(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 4 월 30 일 (30.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/085839 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 19/08 (2006.01) *C07C 1/02* (2006.01)
B01J 8/00 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C07C 9/06* (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01) *C07C 9/08* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) *C07C 9/10* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014141

(22) 국제출원일: 2019 년 10 월 25 일 (25.10.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0128519 2018 년 10 월 25 일 (25.10.2018) KR

(71) 출원인: 서강대학교산학협력단 (**SOGANG UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION**) [KR/KR]; 04107 서울시 마포구 백범로 35, Seoul (KR).

(72) 발명자: **하경수 (HA, Kyoung-Su)**; 13014 경기도 하남시 위례중앙로 215 6404동 1102호, Gyeonggi-do (KR). **전종현 (JEON, Jong Hyun)**; 03659 서울시 서대문구 명지길 72 104동 301호, Seoul (KR). **정재권 (JEOUNG, Jaekwon)**; 08315 서울시 구로구 구로동로20길 37-8 b동 302호, Seoul (KR).

(74) 대리인: **손민 (SON, Min)**; 05836 서울시 송파구 법원로 135 대명타워 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).

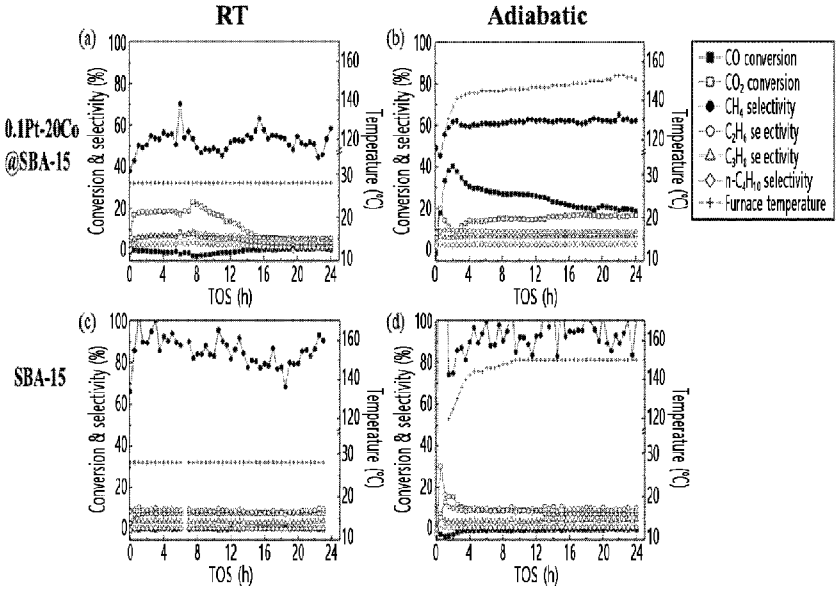
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, KE,

WO 2020/085839 A1

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING LIGHT HYDROCARBON THROUGH COX HYDROGENATION USING DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE PLASMA PROCESS

(54) **발명의 명칭:** 유전체 장벽 방전 플라즈마법을 이용한 COX 수소화 반응을 통해 경질탄화수소를 제조하는 방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to a dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor having a COx hydrogenation catalyst bed provided in the discharge region thereof, and a method for manufacturing a light hydrocarbon from a COx-containing gas mixture in the DBD plasma reactor. A COx hydrogenation catalyst in the DBD plasma reactor for hydrogenation of COx comprises a catalytically active ingredient on a meso-porous support, which is a dielectric substance. The use of the DBD plasma reactor for hydrogenation of COx according to the present invention makes it possible to prepare byproduct gas or waste gas into higher value-added chemical products, without additionally supplying external heat.

[다음 쪽 계속]

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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 제21조(3))

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 본 발명은 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기; 및 상기 DBD 플라즈마 반응기에서 COx 함유 기체혼합물로부터 경질탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 COx 의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기는 COx의 수소화 촉매는 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 것이 특징이다. 본 발명에 따른 COx 의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기를 사용하면, 부생가스 혹은 폐 가스를 외부로부터의 추가열량 공급 없이 보다 부가가치가 높은 화학제품화가 가능하다.

명세서

발명의 명칭: 유전체 장벽 방전 플라즈마법을 이용한 COX 수소화 반응을 통해 경질탄화수소를 제조하는 방법

기술분야

[1] 본 발명은 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기; 및 상기 DBD 플라즈마 반응기에서 COx 함유 기체혼합물로부터 경질탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 메탄이 천연 가스 자원의 주성분이기 때문에, 메탄을 보다 가치있는 탄화수소 및 연료로 전환하는 것은 가장 중요한 기술 중 하나이다. 효율적인 촉매와 다양한 전환 기술을 사용하여 풍부한 천연 가스 저장고를 활용하려는 연구 노력이 많이 있었다. 경제적인 이유로 가스-to-액체 (gas-to-liquids), 메탄올-to-올레핀, 메탄올 합성, 디메틸 에테르 합성 등을 위해 다소 큰 가스전(gas fields)이 개발 및 사용되어 왔다.

[4] 이러한 기술은 가스화 및 개질 반응과 같은 에너지 집약적인 단계들이 관여하고, 통상 매우 높은 온도에서 수행된다. 혹독한 반응 조건은 반응기 재료 및 반응 촉매의 선택을 제한할 수 있다. 이러한 상황 때문에 최적의 반응 조건에 도달하고 최상의 설계로 구현 또는 운전하기가 어렵다.

[5] 일반적으로 COx 가스를 수소화하여 얻는 화학적전환 기술은 합성가스를 기본 반응물질로 하는 간접전환 기술의 일종이다. 구리, 아연, 알루미나 등의 구성성분으로 이루어진 촉매상에서 50 기압 이상, 250 ℃ 이상의 반응온도에서 수행하는 메탄올 합성기술, 코발트 및 철 계 촉매상에서 10 - 30 기압, 220 - 350 ℃ 조건에서 수행하는 피셔-트롭시 합성기술, 니켈 계 촉매상에서 300 ℃ 이상에서 수행하는 합성천연가스 제조기술 등이 대표적인 기술들이다. 대부분의 COx 수소화 반응은 높은 온도와 높은 압력에서 수행되어야 하며, 반응전환의 활성화 에너지를 극복하기 위하여 높은 열량을 공급하여야 한다.

[6] 한편, 제철산업계 혹은 화학산업계로부터 얻어지는 부생가스는 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 메탄, 등이 혼합되어 있어 활용잠재력이 매우 높지만, BFG (고로가스), LDG (전로가스), COG (코크오븐가스), FOG (파이넥스오븐가스) 등으로 불리며 출처마다 성분이 다르고, 중금속, 분진, 촉매 피독 물질 등을 포함하고 있어 고부가가치 화합물로 전환하고자 하는 방법에 많은 제약이 있어 주로 열량으로 회수하고 있다.

[7] 한편, 비-열 유전체 장벽 방전(DBD) 플라즈마 방법에 의해 처음으로 오존 생성은 19세기 중반에 도입되었다. 최근, 플라즈마에 의한 전환 방법은 고부가가치의 생성물을 생산하는 것으로 보고되었다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명은 전술한 부생가스 혹은 폐 가스를 외부로부터의 추가열량 공급 없이 보다 부가가치가 높은 화학제품화하는 방법을 제안하고자 한다. 본 발명에 의해 얻어지는 화합물은 합성천연가스인 메탄, 에탄 크래커의 반응물인 에탄, LPG 성분인 프로판 및 부탄을 주성분으로 한다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 본 발명의 제1양태는 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기로서, COx의 수소화 촉매는 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 것이 특징인, COx 의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기를 제공한다.

[12] 본 발명의 제2양태는 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 COx 함유 기체혼합물로부터 경질탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 환원 분위기 하 300 ~ 500 ℃에서 금속계 촉매활성 성분을 환원시켜 COx의 수소화 촉매를 예비적으로 활성화시키는 제1단계; 및 외부 열 공급없이 COx의 플라즈마 전환을 통해 가스상의 경질탄화수소를 형성하는 제2단계를 포함하는 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법을 제공한다.

[13] 본 발명의 제3양태는 제1양태에 따른 COx의 수소화 반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 외부 추가 열량 공급없이 부생가스 또는 폐가스를 부가가치가 높은 화학제품화하는 방법을 제공한다.

[14] 본 발명의 제4양태는 COx 함유 기체혼합물로부터 CO는 제거하지 않고 CO_2를 제거하는 방법으로서, 제1양태에 따른 COx의 수소화 반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 전이금속인 촉매활성 성분을 환원시켜 COx의 수소화 촉매를 예비적으로 활성화시키지 아니하거나, 금속계 활성 성분을 담지하지 아니한 유전체로 메조다공성 지지체만을 사용하고, 외부 열 공급없이 유전체장벽 방전 플라즈마(dielectric barrier discharge plasma)를 상기 촉매층에 형성시키는 것이 특징인 CO_2 제거방법을 제공한다.

