 20~25atm 하에서 피셔-트롭쉬 합성 반응을 수행한 결과, 우선 반응 운전에 있어서는 압력 강하 문제를 효과적으로 해결하였으며 심한 발열 반응인 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대해 고효율 반응열 제어를 통해 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의해 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 얻을 수 있었다.

[117] 이와 같은 반응 온도와 반응 압력의 수치 범위를 한정하는 이유는 이러한 구간 수치에서 가장 좋은 반응 수율을 보였기 때문이다.

[118]

[119] 도 4는 본 발명에 따른 코발트 금속 폼 촉매가 충전된 열매체 순환 열교환형 반응기와 종래 구형 코발트 촉매와 고정층 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응시 나타나는 반응 온도 결과를 비교한 그래프이다.

[120] 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 코발트 금속 폼 촉매와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하여 피셔-트롭쉬 합성 반응시 매우 안정적인 반응 온도 조절 결과(실시에 5에 따른 결과)를 나타낸다. 이와 대비되는 일반 구형 코발트 촉매와 고정층 반응기를 이용하여 나타나는 반응 온도 결과는 불규칙한 온도 조절결과(비교예 1에 따른 결과)를 나타내고 있다.

[121] 도시된 바와 같이 본 발명에서 개발된 코발트 금속 폼 촉매와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하는 피셔-트롭쉬 합성 반응은 초기의 반응 온도를 190~250 °C 이내로 설정할 경우 고효율 반응열 제어를 통한 안정적인 반응 온도 조절로 인해 심한 발열 반응인 피셔-트롭쉬 합성 반응의 장시간 운전 조업에서도 반응 온도가 초기에 설정된 반응 온도로 일정하게 유지되는 것을 나타내고 있으며, 또한 코발트 금속 폼 촉매의 물질 전달 특성 개선에 의해 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성(실시에 5에 따른 결과)을 나타내고 있다.

[122] 이와 같이 본 발명에서 개발된 코발트 금속 폼 촉매와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하는 피셔-트롭쉬 합성 반응은 고효율 반응열 제어를 통한 안정적인 반응 온도 조절과 촉매 층에서의 물질 전달 특성 개선에 의한 낮은 CO 전환율에서도 높은 액체 연료 생산성을 보이는 촉매와 반응기 시스템임을 알 수 있다.

[123]

[124] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 대비되는 비교예를 들어 본 발명의

구성 및 효과에 대하여 구체적으로 설명한다. 하지만 이러한 예들이 본 발명의 범주를 한정하지는 않는다.

[125] 또한 실시예 5와 비교예 1에서 나타내는 CO 전환율, 액체 연료 수율, 액체 연료 생산성, 그리고 탄화수소 수율의 정의는 아래와 같다.

[126] $\text{CO 전환율} = \frac{\text{반응된 CO 양}}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[127] $= \frac{(\text{공급된 CO 양} - \text{미반응된 CO 양})}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[128] $\text{액체 연료 수율} = \frac{\text{생성된 액체 연료(가솔린, 디젤, 왁스)양}}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[129] $\text{액체 연료 생산성} = \frac{\text{단위 시간 당 생성된 액체 연료(가솔린, 디젤, 왁스)양}}{\text{사용된 촉매 양}}$

[130] $\text{탄화수소 수율} = \frac{\text{생성된 탄화 수소(에탄, 프로판, 부탄, 가솔린, 디젤, 왁스) 양}}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[131] $\text{탄화수소 수율} = \frac{\text{생성된 탄화 수소(에탄, 프로판, 부탄, 가솔린, 디젤, 왁스) 양}}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[132] $\text{탄화수소 수율} = \frac{\text{생성된 탄화 수소(에탄, 프로판, 부탄, 가솔린, 디젤, 왁스) 양}}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[133] $\text{탄화수소 수율} = \frac{\text{생성된 탄화 수소(에탄, 프로판, 부탄, 가솔린, 디젤, 왁스) 양}}{\text{공급된 CO 양}} * 100$

