

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일

2014년 1월 9일 (09.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호

WO 2014/007598 A1

(51) 국제특허분류:

B01J 23/75 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-973 서울시 강남구 테헤란로 87길 36, 6층 한얼국제특허사무소(삼성동, 도심공항타워), Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2013/006067

(22) 국제출원일:

2013년 7월 8일 (08.07.2013)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2012-0074182 2012년 7월 6일 (06.07.2012) 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). 강석환 (KANG, Suk Hwan); 448-130 경기도 용인시 수지구 상현동 롯데캐슬아파트 101동 104호, Gyeonggi-do (KR). 김진호 (KIM, Jin Ho); 443-821 경기도 수원시 영통구 원천동 23-1 301호, Gyeonggi-do (KR). 류재홍 (RYU, Jae Hong); 100-863 서울시 종로구 충무로 4가 120-3 진양아파트 1동 1562호, Seoul (KR). 전기원 (JUN, Ki Won); 305-761 대전시 유성구 전민동 엑스포아파트 305동 1602호, Daejeon (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, 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, 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).

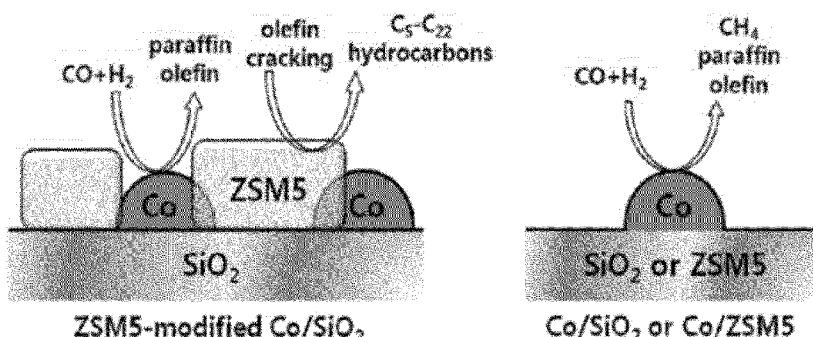
규칙 4.17에 의한 선언서:

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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HYBRID CATALYST FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS REACTION, AND FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS PROCESS USING SAME

(54) 발명의 명칭: 피셔-트롭쉬 합성 반응용 혼성촉매 및 이를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 공정



(57) Abstract: The present invention provides a hybrid catalyst for Fischer-Tropsch (FT) synthesis, formed by hydrothermally synthesizing zeolites on a porous cobalt oxide-supported scaffold, wherein the zeolite/cobalt oxide-supported porous scaffold (weight ratio) = 0.25 to 0.5. The present invention also provides a method for preparing the hybrid catalyst. Further, the present invention provides a method for producing middle distillates directly from synthesis gas using the hybrid catalyst for FT synthesis according to the present invention. With the hybrid catalyst for Fischer-Tropsch synthesis reaction according to the present invention, middle distillates can be directly produced from synthesis gas without a cracking process or an upgrading process, and CH₄ can be selectively maintained at a low level and the selectivity and yield of the middle distillates can be increased.

(57) 요약서: 본 발명은 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를 수열합성하여 형성된 피셔-트롭쉬 (FT) 합성용 혼성촉매로서, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비) = 0.25 내지 0.5 인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매; 및 이의 제조방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매를 사용하여, 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하는 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 혼성촉매를 사용하면, 크래킹 공정 또는 업그레이딩 공정 없이 혼성가스로부터 직접 중간유분을 생산할 수 있으며, CH₄ 선택도를 낮게 유지하면서, <i>중간유분의 선택도 및 수율을 증가시킬 수 있다.</i>

WO 2014/007598 A1



공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 피셔-트롭쉬 합성 반응용 혼성촉매 및 이를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 공정

기술분야

[1] 본 발명은 합성가스로부터 중간유분을 직접 생성하기 위한 피셔-트롭쉬 합성용 혼성촉매 및 이를 이용한 피셔-트롭쉬 합성 반응 공정에 관한 것이다.

배경기술

[2] 통상, 제올라이트는 결정성 알루미노실리케이트 (crystalline aluminosilicate) 를 총칭한다. 알루미노실리케이트의 골격에 있어서 알루미늄이 있는 자리는 음전하를 띠고 있기 때문에 전하 상쇄를 위한 양이온들이 세공(pore)속에 존재하며 세공 내의 나머지 공간은 보통 물 분자들로 채워져 있다. 제올라이트가 갖는 3차원적인 세공의 구조, 모양 및 크기는 제올라이트의 종류에 따라 다르나 세공의 지름은 보통 분자 크기에 해당한다. 따라서 제올라이트는 종류에 따라 세공 속으로 받아들이는 분자의 크기 선택성(size selectivity) 또는 형상 선택성(shape selectivity)을 갖기 때문에 분자체(molecular sieve)라고도 불린다.

[3] 한편, 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al) 대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트 유사분자체(zeotype molecular sieves)들이 알려져 있다. 예를 들어, 알루미늄을 완전히 제거시킨 다공성 실리카(silicalite)와 실리콘을 인(P)으로 대체시킨 알포(AlPO_4)계 분자체, 그리고 이러한 제올라이트 및 유사분자체의 골격에 Ti, Mn, Co, Fe 및 Zn 등 다양한 금속 원소를 일부 치환시켜 얻은 유사분자체들이 알려져 있다. 이들은 제올라이트에서 파생되어 나온 물질들로서 원래의 광물학적 분류에 의하면 제올라이트에 속하지 않지만, 당업계에서는 이들을 모두 제올라이트라 부른다. 따라서, 본 명세서에서 제올라이트라 함은 상술한 유사분자체를 포함하는 넓은 의미의 제올라이트를 의미한다.

[4]

[5] 한편, MFI 구조를 갖는 제올라이트는 제올라이트 중에서 가장 활발하게 사용되는 제올라이트 중의 하나이며 그 종류는 다음과 같다:

[6] 1) ZSM-5: 실리콘과 알루미늄이 일정비율로 형성된 MFI 구조의 제올라이트.

[7] 2) 실리카라이트-1: 실리카로만 이루어진 구조의 제올라이트.

[8] 3) TS-1: 알루미늄 자리 일부에 티타늄(Ti)이 있는 MFI 구조의 제올라이트.

[9] MFI 구조는 도 13과 같다. 이 제올라이트의 경우 타원형($0.51 \times 0.55 \text{ nm}$) 세공이 지그재그 형태로 연결된 채널이 a축 방향으로 흐르고, 원형에 가까운($0.54 \times 0.56 \text{ nm}$) 세공이 직선을 이루며 b축 방향으로 뻗어 있어서 직선형 채널을 형성한다. c축 방향으로는 채널이 열려 있지 않다.

- [10] 상술한 바와 같이, MFI 형 제올라이트의 경우 결정 방향에 따라 세공의 모양, 크기 및 채널 구조가 다르다.
- [11]
- [12] 천연가스, 특히 stranded gases or associated gases를 사용하는 GTL 공정은 원유의 급속한 고갈로 인해 청정 연료 및 화합물을 합성하는 다른 방법으로서, 최근 관심이 집중되고 있다. FT 합성을 통해 합성가스를 합성연료로 전환시키는 것은 이러한 문제를 해결하는 가장 유망한 방법 중 하나이다. FT 합성 반응의 주요 생성물들은 청정 디젤, 가솔린, 식품급 파라핀, 및 특수 윤활제가 있으며, 이들은 수소화크래킹(hydrocracking), 수소첨가 탈납(hydrodewaxing), 또는 이성체화(isomerization)와 같은 연속적인 업그레이드 공정들을 통해 수득될 수 있다. 그러나, Anderson-Schulz-Flory (ASF) distribution에 의해 표현되는 고분자화 메커니즘에 의해, CH₄로부터 고분자량의 탄화수소에 이르기까지 광범위한 탄화수소들이 생성된다. 또한, 생성물 분포는 사슬 성장 가능성에 의해 설명되고, CH₂ 삽입 또는 CO 삽입과 같은 다양한 경로를 통해 사슬 성장 메커니즘이 수행될 수 있다. CH₂ 삽입 메커니즘은 촉매 표면 상에서 CH₂ 중간체들의 고분자화에 의해 C-C 커플링이 일어나 더 큰 분자량의 탄화수소들을 형성한다. 가솔린 및 중질 탄화수소들의 선택도는 최대값 48 mol %로 제한되는 것으로 알려져 있다.
- [13]
- [14] 한편, 합성유는, 탄소가 다량 포함되어 있는 석탄 또는 바이오매스의 가스화 또는 천연가스의 개질반응으로부터 일산화탄소와 수소가 대부분인 합성가스로 전환 후, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 반응을 거쳐 얻을 수 있다.
- [15] 일반적으로, 피셔-트롭쉬 합성(FTS: Fischer-Tropsch synthesis) 반응은 합성가스로부터 탄화수소 화합물들을 생성하는 반응으로서, 철 계열 및 코발트 계열의 촉매 상에서 다음의 주요 대표적인 반응에 의하여 진행된다.
- [16] [반응식 1]
- [17] $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} + n H_2O$
- [18] [반응식 2]
- [19] $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- [20] [반응식 3]
- [21] $2nCO + (n+1)H_2 \rightarrow C_n H_{2n+1} + n CO_2$
- [22]
- [23] 상기 반응식 1과 반응식 3의 FTS 반응과 경쟁반응인 상기 반응식 2의 수성가스 전환(WGS: water-gas shift) 반응은 일산화탄소와 상기 반응식 1로부터 생성되는

물이 반응하여 이산화탄소와 수소를 발생하게 된다.

- [24] 이와 같은 피셔-트롭쉬 합성공정은 합성가스의 조성 및 사용촉매에 따라 다양한 생성물로 생산할 수 있는데, 일반적으로 H_2/CO 비가 2 이상인 합성가스를 사용하여 피셔-트롭쉬 합성공정을 수행할 경우 경질 탄화수소가 많이 생성되며, H_2/CO 비가 2 이하인 합성가스를 사용하여 가솔린($C_5 \sim C_{11}$), 디젤($C_{12} \sim C_{18}$), 왁스(C_{24} 이상) 등이 제조된다. 또한, 합성조건을 변화시키거나 직간접적인 방법으로 다양한 화학제품(탄화수소, 알코올, 에텔, 초산 등)을 생산할 수 있다.
- [25]
- [26] 일반적으로 피셔-트롭쉬 합성을 위한 반응장치 형태로는 고정층 반응기(Fixed bed reactor), 슬러리 기포탑 반응기(Slurry bubble column reactor, SBCR), 그리고 유동층 반응기(Fluidized bed reactor) 세 가지 형태가 있는데, 현재 상용화되어 있는 반응기는 고정층 반응기와 슬러리 기포탑 반응기 두 가지 형태가 주를 이룬다.
- [27]
- [28] 전형적인 합성유의 제조방법이 도 10에 도시되어 있다. 석탄이나 바이오매스(1)는 가스화기(2)에서 산소(3)와 반응하여 일산화탄소와 수소가 주성분인 합성가스를 제조하고, 집진(4), 수성가스전환(5), 이산화탄소와 황화합물을 제거하는 산가스제거공정(6)을 거쳐 FT합성공정(7)에서 합성유(9)를 생산한다. 이 합성유(9)는 업그레이딩공정(8)을 통해 가스연료/중간유분(10)으로 개질되어 판매되고 있다. 이와 같은 공정은 CTL(coal to liquids)으로 알려져 있다.
- [29] 한편, 천연가스(11)는 부취제가 제거된 후 개질반응기(12)에서 스텀(H_2O)이나 스텀+이산화탄소(H_2O/CO_2)와 반응하여 합성가스를 생산하고, FT합성공정(7)에서 합성유(9)를 생산한다. 이 합성유(9)는 업그레이딩공정(8)을 통해 가스연료/중간유분(10)으로 개질되어 판매되고 있다. 이와 같은 공정은 GTL(gas to liquids)으로 알려져 있다.
- [30]
- [31] 합성가스로부터 중간유분을 생성하는 종래의 공정 기술은, 도 10에 나타난 바와 같이 철 또는 코발트계 촉매를 사용한 피셔-트롭쉬 합성 반응을 통해 왁스를 생성한 후 크래킹 촉매에 의해 액상연료로 전환시킨다.
- [32] 크래킹 촉매는 FT 합성촉매와 달리 아래와 같은 지지체를 사용하여 촉매를 제조할 수 있다.
 - [33] * 비결정산화물 : HFTreated Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, ZrO_2/SO_4^{2-}
 - [34] * 제올라이트 : Y, beta, mordenite, ZSM-5, ZSM-22
 - [35] * Silicoaluminaphosphates : SAPO 11, SAPO 31, SAPO 41
- [36] 상기와 같은 지지체에 Pt, Pd, bimetallic systems (Ni/Co , Ni/W , Ni/Mo , W/Mo) 등과 같은 금속을 함침시켜 크래킹 촉매를 제조할 수 있다.
- [37]
- [38] 합성가스의 FT 합성반응은 일반적으로 20기압의 압력이상에서 철 촉매의

경우에는 운전온도에 따라 260~280°C(LTFT)와 300~350°C(HTFT)으로 분류되며, 코발트 촉매의 경우 220~240°C에서 운전된다. 이후 생성된 왁스는 360~396°C, ~69기압 등의 조건에서 크래킹 촉매에 의해 액상연료로 전환된다(SRI report, 2006).

[39] 이와 같이 FT 합성 반응과 크래킹 공정은 운전온도나 압력이 상이하기 때문에 순차적인 연속공정으로 운전하기에는 어려움이 있으며, FT 합성공정보다 높은 압력에서 운전할 수 있도록 왁스의 예열과 공급시스템을 구축해야만 한다.

[40]

[41] 한편, 합성가스로부터 중간유분을 직접 생산하는 공정에 대한 연구가 진행되고 있으며, 신규한 촉매의 개발 또는 개선 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, FT 합성 생성물의 업그레이딩 없이 FT 합성을 통해 가지형 탄화수소들을 직접 얻기 위해, 특히 고품질의 가솔린을 생성하기 위해, 고체-산 촉매들과 같은 산성 성분들을 코발트계 촉매들에 첨가하는데 심혈을 기울였다. 많은 연구자들은 하기와 같은 다양한 방법으로 제조되고 코발트계 FT 합성 촉매와 크래킹 효소로서 산성 제올라이트로 구성된 하이브리드 또는 복합 효소들의 효과들을 조사하였다: i) 코발트계 FT 합성 촉매를 제올라이트와 물리적으로 혼합, ii) 습식 함침법으로 제조된 제올라이트에 담지된 코발트계 촉매, iii) 제올라이트 멤브레인-코팅된 Co/SiO₂ 촉매 등. 그러나, 일반적으로 제올라이트 멤브레인으로 코팅된 FT 합성 촉매는, geometrically confined acidic zeolite membrane을 통해, 가능한 수소화크래킹반응과 이성질체화 반응들에 의해 FT 합성 탄화수소들의 생성물 분포를 조절할 수 있음에도 불구하고, 높은 CH₄ 선택도를 보여준다.

[42]

[43] 본 발명자들은 크래킹 공정 또는 업그레이딩 공정이 생략된 전체공정의 단순화를 목적으로 하면서 중간유분의 생산성을 향상시킬 수 있는 FT 합성용 혼성촉매를 개발하고자 하였다. 제올라이트 및 담지된 코발트계촉매를 구비한 특정 구조의 촉매 구조물의 경우, CH₄의 선택도를 낮추면서 중간 유분(C₅~C₂₂)의 선택도 및/또는 수율을 크게 향상시키는 효과를 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

[44]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[45] 본 발명의 목적은 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하기 위한 피셔-트롭쉬 합성 반응용 혼성촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[46] 본 발명의 다른 목적은 상기의 혼성촉매를 사용하여 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[47] 본 발명은 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를

수열합성하여 형성된 피셔-트롭쉬(FT) 합성용 혼성촉매로서, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비)=0.25 내지 0.5인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매를 제공한다.

[48] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매의 제조방법으로서, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비)=0.25 내지 0.5이 되도록 하는 조절된 제올라이트 합성용 젤 속에 상기 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체들을 넣은 후 수열합성한 것이 특징인 제조방법을 제공한다.

