

합성가스로부터 경질탄화수소 및 중산유분을 생산하기 위한 Fischer-Tropsch의 국내연구동향

김진호* · 김효식* · 김지현* · 류재홍* · 강석환*[†] · 박명준****[†]

*고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
**아주대학교 화학공학과
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
***아주대학교 에너지시스템학과
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
(2019년 3월 31일 접수, 2019년 5월 23일 수정본 접수, 2019년 5월 29일 채택)

A Review of Domestic Research Trends of Fischer-Tropsch for the Production of Light Hydrocarbons and Middle Distillates From Syngas

Jin-Ho Kim*, Hyo-Sik Kim*, Ji-Hyeon Kim*, Jae-Hong Ryu*, Suk-Hwan Kang*[†] and Myung-June Park****[†]

*Plant Engineering Center, Institute for Advances Engineering (IAE), 175-28 Goan-ro,
51Beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-ju, Yongin-si, Gyeonggi-do, 17180, Korea

**Department of Chemical Engineering, Ajou University, 206, Worldcup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16499, Korea

***Department of Energy Systems Research, Ajou University, 206, Worldcup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16499, Korea
(Received 31 March 2019; Received in revised form 23 May 2019; accepted 29 May 2019)

요 약

Fischer-Tropsch 합성공정은 합성가스로부터 탄화수소를 합성하는 대표적인 방법이며, 주로 철(Fe)계와 코발트(Co)계 촉매로 알려져 있다. 현재 생성물에 따라 일부 기술(CTL, GTL 등)은 상용 규모로 운전되고 있으나, 경질탄화수소와 중간유분을 직접 생산하는 연구는 아직 상용화되지는 않았다. 그러므로, 본 연구에서는 국내에서 현재까지 경질탄화수소와 중간유분을 직접 생산하기 위한 연구들을 정리하였으며, 촉매의 제조법, 조촉매 첨가, 제올라이트의 조합과 같은 영향이 생성물의 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다.

Abstract – Fischer-Tropsch synthesis process is a typical method for synthesizing hydrocarbons from syngas and is mainly known as iron (Fe) and cobalt (Co) catalysts. Currently, some technologies such as CTL (Coal to Liquid) and GTL (Gas to Liquid) are operated on a commercial scale depending on the products, but the research to produce light hydrocarbons and middle distillates directly has not been commercialized. Therefore, in this study, domestic studies for direct production of light hydrocarbons and middle distillates are summarized and the effect of catalyst preparation, promoter addition, zeolite combination on product selectivity is investigated.

Key words: Syngas, Fischer-tropsch, Light hydrocarbons, Middle distillates, Fe-based catalyst, Co-based catalyst

1. 서 론

합성가스로부터 석유대체자원인 탄화수소와 알킬류 및 DME (Di-Methyl Ether) 등을 생산하는 연구는 수많은 연구자들에 의해 보고되었으며, 이들의 연구결과 일부는 현재 상용급까지 개발되어

운전되고 있다. Fig. 1에서 보는바와 같이 합성가스를 연료로 전환하는 분야는 메탄올과 DME, 또는 수소를 생산할 수 있으며, 메탄올 또는 Fischer-Tropsch 반응으로 메탄을 포함한 탄화수소를 합성하여 얻을 수 있다. Fischer-Tropsch 반응은 탄소 사슬(-CH₂-)을 성장시키는 반응으로 다양한 길이의 탄화수소(파라핀계 또는 올레핀계)를 생산할 수 있다. 이를 위한 대표적인 촉매로는 철(Fe)계와 코발트(Co)계가 있으며, 철계 촉매는 비교적 가격이 저렴하며, 운전 온도의 범위가 넓으며 주로 올레핀이나 가솔린/디젤을 생산하는데 사용되고 있다. 반면 코발트계 촉매는 운전온도가 220~240 °C 정도로 좁지만 철계 촉매보다 파라핀왁스의 생산성이 우수한 장점이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: shkang@iae.re.kr, mjpark@ajou.ac.kr

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.

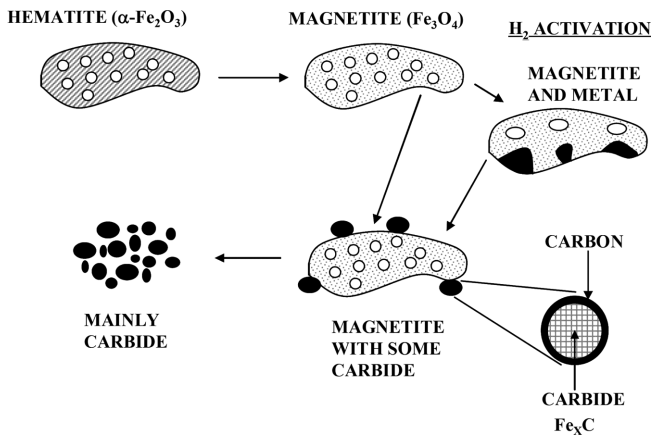


Fig. 3. Schematic representation of the morphological and phase change that occur on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst as a result of activation and reaction conditions [5].

에서는 F-T 합성 반응을 이용하여 다양한 생성물을 합성하기 위한 연구 결과들을 정리하여 온도와 압력 범위 그리고 적절한 촉매 선정 방법을 나타내었다.

F-T 합성 반응에 이용하는 Fe 계 촉매는 환원과 반응에 따라 Fig. 3 과 같이 상변화가 일어나며, 촉매 활성화에 따른 초기 반응이 달라진다. Shroff 등[5]의 연구 결과에 따르면 Fe 계 촉매의 활성화는 촉매 금속 표면이 아니라 Fe-C (Fe carbide)의 형성에 의해 나타나는 것으로 보고 하였다. 환원조건은 보통 환원 할 금속이 금속산화물의 형태로 띄고 있어 활성을 위해 수소를 이용하여 금속을 환원하는데, Fe 계 촉매를 일산화탄소를 이용하여 환원함으로써 Fe-C 형태의 금속 산화물이 변화되어 초기 활성 증진에 도움을 준다. 만일 수소로 환원하게 되면, 산화철의 형태가 금속 상태의 Fe로 전환되어 F-T 반응 초기에 Fe 가 Fe-C로 되는 과정을 거치게 되어 Fe-C가 F-T 반응의 활성점으로 작용 할 수 있는 것으로 알려져 있다[5].

일반적인 F-T 합성에서 선행의 식 (1)의 알칸과 식 (2)의 알켄에 대한 분포는 Fig. 4와 같이 Anderson-Schulz-Flory (ASF) model과 같이 생산된다[6,7].

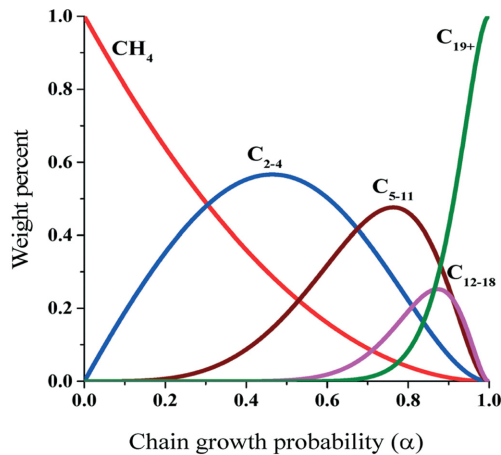
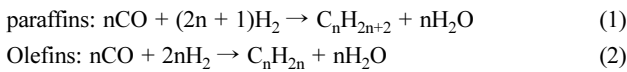


Fig. 4. Product distribution according to the Anderson-Schulz-Flory (ASF) model [6].

