

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023 년 12 월 28 일 (28.12.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2023/249289 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 8/02 (2006.01)

B01J 4/00 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/007810

(22) 국제출원일:

2023 년 6 월 8 일 (08.06.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0076918 2022 년 6 월 23 일 (23.06.2022) KR

(71) 출원인: 아주대학교산학협력단 (AJOU UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 김유권 (KIM, Yu Kwon); 04973 서울특별시 광진구 아차산로70길 61, 502동 1204호, Seoul (KR). 서형탁 (SEO, Hyung Tak); 06544 서울특별시 서초구 신반포로 270, 127동 603호, Seoul (KR). 김진아 (KIM, Jin A); 16527 경기도 수원시 영통구 동탄원천로 1109번길 37, 101동 202호, Gyeonggi-do (KR). 오창근 (OH, Chang Geun); 15002 경기도 시흥시 장곡로53번길 10, 202동 1504호, Gyeonggi-do (KR). 이영재 (LEE,

Young Jae); 11939 경기도 구리시 장자대로37번길 20, 201동 302호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 남건필 등 (NAM, Gun Pil et al.); 07299 서울특별시 영등포구 경인로 775, 에이스하이테크시티 2동 508호, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

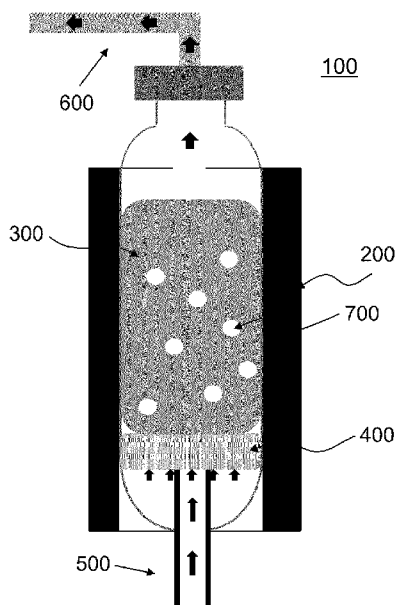
(54) Title: CATALYTIC REACTION DEVICE, AND METHOD FOR MANUFACTURING BUBBLER FOR CATALYTIC REACTION DEVICE

(54) 발명의 명칭: 촉매반응장치 및 촉매반응장치용 버블러의 제조방법

(57) Abstract: Disclosed are a catalytic reaction device and a method for manufacturing a bubbler for the catalytic reaction device. The catalytic reaction device according to the present invention is a molten alloy catalyst reaction device characterized by comprising a bubbler for supplying raw material gas in the form of bubbles into a molten alloy catalyst. The bubbler comprises: a ceramic particle array having a single layer of spherical ceramic particles arranged in a closest packing structure; and a ceramic coating layer formed on at least one of the upper side or lower side of the ceramic particle array, wherein pores are formed between three adjacent ceramic particles among the ceramic particles by the ceramic coating layer.

(57) 요약서: 본 발명은 촉매반응장치 및 촉매반응장치용 버블러의 제조방법을 개시한다. 본 발명의 촉매반응장치는 용융합금촉매 반응장치로, 용융합금촉매 내에 원료가스를 버블 형태로 공급하는 버블러를 포함하며, 상기 버블러는 단층의 최조밀 쌓임 구조(closest packing structure)로 배열된 구형의 세라믹 입자들을 구비하는 세라믹 입자 배열체 및 상기 세라믹 입자 배열체의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 형성된 세라믹 코팅층을 포함하고, 상기 세라믹 입자들 중 인접하게 배치된 3 개의 사이에는 상기 세라믹 코팅층에 의해 기공이 형성된 것을 특징으로 한다.

[도1]



[다음 쪽 계속]

WO 2023/249289 A1

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 촉매반응장치 및 촉매반응장치용 버블러의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 고온 용융금속합금 촉매에 천연가스를 기포 형태로 주입하여 천연가스로부터 탄소와 수소를 효과적으로 생산하는 촉매반응장치와 촉매반응장치에서 천연가스를 기포 형태로 발생시키는 버블러의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 수소경제에 대한 요구와 함께 수소 수요가 증가함에 따라 CO₂ 배출을 억제할 수 있는 수소 생산 공정에 대한 관심이 높아지고 있다. 기존 산업에서 요구되는 수소에 대한 수요는 대부분 잘 확립된 메탄 개질 공정에 의해 충족된다. 그러나 전 지구적 기후 변화에 대한 관심 증가로 인해 CO₂와 같은 온실 가스 배출을 줄일 수 있는 새로운 공정 개발이 필요하게 되었다. 이러한 측면에서 촉매 메탄 열분해는 궁극적인 최종 반응 생성물이 고체 탄소와 수소 가스라는 점에서 유망한 친환경 기술 중 하나로 보인다.
- [3] 최근 CO₂ 배출량이 낮은 수소 생산 방법에 대한 기술 경제 분석에 따르면, 메탄 열분해는 상업적인 재생 에너지를 사용하는 전기화학적 물 분해보다 경제적이며 탄소 포집 및 저장(carbon capture and sequestration, CCS)을 사용하는 수증기 메탄 개질(SMR)과도 경쟁할 수 있는 것으로 제안되었다. 생성된 수소의 평균화 비용(The Levelized Cost of Hydrogen)은 평균 약 1.76\$/kg H₂로 추정되며, 이는 전기 분해(6.79~12.00\$/kg H₂) 뿐만 아니라 CCS를 사용한 SMR의 경우(2.09\$/kg H₂)보다 더 우수하다.
- [4] 메탄 열분해는 일반적으로 C-H 결합 해리의 높은 활성화 에너지(~ 415 kJ/mol)와 관련된 반응속도 한계를 극복하기 위해 고온(> 1200 °C)을 요구하지만, 열역학적으로는 엔트로피 기여에 의해, 300°C 이상에서 자발적반응이 가능하며 1000°C 이상이면 97%이상 수소와 탄소로 전환이 가능하다.환될 수 있다. 따라서 높은 활성화와 장기간 안정성을 지닌 적절한 촉매를 사용하여 전체 전환율을 크게 희생하지 않고 공정 온도를 산업적으로 접근 가능한 1000°C 이내의 범위로 낮출 수 있다면, 대규모 수소 생산을 위한 산업 공정으로 개발이 가능하다. 이와 관련하여 최근 액체 금속 합금 촉매에 대한 새로운 관심은, 탄소를 용해하지 않는 용융 금속이 고체 부산물 탄소로부터 자발적으로 분리되고 용융 상태에서 재순환되어 용융된 상이 유지되는 한 장기적인 촉매활성과 안정성을 제공할 수 있다는 점에서 매력적으로 보인다.
- [5] 액체 금속 합금 촉매에서 메탄 버블(또는 메탄 기포)은 일반적으로 저융점 금속(예: Sn, Bi)과 촉매 활성화 전이 금속(예: Ni, Cu)과 같은 적어도 두 개의 성분으로 구성된 용융합금촉매로 채워진 기둥을 통과한다. 최근의 연구에 따르면, Bi-Ni 계 용융물이 가장 좋은 촉매 활성을 보이는 것으로 제시되었다. CH₄가 H₂로 변환

되는 것은 메탄 버블이 약 800 내지 1000°C의 온도 범위에서 액상을 통과할 때 발생한다. 저융점 금속(Bi, Sn 등)은 촉매로서의 역할이 제한적이지만 열 메탄 열분해를 위한 효율적인 열 전달 매체로 작용한다. 또한, 1000 °C 이하의 온도에서는 Ni, Cu 등의 전이금속이 자발적으로 용융되지 않지만, Bi 또는 Sn 등의 용융 상태의 액상 금속에 용해되어 균질한 액상합금상을 만들 수 있고, 이러한 용융 상태의 액상 합금이 낮은 활성화 에너지 장벽을 갖는 CH₄ 해리용 촉매로 작용할 수 있다. 이러한 촉매 시스템에서, 촉매 반응은 기포 형태의 기상 반응물과 액체 합금 사이의 기체-액체 계면에서 주로 일어나는 것으로 여겨진다.

