

Fischer-Tropsch 반응용 Fe계 압출성형촉매 제조에서의 바인더의 영향

서정환 · 채호정[†] · 김태완 · 정광은 · 김철웅 · 이상봉 · 정순용[‡]

한국화학연구원 그린화학연구단
305-600 대전광역시 유성구 신성로 19
(2011년 2월 22일 접수, 2011년 3월 17일 채택)

Influence of Binder on Fe-based Extrudate as Fischer-Tropsch Catalysts

Jeong-Hwan Seo, Ho-Jeong Chae[†], Tae-Wan Kim, Kwang-Eun Jeong, Chul-Ung Kim,
Sang-Bong Lee and Soon-Yong Jeong[‡]

Green Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Sinseongro 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 22 February 2011; accepted 17 March 2011)

요 약

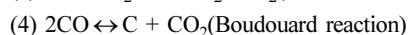
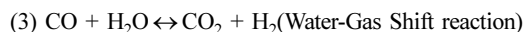
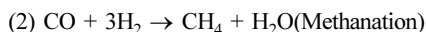
F-T 반응이 공업적으로 활용되기 위해서는 촉매의 대량 합성 및 성형체의 기계적 강도가 매우 중요한 변수로 적용될 수 있다. 따라서 본 논문에서는 F-T 합성반응용 촉매로 잘 알려진 Fe 계열 촉매의 성형체 제조를 위한 바인더의 영향을 알아보기 위한 연구를 수행하였다. 촉매 바인더로는 무기바인더와 유기바인더를 사용하여 촉매 성형체를 제조하였다. 무기바인더 및 유기바인더의 종류와 함량에 따른 성형촉매의 물리화학적 특성을 XRD, BET, PSD, TPR, UTM으로 분석하였으며, F-T 합성 반응성에 대한 영향을 관찰함으로써 최적의 성형 촉매 제조 조성을 확립할 수 있었다.

Abstract – The technology enabling the large-scale production of catalysts by extrusion is very important for the commercialization of the Fischer-Tropsch process. In this study, the influence of the binder on the extrudate of Fe-based catalyst well known as FT catalysts has been studied. Inorganic binders such as kaolin, bentonite, alumina sol and silica sol and organic binders were added during extrudate preparation. The extrudates have been prepared with various compositions, and the physicochemical properties of the extrudates have been examined by XRD, BET, PSD, TPR and UTM. The optimum binder composition of extrudate was established by comparing the FT reaction activity.

Key words: Fischer-Tropsch Synthesis, Extrusion, Binder

1. 서 론

원유에 의존하던 기존의 에너지 정책에서 지구 온난화 및 대기오염의 문제가 심각해지고 또한 고유가 시대에 접어들에 따라 원유를 대체할 새로운 연료 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 따라서 화석연료의 고갈 및 환경문제의 해결을 위한 대체에너지의 개발로 Fischer-Tropsch(F-T) 합성반응을 이용한 청정연료의 개발기술이 부각되고 있다[1,2]. F-T 공정은 일산화탄소와 수소로 이루어진 합성가스로부터 촉매를 이용하여 가솔린 및 디젤과 같은 여러 형태의 탄화수소 화합물을 생성하는 공정을 통틀어 말한다. F-T 합성반응은 다음과 같이 4개의 주요 반응으로 이루어져 있다[3-5].



F-T 합성반응 공정은 1926년 독일의 Kaiser-Wilhelm 석탄연구소의 F. Fischer 등이 철 촉매로 합성가스로부터 탄화수소를 얻은 것이 시초이다. Fischer와 Tropsch에 의하여 활성이 높은 코발트 촉매가 개발되고 2차 대전 중에 공업화되었다. 그 후 F-T 합성반응에 대한 연구는 상당한 수준에 이르고 있다[5,6]. 보통 F-T 반응에 사용되는 촉매로서 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 루테튬(Ru) 등이 사용되고 있다. 루테튬 계열 촉매의 경우 자원이 매우 한정적이며 또한 매우 고가이다. 니켈 계열 촉매의 경우 매우 높은 활성을 보이지만 많은 메탄을 생성하며, 또한 고압에서 사용할 경우 휘발성의 카르보닐기를 생성하여 촉매의 유실이 서서히 진행되는 단점이 있다. 따라서 상업적으로 주로 활용되는 F-T 합성 촉매는 코발트 및 철 계열의 촉매이다. 코발트 계열 촉매의 경우 높은 활성 및 긴 수명을 갖으며 이산화탄소의 생성이 낮고 액체 파라핀계 탄화수소의 생성 수율이 높다. 반면 철 계열 촉매의 경우 가격이 저렴하며 고온에서도 메탄의 생성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjchae@kricr.re.kr or syjeong@kricr.re.kr

[‡]이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

이 낮고, 합성가스 중에 불순물로 포함될 수 있는 황 화합물에 덜 민감한 것으로 알려져 있다. 또한 수성가스 전환(Water-Gas Shift, WGS) 반응에 의해서 낮은 H_2/CO 의 비에도 적용할 수 있다는 장점이 있다[1-4,7,8].

