



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월08일

(11) 등록번호 10-1551399

(24) 등록일자 2015년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**B01J 37/08** (2006.01) **B01J 23/02** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2014-0000105  
 (22) 출원일자 2014년01월02일  
 심사청구일자 2014년01월02일  
 (65) 공개번호 10-2015-0080700  
 (43) 공개일자 2015년07월10일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020120133751 A\*  
 S. V. Nguyen 외 3인, Microporous and mesoporous materials, 2002, 54, 51-61.\*  
 N. Tien-Thao 외 3인, Applied Catalysis A: General, 2007, 326, 152-163.\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**한국화학연구원**  
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
 (72) 발명자  
**김태완**  
 대전광역시 서구 도안북로 136 피렌하이트아파트 109-1004  
**김민지**  
 대전 유성구 온천서로 36-19, 102동 1401호 (장대동, 성원상떼빌)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이소영

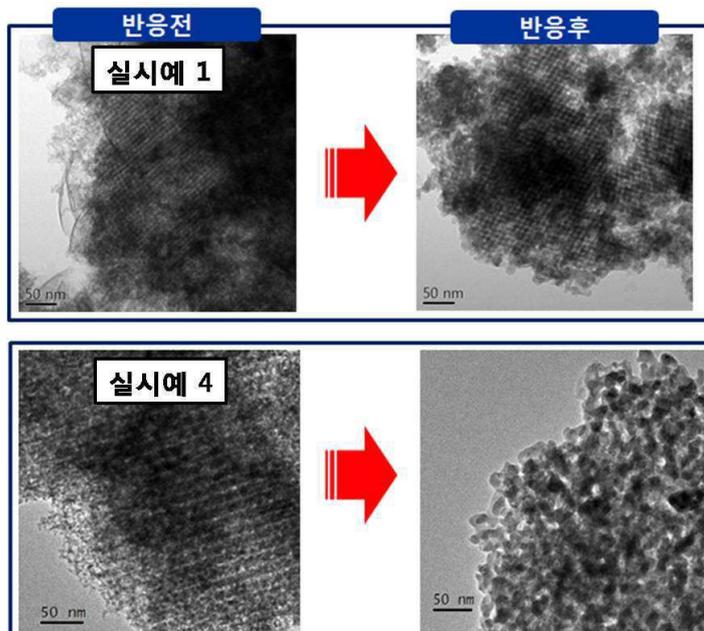
(54) 발명의 명칭 **함산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 촉매를 이용한 함산소탄소화합물의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명은 다공성 담체와 활성 금속 산화물의 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 단계 1에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하고 소성시켜, 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체를 준비하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 준비된 다공성 담체에 활성 금속 산화물의 전구체를 도입하고, 용매 제거 및 소성하

(뒷면에 계속)

**대표도** - 도3



는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3이 수행된 다공성 담체로부터 담체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 합성 가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법은 다공성 페로브스카이트계 촉매를 제조하는 방법으로써, 값비싼 귀금속계 촉매보다 저렴한 비귀금속계 촉매를 사용하여 경제적인 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 촉매는 메조 다공성을 가짐으로써 반응물과 생성된 합성물의 물질 전달을 더욱 원활하게 할 뿐만 아니라, 반응물들의 촉매 활성점으로서의 접근성을 극대화할 수 있기 때문에 높은 전환율을 보인다. 이에 따라, C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물 제조에 높은 선택성 및 생산성을 보이며, 특히, C<sub>3+</sub> 합산소탄소화합물 제조에 높은 선택성 및 생산성을 보이는 효과가 있다.

(72) 발명자

**정순용**

대전 유성구 반석동로 33, 505동 1201호 (반석동, 반석마을5단지아파트)

**김철웅**

대전 유성구 가정로 65, 110동 505호 (신성동, 대림두레아파트)

**정광은**

대전 유성구 가정로 43, 108동 1006호 (신성동, 삼성한울아파트)

**채호정**

대전 유성구 배울2로 61, 1016동 1502호 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1307B10

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 기관고유사업

연구과제명 석유대체원료로부터 고부가 혼합알코올 제조를 위한 혁신촉매 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 란탄계 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속의 산화물; 또는 상기 제1 금속과 7~12 족의 전이금속 및 13 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속 산화물인 페로브스카이트 구조의 활성 금속 산화물 촉매이고,

상기 활성 금속 산화물 촉매는 메조 다공성 구조인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 활성 금속 산화물 촉매.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

메조 다공성 담체와 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 란탄계 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속의 산화물; 또는 상기 제1 금속과 7~12 족의 전이금속 및 13 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속 산화물인 활성 금속 산화물의 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하고 소성시켜, 활성 금속 산화물이 담지된 메조 다공성 담체를 준비하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 준비된 메조 다공성 담체에 활성 금속 산화물의 전구체를 도입하고, 용매 제거 및 소성하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3이 수행된 메조 다공성 담체로부터 담체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 제1항의 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 단계 1의 메조 다공성 담체는 메조 다공성 실리카 분자체, 실리카 나노 입자, 실리카 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카 겔 및 알루미늄 실리카 겔로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제3항에 있어서,

상기 단계 2의 소성은 400 내지 800 ℃의 온도에서 수행하는 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 촉매는 탄소수가 3 개 이상인 알코올(C<sub>3+</sub> alcohol)의 선택도가 높은 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매.

**청구항 9**

제1항의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 합성가스로부터의 합산소탄소화합물을 제조하는 반응 온도는 200 내지 400 °C 이고, 반응 압력은 20 내지 150 bar 이고, 공간 속도는 1,000 내지 50,000 h<sup>-1</sup>인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 촉매를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 탄소수가 2 개 이상인 알코올(C<sub>2+</sub> alcohol)인 에탄올, 프로판올, 부탄올 등은 대체연료, 연료 첨가제, 에너지 전달물질 및 화학원료의 기초물질 또는 중간체로 사용된다. 특히 고유가, 석유자원의 고갈 및 국제적인 그린하우스 가스 감축을 위한 규제 요청에 의하여 대체연료 또는 화학원료로서 C<sub>2+</sub> 알코올의 수요가 증가하고 있다. 이때, C<sub>2+</sub>는 탄소수가 2 개 이상인 물질을 의미하고, 이하에서 C<sub>n+</sub>는 탄소수가 n 개 이상인 물질을 의미한다.

