



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0040742
(43) 공개일자 2023년03월23일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 - B01J 35/00 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
 - B01J 23/04 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
 - B01J 23/745 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
 - B01J 37/08 (2006.01) C07C 1/12 (2006.01)
 - C10G 2/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 - B01J 35/002 (2013.01)
 - B01J 21/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-0124227
- (22) 출원일자 2021년09월16일
 - 심사청구일자 2021년09월16일
- (71) 출원인
 - 한국화학연구원
 - 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
- (72) 발명자
 - 전기원
 - 대전광역시 유성구 가정로 141
 - 민지은
 - 대전광역시 유성구 가정로 141
 - (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 - 특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매

(57) 요약

본 발명은 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매로서 우수한 열전달 성능과 열적 기계적 물성을 가져 목적하는 탄화수소에 대한 높은 선택도와 전환율을 확보할 수 있는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도2

| 실시예 1 100Fe-13Cu-12Al-15K | 실시예 2 100Fe-13Cu-12Al-35K | 실시예 4 100Fe-13Cu-12Al-15K |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | |
| 비교예 1 100Fe-13Cu-12Al | 비교예 5 100Fe-12Co-12Al-15K | 비교예 6 100Fe-13Zn-12Al-15K |
| | | |

(52) CPC특허분류

B01J 23/04 (2013.01)
B01J 23/72 (2013.01)
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 37/02 (2013.01)
B01J 37/08 (2013.01)
C07C 1/12 (2013.01)
C10G 2/33 (2013.01)

한승주

대전광역시 유성구 가정로 141

최란

대전광역시 유성구 가정로 141

(72) 발명자

박해구

대전광역시 유성구 가정로 141

김석기

대전광역시 유성구 가정로 141

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|--|
| 과제고유번호 | 1711131781 |
| 과제번호 | 2017M1A2A2043133 |
| 부처명 | 과학기술정보통신부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 기후변화대응기술개발(R&D) |
| 연구과제명 | CO2 직접수소화를 통한 액체 탄화수소 연료 제조 촉매 및 공정 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | 한국화학연구원 |
| 연구기간 | 2020.12.15 ~ 2021.12.31 |

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄으로 이루어진 중심부 입자; 및

상기 중심부 입자 표면을 둘러싸면서 부착된 외각부 입자층을 포함하고,

상기 외각부 입자층은 분말상 촉매 입자로 이루어지며, 상기 분말상 촉매 입자는 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)은 100 : 5 ~ 30 : 5 ~ 30 : 15 ~ 40 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알루미늄은 벌크밀도가 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ 이고, 모스경도가 7.5 이상이며, 충격강도가 25 kgf ~ 30 kgf이고, 수분 흡수율이 2 % ~ 5 %인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.08 ~ 0.25인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.2 ~ 0.25인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 중심부 입자 및 외각부 입자층의 마모율은 3.7 % 이하인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매.

발명의 설명

기술분야

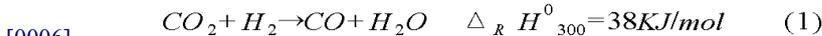
[0001] 본 발명은 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이산화탄소로부터 액체 탄화수소를 직접 제조하기 위한 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매에 관한 것이다.

배경기술

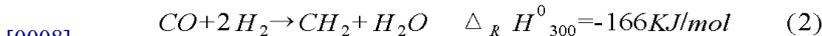
[0003] 석탄 및 석유는 전체 에너지의 50 % 이상을 차지하는 화석에너지로서 지난 수세기 동안 인류의 중요한 에너지원으로 사용되어져 왔으며, 인류는 이들의 각종 에너지 변환 공정을 거치면서 열역학적으로 안정한 이산화탄소를 별도의 후처리 공정 없이 배출해 왔다.

[0004] 그러나 최근 이산화탄소가 지구 온난화 기여도의 55 %를 차지하는 주 온실기체임이 알려지면서 이산화탄소를 제거하기 위한 다양한 기술들이 제시되고 있으며, 이들 중 촉매를 이용하여 이산화탄소를 수소화시켜 알파 올레핀 등과 같은 고부가가치의 화학원료나 휘발유나 디젤 등과 같은 액상 연료로 전환시키는 기술들이 기존의 산업 공정과 기술적인 연계가 용이하고 생성 제품의 대규모 시장이 확보되어 있으며 대량의 이산화탄소를 용이하게 처리할 수 있다는 측면에서 가장 선호되고 있다.

[0005] 이산화탄소의 수소화 반응에 의한 탄화수소의 합성에 관한 반응 기구는 아직까지 명확히 밝혀지지 않았지만, 일반적으로 두 단계의 연속 반응으로 진행되는 것으로 알려져 있다. 구체적으로는, 이산화탄소의 수소화 반응은, 반응물로 공급된 이산화탄소가 역수성 가스 전환(reverse water gas shift, RWGS)반응에 의하여 일산화탄소로 전환되는 제1 단계 및 생성된 일산화탄소가 피셔-트로프시(Fischer-Tropsch, FTS) 반응에 의하여 수소와 결합하여 탄화수소로 전환되는 제2 단계로 구성된다. 이때, 상기 제1 단계의 역수성 가스 전환 반응은 흡열 반응이며, 하기 식 1로 나타낼 수 있다.



