

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2015년 4월 30일 (30.04.2015) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2015/060472 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 37/08 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2013/009508

(22) 국제출원일:

2013년 10월 24일 (24.10.2013)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2013-0126228 2013년 10월 22일 (22.10.2013) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 박지찬 (PARK, Ji Chan); 302-781 대전시 서구 만년동 상록수아파트 101 동 805 호, Daejeon (KR). 정현 (JUNG, Heon); 305-340 대전시 유성구 도룡동 현대아파트 103 동 202 호, Daejeon (KR). 이호태 (LEE, Ho Tae); 305-320 대전시 유성구 덕명동 운암네오미아파트 105 동 1001 호, Daejeon (KR). 양정일 (YANG, Jung Il); 305-707 대전시 유성구 신성동 삼성한울아파트

105 동 1206 호, Daejeon (KR). 천동현 (CHUN, Dong Hyun); 305-755 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 136 동 1008 호, Daejeon (KR). 홍성준 (HONG, Sung Jun); 305-762 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 410 동 107 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 장순부 (CHANG, Soon-Boo) 등; 153-803 서울시 금천구 가산동 371-28 우림라이온스밸리 B동 812 호, Seoul (KR).

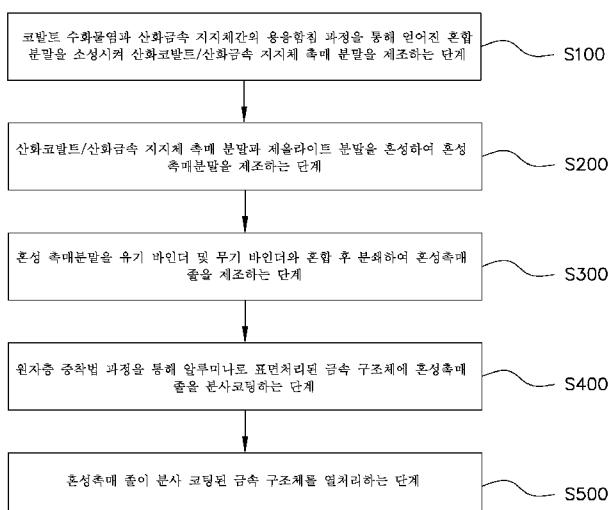
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COBALT-BASED CATALYST BASED ON METAL STRUCTURE FOR FISCHER-TROPSCH REACTION FOR SELECTIVE SYNTHETIC OIL PRODUCTION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND SELECTIVE SYNTHETIC OIL PREPARATION METHOD USING COBALT-BASED CATALYST BASED ON METAL STRUCTURE

(54) 발명의 명칭: 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 측매 및 그 제조 방법, 이 금속 구조체 기반 코발트계 측매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법



S100 ... Prepare cobalt-oxide/metal-oxide support catalyst powder by sintering mixed powder obtained through melt infiltration process of cobalt hydrated salt and metal oxide support
S200 ... Prepare mixed catalyst powder by mixing cobalt-oxide/metal-oxide support catalyst powder with zeolite powder
S300 ... Prepare mixed catalyst sol by mixing mixed catalyst powder with organic binder and inorganic binder and pulverizing mixture
S400 ... Spray-coat metal structure, which is surface-treated with alumina, with mixed catalyst sol through ALD process
S500 ... Heat-treat metal structure spray-coated with mixed catalyst sol

(57) Abstract: The present invention relates to a cobalt-based catalyst based on a metal structure, a preparation method therefor, and a synthetic oil preparation method, wherein heat generation during a Fischer-Tropsch reaction can be prevented by thinly and uniformly coating the surface of the metal structure by using a method for spray coating with a catalyst sol, which is pulverized after mixing zeolite, cobalt and a support, and simultaneously, a synthetic oil having a carbon chain shorter than a wax region can be selectively produced. The present invention provides a method for preparing a cobalt-based catalyst based on a metal structure for a Fischer-Tropsch reaction for selective synthetic oil production, the catalyst, and a synthetic oil prepared thereby, the method comprising the steps of: preparing a cobalt-oxide/metal-oxide support catalyst powder by sintering mixed powder obtained through a melt infiltration process of a cobalt hydrated salt and a metal oxide support; preparing a mixed catalyst powder by mixing the cobalt-oxide/metal-oxide support catalyst powder with zeolite powder; preparing a mixed catalyst sol by mixing the mixed catalyst powder with an organic binder and an inorganic binder and pulverizing the mixture; spray-coating a metal structure, which is surface-treated with alumina, with the mixed catalyst sol through an atomic layer deposition (ALD) process; and heat-treating the metal structure spray-coated with the mixed catalyst sol.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, 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, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 제올라이트, 코발트 및 지지체를 혼합 후 분쇄한 촉매 줄을 분사코팅 방법을 이용하여 금속 구조체 표면에 얇고 균일하게 코팅하여 피셔-트롭쉬 반응시의 발열을 예방함과 동시에 탄소사슬이 왁스 영역 보다 얕은 협성오일을 선택적으로 생산 할 수 있도록 한 금속 구조체 기반 코발트계 촉매 및 그 제조 방법, 협성 오일 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 구성은 코발트 수화물염과 산화금속 지지체간의 용융합침 과정을 통해 얻어진 혼합분말을 소성시켜 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말을 제조하는 단계; 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말과 제올라이트 분말을 혼성하여 혼성 촉매분말을 제조하는 단계; 혼성 촉매분말을 유기 바인더 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 줄을 제조하는 단계; ALD 과정을 통해 알루미나로 표면처리된 금속 구조체에 혼성촉매 줄을 분사코팅하는 단계; 및 혼성촉매 줄이 분사 코팅된 금속 구조체를 열처리하는 단계;를 포함하는 선택적 협성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응 용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법과 그 촉매 그리고 이로부터 제조되는 협성오일을 발명의 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매 및 그 제조 방법, 이 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매 제조 방법 및 그 촉매, 이 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법에 관한 것으로, 자세하게는 코발트계 촉매 물질을 금속 구조체에 균일하고 얇게 분사 코팅하여 피셔-트롭쉬 반응과정에서의 발열문제를 해결하여 촉매의 효율을 높임과 동시에 선택적으로 액스의 생성 없이 합성오일만을 생산할 수 있도록 한 촉매 기술에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [2] 석탄의 가스화 또는 천연가스의 개질(reforming)을 통해 생성된 일산화탄소와 수소의 혼합 가스로부터 가솔린과 디젤유 같은 수송용 합성오일을 얻는 기술은 향후 석유 자원의 고갈시에 꼭 필요한 기술로, 이미 1920년대부터 잘 알려진 피셔-트롭쉬(Fisher-Tropsch, F-T) 반응 기술을 바탕으로 활발한 기술 개발이 이루어지고 있다.
- [3]
- [4] 피셔-트롭쉬(Fisher-Tropsch, F-T) 반응을 위해서는 철 및 코발트 계열 등의 촉매가 주로 사용되는데, 초기에는 철 계열 촉매가 주로 사용되었으나, 최근에는 액체연료나 액스의 생산을 늘리고 전환율을 향상시키기 위해서 코발트 계열의 촉매가 주류를 이루는 추세이다.
- [5] 먼저, 철 계열 촉매의 특징은 피셔-트롭쉬 촉매 중 가장 저가이고, 고온에서 메탄 생성이 낮고, 탄화수소 중 올레핀의 선택성이 높고, 제품은 연료로의 용도 이외에 경질 올레핀이나 알파올레핀로서 화학산업 원료로 사용되며, 탄화수소 이외에도 알콜, 알데히드, 케톤 등의 부산물이 많이 생성된다. 또한, Sasol의 액스 생산을 위해 주로 사용되고 있는 저온 피셔-트롭쉬 철계 상용 촉매는 Cu와 K의 성분이 조촉매로 함유되어 있으며 SiO_2 를 바인더로 사용하여 침전법으로 제조되고 있으며 Sasol의 고온 피셔-트롭쉬 촉매는 마그네타이트, K, 알루미나, MgO 등을 용융시켜 제조하고 있다.
- [6] 그리고 코발트 계열 촉매의 특징은 Fe 촉매에 비해 200 배 이상 고가인 단점이 있으나, 높은 활성과 긴 수명 그리고 CO_2 생성이 낮으면서 액체 파라핀계 탄화수소의 생성 수율이 높은 장점을 지니고 있다. 다만 고온에서는 CH_4 을 다량 생산하는 문제가 있어 저온 촉매로만 사용이 가능하며, 고가의 코발트를 사용하기 때문에 알루미나, 실리카, 티타니아 등의 고표면적의 안정적인 지지체 위에 잘 분산시켜야 하며, 소량의 Pt, Ru, Re 등의 귀금속 조촉매가 추가로 첨가된

형태로 사용되고 있는 실정이다.

- [7] 한편, 종래 코발트 촉매를 이용하는 피셔-트롭쉬 합성 반응의 선행 기술로 미국 특히 제 4605680에는 감마-알루미나와 이타-알루미나 등에 지지되고 그룹 IIIB 또는 IVB 금속 산화물로 활성화된 코발트 촉매 제조에 관한 기술이 있고, 미국 특히 제 4717702에는 유기 용매로 이루어진 함침 용액을 이용하여, 코발트 입자의 분산성이 높고 입자크기가 작은 코발트 촉매 제조에 관한 기술이 나타나 있다.
- [8] 또한 미국 특히 제 6130184에는 촉매 전구체와 담지체 전구체 변형을 통한 고활성 코발트 촉매개발에 관한 예가 있으며, 제 6537945와 제 6740621에는 각각 열안정성과 내마모성이 향상된 촉매 개발에 관한 기술이 나타나 있다.
- [9] 또한 피셔-트롭쉬 합성 반응에 대한 반응기 기술 개발의 선행 기술은 슬러리 반응기의 경우 미국 특히 제 5422375와 제 5599849 등에 주로 촉매 분리를 위한 내부 필터 개발에 관한 기술과 미국 특히 제 5157054와 제 5348982 등에 반응물과 촉매의 혼합(mixing)에 관한 기술이 나타나 있으며, 고정층 반응기의 경우에는 미국 특히 제 6211255에 반응기 내에서의 반응물과 생성물의 물질 전달 특성 개선을 위한 모노리스 촉매가 충전된 고정층 반응기 기술과 한국 특히 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 특히 제 7984180에는 마이크로채널 반응기에 코발트 촉매를 사용하여 효과적인 반응열 제어에 관한 기술이 보고되고 있다.
- [10]
- [11] 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 어렵다는 점이다. 특히 대형 규모로 반응을 진행 시에는 반응기 내부에서 심각한 발열이 일어나게 되고 이로 인해 촉매가 비활성화 됨과 동시에 원치 않는 부반응도 함께 발생하는 문제점을 가지고 있다.
- [12] 이러한 문제를 극복하기 위해 지금까지는 분말(powder) 또는 펠렛(pellet) 형태의 촉매를 반응기에 로딩할 때에 국부적으로 열이 지나치게 발생하는 것을 막도록 유리 비드(glass bead)와 같은 비활성 충전제를 함께 로딩하여 사용하거나 모노리스(monolith)나 금속 폼(metallic foam) 등 다양한 형태의 촉매 지지체를 활용해 왔다(M. Montes et al., Chemical Engineering Journal, 2011, 167, 536). 이중에서 3차원 형태인 금속 재질의 폼(Foam) 구조체를 촉매 분말의 지지체로 활용하게 되면 유리 비드 또는 다른 산화 금속 비드에 비해 열전도율이 좋아서 반응 중 촉매층에서 발생하는 열전달에 용이하며 반응물 가스의 촉매로의 확산에도 유리하다 볼 수 있다. 종래까지는 이러한 금속 폼에 촉매 입자를 코팅하는 기술은 미리 준비된 촉매 줄(sol)에 금속 폼을 깊이 넣은 후 다시 빼서 말리는 과정을 반복적으로 수행하는 워시 코팅(wash-coating) 또는 딥코팅(dip-coating) 방식에 한정되어 있었다.

- [13] 하지만 이와 같은 종래의 촉매 제조 방법 역시 여전히 촉매의 코팅두께가 두꺼워 피셔-트롭쉬 반응시의 발열에 의한 촉매의 비활성화 문제 및 원치 않는 부반응 문제점을 근본적으로 해결하고 있지 못한 실정이다.
- [14]
- [15] 또한 상기한 반응기 내 온도 조절의 어려움으로 인해 CH₄, CO₂ 등의 기상 생성물과 가솔린, 디젤, 왁스 등의 액상 생성물로서 다양한 생성물이 나타나는 것을 선택적으로 생성하기가 어렵다는 문제점이 있다. 즉, 종래 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 코발트 계 촉매를 이용할 경우 탄소수가 20이상으로 구성된 사슬이 긴 탄화수소 즉 왁스형태의 물질을 잘 형성시키는 경향이 있다. 이 때문에 피셔-트롭쉬 반응을 거쳐 제조되는 왁스 형태의 합성연료는 직접 자동차 등의 상용연료로 사용할 수 없어 이를 다시 디젤과 같은 상용 연료로 변환해야 한다는 단점이 있다.
- [16] 따라서 피셔-트롭쉬 반응 후 왁스 생성 없이 직접 액상의 가솔린이나 디젤 오일과 같은 합성오일을 선택적으로 제조할 수 있는 공정이 요구되고 있는 실정이다.
- [17] (선행기술문헌)
- [18] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허공보 등록번호 10-0906095(2009.06.29.)
- [19] (특허문헌 2) 대한민국 등록특허공보 등록번호 10-1272082(2013.05.31.)
- [20] (특허문헌 3) 대한민국 등록특허공보 등록번호 10-1015492(2011.02.10.)
- [21] (특허문헌 4) 대한민국 등록특허공보 등록번호 10-1094077(2011.12.08.)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [22] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 제올라이트, 코발트 및 지지체를 혼합 후 분쇄한 촉매 줄을 분사코팅 방법을 이용하여 금속 구조체 표면에 얇고 균일하게 코팅하여 피셔-트롭쉬 반응의 발열을 예방함과 동시에 탄소사슬이 왁스 영역 보다 얇은 합성오일을 선택적으로 생산 할 수 있도록 한 금속 구조체 기반 코발트계 촉매 및 그 제조 방법, 이 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [23] 상기한 바와 같은 목적을 달성하고 종래의 결점을 제거하기 위한 과제를 수행하는 본 발명은 코발트 수화물염과 산화금속 지지체간의 용융함침 과정을 통해 얻어진 혼합분말을 소성시켜 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말을 제조하는 단계;
- [24] 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말과 제올라이트 분말을 혼성하여 혼성 촉매분말을 제조하는 단계;
- [25] 혼성 촉매분말을 유기 바인더 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 줄을 제조하는 단계;

