



- (51) 국제특허분류:
B01J 23/75 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/003952
- (22) 국제출원일: 2014년 5월 2일 (02.05.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0052116 2013년 5월 8일 (08.05.2013) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 서정권 (SUH, Jeong Kwon); 305-773 대전시 유성구 지족로 362 반석마을아파트 3단지 301-801, Daejeon (KR). 유영우 (YOU, Young Woo); 459-710 경기도 평택시 경기대로 1578 삼익 2차아파트 105동 604호, Gyeonggi-do (KR). 이지혜 (LEE, Ji Hye); 139-806 서울시 노원구 동일로 186길 3 201호, Seoul (KR). 안홍찬 (AHN, Hongchan); 305-755 대전시 유성구 어은로 57 한빛아파트 131-803, Daejeon (KR). 장태선 (CHANG, Tae Sun); 305-755 대전시 유성구 어은로 57 한빛아파트 122-502, Daejeon (KR). 김범식 (KIM, Beon Sik);

305-755 대전시 유성구 어은로 57 한빛아파트 115-206, Daejeon (KR).

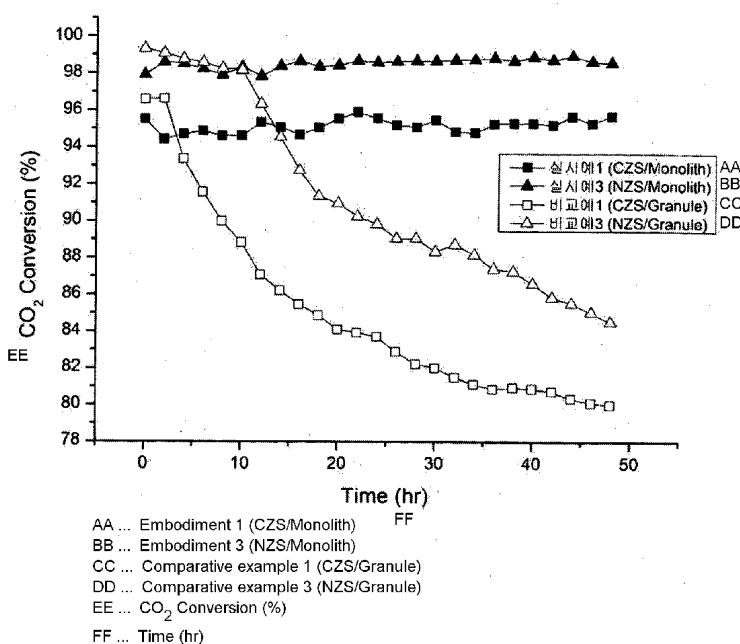
- (74) 대리인: 이원희 (LEE, Won Hee); 135-910 서울시 강남구 테헤란로 147 성지하이츠 2차 8층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: MONOLITH CATALYST FOR CARBON DIOXIDE REFORMING REACTION, PRODUCTION METHOD FOR SAME, AND PRODUCTION METHOD FOR SYNTHESIS GAS USING SAME

(54) 발명의 명칭: 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 합성가스의 제조방법

[도 3]



(57) Abstract: The present invention relates to a monolith catalyst for a carbon dioxide reforming reaction and to a production method for same, and more specifically the invention provides a production method for a monolith catalyst for a methane reforming reaction using carbon dioxide, the method comprising a step of mixing and carrying a carrier in a metal precursor solution, coating a monolith support with the solution resulting from the mixing and carrying, drying same and then calcining the monolith support coated with the solution resulting from the mixing and carrying. According to the present invention, when effecting a reforming reaction using carbon dioxide and methane, the monolith catalyst for a methane reforming reaction using carbon dioxide and the production method for same allow stable synthesis gas production and make it possible to maintain a high level of activity for a relatively long time as compared with existing granule type moulded catalysts. Also, due to the structural characteristics of monoliths, pressure losses are less and the reaction can be allowed to proceed at a high flow rate.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 이산화탄소 개질반응 용 모노리스 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 금속 전구체 용액에 담체를 혼합 및 담지하여, 상기 혼합 및 담지된 용액을 모노리스 지지체에 코팅, 건조시킨 후에 상기 혼합 및 담지된 용액이 코팅된 모노리스 지지체를 소성하는 단계를 포함하는 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응용 모노리스 촉매 및 이의 제조방법은 이산화탄소와 메탄을 이용하는 개질반응을 수행함에 있어서, 기존의 그래놀 타입의 성형 촉매에 비해 비교적 장시간 동안 높은 활성을 유지할 수 있어, 안정적인 합성가스의 제조가 가능하다. 또한, 모노리스의 구조적 특징으로 압력 손실이 비교적 적어 높은 유량에서의 반응을 진행시킬 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매, 이의 제조방법 및 이를 이용한 합성
가스의 제조방법

【기술분야】

<1> 본 발명은 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매 및 이의 제조방법과 이를
이용한 합성가스 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 지구의 온난화 현상으로 세계 각국에서 온실가스 감축안이 발표되고 있는 가
운데, 대한민국 정부가 온실가스 감축목표를 2020년 배출전망치 대비 30%로 확정함
에 따라, 산업계의 부담이 커지고 있다. 특히, 에너지 다소비 업종이자 수출 주력
산업인 철강과 자동차, 석유화학업계 등에 타격이 불가피해 보인다. 문제는 이미
국내 기업들의 에너지 효율 수준이 세계 최고라는 점에서 온실가스 감축여력이 제
한적이다. 게다가 감축 수단으로 정부가 규제에 나선다면 기업들이 해외로 공장을
옮기거나 비용 상승으로 인한 생산차질도 우려된다.

<3> 이러한 대안으로 이산화탄소 배출량을 줄이는 것이 아니라 배출되는 이산화
탄소를 이용하는 자원화에 이 발명은 초점을 두고 있다. 이산화탄소를 자원화 하
는 여러방안 중 하나는 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응을 통해 합성가스를
제조하는 것이다. 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응은 지구 온난화의 원인인
이산화탄소와 메탄을 동시에 제거할 수 있다는 장점이 있을 뿐만 아니라, 다른 개
질방법보다 일산화탄소 함량이 비교적 높은 합성가스($H_2 : CO = 1 : 1$)를 제조할 수
있기 때문에 생성된 합성가스는 옥소알코올(oxoalcohol), 디메틸에테르 (dimethyl
ether, DME), 폴리카보네이트(poly carbonate, PC), 아세트산(acetic acid) 등의
고부가가치의 화학제품 생성공정에 반응물로서 이용될 수 있다.

<4> 메탄의 이산화탄소 개질반응은 다음 반응식 1과 같이 진행된다.

<5>

<6> [반응식 1]



<7>

<8>

<9> 이 반응은 매우 강한 흡열반응으로서, 주어진 온도에서의 이론적 최대전환율
인 평형 전환율은 온도가 높아짐에 따라 증가하여 650 °C 이상의 온도에서 반응이

일어나며, 보통 850 °C의 고온에서 반응을 진행시킨다. 그런데 이 반응은 반응 기체의 탄소 대 수소비가 높아 열역학적으로 탄소의 형성이 쉽게 일어난다는 특징이 있어, 코크의 생성과 소결에 의한 비활성화를 억제하는 촉매의 개발이 요구된다.

