

비 표면적 큰 코발트계 담지촉매를 사용한 피셔-트롭스 반응에 의한 탄화수소의 제조에 관한 연구

김유성^{***} · 정순용^{*} · 정광은^{*} · 채호정^{*} · 이관영^{**} · 김철웅^{*†}

^{*}한국화학연구원 그린화학연구단 석유대체기술연구센터

^{**}고려대학교 화공생명공학과

(2009년 6월 28일 접수 ; 2009년 9월 1일 채택)

A Study on the Synthesis of Hydrocarbon by Fisher-Tropsch Synthesis over Cobalt Catalysts with High Surface Area Support

You-Sung Kim^{***} · Soon-Yong Jeong^{*} · Kwang-Eun Jeong^{*} · Ho-Jeong Chae^{*}
Kwan-Young Lee^{**} · Chul-Ung Kim^{*†}

^{*}*Petroleum Displacement Technology Research Center, Korea Research Institute of Chemical
Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea*

^{**}*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-1, Anam-dong,
Sungbuk-ku, Seoul 136-701, Korea*

(Received June 28, 2009 ; Accepted September 1, 2009)

Abstract : Fisher-Tropsch synthesis for the production of hydrocarbon from syngas was investigated on 20% cobalt-based catalysts (20% Co/HSA, 20% Co/Si-MMS), which were prepared by home-made supports with high surface areas such as high surface alumina (HSA) and silica mesopores molecular sieve (Si-MMS). In the gas phase reaction by syngas only, 20% Co/Si-MMS catalyst was shown in higher CO conversion and lower carbon dioxide formation than 20% Co/HSA, whereas the olefin selectivity was higher in 20% Co/HSA than in 20% Co/Si-MMS. In the effect of n-hexane added in syngas, the selectivities of C₅₊ and olefin were increased by comparing the supercritical phase reaction with the gas phase reaction in addition to reduce unexpected methane and carbon dioxide.

Keywords : Supercritical, Fischer-Tropsch, Cobalt Catalyst, Gas to Liquid, CO Hydrogenation

1. 서 론

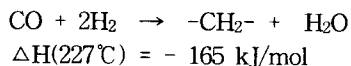
최근 들어 화석연료의 사용량이 급증함에

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 대체에너지의 기술개발 및 에너지원의 다원화

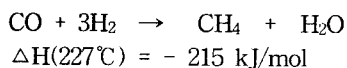
[†]주저자 (e-mail : cukim@kriech.ac.kr)

를 위한 노력이 적극적으로 이루어지고 있다. 특히, 대체원료로 천연가스를 이용한 합성석유의 제조기술 (Gas to liquid, GTL)에 많은 관심이 이루어지고 있는데, 핵심기술로는 피셔 트롭스 (Fischer-Tropsch, FT) 반응에 의한 탄화수소의 제조 및 얻어진 고비점의 왁스 성분을 적절한 연료유 범위로 크래킹하는 기술 (upgrading)이 있다. 이러한 FT 합성기술은 통상 철 또는 코발트 촉매를 사용하여, 온도 200 ~ 350°C, 반응압력 10 ~ 30 기압에서 수행하고 있다. 관련 반응들은 발열반응으로 이산화탄소와 수소에 의한 탄화수소의 연쇄반응을 포함하여, 부반응으로는 메탄형성 반응, 수성가스 전환 (WGS, water gas shift) 반응 및 카본형성 (Boudouard) 반응이 일어나 다음과 같이 이산화탄소의 손실과 이산화탄소가 생성된다[3,4].

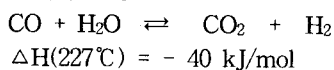
연쇄 반응



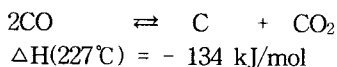
메탄 형성 반응



수성가스 전환 반응



카본 형성 반응



FT 반응에 적용되는 대표적인 촉매반응기로는 고정층 반응기가 적용되고 있다. 반응기의 구조가 간단하며, 스케일 업(scale-up)이 쉬운 장점이 있으나, 촉매 기공에서의 확산제어 및 고비점 성분의 침적에 의한 촉매의 비활성화 등의 문제가 된다. 따라서 이에 관한 다양한 반응 기술이 연구되고 있다. 대표적인 한 예로 FT 반응에서 생성되는 한 성분인 노말헥산을 초임계 유체로 사용한 초임계반응이 적용되고 있다. 이러한 초임계 유체는 기체와 액체와 달리 낮은 점도, 낮은 표면장력, 높은 확산계수, 물질 및 열전달의 용이성, 높은 용해력 등의 특성을 가지고 있다. 따라서 초임계 유체를 사용한 FT 반응의 경우에 기존의 기상 고정층 반응기와는 달리 열 제어가 용이하며, 특히, 고비점 왁스 성분이 촉매표면을 덮어 반응활성을

저하시키는 문제를 초임계 유체에 의한 용해 작용에 의해 해결할 수 있는 장점이 있다 [5-8].

