

합성가스로부터 탄화수소제조를 위한 피셔트롭스 반응에 관한 촉매 종류 및 반응매체의 영향

김철웅* · 정순용* · 정광은* · 고재천* · 채호정* ·
김태완* · 박현주* · 이상봉* · 한정식** · 정병훈**

Effect of Catalyst Type and Reaction Medium on Fischer-Tropsch Synthesis for Production of Hydrocarbon from Syngas

Chul-Ung Kim* · Soon-Yong Jeong* · Kwang-Eun Jeong* ·
Jae-Cheon Koh* · Ho-Jeong Chae* · Tae-wan Kim* ·
Hyunjoon Park* · Sang-Bong Lee* · Jeongsik Han** · Byunghun Jeong**

ABSTRACT

With petroleum reserves dwindling, interest has been increasing worldwide in Fischer-Tropsch synthesis (FT) as a method of producing synthetic liquid fuels and chemicals from coal, natural gas or biomass. In general, FT synthesis is operated through the gas phase fixed-bed reaction system. Recently, there are lots of study in supercritical fluid due to unique characteristics such as the quick diffusion of reactant gas, effective removal of reaction heat, and the in-situ extraction of high molecular weight hydrocarbon, such as wax. In this study, our major aim is to obtain a deeper insight into the effect of the type of support on the reaction performance over a supported cobalt catalyst in a fixed bed reactor.

초 록

석유자원의 고갈에 따라 전 세계적으로 석유대체자원인 석탄, 천연가스 및 바이오매스로부터 합성 연료 및 화학물질을 제조하기 위한 피셔트롭스 반응에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 일반적으로 이러한 피셔트롭스 반응은 주로 스케일 업이 비교적 용이한 고정층 반응기를 사용한 기상반응이 적용되고 있으나, 촉매 기공에서의 확산제어 및 왁스의 생성에 따른 촉매의 비활성화 등의 문제점에 기인하여 최근 들어 초임계 유체를 이용한 반응이 많이 연구되고 있다. 본 연구에서는 피셔트롭스 반응에 관한 담지 촉매 및 반응매체에 관한 좀 더 심도 있는 영향을 고찰하기 위해 다양한 담지 촉매를 제조하여 피셔트롭스 반응에 관한 기상반응과 초임계 반응을 비교, 고찰하였다.

Key Words: Fischer Tropsch(피셔트롭스), Cobalt-based catalyst(코발트계 촉매), Syngas(신가스), Petroleum displacement resources(석유대체 자원)

1. 서 론

최근 들어 화석연료의 사용량이 급증함에 따라 지구 온난화 및 대기오염등의 환경문제가 심각하게 대두되고 있으며, 매장량이 한정되어 있는 이러한 자원의 고갈에 따른 고유가 현상이 지속되고 있다[1,2]. 따라서 전 세계적으로 대체 에너지의 기술개발 및 에너지원의 다원화를 위한 노력이 적극적으로 이루어지고 있다. 특히, 대체원료인, 석탄, 바이오매스 및 천연가스를 사용한 합성석유의 제조기술에 많은 관심이 이루어지고 있는데, 핵심기술로는 피셔트롭스(Fischer-Tropsch, FT) 반응에 의한 탄화수소의 제조기술로서, 통상 철 또는 코발트 촉매를 사용하여, 온도 200 ~ 350°C, 반응압력 10 ~ 30 기압에서 수행하고 있다.

또한 FT반응이 발전함에 따라 반응기의 형태에 관한 많은 연구가 이루어지고 있는데, FT반응기의 대표적인 형태중 하나인 고정층 반응기를 사용하여 고비점 성분의 침적에 의한 비활성을 해결하기 위한 방안으로 노말렉산을 용매로 사용한 초임계 반응에 관한 연구가 주목받고 있다. 이러한 초임계 유체를 사용한 FT 반응은 기체와 액체와 달리 낮은 점도, 낮은 표면장력, 높은 확산계수, 물질 및 열전달의 용이성, 높은 용해력 등의 특성을 부여하게 된다[3,4].

