

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2019년 3월 14일 (14.03.2019) WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/050335 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 23/78 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) C01B 3/40 (2006.01)
B01J 21/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/010505

(22) 국제출원일: 2018년 9월 7일 (07.09.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0114245 2017년 9월 7일 (07.09.2017) KR

(71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR];
34114 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김용태 (KIM, Yong Tae); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 103-1009, Daejeon (KR). 전기원 (JUN,

Ki Won); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 305-1602, Daejeon (KR). 박해구 (PARK, Hae Gu); 34114 대전시 유성구 가정로 141, 208호, Daejeon (KR). 박근재 (KWAK, Geun Jae); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 107-1303, Daejeon (KR). 이윤조 (LEE, Yun Jo); 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 107-1303, Daejeon (KR). 민지은 (MIN, Ji Eun); 34933 대전시 중구 충무로 107번길 100, 108-902, Daejeon (KR).

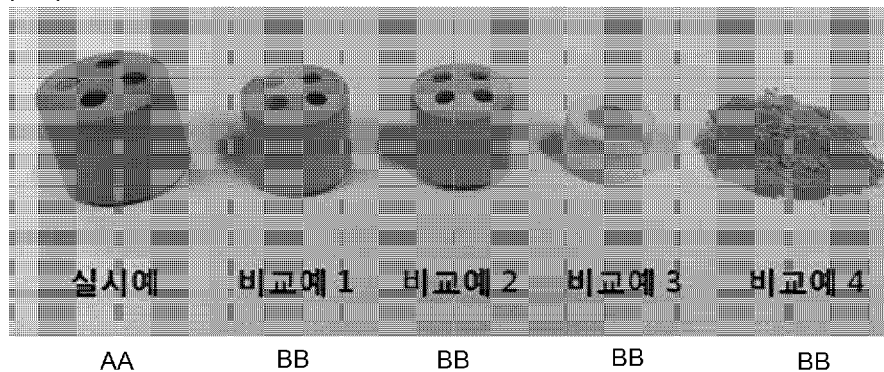
(74) 대리인: 특허법인 태웅 (TW INTERNATIONAL PATENT AND LAW FIRM); 06252 서울시 강남구 역삼로 114, 13층, Seoul (KR).

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

(54) Title: NICKEL-BASED CATALYST, AND SYNTHETIC GAS PRODUCTION SYSTEM EMPLOYING SAME

(54) 발명의 명칭: 니켈계 촉매 및 이를 이용한 합성가스 제조 시스템

[도1]



AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention is a synthetic gas production system for turning a natural gas into a synthetic gas, and can provide a synthetic gas production system comprising: a supply part for supplying a natural gas; and a reforming reactor which accommodates a catalyst for producing a synthetic gas, and in which steam reforming of methane and carbon dioxide reforming of methane occur simultaneously, wherein the catalyst is formed to include two or more holes and comprises: a support material comprising at least magnesium (Mg) and aluminum (Al); an activity promoting material comprising at least cerium (Ce); and an active material comprising at least nickel (Ni), wherein the O₂ storage amount of a metal, which is the active material exposed on the surface of the catalyst, and of an oxide of the activity promoting material exposed on the surface of the catalyst is 60 to 70 μmol O₂/g_{cat}.

(57) 요약서: 본 발명은 천연가스를 합성가스로 전환하는 합성가스 제조 시스템으로서, 상기 천연가스를 공급하는 공급부; 및 적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 지지물질, 적어도 세륨(Ce)을 포함하는 활성촉진물질 및 적어도 니켈(Ni)을 포함하는 활성물질을 포함하고, 촉매의 표면에 노출된 활성물질인 금속 및 활성촉진물질의 산화물의 O₂ 저장량이 60 내지 70 μmol O₂/g_{cat} 인 것을 특징으로 하는 적어도 2 이상의 holes을 포함하는 형태로 성형된 합성가스 제조용 촉매를 수용하여, 메탄의 수증기 개질반응과 메탄의 이산화탄소 개질반응이 동시에 진행되는 개질반응기;를 포함하는 합성가스 제조 시스템을 제공할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2019/050335 A1

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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 니켈계 촉매 및 이를 이용한 합성가스 제조 시스템 기술분야

- [1] 본 발명은 합성가스 제조용 촉매가 수용된 반응기를 이용하여 천연가스를 수증기와 이산화탄소로 동시에 개질하여 합성가스를 제조하는 합성가스 제조 시스템에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 여기서는, 본 개시에 관한 배경기술이 제공되며, 이들이 반드시 공지기술을 의미하는 것은 아니다.
- [4] 리포밍(reforming) 공정에서 생산되는 합성가스는 수소와 일산화탄소로 구성된 혼합물로서, 주로 암모니아, 메탄올 등과 같은 고가의 화학제품 합성의 반응물로 사용될 수 있다. 또한 차세대 연료인 DME(Dimethylesther) 합성, FT(Fischer-Tropsch) 합성공정의 반응물로서 사용되기 때문에 리포밍 공정은 합성연료 제조에 필수적인 기술이라 볼 수 있다.
- [5] 천연가스를 이용한 합성가스를 제조하기 위한 방법으로는 크게 메탄의 수증기 개질반응(steam reforming of methane; SRM), 산소를 이용한 메탄의 부분산화반응(partial oxidation of methane; POM), 메탄의 이산화탄소 개질반응(carbon dioxide reforming of methane; CDR)으로 크게 구분될 수 있으며 각 개질반응으로부터 생성되는 일산화탄소와 수소(H_2/CO) 비는 후속 공정에서 최적으로 요구되는 비에 따라서 다르게 사용될 수 있다.
- [6] 일례로, 강한 흡열반응인 SRM 반응의 경우에는 H_2/CO 비가 3 이상으로 얻어질 수 있어서 수소 생산 및 암모니아 합성반응에 적합한 개질 반응이며, POM 반응의 경우에는 H_2/CO 비가 2 정도로 얻어져서 메탄올 합성 반응 및 피셔-트롭쉬 반응에 의한 탄화수소 생성에 유리한 개질반응으로 알려져 있다.
- [7] 상기의 개별 개질공정은 에너지 및 카본 효율 증대와 함께 적절한 H_2/CO 비의 유지를 위하여 POM과 SRM이 혼합된 자열개질 반응(auto-thermal reforming; ATR) 및 삼중개질반응(tri-reforming)이라고도 불리우는 POM, SRM 및 CDR의 3가지 개질반응이 혼합된 방법 등이 잘 알려져 있다. 또한, 개질반응의 종류 및 촉매에 따라서 H_2/CO 비가 상이한 합성가스를 제조할 수 있으며, 이를 적절하게 이용하는 후속 합성 공정이 변화되는 차별성을 이용한 특허들이 현재 많이 출원되어지고 있는 실정이다[한국특허공개 제2006-0132293호; 한국특허공개 제2005-0051820호].

