

## 수열특성 및 기계적 안정성의 개선으로 슬러리상 CSTR에 적합한 P 첨가 알루미나 기반의 Fischer-Tropsch 합성용 코발트 촉매

정규인\*\*\* · 하경수\*,† · 박선주\* · 김두일\* · 우민희\* · 전기원\* · 배종욱\*\*\* · 강 용\*\*\*,†

\*한국화학연구원 그린화학촉매연구센터  
305-600 대전광역시 유성구 신성로 19  
\*\*충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
\*\*\*성균관대학교 화학공학과  
440-746, 경기도 수원시 장안구 천천동 300  
(2011년 9월 1일 접수, 2011년 9월 22일 채택)

## Phosphorus Modified Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer-Tropsch Catalyst for a Slurry Phase CSTR with Enhanced Hydrothermal and Mechanical Stability

Gyu-In Jung\*\*\*, Kyoung-Su Ha\*,†, Seon-Ju Park\*, Du-Eil Kim\*, Min-Hee Woo\*, Ki-Won Jun\*, Jong-Wook Bae\*\*\* and Yong Kang\*\*\*,†

\*Research Center for Green Catalysis, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
19 Sinseong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*\*School of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*\*\*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,  
300 Chunchun-dong, Jangnan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-746, Korea  
(Received 1 September 2011; accepted 22 September 2011)

### 요 약

Fischer-Tropsch 합성용 Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 알루미나 지지체에 인산 용액으로 알루미나 표면을 개질하여 촉매적 활성은 물론이고, 기계적 강도와 수열 안정성을 개선하였다. FT-IR과 같은 촉매 표면 분석법을 통하여 P 첨가로 알루미나 표면에 AlPO<sub>4</sub> 상이 생성되어 촉매인 코발트와 지지체인 알루미나 사이의 상호작용이 약화되어 촉매의 환원도가 높아졌음을 보였다. 이에 따른 촉매성능을 평가하기 위하여 C<sub>5+</sub> productivity와 turnover frequency를 계산하였다. 또한, 2 wt.% P 첨가 알루미나를 대상으로 지지체의 소성온도가 촉매활성에 미치는 영향도 살펴보았다. 한편, 고온 가압 하에서 물을 이용하여 P 첨가 알루미나(P-알루미나)를 지지체로 한 촉매의 수열 특성을 살펴보았으며, 실험 전후의 XRD 패턴을 분석함으로써 P 첨가 알루미나 기반 촉매가 수열 안정성이 우수하다는 것을 증명하였다. 뿐만 아니라, 촉매의 기계적 강도를 측정하기 위하여 유동화 반응기를 직접 제작하여 P-알루미나 기반 촉매의 P 함량이 증가할수록 마모도가 감소함을 확인하였다. 촉매 활성, 수열 안정성, 그리고 기계적 강도를 모두 고려하면, 알루미나에 첨가된 P의 함량이 1~2 wt.% 이고, 지지체를 500 °C에서 소성하여 제조한 촉매가 가장 좋은 성능을 보였다.

**Abstract** – Phosphorus was incorporated into Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for FTS by impregnating an acidic precursor, phosphoric acid, in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support to improve the mechanical strength, the hydrothermal stability of the catalyst particle, and the catalytic performance as well. Surface characterization techniques such as FT-IR revealed that AlPO<sub>4</sub> phase was generated on the surface of the P-modified catalyst. The addition of phosphorus was found to alleviate the interaction between cobalt and alumina surface, and to increase reducibility of catalyst. The catalytic activity such as C<sub>5+</sub> productivity and turnover frequency (TOF) was calculated to evaluate catalytic performance. The influence of calcination temperature of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing 2 wt.% P on the catalytic performance was also investigated. Through hydrothermal stability test and XRD analysis, the P-modified catalyst had strong resistant to the pressurized and hot H<sub>2</sub>O. The mechanical strength of the P-modified catalyst was also examined through an in-house fluidized-bed vessel, and it was found that the catalyst fragmentation could be successfully suppressed with P. Taken as a whole, the best performance was shown to be at 1~2 wt.% P in alumina and at the calcination temperature of 500 °C.

Key words: Fischer-Tropsch, CSTR, Hydrothermal Stability, Attrition Test

† To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: filouseus@kriect.re.kr or kangyong@cnu.ac.kr

## 1. 서 론

고유가가 지속되고 석유자원이 고갈되어 가는 상황과 맞물려 석유자원보다 상대적으로 풍부한 화석연료인 천연가스, 석탄 또는 바이오매스(biomass) 등으로부터 친환경적인 청정연료를 제조할 수 있는 Fischer-Tropsch 합성법(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)이 대안 기술로서 각광을 받고 있다[1,2]. 최근에, 스팀 개질(steam reforming of methane, SRM)과 이산화탄소 개질(carbon dioxide reforming of methane, CDR)을 모두 사용하는 복합개질법이 적용된 GTL(gas-to-liquids) 기술이 개발되고 있어, GTL의 핵심기술 중 하나인 FTS는 CO<sub>2</sub>를 청정연료로 전환하는 기술로서 주목 받게 되었다[3]. FTS 촉매에 대해서 많은 연구자들이 다음의 핵심적인 촉매 제조 기술에 대해 연구를 진행하여 왔으며, 함침법, 공침법, 졸-겔 법 등의 촉매합성법, 귀금속 및 금속 산화물 등을 이용한 promotion 법, 그리고 높은 분산도를 갖는 지지체를 제조하는 방법들에 초점을 맞추고 있다[1]. 본 연구에서는 지지체의 표면 특성이 촉매의 성능에 미치는 영향을 분석하여 지지체의 성능을 개선하는데 초점을 두었다. 당 연구자들의 지난 연구에서, 인을 첨가함으로써 알루미늄 지지체에 미치는 영향을 고정층 반응기를 대상으로 고찰한 바 있다[4]. 그 연구 결과에 따르면, 환원성과 함께 분산성이 좋아져서 FTS 활성과 안정성이 향상되었으며, 높은 환원성과 균일한 분산성은 인을 첨가함으로써 알루미늄 지지체 표면 일부가 AlPO<sub>4</sub>로 개질되어 코발트 금속과의 상호작용이 약해진 결과였음을 밝혔으며, 이에 대한 유사한 연구결과들도 다른 문헌에 발표된 바 있다[5,6].

본고에서는, P-알루미늄 지지체를 사용하는 Co/P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대한 연구를 좀 더 확장하여 연속식 슬러리 반응기에 적합한지를 살펴 보았다. 연속식 슬러리 반응기는 격렬한 교반, 촉매와 반응기 내벽 간의 충돌, 촉매입자 간의 충돌 등이 존재하며, 이는 촉매입자의 마모와 깨짐을 일으켜 원하지 않는 매우 미세한 입자들을 만들어내는 데, 이러한 현상은 이전 당 연구자들의 고정층 연구에서는 볼 수 없었던 현상이다[4]. 문헌[7]을 참조하여 설계하고 제작한 유동화 테스트 장치를 이용하여, P-알루미늄을 사용한 촉매입자의 내마모도를 측정하였으며, 연속식 슬러리 반응에 적합한지를 살펴보았다. 그리고, 연속식 슬러리 반응기에서 FTS 실험을 수행하고, 분석장비를 통한 연구 등을 통하여 P 첨가 코발트 촉매의 성능을 평가하였으며, FTS에 적합한 최적의 P 첨가량을 결정하였다. 특히, FT-IR 등의 표면 분석용 장비를 활용하여 P-알루미늄의 표면 특성이 촉매 성능에 미치는 영향을 살펴보았다.

