(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월08일
(11) 등록번호 10-1906027
(24) 등록일자 2018년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/75 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/75 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7032475
(22) 출원일자(국제) 2015년02월06일
심사청구일자 2016년11월21일
(85) 번역문제출일자 2016년11월21일
(65) 공개번호 10-2016-0147872
(43) 공개일자 2016년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/072402
(87) 국제공개번호 WO 2015/161701
국제공개일자 2015년10월29일
(30) 우선권주장
201410162615.4 2014년04월22일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
J. He et al., Langmuir 2005, 21, 1699-1702.*
CN101811050 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
우한 카이디 엔지니어링 테크놀로지 리서치 인스티튜트 코오퍼레이션 엘티디.
중국, 후베이 430212, 지앙시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨럽먼트 존, 티1 지앙시아 에비뉴
(72) 발명자
라오, 샤샤
중국, 후베이 430212, 지앙시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨럽먼트 존, 티1 지앙시아 에비뉴
송, 데첸
중국, 후베이 430212, 지앙시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨럽먼트 존, 티1 지앙시아 에비뉴
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 21 항 심사관 : 반용병

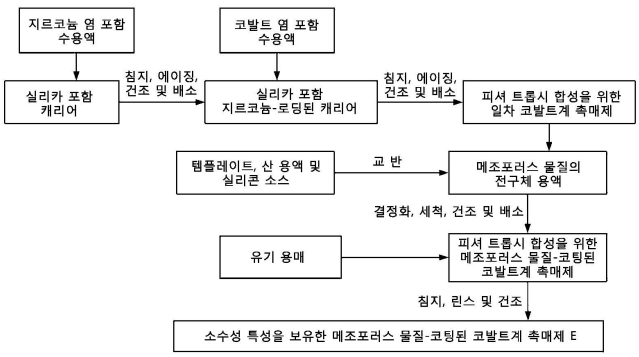
(54) 발명의 명칭 **메조포러스 물질로 코팅된 코발트계 피셔-트롭시 합성 촉매제 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

메조포러스 물질로 코팅된 코발트계 피셔-트롭시 합성 촉매제 및 그 제조 방법이 개시된다. 촉매제는 활성 성분인 코발트 및 선택적 촉진제인 지르코늄으로 표면-로딩된 실리카 캐리어를 포함하며, 활성 성분인 코발트 및 선택적 촉진제인 지르코늄의 외부가 메조포러스 물질 셸층으로 코팅되어 있다. 제조 방법은 지르코늄으로 로딩된

(뒷면에 계속)

대 표 도



실리카 캐리어를 제조하고, 실리카 캐리어 베이스 위에 초기 코발트계 피셔-트롭시 합성 촉매제를 제조하고, 메조포러스 물질의 전구체 용액을 제형화한 후, 침지, 결정화, 세척, 건조 및 배소하여 메조포러스 물질로 코팅된 코발트계 피셔-트롭시 합성 촉매제를 얻는 것을 포함한다. 활성 성분은 메조포러스 물질 셸층에 의해 코팅되어 보호되고, 셸층의 두께는 제어가능하며, 촉매제는 장기간의 사용 기간, 높은 반응성 및 양호한 안정성을 갖는다. 메조포러스 물질의 기공 구조는 CO 및 H_2를 확산시키기 위한 채널을 제공하고, $C5^+$의 선택성이 높으며 메탄의 선택성이 낮다. 촉매제는 특히 슬러리 버블 칼럼 반응기 또는 연속 교반식 탱크 반응기에 적용가능하다.

(52) CPC특허분류
B01J 21/08 (2013.01)
B01J 35/10 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1042 (2013.01)
B01J 35/1047 (2013.01)
B01J 35/1061 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B01J 37/0201 (2013.01)
C10G 2/00 (2013.01)

(72) 발명자
리우, 키안키안
중국, 후베이 430212, 지앙시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨럽먼트 존, 티1 지앙시아 에비뉴
젱, 센케
중국, 후베이 430212, 지앙시아 디스트릭트 우한, 미아오쉬안 디벨럽먼트 존, 티1 지앙시아 에비뉴

명 세 서

청구범위

청구항 1

피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제로, 실리카 캐리어를 포함하며,

상기 실리카 캐리어의 표면은 활성 성분 코발트 및 선택적 촉진제 지르코늄으로 로딩되어 있고;

상기 활성 성분 코발트 및 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 외부는 메조포러스 물질의 셸층으로 코팅되어 있고,

상기 메조포러스 물질의 셸층은 유기 화합물의 소수성 층으로 코팅되어 있는 촉매제.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실리카 캐리어는 무기 실리카 겔인 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 무기 실리카 겔은 150 내지 350 m^2/g의 비표면적, 3 내지 50 nm의 평균 기공 크기, 0.7 내지 1.7 mL/g의 기공 부피, 및 20 내지 200 μm의 입자 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 무기 실리카 겔의 비표면적은 200 내지 300 m^2/g이고, 상기 무기 실리카 겔의 평균 기공 크기는 8 내지 13 nm이고, 상기 무기 실리카 겔의 기공 부피는 0.75 내지 1.3 mL/g이고, 상기 무기 실리카 겔의 입자 크기는 40 내지 150 μm인 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 활성 성분 코발트의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 10 내지 25 wt. %를 차지하고; 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 5 내지 10 wt. %를 차지하는 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 활성 성분 코발트의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 15 내지 20 wt. %를 차지하고; 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 5 내지 8 wt. %를 차지하는 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 활성 성분 코발트의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 20 내지 25 wt. %를 차지하고; 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 8 내지 10 wt. %를 차지하는 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 메조포러스 물질의 셸층의 두께는 1.8 내지 13 μm인 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 메조포러스 물질의 셸층의 두께는 2.0 내지 6.0 μm인 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 촉매제는 150 내지 400 m^2/g의 비표면적, 2 내지 40 nm의 평균 기공 크기, 및 0.5 내지 1.4 mL/g의 기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 촉매제는 250 내지 350 m^2/g의 비표면적, 3 내지 9 nm의 평균 기공 크기, 및 0.6 내지 1.0 mL/g의 기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 촉매제.

청구항 13

제1항의 촉매제를 제조하기 위한 방법으로,

1) 상기 실리카 캐리어를 지르코늄 염의 수용액에 함침시키고, 수득된 제1의 혼합물을 12 내지 24 시간 동안 에이징시키고, 상기 제1의 혼합물을 70 내지 120° C의 온도에서 8 내지 24 시간 동안 건조시키고, 상기 제1의 혼합물을 400 내지 500° C의 온도에서 3 내지 12 시간 동안 배소하여 지르코늄-로딩된 실리카 캐리어를 얻고;

2) 상기 지르코늄-로딩된 실리카 캐리어를 코발트 염의 수용액에 함침시키고, 수득된 제2의 혼합물을 12 내지 24 시간 동안 에이징시키고, 상기 제2의 혼합물을 70 내지 120° C의 온도에서 8 내지 24 시간 동안 건조시키고, 상기 제2의 혼합물 400 내지 500° C의 온도에서 3 내지 12 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제를 얻고;

3) 템플레이트 P123을 질산 용액에 용해시키고, 수득된 제3의 혼합물을 균일하게 교반하고, 상기 제3의 혼합물에 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 12 내지 30 시간 동안 연속 교반하여 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻고;

