

구형 철-알루미나 입자 제조 및 피셔-트롭시 반응을 위한 전처리 조건 확립

유계상[†], 이동준^{**}, 정광덕^{***}

*서울산업대학교 화학공학과, **고려대학교 화공생명공학과, ***한국과학기술연구원 청정에너지연구센터

Development of Fe/Al₂O₃ Composite Granules and Activation Conditions for Fischer-Tropsch Synthesis

KYE SANG YOO[†], DONGJOON LEE^{**}, KWANG DEOG JUNG^{***}

**Department of Chemical Engineering, Seoul National Univ. of Technology
172 Gongreung 2-dong, Nowon-gu Seoul 139-743, Korea*

***Department of Chemical & Biological Engineering, Korea Univ.
5-1 Anam-dong, Seongbuk-gu Seoul 136-701, Korea*

****Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science & Technology
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu Seoul 136-791, Korea*

ABSTRACT

Fe/Al₂O₃ composite granules were prepared by combining sol-gel/oil drop method. The shape of granules were mainly determined by composition and concentration of aluminum precursor. The composite granule with the lowest aluminum concentration was synthesized with 0.75M boehmite solution. The prepared granules were tested as a catalyst in the plug-flow reactor for Fischer-Tropsch synthesis. Before the reaction, catalysts were activated by hydrogen reduction and synthesis gas treatment. The activation conditions and aluminum concentration have affected catalytic performance significantly.

KEY WORDS : Composite granule (과립형 입자), Fischer-Tropsch (피셔-트롭시), Sol-gel (졸-겔)

1. 서 론

Fischer-Tropsch (FT) 반응은 천연가스, 석탄 및 바이오매스를 액체연료나 화학제품으로 만들 수 있는 공정으로 최근 석유자원의 고갈문제로 인하여 주목을 받고 있다¹⁾. 일반적인 촉매반응공정

에서와 마찬가지로 FT반응에서도 새로운 촉매의 개발이 가장 중요한 역할을 한다. FT반응용 촉매 중에서 철 계 촉매는 저렴한 가격과 수성가스 및 낮은 H₂/CO 비를 가지는 합성가스에 대한 높은 반응성 때문에 지속적으로 연구되고 있다^{2,3)}. 하지만 순수한 철 촉매의 경우 반응활성, 안정성 및 선택성을 고려해 볼 때 상용화에 적합하지 않다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 K₂O, CuO,

[†]Corresponding author : kyoo@snut.ac.kr

SiO₂, Al₂O₃, MgO 등을 철 촉매와 결합하여 새로운 촉매개발에 적용하였다⁴⁻⁷⁾.

FT 반응을 상업적으로 사용하기 위해서는 반응기의 선택이 중요한 요소이다. 슬러리 반응기는 기존에 사용되고 있는 다중 관형 반응기에 비해 초기 투자비가 낮은 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 비교적 장기 운전이 가능하며, 촉매 소모량 및 압력강하가 적은 편이다^{8,9)}. 하지만 슬러리 반응기에서는 빠른 회전에 의해 촉매가 쉽게 마모되어 그 성능이 저하될 수 있다. 따라서 기계적 강도가 우수한 촉매의 개발이 필요하다¹⁰⁻¹²⁾. 또한 크기가 일정한 구형촉매를 사용할 경우 반응기 설계 시 유리하며, scale-up 시 보다 정확한 운전조건을 제공할 수 있다.

알루미나는 다양한 반응공정에서 이용되는 촉매의 담체로 사용되는 대표적인 물질이다. 최근 졸-겔법과 오일 법을 결합하여 나노구조를 가지는 구형 알루미나 입자를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다¹³⁾. 제조된 구형 입자는 균일한 기공 크기를 보이며, 상용 알루미나와 비교해서 우수한 기계적 강도와 마찰저항을 가지고 있다. 또한 구형 입자 제조 시 다양한 금속 전구체를 첨가하면 여러 가지 반응에 필요한 다양한 촉매를 개발할 수 있다^{14,15)}.

