



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년02월24일
(11) 등록번호 10-0885310
(24) 등록일자 2009년02월17일

(51) Int. Cl.

B01J 23/75 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0075065

(22) 출원일자 2007년07월26일

심사청구일자 2007년07월26일

(65) 공개번호 10-2009-0011457

(43) 공개일자 2009년02월02일

(56) 선행기술조사문현

US20050107479 A1

JP2006181562 A

JP2006297286 A

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전 유성구 장동 100번지

대림산업 주식회사

서울시 종로구 수송동 146-12 (우110-140)

(뒷면에 계속)

(72) 발명자

전기원

대전 광역시 유성구 전민동 엑스포아파트
305-1602호

배종옥

대전 유성구 장동 100 번지 한국화학연구원 기숙
사 207호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백남훈, 이학수

전체 청구항 수 : 총 8 항

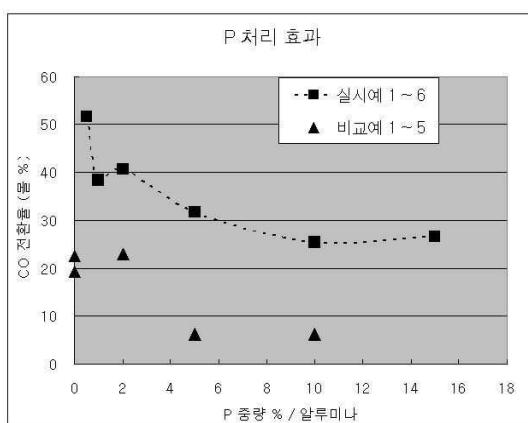
심사관 : 이진홍

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

(57) 요약

본 발명은 알루미나 표면에 인이 담지된 인-알루미나 지지체에, 활성성분으로 코발트가 담지된 코발트/인-알루미나 촉매로, 상기 촉매는 세공크기가 다른 이중 구조를 가지고 있어서 큰 세공에서의 열 및 물질전달 특성이 우수하여 촉매의 반응성이 뛰어나며, 또한 상기 촉매상에서 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch, F-T) 반응을 수행하는 경우 F-T 반응 중에 생성되는 물에 의한 비활성화가 억제됨과 동시에 코발트 및 기타 활성 성분의 분산성 및 환원성이 증진되어서 일산화탄소의 높은 전환율과 액체 탄화수소로의 안정된 선택성을 갖는 피셔-트롭쉬 반응용 코발트 / 인-알루미나 촉매와 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(73) 특허권자

두산메카텍 주식회사

경상남도 창원시 신촌동 64

한국석유공사

경기 안양시 동안구 관양동 1588-14

현대엔지니어링 주식회사

서울특별시 양천구 목동 917-9

에스케이에너지 주식회사

서울 종로구 서린동 99

(72) 발명자

이윤조

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 101-704

김승문

대전 대덕구 송촌동 선비마을아파트 501-1501

특허청구의 범위

청구항 1

지지체에 코발트가 활성성분으로 담지된 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응용 촉매에 있어서, 상기 촉매는 비표면적이 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 알루미나 표면에 인(P)이 담지된 인-알루미나 지지체에, 코발트(Co)가 함유되어 이루어진 코발트/인-알루미나 촉매로, 세공크기가 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)이 동시에 존재하는 이중 세공구조(bimodal)가 형성되어 있고, 상기 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)의 세공 크기의 범위가 아래와 같으며,

상기 인은 알루미나에 대하여 $0.05 \sim 20$ 중량% 범위로 담지되고, 코발트(Co)는 인-알루미나 지지체에 대하여 $5 \sim 40$ 중량% 함유된 것을 특징으로 하는 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응용 코발트/인-알루미나 촉매.

$$1 \leq PS_1 \leq 25 \text{ nm}$$

$$25 < PS_2 \leq 150 \text{ nm}$$

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 코발트/인-알루미나 촉매는 비표면적이 $120 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭슈 반응용 코발트/인-알루미나 촉매.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 촉매는 작은 세공의 부피(PV_1)와 큰 세공의 부피(PV_2)의 비(PV_1/PV_2)가 $0.5 \sim 2.0$ 범위를 유지하는 것을 특징으로 하는 피셔-트롭슈 반응용 코발트/인-알루미나 촉매.

청구항 4

알코올계 유기용매에 용해된 알루미늄 알콕사이드 용액, pKa 값이 $3.5 \sim 5$ 인 유기 카르복시산 및 물을 혼합한 후, $80 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열하여 보헤마이트 줄을 제조한 다음, 건조 및 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성하여 비표면적이 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 감마-알루미나를 제조하는 1 단계;

상기 감마-알루미나에 인 전구체를 담지한 후, $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 소성하여 비표면적이 $200 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 인(P)-알루미나 지지체를 제조하는 2 단계; 및

상기 인-알루미나 지지체와 코발트 전구체를 담지시킨 후, $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 소성하여 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)의 세공 크기의 범위가 아래와 같은 이중 다공성 구조를 지니는 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하는 3 단계

를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응용 코발트/인-알루미나 촉매의 제조방법.

$$1 \leq PS_1 \leq 25 \text{ nm}$$

$$25 < PS_2 \leq 150 \text{ nm}$$

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 인 전구체는 인산(H_3PO_4), 포스포러스옥시클로라이드 ($POCl_3$), 포스포러스펜토사이드 (P_2O_5) 및 포스포리스트리클로라이드(PCl_3) 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭슈 반응용 코발트/인-알루미나 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 인-알루미나 지지체는 알루미나에 대하여 $0.05 \sim 20$ 중량% 범위의 인이 담지된 것을

특징으로 하는 피셔-트롭쉬 반응용 코발트/인-알루미나 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 코발트의 전구체는 질산염, 아세테이트염 및 클로라이드염 중에서 선택된 1종의 단일화 합물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 반응용 코발트/인-알루미나 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 4 항에 있어서, 상기 코발트/인-알루미나 촉매는 인-알루미나 지지체에 대하여 코발트가 5 ~ 40 중량% 담지 된 것을 특징으로 하는 피셔-트롭쉬 반응용 코발트/인-알루미나 촉매의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 인(P)이 함유된 알루미나를 지지체에 활성성분으로 코발트를 담지한 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch, F-T) 반응용 촉매 및 이의 제조방법과, 상기 촉매상에서 천연가스, 석탄 또는 바이오매스 등의 가스화에 의하여 생성되는 합성가스(syngas)를 이용하여 액체탄화수소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 가스의 액체화(GTL) 기술의 핵심 공정인 피셔-트롭시(Fisher-Tropsch, F-T) 합성법은 1923년 독일의 화학자 Fischer와 Tropsch가 석탄가스화에 의한 합성가스로부터 합성연료를 제조하는 기술을 개발한 데서 처음으로 시작되었다. GTL 공정은 천연가스의 개질(reforming) 반응, 합성가스의 F-T 합성반응 및 생성물의 개질 반응과 같이 3단계의 주요 공정으로 구성되어 있으며, 이중에서 철 및 코발트를 촉매로 사용하여 200 ~ 350 °C의 반응 온도와 10 ~ 30 기압의 압력에서 수행되는 FT 반응은 다음과 같이 4개의 주요 반응으로 설명될 수 있다.