[0003] 일반적으로 에탄올은 밀, 옥수수, 사탕무 또는 사탕수수로부터 미생물을 이용한 당 발효를 통하여 얻어지며, 프로판올과 부탄올은 에틸렌, 프로필렌과 같은 경질올레핀의 연속적인 하이드로포밀레이션(Hydroformylation)과 수소화(Hydrogenation) 촉매 반응에 의하여 얻어질 수 있다.

[0004] 그러나 곡물을 대체연료로 전용함으로써 인한 국제곡물가격의 상승은 전 세계적인 곡물공급의 문제를 야기한다. 이러한 사정으로 인하여, 재생가능한 바이오매스, 천연가스, 석탄과 같은 비석유자원으로부터 알코올 제조를 위한 다양한 방법에 대한 연구가 요구되고 있으며, 특히, 최근의 미국의 셰일가스 혁명(America's shale revolution)에 의해 가용한 천연가스의 양이 증대되었기 때문에 천연가스 리포밍을 통한 합성가스(Syngas)를 사용하여 알코올을 생산(Syngas-to-alcohols)하는 촉매적인 열화학 전환(Catalytic thermochemical conversion)에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 합성가스는 수소와 일산화탄소의 혼합물로, 지난 수년간 촉매적인 열화학 전환 방법을 통한 합성가스로부터 알코올로의 직접적인 전환에 대해서 아주 많은 연구들이 행해져왔다. 일반적으로 합성가스로부터 알코올 제조에

사용되는 촉매계는 두 개로 나누어진다; 귀금속계(Rh 및 Pd 촉매계), 비귀금속계(변형된 메탄올 합성 촉매, 피셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch)촉매 및 수첨탈황 촉매).

[0006]

상기 촉매들 중, 귀금속계 촉매의 일례인 Rh계 촉매는 1970년대 중반 유니언 카바이드사(Union Carbide Co.)가 메탄올 제조를 위하여 사용한 이래로 Rh 금속 표면의 일산화탄소의 독특한 흡착 거동에 의하여 높은 C<sub>2+</sub> 합산소 화합물(Oxygenates, C<sub>2+</sub> 알코올, 알데하이드 및 카르복실산, 이때, 알데하이드와 카르복실산은 환원반응을 통하여 알코올로 전환가능.) 선택도를 가지기 때문에 아주 많은 관심을 받아오고 있다. 1980년대 이후로 많은 연구자들이 촉매 활성 및 선택도를 높이기 위하여 화학 주기율표에 있는 60개가 넘는 원소들을 Rh계 촉매의 촉진제(Promotor)로 스크리닝(Screening) 해오고 있다. 그러나, Rh계 촉매는 높은 선택도와 에너지 효율을 가지지만 4 내지 6 중량%의 높은 Rh 담지량과 Rh 금속 자체의 높은 가격에 의하여 C<sub>2+</sub> 합산소화합물 제조에서 Rh계 촉매의 응용과 상용화에 많은 제약이 있어 왔다. 따라서, 촉매의 가격을 줄이기 위하여 비싼 귀금속 촉매계를 대체할 수 있는 비귀금속 촉매계가 최근에 많은 연구가 되어지고 있다.

[0007]

상기 촉매들 중, 비귀금속계 촉매에 일례로써 피셔-트롭쉬반응에 연구되는 페로브스카이트(Perovskite)는 합성 가스로부터 합산소화합물 제조에 사용하고자 하는 연구가 시도되고 있다. 그러나, 페로브스카이트는 표면적이 아주 작아 반응성이 낮은 문제점이 있다. 비특허문헌 1에서는 반응성 분쇄(Reactive grinding)를 통하여 페로브스카이트 촉매의 표면적을 넓히는 방법이 개시된 바 있다. 그러나, 상기 방법을 통하여 표면적을 넓혀도 여전히 25 m<sup>2</sup>/g 미만의 낮은 표면적을 가지며 C<sub>1</sub> 탄소 화합물인 메탄과 C<sub>1</sub> 합산소탄소화합물인 메탄올 선택도가 높다. 또한, 비특허문헌 2에서는 LaFe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 페로브스카이트에 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 담지시켜 코발트 산화물 담지 페로브스카이트 만들어 Cu-Co 알로이 나노입자 담지 LaFeO<sub>3</sub>계 촉매를 합성가스로부터 혼합알코올 제조 방법이 개시된 바 있다. 그러나, 여전히 메탄올의 선택도가 높은 단점이 있다.

[0008]

이에, 본 발명자들은 합성가스로부터 C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 대해 연구하던 중, 주형 합성법을 사용하여 C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물 제조용 촉매인 메조 다공성 페로브스카이트 촉매의 제조방법을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

### 선행기술문헌

#### 비특허문헌

[0009]

(비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Appl. Catal. A, 326, 152, 2007

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2: Appl. Catal. A, 397, 183, 2011

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0010]

본 발명의 목적은 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 및 이에 따라 제조되는 촉매를 이용한 합산소탄소화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0011]

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

- [0012] 다공성 담체와 활성 금속 산화물의 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0013] 상기 단계 1에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하고 소성시켜, 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체를 준비하는 단계(단계 2);
- [0014] 상기 단계 2에서 준비된 다공성 담체에 활성 금속 산화물의 전구체를 도입하고, 용매 제거 및 소성하는 단계(단계 3); 및
- [0015] 상기 단계 3이 수행된 다공성 담체로부터 담체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은
- [0017] 상기의 제조방법으로 제조되어 다공성 페로브스카이트 구조인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.
- [0018] 나아가, 본 발명은
- [0019] 상기의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법은 다공성 페로브스카이트계 촉매를 제조하는 방법으로써, 값비싼 귀금속계 촉매보다 저렴한 비귀금속계 촉매를 사용하여 경제적인 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 촉매는 메조 다공성을 가짐으로써 반응물과 생성된 합성물의 물질 전달을 더욱 원활하게 할 뿐만 아니라, 반응물들의 촉매 활성점으로서의 접근성을 극대화할 수 있기 때문에 높은 전환율을 보인다. 이에 따라, C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물 제조에 높은 선택성 및 생산성을 보이며, 특히, C<sub>3+</sub> 합산소탄소화합물 제조에 높은 선택성 및 생산성을 보이는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)으로 분석한 그래프이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 질소 물리 흡착 분석으로 분석한 그래프이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 1 및 실시예 4에서 제조된 촉매의 촉매 활성 반응 전·후를 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 본 발명은
- [0023] 다공성 담체와 활성 금속 산화물의 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0024] 상기 단계 1에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하고 소성시켜, 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체를 준비하는 단계(단계 2);
- [0025] 상기 단계 2에서 준비된 다공성 담체에 활성 금속 산화물의 전구체를 도입하고, 용매 제거 및 소성하는 단계(단계 3); 및
- [0026] 상기 단계 3이 수행된 다공성 담체로부터 담체를 제거하는 단계(단계 4);를 포함하는 합성가스로부터의 합산소

탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0027] 이하, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0028] 먼저, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 1은 다공성 담체와 활성 금속 산화물의 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계이다.
- [0029] 상기 단계 1은 활성 금속 산화물을 담지하는 담체로 다공성 담체를 사용하여 상기 활성 금속 산화물 전구체와 함께 혼합하는 단계이다.
- [0030] 구체적으로, 상기 단계 1의 다공성 담체는 메조 다공성 실리카 분자체, 실리카 나노 입자, 실리카 크리스탈, 알루미늄 양극산화물, 실리카 겔 및 알루미늄 실리카 겔 등을 사용할 수 있다. 일례로써, 메조 다공성 실리카 분자체를 사용할 수 있으며, 상기 메조 다공성 실리카 분자체는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 바람직하게는 SBA(Santa Barbara), KIT(Korea Advanced Institute of Science and Technology), MMS(Mesoporous Molecular Sieve), MCM(Mobil Composition of Matter), MSU(Michigan State University), FDU(Fudan University) 또는 TUD(Technische Universiteit Delft) 시리즈 중에서 선택하여 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0031] 또한, 상기 단계 1의 활성 금속 산화물은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 란타네 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속; 또는 상기 제1 금속과 7~12 족의 전이금속 및 13 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0032] 이때, 상기 활성 금속 산화물로 복합 금속 산화물이 사용될 경우, 복합 금속 산화물은 란타네; 구리; 및 코발트 또는 철의 복합 금속 산화물이고, 몰비는 란타네:구리:코발트 또는 철 = 3:0.9:2.1인 것을 사용할 수 있다. 상기 와 같이, 반응진행 시 사슬 성장을 촉진시키는 코발트 또는 철과 CO 삽입을 활성화시키는 구리가 포함된 복합 금속 산화물을 사용함으로써, C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물의 선택도를 높일 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 단계 1의 혼합 용액에 사용되는 용매는 증류수 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알코올일 수 있다. 예를 들어 상기 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알코올은 에탄올, 아이소프로필알코올 등을 사용할 수 있다.
- [0034] 다음으로, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하고 소성시켜, 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체를 준비하는 단계이다.
- [0035] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 다공성 담체와 활성 금속 산화물 전구체가 혼합된 용액의 용매를 제거하고, 이를 소성시켜 다공성 담체에 페로브스카이트 구조의 활성 금속 산화물을 형성시키는 단계이다.
- [0036] 구체적으로, 상기 단계 2에서 용매를 제거한 후, 건조 과정을 수행할 수 있다. 일례로써, 50 내지 100 °C의 온도에서 6 내지 18 시간 동안 건조 과정을 수행할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 단계 2의 소성은 400 내지 800 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 만약, 상기 단계 2의 소성을 400 °C의 온도 미만에서 수행할 경우에는 활성 금속 산화물의 전구체를 활성 금속 산화물로 전환시키기 어려운 문제가 있으며, 800 °C의 온도를 초과하는 경우에는 활성 금속 산화물 전구체를 활성 금속 산화물로 전환시키기 위한

충분한 온도 범위를 초과하므로 경제적이지 못한 문제가 있다.

- [0038] 이때, 상기 단계 2의 소성은 일례로써, 400 내지 600 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 또한, 상기 단계 2의 소성은 3 내지 5 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 단계 2의 활성 금속 산화물은 페로브스카이트 구조를 형성할 수 있다. 상기 페로브스카이트 구조의 촉매는 피셔-트롭쉬 반응이 수행되는 비귀금속계 촉매로 사용된다.
- [0040] 다음으로, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 준비된 다공성 담체에 활성 금속 산화물의 전구체를 도입하고, 용매 제거 및 소성하는 단계이다.
- [0041] 상기 단계 2에서 준비된 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체를 활성 금속 산화물 전구체 및 용매와 혼합하여 혼합 용액을 제조하고, 상기 혼합 용액의 용매를 제거한 후 소성한다.
- [0042] 구체적으로, 상기 단계 1 및 상기 단계 2에서 준비된 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체는 담체 내부 공극에 활성 금속 산화물이 담지 되어 있다. 그러나, 담체의 미세한 공극으로 인해 활성 금속 산화물이 균일하게 담지 되기 어려운 문제가 있다. 또한, 소성을 통해 활성 금속 산화물이 형성되는 동안 활성 금속 산화물이 응집되기 때문에 활성 금속 산화물이 균일하게 담지 되기 어려운 문제가 있다.
- [0043] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체에 활성 금속 산화물 전구체를 도입하여 2 차적으로 담지 과정을 수행하여 메조 다공성 구조의 활성 금속 산화물을 더욱 견고하게 형성할 수 있다.
- [0044] 이때, 상기 단계 3의 활성 금속 산화물은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 란타네 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속; 또는 상기 제1 금속과 7~12 족의 전이금속 및 13 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0045] 이때, 상기 활성 금속 산화물로 복합 금속 산화물이 사용될 경우, 복합 금속 산화물은 란타: 구리; 및 코발트 또는 철의 복합 금속 산화물이고, 몰비는 란타:구리:코발트 또는 철 = 3:0.9:2.1인 것을 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 단계 3의 활성 금속 산화물은 페로브스카이트 구조인 것을 사용한다. 상기 페로브스카이트 구조의 촉매는 비귀금속계 촉매로써, 피셔-트롭쉬 반응을 수행할 수 있다.
- [0047] 나아가, 상기 단계 3의 혼합 용액은 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 증류수 및 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알코올을 사용할 수 있다. 예를 들어 상기 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>3</sub> 알코올은 에탄올, 아이소프로필알코올 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 이때, 상기 단계 3에서 사용되는 활성 금속 산화물 전구체의 양은 상기 단계 1에서 사용된 양보다 적을 수 있다. 일례로써, 상기 단계 3에서 사용되는 활성 금속 산화물 전구체의 양은 상기 단계 1에서 사용된 활성 금속 산화물 전구체 양의 절반을 사용할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 단계 3에서 용매를 제거한 후, 건조 과정을 수행할 수 있다. 일례로써, 50 내지 100 °C의 온도에서 6 내지 18 시간 동안 건조 과정을 수행할 수 있다.

