

Fischer-Tropsch 합성반응용 Fe계 촉매의 성능 및 물리화학적 특성에 미치는 SiO₂ 첨가효과

현순택*** · 천동현** · 김학주** · 양정훈** · 양정일** · 이호태** · 이관영*,† · 정 현***,†

*고려대학교 화공생명공학과

136-791 서울시 성북구 안암동 5-1

**한국에너지기술연구원 청정화석연료연구센터

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2009년 12월 14일 접수, 2010년 1월 13일 채택)

Effects of SiO₂ Incorporation on Catalytic Performance and Physico-Chemical Properties of Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis

Sun-Taek Hyun***, Dong Hyun Chun**, Hak-Joo Kim**, Jung Hoon Yang**, Jung-Il Yang**,
Ho-Tae Lee**, Kwan-Young Lee*,† and Heon Jung***,†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-1 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

**Clean Fossil Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 14 December 2009; accepted 13 January 2010)

요 약

공침법을 이용하여 구조 조촉매인 SiO₂가 첨가된 Fe계 촉매와 SiO₂가 첨가되지 않은 Fe계 촉매를 제조하였고, 이러한 두 가지 촉매를 이용하여 250 °C의 온도 및 1.5 MPa의 압력에서 Fischer-Tropsch 합성반응을 수행하였다. SiO₂를 첨가한 Fe계 촉매가 SiO₂를 첨가하지 않은 Fe계 촉매보다 현저히 우수한 촉매활성을 나타내었고, 144시간의 반응시간 동안 뛰어난 촉매안정성을 나타내었다. X-선 회절 및 N₂의 물리흡착을 통하여 촉매의 결정구조 및 세공구조를 분석한 결과, SiO₂를 첨가할 경우 Fe계 촉매의 분산도가 향상되는 것을 발견할 수 있었다. 또한 H₂-TPR(temperature-programmed reduction) 분석결과를 통해, SiO₂를 첨가할 경우 260 °C 이하의 저온 영역에서 Fe₂O₃의 Fe₃O₄ 및 FeO로의 환원이 촉진되는 것을 확인하였다. 반면 CO₂-TPD(temperature-programmed desorption) 분석결과에 의하면, SiO₂를 첨가한 결과 촉매의 표면 염기도는 감소하였다. 따라서 SiO₂를 첨가한 촉매가 SiO₂를 첨가하지 않은 촉매보다 우수한 촉매성능을 나타내는 것은, SiO₂를 첨가함에 따라 촉매의 분산이 증진되고 환원이 촉진된 것이 주요 원인인 것으로 생각된다.

Abstract – The FTS(Fischer-Tropsch synthesis) was carried out over precipitated iron-based catalysts with or without SiO₂ in a fixed-bed reactor at 250 °C and 1.5 MPa. The catalysts with SiO₂ showed much higher catalytic activity for the FTS than those without SiO₂, displaying excellent stability during 144 h of reaction. The X-ray diffraction and N₂ physisorption revealed that the catalysts with SiO₂ showed enhanced dispersion of Fe₂O₃ compared with those without SiO₂. Also, the results of temperature-programmed reduction by H₂ showed that the addition of SiO₂ markedly promoted the reduction of Fe₂O₃ into Fe₃O₄ and FeO at low temperatures below 260 °C. In contrast, surface basicity of the catalysts, which was analyzed by temperature-programmed desorption of CO₂, decreased as a result of SiO₂ addition. We attribute the high and stable performance of the catalysts with SiO₂ to the improved dispersion and reducibility by the SiO₂ addition.

Key words: Indirect Coal Liquefaction; Fischer-Tropsch Synthesis; Precipitated Iron-Based Catalyst; SiO₂ Incorporation

1. 서 론

석탄간접액화(indirect coal liquefaction)는 석탄가스화 및 정제를 통해 얻어진 합성가스(H₂+CO)를 액상합성석유로 전환하는 공정으로, 석탄의 청정활용이라는 측면과 고부가가치산물을 얻을 수 있다

는 측면에서 매우 유망한 기술이다. FT 합성반응(Fischer-Tropsch synthesis)은 이러한 석탄간접액화의 핵심공정으로, FT 합성반응용 촉매개발이 석탄간접액화 연구분야의 주요 이슈 중의 하나로 인식되고 있다. FT 합성반응에 활성을 나타내는 대표적인 금속물질은 Fe, Co, Ni, Ru 등이 있다. 이 중 Ru는 상용 촉매로 사용하기에는 너무 고가이고(Fe 가격의 약 50,000배 이상), Ni는 메탄화반응에 대한 선택도가 너무 크다는 문제점이 있기 때문에, Fe와 Co만이 상업적으

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@korea.ac.kr or jungh@kier.re.kr

로 이용되고 있다. 특히 Fe계 촉매는 FT 합성반응용 촉매 중에서 가장 저가이고, 고온에서도 메탄의 생성률이 낮다는 장점을 지니고 있으며, 생성물 중 올레핀의 분율이 높기 때문에, 생성물을 연료 이외에 화학산업 원료로 활용할 수도 있다. 또한 Fe계 촉매는 FT 합성반응뿐만 아니라 WGS(water-gas shift, 수성-가스전환반응)에도 활성을 나타내기 때문에, 석탄가스화를 통해 얻어지는 낮은 H₂/CO 분율의 합성가스(H₂/CO≤1.0)를 별도의 WGS 반응기를 설치하지 않고 직접 활용할 수 있다는 장점도 지니고 있다[1-4].

