



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월31일

(11) 등록번호 10-1625987

(24) 등록일자 2016년05월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 21/04 (2006.01) B01J 21/08 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7014655

(22) 출원일자(국제) 2012년10월17일

심사청구일자 2014년05월30일

(85) 번역문제출일자 2014년05월30일

(65) 공개번호 10-2014-0097266

(43) 공개일자 2014년08월06일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2012/083091

(87) 국제공개번호 WO 2013/075559

국제공개일자 2013년05월30일

(30) 우선권주장

201110378794.1 2011년11월24일 중국(CN)

(56) 선행기술조사문헌

CN101804351 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

우한 카이디 엔지니어링 테크놀로지 리서치 인스  
티튜트 코오퍼레이션 엘티디.중국, 후베이 430212, 지양시아 디스트릭트 우한,  
미아오쉬안 디밸립먼트 존, 티1 지양시아 에비뉴

(72) 발명자

팡, 장지안

중국, 후베이 430212, 우한, 지양시아  
디스트릭트, 미아오쉬안 디밸립먼트 존, 티1 지양  
시아 에비뉴

챈, 이통

중국, 후베이 430212, 우한, 지양시아  
디스트릭트, 미아오쉬안 디밸립먼트 존, 티1 지양  
시아 에비뉴

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필엔온지

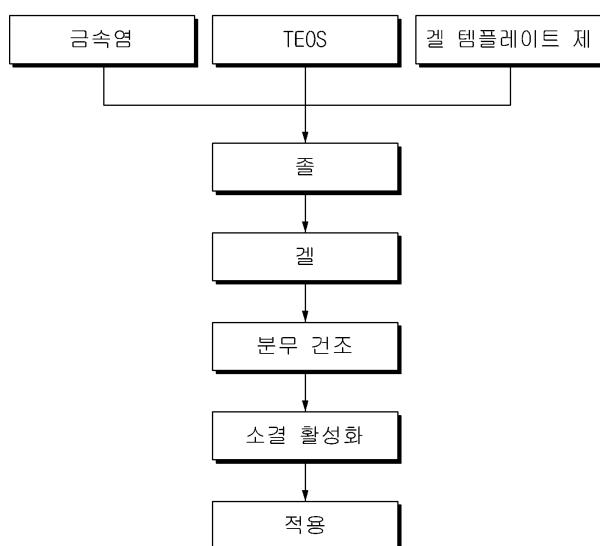
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박함용

(54) 발명의 명칭 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 결정 및 이의 제조 방법

**(57) 요 약**

본원 발명은 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매 및 이의 제조 방법을 제공한다. 본원 발명에 따른 상기 촉매는 템플레이트로서 유기겔을 사용하고 줄-겔 방법에 의해서 제조된다. 금속 성분이 코어로서 사용되며, 다공성 재료가 헬로서 사용된다. 상기 금속 성분은 제1 금속 성분으로 Co, 제 2 금속 성분으로 Ce, (뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도1

La 및 Zr에서 선택되고, 및 제3 금속 성분으로 Pt, Ru, Rh 및 Re에서 선택된 것이다. Finished 촉매에서 상기 제1 금속 성분은 10 내지 35중량%이고, 제2 금속 성분은 0.5 내지 10중량%이며, 제3 금속 성분은 0.02 내지 2중량% 및 캐리어를 포함한다. 상기 캐리어는 다공성 재료인 것이고, 회전 타원체이며, 이의 성분은 나노 실리카 또는 알루미나이다. 상기 다공성 재료의 기공 직경은 1 내지 20nm이며, 이의 비표면적은 300~500  $\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 활성 성분의 입자 크기는 0.5 내지 20nm이다. 본원 발명에 따른 상기 코어-쉘 구조 코발트 다공성 촉매는 낮은 메탄 선택성의 잊점이 있으며, 높은 촉매 반응성을 갖고, 양호한  $\text{C}_{5+}$  선택성을 가지며, 본원 발명의 주요 생성물은 디젤 오일 및 파라핀이다.

(72) 발명자

**장, 얀펭**

중국, 후베이 430212, 우한, 지양시아 디스트릭트,  
미아오쉬안 디밸럽먼트 존, 티1 지양시아 에비뉴

**잔, 샤오동**

중국, 후베이 430212, 우한, 지양시아 디스트릭트,  
미아오쉬안 디밸럽먼트 존, 티1 지양시아 에비뉴

**수에, 용지에**

중국, 후베이 430212, 우한, 지양시아 디스트릭트,  
미아오쉬안 디밸럽먼트 존, 티1 지양시아 에비뉴

**타오, 레이밍**

중국, 후베이 430212, 우한, 지양시아 디스트릭트,  
미아오쉬안 디밸럽먼트 존, 티1 지양시아 에비뉴

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

템플레이트로서 유기겔(organogel)을 사용하는 콜-겔 방법에 의해 제조되며, 코어로서 금속 성분을 사용하고, 웰로서 다공성 재료를 사용하며,

상기 금속 성분은 제1 금속 성분으로서 Co, 제2 금속 성분으로 Ce, La 및 Zr에서 선택된 어느 하나 및 제3 금속 성분으로서 Pt, Ru, Rh 및 Re에서 선택된 어느 하나를 사용하고,

최종 촉매(finished catalyst)는 10 내지 35중량%의 제1 금속 성분, 0.5 내지 10중량%의 제2 금속성분, 0.02 내지 2 중량%의 제3 금속 성분, 및 캐리어를 포함하며,

상기 캐리어는 다공성 재료이고, 이의 성분은 실리카 또는 알루미나이고, 상기 다공성 재료는 회전타원체(spheroid)의 형태이고, 상기 다공성 재료의 기공 크기는 1 내지 20nm이고, 비표면적이 300 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ ;이고, 활성 성분은 입자 크기가 0.5 내지 20nm인 것을 특징으로 하는, 다공성 재료 간접 기반의 피셔-트롭슈 합성 코발트 촉매 (Fischer-Tropsch synthesis cobalt nano-catalyst based on porous material confinement).

