



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0000845
(43) 공개일자 2020년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/75 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0175550(분할)
(22) 출원일자 2019년12월26일
심사청구일자 2019년12월26일
(62) 원출원 특허 10-2017-0144758
원출원일자 2017년11월01일
심사청구일자 2017년11월01일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이재성
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박훈민
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김광영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

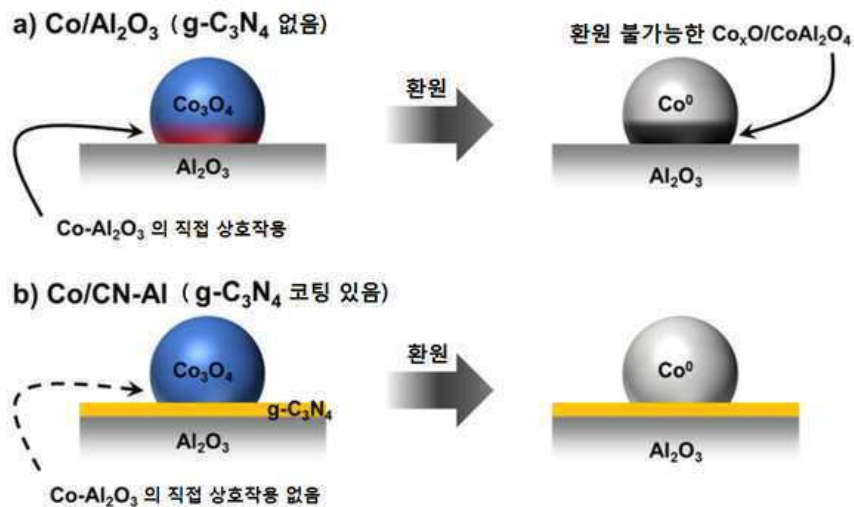
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 피셔-트롭시 반응용 촉매 및 이의 제조 방법

(57) 요약

피셔-트롭시 반응용 촉매, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법, 및 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 37/08 (2013.01)

C10G 2/33 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미나를 포함하는 촉매 지지체, 및
상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질
을 포함하는,
피셔-트롭시 반응용 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부인 것을 포함하는,
피셔-트롭시 반응용 촉매.

청구항 3

흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미나를 포함하는 촉매 지지체를 형성하는 촉매 지지체 형성 단계; 및
상기 촉매 지지체에 코발트를 활성 물질로서 담지하는 코발트 담지 단계
를 포함하는,
피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 촉매 지지체 형성 단계는 상기 알루미나 상에 상기 흑연질 탄소 질화물을 합성하는 것을 포함하는 것인,
피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,
상기 촉매 지지체 형성 단계는,
시안아미드를 포함하는 용액 및 알루미나를 혼합하여 혼합물을 형성하는 혼합물 형성 단계;
상기 혼합물을 가열하여 파우더를 형성하는 파우더 형성 단계; 및
상기 파우더를 질소 소성 처리하는 제 1 질소 소성 처리 단계
를 포함하는 것인,
피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 제 1 질소 소성 처리 단계는 500℃ 내지 600℃에서 수행되는 것을 포함하는,

피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 촉매 지지체 형성 단계에서 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부로 함유되는 것을 포함하는,

피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서,

상기 코발트 담지 단계 후 상기 코발트가 담지된 상기 촉매 지지체를 질소 소성하는 제 2 질소 소성 처리 단계를 추가 포함하는,

피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 9

피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 피셔-트롭시 합성 반응을 통해 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,

상기 피셔-트롭시 반응용 촉매는 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미나를 포함하는 촉매 지지체, 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는 것인,

액체 탄화수소의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 흑연질 탄소 질화물이 분해되어 발생된 환원성 가스가 상기 코발트 성분을 환원시켜 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매를 활성화시킴으로써, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 환원을 위한 별도의 수소 전처리 공정을 포함하지 않는,

액체 탄화수소의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 피셔-트롭시 반응용 촉매, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법, 및 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 비-석유 자원들로부터 대체 연료를 생산하는 것은 현재 시급한 문제인데, 이는 석유가 장기적 공급 및 대기 중으로의 환경적으로 해로운 배기가스 방출의 문제점들을 보유하기 때문이다. 특히 재생 가능한 에너지들로부터 유래되어, 리튬-이온 배터리들 및 연료 전지들처럼, 수송 에너지로서 전기로 석유를 대체하기 위한 기술들이 개발되어 왔다. 또 다른 접근은 천연 가스 (GTL; gas-to-liquid) 및 석탄 (CTL; coal-to-liquid)과 같은 비-석유 자원들로부터 액체 연료들을 생산하는 XTL (X-to-liquid) 공정으로서, 상기 비-석유 자원들은 석유에 비해 더 비축되어 있다. XTL 공정으로부터 나온 상기 액체 연료들은 유도 석유화학 생성물들을 생산하기 위해 현재의 석유 정제 시설이 사용될 수 있다는 장점들을 보유한다. 또한, 합성원유로부터 제조된 디젤 또는 가솔린은 석유로부터 나온 종래의 오일에 비해 환경 친화적이고 고품질일 수 있다. 또한, XTL 공정의 원료들은 바이오매스 (BTL) 및 유기 폐기물 (WTL)에 의해 대체될 수 있으며, 이는 인위적 CO₂ 방출 없이 액체 탄화수소류의 지속 가능한 생산을 가능하게 한다.
- [0004] 피셔-트롭시 합성 (FTS; Fischer-Tropsch synthesis)은 상기 XTL 공정들에서 핵심적이고 일반적인 반응으로서, H₂ 및 CO 혼합물들로부터 탄화수소 사슬들을 생성함으로써 가스 또는 합성 가스를 합성하는 것이다. 상기 반응은 전형적으로 Ru, Co, Fe, 또는 Ni로 구성된 촉매들 상에서 발생된다. 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제 10-2017-0010276호 "피셔-트롭시 합성용 코발트 담지 촉매의 제조 방법 및 고비점 액체 탄화수소의 공급을 통한 촉매의 재생 방법"에서는 피셔-트롭시 합성 반응용 코발트 (Co)-기반 촉매에 대하여 개시하고 있다.
- [0005] 코발트-기반 촉매들은 산업적 FTS 촉매로서 일반적으로 사용되는데, 이는 이들의 긴 사슬 탄화수소류에 대한 높은 선택도, 긴 촉매 수명, 및 합리적인 물질 비용 때문이다. 금속성 코발트는 FTS 반응에서 코발트-기반 촉매들의 활성 상태에서 여겨져 왔으며, 따라서 소결 없는 코발트 환원이 코발트-기반 FTS 촉매들의 활성을 향상시키기 위해 중요하다. 그러나, 도 1 상단의 모식도에서 확인되는 바와 같이, SiO₂, Al₂O₃, 및 TiO₂와 같은 일반적인 산화물 지지체들과의 강한 상호작용 때문에, 코발트 종은 스피넬 구조 또는 다른 안정적인 산화물들을 형성하며, 이는 고온에서조차도 환원 처리 하에 환원되기 어렵다는 문제점이 있다.
- [0006] 전형적으로, Pt, Ru, 및 Re와 같은 귀금속들에 의한 촉진은 코발트 종의 환원 온도를 낮출 수 있으며, 이는 코발트-기반 촉매들의 촉매 활성을 크게 증가시킬 수 있다. 100,000 bpd GTL 공정의 경우, 촉매 1회분 (batch) 당 2.5 톤의 백금이 요구된다. 그러나, Pt, Ru, 및 Re와 같은 귀금속의 높은 가격 및 회소성이 전체 공정의 작동 비용을 증가시키며, 이는 결과적으로 FTS 생성물들의 가격 경쟁력을 낮추게 된다는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같은 종래기술의 문제점들을 해결하고자, 본원은 흑연질 탄소 질화물 (이하 "g-C₃N₄"로서도 표기될 수 있음)이 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체 (이하 "CN-Al" 또는 "CN-Al 지지체" 또는 "CN-Al 촉매 지지체"로서도 표기될 수 있음) 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는 피셔-트롭시 반응용 촉매, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법, 및 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본원의 제 1 측면은, 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체, 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는, 피셔-트롭시 반응용 촉매를 제공한다.
- [0012] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 20 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

- [0013] 본원의 제 2 측면은, 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체를 형성하는 촉매 지지체 형성 단계; 및 상기 촉매 지지체에 코발트를 활성 물질로서 담지하는 코발트 담지 단계를 포함하는, 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 지지체 형성 단계는 상기 알루미늄 상에 상기 흑연질 탄소 질화물을 합성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0015] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 지지체 형성 단계는, 시안아미드를 포함하는 용액 및 알루미늄을 혼합하여 혼합물을 형성하는 혼합물 형성 단계; 상기 혼합물을 가열하여 파우더를 형성하는 파우더 형성 단계; 및 상기 파우더를 질소 소성 처리하는 제 1 질소 소성 처리 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0016] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 질소 소성 처리 단계는 약 500℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0017] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 지지체 형성 단계에서 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 20 중량부로 함유되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0018] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 2 측면에 따른 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법은, 상기 코발트 담지 단계 후 상기 코발트가 담지된 상기 촉매 지지체를 질소 소성하는 제 2 질소 소성 처리 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0019] 본원의 제 3 측면은, 피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 피셔-트롭시 합성 반응을 통해 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매는 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체, 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는 것인, 액체 탄화수소의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 3 측면에 따른 액체 탄화수소의 제조 방법은, 상기 흑연질 탄소 질화물이 분해되어 발생된 환원성 가스가 상기 코발트 성분을 환원시켜 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매를 활성화시킴으로써, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 환원을 위한 별도의 수소 전처리 공정을 포함하지 않는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본원은 종래기술의 문제점들을 해결하기 위하여, 흑연질 탄소 질화물 ($g-C_3N_4$) 코팅된 알루미늄 (CN-A1)를 촉매 지지체로서 포함하는 코발트-기반 피셔-트롭시 합성 (FTS) 촉매에 관한 기술을 제공한다. 상기 $g-C_3N_4$ 는 코발트 및 알루미늄 간의 상호작용을 약화시키고, 환원 불가능한 코발트 산화 종의 형성을 저해하며, CN-A1 지지체 상의 금속성 코발트 종의 분산성을 향상시킨다. 또한, 상기 코팅된 $g-C_3N_4$ 는 비활성 조건 하에서 예비-어닐링 공정 동안 분해되어 환원성 가스들을 발생시킴으로써 금속성 코발트를 발생시킨다. 따라서, 본원에 따른 CN-A1 지지체를 포함하는 촉매는 전형적인 수소 전처리 없이도 활성화될 수 있다는 이점이 있다. 또한, CN-A1 지지체 상에서의 상기 코발트 종의 향상된 분산 및 환원성 때문에, 본원에 따른 CN-A1 지지체를 포함하는 촉매는 FTS 활성이 종래의 Co/ Al_2O_3 촉매에 비해 더 높다는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 CN-A1 지지체의 코발트 종의 환원성에 대한 효과를 나타낸 모식도이다.
- 도 2a는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 다양한 CA (시안아미드)/ Al_2O_3 비율의 순수 CN-A1 지지체의 XRD 패턴을 나타낸 것이고, 도 2b는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 다양한 CA (시안아미드)/ Al_2O_3 비율을 가지는 CN-A1 내에서의 탄소 및 질소 비율 (N/C) 및 탄소 및 질소의 전체 함량 (C+N)을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본원의 일 실시예에 따라 제조된 촉매 지지체 및 촉매의 SEM 및 HRTEM 이미지들로서, (a)는 순수 Al_2O_3 의

SEM 이미지를 나타낸 것이고, (d)는 $17\text{CN-Al}_2\text{O}_3$ 의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, (b) 및 (c)는 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이고, (e) 및 (f)는 $\text{Co}/17\text{CN-Al}_2\text{O}_3$ 의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4a는 본원의 일 실시예에 따른 질소 흡착-탈착 등치선을 나타낸 것이고, 도 4b는 본원의 일 실시예에 따른 Al_2O_3 및 CN-Al 합성물들의 흡착 곡선들에 의해 수득된 BJH 기공 크기 분포도를 나타낸 것이다.