경질올레핀($\text{C}_2\sim\text{C}_4$)은 합성가스로부터 집적 에틸렌(ethylene), 프로필렌(propylene), 부틸렌(butylene) 등으로 합성되며, 올레핀을 포함한 경질탄화수소($\text{C}_2\sim\text{C}_4$)의 최대값은 56.7%로 보고하였다. 이때 메탄의 함량은 29.2%이며, 이를 제외한 탄화수소는 C_5 이상이였다.

3. 합성가스로부터 탄화수소 생산

경질탄화수소나 중간유분을 직접 생산하기 위한 촉매의 설계는 Fischer-Tropsch 반응 촉매인 Co, Fe, Ru, Pt 등과 크래킹을 위한 제올라이트계열의 산촉매를 조합하여 선택성을 향상시킬 수 있다. 또한 이러한 촉매들의 조성뿐 아니라 제조방법에 따라 선택성과 수율이 결정된다.

3-1. 경질탄화수소(C_5 이하) 제조

C_5 이하의 경질탄화수소를 제조하는 연구는 LPG급 파라핀계 제조와 올레핀($\text{C}_2\sim\text{C}_4$)를 제조하는데 중점을 두는 것으로 분석되었다. 이때 Fischer-Tropsch 반응에서 H_2/CO 비율이 2.0 보다 클수록 메탄선택도가 증가하고, 올레핀 대비 파라핀류의 선택도가 증가하며, 이때 사용된 촉매는 Co, Fe, Ni 등이 조합된 것으로 보고되었다. 한편 경질올레핀의 제조에 있어서는 H_2/CO 비율이 2.0으로 수행하였으며, 대부분 철계 촉매를 사용한 것으로 보고되었다.

국외의 경우에는 일본에서 경질탄화수소를 생산하기 위한 연구가 2000년대까지 수행되었다. 일본의 경우 LNG 배관망의 법적 기준이 국내와 유사하여 고발열량 합성천연가스 제조에 관한 특허들이 보고되었으며, 반면에 미국과 중국에서는 합성천연가스내 CH_4 의 법적 허용농도와 발열량이 국내의 실정과 다르기 때문에 이와 관련된 특허는 보고되지 않았다. 대표적인 특허로는 일본의 COSMO사에서 출원한 것으로 활성 알루미늄(activated alumina) 복합체 담체에 루테튬(ruthenium)을 담지 시켜 고발열량 합성천연가스를 효율적으로 제조할 수 있는 촉매를 제조하는 내용이다[8].

Cu와 K을 조촉매로 제조한 철계 촉매에 지지체(ZSM-5, Mordenite, Beta-zeolite)에 따른 Fischer-Tropsch 반응에 관하여 Kang 등[9]이 연구하였는데, Fig. 5와 같이 조촉매로 사용된 Cu에 의한 환원성 증가와 ZSM5 지지체의 분자체효과 및 산점조절 효과에 의해 FeCuK/ZSM5 촉매의 경우 경질올레핀 수율이 13.8%로 가장 높은 값을 얻었다. 이와 함께 연구진들은 경질올레핀의 선택도($\text{O}/(\text{O}+\text{P})$)는 촉매의 산점크기에 반비례하는 결과를 보고하였다.

FeCuK/ZSM5계 촉매 설계에 있어, Cu와 K는 조촉매로서 필수적으로 사용되며 경질올레핀의 수율을 최대화하기 위한 Fe의 함량에 대한 연구를 수행하였다. Fe 함량을 5, 20, 30, 40 등으로 변화한 결과 Fig. 6와 같이 CO-TPR의 결과로부터 30%Fe의 경우 탄화철 생성이 가장 우수하였으며, 경질올레핀의 선택도는 탄화철에 대한 강도(intensity)에 비례하였다. 특히, 5%Fe의 경우에는 경질탄화수소($\text{C}_2\sim\text{C}_4$)의 선택도도 높았지만 경질올레핀과 CO전환율은 12.9%와 38.4%로 낮은 결과를 얻었다[10].

Fe-Cu-Al계 촉매의 제조방법(공침법(CP), 졸겔법(SG), 함침법(WI), 슬러리공침법(CPS))에 따른 경질올레핀의 선택도와 수율에 비교는 졸겔법(SG)의 경우 경질올레핀의 수율이 11.4%로 상대적으로 우수하였으며, 이는 Fe의 분산성과 산점조절로 인한 촉매의 성능을 개선한 것으로 보고하였다[11].

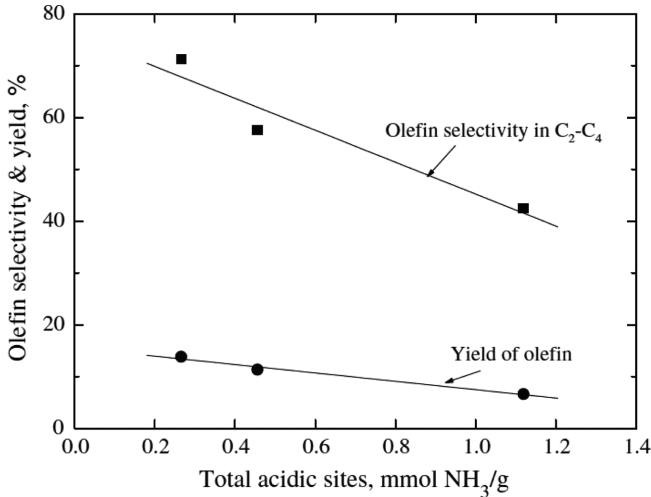


Fig. 5. A correlation between the acidity and the yield of olefins in the range of C₂-C₄ hydrocarbons [9].

Bae 등[12]은 함침법으로 제조한 Fe-Cu-K/ZSM5 촉매계에서 조촉매인 Cu의 비율을 변화(2, 4, 6 wt%)시켜 경질올레핀의 생산성을 비교하였다. Cu의 첨가는 촉매의 환원성을 개선하였으며, 2 wt%에서 안정적인 촉매의 활성과 높은 경질올레핀 수율을 얻었다. 반면, 2 wt% 초과시에는 철성분의 탄화철로 전환되어 Fischer-Tropsch 반응에 참여하지 않고 일부가 산화철로 유지되어 촉매의 비활성화가 발생하는 것을 관찰하였다.

공침법으로 제조한 철계 촉매(6K/100Fe-6Cu-16AlOx)와 크래킹 촉매인 제올라이트(ZSM5)를 2단으로 구성하여 Park 등[13]은 경질올레핀에 대한 생산 특성을 관찰하였다. Fig. 6과 같이 Fischer-Tropsch 촉매만 사용하였을 경우보다 경질올레핀의 선택도가 크게 증가하였음을 확인할 수 있었는데, 이는 Fischer-Tropsch 생산된 왁스(C₂₀ 이상)성분이 제올라이트에 의해 크래킹된 것으로 분석되었다.

