



- (51) 국제특허분류:
C10G 2/00 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/004246
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 22일 (22.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0057395 2015년 4월 23일 (23.04.2015) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 34129 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **천동현 (CHUN, Dong Hyun)**; 34140 대전시 유성구 어은로 57, 136 동 1008 호, Daejeon (KR). **정현 (JUNG, Heon)**; 34124 대전시 유성구 엑스포로 339 번길 320, 5 동 402 호, Daejeon (KR). **홍성준 (HONG, Sung Jun)**; 34049 대전시 유성구 엑스포로 448, 410 동 107 호, Daejeon (KR). **박지찬 (PARK, Ji Chan)**; 35202 대전시 서구 만년남로 8, 101 동 805 호, Daejeon (KR). **이호태 (LEE, Ho Tae)**; 34152 대전시 유성구 덕명로 26, 105 동 1001 호, Daejeon (KR). **양정일 (YANG, Jung II)**; 34118 대전시 유성구 가정로 43, 105 동 1206 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **손민 (SON, Min)**; 06302 서울시 강남구 양재천로 163 6층 한얼국제특허사무소, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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.

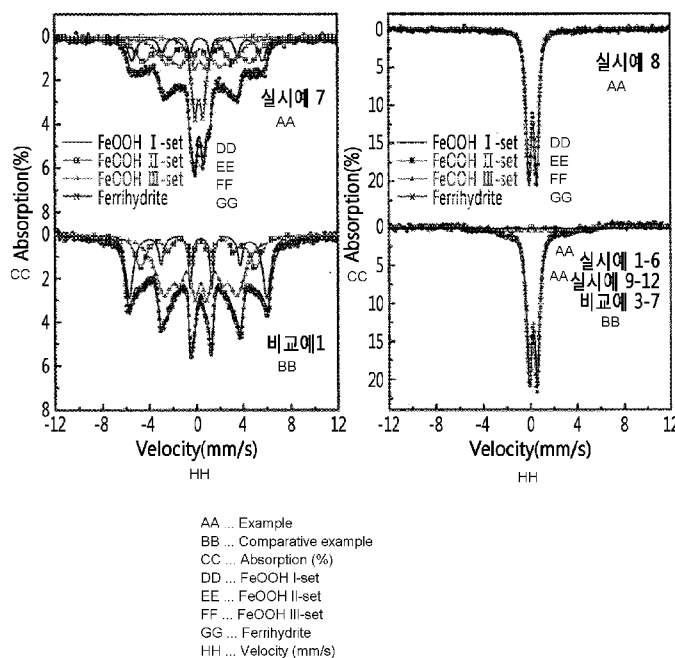
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID OR SOLID HYDROCARBONS FROM SYNTHESIS GAS VIA FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS WHICH DOES NOT CARRY OUT SEPARATE REDUCTION PRE-TREATMENT FOR CATALYST ACTIVATION

(54) 발명의 명칭: 촉매 활성화를 위해 별도의 환원 전처리를 수행하지 않는 피셔-트롭쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 제조하는 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing liquid or solid hydrocarbons from a synthesis gas via Fischer-Tropsch synthesis which does not carry out a separate reduction pre-treatment for catalyst activation. The method for producing liquid or solid hydrocarbons from a synthesis gas using Fischer-Tropsch synthesis according to the present invention comprises: a first step of applying an iron-based catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis in which the number of iron atoms in the ferrihydrite phase fraction equals 10 to 100% and the number of iron atoms in the hematite phase fraction equals 0 to 90%, with respect to 100% of the number of the iron atoms, to a Fischer-Tropsch synthesis reactor; and a second step of activating the catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis by a synthesis gas which is a reactant under the conditions of the Fischer-Tropsch synthesis and carrying out the Fischer-Tropsch synthesis by means of the activated catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis. As such, the present invention is capable of efficiently producing liquid or solid hydrocarbons from a synthesis gas via Fischer-Tropsch synthesis, even without a separate reduction pre-treatment.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 촉매 활성화를 위해 별도의 환원 전처리를 수행하지 않는 피셔-트롭쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법은 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 피셔-트롭쉬 합성반응기에 적용하는 제 1 단계; 및 피셔-트롭쉬 합성반응 조건하에서 반응물인 합성가스에 의해 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 활성화시키고 상기 활성화된 피셔-트롭쉬 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하는 제 2 단계를 포함하여 별도의 환원 전처리 없이도 피셔-트롭쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 효율적으로 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 촉매 활성화를 위해 별도의 환원 전처리를 수행하지 않는 피셔-트로프쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 제조하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 촉매 활성화를 위해 별도의 환원 전처리를 수행하지 않는 피셔-트로프쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 제조하는 방법, 이를 위한 촉매 및 상기 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 피셔-트로프쉬 합성반응은 1923년 독일의 화학자 피셔(Fischer)와 트롭쉬(Tropsch)가 석탄의 가스화에 의해 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한데서 처음 시작되었다. 피셔-트로프쉬 합성반응은 촉매를 사용하여 합성가스를 탄화수소로 전환하는 반응인데, 여기서 사용되는 촉매는 선택도가 높은 촉매일수록 일반적인 생산성의 지표인 탄소 수가 5 이상인 탄화수소의 생산성을 높이고, 전체적인 탄소 효율을 높일 수 있다.

[4]

- [5] 피셔-트로프쉬 합성반응에 활성을 보이는 물질로는 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 등의 VIII 그룹 금속물질이 보고되고 있다. 그 중에서 철(Fe) 계 촉매는 낮은 제조단가, 우수한 성능, 수성-가스전환반응 (WGS, Water-Gas Shift)에도 활성을 보인다는 점 때문에 석탄간접액화와 연계된 피셔-트로프쉬 합성반응에 특히 장점을 보인다.

[6]

- [7] FT 합성반응용 Fe계 촉매에서는 ϵ' - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$, χ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$ 등의 Fe계 탄화물이 활성종으로 알려져 있다. 그러나 제조 직후의 Fe계 촉매는 대부분 Fe계 산화물로 이루어져 있기 때문에, FT 합성반응을 수행하기 전에 CO를 포함한 환원성 가스를 이용하여 활성화 전처리를 반드시 수행하여야 한다.

[8]

- [9] 일반적으로는 철계 산화물 촉매는 압력과 무관하게 CO로만 구성된 환원가스에서는 환원이 잘 되나, 피셔-트로프쉬 합성반응 조건과 같이 고압의 합성가스 분위기에서는 환원이 잘 안된다.

[10]

- [11] 또한, Fe계 촉매에서는 FT 합성반응 중에 부산물로 발생하는 H_2O 및 CO_2 에 의해 활성종인 Fe계 탄화물이 재산화(re-oxidation) 및 탈탄화(de-carburization)될 가능성이 높기 때문에, 고환원성 및 고침탄성 촉매 개발이 매우 중요하다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명의 목적은 고환원성 및 고침탄성을 가져 별도의 환원 전처리가 필요하지 않은 피셔-트롭쉬 합성용 촉매의 제조방법, 이로부터 제조된 촉매, 및 상기 촉매를 사용하여 별도의 촉매 환원 전처리 없이 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하는 방법을 제공하는 것이다.

[14]

과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 제1양태는 피셔-트롭쉬 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 피셔-트롭쉬 합성반응기에 적용하는 제1단계; 및 피셔-트롭쉬 합성반응 조건하에서 반응물인 합성가스에 의해 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 활성화시키고 상기 활성화된 피셔-트롭쉬 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

- [16] 본 발명의 제2양태는 ferrihydrite 또는 ferrihydrite/goethite의 조합으로 구성된 제1 전구체로부터 철계 촉매를 제조하는 방법에 있어서, 상기 제1 전구체에 함유된 철 원자수 100%에 대하여, 상기 ferrihydrite에 함유된 철 원자수 10 내지 100% 및 상기 goethite에 함유된 철 원자수 0 내지 90%를 포함하는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [17] 본 발명의 제3양태는 철계 촉매로서, 부분적으로 수화된 철 수산화물을 포함하고, 상기 철계 촉매에 함유된 철 원자 100%에 대하여, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물에 함유된 철 원자는 10 내지 100%이고, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물의 결정립(crystallite) 크기는 2 내지 7 nm이고, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물은 초상자성 물질인 것을 특징으로 하는 철계 촉매를 제공한다.