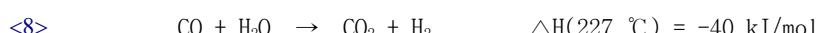
<3> (a) 사슬성장 F-T 합성(Chain growth in F-T synthesis)



<5> (b) 메탄화(Methanation)



<7> (c) 수성가스 전환반응(Water gas shift reaction)



<9> (d) 부다 반응(Boudouard reaction)



<11> F-T 반응을 위해서는 철 및 코발트 계열 등의 촉매가 주로 사용되는데, 초기에는 철 계열 촉매가 주로 사용되었으나 최근에는 액체연료나 왁스의 생산을 늘리고 전환율을 향상시키기 위해서 코발트 계열의 촉매가 주류를 이루는 추세이다. 철 계열 촉매의 특징은 F-T 촉매 중 가장 저가이고, 고온에서 메탄 생성이 낮고, 탄화수소 중 올레핀의 선택성이 높고, 제품은 연료로의 용도 이외에 경질 올레핀이나 알파올레핀로서 화학산업 원료로 사용되며, 탄화수소이외에도 알콜, 알데히드, 케톤 등의 부산물이 많이 생성된다. 또한, Sasol의 왁스 생산을 위해 주로 사용되고 있는 저온 F-T 철계 상용 촉매는 Cu와 K의 성분이 조촉매로 함유되어 있으며 SiO_2 를 바인더로 사용하여 침전법으로 제조되고 있으며, Sasol의 고온 F-T 촉매는 마그네타이트, K, 알루미나, MgO 등을 용융시켜 제조하고 있다. 코발트 계열 촉매의 특징은 Fe 촉매에 비해 200 배 이상 고가인 단점이 있으나, 높은 활성과 긴 수명 그리고 CO_2 생성이 낮으면서 액체 파라핀계 탄화수소의 생성 수율이 높은 장점을 지니고 있다.

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

- <12> 주요 생성물인 직쇄형 탄화수소(straight-chain hydrocarbons)의 생성 메카니즘(mechanism)은 주로 Schulz-Flory의 중합 동역학 과정(polymerization kinetic scheme)으로 설명되고 있으며, F-T 공정에서는 60% 이상이 경유보다 고비점인 생성물이 1차로 합성되므로 수소화분해(hydrocracking)의 후속 공정을 거쳐서 경유를 추가로 생산하고, 탈납(dewaxing) 공정을 거쳐서 왁스 성분은 고품질의 윤활기유로 전환된다.
- <13> 일반적으로 정유플랜트에 적용되는 상압잔사유나 감압잔사유를 처리하는 개질공정은 지금까지 촉매 및 공정기술의 개선으로 신뢰성이 확보된 기술이지만 F-T 합성유는 정유플랜트의 개질공정에서 처리되는 원료와는 성상 및 물성이 매우 상이하므로 적절한 탄화수소 개질 공정을 선정할 필요성이 있다. F-T 1차 생산품을 처리하는 공정의 예로서는 수소화분해(hydrocracking), 탈납(dewaxing), 이성질화반응(isomerization), 알릴화반응(allylation) 등을 들 수 있으며, F-T 반응의 주요 생성물로는 나프타/가솔린(naphtha/gasoline), 중간유분(middle distillate)[고센탄가(high centane number)], 황 및 불포화고리화합물이 없는(S-and aromatic-free) 액체탄화수소, α -올레핀(α -olefins), 함산소화물(oxygenates)와 왁스(wax) 등의 제품이 포함된다.
- <14> 일반적으로 고가의 활성성분을 분산시키기 위하여 사용되는 방법으로서 고표면적의 지지체로서 알루미나, 실리카, 티타니아 등에 코발트 성분 및 기타 활성 증진 물질을 첨가하여 촉매를 제조한다. 구체적으로 활성성분인 코발트의 분산성을 증진하기 위하여 상기의 지지체를 한성분 또는 혼합된 형태로 제조된 촉매가 상업적으로 활용되고 있지만, 코발트의 입자 크기가 유사한 경우에는 지지체의 종류에 따른 F-T 반응 활성의 변화는 적은 것으로 보고 되어 있다[Applied Catalysis A 161 (1997) 59]. 오히려 F-T 반응의 활성은 코발트 성분의 분산성 및 입자 크기에 따라서 크게 영향을 받는 것으로 보고 되어 있다[Journal of American Chemical Society, 128 (2006) 3956]. 그러나, 상기의 지지체 표면을 다른 금속 성분으로 전처리 하여 각 지지체의 성질을 변화시킴으로써 FTS 활성 증진 및 안정성을 증진시키기 위한 시도가 많이 연구되고 있는 실정이다.
- <15> 일례로, 코발트가 담지된 알루미나 지지체를 사용하는 경우에는 반응 중에 생성되는 물에 의하여 감마-알루미나 표면 성질이 보헤마이트 등으로 변화될 수 있고 이로 인한 코발트 성분의 산화 속도 증가에 의하여 촉매의 비활성화 및 열적 안정성이 감소될 가능성이 존재하는데, 이러한 문제점을 해결하기 위하여 실리콘 전구체를 이용하여 알루미나 표면을 전처리하여 촉매의 안정성을 증진시키는 방법이 보고 되어 있다[PCT 공개 특허; WO 제 2007/009680호 A1]. 또한, 알루미나 지지체의 수열 안정성을 증진시키기 위하여 구조 안정제로서 마그네슘, 지르코늄, 바륨, 보론, 란탄 등의 다양한 금속으로 처리하는 방법도 소개되어 있다[미국 등록 특허; US 7071239 B2]. F-T 촉매 활성 증진을 위한 다른 방법으로는 실리카-알루미나 성분의 이중 다공성 구조의 촉매를 제조하여 F-T 반응 중에 생성되는 고비점 화합물의 물질전달 속도를 증진함으로써 촉매 안정성을 증진하는 방법이 보고 되고 있다[미국공개 특허 US 제2005/0107479호 A1; Applied Catalysis A 292 (2005) 252].
- <16> 그러나, 이들은 폴리머 기질을 사용하여 이중 다공성 구조의 지지체를 형성하거나 또는 미리 다른 세공 크기를 지니는 알루미나-실리카 지지체를 제조하여 단순하게 혼합하는 방법으로 이중 다공성 구조의 지지체를 제조하고 이를 이용하여 코발트 등의 활성 성분을 담지하는 복잡한 합성 공정을 따르고 있다.
- <17> 또한, 실리카를 지지체로 사용하는 경우에는 알루미나 지지체와 비교하여 코발트와 지지체와의 강한 상호작용으로 인하여 코발트 메탈로의 환원성 감소 및 이로 이한 활성 저하 현상이 관찰되는데 이를 극복하기 위한 방법으로서 지르코늄 등의 금속을 이용하여 실리카 표면을 전처리 하여 주는 방법이 효과가 있다고 보고 되어 있다[유럽등록 특허 EP 제0167215호 A2; Journal of Catalysis 185 (1999) 120].
- <18> 상기의 방법에 의하여 제조된 F-T 촉매들은 다양한 비표면적을 보여주고 있으나, F-T 반응의 활성은 주로 코발트 성분의 입자크기 변화, 지지체의 세공 크기 분포 및 코발트 성분의 환원성과 밀접한 관계가 있는 것으로 알려져 있으며 이러한 성능을 증진하기 위한 방법으로서 복잡한 합성 공정을 거쳐서 제조된 지지체 상에서 잘 알려진 방법으로 F-T 촉매 제조 방법이 보고되어 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <19> 따라서, 본 발명에서는 F-T 반응에 의하여 합성가스로부터 액체탄화수소를 제조하기 위한 F-T 촉매로써 수열 안정성이 증가하여 초기의 비활성화 속도를 감소시킬 수 있는 새로운 개념의 촉매를 제조하는 방법을 제시하고자 하였다.

