



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0092547
(43) 공개일자 2016년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) B01J 23/72 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0012613
(22) 출원일자 2015년01월27일
심사청구일자 2015년01월27일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)
(72) 발명자
유성식
경기도 평택시 현신7길 43 308동 504호 (용이동, 용이반도유보라아파트)
민선기
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1638 103동 412호 (가전리, 신한아파트)
노성래
충청남도 천안시 동남구 병천면 가전리 조은빌 b동 306호
(74) 대리인
이한욱, 이성준

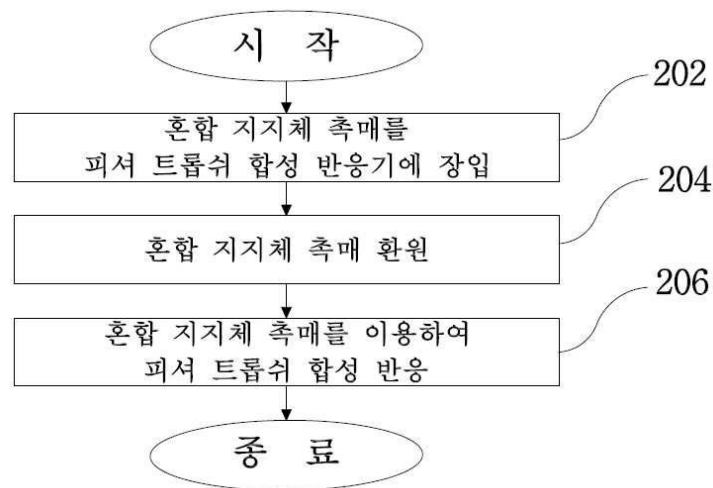
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매 및 이를 이용한 액체 탄화수소 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매 및 이를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것으로, 철(Fe), 구리(Cu) 및 칼륨(K)으로 이루어진 촉매와, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 및 실리카(SiO₂)로 이루어진 지지체가 혼합되는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피서 트롭쉬 합성 반응을 수행함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율과 액체 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 21/08 (2013.01)

B01J 23/72 (2013.01)

C10G 2/33 (2013.01)

B01J 2523/13 (2013.01)

C10G 2300/1022 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20140218

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력 선도대학 육성 사업

연구과제명 초임계 Fischer-Tropsch 공정을 이용한 자동차용 연료제조

기 여 율 1/1

주관기관 한국기술교육대학교

연구기간 2014.06.16 ~ 2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

철(Fe), 구리(Cu) 및 칼륨(K)으로 이루어진 촉매와, 감마알루미나(γ - Al_2O_3) 및 실리카(SiO_2)로 이루어진 지지체가 혼합되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 지지체는, 상기 철(Fe) 1 중량부를 기준으로 상기 구리(Cu) 0.05-0.15 중량부, 상기 칼륨(K) 0.15-0.25 중량부, 상기 지지체 4.5-5.5 중량부로 하여 혼합되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 지지체는, 상기 감마알루미나(γ - Al_2O_3) 40-80 중량%와 상기 실리카(SiO_2) 20-60 중량%로 하여 첨가되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매는, 각 성분의 분말을 혼합하여 성형되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 감마알루미나 및 실리카는, 비표면적이 각각 200-300 m^2/g 인 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매는, BET 표면적이 155-170 m^2/g 이고, 공극 용적이 0.4-0.5 cm^3/g 이며, 평균 공극 직경이 7-11 nm 인 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 7

철(Fe), 구리(Cu) 및 칼륨(K)으로 이루어진 촉매와, 감마알루미나(γ - Al_2O_3) 및 실리카(SiO_2)로 이루어진 지지체

가 혼합되는 혼합 지지체 촉매를 피서 트롭쉬 합성 반응기에 장입하는 단계와,

수소(H_2)를 이용하여 상기 혼합 지지체 촉매를 환원하는 단계와,

수소(H_2) 및 일산화탄소(CO)를 반응가스로 하여 환원된 상기 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피서 트롭쉬 합성 반응을 수행하는 단계

