

합성액화연료 생산 기술: Fischer-Tropsch 합성용 촉매

박조용[†]

[†]한국석유관리원 석유기술연구소

(2013년 12월 10일 접수; 2013년 12월 30일 수정; 2013년 12월 30일 채택)

Synfuel Production Technology : Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis

Jo-Yong Park[†]

[†]*Research Institute of Petroleum Technology, Korea Petroleum Quality & Distribution Authority,
Chungcheongbuk-do, 363-883, Korea*

(Received December 10, 2013 ; Revised December 30, 2013 ; Accepted December 30, 2013)

요약 : 피셔-트롭쉬 합성 반응은 촉매 표면에서 합성가스 (CO+H₂)를 탄화수소로 전환하는 반응이다. 코발트 또는 철계 촉매는 친환경적인 디젤 연료를 생산할 수 있고 합성가스의 전환율이 높은 촉매로 알려져 있다. 피셔-트롭쉬 반응에 사용되는 촉매의 활성은 촉매 표면에서의 활성점에 의존적이다. 활성점은 활성 물질의 크기, 담지량, 환원율, 지지체와 활성물질의 상호작용에 의해 결정된다. FT 촉매 제조 방법으로 활성물질의 크기를 조절하는 등의 새로운 방법들이 시도되고 있다. 여기에서는 촉매의 제조 방법과 환원 특성을 비롯한 촉매의 형태와 반응 조건을 포함한 반응기 형태에 대해 알아보겠다.

주제어 : 피셔-트롭쉬 합성, 촉매, 촉매 활성, 활성물질

Abstract : Fischer-Tropsch synthesis (FTS) converts synthesis gas (CO and H₂) into longer chain hydrocarbons by a surface polymerization reaction. Cobalt- or iron-based catalysts normally show excellent activity for syngas conversion to petroleum products leading to super clean diesel fuels. The catalytic activities of the catalysts in FTS depend on the number of active sites on the surface. The number of active site was determined by the active metal particle size, loading amount, reduction degree and support-active metal interaction. The investigation adopts new methodology in preparing FT catalyst, which contains the controlled synthesis of active metal. The main focus of this paper is to give an overview of the types of catalysts, also including their preparation and reduction; the types of FT reactors; and also including the reaction conditions.

Keywords : Fischer-Tropsch synthesis, catalyst, catalytic activity, active metal

[†]Corresponding author
(E-mail: joypark@kpetro.or.kr)

1. 서론

기존의 화석연료는 에너지 효율이 높아 급격한 산업화가 진행되면서 수요가 증가하여 지금의 화석연료는 점점 부족해지고 있다. 또한 화석연료에서 나오는 온실가스로 인해 지구온난화가 급속히 가속되고 있어 이를 막기 위해 화석연료가 아닌 친환경적인 대체에너지를 개발할 필요성이 대두되었다. 그 중에서 수송용 연료에 대한 대체에너지로는 휘발유를 대체할 수 있는 바이오에탄올, DME (dimethylether) 등이 있고 경유를 대체할 수 있는 연료로는 바이오디젤, HBD (hydro-treated biodiesel) 등이 있다. 특히 합성액화연료는 휘발유 성상에서 디젤 성상까지 다양하게 합성이 가능하고 친환경적인 연료로 알려져 있어 석유대체연료로 많은 관심을 갖고 있다. 현재 화석연료를 대신하여 사용가능하고 상업화에 근접한 기술로는 GTL 기술을 이용한 합성유를 제조하는 방법이 있다.

합성액화연료 제조를 위한 GTL (gas to liquid) 기술은 천연가스로부터 개질 반응을 통해 합성 가스 ($\text{CO} + \text{H}_2$)를 만들고, 이를 촉매 하에서 액체 연료로 제조하는 기술을 말한다 [1, 2]. GTL 공정은 크게 3개의 단위 공정으로 나눌 수

있고, 각 단위 공정은 천연가스의 주성분인 메탄의 개질 반응을 거쳐 합성 가스를 제조하는 단계, 합성가스로부터 FT (Fischer-Tropsch) 합성 반응을 통하여 액체 합성유를 제조하는 단계, 합성유를 원하는 생성물로 개질하는 단계로 이루어진다 (Fig. 1). 합성가스를 철이나 코발트 촉매를 이용하여 연쇄성장반응 (chain growth reaction)을 통해 선형 파라핀계 탄화수소로 변환시켜 주는 공정인 GTL 기술은 FT 합성 반응이 핵심이 된다. FT 합성 반응은 주로 선형 파라핀계 탄화수소가 형성되지만 부반응으로 이중결합 형태인 알파-올레핀이나 알코올도 부산물로 만들어진다. 또한 바람직하지 않은 부반응으로 합성가스를 메탄으로 되돌리는 메탄화 반응과 촉매의 활성을 저하시키는 탄소 침적 반응이 일어날 수 있다.

FT 촉매를 이루는 구성요소는 활성 물질, 조촉매, 지지체로 분류한다. 대부분의 촉매는 소량의 활성 물질을 고도로 분산시키고 촉매의 안정성을 증진시키기 위해 지지체에 활성 물질을 담지하여 제조하거나 균일한 용액에 침전제를 가하여 얻은 침전물을 활성화하여 촉매를 제조한다. 코발트계 촉매는 활성 물질을 지지체에 담지하는 함침법으로 제조하고, 철계 촉매는 활성 물질, 지지체 등을 침전제로 침전하여 제조하는 공침법을 주로

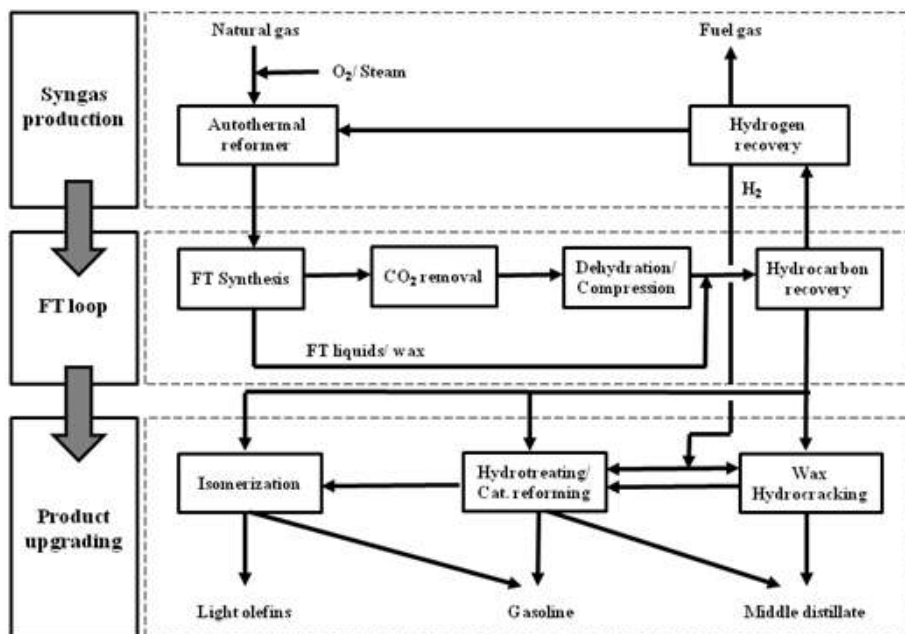


Fig. 1. Integrated GTL process.

사용한다. FT 합성 반응 촉매는 철과 코발트계열이 주로 사용되고 있으며 니켈, 루테튬 등도 반응성이 있는 것으로 알려져 있다. 철과 코발트계열의 촉매는 환원성, 활성, 선택도 향상 및 열적 안정성 증가 등의 목적을 위해 추가로 여러 조촉매를 첨가하여 제조하고 있다. 주로 사용되는 조촉매는 루테튬 (Ru), 로듐 (Rh), 백금 (Pt) 계열의 귀금속과 칼륨 (K), 아연 (Zn), 란타늄 (La), 마그네슘 (Mg) 등의 다양한 금속산화물들이 사용되고 있다 [3].

