



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0134945
(43) 공개일자 2024년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 23/80 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 23/70 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 23/80 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7026503

(22) 출원일자(국제) 2023년01월10일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년08월07일

(86) 국제출원번호 PCT/US2023/010444

(87) 국제공개번호 WO 2023/137002

국제공개일자 2023년07월20일

(30) 우선권주장

63/298,402 2022년01월11일 미국(US)

63/409,085 2022년09월22일 미국(US)

(71) 출원인

에어 컴퍼니 홀딩스, 인크.

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407

(72) 발명자

쉬한, 스테포드 더블유.

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407 에어
컴퍼니 홀딩스, 인크. 내

첸, 치

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407 에어
컴퍼니 홀딩스, 인크. 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 이상남

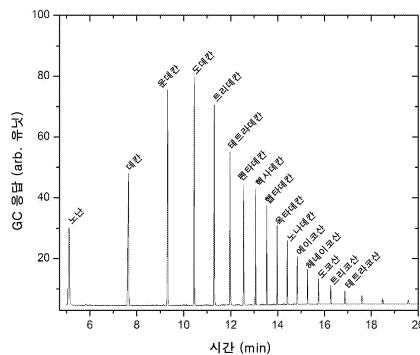
전체 청구항 수 : 총 173 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소를 장쇄 탄화수소로 전환하는 방법 및 촉매

(57) 요약

본 개시내용은 이산화탄소 및 수소 가스를 파라핀, 올레핀, 및 기타 탄화수소 생성물로 전환시키기 위한 촉매, 반응기 시스템 및 방법을 제공한다. 탄화수소를 생성하기 위해 레저시 피셔-트롭쉬 반응기와 구별되는 방식으로 이산화탄소, 일산화탄소, 및 수소 가스의 혼합물을 이용하는 방법이 또한 포함된다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 23/70 (2013.01)
B01J 29/7415 (2013.01)
B01J 37/0009 (2013.01)
B01J 37/0036 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 37/0213 (2013.01)
B01J 37/031 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C10G 2/50 (2013.01)

(72) 발명자

게어듀-발라드, 마렛

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407 에어
컴퍼니 홀딩스, 인크. 내

루쓰리아, 네바

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407 에어
컴퍼니 홀딩스, 인크. 내

샤, 미히르 알.

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407 에어
컴퍼니 홀딩스, 인크. 내

우, 츠위안

미국 11206 뉴욕 브루클린 존슨 애비뉴 407 에어
컴퍼니 홀딩스, 인크. 내

명세서

청구범위

청구항 1

변형된 CZA 촉매로서,

구리;

아연;

철 또는 코발트로부터 선택된 하나 이상의 제1 원소;

산소;

선택적으로, 알루미늄; 및

선택적으로, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함하며;

여기서 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 및 선택적인 IA족 또는 IIA족 금속의 총량의 약 1 내지 약 40 wt.%의 양으로 존재하는, 변형된 CZA 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 및 선택적인 IA족 금속의 총량의 0.5 wt.%, 약 1 wt.%, 약 2 wt.%, 약 3 wt.%, 약 4 wt.%, 약 5 wt.%, 약 6 wt.%, 약 7 wt.%, 약 8 wt.%, 약 9 wt.%, 약 10 wt.%, 약 11 wt.%, 약 12 wt.%, 약 13 wt.%, 약 14 wt.%, 약 15 wt.%, 약 16 wt.%, 약 17 wt.%, 약 18 wt.%, 약 19 wt.%, 약 20 wt.%, 약 21 wt.%, 약 22 wt.%, 약 23 wt.%, 약 24 wt.%, 약 25 wt.%, 약 26 wt.%, 약 27 wt.%, 약 28 wt.%, 약 29 wt.%, 약 30 wt.%, 약 31 wt.%, 약 32 wt.%, 약 33 wt.%, 약 34 wt.%, 약 35 wt.%, 약 36 wt.%, 약 37 wt.%, 약 38 wt.%, 약 39 wt.%, 또는 약 40 wt.%로부터 선택된 양으로 존재하는, 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 및 선택적인 IA족 금속의 총량의 1-10 wt.%, 10-20 wt.%, 또는 20-30 wt.%, 20-25 wt.%, 22-24 wt.%, 25-40 wt.%, 30-40 wt.%, 또는 35-40 wt.%로부터 선택된 양으로 존재하는, 촉매.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매는 환원된 구리 금속 나노입자 및 알루미늄-변형된 산화아연의 코발트-매립된 상호연결된 매트릭스를 포함하는, 촉매.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 코발트는 산화코발트로서 존재하는, 촉매.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 구리는 산화구리로서 존재하는, 촉매.

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 코발트 대 구리 대 아연(Co:Cu:Zn)의 몰비는 코발트의 경우 약 0.1-100, 구리의 경우 1-4, 및 아연의 경우 0.4-1.5인, 촉매.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 코발트 대 구리 대 아연(Co:Cu:Zn)의 몰비는 코발트의 경우 0.1-

100, 구리의 경우 1-3, 및 아연의 경우 0.4-1의 범위인, 촉매.

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 코발트 대 구리 대 아연(Co:Cu:Zn)의 몰비는 약 100:1:0.5인, 촉매.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매는 환원된 구리 금속 나노입자 및 알루미나-변형된 산화아연의 철-매립된 상호연결된 매트릭스를 포함하는, 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 철은 산화철로서 존재하는, 촉매.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 구리는 산화구리로서 존재하는, 촉매.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 철 대 구리 대 아연(Fe:Cu:Zn)의 몰비는 철의 경우 약 0.05-100, 구리의 경우 1-4, 및 아연의 경우 0.5-4인, 촉매.

청구항 14

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 철 대 구리 대 아연(Fe:Cu:Zn)의 몰비는 철의 경우 약 0.4-100, 구리의 경우 1-3, 및 아연의 경우 0.5-3인, 촉매.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 철 대 구리 대 아연(Fe:Cu:Zn)의 몰비는 약 100:1:0.5인, 촉매.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 대 하나 이상의 제1 원소의 몰비는 약 0.5:1 내지 약 5:1인, 촉매.

청구항 17

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 대 하나 이상의 제1 원소의 몰비는 약 1:1 내지 약 10:1인, 촉매.

청구항 18

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 대 하나 이상의 제1 원소의 몰비는 약 2:1 내지 약 9:1인, 촉매.

청구항 19

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 대 하나 이상의 제1 원소의 몰비는 약 2.3:1 내지 약 8.4:1인, 촉매.

청구항 20

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 대 하나 이상의 제1 원소의 몰비는 약 2.3:1인, 촉매.

청구항 21

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 대 하나 이상의 제1 원소의 몰비는 약 8.4:1인, 촉매.

청구항 22

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매는 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함하는, 촉매.

청구항 23

제22항에 있어서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 칼륨, 나트륨, 세슘, 마그네슘, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 촉매.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 칼륨을 포함하는, 촉매.

청구항 25

제24항에 있어서, 칼륨 대 구리의 몰비는 약 0.05:1, 약 0.09:1, 약 0.1:1, 약 0.15:1, 약 0.2:1, 약 0.25:1, 약 0.3:1, 약 0.35:1, 약 0.4:1, 약 0.45:1, 또는 약 0.5:1로부터 선택되는, 촉매.

청구항 26

제24항에 있어서, 칼륨 대 구리의 몰비는 약 0.09:1인, 촉매.

청구항 27

제22항 또는 제23항에 있어서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 마그네슘을 포함하는, 촉매.

청구항 28

제27항에 있어서, 마그네슘 대 구리의 몰비는 약 0.01:1, 약 0.016:1, 약 0.02:1, 약 0.05:1, 또는 약 0.1:1로부터 선택되는, 촉매.

청구항 29

제27항에 있어서, 마그네슘 대 구리의 몰비는 약 0.016:1인, 촉매.

청구항 30

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 촉매는 알루미늄을 포함하는, 촉매.

청구항 31

제30항에 있어서, 알루미늄 대 구리의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 10:1인, 촉매.

청구항 32

제30항에 있어서, 알루미늄 대 구리의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 1:1인, 촉매.

청구항 33

제30항에 있어서, 알루미늄 대 구리의 몰비는 약 0.1:1 내지 약 0.2:1인, 촉매.

청구항 34

제30항에 있어서, 알루미늄 대 구리의 몰비는 약 0.1:1인, 촉매.

청구항 35

제30항에 있어서, 알루미늄 대 구리의 몰비는 약 0.2:1인, 촉매.

청구항 36

제30항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄은 산화알루미늄(예를 들어, Al_2O_3 또는 알루미나)으로서 존재하는, 촉매.

청구항 37

제1항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 대 구리(Zn:Cu)의 몰비는 약 0.3:1 내지 약 3:1인, 촉매.

청구항 38

제1항 내지 제37항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 대 구리(Zn:Cu)의 몰비는 약 0.3:1 내지 약 1:1인, 촉매.

청구항 39

제1항 내지 제38항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 대 구리(Zn:Cu)의 몰비는 약 0.4:1 내지 약 1:1인, 촉매.

청구항 40

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 대 구리(Zn:Cu)의 몰비는 약 0.4:1인, 촉매.

청구항 41

제1항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서, 아연 대 구리(Zn:Cu)의 몰비는 약 1:1인, 촉매.

청구항 42

제1항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서, 아연은 산화아연으로서 존재하는, 촉매.

청구항 43

제1항에 있어서, 촉매는 하기를 포함하는, 촉매:

구리;

산화아연;

코발트; 및

알루미늄.

청구항 44

제43항에 있어서,

구리 대 코발트(Cu:Co)의 몰비는 약 8.4:1이고;

아연 대 코발트(Zn:Co)의 몰비는 약 3.3:1이고;

알루미늄 대 코발트(Al:Co)의 몰비는 약 1.8:1인, 촉매.

청구항 45

제43항 또는 제44항에 있어서,

구리 대 코발트(Cu:Co)의 몰비는 약 8.4:1이고;

아연 대 코발트(Zn:Co)의 몰비는 약 3.3:1이고;

알루미늄 대 코발트(Al:Co)의 몰비는 약 0.9:1인, 촉매.

청구항 46

제1항에 있어서, 촉매는 하기를 포함하는, 촉매:

구리;

산화아연;

철; 및

알루미늄.

청구항 47

제46항에 있어서,
구리 대 철(Cu:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;
아연 대 철(Zn:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;
알루미늄 대 철(Al:Fe)의 몰비는 약 0.8:1인, 촉매.

청구항 48

제46항 또는 제47항에 있어서,
구리 대 철(Cu:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;
아연 대 철(Zn:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;
알루미늄 대 철(Al:Fe)의 몰비는 약 0.4:1인, 촉매.

청구항 49

제1항에 있어서, 촉매는 하기를 포함하는, 촉매:
구리;
산화아연;
코발트;
알루미늄; 및
IA족 금속.

청구항 50

제49항에 있어서,
구리 대 코발트(Cu:Co)의 몰비는 약 8.4:1이고;
아연 대 코발트(Zn:Co)의 몰비는 약 3.3:1이고;
알루미늄 대 코발트(Al:Co)의 몰비는 약 1.8:1이고;
하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속 대 코발트의 몰비는 약 0.14:1인, 촉매.

청구항 51

제49항 또는 제50항에 있어서,
구리 대 코발트(Cu:Co)의 몰비는 약 8.4:1이고;
아연 대 코발트(Zn:Co)의 몰비는 약 3.3:1이고;
알루미늄 대 코발트(Al:Co)의 몰비는 약 0.9:1이고;
하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속 대 코발트의 몰비는 약 0.14:1인, 촉매.

청구항 52

제1항에 있어서, 촉매는 하기를 포함하는, 촉매:
구리;
산화아연;
철; 및
IA족 금속.

청구항 53

제52항에 있어서,

구리 대 철(Cu:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;

아연 대 철(Zn:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;

하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속 대 철의 몰비는 약 0.4:1인, 촉매.

청구항 54

제1항에 있어서, 촉매는 하기를 포함하는, 촉매:

구리;

산화아연;

철;

알루미늄; 및

IA족 금속.

청구항 55

제54항에 있어서,

구리 대 철(Cu:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;

아연 대 철(Zn:Fe)의 몰비는 약 2.3:1이고;

알루미늄 대 철(Al:Fe)의 몰비는 약 0.4:1이고;

하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속 대 철의 몰비는 약 0.4:1인, 촉매.

청구항 56

하기를 포함하는 파라핀 생산용 촉매:

하나 이상의 금속;

선택적으로 구리 및 아연으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소;

선택적으로 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제;

선택적으로 IA족 또는 IIA족 금속 프로모터.

청구항 57

제56항에 있어서, 하나 이상의 금속은 코발트, 철, 니켈, 인듐, 이트륨, 란타넘 원소(lanthanide) 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 촉매.

청구항 58

제56항 또는 제57항에 있어서, 하나 이상의 금속은 코발트인, 촉매.

청구항 59

제56항 또는 제57항에 있어서, 하나 이상의 금속은 철인, 촉매.

청구항 60

제56항 또는 제57항에 있어서, 하나 이상의 금속은 철 및 코발트의 조합인, 촉매.