<10> 또한 적절한 촉매 형상을 구현하는 일도 중요하다. 파우더 형태의 경우, 일정 유량이상이 되면 압력강하가 극심하게 일어나게 되어 공정에 적용시키기 어렵다. 그레놀 또는 펠렛 형태의 촉매도 높은 유량에서는 압력강하가 문제가 될 수 있으며, 열전달이 원활하지 않을 경우 촉매 내부의 국부적인 온도가 크게 상승되어 촉매에 손상을 주기도 있다. 또한 기계적 응력에 따른 마멸로 인해, 점진적인 촉매의 손실이 발생하는 문제도 있다.

<11> 이러한 문제를 해결하기 위해 허니컴 구조의 모노리스 지지체가 사용될 수 있다. 허니컴 구조로 막대형태의 빈 공간이 연결되어 있는 모노리스형 촉매는 벽을 통하여 열이 용이하게 전달되므로 촉매의 온도가 균일하게 되며, 압력강하가 낮아서 높은 유량의 반응물을 처리하는데 적합한 형태이다. 또한 치밀한 구조로 인해 단위 체적 당 높은 표면적을 가지게 되며, 뛰어난 내마멸성을 보이고 있다. 이러한 모노리스 촉매를 이산화탄소 개질반응에 적용할 경우 빠른 물질전달로 인한 낮은 탄소 침적, 높은 열적 안정성으로 촉매 내구성 강화, 그리고 고 유량 반응가능에 따른 공정 상용화에 도움이 되리라 판단된다.

<12>

<13> 기존의 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응용 촉매를 살펴보면 다음과 같다. Fujimoto 등의 문헌[Chemistry Letters, Reduction of carbon dioxide by methane with Ni-on-MgO-CaO containing catalysts, (1992), 1953-1954]과 대한민국 특허 1999-0061517에서는 산화마그네슘(MgO) 그리고 산화마그네슘-알루미나(MgO-Al₂O₃)의 담체에 니켈 금속을 담지시켜 촉매를 제조하는 방법을 제시하였다.

<14>

<15> Verykios 등의 문헌[Catalysis Letters, Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts, 38 (1996), 175-179]와 [International Journal of Hydrogen Energy, Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen, 28 (2003), 1045-1063]에서는 산화란타넘(La₂O₃)의 담체에 니켈 금속을 담지시켰다.

<16>

<17> 대한민국 특허 출원 제1999-0050013호에서는 ZrO₂에 알칼리 토금속과 IIIB족

또는 란타넘족 금속으로 수식된 지르코니아 담체 상에 니켈 금속과 함께 알칼리 금속, 알칼리 토금속 등이 조촉매로서 담지되어 화학식에 의한 니켈계 개질 촉매를 제시하였다.

<18>

<19> 대한민국 특허 출원 제1993-0016885호에서는 제올라이트, 실리카, 실리케이트, 실리카-알루미나 등의 실리콘 함유 담체에 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 조촉매와 함께 니켈이 담지된 촉매와 대한민국 특허출원 제2008-0073003호에서는 실리카 메조포어 분자체 담체에 염기성 금속 산화물인 칼슘과 칼륨을 조촉매로 사용하고, 니켈이 담지된 촉매를 제시하였다.

<20>

이와 같이 이산화탄소를 이용한 메탄의 개질반응에서도 수증기 개질반응과 마찬가지로 가격이 저렴하면서도 탄소 침적에 강한 저항성을 가지는 고성능의 니켈 담지촉매를 개발하고자 하는 시도가 계속되어 왔지만 니켈의 짧은 촉매 수명에 한계에 직면하고 있다. 한편, 니켈계 촉매 보다 탄소 침적에 대한 저항성이 크고 활성이 좋은 반면에 비싼 가격이 단점으로 작용하는 귀금속계 촉매의 연구도 활발히 이루어지고 있다.

<21>

<22> 미국특허 제5068057호에서는 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매가 공지되었고, 국제특허 공개 제92/11,199호에서는 이리듐을 비롯한 로듐, 루테튬 등의 귀금속 담지 알루미나 촉매가 높은 활성과 긴 수명을 나타낸다고 제시된 바 있다.

<23>

국제특허 공개 제2004/103555호, 제2008/099847호에서는 구리를 필수 원소로서 포함하며 니켈, 코발트 및 백금 족 원소로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 가지고 금속 산화물로서 스핀넬 구조를 가지는 촉매를 제시하였다. 하지만 범위에는 이산화탄소 개질 등이 포함되어 있으나 실시예 등은 메탄올 및 DME 수증기 개질반응에 국한되어 있다.

<24>

<25> 미국 특허 제5744419호에는 산소 개질반응을 포함한 수증기 개질 및 이산화탄소 개질과의 혼합 개질공정과 관련하여 귀금속의 존재 유무에 따라 니켈 또는 코발트를 알칼리 토금속으로 미리 코팅시킨 실리카, 알루미나, 지르코니아 등의 담체 위에 담지시킨 촉매와 미국특허 제 4026823호에는 탄화수소의 수증기 개질 촉매로서 니켈에 코발트를 첨가한 지르코니아 담지 니켈 촉매가 제시되어 있다.

<26>

이와 같이 귀금속계 촉매와 카본 침적에 의한 촉매 수명 및 활성도 저하에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 하지만 값비싼 귀금속의 사용으로 촉매단가

가 상승하기 때문에 상용 니켈 촉매를 대체하기에는 무리가 따른다. 따라서 활성을 장시간 유지하면서 경제적으로 활용가능한 모노리스 지지체에 대한 연구도 진행되고 있다.

<27>

<28> Soloviev 등의 문헌[Journal of Natural Gas Chemistry, Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al₂O₃-based catalysts, 20 (2011), 184-190]에서는 Ni/Al₂O₃ 계 촉매를 세라믹 모노리스에 코팅시킨 후, 알칼리와 희토류 금속을 첨가하여 그 영향을 살펴보았다.

<29>

미국특허 제7090826호에서는 산화 세륨이 코팅된 지르코니아 모노리스를 제조하여 부분 산화 공정에 적용시켰다.

<30>

<31> 대한민국 특허출원 제2009-0039582호에서는 -alumina 그리고 MgO와 증진제인 Ce, Ba 그리고 Sr 을 이용해서 자연개질용 금속 모노리스 촉매를 전기화학적으로 형성시켰고, 대한민국 특허 출원 제2004-0118196호에서는 니켈계 촉매가 금속모노리스에 코팅된 형태의 수증기개질 구조촉매를 제공하였다.

<32>

이와 같이 모노리스 촉매의 연구도 활발히 이루어지고 있으나, 기존 촉매에 대비한 모노리스 촉매의 활성도 및 촉매수명에 대한 연구는 미비한 실정이다.

