

(19)
(12)

(KR)
(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
B01J 37/00

(11)
(43)

2002 - 0010150
2002 02 02

(21)	10 - 2001 - 7014880
(22)	2001 11 21
	2001 11 21
(86)	PCT/US2000/13282
(86)	2000 05 15

(87)	WO 2000/71253
(87)	2000 11 30

(81)

:

- 가

가 가

가

가

AP ARIPO : 가

EA :

EP :

OA OAPI : 가

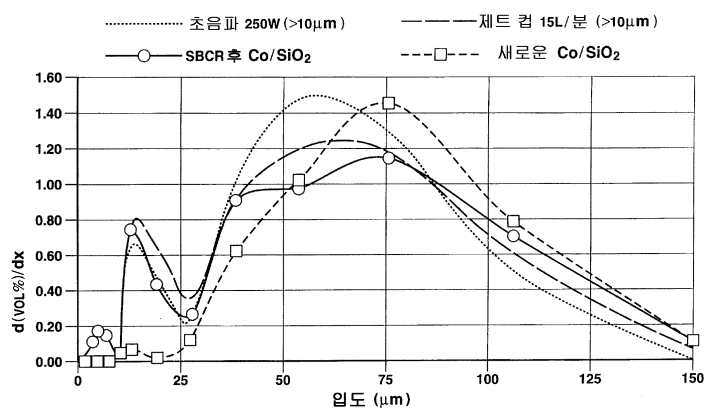
(30)	09/316,562	1999 05 21	(US)
------	------------	------------	------

$$(71) \quad \begin{array}{ccc} & & 15238 \\ & & 135 \end{array}$$

(72)	15005	1265
	15044	1321
	16066	219

(74)

(54)

[illegible]

er - Tropsch) , 가 , 3 - (Fisch

가 -

가 , " , 3 "

가 , - , - 가

800 ppm -

가 pH 5 가 .

가 - 100 (pbw) 10 pbw 가 70 pbw

(incipient wetness) -

pH 5 가 가 .

가 가 , ()

100 pbw 10 pbw 70 pbw

100 pbw 0.5 8 pbw

가
021 30 55 가
(boehmite)

3 (, , , /)

가

가 가

가

가

1

2

3

Jet Cup

4

5 SBCR, Jet Cup

3

: (a)

가

; (b)

; (c)

(

)

; (d)

IA, IIA, IVA, VA, VIA

0.1 8 pbw (100); 10 70pbw ; 0.1 8 pbw ();
 0.5 8 pbw () , ,
 , , 가 (100) 15
 55 pbw(20 45 pbw) ; 0.2 1.5 pbw (); 0.
 2 1.0 pbw (); 0.5 5.0 pbw (가 0.9 2.5 pbw)
 () .

1 , 가
 (,)

, $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2$.

가 ,

가 가 SBCR -
 가 가 ,

가 ,
 ,
 ZrO_2 .

