

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 11월 19일 (19.11.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/174785 A1

- (51) 국제특허분류:
B01J 23/745 (2006.01) *B01J 27/22* (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) *B01J 8/00* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/004906
- (22) 국제출원일: 2015년 5월 15일 (15.05.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0058772 2014년 5월 16일 (16.05.2014) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 박지찬 (PARK, Ji Chan); 302-781 대전시 서구 만년남로 8 101 동 805 호, Daejeon (KR). **권동현 (CHUN, Dong Hyun)**; 305-755 대전시 유성구 어은로 57 136 동 1008 호, Daejeon (KR). **정현 (JUNG, Heon)**; 305-340 대전시 유성구 대덕대로 541 번길 68 103 동 202 호, Daejeon (KR). **이호태 (LEE, Ho Tae)**; 305-734 대전시 유성구 덕명로 26 105 동 1001 호, Daejeon (KR). **양정일 (YANG, Jung Il)**; 305-707 대전시 유성구 가정로 43 105 동 1206 호, Daejeon (KR). **홍성준 (HONG, Sung Jun)**; 305-761 대전시 유성구 엑스포로 448 410 동 107 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **손민 (SON, Min)**; 135-855 서울시 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

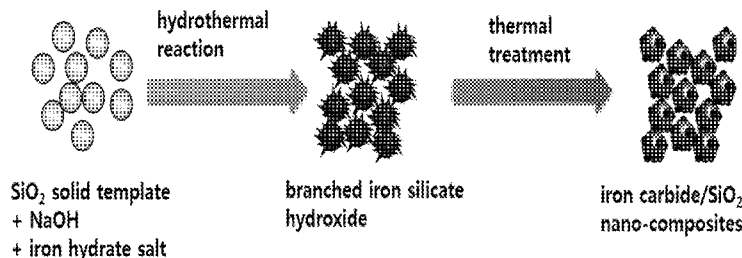
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

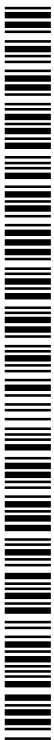
(54) Title: POROUS IRON-SILICATE WITH RADIALLY DEVELOPED BRANCH, AND IRON-CARBIDE/SILICA COMPOSITE CATALYST PREPARED THEREFROM

(54) 발명의 명칭 : 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트 및 이로부터 제조되는 철-카바이드 /실리카 복합 촉매



(57) Abstract: The present invention may provide an iron-carbide/silica composite catalyst that has high reactivity to a Fischer-Tropsch synthesis by firstly forming an iron-silicate structure of which the specific surface area is wide and pores are well-developed through a hydrothermal reaction of an iron salt with a silica particle having a nanostructure, and then activating the iron-silicate structure in a high temperature carbon monoxide atmosphere. When using the iron-carbide/silica composite catalyst according to the present invention in a Fischer-Tropsch synthesis reaction, it is possible to effectively prepare liquid hydrocarbon while exhibiting a high CO conversion rate and selectivity.

(57) 요약서: 본 발명은 나노 구조를 지니는 실리카 입자와 철염의 수열반응을 통해 비표면적 넓고 기공이 잘 발달되어진 철-실리케이트 구조체를 먼저 형성한 뒤 이를 다시 고온의 일산화탄소 분위기하에서 활성화시킴으로써 피셔-트롭쉬 합성에 대한 반응성이 큰 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 제공할 수 있다. 피셔-트롭쉬 합성 반응에 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합촉매를 이용하면 높은 CO 전환율 및 선택성을 발휘하면서 효과적으로 액체탄화수소를 제조할 수 있다.



WO 2015/174785 A1

명세서

발명의 명칭: 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트 및 이로부터 제조되는 철-카바이드/실리카 복합 촉매

기술분야

- [1] 본 발명은 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트 및 이로부터 제조되는 철-카바이드/실리카 복합 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매로서, 이를 이용하여 액체 탄화수소를 제조할 수 있다.

배경기술

- [2] 피셔-트롭쉬 (FT, Fischer-Tropsch) 합성반응은 1920년대 이미 독일의 화학자 Franz Fischer와 Hans Tropsch에 의해 개발된 기술로 아래의 화학식과 같이 합성가스(수소와 일산화탄소)로부터 합성연료(탄화수소)를 제조하는 기술이다.
- [3]
$$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{(2n+2)} + nH_2O$$
- [4] 이러한 피셔-트롭쉬 합성반응에서 코발트 및 철을 포함한 촉매가 주로 사용되는데, 적용되는 촉매의 종류에 따라 반응 온도 및 압력, 가스조성 등 그 반응조건이 결정된다.
- [5] 피셔-트롭쉬 합성반응은 크게 반응온도에 따라 200 ~ 250°C 에서 반응이 이루어지는 저온 FT반응(low temperature Fischer-Tropsch, LTFT)과 300~350 °C 에서 반응이 이루어지는 고온 피셔-트롭쉬 반응(high temperature Fischer-Tropsch, HTFT)으로 구분 될 수 있다(Andrei Y. Khodakov et al, Chem. Rev., 2007, 107, 1672).
- [6] 전통적으로, C₂ ~ C₄ 사이의 경질 올레핀(light olefin)과 가솔린 영역의 탄화수소 생성물의 합성에 유리한 고온 FT 반응의 경우 철 기반의 촉매를 많이 사용하는데, 철 촉매는 수성가스전이 반응(water gas shift reaction)에도 활성을 가지고 있어 수소 대 일산화탄소 합성가스 성분비가 1 ~ 2 내의 다양한 조성에서 사용이 가능하며, 불순 가스인 이산화탄소의 존재 하에서도 또한 사용이 가능한 장점이 있다.
- [7] 공업적으로 철 촉매는 가격이 저렴하면서도 황화합물에 의한 내피독성도 강해 석탄을 원료로 사용하여 액상 탄화수소 화합물을 만드는 CTL(coal-to-liquid) 공정과 같은 상용 FT 공정에 적용되어져 왔으며, 대표적인 상용 공정의 예로서 Sasol사에서 용해철(Fused Fe)로 된 철촉매를 사용한 Synthol 공정을 들 수 있다. 철계 촉매는 철계 탄화물(iron carbide)이 주요 활성종으로 알려져 있으며, 촉매의 성능을 높이기 위해 촉매 내 철계 탄화물의 양을 증가시키려는 연구들이 주로 수행되어 왔다. 그러나 철계 촉매는 활성조건에서 다양한 탄화물/산화물(수산화물) 구조가 복잡하게 형성되어 있기 때문에, 기존의 단순히 촉매 내 철계 탄화물의 양을 증가시키려는 연구로는 촉매의 성능을

향상시키는데 한계가 있었다.

- [8] 한편, 종래의 습식 담지법(Wetness impregnation)으로 철입자를 실리카에 담지하는 경우 20wt% 이상의 고농도로 균일하게 담지 하기가 힘들었고, 또 공침법(Co-precipitation)을 사용하여 철입자를 얻을 경우 그 입자가 크고 불규칙한 문제들이 발생하였다.
- [9] 또한, 종래 공침법이나 습식담지법을 사용하여 금속/실리카 촉매를 제조하는 경우, 금속 함량의 증가시 입자의 뭉침으로 인해 입자가 커지고 불균일 해지는 단점이 있으며 400 ~ 600°C 사이의 고온 소성과정에서 소결(sintering)이 쉽게 일어나는 단점을 가지고 있었다.
- [10]
- [11] 한편, 반응기를 컴팩트하게 설계하기 위해서는 담지 촉매의 활성 금속 함량이 높을수록 유리하다. 특히 피셔-트롭쉬 합성 반응 같은 경우 입자의 고담지와 300 °C 이상 온도에서의 고온 안정성이 요구되어 진다.
- [12] 이러한 열적 안정성 확보를 위해 최근 담지 촉매에서 지지체로 사용되는 다공성 실리카와 금속 활물질 사이에 혼성 구조체들의 개발이 이루어져 왔고, 코어-셸 구조 등 다양한 구조체로의 접근이 시도되기도 하였다(Park et al., J. Mater. Chem., 2010, 20, 1239 ~ 1246).
- [13] 최근에는 대한민국 특허 공개번호 제 10-2013-0045024호에서 가지형태의 금속-실리케이트를 활용하여 금속/실리카 촉매 담지체를 제조하는 방식이 개시되어 있다. 이러한 촉매는 고온 촉매 반응 사용 시 활성 금속을 높은 담지량으로 로딩할 수 있고 열적 안정성도 높아 성능면에서 효과적으로 볼수 있으나, 합성과정이 복잡하고 제조 시간이 오래 걸려 대량 생산이 힘들다는 단점이 있다.

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 환원된 금속성 입자를 활성 사이트로 이용하는 일반적 고온 촉매 반응과는 달리, 피셔-트롭쉬 반응의 경우 금속성 철이 활성 종이 아니라 철-카바이드가 활성종이다. 따라서, 본 발명은 열적으로 안정하면서도 활성 철 성분의 담지 함량이 높고 비표면적이 넓고 기공이 잘 발달되어, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매로 사용 시 고온, 고압의 반응 조건에서 안정하면서도 높은 CO 전환율 및 선택성을 발휘할 수 있는 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 제공하고자 한다.
- [16] 또한, 본 발명은 이러한 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 제조하기 위한 중간체로서, 합성과정이 간단하고 제조시간이 짧아 대량생산이 가능한 다공성 철-실리케이트를 제공하고자 한다.
- [17] 나아가, 본 발명은 본 발명에 따른 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트에서 활성화된 철-카바이드로 전환시킬 수 있는 최적화 공정을

제공하고자 한다.

[18]

과제 해결 수단

[19] 본 발명의 제1양태는 실리카 입자 및 철 수화물 염 함유 수용액을 수열반응시켜 실리카 입자의 구조가 변형틀로 사용되어 형성된, 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를 제공한다.

[20] 본 발명의 제2양태는 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트의 제조방법에 있어서, (i) 실리카 입자를 염기 시약과 함께 혼합한 실리카 용액을 가열하는 단계; (ii) 철 수화물 염 함유 수용액을 상기 가열된 실리카 용액에 주입하는 단계; (iii) 철 수화물 염과 실리카가 혼합된 용액을 고온 수열 반응을 통해 분해시켜 다공성 철-실리케이트를 형성시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

[21] 본 발명의 제3양태는 실리카 입자와 철 수화물 염 함유 수용액을 수열반응시켜 실리카 입자의 구조가 변형틀로 사용되어 형성된 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를, 고온 소성시켜 활성화된 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 제공한다.

[22] 본 발명의 제4양태는 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 본 발명의 제1양태에 따른 다공성 철-실리케이트 또는 본 발명의 제3양태에 따른 복합 촉매를 반응기에 적용하는 제1단계; 선택적으로, 일산화탄소 함유 분위기에서 철-카바이드/실리카 복합 촉매로 활성화시키는 제2단계; 및 활성화된 철-카바이드/실리카 복합 촉매 존재 하에, 합성가스에 대해 피셔-트롭쉬 합성 반응을 수행하는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

[23]

[24] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[25] 본 발명은, 나노미터 수준으로 형상이 조절된 실리카 구조체를 변형 틀로 사용하면 고표면적을 지니는 가지(branch) 형태의 철-실리케이트 구조체를 형성할 수 있다는 발견에 기초한 것이다.

[26] 따라서, 본 발명에 따라 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트는 실리카 입자 및 철 수화물 염 함유 수용액을 수열반응시켜 실리카 입자의 구조가 변형틀로 사용되어 형성된 것이 특징이다. 또한, 본 발명은 (나노) 실리카 입자와 철 수화물염의 수열반응을 통해 비표면적이 넓고 기공이 잘 발달된 가지형 철-실리케이트 입자를 쉽게 제조할 수 있는 것이 특징이다.

