



(19) 대한민국 지식재산청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년10월23일
(11) 등록번호 10-2875582
(24) 등록일자 2025년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/745 (2006.01) B01J 35/61 (2024.01)
B01J 35/63 (2024.01) B01J 35/64 (2024.01)
C10G 3/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
B01J 23/745 (2013.01)
B01J 29/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0193592

(22) 출원일자 2024년12월23일

심사청구일자 2024년12월23일

(56) 선행기술조사문헌

Jeong-Chul Kim et al, Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge Supporting ~ Branched Hydrocarbons in the Gasoline Range, ACS Catal. 2014, 4, 11, 3919-3927쪽, 2014.9.24.발행*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

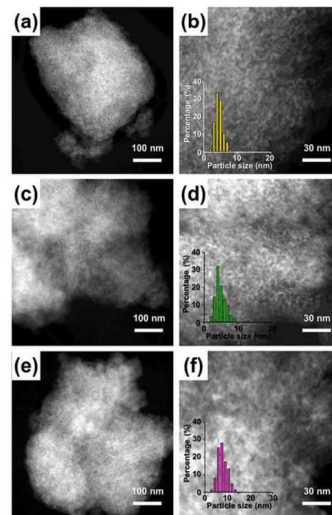
심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 개시는 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매 및 이의 제조방법에 관한 기술로, 상기 촉매는 나노 스펀지 형태의 위계다공성 제올라이트 지지체; 및 상기 지지체에 담지된 철계 나노입자;를 포함한다. 상기 구성의 조합으로부터, 상기 촉매는 높은 활성, 장시간의 촉매 수명 및 반응물의 확산성 등을 나타낼 수 있으며, 구체적으로 상기 촉매는 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매로 포함되어 우수한 성능을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

B01J 35/617 (2024.01)
B01J 35/633 (2024.01)
B01J 35/635 (2024.01)
B01J 35/647 (2024.01)
C10G 3/49 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

조강희 등, 계면활성제 타입의 구조유도체를 이용해 합성된 위계다공성 MFI 제올라이트의 산 세기 특성에 관한 연구, Journal of Adhesion and Interface 25 (3), 2024, 2024.9.30.발행
 Tobias Weissenberger et al, One-pot Synthesis of Hierarchical, Micro-macroporous Zeolites ~ Bifunctional Catalysts, ChemCatChem 14, 14,

2022, e202200268, 2022.4.27.발행

Chengtao Wang et al, Fischer-Tropsch synthesis to olefins boosted by MFI zeolite nanosheets, Nature Nanotechnology 17, 714-720 (2022)
 2022.7.11.발행

Jane N. Agwara et al, Effect of pretreatment conditions on Fe-ZSM-5 properties and performance for Fischer-Tropsch synthesis, Catalysis Science& Technology 2025, 15, 435-447쪽, 2024.11.27.발행*

W02020157057 A1

KR1020090113552 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

나노 스펀지 형태의 위계다공성 제올라이트 지지체; 및

상기 지지체에 담지된 철계 나노입자;를 포함하는, 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매로서,

상기 촉매는 25 내지 45 중량%의 철(Fe)을 포함하며,

상기 지지체는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 촉진제로 개질된 것인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 철계 나노입자는 Fe, FeO, α -Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄에서 선택되는 어느 하나 이상인 것인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 개질된 지지체는 1 내지 10 중량%의 금속 촉진제를 포함하는 것인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 철계 나노입자의 평균 직경(D_{Fe})과 상기 지지체의 메조기공의 평균 직경(D_{meso})은 하기 식 1을 만족하는 것인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

[식 1]

$$0.5 < D_{Fe}/D_{meso} < 1.5$$

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 철계 나노입자의 평균 직경은 1 내지 10nm인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 지지체의 메조 기공은 평균 직경이 2 내지 10nm인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 지지체는 MFI 결정구조인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 지지체는 결정의 평균 두께가 1 내지 10nm인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 지지체는 총 기공 부피가 0.1 내지 1 cm^3/g 인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 지지체는 BET 비표면적이 400 내지 800 m^2/g 이고, 외부 비표면적이 200 내지 600 m^2/g 인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 지지체는 0.01 mmol/g 내지 0.20 mmol/g 농도의 브룬스테드 산점을 포함하는, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항에 있어서,

피셔-트롭쉬 합성 반응에서 Fe g당 TOF(Turn over frequency) 값이 50×10^{-6} 내지 $150 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매.

청구항 16

삭제

청구항 17

- a) 실리카 공급원, 알루미나 공급원 및 계면활성제 타입의 구조지시제를 포함하는 지지체 전구체를 혼합하여 겔화하는 단계;
- b) 혼합겔을 가열하여 제올라이트로 결정화하는 단계;
- c) 상기 결정화 된 제올라이트를 소성하는 단계;
- d) 상기 소성 된 제올라이트를 이온교환하는 단계;
- e) 상기 이온교환된 제올라이트를 금속 촉진제 용액에 함침 및 소성하여 개질하는 단계; 및
- f) 철 전구체를 상기 개질된 제올라이트에 용융침투 및 소성시켜, 철계 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하는

위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매의 제조방법으로서,

상기 제올라이트는 나노 스펀지 형태의 위계다공성 제올라이트이며,

상기 금속 촉진제 용액은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 및 화합물을 포함하고,

상기 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매는 25 내지 45 중량%의 철(Fe)을 포함하는 것인, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매의 제조방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 구조지지체는 알킬 사슬형 쿼터너리 암모늄 계열 계면활성제를 포함하는, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매의 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 혼합젤은 실리카 100 몰을 기준으로, 0.1 내지 1 몰의 알루미늄 및 1 내지 15 몰의 구조지지체를 포함하는, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체에 담지된 철계 나노입자를 포함하는, 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 기반의 촉매는 다양한 화학반응에서의 활성화 에너지를 낮추어 반응 효율을 높일 수 있으며, 촉매는 주로 활성물질인 금속과 상기 금속이 담지되는 지지체로 구성된다. 다만, 종래의 알루미늄 또는 실리카 등의 촉매 지지체는 활성 물질이 균일하게 분포하지 못하고 특정 영역에 집중되거나 반응과정에서 소결(sintering)되어 입자 크기가 증가하는 경향이 있다. 이러한 현상은 촉매의 활성면적을 감소시켜 촉매의 성능을 저하시키게 된다. 또한 종래의 촉매 지지체는 주로 미세기공인 마이크로 기공 중심의 구조를 가지기 때문에 반응물과 생성물의 확산이 용이하지 않을 수 있고, 촉매 내부로의 접근성이 제한되어 반응효율이 저하되거나 선택도가 감소할 수 있다.

[0003] 더불어, 일부 지지체의 경우 활성물질과 너무 강하게 상호작용하여 활성 물질로 담지된 금속의 활성 상태로의 전환을 방해하거나 반응 중 활성 물질의 구조적 변형을 일으킬 수 있어 촉매의 성능을 저하시킬 수 있다. 이 밖에도 촉매는 고온, 고압 및 장시간의 반응 조건에서 주로 작용해야 하기에, 전술한 바와 같이 활성물질의 소결, 입자 성장 및 비활성화 등의 현상이 발생하여 촉매의 활성 및 수명이 저하될 수 있다.

[0004] 따라서, 활성 및 장시간 수명 등의 안정성이 뛰어난 촉매를 개발하기 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 구체적으로는 활성물질인 금속이 지지체에 균일하게 분산되고 반응물의 확산성 및 접근성이 개선된 지지체를 가진다. 동시에 지지체와 활성물질 간의 상호작용을 최적화하여 소결 등으로 인한 촉매의 성능 저하를 최소화함으로써, 성능이 향상된 촉매를 개발하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있는 실정이다.

[0005] 한편, 다양한 촉매 반응 중 이산화탄소의 배출이 증가에 따른 기후변화를 완화하기 위해서 CO₂를 다른 유용한 화합물질로 전환하는 기술이 각광받고 있는데, 예를 들어, CO₂를 합성가스(CO+H₂)로 전환하고 이후 합성 가스를 이

