Clean Technol., Vol. 30, No. 1, March 2024, pp. 62-67

청정에너지기술

보 문

알칼리 촉진제 성능 측정의 새로운 전환점: 도입 방식의 단순화를 통한 탐구

윤원중[1], 이지연[1], 김재훈[1,2,3]*

[1]성균관대학교 화학공학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
[2]성균관대학교 기계공학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066
[3]성균관대학교 나노과학기술학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

(2024년 2월 27일 접수; 2024년 3월 4일 수정본 접수; 2024년 3월 4일 채택)

Advancing the Frontier in Alkaline Promoter Performance Evaluation: Exploring Simplified Adoption Methods

Wonjoong Yoon[1], Jiyeon Lee[1], and Jaehoon Kim[1,2,3]*

[1]Department of Chemical Engineering, SKKU
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Korea
[2]Department of Mechanical Engineering, SKKU
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Korea
[3]Advanced Institute of Nano Technology, SKKU
2066 Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Korea

(Received for review February 27, 2024; Revision received March 4, 2024; Accepted March 4, 2024)

요 약

본 연구에서는 이산화탄소를 기반으로한 피셔-트롭시 반응에 사용되는 철계 촉매에 알칼리 금속인 Na를 함침 및 물리적 혼합 방식으로 도입하여 각각의 성능을 비교하였다. 제조된 촉매는 3.5 MPa, 330 ℃, H_2/CO_2 = 3의 가스 조성비에서 공간속도 4,000 mL h^{-1} g_{cat}^{-1} 조건으로 반응성을 평가하였다. 두 가지 촉매를 비교한 결과 Na를 함침한 경우 Na가 촉매 전체에 균일하게 분산되어 있지만 물리적 방법으로 혼합한 촉매는 상대적으로 표면에 위치하였다. 또한 Na를 함침한 촉매가 더 높은 액체 탄화수소(C_{5+}) 수율과 낮은 CO 선택도를 보였다. 결론적으로 촉매 내의 Na 분포가 반응에 미치는 영향을 파악하였으며 도입 방식을 통해 이를 조절할 수 있음을 확인하였다.

주제어 : CO_2 전환, 알칼리 금속 효과, 촉진제 도입 방법

Abstract : In this study, an alkali metal Na was introduced into iron-based catalysts used in the carbon dioxide-based Fischer-Tropsch process by wet impregnation and physical mixing methods to compare their performance. The as-prepared catalysts were evaluated for reactivity at 3.5 MPa, 330 ℃, feed ratio of H_2/CO_2 = 3 with a space velocity of 4,000 mL h^{-1} g_{cat}^{-1}. Comparing the two catalysts, it was found that Na was uniformly distributed throughout the catalyst when wet-impregnated, but Na for physically mixed catalyst was relatively located on the surface of the catalyst. In addition, the wet-impregnated catalyst showed higher liquid hydrocarbon (C_{5+}) yield and lower CO selectivity. In conclusion, the effect of Na distribution in the catalyst on the reaction was identified and can be controlled by the introduction method.

Keywords : CO_2 conversion, Alkali-metal effect, Promoter adoption method

*To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jaehoonkim@skku.edu, +82-31-299-4843, Fax: +82-31-299-4700
doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.62 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licences/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

파리 기후 협약, 코펜하겐 기후 협약 및 UN 보고서 같은 기존 보고서들은 지구 평균 기온 상승 폭이 1.5 ℃를 초과할 경우 돌이킬 수 없는 기후 변화를 겪게 될 것이라 경고하였다. 그러나 2023 ~ 2024년 지구 평균 기온은 이미 산업화 시기 대비 1.52 ℃ 상승했다[1].

