

제올라이트 기반 Fischer-Tropsch 촉매 연구 동향

이준상* · 정주현* · 손수빈* · 김승한* · 김진우* · 이재환** · 조강희***,† · 김정철**,†

*국립한밭대학교 화학생명공학과
34158 대전광역시 유성구 동서대로 125

**인하대학교 화학공학과

22212 인천광역시 미추홀구 인하로 100

(2025년 6월 16일 접수, 2025년 8월 19일 수정본 접수, 2025년 8월 21일 채택)

Advances in Fischer-Tropsch Synthesis Using Zeolite-Added Catalysts

Junsang Lee*, Juhyun Jeong*, Subin Son*, Seunghan Kim*, Jinwoo Kim*, Jaewhan Lee**, Kanghee Cho***,† and Jeong-Chul Kim**,†

*Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125, Dongseo-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Korea

**Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, 100, Inha-ro, Michuhol-gu, Incheon, 22212, Korea

(Received 16 June 2025; Received in revised from 19 August 2025; Accepted 21 August 2025)

요 약

Fischer-Tropsch (FT) 합성은 CO와 H₂를 이용하여 액체 연료 또는 올레핀 등 탄화수소를 생산하는 기술로, 특히 최근 탄소중립 달성을 위해 대체연료에 대한 수요가 늘면서 큰 주목을 받고 있다. 액체 연료를 효과적으로 생산하기 위해 다양한 촉매들이 연구되고 있으며, 그 중 제올라이트는 특유의 기공 구조와 산점을 활용하여 촉매 성능 향상에 기여한다고 알려져 있다. 또한, 제올라이트의 기공 특성에 따라 생성물 분포가 결정되기도 한다. 예를 들어, 크기가 2 nm 이하의 기공을 갖는 미세다공성 제올라이트는 형상 선택성을 제공하여 가솔린 범위의 가지형 탄화수소를 형성할 수 있지만 물질 확산의 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하고자 2~50 nm 크기의 메조기공을 제올라이트에 도입하는 전략이 등장하였으며, 이를 도입한 메조 및 위계다공성 제올라이트는 물질 전달을 개선해 촉매 성능 및 공정 효율을 더욱 높일 수 있게 되었다. 따라서, 본 총설은 제올라이트 기반 FT 촉매의 연구 동향을 다루며, 제올라이트의 담지체로서의 역할을 분석하였다. 또한, 메조 및 위계다공성 제올라이트의 Si/Al 비율, 합성 방법, 금속 담지량 등이 FT 생성물 선택도에 미치는 영향을 여러 사례들을 통해 자세히 알아보고, 향후 연구 방향에 대해 제안하고자 한다.

Abstract – Fischer-Tropsch (FT) synthesis converts CO and H₂ into hydrocarbons, including liquid fuels and olefins. This process has recently gained significant attention due to the growing demand for alternative fuels in pursuit of carbon neutrality. To efficiently produce liquid fuels, various catalysts have been investigated, among which zeolites are known to enhance catalytic performance through their unique pore structures and acid sites. The product distribution is governed by the pore characteristics of the zeolite. For instance, microporous zeolites with pore sizes of 2 nm or less provide shape selectivity that enables the formation of branched hydrocarbons in the gasoline range, but they suffer from mass-transfer limitations. To address this issue, strategies introducing mesopores of 2~50 nm into zeolites have emerged; mesoporous and hierarchical zeolites improve mass transfer, thereby further enhancing catalytic performance and process efficiency. Accordingly, this review surveys research trends in zeolite-based FT catalysts, analyzing the roles of zeolites as supports. It also details, through numerous case studies, how factors such as Si/Al ratio, synthesis method, and metal loading influence FT product selectivity, and proposes directions for future research.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, Zeolites, Bifunctional catalysts, Hydrocarbon isomerization, Gasoline range selectivity

1. 서 론

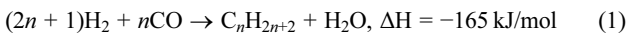
† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chokanghee@inha.ac.kr, jeongchul@hanbat.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.

현대 사회의 인구 증가와 급속한 산업화로 인해 에너지 수요는 지속적으로 증가하고 있으며, 이에 따라 액체 연료에 대한 의존도 또한 점차 심화되고 있다. 특히, 환경적 영향을 최소화하면서도 증가하는 에너지 수요를 충족할 수 있는 청정 연료 생산 기술의 필요

성이 대두되고 있다. 이러한 기술 중 하나로 지속 가능 항공유 (sustainable aviation fuel, SAF)가 최근 주목받고 있으며, 이는 화석 연료 의존도를 줄이고 탄소 배출을 저감할 수 있는 유망한 대안으로 평가되고 있다[1]. 이러한 맥락에서 피셔-트로프쉬(Fischer-Tropsch, FT) 합성은 합성가스(CO + H₂)를 촉매 하에서 탄화수소 연료로 전환하는 핵심 기술로서(1), SAF를 비롯한 다양한 용도의 청정 연료 생산에 적용될 수 있다. FT 합성은 바이오매스, 산업 폐기물, 또는 탄소 포집 기술을 통해 확보한 지속 가능한 원료를 활용함으로써, 환경 친화적인 연료 공급을 가능하게 하고, 청정 연료 생산을 위한 기술적 기반으로서 중요한 역할을 수행하고 있다. FT 합성은 1925년에 Franz Joseph Emil Fischer와 Hans Tropsch에 의해 처음 개발되었으며, 제2차 세계대전 당시 독일의 연료 생산을 위해 활용된 바가 있다. 이후, 석탄이나 천연가스로부터 액체연료를 제조하는 CTL (coal-to-liquid) 및 GTL (gas-to-liquid) 공정으로 발전하며 산업적 응용 범위를 넓혀왔다[2]. 최근에는 이산화탄소 배출의 증가와 이로 인한 기후변화의 관심이 증가하면서 지속 가능한 에너지를 이용한 FT 합성이 주목받고 있다[3,4].



FT 합성은 촉매의 표면에서 합성가스가 흡착, 해리 및 중합 단계를 거쳐 단위체를 형성하고, 이들이 연쇄적으로 성장되어 다양한 범위의 탄화수소를 형성하는 메커니즘을 갖는다[5]. 일반적인 FT 합성의 생성물은 Fig. 1과 같이 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 분포를 따르며, 탄소 수가 광범위한 탄화수소들이 혼합된 형태로 생성된다[6-9]. 하지만, 원하는 연료 범위의 탄화수소를 얻기 위해서는 후속 정제 및 분해를 통한 추가 공정을 거쳐야 하며, 이러한 과정은 복잡하고 비용이 많이 들어 효율적이지 않다[10,11]. 이는 촉매를 통해 반응의 선택성 및 조건, 생성물 분포를 직접적으로 제어할 수 있어, 불필요한 탄화수소의 생성을 줄이고 원하는 범위의 탄화수소를 효과적으로 생산할 수 있다[12].

FT 합성에는 주로 Co 또는 Fe 기반의 금속 촉매가 사용되고 있다[13,14]. Co 촉매는 낮은 온도에서 왁스와 같은 장쇄 탄화수소 합성에 유리하고 FT 반응 활성도가 높아, 고품질 액체 연료 생산에 적합한 것으로 알려져 있다[15,16]. Fe 촉매는 비교적 저렴한 비용과 더불어 낮은 H₂/CO 비의 합성가스를 사용할 때 유리하다[17]. 또한, 573~623 K의 고온 FT (high temperature FT, HTFT)와 473~513 K의 저온 FT (low temperature FT, LTFT) 조건 모두에서 적용이 가능하여 생성물 분포를 조절할 수 있다[18]. 따라서, 원료 가

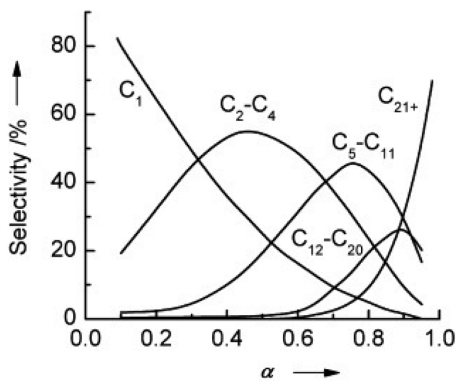


Fig. 1. Typical Fischer-Tropsch product distribution based on Anderson-Schulz-Flory (ASF) model [7]. (α : chain growth probability).

스 조성 및 목표 제품 범위에 따라 적절한 촉매의 선택이 요구된다.

이러한 금속 촉매를 지지체 없이 단독으로 사용했을 때, 고온에서 금속 입자가 소결(sintering)되어 활성 표면적이 감소함에 따라 결과적으로 짧은 수명과 낮은 촉매 활성을 보이는 한계점이 존재한다[19]. 따라서, 넓은 비표면적을 보유한 지지체에 금속을 담지하여 금속을 나노 입자 형태로 사용하는 전략이 등장하였으며, 이는 금속 입자의 분산도를 높여 촉매 활성을 증가시킨다[20,21]. 이러한 지지체는 대표적으로 SiO₂, Al₂O₃ 등이 사용되어 왔으며, FT 합성에서 물질 전달 및 열적 안정성 향상, 소결 방지의 효과를 제공한다[19]. 그러나, 이러한 지지체들은 금속과 지지체 간의 강한 상호작용(strong metal-support interaction, SMSI)을 보이며, 과도한 상호작용으로 인해 금속 입자의 활성 감소가 보고되기도 한다[22]. 이에 따라, 금속 담지를 위한 적절한 지지체 선정 및 설계를 통해 생성물 분포를 조절하고, 원하는 탄소 수 범위의 연료 생산성을 높이기 위한 촉매 연구가 활발히 진행되고 있다[23,24].

그 중, 제올라이트(zeolite)는 규칙적인 미세 기공 구조와 높은 표면적을 갖는 결정성 알루미늄실리케이트(aluminosilicate) 물질로, 촉매 작용, 이온 교환, 흡착 등의 분야에서 널리 활용되고 있다. 제올라이트는 중심 원자 T가 산소원자 네 개와 배위한 TO₄ (T = Si, Al, P, Ti 등) 사면체를 기본 단위로 하며, 사면체 간 산소 원자를 공유하여 골격을 형성한다. 이러한 골격 내에서 Si⁴⁺가 Al³⁺로 대체됨에 따라 생성되는 음전하를 H⁺로 보상하여 골격 내 전하의 균형을 이루게 되고, 이는 브뢴스테드 산점(Brønsted acid site)으로 작용하여 강한 산성을 띄게 된다[25]. 이러한 제올라이트의 산 특성은 다양한 반응에 뛰어난 활성을 보여, FT 합성에 적용하려는 시도가 지속되었다. 또한, 기공 크기가 2 nm 미만인 기존의 미세다공성(microporous) 제올라이트가 아니라, 2~50 nm의 메조기공(mesopore)을 갖는 메조다공성(mesoporous) 및 위계다공성(hierarchical) 제올라이트를 활용함에 따라 FT 촉매 성능이 개선된 연구 결과가 활발히 보고되고 있다.

따라서, 본 총설에서는 FT 합성에서의 제올라이트를 활용한 촉매 연구 동향에 대해 알아보려 한다. 먼저 FT 생성물의 선택도 개선을 위해 미세다공성 제올라이트 기반의 다양한 전략을 사용한 초기 연구 사례에 대해 소개하고, 메조 및 위계다공성 제올라이트 등 특성 변화에 따른 이원기능 촉매 설계전략에 대한 최근 연구 사례 및 성과를 살펴보고자 한다. 이를 바탕으로 제올라이트 기반 FT 촉매의 합성 방법 및 Si/Al 비율, 기공 구조 등에 따른 FT 생성물의 탄소 수 분포 및 선택도에 미치는 영향을 면밀히 분석함으로써, 향후 제올라이트 기반 FT 촉매 개발의 방향성을 논의하고자 한다.

2. 조촉매로서의 제올라이트 기반 FT 촉매

제올라이트는 기공 구조와 내부 산점의 특성을 활용하여 다양한 화학 반응에서 조촉매 또는 담지체로 사용된다. 초기 연구의 FT 합성에서 제올라이트는 조촉매로서 활용되어, 제올라이트의 산성도(acidity)와 기공 구조의 특성을 통해 FT 반응의 C₁ 중간체를 추가적으로 반응시키거나 생성물인 탄화수소의 원하는 범위의 선택도를 높이는 것에 초점을 두어 연구가 진행되었다[26].

2-1. 물리적 혼합법

초기의 제올라이트 기반 FT 촉매 합성은 물리적 혼합으로부터

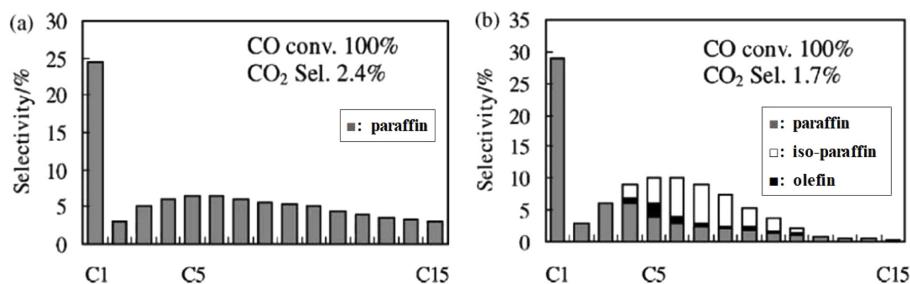


Fig. 2. FT synthesis product distribution on (a) Co/SiO₂, (b) Co/SiO₂ + HZSM-5 catalyst [27]. (Reaction conditions: H₂/CO = 3.0, 1.0 MPa, W/F = 5.1 g h/mol, 513 K, 60 min).