도 5a는 본원의 일 실시예에 따라 제조된 상이한 함량의 흑연질 탄소 질화물을 함유하는 코발트 지지된 알루미늄 나 촉매들의 XRD 패턴들을 나타낸 것이고, 도 5b는 본원의 일 실시예에 따라 수득된 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ (사각형) 및 Co^0/CoO (원형)의 XRD 피크 강도 비율의 대비를 나타낸 것이다.

도 6a는 본원의 일 실시예에 따라 수득된 H_2 -TPR 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 6b는 도 6a의 데이터에서 400°C 이하의 피크 면적 부분들 (흑색 컬럼) 및 상대적 전체 면적들 (사각형)을 나타낸 것이다.

도 7a는 본원의 일 실시예에 따라 수득된 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (흑색), $\text{Co}/6\text{CN-Al}$ (적색), $\text{Co}/12\text{CN-Al}$ (청색), 및 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ (녹색)의 라만 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 7b는 레퍼런스로서의 상업적 Co_3O_4 (청색), CoAl_2O_4 (적색), 및 Al_2O_3 (흑색)의 라만 스펙트럼들을 나타낸 것이다.

도 8a는 본원의 일 실시예에 따른 He-TPR 분석 동안 어닐링 되지 않은 샘플들로부터 수득된 TCD 시그널들을 나타낸 것이고, 도 8b는 본원의 일 실시예에 따른 He-TPR의 최종 온도의 함수로서의 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ 촉매들의 *Ex-situ* XRD 패턴들을 나타낸 것이다.

도 9는 본원의 일 실시예에 따른 He-TPR 동안 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ 의 TCD 시그널 (좌측 스케일), 280°C , 400°C , 및 550°C 에서 중단된 He-TPR 동안의 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ 의 탄소 대비 질소 (N/C) 비율 (사각형, 우측 내부 스케일 바), 및 질소 및 탄소의 총 구성 (N+C, 원형, 우측 외부 스케일 바)을 나타낸 것이다.

도 10은 본원의 일 구현예에 따른 $\text{Co}/\text{CN-Al}$ 촉매들에 대한 비활성 기체 흐름 하의 코발트 종의 환원 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

도 11은 본원의 일 실시예에 따른 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (흑색), $\text{Co}/6\text{CN-Al}$ (적색), $\text{Co}/12\text{CN-Al}$ (청색), 및 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ (녹색)의 온도 조절된 산화의 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 본원의 일 실시예에 따라 측정된 50 시간의 반응 시간 동안의 FTS 반응 동안의 촉매들의 촉매 활성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0026] 이하 본 발명에서 사용되는 기술용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

- [0031] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0033] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0034] 본원 명세서 전체에서, 흑연질 탄소 질화물은 " $g-C_3N_4$ "로서도 표기될 수 있고, 상기 흑연질 탄소 질화물이 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체는 "CN-A1" 또는 "CN-A1 지지체" 또는 "CN-A1 촉매 지지체"로서도 표기될 수 있다. 또한, 상기 흑연질 탄소 질화물이 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체는 상기 촉매 지지체 내의 $g-C_3N_4$ 의 중량 퍼센트를 x로서 표기하여 "xCN-A1" 또는 "xCN-A1 지지체" 또는 "xCN-A1 촉매 지지체"로서도 표기될 수 있다. 또한, 본원 명세서 전체에서, 활성 물질로서 코발트가 담지된 흑연질 탄소 질화물이 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체는 "Co/CN-A1", 또는 상기 촉매 지지체 내의 $g-C_3N_4$ 의 중량 퍼센트를 x로서 표기하여 "Co/xCN-A1"로서 표기될 수 있다.
- [0036] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0038] 본원의 제 1 측면은, 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체, 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는, 피셔-트롭시 반응용 촉매를 제공한다.
- [0039] 상기 흑연질 탄소 질화물 ($g-C_3N_4$)은 탄소 및 질소의 화학적 결합들로 구성되며 그래핀-유사 2-차원 (2D) 평면 구조를 가진다. 이의 화학적 구조 때문에, $g-C_3N_4$ 는 비공유 전자쌍들을 가지는 질소 부위들을 다수 함유하며, 이는 다양한 종류의 반응들을 위한 기초적 부위들로서 작용할 수 있다. 또한, $g-C_3N_4$ 는 이의 평면 모서리에 다수의 결합들을 보유한다. 이는 다양한 화학적 및 전기-촉매적 반응들을 위해 폭넓게 응용된다. $g-C_3N_4$ 의 합성은 비교적 간단하나, 2-차원 평면들의 적재 및 응집 때문에 이의 비표면적은 작을 수 있다. $g-C_3N_4$ 의 비표면적을 증가시키기 위하여, 콜로이드 실리카 입자들이 나노-크기 기공 주형으로서 이용될 수 있으며, 이후 상기 실리카 주형들을 제거하기 위하여 HF 또는 NaOH 처리가 후속될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 제 1 측면은 흑연질 탄소 질화물 ($g-C_3N_4$) 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체 (CN-A1) 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는 피셔-트롭시 반응용 (FTS) 촉매에 관한 것으로서, 여기에서 $g-C_3N_4$ 층들은 코발트 및 알루미늄 간의 상호작용을 약화시키고 코발트 종의 환원을 가능하게 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이와 관련하여, 도 1은 코발트 종의 환원성에 대한 본원의 일 구현예에 따른 CN-A1 지지체의 효과를 나타낸 모식도로서, 도 1의 상단은 종래기술에 따라 $g-C_3N_4$ 를 불포함하는 경우이고, 도 1의 하단은 본원에 따라 $g-C_3N_4$ 를 포함하는 경우이다. 또한, 본원의 제 1 측면에 따른 촉매는 알루미늄을 안정적인 지지체 물질로서 이용함으로써, 상기 촉매가 상기 반응 동안 높은 비표면적 및 작은 코발트 입자 크기를 유지할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 20 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 6 중량부, 약 5 중량부 내지 약 8 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 5 중량부 내지 약 12 중량부, 약 5 중량부 내지 약 15 중량부, 약 5 중량부 내지 약 17 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 6 중량부 내지 약 8 중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 6 중량부 내지 약 12 중량부, 약 6 중량부 내지 약 15 중량부, 약 6 중량부 내지 약 17 중량부, 약 6 중량부 내지 약 20 중량부, 약 8 중량부 내지 약 10 중량부, 약 8 중량부 내지 약 12 중량부, 약 8 중량부 내지 약 15 중량부, 약 8 중량부 내지 약 17 중량부, 약 8 중량부 내지 약 20 중량부, 약 10 중량부 내지 약 12 중량부, 약 10 중량부 내지 약 15 중량부, 약 10 중량부 내지 약 17 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 약 12 중량부 내지 약 15 중량부, 약 12 중량부 내지 약 17 중량부, 약 12 중량부 내지 약 20 중량부, 약 15 중량부 내지 약 17 중량부, 약 15 중량부 내지 약 20 중량부, 약 17 중량부 내지 약 20 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있다.

중량부, 약 12 중량부 내지 약 15 중량부, 약 12 중량부 내지 약 17 중량부, 약 12 중량부 내지 약 20 중량부, 약 15 중량부 내지 약 17 중량부, 약 15 중량부 내지 약 20 중량부, 또는 약 17 중량부 내지 약 20 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 6 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이는 본원에서 Co/6CN-A1로서 표기된 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 12 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이는 본원에서 Co/12CN-A1로서 표기된 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 17 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이는 본원에서 Co/17CN-A1로서 표기된 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 지지체 내에 상기 흑연질 탄소 질화물의 함량이 증가됨에 따라 촉매들 내의 코발트 종이 한층 더 환원된 형태가 되어 한층 더 활성화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0043] 본원의 제 2 측면은, 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체를 형성하는 촉매 지지체 형성 단계; 및 상기 촉매 지지체에 코발트를 활성 물질로서 담지하는 코발트 담지 단계를 포함하는, 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 본원의 제 2 측면에서는 본원의 제 1 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 지지체 형성 단계는 상기 알루미늄 상에 상기 흑연질 탄소 질화물을 합성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원의 제 2 측면의 상기 촉매 지지체 형성 단계는 상기 알루미늄 상에 직접적으로 상기 흑연질 탄소 질화물을 합성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 지지체 형성 단계는, 시안아미드를 포함하는 용액 및 알루미늄을 혼합하여 혼합물을 형성하는 혼합물 형성 단계; 상기 혼합물을 가열하여 파우더를 형성하는 파우더 형성 단계; 및 상기 파우더를 질소 소성 처리하는 제 1 질소 소성 처리 단계를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 파우더 형성 단계는 상기 혼합물 중의 물을 증발시키기 위한 가열과 교반을 동반하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합물 형성 단계에서 상기 시안아미드의 함량과 상기 알루미늄의 함량을 조절함으로써 본원의 촉매 지지체에 포함되는 상기 흑연질 탄소 질화물의 함량을 조절할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 시안아미드를 포함하는 용액은 시안아미드를 탈이온수에 용해시킴으로써 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 제 1 질소 소성 처리 단계는 약 500℃ 내지 약 600℃에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 질소 소성 처리 단계는 상기 파우더를 N₂ 흐름 하에서 약 3 시간 내지 약 5 시간 동안 약 500℃ 내지 약 600℃로 가열하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 1 질소 소성 처리 단계는 약 550℃에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 촉매 지지체 형성 단계에서 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 20 중량부로 함유되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 5 중량부 내지 약 6 중량부, 약 5 중량부 내지 약 8 중량부, 약 5 중량부 내지 약 10 중량부, 약 5 중량부 내지 약 12 중량부, 약 5 중량부 내지 약 15 중량부, 약 5 중량부 내지 약 17 중량부, 약 5 중량부 내지 약 20 중량부, 약 6 중량부 내지 약 8 중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 6 중량부 내지 약 12 중량부, 약 6 중량부 내지 약 15 중량부, 약 6 중량부 내지 약 17 중량부, 약 6 중량부 내지 약 20 중량부, 약 8 중량부 내지 약 10 중량부, 약 8 중량부 내지 약 12 중량부, 약 8 중량부 내지 약 15 중량부, 약 8 중량부 내지 약 17 중량부, 약 8 중량부 내지 약 20 중량부, 약 10 중량부 내지 약 12 중량부, 약 10 중량부 내지 약 15 중량부, 약 10 중량부 내지 약 17 중량부, 약 10 중량부 내지 약 20 중량부, 약 12 중량부 내지 약 15 중량부, 약 12 중량부 내지 약 17 중량부, 약 12 중량부 내지 약 20 중량부, 약 15 중량부 내지 약 17 중량부, 약 15 중량부 내지 약 20 중량부, 또는 약 17 중량부 내지 약 20 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 6 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이