현재까지의 연구 결과에 의하면 철 및 코발트 계열의 촉매를 이용한 F-T 합성반응에 대한 많은 연구들이 있었으며 상업화가 이루어진 것도 있다. 그러나 F-T 공정은 고압 및 고온의 반응이므로 이러한 조건에서도 안정적인 성형촉매 개발이 중요하며, 특히 촉매 성형체 제조시 필연적으로 첨가되는 바인더의 경우 촉매의 활성 및 선택도에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있으므로 이에 대한 체계적인 연구는 매우 중요하다[9].

본 연구에서는 CO_2 의 영향을 크게 받지 않으며 낮은 H_2/CO 의 비에도 적용이 가능한 철 계열 촉매에 다양한 바인더를 사용한 성형촉매에 대한 연구를 수행하였다. 촉매를 성형하는 다양한 방법 중 본 연구에서는 압출 성형기(twin-screw extruder)를 이용한 펠릿 형태의 촉매를 제조하고 바인더 종류와 함량에 따른 성형촉매들의 물리화학적 물성 및 F-T 합성반응 특성에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 촉매는 두 단계를 거쳐 제조되었다[10,11]. 우선 공침법에 의해 Fe-Cu-Al의 전구체를 제조한 후, 이에 함침법으로 K를 함침시켜 최종적으로 4K/100Fe-6Cu-16Al 조성의 촉매를 제조하였다. 전구체 모액의 경우 반응조에 각각 금속의 질산염($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 수용액을 넣고 교반시키면서 함침조의 온도를 70 °C로 가열하였다. 가열되어진 수용액에 암모니아 수용액을 조금씩 첨가하여 pH 6.5로 조절하여 Fe-Cu-Al의 침전물을 생성하였으며, 2 시간 동안 숙성한 후 여과 및 세척을 하였다. 여러 번의 세척 과정을 거친 침전물을 다시 함침조에 넣고 K_2CO_3 수용액을 첨가하여 교반시키면서 감압하여 용매를 증발시켜 겔 상태가 되도록 하였다. 겔 상태의 촉매는 건조기에서 110 °C, 24 시간 동안 건조시켰다. 건조 공정을 거친 촉매는 분쇄기를 이용하여 100 mesh 크기의 입자로 분쇄하였으며 500 °C에서 5 시간 동안 소성하였다.

촉매 성형 연구를 위하여 본 연구에서는 사용되는 다양한 바인더의 개별적인 영향을 먼저 관찰하였다. 우선 성형 전 각 바인더를 적절한 물과 함께 혼합하고 혼련만 하여 압출 성형하지 않은 반죽체를 만들어 물성과 반응성을 관찰하였다. 이 후 선정된 각각의 바인더를 사용하여 압출 성형기를 이용한 직경 3 mm 크기의 펠릿 형태로 성형촉매를 제조하였다. 성형을 위한 바인더로는 카올린(삼천화학(주)) 및 벤토나이트(동해화학공업(주))와 같은 고상 무기바인더, 알루미늄 졸(풍림무약(주), AS-520, 20 wt% Al_2O_3) 및 실리카 졸(Sigma-Aldrich, HS-40, 40 wt% SiO_2)과 같은 액상 무기바인더, 메틸셀룰로오스(삼성정밀화학, MC-40H), 폴리비닐알코올(동양화학공업(주), PVA-500)과 같은 유기바인더를 사용하였다. 성형 순서는 촉매, 고상 무기바인더 및 유기바인더를 균일하게 혼합한 후 액상 바인더와 물을 첨가하여 혼합기에서 1차 혼합하고 이를 반복적으로 혼련하고 마지막으로 원하는 크기의 펠릿 형태로 압출한다. 성형되어진 촉매는 높은 수분함량을 갖기 때문에 열처리공정 전에 건조공정을 거쳤다. 상온에서 10 시간 이상 자연 건조한 후 110 °C에서 건조하고 500 °C에서 5시간 소성하였다.

2-2. 촉매 특성 분석

본 연구에서 제조된 촉매들의 결정 구조 확인을 위해 X-선 회절 분석 실험(X-ray diffraction, Rigaku Model, D/MAX-2200V)을 실시하였다. XRD 분석에 사용된 radiation source는 $CuK\alpha$ 이었으며, 40 kV, 40 mA 조건 하에서 5.0°/min 속도로 $1.5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 범위에서 측정하였다.

촉매의 물리적인 특성을 측정하기 위한 방법으로서 촉매의 비표면적 및 세공 크기와 세공 크기 분포 등은 질소 흡·탈착 법에 의하여 측정하였다. 질소 흡·탈착 등온선은 액체질소 온도 -196 °C에서 분석되었고, 분석 전에 모든 시료들은 300 °C 온도를 유지하면서 3 시간 동안 전처리하여 촉매 내부에 흡착되어 있는 물과 오염원을 제거한 후에 분석을 수행하였다. 분석기기로는 ASAP 2420(Micromeritics)을 사용하였으며 얻어진 흡·탈착 등온선으로부터 BET(Brunauer, Emmett, Teller)와 BJH(Barret, Joyner, Halenda) 식을 이용하여 BET 비표면적, 세공의 부피 및 크기 분포를 측정하였다.