[15]

발명의 효과

[16] 본 발명에 따른 COx 의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기를 사용하면, 부생가스 혹은 폐 가스를 외부로부터의 추가열량 공급 없이 보다 부가가치가 높은 화학제품화가 가능하다.

[17]

도면의 간단한 설명

[18] 도 1에는 본 발명의 일구체예에 따른 DBD 플라즈마 반응 장치를 개략적으로

도시한 것이다.

[19] 도 2는 제조된 지지체 SBA-15과 촉매 0.1Pt-20Co@SBA-15의 small angle XRD와 wide angle XRD의 분석 결과이다.

[20] 도 3은 제조된 지지체 SBA-15과 촉매 0.1Pt-20Co@SBA-15를 각각 충전한 반응기에서 상온 플라즈마 전환 시 전환 성능 및 선택도를 도시한 그래프이다.

[21] 도 4는 단열(adiabatic) 조건을 유지하기 위해 외부 퍼니스와 단열재를 이용한 DBD 플라즈마 반응 장치의 개략도이다.

[22] 도 5는 비교예 1에 따라 촉매 혹은 SBA-15 지지체의 충전없이 상온에서 플라즈마 반응시 시간에 따른 CO 및 CO_2 전환율의 변화 추이를 나타낸 것이다.

[23] 도 6는 촉매 0.1Pt-20Co@SBA-15을 사용한 열화학반응장치의 개략도이다.

[24] 도 7은 0.1Pt-20Co@SBA-15 를 충전한 반응기에서 열화학 FTS (고온) 반응 중 GC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[25] 도 8은 0.1Pt-20Co@SBA-15 를 충전한 반응기에서 열화학 FTS (저온) 반응 중 GC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[26]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[27] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[28] 본 발명은 반응분자를 경질탄화수소로 전환시키기 위한 에너지 원으로 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용하는 것이다.

[29] 유전체 장벽 방전(dielectric barrier discharge; DBD)은 절연 유전체 장벽으로 분리된 두 전극 사이에서의 전기적 방전을 의미한다. 조용한(silent) 또는 들리지 않는(inaudible) 방전이라고도 하며 오존 생성 방전(ozone production discharge) 또는 부분 방전(partial discharge)이라고도 알려져 있다. 예컨대, 알루미나 튜브를 유전체 장벽으로 사용할 수 있다.

[30] 유전체 장벽 방전은 대기압과 상온에서 방전 가능하며, 대기압에서 아주 큰 비-평형 조건에서 동작하고, 고 출력 방전을 할 수 있으며 복잡한 펄스 전력 공급기가 없어도 되기 때문에 산업체에서 널리 이용되고 있다.

[31] 유전체 장벽 방전 (dielectric barrier discharge, DBD)을 통해 가스의 온도보다 생성된 전자 온도가 상대적으로 높은 저온 플라즈마가 형성될 수 있다.

[32] 유전체 장벽 방전 플라즈마 반응기는 (a) 통상 촉매를 수용할 수 있는, 유전체 소재의 관형 용기; (b) 관형 용기의 외벽에 배치된 접지전극; (c) 상기 유전체 소재의 관형 용기와 평행하게 공간적으로 이격되도록, 관형 용기 내에 수용된 촉매에 삽입된, 상기 접지 전극보다 전압이 높은 전압이 인가되는 고전압 전극; (d) 상기 관형 용기 내의 수용된 반응에 사용된 촉매가 정해진 구역에 위치하도록 고정시키기 위한 고정부; 및 (e) 상기 고전압 전극에 조절된 전압을 제공하는 전원부를 구비할 수 있다.

[33] 도 1에는 본 발명의 일구체예에 따른 DBD 플라즈마 반응 장치를 개략적으로

도시한 것이다.

[34] 본 발명에 따라 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전(DBD) 플라즈마 반응기는, COx의 수소화 촉매가 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 것이 특징이다.

[35] 본 발명에서 메조다공성 지지체는 규칙성 메조다공성 지지체인 것이 바람직하다. 금속 촉매 물질을 지지체에 균일하게 담지할 수 있기 때문이다. 유전체인 메조다공성 지지체의 비제한적인 예로는 규칙성 메조다공성 실리카(ordered mesoporous silica; OMS)가 있다.

[36] 본 발명에 따라 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 COx의 수소화 촉매층이 구비된 DBD 플라즈마 반응기는, 외부로부터 열을 공급받지 않더라도 단열조건을 이용하여 더 높은 반응 전환율을 높일 수 있으며, RT 조건에서의 결과와 다르게 높은 CO 전환율을 나타내며, RT 조건에서의 결과와 유사한 CO_2 전환율을 나타낼 수 있다.

[37] 예컨대, COx 의 수소화 촉매는 촉매활성 성분의 전구체 수용액을 이용하여 초기 습식 함침법을 통해 촉매활성 성분을 메조다공성 지지체의 기공 내 함침시킨 것일 수 있다.

[38] 외부 전기장에 의해 충전된 유전체 입자들(즉, 본 발명에 따라 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 COx의 수소화 촉매입자) 사이에 마이크로 전극들이 유도된다. 고전압과 유전체 장벽으로 인해 스트리머와 마이크로 방전이 발생한다. 이러한 스트리머 및 마이크로 방전은 하나의 입자의 상부 표면에 도달하고, 상기 입자는 분극화 때문에 양전하를 띤다. 이 순간 하부 표면은 음전하를 띤다. 상부 표면과 하부 표면은 각각 애노드 형(anode-like) 표면과 캐소드 형(cathode-like) 표면이 된다. 이 현상은 외부 캐소드 근처의 입자에서 시작하여 입자에서 입자로 연속적으로 발생하여 반대 전극의 방향으로 이어진다. 스트리머가 유전체 입자들을 감싸고 있을 때 광 이온화로 인해 국소 전기장의 강도가 강화되기 때문에 전자들이 입자의 하부 표면으로부터 종자처럼 뿌려진다. 종자처럼 뿌려진 전자들은 또 다른 사태(avalanche)를 일으키고 새로운 스트리머들을 시작시킨다. 이 순간에, 반응분자들이 가속된 전자와 충돌하고 결과적으로 양으로 하전된 이온이 생성된다. 강화된 전기장 하에 생성된 양이온들은 캐소드 형 표면으로 가속되어 이동하고, 표면과 충돌한다. 이 충돌은 2차 전자(secondary electrons)를 생성하여 스트리머를 지속시킨다. 따라서, 유도된 국소 전기장 및 유도된 입자의 대전된 표면은 각각 마이크로 전기장 및 마이크로 전극들로 볼 수 있다.

[39] 따라서, DBD 플라즈마 반응기에서 낮은 항복 전압을 갖도록, 방전영역에 구비된 COx의 수소화 촉매층에서 유전체 입자들 간의 갭 거리를 조절할 수 있으며, 유전체인 메조다공성 지지체를 구비한 촉매 입자의 평균 갭 거리는 1 ~ 20 μm인 것일 수 있다. 실험을 통해 유전체 입자들 사이의 갭 거리는 이의 크기(sizes)에 의해 결정될 수 있으므로, 촉매 입자 평균입경은 10 ~ 200㎛의

마이크로 스케일 범위일 수 있다.

[40] 플라즈마와 촉매의 복합 시스템은 상호 복합적으로 작용하여 반응의 효율을 높이고 생성물의 선택성을 개선할 수 있다. 사용 가능한 촉매의 비제한적인 예는 활성물질로 귀금속, 전이금속 및 전형금속을 포함한다. 특히 활성물질로는 Pt, Ru, Ni, Co, V, Fe, Cu, Ti, Nb, Mo, W, Ta, Pd, Cu 또는 Zn를 포함하고, 활성물질 또는 담체로 ZrO_2, CoO, Co_3O_4, MnO, NiO, CuO, ZnO, TiO_2, V_2O_5, Ta_2O_5, ZnO, Cr_2O_3, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4, 등의 전이금속 산화물, MgO, CaO, BaO, Al_2O_3, Ga_2O_3, SnO, SnO_2 등의 전형원소 산화물 등을 포함할 수 있다. 사용 가능한 유전체인 지지체로는 실리카(SiO_2), 제올라이트, 메조세공체, 활성탄소체 (Activated carbon), 층간산화물 (Layered double hydroxides, LDH) 등이 포함될 수 있다.