과제 해결수단

<20> 비표면적이 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 알루미나 표면에, 인(P)이 담지된 인-알루미나 지지체에, 활성성분으로 코발트(Co)가 담지된 코발트/인-알루미나 촉매는 세공크기가 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)이 동시에 존재하는 이중 세공구조(bimodal)를 형성하여, 상기 촉매상에서 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch, F-T) 반응을 수행하는 경우 F-T 반응 중에 생성되는 물에 의한 비활성화가 억제됨과 동시에 코발트 및 기타 활성 성분의 분산성 및 환원성이 증진되어서 반응 시간에 따른 일산화탄소의 높은 전환율과 액체 탄화수소로의 안정된 선택성을 얻을 수 있다.

효과

<21> 최근의 급변하는 유가 상승 문제에 대처하기 위한 대안책으로서 각광 받고 있는 GTL 기술의 개발에 있어서 F-T 합성 반응용 촉매의 개선은 GTL 기술의 경쟁력 향상과 직결되고 있다. 특히, F-T 반응용 촉매의 개선에 따라서 GTL 공정의 열효율 및 카본 활용 효율을 향상할 수 있으며 F-T 반응 공정을 최적화하여 설계할 수도 있게 되므로, 본 발명에 따라 액체탄화수소로의 안정적인 선택성 및 비활성화를 억제할 수 있는 인으로 처리된 알루미나 지지체를 사용하여 F-T용 촉매를 제조하는 경우에는 메탄으로의 낮은 선택도와 C_5 이상의 액체탄화수소로의 안정적인 선택도를 확보할 수 있어서 경쟁력 있는 GTL 공정의 개발이 가능할 것으로 판단된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<22> 본 발명은 지지체에 코발트가 활성성분으로 담지된 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응용 촉매에 있어서, 상기 촉매는 비표면적이 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위의 알루미나 표면에 인(P)이 담지된 인-알루미나 지지체에, 코발트(Co)가 함유되어 이루어진 코발트/인-알루미나 촉매로, 세공크기가 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)이 동시에 존재하는 이중 세공구조(bimodal)가 형성되어 있고, 상기 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)의 세공 크기의 범위가 아래와 같으며,

<23> 상기 인은 알루미나에 대하여 $0.05 \sim 20$ 중량% 범위로 담지되고, 코발트(Co)는 인-알루미나 지지체에 대하여 $5 \sim 40$ 중량% 함유된 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응용 코발트/인-알루미나 촉매에 그 특징이 있다.

$$1 \leq PS_1 \leq 25 \text{ nm}$$

$$25 < PS_2 \leq 150 \text{ nm}$$

<26> 이하, 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

<27> 통상적으로 합성가스를 이용하여 액체 탄화수소를 제조하는 F-T 반응은 고가의 활성성분을 고르게 분산시키기 위하여 고비표면적을 갖는 알루미나, 실리카, 티타니아 등을 지지체로 사용하고, 활성성분인 코발트와 동시에 활성 증진 성분을 추가하여 촉매를 제조하는 것이 일반적이다. 그러므로 상기와 같이 고비표면적의 알루미나 지지체를 사용하는 경우에는 인 처리에 의한 비표면적의 저하 현상이 감소하는 바, 비표면적이 상대적으로 낮은 상용 알루미나를 인으로 처리하는 경우와 비교하여 활성성분으로 코발트를 담지하는 경우에도 충분하게 발달되어 코발트의 분산성이 증가하고 반응 중에 생성되는 물 등에 의하여 지지체의 표면 성질 변화 등에 의한 촉매의 비활성화가 억제되어 상용의 알루미나를 지지체로 사용하는 경우와 비교하여 F-T 반응성이 우수한 장점이 있다.

<28> 특히, 가장 대중적으로 사용되는 지지체 성분으로 알루미나를 사용하는 경우에는 F-T 반응 중에 생성되는 물에 의하여 γ -알루미나의 일부 표면 성질이 보헤마이트 등으로 변화될 수 있고, 이로 인한 활성성분인 코발트의 산화 속도 증가에 의하여 촉매의 비활성화 및 열적 안정성이 감소될 가능성이 높다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 상기의 지지체를 보론, 지르코니움, 알칼리토금속 및 란탄 등의 제2의 금속으로 전처리하여 각 지지체의 성질을 변화시킴으로써 F-T 반응 활성 증진 및 안정성을 증진시키기 위한 시도가 많이 이루어져 왔다. 일례로 알루미나의 수열 안정성을 증가시키기 위한 방법으로 보론, 지르코니움, 알칼리토금속 및 란탄 등의 다양한 금속 성분의 구조 안정제를 첨가하여 반응 중에 알루미나의 표면성질 변화를 최소화하여 코발트 옥사이드로의 전환을 최소화하여 촉매의 장기 성능 안정성을 확보하기 위한 시도가 많이 이루어져 왔다.

