(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 7 월 3 일 (03.07.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/104756 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 23/755 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/012203

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 26 일 (26.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0155544 2012 년 12 월 27 일 (27.12.2012) KR
10-2012-0155545 2012 년 12 월 27 일 (27.12.2012) KR

(71) 출원인: **재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 790-330 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32 번지, Kyungsangbook-do (KR).

(72) 발명자: **박주형 (PARK, Joo-Hyoung)**; 790-761 경상북도 포항시 남구 효자동 에스케이뷰 1 차 아파트 107-702, Kyungsangbook-do (KR). **박흥수 (PARK, Heung-Soo)**; 790-751 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 7-1602, Kyungsangbook-do (KR). **전희동 (CHUN, Hee-Dong)**; 790-751 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 E-902, Kyungsangbook-do (KR). **박시현 (PARK, Shee-Hyun)**; 769-852 경상북도 의성군 금성면 대리 1 리 463, Kyungsangbook-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE)**; 135-971 서울시 강남구 언주로 30 길 13 대림아크로텔 7 층, Seoul (KR).

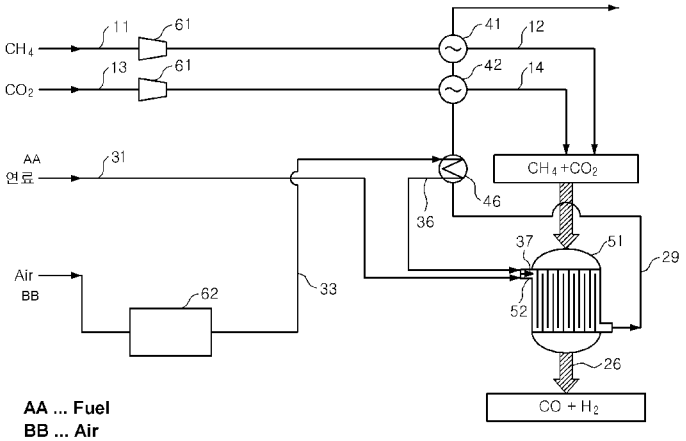
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY,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

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: NICKEL-BASED REFORMING CATALYST FOR PRODUCING REDUCTION GAS FOR IRON ORE REDUCTION AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, REFORMING CATALYST REACTION AND EQUIPMEMT FOR MAXIMIZING ENERGY EFFICIENCY, AND METHOD FOR MANUFACTURING REDUCTION GAS USING SAME

(54) **발명의 명칭** : 철광석 환원을 위한 환원 가스 제조용 니켈계 개질 촉매 및 그 제조방법, 에너지 효율을 극대화한 개질 촉매 반응 공정 및 설비, 그리고, 이를 이용한 환원가스 제조방법



(57) **Abstract**: The present invention according to one embodiment relates to a catalyst suitable for producing a reduction gas, containing hydrogen and carbon monoxide as main constituents, by reforming a mixed gas for which the volumetric ratio (H_2O+CO_2/CH_4) is 3 or lower, providing a methane reforming catalyst for producing a reduction gas in which nickel and a promoter are selectively supported on the supporting body, wherein the supporting body has a spinel structure of $MgAl_2O_4$ from a reaction of alumina(Al_2O_3) and magnesia (MgO), and according to another embodiment, the present invention provides a method for producing the catalyst, a method for producing a reduction gas by means of the catalyst, and a catalytic reforming reaction and equipment comprising a reduction gas reforming reactor in which the catalyst is supported.

(57) **요약서**:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/104756 A1

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))

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

본 발명은 일 구현예로서, 부피비로 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스를 개질하여 수소와 일산화탄소를 주성분으로 포함하는 환원가스를 제조하는데 적합한 촉매에 관한 것으로서, 담체 상에 니켈 및 선택적으로 조촉매가 담지되며, 상기 담체는 알루미나(Al_2O_3)와 마그네시아(MgO)의 반응에 의한 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 갖는 것인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매를 제공하며, 다른 구현예로서, 상기 촉매 제조방법, 상기 촉매를 이용한 환원가스 제조방법 및 상기 촉매가 담지된 환원가스 개질 반응기를 포함하는 개질촉매 반응 공정 및 설비를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 철광석 환원을 위한 환원 가스 제조용 니켈계 개질 촉매 및 그 제조방법, 에너지 효율을 극대화한 개질촉매 반응 공정 및 설비, 그리고, 이를 이용한 환원가스 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 부피비로서 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스를 개질하여 수소와 일산화탄소를 주성분으로 포함하는 환원가스를 제조하는데 적합한 촉매를 제공하고자 하는 것으로서, 특히, 고로 및 유동로에서의 철광석 환원공정에 사용되는 환원가스를 효율적으로 얻기 위한 COG 혼합 개질 반응 공정에 사용하기에 적합한 개질 촉매에 관한 것이다.

[2]

[3] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 제조하는 방법 및 상기 개질 촉매를 이용하여 메탄을 함유한 가스로부터 개질 반응에 의한 철광석 환원용 환원가스를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[4]

[5] 나아가, 본 발명은 제철소에서 발생하는 약 1400℃의 용융 슬래그로부터 회수한 현열을 이용하여 H_2와 CO가 다량 함유된 고온의 환원가스를 얻기 위한 개질 촉매 반응공정에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 개질 촉매 반응공정을 수행함에 있어서, 열 교환망을 최적화함으로써 용융 슬래그로부터 회수한 현열의 이용 효율을 극대화할 수 있는 개질 촉매 반응공정을 제공하고자 한다.

[6]

배경기술

[7] 일반적으로 철광석 환원 공정에 사용되는 환원가스는 CO 및 H_2를 제외한 성분, 특히 H_2O, CO_2, CH_4 등이 최소로 포함되어야 하고, 고로 및 유동로에 취입을 위해 900℃ 정도의 고온 상태의 가스일 것이 요구된다.

[8]

[9] 통상 석유 화학업계에서 천연 가스(Natural gas), 납사 등을 원료로 물 또는 물과 산소를 이용하여 다음 식 (1) 내지 (3)과 같은 촉매 개질 반응을 통해 수소 및 CO를 다량 포함하는 환원가스를 제조한다.

[10] $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$ (1)

[11] $CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$ (2)

[12] $H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (3)

[13]

[14] 즉, 개질화제로서 CO_2 또는 H_2O를 사용하여 CH_4를 개질함으로써 H_2와 CO가 주로 포함된 환원가스를 생산할 수 있다. 상기와 같은 식 (1) 내지 (3)의 화학반응식에 따르면, CH_4를 개질화제인 CO_2 또는 H_2O와 개질 반응시킴으로써

CO와 H_2가 생성되고, 또, H_2와 CO_2가 반응하여 CO를 생성함으로써 H_2와 CO가 주로 포함된 환원성의 합성 가스를 생산할 수 있다.

[15]

[16] 여기에서 만들어진 합성가스(syngas) 및 수소는 석유화학업계에서 다양하게 이용되고 있다. 합성가스의 경우는 통상 천연가스(natural gas), 나프타 등을 원료로 물을 이용하여 스팀 개질을 한 후, H_2를 CO로 변환시키는 역수성 반응을 하여 합성하거나, 물과 산소를 이용한 자열 개질 반응을 통해 합성한다. 여기서 합성된 가스에서 물과 CO_2를 제거한 후 H_2/CO 비를 맞추어 메탄올 및 탄소수 2 이상의 탄화수소를 합성하고 있다.

[17]

[18] 그러나 상기와 같은 공정에 사용되는 개질 촉매는 수소를 거의 포함하지 않는 천연가스 또는 납사 등의 가스의 전환에 최적화되어 있으며, 생산 가스도 주로 수소를 그 대상으로 하고 있다.

[19]

[20] 석유 화학업계에서 사용되고 있는 개질 촉매를 이용하는 경우에는 아래 표 1에 나타낸 바와 같이 메탄에 포함된 탄소에 대비하여 스팀이 주성분인 개질화제를 H_2O/CH_4=~3의 함량으로 과량 사용하고 있다. 그러나, 이에 의해 얻어진 합성가스를 제철 공정 중의 고로 또는 유동로에서 철광석 환원 공정의 환원제로 사용하는 경우, 과량으로 사용된 미반응 개질화제를 제거하는 별도의 공정이 후단에서 요구된다.

[21]

[22] 표 1

[Table 1]

		수소 제조 촉매 공정	환원가스 제조 촉매 공정
생성물	주 생성물	H_2	H_2+CO(고로용 환원가스)
	H_2 농도	~70% 이하(wet base)미반응 스팀 제외시 90% 이상 가능(H_2/CO>5)	(H_2+CO) 농도: >70%(wet base)(H_2/CO<~5)
반응조건	원료	천연가스(CH_4>90%), 납사 등	천연가스, COG, (55% H_2, 27% CH_4, 8% CO)의 혼합 가스 등
	개질화제	스팀(스팀 개질)	스팀 및 CO_2(스팀 & CO_2 개질)
	주 반응	$CH_4+H_2O \rightarrow 4H_2+CO_2$	$CH_4+xH_2O+yCO_2 \rightarrow cH_2+dCO$
	개질화제/CH_4(부피비)	H_2O/CH_4=~3	(H_2O+CO_2)/CH_4=3

[23]

[24] 제철소에서는 환원가스 또는 연료로서 수소가 포함된 가스를 사용하고 있으며, 특히 수소를 함유한 가스인 COG(coke oven gas)를 정제한 후 고로 또는 유동로등에 사용하거나 COG 또는 비싼 천연가스를 스팀 개질하여 수소가 주성분인 환원가스를 얻어 900℃ 이상으로 승온시켜 고로 또는 유동로 등에 취입할 수 있으며, 이를 통해 저 CO_2 제선을 달성하려는 연구가 진행 중에 있다.

[25]

[26] 상기 COG의 활용을 통한 환원가스 제조는 저가의 환원가스를 공급할 수 있으며, 또한 일관 제철소 내의 자원의 효율적인 이용 측면에서 바람직하나, 메탄을 포함하는 COG 등의 가스를 원료로 사용하여 환원가스를 제조하는데 최적화된 개질 촉매는 아직 개발되어 있지 않은바, 이러한 촉매의 개발이 시급한 실정이다.

[27]

[28] 한편, 수소와 CO로 이루어진 합성가스를 제조함에 있어서 개질 촉매 반응은 대부분 자체에서 쓰고 남은 에너지를 이용하여 개질 공정 및 스팀 생산을 위한 에너지로 활용되고 있다. 그러나, 여전히 개질 공정의 냉가스 효율이 60~70% 수준에 그치고 있다. 따라서, 개질 촉매 반응을 위해, 상당한 수준의 에너지가 공급될 것이 요구되고 있다. 이러한 열에너지의 공급량은 합성 가스 제조 공정의

경제성을 결정짓는 중요한 요소로서, 합성 가스 제조 공정 중에 발생되는 폐열을 효율적으로 활용할 수 있는 방안이 요구된다.

[29]

[30] 그 외, COG로부터 수소를 얻는 방법으로는 최근 일본에서 연구되고 있는 고온 조질 COG에 포함된 타르(tar)를 촉매로 분해하거나 산소를 투입하여 약 1200℃ 이상의 고온에서 부분 산화시켜 가연성 가스성분을 증량하는 연구가 이루어지고 있으나, 촉매 재생과 높은 산소 소모에 따른 기술적 및 경제적 문제를 안고 있다.

[31]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[32] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 철광석 환원공정인 고로 및 유동로용 환원가스를 효율적으로 얻기 위하여, 메탄이 포함된 원료, 예를 들어, 천연가스 또는 COG를 개질할 때 필요한 촉매에 관한 것이다.

[33]

[34] 상기 환원가스는 CO 및 H_2를 제외한 성분, 특히 H_2O, CO_2, CH_4 등이 최소로 포함되어야 하고, 고로 및 유동로에 취입을 위해 900℃ 정도의 고온상태이어야 한다. 이와 같은 철광석 환원가스의 특성상 반응조건에서 메탄 등 탄화수소의 탄소 대비 개질화제가 기존 개질촉매 조건에 비해 상당히 낮은 상태를 요구하고 있으며, 특히 COG를 대상으로 개질할 경우, 반응물인 COG에는 수소가 다량 포함되어 있는 특징이 있다. 이러한 특징은 Ni계 개질 촉매에서 가장 취약점인 Ni 금속 성장 등에 따른 코킹 문제를 해결해야 한다.

[35]

[36] 강력한 내코킹 특성을 얻기 위해, Ni 담지 방법 및 담지량 조절, 그리고 $MgAl_2O_4$ 지지체의 적용 가능성에 주목하였다.

[37]

[38] 또한, 본 발명의 다른 구현예로서, 메탄 개질 반응으로부터 H_2와 CO가 다량 함유된 환원가스 및 수소를 얻기 위해서는 반응에 상당한 양의 열에너지를 필요로 하는데, 이러한 열에너지의 공급원으로서 제철소에서 활용되지 않는 용융 슬래그의 현열을 효과적으로 이용하는 방안을 제공하고자 한다.

[39]

[40] 나아가, 이와 같은 용융 슬래그의 현열을 이용함에 있어서, 열 교환망을 최적화함으로써 현열의 이용을 극대화할 수 있는 개질 촉매 반응 공정을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[41] 본 발명의 일 견지에 따르면, 부피비로서 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스를 개질하여 수소와 일산화탄소를 주성분으로 포함하는 환원가스를

제조하는데 사용되는 촉매를 제공하고자 하는 것으로서, 혼합가스로부터 환원가스를 제조하는데 사용되며, 담체 상에 니켈 및 선택적으로 조촉매가 담지되며, 상기 담체는 알루미나와 마그네시아의 반응에 의한 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 갖는 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매를 제공한다.

[42] 상기 촉매에 있어서, 상기 니켈은 5 내지 15nm의 평균 입자 사이즈를 갖는다.

[43] 또, 상기 촉매는 마그네시아 5-25중량%, 니켈 5-20중량%, 조촉매 10중량% 이하 및 잔부 알루미나를 포함하며, 상기 마그네시아는 알루미나와의 반응에 의해 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조로 존재한다.

[44] 또한, 상기 알루미나(Al_2O_3)는 비표면적이 20㎡/g 이상인 것이 바람직하다.

[45] 나아가, 상기 조촉매는 Ca, Zr, Ce, La, Pt, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나 또는 이를 포함하는 화합물일 수 있다.

[46] 이때, 상기 혼합가스는 코크스 오븐 가스(COG)일 수 있다.

[47]

[48] 또한, 본 발명의 다른 견지에 따르면 상기 촉매를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것으로서, 알루미나(Al_2O_3), 마그네시아 전구체, 니켈 전구체 및 선택적으로 조촉매를 물의 첨가없이 실온에서 30분 이상 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합 단계; 상기 혼합물을 100 내지 300℃의 온도에서 건조시키는 건조 단계; 및 상기 건조된 혼합물을 600 내지 1000℃의 온도에서 소성 환원하여 알루미나와 마그네시아의 반응에 의한 스피넬 구조의 $MgAl_2O_4$ 담체를 형성하고, 상기 담체 상에 니켈 및 조촉매를 담지시키는 소성 단계를 포함한다.

[49] 상기 혼합물은 알루미나, 마그네시아, 니켈 및 조촉매의 합계 중량에 대하여 마그네시아 5 내지 25중량%, 니켈 5 내지 20중량%, 조촉매 10중량% 이하 및 잔부 Al_2O_3를 포함한다.

[50] 한편, 상기 니켈 전구체는 니켈 수화물일 수 있으며, 상기 마그네시아 전구체는 마그네슘 수화물일 수 있다. 또한, 상기 조촉매는 Ca, Zr, Ce, La, Pt, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나 또는 이를 포함하는 화합물일 수 있다.

[51] 이때, 상기 알루미나(Al_2O_3)는 비표면적이 20㎡/g 이상인 것이 바람직하다.

[52]

[53] 본 발명의 또 다른 견지에 따르면, 상기 환원가스 제조용 촉매를 사용하여 환원가스를 제조하는 방법을 제공하고자 하는 것으로서, 상기 환원가스 제조용 촉매를 수소, 질소 또는 이들을 포함하는 혼합가스 분위기 하, 600 내지 1000℃ 온도 범위에서 환원시키는 단계와, 반응온도가 500 내지 1000℃의 반응기에서 부피비로서 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스를 공간속도가 500 내지 500,000hr^{-1}로 공급하여 반응시키는 단계를 포함한다.