4) 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 일차 코발트계 촉매제를 상기 메조포러스 물질의 전구체 용액에 함침시켜 제4의 혼합물을 얻고; 상기 제4의 혼합물을 결정화, 세척, 건조, 및 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 5) 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 소수성 유기 용액에 함침시키고, 수득된 제5의 혼합물을 3 내지 12 시간 동안 밀봉하고, 유기 용제를 선택하여 상기 제5의 혼합물을 린스하고, 상기 제5의 혼합물을 60 내지 90° C의 온도에서 3 내지 8 시간 동안 건조시켜 소수성 특성을 보유한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻는 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13 또는 14항에 있어서, 1)의 상기 지르코늄 염은 지르코늄 니트레이트 또는 지르코닐 니트레이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제13 또는 14항에 있어서, 2)의 상기 코발트 염은 코발트 카보네이트 또는 코발트 니트레이트인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제13 또는 14항에 있어서, 3)에서, 상기 질산 용액의 농도는 1 내지 2 mol/L이고; 상기 제3의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 25 내지 45° C의 온도에서 교반하고; 상기 맑은 용액에 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 12 내지 24 시간 동안 연속 교반하여 상기 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제13 또는 14항에 있어서, 4)에서, 상기 결정화는 80 내지 130° C의 온도에서 20 내지 100 시간 동안 7 내지 20 rpm의 회전 속도로 실시되고; 상기 세척은 탈이온수를 이용하여 상기 제4의 혼합물이 중성이 될 때까지 실시되고; 상기 건조는 80 내지 120° C의 온도에서 10 내지 20 시간 동안 실시되고; 상기 배소는 400 내지 550° C의

온도에서 5 내지 12 시간 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 4)에서, 상기 결정화는 90 내지 120° C의 온도에서 30 내지 80 시간 동안 7 내지 15 rpm의 회전 속도로 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제14항에 있어서, 5)에서, 상기 소수성 유기 용액은 폴리메틸트리에톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, 및 트리메틸클로로실란으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제14항에 있어서, 5)에서, 상기 유기 용제는 n-헥산, 아세톤, 및 에탄올로 구성되는 군으로부터 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 5)에서, 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제는 상기 소수성 유기 용액에 함침되고 3 내지 8 시간 동안 밀봉된 후, 상기 유기 용제로 2 내지 3회 린스되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공업용 촉매화된 피셔 트롭시 합성의 분야에 속하며, 더욱 상세하게는 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 석탄, 석유 및 천연 가스는 인류 문명의 존재 및 개발이 의존하고 있는 중요한 에너지이고, 국가 경제의 지속가능한 개발, 안전 및 안정을 보장한다. 그런 에너지를 계속 개발함에 따라, 에너지 위기가 심각해 졌으며, 따라서 재생가능한 에너지를 찾는 것이 과학자들에게는 시급한 문제이다. 중국은 거대한 농업 국가이고 다량의 서로 다른 종류의 재생가능한 바이오매스를 갖고 있다. 에너지 위기를 해결하기 위하여 화석 에너지를 재생가능한 바이오매스 에너지로 대체하는 것이 중요한 방법이다.

[0003] 피셔 트롭시 합성은 촉매제의 존재 하에서 바이오매스를 합성 가스로 기화 및 합성 가스($CO+H_2$)를 탄화수소로의 변환을 포함하는 공정이다. 피셔 트롭시 합성에 의해 바이오매스를 합성 가스로 변환하고 서로 다른 종류의 오일을 생산하는 방법이 에너지 위기를 효과적으로 해결할 수 있다.

[0004] 피셔 트롭시 합성을 위한 기본적인 반응은 $CO+2H_2 \rightarrow (-CH_2-)+H_2O$이다. 탄화수소의 생성과 함께 물이 생기므로, 슬러리 반응기와 같이 포스트 믹싱을 채택하는 일부 반응기에서는 물의 농도가 매우 높을 수 있다. 현재, 피셔 트롭시 합성을 위해 가장 널리 적용되는 공업용 촉매제는 활성 성분으로 철과 코발트를 채택한다. 피셔 트롭시 합성을 위한 코발트계 촉매제는 금속 코발트가 촉매제의 활성 성분이고, 총 생산량의 50 wt. %를 차지하는 산물인 물에 의해 산화되고 비활성화될 수 있다. 또한, CO의 전환이 높을수록, 비활성화가 더욱 심각하다. 예를 들면, Bertole 외 (J.Catal., 2002, 210: 84-96)는 높은 수압(>0.4MPa)이 촉매제의 소결을 쉽게 일으키고, 코발트의 비표면적이 감소하고, 금속의 활성이 감소하거나 촉매제의 표면 위 CO의 흡착이 감소하기 때문에 물이 비담지 코발트계 촉매제를 비활성화시킨다고 보고하였다. Batholomew (Appl. Catal. A, 2001, 212.17-60) 또한 수증기가 비담지 촉매제의 소결 속도를 증가시킨다는 의견을 견지한다. 코발트계 촉매제는 생산 비용이 비교적 높으므로, 안정성, 활성, 및 선택성이 상당히 요구되고, 따라서 수분에 민감하지 않은 촉매제를 제조하는 것이 매우 필요하다.

[0005] 중국 특허 공개 번호 제CN101203304A호는 산화 캐리어를 포함한 코발트계 촉매제를 개시하였다. 상기 산화 캐리어는 알루미늄 및 0.01 내지 20 wt. %의 리튬을 포함하며, 리튬은 리튬 알루미네이트의 형태로 존재한다. 그러한 리튬 알루미네이트-함유 캐리어는 향상된 내수성을 가지며, 디알루미늄 코발트 테트라옥사이드의 형성을 감

소시키고, C_5^+의 높은 활성 및 선택성을 보유한다. 그러나, 캐리어의 제조가 어려우며 700 내지 1000° C에서 장시간 동안 배소되어야 한다.

[0006] 중국 특허 공개 번호 제CN1785515A호는 합성 가스에 의해 중간 증류액을 합성하기 위한 촉매제를 개시하였다. 상기 촉매제는 캐리어로 메조포러스 지르코늄 다이옥사이드를 채택한다. 촉매제는 5 내지 35 wt. %의 금속 코발트, 0 내지 2 wt. %의 귀금속, 및 0 내지 10 wt. %의 비-귀금속성 산화물을 함유한다. 촉매제는 높은 활성, 양호한 안정성, 11 내지 20 탄소수를 갖는 탄화수소의 높은 선택성, 및 양호한 기계적 특성을 갖는다. 그러나, 메조포러스 지르코늄 다이옥사이드의 제조가 복잡하고 비싸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기의 문제를 고찰하여, 본 발명의 목적은 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제 및 그 제조 방법을 제공하는 것이다. 상기 촉매제는 장기간의 사용 기간, 양호한 안정성, 및 제어가능한 셸층(shell layer)의 두께를 갖는다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따라, 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제가 제공된다. 상기 촉매제는 실리카 캐리어를 포함한다. 상기 실리카 캐리어의 표면은 활성 성분 코발트 및 선택적 촉진제 지르코늄으로 로딩되어 있다. 상기 활성 성분 코발트 및 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 외부는 메조포러스 물질의 셸층으로 코팅되어 있다.

[0009] 본 발명의 촉매제는 먼저 함침에 의해 상기 실리카 캐리어의 표면 위에 상기 활성 성분을 로딩하고 나서, 규칙적인 기공 채널을 보유한 메조포러스 물질을 상기 활성 성분의 외면에 코팅함으로써 제조되며, 그 동안 상기 메조포러스 물질의 셸층의 두께는 매개변수(parameter)를 변경함으로써 제어가능하다. 상기 메조포러스 물질의 셸층의 두께는 1.8 내지 13 μm, 바람직하게는 2.0 내지 6.0 μm 사이로 설계된다. 따라서, 상기 메조포러스 물질의 셸층은 활성 성분을 기공 채널 내부에 봉입하여 활성 성분의 응집 및 이탈을 방지하는 한편, 상기 메조포러스 물질의 규칙적인 기공 채널은 CO 및 H_2 에 대한 물질 전달 채널을 제공하여 촉매제의 높은 반응성을 확보한다.

[0010] 바람직하게, 반응 공정 또는 전달 공정시 상기 활성 성분의 이탈로 인한 촉매제의 활성의 감소를 방지하고, 반응시 생성된 물에 의해 활성 금속 Co가 산화 및 비활성되는 것을 방지하기 위하여, 상기 메조포러스 물질의 셸층은 유기 화합물의 소수성 층으로 코팅되어 있다.