[134]

[135] [실시예 1]

[136] 먼저, 촉매 표면 코팅을 위한 금속 폼 표면 전처리로서 Al_2O_3 박막 형성을 위해 트라이메틸알루미늄(Trimethylaluminum, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$)과 물을 이용하여 ALD(Atomic Layer Deposition) 코팅법으로서 구리-니켈 합금으로 이루어진 금속 폼(직경 22 mm, 두께 4 mm)의 표면 처리를 수행하였다. 첫 번째 단계는 TMA를 공급하는 단계이다. 공급된 TMA는 금속 표면에 존재하는 하이드록실기 (-OH)와 반응하여서 표면금속-O-Al 결합이 형성된다. 두 번째 단계는 여분의 TMA와 반응 부산물인 CH_4 를 질소, 아르곤 등의 비활성 가스로 씻어내는 단계이다. 세 번째 단계는 물을 공급하는 단계이다. 금속 표면에 존재하는 미반응 메틸기는 후속공급되는 물과 반응해서 Al-OH를 형성한다. 네 번째 단계는 두 번째 단계와 동일하게 비활성가스를 이용하여 미반응물인 물과 반응 부산물인 CH_4 를 제거한다. 이러한 4 단계를 거치면서 단분자층(monolayer) 이하의 막이 형성되며 이를 1 사이클(cycle)로 정의한다. 다음 단계에서는 공급되는 TMA와 Al-OH가 반응해서 Al-O-Al 결합을 형성하게 된다. 따라서, 금속 표면과 Al_2O_3 박막은 단순한 물리적 접촉이 아닌 화학적 결합으로 박막이 형성되며 표면 박막의 두께는 ALD 공정의 cycle 횟수를 조절하여 1~100 nm 사이로 조절이 가능하다.

[137]

[138] [실시예 2]

[139] 표면 처리된 금속 폼 위에 촉매 표면 코팅을 위한 촉매 슬러리를 만들기 위해 알루미나 졸 50g과 코발트 촉매 분말 15g, 그리고 이소프로필 알콜 20 ml를 혼합하여 코발트 촉매 슬러리를 제조하였다.

[140]

[141] [실시예 3]

[142] 제조된 코발트 촉매 슬러리를 이용하여 표면 처리된 금속 폼 위에 딥 코팅 방법으로 코발트 촉매 슬러리를 표면 코팅한 후, 120 °C에서 건조하고 400 °C에서

소성하여 코발트 금속 폼 촉매를 제조하였다.

[143]

[144] [실시에 4]

[145] 코발트 금속 폼 촉매가 충전되는 튜브부와 열매체가 순환되는 셀부로 이루어져 있는 열매체 순환 열교환형 반응기는 내부의 직경 1 인치 관과 외부의 직경 2 인치 관의 이중관으로 이루어져 있으며, 길이는 430 mm로 제작되었다. 튜브부의 1 인치 관에는 코발트 금속 폼 촉매 80 개가 충전되었고, 튜브 바깥 표면에는 효율적인 열교환을 위해 열교환 핀이 장착되었다. 셀부의 2 인치 관에는 외부 냉각수에 의한 별도의 열교환기로부터 온도가 222 °C로 일정하게 조절되는 열매체 오일이 오일 펌프를 통해서 순환되었고, 열교환형 반응기의 셀부를 통과한 열매체 오일은 오일 저장소로 회수된 후에 다시 오일 펌프를 통해 재순환되었다. 금속 폼 표면 내 코발트 금속 폼 촉매가 충전된 튜브부 중심에는 코발트 금속 폼 촉매 층의 높이에 따라 200mm 간격으로 써머커플(thermocouple)을 3개 설치하여 반응 온도를 측정하였다. 코발트 금속 폼 촉매 층의 환원 전처리를 위해 열교환형 반응기는 셀부 외면에 설치된 전기 가열 히터를 이용하여 300 °C까지 가열되었다.