[41] 상기 촉매는 구 (sphere), 펠렛 (pellet), 기둥 (monolith), 허니컴 (honeycomb), 섬유 (fibres), 다공성 고체 (porous solid foam), 가루 (powder)의 형태를 포함할 수 있다. 위와 같은 형태를 갖는 촉매는 상기 플라즈마 반응기 내부에 충진되어 충진층 반응기 (Packed-bed reactor)를 형성시킬 수 있다. 또한, 상기 촉매는 상기 플라즈마-촉매 반응이 수행되는 반응기 내벽에 코팅되어 촉매층을 형성시킬 수 있다.

[42] 예컨대, COx의 수소화 촉매층은 전이금속 (Co, Fe, Ni, Ru 등)을 주요 촉매 활성성분으로 다공성 무기 지지체에 담지한 촉매입자를 충전한 것일 수 있다.

[43] 플라즈마-촉매 반응기는 촉매를 함께 사용함으로써 비교적 낮은 온도 (예컨대, 수백 K 내지 1000 K)에서 수행될 수 있다. 본 발명에서는 상온 또는 200℃ 이하에서 COx의 플라즈마 전환 반응을 수행할 수 있다.

[44] 본 발명의 COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기는 상압에서 합성이 가능하여 반응기 구성이 상대적으로 단순하며 다양한 구조의 반응기가 가능하다. 예컨대, 단열(adiabatic) 조건하에 COx의 수소화 반응이 운전되도록 설계할 수 있다(도 4). 예컨대, 반응 중 발생하는 열을 단열시킴으로써 약 150 ℃까지 온도가 상승시킬 수 있다.

[45] 또한, 본 발명의 COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기는 COx의 수소화 촉매층 내 금속계 촉매활성 성분을 고온에서 환원시킬 수 있도록 설계된 것이 수 있다.

[46]

[47] 한편, 본 발명은, 저온 플라즈마의 한 종류인 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마를 이용하여 반응물인 COx 함유 혼합물(이의 비제한적인 예를 들면, COG와 같은 부생가스)을 촉매상에서 활성화시킴으로써 경질탄화수소를 합성하는 방법에 관한 것이다.

[48] 본 발명에 따라 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 COx 함유 기체혼합물로부터 경질탄화수소를 제조하는 방법은

[49] 수소 분위기와 같이 환원 분위기 하 300 ~ 500 ℃에서 금속계 촉매활성 성분을

환원시켜 COx의 수소화 촉매를 예비적으로 활성화시키는 제1단계; 및

[50] 외부 열 공급없이 COx의 플라즈마 전환을 통해 가스상의 경질탄화수소를 형성하는 제2단계를 포함한다.

[51] 본 발명은, 예컨대, 수소화 촉매인 환원된 전이금속 촉매와 반응분자를 활성화시켜 반응분자를 경질탄화수소로 전환시키기 위한 에너지 원으로 유전체 장벽 방전 플라즈마를 이용하는 것이다.

[52] 이때, 본 발명의 경질탄화수소 제조 방법에서 사용되는 DBD 플라즈마 반응기는 COx의 수소화 촉매가 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 것과 같이 전술한 본 발명의 DBD 플라즈마 반응기일 수 있다.

[53] 제1단계에서 환원 분위기 하에서 금속계 촉매활성 성분을 고온 환원을 통해 예비 활성화를 진행하지는 않으면, 제2단계의 촉매-플라즈마 전환반응에서 CO 전환율은 0으로, 주로 CO_2를 전환시킨다. 즉, DBD 플라즈마에 의한 COx의 수소화 반응에서 CO 전환율 > 0을 위해서는 유전체 입자 상에 환원 또는 활성화된 금속성분이 필요함을 알 수 있다.

[54] 제1단계를 DBD 플라즈마 반응기에서 수행하면, 제2단계 이전에 상기 반응기를 상온에서 반응가스로 퍼지시킬 수 있다.

[55] 제2단계에서, 반응 혼합물 중 COx는 촉매상에서 수소화되는데, 활성화에너지를 공급하는 방법으로 유전체 방전 장벽을 사용하면 실온에 가까운 낮은 온도에서도 반응이 진행되며, 외부로부터 열을 공급받지 않더라도 단열조건을 이용하여 더 높은 반응 전환율을 얻을 수도 있다.

[56] 따라서, 제2단계는 상온 또는 200℃ 이하에서 COx의 플라즈마 전환 반응을 수행할 수 있다. 또한, 제2단계의 반응은 실온(RT) 반응, 단열조건에서 수행되는 단열반응(Adiabatic)으로 수행될 수 있다. COx 가스의 수소화에 의해서 탄화수소를 얻는 방법으로는 합성천연가스 제조공정 (SNG)과 Fischer-Tropsch 합성공정 (FTS)이 있다. 전자는 주로 메탄 성분을 합성하며, 엄청난 발열을 수반한다. 후자는 주로 가솔린, 납사, 디젤을 제조하며, 이 역시 엄청난 발열을 수반한다. 게다가 반응을 활성화시키기 위해서 반응기로 상당한 열량을 제공하여야 한다. 본 발명은, 상기 탄화수소 제조기술과 비교할 때 매우 낮은 온도에서도 반응전환이 가능하며, 단열조건이라 하더라도 200도 이하에서 반응수행이 가능하며, 외부로부터의 열량공급은 필요 없다. 제2단계를 단열반응으로 수행하면, 단열을 통해 CO 전환율을 높일 수 있으나, CO 전환율과 CO2 전환율이 서로 반비례이다.

[57] 또한, 상압에서 합성이 가능하여 반응기 구성이 상대적으로 단순하며 다양한 구조의 반응기가 가능하다.

[58] 제2단계에서 반응 중 공간속도는 2000 ~ 12000 mL/g/h일 수 있다.

[59] 본 발명에 따른 경질탄화수소 제조 방법은 COx를 함유하는 기체 혼합물인 부생가스, 합성가스 혼합물 등으로부터 경질 탄화수소(light hydrocarbons)를 합성하는데 사용될 수 있다.

[60] 본 발명은 DBD 플라즈마를 사용하므로, 중금속, 분진, 및/또는 촉매 피독 물질을 포함하는 COx 함유 기체혼합물도 반응가스로 사용할 수 있다. 예컨대, COx 함유 기체혼합물은 제철산업계 혹은 화학산업계로부터 얻어지는 부생가스일 수 있다. 부생가스의 비제한적인 예로는 BFG (고로가스), LDG (전로가스), COG (코크오븐가스), 또는 FOG (파이넥스오븐가스)가 있다. 예컨대, COx 함유 기체혼합물은 일산화탄소, 이산화탄소, 수소 및 메탄을 함유하는 산업계 부생가스일 수 있다.

[61] 제2단계의 반응으로부터 얻는 생성물은 가스상의 경질탄화수소로, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄 등 주로 포화탄화수소를 얻으며, 반응경로 중에 필연적으로 따르는 올레핀 탄화수소도 소량이지만 생성된다.

[62] 본 발명에서 얻어지는 생성기체의 조성은 메탄을 비롯하여 상온 상압 에서 기상으로 존재하는 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄 등이 얻어지며, 액상이나 고상의 생성물은 거의 합성되지 않는다.

[63] 본 발명은 제2단계를 통해 경질탄화수소 (C2 - C4 에 해당하는 파라핀 및 올레핀 화합물)를 연속적으로 제조할 수 있다.

[64] 상기 C_{2+} 탄화수소는 고부가가치의 화학제품 및 고열량 연료로 전환하기 위한 원료로 사용될 수 있다.

[65] 따라서, 본 발명은 COx의 수소화 반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 외부 추가 열량 공급없이 부생가스 또는 폐가스를 부가가치가 높은 화학제품화할 수 있다.

[66] 나아가, 본 발명에 따른 COx의 수소화 반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기를 사용하되, 전이금속인 촉매활성 성분을 환원시켜 COx의 수소화 촉매를 예비적으로 활성화시키지 아니하거나, 금속계 활성 성분을 담지하지 아니한 유전체인 메조다공성 지지체만을 사용하고, 외부 열 공급없이 유전체장벽 방전 플라즈마(dielectric barrier discharge plasma)를 상기 촉매층에 형성시키면 COx 함유 기체혼합물로부터 CO는 제거하지 않고 CO_2를 제거할 수 있다.