최근의 촉매 기술은 나노기술 [4, 5]을 통해 기존의 촉매 기술 보다 선택적으로 고효성을 나타내고 있으나 촉매로 사용되는 나노 입자를 균일하게 제조하거나 입자 크기를 제어하여 나타나는 촉매의 활성이나 선택도를 조절하는 연구는 거의 없었다. 특히 GTL 기술에 이용되는 FT 합성 반응은 산화금속이 아닌 환원된 상태의 금속 촉매에서 일어나기 때문에 기존의 촉매 제조법으로는 지지체와 활성 물질과의 상호작용에 의해 비활성화되는 현상을 제어하기 어렵고, 이들 부분은 쉽게 환원되지 않기 때문에 촉매의 활성에 기여하지 못하게 되는 문제점이 있다.

또한, 일반적으로 합성가스로부터 액체탄화수소를 제조하기 위한 FT 합성 반응에서 전환율과 생성물의 선택도는 활성 물질의 입자 크기에 크게 의존한다고 알려져 있다 [6]. 일반적으로 알려진 활성 물질의 입자 크기는 6 - 8 nm 정도에서 활성이 가장 우수하며 입자 크기가 그보다 작을 경우에는 전환율과 고비점 탄화수소의 선택도가 감소하고 메탄의 선택도가 증가한다. 반면에 그보다 클 경우에는 전체적인 촉매 활성이 떨어지고 고비점 탄화수소의 선택도가 증가한다. 따라서 FT 합성 반응은 활성 물질의 입자를 최적의 크기로 균일하게 제조하고 지지체와의 상호작용을 최소화해야만 높은 활성을 갖게 된다.

본 논문에서는 합성액화연료 제조를 위한 FT 합성 반응에 사용되는 촉매의 최근 동향과 FT 합성 촉매에 나노 기술을 도입함으로써 촉매의 효율성 향상과 마이크로 반응기 형태로의 기술 개발이 진행되고 있으며, 아울러 기본적인 FT 합성 촉매 특성에 대해 알아보겠다.

2. 구조민감성 촉매와 FT 합성 반응

일반적으로 촉매의 반응성에 가장 크게 기여하

는 요소는 촉매의 입자이다. 즉, 촉매 입자에 따라서 전환율이 증가, 감소하거나 또는 전혀 관련이 없을 수 있다. 촉매의 입자 크기가 2 - 20 nm 사이를 갖는다면 반응 특성을 세 가지로 구분하여 나타낸다. Fig. 2의 (2)는 구조민감성 촉매라고 불리고 입자의 크기가 작아질수록 반응성은 급격하게 감소한다. 또는 (3)의 경우처럼 입자의 크기가 감소함에 따라 반응성이 증가하는 특성을 나타내기도 한다. Fig. 2에서 (1)의 반응은 입자의 크기에 비의존적으로 입자의 크기에 따른 반응성의 변화가 없다. 이를 구조비민감성 촉매라고 한다. FT 합성용 촉매는 구조민감성 촉매로 Fig. 2에서 (3)의 경우에 해당한다.

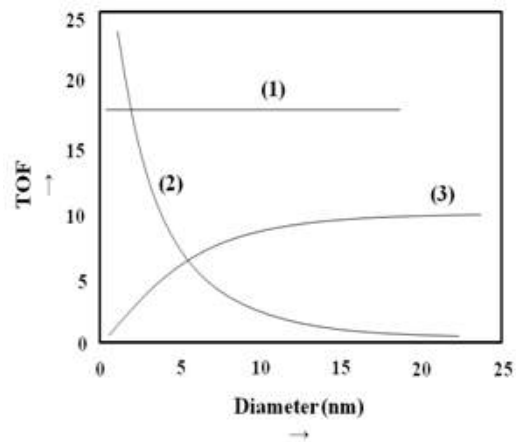


Fig. 2. Structure sensitivity of catalytic reactions [7].

촉매의 활성을 나타내는 표면의 특정한 원자나 특정한 구조의 원자집단을 활성점 (active site)라고 한다. 고체 촉매에서 촉매반응이 진행하려면 반응물이 먼저 화학 흡착되어야 하므로, 활성점은 반응물이 흡착될 수 있는 자리라고 할 수 있다. 반응물이 활성점에 어떤 형태로 흡착하고 얼마나 강하게 흡착되는 지는 반응속도와 반응경로를 결정하는 중요한 요인이 된다.

촉매 활성점은 표면에 노출되는 날개의 원자일 수도 있고 여러 개 원자로 이루어진 특정한 구조일 수도 있다. 귀금속 촉매에서 진행되는 수소화 반응의 경우에는 수소가 흡착되어 활성화될 수 있는 귀금속 원자가 모두 활성점이 된다. 따라서 표면에 노출된 귀금속 원자가 모두 수소화 반응에 활성을 나타낸다. 반면 수소화 분해 반응의

경우에는 탄소-탄소 결합이 수소화되어 분해되어야 하기 때문에 수소의 활성화 기능이 강한 꼭지점이나 모서리 등의 특정 위치에서 활성이 나타난다. 이와 달리 표면에 형성된 특정한 구조의 원자집단에서만 활성이 나타나기도 한다. 이처럼 반응물이 흡착되어 적절하게 활성화될 수 있는 원자 집단에서 촉매 활성이 나타나기 때문에 활성점의 구성이나 구조는 반응 종류에 따라 달라진다.

표면에 노출된 활성물질의 모든 원자가 구조에 관계없이 활성을 보이는 촉매를 구조비민감성 (structure insensitive) 촉매라고 부른다. 반응물과 접촉할 수 있는 원자가 모두 활성점으로 작용하므로 촉매 활성은 활성물질의 분산도에 비례한다. 이에 비해 특정한 구조, 또는 배위 상태의 활성물질에서만 활성이 나타나는 촉매를 구조민감성 (structure sensitive) 촉매로 구분한다. 꼭지점에 있는 원자만 활성을 보이거나 또는 여러 개의 원자로 이루어진 원자집단에서 활성이 나타나면 구조민감성 촉매이다. 구조민감성 촉매의 활성 역시 분산도에 따라 달라지지만 구조비민감성 촉매에 비해 달라지는 정도가 훨씬 심하다.

입자가 커지면 면에 노출된 원자 개수 역시 줄어들지만 꼭지점 원자의 개수가 더 많이 줄어든다. 따라서 꼭지점 원자만 활성을 보이는 구조민감 촉매에서 입자가 커지면 분산도가 낮아지므로 촉매 활성이 낮아지고, 이와 함께 꼭지점 원자는 더 많이 적어져서 촉매 활성은 구조 비민감성 촉매에 비해 더 크게 낮아진다.

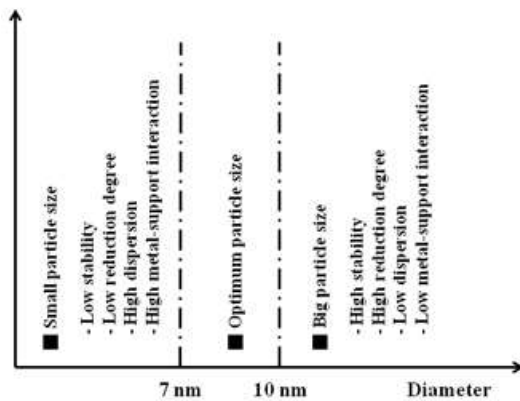


Fig. 3. Structure-stability regimes of transition metal particles.

FT 촉매의 활성은 촉매의 표면적과 크게 관련이 있다. 이는 촉매의 활성물질의 크기와 관련이 있고 특정한 입자 크기에서 가장 높은 활성을 나타낸다는 의미이다. 또한 FT 합성 반응에 사용되는 촉매중에서 코발트 나노 입자의 크기에 따른 활성과 선택성에 대한 보고가 일련의 과학자들에 의해 연구되었다 [6, 8, 9]. 특히 FT 합성 반응으로 알려진 일산화탄소와 수소가 탄화수소로 반응하는 과정에서 활성 성분의 크기는 매우 중요한 것으로 알려져 있다.

FT 촉매를 개발하는데 있어 가장 고려해야 할 사항으로는 활성 (activity)과 함께 촉매의 안정성 (stability)이다. 이러한 측면에서 촉매의 활성물질의 크기는 매우 중요한 요소가 된다. Fig. 3에서 FT 합성용 촉매의 입자 크기에 따른 특성을 나타내었다. 만약에 입자의 크기가 너무 작은 경우에는 촉매의 안정성이 낮아지고 반면에 입자의 크기가 너무 큰 경우에는 활성이 낮아져 전환율이 낮아지게 된다. 따라서 입자의 크기를 일정한 크기로 균일하게 제조해야만 촉매의 활성과 안정성을 보장할 수 있게 된다.