<29> 본 발명은 고비표면적을 갖는 알루미나에, 반응 중에 생성되는 물에 의한 알루미나의 표면 성질 변화를 억제하여 코발트 알루미네이트와 같은 옥사이드 형태의 형성을 억제하면서 코발트 성분의 분산성을 향상시킬 수 있는 인을 담지시켜 제조된 인-알루미나 지지체에, 활성성분으로 코발트가 담지된 코발트/인-알루미나 촉매에 기술구성상의 특징이 있다. 상기에서 언급한 바와 같이, 인은 반응 중에 생성되는 물에 의한 알루미나의 표면 성

질 변화를 억제함으로써 코발트 촉매의 비활성화의 한 가지 원인으로 알려진 코발트옥사이드로의 전환을 억제하고 코발트 성분의 분산성을 향상시킬 수 있는 특성을 가져, 종래 알루미나의 물성을 개선하기 위하여 첨가 사용하던 보론, 지르코니움, 알칼리토금속 및 란탄 등의 금속 성분과 비교하여 수열 안정성이 우수하며 지지체와 코발트간의 강한 상호 작용 형성에 의한 금속 성분의 환원성 감소 문제를 해결할 수 있는 면에서 우수한 특징으로 가지며, 더욱이 활성성분인 코발트의 분산성을 증가시켜서 피셔-트롭쉬 반응에 의한 합성가스로부터 액체탄화수소의 생성에 보다 우수한 작용을 한다.

<30> 상기 본 발명에 따른 코발트/인-알루미나 촉매는 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)이 동시에 존재하는 이중 세공구조(bimodal)가 형성되는 바, 이때 작은 세공은 $1 \leq PS_1 \leq 25 \text{ nm}$ 범위이고, 큰 세공은 $25 < PS_2 \leq 150 \text{ nm}$ 범위를 나타낸다. 상기 이중 세공 구조란 인-알루미나 지지체의 제조와 코발트 성분이 담지되는 과정에서 모두 생성 가능한 작은 세공과 큰 세공으로 이루어져 있는 촉매의 기공을 의미한다. 이러한 세공은 알루미나 지지체의 비표면적이 넓게 분포하면서 동시에 알루미나 개별 입자가 마이크론 단위 이하의 작은 입자로 구성된 경우에 인 및 코발트 성분의 담지 과정에서 생성되는 것으로, 알루미나 미세 입자의 응집 현상에 의하여 큰 입자가 생성되는 과정에서 입자간의 기공에서 발생되는 큰 세공의 형성 및 알루미나 자체의 큰 세공의 내부를 인 및 코발트에 의하여 코팅되면서 이중 다공성이 형성될 수 있으며 특히 비표면적이 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 이상의 영역에서 잘 발달되는 특징이 있다. 이때, 작은 세공과 큰 세공의 경계가 되는 25 nm 는 통상적으로 Barret-Joyner-Halenda(BJH)의 기공 분포도에서 알 수 있는 바와 같이, 작은 세공의 분포도가 감소하였다가 큰 세공의 분포도가 증가하게 되는 영역의 대략적인 수치로 당 분야에서 큰 세공과 작은 세공을 분류하는 기준이 되는 수치라 할 수 있다.

<31> 또한, 상기 코발트/인-알루미나 촉매는 비표면적이 $120 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위이고, 작은 세공의 부피(PV_1)과, 큰 세공의 부피(PV_2)의 비(PV_1/PV_2)가 $0.5 \sim 2.0$ 범위를 유지한다. 상기 촉매의 비표면적이 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면 코발트의 분산성이 감소하여 피셔-트롭쉬 반응성이 감소하는 문제가 발생하고 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우에는 코발트의 입자 사이즈가 감소하여 지지체와 코발트 성분의 강한 상호 작용에 의한 환원성이 감소하여 피셔-트롭쉬 반응성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 상기 부피비인 PV_1/PV_2 가 0.5 미만이면 큰 세공의 분포가 증가하여 촉매 전체의 비표면적이 감소하고 이로 인하여 코발트의 분산성이 감소하는 문제가 발생할 수 있고, PV_1/PV_2 가 2.0 을 초과하는 경우에는 촉매의 작은 세공의 비표면적이 급격하게 증가하여 코발트 성분의 입자 사이즈 감소에 의한 환원성이 감소하여 피셔-트롭쉬 반응성이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<32> 또한, 본 발명은 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응용 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하는 방법에 특징이 있는 바, 구체적으로 상기 방법은 알코올계 유기용매에 용해된 알루미늄 알콕사이드 용액, pK_a 값이 $3.5 \sim 5$ 인 유기 카르복시산 및 물을 혼합한 후, $80 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열하여 보헤마이트 줄을 제조한 다음, 건조 및 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성하여 비표면적이 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 감마-알루미나를 제조하는 1 단계;

<33> 상기 감마-알루미나에 인 전구체를 담지한 후, $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 소성하여 비표면적이 $200 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위인 인(P)-알루미나 지지체를 제조하는 2 단계; 및

<34> 상기 인-알루미나 지지체와 코발트 전구체를 담지시킨 후, $300 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 소성하여 작은 세공(PS_1)과 큰 세공(PS_2)의 세공 크기의 범위가 상기와 같은 이중 다공성 구조를 지니는 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하는 3 단계를 포함하여 이루어진다.

<35> 상기 본 발명에 따른 3단계의 제조방법을 각 단계별로 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<36> 먼저, 알코올계 유기용매에 용해된 알루미늄 알콕사이드 용액을 제조한다.

<37> 상기 알코올계 유기용매는 $C_1 \sim C_4$ 의 탄소수를 가지며, 끓는점이 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하로서 건조가 용이한 것으로 예를 들면 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올 및 2-메틸프로판올 중에서 선택 사용할 수 있다. 이러한 알코올은 알루미늄 알콕사이드 1 몰에 대하여 $5 \sim 200$ 몰비 범위로 사용되는 것이 좋으며, 상기 사용량이 5 몰비 미만이면 알루미늄 알콕사이드를 알코올 용매에 녹이기가 용이하지 않으며, 200 몰비를 초과하는 경우에는 오히려 반응의 효율성 및 경제성이 저하되는 문제가 있다.