청구항 61

제56항 내지 제60항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 금속은 산화물, 질화물, 또는 탄화물의 형태로 존재하는, 촉매.

청구항 62

제56항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제2 원소는 구리인, 촉매.

청구항 63

제56항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제2 원소는 아연인, 촉매.

청구항 64

제56항 내지 제61항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제2 원소는 구리 및 아연인, 촉매.

청구항 65

제56항 내지 제64항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제2 원소는 산화물, 질화물, 또는 탄화물의 형태로 존재하는, 촉매.

청구항 66

제56항 내지 제65항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제는, 존재하는 경우, 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 팔라듐, 백금, 또는 니켈로부터 선택되는, 촉매.

청구항 67

제56항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, IA족 또는 IIA족 금속 프로모터는, 존재하는 경우, IA족 원소인, 촉매.

청구항 68

제56항 내지 제66항 중 어느 한 항에 있어서, IA족 또는 IIA족 금속 프로모터는, 존재하는 경우, 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 세슘인, 촉매.

청구항 69

제56항 내지 제68항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 제2 원소는 하나 이상의 금속, 제2 원소, 선택적인 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제, 및 선택적인 IA족 또는 IIA족 금속 프로모터의 총량의 약 0.5 내지 약 40 wt.%의 양으로 존재하는, 촉매.

청구항 70

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항의 촉매 및 추가의 지지체를 포함하는 촉매 조성물.

청구항 71

제70항에 있어서, 추가의 지지체는 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 지르코늄, 세륨, 마그네슘, 이트륨, 란타늄, 아연, 철, 및 주석으로부터 선택된 원소의 산화물, 질화물, 불화물, 실리케이트, 또는 탄화물로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는, 조성물.

청구항 72

제70항 또는 제71항에 있어서, 추가의 지지체는 탄소, 실리카, 제올라이트, 알루미늄, 산화철, 산화지르코늄, 산화티타늄, 및 실리카 탄화물로부터 선택되는, 조성물.

청구항 73

제70항 또는 제71항에 있어서, 추가의 지지체는 γ -알루미나를 포함하는, 조성물.

청구항 74

제70항에 있어서, 추가의 지지체는 촉매의 일부로서 인시츄(in-situ)에서 형성된 산화알루미늄인, 조성물.

청구항 75

제70항에 있어서, 추가의 지지체는 Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 76

제70항에 있어서, 추가의 지지체는 하나 이상의 탄소계 물질을 포함하는, 조성물.

청구항 77

제76항에 있어서, 탄소계 물질은 활성탄, 탄소 나노튜브, 그래핀, 산화 그래핀, 또는 이들의 조합으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 78

제70항 내지 제77항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 지지체는 메조다공성 물질인, 조성물.

청구항 79

제78항에 있어서, 추가의 지지체는 약 0.01 내지 약 3.0 cc/g의 메조기공 부피를 갖는, 조성물.

청구항 80

제70항 내지 제79항 중 어느 한 항에 있어서, 추가의 지지체는 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 조성물.

청구항 81

제70항 내지 제80항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는, 조성물.

청구항 82

제70항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 10 nm 내지 약 5 μm 의 평균 크기를 갖는 입자 형태인, 조성물.

청구항 83

제70항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 20 nm 내지 약 5 μm 의 평균 크기를 갖는 입자 형태인, 조성물.

청구항 84

제70항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 50 nm 내지 약 1 μm 의 평균 크기를 갖는 형태인, 조성물.

청구항 85

제70항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 100 nm 내지 약 500 nm의 평균 크기를 갖는 입자 형태인, 조성물.

청구항 86

제70항 내지 제81항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 50 nm 내지 약 300 nm의 평균 크기를 갖는 형태인, 조성물.

청구항 87

제70항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 5 wt.% 내지 약 80 wt.%의 촉매를 포함하는, 조성물.

청구항 88

제70항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 5 wt.% 내지 약 70 wt.%의 촉매를 포함하는, 조성물.

청구항 89

제70항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 20 wt.% 내지 약 70 wt.%의 촉매를 포함하는, 조성물.

청구항 90

제70항 내지 제86항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물은 약 30 wt.% 내지 약 70 wt.%의 촉매를 포함하는, 조성물.

청구항 91

제1항 내지 제69항 중 어느 한 항의 촉매, 또는 제70항 내지 제90항 중 어느 한 항의 촉매 조성물의 제조 방법.

청구항 92

제91항에 있어서, 상기 방법은 하기를 포함하는, 방법:

- (a) 코발트, 구리, 아연, 알루미늄, 염기, 및 물의 공급원을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계;
- (b) 제1 용액을 제1 온도에서 제1 기간 동안 가열함으로써, 제1 반응 혼합물을 생산하는 단계;
- (c) 제1 반응 혼합물을 제2 온도에서 제2 기간 동안 가열하여 물을 제거함으로써, 고체 전구체를 생산하는 단계; 및
- (d) 고체 전구체를 제3 온도에서 제3 기간 동안 가열함으로써, 촉매를 분리하는 단계.

청구항 93

제91항에 있어서, 상기 방법은 하기를 포함하는, 방법:

- (a) 코발트, 구리, 아연, 철, 및 물의 공급원을 포함하는 제2 용액을 제공하는 단계;
- (b) 염기를 포함하는 제3 용액을 제공하는 단계;
- (c) 제3 용액을 제3 온도에서 제3 기간 동안 가열하는 단계;
- (d) 제3 용액에 알루미늄을 첨가함으로써, 제2 반응 혼합물을 생산하는 단계;
- (e) 제2 반응 혼합물에 제2 용액을 제4 온도에서 제4 기간 동안 첨가함으로써, 제3 반응 혼합물을 생산하는 단계;
- (f) 제3 반응 혼합물을 제5 온도에서 제5 기간 동안 가열함으로써, 고체 전구체를 생산하는 단계;
- (g) 고체 전구체를 분리하는 단계;
- (h) 고체 전구체를 IA족 금속을 포함하는 용액과 접촉시킴으로써, 촉매 전구체를 생산하는 단계; 및
- (i) 촉매 전구체를 제6 온도에서 제6 시간 동안 가열함으로써, 촉매를 분리하는 단계.

청구항 94

제91항에 있어서, 상기 방법은 코발트의 공급원, 구리의 공급원, 아연의 공급원, 및 알루미늄의 공급원을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계; 제1 용액을 탄산염과 같은 염기성 침전제와 조합하여 금속염 함유 용액의 pH를 증가시킴으로써, 고체 입자를 침전시키는 단계; 고체 입자를 건조 및 하소하여 고체 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 95

제91항에 있어서, 상기 방법은 코발트 공급원을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계 및 초기 습식 또는 습식 합침을 통해 사전-제조된 구리-아연 알루미늄 물질에 이를 도입한 후, 건조 및 하소하여 고체 촉매를 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 96

제91항에 있어서, 상기 방법은 코발트 공급원 및 지지체를 밀 병(mill jar)에서 혼합하여 제1 혼합물을 제공하는 단계; 제1 혼합물을 2시간 내지 2주 동안 볼 밀링함으로써, 제1 침전물을 제공하는 단계; 제1 침전물을 여과하고 제1 온도로 가열하여 볼 밀링된 코발트 공급원을 제공하는 단계; 볼 밀링된 코발트 공급원을 구리 및 아연의 공급원 및 알루미늄의 공급원과 혼합하여 제2 혼합물을 제공하는 단계; 및 제2 혼합물로부터 고체 물질을 분리하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 97

제91항 내지 제96항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 고체 물질을 하나 이상의 IA족 금속의 공급원과 조합하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 98

제91항 내지 제97항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 고체 물질을 펠릿으로 가압하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 99

제91항 내지 제98항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 유동 반응기 내로 도입하기 전에 고체 물질을 펠릿으로 가압하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 100

CO₂ 및 환원 가스(예를 들어, H₂)를 장쇄 탄화수소로 전환시키는 방법으로서, CO₂ 및 환원 가스를 포함하는 공급물 혼합물을 환원 온도 및 환원 압력에서 제1항 내지 제69항 중 어느 한 항의 촉매, 또는 제70항 내지 제90항 중 어느 한 항의 촉매 조성물과 접촉시켜 장쇄 탄화수소를 포함하는 생성물 혼합물을 생산하는 단계를 포함하는, CO₂ 및 환원 가스(예를 들어, H₂)를 장쇄 탄화수소로 전환시키는 방법.

청구항 101

제100항에 있어서, 전환은 단일 반응기에서 수행되는, 방법.

청구항 102

제100항 또는 제101항에 있어서, 생성물 혼합물은 C₁ 알칸 또는 알데히드, 예컨대 포름알데히드 또는 메탄을 포함하지 않는, 방법.

청구항 103

제100항 또는 제101항에 있어서, 생성물 혼합물은 약 0.5 wt% 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 포함하는, 방법.

청구항 104

제100항 또는 제101항에 있어서, 생성물 혼합물은 약 0.05 wt% 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 포함하는, 방법.

청구항 105

제100항 또는 제101항에 있어서, 생성물 혼합물은 약 50 ppm 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 포함하는, 방법.

청구항 106

제100항 또는 제101항에 있어서, 생성물 혼합물은 약 25 ppm 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 포함하는, 방법.

청구항 107

제100항 또는 제101항에 있어서, 생성물 혼합물은 약 5 ppm 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 포함하는, 방법.

청구항 108

제100항 또는 제101항에 있어서, 상기 방법은 알코올 중간체를 통해 진행되는, 방법.

청구항 109

제100항 내지 제108항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물 혼합물은 기체 생성물 혼합물 및 액체 생성물 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 110

제109항에 있어서, 액체 생성물 혼합물은 수성 액체 생성물 혼합물 및 비-수성 액체 생성물 혼합물을 포함하는, 방법.

청구항 111

제110항에 있어서, 수성 액체 생성물 혼합물은 알코올을 포함하는, 방법.

청구항 112

제110항에 있어서, 수성 액체 생성물 혼합물은 메탄올을 포함하는, 방법.

청구항 113

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 탄화수소를 포함하는, 방법.

청구항 114

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 파라핀(예를 들어, C₆-C₂₀ 탄화수소)을 포함하는, 방법.

청구항 115

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 파라핀, 올레핀, 및 기타 탄화수소를 포함하는, 방법.

청구항 116

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 6 내지 26의 탄소수를 갖는 선형 알칸을 포함하는, 방법.

청구항 117

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 6 내지 26의 탄소수를 갖는 선형 알칸으로 본질적으로 이루어지는, 방법.

청구항 118

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 6 내지 26의 탄소수를 갖는 선형 알칸으로 이루어지는, 방법.

청구항 119

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 8 내지 16의 탄소수를 갖는 선형 알칸을 포함하는, 방법.

청구항 120

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 8 내지 16의 탄소수를 갖는 선형 알칸으로 본질적으로 이루어지는, 방법.

청구항 121

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 8 내지 16의 탄소수를 갖는 선형 알칸으로 이루어지는, 방법.

청구항 122

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 탄화수소를 포함하는, 방법.

청구항 123

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 탄화수소로 본질적으로 이루어지는, 방법.

청구항 124

제110항에 있어서, 비-수성 액체 생성물 혼합물은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 탄화수소로 이루어지는, 방법.

청구항 125

제109항 내지 제124항 중 어느 한 항에 있어서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 적어도 10 wt.%인, 방법.

청구항 126

제109항 내지 제125항 중 어느 한 항에 있어서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 적어도 50 wt.%인, 방법.

청구항 127

제109항 내지 제126항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 생성물 혼합물은 ASF 분포를 따르지 않는, 방법.

청구항 128

제109항 내지 제127항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 생성물 혼합물은 레저시 피서-트롭쉬 공정보다 디젤 및 항공 연료에 대해 원하는 탄화수소의 더 좁은 분포를 갖는, 방법.

청구항 129

제109항 내지 제128항 중 어느 한 항에 있어서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 적어도 5 wt.%인, 방법.

청구항 130

제109항 내지 제129항 중 어느 한 항에 있어서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 적어도 2 wt.%인, 방법.

청구항 131

제109항 내지 제129항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 생성물 혼합물 중의 탄소-함유 생성물의 총량에 대한 파라핀의 양은 약 1:2 내지 약 1:10인, 방법.

청구항 132

제109항 내지 제131항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 생성물 혼합물 중의 포름산의 양은 1,000 ppm 미만인, 방법.

청구항 133

제109항 내지 제132항 중 어느 한 항에 있어서, 액체 생성물 혼합물 중의 이소프로판올의 양은 1,000 ppm 미만인, 방법.

청구항 134

제100항 내지 제133항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 가스는 탄화수소, 예컨대 CH_4 , 에탄, 프로판, 또는 부탄을 포함하는, 방법.

청구항 135

제134항에 있어서, 탄화수소는 CH_4 인, 방법.

청구항 136

제134항에 있어서, CH_4 는 또한 다른 탄화수소, 예컨대 에탄, 프로판, 또는 부탄을 포함하는 가스 혼합물의 구성 요소인, 방법.

청구항 137

제136항에 있어서, CH_4 를 공급하는 데 사용되는 가스 혼합물은 플레어 가스, 폐 가스, 천연 가스 등일 수 있는 (또는 이로부터 유래될 수 있는), 방법.

