研究論文

가스 및 초임계반응하에서 합성가스로부터 탄화수소 제조를 위한 피서트롭스 반응에 관한 연구

김철웅*† · 정순용* · 정광은* · 채호정* · 김태완* · 박현주* · 이상봉* · 김정현* · 한정식** · 정병훈**

A Study on the Fischer-Tropsch Synthesis for Production of Hydrocarbon from Syngas under Gas Phase and Supercritical Phase

Chul-Ung Kim*† · Soon-Yong Jeong* · Kwang-Eun Jeong* · Ho-Jeong Chae* · Tae-wan Kim* · Hyunjoo Park* · Sang-Bong Lee* · Jung-Hyun Kim* · 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 합성연료 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 담지촉매를 제조하여 피셔트롭스 반응에 관한 기상반응과 초임계 반응을 비교, 검토하였다.

Key Words: Fischer-tropsch(피셔트롭스), Cobalt-based Catalyst(코발트계 촉매), Syngas(합성가스), Petroleum Displacement Resource(석유대체 자원)

접수일 2010. 12. 7, 수정완료일 2011. 4. 20, 게재확정일 2011. 5. 4
* 정회원, 한국화학연구원 석유대체기술연구센터
** 정회원, 국방과학연구소 1기술연구본부 5부
† 교신저자, E-mail: cukim@krict.re.kr
[이 논문은 한국추진공학회 2010년도 추계학술대회(2010. 11. 25-26, 제주 샤인빌리조트) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

1. 서 론

최근 들어 화석연료의 사용양이 급증함에 따

라 지구 온난화 및 대기오염등의 환경문제가 심각하게 대두되고 있으며, 매장량이 한정되어 있는 이러한 자원의 고갈에 따른 고유가 현상이 지속되고 있다[1, 2]. 따라서 전 세계적으로 대체에너지의 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 제조기술인데, 통상 철 또는 코발트계 촉매를 사용하고 있으며 반응온도는 200 ~ 350 ℃, 반응압력 10 ~ 30 기압에서 실시하고 있다.

또한 FT 반응은 다양한 반응형태가 개발되고 있는데, 대표적인 FT 반응기의 한 형태는 조업 및 설치가 간단한 고정층 반응기가 사용되고 있다. 그러나 이러한 반응기는 FT 반응에서 생성되는 왁스에 기인한 고비점 성분의 촉매표면에 침적에 의해 촉매의 비활성화가 쉽게 일어나며, 반응열의 제어가 어려운 단점이 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 방안으로 노말헥산을 용매로 사용한 초임계 반응에 관한 연구가 이루어지고 있다. 즉, 노말헥산은 임계온도와 압력이 234.2 ℃, 29.8 기압으로 이 이상에서 초임계 상태로 변하며 FT 반응에서 생성되는 한 성분이며 반응온도와 압력이 FT 반응과 유사하여 이를 초임계 유체로 연구가 다양하게 수행되고 있다다, 또한 이러한 초임계 유체를 사용한 FT 반응은 기체와 액체상에서 반응하는 것과는 달리 초임계 유체의 특성인 낮은 점도, 낮은 표면장력, 높은 확산계수, 물질 및 열전달의 용이성, 높은 용해력 등의 특성을 가지고 있으며, 이러한 특성을 반응시 이용하게 된다[3, 4].

본 연구는 실리카(SiO_2), 타이타니아(TiO_2) 및 알루미나(Al_2O_3)를 촉매 담체로 사용하여 여기에 20wt% 코발트(Co)를 함침시킨 함침촉매를 제조하였으며, 이를 사용하여 고정층 반응기에서 합성가스만을 주입한 기상 반응과 합성가스와 노말헥산을 초임계 유체로 함께 사용한 초임계 반응을 실시하여 FT 반응의 특성을 비교, 검토하였다.

2. 실 험

2.1 촉매 제조

FT 반응에 사용할 담체로는 높은 비표면적을 가지는 Al_2O_3 (HSA, 350.5 m^2/g)는 직접 제조하여 사용하였으며, 상업적으로 구입한 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)는 구입하여 사용하였다. Co 전구체로는 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 사용하였는데, 담체에 Co 함량은 모든 촉매의 제조에 대해 동일하게 담체의 무게를 기준으로 20 wt%로 동일하게 함침하여 촉매를 제조한 후 사용하였다.