[27]

[28] 일구체예로, 본 발명에 따라 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트의 제조방법은

[29] (i) 실리카 입자를 염기 시약과 함께 혼합한 실리카 용액을 가열하는 단계;

- [30] (ii) 철 수화물 염 함유 수용액을 상기 가열된 실리카 용액에 주입하는 단계; 및
- [31] (iii) 철 수화물 염과 실리카가 혼합된 용액을 고온 수열 반응을 통해 분해시켜 다공성 철-실리케이트를 형성시키는 단계를 포함한다.
- [32] 본 발명에 따른 다공성 철-실리케이트의 제조방법은 (iv) 수열반응을 통해 얻어진 다공성 철-실리케이트를 원심 분리기로 회수 후 세척해 주는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [33]
- [34] 본 발명에서 사용되는 철 수화물은 물에 용해가 용이한 Iron(III) chloride hexahydrate, Iron(II) chloride tetrahydrate, Iron(III) nitrate nonahydrate, Iron(III) sulfate hydrate, Iron(II) perchlorate hydrate, Iron(II) sulfate hydrate, 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [35]
- [36] 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트 형성시, 실리카 입자는 구조 조촉매(structural promotor)로 지지체 역할을 할 수 있다. 따라서, 실리카 입자는 규칙적 형상을 지니는 나노 구조체일 수 있다.
- [37] 실리카 입자는 비다공성 입자 형태일 수도 있고, 표면적이 $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 $0.2 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 다공성 입자일 수 있다. 비다공성 실리카 입자는 stober 법에 의해 제조될 수 있다. 또한, 실리카 입자는 stober 법을 통해 합성 가능한 실리카 나노 비드, 실리카 줄, 메조기공을 가지는 실리카 구조체일 수 있다. 예컨대, 구형 형상을 지니는 stober법을 통해 합성 가능한 실리카 나노 비드(bead)나 Sigma Aldrich 사의 상용 실리카 나노 입자(LUDOX-AS 40) 뿐만 아니라, SBA-15(SBA=Santa Barbara), KIT-6(KIT=KAIST), HMS, MSU-F(MSU=Michigan state university), MCM-41(MCM=Mobil Composition of Matter), MSU-H, FDU-12(FDU=Fairleigh Dickinson University), MCF(mesocellular siliceous foam) 등의 메조기공을 가지는 다양한 실리카 구조체가 적용 될 수 있다.
- [38]
- [39] 가지가 잘 발달된 다공성 철-실리케이트 제조하기 위해서 철염은 실리카(SiO_2) 대비 0.3 당량 $\sim$ 2.8 당량일 수 있다.
- [40]
- [41] 본 발명에 따른 다공성 철-실리케이트는 실리카 입자 및 철 수화물 염 함유 수용액을 염기조건 하 수열반응시키는 것이 바람직하다.
- [42] 실리카를 보다 효과적으로 녹이기 위해서는 염기 분위기, 특히 강염기 분위기가 바람직하다. 염기 시약의 비제한적인 예로는 가격이 저렴하면서도 물에 용해가 잘 되는 수산화나트륨이 있으며, 고체 수산화 나트륨의 사용량은 실리카 무게 대비 0.5 $\sim$ 2 배일 수 있다. 가지 형상의 철-실리케이트 구조를 보다 잘 얻기 위해서는 1:1의 동일한 무게 비로 사용하는 것이 바람직하다.
- [43]
- [44] 수열 반응시 반응온도는 반응이 충분히 진행될 수 있도록 물의 끓는점까지

승온하는 것이 바람직하며, 이때, 반응 분위기는 공기 또는 질소 분위기일 수 있다.

[45] 예컨대, 충분한 수열반응이 진행될 수 있도록 수열 반응은 100°C 이상의 오일 배스(oil bath)를 이용한 중탕에서 반응물을 1 ~ 24시간 동안 환류(reflux)시켜 반응시킬 수 있다. 1시간 미만일 경우 반응이 완전히 진행되지 않으며, 24시간 초과 경우에는 추가 반응에도 특별히 더 이상 뚜렷한 변화가 없기 때문이다.

[46]

[47] 수열 반응 후 얻어진 다공성 철-실리케이트는 원심분리 과정을 통해 분리 회수할 수 있다. 이때, 원심분리 속도는 3,000 ~ 10,000rpm일 수 있으며, 분리시간은 10 ~ 100분일 수 있다.

[48] 침전된 입자는 물 또는 에탄올을 이용하여 세척 후 진공 또는 대기상태에서의 건조하여 분말 상태(powder)로 얻어 질 수 있다. 세척은 향후 입자의 용이한 건조를 위해 에탄올을 사용하는 것이 바람직하다.

[49]

[50] 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합 촉매는 실리카 입자와 철 수화물 염 함유 수용액을 수열반응시켜 실리카 입자의 구조가 변형틀로 사용되어 형성된 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를, 고온 소성으로 활성화시켜 형성된 것이다.

[51] 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합 촉매는 활성화 과정을 통해 형성된 철-카바이드 나노입자가 고농도로 실리카 지지체에 담지된 모폴로지를 갖는다.

[52] 철-카바이드/실리카 복합 촉매 제조시, 본 발명에 따라 비표면적이 넓고 기공이 잘 발달된 가지형 철-실리케이트 입자를 이용하면, 활성화 과정을 통해 열적 안정성이 우수한 철-카바이드/실리카 (나노) 복합 촉매를 쉽게 제조할 수 있고, 실리카 껍질에 담지된 철-카바이드 입자의 크기가 10 ~ 100 nm 수준으로 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 최적의 활성 및 선택성을 나타낼 수 있으며, 피셔-트롭쉬 반응용 촉매로서 활용 시 고온, 고압의 반응 조건에서 안정하면서도 우수한 반응결과를 얻을 수 있는 고담지 및 단분산된 철-카바이드/실리카 구조체를 제공할 수 있다.

[53]

[54] 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합 촉매는 본 발명에 따라 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를 일산화탄소 함유 분위기에서 활성화시켜 형성시킬 수 있다. 일산화탄소 분위기 하 고온 열처리를 통해 실리카 입자 외부 표면에 철-카바이드 나노입자들이 균일하게 박혀 있는 구조체를 얻을 수 있다. 예컨대, 본 발명에 따라 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를 튜브형 소성기에 주입한 후 일산화탄소 분위기에서 고온 열처리를 통해 철-카바이드/실리카 촉매로 변화시킬 수 있다.

[55] 본 발명에 따라 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를 철-카바이드/실리카 복합 촉매로 활성화하기 위한 소성 온도는 300°C ~ 500°C 일

수 있으며, 350 °C ~ 400 °C인 것이 바람직하다. 이때 열처리 온도는 산화철 성분 없이 충분히 철-카바이드로 환원될 수 있는 온도영역인 300°C 이상부터 적용할 수 있으며, 500°C 이상의 온도에서 열처리 시에는 입자간 뭉침이 발생할 수 있다.

[56] 소성시 기상 분위기는 철-실리케이트로부터 철-카바이드로 잘 변화될 수 있도록 순수 일산화탄소 분위기가 적합하나, 이산화탄소 또는 수소, 질소가 혼합된 혼합기체에서도 철-카바이드의 형성은 가능하다.

[57] 소성시간은 철-실리케이트 수화물 결정의 충분한 분해와 철-카바이드 입자의 결정화를 위해 1 ~ 48 시간이 바람직하다.

[58]

[59] 소성을 통해 활성화된 철-카바이드/실리카 촉매는 상온까지 식힌 후 산화방지용 패시베이션 유기용매에 담귀 유통 및 저장시 산화를 방지시킬 수 있다.

[60] 추후 피셔-트롭쉬 반응에 적용시 매우 중요한 단계로서, 활성화된 철-카바이드/실리카 복합 촉매의 안정화를 위한 패시베이션 과정은 촉매와 산소와의 반응을 차단해주는 역할을 하는 유기 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 이때 사용될 수 있는 유기 용매로는 에탄올, 미네랄 오일 등 다양한 용매를 쓸 수 있으며, 다만 촉매를 산화 및 변화시킬 수 있는 물은 사용하지 않는 것이 좋다. 패시베이션은 질소나 다른 불활성(inert) 가스 분위기에서 산소에 노출 되지 않도록 촉매를 유기 용매 내에 직접 담그는 과정을 통해 수행될 수 있으며, 추후 분석이나 반응기에 적용하기 위해서는 휘발이 쉬운 에탄올을 용매로 쓰는 것이 바람직하다.

[61]

[62] 한편, 철-카바이드/실리카 복합 촉매는 자성을 띠므로, 자석을 이용하여 패시베이션 용매로부터 쉽게 분리할 수 있다. 이와 같은 분리가 끝나면 진공 건조 과정을 통해 재 건조 하여 바로 사용하거나 진공 포장 또는 질소 포장하여 보관할 수 있다.

[63]

[64] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 철-카바이드/실리카 나노촉매 제조에 대한 모식도이고, 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고효율 철-카바이드 나노입자가 담지된 철-카바이드/실리카 촉매 제조에 대한 공정 순서도이다.

[65] 도시된 바와 같이 나노 구조를 지니는 실리카 입자와 철염의 수열반응을 통해 형성된 철-실리케이트 구조체를 고온의 일산화탄소 분위기하에서 활성화시켜 피셔-트롭쉬 합성에 대한 반응성이 큰 철-카바이드 상으로 된 촉매는 열적으로 안정하면서도 철입자의 담지 함량이 높다. 이를 위해 제조 과정에서 나노미터 수준으로 형상이 조절된 실리카 구조체를 변형 틀로 사용하여 고표면적을 지니는 가지(branch) 형태의 철-실리케이트 구조체를 형성한 후, 고온 조건에서 다시 일산화탄소 가스로 활성화하여 철-카바이드 상의 촉매를 얻게 된다.

- [66] 도 2에 도시된 바와 같이 본 발명의 일실시예에 따른 철-카바이드/실리카 촉매의 제조방법은,
- [67] (i) 고체인 실리카 나노 구조체를 염기성 시약인 수산화나트륨(NaOH)과 함께 플라스크에 넣고 가열해주는 단계(S100);
- [68] (ii) 따로 철 수화물 염을 물에 녹인 용액을 미리 가열해 놓은 실리카 용액에 주입하는 단계(S200);
- [69] (iii) 철염과 실리카가 혼합된 용액을 대기 분위기에서 고온 수열 반응을 통해 분해시키는 단계(S300);
- [70] (iv) 수열반응을 통해 얻어진 철-실리케이트 결정을 원심 분리기로 회수 후 세척해 주는 단계(S400);
- [71] (v) 세척 후 건조된 철-실리케이트 분말을 일산화탄소 분위기 하에서 고온 소성시켜 활성 철-카바이드/실리카 촉매를 얻는 단계(S500);
- [72] (vi) 소성된 촉매를 상온까지 식힌 후 용매를 사용하여 패시베이션시켜 산화를 방지하는 단계(S600); 및
- [73] (vii) 용매에 담겨진 철-카바이드/실리카 촉매를 자석을 사용하여 분리하여 건조해 주는 단계(S700);를 포함할 수 있다.
- [74]
- [75] 본 발명에 따라 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법은
- [76] 본 발명에 따른 다공성 철-실리케이트 또는 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 반응기에 적용하는 제1단계;
- [77] 선택적으로, 일산화탄소 함유 분위기에서 철-카바이드/실리카 복합 촉매로 활성화시키는 제2단계; 및
- [78] 활성화된 철-카바이드/실리카 복합 촉매 존재 하에, 합성가스에 대해 피셔-트로프쉬 합성 반응을 수행하는 제3단계를 포함한다.
- [79]
- [80] 일반적으로 피셔-트로프쉬 합성을 위한 반응기 형태로는 고정층 반응기(Fixed bed reactor), 슬러리 버블 컬럼 반응기(Slurry bubble column reactor, SBCR), 및 유동층 반응기(Fluidized bed reactor)가 있다. 예컨대, 튜브형 고정층 반응기에 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 담지 촉매를 적용한 후, 합성가스를 주입하여 피셔-트로프쉬 합성반응을 수행하여 액체탄화수소를 제조할 수 있다.
- [81] 한편, 본 발명에 따른 다공성 철-실리케이트를 반응기에 적용한 후, 일산화탄소 함유 분위기에서 철-카바이드/실리카 복합 촉매로 활성화시키고, 피셔-트로프쉬 합성반응을 수행하여 액체탄화수소를 제조할 수 있다. 활성화시 열처리 온도 범위는 활성 철-카바이드 형태인 Hagg-carbide 가 잘 형성될 수 있는 350 ~ 400°C 범위가 보다 바람직하다.
- [82] 합성가스는 일산화탄소와 수소, 또는 일산화탄소와 수소에 불활성 기체, 메탄 및 이산화탄소로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 불순물이 혼합된 것일 수 있다.