[67]

발명의 실시를 위한 형태

[68] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[69]

[70] **제조예 1: DBD 플라즈마 반응기 제작**

[71] 아래는 본 발명에서 사용된 DBD 플라즈마 반응 장치에 대한 개략적인 설명이다. 도 1에 나타낸 것과 같이 DBD 플라즈마 반응 장치를 구성하였다. 유전체 장벽 반응관으로는 10 mm 외경, 6 mm 내경의 알루미나 튜브를

이용하였으며, 고전압전극으로는 스테인리스강을 이용하여 반응관 내부 중심에 위치시켰다. 촉매 또는 SBA-15 지지체는 유전체 장벽 반응관 내 고전압전극이 위치한 부분에 5 cm 길이로 채워졌다. 사인파형의(sinusoidal) AC 전원장치(power supply, 0 내지 220 V, 60 내지 1000 Hz)를 변압기 (0 내지 20 kV, 1000 Hz)에 연결하고, 상기 전기적 시스템으로 플라즈마 베드에 연속적으로 고전압을 인가하였다. 플라즈마 베드에 인가된 전압은 15kV, 주파수는 1000 Hz로 고정시켰으며, 1 μF 정전용량(capacitance)의 축전기(capacitor)를 플라즈마 베드와 접지 사이에 직렬로 (in series) 연결하였다. 고전압 전극에는 고전압 탐침(probe, 1000:1, P6015A, Tektronix)이, 접지 전극에는 전류 탐침(TCP202, Tektronix)이 설치되었으며 축전지의 양 끝에 탐침(10:1, P6100, Tektronix)이 연결되었다. 모든 프로브는 디지털 오실로스코프(digital oscilloscope, TDS 3013C, Tektronix)에 연결되어 각 전압 및 전류 데이터를 실시간으로 관측하였다.

[72] 각 충전물들은 0.2 내지 0.3 g 질량이 방전영역에 충전되었으며, 반응 중 공간속도는 4000 mL/g/h를 유지하였다. 온라인 기체 크로마토그래피(online Gas Chromatograph, 6500GC Young Lin Instrument Co., Korea)를 사용하여 반응 생성물을 분석하였다. 온라인 GC는 열전도성 검출기(thermal conductivity detector; TCD)와 연결된 Porapak-N 및 분자체(Molecular Sieve) 13X 컬럼과 불꽃 이온화 검출기(flame ionization detector; FID)와 연결된 Gas-pro 컬럼을 사용하였다. 생성물 중의 H_2, Ar, CH_4, CO, CO_2를 TCD로 검출하고, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, C_3H_6, n-C_4H_{10}, 1-C_4H_8 등의 탄화수소를 FID로 검출하였다. 전환율은 CO및 CO_2의 투입량 대비 변화량을 통하여 계산되었으며, 선택도는 CO와 CO_2에서 전환된 총 탄소수 대비 해당 물질의 몰수를 통하여 계산되었다.

[73]

[74] **제조예** 2: 0.1Pt-20Co/SBA-15, 합성법, 특성분석 결과

[75] 촉매 합성을 위한 지지체로 규칙성 메조다공성 실리카(ordered mesoporous silica; OMS)를 제공하기 위하여, 당업계에 공지된 방법을 다소 변형하여 SBA-15를 제조하였다. 구체적으로 36 ℃의 1M HCl 용액 450 g에 P123($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, MW=5,800 g/mol) 12 g을 용해시켰다. 24시간 후 P123이 균일하게 녹은 것을 확인한 후, TEOS(tetraethyl orthosilicate) 25.76 g을 적가하여 24시간동안 혼합하였다. PP 보틀에 담아 100 ℃ 오븐에서 24시간 동안 수열합성을 진행하였다. 생성물을 물과 에탄올을 이용하여 3번씩 세척한 후 110 ℃ 오븐에서 12시간동안 건조된 파우더 물질을 500 ℃에서 5시간동안 소성하여 표제 화합물을 수득하였다.

[76] 상기 제조된 SBA-15를 110 ℃ 오븐에서 12시간 이상 건조하여 잔여 수분을 제거하였다. SBA-15의 기공 내부에 코발트와 백금 전구체 수용액을 넣기 위해 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(cobalt nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 1.26 g과 테트라아민플래티넘 나이트레이트(Tetraammineplatinum(II) nitrate, $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$) 0.002 g을 3 ml의 증류수에 섞고 완전히 용해시켰다. 이후 건조된

SBA-15 분말에 코발트-백금 전구체 수용액을 초기 습식 함침법을 이용하여 조금씩 기공 내로 함침시켰다. 전구체 수용액이 기공 내로 잘 들어간 SBA-15 분말은 전구체 수용액의 물을 제거하기 위해 110 ℃ 오븐에서 10시간 내지 24시간 범위 내에서 충분히 건조되었으며, 건조가 완료된 분말을 2 ℃/분의 승온 속도로 400 ℃까지 승온 후 같은 온도에서 5시간동안 유지하여 소성하였다. 상기 과정을 수행하여 0.1Pt-20Co@SBA-15 촉매를 얻었다.

[77] 제조된 지지체 SBA-15과 촉매 0.1Pt-20Co@SBA-15의 small angle XRD 와 wide angle XRD의 분석 결과를 도 2에 나타내었다. 지지체와 촉매의 small angle XRD 분석 결과 메조기공이 규칙적으로 잘 나타나고 있음을 reflection plane (100), (110), (200)을 통하여 확인하였다. 제조된 촉매의 wide angle XRD 분석을 통해 Co_3O_4 결정이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. Scherrer equation을 이용하여 36.7° (311) plane 결과로부터 얻어진 Co_3O_4 입자의 평균 크기는 13.4 nm였다.

[78] 제조된 촉매 및 반응 후 촉매의 분석 결과를 토대로 계산한 Co_3O_4 및 Co^0의 입자 크기를 표 1에 나타내었다. 더불어 small angle XRD 결과로 얻은 plane (100) 사이의 d-spacing 을 계산하여 표 1에 같이 나타내었다.

[79] [표1]

이름	Wide angle XRD		Small angle XRD
	Co_3O_4 결정 크기(nm)	CO^0 결정 크기(nm)	d-spacing(nm)
사용 전 촉매	13.4	-	9.8
Adiabatic 조건에서 반응한 촉매	-	22.3	9.8
RT 조건에서 반응한 촉매	-	8.8	9.8
SBA-15 지지체	-	-	9.8

[80]

[81] **실시예** 1: 0.1Pt-20Co@SBA-15 촉매를 충전한 반응기에서 상온 플라즈마 전환

[82] 상기 제조예 1에서 구성한 DBD 플라즈마 반응기에 촉매 0.1Pt-20Co@SBA-15를 로딩하여 상온(RT) 조건에서 반응실험을 수행하였다. 촉매층 충전 길이는 5 cm였고, 이 영역에 촉매를 고루 채운 후 쿼츠울로 반응공간에 고정시켰다. 반응 전 외부 퍼니스를 이용하여 수소 분위기 하에서 환원하여 예비 활성화 과정을 진행하였다. 환원가스로는 5% H_2/N_2 조제가스를 이용하였으며, 공간속도는 4000 ml/g/h를 유지하였다. 환원 중 온도는 2 ℃/분으로 승온한 후, 400 ℃에서 6시간동안 등온으로 유지하였다. 환원이 끝난 후 반응기를 상온으로 식힌 후 반응가스를 흘려주어 퍼지하였다.

[83] 반응 가스(feed)는 수소 58 %, 일산화탄소 28.1 %, 아르곤 4.8 %, 이산화탄소 9.1 %의 몰 비율을 갖는 조제가스이며 기체공간속도(gas hourly space velocity;

GHSV)는 4000 mL/g/h를 유지하여 반응하였다. 유량으로는 13.33 mL/min에 해당한다. 플라즈마 반응을 위해 15 kV 1 kHz의 사인 파형 고전압을 지속적으로 인가하여 반응을 지속하였으며 반응 중 온라인 가스 크로마토그래피를 이용하여 전환 성능 및 선택도를 관찰하였다. 그 결과는 도 3-(a)에 나타내었다.

[84]

[85] **실시예** 2: 0.1Pt-20Co@SBA-15 촉매를 충전한 반응기에서 단열조건 플라즈마 전환

[86] 도 4에서 나타낸 것과 같이 단열(adiabatic) 조건을 유지하기 위해 외부 퍼니스와 단열재를 이용하였다. 이 외의 반응조건은 실시예 1과 동일하게 유지하였다. 별도의 외부 열원 없이도 반응 중 발생하는 열을 단열시킴으로써 약 150 ℃까지 온도가 상승시킬 수 있었다. RT 조건에서 실험 한 결과와 다르게 높은 CO 전환율이 관측되었으며 CO_2 전환율도 약 15 %p를 유지하였다. 또한 CO 전환율과 CO_2 전환율이 서로 반비례하는 것이 관측되었다. 자세한 반응 결과는 도 3-(b)에 나타내었다.