[18]

- [19] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[20]

- [21] 본 발명에서는 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 사용하면, 피셔-트롭쉬 합성반응 조건과 같은 고압(1.0 ~ 3.0 MPa)에서도 반응물인 합성가스에 의해 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 활성화시킬 수 있으므로, 순수 CO 또는 저압(상압 ~ 0.5 MPa)의 합성가스를 이용하는 별도의 촉매 활성화 공정 없이, 피셔-트롭쉬 합성반응 조건하에 피셔-트롭쉬 합성용 철계 촉매를 활성화시킴과 동시에 활성화된 피셔-트롭쉬

합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행할 수 있다는 것을 처음으로 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한다.

[22]

[23] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따라 피셔-트롭시 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법은

[24] 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 피셔-트롭시 합성반응기에 적용하는 제1단계; 및

[25] 피셔-트롭시 합성반응 조건하에서 반응물인 합성가스에 의해 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 활성화시키고 상기 활성화된 피셔-트롭시 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 제2단계를 포함할 수 있다.

[26]

[27] 상기 제1단계는, 피셔-트롭시 합성반응 조건과 같은 고압에서도 반응물인 합성가스에 의해 활성화될 수 있는 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매로서, 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 철계 촉매를 피셔-트롭시 합성반응기에 적용하는 단계이다.

[28]

[29] 일반적으로 피셔-트롭시 합성을 위한 반응장치 형태로는 고정층 반응기(Fixed bed reactor), 슬러리 버블 컬럼 반응기(Slurry bubble column reactor, SBCR), 및 유동층 반응기(Fluidized bed reactor)가 있는데, 현재 상용화되어 있는 반응기는 고정층 반응기와 슬러리 버블 컬럼 반응기 두 가지 형태가 주를 이룬다. 피셔-트롭시 합성 반응기로서 슬러리 버블 컬럼 반응기는 고정층 반응기보다 열전달 효율이 높으며, 반응기의 축방향에 따라 압력강하 및 온도구배가 없고(즉, hot spot이 존재하지 않음), 운전중에도 촉매의 첨가/배출 및 재생이 가능할 뿐만 아니라, 고정층 반응기 보다 대용량의 FT 반응기 설계가 가능한 장점이 있다.

[30]

[31] 본 발명에서 사용되는 용어, ferrihydrite는 부분적으로 수화된 철의 산화-수산화물(iron oxy-hydroxide)로서 $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$)의 일반식으로 표현되는 철계 화합물을 의미할 수 있다. 즉, ferrihydrite는 철 원자 1몰에 대해 물 분자가 1몰 미만인, 부분적으로 수화된 철 수산화물을 총칭할 수 있다. 구체적으로, ferrihydrite는 $\text{Fe}_5\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_9\text{O}_2(\text{OH})_{23}$, $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_3\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ 등의 화학식으로 표현될 수 있으며, 이들 화학식은 본질적으로 동등하며 전술한 바와 같은 일반식 $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$)로 환산될 수 있다.

[32]

[33] 본 발명에서 사용되는 용어, hematite는 철의 산화물(iron oxide) 중의 하나로서

α -Fe₂O₃의 일반식으로 표현되는 철계 화합물을 의미할 수 있다. hematite는 사방 6면체 격자계(rhombohedral lattice system)로 결정화될 수 있으며, 철의 산화-수산화물(iron oxy-hydroxide) 중의 하나인 괴타이트(goethite)(일반식: α -FeOOH)가 산화되어 hematite로 전환될 수 있다.

[34]

[35] 상기 제2단계는, 고압일 수 있는 피셔-트롭시 합성반응 조건하에서 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 활성화시키고 상기 활성화된 피셔-트롭시 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 단계이다.

[36]

[37] 본 발명에 따른 피셔-트롭시 합성반응을 이용한 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법은 상기 제1단계에서 특정 상분율, 즉 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%을 갖는 철계 촉매를 반응기에 적용함으로써 이후 제2단계에서 피셔-트롭시 합성반응 조건과 같이 고압의 합성가스 분위기에서도 철계 촉매의 환원이 잘 이루어져 순수 CO 또는 저압(상압 ~ 0.5 MPa)의 합성가스 분위기에서의 별도의 활성화 전처리 과정 없이 곧바로 고압의 합성가스를 공급하여 활성화시키고 피셔-트롭시 합성반응을 수행할 수 있다. 따라서, 공정을 간단하게 수행할 수 있는 장점이 있다.

[38]

[39] ferrihydrite는 hematite에 비해 피셔-트롭시 합성 성능이 우수하며, 본 발명에서는 이러한 보다 우수한 촉매 성능을 갖는 ferrihydrite가 특정 상분율로 존재하여 결과적으로 별도의 활성화 전처리 없이도 효율적으로 피셔-트롭시 합성을 수행할 수 있다.

[40]

[41] 상기 철계 촉매의 활성화시 반응 압력은 피셔-트롭시 합성을 위한 반응 압력과 동일할 수 있다. 바람직하기로, 제2단계에서 반응 압력은 1 내지 3 MPa일 수 있다. 또한, 반응 압력 이외에 반응 온도 및 공간속도도 활성화시와 피셔-트롭시 합성시 동일할 수 있다. 바람직하기로, 상기 제2단계는 반응 온도 240 내지 300°C, 공간속도 2 내지 20 NL/g_(cat)/h에서 수행될 수 있다.

[42]

[43] 바람직하기로, 상기 합성가스는 H₂/CO가 0.7 내지 2.5이 되도록 조절한 것을 사용할 수 있다. 바람직하기로, 상기 합성가스는 전체 합성가스의 부피를 기준으로 0.1 내지 20%의 CO₂를 추가로 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[44]

[45] 또한, 본 발명에서는 상기한 바와 같이 고압의 합성가스 분위기에서도 철계 촉매의 환원이 잘 이루어져 낮은 압력 하에서의 별도의 활성화 전처리 과정 없이 곧바로 고압의 합성가스를 공급하여 활성화시키고 피셔-트롭시 합성반응을 수행할 수 있는 철계 촉매의 제조방법으로서, 상기 철계 촉매는 ferrihydrite 또는

ferrihydrite/goethite의 조합으로 구성된 제1 전구체로부터 제조하고, 이때 상기 제1 전구체에 함유된 철 원자수 100%에 대하여, 상기 ferrihydrite에 함유된 철 원자수 10 내지 100% 및 상기 goethite에 함유된 철 원자수 0 내지 90%를 포함하는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법을 제공할 수 있다.

[46]

[47] 바람직한 일 양태로서, 본 발명에 따른 철계 촉매의 제조방법은 하기 단계를 포함할 수 있다:

[48] a) 침전법에 의해 제조되는 상기 제1 전구체 내 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 수득하기 위한 침전시간을 선택하는 단계; 및

[49] b) 상기 단계에서 선택된 침전시간 하에 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 갖는 제1 전구체를 침전법을 통해 제조하는 단계.

[50]

[51] 또한, 본 발명에 따른 철계 촉매의 제조방법은 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:

[52] c) 상기 제1 전구체를 실리카와 혼화시키는 단계; 및

[53] d) 상기 실리카와 혼화된 제1 전구체를 건조 및 소성시키는 단계.

[54]

[55] 상기 단계 a)는, 상기 제1 전구체 내 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 수득하기 위한 파라미터로서 침전시간을 선택하는 단계이다.

[56]

[57] 본 발명에서 사용하는 용어, "침전시간"은 제1 전구체를 형성하는 금속의 염 수용액에 침전제를 첨가하여 침전을 유도하는 시간을 의미할 수 있으며, 침전제의 첨가 속도를 조절하여 침전시간을 조절할 수 있다.

[58]

[59] 본 발명에서는 제1 전구체를 형성하기 위해 금속의 염 수용액에 침전제를 첨가할 때 상기 침전제를 첨가하는 시간을 일정 범위로 조절함으로써 제1 전구체 내 ferrihydrite와 goethite의 분율을 조절할 수 있으며, 이와 같이 ferrihydrite와 goethite의 분율을 조절함에 따라 이후 소성 과정에서 goethite가 hematite로 전환되어 원하는 분율의 ferrihydrite와 hematite로 이루어진 철계 촉매를 얻을 수 있음을 발견하였다. 상기 goethite로부터 hematite로의 전환은 하기 반응식 1과 같이 일어날 수 있으며, 전환시 물이 생성되면서 메조 수준의 크기를 갖는 기공을 형성할 수 있다.