[54]

[55] 본 발명의 또 다른 견지에 따르면, 고온의 환원가스를 생성하는 개질 촉매 반응 설비에 있어서, 용융 슬래그의 현열 이용을 극대화할 수 있는 열교환 망 구성을 제공하고자 하는 것으로서, 반응원료인 메탄과 개질화제로서 CO_2, 증기, 또는

CO_2 및 증기를 반응물로 포함하며, 메탄 함유 가스가 공급되는 메탄 스트림; 및 CO_2 함유 가스가 공급되는 CO_2 스트림 및 H_2O 스트림을 통해 공급되는 H_2O가 증기화된 증기 스트림으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질화제 스트림을 포함하는 반응물 스트림, 상기 반응물의 승온 및 반응을 위한 열에너지를 생성하는 가연성 연료 가스를 함유하는 연료 스트림, 용융 슬래그의 현열을 회수한 산소 함유 가스가 공급되는 현열 회수 스트림 및 상기 가연성 연료 가스와 산소의 연소반응에 의해 생성된 배가스가 배출되는 배가스 스트림을 포함하며,

[56] 상기 반응물 스트림이 공급되고, 상기 반응물이 촉매가 장착된 반응기를 통과하며, 이 과정에서 상기 반응물이 반응하여 CO와 H_2를 포함하는 고온의 환원가스를 생성하는 개질 반응기; 상기 연료 스트림 및 상기 현열 회수 스트림이 공급되어 상기 연료와 산소의 연소반응에 의한 연소열에 의해 상기 개질 반응기를 간접 가열하여 개질 반응 에너지를 공급하는 버너 시스템; 상기 반응물 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 상기 반응물 스트림을 예열하고, 상기 개질 반응기로 공급하는 반응물 예열용 열교환기; 및 상기 현열 회수 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 상기 버너 시스템으로 공급하는 산소 예열용 열교환기를 포함하는 개질 촉매 반응 설비를 제공한다.

[57] 본 발명의 다른 구현예로서, 상기 H_2O 스트림을 상기 현열 회수 스트림이 분기된 증기화용 현열 회수 스트림으로부터 열교환하여 상기 증기 스트림을 생성하는 증기화용 열교환기를 더 포함하는 개질 촉매 반응 설비를 제공한다.

[58] 상기 반응물 예열용 열교환기는 각각의 반응물 스트림을 예열하는 독립된 복수의 열교환기일 수 있으며, 또, 상기 반응물 스트림이 혼합된 혼합 스트림을 예열하는 열교환기일 수 있다. 또한, 상기 반응물 예열용 열교환기는 상기 개질화제가 CO_2 및 증기인 경우, 하나의 반응물 스트림을 예열하는 열교환기와 나머지 2개의 반응물 스트림이 혼합된 혼합 스트림을 예열하는 열교환기일 수도 있다.

[59] 나아가, 상기 연료 스트림을 상기 현열 회수 스트림이 분기된 연료 예열용 현열 회수 스트림으로부터 열교환하여 상기 가연성 연료 가스를 예열하는 연료 예열용 열교환기를 더 구비할 수 있다.

[60] 상기 촉매는 Ni계 촉매를 포함하는 것이 바람직하다.

[61]

[62] 한편, 본 발명의 다른 견지에 따르면, CO와 H_2를 포함하는 고온의 환원가스를 생성하는 개질 촉매 반응 공정에 있어서, 용융 슬래그의 현열 이용을 극대화할 수 있는 공정을 제공하고자 하는 것으로서, 반응원료인 메탄과 개질화제인 CO_2, 증기 또는 CO_2 및 증기를 반응물로 포함하며, 메탄 함유 가스가 공급되는 메탄 스트림; 및 CO_2 함유 가스가 공급되는 CO_2 스트림 및 H_2O 스트림을 통해 공급되는 H_2O가 증기화된 증기 스트림으로부터 선택되는 적어도 하나의

개질화제 스트림을 포함하는 반응물 스트림, 상기 반응물의 승온 및 반응을 위한 열에너지를 생성하는 가연성 연료 가스가 공급되는 연료 스트림, 용융 슬래그의 현열을 회수한 산소를 함유하는 현열 회수 스트림 및 상기 가연성 연료 가스와 산소의 연소반응에 의해 생성된 배가스가 배출되는 배가스 스트림을 포함하며,

[63] 상기 반응물 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 예열된 반응물을 개질 반응기로 공급하는 반응물 예열 단계; 상기 현열 회수 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 예열하고, 상기 예열된 현열 회수 스트림 및 상기 연료 스트림을 상기 개질 반응기 내의 상기 반응물 스트림과 혼합되지 않는 구조의 버너 시스템으로 공급하여 상기 가연성 연료 가스와 산소의 반응에 의해 연료를 연소시키는 연료 연소단계; 및 상기 개질 반응기로 공급된 반응물이 상기 개질 반응기 내에 장착된 촉매를 통과하며, 상기 연소단계에 의해 생성된 연소 열에 의해 상기 개질 반응기 내의 반응물이 반응하여 CO와 H_2를 포함하는 환원가스를 생성하는 환원가스 생성단계를 포함하는 개질 촉매 반응 공정을 제공한다.

[64] 상기 증기 스트림은 상기 H_2O 스트림이 상기 현열 회수 스트림으로부터 분기된 증기화용 현열 회수 스트림에 의해 열교환되어 증기화될 수 있다.

[65] 한편, 상기 반응물 예열단계는 상기 반응물 스트림을 각각 독립적으로 예열할 수 있으며, 또한, 상기 반응물 스트림을 혼합하여 하나의 혼합 스트림으로 예열할 수 있다. 나아가, 상기 개질화제가 CO_2 및 증기인 경우, 하나의 반응물 스트림 및 나머지 두 개의 반응물 스트림이 혼합된 혼합 스트림이 각각 독립적으로 예열될 수 있다.

[66] 이때, 상기 반응물 스트림이 메탄 스트림 및 CO_2 스트림인 경우, CH_4:(CO_2+H_2O)의 부피비가 1:1-4.0일 수 있으며, 상기 개질화제가 CO_2, 또는 CO_2와 증기인 경우, 상기 반응물은 CO_2:H_2O의 부피비가 1:0 내지 5.0인 것이 바람직하다.

[67] 상기 버너 시스템으로 공급되는 연료 스트림은 상기 현열 회수 스트림이 분기된 연료 예열용 현열 회수 스트림에 의해 열교환되어 예열된 것일 수 있다.

[68] 나아가, 상기 개질 반응기는 1-40bar의 압력 및 800 내지 1000℃의 온도를 갖는 것이 바람직하며, 상기 촉매층과 접촉하는 반응물은 500 내지 500,000h^{-1}의 반응 공간속도를 갖는 것이 바람직하다.

[69] 이때, 상기 촉매는 Ni계 촉매를 포함하는 것일 수 있다.

[70] 또한, 상기 메탄 스트림을 통해 공급되는 메탄 함유 가스는 COG일 수 있으며, 상기 연료 스트림을 통해 공급되는 가연성 연료 가스는 COG일 수 있다.

[71] 상기 현열 회수 스트림은 400℃ 이상의 온도를 갖는 공기일 수 있다.

[72]

발명의 효과

[73] 본 발명의 일 구현예에 따른 Ni계 개질 촉매는 촉매 활성이 우수하여 적은 양의 개질화제를 포함하는 혼합가스에 대하여도 높은 메탄 전환율을 나타내며, 입자

사이즈가 작은 니켈이 담지되어 장기 안정성이 우수하다.

[74]

[75] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매는 촉매 담체가 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 형성하여 우수한 내코킹성을 나타낸다. 이로 인해, 수소를 다량 포함하는 혼합가스, 특히 COG를 환원가스로 개질함에 있어서 니켈 금속의 성장에 따른 코킹 문제를 해결할 수 있다.

[76]

[77] 나아가, 본 발명의 일 구현예에 따른 방법으로 환원가스 제조용 촉매를 제조하는 경우, 간단한 공정에 의해 촉매를 제조할 수 있으며, 알루미나가 니켈 분산도를 높이는 역할을 함으로써 스피넬 구조의 $MgAl_2O_4$ 담체 상에 입자사이즈가 작은 니켈을 균일하게 담지할 수 있어, 촉매 활성 및 장기 안정성이 우수한 촉매를 얻을 수 있다.

[78]

[79] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매를 사용하여 혼합가스로부터 환원가스를 제조함으로써 이에 의해 얻어진 환원가스를 철을 생산하는 고로 또는 유동로의 환원제로 사용할 수 있으므로, 철 생산시 코크스 사용량을 줄일 수 있으며, 이로 인해 코크스 제조시 발생하는 다양한 환경문제를 감소시킬 뿐만 아니라, 최근 가장 이슈가 되고 있는 CO_2로 인한 지구온난화를 궁극적으로 줄일 수 있다.

[80]

[81] 나아가, 철광석 환원에 적합한 환원가스를 저비용으로 얻을 수 있어 철 생산 단가를 낮출 수 있어, 적어도 비용 증가를 최소화시킬 수 있다.

[82]

[83] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 용융 슬래그로부터 현열을 회수하여 메탄 공급원으로서 COG를 개질하는 촉매 반응 공정에 활용할 수 있으며, 이를 통해 개질 촉매 반응 공정에서 요구되는 에너지의 부담을 줄여 합성가스의 제조 비용을 낮출 수 있다.

[84]

[85] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 개질 촉매 반응을 위한 열에너지를 공급하기 위해 요구되는 연료의 투입을 최소화한 상태에서 합성가스를 제조할 수 있으며, 이에 의해 얻어진 환원가스를 고로 또는 유동로 등의 제선 공정에서 필요한 환원제 및 열원으로 사용할 수 있다. 따라서, 환원가스를 저비용으로 얻을 수 있어 철 생산비용의 절감을 도모할 수 있으며, 코크스 사용량을 줄일 수 있음은 물론, 코크스를 제조하는 설비의 증대 없이 철 생산량을 증산할 수 있다. 또한, 이로 인해, CO_2 저감에도 기여할 수 있다.

[86]

[87] 나아가, 상기 얻어진 환원가스로부터 수소로 전환할 수 있음은 물론, 상기 얻어진 환원가스를 이용하여 고부가가치의 화학제품의 원료로 활용할 수 있어,

경제적 이점이 있다.

[88]

[89] 본 발명에 의해 얻어지는 효과는 이하에 기재된 본 발명의 다양한 구현예에 의해 더욱 얻어질 수 있는 것으로서, 이하의 상세한 설명의 기재로부터 알 수 있으며, 상기한 사항에 한정되지 않는다.

[90]

도면의 간단한 설명

[91] 도 1은 반응물인 메탄 스트림 및 CO_2 스트림을 개별 열교환기로 예열하는 본 발명의 개질 촉매 반응 시스템의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[92] 도 2는 반응물인 메탄 스트림 및 CO_2 스트림을 개별 열교환기로 예열하고, 연료를 현열 회수 스트림으로 예열하는 본 발명의 개질 촉매 반응 시스템의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[93] 도 3은 반응물인 메탄 스트림 및 CO_2 스트림을 하나의 열교환기로 예열하는 본 발명 개질 촉매 반응 시스템의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[94] 도 4는 반응물인 메탄 스트림, CO_2 스트림 및 증기 스트림을 개별 열교환기로 예열하는 본 발명의 개질 촉매 반응 시스템의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[95] 도 5는 반응물인 메탄 스트림, CO_2 스트림 및 증기 스트림을 2개의 열교환기로 예열하는 본 발명의 개질 촉매 반응 시스템의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[96] 도 6은 반응물인 메탄 스트림, CO_2 스트림 및 증기 스트림을 하나의 열교환기로 예열하는 본 발명의 개질 촉매 반응 시스템의 일 예를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[97] 도 7은 실시예의 발명촉매 2(촉매 2) 및 비교촉매 1(촉매 5)의 Ni 입자의 평균 크기가 약 8nm임을 보여주는 XRD 데이터 및 담체가 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 가짐을 보여주는 X-ray 사진이다.

[98] 도 8은 실시예의 발명촉매 2(촉매 2) 및 비교촉매 1(촉매 5)에 있어서, Ni 입자 크기가 주로 5-15nm 범위임을 보여주는 TEM 데이터이다.

[99] 도 9는 수산화알루미늄을 사용하여 제조된 비교 촉매 4에 대한 X-ray 사진이다.

[100] 도 10은 Ni계 개질 촉매의 Ni 담지량에 따른 COG의 가스 조건별 CH_4 전환율을 나타내는 그래프이다.

[101] 도 11은 Ni계 개질 촉매의 Mg 함량에 따른 COG의 가스 조건별 CH_4 전환율을 나타내는 그래프이다.

[102] 도 12는 개질 촉매에 대한 장기 안정성 평가를 나타내는 그래프이다.

[103]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[104] 본 발명의 일 구현예는 부피비로서 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스로부터

환원가스를 제조하는데 사용되는 메탄 개질 촉매 및 상기 촉매를 제조하는 방법에 관한 발명이다.

[105]

[106] 일 구현예에 따른 메탄 개질 촉매는 알루미나(Al_2O_3)와 마그네시아가 스피넬 구조를 형성한 $MgAl_2O_4$ 촉매 담체 상에 니켈이 담지되며, 또한, 선택적으로 조촉매가 담지된다.

[107]

[108] 일 구현예의 촉매는 니켈을 포함한다. 상기 니켈은 상기 촉매 담체에 담지되어 촉매 활성 사이트로서 역할을 수행하는 것으로서, 니켈계 촉매는 우수한 촉매 활성을 가지고 있으며, 경제적으로 유리한 장점이 있다. 상기 촉매 담체에 담지된 니켈은 촉매 담체의 전구체로서 사용되는 알루미나의 높은 비표면적으로 인해 5 내지 15nm의 평균 사이즈를 갖는 입자가 담지된다. 이로 인해 동일한 니켈의 담지량에도 Ni 입자의 분산을 증대시킬 수 있으며, 따라서 높은 촉매 활성을 얻을 수 있다.

[109]

[110] 상기 니켈은 촉매 전체 중량의 5-20중량%의 범위로 담지되는 것이 바람직하다. 5중량% 미만인 경우에는 촉매 담체에 담지된 니켈의 담지량이 적어 촉매 활성 자리의 감소로 인한 메탄의 반응 전환율이 저하되는 경향을 나타내며, 20중량%를 초과하는 경우에는 Ni 입자의 급격한 성장에 따른 코킹이 발생하여 촉매에 의한 메탄 전환율이 장시간 안정적으로 유지되는 것이 힘들다.

[111]

[112] 나아가, 일 구현예의 개질 촉매는 촉매 담체 상에 조촉매가 더 담지될 수 있다. 상기 조촉매로는, 특별히 한정하는 것은 아니지만, Ca 등의 알칼리 토금속 산화물, Zr, Ce, La 등의 전이금속 산화물 또는 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속을 들 수 있다. 이들 조촉매는 어느 하나를 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 이들 조촉매는 촉매 전체 조성에 대하여 10중량% 이하의 함량으로 포함할 수 있다. 한편, 상기 조촉매가 고가의 귀금속인 경우에는 촉매 전체 중량의 2중량% 이하로 포함하는 것이 바람직하다.

[113]

[114] 본 발명의 촉매는 촉매 담체 성분으로서 알루미나와 마그네시아를 포함한다. 상기 마그네시아는 단독으로는 거의 활성을 갖지 않으나, 니켈과 함께 첨가됨으로써 니켈의 촉매 활성을 유지 및 증진시키는 것을 돕는 역할을 수행한다. 또한, 본 발명의 촉매 담체에 포함되는 마그네시아는 알루미나와 $MgAl_2O_4$ 스피넬 구조를 형성하여 촉매 담체로서 제공된다. 이와 같은 스피넬 구조의 형성에 의해 내코킹성을 향상시키는 역할을 수행하며, 개질 공정에서 반응물 또는 생성물에 포함된 다량의 수소에 의해 발생하는 니켈 입자 성장 및 코킹 문제를 해결할 수 있어, 장기간 촉매 활성을 유지할 수 있다. 본 발명의 촉매에 있어서, 촉매 담체 원료로 사용된 마그네시아는 대부분이 알루미나와

스피넬 구조를 형성하여 MgO의 상태로는 실질적으로 거의 존재하지 않으나, 편의상 상기 스피넬 구조를 형성하는데 기여한 MgO를 마그네시아로 나타낸다.

[115]

[116] 일 구현예의 개질 촉매의 전체 중량에 대하여 상기 니켈 및 조촉매를 제외한 잔부는 촉매 담체 성분이다. 상기 촉매 담체는 상기한 바와 같이, 알루미나와 마그네시아가 반응하여 스피넬 구조를 형성한 $MgAl_2O_4$로서, 이때, 상기 스피넬 구조는 적어도 알루미나의 표면에 알루미나와 마그네시아가 반응하여 형성되어 스피넬 구조의 형태로 존재하며, 일부 알루미나 형태로 존재할 수 있다.

[117]

[118] 일 구현예의 촉매 담체는 알루미나와 마그네시아가 반응하여 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 형성하는 경우, 내코킹성 향상에 기여할 수 있는 반면, 상대적으로 Al_2O_3 담체에 비해 비표면적 감소를 가져오게 된다. 따라서, 마그네시아의 함량이 지나치게 많은 경우에는 비표면적 감소로 인해 촉매 활성자리의 역할을 하는 니켈의 분산도를 감소시킬 수 있으며, 이로 인해 촉매의 활성 저하를 초래할 수 있다. 또한, 마그네시아의 함량이 지나치게 많으면 알루미나와 스피넬 구조를 형성하지 못한 마그네시아가 담체 상에 존재할 수 있으며, 이러한 마그네시아는 니켈의 분산도를 저하시킬 수 있다.

