

합성가스에서 경질올레핀 제조를 위한 피셔-트로프시 반응용 구형 철-알루미나 촉매 합성

이동준 · 정광덕 · 유계상^{*,†}

한국과학기술연구원 청정에너지센터, *서울산업대학교 화학공학과
(2010년 2월 12일 접수, 2010년 3월 2일 채택)

Preparation of Fe/Al₂O₃ Granules for Conversion of Syngas to Light Olefins by Fischer-Tropsch Reaction

Dongjoon Lee, Kwang Deog Jung, and Kye Sang Yoo^{*,†}

Clean Energy Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received February 12, 2010; Accepted March 2, 2010)

합성가스에서 경질 올레핀을 합성하는 Fischer-Tropsch 반응을 위하여 다양한 조성을 가지는 구형 철-알루미나 촉매를 졸-겔 오일법으로 합성하였다. 합성된 구형 촉매를 이용하여 다양한 특성분석 및 반응성능을 측정하였다. 촉매의 비표면적은 철의 비율이 증가할수록 감소하였고, CO 전환율은 Al/Fe비가 1.5인 촉매가 가장 우수하였다. 올레핀 선택도는 Al/Fe비에 영향을 받지 않았다. 함침법을 이용하여 K를 첨가한 경우 반응특성에 영향을 주었다. 첨가한 K의 농도가 증가할수록 초기 CO 전환율과 올레핀 선택도는 향상됐지만 촉매의 활성도는 급격히 감소하였다.

Fe/Al₂O₃ granules with various compositions were prepared by combining sol-gel with oil drop method for Fischer-Tropsch reaction to produce light olefin from synthesis gas. The granules was characterized and employed as a catalyst in the reaction. The surface area of granules was decreased with increasing Fe concentration. Especially, granule with 1.5 of Al/Fe ratios showed the highest CO conversion. However, the olefin selectivity was hardly affected by Al/Fe ratio. K concentration of granule gave a significant effect on catalytic performance. Initial CO conversion and olefin selectivity were increased with K concentration. However, the catalyst with higher K concentration was deactivated rapidly.

Keywords: Fe/Al₂O₃ granule, Fischer-Tropsch, light olefin

1. 서 론

최근 유가의 상승으로 인하여 석유화학 제품의 가격이 급격히 상승하고 있다. 특히 원유를 기반으로 생산되는 각종 석유화학 제품의 생산을 새로운 원료로 대체하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 Fischer-Tropsch (FT) 반응은 천연가스, 석탄 및 바이오매스를 액체 연료나 화학제품으로 만들 수 있는 공정으로 주목을 받고 있다[1]. 촉매반응공정에서 가장 중요한 기술 중에 하나인 촉매개발은 FT반응에서도 핵심 기술 중에 하나이다. 특히, 철 계 촉매는 낮은 가격과 높은 반응성 때문에 꾸준히 연구되고 있다[2,3]. 하지만 순수한 철 촉매의 경우 반응활성, 안정성 및 선택성을 고려해 볼 때 상용 FT 반응촉매로 적합하지 않다. 이와 같은 단점을 극복하기 위하여 K₂O, CuO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 등과 결합하여 우수한 성능의 촉매를 개발하는데 적용하였다[4-7].

FT 반응을 효과적으로 사용하기 위해서는 반응기의 선택이 중요하

다. 특히 슬러리 반응기는 기존에 사용되고 있는 다중 관형 반응기에 비해 초기 투자비가 적을 뿐만 아니라 장기 운전이 가능하며, 촉매 소모량 및 압력강하가 적은 편이다[8,9]. 하지만 슬러리 반응기에서는 빠른 회전에 의해 촉매가 쉽게 마모되는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해서는 물리적 강도가 우수한 촉매의 개발이 필요하다[10-12]. 또한 크기가 일정한 구형촉매를 사용할 경우 반응기 설계 시 보다 정확한 운전조건을 제공할 수 있다.

