



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월24일
 (11) 등록번호 10-0885311
 (24) 등록일자 2009년02월17일

(51) Int. Cl.

B01J 27/14 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0089635

(22) 출원일자 2007년09월04일

심사청구일자 2007년09월04일

(56) 선행기술조사문헌

논문:Journal of materia chemistry*

US20060096891 A1

US6740621 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

대림산업 주식회사

서울시 종로구 수송동 146-12 (우110-140)

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

배종옥

대전 유성구 장동 100 번지 한국화학연구원 기숙
사 207호

김승문

대전 대덕구 송촌동 선비마을아파트 501-1501
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 8 항

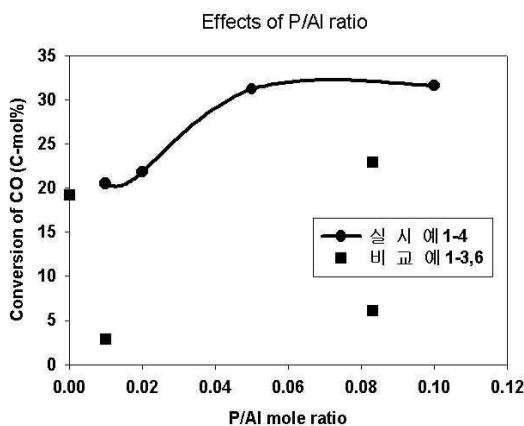
심사관 : 이진홍

(54) 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 촉매와 이의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 줄-겔 방법에 의해 제조된 인-알루미나 지지체에 활성성분으로 코발트가 담지된 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 상기 인-알루미나 지지체는 줄-겔 방법에 의해 제조되어 넓은 비표면적과 이중 세공구조를 갖으며, 코발트 분산성, 열 및 물질전달이 향상됨과 동시에 반응 중에도 알루미나 표면성질 변화가 감소하여 구조가 안정화되고 코발트 성분의 산화에 의한 비활성화 현상이 감소하는 특성을 가져, 상기 촉매상에서 피셔-트롭쉬 반응(Fischer-Tropsch, F-T)을 수행하는 경우 열적 안정성이 우수하고, F-T 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 비활성화가 억제됨과 동시에 반응물인 일산화탄소의 높은 전환율 및 액체 탄화수소로의 안정적인 선택성을 갖는 피셔-트롭쉬 합성용 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(73) 특허권자

두산메카텍 주식회사

경상남도 창원시 신촌동 64

한국석유공사

경기 안양시 동안구 관양동 1588-14

현대엔지니어링 주식회사

서울특별시 양천구 목동 917-9

에스케이에너지 주식회사

서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자

이윤조

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 101-704

전기원

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 305-1602

호

특허청구의 범위

청구항 1

알코올계 유기용매에, 알루미늄 알콕사이드를 혼합하여 알루미늄 알콕사이드 용액을 제조하는 1단계;

상기 알루미늄 알콕사이드 용액에,

알루미늄 알콕사이드 1 몰에 대하여, pK_a 값이 $3.5 \sim 5$ 인 유기 카르복시산 $0.01 \sim 1$ 몰비, 물 $2 \sim 12$ 몰비를 혼합하고,

알루미늄 1몰에 대하여 인 전구체를 $0.001 \sim 0.4$ 몰비 함유시켜서, $80 \sim 130$ °C에서 가열하여 인이 함유된 보헤마이트 층을 제조하는 2단계;

상기 인이 함유된 보헤마이트 층을 증류 및 건조하여 알코올을 분리 회수하여 분말상의 인이 함유된 보헤마이트를 제조하는 3단계;

상기 분말상의 보헤마이트를 $300 \sim 800$ °C 온도에서 소성하여, 인-알루미나 지지체를 제조하는 4단계; 및

상기 인-알루미나 지지체에 코발트 전구체를 담지시켜, $1 \sim 20$ nm 범위의 작은 세공의 비표면적(SA_1)과 $21 \sim 200$ nm 범위의 큰 세공의 비표면적(SA_2)의 비[SA_1/SA_2]가 $5 \sim 10$ 의 범위인 코발트/인-알루미나 측매를 제조하는 5단계;

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 측매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 알루미늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 알코올계 유기용매를 $5 \sim 200$ 몰비로 사용하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 측매의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 유기 카르복시산은 개미산, 아세트산 및 프로피온산 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상이 혼합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 측매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 인 전구체는 인산(H_3PO_4), 포스포러스옥시클로라이드($POCl_3$), 포스포러스펜톡사이드(P_2O_5) 및 포스포스트리클로라이드(PCl_3) 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 측매의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 인-알루미나 지지체의 비표면적이 $300 \sim 500$ m^2/g 범위인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 측매의 제조방법.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중에서 선택된 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 측매이며,

비표면적이 $300 \sim 500$ m^2/g 범위인 인-알루미나 지지체에 활성성분으로 코발트 전구체가 상기 지지체 중량을 기준으로 $5 \sim 40$ 중량% 담지되어 있고,

$1 \sim 20$ nm 범위의 작은 세공의 비표면적(SA_1)과 $21 \sim 200$ nm 범위의 큰 세공의 비표면적(SA_2)의 비[SA_1/SA_2]가 $5 \sim 10$ 의 범위인 이중 다공성 세공구조를 갖는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 측매.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 측매의 비표면적이 $150 \sim 400$ m^2/g 인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/

인-알루미나 촉매.

청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 코발트 전구체는 코발트 금속의 질산염, 아세테이트염 및 클로라이드염 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종의 혼합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 촉매.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1>

본 발명은 콜-겔 반응으로 알루미나에 인이 함유된 인-알루미나 지지체를 제조하고, 상기 지지체에 코발트를 활성성분으로 담지한 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch, F-T) 합성용 이중 세공구조의 촉매 및 상기 촉매상에서 천연 가스, 석탄 또는 바이오매스 등의 가스화에 의하여 생성되는 합성가스(syngas)를 이용하여 액체탄화수소를 생산하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2>

가스의 액체화(GTL) 기술의 핵심 공정인 피셔-트롭시(Fisher-Tropsch, F-T) 합성법은 1923년 독일의 화학자 Fischer와 Tropsch가 석탄가스화에 의한 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한 데서 처음으로 시작되었다. GTL 공정은 천연가스의 개질(reforming) 반응, 합성가스의 F-T 합성반응 및 생성물의 개질 반응과 같이 3단계의 주요 공정으로 구성되어 있으며, 이중에서 철 및 코발트를 촉매로 사용하여 200 ~ 350 °C의 반응 온도와 10 ~ 30 기압의 압력에서 수행되는 F-T 반응은 다음과 같이 4개의 주요 반응으로 설명될 수 있다.