[0007] 이러한 제1 단계의 역수성 가스 전환 반응은 가역 반응이며, 이의 역반응(CO 및 H₂O에서 CO₂ 및 H₂로의 반응)은 수성 가스 전환반응(water gas shift reaction)으로 알려져 있다. 상기 역수성 가스 전환 반응은 CO₂와 H₂의 부분 전환을 제공하는 조건 하에서 수행될 수 있으며, 이에 따라 일산화탄소(CO) 및 H₂O를 포함하는 전체 생성 혼합물이 생성된다. 이후 제1 단계에서 생성된 일산화탄소는 제2 단계의 피셔-트로프쉬 합성(Fischer-Tropsch synthesis, FTS) 반응을 거친다. 상기 FTS 반응은 발열성이며, 하기 식 2로 나타낼 수 있다. 하기 식 2에서 "CH₂"는 보다 큰 분자, 예컨대 에틸렌(C₂H₄) 또는 프로필렌(C₃H₆)에 혼입될 수 있는 일반적인 탄화수소 모이어티를 나타낸다.



[0009] 특히 피셔-트로프쉬 합성반응시 촉매 입자에서 반응열을 신속히 제거하는 것은 매우 중요한데, 이는 촉매 입자 내부에 반응열이 축적되면 합성하고자 하는 탄화수소에 대한 선택도가 저하되고 촉매가 열화되는 문제가 발생하기 때문이다. 이에, 고정층 촉매층을 구성할 때, 일정량의 불활성 지지체를 포함시키거나(특허문헌 0001 참조), 임의의 불활성 입자를 촉매 입자와 섞어서 촉매층을 구성하여 반응성을 적절히 조절하는 방법이 종래에 수행되어 왔다.

[0010] 그러나 불활성 지지체를 사용할 경우 지지체 자체가 다공성 물질인 관계로 지지체 내부까지 촉매물질이 스며들어 내부에서도 촉매 반응이 일어나 내부에서의 발열반응을 제어하기 힘들다는 단점이 있고, 불활성 입자를 물리적으로 촉매 입자와 혼합하여 사용하는 경우에는 일단 균일한 혼합이 힘들어 촉매 물질이 뭉치는 부분이 생겨 반응이 불균일하게 일어난다는 단점이 있었다.

[0011] 이에, 미국공개특허 제2004-0251001호에서는 포일(foil) 형태의 FTS 합성용 촉매를 개시한 바 있고, 한국공개특허 제2007-0010190호에서는 산화성인 코어 물질, 이 코어 물질 주변의 산화아연 셸 및 금속 코발트, 철, 루테튬 및/또는 니켈 중 하나 이상을 기재로 한 셸 중 또는 셸 상의 촉매 활성 물질을 포함하는 촉매를 개시한 바 있다.

[0012] 그러나 이제까지 개발된 촉매는 열전달 성능 측면에서 그다지 만족스러운 물성을 나타내지 못할 뿐만 아니라,

촉매 깨짐 현상 등이 발생되어 촉매의 열적 기계적 물성 또한 저하되는 문제점이 있었다.

[0013] 이와 같은 촉매의 깨짐 현상은 주로 화학적인 원인과 물리적인 원인을 들 수 있다. 화학적 원인으로는, 철계 촉매의 활성물질인 산화철이 금속철 또는 탄화철(iron carbide)로 전환되면서 구조적인 변화가 발생하여 생긴다. 물리적인 깨짐 현상은 촉매 입자들의 마찰과 충돌에 의해 일어난다. 이러한 촉매 깨짐 현상은 촉매의 비활성화를 초래할 뿐만 아니라 정상적이고 안정적인 반응 운전을 방해하고, 또한 작게 깨진 촉매 입자들은 생성물에 포함되어 생성물의 질을 떨어뜨릴 수 있다.

[0014] 따라서 이산화탄소의 직접 수소화 반응의 장기 운전을 위해서는 촉매의 수명에 대한 안정성이 요구되며, 그러기 위해서는 촉매의 깨짐 현상이 적게 발생하고, 열전달 성능이 우수한 촉매의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제4075231호(등록일 : 1978.02.21)
- (특허문헌 0002) 미국공개특허 제2004-0251001호(공개일 : 2004.12.16)
- (특허문헌 0003) 한국공개특허 제2007-0010190호(공개일 : 2007.01.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 주된 목적은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매로서 우수한 열전달 성능과 열적 기계적 물성을 가져 목적하는 탄화수소에 대한 높은 선택도와 전환율을 확보할 수 있는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매를 제공하는데 있다.

[0018]

과제의 해결 수단

[0019] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현예는, 알루미늄으로 이루어진 중심부 입자; 및 상기 중심부 입자 표면을 둘러싸면서 부착된 외각부 입자층을 포함하고, 상기 외각부 입자층은 분말상 촉매 입자로 이루어지며, 상기 분말상 촉매 입자는 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매를 제공한다.

