

철 기반 촉매의 Fischer-Tropsch 합성에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 혼합 지지체 조성의 영향

민선기 · 노성래 · 유성식[†]

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부
31253 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600
(2017년 2월 28일 접수, 2017년 3월 15일 수정본 접수, 2017년 3월 21일 채택)

Effect of Composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Mixed Support on Fischer-Tropsch Synthesis with Iron Catalyst

Seon Ki Min, Seong-Rae No and Seong-sik You[†]

Department of Energy, Materials & Chemical Engineering, Korea University of Technology & Education,
1600, Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan, Chungnam, 31253, Korea
(Received 28 February 2017; Received in revised form 15 March 2017; accepted 21 March 2017)

요 약

Fischer-Tropsch 합성(F-T 합성)은 석탄, 바이오매스, 천연가스 등을 개질하여 얻은 합성 가스(CO , H_2)를 촉매를 이용하여 탄화수소로 전환 하는 기술이다. Fischer-Tropsch 합성에 이용되는 촉매는 활성 금속, 조촉매, 지지체로 구성되는데 이들의 종류와 조성은 반응의 활성 및 생성물 선택도에 영향을 미친다. 본 연구에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 SiO_2 혼합 지지체의 조성이 Fischer-Tropsch 반응의 활성과 생성물 선택도에 미치는 영향을 알아 보기위해, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 혼합 지지체를(100/0 wt%, 75/25 wt%, 50/50 wt%, 25/75 wt%, 0/100 wt%) 이용하여 함침(impregnation)법으로 철 촉매를 제조하였다. 촉매의 물리적 특성은 질소 물리 흡착 법과 X-선 회절 분석법을 통해 분석 하였고, 고정층 반응기에서 Fischer-Tropsch 반응을 300 °C, 20 bar에서, 60시간 동안 수행 하였다. 촉매의 물리적 특성 분석 결과 촉매의 BET 표면적은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소함에 따라 감소하였으며, 촉매 기공의 부피 및 평균 크기는 지지체 조성이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (50/50 wt%)인 경우를 제외 하고 증가하는 경향을 보였다. 또한, X-선 회절 분석법을 통해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기를 계산한 결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소함에 따라 입자 크기가 감소 하였다. Fischer-Tropsch 합성 결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소함에 따라 CO 전환율은 감소 하였으며, C1-C4의 선택도는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 25 wt%일 때 까지 감소하였으며 이와 반대로, C5+의 선택도는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 25 wt%일 때 까지 증가 하였다.

Abstract – Fischer-Tropsch synthesis is the technology of converting a syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$) derived from such as coal, natural gas and biomass into a hydrocarbon using a catalyst. The catalyst used in the Fischer-Tropsch synthesis consists of active metal, promoter and support. The types of these components and composition affect the reaction activity and product selectivity. In this study, we manufactured an iron catalyst using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mixed support (100/0 wt%, 75/25 wt%, 50/50 wt%, 25/75 wt%, 0/100 wt%) by an impregnation method to investigate how the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ mixed support effects on the reaction activity and product selectivity. The physical properties of catalyst were analyzed by N_2 physical adsorption and X-Ray diffraction method. The Fischer-Tropsch synthesis was conducted at 300 °C, 20bar in a fixed bed reactor for 60h. According to the results of the N_2 physical adsorption analysis, the BET surface area decreases as the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decreases, and the pore volume and pore average diameter increase as the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decreases except for the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ of 50/50 wt%. By the results of the X-Ray diffraction analysis, the particle size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ decreases as the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decreases. As a result of the Fischer-Tropsch synthesis, the CO conversion decreases as the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decreases, and the selectivity of C1-C4 decreases until the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was 25 wt%. In contrast, the selectivity of C5+ increases until the composition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is 25 wt%.

Key words: Fischer-tropsch, Mixed support, Fe catalyst, Syngas

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ssyou@kut.ac.kr

‡이 논문은 서강대학교 유기공 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

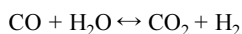
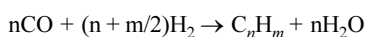
1. 서 론

전 세계적인 원유 자원 사용의 증가 및 고갈로 인한 원유 가격의 상승과 원유 자원 사용에 따른 지구 온난화, 대기오염의 문제가 심각해지는 상황에서 기존 원유 자원을 대체할 수 있는 청정 에너지 기술 개발의 필요성이 대두 되고 있는 가운데 GTL (Gas-To-Liquid) 기술이 큰 주목을 받고 있다[1,2].

GTL기술은 석탄, 천연가스, 바이오매스 등을 가스화(Gasification) 및 정제(Purification)하여 불순물이 제거된 합성가스를 얻는 가스화 공정, 합성가스를 촉매를 이용하여 탄화수소로 변환 시키는 Fischer-Tropsch 공정, Fischer-Tropsch 공정 생성물을 연료, 기초 화학제품 군으로 분리(Separation) 및 개질(Upgrading)하는 3개의 단위 공정으로 이루어져 있다. GTL기술을 통해 생산된 연료 및 기초화학 제품들은 기존 원유자원을 대체 할 수 있을 뿐만 아니라, 가스화 공정에서 각종 오염물질을 제거 하여 향후 자동차용 연료의 오염물질 함유량 규제 강화에 대비 할 수 있는 기술이며, 연료전지, 2차 전지와 같은 차세대 에너지 기술과 달리 별도의 인프라 구축이 필요 없이 기존 원유 기반 인프라를 그대로 이용 할 수 있다는 장점이 있다.