[8]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [9] 본 발명은 혼합개질공정으로서 SRM과 CDR이 동시에 진행될 수 있는 니켈 계열의 촉매로서, 합성가스를 제조하고 이를 이용하여 메탄올을 합성 및 피셔-트롭쉬 반응 공정에 활용할 수 있는 합성가스 제조용 촉매를 제공하고자 한다.
- [10] 또한 본 발명은 상기 합성가스 제조용 촉매가 수용된 반응기를 이용하여 천연가스를 수증기와 이산화탄소로 동시에 개질하여 합성가스를 제조하는 합성가스 제조 시스템을 제공하고자 한다.
- [11] 그러나 본 발명의 목적들은 상기에 언급된 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[12]

과제 해결 수단

- [13] 본 발명은 천연가스로부터 합성가스를 제조하는데 사용되는 촉매로서, 적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 지지물질, 적어도 세륨(Ce)을 포함하는 활성촉진물질 및 적어도 니켈(Ni)을 포함하는 활성물질을 포함하고, 상기 촉매의 표면에 노출된 활성물질인 금속 및 활성촉진물질의 산화물의 O_2 저장량이 60 내지 $70 \mu\text{mol } O_2/\text{g}_{\text{cat}}$ 인 것을 특징으로 하는 적어도 2 이상의 홀을 포함하는 형태로 성형된 합성가스 제조용 촉매를 제공한다.
- [14] 또한 상기 합성가스 제조용 촉매는 표면에 활성물질인 금속(M_1), 활성물질의 산화물(M_1O), 활성촉진물질인 금속(M_2) 및 활성촉진물질의 산화물(M_2O)의 적어도 일부를 노출시키는 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [15] 또한 상기 합성가스 제조용 촉매는 상기 활성물질인 금속(M_1)의 적어도 일부가 상기 촉매 표면에 1.3 내지 5.6% 노출되어 상기 촉매 표면에 노출된 적어도 일부의 활성촉진물질의 산화물(M_2O)과 접촉하는 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [16] 또한 상기 합성가스 제조용 촉매는 표면에 노출된 활성물질인 금속(M_1)과 활성촉진물질인 금속(M_2)의 몰비(M_1/M_2)가 0.2 내지 2인 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [17] 또한 상기 합성가스 제조용 촉매는 상기 활성물질인 금속(M_1)과 활성물질의 산화물(M_1O)의 몰비(M_1/M_1O)가 0.1 내지 1.3인 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [18] 또한 상기 지지물질은 상기 지지물질이 혼합된 금속산화물로서 하이드로탈사이트 결정구조의 형태로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [19] 또한 상기 지지물질의 결정 크기는 14.4 내지 64.3nm인 것을 특징으로 한다.
- [20] 또한 본 발명은 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 합성가스 제조 시스템으로서, 상기 천연가스를 공급하는 공급부; 및 상기 합성가스 제조용 촉매를 수용하여, 메탄의 수증기 개질반응과 메탄의 이산화탄소 개질반응이 동시에 진행되는 개질반응기;를 포함하는 합성가스 제조 시스템을 제공한다.
- [21]

발명의 효과

- [22] 본 발명은 SRM과 CDR이 동시에 진행될 수 있는 니켈 계열의 촉매로서, 합성가스를 제조하고 이를 이용하여 메탄올을 합성 및 피셔-트롭쉬 반응 공정에 활용할 수 있는 합성가스 제조용 성형 촉매를 제공함으로써, 산소저장능력이 우수한 촉매를 제공할 수 있다.
- [23] 또한 본 발명은 합성가스 제조용 촉매가 수용된 반응기를 이용하여 천연가스를 수증기와 이산화탄소로 동시에 개질하여 합성가스를 제조하는 합성가스 제조 시스템을 제공함으로써, 산소 저장 능력이 좋기 때문에 탄소 침적에 강하여 복합 리포밍을 하더라도 안정성을 유지할 수 있는 효과를 제공할 수 있다.

[24]

도면의 간단한 설명

- [25] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 촉매의 이미지를 나타낸 것이다.

[26]

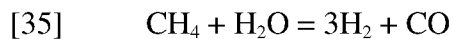
발명의 실시를 위한 형태

- [27] 이하에 본 발명을 상세하게 설명하기에 앞서, 본 명세서에 사용된 용어는 특정의 실시예를 기술하기 위한 것일 뿐 첨부하는 특허청구의 범위에 의해서만 한정되는 본 발명의 범위를 한정하려는 것은 아님을 이해하여야 한다. 본 명세서에 사용되는 모든 기술용어 및 과학용어는 다른 언급이 없는 한은 기술적으로 통상의 기술을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다.
- [28] 본 명세서 및 청구범위의 전반에 걸쳐, 다른 언급이 없는 한 포함(comprise, comprises, comprising)이라는 용어는 언급된 물건, 단계 또는 일군의 물건, 및 단계를 포함하는 것을 의미하고, 임의의 어떤 다른 물건, 단계 또는 일군의 물건 또는 일군의 단계를 배제하는 의미로 사용된 것은 아니다.
- [29] 한편, 본 발명의 여러 가지 실시예들은 명확한 반대의 지적이 없는 한 그 외의 어떤 다른 실시예들과 결합될 수 있다. 특히 바람직하거나 유리하다고 지시하는 어떤 특징도 바람직하거나 유리하다고 지시한 그 외의 어떤 특징 및 특징들과 결합될 수 있다. 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예 및 이에 따른 효과를 설명하기로 한다.
- [30]
- [31] 본 발명의 일실시예에 따른 합성가스 제조 시스템은 천연가스를 합성가스로 전환하는 합성가스 제조 시스템으로서, 요구되는 조성의 생성물을 포함하는 합성가스를 얻기 위하여 천연가스에 포함된 반응물들의 물비를 조절하여 천연가스를 공급하는 천연가스 공급부(10) 및 합성가스 제조용 촉매를 수용하여, 메탄의 수증기 개질반응과 메탄의 이산화탄소 개질반응이 동시에 진행되는 개질 반응기(20)를 포함한다.
- [32] 본 발명의 일실시예에 따른 합성가스 제조용 촉매는 메탄을 포함하는

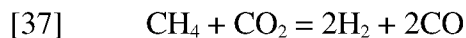
천연가스로부터 수소 및 일산화탄소를 포함하는 합성가스를 제조하는데 사용되는 촉매로서, 지지물질, 활성촉진물질 및 활성물질을 포함한다. 본 발명에 따른 합성가스 제조용 촉매는 지지물질로서 적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하며, 활성촉진물질로서 적어도 세륨(Ce)을 포함하고, 활성물질로서 적어도 니켈(Ni)을 포함한다.