- [6] 일반적으로 주어진 액체 촉매 시스템에서 순 전환율을 향상시키기 위해 넓은 표면적과 긴 체류 시간이 고려된다. 촉매 시스템의 수직 길이와 기포의 상승 속도는 기포의 체류 시간을 결정하며, 기포의 크기와 유속은 기포가 접촉하는 액체 촉매의 전체 표면적을 결정한다. 작은 기포는 느린 속도로 상승하는 경향이 있어 체류 시간이 길며, 비표면적 비율(surface-to-volume ratio)의 증가 효과로 큰 접촉 또는 표면적이 달성된다. 용융 합금 시스템에서 기포 크기의 영향을 조사하는 연구는, 용융 합금의 촉매 역할을 이해하는 데 중요한 반응속도 매개 변수 (또는 반응 속도 상수)를 결정하는 데 매우 중요하다는 사실에도 불구하고 많이 보고되지 않았다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 통상의 촉매 금속과 저융점 금속의 밀도 (5000 - 9000 kg/m³)는 일반적으로 크고 점성이 약 0.8 - 1.2 mPa·s 정도이므로, 일반적으로 사용되는 수 mm (1 - 3 mm) 크기의 원료가스 주입구를 사용하는 경우에 약 10 mm 전후의 큰 지름의 크기를 갖는 기포가 생성된다. 생성된 기포는 빠르게 상승(통상 30 - 50 cm/s)하는 경향이 있어서 용융금속 촉매가 10 - 20 cm 정도의 높이를 갖는 경우 0.5초 이내의 짧은 반응 잔류 시간을 갖게 된다.
- [8] 일반적으로 기포의 크기를 작게 가져가면 (1) 액체 촉매와의 접촉 단면적을 향상시키고 (2) 반응 잔류 시간을 길게 (상승속도 감소) 가져가서 반응 전환율 향상을 도모할 수 있으나, 기체 가스의 크기를 제어하여 고온의 액상 촉매에 작은 기포를 주입하는 일은 쉬운 일이 아니다. 작은 기포를 만들기 위해 기공이 작은 버블러(수포석)와 같은 소재를 기포발생장치로 사용할 수도 있겠으나, 이때 수포석 표면에 생성된 작은 기포들이 액상촉매의 물리적 성질(높은 밀도, 표면장력)에 의해 (1) 이웃하는 기포 간에 뭉침 현상이 일어나 큰 기포로 성장하거나, (2) 수포석 내의 수십 내지 수백 μm 크기의 기공들 사이로 원료가스가 지나가면서 고온의 세라믹 소재의 수포석 표면에서 메탄이 분해 탄소가 침착되어 기공을 막아버려 반응기의 동작이 멈추는 일이 발생한다.
- [9] 본 발명의 일 목적은 고온의 액상 용융합금촉매 내에 천연가스를 기포(버블) 형태로 주입함에 있어서, 1) 수십 내지 수백 μm 크기의 작은 기포를 형성할 수 있도록

록 하고, 2) 기포생성단계에서 기포들이 서로 뭉치는 현상을 방지할 수 있도록 하며, 3) 기포가 발생하는 과정에서 천연가스와 세라믹 소재의 버블러의 접촉단면적을 최소화할 수 있도록 하고, 4) 탄소가 기공에 침착되어 기공을 막는 것을 방지할 수 있도록 하며, 5) 액상의 용융합금이 흘러내려 기공을 막는 것을 방지할 수 있는 촉매반응장치 및 촉매반응장치용 버블러를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 목적을 위한 촉매반응장치는 내부 공간을 구비하고 상기 내부 공간의 온도를 제어할 수 있도록 구성된 반응 챔버, 상기 반응 챔버 내부 공간에 배치된 용융합금촉매, 상기 반응 챔버 내부 공간에 배치되고, 상기 용융합금촉매의 하단부에 구비되어 상기 용융합금촉매 내에 원료가스를 버블 형태로 공급하는 버블러 및 상기 버블러에 원료가스를 투입하는 가스 주입부와 상기 용융합금촉매와 원료가스가 반응하여 생성된 생성물을 회수하는 가스 배출부를 포함하고, 상기 버블러는 단층의 최조밀 쌓임 구조(closest packing structure)로 배열된 구형의 세라믹 입자들을 구비하는 세라믹 입자 배열체 및 상기 세라믹 입자 배열체의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 형성된 세라믹 코팅층을 포함하고, 상기 최조밀 쌓임 구조로 규칙적인 배열을 갖는 세라믹 입자들 사이의 빈 공간에 상기 세라믹 코팅층에 의해 형성된 기공이 일정한 거리를 두고 기공의 크기가 제어된 형태로 배열된 것을 특징으로 한다.
- [11] 일 실시예에서, 상기 세라믹 입자 및 상기 세라믹 코팅층은 각각 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 물질로 형성된 것일 수 있다.
- [12] 일 실시예에서, 상기 세라믹 입자의 크기는 0.3 mm 내지 1.0 mm 일 수 있다.
- [13] 일 실시예에서, 상기 기공의 지름은 30 μm 내지 200 μm 이고, 상기 기공의 간격은 1 mm 내지 10 mm 일 수 있다.
- [14] 일 실시예에서, 상기 버블의 크기는 50 내지 500 μm 일 수 있다.
- [15] 일 실시예에서, 상기 버블러는 다공성 지지체를 더 포함하고, 상기 다공성 지지체는 상기 세라믹 입자 배열체 및 세라믹 코팅층을 지지하도록 구비될 수 있다.
- [16] 일 실시예에서, 상기 가스 주입부는 상기 반응 챔버의 하부에 배치되며, 상기 버블러에 주입되는 원료가스를 예열시킬 수 있는 예열부를 포함하고, 상기 원료가스는 상기 반응 챔버의 하부에서 예열되어 상기 버블러로 주입될 수 있다.
- [17] 일 실시예에서, 상기 가스 주입부는 상기 반응 챔버의 상부에 배치되며, 상기 반응 챔버 내부를 관통하도록 형성된 기체 유입관을 포함하고, 상기 원료가스는 상기 반응 챔버의 상부에서 기체 유입관을 통해 상기 버블러로 주입될 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 목적은 촉매반응장치용 버블러의 제조방법은 구형의 세라믹 입자들을 이용하여 단층의 최조밀 쌓임 구조를 갖는 세라믹 입자 배열체를 형성하는 제1 단계 및 세라믹 페이스트를 이용하여 상기 세라믹 입자 배열체의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 세라믹 코팅층을 형성하는 제2 단계를 포함하고, 상기

제2 단계 동안, 상기 세라믹 입자들 중 인접하게 배치된 3개의 세라믹 볼 사이에는 상기 세라믹 코팅층에 의해 기공이 형성된 것을 특징으로 한다.