[49] 나아가, 본 발명은 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매를 사용하여, 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하는 방법을 제공한다.

[50]

[51] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.

[52]

[53] 피셔-트롭쉬(FT)공정은 현재 가솔린 생산에 있어서 크게 두 가지 문제점을 안고 있다. 우선 가솔린($C_5 \sim C_{11}$)의 선택도가 이론적으로 제한되어 있고, 에너지원으로 사용하기에 부적절한 선형 올레핀과 파라핀이 주를 이룬다. FT 공정을 통해 생산된 가솔린은 추가 공정에 의해 산촉매 및 Pt촉매를 이용하여 이소파라핀과 방향족 화합물로 전환시켜 옥탄가를 높일 수 있다.

[54] FT 공정에 의해 생산되고 있는 거대 파라핀은 Pt계열의 촉매를 이용하여 개질된다. 많은 연구 그룹에 의해 Ni, Co, Fe, Zn, La 등 여러 가지 금속 촉매들이 이성화반응에 응용되어 왔지만, 그 중에서도 Pt 촉매의 이소파라핀과 방향족 화합물의 선택도는 가장 좋은 것으로 보고되고 있다. Pt는 주로 제올라이트나 무정형의 알루미나에 1% 전후로 담지되어 사용되는데, 이런 촉매에서 금속의 수소화 능력, 탈수소화 능력, 담체의 산점 수, 기공크기와 기하학적인 형태도 중요한 인자로 작용한다.

[55] 한편, FT 공정에 의해 고옥탄가의 가솔린을 직접 생산하는데 사용되는 촉매로 Fe와 Co 계열의 촉매가 높은 활성을 나타낸다고 알려져 있다. 가솔린의 옥탄가를 향상시키기 위한 촉매로, Fe와 Co 계열의 촉매를 강한 Bronsted 산점을 지니는 제올라이트 (ZSM-5) 촉매와 하이브리드시켜, 합성 가스로부터 고옥탄가의 탄화수소 화합물을 직접 생성한다. 하이브리드 촉매라 함은 촉매의 제조 공정에서 촉매를 화학적 결합에 의해 제조하는 것이 아니라 각각의 촉매를 제조 후, 단순히 물리적으로 섞어 놓은 것을 의미한다. 이렇게 하이브리드된 촉매의 경우 촉매의 이원기능(bifunctionality)을 동시에 기대할 수 있으며, 고옥탄가의 가솔린 생산에 있어서 공정을 단순화시킬 수 있다.

[56] 본 발명자들은 낮은 CH_4 선택도로 가솔린 및 중간 유분 범위의 탄화수소들을 높은 선택도 및 수율로 직접 생성하기 위해 Co/SiO_2 촉매 상의 ZSM5 개질 효과를 연구하였다. ZSM5-개질된 Co/SiO_2 FT 합성 촉매를 이용하여, $C_5 \sim C_{22}$ 탄화수소 범위의 가솔린 및 중질 탄화수소를 생산하는 FT 합성을 연구하였다. 이 때, Co/SiO_2 촉매 상의 ZSM5 입자들의 역할을 설명하기 위해, 함침된 Co/SiO_2

촉매들을 다양한 ZSM5 / (Co/SiO₂) 무게비로 ZSM5을 in situ 수열합성시켜 개질하였다. 구체적으로, SiO₂ 슬러리에 코발트 나이트레이트 전구체를 함침시켜 Co/SiO₂ 촉매를 제조하였고 이어서, 다양한 ZSM5 / (Co/SiO₂) 무게비로, Co/SiO₂ 촉매에 in situ 수열합성법으로 ZSM5 (Si/Al ratio = 40)을 합성하여 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매를 제조하였다. 주로 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들 상에 코발트 산화물들의 산도 및 환원정도(acidity and reducibility) 을 변화시킴으로써 촉매 성능을 변화시킬 수 있었다. 이는 SiO₂ 으로부터 ZSM5 표면으로 코발트 산화물의 이동 정도가 다르면 올레핀 크래킹 반응의 정도가 상이하기 때문이다. 25 wt% ZSM5을 갖는 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매는 높은 환원정도(reducibility)와 최적의 산점 밀도(acid site density)를 갖는 작은 코발트 결정 크기를 갖기 때문에, 높은 CO 전환율과 C₅~C₂₂ 탄화수소들에 대한 최대 선택도를 보여준다. ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들 상에서의 우수한 촉매 성능은 주로 Co/SiO₂ 표면에 인접한 ZSM5 입자들이 존재하도록 개질하는 것과, ZSM5의 수열합성 동안 코발트 종이 SiO₂로부터 ZSM5 표면으로의 이동에 기인한 것을 확인하였다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.

[57]

[58] 본 발명은, 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를 수열합성하여 형성된 피셔-트롭쉬(FT) 합성용 혼성촉매에 관한 것으로, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비) = 0.25 내지 0.5인 것이 특징이다. 이때, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비)는 0.25 ± 0.1 범위 내인 것이 바람직하다.

[59]

수열합성 동안 다공성 지지체 및 제올라이트 양쪽에 코발트 미세 결정들이 재분포됨으로써, 촉매 성능이 변경될 수 있다.

[60]

본 발명에서, Co/다공성 지지체 표면은 제올라이트에 의해 완전히 뒤덮히지 않은 것이 특징이다. 제올라이트 함량이 증가할수록 Co/다공성 지지체 촉매의 메조기공들이 제올라이트 입자들에 의해 차단됨으로써, 촉매의 표면적과 기공부피가 감소한다.

[61]

본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체(Co/다공성 지지체)상에서 제올라이트를 수열합성하는 동안 다공성 지지체상에서 제올라이트 표면으로 코발트 산화물이 일부 또는 전부 이동되어 있는 것일 수 있다. 이때, 수열합성하는 동안 다공성 지지체상에서 제올라이트 표면으로 이동된 코발트 산화물은 제올라이트 입자와 접촉된 상태에서 표면에 노출되어 있는 것이 바람직하다(도 9 참조).

[62]

Co/다공성 지지체로부터 제올라이트 표면으로 코발트 산화물의 이동 정도는 제올라이트 함량 증가에 따라 증가한다.

[63]

또한, 제올라이트 /(Co/다공성 지지체) 비가 증가함에 따라 Co₃O₄ 의 미세 결정 크기가 증가한다. 수열합성하는 동안 다공성 지지체상에서 제올라이트 표면으로 이동된 코발트 산화물에서 코발트 결정 평균 입경은 높은

환원정도(reducibility)을 발휘하기 위해 15 내지 20 nm인 것이 바람직하다.

[64] 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 상기 코발트 산화물의 일부 또는 전부가 코발트 금속으로 환원된 것도 포함한다. 즉, 코발트계 촉매는 코발트 금속 또는 코발트 산화물일 수 있다.

[65] 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 FT 합성 반응 및 올레핀 크래킹 반응에 대해 촉매 활성을 발휘할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 크래킹 공정 또는 업그레이딩 공정을 생략할 수 있으며 중간 유분($C_5 \sim C_{22}$)의 선택도 및 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

[66] 본 발명에 따른 촉매는 *in situ* 수열 합성 동안 Co/다공성 지지체 표면상에 제올라이트 입자들이 코발트 산화물과 인접하여 접촉(adjacent contact)하여 있으면서, 잘 분산되어 있기 때문에, 저온에서 조차도 제올라이트 표면에서 FTS 생성물들의 올레핀 크래킹 반응이 일어날 수 있어서 가솔린과 중간유분 탄화수소들(middle distillate range hydrocarbons)에 대한 높은 선택성을 수득하는데 유리하다.

[67] 코발트 촉매는 철 촉매에 비해 비싸고 고온에서 메탄의 선택성이 높아진다는 단점이 있지만, 높은 활성과 긴 수명 그리고 WGS(수성가스 전환반응)이 거의 없어 이산화탄소 생성이 적다는 장점을 갖는다. 고가의 코발트를 활성금속으로 사용하기 위해서는 활성금속의 분산을 높여주기 위하여 고비표면적의 지지체를 선택 사용하거나 촉진제를 첨가 사용할 수 있다.

[68] 본 발명에서, 다공성 지지체의 크기는 비표면적이 100 내지 400 m^2/g 인 것이 바람직하다. 다공성 지지체의 바람직한 예로는 다공성 실리카(SiO_2)(silicalite)가 있다.

[69] 다공성 지지체 100 중량부를 기준으로 Co는 5 ~ 40 중량부인 것이 바람직하다.

[70]

[71] 본 명세서에서 "제올라이트"는 (i) 알칼리 또는 알칼리토금속의 규산 알루미늄 수화물인 광물의 총칭뿐만 아니라, (ii) 제올라이트의 골격 구조를 이루는 원소들인 실리콘(Si)과 알루미늄(Al) 대신에 여러 가지 다른 원소로 실리콘이나 알루미늄의 일부 또는 전체를 대체시킨 제올라이트 유사 분자체(zeotype molecular sieve)도 포함하며, 큰 의미에서는 표면에 히드록실기를 가지는 모든 다공성 산화물 또는 황화물을 포함한다.

[72] MFI 구조의 제올라이트 또는 유사 분자체의 예로는 ZSM-5, 실리카라이트, TS-1, AZ-1, Bor-C, 보라라이트 C, 엔시라이트, FZ-1, LZ-105, 모노클리닉 H-ZSM-5, 뮤티나이트, NU-4, NU-5, TSZ, TSZ-III, TZ-01, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B 등이 있다. 상기 제올라이트는, ZSM-5, β -zeolite, MCM, SBA, Morsenite, SAPO, Ferrierite 등이 바람직하다.

[73] 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비) = 0.25 내지 0.5이 되도록 하는 조절된 제올라이트 합성용 젤 속에 상기 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체들을 넣은 후

수열합성하여 제조될 수 있다.

- [74] 먼저 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체는 다공성 지지체에 코발트 전구체를 함침시킨 후 소성시켜 제조할 수 있다.
- [75] Co 전구체의 바람직한 예로는 금속 자체, 산화물(예, 알루미나), 수산화물(예, 수산화 알루미늄), 옥시수산화물, 질산염, 염화물, 탄산염, 초산염, 옥살산염, 시트르산염, 또는 이들의 혼합물이 있다. 예컨대 코발트 전구체는 코발트 금속, 코발트 나이트레이트, 코발트 아세테이트, 코발트 브로마이드, 코발트 클로라이드, 및 코발트 아이오다이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상 선택될 수 있다.
- [76] 코발트계 촉매를 다공성 지지체에 담지하기 위하여, 초기 적심 함침법(Incipient Wetness Impregnation)법을 사용할 수 있다.
- [77] 한편, 합성용 젤로 보통 구조 유도제(Structure directing agent) 또는 유기 템플레이트(organic template)를 첨가한 젤이 사용된다.
- [78] 구조 유도제는 특정 결정구조(crystalline structure)의 주형(template) 역할을 하는 물질로서, 구조 유도제의 charge distribution, size 및 geometric shape가 구조 유도 특성(structure directing properties)를 제공한다.
- [79] 구조 유도제는 아민, 이민 또는 4차 암모늄 염(quaternary ammonium salt)일 수 있으며, 바람직하게는 4차 암모늄 하이드록사이드 또는 이를 반복단위로 한 올리고머일 수 있다. 구조 유도제의 예로는 테트라프로필암모니움 하이드록사이드 (tetrapropylammonium hydroxide, TPAOH), 테트라에틸암모니움 하이드록사이드 (TEAOH), tetramethylammonium (TMA), tetrabutylammonium (TBA) 또는 이의 혼합물이 있다.
- [80] 제올라이트 합성용 젤의 용매는 물 또는 유기용매 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [81] 제올라이트 합성용 젤은 구조 유도제 이외에도 하기와 같은 원료 물질을 포함할 수 있다:
 - 1) 알루미늄(Al) 원료로 알루미늄 이소프로록사이드와 같은 알루미늄에 유기물이 결합된 유기무기 혼성물질, 황산 알루미늄(aluminium sulfate)과 같은 Al이 포함된 염 형태의 물질, Al으로만 이루어진 분말 형태 또는 덩어리 형태를 가진 금속물질 및 알루미나와 같은 알루미늄 산화물의 모든 물질.
 - 2) 실리콘 원료로 TEOS(테트라에틸 오쏘실리케이트)와 같은 실리콘에 유기물이 결합된 유기무기 혼성물질, 소듐실리카라이트와 같은 Si 원소가 포함된 염 형태의 물질, Si으로만 이루어진 분말 형태 혹은 덩어리 형태를 가진 물질, 유리 분말, 및 석영과 같은 실리콘 산화물의 모든 물질.
 - 3) F 원료로 HF, NH4F, NaF, KF 등과 같은 F를 포함한 모든 형태의 물질.
 - 4) 알루미늄과 실리콘 이외에 골격에 다른 종류의 원소를 삽입하기 위해 사용되는 물질.
- [86] 제올라이트 합성용 젤 형성 온도는 50 °C이상에서 유지하는 것이 바람직하다.
- [87] 본 방법에서, 제올라이트 수열합성을 위한 반응온도는 사용되는 합성젤의 조성

또는 만들고자 하는 물질에 따라 50°C~250°C까지 다양하게 변화할 수 있다. 바람직하게는 그 반응온도는 80°C~200°C이고, 보다 바람직하게는 120°C~180°C이다. 또한, 반응 온도는 항상 고정된 것이 아니라 여러 단계로 온도를 변화시키면서 반응할 수 있다. 반응 시간은 0.5시간에서 20일까지 다양하게 변화할 수 있다. 반응 시간은 바람직하게는 2시간~15일, 보다 바람직하게는 6시간~2일, 가장 바람직하게는 10시간~1일이다.

[88]

[89] 한편, CO에서 CO₂로의 전환율(카본몰%)을 낮추면서, 중간유분(C₅~C₂₂)의 수율 및 C₅~C₉의 선택도를 향상시키기 위해 본 발명의 FT 합성용 혼성촉매에서 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체는 Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 금속을 더 담지하는 것이 바람직하다. 이때, 다공성 지지체 100 중량부 기준으로 Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 1종 이상의 금속원소는 0.1 내지 5 중량부인 것이 바람직하다. 상기 금속원소의 산화물이 담지된 다공성 지지체는 다공성 지지체에 상기 금속원소 함유 화합물을 함침시킨 후 소성시켜 제조할 수 있다. Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 금속원소 함유 화합물의 바람직한 예로는 금속 자체, 산화물(예, 알루미나), 수산화물(예, 수산화 알루미늄), 옥시수산화물, 질산염, 염화물, 탄산염, 초산염, 옥살산염, 시트르산염, 또는 이들의 혼합물이 있다.

[90]

본 발명은 실험을 통해, FT 합성용 코발트계 촉매와 Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 금속의 산화물이 담지된 다공성 지지체의 표면에, 크래킹 공정 또는 업그레이딩 공정에 사용되는 촉매인 제올라이트 입자들을 수열합성으로 형성시킨 결과, 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매에서 중간유분의 수율을 향상시키는 것을 확인하였으며, 상기 Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 금속의 산화물이 다공성 지지체에 함유되지 아니한 FT 합성용 혼성촉매에 비해 CO에서 CO₂로의 전환율(카본몰%)을 낮출 수 있으며, C₅~C₉의 선택도가 크게 향상되는 것을 확인하였다.

[91]

CO₂로 전환되지 않은 미반응의 CO는 재순환하여 FT 합성반응에 참여시킬 수 있으므로 CO₂의 생성을 억제하는 것이 중요하다. 특히, 지지체에 담지된 코발트계 촉매 표면에 제올라이트입자들이 ZSM-5와 유사한 구조로 합성되면 사슬성장으로 생성된 고유분의 생성물이 제올라이트 입자 상에서 크래킹이 동시에 발생하여 중간유분의 선택도를 증가시킬 수 있다.

