



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0009776
(43) 공개일자 2017년01월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 21/12* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 21/12 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-0089396
 (22) 출원일자 2016년07월14일
 심사청구일자 2016년07월14일
- (30) 우선권주장
 1020150100041 2015년07월14일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
성균관대학교산학협력단
 경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)
- (72) 발명자
배중욱
 경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23 409동 902호 (권선동, 수원아이파크시티4단지아파트)
- 안창일**
 경기도 수원시 장안구 일월로90번길 42-22 (천천동)
- (74) 대리인
한선희

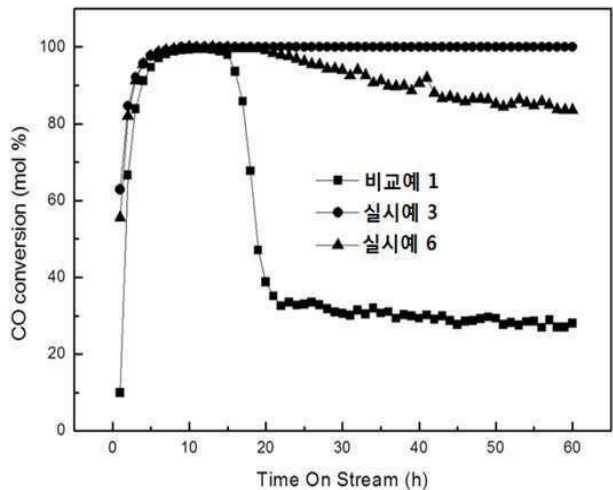
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 코발트계 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트-금속산화물 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트-금속산화물 촉매는 수소가 풍부한 고온의 환원조건 및 저온 피셔-트로프쉬 합성 반응 조건하에서도 메조포러스한 구조를 매우 안정적으로 유지하고, 구조 안정성으로 인해 촉매의 활성점까지의 반응물의 용이한 전달과 고비점 탄화수소 생성물의 생성 후 배출이 원활하다. 또한 이는 일반적인 코발트계열의 촉매가 환원성, 활성, 선택도 향상 및 열적안정성 증가 등의 목적을 위해 추가로 여러 조촉매를 첨가하여 제조하는 것과는 다르게, 본 발명의 피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트-금속산화물 촉매는 조촉매를 따로 필요로 하지 않으면서도 전환율과 선택도에 있어서 높은 값을 일정하게 유지하므로 피셔-트로프쉬 합성(Fischer-Tropsch Synthesis) 반응에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 35/1014* (2013.01)
- B01J 35/1061* (2013.01)
- B01J 37/0018* (2013.01)
- B01J 2231/648* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345220505
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	일반연구자지원
연구과제명	반응 / 분리 시스템을 이용한 선택적 에탄올 합성기술 개발
기 여 율	1/2
주관기관	성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	1415137060
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지자원융합핵심기술개발(에특)
연구과제명	GTL - FPSO 공정 상용화를 위한 기반기술개발
기 여 율	1/2
주관기관	한국과학기술연구원
연구기간	2014.07.01 ~ 2015.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는 메조 기공 구조의 주골격(main framework)을 갖는, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 규칙적으로 정렬된 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 메조 기공 구조의 주골격은 하기 화학식 1로 표시되는 성분을 주로 함유하는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

[화학식 1]



상기 M은 Zr 또는 Al이고,

상기 a 또는 b는 몰비이며,

각각 $0.1 \leq a \leq 0.35$ 및 $1 \leq b \leq 4$ 임.

청구항 4

제1항에 있어서, 원하는 피셔-트롭쉬 합성 반응의 생성물이 선택적으로 형성 및 배출될 수 있는 메조 기공의 크기를 갖도록 합성 또는 선택된 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서, 메조 기공 구조의 주골격은 KIT-6, SBA-15, SBA-16, MCM-41, MCM-48, HMS, AMS-8, AMS-10, FDU-1, FDU-2 및 FDU-12로 이루어지는 군으로부터 선택된 메조다공성 실리카를 주형으로 하여 형성된 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서, 비표면적이 45 내지 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 평균 기공의 지름이 4 nm 내지 8 nm 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 7

제1항에 있어서, 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는 메조 기공 구조의 주골격에서 기공 내에 구조 증진제로서 알루미늄이 추가로 담지되어 있는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 구조 증진제로서 알루미늄은 촉매의 총중량 대비 2 내지 12 중량%의 양으로 담지되어 있는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 9

제7항에 있어서, 메조 기공 구조의 주골격에서 기공 내에 백금이 추가로 담지되어 있는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서, CoZr_aO_b , CoAl_aO_b , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoZr}_a\text{O}_b$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_a\text{O}_b$ 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CoZr}_a\text{O}_b$ 또는 이의 혼합물($0.1 \leq a \leq 0.35$ 및 $1 \leq b \leq 4$ 임)인 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법으로서,

- (1) 코발트 전구체와 지르코늄 전구체 및/또는 알루미늄 전구체가 용해된 혼합 용액을 제조하는 단계;
- (2) 메조다공성 주형의 기공 내부에 상기 단계 (1)의 혼합 용액을 채운 후, 건조 및 소성하는 단계; 및
- (3) 메조다공성 주형을 제거하여, 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는 메조 기공 구조의 주골격을 형성시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 메조 기공 구조의 주골격에서 기공 내에 구조 증진제로서 알루미늄을 추가로 담지시키는 단계 (4)를 더 포함하는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 단계 (1)의 혼합 용액의 용매는 증류수, 메탄올, 에탄올 및 에틸렌글리콜 중에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 코발트 전구체는 코발트 클로라이드($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 코발트 아세테이트($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 및 코발트 나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)로 구성된 군에서 선택되고;

지르코늄 전구체는 지르코늄 옥시나이트레이트 하이드레이트($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 지르코늄 클로라이드 옥타하이드레이트($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) 및 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_x\text{Zr}(\text{OH})_y$) 로 구성된 군에서 선택되고;

알루미늄 전구체는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 알루미늄 아세테이트($\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서, 단계(1)에서 코발트 전구체와 지르코늄 전구체 및/또는 알루미늄 전구체는 1 : 0.1 내지 0.3의 중량비로 혼합되는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 단계 (4)는 단계 (3)에서 형성된 메조 기공 구조의 주골격을 알루미늄 전구체 용액에 함침, 건조 및 소성시키는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 단계 (4) 이후, 백금을 추가로 담지시키는 단계 (5)를 더 포함하는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 단계 (5)에 사용되는 백금 전구체는 테트라아민플래티넘 나이트레이트, 플래티넘 다이클로라이드, 플래티넘 아세틸아세토네이트, 다이아민다이니트리토프래티넘 및 소듐 헥사클로로플래티네이트 헥사하이드레이트로 구성된 군에서 선택되는 것이 특징인 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법.

청구항 19

저온 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용해 합성가스로부터 중간 유분 계열의 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,

- i) 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매를 피셔-트롭쉬 합성용 고정층 반응기에 적용하는 단계;
- ii) 상기 촉매를 고온의 수소 분위기하에서 환원시켜 촉매를 활성화시키는 단계; 및
- iii) 상기의 활성화 된 저온용 피셔-트롭쉬 합성용 촉매를 이용해 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하는 단계를 포함하는 것이 특징인 액체 탄화수소 제조방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 저온 피셔-트롭쉬 합성반응은 반응 온도 200 내지 350℃, 반응 압력 10 내지 30 bar 및 공간 속도 8,000 내지 64,000 L/kg cat./h에서 수행되는 것이 특징인 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 피셔-트롭쉬 합성 반응에 사용되는, 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 코발트계 촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 피셔-트롭쉬 합성(Fischer-Tropsch Synthesis) 반응은 1925년 독일의 화학자인 한스 트롭쉬와 프란츠 피셔에 의해 처음 개발되었으며, 주 원료물질인 석탄, 천연가스, 가스하이드레이트 혹은 바이오매스로부터 개질(Reforming) 반응을 통해 합성된 합성가스(H₂+CO)를 이용하여 폭넓은 분포를 보이는 탄화수소를 제조하는 방법이다. GTL(Gas To Liquid) 기술의 핵심이라 할 수 있는 이 반응은 일반적으로 수성가스 전환반응(Water-Gas Shift Reaction), 메탄화반응(Methanation Reaction), 부다반응(Boudard Reaction) 등의 부반응이 수반되지만 주된 반응은 촉매 표면에서의 탄소사슬의 중합반응이다. 석유가격의 고갈 위협이나 산유국들의 정치적 혹은 경제적 상황에 따른 유가의 잦은 변동 등으로 인공석유 생산 기술에 대한 필요성은 항상 존재해 왔으며, 최근 들어 새로이 발견되고 있는 셰일가스 등의 풍부한 feedstock을 활용하여 황 성분이 포함되지 않은 청정액체연료를 생산할 수 있는 기술로 평가되면서 석유대체 기술로 크게 주목받고 있으며 대형 석유기업에 의한 상용화 공정도 세계적으로 다수 운영 중이다.

[0003] 피셔-트롭쉬 합성 반응에 활성을 보이는 전이금속은 코발트와 철, 니켈, 루테튬 등이 잘 알려져 있다. Ru는 상용 촉매로 사용하기에는 너무 고가이고(Fe 가격의 약 50,000배 이상), Ni는 메탄화 반응에 대한 선택도가 너무 크다는 문제점이 있기 때문에, Fe와 Co만이 상업적으로 이용되고 있다.