를 포함하는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 지지체는, 상기 철(Fe) 1 중량부를 기준으로 상기 구리(Cu) 0.05-0.15 중량부, 상기 칼륨(K) 0.15-0.25 중량부, 상기 지지체 4.5-5.5 중량부로 하여 혼합되는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 지지체는, 상기 감마알루미나($\gamma-Al_2O_3$) 40-80 중량%와 상기 실리카(SiO_2) 20-60 중량%로 하여 첨가되는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 혼합 지지체 촉매는, 각 성분의 분말을 혼합하여 성형되는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 감마알루미나 및 실리카는, 비표면적이 각각 $200-300\ m^2/g$ 인 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 혼합 지지체 촉매는, BET 표면적이 $155-170\ m^2/g$ 이고, 공극 용적이 $0.4-0.5\ cm^3/g$ 이며, 평균 공극 직경이 7-11 nm 인 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 13

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환원하는 단계는, $250-350\ ^\circ C$ 에서 8-12 시간동안 수행되는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 14

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행하는 단계는, 250-350 ℃에서 15-25 bar의 압력으로 58-62 시간동안 수행되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행하는 단계는, 상기 수소 및 일산화탄소의 부피비가 2 : 1 인 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 16

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행하는 단계는, 250-350 ℃에서 35-45 bar의 압력으로 58-62 시간동안 수행되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행하는 단계는, 노멀 헥산(n-HEXANE)을 상기 반응가스와의 몰비가 1 : 1이 되도록 주입하는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소를 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 조촉매와 지지체를 혼합한 철 계열의 촉매를 피셔 트롭쉬 합성 반응에 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율과 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매 및 이를 이용한 액체 탄화수소 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 잘 알려진 바와 같이, 석탄 분말 가루를 주원료로 가스화 공정, 정제 공정 및 액화 공정을 통해 최종적으로 왁스 형태의 합성석유를 제조하여 화석연료의 원료로 사용할 수 있도록 하는 석탄 간접 액화 시스템이 개발되어 있다
- [0003] 여기에서, 액화 공정에서는 정제된 합성가스를 촉매 상에서 반응시켜 액상 합성석유로 변환하는 피셔 트롭쉬 합성 반응(FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS)이 적용되고 있다.
- [0004] 이러한 피셔 트롭쉬 합성 반응은 여러 종류의 촉매를 활용하여 합성가스(주로 일산화탄소와 수소로 구성됨)를 메탄부터 왁스에 이르기까지의 다양한 사슬 길이의 탄화수소 혼합물로 전환하는 것으로서, 이 탄화수소 혼합물에는 포화/불포화 탄화수소, 알코올, 케톤, 알데하이드 등과 같은 산화화 결합을 하고 있는 탄화수소 및 이중결합을 포함하고 있는 올레핀류 등이 포함될 수 있다.
- [0005] 상술한 바와 같은 다양한 반응산물들 중에서 특정 물질에 대한 선택도를 증가시키고 전체 반응 효율을 증진시키기 위해서는 반응 공정 및 반응 촉매에 대한 연구 개발이 요구되고 있는데, 피셔 트롭쉬 합성 반응에 활성이 있

는 금속 촉매로 철(Fe), 니켈(Ni), 코발트(Co), 루테튬(Ru) 등이 있다.

[0006] 이러한 금속 촉매 중에서 루테튬(Ru)은 너무 고가이고, 니켈(Ni)은 메탄 생성율이 너무 높아 상업적으로 철(Fe)과 코발트(Co)만이 사용되고 있는데, 코발트 촉매는 이산화탄소(CO₂)가 다량 포함된 합성가스에서는 활성이 낮아지는 문제가 있고, 고온에서는 메탄(CH₄)을 다량 생산하는 문제가 있어 저온 촉매로만 사용이 가능한 반면에, 철 촉매는 피셔 트롭쉬 합성 반응에 적용되는 촉매 중에서 가장 저가이며, 메탄의 생성이 고온에서도 낮은 편이고, 탄화수소 중 올레핀의 선택성이 높은 경향을 보이기 때문에 가장 많이 활용되고 있는 촉매 중의 하나이다.