<3>

(a) 사슬성장 F-T 합성(Chain growth in F-T synthesis)

<4>



<5>

(b) 메탄화(Methanation)

<6>



<7>

(c) 수성가스 전환반응(Water gas shift reaction)

<8>



<9>

(d) 부다 반응(Boudouard reaction)

<10>



<11>

F-T 반응을 위해서는 철 및 코발트 계열 등의 촉매가 주로 사용되는데, 초기에는 철 계열 촉매가 주로 사용되었으나, 최근에는 액체연료나 왁스의 생산을 늘리고 전환율을 향상시키기 위해서 코발트 계열의 촉매가 주류를 이루는 추세이다. 철 계열 촉매의 특징은 F-T 촉매 중 가장 저가이고, 고온에서 메탄 생성이 낮고, 탄화수소 중 올레핀의 선택성이 높고, 제품은 연료로의 용도 이외에 경질 올레핀이나 알파올레핀로서 화학산업 원료로 사용되며, 탄화수소이외에도 알콜, 알데히드, 케톤 등의 부산물이 많이 생성된다. 또한, Sasol의 왁스 생산을 위해 주로 사용되고 있는 저온 F-T 철계 상용 촉매는 Cu와 K의 성분이 조촉매로 함유되어 있으며 SiO_2 를 바인더로 사용하여 침전법으로 제조되고 있으며, Sasol의 고온 F-T 촉매는 마그네타이트, K, 알루미나, MgO 등을 용융시켜 제조하고 있다. 코발트 계열 촉매의 특징은 Fe 촉매에 비해 200 배 이상 고가인 단점이 있으나, 높은 활성과 긴 수명 그리고 CO_2 생성이 낮으면서 액체 파라핀계 탄화수소의 생성 수율이 높은 장점을 지니고 있다.

또한, 고온에서는 CH_4 을 다량 생산하는 문제가 있어 저온 촉매로만 사용이 가능하며, 고가의 코발트를 사용하기 때문에 알루미나, 실리카, 티타니아 등의 고표면적의 안정적인 지지체 위에 잘 분산시켜야 하며, 소량의 Pt, Ru, Re 등의 귀금속 조촉매가 추가로 첨가된 형태로 사용되고 있는 설정이다.

<12>

주요 생성물인 직쇄형 탄화수소(straight-chain hydrocarbons)의 생성 메커니즘(mechanism)은 주로 Schulz-Flory의 중합 동역학 과정(polymerization kinetic scheme)으로 설명되고 있으며, F-T 공정에서는 60% 이상이 경유보다 고비점인 생성물이 1차로 합성되므로 수소화분해(hydrocracking)의 후속 공정을 거쳐서 경유를 추가로

생산하고, 탈납(dewaxing) 공정을 거쳐서 왁스 성분은 고품질의 윤활기유로 전환된다.

- <13> 일반적으로 정유플랜트에 적용되는 상압잔사유나 감압잔사유를 처리하는 개질공정은 지금까지 촉매 및 공정기술의 개선으로 신뢰성이 확보된 기술이지만 F-T 합성유는 정유플랜트의 개질공정에서 처리되는 원료와는 성상 및 물성이 매우 상이하므로 적절한 탄화수소 개질 공정을 선정할 필요성이 있다. F-T 1차 생산품을 처리하는 공정의 예로서는 수소화분해(hydrocracking), 탈납(dewaxing), 이성질화반응(isomerization), 알릴화반응(allylation) 등을 들 수 있으며, F-T 반응의 주요 생성물로는 나프타/가솔린(naphtha/gasoline), 중간유분(middle distillate)[고센탄가(high centane number), 황 및 불포화고리화합물이 없는(S-and aromatic-free) 액체탄화수소, α-올레핀(α-olefins), 함산소화물(oxygenates) 및 왁스(wax) 등의 제품이 포함된다.
- <14> 일반적으로 고가의 활성성분을 분산시키기 위하여 사용되는 방법으로서 고표면적의 지지체로서 알루미나, 실리카, 티타니아 등에 코발트 성분 및 기타 활성 증진 물질을 첨가하여 촉매를 제조한다. 구체적으로 활성성분인 코발트의 분산성을 증진하기 위하여 상기의 지지체를 한성분 또는 혼합된 형태로 제조된 촉매가 상업적으로 활용되고 있지만, 코발트의 입자 크기가 유사한 경우에는 지지체의 종류에 따른 F-T 반응 활성의 변화는 적은 것으로 보고되어 있다[Applied Catalysis A 161 (1997) 59]. 오히려 F-T 반응의 활성은 코발트 성분의 분산성 및 입자 크기에 따라서 크게 영향을 받는 것으로 보고되어 있다[Journal of American Chemical Society, 128 (2006) 3956]. 그러나, 상기의 지지체 표면을 다른 금속 성분으로 전처리하여 각 지지체의 성질을 변화시킴으로써 F-T 반응 활성 증진 및 안정성을 증진시키기 위한 시도가 많이 연구되고 있는 실정이다.
- <15> 일례로, 코발트가 담지된 알루미나 지지체를 사용하는 경우에는 반응 중에 생성되는 물에 의하여 감마-알루미나 표면 성질이 보헤마이트 등으로 변화될 수 있고, 이로 인한 코발트 성분의 산화 속도 증가에 의하여 촉매의 비활성화 및 열적 안정성이 감소될 가능성이 존재하는데, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 실리콘 전구체를 이용하여 알루미나 표면을 전처리하여 촉매의 안정성을 증진시키는 방법이 보고 되어 있다[PCT 공개 특허; WO 제 2007/009680호 A1]. 또한, 알루미나 지지체의 수열 안정성을 증진시키기 위하여 구조 안정제로서 마그네슘, 지르코늄, 바륨, 보론, 란탄 등의 다양한 금속으로 처리하는 방법도 소개되어 있다[미국 등록 특허; US 7071239 B2]. F-T 촉매 활성 증진을 위한 다른 방법으로는 실리카-알루미나 성분의 이중 다공성 구조의 촉매를 제조하여 F-T 반응 중에 생성되는 고비점 화합물의 물질전달 속도를 증진함으로써 촉매 안정성을 증진하는 방법이 보고 되고 있다[미국공개특허 제2005/0107479호 A1; Applied Catalysis A 292 (2005) 252].
- <16> 그러나, 이들은 폴리머 기질을 사용하여 이중 다공성 구조의 지지체를 형성하거나 또는 미리 다른 세공 크기를 지니는 알루미나-실리카 지지체를 제조하여 단순하게 혼합하는 방법으로 이중 다공성 구조의 지지체를 제조하고 이를 이용하여 코발트 등의 활성 성분을 담지하는 복잡한 합성 공정을 따르고 있다.
- <17> 또한, 실리카를 지지체로 사용하는 경우에는 알루미나 지지체와 비교하여 코발트와 지지체와의 강한 상호작용으로 인하여 코발트 메탈로의 환원성 감소 및 이로 이한 활성 저하 현상이 관찰되는데 이를 극복하기 위한 방법으로서 지르코늄 등의 금속을 이용하여 실리카 표면을 전처리하여 주는 방법이 효과가 있다고 보고 되어 있다[유럽등록 특허 EP 제0167215호 A2; Journal of Catalysis 185 (1999) 120].
- <18> 상기의 방법에 의하여 제조된 F-T 촉매들은 다양한 비표면적을 보여주고 있으나, F-T 반응의 활성은 주로 코발트 성분의 입자크기 변화, 지지체의 세공 크기 분포 및 코발트 성분의 환원성과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있으며 이러한 성능을 증진하기 위한 방법으로서 복잡한 합성 공정을 거쳐서 제조된 지지체 상에서 잘 알려진 방법으로 F-T 촉매 제조 방법이 보고 되어 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <19> 본 발명은 F-T 반응에 의하여 합성가스로부터 액체탄화수소를 제조하기 위한 F-T 반응용 촉매로서 특히, 졸-겔 방법을 이용하여 인-알루미나 지지체를 제조 시 다른 방법에 비해 인의 분산성이 우수함과 동시에 넓은 비표면적을 나타내며, 코발트 분산성, 열 및 물질전달이 향상됨과 동시에 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 코발트 성분의 산화현상 감소로 인하여 코발트 성분의 수열안정성이 증가되고 이중 세공구조를 이루어서 물질전달이 우수하게 되어 F-T 반응 초기의 비활성화 속도 감소가 가능한 F-T 반응용 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하는 방법을 제시하고자 한다.