FT 합성반응에 사용되는 대표적인 촉매의 활성물질로는 니켈, 철, 코발트, 루테튬 등이 알려져 있다. 철계 촉매는 가격은 저렴하나 수성 가스 전환반응에 의한 부반응물인 이산화탄소의 생성이 증가한다. 니켈의 경우에는 메탄화 반응의 선택성이 너무 크며, 루테튬은 가격이 고가인 문제점이 있어 적절한 가격과 반응활성을 가진 코발트 계열의 촉매가 주로 사용되고 있다. 따라서 액체연료나 왁스의 생산을 늘리고 CO 전환율을 향상시키기 위해 이 촉매에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 통상적으로 고 표면적을 가진 적절한 지지체 (알루미나, 실리카, 티타니아 등)에 잘 분산시켜 사용하고 있다. 즉, 지지체인 담체들은 활성금속의 분산상태를 증가시키고 고온에서의 소결 (sintering)을 방지시키는 역할을 하며, 담체의 세공구조는 담지된 코발트의 입자크기를 조절하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[3,4].

따라서 비표면적 및 세공크기를 적절히 조절된 담체의 제조를 통해 불균일계 촉매를 설계하는 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구팀에서도 고 표면적의 실리카와 알루미나계 담체를 제조하는 다양한 연구를 수행해 왔고, 이러한 고 표면적을 가진 담체를 FT 반응에 적용하는 것은 매우 흥미로운 일로 생각된다. 즉, 일반적으로 사용되는 실리카 및 알루미나 담체에 금속을 함침한 경우 보다 고 표면적의 실리카와 알루미나계 담체에 금속을 함침한 경우에 금속의 양이 더 증가할 것으로 보인다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 고 표면적을 가진 담체로 알루미나와 실리카계열의 담체를 선정하였다. 알루미나 담체는 알루미늄 이소 프로폭사이드 (aluminum isopropoxide), 아세트산 및 2-프로판올을 사용한 졸-겔 반응에 의해 제조하였다. 실리카 담체는 불화 실리카와 양이온 계면활성제를 사용하여 비 표면적인 1000 m²/g을 보였고, 세공크기는 10 nm 이하인 담체를 제조하여 FT 반응에 적용가능성을 검토하였다 [9,10]. 일반적으로 세공이 큰 담체에 코발트를 담지시킨 경우에는 코발트의 활성금속 크기가 더 커져 반응 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 또한 담체의 세공 크기가 크면 여기에 포함된 코발트의 환원이 더 쉽게 일어나 코발

트 분산도를 증가시킨다. 이와 반대로, 세공구조가 좁은 분포를 가진 메조세공을 가진 담체로부터 제조한 촉매는 코발트입자의 소결을 방지하는 특성을 보인다[2].

본 연구에서는 이러한 자체 제조한 고표면적의 실리카 및 알루미늄계 담체를 사용하여 20% 코발트를 함침한 함침촉매를 제조하였고, 고정층 반응기를 사용한 기상반응과 노말렉산을 기상반응에 추가한 형태에 관한 FT 반응 특성을 비교·검토하였다.

2. 실험

2.1 촉매 제조

촉매 제조에 사용한 지지체는 비표면적과 세공구조가 다른 알루미늄과 실리카이고, 본 연구팀이 개발한 제조방법에 따라 이러한 담체를 직접 제조하여 사용하였다. 즉, 기 발표한 고표면적 알루미늄 (high surface alumina, HSA)[9] 및 실리카계 메조세공체인 Si-MMS (silica mesopores molecular sieve)이다[10]. 전자는 알루미늄 이소 프로폭사이드, 아세트산 및 2-프로판올을 사용하여 졸-겔 반응에 의해 제조하였으며, 후자는 불화실리카와 양이온계면활성제를 사용하여 제조하였는데, 불화 실리카는 48 wt% 불산(HF)과 흙드 실리카 (fumed silica, surface area = 390 m²/g, Sigma-Aldrich 99.0%)에 증류수를 혼합하여 제조하였으며, 계면활성제는 CTAB (C₁₉H₄₂BrN, Sigma-Aldrich 99.0%)를 사용하였다.

위의 두 지지체에 20 wt% 코발트를 담지시키기 위해 함침방법을 사용하였다. 먼저 전구체 (precursor)인 질산코발트 (cobalt nitrate, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Samchun, 순도 97.0%)를 에탄올 (Samchun, 순도 99.9%)에 녹인 후, 담체에 주입하여 실온에서 12hr 동안 잘 혼합하고, 70℃까지 온도를 올리면서 용매인 에탄올을 완전히 제거하였다. 또한 100℃로 유지한 오븐에 12hr 동안 1차 건조시킨 후, 400℃에서 5시간 동안 공기 분위기하에서 소성시켜 20 wt% 코발트가 담지된 촉매를 제조하였고, 이를 20% Co/HSA 및 20% Co/Si-MMS로 명명하였다.