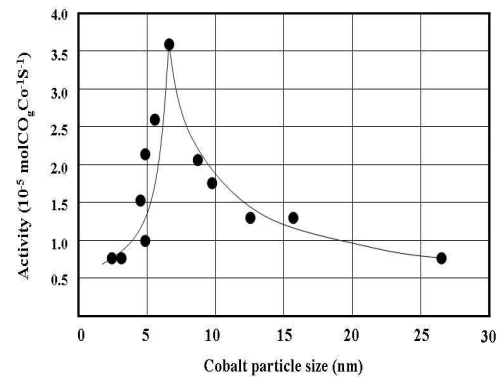


Fig. 4. Influence of cobalt particle size on activity normalized to the cobalt loading.

그리기 위해서는 새로운 촉매 제조 방법이 개발되어야 하고 하나의 방법으로 나노 입자 제조 기술을 도입하여 이를 지지체에 담지함으로써 작은 담지량으로도 높은 활성을 나타낼 수 있게 되었다. 코발트는 가장 잘 알려진 FT 촉매이며 10 nm에서 200 nm 사이의 입자 크기에서는 선택도 및 TOF (turnover frequency)에 영향을 미치지 않지만 10 nm이하의 작은 입자들에서는 고비점

의 탄화수소를 만들기 보다는 저비점 탄화수소와 메탄을 생산하기에 적합한 입자이기 때문에 높은 메탄 선택도와 낮은 활성을 보인다. FT 합성에서 중요한 반응물인 CO, OH_x 와 CH_x 의 체류 시간과 표면에서의 적용범위를 연구함으로써, 작은 입자에서의 활성 감소는 표면에서 CH_x 의 체류시간과 밀도와 관련이 많다는 사실을 알았다. 이는 입자가 보다 작을수록 보다 많은 일산화탄소 분자들이 비가역적으로 유입되며 반응성 있는 위치들을 방해하게 되는데 이러한 경향은 나노 입자의 크기가 더 작을수록 더욱 증가한다. 따라서 보다 작은 입자들은 비례적으로 보다 많은 수소가 촉매 표면에 위치하게 되기 때문에 메탄 선택도는 증가한다 [6].

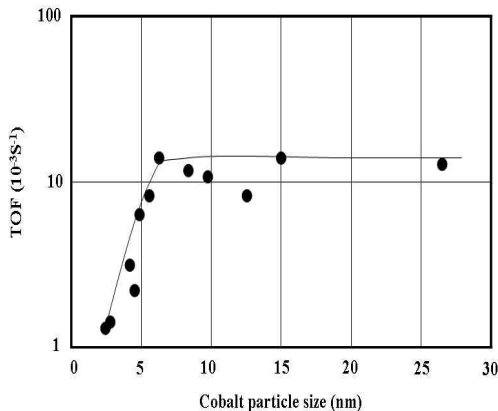


Fig. 5. Influence of cobalt particle size on the turnover frequency (TOF).

Bezemer [4]와 Breejen [6]는 다양한 코발트염과 다양한 침전제를 사용하여 나노 입자를 갖는 촉매를 제조하고 FT 합성 반응의 전환율과 선택도를 입자 크기와 관련하여 설명하였다. Fig. 4에서 활성 물질인 코발트 입자의 크기에 따른 촉매 활성과의 관계를 보여준다. 코발트 입자의 크기가 6 - 8 nm인 경우에 가장 활성이 높고 그 이하에서는 입자의 크기가 커질수록 활성이 증가하지만 6 - 8 nm 이상에서는 점점 활성이 감소한다. Fig. 5의 TOF는 촉매중에서 활성점으로 작용하는 코발트가 나타내는 활성을 의미한다. 입자의 크기가 6 - 8 nm까지는 TOF의 값이 증가하지만 그 이상에서는 일정한 값을 유지한다.

3. FT 합성 촉매 특성

촉매를 이루는 구성요소는 활성 물질, 조촉매, 지지체로 분류한다. 대부분의 촉매는 소량의 활성 물질을 고도로 분산시키고 촉매의 안정성을 증진시키기 위해 지지체에 활성 물질을 담지하여 제조하거나 균일한 용액에 침전제를 가하여 얻은 침전물을 활성화하여 촉매를 제조한다. FT 합성 반응용 촉매에는 코발트계 촉매와 철계 촉매로 크게 나눌 수 있으며 코발트계 촉매는 활성 물질을 지지체에 담지하는 함침법으로 제조하고 철계 촉매는 활성 물질, 지지체 등을 침전제로 침전하여 제조하는 공침법을 주로 사용한다.

3.1. 코발트 촉매

초기의 FT 플랜트로 개발된 코발트계 촉매는 규조토 (kieselguhr)가 포함된 용액에 질산코발트 (cobalt nitrate)와 토륨 (thorium) 또는 지르코늄 (zirconium) 또는 마그네슘 (magnesium)을 공침하여 사용하였다. 초기의 코발트계 촉매의 조성은 100Co/18ThO₂/100kieselguhr의 비율로 매우 많은 양의 코발트를 사용하였기 때문에 촉매 제조 단가가 매우 높고 환원이 잘 되지 않는 문제점이 있었다. 점차적으로 촉매의 환원율을 증가시키기 위해서 소량의 구리를 첨가하게 되었다. 구리를 첨가하여 코발트 사용량은 감소하였으나 반응 시간이 경과됨에 따라 촉매의 활성이 감소하는 경향을 나타냈다. 따라서 값비싼 코발트 사용량을 줄여야 할 뿐만 아니라 촉매 표면에서 활성화된 코발트가 많이 분포하고 환원이 쉽게 잘 일어나는 촉매를 제조할 필요성이 대두되었다.

Baerns [10]는 티타니아를 지지체로 사용하고 다양한 코발트염을 사용하여 코발트 촉매를 제조하였다. FT 합성 반응 조건은 200 °C에서 20 bar로 운전하였고 코발트 원료물질에 따른 FT 합성 특성을 알아보았다. 그 중에서 코발트 옥살레이트 (cobalt oxalate)를 사용하여 지지체와 물리적으로 혼합한 후 250 °C에서 소성하여 제조한 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내었다. 그리고 코발트 아세틸 아세토네이트 (cobalt acetyl acetonate)를 사용하여 제조한 촉매는 질산코발트를 사용한 촉매보다 높은 활성을 나타내었다. 또한 수소를 이용한 환원 과정에서 금속의 소결 현상을 일으키는 물의 증발 압력을 최소화하기 위해 낮은 압력과 높은 선속도를 갖는 분위기에서 환원을 실시했고, 그 때의 온도는 250 - 400 °C에

서 환원 반응을 실시하였다.

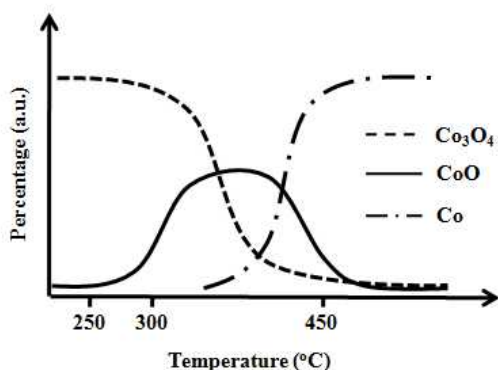


Fig. 6. Reduction property of cobalt catalyst.

Sasol 사에서는 코발트계 촉매를 함침법으로 코발트를 알루미나 지지체에 담지하여 제조하였고, 담지 과정에서 알루미나의 일부가 용액에 녹고 다시 침전이 되는 현상을 발견하였다. 이러한 현상은 알루미나와 코발트 사이의 결합을 약하게 하여 FT 합성 과정에서 코발트가 고비점 탄화수소의 생성물에 녹아 나오거나 촉매의 활성을 감소시키는 결과를 초래한다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Sasol 사에서는 코발트를 담지하기 전에 지지체인 알루미나를 TEOS (tetraethyl orthosilicate)를 사용하여 코팅 (pre-coating)하고 진공 분위기에서 건조 과정을 거쳐 500 °C에서 소성함으로써 지지체를 개선하였다.