[0007] 상술한 바와 같은 철 촉매는 일산화탄소(CO)의 흡착이나 철의 환원에 도움을 주는 하나 이상의 조촉매를 포함하여 제조될 수 있고, 이의 제조 시 작은 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화를 위해서는 비표면적을 크게 하는 것이 유리하기 때문에 철 촉매에 구조적 안정제로서 지지체를 첨가할 수 있다.

[0008] 여기에서, 조촉매로는 구리(Cu), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루테튬(Ru), 세슘(Cs) 등과 같은 알칼리 금속이 사용되고, 지지체의 경우 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃) 등이 사용되는데, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율과 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 촉매를 제조하는 기술이 지속적으로 연구 개발되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 1. 등록특허 제10-1211376호(2012.12.06.등록) : 복합 반응이 가능한 F-T 기포탑 반응기
(특허문헌 0002) 2. 등록특허 제10-1026536호(2011.03.25.등록) : 피셔-트로프쉬 합성 반응용 철계열의 촉매와 이의 제조방법
(특허문헌 0003) 3. 등록특허 제10-0933062호(2009.12.11.등록) : 합성가스로부터 경질올레핀을 직접 생산하기 위한 촉매와 이의 제조방법

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 조촉매와 지지체를 혼합한 철 계열의 촉매를 피셔 트롭쉬 합성 반응에 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율과 액체 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매 및 이를 이용한 액체 탄화수소 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 철 촉매에 첨가되는 조촉매로 구리 및 칼륨을 사용하고, 실리카 및 알루미나의 비율을 조정하여 지지체로 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율이 높아지고, 이산화탄소(CO₂), C1 및 C2-C4의 선택도는 낮아지면서 C5+의 선택도는 높아지는 효과를 얻을 수 있는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매 및 이를 이용한 액체 탄화수소 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명의 실시예들의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 철(Fe), 구리(Cu) 및 칼륨(K)으로 이루어진 촉매와, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 및 실리카(SiO₂)로 이루어진 지지체가 혼합되는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매가 제공될 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 철(Fe), 구리(Cu) 및 칼륨(K)으로 이루어진 촉매와, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 및

실리카(SiO_2)로 이루어진 지지체가 혼합되는 혼합 지지체 촉매를 피서 트롭쉬 합성 반응기에 장입하는 단계와, 수소(H_2)를 이용하여 상기 혼합 지지체 촉매를 환원하는 단계와, 수소(H_2) 및 일산화탄소(CO)를 반응가스로 하여 환원된 상기 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피서 트롭쉬 합성 반응을 수행하는 단계를 포함하는 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용한 액체 탄화수소 제조 방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에서는, 조촉매와 지지체를 혼합한 철 계열의 촉매를 피서 트롭쉬 합성 반응에 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율과 액체 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은 철 촉매에 첨가되는 조촉매로 구리 및 칼륨을 사용하고, 실리카 및 알루미늄의 비율을 조정하여 지지체로 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율이 높아지고, 일산화탄소(CO_2), C1 및 C2-C4의 선택도는 낮아지면서 C5+의 선택도는 높아지는 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매의 특성을 설명하기 위한 도면,
- 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 과정을 나타낸 단계별 흐름도,
- 도 3a 및 도 3b는 본 발명의 다른 실시예에 따라 액체 탄화수소를 제조할 경우 일산화탄소의 전환율과 액체 탄화수소의 수율을 설명하기 위한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명의 실시예들에 대한 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0019] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.
- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0021] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매의 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- [0022] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 피서 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매는 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 지지체가 혼합되는데, 철(Fe) 1 중량부를 기준으로 구리(Cu) 0.05-0.15 중량부, 칼륨(K) 0.15-0.25 중량부, 지지체 4.5-5.5 중량부로 하여 혼합될 수 있다. 여기에서, 각 성분들은 분말로 혼합되어 성형될 수 있다.
- [0023] 이 때, 구리(Cu)가 철(Fe) 1 중량부에 대하여 0.05 중량부 미만이면 메탄(CH_4) 생성량이 많아지는 문제가 발생하고, 0.15 중량부를 초과하면 반응 활성이 떨어지는 문제가 발생하기 때문에, 구리(Cu)는 0.05-0.15 중량부 범위를 갖는 것이 바람직하다.