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 촉매는 15 내지 30중량%의 제1 금속 성분, 1 내지 5중량%의 제2 금속 성분, 0.05 내지 2 중량%의 제3 금속 성분, 및 캐리어를 포함하는 것을 특징으로 하는, 촉매.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 캐리어는 기공 크기가 1 내지 10nm이고, 비표면적이 300 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$ ;인 다공성 재료이고, 상기 활성 성분은 입자 크기가 0.5 내지 5nm인 것을 특징으로 하는, 촉매.

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 캐리어는 기공 크기가 10 내지 15nm이고, 비표면적이 400 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ ;인 다공성 재료이고, 상기 활성 성분은 입자 크기가 6 내지 15nm인 것을 특징으로 하는, 촉매.

#### 청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 캐리어는 기공 크기가 10 내지 20nm이고, 비표면적이 400 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ ;인 다공성 재료이고, 상기 활성 성분은 입자 크기가 16 내지 20nm인 것을 특징으로 하는, 촉매.

## 청구항 6

- 1) 각 성분의 중량%에 따라 테트라에틸 오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate (TEOS) 또는 알루미늄 나이트레이트, 제1 금속 성분 Co를 포함하는 수용성 염, 및 제2 금속 성분을 포함하는 나이트레이트 또는 니트로실 나이트레이트, 및 제3 금속 성분을 포함하는 나이트레이트 또는 니트로실 나이트레이트를 선별하고, 겔 템플레이트제(gel template agent)를 제공하는 원료 선택 단계;
  - 2) 상기 겔 템플레이트제(gel template agent)를 극성 용매에 용해하여 제1 용액을 얻고, 상기 금속 염을 포함하는 수용액을 항온상태에서 제1 용액에 첨가하고, 적정량의 암모니아를 투입하여 pH값을 8 내지 10으로 조정하고, 이를 0.1 내지 3시간 동안 항온에서 교반하여 제2 용액을 수득하는 단계;
  - 3) TEOS 또는 알루미늄 나이트레이트를 제2 용액에 투입하고 3 내지 24시간동안 항온에서 계속 교반하여 혼합물을 수득하는 단계;
  - 4) 90 내지 150°C의 온도에서 상기 혼합물을 분무 건조하고, 이에 의해서 분말 형태의 유기-무기 하이브리드 재료를 얻는 단계; 및
  - 5) 분무 건조 후의 상기 분말을 머플 가마(muffle furnace)로 이송시키고, 상기 분말을 300 내지 753°C의 온도에서 3 내지 12 시간동안 소결하여 최종 촉매(finished catalyst)를 수득하는 단계;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제1항 또는 제2항에 따른 다공성 재료 간접 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노-촉매를 제조하는 방법.

## 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 4) 단계는, 3)에서 수득된 혼합물이 110 내지 150°C에서 분무 건조되어 유기-무기 하이브리드 재료를 수득하는 것인, 촉매를 제조하는 방법.

## 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 5) 단계는, 상기 분무 건조 후 상기 분말이 머플 가마(muffle furnace)로 이송되고 350°C 내지 753°C에서 5 내지 10시간 동안 소결되어 최종 촉매(finished catalyst)를 수득하는 것인, 촉매를 제조하는 방법.

## 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 겔 템플레이트제는 아미노기를 포함하는 선형 양친매성 폴리머인 것인, 촉매를 제조하는 방법.

## 청구항 10

제6항에 있어서,

상기 수용액의 제조에 있어서, 상기 제1 금속 성분 Co를 포함하는 수용성 염은 코발트 나이트레이트, 코발트 아세테이트 또는 코발트 카보네이트이며, 상기 제2 금속 성분을 포함하는 염은 이의 나이트레이트이며, 상기 제3 금속 성분을 포함하는 염은 이의 나이트레이트인 것을 특징으로 하는 것인, 촉매를 제조하는 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001]

본원 발명은 촉매 합성 및 나노 재료에 대한 것이며, 더욱 상세하게는 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 결정 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

## 배경 기술

[0002]

최근 원유 매장량 감소 및 이에 따른 가격 상승에 따라 원유의 대체 자원에 대한 연구 및 기술 개발이 진행되고 있다. 가장 주목 받는 것은 피셔-트롭쉬 합성을 통한 가스화에 의해 석탄, 원유 가스 및 바이오매스로부터 탄화수소로 합성 가스( $\text{CO}+\text{H}_2$ )를 변환하는 공정이다. 이 피셔-트롭쉬 합성은 촉매를 이용하여 합성 가스( $\text{CO}+\text{H}_2$ )로부터 탄화수소를 생성하는 다양한 화학 공정이다. 상기 생성물은 주로 상대적으로 높은 탄소수를 갖는 중질 탄화수소( $\text{C}_{5+}$ )이다.

[0003]

고품질의 디젤 및 제트 연료(jet fuel)는 파라핀을 정제 및 분별하여 얻을 수 있는데, 이것은 매우 깨끗한 자동차 연료로 설파이드나 나이트라이드가 거의 없다. 독일 화학자 프란츠 피셔(Franz Fischer) 및 한스 트롭쉬(Hans Tropsch)에 의해서 1923년에 발명된 상기 합성 공정은 액체 연료의 공급을 증가시키는 가장 효과적인 방법으로 경제적 중요성 및 상업적 가치가 높은 엔진 오일을 생산하는 주요 방법 중 하나가 될 것으로 예상된다.