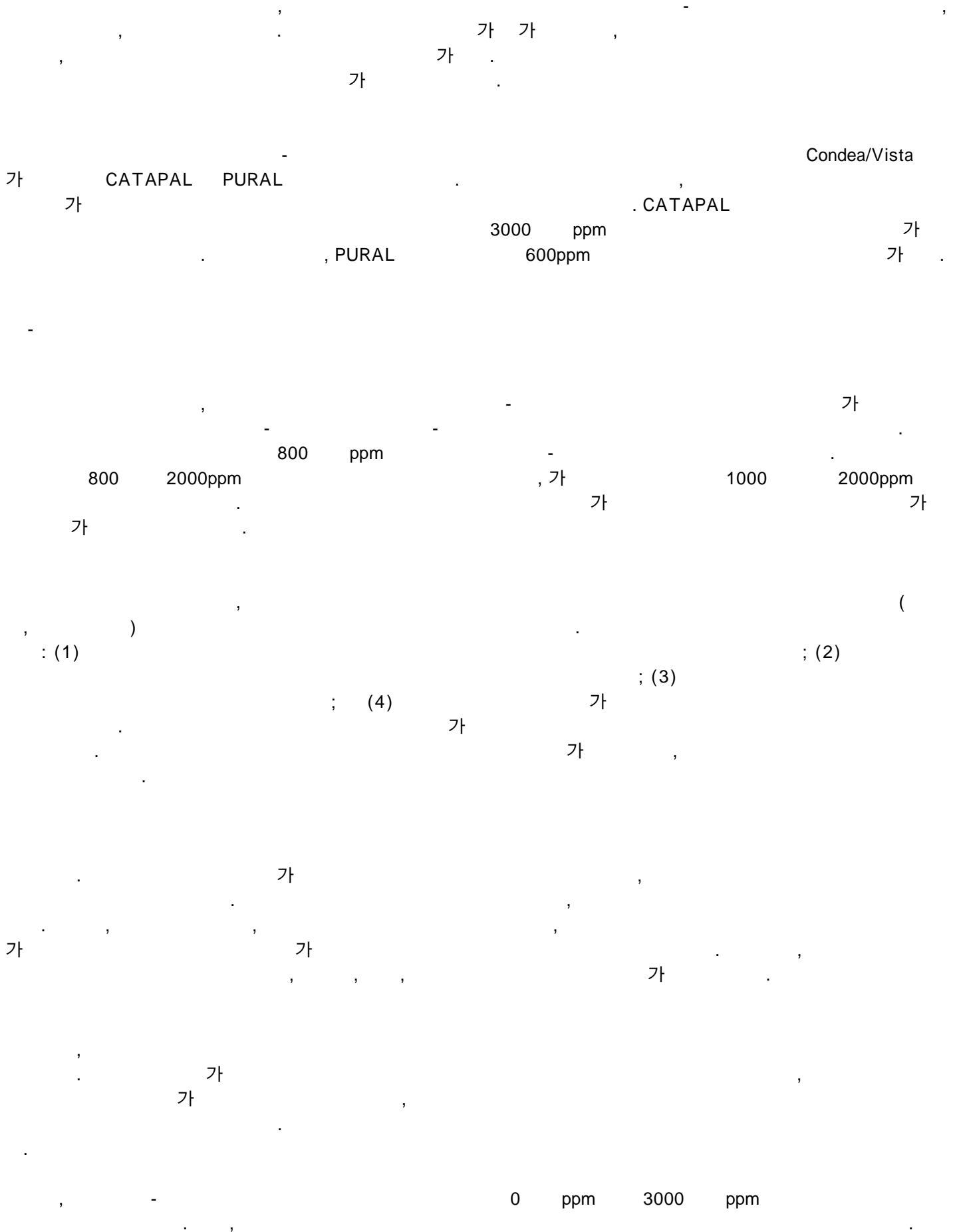
; 10 150 μm (가 20 (100ppm);
 /g BET ; 0.4 1.0 cm^3/g 가 80 μm); 200 260 m^2
 (boehmite) .

/

가 ,
 (20 80 μm)

가 -
 3 24 (5 16 , 가
 10) 350 (400 700 , 가 500
) 0.5 2.0 /
 가 .

50 , 가 30 55 , 40
 (021) 가
 가 ,



, / , -
 . 2 2 3
 (20, 23, 24) (g - HC/kg - cat/hr) . 24가 7 ppm
 가 가 - , 23 500ppm 가
 - , 20 1000ppm 가
 , 20, 23 24 . 2
 가 , 24 1340 , 23 13
 22 , 20 1112 . ,
 가 - .
 , -
 3
 " "
 가 .
 가 가
 ; Zr, La, K ;
 IA, IIA, IVA, VA, VIA , .
 , 가
 : (a) ; (b)
 , (III)] / - [, (III)], 가 - [)
 () ; (c)
 80 - 130 5 ~ 24
 ; (d) 250 - 400 0.5 - 2.0 2
 / (co - impregnation) (b) .
 pH 1 - 3 pH .
 , pH
 , 400 700 , 500 10
 [Co(NO₃)₂ · 6H₂O] (III) [Ru(NO)(NO₃)₃ · xH₂O]
 O] 115 5 . ,
 300 1 / 2 .
 , 2
 (, [KNO₃] [La(NO₃)₃ · H₂O]) .