최근의 FT 합성용 코발트계 촉매는 환원 특성을 높이기 위하여 루테튬, 레늄, 백금, 란타늄 등의 조촉매를 사용하여 제조한다. 루테튬을 조촉매로 사용하면 초기의 환원 특성과 촉매를 재생할 경우 재생률을 증가시켜주는 역할을 하기 때문에 벌크와 표면에 있는 산화코발트의 환원을 증가시켜 주고 활성점을 증가시켜 주는 역할을 한다. 루테튬이 포함된 코발트계 촉매는 촉매 표면에서 CH_2 의 중간체가 쉽게 형성이 되고 연쇄 성장 반응이 일어나기 때문에 높은 활성과 고비점의 탄화수소가 생성된다. 그리고 조촉매를 사용한 촉매는 촉매의 소성 온도를 300 °C에서 400 °C까지 증가시키면 오히려 활성이 감소하는 경향을 보이지만 탄화수소의 선택도에는 영향을 주지 않는다.

Fig. 7.에 조촉매를 사용하지 않은 촉매와 조촉매로 레늄, 백금, 란타늄, 루테튬을 사용한 촉매의 환원 특성을 보여주고 있다. 조촉매를 사용하고 지지체로 실리카와 티타니아를 사용한 촉매는

조촉매를 사용하지 않은 촉매에 비해 코발트의 환원율을 증가시키고 분산도도 좋게 하는 특성을 보여준다. 그러나 알루미나를 사용한 촉매는 분산도의 변화는 없지만 조촉매를 담지하지 않은 촉매에 비해 환원율이 월등히 좋아지는 결과를 보여준다. 따라서 코발트계 촉매에서 조촉매의 역할은 코발트 입자의 분산도를 증가시키거나 코발트의 환원 온도를 낮추는 역할을 한다. 하지만 레늄을 조촉매로 사용하여 알루미나 지지체에 함침하여 제조한 촉매는 환원 온도를 낮춰 활성을 높이는 특성을 보이지만, 물이 포함된 반응물로 실험한 경우에는 코발트만이 담지된 촉매에 비해 비활성화가 빠르게 진행되었다 [11]. 이는 FT 합성 반응은 물이 부산물로 생성되는 반응으로 레늄을 조촉매로 사용하면 비활성화가 빠르게 진행되어 오히려 조촉매로는 부적절하다.

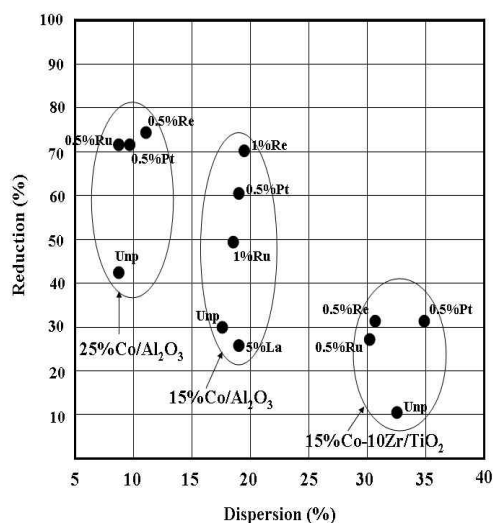


Fig. 7. Percentage reducibility vs. the dispersion for unpromoted (Unp) and promoted cobalt catalysts [12].

3.2. 철계 촉매

Ruhrchemie에 의해 개발되고 Sasol 사의 LTFT에 사용된 초기의 철계 촉매는 철 조각과 구리 금속을 질산 용액에 녹여 질산철과 질산구리를 만들고 이 용액을 탄산나트륨 용액에 첨가하여 pH를 7로 조정하고 교반하여 침전물을 제조하였다. 침전된 수산화철과 수산화구리는 뜨거운 물로 세척하여 남아있는 나트륨 이온을 제거하였다. 철과 구리 침전물에 물을 첨가하여 슬러

리로 만들고 여기에 포타슘 실리케이트 (potassium silicate) 용액을 넣어 촉매를 제조하였다. 이렇게 만들어진 철계 촉매를 고정층 반응기에 사용하려면 슬러리 형태의 전구체 혼합물을 압출 (extrudate)하여 건조하고 300 °C에서 소성 과정을 거쳐야한다. 슬러리 반응기용 촉매는 분무 건조 (spray dry)를 거쳐 400 - 500 °C에서 소성하여 제조한다 [2].

공침법에 의해 제조된 철계 촉매는 일반적으로 $Fe_2O_3/CuO/K_2O/Al_2O_3$ 의 구성 물질로 이루어져 있다. 구리가 들어간 철계 촉매는 구리가 산화철의 환원을 가속화시켜 낮은 온도에서도 쉽게 산화철이 금속으로 환원되는 것을 도와준다. K_2O 는 화학적 조촉매로써, Al_2O_3 는 구조적 조촉매로 사용되며 Al_2O_3 의 양이온은 철의 양이온 위치에 대신 들어가 위치하게 되어 Al_2O_3 는 산화철 (Fe_3O_4)구조 내에 퍼져있게 된다. 산화철이 수소에 의해 환원될 때 환원된 철 구조 사이에 구조적 조촉매가 자리를 잡고 있어 철 촉매의 소결 현상을 억제하고 촉매의 표면적을 증가시키는 작용을 한다. 철계 촉매에 사용되는 구조적 조촉매로는 칼슘 (Ca), 알루미늄 (Al), 망간 (Mn), 티타늄 (Ti), 마그네슘 (Mg) 등이 있다.

철계 촉매는 칼륨 조촉매의 양에 따른 FT 생성물 선택도의 변화가 다른 조촉매나 지지체에 비해 크다. 또한 알칼리 금속은 산성의 지지체와 상호작용을 하여 염기성을 갖는 알루미늄네이트 (aluminate)를 형성한다. 염기성을 갖는 촉매는 연쇄 성장될 확률을 증가시켜 줌으로써 고비점 탄화수소를 증가시킨다. 염기성이 낮은 촉매는 수소화 반응을 증가시켜 메탄의 선택도를 증가시키고 파라핀계의 탄화수소 선택도를 증가시킨다. 또한 철계 촉매의 칼륨은 활성을 갖는 카바이드 화합물을 형성시키는 비율을 증가시켜 주지만 촉매의 탄소 침적을 증가시키는 요인이 되기도 한다 [2].

FT 합성 반응에 사용되는 철계와 코발트계 촉매는 금속상태에서 반응이 일어나기 때문에 환원상태의 활성 성분을 높이기 위해서 환원과정을 거치게 된다. Pichler [13]의 연구에 의하면 공침법에 의해 제조된 철계 촉매는 환원 과정을 거치지 않고 반응하게 되면 촉매 활성이 떨어지고, 360 °C이상의 온도에서 환원을 하면 촉매 활성이 증가하지 않는다고 보고하였다. 또한 Scheuermann [16]에 의한 연구에서 철계 촉매를 200 °C에서 환원할 경우에 가장 좋은 활성을 보

이며 300 °C에서 환원한 경우에는 오히려 활성이 낮아진다고 보고하였다.

철계 촉매에서 FT 합성의 탄화수소 선택도는 환원시키는 가스분위기에 의해 영향을 많이 받는다. 수소 분위기로 400 °C에서 환원한 경우와 합성가스 ($CO + H_2$) 분위기로 400 °C에서 환원한 경우를 비교해 보면 수소만으로 환원한 경우가 4배정도 환원율이 높은 것을 알 수 있다. 하지만 수소가 많이 포함된 분위기에서 환원하고 FT 합성 반응을 시키면 저비점 탄화수소의 생성물이 증가하나 일산화탄소의 비율이 높은 분위기에서는 고비점 탄화수소의 생성물이 증가하는 경향을 나타낸다.