[0011] 바람직하게, 상기 실리카 캐리어는 무기 실리카 겔이다.

[0012] 바람직하게, 상기 무기 실리카 겔은 150 내지 350 m^2/g의 비표면적, 3 내지 50 nm의 평균 기공 크기, 0.7 내지 1.7 mL/g의 기공 부피, 및 20 내지 200 μm의 입자 크기를 갖는다.

[0013] 바람직하게, 상기 무기 실리카 겔의 비표면적은 200 내지 300 m^2/g이고, 상기 무기 실리카 겔의 평균 기공 크기는 8 내지 13 nm이고, 상기 무기 실리카 겔의 기공 부피는 0.75 내지 1.3 mL/g이고, 상기 무기 실리카 겔의 입자 크기는 40 내지 150 μm이다.

[0014] 바람직하게, 상기 활성 성분 코발트의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 10 내지 25 wt. %를 차지하고; 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 5 내지 10 wt. %를 차지한다.

[0015] 바람직하게, 상기 활성 성분 코발트의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 15 내지 20 wt. %를 차지하고; 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 5 내지 8 wt. %를 차지한다.

[0016] 바람직하게, 상기 활성 성분 코발트의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 20 내지 25 wt. %를 차지하고; 상기 선택적 촉진제 지르코늄의 함량은 상기 촉매제의 총중량의 8 내지 10 wt. %를 차지한다.

[0017] 바람직하게, 상기 촉매제는 150 내지 400 m^2/g의 비표면적, 2 내지 40 nm의 평균 기공 크기, 및 0.5 내지 1.4 mL/g의 기공 부피를 갖는다.

[0018] 바람직하게, 상기 촉매제는 250 내지 350 m^2/g의 비표면적, 3 내지 9 nm의 평균 기공 크기, 및 0.6 내지 1.0 mL/g의 기공 부피를 갖는다.

[0019] 또한, 상기 촉매제를 제조하기 위한 방법이 제공된다. 상기 방법은:

[0020] 1) 상기 실리카 캐리어를 지르코늄 염의 수용액에 함침시키고, 수득된 제1의 혼합물을 12 내지 24 시간 동안 에이징시키고, 상기 제1의 혼합물을 70 내지 120° C의 온도에서 8 내지 24 시간 동안 건조시키고, 상기 제1의 혼합물을 400 내지 500° C의 온도에서 3 내지 12 시간 동안 배소하여(calcining) 지르코늄-로딩된 실리카 캐리어를 얻고;

[0021] 2) 상기 지르코늄-로딩된 실리카 캐리어를 코발트 염의 수용액에 함침시키고, 수득된 제2의 혼합물을 12 내지 24 시간 동안 에이징시키고, 상기 제2의 혼합물을 70 내지 120° C의 온도에서 8 내지 24 시간 동안 건조시키고, 상기 제2의 혼합물 400 내지 500° C의 온도에서 3 내지 12 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제를 얻고;

[0022] 3) 템플레이트 P123을 질산 용액에 용해시키고, 수득된 제3의 혼합물을 균일하게 교반하고, 상기 제3의 혼합물에 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 12 내지 30 시간 동안 연속 교반하여 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻고;

[0023] 4) 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 일차 코발트계 촉매제를 상기 메조포러스 물질의 전구체 용액에 함침시켜 제4의 혼합물을 얻고; 상기 제4의 혼합물을 결정화, 세척, 건조, 및 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻는 것을 포함한다.

[0024] 바람직하게, 상기 방법은 5) 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 소수성 유기 용액에 함침시키고, 수득된 제5의 혼합물을 3 내지 12 시간 동안 밀봉하고, 유기 용제를 선택하여 상기 제5의 혼합물을 린스하고, 상기 제5의 혼합물을 60 내지 90° C의 온도에서 3 내지 8 시간 동안 건조시켜 소수성 특성을 보유한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻는 것을 더 포함한다.

[0025] 바람직하게, 1)의 상기 지르코늄 염은 지르코늄 니트레이트 또는 지르코닐 니트레이트, 바람직하게는 지르코닐 니트레이트이다.

[0026] 바람직하게, 2)의 상기 코발트 염은 코발트 카보네이트 또는 코발트 니트레이트, 바람직하게는 코발트 니트레이트이다.

[0027] 바람직하게, 3)에서, 상기 질산 용액의 농도는 1 내지 2 mol/L이고; 상기 제3의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 25 내지 45° C의 온도에서 교반하고; 상기 맑은 용액에 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 12 내지 24 시간 동안 연속 교반하여 상기 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻는다.

[0028] 상기 템플레이트 P123은 공지된 삼중 공중합체, 즉 분자식 PEO-PPO-PEO 및 일반식 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$의 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌-폴리옥시에틸렌을 채택한다.

[0029] 바람직하게, 4)에서, 상기 결정화는 80 내지 130° C의 온도에서 20 내지 100 시간 동안 7 내지 20 rpm의 회전 속도로 실시된다. 상기 세척은 탈이온수를 이용하여 상기 제4의 혼합물이 중성이 될 때까지 실시된다. 상기 건조는 80 내지 120° C의 온도에서 10 내지 20 시간 동안 실시된다. 상기 배소는 400 내지 550° C의 온도에서 5 내지 12 시간 동안 실시된다.

[0030] 바람직하게, 4)에서, 상기 결정화는 90 내지 120° C의 온도에서 30 내지 80 시간 동안 7 내지 15 rpm의 회전 속도로 실시된다.

[0031] 바람직하게, 5)에서, 상기 소수성 유기 용액은 폴리메틸트리에톡시실란, γ-아미노프로필트리에톡시실란, 및 트리메틸클로로실란으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나이다.

[0032] 바람직하게, 5)에서, 상기 유기 용제는 n-헥산, 아세톤, 및 에탄올로 구성되는 군으로부터 선택된 하나이다.

[0033] 바람직하게, 5)에서, 피셔 트롭시 합성을 위한 상기 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제는 상기 소수성 유기 용액에 함침되고 3 내지 8 시간 동안 밀봉된 후, 상기 유기 용제로 2 내지 3회 린스된다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 실시예에 따른 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제 및 그 제조 방법의 장점을 하기와 같이 정리한다:

[0035] 본 발명에서 제조되는 피셔 트롭시 합성을 위한 코발트계 촉매제는 종래의 코발트계 촉매제 및 에그셸(eggshell) 타입 촉매제의 한계를 극복한다. 먼저 촉매제의 표면 위에 메조포러스 물질의 셸층을 코팅하고 셸층의 두께를 공정 매개변수에 의해 제어함으로써, 촉매제의 활성 성분이 보호되는 한편, 메조포러스 물질의 기공 채널의 구조가 CO 및 H_2의 확산을 위한 채널을 제공한다. 또한, 메조포러스 물질의 셸층으로의 초소수성 유기 분자의 인입은 채널 내부로부터의 물 분자를 효과적으로 막을 수 있다.

[0036] 촉매제의 마찰, 활성, 또는 전달 공정 동안 활성 성분의 이탈이 방지될 뿐만 아니라, 반응시 촉매제에 대한 수증기의 영향이 저해된다. 따라서, 촉매제의 안정성이 크게 향상되고, 촉매제의 사용 기간이 효과적으로 연장되고, 촉매제의 산업적 응용 측면이 양호하다. 본 발명의 코발트계 촉매제는 장기간의 사용 기간, 높은 반응성, 양호한 안정성, C_5^+의 높은 선택성, 및 메탄의 낮은 선택성을 보유하여, 따라서 특히 버블 칼럼 슬러리 반응기 또는 연속 교반식 슬러리 반응기에 적용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0037] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 설명한다:

도 1은 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제의 제조 공정을 보여주는 흐름도;

도 2는 촉매제 B의 셸층의 두께를 보여주는 TEM 사진;

도 3은 촉매제 C의 셸층의 두께를 보여주는 TEM 사진;

도 4는 촉매제 D의 셸층의 두께를 보여주는 TEM 사진;

도 5는 촉매제 E의 셸층의 두께를 보여주는 TEM 사진;

도 6은 촉매제 F의 셸층의 두께를 보여주는 TEM 사진; 및

도 7은 촉매제 G의 셸층의 두께를 보여주는 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 본 발명을 상세히 설명하기 위하여, 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 설명하는 실험이 하기에 기술된다. 하기의 실시예들은 본 발명을 설명하기 위함이지 한정하기 위함이 아님을 밝힌다.