최근 본 연구팀은 졸-겔법과 oil-drop법을 결합하여 기계적 강도가 우수한 구형 촉매입자(Fe/Al₂O₃)를 제조하고 이를 FT 반응에 적용하였다[13]. 이를 통해 최적의 촉매 합성 및 전처리 조건을 확립하였다. 본 연구에서는 구형 촉매입자의 조성을 조절하여 제조하고, 각 조성에 따른 FT 반응 성능을 비교하였다. 이를 통해 최적의 구형 철-알루미나 촉매를 제시하였다.

† 교신저자(e-mail: kyoo@snut.ac.kr)

2. 실험

2.1. 촉매 제조

0.75 M boehmite 용액을 제조하기 위해 aluminum tri-sec-butoxide (ALTSB, 97%, Acros Organics)를 증류수에 혼합한 후 80~85 °C에서 1 h 정도 교반하였다. 이후 얻어진 AlOOH 슬러리를 1 M 질산과 $[HNO_3]/[AlOOH] = 0.07$ 의 몰비로 혼합하여 해교시키고 90~95 °C에서 12 h 이상 환류시켰다. 얻어진 boehmite 용액을 가열하여 70 °C 이상에서 원하는 몰비(Al/Fe)만큼의 $Fe(NO_3)_3$ 용액을 첨가하였다. 이후 다시 80 °C에서 2 h 정도 교반하여 졸 상태의 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 펌프와 연결된 dropper를 이용하여 파라핀 오일과 10 wt% 압모니아수 증으로 이루어진 실린더에 한 방울씩 주입하여 구형입자를 얻었다. 이후 40 °C에서 48 h 건조시킨 후 500 °C에서 4 h 동안 소성하여 10 g의 구형입자를 준비하였다. 구형입자에 K를 첨가하기 위해서 함침법을 사용하였다. 소성이 끝난 구형 입자를 원하는 질량비만큼의 K_2CO_3 가 녹아있는 수용액에 담가 120 °C에서 48 h 건조하여 수분을 증발시킨 후 500 °C에서 4 h 소성하였다.

2.2. 입자특성분석

제조된 과립형 입자의 모양과 크기를 분석하기 위하여 광학 현미경 (Nikon C-PS)을 사용하였다. 질소흡착법을 이용하여 촉매의 표면적과 기공 부피를 측정하였다. 250 mg 내외의 촉매를 300 °C에서 4 h 전처리한 후, 질소흡착장치(BEL-mini II, BEL)를 사용하여 77 K에서의 질소 흡착 등온선을 측정하고 표면적과 기공 부피를 계산하였다. X-ray diffractometer (XRD-6000, SHIMADZU)를 사용하여 촉매의 결정구조를 확인하였다. Radiation source로는 Cu를 사용하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건에서 2 °/min의 속도로 10~80° 범위를 측정하였다. TPX (BELCAT-B, BEL)를 사용하여 환원에 사용된 수소를 정량분석하였다. 분석 전 시료는 100 °C에서 1 h 동안 5% H_2/Ar 가스(50 mL/min)를 흘려주며 안정화시킨 후 800 °C까지 승온(5 °C/min)하며 수소의 소모량을 그래프에 도시하였다.

2.3. 피셔-트롭시 반응

Sieve를 이용하여 일정 크기(800~1000 μm)의 구형 입자 0.5 g을 Fixed-bed reactor (diameter = 8 mm, length = 30 cm)에 넣고 FT 반응을 수행하였다. 반응생성물 분석을 위해 고온(200 °C) 및 저온(상온) Trap을 거쳐 나오는 기체생성물을 on-line GC (detector - TCD & FID, HP 6890)로 분석하였다. TCD detector에서는 H_2 , N_2 , CO, CO_2 , CH_4 을 molecular sieve 5 A 컬럼으로 분석하였고, FID detector에서는 Al_2O_3 column으로 $C_1 \sim C_6$ 의 탄화수소를 분석하였다. 실험에 앞서 Standard Gas (Light Olefin, Light Paraffin, C_4 isomers, Branched paraffin - Aldrich)를 이용하여 생성된 탄화수소의 정량화하기 위한 데이터를 수집하였다. 한편, CO 전환율 계산을 위해 N_2 를 표준물질로 하여 반응 전후의 CO 함량을 계산하였다. Olefin 선택도 계산을 위해 Standard Gas를 이용하여 각 생성물을 정량화한 후 $C_2 \sim C_6$ 의 Olefin 선택도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 Al/Fe의 구형입자의 특성분석