특히, GTL기술 중 석탄을 이용한 CTL (Coal-To-Liquid)기술은 풍부한 석탄 매장량을 바탕으로 활발히 연구 되고 있는 분야이다. 최근에는 천연가스의 한 종류인 셰일가스와 해상의 소규모 가스전에 적용하기 위한 연구도 활발히 이루어지고 있다[3].

GTL기술의 단위 공정 중 Fischer-Tropsch 합성공정은 반응물인 합성가스($\text{CO}+\text{H}_2$)가 촉매의 표면에서 흡착, 해리 및 중합반응을 통해 탄화수소 단위체를 형성하고 단위체들이 연쇄성장 반응(Chain growth reaction)을 통해 탄화수소를 형성하여 연료 및 기초 화학제품을 직접적으로 제조하는 공정으로 반응기, 반응 조건, 합성가스의 조성, 촉매 등에 의해 반응의 활성 및 생성물의 선택도가 달라지기 때문에 전 단위 공정인 가스화 공정과, 후 단위 공정인 분리 및 개질공정에 큰 영향을 미치는 GTL 공정의 핵심공정으로 인식되고 있다. Fischer-Tropsch 반응은 촉매와 반응조건에 따라 생성물이 달라지며 반응식은 아래와 같고, 수성가스 반응이 같이 일어난다.



본 연구에서는 Fischer-Tropsch 합성에 사용 되는 촉매를 주제로 다루었다. 활성금속으로 Fe, 조촉매로 Cu, K를 사용하여 이들의 조성을 고정하고, Fischer-Tropsch 합성에 일반적으로 사용하는 지지체인 γ - Al_2O_3 와 SiO_2 를 물리적으로 혼합한 촉매를 제조한 후 혼합 지지체의 조성이 촉매의 물리적 특성 및 Fischer-Tropsch 합성에 미치는 영향에 관해 알아보았다.

2. 이 론

2-1. Fischer-Tropsch 합성용 Fe 촉매

2-1-1. 활성금속(Active Materials)

Fischer-Tropsch 합성에 사용되는 촉매는 활성금속(Active metal), 조촉매(Promoter), 지지체(Support)로 구성되어 있는데 활성금속은 Fischer-Tropsch 합성 반응에 직접적인 활성을 보이는 물질로써 Fe (철), Co (코발트), Ni (니켈), Ru (루테튬)등의 VIII족 금속들이 알려져 있다.

루테튬의 경우 Fischer-Tropsch 합성반응에 높은 활성을 보이지만 다른 활성금속에 비해 고가인 단점이 있으며, Ni의 경우 CH_4 (메탄)의 선택도가 크기 때문에 Fe와 Co를 중심으로 상업화가 되어 있으며 활발히 연구 되고 있다[4].

Fe 촉매의 경우 Co 촉매에 비해 저가로 제조할 수 있으며, 고온에서 CH_4 의 선택도가 높지 않기 때문에 고온, 저온 영역에서 모두 사용이 가능하며, 수성가스전환 반응이 활발하여 반응 중에 H_2 가 생성되기 때문에 낮은 H_2/CO 몰 비(mole ratio)를 갖는 합성가스를 이용하여 Fischer-Tropsch 합성반응을 수행 할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

하지만, Fe 촉매의 경우 Co 촉매에 비해 반응의 활성과 수명이 짧으며 활발한 수성가스 전환 반응에 의해 CO_2 의 선택도가 높다는 단점이 있다[5-9]. 또한, Fe 촉매의 경우 반응 전 반드시 H_2 또는 합성가스를 이용하여 환원 시켜야 하는데 Li [10]등에 따르면 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hematite, 적철광)상을 합성가스로 환원시키면 구조적, 화학적 변화를 일으켜 Fe_3O_4 (Magnetite, 자철광)상으로 변하고, 다시 Fe_3O_4 상이 FeC_x (아이언카바이드)상으로 변한다고 알려져 있으며 이러한 촉매의 상변화시 Fe_3O_4 상은 반응 초기에는 증가하다 점차적으로 감소하며 FeC_x 상은 반응 중 계속적으로 증가하는데 FeC_x 상은 Fischer-Tropsch 합성반응에 직접적인 활성을 보이는 활성 점(Active Site)으로 작용을 하고 Fe_3O_4 상은 Fischer-Tropsch 합성반응의 초기 반응과 수성가스 전환반응에 활성을 보인다고 알려져 있다.

2-1-2. 조촉매(Promoter)

Fischer-Tropsch 합성용 촉매는 촉매의 활성증진을 위해 조촉매(Promoter)를 사용한다. Fe 촉매의 경우 주로 K, Cu를 조촉매로 사용하는데 K의 경우 사슬 성장 능을 향상시켜 CH_4 을 비롯한 저 비점 탄화수소의 생성을 감소 시켜서, 고 비점 탄화수소의 선택도를 증가시킨다고 알려져 있으며, K를 조촉매로 사용하지 않은 Fe 촉매에 비해 수성가스 전환 반응이 더욱 활발히 일어나며[11], 촉매의 비활성화를 억제하는 효과가 있다고 보고된 바 있다[12]. Fe 촉매에서 조촉매로 사용 되는 Cu의 경우 Fe의 환원성을 증가시킨다고 알려져 있는데, 수성가스 전환반응을 감소시켜 낮은 H_2/CO 몰 비를 갖는 합성가스를 원료로 사용할 경우 오히려 단점으로 작용 할 수 있다고 알려져 있다. Fe 촉매를 이용한 Fischer-Tropsch 합성 반응에서 K와 Cu가 반응에 미치는 영향을 연구한 결과가 많이 보고되었지만 각각 반응 조건, 사용하는 지지체, 합성가스의 조성이 달라 최적의 효과를 나타내는 조촉매의 조성 및 양은 서로 다른 결과를 보인다[13]. Fe 촉매에 K, Cu 외에도 다른 물질도 조촉매로 사용하는데 Nb(니오븀), Mg (마그네슘), Ca (칼슘), La (란타넘)등을 사용하여 촉매의 활성을 향상시켰다는 결과도 보고되었다[14].