2.2 촉매 특성 분석

촉매의 특성 분석을 위해 BET (Brunauer-

Emmett-Teller) 분석, TPR (Temperature-programmed reduction) 분석, XRD (X-ray diffraction) 분석, H₂-Chemisorption 및 O₂-Titration 분석을 실시하였다. BET 표면적 측정은 Tristar 3000 장치를 사용하였고, 담체 및 촉매 약 0.1g을 충전하여 300℃에서 5hr 동안 진공상태에서 전처리과정을 거친 후, 질소흡착을 실시하여 비표면적, 세공 부피 및 평균입자 크기를 측정하였다.

촉매의 환원 정도는 TPR (BEL-CAT-B) 장치를 사용하여 분석하였다. 촉매 0.05g를 수정관 (quartz tube) 반응기에 넣고, 300℃에서 50 ml/min He을 1hr 동안 흘려주어 세공 내에 존재하는 수분 및 흡착된 기체를 제거하였다. 이어서 상온으로 온도를 내려 5% H₂/Ar를 30 ml/min의 유량으로 흘려주면서 900℃까지 10℃/min으로 승온시키면서 각 온도에서 시료가 환원되어 소모되는 수소 양은 열전도도 검출기 (Thermal conductivity detector, TCD)에 의해 측정하였다. 촉매의 결정구조와 분산도는 X-ray 회절 분석기 (Rigaku사의 D/Max-III B)를 사용하였고, 촉매를 먼저 유리판 (glass slide) 위에 고정시키고, 40KV, 40mA의 Cu-Kα 발광체 (λ = 1.5415 Å)와 Ni 필터를 사용하여 측정하였다. 또한 Co₃O₄의 결정크기는 Co₃O₄의 가장 큰 피크인 2θ = 36.8°에서 회절 피크로부터 Scherrer 식을 사용하여 계산하였다.

마지막으로 환원정도 (reduction degree)는 수소 화학흡착 (Micromeritics ASAP 2020C)에 의해 측정하였다. 먼저 촉매를 주입하여 400℃에서 40분간 고 진공하에서 불순물을 제거시키고, 이어서 수소를 주입하여 400℃에서 6hr 동안 환원시킨 후, 100℃까지 온도를 낮추고 수소를 주입하면서 흡착된 양을 측정하였다. 즉, 첫 번째 등온선 (isotherm)을 얻고 재차 진공 및 화학흡착 (chemisorption)을 통하여 두 번째 등온선을 얻어 두 등온선의 차이를 이용하고, H₂/Co 흡착 양관계수를 2로 가정하여, 기체의 화학흡착량을 계산하였다. 코발트의 환원 정도는 동일한 장비를 사용하여 400℃에서 환원된 샘플의 O₂ 적정에 의해 측정하였고, Co₃O₄가 모두 Co 금속으로 전환된다는 가정하에 계산하였다.

2.3 촉매 반응활성 실험

촉매 반응활성 실험은 고정층 고압 반응시스

템 (반응기 재질: SUS 304, 외경 1/2", 길이 35.5cm)을 사용하여 수행하였고, 혼합가스 물비 ($H_2/CO = 2$)에 5% Ar 가스가 포함된 조성으로 구성되어 있다. 촉매는 반응 직전에 환원시켰는데, 반응기에 촉매를 충전하고 10 ml/min의 유량으로 10% H_2/Ar 를 주입하여 400°C 온도에서 24시간동안 유지시켰다. 표준반응조건은 혼합가스를 주입한 기상반응으로 반응온도와 공간속도 (GHSV)는 각각 260°C, 2000 ml/g_{cat}·hr이며, 반응압력은 20bar이다. 노말핵산을 사용한 용매의 주입영향을 고찰하기 위해, 반응기 전단에 예열혼합기를 설치하여 150°C로 일정하게 유지시킨 상태에서 혼합가스와 핵산을 균일하게 혼합시켰고, 혼합가스/노말핵산 = 3 mol/mol로 혼합시켜 반응기의 총 압력은 55bar에서 실험을 수행하였다. 반응가스는 반응기 상부로 주입되어 고정층 촉매반응기를 거쳐 왁스 분리기 (wax trap)에서 고비점의 성분을 분리한 후, BPR (back pressure regulator)을 거쳐 5°C로 유지된 냉각관에서 물 및 저비점의 액상물질을 분리하였다. 생성물의 분석은 FID (flame ionization detector)와 TCD가 부착된 가스크로마토그래피 (gas chromatography, GC, 도남 GC GS-6200)를 사용하였고, FID는 모세관 컬럼 (Capillary GS - Gaspro, 0.32mm ID x 15m H)을 장착하여 탄화수소 ($C_1 - C_{10}$)를 분석하였다. TCD는 충전컬럼 (packed carbosphere, 1/8" ID x 6m)을 사용하여 기체 성분 (H_2 , Ar, CO, CH_4 및 CO_2)을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조한 담체 및 촉매의 특성 분석

Fig. 1에는 사용한 두 종류의 담체에 20wt% 코발트를 각각 담지한 촉매인 20% Co/Si-MMS와 20% Co/HSA에 관한 XRD 분석결과를 나타내었다. 각 특성 피크를 살펴보면, Co_3O_4 피크가 뚜렷이 잘 나타나 코발트 금속이 잘 담지됨을 알 수 있었다. 또한 20% Co/HSA 촉매가 20% Co/Si-MMS 촉매에 비해 금속산화물인 Co_3O_4 의 특성피크 크기가 더 크게 나타났는데, 이는 알루미늄에 담지된 촉매가 결정성에 더 커서 입자크기가 상대적으로 큰 것을 알 수 있었다.