[0039] **실시예 1 촉매제 B의 제조**

[0040] 촉매제 B는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 및 메조포러스 물질의 셸층을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다.

[0041] 촉매제 B의 제조는 다음과 같다:

[0042] 1) 280 m^2/g의 비표면적, 1.25 mL/g의 기공 부피, 13.6 nm의 평균 기공 크기, 및 40 μm의 입자 크기를 갖는 무기 실리카 겔 캐리어 30 g을 $ZrO(NO_3)_2$를 5.07 g 포함한 수용액 45 mL에 함침시켜 제1의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제1의 혼합물을 공기 중에 16 시간 동안 에이징시키고, 110° C에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 450° C에서 10 시간 동안 배소하여 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 얻었다.

[0043] 2) 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$를 39.43 g 포함한 수용액 63 mL에 함침시켜 제2의 혼합물을 얻었다. 그 이후, 제2의 혼합물을 공기 중에 16 시간 동안 에이징시키고, 110° C에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 450° C에서 10 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0044] 3) 4 g의 템플레이트 P123을 2 mol/L의 농도를 갖는 질산 용액 140 mL에 용해시켜 제3의 혼합물을 얻었다. 그 이후, 제3의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 35° C에서 교반하였다. 맑은 용액에 8.4 g의 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 24 시간 동안 연속 교반하여 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻었다.

[0045] 4) 메조포러스 물질의 전구체 용액을 투명한 테프론 반응기로 옮겼다. 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제 10 g을 메조포러스 물질의 전구체 용액에 함침시켜 제4의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 열수 합성을 위한 장치에 고정시키고, 130° C에서 20 시간 동안 7 rpm의 회전 속도로 결정화시켰다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 탈이온수로 중성으로 세척하고, 100° C에서 12 시간 동안 건조한 후, 550° C에서 5 시간 동안 배소하여 촉매제 B, 즉 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0046] 촉매제 B는 291 m^2/g의 비표면적, 1.16 mL/g의 기공 부피, 10.6 nm의 평균 기공 크기, 및 1.8 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다. 촉매제 B의 셸층의 두께는 도 2에 나타난 바와 같이 TEM 사진에 도시되어 있다.

[0047] **실시예 2 촉매제 C의 제조**

[0048] 촉매제 C는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 및 실시예 1에서 설명된 메조포러스 물질의 셸층을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다.

[0049] 촉매제 C의 제조는 3)에서 결정화를 위한 시간이 여기서는 60 시간임을 제외하면 실시예 1과 기본적으로 동일하다.

[0050] 촉매제 C는 301 m^2/g의 비표면적, 0.98 mL/g의 기공 부피, 9.5 nm의 평균 기공 크기, 및 5 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다. 촉매제 C의 셸층의 두께는 도 3에 나타난 바와 같이 TEM 사진에 도시되어 있다.

[0051] **실시예 3 촉매제 D의 제조**

[0052] 촉매제 D는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 및 실시예 1에서 설명된 메조포러스 물질의 셸층을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다. 촉매제 D는 320 m2/g의 비표면적, 1.02 mL/g의 기공 부피, 8.9 nm의 평균 기공 크기, 및 13 μm의 셸층의 두께를 갖는다.

[0053] 촉매제 D의 제조는 3)에서 결정화를 위한 시간이 여기서는 100 시간임을 제외하면 실시예 1과 기본적으로 동일하다. 촉매제 D의 셸층의 두께는 도 4에 나타난 바와 같이 TEM 사진에 도시되어 있다.

[0054] **실시예 4 촉매제 E의 제조**

[0055] 촉매제 E는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 메조포러스 물질의 셸층, 및 트리메틸클로로실란의 소수성 유기 화합물 층을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다.

[0056] 촉매제 E의 제조는 다음과 같다:

[0057] 1) 280 m2/g의 비표면적, 1.25 mL/g의 기공 부피, 13.6 nm의 평균 기공 크기, 및 40 μm의 입자 크기를 갖는 무기 실리카 겔 캐리어 30 g을 $ZrO(NO_3)_2$ 5.07 g 포함한 수용액 45 mL에 함침시켜 제1의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제1의 혼합물을 공기 중에 16 시간 동안 에이징시키고, 110° C에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 450° C에서 10 시간 동안 배소하여 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 얻었다.

[0058] 2) 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 39.43 g 포함한 수용액 63 mL에 함침시켜 제2의 혼합물을 얻었다. 그 이후, 제2의 혼합물을 공기 중에 16 시간 동안 에이징시키고, 110° C에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 450° C에서 10 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0059] 3) 메조포러스 물질의 셸층의 코팅: 4 g의 템플레이트 P123을 2 mol/L의 농도를 갖는 질산 용액 140 mL에 용해시켜 제3의 혼합물을 얻었다. 그 이후 제3의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 35° C에서 교반하였다. 맑은 용액에 8.4 g 의 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 24 시간 동안 연속 교반하여 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻었다.

[0060] 4) 메조포러스 물질의 전구체 용액을 투명한 테프론 반응기로 옮겼다. 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제 10 g을 메조포러스 물질의 전구체 용액에 함침시켜 제4의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 열수 합성을 위한 장치에 고정시키고, 130° C에서 20 시간 동안 7 rpm의 회전 속도로 결정화시켰다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 탈이온수로 중성으로 세척하고, 100° C에서 12 시간 동안 건조한 후, 550° C에서 5 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0061] 5) 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 트리메틸클로로실란 용액 200 mL에 함

침시키고, 8 시간 동안 밀봉하였다. 그리고 나서 수득된 제5의 혼합물을 무수 에탄올로 2회 린스하고, 80° C에서 8 시간 동안 건조시켜 촉매제 E, 즉 소수성 특성을 보유한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0062] 촉매제 E는 279 m^2/g의 비표면적, 0.86 mL/g의 기공 부피, 8.2 nm의 평균 기공 크기, 및 2.5 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다. 촉매제 E의 셸층의 두께는 도 5에 나타난 바와 같이 TEM 사진에 도시되어 있다.

[0063] **실시예 5 촉매제 F의 제조**

[0064] 촉매제 F는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 메조포러스 물질의 셸층, 및 폴리메틸트리에톡시실란의 소수성 유기 화합물 층을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다.

[0065] 촉매제 F의 제조는 소수성 유기 화합물 층의 물질로 실시예 4의 트리메틸클로로실란을 대체하여 폴리메틸트리에톡시실란이 채택된 것을 제외하면 실시예 4와 기본적으로 동일하다.

[0066] 촉매제 F는 282 m^2/g의 비표면적, 0.91 mL/g의 기공 부피, 7.9 nm의 평균 기공 크기, 및 2.1 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다. 촉매제 F의 셸층의 두께는 도 6에 나타난 바와 같이 TEM 사진에 도시되어 있다.

[0067] **실시예 6 촉매제 G의 제조**

[0068] 촉매제 G는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 메조포러스 물질의 셸층, 및 γ-아미노프로필트리에톡시실란의 소수성 유기 화합물 층을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다.