- [19] 일 실시예에서, 상기 세라믹 입자 및 상기 세라믹 페이스트는 각각 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 물질로 형성된 것인,
- [20] 일 실시예에서, 상기 세라믹 입자의 크기는 0.3mm 내지 1.0mm 일 수 있다.
- [21] 일 실시예에서, 상기 제2 단계 동안, 형성된 기공의 지름은 30 μm 내지 200 μm 이고, 상기 기공의 간격은 1 mm 내지 10 mm 일 수 있다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따르면, 버블러의 기공의 크기와 간격을 세라믹 코팅층으로 용이하게 제어함으로써 이웃하여 형성되는 기포 간의 뭉침을 방지하여 작은 기포의 생성을 용이하게 한다. 작은 크기의 기포는 기포와 액상촉매의 계면의 접촉단면적을 최대화함으로써 원료가스의 높은 전환율을 제공할 수 있다. 또한 세라믹 코팅층의 독특한 구조에 의해 종래 기술 대비 원료가스와 버블러의 접촉 단면적을 최소화하여 버블러의 기공들 사이로 원료가스가 지나가면서 분해된 탄소가 버블러의 기공에 침착되는 문제를 방지할 수 있다. 또한 세라믹 코팅층의 독특한 구조와 액상촉매와의 표면장력의 차이는 액상촉매가 기공으로 스며드는 것을 억제하는데 도움을 준다. 따라서 본 발명의 촉매반응장치는 종래 기술 대비 동일 조건(동일 반응기, 촉매, 원료가스의 양 등)에서 높은 전환율과 장시간 안정적인 반응을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1 및 2는 본 발명의 실시예에 따른 촉매반응장치를 설명하기 위한 도면이다.
- [24] 도 3 및 4는 본 발명의 실시예에 따른 촉매반응장치의 버블러 및 버블러를 이용한 버블의 형성 개념을 설명하기 위한 도면이다.
- [25] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 버블러 및 촉매반응장치의 일 부분을 나타내는 이미지이다.
- [26] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매반응장치에서 생성된 기포의 크기와 상승 속도의 상관관계를 나타내는 그래프이다.
- [27] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매반응장치를 이용하여 고온의 용융합금 촉매와 반응시키기 전 증류수를 통해 버블러를 통해 형성되는 버블 모양의 관찰을 위한 도면이다. (도 7a) 퀴츠 튜브만 사용한 경우, (도 7b) 와 (도 7c) 본 발명의 실시예에 따른 버블러를 사용한 경우를 각각 나타내는데, 도 7b의 경우 기공의 크기를 크게 하여 평균적으로 큰 기포 (~ mm)가 생성된 예이고, 도 7c의 경우는 기공의 크기를 작게 제어 (< 200 μm) 하여 0.6 mm이하의 크기를 갖는 기포를 다량 생성시킨 경우를 나타낸다.
- [28] 도 8은 기포의 크기가 제어되었을 때 기포가 액상에 잔류하는 시간과 액상에 존재하는 기포들의 총 단면적 그리고 그 곱이 어떻게 변하는지 액상촉매의 높이가 약 12 cm이고, 가스의 유량이 5 - 200 sccm의 범위인 조건에서 계산한 결과를 나

타낸다. 도 8c를 보면, 유량이 10 sccm일 때, 기포의 크기가 2 mm에서 0.5 mm로 작아질 경우, 총표면단면적과 잔류시간의 곱은 약 100배 증가한다는 것을 알 수 있다.

[29] 도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매반응장치를 이용하여 메탄의 수소 전환율을 평가한 도면이다. 도 9a는 실제 반응조건에서 메탄 열분해가 진행되고 있는 촉매반응장치의 실시예를 보여주고 있고, 도 9b 및 도 9c는 각각 퀵즈 튜브만 사용한 장치(도 9b) 및 본 발명의 일 실시예에 따른 버블러를 포함한 장치(도 9c)를 이용한 경우, 메탄 열분해 전환율의 시간에 따른 변화를 보여주는 그래프를 나타낸다.

[30] 도 10은 일반 다공성 기공을 갖는 수포석을 버블러로 이용하였을때의 예를 설명하는 도면이다. 일반 다공성 수포석(도 10a)의 기공은 기공의 크기가 균일하지 않고, (도 10b) 상대적으로 큰 기공을 통해 나오는 기포가 서로 뭉쳐서 (도 10c) 기공 크기보다 10배 이상 큰 크기의 기포가 다량 발생한 예를 보여주는 도면으로 본 발명에서처럼 기공의 크기를 제어하고 또 일정 간격 이상으로 배치하는 것이 중요함을 보여주는 예이다. 상용 다공성 수포석을 사용하여 촉매 반응에 적용한 경우 실제 1000도씨 용융촉매 하에서 메탄의 전환율의 향상 효과가 없고 (약 25% 이하로 제한) 장시간 반응 시 기공에 탄소가 침착되어 기공을 막아 공정 진행이 어려울 수 있다. 도 10은 본 발명의 실시예와 비교 평가하기 위한 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[32] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[33] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미

와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [34] 도 1 및 2는 본 발명의 실시예에 따른 촉매반응장치를 설명하기 위한 도면이다.
- [35] 도 1 및 2를 참조하면, 본 발명의 촉매반응장치(100)는 내부 공간을 구비하고 상기 내부 공간의 온도를 제어할 수 있도록 구성된 반응 챔버(200), 상기 반응 챔버(200) 내부 공간에 배치된 용융합금촉매, 상기 반응 챔버(200) 내부 공간에 배치되고, 상기 용융합금촉매(300)의 하단부에 구비되어 상기 용융합금촉매(300) 내에 원료가스를 버블 형태로 공급하는 버블러(400) 및 상기 버블러(400)에 원료가스를 투입하는 가스 주입부(500)와 상기 용융합금촉매(300)와 원료가스가 반응하여 생성된 생성물을 회수하는 가스 배출부(600)를 포함한다.
- [36] 상기 촉매반응장치(100)는 원료가스를 반응 챔버(200) 내에 투입하는 가스 주입부(500)의 위치에 따라 두 가지 실시 형태를 포함할 수 있다.
- [37] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 촉매반응장치(100)는 반응 챔버(200) 및 이의 하부에 배치된 가스 주입부(500)를 포함한다. 상기 가스 주입부(500)가 반응 챔버(200)의 하부에 배치되는 경우, 상기 가스 주입부(500)는 원료가스를 예열시키기 위한 예열부를 포함할 수 있다. 원료가스는 예열부에 의해 예열되어 상기 버블러(400)로 주입될 수 있다. 또한, 상기 가스 주입부(500)는 원료가스의 유량을 제어할 수 있는 제어부를 추가로 포함할 수 있다.
- [38] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 상기 촉매반응장치(100)는 반응 챔버(200) 및 이의 상부에 배치된 가스 주입부(500)를 포함한다. 상기 가스 주입부(500)가 반응 챔버(200)의 상부에 배치되는 경우, 반응 챔버(200) 내부를 관통도록 형성된 기체 유입관(510)을 포함할 수 있다. 상기 원료가스는 상기 반응 챔버(200)의 상부에서 기체 유입관(510)을 통해 챔버의 하단부에 배치된 버블러(400)로 주입될 수 있다. 이 경우, 원료가스는 반응 챔버(200) 내 용융합금촉매(300)에 의해 기체 유입관(510)을 통과하면서 간접적으로 예열 또는 가열될 수 있다. 또한, 상기 가스 주입부(500)는 원료가스가 장시간 기체 유입관(510)에 잔류되지 않도록 가스의 유량을 제어하는 유량 제어부 및 온도 범위를 조절할 수 있는 온도 제어부가 추가로 구비될 수 있다.
- [39] 상기 용융합금촉매(300)는 저융점 금속 및 촉매 활성 전이 금속의 혼합물을 포함하는 물질로 구성될 수 있다. 예를 들어, 상기 저융점 금속은 Sn, Bi, Sb, Ga 및 In 등에서 선택된 어느 하나일 수 있고, 상기 전이 금속은 Ni, Co 및 Fe 등에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 또한, 상기 용융합금촉매(300)는 추가적으로 Li, K, Ca, Mg 및 Zn 등과 같은 물질을 첨가제로 포함할 수 있다.
- [40] 일 실시예에 있어서, 상기 용융합금촉매(300)는 Sn 및 Ni의 혼합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Sn 및 Ni가 8:2의 몰비로 혼합된 혼합물을 포함할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 원료가스가 메탄(CH_4)을 포함하고, 상기 용융합금촉매가 Sn 및 Ni의 혼합물을 포함하는 경우, 상기 원료가스는 본 발명의 장치를 통해 탄소 및 수소로 분해될 수 있다.