- [83] 합성가스는 H_2/CO 가 0.7 내지 1이 되도록 조절한 것을 사용할 수 있다. 만일 H_2/CO 가 0.7 미만이면 C_{5+} 생산성이 감소할 수 있고 H_2/CO 가 1 초과이면 C_{5+} 선택성과 C_{5+} 생산성이 감소할 수 있다. 일산화탄소와 수소의 부피비를 1:1의 비율로 사용하는 것이 생성물의 수득을 측면에서 좋다.
- [84] 제3단계에서 합성가스는 공간속도(GHSV, gas hourly space velocity)가 3.0 ~ 42.0 NL/g(cat)/hr인 범위 내에서 반응기에 주입할 수 있다. 상기 공간속도 보다 미만일 경우에도 반응 진행에는 큰 무리가 없으나 액체탄화수소의 단위시간당 생산성이 낮은 문제가 발생하며 상기 공간속도 보다 많은 합성가스를 주입할 경우 일산화탄소의 전환율이 감소할 수 있다.
- [85] 제3단계의 반응온도는 250 ~ 350°C인 것이 바람직하다. 일산화탄소의 전환율을 높이고 액체탄화수소의 수득률을 늘리기 위해 300 ~ 350°C 사이에서 진행하는 것이 더욱 바람직하다. 반응 압력은 1 내지 3 MPa일 수 있다.

[86]

- [87] 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 피셔-트롭쉬 합성 반응에 적용 시, 300°C 이상의 고온 조건에서 일산화탄소의 전환율이 매우 높으면서, 메탄에 대한 낮은 선택도와 C_{5+} 이상의 액체탄화수소에 대한 높은 선택도를 발휘한다.

[88]

발명의 효과

- [89] 본 발명은 (나노) 실리카 입자와 철 수화물염의 수열반응을 통해 비표면적이 넓고 기공이 잘 발달된 다공성 철-실리케이트를 쉽게 제조할 수 있다는 장점과,
- [90] 추가적인 활성화 과정을 통해 형성된 철-카바이드 나노입자가 고농도로 실리카 지지체에 담지된 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매를 합성 할 수 있다는 장점과,
- [91] 비표면적이 넓고 기공이 잘 발달된 다공성 철-실리케이트를 활성화시켜 얻은 철-카바이드/실리카 복합 촉매의 (나노) 구조는 열적으로 매우 안정하며 실리카 껍질에 담지된 철-카바이드 입자의 크기가 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 최적의 활성 및 선택성을 나타낼 수 있는 10 ~ 100 nm 사이이므로 촉매로서 매우 적합하다는 장점과,
- [92] 실제 피셔-트롭쉬 합성 반응에 적용 시, 300°C 이상의 고온 조건에서 일산화탄소의 전환율이 매우 높으면서, 메탄에 대한 낮은 선택도와 C_{5+} 이상의 액체탄화수소에 대한 높은 선택도를 가진다는 장점을 가진다.
- [93] 따라서, 본 발명에 따른 철-카바이드/실리카 복합 촉매는 피셔-트롭쉬 반응의 우수한 촉매로서 상용 공정까지 적용될 수 있으며 산업상 그 이용이 크게 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [94] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용

철-카바이드/실리카 나노 촉매 제조에 대한 모식도이다.

[95] 도 2는 본 발명의 일실시에 따른 고효성 철-카바이드 나노입자가 담지된 철-카바이드/실리카 촉매 제조에 대한 공정 순서도이다.

[96] 도 3은 stober법으로 제조된 실리카 나노 비드 지지체의 SEM 이미지(a, b), 이를 기반으로 얻은 다공성 철-실리케이트의 TEM 이미지(c-d) 및 XRD 스펙트럼(e)도이다.

[97] 도 4는 철염을 실리카 대비 1.4 당량 이용한 철-실리케이트 입자의 저배율 (a) 및 고배율(b) TEM 이미지이다.

[98] 도 5는 철염을 실리카 대비 2.8 당량 이용한 철-실리케이트 입자의 저배율 (a) 및 고배율(b) TEM 이미지이다.

[99] 도 6은 다공성 실리카 MCF 구조체(a) 및 이를 기반으로 얻은 철-실리케이트 입자(b)의 TEM 이미지이다.

[100] 도 7은 상용 LUDOX 실리카 입자를 이용한 철-실리케이트 입자의 저배율(a) 및 고배율(b) TEM 이미지이다.

[101] 도 8은 실리카 나노 비드 지지체 및 질산철 수화물 염을 이용하여 제조된 철-실리케이트 입자의 저배율(a) 및 고배율(b) TEM 이미지이다.

[102] 도 9는 실리카 나노 비드 지지체 및 황산철 수화물 염을 이용하여 제조된 철-실리케이트 입자의 저배율(a) 및 고배율(b) TEM 이미지이다.

[103] 도 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 철-실리케이트 분말을 이용하여 활성화시킨 철-카바이드/실리카 촉매의 TEM 이미지(a, b) 및 XRD 스펙트럼(c)이다.

[104] 도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 철-실리케이트 분말을 이용하여 활성화시킨 철-카바이드/실리카 촉매의 TEM 이미지이다.

[105] 도 12은 본 발명의 실시예 6에 따른 철-카바이드/실리카 촉매를 이용한 피셔-트로프쉬 합성 반응시의 시간대 별 일산화탄소 전환율이다.

[106] 도 13는 본 발명의 실시예 6에 따른 철-카바이드/실리카 촉매에 대한 시간대 별 생성물 선택도이다.

[107]

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[109]

[110] [실시예 1] 실리카 나노 비드를 이용한 가지형 철-실리케이트 구조체 합성
[111] 실리카 지지체로 사용될 수 있는 실리카 나노입자는 잘 알려진 stober 법을 이용하여 제조하였다.

[112] 먼저 실리카 구형입자를 얻기 위해 1L 에탄올과 80mL의 증류수가 포함된 용액에 40 mL의 수산화암모늄 용액(28%)과 100 mL의

테트라에틸오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate: TEOS)를 추가로 넣고 2시간 동안 교반하였다. 2시간 이후 얻어진 실리카 입자는 원심 분리를 통해 침전 후 에탄올에서 분산시켜 사용하였다. 세척 후에도 소량 잔류될 수 있는 암모니아를 최소화하기 위해 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다. 세척된 실리카 입자는 진공오븐을 이용하여 50°C로 설정된 오븐에서 충분히 건조하였다.

[113] 얻어진 실리카 입자의 주사전자현미경(scanning electron microscopy: SEM) 이미지를 도 3의 (a), (b)에 나타내었다. 상기 분석결과로부터 220 nm 크기의 실리카 입자들이 생성됨을 확인 할 수 있었다.

[114] 다음으로, 증류수 70mL와 1.0g의 수산화나트륨 그리고 얻어진 실리카 입자 1.0g(16.6mmol)을 함께 250mL 짜리 2neck의 둥근 바닥 플라스크에 넣고 교반해 주면서 대기 분위기 하에서 100 °C까지 승온하였다. 이후, 증류수 30mL에 2.3(11.6mmol)g의 염화철 수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 넣고 미리 녹여 준비한 용액을 100 °C까지 승온한 실리카 용액에 주입하여 5시간 동안 환류(reflux)해 주었다.

[115] 5시간 이후 상온까지 온도를 내려 반응을 종료 시킨 후, 식혀진 콜로이드 용액은 10,000 rpm에서 30분간의 원심분리를 통해 침전시켜 주었고, 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다.

[116] 이를 통해 얻어진 투과전자현미경(Transmission electron microscopy: TEM) 이미지 및 XRD 분석결과를 각각 도 3의 (c), (d) 및 (e)에 나타내었다. 상기 분석결과로부터 염기조건하 수열반응 과정 동안 실리카와 철염이 반응하여 가지형 철-실리케이트 구조체로 변환됨을 확인 할 수 있었다.

[117]

[118] [참조예 1] 증가된 철염에 따른 형상 변화

[119] 사용된 염화철 수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)의 양을 각각 4.6g(23.1mmol) 및 9.3(46.8mmol)으로 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 모두 동일한 과정에서 실험을 진행하였다.

[120] 실험결과 실리카 대비 1.4 당량(equivalent)의 철염을 사용할 때까지는 철-실리케이트 입자에서 도 4의 (b)와 같이 가지형구조가 어느정도 유지된 반면 2.8당량으로 철염의 양을 실리카 대비 크게 증가 시켜 반응할 시에는 도 5에서 볼 수 있듯이 가지형 구조가 무너지고 입자들이 뭉쳐진 곳들이 일부 발견되었다.

[121]

[122] [실시예 2] 다공성 실리카 MCF 구조체를 이용한 가지형 철-실리케이트 구조체 합성

[123] 실리카 지지체로 다공성 실리카 MCF를 얻기 위해 우선 Pluronic P123($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}$, Aldrich) 8.0g을 증류수 300g에 녹여 잘 분산시켰다. 이 용액에 1,3,5-Trimethylbenzene(TMB 또는 mesitylene) 12g과 1.6M HCl 300g을 넣고 1시간 동안 50°C에서 교반 시켰다. 이후 TEOS 17.7 g을 추가하여 50°C 에서 20 시간 동안 더 교반 한 후, 폴리프로필렌(P.P) 용기에 옮겨 마개를 막은 다음 100 °C로

설정된 오븐에 넣고 24 시간 동안 숙성시켰다. 숙성 후 상온까지 식힌 다음, 증류수, 에탄올, 아세톤 순으로 세척하고 상온에서 건조시켰다. 최종적으로, 얻어진 흰색 분말을 대기 분위기하 500 °C에서 8시간 동안 소성시켜 MCF를 합성하였다. 얻어진 MCF의 구조는 도 6의 (a)에 나타내어진 TEM 이미지를 통해 그 기공 형성 정도를 분석할 수 있었고, 30 nm 수준의 기공이 잘 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

- [124] 다음으로, 가지형 철-실리케이트 입자를 얻기 위해 증류수 70mL 와 1.0g 의 수산화나트륨 그리고 얻어진 MCF 분말 1.0g을 함께 250mL 짜리 2neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 교반 해 주면서 대기 분위기 하에서 100 °C까지 승온하였다. 이후, 증류수 30mL에 2.3 g의 염화철 수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 넣고 미리 녹여 준비한 용액을 100 °C까지 승온한 실리카 용액에 주입하여 5시간 동안 환류(reflux)해 주었다. 5시간 이후 상온까지 온도를 내려 반응을 종료시킨 후, 식혀진 콜로이드 용액은 10,000 rpm에서 30분간의 원심분리를 통해 침전시켜 주었고, 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다. 이를 통해 얻어진 철-실리케이트 입자의 TEM 이미지를 도 6의 (b)에 나타내었다.
- [125] 상기 분석결과로부터 염기조건하 수열반응 과정 동안 MCF와 철염이 반응하여 가지형 철-실리케이트 구조체로 변환됨을 확인 할 수 있었다.