[0004] 특히 Co 촉매는 Fe 촉매에 비해 약 200배 비싸다는 단점이 있지만 귀금속 촉매에 비해서는 상대적으로 저렴한데 비해 높은 F-T 합성 반응에서의 촉매 활성을 나타내며, 긴 촉매수명, 높은 CO 전환율, 수성 가스 전환반응(Water-Gas Shift Reaction)의 억제, 선형 탄화수소의 선택도 증가 등 장점이 있고, 뿐만 아니라, 철 촉매에 비해 낮은 온도 영역 대의 F-T 합성 반응에서 촉매 활성을 보이기 때문에 저온 F-T 합성 반응용 촉매로서 에너지 효율 측면에서 Fe 촉매에 비해 큰 장점을 가진다.

[0005] 다만, Co 촉매의 활성은 주로 표면에 노출된 활성점의 개수에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있어, 높은 촉매 활성을 얻기 위해서는 비표면적이 매우 넓은 지지체 위에 활성 물질인 Co를 고르게 분산시키는 과정이 필수적으로 요구되고, 이렇게 고분산성이나 넓은 촉매 비표면적의 구현에 가장 적합한 물질로서 중형 기공을 가진 메조다공성 물질이 이용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 코발트를 주로 함유하는 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 촉매의 구조적 안정성을 확보하면서, 조촉

매를 필요로 하지 않는 피셔-트로프쉬 합성 반응용 코발트계 촉매 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 제 1 양태는 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는 메조 기공 구조의 주골격(main framework)을 갖는, 피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매를 제공한다.
- [0008] 본 발명의 제 2 양태는 제1양태의 피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법으로서, (1) 코발트 전구체와 지르코늄 전구체 및/또는 알루미늄 전구체가 용해된 혼합 용액을 제조하는 단계; (2) 메조다공성 주형의 기공 내부에 상기 단계 (1)의 혼합 용액을 채운 후, 건조 및 소성하는 단계; 및 (3) 메조다공성 주형을 제거하여, 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는 메조 기공 구조의 주골격을 형성시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법을 제공한다.
- [0009] 본 발명의 제 3 양태는 저온 피셔-트로프쉬 합성반응을 이용해 합성가스로부터 중간 유분 계열의 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, i) 제1양태의 피셔-트로프쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매를 피셔-트로프쉬 합성용 고정층 반응기에 적용하는 단계; ii) 상기 촉매를 고온의 수소 분위기하에서 환원시켜 촉매를 활성화시키는 단계; 및 iii) 상기의 활성화 된 저온용 피셔-트로프쉬 합성용 촉매를 이용해 피셔-트로프쉬 합성반응을 수행하는 단계를 포함하는 것이 특징인 액체 탄화수소 제조방법을 제공한다.
- [0010] 이하에서, 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0011] 본 발명에서 사용되는 용어인 ‘저온 피셔-트로프쉬 합성(Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis, LTFT)’은 200 내지 350℃, 특히 200 내지 250℃의 저온 영역, 10 내지 30 bar, 특히 15 내지 25 bar의 압력영역에서 수행될 수 있다. 또한 피셔-트로프쉬 합성에 흔하게 사용되는 전이금속인 코발트, 철 중 코발트만이 이 반응 온도 영역 내에서 활성을 보일 수 있다.
- [0012] 일반적으로 촉매는 크게 지지체, 활성물질 및 증진제로 구성된다. 촉매 활성을 보이는 활성물질, 즉 전이금속이 고가인 경우가 대부분이기 때문에 촉매 제조시의 경제성 및 효율성 확보를 위해 열적 기계적 특성이 매우 우수한 무기 산화물의 표면에 활성 물질을 작은 나노 입자 형태로 고르게 표면 위에 분산시켜 제조하는 경우가 많다.
- [0013] 지지체들은 주로 촉매활성이 없는 무기 산화물 계열의 물질들(Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2)이 많이 이용되는데, 이러한 산화물 지지체를 기공 구조가 매우 발달한 형태로 합성하여 지지체로 사용할 경우 활성점의 개수가 증가하여 촉매 활성이 급격하게 높아질 뿐만 아니라 반응물이 활성점에 도달하는 과정 및 반응 생성물이 활성점에서 촉매 외부로 배출되는 과정에서 발생할 수 있는 물질 전달 제한의 가능성이 현저하게 감소하게 된다. 이러한 장점들로 인해 촉매의 지지체로 빈번하게 사용되고 있으며 특히 다양한 메조다공성 실리카(MCM-41, MCM-48, SBA-15, KIT-6 등)의 촉매 분야에서의 응용도가 매우 높고 빈번하다. 메조다공성 실리카는 그 자체로도 촉매의 지지체로 적합하지만, 잘 발달된 메조다공성 실리카의 기공을 새로운 물질을 합성해 내기 위한 일종의 주형물질(template)으로 이용할 경우 두 단계의 과정을 거쳐 새로운 메조다공성 물질을 만드는 가교 역할을 할 수도 있다.
- [0014] 활성 물질이 지지체에 담지된 촉매는 생산 단가가 비교적 저렴하다는 이점은 있지만 활성 물질을 지지체 표면에 고르게 분산시켜야 하는 난점이 존재하고 이를 해결하지 못했을 경우 표면에 올라와 있는 활성 물질들의 뭉침 현상이 가속화되어 촉매의 빠른 수명 감소를 유발하게 된다. 또한 사용된 활성 물질의 양이 상대적으로 적거나 고르게 분산되지 않고 뭉쳐있을 경우에 반응이 일어나는 활성점의 개수가 감소하고 노출되어 있는 적은 개수의 활성점도 반응 중에 생성된 탄화수소에 의해 덮여 버리게 되어 쉽사리 활성을 잃어버리게 되는 경우가 많다.
- [0015] 한편, 일산화탄소의 수소화 반응인 F-T 합성 반응에 활성을 보이는 물질들은 금속 산화물이 아니라 전이금속이기 때문에, F-T 합성 반응용 Co 촉매는 전이금속의 산화물 형태로 제조되고, 촉매 활성화를 위해 고온의 수소 분위기에서 전이금속 산화물을 전이금속으로 변환시키는 수소 전처리 과정(환원)을 필수적으로 수행하게 된다. 이러한 환원 과정에서 코발트 산화물(Co_3O_4)이 중간 단계 매개물질(CoO)를 거쳐 Co로 상이 변환되는데, 이 과정에서 메조다공성 구조물이 화학적 구조적 변화로 인해 일부 붕괴하게 되고, 나아가 환원 과정 및 F-T 합성 반응에서 생기는 코발트의 뭉침 현상(sintering)으로 인해 메조다공성 구조물의 붕괴가 가속화 되는 문제점이 있다.
- [0016] 메조다공성 구조물의 골격 자체가 코발트 옥사이드로 이루어진 경우, 반응이 일어나는 활성점의 개수가 비약적으로 증가하여 촉매 활성에 긍정적인 영향을 줄 것이나, 구조물의 붕괴가 시작되면 지지체에 코발트가 담지된

일반적인 형태의 촉매에 비해 코발트의 뭉침 현상이 더욱 두드러지며 구조적 안정성을 보장할 수 없어, 촉매 활성 저하 및 촉매수명에 미치는 영향은 매우 치명적이다.