[87]

[88] **비교예 1: 촉매 충전없이 상온에서 플라즈마 전환**

[89] 실시예 1과 같은 반응가스 조성, 유량 조건에서 반응기 내부에 아무런 물질을 채우지 않고 반응 성능 테스트를 수행하였다. 촉매 혹은 유전체 물질이 없을 때는 CO 및 CO_2 전환이 거의 일어나지 않았으며 시간에 따른 CO 및 CO_2 전환율의 변화 추이를 도 5에 나타내었다.

[90]

[91] **비교예 2: SBA-15 유전체 물질 충전한 반응기에서 상온 플라즈마 전환**

[92] 실시예 1과 같은 조건에서 유전체 SBA-15를 넣고 반응 성능 테스트를 수행하였다. 환원을 통한 예비 활성화를 진행하지는 않았다. CO 전환율은 0이었으며, CO_2는 약 7%로 관측되었다. 자세한 GC 분석 결과는 도 3-(c)에 나타내었다.

[93]

[94] **비교예 3: SBA-15 유전체 물질 충전한 반응기에서 단열조건 플라즈마 전환**

[95] 실시예 2와 같은 조건에서 SBA-15 유전체를 넣고 반응 성능 테스트를 수행하였다. 환원을 통한 예비 활성화를 진행하지는 않았다. GC 분석 결과는 도 3-(d)에 나타내었다.

[96]

[97] **비교예 4: 0.1Pt-20Co@SBA-15 를 충전한 반응기에서 열화학 FTS (고온)**

[98] 플라즈마 반응과 열화학반응에서의 0.1Pt-20Co@SBA-15의 반응성 차이를 비교하기 위해 도 6과 같은 반응장치에서 열화학 반응 실험을 하였다. 촉매 제조를 위한 백금 전구체로는 디아민디나이트리토플래티넘(Diamminedinitritoplatinum(II), $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$)을 이용하였다. 코발트 전구체는 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(cobalt

nitrate hexahydrate, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)를 이용하였으며, 두 전구체를 에탄올에 녹여 SBA-15에 초기함침법으로 담지하였다. 제조예 1과 백금전구체와 사용된 용매가 다소 차이가 있으나, 최종적으로 얻어진 촉매의 성상 및 조성은 상당히 유사하여 비교예로 사용하기에 충분하다. 실시예 1에서와 같이 예비 활성화 과정을 수행하였으며, 이후 20 bar, 240 ℃까지 승압, 승온을 차례대로 수행하여 반응성 테스트를 진행하였다. 반응 중 GC 분석 결과는 도 7에 나타내었다.

[99]

[100] **비교예 5: 0.1Pt-20Co@SBA-15 를 충전한 반응기에서 열화학 FTS (저온)**

[101] 저온에서의 thermochemical FTS 수행 시 활성을 비교하기 위해 비교예 4와 같은 촉매를 제조하여 이용하였다. 비교예 4와 같은 반응조건에서 도 6에 나타낸 반응기를 활용하였으며 이 때의 GC 분석 결과를 도 8에 나타내었다. 210도 미만의 낮은 온도 영역에서는 CO 전환율이 0인 것을 확인하였다.

[102]

[103] **실시예** 3: 상온 플라즈마 반응에서 촉매물질에 의한 성능 향상 (실시예 1과 비교예 2의 비교)

[104] RT에서 촉매를 이용하는 경우(실시예 1) 단순 SBA-15 유전체를 이용하는 것(비교예 2) 보다 약 10%p 높은 CO_2 전환 활성을 가진다. 두 경우 모두 CO 전환 활성을 보이지는 않는다.

[105]

[106] **실시예** 4: 단열조건 플라즈마 반응에서 촉매물질에 의한 성능 향상 (실시예 2와 비교예 3의 비교)

[107] 단열 조건에서 촉매를 이용하여 플라즈마 반응을 수행하면 CO를 효과적으로 전환시킬 수 있다. 최대 전환율은 40 %며, 이후 30 %정도로 안정화되다 서서히 비활성화(deactivation) 되었다. 이는 유전체 SBA-15만을 이용했을 때 CO 전환율 0 % 대비 매우 큰 차이가 있으며, CO_2 전환율 또한 비슷하거나 다소 높다.

[108]

[109] **실시예** 5: 0.1Pt-20Co@SBA-15 를 충전한 단열조건 플라즈마 전환(실시예 2)과 0.1Pt-20Co@SBA-15를 충전한 고온 열화학 반응(비교예 4)의 비교

[110] 플라즈마를 이용하여 adiabatic 조건에서 CO, CO_2를 전환하는 경우 열화학 (thermochemical) FTS에 비해 CO 전환율은 낮지만 20 %의 CO_2를 전환시킬 수 있다. 비교예 4의 FTS 반응 수행 시 240 ℃, 20 bar를 유지하였는데, 실시예 2의 반응은 별도의 외부열원 없이, 상압에서 수행할 수 있다는 것이 큰 장점이다.

[111]

[112] **실시예** 6: 0.1Pt-20Co@SBA-15 를 충전한 단열조건 플라즈마 전환(실시예 2)과 0.1Pt-20Co@SBA-15를 충전한 저온 열화학 반응(비교예 5)의 비교

[113] 비교예 5에서 thermochemical FTS 반응 시 일정 수준 이하의 온도에서는 CO 및 CO_2 전환율이 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다. 따라서 실시예 2의 CO 및 CO_2 전환율은 플라즈마와 촉매의 상호작용으로 인한 시너지 효과로 생각된다.

청구범위

[청구항 1] 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기로서,
COx의 수소화 촉매는 유전체인 메조다공성 지지체 상에 촉매활성 성분을 함유하는 것이 특징인, COx 의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 메조다공성 지지체는 규칙성 메조다공성 지지체인 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상압에서 운전되도록 설계된 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 단열(adiabatic) 조건하에 COx의 수소화 반응이 운전되도록 설계된 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 5] 제1항에 있어서, COx의 수소화 촉매층 내 금속계 촉매활성 성분을 고온 환원시키도록 설계된 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 6] 제1항에 있어서, COx 의 수소화 촉매는 촉매활성 성분의 전구체 수용액을 이용하여 초기 습식 함침법을 통해 촉매활성 성분을 메조다공성 지지체의 기공 내 함침시킨 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 수소화 촉매층 내 촉매 입자 평균입경은 10 ~ 200㎛의 마이크로 스케일 범위인 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 8] 제1항에 있어서, 수소화 촉매층 내 촉매 입자의 평균 갭 거리는 1 ~ 20 μm인 것이 특징인, COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기.

[청구항 9] 방전영역에 COx의 수소화 촉매층이 구비된 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서 COx 함유 기체혼합물로부터 경질탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,
환원 분위기 하 300 ~ 500 ℃에서 금속계 촉매활성 성분을 환원시켜 COx의 수소화 촉매를 예비적으로 활성화시키는 제1단계; 및
외부 열 공급없이 COx의 플라즈마 전환을 통해 가스상의 경질탄화수소를 형성하는 제2단계
를 포함하는 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서, 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 COx의 수소화 반응용 DBD 플라즈마 반응기인 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

[청구항 11] 제9항에 있어서, COx 함유 기체혼합물은 중금속, 분진, 및/또는 촉매 피독 물질을 포함하는 것인 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

[청구항 12] 제9항에 있어서, COx 함유 기체혼합물은 제철산업계 혹은 화학산업계로부터 얻어지는 부생가스인 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

[청구항 13] 제9항에 있어서, COx 함유 기체혼합물은 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 및 메탄을 함유하는 산업계 부생가스인 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서, 부생가스는 BFG (고로가스), LDG (전로가스), COG (코크오븐가스), 또는 FOG (파이넥스오븐가스)인 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