시작되었으며, Li 등[25]은 Co/SiO₂ 촉매에 제올라이트 분말을 물리적으로 혼합하여 하이브리드(hybrid) 촉매를 제작한 후, 기존 단일 촉매와 비교하여 이들의 특성을 보고하였다. 이때, 제올라이트는 미세다공성을 지닌 HZSM-5를 사용하였고, FT 반응은 H₂/CO = 3.0, 1.0 MPa, 513 K의 가압 조건에서 생성물의 선택도를 관찰하였다. 그 결과, Fig. 2와 같이 Co/SiO₂에서 생성되는 장쇄 탄화수소가 제올라이트의 산점에서 수소화분해(hydrocracking)되어 Co/SiO₂와 HZSM-5의 물리적 혼합물의 C₄-C₉ 선택도가 증가하였다. 또한, FT 촉매와 제올라이트의 혼합물을 사용함으로써 제올라이트의 산점이 파라핀(paraffin)의 이성질화(isomerization)를 유도하여 C₄-C₁₁ 범위에서 이소파라핀(iso-paraffin) 및 올레핀(olefin)을 획득함을 보였다.

나아가, Tsubaki 등[28]은 물리적 혼합법으로 Pd/SiO₂가 추가된 Co/SiO₂ + Pd/SiO₂ + HZSM-5 삼중 촉매를 제작하고, H₂/CO = 1.8, 1.0 MPa, W/F = 5.1 g h/mol, 513 K 조건 하에 FT 합성을 진행하여 이소파라핀의 선택도를 관찰하였다. 그 결과, Pd/SiO₂의 추가로 인해 잔존하는 올레핀 함량이 거의 0에 수렴함과 동시에 이소파라핀의 선택도를 더 높일 뿐만 아니라, 메탄(methane) 선택도도 18%에서 11%로 감소되었다. 추가된 Pd는 생성된 1-올레핀을 효과적으로 수소화시켜 수소화분해로부터 발생하는 메탄 선택성을 18%에서 11%로 감소시켰으며, 100시간 연속 시험에도 촉매 활성이 떨어지지 않았고 탄화수소 분포도 유지되었다. 또한, 가스 상태의 수소를 활성화하여 스피로버 효과(spillover effect)를 통해 제올라이트의 산점을 안정화시켰으며, 반응 중 형성된 물과 이산화탄소에 대해 FT 촉매에 지지된 코발트의 환원 정도를 유지하여 부산물에 의한 촉매 비활성화를 방지하였다[29]. 이에 따라 Pd가 추가된 삼중 촉매는 수명을 현저히 증가시키며, 동시에 메탄 및 올레핀 선택도를 감소시키는 성과를 보였다.

이후, Yoneyama 등[30]은 기존의 철 기반 FT 촉매에 ZSM-5의 함량을 달리하여 물리적으로 혼합하였다. 본 연구에서는 ZSM-5 대 Fe 촉매의 질량비를 각각 0, 1, 2, 3로 달리하여 FT 합성에서의 효과를 관찰하였고, ZSM-5의 함량이 증가할수록 C₄-C₁₀ 범위의 이소파라핀의 생성도 증가하였다. 특히, Fe-3 (ZSM-5/Fe = 3)에서 C₁₀ 탄화수소가 2% 수준으로 감소하고, C₄ 수율은 약 23%로 상당히 증가하였으며, 제올라이트의 비율 조절이 FT 생성물의 탄소 수를 제어할 수 있다는 잠재력을 보였다.

Martínez 등[31]은 코발트 기반 FT 촉매인 Co/SiO₂에 다양한 미세다공성 제올라이트(USY, Beta, Mordenite, ZSM-5)를 결합하여 가솔린 영역의 분지형 탄화수소 생성 및 비활성화를 분석하였다. Co/SiO₂와 각각의 제올라이트를 1:1 비율로 물리적으로 혼합시킨 뒤, FT-IR 분석을 통해 각 촉매의 산점의 특성을 확인하고, FT 반

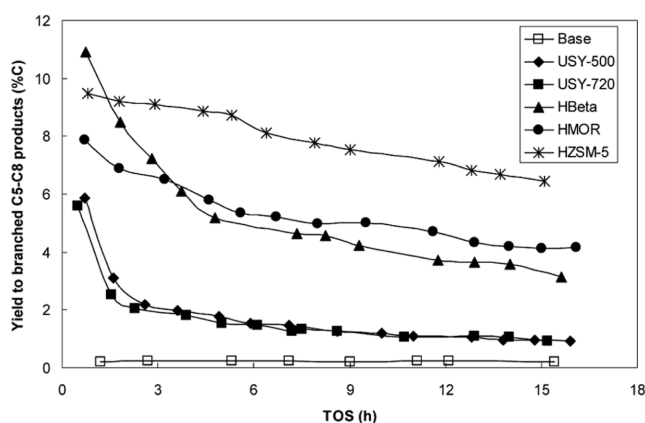


Fig. 3. Evolution of the yield (% C) to branched hydrocarbons in the C₅-C₈ fraction with TOS for the base and hybrid catalysts [31]. (Reaction conditions: H₂/CO = 2, 2.0 MPa, GHSV of 13.5 L_{syngas}/(g_{cat} h), 523 K).

응에 따른 탄화수소의 분포를 확인하였다. 그 결과, 중간 수준의 브린스테드 산점(292 μmol/g)을 갖는 HZSM-5가 가장 높은 가솔린 범위 탄화수소 선택도를 보였다. 선택도는 HZSM-5 (62.2%), HBeta (57.3%), HMOR (55.8%), USY-720 (48.6%), USY-500 (44.4%) 순으로 나타났다. 시간에 따른 비활성화 속도는 Fig. 3과 같이 12원자 고리리 형성되어 3차원적으로 상호 연결된 기공 채널 구조를 갖는 USY와 HBeta 제올라이트의 경우, 비교적 큰 기공 크기로 인해 산점에서 FT 올레핀의 연속적인 올리고머화 및 탈수소화(dehydrogenation) 단계로 인한 방향족 코크(coke)의 축적으로 빠르게 비활성화 됐다. 반면, 중간 기공 크기의 HZSM-5는 대부분 긴 사슬의 파라핀 위주의 코크로 구성되었고, 가장 낮은 비활성화를 보이며 촉매의 안정성을 유지하였다. 이에 따라, 하이브리드 촉매 설계 시 다양한 제올라이트들의 구조적 특성을 고려해야 한다는 의의를 마련하였고, FT 촉매와 제올라이트의 물리적 혼합은 장쇄 탄화수소를 크래킹(cracking)하여 분지형 탄화수소를 생성할 수 있다는 이점을 확인할 수 있다.

최근 Zhang 등[32]은 수열 합성법(hydrothermal synthesis method)으로 Fe₂O₃ 코어를 제조한 뒤, SiO₂와 MnO₂ 쉘을 순차적으로 코팅하여 밤송이 모양의 FeSiMn 촉매를 합성하였다. 이후, Si/Al 비율이 각각 17과 26인 위계다공성 ZSM-5 제올라이트를 제조하여 FeSiMn 촉매와 물리적 혼합을 통한 이원기능 촉매를 제조하였다. 서로 다른 Si/Al에 따른 산점 분석 결과, FeSiMn-ZSM-5 (17) 촉매는 FeSiMn-ZSM-5 (26)에 비해 총 산점의 양이 약 2.6배 더 많았다. 이

후, FT 반응을 통해 FeSiMn-ZSM-5 (17) 촉매가 73.1%의 전환율을 보이며 ZSM-5가 없는 기존 FeSiMn 촉매(62.7%)보다 높은 전환율을 보였으며, 가솔린 영역은 FeSiMn-ZSM-5 (26)에 비해 약 27% 이상 증가한 53.5 wt%의 높은 선택도를 나타내었다. 이는 FeSiMn-ZSM-5 (17) 촉매가 가진 풍부한 약한 산점 및 중간 강도의 산점으로부터 기인한다. 이 산점들에 의해 FT 반응으로 생성된 긴 사슬 탄화수소를 가솔린 영역으로 효과적으로 전환시킴으로써 촉매 활성과 가솔린 선택도를 동시에 향상시킨 것으로 보고하였다.

제올라이트와 FT 촉매의 물리적 혼합은 FT 합성을 위한 촉매 시스템에서 효과가 있음을 위의 사례들을 통해 입증되었으나, 이 방식에는 금속 활성점과 제올라이트 산점 사이의 물리적 거리가 비교적 멀다는 근본적인 한계가 존재한다. 이로 인해 크래킹이 진행되지 않은 탄화수소가 왁스를 형성하여 촉매 활성점에 침착되고, 이는 촉매의 비활성화를 유발하여 FT 합성 과정의 효율성 저하를 야기한다[33].

2-2. 코어-셸

이에 대한 방안으로 Li 등[34]은 Co/Al₂O₃ FT 촉매에 H-β 제올라이트로 감싼 코어-셸(core-shell) 구조의 캡슐화(encapsulated) 촉매를 합성하였다. TEAOH (tetraethylammonium hydroxide)로 전처리된 Co/Al₂O₃ 펠릿(pellet)을 제올라이트 전구체 용액에 넣고 수열 합성을 진행하였고, 결정화(crystallization)를 통해 코어-셸 구조의 H-β/Co/Al₂O₃-T3 촉매를 제조하였다. 이후, 물리적 혼합법으로 제조한 H-β/Co/Al₂O₃-MX 촉매와 동일한 FT 합성 조건에서 반응시켜 이소파라핀 대 노말파라핀(normal-paraffin)의 비율을 비교하였다. 그 결과로 Fig. 4와 같이 캡슐화 촉매를 사용했을 때, 이소파라핀 대 노말파라핀의 비가 3.13으로 이소파라핀이 물리적 혼합에 비해 약 23% 높게 합성되었고, 중질파라핀(C₁₀₊) 이상의 생성은 억제하는 결과가 나타났다. 이는 Co/Al₂O₃ 펠릿을 거쳐 합성된 FT 생성물이 H-β 제올라이트 껍질을 통과함으로써 크래킹과 이성질화를 거치게 되어 이소파라핀으로 전환된 것을 시사한다. 그러나, 제올라이트 층의 확산 저항으로 인해 CO 전환율이 88.9%에서 81.8%로 소폭 감소하였으며, 이에 따라 합성 조건의 최적화를 통해 제올라이트 결정의 두께와 기공 구조를 제어할 필요성이 제기되었다.

나아가, Huang 등[35]은 알루미늄 원료로 알루미늄 이소프로포 산화물(aluminum isopropoxide)을 사용한 수열 합성법으로 5일 동안 결정화시킨 HZSM-5를 Co-ZrO₂ 촉매에 감싼 이원기능의 하이브리드 촉매를 제조하였고, 이를 CoZr/Z-I-P라고 명명하였다. 이후, FT 반응에 따른 생성물 분포에서 CoZr/Z-I-P 촉매는 이전 결과와

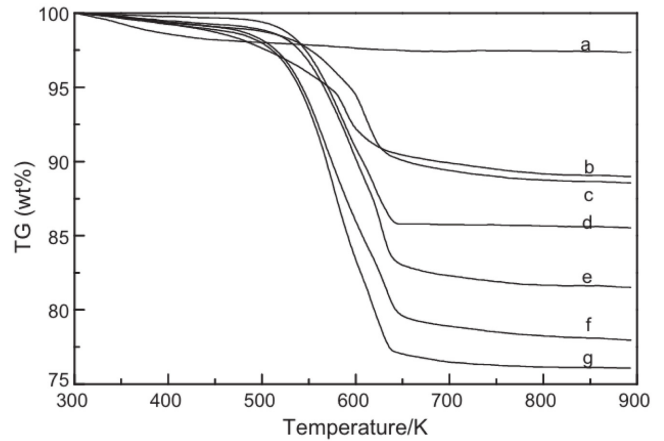


Fig. 5. Thermal gravity curves of different catalyst [35]. (a) Fresh CoZr/Z-I-P; (b) CoZr/Z-I-P after 740 h reaction; (c) used CoZr/Z-I-7 after 288 h; (d) used CoZr after 336 h; (e) used CoZr/Z-R after 288 h; (f) used CoZr/Z-I after 288 h; and (g) used CoZr/Z-M after 288 h.

유사하게 기존의 Co-ZrO₂ 촉매보다 낮은 CO 전환율을 보였지만, 중질 탄화수소의 생성을 0.3%까지 억제함으로써 가솔린 영역의 이소파라핀 합성에 대해 24.7%의 높은 선택도와 14.8%의 낮은 CH₄ 선택도를 보였다. 또한, Fig. 5와 같이 열중량 분석을 통해 재생 후 잔류 물질의 양을 비교하였고, CoZr/Z-I-P 촉매는 약 11%의 낮은 코크 축적을 보여 재생에 유리함을 확인했다. 이는 코어-셸 구조의 촉매 특성화를 통해, 재생과정에서 코크의 축적을 효과적으로 최소화하고 이성질체에 대한 선택도를 촉진할 수 있음을 밝혔다.

최근 Qi 등[36]은 합성가스로부터 중간 올레핀(middle olefin, C₅-C₁₁)을 합성하기 위해, 용매가 없는 in-situ 결정화 방식을 이용하여 새로운 촉매를 합성하였다. 이 방법은 Fig. 6과 같이 Co/SiO₂를 실리카 원료로 하여 코발트 입자를 ZSM-5 제올라이트 내부에 도입하고, 이를 다시 열전도성이 높은 탄화규소(silicon carbide, SiC) 지지체에 성장시켜 계층적 캡슐 촉매인 Co@NaZ5/SiC를 합성하였다. TEM 분석 결과, Co 나노입자가 NaZ5 제올라이트 껍질에 캡슐화되고, 이것이 다시 SiC 지지체에 코팅된 명확한 계층적 구조를 확인하였다. 또한, SiC의 약 100 nm 크기의 매크로기공(macropore)과 제올라이트의 메조기공이 공존하는 계층적 기공 구조가 형성되었다. 이후 FT 반응 결과, SiC가 포함된 촉매들은 높은 열전도성으로 인한 향상된 CO 전환율을 보였다. 그 중 핵심 촉매인 Co@NaZ5/SiC는 20.6%의 CO 전환율과 함께 가솔린 범위 탄화수소 중 목표

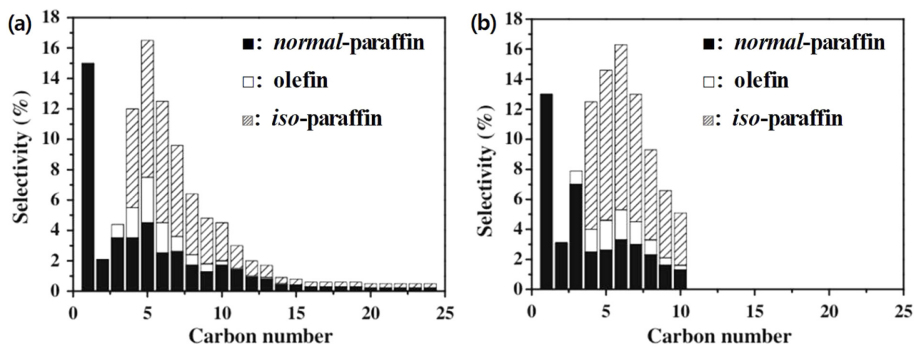


Fig. 4. Products distribution with (a) H-β/Co/Al₂O₃-MX (Physical mixing), (b) H-β/Co/Al₂O₃-T3 (Core-shell structure) [34].