- [0017] 따라서, 본 발명은 F-T 합성 반응용 촉매에서 코발트 산화물이 메조다공성 구조물의 골격 자체를 형성하는 경우 안정적인 구조 유지뿐만아니라, 촉매 활성화를 위한 환원 시 금속 산화물에서 금속으로의 화학적 변화로 인한 구조물 붕괴를 억제할 수 있는 촉매를 제공하고자 한다.
- [0018] 본 발명은, 메조다공성 코발트 산화물 촉매의 구조적인 안정성 증대를 위해 비환원성 금속 산화물 중에서도 지르코니아 및/또는 알루미늄과 코발트 산화물이 균일하게 혼재되어 있는 메조포러스 골격을 합성하거나, 추가로 상기 합성된 메조포러스 골격의 표면 및 기공에 활성이 없는 구조증진제 성분을 함침법으로 올려서 촉매를 제조한 결과, 메조다공성 골격 구조의 안정적인 유지 및, 저온 피셔-트롭쉬 합성(Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis) 촉매 활성 및 안정성 증가에 대해 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0019] 구체적으로, 전형적인 기존 저온용 피셔-트롭쉬 반응용 촉매가 가진 촉매 비활성화 문제를 해결하기 위해, 규칙적으로 정렬된 메조 기공 구조가 발달한 메조혼성코발트금속산화물(meso-CoM_{0.25}O_x) 촉매를 합성하고, 생성된 메조 기공 구조의 안정적인 유지를 위해 촉매 골격 표면 및 세공 내부에 골격 지지물질인 구조 증진제로 알루미늄(Al₂O₃)를 소량 첨가한 결과, 고온의 환원 분위기 및 저온 피셔-트롭쉬 반응 조건하에서도 안정적으로 메조 기공 구조를 유지할 수 있으며, 반응 및 분석결과 촉매 활성 향상 및 비활성화의 억제 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.
- [0020] 따라서, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매는 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는, 메조 기공 구조의 주골격(main framework)을 갖는 것이 특징이다. 바람직하게는 규칙적으로 정렬된 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 것일 수 있다. 메조 기공은 수 나노미터의 스케일 일 수 있다.
- [0021] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매는 원하는 피셔-트롭쉬 합성 반응의 생성물이 선택적으로 형성 및 배출될 수 있는 메조 기공의 크기를 갖도록 합성 또는 선택된 것일 수 있다. 따라서, 일반적으로 코발트계열의 촉매는 환원성, 활성, 선택도 향상 및 열적안정성 증가 등의 목적을 위해 추가로 여러 조촉매를 첨가하여 제조하고 있으나, 본 발명에 따른 코발트계 촉매는 조촉매를 따로 필요하지 않으면서도 전환율과 선택도가 일정하므로 피셔-트롭쉬 합성(Fischer-Tropsch Synthesis) 반응에 매우 유용하게 사용될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일구체예에 따르면, 메조 기공 구조의 주골격은 하기 화학식 1로 표시되는 성분을 주로 함유할 수 있다.
- [0023] [화학식 1]
- [0024] CoM_aO_b
- [0025] 상기 M은 Zr 또는 Al이고,
- [0026] 상기 a 또는 b는 몰비이며,
- [0027] 각각 0.1 ≤ a ≤ 0.35 및 1 ≤ b ≤ 4 임.
- [0029] 상기 화학식 1의 화합물은 코발트 산화물과 이의 일부가 지르코니아 및/또는 알루미늄으로 치환되어 있는 것을 의미할 수 있다.
- [0030] 메조구조의 붕괴를 막기 위하여 촉매 내 Al 및 Zr 산화물의 조성은 코발트 금속 1몰을 기준으로 0.1 ~ 0.35 몰로 포함하는, CoM(Zr 또는 Al 산화물)yO_x (여기서, y = 0.1 ~ 0.35 범위임)의 형태인 것이 바람직하다.
- [0031] 나아가, 본 발명에 따라 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는, 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 메조다공성 코발트계 촉매는 기공 내에 구조 증진제로서 알루미늄을 추가로 담지함으로써, 메조 구조 붕괴의 억제의 가능성은 더욱 희박해 질 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 촉매는 주골격의 기공에 알루미늄 또는 알루미늄-백금 혼합 금속을 더 포함할 수 있고, 상기 알루미늄 또는 알루미늄-백금 혼합 금속은 상기 메조다공성 코발트-금속산화물 촉매 총 중량에 대하여 12 중량%

이하로 더 포함할 수 있다.

- [0033] 본 발명에 따른 상기 알루미늄이나 또는 알루미늄-백금 혼합 금속은 본 발명에 따른 메조다공성 코발트계 촉매의 표면상이나 기공 내에 담지 되어, 환원 분위기 하에서 상기 메조다공성 코발트계 촉매의 구조적 안정성을 유지시키는 효과를 나타내는 구조 증진제로서 사용될 수 있다.
- [0034] 상기 알루미늄이나 또는 알루미늄-백금 혼합 금속이 상기 메조다공성 코발트계 촉매 총 중량에 대하여 12 중량%이하, 바람직하게는 2 내지 12 중량%로 담지될 경우, 환원 분위기에서의 전이금속 산화물에서 전이금속으로의 화학적 변화 중에도 메조 기공 구조의 안정적인 유지가 가능하며 메조 구조의 붕괴가 일어날 경우 발생하는 촉매의 급격한 비활성화를 억제하며 높은 촉매활성이 매우 안정적으로 유지될 수 있으나, 12 중량% 초과하여 포함되는 경우에는 촉매 표면의 기공의 크기가 달라지고 기공의 크기에 따라 활성물질의 크기가 달라지기 때문에 촉매의 활성이 낮아지는 문제점이 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매는 CoZr_aO_b , CoAl_aO_b , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoZr}_a\text{O}_b$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoAl}_a\text{O}_b$ 또는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CoZr}_a\text{O}_b$ 일 수 있다($0.1 \leq a \leq 0.35$ 및 $1 \leq b \leq 4$ 임).
- [0037] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매의 메조기공 구조는 나노주형기법(Nanocasting method)을 이용하여 제조할 수 있다. 주형의 세공 내부는 이에 대응되는 촉매의 주골격(main framework)을 형성시킬 수 있다. 예컨대, 2차원 혹은 3차원의 규칙적으로 정렬된 중형 기공을 갖는 메조다공성 실리카를 주형 물질로 사용할 수 있다. 규칙적으로 정렬된 중형 기공을 갖는 메조다공성 실리카의 잘 발달된 세공 내부에 용매에 녹인 전이 금속 전구체를 침투(infiltration)시킨 후 용매를 건조, 소성하고, 이어서 실리카를 제거하여, 주로 촉매 활성물질로 구성된, 규칙적으로 정렬된 촉매 주골격을 형성할 수 있다. 메조다공성 실리카를 마치 거푸집 같은 형태로 이용하여 합성된 촉매 구조체는 메조다공성 실리카의 음각 형태인 독특한 특징 때문에 네거티브 레플리카(negative replica)라고 불릴 수 있다.
- [0038] 본 발명에서, 경질주형물질(hard template)로 메조다공성 실리카를 사용할 수 있다. 주형으로 고도로 정렬되고 잘 발달된 세공 구조를 가진 3차원의 메조다공성 실리카가 바람직하다. 메조다공성 실리카의 비제한적인 예로는, KIT-6, SBA-15, SBA-16, MCM-41, MCM-48, HMS, AMS-8, AMS-10, FDU-1, FDU-2, FDU-12 또는 이의 조합 등이 있다. 사용되는 메조다공성 주형물질은 직접 합성하거나 시판되는 제품을 구매하여 사용할 수 있다. 예컨대, KIT-6의 경우, 반응 용액 제조에 사용되는 시약의 물 비는 일반적으로 $\text{TEOS/P123/HCl/H}_2\text{O/BuOH}=1/0.017/1.83/195/1.31$ 인 것이 바람직하다. 상기의 물 비에 맞춰 합성된 메조포러스 실리카의 비표면적은 약 $580\text{-}630 \text{ m}^2/\text{g}$ 이며, 생성된 기공의 평균 직경이 5-8 nm 정도로 메조 세공이 규칙적으로 배열된 3차원 구조를 갖는 메조포러스 실리카인 KIT-6의 합성이 가능하다.
- [0039] 나노주형기법을 통해 제조되는 메조다공성 코발트계 촉매에서 세공 크기는 주형물질의 골격 두께와 거의 일치할 수 있다. 예컨대, 넓은 비표면적을 가진 메조다공성 실리카를 주형으로 이용하여 제조된 메조다공성 코발트계 촉매의 비표면적은 45 내지 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 평균 기공의 지름이 4 nm 내지 8 nm 일 수 있다.
- [0040] 규칙적으로 정렬된 메조 기공을 갖는 주형을 사용하여 촉매를 제조하는 경우, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매는 규칙적인 세공 구조가 표면에 매우 발달되어 있기 때문에 반응 중에 생성된 탄화수소의 배출이 매우 유리하며 이로 인해 표면의 촉매 활성점이 생성물에 의해 덮일 가능성이 낮으며 일부의 활성점의 표면이 생성된 탄화수소에 의해 blocking 된다 하더라도 골격 자체에 활성점이 다수 존재하기 때문에 촉매 비활성화의 가능성이 감소하게 된다. 이러한 촉매의 독특한 특징은 CO hydrogenation 반응의 전환율 증가 및 활성의 안정적 유지에 크게 기여할 수 있다.
- [0041] 한편, 메조코발트(meso- Co_3O_4) 촉매의 골격은 코발트 산화물만으로 이루어져 있기 때문에 촉매 환원이나 피셔-트롭쉬 합성 반응 중의 수소가 풍부한 조건에서 금속산화물에서 금속으로의 화학적 변화가 일어나기 때문에 메조 기공 구조의 붕괴가 필수적으로 수반될 가능성이 높다. 하지만, 본 발명에 따른 촉매는 메조 골격에 코발트 산화물뿐만 아니라 비환원성 산화물이 함께 치환되어 있기 때문에, 수소가 풍부한 환원조건에서 코발트산화물이 코발트 금속으로 상이 변화되는 경우에도 메조 골격 자체는 무너지지 않게 단단하게 유지될 수 있다. 따라서, 메조다공성 산화물 촉매가 가지고 있는 치명적인 문제점인 구조 붕괴 현상도 억제 가능하다. 이를 위하여 비환원성 금속 산화물로는 Al, 및/또는 Zr 의 산화물이 바람직하다.

