



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0078568  
(43) 공개일자 2017년07월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 2/00 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)  
B01J 37/03 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C10G 2/332 (2013.01)  
B01J 23/745 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0079499(분할)
- (22) 출원일자 2017년06월23일  
심사청구일자 2017년06월23일
- (62) 원출원 특허 10-2016-0049574  
원출원일자 2016년04월22일  
심사청구일자 2016년04월22일
- (30) 우선권주장  
1020150057395 2015년04월23일 대한민국(KR)

- (71) 출원인  
한국에너지기술연구원  
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
- (72) 발명자  
천동현  
대전광역시 유성구 지족로 343, 201동 601호(지족동, 반석마을아파트2단지)  
박지찬  
대전광역시 서구 만년남로 8 상록수아파트 101동 805호  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
특허법인다래

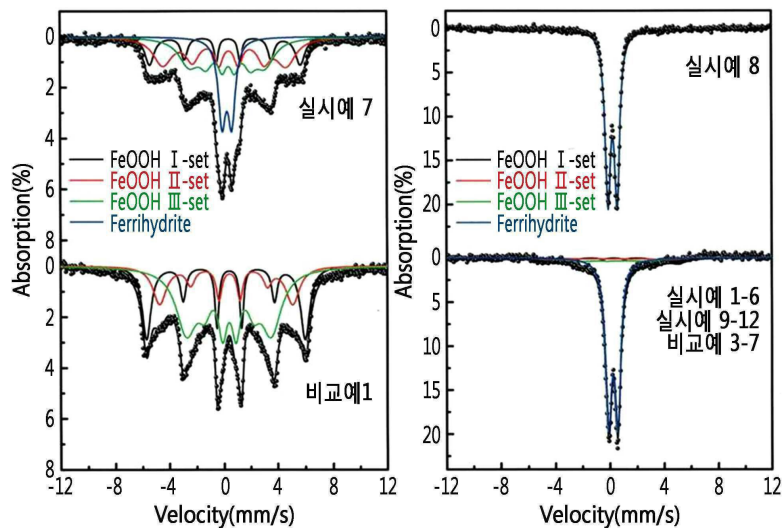
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 철계 촉매의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 철계 촉매를 이용한 탄화수소의 제조방법

(57) 요약

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 상분을 중 철 원자수가 10 내지 100%이고 hematite의 상분을 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 포함하여 별도의 환원 전처리 없이도 피셔-트롭쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 효율적으로 제조할 수 있다.

대표도 - 도2



- (52) CPC특허분류  
*B01J 37/031* (2013.01)  
*C10G 2/341* (2013.01)  
*C10G 2300/1022* (2013.01)  
*Y10S 208/95* (2013.01)

(72) 발명자

**정현**

대전광역시 유성구 엑스포로339번길 320 5동 402호

**이호태**

대전광역시 유성구 덕명로 26, 운암네오미아아파트  
105동 1001호

**양정일**

대전광역시 유성구 가정로 43 105동 1206호 (신성  
동, 삼성한울아파트)

**홍성준**

대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 41  
0동 107호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GP2016-0008

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 국가과학기술연구회

연구사업명 주요사업(구, 기본사업)

연구과제명 합성가스로부터 초고부가 LAO(Linear  $\alpha$ -Olefins) 생산기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2016.01.01 ~ 2018.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

1 내지 3MPa의 고압 조건에서 합성가스에 의한 철계 촉매 활성화를 포함하되,  
상기 철계 촉매는 페리하이드라이트(ferrihydrite)를 포함하는 활성화된 철계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 철계 촉매에 포함된 철 원자수 100%를 기준으로,  
상기 페리하이드라이트(ferrihydrite)에 함유된 철 원자수가 100%인 활성화된 철계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 철계 촉매는 헤마타이트(hematite)를 더 포함하는 활성화된 철계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
상기 철계 촉매에 포함된 철 원자수 100%를 기준으로,  
상기 페리하이드라이트(ferrihydrite)에 함유된 철 원자수가 10% 이상 100% 미만, 상기 헤마타이트(hematite)에 함유된 철 원자수가 0% 초과 90% 이하인 활성화된 철계 촉매의 제조방법.