[60] [반응식 1]

[61] $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[62]

[63] 상기 단계 a)에서 선택된 침전시간은 20분 내지 20시간일 수 있다.

[64]

[65] 구체적으로, 본 발명에서는 침전시간을 각각 20분, 80분 및 5시간으로 조절한

경우 별도의 활성화 전처리 없이도 활성화 전처리를 수행한 경우와 동등 수준으로 피셔 트랩시 합성반응을 수행할 수 있음을 확인하였다(실시에 8, 실시예 1 및 실시예 7). 그러나, 침전시간이 20시간을 초과하는 경우 별도의 활성화 전처리를 수행하지 않으면 CO 전환율이 떨어지고 C₅₊ 생산성이 감소하는 것을 확인하였다(비교예 1 및 비교예 2).

[66]

[67] 이후 단계 b)에서는 상기 단계 a)에서 선택된 침전시간 하에 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 갖는 제1 전구체를 침전법으로 제조한다.

[68]

[69] 바람직한 일 실시 양태로서, 상기 단계 b)는 철의 염 수용액, 및 구리, 코발트, 망간 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 염 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조한 다음, 상기 혼합용액에 75 내지 85°C의 온도에서 20분 내지 20시간 동안 pH가 7 내지 9에 도달하도록 염기성 수용액을 첨가하여 수행할 수 있다.

[70]

[71] 상기 철의 염, 및 구리, 코발트, 망간 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 염으로는 질산염, 황산염 등을 사용할 수 있으며, 바람직하기로 상기 철의 염으로는 철의 3가 염 화합물을 사용할 수 있다.

[72]

[73] 상기 염기성 수용액은 침전제로서의 역할을 하며, 예를 들어 탄산나트륨 수용액을 사용할 수 있다.

[74]

[75] 상기 단계 c)는, 상기 단계 b)에서 제조한 제1 전구체를 일종의 지지체 역할을 할 수 있는 구조 조촉매(structural promoter)인 실리카와 혼화시키는 단계이다.

[76]

[77] 본 발명에서는 구조 조촉매로서 실리카(SiO₂)를 사용함으로써 제1 전구체 내에 존재하는 ferrihydrite가 이후 소성 과정에서 철 산화물인 hematite로 전환되지 않고 ferrihydrite 상을 그대로 유지시킬 수 있다. ferrihydrite는 낮은 열적 안정성을 가져 소성 과정 중에 하기 반응식 2와 같이 hematite로 쉽게 분해될 수 있다(도 3).

[78] [반응식 2]

[79] $1/9 \text{Fe}_9\text{O}_2(\text{OH})_{23} \rightarrow 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 23/18 \text{H}_2\text{O}$

[80]

[81] 그러나, 본 발명에서는 구조 조촉매로서 실리카(SiO₂)를 사용함으로써 소성 이후에도 ferrihydrite 상을 그대로 유지시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, 본 발명에서는 구조 조촉매로서 실리카 이외의 다른 구조 조촉매를 사용하는 경우에는 ferrihydrite 상을 그대로 유지시키기 어렵다는 점을 확인하였다.

[82]

[83] 구체적으로, 본 발명의 실시예에서는 구조 조촉매로서 실리카를 사용한

경우에는 ferrihydrite 상 분율이 그대로 유지되었으나(실시예 1), 구조 조촉매로서 실리카 이외의 다른 물질, 예를 들어 알루미나(Al_2O_3) 또는 지르코니아(ZrO_2)를 사용하거나 구조 조촉매 자체를 사용하지 않은 경우에는 ferrihydrite 상이 hematite로 전환되는 것을 확인하였다(비교예 3 내지 5).

[84]

[85] 바람직하기로, 상기 철(Fe)과 실리카(SiO_2)의 질량비는 $\text{Fe} : \text{SiO}_2 = 100 : 11$ 내지 27일 수 있다. 만일 상기 실리카(SiO_2)의 질량비가 상기 범위를 벗어나면 CO 전환율이 떨어지고 C_{5+} 생산성이 감소할 수 있다(비교예 6 및 비교예 7).

[86]

[87] 바람직한 일 실시 양태로서, 상기 단계 c)는 상기 제1 전구체 함유 슬러리에 실리카 또는 실리카 전구체를 첨가하여 수행할 수 있다.

[88]

[89] 본 발명에서, 상기 실리카는 흙실리카 또는 콜로이달 실리카일 수 있고, 상기 실리카 전구체는 규산칼륨일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[90]

[91] 바람직하기로, 상기 단계 c) 이전에 상기 제1 전구체 함유 슬러리를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이때 세척은 물을 사용하여 수행할 수 있다.

[92]

[93] 바람직하기로, 상기 단계 c)에서 상기 제1 전구체 함유 슬러리에, 실리카 또는 실리카 전구체 이외에, 알칼리금속 또는 알칼리토금속 중 적어도 하나의 금속의 염 수용액 또는 이들의 전구체 물질을 추가로 첨가할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 실시예에서는 탄산칼륨 수용액을 추가로 첨가하였다.

[94]

[95] 상기 단계 d)는, 상기 실리카에 혼화된 제1 전구체를 건조 및 소성시켜 제1 전구체 내 goethite를 hematite로 전환시키는 단계이다.

[96]

[97] 바람직한 일 실시 양태로서, 상기 단계 d)는 상기 실리카에 혼화된 제1 전구체를 건조하고 300 내지 600°C, 바람직하기로 300 내지 450°C의 대기분위기에서 1 내지 8시간 동안 소성하여 수행할 수 있다. 만일 상기 소성 온도가 300°C 미만일 경우에는 지지체이자 구조 조촉매로서의 역할을 하는 실리카에 의한 촉매의 물리적 강도 강화효과가 미미할 수 있고, 600°C 초과일 경우에는 ferrihydrite가 전부 hematite로 분해되어 상분율에서 최적치를 벗어날 수 있다. 또한 소성처리 시간이 1시간 미만일 경우에는 실리카에 의한 촉매의 물리적 강도 강화효과가 미미할 수 있고, 8시간 초과일 경우에는 시간증가에 따른 효과가 미미하여 경제적이지 않을 수 있다.

[98]

[99] 상기 건조는 분무건조법 또는 회전증발법으로 수행될 수 있다.

[100]

[101] 본 발명에 따른 철계 촉매의 제조방법으로 제조된 철계 촉매는 전술한 바와 같이 제1 전구체에 함유된 철 원자수 100%에 대하여, 상기 ferrihydrite에 함유된 철 원자수 10 내지 100% 및 상기 goethite에 함유된 철 원자수 0 내지 90%를 포함하도록 조절함으로써, 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 철계 촉매를 제조할 수 있어 별도의 활성화 전처리 없이도 피셔 트롭시 합성반응이 가능하게 할 수 있다.

[102]

[103] 또한, 본 발명은 별도의 활성화 전처리 없이도 피셔 트롭시 합성반응이 가능하게 하는 철계 촉매로서, 전술한 바와 같이 부분적으로 수화된 철 수산화물을 포함하고, 상기 철계 촉매에 함유된 철 원자 100%에 대하여, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물에 함유된 철 원자는 10 내지 100%이고, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물의 결정립(crystallite) 크기는 2 내지 7 nm이고, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물은 초상자성 물질인 것을 특징으로 하는 철계 촉매를 제공할 수 있다. 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물은 ferrihydrite일 수 있다.

[104]

[105] 상기 철계 촉매는 2 내지 7 nm 수준의 작은 결정립 크기를 가지며(도 3) 100°C 이하의 환원 개시 온도를 갖는 ferrihydrite가 주요한 상을 이루고 있어 압력과 무관하게 합성가스 분위기에서 환원성이 우수하여 별도의 활성화 전처리 없이도 피셔 트롭시 합성반응을 가능하게 하는 장점이 있다.