2-1-3. 지지체(Support)

Fischer-Tropsch 합성용 촉매에 사용되는 지지체는 대표적으로 SiO_2 , Al_2O_3 , Zeolite등이 사용되며 촉매의 활성금속 및 조촉매 성분을 넓게 분산시키기 위한 목적으로 사용된다. 하지만 촉매의 활성금속 및 조촉매 성분과 지지체의 강한 상호 작용(SMSI, Strong metal-support interaction)으로 인해 촉매의 물리적, 화학적 특성이 변하여 Fischer-Tropsch 합성 반응에도 큰 영향을 미친다고 알려져 있다[15-17]. SMSI가 명확히 규명되지는 않았지만 SMSI를 설명하는 몇 가지 가설들이 있다. 그 중 하나로 고온의 환원과정에서 지지체로 사용한 산화물이 부분적으로 환원되어 지지체의 d-오비탈 전자가

지지체 표면에 분산된 금속으로 이동하는데 이때 지지체, 금속간의 전하이동에 의한 상호 작용에 의해 촉매의 물리적, 전기적 성질이 변화한다는 가설이 있다[18]. 또 다른 가설은 고온의 환원 과정 중 지지체가 분산된 금속의 표면을 덮어 오히려 금속의 분산도를 저해한다는 가설이 있다. 이로 인해 H_2 , CO와 금속과의 접촉을 방해한다고 설명하고 있다. SMSI가 명확히 규명되지는 않았지만 연구 결과를 통해 SMSI가 존재하고 이로 인해 촉매의 물리적, 화학적 특성이 변한다는 사실이 보고되었다[19].

3. 실험 및 분석 방법

3-1. 촉매 제조 및 분석 방법

3-1-1. 촉매 제조 방법

촉매 활성금속으로는 Fe, 조촉매로 Cu, K를 사용하여 Fe:Cu:K:지지체=1:0.1:0.2:5의 질량 분율을 갖는 촉매를 제조 하였는데, 지지체는 Fe, Cu, K의 조성을 고정 시키고 $255\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비 표면적을 갖는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $250\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비 표면적을 갖는 SiO_2 를 사용하여 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100%), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (75%/25%), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (50%/50%), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (25%/75%), SiO_2 (100%)의 질량 분율을 갖는 5가지의 지지체를 사용 하였다. 제조한 촉매에 사용한 지지체 및 조성을 Table 1에 나타내었고, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 낮아지는 순으로 각각 Al-100, Al-75, Al-50, Al-25, Al-0로 표시하였다.

촉매의 제조 방법은 전구체를 녹인 용액을 표면적이 큰 지지체에

함침 시킨 후 건조와 소성을 거치는 함침법(impregnation)으로 제조하였다. 활성 금속인 Fe의 전구체로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를, 조 촉매인 Cu, K의 전구체로 각각 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 를 사용하여 증류수에 녹여 혼합지지체와 섞어 슬러리 상태로 상온에서 12시간 교반하여 회전 증발기를 이용하여 물을 제거 하고 100°C 에서 12시간 건조를 시킨 후 500°C 에서 5시간 소성을 거쳤다.

3-1-2. 촉매의 분석

제조한 촉매의 물리적 특성을 질소 물리 흡착 법을 이용하여 분석하였다. 분석 전 촉매의 이물질을 제거하기 위해 300°C 에서 5시간 전처리 후 BET 측정기(Micromeritics Co, TriStarTM 2)를 이용하여 흡착 등온선을 측정 하였고, BET (Brunauer-Emmett-Teller)방법을 이용하여 촉매의 비 표면적을 계산 하였으며, BJH (Barett-Joyner-Halenda)탈착 방법을 이용하여 기공의 부피와 기공의 평균 크기를 계산 하였다.

또한, 촉매의 결정구조와 촉매에 함침된 성분들을 분석하기 위해 100 mA, 40 KV의 전류와 가속전압에서 $5^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 $20^\circ\text{-}100^\circ$ 범위에서 X-선 회절 분석(Rigaku Co, D/MAX2500H)을 수행 하였다.

3-2. Fischer-Tropsch 합성 장치

Fischer-Tropsch 합성 반응 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응물인 CO와 H_2 및 내부 표준가스인 N_2 는 MFC (Mass Flow Controller, LineTech Co, M3030V)를 통해 주입 하였고, 반응기는 SUS316재 질로 된 길이 300 mm, 외경 1/2 in의 관형 고정 층 반응기를 사용 하였으며, 반응기는 Furnace로 가열하였고, 반응기를 통과한 생성물 중 액체 생성물은 각각 $25\sim 30^\circ\text{C}$, 0°C 로 유지된 Trap에서 수집 하며, 기체 생성물은 BPR (Back Pressure Regulator, Tescom Co, 26-1722-24)을 통과한 후 GC (Gas Chromatography, Shimadzu Co, GC-2014)로 보내 실시간 분석을 수행 하였다. 반응 중 생성된 왁스 생성물을 고려하여 반응기 후단과 BPR전단을 가열선으로 가열 하였다.

