

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 9월 4일 (04.09.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/133236 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 35/10 (2006.01) *C07C 1/04* (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007645
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 27일 (27.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0021745 2013년 2월 28일 (28.02.2013) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 하경수 (HA, Kyoung Su); 305-340 대전시 유성구 도룡동 대덕공동관리아파트 8동 501호, Daejeon (KR). **곽근재 (KWAK, Geun Jae)**; 305-345 대전시 유성구 신성동 142-18 301호, Daejeon (KR). **이진우 (LEE, Jin Woo)**; 790-784 경상북도 포항시 남구 효자동 산 31번지 포항공과대학교, Gyeongsangbuk-do (KR). **전기원**

(JUN, Ki Won); 305-761 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 305동 1602호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **손민 (SON, Min)**; 135-855 서울특별시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6층 한얼국제특허사무소, Seoul (KR).

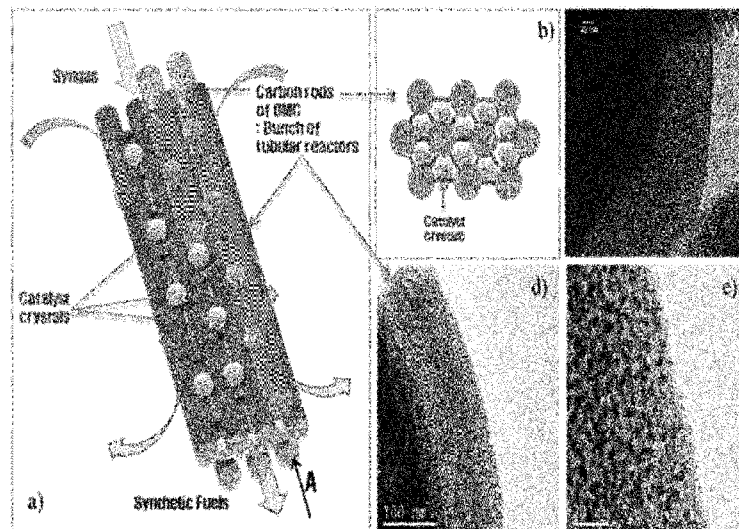
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS SUPPORTED BY POROUS CARBON MATERIAL AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 다공성 탄소 물질에 담지된 피셔 트롭시 합성용 촉매 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for fischer-tropsch synthesis, containing: a porous carbon material having a regular structure wherein the average diameter of a mesopore is nano-sized; and metal-containing catalyst particles wherein the average size of a pore of the porous carbon material is nano-sized, and relates to a catalyst for fischer-tropsch synthesis, wherein when a metal-containing catalyst particle is a metallic oxide, the cross sectional area of the metal-containing catalyst particle accounts for 85-95% of the cross sectional area of the mesopore, and when the metal-containing catalyst particle is a deoxidized metal, the cross sectional area of a metal-containing catalyst particle accounts for 65-95% of the cross sectional area of the mesopore. According to the present invention, the catalyst for fischer-tropsch synthesis maximizes the use of the catalyst since nano-sized metal catalyst particles are supported by a porous carbon material, which is a supporter, in a high degree of dispersion, and has improved productivity of fischer-tropsch synthesis reaction for producing synthetic oil from synthetic gas since the interaction with the supporter is minimized and the natural efficiency of the catalyst is maximally expressed.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/133236 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

규칙 4.17 에 의한 선언서:

- 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

본 발명은 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질; 및 상기 다공성 탄소 물질의 기공 내 평균크기가 나노 스케일인 금속 함유 촉매입자들;을 함유하는 피셔 트롭시 합성용 촉매로서, 상기 금속 함유 촉매입자가 금속산화물인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지하고, 상기 금속 함유 촉매입자가 환원된 금속인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 65 % 내지 95%를 차지하는 것을 특징으로 하는 피셔 트롭시 합성용 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따른 피셔 트롭시 합성용 촉매는 나노 크기의 금속 촉매입자가 높은 분산도로 지지체인 다공성 탄소 물질에 담지되어 있어서 촉매의 활용도가 극대화되며 지지체와의 상호작용이 최소가 되어 촉매 본연의 성능이 최대한 발현되므로 합성가스로부터 합성 석유를 제조하는 피셔-트롭시 합성반응의 생산성이 향상된다.

명세서

발명의 명칭: 다공성 탄소 물질에 담지된 피셔 트롭시 합성용 촉매 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질에 균일한 나노 크기의 금속 함유 촉매입자들이 담지된 피셔 트롭시 합성용 촉매 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 석유화학 공정의 주목적 중 하나는 반응촉매, 반응물의 조성, 온도, 압력 등을 최적화하여 석유화학제품을 높은 전환율과 선택도로 제조하는 것이다. 이때 상기 반응촉매로서 많은 경우 철, 코발트, 몰리브덴, 텅스텐, 비스무스, 니켈, 구리와 같은 금속촉매들이 많이 사용되는데, 로듐, 금, 백금, 루테튬, 레니움 등 귀금속 촉매가 사용되기도 한다. 이러한 금속 촉매를 알루미나, 실리카, 티타니아 등과 같은 지지체 표면에 균일하게 분산, 담지시켜 주로 사용하며, 필요하다면 촉매 성능의 향상을 위해 백금, 팔라듐과 같은 귀금속이 조촉매로서 사용될 수도 있다
- [3] 이러한 촉매는 주로 알루미나 (γ - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 등), 실리카 (SiO_2), 티타니아 (TiO_2), 마그네시아 (MgO), 탄소 등의 지지체에 담지되어 사용되고 있다. 대개 이러한 지지체에 incipient wetness 법, 함침법 등이 주로 사용된다. 피셔-트롭쉬 합성반응 촉매를 예로 들면, 촉매의 전구체인 코발트 산염($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 등)과 조촉매로 사용하는 Pt, Ru, Re 등의 염을 적당한 용매에 녹여 전구체의 혼합 용액을 제조하여 지지체의 기공에 함침시킨 후 건조하는 과정을 되풀이하면서 원하는 만큼의 촉매물질을 담지시킨다. 이후 건조된 촉매는 공기 혹은 비활성 기체 분위기에서 소성과정을 거쳐 금속산화물 결정이 지지체에 담지된 형태의 촉매입자를 얻는다.
- [4] 하지만 이런 통상적인 방법으로는 촉매의 결정의 크기나 형태가 균일하게 얻어지지 않으며 금속 촉매 결정과 지지체 간의 상호작용으로 활성이나 선택성이 현저히 떨어질 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명의 목적은 피셔 트롭시 합성용 촉매 성능을 개선하기 위해, 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체의 기공에 구속 효과(confinement effect)를 발휘할 수 있는 균일한 나노 크기의 촉매 입자들을 제공하는 것이다.
- [6] 본 발명의 다른 목적은 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체에서 구속 효과가 없는 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 형성되어 있지 아니하면서 기공 내 구속 효과를 발휘할 수 있는 크기의

금속 함유 촉매 입자를 함유한 피셔 트롭시 합성용 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 제1양태는 메조포어(mesopore)의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질; 및 상기 다공성 탄소 물질의 기공 내 담지된, 평균크기가 나노 스케일인 금속 함유 촉매입자들;을 함유하는 피셔 트롭시 합성용 촉매로서, 상기 금속 함유 촉매입자가 금속산화물인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지하고, 상기 금속 함유 촉매입자가 환원된 금속인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 65 % 내지 95%를 차지하는 것을 특징으로 하는 피셔 트롭시 합성용 촉매를 제공한다.
- [8] 본 발명의 제2양태는 1) 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체에 촉매 전구체 용액을 함침하는 단계; 2) 상기 함침된 지지체를 건조하는 단계; 3) 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지할 때까지, 상기 단계 1) 및 2)를 반복하는 단계; 및 4) 상기 건조된 지지체를 소성하는 단계를 포함하는, 본 발명의 제1양태에 따른 피셔 트롭시 합성용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [9] 본 발명의 제3양태는 메조포어 단면적의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체에서, 기공 구속 효과(pore confinement effect)가 없는 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 형성되어 있지 아니하면서 기공 내 구속 효과를 발휘할 수 있는 크기의 금속 함유 촉매 입자를 함유한 피셔 트롭시 합성용 촉매를 제조하는 방법으로서, 1) 상기 다공성 탄소 물질 지지체에 촉매 전구체 용액을 함침하는 단계; 2) 상기 함침된 지지체를 건조하는 단계; 3) 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지할 때까지, 상기 단계 1) 및 2)를 반복하는 단계; 및 4) 상기 건조된 지지체를 소성하는 단계를 포함하되, 단계 1)에서, (i) 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않도록 친수성 처리가 되지 않은 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하거나, (ii) 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않을 정도로만 친수성 처리를 한 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하는 것을 특징으로 하는 촉매 제조방법을 제공한다.
- [10] 본 발명의 제4양태는, 제3양태의 제조방법에 따라 제조된 피셔 트롭시 합성용 촉매를 제공한다.
- [11] 본 발명의 제4양태는 피셔 트롭시 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 제1양태의 피셔-트롭시 합성용 촉매 또는 제3양태의 제조방법에 따라 제조된 피셔 트롭시 합성용 촉매를 피셔-트롭시 합성반응기에 적용하는 i) 단계, 상기 촉매를 환원시켜 피셔-트롭시 합성용 촉매로 활성화시키는 ii) 단계, 및 상기 활성화된 피셔-트롭시 합성용 촉매에

의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 iii) 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

[12]

[13] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[14]

[15] CMK-3과 같은 규칙적 구조의 다공성 탄소물질 지지체는 나노 채널과 같은 확장된 기공 구조를 가지고 있어서, 기공 안에 촉매 나노입자가 담지되면 나노채널 반응기 역할을 할 수 있다. 본 발명은 나노 스케일의 규칙적인 기공 구조를 가진 다공성 탄소물질 지지체의 기공 구속 효과와 소수성 특성을 이용하여 성능이 우수한 피셔 트롭시 합성용 촉매를 제공하고자 한다.

[16] 탄소물질은 촉매 활성물질에 대해 다소 불활성인 것으로 알려져 있다. 촉매 물질과 지지체 물질 사이에 강한 상호작용은 금속을 산화시킬 수 있고 이는 촉매의 활성 및 선택도를 손실시킨다.

[17] 탄소 지지체는 피셔-트롭시 합성용 촉매의 성능을 강화하고, 부산물인 물을 쉽게 탈착시키고, 반응열을 분산시킬 수 있고, 높은 표면적으로 인해 촉매 나노입자들을 분산시키는데 일조할 수 있고(도 10), 활성점(active sites)의 개수를 증가시킬 수 있다. 특히, 규칙적 구조의 메조포러스 탄소물질(ordered mesoporous carbons, OMCs)은, 활성탄소, 흑연과 같은 다른 다공성 탄소 보다, 더 높은 비표면적, 잘 발달된 상호연결된 기공들, 기공 크기를 조절할 수 있다는 점에서 우수하다.

[18] 본 발명은 촉매와 지지체와의 상호작용을 최소화하기 위해 다공성 탄소물질을 지지체로 사용하고, 규칙적 구조의 다공성 탄소물질 지지체의 기공(메조포어)에 촉매 전구체 용액 함침 및 건조를 2회 이상 반복하여 금속 함유 촉매입자들을 형성시킴으로써, 다공성 탄소물질의 기공 내 금속 함유 촉매입자들을 서로 동일 또는 유사한 나노 크기로, 즉 균일한 나노크기로 형성시키고, 기공 내 금속 함유 촉매입자들의 입자크기를 일정한 크기 이상으로 성장시키는 것이 특징이다.

[19] 메조포어 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질의 기공에 이보다 작은 크기의 금속 함유 촉매입자들을 형성시키는 경우라고 하더라도, 금속산화물 형태의 금속 함유 촉매입자들을 기공 단면적 대비 일정한 크기 이상으로 성장시켜야, 금속산화물로부터 환원되어 일부 그 부피가 작아진 금속 형태의 금속 함유 촉매입자들도 일정한 크기 이상을 유지하여, 기공 구속 효과에 의해 금속 함유 촉매입자가 agglomeration 또는 sintering되지 않고 피셔 트롭시 반응시 극심한 반응열 및 부산물로 생성되는 물에 대항하여 그 성능을 유지할 수 있다(도 8). 즉, 기공 단면적 대비 일정 크기 이상을 갖지 아니하는 금속 함유 촉매입자들은 피셔 트롭시 반응시 극심한 반응열 및 부산물로 생성되는 물에 의해 산화되거나 소결되어 활성이 떨어진다.