<38> 다음으로 상기 알루미늄 알콕사이드 용액 1몰(알루미늄 알콕사이드 기준), pK_a 값이 $3.5 \sim 5$ 인 유기 카르복시

산 0.01 ~ 1 몰비와 물 2 ~ 12 몰을 첨가한 후, 가열하여 보헤마이트 콜을 제조한다. 이때, 물에 의해 빠르게 가수분해 반응이 형성되어 흰색의 비정질의 알루미늄하이드록사이드 침전물이 알코올 용매 내에 형성되고, 상기 유기산에 의해 해교반응이 촉진되어 나노 크기의 보헤마이트 콜이 제조된다.

<39> 상기 보헤마이트 콜은 산의 종류, 사용량, 및 반응온도에 따라 결정의 크기 및 결정성에 영향을 미치는 주요한 인자로 작용하게 된다. 이에 본 발명에서는 약산으로서 pK_a 값이 3.5 ~ 5의 범위인 특징을 갖는 탄소수 1 내지 4의 유기 카르복시산, 구체적으로 예를 들면 개미산, 아세트산 및 프로피온산 중에서 선택된 것을 사용한다. 이러한 유기 카르복시산은 알루미늄 알록사이드 1몰에 대하여 0.01 ~ 1 몰, 보다 바람직하기로는 0.01 ~ 0.5 몰 범위로 사용하며, 사용량이 0.01 몰 미만이면 그 양이 너무 미미하여 목적으로 하는 효과 발현에 문제가 있다. 또한 산의 양이 많아질수록 보헤마이트의 결정 크기는 감소하고 콜은 투명해지는데, 이는 산의 양이 증가할수록 알루미늄 알록사이드의 가수분해에 의해 형성된 알루미늄 하이드록사이드의 해교반응이 동시에 빠르게 진행되어 생성된 보헤마이트 결정핵의 수는 많아지고 이로부터 형성된 결정의 크기는 작아지게 된다. 따라서, 투입되는 산의 양에 의해 보헤마이트의 결정 크기 조절이 쉽고 이로부터 보헤마이트의 비표면적, 기공도 등의 물성 조절이 용이하다. 그러나, 1 몰을 초과하는 경우에는 알루미늄에 유기카르복실산이 결합되어 알루미늄트리카르복실레이트를 형성할 수 있는 문제가 있다. 또한, 유기산은 낮은 건조 온도 범위내에서도 쉽게 제거가 가능하고, 제조된 보헤마이트의 구조나 결정상의 변화가 없으므로 무기산을 사용하는 것에 비해 유리한 점이 많다.

<40> 가수분해 반응을 수행하기 위해 사용되는 물은 최대한 소량이 사용되는 바, 상기 알루미늄 알록사이드 1 몰에 대하여 2 ~ 12 몰 범위로 사용하며, 사용량이 2 몰비 미만이면 그 양이 너무 미미하여 가수분해 반응의 수행이 어려우며, 12 몰을 초과하는 경우에는 필요이상을 다량 첨가되어 분리 회수 공정이 어려운 문제가 있다.

<41> 상기 반응은 80 ~ 130 °C 온도범위에서 1 ~ 48 시간을 유지하는 바, 상기 반응온도가 80 °C 미만이면 보헤마이트 결정성장이 느리며 킵사이트(Gibbsite)와 같은 알루미늄하이드록사이드가 불순물로 생성될 수 있고, 130 °C를 초과하는 경우에는 보헤마이트 결정이 지나치게 크게 성장할 수 있는 문제가 발생한다.

<42> 상기에서 제조된 보헤마이트 콜을 당 분야에서 일반적으로 사용되는 400 ~ 700 °C 온도에서 소성하여 감마-알루미나 지지체를 제조한다. 소성온도가 400 °C 미만이면 알루미나의 결정 성장이 저하되며 700 °C를 초과하는 경우에는 알루미나의 상 변화에 의한 비표면적의 급격한 감소 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하여 감마-알루미나를 제조하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 제조된 감마-알루미나는 비표면적이 $300 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위를 나타내는 바, 상기 지지체의 비표면적이 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위 미만이면 인의 담지 과정에서 비표면적의 감소 현상이 크게 발생하여 인이 담지된 지지체의 비표면적이 과도하게 작아 질 수 있는 문제가 발생할 수 있고 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위를 초과하는 경우에는 인의 담지 과정에서 미세 세공의 막힘 현상이 심하거나 열적 안정성이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<43> 다음으로 상기에서 제조된 감마-알루미나에, 인 전구체를 담지한 후, 300 ~ 800 °C 범위에서 소성하여 인-알루미나 지지체를 제조한다.

<44> 상기 인 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 인산(H_3PO_4), 포스포러스옥시클로라이드 (POCl_3), 포스포러스펜토사이드(P_2O_5) 및 포스포리스트리클로라이드(PCl_3) 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

<45> 이러한 인 전구체의 담지는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 함침법 및 공침법 등의 방법을 사용하여 수행하고, 소성하여 인-알루미나 지지체를 제조한다. 상기 소성은 300 ~ 800 °C에서 수행되는 바, 상기 소성온도가 300 °C 미만이면 인 전구체에 의한 알루미나 표면의 개질 효과가 미미하여 인 첨가 효과가 작아질 수 있으며 800 °C를 초과하는 소결(sintering) 현상에 의한 미세 세공의 막힘 현상에 의하여 지지체의 비표면적이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.

<46> 상기와 같은 과정으로 제조된 인-알루미나 지지체는 알루미나에 대하여 0.05 ~ 20 중량% 범위의 인이 담지되고, 비표면적이 $200 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 범위를 나타낸다.

<47> 상기 인의 담지량이 0.05 중량% 미만이면 인 첨가에 의한 알루미나 표면 성질 변화 효과가 작아서 피셔-트롭쉬 반응성 증가 현상이 미미하며 20 중량%를 초과하는 경우에는 인 성분에 의한 알루미나 미세 세공의 막힘 현상이 심각하여 촉매의 비표면적이 감소하는 문제가 발생하고, 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이면 코발트 성분의 담지 과정에서 코발트의 분산성이 감소하여 피셔-트롭쉬 반응성이 감소하는 문제가 있으며 $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 초과하는 경우에

는 코발트와 지지체간의 강한 상호작용에 의한 코발트의 환원성이 감소하여 피셔-트롭쉬 반응성이 감소하는 문제가 발생하므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<48> 다음으로 인-알루미나 지지체와 코발트 전구체를 담지시킨 후, 300 ~ 800 °C 범위, 바람직하기로는 400 ~ 700 °C 범위에서 소성한다. 이때, 촉매는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 방법으로 제조되어 지는 바, 구체적으로 함침 및 공침 등의 방법을 수행하여 담지할 수 있다. 구체적으로 함침법은 40 ~ 90 °C 범위의 온도에서 수용액 또는 알코올 용액상에서 수행하며, 상기 과정으로 제조된 침전물은 세척과정을 거친 후 100 °C 이상의 오븐서 약 24 시간 정도 건조시킨 후 촉매로 사용한다.