[0020] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)은 100 : 5 ~ 30 : 5 ~ 30 : 15 ~ 40 중량비로 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 알루미늄은 벌크밀도가 1.5 g/cm³ ~ 2.5 g/cm³이고, 모스경도가 7.5 이상이며, 충격강도가 25 kgf ~ 30 kgf이고, 수분 흡수율이 2 % ~ 5 %인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.08 ~ 0.25인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.20 ~ 0.25인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 중심부 입자 및 외각부 입자층의 마모율은 3.7 % 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매는 우수한 열전달 성능과 열적 기계적 물성을

가짐으로써, 목적하는 탄화수소 특히, 탄소수 3 이상의 탄화수소에 대한 높은 선택도와 이산화탄소의 전환율을 나타내어 이산화탄소로부터 탄화수소를 제조하기 위한 합성에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1, 2 및 4와 비교예 1, 5 및 6에서 제조된 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0030] 본 명세서에 기재된 "구비한다", "포함한다" 또는 "가진다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 수치, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재함을 지칭하는 것이고, 언급되지 않은 다른 특징, 수치, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합이 존재하거나 부가될 수 있는 가능성을 배제하지 않는다.
- [0031] 본 발명은 알루미늄나볼로 이루어진 중심부 입자; 및 상기 중심부 입자 표면을 둘러싸면서 부착된 외각부 입자층을 포함하고, 상기 외각부 입자층은 분말상 촉매 입자로 이루어지며, 상기 분말상 촉매 입자는 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매는 열교환을 위한 중심부 입자(10)와 촉매 입자(25)인 외각부 입자층(30)으로 구성된 이중 입자 구조의 촉매를 도 1에 모식도로서 나타내었다.
- [0033] 상기 중심부 입자(10)는 촉매의 열전달 성능과 기계적 특성을 만족하기 위해 열전달 물질인 알루미늄나로 이루어질 수 있고, 형상은 볼 형상으로 직경이 0.5 mm ~ 10 mm, 바람직하게는 0.5 mm ~ 5 mm일 수 있으며, 필요에 따라 더 작거나 크게 조절할 수 있다.
- [0034] 이때 본 발명에 있어서, 상기 중심부 입자로 적용되는 알루미늄나볼은 벌크밀도가 1.5 g/cm³ ~ 2.5 g/cm³이며, 모스경도가 7.5 이상이고, 충격강도가 25 kgf ~ 30 kgf이며, 수분 흡수율이 2 % ~ 5 %로, 이산화탄소의 직접 수소화 반응에 최적화된 촉매 지지체의 내구성과 내마모성을 가질 수 있다.
- [0035] 상기 알루미늄나볼의 벌크밀도는 하기 식 1로 정의될 수 있다.

[0036] [식 1]

[0037]
$$\text{벌크 밀도(g/cm}^3\text{)} = \text{중심부 입자 무게(g)}/\text{중심부 입자 부피(cm}^3\text{)}$$

[0038] 한편, 상기 알루미늄나볼의 모스경도는 10 종의 표준광물을 선정하여 알루미늄나볼이 어느 표준물질에 의해 처음으로 손상되는 여부를 나타내는 경도의 척도로, 상기 알루미늄나볼의 모스경도는 7.5 이상일 수 있다.

[0039] 또한, 상기 알루미늄나볼의 충격강도는 만능시험기로 측정된 것으로, 복수의 샘플을 추출한 다음 샘플 중의 하나를 압축 시험기로 서서히 압력을 가해 알루미늄나볼의 붕괴가 발생한 시점에서의 압력을 측정한다. 모든 샘플에 대해 압력을 측정하고 평균을 구한 충격강도가 25 kgf ~ 30 kgf일 수 있다.

[0040] 또한 상기 알루미늄나볼의 수분 흡수율은 알루미늄나볼의 단위 질량에 의해 포화 상태로 흡수되는 물의 체적을 의미하는 것으로, 식 2에 따라 계산함으로써 결정될 수 있다.

[0041] [식 2]

[0042]
$$\text{수분 흡수율(\%)} = (\text{흡수된 물의 양}/\text{지지체의 무게}) \times 100$$

[0043] 본 발명에 따른 알루미늄나볼의 수분 흡수율은 2 % ~ 5 %로, 수분 흡수율이 2 % 미만일 경우 알루미늄나볼 표면에 바인더의 결착이 어렵기 때문에 성형시 촉매 분말의 부착성이 감소되는 문제점이 발생할 수 있고, 5 %를 초과할 경우에는 성형시 구조 무너짐 등 촉매의 기계적 강도가 떨어지는 문제점이 발생할 수 있다.