- [0042] 추가로, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매는 구조 증진제 역할을 하는 알루미늄 나를 촉매의 총중량 대비 2 내지 15 중량 %의 양으로 기공 및 표면에 담지 될 수 있다. 상기의 범위로 알루미늄이 담지될 경우, 환원 분위기에서의 전이금속 산화물에서 전이금속으로의 화학적 변화 중에도 메조 기공 구조의 안정적인 유지가 가능하며 메조 구조의 붕괴가 일어날 경우 발생하는 촉매의 급격한 비활성화를 억제하며 높은 촉매활성이 매우 안정적으로 유지될 수 있다.
- [0043] 기 제조된 메조다공성 촉매에 구조증진제인 알루미늄을 함침 형태로 첨가하게 되면 일반적으로 비표면적 및 기공의 평균직경이 감소하게 되는데 그 차이는 크지 않으며 알루미늄이 담지된 다공성 메조혼성코발트금속산화물 촉매의 비표면적은 40 내지 110 m²/g, 기공의 평균지름은 3 내지 11 nm 일 수 있다.
- [0044] 이때, 상기 촉매의 비표면적이 40 m²/g 미만이면 촉매 작용점인 표면적이 작아져 촉매 활성이 줄어드는 문제가 발생할 수 있고, 상기의 나노주형기법을 이용하여 합성된 다공성 코발트 산화물의 경우 다공성 구조가 잘 발달이 되었을 경우 최대 약 110 m²/g 부근의 비표면적을 나타낼 수 있다.
- [0045] 한편, 합성가스로부터 액체탄화수소를 제조하기 위한 피셔-트롭쉬 합성용 촉매의 활성과 생성물의 선택도는 반응물이 활성점에 접근하는데 영향을 주는 촉매 입자의 기공 구조에 따라 달라질 수 있는데, 특히 메조다공성 코발트계 촉매의 기공의 평균 직경이 3 nm 미만으로 기공이 가늘고 많으면 표면적이 커지고 활성점 개수는 많아지지만, 반응물의 확산속도가 느려짐에 따라 액체탄화수소로의 선택도가 낮아지는 문제점이 있고, 11 nm 초과하면 촉매 작용점인 표면적이 상대적으로 작아져 촉매 활성이 줄어들게 되는 문제점이 있어, 촉매 기공의 크기와 분포는 촉매 선정에 있어서 매우 중요하다.
- [0046] 본 발명에 따르면, 상기 촉매는 280 °C 미만의 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응용일 수 있다.
- [0047] 통상적으로 F-T 합성 반응 온도가 280 °C 미만인 경우, 저온 F-T 합성 반응이라 하고, 300 °C 이상의 온도인 경우, 고온 F-T 합성 반응으로 구분하고 있는데, 본 발명에 따른 메조다공성 코발트계 촉매는 280 °C 미만의 온도, 바람직하게는 200-250 °C의 온도에서 F-T 합성 반응을 수행할 수 있는 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매로서 적합하다. 일 실시형태에서, 본 발명에 따른 메조다공성 코발트계 촉매를 이용하여 250°C에서 F-T 합성 반응을 수행한 결과, CO 전환율은 70% 이상으로 증가시키면서 올레핀의 선택도는 50.0 % 이하로 감소시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0049] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법은
- [0050] (1) 코발트 전구체와 지르코늄 전구체 및/또는 알루미늄 전구체가 용해된 혼합 용액을 제조하는 단계;
- [0051] (2) 메조다공성 주형의 기공 내부에 상기 단계 (1)의 혼합 용액을 채운 후, 건조 및 소성하는 단계; 및
- [0052] (3) 메조다공성 주형을 제거하는 단계를 포함한다.
- [0053] 단계 (1)에서 사용되는 코발트 전구체로는 클로라이드(Chloride)염, 브로마이드(Bromide)염, 아세테이트(Acetate)염 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 나이트레이트 염을 사용할 수 있다. 구체적으로, 코발트 전구체로는 코발트 클로라이드(CoCl₂ · 6H₂O), 코발트 아세테이트((CH₃COO)₂Co · 4H₂O), 코발트 나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)등이 있다.
- [0054] 지르코늄 전구체 또는 지르코니아 전구체로는 지르코늄 옥시나이트레이트 하이드레이트(ZrO(NO₃)₂ · xH₂O), 지르코늄 클로라이드 옥타하이드레이트(ZrOCl₂ · 8H₂O), 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드((CH₃CO₂)_xZr(OH)_y) 일 수 있다.
- [0055] 알루미늄 전구체 또는 알루미늄 전구체로는 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Al(NO₃)₃ · 9H₂O), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트(AlCl₃ · 6H₂O), 알루미늄 아세테이트(Al(OH)(C₂H₃O₂)₂) 일 수 있다.
- [0056] 상기 단계 (1)의 혼합 용액의 용매는 증류수, 메탄올, 에탄올 및 에틸렌글리콜 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0057] 단계(1)에서 코발트 전구체와 지르코늄 전구체 및/또는 알루미늄 전구체는 1 : 0.1 내지 0.3의 중량비로 혼합되

는 것일 수 있다.

- [0059] 단계 (2)는 메조다공성 주형 분말에 코발트 및 지르코늄 혹은 알루미늄 전구체의 수용액을 혼합하여 전구체 수용액이 주형 분말에 잘 스며들도록 골고루 섞어주며, 세공내부에 공기 중의 수분이 침투하는 것을 막기 위해 상기 과정은 가급적 신속하게 진행할 수 있다. 모세관 현상에 의해 금속 전구체 수용액이 메조다공성 주형의 중형 세공 내부로 침투하게 되며, 사용된 용매(물)의 끓는점보다 낮은 80℃에서 용매의 증발을 서서히 진행시켜서 세공내부로 침투한 코발트와 지르코늄 혹은 알루미늄의 전구체가 세공 밖으로 용매가 급격하게 증발되면서 함께 빠져 나오는 현상을 억제할 수 있다. 일반적으로 100℃ 이하의 오븐에서 1시간 이상 천천히 건조하여 수행할 수 있다. 80℃에서 가장 길게 건조되었을 경우 12시간 가량 건조를 마친 촉매는 공기 중에서 1 /min으로 승온 속도로 550℃까지 온도를 올린 후 동일한 온도에서 3시간 정도 유지하여 소성할 수 있다.
- [0060] 바람직하기로는, 코발트 전구체 및 지르코늄 및/또는 알루미늄 전구체 함유 수용액에 메조다공성 실리카 분말을 혼합하여 겔을 형성시킨 후 상기 겔을 건조 및 공기 중에서 소성하여 수행할 수 있다.
- [0062] 경질주형물질(Hard template)으로 사용된 메조다공성 주형물질이 구조체에 남아있을 경우 메조 구조가 살아나지 않기 때문에 이를 제거하여야 한다.
- [0063] 일반적으로 실리카의 화학적 제거를 위해서는 강염기, 혹은 강산 용액이 사용되게 되며 NaOH, HF의 사용이 가장 흔하고 일반적이다. 사용상의 용이성 및 위험성을 감안해 강염기인 NaOH를 사용해 주형물질의 제거를 수행할 수 있고 2 M 농도의 NaOH 수용액 제조 후 세척을 반복하여 주형물질을 제거할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일구체예에 따라, KIT-6를 주형물질로 사용하여 제조된 촉매는 규칙적으로 정렬된 일정한 크기의 중형 세공을 갖는 메조 다공성 혼성코발트금속산화물(meso-CoZr_{0.25}O_x, meso-CoAl_{0.25}O_x)로서, 약 45 내지 75 m²/g 정도의 비표면적을 나타내며 주형물질로 사용된 KIT-6의 비표면적에 비해 크게 감소하는 경향을 보이지만, 촉매의 주골격(main framework)이 코발트 옥사이드(Co₃O₄) 및 지르코니아(ZrO₂), 알루미늄(Al₂O₃) 및 기타 코발트-지르코니아 혹은 코발트-알루미늄의 혼성 산화물로 구성되어 있기 때문에, 넓은 비표면적을 갖는 지지체의 표면에 활성물질을 고르게 분산시킨 촉매에 비해, 활성점이 많으며 물질전달 측면에서 장점이 존재할 수 있다. 또한 촉매의 주골격이 코발트 옥사이드(Co₃O₄)만으로 이뤄진 메조코발트(meso-Co₃O₄) 계열에 비해 촉매의 구조 안정성이 매우 뛰어날 수 있다. 이러한 물질전달 효과 증대 및 메조구조 안정성 증대로 인해, 일반적인 메조 촉매나 전형적인 형태의 코발트 촉매와 비교하여 우수한 피셔-트롭쉬 반응 활성 및 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0065] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법은 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는 메조 기공 구조의 주골격에서 기공 내에 구조 증진제로서 알루미늄을 추가로 담지시키는 단계(4)를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 단계 (4)는 전 단계에서 준비된 촉매를 알루미늄 전구체 용액에 함침, 건조 및 소성하여 수행할 수 있다.
- [0067] 구조 증진제로 사용되는 알루미늄(Al₂O₃)은 일반적인 함침법을 사용하여 촉매의 표면에 고르게 담지시킬 수 있으며, 구조 증진제 역할을 하는 알루미늄(알루미늄)의 금속 전구체는 금속의 염화물염, 질산염, 카르복시산염 등의 수용액 전구체일 수 있다.
- [0068] 본 발명에서 사용되는 구조 증진제는 촉매 표면의 활성점의 많은 부분에 흡착되어 촉매의 반응성을 저해하는 효과를 억제하기 위하여 촉매의 총중량 대비 2 내지 12중량%의 양으로 담지하여 제조할 수 있다.
- [0069] 상기의 증진제 담지 과정에서 알루미늄 수용액의 혼합 후 건조는 70 내지 90 ℃에서 6 내지 24 시간 동안 천천히 수행할 수 있으며, 이후의 소성 과정은 1℃/min의 승온 속도로 상온에서 550℃까지 승온하며 550℃에서 3시간 유지하여 수행할 수 있다.
- [0070] 본 발명에 따른 메조다공성 코발트계 촉매의 제조방법은 단계 (4) 이후, 백금을 추가로 담지시키는 단계 (5)를 더 포함할 수 있다.
- [0071] 단계 (5)는 전 단계에서 준비된 촉매를 백금 전구체 용액에 함침, 건조 및 소성하여 수행할 수 있다.
- [0072] 단계 (5)에 사용되는 백금 전구체는 테트라아민플래티넘 나이트레이트, 플래티넘 다이클로라이드, 플래티넘 아