[20] 상기 금속 함유 촉매입자가 금속산화물인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%, 바람직하게는 90%

내지 95%를 차지하는 것이 좋다.

- [21] 또한, 상기 금속 함유 촉매입자가 환원된 금속인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 65 % 내지 95%, 바람직하게는 70 % 내지 95%, 더욱 바람직하게는 80 % 내지 95%, 더더욱 바람직하게는 85% 내지 90%를 차지하는 것이 좋다.
- [22] 본 발명에 따라 CMK-3과 같은 규칙적 구조의 다공성 탄소물질 지지체에 금속산화물인 금속 함유 촉매입자가 기공 단면적의 65 % 내지 95%를 차지하고 있으면, 상기 금속 산화물이 환원되어도 구속된 금속 나노입자들을 구비한 나노채널 반응기 구조를 유지하고, FT 합성 이후에도 결정은 sintering되지 않는다(도 11).
- [23] 본 발명에서 금속 함유 촉매입자는 피셔 트롭시 합성용 촉매 100중량%를 기준으로 금속 함량 15 중량 % 초과, 바람직하게는 20 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이하일 수 있다.
- [24]
- [25] 한편, 본 발명자들은 기공(메조포어) 단면적의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체는 화학적 상호작용이 작고, 다공성 탄소 물질 지지체의 외부표면에는 기공 구속 효과도 없어서, 다공성 탄소 물질 지지체의 외부표면에 담지된 촉매 결정은 agglomeration 또는 sintering에 매우 취약하며, 심각한 경우 FT 합성 반응 중에 탄소 침적(carbon deposition)으로 인해 금속 촉매 결정이 지지체 외부로 떨어져 나갈 수도 있다는 것을 발견하였다. 이러한 발견에 기초하여, 본 발명은 기공 내에는 기공 구속 효과를 발휘할 수 있는 크기의 금속 함유 촉매 입자를 함유하면서, 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 거의 형성되지 않도록 피셔 트롭시 합성용 촉매를 제공하는 것이 또 다른 특징이다.
- [26] 따라서, 본 발명의 피셔 트롭시 합성용 촉매는 기공(메조포어)의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체의 기공 내부에 주로 금속 함유 촉매입자들이 담지되어, 금속 함유 촉매입자들이 지지체와의 상호작용이 최소화되며 높은 분산도를 가질 수 있다. X선 회절법에 의해 측정된 금속 결정의 분산도는 15% 이상이며, 더욱 바람직하게는 25% 이상일 수 있다. 기존 알루미늄나 지지체 등에 금속 함유 촉매입자들을 담지시키는 경우, 금속 산화물의 결정 크기가 일정하지 않으며, 모양이 불규칙하게 생성되고, 고르게 분산되지 않는 문제점이 있다.
- [27] 특히, 본 발명의 피셔 트롭시 합성용 촉매는 이의 제조방법에서, 다공성 탄소 물질 지지체에 촉매 전구체 용액 함침시 (i) 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않도록 친수성 처리가 되지 않은 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하거나, (ii) 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 화학적 함침이 되지 않을 정도로 친수성 처리를 한 다공성 탄소 물질 지지체를 사용함으로써, 이로 인해 기공 구속 효과가 없어서 agglomeration 또는 sintering에

취약한 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 거의 형성되지 않을 수 있다.

- [28] 본 발명에서, 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 금속 함유 촉매 입자가 형성되어 있지 아니하였다는 의미는, 금속 함유 촉매 입자가 실질적으로 형성되어 있지 아니하였다는 의미로, 그 크기가 작아 X선 회절법에 의해 측정된 금속 결정의 분산도가 15% 이상, 바람직하게는 25% 이상을 유지할 수 있는 한, 비록 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 금속 함유 촉매 입자가 일부 형성되더라도 실질적으로 외부 표면에 금속 함유 촉매 입자가 형성되어 있지 아니하였다고 볼 수 있다.

[29]

- [30] 본 발명에서, 금속 함유 촉매입자는 금속 산화물 형태일 수도 있고, 이로부터 환원된 금속 형태일 수도 있다.

- [31] 상기 금속 함유 촉매입자는 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 비스무스(Bi), 레니움(Re), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유할 수 있다.

- [32] 본 발명에서 금속 함유 촉매입자들은 평균크기가 5 nm 이하인 것이 바람직하다. 상기 금속 함유 촉매입자들의 크기는 다공성 탄소물질의 기공 크기와 동일 또는 유사하며, 금속 산화물 형태의 금속 함유 촉매입자들은 환원 과정을 거쳐 금속 입자가 되면서, 예컨대 본래 크기의 70 내지 90% 수준으로, 작아질 수 있다. 이전 연구에 따르면 촉매활성 측면에서 촉매 결정의 적절한 크기는 약 6 ~ 8nm이고, 6nm 미만의 금속 결정을 갖는 촉매는 일반적으로 낮은 C_{5+} 선택도 및 높은 메탄 선택도를 가지며, 피셔-트롭시 합성동안 H_2O 부산물이 작은 Co^0 나노입자들을 재산화시키는 원인이 되고 재산화된 CoO 나노입자들은 환원되기 어렵다고 알려져 있다. 그러나, 실시예 2의 20 Co/CMK-3의 촉매활성은 정상 상태(steady state)에 이르러 20시간 후에도 거의 일정하게 유지되었으며, 이는 재산화가 발생하지 않았다는 것을 의미한다(도 8).

[33]

- [34] 상기 다공성 탄소 물질은 메조포러스 탄소 물질일 수 있다. 다공성 물질은 물질 기공(pore) 크기에 따라 마이크로포러스(microporous), 메조포러스(mesoporous) 물질로 나뉘는데, 통상 기공 크기가 2 nm 이하인 경우 마이크로포러스, 기공 크기가 2 내지 50 nm 사이인 경우를 메조포러스라고 한다. 본 발명의 다공성 탄소 물질은 기공의 크기에 제한되지 아니하나, 나노수준의 금속 입자의 제조를 위해 메조포러스 탄소 물질인 것이 바람직하다. 메조포러스 탄소 물질의 기공 크기는 10 nm 미만인 것이 바람직하다.

- [35] 본 발명에서, 상기 다공성 물질은 탄소나노튜브, CMK-3, CMK-8, MSU-F-C, 활성탄(activated carbon), 흑연 섬유, 활성 탄소 섬유 또는 이의 혼합물일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 본 발명에서 사용되는 규칙적 구조의 다공성 탄소

물질은 직선형 기공 구조체의 배열이 균일한 것일 수 있다. 또한, 기공이 연결되어 물질전달 성능을 높일 수 있는 것이 바람직하다.

- [36] 도 1에 도시된 바와 같이, CMK-3는 규칙적인 채널을 가지고 있으며, 기공의 평균 크기는 약 4nm이고, Brunauer.Emmett.Teller (BET) 표면적은 약 $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 이다. CMK-3에서, 채널 형태의 기공 구조는 서로 연결된 탄소 막대들(rods)에 의해 형성되어 있고, 이들 탄소 막대의 측면에는 개방형 슬릿들(slits)이 있다.
- [37] 본 발명에서 사용되는 다공성 탄소 물질은, a) 당류, 탄화수소류 또는 알코올류인 탄소 전구체를 메조포러스한 실리카의 기공에 채우고 소성하는 단계; b) 상기 단계 a)의 결과 물질을 산성 또는 염기성 물질을 사용하여 실리카 구조를 녹이는 단계; c) 상기 단계 b)의 결과 물질을 산성물질에 침지시켜 처리한 후 건조하는 단계;를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [38] 상기 당류(saccharide)는 탄수화물 중에서 비교적 분자가 작고, 물에 녹아서 단맛이 나는 화합물을 총칭한다. 당의 종류로는 포도당, 과당, 갈락토스, 글루코스, 수크로스 등이 있다. 본 발명에서 탄소전구체로 글루코스, 수크로스, furfuryl alcohol 등을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [39] 상기 단계 a)에서 사용되는 메조포러스한 실리카 물질의 종류로는 SBA-15, SBA-3, MSU-H, MCM-41, KIT-6, MCM-48, SBA-16, MSU-F 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다. 규칙적인 미세 다공성 구조를 가지는 실리카 물질이라면, 무엇이든 사용 가능하다. 상기 SBA-15, SBA-3, MSU-H 및 MCM-41은 모두 긴 원통 형태의 다발이 모여 있는 구조를 가지고, 후에 원통 내부에 탄소 전구체가 함침된다.
- [40] 상기 단계 a)에서 탄소 전구체의 메조포러스한 실리카 내부로의 함침은, 탄소 전구체를 수용액으로 만든 후 함침과 건조를 반복하여 수행할 수 있다. 이때 탄소 전구체를 수용액으로 제조한 후 함침시키며, 수용액에는 황산 등 산촉매를 첨가할 수 있다. 탄소 전구체가 충분히 함침될 때까지 함침과 건조를 반복하며, 건조가 완성되면 소성하여 실리카-탄소 복합체를 완성할 수 있다.
- [41] 상기 단계 b)는 산성물질 또는 염기성 물질로 인해, 실리카-탄소 복합체에서 실리카가 제거되고, 탄소 구조만 남게 된다. 이렇게 제조된 규칙적 구조의 탄소 지지체는 실리카의 구조와 레플리카 구조를 가지므로, 사용된 메조포러스 실리카와 대등한 표면적을 가지며, 실리카로 채워졌던 공간이 기공이 된다.
- [42] 이때 산성 물질의 비제한적인 예로는 HF이 있고, 염기성 물질의 비제한적인 예로는 NaOH이 있다.
- [43] 상기 단계 c)는 상기 단계 b)의 결과 물질을 산성물질로 처리하고 건조하는 단계이다. 이때 산성물질은 강산성 용액인 질산, 황산, 염산 등이 모두 가능하며, 수용액형태로 사용하고, 농도는 0.01 내지 1 M 인 것이 바람직하다. 대표적으로는 질산 수용액을 사용할 수 있다, 상기 처리는 상온에서 지지체를 산성 수용액에 담구는 방법으로 수행될 수 있으며, 상기 처리를 통해 지지체는 이후 촉매전구체의 함침이 더 용이해진다.

[44]

[45] 한편, 본 발명에 따른 피서 트롭시 합성용 촉매의 제조방법은

[46] 1) 메조포어 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체에 촉매 전구체 용액을 함침하는 단계;

[47] 2) 상기 함침된 지지체를 건조하는 단계;

[48] 3) 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지할 때까지, 상기 단계 1) 및 2)를 반복하는 단계; 및

[49] 4) 상기 건조된 지지체를 소성하는 단계를 포함한다.

[50]

[51] 다공성 탄소 물질 지지체 내 기공은 나노채널 형태일 수 있고, 단계 1)에서, 나노채널 형태의 기공 내에 촉매 전구체 용액의 함침은 나노채널의 모세관 힘 또는 나노채널 내 감압 또는 물리적 힘(예, sonication)을 통해 수행될 수 있다.

[52] 단계 1)에서, (i) 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않도록 친수성 처리가 되지 않은 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하거나, (ii) 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 화학적 함침이 되지 않을 정도로 친수성 처리를 한 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하는 것이 바람직하다. 이로 인해 기공 구속 효과가 없는 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 거의 형성되지 않는다. (ii)의 친수성 처리의 비제한적인 예는 0.01M 내지 1M의 강산 수용액으로 다공성 탄소 물질 지지체를 처리하는 것이다. 예컨대 1M의 질산 수용액으로 다공성 탄소 물질 지지체를 처리하면, 메조기공 내부에 촉매 전구체 용액이 함침될 수 있기에 충분한 소량의 친수성 기능기들을 형성시키나, 대부분의 표면은 소수성을 유지한다.