[119]

[120] 따라서, 마그네시아와 알루미나의 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조의 형성을 통한 내코킹성 향상과 함께, 높은 비표면적을 유지하여 우수한 촉매 활성을 얻기 위해서는 적절한 함량의 마그네시아를 첨가할 필요가 있다. 이를 위해, 상기 마그네시아는 촉매 전체 중량의 5 내지 25중량% 범위로 포함되고, 잔부는 알루미나이다. 마그네시아의 함량이 5중량% 미만으로 첨가되면, 스피넬 구조의 형성이 적어 충분한 내코킹성을 얻을 수 없어, 수소 함량이 높은 혼합가스를 대상으로 메탄 전환반응을 수행하는 경우 니켈 성장으로 인해 촉매의 장기 안정성을 확보할 수 없으며, 마그네시아 함량이 25중량%를 초과하면 알루미나와 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 형성하지 못한 낮은 비표면적의 free-마그네슘 산화물을 형성하거나 비표면적이 상대적으로 낮은 $MgAl_2O_4$ 스피넬 구조를 형성함으로써 니켈 담체의 비표면적이 작아지고, 이에 니켈의 분산도를 나쁘게 할 수 있어, 메탄 전환율을 저하시킬 수 있다.

[121]

[122] 상기 촉매 담체의 주원료로서 사용되는 알루미나는 $20m^2/g$ 이상의 큰 비표면적을 갖는 것을 사용하는 것이 $MgAl_2O_4$ 담체 상에 담지되는 니켈의 분산성을 높일 수 있어 바람직하다. 또한, 이로 인해 촉매 담체 상에 5 내지 15nm 범위의 미세한 평균 입자 사이즈를 갖는 니켈을 균일하게 담지할 수 있어, 니켈의 담지량을 증대시킬 수 있으며, 우수한 촉매 활성을 얻을 수 있어 메탄의 전환율을 향상시킬 수 있고, 또 장기 안정성을 향상시킬 수 있다.

[123]

[124] 상기와 같은 일 구현예의 개질 촉매는 알루미나를 촉매 담체의 전구체로 사용하며, 상기 알루미나와 마그네시아 전구체 및 니켈 전구체를 혼합하여 혼합물을 제조한다. 또한, 필요에 따라서, 상기 혼합물에는 조촉매 성분을 포함할 수 있다. 이때, 상기 혼합물은 물의 추가없이 제조될 수 있다. 상기 마그네시아 전구체 및 니켈 전구체로서 결정수를 포함하는 것을 사용함으로써 물의 첨가가 필요하지 않으며, 상기 성분들을 혼합한 후 소성에 의해 동시에 담지할 수 있어 촉매의 활성이 우수하고, 경제적으로 본 발명의 촉매를 얻을 수 있다.

[125]

[126] 상기 니켈 전구체로는 촉매 활성 성분인 니켈의 공급원으로서, 니켈 수화물을 사용할 수 있다. 이와 같이 니켈 수화물을 전구체로 사용함으로써 별도의 물의 공급을 필요하지 않는다. 상기 니켈 전구체로서는 $Ni(NO_3)_2xH_2O$를 이용할 수 있으며, 예를 들면, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 들 수 있다. 이와 같은 니켈 전구체는 최종 얻어지는 촉매 조성이 전체 촉매 중량에 대하여 5-20중량%의 범위로 되도록 첨가할 수 있다.

[127]

[128] 한편, 상기 조촉매로는 Ca 등의 알칼리 토금속 산화물, Zr, Ce, La 등의 전이금속 산화물 또는 Pt, Pd, Rh 등의 귀금속을 들 수 있으며, 이들을 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 조합하여 사용할 수도 있다. 상기 조촉매는 최종 촉매 조성에 대하여 10중량% 이하가 되도록 포함될 수 있으며, 조촉매로서 고가의 귀금속을 포함하는 경우에는 전체 촉매 조성의 2중량% 이하로 포함하는 것이 경제적이다.

[129]

[130] 또한, 상기 마그네시아 전구체로는 마그네슘 수화물을 사용할 수 있다. 이와 같이 수화물을 전구체로 사용함으로써 상기한 바와 같이 물의 첨가를 필요로 하지 않는다. 상기 마그네시아 전구체인 마그네슘 수화물은 이하의 건조 및 소성 처리에 의해 알루미나와 마그네시아 전구체가 반응하여 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 형성하게 된다. 이와 같은 마그네시아 전구체는 최종 촉매 조성에서 코킹 억제 및 니켈입자의 성장 방해에 유용한 $MgAl_2O_4$를 형성하는데 필요한 마그네시아의 함량이 5 내지 25중량%의 범위가 되도록 첨가할 수 있다.

[131]

[132] 나아가, 본 발명에서는 촉매 담체의 전구체로서 알루미나를 사용한다. 상기 알루미나는 높은 비표면적을 갖는 것으로서, 마그네시아 전구체의 분산도를 높여 스피넬 구조를 갖는 $MgAl_2O_4$를 고르게 형성시킬 수 있다. 이로 인해 니켈의 분산도를 더욱 높일 수 있으며, 이로 인해, 촉매의 코킹 문제를 억제할 수 있어 촉매의 장기 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 니켈의 분산도가 높아짐으로 인해 코킹을 억제할 수 있으며, 메탄 전환율을 높일 수 있다.

[133]

[134] 상기 촉매 담체의 주 원료로서 사용되는 알루미나는 비표면적이 $20m^2/g$ 이상인

것을 사용할 수 있다. 비표면적이 20m²/g 미만인 경우에는 니켈의 분산도가 낮아지는 문제가 있어, 촉매 활성자리 역할을 하는 니켈의 담지량을 높일 수 없는 문제로 인해 메탄 전환율이 낮아질 수 있다. 이와 같은 비표면적이 클수록 촉매 활성자리인 니켈의 담지량을 보다 증대시킬 수 있고, 또, 보다 입자 사이즈가 작은 니켈을 담지할 수 있어, 개질 반응 전환율을 향상시킬 수 있어 바람직한 것으로서, 비표면적의 상한에 대하여는 특별히 한정하지 않는다. 다만, 비표면적이 클수록 촉매 담체의 원료로 사용되는 알루미나의 제조 등에 따른 비용 증대를 초래하게 되는바, 500m²/g 이하, 예를 들어, 300m²/g 이하의 비표면적을 갖는 알루미나를 사용할 수 있다.

[135]

[136] 특허공개 제2010-0076138호에는 본 발명과 달리, 알루미나 담체를 제공함에 있어서는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)를 사용하여 건조 및 소성함으로써 $Al(OH)_3$가 Al_2O_3로 변환되어 개질 촉매를 얻는 방법이 개시되어 있다. 수산화알루미늄을 사용하는 경우에는 수산화알루미늄은 산화알루미늄에 비하여 비표면적이 적어 니켈 및 마그네시아의 분산도를 높이는데 한계가 있으며, 또한 담체상에 담지되는 니켈의 입자 사이즈가 크며, 이로 인해 높은 메탄 전환율을 제공하는데 한계가 있다. 또한, 소성 및 환원 단계에서 상기한 바와 같이 수산화알루미늄이 알루미나로 변환되고, 알루미나와 마그네시아가 스피넬 구조를 형성하지만, 일부 MgO 상태로 존재하게 되고, 또, 형성된 촉매 담체는 낮은 비표면적을 가지므로, Ni의 분산도가 상대적으로 낮고, 니켈의 분산을 저해하여 높은 메탄 전환율을 얻을 수 없으며, 또한, 내코킹성 증대의 효과가 크지 않아 촉매의 장기 안정성을 제공하지 못한다.

[137]

[138] 상기한 바와 같이 본 구현예에서는 촉매 제조에 사용되는 니켈 및 마그네시아 성분의 전구체로서 수산화물을 사용함으로써 물의 첨가가 요구되지 않는다. 또한, 일정 시간 동안 볼밀 등의 방법을 사용하여 분쇄하면서 충분히 혼합함으로써 분산도를 증가시킬 수 있다. 이때, 혼합은 실온에서 5시간 이상, 예를 들어, 5 내지 72시간, 5 내지 24시간, 5 내지 15시간, 5 내지 12시간 동안 수행할 수 있다.

[139]

[140] 다음으로 상기 혼합물을 건조하는 단계를 포함한다. 상기 촉매 성분의 혼합 중에 물이 생성되는데, 이와 같은 물은 촉매 성분의 분산도를 저해할 수 있는바 제거되는 것이 바람직하다. 따라서, 소정의 온도 범위에서 상기 혼합물을 건조함으로써 상기 생성된 물을 증발시켜 제거할 수 있다. 상기 건조 단계는 100 내지 300℃의 범위에서 수행하는 것이 바람직하다. 100℃ 미만에서는 건조속도가 느려 장시간의 건조가 요구되어 경제적인 합성을 저해한다. 반면, 300℃를 초과하는 경우에는 니켈의 입자가 성장되어 분산도가 오히려 나빠진다. 건조 시간은 상기 물이 충분히 제거될 수 있는 동안 수행할 수 있는 것으로서,

특별히 한정하지 않으나, 충분한 증발을 위해서는 3시간 이상 상기 건조단계를 수행할 수 있으며, 예를 들어, 3 내지 72시간, 3 내지 24시간, 3 내지 12시간, 3 내지 10시간 또는 3 내지 7시간 동안 건조할 수 있다.

[141]

[142] 상기 건조 단계를 수행한 후에는 소성 단계를 수행한다. 상기 소성 단계는 상기 니켈 전구체 및 마그네시아 전구체에 포함된 결정수를 제거하고, 또한, 이들을 분해시켜 촉매의 결정을 형성시키기 위한 것으로서, 특별히 한정하지 않으나, 공기 중에서 수행하는 것이 경제적이다. 이와 같은 소성 단계에 의해 촉매 전구체가 촉매 성분으로 변화되어 담체 표면에 NiOx(x는 0 내지 1.5의 수이다.)의 형태로 형성된다. 따라서 알루미나와 마그네시아가 반응하여 스피넬 구조의 $MgAl_2O_4$ 담체를 형성하고, 상기 촉매 담체 표면에 니켈이 담지된다.

[143]

[144] 본 구현예에 따르면 마그네시아와 니켈 전구체를 각각 별도로 담지하여 소성시킬 수 있음은 물론 한번에 담지하고 소성시킴으로써 비용을 절감하고 공정을 단순화시킬 수 있다. 한편, 알루미나와 마그네시아를 촉매 담체의 원료로서 사용하여 소성함으로써 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 형성할 수 있으며, 이에 의해 수소를 다량 포함하며, 메탄에 대한 개질화제의 부피비가 상대적으로 낮은 혼합가스를 사용하여 합성가스를 제조하더라도 높은 메탄 전환율을 얻을 수 있음은 물론, 촉매 활성을 장기간 동안 유지할 수 있다.

[145]

[146] 상기 소성단계는 600 내지 1000℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 소성 단계를 600℃ 미만에서 수행하는 경우에는 전구체에 포함된 불필요한 성분이 남아 촉매가 활성화되지 못하는 문제가 있으며, 또한, 충분한 스피넬 구조를 형성할 수 없어 내코킹성이 낮을 수 있으며, 1000℃ 초과의 온도에서 소성하는 경우에는 Ni의 분산도가 악화될 수 있다. 한편, 이와 같은 소성단계는 3시간 이상 수행하는 것이 바람직하다. 특별히 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 3 내지 72시간, 3 내지 24시간, 3 내지 12시간, 3 내지 10시간, 3 내지 7시간 또는 3 내지 5시간 동안 상기 소성 단계를 수행할 수 있다.

[147]

[148] 이후, 상기 얻어진 촉매를 볼밀 등의 방법에 의해 분쇄하여 최종적으로 혼합가스로부터 환원가스를 제조하기 위한 개질촉매를 얻을 수 있다. 이와 같은 본 발명의 일 구현예에 의해 니켈 및 조촉매(M)가 상기 알루미나와 마그네시아에 의해 형성된 스피넬 구조를 갖는 $MgAl_2O_4$ 담체 상에 담지되며, 이에 의해 $M/Ni/MgAl_2O_4$ 촉매를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 일 구현예에 의해 형성된 촉매는 상기 촉매 담체 상에 5 내지 15nm의 미세한 평균 입자 사이즈를 갖는 니켈이 균일하게 분포되어 담지되며, 이로 인해 촉매 활성자리가 증대되어, 메탄 전환율을 향상시킬 수 있다.

[149]

[150] 상기와 같은 일 구현예의 개질 촉매를 사용하여 메탄의 개질 반응을 수행할 수 있다. 일 구현예에 따른 개질 촉매를 사용하는 경우에는 COG와 같은 수소를 다량 함유하는 혼합가스에 대하여 개질 반응을 수행하더라도 촉매의 니켈 성장으로 인한 코킹 문제를 억제하면서 장기간 안정적인 개질 반응을 수행할 수 있으며, 또한, 종래의 상용 촉매 사용시의 혼합가스 조건에 비하여 열악한 조건, 즉, 메탄 함량에 대한 개질화제(CO_2 및 H_2O)의 함량이 상대적으로 낮은 조건의 혼합가스에 대하여도 긴 시간 동안 안정적으로 높은 메탄 전환율로 개질 반응을 수행할 수 있다.

[151]

[152] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기와 같은 $M/Ni/MgAl_2O_4$ 타입의 개질 촉매를 사용하는 개질 반응은 반응기 내에 담지된 상기 촉매를 질소, 수소 또는 이들을 주성분으로 포함하는 혼합가스 분위기 하에 600 내지 1000℃의 온도에서 환원시킨 후, 상기 반응기를 500~1000℃의 반응온도로 유지하면서 500~500,000hr^{-1}의 공간속도로 혼합가스를 공급함으로써 개질 반응을 수행할 수 있다.

[153]

[154] 먼저 일 구현예에 따른 스피넬 구조의 $MgAl_2O_4$ 촉매 담체를 기반으로 하는 $M/Ni/MgAl_2O_4$를 갖는 촉매는 수소 등의 환원가스, 질소, 이들의 혼합물에 의해 활성화해야 한다. 600℃ 미만에서는 촉매 중 Ni이 금속으로 충분히 전환되지 않는바, 600℃ 이상의 온도에서 환원시키는 것이 바람직하다. 한편, 환원 온도의 상한은 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 1000℃를 넘는 경우에는 추가적인 활성화가 진행되지 않는바, 600 내지 1000℃ 범위의 온도에서 환원반응을 수행하는 것이 바람직하다.

[155]

[156] 상기 환원된 촉매를 사용하여 개질 반응을 수행할 수 있다. 상기 개질 반응을 수행함에 있어서 혼합가스의 공간속도는 500 내지 500,000hr^{-1}의 범위인 것이 바람직하다. 500hr^{-1} 미만이면 반응기가 극단적으로 커지고 비경제적이며, 500,000hr^{-1}을 초과하면 합성가스의 생성률이 낮아지기 때문이다.

[157]

[158] 이때, 반응기의 반응온도 500 내지 1000℃로 유지되는 것이 바람직하다. 반응온도가 500℃ 미만인 경우에는 촉매 표면에 코크가 형성되어 촉매 활성이 감소되며, 1000℃를 초과하면 에너지면에서 불리하고, 촉매 중 금속성분이 휘발되고 소결에 의해 촉매의 비표면적이 감소되어 촉매의 활성이 저하되기 때문이다.

[159]

[160] 이때, 일 구현예에 따른 개질 촉매는 대부분의 개질 반응에 활용할 수 있을 뿐만 아니라, 나아가 COG와 같이 수소를 다량 함유하며, 메탄에 대하여 개질화제인 스팀과 CO_2의 부피비가 3 이하인 가혹한 개질 반응조건에서도 적합하게 사용될

수 있다. 이와 같은 개질 대상 가스 중 CH_4 함량이 적은 혼합 가스로는 이에 한정하는 것은 아니지만, 대표적인 예로 COG를 들 수 있다.

[161]

[162] 본 발명의 일 구현예에 따른 촉매를 사용하여 얻어진 합성가스는 제철 공정 중의 고로 또는 유동로 등에서 환원가스로서 적합하게 사용될 수 있으며, 또한, 고부가가치의 화학제품을 제조할 수도 있다.

[163]

[164] 한편, 상기와 같은 제철 공정의 환원가스로 적합하게 사용될 수 있는 합성가스는 다음에 기재하는 바와 같은 공정 및 설비를 이용함으로써 효율적으로 사용될 수 있다. 이하의 공정을 적용함에 있어서는 다양한 환원가스 제조에 사용되는 공지의 촉매를 이용할 수도 있으나, 상기 본 발명의 일 구현예에 의해 제공되는 니켈 촉매를 이용하여 다음의 공정을 적용함으로써 환원가스 제조 효율을 보다 높일 수 있다.