- [26] 원자층 증착법 과정을 통해 알루미나로 표면 처리된 금속 구조체에 혼성촉매 졸을 분사코팅하는 단계; 및
- [27] 혼성촉매 졸이 분사 코팅된 금속 구조체를 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법을 제공함으로써 달성된다.
- [28]
- [29] 바람직한 실시예로, 상기 혼성 촉매분말을 유기 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 졸을 단계는 Ru을 포함하여 혼성촉매 졸을 제조할 수 있다.
- [30] 바람직한 실시예로, 상기 코발트 수화물염은 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.=55°C), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.= 86°C), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (m.p.= 96.8°C) 중에서 선택된 하나일 수 있다.
- [31] 바람직한 실시예로, 상기 산화코발트는 합침이후 고온에서 열분해된 산화금속 지지체를 포함한 전체 촉매 무게 기준으로 15 ~ 40wt% 정도로 담지될 수 있다.
- [32] 바람직한 실시예로, 상기 산화금속 지지체는 단위 그램당 기공부피가 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 유효 표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 다공성 실리카 또는 알루미나일 수 있다.
- [33] 바람직한 실시예로, 상기 소성은 대기 분위기에서 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 로 열처리하여 5 ~ 50 나노미터 크기의 산화코발트 입자를 얻을 수 있다.
- [34] 바람직한 실시예로, 상기 용융합침은 코발트 수화물염의 용융점에서 $2 \sim 5^\circ\text{C}$ 높여 닫힌계 내에서 1 ~ 48시간 반응시킬 수 있다.
- [35] 바람직한 실시예로, 상기 제올라이트의 함량은 혼성 후 전체 혼성 촉매 중 5 ~ 30wt%가 되도록 혼합할 수 있다.
- [36] 바람직한 실시예로, 상기 혼성촉매 졸 제조시 혼성 촉매 분말을 중류수와 에탄올이 혼합된 용매에 유기 바인더와 무기 바인더가 첨가된 분산 용액에 1~10wt% 사이의 비율로 첨가하여 900 nm 이하의 크기까지 분쇄하여 분산시키는 것이 좋다.
- [37] 바람직한 실시예로, 상기 유기 바인더는 PVB(Polyvinyl butyral), PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVA(Polyvinyl Alcohol) 중 어느 하나이고, 무기 바인더는 알루미나 졸 또는 실리카 졸일 수 있다.
- [38] 바람직한 실시예로, 상기 금속 구조체는 니켈계, 구리계 또는 니켈과 구리 혼성계 중 어느 하나를 사용하고, 기공 크기는 $1.2\text{mm} \sim 0.45\text{mm}$ 인 것을 사용할 수 있다.
- [39] 바람직한 실시예로, 상기 원자층 증착법 과정은 기판의 온도를 120°C 로 유지하면서 총 $60 \sim 100$ cycle로 실시하여 알루미나 두께가 $12 \sim 20 \text{ nm}$ 가 되도록 할 수 있다.
- [40] 바람직한 실시예로, 상기 혼성촉매 졸을 금속 구조체에 분사코팅시 초당 $1 \sim 10 \text{ mL}$ 사이의 속도로 혼성 촉매 졸을 분사하되, 금속 구조체의 면적대비 담지되는 혼성 촉매 졸의 양은 $4\text{mg}/\text{cm}^2 \sim 40\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 맞추어 분사할 수 있다.
- [41] 바람직한 실시예로, 상기 금속 구조체의 아래를 지지해주는 지지체 판의

온도는 40 ~ 90 °C로 유지할 수 있다.

- [42] 바람직한 실시예로, 상기 Ru은 혼성 촉매 졸 용액에 Ru 염을 녹여 넣은 후 금속 구조체에 혼성 촉매 졸을 코팅한 다음, 소성하여 열처리하는 단계에서 분해시켜 산화코발트, 루세늄, 그리고 산화금속 지지체를 포함한 전체 촉매에서 1 ~ 5wt% 가 포함될 수 있다.
- [43]
- [44] 본 발명은 다른 실시양태로 상기 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 제공함으로써 달성된다.
- [45]
- [46] 또한 본 발명은 다른 실시양태로, 상기 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용하여 일산화탄소와 수소의 부피비가 1 : 2인 합성가스와 반응기내에서 반응시켜 왁스 생성 없이 C₅₋₁₂사이의 합성오일을 생성하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법을 제공함으로써 달성된다.
- [47]
- [48] 바람직한 실시예로, 상기 합성가스는 공간속도가 1.0 ~ 9.0 NL/gcat/hr인 범위 내에서 반응기에 주입되고, 반응온도는 240 ~ 280°C 사이에서 진행할 수 있다.
- [49] 상기와 같이 본 발명에 따른 금속 구조체 위에 코팅된 제올라이트 혼성 코발트계 촉매는 분사 코팅 방식으로 금속 구조체 위에 얇고 균일하게 코팅됨으로써 피셔-트롭쉬 합성 공정에서 왁스의 생성 없이 오일만을 선택적으로 얻을 수 있는 획기적 촉매로 높은 활성 및 안정성을 가진다는 장점이 있다.
- [50] 또한 본 발명에 따른 촉매는 분사 코팅 방식으로 금속 구조체 위에 얇고 균일하게 코팅됨으로써 피셔-트롭쉬 반응 중의 발열에 대해서도 빠른 열전달을 통해 매우 효과적으로 대응 가능한 촉매로 향후 반응기의 스케일업시에 적용이 매우 유리한 장점이 있다.
- [51] 뿐만 아니라 본 발명에 따른 촉매는 루세늄(ruthenium)을 더 포함시 분사 코팅 방식으로 금속 구조체 위에 얇고 균일하게 코팅된 코발트계 촉매의 성능을 향상되어 반응성을 더욱 개선되었다는 장점을 가진다.
- [52] 또한 이러한 촉매 구조체는 반응 후 펠렛형 촉매에 비해 촉매 분리가 쉬우며 반영구적인 재사용이 가능하므로 사용이 편리하면서도 경제적인 장점을 가진다.
- [53] 이러한 장점을 가진 본 발명에 따른 촉매는 피셔-트롭쉬 반응을 이용한 상용 공정에 적용시 경제성 있게 합성오일을 선택적으로 생산할 수 있는 매우 유용한 발명으로 산업상 그 이용이 크게 기대되는 발명인 것이다.
- [54]

도면의 간단한 설명

- [55] 도 1은 본 발명의 한 실시예에 따른 합성오일 생산을 위한 금속 구조체 위에 코팅된 산화코발트/산화금속지지체/제올라이트 혼성 촉매의 합성 공정도이고,
- [56] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 합성오일 생산을 위한 금속 구조체 위에 Ru(루세늄)과 함께 코팅된 산화코발트/산화금속지지체/제올라이트 혼성 촉매의 합성 공정도이고,
- [57] 도 3은 본 발명에 의해 합성될 수 있는 여러 다공성 실리카 지지체의 TEM 사진들이고,
- [58] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 감마 알루미나에 담지된 산화코발트 입자의 (a)TEM 이미지 및 (b)XRD 스펙트럼이고,
- [59] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 실리카 MSU-F에 고 담지된 산화코발트 입자의 (a)TEM 이미지 및 (b)XRD 스펙트럼이고,
- [60] 도 6은 본 발명의 실시예 3에 따라 제올라이트가 첨가된 산화코발트/실리카 촉매의 분쇄 후 (a)TEM 이미지 및 (b)입자 크기 분포도이고,
- [61] 도 7은 본 발명의 실시예 4에 따른 코팅시 사용되는 스프레이 코팅 장치를 보인 예시도이고,
- [62] 도 8은 본 발명의 실시예 5에 따른 니켈 구조체 위에 코팅된 Ru이 첨가된 산화코발트/제올라이트/니켈폼 구조체를 보인 SEM 사진이고,
- [63] 도 9는 본 발명의 실시예 6에 따른 코발트/알루미나/제올라이트 펠렛 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 일산화탄소의 전환율을 보인 그래프이고,
- [64] 도 10은 본 발명의 실시예 6에 따른 코발트/알루미나/제올라이트 펠렛 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 탄화수소 선택도를 보인 그래프이고,
- [65] 도 11은 본 발명의 실시예 6에 따른 코발트/알루미나/제올라이트 펠렛 촉매로부터 생성된 오일의 SIMDIS 분석결과를 보인 그래프이고,
- [66] 도 12는 본 발명의 실시예 1에 대응되는 비교예 1에 따른 제올라이트 배제 코발트/알루미나 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 일산화탄소의 전환율을 보인 그래프이고,
- [67] 도 13은 본 발명의 실시예 1에 대응되는 비교예 1에 따른 제올라이트 배제 코발트/알루미나 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 탄화수소 선택도를 보인 그래프이고,
- [68] 도 14는 본 발명의 실시예 1에 대응되는 비교예 1에 따른 제올라이트 배제 코발트/알루미나 촉매로부터 생성된 오일의 SIMDIS 분석결과를 보인 그래프이고,
- [69] 도 15는 본 발명의 실시예 2와 대응되는 비교예 2에 따른 고담지 코발트/실리카/제올라이트 펠렛형 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 반응기 내부 촉매층 온도변화 그래프이고,

- [70] 도 16은 본 발명의 실시예 7에 따른 산화코발트/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 일산화탄소의 전환율을 보인 그래프이고.
- [71] 도 17은 본 발명의 실시예 7에 따른 산화코발트/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 탄화수소 선택도를 보인 그래프이고,
- [72] 도 18은 본 발명의 실시예 7에 따른 산화코발트/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매로부터 생성된 오일의 SIMDIS 분석결과를 보인 그래프이고,
- [73] 도 19는 본 발명의 실시예 8에 따른 산화코발트/루세늄/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 일산화탄소의 전환율을 보인 그래프이고,
- [74] 도 20은 본 발명의 실시예 8에 따른 산화코발트/루세늄/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 반응에서 시간대 별 탄화수소 선택도를 보인 그래프이다.

[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 발명의 한 실시예에 따른 합성오일 생산을 위한 금속 구조체 위에 코팅된 산화코발트/산화금속지지체/제올라이트 혼성 촉매의 합성 공정도이고, 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 합성오일 생산을 위한 금속 구조체 위에 Ru(루세늄)과 함께 코팅된 산화코발트/산화금속지지체/제올라이트 혼성 촉매의 합성 공정도이다.

[79]

본 발명은 일산화탄소와 수소의 혼합가스로부터 수송용(상용) 합성오일을 만드는 공정 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 발열반응이 적고 선택적으로 왁스 생성없이 합성오일을 생산할 수 있는 촉매를 만드는 방법으로, 금속 구조체(폼)를 촉매 입자 분말의 빠른 열전달 매개체 및 반응물의 압력 강하(pressure-drop)를 막는 지지체로 활용하고, 금속 구조체에 혼성 촉매 콜을 분사 코팅 방식으로 수행하여 금속 구조체 위에 얇고 균일하게 촉매 물질을 코팅하는 기술로 그 제조 단계는 크게 코발트 수화물염과 산화금속 지지체간의 용융함침 과정을 통해 얻어진 혼합분말을 소성시켜 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말을 제조하는 단계(S100); 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말과 제올라이트 분말을 혼성하여 혼성 촉매분말을 제조하는 단계(S200); 혼성 촉매분말을 유기 바인더 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 콜을

제조하는 단계(S300); 원자층 중착법 과정을 통해 알루미나로 표면처리된 금속 구조체에 혼성촉매 콜을 분사코팅하는 단계(S400); 및 혼성촉매 콜이 분사 코팅된 금속 구조체를 열처리하는 단계(S500);를 포함한다.

[80] 또한 상기 혼성 촉매분말을 유기 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 콜을 제조하는 단계는 Ru를 더 포함하여 혼성촉매 콜을 제조하는 단계(S310)로 이루어질 수 있다.

[81] 구체적으로, 본 발명에 따른 산화코발트/산화금속 지지체/제올라이트로 이루어진 혼성 촉매 분말의 제조는 종래의 습식담지법에 비해 대량제조에 유리하고 활성 입자의 고분산에 유리한 용융함침 방법(melt-infiltration)을 통해 진행된다.

[82] 즉, 본 발명에 따른 분사 코팅을 위해 사용하는 초기 산화 코발트/산화금속지지체로 이루어진 촉매 분말의 제조는 그 과정이 간편하고 대량 제조에 유리한 용융함침 과정을 통해 코발트/산화금속 지지체로 구성된 기본 담지 촉매를 제조한다.

[83] 상기 용융함침법을 통한 산화코발트 분말제조를 위해 사용 가능한 코발트 수화물염은 염의 융점이 상온보다는 높고 100°C 이하인 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.=55°C), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.= 86°C), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (m.p.= 96.8°C) 중에서 하나를 선택할 수 있다. 함침 용융 온도는 금속염의 융점에 따라 결정될 수 있으며, DSC(Differential Scanning Calorimeter)나 융점 분석 장치를 통해 보다 정확한 함침 융점을 결정할 수 있다.

[84] 또한 이러한 코발트 수화물 염들과 함께 사용 되어질 수 있는 대표적인 산화금속 지지체로는 단위 그램당 기공부피가 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상으로 기공이 잘 발달 되어져 있고, 유효 표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상으로 큰 다공성 실리카나 알루미나를 들 수 있다. (표 1 참조)

[85] 표 1

[Table 1]

Silica support	Pore Volume(cm^3/g)	BET SSA(m^2/g)	Pore Size(nm)
SBA-15	1.0	~600	9
KIT-6		600~800	4.3~6.2
HMS(wormhole)	1.76	~910	3.9
MSU-F	2.31	~562	
MCM-41	0.98	~1000	2.1~2.7
MSU-H	0.91	~750	~7.1
FDU- 12	0.66	~600	10

- [86] 여러 다공성 실리카 지지체의 기공 및 표면적 특성
- [87]
- [88] 코발트 촉매 입자의 지지체로 사용되는 산화금속 지지체 중 실리카 구조체는 일반적으로 사용되는 다공성 실리카면 모두 사용가능 하지만, 특히 고분자 계면활성제(Pluronic F127, Pluronic P123, Triton-X 등)를 주형으로 사용하고 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)나 TMOS(Tetramethyl orthosilicate) 등의 실리카 선구물질의 줄-젤(sol-gel) 과정에 의해 제조된 기공이 큰 물질을 사용할 수 있다. 합성으로 얻어질 수 있는 메조다공성 실리카는 SBA-1, SBA-15, SBA-16, KIT-6, MCM-48, MCF(mesocellular siliceous foam), MSU 등이 될 수 있다(도 3참조).
- [89] 산화금속 지지체의 기공 부피에 따라 코발트 촉매입자는 5 ~ 70 wt%까지 다양하게 담지 시킬 수 있으며, 담지되는 코발트 입자의 분산성 및 이후 촉매 반응성을 위해서는 용융 함침된 복합체의 고온 열분해 후 촉매 입자 및 지지체를 포함한 전체 촉매양을 기준으로 15 ~ 40wt% 사이의 금속 입자가 지지체에 담지되는 것이 바람직하다.
- [90] 먼저 실리카나 알루미나 등의 산화금속 지지체에 코발트 수화물 염이 용융 함침된 상태에서 대기 분위기에서 고온소성을 하게 되면 담지된 코발트 수화물염의 분해로 인해 산화금속 지지체 종류 및 염의 함량에 따라 5 ~ 50 나노미터 크기 수준의 다양한 크기를 가지는 산화코발트 입자를 얻을 수 있다.
- [91] 코발트 수화물염의 함침은 염의 지지체 내부로의 완전한 함침이 가능하도록 그 염의 용융점에서 2 ~ 5°C 정도 높여서 진행이 가능하며, 반응 중 발생하는 증기압으로 인한 압력이 사라지지 않도록 반드시 단한계에서 이루어져야 한다. 반응시간은 염들이 충분히 녹아 지지체 속으로 들어갈 수 있도록 1 ~ 48시간 정도가 바람직하다.
- [92] 함침 후 상온에서 건조를 통해 얻어진 분말은 염의 분해를 위해 대기 분위기에서 고온 열처리를 해주는데 이때 열처리 온도는 300 ~ 500°C 사이가 바람직하다. 이는 300°C 미만의 저온에서는 염의 분해가 완전히 이루어지지 않을 수 있고, 500°C 보다 높은 고온에서는 산화코발트 입자의 소결(sintering) 현상이 일부 일어날 수 있기 때문이다.
- [93]
- [94] 이후 산화 코발트/산화금속 지지체 촉매 분말에 다시 제올라이트 분말을 추가로 혼성하여 혼성 촉매분말을 만드는 단계를 가진다.
- [95] 제올라이트를 혼합하는 이유는 제올라이트(zeolite)를 코발트 촉매에 적정 비율로 혼성하여 사용할 시에 탄소사슬이 비교적 짧은 가솔린(C_5 - C_{12}) 영역 물질들을 선택적으로 얻을 수 있기 때문이다. 이는 피셔-트롭쉬 합성 반응시에 산촉매인 제올라이트에 의해 hydrocracking(수첨분해) 반응이 함께 일어나 탄화수소 사슬 성장이 어느 정도 제한 되기 때문이다.
- [96] 이때 제올라이트의 함량은 혼성된 후의 전체 혼성 촉매에서 5 ~ 30wt% 사이가 되게 하는 것이 바람직하다. 이는 혼합해 주는 제올라이트의 함량이 5wt%

미만일 경우는 제올라이트의 hydrocraking(수첨분해) 효과가 미비하여 생성물 중 왁스가 일부 생성 될 수 있으며, 30wt% 보다 많이 과량으로 넣어줄 경우에는 원치 않는 부반응인 메탄화(methanation) 반응이 가속화되어 다량의 메탄이 발생하기 때문이다. 이때 함께 사용할 수 있는 제올라이트는 다양한 제올라이트 중 산촉매 특성이 좋은 것으로 잘알려진 ZSM-5 계열이 가장 적합하다.