청구항 138

제100항 내지 제133항 중 어느 한 항에 있어서, 환원제 가스는 H_2 인, 방법.

청구항 139

제100항 내지 제138항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물은 CO를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 140

제139항에 있어서, 공급물 혼합물은 25% 미만의 CO, 20% 미만의 CO, 15% 미만의 CO, 10% 미만의 CO, 5% 미만의 CO, 또는 1% 미만의 CO를 포함하는, 방법.

청구항 141

제100항 내지 제138항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물은 CO가 실질적으로 없는, 방법.

청구항 142

제100항 내지 제141항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 온도는 약 100 내지 약 600 °C인, 방법.

청구항 143

제100항 내지 제141항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 온도는 약 275 내지 약 350 °C인, 방법.

청구항 144

제100항 내지 제141항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 온도는 약 275 °C인, 방법.

청구항 145

제100항 내지 제141항 중 어느 한 항에 있어서, 환원 온도는 약 300 °C인, 방법.

청구항 146

제100항 내지 제145항 중 어느 한 항에 있어서, 감압은 약 50 내지 약 3000 psi인, 방법.

청구항 147

제100항 내지 제145항 중 어느 한 항에 있어서, 감압은 약 900 내지 약 1100 psi인, 방법.

청구항 148

제100항 내지 제145항 중 어느 한 항에 있어서, 감압은 약 1000 psi인, 방법.

청구항 149

제100항 내지 제148항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 CO_2 의 분압은 약 20 내지 약 1500 psi인,

방법.

청구항 150

제100항 내지 제148항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 200 내지 약 800 psi, 약 200 내지 약 600 psi, 약 200 내지 약 400 psi, 또는 약 300 내지 약 400 psi인, 방법.

청구항 151

제100항 내지 제148항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 200 psi, 약 250 psi, 약 300 psi, 약 350 psi, 약 400 psi, 약 450 psi, 약 500 psi, 약 550 psi, 약 600 psi, 약 650 psi, 약 700 psi, 약 750 psi, 약 800 psi, 약 850 psi, 약 900 psi, 약 950 psi, 또는 약 1000 psi인, 방법.

청구항 152

제100항 내지 제148항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 330 psi인, 방법.

청구항 153

제100항 내지 제152항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 10:1 내지 약 1:10인, 방법.

청구항 154

제100항 내지 제153항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 5:1 내지 약 0.5:1인, 방법.

청구항 155

제100항 내지 제154항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 4:1 내지 약 1:1인, 방법.

청구항 156

제100항 내지 제155항 중 어느 한 항에 있어서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 3:1인, 방법.

청구항 157

제100항 내지 제156항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 하기를 추가로 포함하는, 방법:

생성물 혼합물을 모니터링하는 단계;

공급물 혼합물로부터 미반응 구성요소 및 부분 반응 구성요소를 포획하여 재순환 가스 혼합물을 생산하는 단계;

재순환 가스 혼합물을 공급물 혼합물과 조합하는 단계; 및

공급물 혼합물에 대한 재순환 가스 혼합물의 비를 조정하는 단계.

청구항 158

제157항에 있어서, 생성물 혼합물을 모니터링하는 단계는 열 전도도 검출기 및 적외선 검출기가 장착된 합성 가스(syngas) 분석기로 생성물 혼합물을 분석하는 것을 포함하는, 방법.

청구항 159

제157항 또는 제158항에 있어서, 반응기에 도입된 공급물 혼합물 및 재순환 가스 혼합물의 GHSV는 약 10 내지 약 20000인, 방법.

청구항 160

제157항 또는 제158항에 있어서, 반응기에 도입된 공급물 혼합물 및 재순환 가스 혼합물의 GHSV는 약 10 내지

약 100인, 방법.

청구항 161

제100항 내지 제160항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 촉매를 적어도 8,000시간 동안 공급물 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 162

제100항 내지 제160항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 촉매를 적어도 96시간 동안 공급물 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 163

제100항 내지 제160항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 촉매를 적어도 24시간 동안 공급물 혼합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 164

제100항 내지 제163항 중 어느 한 항에 있어서, 생성물 혼합물 및 이성질화 가스를 이성질화 온도 및 이성질화 압력에서 이성질화 촉매와 접촉시켜 선형 파라핀, 분지형 파라핀, 및/또는 나프텐을 포함하는 이성질화 생성물 혼합물을 제공하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 165

제164항에 있어서, 이성질화 가스는 H_2 , 탄화수소, 합성 가스(CO/H_2), 또는 플레어 가스, 폐 가스, 또는 천연 가스이거나 이로부터 유래된 가스로부터 선택되는, 방법.

청구항 166

제165항에 있어서, 이성질화 가스는 H_2 인, 방법.

청구항 167

제165항에 있어서, 이성질화 가스는 합성 가스인, 방법.

청구항 168

제165항에 있어서, 이성질화 가스는 탄화수소, 예컨대 CH_4 , 에탄, 프로판, 또는 부탄인, 방법.

청구항 169

제165항에 있어서, 이성질화 가스는 플레어 가스, 폐 가스, 또는 천연 가스이거나 이로부터 유래되는, 방법.

청구항 170

제165항에 있어서, 이성질화 가스는 CH_4 인, 방법.

청구항 171

제164항 내지 제170항 중 어느 한 항에 있어서, 이성질화 온도는 약 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 약 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인, 방법.

청구항 172

제164항 내지 제171항 중 어느 한 항에 있어서, 이성질화 압력은 약 50 psi 내지 약 1000 psi인, 방법.

청구항 173

제164항 내지 제172항 중 어느 한 항에 있어서, 이성질화 생성물 혼합물은 선형 파라핀, 분지형 파라핀, 및 나프텐을 포함하는 C_{9-15} 탄화수소를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2022년 1월 11일에 출원된 미국 특허 가출원 번호 63/298,402; 및 2022년 9월 22일에 출원된 미국 특허 가출원 번호 63/409,085에 대한 우선권을 주장한다. 이들 출원 각각의 전문은 본원에 참조로 통합된다.

배경 기술

[0003] 배경

[0004] 대기 중 이산화탄소 농도가 증가함에 따라 공기 중 이산화탄소를 제거하는 기술을 개발하는 것이 사회 복지, 인류 건강, 에너지 안보 관점에서 유리해지고 있다. 이산화탄소 전환 기술은 CO₂의 공기 포획과 커플링될 때 운송 비용이나 유해 위험도 없이 전 세계 어디에서나 현장에서 상용 화학 물질을 생산할 수 있는 추가적인 이점을 가지고 있다. 공기 중 CO₂ 제거에 대한 필요성은 태양광발전 및 풍력 터빈과 같은 재생 가능한 발전 방법의 전 세계적으로 활용도가 증가하고 있는 것과 관련이 있다. 이와 같은 기술은 저녁에 지고 아침에 뜨는 태양과 간헐적으로 부는 바람과 같은 간헐적인 에너지원을 사용한다. 따라서, 이러한 공급원으로부터 전력망으로의 전기 공급은 일부 지점에서 급증하고 다른 지점에서는 낮아진다. 이는 전기를 간헐적으로 이용하여 원하는 생성물을 현장에서 생산할 수 있는 기술의 기회를 제공한다.

[0005] 이산화탄소로부터 화학물질을 생산하기 위해 이용가능한 기술 중에서, 탄소-중립 수소 가스를 생산하는 등가 시스템 또는 물 전해조로부터 재생 가능하게 유래된 수소 가스를 사용하여 이산화탄소 또는 일산화탄소의 수소화는 재생 가능한(태양, 바람, 수력 등) 전기에 의해 완전히 전력을 공급받을 수 있다. 이와 같은 방법은 외부 에너지원을 사용하여 탄소계 공급원료(이산화탄소 또는 일산화탄소) 및 물을 탄화수소 화학물질로 전환시키는데; 이는 지구상에서 생명체를 존재하게 하는 기본적인 광합성 과정과 유사하다. 예를 들어, 식물은 광합성을 사용하여 이산화탄소, 물, 및 태양 에너지를 당 및 기타 복합 탄화수소를 생성하여 화학 에너지로 전환시킨다. 이는 탄소계 화합물의 화학적 결합에 태양으로부터의 에너지를 효과적으로 저장한다. 이 공정은 지구의 생태계를 지탱하고 대기 중 이산화탄소 농도의 균형을 수십억 년 동안 유지해 왔다.

[0006] 지난 세기 동안, 인간은 화석 연료와 같은 광합성의 부산물을 활용하여 현대 생활에 필요한 에너지를 제공해왔다. 이는 수백만 년 동안 광합성에 의해 이전에 화석 연료로 격리되었던 수백만 톤의 이산화탄소를 지구의 대기로 방출시켰다. 과학적 증거는 인위적 원인으로 인해 대기 중 이산화탄소 농도가 급격히 증가하는 것이 잠재적으로 지구 기후에 재앙적일 수 있음을 지적한다. 따라서, 이산화탄소를 격리하기 위해 자연적인 공정을 모방하는 탄소-음성 공정의 개발은 지구의 미래에 매우 중요하며, 이러한 발명 중 하나를 개시하는 것이 본 출원의 목적이다.

발명의 내용

[0007] 특정 측면에서, 본 개시내용은 구리; 아연; 철 또는 코발트로부터 선택된 하나 이상의 제1 원소; 산소; 선택적으로, 알루미늄, V족, VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 및 XI족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소(예를 들어, 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 또는 팔라듐); 및 선택적으로, 하나 이상의 IA족 금속을 포함하고 촉매를 제공하며, 여기서 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 선택적인 제2 원소, 및 선택적인 IA족 금속의 총량의 약 1 내지 약 50 wt.%(예를 들어, 약 1 내지 약 10 wt.%, 약 25 내지 약 40 wt.%, 약 30 내지 약 40 wt.%, 또는 약 35 내지 약 50 wt.%)의 양으로 존재한다.

[0008] 특정 측면에서, 본 개시내용은 구리; 아연; 선택적으로, 코발트, 철, 또는 니켈로부터 선택된 하나 이상의 제1 원소; 산소; 선택적으로, 알루미늄; 선택적으로, V족, VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 및 XI족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소(예를 들어, 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 또는 팔라듐); 및 선택적으로, 하나 이상의 IA족 금속을 포함하는 구리 아연 알루미늄(CZA) 촉매를 제공하며, 여기서 구리 대 아연의 몰비는 약 1 내지 약 5이다.

[0009] 특정 측면에서, 본 개시내용은 하나 이상의 금속 - 바람직하게는 여기서 금속은 철임 -; 선택적으로 구리 및/또는 아연으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소; 선택적으로 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제, (예를 들어, 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 또는 팔라듐); 및 선택적으로

IA족 또는 IIA족 금속 프로모터를 포함하는 촉매를 제공한다.

[0010] 특정 측면에서, 본 개시내용은 본원에 개시된 촉매 및 선택적인 추가의 지지체를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다.

[0011] 특정 측면에서, 본 개시내용은 공침, 습식 함침, 또는 볼 밀링, 또는 이들의 조합에 의해 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 방법과 같은, 본원에 개시된 촉매 또는 촉매 조성물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0012] 특정 측면에서, 본 개시내용은 CO₂, CO, 또는 둘의 혼합물을 액체 생성물 혼합물로 환원시키는 방법을 제공하며, 이는 본원에 개시된 촉매 또는 다른 촉매 조성물을 환원 온도 및 환원 압력에서 CO₂, CO, 또는 둘의 혼합물 및 환원제 가스를 포함하는 공급물 혼합물과 접촉시킴으로써, 액체 생성물 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다.

[0013] 특정 측면에서, 본 개시내용은 하나 이상의 파라핀 금속 산화물; 선택적으로 지지체; 및 선택적으로 하나 이상의 금속 첨가제를 포함하는 촉매를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 예시적인 코발트 구리 아연 촉매, 즉 직쇄 알칸에 의해 생산된 탄화수소 혼합물 중의 1차 개별 탄화수소 화합물을 식별하는 가스 크로마토그램을 나타낸다.

도 2는 직쇄 알칸 및 1차 올레핀을 포함하는 예시적인 철 구리 아연 촉매에 의해 생산된 탄화수소 혼합물 중의 1차 개별 탄화수소 화합물을 식별하는 가스 크로마토그램을 나타낸다.

도 3은 2차 올레핀, 방향족, 및 사이클로알칸을 포함하는 예시적인 철 구리 아연 촉매에 의해 생산된 탄화수소 혼합물 중의 개별 탄화수소 화합물을 식별하는 확대된 가스 크로마토그램을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이산화탄소 격리에 대한 주요 장애물 중 하나는 이산화탄소 또는 일산화탄소를 유용한 화학 물질로 효과적으로 이용하고 촉매 변환하는 것이다. 식물은 탈수소효소 효소를 통해 이를 달성하며, 이는 전이 금속을 이용하여 이산화탄소를 일산화탄소, 포름산, 또는 셀룰로오스의 다른 여러 빌딩 블록으로 수소화하는 것을 촉매한다. 인공 시스템은 이 경로를 모방하려고 시도했으며, 이산화탄소 변환을 위한 화학적 방법은 수십 년 동안 알려져 왔다. 그러나 이들 중 대다수는 대규모 배포에 비현실적인 에너지 요구사항을 가지고 있다.