[165]

[166] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 환원가스를 생성하는 개질 촉매 반응 설비 및 공정에 있어서, 용융 슬래그의 현열 이용을 극대화할 수 있는 효율적인 열교환망 구성을 제공하고자 하는 것으로서, 반응원료인 메탄과 개질화제로서 CO_2, 증기 또는 CO_2 및 증기를 반응물로 포함하며, 메탄 함유 가스가 공급되는 메탄 스트림; 및 CO_2 함유 가스가 공급되는 CO_2 스트림 및 H_2O 함유 스트림을 통해 공급되는 H_2O가 증기화된 증기 스트림으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질화제 스트림을 포함하는 반응물 스트림, 가연성 연료 가스를 포함하는 연료 스트림, 상기 연료 스트림이 연소되어 개질 반응기로부터 배출되는 배가스 스트림 및 용융 슬래그의 현열을 회수한 현열 회수 스트림을 포함하는 개질 촉매 반응 시스템에 있어서, 열 교환망을 효율적으로 구성함으로써 용융 슬래그의 현열을 효과적으로 활용할 수 있어, 개질 반응기에서 요구되는 열에너지를 공급하기 위한 연료의 사용량을 절감할 수 있다.

[167]

[168] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 메탄 스트림 및 개질화제 스트림을 연료의 연소에 의해 개질 반응기로부터 배출되는 배가스 스트림을 이용하여 예열하고, 연료 스트림 및 개질화제로서 증기의 공급원인 H_2O 스트림을 상기 현열 회수 스트림을 이용하여 예열 또는 증기화함으로써 개질 반응을 위해 요구되는 에너지 공급을 위한 연료를 절감할 수 있다.

[169]

[170] 이하, 본 발명의 다양한 구현예를 첨부 도면을 참조하여 구체적으로 설명한다. 첨부된 도 1 내지 도 6은 본 발명에 따른 다양한 열교환 망을 구비하는 개질 촉매 반응 시스템의 일 구현예를 개략적으로 나타낸 것이다.

[171]

[172] 일 구현예에 있어서, 반응원료인 CH_4 및 개질화제인 CO_2, H_2O 또는 CO_2 및 H_2O

를 반응물로 포함하는 반응물 혼합 스트림을 개질 반응기에 공급하며, 상기 반응물 혼합 스트림의 반응물이 개질 반응기 내의 촉매와 접촉하면서 연료의 연소에 의해 생성된 열에너지를 하기 개질반응 등에 공급함으로써 CO와 H_2의 반응 생성물인 환원가스를 생성하게 된다. 이때 개질 반응기에서 일어나는 반응은 다음 식 (1) 내지 (3)과 같이 표현될 수 있다.

[173]

[174] $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$ (1)

[175] $CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO$ (2)

[176] $H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (3)

[177]

[178] 상기 식 (1) 내지 (3)을 참고하면, 반응물 혼합 스트림에 포함된 반응 원료인 CH_4와 개질화제인 CO_2 및 H_2O에 의해 메탄 개질 반응이 일어나 CO와 H_2를 생성하게 되고, 상기 반응에 의해 생성되거나 H_2와 CO_2가 반응하여 CO를 생성하거나 그 역반응을 통해 H_2를 생성함으로써, H_2와 CO가 주로 포함된 환원가스를 생산할 수 있으며, 이로부터 수소를 분리할 수 있다. 이러한 반응을 위해, 개질 반응기에서는 상당한 양의 열 에너지 공급이 요구되며, 이러한 에너지 공급량을 충족시키기 위해 상당한 양의 연료 사용이 요구된다. 따라서, 이러한 에너지 공급량은 개질 반응 전체 공정의 경제성을 결정짓는다.

[179]

[180] 본 발명의 일 구현예는 개질 반응기에서의 에너지 공급을 위한 연료 소모량 절감을 위해, 용융 슬래그의 현열을 이용하여 반응물의 예열 및 개질 반응의 에너지로 공급하고, 또, 개질 촉매 반응을 통해 개질 반응기로부터 배출되는 배가스의 현열을 예열 에너지로 이용하고자 한다.

[181]

[182] 일 구현예에 따르면, 용융 슬래그로부터 현열 에너지를 회수하여 개질 반응 및 예열 에너지로 사용할 수 있다. 상기 용융 슬래그는 1400℃ 정도의 고온으로서 일반적으로 폐기되고 있으나, 그 현열을 회수하여 개질 촉매 반응 공정에 활용함으로써 개질 반응의 에너지 소모량을 경감시킬 수 있다.

[183]

[184] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 특별히 한정하지 않으나, 예를 들어, 상기 용융 슬래그 현열은 용융 슬래그 현열 회수 시스템(62)에서 공기를 용융 슬래그와 접촉시키는 방법 등에 의해 회수할 수 있다. 용융 슬래그로부터 현열을 회수함으로써 400℃ 이상, 바람직하게는 500℃ 이상의 고온의 현열 회수 스트림을 얻을 수 있다. 상기 용융 슬래그 현열 회수 시스템(62)은 슬래그의 현열을 회수할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.

[185]

[186] 이때, 상기 용융 슬래그로부터 현열을 회수하기 위한 열 회수 매체로는 공기(air)를 사용할 수 있다. 공기를 현열 회수를 위해 사용하는 경우, 400℃

이상으로 회수된 현열 에너지를 연료의 연소에 필요한 산소원으로도 사용할 수 있어 바람직하다.

[187]

[188] 즉, 도 1 내지 도 6에 나타낸 바와 같이, 개질 반응기(51)에서 반응물의 반응을 위해 요구되는 열에너지 공급을 위해 가연성 연료 가스를 포함하는 연료 스트림(31)이 반응물과 혼합되지 않는 간접가열 버너 시스템(52)에 공급되며, 상기 연료의 연소에 의한 간접 가열에 의해 개질 반응기(51)에 열에너지를 공급하게 된다. 본 발명의 일 구현예에서 사용되는 연료로서는 가연성 연료 가스라면 특별히 한정하지 않으며, 예를 들면 COG를 사용할 수 있다.

[189]

[190] 이때, 상기 용융 슬래그의 현열을 회수한 현열 회수 스트림(33)을 버너 시스템(52)에 공급하여 상기 가연성 연료 가스와 혼합함으로써 산소 함유 연료 스트림(37)을 형성하게 되며, 상기 가연성 연료 가스와 산소가 버너 시스템(52)에서 연소반응함으로써 반응물의 반응에 필요한 열 에너지를 공급하게 된다. 상기 산소원으로 공급되는 현열 회수 스트림(33)은 400℃ 이상의 고온 상태로 버너 시스템(52)에 공급됨으로써 연료의 연소에 필요한 에너지를 경감시킬 수 있어 에너지 소모량을 줄일 수 있다.

[191]

[192] 한편, 통상 개질 반응은 800 내지 1000℃의 온도 하에서 수행된다. 따라서, 상기 연료 스트림(31)의 가연성 연료 가스와 현열 회수 스트림(33)의 산소의 연소 반응 후에 배가스가 개질 촉매 반응 시스템의 외부로 배출된다. 상기 배출되는 배가스 스트림(38)은 800℃ 이상의 고온 가스로서, 상기 배가스 스트림(38)의 열을 이용하여 상기 현열 회수 스트림(33)을 예열할 수 있다.

[193]

[194] 즉, 상기 산소 공급원으로서 사용되는 현열 회수 스트림(33)을 상기 배가스 스트림(38)으로부터 열교환하여 승온함으로써 예열된 현열 회수 스트림(36)을 얻을 수 있으며, 상기 예열된 현열 회수 스트림(36)을 버너 시스템(52)으로 공급할 수 있다. 이에 의해 얻어진 산소 함유 연료 스트림(37)은 추가적인 온도 상승을 도모할 수 있어, 버너 시스템(52)에서 연료의 연소 효율을 보다 향상시킬 수 있다. 이를 위해, 도 1 내지 도 6에 나타난 바와 같이 상기 현열 회수 스트림(33)의 이동 경로 상에 상기 배가스 스트림(38)으로부터의 열교환을 위한 열교환기(산소 예열용 열교환기)(46)를 구비할 수 있다.

[195]

[196] 한편, 도 2 내지 도 6에 나타낸 바와 같이 상기 용융 슬래그의 현열을 회수한 현열 회수 스트림(33)을 연료의 예열에 사용할 수 있다. 상기 연료는 일반적으로 상온 상태로 공급되는바, 개질 반응기(51)로 공급되기 전에 미리 예열하여 공급하는 것이 효율적인 연소를 도모할 수 있다. 상기 연료 스트림(31)의 예열은 상기 용융 슬래그의 현열을 회수한 현열 회수 스트림(33)을 분리하여 연료

스트림(31)의 예열을 위한 별도의 현열 회수 스트림(연료 예열용 현열 회수 스트림)(35)으로부터 열교환에 의해 수행할 수 있다. 상기 연료 스트림(31)을 상기 연료 예열용 현열 회수 스트림(35)으로 예열하기 위해 상기 연료 스트림(31)의 이동 경로 상에 열교환을 위한 열교환기(연료 예열용 열교환기)(47)를 구비할 수 있다. 이와 같은 열교환에 의해 상기 연료 스트림(31)은 예열된 연료 스트림(32)으로 얻어진다.

[197]

[198] 상기 식 (1) 내지 (3)에서 나타낸 바와 같이, 반응 원료로서 CH_4 및 개질화제로서 CO_2, H_2O가 증기화된 증기, 또는 CO_2 및 증기가 반응물로서 개질 반응기(51)에 공급되고, 상기 개질 반응기(51) 내에서 각 반응물이 촉매와 접촉하면서 연료의 연소에 의해 생성된 열에너지를 이용하여 CO와 H_2를 포함하는 환원가스를 생성하는 개질반응이 수행된다.

[199]

[200] 상기와 같은 개질 반응에 의해 얻어진 반응 생성물(26)은 개질 반응기(51)로부터 배출되어 회수함으로써 CO와 H_2를 포함하는 환원 가스(26)를 얻을 수 있다. 한편, 상기 개질 반응기(51)의 반응 온도는 상기 반응물과는 혼합되지 않고 별도로 버너 시스템으로 공급되는 연료의 연소에 의해 유지되며, 연소 후에 개질 반응기(51)로부터 배출되는데, 배출되는 배가스는 약 800℃ 이상의 고온 가스이다. 따라서, 배출되는 배가스 스트림(38)의 현열을 예열 에너지로 활용함으로써 반응 에너지 소모량을 줄일 수 있다.

[201]

[202] 즉, 도 1 내지 도 6에 나타낸 바와 같이 상기 배가스 스트림(38)의 현열은 반응 원료로서 CH_4와 개질화제로서 CO_2 또는 증기를 예열하는데 활용하는 것이 바람직하다. 반응물인 CH_4와 CO_2는 상온으로 공급되므로, 상기 배가스 스트림(38)을 활용하여 메탄 스트림과 개질화제 스트림을 예열함으로써 개질 반응기(51)에서의 반응온도로 가열하는데 요구되는 에너지 소모량을 줄일 수 있다.

[203]

[204] 상기 메탄 스트림(11) 및 개질화제 스트림(13, 16)의 예열은 상기 배가스 스트림(38)과의 열 교환에 의해 수행할 수 있다. 이를 위해 상기 배가스 스트림과의 열교환을 위한 열교환기(메탄 예열용 열교환기(41))를 구비하여 상기 메탄 스트림(11)을 예열할 수 있으며, 또한, 상기 배가스 스트림(38)과의 열교환을 위한 열교환기(42, 44)를 구비하여 개질화제 스트림(13, 16)를 예열할 수 있다. 이에 의해 예열된 메탄 스트림(12) 및 예열된 개질화제 스트림(14, 17)을 개질 반응기(51)로 공급할 수 있다. 이때, 상기 개질화제 스트림은 CO_2 스트림(13) 또는 증기 스트림(16)일 수 있으며, CO_2 스트림과 증기 스트림을 모두 포함할 수 있다. 개질화제로서 CO_2를 사용하는 경우의 메탄 개질반응에 대하여 설명한다.

[205]

[206] 상기 메탄 스트림(11) 및 CO_2 스트림(13)의 예열은 도 1 내지 도 3에 나타낸 바와 같이 다양한 방법에 의해 수행할 수 있다. 도 1 내지 도 3은 반응물 스트림이 메탄 스트림(11) 및 CO_2 스트림(13)으로 구성되는 경우의 열교환 망을 나타내는 것으로서, 도 1 및 도 2에 나타낸 바와 같이 각각의 반응물 스트림(11, 13)은 각각의 열교환기(41, 42)에 의해 배가스 스트림(38)으로부터 열교환함으로써 각 반응물을 예열하여 예열된 반응물(12, 14)를 얻을 수 있다.

[207]

[208] 또한, 도 3에 나타낸 바와 같이 메탄 스트림(11) 및 CO_2 스트림(13)을 혼합하여 혼합 반응물 스트림(18)을 형성한 후에 열교환기(혼합 반응물 예열용 열교환기)(45)를 통해 배가스 스트림(38)으로부터 열교환함으로써 예열된 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림(19)을 얻을 수도 있다.

[209]

[210] 증기 스트림(16)을 단독으로 개질화제 스트림으로 사용하는 경우에 대하여는 특별히 설명하지 않으나, 상기 CO_2 스트림(13)을 사용하는 경우와 동일하며, 단지 H_2O 스트림을 슬래그 현열을 이용하여 열교환함으로써 증기화하고, 이에 의해 생성된 증기 스트림을 개질화제로서 사용할 수 있다. 이에 대하여는 이하에서 CO_2와 증기를 개질화제로서 사용하는 경우에서 구체적으로 설명되며, 이때, 증기에 관한 사항을 그대로 채용할 수 있으므로, 여기서는 생략한다. 그러나, 본 발명이 속하는 기술분야의 기술자라면 이하의 설명으로 증기 스트림을 사용하는 경우에 메탄 개질 반응이 수행될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[211]

[212] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 개질화제로서 상기 CO_2와 함께 증기를 사용할 수 있으며, 증기 스트림(16)을 통해 상기 증기를 반응물로 추가로 공급할 수 있다. 상기 증기 스트림(16)은 H_2O가 액상으로 공급되는 H_2O 스트림(15)을 증기화하여 개질 반응기(51)에 공급된다. 이때, 상기 액상의 H_2O 스트림(15)의 증기화는 용융 슬래그의 현열을 회수한 현열 회수 스트림(33)에 의해 수행할 수 있다.

[213]

[214] 바람직하게는 도 4 내지 도 6에 나타낸 바와 같이 상기 산소 공급원으로서 공급되는 상기 현열 회수 스트림(33)을 분리하여 상기 H_2O 스트림(15)의 증기화에 이용할 수 있다. 구체적으로는 상기 현열 회수 스트림(33)에서 분리된 현열 회수 스트림(증기화용 현열 회수 스트림)(34)으로부터 열교환에 의해 H_2O 스트림(15)을 증기화하여 증기 스트림(16)을 얻을 수 있다. 이를 위해 상기 H_2O 스트림(15)을 열교환하기 위한 열교환기(증기화용 열교환기)(43)를 구비할 수 있다. 이와 같이 용융 슬래그로부터 현열을 회수한 증기화용 현열 회수 스트림(34)을 이용하여 증기 스트림(16)을 얻음으로써 H_2O의 증기화에 요구되는 에너지 소모량을 줄일 수 있어 바람직하다.

[215]

[216] 상기 증기 스트림(16)은 메탄 및 CO_2와 함께 개질 반응기(51)로 공급되어 개질 반응에 이용되는데, 이때, 개질 반응 에너지 소모량의 경감을 위해 미리 예열하여 예열된 증기 스트림(17)을 개질 반응기(51)에 공급하는 것이 바람직하다. 상기 증기 스트림(16)의 예열은 상기 배가스 스트림(38)의 현열을 이용하여 수행할 수 있는 것으로서, 상기 증기 스트림(16)을 상기 배가스 스트림(38)과의 열 교환에 의해 수행하여 예열된 증기 스트림(17)을 얻을 수 있다. 이를 위해 상기 증기 스트림(16)을 배가스 스트림(38)에 의해 열교환하기 위한 열교환기(증기 예열용 열교환기(44))를 구비할 수 있다.

[217]

[218] 상기와 같이 반응물 스트림이 메탄 스트림(11) 및 CO_2 스트림(13)과 함께 상기 증기 스트림(16)을 포함하는 경우에는, 도 4 내지 도 6에 나타낸 바와 같이 다양한 방법에 의해 수행할 수 있다. 예를 들어, 도 4에 나타낸 바와 같이 각각의 반응물 스트림(11, 13, 16)을 배가스 스트림(38)으로부터 열교환하기 위한 각각의 예열용 열교환기(41, 42, 44)를 설치하여 각 반응물을 예열함으로써 예열된 반응물 스트림(12, 14, 17)을 개질 반응기(51)로 공급할 수 있다.

