



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

(45) 공고일자 2008년06월09일  
(11) 등록번호 10-0835799  
(24) 등록일자 2008년05월30일

(51) Int. Cl.  
*C01B 3/38* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2002-7002028  
(22) 출원일자 2002년02월16일  
심사청구일자 2005년08월09일  
번역문제출일자 2002년02월16일  
(65) 공개번호 10-2002-0047120  
(43) 공개일자 2002년06월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/022421  
국제출원일자 2000년08월15일  
(87) 국제공개번호 WO 2001/12540  
국제공개일자 2001년02월22일  
(30) 우선권주장  
09/375,615 1999년08월17일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US4088608A  
US5679614A  
GB1003147A

(73) 특허권자  
**바텔리 메모리얼 인스티튜트**  
미국 워싱턴 99352 리치랜드, 피.오.박스 999, 인터랙티브 프라퍼티 서비스, 퍼시픽 노쓰웨스트 디비전  
(72) 발명자  
**왕용**  
미국, 워싱턴99352, 리치랜드, 트룬코트2884  
**밴더월, 데이비드피.**  
미국, 워싱턴99352, 리치랜드, 지-241, 두포테일스트리트2550  
**톤코비치, 안나리와이.**  
미국, 워싱턴99301, 파스코, 노쓰37  
쓰플레이스노쓰1604  
(74) 대리인  
**한양특허법인**

전체 청구항 수 : 총 26 항

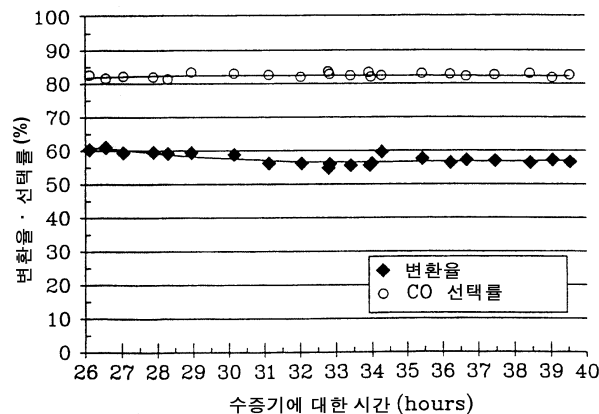
심사관 : 김범수

**(54) 탄화수소의 수증기 개질 방법 및 이의 촉매 구조체**

**(57) 요약**

본 발명은 약 0.1초 미만의 체류시간을 부여하는 속도로 유동하여, 긴 체류시간에서의 생성물 생성과 비교하여 동일하거나 큰 생성물 생성 수율 또는 양을 얻는 현존의 탄화수소의 수증기 개질 방법의 개선에 관한 것이다. 본 발명의 또 하나의 개선은 실질적으로 화학양론적으로 담지형 촉매의 활성을 유지하는 수증기 대 탄소의 비로 작용한다는 것이다. 본 발명은 또한 탄화수소의 수증기 개질을 위한 촉매 구조체에 관한 것이다.

**대표도 - 도2**



(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 짐바브웨, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아, 모잠비크

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

수증기와 탄화수소의 혼합물을 담지형 촉매에 대하여 650℃~900℃의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 탄화수소의 수증기 개질 방법에 있어서, 상기 담지형 촉매는 스피넬 담체 및 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, VIb족의 탄화물 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 촉매 금속으로 구성되고, 상기 수증기와 탄화수소의 혼합물을 반응시키는 단계는 0초 초과~0.1초 미만의 체류시간에서 행해지며, 상기 반응 단계는 52%~95%의 탄화수소 변화율 및 22%~70%의 CO 선택률을 산출하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 수증기 대 탄소의 화학양론비가 0.9~2.5인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 상기 담체는 마그네시아 부동화층(passivation layer)을 구비하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 상기 담체는 알루미늄을 마그네슘을 함유하는 용액에 함침시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 금속은 로듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 수증기와 탄화수소의 혼합물은 물 및 메탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소는 가솔린, 디젤 및 JP-8로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 연료인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 탄화수소는 알칸, 알켄, 알킨, 측쇄형 이성질체, 방향족 화합물, 포화 및 불포화 탄화수소, 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 9**