[53]

[54] 촉매 전구체는 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 비스무스(Bi), 레니움(Re), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag) 및 백금(Pt)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 함유하는 금속함유 전구체일 수 있으며, 상기 금속함유 전구체는 수용성 전구체로 금속의 산화물염, 옥시수산화물염, 염화물염, 탄산염, 초산염, 시트르산염, 니트로실질산염, 질산염, 수산화염, 옥살산염, 카르복시산염, 황산염 등, 지용성 전구체로 탄화수소가 포함된 알콕시 전구체, 암모늄 전구체 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[55]

[56] 상기 함침은 촉매 전구체를 용액으로 만들어, 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)으로 수행될 수 있다. 이때, 촉매 전구체 용액의 용매로는 물 또는 알코올을 사용할 수 있다. 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)은 가장 널리 사용되는 함침법으로서 촉매 지지체의 세공 부피에 해당 하는 함침 용액을 담지하여 제조하며, 방법이 간단하다.

[57] 상기 함침시 기공의 부피가 제한되어 있으므로, 충분히 함침 될 때까지 2번

또는 3번의 함침을 반복할 수 있으며 함침마다 건조 과정을 거친다. 함침시, 모세관 힘을 최대한 이용하며, 함침이 잘 되지 않는 경우는 지지체를 진공 처리 후 사용하거나, 함침시 sonication을 병행하는 방법을 사용할 수도 있다.

[58]

[59] 단계 2)에서 건조는 110 ~ 150°C에서 5 ~ 24시간 동안 이루어질 수 있다.

[60]

[61] 상기 단계 1) 및 2)는 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지할 때까지, 예컨대 최종 피셔 트롭시 합성용 촉매(100중량% 기준) 내 촉매 금속의 함량이 20 중량% 이상이 될 때까지 반복한다.

[62] 건조된 지지체를 소성하는 단계 4)는 질소, 헬륨, 아르곤 등과 같은 불활성 기체 분위기 하에서 수행할 수 있다. 상기 소성을 통해 메조포러스 기공 사이즈와 비슷하거나 조금 작은 사이즈의 금속 함유 촉매입자들이 생성된다. 촉매입자들은 질서정연한 메조포러스 구조 안에 구속되므로 지지체의 구속 효과로 인해, 촉매입자의 성장이 억제되어 사이즈가 일정하고 균일한 분포로 생성된다. 일 실시예에서 촉매의 사이즈는 약 4nm, 분산도는 30.1% 로 기존 촉매에 비하여 현저하게 개선된 분산도를 나타내었다.

[63]

[64] 나아가, 본 발명은 피셔 트롭시 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법을 제공하며, 상기 액체 탄화수소 제조 방법은 i) 본 발명에 따른 피셔 트롭시 합성용 촉매를 피셔-트롭시 합성반응기에 적용하는 단계; ii) 상기 촉매를 환원시켜 활성화시키는 단계; 및 iii) 상기 활성화된 피셔-트롭시 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 단계를 포함한다.

[65]

[66] 본 발명에 따른 액체 탄화수소 제조방법은 적어도 iii) 단계 이전에, 천연가스를 개질하여 합성가스(CO/H₂)를 준비할 수 있다.

[67] 한편, 피셔-트롭시 합성 반응기는 고정층, 유동층 또는 슬러리 반응기일 수 있다.

[68] 본 발명에서, 상기 ii) 단계는 피셔-트롭시 합성용 촉매를 환원시키는 단계이다. 상기 환원과정에서, 금속 산화물 형태의 촉매 입자들이 금속으로 환원되면서 그 입자 크기가 예컨대 75% 수준으로 작아질 수 있는데, 이로 인해, 피셔-트롭시 합성반응시 반응물이나 생성물의 이동과 확산을 저해하지 않게 된다.

[69] 피셔 트롭시 합성 반응은 수소/일산화탄소 반응비를 1.5 내지 2.5 몰비로 유지하면서 수행하는 것이 바람직하다. iii) 단계는 200 내지 350°C, 반응 압력 5 내지 30kg/cm³, 공간속도 1000 - 10000 h⁻¹ 에서 수행될 수 있다.

[70] 또한, 본 발명에 따른 액체 탄화수소 제조방법은 iii) 단계 이후 피셔 트롭시 합성 반응 생성물의 개질 반응 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[71]

[72] 상기와 같이, 본 발명의 피셔 트롭시 합성용 촉매를 사용하여 피셔 트롭시 합성 반응을 수행하는 경우, 본 발명 촉매의 높은 분산도, 반응 도중에 금속이 산화되거나 소결되지 않는 적당한 결정크기로 인해 피셔 트롭시 합성 반응의 일산화탄소 전환율 및 액체 탄화수소 선택성이 증가한다.

[73]

발명의 효과

[74]

본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 나노 크기의 촉매는 높은 분산도로 인하여 촉매의 활용도가 극대화되며, 지지체와의 상호작용이 최소가 되어 촉매 본연의 성능이 최대한 발현되므로 피셔-트로프시 합성반응의 생산성이 향상된다.

[75]

도면의 간단한 설명

[76]

도 1은 실시예 1에 따라 제조된 규칙적 다공성 탄소물질(OMC; ordered mesoporous carbon)의 기공크기를 측정한 결과(a) 및 TEM 이미지(b)이다.

[77]

도 2는 본 발명의 일 구체예에 따른 나노채널 반응기의 개념으로, 나노채널 반응기에서 합성가스로부터 합성 석유를 제조하는 모식도(a), A 방향으로 바라본 나노채널 반응기의 모습(b), 소성 후 연장된 기공들 내에 코발트 산화물 나노 입자들이 구속되어 있는 것을 보여주는 TEM 이미지(c), 그 확대도 (d) 및 (e)이다.

[78]

도 2(b) ~ (e)는 CMK-3의 메조기공들 내부에 평균 기공크기가 약 4nm이고 CoO 결정들이 균일하게 분포되어있는 것을 보여준다.

[79]

도 3의 (a) 및 (b)는 실시예 2에 따라 제조된 촉매의 HR TEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 3의 (c)는 코발트, 산소, 탄소의 EDX mapping을 나타낸 것이며(코발트: 보라색, 산소: 초록색, 탄소: 노란색), 도 3의 (D) 내지 (f)는 (c) 분리하여 나타낸 것으로 (d)는 코발트, (e)는 산소, (f)는 탄소의 원소분석 이미지를 나타낸다.

[80]

도 3(a)(b)에는 각 메조기공 내부에 Co 나노입자들이 다소 균일하고 등간격으로 이격되어 있는 것을 보여준다.

[81]

도 4는 비교예 1 및 실시예 2에 따라 코발트의 중량을 각기 다르게 한 촉매(10 Co/CMK-3, 15 Co/CMK-3, 20 Co/CMK-3)의 XRD 분석 데이터를 나타낸 것이다. 도 3(c) ~ (f) 및 도 4에서 알 수 있듯이, 원소 Co의 분포는 원소 O의 분포와 유사하고 대부분의 나노입자들은 CoO로 존재하는 것을 알 수 있다.

[82]

도 5는 비교예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 각 촉매에 대하여 TPR(temperature programmed reduction) profile(a) 및 H₂ uptake profile(b) 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[83]

도 6은 비교예 2에 따라 제조된, 알루미늄 지지체에 담지된 Co/ γ -Al₂O₃ 촉매입자의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

- [84] 도 7은 비교예 3에서 제조된 20 Co/MSU-F-C의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [85] 도 8은 각 촉매에 대하여 시간에 따른 FT activity 변화를 측정한 결과를 나타낸 것이다. 촉매 나노입자 크기가 메조 기공보다 훨씬 작은 10 Co/CMK-3와 15 Co/CMK-3는 점차적으로 불활성화되었다. 작은 촉매 나노입자는 쉽게 주변으로 이동될 수 있고 FT 합성동안 발열 및 공간적 제한(spatial restriction)의 결여로 인해 sintering된다.
- [86] 도 9는 CMK-3(a)와 MSU-F-C(b)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [87] 도 10은, CMK-3과 MSU-F-C 기공 크기 분포 및 표면적을 나타낸 것이다.
- [88] 도 11은 FT 합성 반응 40시간 후, (a)20 Co/CMK-3 및 (b) 20 Co/MSU-F-C의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [89]

발명의 실시를 위한 형태

- [90] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[91]

[92] 실시예 1: OMC 지지체의 제조

- [93] 메조포러스 실리카 SBA-15 2g을 물 20g에 $AlCl_3$ 0.36g이 용해된 수용액에 함침시켜, Alumination시켰다(AlSBA-15). 만들어진 AlSBA-15 1g에 furfuryl alcohol 1.5 ml을 고루 묻지른 후, 85°C에서 4시간 동안 열처리 과정을 거쳐 furfuryl alcohol을 중합시켰다. 중합이 끝난 후, Ar 가스 하에서 850 °C에서 2시간 동안 탄화시켜 실리카-탄소 복합체를 완성하였다. 상온으로 식힌 후, HF 나 수산화나트륨 수용액을 사용하여 실리카 골격을 녹여내어 규칙적 구조의 메조포러스 탄소(OMC) 지지체를 완성하였다. 이렇게 얻어진 OMC의 기공 사이즈 분포를 측정한 결과를 도 1a에, TEM 이미지를 도 1b에 나타내었다. 얻어진 OMC는 표면적이 약 1500 m²/g에 달하며, 기공의 크기가 약 4 nm 정도이고, 직선형 기공 구조체의 배열이 매우 균일함을 확인할 수 있었다. 이와 같이 SBA-15를 주형으로 하여 제조한 탄소 물질은 CMK-3이라고도 한다.

[94]

[95] 실시예 2: OMC에 담지된 코발트 촉매의 제조

- [96] 상기 제조예 1에서 만든 OMC(CMK-3)를 1M 질산 수용액으로 약 30분간 상온에서 처리하였다. 이후 세척과 건조를 마친 후, 약 20 wt %의 코발트 촉매입자가 되도록 질산염 코발트 전구체를 에탄올 용액상으로 만들어 incipient wetness impregnation 법으로 OMC 기공에 함침시켰다. 기공의 부피가 제한되어 있으므로 2번 혹은 3번의 함침과정을 거치며, 함침마다 건조 과정을 거쳤다. 함침시, 모세관 힘을 최대한 이용하며, 함침이 잘 되지 않는 경우 필요에 따라 OMC 지지체를 진공처리한 후 사용하거나, 함침시 sonication 등의 방법을

병행하였다. 건조된 촉매는 400 °C에서 질소분위기로 5시간 소성하여 메조포러스 기공 사이즈와 비슷하거나 조금 작은 사이즈의 코발트 산화물 결정을 생성시켰다. 상기 제조된 코발트 산화물 결정을 도 2에 나타내었다. 또한, 제조된 코발트 촉매의 원소 분석 이미지를 도 3에 나타내었다. 이를 통해, 코발트 산화물 결정이 매우 일정한 크기로 제조된 것을 알 수 있으며, OMC 기공의 영향으로 배열 또한 매우 질서 정연한 것을 확인하였다. 얻어진 코발트 산화물 결정의 크기는 약 4 nm로서 기공 크기와 유사하였다. 참고문헌 R. D. Jones, C. H. Bartholomew, Appl. Catal. 1988, 39, 77-88를 참고하여 % Dispersion (%분산도 = 96.2/코발트 결정 사이즈)을 구하고, 그 값이 30.1 % 임을 확인하였다. 피서 트롭시 합성 반응시 환원하여 촉매를 활성화시키는데, 이때 코발트 산화물이 코발트 금속으로 환원되면서 그 크기가 약 75% 수준으로 작아진다. 따라서, 본 실시예에서 제조된 촉매가 반응물이나 생성물의 이동과 확산을 크게 저해하지 않으며, 이는 이후 촉매의 성능 검증으로 확인하였다.