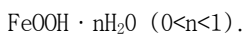
#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 활성화는 슬러리 버블 컬럼 반응기에서 수행되는 철계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 페리하이드라이트(ferrihydrite)의 화학식은 하기의 화학식 1인 활성화된 철계 촉매의 제조방법:

[화학식 1]



#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 활성화는 240 내지 300℃의 온도 조건 및 2 내지 20 NL/(g(cat))/h의 공간 속도 범위 내에서 수행되는 활성화된 철계 촉매의 제조방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,  
상기 활성화를 위하여 투입되는 합성가스 내 H<sub>2</sub>/CO 의 부피비는 0.7 내지 2.5 인 활성화된 철계 촉매의 제조방법.

**청구항 9**

1 내지 3MPa의 고압 조건에서 합성가스에 의한 철계 촉매 활성화를 하는 동시에 피셔-트롭시 반응으로 액체 상을 포함하는 탄화수소를 제조하는 것을 포함하되,

상기 철계 촉매는 페리하이드라이트(ferrihydrite)를 포함하는 탄화수소의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 철계 촉매에 포함된 철 원자수 100%를 기준으로,

상기 페리하이드라이트(ferrihydrite)에 함유된 철 원자수가 100%인 탄화수소의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 철계 촉매는 헤마타이트(hematite)를 더 포함하는 탄화수소의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 철계 촉매에 포함된 철 원자수 100%를 기준으로,

상기 페리하이드라이트(ferrihydrite)에 함유된 철 원자수가 10% 이상 100% 미만, 상기 헤마타이트(hematite)에 함유된 철 원자수가 0% 초과 90% 이하인 탄화수소의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

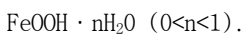
상기 활성화 및 피셔-트롭시 반응은 슬러리 버블 컬럼 반응기에서 수행되는 탄화수소의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 페리하이드라이트(ferrihydrite)의 화학식은 하기의 화학식 1인 탄화수소의 제조방법:

[화학식 1]



**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 활성화 및 피셔-트롭시 반응은 240 내지 300℃의 온도 조건 및 2 내지 20 NL/g(cat)/h의 공간 속도 범위 내에서 수행되는 탄화수소의 제조방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서,

상기 활성화 및 피셔-트롭시 반응을 수행하기 위하여 투입되는 합성가스 내 H<sub>2</sub>/CO 의 부피비는 0.7 내지 2.5 인 탄화수소의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 촉매 활성화를 위해 별도의 환원 전처리를 수행하지 않는 피셔-트롭쉬 합성반응을 통해 합성가스로부터 액체 또는 고체 탄화수소를 제조하는 방법, 이를 위한 촉매 및 상기 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 피셔-트롭쉬 합성반응은 1923년 독일의 화학자 피셔(Fischer)와 트롭쉬(Tropsch)가 석탄의 가스화에 의해 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한데서 처음 시작되었다. 피셔-트롭쉬 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.

[0005] 피셔-트롭쉬 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-트롭쉬 합성반응에 특히 장점을 보인다.

[0007] FT 합성반응용 Fe계 촉매에서는  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2.2}\text{C}$ ,  $\chi$ - $\text{Fe}_{2.5}\text{C}$  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.

[0009] 일반적으로는 철계 산화물 촉매는 압력과 무관하게 CO로만 구성된 환원가스에서는 환원이 잘 되나, 피셔-트롭쉬 합성반응 조건과 같이 고압의 합성가스 분위기에서는 환원이 잘 안된다.

[0011] 또한, Fe계 촉매에서는 FT 합성반응 중에 부산물로 발생하는  $\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{CO}_2$ 에 의해 활성종인 Fe계 탄화물이 재산화(re-oxidation) 및 탈탄화(de-carburization)될 가능성이 높기 때문에, 고환원성 및 고침탄성 촉매 개발이 매우 중요하다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0013] 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.

#### 과제의 해결 수단

[0015] 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.

[0016] 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.

[0017] 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.

[0019] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[0021] 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-트롭시 합성용 철계 촉매를 사용하면, 피셔-트롭시 합성반응 조건과 같은 고압(1.0 ~ 3.0 MPa)에서도 반응물인 합성가스에 의해 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 활성화시킬 수 있으므로, 순수 CO 또는 저압(상압 ~ 0.5 MPa)의 합성가스를 이용하는 별도의 촉매 활성화 공정 없이, 피셔-트롭시 합성반응 조건하에 피셔-트롭시 합성용 철계 촉매를 활성화시킴과 동시에 활성화된 피셔-트롭시 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행할 수 있다는 것을 처음으로 발견하였다. 본 발명은 이에 기초한다.