[92]

[93]

한편, 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 합성가스에서 중간유분을 직접생산하기 위한 피셔-트롭쉬 합성 반응 공정에 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[94]

본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매를 사용하면 별도의 크래킹 공정 또는 업그레이딩 공정 없이 하나의 반응기에서 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산할 수 있으며, 중간 유분(C₅~C₂₂)의 선택도 및 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

[95]

CO 전환은 제올라이트 / (Co/SiO₂) 무게비가 증가함에 따라 비례적으로

감소하는데(표 1), 이는 코발트 산화물의 미세 결정 크기 및 이의 환원능력과 관련이 있다.

[96] 상기 합성가스(H_2/CO)는 석탄 또는 바이오매스의 가스화 또는 천연가스의 개질화를 통해 준비할 수 있다.

[97] 수소/일산화탄소 반응비는 1 내지 2 몰비를 유지하면서 수행하는 것이 바람직하다. 그 결과, 본 발명의 FT 합성용 혼성촉매를 사용한 합성반응은 수소 기체 및 일산화탄소 기체의 전환율이 높게 유지되면서, 중간 유분($C_5 \sim C_{22}$)의 선택도 및 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

[98] 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매를 사용하여 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하기 위한 반응은 고정층, 유동층 또는 슬리리 반응기에서 수행할 수 있다.

[99] 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매는 200~700°C의 영역에서 수소 분위기에서 환원한 후 촉매 반응에 활용하는 것이 바람직하다. 700°C를 초과하여 환원할 경우 촉매의 소결이 진행될 수 있다.

[100]

[101] 본 발명에 따른 FT 합성용 혼성촉매를 사용하여 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하기 위한 반응은 피셔-트롭쉬 합성 반응과 유사한 반응 조건에서 수행될 수 있다. 구체적으로 반응 온도는 220 ~ 400°C, 바람직하게는 일반적인 단독 크래킹 공정의 온도 보다 저온인 반응온도, 반응 압력은 5 ~ 60 kg/와 공간속도는 500 ~ 10000 h⁻¹에서 수행하는 것이 좋으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[102] 한편, 최종생성물 중 $C_1 \sim C_4$ 범위의 경질탄화수소(14)들은 도 12에서와 같이 재순환시켜 원료인 천연가스(11)와 함께 개질공정(12)으로 유입될 수 있다.

[103]

발명의 효과

[104] 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응용 혼성촉매를 사용하면, 크래킹 공정 또는 업그레이딩 공정 없이 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산할 수 있으며, CH_4 선택도를 낮게 유지하면서, 중간유분의 선택도 및 수율을 증가시킬 수 있다.

[105]

도면의 간단한 설명

[106] 도 1은 ZSM5-개질된 Co/SiO_2 의 기공크기 분포를 도시한 것이다.

[107] 도 2는 미사용된 ZSM5-개질된 Co/SiO_2 촉매들 [(a) Co/SiO_2 , (b) $CoZ(0.25)$, (c) $CoZ(0.33)$, (d) $CoZ(0.50)$, 및 (e) $Co/ZSM5$]의 XRD 패턴들을 도시한 것이다.

[108] 도 3은 미사용된 ZSM5-개질된 Co/SiO_2 촉매들 상에서 $Co2p_{3/2}$ 및 $Co2p_{1/2}$ 의 XPS 분석을 도시한 것이다.

[109] 도 4는 미사용된 ZSM5-개질된 Co/SiO_2 촉매들 [(a) $CoZ(0.25)$, (b) $CoZ(0.33)$, 및 (c) $CoZ(0.50)$]의 TEM 이미지들을 도시한 것이다.

- [110] 도 5는 미사용된 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들의 H₂-TPR 프로파일을 도시한 것이다.
- [111] 도 6은 미사용된 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들의 NH₃-TPD 프로파일을 도시한 것이다.
- [112] 도 7은 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들에서 시간에 따른 촉매 활성을 도시한 그래프이다.
- [113] 도 8은 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들에서 산점 밀도에 따른 촉매 성능(CO 전환 및 생성물 분포)을 도시한 그래프이다.
- [114] 도 9는 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 및 함침된 코발트계 촉매들의 토식도이다.
- [115] 도 10은, 종래의 피셔-트롭쉬 합성 반응 공정을 이용한 중간유분 생성 공정의 간략한 공정도이다.
- [116] 도 11은, 본 발명에 따른 피셔-트롭쉬 합성 반응 공정을 이용한 중간유분 생성 공정의 간략한 공정도이다.
- [117] 도 12는, 도 11의 공정도를 개량한 것으로 피셔-트롭쉬 합성 반응의 최종생성물 중 C₁~C₄ 경질탄화수소들을 천연가스 개질공정에 재순환시킨 것이다.
- [118] 도 13는, 구조 유도제가 삽입된 MFI 구조의 제올라이트 결정을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [119]
- ### 발명의 실시를 위한 형태
- [120] 이하, 본 발명을 다음의 피셔-트롭쉬 합성 반응과 관련하여 실시예와 비교예의 결과를 설명하는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [121]
- [122] 제조예 1. 함침된 Co/SiO₂ 및 Co/ZSM5 촉매 제조
- [123] SiO₂ 및 ZSM5 (Si/Al ratio of 25) 지지체, 그리고 필요한 조성의 수성 코발트 니트레이트 전구체를 사용하여 전형적인 습식-함침법으로 Co/SiO₂ 및 Co/ZSM5 촉매를 제조하였다. 표면적이 336 m²/g이고 기공부피가 1.11 cm³/g인 SiO₂ (Davisil grade 645, Aldrich) 와, 표면적이 350 m²/g인 ZSM5(Zeolyst)를 지지체로 사용하였다. 상온에서 12시간 교반하면서 SiO₂ 및 ZSM5 지지체를 기준으로 금속 코발트 20 wt % 를 갖는 코발트 니트레이트 (Co(NO₃)₂·H₂O)로 각각 함침하였다. 이어서, 촉매를 회전식 증발기에서 70°C로 진공시키고, 110°C의 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후, 전기로(muffle furnace)에서 5시간 동안 공기중에 가열속도 10°C/분으로 500°C에서 하소시켰다. 최종 촉매에서 코발트 금속 / SiO₂ 및 ZSM5의 무게비는 총 촉매 무게를 기준으로 20/80으로 고정하였다.
- [124]
- [125] 제조예 2. ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매 제조
- [126] ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매를 제조하기 위해, 탈이온수와 에탄올을 용매로 사용하였다. 템플레이트로 TPAOH (tetrapropylammonium hydroxide solution,

ACROS에서 제공)을 사용하였고, Al(NO₃)₃·H₂O (99.5% 순도) 및 TEOS (tetraethyl ortho silicate; Samchun Chemicals에서 제공 99.9% 순도)를 알루미늄 및 실리콘 공급원으로 사용하였다. 하소된 Si/Al = 40에서 몰비는 TEOS/TPAOH/H₂O/EtOH/Al(NO₃)₃ = 1/0.25/60/4/0.025이었다. 구체적으로, 100 mL 텤플론 투브에서 TEOS, 10% TPAOH 수용액, 에탄올, 및 추가 물을 완전히 섞었다. 이어서, Al(NO₃)₃·H₂O을 조심스럽게 추가하여, 이전에 알려진 제조방법에 따라 줄이 형성될 때까지 2시간 동안 60°C에서 교반하였다. 이어서, 상기 합성된 줄 용액에 Co/SiO₂ 촉매를 첨가하고, 투브의 뚜껑을 닫고, 180°C로 가열된 수열 합성 장치에 놓고 12시간 동안 100 rpm에서 격렬히 교반하여 확실히 결정화(crystallization)시켰다. 이 단계 동안, ZSM5가 Co/SiO₂ 표면에서 *in situ* 합성되었으며, 이때 코발트 산화물이 인접하여 접촉되어 있었다. 최종 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매를 용액으로부터 분리하고, 120°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 이어서, 가열속도 10°C/분로 500°C에서 5시간 동안 하소시켰다. ZSM5 / (Co/SiO₂)의 무게비를 변화시킴으로써, ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매의 무게 조성을 다양하게 변화시켰다. ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들을 CoZ(x)로 표시하였으며, 이때 Co는 Co/SiO₂를 의미하고 Z는 ZSM5를 의미하며, 상이한 ZSM5 / (Co/SiO₂) 무게비는 x(예, 0.25, 0.33, 및 0.50)로 표시하였다. CoZ 촉매들에서 Co, SiO₂, 및 ZSM5의 최종 조성은 표 1에 리스팅되어 있다.

[127]

[128] 실험 예 1. ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매들의 특성화[129] CoZ 촉매들의 표면적, 기공 부피, 및 평균 기공 크기 및 이의 분포는 -196°C에서 Micromeritics ASAP 2400장치를 사용하여 N₂-흡착법으로 측정하였다. 새로운 CoZ 촉매들 상의 코발트 산화물의 표면 농도 및 산화 상태들은 XPS 기구(ESCALAB MK-II)을 사용하여 특성화하였다. 실험동안 AlK α 단색광선(1486.6 eV)을 채용하였고, 진공수준은 약 10⁻⁷ Pa로 유지하였다. 결합에너지(BE)는 C1s (284.4 eV)의 텐퍼런스 BE로 보정하였다.

[130]

CoZ 촉매 상의 코발트 산화물의 입자크기들은 투과 전자 현미경(TEM; TECNAI G2 instrument)으로 특성화하였고, CoZ 촉매 상의 Co/Si 표면 원자비는 주사 전자 현미경(SEM; JEOL (JSM6700F))과 에너지 분산 분광학(energy dispersive spectroscopy, EDS) 분석으로 특성화하였다.

[131]

온도에 따른 환원특성(Temperature programmed reduction, TPR)을 수행하여 CoZ 촉매들 상에서의 코발트 산화물들의 환원정도(reducibility)를 측정하였다. TPR 실험 이전에, 시료를 400°C까지 He 유체로 전처리하고 2시간 유지하여 흡착된 물 및 다른 오염물을 제거하고, 이어서 50°C로 냉각시켰다. 5% H₂/Ar 혼합가스를 함유하는 환원 기체를 30mL/분의 유체 속도로 시료에 통과시키고, 800°C까지 가열 속도 10°C/분로 가열하고 800°C에서 30분간 유지하였다. CoZ 촉매의 산도(acidity)는 온도에 따른 암모니아 탈착(temperature-programmed desorption of ammonia, NH₃-TPD)으로 측정하였다. TPD 분석 이전에 시료 100mg를 2시간

동안 He 유체 내에서 250°C에서 예열하여, 물리흡착된 물을 제거하였다. 상온으로 냉각한 후, 100°C에서 1시간 동안 암모니아를 반응기에 도입하고, 물리흡착된 암모니아를 He 유체 내에서 100°C에서 30분 동안 제거하였다. 이어서, 시료를 100°C에서 800°C로 가열하였으며 승온 속도는 10°C/분이고 He 유체 내에서 동일온도에서 5분동안 유지시켰다. 열전도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)가 장착된 기체 크로마토그래피로 유출가스를 분석하였다. Cu-K α 방사선을 갖는 Rigaku 회절계를 사용하여 분말 X-선 회절(XRD) 패턴들을 수득하고, 이로부터 CoZ 촉매상의 코발트 산화물의 결정상들(crystalline phases)과 평균크기를 확인하였다. CoZ 촉매상의 Co₃O₄ 평균 미세 결정(crystallite) 크기는 Scherrer식의 도움으로 X-선 라인 확대(X-ray line broadening)를 통해 계산하였다.

[132]

[133] 실험 예 2. 촉매 활성 측정

[134] 촉매 300mg을 갖는 관형 고정층 반응기(O.D. = 12.7 mm)를 사용하여 촉매 활성을 계산하였다. FTS 반응 이전에, N₂로 균형을 이룬 5% H₂의 유체로, 촉매를 400°C에서 12시간 동안 환원시켰다. 환원 후, H₂/CO = 2 합성가스를 반응기에 주입하였다. 하기 반응 조건하에 반응을 수행하였다: T = 240 °C, P = 2.0 MPa, 및 SV = 4000 mL/g_{cat}/h, 40시간 증기(stream) 상. 탄화수소 분석을 위해 불꽃 이온화 검출기(flame ionized detector)가 연결된 GSGASPRO 모세관 컬럼을 이용한 온라인 기체 크로마토그래피(YoungLin Acme 6000 GC)를 사용하고, 산화탄소(carbon oxides), H₂, CH₄, 및 내부 표준 기체 분석을 위해, TCD이 연결된 Porapak Q/분자체(5A) 충진 컬럼을 사용하여 반응기에서 나온 유출가스를 분석하였다. CO 전환 및 탄화수소들의 생성물 분포는 약 20시간의 FTS 반응 이후 안정화 상태(steady-state)에서 수득하였다. CO 전환 및 탄화수소들의 생성물 분포는 하기 식을 이용하는 총 탄소 밸런스에 기초하여 계산하였다. CO 전환은 TCD에서 나온 실험값을 사용하여 내부 표준 기체 Ar와 총 탄소 밸런스와 함께 두번 체크하였다.

[135] CO conversion (C mol%) = [(moles of inlet CO moles of outlet CO) / moles of inlet CO] * 100

[136]

[137] Hydrocarbon (Cx; x

[138] = 1, 2 ~ 4, 5 ~ 22 and 22+) selectivity (C mol%)

[139] = [moles of Cx produced / (moles of inlet CO - moles of outlet CO)] * 100

[140]

[141] [고찰]

[142] 실험을 통해 조사한 다양한 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매에 대한 다양한 특성은 다음과 같다.

[143]

- [144] 1. ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매의 텍스처 특성
- [145] 표 1은 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매의 물리적 특성 및 상기 촉매상의 Co₃O₄의 미세결정 크기에 관한 것이다.
- [146] 표 1

[Table 1]

| notation | weight % of Co/ZSM5/SiO ₂ | N ₂ adsorption method | | | XRD ^b crystallite size of Co ₃ O ₄ (nm) | SEM-EDS ^c surface atom ratio of Co/Si |
|---------------------|---|---|-------------------------------------|-------------------------------|--|--|
| | | BET surface area (m ² /g) | pore volume (cm ³ /g) | average pore diameter (nm) | | |
| Co/SiO ₂ | 20/0/80 | 269 | 1.06 | 12.9 | 13.9 | - |
| CoZ(0.25) | 15/25/60 | 244 | 1.01 | 8.8 | 16.8 | 0.855 |
| CoZ(0.33) | 13.4/33/53.6 | 243 | 1.00 | 7.3 | 19.2 | 0.353 |
| CoZ(0.50) | 10/50/40 | 238 | 0.97 | 6.0 | 23.5 | 0.128 |
| CoZSM5 | 20/8/0 | 306 | 0.07 | 6.3 | 23.2 | - |

- [147]
- [148] ZSM5는 산점(acid site) 밀도 및 산점 강도가 조절가능하기 때문에, 고체 산 촉매로 널리 사용되고 있으며, 또한 ZSM5의 규칙적인 기공 구조로 인해, 특히 수소화크래킹(hydrocracking)을 위한 촉매 활성에 기여할 수 있다. 따라서, CoZ