수증기와 탄화수소의 혼합물을 담지형 촉매에 대하여 600℃~1000℃의 온도에서 반응시키는 단계를 포함하는 탄화수소의 수증기 개질 방법에 있어서, 상기 담지형 촉매는 스피넬 담체 및 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, VIb족의 탄화물 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 촉매 금속을 포함하고, 상기 수증기와 탄화수소의 혼합물을 반응시키는 단계는 0초 초과~0.1초 미만의 체류시간에서 행해지며, 상기 수증기와 탄화수소의 혼합물은 수증기 대 탄소의 화학양론비가 0.9~2.5이고, 상기 방법은 40시간에 걸쳐서 연속적으로 행해지며, 수증기에 대한 시간(time-on-stream)이 26 내지 40 시간에서는 CO 선택률의 변화가 3% 이하이고, 탄화수소 변환율의 변화가 6% 이하인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 수증기 대 탄소의 화학양론비가 0.98~2인 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 11**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 40시간의 작업 후에, 전자 현미경으로 관찰한 결과, 촉매에 코크스가 퇴적되지 않고, BET 측정 결과, 표면적의 손실이 검출되지 않는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 12**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 담체는 마그네시아 부동화층을 구비하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 13**

제 12 항에 있어서, 상기 담체는 알루미늄을 마그네슘을 함유하는 용액에 함침시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 14**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 촉매 금속은 로듐을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 15**

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 수증기와 탄화수소의 혼합물은 물 및 메탄을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄화수소의 수증기 개질 방법.

**청구항 16**

스피넬 담체를 포함하는 담체; 및

로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, VIb족의 탄화물 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 수증기 개질 촉매를 포함하는 수증기 개질 촉매 구조체로서,

상기 촉매 구조체는, 탄화수소 변환율이 52%~95%가 되도록 접촉시간에서 메탄 대 수증기의 화학양론비가 1:1인 메탄 및 수증기로 구성되는 공급류를 사용하여 900℃에서 충전상(packed bed)에서 테스트되고 CO 선택률을 측정할 때, 수증기에 대한 시간이 26 내지 40시간에서 CO 선택률의 변화가 3% 이하이고, 탄화수소 변환율의 변화가 6% 이하로 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 상기 수증기 개질 촉매는 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 및 백금으로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서, 상기 수증기 개질 촉매는 탄화텅스텐, 탄화몰리브덴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택되는 탄화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 19**

제 16 항에 있어서, 상기 스피넬은 Mg 및 Al을 포함하는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 20**

제 17 항에 있어서, 스피넬 상에 배치된 마그네시아 부동화층을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서, 알루미늄 담체를 마그네시아에 함침하고, 하소하여, 촉매 금속에 함침하는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 22**

제 16 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수증기 개질 촉매는 Rh를 포함하는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 23**

제 16 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수증기 개질 촉매는 마그네시아 부동화층에 함침되는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 24**

제 16 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 구조체가 900℃의 충전상에서 수증기에 대한 시간이 26 내지 40시간 사이에서 테스트될 때에, CO 선택률이 3% 이하로 변화하는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 25**

제 16 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 구조체는 1:1의 수증기 대 탄소의 화학양론비로, 900℃에서 40시간 동안 충전상에서 테스트될 때에, 전자 현미경 조사에 의해 코크스가 퇴적되지 않을 정도로 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**청구항 26**

제 16 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매 구조체는 1:1의 수증기 대 탄소의 화학양론비로, 900℃에서 40시간 동안 충전상에서 테스트될 때에, BET 측정의 결과, 표면적의 손실이 검출되지 않도록 안정성을 갖는 것을 특징으로 하는 수증기 개질 촉매 구조체.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 탄화수소의 수증기 개질 방법 및 이의 촉매 구조체에 관한 것이다.