FT 반응에 활성물질인 철의 성분을 증가시키기 위하여 알루미늄의 농도를 감소시키면서 구형입자를 합성하였다. 이전의 연구에서[13]

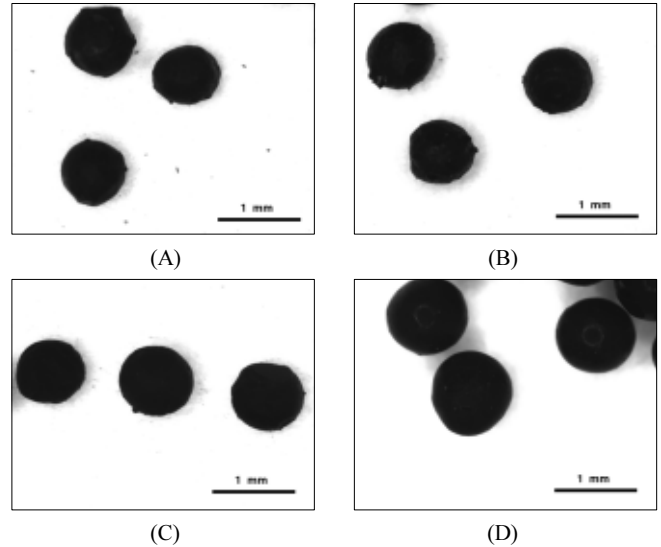


Figure 1. Photographs of Fe/Al_2O_3 granules with different Al/Fe ratios of (A) 1.2, (B) 1.5, (C) 1.8, and (D) 2.

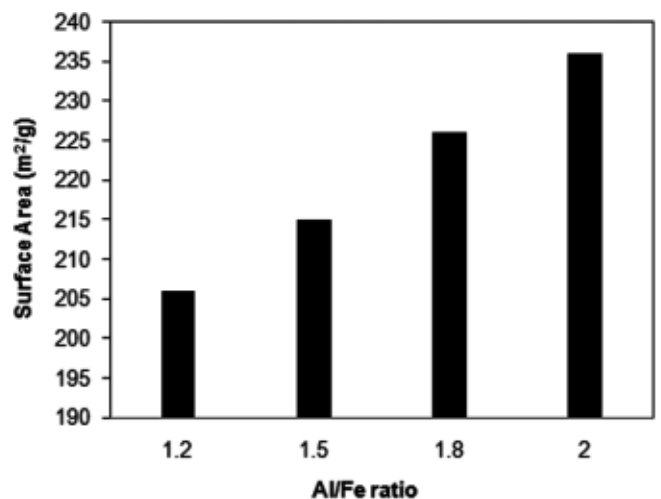


Figure 2. Effect of Al/Fe ratios on the surface areas of Fe/Al_2O_3 granules.

합성하였던 농도(Al/Fe = 2)보다 알루미늄의 농도를 감소하여 합성하였다. 구형입자 합성 온도와 시간을 조절하여 이전의 연구보다 알루미늄의 농도가 적게 포함된 구형입자를 합성하였다. 제조된 구형입자의 형상을 정밀하게 분석하기 위하여 광학현미경을 이용하여 Al/Fe 비에 따른 입자 사진을 Figure 1에 나타내었다. 알루미늄의 함량이 줄어들수록 입자의 구형도가 다소 감소하였다. 하지만 Al/Fe의 비가 1.2인 입자까지 구형을 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 실제로 Al/Fe의 비가 1.2보다 적은 경우 구형입자의 형성이 불가능하였다.

제조된 구형입자의 Al/Fe 비에 따른 비표면적 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 철의 함량이 높은 입자(Al/Fe = 1.2)의 경우 비표면적이 가장 낮은 206 m^2/g 정도였고 알루미늄의 비율이 증가하면 비표면적이 증가하였다. 이는 비표면적이 높은 알루미늄과 비표면적이 상대적으로 낮은 산화철의 비율이 전체 구형입자의 비표면적을 결정하는데 직접적으로 영향을 주기 때문이다. 구형입자의 결정구조를 분석한 Figure 3의 XRD Patterns에서도 위의 결과와 일치하였다. 철의 비율이 증가할수록 알루미늄의 peak이 감소함을 나타내었다.