용하여 액체연료 또는 탄화수소로 전환하는 Fischer-Tropsch 합성 반응이 특히 주목을 받고 있다. 이러한 FT 합성 반응에서 촉매는 주로 지지체와 활성물질인 금속의 강한 상호작용으로 인한 활성의 한계 또는 소결 현상으로 인해 짧은 촉매 수명을 나타내게 된다. 기후 위기가 심화됨에 따라 특히나 이러한 FT 합성 반응에 최적화되어 우수한 성능을 갖는 촉매에 대한 산업적 수요가 크게 증가하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 개시의 일 측면에 있어서, 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체; 및 상기 지지체에 담지된 철계 나노입자;를 포함하여 높은 활성 및 장시간의 촉매 수명 등의 우수한 성능을 갖는 촉매를 제공하고자 한다.
- [0007] 구체적으로는, 본 개시의 일 측면에 있어서 철계 나노입자가 균일하게 분산되어 담지되고 메조 기공을 포함함으로써 촉매 반응에서의 반응물의 확산성 및 접근성이 개선된 나노스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체를 포함하는 촉매를 제공하고자 한다.
- [0008] 또한 본 개시의 일 측면에 있어서, 상기 위계 다공성 제올라이트 지지체와 철계 나노입자 간의 상호작용을 최적화하여, 촉매 반응에서의 소결 등으로 인한 성능 저하를 최소화하여 우수한 성능을 갖는 촉매를 제공하고자 한다.
- [0009] 또한 본 개시의 일 측면에 있어서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 촉진제로 상기 위계 다공성 제올라이트 지지체를 개질하여 철계 나노입자의 환원성을 높이고 및 촉매 반응에서의 소결 등으로 인한 성능 저하를 최소화하여 우수한 성능을 갖는 촉매를 제공하고자 한다.
- [0010] 또한 본 개시의 일 측면에 있어서, 전술한 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함함으로써 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 활성 및 장시간의 촉매 수명 등의 성능과 CO 전환율이 우수한 촉매를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한 본 개시의 일 측면에 있어서, 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함한 피셔-트롭쉬 합성 반응으로 탄화수소를 합성하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 또한 본 개시의 일 측면에 있어서, 전술한 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매는 나노 스펀지 형태의 위계다공성 제올라이트 지지체; 및 상기 지지체에 담지된 철계 나노입자;를 포함한다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 철계 나노입자는 Fe, FeO, α -Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는 10 내지 50 중량%의 철(Fe)을 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 촉진제로 개질된 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 개질된 지지체는 1 내지 10 중량%의 금속 촉진제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 철계 나노입자의 평균 직경(D_{Fe})과 상기 지지체의 메조기공의 평균 직경(D_{meso})은 하기 식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [0019] [식 1]
- [0020] $0.5 < D_{Fe}/D_{meso} < 1.5$
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 철계 나노입자의 평균 직경은 1 내지 10nm일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체의 메조 기공은 평균 직경이 2 내지 10nm일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 MFI 결정구조일 수 있다.

- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 결정의 평균 두께가 1 내지 10nm일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 총 기공 부피가 0.1 내지 1 cm³/g일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 BET 비표면적이 400 내지 800 m²/g이고, 외부 비표면적이 200 내지 600m²/g일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 0.01 mmol/g 내지 0.20 mmol/g 농도의 브룬스테드 산점을 포함할 수 있다.
- [0028] 본 개시의 또 다른 일 양태로 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매는 전술한 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함한다.
- [0029] 일 실시예에 있어서, 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 Fe g당 TOF(Turn over frequency) 값이 50 x10⁻⁶ 내지 150 x10⁻⁶ mol · s⁻¹ · g⁻¹일 수 있다.
- [0030] 본 개시의 또 다른 일 양태로 탄화수소 합성 방법은 상기 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함한 피셔-트롭쉬 합성 반응으로 탄화수소를 합성한다.
- [0031] 본 개시의 또 다른 일 양태로 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매의 제조방법은 a) 실리카 공급원, 알루미늄 공급원 및 계면활성제 타입의 구조지시제를 포함하는 지지체 전구체를 혼합하여 겔화하는 단계; b) 상기 혼합겔을 가열하여 제올라이트로 결정화하는 단계; c) 상기 결정화 된 제올라이트를 소성하는 단계; d) 상기 소성 된 제올라이트를 이온교환하는 단계; 및 e) 철 전구체를 상기 이온교환 된 제올라이트에 용융침투 및 소성시켜, 철계 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하며, 상기 제올라이트는 나노 스펀지 형태의 위계다공성 제올라이트이다.
- [0032] 일 실시예에 있어서, e) 단계의 담지 전에, 상기 이온교환 된 제올라이트를 금속 촉진제 용액에 함침 및 소성하여 개질하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 일 실시예에 있어서,
- [0034] 상기 금속 촉진제 용액은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 및 화합물을 포함할 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 있어서,
- [0036] 상기 구조지시제는 알킬 사슬형 쿼터너리 암모늄 계열 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0037] 일 실시예에 있어서, 상기 혼합겔은 실리카 100 몰을 기준으로, 0.1 내지 1 몰의 알루미늄 및 1 내지 15 몰의 구조지시제를 포함할 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0038] 일 실시예에 있어서, 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매는 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체; 및 상기 지지체에 담지된 철계 나노입자;를 포함하여 높은 활성 및 장시간의 촉매 수명 등의 우수한 성능을 가질 수 있다.
- [0039] 구체적으로는, 일 실시예에 있어서, 나노스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체를 포함함으로써 철계 나노입자가 균일하게 분산되어 담지되고 메조 기공을 포함함으로써 촉매 반응에서의 반응물의 확산성 및 접근성이 개선된 촉매를 제공할 수 있다.
- [0040] 일 실시예에 있어서, 상기 위계 다공성 제올라이트 지지체와 철계 나노입자 간의 상호작용을 최적화함으로써, 촉매 반응에서의 소결 등으로 인한 성능 저하를 최소화하여 우수한 성능을 갖는 촉매를 제공할 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 있어서, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 촉진제로 상기 위계 다공성 제올라이트 지지체를 개질함으로써 철계 나노입자의 환원성을 높이고 및 촉매 반응에서의 소결 등으로 인한 성능 저하를 최소화하여 우수한 성능을 갖는 촉매를 제공할 수 있다.
- [0042] 일 실시예에 있어서, 전술한 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함함으로써 피셔-트롭쉬 합성 반응에서 활성 및 장시간의 촉매 수명 등의 성능과 CO 전환율이 우수한 촉매를 제공할 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 있어서, 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함한 피셔-트롭쉬 합성 반응으로 탄

화수소를 합성하는 방법을 제공할 수 있다.

[0044] 일 실시예에 있어서, 전술한 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1은 본 개시의 일 예로 제조예 1(a-b), 비교예 1(d-f) 및 비교예 2(g-i)에서의 각 지지체의 SEM 이미지와 TEM 이미지, XRD 패턴 및 Ar 흡착-탈착 등온선 그래프이다.

도 2는 본 개시의 일 예로 실시예 3(a, b), 실시예 2(c,d) 및 실시예 1(e,f)의 STEM 이미지 및 담지된 철계 나노입자의 크기 분포 그래프이다.

도 3은 비교예 2(a) 및 비교예 1(b)의 STEM 이미지 및 담지된 철계 나노입자의 크기 분포 그래프이다.

도 4는 본 개시의 일 예로 실시예 1 내지 3 및 비교예들의 분말 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 개시의 일 예로 실시예 1 내지 3의 Fe 2p XPS 스펙트럼(a) 및 TPR 프로파일(b)을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 개시의 일 예로 실시예 1 내지 3의 FT 합성반응에서의 촉매 g당 또는 Fe g당 반응물인 CO 분자가 전환된 양을 나타낸 TOF 값을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 개시의 일 예로 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 TOF 값을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 개시의 일 예로 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 시간 당 CO 전환율을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 개시의 일 예로 실시예 6의 STEM 및 STEM-EDS 원소 맵핑 이미지이다.

도 10은 본 개시의 일 예로 실시예 1 및 실시예 6 내지 8의 TOF 값을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하 본 개시에 대한 상세한 설명은 예시적인 것에 불과하고 본 개시가 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.

[0047] 본 개시에서 사용되는 용어는 본 개시의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택 하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.

[0048] 본 개시 및 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 배제하는 것은 아니다.

[0049] 본 개시 및 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.

[0050] 또한, 본 개시에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 개시에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0051] 본 개시에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.

[0052] 이하에서 본 개시에 따른 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매 및 이의 제조방법에 대해 서술한다.

[0053] 본 개시의 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매는 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체; 및 상기 지지체에 담지된 철계 나노입자;를 포함한다.

[0054] 본 개시에 따른 촉매는 철계 나노입자가 상기 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체로 지지됨으로써 우수한 활성 및 안정성을 나타낼 수 있다.