는 본원에서 Co/6CN-A1로서 표기된 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 12 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이는 본원에서 Co/12CN-A1로서 표기된 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 흑연질 탄소 질화물은 상기 촉매 지지체 100 중량부에 대하여 약 17 중량부인 것을 포함하는 것일 수 있으며, 이는 본원에서 Co/17CN-A1로서 표기된 촉매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 촉매 지지체 내에 상기 흑연질 탄소 질화물의 함량이 증가됨에 따라 촉매들 내의 코발트 종이 한층 더 환원된 형태가 되어 한층 더 활성화될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 예를 들어, 본원의 제 2 측면에 따른 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법에서 상기 코발트 담지 단계는 전형적인 초기 습윤 함침법에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 2 측면에 따른 피셔-트롭시 반응용 촉매의 제조 방법은, 상기 코발트 담지 단계 후 상기 코발트가 담지된 상기 촉매 지지체를 질소 소성하는 제 2 질소 소성 처리 단계를 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 질소 소성 처리 단계는 상기 코발트가 담지된 상기 촉매 지지체를 N₂ 흐름 하에서 약 2 시간 내지 약 4 시간 동안 약 400℃ 내지 약 500℃로 가열하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 제 2 질소 소성 처리 단계는 약 450℃에서 수행되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 제 3 측면은, 피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 피셔-트롭시 합성 반응을 통해 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매는 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체, 및 상기 촉매 지지체에 담지된 코발트 성분의 활성 물질을 포함하는 것인, 액체 탄화수소의 제조 방법을 제공한다.

[0053] 본원의 제 3 측면에서는 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기술된 내용과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 제 3 측면에 따른 액체 탄화수소의 제조 방법은, 상기 흑연질 탄소 질화물이 분해되어 발생된 환원성 가스가 상기 코발트 성분을 환원시켜 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매를 활성화시킴으로써, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 환원을 위한 별도의 수소 전처리 공정을 포함하지 않는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원의 제 3 측면에 따른 액체 탄화수소의 제조 방법은 통상의 피셔-트롭시 반응용 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 합성하는 절차를 따르되, 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매가 본원의 제 1 측면에 따른 피셔-트롭시 반응용 촉매라는 점, 및 상기 피셔-트롭시 반응용 촉매의 환원을 위한 별도의 수소 전처리 공정이 불필요하다는 점에서 차이가 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 본원의 제 3 측면에 따른 액체 탄화수소의 제조 방법은 촉매 활성화를 위한 별도의 공정이 불필요하다는 점에서 경제적 이점을 보유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0056] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하고자 하나, 이는 예시적인 것에 불과할 뿐 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아니다. 아래 기재된 실시예들이 발명의 본질적인 요지를 벗어나지 않는 범위에서 변형될 수 있음은 당업자들에게 있어 자명하다.

[0058] [실시예]

[0059] 1. 제조 방법 및 분석 방법

[0060] (1) 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄 (CN-A1)의 제조

[0061] 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄 산화물 지지체는 γ -Al₂O₃ (Aldrich) 상에 시안아미드 (CA, Aldrich)로부터 탄소 질화물을 직접적으로 합성함으로써 제조되었다. 시안아미드 (CA)는 탈이온수에서 용해되었으며, γ -Al₂O₃는 상기 시안아미드 (CA) 용액과 혼합되었다. 격렬한 교반과 함께, 상기 혼합물은 물을 증발시키기 위해 가열되었다. 이후, 파우더가 N₂ 흐름 (약 100 ml min⁻¹) 하에서 약 4 시간 동안 약 550℃ (약 4.58℃ min⁻¹)로

가열되었다. 본 실시예에서 흑연질 탄소 질화물 코팅된 알루미늄은 서로 상이한 시안아미드 (CA)/알루미나 질량 비율들을 가지도록 3 종류로 제조되었으며, 상기 시안아미드 (CA)/알루미나 질량 비율이 각각 약 0.8/1.6, 약 0.6/1.7, 및 약 0.4/1.8인 경우에 대하여 6CN-A1, 12CN-A1, 및 17CN-A1로서 표기되었다. 즉, 본원의 촉매 xCN-A1에서 x 값은 CN-A1 내의 $g-C_3N_4$ 의 중량 퍼센트이며, 본 실시예에서는 $x = 6, 12, \text{ 및 } 17$ 인 촉매가 제조 및 테스트되었다.

[0063] (2) 지지체 물질들의 코발트 함침

*코발트 전구체로서 질산 코발트 6수화물 (Aldrich)을 이용하여 약 20 중량%의 코발트가 전형적인 초기 습윤 함침법에 의해 로딩되었다. 상기 촉매들은 N_2 흐름 (약 100 ml min^{-1}) 하에 약 3 시간 동안 약 450°C 로 가열되었다.

[0067] (3) 일반적 특성 분석 방법

HRTEM 이미지들은 UCRF (JEM2100F, JEOL) 내 장치를 이용하여 취득되었고, SEM 이미지들은 UCRF (Quanta 200FEG, FEI) 내 장치를 이용하여 취득되었으며, X-선 회절 패턴들 (XRD)은 PANalytical PW 3040/60 X'pert 상에서 측정되었다. 물질들의 화학적 구성은 원소 분석기 (EA, Truspec Micro, Leco) 및 유도 결합형 플라즈마 (ICP, 700-ES, Varian)에 의해 측정되었다. 표면 노출 화학물질들의 산화 상태는 X-선 광전자 분광분석기 (XPS, K-alpha, ThermoFisher)에 의해 측정되었다. 비표면적은 약 -196°C 에서 N_2 물리 흡착 등치선 (Nanoporosity-XQ, Mirae SI)에 의해 측정되었다. 샘플들의 라만 스펙트럼들은 실온에서 532 nm 복사 레이저, Nd-도핑된 이트륨 알루미늄 가넷, 1mW 역가, CCD 유형 검출기, 및 800 nm 스팟 지름으로, 각 샘플 당 9 개의 구별되는 스팟들에서 측정되었다 (alpha300R, WITec).

[0071] *(4) 열 처리에 의한 화학 분석 방법

H_2 -온도 조절된 환원 (TPR), He-TPR, 온도 조절된 산화 (TPO), 및 O_2 펄스 적정 동안 생성물들의 발생은 배출 가스 생성물의 열 전도도에 의해 모니터링 되었다 (AutoChem 2920, Micrometrics). 샘플들은 약 200°C 에서 약 2 시간 동안 Ar 흐름 (약 50 ml min^{-1}) 하에 전처리 되었으며, 이후 주변 온도로 냉각되었다. 상기 배출 가스의 열 전도도는 약 10 부피%의 H_2/Ar (약 50 ml min^{-1}) 흐름 하에서 온도를 약 900°C 까지 약 10°C/min 으로 승온 시키면서 기록되었다. He-TPR은 하소되지 않은 샘플들을 이용하여 수행되었다. TPO는 약 5 부피%의 O_2/He 흐름 (약 50 ml min^{-1}) 하에서 측정되었다. 촉매들에서 코발트 환원 정도는 약 5 부피%의 O_2/He 흐름 (약 50 ml min^{-1}) 하에 약 400°C 에서 O_2 펄스 적정에 의하여 측정되었다. 수소 처리 (약 400°C , 약 3 시간, 약 50 ml min^{-1}) 동안 형성된 모든 환원된 코발트 종이 O_2 적정 펄스의 약 150 배로 충분히 산화되는 것으로 추정되었다.

[0074] (5) 촉매 성능 테스트 방법

촉매 성능은 모의 산업 조건 (약 20 바, 약 220°C , 및 $H_2/CO=2$) 하에 1/2 인치 스테인리스 스틸 고정된 베드 반응기에서 테스트 되었다. 촉매는 상기 촉매 베드 내의 핫 스팟 형성을 방지하기 위하여 희석액으로서 약 3.0 g의 SiC (Aldrich)와 혼합되었다. 촉매들은 주변 압력 및 약 400°C (약 5°C min^{-1})에서 수소 흐름 (약 50 ml min^{-1}) 하에 약 3 시간 동안 처리되었고, 이후 상기 반응기가 약 200°C 로 냉각되었으며 (약 $2.22^\circ\text{C min}^{-1}$) 압력이 약 20 바에 도달될 때까지 아르곤이 충전되었다. 온도 안정화를 위하여 약 1 시간 동안 대기한 후, 반응물

가스들 ($H_2/CO/N_2 = \text{약 } 63.8/31.9/4.3 \text{ 부피\%}$)이 도입되었으며 상기 촉매들은 약 12 시간 동안 에이징 되었다. 마지막으로, 온도가 약 220°C 까지 천천히 승온되었고 (약 $0.5^\circ\text{C min}^{-1}$), CO 전환률은 가스 흐름 속도를 조절함으로써 조절되었다. 촉매 성능은 $14 \pm 2 \%$ 의 고정된 CO 전환률에서 측정되었다. 액체 및 왁스 생성물들은 각각 핫 트랩 (약 150°C , 약 20 바) 및 콜드 트랩 (약 1°C , 약 1 바)에서 수집되었다. 가스 생성물들은 60/80 Carboxen 1000 컬럼이 장치된 온-라인 연동 가스 크로마토그래피 (GC, 7890A, Agilent technologies)에 의해 분석되었다.