- [0024] 또한, 칼륨(K)은 탄화수소 생성물의 평균 분자량을 증가시키고, 촉매의 비활성화를 억제하며, 피셔 트롭쉬 합성 반응의 활성을 증가시켜 메탄(CH_4)의 선택도를 감소시키는데, 칼륨(K)이 철(Fe) 1 중량부에 대하여 0.15 중량부 미만이면 메탄(CH_4)의 선택도를 감소시키기 어렵고, 0.25 중량부를 초과하면 촉매의 안정성이 떨어질 수 있기 때문에, 칼륨(K)은 0.15-0.25의 중량부 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0025] 한편, 지지체는 촉매 제조 시 작은 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화를 위해서 비표면적을 크게 하는 것이 유리하여 구조적 안정제로 첨가됨으로써, 담체 역할을 수행하는 것으로, 지지체가 철(Fe) 1 중량부에 대하여 4.5 중량부 미만이면 그 사용량이 너무 적어 지지체로서의 역할을 수행하기 어렵고, 5.5 중량부를 초과하면 사용량의 증가에 따른 효과적 차이가 없으며, 적은 양의 촉매가 담지되어 반응의 효율성이 낮기 때문에, 지지체는 4.5-5.5의 중량부 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0026] 상술한 바와 같은 혼합 지지체 촉매에 사용되는 지지체는 등축 정계 결정 형태를 갖는 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 40-80 중량%와, 실리카(SiO_2) 20-60 중량%로 하여 첨가되며, 비표면적이 각각 $200\text{--}300\text{ m}^2/\text{g}$ 인 감마알루미나 및 실리카를 사용할 수 있다.
- [0027] 한편, 철(Fe) 1kg, 구리(Cu) 100g, 칼륨(K) 200g, 지지체 5kg의 분말을 혼합, 성형, 건조 및 소결하여 제조되, 감마알루미나와 실리카의 중량% 비율을 조정하여 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5를 제조한 후, 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5 각각에 대해 분말 표면에 질소(N_2)를 흡착시켜 흡착된 질소가스의 양을 측정하고, BET(Brunauer, Emmett, Teller) 식을 이용하여 계산된 표면적을 나타내는 BET 질소 흡착 분석 결과인 도 1a를 참조하여 설명한다.
- [0028] 먼저, 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 실리카(SiO_2)의 중량% 비율이 100 : 0인 촉매샘플 1에서는 BET 표면적이 $171.93\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 용적이 $0.3725\text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 공극 직경이 6.5996 nm 임을 알 수 있다.
- [0029] 또한, 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 실리카(SiO_2)의 중량% 비율이 75 : 25인 촉매샘플 2에서는 BET 표면적이 $168.82\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 용적이 $0.4725\text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 공극 직경이 8.7061 nm 임을 알 수 있다.
- [0030] 그리고, 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 실리카(SiO_2)의 중량% 비율이 50 : 50인 촉매샘플 3에서는 BET 표면적이 $160.80\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 용적이 $0.4222\text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 공극 직경이 8.6695 nm 임을 알 수 있다.
- [0031] 한편, 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 실리카(SiO_2)의 중량% 비율이 25 : 75인 촉매샘플 4에서는 BET 표면적이 $153.12\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 용적이 $0.5193\text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 공극 직경이 11.6254 nm 임을 알 수 있다.
- [0032] 또한, 감마알루미나($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) : 실리카(SiO_2)의 중량% 비율이 0 : 100인 촉매샘플 5에서는 BET 표면적이 $144.11\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 공극 용적이 $0.5641\text{ cm}^3/\text{g}$ 이며, 평균 공극 직경이 12.9306 nm 임을 알 수 있다.
- [0033] 여기에서, 촉매샘플 1은 BET 표면적은 높게 나타나지만, 공극 용적 및 평균 공극 직경이 작기 때문에, 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화 효과를 충분히 얻을 수 없고, 촉매샘플 4 및 5는 공극 용적 및 평균 공극 직경은 높게 나타나지만, BET 표면적은 작기 때문에, 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화 효과를 충분히 얻을 수 없다.
- [0034] 반면, 촉매샘플 2 및 3의 경우 BET 표면적, 공극 용적 및 평균 공극 직경이 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화 효과를 충분히 얻을 수 있을 만큼 적절한 수치를 나타냄을 알 수 있다.
- [0035] 이러한 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5에 대한 X-선 회절 결과인 도 1b를 참조하면, 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5에서 유사하게 회절각(2θ)이 대략 20° 에서 감마규산($\gamma\text{-Si}_2\text{O}_2$)의 피크가 나타나고, 대략 25° , 33° , 36° , 42° 에서 각각 알파산화철($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)의 피크가 나타나며, 대략 46° 에서 알루미나(Al_2O_3)의 피크가 나타남을 알 수