- [41] 상기 버블러(400)는 원료가스를 용융합금촉매(300)와 반응할 수 있도록 용융합금촉매(300) 내에 버블 형태(700)로 공급하기 위한 구성으로, 기공을 포함한다. 원료가스는 기공을 통과하면서 용융합금촉매(300) 내에 버블 형태(700)로 유입될 수 있다.
- [42] 일 실시예에 있어서, 상기 버블러(400)는 다공성 지지체를 더 포함하고, 상기 다공성 지지체는 세라믹 입자 배열체 및 세라믹 코팅층을 지지하도록 이들의 하부에 구비될 수 있다. 상기 다공성 지지체는 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 등과 같은 세라믹 소재로 형성될 수 있다.
- [43] 상기 버블러(400)에 대한 구체적인 설명은 도 3 및 4를 참조하여 이하에서 구체적으로 설명하기로 한다.
- [44] 상기 원료가스 버블(700)은 원료가스가 버블러(400)를 통과하면서 형성되는 것으로, 수 mm 미만의 크기 (지름의 크기)를 가질 수 있고, 바람직하게는, 상기 원료가스 버블(700)은 50 내지 500 μm 일 수 있다. 상기 원료가스 버블(700)의 지름이 1 mm 이내의 영역에서는, 지름의 크기가 작아짐에 따라 상승 속도가 감소하여 용융합금촉매(300)와 반응하는 시간이 늘어나 원료가스가 분해되는 반응시간 (용융촉매 내의 잔류시간)이 증가하는 효과와 총반응단면적이 증가하는 효과에 기인하여 반응 속도가 증가하는 효과를 줄 수 있다. 1 mm 이상에서는 버블 크기가 커짐에 따른 상승 속도의 증가는 제한적이나, 총 반응단면적이 감소하여 반응 속도가 감소하는 효과를 줄 수 있다. 따라서, 버블 크기가 1 mm 이하의 영역에서 작아질수록 전환율을 극대화하는데 용이하나, 버블크기가 너무 작은 경우 상승 속도가 너무 낮아 액상촉매 내의 잔류시간 동안 버블간의 뭉침 등에 의한 효과에 의해 버블크기가 커져서, 버블크기 제어에 따른 반응속도 측면에서의 상승효과가 제한될 수 있다. 따라서 약 50 내지 500 μm 정도의 지름의 크기를 갖는 버블이 반응속도를 극대화하는데 최적의 지름의 크기일 수 있다.
- [45] 도 3 및 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매반응장치의 버블러 및 버블러를 이용한 버블의 형성 개념을 설명하기 위한 도면이다.
- [46] 먼저, 도 3을 참조하면, 본 발명의 촉매반응장치(100)의 버블러(400)는 단층의 최조밀 쌓임 구조(closest packing structure)로 배열된 구형의 세라믹 입자들을 구비하는 세라믹 입자 배열체(410) 및 상기 세라믹 입자 배열체(410)의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 형성된 세라믹 코팅층(420)을 포함하고, 상기 세라믹 입자들 중 인접하게 배치된 3개의 사이에는 상기 세라믹 코팅층에 의해 기공(430)이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [47] 도 3a를 참조하면, 세라믹 입자 배열체(410)는 세라믹 입자가 단층으로 구성될 수 있는 배열 중 가장 밀집되고 조밀하게 형성된 구조를 포함할 수 있다. 일 실시예에 있어서, 상기 세라믹 입자는 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 물질로 형성된 것일 수 있다. 상기 세라믹 입자는 0.3 - 수 mm의 크기를 가질 수 있다.

[48] 도 3b를 참조하면, 세라믹 코팅층(420)은 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 형성될 수 있다. 세라믹 코팅층(420)은 세라믹 소재로 인해 표면장력이 최소화되어 높은 표면장력을 갖는 고온의 용융합금촉매(300)와의 젖음(wetting)을 방지할 수 있어, 이로 인해 용융합금촉매(300)가 버블러(400)로 흘러내리는 것을 방지하는 효과를 제공한다. 일 실시예에 있어서, 상기 세라믹 코팅층(420)은 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 물질로 형성된 것일 수 있다.

[49] 상기 기공(430)은 상기 세라믹 코팅층(420)이 세라믹 입자들 중 서로 인접하게 배치된 3개의 사이에 형성된 공간 사이를 코팅함으로써 형성된 것일 수 있다.

[50] [수학식 1]

[51]

$$\cos 30^\circ = \frac{R}{R+r} \rightarrow \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{R}{R+r} \rightarrow \frac{2}{\sqrt{3}} = \frac{R+r}{R} \rightarrow r = 0.155R$$

[52] 상기의 수학식 1과 도 3b를 참조하면, 세라믹 입자의 반지름이 R인 경우, 기공(430)의 반지름 r은 0.155R 임을 알 수 있다. 따라서 본 발명에서 형성되는 기공(430)의 반지름 r은 0.155R 미만의 범위 내에서 제어될 수 있다. 예를 들면, 2mm의 지름을 갖는 세라믹 입자를 사용하는 경우(R = 1mm), 기공의 반지름은 세라믹 코팅층의 두께에 따라 0.155mm 미만으로 제어될 수 있다.

[53] 일 실시예에 있어서, 상기 기공(430)의 간격은 세라믹 입자의 크기에 의해 제어될 수 있고, 기공의 반지름(r)은 세라믹 코팅의 두께에 따라 제어될 수 있다. 상기 기공(430)의 크기(2r) 대비 간격 (1.155R)의 비는 최소 ($1.155R/2 \times 0.155R = 3.7$) 이상에서 제어될 수 있고, 바람직하게는 세라믹코팅의 두께를 제어하여 통상 10 이상의 값을 갖도록 제어될 수 있다. 기공(430)에 의해 형성된 원료가스의 버블들이 서로 뭉치지 않게 하기 위해서는, 상기 기공(430)은 30 내지 200 μm 의 지름을 갖는 크기를 가질 수 있고, 상기 기공(430)들의 간격은 0.5 mm 내지 5 mm 일 수 있다.

[54] 도 4a를 참조하면, 본 발명의 기공(430)은 세라믹 코팅층(420)의 두께를 제어하여 기공(430)의 크기를 용이하게 변화시킬 수 있다. 일 실시예에서, 상기 기공(430)의 지름은 200 μm 이하, 바람직하게는, 30 μm 내지 200 μm 일 수 있다.

[55] 도 4b를 참조하면, 본 발명의 원료가스 버블은 원료가스가 상기 기공(430)을 통과함으로써 형성되는데, 본 발명의 기공(430)은 세라믹 코팅층(420)에 의해 형성되므로, 종래 기술의 버블러(400)의 기공에 비해, 원료가스와 기공이 접촉하는 면적이 매우 작아, 버블을 형성하는 기공 표면(세라믹 소재)에서 원료가스가 분해되어 기공에 탄소가 침착되는 문제를 효과적으로 방지할 수 있고, 표면장력이 큰

액상용융합금과 기공간의 접촉단면적을 최소화하여 액상합금이 기공으로 스며 들어가는 것을 방지할 수 있다.