[146]

[147] [실시에 5]

[148] 코발트 금속 폼 촉매 80개와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하여, 반응물로서 H₂ 200 ml/min, CO 100 ml/min을 공급하여 반응 온도 222 °C와 반응 압력 20 atm 하에서 피셔-트롭쉬 합성 반응을 수행하였다. 코발트 금속 폼 촉매와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에서는 반응이 진행되는 동안에 높은 발열 반응열에도 반응 온도가 초기 반응 온도로 일정하게 유지되었으며, 반응 실험 결과로서 CO 전환율은 46.8 %, 액체 연료 수율은 31.4 %, 액체 연료 생산성은 98.2 ml₂액체연료/(kg_{촉매}*hr)였으며, 또한 탄화수소 수율은 37.5 %였다.

[149]

[150] [비교예 1]

[151] 실시예 5의 코발트 금속 폼 촉매와 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용하여 나타나는 피셔-트롭쉬 합성 반응의 반응 활성과 일반 구형 코발트 촉매와 고정층 반응기를 이용하는 반응 활성을 비교하기 위해, 구형 코발트 촉매 4.5 g을 고정층 반응기에 충전하여, 반응물로서 H₂ 67 ml/min, CO 33 ml/min을 공급하고 반응 온도 220 °C, 반응 압력 20 atm 하에서 피셔-트롭쉬 합성 반응을 수행하였다.

[152] 반응 시작 직후 바로 심한 발열 반응에 의해 반응 온도는 급격히 올라가고, 40 분 내에 반응 온도가 280 °C까지 증가하여 촉매는 탄소 침적에 의해 비활성화되었고, 이로 인해 피셔-트롭쉬 합성 반응은 진행되지 않아 액체 연료 생성은 없었다.

[153] 본 발명은 상술한 특성의 바람직한 실시 예에 한정되지 아니하며,

청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

[154]

청구범위

- [1] 금속 폼 표면에 Al_2O_3 박막 형성을 위한 트라이메틸알루미늄과 물을 이용하는 ALD 코팅법에 의한 금속 폼 표면 전처리 단계와;
알루미나 졸과 코발트 촉매 그리고 이소프로필 알콜의 혼합액으로 이루어진 코발트 촉매 슬러리의 제조단계와;
전처리된 금속 폼 위에 코발트 촉매 슬러리를 딥(Dip)코팅 방법으로 표면 코팅하는 단계와;
이후 건조 및 소성하는 단계; 로 이루어진 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법.
- [2] 청구항 1에 있어서,
상기 금속 폼 재질은 알루미늄, 철, 스테인레스 스틸, 철-크롬-알루미늄 합금(Fecralloy), 니켈-크롬 합금, 구리-니켈 합금, 알루미늄-구리 합금, 아연-구리 합금, 은-구리 합금 중 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법.
- [3] 청구항 1에 있어서,
상기 알루미나 졸과 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합 용액과 코발트 촉매 분말이 10:1에서 1:5의 비를 가지도록 조성하여 혼합한 것을 특징으로 하는 코발트 촉매 슬러리를 이용하여 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법.
- [4] 청구항 3에 있어서,
상기 알루미나 졸과 이소프로필 알콜로 이루어진 혼합 용액은 알루미나와 물로 이루어진 알루미나 졸과 이소프로필 알콜과 혼합한 것으로서 혼합 용액의 점도는 1~50 cP의 값을 가지도록 혼합한 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법.
- [5] 청구항 1에 있어서,
상기 코발트 촉매는 알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2) 중에서 선택된 지지체에 코발트 나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)나 코발트아세테이트($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 중에서 선택된 코발트 전구체가 함침되어 제조된 촉매인 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법.
- [6] 청구항 1에 있어서,
상기 딥(Dip)코팅 단계는 금속 폼 표면에 코발트 촉매가 얇은 막과 강한 접착력으로 코팅될 수 있도록 수차례의 딥 코팅과 건조 과정을 반복하는 조건으로 코팅하는 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매의 제조방법.
- [7] 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따라 제조되어 피셔-트롭쉬 합성