[0069] 촉매제 G의 제조는 소수성 유기 화합물 층의 물질로 실시예 4의 트리메틸클로로실란을 대체하여 γ-아미노프로필트리에톡시실란이 채택된 것을 제외하면 실시예 4와 기본적으로 동일하다.

[0070] 촉매제 G는 280 m^2/g의 비표면적, 0.83 mL/g의 기공 부피, 8.5 nm의 평균 기공 크기, 및 2.3 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다. 촉매제 G의 셸층의 두께는 도 7에 나타난 바와 같이 TEM 사진에 도시되어 있다.

[0071] **실시예 7 촉매제 H의 제조**

[0072] 촉매제 H는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 메조포러스 물질의 셸층, 및 γ-아미노프로필트리에톡시실란의 소수성 유기 화합물 층을 포함한다. Zr의 함량은 8 wt. %이고, Co의 함량은 25 wt. %이다.

[0073] 촉매제 H의 제조는 다음과 같다:

[0074] 1) 150 m^2/g의 비표면적, 1.3 mL/g의 기공 부피, 8 nm의 평균 기공 크기, 및 90 μm의 입자 크기를 갖는 무기 실리카 겔 캐리어 30 g을 $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 16.74 g 포함한 수용액 45 mL에 함침시켜 제1의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제1의 혼합물을 공기 중에 24 시간 동안 에이징시키고, 120° C에서 10 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 500° C에서 3 시간 동안 배소하여 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 얻었다.

[0075] 2) 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 $CoCO_3$를 22.5 g 포함한 수용액 63 mL에 함침시켜 제2의 혼합물을 얻었다. 그 이후, 제2의 혼합물을 공기 중에 24 시간 동안 에이징시키고, 120° C에서 10 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 500° C에서 3 시간동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0076] 3) 메조포러스 물질의 셸층의 코팅: 4 g의 템플레이트 P123을 1 mol/L의 농도를 갖는 질산 용액 140 mL에 용해시켜 제3의 혼합물을 얻었다. 그 이후 제3의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 45° C에서 교반하였다. 맑은 용액에 8.4 g의 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 12 시간 동안 연속 교반하여 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻었다.

[0077] 4) 메조포러스 물질의 전구체 용액을 투명한 테프론 반응기로 옮겼다. 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제 10 g을 메조포러스 물질의 전구체 용액에 함침시켜 제4의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제4의 혼합물을

열수 합성을 위한 장치에 고정시키고, 100° C에서 24 시간 동안 10 rpm의 회전 속도로 결정화시켰다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 탈이온수로 중성으로 세척하고, 80° C에서 20 시간 동안 건조한 후, 400° C에서 12 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0078] 5) 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 γ-아미노프로필트리에톡시실란 용액 200 mL에 함침시키고, 3 시간 동안 밀봉하였다. 그리고 나서 수득된 제5의 혼합물을 n-헥산으로 3회 린스하고, 60° C에서 3 시간 동안 건조시켜 촉매제 H, 즉 소수성 특성을 보유한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0079] 촉매제 H는 200 m^2/g의 비표면적, 1.0 mL/g의 기공 부피, 4.0 nm의 평균 기공 크기, 및 2.0 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다.

[0080] **실시예 8 촉매제 I의 제조**

[0081] 촉매제 I는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 촉진제로서 Zr, 메조포러스 물질의 셸층, 및 γ-아미노프로필트리에톡시실란의 소수성 유기 화합물 층을 포함한다. Zr의 함량은 10 wt. %이고, Co의 함량은 10 wt. %이다.

[0082] 촉매제 I의 제조는 다음과 같다:

[0083] 1) 300 m^2/g의 비표면적, 0.75 mL/g의 기공 부피, 13 nm의 평균 기공 크기, 및 150 μm의 입자 크기를 갖는 무기 실리카 겔 캐리어 30 g을 지르코닐 니트레이트 9.5 g을 포함한 수용액 45 mL에 함침시켜 제1의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제1의 혼합물을 공기 중에 12 시간 동안 에이징시키고, 70° C에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 400° C에서 12 시간 배소하여 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 얻었다.

[0084] 2) 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 $CoCO_3$ 7.55 g 포함한 수용액 63 mL에 함침시켜 제2의 혼합물을 얻었다. 그 이후, 제2의 혼합물을 공기 중에 12 시간 동안 에이징시키고, 70° C에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 400° C에서 12 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0085] 3) 메조포러스 물질의 셸층의 코팅: 4 g의 템플레이트 P123을 2 mol/L의 농도를 갖는 질산 용액 140 mL에 용해시켜 제3의 혼합물을 얻었다. 그 이후 제3의 혼합물을 맑은 용액을 얻을 때까지 25° C에서 교반하였다. 맑은 용액에 8.4 g의 테트라에틸 오소실리케이트를 첨가하고 30 시간 동안 연속 교반하여 메조포러스 물질의 전구체 용액을 얻었다.

[0086] 4) 메조포러스 물질의 전구체 용액을 투명한 테프론 반응기로 옮겼다. 피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제 10 g을 메조포러스 물질의 전구체 용액에 함침시켜 제4의 혼합물을 얻었다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 열수 합성을 위한 장치에 고정시키고, 80° C에서 70 시간 동안 15 rpm의 회전 속도로 결정화시켰다. 그리고 나서 제4의 혼합물을 증류수로 중성으로 세척하고, 120° C에서 10 시간 동안 건조한 후, 500° C에서 8 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.`

[0087] 5) 피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 γ-아미노프로필트리에톡시실란 용액 200 mL에 함침시키고, 15 시간 동안 밀봉하였다. 그리고 나서 수득된 제5의 혼합물을 아세톤으로 2회 린스하고, 90° C에서 5 시간 동안 건조시켜 촉매제 I, 즉 소수성 특성을 보유한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제를 얻었다.

[0088] 촉매제 I는 350 m^2/g의 비표면적, 0.6 mL/g의 기공 부피, 9 nm의 평균 기공 크기, 및 6 μm의 셸층의 두께를 갖는 것으로 검출 확인하였다.

[0089] **비교예 1 종래의 촉매제 A**

[0090] 종래의 촉매제 A는 캐리어로서 무기 실리카 겔, 활성 성분으로서 Co, 및 촉진제로서 Zr을 포함한다. Zr의 함량은 5 wt. %이고, Co의 함량은 20 wt. %이다.

[0091] 촉매제 A의 제조는 다음과 같다:

[0092] 1) 280 m^2/g의 비표면적, 1.25 mL/g의 기공 부피, 13.6 nm의 평균 기공 크기, 및 40 μm의 입자 크기를 갖는 무기 실리카 겔 캐리어 30 g을 $ZrO(NO_3)_2$ 5.07 g을 포함한 수용액 45 mL에 함침시켜 제1의 혼합물을 얻었다. 그리

고 나서 제1의 혼합물을 공기 중에 16 시간 동안 에이징시키고, 110° C에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 450° C에서 10 시간 동안 배소하여 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 얻었다.

[0093] 2) 지르코늄-로딩된 무기 실리카 겔 캐리어를 $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 39.43 g 포함한 수용액 63 mL에 함침시켜 제2의 혼합물을 얻었다. 그 이후, 제2의 혼합물을 공기 중에 16 시간 동안 에이징시키고, 110° C에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 머플 로 내에서 450° C에서 10 시간 동안 배소하여 피셔 트롭시 합성을 위한 코발트계 촉매제 A를 얻었다.

[0094] 촉매제 B 내지 I 및 종래의 촉매제 A의 존재 하에서 각각 바이오매스를 이용하여 액상 탄화수소의 합성의 평가 결과가 표 1에 비교되어 있다.