과제 해결수단

- <20> 본 발명은 비표면적이 $300 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 인-알루미나 지지체에 활성성분으로 코발트 전구체가 상기 지지체 중량을 기준으로 $5 \sim 40$ 중량% 담지되어 있으며, $1 \sim 20 \text{ nm}$ 범위의 작은 세공의 비표면적(SA_1)과 $21 \sim 200 \text{ nm}$ 범위의 큰 세공의 비표면적(SA_2)의 비[SA_1/SA_2]가 $5 \sim 10$ 의 범위를 유지하는 이중 다공성 세공구조를 갖는 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 촉매를 그 특징으로 한다.
- 본 발명은 알코올계 유기용매에, 알루미늄 알콕사이드를 혼합하여 알루미늄 알콕사이드 용액을 제조하는 1단계;
- <21> 상기 알루미늄 알콕사이드 용액에, 알루미늄 알콕사이드 1 몰에 대하여, pK_a 값이 $3.5 \sim 5$ 인 유기 카르복시산 $0.01 \sim 1$ 몰비, 물 $2 \sim 12$ 몰비를 혼합하고,
- <22> 알루미늄 1몰에 대하여 인 전구체를 $0.001 \sim 0.4$ 몰비 함유시켜서, $80 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열하여 인이 함유된 보헤마이트 콜을 제조하는 2단계;
- <23> 상기 인이 함유된 보헤마이트 콜을 종류 및 건조하여 알코올을 분리 회수하여 분말상의 인이 함유된 보헤마이트를 제조하는 3단계;
- <24> 상기 분말상의 보헤마이트를 $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 온도에서 소성하여 인-알루미나 지지체를 제조하는 4단계; 및 상기 지지체에 코발트 전구체를 담지시켜 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하는 5단계;
- 를 포함하여 이루어진 피셔-트롭쉬 합성용 코발트/인-알루미나 촉매의 제조방법에 그 특징이 있다.

효과

- <25> 최근의 급변하는 유가 상승 문제에 대처하기 위한 대안책으로서 각광 받고 있는 GTL 기술의 개발에 있어서 F-T 합성 반응용 촉매의 개선은 GTL 기술의 경쟁력 향상과 직결되고 있다. 특히, F-T 반응용 촉매의 개선에 따라서 GTL 공정의 열효율 및 카본 활용 효율을 향상할 수 있으며 F-T 반응 공정을 최적화하여 설계할 수도 있게 되므로, 본 발명에 따라 액체탄화수소로의 안정적인 선택성 및 비활성화를 억제할 수 있는 콜-겔 방법으로 제조된 인-알루미나 지지체를 사용하여 F-T용 촉매를 제조하는 경우에는 C_5 이상의 액체탄화수소로의 안정적인 선택도를 확보할 수 있어서 경쟁력 있는 GTL 공정의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <26> 통상적으로 합성가스를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 F-T 반응은 고가의 활성성분을 분산시키기 위하여 고표면적의 지지체로서 알루미나, 실리카, 티타니아 등을 지지체로 사용하고, 활성성분인 코발트와 동시에 활성 증진 성분을 추가하여 촉매를 제조하는 것이 일반적이다. 그러나, 상기 지지체는 활성성분인 코발트의 분산성 및 환원성 감소, 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 지지체의 표면 성질 변화 등에 의하여 촉매의 비활성화가 빠르게 진행되는 단점이 존재한다.
- <27> 특히, 가장 일반적으로 사용되는 지지체 성분인 알루미나를 사용하는 경우에는 F-T 반응 중에 생성되는 물에 의하여 γ -알루미나의 일부 표면 성질이 보헤마이트 등으로 변화될 수 있고, 이로 인한 활성성분인 코발트의 산화 속도 증가에 의하여 촉매의 비활성화 및 열적 안정성이 감소될 가능성이 높다고 알려져 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 상기의 지지체에 보론, 지르코니움, 알칼리토금속 및 란탄 등의 다양한 금속 성분의 구조 안정제를 첨가하여 반응 중에 알루미나의 표면성질 변화를 최소화하여 촉매의 장기 성능 안정성을 확보하기 위한 시도가 많이 이루어져 왔다.
- <28> 이에 본 발명은 합성가스로부터 액체탄화수소를 제조하는 F-T 반응용 촉매 제조시에 사용되는 인-알루미나 지지체를 제조하는 최적의 방법을 제시하여 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 알루미나 표면 성질의 변화를 인의 첨가로 조절하여 코발트의 산화 현상을 억제함과 동시에 이중 다공성 구조의 지지체를 사용하여 열 및 물질전달을 용이하게 함으로써 F-T 반응에서의 촉매의 수열 안정성을 증가시킴으로서 초기의 비활성화 속도를 감소시킬 수 있는 방법에 관한 것이다.
- <29> 일반적으로 서로 다른 이종의 성분이 혼합되어 이루어진 지지체는 함침법, 공침법 및 콜-겔 방법 등에 의해 제조된다. 본 발명은 이러한 다양한 방법 중 콜-겔 방법에 의해 인-알루미나 지지체를 제조하는 것으로 이러한 콜-겔 방법은 알루미나의 합성 과정 중에 인 전구체를 함유시키는 방법으로서 합성 과정 중에 알루미나의 표면 및 골격에 인이 첨가되어 인의 첨가 효과가 더욱 현저하게 나타나며 특히, 인의 첨가 과정 중에 알루미나 비표면적의 감소현상이 미미함과 동시에 이중 다공성 구조의 인-알루미나 지지체의 제조가 가능하여 일반적인 함

침법 및 공침법에 의한 인-알루미나 제조 방법보다는 넓은 비표면적의 지지체를 제조할 수 있는 특징이 있다.

또한, 알루미나 지지체의 표면 개질 현상이 증가하여 코발트의 분산성이 증가하게 되어 이를 이용한 촉매의 제조 및 활용 시에는 수열안정성, 활성성분의 분산성 향상 및 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 촉매의 산화 속도가 감소하여 고온에서의 촉매의 안정성 등을 확보할 수 있게 된다.

<30> 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성용 촉매를 제조하는 방법을 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<31> 먼저, 알코올계 유기용매에, 알루미늄 알콕사이드를 혼합하여 알루미늄 알콕사이드 용액을 제조한다.