280 °C 미만의 저온 FT 합성반응의 경우, 침전법이 Fe계 촉매의 가장 전형적인 제조방법으로 알려져 있으며, 제조과정 중 Cu, K, SiO₂ 등의 조촉매가 촉매활성 증진을 위해 첨가된다. 여기서 Cu는 Fe계 촉매의 환원력을 증대시키는 역할을 하고, K는 촉매표면의 염기도를 증가시키는 역할을 수행한다[2-6]. 이 중에서 특히 구조 조촉매로 첨가되는 SiO₂는 Fe계 촉매의 기계적 강도를 개선시킬 뿐만 아니라, 촉매와의 결합력에 의한 상호작용으로 촉매의 성능 및 물리·화학적 성질에도 크게 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[7-17]. Wan 등[7]은 Fe/Cu/K 촉매에 SiO₂를 첨가할 경우 촉매의 활성 및 안정성이 크게 개선되고, 경질 탄화수소의 생성이 촉진되는 것으로 보고하였다. Fe/Mn/K 촉매에서도 SiO₂를 첨가할 경우 촉매의 활성과 안정성이 크게 증진되는 것으로 보고되고 있지만, 선택도 측면에서는 Wan 등[7]의 결과와는 반대로 중질 탄화수소의 생성이 촉진되었다[8]. 이와는 반대로 Jun 등[9]과 Dlamini 등[10]의 연구에 의하면, SiO₂를 첨가할 경우 Fe/Cu/K 촉매의 성능이 저하되며, SiO₂ 첨가로 인한 촉매의 환원억제가 성능저하의 주요 원인인 것으로 보고되고 있다. 그러나 Wan 등[7]은 SiO₂를 첨가할 경우 촉매의 분산이 증진되어 Fe₂O₃에서 Fe₃O₄로의 환원이 촉진되는 것으로 보고하고 있다. 이외에도 저온 FT 합성반응용 Fe계 촉매의 SiO₂ 첨가효과에 대한 결과는 상당수 보고되고 있지만[11-17], 위에 기술한 바와 같이 그 결과는 각 문헌 별로 매우 상이한 실정이다. 이렇게 문헌 별로 상이한 결과가 보고되는 것은 연구자들마다 반응조건과 촉매조성 및 제조공정에 다소 차이가 있기 때문인 것으로 일반적으로 이해되고 있으며[7], 이러한 사실은 SiO₂ 첨가효과를 명확하게 규명하기 위한 추가적인 연구가 여전히 필요함을 의미한다.

본 연구에서는 공침법을 이용하여 저온 FT 합성반응용 Fe/Cu/K 촉매를 제조하였고, SiO₂의 첨가가 동 촉매의 성능 및 물리·화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. FT 합성반응은 저온 FT 합성반응의 온도영역인 250 °C에서 144시간 동안 수행하였고, 동일조건에서 각 촉매의 활성, 선택성 및 안정성을 평가하였다. 또한 XRD(X-ray diffraction, X-선 회절), N₂의 물리흡착, TPR/TPD(temperature-programmed reduction/desorption) 등의 분석법을 이용하여 각 촉매의 물리적 구조 및 환원거동, 반응가스의 흡/탈착거동 등을 분석하였고, 이를 통하여 SiO₂ 첨가로 인한 Fe계 촉매의 물리·화학적 특성변화가 FT 합성반응에서 촉매의 성능에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Fe 100 g 당 질량비로 100Fe/5Cu/5K/(18SiO₂)의 명목조성을 갖는 Fe계 촉매는 전형적인 공침법(co-precipitation method)을 이용하여 제조하였다. Fe와 Cu가 100:5의 비율로 혼합되어 있는 Fe(NO₃)₃와 Cu(NO₃)₂의 혼합용액을 반응조에서 연속적으로 교반하면서 Na₂CO₃

용액을 첨가하여 침전을 형성시켰다. 반응조의 온도는 80±1 °C로 유지하였고, 용액의 pH가 8±0.1의 수준에 도달할 때까지 침전형성을 진행하였다. 종류수를 이용하여 침전을 수 차례 세정/여과하여 잔류 Na를 충분히 제거하였고, SiO₂를 첨가한 촉매의 경우에는 침전을 다시 슬러리화하여 원하는 비율만큼의 SiO₂를 첨가한 후, 수 시간 동안 교반을 수행하여 침전물과 SiO₂가 균일하게 혼합되도록 하였다. 제조된 침전물에 원하는 비율만큼의 K가 포함된 K₂CO₃용액을 첨가한 후, 분무건조(spray-dry) 법을 이용하여 수분을 제거하였다. 분무건조법을 통해 얻어진 구형의 분말입자는 100 °C의 건조기에서 2시간 동안 수분을 완전히 제거하였고, 최종적으로 400 °C에서 8시간 동안 소성하였다. SiO₂를 첨가한 촉매는 Fe/Cu/K/SiO₂로 명명하였고, SiO₂를 첨가하지 않은 촉매는 Fe/Cu/K로 명명하였다.

제조된 촉매의 결정구조는 XRD(D-Max 2500/Rigaku사)를 이용하여 분석하였고, N₂의 물리흡착(ASAP 2000/Micrometrics사)을 이용하여 촉매의 세공구조 분석 및 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 분석법을 이용한 표면적 측정을 수행하였다. 촉매의 환원거동은 H₂-TPR(BELCAT-B/Bell사)을 통해 분석하였고, 5%H₂/Ar의 운반기체(carrier gas)를 이용하여 2 °C/min의 속도로 온도를 증가시키면서 촉매환원에 의한 H₂의 소모량을 측정하였다. 또한 CO₂-TPD(BELCAT-B/Bell사)를 이용하여 각 촉매의 표면 염기도를 비교하였다. CO₂의 흡착은 50 °C에서 30분간 수행하였고, 운반기체로는 He를 사용하였으며, 6 °C/min의 속도로 온도를 증가시키면서 촉매에 흡착된 CO₂의 탈착거동을 분석하였다.

촉매의 성능평가는 고정층반응기(fixed-bed reactor)를 이용하여 수행하였으며, 모든 반응 프로세스는 PC와 연결된 자동화 시스템을 이용하여 제어하였다. 반응을 시작하기 전 샘플에 대하여 상압 및 280 °C의 합성가스분위기(H₂/CO=1.0)에서 20시간 동안 환원처리를 수행하였으며, 1.5 MPa 및 250 °C의 합성가스분위기(H₂/CO=1.0)에서 FT 합성반응을 수행하였다. 환원 및 반응조건 모두, 3.0 NL/g_{CAT}-h의 GHSV(gas hourly space velocity)로 합성가스를 반응기에 공급하였다. 각 반응시간에 따라 생성되는 유출기체의 조성 및 유속은 각각 반응기 후단에 on-line으로 연결된 GC(gas chromatograph, 3000A Micro-GC/Agilent사) 및 습식유량계를 이용하여 분석하였다. 또한 형성된 액상생성물의 성분은 ASTM D2887[18] 법을 이용한 GC(6890N/Agilent사)를 통해 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 물리적 특성

XRD를 이용하여 샘플의 결정구조를 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fe/Cu/K는 Fe/Cu/K/SiO₂와 비교할 때 상대적으로 명료한 α-Fe₂O₃(Hematite)의 회절패턴을 나타내었다. Fe/Cu/K/SiO₂도 Fe/Cu/K와 유사한 회절패턴을 나타내었지만, 상대적으로 피크의 폭이 넓고 강도가 낮은 회절패턴이 형성되었다. 이러한 결과를 통해서 볼 때, Fe/Cu/K/SiO₂의 경우 전체적으로 작은 크기의 결정립을 갖는 Fe₂O₃가 형성되는 것으로 생각된다. Yang 등[8]과 Dlamini 등[10]도 본 연구에서 확인한 바와 같이 FT 합성반응용 Fe계 촉매에 SiO₂를 첨가 시 XRD 패턴에서 피크의 폭이 전체적으로 넓어지는 것으로 보고하였고, 결정립 미세화에 그 원인이 있는 것으로 제안하였다.