2.2 촉매 특성분석

촉매의 특성 분석은 다양한 분석기기를 사용하였는데, BET(Brunauer- Emmett-Teller) 분석에 의해 촉매의 표면적과 기공구조를 분석하였는데, Tristar 3000 장치를 사용하여, 담체 및 촉매 약 0.1 g을 충진하여 300 ℃에서 5 hr 동안 진공상태에서 전처리과정을 거친 후, 질소흡착을 실시하여 비표면적, 세공 부피 및 평균입자 크기를 측정하였다. 또한 TPR(Temperature programmed reduction) 분석에 의해 촉매의 환원정도를 파악하였으며, XRD(X-ray diffraction) 분석은 담지된 활성물질인 Co의 상태를 확인하였으며, H_2-Chemsorption 및 O_2-Titration 분석에 의해 담지된 Co의 분산도를 분석하였다.

2.3 촉매 반응 실험

촉매 반응활성 실험은 고정층 고압 반응시스템(반응기 재질: SUS 304, 외경 1/2″, 길이 35.5 cm)을 사용하여 수행하였으며, 혼합가스(H_2/CO = 2, 몰비)에는 5% 아르곤(Ar) 가스가 포함된 조성으로 구성되어 있다. 촉매는 반응 직전에 반응기내에서 직접 환원(reduction)시켰는데, 반응기에 촉매를 충진하고 10 ml/min의 유량으로 10% H_2/Ar를 주입하여 400 ℃ 온도에서 24 시간 동안 유지시켜 실시하였다. 반응은 표준반응조건을

선정하여 이를 기준으로 조건 변화를 실시하였다. 즉, 혼합가스만응 사용한 기상반응은 반응온도와 공간속도(GHSV)는 각각 260 ℃, 2000 ml/gcat.·hr(촉매 단위 그램당 단위시간당 혼합가스의 유량)였으며, 반응압력은 20 bar이다. 또한 초임계 반응실험은 노말헥산을 혼합가스와 함께 주입하여 실시하였는데, 혼합가스/노말헥산 = 3 mol/mol로 혼합시켰으며, 반응기의 총 압력은 55 bar로 일정하게 고정하였다.

또한 반응성분의 분석은 가스크로마토그래피(GC)를 사용하였는데, 반응기로부터 유출되는 가스성분중에 상온에서 액화될 수 있는 왁스를 포함한 액상성분은 왁스트랩(wax trap)에서 액체생성물로 응축되며, 응축이 일어나지 않은 가스성분은 이 트랩을 통과하여 압력조절기(back pressure regulator, BPR)에서 일정한 압력으로 조절된 후, 분석을 위해 GC로 주입된다. GC는 2개의 검출기 및 GC 컬럼을 각각 통과하여 분석되는데, 먼저 Ar, CO, CH_4 및 CO_2 성분은 열전도도 검출기(TCD)와 Agilent사의 carbosphere 충진컬럼(packed column)을 통과하면서 분석되며, 카본수 C_1(메탄)에서 C_5성분까지의 탄화수소화합물은 Agilent사의 GS－Gaspro capillary 분석컬럼(0.32 mm ID x 15 m H)을 통해 분석된다. 또한 왁스트랩으로부터 얻어진 액체 탄화수소화합물은 Agilent사의 HP-1 capillary 분석컬럼과 불꽃이온검출기(FID)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 특성분석

대표적인 BET 측정결과는 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이, Si-MMS에 담지시킨 코발트 촉매는 알루미나에 담지시킨 촉매에 비해 비표면적이 2.5배 이상의 큰 값을 나타내었다. 또한 촉매의 평균 세공크기는 20% Co/HSA 촉매가 9.2 nm이나, 20% Co/Si-MMS 촉매는 3 nm로 매우 작았으며, 균일한 세공분포를 나타내었다.