지구 온난화는 온실 가스 배출, 특히 이산화탄소(CO_2) 증가로 발생한다. 간단히 생각하면 CO_2 배출 감소 방안을 만들고 강제하면 지구 온난화를 억제할 수 있을 것으로 보인다. 이상적인 상상에서는 가능해 보이지만 현실은 그렇지 않다. 2021년 대한민국 환경부 발표에 따르면 에너지 분야의 온실가스 배출이 86.9%를 차지한다[2]. CO_2 감축을 위해서는 화석연료 대신 CO_2 배출량이 낮은 대체 에너지원을 사용해야 하지만 가격이 더 비싸다. 즉, CO_2 감소의 필요성은 분명하지만, 실제 감소를 위한 유인은 부족하다. 대체 에너지원으로 생산된 제품은 가격 경쟁력이 떨어져, 단 1원이라도 더 저렴한 제품을 찾는 소비자들에게 외면 받을 가능성이 높다. 이는 양심을 속이는 이들이 더 큰 이득을 얻는 결과를 초래할 수 있다.

결국 CO_2 배출량 자체를 줄이기보다는 이미 배출된 CO_2를 가치 있는 화학 제품으로 전환하는 기술 개발이 시급히 요구된다[3,4]. 생성열이 -394.4 kJ/mol에 이르는 CO_2는 열역학적 관점에서 반응물로서 비효율적이지만, 배출된 CO_2를 전환하는 방안 외에는 CO_2 감축의 사회적 방향 설정이 어려운 상황이다. 이러한 맥락에서, CO_2를 반응물로 사용하는 역수성가스 반응(RWGS)과 1920년 프란츠 피셔에 의해 발견된 일산화탄소(CO)를 장쇄 탄화수소로 전환하는 피셔-트롭시 반응(CO-FTS)을 결합한 이산화탄소 피셔-트롭시 반응(CO_2-FTS)은 CO_2를 탄화수소 연료로 전환하는 주요 기술 중 하나로 각광받고 있다[5-8].

기존 CO-FTS에서 철과 코발트 기반 촉매 중 어느 것을 사용하느냐는 반응 효율성과 제품 선택성을 결정하는 중요한 요소였다[5,9]. 그러나 역수성가스 전환 반응(RWGS)의 도입으로 상대적으로 고온에서 더 잘 작동하는 RWGS 특성 때문에 철 기반 촉매가 코발트 기반 촉매보다 주요 촉매로 자리매김하였다. 특히, CO-FTS의 최적 온도인 270 ℃보다 더 높은 330 ℃에서 철 기반 촉매는 뛰어난 RWGS 반응 성능을 보이며, 코발트 기반 촉매가 같은 조건에서 주로 메테인(CH_4)을 생산하는 데 반해 높은 액체 탄화수소(C_{5+}) 선택성을 갖는다[10,11]. 철 기반 촉매의 성능은 촉매 표면에 존재하는 RWGS 반응의 활성점인 Fe_3O_4와 CO-FTS 반응의 활성점인 Fe_5C_2 사이의 분포와 상호작용에 크게 의존한다[12]. 또한 철 촉매에 알칼리 금속을 촉진제로 도입하면 알칼리 금속의 존재가 촉매 표면의 전자 밀도를 조절하고, 산성-염기성 특성을 변화시켜, 반응 경로를 유리하게 조정하여 촉매의 활성 및 선택성을 개선한다[13].

Na와 같은 알칼리 금속은 특히 철 기반 촉매의 성능을 개선할 수 있는 잠재력을 가지고 있지만, Na의 최적 분포 조건과 이로 인한 성능 변화에 대한 체계적인 연구는 상대적으로 제한적이다.

본 연구는 탄산 나트륨(Na_2CO_3)을 도입하는 다양한 방법이 철 기반 촉매의 성능 및 안정성에 미치는 영향을 평가기 위해 수행되었다. 이미 Na의 존재 하에서 좋은 성능을 보인다는 것이 이미 밝혀진 철-알루미늄 촉매($FeAlO_x$)[14]를 기반으로 함침 후 소성(Na(W)-$FeAlO_x$)을 통한 방법과 막자사발을 이용한 물리적 직접 혼합 (Na(MM)-$FeAlO_x$)을 통해 촉매를 제작하였다. 제작된 촉매의 물리화학적 특성과 피셔-트롭시 반응 성능을 분석함으로써 알칼리 도입방법에 따른 성능 변화에 대한 이해를 심화하여 촉매 설계를 단순화하여 최적화 전략 개발에 기여할 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