Fig. 2와 Table 1은 N₂의 물리흡착을 통해 촉매의 세공구조를 분석한 결과이다. Fig. 2에 나타난 바와 같이, Fe/Cu/K/SiO₂의 경우 1-

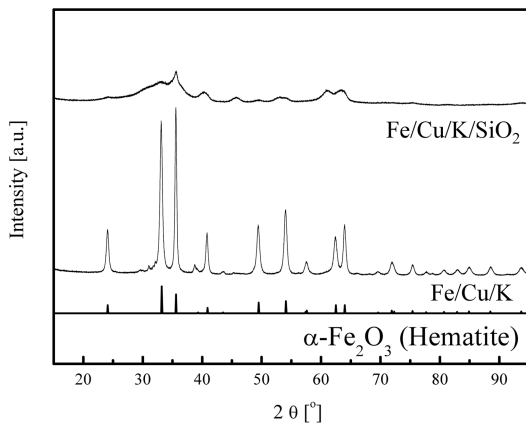


Fig. 1. XRD patterns of Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂.

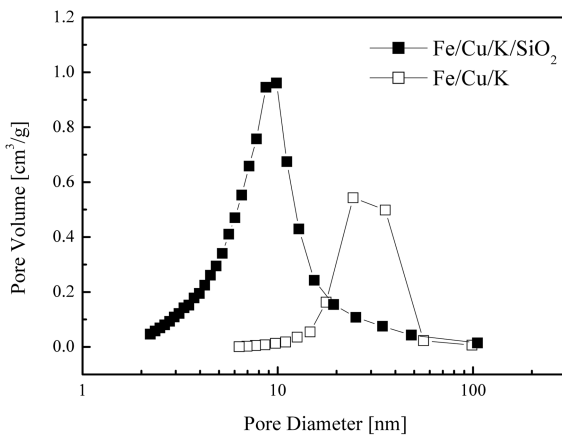


Fig. 2. Pore size distributions of Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂.

Table 1. Textural properties of Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂

Catalyst	Pore structure		
	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (nm)
Fe/Cu/K	24.8	0.217	35.0
Fe/Cu/K/SiO ₂	165	0.417	10.1
- SiO ₂ ^{a)}	256	0.713	11.1
- Fe/Cu/K ^{b)}	154	0.382	

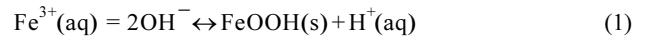
^{a)}Raw SiO₂ powder used for catalyst preparation.

^{b)}Pore structure of Fe/Cu/K fraction in Fe/Cu/K/SiO₂ which was calculated by excluding pore structure of SiO₂ fraction in Fe/Cu/K/SiO₂.

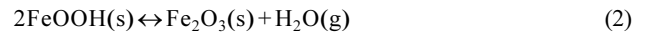
100 nm 크기의 세공이 고르게 형성되었고, 그 중에서 10 nm 근처의 세공이 가장 지배적으로 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 반면 Fe/Cu/K는 10 nm 미만의 세공을 거의 관찰할 수 없었고, 20~60 nm 크기의 세공만 주로 형성되었다. 이렇게 작은 크기의 세공구조가 지배적으로 형성됨에 따라 Fe/Cu/K/SiO₂가 Fe/Cu/K에 비해 약 6배 이상의 넓은 표면적을 나타내었다(Table 1). 또한 세공부피도 Fe/Cu/K/SiO₂가 Fe/Cu/K보다 훨씬 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해서 볼 때, 위의 XRD 분석 결과(Fig. 1)에서 제안한 바와 같이 SiO₂를 첨가할 경우 촉매의 분산도가 향상되는 것으로 생각된다.

침전법으로 제조된 Fe계 촉매의 경우, 일반적인 지지촉매(supported catalyst)와는 다르게 Fe₂O₃ 자체의 세공구조를 FT 합성반응에 이용

하고, SiO₂와 같은 구조 조촉매는 바인더나 간격판(spacer)의 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다[3,19]. Table 1의 하단부에 Fe/Cu/K/SiO₂에서 구조 조촉매인 SiO₂의 무게분을 만큼을 제외한 나머지의 표면적과 세공부피를 계산하여 나타내었다. Fe/Cu/K/SiO₂의 경우 SiO₂에 해당되는 세공구조를 제외한 후에도 Fe/Cu/K 보다 약 6배 이상의 넓은 표면적을 나타내었고, 세공부피도 약 1.5배 이상의 큰 값을 나타내었다. 따라서 SiO₂를 첨가할 경우 Fe₂O₃ 자체의 세공구조가 향상되는 것으로 판단된다. 침전법으로 Fe계 촉매를 제조할 때, 촉매의 세공구조는 침전형성변수들에 크게 의존하는 것으로 보고되고 있으며, 전구체 용액의 농도 및 온도, 알칼리 용액의 종류 및 혼합순서, 침전 형성시간 및 최종 pH 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[3]. 침전 형성과정은 아래와 같은 화학반응식으로 표현할 수 있다[20].



그러나 본 연구에서 제조한 Fe/Cu/K/SiO₂와 Fe/Cu/K의 경우 침전 형성 과정은 근본적으로 동일하기 때문에, 최종적인 소성단계에서 두 촉매의 세공구조가 차이점을 나타내는 것으로 생각된다. 소성단계에서는 아래와 같이 FeOOH의 열적분해가 발생하여 Fe₂O₃가 형성되며, 이때 촉매의 최종적인 세공구조가 결정되는 것으로 알려져 있다[20].