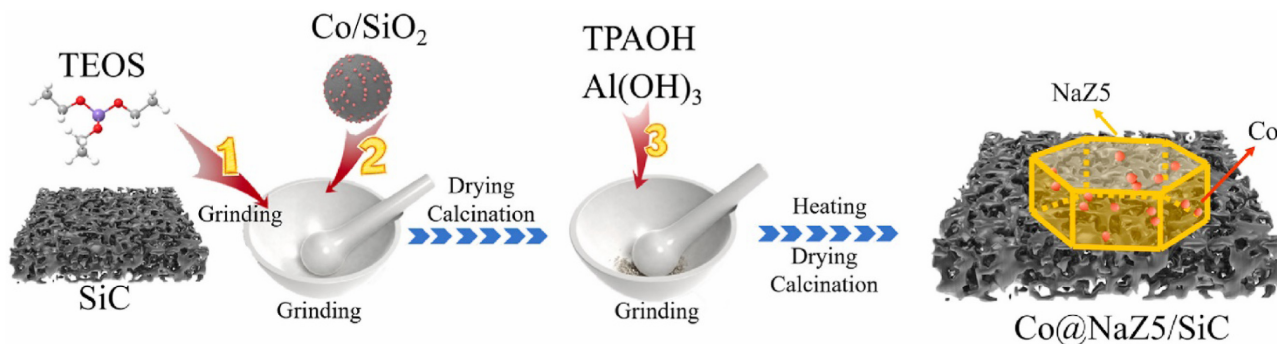


Fig. 6. Illustration of the preparation and morphology of the Co@NaZ5/SiC catalyst [36].

Table 1. Summary of Reaction Conditions and Performance for Zeolite as Co-catalyst in FT Synthesis

Preparation method	Catalysts	Reaction conditions	CO Conv. (%)	Hydrocarbon Selectivity (%)			Ref.
				CH ₄	iso C ₅ -C ₁₁	C ₁₁ +	
Physical mixing	Co/SiO ₂ + HZSM-5	H ₂ /CO = 3.0, 1.0 MPa, W/F = 5.1 g h/mol, 513 K	100	29.2	27.0	3.1	[27]
	Co/SiO ₂ + Pd/SiO ₂ + HZSM-5	H ₂ /CO = 1.8, 1.0 MPa, W/F = 5.1 g h/mol, 513 K	97.1	11.0	45.0	2.2	[28]
	Fe/ZSM-5 (ZSM-5/Fe = 3)	H ₂ /CO = 1, 1.0 MPa, W/F = 10 g h/mol, 553 K	97.7	20.9	27.0	-	[30]
	Co/SiO ₂ + ZSM-5	H ₂ /CO = 2, 2.0 MPa, GHSV = 13.5 L _{syngas} /(g _{cat} h), 523 K	82.3	11.0	62.2	12.1	[31]
	FeSiMn-ZSM-5	H ₂ /CO = 1, 2.0 MPa, GHSV = 3 L _{syngas} /(g _{cat} h), 553 K	73.1	13.5	53.5	8.2	[32]
Core-shell	H-β/Co/Al ₂ O ₃ - MX	H ₂ /CO = 2.2, 1.0 MPa, W/F = 10 g h/mol, 538 K	83.7	15.2	33.5	10.0	[34]
	H-β/Co/Al ₂ O ₃ - T3	H ₂ /CO = 2, 2.0 MPa, GHSV = 1000 h ⁻¹ , 533 K	81.8	13.3	43.7	0	[34]
	CoZr/Z-I-P	H ₂ /CO = 2, 2.0 MPa, GHSV = 1000 h ⁻¹ , 533 K	82.3	14.8	24.7	3.5	[35]
	Co@NaZ5/SiC	H ₂ /CO = 2, 1.0 MPa, W/F = 10 g h/mol, 573 K	20.6	16.8	53.8	0.8	[36]

생성물인 Olefin₅₋₁₁/C₅₋₁₁이 49.1%로 중간 올레핀에 대한 높은 선택성을 입증하였다. 이는 SiC 지지체의 높은 열전도성으로 인한 활성 증진과 Co 입자를 둘러싼 NaZ5 제올라이트의 약한 산점과 캡슐 구조가 올레핀 생성을 촉진하였다고 보고하였다. 또한, 반응 후 XRD 및 XPS 분석을 통해 SiC 지지체로부터 코발트 카바이드 (Co₂C)가 생성됨으로써 올레핀 생성에 중요한 활성상으로 여겨지는 시너지 효과에 기인한다.

이처럼, 조촉매로서 제올라이트를 이용한 FT 촉매 합성 방법으로부터 경질 탄화수소(C₁-C₄)와 중간유분의 선택도를 높이기 위한 FT 합성에서의 다양한 연구들이 진행되었고, 기술련 영역의 이소과

라핀 선택도에 대해 유의미한 효과를 볼 수 있었다. 이에 대한 내용을 Table 1에 요약하여 나타내었다.

3. 담지체로서의 제올라이트 기반 FT 촉매

이원기능 촉매에서 금속 활성점과 조촉매로 활용된 제올라이트 내 산점 간의 거리를 좁히기 위해 다양한 전략들이 시도되어 왔다. 이러한 전략 중 하나로, 넓은 비표면적을 지닌 담지체에 금속을 담지하여 금속 활성점과 제올라이트 산점 간의 거리를 효과적으로 좁힐 수 있다. 이러한 효과는 금속의 분산도 및 내구성 향상과 동시에

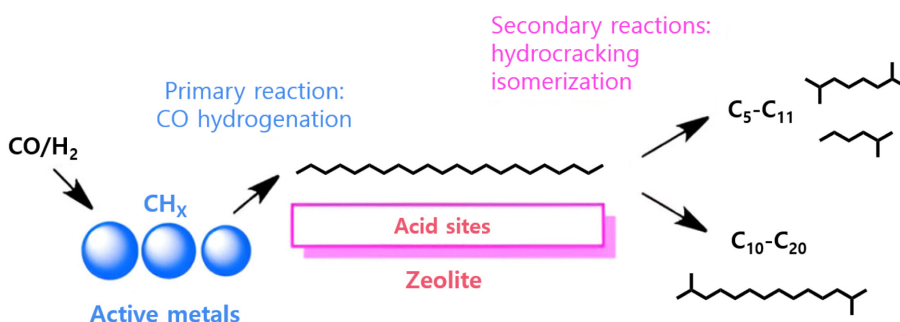


Fig. 7. Schematic illustrating the strategy of using a bifunctional catalytic system that integrates CO hydrogenation through the FT process with hydrocarbon hydrocracking and isomerization [39].

촉매 성능 개선이 보고되어, 촉매 연구분야에서 지속적으로 사용되어 왔다[19]. FT 촉매에서 담지체로서의 제올라이트는 주로 함침법 (impregnation method)을 통해 금속 입자를 제올라이트에 담지하는 방법으로 제조된다. 이를 통해, 금속 입자의 분산도를 높일 수 있으며, 활성 금속과 제올라이트 표면 간의 상호작용을 증가시킬 수 있다. 또한, Fig. 7에서 나타나듯이 산 특성을 가진 제올라이트를 FT 활성 금속의 담지체로 활용함으로써 일차적으로 생성된 장쇄 탄화수소를 크래킹 및 이성질화하여 곧바로 가솔린 혹은 디젤 범위 등의 고부가 액체연료로 전환할 수 있다[37-39]. 이러한 점을 바탕으로, 담지체로서의 제올라이트 기반 FT 촉매는 합성가스로부터 탄화수소 합성에서의 중간유분의 수율과 선택도를 높이는 중요한 역할로 자리잡고 있다. 또한, 기공 구조 및 크기, Si/Al 비율 변화 등에 의한 구조적 특성을 활용한 금속 입자의 분산도 및 산점 조절을 통해 FT 생성물의 선택도를 개선시키기 위한 노력이 진행되고 있다[40,41].

3-1. 미세다공성 제올라이트

미세기공(micropore, < 2 nm)을 갖는 미세다공성 제올라이트는 반응물과 생성물이 미세기공에 대한 형상선택성(shape selectivity)을 가져, 특정 반응 경로를 제어하는 데 유리하다. 이러한 구조적 특징으로 인해 FT 합성과 같이 다양한 탄화수소 생성물이 분포하는 반응 시스템에서 촉매로서 연구되어 왔으며, 대표적으로 ZSM-5는 고유의 높은 비표면적을 가지지만 금속의 분산성(dispersion)은 높지 않은 한계가 존재한다. 이는 ZSM-5의 내부 기공이 약 5~6 Å의 작은 크기로 형성되어 있어, 금속 전구체가 제올라이트 기공 내부로의 확산이 제한되는 것으로 알려져 있다[42]. 이러한 기공 구조의 특성은 물질 전달의 제한으로 반응 중 생성된 중간 생성물의 확산 지연을 유발하고, 그로 인해 메탄화 반응이나 경질 탄화수소의 선택도를 높이는 결과를 보인다. 따라서, 미세다공성 제올라이트를 사용하는 경우 기공 구조의 특성을 고려하고 산성도 조절을 통해 물질 전달 특성과 2차 반응 활성도를 최적화하는 것이 중요한 요소로 작용한다.

이에 Kang 등[42]은 ZSM-5의 Si/Al 비를 각각 15, 25, 140, 250로 조절하여 코발트를 담지하고, FT 반응에서의 선택도 및 CO 전환율을 비교하였다. Table 2와 같이 Si/Al 비가 낮은 Co/ZSM-5는 높은 산성도를 가지며, 이는 중간 탄화수소(C₅-C₉) 영역에서의 탈수소화 및 방향족화(aromatization) 반응을 촉진시켜 가솔린 범위 탄화수소에 대한 선택도를 증가시켰다. 반면, Si/Al 비가 높은 Co/ZSM-5는 산성도가 낮아 상대적으로 장쇄 탄화수소 생성이 촉진되어 왁스 영역의 생성이 증가하였다. 이러한 결과는 지지체의 산성도 조절을 통해 제올라이트 촉매의 담지체로서의 FT 합성 선택도와 생성물 분포를 제어할 수 있음을 보였다.

또한, Yao 등[43]은 제올라이트의 Si/Al 비율에 따른 산성도와 활성 간의 관계를 보고하였다. 해당 연구진들은 Co(NO₃)₂·6H₂O와

Ru(NO)(NO₃)₃를 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG)과 함께 메탄올과 탈이온수의 혼합 용매에 동시에 용해시킨 후 363 K에서 2시간 동안 환류하였다. 이후, 이 금속 전구체 용액에 다양한 SiO₂/Al₂O₃ 질량 비의 ZSM-5 분말을 첨가하고 373 K에서 지속적으로 저어주며 용매를 증발시켰다. 여기서 PEG는 Co₃O₄ 입자가 지지체의 외부 표면에 주로 증착되도록 유도하였다. 이후, 해당 샘플을 공기 흐름 하에 673 K에서 4시간 소성을 통해 ZSM-5 지지체에 CoRu 입자가 담지된 형태의 CoRu/ZSM-5-X (X = 25, 50, 80; SiO₂/Al₂O₃) 촉매를 제조하였다. 각 촉매는 H₂ 흐름 하에 723 K에서 16시간 동안 환원되었다. 그 결과, Si/Al 비율이 낮을수록 알루미늄 함량이 증가하면서 브룬스테드 산점이 다수 형성되었고, FT 반응에서는 Fig. 8과 같이 Si/Al 비율이 낮을수록 가솔린 계열 탄화수소(C₅-C₁₁)에 대한 선택도가 더 높게 나타났다. 그러나, 알루미늄 함량이 높을수록 탈알루미늄화(dealumination)가 활발해지며 발생한 결함은 활성화된 Co⁰ 입자와 더 강하게 상호작용하고, 전자가 부족한 Co⁰은 H종을 강하게 흡착하여 FT 반응의 속도 결정 단계를 지연시킨다. 이로 인해, 환원된 CoRu/ZSM-5-25 및 CoRu/ZSM-5-50 촉매는 탈알루미늄화 없이 환원된 CoRu/ZSM-5-80 촉매보다 약 2배 낮은 TOF (turnover frequency)를 나타내는 것을 Table 3에서 확인할 수 있다. 따라서, Si/Al 비율이 가솔린 범위 탄화수소에 대한 선택도 뿐만 아니라 그 고유한 활성화에도 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

Carvalho 등[44]은 ZSM-5, MOR, BEA 제올라이트에 습식 함침법으로 동일한 함량의 코발트를 담지하였다. 질소 흡착 곡선 분석 결과, 순수 ZSM-5와 MOR은 미세기공 구조의 Type I의 개형을 보

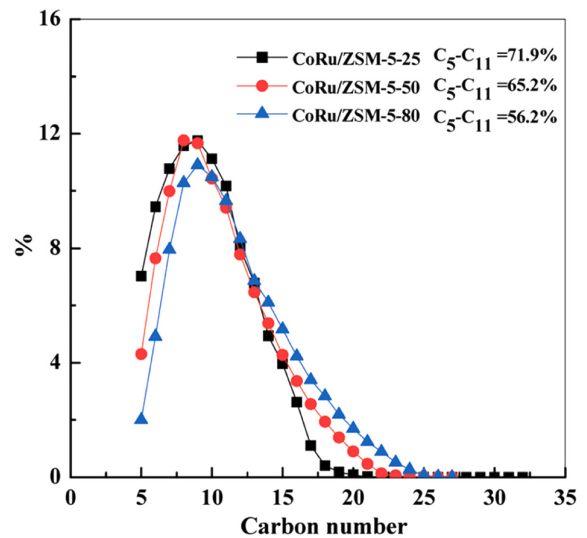


Fig. 8. Liquid hydrocarbon distribution of the reduced CoRu/ZSM-5-25, CoRu/ZSM-5-50 and CoRu/ZSM-5-80 catalysts [43].