- [0055] 먼저 위계 다공성 제올라이트(Hierarchically porous zeolite)는 2nm 미만의 마이크로 기공 및 2 내지 50nm의 메조 기공을 동시에 갖는 제올라이트를 의미할 수 있다. 상세하게는, 본 개시의 나노 스펜지 형태의 위계 다공성 제올라이트 지지체는 스펜지와 같은 나노 형태의 무작위로 상호 연결된 3차원 메조 기공 시스템을 가지며, 균일한 기공 크기의 메조 기공 및 계층적으로 배열된 마이크로 기공의 미세 기공을 동시에 가질 수 있다.
- [0056] 즉, 본 개시의 촉매는 상기 지지체가 갖는 3D 메조포러스 시스템 내에서 철계 나노입자가 상호 연결된 네트워크를 이루며 지지체에 내장된 형태로 담지될 수 있다. 이로부터 촉매는 우수한 활성, 장시간의 촉매 수명 및 소결 저항성 등을 나타낼 수 있다. 더불어, 상기 철계 나노입자는 지지체의 마이크로 기공의 미세 기공은 막지 않으면서 동시에 높은 분산도를 나타내도록 담지될 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 있어서, 상기 철계 나노입자는 철 나노입자, 산화철 나노입자 또는 이들 나노입자의 조합을 의미할 수 있으며, 상세하게는 Fe, FeO, α -Fe₂O₃ 및 Fe₃O₄에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있다. 더 상세하게는, 철계 전구체가 지지체에 담지되는 과정에서 산화 및 환원 과정을 통해 산화철 또는 금속 철 형태를 나타낼 수 있으며, 철계 나노입자는 α -Fe₂O₃의 산화철 형태를 나타내는 것일 수 있으며, 이를 환원시켜 금속 철 형태를 나타낼 수 있다.
- [0058] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는 막대기 형태(rod-like structure)를 나타낼 수 있으며, 상기 지지체 내부에 담지된 철계 나노입자는 지지체의 메조기공 벽 표면의 곡률에 따라 직선이나 곡선 모양을 나타낼 수 있다. 더불어, 상기 철계 나노입자는 함량이 증가함에 따라 나노선 형태로 나타날 수 있다.
- [0059] 일 실시예에 있어서, 상기 촉매는 10 내지 50 중량%의 철(Fe)을 포함할 수 있다. 상세하게는 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 50 중량% 이하, 45 중량% 이하, 40 중량% 이하, 35 중량% 이하, 30 중량% 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 총계는 20 중량% 이상, 더 좋게는 30 중량% 이상의 철 함량을 가질 때, 철계 나노입자의 크기가 적절하게 조절되며 상기 지지체와 철계 나노입자의 상호작용으로부터 철계 나노입자의 환원성이 향상되어, 촉매의 활성 및 안정성이 보다 우수할 수 있다. 50중량%를 상회하는 철 함량을 가질 때, 철계 나노입자의 입자 크기가 커져 촉매의 활성이 저하될 수 있으며, 10 중량%를 하회하는 철 함량을 가질 때는 철계 나노입자의 입자 크기가 작아져 활성이 저하될 수 있다.
- [0060] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 중량%의 철 함량을 가질 때 본 개시의 촉매는 H₂-TPR(H₂-temperature-programmed reduction) 분석법에 있어 1000K 미만, 더 좁게는 900K 미만의 온도에서 하나 이상의 환원 피크를 나타낼 수 있으며, 동시에 1000K 미만, 더 좁게는 900K 미만의 온도에서 가장 큰 세기의 환원 피크를 나타낼 수 있다. 총계는, 본 개시의 촉매는 1000K 이상, 더 좁게는 900K 이상의 온도에서는 환원 피크가 나타나지 않을 수 있다. 즉, 촉매의 철 함량이 증가할수록 철계 나노입자가 지지체의 메조기공 시스템에서 높은 금속 밀도와 분산성을 나타냄으로써, 철계 나노입자의 환원온도가 낮아져 환원성이 높아지는 것일 수 있다.
- [0061] H₂-TPR 분석법에 따른 일 예로 20 중량% 이상의 철 함량에서는 1000K 이상의 온도에서는 환원 피크가 나타나지 않을 수 있다. 또한 일 예로 30 중량% 이상의 철 함량에서는 900K 미만의 온도에서 2개 이상의 주된 환원 피크가 나타날 수 있으며, 이들은 서로 인접한 솔더 피크형태로 나타날 수 있다. 단 반드시 이와 같은 중량%의 철 함량에 따른 예시로만 본 개시를 제한하는 것은 아니다.
- [0062] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속 촉진제로 개질된 것일 수 있다. 일 예로는 K, Na, Mg, Sc, Cu, Mn, Zn, Cr, Ca, Ce, Nd 및 Y 등에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 금속 촉진제의 전구체는 이들의 질화물, 산화물, 염화물 등의 형태로 사용될 수 있다. 총계는 Mg 및 K, 더 좋게는 Mg가 사용되는 것이, 이들 원소로부터 더 많은 전자를 내놓을 수 있기에 철계 나노입자의 환원성이 보다 향상되어 촉매가 높은 활성을 나타낼 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 있어서, 상기 개질된 지지체는 1 내지 10 중량%의 금속 촉진제를 포함하는 것일 수 있다. 상세하게는 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5 중량% 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 총계는 3 중량% 내지 7 중량%의 금속 촉진제를 포함할 때, 금속 촉진제가 고분산되고 철계 나노입자의 소결을 효과적으로 억제하여 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있어 좋을 수 있다.
- [0064] 일 실시예에 있어서, 상기 철계 나노입자의 평균 직경(D_{Fe})과 상기 지지체의 메조기공의 평균 직경(D_{meso})은 하기식 1을 만족하는 것일 수 있다. 이와 같이 철계 나노입자의 평균 직경이 상기 지지체의 메조기공의 평균 직경과 유사하거나 일치할 때에, 철계 나노입자가 지지체의 3D 메조포러스 시스템 내에서 내장된 형태로 담지되어 촉매

의 활성 및 안정성이 우수할 수 있다.

[0065]

[식 1]

[0066]

$$0.5 < D_{Fe}/D_{meso} < 1.5$$

[0067]

일 실시예에 있어서, 상기 D_{Fe}/D_{meso} 는 상세하게는 0.5 초과 1.5 미만, 0.7 이상 1.3 이하, 0.8 이상 1.2 이하, 0.9 이상 1.1 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값을 만족하는 것일 수 있다. 본 개시의 촉매는 철계 나노입자와 상기 지지체의 구조에 의해 최적의 촉매 성능을 나타내는 것으로, 지지체의 메조기공의 평균 직경과 철계 나노입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 때에 철계 나노입자의 분산이 증가하여 촉매의 중량별 활성이 우수할 수 있으며 촉매의 반응물 전환율이 우수할 수 있다.

[0068]

일 실시예에 있어서, 상기 철계 나노입자의 평균 직경은 1 내지 10nm일 수 있다. 상세하게는 1nm 이상, 2nm 이상, 3nm 이상, 4nm 이상, 5nm 이상, 10nm 이하, 8nm 이하, 7nm 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 보다 좁게는, 3 내지 9nm, 더 좁게는 4 내지 8nm일 수 있다.

[0069]

또한 일 실시예에 있어서, 상기 지지체의 메조 기공은 평균 직경이 2 내지 10nm일 수 있다. 상세하게는, 2nm 이상, 3nm 이상, 4nm 이상, 5nm 이상, 10nm 이하, 8nm 이하, 7nm 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 보다 좁게는, 3 내지 9nm, 더 좁게는 4 내지 8nm일 수 있다.

[0070]

상기 직경을 만족하는 철계 나노입자를 사용할 때 촉매의 활성이 가장 뛰어날 수 있으며, 지지체의 평균 메조기공의 크기와 맞물려 철계 나노입자가 지지체의 3D 메조포러스 시스템 내에서 내장된 형태로 담지되어 촉매의 활성 및 안정성이 우수할 수 있다. 단, 반드시 상기 철계 나노입자가 지지체의 메조 기공 내에만 존재하는 것은 아니면 철계 나노입자의 일부는 지지체의 외부 표면에 담지되는 것일 수 있다. 상기 직경을 초과하는 범위에서는 촉매가 지지체의 메조기공 용량을 초과하여 결정 외부에 큰 입자 형성을 형성하여 활성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0071]

일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 MFI 결정구조로, 고결정성을 나타낼 수 있다. 상기 MFI 결정 구조의 나노층으로부터 상기 지지체는 결정의 평균 두께가 1 내지 10nm일 수 있다. 상세하게는 2nm 이상, 3nm 이상, 10nm 이하, 8nm 이하, 5nm 이하, 4nm 이하, 3nm 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 보다 좁게는, 1 내지 5nm, 더 좁게는 1 내지 3nm일 수 있다. 이와 같은 얇은 나노층의 결정 두께로부터, 촉매는 반응물 확산성 및 접근성이 향상될 수 있다.

[0072]

일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 총 기공 부피가 0.1 내지 1 cm^3/g 일 수 있다. 상세하게는 0.1 cm^3/g 이상, 0.3 cm^3/g 이상, 0.4 cm^3/g 이상, 0.5 cm^3/g 이상, 1 cm^3/g 이하, 0.8 cm^3/g 이하, 0.7 cm^3/g 이하, 0.6 cm^3/g 이하, 0.5 cm^3/g 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 좁게는 0.3 내지 0.8 cm^3/g , 더 좁게는 0.4 내지 0.6 cm^3/g 을 나타낼 수 있다.

[0073]

일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 마이크로 기공 부피가 0.05 내지 0.2 cm^3/g 일 수 있다. 상세하게는 0.05 cm^3/g 이상, 0.07 cm^3/g 이상, 0.08 cm^3/g 이상, 0.09 cm^3/g 이상, 0.10 cm^3/g 이상, 0.11 cm^3/g 이상, 0.12 cm^3/g 이상, 0.2 cm^3/g 이하, 0.18 cm^3/g 이하 0.15 cm^3/g 이하, 0.14 cm^3/g 이하, 0.13 cm^3/g 이하, 0.12 cm^3/g 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있다. 좁게는 0.09 내지 0.15 cm^3/g , 더 좁게는 0.10 내지 0.14 cm^3/g 을 나타낼 수 있다.

[0074]

일 실시예에 있어서, 본 개시의 철계 나노입자가 담지된 촉매는 상기 지지체 자체의 총 기공 부피의 0.5배 이상 1.0배 미만에 해당하는 총 기공 부피 값을 나타낼 수 있다. 상기 촉매의 총 기공 부피는, 상세하게는 상기 지지체 자체의 총 기공 부피의 0.5배 이상, 0.6배 이상, 0.7배 이상, 1.0배 미만, 0.95배 이하, 0.9배 이하 또는 상기 수치범위에 해당하는 값을 나타낼 수 있다. 좁게는 0.6배 이상 1.0배 미만, 더 좁게는 0.7배 이상 1.0배 미만일 수 있다.

[0075]

또한 일 실시예에 있어서, 본 개시의 철계 나노입자가 담지된 촉매는 상기 지지체 자체의 마이크로 기공 부피의 0.6배 이상 1.0배 미만에 해당하는 마이크로 기공 부피 값을 나타낼 수 있다. 상기 촉매의 마이크로 기공 부피는, 상세하게는 상기 지지체 자체의 마이크로 기공 부피의 0.6배 이상, 0.7배 이상, 1.0배 미만, 0.95배 이하, 0.9배 이하 또는 상기 수치범위에 해당하는 값을 나타낼 수 있다. 좁게는 0.7배 이상 1.0배 미만, 더 좁게는

0.8배 이상 1.0배 미만일 수 있다.