- [0044] 또한 본 발명에 따른 촉매는 전술된 중심부 입자(10)와 외각부 입자층(30)을 결합시키기 위해 중심부 입자의 표면을 둘러싸는 바인더층(20)을 포함할 수 있다. 상기 바인더층(20)은 바람직하게 실리카, 보헤마이트 및 이들의 혼합물과 같은 세라믹 성분과 규소, 알루미늄 또는 이들의 혼합물과 산소를 포함하는 산화물 성분 등을 포함할 수 있다.
- [0045] 상기 바인더층이 상기 세라믹 성분이나 산화물 성분 등으로 이루지는 경우, 실리카 졸, 보헤마이트 졸, 알루미늄 졸, 알루미늄 알콕사이드 및 이들의 혼합물과 같은 졸(sol)을 중심부 입자 표면에 코팅한 후 그 코팅된 중심부 입자(10) 표면에 분말상 촉매 입자(25)들을 부착시킨 다음, 400 °C ~ 600 °C에서 1 시간 ~ 4시간 정도 소성함으로써 바인더(20)층을 형성시키며, 소성된 바인더층(20)은 중심부 입자(10)와, 분말상 촉매 입자(25)들로 이루어진 외각부 입자층(30)을 완전히 결합시킨다. 예를 들면, 플레이트 등에 분말상 촉매 입자들을 담고, 세라믹 졸이 코팅된 중심부 입자를 적당량 그 위에 담은 후 플레이트를 적절한 방법으로 움직이거나 흔들어 세라믹 졸이 코팅된 중심부 입자의 점착성 표면에 후술되는 분말상 촉매 입자들이 고르게 달라붙게 할 수 있다.
- [0046] 이와 같이 제조된 촉매는 중심부 입자로서 열전달 성능이 좋은 알루미늄을 사용하고 있으면서 촉매 물질을 포함하고 있지 않아 촉매 내부에 반응열이 축적되지 않고 재빨리 분산되어 열적인 문제로 촉매가 열화되지 않으며 생성하고자 하는 탄화수소에 대한 고온에서의 선택도 저하 문제도 억제된다.
- [0047] 한편, 상기 중심부 입자를 둘러싸면서 부착된 외각부 입자층(30)은 전술된 바와 같이 분말상 촉매 입자(25)로 이루어지며, 상기 분말상 촉매 입자는 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)을 포함한다. 이때, 상기 철(Fe), 구리(Cu), 알루미늄(Al) 및 K(칼륨)은 외각부 입자층에 있어서 100 : 5 ~ 30 : 5 ~ 30 : 15 ~ 40 중량비로 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 외각부 입자층 조성 중, 구리(Cu)는 저온에서 철의 환원을 도와주는 조촉매 역할하는 것으로, 외각부 입자층 조성 중 철 100 중량부에 대하여 5 중량부 ~ 30 중량부로 포함한다. 상기 외각부 입자층 조성 중 구리의 함량이 철 100 중량부에 대하여 5 중량부 미만일 경우, 조촉매 성능이 떨어져 촉매의 활성이 저하되고, 탄소수 3 이상의 탄화수소 분율이 감소하는 문제가 발생할 수 있으며, 30 중량부를 초과할 경우에는 코크 생성이 늘어나는 문제가 발생할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 외각부 입자층 조성 중, 칼륨(K)은 촉매 표면에 반응물의 흡착을 도와주고 탄화철의 형성을 도와주어 사슬 연쇄 반응에 도움을 주는 역할로, 상기 칼륨의 함량은 철(Fe) 100 중량부에 대하여 15 중량부 ~ 40 중량부 범위로 포함할 수 있다. 상기 칼륨(K)의 함량이 전술된 함량 범위 미만일 경우 이산화탄소의 전환율이 떨어지고, 메탄의 선택도가 높게 나오는 반면, 전술된 함량 범위를 초과할 경우에는 중질 왁스(heavy wax) 생성이 너무 많아져 왁스에 의한 촉매 세공의 막힘이 일어나고, 이에 따라 촉매활성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0050] 한편, 상기 외각부 입자층 조성 중, 알루미늄(Al)은 구조적 개선택제로서 철 촉매성분의 소결을 방지하는 역할을 하는 것으로, 알루미늄(Al)은 외각부 입자층 조성 중 철 100 중량부에 대하여 5 중량부 ~ 30 중량부로 포함한다. 상기 알루미늄 함량이 철 100 중량부에 대하여 5 중량부 미만이면 철 입자의 소결이 일어나 촉매 입자의 크기가 지나치게 증가하여 촉매의 활성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있고, 30 중량부를 초과할 경우에는 촉매 활성성분이 지나치게 희석되어 촉매의 활성이 감소되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0051] 이와 같은 외각부 입자층에 적용되는 분말상 촉매 입자는 철(Fe), 구리(Cu) 알루미늄(Al) 및 칼륨(K)의 전구체 화합물을 이용하여 통상의 방법으로 제조할 수 있다. 일 예로 상기 분말상 촉매 입자는 철 전구체 화합물, 구리 전구체 화합물 및 알루미늄 전구체 화합물을 혼합 및 공침시켜 촉매 전구체 슬러리를 수득한 다음, 이를 숙성시켜 촉매 전구체 침전물을 형성하고, 상기 형성된 촉매 전구체 침전물을 수세, 건조 및 소성하여 촉매 산화물을 수득한다. 상기 수득된 촉매 산화물에 칼륨 전구체 화합물을 담지하고, 이를 건조 및 소성하여 제조할 수 있다.
- [0052] 이때, 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 전구체 화합물로는 촉매 제조에 사용할 수 있는 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨 전구체 화합물이면 특별히 제한 없이 사용될 수 있고, 일 예로, 구리, 철, 알루미늄 및 칼륨 이온들이 함유된 질산화물, 할로겐화물, 산화물, 수산화물, 유기산물 등이 사용될 수 있다.
- [0053] 전술된 바와 같이 제조된 분말상 촉매 입자(25)는 중심부 입자(10) 표면을 둘러싸면서 부착되어 외각부 입자층(30)을 형성한다. 이때, 상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께는 0.08 ~ 0.25일 수 있다.
- [0054] 만일 상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층의 두께비가 0.08 미만일 경우에는 코팅 표면의 형태가 불균일하여 촉매 반응을 위한 충분한 공간을 확보할 수 없게 되어 촉매의 성능이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 0.25