따라서 본 연구에서는 실리카, 타이타니아 및 알루미나계 담체를 사용하여 20% 코발트를 함유한 함침촉매를 제조하여 고정층 반응기를 사용한 기상 반응과 노말렉산 초임계 유체로 사용한 초임계 반응에 관한 F-T 반응의 특성을 비교 검토하였다.

2. 실 험

2.1 촉매제조

F-T합성에 사용되어진 담지체로는 높은 비표

면적을 가지는 Al_2O_3 (HSA, 350.5 m^2/g), 상업적 Al_2O_3 (Catapal B, 220.2 m^2/g) TiO_2 (Aldrich, 96.2 m^2/g), SiO_2 (Davisil 645 silica gel, 300.3 m^2/g), Si-MMS (silica-based mesoporous molecular sieve, 993.9 m^2/g)을 사용하였다. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 코발트 전구체를 사용하여 Co는 모든 촉매의 제조에 대하여 담체의 무게비로 20wt%를 함침한 촉매를 제조하여 사용하였다.

2.2 촉매 특성분석

촉매의 특성 분석을 위해 BET (Brunauer-Emmett-Teller), TPR (Temperature-programmed reduction), XRD (X-ray diffraction), H_2 -Chemisorption 및 O_2 -Titration 분석을 실시하였다. BET 표면적 측정은 Tristar 3000 장치를 사용하여, 담체 및 촉매 약 0.1g을 충전하여 30 0°C에서 5hr 동안 진공상태에서 전처리과정을 거친 후, 질소흡착을 실시하여 비표면적, 세공 부피 및 평균입자 크기를 측정하였다.

2.3 촉매 반응 실험

촉매 반응활성 실험은 고정층 고압 반응시스템 (반응기 재질: SUS 304, 외경 1/2", 길이 35.5cm)을 사용하여 수행하였고, 혼합가스 물비 ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$)에 5% 아르곤(Ar) 가스가 포함된 조성으로 구성되어 있다. 촉매는 반응 직전에 환원시켰는데, 반응기에 촉매를 충전하고 10 ml/min의 유량으로 10% H_2/Ar 를 주입하여 40 0°C 온도에서 24시간동안 유지시켰다. 표준반응 조건은 혼합가스를 주입한 기상반응으로 반응온도와 공간속도 (GHSV)는 각각 260°C, 2000 ml/g_{cat.} · hr이며, 반응압력은 20bar이다. 또한 초임계 반응실험은 노말렉산을 주입하여 혼합가스/노말렉산 = 3 mol/mol로 혼합시켜 반응기의 총 압력은 55 bar에서 실험을 수행하였다.

또한 반응성분의 분석은 가스크로마토그래피(GC)를 사용하였는데, 반응기로부터 유출되는 가스 가운데 비교적 고분자의 화합물들은 왁스트랩(wax trap)에서 액체 생성물로 응축되고, 이때 응축되지 않고 트랩을 통과한 가스는 압력조

* 한국화학연구원 석유대체기술연구센터

** 국방과학연구소 1기술-5부

연락처, E-mail: cukim@kricr.re.kr

절기(back pressure regulator, BPR)를 지나면서 대기압 상태로 압력이 감소한다. 응축되지 않은 이 가스는 GC의 샘플 포트에 30cc/min으로 채워져 분석된다. Ar, CO, CH₄ 및 CO₂는 carbosphere 충전 컬럼과 TCD를 이용하여 분석되었으며, 저분자 탄화수소화합물은 Capillary GS - Gaspro, 0.32mm ID x 15m H를 장착하여 탄화수소 (C₁-C₁₀)를 분석하였다. 얻어진 액체 탄화수소화합물은 HP-1 capillary 컬럼과 FID를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 특성분석

대표적인 BET 측정결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이, Si-MMS에 담지시킨 코발트는 알루미늄에 담지시킨 촉매에 비해 3배 이상 비 표면적이 큰 것을 알 수 있었다. 또한 촉매의 평균 세공크기를 살펴보면, 20% Co/HSA 촉매는 10 ~ 30nm 로 세공크기가 크며, 세공분포도 넓은 형태를 나타내었으나, 20% Co/Si-MMS 촉매는 3nm로 매우 작으며 균일한 형태를 나타내었다.