4. 고효율 FT 촉매의 개발 동향

4.1 활성 물질 제어

일반적인 상업용 FT 반응기의 크기는 최소 2,000 bbls/day 규모로 제작이 되고 경제적인 측면을 고려하면 30,000 bbls/day 규모로 제작된다. 하지만 마이크로채널 (microchannel) 반응기를 사용할 경우에는 하나의 반응기 모듈당 50 bbls/day 규모로 제작된다. 기존의 생산량을 맞추기 위해서는 220 °C, $GHSV = 24,000h^{-1}$ 의 공간 속도에서 70% 전환율을 보여야한다. 일반적으로 온도가 낮을수록, 공간속도가 높을수록 FT 합성 반응의 활성은 낮아지는 경향을 보인다. 마이크로 반응기를 사용하게 되면 낮은 온도에서 높은 공간 속도에서 반응하게 되므로 활성이 낮아진다. 따라서 마이크로 반응기의 효율을 향상시켜야 하고 그러기 위해서 FT 촉매의 활성을 높여야 한다 [8, 11].

FT 촉매의 활성은 촉매의 표면적과 크게 관련이 있다. 이는 촉매의 활성물질의 크기와 관련이 있고 특정한 입자 크기에서 가장 높은 활성을 나타낸다는 의미이다. FT 촉매를 개발하는데 있어 가장 고려해야할 사항으로는 활성 (activity)과 함께 촉매의 안정성 (stability)을 높여야 한다. 이러한 측면에서 촉매의 활성물질의 크기는 매우 중요한 요소가 된다. 만약에 입자의 크기가 너무 작은 경우에는 촉매의 안정성이 낮아지고 반면에 입자의 크기가 너무 큰 경우에는 활성이 낮아져 전환율이 낮아지게 된다. 따라서 입자의 크기를 일정한 크기로 균일하게 제조해야만 촉매의 활성과 안정성을 보장할 수 있게 된다. 그러기 위해

서는 새로운 촉매 제조 방법이 개발되어야 하고 하나의 방법이 나노 크기의 불균일계 촉매를 이용한 나노 촉매를 이용한 기술이라고 할 수 있다.

나노 촉매에서 기대되는 특징은 활성 성분이 나노화됨에 따라 금속 입자내 전자들의 입체적 제한 및 양자 크기화 효과로 인해 촉매 활성을 선택적으로 조절이 가능하다는 점이다. 뿐만 아니라 입자 크기에 따라 생산된 FT 합성유의 탄화수소 분포가 달라지기 때문에 입자 크기를 조절하여 원하는 유종(경유, 등유, 휘발유 등)을 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한 일반적으로 촉매에서 금속 입자의 크기는 이들의 특성을 보다 잘 이해할 수 있기 때문에 그 중요성 역시 더욱 커지고 있다. 이러한 연구들이 FT 촉매 분야에서 이루어지고 있고 이와 관련된 다양한 촉매들이 개발되고 연구되고 있다 [13, 3, 7, 10].

실제로 영국의 Oxford Catalysts 사에서는 소규모 분산형 바이오매스 액화 연료 생산을 위한 마이크로 반응기 (microchannel reactor)에 사용하기 위해서 새로운 organic matrix를 이용한 FT 촉매를 개발하였으며, 이러한 새로운 촉매를 이용한 마이크로 반응기 시스템은 전통적인 시스템들보다 약 20배 이상으로 생산성이 높다는 보고가 있다 [14].

Park [8, 9, 15] 등은 FT 합성 반응의 활성 물질인 코발트, 철 등을 산화물 나노 입자로 균일하게 제조하여 지지체에 담지하는 방법을 이용하여 일정한 크기의 입자를 갖는 촉매를 제조할 수 있었다. 제조된 나노 입자는 환원 과정을 거쳐도 입자의 크기가 커지지 않고 입자들이 뭉치는 현상이 발생하지 않기 때문에 적은 양을 담지해도 촉매의 활성점은 기존의 촉매 제조 방법보다 증가하는 결과를 나타내었다. 연구 결과에 의하면 기존의 촉매 제조 방법에 비해 활성이 크게 증가하였고 조촉매를 첨가한 촉매에 대해서도 나노 촉매를 이용함으로써 정확한 조촉매의 역할과 최고의 활성을 나타낼 수 있는 조촉매의 함량을 알 수 있었다.

나노입자 제조 기술을 FT 촉매에 적용한 다른 기술로는 반응기 내에서 RuCl_3 와 PVP를 에틸렌 글리콜에 녹여 나노 크기의 Ru를 제조하여 반응을 실시한 경우가 있다 [16]. FT 합성 반응은 탄화수소와 물이 1대1로 생성되는 반응으로 생성물에 물이 항상 포함되어 있다. 생성된 물은 촉매 활성 물질을 산화시켜 촉매의 활성을 저하시키는

요인으로 작용하기도 한다. 하지만 Fig. 9에서 Ru 나노 입자를 물에 분산시켜 150 °C의 1MPa에서 안정적으로 300 시간까지 운전하였으며 Ru 나노 입자는 2 - 2.2 nm로 반응이 진행되어도 크기에는 변화가 없었다고 하였다. 150 °C에서 반응한 결과 80%의 일산화탄소 전환율을 나타냈으며 메탄선택도는 3%를 넘지 않았다.

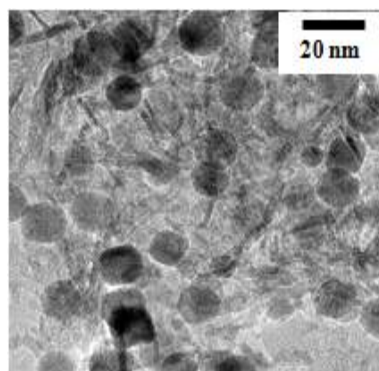


Fig. 8. TEM image of nano catalyst [8].

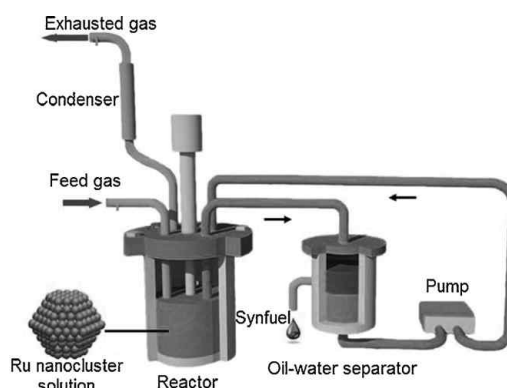


Fig. 9. Scheme of continuous flow reactor for the aqueous phase FTS [16].

코발트 촉매의 Co는 FT 합성 반응에서 fcc 구조 보다는 hcp 구조일 때에 촉매의 활성이 높다고 알려져 있다. 일반적으로 Co_3O_4 를 수소로 환원시키면 fcc 구조의 Co가 만들어진다. 하지만 일산화탄소로 환원하게 되면 Co_2C 가 만들어지고 이를 수소로 환원하면 hcp 구조를 만들 수 있다. 이렇게 제조된 Co_2C 는 FT 반응 조건에서 안정하고 반응 중에도 다른 구조로의 변화가 없어 전환율과 선택도가 일정하다. Mohandas [17] 등은 Co_2C 를 만들기 위해 Co_3O_4 를 일산화탄소로 환

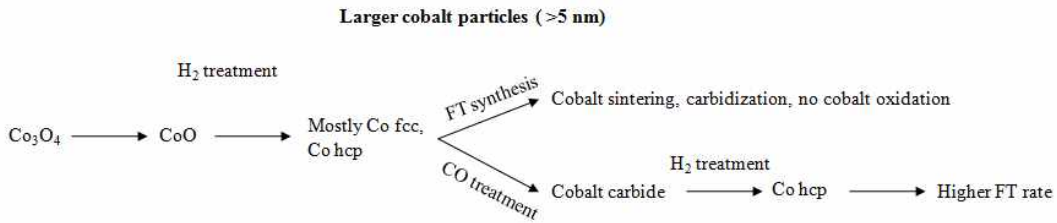


Fig. 10. Modifications of the structure of cobalt catalysts during activation [18].

원시켜 제조하였고 촉매 특성과 반응 특성에 대해 연구하였다.

4.2. 지지체 제어

코발트 촉매에서 촉매 특성을 높이기 위한 방법으로 Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ 등에 다양한 Zr, La, Mg, Si, Ti 등을 처리하여 코발트의 분산도를 높이거나 물리적인 강도를 높이는 시도를 하였다 [19, 20]. 이러한 지지체를 처리하는 방법은 촉매의 물리적인 강도를 증가시키기도 하지만 코발트와 지지체의 상호 작용을 조절함으로써 비활성 물질인 산화코발트와 코발트 알루미늄네이트의 형성을 감소시켜 촉매의 활성을 높이기도 한다 [21]. 지지체의 표면적, 산가, pore size 등은 분산도, 환원 특성과도 관련이 있지만 촉매 pore에서의 탄소 침적에 의한 촉매 활성의 안정성과도 관련이 있다.