Table 2. Catalytic performance of different Si/Al ratios in Co/ZSM-5 catalysts [42]. (Reaction conditions: H₂/CO = 2, 20 MPa, SV = 3000 mL/g h)

Catalyst	Si/Al ratio	Conversion (%)	Selectivity (wt%)				
			CO ₂	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₉	C ₁₀ +
Co/ZSM-5	15	56.2	3.4	25.6	31.2	25.1	18.1
	25	50.6	2.9	24.3	30.8	19.2	25.7
	140	47.3	2.8	22.7	24.9	13.6	38.8
	250	43.1	3.1	20.4	19.2	12.8	47.6
Co/SiO ₂	-	91.1	17.2	14.5	13.3	7.1	65.1

Table 3. FT synthesis rates and hydrocarbons selectivities of catalysts [43].

Catalyst	Flow rate of syngas (cm ³ /g _{cat} h)	CO conv. (%)	Co time yield (moles per mole of Co per hour)	TOF (moles per mole of Co per hour)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ₅₊ (%)
CoRu/ZSM-5-25	900	77.7	6.1	269.5	21.6	0.82	65.2
CoRu/ZSM-5-50	1800	61.9	9.0	256.5	25.2	0.42	57.9
CoRu/ZSM-5-80	3600	52.5	15.5	585.5	23.1	0.35	59.5

였다. BEA는 미세기공과 더불어 작은 결정들이 서로 뭉치면서 생긴 결정 간 기공(intercrystalline pore) 형태의 메조기공 구조가 일부 존재하여 Type I과 IV가 혼합된 개형을 나타내었다. 코발트 담지 결과, 상대적으로 적은 BET 표면적과 기공 부피를 가지는 MOR (기공 크기 ~ 0.65 × 0.7 nm; 1D)와 ZSM-5 (기공 크기 ~ 0.55 nm; 3D)는 주로 결정 외부 표면에 코발트 산화물이 분포되었고, 결정 내부에는 일부 소량만 존재하였다. 반면, BEA (기공 크기 ~ 0.76 × 0.64 nm; 3D)는 메조기공으로 인한 더 큰 BET 표면적과 기공 부피를 가져 결정 내부에 상대적으로 많은 코발트 산화물이 존재하였다. 이후, 부피가 큰 H₃PW₁₂O₄₀ (HPW)를 이용하여 제올라이트 외부 표면에 응집된 코발트 입자를 선택적으로 제거하여 코발트 나노 입자가 제올라이트 기공 내부에만 존재하는 FT 촉매를 제조하였다. HPW 처리를 거친 모든 촉매들의 코발트 제거량은 BEA < MOR < ZSM-5 순으로 증가하였고, 순서에 따라 결정 외부 표면에 존재하는 코발트 산화물이 더 많이 제거되었음을 알 수 있다. 이 중 HPW 처리를 거친 Co/BEA-HPW에서만 기공 부피가 증가한 것이 관찰되었으며, 이는 Co/BEA의 메조기공을 막고 있던 코발트 입자가 제거되어 고유의 기공 구조인 Type IV의 흡착 곡선으로 다시 회복시킨 결과로 해석된다. 이에 따라 BEA 기공 내부의 코발트 활성 부위에 대한 접근성을 향상시켰음을 시사한다. 이후 FT 합성 결과로, Table 4와 같이 HPW 처리를 거친 FT 촉매들은 모두 이소파라핀 선택도가 향상되었음을 나타낸다. 특히, Co/BEA-HPW의 이소파라핀 선택도는 기존 Co/BEA에 비해 8%에서 35%로 크게 증가하였으며, 이소파라핀 대 노말파라핀 비율도 0.6에서 5.8으로 증가하였다. 이는 제올라이트 표면의 응집된 금속입자를 제거함으로써 제올라이트 내부 활성점의 개수를 증가시켰고, 제올라이트 내부의 산점과 금속의 근접성으로 인한 반응이 증가함에 따라 분지형 탄화수소로의 전환을 촉진하였음을 의미한다. 이러한 연구 결과는 미세다공성 제올라이트의 확산 제한을 극복하고자 하는 시도로, 생성물 선택도의 변화를 통해 제올라이트의 기공 특성에 대한 중요성을 제시하였다.

3-2. 메조 및 위계다공성 제올라이트

기존의 벌크(bulk) 제올라이트는 강한 산성과 형상선택성을 지닌 중간 생성물의 크래킹 및 이성질화에 사용되어 왔는데, 미세기공

구조로 인해 채널 내부와 기공에서의 확산이 제한된다는 한계가 존재한다. 이는 미세기공 내에서 생성된 중질 탄화수소 분자가 탈출하는 데 어려움을 겪는 사이에 과도하게 크래킹이 발생하게 되어 불필요한 경질 탄화수소의 생성이 증가하거나, 금속 입자가 미세기공 입구를 막아 촉매 활성이 떨어지는 문제를 야기한다. 이러한 한계를 극복하기 위해 2~50 nm의 기공크기를 갖는 메조다공성 제올라이트를 활용하는 연구가 보고되었고, 메조다공성 제올라이트는 촉매 담지 금속 입자의 크기를 제어하는 역할을 하여 금속 입자가 메조기공 크기에 맞춰 균일하게 성장하도록 도와준다[45,46]. 나아가, 위계다공성 제올라이트는 미세기공과 메조기공을 동시에 가지는 독특한 다공성 구조를 지니며, 이러한 구조는 벌크 제올라이트에 비해 비표면적이 넓고, 메조기공의 비중이 높아 물질 전달이 크게 개선된다[47,48]. 특히, FT 반응과 같은 다단계 반응에서의 반응물 및 생성물의 확산은 촉매 성능에 큰 영향을 미치며, 위계다공성 제올라이트는 미세기공과 메조기공을 하나의 물질 내에서 구현함으로써 기존의 제올라이트에 비해 분자의 이동성이 향상될 수 있다 [49]. 뿐만 아니라, 수 나노미터의 얇은 두께를 갖는 나노스펀지(nanosponge)나 나노시트(nanosheet) 형태의 제올라이트는 보다 빠른 확산 경로를 제공하여 촉매 입자 내부의 확산 저항을 낮추고 연쇄적인 분해 반응이 과하게 일어나는 것을 억제한다. 이에 따라, 메조 및 위계다공성 제올라이트의 사례들을 토대로 FT 촉매로서 생성물에 대한 선택도 향상의 효과를 확인하고자 한다.

3-2-1. 합성 방법에 따른 효과

미세다공성 제올라이트를 위계다공성 제올라이트로 도입하는 방법은 벌크 제올라이트에서 후처리를 통하여 메조기공을 도입하거나, 제올라이트 합성 과정 중 결정 성장 단계에서 메조기공 형성을 유도하는 방법이 존재한다. 이와 같은 방법으로 합성된 위계다공성 제올라이트는 FT 반응에서의 촉매 성능을 향상시킬 수 있다. 먼저, 벌크 제올라이트에서 후처리를 통하여 메조기공을 도입하는 방식을 하향식(top-down) 방법이라 칭하며, 탈실리콘화(desilication)과 탈알루미늄화 등의 방법이 존재한다. 탈실리콘화는 알칼리 용액으로 기존 제올라이트 골격에서 규소를 선택적으로 제거하여 메조다공성을 형성하는 방법이다. 반면, 탈알루미늄화는 강산을 제올라이트에

Table 4. Catalytic properties of materials [44].

Catalyst	Conversion (%)	C _{iso} /(C _n) ^a	Selectivity (at%)				
			CH ₄	C ₂ -C ₄	n-C ₅ -C ₁₁	iso-C ₅ -C ₁₁	C ₁₂₊
Co/ZSM-5	27	2.6	12	5	6	16	52
Co/ZSM-5-HPW	14	5.3	28	0	6	32	21
Co/MOR	40	0.5	9	4	13	6	62
Co/MOR-HPW	18	5.2	26	0	5	26	32
Co/BEA	18	0.6	10	4	12	8	56
Co/BEA-HPW	22	5.8	25	0	7	35	21

Reaction conditions: H₂/CO = 2, 20 bar, GHSV = 1.7~5 L g⁻¹ h⁻¹, 523 K, ^aThe ratio is calculated for C₅-C₁₂ fraction.

가하여 골격 내 알루미늄을 용출함으로써 산성도를 감소시키고, 그 과정에서 메조기공을 형성한다.

Peng 등[50]은 탈실리코화를 이용하여 bulk-HZSM-5를 meso-HZSM-5로 전환하였고, 이후 코발트를 담지하여 디젤 선택도 증가를 목적으로 연구를 진행하였다. 위 연구는 NaOH 용액의 농도를 조절함으로써 형성된 제올라이트의 기공 부피, 담지된 코발트의 입자 크기 등을 분석하여 FT 반응의 선택도를 비교하였다. 해당 연구는 0.05 M, 0.1 M, 0.15 M의 NaOH 용액들을 이용하여 미세기공을 파괴하고 메조기공을 형성하였으며, 농도가 높아질수록 약 30.5% 씩 메조기공의 부피가 증가함이 보고되었다. Table 5는 부피가 다른 각 meso-HZSM-5에 코발트를 담지하여 FT 반응을 통한 탄화수소의 선택도를 나타낸다. 연구 결과에 따르면, NaOH 용액의 농도가 점차 높아질수록 코발트 입자 크기는 19.6, 16.9, 14.9, 13.6 nm로 반비례하게 형성되었으며, 코발트 입자의 분산도는 6.53, 7.57, 8.59, 9.41%로 NaOH 용액의 농도에 비례하게 나타났다. 그러나, 중간 농도의 0.1 M NaOH 용액으로 HZSM-5의 탈실리코화를 진행한 Co/MZ-0.1 촉매가 CO 전환율, C₁₂-C₁₈ 선택도, C_{iso}/C_n 비율이 가장 높게 형성되었다. 이는 작은 Co 입자가 환원에 용이하지만, 고농도 NaOH 용액 처리의 탈실리코화가 실라놀(silanol, Si-OH) 그룹을 증가시키는 동시에 비환원성 코발트 실리케이트를 형성하여 CO 전환율이 크게 감소하였기 때문으로 해석된다. 따라서, 적당한 농도의 NaOH 용액으로 실리코화를 진행한 Co/MZ-0.1 촉매가 높은 환원도와 적절한 산성도를 지니므로, FT 반응에서 CO 전환율이 가장 높게 나타나며 디젤(C₁₂-C₁₈) 생산에 최적임을 알 수 있다.

탈실리코화는 기존에 존재하는 제올라이트의 Si/Al 비율에 따라서 다른 메조다공성 제올라이트를 만들어 낸다. Zhang 등[51]에 의하면 MFI 제올라이트의 알루미늄 함유량이 높은 Si/Al ≤ 15 범위는 탈실리코화 과정에서 알루미늄 과다로 구조가 붕괴되며, 알루미늄 함유량이 낮은 Si/Al ≥ 200 범위에선 메조기공 형성이 미미함을 밝혔다. 이 연구 결과에 따르면, 최적의 Si/Al 비율은 25~50이며, 이는 5~20 nm 크기 메조기공을 형성한다. 이처럼 기존 벌크 제올라이트의 Si/Al 비율은 메조기공 형성에 영향을 미치며, 이는 FT 반응에서 목표로 하는 탄화수소를 얻기 위한 고려사항임을 알 수 있다.

최근 Jeong 등[52]은 FT 촉매(CoPt/Al₂O₃)와 H-ZSM-5를 SiO₂ 바인더로 결합한 일체형 하이브리드 촉매를 합성하였다. 이후, 염기를 이용한 탈실리코화를 통해 메조기공 구조를 도입한 FT-meso-H-ZSM-5-40를 제조하였다. 해당 촉매는 0.40 cm³ g⁻¹의 넓은 메조기공 부피를 형성했으며, 이는 메조기공 구조가 없는 촉매(0.21 cm³ g⁻¹)에 비해 약 두 배 높은 수치였다. FT 반응 결과, FT-meso-H-ZSM-5-40 촉매는 약 57.5%의 CO 전환율과 함께 70.7 wt%의 높은 가솔린 영역 선택도를 나타냈으며, 원치 않는 왁스 영역은 1.8%로 효과적으로 억제했다. 또한, 900시간 이상의 장기 반응에서도 79% 이상의

높은 액체연료 선택도를 유지하였다. 이는 일체형 합성을 통해 FT 활성점인 코발트와 수소화분해 활성점인 제올라이트 산점 간의 물리적 근접성을 극대화하고, 제올라이트 내 메조기공을 도입하여 무거운 탄화수소의 물질 전달 저항을 크게 감소시킨 결과로 나타났다. 이에 따라 왁스 성분의 효율적인 분해를 촉진하여 높은 CO 전환율과 액체연료에 대한 향상된 선택도를 제공하였다.