세틸아세토네이트, 다이아민다이니트리토 플래티넘 및 소듐 헥사클로로플래티네이트 헥사하이드레이트로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

- [0073] 한편, 본 발명에 따른 촉매를 사용하여, 합성가스(H_2+CO)로부터 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응(LTFT, Low Temperature Fischer-Tropsch synthesis)을 통해 중간유분(middle distillate) 계열의 탄화수소(디젤, 가솔린 등의 청정 액체 연료)를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0074] 따라서, 본 발명에 따른 저온 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용해 합성가스로부터 중간 유분 계열의 액체 탄화수소를 제조하는 방법은
- [0075] i) 본 발명에 따라 코발트 산화물과 지르코니아 및/또는 알루미늄이 균일하게 혼재되어 있는, 메조 기공 구조의 주골격을 갖는 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매를 피셔-트롭쉬 합성용 고정층 반응기에 적용하는 단계;
- [0076] ii) 상기 촉매를 고온의 수소 분위기하에서 환원시켜 촉매를 활성화시키는 단계; 및
- [0077] iii) 상기의 활성화 된 저온용 피셔-트롭쉬 합성용 촉매를 이용해 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0078] 철이나 코발트 촉매를 이용하여 연쇄성장반응(chain growth reaction)을 통해 합성가스를 선형 파라핀계 탄화수소로 변환시켜 주는 공정인 GTL 기술은 F-T 합성 반응이 핵심이 된다. 코발트계 촉매를 이용한 저온의 F-T 합성 반응은 주로 선형 파라핀계 탄화수소가 형성되지만 부반응으로 이중결합 형태인 알파-올레핀이나 알코올도 부산물로 만들어진다. 또한 바람직하지 않은 부반응으로 합성가스를 메탄으로 되돌리는 메탄화 반응과 촉매의 활성을 저하시키는 탄소 침적 반응이 일어날 수 있으나, 본 발명에 따른 촉매를 사용하게 되면, 액체 탄화수소를 더 많이 생성할 수 있다.
- [0079] 단계 i)에서 피셔-트롭쉬 합성 반응용 메조다공성 코발트계 촉매를 피셔-트롭쉬 합성용 고정층 반응기에 적용시, 희석제를 더 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 희석제는 피셔-트롭쉬 합성 반응시에 발생하는 반응열을 분산시켜서 반응기 외부로 용이하게 배출시켜 촉매를 열적 충격으로부터 보호하는 역할을 수행하는 것으로서, 상기 촉매와 희석제는 1 : 1 ~ 10 중량비로 첨가될 수 있다.
- [0081] 상기 희석제는 $\alpha-Al_2O_3$ 파우더, $\alpha-Al_2O_3$ 볼 및 지르코니아 볼로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0082] 단계 ii)는 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응을 수행하기 전에, 다공성 메조 촉매의 주 골격을 이루고 있는 코발트 산화물의 환원을 위해 전처리 과정을 수행한다. 이를 위해 $H_2(5\%)/N_2$ 환원 가스 하에서 6 내지 24시간, 바람직하기로는 약 12시간 동안의 전처리 과정을 거칠 수 있다. 촉매의 골격에 존재하는 코발트 산화물은 400 °C의 온도에서 수소하에 전처리 할 경우 많은 비율이 코발트 메탈로 전환되어 피셔-트롭쉬 합성 반응에 활성을 나타낼 수 있음을 실험 분석적으로 확인했으며, 촉매 표면에 함침으로 올려진 증진제의 존재하에서 상기의 메조구조가 안정적으로 유지됨을 반응 결과 및 반응후 촉매 분석결과를 통해 확인할 수 있었다.
- [0083] 환원성 금속 산화물을 고온의 수소하에서 환원처리하게 되면 활성 성분인 전이금속으로 상변화가 일어나며 환원 종료 후 $H_2/N_2/CO = 62.84/5.60/31.56$ 부피 비율의 합성가스하에서 약 60시간 동안 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응이 진행되었다. 본 발명에 따른 다공성 메조 구조가 안정적으로 유지되는 촉매를 적용할 경우, 일산화탄소(CO)의 탄소로부터 탄소사슬의 중합이 개시되어 다양한 탄소수 분포를 가지는 탄화수소가 생산되며, CO 전환율은 정상상태에 이른 후에도 70% 이상을 유지할 수 있었다.
- [0084] 바람직하기로는, 상기 단계 iii)의 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하는 단계는 200 내지 350 °C, 반응 압력은 10 내지 30 bar, 공간속도는 8,000 내지 64,000 L/kg cat./h에서 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 합성가스로부터 중간유분계열의 액체 탄화수소를 제조하는 방법이 특히 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응을 이용할 경우, 반응온도는 바람직하기로는 230 내지 250 °C일 수 있으며 피셔-트롭쉬 합성 반응의 반응압력은 반응기 내부로 흘러주는 합성가스에 의한 반응기 압력 기준으로 15 내지 35 bar, 바람직하기로는 20 bar에서 수행할 수 있다.
- [0085] 상기 반응들은 합성 반응기로서 고정층 반응기에서 수행될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0086] 본 발명에 따른 메조다공성 코발트계 촉매는 종래 피셔-트로프쉬 합성 반응용 촉매들과 같이 지지체 상에 코발트가 함침되어 있는 형태와는 다르게 코발트-비환원성금속산화물이 촉매 주골격으로 이용됨과 동시에 촉매 자체가 모두 활성점으로 작용하고 있어, 활성점의 개수가 비약적으로 증가할 수 있고, 이는 넓은 비표면적을 갖는 지지체의 표면에 활성물질을 고르게 분산시킨 촉매에 비해 활성점이 많으며 물질전달 측면에서 장점이 존재할 수 있고, 종래 지지체와의 상호작용을 최소화해야만 높은 활성을 갖게 되는 문제점들을 고려하지 않아도 되는 장점이 있다.
- [0087] 본 발명에 따른 메조다공성 코발트계 촉매는 수소가 풍부한 고온의 환원조건 및 저온 피셔-트로프쉬 합성 반응 조건하에서도 메조포러스한 구조를 매우 안정적으로 유지하고, 구조 안정성으로 인해 촉매의 활성점까지의 반응물의 용이한 전달과 고비점 탄화수소 생성물의 생성 후 배출이 원활하다. 또한 이는 일반적인 코발트계열의 촉매가 환원성, 활성, 선택도 향상 및 열적안정성 증가 등의 목적을 위해 추가로 여러 조촉매를 첨가하여 제조하는 것과는 다르게, 본 발명의 메조다공성 코발트계 촉매는 조촉매를 따로 필요로 하지 않으면서도 전환율과 고비점 탄화수소 선택도에 있어서 높은 값을 일정하게 유지하므로 피셔-트로프쉬 합성(Fischer-Tropsch Synthesis) 반응에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0088] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 3, 실시예 6 및 비교예 1의 촉매의 반응시간 60시간 동안의 CO 전환율 TOS(Time On Stream)를 나타낸 것으로서, 메조 골격을 비환원성 산화물로 치환하고, Al₂O₃를 구조 증진제로 함께 사용한 촉매의 경우에는 60시간의 반응시간 동안 상당히 안정적인 촉매 활성을 일정하게 유지함을 확인할 수 있다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 3, 실시예 6 및 비교예 1의 촉매의 결정구조를 확인한 XRD 측정결과를 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 3, 실시예 6 및 비교예 1의 촉매의 SEM 측정결과를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 실시예 3, 실시예 6 및 비교예 1의 촉매의 공극 지름에 대한 공극 부피를 비교한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0089] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] 제조예 1: 메조다공성 실리카(KIT-6)의 제조

[0092] 메조다공성 코발트-금속산화물 혼성 촉매 (meso-CoZr_{0.25}O_x, meso-CoAl_{0.25}O_x) 제조용 경질주형물질(Hard template)로 KIT-6를 사용하기 위해, 하기와 같이 KIT-6 제조하였다.

[0093] 수용액 내부에서 마이셀을 형성시켜 3차원 메조포러스 실리카 구조체를 만들어주는 구조 유도제로 플루로닉 p123 공중합체 16.0 g을 약 150 ml의 증류수에 섞은 후 증류수에 완전히 녹을 때까지 약하게 교반하였다. 이어서 37% 염산 수용액 25 ml를 428 ml의 증류수와 섞은 후 내부 온도를 35℃로 맞춰서 교반하였다. 상기 제조한 플루로닉 p123 공중합체 수용액이 증류수에 완전히 녹은 것을 확인 후 교반중인 염산 용액에 한 번에 부어 혼합하였다. 이후 약 10분 동안 혼합 용액을 교반한 후 16.0 g의 n-Butanol을 혼합용액에 추가로 교반하면서 첨가하였다. 35℃의 반응 온도를 유지하면서 1시간 추가 교반 후 34.4 g의 TEOS(Tetraethoxysilane)를 교반 중인 반응 용액에 한 번에 투입하였고 반응온도 35℃의 온도 하에서 24시간 동안 약하게 교반하면서 반응을 수행하였다.