- [56] 본 발명의 촉매반응장치(100)용 버블러(400)의 제조방법은 구형의 세라믹 입자들을 이용하여 단층의 최조밀 쌓임 구조(closest packing structure)를 갖는 세라믹 입자 배열체를 형성하는 제1 단계 및 세라믹 페이스트를 이용하여 상기 세라믹 입자 배열체(410)의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 세라믹 코팅층(420)을 형성하는 제2 단계를 포함하며, 상기 제2 단계 동안, 상기 세라믹 입자들 중 인접하게 배치된 3개의 사이에는 상기 세라믹 코팅층(420)에 의해 기공(430)이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [57] 상기 버블러(400)의 구성은 상기에서 설명한 본 발명의 촉매반응장치(100)의 구성과 실질적으로 동일하므로, 이들에 대한 중복된 상세한 설명은 생략하고, 이하에서는 제조방법을 중심으로 설명한다.
- [58] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계에서 세라믹 코팅층(120)의 형성은 세라믹 페이스트를 세라믹 입자 배열체(410)에 분사하는 방법을 통해 수행될 수 있다. 예를 들어, 상온에서 노즐을 이용하여 분사하는 방법, 저온 분사 코팅 방법, 초음파 분사 코팅 방법 등을 통해 수행될 수 있다. 본 발명에서는 코팅 분사 방법을 특별하게 한정하지는 않으나, 바람직하게는, 상기 상온 분사 코팅 방법을 수행하여 세라믹 코팅층(120)을 형성할 수 있고, 이를 통해 매끄러운 기공(430)을 형성할 수 있다. 일 실시예에서, 세라믹 코팅은 세라믹 분말이 유기용제에 분산되어 있는 콜로이드 형태의 액상 페이스트를 사용하여 수행될 수 있다. 세라믹 페이스트의 점도와 분사량을 제어함으로써, 세라믹 입자들 사이에 형성되는 기공(430)의 크기를 제어할 수 있다. 기공(430)의 구조적 안정성을 향상시키고, 표면장력을 낮추기 위해 기공 상부에 마이크로미터 패턴을 갖는 세라믹 코팅층(420)을 형성할 수 있다.
- [59] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계 수행 동안 형성되는 기공(430)은 지름이 200 μm 이하, 바람직하게는, 지름이 30 μm 내지 200 μm 로 형성될 수 있다.
- [60] 일 실시예에 있어서, 상기 제2 단계 수행 후, 세라믹 코팅층(420)을 건조하는 제3 단계를 수행할 수 있다. 상기 제2 및 제3 단계의 시간을 제어하여 본 발명의 기공(430)의 구조적 안정성과 표면특성을 고온액상촉매공정 적용에 용이하게 제어할 수 있다.
- [61] 본 발명의 촉매반응장치(100) 및 촉매반응장치(100)용 버블러(400)를 적용한 메탄 열분해 촉매반응 공정은, 종래 기술 대비 원료가스 버블과 액체 촉매의 더 넓은 접촉 단면적과 더 긴 잔류시간을 제공하여 원료가스의 전환율을 현저하게 높일 수 있다.
- [62] 이하에서, 구체적인 실시예들 및 비교예를 통해서 본 발명의 촉매반응장치(100) 및 촉매반응장치(100)용 버블러(400)를 적용한 메탄 열분해 촉매반응 공정에 대해서 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 본 발명의 실시예들은 본 발명의

일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[63] **실시예**

[64] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 촉매반응장치(100)용 버블러(400)의 핵심 부분을 나타내는 이미지이다.

[65] 도 5를 참조하면, 도 5a 내지 도 5b는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 버블러(400)의 실시예를 참고하여 제조한 버블러의 실시예로, 지르코니아 입자(1.0, 0.5 및 0.3 mm) 배열체의 상단측에 세라믹 페이스트를 도포하고, 최소밀 쌓임 구조로 배열된 지르코니아 입자 사이의 공간에, 크기가 200 μm 이하로 제어된 기공을 형성하여 제조하였다. 도 5c는 본 발명의 촉매반응장치(100)의 실시예 도 2의 방식을 따라 구성한 촉매반응장치의 실시예로, 반응 챔버로 사용할 쿼츠 튜브는 반응내경(I.D) 12 mm 및 외경(O.D) 16mm의 쿼츠(Quartz) 튜브를 사용하였고, 반응 챔버의 상단에서 원료가스를 주입하기 위해 상기에서 제조된 버블러(400)와 원료가스 주입부(500)인 유로(쿼츠 튜브(Quartz tube))를 결합하여 제조하였다. 가스 주입부(500)로 사용된 쿼츠 튜브는 길이 70 cm, 내경(I.D) 2 mm 및 외경(O.D) 6 mm 으로 구성되었다.

[66] **실험예 1**

[67] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 촉매반응장치(100)용 버블러(400)에서 생성된 기포의 크기와 상승 속도의 상관관계를 실험적으로 구한 것으로, 상온의 증류수와 1000 °C 용융촉매상에서 각각의 경우에 메탄 가스의 버블 크기에 따른 상승 속도를 나타내는 그래프이다.

[68] 도 6을 참조하면, 원료가스 기포의 크기가 약 1-2 mm 까지 증가함에 따라, 기포의 상승 속도가 증가하는 경향이 실험으로 검증되었고, 그 이상에서는 상승 속도가 제한되어 약 10 mm 크기의 기포 까지 30 cm/s 수준에서 제한되는 것을 관찰할 수 있다. 기포의 크기가 1 mm 이하의 영역에서는, 기포 크기가 작게 형성될수록 기포의 상승 속도가 감소하므로, 액상용융합금 내에 기포가 잔류하는 시간(잔류 시간)을 반응전환율이 최대에 도달하도록 제어하기 위해서는 기포의 크기를 약 0.5 mm 이하가 되도록 제어해야 한다. 이 실험을 통해 실제 버블 크기에 따른 잔류 시간의 관계를 실험으로 구할 수 있고, 유량 (mL/min)과 액상용융촉매의 부피와 높이가 정해졌을 때 연속적으로 버블이 생성되고 소멸되는 조건에서 액상에 유지되는 버블의 수와 버블의 크기로 부터 총 반응단면적 (버블 수 x 버블 표면적)을 구할 수 있다. 주어진 액상촉매의 조성에 따라 촉매 활성이 정해질 수 있고, 촉매 활성이 정해졌을 때, 반응전환율은 잔류시간과 총 반응단면적의 곱에 비례하여 증가하는 경향이 있다. 따라서 기포의 크기를 제어하여 연속적으로 용융 촉매에 공급하는 역할을 하는 버블러(400)의 구조를 제어하여, 반응전환율을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[69] **실험예 2**

[70] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매반응장치(100)의 기포 생성 특성을 검증하기 위해 고온의 용융합금촉매(300)와 반응시키기 전 버블러(400)를 통해 증류수에 메탄 가스를 공급하고 이때 형성되는 버블 모양의 관찰을 위한 도면이다. 도 7a는 쿼츠 튜브만 사용한 경우, 도 7b 및 도 7c는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 버블러(400)를 사용한 경우이다. 도 7b는 기공이 상대적으로 크게 제어된 버블러(400)를 사용한 경우이고, 도 7c는 기공의 크기가 상대적으로 최적화된 버블러(400)를 사용한 경우를 나타낸다.

[71] 도 7을 참조하면, 실제로 일정한 유량의 메탄 가스를 증류수에서 흘리는 조건에서 생성되는 기포의 크기를 실험으로 구현한 결과를 비교할 수 있다. 도 7a 버블러(400)를 사용하지 않은 장치의 경우 크기가 매우 큰 (지름의 크기가 6 - 10 mm 인) 버블이 형성된 것을 관찰할 수 있는 반면, 도 7b 기공의 크기가 충분히 제어되지 않은 버블러 장치의 경우 작은 크기의 (지름이 1 - 3 mm인, 그러나 충분히 작지 않은) 버블이 다량 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이들과 비교하여, 도 7c 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 버블러(400)를 사용한 경우, 200 μm 이하의 기공 직경을 갖는 버블러(400)를 통해 매우 작은 크기의 (지름이 500 - 600 μm 이하인) 버블이 다수개로 형성되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 도 7의 실시예를 통해서 실제로 기포의 크기가 본 발명의 실시예에 따라 제조한 버블러를 사용하여 500 μm 이하로 기포의 크기를 제어 가능함을 확인할 수 있다.

[72] 실험예 3

[73] 도 8은 기포의 크기가 제어되었을 때 기포의 크기에 따른 용융합금촉매내의 기포의 잔류시간 (도 8a)과 총표면단면적 (도 8b), 그리고 잔류시간과 표면단면적의 곱(도 8c)이 어떻게 변하는지를 계산한 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 계산을 위해 Sn-Ni 촉매의 높이가 12cm라고 가정하고, 반응 조건은 1000 $^{\circ}\text{C}$ 상압 조건, 메탄의 유량은 약 5 - 200 sccm범위에서 변화시켰으며, 촉매의 높이에 의한 압력증가분, 유량의 크기에 따른 기포의 성장시간과 반응전환율에 따른 기포의 크기의 변화도 계산에 고려되었다. 단, 기포의 모양을 구형으로 가정하였는데 약 2 mm이상의 크기를 갖는 기포의 경우 실제 기포의 모양은 구형에서 벗어난 형태를 갖기 때문에 그에 따른 이론 예측치가 실험과 벗어날 수 있다.