[126]

[127] [실시예 3] 상용 실리카 졸을 이용한 가지형 철-실리케이트 구조체 합성

[128] 증류수 70mL와 1.0g의 수산화나트륨 그리고 Sigma Aldrich 사에서 판매중인 Ludox AS-40(40 wt.% suspension in H_2O) 용액 2.5mL(SiO_2 1g)을 함께 250mL 짜리 2neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 교반해 주면서 대기 분위기하에서 100 °C까지 승온하였다. 이후, 증류수 30mL에 2.3 g의 염화철 수화물($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)을 넣고 미리 녹여 준비한 용액을 100 °C까지 승온한 실리카 용액에 주입하여 5시간 동안 환류(reflux)해 주었다. 5시간 이후 상온까지 온도를 내려 반응을 종료 시킨 후, 식혀진 콜로이드 용액은 10,000 rpm에서 30분간의 원심 분리를 통해 침전시켜 주었고, 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다.

[129] 이를 통해 얻어진 철-실리케이트 입자의 TEM 이미지를 도 7의 (a), (b)에 나타내었다. 상기 분석결과로부터 염기조건하 수열반응 과정 동안 MCF와 철염이 반응하여 가지형 철-실리케이트 구조체로 변환됨을 확인 할 수 있었다.

[130]

[131] [실시예 4] 질산철 수화물 염을 이용한 가지형 철-실리케이트 구조체 합성

[132] 증류수 70mL 와 1.0g 의 수산화나트륨 그리고 실시예 1의 stober 방법을 통해 제조된 220 nm 수준의 실리카 입자 1.0g을 함께 250mL 짜리 2neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 교반해 주면서 대기 분위기 하에서 100 °C까지 승온 하였다. 이후, 증류수 30mL에 실시예 1 내지 3에서 사용했던 염화철 수화물 염을 대신하여 2.9 g(7.2 mmol)의 질산철 수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)염을 넣고 미리 녹여 준비한 용액을 100 °C까지 승온한 실리카 용액에 주입하여 5시간 동안

환류(reflux)해 주었다. 5시간 이후 상온까지 온도를 내려 반응을 종료 시킨 후, 식혀진 콜로이드 용액은 10,000 rpm에서 30분간의 원심 분리를 통해 침전시켜 주었고, 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다.

- [133] 이를 통해 얻어진 철-실리케이트 입자의 TEM 이미지를 도 8에 나타내었다. 상기 분석결과로부터 염기조건하 수열반응 과정 동안 실리카 입자와 철염이 반응하여 가지형 철-실리케이트 구조체로 변환됨을 확인 할 수 있었다.

[134]

- [135] [실시에 5] 황산철 수화물 염($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 이용한 가지형 철-실리케이트 구조체 합성

- [136] 증류수 70mL와 1.0g의 수산화나트륨 그리고 실시에 1의 stober 방법을 통해 제조된 220 nm 수준의 실리카 입자 1.0g을 함께 250mL 짜리 2neck 둥근 바닥 플라스크에 넣고 교반해 주면서 대기 분위기하에서 100 °C까지 승온 하였다. 이후, 증류수 30mL에 2.0 g(7.2mmol)의 황산철 수화물($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을 넣고 미리 녹여 준비한 용액을 100 °C까지 승온한 실리카 용액에 주입하여 5시간 동안 환류(reflux)해 주었다. 5시간 이후 상온까지 온도를 내려 반응을 종료 시킨 후, 식혀진 콜로이드 용액은 10,000 rpm에서 30분간의 원심 분리를 통해 침전시켜 주었고, 에탄올을 이용하여 분산-침전 과정을 반복하여 2번 이상 세척하였다.

- [137] 이를 통해 얻어진 철-실리케이트 입자의 TEM 이미지를 도 9에 나타내었다. 상기 분석결과로부터 염기조건하 수열반응 과정 동안 실리카 입자와 철염이 반응하여 가지형 철-실리케이트 구조체로 변환됨을 확인 할 수 있었다.

[138]

- [139] [실시에 6] 철-카바이드/실리카 촉매의 제조

- [140] 실시에 1의 실리카 비드를 통해 합성된 철-실리케이트 분말을 튜브형 소성오븐을 이용하여 일산화탄소 분위기하 400°C에서 4시간(상압, 유속 200 mL/min) 동안 열처리를 통해 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 얻을 수 있었다.

- [141] 그 결과 400°C에서 열처리한 경우 도 10의 a, b에서 나타난 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이, 20 ~ 40 nm 사이의 작은 철-카바이드 입자가 실리카에 담지되어 있음을 확인할 수 있었다. 최종적으로 얻어진 촉매 샘플의 경우 철 성분 함량을 분석을 위한 ICP(Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry) 측정 결과에서 Fe의 경우 그 함량이 약 21wt%로 나타났다.

[142]

- [143] [실시에 7] 철-카바이드/실리카 촉매의 제조

- [144] 실시에 2의 실리카 MCF 구조체를 통해 합성된 철-실리케이트 분말을 튜브형 소성오븐을 이용하여 일산화탄소 분위기하 350°C에서 4시간(상압, 유속 200 mL/min) 동안 열처리를 통해 철-카바이드/실리카 복합 촉매를 얻을 수 있었다.

- [145] 그 결과 350°C에서 열처리한 경우 도 11에서 나타난 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이, 10 ~ 20 nm 수준의 매우 작은 철-카바이드 입자가 실리카에 담지되어 있음을 확인할 수 있었다.

[146]

[147] [실시예 8] 철카바이드/실리카 촉매를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응

[148] 실시예 6 에서 얻어진 철-카바이드/실리카 촉매를 바탕으로 피셔-트롭쉬 합성 반응을 진행하였다. 반응기는 고정층 반응기(fixed-bed reactor)를 이용하였고, 반응 과정은 PC(personal computer)로 조작이 가능한 자동화 시스템을 이용하였다.

[149] 5mm의 내부 직경 크기를 가지는 반응기에 얻어진 촉매 0.3g을 건조 후 바로 로딩(loading)하여 사용하였다. 반응 중 촉매에서의 심각한 발열에 의한 열점(hot spot)이 생성되는 것을 막기 위해 glass bead 3.4 g을 추가적으로 함께 넣어 주었다.

[150] 또한 본 반응 전 반응기 내부에 촉매를 담지 한 후 4시간 동안 상압의 일산화탄소 분위기하(40mL/min)에서 추가적 활성화 과정을 진행시킴으로써 촉매 표면에 일부 산화된 부분을 다시 순수한 철-카바이드로 만들어 주었다.

[151] 이후 수소 대 일산화탄소의 비가 1:1 의 비율로 유지된 합성가스를 주입하고, 반응압력은 15 기압, 공간 속도(GHSV, gas hourly space velocity)는 8.0 NL/G(cat)-h의 조건으로 반응기에 주입하여 320°C에서 피셔-트롭쉬 합성반응을 수행하였다.

[152] 이후 90 시간 동안의 반응결과를 도 12 및 13에 나타내었다. 반응결과, 반응물 유량 대비 소량의 촉매만을 사용했음에도 불구하고, 도 12에서 볼 수 있듯이 일산화탄소의 전환율이 70% 수준까지 상승하는 결과를 나타냈으며, 도 13에서의 생성물 선택도 그래프에서 액상탄화수소(C₅₊)에 대한 선택도도 45% 수준에 육박하는 매우 우수한 특성을 보여주었다.

[153]

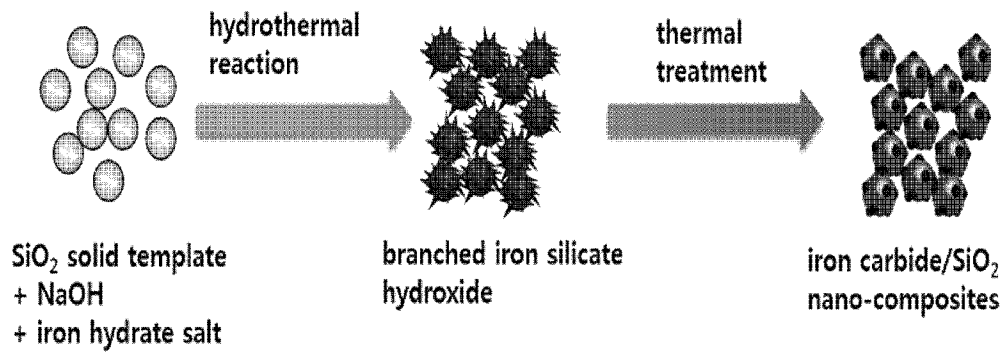
[154] 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

청구범위

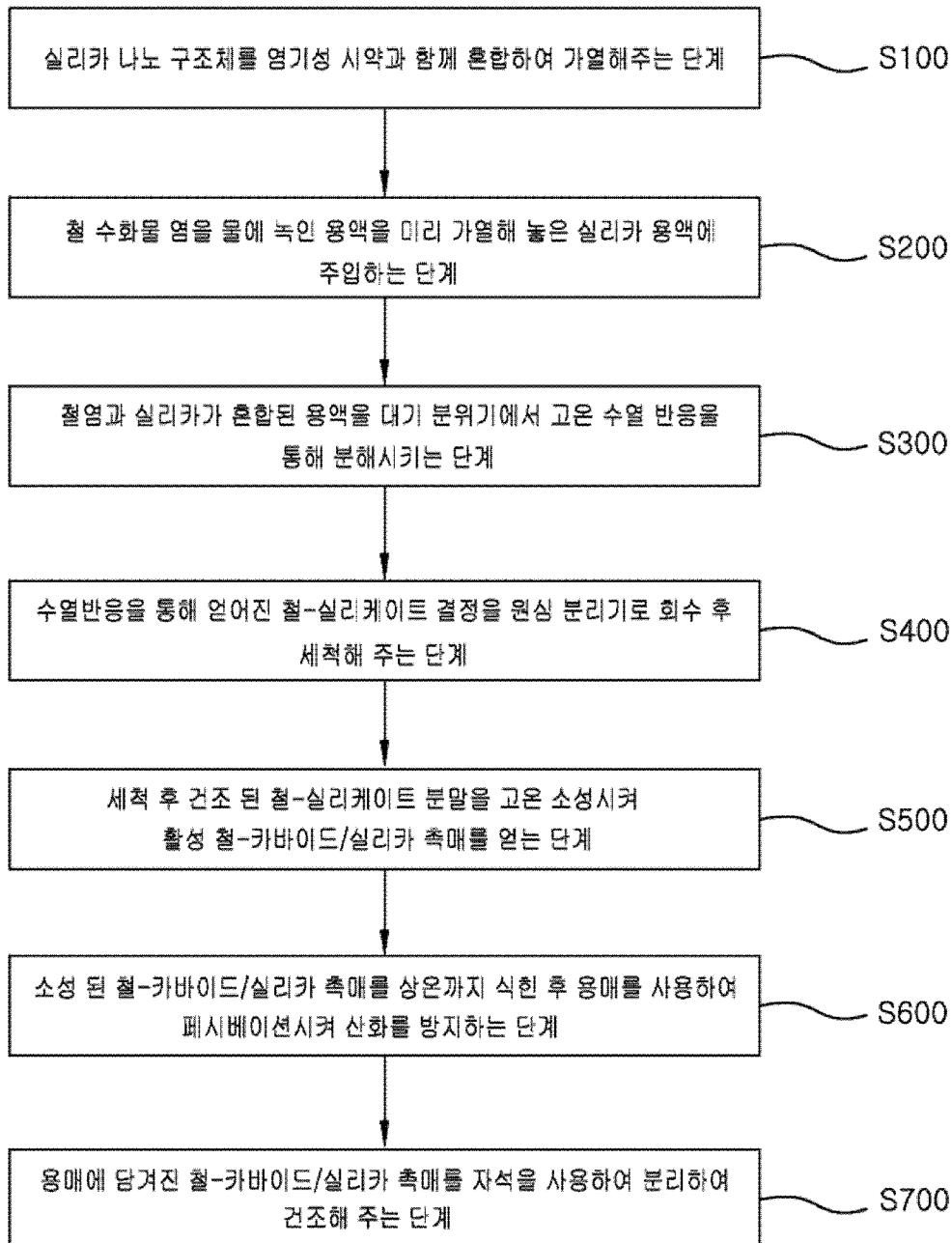
- [청구항 1] 실리카 입자 및 철 수화물 염 함유 수용액을 수열반응시켜 실리카 입자의 구조가 변형틀로 사용되어 형성된, 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 실리카 입자 및 철 수화물 염 함유 수용액을 염기조건 하 수열반응시켜 형성된 것이 특징인 다공성 철-실리케이트.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 실리카 입자는 규칙적 형상을 지니는 나노 구조체인 것이 특징인 다공성 철-실리케이트.
- [청구항 4] 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트의 제조방법에 있어서,
 (i) 실리카 입자를 염기 시약과 함께 혼합한 실리카 용액을 가열하는 단계;
 (ii) 철 수화물 염 함유 수용액을 상기 가열된 실리카 용액에 주입하는 단계;
 (iii) 철 수화물 염과 실리카가 혼합된 용액을 고온 수열 반응을 통해 분해시켜 다공성 철-실리케이트를 형성시키는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 실리카 입자는 표면적이 $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 부피가 $0.2 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 인 것을 사용하는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 염기 시약은 수산화나트륨이고, 사용되는 고체 수산화 나트륨 양은 실리카 무게 대비 $0.5 \sim 2$ 배인 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 7] 제4항에 있어서, 상기 실리카 입자는 실리카 나노 비드, 실리카 졸, 메조기공을 가지는 실리카 구조체인 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 8] 제4항에 있어서, 상기 (ii) 단계에서 사용하는 철 수화물은 Iron(III) chloride hexahydrate, Iron(II) chloride tetrahydrate, Iron(III) nitrate nonahydrate, Iron(III) sulfate hydrate, Iron(II) perchlorate hydrate, 및 Iron(II) sulfate hydrate로 구성된 군에서 선택된 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 9] 제4항에 있어서, 상기 (iii) 단계의 수열 반응은 100°C 이상의 오일 배스(oil bath)를 이용한 중탕에서 반응물을 1 ~ 24시간 동안 환류(reflux)시켜 반응시키는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 10] 제4항에 있어서, 상기 (iii) 단계 후 얻어진 다공성 철-실리케이트를 $3,000 \sim 10,000 \text{ rpm}$ 의 속도로 10 ~ 100분간 원심분리하는 것이 특징인 제조방법.