[0023] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따라 피셔-트롭시 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법은

[0024] 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

[0025] 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.

[0027] 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.

[0029] 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 가능한 뿐만 아니라, 고정층 반응기 보다 대용량의 FT 반응기 설계가 가능한 장점이 있다.

[0031] 본 발명에서 사용되는 용어, ferrihydrite는 부분적으로 수화된 철의 산화-수산화물(iron oxy-hydroxide)로서  $FeOOH \cdot nH_2O$  ( $0 < n < 1$ )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  $Fe_5O_7(OH) \cdot 4H_2O$ ,  $(Fe^{3+})_2O_3 \cdot 0.5H_2O$ ,  $Fe_9O_2(OH)_{23}$ ,  $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$ , 및  $Fe_2O_3 \cdot 2FeOOH \cdot 2.6H_2O$  등의 화학식으로 표현될 수 있으며, 이들 화학식은 본질적으로 동등하며 전술한 바와 같은 일반식  $FeOOH \cdot nH_2O$  ( $0 < n < 1$ )로 환산될 수 있다.

[0033] 본 발명에서 사용되는 용어, hematite는 철의 산화물(iron oxide) 중의 하나로서  $\alpha-Fe_2O_3$ 의 일반식으로 표현되

는 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:  $\alpha$ -FeOOH)가 산화되어 hematite로 전환될 수 있다.

[0035] 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.

[0037] 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%를 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.

[0039] 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.

[0041] 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<sub>(cat)</sub>/h에서 수행될 수 있다.

[0043] 바람직하기로, 상기 합성가스는 H<sub>2</sub>/CO가 0.7 내지 2.5이 되도록 조절된 것을 사용할 수 있다. 바람직하기로, 상기 합성가스는 전체 합성가스의 부피를 기준으로 0.1 내지 20%의 CO<sub>2</sub>를 추가로 포함하는 것을 사용할 수 있다.

[0045] 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.

[0047] 바람직한 일 양태로서, 본 발명에 따른 철계 촉매의 제조방법은 하기 단계를 포함할 수 있다:

[0048] a) 침전법에 의해 제조되는 상기 제1 전구체 내 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 수득하기 위한 침전 시간을 선택하는 단계; 및

[0049] b) 상기 단계에서 선택된 침전시간 하에 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 갖는 제1 전구체를 침전법을 통해 제조하는 단계.

[0051] 또한, 본 발명에 따른 철계 촉매의 제조방법은 하기 단계를 추가로 포함할 수 있다:

[0052] c) 상기 제1 전구체를 실리카와 혼화시키는 단계; 및

- [0053] d) 상기 실리카와 혼화된 제1 전구체를 건조 및 소성시키는 단계.
- [0055] 상기 단계 a)는, 상기 제1 전구체 내 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 수득하기 위한 파라미터로서 침전시간을 선택하는 단계이다.
- [0057] 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.
- [0059] 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.
- [0060] [반응식 1]
- [0061]  $2\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- [0063] 상기 단계 a)에서 선택된 침전시간은 20분 내지 20시간일 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 본 발명에서는 침전시간을 각각 20분, 80분 및 5시간으로 조절한 경우 별도의 활성화 전처리 없이도 활성화 전처리를 수행한 경우와 동등 수준으로 피셔 트롭시 합성반응을 수행할 수 있음을 확인하였다(실시예 8, 실시예 1 및 실시예 7). 그러나, 침전시간이 20시간을 초과하는 경우 별도의 활성화 전처리를 수행하지 않으면 CO 전환율이 떨어지고  $\text{C}_{5+}$  생산성이 감소하는 것을 확인하였다(비교예 1 및 비교예 2).
- [0067] 이후 단계 b)에서는 상기 단계 a)에서 선택된 침전시간 하에 원하는 ferrihydrite와 goethite의 분율을 갖는 제1 전구체를 침전법으로 제조한다.
- [0069] 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.
- [0071] 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.
- [0073] 상기 염기성 수용액은 침전제로서의 역할을 하며, 예를 들어 탄산나트륨 수용액을 사용할 수 있다.
- [0075] 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.
- [0077] 본 발명에서는 구조 조촉매로서 실리카( $\text{SiO}_2$ )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).