<33>

<34> 이에, 본 발명은 내구성과 안정성이 떨어지는 기존의 니켈촉매를 대체할 수 있는 모노리스 촉매를 제조하고, 이를 기존 촉매와 비교함으로써 본 발명을 완성하였다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<35>

본 발명의 목적은 이산화탄소의 개질반응용 모노리스 촉매 및 이의 제조방법과 이를 이용한 합성가스의 제조방법을 제공하는 데 있다.

【기술적 해결방법】

<36>

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

<37>

하기 화학식 1로 표시되는 활성물질이 담지된 담체 및 모노리스 지지체를 포함하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매를 제공하고:

<38>

[화학식 1]

<39>

$$a(X)-b(Zr)/Z$$

<40> (상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni인 활성물질이고, Z는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 담체이고, a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 담체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다).

<41>

<42> 또한, 본 발명은,

<43> 하기 화학식 1의 조성비와 일치하도록 금속 전구체 용액을 하기 화학식 1의 Z인 담체와 혼합 및 담지하는 단계(단계 1);

<44> 상기 단계 1에서 혼합 및 담지된 용액을 모노리스 지지체에 코팅시키는 단계(단계 2);

<45> 상기 단계 2에서 혼합 및 담지된 용액이 코팅된 모노리스 지지체를 건조시키는 단계(단계 3); 및

<46> 상기 단계 3에서 혼합 및 담지된 용액이 코팅된 후 건조된 모노리스 지지체를 소성시키는 단계(단계 4);

<47> 를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 담체 및 모노리스 지지체를 포함하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법을 제공하며:

<48> [화학식 1]

<49>
$$a(X)-b(Zr)/Z$$

<50> (상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni인 활성물질이고, Z는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 담체이고, a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 담체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다).

<51>

<52> 나아가 본 발명은,

<53> 모노리스 촉매를 이용하여 이산화탄소를 포함하는 가스로부터 합성가스의 제조방법을 제공한다.

【유리한 효과】

<54> 본 발명에 따른 이산화탄소의 개질반응용 모노리스 촉매는, 이산화탄소와 메탄을 이용하는 개질반응을 수행함에 있어서 기존의 그래놀 형태의 촉매에 비해, 상대적으로 장시간 동안 높은 활성을 유지할 수 있어 장시간 안정적인 합성가스의 제조가 가능하다. 또한, 모노리스의 구조적 특징으로 압력 손실이 비교적 적어 공정 상용화에 도움이 될 것이라 판단된다.

【도면의 간단한 설명】

<55> 도 1은 모노리스 지지체의 EDS 분석을 나타낸 그래프이고,

<56> 도 2는 실시예 3과 비교예 3의 반응 후 촉매에 대한 TGA 분석을 그래프로 나타낸 것이며, 및

<57> 도 3은 실시예 1과 3 그리고 비교예 1과 3의 결과를 시간 경과에 따른 이산화탄소의 전환율로 나타낸 것이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<58> 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<59>

<60> 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 활성물질이 담지된 담체 및 모노리스 지지체를 포함하는 이산화 탄소 개질반응용 모노리스 촉매를 제공한다.

<61> [화학식 1]

<62>
$$a(X)-b(Zr)/Z$$

<63> 상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni인 활성물질이고, Z는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 담체이고, a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 담체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다.

<64>

<65> 본 발명은 코발트(Co) 또는 니켈(Ni) 가운데 선택된 한 가지 성분과, 지르코늄(Zr)을 포함하는 활성 금속 촉매, 그리고 실리카(SiO₂) 또는 알루미나(Al₂O₃) 가운데 선택되는 담체 성분을 포함하고, 상기 활성 금속 촉매의 함량을 상기 화학식 1로 최적화하고 각각의 금속 전구체 용액을 실리카(SiO₂) 또는 알루미나(Al₂O₃) 가운데 선택되는 담체 성분, 및 모노리스 지지체를 함께 포함하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스형 촉매를 제공한다.

<66> 이때, 본 발명의 모노리스 촉매에 있어서, 상기 모노리스 촉매 지지체는 고체 촉매와 반응 기체 사이의 접촉을 용이하게 하기 위한 것으로서, 촉매를 조밀하게 분산 담지함으로써 촉매의 표면적을 넓히기 위함이다. 이러한 모노리스 촉매 지지체는 예를 들어 허니컴 구조일 수 있고, 막대형태의 빈 공간이 연결되어 있는 구조일 수 있다.

<67>

<68> 상기 코발트 또는 니켈은 담체(Z) 100 중량부에 대하여 함량(a)은 5 ~ 30 중량부, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부 범위로 사용되며, 상기 활성 성분의 함량이 5 중량부 미만이면 반응물질이 전환되는 속도가 느리다는 문제점이 있고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 급격한 촉매의 카본침적 현상으로 비활성화가 일어나 촉매의

수명을 감축되는 문제점이 있다.

<69>

<70>

상기 담체(Z) 100 중량부에 대하여 지르코늄의 함량(b)은 1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 1 ~ 20 중량부 범위로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 Zr의 함량이 1 중량부 미만이면 활성 시너지 효과가 나타나지 않는 문제점이 있으며, 30 중량부를 초과하여 과량으로 혼합되어 있을 때는 촉매의 활성이 오히려 떨어지게 되는 문제점이 있다.

<71>

<72>

본 발명에 따른 상기 모노리스 지지체의 형상은 허니컴 구조인 것이 바람직하다.

<73>

종래, 메탄과 이산화탄소의 개질반응에 사용되는 촉매의 구성 시 활성성분으로 코발트, 니켈 등의 기타 전이금속 등이 사용되고, 담체 성분으로 알루미늄 및 실리카 등이 사용된다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 또한 촉매 성분의 각각의 비율에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 아무리 활성이 뛰어난 촉매라 할지라도, 실제 공정에 적용시키기 위해서는 촉매 성형 과정이 필수적이다. 그런데 기존의 그레놀 형태의 촉매는 급격한 코크의 형성으로 촉매의 내구성 및 안정성에 큰 문제를 보여왔다. 또한 압력 손실이 커서 고 유량 시스템에 적용시키기 어려운 문제점도 가지고 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 허니컴 구조의 모노리스 지지체가 사용될 수 있다. 허니컴 구조로 막대형태의 빈 공간이 연결되어 있는 모노리스 형 촉매는 벽을 통하여 열이 용이하게 전달되므로 촉매의 온도가 균일하게 되며, 압력강하가 낮아서 높은 유량의 반응물을 처리하는데 적합한 형태이다.

<74>

또한 치밀한 구조로 인해 단위 체적 당 높은 표면적을 가지게 되며, 뛰어난 내마멸성을 보이고 있다. 이러한 모노리스 촉매를 이산화탄소 개질반응에 적용할 경우 빠른 물질전달로 인한 낮은 탄소 침적, 높은 열적 안정성으로 촉매 내구성 강화, 그리고 고 유량 반응 가능에 따른 공정 상용화에 도움이 된다.