[0094] 24시간의 교반이 완료된 후 반응 용액에 흰색의 실리카 침전이 생성된 것을 확인한 후 테프론 용기가 내장된 오토클레이브(autoclave)에 반응 용액을 옮겨 담고 교반 없이 약 100℃에서 하루 동안 자연적으로 발생하는 압력을 이용해 수열 합성 반응을 진행하였다. 수열 합성이 종료된 반응 용액은 완전히 냉각되기 전에 세척과정 없이

여과만 진행하였고, 여과 과정을 통해 잔여 용매를 충분히 제거 후 110 오븐에서 약 1시간 동안 건조하였다. 37% 염산 수용액 30 ml와 300 ml 에탄올의 혼합 용액을 제조하여 건조가 완료된 흰색 분말을 염산 용액과 섞은 후 약 2시간 동안 교반하여 구조형성제로 사용된 플루로닉 p123 공중합체 제거, 즉 surfactant extraction 과정을 수행하였다. 교반을 마친 후 여과 및 증류수를 이용한 세척 과정을 거치고 110 오븐에서 약 1 내지 2시간 동안 건조하였다. 건조 종료된 흰색 분말은 1 /min의 승온 속도로 550℃까지 승온 후 6시간 유지하며 소성 과정을 수행하였고, 최종적으로 매우 미세한 흰색 분말 형태의 KIT-6 메조다공성 실리카를 제조하였으며, 제조된 KIT-6의 비표면적은 631 m²/g인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 5.8 nm인 것으로 확인되었다.

[0096] **실시예 1: 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.25}O_x) 촉매의 제조**

[0097] 상기 제조예 1에서 제조된 KIT-6 10.0 g을 잔여 수분제거를 위해 110 오븐에서 약 1시간 동안 건조하였다. 코발트 전구체인 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cobalt nitrate hexahydrate, 97.0%) 9.5 g 및 지르코늄 전구체인 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트(Zirconium Nitrate Oxide Dihydrate, 99.0%) 2.3 g을 약 10.0 g의 증류수에 넣고 완전히 용해시켰다. 건조가 종료된 KIT-6 분말에 코발트와 지르코늄의 전구체 용액을 한 번에 부은 후 전구체 용액이 기공 내부로 잘 침투하도록 적당한 시간 동안 충분히 비벼주었다. 전구체 용액이 잘 섞인 선흥색의 KIT-6 분말은 용매인 증류수의 끓는점보다 낮은 온도 80 에서 약 12시간 동안 건조하여 용매인 물을 매우 천천히 증발시키는 과정을 거쳤다. 건조가 완료된 분말은 1 /min의 승온 속도로 550℃까지 승온 후 3시간 유지하며 소성 과정을 수행하였다.

[0098] 소성이 완료된 촉매는 KIT-6를 제거하기 위한 단계(template extraction)로 강염기 처리를 위해 2 M NaOH 수용액 제조를 하였다. 약 32.8 g의 NaOH 분말에 400 ml의 증류수를 넣고 완전히 녹여서 강염기 수용액을 제조하였고, 제조된 2 M NaOH 수용액 중 일부인 200 ml에 소성한 KIT-6와 혼합된 코발트지르코니아(meso-CoZr_{0.25}O_x incorporated to the KIT-6) 촉매 분말을 넣고 약 30분 동안 천천히 교반하였다. 30 분간의 교반 후 촉매 용액은 9000 rpm에서 10분 동안 원심 분리하여 염기 용액을 촉매와 분리 후 배출하였고 2 M NaOH 수용액 200 ml로 2차 세척을 거친 후 증류수와 아세톤으로 각각 2번씩 총 4회 추가적인 세척과정을 거쳤다. 생성된 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.25}O_x) 촉매의 분말이 매우 미세하므로 위의 세척과정은 여과기에서 행해진 것이 아니라 원심분리기를 이용하여 반복적으로 수행되었다. 세척을 마친 촉매는 상온에서 이틀 동안 건조한 후 수거하여 최종적으로 메조다공성 코발트 지르코니아 촉매를 제조하였다.

[0100] **실시예 2: Al₂O₃(5)/meso-CoZr_{0.125}O_x 촉매의 제조**

[0101] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.125}O_x) 촉매의 제조**

[0102] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 1.1 g 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 지르코니아 촉매 meso-CoZr_{0.125}O_x를 얻었다.

[0103] **(2) 단계 2: Al₂O₃(5)/meso-CoZr_{0.125}O_x 촉매의 제조**

[0104] 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.125}O_x) 촉매에 증진제 성분으로 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.125}O_x) 중량 대비 5.0 %의 알루미늄(Al₂O₃)를 담지하였다.

[0105] 알루미늄 전구체인 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate, 98.0%) 1.2 g을 약 2.0 g의 증류수에 녹였다. 준비된 3 g의 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.125}O_x) 촉매는 수분 제거를 위해 110℃ 오븐에서 약 1시간 동안 먼저 건조하였다. 건조가 완료된 메조다공성 코발트 지르코니아(meso-CoZr_{0.125}O_x) 촉매에 알루미늄 전구체 용액을 넣고 습식 함침법(wet impregnation)으로 알루미늄이 촉매 중량대비 5% 첨가된 메조다공성 코발트 지르코니아 촉매를 제조하였다. 알루미늄 전구체를 섞어 준 촉매 분말은 80℃ 오븐에서 약 12시간 동안 천천히 건조하여 용매인 증류수를 증발시켰다. 건조 완료된 촉매는 수거 후 1 /min의 승온 속도로 550 까지 승온 후 3시간 유지하며 소성 과정을 수행하여 촉매 제조를 완료하였다. 상기에서 제조된 촉매는 Al₂O₃(5)/meso-CoZr_{0.125}O_x 로 표기하였으며, 제조된 촉매의 비표면적은 73.4 m²/g인 것으로 확인되었고,

평균기공크기는 3.9 nm인 것으로 확인되었다.

[0107] **실시예 3: $Al_2O_3(5)/meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**

[0108] 상기 실시예 1에서 제조된 메조다공성 코발트 지르코니아($meso-CoZr_{0.25}O_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $Al_2O_3(5)/meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매를 얻었다.

[0109] 제조된 촉매의 비표면적은 $74.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 5.9 nm인 것으로 확인되었다.

[0111] **실시예 4: $Al_2O_3(5)-Pt(1)/meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**

[0112] 상기 실시예 3에서 얻은 3 g의 메조다공성 코발트 지르코니아($Al_2O_3(5)/meso-CoZr_{0.25}O_x$) 촉매는 수분 제거를 위해 110°C 오븐에서 약 1시간 동안 먼저 건조하였다. 건조가 완료된 메조다공성 코발트 지르코니아($Al_2O_3(5)/meso-CoZr_{0.25}O_x$) 촉매에 테트라 아민 플래티넘 나이트레이트(Tetraamineplatinum nitrate, 99.99 %) 0.06 g을 약 2.0 g의 증류수에 녹인 백금 전구체 용액을 넣고 습식 함침법(wet impregnation)으로 백금이 촉매 증량대비 5% 첨가된 메조다공성 코발트 지르코니아 촉매를 제조하였다. 백금 전구체를 섞어 준 촉매 분말은 80°C 오븐에서 약 12시간 동안 천천히 건조하여 용매인 증류수를 증발시켰다. 건조 완료된 촉매는 수거 후 1 /min의 승온 속도로 550°C 까지 승온 후 3시간 유지하며 소성 과정을 수행하여 $Al_2O_3(5)-Pt(1)/meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매를 얻었다. 제조된 촉매의 비표면적은 $55.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 7.2 nm인 것으로 확인되었다.

[0114] **실시예 5: $Al_2O_3(5)/meso-CoAl_{0.125}O_x$ 촉매의 제조**

[0115] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 알루미늄($meso-CoAl_{0.125}O_x$) 촉매의 제조**

[0116] 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate, 98.0%) 1.6 g를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 알루미늄($meso-CoAl_{0.125}O_x$) 촉매를 얻었다.

[0117] **(2) 단계 2: $Al_2O_3(5)/meso-CoAl_{0.125}O_x$ 촉매의 제조**

[0118] $Al_2O_3(5)/meso-CoZr_{0.125}O_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 알루미늄($meso-CoAl_{0.125}O_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $Al_2O_3(5)/meso-CoAl_{0.125}O_x$ 촉매를 얻었다.

[0119] 상기 촉매의 비표면적은 $68.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 4.7 nm인 것으로 확인되었다.

[0121] **실시예 6: $Al_2O_3(5)/meso-CoAl_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**

[0122] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 알루미늄($meso-CoAl_{0.25}O_x$) 촉매의 제조**

[0123] 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate, 98.0%) 3.2 g를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 알루미늄($meso-CoAl_{0.25}O_x$) 촉매를 얻었다.

[0124] **(2) 단계 2: $Al_2O_3(5)/meso-CoAl_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**

[0125] $Al_2O_3(5)/meso-CoZr_{0.125}O_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 알루미늄($meso-CoAl_{0.25}O_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $Al_2O_3(5)/meso-CoAl_{0.25}O_x$ 촉매를 얻었다.

[0126] 상기 촉매의 비표면적은 $46.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 5.5 nm 인 것으로 확인되었다.