Table 1. Types of the support by support composition

	Support Composition (Weight Percentage)	
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SiO_2
Al-100	100	0
Al-75	75	25
Al-50	50	50
Al-25	20	75
Al-0	0	100

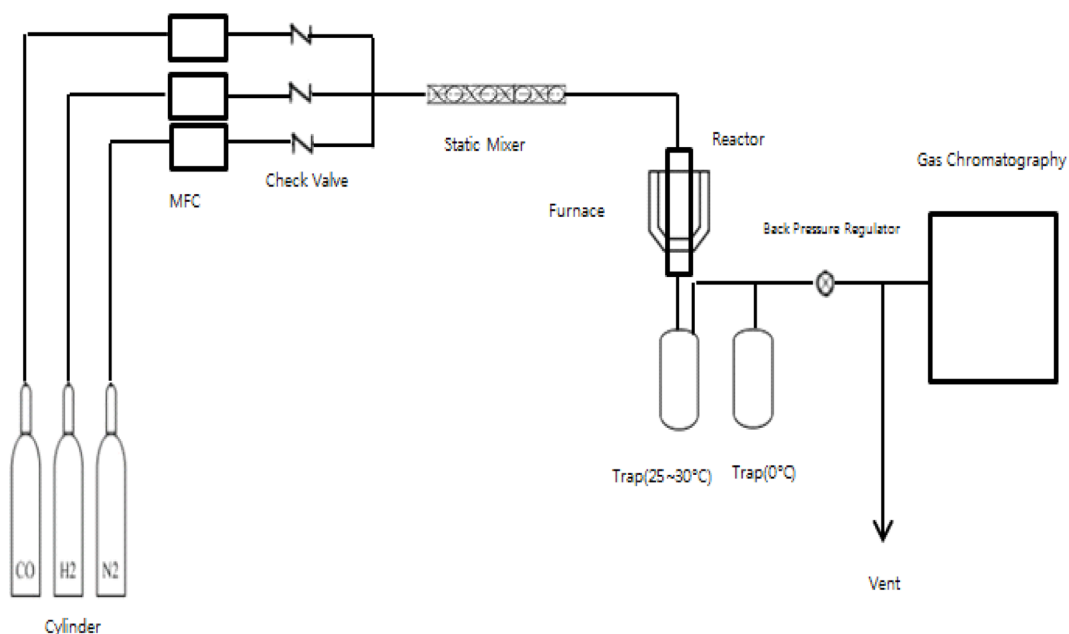


Fig. 1. Schematic diagram of the Fischer-Tropsch Process.

3-3. Fischer-Tropsch 합성 및 생성물 분석

Fischer-Tropsch 합성 반응은 고정 층 반응기에 2.5 g의 촉매를 유리섬유를 사용하여 충전 후 분당 1 °C 씩 반응기를 승온 시켜 350 °C, 상압에서 10시간동안 5% H_2 를 N_2 가스와 함께 주입하여 환원 후 반응을 수행 하였다. 반응은 300 °C, 20 bar에서 60시간 동안 수행 하였고, 반응 압력은 BPR을 이용해 조절 하였다. 반응물은 $\text{H}_2/\text{CO}=2:1$ 의 몰 비(mole ratio)를 갖는 합성가스를 단위 시간당 촉매의 질량당 반응물의 부피로 나타낸 GHSV (Gas Hourly Space Velocity) 2304 $\text{ml}_{\text{gas}}/\text{hr}/\text{g}_{\text{cat}}$ 로 주입 하였으며, N_2 를 내부표준가스 (Internal standard gas)로 주입 하였다.

CO , CO_2 , H_2 의 정량분석은 Shincarbon ST Column (RESTEK Co)과 연결된 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 이용하였고, C_1 - C_5 탄화수소의 정량 분석은 Rt-Alumina Band/ Na_2SO_4 Column (RESTEK Co)과 연결된 FID (Flame Ionization Detector)를 이용하였다. 액체 생성물은 반응 후 Trap에서 수집하여 CP7542 Column (Agilent Co)과 연결된 FID (Flame Ionization Detector)를 이용하여 정량 분석 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 촉매의 물리적 특성 분석

4-1-1. 질소 물리 흡착 분석 결과

제조한 촉매의 질소 흡착 등온선을 Fig. 2에 나타내었으며, 제조한 촉매 모두가 중간크기 세공(Mesopore, 2 nm~50 nm)을 갖는 질소 흡착 등온선의 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

BET 방법을 이용하여 계산한 비 표면적과 BJH 방법을 이용하여 계산한 기공 부피와 기공의 평균크기를 Table 2에 나타내었고, 기공 크기 분포를 Fig. 3에 나타내었다.