[97] 제올라이트의 혼합은 코발트/산화금속(알루미나 또는 실리카)촉매와 단순히 막자로 혼합하여 갈아 줌으로서 진행될 수 있고, 전문 혼합 장비(Noblita-130, 호소카와)를 이용할 수 도 있다.

[98]

[99] 이후 혼성 촉매 분말을 금속 구조체(폼)로의 원활한 분사 코팅을 위해서는 사전에 미리 잘 분산된 촉매 줄 용액이 필요하다. 이를 위해 본 발명에서는 분쇄 및 분산 장치인 ultra apex mill을 이용하여 수십 마이크로 미터 수준의 크기를 가지는 혼성 촉매 분말의 입자를 900 nm 이하 크기 수준까지 잘 분쇄하고 분산시킨다. 혼성 촉매 분말에는 코팅 후 금속 구조체(폼)에 혼성 촉매 입자들이 잘 결합될 수 있도록 유기바인더 및 무기바인더를 함께 넣어 촉매 줄을 만들어 줘야 하는데 사용되는 유기 바인더로는 PVB(Polyvinyl butyral), PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVA(Polyvinyl Alcohol) 등 고분자 물질 중 어느 하나를 사용하고, 무기 바인더로는 알루미나 줄이나 실리카 줄을 사용한다. 이때 제올라이트가 첨가된 혼성 촉매 분말은 금속 구조체(폼) 위에 잘 코팅 하기 위해 먼저 미리 준비한 중류수와 에탄올이 혼합된 용매에 유기 바인더와 무기 바인더를 첨가하며, 혼성 촉매 분말은 분산 용액에 1~10wt% 비율로 첨가한다. 이는 10wt%를 초과하여 전체 촉매 줄 대비 촉매 분말의 양을 늘리면, Ultra apex mill 통한 분쇄의 효과가 떨어져 입자가 지나치게 커지게 되고, 1wt% 미만으로 지나치게 촉매를 묽하게 되면, 많은 용매의 사용 때문에 분쇄 시간이 더 오래 소요 된다는 단점이 있기 때문이다. 또한 분쇄/분산 후 촉매 콜로이드 입자의 크기는 900nm 이하가 되는 것이 줄의 고분산성 및 침강에 대한 안정성 측면에서 바람직하다.

[100] 상기 제올라이트가 첨가된 산화 코발트 혼성 촉매 줄의 고분산을 위해 Ultra apex mill을 사용하여 촉매 입자의 분쇄시 사용되는 지르코니아 비드는 원하는 입자크기에 따라 0.3mm에서 0.03mm까지 이용할 수 있다. 분쇄시간은 큰 입자가 충분히 분쇄될 수 있도록 30분에서 4시간 사이가 적당하다. 30분 미만일 경우는 입자의 분쇄가 완전히 진행되지 않으며, 4시간 보다 길 경우는 분쇄된 입자가 더 이상 작아지지 않고 오히려 작게 분쇄된 입자의 뭉침이 일어나 입도가 나빠지는 경향이 생긴다. 이때 사용되는 rotor는 3,000 ~ 6,000rpm 사이에서 사용하는 것이 입자의 분쇄에 있어 가장 효과적이다.

[101]

[102] 또한 본 발명은 도 2에 개시된 다른 실시 예처럼 산화 코발트/다공성지지체/제올라이트계 촉매의 성능을 더욱 향상시키기 위해

루세늄(ruthenium) 금속을 추가로 혼합하여 사용할 수 있다. 루세늄(ruthenium) 금속은 코발트계 촉매의 성능을 향상시키는 조촉매이다. 루세늄의 첨가 방식은 촉매 제조의 편리함을 최대한 고려하여 혼성 촉매 콜 용액에 일정양의 루세늄 염을 녹여서 넣은 후 최종 금속 구조체 위에 혼성 촉매 콜을 코팅한 후 재 열처리하는 단계에서 분해시키는 방법으로 진행 할 수 있다. 즉, Ru을 조촉매로 활용하고자 할 시에는 RuCl_3 , RuI_3 , RuBr_3 , $\text{RuCl}_3 \circ x\text{H}_2\text{O}$ 염 중 하나를 택해 원하는 양 만큼 콜 용액에 넣고 용해시킨 후 콜의 코팅 이후 열처리를 통해 분해시켜 첨가 시킬 수 있다.

[103] 이때 첨가 해주는 Ru의 경우 금속 품 구조체를 제외한 코발트 및 산화금속으로 이루어진 전체 촉매 무게에서 1 ~ 5wt%가 되도록 하는 것이 바람직하다. 이는 Ru의 함량이 1wt% 보다 적으면 촉매의 활성 개선이 다소 미비하게 일어나며, 5wt% 보다 많은 Ru의 지나친 첨가는 그 첨가 대비 성능개선 효과도 미비할 뿐 아니라 가격면에서도 매우 불리하기 때문이다.

[104]

[105] 또한 금속 구조체의 경우 열전도성이 좋으면서도 잘 휘어지고 가공성이 뛰어난 니켈계나 구리계 또는 니켈과 구리 혼성계를 이용할 수 있으며, 금속 구조체(품)의 기공 크기는 1.2mm 부터 0.45mm까지 다양하게 적용이 가능하다. 촉매의 활성면에서는 보다 높은 표면적을 가지는 0.45 mm 짜리의 기공의 금속품을 적용하는 것이 바람직하나, 촉매 분말의 고담지 측면에서는 1.2 mm 짜리 기공의 금속구조체(품)도 적용될 수 있다.

[106]

[107] 한편, 금속 구조체(품) 표면을 나노 미터 수준의 알루미나 박막으로 잘 도포시킬 수 있게 원자층 증착법(atomic layered deposition, ALD) 공정을 통해 혼성 촉매 입자와 금속 구조체 표면과의 결합력을 향상 시켰다. 또한 금속 구조체(품) 위에 혼성 촉매 입자가 잘 코팅된 후에는 다시 코팅 전의 분말 덩어리로 금속 구조체(품) 표면으로부터 많이 떨어지지 않고 견고하게 붙어 있도록 고온 조건에서 열처리를 해준다.

[108]

즉, 금속 구조체의 표면을 산화금속 지지체에 담지된 코발트 입자와 친화성을 높여 결합강도를 증가시키기 위해 알루미나 ALD(Atomic layer deposition) 처리를 해주는데 ALD 조건은 기판의 온도를 120 °C 정도로 유지하면서 총 60 ~ 100 cycle 정도 해주는 것이 좋다. 이는 1 cycle에 0.2 nm 정도의 알루미나가 표면에 뒤덮히기 때문에 전체 표면 처리는 두께는 12 ~ 20 nm가 되고 이 정도가 열전도성 면이나 결합력에서 가장 적당한 수준으로 볼 수 있기 때문이다.

[109]

[110] 한편, 금속 구조체(품)에 대한 혼성 촉매 콜의 분사(스프레이) 코팅 과정은 초당 1 ~ 10 mL 사이의 속도로 혼성 촉매 콜을 분사하여 진행하는 것이 균일한 도포를 위해 바람직 하다. 즉, 초당 1 mL 미만 속도로 촉매 콜을 분사할 경우 원하는 양만큼 촉매를 도포하기에 지나치게 많은 시간이 소요되어 불리할 수 있으며,

초당 10 mL 보다 많을 경우는 한번에 많은 양의 촉매 줄이 토출되어 한번에 금속판에 지나치게 많은 양의 용액이 도포됨으로써 기공이 막히거나 코팅이 불균일 해지는 문제가 발생할 수 있다.

- [111] 금속 구조체의 형태는 원하는 크기 및 모양대로 가공하여 사용할 수 있는데 금속 구조체 아래를 지지해주는 지지체 판의 온도는 40 ~ 90 °C로 유지하면서 코팅을 해주는 것이 분사된 촉매 줄을 빠르게 건조할 수 있는데 유리하다.
- [112] 이때, 금속 구조체의 면적대비 담지되는 혼성 촉매 줄의 양은 4mg/cm² ~ 40mg/cm²로 맞추어 사용하는 것이 좋은데, 이는 혼성 촉매 줄이 4mg/cm²보다 적을 경우 촉매 반응성이 제대로 나타나지 않을 수 있으며, 40mg/cm²보다 많을 경우에는 넣어 주는 촉매 양 대비 반응성이 감소하는 결과가 초래하기 때문이다.
- [113] 최종 단계에서 혼성 촉매 줄 코팅 후 상온 건조된 금속 구조체(폼)는 고온 소성기에서 400°C에서 소성시켜 촉매와 금속구조체 간의 결합력을 높여줄 수 있다.
- [114]
- [115] 상기와 같이 얻어진 미세하게 분쇄된 산화코발트/산화금속지지체/제올라이트 입자 또는 여기에 루세늄이 첨가되어 이루어진 혼성 촉매 분말이 코팅된 금속 구조체(폼) 기반 코발트계 촉매는 튜브형 고정층 반응기에 주입된 후 바로 튜브형 고정층 반응기에 합성가스를 주입하면 피셔-트롭쉬 합성반응에 의해 합성 오일이 얻어지게 된다.
- [116] 이하, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용한 합성오일의 제조방법을 상세히 설명한다.
- [117] 본 발명에 사용되는 합성가스는 일산화탄소와 수소가 1 : 2의 부피비로 구성되는 물질을 사용할 수 있다.
- [118] 또한 합성가스는 공간속도가 1.0 ~ 9.0 NL/gcat/hr인 범위내에서 튜브형 고정층 반응기에 주입되는 것이 바람직하다. 상기 공간속도 보다 미만일 경우에도 반응 진행에는 큰 무리가 없으나 액체탄화수소의 단위시간당 생산성이 낮은 문제가 발생하며 상기 공간속도 보다 많은 합성가스를 주입할 경우 일산화탄소의 전환율이 감소할 수 있다.
- [119] 반응온도는 200 ~ 300°C에서 진행이 가능하나 일산화탄소의 전환율을 높이고 합성오일의 수득률을 늘리기 위해 240 ~ 280°C 사이에서 진행하는 것이 바람직하다.
- [120] 이에 따라 본 발명에 따른 금속폼 위에 코팅 된 산화코발트/알루미나/제올라이트 또는 이에 루세늄을 소량 첨가한 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 합성반응시, 반응성이 크고, 왁스 화합물의 생성도는 낮으면서도 C₅₋₁₂사이의 액체탄화수소의 생성도는 높은 장점을 가지므로 합성오일 제조용 촉매로서 상용 공정까지 우수하게 잘 적용될 수 있다.
- [121]
- [122] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이와 대비되는 비교예를 통해 더욱 상세히

설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[123]

[124] [실시예 1] 알루미나 지지체에 담지 된 산화 코발트 촉매 제조 및 제올라이트와의 혼성

[125] 우선 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.=55°C) 암 4.358g과 gamma-alumina(STREM

CHEMICALS, INC., surface area= 185m²/g,porevolume=0.43cm³/g) 5g을

막자사발에 함께 넣고 색이 균일해 질때까지 충분히 막자로 갈아 주었다.

[126] 이후 분홍빛의 혼합 분말을 폴리프로필렌(Polypropylene) 병에 담은 후, 60°C로 온도가 설정된 오븐에서 24시간 동안 방치하였다.

[127] 24시간 이후 혼합 분말을 상온에서 식힌 후 소성오븐을 이용하여 대기 중에서 400 °C에서 4시간동안 소성시켜 산화코발트 즉, Co_3O_4 입자가 알루미나에 15wt% 담지된 촉매를 얻을 수 있었다.

[128] 도 4의 (a) TEM 사진에서 코발트 입자가 감마알루미나 잘 분석되어 있음을 확인할 수 있고, 도 4의 (b) XRD(X-ray Diffraction) 분석을 통해 촉매의 구성이 대부분이 Co_3O_4 (JCPDSNo.43-1003)와 감마 Al_2O_3 (JCPDSNo.01-1303)로 잘 얻어졌음을 확인하였다.

[129] 얻어진 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Alumina}$ 분말 4.0g은 다시 MFI계 상용 제올라이트(ZSM-5, CBV2314, zeolyst, BET SSA=425m²/g) 1g과 함께 파우더 혼합 장치(Nano Particle Composing System, Noblita-130, 호소카와)를 통해 잘 혼성 될 수 있었다.

[130]

[131] [실시예 2] 실리카 지지체에 30wt% 이상 코발트가 고담지 된 산화 코발트/제올라이트 촉매 제조

[132] 우선 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.=55°C) 암 20.2g과 다공성 실리카 지지체인 MSU-F (Aldrich, Silica, mesostructured, cellular foam) 5g을 막자사발에 함께 넣고 색이 균일해질 때까지 충분히 막자로 갈아주었다.

[133] 이후 분홍색의 혼합 분말을 폴리프로필렌(Polypropylene) 병에 담은 후, 60°C로 온도가 설정된 오븐에서 24시간 동안 방치하였다.

[134] 24시간 이후 혼합 분말을 상온에서 식힌 후 소성오븐을 이용하여 대기 중에서 400 °C에서 4시간동안 소성시켜 산화코발트 즉 Co_3O_4 입자가 실리카에 담지된 촉매를 얻을 수 있었다.

[135] 도 5의 (a)에서 볼 수 있듯이 10 ~ 20 nm 수준의 작은 입자들이 다공성 실리카 지지체에 빽빽하게 담지 되어 있음을 확인 할 수 있었고, 도 5의 (b)와 같이 XRD 분석을 통해 그 결정상이 모두 Co_3O_4 (JCPDSNo.43-1003)임을 알 수 있었다.

[136] 얻어진 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MSU-F}$ 촉매 8.0g을 MFI계 상용제올라이트(ZSM-5, CBV2314, zeolyst, BET SSA=425m²/g) 2g을 함께 막자사발에 넣고 균일해질 때까지 충분히 막자로 갈아서 잘 섞어 주었고, 최종적으로 Co_3O_4 입자가 실리카 및 제올라이트에 36wt%로 매우 고 담지된 촉매를 얻을 수 있었다.