촉매상에서 ZSM5 /(Co/SiO_2)의 상이한 비율은 물리화학적 특성 및 산도를 현저히 변화시킬 수 있다. Co/SiO_2 촉매 존재 하에 ZSM5을 *in situ* 수열합성하여 제조된 CoZ 촉매의 특성, 예컨대 표면적, 기공 부피, 평균 기공 직경이 표 1에 요약되어 있다. CoZ 촉매들의 이들 값들은 Co/SiO_2 촉매의 것과 비교하여 감소하였다. ZSM5 /(Co/SiO_2)의 무게비와 상관없이 모든 CoZ의 표면적은 유사하다. 비록, CoZ 촉매들의 ZSM5 함량 증가가 표면적 감소 ($244 \rightarrow 238 \text{ m}^2/\text{g}$) 및 기공 부피 감소 ($1.01 \rightarrow 0.97 \text{ cm}^3/\text{g}$)를 보여 주었으나, 평균 기공 직경은 특히 CoZ(0.50) 상에서 $8.8 \rightarrow 6.0 \text{ nm}$ 로 감소하였다. 이는, Co/SiO_2 촉매의 메조기공들이 ZSM5 입자들에 의해 차단됨으로써, 표면적과 기공 부피 감소에 ZSM5 함량 증가가 관여함을 보여준다. 도 1에 도시된 바와 같이, CoZ 촉매들의 기공 크기 분포도 ZSM5의 수열 합성 동안 Co/SiO_2 의 메조기공을 차단할 수 있는 것을 보여준다. 본 발명자들의 이전 연구에서 제시한 바와 같이, Co/ZSM5 상에서 2~5nm 범위의 기공 크기는 Si/Al 비율이 증가하여도 크게 변하지 않으며, 본 발명자들은 CoZ 촉매 상의 약 3nm의 메조기공들은 ZSM5 기공들과 관련이 있는 것으로 여겨진다(도 1). 이는 또한 표면적이 $306 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 Co/ZSM5와 비교할 때, CoZ 상의 표면적이 소량 감소한 것에 의해 뒷받침된다. ZSM5 함량이 증가하면 기공 평균 직경이 감소하는 것이 CoZ 촉매들에서도 관찰되었다. 흥미롭게도, 2가지 형태의 기공 크기 분포가 CoZ 촉매들에서 관찰되었으며, 작은 기공은 약 20nm이고 큰 기공은 40nm 이상이었으며, 이들은 각각 SiO_2 지지체의 입자내(intragrain) 기공, ZSM5 및 Co/SiO_2 의 입자간(intergrain) 기공에 해당될 수 있다. 또한, 더 큰 평균 입자 크기를 갖는 ZSM5를 형성하여 입자간 구조를 형성함으로써, Co/SiO_2 표면의 인접한 부위상에 ZSM5 입자들이 효과적으로 올려진다. 이는 ZSM5 함량이 증가함에 따라 CoZ 촉매들의 기공 크기가 더 커지는 것에 의해 확인될 수 있다. 따라서, CoZ 촉매들 상에 ZSM5 함량이 증가함으로써 표면적이 감소하는 것은, 바깥 표면 상에 ZSM5 입자들이 형성되면서 Co/SiO_2 의 기공 차단 뿐만 아니라 40nm 이상의 큰 기공 크기를 갖는 ZSM5의 입자간 구조 형성 기여 증가가 원인이 될 수 있다. 요약하면, Co/SiO_2 와 Co/ZSM5 촉매와 비교할 때 CoZ 촉매 상의 표면적 및 평균 기공 크기가 감소하는 것은 주로 2가지 기공 크기 분포를 형성함으로써 Co/SiO_2 촉매가 ZSM5 입자들로 기공 차단되는 것이 원인이다.

[149]

[150] 2 코발트 산화물의 미세 결정 크기 및 크기 분포 측정

[151] Co/SiO_2 촉매를 ZSM5로 개질한 후, 코발트 미세 결정 크기의 분포 및 이의 표면 농도를 이해하기 위해, CoZ 촉매들에 대해 XRD, XPS 및 TEM 분석을 하였다. 도 2는 FTS 반응 이전에 CoZ 촉매들의 XRD 패턴을 보여주고 있다. ZSM5의 특징적인 피크들이 CoZ 촉매상에서 관찰되었으며, 이는 CoZ 촉매에서 ZSM5 구조가 발달되는 것을 보여준다. 게다가, 모든 CoZ 촉매들은 Co_3O_4 존재로 인해 $2\theta = 36.8^\circ$ 에서 특징적인 회절피크를 보여준다. X선 라인 확대법(즉, Scherrer

식)을 사용하여 Co_3O_4 의 미세 결정 크기를 계산하였다. ZSM5 / (Co/SiO₂) 비가 증가함에 따라 Co_3O_4 의 미세 결정 크기가 증가하였다. 즉 표 1에 요약한 바와 같이, 각각 CoZ(0.25), CoZ(0.33), 및 CoZ(0.50) 촉매에서 코발트 미세 결정 크기는 16.8, 19.2, 및 23.5 nm이었다. 흥미롭게도, CoZ 촉매들 상에서 코발트 미세 결정 크기는 Co/SiO₂ 촉매 보다 더 크고 Co/ZSM5 촉매 보다는 작다. 대응되는 Co_3O_4 피크의 라인 확대 정도를 명확히 하기 위해, CoZ 촉매에서 $30 < 2\theta < 45$ 범위의 회절 피크들이 도 2의 삽입물에 포함되어 있다. 이전에 본 연구에서 기록한 합침된 Co/ZSM5 촉매(23.2 nm)와 비교하여 CoZ 촉매 상에서 더 작은 미세 결정 크기의 Co_3O_4 이 형성되는 것은 촉매 기능 차이를 야기한다. 그러나, CoZ 촉매에서 ZSM5 함량이 증가함에 따라 코발트 산화물의 미세 결정 크기가 증가하였다. 이는 수열 합성동안 Co/SiO₂로부터 ZSM5의 외부 표면으로 코발트 산화물이 이동하는 메커니즘 때문일 수 있다. 흥미롭게도, CoZ(0.5) 촉매 상에서 미세 결정 크기는 Co/ZSM5 촉매와 비슷하며, 이는 대부분의 코발트 산화물이 Co/SiO₂로부터 ZSM5 표면으로 이동할 수 있다는 것을 제시한다; 이것이 일어나는 정도는 ZSM5 함량 증가에 따라 증가한다. 코발트 산화물의 표면 분포를 확인하기 위한 표면 선택성 XPS 분석(surface sensitive XPS analysis) 결과는 도 3에 도시되어 있다. 특징적인 Co2p_{3/2} 피크들이 결합에너지(BE) 779.1 eV에서 관찰되었으며, 다소 높은 BE 786.4 eV에서 솔더 피크(shoulder peak)들이 나타났으며, 이는 코발트 산화물의 높은 산화 상태에 기인한 것이다. CoZ 촉매들 상에 ZSM5 함량이 감소함에 따라 CoZ 촉매들 상에 코발트 산화물 함량 증가로 인해, Co2p_{3/2}의 피크 강도가 증가하였다. 그러나, 이러한 결과는 코발트 산화물이 SiO₂ 지지체뿐만 아니라 ZSM5 표면 상에 동시에 분산되어 있는 것을 제시하고, 표면 선택성 XPS 분석을 통해 모든 CoZ 촉매들 상에서 Co 피크들이 관측되었기 때문에 Co/SiO₂ 표면이 ZSM5에 의해 완전히 뒤덮힌 것은 아니라는 것을 제시한다. 따라서, in situ 수열 합성 동안 Co/SiO₂ 표면상에 ZSM5 입자들이 인접하여 접촉(adjacent contact)하여 있다는 것을 유추할 수 있고, 이의 분포는, 저온에서조차도 ZSM5 표면에서 FTS 생성물들의 올레핀 크래킹 반응이 일어날 수 있어서 가솔린과 중질 탄화수소들(middle distillate range hydrocarbons)에 대한 높은 선택성을 수득하는데 유리하다. CoZ 촉매들의 구조를 더 확인하기 위해, CoZ 촉매에 대해 SEM-EDS 분석을 수행하였고, 그 결과는 표 1에 요약하였다. 이는 CoZ 촉매 표면에 코발트 산화물의 우선적인 존재(preferenceal presence) 및 CoZ 촉매 표면에서의 코발트 산화물의 함량은 또한 ZSM5 함량이 증가함에 따라 감소하는 것(Co/Si 원자비가 0.855에서 0.128로 변함)을 보여준다.

[152] 도 4에 도시된 바와 같이, CoZ 촉매의 TEM 이미지들은 ZSM5이 Co/SiO₂ 촉매들 상에서 인접하여 놓여 있다는 것을 지지해 준다. 게다가, 코발트 산화물은 약 20nm인 것을 확인하였다. 어두운 검은 점은 코발트 산화물에 해당하고, 회색 점은 ZSM5 및 SiO₂ 지지체에 해당한다. TEM 이미지들은 Co/SiO₂ 상에 코발트 산화물이 인접하여 접촉하고 있으면서 CoZ(0.25) 상에 잘 분산된 ZSM5

입자들을 보여주며, CoZ(0.50) 촉매 상에서는 ZSM5 입자들이 분리된 상으로 격리되어 있는 것을 보여준다. 이들 결과는 CoZ(0.25) 촉매와 같이 낮은 ZSM5 함량에서는 ZSM5이 코발트 산화물과 접촉하고 있다는 것을 지지하여 준다. 요컨대, CoZ(0.25) 촉매의 경우, Co/SiO₂ 촉매 상에 인접하여 접촉하는 ZSM5가 효과적으로 수득되고 이는 XPS, SEM-EDS, 및 TEM 분석에 의해 확인된다. 이는 올레핀 크래킹 반응의 촉매 활성에 영향을 주며 C₅~C₂₂ 탄화수소들에 대한 선택도가 증가하는 것으로 관찰된다.

[153]

[154] 3. 온도에 따른 분석(H₂-TPR 및 NH₃-TPD)[155] 표 2는 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매에서 H₂-TPR로 측정된 H₂ 흡수량에 관한 것이다.

[156] 표 2

[Table 2]

| notation | H ₂ consumption, mmol H ₂ /g (degree of reduction, %) ^a | | |
|------------|--|-------------|---|
| | below 400°C | above 400°C | total per (g _{cat})/(g _{Co}) ^b |
| CoZ (0.25) | 1.96 (92.7) | 0.16 (7.3) | 2.12 / 14.1 |
| CoZ (0.33) | 1.61 (80.9) | 0.39 (19.3) | 2.00 / 14.9 |
| CoZ (0.50) | 1.46 (80.1) | 0.36 (19.9) | 1.82 / 18.2 |
| Co/ZSM5 | 2.68 (69.4) | 1.18 (30.6) | 3.86 / 19.3 |

[157]

[158] 금속 코발트 표면 부위들이 FTS 활성에 중요하기 때문에, 코발트 산화물들의 환원 거동을 이해하기 위해 TPR 실험을 수행하였다. 하소된 CoZ 촉매들의 환원 프로파일을 도 5에 도시하였고, 환원 정도는 표 2에 요약한 바와 같이 TPR에서 400°C까지의 H₂ 소모량을 총 H₂ 소모량으로 나누어 계산하였다. CoZ 촉매들 상에서의 TPR 프로파일은 2개의 구별되는 환원 피크를 나타내며, SiO₂상의 코발트 산화물이 ZSM5으로의 이동 가능성으로 인해 Co/SiO₂ 촉매들의 것보다 더 나은 온도에서 관측되었다. 첫번째 환원 피크는 통상 Co₃O₄에서 CoO로의 환원에 의한 것이고, 두번째 피크는 CoO에서 금속 코발트로의 환원에 의한 것이다. 모든 CoZ 촉매들의 TPR 프로파일들도 272~295°C 근처에서 구별되는 솔더 피크를 보여주며, 325~341°C 근처의 최대 온도(T_{max})에서 강한 두번째 피크가 나타난다. 두번째 피크는 코발트 산화물이 금속 코발트로 완전히 환원되는 것에 기인한 것이다. 600°C 이상 고온 범위에서 작은 피크 강도는 Co/SiO₂ 촉매 상에서 코발트 산화물이 불활성 코발트 실리케이트로 변환될 수 있다는 것을 제시한다. 272 및 325 °C 근처에서 나타나는 CoZ(0.25) 촉매의 TPR 피크들은 저온에서 금속 상태로 용이하게 환원될 수 있는 코발트 미세 결정들 때문일 수 있다. 표면적이 더 크고 미세 결정 크기가 작은 코발트 좋은 CoZ(0.25) 촉매의 특징인 것으로 확인되었다. 코발트 산화물의 미세 결정 크기 및 T_{max}는

CoZ 촉매들에서 ZSM5 함량이 감소함에 따라 341°C에서 325°C로 감소한다. 도 5에 도시된 바와 같이, ZSM5 지지체는 ZSM5 산점에서 강한 코발트-지지체 상호작용(383°C 근처에서 다소 높은 환원온도 나타남)을 나타낸다. 이러한 현상은 CoZ(0.25) 촉매에서 제올라이트 함량이 적기 때문에 SiO_2 에서 ZSM5 표면으로의 코발트 산화물 이동이 심각하지 않다는 것을 제시한다. Co/ZSM5 촉매에서 380°C 근처에서 더 높은 환원 온도 피크가 관측되는 것에 의해 SiO_2 에서 ZSM5 표면으로의 코발트 산화물의 이동 가능성이 지지되었다. CoZ(0.25), CoZ(0.33), 및 CoZ(0.50)에서 각각 T_{\max} 값이 325, 334, 및 341°C이고, ZSM5 함량이 증가함에 따라 CoZ 촉매들에서 더 높은 값으로 온도가 이동하는 것은, ZSM5의 수열합성 단계 동안 코발트 산화물의 이동 가능성을 제시한다.

- [159] CoZ 촉매들 상에서 환원 정도는 TPR에서 H_2 소모량으로부터 계산하였다. CoZ 촉매의 무게를 기준으로 한 총 H_2 소모량(total H_2 consumption/g_{cat}로 표시)은 CoZ(0.25), CoZ(0.33), 및 CoZ(0.50)에서 각각 2.12, 2.00, 및 1.82 mmol H_2 /g_{cat}로 계산되었다. Co/ZSM5 (3.86 mmol H_2 /g)와 비교할 때, CoZ 촉매의 경우 H_2 소모량이 감소하는 것은 금속 종의 절대 함량이 감소한 것 때문이고, 총 H_2 소모량은 CoZ 촉매들에서의 ZSM5 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 마찬가지로, 상이한 ZSM5/(Co/ SiO_2) 무게비에서 CoZ 촉매의 H_2 소모량 절대값은 400°C까지 각각 1.96, 1.61, 및 1.46 mmol H_2 /g_{cat}로 관측되었다. 구체적으로, CoZ(0.25) 촉매는 400°C까지 총 H_2 소모량 및 H_2 소모량이 높은 값이었다. CoZ 촉매들에서 상이한 코발트 함량을 표준화하기 위해, 코발트의 무게를 기준으로 한 총 H_2 소모량(total H_2 consumption per g_{Co}로 표시)도 계산하였으며, 표 2에 기재하였다. 이들 값은 14.1에서 18.2 mmol H_2 /g_{Co}로 증가하였으며, 이는 19.3 mmol H_2 /g_{Co} 근처에서 Co/ZSM5 촉매에서 값이 가장 크기 때문에 CoZ 촉매에서 ZSM5 함량이 증가함에 따라 SiO_2 에서 ZSM5 표면으로의 일부 코발트 산화물의 이동 가능성을 제시한다. 총 H_2 소모량(mmol H_2 /g_{Co})의 증가는 SiO_2 지지체와 비교시 ZSM5 상에서 코발트 미세 결정이 더 크게 형성된다는 것을 보여준다. 이러한 경향은, CoZ 촉매의 수열합성 단계동안 Co/ SiO_2 에서 ZSM5 표면으로의 이온 교환 Co^{2+} 중 또는 (400°C 이상에서도) 좀처럼 환원되지 않는 작은 코발트 미세 결정들의 함량이 증가하는 것과 관련이 있다. 이들 코발트 종들은 Al 부위들의 골격에서 강한 상호작용을 할 수 있으며, 이는 ZSM5/(Co/ SiO_2)가 증가함에 따라, 표 2에 나타난 바와 같이 400°C 이상에서 수소 소비량 값이 7.3에서 19.9%로 증가하는 결과 및 Co/ZSM5에서 30.6%인 것을 뒷받침한다. 400°C 이하에서 코발트 무게를 기준으로 다시 계산된 H_2 소모량 값(mmol H_2 /g_{Co})은 12.1~14.6 범위에서 거의 유사하다; 그러나, 400°C 이상에서는 ZSM5 함량이 증가함에 따라 상기 값은 점차 증가한다. 즉, CoZ(0.25), CoZ(0.33), 및 CoZ(0.50)에서 각각 1.03, 2.85, 및 3.62 mmol H_2 /g_{cat}이며, Co/ZSM5에서 5.91 mmol H_2 /g_{cat} 이었다. 이러한 관측값은 또한 ZSM5 표면의 산점들 상에 작은 크기의

코발트 종들의 이동 가능성 및 코발트 종들의 이온 교환을 보여준다. ZSM5 함량 증가에 따라 환원온도 피크가 더 높은 영역을 이동하는 것은 ZSM5 상에 위치하는 코발트 미세 결정들이 환원되기 어렵다는 것을 뒷받침하며, ZSM5의 수열합성 동안 ZSM5 표면으로 Co_3O_4 의 이동이 강화된다는 것을 뒷받침한다. CoZ 촉매상에서 TPR 동안 총 H_2 소모량에 대한 400°C 이하에서의 H_2 소모량의 상대적인 비로 환원정도를 표현하였다. 도 2에 나타난 바와 같이, CoZ(0.25), CoZ(0.33), 및 CoZ(0.50)에서 각각 92.7, 80.9, and 80.1%이었다. Co/SiO₂ 촉매와 비교시 CoZ(0.25) 촉매에서 코발트 산화물 미세 결정들의 수월한 환원이 관측되었다. 게다가, CoZ 촉매들에서 ZSM5 함량이 증가함에 따라 400°C 이상에서 환원정도가 7.3에서 19.9%로 증가하는 것은 Co/ZSM5 촉매에의 값에 인접함으로써, Co/SiO₂로부터 ZSM5 표면상으로 코발트 미세 결정들의 이동 가능성을 보여줄 수 있다.