Table 1 Physical Properties of the Cobalt- Based Catalysts

Properties	Catalysts				
	20% Co/HAS	20% Co/Catapal B	20% Co/TiO ₂	20% Co/SiO ₂	20% Co/Si-MMS
BET area (m ² /g)	272.8	152.8	48.2	232.2	696.1
Pore volume (cm ³ /g)	0.63	0.33	0.16	0.84	0.64
Average pore size (nm)	9.2	8.8	13.1	14.4	3.4
Metal dispersion (%)	5.8	6.5	1.6	4.0	18.0
Crystal size (nm)	17.0	15.2	61.3	23.6	5.3
Reduction degree (%)	55.8	69.1	77.5	99.9	30.1

또한 제조된 촉매의 결정구조와 촉매의 분산도는 엑스선회절(X-ray diffraction)로 측정하였으며, Figure 1에 나타내었다. 각 특성 피크를 살펴보면, 20%Co/TiO₂ > 20%Co/HAS > 20%Co/Catapal B > 20%Co/SiO₂ > 20%Co/Si-MMS의 순서로 특성 피크가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 특성 피크가 커짐으로써 담지된 촉매가 결정성을 더 크게 가지고 있으며, 20%/TiO₂가 활성이 낮을 것으로 예상되며 또한 분산도도 떨어질 것으로 예상이 된다. CO₃O₄의 결정크기는 가장 큰 피크인 2θ = 36.8°에서 회절 피크로부터 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다.

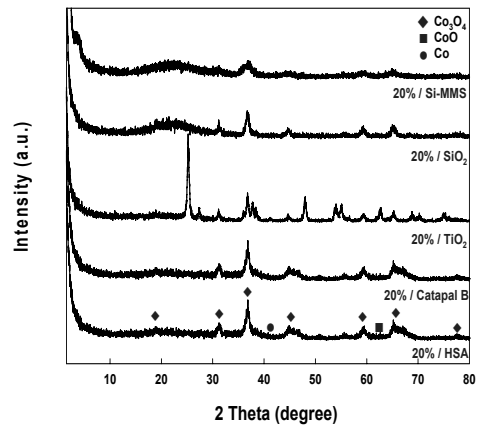


Fig. 1. XRD patterns of catalysts used.

Table 1에 촉매의 환원성 (reduction degree)를 살펴보면, 일반적으로 촉매의 환원성은 촉매의 세공 크기에 의존하는데, 통상 촉매의 세공크기가 크면 환원성이 증가하는 경향을 보인다. 금속의 분산도를 보면 20%Co/Si-MMS > 20% Co/Catapal B > 20%Co/HSA > 20% Co/SiO₂ > 20%Co/TiO₂의 순서로 감소하는 경향을 나타내었다. 담지 시킨 촉매의 입자크기를 보면 Si-MMS에 담지 시킨 촉매가 가장 작았으며 TiO₂에 담지 시킨 촉매가 가장 큰 값을 보여, 입자크기partical size가 크기 때문에 상대적으로 낮은 금속의 분산도를 보이고 있다.

3.2 기상반응 조건하에서의 반응활성

20% 코발트를 담지 시킨 서로 다른 5개의 촉매에 대해 기상반응에서 온도 따른 영향을 살펴 보았다. 기상반응은 주로 가스상태인 혼합가스를 촉매반응기에 주입하여 반응 압력을 2.0 MPa로 유지하여 반응을 수행하였다. 반응물은 $H_2/Co = 2/1$ 의 비율로 주입되며, 반응온도는 260°C로 유지 하였다. 일산화탄소(CO) 전환율은 20%Co/SiO₂ > 20%Co/Catapal B > 20%Co/HSA > 20%Co/Si-MMS > 20%Co/TiO₂의 결과를 나타내었다. 20%Co/SiO₂의 촉매가 높은 활성을 보이는데, 이것은 촉매의 환원성이 다른 4개의 촉매의 비해 99.9%라는 월등히 높아 코발트의 Co₃O₄의 형태가 대부분 Co의 형태로 진행되었음을 알 수 있다. 반면에 CO₂의 전환율을 보면 20%Co/SiO₂의 촉매가 19.2%라는 결과를 나타내고 있다. 이는 수성가스 전환반응 또는 Boudard 반응 쪽으로 더 높은 활성도를 갖는 것과 연관되는 것으로 생각된다. 올레핀의 선택도 면에서는 20%Co/HSA의 촉매가 28.7%의 선택도를 보였으며, 전환율이 증가할 수 록 CO₂의 선택도가 증가함을 알 수 있었다