촉매에 사용된 지지체는 255 m^2/g 의 비 표면적을 갖는 γ - Al_2O_3 와 250 m^2/g 의 비 표면적을 갖는 SiO_2 를 사용하였기 때문에 촉매 제조에 사용한 지지체의 평균 비 표면적은 Al-100 (255 m^2/g), Al-75 (253.75 m^2/g),

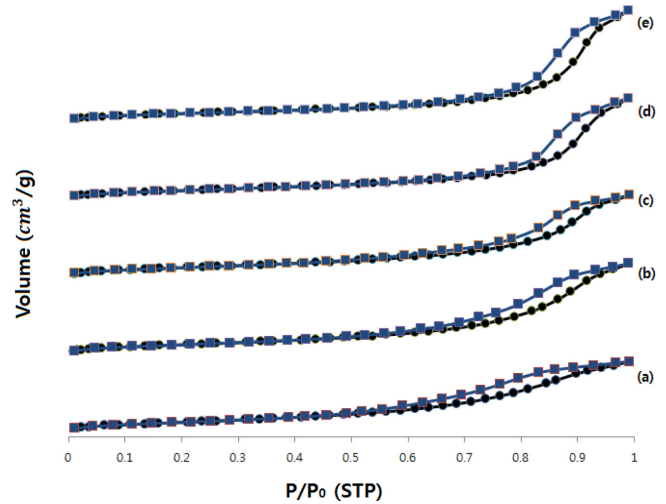


Fig. 2. Nitrogen adsorption isotherm of the catalyst with several support compositions of (a) Al-100, (b) Al-75, (c) Al-50, (d) Al-25, (e) Al-0. ●: adsorption, ■: desorption.

Table 2. Physical properties of the catalyst by support composition

	BET Surface Area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	Average Pore Diameter (nm)
Al-100	171.9348	0.3725	6.5996
Al-75	168.8214	0.4725	8.7061
Al-50	160.8021	0.4220	8.6695
Al-25	153.1294	0.5193	11.6254
Al-0	144.1112	0.5641	12.9306

g), Al-50 (252.5 m^2/g), Al-25 (251.25 m^2/g), Al-0 (250.00 m^2/g)이다.

촉매 제조 후 비 표면적의 감소율은 Al-100 (32.57%), Al-75 (33.46%), Al-50 (36.31%), Al-25 (39.05%), Al-0 (42.35%)로 γ - Al_2O_3 의 조성이 낮아질수록 비 표면적의 감소율이 증가 하였는데 이러한 비표면적의 감소는 촉매의 활성금속 및 조촉매가 지지체에 함침 되거나

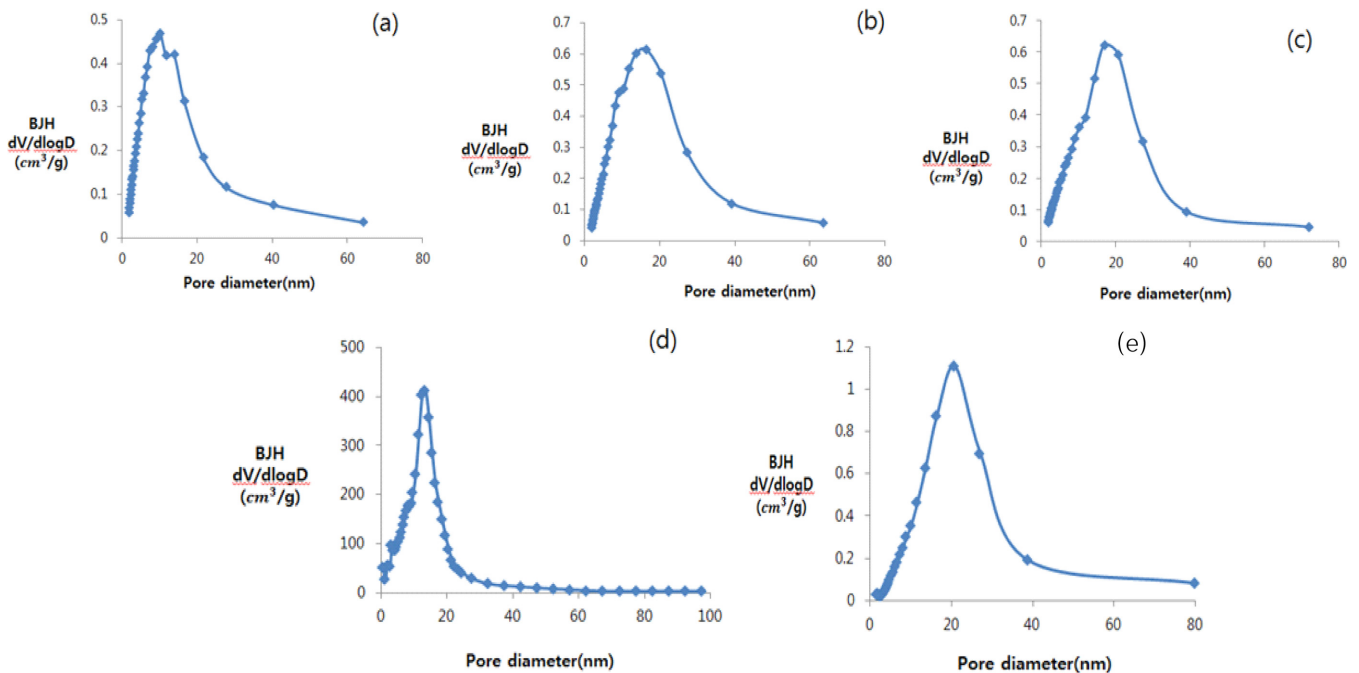


Fig. 3. Pore diameter distributions of the catalyst with several support compositions of (a) Al-100, (b) Al-75, (c) Al-50, (d) Al-25, (e) Al-0.

촉매의 소성과정 중 상변화에 의한 것이라고 판단된다.

기공 부피와 기공의 평균 크기는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 0 wt%일 때 가장 크게 나타났고, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 50 wt%일 때를 제외하고 전체적으로 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소함에 따라 기공 부피와 기공의 평균 크기가 증가하는 경향성을 보였다.

기공의 분포는 대체적으로 20 nm 미만의 기공 크기를 보였으며 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 25 wt%일 때는 20 nm 이상의 크기를 갖는 기공들이 많이 나타났다.