[0004]

피셔-트롭쉬 합성 반응 메커니즘에 관련된 요소들로는 활성 금속 입자의 유형, 크기, 분산성 및 환원성이 반응도, 캐리어의 채널링 효과(감금 효과 및 형상-선택 효과 등) 및 보조제(assistant)의 촉진 효과를 포함하는데, 이들은 반응 메커니즘의 세부적인 공정에 영향을 미치고, 반응성 및 생성물(product)의 유형 및 분산에 영향을 준다. 많은 연구자들은 활성 구성 성분의 분산도, 활성 중심 구조, 미세 환경, 위치(location), 캐리어의 채널링 구조 등을 포함하는 촉매 재료 구성(catalytic material construction)이 합성 가스의 변환 반응에서 활성 및 선택성에 대해 큰 영향을 미친다는 것을 확인해 주고 있다. 선유한(Sun Yuhan) 등은 코어-쉘 구조 및 안정적인 활성을 갖는 환원이 용이한  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{MCM-41}$  촉매를 제조하였다. 우선, 이들은  $\text{Co}_3\text{O}_4$  입자를 준비하고, 양친매성 시약으로서 PVP를 이용해서 메조기공-실리콘 코팅  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 갖는 코어-쉘 구조의 코발트계 촉매를 설계하고 제조하였다. 이 촉매는 코발트 활성 중심의 응집을 억제할 수 있다.

[0005]

특허공개 CN101698152A는 피셔-트롭쉬 합성 코발트계 촉매 및 이의 제조 방법 및 적용을 개시하고 있다. 상기 촉매는 금속 성분 및 구체(球體)의 알루미나 분말인 캐리어로 구성된다. 또한, 제1 금속 성분은 Co이며, 제2 금속 성분은 Ce, La 또는 Zr이며, 제3 금속 성분은 Pt, Ru, Rh 또는 Re이다. 상기 촉매는 슬러리 기포탑 반응기 및 연속-교반식 슬러리 반응기에 적절하지만, 매우 비싸고 이의 활성 중심은 응집되어 불활성화되기 쉽다.

[0006]

마이크로-캡슐 반응기는 최근 나노-어셈블리 및 촉매분야에서 새로운 개념으로 낮은 안정성 및 선택성 등 뿐만 아니라 재활용이 어려운 전통적인 촉매의 문제점을 다루고 있다. 이러한 반응기로는 게스트 분자(guest molecules) 분자가 선택적으로 캡슐 공간으로 들어가서 캡슐 내의 반응성 종과 함께 촉매 반응하며, 이의 생성물은 선택적으로 반응기 외부로 확산된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0007]

본원 발명의 목적은 마이크로캡슐 반응기(reactor)를 이용한 촉매 제조의 잇점과 다공성 재료 간힘 기반의 상기 나노 촉매의 잇점을 결합하여 다공성 재료 간힘 및 이의 제조 방법을 기반으로 한 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매를 제조하는 것이다. 상기 촉매의 제조 방법은 간단하며, 생산 비용은 낮고, 메탄에 대한 선택성은 낮으며, 상기 촉매 반응의 활성은 높고, 상기  $\text{C}_{5+}$ 에 대한 선택성은 양호하다. 상기 디젤 및 상기 파라핀은 주요 생성물(products)이다.

## 과제의 해결 수단

- [0008] 본원 발명의 기술적 개요는 다음과 같다.
- [0009] 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매(Fischer-Tropsch synthesis cobalt nano-catalyst based on porous material confinement)인 상기 촉매는 템플레이트로 유기겔(organogel)을 사용하는 졸-겔법에 의해 준비된다. 상기 촉매는 코어로서 금속 성분을 사용하고, 쉘로서 다공성 재료(porous material)를 사용한다. 상기 금속 성분은 제1 금속 성분으로 Co, 제2 금속 성분으로 Ce, La 및 Zr에서 선택된 것, 제3 금속 성분으로 Pt, Ru, Rh, 및 Re에서 선택된 것이 포함된다. 최종 촉매(finished catalyst)는 10 내지 35 중량%의 제1 금속 성분, 0.5 내지 10중량%의 제2 금속 성분, 0.02 내지 2중량%의 제3 금속 성분 및 캐리어를 포함한다. 상기 캐리어는 다공성 재료인 것으로서, 이의 성분은 나노 실리카(nano silica) 또는 알루미나(alumina)이며, 상기 다공성 재료는 회전타원체(spheroid)의 형태인 것으로서, 상기 다공성 재료는 1 내지 20nm의 기공 크기를 갖고, 비표면적이 300 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 활성 성분은 입자 크기가 0.5 내지 20nm이다.
- [0010] 바람직하게는 상기 촉매는 15 내지 30 중량%의 제1 금속 성분, 1 내지 5중량%의 제2 금속 성분, 및 0.05 내지 2 중량%의 제3 금속 성분과 캐리어를 포함한다.
- [0011] 주로 경질 탄화수소를 포함하는 생성물(product)을 얻기 위해서, 상기 캐리어는 다공성 재료인 것으로서, 1 내지 10nm의 기공 크기를 갖고 비표면적이 300 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이며, 상기 활성 성분은 0.5 내지 5nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0012] 주로 중간 유분(middle distillate) ( $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ )을 포함하는 생성물을 얻기 위해서는 상기 캐리어는 다공성 재료인 것으로서 10 내지 15nm의 기공 크기를 갖고 비표면적이 400 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이며, 상기 활성 성분은 6 내지 15nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0013] 비교적 높은  $\text{C}_{18+}$ 의 함량을 포함하는 생성물을 얻기 위해서, 상기 캐리어는 다공성 재료인 것으로서 10 내지 20nm의 기공 크기를 갖고 비표면적이 400 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이며, 상기 활성 성분은 16 내지 20nm의 입자 크기를 갖는다.
- [0014] 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다.
- [0015] 1) 원료의 선택: 각 성분의 상응하는 중량%에 따라서, 테트라에틸 오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS) 또는 알루미늄 나이트레이트(aluminum nitrate), 제1 금속 성분인 Co를 포함하는 수용성 염 및 제2 금속 성분을 포함하는 나이트레이트 또는 니트로실 나이트레이트(nitrosyl nitrate) 및 제3 금속 성분을 포함하는 나이트레이트 또는 니트로실 나이트레이트 선택한다. 그리고, 겔 템플레이트 제를 제공한다.
- [0016] 2) 상기 겔 템플레이트제(gel template agent)를 극성 용매에 용해하여 제1 용액을 얻고, 상기 금속염을 포함하는 수용액을 항온상태에서 제1 용액에 첨가하고, 적정량의 암모니아를 투입하여 pH값을 8 내지 10으로 조정하고, 이를 0.1 내지 3시간 동안 항온에서 교반하여 제2 용액을 수득한다.
- [0017] 3) TEOS 또는 알루미늄 나이트레이트(aluminum nitrate)를 제2 용액에 투입하고 3 내지 24시간동안 항온에서 계속 교반하여 혼합물을 수득한다.
- [0018] 4) 90 내지 150°C의 온도에서 상기 혼합물을 분무 건조하고, 이에 의해서 분말 형태의 유기-무기 하이브리드 재료를 얻는다.
- [0019] 5) 분무 건조 후의 상기 분말을 머플 가마(muffle furnace)로 이송하고 상기 분말을 300 내지 753°C의 온도에서 3 내지 12 시간동안 소결하여 최종 촉매(finished catalyst)를 수득한다.
- [0020] 바람직하게는 상기 4) 단계는 상기 졸-겔 템플레이트 방법에 의해서 준비된 상기 겔을 110 내지 150°C에서 분무 건조하여 유기-무기 하이브리드 재료를 수득한다.
- [0021] 바람직하게는 상기 5) 단계는 상기 분부 건조 후의 분말을 머플 가마로 옮기고 350 내지 735 °C에서 5 내지 10시간 동안 소결하고, 최종 촉매(finished catalyst)를 얻는다.
- [0022] 바람직하게는 상기 겔 템플레이트제(gel template agent)는 아미노기를 포함하는 선형 양친매성 폴리머(linear