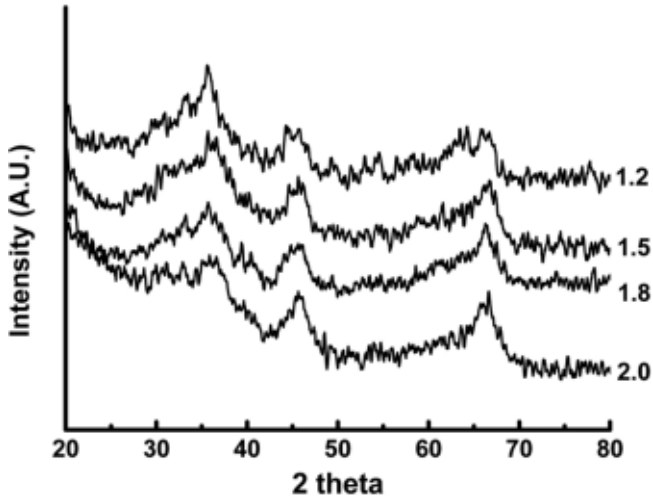


Figure 3. XRD profiles of Fe/Al₂O₃ granules with various Al/Fe mole ratios.

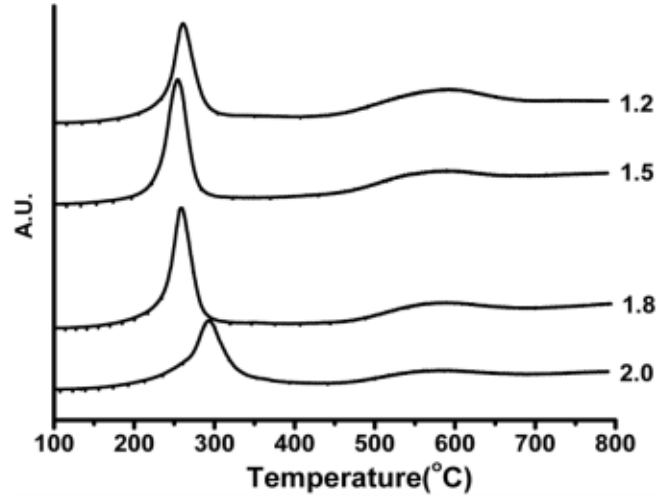


Figure 5. TPR profiles of Fe/Al₂O₃ granules with various Al/Fe ratios.

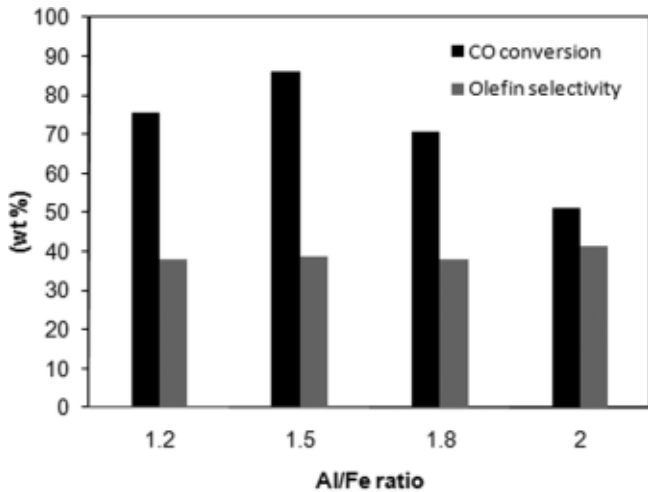


Figure 4. Effect of Al/Fe mole ratios on catalytic performance of Fe/Al₂O₃ granules.