가 , 가 가 . ,
가
. ,
가 , ,
() , (,)
. ,
가
, , ,
() .
가
가 ,
가
가 ,
(III)) - (, ,
(III)) .
()
, 가 () 가 , 가 ,
/
, - (a)
, (b) 가 (가)
가 pH , 가 pH
(),

250 - 400 (350) , 0.
가 2

가 , 1% 100 % , , 2 - 4 (3) . 가 (, , ,) .

3 (, , SYNFLUID Chevron 가 C₃₀ - C₅₀ 가) 5 % 40 % 가 .

가 0 60 % 0.5 3.0 CO:H₂ 가 , (, , ,)

가 , 가 . 가 .

SBCR : (a) SBCR 220 250 50 ; (b) 500psig) SBCR 가 ; (c) , 2 20 ; (d) , 10 가 ; (e) 190 300 가 ; (f) 50 900psig 가 .

SBCR 2 , (Jet Cup) , (, ,) .

6; 2 3 : 4; 10. , 8; (thimble) 12 , 5 g , (60 ± 5 %) 1 .

5 , 15 , 2 , 30 . 1 , , ,

20 4 : 22; CV26 26 0.5
28 20 kHz Tekmar TM501 24; 30. 400 Mℓ
15 2.5 % 350 watt
110
SBCR,
Leeds & Northrup Microtrac 7990 - 11 SBCR
(ultrasonic bath)
2.5 %
1
(SBCR) 240 , Microtrac
가 7
:
1 1: (, 13 % -)
:
CATAPAL B (Condea/Vista) 500 10 , -
, 400 - 0 (, 38 μm)
[Co(NO₃)₂·6H₂O] - Co (1.2 Mℓ/g)
, 115 12 , 300 2
(300 가 1 /).
:
3000 cc/g/ 350 1 / 가 , 10
2 2: (20 % , 0.43 % 1 % -)

CATAPAL B 600 10 , -
 400 - 0 , 1 , [Co(NO₃)₂.6H₂O]
 2O] (1.2 Mℓ/g)
 120 16 , 300 2 (300
 가 1 /). 2 , 6
 Ru La₂O₃ 120
 12 , (a) 1 / 100 가 , 100 1
 , (b) 1 / 200 가 , 200 2 ,
 (c) 10 / 360 가 , 16 720 cc/g/
 5 g , , 50 cc , 1 cc 200 , 가 .
 16

: 1 .

3 3: (20 % , 0.5 % 0.3 % -
)

:

1 , 가 .

: 1 .

4 4: (20 % , 5 % 4 % -
)

:

CATAPAL B 500 10 , -
 400 - 0 , [Cu(NO₃)₂.xH₂O] [Cr(NO₃)₃.9H₂O]
 Cu Cr (1.2 Mℓ/g) , 110
 16 , 750 24 (750 가 1
 /). , [Co(NO₃)₂.6H₂O] C
 o 2 (300 가 115 12 , 300
 1 /).

: 1 .

5 5: (, 20 %)

:

(DAVISON Grade 952) 500 10 , 400 - 250 (, 3
 8 - 63 μm) . [Co(NO₃)₂.6H₂O] 3.5
 115 5 , 300 2 (300
 가 1 /).

:

3000 cc/g/ 250 1 / 가 , 10

6 6: (, 20 % 8.5 %)

:

(DAVISON Grade 952) 500 10 , 400 - 0
 $[ZrO(NO_3)_2]$ Zr
 , Zr SiO_2 115 5 , 300
 $(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (300 Zr 가 1 /). , [Co(
 Co ,

: 5 .