있는데, 피셔 트롭쉬 반응에 활성을 보인다고 알려져 있는 알파산화철(α -Fe₂O₃)의 피크가 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5에 모두 나타남을 X-선 회절 분석을 통해 확인하였고, 100% 감마규산(γ -Si₂O₂) 지지체를 사용한 촉매샘플 5에서는 알루미나(Al₂O₃) 피크가 나타나지 않으며, 100% 알루미나(Al₂O₃) 지지체를 사용한 촉매샘플 1에서는 감마규산(γ -Si₂O₂) 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다.

[0036] 상술한 바와 같이 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매는 지지체로 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 40-80 중량%와 실리카(SiO₂) 20-60 중량%로 하여 첨가되어야 하며, 이 경우 BET 표면적이 155-170 m²/g, 공극 용적이 0.4-0.5 cm³/g, 평균 공극 직경이 7-11 nm의 범위를 가질 수 있고, 이에 따라 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화 효과를 충분히 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0037] 다음에, 상술한 바와 같은 구성을 갖는 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 과정에 대해 설명한다.

[0038] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 피셔 트롭쉬 합성 반응용 혼합 지지체 촉매를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 과정을 나타낸 단계별 흐름도이다.

[0039] 도 2를 참조하면, 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 지지체를 혼합하되, 지지체로 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 및 실리카(SiO₂)를 첨가한 혼합 지지체 촉매를 피셔 트롭쉬 합성 반응기에 장입할 수 있다(단계202).

[0040] 여기에서, 철(Fe), 구리(Cu), 칼륨(K) 및 지지체는 각 성분의 분말이 혼합되어 성형될 수 있으며, 철(Fe) 1 중량부를 기준으로 구리(Cu) 0.05-0.15 중량부, 칼륨(K) 0.15-0.25 중량부, 지지체 4.5-5.5 중량부로 하여 혼합될 수 있으며, 지지체는 등축 정계 결정 형태를 갖는 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 40-80 중량%와 실리카(SiO₂) 20-60 중량%로 하여 첨가될 수 있고, 이러한 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 및 실리카(SiO₂)는 비표면적이 각각 200-300 m²/g의 범위를 가질 수 있다.

[0041] 이러한 지지체는 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 및 실리카(SiO₂)의 중량% 비율을 조정하여 첨가될 수 있는데, 본 발명의 일 실시예에서 설명한 바와 같이 지지체를 사용하는 목적인 금속 입자의 분산과 촉매의 안정화 효과를 충분히 얻기 위해서 BET 표면적이 155-170 m²/g 이고, 공극 용적이 0.4-0.5 cm³/g 이며, 평균 공극 직경이 7-11 nm 인 혼합 지지체 촉매를 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0042] 다음에, 수소(H₂)를 이용하여 상기 단계(202)에서 피셔 트롭쉬 혼합 반응기에 장입된 혼합 지지체 촉매를 환원 처리될 수 있다(단계204).

[0043] 여기에서, 혼합 지지체 촉매는 수소(H₂)를 이용하여 250-350 °C에서 8-12 시간동안 환원 처리될 수 있다.

[0044] 이어서, 수소(H₂) 및 일산화탄소(CO)를 반응가스로 하여 환원된 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행할 수 있다(단계206).

[0045] 여기에서, 피셔 트롭쉬 합성 반응은 250-350 °C에서 15-25 bar의 압력으로 58-62 시간동안 수행될 수 있으며, 반응가스인 수소 및 일산화탄소의 부피비가 2 : 1 로 조정될 수 있는데, 수소의 비율이 2를 초과하면 메탄(CH

4)의 선택도가 높아져 C5+(탄소수 5이상의 탄화수소)의 선택도가 상대적으로 낮아지기 때문에 적합하지 않다.