[106]

발명의 효과

[107] 본 발명에 따른 촉매는 ferrihydrite 또는 ferrihydrite/hematite의 조합으로 구성되어 있고, 상기 철계 촉매에 함유된 철 원자수 100%에 대하여, 상기 ferrihydrite에 함유된 철 원자수 10 내지 100%, 상기 hematite에 함유된 철 원자수 0 내지 90%를 포함하며, 상기 철계 촉매는 환원 전처리를 수행하지 않고 피셔-트로프쉬 합성반응에 직접 적용이 가능한 장점이 있다.

[108]

도면의 간단한 설명

[109] 도 1은 표 1에 표시된 상분율 결과를 도출한 각 철계 촉매의 피스바우어 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[110] 도 2는 실시예 1-12 및 비교예 1-7 (비교예 2 미도시)에서 제조된 제 1 전구체의 상분율을 피스바우어 분광법에 의해 분석한 결과이다.

[111] 도 3은 (a)는 실시예 13 및 비교예 8의 제1 전구체, (b)는 실시예 13의 촉매, (c)는 비교예 8의 촉매에 대한 XRD 분석 결과이다.

[112] 도 4는 본 발명에 따라 제조된 촉매로서 실시예 13의 촉매의 형태를

투과전자현미경(TEM)의 고분해능(HRTEM) 모드로 관찰한 결과이다.

[113]

발명의 실시를 위한 형태

[114] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[115]

[116] 실시예 1

[117] 2몰 농도의 질산철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 수용액 및 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 상기 혼합용액에 약 80°C 의 온도에서 약 80분 동안 pH가 8에 도달하도록 2몰 농도의 탄산나트륨(Na_2CO_3) 수용액을 첨가하여, 고형 침전물 내 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite:goethite = 77%:23%의 상분율로 구성된 제 1 전구체를 얻었다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흡드실리카(Fumed Silica, SiO_2) 및 탄산칼륨(K_2CO_3) 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흡드실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:20$ 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법(Spray-Drying)을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : hematite = 82% : 18%의 상분율로 구성된 철계 촉매를 얻었다.

[118]

[119] 실시예 2

[120] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조한 다음, 회전증발법(Rotary Vacuum Evaporation)을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[121]

[122] 실시예 3

[123] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흡드실리카 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흡드실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:13$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[124]

[125] 실시예 4

[126] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흙드실리카 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흙드실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:25$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[127]

[128] 실시예 5

[129] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 콜로이달 실리카(Colloidal Silica, SiO_2) 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 콜로이달 실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:20$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[130]

[131] 실시예 6

[132] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 질량비로 $\text{K}:\text{SiO}_2 = 5:20$ 수준인 규산칼륨(Potassium Silicate) 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리 및 규산칼륨의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:20$ 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[133]

[134] 실시예 7

[135] 2몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80°C 의 온도에서 5.3시간 동안 pH가 8에 도달하도록 2몰 농도의 탄산나트륨 수용액을 첨가하여, 고품 침전물 내 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : goethite = 19% : 81%의 상분율로 구성된 제 1 전구체를 얻었다. 상기 제 1 전구체를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를

건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : hematite = 19% : 81%의 상분율로 구성된 철계 촉매를 얻었다.

[136]

[137] 실시예 8

[138] 2몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80°C의 온도에서 약 20분 동안 pH가 8에 도달하도록 2몰농도의 탄산나트륨 수용액을 첨가하여, ferrihydrite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 제 1 전구체를 얻었다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흙드실리카 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흙드실리카의 사용량은 질량비로 Fe:Cu:K:SiO₂ = 100:5:5:13 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, ferrihydrite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[139]

[140] 실시예 9

[141] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 450°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[142]

[143] 실시예 10

[144] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 300°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[145]

[146] 실시예 11

[147] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 1시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[148]

[149] 실시예 12

[150] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의

대기분위기에서 2시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[151]

[152] 실시예 13

[153] 실시예 8과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, ferrihydrite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[154]

[155] 실시예 14

[156] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흙드실리카 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흙드실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe:Cu:K:SiO}_2 = 100:5:4:16$ 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[157]

[158] 비교예 1

[159] 2몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80°C의 온도에서 21.3시간 동안 pH가 8에 도달하도록 2몰 농도의 탄산나트륨 수용액을 첨가하여, goethite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 제 1 전구체를 얻었다. 상기 제 1 전구체를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[160]

[161] 비교예 2

[162] 0.25몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80°C의 온도에서 42.7시간 동안 pH가 8에 도달하도록 0.25몰농도의 탄산나트륨 수용액을 첨가하여, goethite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 제 1 전구체를 얻었다. 상기 제 1 전구체를 이용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[163]

[164] 비교예 3

[165] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 질산알루미늄($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 수용액 및 질산칼륨(KNO_3) 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 질산칼륨 및 질산알루미늄의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 100:5:5:20$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[166]

[167] 비교예 4

[168] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 지르코늄 아세테이트($\text{Zr}^{x+} \cdot x\text{CH}_3\text{OOH}$) 수용액 및 질산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 질산칼륨 및 지르코늄아세테이트의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{ZrO}_2 = 100:5:5:20$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[169]

[170] 비교예 5

[171] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리 및 탄산칼륨의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K} = 100:5:5$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여 hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[172]

[173] 비교예 6

[174] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흙드실리카 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흙드실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:6$ 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C 의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[175]

[176] **비교예 7**

[177] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 포함하고 있는 침전 슬러리는 증류수를 이용하여 여과 및 세척을 하여 잔류 나트륨을 충분히 제거하였고, 세척된 침전 슬러리에 흠드실리카 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흠드실리카의 사용량은 질량비로 $\text{Fe}:\text{Cu}:\text{K}:\text{SiO}_2 = 100:5:5:31$ 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[178]

[179] **비교예 8**

[180] 실시예 8과 동일한 방법으로 제 1 전구체를 제조하였다. 상기 제 1 전구체를 이용하여 비교예 5와 동일한 방법으로 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400°C의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[181]

[182] **실험예 1: 제조된(as prepared) 촉매의 특성 분석**

[183] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 8의 방법으로 제조된 촉매의 상분율을 뫼스바우어 분광법(Mossbauer spectroscopy)으로 분석하였다.

[184] 그 결과를 제외하고 도 1에 도시하였고, 도 1의 뫼스바우어 분광법 결과를 바탕으로 상분율을 계산하여, 대표적으로 실시예 1, 7 및 8과 비교예 1의 상분율 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[185] [표1]

	상분율 (%)	
	Ferrihydrite	Hematite
실시예 1	82%	18%
실시예 7	19%	81%
실시예 8	100%	0%
비교예 1	0%	100%

[186]

[187] 실시예 2 내지 6, 실시예 9 내지 12, 실시예 14 및 비교예 6 및 7의 방법으로 제조된 촉매의 상분율은 오차범위 $\pm 5\%$ 이내 수준에서 실시예 1과 동일한 값을 나타내었고, 실시예 13의 방법으로 제조된 촉매는 실시예 8과 동일한 값을 나타내었다.

[188] 또한 비교예 2 내지 5 및 비교예 8의 방법으로 제조된 촉매의 상분율은 비교예 1과 동일한 값을 나타내었다.

[189]

[190] 상기 결과로부터 실시예 1 내지 13의 방법으로 제조된 촉매는 ferrihydrite 및 hematite의 조합으로 구성되어 있고, 각 상이 포함하고 있는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : hematite = 10-100% : 0-90%의 상분율로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 반면 비교예 1 내지 5 및 비교예 8은 hematite 100%로 구성되어 있어 상분율이 상기의 최적치를 벗어나 있음을 확인할 수 있다.

[191]

[192] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 8의 방법으로 제조된 제 1 전구체의 상분율을 피스바우어 분광법에 의해 분석하였다. 그 결과로서 비교예 2의 결과를 제외하고 도 2에 도시하였고, 도 2의 피스바우어 분광법 결과를 바탕으로 상분율을 계산하여 하기 표 2에 기재하였다.

[193] [표2]

	상분율 (%)	
	Ferrihydrite	Goethite
실시예 1 내지 6 실시예 9 내지 12 실시예 14 비교예 3 내지 7	77%	23%
실시예 7	19%	81%
실시예 8 및 13 비교예 8	100%	0%
비교예 1	0%	100%

[194]

[195] 비교예 2의 방법으로 제조된 제 1 전구체의 상분율은 비교예 1과 동일한 값을 나타내었다.