## 2. 실 험

### 2-1. 촉매 준비 및 FTS 테스트

촉매는 단계적 함침법으로 제조되었다. P 개질 알루미늄 지지체(P-알루미늄)는 알루미늄 대비 P의 첨가량을 0~4 wt.%로 변화시키면서 제조하였다. 인산을 P의 전구체로 사용하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Sasol puralox, 50~100  $\mu$ , 170 m<sup>2</sup>/g)에 함침하여 제조하였다. P 첨가 알루미늄은 110 °C에서 12 h 동안 건조시킨 후, 정해진 소성온도에서 5 h 동안 소성하였다. 다음 단계에서, 질산 코발트, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 코발트 전구체로 사용하여 P-알루미늄에 함침시켰으며, 촉매입자 내 코발트의 함량이 약 16.7 wt.%가 되도록 하였다. 이 촉매는 110 °C에서 12 h 동안 건조시킨 후, air 분위기로 400 °C에서 5 h 동안 소성

시켰다. 최종 촉매는 CPA(x)로 표기하며, x는 P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×100의 중량비를 나타낸다. P-alumina의 소성온도가 다른 경우에는 최종촉매를 CPA[y]와 같이 표기하며, y는 소성온도(섭씨)를 나타낸다. CPA[y] 촉매의 P 함량은 2 wt.%로 일정하게 제조하였다.

제조한 CPA 촉매들은 연속식 교반 반응기(CSTR)에서 촉매 성능을 평가하였다. 이 촉매입자들은 미리 ex situ로 400 °C에서 12 h 동안 환원된 후, 공기와의 접촉없이 CSTR로 옮겨졌다. CSTR에는 5 g의 CPA 촉매가 충전되고 슬러리화를 위하여 300 ml의 squalane을 혼입하였다. 활성테스트는 120 h 동안 진행하였으며, 반응온도, 압력, 공간속도(GHSV), 임펠러 교반속도는 각각, 230 °C, 2.0 MPa(gage), 2000 ml/g<sub>cat</sub>/h, 1500 rpm이고, 피드 조성은 H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/Ar(mol%)=57.3/28.4/9.3/5.0이었다. 여기서, Ar은 GC 분석을 위한 내부 표준 물질로 쓰였다[4,8].

반응기에서 배출되는 기체 혼합물은 FID 검출기에 연결된 GS-GASPRO capillary column과 TCD 검출기에 연결된 Porapak Q/molecular sieve(5A) packed column이 장착되어 있는 온라인 gas chromatograph(YoungLin Acme 6000 GC)를 통하여 분석되었다.

### 2-2. 촉매 특성 분석법

CPA 촉매에 대한 FT-IR 스펙트럼은 4 cm<sup>-1</sup>의 해상도로 DTGS KBr 검출기가 장착된 Nicolet 6700 FT-IR 장비를 사용하여 기록되었다. 분말 상태의 촉매 샘플을 펠렛으로 만든 후 Magnetic Film Holder를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다.

CPA 촉매에 사용된 P-알루미늄의 표면적, 기공 부피, 기공 사이즈 분포는 constant-volume 흡착 장치인 Micromeritics ASAP-2400을 이용하여 -196 °C에서 질소 탈착 등온선으로부터 구하였다. 기공의 부피는 0.99의 상대압력(P/P<sup>0</sup>)에서 결정되었으며, 기공 사이즈 분포도는 BJH(Barett-Joyner-Halenda) 모델을 사용하여 질소 등온선의 탈착 브랜치(desorption branch)로부터 계산되어졌다. 사용 전후의 CPA 촉매의 파우더 XRD 패턴은 코발트 금속의 결정상을 식별하고 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>결정의 크기를 결정하기 위하여 Cu-K $\alpha$  radiation을 사용하는 Rigaku 회절계를 통하여 분석하였다. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 결정의 크기는 피크의 크기가 가장 강한 2 $\theta$ =36.8°에서 Sherrer의 공식을 이용하여 계산되었다[15]. 반응 테스트 후 촉매는 사이클로헥산으로 미리 세척하여 촉매 표면의 왁스를 제거하고 분석하였다.

TPR(temperature programmed reduction) 실험은 제조된 촉매의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 환원도를 결정하기 위하여 수행되었다. TPR 실험 이전에, CPA 촉매는 200 °C까지 헬륨 흐름 상태로 가열하고 2 h 동안 유지하여 흡착된 물과 다른 오염물들을 제거한 후 50 °C로 냉각시킨다. 환원가스는 5%H<sub>2</sub>/Ar 혼합가스로서 30 ml/min의 유량속도로 흘려주면서, 10 °C/min의 가열속도로 50 °C에서 1,000 °C까지 가열한 후 같은 온도에서 30분 간 유지한다. 배가스는 분자체 트랩을 거치면서 생성수를 먼저 제거한 후, TCD가 장착된 온라인 GC에 보내어져 분석되었다.

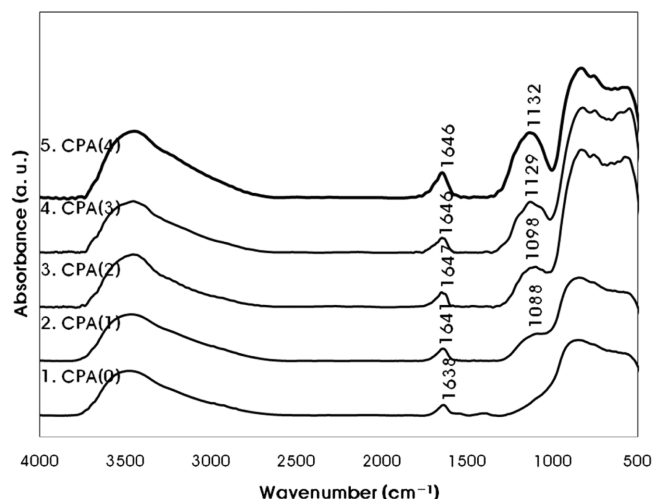
## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. CPA(x) 촉매의 특성분석

CPA(x) 촉매에 사용된 P-알루미늄의 물리적 특성분석 결과를 Table 1에 표시하였다. P-알루미늄에 첨가되는 P의 함량이 증가함에 따라 표면적, 기공부피, 기공크기가 대체로 감소하는 경향을 보였다.

**Table 1. Physical properties of P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports with various amounts of P in alumina**

Notation	BET and BJH methods		
	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore diameter (nm)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162.6	0.485	8.89
1P-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	163.4	0.477	8.87
2P-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	164.4	0.468	8.53
3P-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	154.8	0.437	8.47
4P-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150.3	0.417	8.43