- [33] 본 발명의 일실시예에 따른 합성가스 제조용 촉매는 하기 반응식 1 및 반응식 2로 표현되는 메탄(CH_4)을 포함하는 천연가스의 수증기 개질반응(Steam reforming of methane; SRM)과, 메탄(CH_4)의 이산화탄소(CO_2) 개질반응(Carbon dioxide reforming of methane; CDR)을 동시에 수행하는 혼합 개질반응을 수행하여 일산화탄소(CO) 및 수소(H_2)를 포함하는 합성가스를 제조하는데 이용되는 니켈계 촉매이다.

[34] [반응식 1]



[36] [반응식 2]



- [38] 상기 합성가스 제조용 촉매는 활성물질이 표면에 1.3 내지 5.6 % 노출된 촉매로서, 다른 측면에서 설명하면 상기 촉매의 g당 흡착되는 수소(H_2)의 몰수 측정 시 이론 수소흡착량 대비 측정 수소흡착량이 1.3 내지 5.6 %인 촉매이다.

- [39] 상기 합성가스 제조용 촉매는 활성물질의 산화물 및 활성촉진물질의 산화물을 적어도 일부 포함한다. 더욱 구체적으로 상기 활성물질의 전구체 및 활성촉진물질의 전구체에 지지물질을 함침시킨 후 건조 및 소성하여 합성가스 제조용 촉매를 제조함에 있어서 상기 활성물질 및 활성촉진물질이 부분적으로 환원되고 산화됨으로써 촉매 표면에 활성물질인 금속(M_1), 활성물질의 산화물(M_1O), 활성촉진물질인 금속(M_2) 및 활성촉진물질의 산화물(M_2O)의 적어도 일부를 노출시키게 된다. 촉매 요소성분의 상호작용에 따라서 활성물질-활성촉진물질($\text{M}_1\text{-M}_2$), 활성물질-지지물질($\text{M}_1\text{-S}$), 활성촉진물질-지지물질($\text{M}_2\text{-S}$)의 혼합산화물이 생성될 수 있다.

- [40] 상기 합성가스 제조용 촉매는 상기 활성물질인 금속의 적어도 일부가 촉매 표면에 1.3 내지 5.6% 노출되어 상기 표면에 노출된 적어도 일부의 활성촉진물질의 산화물과 접촉하는 것을 일 특징으로 한다. 상기 활성물질인 금속이 촉매 표면에 1.3% 미만으로 노출되는 경우 촉매 활성이 너무 낮은 문제점이 있고, 5.6% 초과하여 노출되는 경우 촉매 활성이 너무 높아 탄소침적과 소결로 인해 촉매 수명이 감소되는 문제점이 있다.

- [41] 상기 합성가스 제조용 촉매는 활성물질인 금속(M_1)과 활성물질의 산화물(M_1O)의 몰비($\text{M}_1/\text{M}_1\text{O}$)가 0.1 내지 1.3인 것을 일 특징으로 한다. 상기 몰비가 0.1 미만이거나 1.3 초과하는 경우 생성물의 선택도가 낮아 여러 가지 부산물이 생성되는 문제점이 있다. 더욱 바람직하게는 활성물질 금속(M_1)과 활성물질 산화물(M_1O)의 몰비($\text{M}_1/\text{M}_1\text{O}$)가 0.8 내지 1.0인 것이 좋다.

- [42] 상기 합성가스 제조용 촉매는 표면에 노출된 활성물질인 금속(M_1)과 활성촉진물질인 금속(M_2)의 몰비(M_1/M_2)가 0.2 내지 2인 것을 일 특징으로 한다. 상기 몰비(M_1/M_2)가 0.2 미만인 경우 반응 중 활성금속으로 산소공급이 어려워 활성이 낮아지는 문제점이 있고, 2 초과하는 경우 활성 촉진제 금속 산화물이 활성금속을 막거나 분산도를 떨어뜨리는 문제점이 있다. 상기 몰비(M_1/M_2)가 상기 범위인 경우 반응물에 포함되어 있을 수 있는 피독 물질에 대한 촉매 물질의 저항성이 높을 것으로 생각되며 안정성도 높아져 촉매의 수명도 좋다.
- [43] 상기 활성촉진물질은 산소 저장 능력을 상승시키는 물질로서 촉매에 포함되어 개질 반응 중에 탄소 침적에 의한 촉매의 비활성화를 억제할 수 있다.
- [44] 상기 합성가스 제조용 촉매는 평균 기공크기가 18.6 내지 33.5nm인 메조 세공(mesopore) 및 공경이 1nm 이하인 마이크로 세공(micropore)을 포함하는 것을 일 특징으로 한다. 바람직하게는 메조 세공/마이크로 세공 부피비가 92 내지 115인 것을 특징으로 한다. 메조 세공/마이크로 세공 부피비가 너무 낮으면 활성물질 금속의 입자가 커 지지체 표면에서의 분산도가 낮아지는 문제점이 있고, 메조 세공/마이크로 세공 부피비가 너무 높으면 활성물질과 활성촉진물질의 산화물의 근접성이 떨어질 수 있다.
- [45] 상기 합성가스 제조용 촉매는 지지물질이 포함된 금속산화물로서 하이드로탈사이트(hydrotalcite) 결정구조의 지지체를 포함한다. 지지물질은 적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하며, 지지체로 형성되는 경우 MgO/Al_2O_3 중량비가 3/7 내지 7/3인 하이드로탈사이트 결정구조 형태로서 상기 활성물질 및 활성촉진물질이 결합할 수 있는 지지구조를 제공한다.
- [46] 상기 지지물질이 포함된 금속산화물의 결정크기는 14.4 내지 64.3nm 이다. 금속산화물의 결정크기에 따라서 표면에 존재하는 산점과 염기점의 농도가 변화하는데, 결정크기가 14.4nm 미만인 경우 총 염기점/산점의 농도가 높아져서 촉매 반응활성에 부정적인 영향을 끼치는 문제점이 있고, 64.3nm 초과하는 경우 총 염기점/산점의 농도가 낮아져서 반응 중 탄소침적을 야기하는 문제점이 있다.
- [47] 상기 합성가스 제조용 촉매는 표면에 노출된 활성물질인 금속 및 활성촉진물질의 금속산화물 산소 저장량이 60 내지 70 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ 인 적어도 2이상의 흡을 포함하는 형태로 성형된 촉매이다. 상기 합성가스 제조용 촉매가 수용된 반응기를 이용하여 천연가스를 수증기와 이산화탄소로 동시에 개질하여 합성가스를 제조하는 합성가스 제조 시스템을 제공함으로써, 산소 저장 능력이 좋기 때문에 탄소 침적에 강하여 복합 리포밍을 하더라도 안정성을 유지할 수 있는 효과를 제공할 수 있다. 바람직하게는 4-hole 형태로 성형된 것이 좋다.
- [48] 본 발명의 일실시예에 따른 합성가스 제조용 촉매의 제조방법은 먼저 적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 지지물질로 형성되는 지지체에 적어도 세륨(Ce)을 포함하는 활성촉진물질의 전구체를 담지하고 동시에 또는 차례로 적어도 니켈(Ni)을 포함하는 활성물질의 전구체를 담지한 혼합물을 제조한다. 이후 100 내지 150°C에서 건조시켜 파우더 형태의 촉매를 얻는다. 물과