[97]

[98] **비교예 1: 코발트 함량이 20 wt% 미만인, CMK-3에 지지된 코발트 촉매의 제조**
 [99] 최종 촉매입자 내 코발트 금속의 무게 함량이 20 wt% 미만인 것을 제외하고는, 실시예 2의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 10 wt%, 15 wt 코발트 함유 CMK-3 담지 촉매를 제조하였다. 코발트 금속이 10 wt% 포함된 CMK-3 담지 촉매를 10 Co/CMK-3, 15 wt% 포함된 CMK-3 담지 촉매를 15 Co/CMK-3로 명명하였다.

[100]

[101] 상기 실시예 및 비교예의 10 Co/CMK-3, 15 Co/CMK-3 및 20 Co/CMK-3 촉매의 XRD 데이터를 도 4에 나타내었다. 그 결과 코발트 함량이 증가할수록, 45°근처의 주 피크의 폭이 좁아지며 더 뾰족해지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 주 피크에서 계산한 FWHM(full width at half maximum, 피크 높이 중간 지점에서 피크 폭의 길이)가 더 짧다는 것으로, 촉매 결정의 크기가 커진다는 것을 의미한다(A.L.Patterson, *Phys. Rev.*, 1939, 56, 978). 즉, 20 Co/CMK-3 코발트 산화물 결정의 크기가, 10 Co/CMK-3, 15 Co/CMK-3의 코발트 산화물 결정의 크기보다 크다는 것을 확인할 수 있었다.

[102]

[103] 또한, 각 촉매에 대하여 TPR(temperature programmed reduction) profile 및 H₂ uptake profile을 측정하여 이를 도 5에 나타내었다. 그 결과 낮은 온도의 환원피크가 150°C 내지 350°C에서 나타나며, 높은 온도의 환원 피크가 350°C 내지 900°C에서 나타났으며 코발트 담지량이 많은 경우 H₂ uptake 양이 증가하였다. 환원 profile을 두 부분으로 나누었을 때, 코발트 담지량이 많은 경우 저온 영역의 피크가 증가한 반면 높은 온도영역의 피크는 감소했다. 이는 코발트 담지량이 많은 경우 지지체와 촉매 물질과의 상호작용이 약해지고, 이로 인해 환원성이 증가했기 때문이다.

[104]

[105] **비교예 2: 알루미나 지지체를 사용한 코발트계 촉매의 제조 (20Co/ γ -Al₂O₃)**[106] 감마-알루미나 지지체에 코발트 전구체를 담지하여 코발트계 촉매를 제조하였다. 사용한 감마-알루미나는 기공 부피가 0.5 ml/g, 기공 크기가 9-10 nm이며 BET법으로 측정한 표면적이 약 170 m²/g 정도 되는 알루미나로서 Sasol puralox 제품을 사용하였다.[107] 감마-알루미나 지지체에 약 20 wt%의 코발트 금속이 담지 되도록 질산염 코발트 전구체의 무게를 정량하여 용액으로 제조한 후(용매는 알코올, 물 등), 함침법으로 Co/ γ -Al₂O₃ 형태의 촉매입자를 제조하였다. 상기 제조된 촉매입자의 TEM 이미지를 도 5에 나타내었다. XRD 분석에 의하면 제조된 촉매입자에서 코발트 산화물 결정의 크기는 평균 약 14.4 nm 이지만, 도 5의 TEM 이미지를 살펴보면 검은색으로 나타난 코발트 산화물의 결정크기는 일정하지 않은 것을 알 수 있었다. 또한 그 모양 역시 불규칙적하게 얻어지는 것을 확인할 수 있었다.

[108] 또한, 사용한 지지체의 기공 크기가 9-10 nm인 반면 생성된 산화물 결정의 크기는 약 14.4 nm로, 기공 크기보다도 큰 산화물 결정이 생성되었다. 이는 금속 산화물 결정이 지지체의 기공 내에서만 생성된 것이 아니라 기공 외부에도 생성되었다는 것을 의미한다. 이는 도 6는 TEM 이미지에서도 확인할 수 있는데, 결정이 뭉쳐진 모양으로 생성되거나 알루미나 지지체 표면에 덩어리로 생성된 것을 확인할 수 있다. 참고문헌 R. D. Jones, C. H. Bartholomew, Appl. Catal. 1988, 39, 77-88에 의하여 구한 % 분산도는 8.9 % 였다.

[109] 20Co/ γ -Al₂O₃는 또한, 환원시 어느정도 sintering이 되어 환원 전 금속 결정입자 크기는 10.8nm이었는데 환원된 후 16.0nm로 증가하였다.

[110]

[111] **비교예 3: MSU-F-C에 담지된 코발트 촉매의 제조**

[112] 다공성 탄소 물질로 MSU-F-C를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 코발트 촉매를 제조하였다(20 Co/MSU-F-C). MSU-F-C는 메조포러스 실리카인 "MSU-F-silica"로부터 합성된 것으로서, 약 30 nm의 큰 기공과 기공 구조 사이에 4 내지 8 nm의 작은 기공을 갖는 메조셀룰러 구조의 다공성 탄소 물질이다. 상기 제조된 20 Co/MSU-F-C의 TEM 이미지를 도 7에 나타내었다. 20 Co/MSU-F-C에서 CoO 결정 크기는 8.7nm이었다. 20 Co/MSU-F-C에서 나노 입자들은 큰 기공 보다 훨씬 작으므로, 구속 효과(confinement effect)가 미비하다고 할 수 있다. 약한 구속 효과와 탄소의 불활성 특성으로 인해, 코발트 나노 결정들은 탄소 지지체와 매우 약한 상호작용을 하며, 약한 구속 효과와 탄소의 불활성 특성은 촉매 제조 또는 FT 합성 동안 나노입자들의 agglomeration 또는 sintering이 일어난다.

[113]

[114] **비교예 4: 알루미나 지지체를 사용하며, 조촉매를 첨가한 코발트계 촉매의 제조 (0.05Pt-23Co/ γ -Al₂O₃)**

[115] 비교예 2와 동일한 방법으로 촉매를 제조하되, 0.05 wt%의 Pt를 조촉매 성분으로 포함하며, 코발트의 함량이 23 wt%가 되도록 제조하였다.

[116]

[117] 실시예 3: 촉매 성능 테스트

[118] 하기 표 1에는 상기 실시예 2, 비교예 2 및 3에서 제조된 촉매의 크기를 나타내었다.

[119] 표 1

[Table 1]

Catalyst		XRD로부터 측정한 입자크기 (nm)	Co ⁰ 의 입자 크기 (nm)	% Dispersion $96.2/d$ (Co ⁰)
실시예 2	OMC 촉매 (20 Co/CMK-3)	4.0 (CoO)	3.2	30.1
비교예 2	알루미나 지지촉매(20Co/ γ -Al ₂ O ₃)	8.7 (CoO)	7.0	11.1
비교예 3	20 Co/MSU-F-C	14.4 (Co ₃ O ₄)	10.8	8.9

[120]

[121] 또한, 상기 제조된 실시예 및 비교예 1 내지 4의 촉매의 성능을 비교하기 위해, 상기 촉매를 이용하여 피셔 트롭시 합성 반응을 실시하였다. 이때 반응 조건은, 합성가스 공간속도(GHSV) = 4000 ml/g-cat/h, 온도(T) = 220°C, 압력(P) = 2.0 MPa, H₂/CO ratio = 2.0, 합성가스 조성(H₂/CO/CO₂/Ar) = 57.3/28.4/9.3/5.0 (mol%)로 설정하였다. 상기 피셔 트롭시 합성반응 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[122]

[123] 표 2

[Table 2]

Catalyst		CO 전환율 (%)	FT activity(10^{-5}mol $\text{CO gCo}^{-1}\text{s}^{-1}$)	선택도 (%)	
				CH ₄	C ₅₊
실시예 2	OMC 촉매 (20 Co/CMK-3)	81.3	5.73	2.7	93.6
비교예 1	OMC 촉매 (15 Co/CMK-3)	48.1	3.83	10.3	80.8
비교예 1	OMC 촉매 (10 Co/CMK-3)	35.5	4.94	10.8	82.1
비교예 2	알루미나 지지촉매(20Co/ γ -Al ₂ O ₃)	54.9	3.86	4.7	90.3
비교예 3	20 Co/MSU-F-C	24.4	1.72	5.4	89.5
비교예 4	0.05Pt-23Co/ γ -Al ₂ O ₃	62.9	3.85	4.3	90.9

[124]

[125] 상기 표 2를 통해 알 수 있듯이, 본 발명의 20 Co/CMK-3 촉매는 촉매의 함량이 이에 미치지 못한 촉매(15 Co/CMK-3, 10 Co/CMK-3)에 비해 CO 전환율, C₅₊ 선택도 및 생산성(FT activity)이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 촉매금속의 결정크기가 일정한 크기로 성장하지 못하면, 반응시 극심한 반응열과 부산물로 생성되는 물에 의하여 금속 결정이 쉽게 산화되거나 소결되어 활성이 크게 떨어지기 때문이다.

[126] 표 2에 나타난 바와 같이, 20 Co/CMK-3 촉매(실시예 2)는 20 Co/ γ -Al₂O₃ (비교예 2)보다 CO 전환율 및 C₅₊ 선택도가 더 높다.

[127] 뿐만 아니라 촉매의 함량이 20%에 미치지 못하는 촉매는, 기존에 널리 사용되는 알루미나 지지촉매(20 Co/ γ -Al₂O₃)와 비교하여도 전환율과 선택도가 떨어진다. 다만 10 Co/CMK-3, 15 Co/CMK-3는 투입된 코발트의 양이 20 Co/ γ -Al₂O₃에 비해 작으므로, 투입된 코발트 금속 대비 생산량을 계산하는 FT activity의 값은 비슷하거나 더 높다.

[128]

[129] 그러나 본 발명의 20 Co/CMK-3는 기존 알루미나 지지촉매와 비교하여도 전환율, C₅₊ 선택도, 생산성(FT activity)등 모든 면에서 성능이 뛰어나며, 촉매의 금속함량이 낮은 촉매(15 Co/CMK-3, 10 Co/CMK-3)에 비해서도 모든 면에서

성능이 뛰어남을 확인할 수 있었다. 또한, 조촉매가 추가로 첨가된 알루미늄 지지촉매보다도 전환율이 뛰어나며, MSU-F-C에 담지된 촉매보다도 성능이 뛰어남을 확인할 수 있었다.