- [0050] 나아가, 상기 단계 3의 소성은 400 내지 800 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 만약, 상기 단계 2의 소성을 400 °C의 온도 미만에서 수행할 경우에는 활성 금속 산화물의 전구체를 활성 금속 산화물로 전환시키기 어려운 문제가 있으며, 800 °C의 온도를 초과하는 경우에는 활성 금속 산화물 전구체를 활성 금속 산화물로 전환시키기 위한 충분한 온도 범위를 초과하므로 경제적이지 못한 문제가 있다.
- [0051] 이때, 상기 단계 3의 소성은 일례로써, 600 내지 800 °C의 온도에서 수행할 수 있다. 또한, 상기 단계 3의 소성은 5 내지 7 시간 동안 수행할 수 있다.
- [0052] 다음으로, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3이 수행된 다공성 담체로부터 담체를 제거하는 단계이다.
- [0053] 상기 단계 4에서는 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체로부터 담체를 제거하여 활성 금속 산화물로만 이루어진 촉매를 형성한다. 이에 따라, 담체가 있던 부분에 공극이 형성되어 더욱 표면적이 향상된 메조 다공성 활성 금속 산화물 촉매를 제조할 수 있다.
- [0054] 구체적으로, 상기 단계 4에서 담체의 제거는 염기성 수용액을 사용할 수 있다. 일례로써, 수산화나트륨을 사용하여 다공성 담체인 실리카 분자체를 제거할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명은
- [0056] 상기의 제조방법으로 제조되어 다공성 페로브스카이트 구조인 것을 특징으로 하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매를 제공한다.
- [0057] 이하, 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매에 대하여 상세히 설명한다.
- [0058] 본 발명에 따른 합산소탄소화합물 제조용 촉매는 값비싼 귀금속계 촉매보다 저렴한 비귀금속계 촉매로써 경제적인 효과가 있다.
- [0059] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 메조 다공성을 가짐으로써 반응물과 생성된 합성물의 물질 전달을 더욱 원활하게 할 뿐만 아니라, 반응물들의 촉매 활성점으로서의 접근성을 극대화할 수 있기 때문에 높은 전환율을 보인다. 이에 따라, C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물 제조에 높은 선택성 및 생산성을 보이며, 특히, C<sub>3+</sub> 합산소탄소화합물 제조에 높은 선택성 및 생산성을 보이는 효과가 있다.
- [0060] 본 발명에 따른 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조용 촉매에 있어서, 상기 촉매는 활성 금속 산화물을 포함하며, 상기 활성 금속 산화물은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 란탄계 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제1 금속; 또는 상기 제1 금속과 7~12 족의 전이금속 및 13 족 금속으로부터 선택되는 하나 이상의 제2 금속의 복합 금속 산화물일 수 있다.
- [0061] 이때, 상기 활성 금속 산화물로 복합 금속 산화물이 포함될 경우, 복합 금속 산화물은 란탄; 구리; 및 코발트 또는 철의 복합 금속 산화물이고, 몰비는 란탄:구리:코발트 또는 철 = 3:0.9:2.1일 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 활성 금속 산화물은 페로브스카이트 구조인 것을 사용한다. 상기 페로브스카이트 구조의 촉매는 비귀금속계 촉매로써, 피셔-트롭쉬 반응을 수행할 수 있다.

- [0063] 나아가, 상기 촉매는 탄소수가 3 개 이상인 알코올( $C_{3+}$  alcohol)의 선택도가 높다.
- [0064] 또한, 본 발명은
- [0065] 상기의 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계를 포함하는 합성가스로부터의 합산소탄소화합물 제조방법을 제공한다.
- [0066] 이하, 상술한 본 발명의 상기 합산소탄소화합물 제조방법을 상세히 설명한다.
- [0067] 구체적으로 본 발명에 있어서 상기 촉매를 합성가스와 접촉시키는 단계는 합산소탄소화합물 제조용 촉매가 충전된 고정층 반응기 안에 합성가스를 주입함으로써 수행할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 200 내지 400 °C 온도범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 반응의 온도가 200 °C 미만인 경우 반응활성이 너무 낮은 문제점이 있으며, 반응의 온도가 400 °C 초과인 경우 합산소탄소화합물의 선택도가 낮아지는 문제점이 있어 바람직하지 못하다.
- [0069] 나아가, 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은 20 내지 150 bar의 압력범위에서 이루어질 수 있다.
- [0070] 또한, 본 발명에 따른 상기 합성가스로부터 합산소탄소화합물을 제조하기 위한 반응은  $1,000 \text{ hr}^{-1}$  내지  $50,000 \text{ hr}^{-1}$  범위의 중량 공간 속도(WHSV: weight hour space velocity)에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 공간 속도가  $1,000 \text{ hr}^{-1}$  미만인 경우 촉매층 내에서 머무는 시간인 체류 시간이 높아 CO 전환율은 높으나 열역학적으로 안정적인 메탄 등 분자량이 낮은 성분의 선택도가 높아지는 문제점이 있으며, 공간 속도가  $50,000 \text{ hr}^{-1}$  초과인 경우 체류시간이 너무 짧아 낮은 CO 전환율로 인해 생산성이 낮아 공정의 효율이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0071] 한편, 본 발명에 따른 상기 촉매를 이용하여 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조하는 경우, 탄소수 1 내지 6의 합산소탄소화합물이 제조될 수 있고, 특히 탄소수 2 이상의 합산소탄소화합물이 주로 제조된다. 또한, 탄소수 3 이상의 합산소탄소화합물 제조에 유용하다. 이때, 상기 합산소탄소화합물은 알코올, 알데하이드, 카르복실산 등을 포함한다.
- [0072] 이하, 하기 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0073] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 발명의 범위가 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0074] <실시예 1> 페로브스카이트 촉매의 제조 1
- [0075] 단계 1:  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및 시트릭산을 충분한 양의 에탄올-증류수 용액(에탄올:증류수=3:1 부피비)을 사용하여 상온에서 녹이되, La:Co:Cu:시트릭산의 몰비가 3.0:2.1:0.9:3.0이 되도록 전구체 용액을 제조하였다.
- [0076] 또한, 다공성 담체로 KIT-6를 증류수(KIT-6 g당 10 ml)에 넣어 혼합한 다음 상기 전구체 용액과 혼합한 후, 12

시간 동안 교반기에서 충분히 교반하여 혼합 용액을 제조하였다.