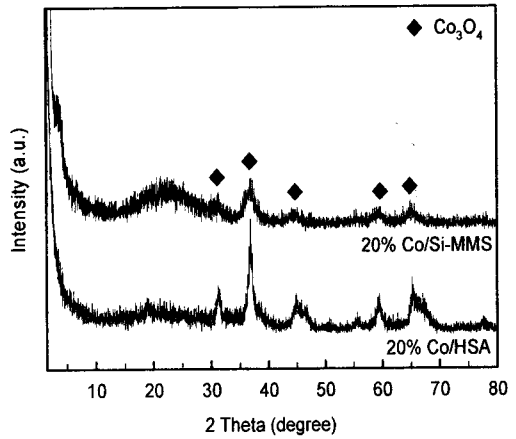


Fig. 1. XRD patterns of catalysts used (20wt% Co/HSA and 20wt% Co/Si-MMS).

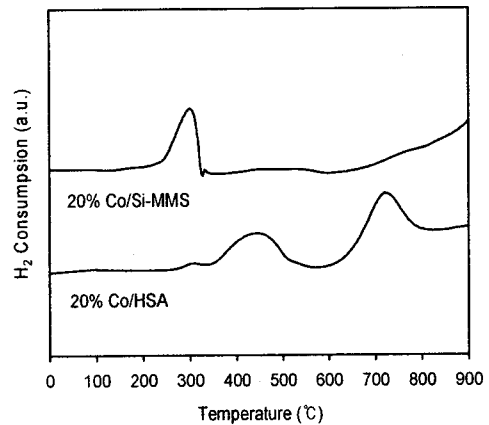


Fig. 2. H_2 -TPR profiles of catalysts used (20wt% Co/HSA and 20wt% Co/Si-MMS).

Fig. 2에는 촉매의 환원정도를 알아보기 위해 H_2 -TPR 분석결과를 나타내었다. 코발트 촉매의 경우에는 $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$ 의 환원 단계를 거쳐 금속상태로 반응활성을 나타낸다. Si-MMS에 코발트를 담지한 촉매 (20% Co/Si-MMS)의 경우에는 320°C에서 코발트 산화물 (Co_3O_4)이 대부분 환원되어 많은 질량 감소를 나타내는 것을 알 수 있었다. 알루미늄에 코발트를 담지한 촉매 (20% Co/HSA)에서는

350~500°C 및 650~800°C의 두 단계를 거쳐 환원이 이루어짐을 알 수 있었고, 첫 번째 단계는 코발트 산화물인 Co_3O_4 가 CoO 의 형태로 변화되는 단계이며, 두 번째 단계는 CoO 형태에서 Co^0 의 형태로 환원이 진행됨을 알 수 있었다. 일반적으로 촉매의 환원성은 촉매의 세공크기 단계이존하는데, 통상 촉매의 세공크기가 크면 환원성이 증가하는 경향을 보이고[11,12], 세공크기가 큰 20% Co/HSA 촉매가 20% Co/Si-MMS에 비해 환원정도가 증가한 결과를 나타내었다 (Table 1).

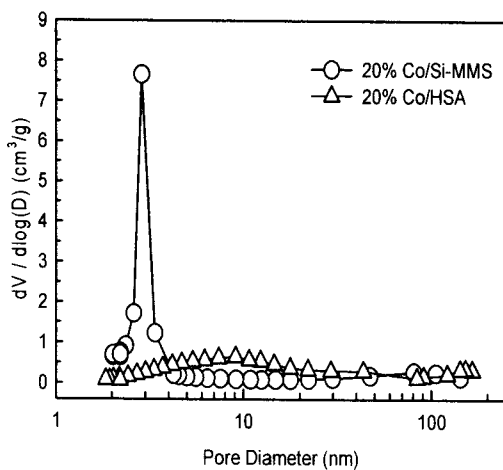


Fig. 3. Pore size distribution of used catalysts (20wt% Co/HSA and 20wt% Co/Si-MMS).

또한 BET 측정결과는 Table 1과 Fig. 3에 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 10~30nm로 세공크기가 크며, 세공분포도 넓은 형태를 나타내었다. 반면에, 20% Co/Si-MMS 촉매는 3nm로 매우 작으며 균일한 형태를 나타내었다.