<75>

막대한 양의 이산화탄소를 단시간 내에 전환하기 위해서는 고 유량 반응시스템이 필요로 하기에 모노리스형 촉매가 필요하고, 이때 허니컴 구조의 형상은 지지체의 강도를 향상시키며 높은 비표면적으로 인해 촉매활성을 증가시키는 역할을 수행한다.

<76>

<77>

또한, 본 발명은

<78>

하기 화학식 1의 조성비와 일치하도록 금속 전구체 용액을 하기 화학식 1의

Z인 담체에 혼합 및 담지하는 단계(단계 1);

<79> 상기 단계 1에서 담지된 담체를 모노리스 지지체에 코팅시키는 단계(단계 2);

<80> 상기 단계 1에서 전구체 용액이 코팅된 모노리스 지지체를 건조시키는 단계(단계 3); 및

<81> 상기 단계 2에서 전구체 용액이 코팅된 후 건조된 모노리스 지지체를 소성시키는 단계(단계 4);

<82> 를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 담체 및 모노리스 지지체를 포함하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법을 제공한다.

<83>

<84> [화학식 1]

<85>
$$a(X)-b(Zr)/Z$$

<86> 상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni인 활성물질이고, Z는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 담체이고, a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 담체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다.

<87>

<88> 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.

<89>

<90> 본 발명에 따른 단계 1은 하기 화학식 1의 조성비와 일치하도록 금속 전구체 용액을 하기 화학식 1의 Z인 담체에 혼합 및 담지하는 단계로서, 코발트(Co) 또는 니켈(Ni) 가운데 선택된 한 가지 성분과, 지르코늄(Zr), 그리고 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄(Al₂O₃) 가운데 선택되는 담체 성분을 포함하는 활성 금속촉매이되, 상기 활성 금속촉매의 함량을 화학식 1로 최적화하고 각각의 금속 전구체 용액을 실리카(SiO₂) 또는 알루미늄(Al₂O₃) 가운데 선택되는 담체성분으로 구성되는 담체에 담지 및 혼합하는 단계이다.

<91> [화학식 1]

<92>
$$a(X)-b(Zr)/Z$$

<93> 상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni이고, Z(담체)는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 활성 물질이 코팅된 담체; a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 지지체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다.

- <94> 실리카 또는 알루미나 가운데 선택된 담체에, 지르코늄 그리고 코발트 또는 니켈 원소를 이용하여 화학식 1로 최적화하는 촉매의 담지 및 첨가방법은 특별히 제한되지 않는다. 담지 조작으로는, 가열 함침법, 상온 함침법, 진공 함침법, 상압 함침법, 증발 건조법, 포어 필링법, 초기 습식(incipient wetness)법 등의 각종 함침법, 침지법, 분무법, 또는 이온 교환법 등의 방법을 적용할 수 있다.
- <95> 또한, 단계 1의 각각의 원소 전구체는 다음과 같은 물질이 사용될 수 있다.
- <96> 코발트 전구체인 코발트 화합물로서는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 가, 니켈 전구체인 니켈 화합물로서는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 가 그리고 지르코늄 전구체인 지르코늄 화합물로서는 ZrCl_2O 가 이용될 수 있다.
- <97> 상기 담체(Z) 100 중량부에 대하여 코발트 또는 니켈의 함량(a)은 5 ~ 30 중량부, 바람직하게는 5 ~ 20 중량부 범위로 사용되며, 상기 활성 성분의 사용량이 5 중량부 미만이면 전환되는 속도가 느리다는 문제점이 있고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 급격한 촉매의 카본침적 현상으로 비활성화가 일어나 촉매의 수명을 감축시킨다는 문제점이 있다.
- <98> 상기 담체(Z) 100 중량부에 대하여 지르코늄의 함량(b)은 1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 1 ~ 20 중량부 범위로 사용되는 바, 상기 Zr의 함량이 1 중량부 미만이면 활성 시너지 효과가 나타나지 않는 문제점이 있으며, 30 중량부를 초과하여 과량으로 혼합되어 있을 때는 촉매의 활성이 오히려 떨어지게 되는 문제점이 있다.
- <99>
- <100> 본 발명에 따른 상기 모노리스 지지체의 형상은 허니컴 구조인 것이 바람직하다.
- <101> 구체적으로, 종래, 메탄과 이산화탄소의 개질반응에 사용되는 촉매의 구성 시 활성성분으로 코발트, 니켈 등의 기타 전이금속 등이 사용되고, 담체 성분으로 알루미나 및 실리카 등이 사용된다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 또한 촉매 성분의 각각의 비율에 대해서도 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 아무리 활성이 뛰어난 촉매라 할지라도, 실제 공정에 적용시키기 위해서는 촉매 성형 과정이 필수적이다. 그런데 기존의 그레놀 형태의 촉매는 급격한 코크의 형성으로 촉매의 내구성 및 안정성에 큰 문제를 보여왔다. 또한 압력 손실이 커서 고 유량 시스템에 적용시키기 어려운 문제점도 가지고 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 허니컴 구조의 모노리스 지지체가 사용될 수 있다. 허니컴 구조로 막대형태의 빈 공간이 연결되어 있는 모노리스 형 촉매는 벽을 통하여 열이 용이하게 전달되므로 촉매의 온도가 균일하게 되며, 압력강하가 낮아서 높은 유량의 반응물을 처리하는데 적합

한 형태이다. 또한 치밀한 구조로 인해 단위 체적 당 높은 표면적을 가지게 되며, 뛰어난 내마멸성을 보이고 있다. 이러한 모노리스 촉매를 이산화탄소 개질반응에 적용할 경우 빠른 물질전달로 인한 낮은 탄소 침적, 높은 열적 안정성으로 촉매 내 구성 강화, 그리고 고 유량 반응가능에 따른 공정 상용화에 도움이 된다.

<102> 막대한 양의 이산화탄소를 단시간 내에 전환하기 위해서는 고 유량 반응시스템이 필요로 하기에 모노리스형 촉매가 필요하고, 이때 허니컴 구조의 형상은 지지체의 강도를 향상시키며 높은 비표면적으로 인해 촉매활성을 증가시키는 역할을 수행한다.

<103>

<104> 본 발명에 따른 단계 2는 상기 단계 1에서 담지된 담체를 모노리스 지지체에 코팅시키는 단계로서, 상기 단계 1에서 혼합 및 담지된 용액을 모노리스 지지체에 함침시켜 코팅하는 단계이다.

<105>

<106> 본 발명에 따른 단계 3은 상기 단계 1에서 전구체 용액이 코팅된 모노리스 지지체를 건조시키는 단계로서, 상기 코팅된 지지체를 110 °C 오븐에 약 1시간 동안 건조하는 단계이다.