촉매에 함유된 Fe 및 Cu 성분의 환원성을 관찰하기 위해 승온 환원 실험(TPR, Thermal-programmed reduction)을 실시하였다. 0.05 g의 촉매를 석영관에 넣고 400 °C에서 3 시간 동안 헬륨으로 전처리하였으며, 100 °C부터 5% H_2/Ar 을 30 cc/min으로 흘려주면서 온도를 5 °C/min 속도로 700 °C까지 승온시켰다. 이 때 각 온도에서 시료가 환원되면서 소모되는 수소의 양을 열전도도 검출기(TCD)로 감지하여 온도의 함수로 TPR 곡선을 구하였다.

제조된 성형촉매의 압축강도를 측정하기 위해 만능재료 시험기(Universal testing machine, Instron model 4482)를 이용하였다. 성형촉매의 압축강도는 상온에서 1 mm/min의 속도로 측정하였으며, 분석 시료 5개의 평균값으로 나타내었다.

2-3. 촉매 활성 평가

본 연구의 반응 실험은 Fig. 1과 같은 고정층 반응장치를 사용하여 행하였다. 반응장치는 내경 1/2 inch의 stainless steel 고정층 반응기를 사용하였다.

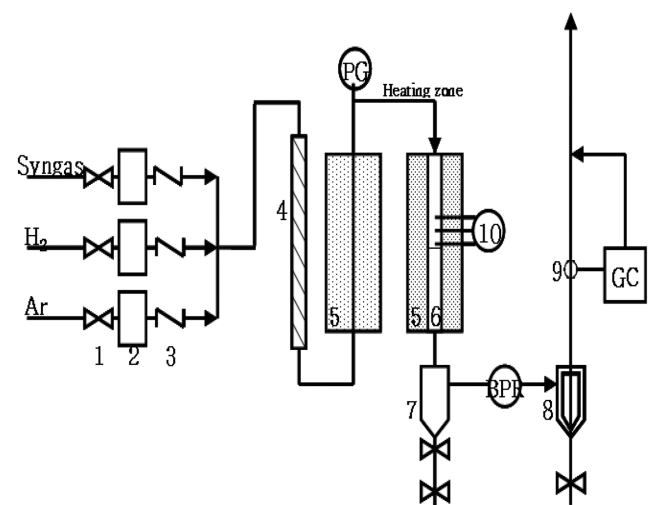


Fig. 1. Schematic diagram of fixed bed reactor for F-T synthesis.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1. Micro filter | 6. Fixed bed reactor |
| 2. Mass flow controller | 7. Hot trap |
| 3. Check valve | 8. Normal trap |
| 4. Gas Mixer | 9. 4-port valve |
| 5. Electric heater | 10. 3-point thermal couple |

반응기에 충전된 촉매는 수소가스에 의해 450 °C, 10 bar에서 12 시간 동안 환원되었다. 환원반응이 끝난 이후 불활성 가스인 아르곤을 넣어주며 환원가스를 완전 제거하며 동시에 반응기를 상온, 상압까지 낮추었다. 그 다음 $H_2/CO=2$ 로 조성된 합성가스를 공간속도 2,000 cc/g_{cat}·h로 공급하며 역압조절기(BPR, back pressure regulator)를 이용하여 반응압력 10 bar로 상승시켰으며, 반응온도인 280 °C까지 승온하여 반응을 수행하였다.

반응물 및 생성물은 기체크로마토그래프(GC, Donam DS 6200)를 사용하여 분석하였다. 반응기와 GC 사이에 고온(150 °C) 및 상온의 포집기를 설치하여 생성물인 수분 및 분자량이 큰 화합물들을 분리, 제거하고 포집기를 통과한 생성물들은 BPR을 통과하여 온라인 GC에서 분석하였다. Ar, CO, CH₄ 및 CO₂는 충전컬럼(Carbosphere, 1/8 inch × 6 m)과 열전도도 검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 이용하여 분석하였으며, 저분자 탄화수소 화합물(C₁-C₄)은 모세관 컬럼(GS-Gaspro, 0.33 mm × 15 m)과 불꽃이온 검출기(flame ionization detector, FID)를 통하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 무기바인더 종류에 따른 영향

촉매 성형체를 제조하기 위해 첨가되는 바인더는 촉매의 활성 및 반응물 선택도, 성형체의 물리적 성질을 변화시킨다. 따라서 본 실험에서는 성형체를 제조하기에 적합한 바인더를 선정하기 위해 고상 무기바인더 및 액상 무기바인더 각각의 영향을 살펴보았다. 촉매 성형체를 제조하기 위한 고상의 무기바인더는 카올린 및 벤토나이트를 사용하였으며, 액상의 무기바인더는 알루미늄나졸 및 실리카졸을 사용하였다. 각각의 바인더 영향은 압출성형 전 80 wt%의 촉매와 20 wt%의 바인더를 혼합 및 혼련한 한 상태에서 우선 물성 및 반응성능에 대한 영향을 관찰하였다.