3.2 기상반응 조건하에서 반응활성에 관한 반응온도의 영향

Fig. 4~6에는 촉매로 20% Co/HSA와 20% Co/Si-MMS를 사용하여 기상반응 조건하에서 반응활성에 관한 반응온도의 영향을 나타내었다. FT 반응에서 반응 상 (phase)은 통상 반응기에 주입하는 유체를 기준으로 구분한다. 기상반응은 주로 가스 상태인 혼합가스를 촉매반응기에 주입하여 반응압력을 2.0 MPa 으로 유지하여 반응을 수행한다[13-15]. 즉, 기상 FT 반응에서 반응압력이 2.0 MPa 이상에서는 반응활성이 거의 유사한 경향을 보여서 본 연구에서는 반응압력은 2.0 MPa로 일정하게 고정하였다. Fig. 4에는 CO 전환율과 CO_2 선택도에 관한 반응온도의 영향을 나타내었다. 사용한 두 촉매 모두에서 반응온도가 증가함에 따라 CO 전환율은 거의 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으나, CO_2 선택도는 반응온도 240°C를 기점으로 그 이상에서 급격하게 증가하는 경향을 나타내었다. 동일한 온도에서 CO 전환율은

Table 1. Physicochemical properties of cobalt supported catalysts

Catalyst	BET surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Average pore size (nm)	XRD crystallite size (nm) ^a	Reduction degree (%) ^b	Density
20wt.% Co/Si-MMS	696.1	0.60	3.46	5.32	30.12	0.51
20wt.% Co/HSA	267.0	0.66	12.33	17.00	55.80	0.31

^a Scherrer's equation

^b The degree of reduction(%) was determined by the following equation ; [the amount of O_2 consumption (mmol O_2 ; $3\text{Co} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4$)] / [the theoretical amount of H_2 consumption with the assumption of fully reduced cobalt oxides (mmol H_2 ; $\text{Co}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co} + 4\text{H}_2\text{O}$)]

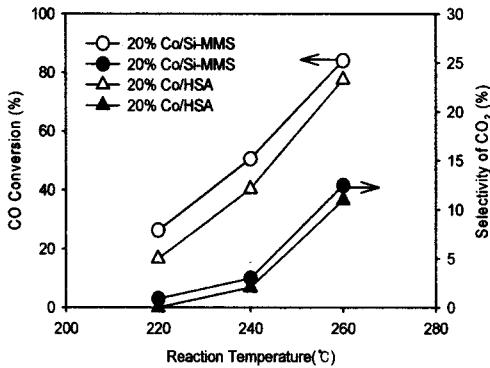


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the CO conversion and CO₂ selectivity under gas phase FT reaction.

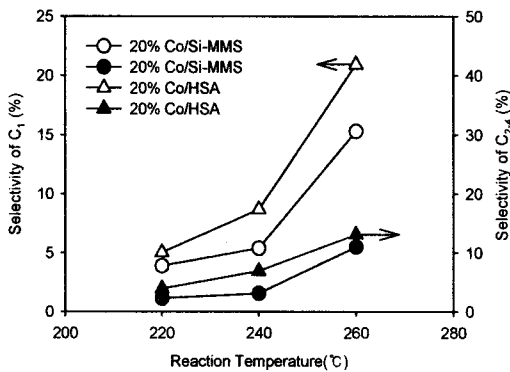


Fig. 5. Effect of reaction temperature on the selectivities of C₁ and C₂₋₄ under gas phase FT reaction.

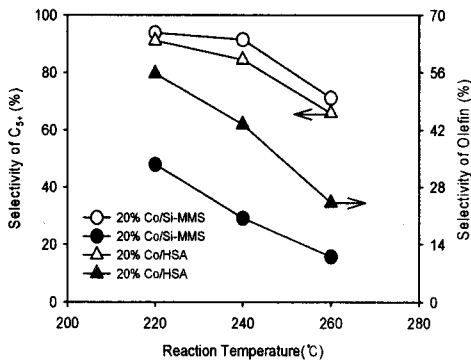


Fig. 6. Effect of reaction temperature on the selectivities of C₅₊ and O/O+P under gas phase FT reaction.

20% Co/Si-MMS 촉매가 20% Co/HSA에 비해 상대적으로 큰 값을 나타내었으며, CO₂ 선택도는 두 촉매에 대해 거의 유사한 결과를 나타내었다. 또한 메탄 및 C₂₋₄의 선택도에 관한 반응온도의 영향은 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4의 결과와 마찬가지로 반응온도가 증가함에 따라 메탄 및 C₂₋₄의 선택도가 증가하는 경향을 나타내었으나, 담체가 다른 두 종류의 촉매에 관해서는 20% Co/HSA 촉매의 메탄 및 C₂₋₄의 선택도가 20% Co/Si-MMS 촉매에 비해 상대적으로 큰 값을 나타내었다. 즉, FT 합성에 의해 가능한 한 고비점 성분이 C₅₊ 이상의 탄화수소를 제조하는 것이 유리함으로(Fig. 6), 이러한 관점에서는 20% Co/Si-MMS 촉매가 더 양호한 성능을 보였다. 이는 비 표면적이 크고 세공 크기가 작은 20% Co/Si-MMS 촉매가 20% Co/HSA 촉매에 비해 부반응물인 메탄 및 저비점 탄화수소의 생성을 억제시킬 수 있는 특성을 가지는 것으로 판단된다.