- [0076] 이처럼 본 개시의 촉매는 철계 나노입자가 상기 지지체의 미세기공을 막지 않고 고분산되어 담지되기에, 철계 나노입자가 담지되지 않은 지지체 자체의 총 기공부피 및 마이크로 기공 부피에 비하여 비교적 크게 감소하지 않은 기공부피를 나타낼 수 있다.
- [0077] 비제한적 일 예로 상기 촉매의 총 기공부피는 0.3 내지 0.6 cm^3/g 일 수 있으며, 촉매의 마이크로 기공 부피는 0.07 내지 0.15 cm^3/g 일 수 있으나, 반드시 이에 제한하는 것은 아니며 지지체 자체의 총 기공 부피 및 마이크로 기공 부피에 따라 달라질 수 있다.
- [0078] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 BET 비표면적이 400 내지 800 m^2/g 이고, 외부 비표면적이 200 내지 600 m^2/g 일 수 있다. 상세하게는 상기 지지체의 BET 비표면적은 400 m^2/g 이상, 450 m^2/g 이상, 500 m^2/g 이상, 550 m^2/g 이상, 800 m^2/g 이하, 700 m^2/g 이하, 650 m^2/g 이하, 600 m^2/g 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값을 나타낼 수 있다. 또한, 상세하게는 상기 지지체의 외부 비표면적은 200 m^2/g 이상, 300 m^2/g 이상, 350 m^2/g 이상, 400 m^2/g 이상, 600 m^2/g 이하, 550 m^2/g 이하, 500 m^2/g 이하, 450 m^2/g 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값을 나타낼 수 있다.
- [0079] 일 실시예에 있어, 본 개시의 철계 나노입자가 담지된 촉매는 상기 지지체 자체의 BET 비표면적의 0.7배 내지 1.0배 미만에 해당하는 BET 비표면적 값을 나타낼 수 있다. 상기 촉매의 BET 비표면적은, 상세하게는 상기 지지체 자체의 BET 비표면적의 0.7배 이상, 0.8배 이상, 0.85배 이상, 0.9배 이상, 1.0배 미만, 0.95배 이하 또는 상기 수치범위에 해당하는 값을 나타낼 수 있다. 좁게는 0.8배 이상 1.0배 미만일 수 있다.
- [0080] 또한 일 실시예에 있어, 본 개시의 철계 나노입자가 담지된 촉매는 상기 지지체 자체의 외부 비표면적의 0.6배 내지 1.0배 미만에 해당하는 외부 비표면적 값을 나타낼 수 있다. 상기 촉매의 외부 비표면적은, 상세하게는 상기 지지체 자체의 외부 비표면적의 0.6배 이상, 0.7배 이상, 0.8배 이상, 0.85배 이상, 1.0배 미만, 0.95배 이하, 0.9배 이하 또는 상기 수치범위에 해당하는 값을 나타낼 수 있다. 좁게는 0.7배 이상 1.0배 미만, 더 좁게는 0.8배 이상 1.0배 미만일 수 있다.
- [0081] 이처럼 본 개시의 촉매는 철계 나노입자가 상기 지지체의 미세기공을 막지 않고 고분산되어 담지되기에, 철계 나노입자가 담지되지 않은 지지체 자체의 BET 비표면적 및 외부 비표면적에 비하여 비교적 크게 감소하지 않을 수 있다. 또한 이는 철계 나노입자가 촉매의 메조 기공에 주로 담지되어 외부 비표면적이 크게 감소하지 않는 것일 수 있다.
- [0082] 비제한적 일 예로 상기 촉매의 BET 비표면적은 400 내지 700 m^2/g , 더 좁게는 500 내지 600 m^2/g 일 수 있으며, 상기 촉매의 외부 비표면적은 200 내지 600 m^2/g , 더 좁게는 300 내지 500 m^2/g 일 수 있으나, 반드시 이에 제한하는 것은 아니며 지지체 자체의 BET 비표면적 및 외부 비표면적에 따라 달라질 수 있다.
- [0083] 전술한 바와 같이 본 개시의 촉매는 철계 나노입자가 담지되어도 높은 기공 부피 및 높은 비표면적을 나타낼 수 있어 촉매의 활성, 촉매 반응에서의 반응물의 확산성 및 반응 효율이 우수할 수 있다.
- [0084] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 브룬스테드 산점을 가질 수 있으며, 이는 활성점으로 작용하여 반응물의 활성화 에너지를 낮춰 반응속도를 향상시키고, 중간체의 형성을 용이하게 하여 반응 선택도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 브룬스테드 산점은 반응물과 생성물의 흡착 및 탈착 균형을 최적화할 수 있다.
- [0085] 일 실시예에 있어서, 본 개시의 지지체는 메조 기공과 마이크로 기공이 동시에 존재하는 위계 다공성으로부터 외부 표면에도 산점을 가질 수 있고, 이로부터 뛰어난 반응물의 접근성을 나타낼 수 있다. 이와 대조적으로 마이크로 포어만을 갖는 지지체는, 외부 표면의 브룬스테드 산점을 나타내기 어려워 반응물의 확산 저항이 커져 반응 효율이 저하될 수 있다.
- [0086] 일 실시예에 있어서, 상기 지지체는 0.01 mmol/g 내지 0.20 mmol/g 농도의 브룬스테드 산점을 포함할 수 있으며, 그 중에서 외부 표면의 브룬스테드 산점의 농도는 0.01 내지 0.05 mmol/g를 나타낼 수 있다. 상세하게는 0.01 mmol/g 이상, 0.05 mmol/g 이상, 0.08 mmol/g 이상, 0.09 mmol/g 이상, 0.1 mmol/g 이상, 0.20 mmol/g 이하, 0.18 mmol/g 이하, 0.15 mmol/g 이하, 0.12 mmol/g 이하 또는 상기 수치범위 사이에 해당하는 값의 브룬스테드 산점을 포함할 수 있고, 그 중에서 외부 표면의 브룬스테드 산점의 농도는 상세하게는 0.01 mmol/g

이상, 0.02 mmol/g 이상, 0.03 mmol/g 이상, 0.05 mmol/g 이하, 0.04 mmol/g 이하, 0.03 mmol/g 이하 또는 상기 수치범위 사이에 해당하는 값일 수 있다.

[0087] 본 개시의 또 다른 일 양태로, 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매는 전술한 바와 같은 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함할 수 있다. 종게는, 상기 피셔-트롭쉬 합성 반응은 HTFT(고온 피셔-트롭쉬 반응)일 수 있다.

[0088] 일 실시예에 있어서, 전술한 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함하는 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매는 Fe g당 TOF(Turn over frequency) 값이 50×10^{-6} 내지 $150 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있다. 상세하게는 $50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $60 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $80 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $90 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $100 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $150 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $140 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $130 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $120 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $110 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하 또는 상기 수치범위 사이의 TOF 값을 나타낼 수 있다.

[0089] 일 실시예에 있어서, 상기 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매는 촉매 g당 TOF 값이 10×10^{-6} 내지 $50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 일 수 있다. 상세하게는 $10 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $15 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $20 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이상, $50 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $40 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $35 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하, $30 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하 또는 상기 수치범위 사이의 TOF 값을 나타낼 수 있다.

[0090] 일 실시예에 있어서, 상기 피셔-트롭쉬 합성 반응용 촉매는 1000시간 동안의 합성 반응에 있어 초기의 CO 전환율 대비 0.8배 내지 1.2배의 해당하는 CO 전환율을 유지할 수 있다.

[0091] 단, 상기 TOF 값은 GHSV가 0.1 내지 $20 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$, 600 내지 700K의 온도, 15 내지 25bar의 압력 및 반응물인 합성가스에서 H_2/CO 의 비율이 2일 때, 10시간 동안 합성 반응을 수행한 결과를 기준으로 할 수 있으며, 반드시 상기 범위로만 한정하는 것은 아니며 반응 조건에 따라 다소 상이한 값을 나타낼 수 있다. 상기 CO의 전환율 또한 반응시간을 제외하고는 전술한 반응 조건에서 반응을 수행한 결과를 기준으로 할 수 있다.

[0092] 또한 다른 일 양태로, 탄화수소 합성 방법은 전술한 바와 같은 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 포함한 피셔-트롭쉬 반응으로 탄화수소를 합성할 수 있다.

[0093] 본 개시의 또 다른 일 양태는, 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매를 제조하는 방법으로 a) 실리카 공급원, 알루미늄 공급원 및 계면활성제 타입의 구조지시체를 포함하는 지지체 전구체를 혼합하여 겔화하는 단계; b) 상기 혼합겔을 가열하여 제올라이트로 결정화하는 단계; c) 상기 결정화 된 제올라이트를 소성하는 단계; d) 상기 소성 된 제올라이트를 이온교환하여는 단계; 및 e) 철 전구체를 상기 이온교환 된 제올라이트에 용융침투 및 소성시켜, 철계 나노입자를 담지하는 단계;를 포함하며, 상기 제올라이트는 나노 스펀지 형태의 위계다공성 제올라이트이다.