**Fig. 1. FT-IR spectra of CPA(x) catalysts. The x is the weight percentage of P in alumina support.**

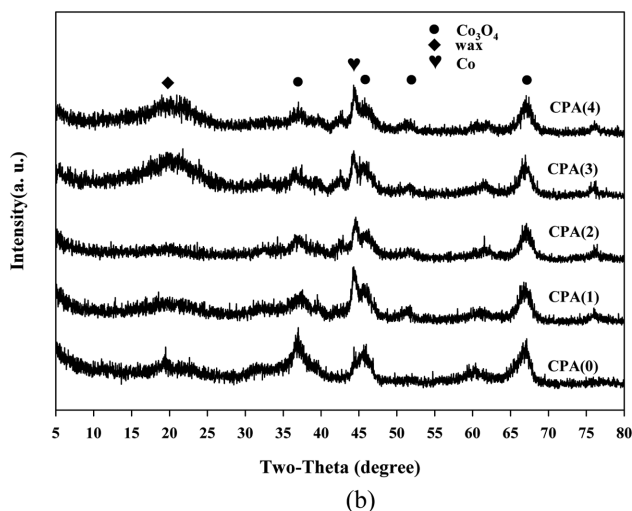
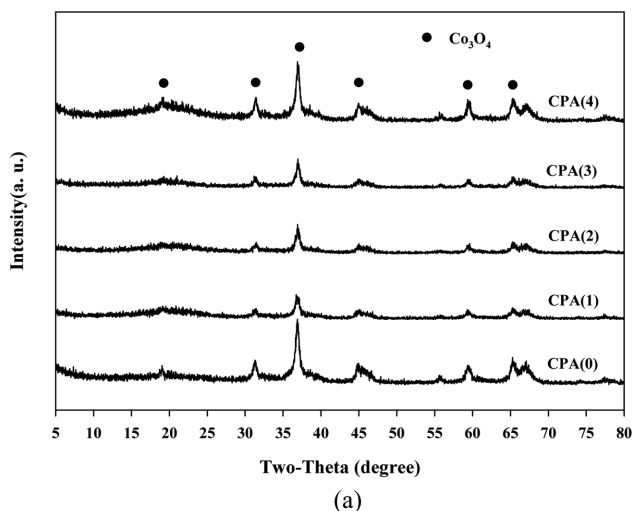
이는 지지체에 산성인 인산의 첨가로 기공 구조가 일부 붕괴되면서 변형된 것과 표면에 AlPO<sub>4</sub> 상이 형성된 것에 기인한 것으로 보여진다[9].

Fig. 1에 나타낸 FT-IR 결과를 살펴보면, triply degenerate P-O stretching 진동 모드와 triply degenerate O-P-O bending 진동 모드가 각각 1,088~1,132와 500~560 cm<sup>-1</sup>에서 명료한 패턴으로 나타났다. 그리고 P-O 결합과 함께 Al-O 결합의 stretching 진동이 약 690 cm<sup>-1</sup>에 드러나 있다. 이러한 진동 및 stretching 모드는 P 개질에 의해 형

성된 AlPO<sub>4</sub> 상에 의한 것으로 보인다[10,11]. P의 함량이 증가할수록 흡수 피크의 크기가 커졌으며, 해당 피크는 다소 높은 wavenumber 쪽으로 이동하였다. 이것은 P의 함량이 증가할수록 피크의 intensity가 증가하였으며, P-O 간 결합력이 커져서 높은 wavenumber로 이동했음을 의미한다.

Fig. 2(a)에 보인 것과 같이, 공기 중 소성을 거친, CPA(0)를 포함한 모든 촉매들의 XRD 패턴에 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 상만이 뚜렷이 나타났다. XRD 패턴의 2θ=36.8°에서 Scherrer의 공식을 이용하여 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 결정크기를 계산하여 Table 2에 나타내었다. CPA(1) 촉매의 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 결정크기가 11.6 nm로서 제일 작았고, 다른 촉매들에서는 결정크기는 13.8~14.8 nm 정도로 계산되었다. 이것은 적정의 P를 담지하면 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 결정크기가 작아지나 과량의 P를 담지할 경우 알루미늄의 구조적 붕괴와 코발트의 sintering에 의해 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 결정크기가 커지는 것으로 보인다. Bae 등[4]이 보고한 바에 따르면 P 함량이 2 wt.%에서 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 결정크기가 가장 작게 나왔다. Bae 등이 사용한 지지체는 표면적이 350 m<sup>2</sup>/g이나 본 연구에 사용된 지지체는 절반 수준인 170 m<sup>2</sup>/g으로서 촉매 제조에 최적화된 P의 함량도 절반으로 줄어든 것으로 보이며 결정크기도 이에 기인한 것으로 보인다. 이 결과를 이용하여 Co<sup>0</sup>의 크기를 molar volume correction 법을 이용하여 추산하여 보면[12], 8.7~11.1 nm 정도임을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 연속식 슬러리 반응기에서 120 h 동안 FTS 테스트 후 샘플링한 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다. 촉매를 반응에 투입하기 위해서는 소성 후 환원처리를 통하여 Co metal 상태로 활성화시켜야 한다. 반응 후 샘플링한 촉매는 반응 중 Co의 산화, 공기와의 접촉, 왁스 세척 및 오븐 건조 과정을 거치므로 Co metal의 일부가 산화되어 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 전환된다. 따라서, Fig. 2(a)에서와는 달리 (b)에서는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 강도가 약하게 나타나며, Co metal peak 역시 공존한다.

P를 첨가하여 촉매의 환원특성이 개선되는 것은 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a) TPR 프로파일에서는 P 첨가에 따른 환원온도의 변화가 뚜렷하게 보이지는 않는다. 하지만, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 Co<sup>0</sup>로 거쳐 Co<sup>0</sup>로 환원되는 구간에 해당하는 200~700 °C의 피크 면적을 계산하여 Fig. 3(b)에 원 심볼로 나타내 보면, P 첨가량을 증가시키에 따라 상대적인 환원성(relative reducibility)이 증가했음을 알 수 있다. 왜냐하면, 이 면적의 값은 촉매의 환원에 소비되는 수소의 양과 비례관

**Fig. 2. XRD patterns of CPA(x) catalysts with various amounts of P in alumina; (a) Before FTS (calcined in air); (b) After FTS (used). The used CPA(x) catalysts were previously washed with cyclohexane to remove deposited hydrocarbons on the surfaces of the catalysts.**

**Table 2. Catalytic performances of CPA catalysts with various amounts of P in alumina for Fischer-Tropsch synthesis**

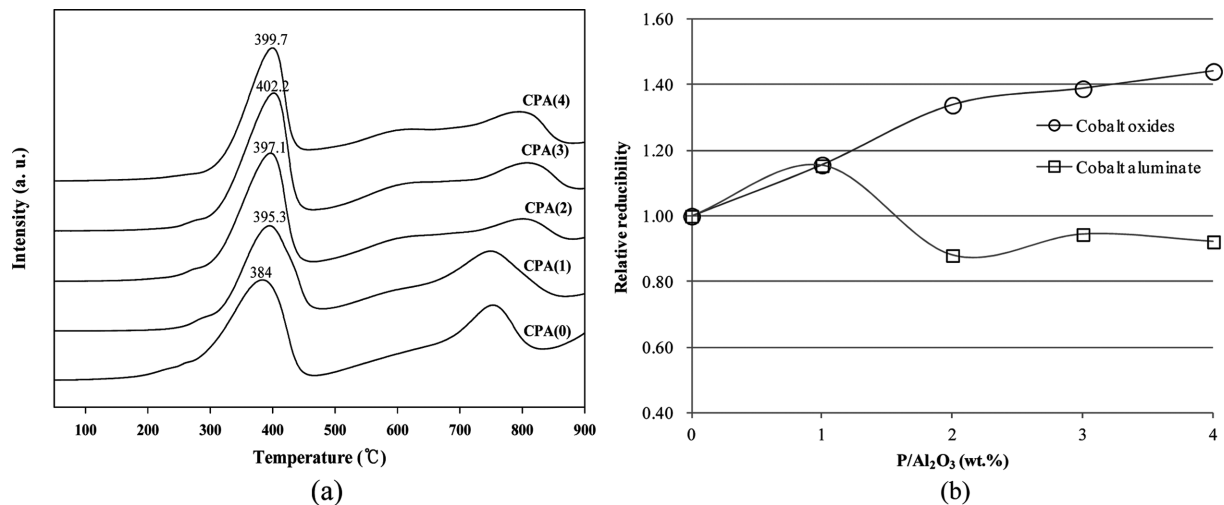
Catalyst	CO Conversion	Hydrocarbon Selectivity %			Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> crystallite size from XRD	Co <sup>0</sup> size from XRD	TOF <sup>a</sup>	C <sub>5+</sub> productivity <sup>b</sup>	Modified C <sub>5+</sub> productivity <sup>c</sup>
	%	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	nm	nm	10 <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> s <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
CPA(0)	42.71	2.96	3.59	93.45	13.8	10.4	3.46	9.70	1.90
CPA(1)	46.62	5.02	5.91	89.07	11.6	8.7	3.27	10.15	1.56
CPA(2)	42.86	2.63	3.02	94.35	14.2	10.6	3.45	9.84	1.36
CPA(3)	42.46	6.41	6.98	86.60	14.7	11.0	5.31	9.07	1.20
CPA(4)	35.19	6.86	7.41	85.73	14.8	11.1	5.04	7.45	0.99