[160] 표 3은 ZSM5-개질된 Co/SiO₂ 촉매에서 NH₃-TPD에 의해 측정된 표면 산도에 관한 것이다.

[161] 표 3

[Table 3]

| notation | weight % of Co/ZSM5/SiO ₂ | acidic site density (mmolNH ₃ /g _{cat}) | | | | $(g_{cat})/(g_{ZSM5})^a$ |
|-------------------|---|--|----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| | | first (I) (<220°C) | second (II) (200~500°C) | third (III) (>500°C) | sum(I+II) per (g _{cat}) | |
| CoZ(0.25) | 0.25 | 0.024 | 0.043 | 0.197 | 0.067/0.268 | |
| CoZ(0.33) | 0.33 | 0.025 | 0.068 | 0.190 | 0.093/0.282 | |
| CoZ(0.50) | 0.50 | 0.070 | 0.135 | 0.316 | 0.205/0.410 | |
| Co/ZSM5 | - | 0.174 | 0.276 | 0.062 | 0.450/0.563 | |
| ZSM5 ^b | - | 0.425 | 0.318 | 0.038 | 0.743/0.743 | |

[162] CoZ 촉매들에서 산점의 농도 및 강도를 조사하기 위해 NH₃-TPD 실험을 수행하였다. ZSM5 상의 산점은 낮은 반응 온도에서 조차도 FTS 생성물의 올레핀 크래킹 반응을 위한 활성부위로 작용할 수 있다. CoZ 촉매들의 NH₃-TPD 패턴은 도 6에 도시되어 있다. NH₃ 탈착과 관련된 3개의 특정적인 단계들, 피크 I, II, III이 관측되었다. 피크 I는 220°C 이하 온도에서의 NH₃ 탈착온도, 피크 II는 220~500°C에서의 NH₃ 탈착온도, 피크 III은 500°C 이상에서의 NH₃ 탈착온도에 해당한다. 500°C 이상에서 관측되는 탈착피크 III는 제올라이트 골격으로부터의 수분 탈착 또는 NH₃ 분해와 관련이 있을 수 있으며, 100~220°C에서의 피크 I는

약한 산점 또는 물리적으로 흡착된 암모니아와 관련이 있으며, 220~500°C에서의 피크 II는 강한 산점에 기인한 것이다. 표 3은 CoZ 촉매에서 산점 밀도를 약한 산점 및 강한 산점으로 $\text{NH}_3/\text{g}_{\text{cat}}$ 로 표현하였다. 올레핀 크래킹 반응용 활성부위일 수 있는, 첫번째 피크(약한 산점) 및 두번째 피크(강한 산점)을 고려하면, 본 발명자는 산점 밀도가 CoZ(0.50) 촉매에서 증가된 ZSM5 함량으로 인해 더 높다는 것을 발견하였다. 더욱이 총 산점 밀도(피크 I 및 II의 총합)는 $\text{CoZ}(0.50) > \text{CoZ}(0.33) > \text{CoZ}(0.25)$ 순서로 변한다. 표 3에 나타난 바와 같이 촉매(g_{cat})와 상관없이 또는 ZSM5 (g_{ZSM5})의 값에 대해 CoZ 촉매 상 ZSM5 함량이 증가하면 산점 밀도도 이에 비례하여 증가한다. 흥미롭게도, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 에서 피크 I 및 II에 대한 약한 산점 밀도 및 강한 산점 밀도가, 코발트 종이 추가되면 ZSM5 상의 산점 차단에 의해 상당히 감소되었다(bare ZSM5의 0.743이고, Co/ZSM5 촉매상에서의 0.450 mmol NH_3/g 임). CoZ 촉매들에서 약한 산점 및 강한 산점이 현저히 감소한 것은 수열 합성 동안 Co/SiO_2 촉매로부터 ZSM5 표면으로 코발트 미세 결정들의 이동 가능성을 제시한다. 예컨대, CoZ(0.50)에서 계산된 산점은 CoZ 촉매에서 ZSM5의 무게%를 기준으로 0.372 mmol NH_3/g 근처일 수 있다. 그러나, 표 3에 나타난 바와 같이, 모든 CoZ 촉매들은 0.067~0.205 mmol NH_3/g 범위에서 더 낮은 값으로 판측되었다. 따라서, 수열합성 동안 SiO_2 및 ZSM5 양쪽에서의 재분포에 의해 코발트 미세 결정들은 CoZ 촉매들상에서 재배열될 수 있으며 촉매 성능을 변경시킬 수 있다.

[163]

[164] 4. ZSM5-개질된 Co/SiO_2 촉매에서 CO 전환 및 생성물 분포

[165] 표 4는 ZSM5-개질된 Co/SiO_2 촉매에 대한 촉매 성능에 대한 것이다.

[166] 표 4

[Table 4]

| notation of ZSM5/ (Co/SiO ₂) | CO conv. (C-mol%) | CO conv. to CO ₂ (C-mol%) | product distribution (C-mol %) | | | | yield of C ₃ -C ₂₂ (%) |
|---|----------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|---|
| | | | C ₁ | C ₂ -C ₄ | C ₃ -C ₂₂ | O/(O+P) ^b | |
| Co/SiO ₂ | 91.1 | 17.2 | 14.5 | 13.3 | 58.6 | 13.6 | 26.4 |
| CoZ(0.25) | 86.0 | 7.8 | 7.8 | 9.2 | 62.8 | 20.2 | 23.0 |
| CoZ(0.33) | 80.3 | 6.6 | 9.6 | 11.8 | 59.6 | 19.0 | 28.4 |
| CoZ(0.50) | 75.1 | 4.1 | 11.3 | 13.4 | 57.5 | 17.8 | 32.1 |
| CoZSM5 | 50.6 | 2.9 | 24.3 | 30.8 | 43.0 | 0.9 | 25.1 |

[167]

[168] FTS 생성물의 올레핀 크래킹에 대한 ZSM5의 기여를 확인하기 위해, CoZ 촉매의 촉매 성능을 P = 2.0 MPa, SV = 4000 mL/g_{cat}/h, 및 H₂/CO = 2에서 40시간 동안 다소 높은 온도 240°C에서 측정하였다. CoZ 촉매들상에서 CO 전환 및 생성물 분포는 30시간 이후 CO 전환 및 생성물 분포의 steady-state 평균값으로 표 4에 나타나 있다. CoZ 촉매의 촉매 활성은 도 7에 도시된 바와 같이 CO 전환에 대해 스트림 상에서 약 10시간 후에 안정화되었으며, 심각한 촉매 불활성화를 나타내지 않으면서 생성물 분포는 steady-state에서 크게 변경되지 않았다. CO

전환은 ZSM5 / (Co/SiO₂) 무게비가 증가함에 따라 비례적으로 감소하고, 경향은 표 1에 나타난 바와 같이 코발트 산화물의 미세 결정 크기 및 이의 환원능력과 관련있다. 일반적으로, 넓은 표면적을 가지면서 큰 기공 직경을 갖는 촉매는 작은 코발트 미세 결정 크기를 얻는데 유리하며 FTS 반응동안 형성된 중쇄 탄화수소들을 수월하게 이동시킬 수 있다. FTS 촉매 상의 큰 기공은 코크 또는 왁스 증착이 덜되는 것과 연결되어 있다는 것이 제시되어 왔다. 약한 산점의 높은 함량은, 제올라이트의 산점에서의 고분자 올레핀의 촉매에 의한 크래킹으로 인해 C₅~C₂₂ 탄화수소의 고수율과 관련이 있다. 그러나, Co/SiO₂와 ZSM5가 물리적으로 혼합된 복합 촉매는 C₅~C₂₂ 탄화수소 선택도를 향상하기 위한 좋은 촉매가 될 수 없다. 본 발명자들의 이전 연구에 따르면, ZSM5와 물리적으로 혼합된 철계 FTS 촉매는 높은 부산물 선택도를 나타내고 올레핀 탄화수소의 선택도는 낮았다. 게다가, 철계 촉매보다 코발트계 촉매에서 올레핀 생산 속도가 낮은 것은, 생성물 분포의 작은 변화를 유발하는 올레핀 성분들의 낮은 크래킹 촉매 활성과 관련이 있다. 흥미롭게도 CoZ 촉매는 Co/SiO₂와 Co/ZSM5와 비교시, 약 40시간에서 안전한 촉매활성을 나타내면서 중질 탄화수소에 대한 높은 선택도, CH₄ 및 CO₂에 대한 낮은 선택도를 보여 주었다. 240°C로 상승된 온도에서 수소화 활성이 증가되고 ZSM5의 산점에서 탄화수소의 크래킹 반응이 상당하기 때문에, Co/SiO₂와 Co/ZSM5 촉매에서 각각 14.5%, 24.3%로 높은 CH₄ 선택도가 관찰되었다.

[169] CoZ 촉매에서 중질 탄화수소로의 CO 전환은 모든 FTS 촉매들의 경우 82.8%이다. CO₂로의 CO 전환은 수성가스 시프트 반응에 의한 CO 전환과 비례한다. 또한, 이들은 CoZ 촉매에서 Co/SiO₂ 함량이 감소함에 따라 감소한다. 일반적으로, 대략 10nm 크기를 갖는 코발트 나노 미세 결정상에서 TOF 값은 1.6 X 10⁻³ ~ 3.0 X 10⁻³/s 범위인 것으로 보고되어 있다. 비록 ZSM5의 증착으로 인해 활성 코발트 부위들의 차단에 의해 CoZ 촉매에서 CO 전환이 Co/SiO₂ 촉매보다 다소 낮지만, CoZ 촉매에서 C₅~C₂₂ 탄화수소의 수율은 크게 변하고, 낮은 CH₄ 선택도가 관찰되었다. Co/SiO₂와 Co/ZSM5 촉매와 비교시, 작은 코발트 미세 결정(코발트의 넓은 금속 표면적), 높은 환원능력(TPR에서 낮은 환원 온도) 및 Co/SiO₂로부터 ZSM5로의 소량 코발트 미세 결정 이동(XPS, TEM, 및 SEM-EDS 분석에 의해 확인)을 갖는 CoZ(0.25) 촉매는 높은 촉매 성능을 보여주는 것으로 여겨진다.

[170] 다른 CoZ 촉매들과 비교하여, CoZ(0.25) 촉매는 높은 값의 CO 전환 및 C₅~C₂₂ 탄화수소의 높은 수율을 보여준다. 낮은 산점 밀도를 나타내는 낮은 함량의 ZSM5로 인해, CoZ(0.25) 촉매는 약 7.8%의 낮은 CH₄ 선택도 및 약 9.2%의 C₂~C₄ 탄화수소를 보여준다. CoZ(0.25) 촉매에서 낮은 올레핀 선택도 및 약 62.8%의 C₅~C₂₂ 탄화수소의 최대 선택도(C₅~C₂₂ 탄화수소 수율 49.1%)가 관측되었다.

[171] 한편, CoZ(0.50) 촉매에서는 11.3%의 가장 높은 CH₄로의 선택도 및 13.4%의 C₂~C₄ 탄화수소를 보여준다. CH₄ 및 C₂~C₄ 선택도는, ZSM5 함량이 증가함에 따라

증가한다. 이는 ZSM5의 산점이 저온에서도 올레핀 탄화수소로부터 경질 탄화수소로의 크래킹 반응에 촉매로서 중요한 역할을 하기 때문이다. ZSM5의 산점은 또한 골격을 형성하는 알루미늄의 함량과 관련이 있으며, 이들 산점은 올레핀 탄화수소의 높은 선택도와 관련이 있다. CoZ 촉매상에서 코발트 산화물 미세 결정 또는 이온 교환된 Co^{2+} 같은 또한 골격을 형성하는 알루미늄과 강한 상호작용에 의한 것일 수 있다. 이는 CoZ(0.50) 촉매가 240 °C에서 약 32.1%의 높은 올레핀 선택도($\text{O}/(\text{O}+\text{P})$ 로 표시)를 보여주는 것에 의해 뒷받침된다.

[172] $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 탄화수소에서의 올레핀 선택도가 증가하는 것이 큰 산점 밀도로 인해 중질 올레핀 탄화수소의 올레핀 크래킹 특성이 증가한 것과 관련이 있다고 하더라고, 이는 CH_4 선택도 강화를 수반하고, 이의 생성율은 CoZ 촉매에서의 ZSM5 함량에 비례한다. CoZ 촉매에서 산점이 풍부한 것은 중질 올레핀을 소비하면서 이성질체들 및 C_{22+} 방향족 화합물들 형성과 관련이 있다. 그러나, 구체적으로 CoZ(0.50) 촉매상에서, 경질 탄화수소의 생성이 증가되기 때문에, 높은 산점 밀도는 원하는 가솔린 및 중간 유분($\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 탄화수소) 형성에는 이롭지 않다. 따라서, CoZ(0.25) 촉매에서 CO 전환 및 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 선택도가 높은 것은, TEM, 및 SEM-EDS 분석에서 확인 된 바와 같이, CoZ(0.50) 촉매에서 ZSM5 입자들의 응집과 비교하여, Co/SiO_2 상에서 ZSM5의 인접한 접촉에 기인한 것이다.

[173] 이전에 보고된 바와 같이 올레핀 및 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 탄화수소의 높은 선택도를 얻기 위해서는, CoZ(0.25)와 같이 Co/SiO_2 상의 코발트와 인접 접촉하는 ZSM5의 최적 함량을 갖는 CoZ 촉매가 ZSM5 지지체 상에 Co를 단순히 함침하는 것이 더 좋다. CoZ 촉매 상 산점 밀도에 대해 CO 전환 및 생성물 분포와 같은 촉매성능 메개 변수가 도 8에 정리되어 있다. CO 전환은 낮은 Co/SiO_2 함량으로 인해 CoZ 촉매 상의 ZSM5 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 높은 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 탄화수소 선택도가 CoZ(0.25) 촉매에서 관찰되었다. Co/SiO_2 이 ZSM5로 개질된 모식도가 도 9에 도시되어 있다. CoZ(0.25) 촉매에서 향상된 촉매 성능은, 수열 합성동안 Co/SiO_2 로부터 ZSM5의 산점으로 코발트 미세결정들이 이동하여, Co/SiO_2 표면상에 ZSM5의 약한 산점들과 인접 접촉하여 작은 미세 결정 크기의 코발트 산화물이 형성된 것과 주로 관련이 있다. 게다가, 코발트 산화물과 인접 접촉한 ZSM5 입자들은 또한 FTS 생성물의 올레핀 크래킹 반응 정도를 향상시킬 수 있고, 이는 CoZ(0.25) 촉매에서 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 탄화수소 선택도를 강화시킨다.