촉매에 고상 및 액상의 무기바인더를 혼합함에 따른 촉매의 주요 활성성분인 Fe의 결정성에 대한 영향은 XRD 결과로부터 크지 않음을 알 수 있었다(Fig. 2). 따라서 본 연구에서는 바인더에 의한 촉매의 표면적 및 세공구조와 같은 물리적 특성과 환원성의 변화를 관찰하였다.

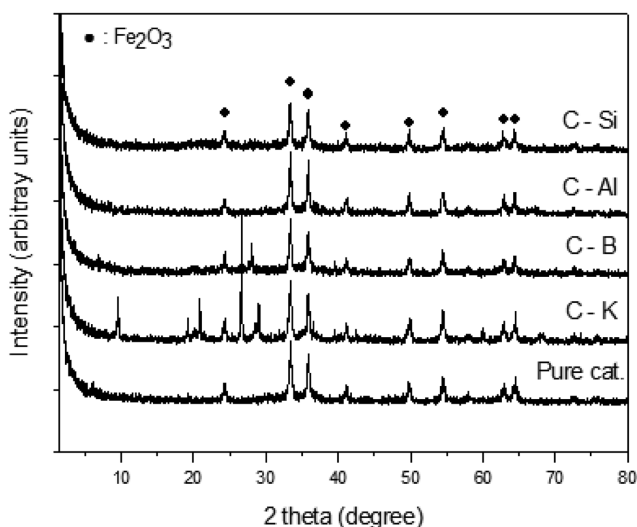


Fig. 2. XRD profiles of pure catalyst and catalysts kneaded with various inorganic binder.

Table 1. Physical properties of the catalysts with various inorganic binders

Catalyst	N ₂ adsorption method		
	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (Å)
Pure cat.	89.4	0.18	56.3
C - K	85.7	0.19	68.0
C - B	76.4	0.17	72.0
C - Al	124.3	0.36	94.1
C - Si	110.0	0.25	67.9

- K : Kaolin, B : Bentonite, Al : AS-520, Si : HS-40

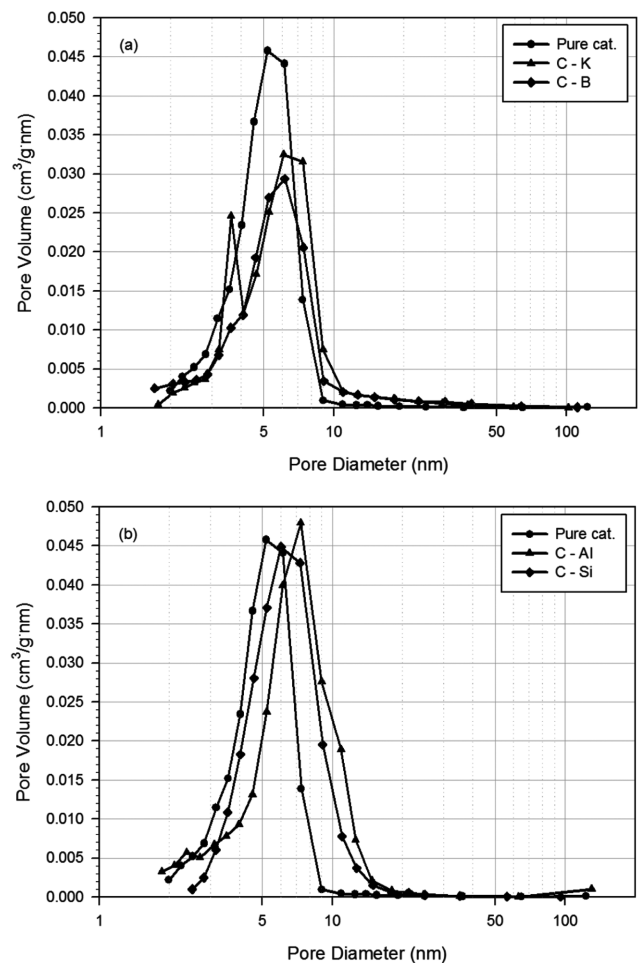


Fig. 3. Pore size distributions of pure catalyst and catalysts extruded with various inorganic binders; (a) solid inorganic binder, (b) liquid inorganic binder.