<32> 일반적으로 알루미늄 알콕사이드의 가수분해에 대한 연구는 수용액상에서 주로 수행되었으나, 알콕사이드로부터 발생되는 알코올의 회수가 어렵고, 수용액으로부터 알루미나의 건조에 보다 많은 에너지가 필요하며, 건조 시 알루미나 나노결정들이 모세관 압력에 의해 서로 뭉치게 되므로 중공세공이나 거대세공의 형성이 어려운 문제가 있어 촉매나 흡착제로서 사용할 때 그 기능이 현저하게 저하되는 문제가 있었다. 그러나, 본 발명과 같이 물보다 모세관 압력이 작은 알코올과 같은 용매를 사용하면 나노입자들끼리의 응집력이 훨씬 약하므로 중공세공이나 거대세공이 발달한 알루미나를 얻을 수 있다.

<33> 이러한 알코올계 유기용매는 알루미늄 알콜사이드에 대한 용해성과 제거의 용이성을 고려하여 끓는점이 150 °C 이하로 건조가 용이한 탄소수 1 ~ 4의 저가알코올, 구체적으로 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올 및 2-메틸프로판올 등을 사용할 수 있다. 상기 알코올은 알루미늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 5 ~ 200 몰비 범위로 사용하는 바, 상기 사용량이 5 몰비 미만이면 알루미늄 알콕사이드를 알코올 용매에 녹이기가 용이하지 않고, 200 몰비를 초과하는 경우에는 오히려 반응의 효율성 및 경제성이 저하되는 문제가 있다.

<34> 이때, 반응온도는 80 ~ 130 °C 범위를 유지하며, 상기 반응온도가 80 °C 미만이면 보헤마이트 결정성장이 느리며 갑사이트(Gibbsite)와 같은 알루미늄하이드록사이드가 불순물로 생성될 수 있고, 130 °C를 초과하는 경우에는 보헤마이트 결정이 지나치게 크게 성장할 수 있는 문제가 발생한다.

<35> 다음으로 상기 알루미늄 알콕사이드 용액에, pK_a 값이 3.5 ~ 5인 유기 카르복시산, 물을 혼합하고, 인 전구체 [P/A1]를 0.001 ~ 0.4 몰비 함유시켜 가열한 후 인이 함유된 보헤마이트 줄을 제조한다. 이때, 물에 의해 빠르게 가수분해 반응이 형성되어 흰색의 비정질의 알루미늄하이드록사이드 침전물이 알코올 용매 내에 형성되고, 상기 유기산에 의해 해교반응이 촉진되어 나노크기의 보헤마이트 줄이 제조된다.

<36> 상기 보헤마이트 줄은 산의 종류, 사용량, 및 반응온도에 따라 결정의 크기 및 결정성에 영향을 미치는 주요한 인자로 작용하게 된다. 이에 본 발명에서는 약산으로서 pK_a 값이 3.5 ~ 5의 범위인 특징을 갖는 유기 카르복시산, 구체적으로 예를 들면 개미산, 아세트산 및 프로피온산 중에서 선택된 것을 사용한다. 상기 유기 카르복시산은 알루미늄 알콕사이드 1몰에 대하여 0.01 ~ 1 몰, 보다 바람직하기로는 0.01 ~ 0.5 몰 범위로 사용하며, 사용량이 0.01 몰 미만이면 그 양이 너무 미미하여 목적으로 하는 효과 발현에 문제가 있다. 또한, 산의 양이 많아질수록 보헤마이트의 결정 크기는 감소하고 줄은 투명해지는데, 이는 산의 양이 증가할수록 알루미늄 알콕사이드의 가수분해에 의해 형성된 알루미늄 하이드록사이드의 해교반응이 동시에 빠르게 진행되어 생성된 보헤마이크 결정핵의 수는 많아지고 이로부터 형성된 결정의 크기는 작아지게 된다. 따라서, 투입되는 산의 양에 의해 보헤마이트의 결정 크기 조절이 쉽고 이로부터 보헤마이트의 비표면적, 기공도 등의 물성 조절이 용이하다. 그러나, 1 몰을 초과하는 경우에는 알루미늄에 유기카르복실산이 결합되어 알루미늄트리카르복실레이트를 형성할 수 있는 문제가 있다. 또한, 유기산은 낮은 건조 온도 범위내에서도 쉽게 제거가 가능하고, 제조된 보헤마이트의 구조나 결정상의 변화가 없으므로 무기산을 사용하는 것에 비해 유리한 점이 많다.

<37> 가수분해 반응을 수행하기 위해 사용되는 물은 최대한 소량이 사용되는 바, 상기 알루미늄 알콕사이드 1몰에 대하여 2 ~ 12 몰 범위로 사용하며, 사용량이 2 몰비 미만이면 그 양이 너무 미미하여 가수분해 반응의 수행이 어려우며, 12 몰을 초과하는 경우에는 필요이상을 다량 첨가되어 분리 회수 공정이 어려운 문제가 있다.

<38> 또한, 인 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 인산 (H_3PO_4), 포스포러스옥시클로라이드($POCl_3$), 포스포러스펜톡사이드(P_2O_5) 및 포스포러스트리클로라이드(PCl_3) 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이러한 인 전구체는 알루미늄 금속 1몰에 대하여 인[P/A1]을 0.001 ~ 0.4 몰비, 바람직하기로는 0.01 ~ 0.3 몰비를 유지하도록 사용하는 바, 상기 사용량이 0.001 몰 미만이면 인 첨가에 의한 알루미나 지지체의 수열 안정성 증가 현상이 미미하여 촉매의 비활성화 속도 감소 효과가 미미하며, 0.4 몰을 초과하는 경우에는 알루미나 지지체의 비표면적이 크게 감소하

여 코발트의 분산성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.