7 7: (, 20 % 8.5 % , 0.5 % 0.3 %)

:

6 , 2 가

: 5 .

1 7 , -
 1 . 가 , 가
 7) 가 , (1
 64 SBCR
 :

Al_2O_3 Co 8.4 %

SiO_2 Co 13.7 %

촉매 1 내지 촉매 7에 대한 SBCR 반응 및 마모 결과

촉매 No.	지지체	첨가제	활성도 (g-HC/g-촉매/시)	선택성		평균입도 (μm)	입도감소 (%)
				%CH ₄	α		
촉매 1	Al ₂ O ₃	-	1.07	10.9	0.85	85.6	8.4
촉매 2	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.31	-	0.81	67.7	4.3
촉매 3	Al ₂ O ₃	Ru, K	1.22	7.3	0.86	72.8	1.6
촉매 4	Al ₂ O ₃	Cu,Cr	0.23	10.9	0.78	79.5	4.3
촉매 5	SiO ₂	-	0.67	7.6	0.83	107.1	12.2
촉매 6	SiO ₂	Zr	1.24	10.7	0.82	87.2	10.2
촉매 7	SiO ₂	Ru, Zr, K	0.90	9.9	0.88	82.4	14.2

Microtrac (220 250) Microtrac

: 15 g, 150 × 400 , = 240 , = 450 psi, H₂/CO
= 2, : 15 / , : N₂: 60%.

2

, SBCR

240 SBCR
(1 5) , 5 (a) SBCR , (b) , (c) ,
5 , 20

1 240 SBCR

3

, ,

가 , 400 - 0

8 8: (20 % , 0.43 % 1 % -)

:

2 , 2 / (2:1) 6
2 M ℓ /g . 0.01 atm 25 30
, 90 . , 2

: 2 .

9 9: (, 20 % 8.5 % -)

:

1 , 가 .

: 1 .

10 10: (, 20 %)

:

5 , .

: 5 .

11 11: (, 20 % 8.5 %)

:

5 , 가 .

: 5 .

12 12: (, 20 % 8.5 %)

:

11 ,
가 . , ,
.

: 5 .

13 13: (, 20 %)

:

(DEGUSSA P25) , 60 , 97 % 4
 00 - 0 , 650 16 , 97 % [Co(NO₃)₂·6H₂O] 25
 , 140 16 , 250 3
 :
 1000 cc/g/ 350 가 , 16
 14 14: (, 20 %)
 :
 , 350 16 , 60
 400 - 0 , 2 1 , [Co(NO₃)₂·
 6H₂O] 60% 가
 115 5 가 1 /
 250 3 , 2
 40 % , 1
 : 13
 15 15: (, 12 %)
 :
 13 , 20 % 12 %
 : 13
 8 15 2 Microtrac (1
 6 μm) , 가
 , 가 , 가
 - 가 가

코발트 로딩된 및 로딩되지 않은 알루미나, 실리카 및 티타니아 지지체의
내마모성 (초음파 및 제트 컵 결과)

촉매 (지지체/첨가제)	미립자 (<16 μm) (%)		
	마모 시험 전	마모 시험 후	제트 컵 후
CATAPAL B 알루미나	0.9	7.0	10.8
촉매 8 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co,La,Ru}$)	0.7	3.6	1.9
촉매 9 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co,Zr}$)	0.8	6.1	5.9
DAVISON 실리카 952 Grade	4.7	24.8	29.2
촉매 10 (SiO_2/Co)	0	8.1	18.6
촉매 11 ($\text{SiO}_2/\text{Co,Zr}$)	0	5.5	8.6
촉매 12 ($\text{SiO}_2/\text{Co,Zr}$)	0	8.5	15.6
티타니아 DEGUSSA P25	0	12	2.4
촉매 13 (TiO_2/Co)	0.9	11.4	13.8
촉매 14 (TiO_2 -아나테이즈 /Co)	0.8	54.3	34.6
촉매 15 (TiO_2 -금홍석/Co)	4.1	10.8	19.6