[0078] [반응식 2]

[0079]  $1/9 \text{Fe}_9\text{O}_2(\text{OH})_{23} \rightarrow 1/2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 23/18 \text{H}_2\text{O}$

[0081] 그러나, 본 발명에서는 구조 조촉매로서 실리카( $\text{SiO}_2$ )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.

[0083] 구체적으로, 본 발명의 실시예에서는 구조 조촉매로서 실리카를 사용한 경우에는 ferrihydrite 상 분율이 그대로 유지되었으나(실시예 1), 구조 조촉매로서 실리카 이외의 다른 물질, 예를 들어 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 또는 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )를 사용하거나 구조 조촉매 자체를 사용하지 않은 경우에는 ferrihydrite 상이 hematite로 전환되는 것을 확인하였다(비교예 3 내지 5).

[0085] 바람직하기로, 상기 철(Fe)과 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 질량비는  $\text{Fe} : \text{SiO}_2 = 100 : 11$  내지 27일 수 있다. 만일 상기 실리카( $\text{SiO}_2$ )의 질량비가 상기 범위를 벗어나면 CO 전환율이 떨어지고  $\text{C}_{5+}$  생산성이 감소할 수 있다(비교예 6 및 비교예 7).

[0087] 바람직한 일 실시 양태로서, 상기 단계 c)는 상기 제1 전구체 함유 슬러리에 실리카 또는 실리카 전구체를 첨가하여 수행할 수 있다.

[0089] 본 발명에서, 상기 실리카는 흡드실리카 또는 콜로이드 실리카일 수 있고, 상기 실리카 전구체는 규산칼륨일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0091] 바람직하기로, 상기 단계 c) 이전에 상기 제1 전구체 함유 슬러리를 세척하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이때 세척은 물을 사용하여 수행할 수 있다.

[0093] 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.

[0095] 상기 단계 d)는, 상기 실리카에 혼화된 제1 전구체를 건조 및 소성시켜 제1 전구체 내 goethite를 hematite로 전환시키는 단계이다.

[0097] 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 1 시간 미만일 경우에는 실리카에 의한 촉매의 물리적 강도 강화효과

가 미미할 수 있고, 8 시간 초과일 경우에는 시간증가에 따른 효과가 미미하여 경제적이지 않을 수 있다.

[0099] 상기 건조는 분무건조법 또는 회전증발법으로 수행될 수 있다.

[0101] 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.

[0103] 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.

[0105] 상기 철계 촉매는 2 내지 7 nm 수준의 작은 결정립 크기를 가지며(도 3) 100℃ 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.

**발명의 효과**

[0107] 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-트롭쉬 합성반응에 직접 적용이 가능한 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0109] 도 1은 표 1에 표시된 상분율 결과를 도출한 각 철계 촉매의 피스바우어 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.  
 도 2는 실시예 1-12 및 비교예 1-7 (비교예 2 미도시)에서 제조된 제 1 전구체의 상분율을 피스바우어 분광법에 의해 분석한 결과이다.  
 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.  
 도 4는 본 발명에 따라 제조된 촉매로서 실시예 13의 촉매의 형태를 투과전자현미경(TEM)의 고분해능(HRTEM) 모드로 관찰한 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0110] 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.

[0112] 실시예 1

[0113] 2몰 농도의 질산철( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 수용액 및 질산구리( $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ ) 수용액을 혼합하여 혼합용액을

제조하고, 상기 혼합용액에 약 80℃의 온도에서 약 80분 동안 pH가 8에 도달하도록 2몰 농도의 탄산나트륨 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 수용액을 첨가하여, 고품 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 흠드 실리카(Fumed Silica, SiO<sub>2</sub>) 및 탄산칼륨(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 흠드실리카의 사용량은 질량비로 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:20 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법 (Spray-Drying)을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : hematite = 82% : 18%의 상분율로 구성된 철계 촉매를 얻었다.