<sup>a</sup>CO moles converted per second/Co<sup>0</sup> moles on the surface.

<sup>b</sup>in this study defined as CO moles converted to C<sub>5+</sub> hydrocarbons per second/total Co moles in catalyst.

<sup>c</sup>in this study defined as CO moles converted to C<sub>5+</sub> hydrocarbons per second/reduced Co moles in the catalyst.

<sup>a,b,c</sup>Activity test was done at GHSV=2,000 ml/g-cat/h, T=230, P=2.0 MPa and H<sub>2</sub>/CO=2.0.



**Fig. 3. H<sub>2</sub>-TPR results for CPA(x) catalysts; (a) The effect of P addition in alumina on TPR profile; (b) The circle represents the relative reducibility defined as the ratio of the peak areas corresponding to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→CoO and CoO→Co (200-700 °C) for each catalyst to the peak areas corresponding to Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→CoO and CoO→Co (200-700 °C) for CPA(0) catalyst. The square represents the relative reducibility defined as the ratio of the peak area corresponding to cobalt aluminate reduction (700-900 °C) for each catalyst to the peak area corresponding to cobalt aluminate reduction (700-900 °C) for CPA(0) catalyst.**

계에 있기 때문이다. 뿐만 아니라, 700 °C 이후에 나타나는 cobalt aluminate(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)에 해당하는 피크의 면적은 P를 첨가함에 따라 감소하는 경향을 보였는데, 이는 코발트 산화물의 환원가능 비율이 증가했음을 나타낸다.

### 3-2. CPA(x) 촉매 FTS 결과

De Jong 등[13]에 의하면, turnover frequency (TOF)는 Co<sup>0</sup>가 지지체와의 상호작용이 매우 적거나 거의 없는 경우, Co<sup>0</sup>의 크기가 8 nm 이상에서는 거의 일정함을 보고한 바 있다. 해당 참고 문헌에서는 지지체와의 상호작용을 최소화하기 위하여 탄소 나노 섬유를 지지체로 사용하였으며, Co<sup>0</sup> 결정 크기의 영향을 자세히 조사하기 위하여 코발트 크기를 매우 균일하게 제조하였다고 보고하였다.

반면에, Table 2를 살펴보면, XRD 패턴으로 추정된 Co<sup>0</sup>의 크기가 8 nm를 넘었지만, P의 함량이 높아질수록 TOF도 증가함을 보였다. 이러한 현상은 코발트 금속과 알루미늄 사이의 비교적 높은 상호작용과 P 개질 알루미늄의 특성에 기인한 것으로 보여진다. 일반적으로, 실리카, 티타니아(titania), 알루미늄, 탄소 등이 지지체로 널리 이용되는데, 이중 알루미늄이 상대적으로 코발트 금속과의 상호작용이 강한 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성으로 인하여 종종 환원이 힘

든 작은 코발트 결정을 생성시키며, 때로는 환원이 매우 힘든 cobalt aluminate(CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)를 형성하기도 한다[1]. 상업적으로 의미있는 촉매가 되기 위해서는 이러한 환원성의 문제를 해결하여야 하며 주로 Pt, Ru, Re와 같은 귀금속을 이용하거나, 지르코니아(zirconia), 란타나 산화물(lanthania), 망간산화물(manganese oxide)과 같은 산화물 형태의 물질을 사용하여 promotion하는 방법이 널리 알려져 있다[1]. 또한, 당 연구진의 이전 결과에서 밝힌 것과 같이[4], P를 직접 제조한 rod 형태의 알루미늄 지지체(표면적: 350 m<sup>2</sup>/g)에 첨가하여 촉매를 제조하면, 환원성과 함께 Co 금속의 분산성이 좋아져서 마이크로 고정층 반응기에서 뛰어난 촉매 성능을 보였다. 본 연구 중 TOF 관점에서 살펴보면, 상용 알루미늄인 Puralox 알루미늄(표면적: ~170 m<sup>2</sup>/g)에 P를 첨가하여 촉매를 제조하였을 때, Fig. 4(3)에 보인 것처럼 TOF가 증가하는데, 이는 앞서 언급한 것처럼 촉매의 환원특성이 개선된 것에 기인한다.

한편, Bae 등[4]이 보고한 실험결과와 달리, TOF가 특정 P 함량에서 최대값을 보이지 않고 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 이러한 차이는 반응기 타입의 차이(연속식 슬러리반응기 vs. 연속식 고정층 반응기), 반응온도(230 °C vs. 220 °C), 그리고 사용한 알루미늄 지지체의 물성과 제법이 달라 표면적(170 m<sup>2</sup>/g vs. 350 m<sup>2</sup>/g), 기공크기

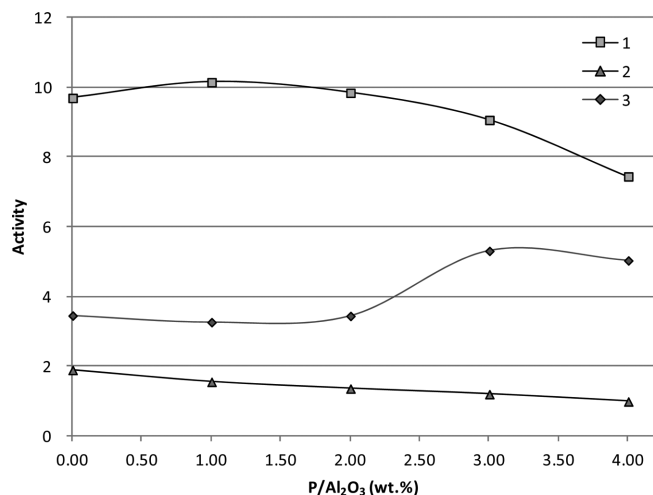


Fig. 4. Catalytic performance with various P contents in alumina support; (1)  $C_{5+}$  productivity ( $10^{-4} s^{-1}$ ), (2) Modified  $C_{5+}$  productivity ( $10^{-3} s^{-1}$ ), (3) TOF ( $10^{-2} s^{-1}$ ). The definitions of  $C_{5+}$  productivity, modified  $C_{5+}$  productivity and TOF were shown in Table 2.