[0094] 상기 제조방법으로부터 제조되는 촉매는 앞서 전술한 촉매와 동일하거나 균등할 수 있으며, 생략된 내용은 앞서 전술한 바를 인용할 수 있다.

[0095] 일 실시예에 있어서, 상기 실리카 공급원은 규산나트륨, 실리카 파우더, 콜로이드알실리카(Colloida silica), 테트라에틸오르토실리케이트(Tetraethyl orthosilicate, TEOS), 흙드 슬리카(Fumed silica) 등일 수 있으며, 상기 알루미늄 공급원은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 알루미늄 아세틸아세토네이트등일 수 있다.

[0096] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 구조지시체는 알킬 사슬형 쿼터너리 암모늄 계열에서 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 포함할 수 있으며, 구체적으로는 C_{a-b-c} 로 표현되는 알킬 사슬형 쿼터너리 암모늄에 있어서 a는 10 이상, b 및 c는 각각 6 이상일 수 있으며, 일 예로는 $\text{C}_{22-6-6}(\text{C}_{22}\text{H}_{45}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{Br}^-)_2)$, C22-6-6-6, C22-6-6-6-6, C22-8-6 등의 형태일 수 있다. 등을 포함할 수 있다. 상기 구조지시체는 제올라이트 결정이 나노스케일의 층형 구조와 3차원적으로 연결된 메조 기공 구조를 형성하도록 유도할 수 있으며, 결정의 성장을 제한하여 특히 얇은 나노층의 결정 두께를 가질 수 있도록 한다. 또한, 상기 구조지시체로부터 지지체는 균일한 메조기공을 형성할 수 있고, 브룬스테드 산점이 외부표면에도 활성화될 수 있다.

[0097] 일 실시예에 있어서, 상기 혼합겔은 실리카 100 물을 기준으로, 0.1 내지 1 물의 알루미늄 및 1 내지 15 물의 구조지시체를 포함할 수 있다. 혼합겔이 상기와 같은 조성을 가질 때, 메조 포어 및 마이크로 포어를 동시에 가

지며, 높은 비표면적과 외부 브린스테드 산점을 갖는 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 제올라이트를 제조할 수 있어 바람직할 수 있다.

[0098] 또한 일 실시예에 있어서, 상기 혼합겔은 NaOH, H₂SO₄ 및 증류수 등을 더 포함할 수 있으며, 상세하게는 실리카 100 몰을 기준으로 20 내지 40몰의 Na₂O 및 10 내지 30몰의 H₂SO₄ 및 4000 내지 6000 몰의 H₂O를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0099] 일 실시예에 있어서, 상기 e) 단계의 담지 전에, 상기 이온교환 된 제올라이트를 금속 촉진제 용액에 함침 및 소성하여 개질하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0100] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 촉진제 용액은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 희토류 금속에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 상기 선택된 하나 이상의 금속의 질화물, 산화물, 염화물 등을 전구체로 사용할 수 있다. 일 예로는 K, Na, Mg, Sc, Cu, Mn, Zn, Cr, Ca, Ce, Nd 및 Y 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속일 수 있다. 종게는 Mg 및 K, 더 종게는 Mg가 사용되는 것이, 이들 원소로부터 더 많은 전자를 내놓을 수 있기에 철계 나노입자의 환원성이 보다 향상되어 높은 활성을 나타내는 촉매를 제조할 수 있다.

[0101] 일 실시예에 있어서, 상기 결정화 단계의 가열 온도는 300 내지 500K로 1일 내지 5일 동안의 가열을 통해 혼합겔이 결정화되는 것일 수 있다.

[0102] 또한, 일 실시예에 있어서 상기 결정화 된 제올라이트는 여과, 세척 및 건조 과정을 수행한 뒤, 소성되는 것일 수 있다. 결정화 된 제올라이트를 건조하는 온도 역시 300 내지 500K일 수 있다.

[0103] 일 실시예에 있어서, 상기 제조방법에 있어 결정화 된 제올라이트의 또는 금속 촉진제 함침 이후의 소성은 공기 중에서 수행될 수 있으며, 600 내지 900K의 온도에서 소성될 수 있다. 일 예로, 상기 소성 시간은 1 시간 내지 12시간일 수 있다.

[0104] 일 실시예에 있어서, 상기 이온 전환은 H⁺ 형태로 이온 전환되는 것일 수 있으며, 일 예로 NH₄NO₃ 에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 용액에 소성된 제올라이트를 이온교환하여 처리하는 것일 수 있다.

[0105] 일 실시예에 있어서, 상기 철 전구체는 철질산업 에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 또한 일 실시예에 있어서, 상기 지지체 100 중량부에 대해 철 전구체에 포함되는 철의 함량은 10 내지 50 중량부일 수 있다. 상세하게는 지지체 100 중량부에 대해 10 중량부 이상, 20 중량부 이상, 30 중량부 이상, 50 중량부 이하, 40 중량부 이하, 30 중량부 이하 또는 상기 수치범위 사이의 값일 수 있으며, 상기와 같은 철 함량을 갖는 철 전구체를 사용함으로써, 제조되는 촉매는 철계 나노입자를 10 내지 50 중량% 포함할 수 있다.

[0106] 일 실시예에 있어서, 상기 철 전구체는 상기 제올라이트와 물리적으로 분쇄 및 혼합될 수 있으며, 비제한적 일 예로는 마노유발, 볼 밀 등의 방식으로 분쇄 및 혼합되는 것일 수 있다.

[0107] 일 실시예에 있어서, 상기 이온교환 된 제올라이트는 진공에서 탈기된 것을 사용할 수 있다. 비제한적 일 예로 상기 탈기는 500 내지 600K로 1시간 내지 6시간 동안 탈기되는 것일 수 있다.

[0108] 일 실시예에 있어서, 상기 제올라이트와 철 전구체의 혼합물은 가열되어 철 전구체가 용융침투 되는 것일 수 있으며, 상기 철 용융침투 온도, 즉 상기 혼합물의 가열 온도는 철 전구체의 용융점 이상의 온도일 수 있다. 또한 일 예로, 가열 시간은 6시간 내지 24시간일 수 있으나 철 전구체의 종류 및 함량에 따라 달라질 수 있다.

[0109] 일 예로 철질산염을 철 전구체로 사용할 경우 상기 제올라이트와 분쇄 및 혼합된 후, 330K 내지 400K의 온도로 12시간 동안 가열되는 것일 수 있으나 반드시 이에 제한하는 것은 아니다.

[0110] 일 실시예에 있어서, 용융침투 이후 소성은 500 내지 700K의 온도로 수행될 수 있으며, 또한 일 실시예에 있어서, 소성 이전에 용융 침투 온도로 가열된 제올라이트와 철 전구체의 혼합물은 탈수를 위해 건조 과정을 추가로 더 포함할 수 있으며, 건조 온도는 약 300 내지 500K일 수 있다.

[0111] 이상 본 개시의 실시예들을 설명하였으나, 본 개시는 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 실시될 수 있으며, 본 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

[0112] [제조예 1] NSZ

- [0113] 규산나트륨 용액($\text{Si/Na}=1.75$, 29wt% SiO_2)과 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)을 각각 실리카 공급원과 알루미늄 공급원으로 사용했다. 이들을 구조지시제인 $\text{C}_{22-6-6}(\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}(\text{Br}^-)_2)$, NaOH , H_2SO_4 및 증류수와 혼합하여, 100 SiO_2 : 0.5 Al_2O_3 : 7.5 C_{22-6-6} : 30 Na_2O : 21 H_2SO_4 : 5000 H_2O 의 몰 비의 조성을 갖는 혼합 겔을 제조하였다.
- [0114] 이후 오토클레이브에서 413K 온도로 2.5일간 가열하여 결정화하고, 제올라이트를 여과, 세척 및 373K에서 건조하였다. 획득한 제올라이트를 공기 중에서 823K로 소성하고, NH_4NO_3 용액으로 처리한 뒤 823K에서 소성하여 H^+ 형태로 이온 전환하였다. 이로부터 나노 스펀지 형태의 위계 다공성 MFI 제올라이트 지지체를 제조하였다.
- [0115] **[실시예 1] 30Fe/NSZ**
- [0116] 상기 제조예 1의 제올라이트 지지체 0.5g을 진공조건에서 573K에서 2시간 동안 탈기한 뒤, 실온에서 마노유발로 1.55g의 철질산염($\text{Fe}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)과 함께 그라인딩하며 물리적으로 혼합하였다.
- [0117] 혼합물을 밀폐된 폴리프로필렌 병에서 12시간 동안 333K로 가열한 뒤, 탈수를 위해 373K 온도로 2시간 동안 진백션 오븐에서 건조하였다. 이후 O_2 유동(유량: $400 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) 하에 623K 온도로 4시간 동안 소성을 진행하여 철(Fe)이 30중량% 담지된 촉매를 제조하였다.
- [0118] **[실시예 2] 20Fe/NSZ**
- [0119] 실시예 1에서 있어,
- [0120] 혼합되는 철질산염의 함량을 달리한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 촉매 전체 중량에 있어 철(Fe)의 함량이 20 중량%가 되도록 담지된 촉매를 제조하였다.
- [0121] **[실시예 3] 10Fe/NSZ**
- [0122] 실시예 1에 있어,
- [0123] 혼합되는 철질산염의 함량을 달리한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 촉매 전체 중량에 있어 철(Fe)의 함량이 10 중량%가 되도록 담지된 촉매를 제조하였다.
- [0124] **[실시예 4] 5Fe/NSZ**
- [0125] 실시예 1에 있어,
- [0126] 혼합되는 철질산염의 함량을 달리한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 촉매 전체 중량에 있어 철(Fe)의 함량이 5 중량%가 되도록 담지된 촉매를 제조하였다.
- [0127] **[실시예 5] 55Fe/NSZ**
- [0128] 실시예 1에 있어,
- [0129] 혼합되는 철질산염의 함량을 달리한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여, 촉매 전체 중량에 있어 철(Fe)의 함량이 55 중량%가 되도록 담지된 촉매를 제조하였다.
- [0130] **[실시예 6] 30Fe/Mg-NSZ**
- [0131] 실시예 1에 있어,
- [0132] 제조예 1의 제올라이트 지지체의 기공 부피만큼의 물에 필요한 중량의 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 를 녹인 수용액으로 상온에서 초기습윤침침법을 통해 함침하고 상온에서 12시간 상온 건조하였다. 99.999% 산소를 이용하여 673K에서 처리하여 MgO 로 개질된 제올라이트 지지체를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 이때 지지체 전체 중량에 있어 마그네슘(Mg)의 함량이 5 중량%가 되도록 하였다.
- [0133] **[실시예 7] 30Fe/K-NSZ**
- [0134] 실시예 6에 있어,
- [0135] 상기 제올라이트 지지체를 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액 대신 $\text{K}(\text{NO}_3)$ 를 사용하여 K로 개질한 것을 제외하고는 실시예 5와