상기 파우더 형태의 촉매를 혼합하여 볼밀 작업(ball-milling)을 9 내지 12시간 진행하고, 볼밀된 파우더를 이용하여 스프레이 드라이(spray dry) 공정을 진행한 후 구형의 스프레이 드라이된 파우더를 이용하여 적어도 2 개 이상의 홀(hole)을 갖는 촉매 형상체를 수득한다. 수득된 성형 촉매를 950 내지 1050°C의 온도에서 소성함으로써 상기 물성을 갖는 합성가스 제조용 촉매를 제조할 수 있다.

- [49] 더욱 구체적으로 설명하면, 지지체로서 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비가 3/7 내지 7/3인 하이드로탈사이트 구조의 Mg-Al 금속산화물을 이용하여 함침법으로 세립전구체를 이용하여 Ce 금속이 제조된 전체 촉매 무게 대하여 3 내지 20 중량%가 되도록 하고 동시에 니켈 전구체를 이용하여 제조된 전체 촉매 무게 대비 5 내지 20 중량%를 담지한 혼합물을 제조한다. 이후 진공건조기를 이용하여 50 내지 100°C에서 10 내지 15시간 교반한 후에 용매인 물을 제거하고 100 내지 150°C에서 24시간 이상 건조시켜 파우더 형태의 촉매를 얻는다. 물과 상기 파우더 형태의 촉매를 혼합하여 볼밀 작업(ball-milling)을 9 내지 12시간 진행하고, 볼밀된 파우더를 이용하여 스프레이 드라이(spray dry) 공정을 진행한 후 구형의 스프레이 드라이된 파우더를 이용하여 적어도 2 개 이상의 홀(hole)을 갖는 촉매 형상체를 수득한다. 수득된 성형 촉매를 950 내지 1050°C의 온도에서 5 내지 8시간 동안 소성함으로써 상기 물성을 갖는 합성가스 제조용 촉매를 제조할 수 있다.
- [50] 본 발명의 일실시예에 따른 합성가스 제조 시스템은 천연가스를 합성가스로 전환하는 합성가스 제조 시스템으로서, 상기 천연가스 공급부(10)는 요구되는 조성의 생성물을 포함하는 합성가스를 얻기 위하여 천연가스에 포함된 반응물들의 몰비를 조절하여 천연가스를 공급한다.
- [51] 상기 천연가스 공급부(10)는 최적화된 천연가스의 조성으로 공급하기 위한 전처리 공정이 포함되어 이루어질 수 있다. 천연가스 공급부를 통해 공급되는 천연가스의 조성은 CH_4 , CO_2 , H_2O 및 N_2 를 포함하고, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 의 몰비가 1 / 0.3 ~ 0.6 / 1.0 ~ 2.0 / 0.8 ~ 1.2의 범위를 유지하도록 공급된다.
- [52] 상기 천연가스 공급부(10)는 개질 반응기(20)에 수용된 촉매 1kg에 대하여 천연가스에 포함된 메탄(CH_4)이 시간당 공급되는 부피를 기준으로 4000 내지 6000 L/kgcat/hr의 속도로 개질 반응기로 공급되도록 한다. 개질 반응기의 크기 및 촉매의 수용량에 따라 상기 공급속도는 비례하여 증가할 수 있다.
- [53] 상기 조성의 천연가스가 공급부(10)를 통해 본 발명에 따른 합성가스 제조용 촉매가 수용된 개질 반응기(20)에 공급된다. 개질 반응기(10)는 반응온도 및 반응압력 등 반응 조건을 조절하여 메탄의 수증기 개질반응과 메탄의 이산화탄소 개질반응이 동시에 진행되어 요구되는 조성의 합성가스가 제조되도록 한다. 개질 반응기(20)는 반응온도 700 ~ 900 °C와 반응 압력 0.5 ~ 20 atm을 유지한다.
- [54] 본 발명에 따른 합성가스 제조용 촉매를 이용하여 합성가스를 제조하는 경우 CH_4 전환율이 93% 이상이며, 상대적으로 저온(700 내지 800 °C)에서 반응이

일어나는 경우에도 CH_4 전환율이 72% 이상으로 안정성을 유지하는 것을 후술할 실험예에 의해 확인할 수 있다.

[55] 또한 천연가스 공급부를 통해 공급되는 천연가스의 조성을 탄소 침적 조건(CH_4 , CO_2 , 및 N_2 를 포함하고, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 의 몰비가 1/0.8 ~ 1.2/0.8 ~ 1.2의 범위를 유지하도록 공급)으로 하여 반응시키는 경우 반응 25시간이 경과 하더라도 CH_4 전환율이 87.1% 이상이며, 상대적으로 저온(700 내지 800 °C)에서 반응이 일어나는 경우 반응 25시간이 경과 하더라도 CH_4 전환율이 79.5% 이상으로 안정성을 유지하는 것을 후술할 실험예에 의해 확인할 수 있다.

[56] 또한 본 발명에 따른 합성가스 제조용 촉매는 산소 저장 능력이 좋기 때문에 상기 탄소 침적 조건에서 반응시키더라도 탄소 침적에 강하여 복합 리포밍 시 안정성을 유지할 수 있는 효과를 제공하며 탄소 침적량이 매우 낮은 것을 후술할 실험예에 의해 확인할 수 있다.