Kang 등[14]은 철계 촉매에 알루미늄이나 실리카를 지지체로 사용하였을 때 철의 Nitrate, Chloride, Acetate로 변화(전구체 변화)를 주는 Fischer-Tropsch 반응을 비교하였다. 이 경우 실리카보다 알루

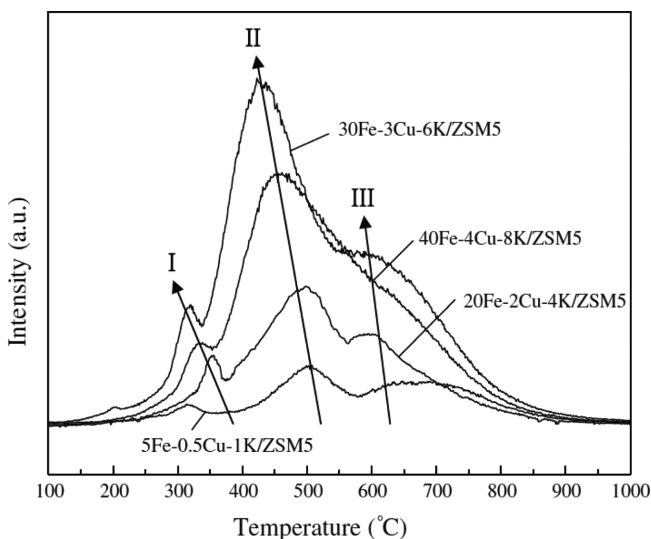


Fig. 6. CO-TPR profiles of Fe-Cu-K/ZSM5 catalysts [10].

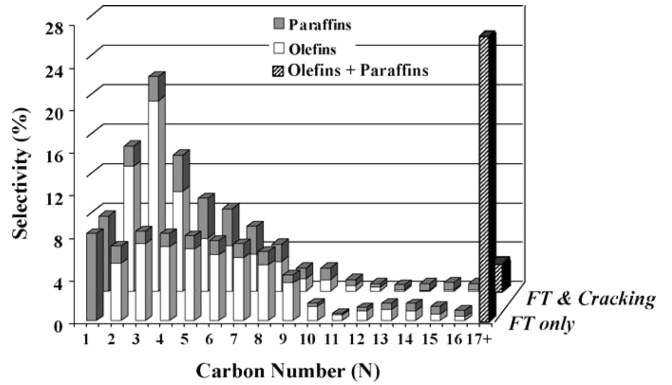


Fig. 7. Carbon number distribution of hydrocarbon product after FT and cracking reaction. Catalysts: FT = 6K/100Fe-6Cu-16AlOx; cracking = ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃, T = 280 °C). Reaction conditions-FT synthesis (0.5 g cat.): T = 300 °C; P = 10 atm; GHSV = 3600 (syngas: 30 cm³/min), cracking reaction (0.15 g cat.) [13].

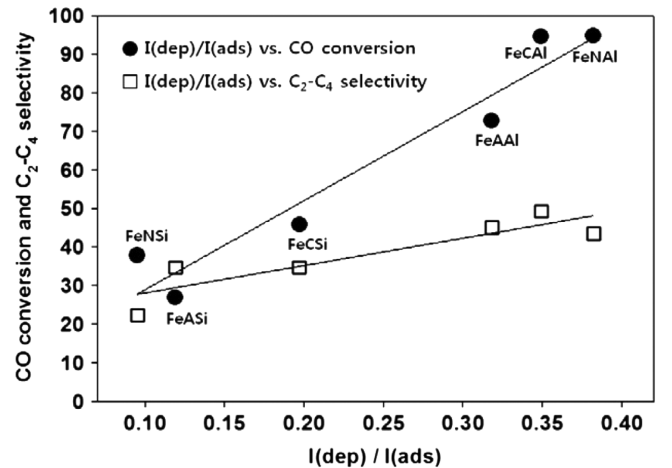


Fig. 8. Correlation of catalytic performance with the intensity ratio of C1s, which is the ratio of deposited carbon (I(dep)) and adsorbed carbon (I(ads)) peaks at binding energies of 288.2 and 284.4 eV respectively on the used catalysts [14].

미나의 경우 CO 전환율, CO₂선택도, C₂-C₄의 생성비율이 C₅이상의 비율보다 더 높아 경질탄화수소를 합성하는데 유리하였다. 이 논문에서는 촉매들의 XPS 분석(I(ads) : 284.4 eV, I(dep) : 288.2 eV)에서 I(dep)/I(ads) 강도비와 C₂-C₄의 선택도를 Fig. 8과 비교하였다. 그림에서와 같이 평가된 6개의 촉매에 대하여 C₂-C₄의 선택도는 I(dep)/I(ads) 강도비와 비례하는 것으로 보고하였는데, 이는 탄화철(iron carbide)의 생성량에 따른 영향으로 결론지었다.

Kang 등[15]은 철계 촉매들에 대하여 고정층과 기포유동층 반응기에서의 경질올레핀의 수율을 비교하였다. 그 결과 공침법으로 제조한 K/FeCuAlOx와 함침법으로 제조한 K/FeOx 촉매의 경질올레핀 수율은 20%를 상회 하였으며, 합성가스 처리량에 따라서도 안정적인 수율을 얻은 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 장기적인 운전 결과는 아니지만 올레핀 생산을 위한 유동층반응기의 장점을 발견한 것으로 보고하였다.

한편, 파라핀계 경질탄화수소를 제조하기 위한 연구는 주로 H₂/CO비가 3.0인 조건에서 수행하였다. Fischer-Tropsch 반응(H₂/CO=2.0)에서 필요한 H₂의 농도가 높아 CO가 CH₄으로 전환되는 비율이 높

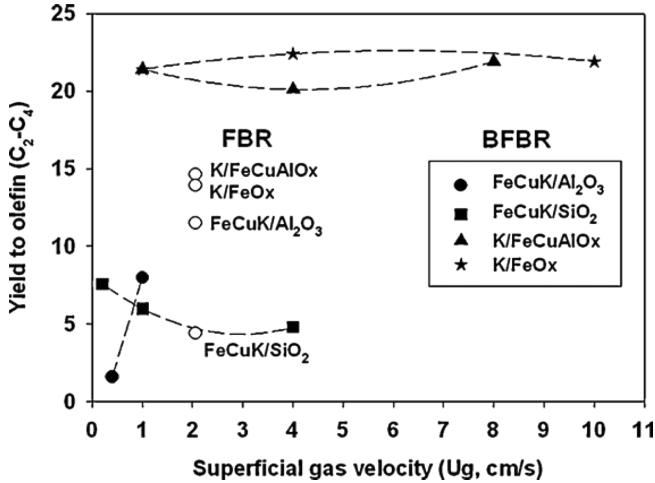


Fig. 9. The yield to C₂-C₄ olefin with respect to the superficial gas velocity in FBR and BFBR [15].

은 것이 특징이다. 이와 같은 파라핀계 경질탄화수소 제조에 대한 국내에서의 연구는 합성천연가스 생산시 동시에 Fischer-Tropsch 반응을 함께 수행하여 경질탄화수소를 제조하여 고발열량의 합성 천연가스를 생산하기 위한 목적을 가지고 있다.

Kim 등[16]은 ZSM-5를 지지체로 사용하고 니켈, 코발트와 알루미늄을 공침한 촉매에 Ru를 조촉매로 사용했을 때의 반응특성을 비교하였다. 니켈과 코발트의 비율을 달리하고, 조촉매의 양을 달리 한 경우와 ZSM-5의 사용 유무 등 다양한 조건에서 비교하였는데, ZSM-5를 지지체로 사용한 경우 코발트 함량이 높거나 Ru를 조촉매로 사용하였을 때 높은 CO 전환율과 C₂ 이상의 선택도가 30% 정도였다. 이의 후속으로 Kim 등[17]은 코발트, 철, 니켈 촉매에 알루미늄을 지지체로 사용하거나 니켈 성분을 분리하여 별도로 촉매를 제조한 후 2단으로 촉매층을 구성하여 반응특성을 비교하였다. 동일한 5Co-15Fe의 경우 니켈 성분이 높아지면 CO₂로 전환되는 비율이 낮아져 탄화수소의 선택도가 증가하지만 C₂ 이상보다는 CH₄의 선택도가 우세하였다. 2단으로 촉매를 구성한 경우 높은 CO 전환율과 30.2%의 C₂ 이상 선택도를 얻었다.