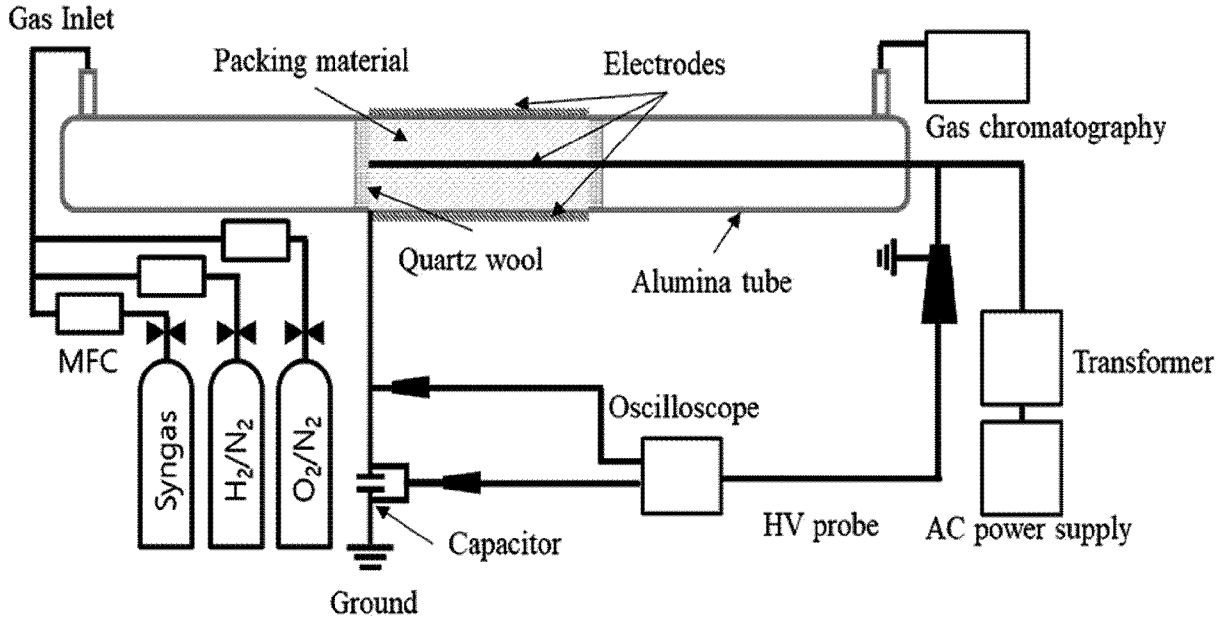
[청구항 15] 제9항에 있어서, 제2단계는 상온 또는 200℃ 이하에서 COx의 플라즈마 전환 반응을 수행하는 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

[청구항 16] 제9항에 있어서, 제2단계는 상압에서 COx의 플라즈마 전환 반응을 수행하는 것이 특징인 경질탄화수소 제조 방법.

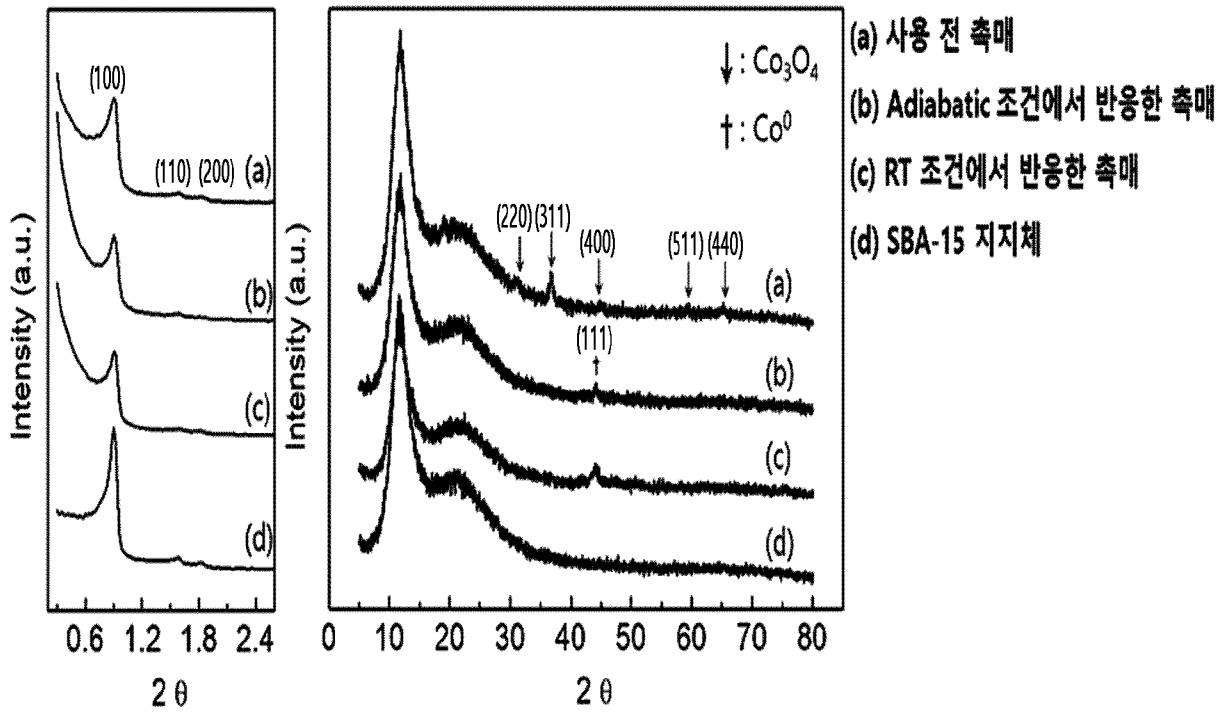
[청구항 17] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 COx의 수소화 반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서, 외부 추가 열량 공급없이 부생가스 또는 폐가스를 부가가치가 높은 화학제품화하는 방법.

[청구항 18] COx 함유 기체혼합물로부터 CO는 제거하지 않고 CO_2를 제거하는 방법으로서,
제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 COx의 수소화 반응용 유전체 장벽 방전 (DBD) 플라즈마 반응기에서,
전이금속인 촉매활성 성분을 환원시켜 COx의 수소화 촉매를 예비적으로 활성화시키지 아니하거나, 금속계 활성 성분을 담지하지 아니한 유전체인 메조다공성 지지체만을 사용하고,
외부 열 공급없이 유전체장벽 방전 플라즈마(dielectric barrier discharge plasma)를 촉매층에 형성시키는 것이 특징인 CO_2 제거방법.

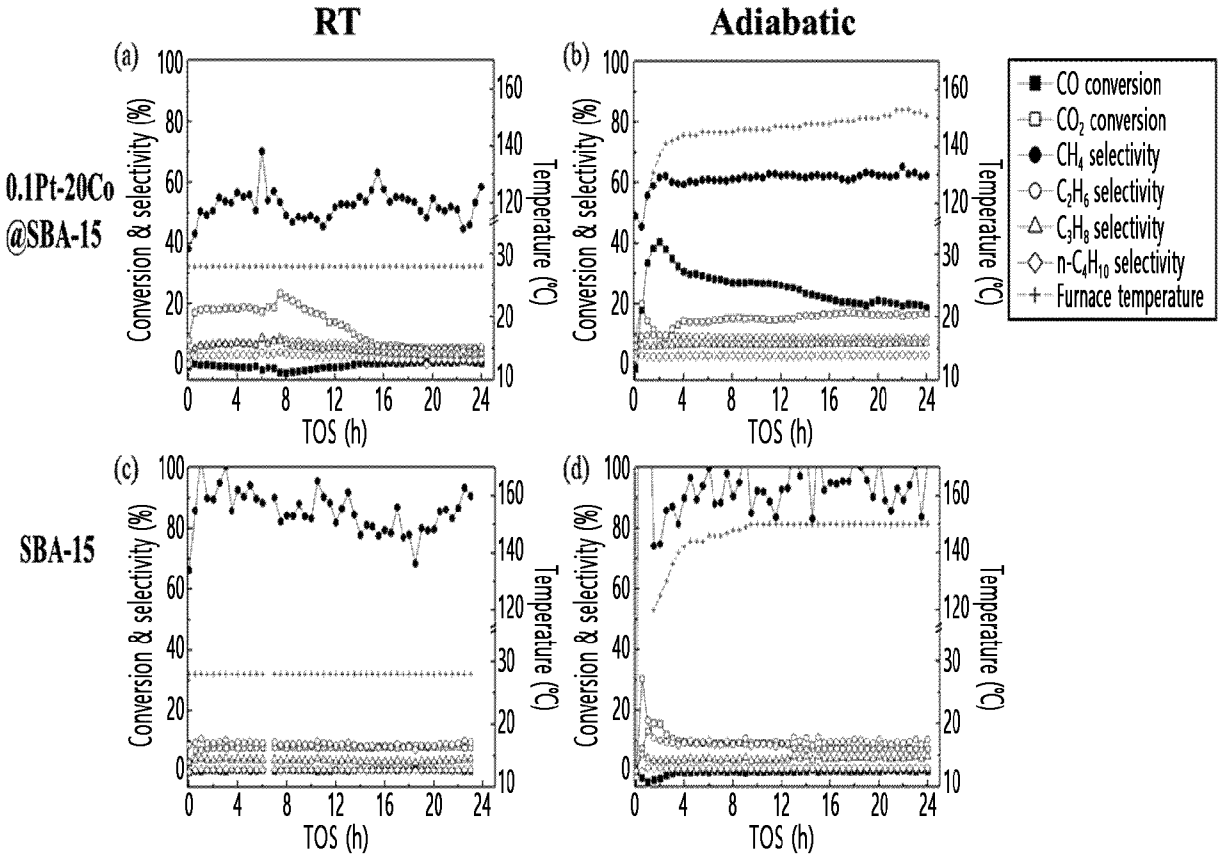
[도1]