[0016] 탄소질 공급원료로부터 화학물질을 생산하기 위해, 피셔-트롭쉬(FT) 공정은 오늘날 연료 생산을 위해 가장 널리 사용되는 석유화학 공정 중 하나이다. 1922년에 피셔 및 트롭쉬가 알칼리성 철 촉매를 사용하여 원래 보고된 바와 같이, FT 공정은 상승된 온도 및 압력에서 CO 및 H₂의 혼합물을 이용하여 파라핀 및 다른 탄화수소를 생산한다. 거의 모든 현대의 FT 공정은 산화알루미늄(Al₂O₃) 지지체 상에 침착된 코발트, 철, 탄화철, 또는 루테튬으로 구성된 상용 촉매를 사용한다. FT 공정의 경제성을 개선하는 궁극적인 목표로 이러한 촉매의 수천 가지 변형이 생산되었다. 이러한 개선된 경제성은 촉매 개발 관점에서, 촉매의 시공간 수율을 증가시켜 더 작고 더 효율적인 반응기 설계를 가능하게 하거나, 탄화수소 생성물의 분포를 좁히거나, 비경제적 부산물에 대한 선택도를 감소시킴으로써 달성될 수 있다.

[0017] FT 공정으로부터의 생성물 분포는 FT 촉매의 표면 상에서 CH_x 반응 중간체의 중합을 특징으로 한다. CH_x 단량체는 FT 촉매의 표면 상에서 상이한 탄소수의 C_yH_z 중간체로 중합되며, 이는 추가의 수소화 또는 탈수소화 하에 파라핀, 올레핀, 및 다른 탄화수소 화합물을 형성한다. FT 공정에서, FT 촉매의 표면 상의 활성 CH_x 및 C_yH_z 종의 C-C 커플링은 제어하기가 어려우며, 이는 탄화수소 생성물의 통계적 분포로 이어진다. FT에서의 탄화수소 생성물의 분포는 앤더슨-술츠-플로리(ASF) 모델에 의해 예측되며, 통상적으로 ASF 분포로 지칭된다. ASF 모델은 FT 촉매의 친핵성, 활성 부위의 환원성 화학 전위, C-C 커플링을 위한 촉매의 유효성, 및 FT 반응기에서의 반응 조건에 의해 영향을 받는 사슬 성장 확률 변수에 따라 달라진다.

[0018] 전형적인 ASF 분포에서, 낮은 사슬 성장 확률이 있는 경우 더 가벼운 탄화수소(펜탄보다 작음)가 높은 선택도로 생성된다. 더 큰 사슬 성장 확률(1에 접근함)에서 21 초과 탄소수를 갖는 더 무거운 탄화수소가 예상된다. 합성 원유(synthetic crude oil)(합성 원유(syncrude))를 생산하는 현재 산업용 FT 공정은 1 내지 80의 탄소수를 갖는 널리 분포된 탄화수소 제생성물을 생산한다. 이는 지속 가능한 디젤 또는 항공 연료로서 사용하기에 적합

한 탄화수소 혼합물을 생산하기 위해 분별 및 수소화처리를 포함하지만 이에 제한되지 않는 실질적인 다운스트림 처리를 필요로 하며, 여기서 8 내지 20의 탄소수의 포화 알칸이 바람직하다. 이와 같이, 지속 가능한 항공 연료와 같은 특정 연료 생성물이 요구될 때 FT 공정의 전체 수율이 감소된다. 예를 들어, ASF 모델을 따르는 산업용 FT 공정은 10 내지 20의 탄소수가 대략 39%인 생성물에 대해 최대 선택도를 갖는다. 따라서 ASF 모델에서 벗어날 수 있는 화학을 사용하여 가스에서 액체로의 공정을 개발하는 것이 바람직하다.

[0019] 합성 가스(synthesis gas)(합성 가스(syngas))를 사용하여 상용 화학 물질을 생산하는 또 다른 공정은 메탄올 생산이다. 구리-아연-알루미나 또는 "CZA" 촉매로 알려진, 알루미나 스캐폴드 상의 산화아연을 갖는 구리로 제조된 촉매는 전형적으로 일산화탄소 및 수소 가스로 구성된 합성 가스로부터 메탄올의 생산에 사용되며, 메탄올은 연간 수백만 톤의 규모로 생산되는 상용 화학 물질이다. CZA 촉매의 특정 변종은 또한 높은 선택도로 인해 CO₂를 메탄올로 수소화하는 데 유용하지만, 생성물 순도, 메탄 공동 생산, 및 제한된 촉매 수명과 같은 몇 가지 다른 단점을 겪는다. 그러나, 메탄올에 대한 이러한 높은 선택도는, 이러한 더 높은 알코올 또는 탄화수소가 요구될 수 있는 상황에 대해 더 높은 알코올 또는 탄화수소의 생산을 장해한다.

[0020] 이들 공정 중 임의의 공정에서, 중요한 구성요소는 탄소질 공급원료 및 수소 가스 (또는 수소 등가물)를 전환시키는 촉매이다. CO₂ 전환을 위한 촉매는 특히 CO₂가 다른 화합물로 전환하기 위해 상당한 양의 에너지를 필요로 한다는 점에서 큰 과제에 직면해 있다. 이는 안정성 및 활성을 CO₂ 전환을 위한 산업용 촉매의 핵심 과제로 만든다. CO₂의 열화학적 감소를 위한 일부 촉매는 학술 문헌에서 입증되었지만 높은 비용이나 열악한 안정성으로 인해 산업용으로 전환된 촉매는 없다. Ni계 촉매는 주로 CO₂를 CH₄로 수소화하는 데 사용된다. Co, Fe, Ru, Ir, Zn, Pd, Cu, 및 Rh 화합물은 또한 보다 높은 탄화수소 형성을 위한 CO₂ 수소화 촉매로서 사용되었다. 이중금속 및 삼중금속 촉매에서 특정 비를 갖는 이들 원소의 여러 조합이 또한 시도되었다. 그러나, 대규모 상업적 배치 (예를 들어, Ru, Ir, 및 Rh와 같은 Pt-족 금속이 아님)에 적합한 상거열 저비용 금속(예컨대, Cu, Zn, Fe, Co, 또는 Ni)에 기반한 촉매는 디젤 또는 항공 연료로서 사용하기에 적합한 CO₂의 파라핀 또는 다른 탄화수소로의 수소화를 위한 상업적 촉매로서 아직 입증되지 않았다.

[0021] 이는 부분적으로 이전에 보고된 화합물이 물질을 확장하는 데 필요한 안정성을 보여주지 않았기 때문인데, 이는 이러한 촉매가 반응기에서 기류하는 동안 덜 활성인 물질로 분해되기 때문이다. 또한 상업용 반응기 조건에서 생산되는 탄소 사슬 길이의 분포를 기반으로 하는 적절한 탄화수소에 대한 낮은 선택도 때문이다. 본 개시내용 이전에, 이 공정에 대한 안정적이고 효율적인 촉매의 결여로 인해, 먼저 (사바티에 공정에서와 같이) CO₂를 CO 또는 CH₄로 전환시키는 화학적 공정에서 별도의 단계 없이 이산화탄소를 디젤 또는 항공 연료에 사용하기에 적합한 탄화수소 생성물로 전환시키는 상업적 화학 공정은 알려져 있지 않았다.

[0022] 본 개시내용은 구리 및 산화아연으로 제조된 촉매, 선택적으로 장쇄 탄화수소로의 CO₂ 전환을 위해 철 또는 코발트로부터 선택된 금속을 추가로 포함하고, 선택적으로 알루미나, 제올라이트, 또는 실리카와 같은 지지체 물질을 포함하는 촉매, 뿐만 아니라 CO₂로부터 탄화수소의 생산을 위해 이러한 촉매를 사용하는 방법을 제공한다. 본원에 추가로 기재된 바와 같이, 본 발명의 촉매는 탄소-탄소 결합 형성을 촉진하는 금속으로서 제1 원소(Co 또는 Fe)를 포함한다. 이전에는, 알루미나(CZA) 촉매에 구리 및 산화아연과 같은 구리-아연 계열 촉매가 파라핀과 같은 다중-탄소 생성물에 대한 CO₂ 수소화에 적합한 촉매로 입증되지 않았다. 다른 이점 중에서, 본 개시내용의 변형된 구리 아연 촉매는 탄소질 공급원료, CO₂, CO, 또는 CH₄로부터 탄화수소의 생산을 임의의 다른 보고된 CZA 또는 FT 촉매보다 더 높은 속도로 촉매한다. 이들 촉매는 또한 작동 중에 기체 부산물, 예를 들어 CH₄의 형성을 억제하기 위해 사용될 수 있어, 다중-패스 가스에서 액체로의 반응기에서 생성물 가스 재순환 동안 미반응 가스의 효과적인 재순환을 추가로 가능하게 한다.

[0023] 특정 실시양태에서, 본 개시내용은 산화철을 포함하는 촉매를 제공하며, 선택적으로 구리 및/또는 아연으로부터 선택된 하나 이상의 추가 금속을 추가로 포함한다. 이러한 특정 실시양태에서, 하나 이상의 추가 금속은 (예를 들어, 금속 프로모터로서 작용함으로써) CO₂ 활성화 및 전환을 돕는다. 추가의 실시양태에서, 산화철을 포함하는 촉매는 알루미나, 제올라이트, 또는 실리카를 포함하는 지지체를 추가로 포함한다. 특정 실시양태에서, 산화철을 포함하는 촉매는 CO₂를 장쇄 탄화수소로 전환시키는 데 유용하다.

[0024] 본원에 추가로 기재된 바와 같이, 본 개시내용의 촉매는 바람직하게는 CO₂ 활성화를 촉진하는 금속으로서 하나

이상의 추가 금속(Cu 및/또는 Zn)을 포함한다. 이전에는, 산화철 촉매와 같은 철 계열 촉매가 파라핀과 같은 다중-탄소 생성물에 대한 CO₂ 수소화를 위한 유능한 촉매로 입증되지 않았다.

[0025] 특정 측면에서, 본 개시내용은 단일 반응기에서 CO₂ 및 H₂로부터 장쇄 탄화수소를 생산하기 위한 화학적 공정을 제공한다. 상기 공정은 다중-탄소 중, 및 특히 6 내지 20의 탄소수를 갖는 장쇄 알칸을 생산한다는 점에서 이전의 CZA-기반 공정으로부터 신규하며, 여기서 이전의 CZA-기반 공정은 1 내지 약 5의 탄소수를 갖는 생성물만을 생산하였다. 또한, 상기 공정은 해당 CO₂가 CO가 아닌 공급원료라는 점에서 FT-기반 공정과 상이하다. 전형적인 코발트-촉매화된 FT 공정의 공급원료 스트림 중의 CO₂의 농도를 증가시키면, 반응기는 당업자에게 공지된 바와 같이, 독점적으로 메탄을 생산하게 된다. 따라서, 본 발명은 CO₂ 및 H₂로 구성된 공급원료 스트림으로 메탄이 거의 또는 전혀 생산되지 않는 촉매 및 반응 조건을 사용함으로써 가스에서 액체로의 화학에서 유의한 진전을 나타낸다. 일부 실시양태에서, 본 발명은 코발트를 사용하여 C-C 결합 및 사슬 성장을 촉진하면서 동시에 반응기 조건, 반응 생성물의 적응적 모니터링, 및 촉매 조성물의 조합을 통해 CH₄의 생산을 예방한다.

[0026] 특정 측면에서, 본 개시내용은 알코올 중간체를 통해 단일 반응기에서 CO₂ 및 H₂로부터 장쇄 탄화수소를 생산하는 화학적 공정을 제공한다. 일부 실시양태에서, 알코올은 장쇄 탄화수소와 공동-생산된다. 일부 실시양태에서, 장쇄 탄화수소와 함께 공동-생산된 알코올은 주로 메탄올이다. 일부 실시양태에서, 알코올은 단일 반응기에서 발생하는 화학 반응에서 장쇄 탄화수소의 중간체이다. 이러한 경우에, 장쇄 탄화수소의 생산은 먼저 알코올을 생산한 다음, 알코올을 탈수시켜 결합된 CH_x 중간체 또는 유리 올레핀, 예컨대 에틸렌 또는 프로필렌을 생산함으로써 달성된다. 결합된 CH_x 중간체 또는 유리 올레핀은 추가로 올리고머화되어 장쇄 탄화수소를 생산한다. 일부 실시양태에서, 알코올은 단일 반응기에서 발생하는 화학 반응에서 장쇄 탄화수소에 대한 부생성물(side-product)이다.

[0027] 특정 측면에서, 본 개시내용은 ASF 분포를 따르지 않는 탄소질 공급원료로부터 장쇄 탄화수소를 생산하기 위한 화학적 공정을 제공한다. 일부 실시양태에서, ASF 분포는 레거시 FT 공정으로부터의 기계론적 고유성 때문에 벗어난다. 일부 실시양태에서, 본 발명은 레거시 FT 공정보다 디젤 및 항공 연료에 대해 원하는 탄화수소의 더 좁은 분포를 생산하는 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 본 발명은 6 내지 26의 탄소수를 갖는 선형 알칸을 선택적으로 생산하는 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 본 발명은 8 내지 16의 탄소수를 갖는 선형 알칸을 선택적으로 생산하는 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 본 발명은 6 내지 30의 탄소수를 갖는 탄화수소를 선택적으로 생산하는 방법을 제공한다.