또한 제조된 촉매의 결정구조와 촉매의 분산도는 엑스선회절(X-ray diffraction) 분석으로 측정하였으며, Fig. 1에 나타내었다. 각 특성 피크의 크기를 살펴보면, 20% Co/TiO_2 > 20% Co/HAS > 20% Co/Catapal B > 20% Co/SiO_2 > 20% Co/Si-MMS의 순서로 특성 피크의 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 특성 피크가 크다는 의미는 담지된 Co 활성물질의 촉매결정이 결정성이 크다는 의미인데, 이러한 결과로 볼 때 20% Co/TiO_2 촉매는 활성이 낮을 것으로 예상되며, 이는 분산도가 낮은 결과와도 연관이 된다.

Table 1의 결정크기는 Fig. 1의 결과를 사용하여 Co_3O_4의 결정크기(n)가 가장 큰 피크인 2Θ = 36.8°에서 회절 피크로부터 Scherrer 식($n\lambda = 2d\sin\Theta$)을 사용하여 계산하였는데, 회절 피크(diffraction peak)의 폭(width, FWHM, d)을 사용하였다.

또한 촉매의 환원성(reduction degree)을 살펴보면, 일반적으로 촉매의 환원성은 촉매의 세공크기에 의존하는데, 통상 촉매의 세공크기가 크면 환원성이 증가하는 경향을 보인다. 금속의 분

Table 1. Physical Properties of the Cobalt-based Catalysts

Properties	Catalysts				
	20% Co/ HSA	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

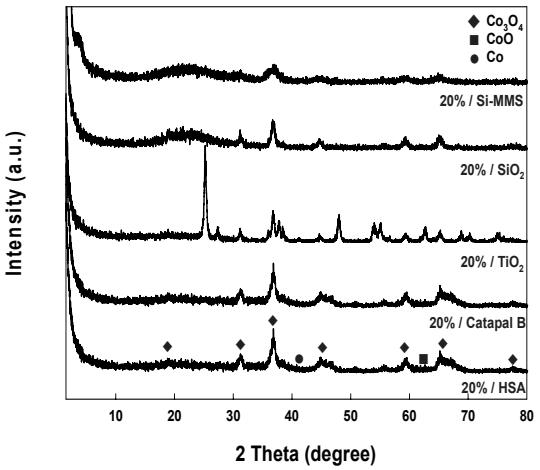

Fig. 1 XRD patterns of catalysts used

산도를 보면 20% Co/Si-MMS > 20% Co/Catapal B > 20% Co/HSA > 20% Co/SiO_2 > 20% Co/TiO_2의 순서로 감소하는 경향을 나타내었다. 담지 시킨 촉매의 입자크기를 보면 Si-MMS에 담지 시킨 촉매가 가장 작았으며 TiO_2에 담지 시킨 촉매가 가장 큰 값을 보여, 입자크기가 크기 때문에 상대적으로 낮은 금속의 분산도를 보이고 있다.

3.2 기상반응 조건하에서의 반응활성

20% 코발트를 담체에 담지시킨 서로 다른 5개의 촉매에 대해 기상반응에서 반응온도의 영향을 살펴보았다. 기상반응은 주로 가스상태인 혼합가스를 촉매반응기에 주입하여 반응 압력을 20 bar로 유지하여 반응을 수행하였다. 반응물인 혼합가스는 H_2/CO = 2/1 (몰비)의 비율로 주입되며, 반응온도는 260 ℃로 일정하게 유지하였다. 실험결과, 촉매종류에 따른 일산화탄소(CO)의 전환율은 20% Co/SiO_2 > 20% Co/Catapal B > 20% Co/HSA > 20% Co/Si-MMS > 20% Co/TiO_2의 결과를 나타내었다. 즉, 20% Co/SiO_2의 촉매가 가장 높은 촉매활성을 보이는데, 이것은 촉매의 환원성이 다른 4개의 촉매에 비해 99.9% 정도로 월등히 높아 코발트의 Co_3O_4의 형태가 대부분 Co의 형태로 쉽게 환원이 일어나는데 기인하였다. 또한 Fig. 2에는 가장 활성이 높은 20% Co/SiO_2 촉매를 사용하여 기상반응과 노말헥산을 사용한 초임계반응에 관해 CO_2 선택도를 나타내었는데, 기상반응의 경우, 반응온도가 증가함에 따라 CO_2 선택도는 증가하며 260 ℃에서 19.2%를 나타내었다. 이는 수성가스 전환반응 또는 부다(Boudard) 반응으로 쉽게 전환되는데 기인하는 것으로 생각된다.