Baranak 등[53]은 탈알루미늄화를 적용한 ZSM-5를 지지체로 사용한 Fe 촉매에서 FT 반응 생성물의 가솔린 선택도를 높이고자 하였으며, 0.5 M 옥살산(oxalic acid) 용액을 이용하여 ZSM-5의 탈알루미늄화를 진행한 후에 생성물 선택도를 비교하였다. 탈알루미늄화를 진행한 경우, CO 전환율이 기존에 비해 12.2% 감소하였으나, 가솔린 영역의 탄화수소의 선택도는 59.6%로 약 20% 높게 나타났다.

Chalupka-Śpiewak 등[54]은 습식 함침법으로 제조한 Fe_xCo_y/AlBEA 촉매(x = Fe wt%, y = Co wt%)와 BEA 제올라이트를 탈알루미늄화를 통해 골격 내 알루미늄을 제거하고 그 자리에 코발트 이온을 삽입하는 2단계 후처리 합침법으로 제조한 Fe_xCo_y/SiBEA 촉매를 비교 연구하였다. TPR-H₂ 분석 결과, SiBEA 촉매에서 770~820 °C의 매우 높은 온도에서 뚜렷한 환원 피크가 관찰되었다. 이는 제올라이트 골격에 강하게 결합된 코발트 이온만이 보이는 특성으로, 코발트의 성공적인 골격 삽입을 뒷받침한다. 이후 FT 반응 결과, Fe₁₀Co₁₀SiBEA 촉매가 Fe₁₀Co₁₀AlBEA 촉매에 비해 약 14% 높은 81%의 높은 전환율과 76.8%의 액체 생성물 선택도를 나타냈다. 특히, C_{iso}/C_n 비율이 2.96으로 매우 높았으며, 이는 기존 AlBEA 촉매(2.52)에 비해 고부가가치 분지형 탄화수소 생산에 최적화되었음을 나타내었다. 또한, 촉매 비활성화의 주원인인 탄소 침적량 또한 AlBEA (31.7%)에 비해 절반 수준인 18.1%로 현저히 감소하여 안정성이 크게 향상되었다. 이는 제올라이트 골격에 치환된 코발트가 새로운 산점을 형성하여 생성물의 이성질체화 반응을 촉진하고, 동시에 금속 입자를 구조적으로 안정화시켜 탄소 침적 저항성을 높인 결과로 해석할 수 있다.

Xing 등[55]은 탈알루미늄화와 탈실리코화로 제조된 위계다공성 Y 제올라이트를 지지체로 사용한 코발트 촉매의 FT 반응 성능 연구를 진행하여, 위계다공성 구조와 산성도가 생성물 선택도에 어떠한 영향을 끼치는 지를 나타냈다. 위 연구에서는 Y 제올라이트에 각각 처리 방법을 달리한 촉매를 비교하여 CO 전환율, 탄화수소 선택도, C_{iso}/C_n 비율을 나타냈다. Y-A는 탈알루미늄화 처리만 진행한 Y 제올라이트, Y-B는 탈실리코화 처리만 진행한 Y 제올라이트, Y-ABx는 탈알루미늄화 처리 후 x시간의 탈실리코화 처리한 Y 제올라이트이며, 각 조건에 따라 생성된 메조기공 부피와 Si/Al 비율을 측정하였다. 서로 다른 처리를 거쳤음에도 모두 메조기공이 형성되었으며, 탈알루미늄화 처리 후 탈실리코화 처리시간이 증가할수록 메조기공이 더 많이 형성됨을 확인할 수 있었다. 특히, 탈알루미늄화 처리가 포함된 제올라이트들은 평균적으로 Si/Al 비율이 약

Table 5. Catalytic performance of cobalt catalysts supported ZSM-5 and mesoporous ZSM-5 for FT reaction [50].

Catalyst	Conversion (%)	C _{iso} /(C _n) ^a	Selectivity (wt%)				
			C ₁	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₈₊
Co/ZSM-5	50.5	0.52	36.0	22.4	31.2	4.8	5.7
Co/MZ-0.05	56.8	0.56	30.8	20.0	25.4	15.3	8.5
Co/MZ-0.10	65.8	0.59	16.4	11.7	27.3	34.9	9.7
Co/MZ-0.15	46.2	0.62	24.5	16.5	30.5	27.9	8.6

Reaction conditions: H₂/CO = 2, 2 MPa, GHSV = 1200 h⁻¹, 483 K, TOS = 24 h, ^aThe ratio of *iso*-paraffins to *n*-paraffins in the range C₅-C₁₈.

Table 6. Catalytic performance of the pristine and hierarchical zeolite Y supported cobalt catalysts [55].

Catalyst	Conversion (%)	$C_{iso}/(C_n)$	Selectivity (wt%)				
			CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂₊
Co/Y-P	50.2	1.40	1.1	21.9	13.6	59.2	5.3
Co/Y-A	66.2	1.97	1.5	10.8	13.9	69.4	3.4
Co/Y-B	69.7	1.47	2.9	11.9	13.6	65.2	9.3
Co/Y-AB0.25	66.3	1.46	1.9	14.7	10.7	67.6	7.0
Co/Y-AB1	75.7	1.89	3.5	11.4	10.2	67.0	11.4
Co/Y-AB4	75.9	3.06	1.8	8.4	7.7	71.8	12.1
Co/Y-AB6	66.5	1.58	2.0	14.5	12.8	65.0	7.7

Reaction conditions: H₂/CO = 2, 1.0 MPa, W_{Catalyst}/F_{Syngas} = 10 g h/mol, 733 K, catalyst 0.5 g, C_{iso}/C_n is the ratio of iso-paraffin to paraffin of C₄₊.

46% 증가했고, Y 제올라이트의 결정성을 약 41% 감소시켰다. Table 6은 각 후처리에 따라 생성된 시료들에 대한 FT 합성의 탄화수소 선택도를 나타내며, Co/Y-AB4 촉매는 CO 전환율이 75.9%, C₅-C₁₁ 탄화수소 선택도는 71.5%, C_{iso}/C_n 비율은 3.06으로, 기술된 영역 이소파라핀의 선택도가 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 탈실리콘화 처리시간이 더 긴 Co/Y-AB6 촉매가 최적의 성능을 내지 못한 것은 과도하게 긴 탈실리콘화 처리 시간으로 인한 결정성 저하가 원인으로 보고되었다.

상향식(bottom-up) 방법에는 Hard template, Soft template 방식이 있으며, 이는 하향식 방법에서의 제올라이트 결정성 상실, 예측 불가능한 산성도 변화, 불균일한 메조기공 크기의 문제를 해결하기 위해 사용된다. Hard template 방식은 금속 산화물이나 탄소물질 같은 고체 템플릿을 사용하여 고도로 정렬된 기공 구조를 형성할 수 있으며, 구조적 정밀도가 매우 높은 메조다공성 제올라이트를 제조할 수 있다. Soft template 방식은 일반적으로 유연한 유기 분자를 템플릿으로 사용한다는 차이점이 있으며, 템플릿의 유연성으로 인해 다양한 메조기공 크기와 구조를 유연하게 조절 가능하고, 템플릿을 쉽게 제거할 수 있어 Soft template 방식이 제올라이트 합성에 널리 사용되고 있다.

이를 활용한 연구 사례로 Kim 등[56]은 균일한 메조기공을 갖는 nanosponge MFI (NS-MFI) 제올라이트를 합성하여, 이를 담지체로 사용한 촉매 반응 특성과 선택도를 비교하였다. NS-MFI는 암모늄 타입의 양친매성 유기실란 계면활성제(amphiphilic organosilane surfactant)를 템플릿으로 사용한 Soft template 방식의 수열 합성법에 의해 제조되었다[57, 58]. 본 연구에서는 C₂₂₋₆₋₆ [C₂₂H₄₅-N(CH₃)₂-C₆H₁₂-N(CH₃)₂-C₆H₁₃]Br₂의 구조 유도체(structure directing agent, SDA)를 이용하여 제올라이트 합성을 진행하였다. Fig. 9에서 나타나듯이 4차 암모늄 분자가 존재하는 계면활성제를 구조 유도체로 사용하면 합성 과정 중 얇은 층상 구조가 만들어지고, 이후 추가 반응을 거쳐 다중 층 구조로 형성된다[59]. 이러한 반응을 통해, 4 nm의 균일한 메조기공과 2.5 nm 두께의 균일한 나노시트를 생성한다. 위 실험의 대조군으로 bulk MFI zeolite (B-MFI)와 γ-Al₂O₃를 지지체로 하여, 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)을 통해 10 wt%의 코발트 입자를 담지하였다. 촉매 분석 결과, NS-MFI 촉매의 미세기공과 메조기공 부피는 각각 0.04 cm³ g⁻¹, 0.51 cm³ g⁻¹로 나타났으며, 기존 B-MFI (0.12 cm³ g⁻¹, 0.06 cm³ g⁻¹)와 비교하였을 때 미세기공은 약 67% 감소하였고, 메조기공이 약 8배 정도 증가함이 보고되었다. 지지체의 종류에 따른 FT 합성의 탄화수소 분포는 Fig. 10과 같이 Co/NS-MFI가 73.8%로 기술된 영역에서 가장 높은 선택도를 보임과 동시에 C₁₂₊ 탄화수소의 생성이 크게 감소함을 알

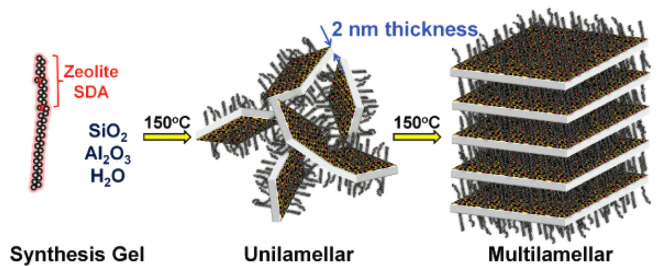


Fig. 9. Schematic representation of crystallization process of Unilamellar and Multilamellar MFI nanosheets using diquatery ammonium surfactants as the zeolite structure-generating agent [59].

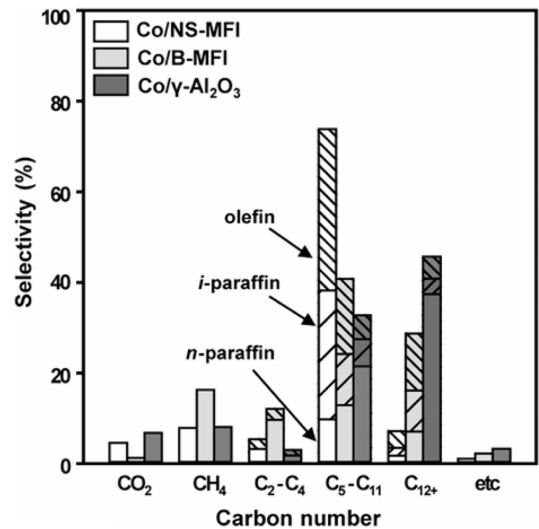


Fig. 10. Product selectivity of Co/NS-MFI, Co/B-MFI, and Co/γ-Al₂O₃ catalysts [56]. (Reaction conditions: (H₂: CO: Ar = 6:3:1 in moles) = 20 mL min⁻¹, 20 bar, 493 K, over 100 h of the FT reaction time).

수 있다. 이는 위계다공성 구조로 인해 생성물이 빠르게 확산되어 과도한 크래킹이 방지되고, 제올라이트의 브룬스테드 산점이 수소화분해를 유도하여 장쇄 탄화수소를 기술된 범위로 전환시켰음을 의미한다. 또한, 두께가 2.5 nm인 나노시트의 짧은 확산 경로 길이에 기인하여, 분지형 산물의 크래킹이 감소함에 따라 이소파라핀 영역에서 더 높은 선택도를 보였다.

3-2-2. 금속 담지량에 따른 효과

Co, Fe 및 Ru 등의 전이 금속 촉매는 FT 합성에 대해 높은 활성을

보인다[60,61]. 그 중, 특히 Co 기반 FT 합성 촉매는 높은 활성과 긴 수명을 보여 빈번히 연구되어 왔으며, 이에 대한 지지체로 기존에는 메조다공성 실리카를 활용하는 연구가 다수 보고되었다[62,63]. 그러나, 메조 기공을 도입한 제올라이트가 등장하면서, 이를 활용한 연구가 최근 활발히 보고되고 있다. 이처럼 지지체의 종류가 확장됨에 따라 최적의 금속 담지량을 찾는 연구가 진행되고 있으며, 금속 담지량은 금속의 분산도 및 안정성에 영향을 끼쳐 촉매 성능을 변화하게 한다.

Espinosa 등[64]은 3 nm의 메조기공을 가진 Nano β 제올라이트를 지지체로 사용하여 이원기능 촉매를 제조하고, 코발트 담지량 변화가 FT 반응에서의 선택성과 활성에 미치는 영향을 비교하였다. 위 연구에서는 습식 함침법을 이용하여 각각 7.5, 10, 15, 20 wt%의 코발트를 Nano β 제올라이트 지지체에 담지함으로써 C7.5ZBN, C10ZBN, C15ZBN, C20ZBN를 제조하였다. 그 결과, 15 wt%의 코발트가 담지된 C15ZBN 촉매가 30.2%의 CO 전환율 및 26.2 wt%의 C₅₊ 선택도를 보이며 가장 높은 수치를 나타내었다. C10ZBN, C15ZBN 촉매는 작은 코발트 입자 분산과 많은 금속 활성점으로 높은 전환율을 보였으나, 제올라이트의 산점이 코발트 입자에 의해

부분적으로 억제되어 Fig. 11에서 보는 것과 같이 이소파라핀 생성이 감소하는 경향을 보였다. 반면, C7.5ZBN과 C20ZBN은 큰 금속 입자 분산으로 인해 전환율은 낮지만, 제올라이트의 산점이 코발트 입자에 의해 간섭받지 않아 이성질화 반응을 촉진하는데 기여한 것으로 나타났다. 이는 코발트 금속으로 인한 1차 FT 반응과 더불어, 생성된 α -올레핀이 제올라이트 지지체의 산점에서 이성질화 및 크래킹의 2차 반응을 통해 이소파라핀 형성을 촉진한 것에서 기인한다. 이러한 결과는 Nano β 제올라이트 기반 FT 촉매가 고분산 금속과 산성 지지체와의 상호작용으로 활성과 선택성이 우수한 이원기능 촉매로 작용하며, 금속 담지량에 따라 전환율과 이소파라핀 선택도가 조절됨을 보였다.