amphiphilic polymer)인 것이다.

[0023] 바람직하게는, 상기 수용액의 제조에 있어서, 상기 제1 금속 성분 Co를 포함하는 수용성 염은 코발트 나이트레이트(cobalt nitrate), 코발트 아세테이트(cobalt acetate) 또는 코발트 카보네이트(cobalt carbonate)이다. 상기 제2 금속 성분을 포함하는 상기 염은 이의 나이트레이트(nitrate)이다. 상기 제3 금속 성분을 포함하는 염은 이의 나이트레이트(nitrate)이다.

[0024] 본원 발명의 잇점을 설명하면 다음과 같다.

[0025] 1. Co는 활성 금속이며, 피셔-트롭쉬 합성 촉매에서 주요 촉매 작용을 한다. 이론적으로, 동일한 분산성을 가지는 경우, Co 함량이 높을수록 촉매 활성이 더 높다. 그러나, 비표면적, 기공의 직경 및 채널(channel)과 같은 요인들은 Co의 최대 로드(load)를 제한하게 된다. 그리고, 만약 Co가 과포함되면(overloaded), 응집되기가 쉬워 반대로 촉매활성이 저하될 수 있다. 따라서, 본원 발명의 속하는 기술 분야의 당업자들은 보조제(assistant)를 더 투입하여 촉매 캐리어에 대한 Co의 분산성을 향상시키고 Co의 촉매활성을 가능한한 향상시키는 방법을 시도하여 왔다. 본원 발명에서는, 모양, 입자 직경 및 기공 직경의 조절이 가능한 나노 기공성 촉매를 적절한 유기 젤 템플레이트, 반응 시간 및 반응제 중량(reactant weight)를 선정하여 수득할 수 있다. 활성 성분들은 상기 다공성 재료 내에 균일하게 분산되기 때문에 응집되지 않으며 따라서 촉매 활성 및 반응 산물의 선택성이 향상된다. 또한, 상기 보조제의 투입에 의해서 상기 촉매의 활성 및 선택성이 더 향상된다. 여기에서, 상기 활성 성분의 함량이 줄어들어 촉매 생산 비용이 저감된다. 상기 촉매는 슬러리 기포탑 반응기(slurry bubble column reactor) 및 연속-교반식 슬러리 반응기(continuous stirred slurry reactor)에 적절하다.

[0026] 2. 피셔-트롭쉬 생성물의 범위는 메탄에서 고 분자량 파라핀까지 범위가 넓어서, 선택성이 낮은 것이 이 공정에서의 단점이다. 피셔-트롭쉬 합성의 활성 및 생산 선택성(product selectivity)은 촉매 재료에 있어서 코발트 입자 크기에 의해 상당히 변화된다. 본원 발명에서는 캐리어로서 특정 기공 직경 및 비표면적을 갖는 다공성 재료를 선택하여 상기 생성물 분포(product distribution)가 변화되며, 생성물 중 디젤과 파라핀은 높은 선택성을 갖는다. 우리의 연구에 따르면, 상기 코어-쉘 구조의 나노 촉매에서 상기 코어는 촉매 반응에 있어서 활성이 있고, 반면에 쉘은 코어를 안정화 시킨다. 그리고, 상기 쉘의 폐쇄 공간(closed space)은 반응제/reactant)가 축적되어 국지적으로 고농도가 형성되는 미세 환경을 형성하여 효과적인 반응을 촉진하고 전체적인 촉매의 활성도 및 생산 선택성(product selectivity)을 향상시킨다. 상기 입자의 크기가 0.5 내지 20nm이고, 상기 비표면적이 300 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 경우 디젤 및 파라핀 생산이 용이하다.