3.3 초임계반응 조건하에서의 반응활성

Figure 2에는 앞서의 기상반응과 동일한 촉매를 사용하여 노말헥산을 초임계 유체로 사용한 초임계 반응의 결과를 나타내었다. 동일한 온도조건하에서 살펴보면 기상반응과 유사한 CO 전환율이 나타내었으나, CO_2 선택도는 기상반응에 비해 낮은 경향을 나타내었으나, 기상 및 초임계 두 반응 모두 CO 전환율이 증가할수록 CO_2 선택도는 증가함을 알 수 있었다. 즉, Fig. 2에서 알 수 있듯이, 기상반응에서의 경우 높은 CO 전환율을 나타내는 SiO_2에 담지시킨 촉매의 경우에는 CO_2 선택도도 매우 큰 결과를 나타내었다. 그러나 초임계 반응의 경우에는 기상 반응과 비교할 때 비슷한 CO 전환율에서 상대적으로 낮은 CO_2 선택도를 나타내었다. 또한 올레핀의 선택도를 살펴보면, 기상 반응에 비해 다소 높게 나타났는데, 이러한 이유는 기상 반응의 경우에는 촉매반응시 발생한 반응열에 의해 메탄화 반응을 촉진하여 메탄과 물(H_2O)을 생성하게 되는데, 생성된 H_2O와 CO와 결합하여 수성가스 전환반응을 촉진시키게 되므로 CO_2의 생성을 높이게 된다. 반면에, 초임계 반응의 경우에는 초임계 유체가 이러한 발생한 반응열을 빠르게 제거되어 메탄화 반응을 억제시켜 주며, 생성된 올레핀은 파라핀으로 2차 반응을 억제시켜 주어 CO_2의 생성을 낮추며 올레핀의 선택도를 높여 주는 역할을 하는 것으로 추측된다[5, 6].

3.4 반응온도에 따른 반응활성

Figure 3과 4에는 촉매의 비표면적 크기가 상이하게 다른 실리카 담체에 대해 동일한 20% Co를 함침한 촉매를 사용하여 기상 및 초임계반응을 실시하였으며, 반응온도의 영향을 고찰하였

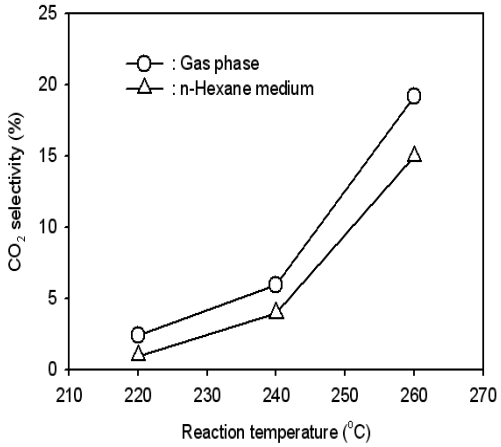

Fig. 2 Effect of reaction temperature on CO_2 selectivity in gas phase, n-hexane medium over 20% Co/SiO_2 catalyst (temperature: 260 ℃, pressure in gas phase, syngas flow rate: 50 sccm/g, syngas (H_2/CO) ratio = 2/1, pressure in n-hexane medium: 55 bar, solvent flow rate (n-hexane) = 1 cc/min)