<49> 또한, 공침법은 인-알루미나 지지체의 슬러리 상에서 코발트 전구체를 pH 7 ~ 8의 수용액 하에서 공침시킨 후 40 ~ 90 °C의 영역에서 숙성하여 침전물을 여과 및 세척하여 상기의 코발트 성분의 함량은 인으로 처리된 알루미나 지지체 대비 5 ~ 40 중량% 함유하도록 1차로 제조하게 된다. 상기 공침 시 pH는 7 ~ 8을 유지하기 위하여 염기성 침전제를 사용하는 바, 상기 염기성 침전제는 구체적으로 탄산나트륨, 탄산칼슘 및 탄산암모늄 및 암모니아수를 사용하는 것이 바람직하다. 촉매의 숙성시간은 0.1 ~ 10 시간 미만, 바람직하게는 0.5 ~ 8 시간으로 유지하는 것이 적절한데, 이는 제시된 숙성시간 영역에서 활성이 우수한 코발트가 함유된 지지체의 형성이 유리하기 때문이며, 상기 숙성 시간이 짧으면 코발트의 분산성이 감소하여 F-T 반응 면에서 불리하며, 10 시간을 초과하는 경우에는 코발트의 입자 사이즈가 증가하여 활성점이 감소하고 합성 시간이 증가하여 경제적이지 않으므로 적절하지 못하다. 상기의 방법으로 제조된 코발트/인-알루미나 촉매는 먼저 세척 및 건조 과정을 거친 후에 최종 코발트가 담지된 F-T촉매를 제조한다. 상기의 방법으로 제조된 침전물은 세척 과정을 거친 후에 100 °C 이상의 오븐에서 하루 정도 건조시킨 후에 상기 제조된 침전물을 F-T 반응용 촉매 합성에 바로 사용하거나 2차로 귀금속 촉매 성분을 담지한 후에 소성하여 사용할 수 있다.

<50> 상기 코발트 전구체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 특별히 한정하지는 않으나, 구체적으로 질산염, 아세테이트염 및 클로라이드염 중에서 선택된 1종의 단일화합물 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 이때, 추가적으로 레니움, 루테니움 및 플라티늄과 같은 활성 증진제를 사용할 수 있다. 상기 추가로 사용되는 활성증진제는 지지체에 대하여 0.05 ~ 1 중량%로 담지시켜 보다 우수한 촉매의 활성효과를 얻을 수 있다.

<51> 상기 소성 온도가 300 °C 미만이면 제조 과정에 사용된 용매 및 전구체 성분이 촉매에 남게 되어 부반응이 증가하는 문제가 발생할 수 있으며, 800 °C를 초과하는 경우에는 활성성분의 소결 현상에 의한 입자 크기가 증가하여 코발트 등의 활성 성분의 분산성이 감소하고 동시에 지지체의 비표면적이 감소할 수 있어서 F-T 반응에 부정적인 영향을 주므로 상기의 촉매 제조 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<52> 이러한 코발트/인-알루미나 촉매는 인-알루미나 지지체에 대하여 코발트가 5 ~ 40 중량% 담지되는 바, 상기 담지량이 5 중량% 미만이면 피셔-트롭쉬 반응성을 나타내기에 충분한 활성 성분이 존재하지 못하여 반응성이 감소하는 문제가 있으며 40 중량%를 초과하는 경우에는 촉매 제조비용의 증가에 따른 경제성이 떨어지는 문제점이 발생되므로 상기 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

<53> 또한, 본 발명은 상기에서 제조된 촉매하에서, 합성가스를 피셔 트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응하여 액체 탄화수소를 제조한다. 상기 F-T 반응은 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 특별히 한정하지는 않으나, 본 발명은 상기 촉매를 고정층, 유동층 및 슬러리 반응기, 200 ~ 700 °C의 온도 범위, 수소 분위기에서 환원한 후에 반응에 활용한다.

<54> 상기의 방법으로 제조된 촉매 상에서 220 °C, 20 kg/cm² 및 2000 L/kgcat/hr의 공간속도의 반응 조건에서 F-T 반응의 전환율은 20 ~ 60 카본 몰%이고, C₅이상인 탄화수소, 구체적으로 나프타, 디젤, 중간 유분, 중유 및 왁스 등의 수율이 15 ~ 40 카본 몰% 범위를 나타낸다.

<55> 이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 구체적으로 설명하는바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

<57> 먼저 고표면적의 알루미나를 졸-겔 방법으로 제조하기 위하여 2-프로판을 용액에 알루미늄 이소프로포사이드를 혼합하여 슬러리를 제조한 후에 상기 용액에 아세트산과 물을 첨가하여 가수분해 반응에 의하여 비정질의 알루미늄수산화물을 생성하였다. 반응물인 알루미늄 이소프로포사이드 : 2-프로판 : 아세트산 : 물의 합성 몰비는 1 : 25 : 0.1 : 3으로 고정하여 슬러리 용액을 제조하였다. 상기 제조된 슬러리 용액은 90 °C, 1 기압의 압력하에서 20시간 동안 2-프로판을 리플렉스(reflux)하면서 숙성한 후에 100 °C의 온도로 유지되고 있는

오븐에서 최종 건조하여 보헤마이트 분말을 얻었다. 상기 보헤마이트 분말은 500 °C에서 5시간 소성하여 고표면적의 알루미나(비표면적=455 m²/g)를 얻었다.

<58> 상기 제조된 알루미나 5 g에 대하여 0.093 g의 인산(H₃PO₄)을 60 mL의 물에 녹여서 인이 담지된 알루미나를 제조한 다음, 500 °C에서 5시간 소성하여 분말상의 인-알루미나 지지체를 제조하였다. 이때, 제조된 인-알루미나 지지체의 비표면적은 400 m²/g이었다.

<59> 상기 제조된 분말상의 인-알루미나 지지체 3 g을 사용하고, 코발트 전구체로는 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.055 g을 60 mL의 3차 증류수에 녹인 후에 혼합하고 상온에서 12시간 이상 교반하였다. 이후에 100 °C에서 12시간 이상 건조한 후에 400 °C의 공기 분위기에서 5시간 동안 소성 처리하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성은 금속기준으로 20 중량% Co/0.5 중량% P-γ-Al₂O₃ 이었으며, 최종 촉매의 비표면적은 168 m²/g이었다.