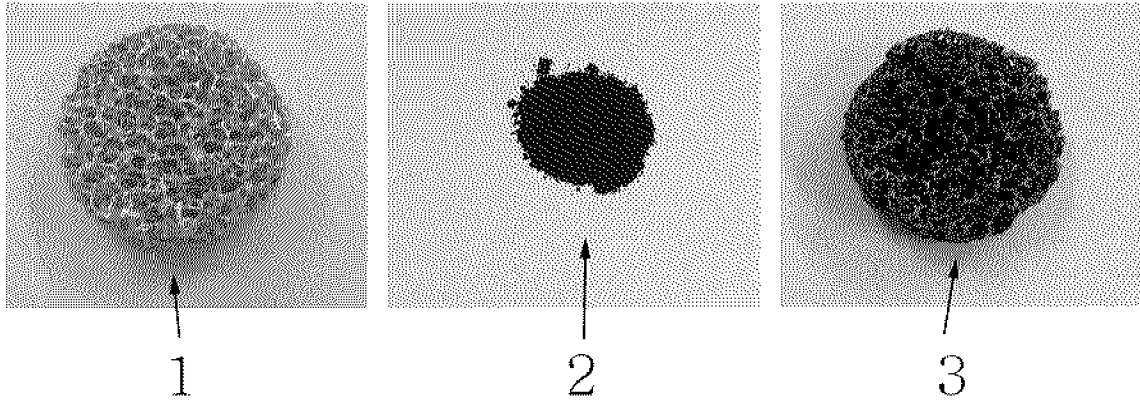
반응시 높은 발열 반응열에도 반응 온도가 190~250 °C의 초기 반응 온도로 일정하게 유지되고, 46.8 %의 낮은 CO 전환율에서도 98.2 ml^{액체연료}/(kg^{촉매}*hr)의 높은 액체 연료 생산량을 가지는 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매.

- [8] 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따라 제조된 금속 폼 표면에 코발트촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매 다수개가 충전된 코발트촉매층(204)에 합성가스가 공급되어 반응하도록 구성된 튜브부(201)와;
 튜브부 둘레를 감싸 피셔-트롭쉬 합성 반응열을 조절하는 일정한 온도의 열매체 오일이 순환되도록 형성한 셸부(202)와;
 셸부(202)의 둘레에 설치되어 코발트 촉매 층을 가열하여 환원 전처리하는 전기 가열 히터(203);를 포함하여 구성된 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기.
- [9] 청구항 8에 있어서,
 상기 튜브부(201) 바깥 표면에는 돌출 형성되어 열매체 오일과의 열교환 효율을 증대시키도록 형성된 열교환 핀(205)을 더 포함하여 구성된 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기.
- [10] 청구항 8에 있어서,
 상기 열매체 오일은,
 셸부(202)의 하부쪽으로 열매체오일공급라인(232)을 통해 열매체오일(231)을 공급하고, 상기 셸부의 상부쪽으로 열매체오일회수라인(233)을 통해 배출된 고온의 열매체오일을 회수하여 저장하는 열매체오일저장소(206)와;
 열매체오일공급라인(232)에 설치되어 열매체오일저장소의 저장된 열매체오일을 공급하는 열매체오일순환용펌프(208)와;
 열매체오일순환용펌프(208)의 후단 열매체오일공급라인(232)에 설치되어 냉각수라인(241)을 흐르는 외부 냉각수와 열매체오일간을 열교환시켜 온도를 조절하는 열교환기(209);를 통해 공급되도록 구성된 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기.
- [11] 청구항 8에 있어서,
 상기 코발트 촉매 층을 가열하여 환원 전처리하는 전기 가열 히터(203)는 300~500 °C의 온도로 가열하도록 구성된 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기.
- [12] 청구항 10에 있어서,

상기 열매체오일저장소(206)의 둘레에는 저장된 열매체 오일의 온도를 조절하도록 열매체오일저장소 가열히터(207)가 구비된 것을 특징으로 하는 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기.