따라서 SiO₂를 첨가할 경우, SiO₂가 간격판의 역할을 수행하여 FeOOH에서 Fe₂O₃로의 상변태과정 중에 발생할 수 있는 열적소결

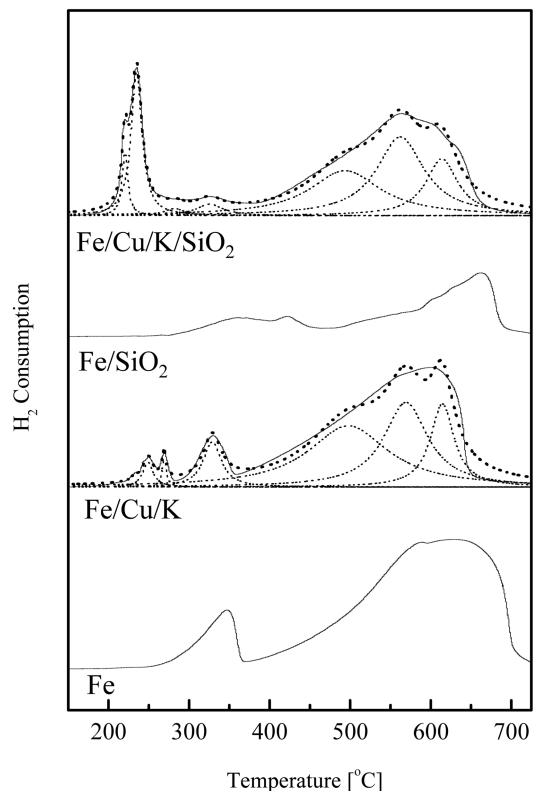


Fig. 3. H₂-TPR profiles of Fe, Fe/Cu/K, Fe/SiO₂ and Fe/Cu/K/SiO₂: (—) Experimental curves, (---) Lorentzian multi-peak fitting curves and their summation curve.

(thermal sintering)이 억제된 것으로 생각되며, 그 결과 Fe/Cu/K/SiO₂가 Fe/Cu/K와 비교할 때 향상된 세공구조를 나타내는 것으로 판단된다.

3-2. 환원거동

촉매의 온도에 따른 환원거동은 H₂-TPR을 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. SiO₂의 첨가가 조촉매의 기능에 미치는 영향도 명료하게 조사하기 위해, 조촉매가 첨가되지 않은 Fe와 Fe/SiO₂의 H₂-TPR 결과도 Fig. 3에 함께 나타내었다. 본 결과를 통해 Fe계 촉매의 경우 H₂ 분위기에서 400 °C 이하의 저온영역과 400 °C 이상의 고온 영역의 2단계를 거쳐 환원되는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 점은 문헌[7,8,21]에서 보고되고 있는 Fe계 촉매의 일반적인 환원거동과 일치하였다. H₂-TPR 분석을 통해 다음과 같은 2가지 주목할 만한 결과를 얻을 수 있었다.

i) Fe/Cu/K와 Fe/Cu/K/SiO₂ 모두 각각 Fe와 Fe/SiO₂(>300 °C)보다 더 낮은 온도에서 환원 피크가 발견되었고, Jin[21] 등이 보고하고 있는 Cu/SiO₂(<200 °C)보다는 더 높은 온도에서 환원 피크가 관찰되었다. 이러한 결과는 조촉매로 첨가한 Cu에 의해 저온영역에서 Fe계 촉매의 환원이 촉진되었음을 의미하며, 200~300 °C에서 발견된 환원 피크는 조촉매인 Cu와 유효결합을 이루고 있는 Fe 산화물의 환원에 기인한 것으로 생각된다. Fe/Cu/K와 Fe/Cu/K/SiO₂는 400 °C 이하의 저온영역에서 환원거동에 큰 차이점을 나타내었는데, Fe/Cu/K의 경우 400 °C 이하의 온도에서 다수의 환원 피크가 관찰되었지만, Fe/Cu/K/SiO₂에서는 200~260 °C 온도영역에서 1~2개의 환원 피크가 지배적으로 형성되었다. 따라서 Fe/Cu/K보다 Fe/Cu/K/SiO₂에서 Cu의 분산도가 더 우수한 것으로 판단되며, 이는 SiO₂를 첨가할 경우 촉매의 분산도가 향상되는 경향성을 보인 앞의 분석결과(Fig. 1, 2)와도 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다. Zhang[6] 등도 Fe계 촉매에 Cu를 첨가할 경우 촉매의 환원이 촉진되는 것으로 보고하였고, 조촉매인 Cu에서 H₂의 해리작용이 활발히 발생하는 것이 Cu에 의해 Fe계 촉매의 환원력이 증진되는 현상의 주요 원인인 것으로 제안하였다.

Table 2. Quantitative analyses on H₂ consumption in H₂-TPR for Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂

Catalysts	Peak (°C)	H ₂ consumption (mol/mol)	
		H ₂ /M ^{a)}	H ₂ /M ^{b)}
Fe/Cu/K/SiO ₂	220	0.051	
	235	0.228	
	282	0.021	
	326	0.044	
	493		0.429
	563		0.518
	614		0.255
	233	0.003	
Fe/Cu/K	249	0.035	
	269	0.017	
	329	0.112	
	498		0.616
	569		0.515
	614		0.279
CuO + H ₂ ↔ Cu + H ₂ O		0.042	
3Fe ₂ O ₃ + H ₂ ↔ 2Fe ₃ O ₄ + H ₂ O		0.160	
Fe ₃ O ₄ + H ₂ ↔ 3FeO + H ₂ O		0.319	
Fe ₃ O ₄ + H ₂ ↔ 3FeO + H ₂ O			0.333
FeO + H ₂ ↔ Fe + H ₂ O			1.000