[74] 도 8을 참조하면, 기포의 크기가 2 mm 정도에서 0.5 mm 정도로 작아지면 총반응단면적과 잔류시간의 곱이 약 100배 정도 증가할 수 있으므로 반응속도를 열역학적 최대치까지 향상시킬 수 있다는 것을 보여주기 위한 것이다.

[75] 실험예 4

[76] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 버블러를 1000 도씨의 고온 용융합금반응로인 촉매반응장치(100)의 가스주입부 버블러(400)에 적용한 경우와 적용하지 않은 경우의 메탄의 수소 전환율을 평가한 도면이다.

[77] 도 9a는 버블러(400)와 용융합금 촉매를 포함한 촉매반응장치(100)가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응조건하에서 메탄가스를 버블형태로 주입하여 촉매반응을 진행시키는 실시예를 나타내며, 도 9b 및 도 9c는 서로 다른 버블러(400)를 사용하여 반응을 진행

하는 경우, 시간에 따른 전환율의 변화를 실험을 통해 얻은 결과를 그래프로 나타내어 서로 비교한 것이다. 도 9b는 버블러(400)를 제외하고 퀴즈 튜브만 사용한 장치의 경우로 전환율이 20% 미만인 것으로 관찰된 반면, 도 9c는 버블러(400)와 퀴즈 튜브를 포함하는 본 발명의 장치는 전환율이 약 90% 이상인 것으로 관찰되었다.

[78] **실험예 5**

[79] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 버블러(400)를 사용하지 않고 (수-수십 μm 크기의 불규칙한 기공이 복잡하게 형성된 구조의) 일반 다공성 세라믹 수포석을 버블러(400)로 이용하여 생성된 버블을 비교 평가하기 위한 도면이다.

[80] 도 10을 참조하면, (도 10a) 일반 수포석에서 더 작은 기공의 크기로 인해 작은 방울을 기대할 수 있지만 (도 10b) 실제로는 수포석 표면에 생성된 기포들이 서로 합쳐져 최종 생성되는 기포의 크기가 수 mm 크기 영역에서 생성됨을 실험으로 확인할 수 있고 (도 10c) 유량이 증가하면 더 큰 기포를 만드는 것을 볼 수 있다. 따라서 불규칙한 크기와 기공의 간격을 모두 제어하여 이를 세라믹 소재로 구현하여야만, 기포의 크기를 선택적으로 생성할 수 있고, 고온의 액상 용융촉매의 기체-액체 계면에서의 반응전환율을 극대화할 수 있다. (b)-(c)에서 보여준 기포 생성 특성을 갖는 수포석을 버블러(400)로 사용하여 구성한 촉매반응장치(100)의 경우, 도 9의 실시예와 같은 크기의 반응기와 반응 조건 (상압, 1000°C)에서 같은 용융합금 (SnNi)을 사용하여 메탄을 반응시켰을 때 약 25%의 전환율을 얻었는데 이는 기포 크기 제어가 제한적인데 (평균적으로 수 mm 이상의 크기를 갖는 기포를 주로 생성하는데) 그 원인이 있다. 또한, 복잡한 미로와 같은 기공의 구조를 메탄이 통과하면서 탄소가 기공 내부에 침착되어 10 - 20 시간 이내에 기공이 막히는 결과를 얻기도 하였다. 따라서 이 실험결과는 기공의 크기와 간격 구조를 제어하여 메탄가스를 용융합금촉매내에 기포의 크기를 제어하여 분사하는 기술이 높은 메탄 분해 전환율과 장시간 안정적 공정운전을 가능하게 하는데 핵심 요소임을 보여주는 실험 결과이다.

[81] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 내부 공간을 구비하고 상기 내부 공간의 온도를 제어할 수 있도록 구성된 반응 챔버;
 상기 반응 챔버 내부 공간에 배치된 용융합금촉매;
 상기 반응 챔버 내부 공간에 배치되고, 상기 용융합금촉매의 하단부에 구비되어 상기 용융합금촉매 내에 원료가스를 버블 형태로 공급하는 버블러; 및
 상기 버블러에 원료가스를 투입하는 가스 주입부와 상기 용융합금촉매와 원료가스가 반응하여 생성된 생성물을 회수하는 가스 배출부;를 포함하고,
 상기 버블러는 단층의 최조밀 쌓임 구조(closest packing structure)로 배열된 구형의 세라믹 입자들을 구비하는 세라믹 입자 배열체 및 상기 세라믹 입자 배열체의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 형성된 세라믹 코팅층을 포함하고, 상기 세라믹 입자들 중 인접하게 배치된 3개의 사이에는 상기 세라믹 코팅층에 의해 기공이 형성된 것을 특징으로 하는,
 촉매반응장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 세라믹 입자 및 상기 세라믹 코팅층은 각각 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 물질로 형성된 것인,
 촉매반응장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 세라믹 입자의 크기는 0.3 mm 내지 1.0 mm 인,
 촉매반응장치.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 기공의 지름은 30 μm 내지 200 μm 이고,
 상기 기공의 간격은 1 mm 내지 10 mm 인,
 촉매반응장치.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 버블의 크기는 50 내지 500 μm 인,
 촉매반응장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 버블러는 다공성 지지체를 더 포함하고,
 상기 다공성 지지체는 상기 세라믹 입자 배열체 및 세라믹 코팅층을 지지하도록 구비된 것을 특징으로 하는,
 촉매반응장치.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 가스 주입부는 상기 반응 챔버의 하부에 배치되며, 상기 버블러에 주입되는 원료가스를 예열시킬 수 있는 예열부를 포함하고,
상기 원료가스는 상기 반응 챔버의 하부에서 예열되어 상기 버블러로 주입되는 것을 특징으로 하는,
촉매반응장치.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 가스 주입부는 상기 반응 챔버의 상부에 배치되며, 상기 반응 챔버 내부를 관통도록 형성된 기체 유입관을 포함하고,
상기 원료가스는 상기 반응 챔버의 상부에서 기체 유입관을 통해 상기 버블러로 주입되는 것을 특징으로 하는,
촉매반응장치.

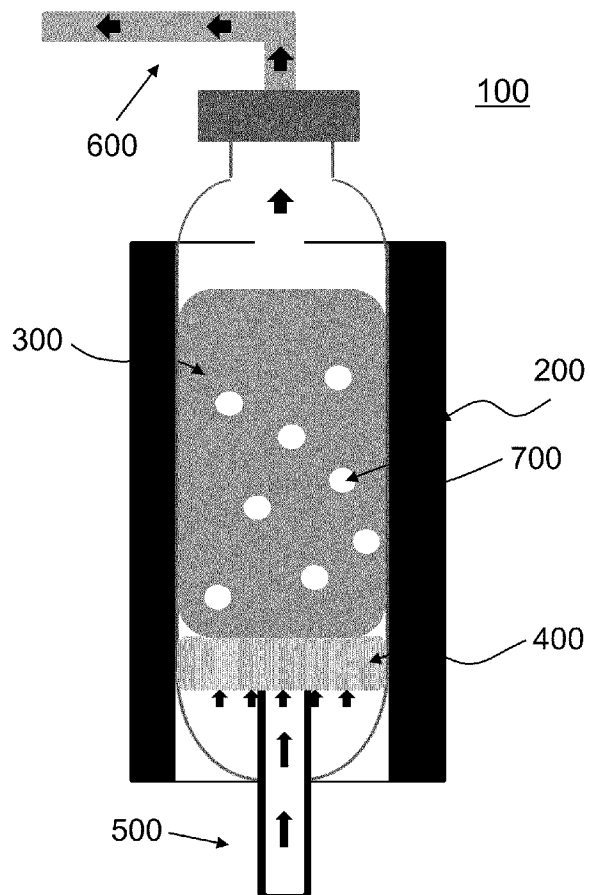
[청구항 9] 구형의 세라믹 입자들을 이용하여 단층의 최조밀 쌓임 구조(closest packing structure)를 갖는 세라믹 입자 배열체를 형성하는 제1 단계 및 세라믹 페이스트를 이용하여 상기 세라믹 입자 배열체의 상부측 및 하부측 중 하나 이상에 세라믹 코팅층을 형성하는 제2 단계를 포함하고,
상기 제2 단계 동안, 상기 세라믹 입자들 중 인접하게 배치된 3개의 세라믹 볼들 사이에 상기 세라믹 코팅층에 의해 기공이 형성된 것을 특징으로 하는,
촉매반응장치용 버블러의 제조방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 세라믹 입자 및 상기 세라믹 페이스트는 각각 SiO_2 , Al_2O_3 및 ZrO_2 으
로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상 물질로 형성된 것인,
촉매반응장치용 버블러의 제조방법.