3.3 초임계반응 조건하에서의 반응활성

초임계 반응의 경우 동일한 온도 조건하에서는 기상반응과 유사한 CO 전환율이 나타난다. 하지만 CO₂ 선택도는 동일한 온도에서는 기상반응에 비해 낮은 경향성을 보여 지고 있다. CO 전환율에 따른 CO₂ 선택도를 나타내었다. 기상 및 초임계 두 반응 모두 CO 전환율이 증가할수록 CO₂ 선택도는 증가함을 알 수 있었다. 특히 기상반응에서의 경우 높은 CO 전환율을 나타내는 SiO₂에 담지시킨 촉매의 경우, 높은 CO₂ 선택도를 나타내었다. 하지만 초임계 반응에 경우 기상반응과 비교시 비슷한 CO 전환율에서의 상대적으로 낮은 CO₂ 선택도를 나타내었다(Fig. 2). 또한 올레핀의 선택도는 기상 반응에 비해 다소 높게 나타났는데. 이러한 이유는 기상 반응의 경우에는 촉매반응시 발생한 반응열에 의해 메탄화 반응을 촉진하여 메탄과 물(H₂O)을 생성하게 되고, 생성된 H₂O와 CO와 결합하여 수성가스 전환반

응을 촉진시키게 되므로 CO₂의 생성을 높이게 되나, 초임계 반응의 경우 초임계 유체가 이러한 발생한 반응열을 빠르게 제거하여 메탄화 반응을 억제시켜 주며, 생성된 올레핀이 파라핀으로 2차 반응을 억제시켜 주어 CO₂의 생성을 낮추며 올레핀의 선택도를 높여 주는 역할을 하는 것으로 추측된다[5,6].

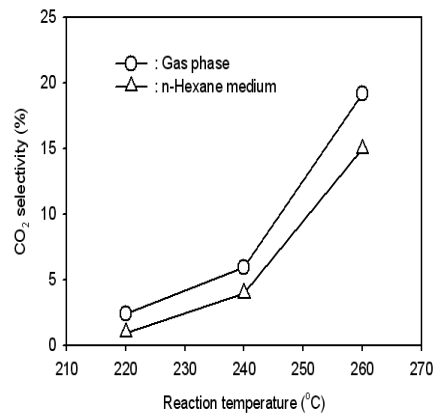


Fig. 2. Effect of reaction temperature on CO₂ selectivity in gas phase, n-hexane medium over 20% Co/SiO₂ catalyst (temperature: 260°C, pressure in gas phase, syngas flow rate: 50 Sccm/g, syngas (H₂/CO) ratio = 2/1, pressure in n-hexane medium: 5.5 MPa, solvent flow rate (n-hexane) = 1cc/min).

3.4 반응온도에 따른 반응활성

비표면적 차이가 상이하게 다른 실리카에 대하여 기상 및 초임계 반응온도에 따른 영향을 고찰 하였다. Fig. 3에 기상 반응의 결과를 나타 내었 으며, Fig. 4에는 초임계 반응의 결과를 나타내었 다. SiO₂에 담지시킨 촉매의 경우 기상 및 초임 계 반응의 결과, CO 전환율은 크게 변화 없었다. 하지만 Si-MMS에 담지 시킨 촉매의 경우 초임계 반응에서의 높은 CO 전환율을 보이고 있다.

이는 Si-MMS에 담지 시킨 촉매의 경우는 기상 반응시 3.46nm의 적은 pore에 담지된 금속 들이 촉매 반응시 극부점의 발열 반응에 의해 금속과 금속이 뭉침 현상으로 인해 CO 전환율 이 떨어 진 것으로 추측된다[7,8].