Table 1와 Fig. 3는 무기바인더에 의한 촉매의 물성과 세공크기 분포 변화를 보여준다. Table 1와 Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 고상 무기바인더가 첨가된 경우 고상 무기바인더 자체의 낮은 비표면적과 고상 무기바인더에 의한 작은 세공의 막힘 현상으로 인하여 비표면적이 감소하고 평균 세공크기는 증가하는 경향을 보였다. 특히 고상 무기바인더 중 벤토나이트가 카올린보다 더 높은 비표면적 감소를 보였으며, 평균세공크기도 더 커짐을 알 수 있었다. 이로부터 카올린보다 벤토나이트가 촉매의 표면물성과 세공구조의 변화에 더 많은 영향을 주는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 액상 무기바인더를 첨가한 경우에는 알루미늄나졸과 실리카 자체의 높은 비표면적과 많은 세

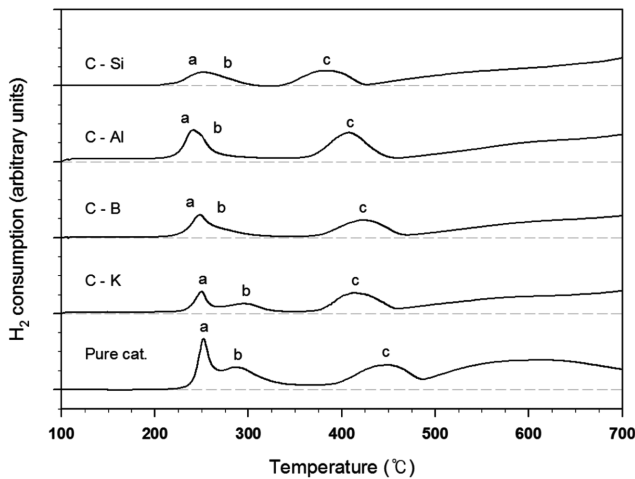


Fig. 4. TPR profiles of pure catalyst and catalysts extruded with various inorganic binders; a: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$, b: $\text{CuO}, \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$, c: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$.

공으로 인하여 비표면적과 세공 부피 및 크기 모두 증가하였으며, 알루미늄을 사용한 경우가 상대적으로 높은 비표면적과 큰 세공을 가짐을 알 수 있었다.

바인더의 영향은 촉매의 환원특성에도 큰 차이를 보여줌을 알 수 있었다(Fig. 4). Fe계 촉매의 경우 수소로 환원할 경우 일반적으로 두 개의 Fe 환원 피크와 한 개의 Cu 환원 피크를 얻을 수 있었다. 240 °C에서 250 °C와 380 °C에서 450 °C 이상의 높은 온도범위에서 강하게 나타나는 두 개의 환원 피크는 각각 Fe_2O_3 가 Fe_3O_4 로, Fe_3O_4 에서 Fe 금속으로 환원되는 특성과 관련이 있는 것으로 알려져 있으며, 약 250 °C 부근에서 상대적으로 약하게 나타나는 한 개의 환원 피크는 각각 CuO 및 Cu_2O 에서 Cu로 환원되는 특성 피크로 알려져 있다 [10,11]. 바인더를 첨가하기 전의 순수한 촉매의 경우 Fe_2O_3 에서 Fe_3O_4 로의 환원 피크가 크게 나타났으나 바인더를 첨가한 촉매의 경우에는 이 피크의 크기가 전체적으로 낮아짐을 알 수 있다. 이는 바인더의 혼합에 의해서 비표면적과 세공구조에 영향을 준 것처럼 바인더의 촉매표면 덮임 현상으로 예상할 수 있는 결과이다. 고상 무기바인더의 경우 Fig. 4에서 보여지는 것처럼, 고상 무기바인더는 Cu 산화물의 환원성에 더 큰 영향을 줄을 알 수 있다. 특히 벤토나이트를 사용한 경우 CuO에서 Cu로의 환원 피크가 크게 감소하며, 카올린보다 촉매의 환원 특성에 더 영향을 주었다. 액상 무기바인더의 경우 종류에 따라서 Fe와 Cu 산화물의 환원성에 서로 상반된 효과를 보여주었다. 알루미늄을 사용한 경우 Fe와 Cu 산화물의 환원 피크 온도가 낮은 온도로 이동하는 반면에 실리카를 사용한 경우는

실리카가 Fe와 Cu 산화물의 환원 능력을 낮춤을 알 수 있었다. 이러한 바인더에 의한 촉매의 환원 특성 변화는 F-T 반응 활성에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