Gas Inlet
Packing material
Electrodes
Gas chromatography
Quartz wool
Alumina tube
MFC
Syngas
H_2/N_2
O_2/N_2
Transformer
Oscilloscope
HV probe
AC power supply
Capacitor
Ground

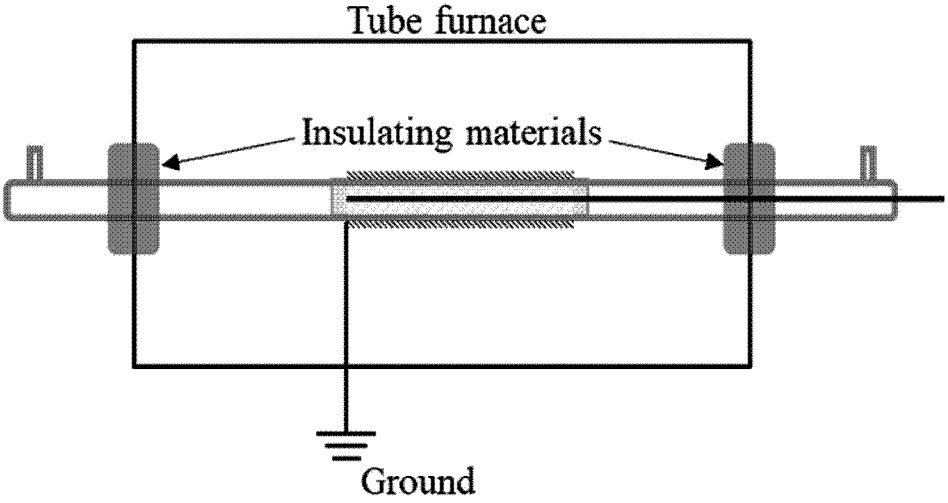
[도2]


(100)
(110) (200)
(a)
(b)
(c)
(d)
Intensity (a.u.)
0.6 1.2 1.8 2.4
2θ
↓: Co_3O_4
†: Co^0
(220) (311)
(400)
(511) (440)
(111)
0 10 20 30 40 50 60 70 80
2θ
(a) 사용 전 촉매
(b) Adiabatic 조건에서 반응한 촉매
(c) RT 조건에서 반응한 촉매
(d) SBA-15 지지체

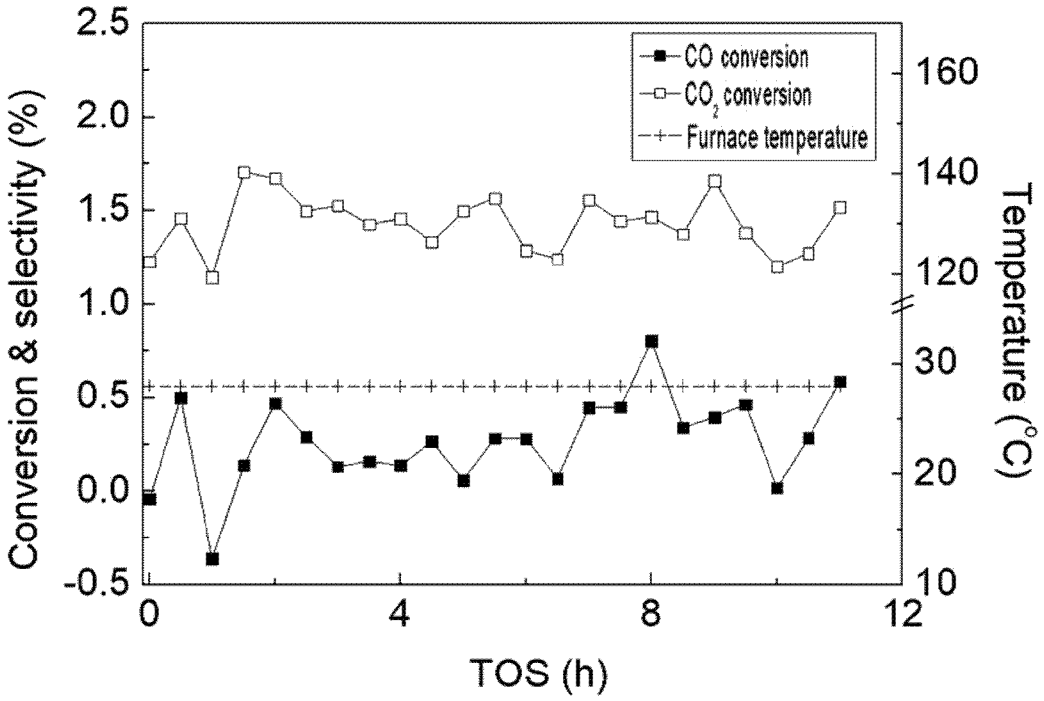
[도3]


RT
Adiabatic
0.1Pt-20Co @SBA-15
SBA-15
(a)
(b)
(c)
(d)
Conversion & selectivity (%)
Temperature (℃)
TOS (h)
CO conversion
CO_2 conversion
CH_4 selectivity
C_2H_6 selectivity
C_3H_8 selectivity
n-C_4H_{10} selectivity
Furnace temperature

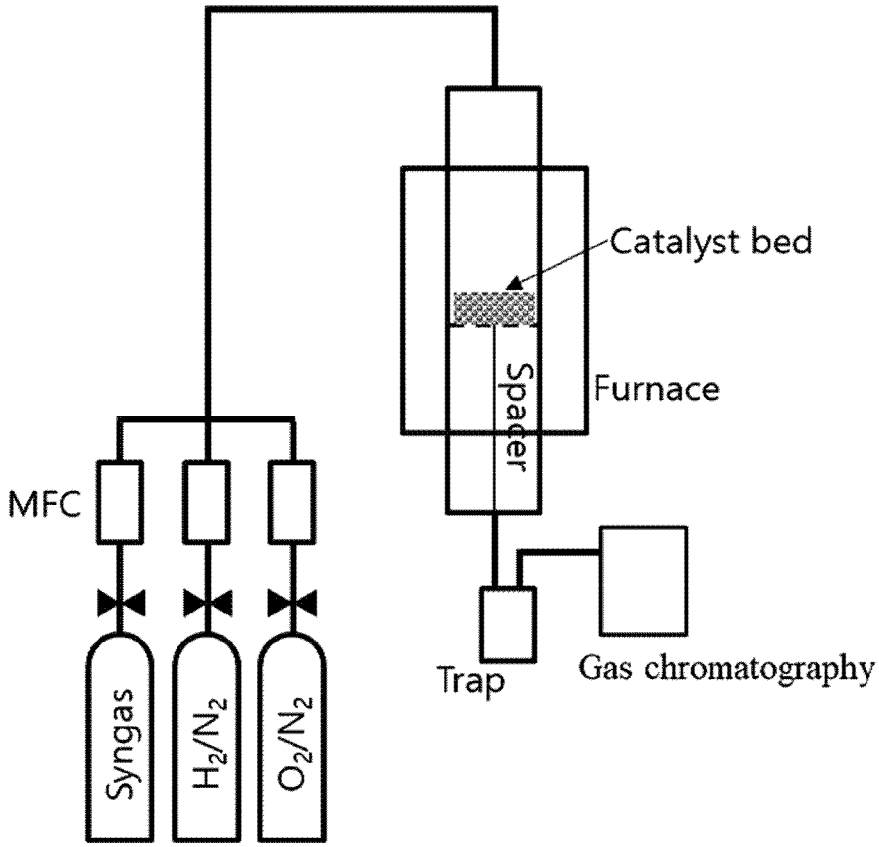
[도4]