- [청구항 11] 실리카 입자와 철 수화물 염 함유 수용액을 수열반응시켜 실리카 입자의 구조가 변형틀로 사용되어 형성된 가지가 방사형으로 발달된 다공성 철-실리케이트를, 고온 소성시켜 활성화된 철-카바이드 /실리카 복합 촉매.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 다공성 철-실리케이트를 일산화탄소 함유 분위기에서 활성화시켜 철-카바이드 /실리카 복합 촉매를 형성시킨 것이 특징인 복합 촉매.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 철-카바이드/실리카 복합 촉매는 자성을 띠는 것이 특징인 복합 촉매.
- [청구항 14] 제11항에 있어서, 실리카 껍질에 담지된 철-카바이드 입자의 크기가 10 ~ 100 nm인 것이 특징인 복합 촉매.
- [청구항 15] 제11항에 있어서, 활성화된 철-카바이드/실리카 촉매는 산화방지용 패시베이션 유기용매에 담겨져 있는 것이 특징인 복합 촉매.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 패시베이션 유기 용매는 에탄올 또는 미네랄 오일인 것이 특징인 복합 촉매.
- [청구항 17] 제11항에 있어서, 소성 온도는 350 °C ~ 400 °C인 것이 특징인 복합 촉매.
- [청구항 18] 합성가스로부터 액체 탄화수소를 제조하는 방법에 있어서, 제1항 내지 제3항에 기재된 다공성 철-실리케이트 또는 제11항 내지 제17항에 기재된 복합 촉매를 반응기에 적용하는 제1단계; 선택적으로, 일산화탄소 함유 분위기에서 철-카바이드 /실리카 복합 촉매로 활성화시키는 제2단계; 및 활성화된 철-카바이드 /실리카 복합 촉매 존재 하에, 합성가스에 대해 피셔-트로프쉬 합성 반응을 수행하는 제3단계를 포함하는 것이 특징인 제조 방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 합성가스는 일산화탄소와 수소, 또는 일산화탄소와 수소에 불활성 기체, 메탄 및 이산화탄소로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 불순물이 혼합된 것을 사용하는 것이 특징인 제조 방법.
- [청구항 20] 제18항에 있어서, 제3단계에서 합성가스는 공간속도(GHSV, gas hourly space velocity)가 3.0 ~ 42.0 NL/g(cat)/hr인 범위 내에서 반응기에 주입하는 것이 특징인 제조 방법.
- [청구항 21] 제18항에 있어서, 제3단계의 반응온도는 250 ~ 350°C인 것이 특징인 제조 방법.

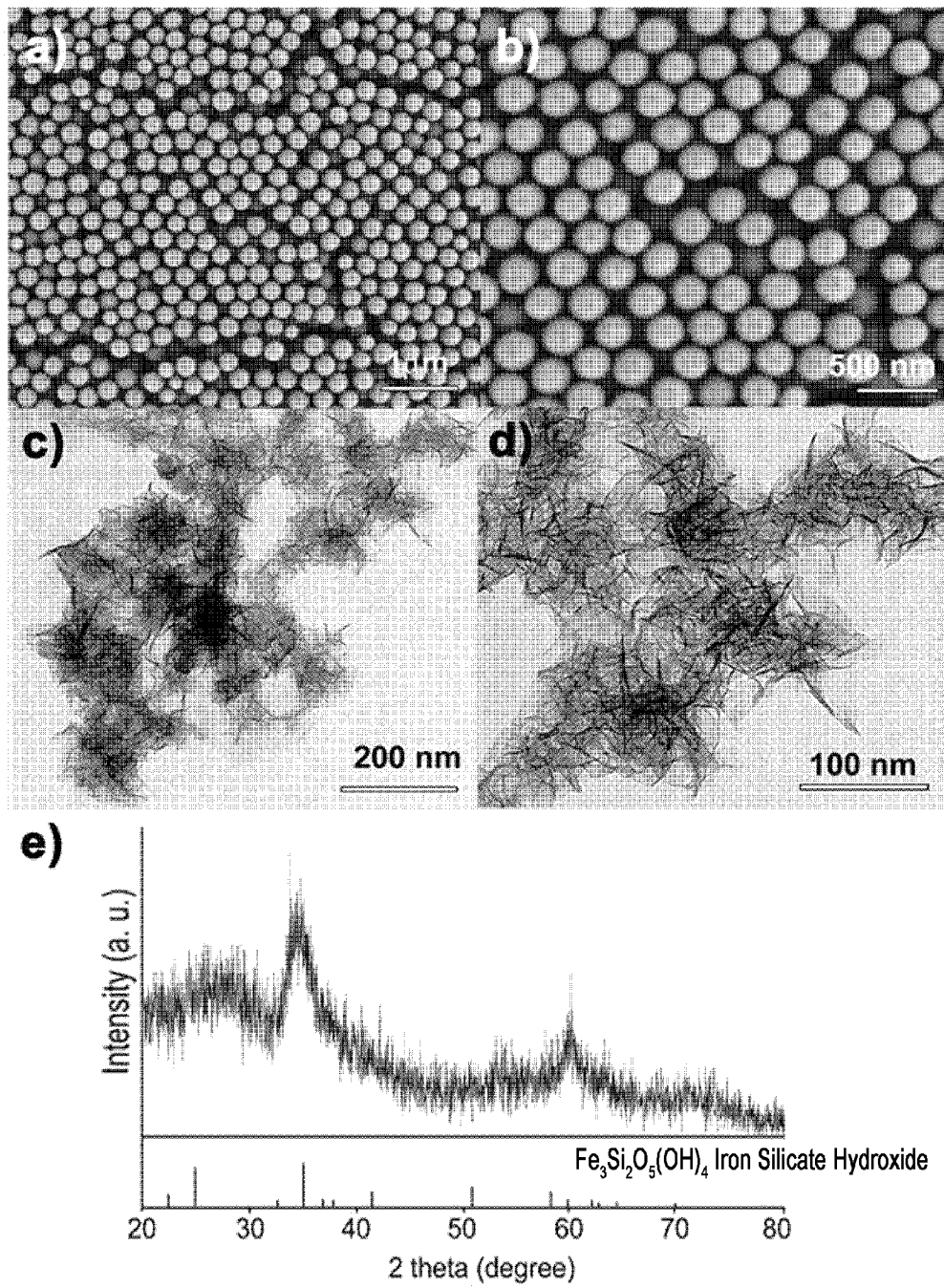
[Fig. 1]



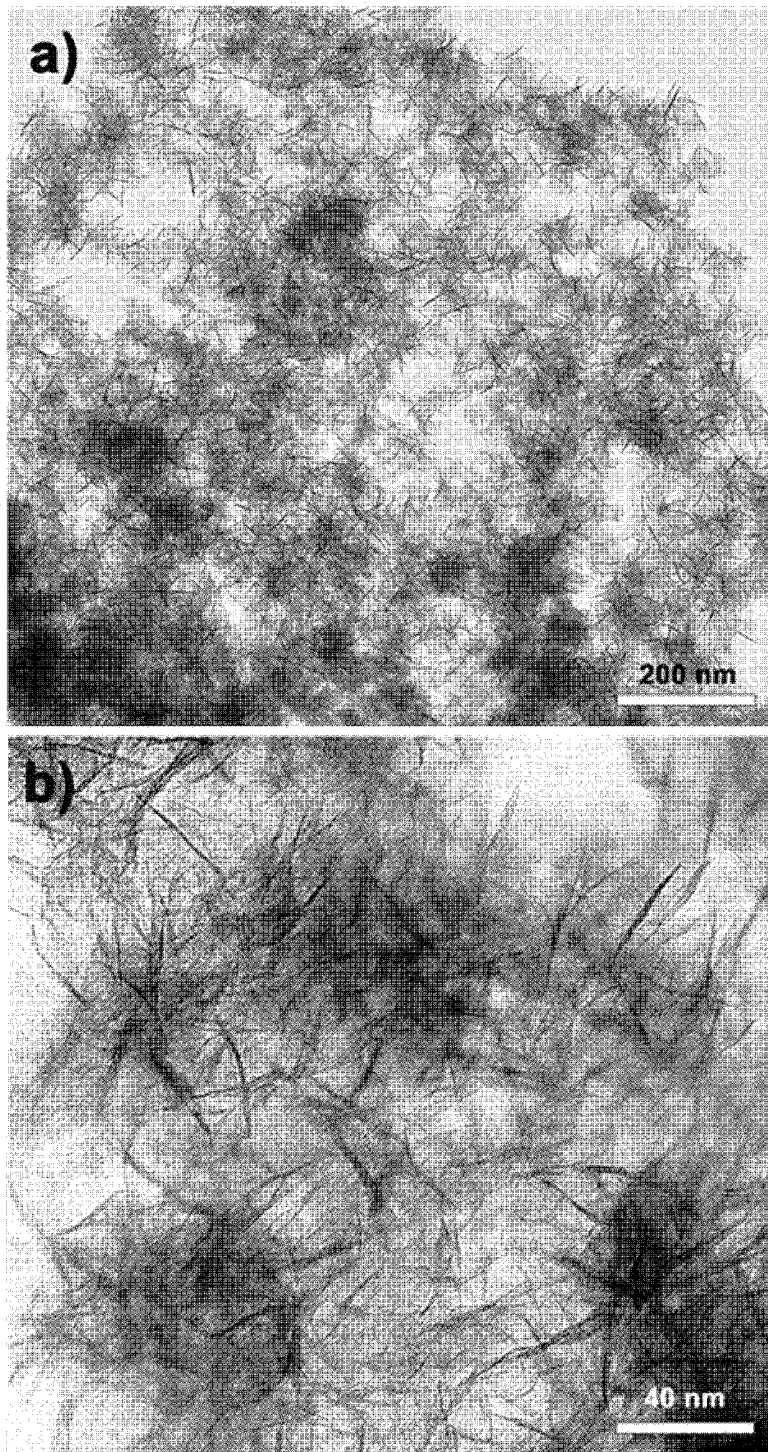
[Fig. 2]