- [0046] 상술한 바와 같은 온도 및 압력 조건에서 철(Fe) 1kg, 구리(Cu) 100g, 칼륨(K) 200g, 지지체 5kg의 분말을 혼합, 성형, 건조 및 소결하여 제조된 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행한 결과는 도 3a에 도시되어 있는데, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 100 : 0인 촉매샘플 1에서는 일산화탄소 전환율(CO Conversion(%))이 92.5184이고, 이산화탄소 선택도(CO₂ Selectivity(%))와 탄화수소 선택도(Hydrocarbon Selectivity(%))는 각각 50.1212와 49.8788가 되는 것을 알 수 있다.
- [0047] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포(Hydrocarbon Distribution(c-중량%))를 살펴보면, C1(탄소수가 하나인 탄화수소)이 23.36이고, C2-C4(탄소수가 2-4인 탄화수소)가 21.74이며, C5+가 54.89로 나타남을 알 수 있다.
- [0048] 또한, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 75 : 25인 촉매샘플 2에서는 일산화탄소 전환율이 91.9884이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 43.4871과 56.5129가 되는 것을 알 수 있다.
- [0049] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 20.05이고, C2-C4가 17.95이며, C5+가 61.99로 나타남을 알 수 있다.
- [0050] 그리고, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 50 : 50인 촉매샘플 3에서는 일산화탄소 전환율이 81.91이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 50.46와 49.54가 되는 것을 알 수 있다.
- [0051] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 7.52이고, C2-C4가 10.23이며, C5+가 78.34로 나타남을 알 수 있다.
- [0052] 한편, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 25 : 75인 촉매샘플 4에서는 일산화탄소 전환율이 79이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 61.03와 38.97가 되는 것을 알 수 있다.
- [0053] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 4.63이고, C2-C4가 3.36이며, C5+가 85.98로 나타남을 알 수 있다.
- [0054] 또한, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 0 : 100인 촉매샘플 5에서는 일산화탄소 전환율이 54.454이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 25.8484와 74.1516가 되는 것을 알 수 있다.
- [0055] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 14.00이고, C2-C4가 11.49이며, C5+가 72.80로 나타남을 알 수 있다.
- [0056] 상술한 바와 같은 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5를 이용하여 제조된 액체 탄화수소의 일산화탄소 전환율과 수율에 대해 살펴보면, 촉매샘플 1에서 촉매샘플 5로 갈수록(즉 실리카의 비율이 높아질수록) 일산화탄소 전환율은 점차적으로 작아지게 되고, C5+의 비율은 점차 높아지다가 촉매샘플 5에서 감소하는 경향을 보이며, 촉매샘플 4에서 탄화수소의 선택도가 상대적으로 매우 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있는 바, 일산화탄소 전환율과 탄화수소 선택도가 상대적으로 높으면서 C5+의 비율이 높은 촉매샘플 2와 촉매샘플 3이 가장 적합한 조합임을 알 수 있다.
- [0057] 이에 따라, 지지체로 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 40-80 중량%와 실리카(SiO₂) 20-60 중량%로 하여 첨가된 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피셔 트롭쉬 합성 반응기에서 반응가스인 수소 및 일산화탄소의 부피비를 2 : 1로 조정하면서 250-350 °C에서 15-25 bar의 압력으로 58-62 시간동안 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0058] 한편, 피셔 트롭쉬 합성 반응은 다른 압력 조건으로 수행될 수 있는데, 250-350 °C에서 35-45 bar의 압력으로 58-62 시간동안 수행될 수 있으며, 노멀 헥산(n-HEXANE)을 반응가스와의 몰비가 1 : 1이 되도록 주입할 수 있다. 여기에서, 반응가스는 상술한 바와 같이 수소(H₂) 및 일산화탄소(CO)를 반응가스로 하여 부피비가 2 : 1로 조정될 수 있다.