a)M = Cu+Fe; b)M = Fe

ii) Table 2는 저온영역과 고온영역에서 환원 피크의 면적을 분석하여, H₂/M(소모된 H₂와 환원된 금속성분과의 몰비)를 계산하여 나타낸 결과이다. Fe/Cu/K는 저온영역에서의 H₂/M의 합(0.167)이 CuO→Cu, Fe₂O₃→Fe₃O₄의 이론비(0.202)보다 낮은 값을 나타내었고, 고온영역에서의 H₂/M의 합(1.410)은 Fe₃O₄→Fe의 이론비(1.333)보다 높은 값을 나타내었다. 따라서 Fe/Cu/K에서는 저온영역에서 Fe₂O₃의 일부만 Fe₃O₄로 환원되고, 잔류 Fe₂O₃는 고온영역에서 금속 Fe로 환원되는 것으로 판단된다. 그러나 Fe/Cu/K/SiO₂의 경우 저온영역에서의 H₂/M의 합(0.344)이 CuO→Cu, Fe₂O₃→Fe₃O₄의 이론비(0.202)보다는 높고 CuO→Cu, Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO의 이론비(0.512)보다는 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 저온 영역에서 CuO→Cu와 Fe₂O₃→Fe₃O₄의 환원 이외에 Fe₃O₄→FeO의 환원이 부분적으로 발생하였음을 의미한다. 따라서 SiO₂를 첨가한 촉매가 SiO₂를 첨가하지 않는 촉매에 비하여 저온영역에서 더 높은 환원도(degree of reduction)를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 FeO(wüstite)는 570 °C 미만의 온도에서는 준안정상(metastable phase)으로 알려져 있다[22]. 그러나 본 연구에서는 Fe/Cu/K/SiO₂의 경우 Fe₃O₄가 부분적으로 FeO로 환원된 것을 관찰할 수 있었고, 이러한 결과는 기존의 문헌[6-8,11,21]에서 보고하고 있는 것과 같이 SiO₂와의 상호작용력으로 인해 FeO상이 안정화된 것이 그 원인인 것으로 생각된다. Jun 등[9]과 Dlamini 등[10]은 SiO₂를 첨가한 Fe계 촉매의 경우, Fe₂O₃와 SiO₂의 상호작용력으로 인해 Fe₂O₃의 환원이 억제되는 것으로 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 환원온도 및 환원도 측면에서 볼 때, SiO₂를 첨가할 경우 260 °C 이하의 온도에서 Fe계 촉매의 환원이 촉진되었고, 앞서 기술한 바와 같이 SiO₂ 첨가에 따른 촉매 및 조촉매의 분산도 향상이 그 원인인 것으로 판단된다.

3-3. 표면 염기도

Fig. 4와 Table 3은 CO₂-TPD를 이용하여 각 촉매의 표면 염기도를 비교한 결과이다. Fig. 4에 도시한 바와 같이, 제조된 촉매 모두 50~150 °C에서 1개의 피크(피크 1)와 150~300 °C에서 2개의 피크(피크 2, 3)가 관찰되었다. 여기서 피크 1은 약하게 흡착된 CO₂의 탈착을, 피크 2와 3은 표면 염기점과 강하게 결합하고 있는 CO₂의 탈착을 나타낸다. 따라서 피크 2와 3에 해당하는 CO₂의 탈착온도와 탈착량이

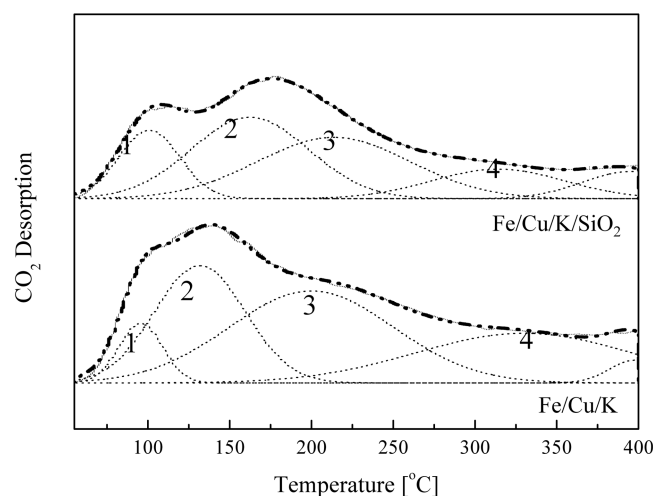


Fig. 4. CO₂-TPD profiles of Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂: (—) Experimental curves, (---) Gaussian multi-peak fitting curves and their summation curve.

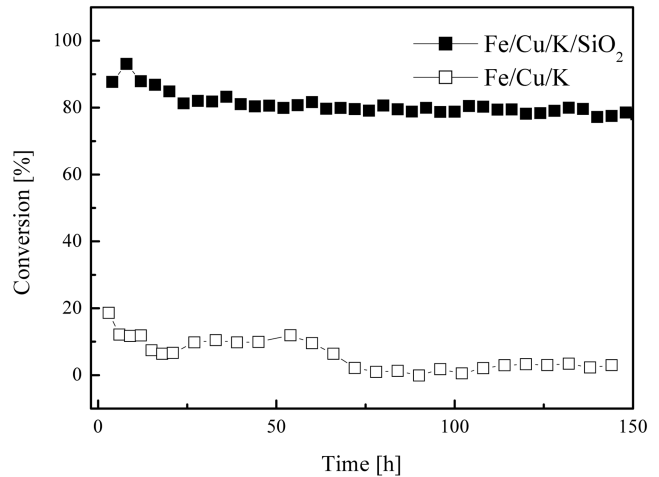
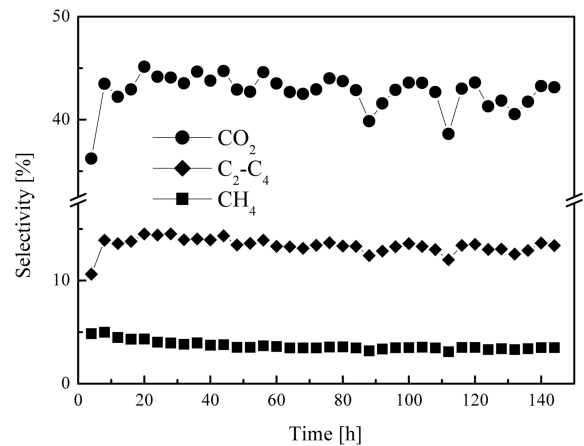
Table 3. Quantitative analyses on CO₂ desorption in CO₂-TPD for Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂

Catalysts	Peak (°C)	CO ₂ uptake (μmol/g _(CAT))
Fe/Cu/K/SiO ₂	101	10.7
	162	24.5
	214	24.0
Fe/Cu/K	96	6.7
	132	27.4
	200	38.7