[137]

[138] [실시예 3] 제올라이트가 혼성된 산화 코발트/실리카 촉매 줄의 제조 및 분쇄/분산

[139] 실시예 2를 통해 얻어진 촉매 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MSU-F/ZSM-5}$ 10g을 유기 바인더인 PVP (Aldrich, Polyvinylpyrrolidone, Mw=55,000, Mn=111.14g/mol) 10g과 무기 바인더인 상용 Nissan Alumina sol(AS-200, $\text{Al}_2\text{O}_3=10\text{wt\%}$) 10g과 함께 중류수 100g과 에탄올 400g을 혼합시킨 용액에 함께 넣어주었다.

[140] 촉매 분말이 혼합된 용액은 분산을 잘 시키기 위해 Ultra apex mill (UAM-015; Kotobuki Industries Co. Ltd, Japan) 장치를 이용하여 분산하였다. 이때, 분쇄를 위해 사용된 지르코니아 비드의 크기는 0.3 mm 였으며 분쇄/분산 시간은 2시간 동안 진행시켰다. 로터의 회전속도는 4,000rpm에서 진행되었다.

[141] 분쇄 후 얻어진 줄은 매우 용액의 분산상태가 좋았으며, 도 6의 (a)에 나타난 것과 같이 TEM 이미지에서 분쇄 후 구조체의 형상을 확인해 볼 수 있었다. 분쇄 후 입도 분석결과, 도 6의 (b)와 같이 대부분의 입자가 700nm 수준으로 얻어짐을 알 수 있었다.

[142]

[143] [실시예 4] 니켈 구조체(폼)에 지지된 산화 코발트/실리카 촉매의 제조

[144] 실시예 3에서 얻어진 혼성 촉매 줄을 이용하여 특수 제작된 스프레이형 코팅 장치를 사용하여 분당 5mL 속도로 촉매줄을 분사코팅해 주었다. 분사(스프레이) 코팅 장비는 스프레이 노즐을 통해 촉매 줄을 미세하게 분사하여 니켈이나 구리 같은 금속 구조체(폼) 위에 일정한 두께로 도포하기 위한 장치로서, 여러 번의 빠른 코팅을 위해 분사된 촉매줄의 건조가 수월하도록 시료 척(chuck)에 히터를 내장시켜 시료에 열을 가한 상태로 코팅할 수 있게 하였다. 도 7과 같이 제어부는 터치스크린으로 구성되어 있으며 조작 및 로봇의 설정 값이 입력 되어 있다. 코팅시에는 지그재그 형태로 노즐의 지그(Jig)가 설정된 속도로 이동하면서 코팅이 진행되었다. 또한, 이때 촉매 줄 내부에 있는 정확한 촉매의 함량을 알기 위해 고형분 분석 장치(UniBloc Moisture Analyzer MOC63u, SHIMADZU)를 이용하였다.

[145] 니켈 구조체(폼)는 코발트/MSU-F 촉매 입자와 친화성을 높여 코팅 후 결합강도를 증가시키기 위해 사전에 알루미나 ALD(Atomic layer deposition) 처리를 해 주었다. ALD 조건은 기판의 온도를 120 °C 정도로 유지하면서 총 80 cycle을 진행시켜 대략 16 nm 수준으로 알루미나 코팅처리를 해주었다.

[146] 균일한 촉매 줄의 코팅을 위해 3시간 20분 동안 총 1L 용액을 반으로 나누어 니켈 금속 구조체(폼) 앞뒤에 각각 500 mL씩 분사시켜 주었으며, 원활한 건조 및 빠른 코팅을 위해 시료척의 히터 온도는 80°C로 설정해 주었다.

[147]

[148] [실시예 5] 니켈 구조체(폼)에 지지된 루세늄 첨가 산화 코발트/실리카 촉매의 제조

- [149] 실시예 3에서 얻어진 혼성 촉매 콜에 RuCl₃(Aldrich, fw=207.43g/mol) 염 0.4g을 추가로 넣고 용해시켜 주었다. 이후 Ru이 포함된 촉매 콜을 스프레이 코팅 장치를 사용하여 금속 구조체(폼) 위에 분당 5mL 속도로 콜을 분사하며 분사코팅 해주었다.
- [150] 니켈 구조체(폼)는 산화 코발트/MSU-F 촉매 입자와 친화성을 높여 코팅 후 결합강도를 증가시키기 위해 사전에 알루미나 ALD(Atomic layer deposition) 처리를 해 주었다. ALD 조건은 기판의 온도를 120 °C 정도로 유지하면서 총 80 cycle을 진행시켜 대략 16 nm 수준으로 알루미나 코팅처리를 해주었다.
- [151] 균일한 혼성 촉매 콜의 코팅을 위해 3시간 20분 동안 총 1L 용액을 반으로 나누어 니켈 금속 구조체(폼) 앞뒤에 각각 500 mL씩 분사시켜 주었으며, 원활한 건조 및 빠른 코팅을 위해 시료척의 히터 온도는 80°C로 설정해 주었다. 코팅 후 건조된 촉매는 다시 대기 중에서 400°C로 4시간 동안 열처리 해주었다. 도 8은 열처리 후 니켈 구조체(폼)에 코팅된 촉매 입자를 보여주는 SEM 사진으로 코팅된 두께는 5 마이크로 미터 수준으로 확인 되었다.
- [152]
- [153] [실시예 6] 코발트/알루미나/제올라이트 펠렛형 촉매를 이용한 합성 오일의 제조
- [154] 반응기는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 이용하였고, 반응 과정은 PC(personal computer)로 조작이 가능한 자동화 시스템을 이용하였다. 먼저 분말 촉매의 경우 반응 중에 발생할 수 있는 압력 강하(pressure-drop)를 막을 수 있도록 촉매를 잘 로딩하기 위해 촉매를 펠렛타이징하여 금속체(metal sieve)를 사용하여 0.3 ~ 0.6 mm 크기의 펠렛(pellet) 형태로 만들어 주었다. 이후 1 inch 크기의 내부 직경을 가지는 SUS 재질로 제작된 튜브형 반응기 내부 하단에 실시예 2를 통해 제조된 Co₃O₄/Al₂O₃/ZSM-5(Co:12wt%, 제올라이트: 20wt%) 펠렛 촉매 4.5g을 0.2mm의 직경을 가지는 글래스 비드(glass bead) 9.0g과 1:2의 비율로 섞어 로딩하였다.
- [155] 촉매 로딩 후 반응기에 수소가스를 흘려주면서 400°C에서 16시간 동안 환원하였다. 환원 과정을 통해 금속성 코발트로 변화된 촉매는 270°C에서 총 24시간 동안 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 진행 시켰다. 이때의 반응조건은 수소 대 일산화탄소의 부피비를 2 : 1로 해주었으며, GHSV(gas hourly space velocity)는 2.0 NL/gcat-h, 압력은 20 기압으로 각각 맞춰 주었다.
- [156] 반응 24시간이 지난 후 합성오일 생성물은 0°C로 설정된 냉각 트랩(trap)에서 대부분 회수 되었다. 이에 따른 24시간 동안의 반응에 대한 전환율과 선택도를 각각 도 9와 도 10에 나타내었다. 도 9, 10의 두 그래프에서 확인할 수 있듯이, CO의 전환율은 75% 수준으로 나타났으며, C₅₊이상의 화합물에 대한 선택도도 60% 수준으로 얻어졌다.
- [157] 특히, 24시간 동안 반응결과 회수된 생성물은 왁스의 생성 없이 물과 오일만으로 형성되었으며, 이때 얻어진 합성 오일에 대한 생성도는 0.123 g/g_{cat}

-h로 나타났다.

[158] 도 11에서 볼 수 있듯이, SIMDIS(Simulated distillation) 분석 결과 생성 오일의 70wt% 정도가 C₅-C₁₀화합물에 속함을 확인 할 수 있었고, C₂₀이상의 화합물은 거의 나타나지 않음을 알 수 있었다.

[159]

[160] [비교예 1] 제올라이트가 배제된 코발트/알루미나 촉매를 이용한 합성 오일의 제조

[161] 실시예 1와 동일하게 실험을 진행하여 얻은 Co₃O₄/Al₂O₃촉매에 제올라이트를 첨가하는 단계를 배제 후 얻어진 분말을 가지고 0.3 ~ 0.6mm 크기로 펠렛화 하여 피셔-트롭쉬 반응을 진행하였다. 먼저 Co₃O₄/Al₂O₃분말 촉매 9.0g을 2mm의 직경을 가지는 glass bead 9.0g과 1 : 2의 비율로 섞어 로딩하였다. 촉매를 로딩 후 반응기에 수소가스를 흘려주면서 400°C에서 16시간 동안 환원하였다. 환원 과정을 통해 반응기 내부에서 금속성 코발트로 변화된 촉매를 가지고 240°C에서 총 24시간동안 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 진행 시켰다. 이때의 반응조건은 수소 대 일산화탄소의 부피비를 2 : 1로 하였으며, GHSV=2.0 NL/g_{cat}-h, 압력은 20 기압으로 맞춰주었다.

[162] 반응 24시간이 지난 후 합성 오일 생성물을 냉각트랩에서 회수하였고, 일부 왁스는 240 °C로 설정된 고온트랩에서 회수 하였다. 이에 따른 24시간 동안의 반응에 대한 전환율과 선택도를 각각 도 12와 도 13에 나타내었다. 도 12, 13의 두 그래프에서 확인할 수 있듯이, CO의 전환율은 55% 수준으로 다소 낮게 나타났으며, C5+이상의 화합물에 대한 선택도는 68% 수준으로 다소 높은 값으로 얻어졌다.

[163] 특히, 24시간 동안의 반응결과 회수된 생성물은 오일 뿐만 아니라 왁스가 다량 형성되었고, 이때 얻어진 왁스 및 합성오일에 대한 생성도는 각각 0.0149 g/g_{cat}-h와 0.1099 g/g_{cat}-h로 나타났다.

[164] 또한 도 14에서 볼 수 있듯이, SIMDIS 분석 결과 도 11과는 전혀 다른 양상으로 C₂₀이상의 왁스 생성의 함량도 15wt% 가까이 나타남을 알 수 있었다.

[165]

[166] [비교예 2] 고담지 코발트/실리카 촉매를 이용한 합성 오일의 제조

[167] 실시예 2를 통해 얻은 활성 코발트 고담지 촉매 Co₃O₄/MSU-F/ZSM-5분말 (Co:36wt%)을 가지고 0.3~0.6mm 크기로 펠렛화 하여 피셔-트롭쉬 반응을 진행하였다. 먼저 Co₃O₄/MSU-F/ZSM-5분말 촉매 1.5g을 2mm의 직경을 가지는 glass bead 30g과 1 : 20의 비율로 섞어 로딩하였다. 촉매를 로딩 후 반응기에 수소가스를 흘려주면서 400°C에서 16시간 동안 환원하였다. 환원 과정을 통해 반응기 내부에서 금속성 코발트로 변화된 촉매는 200°C까지 바로 승온하여 도 15와 같이 피셔-트롭쉬 반응을 진행 시켰다. 이때의 반응조건은 수소 대 일산화탄소의 부피비를 2 : 1로 하였으며, GHSV는 6.0 NL/g_{cat}-h, 압력은 20 기압으로 맞춰주었다. 도 15에서 볼 수 있듯이 반응을 위해 200°C까지

승온하였을 때 반응의 시작(외부에서 가열 시작 후 100min 경과)과 동시에 반응기 내부에서 심각한 발열이 일어나 예상한 반응 온도 보다 100°C 이상이 상승하는 결과가 나타났으며, 이로 인해 더 이상의 반응 진행이 불가능하였다. 이는 반응기 내부에 30wt% 이상으로 고 담지 된 코발트 촉매로 인해 나타나는 현상으로 고담지 된 코발트에서 순간적으로 발생되는 많은 국부적인 열을 반응기 외부로 빨리 전달 시켜 주지 못했기 때문으로 보여진다.

[168]

[169] [실시예 7] 산화코발트/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매를 이용한 합성 오일의 제조

[170] 실시예 4에서 얻어진 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MSU-F/ZSM-5}$ 로 구성된 촉매 입자들이 니켈 금속폼에 코팅된 구조체를 이용하여 피셔-트롭쉬 반응을 적용시켰다. 반응기는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 이용하였고, 반응 과정은 PC(personal computer)로 조작이 가능한 자동화 시스템을 이용하였다. 이후 1 inch 크기의 내부 직경을 가지는 SUS 재질로 제작된 튜브형 반응기 내부에 니켈 폼에 코팅된 산화 코발트/실리카/제올라이트 입자를 가로 방향으로 촘촘히 말아서 삽입하였다.

[171] 이때 니켈 폼위에 담지 된 촉매의 함량은 3.0g 이었으며, 폼의 크기는 가로 15 cm, 세로 15 cm로 사용하였다.

[172] 촉매를 로딩 후 반응기에 수소가스를 흘려주면서 400°C에서 16시간 동안 환원하였다. 환원 과정을 통해 금속성 코발트로 변화된 촉매는 280°C에서 총 24시간동안 피셔-트롭쉬 반응을 진행 시켰다. 이때의 반응조건은 수소 대 일산화탄소의 부피비를 2:1로 하였으며, GHSV는 3.0 NL/g_{cat}-h, 압력은 20 기압으로 맞춰주었다.

[173] 반응 24시간이 지난 후 합성오일 생성물은 냉각트랩에서 회수 하였다. 이에 따른 24시간 동안의 반응에 대한 전환율과 선택도를 각각 도 16과 도17에 나타내었다. 도 16, 17의 두 그래프에서 확인할 수 있듯이, CO의 전환율은 70% 수준으로 나타났으며, C5+ 이상의 화합물에 대한 선택도는 35% 수준으로 얻어졌다.

[174] 특히, 24시간 동안의 반응결과 회수된 생성물은 왁스의 생성 없이 물과 오일만으로 형성되었으며, 이때 얻어진 합성 오일에 대한 생성도는 0.153 g/g_{cat}-h로 나타났다.

[175] 도 18에서 볼 수 있듯이, SIMDIS 분석 결과 C_{20} 이상의 화합물은 거의 나타나지 않음을 알 수 있었다.

[176]

[177] [실시예 8] 산화코발트/루세늄/실리카/제올라이트 입자로 코팅된 니켈폼 촉매를 이용한 합성 오일의 제조

[178] 실시예 5에서 얻어진 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ru/MSU-F/ZSM-5}$ 로 구성된 촉매 입자들이 니켈 금속폼에 코팅된 구조체를 이용하여 피셔-트롭쉬 반응을 적용시켰다. 반응기는

고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 이용하였고, 반응 과정은 PC(personal computer)로 조작이 가능한 자동화 시스템을 이용하였다. 이후 1 inch 크기의 내부 직경을 가지는 SUS 재질로 제작된 튜브형 반응기 내부에 니켈 폼에 코팅된 산화코발트/루세늄/실리카/제올라이트 입자를 가로 방향으로 촘촘히 말아서 삽입하였다.

[179] 이때 니켈 폼위에 담지 된 촉매의 함량은 1.0g 이었으며, 폼의 크기는 가로 15 cm, 세로 7.5 cm로 사용하였다.

[180] 촉매를 로딩 후 반응기에 수소가스를 흘려주면서 400°C에서 16시간 동안 환원하였다. 환원 과정을 통해 금속성 코발트로 변화된 촉매는 260°C에서 총 24시간동안 피셔-트롭쉬 반응을 진행 시켰다. 이때의 반응조건은 수소 대 일산화탄소의 부피비를 2 : 1로 하였으며, GHSV는 9.0 NL/g_{cat}-h, 압력은 20 기압으로 맞춰주었다.