- [0059] 상술한 바와 같은 다른 압력 조건으로 철(Fe) 1kg, 구리(Cu) 100g, 칼륨(K) 200g, 지지체 5kg의 분말을 혼합, 성형, 건조 및 소결하여 제조된 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피셔 트롭쉬 합성 반응을 수행한 결과는 도 3b에 도시되어 있는데, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 100 : 0인 촉매샘플 1에서는 일산화탄소 전환율이 93.1135이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 40.3265와 59.6735가 되는 것을 알 수 있다.
- [0060] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 22.56이고, C2-C4가 20.31이며, C5+가 57.13로 나타남을 알 수 있다.
- [0061] 또한, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 75 : 25인 촉매샘플 2에서는 일산화탄소 전환율이 92.3684이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 42.1598와 57.8402가 되는 것을 알 수 있다.
- [0062] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 18.56이고, C2-C4가 16.59이며, C5+가 64.85로 나타남을 알 수 있다.
- [0063] 그리고, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 50 : 50인 촉매샘플 3에서는 일산화탄소 전환율이 82.56이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 49.88와 50.12가 되는 것을 알 수 있다.
- [0064] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 6.992이고, C2-C4가 9.74이며, C5+가 83.27로 나타남을 알 수 있다.
- [0065] 한편, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 25 : 75인 촉매샘플 4에서는 일산화탄소 전환율이 80.56이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 59.63와 40.37가 되는 것을 알 수 있다.
- [0066] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 4.21이고, C2-C4가 3.06이며, C5+가 65.19로 나타남을 알 수 있다.
- [0067] 또한, 감마알루미나(γ -Al₂O₃) : 실리카(SiO₂)의 중량% 비율이 0 : 100인 촉매샘플 5에서는 일산화탄소 전환율이 55.69이고, 이산화탄소 선택도와 탄화수소 선택도는 각각 24.71와 75.29가 되는 것을 알 수 있다.
- [0068] 이러한 촉매샘플 1에서 탄화수소의 분포를 살펴보면, C1이 13.88이고, C2-C4가 11.03이며, C5+가 75.09로 나타남을 알 수 있다.
- [0069] 상술한 바와 같은 촉매샘플 1 내지 촉매샘플 5를 이용하여 다른 압력 조건으로 제조된 액체 탄화수소의 일산화탄소 전환율과 수율에 대해 살펴보면, 촉매샘플 1에서 촉매샘플 5로 갈수록(즉 실리카의 비율이 높아질수록) 일산화탄소 전환율은 점차적으로 작아지게 되고, C5+의 비율은 점차 높아지다가 촉매샘플 4와 촉매샘플 5에서 감소하는 경향을 보이며, 촉매샘플 4에서 탄화수소의 선택도가 상대적으로 매우 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있는 바, 일산화탄소 전환율과 탄화수소 선택도가 상대적으로 높으면서 C5+의 비율이 높은 촉매샘플 2와 촉매샘플 3이 가장 적합한 조합임을 알 수 있다.
- [0070] 이에 따라, 지지체로 감마알루미나(γ -Al₂O₃) 40-80 중량%와 실리카(SiO₂) 20-60 중량%로 하여 첨가된 혼합 지지체 촉매를 이용하여 피셔 트롭쉬 합성 반응기에서 노멀 헥산(n-HEXANE)을 반응가스와의 몰비가 1 : 1이 되도록 주입하면서 250-350 °C에서 35-45 bar의 압력으로 58-62 시간동안 수행하는 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0071] 따라서, 본 발명은 구리 및 칼륨을 포함하는 조촉매와, 감마알루미나 및 실리카를 포함하는 지지체를 혼합한 열계열의 촉매를 피셔 트롭쉬 합성 반응에 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율과 액체 탄화수소의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명은 철 촉매에 첨가되는 조촉매로 구리 및 칼륨을 사용하고, 실리카 및 감마알루미나의 비율을 조정하여 지지체로 사용함으로써, 장시간 안정된 촉매 활성을 확보하면서 일산화탄소의 전환율이 높아지고, 이산화탄소(CO₂), C1 및 C2-C4의 선택도는 낮아지면서 C5+의 선택도는 높아지는 효과를 얻을 수 있다.
- [0073] 이상의 설명에서는 본 발명의 다양한 실시예들을 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은