**배경기술**

- <2> 탄화수소의 수증기 개질은 통상 일산화탄소의 수소화 반응(피셔·트로프슈 합성(Fischer-Tropsch synthesis))의 공급 원료 제조를 위해 사용된다. 수증기 개질은 알루미늄 담체 및 그 위의 촉매 금속을 갖는 담지형 촉매를 통해 수증기와 탄화수소의 혼합물을 유동시키고, 약 600℃~약 1000℃의 온도에서 혼합물을 반응시켜서 하나 이상의 생성물을 생성시킴으로써 공업적으로 실시된다. 스피넬(spinel) 담체 상의 촉매 금속으로 연구조사되어 왔다. 체류 시간은 전형적으로 수초 정도로 수증기 대 탄소의 비가 약 2.5 이상이다. 2.5 미만의 수증기 대 탄소의 비에 대해서는, 촉매 활성은 일반적으로 코크스 생성으로 인해 수시간 내지 수일후에 감성되어, 담지형 촉매는 새롭게 하거나 교체되어야 한다.
- <3> 담지형 촉매 활성의 감성 속도는 과잉량의 수증기(2.5 이상의 수증기 대 탄소의 비)의 사용으로 감소되어 왔다. 그러나, 과잉량의 수증기는 과잉량의 열에너지를 필요로 하고 큰 계압력강하를 가져온다. 수증기를 덜 사용하면, 탄화수소로부터의 코크스 생성으로 인해 촉매 활성의 감성을 더욱 빠르게 한다.
- <4> 그러므로, 고도의 생성물 수율을 부여하고 수증기의 사용량을 줄이며 촉매의 촉매 활성을 유지할 수 있는 탄화수소의 수증기 개질 방법이 요구된다.

**발명의 상세한 설명**

- <5> 본 발명은 약 0.1초 미만의 체류시간을 부여하는 속도로 유동하여, 긴 체류시간에서의 생성물 생성과 비교하여 동일하거나 큰 생성물 생성 수율 또는 양을 얻는 현존의 탄화수소의 수증기 개질 방법의 개선에 관한 것이다.
- <6> 본 발명의 또 하나의 개선은 실질적으로 화학양론적이고 또한 담지형 촉매의 활성을 유지하는 수증기 대 탄소의 비로 작용한다는 것이다.

<7> 본 발명은 또한 탄화수소의 수증기 개질을 위한 촉매 구조체에 관한 것이다. 촉매 구조체는 (a) 제 1 기공 표면 영역을 갖고 제 1 기공 크기가 약 0.1 $\mu$ m 이상인 제 1 다공성 구조체, (b) 제 1 기공 크기보다 작은 제 2 기공 크기 및 제 2 기공 표면영역을 갖는 스피넬로, 제 1 기공 표면 영역에 놓인 두께 4mm 미만의 다공성 계면층, (c) 제 2 기공 표면 영역에 놓인 로듐, 이리듐, 니켈, 팔라듐, 백금, VIb족의 탄화물 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 수증기 개질 촉매를 구비한다.

이 때, 상기 탄화물은 탄화텅스텐, 탄화몰리브덴 및 이들의 혼합물로 구성되는 그룹 중에서 선택될 수 있다.

<8> 본 발명의 목적은 체류시간이 약 0.1초 미만인 수소의 수증기 개질 방법을 제공하는데 있다.

<9> 본 발명의 또 하나의 목적은 스피넬의 다공성 계면층을 갖는 촉매 구조체를 제공하는데 있다.

<10> 본 발명의 주제는 특히 본 명세서의 결론부에 지적되어 명료하게 청구되어 있다. 그러나, 이의 추가의 이점 및 목적과 함께, 작업 구성 및 방법은 동일한 기소에 대하여 동일한 참조부호를 인용하는 첨부도면과 관련하여 취해진 하기 설명을 참조하여 가장 잘 이해될 것이다.

### 실시예

<13> 본 발명은 담체 및 그 위에 촉매 금속을 갖는 담지형 촉매를 통해 수증기와 탄화수소의 혼합물을 유동시키는 단계를 갖는 탄화수소의 수증기 개질 방법에 관한 것이다. 혼합물은 하나 이상의 생성물을 생성하는 약 600 $^{\circ}$ C~약 1000 $^{\circ}$ C의 온도에서 반응한다. 본 발명의 개선점은 스피넬 구조체를 사용하여 약 0.1초 미만인 체류시간을 부여하는 속도로 혼합물을 유동시켜서 더 긴 체류시간에서 얻어진 것과 동일하거나 그보다 큰 생성물 생성물을 얻는데 있다.

<14> 또한, 상술한 조건하에, 촉매 활성은 수증기 대 탄소의 비가 실질적으로 화학양론적일 때 감성된다. 약 0.1초 미만의 체류시간을 부여하는 속도로 혼합물을 유동시킴으로써 실현되는 본 발명의 또 하나의 개선점은, 실질적으로 화학양론적인 수증기 대 탄소의 비에 대해서도 코크스 생성에 의해 감성되지 않고 스피넬 담지형 촉매의 활성을 6 시간 이상 유지하는데 있다. 실질적인 화학양론비는 약 0.9보다 크고 약 2.5 보다 작은, 바람직하게는 약 0.98~약 2인 수증기 대 탄소의 함량비이다.