동일하게 실시하였다. 이때 지지체 전체 중량에 있어 칼륨(K)의 함량이 5 중량%가 되도록 하였다.

[실시예 8] 30Fe/La-NSZ

실시예 6에 있어,

상기 제올라이트 지지체를 $Mg(NO_3)_2$ 수용액 대신 $La(NO_3)_3$ 를 사용하여 La로 개질한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 실시하였다. 이때 지지체 전체 중량에 있어 란타넘(La)의 함량이 5 중량%가 되도록 하였다.

[실시예 9] 30Fe/10Mg-NSZ

실시예 6에 있어,

마그네슘의 함량이 10 중량%가 되도록 개질한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[실시예 10] 30Fe/1Mg-NSZ

실시예 6에 있어,

마그네슘의 함량이 1 중량%가 되도록 개질한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[비교예 1]

실시예 1에 있어,

상기 제조예 1의 제올라이트 지지체를 대신하여 Sasol(PURALOX, 98%)를 사용하여 $\gamma-Al_2O_3$ 지지체로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[비교예 2]

제조예 1에서 계면활성제를 대신하여 테트라프로필암모늄 하이드록사이드를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 벌크 결정형태를 갖는 제올라이트 지지체를 합성하였다. 제조된 벌크 결정 형태의 MFI 제올라이트(BZ) 지지체를 제조예 1을 대신하여 실시예 1에 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[평가방법]

1. SEM/TEM, STEM

SEM 분석 및 TEM 분석은 각각 1 kV에서 Verios SEM 사용, 300 kV에서 Aberration-corrected Titan ETEM G2를 사용하여 수행되었다.

2. ICP-AES

OPTIMA 4300 DV 를 사용하여 촉매 내 철의 함량 및 Si/Al의 몰비를 확인하였다.

2. XRD

40 kV 및 40 mA에서 Rigaku SmartLab diffractometer 및 Cu K α 방사선 사용하여 수행되었다.

3. 기공 및 표면 특성 분석

Ar 흡착-탈착 등온선은 액체 아르곤 온도(87 K)에서 Micromeritics ASAP 2020 사용하여 확인하였다.

기공부피는 $P/P_0=0.95$ 에서 흡착된 가스를 기준으로 총 기공 부피를 계산하였으며, 마이크로 포어의 기공 부피는 t-plot 방식으로 계산되었다. 메조 기공의 평균 직경은 흡착 브랜치에 해당하는 BJH 기공 크기 분포로부터 계산되었다.

표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 방법을 사용하여 $P/P_0= 0.05$ 내지 0.2 범위의 Ar 흡착으로부터 계산되었으며, 외부 비표면적의 경우 t-plot 방식으로부터 계산되었다.

추가로, 브룬스테드 산점의 전체 농도는 피리딘(pyridine) 흡수 후의 FT-IR에 의해 측정되었으며, 외부 표면 농도는 2,6-다이-tert-부틸 피리딘(2,6-di-tert-butyl pyridine) 흡수 후의 FT-IR에 의해 측정되었다.

4. H₂ -TPR(수소 온도 프로그래밍 환원) 및 CO₂ -TPD (이산화탄소 온도 프로그래밍 탈착)

Micromeritics AutoChem II 2920를 사용하여 분석을 수행하였으며, 구체적으로 H₂ -TPR은 50cm³ /min H₂ -아르

곤 혼합 가스를 사용하여 400 내지 1200 K 범위에서 일정한 속도의 온도 상승(10K/min) 조건에서 분석하였고, CO₂ -TPD은 50 cm³ /min의 CO₂ 흐름 하에서 37K에서 1200 K로 온도를 조절하며 분석하였다.

[0165] **5. Fischer-Tropsch (FT) 합성 반응**

[0166] 0.4g의 촉매 및 스테인리스 스틸로 제작된 고정층 반응기(내경: 7 mm)를 이용하였다. 합성 반응에 앞서 고순도 수소(H₂) 기체를 50 cm³ /min 유량으로 673 K에서 12시간 동안 촉매를 전처리한 뒤, 303K로 쿨링한 후 합성가스(H₂ : CO : Ar = 6 : 3 : 1의 몰 비)을 반응기에 도입하였다. 합성 가스의 압력은 20bar 및 유량은 50 cm³ /min였으며, 반응온도는 1 K/min의 속도로 623 K까지 가열하였다.

[0167] 반응 동안 기체상 생성물은 불꽃이온화검출기(FID) 및 열전도도검출기(TCD)가 구비된 on-line 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하여 분석하였으며, 컬럼은 Porapak Q 컬럼과 Gaspro 컬럼을 병렬로 사용하였다. 동시에 액상 생성물은 콜드 트랩(278K)에 수집한 후 HP-1 컬럼이 구비된 off-line 가스 크로마토그래피(GC)를 사용하여 분석하였다.

[0168] 상기 반응에서 623K의 반응 온도, 20 bar의 반응 압력, H₂/CO=2의 비율 조건에서 Turnover frequency(TOF) 및 시간에 따른 CO 전환율을 확인하였으며, 각 그래프에서의 GHSV(Gas Hourly Space Velocity) 조건 및 반응시간 조건은 다소 상이할 수 있다. (도 6: GHSV=0.5 내지 11.3L · h⁻¹ · g⁻¹ 및 10시간, 도 7 및 도 10: GHSV=18L · h⁻¹ · g⁻¹ 및 10시간, 도 8: GHSV=2.3L · h⁻¹ · g⁻¹ 및 0 내지 1000시간)

[0170] *TOF per g cat: 단위 시간당 촉매 1g당에 대해 전환된 CO 분자의 양

[0171] *TOF per g Fe: 단위 시간당 촉매의 Fe 종의 1g당에 대해 전환된 CO 분자의 양

$$*CO \text{ 전환율}(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{CO \text{ 탄소량}}{\text{총 탄소량}}\right)$$

[0172]

[0174] 이하 하기에서 상기 평가 방법에 따른 결과를 서술한다.

[0175] 먼저 도 1의 SEM 및 TEM 이미지에 있어, 제조예 1(a)의 경우 두께가 2.5nm의 고결정성 MFI 나노층으로 구성되었으며, 스펀지와 같은 나노 형태로 3차원의 메조 구조가 무작위로 상호 연결되는 것을 알 수 있다. 도 1에서 (b,c)는 제조예 1의 XRD 패턴 및 Ar 흡착-탈착 등온선 그래프를 나타냈다. 제조예 1은 흡착-탈착 등온선이 0.4<P/P₀<0.9 범위에서 H₂ 유형의 히스테리시스 루프를 갖는 유형 I 및 유형 IV 등온선을 나타내 메조-마이크로의 위계 다공성 구조를 갖는 것을 확인하였다. 동일하게 도 1의 (d-f)와 (g-i)는 각각 비교예 1에서 사용된 BZ 지지체 및 비교예 2에서 사용된 Al₂O₃ 지지체의 해당하는 SEM 및 TEM 이미지, XRD 패턴 및 Ar 흡착-탈착 등온선 그래프이다.

[0176] 다음으로, 하기 표 1에서 Si/Al 비율, 제조예, 실시예 및 비교예의 기공과 표면적 특성 및 브윈스테드 산점 농도에 대한 결과값을 정리하였다. 표 1과 같이 제조예 1의 지지체는 메조 기공과 마이크로 기공을 동시에 나타냈다. 비교예 1의 BZ 지지체는 마이크로 기공만 확인되었으며 비교예 2의 Al₂O₃ 지지체는 메조 기공만 확인되었다. 또한, 제조예 1 및 실시예들은 비교예들에 비하여 높은 BET 표면적을 가지며 이중에서 높은 외부 비표면적을 나타냈다.

