

(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

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

(71) 15238 135

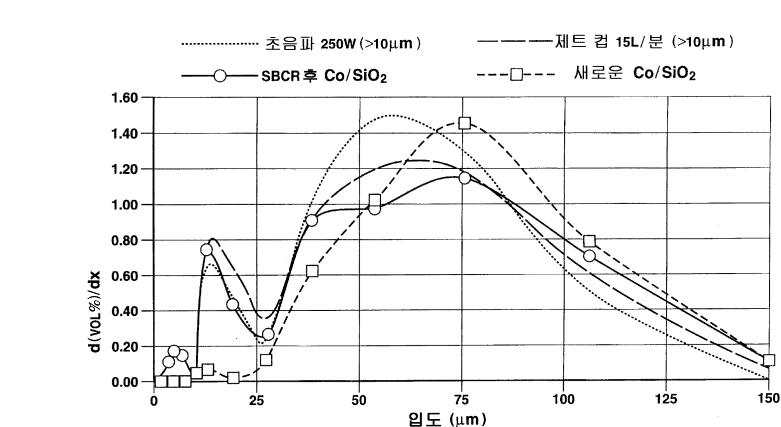
(72) . 15005 1265

15044 1321

16066 219

(74)

(54)



er - Tropsch)

(Fisch

가 3

가

가

가

, (b)

(a)

3

가

800 ppm

가

가

pH 5

가

가

100

(pbw)

10 pbw

70 pbw

pH 5

가

(incipient wetness)

가

가

가

100 pwb

10 pwb

(70 pwb)

100 pwb

0.5

70 pwb

8 pwb

3 (, , , , /)

1

2

3 Jet Cup

4

5 SBCR, Jet Cup

3

;(a)

; (b) - ,
; (c) - ,
() ; (d) -
- ,
IA, IIA, IVA, VA, VIA

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

1 가 (,) , $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > > \text{TiO}_2$ 가 .

ZrO₂

; 10 $150\mu\text{m}$ (가 20, 80 μm); 100ppm 200 260 m^2
 $/\text{g}$ BET ; 0.4 1.0 cm^3/g 가 - .
 (boehmite)

가

(20 80 μ m)
가 -

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

50 , (021) 가 가 가 가 가 가 가 가 30 55 , 40

가 가
가 .
가 .

Condea/Vista
가 CATAPAL PURAL .
가 . CATAPAL
3000 ppm .
, PURAL 600ppm .
가

가
800 2000ppm 800 ppm 1000 2000ppm 가
가

,
: (1) ; (2)
; (3) ; (4) 가
가 .

,
 /
 2 7 2
 (20, 23, 24) (g - HC/kg - cat/hr) 24
 가
 20 23
 1000ppm
 7 3
 500ppm
 가
 20, 23 24 1340 23
 2 13
 22, 20
 가
 1112

3

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)

1 - 3 pH
 pH

,
 400 700, 500 10
 [Co(NO₃)₂ - 6H₂O] (III) [Ru(NO)(NO₃)₃ - xH₂

O]
 300 1 / 115 5 2

,
 ([KNO₃] [La(NO₃)₃ · H₂O])
 2

가 , 1% 100 % , , 2 - 4 (3) (, , ,) .

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

, SBCR 2 , (Jet Cup)
,

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

20 4 . : 22; CV26 26 0.5
 28 20 kHz Tekmar TM501 24; 30. , 400 mℓ
 . 2.5 % . 350 watt
 15

, SBCR, ,
 Leeds & Northrup Microtrac 7990 - 11 . SBCR
 , 50 Ml , (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 M ℓ /g)
, 115 12 , 300 2
(300 가 1 /).

3000 cc/g/ 350 1 / 가 , 10

2 2: (20 %, 0.43 % 1 %
)

400 - 0	CATAPAL B	600	10	,	-	,	.	,
O_2]	,	.	1	,	.	.	[$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]	.
120	-	16	,	, 300	2	.	.	.
가	1 /).	2	,	.	6	.	.	.
	Ru	La_2O_3	,
12	,	(a) 1	/	100	가	,	120	.
	,	(b) 1	/	200	가	, 200	2	.
(c) 10	/	360	가	, 16		.	720 cc/g/	.
	.	.	.	200	,	.	,	.
5 g	,	,	50 cc	,	1 cc	16	,	가

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 1
/). , [Co(NO₃)₂.6H₂O] C
0 , 115 12 , 300
2 (300 가 1 /).