16 16: (20 % , 0.5 % , 1 % -
)

:

00 - 0 CATAPAL B 750 16 , - , 4
3 (40%, 30%, 30%)
[Co(NO₃)₂·6H₂O], [La(NO₃)₃·H₂O]
(1 M℔/g) 40
, 300 2 720 cc/
g/ 1 / 100 가 , 1
, 1 / 200 가 , 2 10 / 360
가 , 16 , 200 , 가
5 g , 50 cc , 1 cc 16 가 .

: 8 .

17 17: (20 % , 0.43 % , 1 % -
)

: 8 .

: 8 .

18 18: (20 % , 0.43 % , 1 % -
)

:

8 , .

: 8 .

19 19: (20 % , 0.43 % , 1 % -
)

:

00 - 0 CATAPAL B 750 16 , - , 4
(NO₃)₃·xH₂O] [La(NO₃)₃·H₂O] [Co(NO₃)₂·6H₂O], () [Ru(NO)
(1 M℔/g) , 120 12 .

:

2 , 720 cc/g/ 1 / 100 가 ,
, 10 / 360 가 , 16
, 200 , 가 5 g , 50 cc ,
1 cc 16 가 .

: 2 .

2 8

가 ,

3

3

3

가

가

Co/Al₂O₃ 내마모성에 대한 수성 대 비수성 제조 방법의 영향

촉매 No.	지지체	첨가제	활성도 (g-HC/g- 촉매/시)	선택성		평균입도 (μ m)	입도감소 (%)
				%CH ₄	α		
8*	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.42	12.5	0.80	73.6	8.1
8*	Al ₂ O ₃	La, Ru	-	-	-	73.6	10.0
8*	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.32	22.9	0.77	73.6	3.3
16*	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.53	16.7	0.88	76.8	5.5
17*	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.64	15.3	0.79	70.1	14.4
17*	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.80	15.2	0.89	81.4	10.4
18#	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.37	12.7	0.80	75.6	1.3
2#	Al ₂ O ₃	La, Ru	-	-	-	64.6	0.3
2#	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.31	8.3	0.81	67.7	4.3
19#	Al ₂ O ₃	La, Ru	1.32	11.2	0.80	73.1	4.4

*하나 이상의 유기 함침 단계를 사용한 촉매 제조.

#전적으로 수성 함침을 사용한 촉매 제조.

Microtrac

(220 250)

Microtrac

: 15 g, 150 × 400 , = 240 , = 450 psi, H₂/C
O = 2, : 15 / , : N₂: 60%.

5

. La_2O_3 가 , (La_2O_3) 가 - .

가 , 1 4 ,
47 , Microt
rac , 250 ,
가
:

()

- La_2O_3 가 Al_2O_3 Co 6.6 %

- 5.2 %

La_2O_3 가 Al_2O_3 Co

- La_2O_3 Al_2O_3 Co 9.2 %

6

pH

, 500 CATAPAL B 1.0 12.5 pH
.
. 10 , , 120 , 2
350 , ,
가 45 90 μm ,
icrotrac 5 , 가
pH , 5 (3 , 가 3 1) pH
1 3 pH .