4-1-2. X-선 회절 분석 결과

Fischer-Tropsch 합성 반응 수행 전 촉매를 X-선 회절 분석한 결과 각각을 Fig. 4에 나타 내었다.

반응 전 촉매의 X-선 회절 분석 결과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특성을 나타내는 피크들이 20~33°, 40~45°, 50~55° 영역 에서 나타났고 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 100 wt%인 촉매를 나타내는 Fig. 4(a)의 경우 20~25°에서 나타나는 SiO_2 의 피크가 나타나지 않았고, SiO_2 의 조성이 증가함에 따라 피크 세기가 증가 하며, SiO_2 의 조성이 100 wt%인 촉매를 나타내는 Fig. 4(e)에서 최대 크기의 피크세기를 보였다. 혼합 지지체를 사용한 촉매의 X-선 회절 분석을 나타내는 Fig. 4(b-d)에서는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 SiO_2 의 특성 피크를 모두 확인 할 수 있었다.

Fischer-Tropsch 합성 반응 수행 후 촉매를 X-선 회절 분석한 결과를 각각 Fig. 5에 나타 내었다. 20~40~50° 영역에서 Iron carbide의 특성 피크가 나타났고, 동시에 20~33~35°, 40~45°, 50~55° 영역 에서

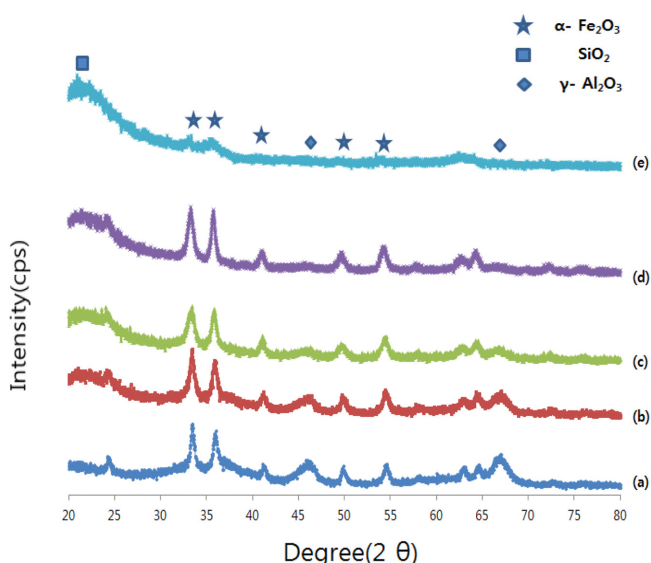


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the catalyst with several support compositions of (a) Al-100, (b) Al-75, (c) Al-50, (d) Al-25, (e) Al-0 before reaction.

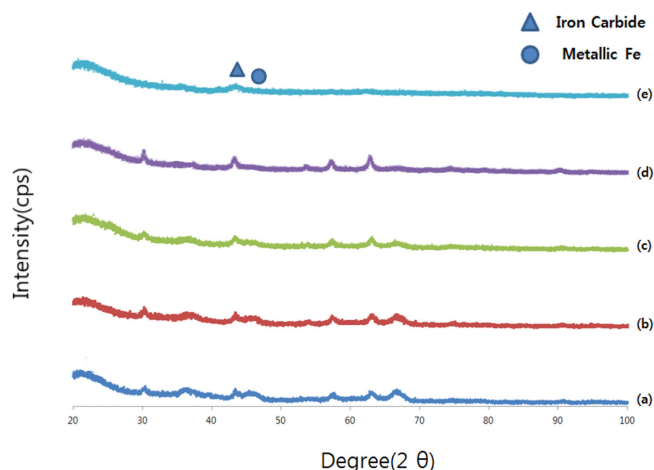


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the catalyst with several support compositions of (a) Al-100, (b) Al-75, (c) Al-50, (d) Al-25, (e) Al-0 after reaction.

나타나는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 특성 피크들이 감소함을 확인 할 수 있다. 반응 후에 Iron carbide의 특성 피크가 나타난 이유는 지지체에 분산된 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 환원과정 중 Fe_3O_4 으로 변하고, 다시 Fe_3O_4 이 FeC_x (Iron Carbides)으로 변하기 때문이다.

촉매에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 입자의 분산된 정도를 알아보기 위해 Scherrer equation을 이용하여 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기를 계산 하였다. Scherrer equation을 통해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기를 계산한 결과 Al-100촉매에서는 20.17 nm, Al-75 촉매에서는 15.24 nm, Al-50 촉매에서는 13.60 nm, Al-25 촉매에서는 10.70 nm, Al-0 촉매에서는 9.70 nm의 크기를 보였다. 입자크기 계산 결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기도 감소하였는데, 촉매 제조 시 동일한 양의 지지체에 동일한 양의 활성금속과 조촉매를 함침 시켰으므로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기가 작다는 것은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자의 분산(Dispersion)이 더 넓게 되었음을 의미한다. 이와 같은 현상이 일어난 이유는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 보다 SiO_2 에서 소결(Sintering)이 덜 일어나 작고 안정한 입자를 형성하기 때문이라고 판단된다[20].

4-2. Fischer-Tropsch 합성 생성물 분석

Fischer-Tropsch 합성 반응은 300 °C, 20 bar에서 $\text{H}_2/\text{CO}=2:1$ 의 물비를 갖는 합성 가스를 GHSV (Gas Hourly Space Velocity) 2304 $\text{ml}_{\text{gas}}/\text{hr}/\text{g}_{\text{cat}}$ 로 주입 하여 60시간 합성반응을 수행 하였으며, 반응 생성물의 분석 결과를 Table 3에 나타내었다.