[174]

5. 결론

[175] Co/SiO_2 촉매상에서 ZSM5 (Si/Al 몰비= 40) 함량을 25에서 50 wt%까지 변화시켜, ZSM5-개질된 Co/SiO_2 촉매상에서 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 탄화수소 선택도 극대화를 연구하였다. 미리준비된 Co/SiO_2 촉매를 함유하는 용액에서 ZSM5을 그자리에서(in-situ) 수열합성하여 촉매를 제조하였다. 그 결과, ZSM5-modified CoZ(0.25)에서 $\text{C}_5\sim\text{C}_{22}$ 탄화수소의 최대 수율을 얻었으며, 이는 Co/SiO_2 및

Co/ZSM5 보다 우수한 것이다. 이는 주로, 코발트 결정들이 Co/SiO₂로부터 ZSM5 표면으로의 이동 가능성에 의해, 코발트 산화물의 작은 결정크기의 형성 및 ZSM5상 적절한 산점 밀도에 기인한 것이다. Co/SiO₂ 촉매상에서 ZSM5을 insitu 합성하는 동안 코발트산화물의 이동가능성(possible migration)은 TPR, NH₃-TPD, TEM, XPS, 및 XRD 분석결과 확인하였다. Co/SiO₂ 촉매상 산성 ZSM5 성분의 증착에 의해 Co/SiO₂이 기공폐색(blockage)되기 때문에 ZSM5 함량이 증가하여 CoZ 촉매의 표면적을 감소시켜 환원정도(reducibility)을 감소시킨다. 또한, 증가된 코발트 산화물의 결정크기는 ZSM5 표면으로의 코발트이동에 기인한 것이다. CoZ 촉매상 ZSM5의 최적 함량 (CoZ(0.25) 촉매)에서, 코발트 산화물과 ZSM5의 인접한 접촉은 높은 촉매성능을 책임지고 있다. ZSM5 수열합성동안 ZSM5입자들로 Co/SiO₂를 개질하면, C₁ ~ C₄ 탄화수소들을 최소화하면서 C₅ ~ C₂₂ 탄화수소의 선택도를 증가시킬 수 있다.

[177]

[178] 비교예 1: Co/SiO₂ 촉매 제조[179] 상용 실리카 지지체에, 20 중량%의 코발트 나이트레이트(Co(NO₃)₂·6H₂O) 수용액이 잘 섞이도록 마그네틱 바를 이용해 교반해주면서 용액을 건조시켰다. 이후 500°C에서 5 시간 동안 소성하여, 20 중량% Co/실리카 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매는 20 내지 40 Mesh로 걸러 주었다.

[180]

[181] 참조예 1 내지 5: 제올라이트 지지체에 촉매를 함침시킨 FT 합성용 혼성촉매 제조

[182] 제올라이트 100 중량부 기준으로 20 중량부의 코발트(Co-nitrate) 및 선택적으로 0.2 중량부의 Pt-nitrate 또는 La-nitrate를 제올라이트의 표면 및 세공 내 함침시킨 후, 100 °C 오븐에서 하루 정도 건조시켰다. 이어서 500°C에서 소성하여, FT 합성용 혼성촉매를 제조하였다.

[183]

[184] 실시예 1 ~ 3: 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를 수열합성하여 형성된 피셔-트롭쉬(FT) 합성용 혼성촉매

[185] 우선, 실리카 100 중량부 기준으로 20 중량부의 코발트(Co-nitrate) 및 선택적으로 0.2 중량부의 Pt-nitrate 또는 La-nitrate를 실리카 다공성 지지체에 함침시킨 후 500°C에서 소성하여, 피셔-트롭쉬 합성 촉매를 제조하였다.

[186]

사용한 제올라이트 합성용 젤 형성 조성물은 TEOS/TPAOH/H₂O/EtOH/Al(NO₃)₃ = 1:0.25:60:4:0.025(질량비)이었다. 이 때, TPAOH (tetrapropyl ammonium hydroxide solution)는 템플렛 역할을 하며, Al(NO₃)₃·H₂O (99.5%)와 TEOS (tetraethyl ortho silicate)는 각각 알루미늄과 실리카의 전구체로 사용하였고, 용매로 물과 에탄올을 사용하였다.

[187]

상기 제올라이트 합성용 젤 형성 조성물을 50°C에서 줄을 만든 후 상기 제조된 피셔-트롭쉬 합성 촉매(Co/SiO₂, Co-Ru/SiO₂, Co-Pt/SiO₂,) 4g과 혼합하여

180°C에서 10시간 동안 수열합성하였다. 이때, 형성된 제올라이트 입자의 Si/Al=40이며, Zeolite/(Co/SiO₂)=0.25의 무게비로 제올라이트를 합성하였다.

[188]

[189] 비교예 2: FT 합성용 촉매와 -제올라이트의 물리적 혼합

[190] 실리카 다공성 지지체 100 중량부 기준으로 20 중량부의 코발트(Co-nitrate)를 실리카의 표면 및 세공 내 함침시킨 후, 100°C의 오븐에서 하루 정도 건조시켰다. 이어서 500°C에서 소성하였다. 제조한 FT 촉매와 β-제올라이트를 50:50의 중량비로 혼합하여 FT 합성용 혼성촉매를 제조하였다.

[191]

[192] 실험 예 3: 피셔-트롭쉬 합성 반응

[193] 표 5 및 표 6에 기재된 바와 같이 참조예 1~5, 실시예 1~3 및 비교예 1 및 2의 촉매 0.3g 및 반응온도를 사용하고, 20기압, 2000 ml/g·h의 공간속도, H₂/CO=2.0의 조건에서 FT 반응을 고정층 반응기에서 수행하였다.

[194] 표 5

[Table 5]

| 구분 | 촉매 | CO 전환율(탄소 mol%) | CO에서 CO ₂ 로 전환율(탄소 mol%) | 탄소 선택도 C ₁ /C ₂ -C ₄ /C ₅ -C ₉ /C ₁₀ 이상 | C ₅ 이상 수율(%) | 반응온도(°C) |
|-------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---|-------------------------|----------|
| 참조예 1 | Co/-제올라이트(Si/Al=25) | 79.5 | 11.1 | 20.3/14.5/12.2/5 3.0 | 44.6 | 240 |
| 참조예 2 | Co-ZSM-5(Si/Al=15) | 56.2 | 3.4 | 25.6/31.2/25.1/1 8.1 | 22.8 | 240 |
| 참조예 3 | Co-Pt/ZSM-5 ^a (Si/Al=25) | 55.2 | 1.7 | 17.8/12.4/8.8/61.0 | 37.3 | 260 |
| 참조예 4 | Co-Pt/ZSM-5 ^b (Si/Al=25) | 53.1 | 0.4 | 10.7/10.8/15.6/6 2.9 | 41.4 | 260 |
| 실시예 5 | Co-La/ZSM-5 ^c (Si/Al=25) | 54.1 | 1.9 | 18.8/15.3/12.7/5 3.2 | 34.4 | 260 |
| 비교예 1 | Co/SiO ₂ | 26.8 | 0.6 | 6.8/10.9/10.4/71.9 | 21.6 | 220 |

* a: Pt-nitrate, b: Pt-chloride, c: La-nitrate

[195]

[196] 참조예 1~5의 촉매는 비교예 1의 촉매 대비 CO 전환율(카본몰%) 및 C₅~C₉와

C_9 이상의 수율이 크게 향상되었음을 확인할 수 있다.

[197]

[198] 표 6

[Table 6]

| 구분 | 촉매 | CO 전환율(탄소 mol%) | CO에서 CO ₂ 로 전환율(탄 소 mol%) | 탄소 선택도 $C_1/C_2-C_4/C_5-C_9/C_{10}$ 이상 | C_5 이상 탄소 선택도(% %) | C_5 이상 수율(% %) | 반응 온도(°C) |
|-----------|---|------------------------|---|--|-------------------------------|------------------------|------------------|
| 실시 예 1 | 제올라이트/(Co/SiO ₂) | 88.3 | 17.2 | 17.0/16.3/13. 7/53.0 | 66.7 | 47.4 | 240 |
| 실시 예 2 | 제올라이트/(Co-Ru/SiO ₂) ^{a)} | 38.7 | 3.1 | 17.1/10.2/20. 4/56.1 | 76.5 | 25.9 | 240 |
| 실시 예 3 | 제올라이트/(Co-Pt/SiO ₂) ^{b)} | 49.7 | 3.0 | 25.9/17.4/28. 6/28.1 | 56.7 | 26.5 | 260 |
| 비교 예 1 | Co/SiO ₂ | 26.8 | 0.6 | 6.8/10.9/10.4/ 71.9 | 82.3 | 21.6 | 220 |
| 비교 예 2 | Co/SiO ₂ +제 올라이트 | 64.6 | 2.9 | 6.7/10.1/11.1/ 72.1 | 83.1 | 83.1 | 51.3 |

* a): 실리카 100 중량부 기준으로 Ru-nitrate 0.2 중량부, b): 실리카 100 중량부
기준으로 Pt-nitrate 0.2 중량부

[199]

[200] 실시 예 2 및 3의 촉매는 비교 예 1의 촉매 대비 CO 전환율(카본몰%) 및 C_5-C_9 와
 C_9 이상의 수율이 크게 향상되었으며 C_5-C_9 의 선택도가 크게 향상되었다. 또한,
실시 예 1의 촉매 대비 CO에서 CO₂로의 전환율 (카본몰%)이 낮고 C_5-C_9 의
선택도가 크게 향상되었다.

청구범위

[청구항 1]

코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를 수열합성하여 형성된 피셔-트롭쉬(FT) 합성용 혼성촉매로서, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비)= 0.25 내지 0.5인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 2]

제1항에 있어서, 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를 수열합성하는 동안 다공성 지지체상에서 제올라이트 표면으로 코발트 산화물이 이동되는 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 3]

제2항에 있어서, 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체상에서 제올라이트를 수열합성하는 동안 다공성 지지체상에서 제올라이트 표면으로 이동된 코발트 산화물을 제올라이트 입자와 접촉된 상태에서 표면에 노출되어 있는 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비)는 0.25 ± 0.1 범위 내인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 5]

제1항에 있어서, 상기 다공성 지지체는 SiO_2 이고, 제올라이트는 ZSM5인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 6]

제1항에 있어서, 상기 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체는 Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 금속을 더 담지한 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 7]

제1항에 있어서, 상기 코발트 산화물의 일부 또는 전부가 코발트 금속으로 환원된 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 8]

제1항에 있어서, FT 합성 반응 및 올레핀 크래킹 반응에 대해 촉매 활성이 있는 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 9]

제1항에 있어서, 수열합성하는 동안 다공성 지지체상에서 제올라이트 표면으로 이동된 코발트 산화물에서 코발트 결정 평균 입경은 15 내지 20 nm인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 10]

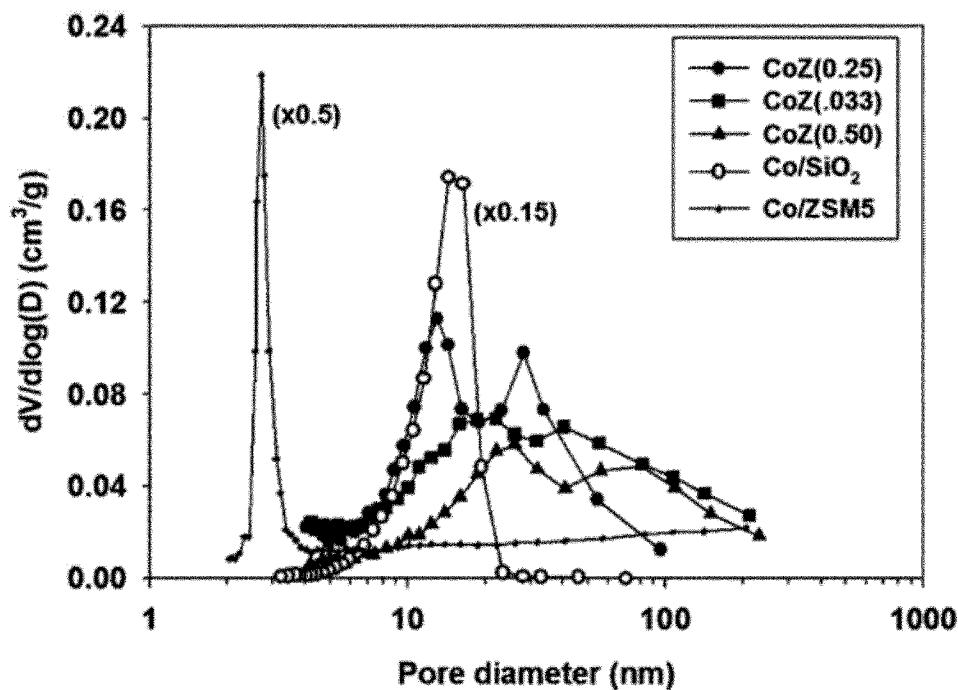
제6항에 있어서, 다공성 지지체 100 중량부를 기준으로 Co는 5 ~ 40 중량부이고 Ru, Pt 및 La 중에서 선택된 1종 이상의 금속원소는 0.1 ~ 5 중량부인 것이 특징인 FT 합성용 혼성촉매.

[청구항 11]

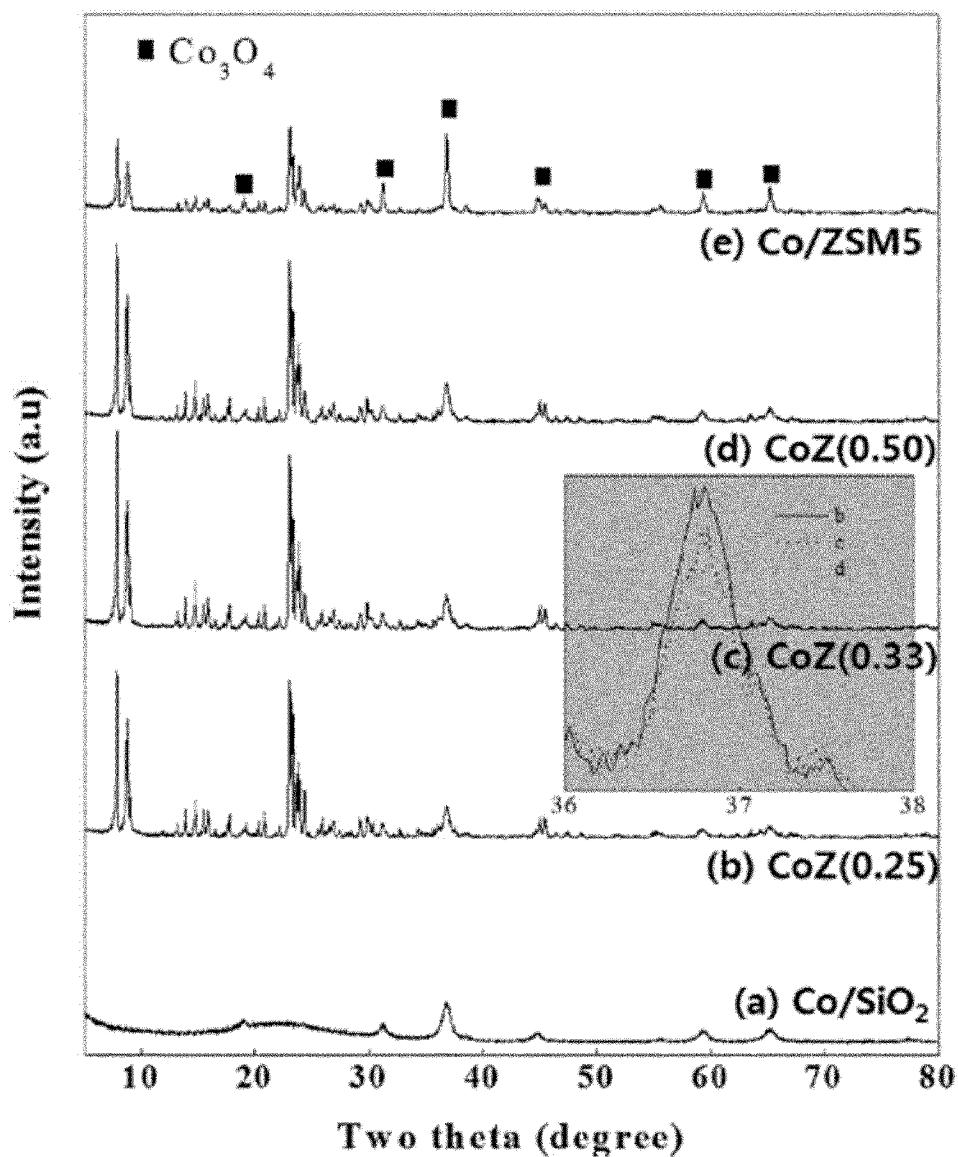
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 FT 합성용 혼성촉매의 제조방법으로서,
제올라이트 / 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체 (무게비)= 0.25 내지 0.5이 되도록 하는 조절된 제올라이트 합성용 젤 속에 상기 코발트 산화물이 담지된 다공성 지지체들을 넣은 후

- 수열합성하는 단계를 포함하는 것이 특징인 제조방법.
- [청구항 12] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 FT 합성용 혼성촉매를 사용하여, 합성가스로부터 직접 중간유분을 생산하는 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 중간유분은 탄소수가 C₅~C₂₂ 인 것이 특징인 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 반응 온도는 220 ~ 400 ℃이고, 반응압력은 5 ~ 60 kg/㎠이고, 공간속도는 500 ~ 10000 h⁻¹인 것이 특징인 방법.
- [청구항 15] 제12항에 있어서, FT 합성용 혼성촉매는 수소 분위기에서 환원한 후 촉매반응에 사용하는 것이 특징인 방법.
- [청구항 16] 제12항에 있어서, 합성가스는 천연가스를 개질하여 형성된 것이고, 최종생성물 중 C₁~C₄ 범위의 경질탄화수소들은 천연가스와 함께 개질공정으로 재순환시키는 것이 특징인 방법.