<107>

<108> 본 발명에 따른 단계 4는 상기 단계 2에서 전구체 용액이 코팅된 후 건조된 모노리스 지지체를 소성시키는 단계로서, 상기 소성은 150 ~ 700°C 에서 5 ~ 48 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

<109> 상기 소성온도가 150 °C 미만이면 촉매 물성이 변하지 않고 단지 건조 상태가 되어 촉매의 화학적인 결합(촉매성분간 또는 촉매성분과 지지체와의 결합)이 이루어지지 않는 문제점이 있으며, 700 °C를 초과하는 경우에는 촉매의 산화 정도가 크고, 몇몇 촉매성분들이 약 700 °C에서 화학적 결합이 깨져, 촉매 활성성분에 결합해 있지 못하고 빠져나오는 현상이 생기는 문제점이 있어 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<110>

<111> 이때 상기 제조방법은 상기 단계 1 내지 단계 3을 반복 실시하여 활성물질이 담지된 담체와 모노리스 지지체와의 중량비가 0.8 초과 내지 1.2 미만 : 1 이 되도록 수행되는 것이 바람직하다.

<112> 중량비가 0.8 이하일 경우, 지지체 대비 촉매활성분의 비율이 낮아 반응이 원활히 이루어지지 않는 문제점이 있고, 1.2 이상일 경우, 촉매의 코팅이 여러 층

으로 두껍게 이루어지기 때문에 반응에 참여 못하는 촉매분이 증가하여 효율적이지 못하고 촉매성분의 소결현상으로 인한 활성이 저하되는 문제점이 있다.

<113>

<114>

상기의 제조방법에 따라 제조된 모노리스 촉매를 이용한 일산화탄소와 수소를 포함하는 합성가스의 제조공정에 사용되는 경우 기존의 그래놀 형태의 성형 촉매에 비해 장시간 촉매의 활성이 지속되며, 압력 손실이 적어지는 효과가 있다.

<115>

<116>

나아가, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 모노리스 촉매를 이용하여 이산화 탄소를 포함하는 가스로부터 합성가스의 제조방법을 제공한다.

<117>

<118>

메탄과 이산화탄소의 개질반응의 반응기로는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 기상의 고정층 반응기, 유동층 반응기, 액상의 슬러리 형태의 반응기 등이 사용될 수 있다.

<119>

반응조건은 반응온도 650 °C 내지 850 °C 의 반응온도, 0.01 내지 0.1 MPa인 압력, 및 5,000 내지 50,000 ml/gcat · hr의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<120>

상기 반응온도가 650 °C 미만이면 반응속도가 충분치 못하여 반응물질의 전환이 충분히 일어나지 않는 문제점이 있고, 850 °C 를 초과하면 촉매의 탄화가 시작되어 비활성화가 일찍 되는 문제점이 있다.

<121>

상기 반응압력이 증가하면 촉매의 활성이 안정적으로 유지되나 크게 적용되는 변수는 아니며, 0.1 MPa 초과 압력에서는 초기 반응기 설치비용이 크다는 문제점이 있다.

<122>

혼합기체의 공간 속도가 5,000 ml/gcat · hr 미만이면 반응생산성이 너무 낮아지는 문제점이 있고, 50,000 ml/gcat · hr을 초과하면 반응물과 촉매와의 접촉시간이 짧아지기 때문에 개질반응의 효율이 떨어지는 문제점이 있다.

<123>

<124>

본 발명에 따라 제조된 촉매는 모노리스 지지체 표면에 각각의 활성금속을 별도 코팅시킨 후 촉매를 소성하는 공정으로, 담체의 표면에 활성금속이 고루 분산되어 메탄과 이산화탄소의 개질반응에 효과적으로 적용될 수 있다. 또한 종래의 그래놀 형태 촉매의 메탄과 이산화탄소의 개질반응 활성과 비교하여 높은 전환율 및 안정성을 보이며, 압력손실이 적어 높은 유량에서도 반응을 진행시킬 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<125>

이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이

다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 의해 제조된 모노리스 촉매는 다음 실시예에서 실행한 메탄과 이산화탄소의 건식 개질반응 뿐만 아니라, 메탄의 산소-이산화탄소-수증기 동시 개질반응(tri-reforming) 그리고 메탄 대신 에탄과 프로판 등을 사용하는 이산화탄소 개질반응에도 적용 될 수 있다.

<126>

<127>

<실시예 1-4> 촉매의 제조 I-IV

<128>

표 1에 나타낸 바와 같은 비율로 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 녹인 후(실시예 1, 2: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 실시예 3, 4: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 이를 실리카(SiO_2) 또는 Al_2O_3 담체(실시예1, 3: 실리카(SiO_2), 실시예2, 4: Al_2O_3)와 함께 혼합하였다. 이 용액을 표 1에 나타난 질량비로 모노리스 지지체에 코팅시킨 후 지지체를 약 110 °C 온도의 오븐에서 1시간 가량 건조시켰다. 이와 같은 코팅·건조과정을 여러 번 반복하여 모노리스 지지체와 촉매성분의 중량비가 약 1:1이 되도록 모노리스 촉매를 제조하였다. 모노리스 지지체에 촉매성분이 코팅된 모노리스 촉매를 400 °C 의 온도로 6시간 동안 소성시켰으며, 이를 통해 본 발명에 따른 모노리스 촉매를 제조하였다.

<129>

<130>

<비교예 1-4> 촉매의 제조 I-IV

<131>

표 1에 나타낸 바와 같은 비율로 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 녹인 후(비교예 1,2: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 비교예 3,4: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 이를 실리카(SiO_2) 또는 Al_2O_3 담체(비교예 1,3: 실리카(SiO_2), 비교예 2,4: Al_2O_3)와 함께 혼합하였다. 이 혼합된 용액을 완전 건조시킨 후 분쇄하여 80 mesh 이하로 만들고 성형하기 위해 결정셀룰로오스(Microcrystallin cellulose) 15%와 촉매 85%의 질량비로 혼합하고 이를 바인더인 콜로이드성 실리카(colloidal silica)(용액대비 20중량 %)와 혼합하여 성형기를 통해 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 크기별로 분류한 다음 400 °C 에서 6시간을 소성하여 그래놀 성형 촉매를 제조하였다.

<132>

<133>

<비교예 5, 6> 촉매의 제조 I-IV

<134>

표 1에 나타낸 바와 같은 비율로 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 을 증류수에 녹인 후, 이를 실리카(SiO_2) 담체와 함께 혼합하였다. 이 용액을 표 1에 나타난 질량비로 모노리스

지지체에 코팅시킨 후 지지체를 약 110 °C 온도의 오븐에서 1시간 가량 건조시켰다.

<135>

이와 같은 코팅·건조과정을 여러 번 반복하여 모노리스 지지체와 촉매성분의 중량비가 각각 약 0.8 : 1(비교예 1), 1.2 : 1(비교예 2)이 되도록 모노리스 촉매를 제조하였다. 모노리스 지지체에 촉매성분이 코팅된 모노리스 촉매를 400 °C의 온도로 6시간 동안 소성시켰으며, 이를 통해 본 발명에 따른 모노리스 촉매를 제조하였다.

<136>

<137>

실험예 1: 촉매성능 평가 I

<138>

본 발명에 따른 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에 의하여 제조된 촉매의 성능을 비교하기 위하여 하기와 같은 방법으로 메탄과 이산화탄소의 개질반응을 수행하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에 의하여 제조된 촉매 각각을 1.0 g 씩 반응기 내에 충전하였으며, 비교예 1 내지 4 에서는 크기가 16-30 mesh인 촉매를 사용하였다. 이때 촉매의 질량은 모노리스와 바인더 등을 제외한 화학식 1로 표시되는 순수 활성 촉매만의 질량이다.