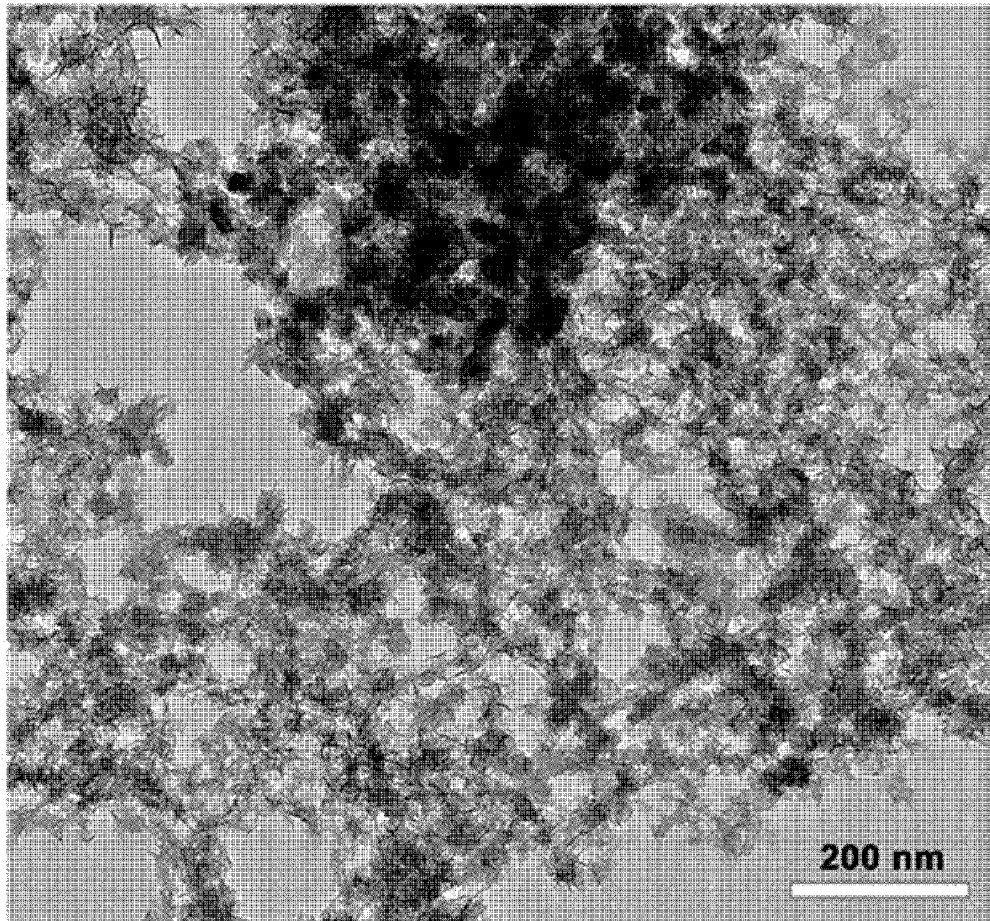
[Fig. 3]



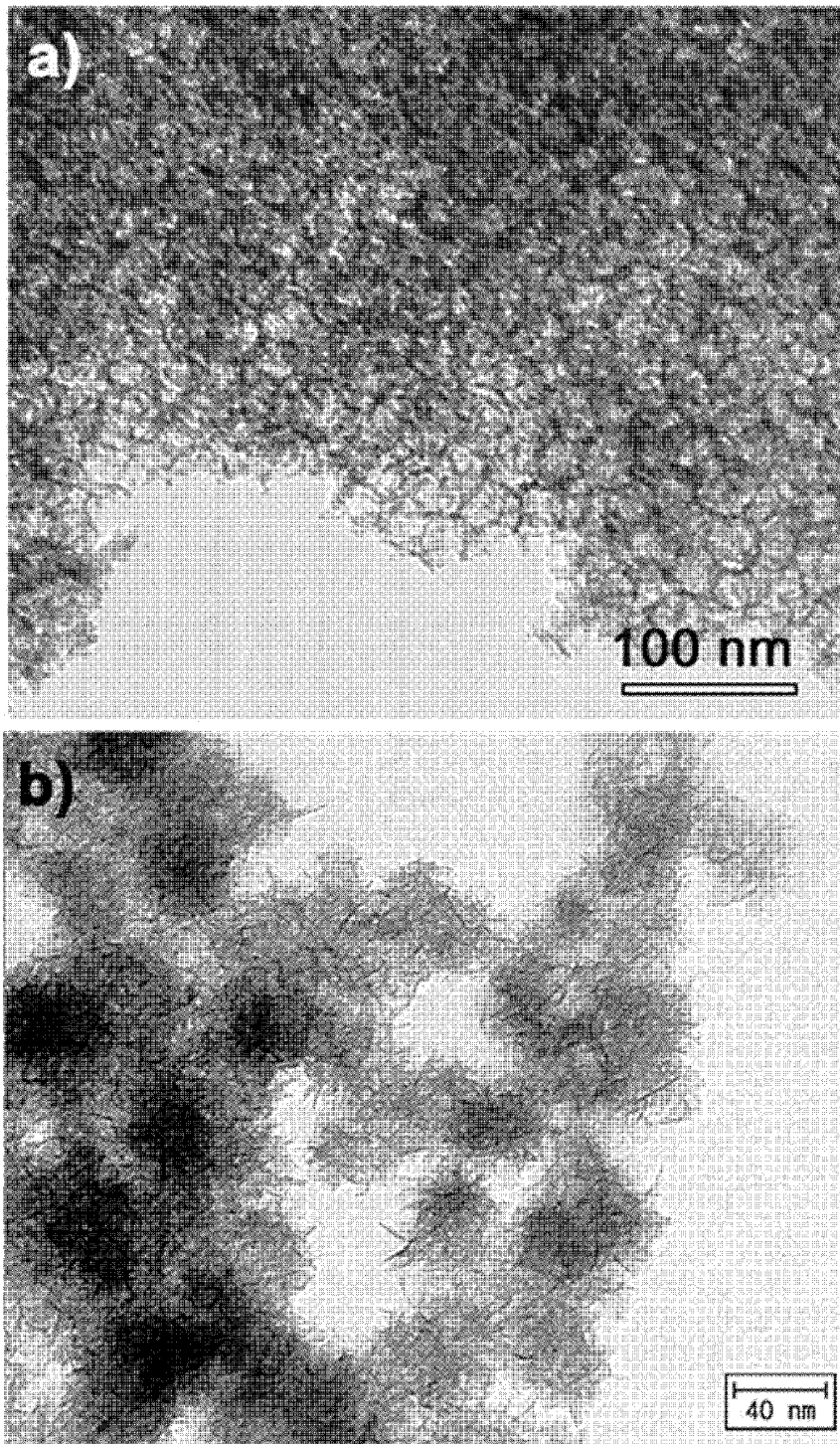
[Fig. 4]



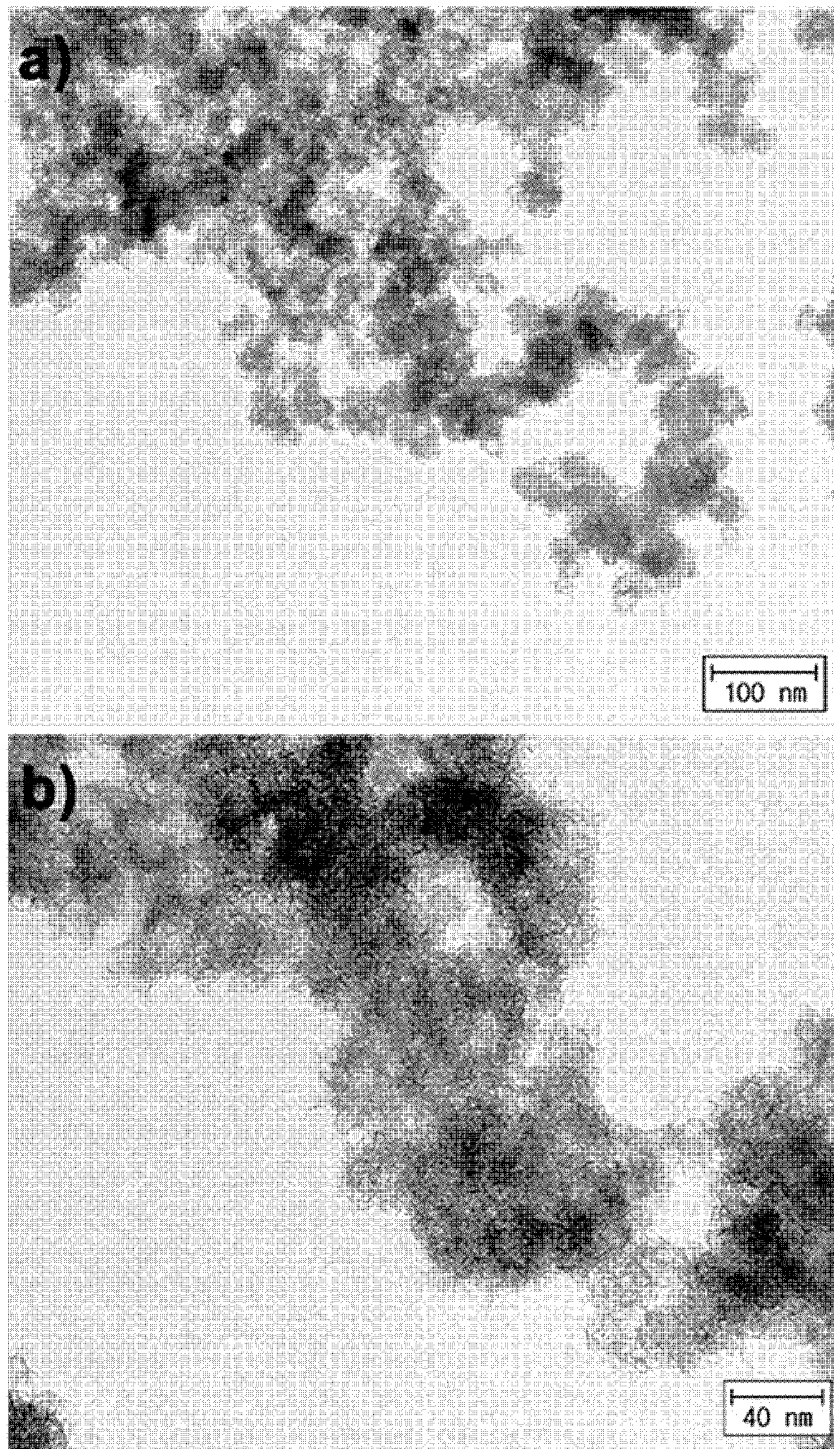
[Fig. 5]