[0028] 특정 측면에서, 본 개시내용은 Co- 및 Fe- 촉진 촉매 사이에 뚜렷한 차이를 갖는 탄소질 공급원료로부터 장쇄 탄화수소를 생산하는 촉매를 제공한다. 도 1에 도시된 바와 같이, 공동-촉진된 구리 아연 촉매는 전형적으로 장쇄 탄화수소를 완전히 수소화하여 6 내지 30의 다양한 탄소수의 포화 직쇄 알칸을 생산한다. 도 2에 도시된 바와 같이, Fe-촉진 구리 아연 촉매는 전형적으로 장쇄 탄화수소를 부분적으로 수소화하여 포화 알칸, 올레핀, 뿐만 아니라 더 작은 농도의 분지형 및 사이클로알칸, 방향족, 알코올, 및 카르복실산의 혼합물을 생산한다. 일부 실시양태에서, 본 발명은 분지가 발생하거나 반응 중간체가 수소화되는 정도를 제어하기 위해 구리 및 산화아연으로 구성된 촉매에서 다양한 비로 Co 및 Fe 둘 모두를 사용한다. 일부 실시양태에서, Co:Fe의 비는 100:1, 50:1, 20:1, 10:1, 5:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20, 1:50, 또는 1:100이다.

[0029] 특정 측면에서, 본 개시내용은 부산물의 형성 없이, 단일 반응기에서 CO₂ 및 H₂로부터 장쇄 탄화수소를 연속적으로 생산하기 위한 반응기의 적응적 모니터링을 위한 방법을 제공한다. CO₂ 및 H₂로부터 장쇄 탄화수소를 생산하기 위한 반응기 시스템의 작동 동안, 임의의 기체 부산물 없이 액체 생성물의 생산을 가능하게 하는 온도, 압력, 및 가스 조성의 좁은 작동 윈도우가 존재한다. 본 발명은 가스에서 액체로의 반응기 시스템에서 기체 재순환 루프의 조성의 실시간 모니터링 및 공급물 가스 비 및 온도의 적응적 조정의 방법을 제공한다. 일부 실시양태에서, 기체 재순환 루프의 조성의 실시간 모니터링은 합성 가스 분석기에 의해 달성되며, 이는 열 전도도 검출을 사용하여 H₂의 상대 농도를 결정하고, 적외선 검출을 사용하여 CO₂, CO, CH₄, 및 다른 탄화수소의 상대 농도를 결정한다. 일부 실시양태에서, 소프트웨어 또는 오퍼레이터 개입을 사용하여, CH₄와 같은 재순환 불가능한 부산물의 형성을 회피하기 위해 검출기의 배출구 조성에 기반하여 CO₂ 및 H₂의 공급 비를 조정한다.

[0030] 촉매

- [0031] 특정 측면에서, 본 개시내용은 구리; 아연; 철 또는 코발트로부터 선택된 하나 이상의 제1 원소; 산소; 선택적으로, 알루미늄; 선택적으로, V족, VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 및 XI족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소(예를 들어, 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 팔라듐, 백금, 또는 니켈); 및 선택적으로, 하나 이상의 IA족 금속을 포함하는 촉매를 제공하며, 여기서, 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 선택적인 제2 원소, 및 선택적인 IA족 금속의 총량의 약 1 내지 약 40 wt.%(예를 들어, 약 1 내지 약 10 wt.%, 약 25 내지 약 40 wt.%, 약 30 내지 약 40 wt.%, 또는 약 35 내지 약 40 wt.%)의 양으로 존재한다.
- [0032] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 선택적인 제2 원소, 및 선택적인 IA족 금속의 총량의 약 0.5 wt.%, 약 1 wt.%, 약 2 wt.%, 약 3 wt.%, 약 4 wt.%, 약 5 wt.%, 약 6 wt.%, 약 7 wt.%, 약 8 wt.%, 약 9 wt.%, 약 10 wt.%, 약 11 wt.%, 약 12 wt.%, 약 13 wt.%, 약 14 wt.%, 약 15 wt.%, 약 16 wt.%, 약 17 wt.%, 약 18 wt.%, 약 19 wt.%, 약 20 wt.%, 약 21 wt.%, 약 22 wt.%, 약 23 wt.%, 약 24 wt.%, 약 25 wt.%, 약 26 wt.%, 약 27 wt.%, 약 28 wt.%, 약 29 wt.%, 약 30 wt.%, 약 31 wt.%, 약 32 wt.%, 약 33 wt.%, 약 34 wt.%, 약 35 wt.%, 약 36 wt.%, 약 37 wt.%, 약 38 wt.%, 약 39 wt.%, 또는 약 40 wt.%의 양으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제1 원소는 구리, 아연, 하나 이상의 제1 원소, 선택적인 제2 원소, 및 선택적인 IA족 금속의 총량의 총량의 1-10 wt.%, 10-20 wt.%, 또는 20-30 wt.%, 20-25 wt.%, 22-24 wt.%, 25-40 wt.%, 30-40 wt.%, 또는 35-40 wt.%의 양으로 존재한다.
- [0033] 일부 실시양태에서, 촉매는 환원된 구리 금속 나노입자 및 알루미늄-변형된 산화아연의 코발트-매립된 상호연결된 매트릭스를 포함한다. 일부 실시양태에서, 코발트는 산화코발트로서 존재한다. 일부 실시양태에서, 구리는 산화구리로서 존재한다. 일부 실시양태에서, 코발트 대 구리 대 아연(Co:Cu:Zn)의 몰비는 코발트의 경우 약 0.1-3, 구리의 경우 1-4, 및 아연의 경우 0.5-1.5이다. 일부 실시양태에서, Co:Cu:Zn 비는 코발트의 경우 1-2, 구리의 경우 1-3, 및 아연의 경우 0.5-1의 범위이다. 일부 실시양태에서, Co:Cu:Zn 비는 대략 1:2.5:1이다. 일부 실시양태에서, 아연은 바람직하게는 구리의 몰 함량의 0.3 - 1이다. 일부 실시양태에서, 코발트는 바람직하게는 구리의 몰 함량의 0.1 - 1이다.
- [0034] 일부 실시양태에서, 촉매는 환원된 구리 금속 나노입자 및 알루미늄-변형된 산화아연의 철-매립된 상호연결된 매트릭스를 포함한다. 일부 실시양태에서, 철은 산화철로서 존재한다. 일부 실시양태에서, 구리는 산화구리로서 존재한다. 일부 실시양태에서, 철 대 구리 대 아연(Fe:Cu:Zn)의 몰비는 철의 경우 약 0.05-3, 구리의 경우 1-4, 및 아연의 경우 0.5-4이다. 일부 실시양태에서, Fe:Cu:Zn 비는 철의 경우 0.4-2, 구리의 경우 1-3, 및 아연의 경우 0.5-3의 범위이다. 일부 실시양태에서, Fe:Cu:Zn 비는 대략 1:2.3:2.3이다. 일부 실시양태에서, 아연은 바람직하게는 구리의 몰 함량의 0.3 - 1이다. 일부 실시양태에서, 철은 바람직하게는 구리의 몰 함량의 0.5 - 5이다.
- [0035] 특정 실시양태에서, 본 개시내용의 촉매는 구리, 예를 들어 환원된 구리 나노입자, 및 철 지지체 상에 지지된 산화아연을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 철 지지체는 산화철이다. 또 다른 실시양태에서, 구리는 산화구리로서 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 촉매는 철의 경우 약 0.05 내지 약 3, 구리의 경우 약 1 내지 약 3, 및 아연의 경우 약 0.5 내지 약 3인 Fe:Cu:Zn 비로 철, 구리, 및 아연을 포함한다. 특정 실시양태에서, Fe:Cu:Zn 비는 철의 경우 약 0.4 내지 약 3, 구리의 경우 약 0.4 내지 약 3, 및 아연의 경우 약 0.4 내지 약 3이다. 특정 바람직한 실시양태에서, Fe:Cu:Zn 비는 약 2.3:1:1이다. 특정 바람직한 실시양태에서, 촉매는 구리의 몰 함량의 약 0.3 내지 약 1배인 아연의 몰 함량을 포함한다. 특정 바람직한 실시양태에서, 촉매는 구리의 몰 함량의 약 0.5 내지 약 5배인 철의 몰 함량을 포함한다.
- [0036] 일부 실시양태에서, 촉매는 전이, 또는 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 VI족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 VII족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 VIII족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 IX족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 X족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 XI족 금속으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소를 포함한다.
- [0037] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 팔라듐, 백금, 또는 니켈을 포함한다.
- [0038] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 니켈을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 은

을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 팔라듐을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 니오븀을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 망간을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 지르코늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 몰리브덴을 포함한다.

[0039] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15 내지 약 2의 몰비로 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15 내지 약 1.5의 몰비로 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15 내지 약 1의 몰비로 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15 내지 약 0.75의 몰비로 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15 내지 약 0.5의 몰비로 하나 이상의 제2 원소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15 내지 약 0.25의 몰비로 하나 이상의 제2 원소를 포함한다.

[0040] 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 0.5 내지 약 5의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 1 내지 약 10의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 2 내지 약 9의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 2.3 내지 약 8.4의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 2.3의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 8.4의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 1.5의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 1.0의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 0.75의 몰비로 구리를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 제1 원소에 대해 약 0.5의 몰비로 구리를 포함한다.

[0041] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.3 내지 약 3의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.3 내지 약 3의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.4 내지 약 1의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 1.5의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 1.0의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.75의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.5의 몰비로 아연을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.4의 몰비로 아연을 포함한다.

[0042] 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 니오븀을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 니오븀으로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 니오븀은 구리에 대해 약 0.05 내지 약 1의 몰비로 존재한다. 일부 실시양태에서, 니오븀은 구리에 대해 약 0.2의 몰비로 존재한다. 일부 실시양태에서, 니오븀은 구리에 대해 약 0.3의 몰비로 존재한다. 일부 실시양태에서, 니오븀은 구리에 대해 약 0.1의 몰비로 존재한다.

[0043] 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 IA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.01 내지 약 1.0의 몰비로 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.05 내지 약 0.50의 몰비로 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.20 내지 약 0.50의 몰비로 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.30 내지 약 0.50의 몰비로 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.40 내지 약 0.50의 몰비로 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.15의 몰비로 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다.

[0044] 일부 실시양태에서, 촉매는 하나 이상의 IA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 칼륨, 나트륨 또는 세슘을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 칼륨, 나트륨 또는 세슘으로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 칼륨을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 나트륨을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 세슘을 포함한다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 칼륨으로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 나트륨으로 이루어진다. 일부 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 세슘으로 이루어진다.

[0045] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.05, 약 0.09, 약 0.1, 약 0.15, 약 0.2, 약 0.25, 약 0.3, 약 0.35, 약 0.4, 약 0.45, 또는 약 0.5의 몰비로 칼륨을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.09의 몰비로 칼륨을 포함한다.

[0046] 특정 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1 내지 약 10의 몰비로 철을 포함한다. 추가의 실시양태에서, 촉

매는 구리에 대해 약 0.1 내지 약 1의 몰비로 철을 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1 내지 약 0.2의 몰비로 철을 포함한다. 특정 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.5 내지 약 1의 몰비로 철을 포함한다. 특정 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1, 약 0.2, 약 2, 약 3, 약 4, 약 5, 약 6, 약 7, 약 8, 약 9, 및 약 10으로부터 선택된 몰비로 철을 포함한다.

[0047] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1 내지 약 10의 몰비로 알루미늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1 내지 약 1의 몰비로 알루미늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1 내지 약 0.2의 몰비로 알루미늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.5 내지 약 1의 몰비로 알루미늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.1의 몰비로 알루미늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 구리에 대해 약 0.2의 몰비로 알루미늄을 포함한다.

[0048] 일부 실시양태에서, 촉매는 산화아연을 포함한다.

[0049] 일부 실시양태에서, 촉매는 산화구리를 포함한다.

[0050] 일부 실시양태에서, 촉매는 산화코발트를 포함한다.

[0051] 일부 실시양태에서, 촉매는 산화철을 포함한다.

[0052] 일부 실시양태에서, 촉매는 산화니켈을 포함한다.

[0053] 일부 실시양태에서, 촉매는 알루미늄이나를 포함한다.

[0054] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속은 나트륨 또는 세슘을 포함하거나 이로 이루어진다. 본 개시내용의 촉매에서, 칼륨을 나트륨 또는 세슘으로 대체하는 것은 촉매 활성화에 실질적으로 영향을 미치지 않으며, 나트륨 및 세슘 둘 모두는 칼륨이 제공하는 동일한 안정성을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 이는 칼륨, 나트륨 또는 세슘의 선택이 활성화에 크게 영향을 미치는 알려져 있는 합성 가스 촉매와 대조된다.