[0095] 종래의 촉매제가 메조포러스 물질의 셸층으로 코팅될 때, CO의 전환이 눈에 보일 정도의 변화가 아니며 대략 55 내지 65 wt. %임을 표 1로부터 확인하였다. 이는 주로 메조포러스 물질의 셸층이 일정 두께를 갖지만, 촉매제의 입자 크기가 비교적 작고, 물질 전달 저항 또한 비교적 작으며, 메조포러스 물질의 셸층이 H_2 및 CO에 대한 물질 전달 채널을 제공하기 때문이다. 액상 탄화수소의 선택성이 약간 향상되고 메탄의 선택성이 약간 감소하는데, 이는 메조포러스 물질의 셸층이 활성 및 전달의 공정에서 마찰의 결과로 활성 성분이 이탈하는 것을 방지할 수 있기 때문일 수 있다. 또한, 메조포러스 물질의 셸층은 벌크(bulk)의 수분이 활성 중심과 직접 접촉하지 못하게 할 수 있다. 셸층의 표면의 소수성 유기 개질 후, 액상 탄화수소의 선택성이 증가하고, 메탄의 선택성이 자명하게 감소하는데, 이는 메조포러스 물질의 셸층으로의 소수성 물질의 인입이 촉매제가 수분에 의해 산화되고 비활성화되는 것을 효과적으로 방지할 수 있음을 나타낸다. 소분자의 수분이 일단 생성되면, 소수성 유기 화합물 층과 함께 셸층으로부터 날아가버린다. 따라서, 본 발명에서 제조되는 코발트계 촉매제는 비교적 높은 반응성, C_5^+의 높은 선택성, 및 메탄의 낮은 선택성을 갖는다.

[0096] 특히, 메조포러스 물질의 셸층으로의 소수성 물질의 인입 후, 액상 탄화수소의 선택성이 상당히 크게 향상된다. 개질된 촉매제 F 내 유기 화합물의 분자 구조가 비교적 더 작기 때문에, 개질된 촉매제 F의 소수성이 촉매제 E 및 G 보다 비교적 열등하다. 개질된 촉매제 E 내 유기 화합물의 가격이 개질된 촉매제 G 보다 더 높으며, 용이한 휘발 및 강한 부식성을 갖는다. 촉매제 H는 비교적 작은 비표면적 및 기공 크기를 가지며, 그의 활성 및 탄화수소의 선택성이 약간 낮아진다. 촉매제 I는 비교적 큰 입자 크기 및 두꺼운 셸층, 일정의 물질 전달 저항, 및 CO의 전환 감소를 가지나, 촉매제 I의 결정화 시간이 비교적 길다. 상기에 근거하여, 촉매제 G가 촉매제 E, F, H, 및 I 보다 우수하다.

표 1

[0097] **표 1 촉매제 A-I의 활성 및 선택성 비교**

촉매제	X_{CO}/%	$S(CH_4)$/%	$S(C_2-C_4)$%	$S(C_5^+)$/%	$S(CO_2)$/%
A	60.3	14.5	7.1	76.9	1.5
B	61.0	10.6	7.1	81.1	1.2
C	60.5	10.2	7.5	81.0	1.3
D	60.0	10.7	7.0	80.9	1.4
E	62.4	5.5	6.3	87.2	1.0
F	63.1	9.2	6.9	82.9	1.0
G	64.5	5.2	6.3	87.5	0.9
H	60.0	7.6	7.1	84.3	1.0
I	55.3	7.8	7.5	83.8	0.9

[0098] 본 발명의 장점을 더욱 잘 설명하기 위하여, 종래의 촉매제 A 및 본 발명의 촉매제 B 및 G의 장기간 안정성을 연구하여, 그 결과를 표 2 및 표 3에 열거하였다.

표 2

[0099] **표 2 촉매제의 장기간 사용 후 CO의 전환 비교**

촉매제	t=500h	t=800h	t=1000h	t=1500h	t=2000h	t=2500h
A	60.3%	58.6%	50.4%	40.3%	31.8%	25.8%

B	61.0%	60.9%	59.9%	56.9%	50.2%	40.1%
G	64.5%	64.4%	64.3%	63.9%	62.2%	60.1%

표 3

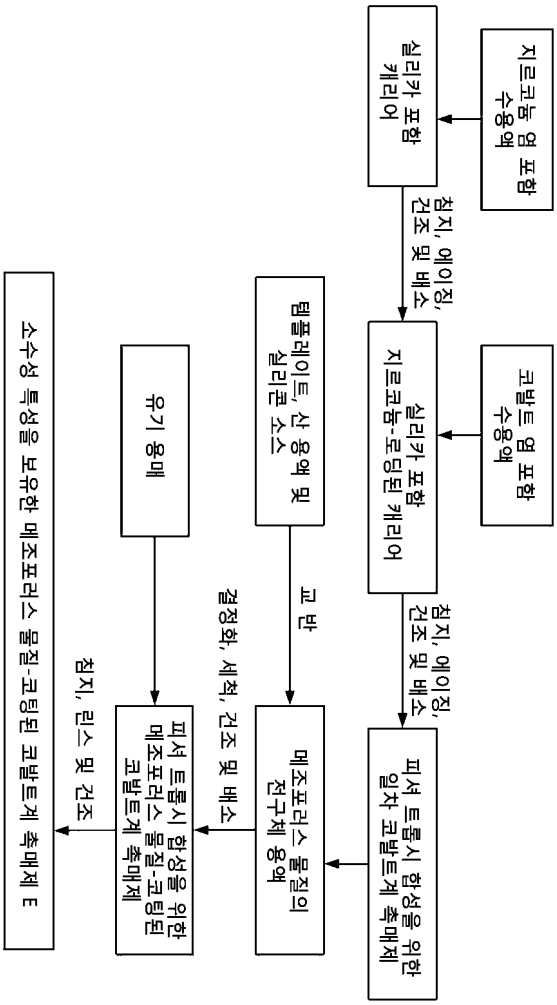
[0100] **표 3 촉매제의 장기간 사용 후 액상 탄화수소(C_5+)의 선택성 비교**

촉매제	t=500h	t=800h	t=1000h	t=1500h	t=2000h	t=2500h
A	76.9%	76.8%	71.3%	63.5%	58.1%	53.5%
B	81.0%	81.1%	79.5%	76.4%	70.6%	67.8%
G	87.4%	87.5%	87.5%	86.5%	85.9%	84.9%