를 초과할 경우에는 외각부 입자층의 두께가 너무 두꺼워져 발열 제어가 어려워지며 중심부 입자부와 외각부 입자층의 접촉력이 약해져 촉매의 강도가 약해지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.2 ~ 0.25일 수 있다. 만일 상기 중심부 입자에 대한 외각부 입자층의 중량비가 0.2 미만일 경우에는 중심부 입자를 덮을 만한 충분한 촉매 분말이 확보되지 못해 촉매의 성능이 떨어지는 문제점이 발생할 수 있고, 0.25를 초과할 경우에는 촉매 분말의 재결합으로 코팅이 벗겨지는 문제점이 발생할 수 있다.

[0056] 이와 같은 본 발명에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매는 sieve shaker(Fritsch, analysetter 3)에 시료를 넣고 체질을 하여 체에 남아있는 시료의 질량비를 계산하여 측정된 중심부 입자 및 외각부 입자층의 마모율이 3.7 % 이하인 고강도 촉매로, 상기 중심부 입자 및 외각부 입자층의 마모율이 상기 범위를 만족함으로써, 촉매의 기계적 물성 뿐만 아니라, 탄소수 3 이상의 탄화수소에 대한 높은 선택도와 이산화탄소의 전환율을 나타낼 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매는 우수한 열전달 성능과 함께 우수한 열적 기계적 물성을 가짐으로써, 목적하는 탄화수소, 특히 탄소수 3 이상(C₃₊)의 탄화수소에 대한 높은 선택도와 이산화탄소의 높은 전환율을 나타내어 이산화탄소로부터 탄화수소를 제조하기 위한 이산화탄소의 직접 수소화 반응에 유용하게 사용될 수 있어 본 발명의 촉매는 일반 고정층 반응기는 물론, 높은 공간속도에서 반응이 일어나는 반응기의 촉매로도 유용하게 사용할 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 제한되는 것은 아니다.

[0060] <실시예 1>

[0061] 1-1 : 분말상 촉매 입자 제조

[0062] 증류수 400 ml에 Fe(NO₃)₃·9H₂O 50 g, Al(NO₃)₃·6H₂O 12.56 g 및 Cu(NO₃)₂·6H₂O 3.24 g을 녹여 금속 수용액을 제조하고, 증류수 400 ml에 K₂CO₃ 34.62 g을 녹인 수용액을 각각 준비한 후, 함께 혼합-공침시켰다. 이를 3시간 동안 80 °C에서 교반한 후, 상온(20 °C)으로 냉각시켰다. 생성된 침전물은 침전 슬러리의 3배에 해당하는 증류수를 섞어 다시 침전시킨 후 여액을 버리고, 위의 과정을 2차례에 더 반복하고 여과하였다. 여과 후, 110 °C에서 15 시간 동안 건조한 후, 550 °C에서 5 시간 동안 소성하였다. 상기 소성물을 촉매 10 g 당 증류수 3.2 ml에 K₂CO₃ 1.7 g을 녹인 수용액으로 함침시킨 후, 110 °C에서 15시간 동안 건조한 다음 550 °C에서 5시간 동안 소성하여 분말상 촉매 입자를 수득하였다.

[0064] 1-2 : 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매 제조

[0065] 실시예 1-1에서 수득된 분말상 촉매 입자를 플레이트에 충분히 담고, 알루미늄나졸이 코팅된 알루미늄나볼(직경 : 2 mm, 벌크밀도 : 1.9 g/cm³, 모스경도 : 7.6, 충격강도 : 28 kgf, 수분 흡수율 : 3.6 %)을 분말상 촉매 입자들 위에 적당량 담은 후 플레이트를 흔들어 알루미늄나졸이 코팅된 알루미늄나볼에 분말상 촉매 입자들 위에 적당량 담은 후 플레이트를 흔들어 보헤마이트졸이 코팅된 알루미늄나볼 표면에 분말상 촉매 입자들이 고르게 달라붙게 하였다. 이후 이를 110 °C에서 15시간 동안 건조시킨 후, 550 °C에서 5시간 동안 소성하여 서로 떨어지지 않도록 결합시켜 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 중량비가 100 : 13 : 12 : 15인 100Fe-13Cu-12Al-15K 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.11이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.24인 것으로 나타났다.