[0055] 일부 실시양태에서, 촉매는 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하거나 이로 이루어지며, 여기서 알루미늄은 구리에 대해 약 0.02 내지 약 3의 몰비로 존재한다. 일부 실시양태에서, 알루미늄은 구리에 대해 약 0.1 내지 약 0.8의 몰비로 존재한다. 일부 실시양태에서, 알루미늄은 구리에 대해 약 0.7의 몰비로 존재한다. 일부 실시양태에서, 알루미늄은 구리 및 아연의 표면적을 증가시키기 위해 지지체로서 첨가되거나, 예를 들어 제1 원소, 구리, 및 아연 전구체와의 알루미늄 질산염 공침으로부터 촉매의 구성요소로서 인시츄(in-situ)에서 생산될 수 있다.

[0056] 특정 실시양태에서, 촉매는 산화철(예를 들어, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , 및/또는 FeO) 및 구리를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 철은 구리에 대해 약 0.2 내지 약 20의 몰비로 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 철은 구리에 대해 약 0.2 내지 약 10, 약 0.2 내지 약 5, 약 0.2 내지 약 2, 약 0.2 내지 약 1, 약 0.2 내지 약 0.5, 약 1 내지 약 20, 약 1 내지 약 10, 또는 약 1 내지 약 2의 몰비로 존재한다. 또 다른 실시양태에서, 철은 구리에 대해 약 1, 약 2, 약 5, 약 10, 약 15, 및 약 20으로부터 선택된 몰비로 존재한다.

[0057] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리 및 아연의 표면적을 증가시키는 지지체로서 산화철을 포함한다. 다른 실시양태에서, 산화철은 예를 들어 질산철을 구리 및 아연 전구체와 공침시킴으로써 촉매의 구성요소로서 인시츄에서 생산된다.

[0058] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리, 산화아연, 코발트, 및 알루미늄이나를 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 구성요소의 몰비는 상기 기재된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 촉매는 코발트; 코발트에 대해 약 8.4의 몰비의 구리; 코발트에 대해 약 3.3의 몰비의 아연, 및 코발트에 대해 약 1.8의 몰비로 알루미늄을 갖는 알루미늄이나를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 코발트에 대해 약 8.4의 몰비의 구리; 코발트에 대해 약 3.3의 몰비의 산화아연; 및 코발트에 대해 약 0.9의 몰비의 알루미늄이나를 포함한다.

[0059] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리, 산화아연, 니켈, 및 알루미늄이나를 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 구성요소의 몰비는 상기 기재된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 촉매는 니켈; 니켈에 대해 약 2.5의 몰비의 구리; 코발트에 대해 약 1의 몰비의 아연, 및 니켈에 대해 약 0.7의 몰비의 알루미늄을 갖는 알루미늄이나를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 니켈에 대해 약 2.5의 몰비의 구리; 니켈에 대해 약 1의 몰비의 산화아연; 및 니켈에 대해 약 0.35의 몰비의 알루미늄이나를 포함한다.

[0060] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리, 산화아연, 철, 및 알루미늄이나를 포함한다. 일부 이러한 실시양태에서, 구성요소의 몰비는 상기 기재된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 촉매는 철; 철에 대해 약 2.3의 몰비의 구리; 철에 대해

약 2.3의 몰비의 아연, 및 하고, 철에 대해 약 0.8의 몰비의 알루미늄을 갖는 알루미늄을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 철에 대해 약 2.3의 몰비의 구리; 철에 대해 약 2.3의 몰비의 산화아연; 및 철에 대해 약 0.4의 몰비의 알루미늄을 포함한다.

[0061] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리, 산화아연, 코발트, 알루미늄, 및 IA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 구성요소의 몰비는 상기 기재된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 촉매는 코발트; 코발트에 대해 약 8.4의 몰비의 구리; 코발트에 대해 약 3.3의 몰비의 아연; 코발트에 대해 약 1.8의 몰비의 알루미늄을 갖는 알루미늄; 및 코발트에 대해 약 0.14의 몰비의 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 코발트에 대해 약 8.4의 몰비의 구리; 코발트에 대해 약 3.3의 몰비의 산화아연; 코발트에 대해 약 0.9의 몰비의 알루미늄; 및 코발트에 대해 약 0.14의 몰비의 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다.

[0062] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리, 산화아연, 니켈, 알루미늄, 및 IA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 구성요소의 몰비는 상기 기재된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 촉매는 니켈; 니켈에 대해 약 2.5의 몰비의 구리; 니켈에 대해 약 1의 몰비의 아연; 니켈에 대해 약 0.7의 몰비의 알루미늄을 갖는 알루미늄; 및 니켈에 대해 약 0.1의 몰비의 IA족을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 니켈에 대해 약 2.5의 몰비의 구리; 니켈에 대해 약 1의 몰비의 산화아연; 니켈에 대해 약 0.35의 몰비의 알루미늄; 및 니켈에 대해 약 0.1의 몰비의 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다.

[0063] 일부 실시양태에서, 촉매는 구리, 산화아연, 철, 알루미늄, 및 IA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 구성요소의 몰비는 상기 기재된 바와 같다. 일부 실시양태에서, 촉매는 철; 철에 대해 약 2.3의 몰비의 구리; 철에 대해 약 2.3의 몰비의 아연; 철에 대해 약 0.4의 몰비의 알루미늄을 갖는 알루미늄; 및 철에 대해 약 0.4의 몰비의 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 철에 대해 약 2.5의 몰비의 구리; 철에 대해 약 1의 몰비의 산화아연; 철에 대해 약 0.35의 몰비의 알루미늄; 및 철에 대해 약 0.1의 몰비의 하나 이상의 IA족 또는 IIA족 금속을 포함한다.

[0064] 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Al, O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 특정 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Fe, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Ni, Al, O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Fe, Al, O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Fe, Al, O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Al, O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Nb, Al, 및 O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Ni, Al, 및 O, 및 알칼리 금속을 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Mo, Al, 및 O, 및 알칼리 금속을 포함한다.

[0065] 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Fe, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Ni, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Fe, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Nb, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Ni, Al, 및 O를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매는 Cu, Zn, Co, Mo, Al, 및 O를 포함한다.

[0066] 특정 실시양태에서, 촉매 물질의 원소 조성은 $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoFeA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNbA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNiA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoMoA}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 또는 $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{A}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 이며, 여기서, A는 알칼리 금속이고, 추가로 원소 구성요소의 상대적인 양은 상기 기재된 바와 같다.

[0067] 특정 실시양태에서, 촉매 물질의 원소 조성은 $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNb}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{Nb}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 이며, 여기서, 원소 구성요소의 상대적인 양은 상기 기재된 바와 같다.

[0068] 일부 실시양태에서, 촉매는 Al_2O_3 상의 $\text{CuO}(\text{ZnO})$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{Co}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoK}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoFe}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{Fe}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoFeK}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{FeK}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNi}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNiK}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNb}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoNbK}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoMo}$, $\text{Cu}(\text{ZnO})\text{CoMoK}$ 중 하나의 예시적인 촉매로부터 선택되며, 여기서, 원소 구성요소의 상대적인 양은 상기 기재된 바와 같다. 이러한 특정 실시양태에서, 촉매는 대략 $\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}$, $\text{Cu}_{(2.5)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}$, $\text{Cu}_{(2.5)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{K}_{(0.1)}$, $\text{Cu}_{(1)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Fe}_{(1)}$, $\text{Cu}_{(1)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Fe}_{(1)}$, $\text{Cu}_{(1)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Fe}_{(1)}\text{K}_{(0.15)}$, $\text{Cu}_{(1)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Fe}_{(1)}\text{K}_{(0.15)}$, $\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Ni}_{(1)}$, $\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Ni}_{(1)}\text{K}_{(0.15)}$, $\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Nb}_{(1)}$, $\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Nb}_{(1)}\text{K}_{(0.15)}$.

$\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Mo}_{(1)}$, $\text{Cu}_{(2)}(\text{ZnO})_{(1)}\text{Co}_{(1)}\text{Mo}_{(1)}\text{K}_{(0.15)}$ 이다.

- [0069] 추가 측면에서, 하기를 포함하는 파라핀 생산용 촉매를 본원에 제공한다:
- [0070] 하나 이상의 금속;
- [0071] 선택적으로 구리 및 아연으로부터 선택된 하나 이상의 제2 원소;
- [0072] 선택적으로 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제;
- [0073] 선택적으로 IA족 또는 IIA족 금속 프로모터.
- [0074] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 금속은 코발트, 철, 니켈, 인듐, 이트륨, 란타넘 원소(lanthanide), 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 금속은 코발트이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 금속은 철이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 금속은 철 및 코발트의 조합이다.
- [0075] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 금속은 산화물, 질화물, 또는 탄화물의 형태로 존재한다. 추가 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 구리이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 아연이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 구리 및 아연이다. 특정 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 산화물, 질화물, 또는 탄화물의 형태로 존재한다.
- [0076] 특정 실시양태에서, 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제는, 존재하는 경우, 망간, 은, 니오븀, 지르코늄, 몰리브덴, 루테튬, 팔라듐, 백금, 또는 니켈로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, IA족 또는 IIA족 금속 프로모터는, 존재하는 경우, IA족 원소이다. 또 다른 실시양태에서, IA족 또는 IIA족 금속 프로모터는, 존재하는 경우, 리튬, 나트륨, 칼륨, 또는 세슘이다. 또 다른 실시양태에서, 하나 이상의 제2 원소는 하나 이상의 금속, 제2 원소, 선택적인 하나 이상의 VI족, VII족, VIII족, IX족, X족, 또는 XI족 금속 첨가제, 및 선택적인 IA족 또는 IIA족 금속 프로모터의 총량의 약 0.5 내지 약 40 wt.%의 양으로 존재한다.
- [0077] 특정 측면에서, 본 개시내용의 시스템 및 방법은 각각 생산된 탄화수소의 이성질화 또는 수소화 백분율을 위한 수소화 촉매 및 이성질화 촉매의 사용을 수반한다. 특정 실시양태에서, 본 개시내용의 수소화 촉매 및 이성질화 촉매는 하기 기재된 촉매로부터 독립적으로 선택될 수 있다.
- [0078] 특정 실시양태에서, 본 개시내용의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매는 알루미늄실리케이트 촉매, 예컨대 제올라이트이다. 추가의 실시양태에서, 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매는 AlCl_3 이다. 또 다른 실시양태에서, 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매는 Pt, Pd 등과 같은 전이 금속으로 도핑된다. 또 다른 실시양태에서, 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매는 베타-제올라이트 상의 Pt이다. 특정 실시양태에서, 본 개시내용의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매는 이성질화 촉매 금속, 및 제올라이트 지지체를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 이성질화 촉매 금속은 Pd, Pt, Ni-Co, Ni-W, 및 Ni-Mo로부터 선택된다. 또 다른 실시양태에서, 제올라이트 지지체는 SiAlO_x , $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$, Y-형 제올라이트, 베타-제올라이트, ZSM5, ZSM22, SAPO11, SAPO31, SAPO41, 및 TiO_2 로부터 선택된다. 추가의 실시양태에서, 이성질화 촉매 및 수소화 촉매는 Pt/ SiAlO_x , Pt/ $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$, Pt/ZSM5, Pt/ZSM22, Pt/SAPO, Ni-W/ SiAlO_x , Ni-W/ $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$, Ni-W/ZSM5, Ni-W/ZSM22, 및 Ni-W/SAPO로부터 독립적으로 선택된다.
- [0079] 특정 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 0.5 wt% 내지 약 40 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 0.5 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 1 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 10 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다. 특정 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 20 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 30 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다. 또 다른 실시양태에서, 이성질화 금속은 약 40 wt%의 이성질화 촉매 및/또는 수소화 촉매를 포함한다.
- [0080] 특정 실시양태에서, 이성질화 촉매가 Pt/ Al_2O_3 인 경우, 이성질화 온도는 약 250 °C이고 이성질화 압력은 약 750 psi이다. 특정 실시양태에서, 이성질화 촉매가 제올라이트계 촉매인 경우, 이성질화 온도는 약 300 °C이고 이성질화 압력은 약 750 psi이다.
- [0081] 촉매 조성물