[181] 반응 24시간이 지난 후 합성오일 생성물은 냉각트랩에서 회수 하였다. 이에 따른 24시간 동안의 반응에 대한 전환율과 선택도를 각각 도 19와 도 20에 나타내었다. 도 19, 20의 두 그래프에서 확인할 수 있듯이, CO 의 전환율은 60% 수준으로 나타났으며, C5+ 이상의 화합물에 대한 선택도는 40% 수준으로 얻어졌다.

[182] 특히, 24시간 동안의 반응결과 회수된 생성물은 왁스의 생성 없이 물과 오일만으로 형성되었으며, 이때 얻어진 합성 오일에 대한 생성도는 0.36 g/g_{cat}-h로 높게 나타났다.

[183]

[184] 본 발명은 상술한 특정의 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.

청구범위

[청구항 1]

코발트 수화물염과 산화금속 지지체간의 용융함침 과정을 통해 얻어진 혼합분말을 소성시켜 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말을 제조하는 단계;
 산화코발트/산화금속 지지체 촉매 분말과 제올라이트 분말을 혼성하여 혼성 촉매분말을 제조하는 단계;
 혼성 촉매분말을 유기 바인더 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 콜을 제조하는 단계;
 원자총 증착법 과정을 통해 알루미나로 표면처리된 금속 구조체에 혼성촉매 콜을 분사코팅하는 단계; 및
 혼성촉매 콜이 분사 코팅된 금속 구조체를 열처리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서,
 상기 혼성 촉매분말을 유기 및 무기 바인더와 혼합 후 분쇄하여 혼성촉매 콜을 제조하는 단계는 Ru를 더 포함하여 혼성촉매 콜을 제조하는 단계인 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 3]

청구항 1에 있어서,
 상기 코발트 수화물염은 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.=55°C), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (m.p.= 86°C), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (m.p.= 96.8°C) 중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 4]

청구항 1에 있어서,
 상기 산화코발트는 함침이후 고온에서 열분해된 산화금속 지지체를 포함한 전체 촉매 무게 기준으로 15 ~ 40wt% 정도로 담지된 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 5]

청구항 1에 있어서,
 상기 산화금속 지지체는 단위 그램당 기공부피가 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이상이고, 유효 표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 다공성 실리카 또는 알루미나인 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 6]

청구항 1에 있어서,
 상기 소성은 대기 분위기에서 300 ~ 500°C로 열처리하여 5 ~ 50 나노미터 크기의 산화코발트 입자를 얻는 것을 특징으로 하는

선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 7]

상기 용융함침은 코발트 수화물염의 용융점에서 2 ~ 5°C 높여 닫힌계 내에서 1 ~ 48시간 반응시키는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 8]

상기 제올라이트의 함량은 혼성 후 전체 혼성 촉매 중 5 ~ 30wt%가 되도록 혼합하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 9]

상기 혼성촉매 줄 제조시 혼성 촉매 분말을 중류수와 에탄올이 혼합된 용매에 유기 바인더와 무기 바인더가 첨가된 분산 용액에 1 ~ 10wt% 사이의 비율로 첨가하여 900 nm 이하의 크기까지 분쇄하여 분산시키는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 10]

상기 유기 바인더는 PVB(Polyvinyl butyral), PVP(Polyvinylpyrrolidone), PVA(Polyvinyl Alcohol) 중 어느 하나이고, 무기 바인더는 알루미나 줄 또는 실리카 줄인 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 11]

상기 금속 구조체는 니켈계, 구리계 또는 니켈과 구리 혼성계 중 어느 하나를 사용하고, 기공 크기는 1.2mm ~ 0.45mm인 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 12]

상기 원자층 증착법 과정은 기판의 온도를 120 °C로 유지하면서 총 60 ~ 100 cycle로 실시하여 알루미나 두께가 12 ~ 20 nm가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 13]

상기 혼성촉매 줄을 금속 구조체에 분사코팅시 초당 1 ~ 10 mL 사이의 속도로 혼성 촉매 줄을 분사하되, 금속 구조체의 면적대비

담지되는 혼성 촉매 콜의 양은 $4\text{mg/cm}^2 \sim 40\text{mg/cm}^2$ 로 맞추어 분사하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 14]

상기 금속 구조체의 아래를 지지해주는 지지체 판의 온도는 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 로 유지하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 15]

상기 Ru은 혼성 촉매 콜 용액에 Ru 염을 녹여 넣은 후 금속 구조체에 혼성 촉매 콜을 코팅한 다음, 소성하여 열처리하는 단계에서 분해시켜 산화코발트, 루세늄, 그리고 산화금속 지지체를 포함한 전체 촉매에서 $1 \sim 5\text{wt\%}$ 가 포함되도록 하는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매의 제조방법.

[청구항 16]

청구항 1 내지 15중 어느 한 항에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 선택적 합성오일 생성을 위한 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매.

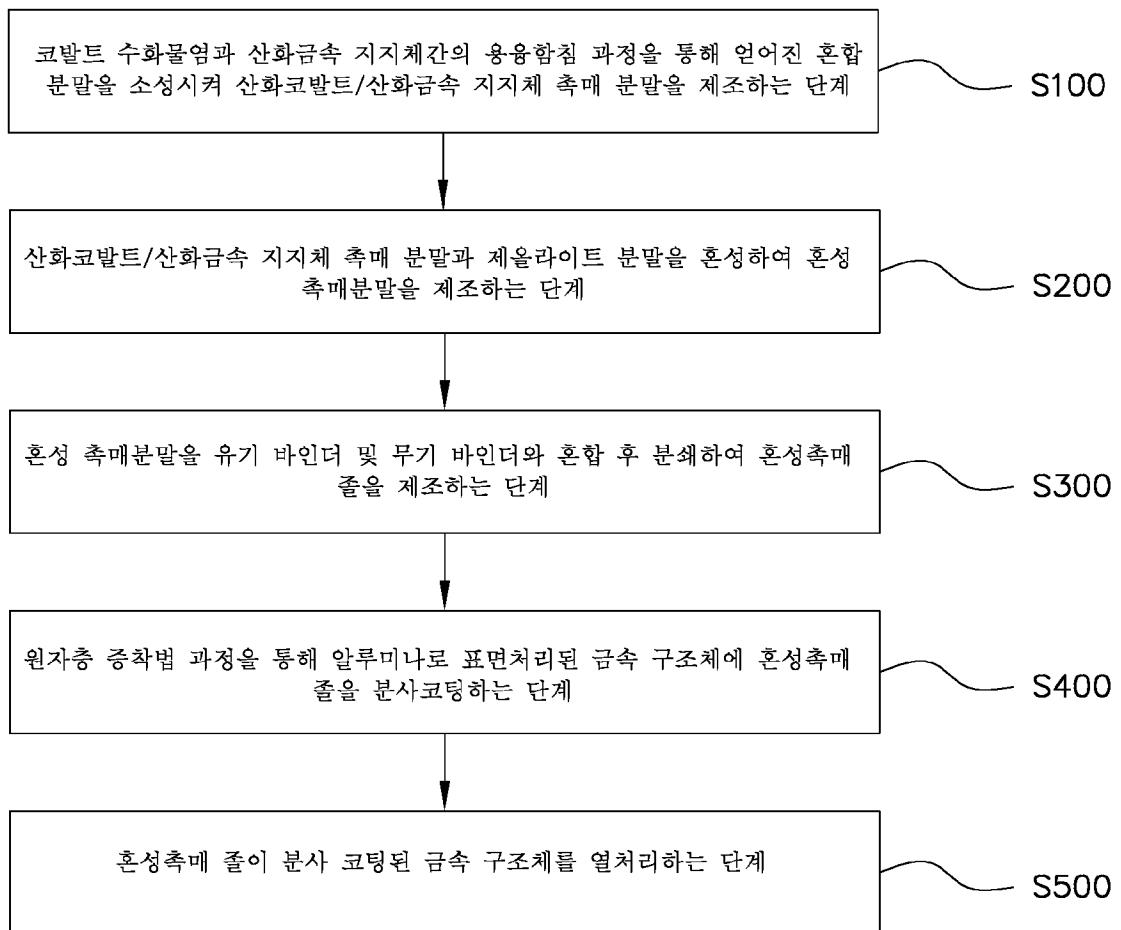
[청구항 17]

청구항 16의 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용하여 일산화탄소와 수소의 부피비가 $1:2$ 인 합성가스와 반응기내에서 반응시켜 왁스 생성 없이 $\text{C}_{5\text{-}12}$ 사이의 합성오일을 생성하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법.

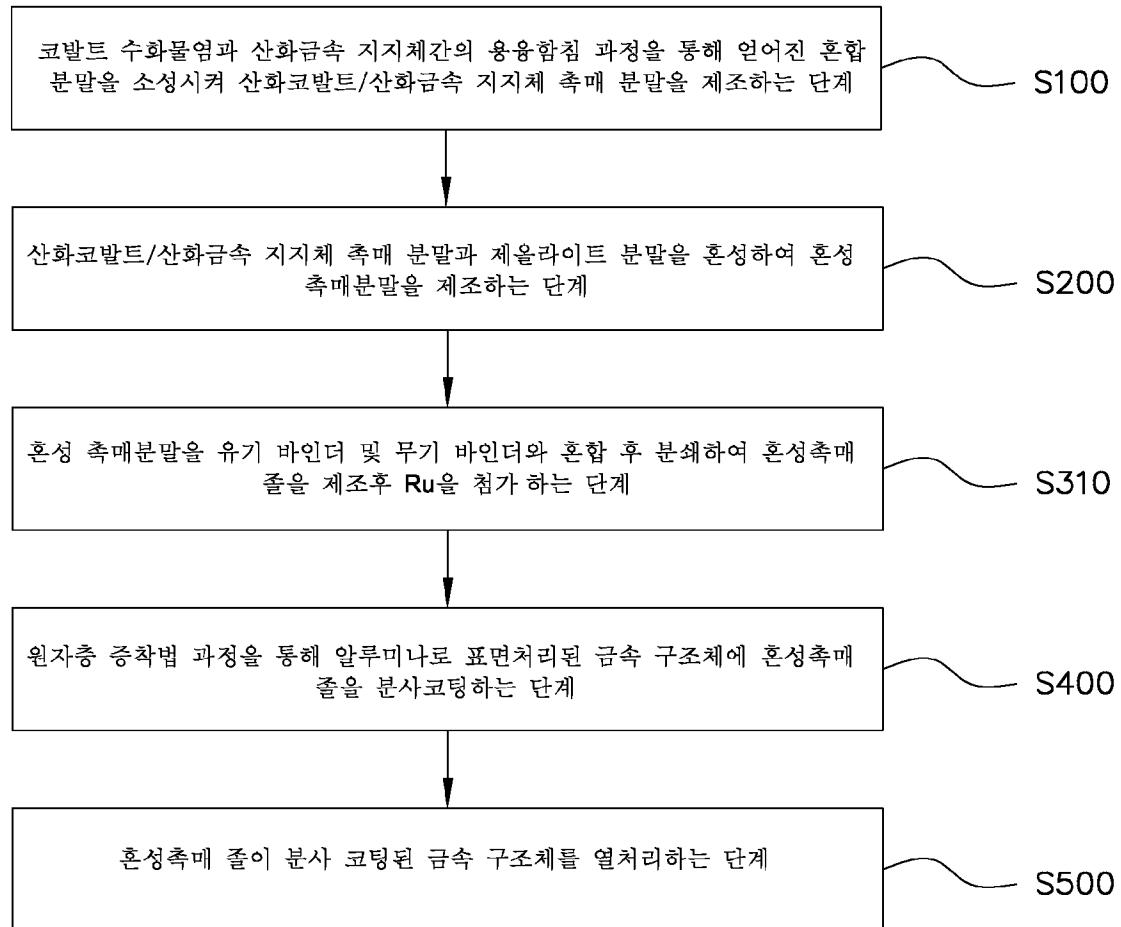
[청구항 18]

상기 합성가스는 공간속도가 $1.0 \sim 9.0 \text{ NL/gcat/hr}$ 인 범위 내에서 반응기에 주입되고, 반응온도는 $240 \sim 280^\circ\text{C}$ 사이에서 진행하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 반응용 금속 구조체 기반 코발트계 촉매를 이용한 선택적 합성 오일 제조 방법.

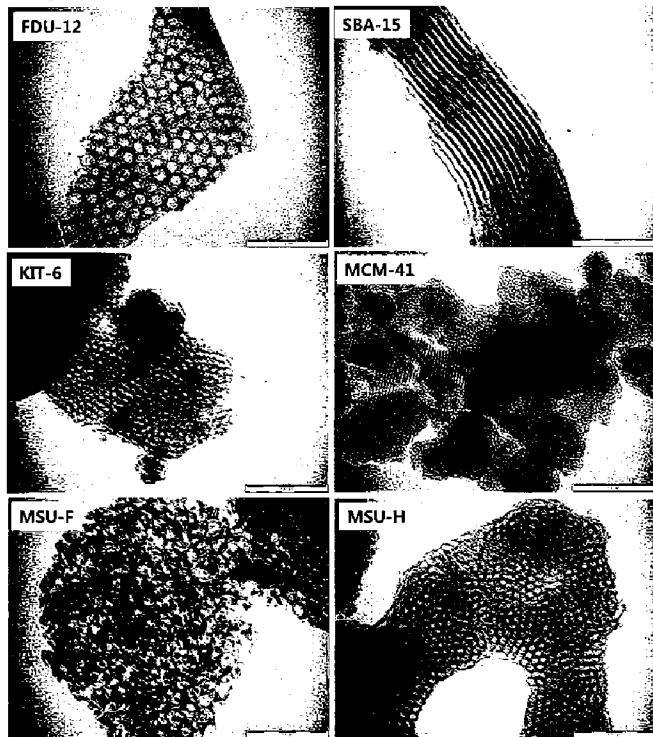
[Fig. 1]



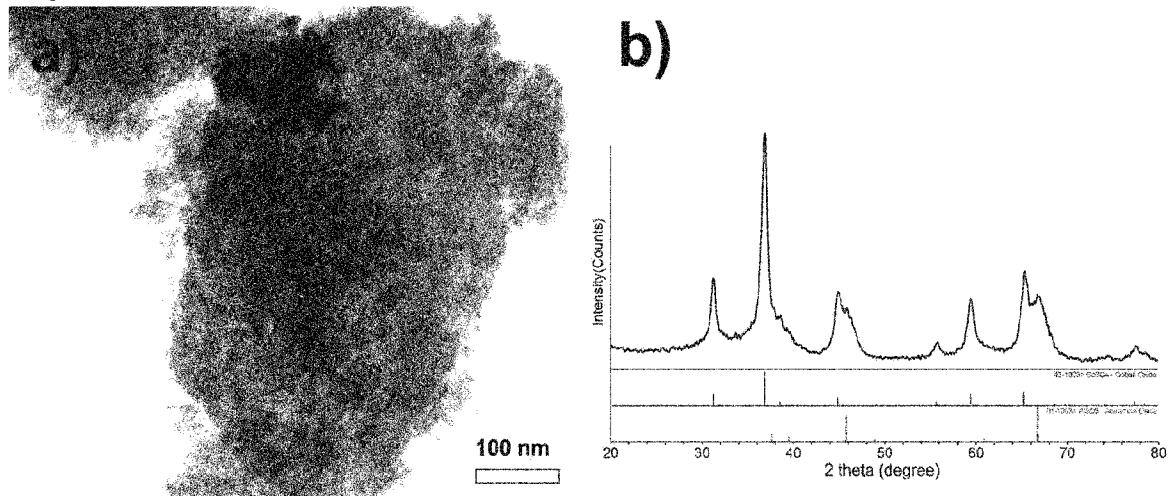
[Fig. 2]