- [13] 청구항 10에 따른 금속 폼 표면에 코발트 촉매 분말이 코팅된 코발트 금속 폼 촉매를 이용한 열매체 순환 열교환형 반응기를 구비하여, 반응 온도 190~250 °C, 반응 압력 20~25atm 하에서 튜브부의 코발트 촉매 층에서 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의해 나타나는 높은 발열 반응열을 셀부로 순환 공급되는 일정한 온도의 열매체 오일에 의해 제어하면서 반응시켜 액체 연료를 생산하는 것을 특징으로 하는 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법.
- [14] 청구항 13에 있어서,
상기 피셔-트롭쉬 합성 반응시 튜브부의 바깥 표면에 있는 열교환 핀을 이용하여 열교환 효율을 높이면서 반응시키는 것을 특징으로 하는 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법.
- [15] 청구항 13에 있어서,
상기 셀부의 열매체오일에 의해 회수된 발열 반응열은 외부 냉각수에 의해 온도가 조절되는 열교환기에 의해 제거되어 셀부의 열매체 오일 온도를 항상 일정하게 유지시키는 것을 특징으로 하는 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법.
- [16] 청구항 15에 있어서,
상기 열매체 오일의 온도는 190~250 °C 이내로 일정하게 조절되는 것을 특징으로 하는 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법.
- [17] 청구항 13에 있어서,
상기 코발트 촉매 층은 300~500 °C까지 가열하여 환원 전처리하는 것을 특징으로 하는 열매체 순환 열교환형 반응기를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 의한 액체 연료의 생산 방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