- <39> 상기 가열은 80 ~ 130 °C 온도범위와, 1 ~ 48 시간을 유지하는 바, 상기 반응온도가 80 °C 미만이면 보헤마이트 결정성장이 느리며 킵사이트(Gibbsite)와 같은 알루미늄하이드록사이드가 불순물로 생성될 수 있고, 130 °C를 초과하는 경우에는 보헤마이트 결정이 지나치게 크게 성장할 수 있는 문제가 발생하며, 반응시간이 1 시간 미만이면 보헤마이트 결정을 형성하기에 충분하지 못하고, 48 시간을 초과하는 경우에는 반응의 효율성 및 경제성이 저하되는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 중요하다.
- <40> 다음으로 상기 인이 함유된 보헤마이트 줄을 증류 및 건조하여 알코올을 분리 회수하여 분말상의 인이 함유된 보헤마이트를 제조한다. 이때, 건조는 당 분야에서 통상적으로 수행되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 진공건조, 스프레이 드라이법 등을 사용할 수 있으며, 온도는 100 ~ 150 °C 범위를 유지하는 것이 좋다. 이러한 건조는 종래의 수 용매에서 보다 건조 온도가 낮고 쉽기 때문에 반응용매로 알코올을 사용한 것이 효율성과 경제성에 있어 유리하다. 상기 건조 과정으로 분리 회수된 알코올은 반응 단계에서 용매로 사용된 것과, 가수분해 반응으로 생성된 것으로, 물을 거의 포함하지 않아 순도가 높으므로 다음 반응에 순환하여 재사용이 가능하다.
- <41> 다음으로 상기 분말상의 보헤마이트를 300 ~ 800 °C 온도, 바람직하기로는 400 ~ 700 °C 범위에서 소성하여 인-알루미나 지지체를 제조한다. 이때, 상기 소성온도가 300 °C 미만이면 인에 의한 알루미나 표면의 개질 반응이 적절하게 이루어지지 못하여 F-T 반응 중에 생성된 물에 의한 알루미나의 상전이가 발생하여 인 침가 효과가 미미할 수 있으며, 800 °C를 초과하는 경우에는 알루미나 지지체의 비표면적이 감소하여 코발트 성분의 담지 시에 분산성이 감소하여 F-T 반응 활성이 감소하는 문제가 발생할 수 있으므로 상기의 소성 영역을 유지할 필요성이 있다.
- <42> 상기와 같은 과정으로 제조된 인-알루미나 지지체는 비표면적이 300 ~ 500 m²/g 범위이고, 1 ~ 20 nm의 작은 세공과 21 ~ 200 nm의 큰 세공을 동시에 갖는 이중 다공성 세공 구조를 갖는다. 이러한 지지체의 이중 다공성 세공 구조에서는 작은 세공의 분율이 커짐에 따라 활성성분인 코발트의 분산성이 증가함과 동시에 큰 세공의 존재에 의한 열 및 물질전달 현상이 유리하여 F-T 반응 중에 촉매의 비활성화가 억제되는 특징이 있다. 상기와 같은 특징은 본 발명에 따라 줄-겔 방법에 의하여 제조된 인-알루미나 지지체만이 가지는 특징으로 종래의 함침법 및 공침법에 의해 제조된 지지체에 비해 인의 분산성이 우수하고 넓은 비표면적을 나타내며 상기의 지지체 상에서 코발트 성분의 분산성이 향상됨과 동시에, 인이 함유되어 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 코발트 성분의 산화현상 감소로 인하여 코발트 성분의 수열안정성이 증가되어 F-T 반응 초기의 비활성화 속도 감소가 가능하게 된다.
- <43> 상기 인이 함유된 알루미나 지지체의 비표면적이 300 m²/g 미만이면 코발트의 담지 과정에서 비표면적이 급격하게 감소하여 코발트의 분산성이 감소하는 현상이 발생할 수 있으며, 500 m²/g을 초과하는 경우에는 인이 함유된 알루미나 지지체의 열적 안정성이 감소하여 반응 중에 지지체의 구조 변형이 발생할 수 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 [SA₁/SA₂]가 5 미만이면 21 nm 이상의 큰 세공의 발달에 의한 촉매의 비표면적 감소로 코발트의 분산성이 감소하며, 10을 초과하는 경우에는 20 nm 이하의 작은 미세 세공이 발달하여 코발트의 담지 과정에서 기공 막힘 현상에 의한 코발트의 분산성이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- <44> 그 다음으로, 상기 줄-겔법으로 제조된 인-알루미나 지지체에 코발트 전구체를 담지시켜 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응용 코발트/인-알루미나 촉매를 제조한다.
- <45> 상기 지지체에 코발트 전구체를 담지하는 방법은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로, 본 발명은 특별히 한정하지는 않는다. 구체적으로, 상기 인이 함유된 분말상의 알루미나 지지체에 활성성분인 코발트를 함유한 후, 소성하여 촉매를 제조하거나, 소성하여 제조된 인-알루미나 지지체에 활성성분인 코발트를 함유하여 소성하는 과정을 수행할 수 있다.
- <46> 본 발명은 일례로 완전히 소성하여 제조된 인-알루미나 지지체와 코발트 전구체를 담지시킨 후, 200 ~ 700 °C 범위, 바람직하기로는 300 ~ 600 °C 범위에서 소성한다. 이때, 촉매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 제조되어 지는 바, 구체적으로 함침 및 공침 등의 방법을 수행하여 담지할 수 있다. 구체적으로 함침법은 40 ~ 90 °C 범위의 온도에서 수용액 또는 알코올 용액상에서 수행하며, 상기 과정으로 제조된 침전물을 세척과정을 거친 후 100 °C 이상의 오븐서 약 24 시간 정도 건조시킨 후 촉매로 사용한다.
- <47> 또한, 공침법은 인-알루미나 지지체의 슬러리 상에서 코발트 전구체를 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침시킨 후

40 ~ 90 °C의 영역에서 숙성하여 침전물을 여과 및 세척하여 상기의 코발트 성분의 함량은 인으로 처리된 알루미나 지지체 대비 5 ~ 40 중량% 함유하도록 1차로 제조하게 된다. 상기 공침 시 pH는 7 ~ 8을 유지하기 위하여 염기성 침전제를 사용하는 바, 상기 염기성 침전제는 구체적으로 탄산나트륨, 탄산칼슘 및 탄산암모늄 및 암모니아수를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매의 숙성시간은 0.1 ~ 10 시간, 바람직하게는 0.5 ~ 8 시간으로 유지하는 것이 적절한데, 이는 제시된 숙성시간 영역에서 활성이 우수한 코발트가 함유된 지지체의 형성이 유리하기 때문이며, 상기 숙성 시간이 0.1 시간 미만으로 짧으면 코발트의 분산성이 감소하여 F-T 반응 면에서 불리하며, 10 시간을 초과하는 경우에는 코발트의 입자 사이즈가 증가하여 활성점이 감소하고 합성 시간이 증가하여 경제적이지 않으므로 적절하지 못하다. 상기의 방법으로 제조된 코발트/인-알루미나 촉매는 먼저 세척 및 건조 과정을 거친 후에 최종 코발트가 담지된 F-T촉매를 제조한다. 상기의 방법으로 제조된 침전물은 세척 과정을 거친 후에 100 °C 이상의 오븐에서 하루 정도 건조시킨 후에 상기 제조된 침전물을 F-T 반응용 촉매 합성에 바로 사용하거나 2차로 귀금속 촉매 성분을 담지한 후에 소성하여 사용할 수 있다.

<48> 상기 코발트 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 질산염, 아세테이트염 및 클로라이드염 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이때, 추가적으로 레니움, 루테니움 및 플라티늄과 같은 활성 증진제를 사용할 수 있다. 상기 추가로 사용되는 활성증진제는 지지체에 대하여 0.05 ~ 1 중량%로 담지시켜 보다 우수한 촉매의 활성효과를 얻을 수 있다.