[130]

[131] 실시예 4: 시간에 따른 촉매의 활성 측정

[132] 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 피셔 트롭시 합성 반응을 수행하고, 시간에 따른 FT activity를 측정하고 이를 도 8에 나타내었다. 그 결과 본 발명의 20 Co/CMK-3는 FT activity가 가장 뛰어나고, 35시간 이후부터 안정한 상태로 유지되며, 재산화가 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 촉매의 금속 함량이 낮은 촉매는(15 Co/CMK-3, 10 Co/CMK-3) 안정화되지 못하며, 반응 시간이 흐를수록 재산화되거나 소결되어 FT activity가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[133]

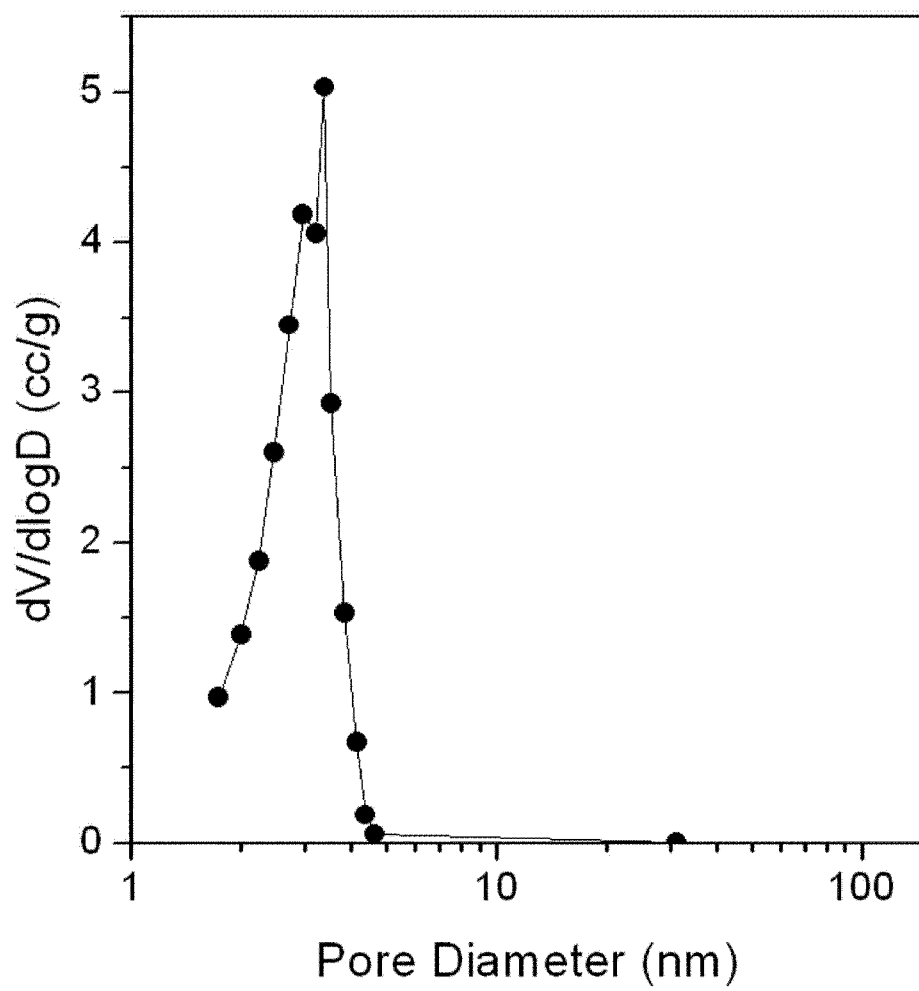
청구범위

- [청구항 1] 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질; 및 상기 다공성 탄소 물질의 기공 내 담지된, 평균크기가 나노 스케일인 금속 함유 촉매입자들;을 함유하는 피셔 트롭시 합성용 촉매로서, 상기 금속 함유 촉매입자가 금속산화물인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지하고, 상기 금속 함유 촉매입자가 환원된 금속인 경우, 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 65 % 내지 95%를 차지하는 것을 특징으로 하는 피셔 트롭시 합성용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 금속 함유 촉매입자는 피셔 트롭시 합성용 촉매 100중량%를 기준으로 금속 함량 20 중량% 이상 담지된 것을 특징으로 하는 피셔 트롭시 합성용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 금속 함유 촉매입자들은 평균 입경이 5 nm 이하인 것을 특징으로 하는 피셔 트롭시 합성용 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질은 직선형 기공 구조체의 배열이 균일한 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 금속 함유 촉매입자는 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 철(Fe), 아연(Zn), 루테튬(Ru), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 비스무스(Bi), 레니움(Re), 로듐(Rh), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 금속 함유 촉매 입자들이 없어서 X선 회절법에 의해 측정된 금속 결정의 분산도가 15% 이상인 것을 특징으로 하는 피셔 트롭시 합성용 촉매.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 다공성 탄소 물질은
- a) 당류, 탄화수소류 또는 알코올류인 탄소 전구체를 메조포러스한 실리카의 기공에 채우고 소성하는 단계;
 - b) 상기 단계 a)의 결과 물질을 산성 또는 염기성 물질을 사용하여 실리카 구조를 녹이는 단계;
 - c) 상기 단계 b)의 결과 물질을 산성물질에 침지시켜 처리한 후 건조하는 단계;
- 를 포함하는 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 단계 c)에서 사용되는 산성물질은 농도가 0.01M 내지 1M인 강산성 수용액인 것을 특징으로 하는 촉매.

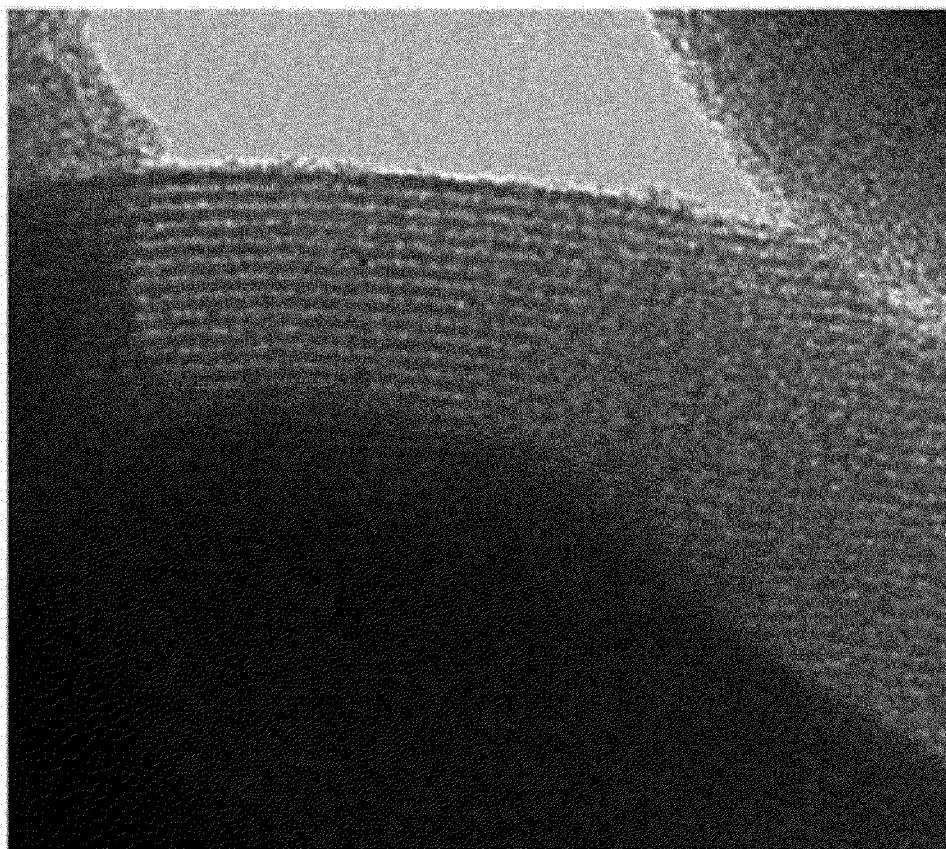
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 다공성 탄소 물질은 CMK-3인 것을 특징으로 하는 촉매.
- [청구항 10] 1) 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체에 촉매 전구체 용액을 함침하는 단계;
2) 상기 함침된 지지체를 건조하는 단계;
3) 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지할 때까지, 상기 단계 1) 및 2)를 반복하는 단계; 및
4) 상기 건조된 지지체를 소성하는 단계
를 포함하는, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 피서 트롭시 합성용 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 단계 1)에서, (i) 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않도록 친수성 처리가 되지 않은 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하거나, (ii) 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않을 정도로만 친수성 처리를 한 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하며,
이로 인해 기공 구속 효과(pore confinement effect)가 없는 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 형성되어 있지 아니한 피서 트롭시 합성용 촉매를 제조하는 것을 특징으로 하는 촉매 제조방법.
- [청구항 12] 메조포어의 평균 직경이 나노 스케일인 규칙적 구조의 다공성 탄소 물질 지지체에서, 기공 구속 효과(pore confinement effect)가 없는 외부 표면에는 금속 함유 촉매 입자가 형성되어 있지 아니하면서 기공 내 구속 효과를 발휘할 수 있는 크기의 금속 함유 촉매 입자를 함유한 피서 트롭시 합성용 촉매를 제조하는 방법으로서,
1) 상기 다공성 탄소 물질 지지체에 촉매 전구체 용액을 함침하는 단계;
2) 상기 함침된 지지체를 건조하는 단계;
3) 메조포어 내 금속 함유 촉매입자의 단면적이 메조포어 단면적의 85 % 내지 95%를 차지할 때까지, 상기 단계 1) 및 2)를 반복하는 단계; 및
4) 상기 건조된 지지체를 소성하는 단계 를 포함하되,
단계 1)에서, (i) 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않도록 친수성 처리가 되지 않은 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하거나, (ii) 다공성 탄소 물질 지지체의 외부 표면에 촉매 전구체 용액이 함침이 되지 않을 정도로만 친수성 처리를 한 다공성 탄소 물질 지지체를 사용하는 것을 특징으로 하는 촉매

- 제조방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 다공성 탄소 물질 지지체 내 기공은 나노채널을 형성하는 것이고,
단계 1)에서, 나노채널 형태의 기공 내에 촉매 전구체 용액의 함침은 나노채널의 모세관 힘 또는 나노채널 내 감압 또는 물리적 힘을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 촉매 제조 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, (ii)의 친수성 처리는 0.01M 내지 1M의 강산 수용액으로 다공성 탄소 물질 지지체를 처리하는 것을 특징으로 하는 촉매 제조 방법.
- [청구항 15] 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 피셔 트롭시 합성용 촉매.
- [청구항 16] 피셔 트롭시 합성반응을 이용하여 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서,
i) 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 피셔 트롭시 합성용 촉매 또는 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 피셔 트롭시 합성용 촉매를 피셔-트롭시 합성반응기에 적용하는 단계;
ii) 상기 촉매를 환원시켜 활성화시키는 단계; 및
iii) 상기 활성화된 피셔-트롭시 합성용 촉매에 의해 피셔-트롭시 합성반응을 수행하는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 17] 제16항에 있어서, iii) 단계는 200 내지 350°C, 반응 압력 5 내지 30kg/cm³, 공간속도 1000 - 10000 h⁻¹ 에서 수행되는 것인 제조방법.

[Fig. 1a]



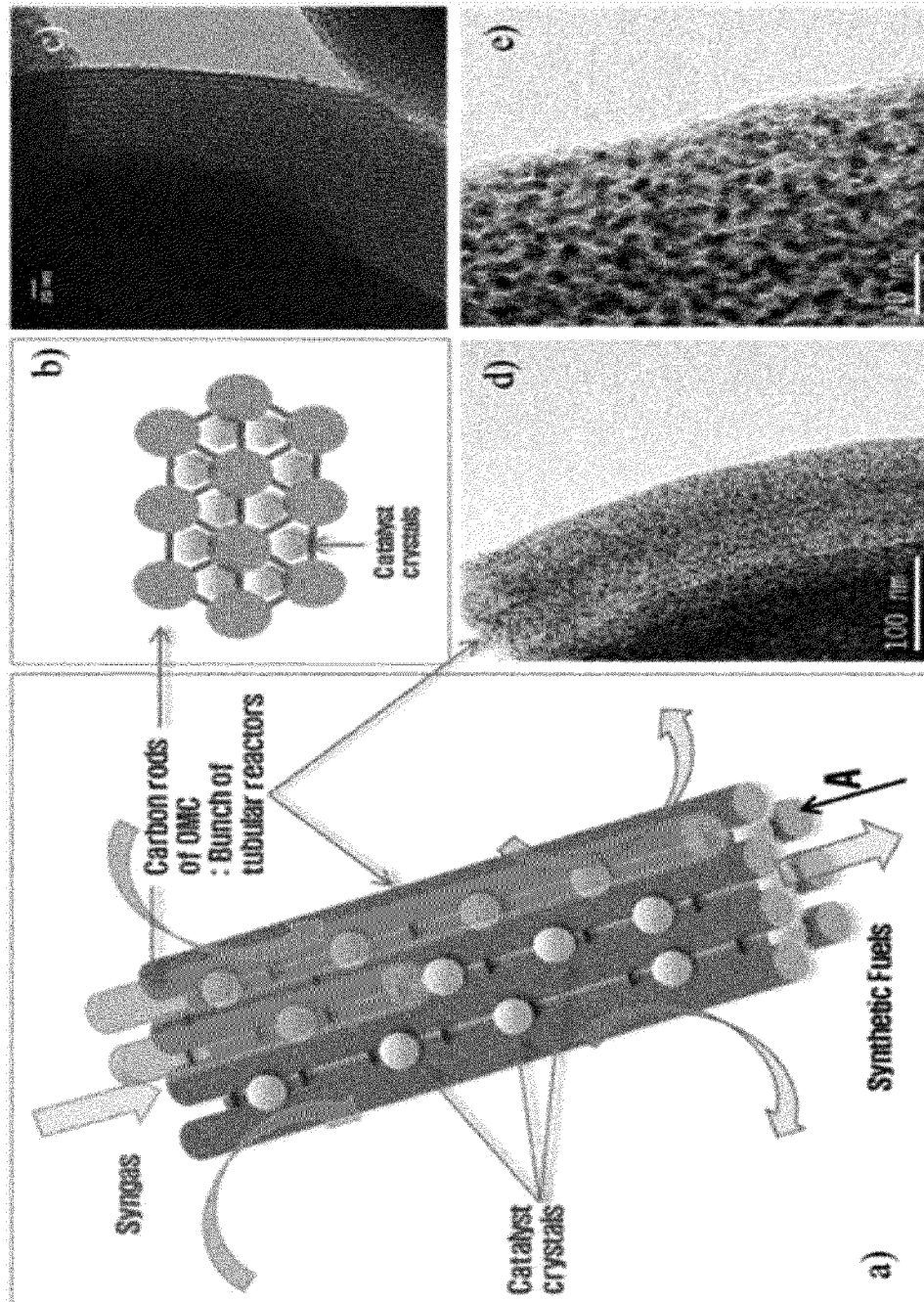
[Fig. 1b]