<60> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400 °C의 수소(5 부피% H₂/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm², 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 2

<62> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알루미나 5 g에 대하여 0.186 g의 인산 (H₃PO₄)을 사용하여 인이 담지된 알루미나를 제조하고, 코발트나이트레이트 (Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.055 g을 담지하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/1.0 중량% P-γ-Al₂O₃이었으며 최종 촉매의 비표면적은 201 m²/g이었다.

<63> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400 °C의 수소(5 부피% H₂/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm², 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 3

<65> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알루미나 5 g에 대하여 0.372 g의 인산 (H₃PO₄)을 사용하여 인이 담지된 알루미나를 제조하고, 코발트나이트레이트 (Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.055 g을 담지하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/2.0 중량% P-γ-Al₂O₃이었으며 최종 촉매의 비표면적은 222 m²/g이었다.

<66> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400 °C의 수소(5 부피% H₂/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm², 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 4

<68> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알루미나 5 g에 대하여 0.930 g의 인산(H₃PO₄)을 사용하여 인이 담지된 알루미나를 제조하고, 코발트나이트레이트(Co(NO₃)₂ · 6H₂O) 3.055 g을 담지하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/5.0 중량% P-γ-Al₂O₃이었으며 최종 촉매의 비

표면적은 $132 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

<69> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400°C 의 수소(5 부피% H_2/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220°C 반응압력 20 kg/cm^2 , 공간속도 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 $28.4 : 57.3 : 9.3 : 5$ 의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<70> 실시예 5

<71> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알루미나 5 g에 대하여 1.861 g 의 인산(H_3PO_4)을 사용하여 인이 담지된 알루미나를 제조하고, 코발트나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.055 g 을 담지하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/10 중량% P- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이었으며 최종 촉매의 비표면적은 $128 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

<72> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400°C 의 수소(5 부피% H_2/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220°C 반응압력 20 kg/cm^2 , 공간속도 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 $28.4 : 57.3 : 9.3 : 5$ 의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<73> 실시예 6

<74> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 알루미나 5 g에 대하여 2.792 g 의 인산(H_3PO_4)을 사용하여 인이 담지된 알루미나를 제조하고, 코발트나이트레이트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 3.055 g 을 담지하여 코발트/인-알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/15 중량% P- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이었으며 최종 촉매의 비표면적은 $122 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

<75> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400°C 의 수소(5 부피% H_2/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220°C 반응압력 20 kg/cm^2 , 공간속도 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 $28.4 : 57.3 : 9.3 : 5$ 의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<76>

<77> 실시예 7

<78> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<79>

실시예 8

<80> 상기 실시예 2와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<81>

실시예 9

<82> 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<83> 실시예 10

<84> 상기 실시예 4와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<85> 실시예 11

<86> 상기 실시예 5와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<87> 실시예 12

<88> 상기 실시예 6과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240 °C, 반응압력은 20 kg/cm³, 공간속도는 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<89> 비교예 1

<90> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상용 알루미나인 STREM사의 비표면적이 200 m²/g인 알루미나 지지체를 사용하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량%Co/ γ-Al₂O₃이었으며 최종 촉매의 비표면적은 140 m²/g이었다.

<91> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400 °C의 수소(5 부피% H₂/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<92> 비교예 2

<93> 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 인을 담지시키지 않은 고비표면적의 순수한 알루미나 지지체를 사용하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량%Co/ γ-Al₂O₃이었으며 최종 촉매의 비표면적은 243 m²/g이었다.

<94> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400 °C의 수소(5 부피% H₂/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<95> 비교예 3

<96> 상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 비표면적이 198 m²/g인 SASOL(CATAPAL B)사의 알루미나 지지체를 사용하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/2 중량% P- γ-Al₂O₃이었으며 최종 촉매의 비표면적은 52 m²/g이었다.

<97> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400 °C의 수소(5 부피% H₂/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220 °C 반응압력 20 kg/cm³, 공간속도 2000 L/kgcat/hr의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<98> 비교예 4

<99> 상기 실시예 4와 동일하게 실시하되, 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 STREM사의 알루미나 지지체를 사용하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/5 중량% P- γ - Al_2O_3 이었으며 최종 촉매의 비표면적은 $36 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

<100> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400°C 의 수소(5 부피% H_2/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220°C 반응압력 20 kg/cm^2 , 공간속도 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 $28.4 : 57.3 : 9.3 : 5$ 의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<101> 비교예 5

<102> 상기 실시예 5와 동일하게 실시하되, 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 STREM사의 알루미나 지지체를 사용하여 코발트/알루미나 촉매를 제조하였다. 이때, 상기 촉매의 조성이 금속 기준으로 20 중량% Co/10 중량% P- γ - Al_2O_3 이었으며 최종 촉매의 비표면적은 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

<103> 반응을 시작하기 전에 1/2인치 스테인레스 고정층 반응기에 0.3 g의 촉매를 장입하고, 400°C 의 수소(5 부피% H_2/He)분위기 하에서 12시간 환원 처리한 후에, 반응온도 220°C 반응압력 20 kg/cm^2 , 공간속도 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 반응물인 일산화탄소 : 수소 : 이산화탄소 : 아르곤(내부 표준물질)의 몰비를 $28.4 : 57.3 : 9.3 : 5$ 의 비율로 고정하여 반응기로의 주입하여 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응을 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<104> 비교예 6

<105> 상기 비교예 2와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<106> 비교예 7

<107> 상기 비교예 3과 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<108> 비교예 8

<109> 상기 비교예 4와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

<110> 비교예 9

<111> 상기 비교예 5와 동일하게 실시하되, 피셔-트롭슈(Fischer-Tropsch) 반응 시 반응온도는 240°C , 반응압력은 20 kg/cm^2 , 공간속도는 2000 L/kgcat/hr 의 조건에서 수행하였다. 상기 반응 결과는 촉매의 활성이 안정화되어 유지되는 반응시간 60시간 이후에 10시간의 평균값을 사용하여 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

구 분	CO 전환율 (카본몰%)	선택도 $C_1/C_2 \sim C_4/C_5$ 이상 (카본몰%)	수율 C_5 이상 (%)	촉매의 BET 표면 적 (m^2/g)	촉매의 세공 부 피비 (PV_1/PV_2)
실시예 1	51.7	16.6/14.2/69.2	35.8	168	1.86
실시예 2	38.3	14.2/10.2/75.6	28.9	201	1.16