- [0077] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하기 위해 회전 증발기(Rotary evaporator)를 사용하여 용매를 제거한 후 80 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후, 막자 사발을 이용하여 잘게 부순 후, 500 °C의 온도에서 4 시간동안 소성하여 활성 금속 산화물이 담지된 다공성 담체를 제조하였다.
- [0078] 단계 3: 상기 단계 1과 같이  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및 시트릭산을 충분한 양의 에탄올-증류수 용액(에탄올:증류수=3:1 부피비)을 사용하여 상온에서 녹이되, La:Co:Cu:시트릭산의 몰비가 3.0:2.1:0.9:3.0이 되도록 전구체 용액을 준비하나, 사용된 금속 전구체의 양은 상기 단계 1의 절반을 사용하였다.
- [0079] 그 후, 상기에서 제조된 혼합 용액에 상기 단계 2에서 제조된 다공성 담체를 넣어 혼합한 다음, 12 시간 동안 교반기에서 충분히 교반하여 혼합 용액을 제조하였다.
- [0080] 또한, 상기에서 제조된 혼합 용액의 용매를 제거하기 위해 회전 증발기(Rotary evaporator)를 사용하여 용매를 제거한 후 80 °C의 온도에서 12 시간 동안 건조시킨 후, 막자 사발을 이용하여 잘게 부수고 700 °C의 온도에서 6 시간 동안 소성시킨다.
- [0081] 단계 4: 상기 단계 3에서 제조된 다공성 담체에서 담체를 제거하기 위하여 2 M의 수산화나트륨을 사용하였다. 상기 다공성 담체를 수산화나트륨으로 처리한 후 여과하여 거르는 작업을 4 회 반복하고, 증류수로 세척한 후, 100 °C의 온도에서 건조시켜 메조 다공성 페로브스카이트 촉매를 얻는다.
- [0082] <실시예 2> 페로브스카이트 촉매의 제조 2
- [0083] 상기 실시예 1의 단계 1에서  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하지 않고,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조 다공성 페로브스카이트 촉매를 제조하였다.
- [0084] <실시예 3> 페로브스카이트 촉매의 제조 3
- [0085] 상기 실시예 1의 단계 1에서 시트릭산의 몰비를 6.0으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 메조 다공성 페로브스카이트 촉매를 제조하였다.
- [0086] <실시예 4> 페로브스카이트 촉매의 제조 4
- [0087] 상기 실시예 2의 단계 1에서 시트릭산의 몰비를 6.0으로 한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 수행하여 메조 다공성 페로브스카이트 촉매를 제조하였다.
- [0088] <비교예 1>
- [0089] 선행 문헌(J. Mater. Sci. 17, 2757 1982)의 제조방법을 이용하여 일반적인 페로브스카이트 입자 촉매를 제조하였다.  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및 시트릭산을 충분한 증류수에 넣은 후 잘 녹이되, La:Co:Cu:시트릭산의 몰비를 실시예 3과 같이 3:2.1:0.9:6.0이 되도록 하였다. 회전 증발기(Rotary evaporator)를 사용하여 증류수를 제거하고, 진공 오븐에서 70 °C의 온도로 12 시간 동안 두었다. 그리고, 700 °C의 온도에서 6 시간 동안 소성을 하여 일반적인 페로브스카이트 입자 촉매를 제조하였다.
- [0090] <비교예 2>

[0091] 귀금속계 촉매로 다공성 탄소 담지체를 이용한 Rh계 촉매를 제조하였다. 담체로 2 차원 막대 형태의 기공 구조를 가지는 CMK-3를 사용하였다. CMK-3 탄소 담체에 로듐-망간-리튬-철의 로듐계 복합 금속을 담지하였다. 이때, 로듐 및 조촉매(Promoter)의 중량비는 로듐:망간:리튬:철 = 1:1:0.075:0.05가 되도록 하였다. Rh의 함량은 1 중량% 설정하였고, 금속 전구체를 에탄올에 녹인 용액을 만들어 함침(Impregnation)하여 촉매를 제조하였으며, 이후 30 °C의 온도에서 1 시간 동안 분산시키고 80 °C의 온도에서 2 시간 동안 건조하여 귀금속계 촉매를 제조하였다.

[0092] <실험예 1> 촉매의 성능 평가

[0093] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 대해 촉매 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 2에서 제조된 촉매를 이용하여 합성가스의 일산화탄소를 수소화 반응시키고, 일산화탄소 전환율 및 C<sub>2+</sub> 합산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0094] 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 2에서 제조된 촉매들 각각 0.3 g을 안쪽이 구리로 코팅된 관형 스테인레스 스틸 고정층 반응기에 각각 충전하고, 수소가스를 60 cc/min으로 일정하게 흘려주어 320 °C에서 3 시간 동안 촉매의 환원시켰다.

[0095] 다음으로, 반응을 시작하기 위하여 시간당 중량공간속도(WHSV: Weight Hour Space Velocity)는 12,000 h<sup>-1</sup>으로 일정하게 고정하고, 온도와 압력을 320 °C, 30 atm으로 일정하게 유지시켜 합성가스의 일산화탄소의 수소화 반응을 수행하였다.

[0096] 또한, 반응기와 실시간 가스 크로마토그래피(on-line GC) 사이를 190 °C로 유지시켜 모든 생성물을 가스 크로마토그래피를 사용하여 정성, 정량분석을 실시하였다. 이하 표 1에 나타낸 oxy는 합산소탄소화합물을 나타내며, Alc은 알코올을 나타낸다.

표 1

[0097]

구분	CO 전환율 (%)	선택도 (mol C%)										생산속도 (mg/(g-cat · h))		
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2+</sub> HC	MeOH	EtOH	C <sub>3</sub> OH	C <sub>4</sub> OH	기타 C <sub>2</sub> oxy	기타 C <sub>3</sub> oxy	기타 C <sub>4+</sub> oxy	EtOH	총 C <sub>2+</sub> Alc.	총 C <sub>2+</sub> oxy.
실시예 1	52.5	34.3	0.7	33.1	0.3	0.6	11.9	8.0	0.6	3.04	14.1	10.8	375.3	686.4
실시예 2	34.5	46.7	0.4	25.4	1.8	3.0	6.1	5.2	0.8	3.1	7.5	42.6	177.2	310.7
실시예 3	38.4	39.0	1.5	23.1	2.7	1.8	6.8	7.8	1.1	5.4	10.7	28.4	221.0	445.2
실시예 4	41.7	19.7	0.5	31.5	2.4	2.3	12.5	13.2	0.5	6.4	11.0	39.5	408.1	660.3
비교예 1	26.8	34.7	0.3	28.2	0.3	1.1	9.2	11.1	0.1	1.5	15.8	12.1	198.8	328.8
비교예 2	10.8	38.7	3.3	17.7	3.0	21.8	6.1	1.8	5.8	1.5	-	97.0	126.8	157.0

[0098] 그 결과, 상기 표 1에 나타낸 바와 같이 메조 다공성 실리카 기공에 페로브스카이트를 채워 합성한 후 주형인 메조 다공성 실리카를 수산화나트륨으로 녹여 메조 다공성 기공을 가지는 메조 다공성 페로브스카이트 촉매인 실시예 1 내지 4를 사용하여 촉매 반응을 수행한 경우에는 CO 전환율이 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 탄소 선택도 부분에서는 C<sub>3+</sub> 알코올과 합산소탄소화합물의 선택도가 높음을 알 수 있었다.