[0115] **실시예 2**

[0116] 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℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0118] **실시예 3**

[0119] 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 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:13 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0121] **실시예 4**

[0122] 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 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:25 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0124] **실시예 5**

[0125] 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 콜로이드 실리카 (Colloidal Silica, SiO<sub>2</sub>) 및 탄산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 탄산칼륨 및 콜로이드 실리카의 사용량은 질량비로 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:20 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0127] **실시예 6**

[0128] 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 K:SiO<sub>2</sub>

= 5:20 수준인 규산칼륨(Potassium Silicate) 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리 및 규산칼륨의 사용량은 질량비로 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:20 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0130] **실시예 7**

[0131] 2몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80℃의 온도에서 5.3시간 동안 pH가 8에 도달하도록 2몰 농도의 탄산나트륨 수용액을 첨가하여, 고흡 침전물 내 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : goethite = 19% : 81%의 상분율로 구성된 제 1 전구체를 얻었다. 상기 제 1전구체를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 각 상이 포함하는 철 원자수를 기준으로 ferrihydrite : hematite = 19% : 81%의 상분율로 구성된 철계 촉매를 얻었다.

[0133] **실시예 8**

[0134] 2몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80℃의 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:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:13 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, ferrihydrite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0136] **실시예 9**

[0137] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 450℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0139] **실시예 10**

[0140] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 300℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0142] **실시예 11**

[0143] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 1시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0145] **실시예 12**

[0146] 실시예 1과 동일한 방법으로 제 1 전구체 및 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 2시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0148] **실시예 13**

[0149] 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℃의 대기 분위기에서 8시간 동안 소성하여, ferrihydrite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0151] **실시예 14**

[0152] 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  $Fe:Cu:K:SiO_2 = 100:5:4:16$  수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0154] **비교예 1**

[0155] 2몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80℃의 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℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0157] **비교예 2**

[0158] 0.25몰 농도의 질산철 수용액 및 질산구리 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하고, 혼합용액에 약 80℃의 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℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0160] **비교예 3**

[0161] 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( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) 수용액 및 질산칼륨( $KNO_3$ ) 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 질산칼륨 및 질산알루미늄의 사용량은 질량비로  $Fe:Cu:K:Al_2O_3 = 100:5:5:20$  수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0163] **비교예 4**

[0164] 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( $Zr^{x+} \cdot xCH_3OOH$ ) 수용액 및 질산칼륨 수용액을 첨가하여 제 2 전구체 슬러리를 제조하였다. 질산철, 질산구리, 질산칼륨 및 지르코늄아세테이트의 사용량은 질량비로  $Fe:Cu:K:ZrO_2 = 100:5:5:20$  수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여,

hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0166] **비교예 5**

[0167] 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 Fe:Cu:K = 100:5:5 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여 hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0169] **비교예 6**

[0170] 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 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:6 수준이 되도록 조절하였다. 회전증발법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0172] **비교예 7**

[0173] 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 Fe:Cu:K:SiO<sub>2</sub> = 100:5:5:31 수준이 되도록 조절하였다. 분무건조법을 통해 상기 제 2 전구체 슬러리를 건조한 후, 400℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, 실시예 1과 동일한 상분율의 철계 촉매를 얻었다.

[0175] **비교예 8**

[0176] 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℃의 대기분위기에서 8시간 동안 소성하여, hematite만을 철계 화합물로 포함하고 있는 철계 촉매를 얻었다.

[0178] **실험예 1: 제조된(as prepared) 촉매의 특성 분석**

[0179] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 8의 방법으로 제조된 촉매의 상분율을 뫼스bauer 분광법(Mössbauer spectroscopy)으로 분석하였다.

[0180] 그 결과를 제외하고 도 1에 도시하였고, 도 1의 뫼스bauer 분광법 결과를 바탕으로 상분율을 계산하여, 대표적으로 실시예 1, 7 및 8과 비교예 1의 상분율 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

[0181]

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

[0183] 실시예 2 내지 6, 실시예 9 내지 12, 실시예 14 및 비교예 6 및 7의 방법으로 제조된 촉매의 상분율은 오차범위 ±5% 이내 수준에서 실시예 1과 동일한 값을 나타내었고, 실시예 13의 방법으로 제조된 촉매는 실시예 8과 동일한 값을 나타내었다.

[0184] 또한 비교예 2 내지 5 및 비교예 8의 방법으로 제조된 촉매의 상분율은 비교예 1과 동일한 값을 나타내었다.

[0186] 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.

[0188] 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.

표 2

	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%

[0191] 비교예 2의 방법으로 제조된 제 1 전구체의 상분율은 비교예 1과 동일한 값을 나타내었다.