γ -알루미나의 내마모성에 대한 pH의 영향 (제트 컵 결과)

용액 pH 값	평균 부피 직경*		50% 통과 크기*		미립자# (<11 μm)	
	제조 시 (μm)	제트 컵 시험 후 감소 %	제조 시 d (μm)	제트 컵 시험 후 감소 %	제조 시	제트 컵 시험 후
1.0	71.9	27.3	69.5	25.3	0	4.5
3.0	72.7	29.4	70.3	26.7	0	6.6
5.0	73.5	31.7	71.1	27.7	0	6.7
7.0	72.8	32.8	70.3	29.9	0	8.1
10.0	71.0	35.6	68.5	31.8	0	10.5
12.5	72.5	35.3	69.8	31.5	0	10.1

주의: *오차 = ± 0.8 ; # = ± 0.3

7

가

Condea/Vista

, 20

%, 10, 500, 0.5 %

:

20, 20: (Ru, 20 %, 0.5 %, , CATAPAL B

:

CATAPAL B 500 10 , -
400 - 170 (, 38 μm 88 μm) ,
H₂O] () [Ru(NO)(NO₃)₃.xH₂O]
(1.2 M/g) 115 5 Co Ru [Co(NO₃)₂.6
2 (300 가 1 /). , 300

:

3000 cc/g/ 350 1 / 가 , 10

21 23 20 . 21 23
:

21 21: Condea/Vista , CATAPAL B CATAPAL A
.

22 22: Condea/Vista , CATAPAL B CATAPAL D
.

23 23: Condea/Vista PURAL SB . PURAL SB Condea/Vista CATAPAL
B , .

20 22 CATAPAL A, B, D 1000 ppm (ppm
) " " ,
가 , 23 , PURAL SB
, 500 ppm . 20 23
, - .

CATAPAL A, CATAPAL B, CATAPAL D . X
:

CATAPALABD

020 263047

021 414372

CATAPAL A CATAPAL B . ,
. , PURAL SB CATAPAL B .

24 24: (Ru , 20 % 0.5 % , -):
, PURAL SB1 Condea/Vista , PURAL SB1 가
PURAL SB .

: 20 .

24 - , PURAL SB1 Condea/Vista가 .
PURAL SB1 PURAL SB , 가 PUR
AL SB1 가 7 ppm .

20 24 . 5a 24
SBCR (, 230 , 450 psig,
60 % 가 900 /).

Co/Al₂O₃의 활성화도 및 선택성: 다른 알루미나의 영향

촉매 (알루미나 지지체)	촉매 중량 (g)	CO 전환율 (%)	활성도 (g/kg-촉매 /시)	선택성 (%C)	
				CH ₄	C ₅ +
촉매 20 (CATAPAL B)	15.3	21.8	1112.2	8.2	82.2
촉매 21 (CATAPAL A)	27.4	44.6	1257.9	10.4	79.0
촉매 22 (CATAPAL D)	27.5	44.2	1261.9	10.9	79.0
촉매 23 (PURAL SB)	21.5	36.3	1322.4	8.5	81.9
촉매 24 (PURAL SB1)	15.1	27.1	1340.0	8.4	80.5

20 24 가

. Microtrac

5b

5c

가 -

가

. CATAPAL A, B, D

CATAPAL A CATAPAL B

다른 γ -알루미나의 내마모성 (초음파 마모 시험 전 및 후의 결과)

알루미나	미립자 (<11 μ m) (%)	
	전	후
CATAPAL A	0.3	0.5
CATAPAL B	0.0	4.3
CATAPAL D	0.4	7.8
PURAL SB	3.2	9.8

다른 알루미나의 내마모성 (제트 컵 마모 시험 전 및 후의 결과)

알루미나	미립자 (<11 μm) (%) [*]	
	전	후
CATAPAL B	0	7.1
CATAPAL A	0	7.6
CATAPAL D	0.4	7.7
PURAL SB	2.8	17.6
PURAL SB1	0	10.3

*오차 = ± 0.3

20 24

5d ()

5e ()

가

코발트 촉매의 내마모성에 대한 다른 알루미나의 영향
(초음파 시험 전 및 후의 결과)

촉매 (알루미나 지지체)	미립자 (<11 μm) (%)	
	전	후
촉매 20 (CATAPAL B)	0	1.0
촉매 21 (CATAPAL A)	0.3	0.8
촉매 22 (CATAPAL D)	1.5	1.8
촉매 23 (PURAL SB)	2.2	4.8