Jimmy 등[65]은 암모늄 ZSM-5를 소성 및 탈실리콘화하여 제조한 meso-HZSM-5 지지체에 초기 습식 함침법을 이용하여 철과 코발트를 담지한 Fe-Co/meso-HZSM-5 촉매를 합성하였다. 이후, 20 bar 압력 하에 철의 함량을 10~40 wt%로 조절하여 각기 다른 온도에서의 FT 반응을 수행하여 액체 생성물의 분포 변화를 분석하였다. 그 결과, 225 °C에서는 철의 함량이 증가할수록 알케인 생성물이 높아지는 경향이 나타났고, 40Fe-60Co 촉매에서 알케인 수율이

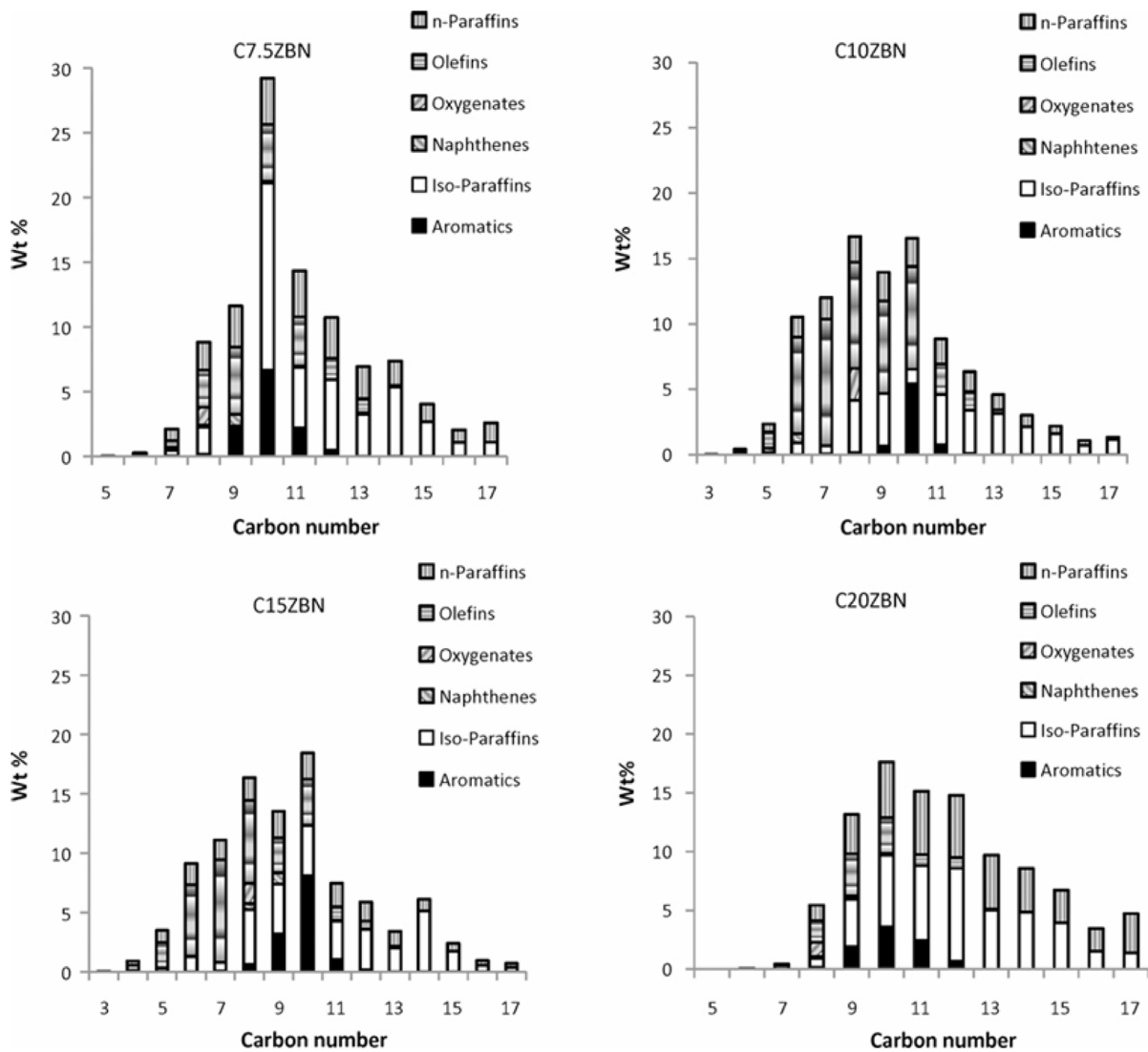


Fig. 11. Hydrocarbons distribution of the liquid product after 24 h of TOS [64].

58.9%로 가장 높게 생성되었다. 250 °C에서는 10Fe-90Co 촉매가 알케인(20.49%)과 함께 경제적 가치가 높은 알코올을 79.5%라는 높은 비율로 공동 생산하는 독특한 결과를 보였다. 이는 Fe-Co 금속의 중합 반응과 HZSM-5 지지체의 산점에 의한 크래킹 반응이 결합된 이원기능 촉매의 특성으로 설명된다. 즉, Fe-Co 표면에서 생성된 긴 사슬의 탄화수소가 HZSM-5의 메조기공 내에서 효과적으로 분해되어 최종 생성물에서는 왁스가 발견되지 않았으며, 가솔린과 같은 짧은 사슬의 유용한 탄화수소로 전환된 것으로 확인되었다.

최근 Jeong 등[66]은 메조다공성 MFI 제올라이트 나노스펀지 (nanosponge MFI zeolite, NSZ)를 합성하고, 이를 지지체로 활용하여 철 담지량에 따른 FT 반응 성능을 비교하였다. NSZ는 C₂₂₋₆₆을 구조 유도체로 이용한 seed-assisted 수열 합성법을 통해 4 nm 크기의 메조기공과 2.5 nm 두께의 MFI 골격을 갖도록 제조하였다[67]. 이후, 용융 침투법(melt infiltration)을 이용하여 10, 20, 30 wt%의 철을 NSZ 지지체에 담지하여 Fe/NSZ 촉매를 제조하였다. Fig. 12에 제시된 바와 같이, 철 함량이 증가할수록 촉매 무게당 TOF는 0.8, 1.4, 19.2 순으로 증가하였으며, 철 무게당 TOF는 7.7, 7.2, 63.9로 크게 증가하였다. 이러한 촉매 활성 차이에서 유사한 철 분산에도 불구하고 30Fe/NSZ 촉매에서 활성이 크게 높은 것은 쉽게 환원될 수 있는 Fe 종이 더 많이 포함되어 있으며, 활성 철 종이 메조기공 표면에 존재하여 촉매 무게당 TOF가 증가하였다고 보고하였다. 또한, 철 함량에 따른 촉매를 비교하기 위해 CO 전환율이 최대 15%에 도달하도록 반응을 분석한 결과, FT 반응 초기 10시간 동안 촉매 표면에서의 탄화철(iron carbide)이 형성되는 유도기(induction period)를 거치면서 CO 전환율이 점진적으로 증가함을 보였다[68]. 최대 전환율 조건에서 3개의 Fe/NSZ 촉매는 CH₄ 및 C₂-C₄ 범위의 선택도가 44-48%로 HTFT 반응에 대한 일반적인 생성물 선택도를 나타냈다고 보고하였다. 주목할 점은 γ -Al₂O₃를 지지체로 사용했을 때와 비교하여 30Fe/NSZ 촉매는 매우 긴 수명을 보였고, 이는 MFI 제올라이트 나노스펀지의 균일하고 3D로 연결된 메조기공 구조가 철 나노 입자의 안정적인 분포 환경을 제공하고 소결 현상에서의 안정성을 부여하여 촉매 수명을 오랜 기간 동안 유지할 수 있는 것으로 나타났다.

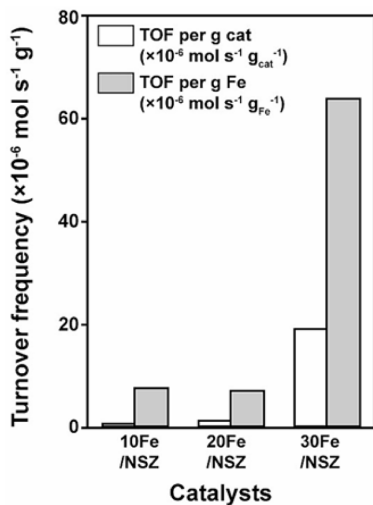


Fig. 12. Turnover frequency of the 10Fe/NSZ, 20Fe/NSZ and 30Fe/NSZ catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis reaction [66]. (Reaction conditions: H₂/CO = 2, 20 bar, GHSV = 0.5~11.3 L h⁻¹ g⁻¹, 623 K, 10 h).

3-2-3. 기공 부피에 따른 효과

앞서 언급된 바와 같이 FT 합성 촉매의 성능은 금속의 종류나 담지량 뿐만 아니라, 금속과의 상호작용, 그리고 금속 입자가 지지체 위에 어떻게 분산되어 있는지에 의해서도 크게 영향을 받는다. 이러한 금속 입자의 분산도와 안정성은 지지체 자체의 물리적인 구조나 기공 네트워크 특성과 밀접하게 관련되어 있다. 촉매 기공 시스템 내에서 메조기공의 도입은 더 넓은 기공 부피를 보유함으로써 촉매 활성화와 반응 선택도를 개선하는데 중요한 전략으로 부각되고 있다.

Sartipi 등[69]은 촉매의 조성은 동일하게 유지하면서, 지지체인 ZSM-5의 기공구조를 변화시켰을 때, FT 반응 생성물의 탄화수소 분포가 어떻게 변화하는지를 관찰하였다. 메조기공 구조를 지닌 meso-HZSM-5는 기존 HZSM-5의 결정 구조를 유지하되, 탈실리콘화 방법을 통해 제조되었다. 촉매 분석 결과, meso-HZSM-5는 1.20 cm³ g⁻¹의 기공부피를 나타내며, 이는 메조기공의 도입으로 인해 기존 H-ZSM-5 (0.26 cm³ g⁻¹)에 비해 약 3.6배 증가한 수치를 보인다. 촉매 성능 비교 결과, 20시간 FT 반응 후 CO 전환율에서 Co/SiO₂와 Co/HZSM-5 촉매는 유사한 수준을 보였지만, Co/meso-HZSM-5 촉매에서는 12% 더 높은 전환율을 나타냈다. 세 가지 촉매에 대한 FT 합성 결과 생성물 범위의 탄화수소 선택도는 Fig. 13에 나타나 있다. Co/SiO₂ 촉매는 디젤과 왁스 영역의 탄화수소 선택도가 높게 나타났으며, Co/meso-HZSM-5 촉매는 가솔린 영역에서 58%의 가장 높은 선택도를 보였다. 이는 탈실리콘화를 통해 메조기공을 증가시킨 것이 충분한 표면적을 제공하여 촉매 활성화에 유리한 작은 크기의 코발트 입자를 담지하고, 금속 분산을 향상시킴에 따라 Co/meso-HZSM-5의 활성이 Co/HZSM-5보다 높아진 것으로 보인다. 한편, 제올라이트 기반 촉매는 Co/SiO₂ 기반 촉매와 달리 ASF 분포에서 벗어난 거동을 보였으며 Fig. 14에 나타난 바와 같이, C₁₁ 영역에서의 탄화수소의 몰 분율이 급격히 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 제올라이트의 산점이 FT 합성 생성물의 수소화분해를 촉진하여 C₁₁ 인근 범위에서 장쇄 탄화수소 생성을 억제하고, C₃-C₁₁ 가솔린 범위의 탄화수소 선택도를 크게 높인 것에 기인한다. 이러한 연구 결과는 탄화수소 사슬이 길어질수록 제올라이트의 산점에

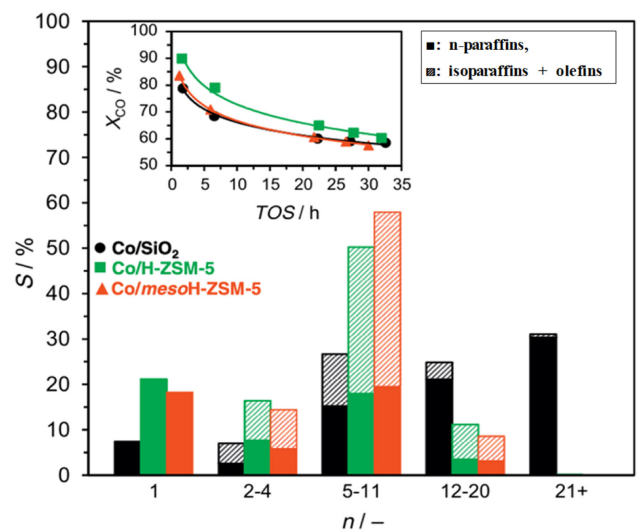


Fig. 13. Time-on-stream (TOS) evolution of CO conversion during FT synthesis [69]. (Reaction conditions: H₂/CO = 2, 15 bar, GHSV = 2.4 m³_{stp} kg⁻¹_{cat} h⁻¹, 513 K).