따라서 무기바인더를 순수한 촉매와 개별적으로 혼합 및 반죽한 촉매들의 F-T 반응을 수행하였다. 각 촉매의 일산화탄소 전환율 및 생성물 분포를 Table 2에 나타내었다. 고상의 무기바인더를 첨가한 경우 순수한 촉매와 유사한 일산화탄소 전환율을 나타내었다. 그러나 고상 무기바인더의 혼합은 C_5 이상의 탄화수소에 대한 수율을 다소 감소시키고 올레핀보다는 파라핀의 선택성을 크게 증가시킴을 알 수 있었다. 특히 고상 무기바인더 중에서 카올린과 벤토나이트는 F-T 반응 활성에서 큰 차이를 보이지 않으나 올레핀에 대한 선택성은 완전한 차이를 나타내었다. 벤토나이트를 고상 무기바인더로 사용한 경우 올레핀에 대한 선택도가 카올린보다 많이 낮아짐을 알 수 있었다. 이에 대한 이유를 확인하기 위해서 Table 2에 제시된 것처럼 벤토나이트와 카올린을 각각 독립적으로 촉매층 위에 두어 F-T 반응을 관찰하였으나 벤토나이트와 카올린 자체는 거의 반응활성과 선택성에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 이로부터 고상 무기바인더의 반응에 대한 영향은 고상 무기바인더 자체가 반응활성과 선택성에 영향을 미치는 것이 아니라 앞서 언급된 것처럼 바인더에 의한 촉매의 비표면적과 세공구조와 같은 물리적 특성의 변화와 촉매 표면 덮임 효과에 의해서 활성 성분인 Fe와 Cu의 환원도 감소에 의한 것임을 알 수 있었다. 액상 무기바인더의 경우 알루미늄을 사용한 촉매의 경우에는 순수한 촉매와 유사한 일산화탄소 전환율을 보인 반면 실리카를 사용한 촉매의 경우에는 일산화탄소 전환율이 매우 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 TPR 분석 결과에서와 같이 환원 피크가 저온으로 이동하였으나 전체적인 환원량이 적어져 전환율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 또한 고상 무기바인더와 마찬가지로 액상 무기바인더가 첨가된 경우 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 의 저분자 탄화수소 선택도는 다소 증가한 반면 C_5 이상의 고분자 탄화수소는 감소하였다. 또한 올레핀의 선택도도 낮아지는 결과를 얻을 수 있었으며, 특히 알루미늄을 사용한 경우에는 올레핀에 대한 선택도가 21% 정도로 낮아져 대부분 파라핀이 생성됨을 알 수 있었다.

3-2. 압출 성형촉매 평가

3-2-1. 무기바인더의 영향

촉매에 고상 무기바인더만을 첨가할 경우 혼합물의 점성이 낮아 성형체를 형성하기 어려우며 액상 무기바인더만을 첨가할 경우에는 촉매의 기계적 강도 향상의 어려움이 있어 촉매의 활성에 덜 영향을 주는 고상 및 액상의 무기바인더를 선정하여 촉매 성형체를 제조하고 이를 이용하여 성형촉매의 기계적 강도 및 반응 실험을 수행하였

Table 2. The influence of inorganic binder on the catalytic performance for Fischer-Tropsch reaction

Catalyst	Binder	CO conv. (C-mol%)	CO ₂ Selectivity (C-mol%)	Selectivity(C-mol%) in H/C			O/O+P in C ₂ -C ₄
				CH ₄	C ₂ -C ₄	> C ₅	
Pure cat.	None	95.1	33.6	1.7	3.8	94.5	87.5
C + K*	Kaolin	95.3	32.2	2.5	5.7	91.8	87.7
C + B*	Bentonite	94.7	32.7	2.2	5.3	92.5	88.4
C - K	Kaolin	93.6	32.5	5.0	7.4	87.6	66.6
C - B	Bentonite	92.9	34.9	4.3	6.8	88.8	24.5
C - Al	AS-520	91.4	35.8	4.5	5.7	89.8	21.2
C - Si	HS-40	66.7	19.5	1.8	3.5	94.7	65.4

*Mechanical mixture of catalyst and binder

- Reaction condition: reaction temperature = 280 °C, reaction pressure = 10 bar, space velocity = 2000 cc/g_{cat}·h, H₂/CO = 2

Table 3. Physical properties and mechanical strength of the catalysts extruded with various formulations of inorganic binder

Catalyst	Composition			N ₂ adsorption method			Strength (N)
	Cat.	Binder	Kaolin : Al ₂ O ₃ (in binder)	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (Å)	
40B-E (1)	60	40	95 : 5	46.1	0.14	101.2	29.0
40B-E (2)	60	40	90 : 10	55.3	0.15	80.2	52.4
40B-E (3)	60	40	83 : 17	57.0	0.17	96.9	74.8
40B-E (4)	60	40	80 : 20	59.5	0.18	97.1	70.0
30B-E (3)	70	30	83 : 17	72.0	0.23	99.3	60.2
50B-E (3)	50	50	83 : 17	53.5	0.16	94.3	50.8

Table 4. The effect of inorganic binder composition on the catalytic performance of extruded catalysts

Catalyst	CO conv. C-mol%	CO ₂ Selectivity (C-mol%)	Selectivity(C-mol%) in H/C			O/O+P in C ₂ -C ₄
			CH ₄	C ₂ -C ₄	> C ₅	
40B-E (1)	94.6	35.3	8.5	7.4	84.1	47.3
40B-E (2)	94.9	34.2	8.5	7.2	84.3	46.8
40B-E (3)	95.2	33.2	9.3	8.7	82.0	46.9
40B-E (4)	94.7	34.0	8.7	8.1	83.2	46.9
30B-E (3)	96.4	32.3	8.1	8.1	83.8	47.7
50B-E (3)	93.6	32.4	11.2	8.8	80.0	42.9

Reaction condition: reaction temperature = 280 °C, reaction pressure = 10 bar, space velocity = 2000 cc/g_{cat}·h, H₂/CO = 2

다. 본 연구에서는 앞서 살펴본 결과를 바탕으로 촉매의 일산화탄소 전환율을 크게 감소시키지 않으며, C₅ 이상의 탄화수소 화합물 선택도가 높은 카올린과 알루미늄을 각각 고상과 액상의 무기바인더로 선정하고 촉매 압출 성형체를 제조하였다.