[0027] 3. 본원 발명에서 다공성 재료에 의해 갇힌 코발트계 나노 촉매는 졸-겔 프로세스에 의해서 인-시튜(in-situ)로 합성되므로, 상기 촉매의 활성 성분 및 캐리어로서 사용되는 상기 다공성 재료는 동시에 합성되고 이에 따라 제조 공정을 단순화할 수 있으며, 산업적인 생산에 적용가능하고, 공정상 편의성이 있다.

[0028] 4. 본원 발명에 따른 상기 새로운 촉매는 마이크로 캡슐(micro-capsular) 반응기에서의 촉매 제조 프로세스와 다공성 재료에 갇힌 나노 촉매의 잇점을 결합하였다. 이것은 템플레이트로 유기겔을 사용하는 것으로서 이의 표면에 활성 성분이 성장한다. 이와 같이 설계되고 준비된 상기 코어-쉘 구조의 코발트계 다공성 촉매는 높은 활성을 가지며, 메탄에 대한 선택성이 낮고, 이의 주요 생성물은 디젤 및 파라핀이다. CN101698152A와 비교해 봤을 때, 상기 촉매 내 활성 성분이 다공성 캐리어에 균일하게 분산되는 것이 용이하기 때문에 높은 재료 활성, CO 변환율 및 낮은 메탄 선택성을 달성할 수 있다. 동시에, 단지 소량의 귀금속 보조제(precious metal assistant)를 투입함으로써 고촉매활성이 실현될 수 있어 생산 비용을 저감할 수 있다.

## 발명의 효과

[0029] 본원 발명에 따른 상기 코어-쉘 구조 코발트 다공성 촉매는 낮은 메탄 선택성의 잇점이 있으며, 높은 촉매 반응성을 갖고, 양호한  $C_{5+}$  선택성을 가지며, 본원 발명의 주요 생성물은 디젤 오일 및 파라핀이다.

## 도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본원 발명의 일 실시예에 다른 다공성 재료 간힘 기반 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매를 제조하는 방법을 도시한 순서도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 다공성 재료 간힘 기반 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매이며, 상기 촉매는 템플레이트로서 유기겔을 사용하는 콜-겔 방법에 의해서 제조된다. 상기 촉매는 코어로서 금속 성분을 사용하며, 쉘로서는 다공성 재료를 사용한다. 상기 금속 성분은 제1 금속 성분으로서 Co를, 제2 금속 성분으로서 Ce, La 및 Zr에서 선택된 것을 사용하며, 제3 금속 성분으로는 Pt, Ru, Rh 및 Re에서 선택된 것을 사용한다. 최종 촉매(finished)는 10 내지 35중량%의 제1 금속 성분, 0.5 내지 10중량%의 제2 금속성분, 0.02 내지 2중량%의 제3 금속 성분, 및 캐리어를 포함한다. 상기 캐리어는 다공성 재료이며, 이의 성분으로는 나노 실리카(nano silica) 또는 알루미나(alumina)인 것이다. 상기 다공성 재료는 회전 타원체(spheroid)의 형태인 것이다. 상기 다공성 재료는 기공 크기가 1 내지 20nm이고, 비표면적은 300 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 활성 성분은 입자 크기가 0.5 내지 20nm이다.

[0032] 바람직하게는 상기 촉매는 15 내지 30중량%의 제1 금속 성분, 1 내지 5중량%의 제2 금속성분, 0.05 내지 2중량%의 제3 금속 성분, 및 캐리어를 포함한다.

[0033] 바람직하게는, 주로 경질 탄화수소를 포함하는 산물을 얻기 위해서는 상기 캐리어는 상기 다공성 재료인 것으로서, 기공 크기가 1 내지 10nm이고, 비표면적은 300 내지 400  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 활성 성분은 입자 크기가 0.5 내지 5nm이다.

[0034] 바람직하게는, 주로 중간 유분(middle distillate) ( $\text{C}_5\text{-C}_{18}$ )을 포함하는 생성물을 얻기 위해서는 상기 캐리어는 상기 다공성 재료인 것으로서, 기공 크기가 10 내지 15nm이고, 비표면적은 400 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 활성 성분은 입자 크기가 6 내지 15nm이다.

[0035] 바람직하게는, 상대적으로 고함량  $\text{C}_{18+}$ 을 포함하는 생성물을 얻기 위해서는 상기 캐리어는 상기 다공성 재료인 것으로서, 기공 크기가 10 내지 20nm이고, 비표면적은 400 내지 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 활성 성분은 입자 크기는 16 내지 20nm이다.

[0036] 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노-촉매를 제조하는 방법은 다음의 단계들을 포함한다.

[0037]

[0038] 1) 원료의 선택: 각 성분의 중량%에 따라 테트라에틸 오르쏘실리케이트(tetraethyl orthosilicate (TEOS) 또는 알루미늄 나이트레이트(aluminum nitrate), 제1 금속 성분 Co를 포함하는 수용성 염, 및 제2 금속 성분을 포함하는 나이트레이트 또는 니트로실 나이트레이트, 및 제3 금속 성분을 포함하는 나이트레이트 또는 니트로실 나이트레이트를 선별하고, 겔 템플레이트 제(gel template agent)를 제공한다.

[0039] 2) 상기 겔 템플레이트 제(gel template agent)를 극성 용매에 용해하여 제1 용액을 얻고, 상기 금속 염을 포함하는 수용액을 항온상태에서 제1 용액에 첨가하고, 적정량의 암모니아를 투입하여 pH값을 8 내지 10으로 조정하고, 이를 0.1 내지 3시간 동안 항온에서 교반하여 제2 용액을 수득한다.