(8~9 nm vs. 7~13 nm), 기공부피( $0.4\sim0.5 cm^3/g$  vs.  $0.3\sim0.7 cm^3/g$ ) 및 형상(다공성 구형 vs. 침상형)이 서로 달랐기 때문이다(Table 1). 하지만 여기서 주목하여야 할 점은, TOF 결과와는 달리, Table 2와

Fig. 4(1)에 보인 것처럼 본 연구에서 새롭게 정의하여 사용한  $C_{5+}$  productivity(투입된 Co 몰당  $C_{5+}$ 로 전환된 CO 몰수)는 P 첨가량이 1~2 wt.%인 경우에 최대값을 보여 이전 논문의 결과와 부합됨을 보였다(Bae 등 논문의 결과를 이용하여  $C_{5+}$  productivity를 계산하여 보면, P 첨가량이 2 wt.%에서  $C_{5+}$  productivity가  $8.09 \times 10^{-4} s^{-1}$ 로서 최대가 됨을 알 수 있었다). 한편, 투입된 Co 중 환원된 양만을 기준으로 modified  $C_{5+}$  productivity를 계산하여 보면, Fig. 4(2)처럼 P의 첨가량이 증가할수록 생산성은 떨어지는 것을 알 수 있었다. 코발트의 환원량은 촉매의 환원처리 후  $O_2$  적정에 의하여 계산되었다( $3Co + 2O_2 \rightarrow Co_3O_4$ ). 이러한 현상은 P 첨가량이 늘수록 환원도가 증가하지만 Table 2에 보인 대로 코발트 결정의 크기가 증가하여 코발트 결정의 분산도가 다소 감소한 것에 기인한다고 사료된다.

### 3-3. CPA[y] 촉매의 특성분석

P-알루미늄의 소성온도별 차이는 XRD 패턴에서 크게 두드러지지 않았다(Fig. 5). Scherrer 공식[15]을 사용하여 계산한 Fig. 5(a)의  $Co_3O_4$  결정의 크기는 Table 3에 나타내었다. 300 °C 소성 시 결정의 크기가 12.0 nm로서 다소 작으나 전반적으로 크게 차이가 나지 않았으며 범위는 12.0~14.4 nm였다. Fig. 5(b)는 연속식 슬러리 반응기에서 120 h 동안 FTS 테스트를 거친 후의 XRD 결과이다.

CPA[y] 촉매의 환원특성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는 TPR 결과로서 환원시작 온도는 300 °C에서 소성한 경우의 환원 특성이

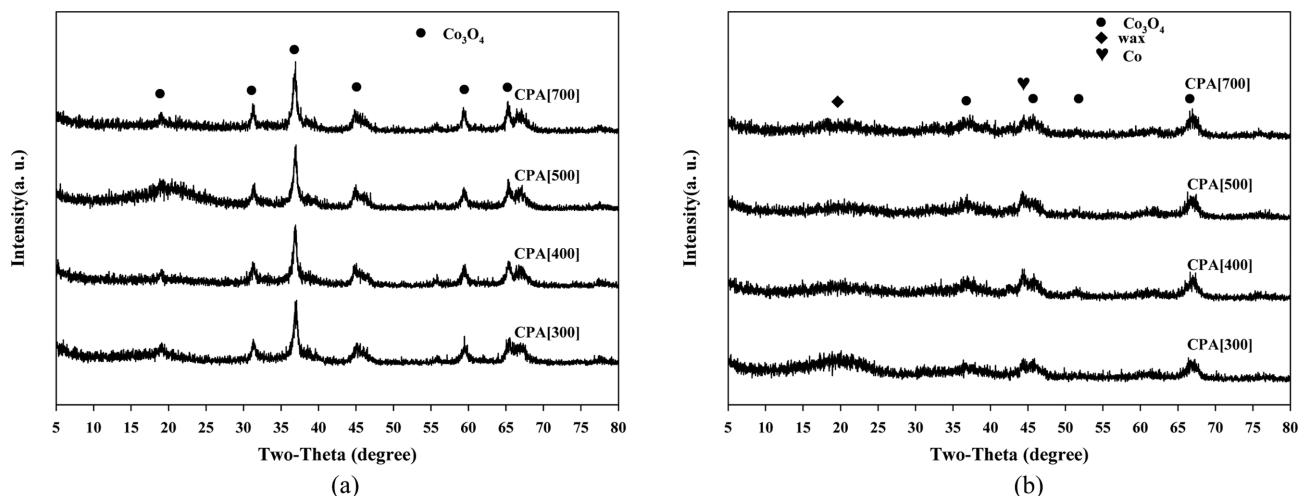


Fig. 5. XRD patterns of CPA[y] catalysts containing 2 wt.%P in alumina calcined under various temperatures. (a) Before FTS (calcined in air); (b) After FTS (used). The used CPA[y] catalysts were previously washed with cyclohexane to remove deposited hydrocarbons on the surfaces of the catalysts.

Table 3. Catalytic performances of CPA catalysts with the 2 wt.% P-alumina supports calcined under various temperatures for Fischer-Tropsch synthesis

Catalyst	CO Conversion	Hydrocarbon Selectivity %			$Co_3O_4$ crystallite size from XRD <sup>a</sup>	$Co^0$ size from XRD	TOF <sup>b</sup>	$C_{5+}$ productivity <sup>c</sup>	Modified $C_{5+}$ productivity <sup>d</sup>
	%	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>				$10^{-4} s^{-1}$	$10^{-3} s^{-1}$
CPA[300]	36.89	4.42	7.03	88.55	12.0	9.0	2.60	8.12	1.13
CPA[400]	37.81	3.22	4.22	92.56	14.4	10.8	3.05	8.70	1.18
CPA[500]	42.86	2.63	3.02	94.35	14.2	10.6	3.45	9.84	1.36
CPA[700]	40.47	3.87	5.00	91.13	13.4	10.1	3.46	9.17	1.22

<sup>a</sup>The average  $Co_3O_4$  crystallite size was calculated by Scherrer equation from the most intense diffraction peak at  $2\theta=36.8^\circ$  ( $D=K\lambda/B_{1/2}\cos\theta_B$ ;  $D$ =Crystal size,  $K$ =Scherrer constant,  $\lambda=CuK_{\alpha}$ =X-ray wave length,  $B_{1/2}$ =Full width half maximum (FWHM),  $\theta_B$ =Bragg angle)[15].

<sup>b,c,d</sup>The definitions and the test condition can be found in Table 2.