<49> 상기 소성 온도가 200 °C 미만이면 코발트와 지지체와의 적절한 상호작용이 형성되지 못하여 반응 중에 입자가 커지는 현상이 발생하며, 600 °C를 초과하는 경우에는 코발트 입자가 증가하여 분산성이 감소함으로 촉매의 활성이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<50> 이러한 코발트/인-알루미나 촉매는 인-알루미나 지지체에 대하여 코발트가 5 ~ 40 중량% 담지되는 바, 상기 담지량이 5 중량% 미만이면 피셔-트롭쉬 반응성을 나타내기에 충분한 활성 성분이 존재하지 못하여 반응성이 감소하는 문제가 있으며, 40 중량%를 초과하는 경우에는 촉매 제조비용의 증가에 따른 경제성이 떨어지는 문제점이 발생되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<51> 이상의 방법으로 제조된 코발트/인-알루미나 촉매는 비표면적이 150 ~ 400 m²/g 범위이고, 이중 다공성의 세공구조를 갖는다. 또한, 코발트/인-알루미나 촉매는 1 ~ 20 nm의 작은 세공에 의한 비표면적(SA₁)과 21 ~ 200 nm의 큰 세공에 의한 비표면적(SA₂)의 비[SA₁/SA₂]가 5 ~ 10 범위를 나타낸다. 이때, SA₁/SA₂가 5 미만이면 21 nm 이상의 큰 세공의 발달에 의한 촉매의 비표면적 감소로 코발트의 분산성이 감소하며, 10을 초과하는 경우에는 20 nm 이하의 작은 미세 세공이 발달하여 코발트의 담지 과정에서 기공 막힘 현상에 의한 코발트의 분산성이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 상기에서 제조된 촉매에서, 합성가스를 피셔 트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응시켜 액체 탄화수소를 제조한다. 상기 F-T 반응은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명은 상기 촉매를 고정층, 유동층 및 슬러리 반응기, 200 ~ 700 °C의 온도 범위, 수소 분위기에서 환원한 후에 반응에 활용한다.

<52> 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

<54> 인이 함유된 고표면적의 알루미나를 콜-겔 방법으로 제조하기 위하여 2-프로판올 용액에 알루미늄 이소프로포사이드를 혼합하여 슬러리를 제조한 후에, 상기 슬러리에 아세트산과 물을 첨가하여 가수분해 반응에 의하여 비정질의 알루미늄수산화물을 생성하는 과정 중에 인산(H₃PO₄)를 이용하여 P/Al의 몰비가 0.01이 되도록 첨가하였다.

반응물인 알루미늄 이소프로포사이드 : 2-프로판올 : 아세트산 : 물은 1 : 25 : 0.1 : 3 몰비로 고정하여 슬러리 용액을 제조하였다. 상기 제조된 슬러리 용액은 90 °C로 온도가 유지되는 플라스크에서 24시간 이상 환류(reflux)한 후에 슬러리 용액을 증발건조 한 후에 100 °C로 온도가 유지되고 있는 건조기에서 24시간 이상 건조하여 인이 함유된 보헤마이트 분말을 얻었다. 상기 인이 함유된 보헤마이트 분말은 500 °C에서 5시간 소성하여 고표면적의 인이 함유된 알루미나를 얻었다. 이때, 상기 제조된 인-알루미나 지지체의 비표면적은 380 m²/g이었다.

<55> 상기 제조된 인-알루미나 지지체 3 g에 코발트 전구체로는 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.1 g을 60 ml의 에탄올에 녹인 후에 혼합하고 상온에서 12시간 이상 교반하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 상기

의 분말은 100 °C에서 12시간 이상 건조한 후에 500 °C의 공기 분위기에서 5시간 동안 소성 처리하였다. 상기에서 제조된 코발트/인-알루미나 촉매 촉매의 조성은 금속 기준으로 20중량%Co/0.6중량%P-(γ -Al₂O₃)(P/Al=0.01 몰비) 이었으며, 촉매의 비표면적은 248 m²/g 이었다.

<56> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm², 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)을 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 몰비 범위로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 2

<58> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, P/Al의 몰비가 0.02가 되도록 유지하여 인-알루미나 지지체를 제조하였다. 이때, 상기 인-알루미나 지지체의 비표면적은 365 m²/g이었다.

<59> 이후에, 상기 인-알루미나 지지체에 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)를 담지하여 제조된 촉매의 조성은 금속 기준으로 20중량%Co/1.2중량%P-(γ -Al₂O₃)(P/Al=0.02 몰비)이었으며, 촉매의 비표면적은 247 m²/g 이었다.

<60> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 과정을 수행하고 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였으며 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 3

<62> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, P/Al의 몰비가 0.05가 되도록 유지하여 인-알루미나 지지체를 제조하였다. 이때, 상기 인-알루미나 지지체의 비표면적은 340 m²/g이었다.

<63> 이후에 상기 인-알루미나 지지체에 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)를 담지하여 제조된 촉매의 조성은 금속기준으로 20중량%Co/3.0중량%P-(γ -Al₂O₃)(P/Al=0.05 몰비)이었으며, 촉매의 비표면적은 231 m²/g 이었다.

<64> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 과정을 수행하고 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였으며 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 4

<66> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, P/Al의 몰비가 0.1이 되도록 유지하여 인-알루미나 지지체를 제조하였다. 이때, 상기 인-알루미나 지지체의 비표면적은 326 m²/g이었다.

<67> 이후에 상기 인-알루미나 지지체에 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)를 담지하여 제조된 촉매의 조성은 금속기준으로 20중량%Co/6.1중량%P-(γ -Al₂O₃)(P/Al=0.1 몰비)이었으며, 촉매의 비표면적은 194 m²/g 이었다.

<68> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 과정을 수행하고 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였으며 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 5

<70> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응 수행시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm², 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 6

<72> 상기 실시예 2와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 수행시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<73> 실시예 7

<74> 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭шу(Fischer-Tropsch) 반응 수행시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<75> 실시예 8

<76> 상기 실시예 4과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭шу(Fischer-Tropsch) 반응 수행시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<77> 실시예 9

<78> 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 촉매를 700 °C에서 공기로 5시간 소성하였으며, 이때 촉매의 비표면적은 153 m²/g이었다. 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기하에서 12시간 환원 처리한 후에 피셔-트롭шу(Fischer-Tropsch) 반응 수행하였다. 이때, 상기 반응은 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<79> 비교예 1 : 함침법

<80> 지지체로는 상용 알루미나인 STREM사의 비표면적이 200 m²/g 정도인 알루미나 지지체 3 g과 코발트 전구체로 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.1 g을 60 mL의 3차 중류수에 녹인 후에 혼합하고 상온에서 12시간 이상 교반하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였다. 상기의 분말은 100 °C에서 12시간 이상 건조한 후에 400 °C의 공기 분위기에서 5시간 동안 소성 처리하였으며 촉매의 비표면적은 140 m²/g 이었다. 이때, 상기 제조된 촉매의 조성은 금속 기준으로 20중량%Co/ γ-Al₂O₃ 이었다.

<81> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)을 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 몰비 범위로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭шу(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<82> 비교예 2 : 함침법

<83> 상기 비교예 1과 동일하게 실시하되, 알루미나 지지체로는 비표면적이 198 m²/g인 SASOL(CATAPAL B)사의 지지체 5 g에 대하여 0.37 g의 인산(H₃PO₄)을 사용하여 인-알루미나 지지체를 제조하였다.

<84> 상기 인-알루미나 지지체 3 g과 코발트 전구체로 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.1 g을 60 mL의 3차 중류수에 녹인 후에 혼합하고, 상온에서 12시간 이상 교반하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였으며, 촉매의 비표면적은 156 m²/g 이었다. 이때, 촉매의 조성은 금속 기준으로 20중량%Co/2중량%P/ γ-Al₂O₃ 이었다.