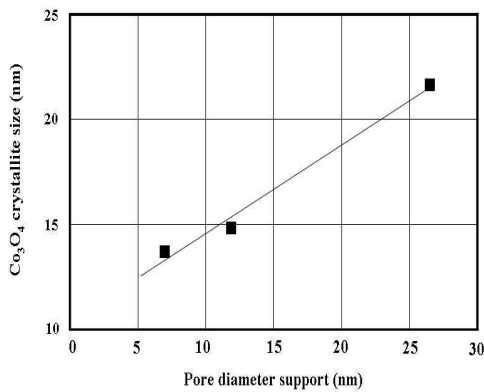


Fig. 11. Effect of the support pore diameter on the Co₃O₄ crystallite size calculated from X-ray diffraction data [22].

지지체로 사용되고 있는 알루미늄, 실리카, 티타니아 등은 소성과정에서 활성 물질인 코발트와 잘 결합하여 코발트 화합물을 만든다. 이러한 코발트 화합물은 환원 과정을 통해 코발트 금속으로 환원이 되기 어렵기 때문에 촉매의 비활성화의 원인이 된다. 또한 FT 합성 반응 과정에서도 비활성화가 진행되며 물, 산화, 화학적 변화 등이 원인으로 알려져 있다. 따라서 지지체의 열 및 물에 대한 안정성이 촉매의 수명과 직접적으로 연관이 있으며 지지체의 안정성을 높이는 노력이 연구되고 있다. 지지체의 열 안정성을 높이는 가장 쉬운 방법은 지지체를 고온에서 소성을 통해 높이는 방법이다. 하지만 FT 촉매의 경우에는 지지체 표면에서의 입자의 분산성과 입자의 크기가 중요하기 때문에 소성에 의한 표면적의 변화와 pore size의 변화는 오히려 활성을 감소시키는 원인이 될 수 있다. 즉, 소성 온도에 따라 촉매 표면의 pore의 크기가 달라지고 pore의 크기에 따라 활성물질의 크기가 달라지기 때문에 촉매의 활성이 낮아질 수 있다. 따라서 촉매의 활성을 유지하거나 증가시키면서 안정성을 증가시킬 수 있는 방법이 개발되어야 한다.

다른 하나는 촉매의 활성을 유지하거나 증가시키면서 촉매의 열정 안정성을 증가시키기 위해서 지지체 표면을 란탄, 실리카, 바륨 등을 처리하고 방법이 있다. 지지체의 표면을 다른 불순물로 처리하게 되면 낮은 온도에서 열처리를 하여도 열에 대한 높은 안정성을 높이면서 코발트 알루미늄네이트의 형성을 방해하기 때문에 오히려 활성이 증가하는 경향을 나타낸다. FT 반응기의 1세대인 고정층 반응기에서 2세대인 유동층 반응기로 변하면서 촉매의 물리적 강도와 촉매의 뭉침 현상에 대한 문제를 해결하고자하는 노력이 늘고 있다. 고정층 반응기에 비해 유동층 반응기는 촉매와 촉매, 또는 촉매와 반응물과의 물리적 충돌이

심하기 때문에 지지체에 대한 물리적 강도를 높이는 노력을 하고 있다. 그와 함께 FT 반응중에 생성되는 물은 대부분 FT 반응조건에서는 기화되어 나가지만 일부 반응기 내에 응축되어 남아 있을 수 있다. 열 손실되는 부분에서 응축이 되어 촉매와 생성물과 같이 존재하게 되면 촉매가 뭉치게 된다. 특히 지지체가 친수성을 띄게 되면 물이 촉매 표면에서 빠르게 빠져나가지 못하게 되어 촉매 뭉침 현상을 더 쉽게 일으키므로 지지체의 표면처리를 하고 있다. 지지체의 표면적, 산가, pore size 등은 분산도, 환원 특성과도 관련이 있지만 촉매 pore에서의 탄소 침적에 의한 촉매 활성의 안정성과도 관련이 있다.

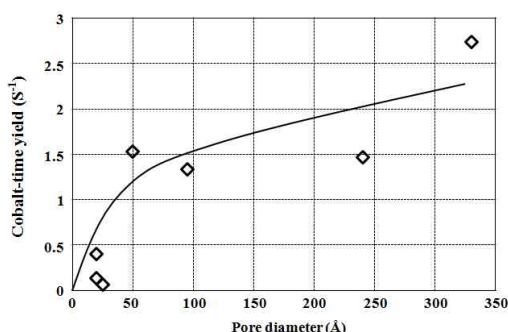


Fig. 12. Cobalt-time yield as a function of pore sizes [23].

이러한 이유로 지지체에 Zr, La, Mg 등을 소량 처리함으로써 물리화학적 특성을 변화시켜 지지체 표면의 물성을 변화시킬 수 있다. Park [24] 등은 Al_2O_3 지지체에 Ti를 sol-gel 법으로 처리하여 촉매 특성을 살펴보았다. 그 결과 0.2 - 0.5 wt%를 처리하였을 때 코발트의 환원 온도가 낮아지고 코발트의 뭉침 현상이 감소하는 효과를 나타냈으며 그로 인해 활성이 높아지는 결과를 나타냈다. Silica 표면에 졸-겔법을 이용하여 titania를 coating한 경우에 titania를 coating한 촉매에서 코발트 입자의 크기가 작아지는 현상을 보였고 titania 처리한 촉매에서 환원 특성이 감소하는 현상이 보였다. 높은 공간속도에서 FT 합성 반응의 활성이 증가하고 C_5+ 선택도가 증가하는 경향을 보였다. 반면에 낮은 공간속도에서는 titania 처리와 상관없이 활성의 증감없이 일정하게 나타났으며 C_5+ 선택도도 약간 증가하였다.

나노 촉매와 관련하여 촉매 입자 제어가 가능해 지고 촉매 고유한 특성을 알아보기 위해 지지

체 영향을 받지 않는 촉매를 제조하기 위해 CNT와 같은 carbon을 지지체로 사용하여 지지체와의 상호작용을 최소화 하여 촉매의 특성을 알아보기 위해 제조된 촉매들도 있다. 지지체를 일정한 구조체로 제조하여 형성한 다음에 여기에 담지함으로써 일정한 크기의 활성 물질을 제조할 수 있고 일정량으로 담지도 가능하다. 이러한 나노촉매를 이용함에 따라 조촉매의 특성을 명확하게 알 수 있을 뿐만 아니라 정확한 조성 함량도 알 수 있다. 조촉매의 경우에는 많은 양이 들어가게 되면 오히려 활성을 감소시키기도 하기 때문에 활성을 극대화할 수 있는 정확한 담지량을 첨가해야한다 [25-27].

또한 FT 합성 반응은 발열 반응으로 반응 중에 온도의 제어가 어렵다. 이를 해결하기 위한 노력을 촉매에서도 하고 있으며 하나의 방법으로 열전달이 우수한 SiC를 지지체로 사용하여 국소 부에서 나타나는 열점 (hot spot)을 빠르게 열전달을 통해 제어하고자 하였다 [28]. 또한 마이크로반응기에 사용되는 촉매로 메탈폼(metallic form)에 촉매를 담지하는 방법을 사용하여 열전달을 빠르게 함으로써 낮은 메탄, 이산화탄소 선택성과 높은 C_5+ 선택도를 나타내었다 [29].

4.3. 조촉매 제어

FT 반응은 발열 반응으로 촉매 표면에서의 열을 제어하기가 매우 어렵다. 따라서 낮은 온도에서 활성을 나타내기 위해 코발트 촉매를 사용하고 여기에 조촉매를 사용한다. 조촉매로 알려진 루테튬, 백금, 레늄 등은 낮은 온도에서도 환원이 쉽게 도와주는 물질로 코발트 대비 0.01 - 0.1 wt% 정도 넣게 된다. 철계 촉매는 촉매의 환원을 도와주는 물질로 구리를 첨가하고 촉매의 수명을 높이기 위해 망간을 첨가한다. 철계 촉매에 갈륨을 첨가함으로써 올레핀의 생산을 증가시키기도 한다.