3.2. 다양한 Al/Fe의 구형입자의 반응특성

철과 알루미늄의 비가 FT 반응 활성화에 미치는 영향을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. 다양한 Al/Fe 비의 촉매를 수소 환원 및 합성 가스 전처리를 한 후 동일한 반응조건에서 실험을 수행하였다. 모든 구형촉매에서 반응시간에 따른 촉매 활성도의 변화는 관찰되지 않았다. 이를 바탕으로 CO 전환율과 올레핀 선택도를 비교하여 Figure 4에 도시하였다. 먼저 CO 전환율과 Al/Fe비와의 관계를 살펴보면 최적의 Al/Fe비가 존재하는 것을 알 수 있다. 우선 철의 비가 증가할수록 CO의 전환율은 증가하였다. Al/Fe의 비가 1.5인 구형촉매의 경우 가장 높은 전환율을 보였다. 하지만 철의 비가 더 증가하는 경우에는 오히려 CO 전환율이 감소하는 것이 관찰되었다. 올레핀 선택도의 경우에는 구형촉매의 조성에 관계없이 동일한 경향을 보이는 것으로 관찰되었다.

Al/Fe의 비와 촉매의 활성점 특성과의 관계를 살펴보기 위해서 TPR 실험을 수행하였고 이를 Figure 5에 도시하였다. TPR분석 결과 200~350 °C에서 Fe₂O₃의 환원(Fe₂O₃ → Fe₃O₄)과 500~650 °C에서 Fe₃O₄ (Fe₃O₄ → FeO)의 환원이 일어나는 것을 확인하였다. 구형촉매

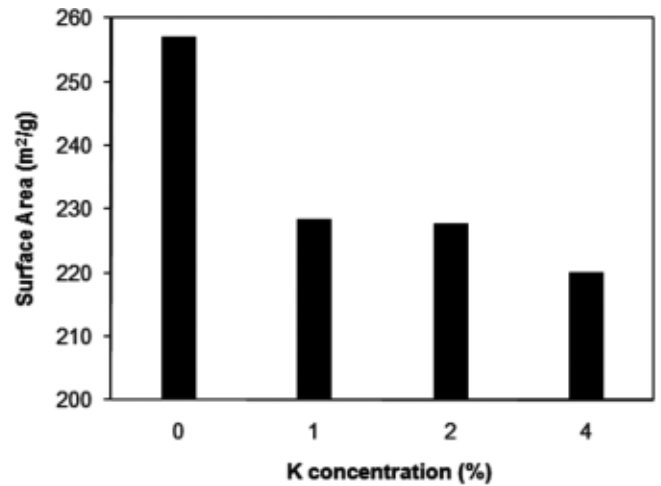


Figure 6. Effect of K concentration on the surface areas of Fe/Al₂O₃ granules.

중에서 Al 함량이 적을수록 환원온도가 조금씩 낮아지다가 Al/Fe 비가 1.5일 때 환원온도가 가장 낮은 것으로 관찰되었다. 이는 FT반응에서의 활성도와 동일한 경향을 보였다. 이는 Al/Fe비가 1.5인 촉매의 활성점이 쉽게 환원되기 때문에 다른 촉매에 비해서 반응활성이 높은 것으로 사료된다.

3.3. 구형 입자의 K 농도 영향

철-알루미나 촉매의 FT반응 활성을 개선하기 위하여 다양한 농도의 K를 함침법을 이용하여 혼합하였다. K농도의 영향을 관찰하기 위해서 Al/Fe가 2인 구형입자를 사용하였다. K의 농도에 따른 구형입자의 비표면적 영향을 Figure 6에 도시하였다. 첨가된 K의 농도가 증가할수록 촉매의 비표면적이 감소하는 것으로 나타났다. 제조된 촉매의 반응특성을 살펴보기 위해서 동일한 반응조건에서 FT반응을 수행하였다. Figure 7에 도시한 바와 같이 반응 시간에 따른 CO 전환율과 올레핀 선택도의 변화에 대해서 관찰하였다. 첨가된 K의 농도가 증가할수록 초기 CO 전환율과 올레핀 선택도는 향상되었다. 하지만 CO 전환율의 경우 첨가된 K의 농도가 증가하면 촉매의 비활성화가 급속히 진행되었다. 따라서 올레핀의 선택도를 증가시키기 위해서 K를 첨