또한 Fig. 6에는 올레핀 선택도에 관한 반응온도의 영향을 나타내었다. 탄화수소의 분포인 올레핀의 선택도는 얻어진 탄화수소의 물성인 세탄가 등에 영향을 미친다. 일반적으로 올레핀 선택도 (Olefin / (Olefin + Paraffin))는 GC의 FID 분석에 의해 C₂에서 C₄영역에서 올레핀과 파라핀의 각 피크를 명명하여 이를 토대로 계산하였다. 즉, 이 영역에서 계산한 값은 실제로 C₅₊ 이상의 탄화수소에서 거의 일치하는 경향으로 본 연구에서도 이러한 방법을 적용하여 계산하였다[11,12]. 사용한 두 촉매를 비교하면, Si-MMS의 담체를 사용한 20% Co/Si-MMS 촉매의 경우가 동일한 온도에서 파라핀 함량이 10 ~ 20% 정도 많이 포함된 탄화수소를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 즉, 알루미늄 담체인 HSA에 비해 매우 크며, 세공크기가 작아 일 단계로 형성된 올레핀 성분이 파라핀 형태로 전이가 쉽게 일어나는데 기인한 것으로 판단된다.

3.3 hexan 주입조건하에서 반응활성에 관한 반응온도의 영향

Fig. 7 ~ 9에는 용매로 노말헥산을 혼합가스와 동시에 주입하여 반응활성에 관한 반응온도의 영향을 나타내었다. 반응기로 주입할 때 용매인 노말헥산을 혼합가스와 동시에 주입하기

때문에 기상반응의 조건에서 용매를 추가로 주입시 영향을 고찰하기 위한 실험을 수행하였다. FT 반응에서 초임계 유체로 노말헥산을 혼합가스와 동시에 주입하여 사용하며, 노말헥산의 임계 온도와 압력은 각각 234.2°C, 2.98 MPa이다. 따라서 초임계 유체를 사용하여 FT 반응의 특성을 고찰할 때, 반응온도와 압력은 기상반응의 압력인 2.0 MPa를 고려하여 노말헥산의 초임계 온도와 압력이상인 240°C, 5.5 MPa이상의 조건에서 실험을 수행하였다[11-13]. 그러나 실제로 FT 반응은 반응물과 생성물을 모두 탄화수소로 구성된 다성분계 혼합물물 위에 제시한 반응온도 및 압력에서 실제 열역학적으로 반응조건이 초임계상태인지를 판단하는 것은 매우 어려운 일이다. 따라서 노말헥산을 주입하는 영향은 단지 반응매체가 초임계 상태임을 의미하며, 실제로는 용매로 노말헥산을 주입함에 따라 용매 첨가 효과로 언급하는 것이 좀 더 타당할 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 노말헥산의 주입영향을 고찰하기 위해 반응온도는 노말헥산의 초임계 조건을 기준으로 이 온도보다 약간 낮거나 높은 온도범위 (220 ~ 260 °C)로 변화시켜 실험을 수행하였다.

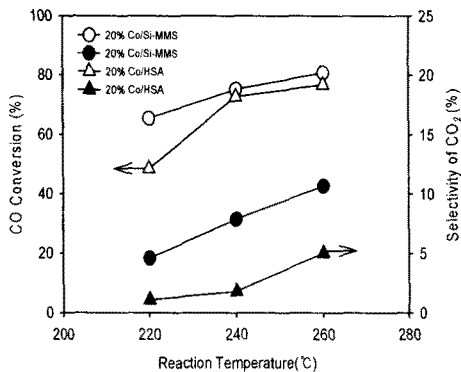


Fig. 7. Effect of reaction temperature on the CO conversion and CO₂ selectivity under SCH phase FT reaction.

Fig. 7에는 사용한 두 촉매에 관해 노말헥산을 주입하여 압력을 5.5 MPa로 일정하게 유지한 조건하에서 CO 전환율과 CO₂ 선택도를 나타내었다. 두 촉매 모두 반응온도가 증가함에 따라 CO 전환율과 CO₂ 선택도는 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 20% Co/HSA 촉매는 240°C 온도를 기점으로 CO 전환율은 거의 유