**코발트 촉매의 내마모성에 대한 다른 알루미늄의 영향
(제트 컵 시험 전 및 후의 결과)**

촉매 (알루미늄 지지체)	미립자 (<11 μm) (%)	
	전	후
촉매 20 (CATAPAL B)	0	0.7
촉매 21 (CATAPAL A)	0	1.0
촉매 22 (CATAPAL D)	0	2.9
촉매 23 (PURAL SB)	0.4	10.5
촉매 24 (PURAL SB1)	0	5.2

2000 ppm, 1000 ppm, 800 ppm, 800 ppm, 2000 ppm
가 가 가 가 가
CATAPAL B PURAL
, CATAPAL PURAL

8

1000 ppm 가 가 가 가
CATAPAL B 가 . 4 가

25 25: (Ru , 15 % 0.4 % CATAPAL B
)

:

20 , 15 % 0.4 % .

26 26: (Ru , 30 % 0.8 % CATAPAL B
)

:

20 , 30 % 0.8 %
60 % , 40 % 2 2
가

27 27: (Ru , 40 % 1.0 % CATAPAL B
)

:

26 , 40 % 1.0 % , 3
40%, 30%, 30% 가

20 6 6 230 450 psig
30 % 가
가

내마모성에 대한 코발트 로딩의 영향 (제트 컵 시험)

촉매	코발트 로딩 (중량 %)	활성도 (g-HC/g-촉매/시)	내마모성
			% 미립자 (<11 μm) 제트 컵 후
촉매 25	15	1.157	2.7
촉매 20	20	1.240	0.8
촉매 26	30	1.666	0.3
촉매 27	40	1.505	0.4

(57)

1.

가	가
2.	
1	800 ppm
3.	
1	1000 ppm
4.	
1	1000 2000 ppm
5.	
1	-
6.	
1	- 가
7.	
1	-
8.	
7	pH 3
9.	
1	- 100 (pbw) 10 70 pbw
10.	
9	가
11.	
10	- 100 pbw 0.2 pbw 1.5 pbw

12.

10 , - , - .

13.

12 , pH 5 .

14.

1 , 3 .

15.

1 , .

16.

가 , - .

17.

16 , pH 5 .

18.

16 , pH 3 1 .

19.

- , - , pH 5 100 pbw 10 pbw , 가 70 pbw , - .

20.

19 , pH 3 1 .

21.

19 , - 100 pbw 15 pbw 55 p
bw .

22.

19 , - 100 pbw 20 pbw 45 p
bw .

23.

19 , .

24.

23 , 가 ,
- , .

25.

19 , 3 .

26.

19 , .

27.

- , 가 ,
가 .

28.

27 , - 100 pbw 100 pbw 15 pbw 55 pbw
, - 100 pbw 0.5 5.0 pbw .

29.

28 , - 100 pbw 0.9 2.5 pbw .

30.

- 가 , 가 , 가
가 , .

31.

30 , .

32.

30 , pH 5 .

33.

30 , pH 3 1 .

34.

가 , - 가 , 가
가 , 가 .

35.

34 , .

36.

34 , pH 5 .

37.

34 , pH 3 1 .

38.

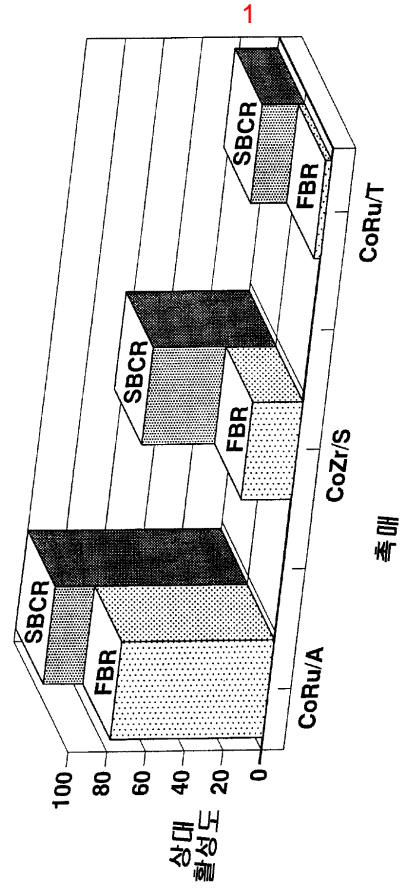
- , - 021 30 55 가 가
.