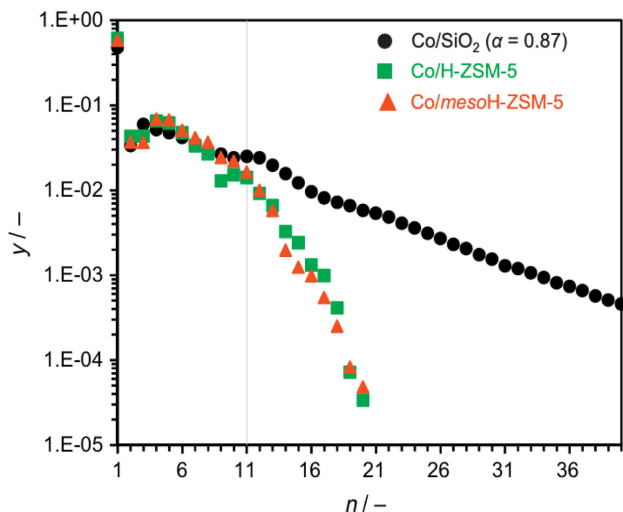


Fig. 14. Molar distribution of FT synthesis products of catalysts [69]. (after 20 h on-stream at H₂/CO = 2, 15 bar, 513 K and iso-conversion conditions: GHSV/m³_{stp} kg⁻¹_{cat} h⁻¹ = 6.0 and 2.4 for the rest of the catalysts).

더 강하게 흡착되어 분해될 가능성이 커지며, 이러한 2차 반응을 통해 최종 생성물의 사슬 길이 분포가 조절되어 원하는 가솔린 범위의 생산을 극대화할 수 있다는 사실을 뒷받침한다.

최근 Kim 등[70]은 구조 유도체로서의 C₁₈₋₆₋₁₈와 기공 확장제로서의 1,3,5-trimethylbenzene (TMB)를 이용하여 각각 다른 기공 크기 (4, 6, 10, 12 nm)의 beta 제올라이트 나노스핀지(beta-NP)를 합성하였다[45]. 이후, 형성된 기공 크기에 따른 메조기공 부피의 변화를 관찰하였으며 기존 벌크 beta 제올라이트와 비교하였다. 그 결과, 평균 10 nm 크기의 메조기공을 갖는 beta-NP-10에서 1.04 cm³ g⁻¹의 넓은 메조기공 부피가 최적으로 형성되었으며, 기존 벌크 beta 제올라이트(0.04 cm³ g⁻¹)에 비해 상당히 높은 수치를 나타냈다. FT 반응 결과, beta-NP-10에서 약 55%의 CO 전환율과 60.1%의 높은 가솔린 영역의 선택도를 나타냈다. 뿐만 아니라, C_{iso}/C_n 비율은 2.5로 가장 높은 분지형 탄화수소의 생산에 최적임을 확인하였다. 이는 TMB 첨가에 의한 beta 제올라이트 나노스핀지의 메조기공과 기공부피 확장의 결과로, 균일한 코발트 입자의 분산에 기인하여 높은 CO 전환율과 가솔린 영역의 탄화수소에 대한 향상된 선택도를 제공하

였다.

이처럼, FT 합성에서 가솔린 및 디젤 영역의 액체 연료 선택도를 높이기 위한 담지체로서 메조 및 위계다공성 제올라이트의 도입 과정을 살펴보고, 메조 기공의 도입을 통해 미세다공성 제올라이트의 확산 제한이라는 한계를 돌파할 수 있었다. 나아가, 메조다공성 제올라이트의 제조방법 및 금속 담지량, 기공 부피 등의 조건들을 변화시켜 액체 연료 선택도를 높이기 위한 다양한 연구들이 진행되었음을 살펴보고, 이에 대한 결과를 Table 7과 같이 나타내었다.

4. 결 론

본 총설에서는 합성가스로부터 특정 탄소 수 범위의 탄화수소 및 분지형 선택도를 향상시키기 위한 제올라이트 기반 FT 촉매의 연구 사례에 대해 분석하였다. 제올라이트는 FT 반응에서 주로 선형의 탄화수소를 수소화분해하여 분지형 탄화수소로 전환시키는 데 중요한 역할을 한다. 특히, 단순 물리적 혼합이나 코어-셸 형성 방법 등에 비해, 금속 촉매의 담지체로서 미세다공성 제올라이트를 활용할 경우, 제올라이트의 산점 간의 거리를 효과적으로 좁혀 가솔린 영역의 탄화수소 선택도를 더 올릴 수 있었다. 하지만, 기공 내 느린 확산이 빠른 촉매 비활성화나 과분해반응을 통한 짧은 탄화수소 선택도 증가 등의 문제를 야기했다. 이를 해결하고자 탈알루미늄화, 탈실리콘화 및 계면활성제 합성 등으로 제올라이트의 구조적 변형을 통해 메조 및 위계다공성 제올라이트를 제조하였다. 나아가, 이러한 제올라이트의 기공 구조와 부피 및 두께를 조절하는 연구들이 활발히 진행되었으며 이를 이용한 FT 반응에서는 가솔린 영역의 탄화수소 선택도를 증가시켰을 뿐만 아니라 촉매의 안정성 또한 우수하게 유지되었다.

이처럼 대체 연료 생산 및 특정 영역의 탄화수소 선택도 향상을 위한 제올라이트 기반 FT 반응은 지속적으로 연구되고 있다. 그러나, 현재의 촉매 시스템 또한 물질 전달 한계, 선택도 조절의 어려움, 장기 안정성 문제 등을 더욱 개선할 수 있다는 도전과제가 있다. 이를 위해, 특정 생성물을 정밀하게 제어하기 위한 제올라이트의 구조적 설계와 이를 변형한 제올라이트의 합성 및 비용적 효율성을 고려해야 한다. 또한, 지속 가능성의 관점에서 촉매의 성능 및 안정성 강화를 위해 코크 형성이나 금속 소결과 같은 비활성화 요인을 극복하고, 더욱 친환경적인 공정에서 작동할 수 있도록 촉매를 설

Table 7. Summary of reaction conditions and performance for mesoporous zeolite as supported-catalysts in FT synthesis

Preparation method	Catalysts	Reaction conditions	CO Conv. (%)	Hydrocarbon Selectivity (%)			Ref.
				CH ₄	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂₊	
Desilication	Co/MZ-0.10	H ₂ /CO = 2, 2.0 MPa, GHSV = 1200 h ⁻¹ , 483 K	65.8	30.8	27.3	34.9	[50]
Desilication	meso-H-ZSM-5-40	H ₂ /CO = 2, 2.0 MPa, GHSV = 10 L h ⁻¹ g ⁻¹ , 503 K	57.5	9.4	70.7	27.5	[52]
Dealumination	SFeDZ9	H ₂ /CO = 2.0, 19 bar, GHSV = 750 h ⁻¹ , 538 K	19.3	16.0	59.6	2.2	[53]
Desilication + Dealumination	Co/mesoY	H ₂ /CO = 2, 1.0 MPa, W/F = 10 g h/mol, 533 K	75.9	8.4	71.8	12.1	[55]
Soft templating	Co/NS-MFI	H ₂ /CO = 2, 20 bar, GHSV = 2.4 L h ⁻¹ g ⁻¹ , 493 K	82.0	7.9	73.8	1.1	[56]
Desilication	Co/mesoHZSM-5	H ₂ /CO = 2.0, 15 bar, GHSV = 2.4 m ³ _{stp} h ⁻¹ kg ⁻¹ _{cat} , 513 K	75.0	16.0	55.0	10.0	[69]
Soft templating	Co/beta-NP	H ₂ /CO = 2, 20 bar, GHSV = 2.4 L h ⁻¹ g ⁻¹ , 493 K	55.0	14.4	60.1	13.6	[70]

계하는 등의 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감 사

이 논문(저서)은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. Eyberg, V., Dieterich, V., Bastek, S., Dossow, M., Spliethoff, H. and Fendt, S., “Techno-economic Assessment and Comparison of Fischer-Tropsch and Methanol-to-Jet Processes to Produce Sustainable Aviation Fuel via Power-to-Liquid,” *Energy Convers. Manage.*, **315**, 118728(2024).
2. Höök, M., Fantazzini, D., Angelantoni, A. and Snowden, S., “Hydrocarbon Liquefaction: Viability as a Peak Oil Mitigation Strategy,” *Philos. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, **372**, 20120319(2014).
3. Gruber, H., Gross, P., Rauch, R., Reichhold, A., Zweiler, R., Aichernig, C., Müller, S., Ataimisch, N. and Hofbauer, H., “Fischer-Tropsch Products From Biomass-derived Syngas and Renewable Hydrogen,” *Biomass Convers. Biorefinery*, **11**(6), 2281-2292(2021).
4. Jung, W. H., Rhim, G. B., Kim, K. Y., Kim, Y. E., Youn, M. H. and Chun, D. H., “Sustainable Naphtha Production Strategies Based on Combined Reforming Integrated with Fischer-Tropsch Synthesis: Decarbonization and Economic Analysis,” *Energy Convers. Manage.*, **342**, 120099(2025).
5. Hamid Mahmoudi, M. M., Omid Doustdar, Hessam Jahangiri, Athanasios Tsolakis, Sai Gu, Mirosław LechWyszynski, “A Review of Fischer Tropsch Synthesis Process, Mechanism, Surface Chemistry and Catalyst Formulation,” *Biofuels Engineering*, **2**(1), 11-31 (2017).
6. Martín, M. and Grossmann, I. E., “Process Optimization of FT-Diesel Production from Lignocellulosic Switchgrass,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**(23), 13485-13499(2011).
7. Zhang, Q. H., Kang, J. C. and Wang, Y., “Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity,” *ChemCatChem*, **2**(9), 1030-1058(2010).
8. Zhang, Q. H., Deng, W. P. and Wang, Y., “Recent advances in Understanding the Key Catalyst Factors for Fischer-Tropsch Synthesis,” *J. Energy Chem.*, **22**(1), 27-38(2013).
9. Van der Laan, G. P. and Beenackers, A. A. C. M., “Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review,” *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **41**(3-4), 255-318(1999).
10. Zhou, W., Cheng, K., Kang, J. C., Zhou, C., Subramanian, V., Zhang, Q. H. and Wang, Y., “New Horizon in C1 Chemistry: Breaking the Selectivity Limitation in Transformation of Syngas and Hydrogenation of CO Into Hydrocarbon Chemicals and Fuels,” *Chem. Soc. Rev.*, **48**(12), 3193-3228(2019).
11. Kim, J. H., Rhim, G. B., Choi, N., Youn, M. H., Chun, D. H. and Heo, S., “A Hybrid Modeling Framework for Efficient Development of Fischer-Tropsch Kinetic Models,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **118**, 318-329(2023).
12. Mohanty, P., Pant, K. K., Naik, S. N., Parikh, J., Hornung, A. and Sahu, J. N., “Synthesis of Green Fuels From Biogenic Waste Through Thermochemical Route - The Role of Heterogeneous Catalyst: A Review,” *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **38**, 131-153(2014).
13. Deviana, D., Rhim, G. B., Kim, Y. E., Lee, H. S., Lee, G. W., Youn, M. H., Kim, K. Y., Koo, K. Y., Park, J. and Chun, D. H., “Unraveling Acidity-selectivity Relationship in the Bifunctional Process of Fischer-Tropsch Synthesis and Catalytic Cracking,” *Chem. Eng. J.*, **455**, 140646(2023).
14. Lee, G. W., Kim, K. Y., Rhim, G. B., Lee, H. S., Ro, Y. H., Lim, B. Y., Youn, M. H., Lee, K. Y. and Chun, D. H., “Effect of Zn Promoter on Precipitated Iron Catalyst for Linear Alpha Olefin Production via High-temperature Fischer-Tropsch Synthesis: Modulating Carbon Chemical Potential,” *Fuel*, **391**, 134748(2025).
15. Beaumont, S. K., “Recent Developments in the Application of Nanomaterials to Understanding Molecular Level Processes in Cobalt Catalysed Fischer-Tropsch Synthesis,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**(11), 5034-5043(2014).
16. Fornasari, G., Latorretta, T. M. G., Vaccari, A., Bednarova, S., Jiru, P. and Tvaruzkova, Z., “Fischer-Tropsch Synthesis on Zeolite Supported Cobalt Catalysts,” *Natural Gas Conversion*, **61**, 333-339(1991).
17. Wan, H. J., Wu, B. S., Zhang, C. H., Xiang, H. W. and Li, Y. W., “Promotional Effects of Cu and K on Precipitated Iron-based Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis,” *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **283**(1-2), 33-42(2008).
18. Gholami, Z., Gholami, F., Tisler, Z., Hubacek, J., Tomas, M., Baciak, M. and Vakili, M., “Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review,” *Catalysts*, **12**(2), 174(2022).
19. Buthelezi, A. S., Tucker, C. L., Heeres, H. J., Shoji, M. L., Bovenkamp, H. H. V. and Ntola, P., “Fischer-tropsch Synthesis Using Promoted, Unsupported, Supported, Bimetallic and Spray-dried Iron Catalysts: A Review,” *Results Chem.*, **9**, 101623(2024).
20. Keyvanloo, K., Mardkhe, M. K., Alam, T. M., Bartholomew, C. H., Woodfield, B. F. and Hecker, W. C., “Supported Iron Fischer-Tropsch Catalyst: Superior Activity and Stability Using a Thermally Stable Silica-Doped Alumina Support,” *ACS Catal.*, **4**(4), 1071-1077(2014).
21. Choi, Y., Sim, G. D., Jung, U. H., Park, Y., Youn, M. H., Chun, D. H., Rhim, G. B., Kim, K. Y. and Koo, K. Y., “Copper Catalysts for CO₂ Hydrogenation to CO Through Reverse Water-gas Shift Reaction for e-fuel Production: Fundamentals, Recent Advances, and Prospects,” *Chem. Eng. J.*, **492**, 152283(2024).
22. Yang, F., Zhao, H. F., Wang, W., Wang, L., Zhang, L., Liu, T. H., Sheng, J., Zhu, S., He, D. S., Lin, L. L., He, J. Q., Wang, R. M. and Li, Y., “Atomic Origins of the Strong Metal-support Interaction in Silica Supported Catalysts,” *Chem. Sci.*, **12**(38), 12651-12660 (2021).
23. Scherzer, J. and Fort, D., “Zeolite-Supported Metal-Catalysts for Fischer-Tropsch Reactions. I. A New Preparation Method,” *J. Catal.*, **71**(1), 111-118(1981).
24. Kim, Y. E., Jung, U. H., Song, D. H., Im, H. B., Lee, T. H., Chun, D. H., Youn, M. H., Lee, K. B. and Koo, K. Y., “Dual-bed Catalytic System Comprising Al₂O₃ and Ba/Al₂O₃ with Enhanced 1-octene Productivity in 1-octanol Dehydration for Linear α -olefin Production,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **119**, 376-385(2023).
25. Plana-Pallejà, J., Abelló, S., Berrueto, C. and Montané, D., “Effect of Zeolite Acidity and Mesoporosity on the Activity of Fischer-Tropsch Fe/ZSM-5 Bifunctional Catalysts,” *Appl. Catal. A-Gen.*, **515**, 126-135(2016).
26. Jung, W. H., Rhim, G. B., Kim, K. Y., Youn, M. H., Chun, D. H.