[57]

[58] 실시예 1 - 합성가스 제조용 촉매의 제조

[59] (1) 실시예 1

[60] 먼저, 합성가스 제조용 촉매의 지지체로서 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비가 3/7 인 하이드로탈사이트 구조의 Mg-Al 금속산화물인 PURAL MG30(sasol사 제품, 비표면적은 최소 250 m^2/g 이상임, 이하, "Mg-Al"이라 함)을 이용하여 함침법으로 세륨아세테이트를 이용하여 Ce 금속이 전체 제조된 촉매 무게 대비 6 중량%가 되도록 하고 동시에 니켈 전구체로서 니켈나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 전체 제조된 촉매 무게 대비 15 중량%를 담지하고 진공건조기를 이용하여 70 °C에서 12시간 교반한 후에 용매인 물을 제거하고 100 °C의 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 이후, 물과 파우더를 혼합하여 ball-milling 작업을 10시간 진행하고, Ball-milled 파우더를 이용하여 spray dry 공정을 진행하였다. 이어 구형의 spray-dried 파우더를 이용하여 4-hole 형태의 촉매를 성형하고, 1000 °C에 6시간동안 소성하여 최종 촉매인 Ni-Ce/Mg-Al를 제조하였다.

[61]

[62] (2) 비교예 1

[63] 먼저, 합성가스 제조용 촉매의 지지체로서 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비가 3/7 인 하이드로탈사이트 구조의 Mg-Al 금속산화물인 PURAL MG30(sasol사 제품, 비표면적은 최소 250 m^2/g 이상임, 이하, "Mg-Al"이라 함)을 이용하여 함침법으로 세륨아세테이트를 이용하여 Ce 금속이 전체 제조된 촉매 무게 대비 6 중량%가 되도록 하고 동시에 니켈 전구체로서 니켈나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 전체 제조된 촉매 무게 대비 15 중량%를 담지하고 진공건조기를 이용하여 70 °C에서 12시간 교반한 후에 용매인 물을 제거하고 100 °C의 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 이후, 건조된 촉매 파우더를 이용하여 4-hole 형태의 촉매를 성형하고, 1100 °C에 6시간동안 소성하여 최종 촉매인

Ni-Ce/Mg-Al를 제조하였다.

[64]

[65] (3) 비교예 2

[66] 먼저, 합성가스 제조용 촉매의 지지체로서 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비가 3/7 인 하이드로탈사이트 구조의 Mg-Al 금속산화물인 PURAL MG30(sasol사 제품, 비표면적은 최소 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상임, 이하, "Mg-Al"이라 함)을 이용하여 함침법으로 세륨아세테이트를 이용하여 Ce 금속이 전체 제조된 촉매 무게 대비 6 중량%가 되도록 하고 동시에 니켈 전구체로서 니켈나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 전체 제조된 촉매 무게 대비 15 중량%를 담지하고 진공건조기를 이용하여 70°C 에서 12시간 교반한 후에 용매인 물을 제거하고 100°C 의 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 이후, 물과 파우더를 혼합하여 ball-milling 작업을 10시간 진행하고, Ball-milled 파우더를 이용하여 spray dry 공정을 진행하였다. 구형의 spray-dried 파우더를 이용하여 4-hole 형태의 촉매를 성형하고, 1200°C 에 6시간동안 소성하여 최종 촉매인 Ni-Ce/Mg-Al를 제조하였다.

[67]

[68] (4) 비교예 3

[69] 먼저, 비교예에 따른 촉매의 지지체로서 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비가 3/7 인 하이드로탈사이트 구조의 Mg-Al 금속산화물인 PURAL MG30(sasol사 제품, 비표면적은 최소 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상임, 이하, "Mg-Al-O"이라 함)을 이용하여 함침법으로 세륨아세테이트를 이용하여 Ce 금속이 전체 제조된 촉매 무게 대비 6 중량%가 되도록 하고 동시에 니켈 전구체로서 니켈나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 전체 제조된 촉매 무게 대비 15 중량%를 담지하고 진공건조기를 이용하여 70°C 에서 12시간 교반한 후에 용매인 물을 제거하고 100°C 의 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 이후에 건조한 파우더를 이용하여 1-hole의 펠렛을 성형하고, 이 때 수득된 촉매 성형체의 성형 밀도가 $1.57\text{g}/\text{cc}$ 되도록 하여, 이후 1000°C 에 6시간동안 소성하여 최종 촉매인 Ni-Ce/Mg-Al를 제조하였다.

[70]

[71] (5) 비교예 4

[72] 먼저, 비교예에 따른 촉매의 지지체로서 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 중량비가 3/7 인 하이드로탈사이트 구조의 Mg-Al 금속산화물인 PURAL MG30(sasol사 제품, 비표면적은 최소 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상임, 이하, "Mg-Al-O"이라 함)을 이용하여 함침법으로 세륨아세테이트를 이용하여 Ce 금속이 전체 제조된 촉매 무게 대비 6 중량%가 되도록 하고 동시에 니켈 전구체로서 니켈나이트레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 전체 제조된 촉매 무게 대비 15 중량%를 담지하고 진공건조기를 이용하여 70°C 에서 12시간 교반한 후에 용매인 물을 제거하고 100°C 의 오븐에서 24시간 이상 건조한 후에 850°C 에 6시간동안 소성하여 최종 촉매인 Ni-Ce/Mg-Al를 제조하였다.

[73] 상기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 촉매의 이미지를 도 1에 나타내었다.

[74]

[75] 실험예 1 - 합성가스 제조용 촉매의 물성 측정

[76] 촉매의 비표면적을 포함한 물리적 특성값을 분석하기 위해 Surface Area Analyzer (BEL Sorp Mini II, Japan., Inc)를 사용하였다. 200°C, 진공상태에서 시료 표면의 불순물과 수분을 제거하기 위한 전처리과정을 거친 후 77 K의 낮은 온도에서 질소를 흡·탈착시키며 그 양을 측정하여 촉매의 비표면적과 세공의 물리적인 특성값을 측정하였다.