[219]

[220] 또한, 도 5 및 도 6에 나타낸 바와 같이 상기 각각의 반응물 스트림(11, 13, 16) 중 2 이상의 반응물 스트림을 혼합하여 혼합 스트림을 형성한 후 혼합 반응물 예열용 열교환기(45)를 통해 예열할 수도 있다. 구체적으로는, 도 5에 나타낸 바와 같이, 메탄 스트림(11)과 CO_2 스트림(13)을 혼합하여 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림(18)을 형성한 후에 상기 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림(18)을 배가스 스트림(38)으로부터 열교환하여 혼합 반응물을 예열하고(예열된 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림(19)), 증기 스트림(16)은 독립적으로 구비된 증기 예열용 열교환기(44)에 의해 열교환함으로써 예열된 증기 스트림(17)을 얻을 수 있다. 도 5에는 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림(18)을 예시하고 있으나, 메탄 스트림(11)과 증기 스트림(16) 또는 CO_2 스트림(13)과 증기 스트림(16)이 혼합된 혼합 스트림을 하나의 혼합 반응물 예열용 열교환기(45)에 의해 배가스 스트림(38)으로부터 열교환하여 예열된 혼합 반응물을 얻을 수도 있는 것으로서 특별히 한정하는 것이 아니다.

[221]

[222] 한편, 본 발명의 다른 예로서, 도 6에 나타낸 바와 같이, 반응물 스트림인 메탄 스트림(11), CO2 스트림(13) 및 증기 스트림(16)을 모두 혼합하여 하나의 혼합 스트림(20)을 형성하고, 상기 혼합 스트림(20)을 하나의 혼합 반응물 예열용 열교환기(45)를 통해 배가스 스트림(38)으로부터 열교환하여 예열된 혼합 반응물 스트림(21)을 얻을 수도 있다.

[223]

[224] 이때, 상기 메탄 스트림(11) 및 CO_2 스트림(13)은 압축기(61)에 의해 가압하여

시스템 내로 공급되는 것이 바람직하다. 개질 반응기(51)는, 아래에서 설명할 것이나, 1 내지 40bar의 압력으로 유지되어, 고압 상태에서 유지되어 개질 반응을 수행될 수 있는바, 개질 반응기(51)로의 공급을 위해 압축기(61) 등을 통해 반응물을 압축하여 고압 스트림으로 이송되도록 하는 것이 바람직하다.

[225]

[226] 상기한 바와 같이 현열 회수 스트림(33)은 버너 시스템(52)에서 연료와의 연소 반응을 위한 산소 공급원으로 공급됨과 함께, 필요에 따라 상기 연료 예열 및 H_2O의 증기화에 사용될 수 있다. 상기 현열 회수 스트림(33)은 하나의 스트림에 의해 연료 예열 및 H_2O의 증기화를 위한 열교환을 수행할 수 있으나, 용융 슬래그로부터 회수된 현열의 효율적인 이용을 위해 현열 회수 스트림(33)을 분리하여 활용하는 것이 바람직하다. 이를 위해, 상기 현열 회수 스트림(33)을 분리하기 위한 스플릿(미도시)과 같은 분기수단을 구비할 수 있다.

[227]

[228] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 반응 원료로 사용되는 메탄(CH_4)은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 천연 메탄 가스를 사용할 수 있음은 물론, 메탄을 함유하는 가스를 사용할 수 있는 것으로서, 예를 들어, 메탄의 공급원으로 제철소에서 발생하는 코크스 오븐 가스(COG) 등의 산업의 부생가스를 이용할 수 있다. 상기 COG는 일반적으로 수소 약 55%, 메탄 약 27%, 일산화탄소 약 9%, C_2H_4 약 2%, 질소 약 4%, 및 이산화탄소 약 3% 등을 포함하는 것으로서, 메탄 공급원으로서 적합하게 사용될 수 있으며, 상기 COG 등의 산업 부생가스를 이용하는 경우, 경제적인 측면에서 바람직하다.

[229]

[230] 상기 개질 반응기(51) 내로 공급되는 반응물은 CH_4를 함유하는 가스 중의 원료인 CH_4의 부피를 기준으로 개질화 가스(CO_2 및 H_2O)를 1:1-4.0배로 공급하는 것이 바람직하다. CO_2 및 H_2O가 CH_4의 부피를 기준으로 1배 미만으로 포함되는 경우에는 CH_4 전환율 및 CO_2 전환율이 낮아질 수 있으며, 철광석 환원용 환원가스로 사용하고자 하는 경우에는 촉매 코킹(coking)의 문제가 발생할 수 있어 사용하고자 하는 용도에 적합하지 않을 수 있다. 한편, 4.0배를 초과하는 경우에는 CH_4 전환율 및 CO_2 전환율은 높아지지만 미반응되어 잔존하는 개질화 가스가 많아져서 최종적으로 획득되는 환원 가스(26) 내의 H_2 및 CO의 분율이 낮아지는 문제가 있다.

[231]

[232] 한편, 환원 가스(26)를 제조함에 있어서는 상기 식 (1) 내지 (3)으로부터 알 수 있는 바와 같이 수분 또는 CO_2의 어느 하나만을 개질화제로서 사용할 수 있다. 다만, 개질화제로서 CO_2를 사용하는 경우에는 CO_2 처리공정이라는 장점을 얻을 수 있다. 따라서, CO_2 처리공정의 개발이라는 측면에서 개질화제로서 CO_2를 단독으로 사용할 수 있으며, CO_2와 함께 H_2O를 사용할 수 있다. 이때, CO_2와 H_2O를 개질화제로서 함께 사용하는 경우, CO_2와 H_2O의 부피비를 1:0 내지 5.0의

범위로 사용하는 것이 바람직하다. H_2O가 CO_2에 비해 5배 이상의 부피를 갖는 경우, CO_2 사용량이 상대적으로 적어지게 된다. 이로 인해 CO_2 처리량이 적어지게 되고, 따라서 CO_2 처리 효과가 충분하지 않은바, 상기 범위로 공급되는 것이 바람직하다.

[233]

[234] 상기 CH_4, CO_2 및 H_2O의 반응물을 공급함에 있어서는 상기에서 언급한 COG, CO_2 및 H_2O의 공급 비율을 맞추고 일정량을 정량적으로 공급하기 위해 반응물인 COG와 CO_2는 블로워(blower) 등의 정량 가스 공급 장치를 포함하고, H_2O의 경우는 물을 스팀으로 만든 후 스팀 공급량 및 압력을 제어하는 시스템을 포함할 수 있다.

[235]

[236] 상기 개질 반응은 1 내지 40bar의 압력, 바람직하게는 2 내지 20bar의 압력, 보다 바람직하게는 4 내지 10bar의 압력 하에서 수행될 수 있다. 반응 시 압력이 1bar 미만인 경우에는 개질 반응 후 발생한 고온의 환원 가스(26)를 고로 또는 유동로에 취입하기 위해 추가적인 승압을 해야 하지만 생성된 산물의 온도가 고온이라 온도를 낮춘 후 승압시키고 다시 승온시켜야 하므로, 에너지 효율 측면에서 매우 불리하며, 압력이 40bar를 초과하는 경우에는 메탄의 전환율이 낮아지고 고로 또는 유동로의 취입 압력에 비해 압력이 높아서 감압에 따른 에너지 손실이 발생하는 문제가 있다.

[237]

[238] 상기 개질 반응은 800 내지 1000℃의 온도 하에서 수행되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 850 내지 950℃의 온도 하에서 수행될 수 있다. 상기 반응이 800℃ 미만의 온도에서 수행되는 경우에는 CH_4 또는 CO_2의 전환율이 낮으며, 1000℃를 초과하는 온도에서 수행되는 경우에는 고온 및 고압에서 장기간 안정적으로 사용할 수 있는 재질의 개질 반응기(51)를 얻기 어려운 문제가 있다.

[239]

[240] 나아가, 상기 개질 반응은 500 내지 500,000h^{-1}의 반응 공간속도로 수행되는 것이 바람직하며, 1,000 내지 100,000h^{-1}의 반응 공간속도로 수행되는 것이 보다 바람직하다. 반응 공간속도란 시간 당 흘려 주는 반응물의 표준 가스 부피를 촉매 부피로 나눈 값으로서, 반응 공간속도가 500h^{-1} 미만인 경우에는 반응물의 처리량이 적어지므로 반응기 사이즈를 증대시켜야 할 필요가 있고, 이에 따라 경제성이 낮아지는 문제가 있다. 한편, 반응 공간속도가 500,000h^{-1}을 초과하는 경우에는 반응 속도 문제로 메탄 및 이산화탄소의 전환율이 낮아지는 문제가 있다.

[241]

[242] CH_4 개질 촉매반응을 통해 환원 가스(26)를 생성함에 있어서는, 반드시 이에 한정하는 것은 아니지만, 상기에서 언급한 반응 조건을 맞추기 위해 백프레셔 레귤레이터(back-pressure regulator) 등을 이용하여 반응압력을 조절할 수 있으며,

간접 열 공급 방식 등으로 반응온도를 제어할 수 있다.

[243]

[244] 한편, 본 발명의 개질 반응기(51)는 촉매층을 포함한다. 상기 촉매층과 상기 반응물이 접촉함으로써 상기 식 (1) 내지 (3)과 같은 개질 반응이 일어나게 된다. 본 발명의 개질 반응을 위해 상기 촉매층에 배치되는 촉매로는 니켈(Ni)계 촉매인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는 Al_2O_3, ZrO_2, Ce-ZrO_2, $MgAl_2O_4$ 등의 지지체를 기반으로 하는 니켈계 개질 촉매를 사용하거나, 또는 이에 추가로 Ca, K, Mg, Ce, La, 귀금속 등의 조촉매가 포함된 니켈계 개질 촉매를 사용할 수 있다.

[245]

[246] 이때, 보다 바람직하게는 상기 니켈계 촉매로는 상기 본 발명의 일 구현예로 기재된 것으로서, 담체 상에 니켈 및 선택적으로 조촉매가 담지되며, 상기 담체는 알루미나와 마그네시아의 반응에 의한 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 갖는 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매를 사용함으로써 환원가스를 제조할 수 있다. 상기 촉매 및 그 제조방법에 대한 구체적인 사항은 위에 기재된 바와 같은 것으로서, 중복하여 기재하지 않는다.

[247]

[248] 이와 같은 본 발명의 일 구현예에 따른 개질 촉매 반응 공정 및 설비에 의해, 반응물 중의 CH_4 전환율을 60% 이상으로 얻을 수 있으며, 용융 슬래그와 같은 산업 공정에서 발생하는 폐열 및 개질 촉매 반응 공정 중에 발생되는 폐열을 활용하되, 열교환 망을 효율적으로 구성함으로써 에너지 절감 효과를 얻을 수 있다.

[249]

[250] 실시예

[251] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 더욱 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 일 예로서, 이들에 의해 본 발명이 한정되는 것이 아니다.

[252]

[253] 실시예 1

[254] 1. 발명 촉매 1 내지 7 및 비교 촉매 1 내지 3의 제조

[255] Al_2O_3(BET 비표면적 100㎡/g), 마그네시아 전구체로서 $Mg(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ 및 니켈 전구체로서 $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$를 물의 첨가 없이 상온에서 표 2에 나타낸 바와 같은 함량으로 각각 혼합하고, 볼밀로 6시간 밀링하여 혼합물을 형성한 후, 상기 얻어진 혼합물을 150℃ 오븐에서 5시간 건조하여 수분을 증발시켜 제거하였다. 이후, 700℃로 유지되는 소성로에서 10시간 소성한 후 분쇄하고, 950℃에서 5% 이상의 수소(N_2 발란스)에서 5시간 이상 환원하여 촉매를 제조하였다.

[256]

[257] 표 2

[Table 2]

	혼합물 조성(중량%)			촉매 조성(중량%)		
	니켈전구체	마그네시아 전구체	알루미나	니켈	마그네시아	알루미나
발명촉매 1(촉매 1)	15	33	52	5	10	잔부
발명촉매 2(촉매 2)	27	29	44	10	10	잔부
발명촉매 3(촉매 3)	37	26	37	15	10	잔부
발명촉매 4(촉매 4)	45	24	31	20	10	잔부
비교촉매 1(촉매 5)	51	22	27	25	10	잔부
비교촉매 2(촉매 6)	36		64	10	0	잔부
발명촉매 5(촉매 7)	31	16	53	10	5	잔부
발명촉매 6(촉매 8)	24	39	37	10	15	잔부
발명촉매 7(촉매 9)	22	47	31	10	20	잔부
비교촉매 3(촉매 10)	18	59	22	10	30	잔부

[258]

[259] 이에 의해 얻어진 각 촉매 중, 발명 촉매 2(촉매 2) 및 비교 촉매 1(촉매 5)을 XRD에 의해 분석하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[260] 도 7로부터 알 수 있는 바와 같이 발명 촉매 2는 알루미나와 마그네시아가 반응하여 $MgAl_2O_4$ 스피넬 구조를 형성하고, Ni의 입자 크기가 5-15nm임을 Ni 금속의 특성 피크인 51.76과 41.38(2 theta 값)에서 Scherrer 식을 이용하여 확인하였다.

[261] 또한, 발명 촉매 2(촉매 2) 및 비교 촉매 1(촉매 5)에 대하여 촉매에 담지된 니켈을 TEM으로 분석하고, 그 결과를 도 8에 나타내었는바, 발명 촉매 2의 입자 사이즈가 주로 5-15nm임을 확인하였다.

[262]

[263] 2. 비교 촉매 4의 제조

[264] 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 니켈 전구체로서 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 마그네시아 전구체로서 $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$를 물의 첨가 없이 38:35:30의 중량비로 혼합한 후 볼밀을 사용하여 6시간 밀링하여 혼합물을 형성하고, 상기 얻어진 혼합물을 150℃ 오븐에서 5시간 건조하여 수분을 증발시켜 제거하였다. 이후, 700℃로 유지되는 소성로에서 10시간 소성한 후 분쇄하고, 950℃에서 5% 이상의 수소(N_2 발란스)에서 5시간 이상 환원하여 촉매를 제조하였다.

[265]

[266] 이에 의해 얻어진 촉매를 XRD에 의해 분석하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 도 9로부터 알 수 있는 바와 같이 얻어진 촉매는 $Ni/MgO/Al_2O_3$의 구조를 갖는 것으로서, 일부 마그네시아가 알루미나와 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 형성하지만 MgO가 상당량 남아 있음을 알 수 있으며, 또 Ni 입자가 대략 20nm 이상임을 확인하였다.

[267]

[268] 3. 메탄 개질 반응

[269] 상기 제조된 발명 촉매 1 내지 7 및 비교 촉매 1 내지 4를 20~60메쉬(mesh)로 펠렛팅하여 직경이 2cm인 반응기에 넣고 수소와 질소가 1:1로 혼합한 가스로 950℃에서 환원한 후, 상기 촉매가 충진된 반응기에 원료가스로서 COG 및 개질화제로서 CO_2와 H_2O를 $CH_4:CO_2:H_2O$ = 1.0:0.4:1.2(반응조건 1) 및 $CH_4:CO_2:H_2O$ = 1.0:0.8:0.8(반응조건 2)로 혼합된 혼합가스를 반응기로 공급하여 개질 반응을 수행하였다. 이때, 혼합가스의 공간속도를 90,000hr^{-1}로 하고, 반응기는 5bar의 압력 및 900℃의 반응온도로 유지하였다.

[270]

[271] 각각의 개질 반응에 따른 메탄 전환율을 측정하고, 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다.

[272]

[273] 도 10은 발명 촉매 1 내지 4, 비교 촉매 1을 사용하여 니켈의 함량에 따른 두 반응조건에서의 개질 활성을 테스트한 결과를 나타낸 그래프이다. 또한, 상용 촉매와의 비교를 위해 시판 중인 상용 촉매를 동일한 조건하에서 환원 처리한 후 상기와 같은 조건에서 개질 활성 실험을 수행하여 도 10에 함께 나타내었다. 나아가, 알루미나 담체가 수산화알루미늄으로부터 얻어진 경우와의 촉매 활성을 비교하기 위해, 비교 촉매 4의 메탄 전환율을 함께 나타내었다.

[274]

[275] 도 10으로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예의 경우는 상용 촉매에 비해 15% 정도 높은 메탄 전환율을 나타내었다.

[276]

[277] 도 11은 발명 촉매 2, 5 내지 7, 비교 촉매 2 및 3의 촉매를 사용하여 마그네슘 함량에 따른 두 반응조건에서의 개질 활성을 테스트한 결과를 나타낸 그래프이다.

[278]

[279] 비교 촉매 2는 Ni 함량이 높아 메탄 전환율이 높게 나타났다. 그러나, 니켈 분산도가 낮아, Ni 성장으로 인한 코킹 문제를 야기하여 촉매 안정성이 열악한 결과를 나타내었다.