[196]

[197] 상기 표 1 및 표 2에서 실시예 1 내지 14와 비교예 1을 비교한 경우, 실시예 1 내지 14에서와 같이 각 상이 포함하고 있는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite:hematite = 10~100%:0~90%의 상분율로 구성되어 있는 촉매를 제조하기 위해서는 제 1 전구체에서 각 상이 포함하고 있는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite:goethite = 10~100%:0~90%이 되어야 함을 확인할 수 있다. 비교예 1과 같이 제 1 전구체가 goethite 100% 구성되어 있을 경우, 촉매의 상분율이 상기 표 1의 최적치를 벗어난 hematite 100%임을 확인할 수 있다. 또한 상기 표 1 및 표 2에서 실시예 1 내지 14와 비교예 3 내지 5를 비교할 경우, 실시예 1 내지 14에서와 같이 각 상이 포함하고 있는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite:hematite = 10~100%:0~90%의 상분율로 구성되어 있는 촉매를

제조하기 위해서는 구조 조촉매로 SiO_2 의 첨가가 필수적임을 확인할 수 있다. 비교예 3 내지 5 및 비교예 8과 같이 구조 조촉매로 Al_2O_3 또는 ZrO_2 를 첨가하거나 구조 조촉매를 첨가하지 않을 경우, 촉매의 상분율이 상기 표 1의 최적치를 벗어난 hematite 100%임을 확인할 수 있다.

[198]

[199] 실험예 2: 촉매 환원 전처리 없이 피셔 트롭시 합성 반응 수행 및 촉매 성능 분석

[200] 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 7의 방법으로 제조된 철계 촉매를 실험실급 고정층 반응기(촉매 사용량: 0.1 ~ 1.0 g)에 넣고 상기 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, $\text{GHSV} = 2.8 \text{ NL/g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 온도 = 275°C 및 압력 = 1.5 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 3에 기재하였다.

[201]

[202] [표3]

	CO 전환 율 (%)	CO ₂ 선택 도(%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성(g/ g _(cat) -h)
			CH ₄	C2-C4	C5+				
					C5-C11	C12-C18	C19+	Total	
실시예1	67.7	41.9	6.34	15.0	18.3	17.3	43.1	78.7	0.271
실시예2	67.1	41.5	5.56	16.2	18.7	17.2	42.4	78.2	0.268
실시예3	81.2	44.8	6.33	17.1	15.6	15.8	45.3	76.6	0.290
실시예4	58.8	36.0	3.43	9.46	15.2	16.9	55.0	87.1	0.309
실시예5	69.2	42.9	5.24	15.8	15.5	15.4	48.0	79.0	0.275
실시예6	77.4	44.6	5.30	15.5	11.0	12.8	55.5	79.2	0.288
실시예7	73.4	41.0	3.58	10.1	12.3	16.6	57.4	86.3	0.305
실시예8	78.9	46.4	5.96	15.8	15.3	15.6	47.3	78.2	0.296
실시예9	68.2	43.4	5.28	16.0	16.0	16.5	46.3	78.8	0.261
실시예10	64.0	44.1	5.55	16.5	17.4	16.4	44.1	78.0	0.260
실시예11	67.3	40.5	5.26	145.8	17.6	16.6	44.8	79.0	0.262
실시예12	68.1	41.1	5.23	15.5	17.9	16.5	44.9	79.3	0.274
실시예13									
실시예14	75.3	43.4	5.86	17.1	17.3	16.4	43.4	77.1	0.284
비교예1	36.4	43.0	5.03	13.5	11.3	14.2	56.0	81.4	0.134
비교예2	18.6	46.8	6.57	15.9	12.7	16.1	48.7	77.5	0.0729
비교예3									
비교예4	6.08	17.6	-	-	-	-	-	-	-
비교예5	5.00	35.7	-	-	-	-	-	-	-
비교예6	15.6	39.7	7.04	13.0	9.40	10.6	59.9	79.9	0.0719
비교예7	30.0	30.3	5.84	13.3	18.1	18.2	44.6	80.9	0.137
비교예8									

[203]

[204] 상기 표 3으로부터 실시예 1 내지 12에 의해 제조된 촉매는 비교예 1 내지 7에 의해 제조된 촉매에 비해 현저히 우수한 CO 전환율 및 C₅₊ 탄화수소 생산성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[205] 또한 상기 표 3의 비교예 6, 7의 결과로부터 구조 조촉매의 함량이 최적치인 Fe:SiO₂ = 100:11-27 중량비를 벗어날 경우, 우수한 촉매성능을 얻을 수 없음을 확인할 수 있다.

[206]

[207] 실시예 1의 방법으로 제조된 철계 촉매를 실험실급 고정층 반응기(촉매 사용량: 0.1 ~ 1.0 g)에 넣고 상기 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 H₂/CO = 2.0, GHSV = 4.2 NL/g_(cat)-h, 온도 = 275°C 및 압력 = 1.5 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 4에 기재하였다.

[208] [표4]

	CO 전환 율 (%)	CO ₂ 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성(g/g (cat)-h)
			CH ₄	C2-C 4	C5+				
					C5-C11	C12-C1 8	C19+	Total	
실시예1	70.6	26.6	1.57	6.13	8.00	16.0	68.3	92.3	0.344

[209]

[210] 실시예 1 및 7의 방법으로 제조된 철계 촉매를 실험실급 고정층 반응기(촉매 사용량: 0.1 ~ 1.0 g)에 넣고 상기 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 H₂/CO = 1.0, GHSV = 5.6 NL/g_(cat)-h, 온도 = 275°C 및 압력 = 3.0 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 5에 기재하였다.

[211] [표5]

	CO 전환 율 (%)	CO ₂ 선택 도(%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성(g/g (cat)-h)
			CH4	C2-C4	C5+				
					C5-C1 1	C12-C1 8	C19+	Total	
실시예1	66.6	41.8	3.73	11.9	16.1	20.3	48.0	84.4	0.569
실시예7	74.2	41.1	3.96	12.41	16.1	20.5	47.0	83.6	0.619

[212]

[213] 실시예 7의 방법으로 제조된 철계 촉매를 실험실급 고정층 반응기(촉매 사용량: 0.1 ~ 1.0 g)에 넣고 상기 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지

않고 $H_2/CO = 1.0$, $GHSV = 11.2 \text{ NL/g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 온도 = 275°C 및 압력 = 3.0 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 6에 기재하였다.

[214] [표6]

	CO 전환 율 (%)	CO ₂ 선택 도(%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성(g/g(cat)-h)
			CH ₄	C2-C 4	C5+				
					C5-C11	C12-C1 8	C19+	Total	
실시예7	41.8	38.8	3.26	13.2	9.67	13.3	60.6	83.6	0.734

[215]

[216] 실시예 14의 방법으로 제조된 철계 촉매를 파일릿급 슬러리기포탑 반응기(촉매 사용량: 20 ~ 200 kg)에 넣고 상기 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 합성가스 내 CO₂ 함량 = 11%, $H_2/CO = 1.0$, $GHSV = 10 \text{ NL/g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 온도 = 275°C 및 압력 = 1.8 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 7에 기재하였다.

[217] [표7]

	CO 전환율 (%)	CO ₂ 선택도(%)	탄화수소 분포 (wt%)			C5+ 탄화수소 생산성(g/g _(cat) -h)
			CH ₄	C2-C4	C5+	
실시예14	79.7	34.2	6.08	12.5	81.4	0.713

[218]

[219] 실시예 1, 3 내지 6의 방법으로 제조된 철계 촉매를 실험실급 고정층 반응기(촉매 사용량: 0.1 ~ 1.0 g)에 넣고 상기 촉매에 대하여 합성가스(H_2+CO)를 이용하여 $H_2/CO = 1.0$, $GHSV = 2.8 \text{ NL/g}_{(\text{cat})}\text{-h}$, 온도 = 280°C , 압력 = 상압 및 시간 = 20 h 조건에서 별도의 환원 전처리를 수행한 후, 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 8에 기재하였다.