코발트 촉매에 가장 많이 사용되고 있는 조촉매는 루테튬이 있다. 루테튬은 코발트의 환원 온도를 낮추는 역할을 하여 낮은 온도에서 촉매의 활성을 높이는 효과가 있다. Park [15] 등은 기존의 촉매 제조 방법이 가지고 있는 지지체 표면에서 조촉매와 활성 물질이 서로 이웃하지 못하고 따로 떨어져 엉겨있게 되어 조촉매의 함량이 증가되고 활성의 극대치를 가지고 오지 못한 것을 해결하였다. 미리 코발트, 루테튬 산화물을 제조하여 지지체에 담지하여 촉매를 제조하였고 반

응 후의 촉매에서 입자의 분산도와 크기가 반응 전과 차이가 없음을 확인하였다. 그 결과 기존 방법에 비해 적은 양의 조촉매를 사용하게 되었고 고효율의 촉매 제조가 가능하였다. 조촉매인 루테튬의 함량이 증가하면 일산화탄소의 전환율이 증가하고 C_5+ 탄화수소가 증가하고 메탄이 감소하는 특징이 있다.

코발트 촉매는 $Co_3O_4 \rightarrow CoO$ 와 $CoO \rightarrow Co$ 로 환원되고, 각각은 300 °C와 700 °C 부근에서 일어난다. 코발트 함량만을 늘리는 경우에는 환원이 일어나는 온도가 변화없이 같은 온도 부근에서 일어나지만 조촉매를 소량 넣게 되면 각각의 환원은 조촉매를 넣지 않은 경우에 비해 낮은 온도 쪽에서 일어나게 된다. 즉 코발트의 환원이 낮은 온도에서도 일어나기 때문에 촉매의 활성이 증가하게 된다. 이러한 조촉매의 역할에 의해 촉매 제조과정에서 발생하는 활성 물질의 비활성화는 완화된다.

코발트 촉매의 조촉매로는 Ru, Pt, Re을 주로 사용하고 있으며 Ru을 사용하는 경우에는 활성 물질인 코발트 입자의 크기를 감소시키는 경향을 나타낸다. 하지만 Re을 사용하는 경우에는 오히려 코발트 입자가 증가하는 경향을 보이고 Pt를 사용하게 되면 입자의 크기에는 변화가 거의 없다. 따라서 Pt가 조촉매로 이용된 촉매에서 가장 입자의 크기가 균일하기 때문에 가장 효과적인 조촉매로 알려져 있다 [30-31].

Re의 경우에는 Re 자신은 Re_2O_7 으로 환원되지 않고 존재하고 코발트가 환원되는 온도는 조촉매가 존재하지 않는 촉매보다 오히려 높지만 환원율은 증가하게 된다. 따라서 Co-Re의 결합이 없이도 코발트의 환원을 돕기 때문에 간단하게 코발트 촉매와 레늄 촉매를 물리적 혼합을 통해서도 조촉매의 효과를 나타낼 수 있다 [32].

란타넘을 조촉매로 사용한 코발트 촉매는 란타넘의 함량이 증가할수록 촉매의 활성은 낮아지는 경향을 보이지만 촉매의 비활성화는 감소되는 경향을 보인다. 이는 코발트 알루미늄네이트가 형성이 되어 코발트 환원온도가 높아지는 반면에 촉매의 안정성이 증가하기 때문이다.

철계 촉매는 주로 공침법에 의해 제조되고 조촉매로는 구리와 망간이 사용되고 있다. 공침법은 모든 성분이 안정하지 않은 상태에서 소성과정을 거치기 때문에 입자의 크기가 작아지고 고온에서 철의 입자를 작게 만들고 활성물질의 활성점을 감소시키기도 한다. 특히 철계 촉매는 고온에서

반응이 이루어지기 때문에 반응 중에 촉매의 비활성화와 촉매의 깨짐 현상이 발생하기가 쉽다. 따라서 철계 촉매에서의 조촉매는 촉매의 활성을 증가시키는 역할과 반응 중에 일어나는 비활성화를 완화하는 역할을 할 수 있어야 한다. 이 중에서 망간은 촉매의 비활성화의 진행을 완화하는 작용을 하고 구리는 철계 촉매의 환원 온도를 낮추는 역할을 하여 낮은 온도에서 활성을 증가시킨다. 철계 촉매에서 망간, 구리를 제외하고는 아직까지 촉매의 특성을 바꿀 수 있는 조촉매는 발견되지 않았고 고온에서 반응이 이루어지기 때문에 촉매의 활성보다는 촉매의 수명을 증가시키는 방향으로 촉매를 개발하고 있다. [33-36].

구리의 함량이 많아지면 촉매의 활성이 증가하는 경향을 보이지만 비활성화가 빠르게 진행되는 문제점이 있다. 또한 촉매의 강도가 약해져 쉽게 깨지는 문제가 발생한다. 이는 촉매에 존재하는 구리 표면에서 탄소 침적이 빠르게 일어나기 때문이다. 이러한 탄소의 침적은 촉매의 활성점을 감소시킬 뿐만 아니라 촉매의 강도를 약하게 한다.

망간을 조촉매로 사용하게 되면 촉매의 활성이 증가하면서 촉매의 강도를 강하게 하여 촉매의 비활성화를 완화시키고 촉매가 깨지는 현상도 줄어든다. 하지만 촉매가 깨지는 원인은 촉매의 물리적인 강도에 비해서 반응 온도에 더 많이 영향을 받는다. 현재 철계 촉매에서 망간을 사용하는 방법이 가장 효과적인 비활성화를 완화시키는 방법으로 알려져 있다. 하지만 철계 촉매에서 촉매의 깨지는 현상과 비활성화를 완화시키는 데는 한계가 있으며 반응 온도를 낮추는 방법이 가장 효과적이다.

5. 결론

FT 합성반응은 구조민감성 촉매로써 입자의 크기에 따라 활성이 달라지고 촉매의 비활성화도 달라진다. 따라서 촉매의 활성 물질을 일정한 크기 (5-10 nm)로 균일하게 제조하기 위한 노력이 진행되고 있고 나노 기술을 적용하여 촉매의 효율을 증가시키고 다양한 반응 시스템을 적용하고 있다. 또한 FT 촉매는 발열반응으로 촉매의 수명과 강도 및 저온 조건에서의 고효율이 중요한 요인으로 작용한다. 촉매의 수명과 강도를 개선하기 위해서 지지체로 사용되는 산화물을 개질하는 방

법을 택하고 있으며 저온에서의 고효성을 위해 조촉매를 이용하여 저온에서 환원이 쉽게 일어나는 촉매를 개발하고 있다. 이러한 노력과 함께 마이크로 반응기를 도입하여 발열 반응의 열전달 특성을 좋게 하여 반응기의 온도 제어를 쉽게 하고 반응기를 작게 함으로써 장소에 의존적이지 않고 단위부피당 생산량을 극대화할 수 있는 방법을 시도하고 있다.