ALD 코팅법에 의한 금속 폼 표면 전처리 단계



코발트 촉매 슬러리의 제조단계

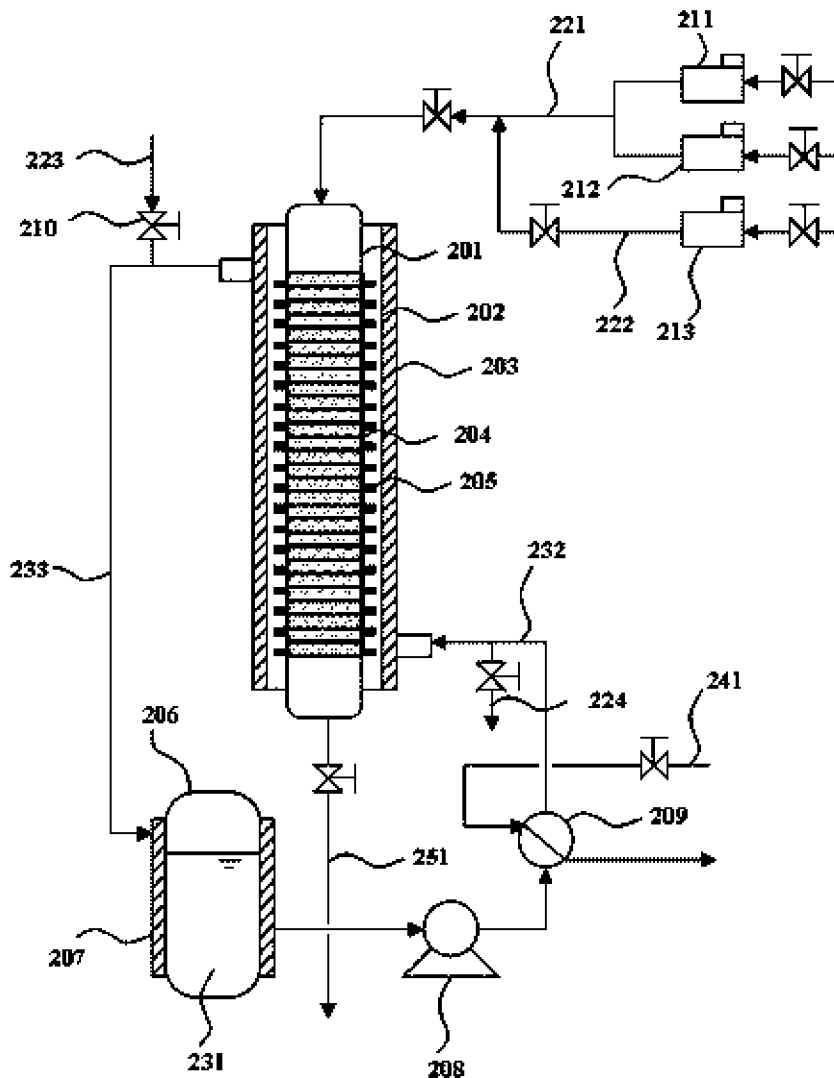


코발트촉매 슬러리를 금속 폼에 딥(Dip)
코팅으로 표면 코팅하는 단계

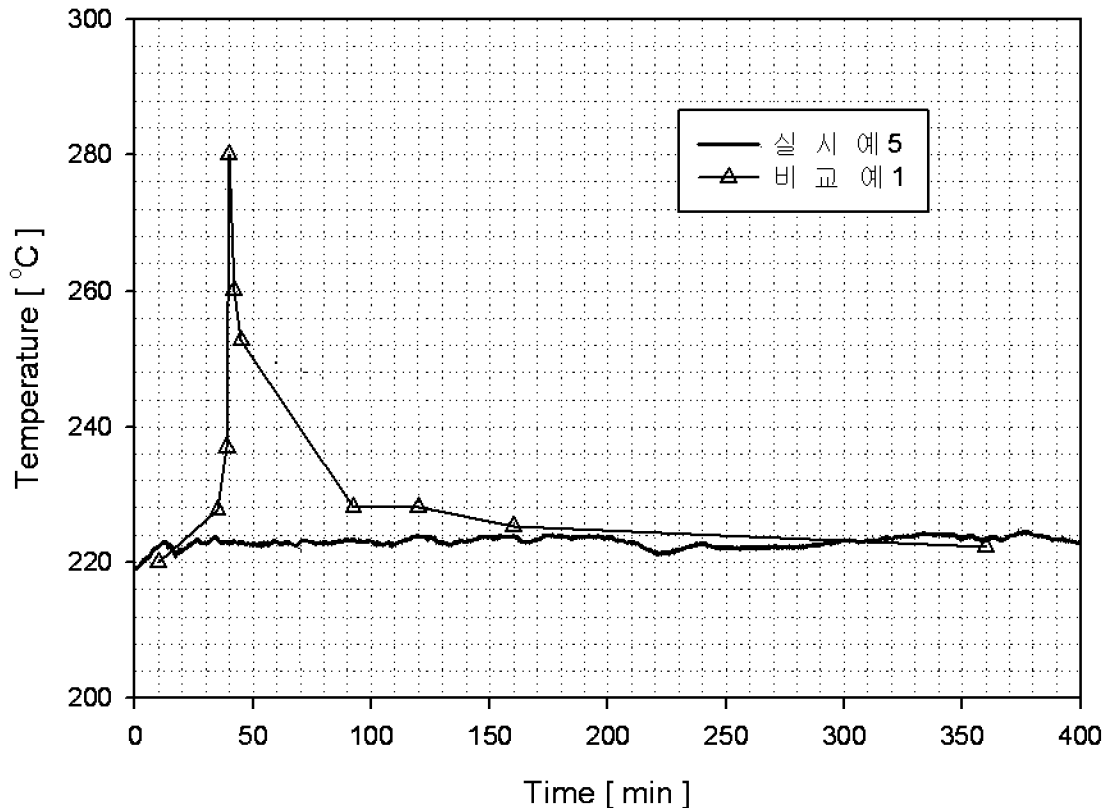


건조 및 소성단계

[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/001187

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/75(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 8/02(2006.01)i, C10L 3/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/75; C10L 1/32; C10G 2/00; B01J 23/00; C23C 16/40; B01J 21/04; B01J 19/00; C10G 11/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: metal foam, Fisher-Tropsch synthesis, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2008-0060739 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 02 July 2008 Abstract, paragraphs 18 - 51	1-6
Y	US 7160577 B2 (KIE Y. AHN et al.) 09 January 2007 Abstract, column 2 line 49 - column 7 line 30	1-6
A	US 7045486 B2 (YONG WANG et al.) 16 May 2006 Abstract, column 2 line 65 - column 3 line 55	1-17
A	WO 2005-075606 A1 (VELOCYS INC.) 18 August 2005 Abstract, page 2 line 5 - page 3 line 15	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 MARCH 2011 (16.03.2011)

Date of mailing of the international search report

17 MARCH 2011 (17.03.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/001187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2008-0060739 A	02.07.2008	NONE	
US 7160577 B2	09.01.2007	US 2003-0207032 A1	06.11.2003