[220] [표8]

	CO 전환 율 (%)	CO ₂ 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성(g/ g _(cat) -h)
			CH ₄	C2-C 4	C5+				
					C5-C11	C12-C1 8	C19+	Total	
실시예1	86.7	43.7	10.6	26.9	29.5	13.7	19.4	62.5	0.258
실시예3	83.9	46.2	7.77	21.3	20.4	15.6	34.9	71.0	0.264
실시예4	77.3	44.1	12.2	26.2	33.6	14.7	13.3	61.6	0.219
실시예5	87.7	43.2	9.76	24.4	25.3	15.5	25.1	65.9	0.263
실시예6	87.9	45.1	9.58	23.9	23.0	14.1	29.4	66.6	0.268

[221]

[222] 상기 표 3 내지 표 8로부터 실시예 1, 3 내지 6의 방법으로 제조된 철계 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행할 경우, 별도의 환원 전처리를 수행한 경우에 비해 CO 전환율은 다소 낮아지지만 탄화수소 내 C₅₊ 탄화수소의 분포가 현저히 높일 수 있음을 확인할 수 있다. 그 결과, 실시예 1, 3 내지 6의 방법으로 제조된 철계 촉매는 별도의 환원 전처리를 수행하지 않아도 별도의 환원 전처리를 수행한 경우와 유사하거나 다소 우수한 C₅₊ 탄화수소 생산성을 나타내었다.

[223] 즉, 상기 표 3 내지 표 8로부터 본 발명의 촉매를 이용하여 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행할 경우, 별도의 환원 전처리를 수행하지 않아도 별도의 환원 전처리를 수행한 경우 이상의 우수한 성능을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[224]

[225] 실험예 3: 구조 조촉매에 의한 촉매 상 변화 분석

[226] 구조 조촉매 사용 여부가 촉매 상에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 본 발명에 따라 제조된 촉매로서 실시예 13과 구조 조촉매를 사용하지 않고 제조한 비교예 8의 촉매의 결정 구조를 Cu K α 광원을 사용하는 Rigaku DMAX-2500을 이용하여 X-선 회절법(XRD)으로 분석하였다. 또한, 실시예 13 및 비교예 8에 대하여 소성 전(제1 전구체)과 후(촉매)에 각각 XRD 분석을 실시하였다.

[227] 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[228] 도 3에서, (a)는 실시예 13 및 비교예 8의 제1 전구체, (b)는 실시예 13의 촉매, (c)는 비교예 8의 촉매에 대한 결과이다.

[229] 도 3를 통해, 비교예 8의 제1 전구체(a)는 소성 이전에는 ferrihydrite 패턴을 나타내었으나, 소성 이후 촉매(c)로 제조됨에 따라 hematite와 거의 동일한 XRD 패턴을 나타냄을 확인할 수 있다. 이를 통해 ferrihydrite 상이 열적 안정성이 떨어져 소성 과정 중에 hematite로 쉽게 분해될 수 있음을 알 수 있다.

- [230] 그러나, 도 3b에서 확인할 수 있듯이, 구조 조촉매로서 실리카를 사용한 실시예 13의 경우 ferrihydrite 상이 그대로 유지되는 것을 알 수 있다.
- [231]
- [232] 더 나아가, 본 발명에 따라 제조된 촉매로서 실시예 13의 촉매의 형태를 투과전자현미경(TEM)의 고분해능(HRTEM) 모드로 관찰하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [233] 도 4을 통해, 본 발명에 따라 제조된 촉매는 수 나노미터 수준, 구체적으로 2 내지 7 nm 정도의 크기를 갖는 작은 결정립(crystallite)을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 피셔-트롭시 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,
철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 피셔-트롭시 합성반응기에 적용하는 제1단계; 및
피셔-트롭시 합성반응 조건하에서 반응물인 합성가스에 의해
피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 활성화시키고 상기 활성화된
피셔-트롭시 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는
제2단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 피셔-트롭시 합성반응기는 슬러리 버블 컬럼 반응기인 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, ferrihydrite는 $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$)인 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 철계 촉매의 활성화시 반응 압력은 1 내지 3 MPa인 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 제2단계는 반응 온도 240 내지 300°C, 반응 압력 1 내지 3 MPa, 공간속도 2 내지 20 $\text{NL/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 에서 수행되는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 합성가스는 H_2/CO 가 0.7 내지 2.5가 되도록 조절된 것을 사용하는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 7] ferrihydrite 또는 ferrihydrite/goethite의 조합으로 구성된 제1 전구체로부터 철계 촉매를 제조하는 방법에 있어서,
상기 제1 전구체에 함유된 철 원자수 100%에 대하여,
상기 ferrihydrite에 함유된 철 원자수 10 내지 100% 및 상기 goethite에 함유된 철 원자수 0 내지 90%를 포함하는 것을 특징으로 하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
a) 침전법에 의해 제조되는 상기 제1 전구체 내 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 수득하기 위한 침전시간을 선택하는 단계; 및
b) 상기 단계에서 선택된 침전시간 하에 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 갖는 제1 전구체를 침전법을 통해 제조하는 단계를 포함하는 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
c) 상기 제1 전구체를 실리카와 혼화시키는 단계; 및
d) 상기 실리카에 혼화된 제1 전구체를 건조 및 소성시키는 단계를 추가로 포함하는 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,

상기 선택된 침전시간은 20분 내지 20시간인 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

[청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 단계 b)는 철의 염 수용액, 및 구리, 코발트, 망간 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 금속의 염 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조한 다음, 상기 혼합용액에 75 내지 85°C의 온도에서 20분 내지 20시간 동안 pH가 7 내지 9에 도달하도록 염기성 수용액을 첨가하여 수행하는 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

[청구항 12] 제9항에 있어서,
철(Fe)과 실리카(SiO_2)의 질량비는 $\text{Fe} : \text{SiO}_2 = 100 : 11$ 내지 27인 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

[청구항 13] 제9항에 있어서, 상기 단계 c)는
상기 제1 전구체 함유 슬러리에 실리카 또는 실리카 전구체를 첨가하여 수행하는 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 실리카는 흙드실리카 또는 콜로이달 실리카이고, 상기 실리카 전구체는 규산칼륨인 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

[청구항 15] 제9항에 있어서, 상기 단계 d)는
상기 실리카에 혼화된 제1 전구체를 건조하고 300 내지 600°C의 대기분위기에서 1 내지 8시간 동안 소성하여 수행하는 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

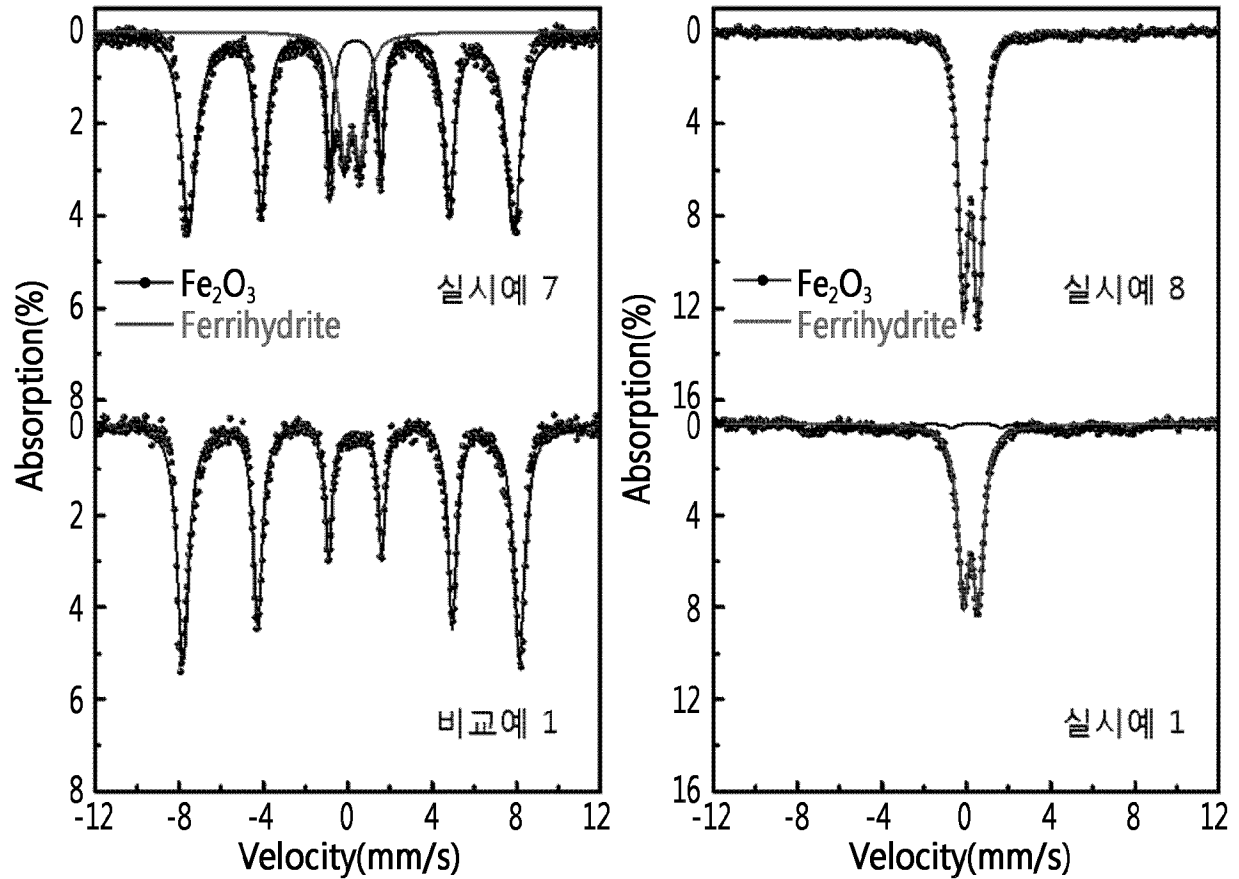
[청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 건조는 분무건조법 또는 회전증발법으로 수행되는 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