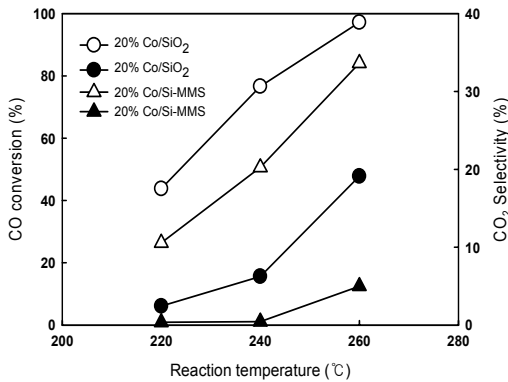


Fig. 3. Effect of reaction temperature on the CO conversion and CO₂ selectivity under gas phase FT reaction: T = 220 - 260 °C, P_(CO+H₂) = 2.0 MPa and GHSV = 2000ml/g_{cat.} · h. [key: 20wt%/SiO₂ CO conversion(○), 20wt%/Si-MMS CO conversion(△), 20wt%/SiO₂ CO₂ selectivity(●) and 20wt%/Si-MMS CO₂ selectivity (▲)].

반면, 초임계 반응에서는 촉매반응시의 극부점의 발열 반응을 초임계 유체의 빠른 확산으로 인해 촉매 층의 열을 교환해 줄수록 금속들의 활성화가 잘 되어 진 것으로 생각 되어 진다. 또한 SiO₂에 담지시킨 촉매는 금속들의 입자와 입자 사이의 넓은 간격으로 기상 및 초임계 반응에 큰 영향을 받지 않는 것으로 생각 되어 진다. 따라서 두 촉매 모두 기상반응에 비해 초임계 반응에서 올레핀 선택도가 높게 나타났으며, CO₂선택도는 낮은 경향을 보였다.

3.5 탄화수소의 생성물 분포

FT반응은 촉매 표면에서의 단량체 (CH₂ group)의 중합반응으로 간주되며 탄화수소의 선택도는 사슬성장의 확률(chain growth probability)과 탄소 수(carbon number)로부터 계산된 통계적인 분포를 통해 다음과 같은 식에 의해 계산된다.

$$W_n = n (1 - a)^2 a^{n-1}$$

(W_n : n개의 탄소 원자를 포함하는 생성물의 중

량 퍼센트, a : 사슬성장 반응이 일어날 확률)
 Fig. 5에는 대표적인 예로서 초임계 반응의 FT 생성물 분포를 나타내었다.

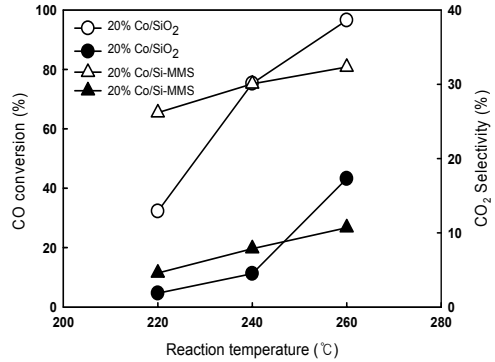


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the CO conversion and CO₂ selectivity under SCH phase FT reaction: T = 220 - 260 °C, P_{total} = 5.5 MPa, P_(CO+H₂) = 2.0 MPa, P_{hexane} = 3.5 MPa and GHSV = 2000ml/g_{cat.} · h. [key: 20wt%/SiO₂ CO conversion(○), 20wt%/Si-MMS CO conversion(△), 20wt%/SiO₂ CO₂ selectivity(●) and 20wt%/Si-MMS CO₂ selectivity(▲)].