2. 분석 결과

(1) 촉매 제조 및 특성 분석

앞서 실시예 1-(1)에서 기술된 바와 같이, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 는 시안아미드 전구체를 이용하여 알루미늄 상에 직접적으로 합성되었으며, 이는 도 2a의 XRD 패턴들을 통해서도 확인할 수 있다. 이와 관련하여, 도 2a는 본원의 실시예에 따라 제조된 다양한 CA/Al_2O_3 비율의 순수 CN-Al 지지체의 XRD 패턴들을 나타낸 것으로서, 흑색, 적색, 청색, 녹색 선들은 각각 약 0.22, 약 0.50, 약 1.33, 및 약 3.0의 CA (시안아미드)/ Al_2O_3 비율을 나타낸 것이다. 또한, 도 2b는 본원의 실시예에 따라 제조된 다양한 CA (시안아미드)/ Al_2O_3 비율을 가지는 CN-Al 내에서의 탄소 및 질소 비율 (N/C, 흑색 사각형들) 및 탄소 및 질소의 전체 함량 (C+N, 적색 원형들)을 나타낸 것이다. 상기 제조된 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 코팅된 알루미늄 합성물은 xCN-Al (x=6, 12, 및 17)로서 표기되며, 여기에서 x는 원소 분석에 의해 밝혀진 CN-Al 내의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 의 중량 퍼센트이다. 이와 관련하여, 하기 [표 1]은 본원의 실시예에 따라 합성된 촉매들의 물성들을 표로서 정리하여 나타낸 것이다. 하기 [표 1]에서, [a]는 순수 CN-Al 지지체 대비값이고, [b]는 XRD에 의해 측정된 것이며, [c]는 $Co^0 = 3/4 * Co_3O_4$ 에 의해 Co_3O_4 의 수득된 수치로부터 계산된 Co^0 의 결정 크기이고, [d]는 CoO의 결정 크기이며, [e]는 Co^0 의 결정 크기이다.

표 1

	비표면적/ $m^2 g^{-1}$	질소 함량 /중량% ^[a]	C+N 함량 /중량% ^[a]	코발트 결정 크기/ nm ^[b]
Co/ Al_2O_3	117.61	-	-	8.85 ^[c]
Co/6CN-Al	128.81	4.26	6.34	5.03 ^[c]
Co/12CN-Al	116.09	7.97	12.02	7.00 ^[d]
Co/17CN-Al	123.26	11.07	17.04	13.04 ^[e]

한편, 코발트-로딩된 CN-Al 지지체 함유 촉매들 (Co/CN-Al) 및 레퍼런스 Co/ Al_2O_3 의 표면 형태 및 결정 구조가 SEM 및 HRTEM 분석을 통해 조사되었다. 이와 관련하여, 도 3의 (a)는 순수 Al_2O_3 의 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 3의 (d)는 17CN- Al_2O_3 의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, 도 3의 (b) 및 (c)는 Co/ Al_2O_3 의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 3의 (e) 및 (f)는 Co/17CN- Al_2O_3 의 HRTEM 이미지를 나타낸 것이며, 도 3의 (b) 및 (e)의 표시된 영역들은 각각 도 3의 (c) 및 (f)를 확대한 것이다. 도 3에서도 확인되는 바와 같이, 알루미늄 그 자체는 매끈한 표면 형태를 가지는 반면 {도 3의 (a) 참조}, CN-Al는 거친 표면을 가지는 것으로 확인되었는데 {도 3의 (d) 참조}, CN-Al의 거친 표면은 알루미늄 상의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 잔해에서 기인된 것이었다. CN-Al 합성물들의 비표면적은 Al_2O_3 상의 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 함량을 증가시킴에 따라 크게 감소되었으며, 기공들 또한 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 코팅에 의해 막히는 것으로 확인되었다 (도 4a 및 도 4b, 및 하기 [표 2] 참조). 이와 관련하여, 도 4a는 본원의 실시예에 따른 질소 흡착-탈착 등치선을 나타낸 것이고, 도 4b는 본원의 실시예에 따른 Al_2O_3 및 CN-Al 합성물들의 흡착 곡선들에 의해 수득된 BJH 기공 크기 분포도를 나타낸 것이다. 또한, 하기 [표 2]는 본원의 실시예에 따라 제조된 물질들의 물리화학적 물성을 표로서 정리하여 나타낸 것이다. 상기 결과들을 종합하면, CN-Al에서 Al_2O_3 의 표면은 $g\text{-C}_3\text{N}_4$

C₃N₄ 코팅에 의해 양호하게 커버되었음이 확인되며, 이로써 알루미늄의 물리화학적 물성들이 개질된 것이다. 20 중량%의 코발트가 함침에 의해 상기 알루미늄 지지체 상에 로딩될 경우, 코발트 입자들이 심하게 응집되어 약 70 nm 내지 약 100 nm의 크기가 되는 것으로 확인되었다 {도 3의 (b) 참조}. 코발트의 분산성은 약 15 nm 내지 약 20 nm까지 감소된 입자 크기를 가지는 17CN-Al에서 훨씬 향상되는 것으로 확인되었다 {도 3의 (e) 참조}. 알루미늄 상의 g-C₃N₄ 첨가에 따른 코발트 종의 향상된 분산성은, 코발트 입자들의 응집을 지연시키는, 알루미늄 표면 상의 g-C₃N₄ 및 코발트 종 간의 강한 상호작용에서 기인된 것일 수 있다. 약 450℃에서 N₂ 흐름 하에 어닐링한 후, Co/Al₂O₃에서 코발트 입자의 격자 거리는 약 0.247 nm였으며, 이는 Co₃O₄의 (113) 패킷과 일치되는 것이었다 {도 3의 (c) 참조}. 반면, 동일한 조건들 하에서 처리된 Co/CN-Al에서 관찰된 격자 거리는 약 0.206 nm였으며, 이는 금속성 코발트의 (111) 패킷과 일치되는 것이었다 {도 3의 (f) 참조}. 이와 같은 예상 밖의 결과는 본원에 따른 CN-Al 지지체 상의 코발트 종은 수소 처리 없이도 환원될 수 있음을 시사하는 것이었다.

표 2

물질들	비표면적/m ² g ⁻¹	BJH 기공 부피/cm ³ g ⁻¹	BJH 평균 기공 지름/nm	EA		
				C	N	C+N
Al ₂ O ₃	173.08	0.3689	4.002	-	-	-
6CN-Al ₂ O ₃	107.63	0.2389	4.154	2.0815	4.2601	6.3416
12CN-Al ₂ O ₃	85.82	0.1939	4.111	4.0554	7.9680	12.0235
17CN-Al ₂ O ₃	38.27	0.1302	4.545	5.9743	11.0672	17.0415

한편, 코발트 종의 결정 구조는 XRD에 의해 조사되었다 (도 5a 및 도 5b 참조). 이와 관련하여, 도 5a는 본원의 실시예에 따라 제조된 상이한 함량의 탄소 질화물을 보유하는 코발트 지지된 알루미늄 촉매들의 XRD 패턴들을 나타낸 것이고, 도 5b는 Co₃O₄/CoO (사각형) 및 Co⁰/CoO (원형)의 XRD 피크 강도 비율의 대비를 나타낸 것으로서, 여기에서 Co₃O₄/CoO 및 Co⁰/CoO의 피크 강도 비율들은 Co₃O₄, CoO, 및 Co⁰에 대하여 각각 31, 42, 및 44에서의 피크들에서 취득된 것이었다. Co/Al₂O₃ 내의 코발트 종은 하소된 코발트-기반 촉매들에서 일반적으로 관찰되듯이 Co₃O₄이었다. Co/6CN-Al 촉매 또한 주된 상태로서 Co₃O₄를 나타내었지만, Co⁰ 피크들을 가지는 CoO가 불순물 상태들로서 관찰되었다. Co/12CN-Al 촉매는 부분적으로 환원된 코발트 (CoO)를 주된 상태로서 함유하는 것으로 관찰되었다. 마지막으로, HRTEM 이미지들에서 나타난 격자 거리와 일치되게, 완전히 환원된 코발트가 Co/17CN-Al 촉매에서 주된 상태인 것으로 확인되었다. XRD 패턴들은 상기 지지체 내의 g-C₃N₄의 함량이 증가됨에 따라 촉매들 내의 코발트 종이 한층 더 환원된 형태가 됨을 나타내었으며, 이는 도 5b에서 CN-Al 합성물들 내의 g-C₃N₄ 함량이 증가됨에 따라 Co₃O₄/CoO의 피크 강도 비율은 감소되고 Co⁰/CoO는 증가되는 것에 의해 잘 나타났다. 450℃, 3 시간, 및 N₂ 흐름의 어닐링 조건은 환원된 코발트 종을 형성하는데 적합하지 않으나, 코발트 종의 산화 상태가 상기 CN-Al 지지체 내의 g-C₃N₄ 함량에 의해 조절될 수 있음이 본 실시예에서 확인되었음은 주목할만 하다. 셰러 방정식 (Scherrer's equation)에 의해 계산된 코발트의 결정 크기는 Co/Al₂O₃의 약 8.85 nm에서 Co/17CN-Al의 약 13.4 nm로 증가되었다 (상기 [표 1] 참조). 즉, 17CN-Al 지지체의 낮은 비표면적 때문에 Co/17CN-Al이 더 큰 코발트 결정들을 보유하는 것이다 (상기 [표 2] 참조). 그러나, Co/6CN-Al 및 Co/12CN-Al 촉매들은 심지어 더 작은 Co 결정들을 나타내었는데, 이는 g-C₃N₄와의 더 강력한 상호작용이 CN-Al의 더 작은 표면적을 증가하기 때문이다. 그러나, 도 3의 HRTEM 분석에서 보여지는 바와 같이, 2차적 입자 응집은 코팅된 g-C₃N₄에 의해 효율적으로 지연되는 것으로 확인되었다.

한편, 상기 촉매들에서 코발트 종의 환원 거동은 H₂-TPR 분석에 의해 조사되었다 (도 6a 및 도 6b 참조). 이와 관련하여, 도 6a는 본원의 실시예에 따라 취득된 H₂-TPR 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 6b는 도 6a의 400℃ 이하의 피크 면적 부분들 (흑색 컬럼) 및 상대적 전체 면적들 (사각형)을 나타낸 것이다. 상기 H₂-TPR은 약 10℃

min^{-1} 의 승온 속도 (ramping rate) 및 약 10 부피% H_2/Ar (약 50 ml min^{-1})에서 수행되었고, 도 6b의 상대적 전체 면적은 도 6a의 H_2 -TPR의 전체 면적으로부터 계산되었으며, 100%에서의 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 면적을 통해 정규화되었다. $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 2 개의 우세한 피크들을 나타내었는데, Co_3O_4 의 Co^0 로서의 환원에서 기인된 약 300°C 에서의 피크, 및 Al_2O_3 표면들 상에 강하게 붙어 있는 Co_xO 종의 환원에서 기인된 약 600°C 에서의 피크가 그것이었다. 후자의 피크는 상기 CN-Al 지지체들 내에서 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 구성이 증가됨에 따라 점진적으로 감소되었다. FTS 공정에서 전형적인 환원 처리는 약 400°C 이하에서 수행되며, 따라서 종래기술에 따르면 코발트 종의 상당 부분이 FTS 반응을 위한 금속성 코발트로 환원되지 않는다는 문제점이 있었다. 금속성 코발트가 코발트-기반 FTS 촉매들을 위한 활성 상태이기 때문에, 상기 Co_3O_4 및 CoO 와 같은 환원되지 않은 코발트 산화물 종은 상기 FTS 반응에 기여하지 못한다. 따라서, 약 400°C 이하에서 환원되는 코발트 종의 함량이 상기 활성화된 Co-기반 FTS 촉매들의 중요한 특징이다.