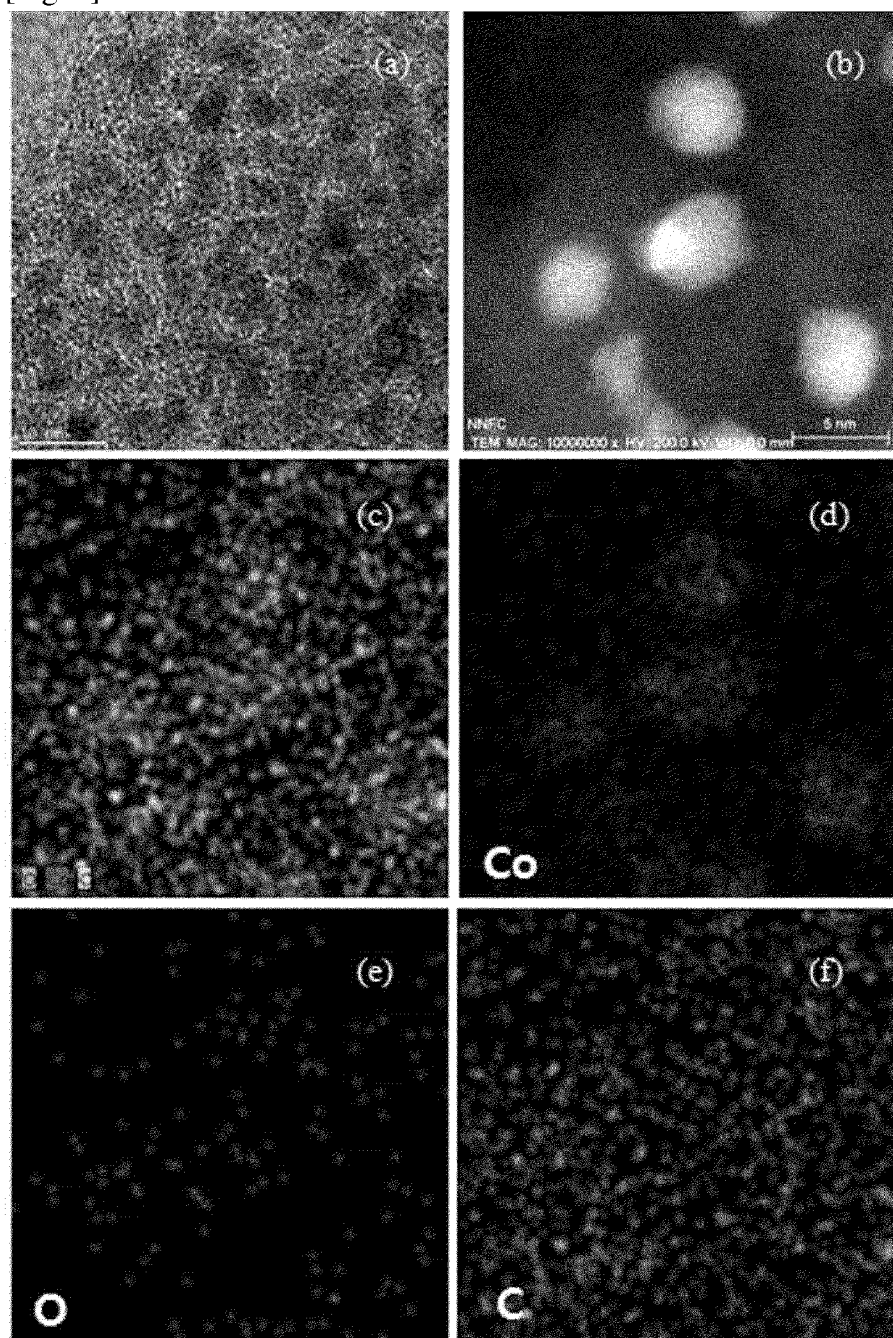
cmk-2.tif
cmk
Print Mag:19100x0.7mm

20nm
HV-100.0kV
Direct Mag:50000x
AMT Camera System

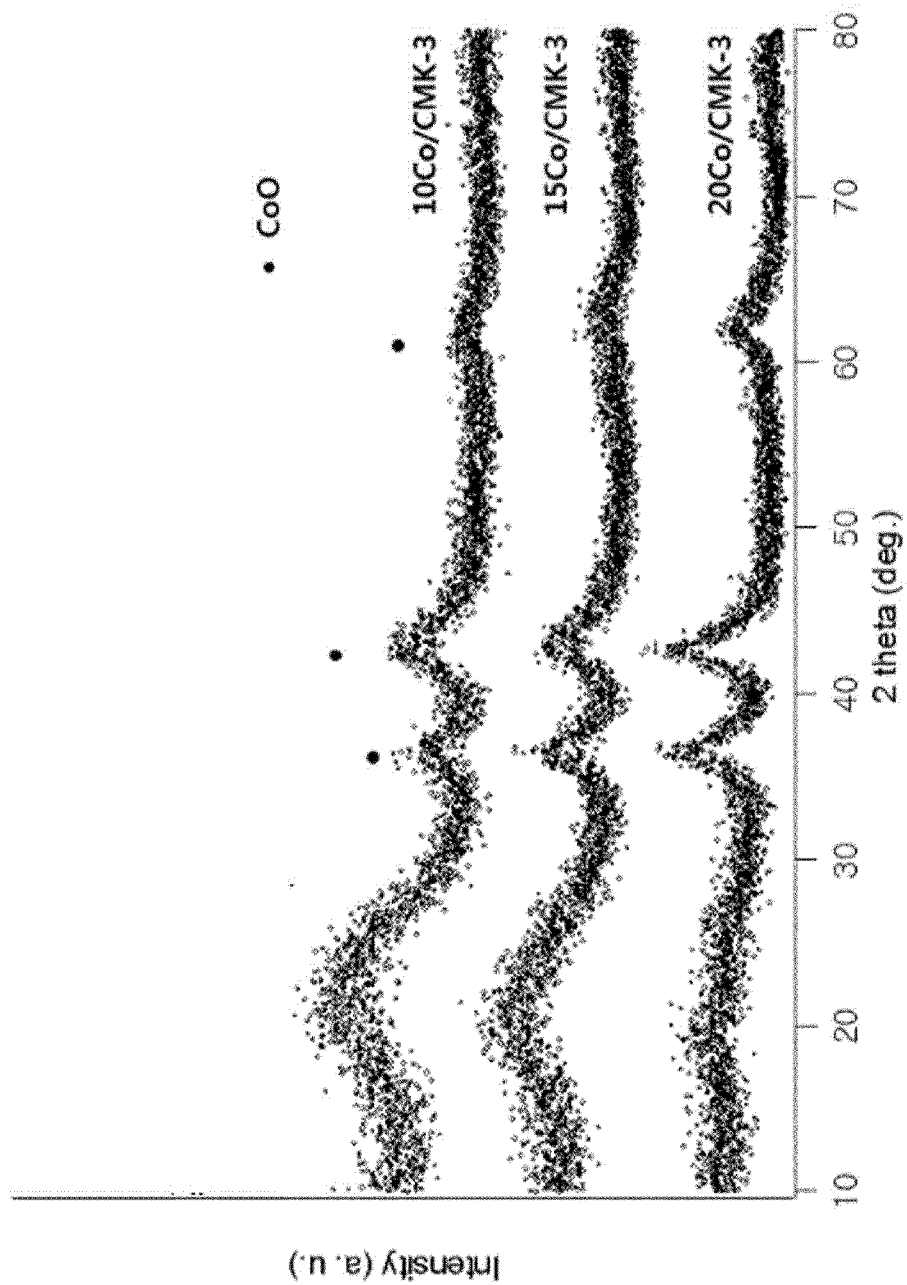
[Fig. 2]



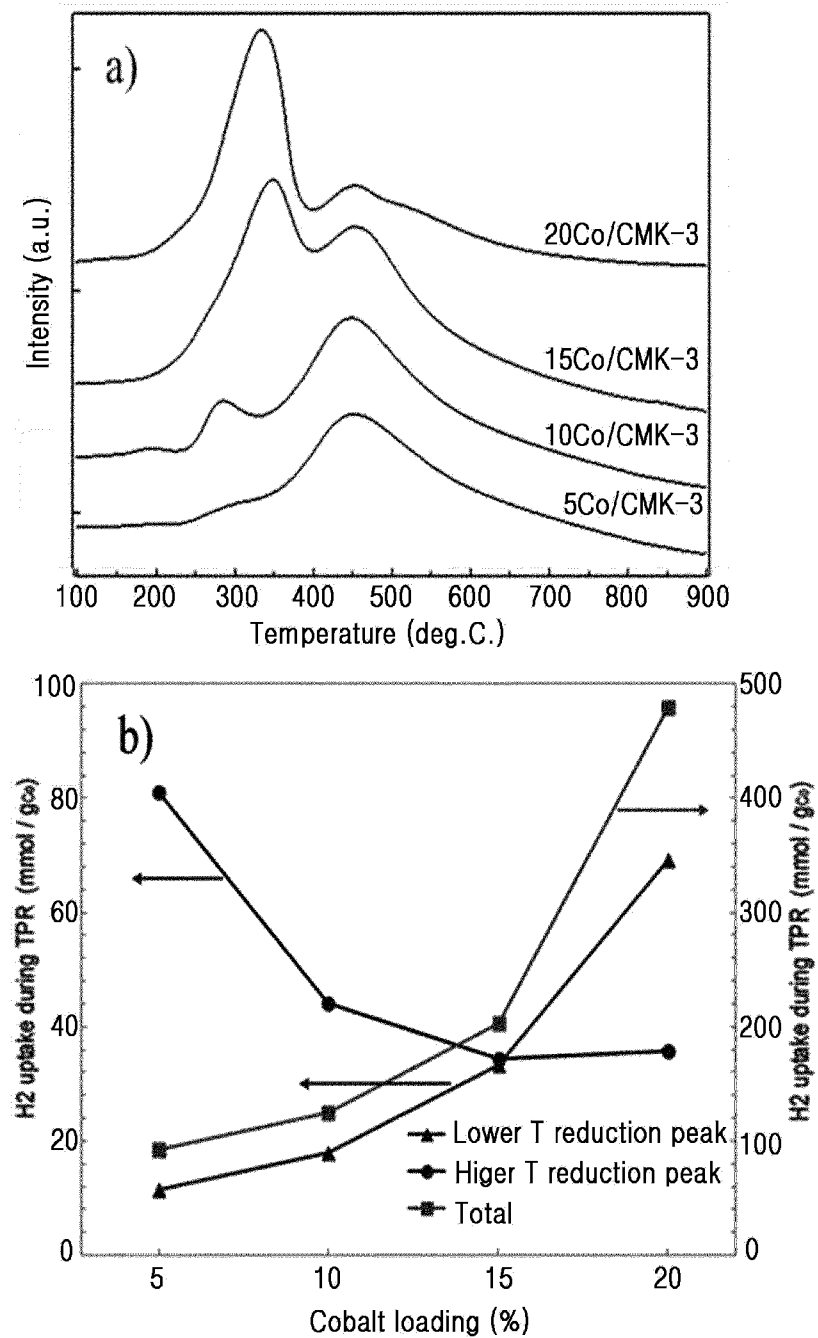
[Fig. 3]