[0128] **비교예 1: 메조다공성 코발트 ($\text{meso-Co}_3\text{O}_4$) 촉매의 제조**

[0129] 지르코늄 전구체 없이 코발트 전구체인 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(Cobalt nitrate hexahydrate, 97.0%) 9.5 g만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 ($\text{meso-Co}_3\text{O}_4$) 촉매를 얻었다. 상기 촉매의 비표면적은 $104 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 5.0 nm 인 것으로 확인되었다.

[0131] **비교예 2: $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoZr}_{0.375}\text{O}_x$ 촉매의 제조**

[0132] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 지르코니아($\text{meso-CoZr}_{0.375}\text{O}_x$) 촉매의 제조**

[0133] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 3.4 g 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 지르코니아($\text{meso-CoZr}_{0.375}\text{O}_x$) 촉매를 얻었다.

[0134] **(2) 단계 2: $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoZr}_{0.375}\text{O}_x$ 촉매의 제조**

[0135] $\text{meso-CoZr}_{0.25}\text{O}_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 지르코니아($\text{meso-CoZr}_{0.375}\text{O}_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoZr}_{0.375}\text{O}_x$ 촉매를 얻었다.

[0136] 상기 촉매의 비표면적은 $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 4.9 nm 인 것으로 확인되었다.

[0138] **비교예 3: $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoZr}_{0.5}\text{O}_x$ 촉매의 제조**

[0139] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 지르코니아($\text{meso-CoZr}_{0.5}\text{O}_x$) 촉매의 제조**

[0140] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 4.6 g 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 지르코니아($\text{meso-CoZr}_{0.5}\text{O}_x$) 촉매를 얻었다.

[0141] **(2) 단계 2: $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoZr}_{0.5}\text{O}_x$ 촉매의 제조**

[0142] $\text{meso-CoZr}_{0.25}\text{O}_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 지르코니아($\text{meso-CoZr}_{0.5}\text{O}_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoZr}_{0.5}\text{O}_x$ 촉매를 얻었다.

[0143] 상기 촉매의 비표면적은 $21.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것으로 확인되었고, 평균기공크기는 4.9 nm 인 것으로 확인되었다.

[0145] **비교예 4: $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoAl}_{0.5}\text{O}_x$ 촉매의 제조**

[0146] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 알루미늄($\text{meso-CoAl}_{0.5}\text{O}_x$) 촉매의 제조**

[0147] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트 6.5 g 를 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 알루미늄($\text{meso-CoAl}_{0.5}\text{O}_x$) 촉매를 얻었다.

[0148] **(2) 단계 2: $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoAl}_{0.5}\text{O}_x$ 촉매의 제조**

[0149] $\text{meso-CoZr}_{0.25}\text{O}_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 알루미늄($\text{meso-CoAl}_{0.5}\text{O}_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $\text{Al}_2\text{O}_3(5)/\text{meso-CoAl}_{0.5}\text{O}_x$ 촉매를 얻었다.

- [0151] **비교예 5: $Al_2O_3(5)/meso-CoLa_{0.5}O_x$ 촉매의 제조**
- [0152] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 란타니아($meso-CoLa_{0.5}O_x$) 촉매의 제조**
- [0153] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 란타넘 나이트레이트 헥사하이드레이트(Lanthanum nitrate hexahydrate, 99.99%) 7.4 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 란타니아($meso-CoLa_{0.5}O_x$) 촉매를 얻었다.
- [0154] **(2) 단계 2: $Al_2O_3(5)/meso-CoLa_{0.5}O_x$ 촉매의 제조**
- [0155] $meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 란타니아($meso-CoLa_{0.5}O_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $Al_2O_3(5)/meso-CoLa_{0.5}O_x$ 촉매를 얻었다.
- [0157] **비교예 6: $Al_2O_3(5)/meso-CoSm_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**
- [0158] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 사마리아($meso-CoSm_{0.25}O_x$) 촉매의 제조**
- [0159] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 사마리움 나이트레이트 헥사하이드레이트(Samarium nitrate hexahydrate, 99.9%) 3.8 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 사마리아($meso-CoSm_{0.25}O_x$) 촉매를 얻었다.
- [0160] **(2) 단계 2: $Al_2O_3(5)/meso-CoSm_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**
- [0161] $meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 사마리아($meso-CoSm_{0.25}O_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $Al_2O_3(5)/meso-CoSm_{0.25}O_x$ 촉매를 얻었다.
- [0163] **비교예 7: $Al_2O_3(5)/meso-CoMn_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**
- [0164] **(1) 단계 1: 메조다공성 코발트 망가니즈옥사이드($meso-CoMn_{0.25}O_x$) 촉매의 제조**
- [0165] 지르코늄 나이트레이트 옥사이드 다이하이드레이트를 2.3 g 첨가하는 대신 망가니즈 클로라이드 테트라하이드레이트(Manganese chloride tetrahydrate, 99.0%) 1.7 g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 메조다공성 코발트 망가니즈옥사이드($meso-CoMn_{0.25}O_x$) 촉매를 얻었다.
- [0166] **(2) 단계 2: $Al_2O_3(5)/meso-CoMn_{0.25}O_x$ 촉매의 제조**
- [0167] $meso-CoZr_{0.25}O_x$ 촉매 대신에 상기 단계 1에서 제조된 메조다공성 코발트 망가니즈옥사이드($meso-CoMn_{0.25}O_x$) 촉매를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 $Al_2O_3(5)/meso-CoMn_{0.25}O_x$ 촉매를 얻었다.
- [0169] **실험예**
- [0170] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 7의 촉매의 저온 피셔-트롭쉬 합성 반응을 확인하기 위하여 하기와 같이 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다.
- [0171] *반응은 $H_2/N_2/CO = 62.84/5.60/31.56$ 부피분율의 합성가스를 이용하여 진행되었으며, 반응조건은 $T=230-250$, $P=20$ bar, 공간속도는 $8000-24,000$ L/kg·cat./h에서 60시간 동안 진행되었으며, 반응 50시간 이후의 평균을 사용하여 촉매의 활성을 나타내었음.
- [0172] **비활성화도(%) = $[CO\ 전환율(최고) - CO\ 전환율(50시간)]/CO\ 전환율(최고) \times 100$

[0174] **실험예 1**

[0175] 상기 실시예 1 내지 3, 5, 6 및 비교예 1 및 2에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행하였다.

[0176] 반응을 수행하기에 앞서 400 , 33 cm³/min 유량의 H₂(5%)/N₂ 환원 가스 하에서 약 12시간 동안 환원 처리하였다.

[0177] 합성가스 압력 기준으로 20 bar, 공간속도 24000 L/kg cat./h, 240 의 고정층 반응기(Fixed bed reactor)에서 상기 제조된 촉매 0.1 g 및 희석제로 상용 puralox α-Al₂O₃를 1.0 g 혼합하여 넣은 후 합성가스(H₂+CO)를 약 39.999 ml/min 유량으로 흘려주면서 반응 실험을 수행하였다(표 1 참조). 반응은 연속 반응으로 약 60시간 동안 수행하였고, 가스 크로마토그래피를 이용해 1시간 간격으로 반응 수득물에 대한 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

[0179]

공간 속도 (L/kg cat./h)	고정층 반응기 온도 (℃)	희석비 (촉매:희석제)	합성가스 유량 (ml/min)
24,000	240	1:10	39,999

표 2

[0181]

구 분	촉매	CO 전환율 (카본몰%)*		비활성화도 (%)**	카본선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅₊ (카본몰%) (평균)
		최고	50시간반응후		
실시예 1	meso-CoZr _{0.25} O _x	100.0	100.0	0.0	8.6/7.5/79.5
실시예 2	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.125} O _x	99.8	95.6	4.2	12.5/9.2/75.9
실시예 3	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.25} O _x	100.0	100.0	0.0	9.4/6.8/80.1
실시예 5	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoAl _{0.125} O _x	97.9	90.5	7.6	6.3/5.4/87.5
실시예 6	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoAl _{0.25} O _x	100.0	84.8	15.2	12.2/8.9/77.7
비교예 1	meso-Co ₃ O ₄	99.5	27.8	72.1	5.0/10.0/85.0
비교예 2	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.375} O _x	7.2	2.8	61.1	19.9/17.6/62.5

[0183] **실험예 2**

[0184] 상기 실시예 3에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행하였다.

[0185] 아래 표 3과 같은 조건으로 수행하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 3

[0187]

공간 속도 (L/kg cat./h)	고정층 반응기 온도 (℃)	희석비 (촉매:희석제)	합성가스 유량 (ml/min)
24000	230	1:10	39.999

표 4

[0189]

구분	촉매	CO 전환율 (카본몰%)*		비활성화도 (%)**	카본선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅₊ (카본몰%) (평균)
		최고	50시간반응후		
실시예3	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.25} O _x	100.0	99.9	0.1	8.2/5.9/83.2

[0191]

실험예 3

[0192]

상기 실시예 3에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행하였다.

[0193]

아래 표 5와 같은 조건으로 수행하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

표 5

[0195]

공간 속도 (L/kg cat./h)	고정층 반응기 온도 (℃)	희석비 (촉매:희석제)	합성가스 유량 (ml/min)
24000	230	1:1	39.999

표 6

[0197]

구분	촉매	CO 전환율 (카본몰%)*		비활성화도 (%)**	카본선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅₊ (카본몰%) (평균)
		최고	50시간반응후		
실시예 3	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.25} O _x	98.8	70.3	28.8	8.5/17.4/74.1

[0199]

실험예 4

[0200]

상기 실시예 3 및 4에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행하였다.