표면 염기도를 평가하는 지표가 될 수 있다[12]. 피크 2, 3의 경우 Fe/Cu/K/SiO₂가 Fe/Cu/K보다 CO₂의 탈착온도는 다소 높은 값을 나타내었지만, CO₂의 탈착량은 현저히 낮은 값을 나타내었고, 이러한 결과는 SiO₂를 첨가함에 따라 표면 염기점(basic site)의 수가 감소하였음을 의미한다. 촉매의 표면 염기도는 FT 합성반응용 Fe계 촉매의 활성과 선택도를 결정하는 중요한 특성으로, 표면 염기도가 높을수록 CO의 흡착이 선택적으로 촉진되기 때문에, Fe계 촉매의 활성점인 Fe계 탄화물의 형성이 촉진되고, 중질 탄화수소의 선택도가 증가하는 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 FT 합성반응용 Fe계 촉매에서는 조촉매로 첨가된 K가 촉매의 표면 염기도를 결정하는 가장 큰 변수로 알려져 있다. K와 같은 알칼리금속이 Fe와 같은 전이금속과 결합할 경우, K 원자의 s-궤도(orbital)에 존재하는 전자가 Fe 원자의 비어있는 d-궤도에 쉽게 제공될 수 있기 때문에, K 첨가 시 촉매의 표면 염기도가 증가하는 것으로 이해되고 있으며, K의 유효함량(effective content)이 증가할수록 촉매의 표면 염기도가 증가하는 것으로 보고되고 있다[2,6,7,15,23,24]. 따라서 SiO₂를 첨가할 경우 Fe계 촉매의 표면 염기도가 감소하는 것은 SiO₂가 K과 강한 결합을 형성하여 K의 유효함량을 감소시키기 때문인 것으로 생각되며, 이는 Wan 등[7]의 보고와도 일치하는 경향성을 나타냈다.

3-4. FT 합성반응

SiO₂의 첨가가 FT 합성반응에 대한 Fe계 촉매의 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해, Fe/Cu/K 및 Fe/Cu/K/SiO₂를 이용하여 FT 합성반응을 수행하였다. Fig. 5는 CO 전환율을 반응시간의 함수로 도시한 결과이다. Fe/Cu/K/SiO₂의 경우는 반응초기에 CO 전환율이 다소 감소하는 경향성을 보였지만, 약 48시간 반응을 수행한 후 매우 높고 안정한 CO 전환율(약 80% 수준)을 나타내었다. 이와 반대로 Fe/Cu/K는 반응초기에도 약 20% 수준의 낮은 CO 전환율을 나타냈고, 반응시간이 증가함에 따라 CO 전환율이 더욱 감소하여 10% 미만의 매우 낮은 값을 나타내었다. 따라서 본 연구를 통해 SiO₂를 첨가할 경우 Fe/Cu/K 촉매의 활성과 안정성 모두 크게 개선되는 것을 확인할 수 있었고, SiO₂ 첨가를 통해 촉매의 분산도가 향상(Fig. 1, 2)되고 저온영역에서의 환원이 촉진(Fig. 3)된 것이 향상된 촉매 성능의 주요 원인인 것으로 판단된다. Wan 등[7]과 Yang 등[8]은 SiO₂를 첨가하지 않은 Fe계 촉매가 반응초기에는 SiO₂를 첨가한 Fe계 촉매보다 더 높은 촉매활성을 나타내지만, 반응시간이 증가함에 따라 급격히 비활성화되어, 장시간 반응 후에는 SiO₂를 첨가한 Fe계 촉매가 더 우수한 촉매활성을 나타내는 것으로 보고하였다. 이와 반대로 Zhang 등[6]과 Jun 등[9]은 SiO₂를 첨가할 경우 Fe계 촉매의 활성이 현저히 저하되는 것으로 보고하고 있다. 이와 같이 FT 합성반응용 Fe계 촉매에서 SiO₂ 첨가효과에 대한 연구결과는 아직 정립되어 있지 않으며, 본 연구에서 얻어진 결과도 기존의 연구결과들[7-17]과 부분적으

**Fig. 5. CO conversion in Fischer-Tropsch synthesis over Fe/Cu/K and Fe/Cu/K/SiO₂ as a function of reaction time.****Fig. 6. Selectivity to CH₄, C₂-C₄ hydrocarbon and CO₂ production in Fischer-Tropsch synthesis over Fe/Cu/K/SiO₂ as a function of reaction time.**

로 상이한 경향성을 나타냈다.

Fig. 6은 반응기 후단에서 검출된 기상생성물의 반응시간에 따른 선택도 변화를 나타낸다. 본 그래프에서는 우수한 CO 전환율을 나타낸 Fe/Cu/K/SiO₂의 결과만을 도시하였다. 미반응 H₂와 CO 이외에, CH₄, C₂-C₄의 탄화수소, CO₂가 기상생성물로 검출되었으며, 각 기상 생성물의 선택도는 반응시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 반응시간이 증가함에 따라 액상 생성물의 선택도는 증가할 것으로 예측된다. 또한 CO₂가 발생한 결과로부터 FT 합성반응(식 3), 메탄화반응(식 4) 이외에 WGS(식 5)도 발생한 것을 확인할 수 있었고, 이는 기존의 문헌[1-4]에서 보고되고 있는 전형적인 Fe계 촉매의 거동과 일치하였다.

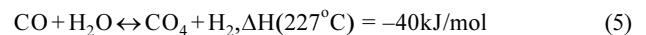
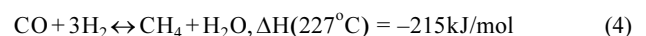
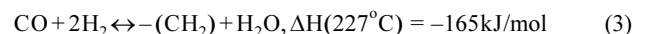


Fig. 7은 C₂-C₄ 탄화수소에서의 O/P(파라핀에 대한 올레핀의 생성비) 및 H₂/CO(미반응 H₂와 CO의 비)를 반응시간의 함수로 도시한 결과이다. 반응시간이 증가함에 따라 H₂/CO는 서서히 감소하는 경

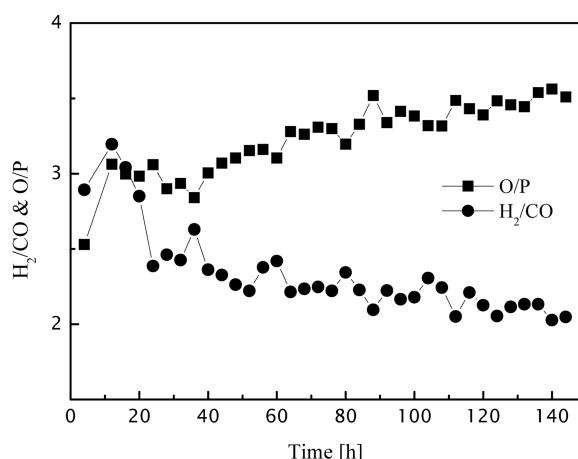


Fig. 7. Ratios of olefin to paraffin and H₂ to CO in tail gas during Fischer-Tropsch synthesis over Fe/Cu/K/SiO₂ as a function of reaction time.