FT 반응에 있어 H₂ 및 CO 또는 합성가스로 전처리하는 것이 철 촉매의 활성과 선택성에 상당한 영향을 미친다는 것은 널리 알려진 사실이다^{16,17)}. 실제로 H₂만으로 환원한 철 촉매는 CO 및 합성가스로 환원시킨 촉매에 비해 훨씬 낮은 활성을 보이기도 한다. 수소만으로 환원시킨 철 촉매는 금속 상태로 바뀌는데 반해, CO 또는 합성가스로 환원시킨 촉매는 금속 상태와 약간의 iron carbide로 바뀌기 때문이다¹⁾.

본 연구에서는 슬러리반응에 상업적으로 사용할 가능한 촉매를 합성하기 위해 기계적 강도가 우수한 구형 철-알루미나 입자를 제조하였다. 졸-겔법 및 오일 법을 사용하여 구형의 촉매입자(Fe/Al₂O₃)를 제조하고, 각 구성에 따른 FT 반응 성능을 비교하였다. 또한 최적의 구성을 가지는 구

형촉매를 이용하여 전처리 조건에 대한 연구도 병행하였다.

2. 실험

2.1 촉매제조

다양한 농도의 boehmite 용액(0.1 M, 0.5 M, 0.75 M, 1 M)을 aluminum tri-sec-butoxide (ALTSB, 97%, Acros Organics)의 가수분해와 축합반응을 이용하여 제조하였다. ALTSB 시약을 증류수에 혼합한 후 80~85°C에서 1시간정도 교반하였다. 얻어진 AlOOH 슬러리를 1 M 질산과 [HNO₃]/[AlOOH] = 0.07의 몰비로 혼합하여 해교시키고 90~95°C에서 12시간 이상 환류 시켰다. 완성된 boehmite 용액을 가열하여 70°C 이상의 온도에서 원하는 몰비(Fe/Cu/Al)만큼의 Cu(NO₃)와 Fe(NO₃)₃ 용액을 첨가하였다. 이후 70~80°C에서 1시간 정도 교반하여 졸 상태의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 펌프와 연결된 dropper를 이용하여 파라핀 오일과 10wt% 암모니아수 층으로 이루어진 실린더에 한 방울씩 떨어트렸다. 떨어진 겔은 암모니아수에서 2시간정도 방치한 후 수거하여 40°C에서 48시간 동안 건조시키고 500°C에서 4시간 동안 소성하였다.

2.2 촉매 특성 분석

제조된 과립형 입자의 모양과 크기는 광학 현미경(Nikon C-PS)을 사용하여 분석하였다.

촉매의 표면적과 기공 부피를 측정하기 위해 질소흡착법을 이용하였다. 정량한 구형 입자를 300°C에서 4시간 동안 전처리한 후, 질소 흡착장치(ASAP 2010 Micromeritics Co)를 사용하여 77 K에서 비표면적과 기공 부피를 계산하였다.

2.3 촉매 전처리

최적의 전처리 조건을 찾기 위해 수소 환원 및 합성가스 전처리 시간을 달리하여 반응성을 비교하였다. 환원 조건 비교를 위해 400°C에서 H₂를

0~12시간 흘려주었으며, 합성가스 전처리 조건을 비교하기 위해 수소 환원시킨 후, 합성가스를 260°C에서 0~8시간 흘려주었다.

2.3 FT 반응

촉매의 FT 반응 성능 실험은 Plug flow 반응기 안에서 수행하였다. CO(99.9%)와 H₂(99.9999%)의 유량은 각각 5 mL/min, 10 mL/min으로 유지하였으며 내부 표준물질로서 5 mL/min의 N₂(99.9999%)를 흘려주었다. 이 혼합 가스를 반응기 안으로 주입하고, 다음과 같은 조건하에서 실험을 수행하였다 (반응온도: 300°C, 공간속: 2400 mL/g_{cat}-h, 촉매양: 0.5 g, 압력: 15 bar). 반응 후 생성된 탄화수소, 수증기 및 이산화탄소와 미반응 일산화탄소, 수소 및 질소는 고온(200°C) 및 상온 트랩을 거쳐 가스크로마토그래피(GC)로 이동한다. 이 때 수증기 및 고분자 탄화수소는 트랩에 남게 된다. 미반응 일산화탄소와 수소는 GC에 의해 정량되며 내부 표준물질(N₂)을 이용하여 전환율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구형 입자 제조를 위한 최적의 AIOOH 농도