표 1

[0177]

촉매	Si/Al	마이크로 기공부피 (cm ³ /g)	전체기공 부피 (cm ³ /g)	메조기공 평균직경 (nm)	BET 표면적 (m ² /g)	외부 표면적 (m ² /g)	브윈스테드 산점 농도 (μmol/g)	
							전체	외부 표면
제조예 1 (NSZ)	48	0.12	0.5	6	580	420	110	32
실시예 1 (10Fe/NSZ)	-	0.11	0.45	-	560	395	-	-
실시예 2 (20Fe/NSZ)	-	0.11	0.42	-	535	370	-	-

실시예 3 (30Fe/NSZ)	-	0.11	0.38	-	520	355	-	-
비교예 1 (BZ)	52	0.19	0.21	미확인	340	50	130	미확인
비교예 2 (Al ₂ O ₃)	적용불 가	미확인	0.4	11	170	170	미확인	미확인

[0178] 도 2 및 도 3에 있어, 먼저 도 2에서 실시예 3(a, b), 실시예 2(c,d) 및 실시예 1(e,f)의 STEM 이미지 및 담지된 철계 나노입자의 크기 분포 그래프에 따르면, 실시예 1 내지 3에서 철계 나노입자로 산화철 입자 직경의 평균값은 약 6nm를 나타냈다. 실시예 1 내지 3은 철 함량의 차이가 있으나, 함량과 관계없이 유사한 형태와 산화철 입자의 직경을 나타냈다. 산화철 입자의 평균 직경은 상기 표 1에 개시된 바와 같이 제조예 1의 NSZ 지지체의 메조포어 직경과 일치하는 것으로, 이로부터 산화철 입자가 지지체의 메조포러스 시스템 내에서 상호 연결된 네트워크 형태로 존재하여, 지지체로부터 분리가 어려운 것을 확인할 수 있다.

[0179] 또한 도 3의 비교예 2(a) 및 비교예 1(b)의 STEM 이미지 및 담지된 철계 나노입자의 크기 분포 그래프이다. 비교예 2의 BZ 지지체에 담지된 철 나노입자는, 표 1과 같이 낮은 외부 비표면적으로 인해 철 나노입자가 낮은 분산을 나타냈으며 대부분 BZ 외부 표면에서 불균일한 큰 입자를 형성하였다. 또한 비교예 1의 Al₂O₃ 지지체에 담지된 철 나노입자는, Al₂O₃의 다공성 및 비교적 큰 외부 비표면적으로부터 외부 표면에서의 균일한 분포를 나타냈으며 약 5nm의 작은 입자 크기로 철 입자가 형성되었다.

[0180] 다음으로 도 4는 실시예 1 내지 3 및 비교예들의 분말 XRD 패턴을 나타낸 그래프로, 실시예들은 α -Fe₂O₃ 상에 해당하는 $2\theta = 24.3^\circ, 33.3^\circ, 35.8^\circ, 40.9^\circ, 49.6^\circ, 54.2^\circ, 57.6^\circ$ 및 64.1° 의 회절 피크를 나타냈다. 이러한 XRD 피크로부터 실시예들에서 모두 넓게 나타나 철계 나노입자로의 α -Fe₂O₃ 나노입자가 높은 분산을 나타내는 작은 입자 크기로 담지되었음을 확인하였다.

[0181] 또한 도 5는 실시예 1 내지 3의 Fe 2p XPS 스펙트럼(a) 및 TPR 프로파일(b)을 나타낸 그래프이다. 먼저 XPS 스펙트럼에서 실시예 1 내지 3은 711.5 eV(Fe 2p_{3/2}) 및 724.6 eV(Fe 2p_{1/2})의 α -Fe₂O₃ 결정상에 해당하는 피크 외에는 다른 철 종류의 피크가 나타나지 않아 철 전구체가 α -Fe₂O₃ 완전히 전환된 것을 확인하였다. 또한, TPR 그래프에 있어서, 종계는 실시예 1이 900K 미만에서 여러 개의 환원 피크를 나타내 α -Fe₂O₃ 상이 중간 산화철 상(Fe₃O₄ 및 FeO)를 포함하여 Fe 금속으로 환원될 수 있으며, 이로부터 NSZ의 메조기공 시스템의 높은 금속 밀도 및 고분산성으로부터 촉매의 환원성이 향상되는 것을 확인하였다.

[0182] 도 6 내지 8에 있어, 도 6 및 7은 FT 합성반응에서의 촉매 g당 또는 Fe g당 반응물인 CO 분자가 전환된 양을 나타낸 TOF 값을 나타낸 그래프이고, 도 8은 시간 당 반응물인 CO가 전환된 비율을 나타낸 그래프이다. 각각 도 6에서 실시예 1 내지 3, 도 7 및 도 8에서 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2를 비교하였다.

[0183] 도 6에서는 가장 종계는 실시예 1이 높은 TOF 값을 나타내 실시예 중에 가장 우수한 전환 효율을 나타냈다. 도 7에 있어 실시예 1 및 비교예 1은 유사한 수준의 TOF 값을 나타냈으나, 도 8에 있어서 실시예 1은 초기에 비하여 약 14% 가량 감소하여 1000시간 이후 약 60% 수준의 우수한 CO 전환율을 나타냈고 반면 비교예 1은 초기에 비하여 약 65% 가량 급격히 감소하여 1000시간 이후 약 30%의 현저히 저하된 CO 전환율을 나타냈다. 이로부터 실시예 1은 비교예 1과 달리 촉매의 반응 과정에서 철계 나노입자의 소결(sintering) 현상이 억제되어 장시간 동안의 뛰어난 촉매 활성을 유지하는 것을 확인하였다.

[0184] 추가로, 도면에는 미개시하였으나 실시예 4 및 실시예 5의 경우 입자 크기가 작아지거나, 메조기공 용량을 초과하여 결정 외부의 큰 철계 나노입자가 형성됨으로써 실시예 1 내지 3보다 낮은 활성을 나타냈다.

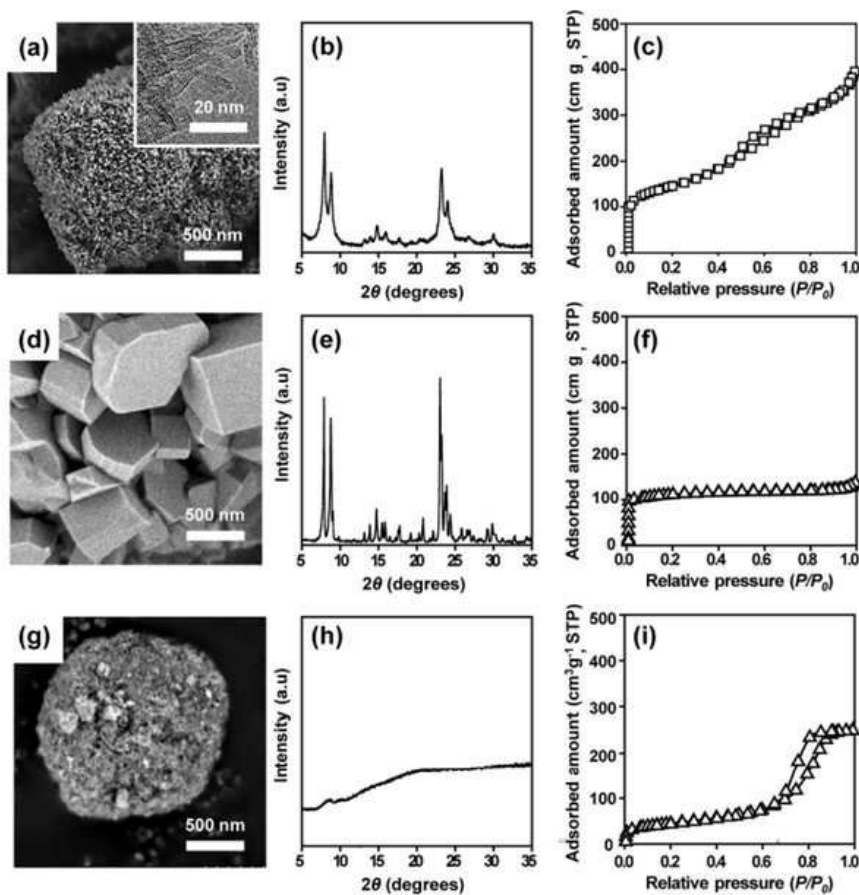
[0185] 다음으로, 도 9에 있어 실시예 6의 STEM 및 STEM-EDS 원소 맵핑 이미지를 나타냈으며, 지지체(Si 종으로 감지됨)에 금속 촉진제로의 Mg와 활성물질로 담지된 Fe가 상분리 없이 잘 혼합 및 분산되었음을 확인할 수 있다.

[0186] 추가로, 도면에는 미개시하였으나 TPD 및 TPR 분석에 의해 실시예 6 내지 8의 경우 실시예 1 보다 향상된 높은 표면 염기성을 나타내는 것을 확인하였으며, 실시예 1과 비교하여 900K 부근의 환원 피크가 왼쪽으로 이동하여 환원온도가 낮아짐으로써 촉매의 환원성이 향상되는 것을 확인하였다.