5. 5: (. 20 %)

(DAVISON Grade 952) 500 10 . , 400 - 250 (, 3
 8 - 63 μm) . [Co(NO₃)₂.6H₂O] 3.5
 . 110 % . ,
 115 5 , 300 2 (300
 가 1 /).

6 6: (, 20 % 8.5 %)

(DAVISON Grade 952) 500 10 . , 400 - 0
 . [ZrO(NO₃)₂] Zr
 . , Zr SiO₂ 115 5 , 300
 . (300 가 1 /). , [Co(Zr Co ,

5

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

6 , 2 가

5

1 7 , , , , 가 (1
1
7) 가 ,
64 SBCR

Al₂O₃ Co 8.4 %

SiO₂ 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/CO₂,
 = 2, : 15 /, : N₂: 60%.

2

,

SBCR

240 SBCR
(1 5)

, 5 (a) SBCR, (b)

, (c)

, 20

1

240 SBCR

3

,

,

가

, 400 - 0

:

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

2

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

90

2

9.0% 9.6% 20.8% 8.5% 9.6%

9:

)

,

: 1

10 10: (, 20 %

10: (

5

,

5

11 11: (, 20 % 8.5 %)

(

,

71

5

■

12 12: (20 % 8.5 %)

(

11 ,
가

,

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

촉매 (지지체/첨가제)	미립자 (<16 μm) (%)		
	마모 시험 전	마모 시험 후	제트 캡 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 %
)

2

00 - 0	CATAPAL B	750	16	,	-	,	4
	3	(40%, 30%, 30%)		,			
	[Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O],			[La(NO ₃) ₃ .H ₂ O]			
	,	,	(1 M ℓ /g)		,		40
30		, 300		2			720 cc/
g/		.	1 /	100	가	, 1	.
	1 /	200	가 2	.	,	10 /	360
가	, 16	.	,	200	,	,	가
.	5 g	,	,	16	.	,	가
.	50 cc	,	1 cc	.			.

8

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

8

8

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

8

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

■

: 2

2 8
가 ,3 3
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 ₁	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

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

. La_2O_3 가 , (La_2O_3) -

()

- La_2O_3 가 Al_2O_3 Co 6.6 %

- 5.2 %

La₂O₃ 가 Al₂O₃ 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 , M
 microtrac 5 가

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
10 500
%, 0.5 % .
20 20: (Ru , 20 % 0.5 % , CATAPAL B
)
:
:
CATAPAL B 500 10
400 - 170 (, 38 μm 88 μm) , - [Co(NO₃)₂.6
H₂O] () [Ru(NO)(NO₃)₃.xH₂O]
(1.2 Mℓ/g) 2 (300 , 가 1 /).
:
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 20 23 , 500 ppm , -

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 PURAL SB , PURAL SB1 Condea/Vista 가 PURAL SB1 가 7 ppm

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

Co/Al₂O₃의 활성도 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 μm) (%)	
	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 ()
,가코발트 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 알루미나의 영향 (제트 컵 시험 전 및 후의 결과)

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

8

1000 ppm 가 ,
CATAPAL B 가 . 4 가

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

내마모성에 대한 코발트 로딩의 영향 (제트 캐p 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.

,

100 pbw

10 pbw

70 pbw

pH 5

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	15 pbw	55 pbw
	,	-	100 pbw	0.5	5.0 pbw
29.					
28	,	-	100 pbw	0.9	2.5 pbw
	,	-			
30.					
가	,	가	,	가	

31.

30

,

32.

30

,

pH 5

33.

30

,

pH 3 1

34.

가
가

,

-

,

가

35.

34

,

36.

34

,

pH 5

37.

34

,

pH 3 1

38.

,

021

30

55

-

-

39.