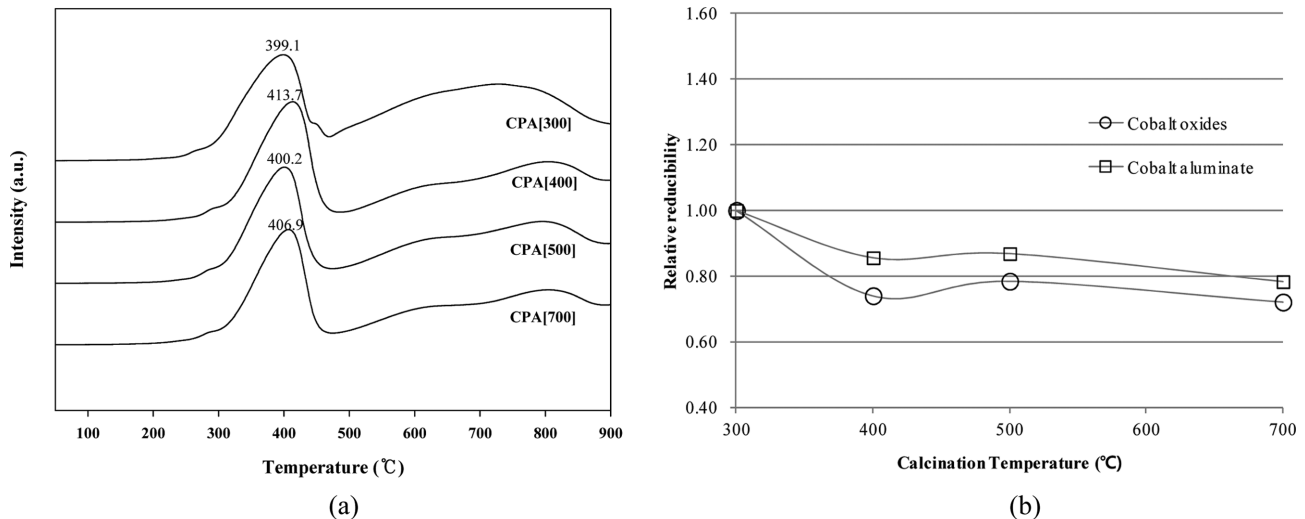


Fig. 6.  $H_2$ -TPR results for CPA[y] catalysts; (a) The effect of calcination temperature for P-alumina on TPR profile; (b) The circle represents the relative reducibility defined as the ratio of the peak areas corresponding to  $Co_3O_4 \rightarrow CoO$  and  $CoO \rightarrow Co$  (200-700 °C) for each catalyst to the peak areas corresponding to  $Co_3O_4 \rightarrow CoO$  and  $CoO \rightarrow Co$  (200-700 °C) for CPA[300] catalyst. The square represents the relative reducibility defined as the ratio of the peak area corresponding to cobalt aluminate reduction (700-900 °C) for each catalyst to the peak area corresponding to cobalt aluminate reduction (700-900 °C) for CPA[300] catalyst.

다소 좋게 나타났지만 피크 온도를 살펴보면 그 차이는 크지 않다. Fig. 6(b)처럼 피크 면적을 계산하여 도시하여 보면, CPA[300]은 cobalt oxide의 환원도가 다소 높지만,  $CoAl_2O_4$  상도 많이 가지고 있다. 나머지 촉매 중에서는 CPA[500]이 cobalt oxide의 환원도가 가장 높고,  $CoAl_2O_4$  상의 양은 중간 정도의 값을 보였다. CPA[700]은  $CoAl_2O_4$  상은 상대적으로 적었지만, cobalt oxide의 환원도는 CPA[400]과 유사하게 계산되었다.

### 3-4. CPA[y] 촉매 FTS 결과

$C_{5+}$  productivity 결과를 Fig. 7(1)과 Table 3에 보였는데, TPR결과와 일치하는 경향을 보였다. 전반적으로 환원성이 우수하고  $CoAl_2O_4$  상이 적은 CPA[500]이 최대  $C_{5+}$  productivity를 보였고, CPA[700]은

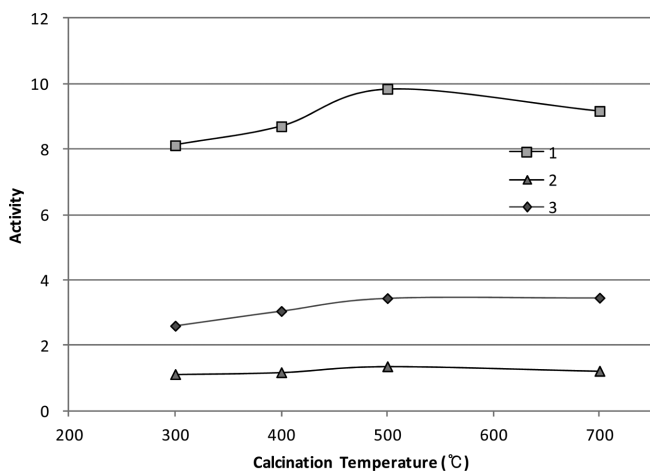


Fig. 7. Catalytic performance from the cobalt catalysts over 2wt.% P in alumina support under various calcination temperatures (300, 400, 500 and 700 °C); (1)  $C_{5+}$  productivity ( $10^{-4} s^{-1}$ ), (2) Modified  $C_{5+}$  productivity ( $10^{-3} s^{-1}$ ), (3) TOF ( $10^{-2} s^{-1}$ ). The definitions of  $C_{5+}$  productivity, modified  $C_{5+}$  productivity and TOF were shown in Table 2.

$CoAl_2O_4$  상이 CPA[400]보다 상대적으로 더 적어 두 번째로 높은 생산성을 보였고, CPA[400]과 CPA[300]이 그 뒤를 이었다. 이러한 경향은 modified  $C_{5+}$ 의 경향과도 일치한다(Fig. 7(2)). TOF의 경우, CPA[500]과 CPA[700] 사이의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다(Fig. 7(3)). CPA[500]은 Table 3에 보인 것처럼, CO 전환율과  $C_{5+}$  선택도가 모두 제일 높아 생산성이 매우 높은 촉매임을 알 수 있다. 뿐만 아니라, Table 3의  $C_1$ ( $CH_4$ , 메탄)의 선택도 또한 2.63으로 최저를 나타내어 활성과 선택도 모두 우수하였다. Fig. 6에서 높은 환원성을 보였던 CPA[300] 촉매는 기대와는 달리 CO 전환율이 제일 낮았고,  $C_{5+}$  및  $C_1$  선택도 역시 제일 좋지 않았다. CPA[300] 촉매의  $Co_3O_4$  결정 크기가 다른 촉매에 비하여 상대적으로 작은 것과 Fig. 6(b)의  $CoAl_2O_4$  상의 양으로 판단하건대, P-알루미나 표면에 환원성이 좋지 않은 매우 작은 코발트 산화물 결정들이 많이 만들어졌다는 것을 알 수 있으며, 이 결과로 촉매의 활성 및 선택도가 저하된 것으로 보인다. 따라서, P-알루미나의 소성온도가 적어도 400 °C 이상은 되어야  $AlPO_4$  상이 제대로 형성되어 P 첨가에 따른 환원성이 증가하여 촉매 성능이 뚜렷이 향상됨을 알 수 있었다.

### 3-5. 유동층을 이용한 마모도 테스트

마모도 테스트는 문헌[7]에 소개된 유동층 반응기 형태의 장치를 참고하여 직접 제작한 테스트기(Fig. 8(a))를 사용하여 수행되었다. 베드 내 gas distributor plate 위에 약 3 g의 분말형 CPA(x) 촉매를 넣고, 공기를 유량속도 3 ml/min으로 주입하여 베드에서 촉매를 유동화시키면서 5 h 동안 유지한 후 thimble filter에 걸러진 마모된 촉매입자를 수거하여 weight loss(%)를 측정하였다. 이때, 주입되는 공기는 증류수가 채워진 saturator vessel을 통과시켜, 촉매입자의 마찰로 인한 정전기를 막아야 한다. Saturation없이 마모도를 테스트하면 정전기로 인하여 시간이 지날수록 유동층 장치 내벽면에 미세한 촉매입자가 붙어 마모된 촉매의 수거에 문제가 발생하기 때문이다.

Fig. 8(b)의 그래프는 weight loss를 도식화한 결과로서, 알루미나 내 P의 함량비가 증가할수록 weight loss가 감소함을 잘 나타내었다.