[0067] <실시예 2>

[0068] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조된 촉매의 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 중량비가 100 : 13 : 12 : 35가 되도록 각 전구체들의 함량을 조절하여 100Fe-13Cu-12Al-35K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.10 이고, 중심부

입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.21인 것으로 나타났다.

[0070] <실시예 3>

[0071] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조된 촉매의 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 중량비가 100 : 13 : 12 : 40이 되도록 각 전구체들의 함량을 조절하여 100Fe-13Cu-12Al-40K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.11 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.22인 것으로 나타났다.

[0073] <실시예 4>

[0074] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 3 mm의 직경을 가지는 알루미늄나뭇을 사용하여 100Fe-13Cu-12Al-15K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.21 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.22인 것으로 나타났다.

[0076] <비교예 1>

[0077] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 칼륨 전구체 화합물을 제외시켜 100Fe-13Cu-12Al 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.09 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.21인 것으로 나타났다.

[0079] <비교예 2>

[0080] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조된 촉매의 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 중량비가 100 : 13 : 12 : 9이 되도록 각 전구체들의 함량을 조절하여 100Fe-13Cu-12Al-9K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.10 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.23인 것으로 나타났다.

[0082] <비교예 3>

[0083] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조된 촉매의 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 중량비가 100 : 13 : 12 : 11이 되도록 각 전구체들의 함량을 조절하여 100Fe-13Cu-12Al-11K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.08 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.20인 것으로 나타났다.

[0085] <비교예 4>

[0086] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 제조된 촉매의 철, 구리, 알루미늄 및 칼륨의 중량비가 100 : 13 : 12 : 60이 되도록 각 전구체들의 함량을 조절하여 100Fe-13Cu-12Al-60K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.11 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.25인 것으로 나타났다.

[0088] <비교예 5>

[0089] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 구리 전구체 화합물인 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 4.16 g을 혼합하여 100Fe-12Co-12Al-15K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 두께비는 0.10 이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층(외각부 입자층/중심부 입자)의 중량비는 0.25인 것으로 나타났다.

자충/중심부 입자)의 중량비는 0.20인 것으로 나타났다.

[0091] <비교예 6>

[0092] 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하되, 구리 전구체 화합물인 $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 대신 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 3.83 g을 혼합하여 100Fe-13Zn-12Al-15K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자충(외각부 입자충/중심부 입자)의 두께비는 0.09이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자충(외각부 입자충/중심부 입자)의 중량비는 0.21인 것으로 나타났다.

[0094] <비교예 7>

[0095] 실시예 1의 촉매를 sieve shaker에 넣고 체질하여 셀의 두께를 얇게 만들어 100Fe/13Cu/12Al/15K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자충(외각부 입자충/중심부 입자)의 두께비는 0.05이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자충(외각부 입자충/중심부 입자)의 중량비는 0.15인 것으로 나타났다.

[0097] <비교예 8>

[0098] 실시예 1의 촉매에 촉매 층을 1회 이상 가하는 것을 반복하여 층의 두께, 입자의 직경을 조절하여 100Fe-13Cu-12Al-15K 중량비 조성을 갖는 촉매를 제조하였다. 상기 제조된 촉매의 중심부 입자에 대한 외각부 입자충(외각부 입자충/중심부 입자)의 두께비는 0.34이고, 중심부 입자에 대한 외각부 입자충(외각부 입자충/중심부 입자)의 중량비는 0.47인 것으로 나타났다.

표 1

[0100]

| 구분 | 촉매 | 알루미나볼 직경 (mm) | 외각부 입자충/중심부 입자의 두께비 | 외각부 입자충/중심부 입자의 중량비 |
|-------|---------------------|---------------|---------------------|---------------------|
| 실시예 1 | 100Fe-13Cu-12Al-15K | 2 | 0.11 | 0.24 |
| 실시예 2 | 100Fe-13Cu-12Al-35K | 2 | 0.10 | 0.21 |
| 실시예 3 | 100Fe-13Cu-12Al-40K | 2 | 0.11 | 0.22 |
| 실시예 4 | 100Fe-13Cu-12Al-15K | 3 | 0.21 | 0.22 |
| 비교예 1 | 100Fe-13Cu-12Al | 2 | 0.09 | 0.21 |
| 비교예 2 | 100Fe-13Cu-12Al-9K | 2 | 0.10 | 0.23 |
| 비교예 3 | 100Fe-13Cu-12Al-11K | 2 | 0.08 | 0.20 |
| 비교예 4 | 100Fe-13Cu-12Al-60K | 2 | 0.11 | 0.25 |
| 비교예 5 | 100Fe-12Co-12Al-15K | 2 | 0.10 | 0.20 |
| 비교예 6 | 100Fe-13Zn-12Al-15K | 2 | 0.09 | 0.21 |
| 비교예 7 | 100Fe-13Cu-12Al-15K | 2 | 0.05 | 0.15 |
| 비교예 8 | 100Fe-13Cu-12Al-15K | 2 | 0.34 | 0.47 |

[0102] <실험예 1 : 촉매 특성 평가>

[0103] 실시예 및 비교예에서 제조된 촉매의 물성을 평가하기 위해 제조된 촉매를 사진 촬영하였고, 하기에 기재된 방법으로 마모율을 측정하여 그 결과를 표 2 및 도 2에 각각 나타내었다.