39.

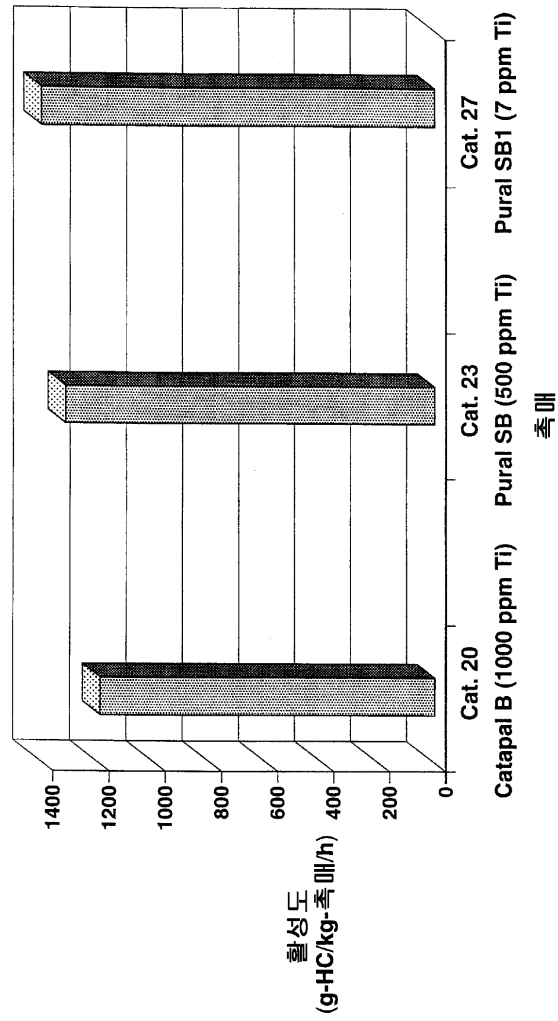
38 , 021 40 50 .

40.

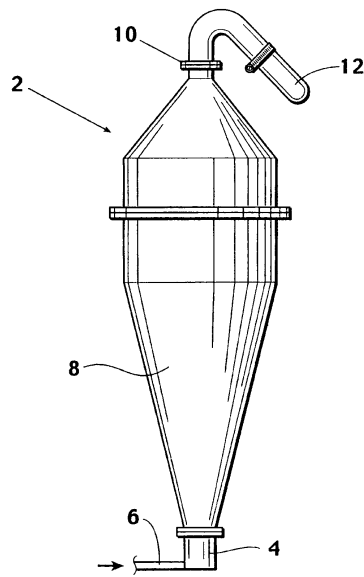
38 , - 800 ppm
.



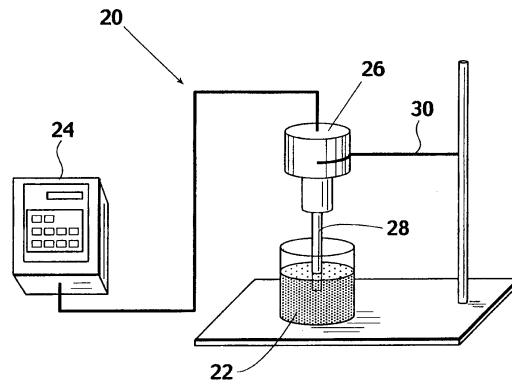
2



3



4



5