[0193] 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 5을 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<sub>2</sub>의 첨가가 필수적임을 확인할 수 있다. 비교예 3 내지 5 및 비교예 8과 같이 구조 조촉매로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 ZrO<sub>2</sub>를 첨가하거나 구조 조촉매를 첨가하지 않을 경우, 촉매의 상분율이 상기 표 1의 최적치를 벗어난 hematite 100%임을 확인할 수 있다.

[0195] 실험예 2: 촉매 환원 전처리 없이 피셔 트롭시 합성 반응 수행 및 촉매 성능 분석

[0196] 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 H<sub>2</sub>/CO = 1.0, GHSV = 2.8

NL/g<sub>(cat)</sub>-h, 온도 = 275℃ 및 압력 = 1.5 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 3에 기재하였다.

표 3

[0198]

	CO 전환율 (%)	CO <sub>2</sub> 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성 (g/g <sub>(cat)</sub> -h)
			CH <sub>4</sub>	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									

[0200]

상기 표 3으로부터 실시예 1 내지 12에 의해 제조된 촉매는 비교예 1 내지 7에 의해 제조된 촉매에 비해 현저히 우수한 CO 전환율 및 C<sub>5+</sub> 탄화수소 생산성을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0201]

또한 상기 표 3의 비교예 6, 7의 결과로부터 구조 조촉매의 함량이 최적치인 Fe:SiO<sub>2</sub> = 100:11-27 중량비를 벗어날 경우, 우수한 촉매성능을 얻을 수 없음을 확인할 수 있다.

[0203]

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 H<sub>2</sub>/CO = 2.0, GHSV = 4.2 NL/g<sub>(cat)</sub>-h, 온도 = 275℃ 및 압력 = 1.5 MPa 조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 4에 기재하였다.

표 4

[0204]

	CO 전환율 (%)	CO <sub>2</sub> 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성 (g/g <sub>(cat)</sub> -h)
			CH <sub>4</sub>	C2-C4	C5+				
					C5-C11	C12-C18	C19+	Total	
실시예1	70.6	26.6	1.57	6.13	8.00	16.0	68.3	92.3	0.344

[0206]

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  $H_2/CO = 1.0$ ,  $GHSV = 5.6 \text{ NL/g}_{(cat)}\text{-h}$ , 온도 =  $275^\circ\text{C}$  및 압력 =  $3.0 \text{ MPa}$  조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 5에 기재하였다.

표 5

[0207]

	CO 전환율 (%)	CO <sub>2</sub> 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성 (g/g <sub>(cat)</sub> -h)
			CH <sub>4</sub>	C2-C4	C5+				
					C5-C11	C12-C18	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

[0209]

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

표 6

[0210]

	CO 전환율 (%)	CO <sub>2</sub> 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성 (g/g <sub>(cat)</sub> -h)
			CH <sub>4</sub>	C2-C4	C5+				
					C5-C11	C12-C18	C19+	Total	
실시예7	41.8	38.8	3.26	13.2	9.67	13.3	60.6	83.6	0.734

[0212]

실시예 14의 방법으로 제조된 철계 촉매를 파일럿급 슬러리기포탑 반응기(촉매 사용량: 20 ~ 200 kg)에 넣고 상기 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 합성가스 내 CO<sub>2</sub> 함량 = 11%,  $H_2/CO = 1.0$ ,  $GHSV = 10 \text{ NL/g}_{(cat)}\text{-h}$ , 온도 =  $275^\circ\text{C}$  및 압력 =  $1.8 \text{ MPa}$  조건에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 7에 기재하였다.

표 7

[0213]

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

[0215]

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  $H_2/CO = 1.0$ ,  $GHSV = 2.8 \text{ NL/g}_{(cat)}\text{-h}$ , 온도 =  $280^\circ\text{C}$ , 압력 = 상압 및 시간 = 20 h 조건에서 별도의 환원 전처리를 수행한 후, 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하여 촉매의 성능을 평가한 결과를 표 8에 기재하였다.