사한 결과를 나타낸 반면, CO₂ 선택도는 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 동일한 온도에서 CO 전환율과 CO₂ 선택도는 20% Co/Si-MMS 촉매의 경우가 20% Co/HSA 촉매에 비해 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 기상반응의 결과와 비교할 때, CO 전환율이 220°C에서도 매우 큰 값을 나타내었다. 즉, 20% Co/Si-MMS 촉매의 경우에는 CO 전환율이 26.39%인데 반해, 노말헥산을 주입한 경우에는 65.43%로 증가하는 경향을 보였다. 20% Co/HSA 촉매의 경우에는 CO 전환율이 16.64%인데 반해 노말헥산을 주입한 경우에는 48.53%로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 8에는 노말헥산을 주입하여 압력을 5.5 MPa로 유지한 조건하에서 메탄 및 C₂₋₄의 선택도에 관한 반응온도의 영향을 나타내었다. 이러한 결과도 Fig. 4의 결과와 마찬가지로 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였고, 담체가 다른 두 종류의 촉매에 관해 메탄 및 C₂₋₄의 선택도도 CO₂ 생성량과 유사하게 20% Co/SiMMS 촉매가 20% Co/HSA 촉매에 비해 상대적으로 큰 값을 보였다. 동일한 온도에서 FT 반응의 부반응물인 CO₂ 및 메탄의 선택도는 20% Co/HSA 촉매를 사용할 때 감소될 수 있어 노말헥산이 주입되는 초임계와 유사한 조건하에서 담체의 특성이 반응에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

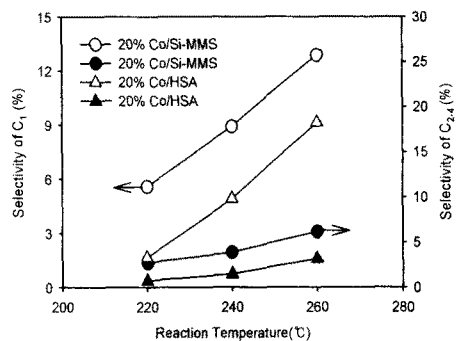


Fig. 8. Effect of reaction temperature on the selectivities of C₁ and C₂₋₄ under SCH phase FT reaction.

Fig. 9에는 노말헥산을 주입하여 압력을 5.5 MPa로 유지한 조건하에서 C₅₊ 및 올레핀의 선택도에 관한 반응온도의 영향을 나타내었다. C₅₊ 선택도는 20% Co/HSA 촉매가 20%

Co/Si-MMS 촉매에 비해 상대적으로 큰 값을 보였다. 이는 기상반응의 결과 (Fig. 6)와는 반대의 경향을 보인다. 또한 탄화수소의 분포인 올레핀의 선택도 (Olefin/ (Olefin + Paraffin))는 Si-MMS의 담체를 사용할 때 HSA 담체의 경우에 비해 낮출 수 있어 파라핀의 선택도가 큰 탄화수소 화합물을 제조하는데 유리함을 알 수 있었다. 이러한 이유는 담체의 특성인 균일한 육면체 (hexangol) 구조의 매우 작은 세공크기를 가지는 담체에 20% Co를 담지한 촉매로 기상반응에서는 반응열에 의해 열 방출이 쉽지 않아 촉매층에서 열축적 (hot spot) 등이 일어나 비활성화를 촉진시키는 것으로 생각된다. 그러나 노말렉산을 주입한 경우에는 촉매층에서의 발열을 쉽게 제거 할 수 있어, CO₂ 발생을 억제시키고 올레핀 선택도를 증가키는 것을 알 수 있었다[7,10]. 이러한 이유는 세공내의 촉매 활성점에서 반응이 일어날 때 용매인 노말렉산의 작용에 의해 발열을 억제시킬 수 있어 부반응물인 메탄 및 CO₂를 적게 생성시키며, 생성된 올레핀계의 탄화수소를 촉매의 세공 밖으로 확산시켜 파라핀으로 전이를 억제시키는 작용에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 노말렉산의 초임계 조건보다 낮은 온도에서도 CO 전환율이 높게 나타나는데, 이러한 조건은 노말렉산이 초임계 상태는 아니지만 촉매층에 덮인 고비점의 탄화수소인 왁스성분을 제거시키는 작용에 기인하는 것으로 생각된다[11]. 이러한 결과로 볼 때 촉매의 지지체의 세공특성 및 비표면적 등의 담체의 물리적인 특성은 FT 반응의 활성에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

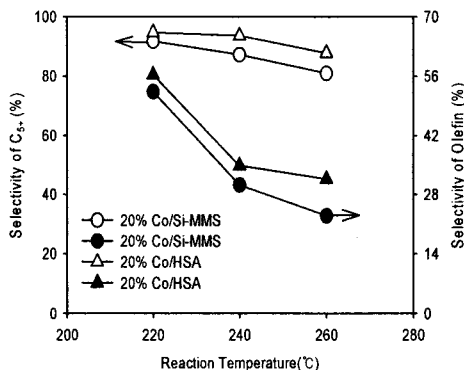


Fig. 9. Effect of reaction temperature on the selectivities of C₅₊ and O/O+P under SCH phase FT reaction.