[280]

[281] 3. 촉매 안정성 테스트

[282] 개질 촉매에 대한 장기 안정성을 평가하기 위해 발명 촉매 2, 비교 촉매 1 및

상용 촉매에 대하여 실시예 1의 반응 조건 1과 동일한 방법으로 촉매의 개질 반응을 수행하고, 그 결과를 도 12에 나타내었다.

[283]

[284] 도 12로부터 알 수 있는 바와 같이, 발명 촉매 2 및 비교 촉매 1의 경우에는 상용 촉매에 비해 초기 개질 활성이 우수하였다. 그러나, 비교 촉매 1의 경우에는 반응 개시 5시간이 지난 후에는 메탄 전환율이 급격히 저하되어 기능을 상실하는 경향을 보여 촉매 안정성이 열악함을 알 수 있다. 반면, 발명 촉매 2의 경우에는 개질 반응을 개시한 후 30시간 이후에도 촉매의 활성이 안정적으로 나타남을 알 수 있다.

[285]

[286] 실시예 2

[287] 수소 57%, 메탄 27%, 일산화탄소 9%, 질소 4%, 및 이산화탄소 3%로 구성되는 CH_4가 다량 함유된 제철 부생가스인 COG로부터 개질 촉매 반응 공정에 의해 혼합가스를 생성하는 개질 촉매 반응 시스템을 1100 내지 1500℃의 용융 슬래그 이송 장치로부터 용융 슬래그로부터 현열을 회수하는 현열 회수 시스템과 연결하여 도 3과 같이 구성하였다.

[288] 현열 회수 시스템은 대기압 하에서 운전하는 조건으로, 용융 슬래그 조립화 장치에서 1-5mm 크기로 조립화된 고온의 슬래그 입자를 조립화 슬래그 현열 회수 장치인 현열 회수용 충진층 열교환 장치를 사용하여 공기를 투입하여 500℃ 고온 공기를 회수하는 것으로 가정하여 개질 촉매 반응 시스템에 500℃의 고온의 공기를 공급하고, 상기 고온의 공기를 COG 개질 반응 및 H_2O의 승온 에너지로 사용하였다.

[289] 한편, 상기 개질 반응 장치는 COG-CO_2-H_2O의 촉매 개질 반응 장치를 사용하고, 정량 투입 장치를 사용하여 반응가스 및 연료용 가스를 정량 투입하였으며, 반응 및 연료용 열교환기로는 COG 개질 가스의 고로 투입을 고려하여 운전 조건을 5bar로 설정하였다.

[290]

[291] 선정한 시스템의 현열 이용 정도를 확인하기 위해 CO_2 3Nm^3/h 투입 조건을 가정하여 에너지/물질 밸런스(balance)를 계산하였다. CO_2 및 COG는 압축기를 이용하여 승압 후 개질 반응기로 투입하였으며, 이 과정에서 압축 단열 승온을 가정하였다. 이때, COG 혼합 개질 반응은 CH_4:CO_2:H_2O=1:0.4:1.2인 가스 조성에서 900℃, 5bar에서 평형을 이룬다고 가정하였다.

[292] 이 혼합 개질 반응 에너지는 COG와 공기를 연소시켜 간접 가열 방식으로 공급하였다. 상기에 언급된 가정을 기초로 물질/열 밸런스를 Aspen plus를 통해 계산하였다. 여기에서 얻어진 슬래그 현열 이용 COG 혼합 개질 통합 시스템의 물질/열 밸런스를 표 3에 요약하였다.

[293]

[294] 표 3

[Table 3]

입열량			출열량		
항목	kcal/hr	Fraction	항목	kcal/hr	Fraction
반응가스 발열량	127,200	0.75	생성가스 발열량	147,600	0.86
연료 발열량	25,600	0.15	생성가스 현열	20,200	0.12
회수 슬래그 현열	14,000	0.08	손실열 (기타 현열 포함)	3,000	0.02
기타 현열(가스 등)	4,000	0.02			
합계	170,800	1.00	합계	170,800	1.00

[295]

[296] 공정의 열 정산 결과로서, 상기 표 3으로부터 알 수 있는 바와 같이, 시간 당 총 입열량은 170,800kcal이고, 현열을 포함한 생성가스의 발열량은 147,600kcal이다. 즉 전체 투입 열량 중 98% 정도가 생성가스 발열량 및 현열로 회수 가능하였다. 슬래그 현열은 반응과정에서 필요한 승온 및 반응에너지의 20% 이상(반응에너지의 40% 수준)을 차지하는 것으로 평가되었다.

[297]

[298] COG-CO_2-H_2O 반응시스템은 본 발명에서 제시하는 열 교환망을 통해 공정 중 열회수/재이용이 용이한 반응공정으로 평가되는 것으로서, 용융 슬래그로부터 회수된 현열을 이용하여 상대적으로 유리하게 개질 촉매 반응공정을 운영할 수 있음을 알 수 있다.

[299]

[300] 11: 메탄 스트림 12: 예열된 메탄 스트림

[301] 13: CO_2 스트림 14: 예열된 CO_2 스트림

[302] 15: H_2O 스트림 16: 증기 스트림

[303] 17: 예열된 증기 스트림 18: 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림

[304] 19: 예열된 메탄 및 CO_2의 혼합 스트림

[305] 20: 메탄, CO_2 및 증기의 혼합 스트림

[306] 21: 예열된 메탄, CO_2 및 증기의 혼합 스트림

[307] 26: 반응 생성물(환원 가스)

[308] 31: 연료 스트림 32: 예열된 연료 스트림

[309] 33: 현열 회수 스트림 34: 증기화용 현열 회수 스트림

[310] 35: 연료 예열용 현열 회수 스트림

[311] 36: 예열된 현열 회수 스트림

[312] 37: 산소 함유 연료 스트림 38: 배가스 스트림

[313] 41: 메탄 예열용 열교환기 42: CO_2 예열용 열교환기

[314] 43: 증기화용 열교환기 44: 증기 예열용 열교환기

[315] 45: 혼합 반응물 예열용 열교환기

[316] 46: 산소 예열용 열교환기 47: 연료 예열용 열교환기

[317] 51: 개질 반응기 52: 버너 시스템

[318] 61: 압축기 62: 용융 슬래그 현열 회수 시스템

청구범위

[청구항 1] 부피비로서 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스로부터 환원가스를 제조하는데 사용되며, 담체 상에 니켈 및 선택적으로 조촉매가 담지되며, 상기 담체는 알루미나(Al_2O_3)와 마그네시아(MgO)의 반응에 의한 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 갖는 것인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 니켈은 평균 입자 사이즈가 5 내지 15nm인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 촉매는 마그네시아 5-25중량%, Ni 5-20중량%, 조촉매 10중량% 이하 및 잔부 알루미나를 포함하며, 상기 마그네시아는 상기 알루미나와 반응에 의해 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조로 존재하는 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 알루미나는 비표면적이 20㎡/g 이상인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 조촉매는 Ca, Zr, Ce, La, Pt, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나 또는 이를 포함하는 화합물인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매.

[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 혼합가스는 코크스 오븐 가스(COG)인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매.

[청구항 7] 알루미나, 마그네시아 전구체, 니켈 전구체 및 선택적으로 조촉매를 물의 첨가없이 실온에서 30분 이상 혼합하여 혼합물을 얻는 혼합 단계;

상기 혼합물을 100 내지 300℃의 온도에서 건조시키는 건조 단계와;

상기 건조된 혼합물을 600 내지 1000℃의 온도에서 소성 및 환원하여 알루미나와 마그네시아의 반응에 의한 스피넬 구조의 $MgAl_2O_4$ 담체를 형성하고, 상기 담체 상에 니켈 및 조촉매를 담지시키는 소성 단계

를 포함하는 환원 가스 제조용 메탄 개질 촉매 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 혼합물은 알루미나, 마그네시아, 니켈 및 조촉매의 합계 중량에 대하여 마그네시아 5 내지 25중량%, 니켈 5 내지 20중량%, 조촉매 10중량% 이하 및 잔부 Al2O3를 포함하는 것인 환원 가스 제조용 메탄 개질 촉매 제조방법.

[청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 니켈 전구체는 니켈 수화물인 것을 특징으로 하는 환원 가스 제조용 메탄 개질 촉매 제조방법.

[청구항 10] 제7항에 있어서, 상기 마그네시아 전구체는 마그네슘 수화물인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매 제조방법.

[청구항 11] 제7항에 있어서, 상기 조촉매는 Ca, Zr, Ce, La, Pt, Pd 및 Rh로부터 선택되는 적어도 하나 또는 이를 포함하는 화합물인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매 제조방법.

[청구항 12] 제7항에 있어서, 상기 알루미나는 비표면적이 20㎡/g 이상인 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매 제조방법.

[청구항 13] 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 환원가스 제조용 개질 촉매를 수소, 질소 또는 수소 및 질소를 포함하는 가스 분위기 하에서, 600 내지 1000℃ 범위의 온도에서 환원시키는 단계; 및
부피비로서 (H_2O+CO_2/CH_4)가 3 이하인 혼합가스를 공간속도가 500 내지 500,000hr^{-1} 이고, 반응온도가 500 내지 1000℃의 조건으로 반응기에서 반응시키는 단계로 구성되는 것을 특징으로 하는 환원가스 제조방법.

[청구항 14] 제 13항에 있어서, 상기 혼합가스는 COG인 환원가스 제조방법.

[청구항 15] 반응원료인 메탄과 개질화제로서 CO_2, 증기 또는 CO_2 및 증기를 반응물로 포함하며, 메탄 함유 가스가 공급되는 메탄 스트림; 및
CO_2 함유 가스가 공급되는 CO_2 스트림 및 H_2O 스트림을 통해 공급되는 H_2O가 증기화된 증기 스트림으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질화제 스트림을 포함하는 반응물 스트림,
상기 반응물의 승온 및 반응을 위한 열에너지를 생성하는 가연성 연료 가스가 공급되는 연료 스트림,
용융 슬래그의 현열을 회수한 산소 함유 가스가 공급되는 현열 회수 스트림, 및
상기 가연성 연료 가스와 산소의 연소 반응에 의해 생성된 배가스가 배출되는 배가스 스트림을 포함하며,
상기 반응물 스트림이 공급되고, 상기 반응물이 촉매가 장착된 반응기를 통과하며, 이 과정에서 상기 반응물이 반응하여 CO와 H_2를 포함하는 고온의 환원 가스를 생성하는 개질 반응기;
상기 연료 스트림 및 상기 현열 회수 스트림이 공급되어 상기 연료와 산소의 연소반응에 의한 연소열에 의해 상기 개질 반응기를 간접 가열하여 개질 반응 에너지를 공급하는 버너 시스템;
상기 반응물 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 상기 반응물 스트림을 예열하고, 상기 개질 반응기로 공급하는 반응물 예열용 열교환기; 및
상기 현열 회수 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 상기 버너 시스템으로 공급하는 산소 함유 가스 예열용 열교환기를 포함하는 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 16] 제15 항에 있어서, 상기 H_2O 스트림을 상기 현열 회수 스트림이

분기된 증기화용 현열 회수 스트림으로부터 열교환하여 상기 증기 스트림을 생성하는 증기화용 열교환기를 더 포함하는 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 17] 제15 항에 있어서, 상기 반응물 예열용 열교환기는 각각의 반응물 스트림을 예열하는 독립된 열교환기인 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 18] 제15 항에 있어서, 상기 반응물 예열용 열교환기는 반응물 스트림이 혼합된 혼합 스트림을 예열하는 열교환기인 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 19] 제15 항에 있어서, 상기 개질화제는 CO_2 및 증기이며, 상기 반응물 예열용 열교환기는 하나의 반응물 스트림을 예열하는 열교환기와 나머지 2개의 반응물 스트림이 혼합된 혼합 스트림을 예열하는 열교환기인 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 20] 제15 항에 있어서, 상기 연료 스트림을 상기 현열 회수 스트림이 분기된 연료 예열용 현열 회수 스트림으로부터 열교환하여 연료를 예열하는 연료 예열용 열교환기를 더 구비하는 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 21] 제15 항에 있어서, 상기 촉매층은 Ni계 촉매를 포함하는 촉매층인 개질 촉매 반응 설비.

[청구항 22] 반응원료인 메탄과 개질화제인 CO_2, 증기 또는 CO_2 및 증기를 반응물로 포함하며, 메탄 함유 가스가 공급되는 메탄 스트림; 및 CO_2 함유 가스가 공급되는 CO_2 스트림 및 H_2O 스트림을 통해 공급되는 H_2O가 증기화된 증기 스트림으로부터 선택되는 적어도 하나의 개질화제 스트림을 포함하는 반응물 스트림,
상기 반응물의 승온 및 반응을 위한 열에너지를 생성하는 가연성 연료 가스가 공급되는 연료 스트림,
용융 슬래그의 현열을 회수한 산소를 함유하는 현열 회수 스트림 및
상기 가연성 연료 가스와 산소의 연소반응에 의해 생성된 배가스가 배출되는 배가스 스트림을 포함하며,
상기 반응물 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 예열하고, 예열된 반응물을 개질 반응기로 공급하는 반응물 예열 단계;
상기 현열 회수 스트림을 상기 배가스 스트림으로부터 열교환하여 예열하고, 상기 예열된 현열 회수 스트림 및 상기 연료 스트림을 상기 개질 반응기 내 상기 반응물 스트림과 혼합되지 않는 구조의 버너 시스템으로 공급하여 가연성 가스와 산소의 반응에 의해 연료를 연소시키는 연소 단계; 및
상기 개질 반응기로 공급된 반응물이 상기 개질 반응기 내에

장착된 촉매를 통과하며, 상기 연소 단계에 의해 생성된 연소 열에 의해 상기 개질 반응기 내의 반응물이 반응하여 CO와 H_2를 포함하는 고온의 환원 가스를 생성하는 단계를 포함하는 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 23] 제22 항에 있어서, 상기 증기 스트림은 상기 H_2O 스트림이 상기 현열 회수 스트림으로부터 분기된 증기화용 현열 회수 스트림에 의해 열교환되어 증기화된 것인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 24] 제22 항에 있어서, 상기 반응물 예열 단계는 상기 반응물 스트림을 각각 독립적으로 예열하는 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 25] 제22 항에 있어서, 상기 반응물 예열 단계는 상기 반응물 스트림이 혼합된 하나의 혼합 스트림이 예열되는 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 26] 제22 항에 있어서, 상기 개질화제는 CO_2 및 증기이며, 상기 반응물 예열 단계는 하나의 반응물 스트림 및 나머지 두 개의 반응물 스트림이 혼합된 혼합 스트림이 각각 독립적으로 예열되는 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 27] 제22 항에 있어서, 상기 버너 시스템으로 공급되는 연료 스트림은 상기 현열 회수 스트림이 분기된 연료 예열용 현열 회수 스트림에 의해 열교환되어 예열된 것인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 28] 제22 항에 있어서, 상기 반응물은 CH_4:(CO_2+H_2O)의 부피비가 1:1-4.0인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 29] 제28 항에 있어서, 상기 개질화제는 CO_2, 또는 CO_2와 증기이며, 상기 반응물은 CO_2:H_2O의 부피비가 1:0 내지 5.0인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 30] 제22 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개질 반응기는 1-40bar의 압력 및 800 내지 1000℃의 온도를 갖는 것인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 31] 제22 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매층과 접촉하는 반응물은 500 내지 500,000h^{-1}의 반응 공간속도를 갖는 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 32] 제22 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 촉매는 Ni계 촉매를 포함하는 것인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 33] 제32 항에 있어서, 상기 Ni계 촉매는 제1 항 내지 제6 항 중 어느 한 항에 기재된 환원가스 제조용 매탄 개질 촉매인 개질 촉매 반응 공정.