표 8

[0216]

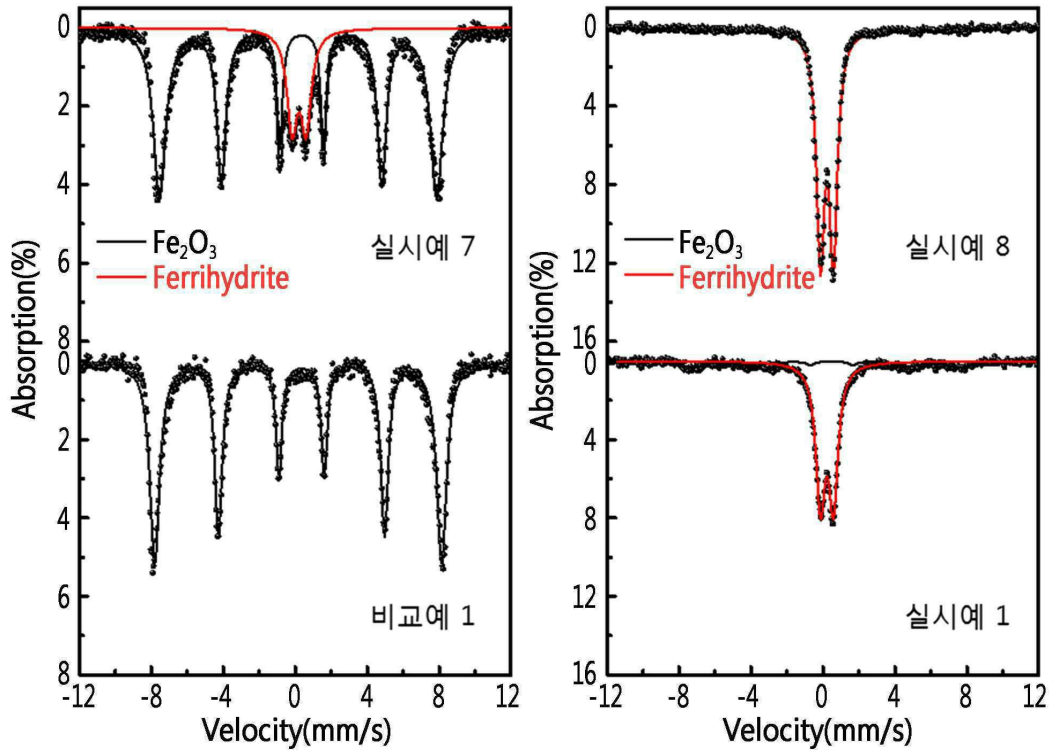
	CO 전환율 (%)	CO <sub>2</sub> 선택도 (%)	탄화수소 분포 (wt%)						C5+ 탄화수소 생산성 (g/g <sub>(cat)</sub> -h)
			CH <sub>4</sub>	C2-C4	C5+				
					C5-C11	C12-C18	C19+	Total	
실시예1	86.7	43.7	10.6	26.9	29.5	13.7	19.4	62.5	0.258
실시예3	83.9	46.2	7.77	21.3	20.4	15.6	34.9	71.0	0.264
실시예4	77.3	44.1	12.2	26.2	33.6	14.7	13.3	61.6	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
------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------