<85> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기하에서 12시간동안 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)을 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 몰비 범위로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭шу(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<86> 비교예 3 : 함침법

상기 비교예 1과 동일하게 실시하되, 상용 알루미나인 STREM사의 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 알루미나 지지체 5 g에 대하여 0.93 g의 인산(H_3PO_4)을 사용하여 인-알루미나 지지체를 제조하였다.

<88> 상기 인-알루미나 지지체 3 g과 코발트 전구체로 코발트나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.1 g을 60 mL의 3차 중류수에 녹인 후에 혼합하고 상온에서 12시간 이상 교반하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였으며, 촉매 비표면적은 $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 이때, 촉매의 조성은 금속 기준으로 20중량%Co/5중량%P/γ-Al₂O₃ 이었다.

<89> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)을 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 몰비 범위로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<90> 비교예 4 : 함침법

<91> 상기 비교예 2와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 수행 시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<92> 비교예 5 : 함침법

<93> 상기 비교예 3과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 수행 시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<94> 비교예 6 : 공침법

<95> 알루미늄나이트레이트($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 60.0 g과 인산(H_3PO_4) 0.09 g을 400 mL의 3차 중류수에 동시에 녹인 용액을 준비하였으며, 이때의 용액의 pH 5.5였다. 침전제로 탄산나트륨(Na_2CO_3) 26.4 g을 400 mL의 3차 중류수에 녹인 용액을 사용하였으며, 이때의 pH는 10.5였다. 상기에서 제조된 두 용액은 70 °C에서 200 mL의 3차 중류수가 교반되고 있는 2000 mL 플라스크에 동시에 천천히 주입하여 최종 pH를 약 7.5 ~ 8.0으로 유지하였다. 상기 슬러리 용액은 70 °C의 온도에서 3시간 정도 교반하였으며, 제조된 혼성 촉매는 2000 mL의 3차 중류수로 3회 이상 세척하고 필터링한 후에 건조하였다. 이때, P/AI는 0.01 몰비이었으며, 상기 인이 함유된 보헤마이트 분말은 500 °C에서 5시간 소성하여 인-알루미나 지지체를 얻었다.

<96> 상기에서 제조된 인-알루미나 지지체 3 g과 코발트 전구체로 코발트나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.1 g을 60 mL의 에탄올에 녹인 후에 혼합하고 상온에서 12시간 이상 교반하여 담지 촉매를 제조하였다. 상기의 분말은 100 °C에서 12시간 이상 건조한 후에 500 °C의 공기 분위기에서 5시간 동안 소성 처리하였다. 제조된 촉매의 조성은 금속 기준으로 20중량%Co/0.6중량%P-(γ-Al₂O₃)(P/AI=0.01 몰비) 이었으며, 이때의 촉매의 비표면적은 $178 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

<97> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)을 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 몰비 범위로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<98> 비교예 7

<99> 상기 비교예 6과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 수행 시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간

60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 8

<101> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, P/Al의 몰 비가 0.5가 되도록 유지하여 인-알루미나 지지체를 제조하였다. 이때, 상기 인-알루미나 지지체의 비표면적은 185 m²/g이었다.

<102> 이후에 상기 인-알루미나 지지체 지지체에 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O)를 담지하여 제조된 촉매의 조성은 금속기준으로 20중량%Co/30.4중량%P-(γ-Al₂O₃) (P/Al=0.5 몰비) 이었으며, 촉매의 비표면적은 120 m²/g 이었다.

<103> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 환원 과정을 수행하고 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였으며, 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

비교예 9

<105> 상기 비교예 4와 동일하게 실시하되, 촉매를 700 °C에서 공기로 5시간 소성하고, 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고 400 °C의 수소(5부피%H₂/95부피%He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응 수행하였다. 이때, 상기 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm², 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응하면서 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<106> 다음 표 1은 실시예 1 ~ 9 및 비교예 1 ~ 9에서 제조된 지지체를 이용하여 제조된 촉매하에서 피셔-트롭쉬 반응을 수행하여 나타낸 결과를 정리하여 간략하게 표로 나타낸 것이다.

표 1

<107>	구 분	CO 전환율 (카본몰%)	선택도 C ₁ /C ₂ ~C ₄ /C ₅ 이상 (카본몰%)	수율 C ₅ 이상 (%)	인-알루미나 지지체의 BET 비표면적 (m ² /g)	촉매의 BET 비표면적 (m ² /g)	촉매의 비표면적비 (SA ₁ /SA ₂)
	실시예 1	20.5	13.6/13.4/73.0	15.0	380	248	7.73
	실시예 2	21.8	13.0/10.6/76.4	16.7	365	247	6.14
	실시예 3	31.2	7.4/10.1/82.5	25.7	340	231	5.48
	실시예 4	31.6	8.4/11.4/80.2	25.3	326	194	5.52
	실시예 5	39.3	18.6/14.4/67.0	26.3			
	실시예 6	39.6	19.0/14.7/66.3	26.3			
	실시예 7	55.3	10.3/13.1/76.6	42.4			
	실시예 8	65.1	10.3/12.4/77.3	50.3			
	실시예 9	30.9	7.3/10.8/81.9	25.3	238	153	6.41
	비교예 1	19.2	18.9/16.6/64.5	12.4	-	140	-
	비교예 2	23.0	23.0/17.3/59.7	13.7	-	152	-
	비교예 3	6.1	29.2/32.6/38.2	2.3	-	36	-
	비교예 4	41.8	27.0/17.5/55.5	23.2			
	비교예 5	29.9	21.1/20.3/58.6	17.5			
	비교예 6	2.9	3.6/4.6/91.8	2.7	-	147	-
	비교예 7	10.0	12.4/14.0/73.6	7.4			
	비교예 8	19.2	13.3/16.9/69.8	13.4	185	120	3.12
	비교예 9	26.1	14.6/12.3/73.1	19.1	-	135	-

<108> 상기 표 1에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따라 졸-겔 방법으로 제조된 인-알루미나를 사용하여 촉매를 제조한 실시예 1 ~ 9는 종래의 상용 알루미나를 사용하여 함침법으로 제조한 비교예 1 ~ 5에 비해 피셔-트롭시 반응의 결과 액체탄화수소로의 선택성 및 일산화탄소 전환율이 우수함을 알 수 있었다. 또한, 상기의 실시예에서 제시된 인이 함유된 알루미나를 사용한 F-T 촉매의 경우에는 모두가 이중 다공성 세공 구조로 이루어져 있

으며, 1 ~ 20 nm 범위의 작은 세공에서 나타나는 비표면적(SA_1)과 21 ~ 200 nm 범위의 큰 세공에서 나타나는 비표면적(SA_2)의 비 [SA_1/SA_2]가 5 ~ 10의 영역을 나타내었다. [SA_1/SA_2]의 비가 상기의 영역을 지니는 경우에는 작은 세공의 적절한 발달에 의한 코발트의 분산성 증가 및 큰 세공의 존재에 의한 열 및 물질전달 성능이 우수하여 F-T 반응성이 우수한 결과를 보여 주었다.