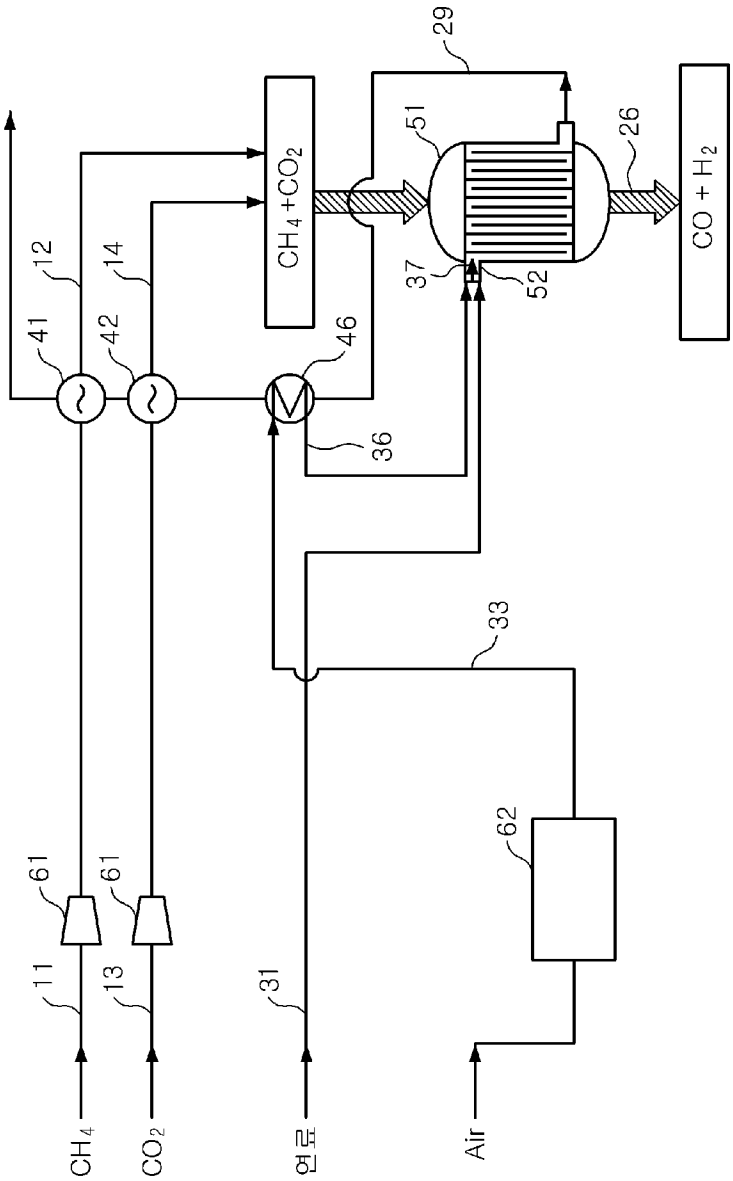
[청구항 34] 제22 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 메탄 스트림을 통해 공급되는 메탄 함유 가스는 COG(Cokes Oven Gas)인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 35] 제22 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 연료 스트림을

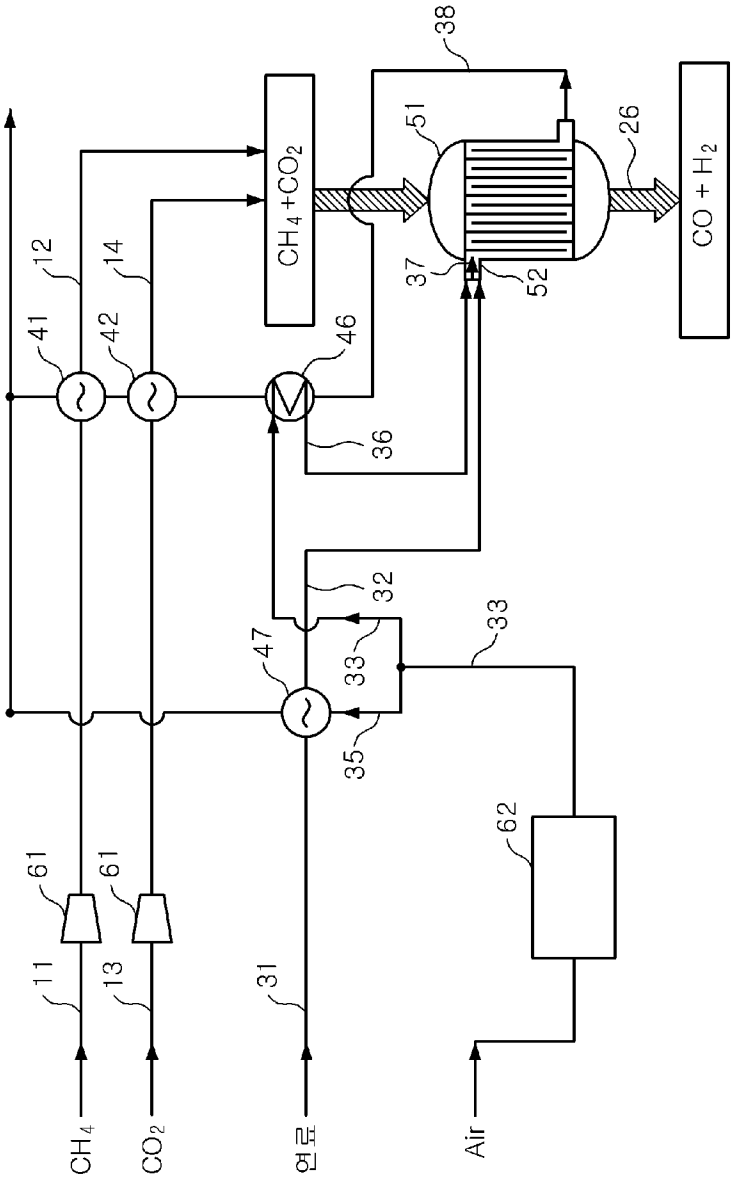
통해 공급되는 가연성 연료 가스는 COG인 개질 촉매 반응 공정.

[청구항 36] 제22 항 내지 제29 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 현열 회수 스트림은 400℃ 이상의 온도를 갖는 공기인 개질 촉매 반응 공정.

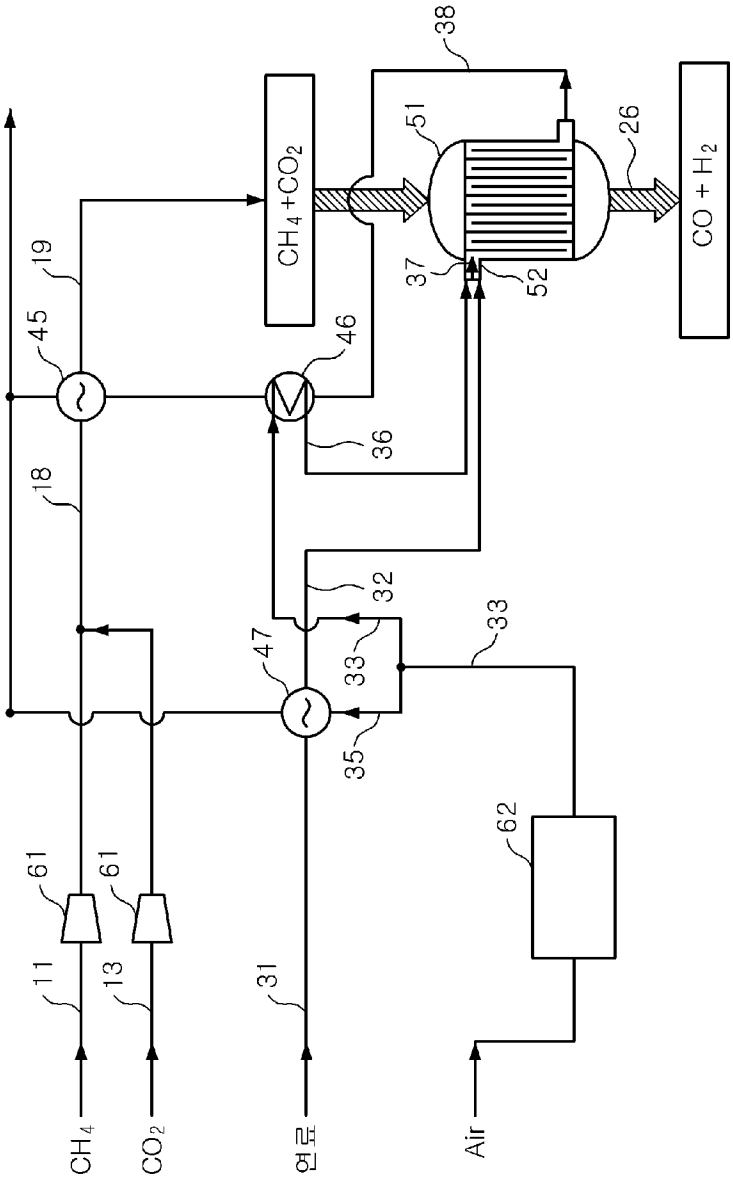
[Fig. 1]


29
51
26
CH_4+CO_2
$CO+H_2$
37
52
12
14
41
42
46
36
33
62
61
61
11
13
31
CH_4
CO_2
연료
Air

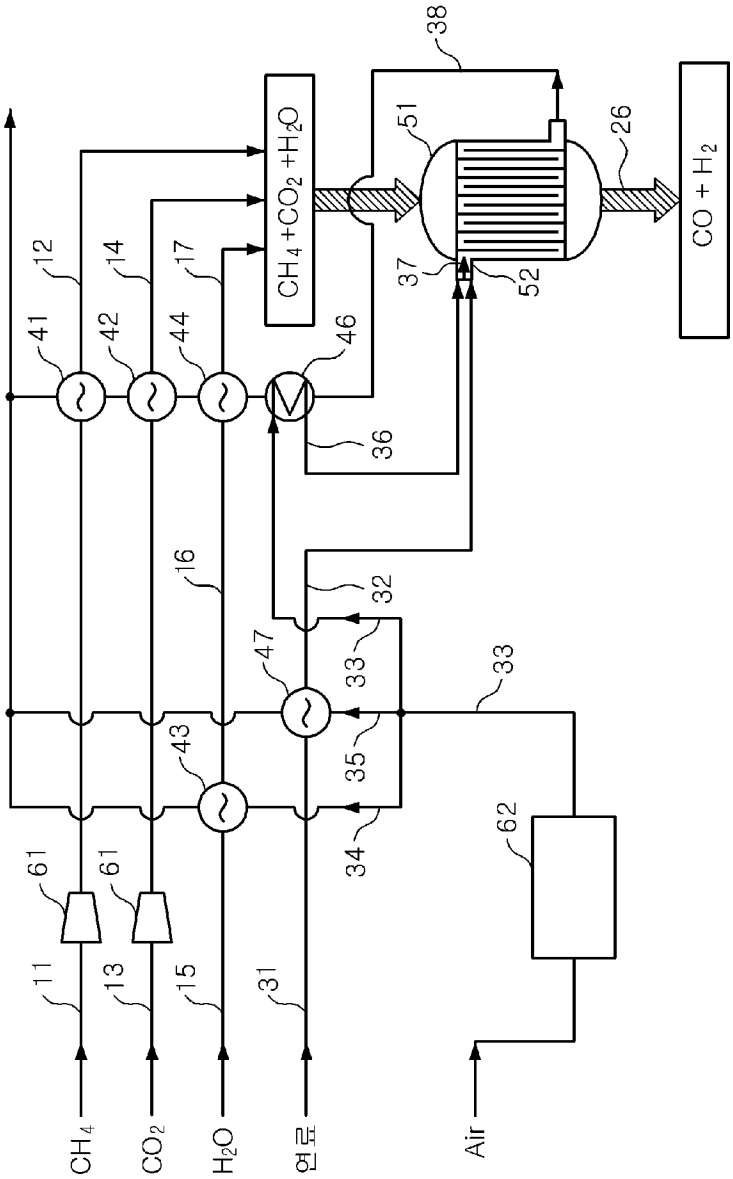
[Fig. 2]


38
51
26
CH_4+CO_2
$CO+H_2$
37
52
12
14
41
42
46
36
32
33
47
33
35
62
61
61
11
13
31
CH_4
CO_2
연료
Air

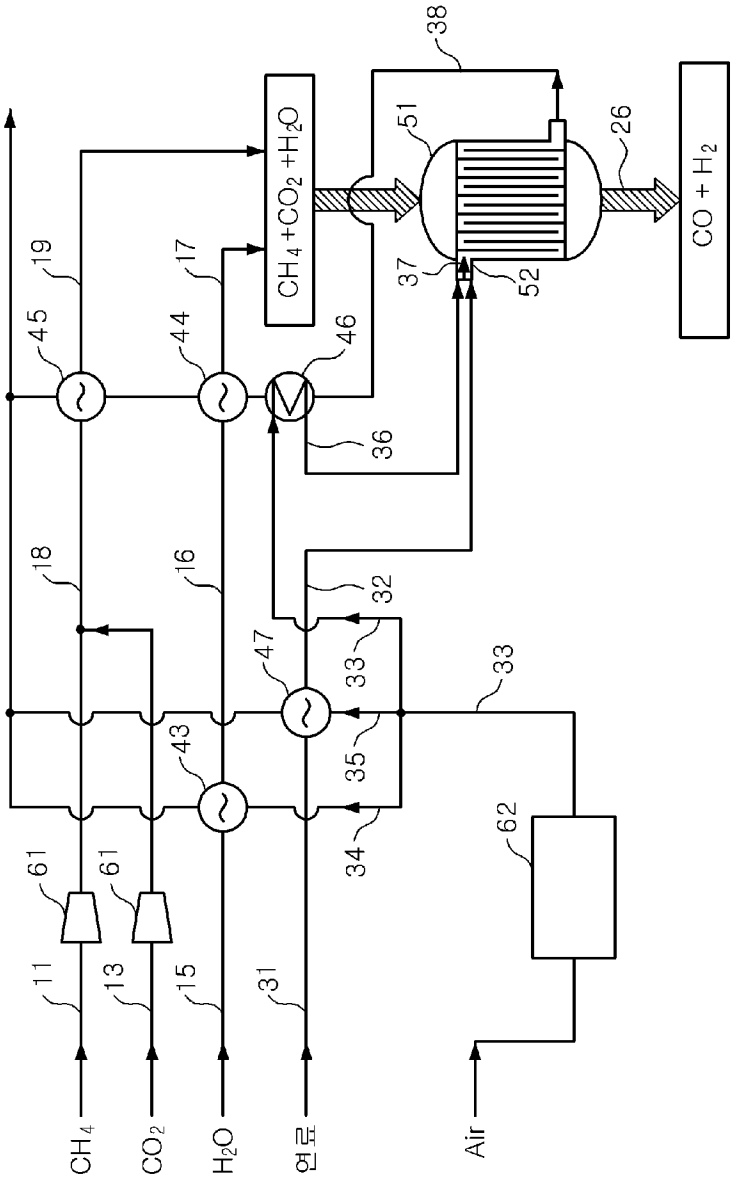
[Fig. 3]


38
51
26
CH_4+CO_2
$CO+H_2$
37
52
19
45
46
36
18
32
33
47
33
35
62
61
61
11
13
31
CH_4
CO_2
연료
Air

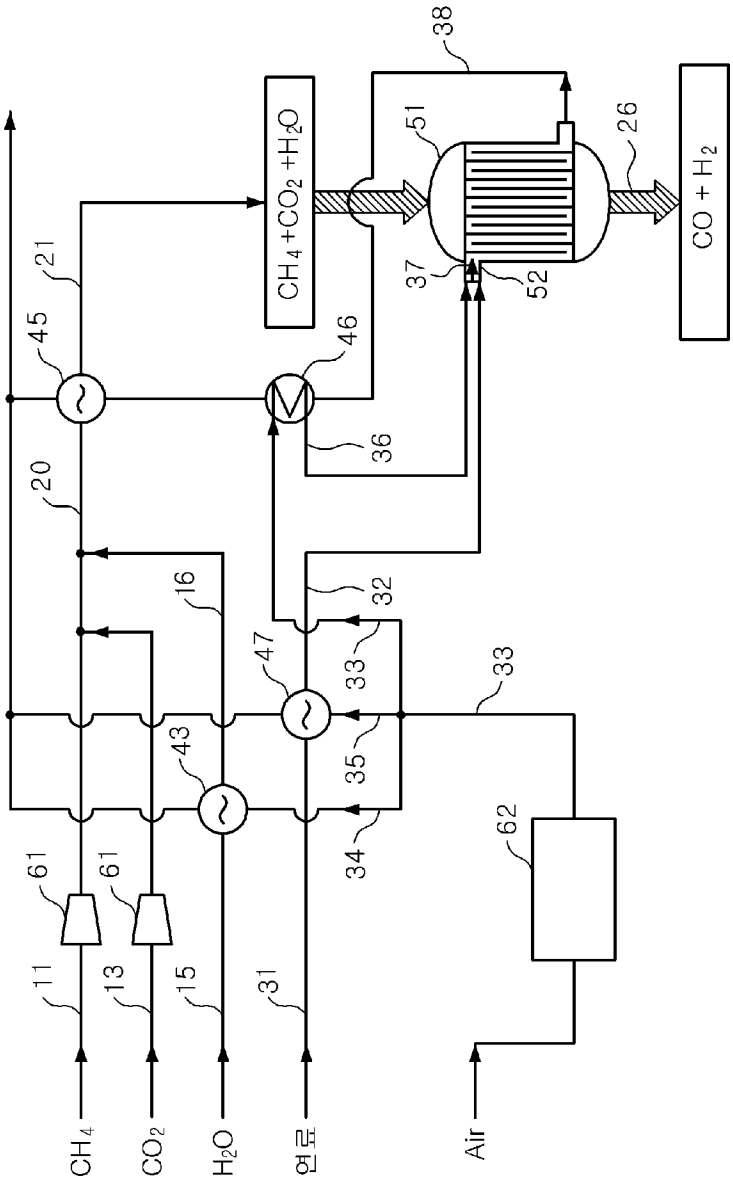
[Fig. 4]