졸-겔법과 오일법을 결합하여 구형 입자를 제조하는 과정에서 알루미늄이나 입자의 모양을 결정하는 중요한 성분이다. 그러므로 구형입자 합성 시 알루미늄 전구체의 조성이 중요하다. 특히 AIOOH의 농도는 혼합용액의 겔화 여부에 영향을 미친다. FT 반응에서의 활성점인 철의 농도를 높이기 위해서는 최적 농도의 AIOOH용액의 조건하에서 합성이 이루어져야 된다. 낮은 농도(0.1 M)의 AIOOH 용액에서는 Fe(NO₃)₃ 용액을 첨가한 후 졸 상태의 혼합물을 얻기까지 오랜 시간(4~6시간)이 소요되며 Al/Fe의 비가 2 이하에서는 졸 상태로 바뀌지 못하고 혼합물이 증발하게 된다. 한편, 높은 농도(1M)의 AIOOH 용액에서는 Fe(NO₃)₃ 용액을 첨가 후 빠른 시간 내에 높은 점

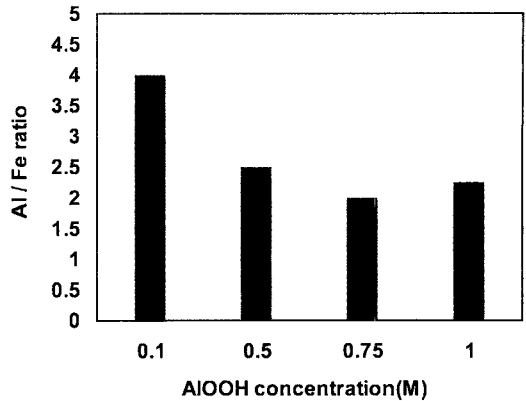


Fig. 1 Maximum mole ratio of Al/Fe of Fe/Al₂O₃ granules as a function of the AIOOH concentration in the sol

성을 띄게 되며 Al/Fe의 비가 2 이하일 경우 dropping을 할 수 없을 만큼의 점성을 가지게 된다. Fig. 1에서는 AIOOH의 농도에 따른 구형입자의 철과 알루미늄 비의 최대값을 나타내었다. 고농도의 철이 함유되어 있는 구형 입자를 만들기 위한 최적의 AIOOH 농도는 0.75 M임을 알 수 있다.

3.2 구형입자의 특성분석

다양한 알루미늄 함량을 가지는 구형입자의 특성분석을 실시하였다. 구형입자의 철/알루미늄의 농도비에 따른 비표면적과 기공부피에 대한 분석 결과를 표 1에 나타내었다. 철의 농도가 가장 높은 입자 (Al/Fe = 2)의 경우 다른 구형 입자보다 비표면적이 다소 낮은 236 m²/g 이었다. 하지만 이후

Table 1 BET surface area and pore volume of Fe/Al₂O₃ granules with various Al/Fe mole ratios

Al/Fe	Surface area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)
2	236	0.4441
2.5	267	0.4454
3.3	273	0.4450
5	271	0.4579
8	270	0.4508

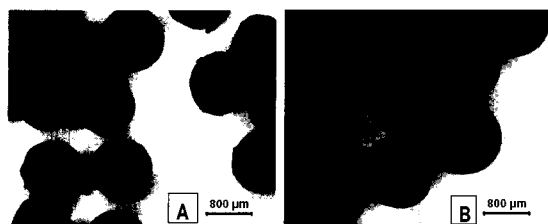


Fig. 2 Photographs of Fe/Al₂O₃ granules with different Al/Fe mole ratios of (A) 2 and (B) 8

알루미나의 농도가 증가 되어도 270 m²/g 정도의 비표면적을 유지하였다. 기공부피의 경우에 모든 구형입자가 철/알루미나 농도비에 상관없이 거의 동일한 값을 나타내었다. 실제로 Al/Fe 비가 2 에서 8 로 증가하였지만 기공부피가 1%정도만 증가 하였다.

제조된 구형입자의 형상을 정밀하게 분석하기 위하여 광학현미경을 이용하여 측정하였다. 제조된 구형입자 가운데 철의 농도가 가장 높은 경우와 가장 낮은 경우의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 철의 농도가 증가할수록 구형도가 감소하는 것이 관찰되었다. 특히 Al/Fe의 비가 2보다 적을 경우에 입자의 형상이 불규칙 적인 구형으로 합성됨을 관찰할 수 있었다. 이는 철 원소 하나에 최소한 두 개 이상의 알루미늄 입자가 산소원자들과 결합하여야 안정된 금속 산화물 구조를 형성하는 것들의 의미한다.