[0201]

아래 표 7와 같은 조건으로 수행하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 7

[0203]

공간 속도 (L/kg cat./h)	고정층 반응기 온도 (℃)	희석비 (촉매:희석제)	합성가스 유량 (ml/min)
16000	230	1:1	26.666

표 8

[0205]

구 분	촉매	CO 전환율 (카본몰%)*		비활성화도 (%)**	카본선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅₊ (카본몰%) (평균)
		최고	50시간반응후		
실시예 3	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.25} O _x	99.6	98.0	1.6	12.5/19.7/67.8
실시예 4	Al ₂ O ₃ (5)-Pt(1)/ meso-CoZr _{0.25} O _x	98.8	75.5	23.6	8.3/17.5/74.2

[0207]

실험예 5

[0208]

상기 실시예 3, 6 및 비교예 3 내지 5에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행하였다.

[0209]

아래 표 9과 같은 조건으로 수행하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

표 9

[0211]

공간 속도 (L/kg cat./h)	고정층 반응기 온도 (℃)	희석비 (촉매:희석제)	합성가스 유량 (ml/min)
8000	250	1:1	13.333

표 10

[0213]

구 분	촉매	CO 전환율 (카본몰%)*		비활성화도 (%)**	카본선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅₊ (카본몰%) (평균)
		최고	50시간반응후		
실시예 3	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.25} O _x	99.9	99.8	0.1	12.1/12.0/75.9
실시예 6	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoAl _{0.25} O _x	99.9	98.8	0.1	15.8/11.9/72.3
비교예 3	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoZr _{0.5} O _x	20.2	12.9	36.1	3.9/17.1/79.0
비교예 4	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoAl _{0.5} O _x	28.3	13.5	52.2	4.8/21.0/74.2

비교예 5	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoLa _{0.5} O _x	40.7	11.8	71.0	1.9/13.1/85.0
-------	--	------	------	------	---------------

[0215] 실험예 6

[0216] 상기 비교예 6 및 7에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 실험을 수행하였다.

[0217] 아래 표 11와 같은 조건으로 수행하는 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 CO 전환율 및 탄화수소 선택도 반복분석을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.

표 11

[0219]

공간 속도 (L/kg cat./h)	고정층 반응기 온도 (°C)	희석비 (촉매:희석제)	합성가스 유량 (ml/min)
2400	250	1:10	39,999

표 12

[0221]

구 분	촉매	CO 전환율 (카본몰%)*		비활성화도 (%)**	카본선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅₊ (카본몰%) (평균)
		최고	50시간반응후		
비교예 6	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoSm _{0.25} O _x	9.7	6.5	33.0	9.7/13.8/76.5
비교예 7	Al ₂ O ₃ (5)/ meso-CoMn _{0.25} O _x	3.4	2.3	32.4	20.6/29.0/50.4

[0223] 상기 실험예 1 내지 6을 종합적으로 살펴보면, 표 2, 4, 6, 8, 10 및 12에 나타낸 바와 같이, 비환원성 산화물이 메조 골격(mesoporous framework)에 함께 치환되어 있는 메조다공성 코발트 산화물 촉매를 제조한 경우 및 이에 더하여 Al₂O₃가 2 내지 12 중량%로 함유되도록 함침된 메조다공성 코발트 산화물 촉매를 제조한 경우 대부분에서 높은 CO 전환율과 낮은 비활성화도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[0224] 반면, 비교예 1의 meso-Co₃O₄ 촉매처럼 메조 구조를 유지해 줄 수 있는 비환원성 산화물이 메조 골격(mesoporous framework)에 함께 치환되어 있지 않은 경우에는 환원시 혹은 반응시 메조구조 붕괴에 의한 촉매의 비활성화가 급격하게 진행되는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다.

[0225] 따라서, 단순하게 제조한 메조다공성 코발트 촉매(비교예 1)와 비교하여 비환원성 산화물(Zirconia, Alumina)을 메조 골격(mesoporous framework)에 함께 치환하고 Al₂O₃를 이용하여 촉매 표면에 함침 처리하는 경우에는 환원 분위기하에서도 메조 기공 구조의 유지가 가능하여 장시간 촉매의 활성을 안정적으로 확보할 수 있음을 알 수 있다.

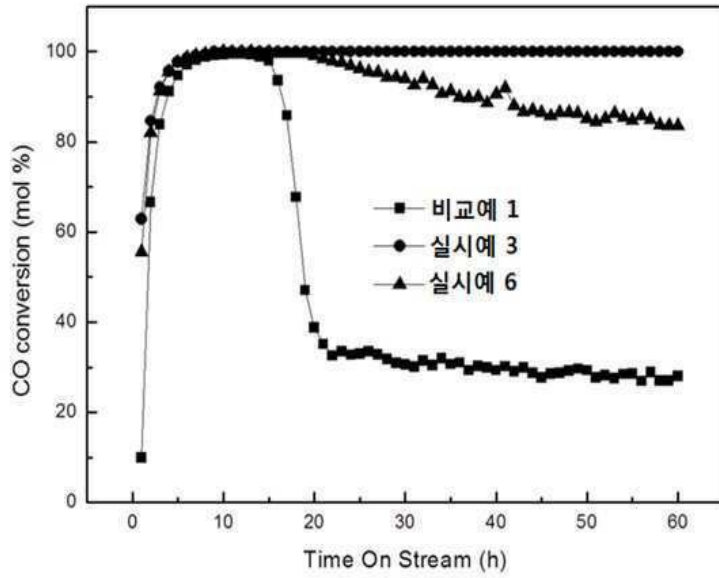
[0226] 또한, 비환원성 산화물로 Al 및 Zr 등의 산화물을 제조 과정에 첨가하여 메조구조의 붕괴를 막기 위하여 제조한 메조다공성 코발트-금속산화물 촉매, CoM_aO_b (M은 Zr 또는 Al이고, a 또는 b는 몰비이며, 각각 0.1 ≤ a ≤ 0.35 및 1.0 ≤ b ≤ 4.0)는 a가 상기 범위 내인 경우(실시예 1 내지 6)가 상기 범위를 초과하는 경우(비교예 2 내지 4)와 비교하여 우수한 활성 및 안정성을 보여 주었다.

[0227]

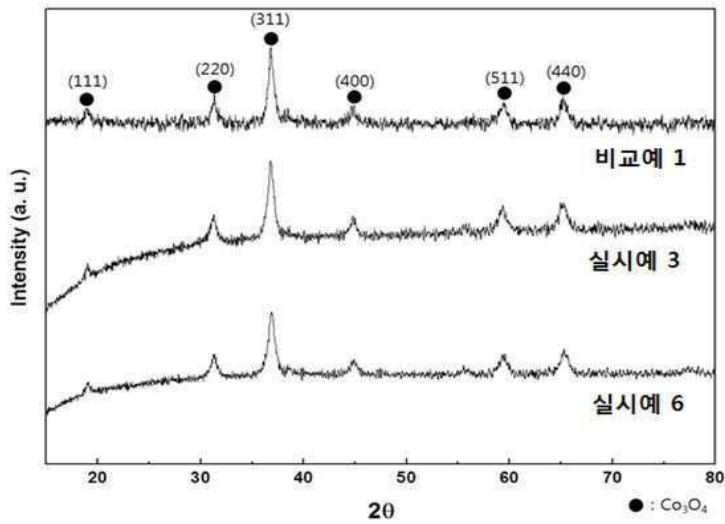
뿐만 아니라, 비환원성 금속 산화물로 La, Mn 및 Sm등을 사용한 경우 (비교예 5 내지 비교예 7)의 경우에도 본 발명에서 제시하는 활성 및 촉매의 안정성을 확보할 수 없음을 알 수 있다.

도면

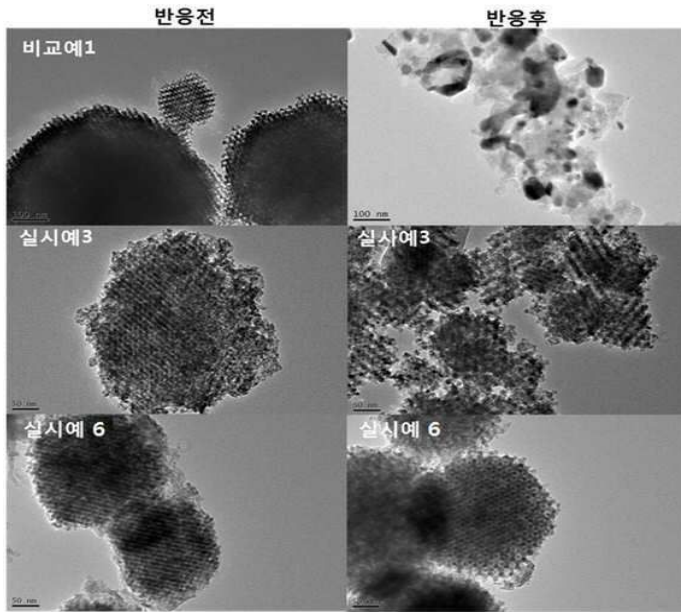
도면1



도면2



도면3



도면4