References

1. A. de Llerk and E. Furimsky, "Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude", *RSC Catalysis Series Book*.
2. A. Steyberg and M. Dry, "Fischer-Tropsch Technology", *Elsevier*, (2004).
3. R. Oukacia, A.H. Singletona and J.G. Goodwin Jr., "Comparison of Patented Co F-T Catalysts using Fixed-Bed and Slurry Bubble Column Reactors", *Appl. Catal. A: General*, **186**, 129 (1999).
4. G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H.P.C.E. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A.J. van Dillen and K.P. de Jong, "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3956 (2006).
5. Y.J. Lee, J.Y. Park, K.W. Jun, J.W. Bae and P.S.S. Prasad, "Controlled Nanocrystal Deposition for Higher Degree of Reduction in Co/Al₂O₃ Catalyst", *Catal. Lett.*, **130**, 198 (2009).
6. J.P. den Breejen, P.B. Radstake, G.L. Bezemer, J.H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen, and K.P. de Jong, "On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7197 (2009).
7. R.A. van Santen, "Complementary Structure Sensitive and Insensitive Catalytic Relationships", *Acc. Chem. Res.*, **42**, 57 (2009).
8. J.Y. Park, Y.J. Lee, P.R. Karandikar, K.W. Jun, K.S. Ha and H.G. Park, "Fischer-Tropsch Catalysts Deposited with Size-Controlled Co₃O₄ Nanocrystals: Effect of Co Particle Size on Catalytic Activity and Stability", *Appl. Catal. A: General*, **411**, 15 (2012).
9. J.Y. Park, Y.J. Lee, P.K. Khanna, K.W. Jun, J.W. Bae and Y.H. Kim, "Alumina-Supported Iron Oxide Nanoparticles as Fischer-Tropsch Catalysts: Effect of Particle Size of Iron Oxide", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **323**, 84 (2010).
10. M. Kraum and M. Baerns, "Fischer-Tropsch Synthesis: the Influence of Various Cobalt Compounds Applied in the Preparation of Supported Cobalt Catalysts on their Performance", *Appl. Catal. A: General*, **186**, 189 (1999).
11. E. Rytter, S. Eri, T.H. Skagseth, D. Schanke, E. Bergene, R. Myrstad, and A. Lindvåg, "Catalyst Particle Size of Cobalt/Rhenium on Porous Alumina and the Effect on Fischer-Tropsch Catalytic Performance", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 9032 (2007).
12. W. Ma, G. Jacobs, R.A. Keogh, D.B. Bukur and B.H. Davis, "Fischer-Tropsch Synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru Noble Metal Promoters on the Activity and Selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ Catalyst", *Appl. Catal. A: General*, **437**, 1 (2012).
13. C. Yang, H. Zhao, Y. Hou and D. Ma, "Fe₅C₂ Nanoparticles: A Facile Bromide-Induced Synthesis and as an Active Phase for Fischer-Tropsch Synthesis", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15814 (2012).
14. S.R. Deshmukh, A. Lee, Y. Tonkovich, K.T. Jarosch, L. Schrader, S.P. Fitzgerald, D.R. Kilanowski, J.J. Lerou, and T.J. Mazanec, "Scale-Up of Microchannel Reactors For Fischer-Tropsch Synthesis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 10883 (2010).
15. J.Y. Park, Y.J. Lee, P.R. Karandikar, K.W. Jun, J.W. Bae and Ha, "Ru Promoted Cobalt Catalyst on γ -Al₂O₃ Support:

- Influence of Pre-Synthesized Nanoparticles on Fischer-Tropsch Reaction”, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **344**, 153 (2011).
16. L. Liu, G. Sun, C. Wang, J. Yang, C. Xiao, H. Wang, D. Ma and Y. Kou, “Aqueous Phase Fischer-Tropsch Synthesis in a Continuous Flow Reactor”, *Catal. Today*, **183**, 136 (2012).
 17. C. Mohandas, M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W. Ma, Y. Ji, S. Khalid and B.H. Davis, “Fischer-Tropsch Synthesis: Characterization and Reaction Testing of Cobalt Carbide”, *ACS Catal.*, **1**, 1581 (2011).
 18. H. Karaca, O.V. Safonova, S. Chambrey, P. Fongarland, P. Roussel, A. Griboval-Constant, M. Lacroix and A.Y. Khodakov, “Structure and Catalytic Performance of Pt-Promoted Alumina-Supported Cobalt Catalysts under Realistic Conditions of Fischer-Tropsch Synthesis”, *J. Catal.*, **277**, 14 (2011).
 19. S.M. Kim, Y.J. Lee, K.W. Jun, J.Y. Park and H.S. Potdar, “Synthesis of Thmo-stable High Surface Area Alumina Powder from Sol-gel Derived Boehmite”, *Mat. Chem. Phys.*, **104**, 56 (2007).
 20. M.K. Gnanamani, G. Jacobs, W.D. Shafer and B.H. Davis, “Fischer-Tropsch Synthesis: Activity of Metallic Phases of Cobalt Supported on Silica”, *Catal. Today*, **215**, 15 (2013).
 21. M. Rotan, E. Rytter, M.A. Einarsrud, T. Grande, “Solid State Mechanism Leading to Enhanced Attrition Resistance of Alumina Based Catalyst Supports for Fischer-Tropsch Synthesis”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 1 (2013).
 22. O. Borg, N. Hammer, S. Eri, O.A. Lindvåg, R. Myrstad, E.A. Blekkan, M. Rønning, E. Rytter, A. Holmen, “Fischer-Tropsch synthesis over un-promoted and Re-promoted γ -Al₂O₃ supported cobalt catalysts with different pore sizes”, *Catal. Today*, **142**, 70 (2009).
 23. A.Y. Khodakov, “Fischer-Tropsch Synthesis: Relations Between Structure of Cobalt Catalysts and their Catalytic Performance”, *Catal. Today*, **144**, 251 (2009).
 24. Y. Liu, B. de Tymowski, F. Vigneron, I. Florea, O. Ersen, C. Meny, P. Nguyen, C. Pham, F. Luck and C. Pham-Huu, “Titania-Decorated Silicon Carbide-Containing Cobalt Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis”, *ACS Catal.*, **3**, 393 (2013).
 25. Y. Zhu, Y. Ye, S. Zhang, M.E. Leong and F. Tao, “Synthesis and Catalysis of Location-Specific Cobalt Nanoparticles Supported by Multiwall Carbon Nanotubes for Fischer-Tropsch Synthesis”, *Langmuir*, **28**, 8275 (2012).
 26. J.F. Bengoa, A.M. Alvarez, M.V. Cagnoli, N.G. Gallegos and S.G. Marchetti, “Influence of Intermediate Iron Reduced Species in Fischer-Tropsch Synthesis Using Fe/C Catalysts”, *Appl. Catal. A: General*, **325**, 68 (2007).
 27. A. Karimi, B. Nasernejad, A.M. Rashidi, A. Tavasoli and M. Pourkhalil, “Functional Group Effect on Carbon Nanotube (CNT)-supported Cobalt Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis Activity, Selectivity and Stability”, *Fuel*, **117**, 1045 (2014).
 28. S.J. Park, S.M. Kim, M.H. Woo, J.W. Bae, K.W. Jun and K.S. Ha, “Effects of Titanium Impurity on Alumina Surface for the Activity of Co/Ti-Al₂O₃ Fischer-Tropsch Catalyst”, *Appl. Catal. A: General*, **419**, 148 (2012).
 29. J.C. Park, N.S. Roh, D.H. Chun, H. Jung and J.-I. Yang, “Cobalt Catalyst Coated Metallic Foam and Heat-exchanger Type Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis”, *Fuel Process. Tech.*, **119**, 60 (2014).
 30. A.N. Pour, S.M.K. Shahri, H.R. Bozorgzadeh, Y. Zamani, A. Tavasoli and M.A. Marvast, “Effect of Mg, La and Ca Promoters on the Structure and Catalytic Behavior of Iron-based Catalysts in Fischer

- Tropsch Synthesis", *Appl. Catal. A: General*, **348**, 201 (2008).
31. M.S. Shin, N. Park, M.J. Park, J.Y. Cheon, J.K. Kang, K.W. Jun and K.S. Ha, "Modeling a Channel-type Reactor with a Plate Heat Exchanger for Cobalt-based Fischer-Tropsch Synthesis", *Fuel Process. Tech.*, **118**, 235 (2014).
32. A.D. Fronzo, C. Pirola, A. Comazzi, F. Galli, C.L. Bianchi, A.D. Michele, R. Vivani, M. Nocchetti, M. Bastianini and D.C. Boffito, "Co-based Hydrotalcites as New Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis Process", *Fuel*, **119**, 62 (2014).
33. D.B. Bukur and X. Lang, "Highly Active and Stable Iron Fischer-Tropsch Catalyst for Synthesis Gas Conversion to Liquid Fuels", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3270 (1999).
34. S. Li, G.D. Meitzner and E. Iglesia, "Structure and Site Evolution of Iron Oxide Catalyst Precursors during the Fischer-Tropsch Synthesis", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 5743 (2001).
35. D. Mahajan., P. Gutlich and U. Stumm, "The Role of Nano-sized Iron Particles in Slurry Phase Fischer-Tropsch Synthesis", *Catal. Comm.*, **4**, 101 (2003).
36. N. Lohitharn, J.G. Goodwin Jr. and E. Lotero, "Fe-based Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts Containing Carbide-forming Transition Metal Promoters", *J. Catal.*, **255**, 104 (2008).