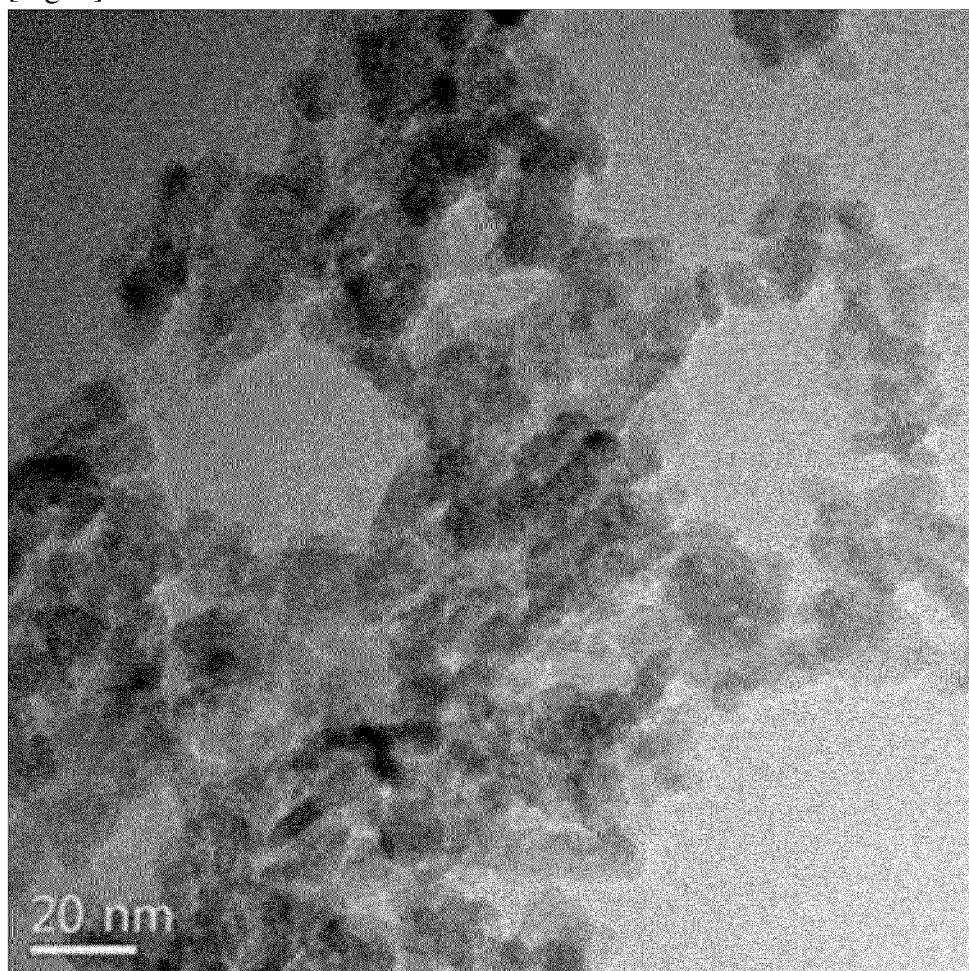
[Fig. 4]



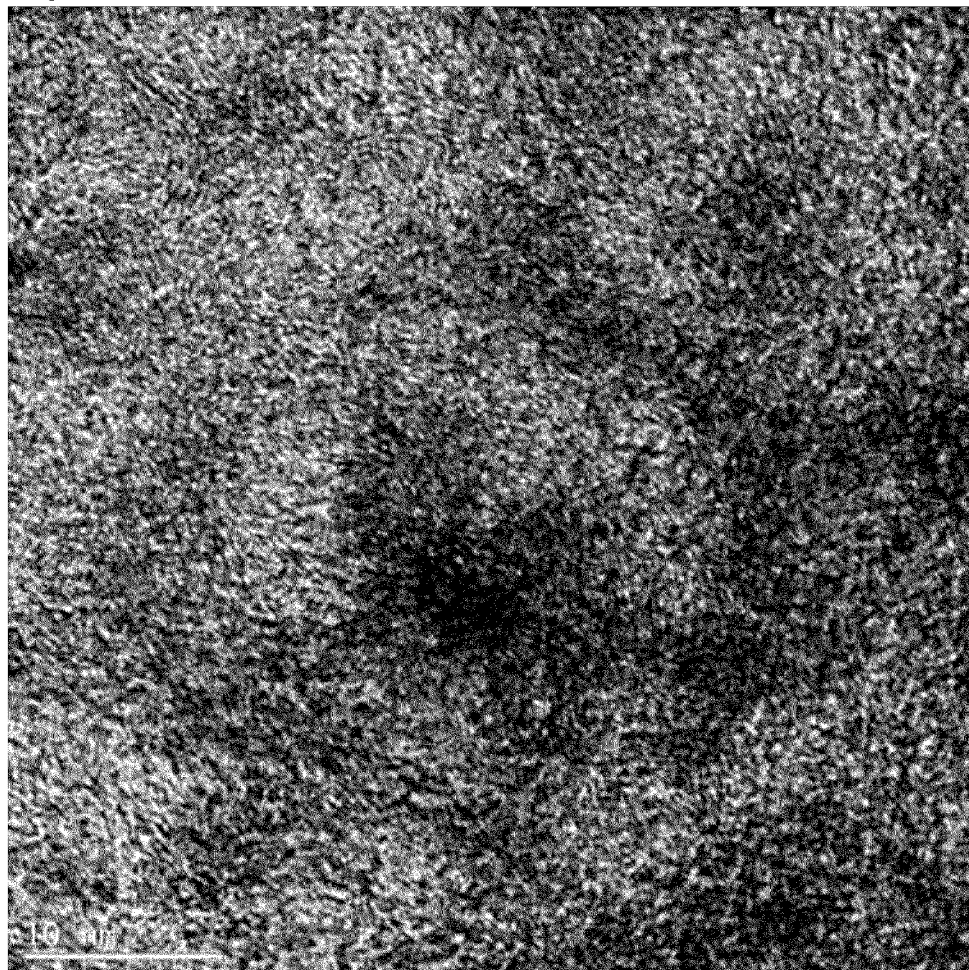
[Fig. 5]



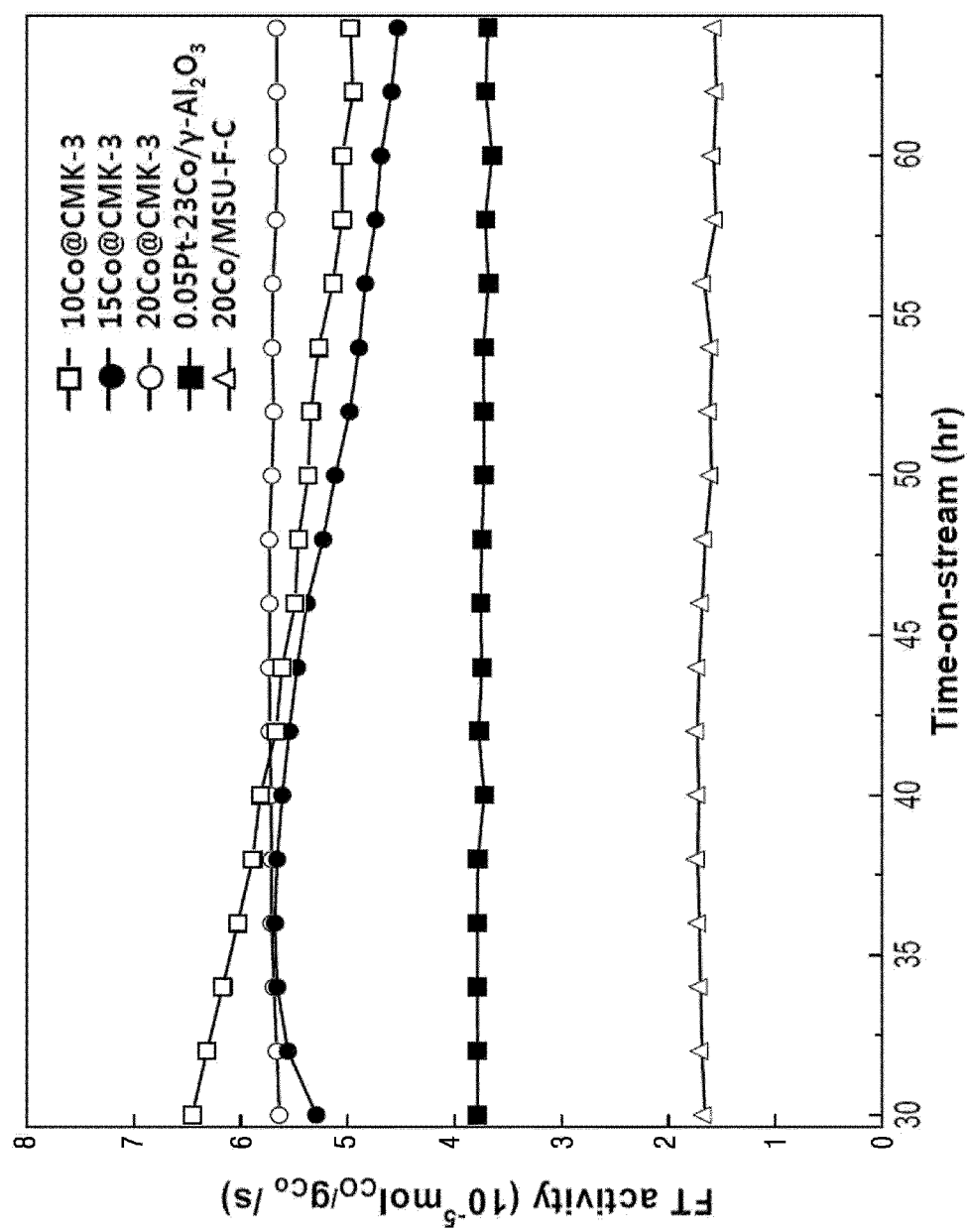
[Fig. 6]