<109> 도 1 및 실시예 1 ~ 4에서 나타낸 바와 같이 졸-겔 방법으로 제조된 인-알루미나 지지체에 활성성분으로 코발트 성분을 담지하여 F-T 반응에 사용하는 경우에는 상기 알루미나에 대한 인의 함량($P/Al=0.01 \sim 0.1$ 몰비)이 증가할수록 높은 액체탄화수소로의 선택성 및 일산화탄소의 전환율을 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 비교예 8에서와 같이 알루미나에 인이 과량($P/Al = 0.5$ 몰비(30.4 중량%))으로 함유하는 경우에는 오히려 알루미나의 비표면적이 크게 감소시켜 F-T 반응 활성에 부정적인 영향을 준다는 것을 확인할 수 있다. 또한, 인이 과량으로 함유된 알루미나 지지체의 경우에는 이중세공 구조에서 1 ~ 20 nm 미만의 미세 세공의 분포가 감소하여 코발트의 분산성이 감소함으로서 F-T 반응성이 감소하는 현상을 보여 주었다.

<110> 비교예 6 ~ 7은 일반적으로 알려진 공침법에 의한 알루미나 합성과정에서 인을 함유시킨 경우로, 본 발명의 졸-겔 방법으로 인을 함유시킨 경우와 비교하여 F-T 활성이 감소함을 알 수 있는 바, 이는 공침법에 의한 지지체의 제조 방법은 이중 다공성 세공 구조의 형성에 도움이 되지 않으며 특히 인의 함유에 의한 지지체의 비표면적 감소 현상이 발생하여 코발트의 분산성이 감소하고 인 첨가에 의한 긍정적인 영향이 적게 발생하기 때문에 나타나는 결과라 할 수 있다.

<111> 도 2는 본 발명에 따라 인-알루미나 지지체를 사용한 실시예 3과 비교예 1의 인을 배제하고 알루미나만을 지지체로 사용한 예를 비교한 것으로, 이를 각각의 지지체를 사용하여 F-T 반응을 수행한 결과, 인-알루미나 지지체의 수열 안정성이 증가하여 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 알루미나 표면성질 변화가 감소하여 이로 인한 촉매의 비활성화가 감소하는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었으며, 촉매의 장기 안정성이 증가하는 효과를 얻을 수 있었다.

<112> 또한, 실시예 9와 비교예 9는 각각의 비활성화된 촉매를 700 °C의 고온에서 소성하여 재생하고 이를 F-T 반응에 적용한 것으로, 본 발명의 졸-겔 방법으로 제조된 실시예 9 촉매는 촉매의 활성 변화가 적게 나타나고, 상용의 알루미나를 사용한 비교예 9는 촉매의 활성 변화가 크게 나타나서 전환율 및 액체탄화수소로의 선택성이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 주로 지지체상에서의 코발트의 고온 안정성과 연관이 있는 것으로서 고온에서의 응집(sintering) 현상이 본 발명에서 제시된 촉매의 경우에 적게 나타나기 때문에 판단된다.

<113> 도 3은 본 발명에 따라 제조된 인-알루미나 지지체를 사용하여 제조된 F-T 촉매(실시예 3, 4)의 기공분포도와 상용 알루미나를 이용하여 제조된 촉매(비교예 3) 및 공침법으로 제조된 지지체를 이용한 촉매(비교예 6)의 기공분포도를 나타낸 것이다. 본 발명에서 제시된 방법으로 제조된 촉매의 경우에만 이중 다공성 구조의 미세 세공 구조를 나타내었으며, 특히 1 ~ 20 nm의 작은 세공에서 나타나는 비표면적(SA_1)과 21 ~ 200 nm 범위의 큰 세공에서 나타나는 비표면적(SA_2)의 [SA_1/SA_2]비가 = 5 ~ 10의 영역을 나타내는 경우에 F-T 반응성이 우수함을 확인할 수 있었다. 이는 주로 상기의 특징을 지니는 인이 함유된 알루미나 지지체를 사용하여 F-T 반응을 수행하는 경우에 코발트의 분산성 증가 및 열/물질전달 증가와 함께 인-알루미나 지지체의 수열 안정성이 증가하여 반응 중에 생성되는 물 및 CO_2 등에 의한 알루미나 표면성질 변화가 감소하여 코발트의 안정성이 증가하여 촉매의 비활성화가 감소하는 효과가 있음을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

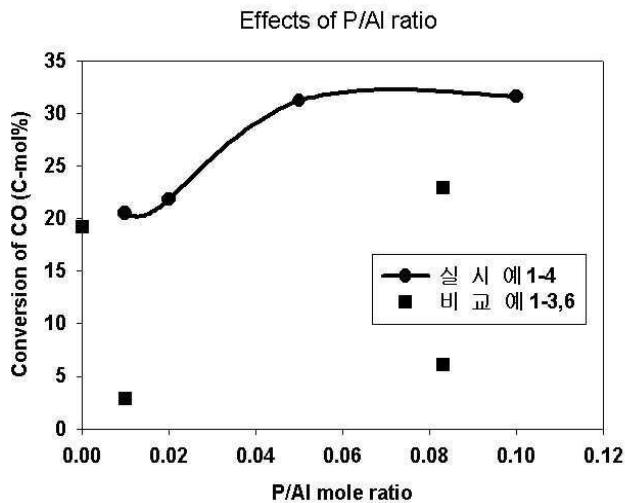
<114> 도 1은 본 발명에 따라 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 3, 6에서 제조된 지지체를 이용하여 제조된 촉매상에서 F-T 반응을 수행하여 인의 함량에 따른 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다.

<115> 도 2는 본 발명에 따라 실시예 3의 졸-겔 방법으로 제조된 인-알루미나 지지체와 비교예 1의 알루미나 지지체를 이용하여 제조된 각각의 촉매상에서 F-T 반응을 수행하여 반응 시간에 따른 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다.

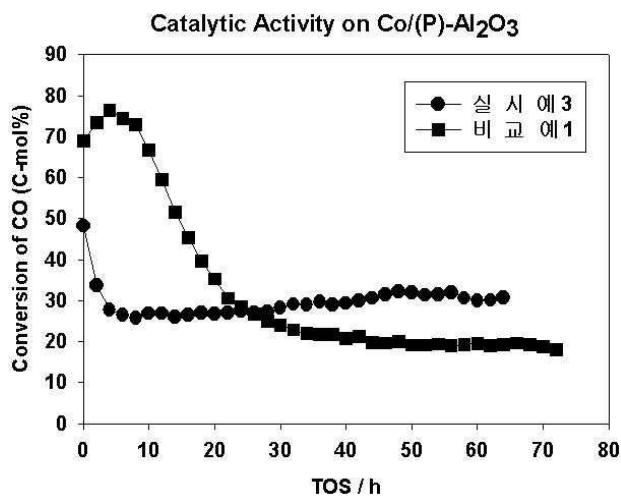
<116> 도 3은 본 발명에 따라 실시예 3 및 4의 인-알루미나 지지체(졸-겔법)를 이용한 촉매, 비교예 3의 상용 알루미나를 이용한 촉매 및 비교예 6의 인-알루미나 지지체(공침법)를 이용한 촉매의 기공분포도를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