<139>

반응기로는 외부 가열 시스템을 갖춘 고정층 관형 반응기를 사용하였으며, 내경이 2 cm 인 쿼츠 재질이다. 반응기 내로 혼합 몰비가 1:1 인 메탄/이산화탄소 혼합가스를 20,000 ml/gcat · hr의 공간속도로 반응기에 공급하여 촉매반응을 수행하였다. 이때, 촉매반응은 상압 분위기 및 850 °C 의 반응 온도 조건에서 수행되었으며, 반응 후 배출되는 가스는 온라인 가스크로마토그래피시스템의 열전도도검출기를 이용하여 분석하였다.

<140>

하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4에서 제조된 모노리스 촉매를 이용하는 경우, CO₂의 전환율이 84-98%, CH₄의 전환율이 72-94%를 나타내었다. 반면, 비교예 1 내지 6의 모노리스 또는 그레놀 형태의 촉매를 사용할 경우에는 전환율이 감소되는 것을 확인할 수 있다.

<141>

<142>

실험예 2: 촉매성능 평가 II

<143>

모노리스 (실시예 3)와 그레놀 (비교예 3) 촉매의 반응 후 탄소침적을 비교하기 위해 하기와 같이 TGA-DTA(Thermo Gravimetric Analyses and Differential Thermal Analyses)를 수행하였다. 실시예 3 및 비교예 3에서 만들어진 각 촉매를 2960 SDT V3.0F (TA Instruments, USA)를 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 800 °C 까지 Air분위기에서 온도에 따른 무게 감량을 관찰하였고 그 결과를 도 2에 나타내

었다. 도 2에 따르면 모노리스 촉매에 비해 그레놀 촉매에서 500 내지 700℃ 범위에서 급격한 무게 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있고, 이로부터 그레놀 촉매에서 높은 탄소 침적이 형성됨을 알 수 있다.

<144>

<145>

실험예 3 : 촉매 성능평가 III

<146>

모노리스 촉매와 그레놀 촉매와의 촉매 성능을 비교하기 위해 실시예 1 과 3 그리고 비교예 1 과 3에 의해 만들어진 각 촉매에 대하여, 실험예 1과 같은 실험조건 및 방법으로 반응을 진행시키고, 반응물의 가스크로마토그래피 분석 데이터를 바탕으로, 시간의 경과에 따른 이산화탄소의 전환율을 계산하였고 이를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 나타난 바와 같이, 초기의 반응과 40여 시간 후의 이산화탄소의 전환율을 비교해보면, 모노리스 촉매가 사용된 실시예 1과 3의 이산화탄소 전환율은 시간에 따라 크게 변하지 않은 반면, 그레놀 촉매가 사용된 비교예 1과 3의 이산화탄소 전환율은 시간에 따라 급격한 감소를 보이고 있다. 전환율의 급격한 감소는 그레놀 형태 촉매의 빠른 코크 형성으로 설명할 수 있으며, 코발트계 및 니켈계 촉매 모두에서 공통으로 나타나는 현상임을 알 수 있다.

<147>

<148>

상기 결과들을 살펴보면 실시예와 같이 화학식 1의 성분이 포함된 모노리스 촉매는 메탄과 이산화탄소 개질반응에서 이산화탄소 전환율이 약 98%의 높은 활성을 나타냈으며, 그레놀 형태의 성형 촉매에 비해 탄소 침적이 적어 촉매의 안정성이 높은 것으로 나타났다.

<149>

【표 1】

구분	성분 및 조성비				촉매 형태	촉매성분 : 모노리스 지지체 (질량비)	CH ₄ 전환율 (%)	CO ₂ 전환율 (%)
	X		Zr	담체 Z				
	성분	함량 a	함량 b					
실시예 1	Co	9	10	SiO ₂	모노리스	1 : 1	93	96
실시예 2	Co	9	10	Al ₂ O ₃	모노리스	1 : 1	72	84
실시예 3	Ni	9	10	SiO ₂	모노리스	1 : 1	94	98
실시예 4	Ni	9	10	Al ₂ O ₃	모노리스	1 : 1	75	90
비교예 1	Co	9	10	SiO ₂	그래놀	-	72	80
비교예 2	Co	9	10	Al ₂ O ₃	그래놀	-	30	43
비교예 3	Ni	9	10	SiO ₂	그래놀	-	77	84
비교예 4	Ni	9	10	Al ₂ O ₃	그래놀	-	47	60
비교예 5	Ni	9	10	SiO ₂	모노리스	0.8 : 1	80	88
비교예 6	Ni	9	10	SiO ₂	모노리스	1.2 : 1	85	91
a(X)-b(Zr)/Z에서 a와 b는 담체 Z의 100 중량부에 대한 활성금속 X, Zr의 중량부를 나타낸다.								

【청구의 범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 활성물질이 담지된 담체 및 모노리스 지지체를 포함하는 이산화 탄소 개질반응용 모노리스 촉매:

[화학식 1]

$$a(X)-b(Zr)/Z$$

(상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni인 활성물질이고, Z는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 담체이고, a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 담체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다).

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 모노리스 지지체의 형상은 허니컴(Honeycomb) 구조인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매.

【청구항 3】

하기 화학식 1의 조성비와 일치하도록 금속 전구체 용액을 하기 화학식 1의 Z인 담체와 혼합 및 담지하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 혼합 및 담지된 용액을 모노리스 지지체에 코팅시키는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 혼합 및 담지된 용액이 코팅된 모노리스 지지체를 건조시키는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 혼합 및 담지된 용액이 코팅된 후 건조된 모노리스 지지체를 소성시키는 단계(단계 4);

를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 활성물질이 담지된 담체 및 모노리스 지지체를 포함하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법:

[화학식 1]

$$a(X)-b(Zr)/Z$$

(상기 화학식 1에서, X는 Co 또는 Ni인 활성물질이고, Z는 SiO₂ 또는 Al₂O₃인 담체이고, a 및 b 각각은 Z 성분에 대한 X, Zr의 중량부를 순서대로 나타내며, 담체(Z)의 100 중량부에 대하여 a는 5.0 내지 30.0, b는 1.0 내지 30.0이다).

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 모노리스 지지체의 형상은 허니컴 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 단계 4의 소성은 150 내지 700 °C 의 온도에서 5 내지 48시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법.