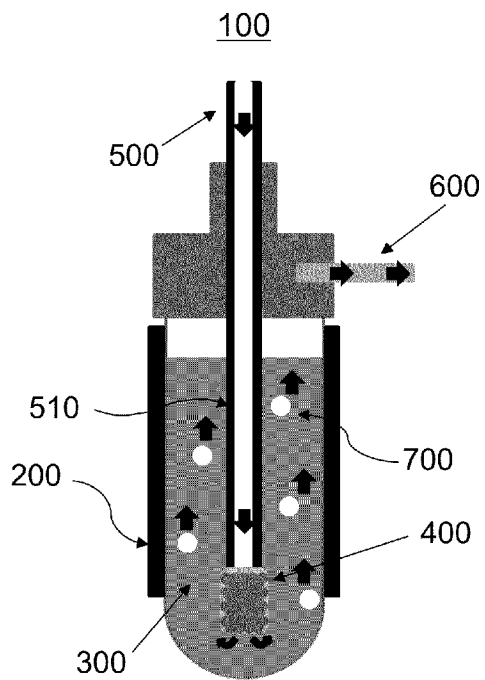
[청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 세라믹 입자의 크기는 0.3 mm 내지 1.0 mm 인,
촉매반응장치용 버블러의 제조방법.

[청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 제2 단계 동안, 형성된 기공의 지름은 30 μm 내지 200 μm 이고, 상기 기공의 간격은 1 mm 내지 10 mm 인,
촉매반응장치용 버블러의 제조방법.

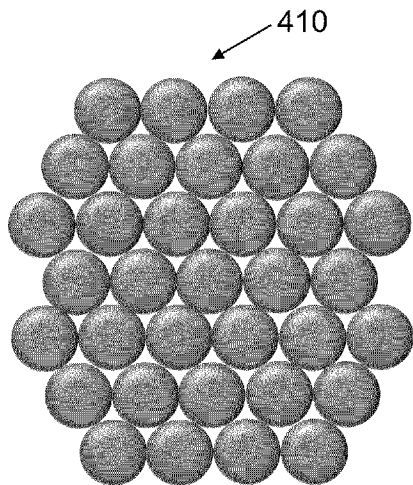
[도1]



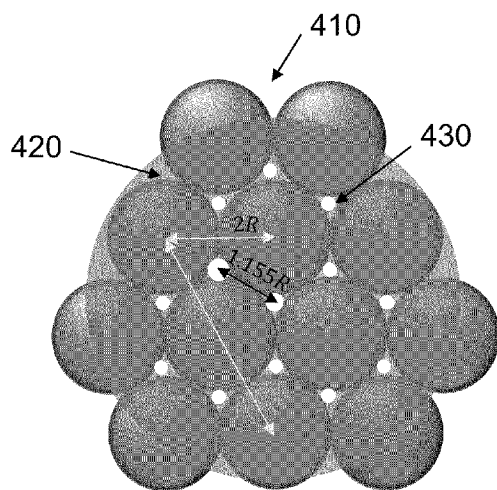
[도2]



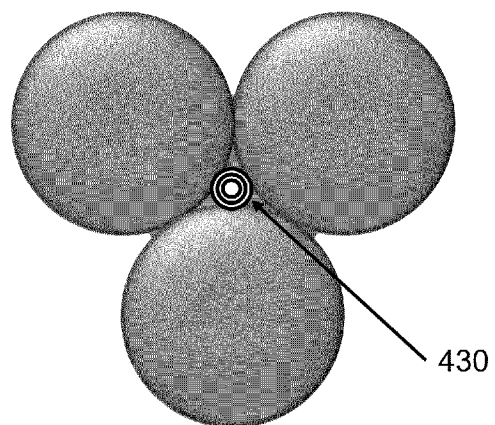
[도3a]



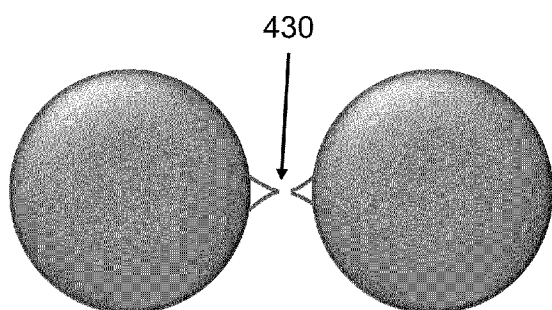
[도3b]



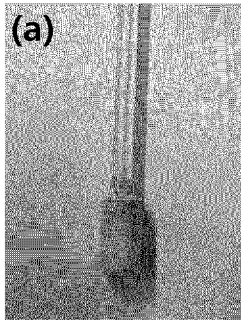
[도4a]



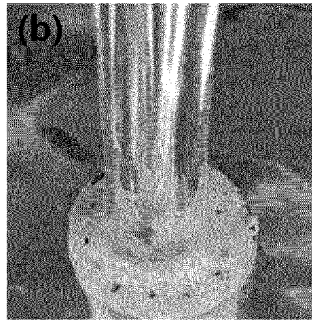
[도4b]



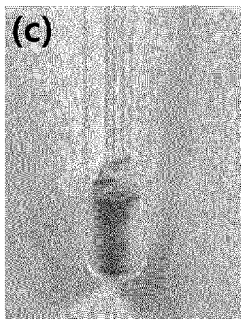
[도5a]



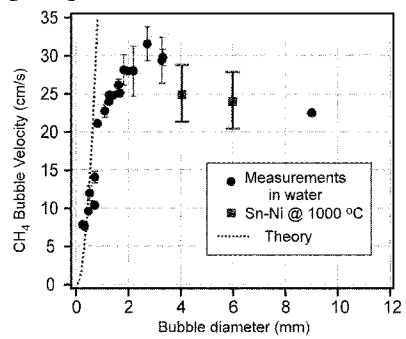
[도5b]



[도5c]



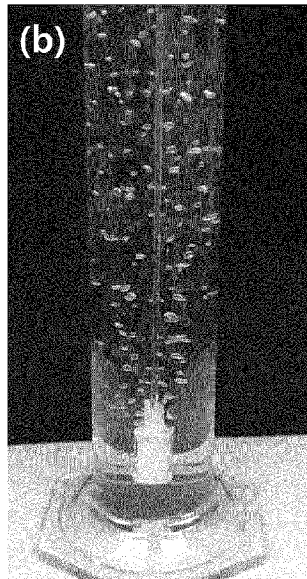
[도6]



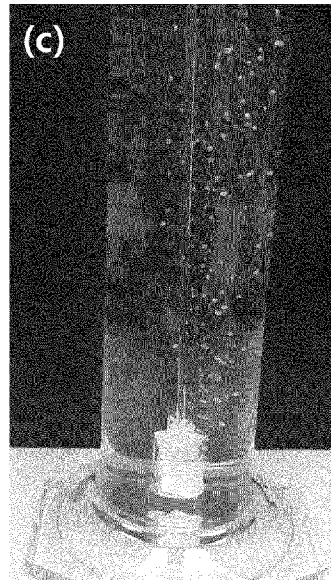
[도7a]