[0085] 본 실시예에 따른 H_2 -TPR 스펙트럼의 약 400°C 이하의 피크 면적 부분들은 도 6b에 도시되었으며, $\text{Co}/\text{CN-Al}$ 촉매들에서 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 함량이 증가됨에 따라 증가되는 경향이 나타났다. 반면, 전체 온도 범위 (약 100°C 내지 약 900°C)에 걸쳐 H_2 -TPR 피크들의 전체 면적은 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 함량과 함께 감소되었다. 이는, $\text{Co}/\text{CN-Al}$ 촉매들에서 일부 코발트 종이 어닐링 과정 동안 이미 환원되었음을 나타내는 결과였으며, 이는 XRD 분석 결과와 일치되었다. 따라서, 본 실시예에 따른 H_2 -TPR은 상기 CN-Al 지지체 내의 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 가 환원 불가능한 코발트 종의 함량을 감소시키며 금속성 코발트의 형성을 가능하게 한다는 것을 나타내는 것이었다.

[0086] 또한, 도 7a는 본원의 실시예에 따라 수득된 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (흑색), $\text{Co}/6\text{CN-Al}$ (적색), $\text{Co}/12\text{CN-Al}$ (청색), 및 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ (녹색)의 라만 스펙트럼들을 나타낸 것이고, 도 7b는 레퍼런스로서 상업적 Co_3O_4 (청색), CoAl_2O_4 (적색), 및 Al_2O_3 (흑색)의 라만 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 모든 레퍼런스 물질들은 Aldrich로부터 매입되었으며, 측정 조건은 실온, 532 nm 복사 레이저, Nd-도핑된 YAG (Yttrium Aluminum Ganet; 이트륨 알루미늄 가넷), 역가는 약 1mW , 검출기 유형은 CCD, 스팟 크기는 약 800 nm 지름이었고, 각 샘플들은 9 개의 구별되는 스팟들에서 측정되었다. 도 7a 및 도 7b에서 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 라만 스펙트럼은 코발트 산화물 종에 대하여 각각 약 472 cm^{-1} , 약 512 cm^{-1} , 약 610 cm^{-1} , 및 약 682 cm^{-1} 에서 E_g , $F_{2g}^{(2)}$, $F_{2g}^{(3)}$, 및 A_g 의 Co-O 스트레칭 피크들을 나타내었다. 반면, $\text{Co}/\text{CN-Al}$ 촉매들은 상기 라만 피크들에서 약 10 cm^{-1} 까지 약한 적색 편이를 나타내었다. 코발트 산화물들의 Co-O 스트레칭에서의 적색 편이는, Co_xO 종에서 코발트 및 산소 간의 결합이 CN-Al 지지체들 상에서 덜 강하며, 이에 따라 코발트 산화물 종의 금속성 코발트로의 환원이 더 용이해진다는 것을 시사하는 것이었다. 따라서, 본 실시예의 결론은, HRTEM, XRD, H_2 -TPR, 및 라만 분석들에서 밝혀진 바와 같이, CN-Al 지지체 상의 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 가 코발트 종의 환원을 촉진시킨다는 것이었다.

[0088] (2) 흑연질 탄소 질화물 상의 코발트의 자동-환원

[0089] 본 실시예에서의 코발트의 일반적이지 않은 환원 거동을 비활성 분위기 및 CN-Al 지지체 상에서 조사하기 위하여, 헬륨 흐름 하에서 어닐링 되지 않은 $\text{Co}/\text{CN-Al}$ 촉매들의 온도-조절된 환원 (He-TPR) 동안 발생하는 배출 가스가 분석되었다 (도 8a 및 도 8b 참조). 이와 관련하여, 도 8a는 본원의 실시예에 따른 He-TPR 분석 동안 어닐링 되지 않은 샘플들로부터 수득된 TCD 시그널들을 나타낸 것이고 (승온 속도 약 5°C min^{-1} , 약 50 ml min^{-1} 의 He 흐름), 도 8b는 He-TPR의 최종 온도의 함수로서의 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ 촉매들의 *Ex-situ* XRD 패턴들을 나타낸 것이다. 도 8a에 나타난 것과 같이, 약 300°C 이하에서는 복잡한 TCD 시그널들이 나타났는데, 이들은 상기 CN-Al 지지체들 상의 질산염 또는 다양한 종류의 약하게 흡착된 화학물질들의 분해에서 기인된 것이었다. 상기 TCD 시그널들은 약 300°C 내지 약 500°C 의 범위에서 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 함량들이 증가됨에 따라 증가되는 피크 강도를 나타낸 것이었다. 이와 같은 시그널들은 He-TPR 동안의 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 의 분해로부터 유래된 것일 수 있다. 이는 상이한 온도들에서의 He-TPR 중단 하에 상기 샘플들의 원소 분석들로부터 확인되었다 (도 9 참조). 이와 관련하여, 도 9는 본원의 실시예에 따른 He-TPR 동안 $\text{Co}/17\text{CN-Al}$ 의 TCD 시그널 (좌측 스케일)을 나타낸 것으로서, 약 280°C , 약

400℃, 및 약 550℃에서 중단된 He-TPR 동안의 Co/17CN-Al의 탄소 대비 질소 (N/C) 비율 (사각형, 우측 내부 스케일 바) 및 질소 및 탄소의 총 구성 (N+C, 원형, 우측 외부 스케일 바) 또한 함께 나타낸 것이다. 도 9에서 확인되는 바와 같이, 전체 질소 및 탄소 함량 (C+N, 중량%)은 He-TPR 분석이 진행됨에 따라 감소되었다. TCD 시그널들에서, He-TPR 동안 약 350℃ 및 약 460℃에서 2 개의 피크들이 나타났는데, 이는 He-TPR 동안 2 가지 반응들이 발생되었음을 시사하는 것이었다.

[0090] 약 350℃ 및 약 460℃에서 발생하는 반응 공정들을 조사하기 위하여, Co/17CN-Al의 He-TPR이 약 280℃, 약 400℃, 및 약 550℃에서 중단 및 켜졌다. 도 8b에서 약 280℃ 샘플의 XRD 패턴은 Co₃O₄를 유일한 코발트 종 피크로서 나타내었다. He-TPR에 의하여 약 400℃까지 어닐링된 Co/17CN-Al은 순수 CoO 피크들을 나타내었다. 약 550℃ 샘플에서는, 금속성 코발트 종이 관찰되었다. 상이한 온도들에서 어닐링된 샘플들의 상기 XRD 패턴들은 약 350℃ 내지 약 460℃에서의 He-TPR 피크들이 코발트 종의 성공적인 환원 (Co₃O₄ → CoO → 금속성 Co)으로부터 유래된 것임을 나타내었다. 따라서, 상기 분석들은 g-C₃N₄의 분해가 상기 CN-Al 지지체 상의 코발트 종의 환원을 동반한다는 것을 입증하였다.

[0091] 도 9에서 보여지는 바와 같이, 질소 및 탄소 함량 (N+C)은 He-TPR 동안 온도에 따라 지속적으로 감소되었으며, 이는 g-C₃N₄의 분해 때문이었다. 그러나, 탄소 대비 질소 비율 (N/C)은 약 400℃까지 일정하게 유지되었으며, He-TPR의 2번째 피크 (약 550℃) 이후에 갑자기 감소되었다. 이는, 열 처리 하에서 질소가 탄소에 비해 덜 안정적인 점이 약 450℃ 내지 약 500℃에서 질소 결핍된 g-C₃N₄를 야기함을 암시하는 것이었다 (도 10 참조). 이후, 질소 결핍 부위에 근접한 인접 탄소 원자들이 불안정해지며 CoO 내의 산소 원자와 용이하게 반응하게 되어 완전히 환원된 코발트의 결과를 초래하였다. 이와 관련하여, 도 10은 본원의 실시예에 따른 Co/CN-Al 촉매들에 대한 비활성 기체 흐름 하의 코발트 종의 환원 메커니즘을 나타낸 모식도이다.

[0092] 코발트 산화물의 자동-환원 거동은 탄소 지지체들의 분해로부터 발생된 CO에 의해 야기되는 것이었으며, 질량 스펙트럼 분석법에 의한 이의 발생 패턴은 Co/CN-Al 촉매들의 TCD 시그널의 패턴과 유사하게 나타났다. CN-Al 지지체들 상의 코발트의 자동-환원 (도 8a에서 약 450℃)은 질소 도핑된 탄소의 경우 (약 500℃)에 비해 훨씬 낮은 온도에서 나타났다. 이처럼 향상된 환원성은, 가스 화학물질들로 용이하게 분해될 수 있는, g-C₃N₄ 내의 질소 원자들의 반응성 및 불안정성 본질에서 기인된 것이었다. 상기 탄소 지지체들 상의 코발트 종의 자동-환원에서, 질소 도핑은 비활성 하소 동안 코발트 종의 자동-환원성을 향상시키기 위하여 중요한데, g-C₃N₄의 화학적 구조는 풍부하게 질소-도핑된 탄소 물질들과 유사하며, 따라서 최대 질소 도핑 효과가 본원의 실시예에 따른 촉매의 자동-환원성에 대하여 기대될 수 있다.

[0094] (3) 흑연질 탄소 질화물 상의 코발트의 환원성

[0095] 본 실시예에서 환원 정도 (degree of reduction; DOR)는 약 10 부피%의 H₂/Ar 흐름에 의해 약 400℃에서 환원된 촉매들의 O₂ 펄스 적정에 의해 정량화 되었다. g-C₃N₄가 O₂ 펄스 적정을 위한 실험 조건인 약 400℃ 이하에서 O₂와 함께 완전히 연소될 수 있음에 주목하여야 한다 (도 11 참조). 이와 관련하여, 도 11은 본원의 실시예에 따른 Co/Al₂O₃ (흑색), Co/6CN-Al (적색), Co/12CN-Al (청색), 및 Co/17CN-Al (녹색)의 온도 조절된 산화의 결과를 나타낸 것으로서, 분석 조건은 약 10℃ min⁻¹ 승온 속도 (ramping rate) 및 약 5 부피%의 O₂/He (약 50 ml min⁻¹)였다. 도 11의 온도 조절된 산화 (TPO)에서 약 200℃ 내지 약 350℃에서의 솔더 피크들이 CN-Al 지지체 내의 g-C₃N₄ 비율이 증가됨에 따라 증가되었는데, 이는 g-C₃N₄가 약 400℃ 이하에서 산소를 소모함을 나타내는 것이었다. 따라서, 1번째 적정에서 O₂ 소모량은 반드시 g-C₃N₄ 연소를 위한 부분을 포함할 것이다. 따라서, 본원의 실시예에서는 Co/17CN-Al의 1번째 적정을 '0번째'로서 지칭함으로써 g-C₃N₄ 연소 부분을 제외시켰으며, '1번째 및 2번째'가 연속적으로 세어지도록 하였다. 앞서 언급된 g-C₃N₄ 연소 때문에 '1번째' 적정에서 소모된 산소량 (약 25.4 μmol O₂)이 '0번째' 적정에서 소모된 산소량 (약 29.5 μmol O₂)에 비해 상당히 낮게 나타났으나, 이와 같은 차이는 '2번째' 적정 이후로는 사라졌다 (약 25.2 μmol O₂). O₂ 펄스 적정 결과들에 기반하여, Co/17CN-Al에 대한 환원 정도 (DOR)가 약 22.93%로 계산되었으며, 이는 Co/Al₂O₃의 환원 정도 (약 14.88%)에 비

해 약 1.54 배 더 높은 것이었다. 이와 관련하여, 하기 [표 3]은 O₂ 펄스 적정에 의한 촉매들의 환원 정도 (DOR)를 표로서 정리하여 나타낸 것으로서, 이때 전처리 조건은 약 5℃ min⁻¹의 승온 속도, 약 400℃, 약 3 시간, 및 약 50 ml min⁻¹ 약 10 부피%의 H₂/Ar 흐름이었고, 적정 조건은 약 400℃, 약 50 ml min⁻¹ He 흐름, 및 약 5 부피% O₂/He 펄스 주입이었으며, 상기 전처리 및 적정은 2번째 적정이 완결될 때까지 반복되었다. 또한, 하기 [표 3]의 a의 0번째 적정의 O₂ 소모는 O₂에 의한 g-C₃N₄ 연소의 기여를 포함하는 것이며, b의 DOR은 각각의 촉매들에 대하여 1번째 및 2번째 O₂ 적정의 평균 값에 기반하여 계산된 것이다.