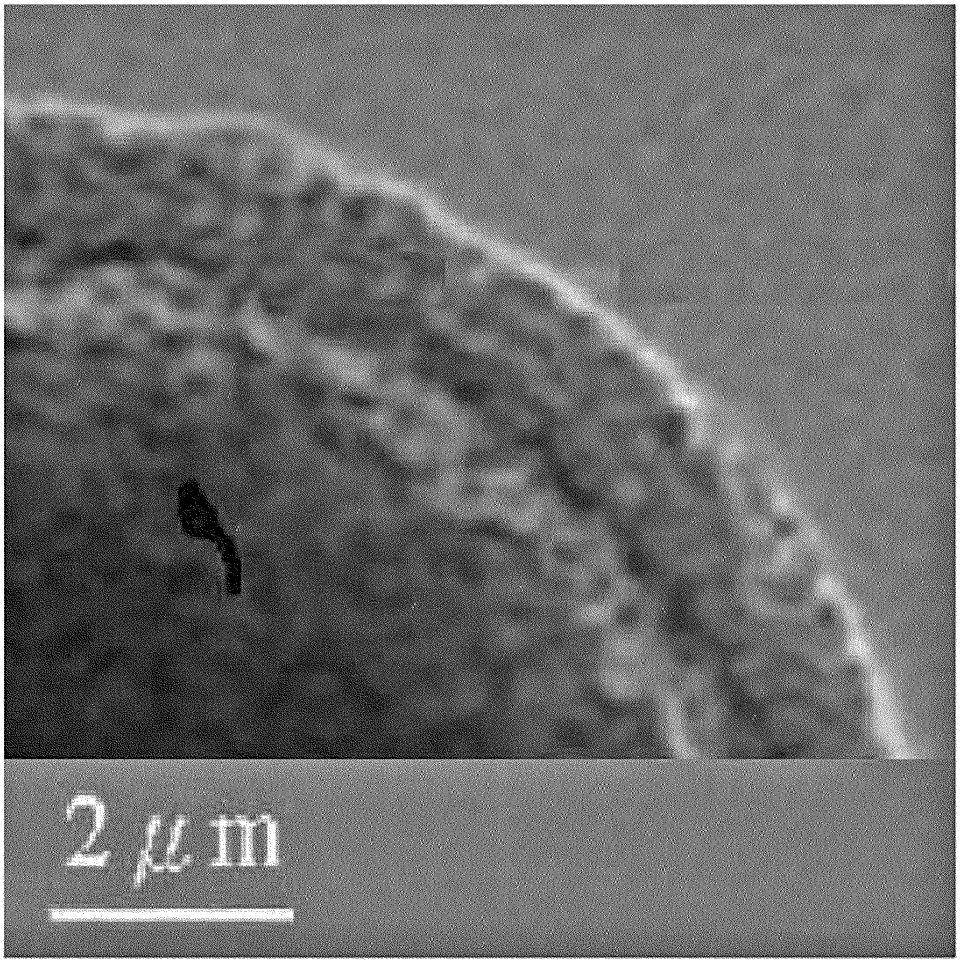
[0101] 표 2 및 표 3으로부터, 전혀 개질되지 않은 종래의 촉매제 A의 반응 시간이 800 시간에 이를 때, 종래의 촉매제 A의 활성이 감소하기 시작하는 것을 알 수 있으며, 이는 촉매제의 표면 상의 Co가 장기간 교반 후 마찰의 작용 하에서 이탈되고, 반응으로부터 생성된 물이 촉매제를 산화시키고 비활성화시키기 때문일 수 있다. 종래의 촉매제가 메조포러스 물질의 셸층으로 코팅되어 촉매제 B 및 G가 얻어질 경우, 반응 시간이 1500 시간으로 연장되고 CO의 전환이 여전히 55% 이상이다. 이는 아마도 촉매제의 셸층이 촉매제의 활성 중심을 보호하고 마찰 하에서 촉매제의 금속 부분이 이탈하는 것을 방지할 수 있기 때문일 것이다. 특히, 소수성 유기물로 개질된 촉매제 G는, 2500 시간 동안 반응시, 촉매제의 활성이 여전히 높고, CO의 전환이 여전히 대략 60%이며, 액상 탄화수소의 선택성이 대략 85%인데, 이는 촉매제의 사용 기간이 자명하게 연장되었음을 나타낸다. 이는 메조포러스 물질의 셸층으로의 소수성 그룹의 인입으로 금속 부분이 촉매제에서 이탈하는 것이 효과적으로 방지되고, 수분이 활성 중심과 접촉하는 것이 효과적으로 방지될 수 있기 때문이며, 그렇지 않을 경우에는 촉매제가 비활성화될 수 있다. 요약하면, 본 발명에서 제조된 코발트계 촉매제는 높은 안정성과 효과적으로 연장된 사용 기간을 갖는다.

도면

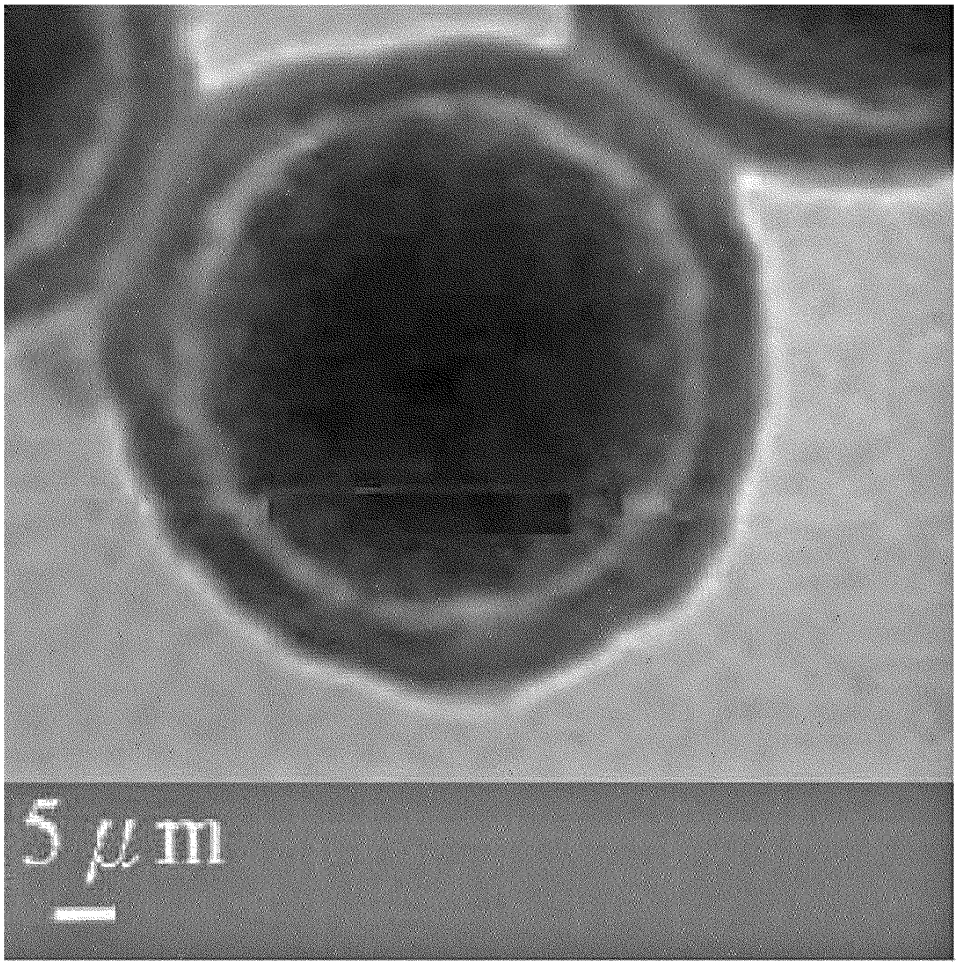
도면1


지르코늄 염 포함 수용액
실리카 포함 캐리어
침지, 에이징, 건조 및 배소
코발트 염 포함 수용액
실리카 포함 지르코늄-로딩된 캐리어
침지, 에이징, 건조 및 배소
피셔 트롭시 합성을 위한 일차 코발트계 촉매제
템플레이트, 산 용액 및 실리콘 소스
교 반
메조포러스 물질의 전구체 용액
결정화, 세척, 건조 및 배소
유기 용매
피셔 트롭시 합성을 위한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제
침지, 린스 및 건조
소수성 특성을 보유한 메조포러스 물질-코팅된 코발트계 촉매제 E