CO전환율은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 감소하는 경향을 보였다. 촉매의 물리적 특성 분석 결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 입자 크기가 감소하고 BET 비 표면적 감소율이 증가하는

Table 3. Results of the Fischer-Tropsch synthesis by support compositions

	Al-100	Al-75	Al-50	Al-25	Al-0
CO Conversion (%)	92.51	91.88	81.91	79	54.45
CO ₂ Selectivity (%)	50.12	43.4871	50.46	61.03	25.84
Hydrocarbon Selectivity (%)	49.88	56.52	49.54	38.97	74.16
Hydrocarbon Distribution (C-mol%)					
C1	20.08	17.75	10.52	9.87	14.00
C2-C4	28.64	25.52	18.33	15.33	21.33
C5 ₊	51.28	56.73	71.15	74.8	64.67

References

경향성을 보였는데 이를 통해 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 즉, SiO_2 의 조성이 증가 할수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 더 잘 분산되었다고 판단하여 반응물인 합성가스과 접촉 할 수 있는 활성 점의 수가 더 많아져 반응이 더욱 활발히 일어날 것이라고 예상 했지만 CO 전환율은 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 작게 분산된 금속 입자와 지지체 간의 상호작용(SMSI, Strong metal-support interaction)으로 인해 활성 금속의 환원성이 저하 되거나 반응 중 금속과 지지체간의 강한 상호 작용으로 인해 반응의 방해를 받았을 것이라 판단된다[21,22]. 또한, 이러한 결과는 조촉매와 지지체간의 상호작용으로도 설명 할 수 있는데 Fe촉매에서 조촉매로 사용하는 K는 사슬 성장능을 향상 시켜 고 비점 탄화수소의 생성을 증가 시키고, Fe 촉매에서 특징적으로 일어나는 수성가스전환 반응을 촉진한다고 알려져 있는데, 이러한 K와 SiO_2 의 강한 상호작용으로 인해 환원성이 낮아져 반응의 활성이 낮아진다는 연구 결과도 보고되었다[23,24].

활성 성분 Fe, Cu, K를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 를 단일 지지체에 분산시킨 촉매의 경우 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 지지체로 사용하였을 경우 SiO_2 를 지지체로 사용하였을 때보다 CO 전환율은 더 높지만, 수성가스 전환 반응이 우세하여 CO_2 의 선택도가 더 높고, 생성물의 선택도는 기체 생성물(C1-C4)이 더 높으며 액체 생성물(C5+)의 선택도는 더 낮은 경향성을 나타냈다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 혼합 지지체 촉매인 Al-75, Al-50, Al-25의 생성물 선택도는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 기체 생성물(C1-C4)의 선택도가 감소하며, 액체 생성물(C5+)의 선택도는 증가 하는 경향을 보이고 있다. 특히, Al-25촉매의 경우 가장 높은 액체 생성물(C5+)의 선택도를 나타내는데 이는 BET 측정 결과로부터 얻은 기공 부피와 기공의 평균 크기와 연관이 된다. 혼합 지지체를 사용한 촉매 중 Al-25촉매의 경우 가장 큰 기공 부피와 기공 평균 크기를 보이는데 이러한 경우 기공에 있는 활성물질로 반응물인 CO, H_2 의 물질전달이 더 용이 할 뿐만 아니라 H_2 에 비해 상대적으로 크기가 큰 CO의 접근이 용이해져 CO가 해리되어 생성된 C에 의해 사슬성장의 확률이 높으므로 액체 탄화수소의 선택도가 더 높아 진다고 판단된다[25].

5. 결 론

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 SiO_2 혼합 지지체의 조성이 Fischer-Tropsch 반응의 활성과 생성물 선택도에 미치는 영향을 알아 보기 위해, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 혼합 지지체의 비율(100/0 wt%, 75/25 wt%, 50/50 wt%, 25/75 wt%, 0/100 wt%) 이용하여 함침(impregnation)법으로 철 촉매를 제조하였고, 제조한 촉매의 물리적 특성을 분석해본 결과 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 비 표면적, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 감소하였고, 기공의 부피와 평균 크기는 증가 하였다. 단 지지체 조성이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (50%/50%)일 때 예외적으로 감소하였다.

Fischer-Tropsch 합성 반응 수행 결과 혼합 지지체를 사용 했을 경우 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 조성이 감소할수록 CO전환율과 기체 생성물의 선택도(C1~C4)는 감소하고, CO_2 선택도와 액체 생성물(C5+)의 선택도는 증가하는 경향을 보였다.

활성금속Fe와 조촉매 Cu, K를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 SiO_2 혼합 지지체에 함침시킨 촉매의 경우 지지체 조성에 따라 촉매의 물리적 특성이 변하였으며, 화학적 특성 또한 변하여 Fischer-Tropsch 합성 반응에 영향을 미쳤다.