표 3

촉매들	소모된 O ₂ 적정/ μmol O ₂			DOR ^b /%
	0번째 ^a	1번째	2번째	
Co/Al ₂ O ₃	-	14.9	16.5	14.88
Co/17CN-Al	29.5	25.4	25.2	22.93

코발트 종의 향상된 환원 정도 (DOR)는 FTS 반응을 위한 촉매들에서 활성 부위들을 증가시킬 수 있다. 일반적으로 SiO₂, Al₂O₃, 및 TiO₂와 같은 전형적인 산화물 지지체 물질들은 상기 촉매들 내의 코발트 종과 강한 상호작용을 가지며, 이는 수소 환원 단계 및 촉매 반응 동안 코발트의 환원을 저해한다. 따라서, 환원 처리 이후에조차도, 촉매 내에는 FTS 반응에 대해 불활성인 환원 불가능한 코발트 종이 존재한다. 그러나, 본원의 실시예에 따른 CN-Al 지지체의 표면 상에서는 g-C₃N₄가 Al₂O₃ 및 코발트 종의 직접적인 접촉을 저해하였으며, 이의 분해와 함께 코발트 종을 직접적으로 환원시켰다. 따라서, 본원의 실시예에 따른 CN-Al 지지체를 이용함으로써 코발트의 환원성이 훨씬 향상됨을 확인할 수 있었다.

(4) 촉매적 피서-트롭시 반응

본원의 실시예에서 촉매적 FTS 반응은 1/2 인치 스테인리스 스틸 고정된 베드 반응기에서 220℃, 20 바, 및 H₂/CO = 2에서 수행되었다. 이와 관련하여, 도 12는 본원의 실시예에 따라 측정된 약 50 시간의 반응 시간에 따른 상기 FTS 반응에 대한 코발트 시간 수율 (CTY, mol_{co} s⁻¹ g_{co}⁻¹)을 나타낸 것으로서, 다시 말해, 약 50 시간의 반응 시간 동안의 FTS 반응 동안의 촉매들의 촉매 활성을 나타낸 것이다. 도 12에서 확인되는 바와 같이, Co/17CN-Al 촉매는 약 50 시간의 연속적인 작동 동안 14±2%의 CO 전환과 함께 안정적인 활성을 나타내었다. 약 50 시간의 반응 시간 (time on stream; TOS)에서 Co/17CN-Al의 코발트 시간 수율 (cobalt time yield; CTY)은 약 21.84 μmol s⁻¹ g_{co}⁻¹이었으며, 이는 Co/Al₂O₃의 경우 (약 10.75 μmol s⁻¹ g_{co}⁻¹)에 비해 약 2 배 개선된 것이었다 (하기 [표 4] 참조). 이와 관련하여, 하기 [표 4]는 상기 FTS 반응에 대한 상기 촉매들의 촉매 성능을 표로서 정리하여 나타낸 것으로서, 하기 [표 4]의 결과는 최소 50 시간의 반응 시간 후 안정적인 작동 영역 하에서 수득된 것이고, 하기 [표 4]에서 O/P 비율은 C₂-C₄ 범위의 탄화수소 생성물들 간에 계산된 것이며, 반응 조건들은 약 220℃, 약 20 바, H₂/CO = 2, CO 전환율 = 14±2%였다.

표 4

촉매들	CTY/ μmol s ⁻¹ g _{co} ⁻¹	CO ₂ 선택도 /%	CO ₂ -프리 탄화수소 선택도/%			O/P
			CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	
Co/Al ₂ O ₃ -H ₂	10.75	2.358	10.90	8.46	80.64	1.539
Co/Al ₂ O ₃ -Ar	3.92	24.10	26.15	39.79	34.06	0.886
Co/17CN-Al-H ₂	21.84	2.900	9.08	13.12	77.80	2.106
Co/17CN-Al-Ar	21.52	7.744	9.92	14.29	75.79	1.812

[0102] 본원의 실시예에 따른 Co/17CN-Al의 향상된 활성은 앞서 논의된 바와 같이 주로 코발트 종의 향상된 환원성 때문이다. 금속성 코발트가 코발트-기반 FTS 촉매를 위한 활성 상태이기 때문에, 일반적인 FTS 촉매들은 FTS 반응에 앞서 상기 금속성 코발트를 발생시키기 위하여 환원성 조건 하에서 처리되어야 한다. 그러나, 본원의 실시예에 따른 Co/17CN-Al 내의 코발트 종은 어닐링 공정 동안 이미 환원됨이 확인되었으며, 이에 따라 상기 FTS 반응 전에 별도의 공정으로 환원될 필요가 없다. 따라서, Ar 흐름 하에 전처리된 Co/17CN-Al 촉매는 H₂ 처리된 Co/CN-Al과 거의 동일한 CTY를 나타내었다. 반면, 종래의 Co/Al₂O₃가 Ar로 처리될 경우, 상기 촉매 내의 환원되지 않은 코발트 종 때문에 활성이 급격하게 저하되었다. 따라서, g-C₃N₄에 의해 유도된 향상된 환원성 및 탄소열 환원은 본원의 실시예에 따른 Co/CN-Al 촉매들에 대하여 상기 FTS 반응에 대한 향상된 촉매 활성의 결과를 초래하였으며, 이에 따라 본원의 촉매는 상기 FTS 반응에 앞서 환원 처리를 할 필요가 없고, 이는 FTS 공정에 대한 작동 비용을 더 낮출 수 있다.

[0104] (5) 분석 결과 요약

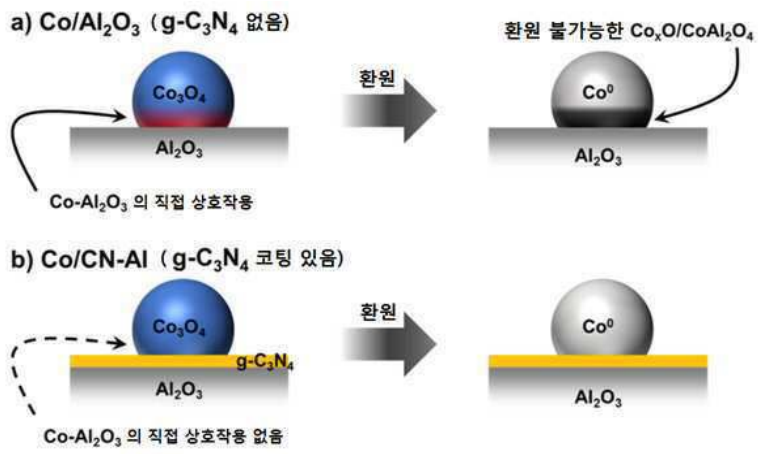
[0105] 본 실시예에서는 알루미나 지지체 상의 g-C₃N₄ 코팅의 효과들이 코발트-기반 FTS 촉매들에 대하여 조사되었다. g-C₃N₄는 상기 알루미나 표면 상에 성공적으로 *in situ* 합성되었으며, 이는 XRD, BET, 및 SEM 분석을 통해 확인되었다. 상기 알루미나 표면 상의 g-C₃N₄ 코팅은 코발트 입자들의 응집을 지연시켰고 코발트 분산을 향상시켰다. 코발트 및 알루미나의 직접 접촉이 CN-Al 지지체 상의 g-C₃N₄ 코팅에 의해 저해되었으며, 이는 알루미나와의 상호작용 및 환원 불가능한 코발트 산화물 종의 형성을 감소시켰다. 또한, g-C₃N₄는 최초 어닐링 단계 동안 비활성 조건 하에서 분해되며 환원성 가스들을 생성하였는데, 이는 수소 처리 없이 금속성 코발트가 형성되는 결과를 초래하였다. 코발트 산화물 종의 이와 같은 자동-환원은 g-C₃N₄에서 결핍된 질소 부위들에 인접한 불안정한 탄소 종에 의해 가능해진 것이었다. 코발트의 훨씬 더 환원된 상태가 CN-Al 지지체 상에 형성됨에 따라, Co/CN-Al 촉매들의 FTS 활성이 향상되었으며 상기 활성은 약 50 시간의 지속적인 작동 동안 안정적이었다. 비활성 조건 하에서 CN-Al 지지체 상에 용이하게 형성되는 금속성 코발트 때문에, 높은 FTS 활성이 수소에 의한 예비-환원 없이도 달성되었다. 본 실시예에 따른 CN-Al 지지체를 이용함으로써, 코발트 활성을 위한 전처리 공정이 훨씬 더 단순화되었으며, 상기 활성 또한 훨씬 향상되었다.