[0099] 이때, 메조 다공성 페로브스카이트 LaFeCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 4는 메탄의 선택도가 낮고, 알코올을 제외한 다른 함산소탄소화합물의 선택도(Other C<sub>4+</sub> oxy)가 제일 높음을 보이고 있다. 그리고, 메조 다공성 페로브스카이트 LaFeCuO<sub>3</sub> 계를 합성할 때 사용하는 시트릭 산의 사용 함량이 높을수록 메탄 선택도가 낮아지고 C<sub>3+</sub> 알코올과 함산소탄소화합물의 선택도가 높아지는 것을 알 수가 있었다.

[0100] 메조 다공성 페로브스카이트 LaCoCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 1은 상기 실시예 4와 반대로 시트릭산을 증가시킴에 따라서 C<sub>2+</sub> 탄화수소의 선택도가 감소는 되었으나, C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 선택도와 CO 전환율이 떨어짐을 보이고 있다. 그러나, 상기 실시예 1에서 제조된 촉매를 사용한 결과 가장 높은 CO 전환율을 보임에 따라서 함산소탄소화합물의 생성량이 가장 높음을 알 수 있다.

[0101] 한편, 일반적인 방법으로 만들어진 LaCoCuO<sub>3</sub> 계 페로브스카이트 촉매인 비교예 1을 살펴보면, 선택도 면에서는 메조 다공성 페로브스카이트 촉매를 사용한 반응과 유사한 C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> 알코올 선택도를 가지고 있지만, CO 전환율은 많이 떨어져서 실시예 1과 비교하여 절반 정도의 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 생성량을 보이고 있다. 이는 메조 다공성 기공을 가지는 페로브스카이트 촉매와 비교하여 낮은 표면적과 메조 다공성 기공을 가지고 있지 않기 때문에 상대적으로 매우 낮은 촉매 활성을 보이는 것으로 생각된다.

[0102] 또한, 귀금속계 촉매인 비교예 2를 사용한 촉매 반응을 살펴보면 탄소 선택도에서는 C<sub>2</sub> 알코올인 에탄올의 선택도가 가장 높았으나 다른 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 선택도는 낮음을 알 수 있다. 특히, CO 전환율은 메조 다공성 페로브스카이트 촉매보다 훨씬 낮은 것을 보이고 있어 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 생성량이 낮음을 알 수가 있다.

[0103] <실험예 2> 반응 온도 영향 평가

[0104] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 함산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 대한 반응 온도의 영향을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 4에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 온도를 제외하고는 상기 실험예 1과 같이 합성가스의 일산화탄소를 수소화 반응시켰다. 하나의 촉매를 사용하여 낮은 온도에서부터 높은 온도까지 변화를 주어 반응을 시켰으며, 각각의 온도조건에서 반응 시간은 4 시간이고, 이때 일산화탄소 전환율 및 C<sub>2+</sub> 함산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0105]

구분	온도 (°C)	CO 전환율 (%)	선택도 (mol C%)										생산속도 (mg/(g-cat · h))		
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> HC	MeOH	EtOH	C <sub>3</sub> OH	C <sub>4</sub> OH	기타 C <sub>2</sub> oxy	기타 C <sub>3</sub> oxy	기타 C <sub>4</sub> +oxy	EtOH	총 C <sub>2</sub> +Alc.	총 C <sub>2</sub> +oxy.
실시예 1	280	16.7	34.0	0.1	28.7	3.04	3.41	11.18	13.38	0.48	2.33	3.4	23.4	164.2	199.3
	290	24.8	33.1	0.4	28.9	0.99	1.69	9.20	13.18	0.98	1.40	10.1	17.2	207.0	311.8
	300	28.3	35.3	0.5	29.0	1.35	1.90	9.09	9.69	0.90	1.38	8.4	22.1	204.9	306.8
	310	47.7	46.5	1.3	27.1	0.85	1.30	7.43	9.17	0.63	0.62	5.0	25.5	297.0	398.0
	320	54.8	48.5	2.5	27.0	0.59	0.87	6.78	7.56	0.31	0.47	5.4	19.6	289.6	402.6
	330	59.1	52.9	3.6	25.7	0.28	0.24	5.71	6.73	0.51	0.16	4.1	5.8	258.2	353.3
	340	58.4	58.1	3.4	23.3	0.34	0.32	4.76	5.71	0.51	0.16	3.4	7.7	217.5	298.5
실시예 4	280	1.5	9.6	0.0	17.1	12.6	11.6	10.7	8.3	1.8	3.3	25.0	7.2	17.0	32.2
	290	2.4	10.3	0.0	18.7	11.0	10.0	12.8	7.4	1.8	5.3	22.9	9.9	26.7	51.0
	300	5.3	11.5	0.0	20.6	8.5	8.7	15.3	7.7	2.1	6.2	19.4	19.0	61.5	111.2
	310	16.2	10.3	0.6	20.3	4.6	4.6	16.4	7.2	2.3	8.0	25.7	30.7	164.3	361.5
	320	40.7	11.8	1.2	21.4	2.3	2.3	18.3	9.0	3.2	8.8	21.5	38.5	426.2	890.8
	330	43.2	12.7	1.3	22.6	1.0	1.0	18.7	9.9	3.8	9.0	20.0	17.8	448.3	933.2
	340	49.7	12.2	6.7	21.6	0.7	0.8	17.2	7.7	3.5	7.7	21.5	16.4	448.8	1003.1

[0106] 그 결과, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 메조 다공성 페로브스카이트 LaCoCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 1은 온도가 높아질수록 CO 전환율이 높아짐을 알 수가 있고, 메탄 선택도도 같이 높아짐을 알 수 있다. 그러나, 합산소탄소화합물의 선택도는 온도가 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다.