- [0082] 특정 측면에서, 본 개시내용은 본원에 개시된 하나 이상의 촉매 및 추가의 지지체를 포함하는 촉매 조성물을 제공한다. 추가의 지지체는 촉매 지지체 역할을 할 수 있는 임의의 적합한 물질일 수 있다.
- [0083] 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 지르코늄, 세륨, 마그네슘, 이트륨, 란타넘, 아연, 및 주석으로부터 선택된 원소의 산화물, 질화물, 불화물, 실리케이트, 또는 탄화물로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함한다. 추가 실시양태에서, 추가의 지지체는 알루미늄, 실리콘, 티타늄, 지르코늄, 세륨, 마그네슘, 이트륨, 란타넘, 아연, 철, 및 주석으로부터 선택된 원소의 산화물, 질화물, 불화물, 실리케이트, 또는 탄화물로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함한다. 일부 바람직한 실시양태에서, 추가의 지지체는 γ -알루미나를 포함한다. 특정 실시양태에서, 추가의 지지체는 탄소, 실리카, 제올라이트, 알루미나, 산화지르코늄, 산화티타늄, 및 실리카 탄화물로부터 선택된다. 특정 실시양태에서, 추가의 지지체는 탄소, 실리카, 제올라이트, 알루미나, 산화철, 산화지르코늄, 산화티타늄, 및 실리카 탄화물로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 촉매의 일부로서 인시츄에서 형성되는 산화알루미늄이다. 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , ZnO , 및 TiO_2 로부터 선택되지만, 이에 제한되지 않는다. 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , ZnO , 및 TiO_2 로부터 선택된다. 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , SiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , 및 TiO_2 로부터 선택된다.
- [0084] 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 하나 이상의 탄소계 물질을 포함한다. 일부 실시양태에서, 탄소계 물질은 활성탄, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 산화 그래핀으로부터 선택된다.
- [0085] 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 메조다공성 물질이다. 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 약 0.01 내지 약 3.0 cc/g의 메조기공 부피를 갖는다.
- [0086] 일부 실시양태에서, 추가의 지지체는 약 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다. 일부 바람직한 실시양태에서, 본원에 개시된 추가의 지지체 및 촉매를 포함하는 촉매 조성물은 약 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 갖는다.
- [0087] 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 10 nm 내지 약 5 μm 의 평균 크기를 갖는 입자의 형태이다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 20 nm 내지 약 5 μm 의 평균 크기를 갖는 입자의 형태이다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 50 nm 내지 약 1 μm 의 평균 크기를 갖는 입자의 형태이다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 100 nm 내지 약 500 nm의 평균 크기를 갖는 입자의 형태이다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 50 nm 내지 약 300 nm의 평균 크기를 갖는 입자의 형태이다.
- [0088] 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 5 wt.% 내지 약 80 wt.%의 촉매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 5 wt.% 내지 약 70 wt.%의 촉매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 20 wt.% 내지 약 70 wt.%의 촉매를 포함한다. 일부 실시양태에서, 촉매 조성물은 약 30 wt.% 내지 약 70 wt.%의 촉매를 포함한다.
- [0089] 일부 실시양태에서, 지지체는 높은 표면적 스캐폴드이다. 일부 실시양태에서, 지지체는 메조다공성 실리카를 포함한다. 일부 실시양태에서, 지지체는 탄소 동소체를 포함한다.
- [0090] 일부 실시양태에서, 촉매는 나노입자 촉매이다. 일부 실시양태에서, 스캐폴드의 표면 상의 촉매의 입자 크기는 약 1 nm 내지 5 nm이다. 일부 실시양태에서, 스캐폴드의 표면 상의 촉매의 입자 크기는 약 5 nm 내지 100 nm이다. 일부 실시양태에서, 스캐폴드의 표면 상의 촉매의 입자 크기는 100-500 nm이다. 일부 실시양태에서, 응집되지 않은 입자는 입자 크기가 100-500 nm이다.
- [0091] **제조 방법**
- [0092] 본 개시내용의 촉매 및 촉매 조성물은 임의의 적합한 방법에 의해 제조될 수 있다. 특정 측면에서, 본 개시내용은 본원에 개시된 촉매 또는 촉매 조성물의 제조 방법을 제공하며, 이는 공침, 습식 함침, 또는 볼 밀링에 의해 촉매를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0093] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0094] (a) 코발트, 구리, 아연, 알루미늄, 염기, 및 물의 공급원을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계;
- [0095] (b) 제1 용액을 제1 온도에서 제1 기간 동안 가열함으로써, 제1 반응 혼합물을 생산하는 단계;

- [0096] (c) 제1 반응 혼합물을 제2 온도에서 제2 기간 동안 가열하여 물을 제거함으로써, 고체 전구체를 생산하는 단계; 및
- [0097] (d) 고체 전구체를 제3 온도에서 제3 기간 동안 가열함으로써, 촉매를 단리하는 단계.
- [0098] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0099] (a) 코발트, 구리, 아연, 철, 및 물의 공급원을 포함하는 제2 용액을 제공하는 단계;
- [0100] (b) 염기를 포함하는 제3 용액을 제공하는 단계;
- [0101] (c) 제3 용액을 제3 온도에서 제3 기간 동안 가열하는 단계;
- [0102] (d) 제3 용액에 알루미늄을 첨가함으로써, 제2 반응 혼합물을 생산하는 단계;
- [0103] (e) 제2 반응 혼합물에 제2 용액을 제4 온도에서 제4 기간 동안 첨가함으로써, 제3 반응 혼합물을 생산하는 단계;
- [0104] (f) 제3 반응 혼합물을 제5 온도에서 제5 기간 동안 가열함으로써, 고체 전구체를 생산하는 단계;
- [0105] (g) 고체 전구체를 단리하는 단계;
- [0106] (h) 고체 전구체를 IA족 금속을 포함하는 용액과 접촉시킴으로써, 촉매 전구체를 생산하는 단계; 및
- [0107] (i) 촉매 전구체를 제6 온도에서 제6 시간 동안 가열함으로써, 촉매를 단리하는 단계.
- [0108] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 코발트의 공급원, 구리의 공급원, 아연의 공급원, 및 알루미늄의 공급원을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계를 포함한다. 제1 용액을 탄산염과 같은 염기성 침전제와 조합하여 금속염 함유 용액의 pH를 증가시킴으로써, 고체 입자를 침전시킨다. 고체 입자를 건조 및 하소하여 고체 촉매를 형성한다.
- [0109] 특정 실시양태에서, 염기는 탄산염 및 칼륨, 나트륨, 암모늄, 리튬, 및 세슘으로부터 선택된 양이온을 포함한다. 다른 실시양태에서, 염기는 중탄산염 및 칼륨, 나트륨, 암모늄, 리튬, 및 세슘으로부터 선택된 양이온을 포함한다.
- [0110] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 코발트 공급원을 포함하는 제1 용액을 제공하는 단계 및 초기 습식 또는 습식 함침을 통해 사전-제조된 구리-아연 알루미늄 물질에 도입한 후, 건조 및 하소하여 고체 촉매를 형성하는 단계를 포함한다.
- [0111] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 코발트 공급원 및 지지체를 밀 병(mill jar)에서 혼합하여 제1 혼합물을 제공하는 단계; 제1 혼합물을 2시간 내지 2주 동안 불 밀링함으로써, 제1 침전물을 제공하는 단계; 제1 침전물을 여과하고 제1 온도로 가열하여 불 밀링된 코발트 공급원을 제공하는 단계; 불 밀링된 코발트 공급원을 구리 및 아연의 공급원 및 알루미늄의 공급원과 혼합하여 제2 혼합물을 제공하는 단계; 및 제2 혼합물로부터 고체 물질을 단리하는 단계를 포함한다.
- [0112] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 고체 물질을 하나 이상의 IA족 금속의 공급원과 조합하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 고체 물질을 펠렛으로 가압하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 유동 반응기 내로 도입하기 전에 고체 물질을 펠렛으로 가압하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0113] 수소화 방법
- [0114] 특정 측면에서, 본 개시내용은 탄소질 공급원료, 즉 CO₂를 액체 생성물 혼합물로 환원시키는 방법을 제공하며, 이는 본원에 개시된 촉매 조성물의 촉매를 환원 온도 및 환원 압력에서 CO₂ 및 환원제 가스를 포함하는 공급물 혼합물과 접촉시킴으로써, 액체 생성물 혼합물을 제공하는 단계를 포함한다.
- [0115] 일부 실시양태에서, 환원제 가스는 H₂이다. 일부 실시양태에서, 환원제 가스는 탄화수소, 예컨대 CH₄, 에탄, 프로판, 또는 부탄이다. 바람직한 실시양태에서, 탄화수소는 CH₄이다. 이러한 특정 실시양태에서, CH₄는 다른 탄화수소, 예컨대 에탄, 프로판, 또는 부탄을 또한 포함하는 가스 혼합물의 구성요소이다. 예를 들어, CH₄를 공급하는 데 사용되는 가스 혼합물은 플레어 가스, 폐 가스, 천연 가스 등일 수 있다 (또는 이로부터 유래될 수 있다).

- [0116] 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물은 CO를 추가로 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물은 25% 미만의 CO, 20% 미만의 CO, 15% 미만의 CO, 10% 미만의 CO, 5% 미만의 CO, 또는 1% 미만의 CO를 포함한다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물은 CO가 실질적으로 없다.
- [0117] 일부 실시양태에서, 환원 온도는 약 100 내지 약 600 °C이다. 일부 실시양태에서, 환원 온도는 약 275 내지 약 350 °C이다. 일부 실시양태에서, 환원 온도는 약 275 °C이다. 일부 실시양태에서, 환원 온도는 약 300 °C이다.
- [0118] 일부 실시양태에서, 감압은 약 50 내지 약 3000 psi이다. 일부 실시양태에서, 감압은 약 900 내지 약 1100 psi이다. 일부 실시양태에서, 감압은 약 1000 psi이다.
- [0119] 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 20 내지 약 1500 psi이다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 200 내지 약 800 psi, 약 200 내지 약 600 psi, 약 200 내지 약 400 psi, 또는 약 300 내지 약 400 psi이다. 예를 들어, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 200 psi, 약 250 psi, 약 300 psi, 약 350 psi, 약 400 psi, 약 450 psi, 약 500 psi, 약 550 psi, 약 600 psi, 약 650 psi, 약 700 psi, 약 750 psi, 약 800 psi, 약 850 psi, 약 900 psi, 약 950 psi, 또는 약 1000 psi이다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 CO₂의 분압은 약 330 psi이다.
- [0120] 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 10:1 내지 약 1:10이다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 5:1 내지 약 0.5:1이다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 4:1 내지 약 1:1이다. 일부 실시양태에서, 공급물 혼합물 중의 환원제 가스:CO₂의 비는 약 3:1이다.
- [0121] 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물은 메탄올을 포함한다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물은 메탄올, 에탄올, 및 n-프로판올을 포함한다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물은 메탄올, 에탄올, 아세트산, 및 n-프로판올을 포함한다. 일부 실시양태에서, 에탄올 및 고급 알코올의 양은 전체의 적어도 10 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 에탄올 및 고급 알코올의 양은 액체 생성물 혼합물의 총량의 적어도 7 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 에탄올 및 고급 알코올의 양은 액체 생성물 혼합물의 총량의 적어도 5 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 에탄올 및 고급 알코올의 양은 액체 생성물 혼합물의 총량의 적어도 2 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물 중의 메탄올 및 n-프로판올의 총량에 대한 에탄올 및 고급 알코올의 몰비는 약 1:5 내지 약 1:10이다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물 중의 포름산의 양은 10 ppm 미만이다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물 중의 이소프로판올의 양은 10 ppm 미만이다.
- [0122] 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물은 탄화수소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물은 파라핀을 포함한다. 본원에서 사용되는 용어 "파라핀"은 바람직하게는 선형이지만 분지형 탄화수소를 포함할 수 있는 탄화수소를 지칭한다. 예시적인 파라핀은 6-20, 바람직하게는 9-16의 탄소수를 갖는다.
- [0123] 본원에 기재된 방법에 대해, 용어 "액체 생성물 혼합물"은 대기압 및 온도에서 액체인 생성물을 지칭한다.
- [0124] 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물은 파라핀, 올레핀, 및 다른 탄화수소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 파라핀의 양은 총 비-수성 생성물의 적어도 50 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 총량의 적어도 10 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 총량의 적어도 5 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 파라핀의 양은 액체 생성물 혼합물의 총량의 적어도 2 wt.%이다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물 중의 탄소-함유 생성물의 총량에 대한 파라핀의 몰비는 약 1:2 내지 약 1:10이다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물 중의 포름산의 양은 1,000 ppm 미만이다. 일부 실시양태에서, 액체 생성물 혼합물 중의 이소프로판올의 양은 1,000 ppm 미만이다.
- [0125] 본 발명의 목적은 낮은 GHSV(시간당 가스 공간 속도)를 사용하여 높은 가스 생성물 재순환성을 제공하고 포름알데히드 또는 메탄과 같은 특정 부산물을 회피하는 것이다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 C1 알칸 또는 알데히드, 예컨대 포름알데히드 또는 메탄을 생산하지 않는다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 약 0.5 wt% 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 생산한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 약 0.05 wt% 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 생산한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 약 50 ppm 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 생산한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 5 ppm 미만의 포름알데히드 또는 메탄을 생산한다.
- [0126] 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 10이다. 일부 실시양태에서, 반응기

에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 100이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 500이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 1,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 2,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 5,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 10,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 20,000 이상이다.

[0127] 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 20,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 10,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 5,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 2,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 1,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 500이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 내지 약 100이다.

[0128] 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 100 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 500 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 1,000 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 2,000 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 5,000 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 10,000 미만이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 약 20,000 미만이다.

[0129] 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 100이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 500이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 1,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 2,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 5,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 10,000이다. 일부 실시양태에서, 반응기에 도입된 반응물 가스 및 재순환 가스의 GHSV는 20,000이다.

[0130] 일부 실시양태에서, 상기 방법은 촉매를 공급물 혼합물과 적어도 8,000시간 동안 접촉시키는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 촉매를 공급물 혼합물과 적어도 96시간 동안 접촉시키는 단계를 포함한다. 일부 실시양태에서, 상기 방법은 촉매를 공급물 혼합물과 적어도 24시간 동안 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0131] 특정 실시양태에서, 본 개시내용의 방법은 액체 생성물 혼합물 및 제1 환원 가스를 이성질화 온도 및 이성질화 압력에서 이성질화 촉매와 접촉시켜 선형 파라핀, 분지형 파라핀, 및/또는 나프텐을 포함하는 이성질화 생성물 혼합물을 제공하는 단계를 추가로 포함한다.