【청구항 6】

제3항에 있어서, 상기 제조방법은 상기 단계 1 내지 단계 3을 반복 실시하여 활성물질이 담지된 담체와 모노리스 지지체와의 중량비가 0.8 초과 내지 1.2 미만 대 1이 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 개질반응용 모노리스 촉매의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 따른 모노리스 촉매를 이용하여 이산화탄소를 포함하는 가스로부터 합성가스의 제조방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 제조방법은 650 내지 850 °C의 반응온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 9】

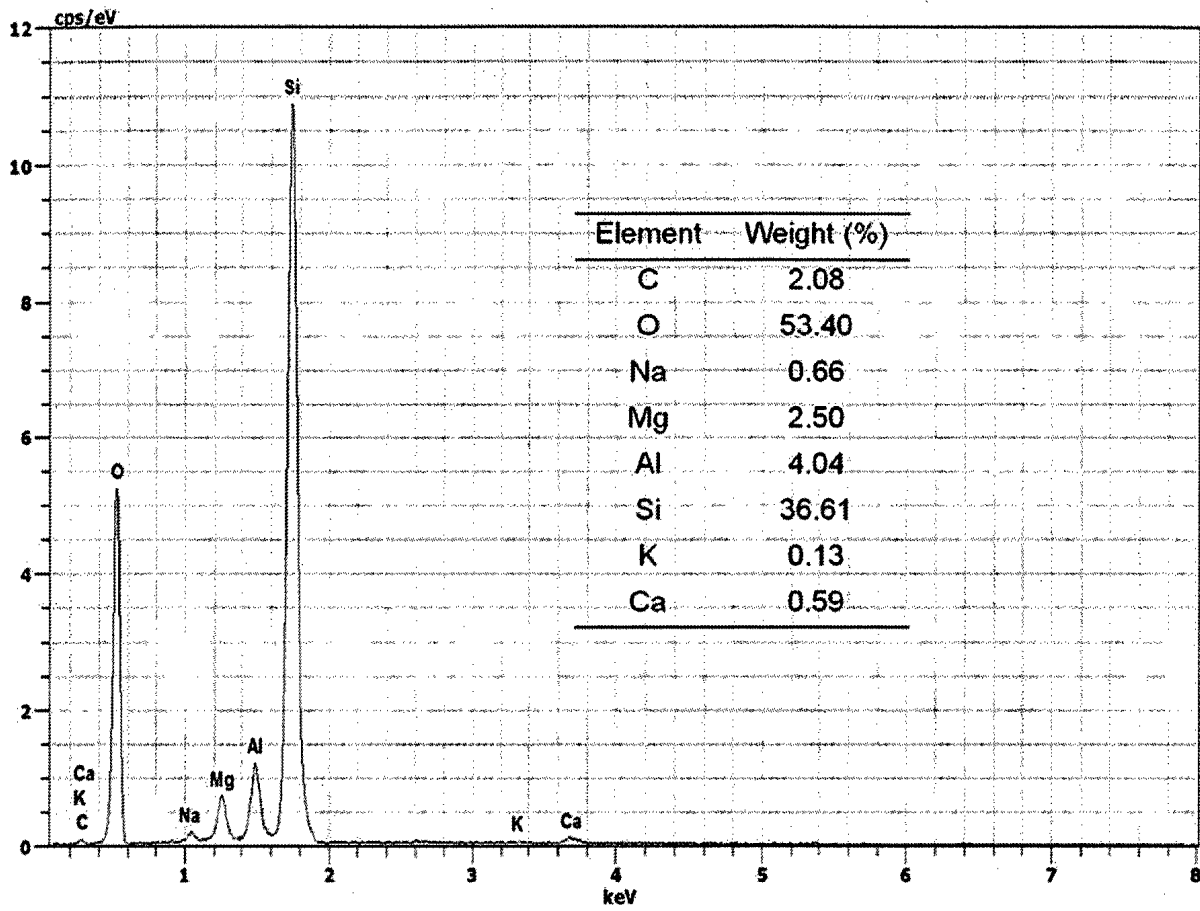
제7항에 있어서, 상기 제조방법은 0.01 내지 0.1 MPa인 압력에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【청구항 10】

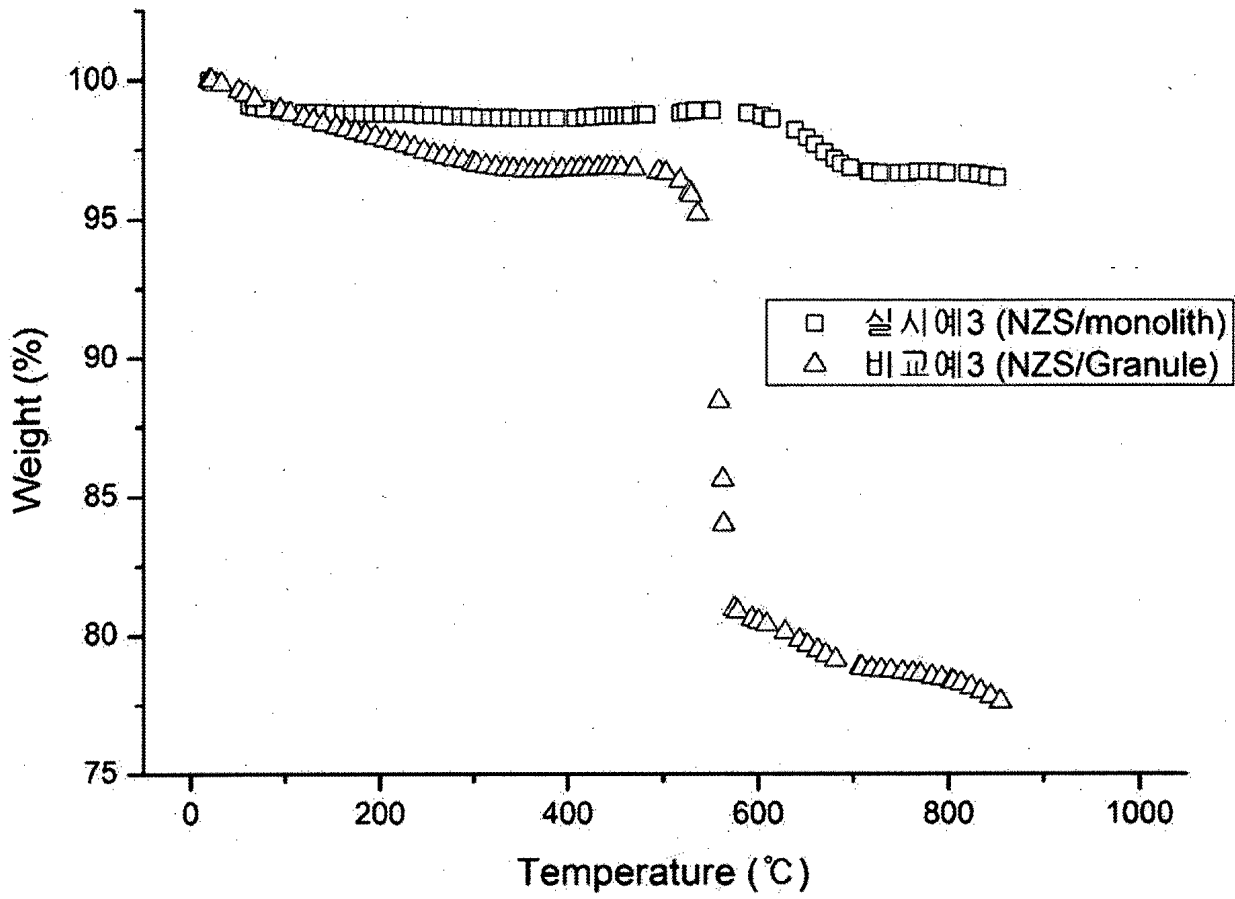
제7항에 있어서, 상기 제조방법은 5000 내지 50000 ml/gcat · hr의 공간속도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