Kang 등[18]은 니켈과 철 촉매를 다양한 비율(Ni:0.9~0.1, Fe:

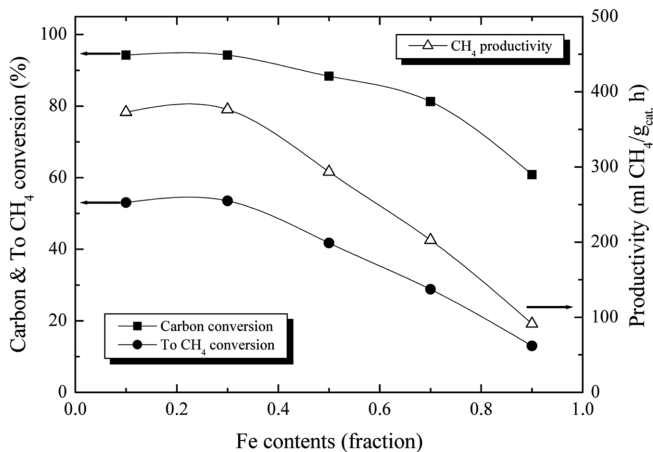


Fig. 10. Carbon conversion and CH₄ productivity on NixFe_{1-x}/Al₂O₃ catalysts according to Fe contents [18].

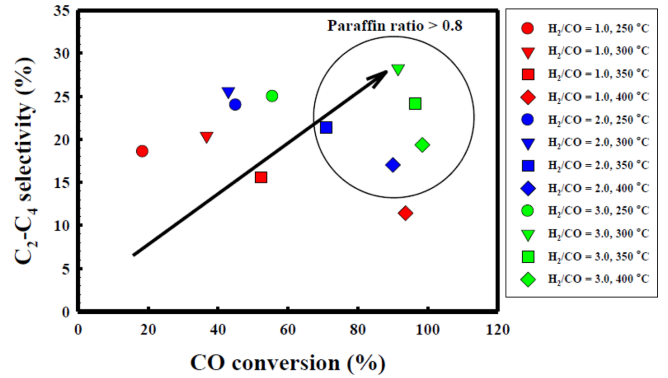


Fig. 11. C₂-C₄ hydrocarbon selectivity as a function of the CO conversion over 5Co-15Fe/ γ -Al₂O₃ at 10 bar and different reaction temperatures and H₂/CO ratios [20].

0.1~0.9)을 사용하여 CH₄와 함께 파라핀계 경질탄화수소를 생산하기 위한 연구를 수행하였다. 니켈 0.7과 철 0.3의 조성에서 C₂~C₅ 선택도가 가장 높았다. 철 함량이 높아질수록 CH₄와 C₂~C₅ 선택도가 낮았으며, Fig. 10에서 보는바와 같이 철 함량이 높아질수록 니켈 함량이 적어지면서 상대적으로 수성가스전환(WGS) 반응이 우세했기 때문에 보고하였다.

Lee 등[19]은 고발열량 합성천연가스를 생산하기 위해 철계 촉매를 사용하였다. 철계 촉매의 표면 특성이 합성천연가스 활성화에 미치는 영향을 조사하였으며, 반응이 진행되면서 촉매 표면에 CO의 흡착량이 증가하여 CO 전환율과 C₂~C₄의 선택도가 증가하는 것으로 보고하였다.

Jo 등[20]은 코발트, 철 촉매에 알루미늄을 지지체로 사용하여 다양한 온도와 H₂/CO 비에 대하여 반응특성을 비교하였다. 이때 촉매는 코발트와 철의 함량을 변화시켰다. Fig. 11에 제조한 촉매에 대한 온도와 H₂/CO 비에 대한 조건을 제시하였으며, 촉매의 조성은 5Co-15Fe/ γ -Al₂O₃의 경우 높은 CO 전환율과 C₂~C₄ 선택도를 얻었다.

3-2. 중간유분(C₅~C₂₂) 제조

Fischer-Tropsch 반응을 통해 중간유분(C₅~C₂₂)을 직접 제조하기 위한 국외의 연구동향은 Table 1에 정리하여 나타내었다. 문헌들은 ① Fischer-Tropsch 합성용 Co/SiO₂ 촉매와 크래킹반응을 위한 제올라이트의 물리적 혼합으로 제조, ② Fischer-Tropsch 합성용 Co/SiO₂ 촉매와 크래킹반응 위해 특성화된 제올라이트 촉매의 물리적 혼합으로 제조, ③ 제올라이트를 지지체로 하여 조촉매와 코발트를 함침하는 방법으로 혼성촉매를 제조, ④ SiO₂나 Al₂O₃를 지지체로 하여 코발트계열의 FT합성 촉매를 제조한 후 표면에 수열합성법 제올라이트를 코팅하여 혼성촉매를 제조하여 이의 반응특성에 대한 결과를 보고하였다. 이들 문헌에 Co/SiO₂ 촉매에 제올라이트를 코팅한 경우 C₁₂ 이하의 탄화수소가 생성되는 것을 보고하였으며, C₅~C₂₂ 범위의 탄화수소를 직접 합성하는 연구는 많지 않았다.

국내에서는 중간유분(C₅~C₂₂)을 직접제조하기 위해 Kang 등[32]은 ZSM-5를 지지체로 하여 함침법을 이용하여 Co/ZSM-5의 혼성촉매를 제조하여 이의 특성을 관찰하였다. 이때 ZSM-5는 Si/Al비를 15, 25, 140, 250 등을 변화시키면서 220°C와 240°C의 온도 변화에 대하여 가솔린 범위인 C₅~C₉ 탄화수소의 선택도를 관찰하였다. 그 결과 Fig. 12에서와 같이 약산점 밀도 증가에 따라 C₂~C₄

Table 1. Literatures for middle distillates production by F-T synthesis

Author	Year	Catalyst	Summary	Reference
Martínez et al.	2007	Co/SiO ₂ +Zeolites(USY-500, USY-720, Hbeta, HMOR, HZSM-5)	Physical mixing by weight ratio 1: 1. USY is more selectivity than other catalysts.	21
	2008	Co/SiO ₂ -(medium-pore)zeolite; ZSM-5, MCM-22, ITQ-2, IM-5	Si/Al=14~15 zeolite use. Physical mixing by weight ratio 1: 1.	22
Li et al.	2008	Co/SiO ₂ , Co/HZSM-5, Co/SiO ₂ -/HZSM-5	CH ₄ composition is about 30% for Co /SiO ₂ /HZSM-5 which is the most excellent catalyst.	23
	2009	Co/SG, Co/SG/Z, Ru-Co/SG/Z (Ru : 1~4) (SG : SiO ₂ , Z:HZSM-5)	Added Ru to improve the above results.→ If too many, CH ₄ selectivity increases.	24
Liu et al.	2005	Co/SiO ₂ +Pd/Beta	Mixing in powder form with granular form (gasoline). Granular type conversion rate ↑, CH ₄ selectivity ↓	25
	2007	Co/SiO ₂ +Pd/Beta (or Pt/Beta, Pt/USY, Pd/USY)	JSupported by JOGMEC Lower selectivity of CH ₄ to 12% (gasoline)	26
He et al.	2005	Coating HZSM-5 membrane on a preshaped Co/SiO ₂ pellet (Sol-Gel method)	Iso-paraffin and CH ₄ selectivity increased The conversion rate is very high, from 80.1 to 91.5%.	27
Bao et al.	2008	Zeolite-coated Co/Al ₂ O ₃ (Hydrothermal synthesis)	CO conversion = 74.34%, C ₁ selectivity = 13.85%, C _{iso} / C _n = 2.34 (0.19 for Co / Al ₂ O ₃ catalyst) C ₁₂ or higher is not generated.	28
Yang et al.	2007	Coating HZSM-5 membrane on a preshaped Co/SiO ₂ pellet (Hydrothermal synthesis)	CH ₄ selectivity = 22% (gasoline) Because of the influence on the size of SiO ₂ pellets.	29
Li et al.	2009	H-b/Co/Al ₂ O ₃ -MX(기 계 적 인 혼 합) H-b/Co/Al ₂ O ₃ -T3 (Hydrothermal synthesis)	Physical mixing : iso-paraffin increase Enwrapped catalyst : iso-paraffin increase, C ₁₀ or higher is not generated.	30
Wang et al.	2009	Ethylendiamine modified Co/SiO ₂ (Sol-Gel method) (Do not use zeolite)	en / Co = 2; CO conversion = 73.5%, C ₁ / C ₅ ~C ₈ selectivity = 14.8 / 68.5%.	31