<15> 담지형 촉매는 비다공성(non-porous) 입자, 다공성 고체 및 이들의 혼합물로 된 분말 형태일 수 있다.

<16> 탄화수소는 산소화물, 알칸, 알켄, 알킨, 측쇄형 이성질체, 방향족 화합물, 포화 및 불포화 탄화수소, 및 가솔린, 등유, 디젤, JP-8 등의 연료를 포함하는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

<17> 실시예 1:

<18> 본 발명을 입증하기 위해 본 실험을 실시한다. 담지형 촉매는 마그네시아(MgO) 부동화층 및 산화로듐(Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 갖는 감마 알루미나( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 담체로 된 스피넬이다. 대략적인 조성은 약 15wt% Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 약 5wt% MgO, 및 약 80wt%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이다. 담지형 촉매는 (1) 500 $^{\circ}$ C에서 5시간 고도의 표면영역  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 하소하고, (2) 질산마그네슘 용액으로 초기 습식 기술을 이용하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 MgO에 함침시키며, (3) 변형된 담체를 110 $^{\circ}$ C에서 4시간 건조시켜서, (4) 900 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 제 2 하소를 행하고, (5) 질산로듐 용액으로 초기 습식 기술을 이용하여 변형된 담체를 Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 함침시켜, (6) 110 $^{\circ}$ C에서 4시간 최종 건조를 행한 후, (7) 500 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 최종 하소를 행하여 담지형 촉매 분말을 얻음으로써 제조된다.

<19> 마이크로리액터는 ID가 4mm이고 OD가 6.35mm인 석영관으로 구성된다. 담지형 촉매 분말의 약 0.2g을 충전층(packed bed) 배열장치의 마이크로리액터에 놓는다.

<20> 반응물질은 측정 불확정성 내에서 화학양론적인 약 1의 수증기 대 탄소의 비를 갖는 수증기와 메탄이다. 반응물질을 650 $^{\circ}$ C~900 $^{\circ}$ C의 온도에서 반응기를 통해 유동시킨다.

<21> 온도 증가와 함께 변환율이 52%~95%, 선택률이 22%~70%의 범위인 수증기 대 탄소의 비가 3인 것에 대한 결과가 도 1에 나타나있다.

<22> 도 2의 결과는 40시간에 걸친 900 $^{\circ}$ C에서의 수증기 대 탄소의 비가 1인 것에 대한 것이다. 담지형 지지체의 감성은 관찰되지 않았다. 테스트후에 전자 현미경 검사한 결과, 코크스가 석출되지 않았고, BET 측정으로 검출한 결과, 표면영역이 그다지 손실되지 않았다.

**산업상 이용 가능성**

<23> 본 발명의 바람직한 실시형태가 기술되었지만, 본 발명을 벗어나지 않고서 다양한 변경 및 변형이 광범위하게 이뤄질 수 있음은 당해 기술분야의 숙련자에게 명백할 것이다. 따라서, 첨부된 청구의 범위는 본 발명의 의도 및 범위내에 속하는 모든 변경 및 변형을 망라한 것이다.

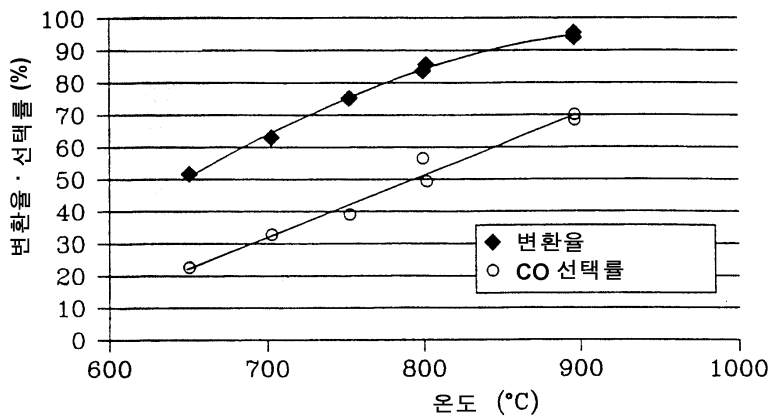
**도면의 간단한 설명**

<11> 도 1은 온도에 대한 변환율 및 선택률의 그래프 및

<12> 도 2는 시간에 대한 변환율 및 선택률의 그래프.

**도면**

**도면1**



**도면2**