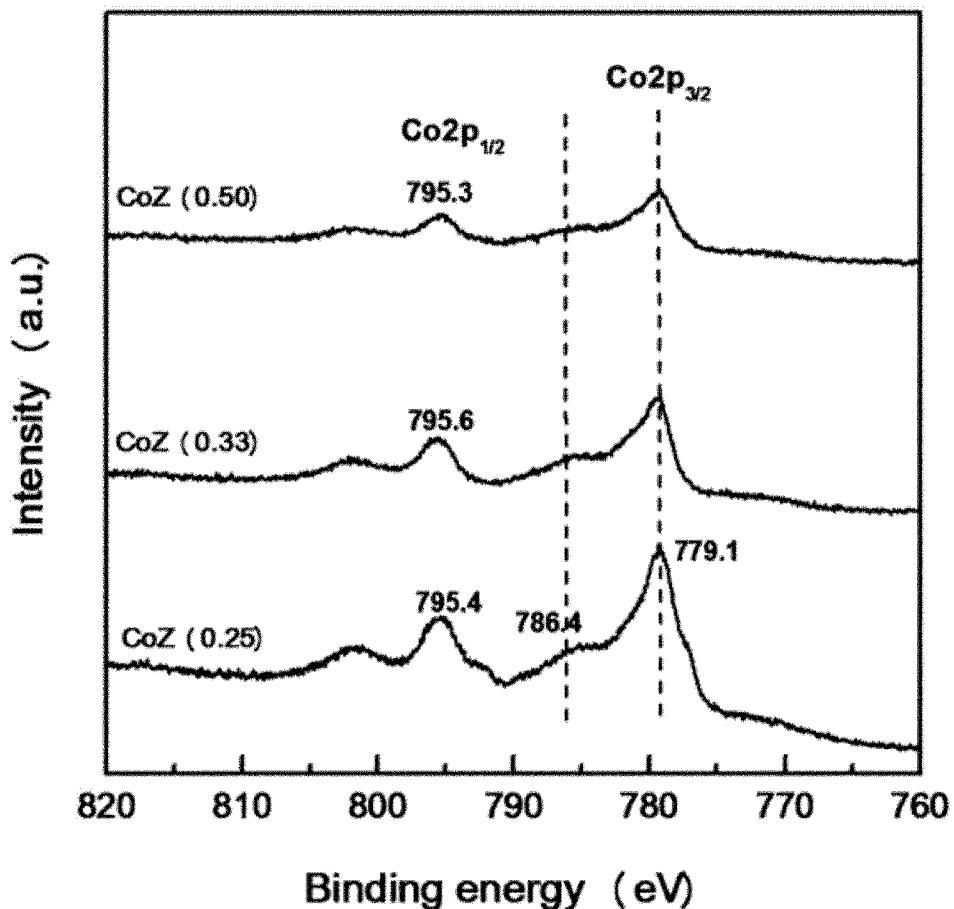
[Fig. 1]



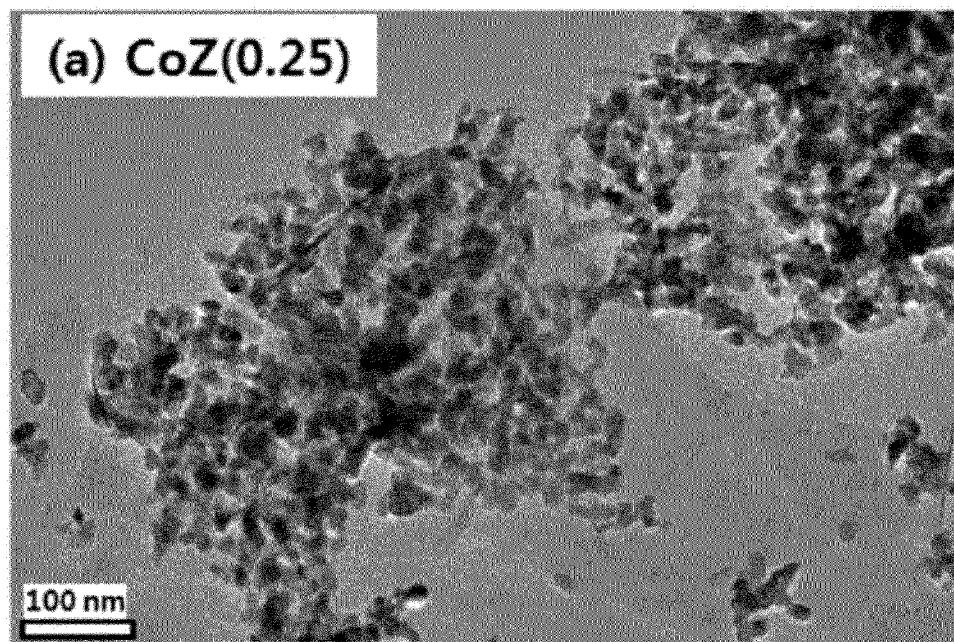
[Fig. 2]



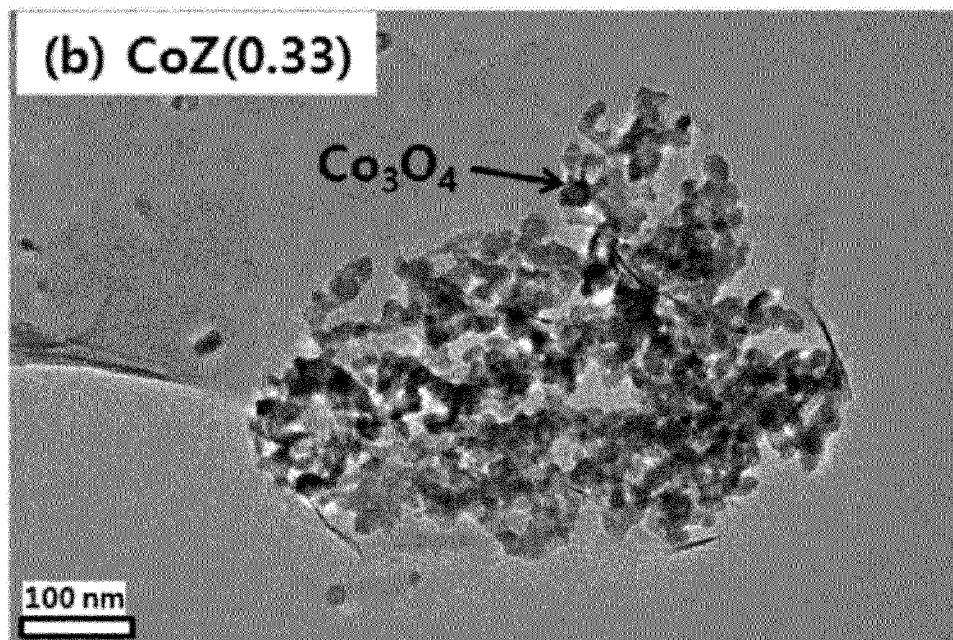
[Fig. 3]



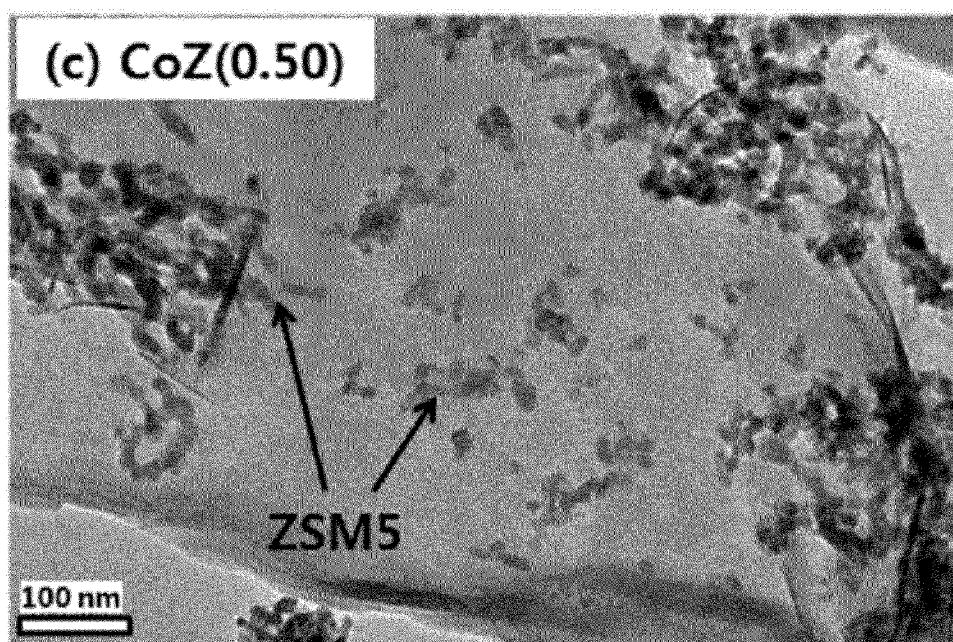
[Fig. 4a]



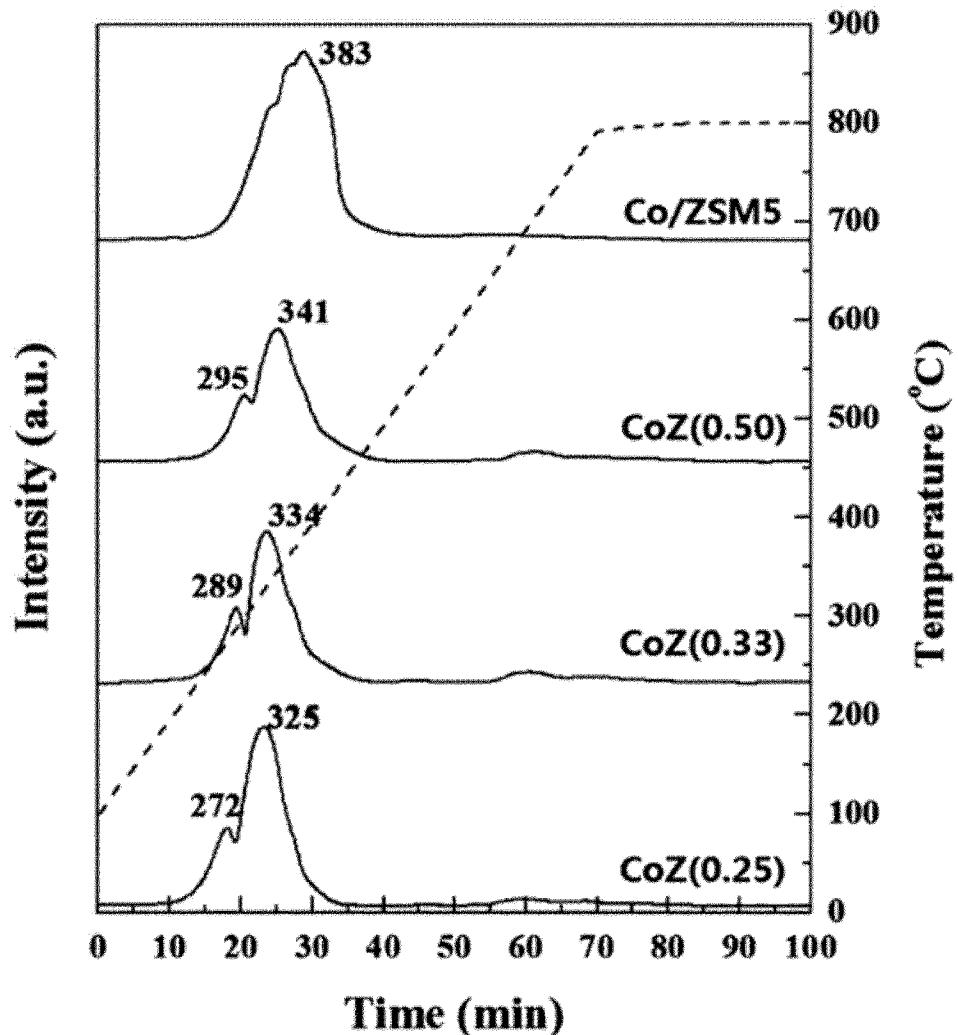
[Fig. 4b]



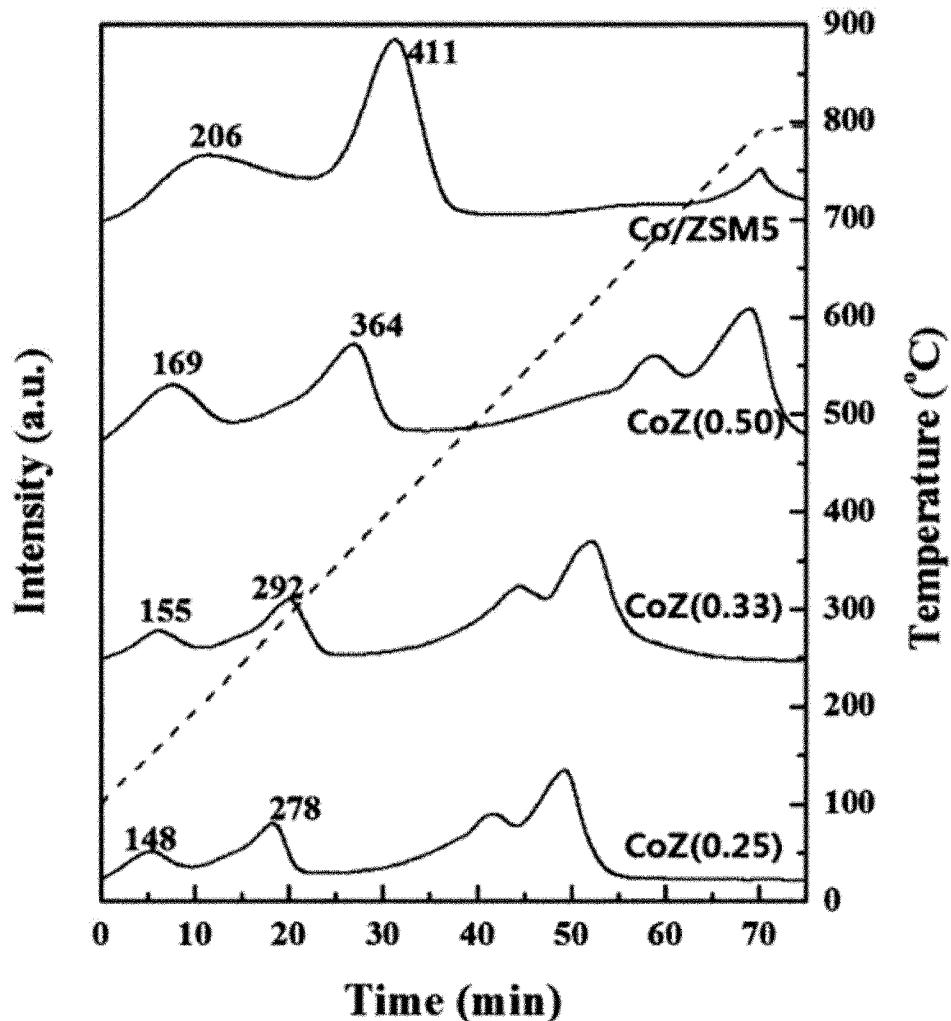
[Fig. 4c]