[77] 산소 저장량을 분석하기 위해 ASAP 2020 (micromeritics) 장비를 사용하였다. 산소 저장량 측정법은 750°C에서 수소를 환원하고 이후 온도를 400°C로 하강시킨 이후 400°C에서 산소 소모량을 측정하여, Ni의 NiO 으로의 산소소모량과 세륨의 산소보유량을 측정하였다. 이후 다시 환원 과정을 거쳐서 400°C에서 산소 소모량을 측정함으로써, Ni의 NiO 으로의 산소소모량만을 측정하여, 두 번의 산소 소모량 차이를 세륨의 산소 보유량으로 계산하였다. 기타 물성 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[78] [표1]

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
촉매 성형 여부	성형O4-hol e	성형O4-hol e	성형O4-hol e	성형O1-hol e	성형Xpowd er
Ni/Ce(mol/mol)	0.2~2	1.8~2.8	2~3	0.1~1	0.05~3.0
Ni/NiO(mol/mol)	0.1~1.3	0.02~0.3	0.02~0.08	1.5~2.7	0.001~0.05
압축강도(Mpa)	39.52	54.8	72.2	39.6	-
비표면적(m ² /g)	55.19	10.80	3.33	33.1	85
마이크로 세공 표면적(m ² /g)	6.42	2.00	0.70	5.69	7.22
총기공량(cc/g)	0.275	0.079	0.025	0.155	0.21
평균기공 크기(nm)	18.65	32.65	33.46	19.88	11.5
H ₂ 화학흡착량(μmol H ₂ /g _{cat})	40.4	5.40	2.48	30.9	33.5
Ni 분산도 (%)	3.16	0.84	0.19	2.37	2.63
CO 화학 흡착량 (μmol CO/g _{cat})	64.9	5.4	2.19	48.9	53.45
CO/H ₂ 비	1.61	0.98	0.88	1.217	1.34
총 산점(μmol NH ₃ /g _{cat})	191.0	48.05	27.2	145.1	179.6
총 염기점 (μmol CO ₂ /g _{cat})	177.0	33.23	15.6	34.96	142.6
총 환원양(μmol H 2/g _{cat})	1323.3	1189.7	1168.8	1280.8	1309.4
총 O ₂ 흡착량(μmol O ₂ /g _{cat})	721.6	258.7	182.1	558.1	581.4
O ₂ 저장량* (μmol O ₂ /g _{cat})	64	8.96	0	33.2	39.2

[79] * (산소 저장량) = (750°C에서 촉매 환원 후 400°C에서의 총 O₂ 흡착량)-(400°C에서 촉매 재 환원 400°C에서의 총 O₂ 흡착량)

[80]

[81] 실시예 2 - 합성가스 제조 시스템

[82] 공급부에서 반응물로는 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2$ 의 몰 비를 1 : 0.4 : 1.6 : 1의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 개질반응을 수행하였다. 반응을 수행하기 전에 촉매 0.5 g과 희석제인 알파-알루미나 0.5g을 균일하게 혼합하여 개질반응기에 장입하고 700 °C의 수소(5 부피% H_2/N_2) 분위기 하에서 3시간 환원 처리한 후에 반응온도 730 °C 또는 830 °C, 반응압력 0.5 MPa, 공간속도 5000 L(CH_4)/kgcat/hr의 조건에서 반응을 수행하였으며, 전환율 측정 결과를 하기 표 2(반응 온도 730°C) 및 표 3(반응온도 830°C)에 나타내었다.

[83]

[84] [표2]

	실시예 1		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
	CH_4 전 환율	CO_2 전 환율	CH_4 전 환율	CO_2 전 환율	CH_4 전 환율	CO_2 전 환율	CH_4 전 환율	CO_2 전 환율	CH_4 전 환율	CO_2 전 환율
0시간	72.1	-13.1	67.8	-14.4	63.2	-15.1	69.4	-13.9	71.2	-13.4
5시간	72.0	-13.0	67.6	-14.3	63.1	-15.0	69.5	-14.0	71.1	-13.3
10시간	72.1	-13.1	67.8	-14.3	63.2	-15.2	69.5	-14.0	71.3	-13.5
15시간	72.0	-13.0	67.7	-14.2	63.1	-14.9	69.3	-13.7	71.1	-13.4
20시간	72.2	-13.2	67.9	-14.5	63.0	-15.2	69.4	-13.9	71.1	-13.4
25시간	72.2	-13.3	67.9	-14.5	63.3	-15.2	69.5	-14.0	71.2	-13.5
30시간	72.0	-13.2	67.7	-14.5	63.4	-15.2	69.5	-14.0	71.3	-13.6
35시간	72.3	-13.0	67.9	-14.3	63.3	-15.2	69.5	-13.9	71.4	-13.4
40시간	72.2	-13.2	67.6	-14.5	63.0	-15.0	69.2	-13.8	71.1	-13.4
45시간	72.2	-13.2	67.9	-14.5	63.3	-15.2	69.3	-14.0	71.1	-13.5
50시간	72.2	-13.2	67.9	-14.5	63.3	-15.0	69.4	-13.8	71.2	-13.4

[85]

[86] [표3]

구분	실시예 1		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율
0시간	93.3	18.5	87.7	16.9	82.2	16.2	89.8	17.6	92.1	18.2
5시간	93.4	18.4	87.6	17.0	82.3	16.1	89.7	17.6	92.0	18.3
10시간	93.4	18.4	87.7	16.9	82.3	16.1	89.9	17.4	92.1	18.1
15시간	93.2	18.7	87.6	17.0	82.1	16.4	89.7	17.6	92.0	18.4
20시간	93.3	18.5	87.8	16.8	82.2	16.2	89.7	17.5	91.9	18.1
25시간	93.4	18.4	87.8	16.7	82.3	16.1	89.8	17.5	92.2	18.1
30시간	93.4	18.4	87.6	16.8	82.3	16.1	89.9	17.4	92.3	18.1
35시간	93.4	18.5	87.9	17.0	82.3	16.2	90.0	17.5	92.2	18.1
40시간	93.1	18.6	87.8	16.8	82.0	16.3	89.7	17.5	91.9	18.3
45시간	93.2	18.4	87.8	16.8	82.1	16.1	89.7	17.4	92.2	18.1
50시간	93.3	18.6	87.8	16.8	82.2	16.3	89.8	17.5	92.2	18.4

[87]

[88] 실시예 3 - 탄소 침적 조건 합성가스 제조 시스템

[89] 공급부에서 반응물로는 CH₄:CO₂:N₂의 몰 비를 1:1:1의 비율로 고정하여 반응기로 주입하여 개질반응을 수행하였다. 반응을 수행하기 전에 촉매 0.5 g과 희석제인 알파-알루미나 0.5g을 균일하게 혼합하여 개질반응기에 장입하고 700 °C의 수소(5 부피% H₂/N₂) 분위기 하에서 3시간 환원 처리한 후에 반응온도 730 °C 또는 830 °C, 반응압력 0.5 MPa, 공간속도 5000 L(CH₄)/kgcat/hr의 조건에서 반응을 수행하였으며, 전환율 측정 결과를 하기 표 4(반응 온도 730°C) 및 표 5(반응온도 830°C)에 나타내었다.