- [0040] 3) TEOS 또는 알루미늄 나이트레이트를 제2 용액에 투입하고 3 내지 24시간동안 항온에서 계속 교반하여 혼합물을 수득한다.
- [0041] 4) 90 내지 150°C의 온도에서 상기 혼합물을 분무 건조하고, 이에 의해서 분말 형태의 유기-무기 하이브리드 재료를 얻는다.
- [0042] 5) 분무 건조 후의 상기 분말을 머플 가마(muffle furnace)로 이송하고, 상기 분말을 300 내지 753°C의 온도에서 3 내지 12 시간동안 소결하여 최종 촉매(finished catalyst)를 수득한다.
- [0043] 바람직하게는 상기 4) 단계에서 콜-겔 템플레이트 방법에 의해 제조된 상기 겔을 110 내지 150°C에서 분무 건조하여 유기-무기 하이브리드 재료를 얻는다.
- [0044] 바람직하게는 상기 5) 단계는, 상기 분무 건조 후 상기 분말이 머플 가마(muffle furnace)로 이송되고 350°C 내지 753°C에서 5 내지 10시간 동안 소결되어 최종 촉매(finished catalyst)가 수득된다.
- [0045] 바람직하게는 상기 겔 템플레이트제는 아미노기를 포함하는 선형 양친매성 폴리머이다.
- [0046] 바람직하게는 상기 수용액의 제조에 있어서, 상기 제1 금속 원소 Co를 포함하는 수용성 염은 코발트 나이트레이트, 코발트 아세테이트, 또는 코발트 카보네이트인 것이다. 상기 제2 금속 성분을 포함하는 염은 이의 나이트레이트이다. 상기 제3 금속 성분을 포함하는 염은 이의 나이트레이트이다.
- [0047] 본원 발명을 더욱 상세하게 나타내기 위해서 하기 도 1 및 하기 실시예를 통해 상기 발명의 주요 내용을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본원 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 실시예 1
- [0049] 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI) 20g을 선별하고 이를 80°C의 100ml 에탄올에 용해하여 용매를 얻었다. 다음으로 탈이온수 100ml에 93.8g의 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(cobalt nitrate hexahydrate), 39.1g의 란타늄 나이트레이트 헥사하이드레이트 (lanthanum nitrate hexahydrate), 및 2.32g의 플레이늄 나이트레이트(platinum nitrate)를 넣고 이들을 교반하여 용해시킨 후 수용액을 얻었다. 상기 수용액 및 상기 용매를 균일하게 혼합하고, 5ml의 암모니아를 투입하고 항온에서 2시간동안 교반하여 반응 용액을 얻었다. 소정량의 TEOS를 상기 반응용액에 투입하고 실온에서 밤새(overnight) 교반하여 혼합물을 얻었다. 그 후 상기 혼합물을 분무 건조하여 분말을 얻었다. 상기 분말을 머플 가마로 이송시킨 온도를 서서히 400°C까지 올린 후 6시간동안 건조시기고 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 합성 나노 촉매를 수득하였다. 상기 나노 촉매의 성분은 다음과 같다. Co: La: Pt: SiO<sub>2</sub>=15: 10:0.5: 74.5.
- [0050] 상기 나노 촉매의 활성화가 가압 고정상 반응기에서 다음에 따라 수행되었다. 상기 나노 촉매 100g을 상기 반응기에 배치하였다. 순수 H<sub>2</sub>(순도 > 99.9%)가 환원 가스로 사용되었으며, 이의 부피 속도(volume velocity)는 1000 h<sup>-1</sup>로 조절되고, 승온 비율(heating rate)은 2°C/min으로 조절되었으며, 활성화 온도는 350°C로 조절되었고, 활성화 압력은 0.5메가파스칼로 조절되었으며, 상기 활성화 시간은 4hr이었다.
- [0051] 촉매 반응은 슬러리상 반응기(slurry bed reactor)에서 하기의 조건으로 수행되었다. 활성화된 촉매 50g을 비무

수 산소조건(anhydrous oxygen-free condition)에서 슬러리상 반응기로 이송시켰다. 폴리올레핀이 반응 매질로 사용되었다. 합성 가스( $H_2 : CO=1.5$ )가 유입되었다. 상기 합성 가스의 유속은 이의 부피 속도가  $1000h^{-1}$ 가 되도록 제어되었으며, 상기 반응기의 압력은 3.0 메가파스칼로 제어되었다. 가열 프로그램은 반응 온도가  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 비율로  $150^{\circ}\text{C}$ 까지 승온되도록 설정되었으며, 다음으로  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 비율로  $220^{\circ}\text{C}$ 까지 승온되도록 설정되었으며, 여기에서 상기 반응이 수행되었다. 생성물의 선택성 (중량%)는 다음과 같았다.  $C_1$ , 6.1;  $C_{2-4}$ , 7.3;  $C_{5-11}$ , 32.2;  $C_{12-18}$ , 29.5;  $C_{18+}$ , 24.9. CO의 변환율은 81.5였다.

### [0052] 실시예 2

[0053] 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI) 20g을 선별하고 이를  $80^{\circ}\text{C}$ 의 100ml 에탄올에 용해하여 용매를 얻었다. 다음으로 탈이온수 100ml에 53.6g의 코발트 나이트레이트 혼화하이드레이트(cobalt nitrate hexahydrate), 1.7g의 세륨 나이트레이트 혼화하이드레이트 (cerium nitrate hexahydrate), 및 5.9g의 루테늄 니트로실 나이트레이트(ruthenium nitrosyl nitrate)를 넣고 이들을 교반하여 용해시킨 후 수용액을 얻었다. 상기 수용액 및 상기 용매를 균일하게 혼합하고, 항온에서 2시간동안 교반하여 반응 용액을 얻었다. 소정량의 알루미늄 나이트레이트를 상기 반응 용액에 투입하고 실온에서 밤새(overnight) 교반하여 혼합물을 얻었다. 그 후 상기 혼합물을 분무 건조하여 분말을 얻는다. 상기 분말을 머플 가마로 이송시켜 온도를 서서히  $550^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후 3시간동안 건조시기고 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 혼성 나노 촉매를 수득하였다. 상기 나노 촉매의 성분은 다음과 같다.  $Co: Ce: Ru: Al_2O_3=10: 0.5: 1.5: 88$ .