38

, 021

40

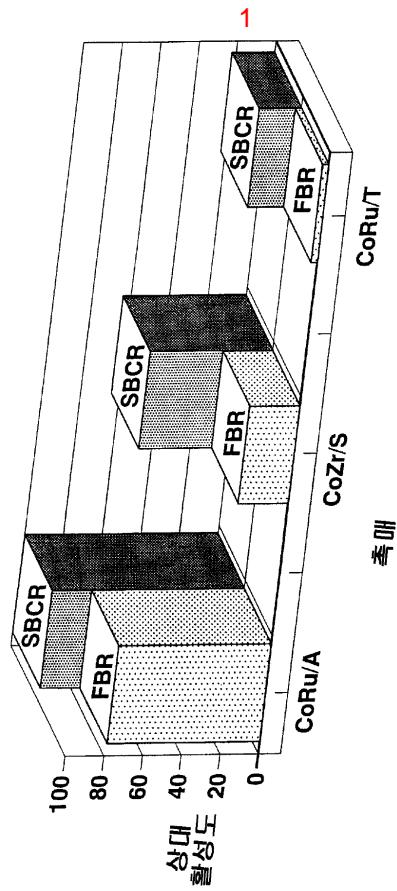
50

40.

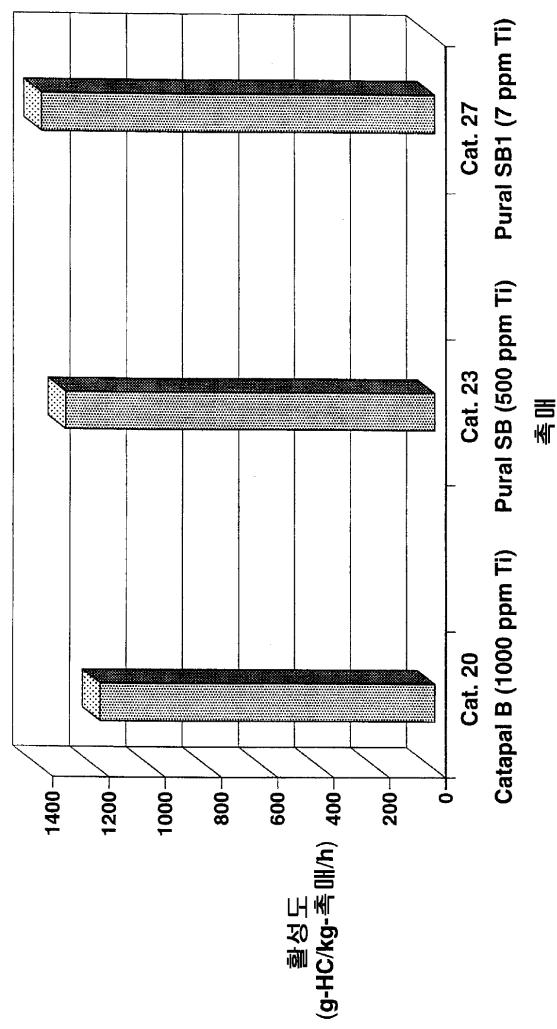
38

,

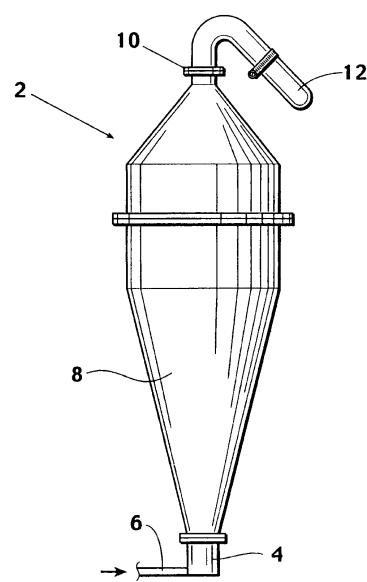
800 ppm

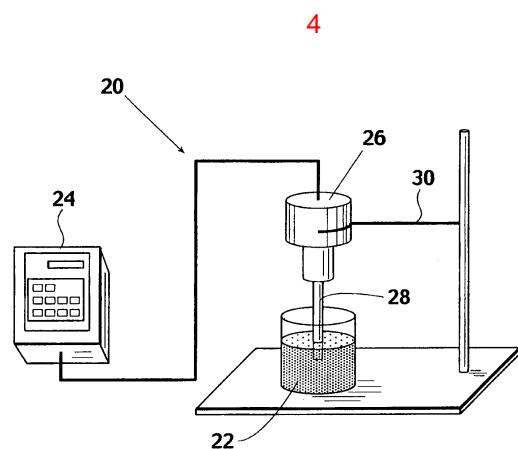


2



3





5