		US 2003-207032 A1	06.11.2003
		US 2006-0000412 A1	05.01.2006
		US 2006-000412 A1	05.01.2006
		US 2007-0101929 A1	10.05.2007
		US 2007-101929 A1	10.05.2007
		US 7670646 B2	02.03.2010
US 7045486 B2	16.05.2006	AU 2000-66435 A1	13.03.2001
		AU 2000-66435 B2	11.11.2004
		AU 2000-66436 A1	13.03.2001
		CA 2381156 A1	22.02.2001
		CA 2381221 A1	22.02.2001
		EP 1206508 A2	22.05.2002
		EP 1206508 B1	30.11.2005
		EP 1206509 A1	22.05.2002
		EP 1206509 B1	06.10.2004
		EP 1637219 A2	22.03.2006
		EP 1637219 A3	14.03.2007
		EP 2264128 A2	22.12.2010
		JP 2003-507161 A	25.02.2003
		JP 2003-507176 A	25.02.2003
		KR 10-0666394 B1	09.01.2007
		US 2002-0099103 A1	25.07.2002
		US 2003-0149120 A1	07.08.2003
		US 2003-185721 A1	02.10.2003
		US 2004-0063799 A1	01.04.2004
		US 2006-0073967 A1	06.04.2006
		US 2006-0148910 A1	06.07.2006
		US 6451864 B1	17.09.2002
		US 6491880 B1	10.12.2002
US 6558634 B1	06.05.2003		
US 6660237 B2	09.12.2003		
US 6750258 B2	15.06.2004		
US 6982287 B2	03.01.2006		
US 7585899 B2	08.09.2009		
US 7700518 B2	20.04.2010		
WO 01-12323 A2	22.02.2001		
WO 01-12323 A3	22.02.2001		
WO 01-12753 A1	22.02.2001		
WO 2005-075606 A1	18.08.2005	AU 2004-315214 A1	18.08.2005
		AU 2004-315214 B2	22.07.2010
		AU 2004-315214 B2	22.07.2010
		AU 2010-202533 A1	08.07.2010
		BR P10418465A	05.06.2007
		CA 2552283 A1	18.08.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/001187