[청구항 17] 제7항에 있어서, 철 원자수 100%에 대하여 ferrihydrite의 상분율 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분율 중 철 원자수가 0 내지 90%인 철계 촉매를 제조하는 것이 특징인 철계 촉매의 제조방법.

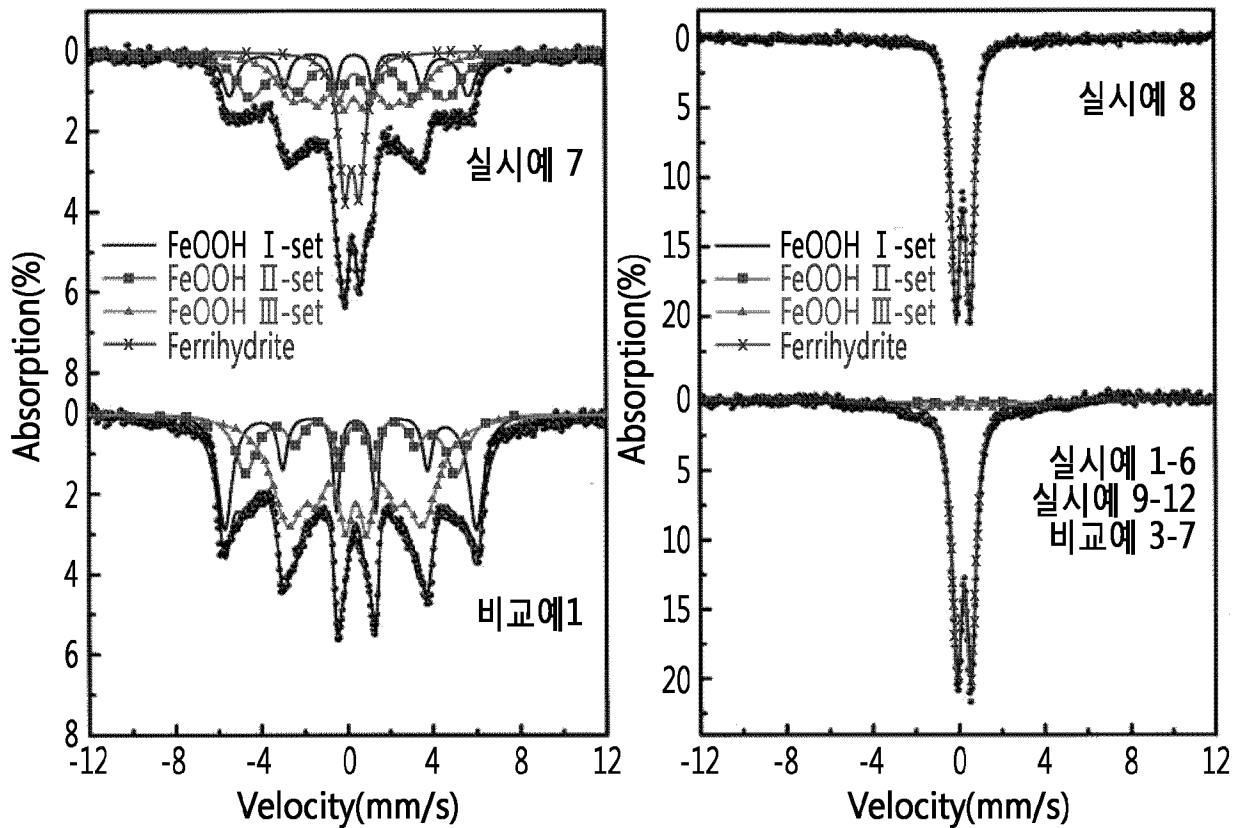
[청구항 18] 철계 촉매로서,
부분적으로 수화된 철 수산화물을 포함하고,
상기 철계 촉매에 함유된 철 원자 100%에 대하여, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물에 함유된 철 원자는 10 내지 100%이고,
상기 부분적으로 수화된 철 수산화물의 결정립(crystallite) 크기는 2 내지 7 nm이고,
상기 부분적으로 수화된 철 수산화물은 초상자성 물질인 것을 특징으로 하는 철계 촉매.

[청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 부분적으로 수화된 철 수산화물은 ferrihydrite인 것이 특징인 철계 촉매.

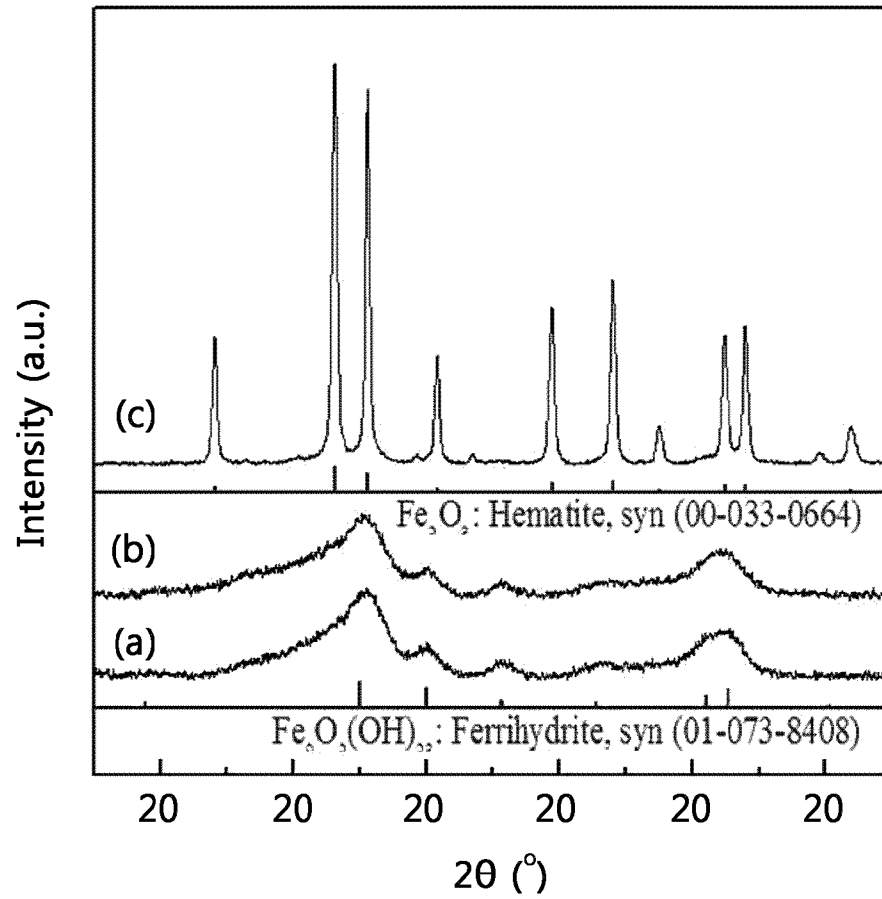
[도1]