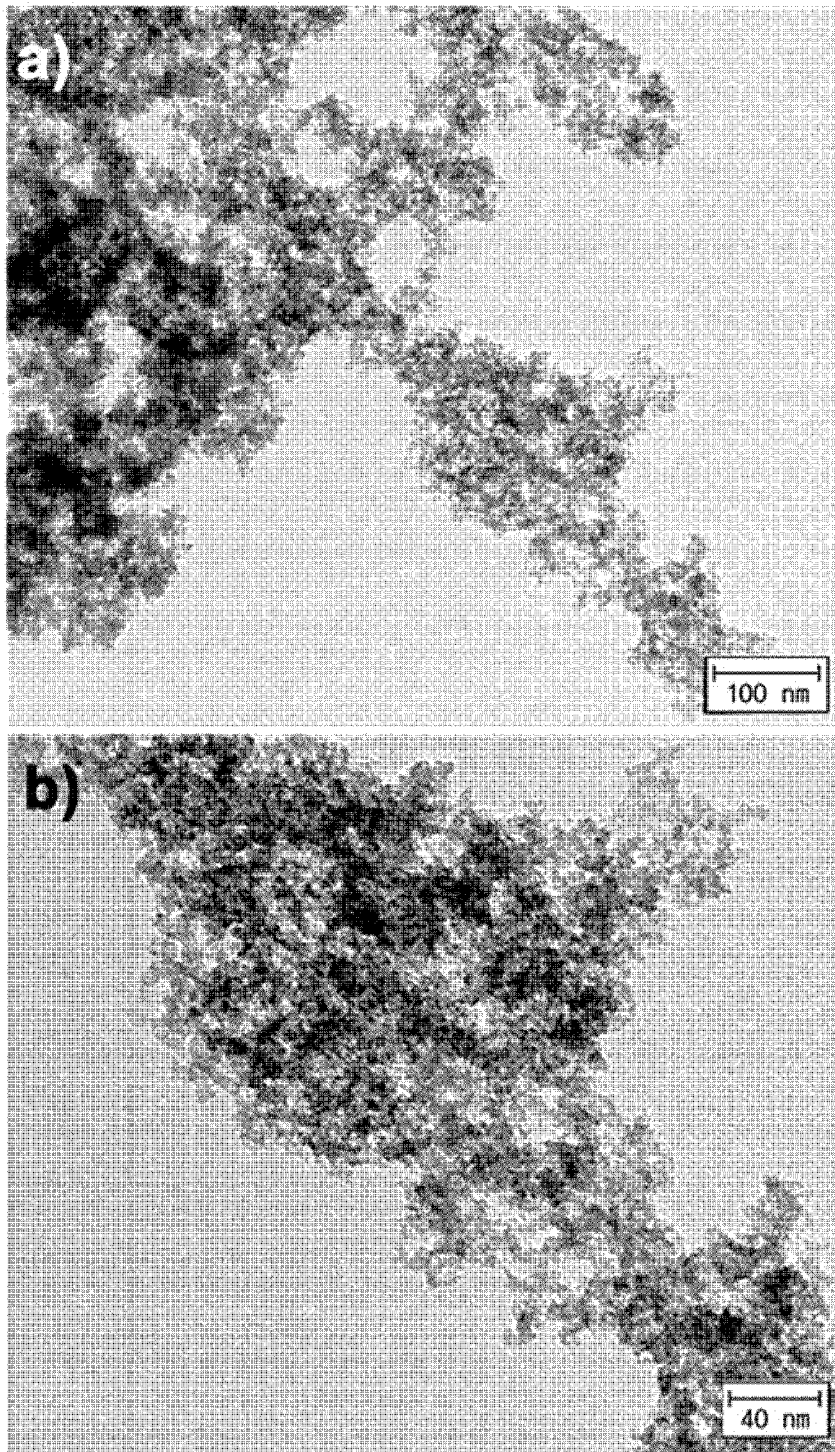
[Fig. 6]



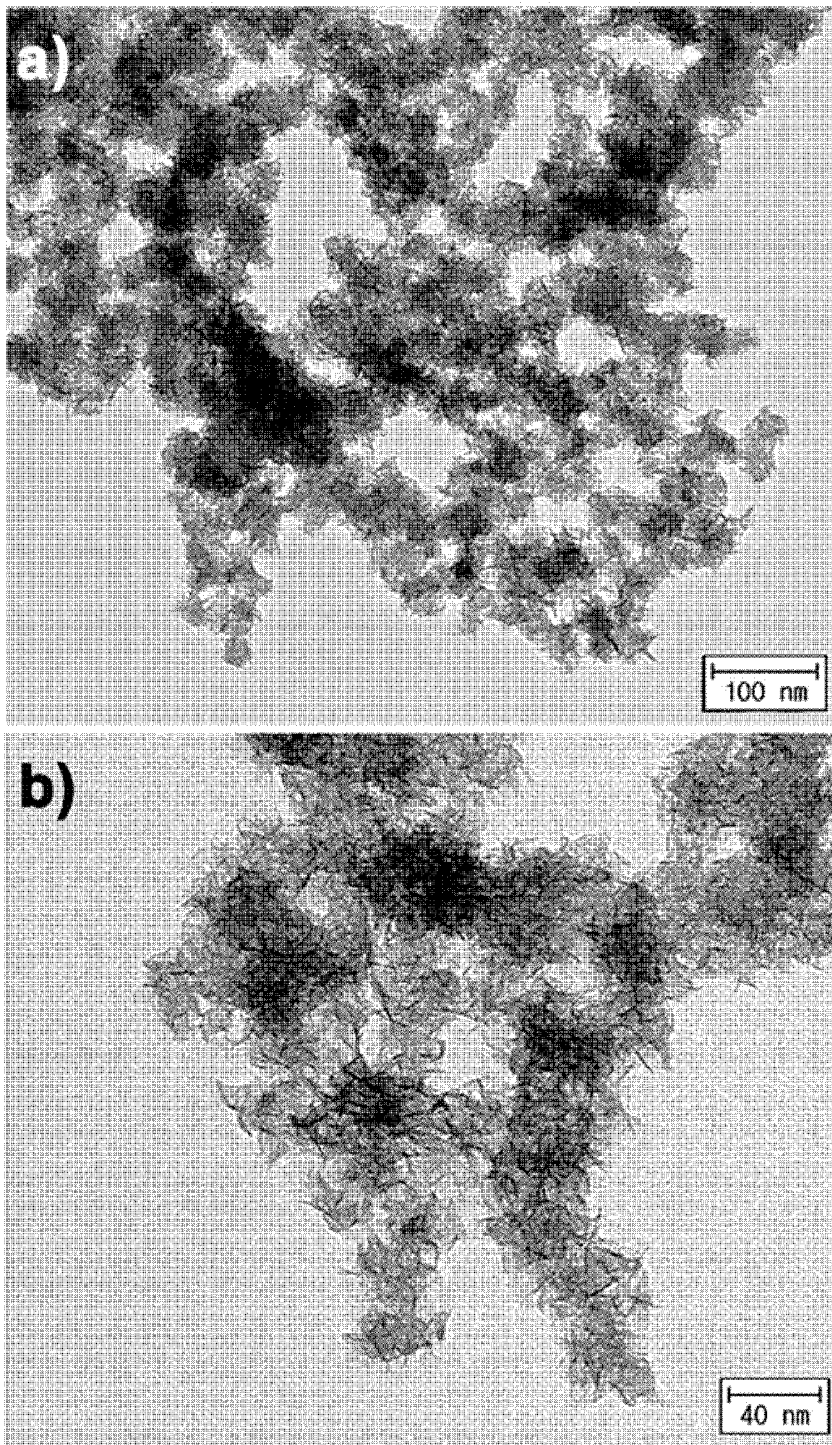
[Fig. 7]



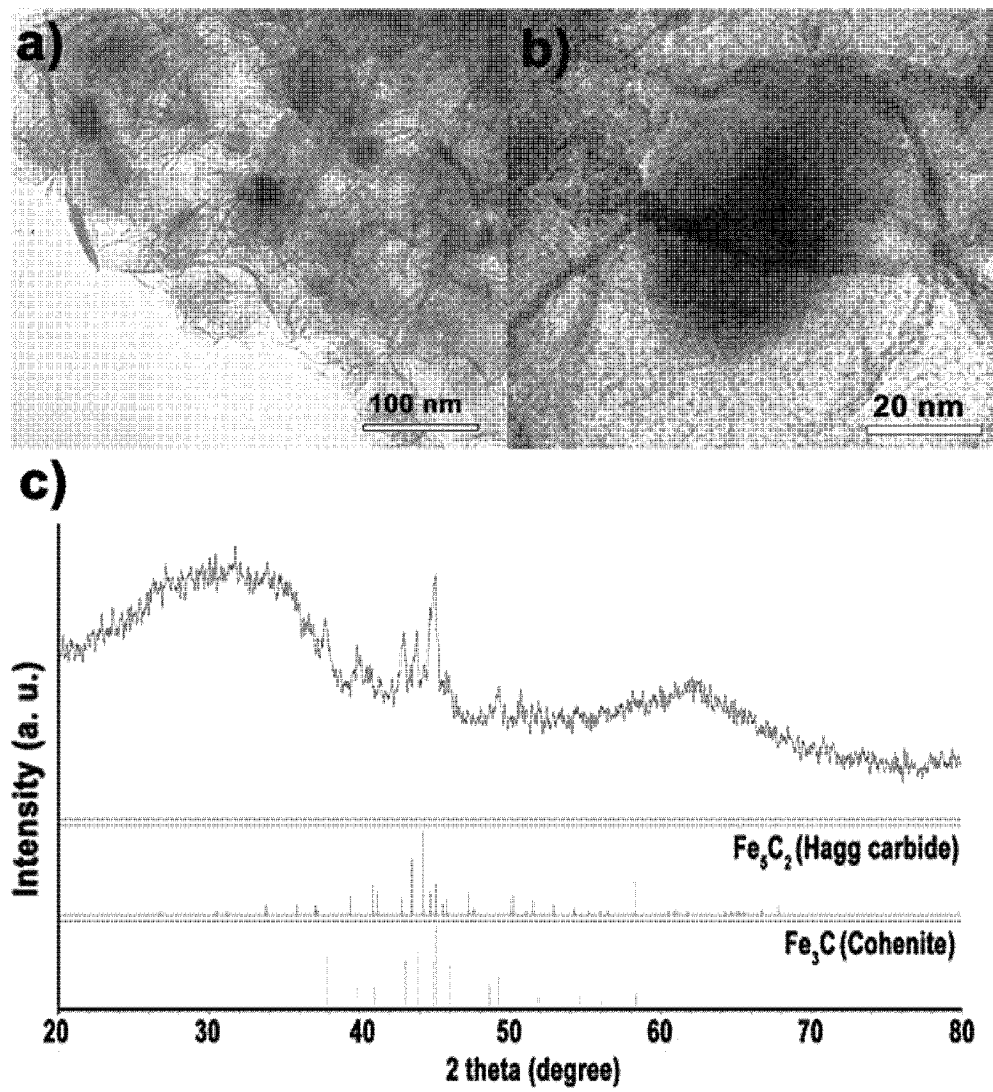
[Fig. 8]