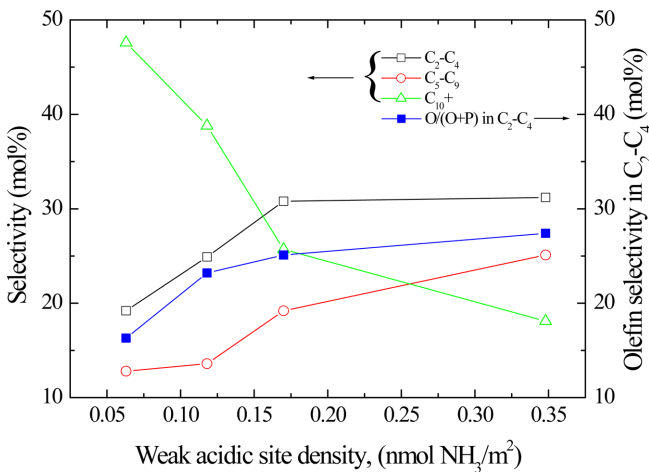


Fig. 12. Correlation between the surface acidity and the selectivity of hydrocarbons [32].

내의 올레핀 선택도와 C₅~C₉ 선택도는 증가하는 경향을 나타냈으며, C₅~C₉ 범위의 선택도는 혼성촉매의 약산점의 밀도강도에 의해 좌우되는 것을 보고하였다.

Kang [33]등은 중간유분을 생산하기 위해 Co/SiO₂ 촉매를 제조한 후 수열합성을 통해 ZSM을 제조하여 제올라이트로 코팅된 혼성촉매의 반응특성을 관찰하였다. 이때 혼성촉매는 ZSM5/(Co/SiO₂) 비를 0.25, 0.33, 0.5 등으로 변화시켰으며, Fig. 13에서 보는 바와 같이 산점의 밀도 증가에 따른 CO 전환율은 조금 감소하였지만 C₅~C₂₂ 선택도는 변화가 없는 것으로 보고하였다. 또한, 함침법으로 제조한(Co/SiO₂)/ZSM5 촉매와 비교한 매카니즘을 Fig. 14와 같이 해석하였다.

한편, ZSM5를 지지체로 사용하여 코발트계 혼성촉매(Co-promoter/ZSM5)를 함침법으로 제조하여 Kang 등[34]은 Ru (nitrate), Pt (nitrate

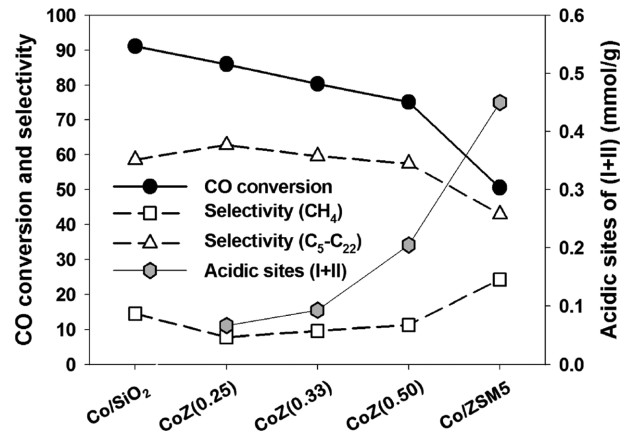


Fig. 13. Catalytic performance (CO conversion and product distribution) with respect to the acid site density on the ZSM5-modified Co/SiO₂ catalysts [33].

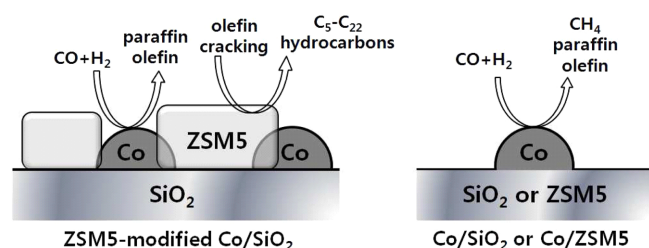


Fig. 14. Schematic diagram of ZSM5-modified Co/SiO₂ and impregnated cobalt-based catalysts [33].

or chloride), La (nitrate) 등을 조촉매로 사용함에 따른 반응특성을 비교하였다. 이러한 결과는 Fig. 12와 유사하게 혼성촉매들의 약산점 밀도 증가에 따라 C₂~C₄내의 올레핀 선택도와 C₅~C₉ 선택도는

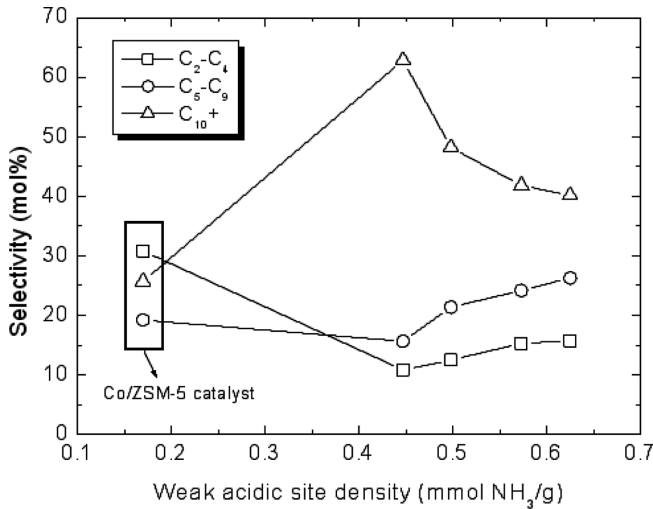


Fig. 15. Effect of Promoter on the correlation between the surface activity and the selectivity of hydrocarbons [34].