[0054] 상기 나노 촉매의 활성화가 가압 고정상 반응기(fixed bed reactor)에서 다음에 따라 수행되었다. 상기 나노 촉매 100g을 상기 반응기에 배치하였다. 순수  $H_2$ (순도  $> 99.9\%$ )가 환원 가스로 사용되었으며, 이의 부피 속도 (volume velocity)는  $1000 h^{-1}$ 로 조절되고, 승온 비율(heating rate)은  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 조절되었으며, 활성화 온도는  $350^{\circ}\text{C}$ 로 조절되었고, 활성화 압력은 1.5메가파스칼로 조절되었으며, 상기 활성화 시간은 4hr이었다.

[0055] 촉매 반응은 슬러리상 반응기에서 하기의 조건으로 수행되었다. 활성화된 촉매 50g을 비무수 산소조건(anhydrous oxygen-free condition)에서 슬러리상 반응기로 이송시켰다. 폴리올레핀이 반응 매질로 사용되었다. 합성 가스( $H_2 : CO=1.5$ )가 유입되었다. 상기 상기 합성 가스의 유속은 이의 부피 속도가  $1000h^{-1}$ 가 되도록 제어되었으며, 상기 반응기의 압력은 3.0 메가파스칼로 제어되었다. 가열 프로그램은 반응 온도가  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 비율로  $150^{\circ}\text{C}$ 까지 승온되도록 설정되었으며, 다음으로  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 비율로  $220^{\circ}\text{C}$ 까지 승온되도록 설정되었으며, 여기에서 상기 반응이 수행되었다. 생성물의 선택성 (중량%)는 다음과 같았다.  $C_1$ , 6.8;  $C_{2-4}$ , 7.9;  $C_{5-11}$ , 27.2;  $C_{12-18}$ , 28.6;  $C_{18+}$ , 29.5. CO의 변환율은 85.3이었다.

### [0056] 실시예 3

[0057] 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine, PEI) 20g을 선별하고 이를  $80^{\circ}\text{C}$ 의 100ml 에탄올에 용해하여 용매를 얻었다. 다음으로 탈이온수 100ml에 53.6g의 코발트 나이트레이트 혼화하이드레이트(cobalt nitrate hexahydrate), 1.7g의 세륨 나이트레이트 혼화하이드레이트 (cerium nitrate hexahydrate), 및 5.9g의 루테늄 니트로실 나이트레이트(ruthenium nitrosyl nitrate)를 넣고 이들을 교반하여 용해시킨 후 수용액을 얻었다. 상기 수용액 및 상기 용매를 균일하게 혼합하고, 항온에서 2시간동안 교반하여 반응 용액을 얻었다. 소정량의 TEOS를 상기 반응 용액에 투입하고 실온에서 밤새(overnight) 교반하여 혼합물을 얻었다. 그 후 상기 혼합물을 분무 건조하여 분말을 얻었다. 상기 분말을 머플 가마로 이송시켜 온도를 서서히  $450^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후 3시간동안 건조시기고 다공성 재료 간힘 기반의 피셔-트롭쉬 혼성 나노 촉매를 수득한다. 상기 나노 촉매의 성분은 다음과 같다.  $Co: Ce: Ru: SiO_2=10: 0.5: 1.5: 88$ .

[0058] 상기 나노 촉매의 활성화가 가압 고정상 반응기(pressurized fixed bed reactor)에서 다음에 따라 수행되었다. 상기 나노 촉매 100g을 상기 반응기에 배치하였다. 순수 H<sub>2</sub>(순도 > 99.9%)가 환원 가스로 사용되었으며, 이의 부피 속도(volume velocity)는 1000 h<sup>-1</sup>로 조절되고, 승온 비율(heating rate)은 2°C/min으로 조절되었으며, 활성화 온도는 350°C로 조절되었고, 활성화 압력은 1.5메가파스칼로 조절되었으며, 상기 활성화 시간은 4hr이었다.

[0059] 촉매 반응은 슬러리상 반응기에서 하기의 조건으로 수행되었다. 활성화된 촉매 50g을 비무수 산소조건(anhydrous oxygen-free condition)에서 슬러리상 반응기로 이송시켰다. 폴리올레핀이 반응 매질로 사용되었다. 합성 가스(H<sub>2</sub> : CO=1.5)가 유입되었다. 상기 상기 합성 가스의 유속은 이의 부피 속도가 1000h<sup>-1</sup>가 되도록 제어되었으며, 상기 반응기의 압력은 3.0 메가파스칼로 제어되었다. 가열 프로그램은 반응 온도가 3°C/min의 비율로 150°C까지 승온되도록 설정되었으며, 다음으로 2°C/min의 비율로 220°C까지 승온되도록 설정되었으며, 여기에서 상기 반응이 수행되었다. 생성물의 선택성 (중량%)는 다음과 같았다. C<sub>1</sub>, 5.6; C<sub>2-4</sub>, 7.1; C<sub>5-11</sub>, 23.9; C<sub>12-18</sub>, 29.8; C<sub>18+</sub>, 33.6. CO의 변환율은 76.3 이었다.

#### [0060] 비교예

[0061] 비교예로서 CN 101698152A에 개시된 피셔-트롭쉬 합성 코발트 촉매의 제조 방법은 다음과 같다.