[0132] 추가 실시양태에서, 이성질화 생성물 혼합물은 하기를 포함한다:

[0133] 추가의 C₁₋₈ 탄화수소;

[0134] 선형 파라핀, 분지형 파라핀, 및 나프텐을 포함하는 추가의 C₉₋₁₅ 탄화수소; 및

[0135] 추가의 C₁₆₊ 탄화수소.

[0136] 일부 실시양태에서, 본 개시내용의 특정 실시양태를 기재하고 청구하기 위해 사용되는 수는 일부 경우에서 용어 "약"에 의해 변형된다. 일부 실시양태에서, 수치 파라미터는 보고된 유의한 숫자의 수에 비추어 그리고 통상적인 반올림 기술을 적용하여 해석되어야 한다. 본 발명의 일부 실시양태의 넓은 범위를 제시하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 예에서 제시된 수치 값은 실행 가능한 한 정확하게 보고된다. 본 발명의 일부 실시양태에서 제시된 수치는 이들 각각의 테스트 측정에서 발견된 표준 편차에서 반드시 기인하는 특정 오차를 함유할 수 있다.

[0137] 특정 실시양태에서, 용어 "약"은 주어진 값 또는 범위의 10%, 9%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 3%, 2, 1%, 0.5%, 또는 0.05% 이내를 의미한다.

[0138] 실시예

[0139] 이제 본 발명은 일반적으로 기재되며, 이는 단지 본 발명의 특정 측면 및 실시양태를 예시하기 위한 목적으로 포함되고 본 발명을 제한하려는 의도가 아닌 다음 실시예를 참조하여 더 쉽게 이해될 것이다.

[0140] **실시예 1: 예시적인 코발트 구리 아연 알루미늄 촉매의 원소 조성.**

금속 산화물	CuO	ZnO	CoO	Al ₂ O ₃	MgO
wt%	59.0%	23.2%	7.1%	9.3%	1.4%
금속 함량	Cu	Zn	Co	Al	Mg
wt%	47.1%	18.7%	5.6%	4.9%	0.8%

[0141]

[0142] **실시예 2: 조합된 공침 및 습식에 의한 예시적인 코발트 구리 아연 알루미늄 촉매의 합성.**

[0143] 질산아연(1 몰 당량), 질산구리(3 몰 당량), 질산알루미늄(1.4 몰 당량)을 포함하는 제1 용액, 및 탄산나트륨(9.7 몰 당량)을 포함하는 제2 용액을 반응기에서 조합하였다. 생성된 혼합물을 빠르게 교반하고 70-90 °C에서 2시간 동안 가열한 다음, 여과하였다. 생성된 고체 물질을 110 °C에서 12시간 동안 공기 중에서 건조시키고, 생성된 고체 물질을 분쇄하고, 2 °C/min의 가열 속도로 공기 중에서 350 °C로 가열하고, 350 °C에서 6h 동안 하소하였다. 하소 후, 생성된 분말을 모르타르 및 막자로 추가로 분쇄하였다. 분말을 펠렛화하고, 물 중에 용해된 Co(NO₃)₂ · 6H₂O(수용액 중 8 wt% Co)로 구성된 액체를 초기 습식 함침에 의해 펠렛화된 촉매에 첨가하고 가열하여, 코발트 구리 아연 알루미늄 촉매(CCZA)를 생성하였다.

[0144] **실시예 3: 공침 및 습식 함침에 의한 예시적인 철 구리 아연 촉매의 합성**

[0145] 질산제이철의 제1 용액(1 몰 당량), 및 탄산나트륨을 포함하는 염기 용액(1.2 몰 당량)을 약 60 °C의 반응기에서 조합하였다. 생성된 혼합물을 빠르게 교반하고 70 °C 내지 90 °C에서 2시간 동안 가열한 다음, 여과하고 건조시켰다. 생성된 고체 물질을 110 °C에서 12시간 동안 공기 중에서 건조시키고, 생성된 고체 물질을 분쇄하고, 2 °C/min의 가열 속도로 공기 중에서 350 °C로 가열하고, 350 °C에서 6h 동안 하소하였다. 하소 후, 생성된 분말을 모르타르 및 막자로 추가로 분쇄하였다.

[0146] **실시예 4: 알루미늄이 있거나 없는 예시적인 철 구리 아연 촉매의 원소 조성.**

[0147] 알루미늄이 없는 철 구리 아연 촉매(FCZK)

금속 산화물	CuO	ZnO	Fe ₂ O ₃	K ₂ CO ₃
wt%	37.7%	38.5%	18.9%	4.9%
금속 함량	Cu	Zn	Fe	K
wt%	30.1%	31.0%	13.2%	2.8%

[0148]

[0149] 철 구리 아연 알루미늄 촉매

금속 산화물	CuO	ZnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
wt%	35.7%	36.5%	17.9%	10.0%
금속 함량	Cu	Zn	Fe	Al
wt%	28.5%	29.3%	12.5%	5.3%

[0150]

[0151] **실시예 5: 예시적인 코발트 구리 아연 촉매의 존재 하에서의 CO₂ 환원.**

[0152] CCZA의 존재 하에서의 CO₂ 환원을 다음 조건 하에 14일 동안 수행하였다:

[0153] 3:1 H₂:CO₂ 비;

[0154] GHSV는 대략 2000 h⁻¹임;

[0155] 패스당 CO₂ 전환율 약 30%;

[0156] 온도 270 °C;

[0157] 압력 1000 psi.

[0158] 반응으로부터 생성된 액체 생성물 분획물의 조성을 표 1에 나타내었다.

[0159] 표 1. CCZA 촉매 생성물의 가스 크로마토그래피 분석에서 생성물의 대략적인 상대적 존재비 및 화학적 중.

생성물	총 GC 피크 면적의 백분율 (%)
노난	12.60
데칸	15.20
운데칸	15.11
도데칸	13.60
트리데칸	11.93
테트라데칸	9.86
펜타데칸	7.85
헥사데칸	6.11
헵타데칸	4.72
옥타데칸	3.67
노나데칸	2.88
에이코산	2.23
헤네이코산	1.76
도코산	1.39
트리코산	1.11
테트라코산	0.89
펜타코산	0.69
헥사코산	0.56
헵타코산	0.45

[0160]

[0161] 실시예 6: 철 구리 아연 촉매를 사용하는 CO₂에서 탄화수소로의 촉매 환원

[0162] FCZK의 존재 하에서의 CO₂ 환원을 다음 조건 하에 14일 동안 수행하였다:

[0163] 3:1 H₂:CO₂ 비;

[0164] GHSV는 대략 5000 h⁻¹임;

[0165] 패스당 CO₂ 전환율 약 20%;

[0166] 온도 270 °C;

[0167] 압력 1000 psi.

[0168] 반응으로부터 생성된 액체 생성물 분획물의 조성을 표 2에 나타내었다.

[0169] 표 2. FCZK 촉매 생성물의 가스 크로마토그래피 분석에서 생성물의 대략적인 상대적 존재비 및 화학적 종.

생성물	총 GC 피크 면적의 백분율 (%)
노난	5.69
노넨	6.09
데칸	11.03
데센	10.75
운데칸	12.99
운데센	11.52
도데칸	8.62
도데센	7.56
트리데칸	8.24
트리데센	8.31
테트라데칸	8.97
테트라데센	7.11
펜타데칸	6.65
펜타데센	5.64
헥사데칸	5.81
헥사데센	2.68
헵타데칸	5.27
헵타데센	1.99
옥타데칸	5.03
옥타데센	1.37
노나데칸	4.85

[0170]

노나데센	1.80
에이코산	4.34
헤네이코산	3.86
도코산	3.23
트리코산	2.72
테트라코산	2.62
펜타코산	2.33
헥사코산	1.99
헵타코산	1.46

[0171]

[0172]

실시예 7: 파라핀의 수소-이성질화를 위한 일반적인 절차

[0173]

파라핀을 수소-이성질화 촉매(베타-제올라이트 상의 Pt, 0.5 wt% Pt)가 로딩된 이성질화 반응기에 공급하였다. 반응은 750 psi 및 250 °C에서 수행되며, 탄화수소에 대한 수소의 몰비는 500으로 설정되고, 액체 중량 시간당 공간 속도는 1.0 h^{-1} 이다. 파라핀을 C₈ 내지 C₁₅의 탄소 사슬 수의 선택적 범위를 갖는 포화 n-파라핀 및 iso-파라핀의 혼합물로 전환하였다.

[0174]

참조에 의한 통합

[0175]

본원에 언급된 모든 간행물 및 특허는 각각의 개별 간행물 또는 특허가 참조로 통합되도록 구체적이고 개별적으로 표시된 것처럼 그 전문이 참조로 통합된다. 상충되는 경우, 본원의 임의의 정의를 포함하여 본 출원이 우선 시된다.

[0176]

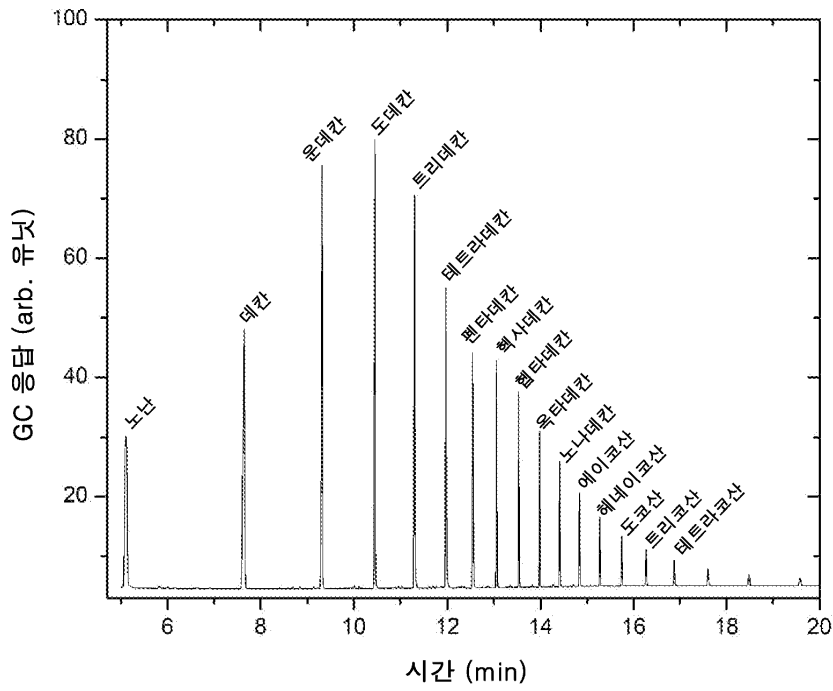
균등물

[0177]

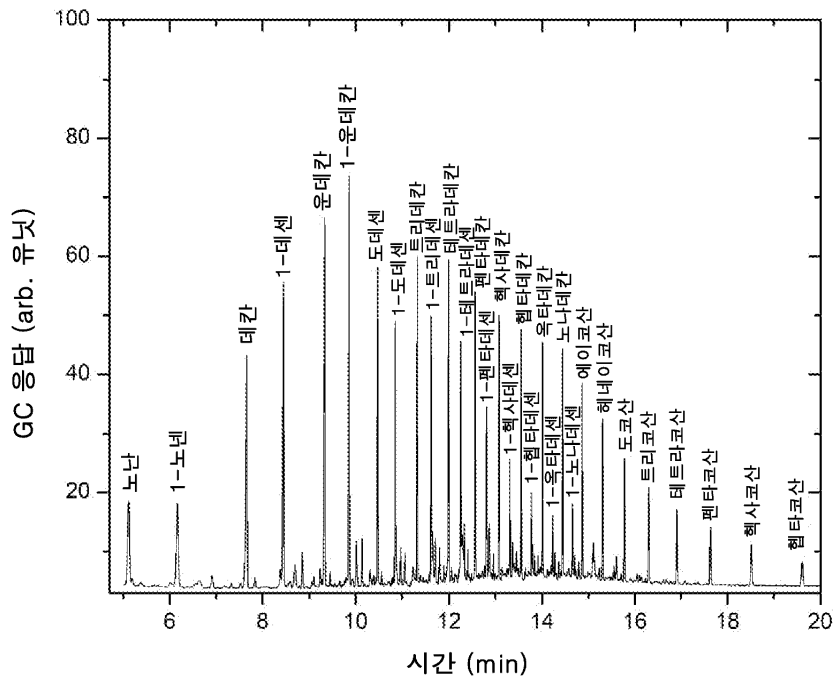
본 발명의 특정 실시양태가 논의되었지만, 상기 명세서는 예시적이며 제한적이지 않다. 본 명세서 및 하기 청구 범위를 검토하면 본 발명의 많은 변형이 당업자에게 명백해질 것이다. 본 발명의 전체 범위는 청구범위와 균등물의 전체 범위, 및 이러한 변형과 함께 명세서를 참조하여 결정되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