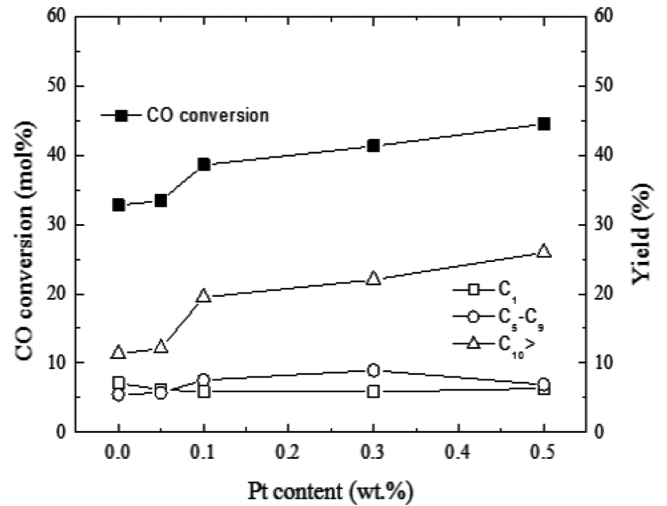


Fig. 16. Correlation between the Pt content and the yield of hydrocarbons [36].

증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 15). 결과적으로, FT합성반응에서 생성물 중 C₅~C₉ 범위의 선택도는 혼성촉매의 약산점의 밀도강도에 의해 좌우되는 것을 확인할 수 있었다. 이의 추가적인 연구결과를 수행하여 Ryu 등[35]은 ZSM5 지지체를 사용하고 코발트계 촉매 제조시 Ru, Pt, La 등을 조촉매로 사용하여 조촉매에 따른 Fischer-Tropsch 반응을 고찰하였다. 다른 조촉매들에 비해 Pt를 사용하였을 때 환원성이 우수하여 높은 CO 전환율을 보였으며, 강산점은 조촉매에 따라 명확한 차이를 보이지 않았지만 약산점의 강도에 따라 C₅~C₉ 선택도가 개선되었음을 확인하였다. 촉매 종류에 따른 CO 전환율, CO₂ 전환율, 탄화수소 선택도, 중간유분 수율 등을 Table 2에 정리하였다.

이에 대한 후속연구로써, Kang 등[36]은 ZSM5 지지체를 사용하고 코발트계 촉매 제조시 조촉매로 사용한 Pt의 비율(0.05, 0.1, 0.3, 0.5)에 따른 Fischer-Tropsch 반응을 비교하였다. Pt가 첨가되지 않은 촉매와 비교하여 Pt가 조촉매로 사용될 경우 기공의 크기와 부

피를 향상시키고, 코발트 입자를 작게 분산시켜 촉매의 환원성이 증가하여 전환율 증가로 반영되었으며, Pt의 함량증가에 따라 C₁₀ 이상의 탄화수소 생성경향이 증가함을 보고하였다. 한편, C₅~C₉ 선택도는 Pt 함량이 0.3 wt%에서 최대값을 보였다.

즉, 중간유분의 선택도를 향상시키기 위해서는 Fischer-Tropsch 촉매와 제올라이트와 같은 산촉매를 조합하여 산점을 조절하는 것이 중요하며, 조촉매를 적당량 첨가하여 Fischer-Tropsch 촉매의 활성을 증진시킬 수 있다.

Cho [37]등은 중간유분을 생산하기 위해 메조포러스 KIT-6에 Fe₂O₃-ZrO₂의 혼합산화물(FeZr) 촉매를 사용하여 혼성촉매의 Fischer-Tropsch 반응특성과 구조적 특징을 관찰하였다. 이때 혼성촉매는 Zr/Fe의 비를 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 등으로 변화시켜 제조하였으며, 그 결과 Table 3에서 보는바와 같이 CO₂로의 전환율이 높았지만, 80% 이상의 높은 CO 전환율과 C₅+ 선택성을 보였다.

이후 Cho [38]등은 이전 연구에서 사용한 메조포러스 KIT-6의

Table 2. CO hydrogenation over Co-Al₂O₃-promoter/ZSM-5 catalysts (CO hydrogenation was carried out at H₂/CO=2, WHSV=4,000 ml/g·h and P=2.0MPa)

Notation	CO conv.	To CO ₂ conv.	Selectivity in hydrocarbons				%Yield in C ₅ -C ₉
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀ +	
Co-Pt/ZSM-5	42.1	0.2	8.9	9.5	13.9	67.7	5.8
Co-Al ₂ O ₃ /ZSM-5	32.8	1.6	21.9	26.1	16.9	35.1	11.0
Co-Al ₂ O ₃ -Ru/ZSM-5	30.9	0.9	10.4	12.9	21.4	55.3	16.6
Co-Al ₂ O ₃ -Pt/ZSM-5	41.3	0.7	10.2	10.3	17.8	61.7	25.1
Co-Al ₂ O ₃ -La/ZSM-5	20.7	1.5	15.6	24.1	14.1	46.2	8.9

Table 3. Catalytic activity and product distribution on the ordered mesoporous Fe₂O₃-ZrO₂ catalysts (CO hydrogenation was carried out at H₂/CO=2, T=300 °C, WHSV=8,000 L/kg·h and P=2.0MPa)

Notation	CO conv.	To CO ₂ conv.	Selectivity in hydrocarbons			
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₀	C ₁₁ +
FeZr(0)	5.6	46.5	7.6	14.1	78.3	
FeZr(0.1)	88.3	42.2	9.6	14.1	22.4	53.9
FeZr(0.3)	82.1	41.2	4.6	9.8	13.3	72.3
FeZr(0.5)	77.0	41.4	9.9	14.1	20.6	55.4
FeZr(1)	44.8	38.3	9.4	13.8	19.6	57.2

Table 4. Catalytic performances on the Fe/KIT-6 catalysts (CO hydrogenation was carried out at H₂/CO=2, T=350 °C, WHSV=4,000 L/kg·h and P=2.0 MPa)

Notation	CO conv.	Selectivity in hydrocarbons			Olefin Selectivity
		C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	
Fe/KIT-6(M7)	46.7	20.5	20.8	58.7	31.0
Fe/KIT-6(B5)	69.9	18.4	16.1	65.5	31.3
Fe/KIT-6(B4)	51.3	24.3	19.3	56.4	8.8
KFe/KIT-6(B5)	70.8	16.0	15.1	68.9	44.6

Table 5. Catalytic performances at a steady-state on the P/m-CoAl catalysts (CO hydrogenation was carried out at H₂/CO=2, T=230 °C, WHSV=6,000 L/kg·h and P=2.0 MPa)

Notation	CO conv.	Selectivity in hydrocarbons			Olefin Selectivity
		C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊	
P(0)/m-CoAl	66.0	16.2	18.9	64.9	22.8
P(1)/m-CoAl	71.9	14.3	16.3	69.4	26.3
P(3)/m-CoAl	83.0	12.0	13.1	74.9	29.8
P(4)/m-CoAl	35.4	19.4	15.7	64.8	27.5
P(10)/m-CoAl	25.4	22.7	28.4	48.9	16.3

Table 6. Catalytic performances at a steady-state on the CoZrP/KIT-6 catalysts (CO hydrogenation was carried out at H₂/CO=2, T=230 °C, WHSV=8,000 L/kg·h and P=2.0 MPa)

Notation	P/Zr	CO conv.	Selectivity in hydrocarbons		
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅₊
Co/KIT-6		30.0	25.5	17.3	57.2
CoZrP(0)/KIT-6	0	6.8	42.8	44.8	12.4
CoZrP(0.1)/KIT-6	0.1	21.9	42.7	36.8	20.5
CoZrP(0.2)/KIT-6	0.2	60.4	15.9	11.7	72.4
CoZrP(0.6)/KIT-6	0.6	35.4	16.9	13.6	69.5
CoZrP(2)/KIT-6	2.0	24.5	19.7	14.9	65.4

기공 크기별 Fe₂O₃의 촉매의 Fischer-Tropsch 반응특성과 구조적 특징을 관찰하였다. 기공의 크기를 ~0.7 nm (M7), ~5 nm (B5), 4 nm and 3.6 nm (B4) 등으로 변화하여 2 wt%의 K (칼륨)를 조촉매로 KFe/KIT-6 (B5) 촉매를 제조하였으며, Table 4에서 보는바와 같이 촉매의 메조포러스 크기가 탄화수소 전환율에 영향을 끼치는 것으로 보고하였다. 소량의 K를 조촉매로 첨가하게 되면 C₅₊의 선택성과 CO 전환율, 그리고 올레핀 선택도가 약간 증가하였다.