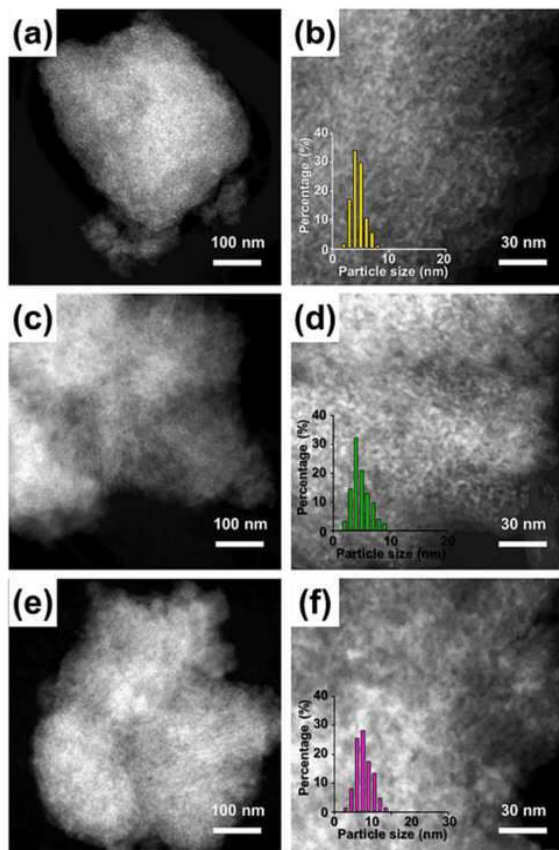
- [0187] 이러한 실시예 6 내지 실시예 8와 실시예 1의 촉매 활성을 비교하기 위해 TOF 값을 도 10에서 비교한 결과, 실시예 6 내지 8은 실시예 1에 비하여 약 80% 가량 현저히 향상된 촉매 g당 TOF 값을 나타냈다. 이는 금속 촉진제로 인해 촉매의 반응과정에서 철계 나노입자의 소결(sintering) 현상이 억제되기 때문으로, 특히 마그네슘으로 개질된 실시예 6의 경우가 가장 높은 TOF 값을 나타내 가장 우수한 촉매 활성을 나타냄을 확인하였다. 참고로 실시예 6의 경우 32.7 및 109.0, 실시예 7의 경우 30.7 및 102.2, 실시예 8의 경우 28.6 및 95.4에 해당하는 촉매 g 당 TOF 값 및 Fe g당 TOF값을 각각 나타냈다.
- [0188] 추가로, 도면에는 미개시하였으나 실시예 9 및 실시예 10의 경우 촉매에 유의미한 영향을 주기 어려운 정도로 함량이 작았거나 과량으로 인해 기공이 막혀 철계 나노입자가 적절한 크기로 형성되기 어려워져 실시예 6보다 낮은 활성을 나타냈다.
- [0189] 상기 결과로부터, 본 개시에 따른 위계 다공성 제올라이트 담지 철 촉매는 높은 활성 및 안정성을 가지며 특히, 피셔-트롭쉬 합성 반응에 적용될 수 있음을 확인하였으며, 금속 촉진제로 개질될 경우 더 높은 촉매 활성을 나타내는 우수한 촉매를 제공할 수 있음을 확인하였다.
- [0190] 이상 본 개시의 실시예들을 설명하였으나, 본 개시는 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 실시될 수 있으며, 본 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

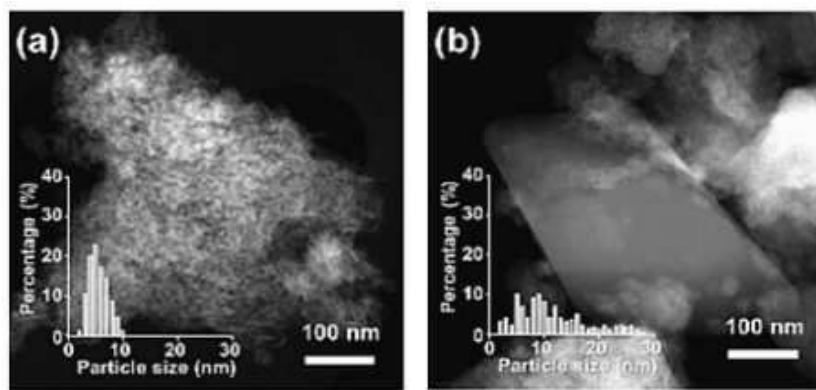
도면1



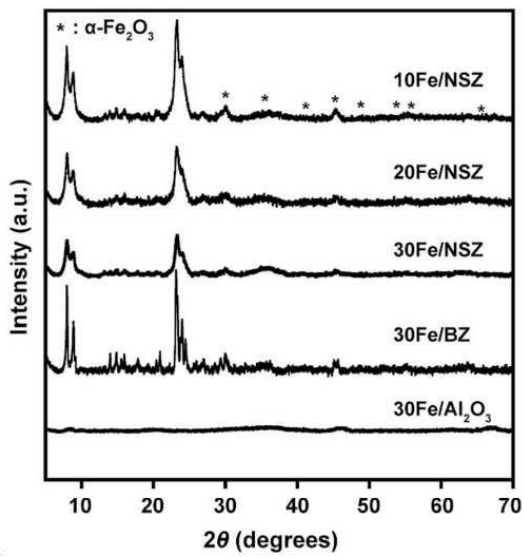
도면2



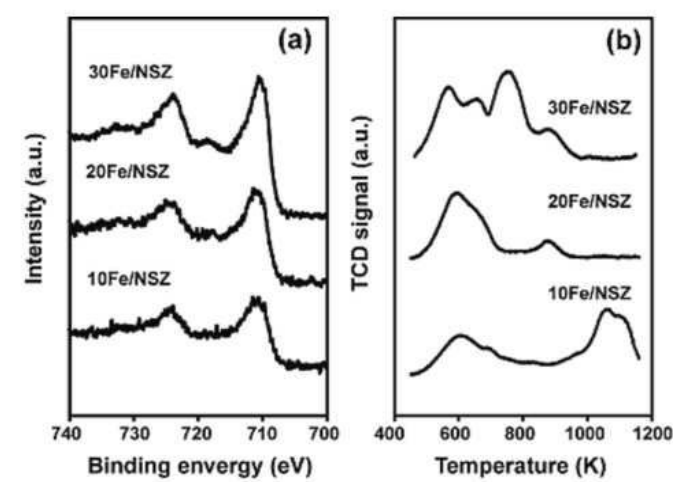
도면3



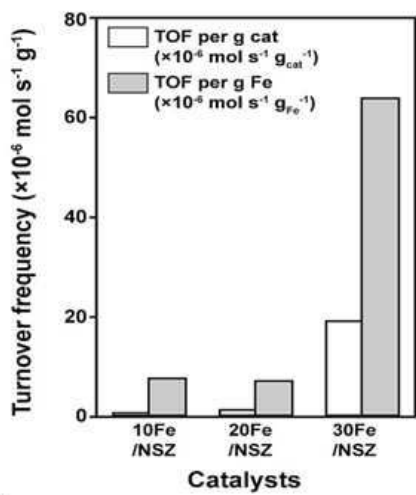
도면4



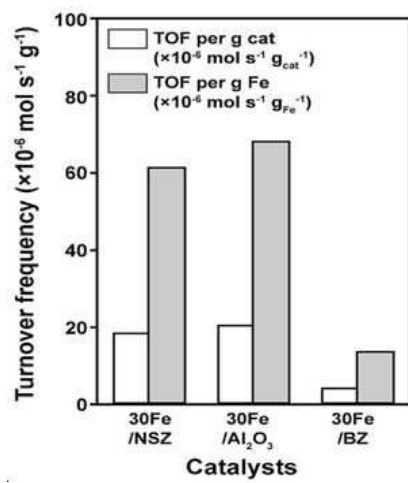
도면5



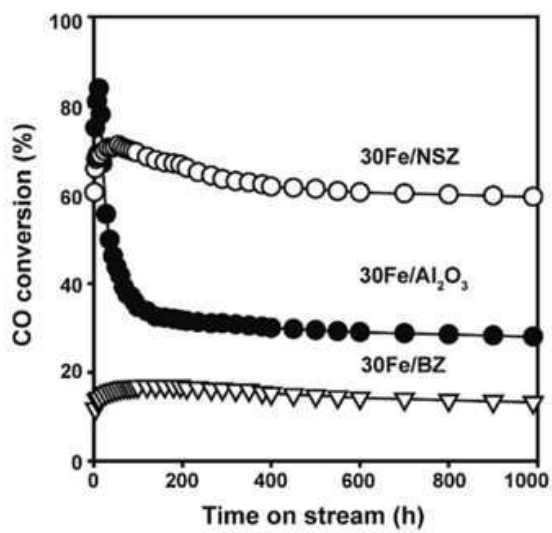
도면6



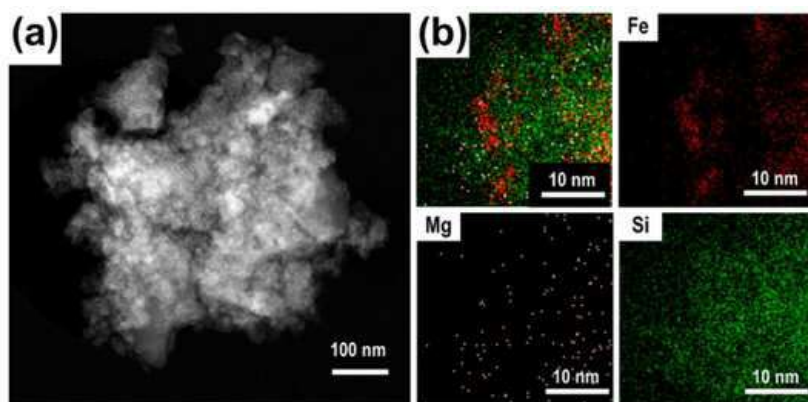
도면7



도면8



도면9



도면10