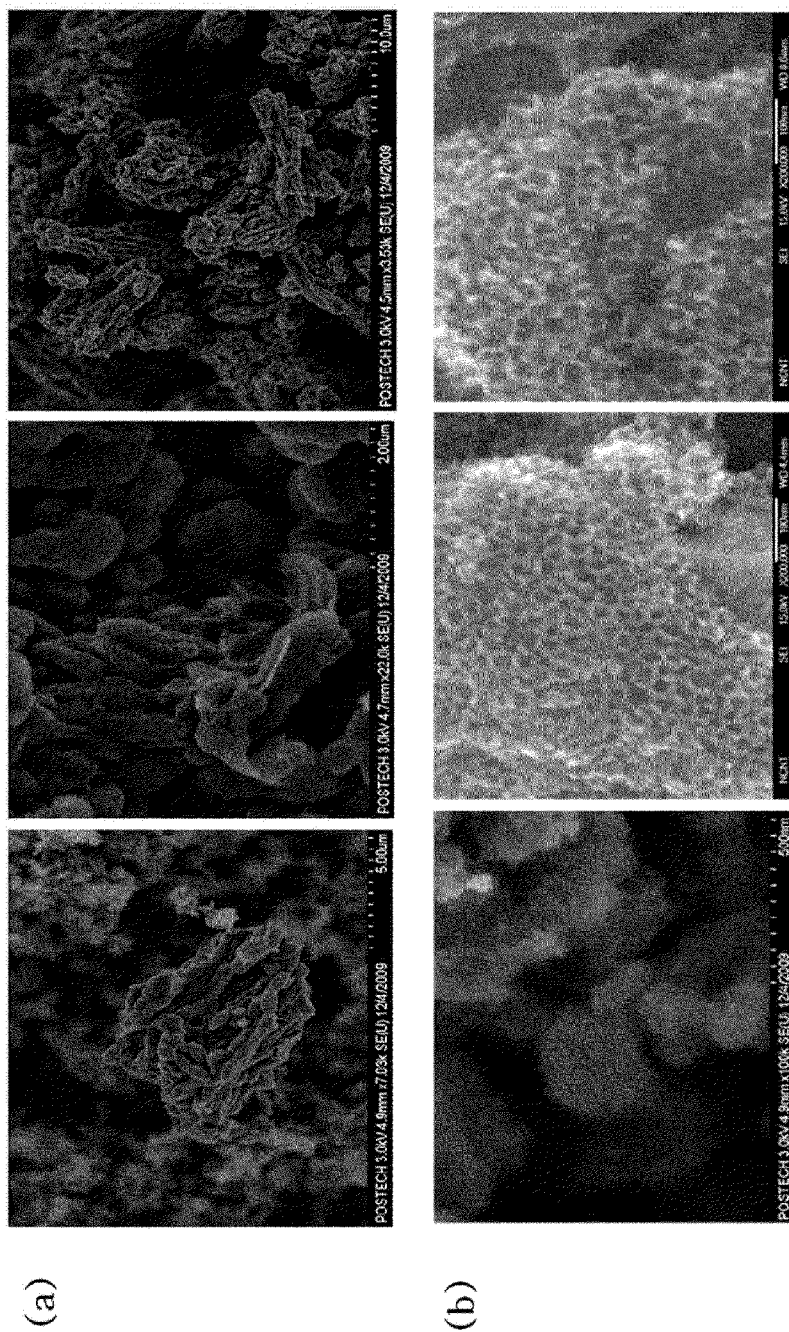
[Fig. 7]



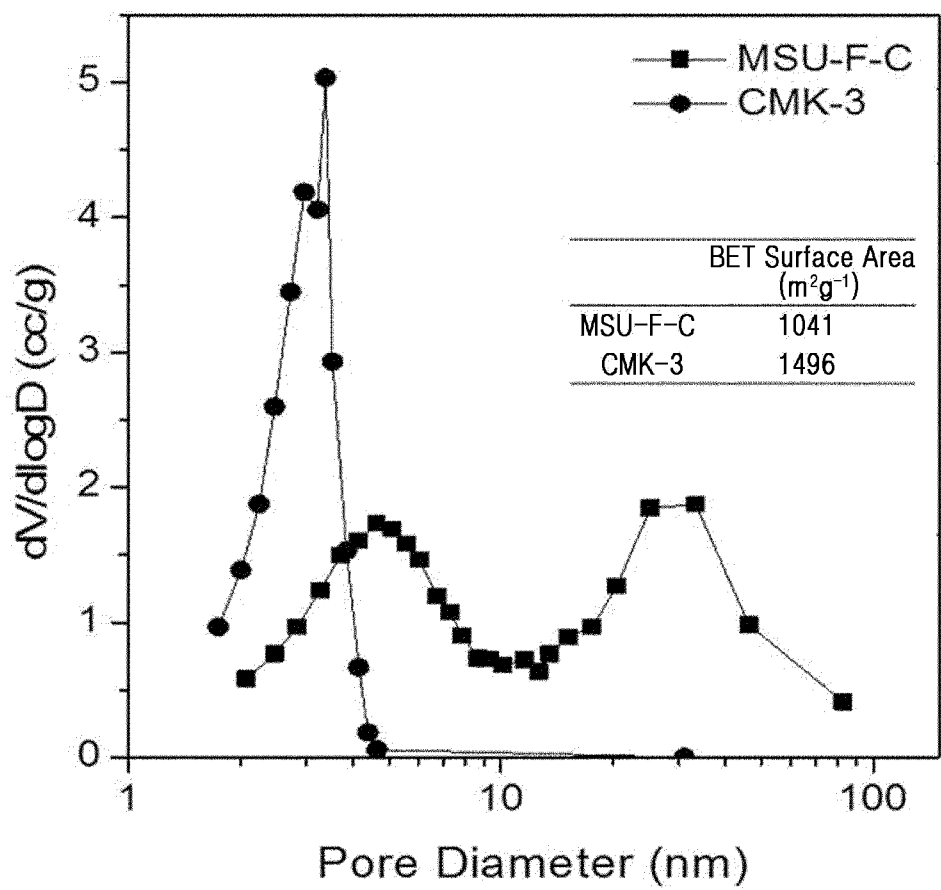
[Fig. 8]



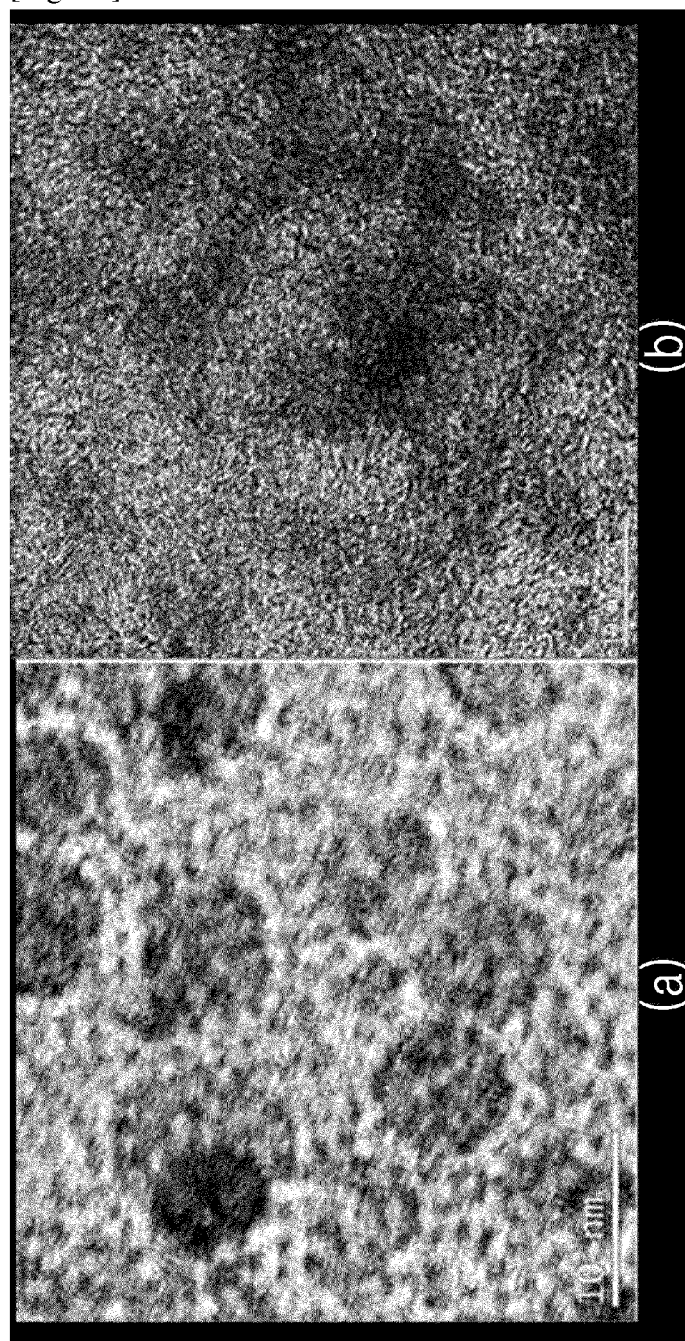
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007645

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/10(2006.01)i, C10G 2/00(2006.01)i, C07C 1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 35/10; C07C 1/06; B01J 35/04; C01B 31/02; B01J 23/30; C07C 1/04; C10G 2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: Fischer-Tropsch, mesoporous carbon(CMK-3), mesopore, nano, catalyst, porosity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YANG, YIFEI et al., "Fischer-Tropsch Synthesis over Ordered Mesoporous Carbon Supported Cobalt Catalysts: The Role of Amount of Carbon Precursor in Catalytic Performance", Catalysis Letters, 2012, vol. 142, pp. 195-204. (Published online 13 December 2011) See abstract; figure 2; page 196.	1-15
Y		16,17
Y	KR 10-2009-0038267 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 20 April 2009	16,17
A	See abstract; claims 1 and 9.	1-15
A	KR 10-2004-0073119 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 August 2004 See abstract; claims 1-38.	1-17
A	KR 10-2012-0072386 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 03 July 2012 See abstract; claims 1-10.	1-17
A	XIE, WEI et al., "Effect of catalyst confinement and pore size on Fischer-Tropsch synthesis over cobalt supported on carbon nanotubes", Science China Chemistry, September 2012, vol. 55, no. 9, pp. 1811-1818. See abstract.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 NOVEMBER 2013 (13.11.2013)

Date of mailing of the international search report

13 NOVEMBER 2013 (13.11.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/007645

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0038267 A	20/04/2009	EP 2197816 A2	23/06/2010
		WO 2009-051353 A2	23/04/2009
		WO 2009-051353 A3	04/06/2009
KR 10-2004-0073119 A	19/08/2004	CN 1315728 C0	16/05/2007
		CN 1521877 A	18/08/2004
		CN 1521877 C0	16/05/2007
		JP 04585773 B2	24/11/2010
		JP 2004-244311 A	02/09/2004
		US 2005-0036935 A1	17/02/2005
		US 6812187 B1	02/11/2004
		US 7718570 B2	18/05/2010
KR 10-2012-0072386 A	03/07/2012	CA 2774315 A1	05/05/2011
		EP 2495042 A1	05/09/2012
		JP 2013-508148 A	07/03/2013
		US 2012-0178974 A1	12/07/2012
		WO 2011-050691 A1	05/05/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 35/10(2006.01)i, C10G 2/00(2006.01)i, C07C 1/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 35/10; C07C 1/06; B01J 35/04; C01B 31/02; B01J 23/30; C07C 1/04; C10G 2/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: Fischer-Tropsch, 메조기공 탄소(CMK-3), 메조포어, 나노, 촉매, 다공

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	YANG, YIFEI et al., "Fischer-Tropsch Synthesis over Ordered Mesoporous Carbon Supported Cobalt Catalysts: The Role of Amount of Carbon Precursor in Catalytic Performance", Catalysis Letters, 2012, Vol. 142, pp. 195-204. (Published online 13 December 2011) 요약; 도면 2; 제196쪽 참조.	1-15
Y		16,17
Y	KR 10-2009-0038267 A (한국화학연구원) 2009.04.20. 요약; 청구항 1 및 9 참조.	16,17
A		1-15
A	KR 10-2004-0073119 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.08.19. 요약; 청구항 1-38 참조.	1-17
A	KR 10-2012-0072386 A (달리안 인스티튜트 오브 케미컬 파직스, 차이니즈 아카데미 오브 사이언스) 2012.07.03. 요약; 청구항 1-10 참조.	1-17
A	XIE, WEI et al., "Effect of catalyst confinement and pore size on Fischer-Tropsch synthesis over cobalt supported on carbon nanotubes", Science China Chemistry, September 2012, Vol. 55, No.9, pp. 1811-1818. 요약 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 11월 13일 (13.11.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 11월 13일 (13.11.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/007645

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0038267 A	2009/04/20	EP 2197816 A2 WO 2009-051353 A2 WO 2009-051353 A3	2010/06/23 2009/04/23 2009/06/04
KR 10-2004-0073119 A	2004/08/19	CN 1315728 C0 CN 1521877 A CN 1521877 C0 JP 04585773 B2 JP 2004-244311 A US 2005-0036935 A1 US 6812187 B1 US 7718570 B2	2007/05/16 2004/08/18 2007/05/16 2010/11/24 2004/09/02 2005/02/17 2004/11/02 2010/05/18
KR 10-2012-0072386 A	2012/07/03	CA 2774315 A1 EP 2495042 A1 JP 2013-508148 A US 2012-0178974 A1 WO 2011-050691 A1	2011/05/05 2012/09/05 2013/03/07 2012/07/12 2011/05/05