향성을 나타내었는데, 이는 반응초기에 비해 반응시간이 증가함에 따라 CO₂ 선택도와 CO 전환율이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다(Fig. 5, 6 참조). CO₂ 선택도가 증가할수록 WGS에 의한 잉여 H₂가 형성되어 H₂/CO가 증가하며(식 5), 본 연구와 같이 CO₂ 선택도가 40% 이상의 값을 나타낼 경우 CO 전환율이 증가할수록 H₂/CO가 WGS에 의해 형성된 잉여 H₂에 영향을 크게 받아 H₂/CO는 증가하게 된다. H₂/CO와는 반대로, O/P는 반응시간이 증가함에 따라 서서히 증가하였는데, 이는 H₂/CO가 감소함에 따라 올레핀의 수소화반응(hydrogenation)이 상대적으로 억제되었기 때문인 것으로 생각된다. Ji 등[25]도 FT 합성반응에서 생성물의 선택도는 H₂/CO에 크게 의존하고, H₂/CO가 감소할수록 올레핀 및 중질 탄화수소의 생성이 촉진되는 것으로 보고하고 있다. 이러한 결과를 통해, Fig. 6에 나타난 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 기상 탄화수소의 선택도가 감소한 현상도 잘 설명할 수 있다.

Fe/Cu/K/SiO₂에서 생성된 액상 탄화수소의 성분분석을 수행하여, ASF(Anderson-Schulz-Flory) 분포[26]에 의해 도출한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. ASF 분포는 아래와 같은 식 (6)으로 표현할 수 있으며, 그래프에서 얻어진 기울기 값을 통해 α (중질 탄화수소의 사슬 성장 확률) 값을 구할 수 있다. 본 그래프에서는 기울기 값이 낮을수록 α 값이 높음을 의미하며, α 값이 높을수록 중질 탄화수소의 생성이 촉진되었음을 의미한다.

$$\log(W_n/n) = \log \alpha \cdot n + \log(\ln^2 \alpha) \quad (6)$$

본 식에서 W_n 은 C의 개수가 n인 탄화수소 생성물의 무게분율을 나타낸다. α 값은 C₁₃을 기준으로 2개의 값으로 표현할 수 있었다. 이렇게 α 값이 2개로 표현되는 것은 K가 조촉매로 첨가된 Fe계 촉매에서 나타나는 전형적인 현상으로, Fe계 촉매 상에서 K의 농도가 균일하지 않은 것이 주요 원인으로 보고되고 있다[26,27]. 즉, K의 농도가 높은 활성점에서는 높은 α 값을 나타내고, K의 농도가 낮은 활성점에서는 낮은 α 값을 나타낸다. 24~48시간 동안 생성된 액상과 96~144시간 동안 생성된 액상의 결과를 비교한 결과 α_1 , α_2 모두 96~144시간 동안 얻어진 액상이 높은 값을 나타냈다(24~48시간: $\alpha_1=0.805$, $\alpha_2=0.919$; 96~144시간: $\alpha_1=0.814$, $\alpha_2=0.924$). 따라서 Fe/Cu/K/SiO₂의 경우 반응시간이 증가함에 따라 중질 탄화수소의 생성

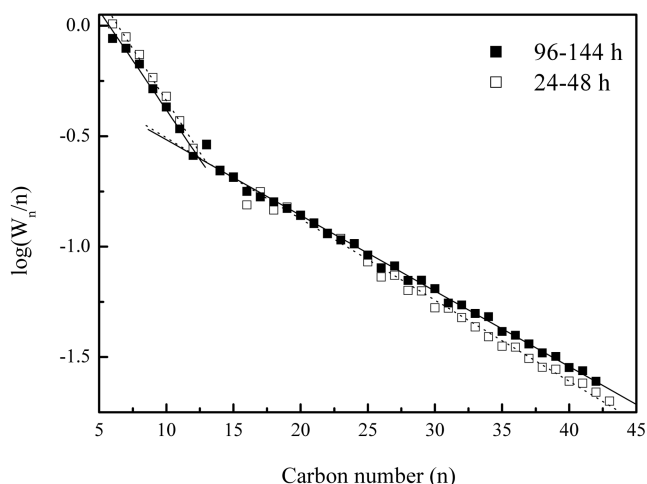


Fig. 8. Results of compositional analyses on liquid product, which was obtained during 24-48 h and 96-144 h of reaction over Fe/Cu/K/SiO₂, based on Anderson-Schulz-Flory distribution.

이 촉진된 것으로 판단되며, 이러한 결과는 앞의 기상 분석결과(Fig. 6,7)와도 잘 일치하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 SiO₂ 첨가에 따른 FT 합성반응용 Fe계 촉매의 성능 및 물리·화학적 특성 변화를 조사하였고, 다음과 같은 주요 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 침전법으로 제조된 Fe계 촉매에 SiO₂를 첨가할 경우, SiO₂를 첨가하지 않은 촉매에 비하여 미세화된 Fe₂O₃가 형성되었고, 세공 구조 측면에서도 더 작은 크기의 세공이 지배적으로 형성되었다. 또한 SiO₂를 첨가할 경우 저온 FT 합성반응의 온도영역인 260 °C 이하에서 Fe₂O₃의 환원이 촉진되었다. 그러나 SiO₂를 첨가함에 따라 촉매의 표면 염기점의 수는 감소하였다.

(2) SiO₂를 첨가한 촉매와 첨가하지 않은 촉매를 이용하여 FT 합성반응을 수행한 결과, SiO₂를 첨가한 촉매가 SiO₂를 첨가하지 않은 촉매에 비하여 매우 우수한 촉매활성과 안정성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이렇게 SiO₂를 첨가한 촉매가 우수한 성능을 보이는 것은 SiO₂ 첨가를 통해 촉매의 분산도가 향상되고 저온영역에서의 환원이 촉진된 것이 주요 원인인 것으로 판단된다.