[0107] 한편, 메조 다공성 페로브스카이트 LaFeCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 4도 온도가 높아질수록 CO 전환율이 높아지고, 메탄 선택도도 같이 높아지나, 상기 실시예 1보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 합산소탄소화합물의 선택도는 온도가 높아짐에 따라 매우 높은 것을 확인할 수 있다.

[0108] <실험예 3> 반응 압력 영향 평가

[0109] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 대한 반응 압력의 영향을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 4에서 제조된 촉매를 이용하여 반응 압력을 제외하고는 상기 실험예 1과 같이 합성가스의 일산화탄소를 수소화 반응시켰다. 하나의 촉매를 사용하여 낮은 압력에서부터 높은 압력까지 변화를 주어 반응을 시켰으며, 각각의 압력 조건에서 반응 시간은 4 시간이고, 이때 일산화탄소 전환율 및 C<sub>2+</sub> 합산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	압력 (bar)	CO 전환율 (%)	선택도 (mol C%)									생산속도 (mg/(g-cat · h))			
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> +HC	MeOH	EtOH	C <sub>3</sub> OH	C <sub>4</sub> OH	기타 C <sub>2</sub> oxy	기타 C <sub>3</sub> oxy	기타 C <sub>4+</sub> oxy	EtOH	총 C <sub>2+</sub> Alc.	총 C <sub>2+</sub> oxy.
실시예 1	20	35.6	40.4	1.0	24.1	1.9	2.1	9.4	12.1	0.5	0.6	7.9	30.8	245.9	377.2
	30	52.5	30.9	0.6	29.8	0.2	0.5	9.2	11.1	0.5	3.04	14.1	10.8	375.3	686.4
	40	59.7	51.3	3.1	21.2	0.3	0.3	9.4	7.7	0.2	0.3	6.4	7.4	297.0	465.9
	50	62.7	55.2	3.2	18.7	1.2	1.1	7.3	4.5	0.3	0.4	5.9	28.4	628.6	393.3
실시예 4	20	42.5	11.2	1.7	22.3	1.2	1.4	14.2	9.0	6.0	7.1	25.8	24.5	366.9	934.4
	30	44.1	11.8	3.0	22.6	1.2	1.2	13.2	8.9	5.6	7.3	25.1	21.8	359.9	934.6
	40	49.6	12.2	4.8	22.0	1.4	1.5	12.0	8.4	4.9	7.8	24.9	30.6	381.4	1019.4
	50	53.5	12.7	5.3	21.3	2.8	3.3	11.0	7.5	4.1	10.2	21.8	72.6	415.9	1076.8

[0111] 그 결과, 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 메조 다공성 페로브스카이트 LaCoCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 1은 압력이 높아질수록 점차적으로 CO 전환율이 높아짐을 알 수 있다. 메탄 선택도는 30 bar일 때 가장 낮은 선택도를 보이고 있으며, 이때 가장 높은 C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물의 선택도를 가짐을 보이고 있다. 그러나, 40 bar 이상 압력이 높아지면 C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물의 선택도가 떨어짐을 보이고 있다.

[0112] 한편, 메조 다공성 페로브스카이트 LaFeCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 4는 압력이 높아질수록 점차적으로 CO 전환율이 높아지고, 메탄 선택도는 증가하지만 상기 실시예 1에 비해 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 압력이 높아질수록 C<sub>2+</sub> 합산소탄소화합물의 선택도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0113] <실험예 4> 공간 속도 영향 평가

[0114] 본 발명에 따른 촉매의 합성가스로부터 합산소탄소화합물 제조를 위한 반응에 대한 공간 속도의 영향을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 실시예 4의 촉매를 이용하여 공간 속도를 제외하고는 상기 실험예 1과 같이 합성

가스의 일산화탄소를 수소화 반응시켰다. 하나의 촉매를 사용하여 낮은 공간 속도에서부터 높은 공간 속도까지 변화를 주어 반응을 시켰으며, 각각의 공간 속도 조건에서 반응 시간은 4 시간이고, 이때 일산화탄소 전환율 및 C<sub>2+</sub> 함산소화합물의 선택도, 생성속도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0115]

구분	공간 속도 (h <sup>-1</sup> )	CO 전환율 (%)	선택도 (mol C%)										생산속도 (mg/(g-cat · h))		
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> +HC	MeOH	EtOH	C <sub>3</sub> OH	C <sub>4</sub> OH	기타 C <sub>2</sub> oxy	기타 C <sub>3</sub> oxy	기타 C <sub>4</sub> +oxy	EtOH	총 C <sub>2</sub> +Alc.	총 C <sub>2</sub> +oxy.
실시예 1	4000	70.8	32.3	4.9	26.6	0.1	0.1	9.4	12.8	0.5	0.5	12.8	1.0	180.3	289.0
	8000	64.6	36.0	5.6	27.2	0.2	0.2	7.0	12.2	0.7	0.4	10.4	3.0	285.2	451.3
	12000	60.4	36.0	5.1	29.2	0.1	0.1	7.9	8.1	0.5	0.7	9.2	2.5	335.1	545.4
실시예 4	4000	58.5	9.4	4.6	19.4	0.9	1.0	12.6	8.6	4.6	6.8	32.2	24.1	454.2	1320.9
	8000	48.2	10.0	4.6	20.4	0.8	0.9	13.0	10.4	5.7	6.3	27.8	17.8	407.9	1064.3
	12000	44.1	11.8	3.0	22.6	1.2	1.2	13.2	8.9	5.6	7.3	25.1	21.8	359.9	934.6

[0116]

그 결과, 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 메조 다공성 페로브스카이트 LaCoCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 1은 공간 속도가 높아짐에 따라 CO 전환율은 점차적으로 낮아지는 것을 보이고 있지만 각각의 생성물에 대한 탄소선택도는 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이에 따라, 가장 빠른 공간 속도인 12000 h<sup>-1</sup>의 경우에 가장 높은 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 생성량을 보인다.

[0117]

한편, 메조 다공성 페로브스카이트 LaFeCuO<sub>3</sub> 계인 실시예 4는 공간 속도가 높아짐에 따라 CO 전환율은 점차 낮아지고 있지만, C<sub>3+</sub> 및 C<sub>4+</sub> 함산소탄소화합물의 선택도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 가장 낮은 공간 속도인 4000 h<sup>-1</sup>의 경우에 가장 높은 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 생성량을 보인다.