Park [39]등은 KIT-6의 경질 주형을 사용하는 나노 캐스팅 방법으로 제조된 Co₃O₄-Al₂O₃ (m-CoAl) 촉매의 Fischer-Tropsch 반응특성과 구조적 특징을 관찰하였는데, 여기에 소량의 P(인)을 0.1 wt%, 0.3 wt%, 0.4 wt%, 1 wt% 등으로 변화시켰으며, Table 5에서 보는바와 같이 메조포러스 KIT-6 촉매는 인의 함량에 따라 탄화수소 전환율과 중간유분 생성량에 영향을 끼치는 것으로 보고하였다. 결과 중 0.3 wt%의 P를 추가한 촉매가 가장 우수한 것으로 보고하였다.

Cho [40]등은 CoZrP/KIT-6 촉매를 제조하여 Fischer-Tropsch 반응특성과 구조적 특징을 관찰하였는데, 20 wt%의 Co와 12 wt%의 Zr에 소량의 P를 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.6 wt%, 2 wt% 등으로 변화시켰으며, Table 6에서 보는바와 같이 메조포러스 KIT-6 촉매는 인의 함량에 따라 탄화수소 전환율과 중간유분 생성량에 영향을 끼치는 것으로 보고하였다. 이전에 연구한 FeZr계 촉매에 비해 CoZr에 0.1 wt%의 P를 첨가하였을 때 CO 전환율은 낮으나 C₂-C₄의 선택도를 향상시켰다.

4. 결 론

본 총설에서는 합성가스를 이용하여 경질탄화수소와 중간유분의 선택도를 향상시키기 위해 다양한 Fe계와 Co계 촉매에 연구 결과들을 정리하여 분석하였다. 대부분의 연구는 조촉매 첨가, 제조방법, 제올라이트와 조합 등에 따라 촉매의 활성과 생성물의 선택도에 대해 비교하였다. Fe계와 Co계에 따른 조촉매는 서로 다른 성분으로 사용하였으며, Fe계 촉매 사용시 경질탄화수소내 올레핀계 탄화수소의 선택도가 높은 것으로 보고되었다. 반면, Co계 촉매 사용시에는 파라핀계 탄화수소의 선택도가 높았으며, 중간유분을 생산하는데 효과적인 결과를 얻었다.

조촉매나 제조방법을 개선하여 촉매의 활성을 향상시킬 수 있었지만, 경질탄화수소와 중간유분의 선택도의 경우에는 이들 촉매와 제올라이트와의 조합(단순 혼합이나 침전 및 공침 등)을 통해 생성물들의 선택도를 효과적으로 증진시킬 수 있었다. 한편, 파라핀계 경질탄화수소를 제조하기 위해 Ni와 Zr을 활용한 연구가 최근 보고되었지만, 상기의 연구들은 실험실 규모에서 대부분 수행한 결과이기에 향후 개발된 촉매들의 성형과 이를 위한 반응기의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문은 2017년도 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가

원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구입니다(No. 20173010050110).

References

- Kim, H. S., Kim, J. H., Kang, S. H., Ryu, J. H., Yang, H. C. and Chung, D. Y., "Recent Trends for Temperature Control Technology of Catalytic Reaction Processes Accompanied the Exothermic Reaction from Syngas," *Journal of Energy & Climate Change*, **10**(2), 133-164(2015).
- Stranges, A. N., "A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926-45," *Studies in Surface Science and Catalysis*, **163**, 1-27(2007).
- Fischer, F. and Tropsch, H., "Die Erodölsynthese bei Gewöhnlichem Druck aus den Vergangsprodukten der Kohlen," *Brennstoff-Chem.*, **7**, 97(1926).
- Park, S. J., "Fischer-Tropsch Synthesis on Fe-Cu-K/zeolite for the production of light olefins," Master. Dissertation, Chungnam national university, daejeon(2008).
- 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. of Molecular Catalysis A*, **186**, 203-213(2002).
- Li, C., Yuan, X. and Fujimoto, K., "Development of Highly Stable Catalyst for Methanol Synthesis from Carbon Dioxide," *Appl. Catal. A*, **469**, 306-311(2014).
- Gao, P., Zhong, L. S., Zhang, L. N., Wang, H., Zhao, N., Wei, W. and Sun, Y. H., "Yttrium Oxide Modified Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Via Hydrotalcite-like Precursors for CO₂ Hydrogenation to Methanol," *Catal. Sci. Technol.*, **5**(9), 4365-4377(2015).
- Takashi, S., Horikazu, I. and Takashi, Y., "Catalyst for Production of High Calorie Gas and its Production," Japan Patent No. 03625528(2005).
- Kang, S. H., Bae, J. W., Sai Prasad, P. S. and Jun, K. W., "Fischer-Tropsch Synthesis Using Zeolite-supported Iron Catalysts for the Production of Light Hydrocarbons," *Catal Lett*, **125**(3), 264-270 (2008).
- Cheon, J. Y., Kang, S. H., Bae, J. W., Park, S. J., Jun, K. W., Dhar, G. M. and Lee, K. Y., "Effect of Active Component Contents to Catalytic Performance on Fe-Cu-K/ZSM5 Fischer-Tropsch Catalyst," *Catal Lett*, **134**(3), 233-241(2010).
- Kang, S. H., Bae, J. W., Sai Prasad, P. S., Park, S. J., Woo, K. J. and Jun, K. W., "Effect of Preparation Method of Fe-based Fischer-Tropsch Catalyst on their Light Olefin Production," *Catal Lett*, **130**(3), 630-636(2009).
- Bae, J. W., Park, S. J., Kang, S. H., Lee, Y. J., Jun, K. W. and Rhee, Y. W., "Effect of Cu content on the bifunctional Fischer-Tropsch Fe-Cu-K/ZSM5 Catalyst," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(6), 798-802(2009).
- Park, J. Y., Lee, Y. J., Jun, K. W., Bae, J. W., Viswanadham, N. and Kim, Y. H., "Direct Conversion of Synthesis Gas to Light Olefins Using Dual Bed Reactor," *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**(6), 847-853(2009).
- Kang, S. H., Koo, H. M., Kim, A. R., Lee, D. H., Ryu, J. H., Yoo, Y. D. and Bae, J. W., "Correlation of the Amount of Carbonaceous Species with Catalytic Performance on Iron-based Fischer-Tropsch Catalysts," *Fuel Processing Technology*, **109**, 141-149(2013).
- Kang, S. H., Bae, J. W., Cheon, J. Y., Lee, Y. J., Ha, K. S., Jun, K. W., Lee, D. H. and Kim, B. W., "Catalytic Performance on Iron-based Fischer-tropsch Catalyst in Fixed-bed and Bubbling Fluidized-bed Reactor," *Applied Catalysis B: Environmental*, **103**(1), 169-180(2011).
- Kim, J. H., Kim, H. S., Oh, S. C., Ryu, J. H. and Kang, S. H., "Catalyst for Synthesizing Synthetic Natural Gas and Manufacturing Method for High Calorific Synthetic Natural Gas Using the Same," Korea Patent No.10-2017-0181241(2017).
- Kim, J. H., Kim, H. S., Ryu, J. H., Kang, S. H., Lee, S. C., Chae, H. J., Jo, S. B. and Kim, T. Y., "Method for Preparing Synthetic Natural Gas Using Co-Fe-Ni-based Catalyst," Korea Patent No.10-2018-0169727(2018).
- Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Seo, S. J., Yoo, Y. D., Sai Prasad, P. S., Lim, H. J. and Byun, C. D., "Co-methanation of CO and CO₂ on the NiX-Fe1-X/Al₂O₃ Catalysts; Effect of Fe Contents," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(12), 2282-2286(2011).
- Lee, Y. H. and Lee, K. Y., "Effect of Surface Composition of Fe Catalyst on the Activity for the Production of High-calorie Synthetic Natural Gas (SNG)," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(2), 320-327 (2017).
- Jo, S. B., Chae, H. J., Kim, T. Y., Lee, C. H., Oh, J. U., Kang, S. H., Kim, J. W., Jeong, M., Lee, S. C. and Kim, J. C., "Selective CO Hydrogenation over Bimetallic Co-Fe Catalysts for the Production of Light Paraffin Hydrocarbons (C₂-C₄): Effect of H₂/CO Ratio and Reaction Temperature," *Catalysis Communications*, **117**, 74-78(2018).
- Martínez, A., Rollán, J., Arribas, M. A., Cerqueira, H. S., Costa and A. F. and S.-Aguiar, E. F., "A Detailed Study of the Activity and Deactivation of Zeolites in Hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer-Tropsch Catalysts," *J. Catal.* **249**(2), 162-173(2007).
- Martínez, A., Valencia S., Murciano R., Cerqueira, H.S., Costa A.F., and S.-Aguiar, E. F., "Catalytic Behavior of Hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) Zeolite Catalysts During the One-stage Conversion of Syngas to Gasoline," *Appl. Catal. A*, **346**, 117-125(2008).
- Li, Y., Wang, T., Wu, C., Lv, Y. and Tsubaki, N., "Gasoline-Range Hydrocarbon Synthesis over Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts Supported on SiO₂/HZSM-5," *Energy & Fuels*, **22**(3), 1897-1901(2008).
- Li, Y., Wang, T., Wu, C., Qin, X. and Tsubaki, N., "Effect of Ru Addition to Co/SiO₂/HZSM-5 Catalysts on Fischer-Tropsch Synthesis of Gasoline-range Hydrocarbons," *Catal. Commun.*, **10**, 1868-1874(2009).
- Liu, Z. W., Li, X., Asami, K. and Fujimoto, K., "Insights into a Multifunctional Hybrid Catalyst Composed of Co/SiO₂ and Pd/Beta for Isoparaffin Production from Syngas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(19), 7329-7336(2005).
- Liu, Z.W., Li, X., Asami, K. and Fujimoto, K., "Syngas to Isoparaffins over Co/SiO₂ Combined with Metal/zeolite Catalysts," *Fuel Process. Technol.*, **88**(2), 165-170(2007).
- He, J., Yoneyama, Y., Xu, B., Nishiyama, N. and Tsubaki, N., "Designing a Capsule Catalyst and Its Application for Direct Synthesis of Middle Isoparaffins," *Langmuir*, **21**(5), 1699-1702(2005).
- Bao, J., He, J., Zhang, Y., Yoneyama, Y. and Tsubaki, N., "A Core/Shell Catalyst Produces a Spatially Confined Effect and Shape Selectivity in a Consecutive Reaction," *Angew. Chem. Int.*, **47**(2), 353-359(2008).
- Yang, G., He, J., Yoneyama, Y., Tan, Y., Han, Y. and Tsubaki, N.,