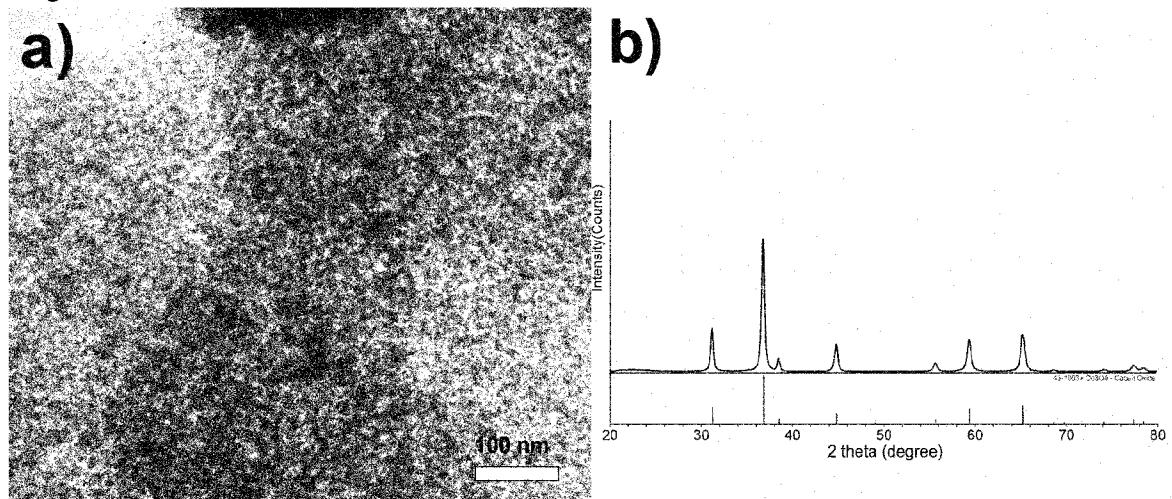
[Fig. 3]



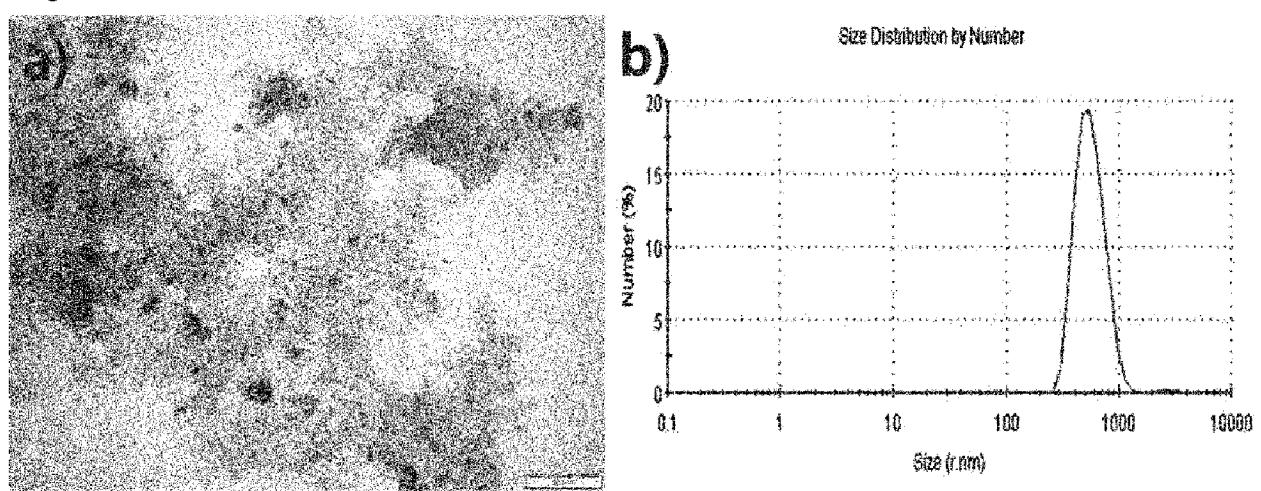
[Fig. 4]



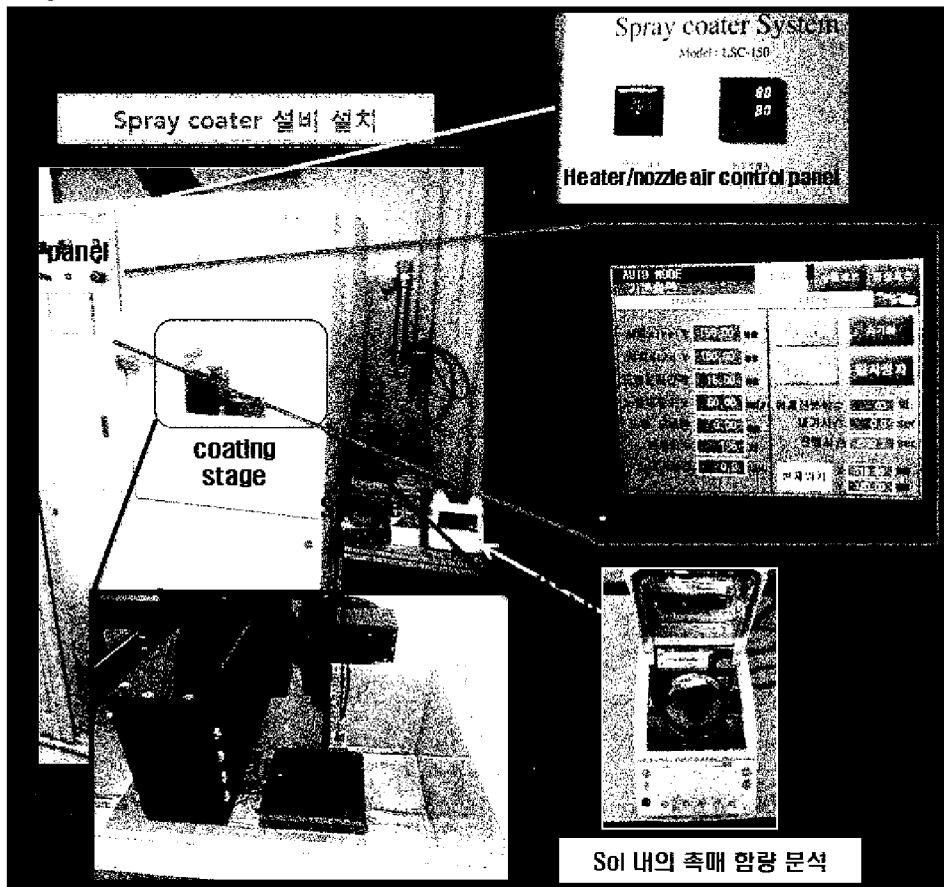
[Fig. 5]



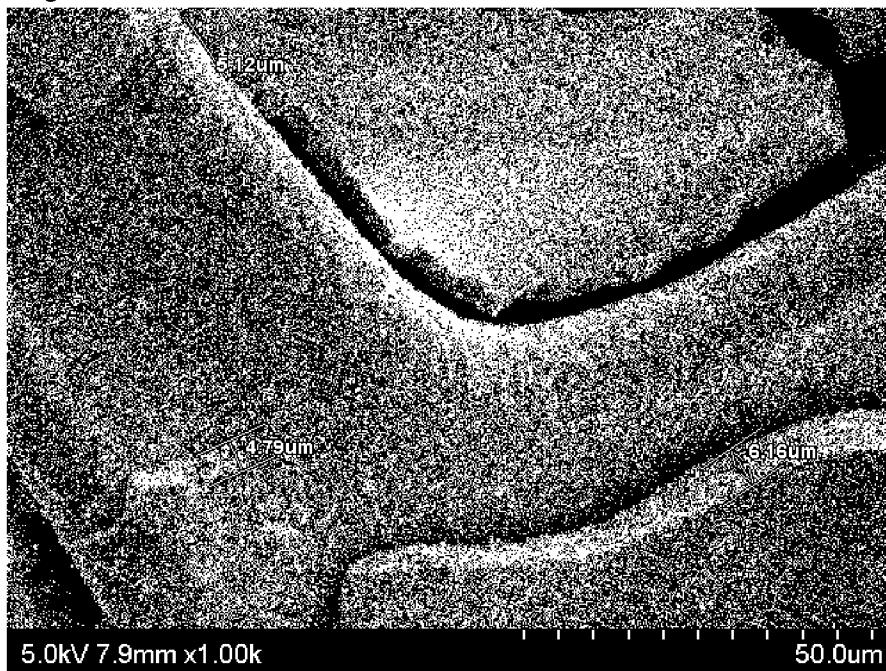
[Fig. 6]



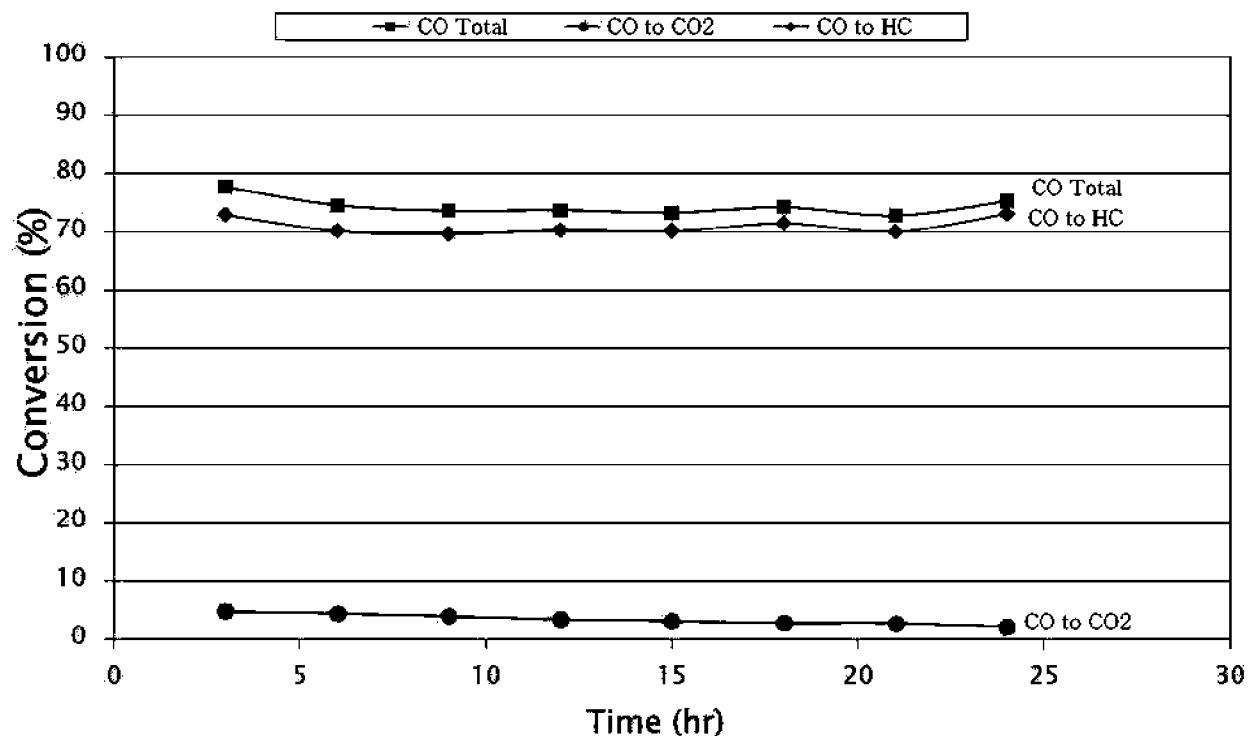
[Fig. 7]



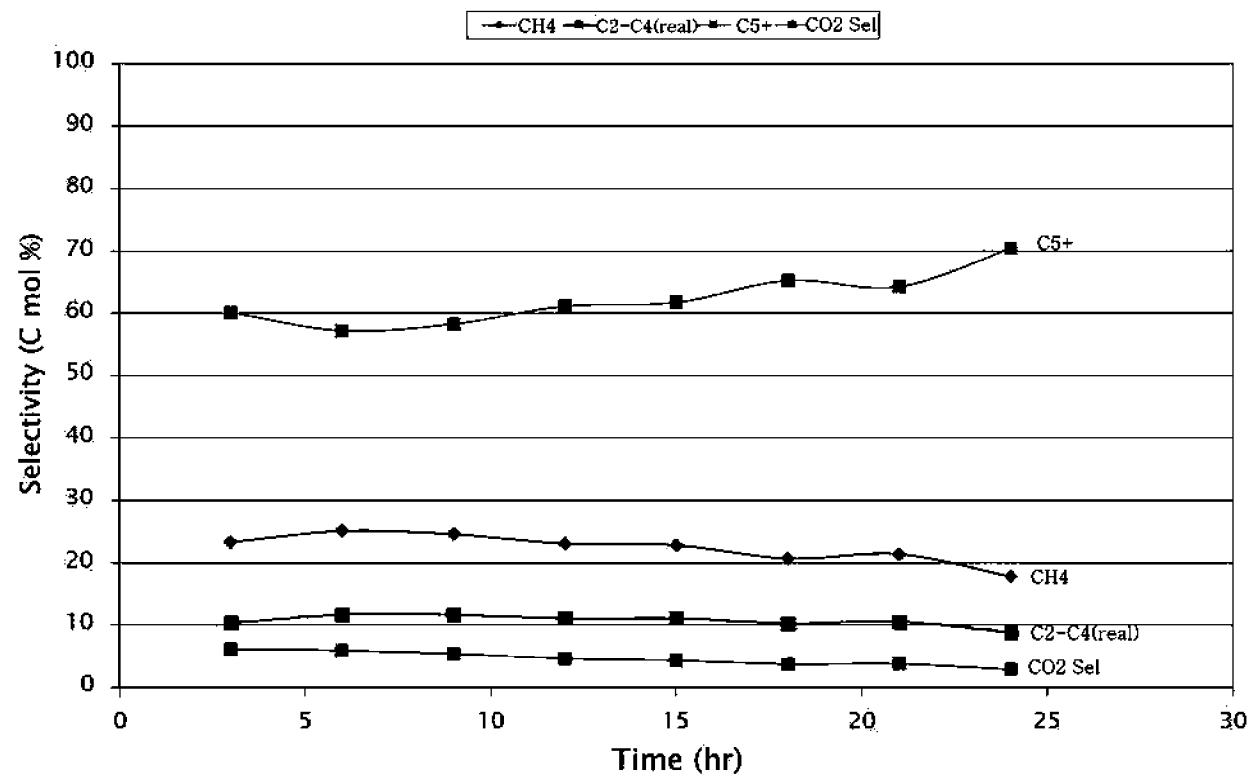
[Fig. 8]