[0104] 마모율 : 시브셰이커[sieve shaker(Fritsch, analysette 3)]를 사용하여 시빙 타임(sieving time) : 5 min, 진폭(amplitude) : 1 mm, 진동수(frequency) : 50 Hz ~ 60 Hz 조건에서 18 mesh 사이즈의 sieve 사용하여 마모된 양의 질량비로 계산하였다.

표 2

| 구분 | 마모율 (%) |
|-------|---------|
| 실시예 1 | 1.68 |
| 실시예 4 | 3.70 |
| 비교예 7 | 0.51 |
| 비교예 8 | 24.34 |

도 2 및 표 2에 나타난 바와 같이, 중심부 입자에 대한 외각부 입자층의 두께비가 커질수록 마모율 또한 커짐을 확인할 수 있었다.

<실험예 2 : 촉매의 칼륨 함량에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응 측정>

고정층 관형 반응기(fixed-bed reactor, stainless steel 재질, 직경 3/8 inch)를 이용하여 RWGS 반응 및 FTS 반응을 동시에 진행하였다. 반응온도 측정 및 조절을 위해 반응관 내부에 열전대(thermocouple)를 장착하여 반응 중 온도를 조절하였다. 반응을 위해 먼저 반응관 내부에 석영 섬유(quartz wool)를 촉매 아래에 두고, 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 촉매 0.4 g을 위에 로딩하였다. 반응 전 환원용 혼합가스(수소/아르곤=5/95 몰비)를 사용하여 500 °C에서 촉매를 활성화시켰다.

실제 반응은 300 °C에서 수소/이산화탄소/아르곤=72/24/4 몰비의 혼합가스를 사용하여 반응을 수행하였고, 이때 25 barg의 압력조건에서 공간속도(GHSV) 1,500 ml/g_{cat} · hr로 수행하였으며, 혼합가스 내 수소와 이산화탄소의 몰비는 3으로 수행하였으며, 상기 공간속도 계산에서 중심부 입자 무게는 제외하였다. 총 100시간의 반응 과정 동안 반응물과 생성물의 분석은 가스크로마토그래피(GC)를 통해 이루어졌고, 반응 후 부수적으로 발생하는 물은 냉각 트랩에서 회수되었다.

반응 전후의 유량 분석은 실시간으로 습식 가스 미터 장치를 사용하여 정확히 분석하였으며, 이에 따른 100시간 동안의 반응에 대한 이산화탄소(CO₂) 전환율 및 선택도를 계산하여 표 3에 나타내었다.

표 3

| 구분 | K/Fe 중량비 | CO ₂ 전환율 (%) | CO yield (%) | HC yield (%) | CH ₄ 선택도 (%) | C ₂ 선택도 (%) | C ₃₊ 선택도 (%) |
|-------|----------|-------------------------|--------------|--------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 실시예 1 | 0.15 | 38.9 | 2.4 | 36.5 | 10.6 | 8.7 | 80.7 |
| 실시예 2 | 0.35 | 37.3 | 2.7 | 34.6 | 11.8 | 9.9 | 78.3 |
| 실시예 3 | 0.40 | 35.9 | 2.7 | 33.2 | 12.0 | 10.0 | 78.1 |
| 실시예 4 | 0.15 | 35.8 | 2.5 | 33.3 | 9.9 | 8.5 | 81.7 |
| 비교예 1 | 0.00 | 30.0 | 6.4 | 23.6 | 15.2 | 8.1 | 76.7 |
| 비교예 2 | 0.09 | 33.3 | 3.0 | 30.4 | 12.1 | 10.8 | 77.1 |
| 비교예 3 | 0.11 | 34.0 | 2.9 | 31.1 | 12.0 | 11.1 | 77.0 |
| 비교예 4 | 0.60 | 32.9 | 2.9 | 30.0 | 9.8 | 8.7 | 81.5 |

표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 촉매는 비교예 1 내지 4의 촉매에 비해 CO₂ 전환율이 높음을 확인하였다. 또한 일정 수준 이상의 칼륨이 담지되었을 때 (K/Fe 중량비 > 0.09), HC yield가 증가하였으며, 특히 저비점 탄화수소의 선택도가 감소함을 확인할 수 있었다.