- “Preparation, Characterization and Reaction Performance of H-ZSM-5/cobalt/silica Capsule Catalysts with Different Sizes for Direct Synthesis of Isoparaffins;” *Appl. Catal. A*, **329**, 99-105(2007).
30. Li, X., He, J., Meng, M., Yoneyama, Y. and Tsubaki, N., “One-step Synthesis of H-b Zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity;” *J. Catal.*, **265**(1), 26-34(2009).
31. Wang, Y., Hou, B., Chen, J., Jia, L., Li, D. and Sun, Y., “Ethylene-diamine Modified Co/SiO₂ Sol-gel Catalysts for Non-ASF FT Synthesis of Middle Distillates;” *Catal. Commun.*, **10**, 747-752 (2009).
32. Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Sai Prasad, P. S., Bae, J. W., Cheon, J. Y. and Jun, K. W., “ZSM-5 Supported Cobalt Catalyst for the Direct Production of Gasoline Range Hydrocarbons by Fischer-Tropsch Synthesis;” *Catal Lett*, **141**(10), 1464-1471(2011).
33. Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Jang, I. H., Kim, A. R., Han, G. Y., Bae, J. W. and Ha, K. S., “Role of ZSM5 Distribution on Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalyst for the Production of C₅~C₂₂ Hydrocarbons;” *Energy Fuels*, **26**(9), 6061-6069(2012).
34. Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Kim, H. S., Lee, C. G., Lee, Y. J. and Jun, K. W., “Fischer-Tropsch Synthesis of the Promoted Co/ZSM-5 Hybrid Catalysts for the Production of Gasoline Range Hydrocarbons;” *Modern Research in Catalysis*, **3**(3), 99-106(2014).
35. Ryu, J. H., Kang, S. H., Kim, J. H., Lee, Y. J. and Jun, K. W., “Fischer-Tropsch Synthesis on Co-Al₂O₃-(promoter)/ZSM5 Hybrid Catalysts for the Production of Gasoline Range Hydrocarbons;” *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(10), 1993-1998(2015).
36. Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., Kim, H. S., Yang, H. C. and Chung, D. Y., “Catalytic Performance for Hydrocarbon Production from Syngas on the Promoted Co-Based Hybrid Catalysts: Influence of Pt Contents;” *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **12**(3), 452-459(2017).
37. Cho, J. M., Lee, S. R., Sun, J. A., Tsubaki, N., Jang, E. J. and Bae, J. W., “Highly Ordered Mesoporous Fe₂O₃-ZrO₂ Bimetal Oxides for an Enhanced CO Hydrogenation Activity to Hydrocarbons with Their Structural Stability;” *ACS Catal.*, **7**(9), 5955-5964(2017).
38. Cho, J. M., Han, G. Y., Jeong, H. K., Roh, H. S. and Bae, J. W., “Effects of Ordered Mesoporous Bimodal Structures of Fe/KIT-6 for CO Hydrogenation Activity to Hydrocarbons;” *Chemical Engineering Journal*, **354**, 197-207(2018).
39. Park, Y. M., Lee, D. H., Lee, Y. J., Roh, H. S., Chung, C. H. and Bae, J. W., “Ordered Mesoporous Co₃O₄-Al₂O₃ Binary Metal Oxides for CO Hydrogenation to Hydrocarbons: Synergy Effects of Phosphorus Modifier for An Enhanced Catalytic Activity and Stability;” *ChemCatChem*, **11**(6), 1707-1721(2019).
40. Cho, J. M., Saravanan, K., Park, Y. M. and Bae, J. W., “Spatially Confined Cobalt Nanoparticles on Zirconium Phosphate-modified KIT-6 for An Enhanced Stability of CO Hydrogenation to Hydrocarbons;” *Fuel*, **239**, 547-558(2019).