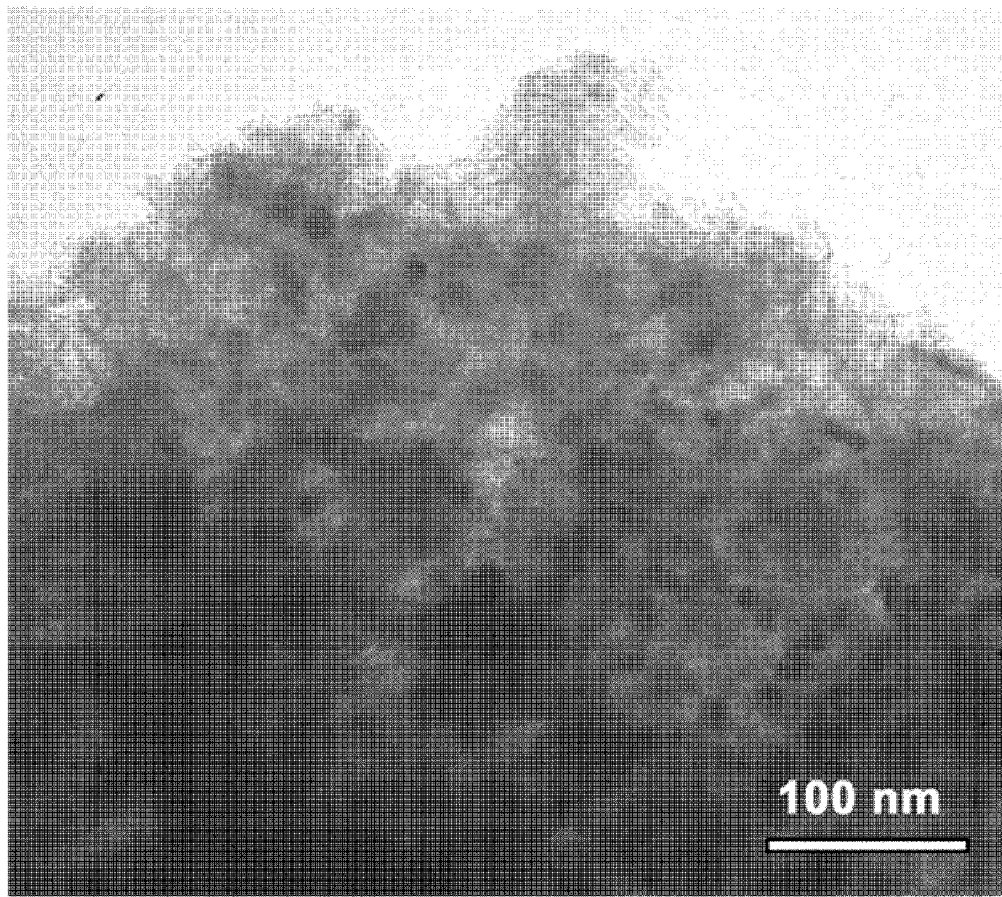
[Fig. 9]



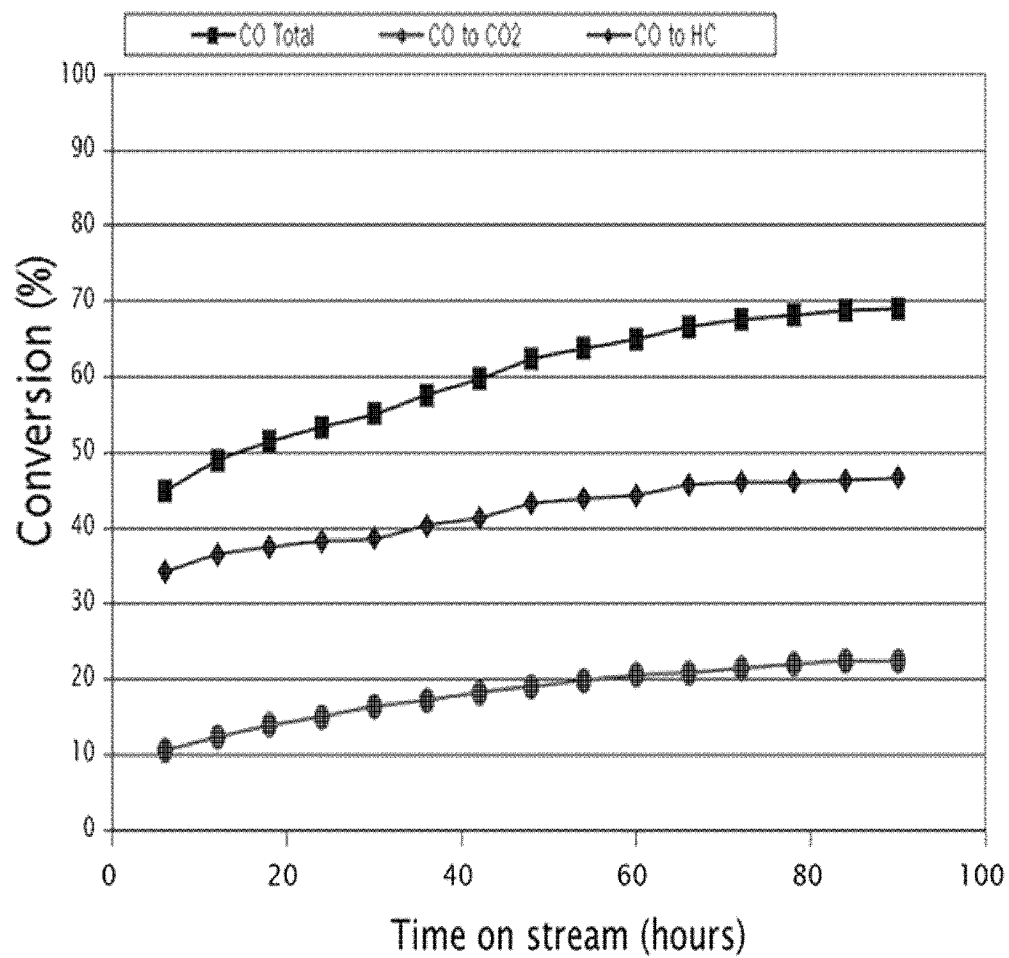
[Fig. 10]



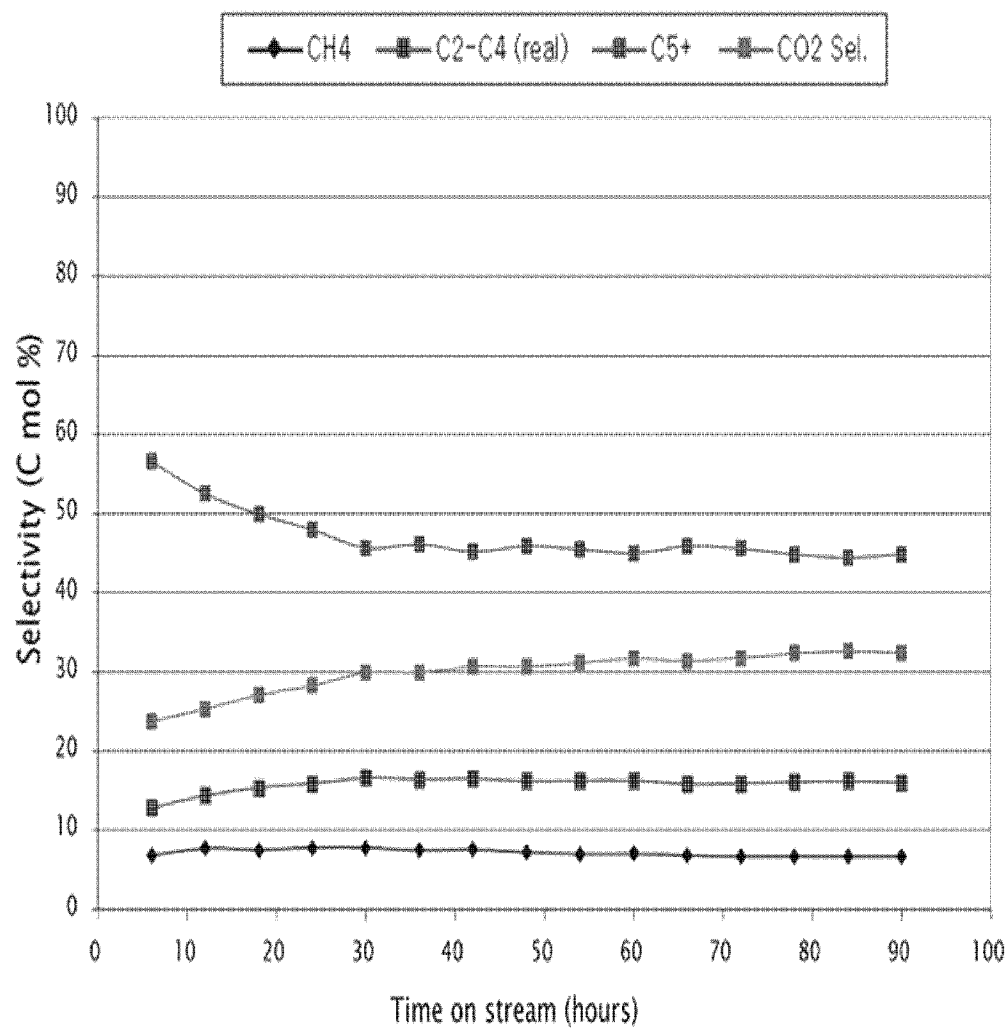
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/004906**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 23/745(2006.01)i, B01J 37/10(2006.01)i, B01J 27/22(2006.01)i, B01J 8/00(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 23/745; B82Y 40/00; B01J 13/22; B01J 31/12; B01J 37/02; B01J 37/08; B01J 37/10; B01J 27/22; B01J 8/00

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: promotor, fischer-tropsch, silica, iron, hydrothermal reaction, silicate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0045024 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 03 May 2013 See abstract, claim 1 to claim 3, the examples and figure 1	1-3, 11-21
A		4-10
A	KR 10-1393413 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 12 May 2014 See abstract, claim 1	1-21
A	KR 10-2013-0011505 A (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 30 January 2013 See abstract and the examples	1-21
A	KR 10-1339902 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 10 December 2013 See claim 1, figure 1 and the examples	1-21



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

"I" 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

09 JULY 2015 (09.07.2015)

Date of mailing of the international search report

14 JULY 2015 (14.07.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-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/KR2015/004906

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0045024 A	03/05/2013	KR 10-1330021 B1	18/11/2013
KR 10-1393413 B1	12/05/2014	WO 2015-050299 A1	09/04/2015
KR 10-2013-0011505 A	30/01/2013	CN 103930368 A	16/07/2014
		EP 2735543 A2	28/05/2014
		JP 2014-520755 A	25/08/2014
		US 2014-0356272 A1	04/12/2014
		WO 2013-012268 A2	24/01/2013
		WO 2013-012268 A3	10/05/2013
		WO 2013-012268 A9	24/01/2013
KR 10-1339902 B1	10/12/2013	CN 104226353 A	24/12/2014
		US 2014-0360917 A1	11/12/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/745(2006.01)i, B01J 37/10(2006.01)i, B01J 27/22(2006.01)i, B01J 8/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/745; B82Y 40/00; B01J 13/22; B01J 31/12; B01J 37/02; B01J 37/08; B01J 37/10; B01J 27/22; B01J 8/00

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: 촉매, 피셔 트롭시, 실리콘, 철, 수열반응, 실리콘

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0045024 A (한국에너지기술연구원) 2013.05.03 요약, 청구항 1 내지 청구항 3, 실시예 및 도면 1 참조	1-3, 11-21
A		4-10
A	KR 10-1393413 B1 (한국에너지기술연구원) 2014.05.12 요약, 청구항 1 참조	1-21
A	KR 10-2013-0011505 A (서울대학교산학협력단) 2013.01.30 요약 및 실시예 참조	1-21
A	KR 10-1339902 B1 (한국에너지기술연구원) 2013.12.10 청구항 1, 도면 1 및 실시예 참조	1-21

☐ 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 07월 09일 (09.07.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 07월 14일 (14.07.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

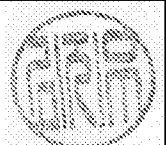
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김지우

전화번호 +82-42-481-8704



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0045024 A	2013/05/03	KR 10-1330021 B1	2013/11/18
KR 10-1393413 B1	2014/05/12	WO 2015-050299 A1	2015/04/09
KR 10-2013-0011505 A	2013/01/30	CN 103930368 A	2014/07/16
		EP 2735543 A2	2014/05/28
		JP 2014-520755 A	2014/08/25
		US 2014-0356272 A1	2014/12/04
		WO 2013-012268 A2	2013/01/24
		WO 2013-012268 A3	2013/05/10
		WO 2013-012268 A9	2013/01/24
KR 10-1339902 B1	2013/12/10	CN 104226353 A	2014/12/24
		US 2014-0360917 A1	2014/12/11