3.3 구형입자의 전처리 조건 확립

다양한 조성의 구형 촉매 중 Al/Fe 함량비가 가장 적은 촉매에 조촉매로 미량의 구리를 첨가하여 (100 Fe/6 Cu/200 Al) 촉매를 제조하였다. 본 연구에서 철계 촉매에 구리를 소량 첨가하는 것은 철 촉매의 환원온도를 낮추어 주고 FT반응의 활성도를 향상시켜 주기 때문이다^{18,19}. 이 촉매를 이용하여 FT반응을 위한 전 처리 조건을 구하는 실험을 수행하였다. 먼저 수소를 이용하여 촉매를 환원시킨 후, 합성가스로 활성화 시키는 이 단계 전처리 조건을 확립하였다. 수소를 이용한 촉매의 환원조

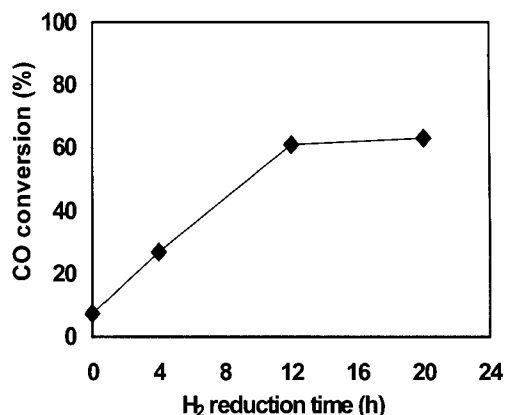


Fig. 3 Effect of reduction time on catalytic activities with identical synthesis gas treatment. Reaction conditions: 300°C, 1.5 Mpa, H₂/CO/N₂ = 1.2, 0.6, 0.6 NL/g·h

건을 확립하기 위하여 환원시간의 변화에 따른 반응활성을 구하였다. 환원온도 400°C에서 수소를 이용하여 여러 가지 시간에서 환원을 시킨 후, 260°C에서 합성가스로 동일하게 6시간 동안 전처리를 진행하였다. 동일한 반응조건 하에서 수소 환원 시간에 따른 일산화탄소의 전환율을 구하여 Fig. 3에 나타내었다. 처음에는 환원시간이 증가 할수록 일산화탄소의 전환율이 증가하였다. 하지만 환원시간이 12시간 이상인 경우에는 동일한 반응활성을 보였다. 이와 같은 최적의 일단계 전처리 조건을 확립하였다.

수소 환원 이후 합성가스를 이용한 이단계 전처리 조건을 확립하기 위하여 먼저 400°C에서 12시간 동안 동일하게 수소 환원을 시켰다. 이후 260°C에서 합성가스를 이용한 전처리 시간을 변화시키면서 반응활성을 측정하였다. Fig. 4에 도시한 바와 같이 합성가스 전처리 시간이 증가 할수록 반응활성이 증가였다. 하지만 전처리 시간이 4시간 이상인 경우에는 동일한 일산화탄소 전환율을 보였다. 이와 같이 철-알루미나 구형 입자의 경우 수소를 이용하여 12시간 동안 환원한 이후에 합성가스를 이용하여 4시간 동안 활성화 하는 이단계 전처리 방법이 가장 바람직한 전 처리 조건이다.

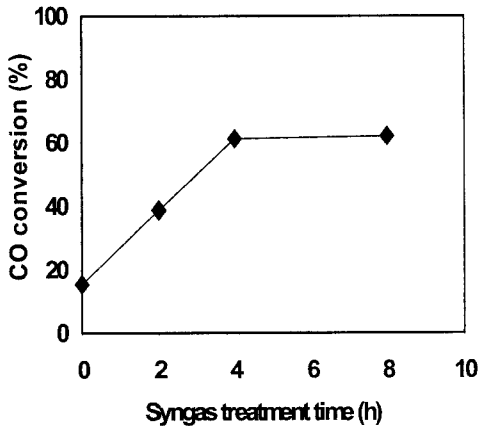


Fig. 4 Effect of synthesis gas treatment time on catalytic activities with identical hydrogen reduction. Reaction conditions: 300°C, 1.5 Mpa, H₂/CO/N₂ = 1.2, 0.6, 0.6 NL/g-h