38
51
26
$CH_4+CO_2+H_2O$
$CO + H_2$
37
52
12
14
17
41
42
44
46
36
16
32
47
33
33
43
35
34
62
61
61
11
13
15
31
CH_4
CO_2
H_2O
연료
Air

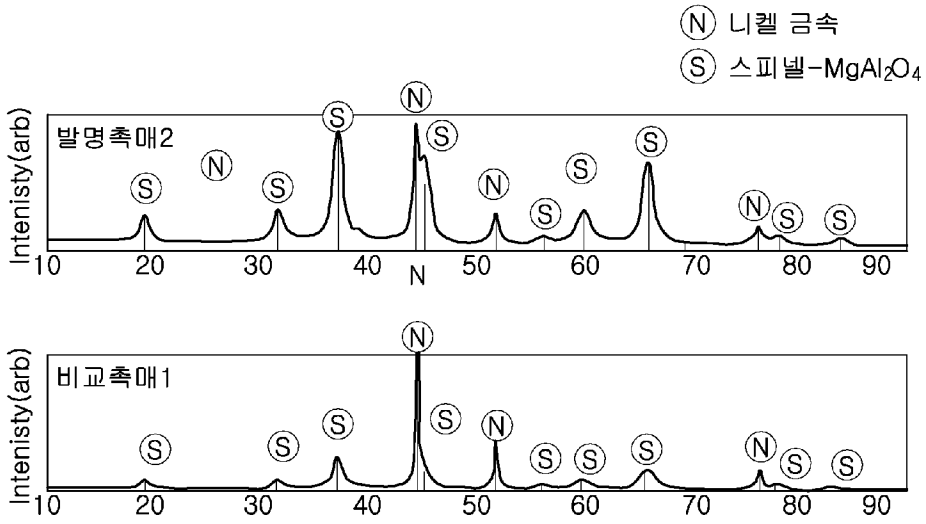
[Fig. 5]


38
51
26
$CH_4+CO_2+H_2O$
$CO + H_2$
19
17
37
52
45
44
46
36
18
16
32
47
33
33
43
35
34
62
61
61
11
13
15
31
CH_4
CO_2
H_2O
연료
Air

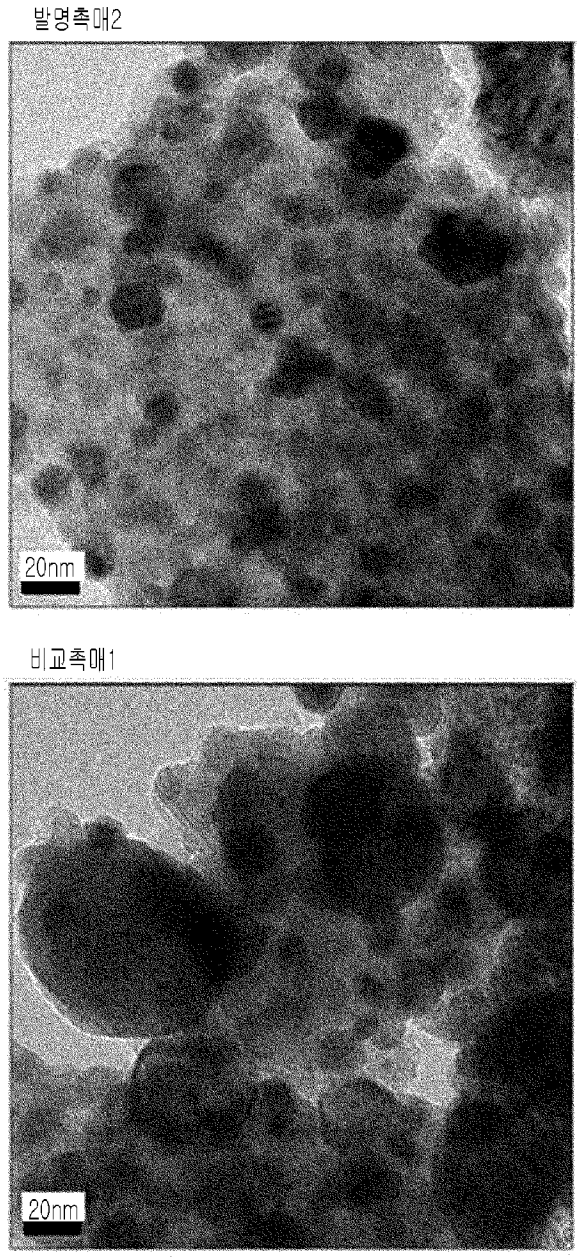
[Fig. 6]


38
$CH_4+CO_2+H_2O$
51
26
$CO+H_2$
37
52
21
45
46
36
20
16
32
47
33
33
43
35
34
62
61
61
11
13
15
31
CH_4
CO_2
H_2O
연료
Air

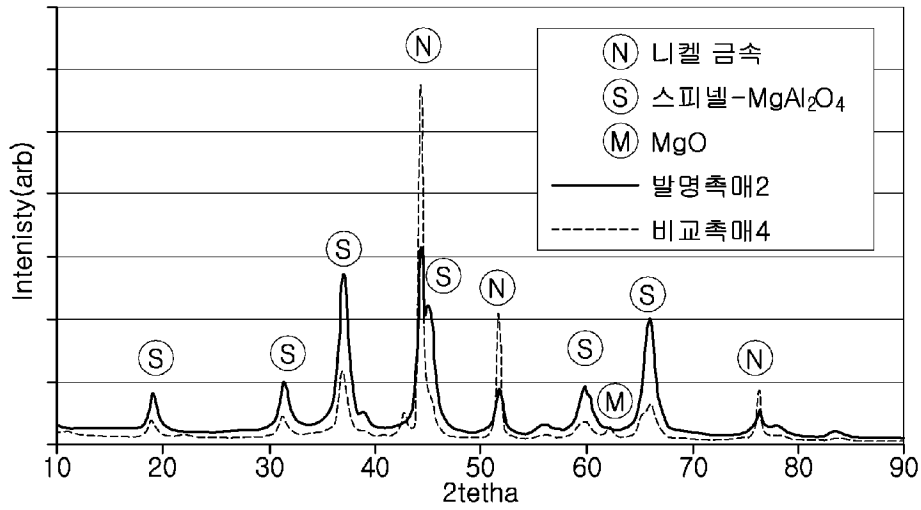
[Fig. 7]


Ⓝ 니켈 금속
Ⓢ 스피넬-$MgAl_2O_4$
발명촉매2
Intenisty(arb)
10 20 30 40 50 60 70 80 90
비교촉매1
Intenisty(arb)
10 20 30 40 50 60 70 80 90

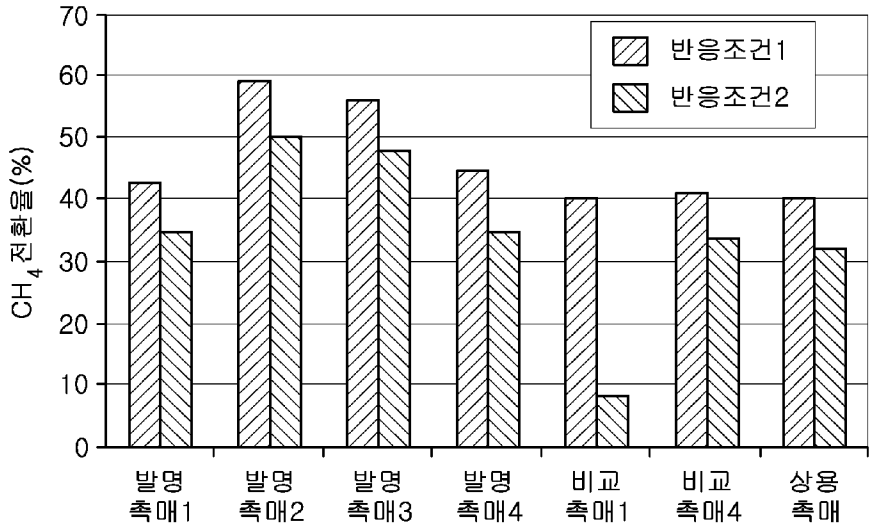
[Fig. 8]


발명촉매2
20nm
비교촉매1
20nm

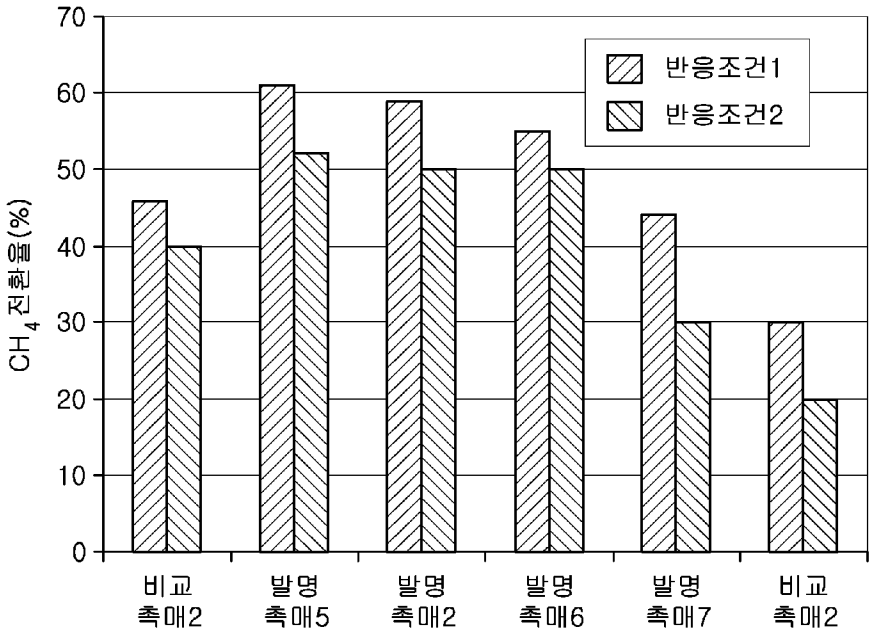
[Fig. 9]


N 니켈 금속
S 스피넬-MgAl2O4
M MgO
발명촉매2
비교촉매4
Intenisty(arb)
2tetha
10
20
30
40
50
60
70
80
90

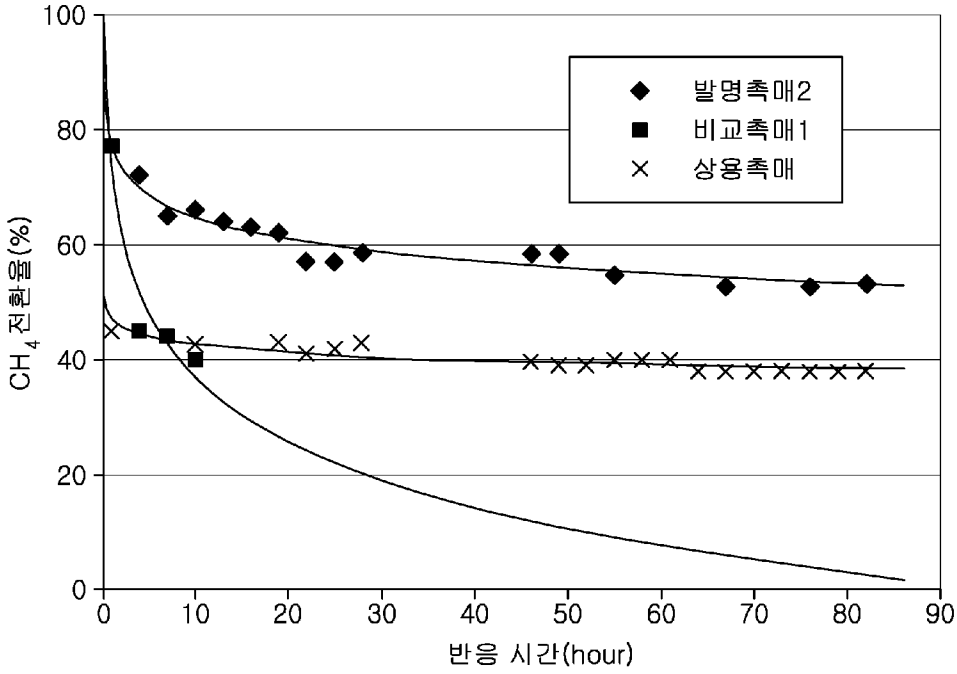
[Fig. 10]


70
60
50
40
30
20
10
0
CH4 전환율(%)
반응조건1
반응조건2
발명 촉매1
발명 촉매2
발명 촉매3
발명 촉매4
비교 촉매1
비교 촉매4
상용 촉매

[Fig. 11]


70
60
50
40
30
20
10
0
CH4 전환율(%)
반응조건1
반응조건2
비교 촉매2
발명 촉매5
발명 촉매2
발명 촉매6
발명 촉매7
비교 촉매2

[Fig. 12]


100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
CH_4 전환율(%)
반응 시간(hour)
발명촉매2
비교촉매1
상용촉매

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/012203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/755(2006.01)i, B01J 37/08(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 23/755; C01B 3/26; B01J 37/02; B01J 37/08

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: methane, carbon dioxide, MgAl2O4, nickel, alumina, magnesia, iron removal, steel, blast furnace, slag, blast furnace, COG, sensible heat, waste heat, spinel, reduction gas

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102744072 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 24 October 2012 See claim 1; paragraphs [0009]-[0016].	1,5,6,13,14
A		2-4,7-12,15-36
A	CN 102721029 A (ANGANG STEEL CO., LTD.) 10 October 2012 See abstract; claim 1.	1-36
A	KR 10-2009-0011299 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH et al.) 02 February 2009 See abstract; claim 1.	1-36
A	KR 10-2010-0014012 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 10 February 2010 See abstract; claims 1-11; paragraph [0050].	1-36

☐ 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
25 APRIL 2014 (25.04.2014)	**28 APRIL 2014 (28.04.2014)**

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

International application No.
PCT/KR2013/012203

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1 to 14 pertain to a methane reforming catalyst for producing a reactant gas containing nickel impregnated on a carrier having a spinel structure of MgAl204,
Claims 15 to 36 pertain to an apparatus process for reforming a catalyst reaction using sensible heat.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2013/012203

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 102744072 A	24/10/2012	NONE	
CN 102721029 A	10/10/2012	NONE	
KR 10-2009-0011299 A	02/02/2009	KR 10-0905638 B1	30/06/2009
KR 10-2010-0014012 A	10/02/2010	AU 2009-277275 A1	04/02/2010
		CN 102112227 A	29/06/2011
		EP 2308594 A2	13/04/2011
		JP 2011-529394 A	08/12/2011
		JP 5285776 B2	11/09/2013
		US 2011-0114892 A1	19/05/2011
		US 8524119 B2	03/09/2013
		WO 2010-013958 A2	04/02/2010
		WO 2010-013958 A3	10/06/2010

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/012203

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/755(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/755; C01B 3/26; B01J 37/02; B01J 37/08

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: 메탄, 이산화탄소, MgAl2O4, 니켈, 알루미나, 마그네시아, 제철, 철강, 고로, 슬래그, 용광로, COG, 현열, 폐열, spinel, 환원가스

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	CN 102744072 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 2012. 10. 24 청구항 1; 단락 [0009]-[0016] 참조.	1,5,6,13,14
A		2-4,7-12,15-36
A	CN 102721029 A (ANGANG STEEL CO., LTD.) 2012. 10. 10 요약; 청구항 1 참조.	1-36
A	KR 10-2009-0011299 A (한국에너지기술연구원 외 1명) 2009. 02. 02 요약; 청구항 1 참조.	1-36
A	KR 10-2010-0014012 A (한국화학연구원 외 1명) 2010. 02. 10 요약; 청구항 1-11; 단락 [0050] 참조.	1-36

☐ 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

"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
2014년 04월 25일 (25.04.2014)	2014년 04월 28일 (28.04.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
최승희
전화번호 +82-42-481-8740

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/012203

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

청구항 1-14는 $MgAl_2O_4$의 스피넬 구조를 갖는 담체 상에 담지된 니켈을 포함하는 환원가스 제조용 메탄 개질 촉매에 관한 것이고,
청구항 15-36은 현열을 이용하는 개질 촉매 반응 설비 공정에 관한 것입니다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/012203

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 102744072 A	2012/10/24	없음	
CN 102721029 A	2012/10/10	없음	
KR 10-2009-0011299 A	2009/02/02	KR 10-0905638 B1	2009/06/30
KR 10-2010-0014012 A	2010/02/10	AU 2009-277275 A1	2010/02/04
		CN 102112227 A	2011/06/29
		EP 2308594 A2	2011/04/13
		JP 2011-529394 A	2011/12/08
		JP 5285776 B2	2013/09/11
		US 2011-0114892 A1	2011/05/19
		US 8524119 B2	2013/09/03
		WO 2010-013958 A2	2010/02/04
		WO 2010-013958 A3	2010/06/10