- Kim, Y. H., Koo, K. Y. and Song, I. K., "A Simulation Study on SCR (Steam Carbon Dioxide Reforming) Process Optimization for Fischer-Tropsch Synthesis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(6), 700-704(2009).
- Ryu, S. H., Song, J. C. and Lee, W. Y., "Fischer-Tropsch synthesis over Fe/SiO_2 ," *Korean Chem. Eng. Res.*, **27**(4), 489-495(1989).
- Na, J. G., Jung, I. H., Kshetrimayum, K. S., Park, S. H., Park, C. S. and Han, C. H., "Computational Fluid Dynamics Study of Channel Geometric Effect for Fischer-Tropsch Microchannel Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(6), 826-833(2014).
- Li, T., Wang, H., Yang, Y., Xiang, H. and Li, Y., "Study of an iron-nickel Bimetallic Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst," *Fuel Processing Technology*, **118**, 117-124(2014).
- Kumabe, K., Sato, T., Matsumoto, K., Ishida, Y. and Hasegawa, T., "Production of Hydrocarbons in Fischer-Tropsch Synthesis with Fe-based catalyst: Investigations of Primary Kerosene Yield And Carbon Mass Balance," *Fuel*, **89**, 2088-2095(2010).
- Al-Dossary, M. and Fierro, J. L. G., "Effect of High-temperature Pre-reduction in Fischer-Tropsch Synthesis on Fe/ZrO_2 Catalysts," *Applied Catalysis*, **499**, 109-117(2015).
- Khiet, M., Thomas, E., Elderb, H. G., Leslie, H. G. and James, J. S., "Effect of High-temperature Pre-reduction in Fischer-Tropsch Synthesis on Fe/ZrO_2 Catalysts," *Catalysis Communications*, **65**, 76-80(2015).
- Koo, H. M., Han, G. Y. and Bae, J. W., "Fischer-Tropsch Synthesis on the Cobalt Impregnated Catalyst Using Carbon-coated Ni/SiO_2 ," **33**, 1565-1570(2016).
- Kim, C. U., Kim, Y. S., Chae, H. J., Jeong, K. E., Jeong, S. Y., Jun, K. W. and Lee, K. Y., "Effect of Cobalt Catalyst Type and Reaction Medium on Fischer-Tropsch Synthesis," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(3), 777-784(2010).
- Li, S., Krishnamoorthy, S., Li, A., Meitzner, G. D. and Iglesi, E., "Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties," *Journal of Catalysis*, **206**, 202-217(2002).
- Luo, M. and Davis, B. H., "Fischer-Tropsch Synthesis: Activation of Low-alpha Potassium Promoted Iron Catalysts," *Fuel Processing Technology*, **83**, 49-65(2003).
- Eliaison, S. A. and Bartholomew, C. H., "Reaction and Deactivation Kinetics for Fischer-Tropsch Synthesis on Unpromoted and Potassium-promoted Iron Catalysts," *Applied Catalysis*, **186**, 229-243 (1999).
- Gaube, J. and Klein, H. F., "The Promoter Effect of Alkali in Fischer-Tropsch Iron and Cobalt Catalysts," *Applied Catalysis*, **350**, 126-132(2008).
- Ali, S., Zabidi, N. A. M. and Subbarao, D., "Effect of Niobium Promoters on Iron-based Catalysts for Fischer-Tropsch Reaction," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **40**, 48-53(2012).
- Tauster, S. J., Fung, S. C., Baker, R. T. K. and Horsley, J. A., "Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts," *Science*, **211**, 1121-1125(1981).
- Bond, G. C., "Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis," *Platinum Metals Rev.*, **27**, 16-18(1983).
- Tauster, S. J., "Strong Metal-Support Interactions," *Accounts of Chemical Research*, **20**, 390-394(1987).

18. Schepers, F. J., van Senden, J. G., van Broekhoven, E. H. and Ponc, V., "On the Strong Metal-Support Interactions effects in the Reactions of Hydrocarbons," *Journal of Catalysis*, **94**, 400-407 (1985).
19. Colmenares, J. C., Magdziarz, A., Aramendia, M. A., Marinas, A., Marinas, J. M., Urbano, F. J. and Navio, J. A., "Influence of the Strong Metal Support Interaction Effect (SMSI) of Pt/TiO₂ and Pd/TiO₂ Systems in the Photocatalytic Biohydrogen Production from Glucose Solution," *Catalysis Communications*, **16**, 1-6(2011).
20. Wielersa, A. F. H., Kocka, A. J. H. M., Hopa, C. E. C. A., Geus, J. W. and van Der Kraan, A. M., "The Reduction Behavior of Silica-supported and Alumina-supported Iron Catalysts: A Mössbauer and Infrared Spectroscopic Study," *Journal of Catalysis*, **117**(1), 1-18(1989).
21. Kolk, B. and Albers, A., "Mössbauer and x-ray Studies of the Structure of Iron-manganese Oxide Catalyst Precursors," *Applied Catalysis*, **37**, 57-74(1988).
22. Jin, Y. and Datye, A. K., "Phase Transformations in Iron Fischer-Tropsch Catalysts during Temperature-Programmed Reduction," *Journal of Catalysis*, **196**, 8-17(2000).
23. Rankin, J. L. and Bartholomew, C. H., "Effects of Calcination on the CO Hydrogenation Activity/selectivity Properties of Potassium-promoted Iron/silica," *Journal of Catalysis*, **100**, 526-532(1986).
24. Lund, C. R. F. and Dumesic, J. A., "Strong Oxide-oxide Interactions in Silica-supported Magnetite Catalysts: IV. Catalytic Consequences of the Interaction in Water-gas Shift," *Journal of Catalysis*, **76**, 93-100(1982).
25. Keyvanloo, K., Heckera, W. C., Woodfield, B. F. and Bartholomew, C. H., "Highly Active and Stable Supported Iron Fischer-Tropsch Catalysts: Effects of Support Properties and SiO₂ Stabilizer on Catalyst Performance," *Journal of Catalysis*, **319**, 220-231(2014).