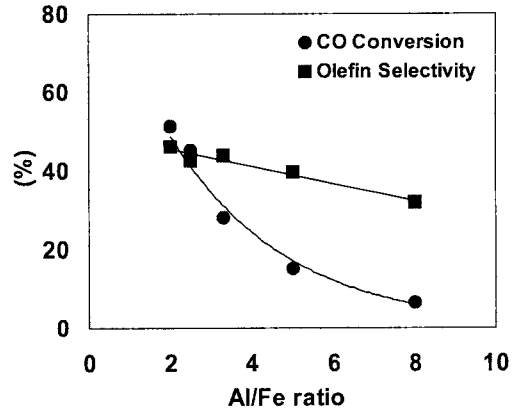


Fig. 5 Effect of Al/Fe mole ratio on catalytic activities. Reaction conditions : 300°C, 1.5 Mpa, H₂/CO/N₂ = 1.2, 0.6, 0.6 NL/g-h

3.4. 구형입자의 FT 반응활성

철-알루미나 구형 촉매의 알루미나 함량이 FT 반응 활성에 미치는 영향에 대하여 실험을 수행 하였다. 구형 촉매에 미량의 구리를 첨가한 후 최적화된 이단계 전 처리 과정을 거친 후 동일한 반응조건 하에서 실험을 수행하였다. 반응결과는 일산화탄소의 전환율과 올레핀 선택도를 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. 올레핀 선택도는 생성물 중 경질 합성가스(C₂~C₆)내에 포함되어 있는 올레핀의 농도로 계산하였다. 이는 최근 석유수급과 에너지 효율 문제로 납사 크래킹 공정에서 생산된 올레핀 가격의 상승으로 인하여 FT반응을 이용한 올레핀 제조공정에 본 촉매의 적용 가능성을 알아보기 위함이다. 구형 촉매의 알루미나 함량이 감소할수록 일산화탄소의 전환율이 급속도로 증가하였다. 이는 FT 반응의 활성점인 iron-carbide를 형성하는 철의 상대적 함량이 증가했기 때문이다. 또한 알루미나의 함량이 감소할수록 올레핀 선택도도 증가하였다. 이와 같이 본 연구에서 사용된 철-알루미나 구형 촉매의 경우 알루미나의 함량이 적어질수록 높은 FT반응성을 보임을 알 수 있다.

4. 결 론

줄-겔 법과 오일 법을 결합하여 FT 반응을 위한 구형 금속산화물 촉매를 합성하였다. 특히 0.75 M의 AlOOH 용액을 사용하였을 때 철의 함량이 가장 높은 구형 입자를 제조할 수 있었다. 합성된 구형 입자내 알루미늄의 함량은 표면적으로는 다소 영향을 미치지지만 기공의 부피에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 최적의 전처리 조건은 12시간 동안 수소로 환원시킨 이후 4시간 동안 합성가스로 전처리하는 것이다. 동일한 반응 조건하에서의 FT 반응활성은 알루미늄의 함량이 감소할수록 우수하였다.

참 고 문 헌

- 1) Y. Yang, H. W. Xiang, Y. Y. Xu, L. Bai and Y. W. Li, "Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 266, No. 2, 2004, pp. 181-194.
- 2) C. H. Zhang, Y. Yang, Z. C. Tao, T. Z. Li, H. J. Wan, H. W. Xiang and Y. W. Li, "Effects of Cu and K on Co-precipitated FeMn/SiO₂ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis", Acta