[90]

[91] [표4]

구분	실시예 1		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율
5시간	81.6	58.6	76.7	55.4	71.5	52.1	78.5	56.6	80.6	57.7
10시간	81.3	58.4	75.8	54.6	70.4	51.1	77.5	55.7	80.0	57.1
15시간	80.9	57.9	74.4	53.3	68.8	49.6	76.5	54.8	79.5	56.7
20시간	80.5	57.6	73.2	52.3	67.4	48.4	75.3	53.7	78.6	55.9
25시간	79.5	56.8	72.1	51.3	66.1	47.2	74.4	52.9	77.5	54.9

[92]

[93] [표5]

구분	실시예 1		비교예 1		비교예 2		비교예 3		비교예 4	
	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율	CH ₄ 전 환율	CO ₂ 전 환율
5시간	89.4	79.0	84.1	74.3	78.7	70.0	86.0	75.0	88.3	77.9
10시간	89.1	78.8	83.1	73.4	77.5	68.9	84.9	74.0	87.6	77.3
15시간	88.5	78.3	81.5	72.0	75.8	67.3	83.8	73.0	87.0	76.8
20시간	88.2	78.0	80.2	70.8	74.2	65.9	82.5	71.8	86.1	75.9
25시간	87.1	77.1	79.0	69.8	72.8	64.7	81.5	71.0	84.8	74.8

[94]

[95] 실험예 2 - 탄소 침적 조건 합성가스 제조시 탄소 침적량

[96] 실시예 3 실험 촉매의 탄소 침적량을 분석하기 위해 Thermogravimetric Analyzer (SDT 600, TA instruments (USA)) 사용하였다. 30°C에서 1000°C 까지 air를 공급하여 시료의 무게 감소량을 측정하여 탄소 침적량을 계산하였으며, 하기 표 6(반응 온도 730°C) 및 표 7(반응온도 830°C)에 나타내었다.

[97]

[98] [표6]

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
코크 생성량 (wt.%)	1.230	1.793	2.195	1.486	1.309

[99] [표7]

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
코크 생성량 (wt.%)	1.368	2.239	2.825	1.767	1.471

[100]

[101] 산소 저장 능력이 좋을수록 저온과 고온의 혼합 개질 반응과 CDR 반응에서 전환율이 더 높은 것을 확인할 수 있으며, 산소 저장 능력이 좋은 촉매일수록 침적되는 탄소를 가스화시켜 일산화탄소 또는 이산화탄소를 생성시키기 때문에 코크 생성량이 적은 것을 확인할 수 있다.

[102]

[103] 전술한 각 실시예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다. 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[104]

[105] [부호의 설명]

[106] 10 : 천연가스 공급부

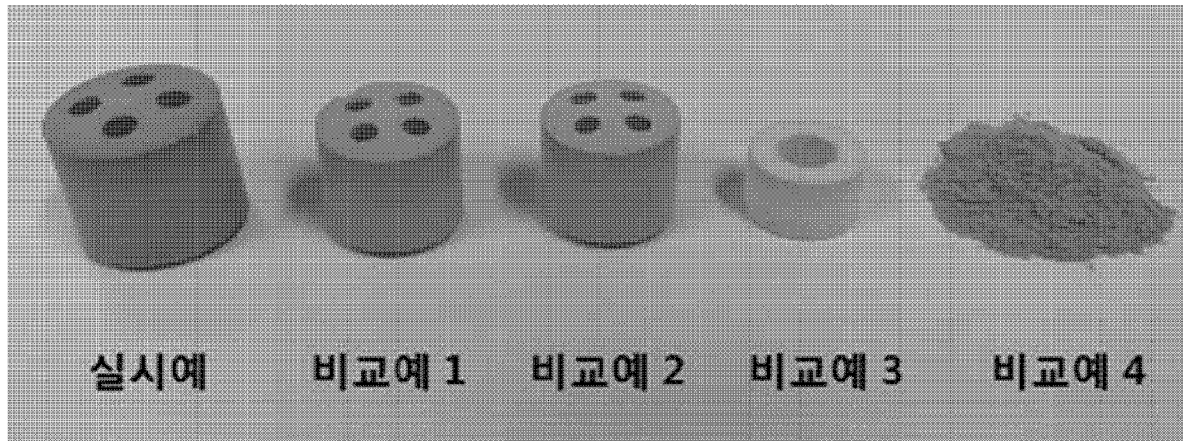
[107] 20 : 개질 반응기

청구범위

- [청구항 1] 천연가스로부터 합성가스를 제조하는데 사용되는 촉매로서,
적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 지지물질, 적어도 세륨(Ce)을 포함하는 활성촉진물질 및 적어도 니켈(Ni)을 포함하는 활성물질을 포함하고,
상기 촉매의 표면에 노출된 활성물질인 금속 및 활성촉진물질의 산화물의 O_2 저장량이 60 내지 $70 \mu\text{mol } O_2/\text{g}_{\text{cat}}$ 인 것을 특징으로 하는 적어도 2이상의 홀을 포함하는 형태로 성형된 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 합성가스 제조용 촉매는 표면에 활성물질인 금속(M_1), 활성물질의 산화물(M_1O), 활성촉진물질인 금속(M_2) 및 활성촉진물질의 산화물(M_2O)의 적어도 일부를 노출시키는 촉매인 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 합성가스 제조용 촉매는 상기 활성물질인 금속(M_1)의 적어도 일부가 상기 촉매 표면에 1.3 내지 5.6% 노출되어 상기 촉매 표면에 노출된 적어도 일부의 활성촉진물질의 산화물(M_2O)과 접촉하는 촉매인 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 합성가스 제조용 촉매는 표면에 노출된 활성물질인 금속(M_1)과 활성촉진물질인 금속(M_2)의 몰비(M_1/M_2)가 0.2 내지 2인 촉매인 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 합성가스 제조용 촉매는 상기 활성물질인 금속(M_1)과 활성물질의 산화물(M_1O)의 몰비(M_1/M_1O)가 0.1 내지 1.3인 촉매인 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 지지물질은 상기 지지물질이 혼합된 금속산화물로서 하이드로탈사이트 결정구조의 형태로 포함되는 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 지지물질의 결정 크기는 14.4 내지 64.3nm인 것을 특징으로 하는 합성가스 제조용 촉매.
- [청구항 8] 천연가스로부터 합성가스를 제조하는 합성가스 제조 시스템으로서,
상기 천연가스를 공급하는 공급부; 및
적어도 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 지지물질, 적어도 세륨(Ce)을 포함하는 활성촉진물질 및 적어도 니켈(Ni)을 포함하는