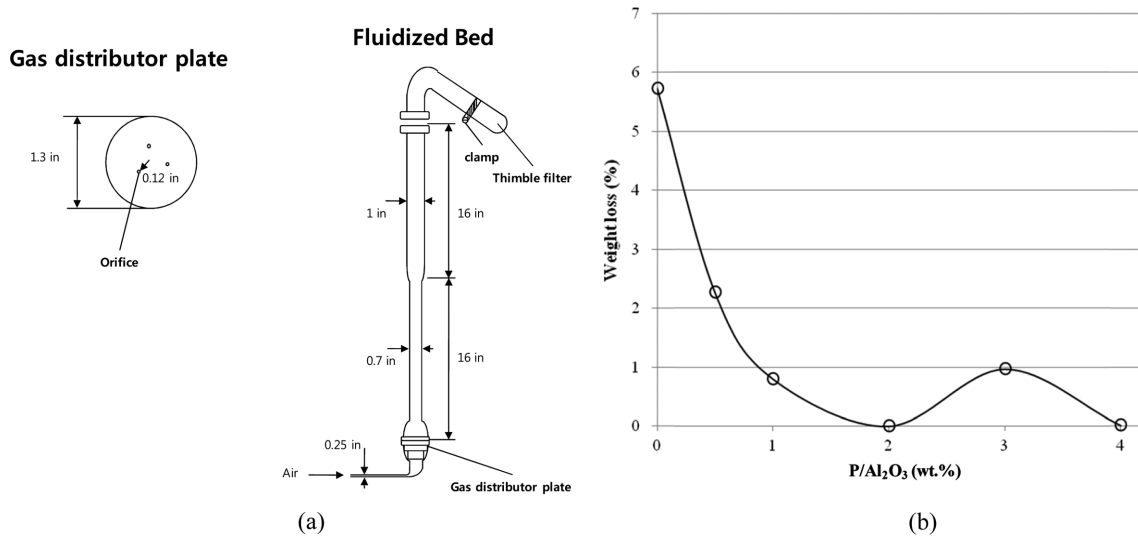


Fig. 8. Attrition test equipment and the result in the equipment; (a) Fluidized-bed equipment for the attrition test [7]; (b) Attrition test result due to the changes in the amount of P in alumina.

본 연구에 사용된 알루미나 지지체는 표면이 비교적 매끈한 구형에 가깝고, Zhao 등[7]이 사용한 실리카에 비하여 강도가 매우 높으므로 마모로 인한 촉매의 손실은 그리 크지 않았으며, 모든 경우 6% 이내의 손실률을 보였다. 그리고, P 첨가량이 2 wt.% 이상이면 손실률은 거의 0에 가까웠다.

### 3-6. 수열특성 분석

상업용 GTL 공정에 사용되는 슬러리 버블 컬럼 반응기는 부피 대비 생산성이 매우 높고, 열 및 물질 전달 성능이 우수하며, 제작이 복잡하지 않아 비교적 용이하며 제작비 또한 저렴한 편이다. 최근에 개발되는 XTL(GTL, BTL, CTL 등 광범위한 탄소 혹은 탄화수소 자원을 이용하여 액체연료화 하는 기술을 통칭함) 공정은 대부분 슬러리 버블 컬럼 반응기를 FTS 반응기로 채택하고 있으며, 고정층 등 다른 타입의 반응기 기술을 보유하고 있더라도 SBCR의 개발을 지속적으로 수행하고 있다. 대표적인 기업들이 Sasol, BP, Conoco, Syntroleum,

Statoil, F1, IFP, Exxon 등이다. 하지만, 이러한 우수한 특성에도 불구하고, SBCR은 몇 가지 도전적인 과제를 안고 있다. 고정층과는 달리 슬러리 상 전체에 높은 농도의 수분을 함유하고 있어 촉매가 쉽게 재산화(reoxidation)될 수 있으며[14], 높은 온도와 함께 작용하여 촉매 입자의 수열특성을 변화시킬 수도 있다. 본 연구에서 사용된 촉매는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 지지체로 한 촉매인데, 높은 온도와 높은 함량의 수분에 지속적으로 노출되면 결정구조를 유지하기가 어려워져 지지체로서 촉매를 분산시키는 효과가 현저히 저하된다. 뿐만 아니라, 촉매 입자 간의 충돌과 마찰, 촉매입자와 반응기 내부 구조와의 충돌 및 마찰 등으로 인하여 수열 안정성이 저하된 촉매 입자는 기계적 강도의 약화로 이어질 수 있어 주의가 요구된다.

수열 특성을 조사하기 위하여 각 촉매 종류마다 촉매 1 g과 물 3 ml를 10 ml vial에 담아 준비하고, 500 ml 용량의 autoclave 용기에 모두 담은 후, autoclave를 오븐에 넣고 200 °C까지 승온한 후 10 h 유지하였다. 이렇게 테스트한 후, 테스트 이전과 이후의 XRD 패턴을

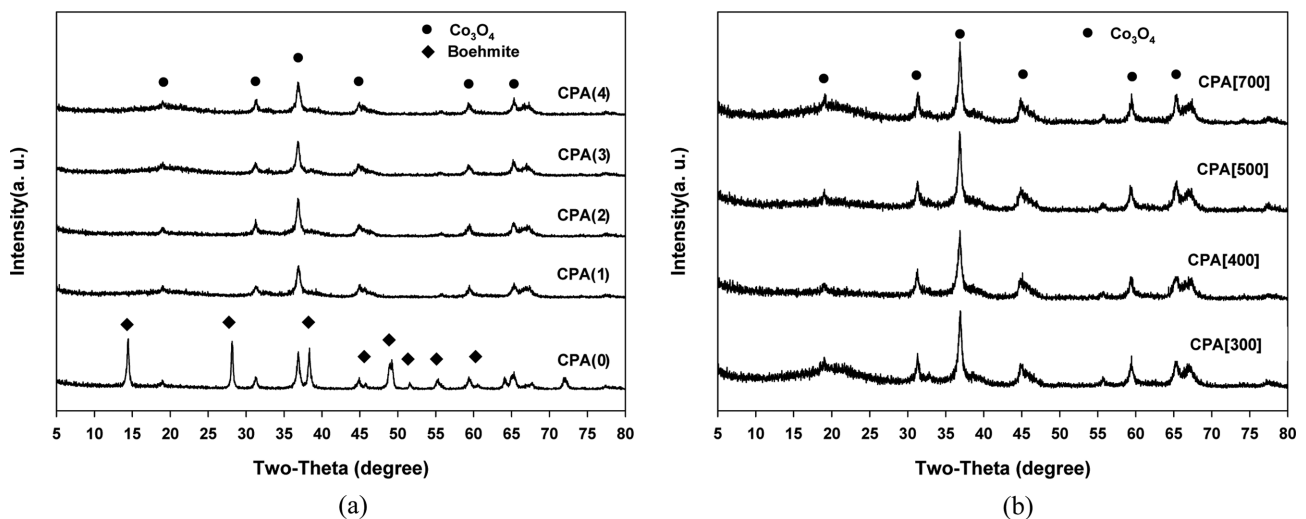


Fig. 9. XRD patterns after hydrothermal stability test at 200 °C for 10 hours; (a) Co/P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts containing 0, 1, 2, 3 and 4 wt.% P in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , from bottom to up, respectively; (b) Co/P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts whose supports containing 2 wt.% P were calcined at 300, 400, 500 and 700 °C, from bottom to up, respectively.