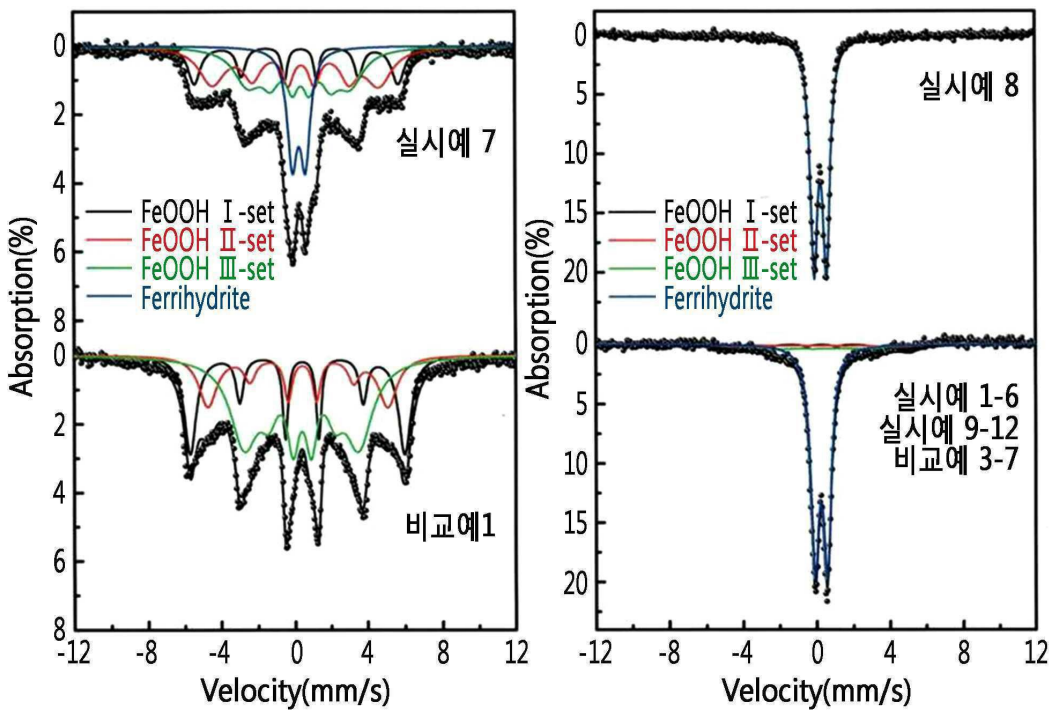
- [0218] 상기 표 3 내지 표 8로부터 실시예 1, 3 내지 6의 방법으로 제조된 철계 촉매에 대하여 별도의 환원 전처리를 수행하지 않고 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행할 경우, 별도의 환원 전처리를 수행한 경우에 비해 CO 전환율은 다소 낮아지지만 탄화수소 내 C<sub>5+</sub> 탄화수소의 분포가 현저히 높일 수 있음을 확인할 수 있다. 그 결과, 실시예 1, 3 내지 6의 방법으로 제조된 철계 촉매는 별도의 환원 전처리를 수행하지 않아도 별도의 환원 전처리를 수행한 경우와 유사하거나 다소 우수한 C<sub>5+</sub> 탄화수소 생산성을 나타내었다.
- [0219] 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.
- [0221] **실험예 3: 구조 조촉매에 의한 촉매 상 변화 분석**
- [0222] 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 $\alpha$  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.
- [0223] 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0224] 도 3에서, (a)는 실시예 13 및 비교예 8의 제1 전구체, (b)는 실시예 13의 촉매, (c)는 비교예 8의 촉매에 대한 결과이다.
- [0225] 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.
- [0226] 그러나, 도 3b에서 확인할 수 있듯이, 구조 조촉매로서 실리카를 사용한 실시예 13의 경우 ferrihydrite 상이 그대로 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0228] 더 나아가, 본 발명에 따라 제조된 촉매로서 실시예 13의 촉매의 형태를 투과전자현미경(TEM)의 고분해능(HRTEM) 모드로 관찰하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0229] 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.

도면

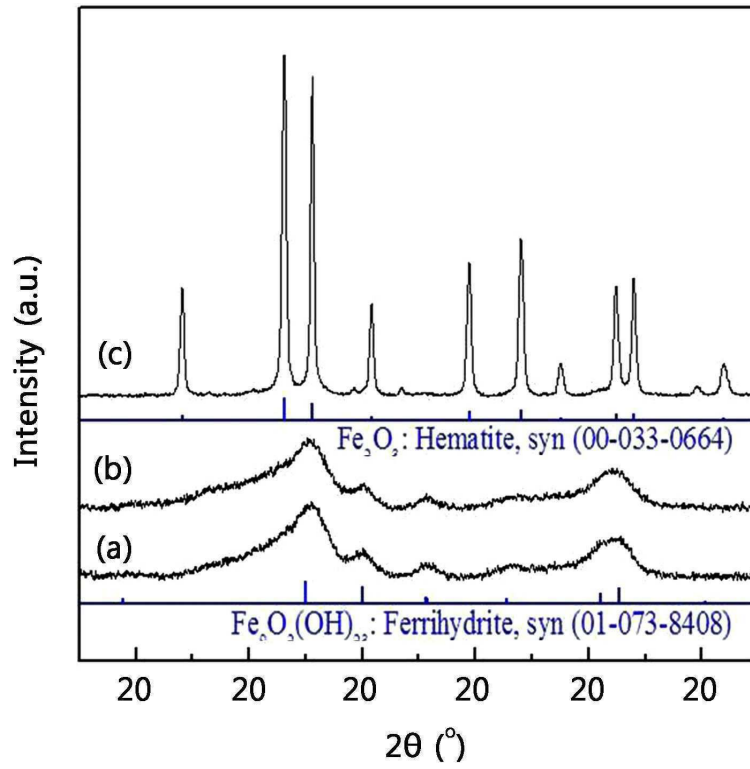
도면1



도면2



도면3



도면4