- and Lee, J., "Comprehensive Analysis of Syngas-derived Fischer-Tropsch Synthesis Using Iron-based Catalysts with Varied Acidities," *Chem. Eng. J.*, **484**, 149408(2024).
27. Li, X. H., Asami, K., Luo, M. F., Michiki, K., Tsubaki, N. and Fujimoto, K., "Direct Synthesis of Middle Paraffins From Synthesis Gas," *Catal. Today*, **84**(1-2), 59-65(2003).
28. Tsubaki, N., Yoneyama, Y., Michiki, K. and Fujimoto, K., "Three-component Hybrid Catalyst for Direct Synthesis of Isoparaffin via Modified Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Commun.*, **4**(3), 108-111(2003).
29. Fujimoto, K., "Catalyst Design Based on Spillover Theory," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **77**, 9-16(1993).
30. Yoneyama, Y., He, J. J., Morii, Y., Azuma, S. and Tsubaki, N., "Direct Synthesis of Isoparaffin by Modified Fischer-Tropsch Synthesis Using Hybrid Catalyst of Iron Catalyst and Zeolite," *Catal. Today*, **104**(1), 37-40(2005).
31. Martínez, A., Rollán, J., Arribas, M. A., Cerqueira, H. S., Costa, 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).
32. Zhang, Y. L. and Lin, X. Z., "Hierarchical Porous ZSM-5-promoted FeSiMn Catalyst for Gasoline Selectivity Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Acid Sites," *New J. Chem.*, **47**(14), 6943-6950(2023).
33. Li, X. G., Liu, C., Sun, J., Xian, H., Tan, Y. S., Jiang, Z., Taguchi, A., Inoue, M., Yoneyama, Y., Abe, T. and Tsubaki, N., "Tuning Interactions Between Zeolite and Supported Metal by Physical-sputtering to Achieve Higher Catalytic Performances," *Sci. Rep.*, **3**, 2813(2013).
34. Li, X. G., He, J. J., Meng, M., Yoneyama, Y. and Tsubaki, N., "One-step Synthesis of H-β Zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst with High Spatial Selectivity," *J. Catal.*, **265**(1), 26-34(2009).
35. Huang, X., Hou, B., Wang, J. G., Li, D. B., Jia, L. T., Chen, J. G. and Sun, Y. H., "CoZr/H-ZSM-5 Hybrid Catalysts for Synthesis of Gasoline-range Isoparaffins From Syngas," *Appl. Catal. A-Gen.*, **408**(1-2), 38-46(2011).
36. Qi, H. C., Xing, C., Huang, W. G., Li, M. Q., Jiang, Y. J., Sun, X., Liu, H. Y., Lu, P., Chen, J. A. and Chen, S. Y., "Design of a Hierarchical Co@ZSM-5/SiC Capsule Catalyst for Direct Conversion of Syngas to Middle Olefin," *Microporous Mesoporous Mater.*, **343**, 112134(2022).
37. Bouchy, C., Hastoy, G., Guillon, E. and Martens, J. A., "Fischer-Tropsch Waxes Upgrading Hydrocracking and Selective Hydroisomerization," *Oil Gas Sci. Technol.*, **64**(1), 91-112(2009).
38. Li, X., Chen, Y., Liu, S. Z., Zhao, N., Jiang, X. N., Su, M. and Li, Z. H., "Enhanced Gasoline Selectivity Through Fischer-Tropsch Synthesis on a Bifunctional Catalyst: Effects of Active Sites Proximity and Reaction Temperature," *Chem. Eng. J.*, **416**, 129180(2021).
39. Zhang, Q., Cheng, K., Kang, J., Deng, W. and Wang, Y., "Fischer-Tropsch Catalysts for the Production of Hydrocarbon Fuels with High Selectivity," *ChemSusChem*, **7**(5), 1251-1264(2014).
40. Sineva, L. V., Gorokhova, E. O., Gryaznov, K. O., Ermolaev, I. S. and Mordkovich, V. Z., "Zeolites as a Tool for Intensification of Mass Transfer on the Surface of a Cobalt Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst," *Catal. Today*, **378**, 140-148(2021).
41. Pan, X. L., Jiao, F., Miao, D. Y. and Bao, X. H., "Oxide-Zeolite-Based Composite Catalyst Concept That Enables Syngas Chemistry beyond Fischer-Tropsch Synthesis," *Chem. Rev.*, **121**(11), 6588-6609(2021).
42. Kang, S. H., Ryu, J. H., Kim, J. H., 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).
43. Yao, M., Yao, N., Liu, B., Li, S., Xu, L. J. and Li, X. N., "Effect of SiO₂/Al₂O₃ Ratio on the Activities of CoRu/ZSM-5 Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, **5**(5), 2821-2828(2015).
44. Carvalho, A., Marinova, M., Batalha, N., Marcilio, N. R., Khodakov, A. Y. and Ordonsky, V. V., "Design of Nanocomposites with Cobalt Encapsulated in the Zeolite Micropores for Selective Synthesis of Isoparaffins in Fischer-Tropsch Reaction," *Catal. Sci. Technol.*, **7**(21), 5019-5027(2017).
45. Jo, C., Jung, J. and Ryoo, R., "Mesopore Expansion of Surfactant-directed Nanomorphic Zeolites with Trimethylbenzene," *Microporous Mesoporous Mater.*, **194**, 83-89(2014).
46. Lee, D. W., Jin, M. H., Park, J. H., Lee, Y. J., Choi, Y. C., Kim, Y. E., Koo, K. Y., Park, J. C., Youn, M. H. and Chun, D. H., "Production of Linear Alpha Olefin 1-octene Through 1-octanol Dehydration in Packed-bed Membrane Reactors with Large Mesoporous Membranes (PMRL) for Remarkable Improvement in 1-octanol Conversion and 1-octene Yield," *Fuel*, **333**, 126367(2023).
47. Hartmann, M., "Hierarchical Zeolites: A Proven Strategy to Combine Shape Selectivity with Efficient Mass Transport," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **43**(44), 5880-5882(2004).
48. Pérez-Ramírez, J., Christensen, C. H., Egeblad, K., Christensen, C. H. and Groen, J. C., "Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design," *Chem. Soc. Rev.*, **37**(11), 2530-2542(2008).
49. Lopez-Orozco, S., Inayat, A., Schwab, A., Selvam, T. and Schwioger, W., "Zeolitic Materials with Hierarchical Porous Structures," *Adv. Mater.*, **23**(22-23), 2602-2615(2011).
50. Wang, Y. L., Li, X. L., Ma, H., Zhang, H., Jiang, Y., Wang, H., Li, Z. and Wu, J. H., "Effect of the Desilication of H-ZSM-5 by Alkali Treatment on the Catalytic Performance in Fischer-Tropsch Synthesis," *React. Kinet. Mech. Catal.*, **120**(2), 775-790(2017).
51. Ke Zhang, M. L. O., "Innovations in Hierarchical Zeolite Synthesis," *Catal. Today*, **264**, 3-15(2016).
52. Jeong, S., Lim, J. J., Yoo, J., Yun, Y. S., Park, S. J., Lee, J. W., Kim, K., Chae, H. S., Lee, Y. J. and Han, S. J., "Comprehensive Study of Cobalt-based Hybrid Catalysts for Selective Liquid Fuel Production via Fischer-Tropsch Synthesis," *Fuel*, **404**, 136159(2026).
53. Baranak, M., Gürünlü, B., Sarioglan, A., Ataç, Ö. and Atakül, H., "Low Acidity ZSM-5 Supported Iron Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Today*, **207**, 57-64(2013).
54. Chalupka-Spiewak, K. A., Gurgul, J., Grams, J., Mierczynski, P., Maniukiewicz, W., Szykowska-Jóźwik, M. I., Latka, K., Rynkowski, J. and Dzwigaj, S., "The Catalytic Activity of Bimetallic FeCoBEA Zeolite Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis - The Role of Cobalt in Framework Position of Dealuminated SiBEA Zeolite," *Appl. Catal. O-Open*, **192**, 206935(2024).
55. Xing, C., Yang, G. H., Wu, M. B., Yang, R. Q., Tan, L., Zhu, P. F., Wei, Q. H., Li, J., Mao, J. W., Yoneyama, Y. and Tsubaki, N., "Hierarchical Zeolite Y Supported Cobalt Bifunctional Catalyst

- for Facilely Tuning the Product Distribution of Fischer-Tropsch Synthesis," *Fuel*, **148**, 48-57(2015).
56. Kim, J. C., Lee, S., Cho, K., Na, K., Lee, C. and Ryoo, R., "Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge Supporting Cobalt Nanoparticles as a Fischer-Tropsch Catalyst with High Yield of Branched Hydrocarbons in the Gasoline Range," *ACS Catal.*, **4**(11), 3919-3927(2014).
 57. Choi, M., Cho, H. S., Srivastava, R., Venkatesan, C., Choi, D. H. and Ryoo, R., "Amphiphilic Organosilane-directed Synthesis of Crystalline Zeolite with Tunable Mesoporosity," *Nat. Mater.*, **5**(9), 718-723(2006).
 58. Choi, M., Na, K., Kim, J., Sakamoto, Y., Terasaki, O. and Ryoo, R., "Stable Single-unit-cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long-lived Catalysts," *Nature*, **461**(7261), 246-249(2009).
 59. Na, K., Park, W., Seo, Y. and Ryoo, R., "Disordered Assembly of MFI Zeolite Nanosheets with a Large Volume of Intersheet Mesopores," *Chem. Mater.*, **23**(5), 1273-1279(2011).
 60. Vannice, M. A., "Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂-CO Mixtures over Group VIII Metals: V. Catalytic Behavior of Silica-Supported Metals," *J. Catal.*, **50**(2), 228-236(1977).
 61. Kim, K. J., Kim, K. Y., Rhim, G. B., Youn, M. H., Lee, Y. L., Chun, D. H. and Roh, H. S., "Nano-catalysts for Gas to Liquids: A Concise Review," *Chem. Eng. J.*, **468**, 143632(2023).
 62. Yin, D. H., Li, W. H., Yang, W. S., Xiang, H. W., Sun, Y. H., Zhong, B. and Peng, S. Y., "Mesoporous HMS Molecular Sieves Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis," *Microporous Mesoporous Mater.*, **47**(1), 15-24(2001).
 63. Panpranot, J., Goodwin, J. G. and Sayari, A., "Synthesis and Characteristics of MCM-41 Supported CoRu Catalysts," *Catal. Today*, **77**(3), 269-284(2002).
 64. Espinosa, G., Domínguez, J. M., Morales-Pacheco, P., Tobon, A., Aguilar, M. and Benítez, J., "Catalytic Behavior of Co/(Nano β -Zeolite) Bifunctional Catalysts for Fischer-Tropsch Reactions," *Catal. Today*, **166**(1), 47-52(2011).
 65. J. Jimmy, E., Rastini, K. and Santoso, A., "Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Temperature and Iron-cobalt Ratio in Fe-Co/meso-HZSM-5 Catalyst on Liquid Product Distribution," *Eureka: PE*, **2**, 13-20(2024).
 66. Jeong, W., Kim, J., Cho, K. and Kim, J. C., "Fischer-Tropsch Synthesis Performance of Iron Nanocatalyst Confined in Mesopores of MFI Zeolite Nanosponge," *Fuel*, **381**, 133673(2025).
 67. Kim, J. C., Ryoo, R., Opanasenko, M. V., Shamzhy, M. V. and Cejka, J., "Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge as a High-Performance Catalyst in the Pechmann Condensation Reaction," *ACS Catal.*, **5**(4), 2596-2604(2015).
 68. de Smit, E. and Weckhuysen, B. M., "The Renaissance of Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis: on the Multifaceted Catalyst Deactivation Behaviour," *Chem. Soc. Rev.*, **37**(12), 2758-2781(2008).
 69. Sartipi, S., Parashar, K., Valero-Romero, M. J., Santos, V. P., van der Linden, B., Makkee, M., Kapteijn, F. and Gascon, J., "Hierarchical H-ZSM-5-supported Cobalt for the Direct Synthesis of Gasoline-range Hydrocarbons from Syngas: Advantages, Limitations, and Mechanistic Insight," *J. Catal.*, **305**, 179-190(2013).
 70. Kim, J., Jeong, J., Cho, K., Jeong, W., Park, Y., Cho, K. and Kim, J. C., "Zeolite Beta Nanosponge Supporting Uniform Sized Cobalt Nanoparticles, Exhibiting High Yield of Branched Hydrocarbons in Gasoline Range in Fischer-Tropsch Synthesis," *Fuel*, **396**, 135279(2025).

Authors

Junsang Lee: Undergraduate student, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea; 20201381@edu.hanbat.ac.kr

Juhyun Jeong: Graduate student, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea; 30251196@edu.hanbat.ac.kr

Subin Son: Undergraduate student, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea; 20221688@edu.hanbat.ac.kr

Seunghan Kim: Undergraduate student, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea; 20201963@edu.hanbat.ac.kr

Jinwoo Kim: Undergraduate student, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea; 20202012@edu.hanbat.ac.kr

Jaehwan Lee: Graduate student, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, 100, Republic of Korea; qweasdzc427@inha.edu

Kanghee Cho: Assistant professor, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, 100, Republic of Korea; chokanghee@inha.ac.kr

Jeong-Chul Kim: Assistant professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Republic of Korea; jeongchul@hanbat.ac.kr