[0062] 적정량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 캐리어가 머플 가마에 투입되고 550°C에서 4시간 동안 소결되고, 상기 결과에 따른 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 100g을 수득하였다. 탈 이온수에 코발트 나이트레이트 헥사하이드레이트(cobalt nitrate hexahydrate) 53.6g, 1.7g의 세륨 나이트레이트 헥사하이드레이트(cerium nitrate hexahydrate), 5.9g의 루테늄 니트로실 나이트레이트(ruthenium nitrosyl nitrate)를 투입하고 교반하여 용해시킨 후 그에 따른 용액을 110ml로 희석해서 수용액을 얻었다. 다음으로 전체 기공 함침 방법(full pore impregnation method)를 사용하여 상기 수용액을 소정량의 상기 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 캐리어에 함침시켜 함침된 촉매를 수득하였다. 상기 함침된 촉매를 80°C 조건에서 수욕(water bath)에서 진공 건조하고 이를 실온으로 옮겨 24시간 동안 숙성시켰다. 다음으로 상기 숙성된 촉매를 머플 가마로 이송하고 서서히 120°C까지 승온한 후 6시간동안 건조시기고 500°C로 승온한 후 8시간동안 소결하여 촉매를 수득하였다. 상기 촉매의 성분은 다음과 같다. Co: Ce: Ru: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=10: 0.5:1.5: 88.

[0063] 상기 촉매의 활성화가 가압 고정상 반응기에서 다음에 따라 수행되었다. 상기 촉매 100g을 상기 반응기에 배치하였다. 순수 H<sub>2</sub>(순도 > 99.9%)가 환원 가스로 사용되었으며, 이의 부피 속도(volume velocity)는 1000 h<sup>-1</sup>로 조절되고, 승온 비율(heating rate)은 2°C/min으로 조절되었으며, 활성화 온도는 350°C로 조절되었고, 활성화 압력은 1.5메가파스칼로 조절되었으며, 상기 활성화 시간은 4hr이었다.

[0064] 촉매 반응은 슬러리상 반응기에서 하기의 조건으로 수행되었다. 활성화된 촉매 50g을 비무수 산소조건(anhydrous oxygen-free condition)에서 슬러리상 반응기로 이송시켰다. 폴리올레핀이 반응 매질로 사용되었다. 합성 가스(H<sub>2</sub> : CO=1.5)가 유입되었다. 상기 합성 가스의 유속은 이의 부피 속도가 1000h<sup>-1</sup>가 되도록 제어되었으며, 상기 반응기의 압력은 3.0 메가파스칼로 제어되었다. 가열 프로그램은 반응 온도가 3°C/min의 비율로 150°C까지 승온되도록 설정되었으며, 다음으로 2°C/min의 비율로 220°C까지 승온되도록 설정되었으며, 여기에서 상기 반응이 수행되었다. 생성물의 선택성 (중량%)는 다음과 같았다. C<sub>1</sub>, 9.3; C<sub>2-4</sub>, 9.1; C<sub>5-11</sub>, 27.8; C<sub>12-18</sub>, 21.2; C<sub>18+</sub>, 32.6. CO 변환율은 71.3이었다.

[0065] 실시예 1 내지 3으로부터 본원 발명에 따른 방법에 의해 제조된 상기 촉매가 상대적으로 높은 활성을 갖는다는 점이 확인되었다. 1000 h<sup>-1</sup>의 부피 속도에서, Co의 함량이 10중량%정도 이더라도 CO의 변환율이 80중량% 이상이

며, 피셔-트롭쉬 합성 코발트 촉매의 금속 함량의 효과가 명백하다는 것을 의미한다. 상기 실시예에서, 메탄은 상대적으로 선택성이 낮으며,  $C_{5+}$ 는 양호한 선택성을 갖는다. 실시예 2 및 4를 비교하면, 실시예 2의 방법에 의해 제조된 촉매는 낮은 생산 비용을 나타내며, 메탄의 선택성이 낮고,  $C_{5+}$ 의 선택성은 더 나으며, 특히  $C_{12+}$ 의 선택성은 우수하다.

## [0066] 실시예 5 내지 12

[0067] 본원 발명의 실시예에 따라서, 다양한 다공성 재료 간접 기반의 피셔-트롭쉬 합성 코발트 나노 촉매를 제조하고 이의 촉매 성능을 하기 표1에 정리하였다.

## 표 1

피셔-트롭쉬 합성에 있어서 코발트 나노 촉매의 촉매적 성능

실시예	촉매 성분	소결 온도	코어의 입자 직경	CO 변환율(%)	탄화수소의 선택성				
					$C_1$	$C_{2-4}$	$C_{5-11}$	$C_{12-18}$	$C_{18+}$
1	Co:La:Pt:SiO <sub>2</sub> =15:10:0: 5:74.5	450	12	81.5	6.1	7.3	32.2	29.5	24.9
2	Co:Ce:Ru:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =10:0.5: 1.5:88	550	15	85.3	6.8	7.9	27.2	28.6	29.5
3	Co:Ce:Ru:SiO <sub>2</sub> =10:0.5: 1.5:88	450	17	71.3	5.6	7.1	23.9	29.8	33.6
5	Co:Ce:Ru:SiO <sub>2</sub> =10:0.5: 1.5:88	400	3	90.6	16.8	8.8	39.9	27.8	6.7
6	Co:La:Pt:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15:10:0: 5:74.5	550	8	87.4	7.3	5.6	31.6	28.2	27.3
7	Co:Zr:Re:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =25:2:0: 3:72.7	500	16	61.3	6.3	8.7	25.6	28.9	30.5
8	Co:Zr:Re:SiO <sub>2</sub> =25:2:0: 3:72.7	400	2	92.6	16.8	10.9	38.2	28.5	5.6
9	Co:La:Ru:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =35:10:0: 5:54.5	550	20	65.8	9.1	3.3	26.5	27.4	33.7
10	Co:La:Ru:SiO <sub>2</sub> =35:10:0: 5:54.5	400	1	93.7	17.6	11.1	40.1	27.3	3.9
11	Co:La:Rh:SiO <sub>2</sub> =20:5:0: 3:74.7	400	5	81.3	10.8	17.9	34.2	25.6	11.5
12	Co:La:Ru:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20:5:0: 3:74.7	550	10	51.3	8.9	7.6	33.2	28.6	21.7

## 도면

### 도면1