[0107] 진술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

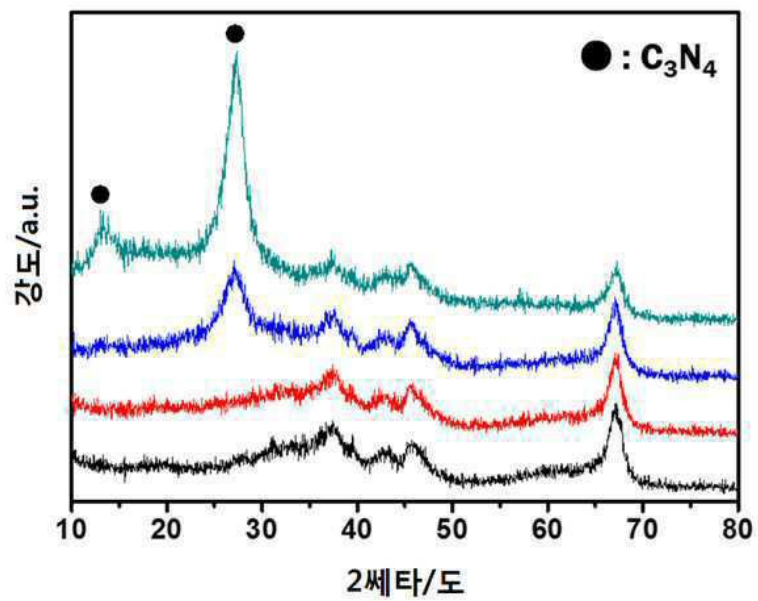
[0108] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