<실험예 3 : 촉매 성분 및 촉매 구조에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응 측정>

고정층 관형 반응기(fixed-bed reactor, stainless steel 재질, 직경 3/8 inch)를 이용하여 RWGS 반응 및 FTS 반응을 동시에 진행하였다. 반응온도 측정 및 조절을 위해 반응관 내부에 열전대(thermocouple)를 장착하여 반응 중 온도를 조절하였다. 반응을 위해 먼저 반응관 내부에 석영 섬유(quartz wool)를 촉매 아래에 두고, 상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 촉매 0.4 g을 위에 로딩하였다. 반응 전 환원용 혼합가스(수소/아르곤=5/95 몰비)를 사용하여 550 °C에서 촉매를 활성화시켰다. 실제 반응은 300 °C에서 수소/이산화탄소/아르곤=72/24/4 몰비

의 혼합가스를 사용하여 반응을 수행하였고, 이때 25 barg의 압력조건에서 공간속도(GHSV) 1,500 ml/g_{cat} · hr로 수행하였으며, 혼합가스 내 수소와 이산화탄소의 몰비는 3으로 수행하였으며, 상기 공간속도 계산에서 중심부 입자 무게는 제외하였다. 총 100시간의 반응 과정 동안 반응물과 생성물의 분석은 가스크로마토그래피(GC)를 통해 이루어졌고, 반응 후 부수적으로 발생하는 물은 냉각 트랩에서 회수되었다.

[0117] 반응 전후의 유량 분석은 실시간으로 습식 가스 미터 장치를 사용하여 정확히 분석하였으며, 이에 따른 100시간 동안의 반응에 대한 이산화탄소(CO₂) 전환율 및 선택도를 계산하여 표 4에 나타내었다.

표 4

| 구분 | CO ₂ 전환율(%) | CO yield (%) | HC yield (%) | CH ₄ 선택도 (%) | C ₂ 선택도 (%) | C ₃₊ 선택도 (%) |
|-------|------------------------|--------------|--------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 실시예 1 | 38.9 | 2.4 | 36.5 | 10.6 | 8.7 | 80.7 |
| 비교예 5 | 41.0 | 2.0 | 39.1 | 17.1 | 13.4 | 69.6 |
| 비교예 6 | 26.6 | 3.8 | 22.8 | 14.0 | 11.7 | 74.4 |
| 비교예 7 | 20.3 | 6.6 | 13.8 | 13.8 | 11.4 | 74.8 |
| 비교예 8 | 29.7 | 4.1 | 25.6 | 10.6 | 8.5 | 80.9 |

[0120] 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 촉매는 비교예 6 내지 8의 촉매에 비해 CO₂ 전환율이 높으면서 탄수소 3 이상의 탄화수소(C₃₊)에 대한 선택도가 높음을 확인할 수 있었다. 비교예 5 촉매의 경우 CO₂ 전환율이 가장 높았지만 고비점 탄화수소(C₃₊)에 대한 선택도가 현저히 낮음을 확인할 수 있었다.

[0121] 따라서, 본 발명에 따른 이산화탄소의 직접 수소화 반응용 촉매는 우수한 열전달 성능과 열적 기계적 물성을 가짐으로써, 목적하는 탄화수소 특히, 탄소수 3 이상의 탄화수소에 대한 높은 선택도와 이산화탄소의 전환율을 나타내어 이산화탄소로부터 탄화수소를 제조하기 위한 합성에 유용하게 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

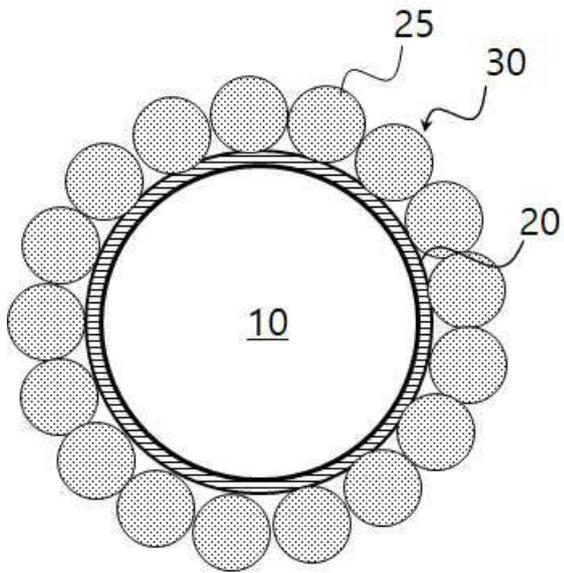
[0123] 이상으로 본 발명은 첨부된 도면 및 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

부호의 설명

- [0125] 10 : 중심부 입자
- 20 : 바인더층
- 25 : 분말상 촉매 입자
- 30 : 외각부 입자층

도면

도면1



도면2

| | | |
|---|---|--|
| <p>실시예 1</p> <p>100Fe-13Cu-12Al-15K</p>  | <p>실시예 2</p> <p>100Fe-13Cu-12Al-35K</p>  | <p>실시예 4</p> <p>100Fe-13Cu-12Al-15K</p>  |
| <p>비교예 1</p> <p>100Fe-13Cu-12Al</p>  | <p>비교예 5</p> <p>100Fe-12Co-12Al-15K</p>  | <p>비교예 6</p> <p>100Fe-13Zn-12Al-15K</p>  |