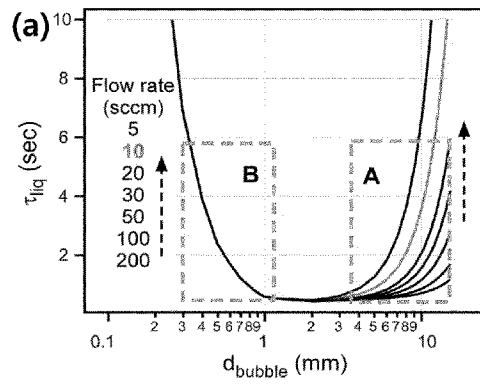
[도7b]



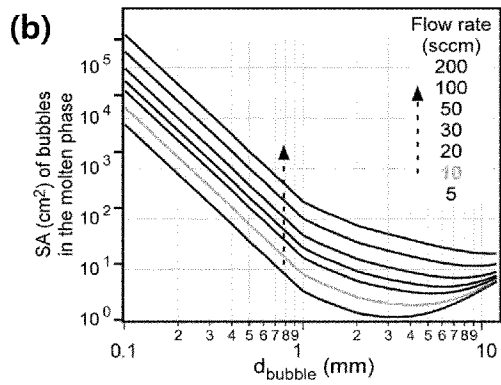
[도7c]



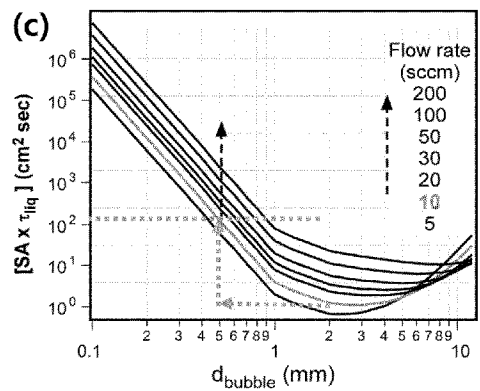
[도8a]



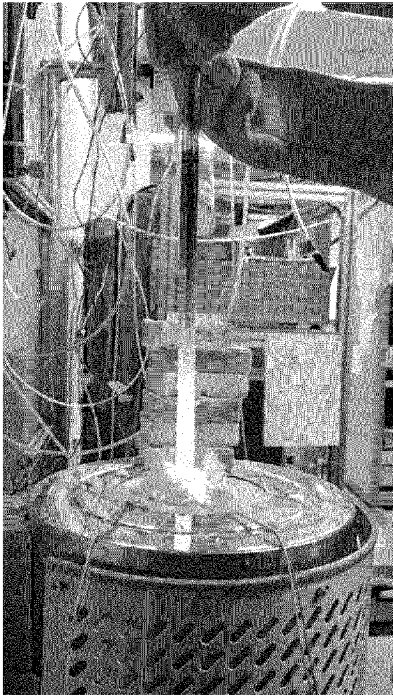
[도8b]



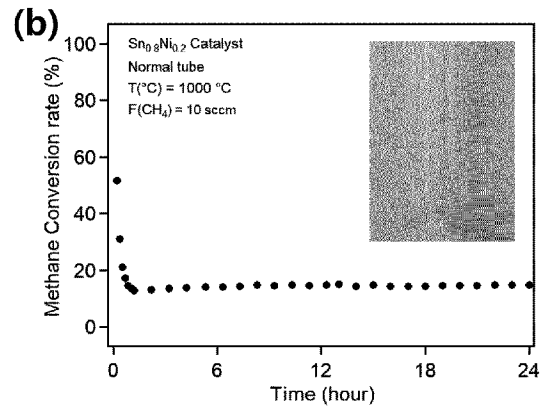
[도8c]



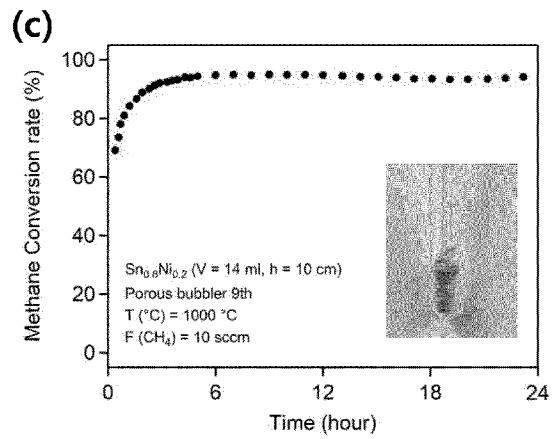
[도9a]



[도9b]



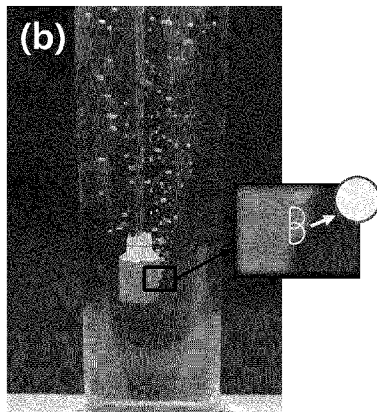
[도9c]



[도 10a]



[도 10b]



[도 10c]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/007810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 8/02**(2006.01)i; **B01J 8/00**(2006.01)i; **B01J 4/00**(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 8/02(2006.01); B01F 3/04(2006.01); B01F 5/06(2006.01); B01F 5/20(2006.01); B01J 8/22(2006.01);
B01J 8/44(2006.01); B08B 3/10(2006.01); C02F 9/00(2006.01); H05F 3/00(2006.01)

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: 가스(gas), 버블(bubble), 세라믹(ceramic), 입자(bead), 코팅(coating)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0033623 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 09 April 2012 (2012-04-09) See claims 1 and 2; paragraphs [0028]-[0035]; and figure 1.	1-12
A	JP 08-155407 A (YOSHIKAWA, H.) 18 June 1996 (1996-06-18) See entire document.	1-12
A	US 5254231 A (HEATH, O. W. et al.) 19 October 1993 (1993-10-19) See entire document.	1-12
A	JP 2020-189283 A (NANO BUBBLE LAB CORP.) 26 November 2020 (2020-11-26) See entire document.	1-12
A	KR 10-2015-0019299 A (KIM, Hong No et al.) 25 February 2015 (2015-02-25) See entire document.	1-12



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

27 September 2023

Date of mailing of the international search report

04 October 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/007810

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2012-0033623	A	09 April 2012	KR	10-1211376	B1	13 December 2012
				WO	2012-043914	A1	05 April 2012
				WO	2012-043915	A1	05 April 2012
JP	08-155407	A	18 June 1996	None			
US	5254231	A	19 October 1993	None			
JP	2020-189283	A	26 November 2020	JP	6809671	B2	06 January 2021
KR	10-2015-0019299	A	25 February 2015	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 8/02(2006.01)i; B01J 8/00(2006.01)i; B01J 4/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 8/02(2006.01); B01F 3/04(2006.01); B01F 5/06(2006.01); B01F 5/20(2006.01); B01J 8/22(2006.01);
B01J 8/44(2006.01); B08B 3/10(2006.01); C02F 9/00(2006.01); H05F 3/00(2006.01)

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: 가스(gas), 버블(bubble), 세라믹(ceramic), 입자(bead), 코팅(coating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0033623 A (한국에너지기술연구원) 2012.04.09 청구항 1, 2; 단락 [0028]-[0035]; 도면 1	1-12
A	JP 08-155407 A (YOSHIZAWA, H.) 1996.06.18 전문	1-12
A	US 5254231 A (HEATH, O. W. 등) 1993.10.19 전문	1-12
A	JP 2020-189283 A (NANO BUBBLE LAB CORP.) 2020.11.26 전문	1-12
A	KR 10-2015-0019299 A (김홍노 등) 2015.02.25 전문	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

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

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

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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2023년09월27일 (27.09.2023)

국제조사보고서 발송일

2023년10월04일 (04.10.2023)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0033623 A	2012/04/09	KR 10-1211376 B1	2012/12/13
		WO 2012-043914 A1	2012/04/05
		WO 2012-043915 A1	2012/04/05
JP 08-155407 A	1996/06/18	없음	
US 5254231 A	1993/10/19	없음	
JP 2020-189283 A	2020/11/26	JP 6809671 B2	2021/01/06
KR 10-2015-0019299 A	2015/02/25	없음	