20% Co/Si-MMS 촉매의 경우 기상 반응에서는 a 값은 0.92 이며, 초임계 반응의 경우 0.85 를 나타내고 있다. 기상반응에 비해 초임계 반응에서의 경우가 낮은 a 값을 나타내는데, 이는 초임계 유체에 의한 촉매층에 침적된 왁스(wax) 성분들을 용해시킴으로써 a 값이 낮아진 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 FT합성의 대표적인 촉매중 하나인 코발트를 여러종류의 지지체에 담지하여 합성가스를 반응물로 한 순수 합성가스만의 기상 반응과 노말 헥산을 용매로 추가로 주입한 초임계 반응과의 비교에 관한 연구를 실시하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

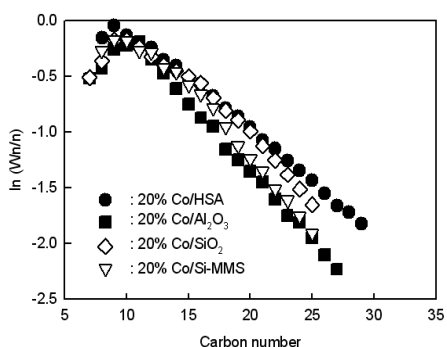


Fig. 5. Effect of catalyst type on the carbon number distribution at n-hexane medium (temperature: 260 °C, syngas flow rate: 50 Sccm/g, syngas (H₂/CO) ratio=2/1, pressure in n-hexane medium: 5.5 MPa, solvent flow rate (n-hexane) = 1cc/min).

기상 반응 조건하에서는 촉매 종류에 따른 반응 활성인 CO 전환율의 영향은 20% Co/SiO₂ > 20%Co/Catapal B > 20%Co/HSA > 20%Co/Si-MMS > 20%Co/TiO₂의 결과를 나타내었다. 20% Co/SiO₂의 촉매가 높은 활성을 보이는데 이것은 촉매의 환원성이 다른 4개의 촉매의 비해 99.9%라는 월등히 높아 코발트의 Co₃O₄의 형태가 대부분 Co의 형태로 진행되었음을 알 수 있다.

또한 초임계 반응에서는 기상 반응과 비교시 비슷한 CO 전환율과 상대적으로 낮은 CO₂ 선도를 나타내었으며, 올레핀의 선택도면에서는 기상반응에 비해 다소 높게 나타났다. 이러한 원인은 초임계 반응의 경우 초임계 유체가 발생한 반응열을 빠르게 제거하여 메탄화 반응을 억제시켜 주며, 생성된 올레핀이 파라핀으로 2차 반응을 억제시켜 주어 CO₂의 생성을 낮추며 올레핀의 선택도를 높여 주는 역할을 하는 것으로 추측된다.

참고 문헌

1. Khodakov A. Y., Chu W., and Fongarland P., "Advances in the Development of Novel

Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels," *Chem. Rev.*, **107**, 2007, pp. 692.

2. Oukaci, R., Singleton A. H., and Goodwin, J. G., "Comparison of Patented Co F-T Catalysts Using Fixed-bed and Slurry Bubble Column Reactors," *Appl. Catal. A. General*, **186**, 1999, pp. 1999.
3. Dry, M. E., "The Fischer - Tropsch Process: 1950 - 2000," *Catal. Today*, **71**, 2002, pp. 227.
4. N. O. Elbashir, P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra and C. B. Roberts, "Impact of Cobalt-based Catalyst Characteristics on the Performance of Conventional Gas-phase and Supercritical-phase Fischer Tropsch Synthesis," *Appl. Catal. A. General*, **285**, 2005, pp. 169.
5. Khakdaman H. R. and Sadaghiani K. "Separation of Catalyst Particles and Wax from Effluent of a Fischer-Tropsch Slurry Reactor Using Supercritical Hexane," *Chemical Engineering Research and Design*, **85**, 2007, pp. 263.
6. Storsaeter, S, Totdal, B, Walmsley, J. C., Tanem, B. S., and Holmen, A., "Characterization of Alumina-, Silica-, and Titania-supported Cobalt Fischer - Tropsch Catalysts," *J. Catal.*, **236**, 2005, pp. 139.
7. Fan, F., and Fujimoto, K., "Fischer - Tropsch Synthesis in Supercritical Fluid: Characteristics and Application," *Appl. Catal. A. General*, **186**, 1999, pp. 343.
8. Huang, X., Elbashir, N. O., and Roberts, C. B., "Supercritical Solvent Effects on Hydrocarbon Product Distributions from Fischer - Tropsch Synthesis over an Alumina-Supported Cobalt Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 2004, pp. 6369.