【도면】

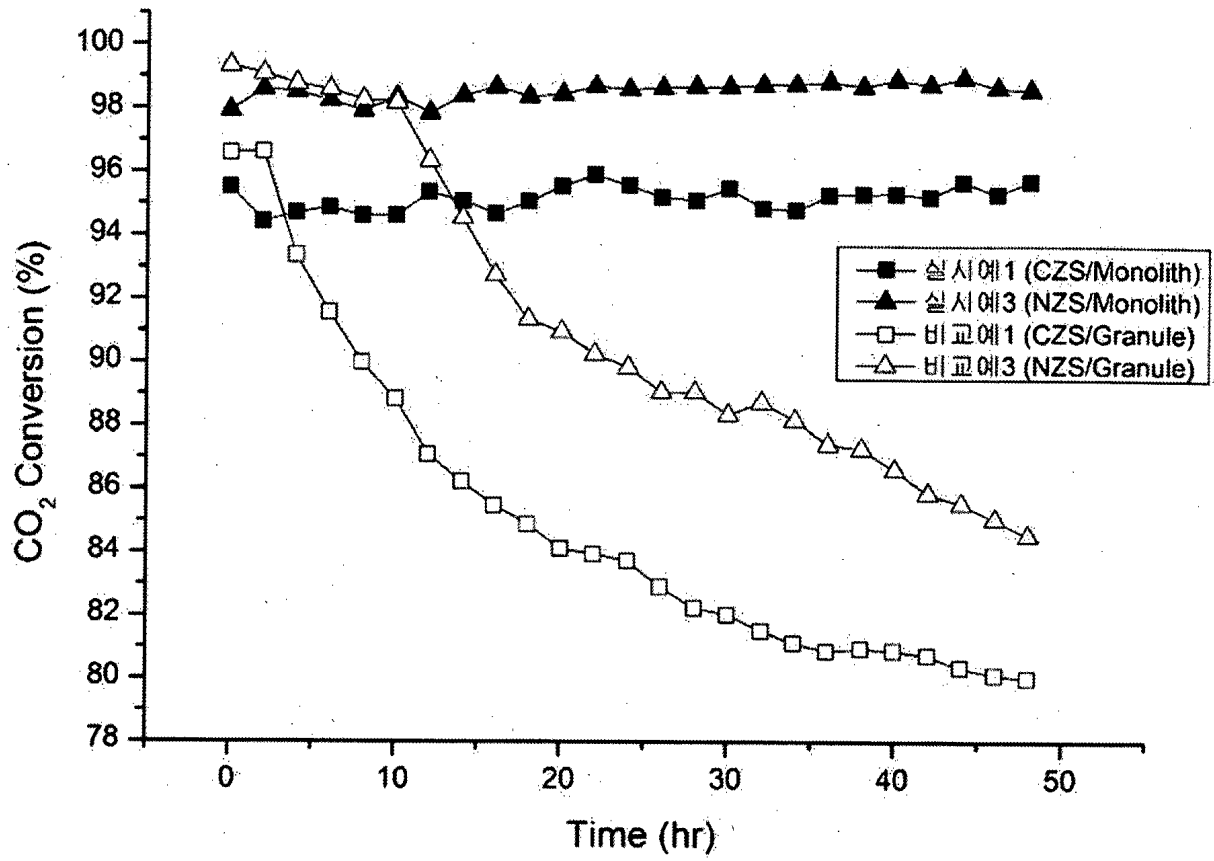
【도 1】



【도 2】



【도 3】



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/75(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 35/04(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 23/75; B01J 29/072; B01J 23/755; B01J 23/83; B01J 37/08; B01J 35/04

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: monolith, monolith, Co-Zr/SiO₂, Ni-Zr/SiO₂, Co-Zr/Al₂O₃, Ni-Zr/Al₂O₃, CO₂ reforming, CO₂ reforming, dry reforming

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	O. Cherifi, et al., "Microcalorimetric study of acidity and basicity of Ni/SiO ₂ catalysts modified by metallic additives Fe, Co, Zr and Ce", Thermochimica Acta, vol. 306, pp. 131-134 30 November 1997 See abstract; experimental (pages 131-132)	1-10
Y	S. O. Soloviev, et al., "Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al ₂ O ₃ -based catalysts", Journal of Natural Gas Chemistry, vol. 20, pp. 184-190 31 March 2011 See abstract; results and discussion	1-10
A	KR 10-2012-0082697 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24 July 2012 See claims 1-6	1-10
A	KR 10-2011-0074196 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 30 June 2011 See abstract; claims 1-4	1-10

☐ 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

29 JULY 2014 (29.07.2014)

Date of mailing of the international search report

29 JULY 2014 (29.07.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

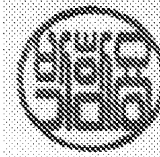
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0082697 A	24/07/2012	US 2012-0184430 A1 US 8614161 B2	19/07/2012 24/12/2013
KR 10-2011-0074196 A	30/06/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) B01J 23/75(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 37/08(2006.01)i, B01J 35/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) B01J 23/75; B01J 29/072; B01J 23/755; B01J 23/83; B01J 37/08; B01J 35/04 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: 모노리스, monolith, Co-Zr/SiO ₂ , Ni-Zr/SiO ₂ , Co-Zr/Al ₂ O ₃ , Ni-Zr/Al ₂ O ₃ , 이산화탄소 개질, CO ₂ reforming, dry reforming		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	O. Cherifi, et al., "Microcalorimetric study of acidity and basicity of Ni/SiO ₂ catalysts modified by metallic additives Fe, Co, Zr and Ce", Thermochemica Acta, vol. 306, pp.131-134 1997.11.30 Abstract; Experimental(131-132쪽) 참조	1-10
Y	S. O. Soloviev, et al., "Carbon dioxide reforming of methane on monolithic Ni/Al ₂ O ₃ -based catalysts", Journal of Natural Gas Chemistry, vol. 20, pp.184-190 2011.03.31 Abstract; Results and Discussion 참조	1-10
A	KR 10-2012-0082697 A (삼성전자주식회사) 2012.07.24 청구항 1-6 참조	1-10
A	KR 10-2011-0074196 A (한국화학연구원) 2011.06.30 요약; 청구항 1-4 참조	1-10
☐ 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 신구성 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 2014년 07월 29일 (29.07.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 07월 29일 (29.07.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 박함용 전화번호 +82-42-481-8409 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0082697 A	2012/07/24	US 2012-0184430 A1 US 8614161 B2	2012/07/19 2013/12/24
KR 10-2011-0074196 A	2011/06/30	없음	