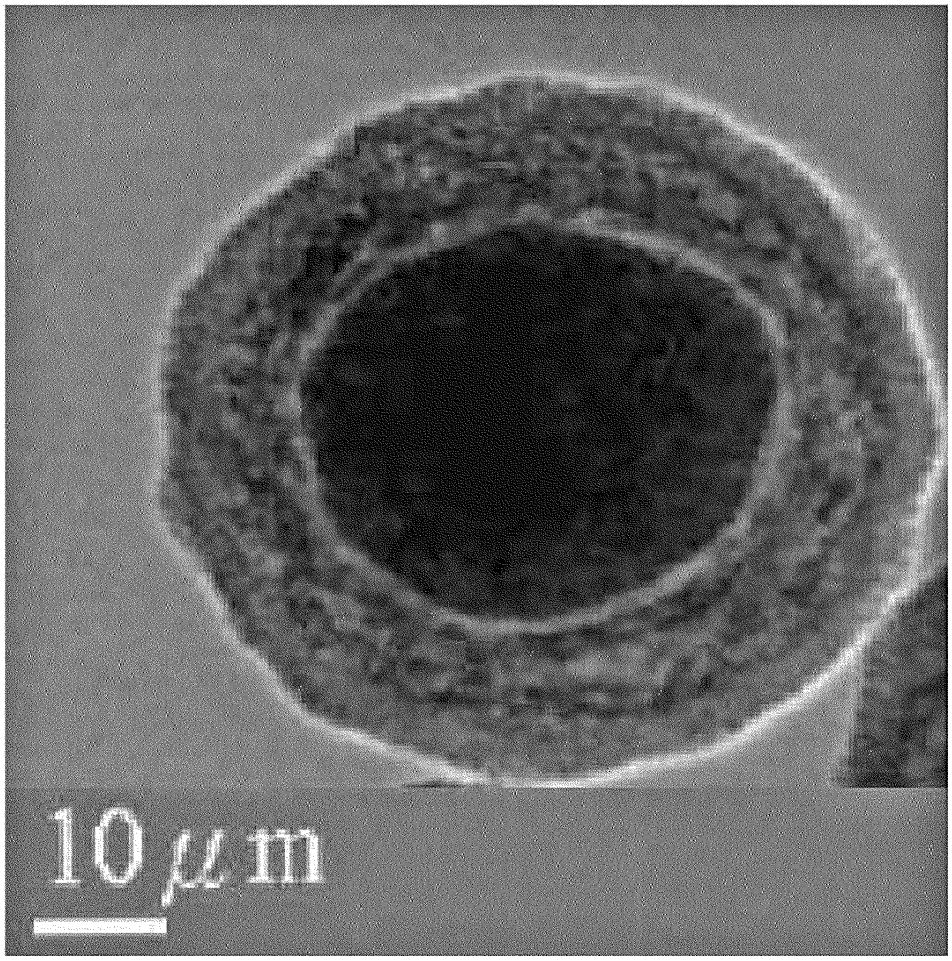
도면2



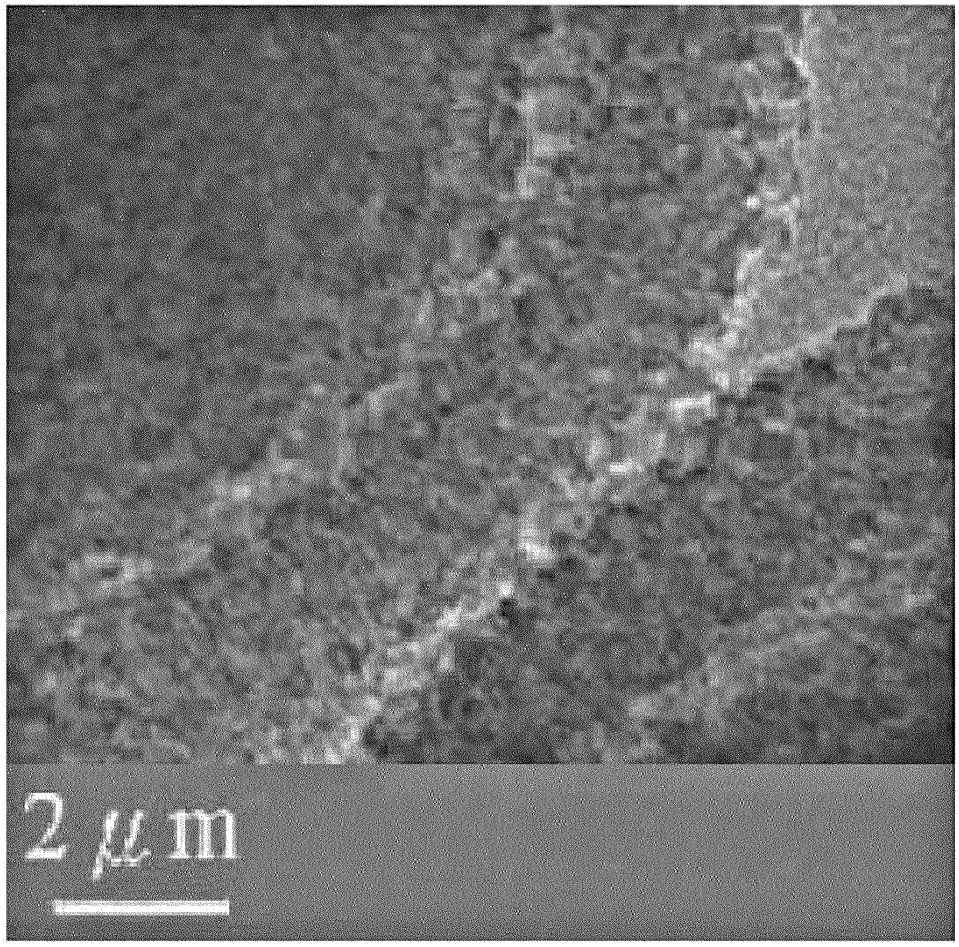
도면3



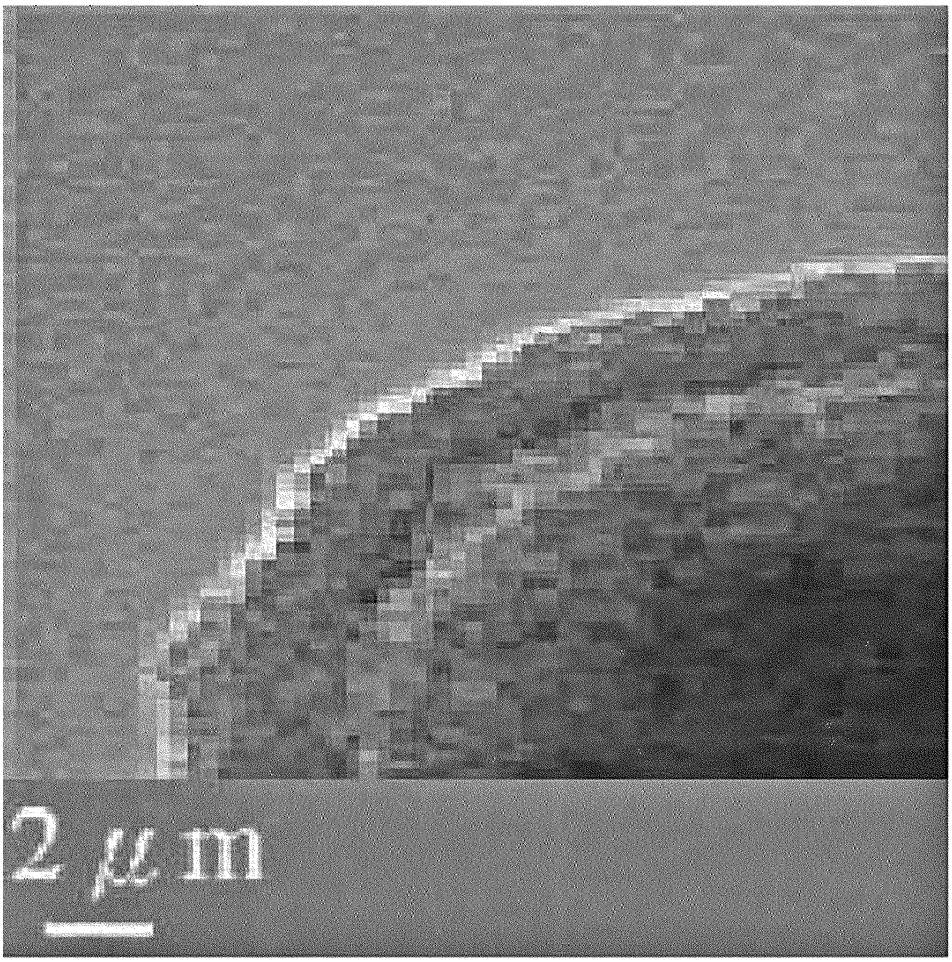
도면4



도면5



도면6



도면7