[0118]

<실험예 5> 촉매 물성 평가

[0119]

본 발명에 따른 메조 다공성 페로브스카이트 촉매와 일반적인 페로브스카이트 촉매의 구조 및 물성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 촉매를 사용하여 XRD 및 질소 물리 흡착 실험을 통하여 촉매의 표면적, 기공부피 및 메조 기공 크기를 분석하였고, 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)을 사용하여 모폴로지를 분석하였으며, 그 결과를 도 1 내지 3 및 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0120]

	BET 표면적 (m <sup>2</sup> /g)	기공 부피 (cm <sup>3</sup> /g)	메조 기공 크기 (nm)
실시예 1	155	0.26	7.5
실시예 2	133	0.19	5.3
실시예 3	146	0.44	14.3
실시예 4	207	0.53	7.3, 14.3
비교예 1	9	0.02	-

[0121]

도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 메조 다공성 페로브스카이트 촉매인 실시예 1 내지 4의 경우와 일반적인 방법으로 만들어진 페로브스카이트 촉매인 비교예 1는 같은 페로브스카이트 구조를

가짐을 와이드 앵글(Wide-angle) XRD 패턴 분석으로 알 수 있었다.

[0122] 그러나, 도 2 및 상기 표 5에 나타낸 바와 같이 질소 흡착 분석을 통하여 분석한 결과 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 메조 다공성 페로브스카이트 촉매인 실시예 1 내지 4의 경우에는 일반적인 방법으로 만들어진 페로브스카이트 촉매인 비교예 1 보다 훨씬 넓은 표면적과 높은 기공부피를 가짐을 알 수 있으며, 메조 기공을 가지는 것을 확인할 수 있다.

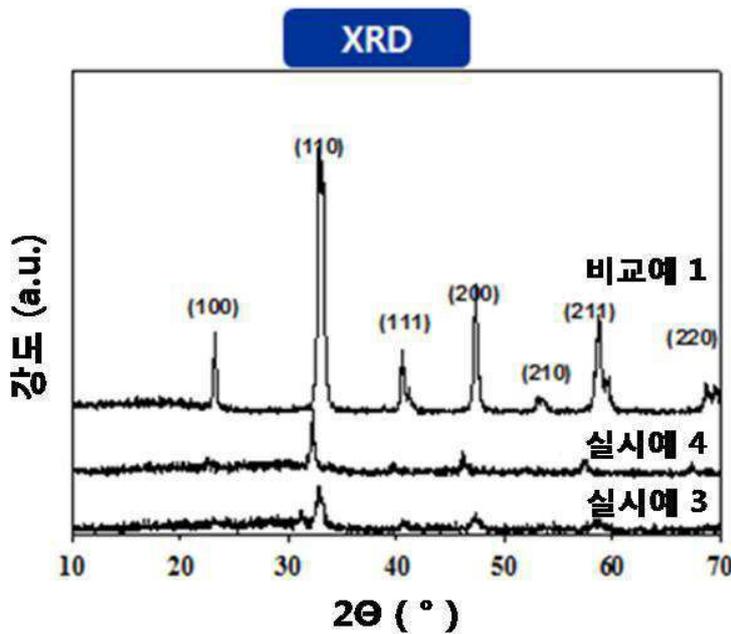
[0123] 따라서, 실험예 1의 표 1에서 보이는 결과와 같이, 탄소 선택도는 비슷하지만 CO 전환율이 높은 이유는 메조 다공성 페로브스카이트 촉매가 메조 기공을 가지고 있고, 더 넓은 표면적이 있기 때문이며, 이에 따라 물질 전달 및 이동이 쉽고, 활성점이 더 많기 때문이다.

[0124] 결과적으로, 본 발명에 따른 촉매는 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 생성량이 높은 우수한 촉매이다.

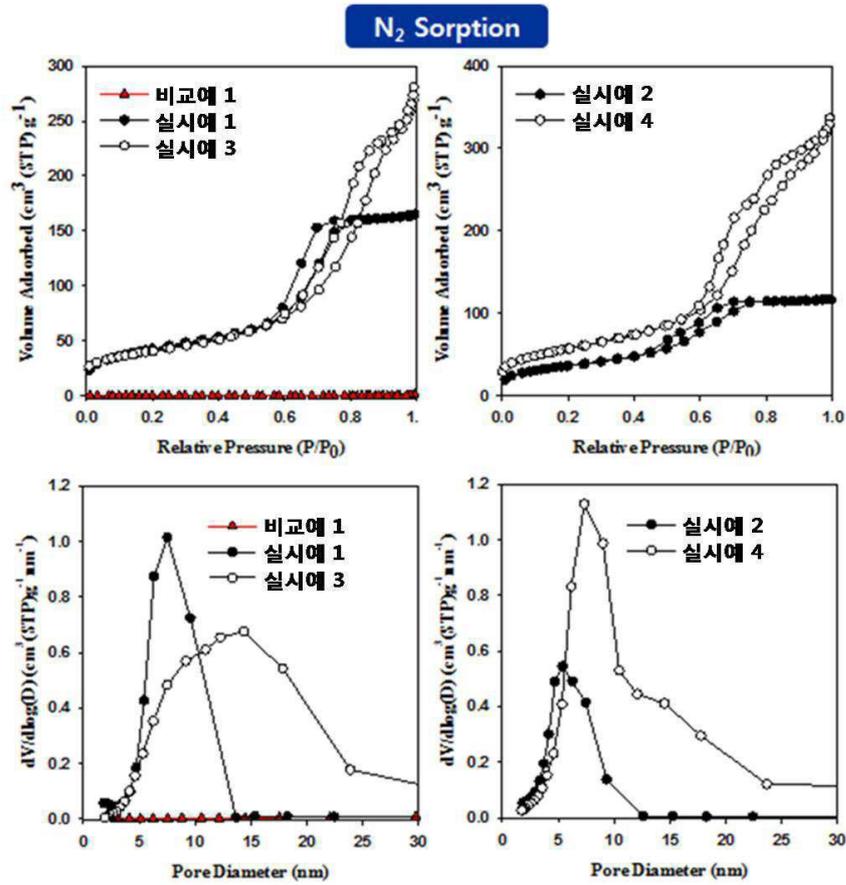
[0125] 그리고, 가장 높은 C<sub>2+</sub> 함산소탄소화합물의 생성량을 가지는 실시예 1과 그 다음으로 높은 실시예 4를 투과 전자 현미경(TEM)으로 반응 전·후를 나타낸 도 3을 살펴보면, 반응 전·후 여전히 메조 다공성 기공이 존재하는 것을 보이고 있다. 이에 따라 반응 중에 메조 다공성 페로브스카이트 촉매가 구조적으로 안정한 것을 확인할 수 있다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