(3) SiO₂를 첨가한 촉매에서 시간에 따른 반응거동을 조사한 결과, 반응시간이 증가함에 따라 중질 탄화수소 및 올레핀의 선택도가 증가하는 것을 발견하였고, 이는 FT 합성반응 및 WGS에 의해 발생한 H₂/CO의 변화가 주요 원인인 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 기관고유사업(KIER-A9-2413)의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Dry, M. E., "The Fischer-Tropsch process-commercial aspects",

- Catal. Today*, **6**(3), 183-210(1990).
2. Anderson, R. B., The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic press. Inc., Orlando 1-225(1984).
 3. Dry, M. E., Encyclopedia of Catalysis Volume 3, Wiley-inter-science, New Jersey, 347-403(2003).
 4. Steynberg, A. P. and Dry, M. E., Fischer-Tropsch Technology, Elsevier, Amsterdam, 19-593(2004).
 5. An, X., Wu, B., Wan, H.-J., Li, T.-Z., Tao, Z.-C., Xiang, H.-W. and Li, Y.-W., "Comparative Study of Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Promoted with Potassium or Sodium," *Catal. Comm.*, **8**, 1957-1962(2007).
 6. Zhang, C. H., Yang, Y., Teng, B. T., Li, T. Z., Zheng, H. Y., Xiang, H. W. and Li, Y. W., "Study of an Iron-manganese Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst Promoted with Copper," *J. Catal.*, **237**, 405-415(2006).
 7. Wan, H. J., Wu, B. S., Tao, Z. C., Li, T. Z., An, X., Xiang, H. W. and Li, Y. W., "Study of an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst incorporated SiO₂," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **260**, 255-263 (2006).
 8. Yang, Y., Xiang, H. W., Tian, L., Wang, H., Zhang, C. H., Tao, Z.C., Xu, Y. Y., Zhong, X. B. and Li, Y. W., "Structure and Fischer-Tropsch Performance of Iron-manganese Catalyst Incorporated with SiO₂," *Appl. Catal. A-Gen.*, **284**, 105-122(2005).
 9. 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).
 10. Dlamini, H., Motjope, T., Joorst, G., Stege, G. and Mdeleleni, M., "Changes in Physico-chemical Properties of iron-based Fischer-Tropsch Catalyst Induced by SiO₂ Addition," *Catal. Lett.*, **78**, 201-207(2002).
 11. Zhang, C. H., Wan, H. J., Yang, Y., Xiang, H. W. and Li, Y. W., "Study on the Iron-silica Interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst," *Catal. Comm.*, **7**, 733-738 (2006).
 12. Hou, W., Wu, B., An, X., Li, T., Tao, Z., Zheng, H., Xiang, H. and Li, Y., "Effect of the Ratio of Precipitated SiO₂ to Binder SiO₂ on Iron-based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Lett.*, **119**, 353-360(2007).
 13. Bukur, D. B., Lang, X., Mukesh, D., Zimmerman, W. H., Rosynek, M. P. and Li, C., "Binder/Support Effects on the Activity and Selectivity of iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1588-1599(1990).
 14. Basu, P. K., Basu, S. B., Mitra, S. K. and Dasandhi, Y. C., "The Role of Silica in the Conversion of Syngas to Middle Distillate," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **133**, 277-284(1998).
 15. Zhao, G., Zhang, C., Qin, S., Xiang, H. and Li, Y., "Effect of Interaction Between Potassium and Structural Promoters on Fischer-Tropsch Performance in Iron-based Catalysts," *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **286**, 137-142(2008).
 16. Hou, W., Wu, B., Yang, Y., Hao, Q. and Tian, L., "Effect of SiO₂ Content on Iron-based Catalysts for Slurry Fischer-Tropsch Synthesis," *Fuel Proc. Tech.*, **89**, 284-291(2008).
 17. Jothimurugesan, K., Spivey, J. J. and Gangwal, S. K., "Effect of Silica on iron-based Fischer-Tropsch Catalysts," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 215-220(1998).
 18. ASTM D2887-08, "Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography," ASTM International, PA(1989).
 19. Phan, H. N. and Datye, A. K., "The Synthesis of Attrition Resistant Slurry Phase Iron Fischer-tropsch Catalysts," *Catal. Today*, **58**, 233-240(2000).
 20. Herranz, T., Rojas, S., Pérez-Alonso, F. J., Ojeda, M., Terreros, P. and Fierro, J. L. G., "Carbon Oxide Hydrogenation over Silica-supported Iron-based Catalysts Influence of the Preparation Route," *Appl. Catal. A-Gen.*, **308**, 19-30(2006).
 21. Jin, Y. and Datye, A. K., "Phase Transformations in iron Fischer-Tropsch Catalysts During Temperature-programmed Reduction," *J. Catal.*, **196**, 8-17(2000).
 22. Edstrom, J. O., "The Mechanism of Reduction of Iron Oxides," *J. Iron Steel Inst.*, **175**, 289-304(1953).
 23. Dry, M. E. and Oosthuizen, G. J., "The Correlation Between Catalyst Surface Basicity and Hydrocarbon Selectivity in the Fischer-Tropsch Synthesis," *J. Catal.*, **11**, 18-24(1968).
 24. Miller, D. G. and Moskovits, M., "A Study of the Effects of Potassium Addition to Supported iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Reaction," *J. Phys. Chem.*, **92**, 6081-6085(1988).
 25. Ji, Y.-Y., Xiang, H.-W., Yang, J.-Li, Xu, Y.-Y., Li, Y.-W. and Zhong, B., "Effect of Reaction Condition on the Product Distribution During Fischer-Tropsch Synthesis over an Industrial Fe-Mn Catalyst," *Appl. Catal. A-Gen.*, **214**, 77-86(2001).
 26. Puskas, I. and Hurlbut, R. S., "Comments About the Causes of Deviations from the Anderson-Schulz-Flory Distribution of the Fischer-Tropsch Reaction Products," *Catal. Today*, **84**, 99-109 (2003).
 27. Stenger, H. G. Jr., "Distributed Chain Growth Probabilities for the Fischer-Tropsch Synthesis," *J. Catal.*, **92**, 426-428(1985).