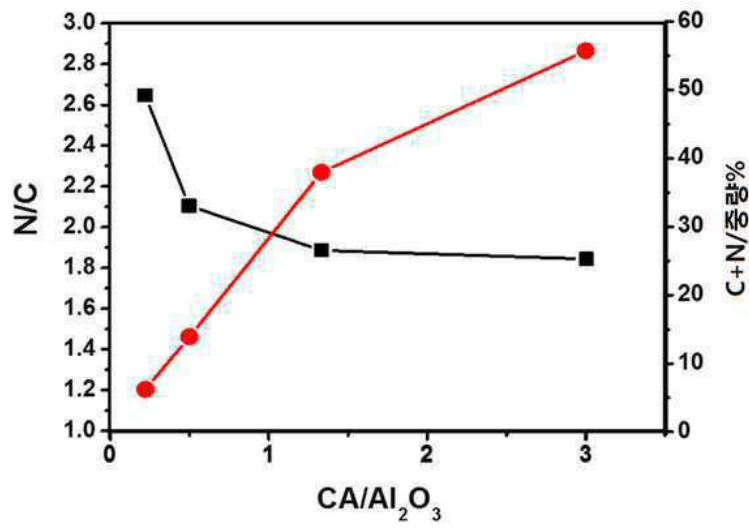
도면1



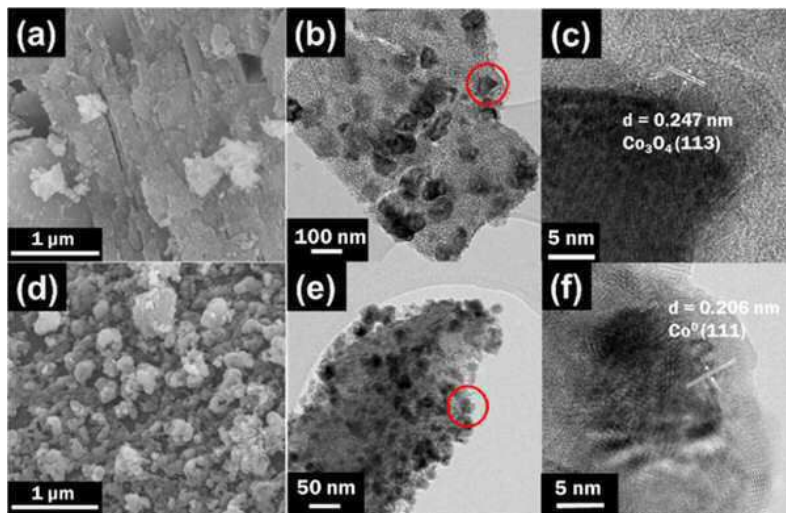
도면2a



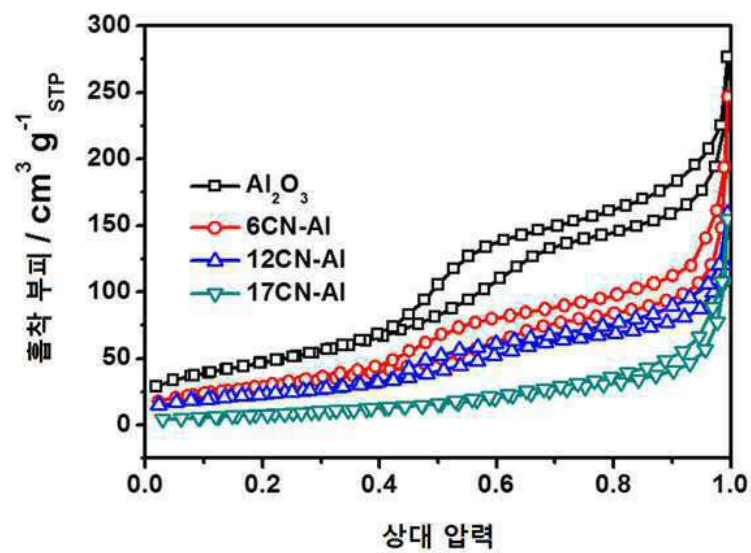
도면2b



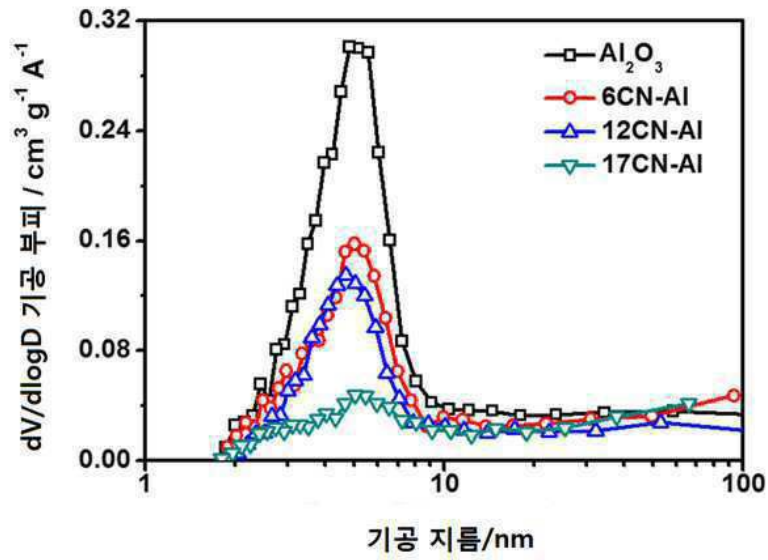
도면3



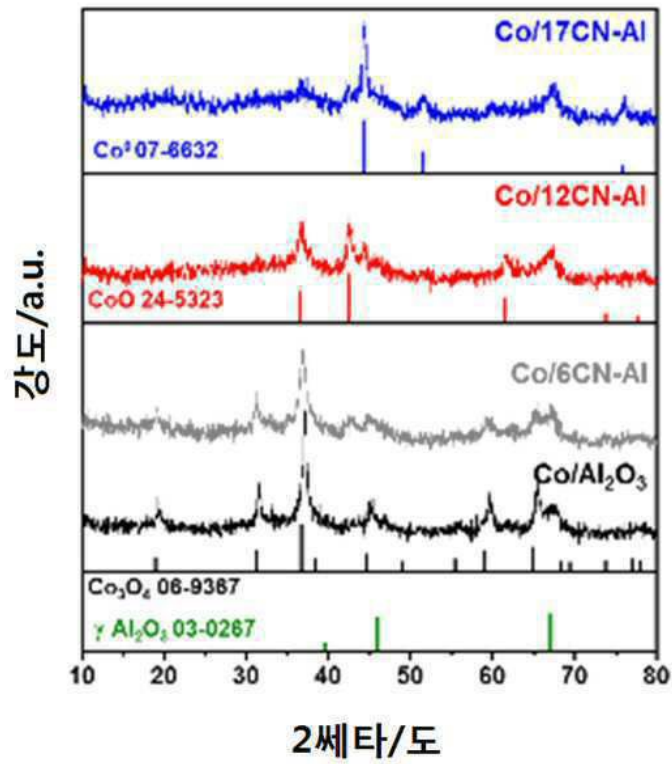
도면4a



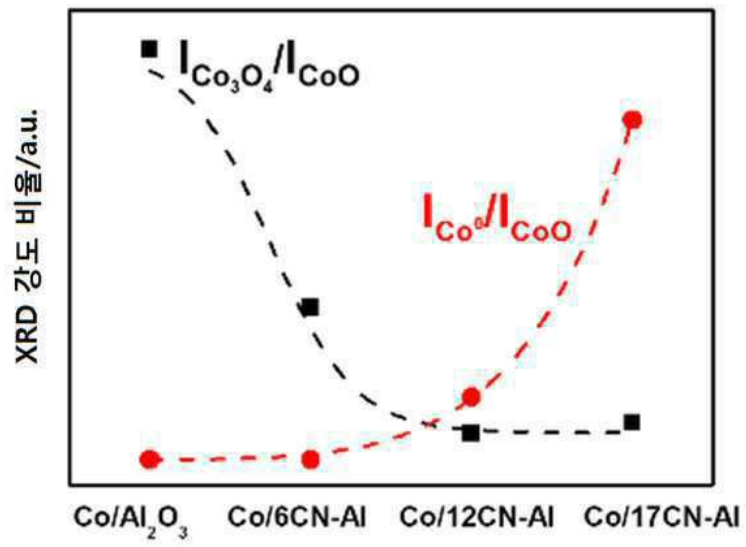
도면4b



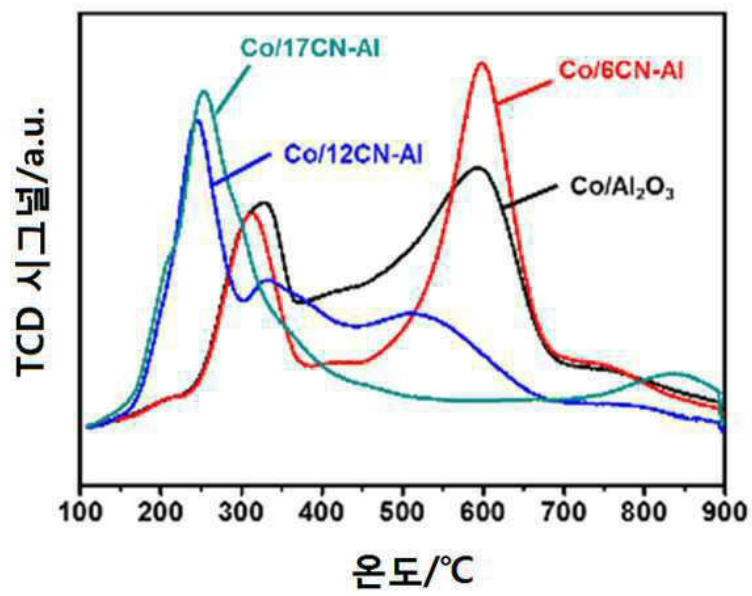
도면5a



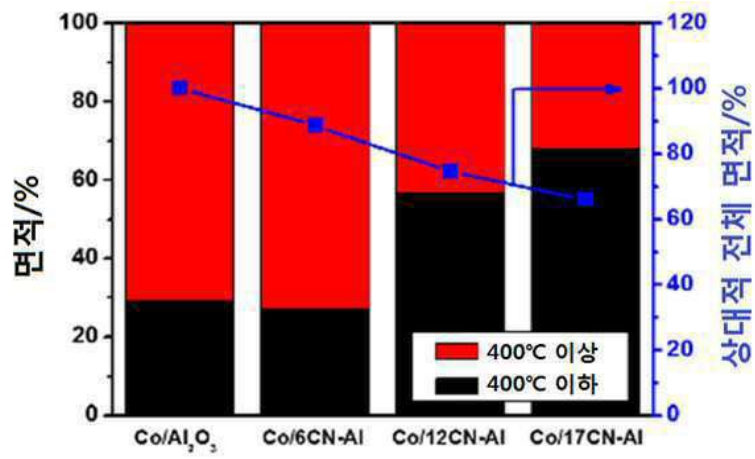
도면5b



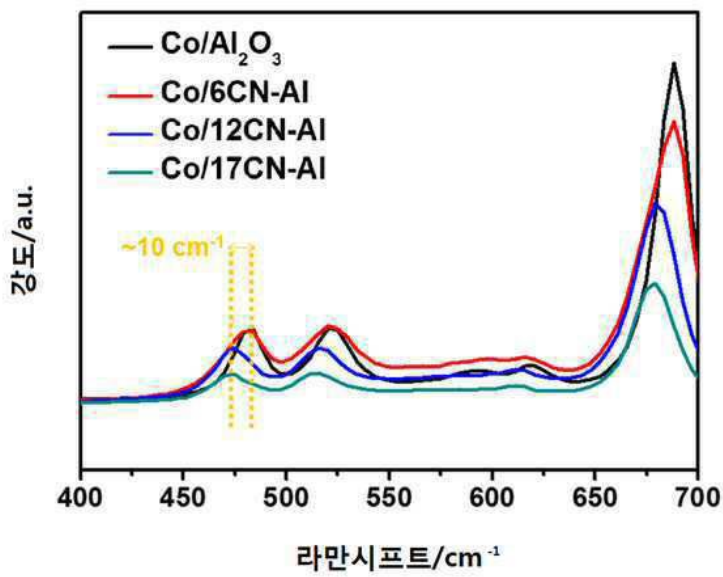
도면6a



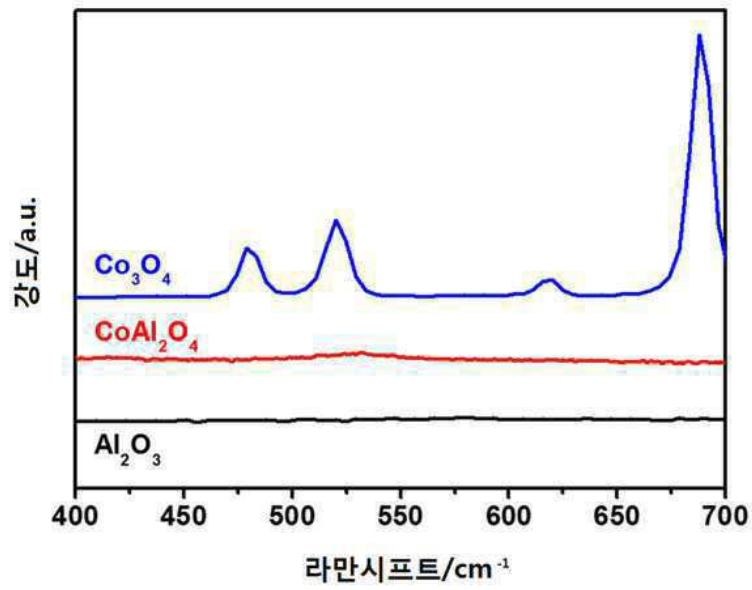
도면6b



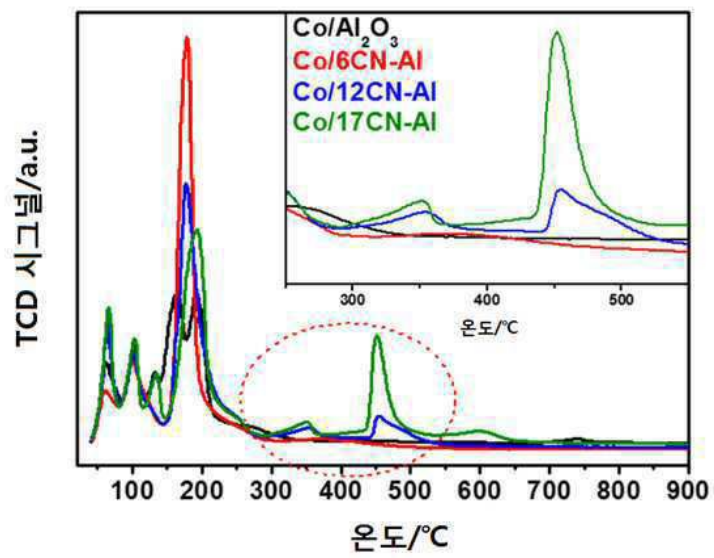
도면7a



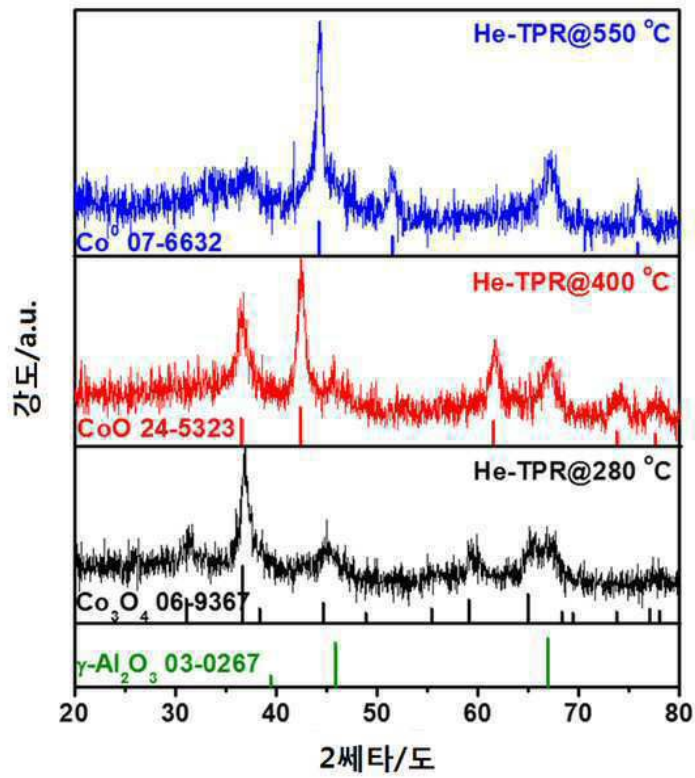
도면7b



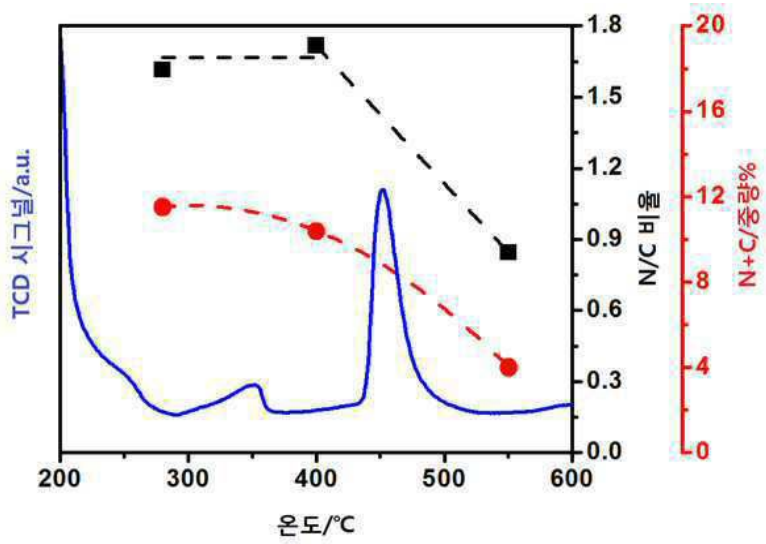
도면8a



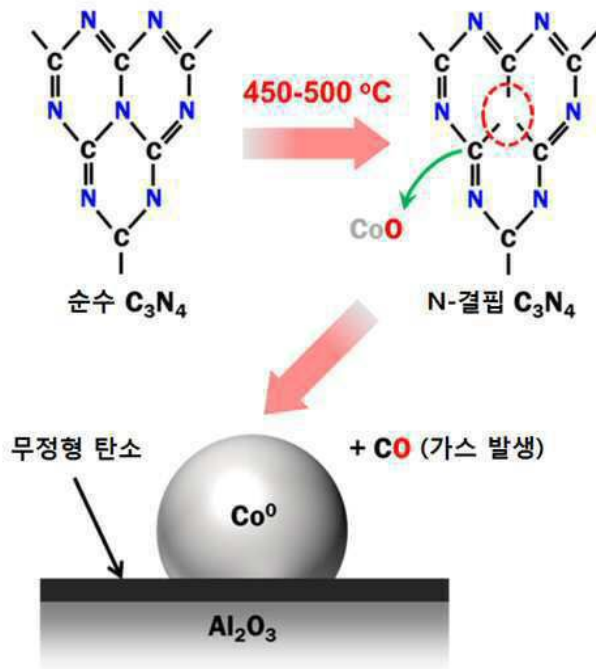
도면8b



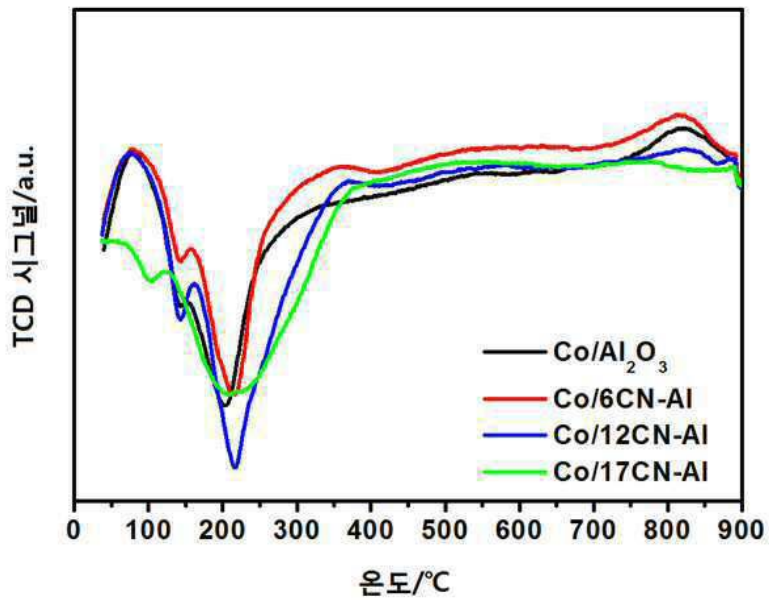
도면9



도면10



도면11



도면12