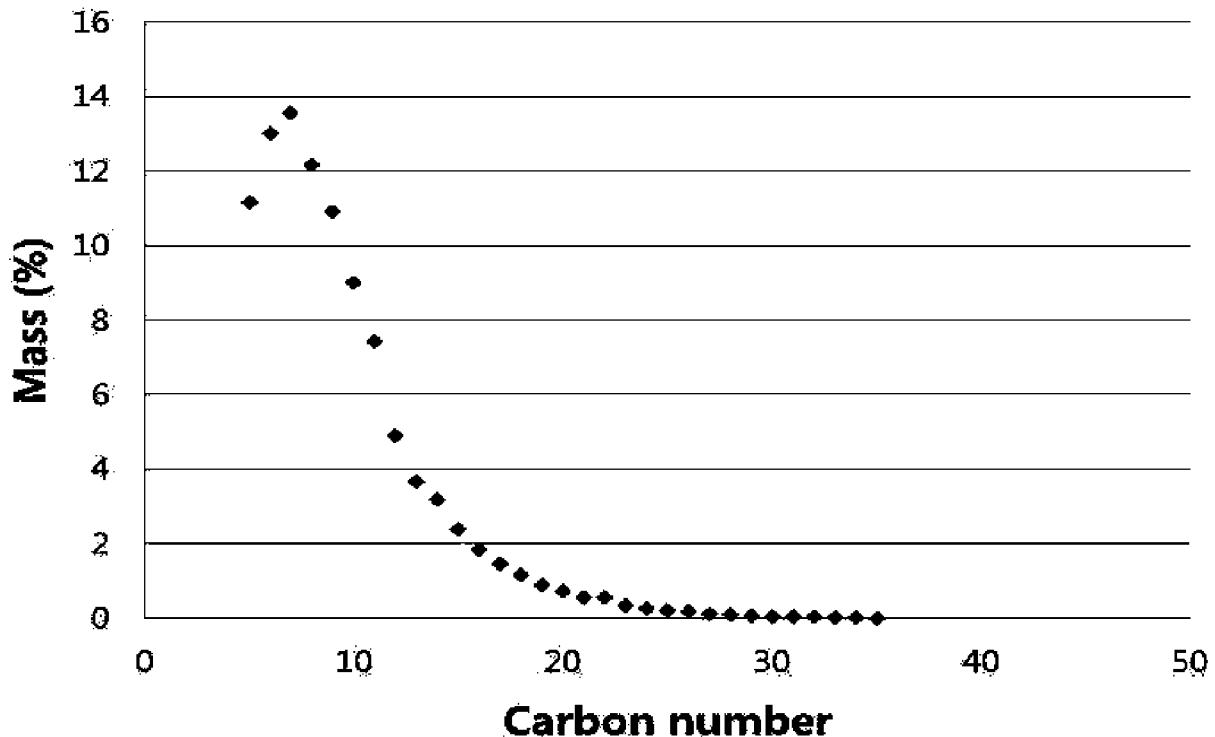
[Fig. 9]



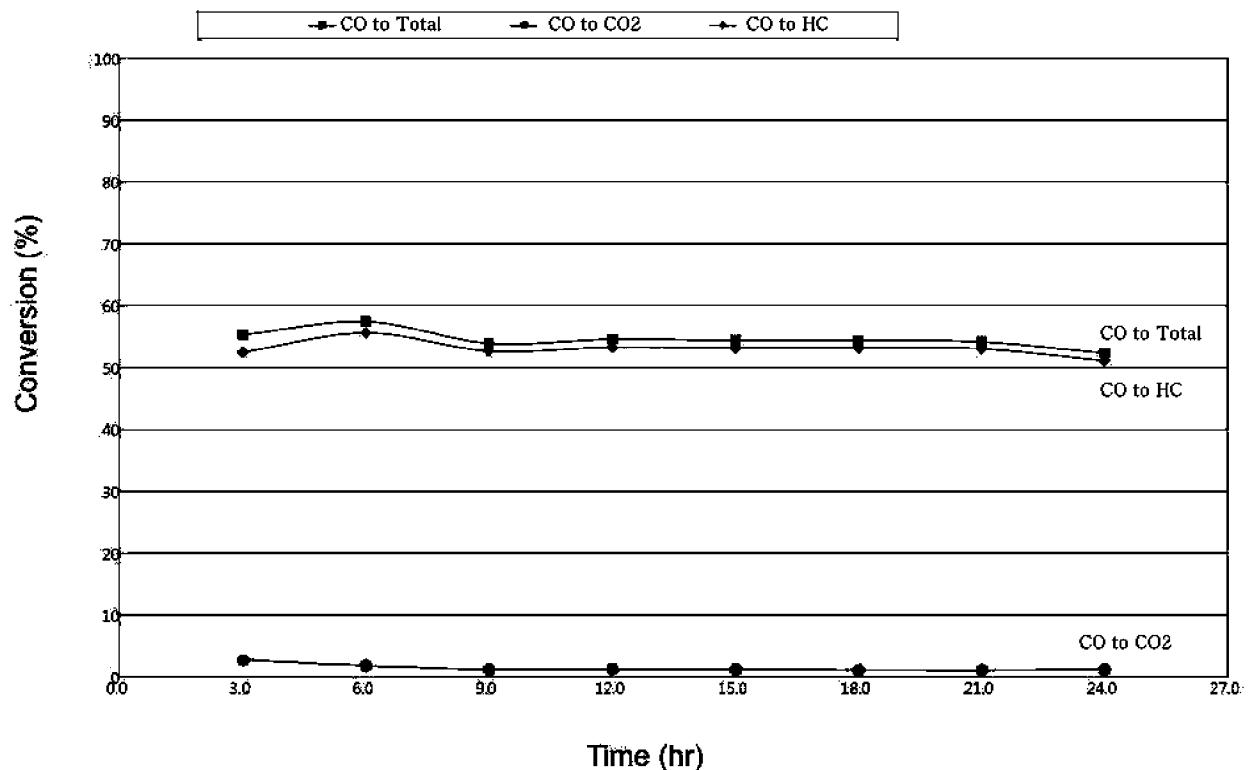
[Fig. 10]



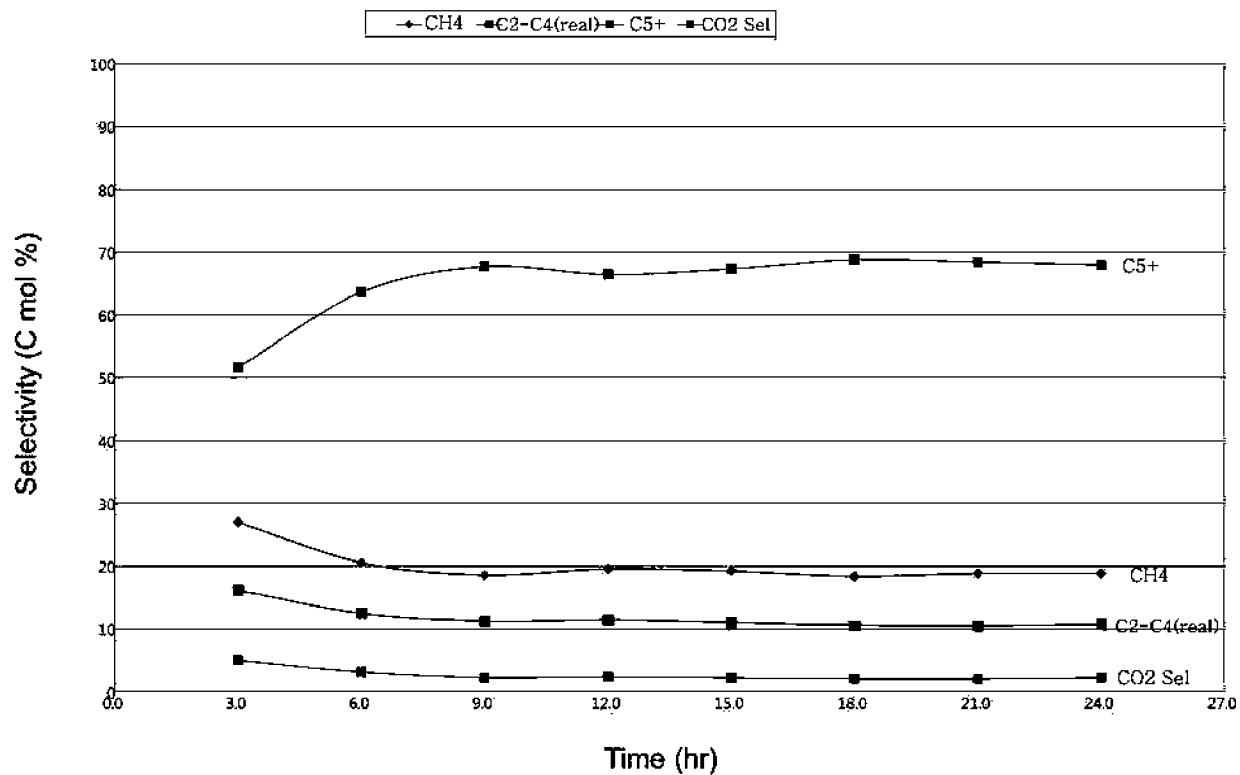
[Fig. 11]



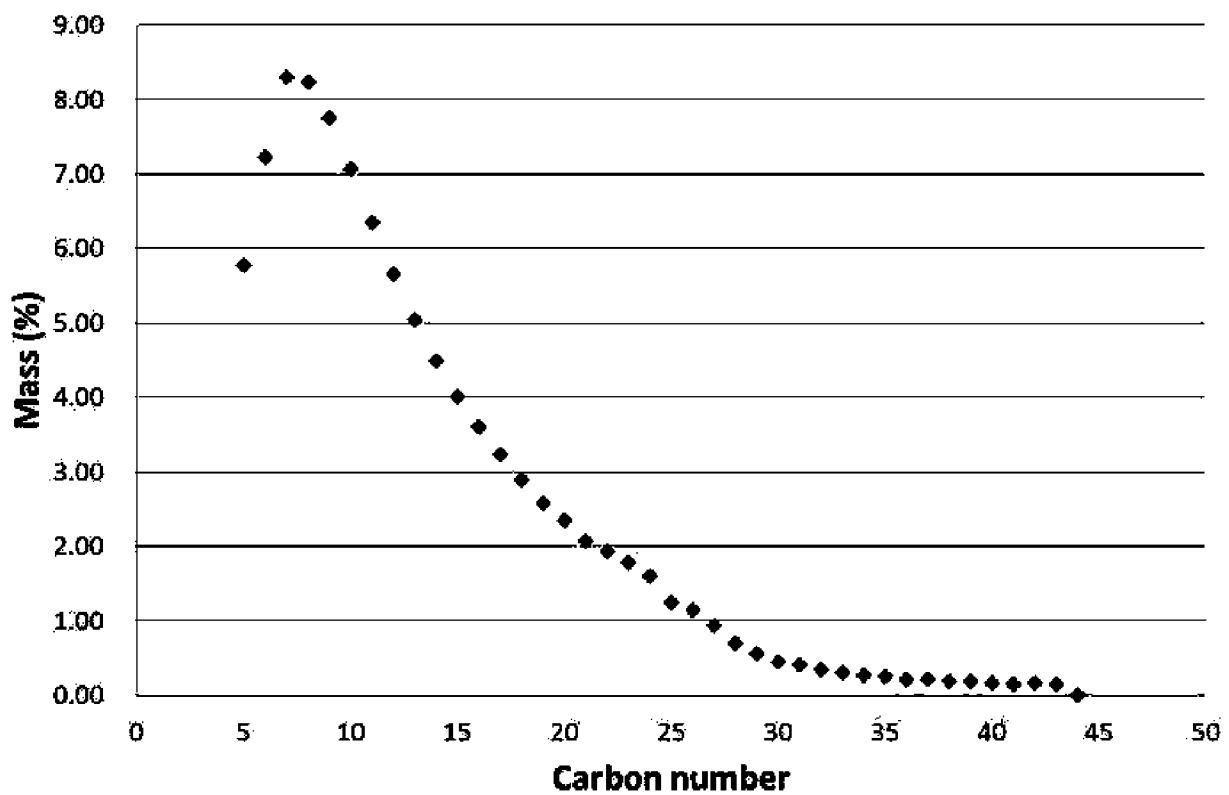
[Fig. 12]



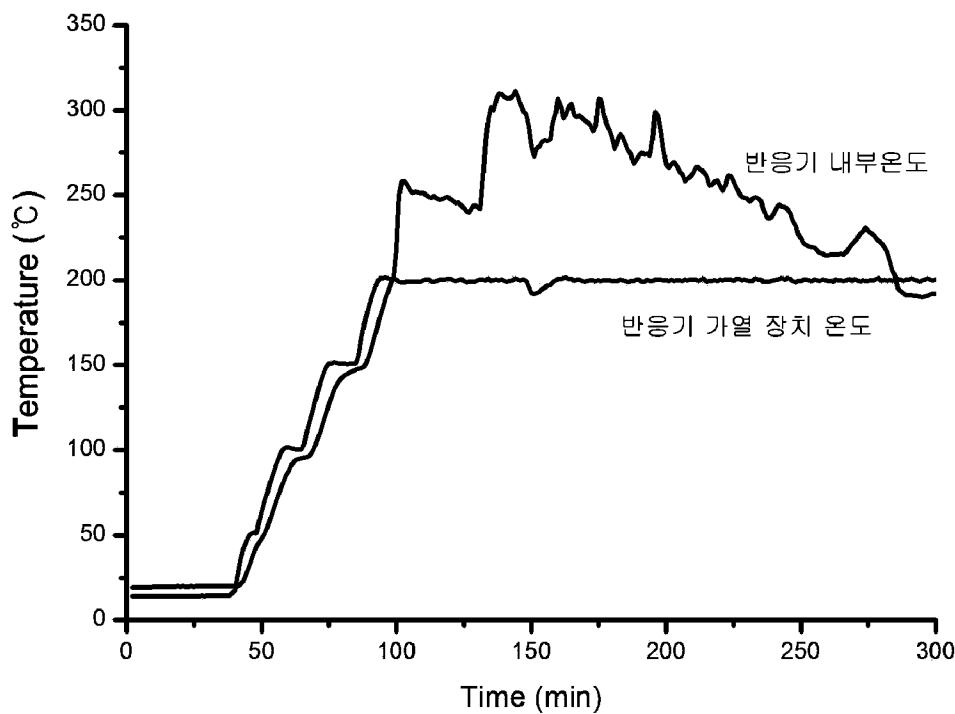
[Fig. 13]



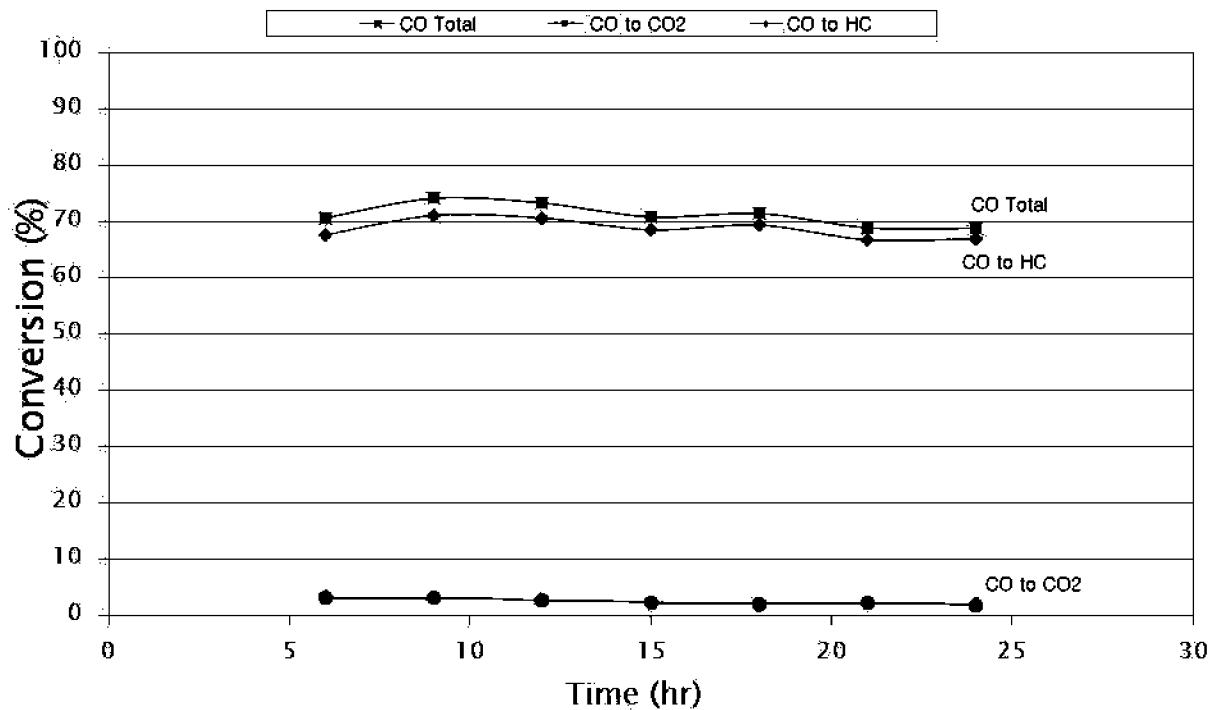
[Fig. 14]