압출 성형 조성은 Table 3에 제시된 것처럼 고상, 액상 무기바인더의 비율은 동일하게 유지하고 전체 바인더의 함량을 30, 40, 50 wt%로 조절하였으며, 또한 전체 바인더의 함량을 40 wt%로 고정하고 액상, 고상 무기바인더의 비율을 조절하여 성형 촉매를 제조하였다. 전체 바인더의 함량이 증가할수록 비표면적과 세공부피 및 크기는 조금씩 감소하였으며, 같은 바인더 함량에서 알루미늄의 함량이 증가할수록 비표면적과 세공부피가 증가하는 경향을 보였다. 이는 앞서 Table 1에서와 같이 알루미늄이 첨가됨에 따라 비표면적이 증가하는 것과 같은 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

제조된 촉매 성형체의 기계적 강도와 이를 이용한 F-T 반응 결과는 Table 3과 4에 각각 나타내었다. 본 연구에서 실험한 바인더 함량과 카올린 및 알루미늄 조성 범위에서는 성형촉매들의 F-T 반응 성능에서는 큰 차이를 보이지 않았으나, 기계적 강도의 경우 뚜렷한 차이가 있음을 알 수 있었다. 전체 바인더 함량의 경우 40 wt%가 가장 높은 기계적 강도를 보였으며, 또한 알루미늄의 함량이 증가할수록 기계적 강도는 증가하다가 더 많아지는 경우 알루미늄에 포함된 물의 함량이 증가하여 다소 감소하는 경향을 보였다. 알루미늄의 알루미늄 함량과 카올린 함량의 비가 7 : 33의 경우가 가장 최적의 강도를 나타내었다.

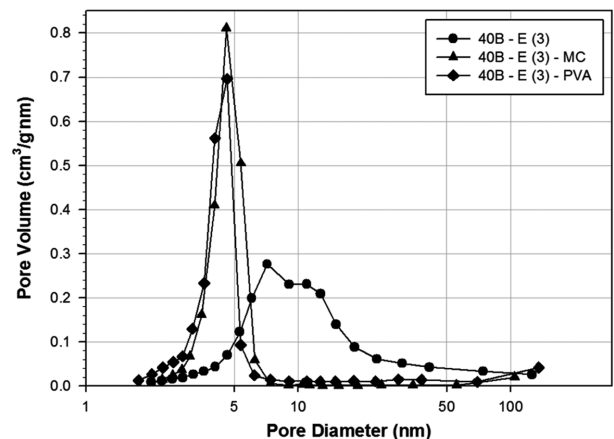
3-2-2. 유기바인더의 영향

앞서 언급된 최적의 무기바인더 조성을 기준으로 추가적인 촉매 강도 및 물성 개선을 위하여 유기바인더를 1 wt% 추가하여 성형촉매를 제조하였으며, 이의 영향을 관찰하였다. 일반적으로 유기바인더는 압출 성형체의 가소성을 증가시켜주고 점성을 향상시켜주므로 압출 가공성과 촉매 강도 개선에 효과가 있을 수 있으며, 또한 소성 과정에서 유기바인더가 존재하였던 곳이 새로운 세공으로 발달되어 촉매의 비표면적과 세공구조를 개선할 수 있다고 알려져 있다[9,12]. 따라서 본 연구에서도 이러한 효과를 통하여 Table 5 및 Fig. 5에 제

Table 5. Physical properties and mechanical strength of the catalysts extruded with various organic binders

Catalyst	N ₂ adsorption method			Strength (N)
	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (Å)	
40B-E (3)	57.0	0.17	96.9	74.8
40B-E (3) - MC	87.2	0.14	47.1	85.4
40B-E (3) - PVA	84.9	0.14	46.7	80.7

- MC : Methyl cellulose, PVA : Polyvinyl alcohol

**Fig. 5. Pore size distribution of the catalysts extruded with various inorganic and organic binders.**

시된 것처럼 낮은 비표면적을 가지는 성형촉매의 물성을 개선하고 기계적 강도를 개선할 수 있었다. 특히 유기 바인더가 첨가된 성형촉매의 경우 소성과정에서 약 4 nm의 세공이 크게 발달되었으며 이로 인한 비표면적이 50% 이상 증가되었음을 알 수 있었다. 이러한 개선된 물성에 의해서 F-T 반응성능에서도 C₅ 이상의 탄화수소에 대한 선택성이 다소 증가하는 효과를 확인할 수 있었다(Table 6). 본 연구에서 사용된 유기바인더 중에서는 메틸셀룰로오스를 사용한 경우가 85 N 이상의 가장 우수한 기계적 강도를 보여 주었다.