Tube furnace
Insulating materials
Ground

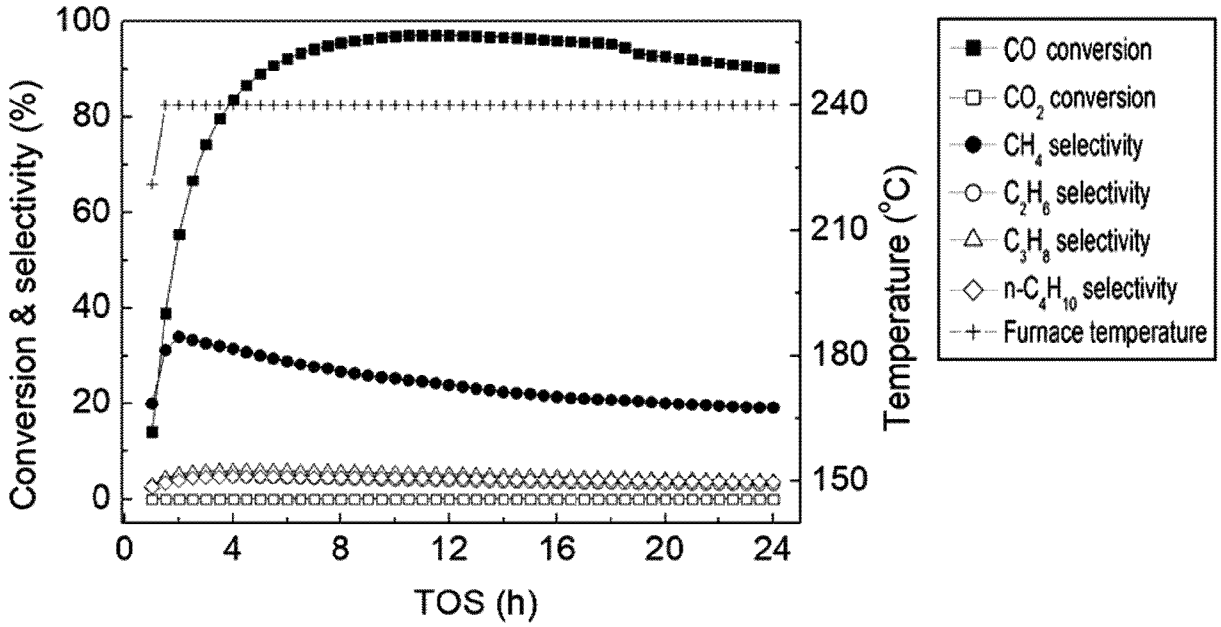
[도5]


CO conversion
CO2 conversion
Furnace temperature
Conversion & selectivity (%)
Temperature (°C)
TOS (h)
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
160
140
120
30
20
10
0
4
8
12

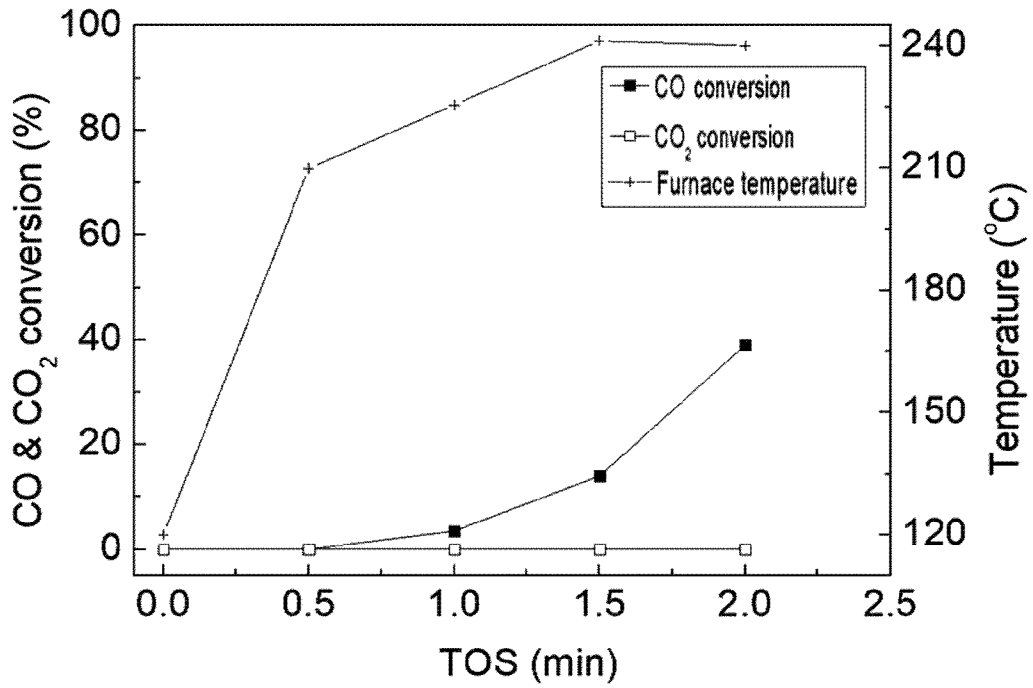
[도6]


Catalyst bed
Spacer
Furnace
MFC
Trap
Gas chromatography
Syngas
H2/N2
O2/N2

[도7]


Conversion & selectivity (%)
Temperature (°C)
TOS (h)
CO conversion
CO2 conversion
CH4 selectivity
C2H6 selectivity
C3H8 selectivity
n-C4H10 selectivity
Furnace temperature

[도8]


CO & CO2 conversion (%)
Temperature (°C)
TOS (min)
CO conversion
CO2 conversion
Furnace temperature

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/014141

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 19/08(2006.01)i, B01J 8/00(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 23/89(2006.01)i, C07C 1/02(2006.01)i, C07C 9/04(2006.01)i, C07C 9/06(2006.01)i, C07C 9/08(2006.01)i, C07C 9/10(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 19/08; B01D 53/32; B01D 53/62; B01J 12/00; B01J 23/00; B01J 35/02; B01J 38/10; C07C 1/12; C10G 3/00; C10L 3/08; B01J 8/00; B01J 37/02; B01J 37/16; B01J 23/89; C07C 1/02; C07C 9/04; C07C 9/06; C07C 9/08; C07C 9/10

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: plasma, dielectric, catalyst, discharge

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0134420 A (JEJU NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 12 December 2012 See claims 1, 4, 7; paragraphs [0012], [0015], [0036]-[0037], [0039], [0050].	1-18
Y	KR 10-2015-0078105 A (KNU-INDUSTRY COOPERATION FOUNDATION) 08 July 2015 See claims 1, 2; paragraph [0057].	1-8,10,17-18
Y	KR 10-2004-0098909 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 26 November 2004 See claim 4; page 5.	5,9-16,18
A	KR 10-2017-0061325 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, CHOSUN UNIVERSITY) 05 June 2017 See claim 1.	1-18
A	KR 10-2015-0139040 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 11 December 2015 See claims 1, 13.	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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 MARCH 2020 (02.03.2020)	**02 MARCH 2020 (02.03.2020)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea
Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/014141

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0134420 A	12/12/2012	KR 10-1292932 B1	02/08/2013
KR 10-2015-0078105 A	08/07/2015	KR 10-1634675 B1	29/06/2016
KR 10-2004-0098909 A	26/11/2004	KR 10-0516480 B1 US 2005-0032626 A1	23/09/2005 10/02/2005
KR 10-2017-0061325 A	05/06/2017	KR 10-1788808 B1 US 2017-0355919 A1 WO 2017-090933 A1	15/11/2017 14/12/2017 01/06/2017
KR 10-2015-0139040 A	11/12/2015	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/014141

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 19/08(2006.01)i, B01J 8/00(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i, B01J 37/16(2006.01)i, B01J 23/89(2006.01)i, C07C 1/02(2006.01)i, C07C 9/04(2006.01)i, C07C 9/06(2006.01)i, C07C 9/08(2006.01)i, C07C 9/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
B01J 19/08; B01D 53/32; B01D 53/62; B01J 12/00; B01J 23/00; B01J 35/02; B01J 38/10; C07C 1/12; C10G 3/00; C10L 3/08; B01J 8/00; B01J 37/02; B01J 37/16; B01J 23/89; C07C 1/02; C07C 9/04; C07C 9/06; C07C 9/08; C07C 9/10

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:플라즈마(plasma),유전(dielectric),촉매(catalyst),방전(discharge)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0134420 A (제주대학교 산학협력단) 2012.12.12 청구항 1, 4, 7; 단락 [0012], [0015], [0036]-[0037], [0039], [0050]	1-18
Y	KR 10-2015-0078105 A (강원대학교산학협력단) 2015.07.08 청구항 1, 2; 단락 [0057]	1-8,10,17-18
Y	KR 10-2004-0098909 A (한국과학기술연구원) 2004.11.26 청구항 4; 페이지 5	5,9-16,18
A	KR 10-2017-0061325 A (조선대학교산학협력단) 2017.06.05 청구항 1	1-18
A	KR 10-2015-0139040 A (한국화학연구원) 2015.12.11 청구항 1, 13	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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

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

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 03월 02일 (02.03.2020)	2020년 03월 02일 (02.03.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/014141

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0134420 A	2012/12/12	KR 10-1292932 B1	2013/08/02
KR 10-2015-0078105 A	2015/07/08	KR 10-1634675 B1	2016/06/29
KR 10-2004-0098909 A	2004/11/26	KR 10-0516480 B1 US 2005-0032626 A1	2005/09/23 2005/02/10
KR 10-2017-0061325 A	2017/06/05	KR 10-1788808 B1 US 2017-0355919 A1 WO 2017-090933 A1	2017/11/15 2017/12/14 2017/06/01
KR 10-2015-0139040 A	2015/12/11	없음	