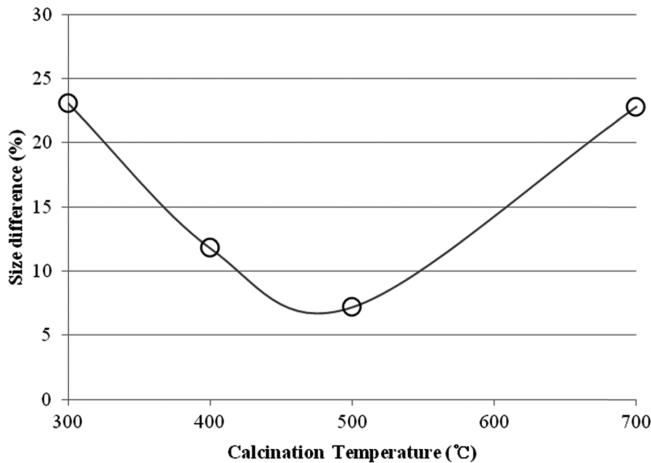


Fig. 10. Size difference of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  crystal before and after the hydrothermal stability test. Size difference (%) = size difference between the original  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and the size after the test  $\times 100$ ; Co/P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts whose supports containing 2 wt.% P were calcined at 300, 400, 500 and 700 °C.

분석하여 지지체인  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상변화를 추적하고,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  결정의 크기 변화를 살펴보았다. Fig. 9(a)에서 살펴보면, P를 함유하지 않은 촉매입자는 오랜 시간 가혹한 환경의 수열 안정성 테스트 후  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  지지체의 표면에 심각한 상변화가 일어났음을 보여준다. 지지체의 일부가 boehmite 상으로 변화하여 촉매를 분산시키는 효과가 떨어지게 됨을 알 수 있었다. 하지만, Fig. 9(b)에서 보인 것처럼, 지지체의 소성온도 변화 테스트에서는 큰 변화를 보이지 않았다.

Fig. 9(a) 수열안정성 분석결과에 의하면 P 함량의 변화에 따른 sintering의 영향은 없는 것으로 보인다. 하지만, 소성 온도별로 살펴본 Fig. 10에서는 500 °C에서의 변화비가 최소가 됨을 알 수 있어, P-알루미나 지지체를 준비하는 단계에서 많은 변화가 발생할 수 있음을 밝혔다.

#### 4. 결 론

P를 첨가하여 표면성능을 개질한 P-알루미나 지지체를 기반으로 한 FTS용 Co/P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 제조하여 촉매적 활성은 물론이고, 기계적 강도와 수열 안정성을 테스트하여 P-알루미나 지지체 기반의 촉매가 연속식 슬러리 반응기에 적합함을 보였다. FT-IR에 의한 지지체의 표면 분석을 통하여 P 첨가로 알루미나 표면에  $\text{AlPO}_4$  상이 생성되었음을 보였으며, 코발트와 지지체인 알루미나 사이의 상호작용이 약화되어 촉매의 환원도가 높아졌음을 보였다. 그 결과, P의 알루미나 대비 함량이 1~2 wt.%일 때  $\text{C}_{5+}$  productivity와 turnover frequency(TOF)는 최대가 되었다. 2 wt.% P 첨가 알루미나를 대상으로 지지체의 소성온도가 촉매활성에 미치는 영향도 살펴보았으며, 소성온도가 500 °C 일 때  $\text{C}_{5+}$  생산성이 최대로 나타났다. 촉매의 기계적 강도를 측정하기 위하여 유동화 반응기를 직접 제작하여 P-알루미나 기반 촉매의 마모도를 측정하여 P 함량이 증가할수록 마모도가 감소함을 확인하였다. 한편, P-알루미나 지지체의 소성온도를 달리하여 제조한 촉매를 이용하여 소성온도별 마모도의 차이를 관찰하였고, 소성온도 500 °C에서 마모도가 최소가 됨을 확인하였다. P-알루미나를 지지체로 한 촉매의 수열 특성을 살펴보았는데, 실험 전후의 XRD 패턴을 분석함으로써 P 첨가 알루미나 기반 촉매가 테스트

이후에도 상변화 없이 수열 안정성이 우수하다는 것을 증명하였다. 촉매 활성, 수열 안정성, 그리고 기계적 강도를 모두 고려하면, 알루미나에 첨가된 P의 함량이 1~2 wt.%이고, 지지체를 500 °C에서 소성하여 제조한 촉매가 가장 좋은 성능을 보였다.

#### 감 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(Project No. 2006CCC11P011B).

#### 참고문헌

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**, 1692-1744(2007).
2. Dry, M. E., "The Fischer-Tropsch Process: 1950-2000," *Catal. Today*, **71**, 227-241(2002).
3. Ha, K. S., Bae, J. W., Woo, K. J. and Jun, K. W., "Efficient Utilization of Greenhouse Gas in a Gas-to-Liquids Process Combined with Carbon Dioxide Reforming of Methane," *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1412-1417(2010).
4. Bae, J. W., Kim, S. M., Lee, Y. J., Lee, M. J. and Jun, K. W., "Enhanced Fischer-Tropsch Activity on Co/P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst: Effect of Phosphorous Content," *Catal. Commun.*, **10**, 1358-1362(2009).
5. Morterra, C., Magnacca, G. and De maestri, P. P., "Surface Characterization of Modified Aluminas: III. Surface-Features of  $\text{PO}_4$ -Doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ," *J. Catal.*, **152**, 384-395(1995).
6. Iwamoto, R. and Grimblot, J., "Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts," *Adv. Catal.*, **44**, 417-503(1999).
7. Zhao, R., Goodwin Jr., J. G. and Oukaci, R., "Attrition Assessment for Slurry Bubble Column Reactor Catalysts," *Appl. Catal. A*, **189**, 99-116(1999).
8. Park, S. J., Bae, J. W., Oh, J. H., Chary, K. V. R., Sai Prasad, P. S., Jun, K. W. and Rhee, Y. W., "Influence of Bimodal Pore Size Distribution of Ru/Co/ZrO<sub>2</sub>- $\text{Al}_2\text{O}_3$  during Fischer-Tropsch Synthesis in Fixed-bed and Slurry Reactor," *J. Mol. Catal. A*, **298**, 81-87(2009).
9. Quartararo, J., Guelton, M., Rigole, M., Amoureux, J.-P., Fernandez, C. and Grimblot, J., "Sol-Gel Synthesis of Alumina Modified by Phosphorus: a Solid State NMR Characterization Study," *J. Mater. Chem.*, **9**, 2637-2646(1999).
10. Chary, K. V. R., Kishan, G., Ramesh, K., Praveen Kumar, Ch. and Vidyasagar, G., "Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Vanadium Oxide Catalysts Supported on  $\text{AlPO}_4$ ," *Langmuir*, **19**(11), 4548-4554(2003).
11. Bautista, F. M., Campelo, J. M., Garcia, A., Luna, D., Marinas, J. M., Romero, A. A., Colon, G., Navio, J. A. and Macias, M., "Structure, Texture, Surface Acidity, and Catalytic Activity of  $\text{AlPO}_4$ -ZrO<sub>2</sub>(5-50 wt% ZrO<sub>2</sub>) Catalysts Prepared by a Sol-Gel Procedure," *J. Catal.*, **179**, 483-494(1998).
12. Schanke, D., Vada, S., Blekkan, E. A., Hilmen, A. M., Hoff, A. and Holmen, A., "Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts," *J. Catal.*, **156**, 85-95(1995).



13. Bezemer, G. L., Bitter, J. H., Kuipers, H. P. C. E., Oosterbeek, H., Holewijn, J. E., Xu, X., Kapteijn, F., van Dillen, A. J. and de Jong, K. P., "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(12), 3956-3964(2006).
14. Oukaci, R., "F-T Synthesis Process," XTL Fundamentals, December, Cape Town, South Africa(2009).
15. Patterson, A. L., "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination," *Phys. Rev.*, **56**, 978-982(1939).