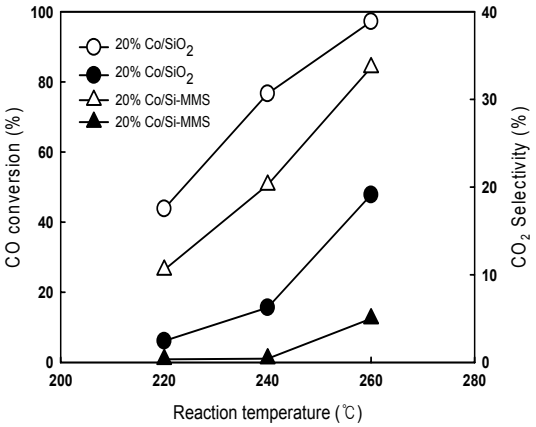

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the CO conversion and CO_2 selectivity under gas phase FT reaction: T = 220 - 260 ℃, P($CO+H_2$) = 20 bar and GHSV = 2000 ml/gcat.·h. [key: 20% Co/SiO_2 CO conversion(○), 20% Co/Si-MMS CO conversion(△), 20% Co/SiO_2 CO_2 selectivity(●) and 20% Co/Si-MMS CO_2 selectivity(▲)]

다. 즉, Fig. 3에 기상 반응의 결과를 나타내었으며, Fig. 4에는 초임계 반응의 결과를 나타내었

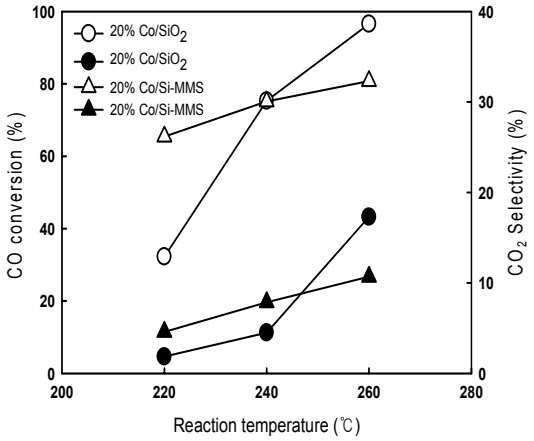

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the CO conversion and CO_2 selectivity under SCH phase FT reaction: T = 220 - 260 ℃, Ptotal = 55 bar, P($CO+H_2$) = 20 bar, Phexane = 35 bar and GHSV = 2000 ml/gcat.·h. [key: 20% Co/SiO_2 CO conversion(○), 20% Co/Si-MMS CO conversion(△), 20% Co/SiO_2, CO_2 selectivity(●) and 20% Co/Si-MMS CO_2 selectivity(▲)]

다. 이러한 반응결과를 살펴보면, 두 촉매의 경우 기상과 초임계 반응의 각 경우에 대해 CO 전환율은 크게 변화 없었으나, Si-MMS에 담지시킨 촉매의 경우에는 초임계 반응에서의 높은 CO 전환율을 나타내었다.

이러한 이유는 Si-MMS에 담지시킨 촉매의 경우, 기상 반응시 3.46 nm의 작은 세공크기에 담지된 Co 활성물질이 촉매 반응시 작은 세공에 기인하여 발열현상이 극부적으로 급격히 일어나 활성 금속들이 서로 뭉침 현상이 발생하여 CO 전환율이 떨어지는 것으로 추측된다[7, 8].

즉, 기상반응과 달리 초임계 반응에서는 촉매 반응시의 국부점에서 발열을 초임계 유체의 빠른 확산으로 인해 촉매 층으로부터 쉽게 제거할 수 있기 때문에 활성 금속들의 활성화가 잘 일어나 반응성이 증대하는 것으로 생각된다. 또한 Si-MMS에 담지시킨 촉매는 세공구조가 커서 활성금속들의 입자와 입자 사이의 넓은 간격으로 인해 기상 반응과 초임계 반응이 큰 차이를 나타내지 않았다.

또한 주요한 차이점으로는 두 촉매 모두 기상 반응에 비해 초임계 반응에서 올레핀의 선택도가 높게 나타났으며, CO_2 선택도는 낮은 경향을 보였다.