활성물질을 포함하고, 촉매의 표면에 노출된 활성물질인 금속 및 활성촉진물질의 산화물의 O_2 저장량이 60 내지 $70 \mu\text{mol } O_2/\text{g}_{\text{cat}}$ 인 것을 특징으로 하는 적어도 2이상의 홀을 포함하는 형태로 성형된 합성가스 제조용 촉매를 수용하여, 메탄의 수증기 개질반응과 메탄의 이산화탄소 개질반응이 동시에 진행되는 개질반응기;를 포함하는 합성가스 제조 시스템.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/010505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/78(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 21/10(2006.01)i, B01J 21/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i, C01B 3/40(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 23/78; B01J 23/00; B01J 23/10; B01J 23/755; B01J 35/02; B01J 35/04; B01J 37/02; C01B 3/40; B01J 21/10; B01J 21/02; B01J 35/00; B01J 35/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: natural gas, synthesis gas, nickel-based catalyst, complex reforming, carbon deposition, cerium, magnesium, aluminum, spray drying, oxygen storage, hydrotalcite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0028024 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH et al.) 18 March 2013 See abstract; claims 3, 5, 7, 10, 11; paragraphs [0049], [0056], [0057], [0061], [0064], [0065], [0075], [0076], [0084], [0086], [0093], [0094], [0176], [0177]; and figures 2, 3.	1-8
Y	KR 10-2011-0057228 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 31 May 2011 See abstract; claims 14-19; paragraphs [0008], [0019], [0022], [0023], [0025], [0033], [0039]; and figure 3.	1-8
Y	KR 10-2010-0014012 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY et al.) 10 February 2010 See claims 1-3, 7-9; and paragraphs [0016], [0032], [0033], [0038]-[0042], [0050]-[0052].	6,7
Y	US 2004-0043900 A1 (COMBS, Glenn A.) 04 March 2004 See paragraphs [0005]-[0008], [0026]; and figure 7.	1-8
A	EP 1013603 A1 (HALDOR TOPSOE A/S.) 28 June 2000 See the entire document.	1-8



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

18 JANUARY 2019 (18.01.2019)

Date of mailing of the international search report

21 JANUARY 2019 (21.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/010505

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0028024 A	18/03/2013	KR 10-1432621 B1	21/08/2014
KR 10-2011-0057228 A	31/05/2011	CN 102149464 A	10/08/2011
		CN 102149464 B	25/12/2013
		EP 2342014 A1	13/07/2011
		EP 2342014 B1	27/07/2016
		JP 2012-501844 A	26/01/2012
		JP 5584218 B2	03/09/2014
		KR 10-1595599 B1	18/02/2016
		US 2011-0172086 A1	14/07/2011
		US 8563460 B2	22/10/2013
		WO 2010-029324 A1	18/03/2010
KR 10-2010-0014012 A	10/02/2010	AU 2009-277275 A1	04/02/2010
		AU 2009-277275 B2	13/12/2012
		CN 102112227 A	29/06/2011
		CN 102112227 B	20/05/2015
		EP 2308594 A2	13/04/2011
		JP 05-285776 B2	11/09/2013
		JP 2011-529394 A	08/12/2011
		US 2011-0114892 A1	19/05/2011
		US 8524119 B2	03/09/2013
		WO 2010-013958 A2	04/02/2010
		WO 2010-013958 A3	10/06/2010
US 2004-0043900 A1	04/03/2004	AU 2003-264040 A1	25/02/2004
		WO 2004-014549 A1	19/02/2004
EP 1013603 A1	28/06/2000	JP 2000-185907 A	04/07/2000
		US 6416731 B1	09/07/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/78(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, B01J 21/10(2006.01)i, B01J 21/02(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 35/10(2006.01)i, C01B 3/40(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/78; B01J 23/00; B01J 23/10; B01J 23/755; B01J 35/02; B01J 35/04; B01J 37/02; C01B 3/40; B01J 21/10; B01J 21/02; B01J 35/00; B01J 35/10

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 천연가스, 합성가스, 니켈계 촉매, 복합 개질, 탄소 침적, 세륨, 마그네슘, 알루미늄, 분무 건조, 산소 저장량, 하이드로탈사이트

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0028024 A (한국에너지기술연구원 등) 2013.03.18 요약; 청구항 1, 3, 5, 7, 10, 11; 단락 [0049], [0056], [0057], [0061], [0064], [0065], [0075], [0076], [0084], [0086], [0093], [0094], [0176], [0177]; 및 도면 2, 3 참조.	1-8
Y	KR 10-2011-0057228 A (존슨 맛셰이 퍼블릭 리미티드 컴파니) 2011.05.31 요약; 청구항 1, 14-19; 단락 [0008], [0019], [0022], [0023], [0025], [0033], [0039]; 및 도면 3 참조.	1-8
Y	KR 10-2010-0014012 A (한국화학연구원 등) 2010.02.10 청구항 1-3, 7-9; 및 단락 [0016], [0032], [0033], [0038]-[0042], [0050]-[0052] 참조.	6, 7
Y	US 2004-0043900 A1 (COMBS, GLENN A.) 2004.03.04 단락 [0005]-[0008], [0026]; 및 도면 7 참조.	1-8
A	EP 1013603 A1 (HALDOR TOPSOE A/S) 2000.06.28 전문 참조.	1-8

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 01월 18일 (18.01.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 01월 21일 (21.01.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

남의호

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0028024 A	2013/03/18	KR 10-1432621 B1	2014/08/21
KR 10-2011-0057228 A	2011/05/31	CN 102149464 A	2011/08/10
		CN 102149464 B	2013/12/25
		EP 2342014 A1	2011/07/13
		EP 2342014 B1	2016/07/27
		JP 2012-501844 A	2012/01/26
		JP 5584218 B2	2014/09/03
		KR 10-1595599 B1	2016/02/18
		US 2011-0172086 A1	2011/07/14
		US 8563460 B2	2013/10/22
		WO 2010-029324 A1	2010/03/18
KR 10-2010-0014012 A	2010/02/10	AU 2009-277275 A1	2010/02/04
		AU 2009-277275 B2	2012/12/13
		CN 102112227 A	2011/06/29
		CN 102112227 B	2015/05/20
		EP 2308594 A2	2011/04/13
		JP 05-285776 B2	2013/09/11
		JP 2011-529394 A	2011/12/08
		US 2011-0114892 A1	2011/05/19
		US 8524119 B2	2013/09/03
		WO 2010-013958 A2	2010/02/04
		WO 2010-013958 A3	2010/06/10
US 2004-0043900 A1	2004/03/04	AU 2003-264040 A1	2004/02/25
		WO 2004-014549 A1	2004/02/19
EP 1013603 A1	2000/06/28	JP 2000-185907 A	2000/07/04
		US 6416731 B1	2002/07/09