4. 결론

본 연구는 기존에 알려진 담체보다 비표면적 및 세공크기가 다른 알루미늄 및 실리카 담체를 먼저 제조하고, 여기에 20% 코발트를 함침한 촉매를 제조하여 기상 및 노말렉산의 첨가한 FT 반응의 주요 반응특성을 비교하였다. 제조한 두 촉매로는 고표면적 알루미늄 담체를 사용한 알루미늄 촉매 (20% Co/HSA)의 경우에는 비표면적이 267 m²/g 이며, 제조 세공체 담체를 사용한 실리카 촉매 (20% Si-MMS)는 담체는 비표면적이 691.1 m²/g 이었다.

혼합가스만을 사용한 기상반응조건하에서 FT 반응 활성인 CO 전환율 및 CO₂ 선택도는 두 촉매 모두 반응온도에 따라 증가하는 경향을 보였다. 동일한 온도에서 CO 전환율은 실리카 담체인 20% Co/Si-MMS 촉매가 알루미늄 담체인 20% Co/HSA에 비해 상대적으로 큰 값을 보였으나, CO₂ 선택도는 반대의 경향을 보였다. 또한 용매로 노말렉산의 주입영향을 고찰하기 위해 혼합가스와 렉산을 동시에 주입하여 반응압력을 5.5 MPa로 유지한 경우, 기상반응에 비해 부반응물인 CO₂ 및 메탄의 선택도를 낮출 수 있었고, C₅₊ 및 올레핀 선택도는 기상반응에 비해 촉매종류와 관계없이 증가하였다.

참고문헌

1. A. Y. Khodakov, W. Chu, and P. Fongarland, Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels, *Chem. Rev.*, **107**, 1692 (2007).
2. H. Y. Ju, M. K. Lee and D. W. Park, Catalytic Performance of Ionic Liquids for the Cycloaddition of Carbon Dioxide and Butyl Glycidyl Ether, *J. of the Korean Oil Chemists' Soc.*, **25(4)**, 469 (2008).
3. R. Oukaci, A. H. Singleton and J. G. Goodwin, Comparison of Patented Co F-T Catalysts Using Fixed-bed and Slurry Bubble Column Reactors, *Appl. Catal. A. General*, **186**, 129 (1999).
4. M. E. Dry, The Fischer - Tropsch

- Process: 1950 - 2000, *Catal. Today*, **71**, 227 (2002).
5. W. Linghu, X. Li, K. Asami and K. Fujimoto, Supercritical Phase Fischer - Tropsch Synthesis Over Cobalt Catalyst, *Fuel Processing Technology*, **85**, 1121 (2004).
 6. X. Liu, W. Linghu, X. Li, K. Asami and K. Fujimoto, Effects of Solvent on Fischer - Tropsch Synthesis, *Appl. Catal. A. General*, **303**, 251 (2006).
 7. N. O. Elbashir and C. B. Roberts, Enhanced Incorporation of α -Olefins in the Fischer-Tropsch Synthesis Chain-Growth Process over an Alumina-Supported Cobalt Catalyst in Near-Critical and Supercritical Hexane Media, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 505 (2005).
 8. 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**, 169 (2005).
 9. S. M. Kim, Y. J. Lee, J. W. Bae and H. S. Pordar, and K. W. Jun, Synthesis and Characterization of a Highly Active Alumina Catalyst for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether, *Appl. Catal. A. General*, **348**, 113 (2008).
 10. S. Y. Jeong, J. K. Suh, J. M. Lee and O. Y. Kwon, Preparation of Silica-Based Mesoporous Materials from Fluorosilicon Compounds: Gelation of H_2SiF_6 in Ammonia Surfactant Solution, *J. of Colloid and Interface Science*, **192**, 156 (1997).
 11. S. Storsaeter, B. Totdal, J. C. Walmsley, B. S. Tanem and A. Holmen, Characterization of Alumina-, Silica-, and Titania-supported Cobalt Fischer - Tropsch Catalysts, *J. Catal.*, **236**, 139 (2005).
 12. X. Huang and C. B. Roberts, Selective Fischer - Tropsch Synthesis over an Al_2O_3 Supported Cobalt Catalyst in Supercritical Hexane, *Fuel Processing Technology*, **83**, 81 (2003).
 13. L. Fan and K. Fujimoto, Fischer - Tropsch Synthesis in Supercritical Fluid: Characteristics and Application, *Appl. Catal. A. General*, **186**, 343 (1999).
 14. X. Huang, N. O. Elbashir and C. B. Roberts, Supercritical Solvent Effects on Hydrocarbon Product Distributions from Fischer - Tropsch Synthesis over an Alumina-Supported Cobalt Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 6369 (2004).
 15. H. R. Khakdaman and K. Sadaghiani, Separation of Catalyst Particles and Wax from Effluent of a Fischer-Tropsch Slurry Reactor Using Supercritical Hexane, *Chemical Engineering Research and Design*, **85**, 263 (2007).
 16. H. Xiong, Y. Zhang, K. Liew and J. Li, Ruthenium promotion of Co/SBA-15 Catalysts with High Cobalt Loading for Fischer - Tropsch Synthesis, *Fuel Processing Technology*, **90**, 237 (2009).