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		CN 100529020 C	19.08.2009
		CN 1906271 A	31.01.2007
		CN 1906271 C0	31.01.2007
		EP 1713883 A1	25.10.2006
		JP 2007-519805 A	19.07.2007
		JP 2007-519805 T	19.07.2007
		RU 2006130871 A	10.03.2008
		US 2005-0165121 A1	28.07.2005
		US 2006-0251552 A1	09.11.2006
		US 2010-160463 A1	24.06.2010
		US 7084180 B2	01.08.2006
		US 7722833 B2	25.05.2010
		WO 2005-075606 B1	17.11.2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/75(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 8/02(2006.01)i, C10L 3/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 23/75; C10L 1/32; C10G 2/00; B01J 23/00; C23C 16/40; B01J 21/04; B01J 19/00; C10G 11/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 금속폼, 피셔-트롭쉬 합성, 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2008-0060739 A (한국에너지기술연구원) 2008.07.02 요약서, 단락 18 - 51	1-6
Y	US 7160577 B2 (KIE Y. AHN 외 1명) 2007.01.09 요약서, 컬럼 2 라인 49 - 컬럼 7 라인 30	1-6
A	US 7045486 B2 (YONG WANG 외 4명) 2006.05.16 요약서, 컬럼 2 라인 65 - 컬럼 3 라인 55	1-17
A	WO 2005-075606 A1 (VELOCYS INC.) 2005.08.18 요약서, 페이지 2 라인 5 - 페이지 3 라인 15	1-17

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌



“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2011년 03월 16일 (16.03.2011)	국제조사보고서 발송일 2011년 03월 17일 (17.03.2011)
--	--

ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 이성렬 전화번호 82-42-481-5598	
--	---	---

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2008-0060739 A	2008.07.02	없음	
US 7160577 B2	2007.01.09	US 2003-0207032 A1 US 2003-207032 A1 US 2006-0000412 A1 US 2006-000412 A1 US 2007-0101929 A1 US 2007-101929 A1 US 7670646 B2	2003.11.06 2003.11.06 2006.01.05 2006.01.05 2007.05.10 2007.05.10 2010.03.02
US 7045486 B2	2006.05.16	AU 2000-66435 A1 AU 2000-66435 B2 AU 2000-66436 A1 CA 2381156 A1 CA 2381221 A1 EP 1206508 A2 EP 1206508 B1 EP 1206509 A1 EP 1206509 B1 EP 1637219 A2 EP 1637219 A3 EP 2264128 A2 JP 2003-507161 A JP 2003-507176 A KR 10-0666394 B1 US 2002-0099103 A1 US 2003-0149120 A1 US 2003-185721 A1 US 2004-0063799 A1 US 2006-0073967 A1 US 2006-0148910 A1 US 6451864 B1 US 6491880 B1 US 6558634 B1 US 6660237 B2 US 6750258 B2 US 6982287 B2 US 7585899 B2 US 7700518 B2 WO 01-12323 A2 WO 01-12323 A3 WO 01-12753 A1	2001.03.13 2004.11.11 2001.03.13 2001.02.22 2001.02.22 2002.05.22 2005.11.30 2002.05.22 2004.10.06 2006.03.22 2007.03.14 2010.12.22 2003.02.25 2003.02.25 2007.01.09 2002.07.25 2003.08.07 2003.10.02 2004.04.01 2006.04.06 2006.07.06 2002.09.17 2002.12.10 2003.05.06 2003.12.09 2004.06.15 2006.01.03 2009.09.08 2010.04.20 2001.02.22 2001.02.22 2001.02.22
WO 2005-075606 A1	2005.08.18	AU 2004-315214 A1 AU 2004-315214 B2 AU 2004-315214 B2 AU 2010-202533 A1 BR P10418465A CA 2552283 A1	2005.08.18 2010.07.22 2010.07.22 2010.07.08 2007.06.05 2005.08.18

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		CN 100529020 C	2009.08.19
		CN 1906271 A	2007.01.31
		CN 1906271 C0	2007.01.31
		EP 1713883 A1	2006.10.25
		JP 2007-519805 A	2007.07.19
		JP 2007-519805 T	2007.07.19
		RU 2006130871 A	2008.03.10
		US 2005-0165121 A1	2005.07.28
		US 2006-0251552 A1	2006.11.09
		US 2010-160463 A1	2010.06.24
		US 7084180 B2	2006.08.01
		US 7722833 B2	2010.05.25
		WO 2005-075606 B1	2005.11.17