실시예 3	40.6	8.6/11.2/80.2	32.6	222	1.94
실시예 4	31.6	11.3/13.4/75.3	23.8	132	0.84
실시예 5	25.3	19.2/14.2/66.6	16.9	128	
실시예 6	26.5	15.4/14.2/70.4	18.7	122	
실시예 7	93.9	18.2/15.9/65.9	61.9	-	
실시예 8	58.0	21.6/14.8/63.6	36.9	-	
실시예 9	72.2	17.2/15.6/67.2	48.5	-	
실시예 10	76.6	15.7/14.3/70.0	53.6	-	
실시예 11	55.5	21.2/17.3/61.5	34.1	-	
실시예 12	58.5	20.1/15.6/64.3	37.6	-	
비교예 1	19.2	18.7/16.6/64.7	12.4	140	
비교예 2	22.5	12.2/14.0/73.8	16.6	243	
비교예 3	23.0	23.0/17.3/59.7	13.7	52	
비교예 4	6.1	29.2/32.6/38.2	2.3	36	
비교예 5	6.0	16.6/21.1/62.3	3.8	25	
비교예 6	45.2	18.7/17.3/64.0	28.9	-	
비교예 7	35.8	27.0/17.5/55.5	19.9	-	
비교예 8	29.9	21.1/20.3/58.6	17.5	-	
비교예 9	19.1	18.6/20.7/60.7	11.6	-	

<113> 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 코발트/인-알루미나 촉매를 사용한 실시예 1 ~ 12가 비교예 1 ~ 9에 비해 액체탄화수소(C_5 이상)로의 선택성 및 일산화탄소 전환율이 우수함을 알 수 있다.

<114> 구체적으로, 도 1은 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 5에서 제조된 촉매를 이용한 F-T 반응을 수행한 것으로, 지지체에 함유되는 인의 함량에 따른 얻어진 액체탄화수소의 선택성 및 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다.

고표면적의 알루미나를 인으로 처리할 때 인의 함량이 20 중량% 이상인 경우에는 알루미나의 비표면적이 크게 감소하여 오히려 F-T 반응 활성에 부정적인 영향을 줄 것으로 예측할 수 있다. 이와 함께, 액체탄화수소의 선택성 면에서는 2 중량%의 인으로 고표면적의 알루미나를 처리하여 제조한 F-T 촉매(실시예 3)상에서 가장 우수함을 알 수 있었다.

<115> 도 2는 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 이용한 F-T 반응을 수행한 것으로, 반응 시간에 따른 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다. 인이 담지된 실시예 4의 경우 지지체의 수열 안정성이 증가하여 반응 중에 생성되는 물 등에 의한 알루미나 표면성질 변화가 감소하여 이로 인한 촉매의 비활성화가 감소하는 효과가 얻을 수 있음을 알 수 있었으며 촉매의 장기 안정성이 증가하는 효과를 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 반응온도 240 °C에서 수행한 실시예 7 ~ 12 및 비교예 6 ~ 9의 결과도 동일한 현상을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

<116> 또한 도 3은 실시예 2, 3 및 비교예 4에서 제조된 촉매의 세공크기와 세공도를 나타낸 것이다. 본 발명의 고표면적의 알루미나를 이용하여 인을 처리한 후에 코발트를 담지한 촉매의 경우에는 25 nm를 기준으로 하여 작은 세공과 큰 세공으로 이루어지는 세공 분포도를 지니는 반면에 상용의 알루미나를 이용하여 제조한 촉매의 경우에는 10 nm 이하의 작은 세공으로만 이루어져 있음을 알 수 있으며, 큰 세공과 작은 세공이 동시에 존재하는 경우에는 물질전달 및 열전달이 우수하여 FT 반응성이 우수함을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

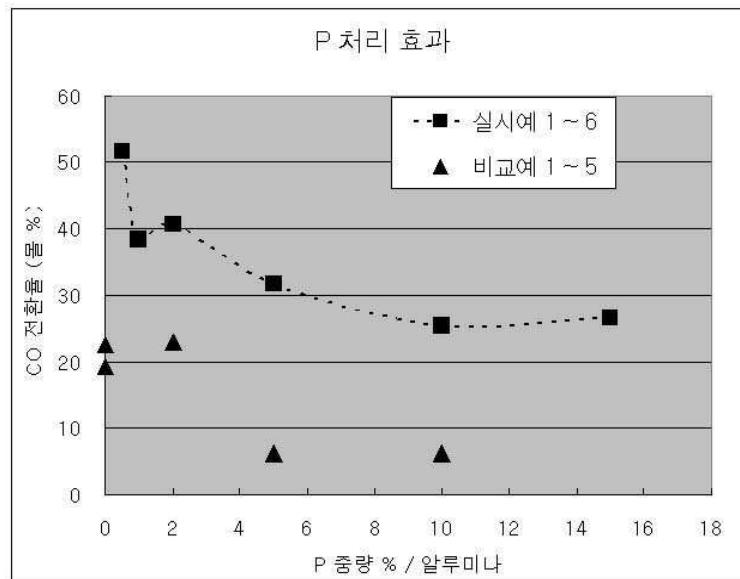
<117> 도 1은 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 5에서 제조된 촉매를 이용한 F-T 반응을 수행하여 지지체에 함유되는 인의 함량에 따른 얻어진 액체탄화수소의 선택성 및 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다.

<118> 도 2는 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 이용한 F-T 반응을 수행한 것으로, 반응 시간에 따른 일산화탄소의 전환율을 나타낸 것이다.

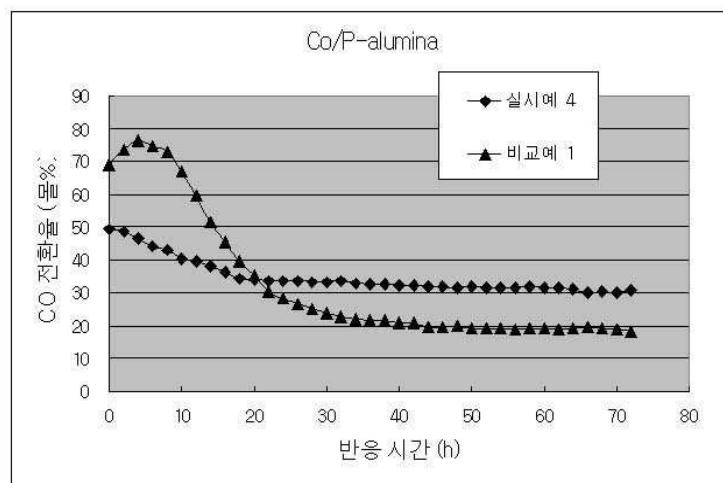
<119> 도 3은 실시예 2, 3 및 비교예 4에서 제조된 촉매의 세공크기와 세공도를 나타낸 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