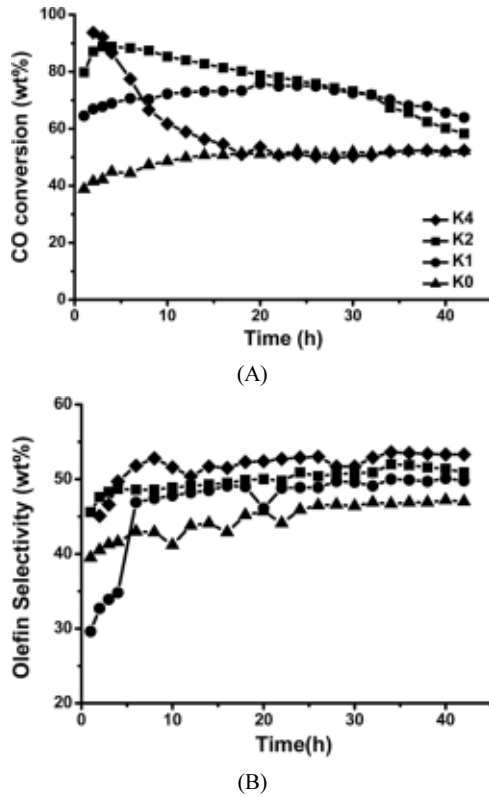


Figure 7. Effect of K concentration on catalytic performance of Fe/Al₂O₃ granules (A) CO conversion and (B) olefin selectivity.

가 시키는 경우 1% 미만으로 제한할 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 줄-겔 법과 오일 법을 이용하여 구형의 입자촉매를 합성하고 경질 올레핀 생산을 위한 FT 반응을 수행하였다. 구형 입자

내 철의 함량이 많을수록(알루미늄의 함량이 적을수록) 표면적이 작아지지만 반응활성은 향상되었다. 하지만 Al/Fe비가 1.5인 촉매의 활성이 가장 우수하였다. 촉매의 반응특성을 개선하기 위해서 함침법으로 K를 첨가하였다. 첨가된 K의 농도가 증가할수록 초기 활성이 우수하고 올레핀 선택성이 좋지만 비활성화가 빠르게 진행되었다. 따라서 1% 미만의 K가 첨가되는 것이 바람직하다.

참 고 문 헌

1. Y. Yang, H. W. Xiang, Y. Y. Xu, L. Bai, and Y. W. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **266**, 181 (2004).
2. C. H. Zhang, Y. Yang, Z. C. Tao, T. Z. Li, H. J. Wan, H. W. Xiang, and Y. W. Li, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **22**, 1310 (2006).
3. M. E. Dry, *Appl. Catal. A: Gen.*, **138**, 319 (1996).
4. H. Dlamini, T. Motjope, G. Joorst, and M. Mdleleni, *Catal. Lett.*, **78**, 201 (2002).
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, *Appl. Catal. A: Gen.*, **284**, 105 (2005).
6. D. G. Miller and M. Moskovits, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6081 (1988).
7. L. Bai, H. W. Xiang, Y. W. Li, Z. Y. Han, and B. Zhong, *Fuel*, **81**, 1577 (2002).
8. W. Ma, Y. Ding, V. H. Carreto, V. Guez, and D. B. Bukur, *Appl. Catal. A: Gen.*, **268**, 99 (2004).
9. D. S. Kalakkad, M. D. Shroff, S. Kohler, N. Jackson, and A. K. Datye, *Appl. Catal. A: Gen.*, **133**, 335 (1995).
10. R. Zhao, J. G. Goodwin Jr., K. Jothimurugesan, S. K. Gangwal, and J. J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1065 (2001).
11. R. Zhao, K. Sudsakorn, J. G. Goodwin, K. Jothimurugesan, S. K. Gangwal, and J. J. Spivey, *Catal. Today*, **71**, 319 (2002).
12. K. Sudsakorn, J. G. Goodwin Jr., K. Jothimurugesan, and A. A. Adeyiga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4778 (2001).
13. K. S. Yoo, D. Lee, and K. D. Jung, *Trans. of Korean Hydrogen and New Energy Society*, **19**, 545 (2008).