3.5 탄화수소의 생성물 분포

FT 반응은 촉매 표면에서의 단량체 (CH_2 group)의 일종의 사슬중합(radical polymerization) 반응으로 간주되는데, 탄화수소의 선택도는 사슬성장의 확률(chain growth probability)과 탄소 수(carbon number)로부터 계산된 통계적인 분포를 통해 다음과 같은 Eq. 1에 의해 계산된다.

$$W_n = n(1 - \alpha)^2\alpha^{n-1} \quad (1)$$

Wn는 n개의 탄소 원자를 포함하는 생성물의 중량 퍼센트를 나타내며, α는 사슬성장 반응이 일어날 확률을 나타낸다.

Figure 5에는 대표적인 예로서 사용한 촉매에 대해 초임계 반응에서의 탄화수소의 생성물 분포를 나타내었다.

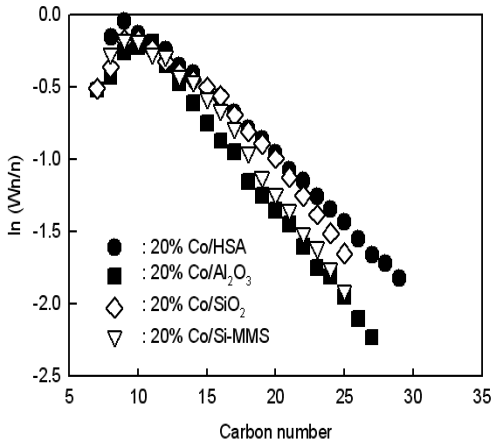

Fig. 5 Effect of catalyst type on the carbon number distribution at n-hexane medium (temperature: 260 ℃, syngas flow rate: 50 sccm/g, syngas (H_2/CO) ratio = 2/1, pressure in n-hexane medium: 55 bar, solvent flow rate (n-hexane) = 1 cc/min)

대표적인 특성값인 α값은 Eq. 1을 적용한 $\ln(W_n/n)$과 카본수(n)를 도식화한 Fig. 5에 의해 기울기와 절편으로부터 얻어지는데, 20% Co/Si-MMS 촉매의 경우에 기상 반응에서의 α값은 0.92이며, 초임계 반응의 경우에는 0.85를 나타내었다. 즉, 기상반응에 비해 초임계 반응에서 α값이 낮은 값을 나타내는데, 이는 초임계 유체를 사용하면 촉매층에 침적된 왁스(wax) 성분들이 쉽게 용해되기 때문에 α값이 낮아진 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 FT 합성의 대표적인 활성촉매 성분인 코발트를 여러 종류의 금속산화물 지지체에 담지시킨 촉매를 제조하여 합성가스로부터 기상반응과 노말 헥산을 용매로 추가로 주입한 초임계 반응의 FT 반응을 비교하였으며, 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

기상 반응 조건하에서는 촉매 종류에 따른 반응 활성인 CO 전환율은 20% Co/SiO_2 > 20% Co/Catapal B > 20% Co/HSA > 20% Co/Si-MMS > 20% Co/TiO_2의 결과를 나타내었다. 즉, 사용한 촉매중에서 20% Co/SiO_2 촉매가 가장 높은 활성을 보였는데, 이는 촉매의 환원성이 다른 4개의 촉매의 비해 99.9%로 월등히 높아 코발트의 Co_3O_4의 형태가 대부분 Co의 형태로 진행되었음을 알 수 있었다.

또한 동일한 촉매에서 초임계 반응과 기상 반응을 비교하였는데, 초임계 반응이 CO 전환율은 유사하나 상대적으로 낮은 CO_2 선택도를 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 전환되는 2차 반응을 억제시켜 주어 CO_2의 생성을 낮추며 올레핀의 선택도를 높여 주는 역할을 하는 것으로 추측된다.

참 고 문 헌

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.1692-1744
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," Applied Catal. A: General, 186, 1999, pp.129-144
3. Dry, M. E., "The Fischer–Tropsch Process: 1950–2000," Catal. Today, 71, 2002, pp.227-241
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.169-180
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.263-269
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.139-142
7. Fan, F., and Fujimoto, K., "Fischer–Tropsch Synthesis in Supercritical Fluid: Characteristics and Application," Appl. Catal. A. General, 186, 1999, pp.343-354
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.6369-6381