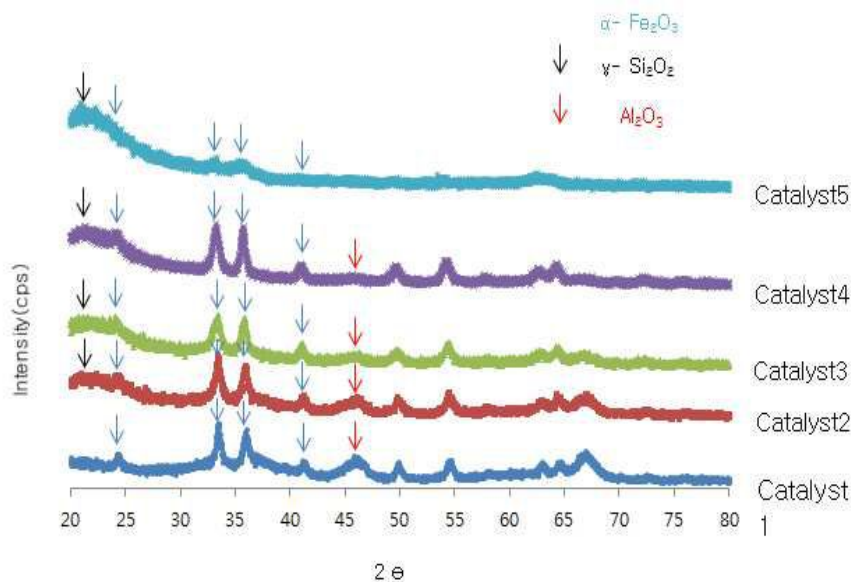
아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

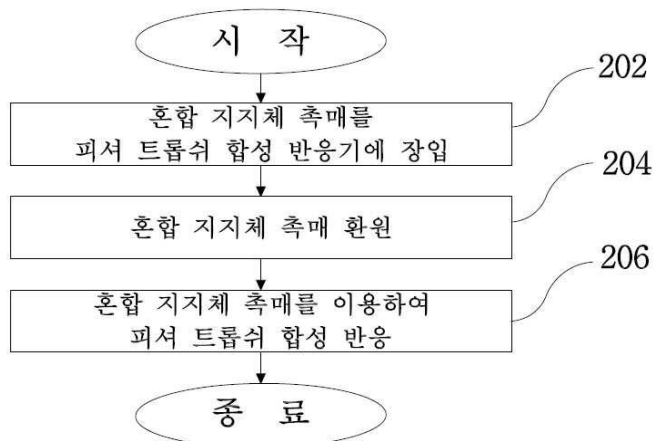
도면1a

	BET Surface Area (m ² /g)	Pore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (nm)
Catalyst1	171.93	0.3725	6.5996
Catalyst2	168.82	0.4725	8.7061
Catalyst3	160.80	0.4222	8.6695
Catalyst4	153.12	0.5193	11.6254
Catalyst5	144.11	0.5641	12.9306

도면1b



도면2



도면3a

	Catalyst1	Catalyst2	Catalyst3	Catalyst4	Catalyst5
CO Conversion(%)	92.5184	91.9884	81.91	79	54.454
CO ₂ Selectivity(%)	50.1212	43.4871	50.46	61.03	25.8484
Hydrocarbon Selectivity(%)	49.8788	56.5129	49.54	38.97	74.1516
Hydrocarbon Distribution(c-wt%)					
C1	23.36	20.05	7.52	4.63	14.00
C2~C4	21.74	17.95	10.23	3.36	11.49
C5+	54.89	61.99	78.34	85.98	72.80

도면3b

	Catalyst1	Catalyst2	Catalyst3	Catalyst4	Catalyst5
CO Conversion(%)	93.1135	92.3684	82.56	80.56	55.69
CO ₂ Selectivity(%)	40.3265	42.1598	49.88	59.63	24.71
Hydrocarbon Selectivity(%)	59.6735	57.8402	50.12	40.37	75.29
Hydrocarbon Distribution(c-wt%)					
C1	22.56	18.56	6.99	4.21	13.88
C2~C4	20.31	16.59	9.74	3.06	11.03
C5+	57.13	64.85	83.27	65.19	75.09