Table 6. The effect of organic binder on the catalytic performance of extruded catalysts

Catalyst ^a	CO conv. C-mol%	CO ₂ Selectivity (C-mol%)	Selectivity(C-mol%) in H/C			O/O+P in C ₂ -C ₄
			CH ₄	C ₂ -C ₄	> C ₅	
40B-E (3)	95.2	33.2	9.3	8.7	82.0	46.9
40B-E (3) - MC	92.1	32.9	5.2	7.6	87.2	32.1
40B-E (3) - PVA	91.4	33.9	5.5	7.1	87.4	47.1

Reaction condition: reaction temperature = 280 °C, reaction pressure = 10 bar, space velocity = 2,000 cc/g_{cat}·h, H₂/CO = 2

4. 결 론

본 연구에서는 바이오매스로부터 제조된 합성가스 조성에 가장 적합한 F-T 반응 촉매로 알려진 Fe계 촉매의 압출 성형 시 사용되는 바인더의 영향을 연구하였으며, 이로부터 최적의 바인더 종류와 조성을 제시할 수 있었다.

고상 무기바인더로 사용된 카올린과 벤토나이트는 그 자체는 F-T 반응에 전혀 영향을 주지 않으나, 성형 시 혼합, 혼련과정을 통하여 촉매의 물성과 환원성이 영향을 줌으로써 F-T 반응에서 C₅ 이상의 탄화수소 수율과 올레핀 선택도를 낮춤을 알 수 있었다. 카올린보다는 벤토나이트가 촉매의 물성 저하에 더 많은 영향을 주었으며, F-T 반응에서는 벤토나이트를 사용한 경우 파라핀이 주로 생성됨을 알 수 있었다.

액상 무기바인더 중에서 실리카졸은 촉매의 환원성을 크게 저하시킴으로써 F-T 반응성도 크게 떨어뜨림을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 알루미늄나졸과 카올린을 사용하여 다양한 조성에서 성형촉매를 제조한 결과 총 무기바인더 함량은 40 wt%, 무기바인더에서 카올린과 알루미늄나졸의 알루미늄 비율은 33 : 7에서 가장 최적의 촉매 강도를 얻을 수 있었다.

마지막으로 유기바인더를 사용함으로써 기계적 강도와 성형촉매의 물성을 크게 개선할 수 있었다.

감 사

본 논문은 지식경제부 에너지기술혁신 프로그램의 “바이오 합성가스로부터 BTL 합성원유 제조 기술 개발” 과제(과제번호 201010094B)로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Dry, M. E., “The Fischer-Tropsch process: 1950-2000”, *Catal. Today*, **71**, 227-241(2002).

2. Schulz, H., “Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch Synthesis”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **186**, 3-12(1999).
3. Adesina, A. A., “Hydrocarbon Synthesis via Fischer-Tropsch Reaction: Travails and Triumphs”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **138**, 345-367(1996).
4. Dry, M. E., “Practical and Theoretical Aspects of the Catalytic Fischer-Tropsch Process”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **138**, 319-344(1996).
5. Patzek, T. W. and Croft, G. D., “Potential for Coal-to-liquids Conversion in the United States: Fischer-Tropsch Synthesis”, *Nat. Resour. Res.*, **18**, 181-191(2009).
6. Davis, B. H., “Fischer-Tropsch synthesis: Overview of Reactor Development and Future Potentialities”, *Topics in Catalysis*, **32**, 143-168(2005).
7. Davis, B. H., “Fischer-Tropsch synthesis: Reaction Mechanisms for Iron Catalysts”, *Catal. Today*, **141**, 25-33(2009).
8. Bian, G., Oonuki, A., Koizumi, N., Nomoto, H. and Yamada, M., “Studies with a Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst Reduced by H₂ or CO”, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **186**, 203-213(2002).
9. Lee, S. C., Kim, D. J., Jang, J. H., Kim, Y. C., Kang, M. S., Jang, B. H. and Choung, S. J., “Preparation and Characteristics of Catalytic Pellets for CO₂-hydrogenation”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 720-727(2004).
10. Jun, K. W., Roh, H. S., Kim, K. S., Ryu, J. S. and Lee, K. W., “Catalytic Investigation for Fischer-Tropsch Synthesis from Biomass Derived Syngas”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **259**, 221-226(2004).
11. Yan, S. R., Jun, K. W., Hong, J. S., Choi, M. J. and Lee, K. W., “Promotion Effect of Fe-Cu Catalyst for the Hydrogenation of CO₂ and Application to Slurry Reactor”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **194-195**, 63(2000).
12. Bankmann, M., Brand, R., Engler, B. H. and Ohmer, J., “Forming of High Surface Area TiO₂ to Catalyst Supports”, *Catal. Today*, **14**, 225-242(1992).