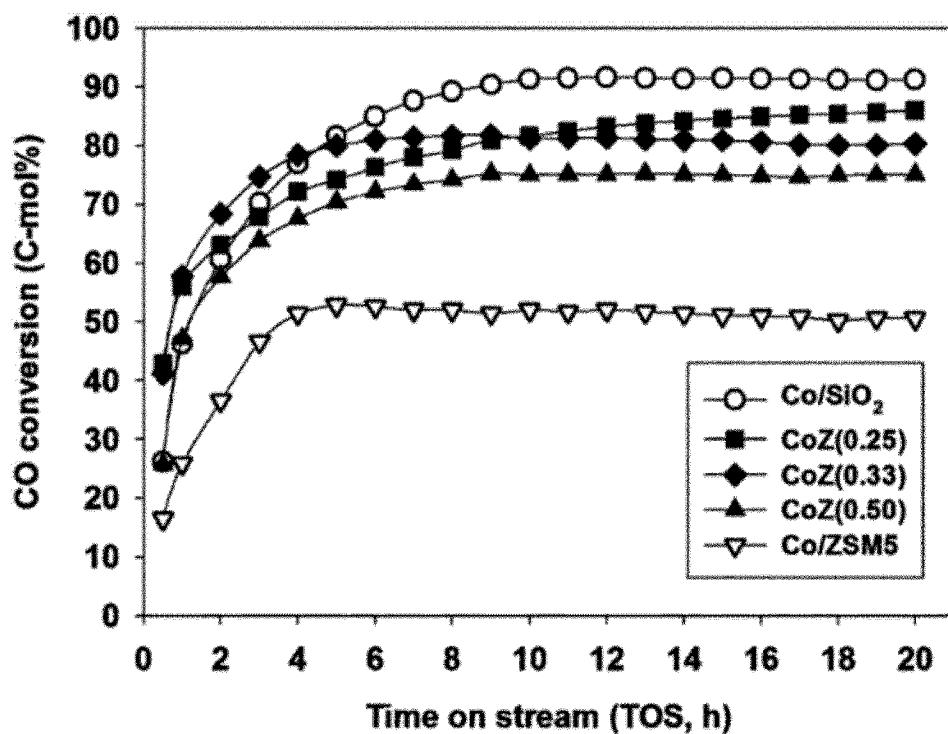
[Fig. 5]



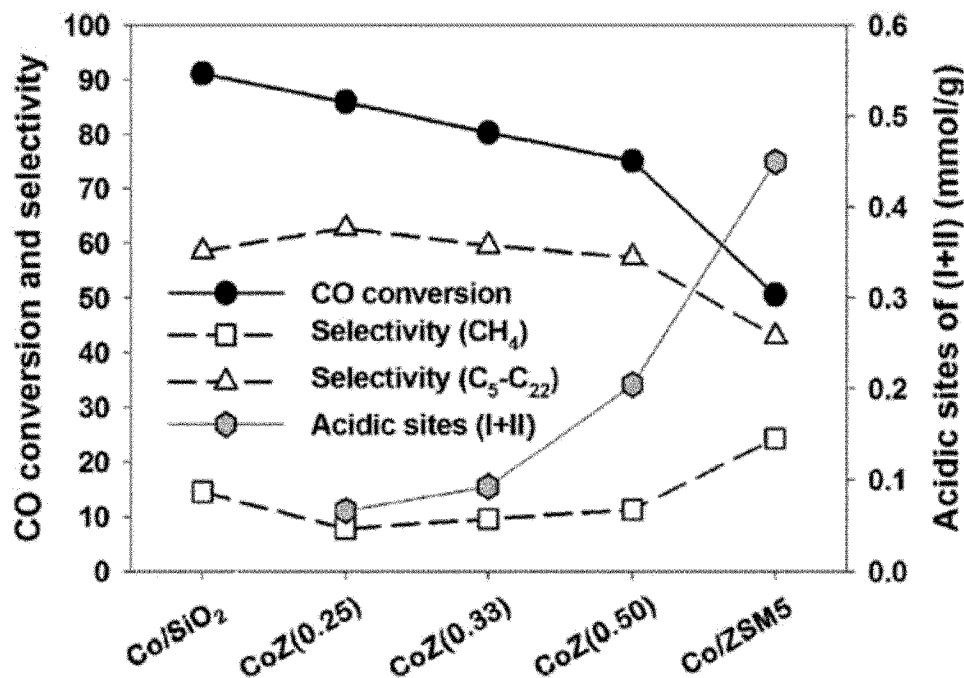
[Fig. 6]



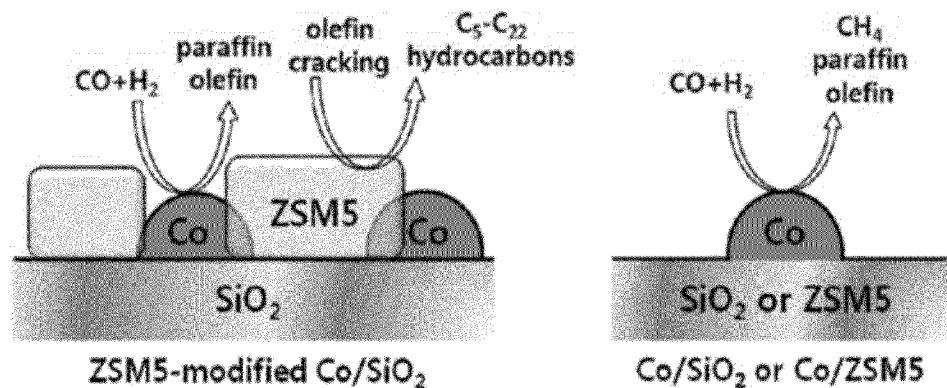
[Fig. 7]



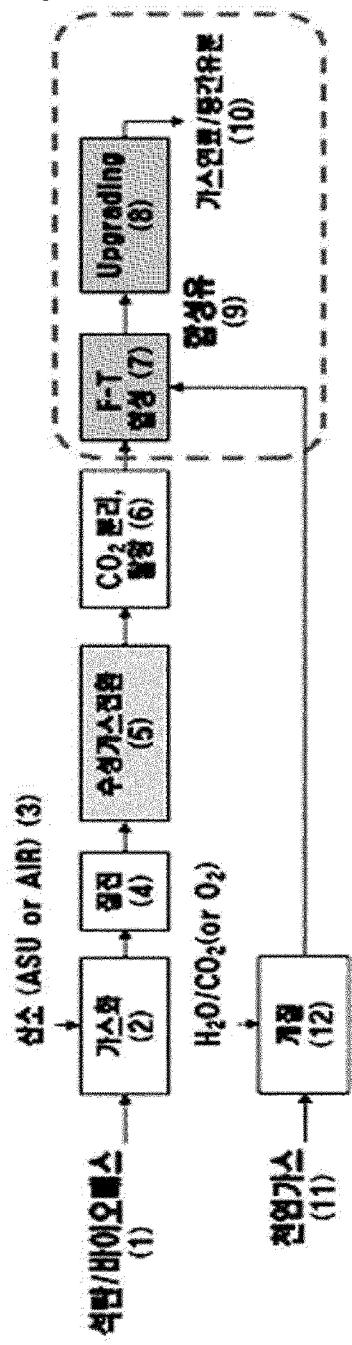
[Fig. 8]



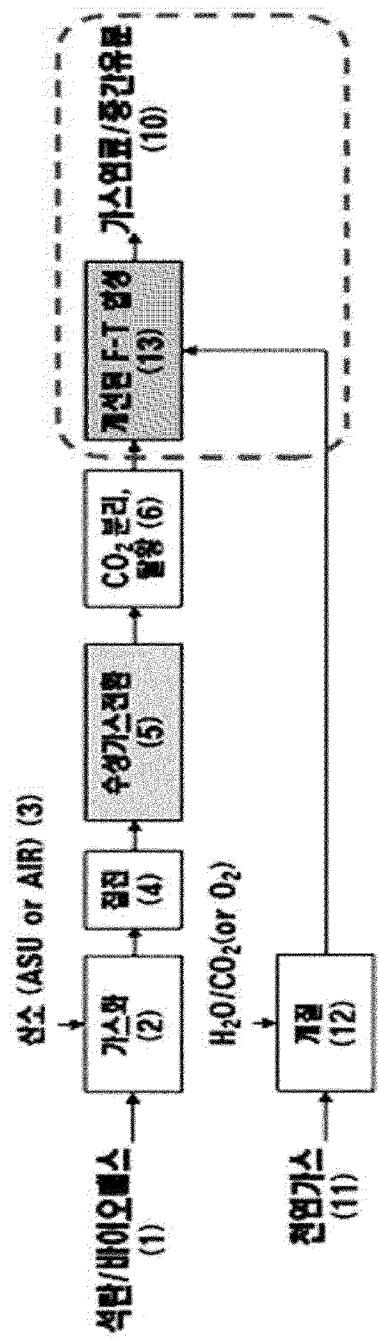
[Fig. 9]



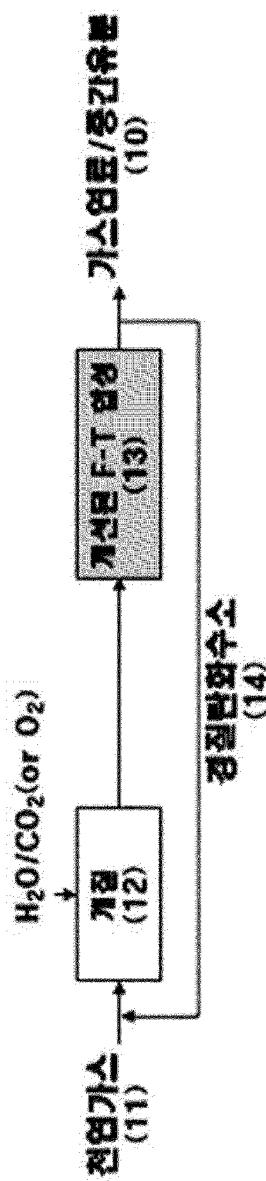
[Fig. 10]



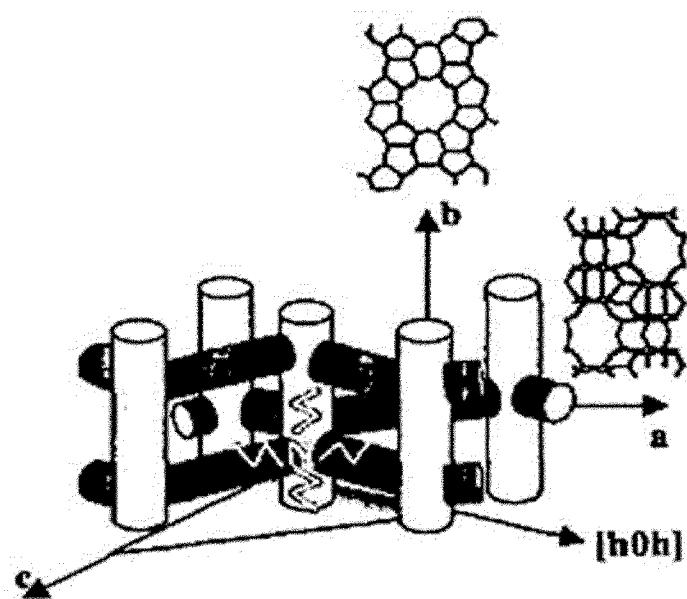
[Fig. 11]



[Fig. 12]



[Fig. 13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/006067**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01J 23/75(2006.01)i, B01J 29/40(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, B01J 37/02(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 23/75; C10G 2/00; B01J 23/889; C07C 27/06; B01J 29/48; B01J 23/70; B01J 29/40; B01J 23/46; B01J 37/02

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), google scholar & Keywords: fischer tropsch, cobalt, silica, zeolite, hydrothermal synthesis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | YANG, Guohui, et al., "Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins", Applied Catalysis A: General, vol. 329, pp. 91-105, 29 June 2007 | 1-5,7-9,11-16 |
| A | US 2011-0124750 A1 (KIBBY, Charles L. et al.) 26 May 2011 | 1-16 |
| A | JP 2011-125802 A (COSMO OIL CO LTD) 30 June 2011 | 1-16 |
| A | KR 10-0933062 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 21 December 2009 | 1-16 |



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 | Date of mailing of the international search report |
| 02 OCTOBER 2013 (02.10.2013) | 02 OCTOBER 2013 (02.10.2013) |
| 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/KR2013/006067

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| US 2011-0124750 A1 | 26/05/2011 | AU 2010-322294 A1 CN102612408 A EP 2501474 A2 EP 2501474 A4 JP 2013-511591A KR 10-2012-0105476 A US 7943674 B1 WO 2011-062773 A2 WO 2011-062773 A3 | 26/04/2012 25/07/2012 26/09/2012 05/12/2012 04/04/2013 25/09/2012 17/05/2011 26/05/2011 24/11/2011 |
| JP 2011-125802 A | 30/06/2011 | CN102665904 A EP 2514525 A1 JP 2011-127014A US 2012-0208905 A1 WO 2011-074444 A1 | 12/09/2012 24/10/2012 30/06/2011 16/08/2012 23/06/2011 |
| KR 10-0933062 B1 | 21/12/2009 | NONE | |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 23/75(2006.01)i, B01J 29/40(2006.01)i, B01J 23/46(2006.01)i, B01J 37/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 23/75; C10G 2/00; B01J 23/889; C07C 27/06; B01J 29/48; B01J 23/70; B01J 29/40; B01J 23/46; B01J 37/02

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), google scholar & 키워드: fischer tropsch, cobalt, silica, zeolite, hydrothermal synthesis

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|---|-----------------|
| X | Guohui Yang, et al., "Preparation, characterization and reaction performance of H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysts with different sizes for direct synthesis of isoparaffins", Applied Catalysis A: General, vol. 329, pp. 9 1-105, 2007.06.29 | 1-5, 7-9, 11-16 |
| A | US 2011-0124750 A1 (KIBBY CHARLES L. 외 5명) 2011.05.26 | 1-16 |
| A | JP 2011-125802 A (COSMO OIL CO LTD) 2011.06.30 | 1-16 |
| A | KR 10-0933062 B1 (한국화학연구원) 2009.12.21 | 1-16 |

 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

2013년 10월 02일 (02.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 02일 (02.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

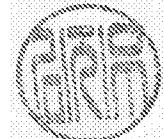
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김지우

전화번호 +82-42-481-8704



국제조사보고서에서
인용된 특허문현

공개일

대응특허문현

공개일

| | | | |
|--------------------|------------|--|--|
| US 2011-0124750 A1 | 2011/05/26 | AU 2010-322294 A1 CN102612408 A EP 2501474 A2 EP 2501474 A4 JP 2013-511591A KR 10-2012-0105476 A US 7943674 B1 WO 2011-062773 A2 WO 2011-062773 A3 | 2012/04/26 2012/07/25 2012/09/26 2012/12/05 2013/04/04 2012/09/25 2011/05/17 2011/05/26 2011/11/24 |
| JP 2011-125802 A | 2011/06/30 | CN102665904 A EP 2514525 A1 JP 2011-127014A US 2012-0208905 A1 WO 2011-074444 A1 | 2012/09/12 2012/10/24 2011/06/30 2012/08/16 2011/06/23 |
| KR 10-0933062 B1 | 2009/12/21 | 없음 | |