- Phys.-Chim. Sin., Vol. 22, No. 11, 2006, pp. 1310-1316.
- 3) M. E. Dry, "Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 138, No. 2, 1996, pp. 319-344.
 - 4) H. Dlamini, T. Motjope, G. Joorst and M. Mdleleni, "Changes in Physico-Chemical Properties of Iron-Based Fischer-Tropsch Catalyst Induced by SiO₂ Addition", Catal. Lett., Vol. 78, No. 1-4, 2002, pp. 201-207.
 - 5) Y. Yang, H. W. Xiang, L. Tian, H. Wang, C. H. Zhang, Z. C. Tao, Y. Y. Xu, B. Zhong and Y. W. Li, "Structure and Fischer Tropsch performance of iron manganese catalyst incorporated with SiO₂", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 284, No. 1-2, 2005, pp. 105-122.
 - 6) D. G. Miller and M. Moskovits, "A study of the effects of potassium addition to supported iron catalysts in the Fischer-Tropsch reaction", J. Phys. Chem., Vol. 92, No. 21, 1988, pp. 6081-6085.
 - 7) L. Bai, H. W. Xiang, Y. W. Li, Z. Y. Han and B. Zhong, "Slurry phase Fischer-Tropsch synthesis over manganese-promoted iron ultrafine particle catalyst", Fuel, Vol. 81, No. 11-12, 2002, pp. 1577-1581.
 - 8) W. Ma, Y. Ding, V. H. Carreto, V. Guez and D. B. Bukur, "Study on catalytic performance and attrition strength of Ruhrchmie catalyst for the Fischer-Tropsch synthesis in a stirred tank slurry reactor", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 268, No. 1-2, 2004, pp. 99-106.
 - 9) D. S. Kalakkad, M. D. Shroff, S. Kohler, N. Jackson and A. K. Datye, "Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 133, No. 2, 1995, pp. 335-350.
 - 10) R. Zhao, J. G. Goodwin Jr., K. Jothimurugesan, S. K. Gangwal and J. J. Spivey, "Spray-dried iron Fischer-Tropsch catalysts. 1. Effect of structure on the attrition resistance of the catalysts in the calcined state", Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 40, No. 4, 2001, pp. 1065-1075.
 - 11) R. Zhao, K. Sudsakorn, J. G. Goodwin, K. Jothimurugesan, S. K. Gangwal and J. J. Spivey, "Attrition resistance of spray-dried iron F-T catalysts: effect of activation conditions", Catal. Today, Vol. 71, No. 3-4, 2002, pp. 319-326.
 - 12) K. Sudsakorn, J. G. Goodwin Jr., K. Jothimurugesan and A. A. Adeyiga, "Preparation of attrition resistant spray dried Fe Fischer Tropsch catalysts using precipitated SiO₂", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 40, No. 22, 2001, pp. 4778-4784.
 - 13) J. Choi, J. Kim and T. G. Lee, "Synthesis of Biomodally porous γ -Alumina Granules by Sol-Gel/Oil-Drop Method", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 18, No. 2, 2007, p. 111-115.
 - 14) H. Abimanyu, K. D. Jung, K. W. Jun, J. Kim and K. S. Yoo, "Preparation and Characterization of Fe/Cu/Al₂O₃ composite Granules for SO₃ Decomposition to Assist Hydrogen Production", Appl. Catal. A: Gen., Vol. 343, No. 1-2, 2008, p. 134-141.
 - 15) 유계상, 정광덕, "황-요오드 열화학 수소제조 공정에서 다양한 크기의 Cu/Fe/Al₂O₃ 구형 촉매를 이용한 삼산화황 분해", 한국수소 및 신에너지 학회 논문집, 제 19권 3호, 2008, pp. 226-231.
 - 16) G. Bian, A. Oounki, N. Koizumi, H. Nomoto and M. Yamada, "Studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst reduced by H₂ or CO", J. Mol. Catal. A, Vol. 186, No. 1-2, 2002, pp. 203-213.
 - 17) Q. Hao, F. Liu, H. Wang, J. Chang, C.

- Zhang, L. Bai, H. Xiang, Y. Li, F. Yi and B. Xu, "Effect of reduction temperature on a spray dried iron-based catalyst for slurry Fischer Tropsch synthesis", J. Mol. Catal. A, Vol. 261, No. 1, 2007, pp. 104-111.
- 18) C. H. Zhang, Y. Yang, B. T. Tenga, T. Z. Li, H. Y. Zheng, H. W. Xiang and Y. W. Li, "Study of an iron-manganese Fischer Tropsch synthesis catalyst promoted with copper", J. Catal., Vol. 237, No. 2, 2006, pp. 405-415.
- 19) H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang and Y. Li, "Promotional effects of Cu and K on precipitated iron based catalysts for Fischer Tropsch synthesis", J. Mol. Catal. A, Vol. 283, No. 1, 2008, pp. 33-42.