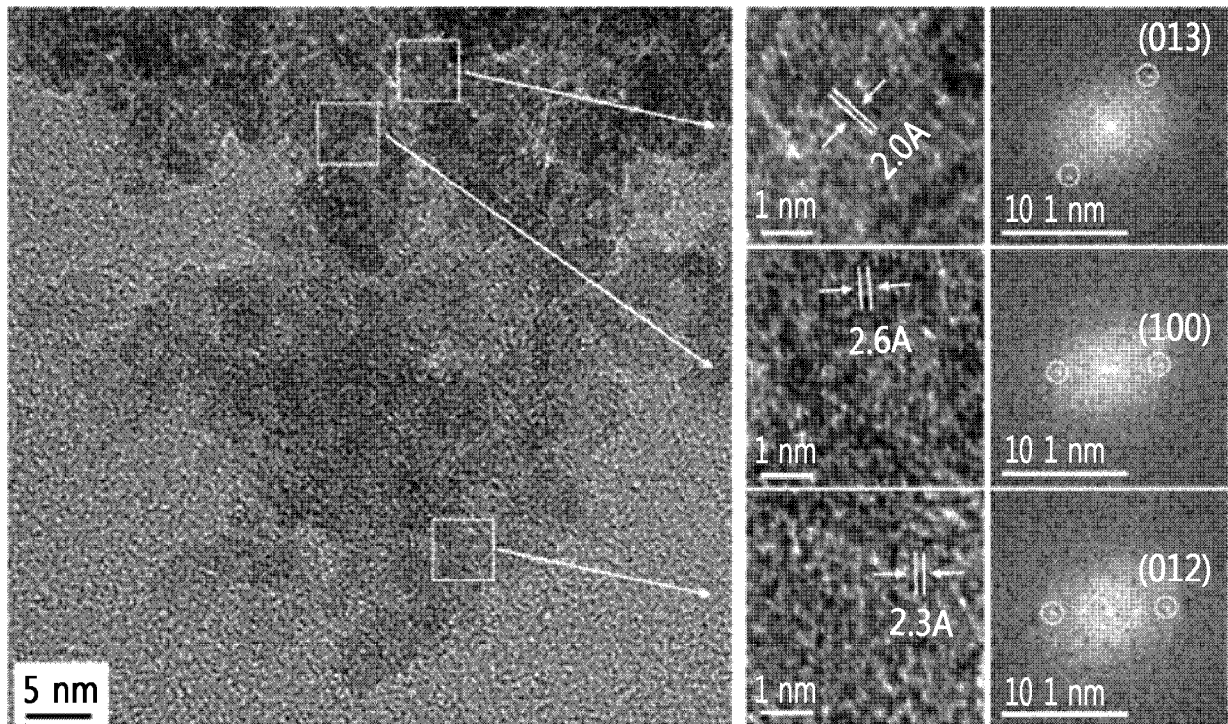
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/004246**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C10G 2/00(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 23/745(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)

C10G 2/00; B01J 23/78; B01J 23/889; B01J 37/02; B01J 23/70; B01J 37/03; B01J 23/745; B01J 37/08; B01J 6/00

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: fischer-tropsch, catalyst, iron, precursor, ferrihydrite, hematite, goethite, atomic number, silica, slurry, activation, dry, sintering

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1483430 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 19 January 2015 See abstract; paragraphs [0043]-[0097]; and claims 1-21.	1-19
A	KR 10-2011-0116111 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 25 October 2011 See abstract; paragraphs [0021]-[0038]; and claims 1-5.	1-19
A	KR 10-0933062 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 21 December 2009 See abstract; paragraphs [0047]-[0089]; and claims 1-10.	1-19
A	JP 2011-045874 A (NIPPON STEEL CORPORATION et al.) 10 March 2011 See paragraphs [0017]-[0035]; and claims 1-9.	1-19
A	KR 10-2011-0138221 A (SASOL TECHNOLOGY(PROPRIETARY) LIMITED) 26 December 2011 See abstract; paragraphs [0092]-[0130]; and claims 1-16.	1-19



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

10 AUGUST 2016 (10.08.2016)

Date of mailing of the international search report

11 AUGUST 2016 (11.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/004246

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1483430 B1	19/01/2015	KR 10-1405090 B1 KR 10-1418911 B1 US 2016-0045901 A1	02/06/2014 07/07/2014 18/02/2016
KR 10-2011-0116111 A	25/10/2011	KR 10-1098005 B1	23/12/2011
KR 10-0933062 B1	21/12/2009	NONE	
JP 2011-045874 A	10/03/2011	JP 5610900 B2	22/10/2014
KR 10-2011-0138221 A	26/12/2011	AU 2010-217259 A1 AU 2010-217259 B2 AU 2010-217259 C1 CA 02752017 A1 CN 102333594 A CN 102333594 B EP 2401080 A2 EP 2401080 B1 EP 2401080 B8 JP 2012-519063 A JP 5442776 B2 US 2011-0301024 A1 US 8841229 B2 WO 2010-097754 A2 WO 2010-097754 A3 WO 2010-097754 A4	22/09/2010 22/08/2013 13/02/2014 02/09/2010 25/01/2012 03/09/2014 04/01/2012 10/12/2014 28/01/2015 23/08/2012 12/03/2014 08/12/2011 23/09/2014 02/09/2010 26/05/2011 28/07/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10G 2/00(2006.01)i, B01J 37/03(2006.01)i, B01J 23/745(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10G 2/00; B01J 23/78; B01J 23/889; B01J 37/02; B01J 23/70; B01J 37/03; B01J 23/745; B01J 37/08; B01J 6/00

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: 피서-트롭시, 촉매, 철, 전구체, ferrihydrite, hematite, goethite, 원자수, 실리카, 슬러리, 활성화, 건조, 소성

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1483430 B1 (한국에너지기술연구원) 2015.01.19 요약; 단락 [0043]-[0097]; 및 청구항 1-21 참조.	1-19
A	KR 10-2011-0116111 A (한국과학기술연구원) 2011.10.25 요약; 단락 [0021]-[0038]; 및 청구항 1-5 참조.	1-19
A	KR 10-0933062 B1 (한국화학연구원) 2009.12.21 요약; 단락 [0047]-[0089]; 및 청구항 1-10 참조.	1-19
A	JP 2011-045874 A (NIPPON STEEL CORPORATION 등) 2011.03.10 단락 [0017]-[0035]; 및 청구항 1-9 참조.	1-19
A	KR 10-2011-0138221 A (사솔 테크놀로지(프로프라이터리) 리미티드) 2011.12.26 요약; 단락 [0092]-[0130]; 및 청구항 1-16 참조.	1-19

☐ 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

2016년 08월 10일 (10.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 11일 (11.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

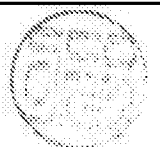
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1483430 B1	2015/01/19	KR 10-1405090 B1 KR 10-1418911 B1 US 2016-0045901 A1	2014/06/02 2014/07/07 2016/02/18
KR 10-2011-0116111 A	2011/10/25	KR 10-1098005 B1	2011/12/23
KR 10-0933062 B1	2009/12/21	없음	
JP 2011-045874 A	2011/03/10	JP 5610900 B2	2014/10/22
KR 10-2011-0138221 A	2011/12/26	AU 2010-217259 A1 AU 2010-217259 B2 AU 2010-217259 C1 CA 02752017 A1 CN 102333594 A CN 102333594 B EP 2401080 A2 EP 2401080 B1 EP 2401080 B8 JP 2012-519063 A JP 5442776 B2 US 2011-0301024 A1 US 8841229 B2 WO 2010-097754 A2 WO 2010-097754 A3 WO 2010-097754 A4	2010/09/22 2013/08/22 2014/02/13 2010/09/02 2012/01/25 2014/09/03 2012/01/04 2014/12/10 2015/01/28 2012/08/23 2014/03/12 2011/12/08 2014/09/23 2010/09/02 2011/05/26 2011/07/28