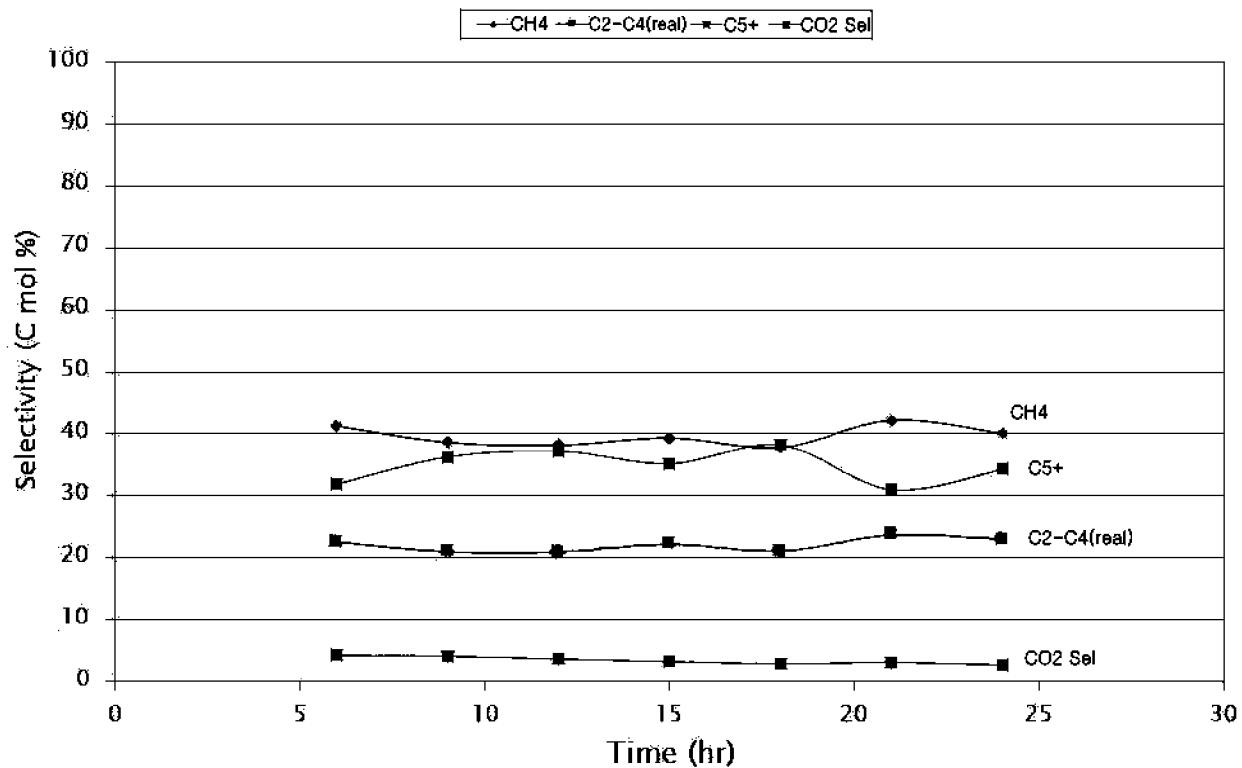
[Fig. 15]



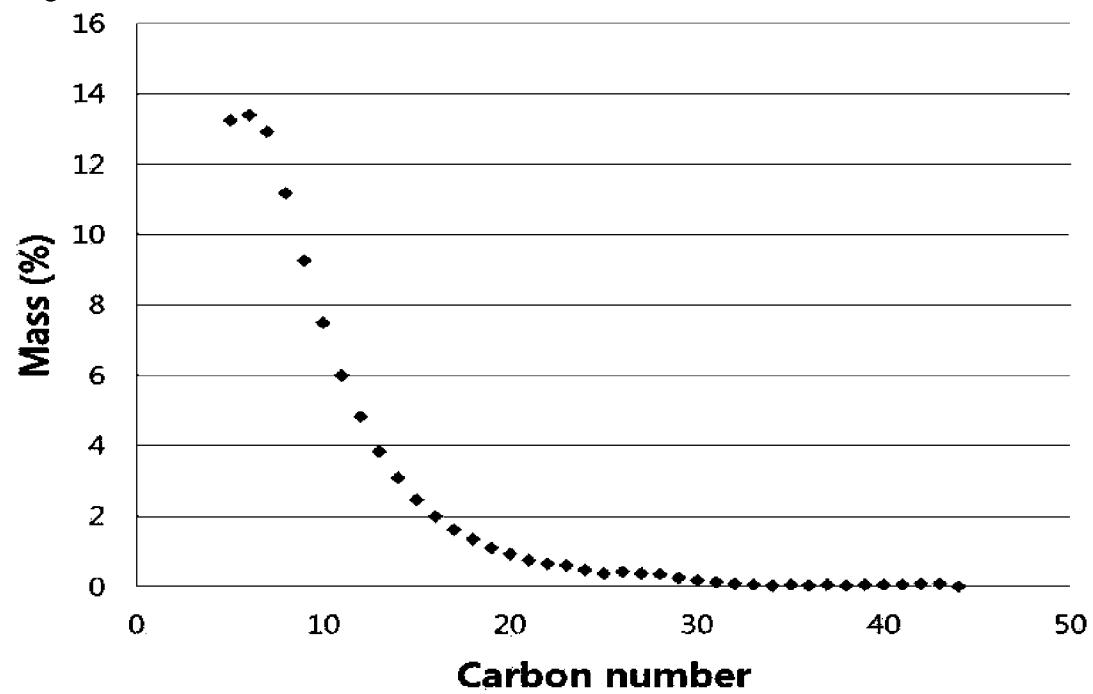
[Fig. 16]



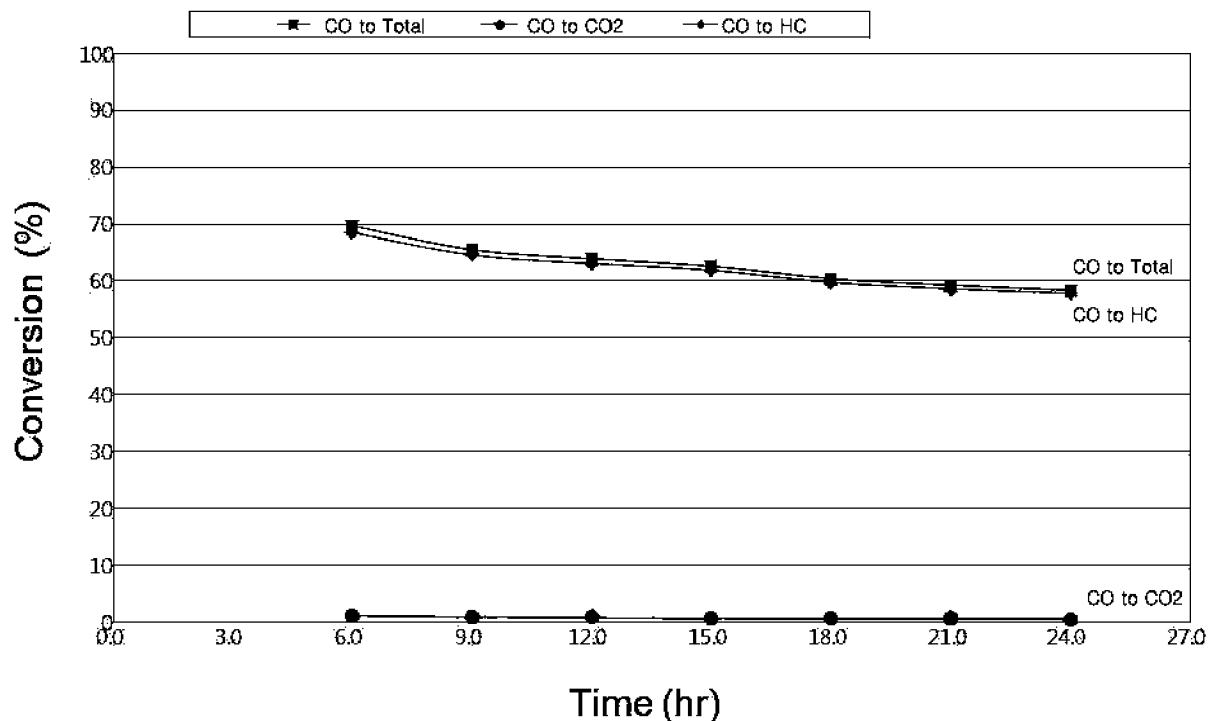
[Fig. 17]



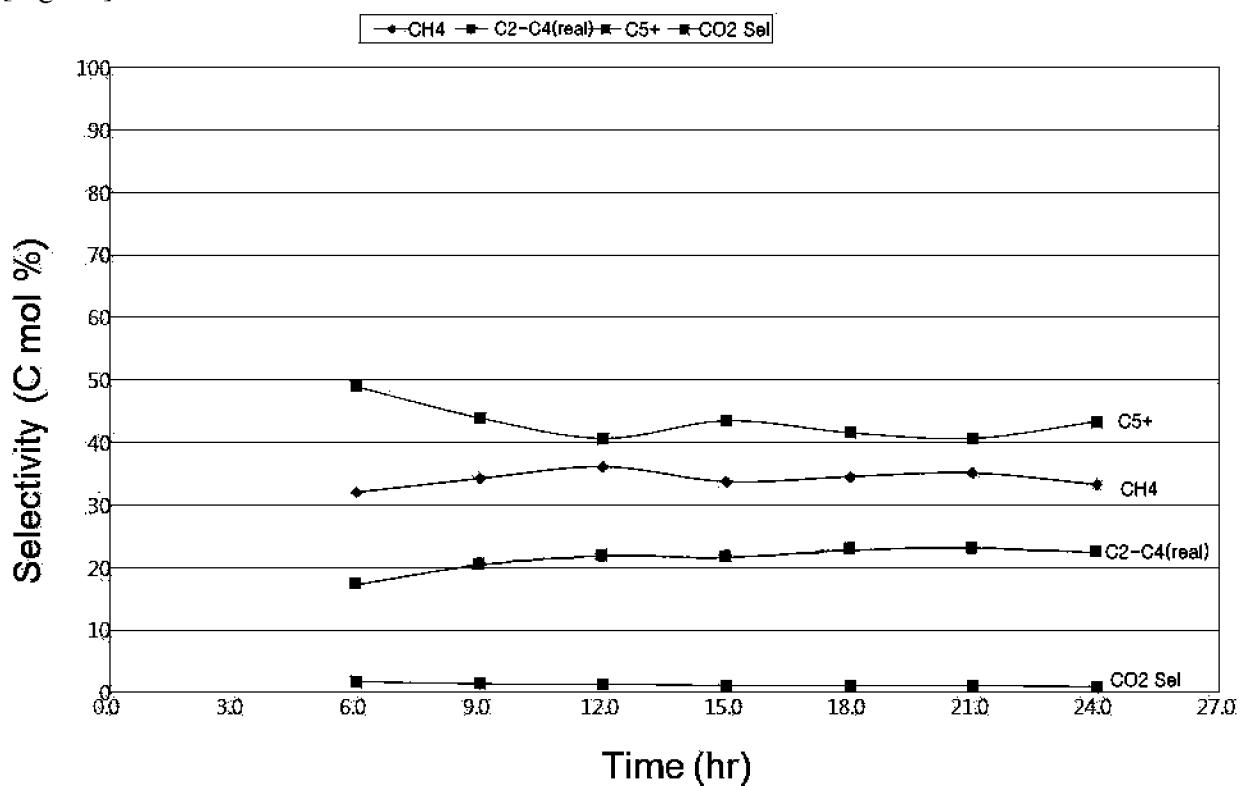
[Fig. 18]



[Fig. 19]



[Fig. 20]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/009508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 23/75(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 37/08; B01J 23/75; B01J 21/04; B01J 37/02; B01J 29/00; B01J 35/02; B01J 23/16

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: Fisher-Tropsch reaction, spray coating, cobalt, catalyst

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1094077 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 15 December 2011 See abstract, claims 1, 2, 4, 6, 7.	1-18
A	KR 10-0906095 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 06 July 2009 See abstract, claims 1-5.	1-18
A	US 2013-0210942 A1 (KIBBY, Charles Leonard et al.) 15 August 2013 See abstract, claims 1-14.	1-18
A	KR 10-2001-0000417 A (KIM, Dae Seung) 05 January 2001 See abstract, claims 1-3.	1-18



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

"T"

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

"A"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 JULY 2014 (17.07.2014)

Date of mailing of the international search report

17 JULY 2014 (17.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 189 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/KR2013/009508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1094077 B1	15/12/2011	EP 2537581 A1 US 2012-0329889 A1 WO 2011-102567 A1	26/12/2012 27/12/2012 25/08/2011
KR 10-0906095 B1	06/07/2009	NONE	
US 2013-0210942 A1	15/08/2013	WO 2013-122797 A1 WO 2013-122797 A9 WO 2013-122797 A9	22/08/2013 27/12/2013 22/08/2013
KR 10-2001-0000417 A	05/01/2001	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 37/08(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 23/75(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 37/08; B01J 23/75; B01J 21/04; B01J 37/02; B01J 29/00; B01J 35/02; B01J 23/16

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: 피셔-트롭쉬 반응, 분사 코팅, 코발트, 촉매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1094077 B1 (한국에너지기술연구원) 2011.12.15 요약, 청구항 1,2,4,6,7 참조.	1-18
A	KR 10-0906095 B1 (한국에너지기술연구원) 2009.07.06 요약, 청구항 1-5 참조.	1-18
A	US 2013-0210942 A1 (CHARLES LEONARD KIBBY 외 6명) 2013.08.15 요약, 청구항 1-14 참조.	1-18
A	KR 10-2001-0000417 A (김대승) 2001.01.05 요약, 청구항 1-3 참조.	1-18

 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 07월 17일 (17.07.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 07월 17일 (17.07.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

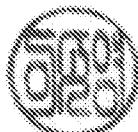
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이소영

전화번호 +82-42-481-3490



국제조사보고서에서
인용된 특허문현

공개일

대응특허문현

공개일

KR 10-1094077 B1	2011/12/15	EP 2537581 A1 US 2012-0329889 A1 WO 2011-102567 A1	2012/12/26 2012/12/27 2011/08/25
KR 10-0906095 B1	2009/07/06	없음	
US 2013-0210942 A1	2013/08/15	WO 2013-122797 A1 WO 2013-122797 A9 WO 2013-122797 A9	2013/08/22 2013/12/27 2013/08/22
KR 10-2001-0000417 A	2001/01/05	없음	