2.1 촉매 제조

질산 철 수화물($Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$, Sigma Aldrich)과 질산 알루미늄 수화물($Al(NO_3)_3(H_2O)_9$, Alfa Aser) 수용액에 암모늄 탄산염($(NH_4)_2CO_3$, Alfa Aser) 수용액을 침전제로 사용하여 115 ℃ 조건에서 공침한 후 상온에서 13시간 동안 교반 하였다. 이렇게 준비된 용액을 상온에서 6시간 숙성하고 필터 여과한 후 80 ℃ 오븐에서 24시간 건조하여 촉매 전구체 덩어리를 얻었다. 촉매 전구체 덩어리를 막자사발을 이용해 분쇄한 후 600 ℃의 공기 흐름 조건에서 6시간 동안 소성시켜 다른 촉매들의 기반이 되는 Na가 없는 Na(0)$FeAlO_x$를 준비하였다. 이렇게 준비된 Na(0)-$FeAlO_x$ 촉매에 탄산 나트륨(Na_2CO_3, Sigma Aldrich)을 함침 후 소성 또는 막자사발을 사용한 물리적인 혼합을 통해 Na(0)-$FeAlO_x$ 촉매에 Na를 도입하였다.

2.2 촉매 특성 분석

N_2 흡착-탈착 프로파일은 습기 제거를 위해 150 ℃에서 3시간 동안 진공하에서 전처리된 후 Belsorp-mini II 장비(BEL Inc., 일본) 다점 Brunauer Emmett Teller (BET) 방법을 사용해 얻어졌다. Fe K-edge X-선 흡수 분광법(XAS)은 촉매와 레퍼런스 물질인 α-Fe foil을 대상으로 포항 입자가속기 연구소의 8C 빔라인에서 투과 모드로 수행되었다. XANES와 EXAFS 데이터는 Athena와 Larch 소프트웨어로 처리되었으며, EXAFS 신호는 k^2으로 가중치를 받고 3.0 ~ 10.5 Å의 k 범위를 사용하였다. XAS에 사용한 시료는 450 ℃, 3.5 MPa, H_2 GHSV = 3000 mL g^{-1} h^{-1} 조건에서 10시간 동안 환원 처리된 후, 330 ℃, 3.5 MPa, H_2/CO_2 = 3, GHSV = 4000 mL g^{-1} h^{-1} 조건에서 반응을 수행하였다.

2.3 이산화탄소 수소화 성능 평가

이산화탄소 수소화 반응성 실험은 내경이 10 mm인 스테

인리스 스틸로 구성된 고정층 반응기에서 수행되었다. 이 때 H_2 및 CO_2 흐름은 mass flow controller (MFC, Brooks, USA)와 (MFC, Line-Tech, Korea)로 3:1의 비율로 제어되었다. 각 반응에 대해 촉매 1 g이 실리카 2.9 g과 혼합된 후 석영 울로 반응기 중앙에 고정되었다. 촉매는 450 °C, 3.5 MPa, 승온 속도 10 °C min^{-1}, H_2 공간속도 3000 mL g^{-1} h^{-1}의 조건에서 10시간 동안 사전 환원 처리된 후 330 °C로 냉각되었다. 생성물은 40 °C의 응축기로 전달되어 액체 생성물을 수집하고, 기체 생성물은 온라인 정유 가스 분석기-가스 크로마토그래피(RGA-GC, PerkinElmer Clarus 580 GC-Model ARNEL 1115PPC, PerkinElmer, USA)로 직접 분석되었다. RGA-GC는 TCD와 FID에 연결되어 C_1-C_6 기체 생성물을 정량화하는데 사용하였다. 소수성 상을 이루는 액체 탄화수소 및 산소화합성물은 친수성 상과 분리되어 GC-FID와 Rxi-5sil-MS 컬럼 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, RESTEK, USA)으로 분석하였으며 1-octene을 표준으로한 effective carbon number (ECN) 법으로 정량화하였다. 친수성 상은 HPLC Alliance (model e2695; Waters, USA)에 연결된 Aminex HPX-87H 이온 배제 컬럼 (300 mm × 7.8 mm) 및 모달 UV-vis 검출기로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 탄산 나트륨 도입방법에 따른 성능

피셔-트롭시 반응에서 알칼리 금속을 촉매에 도입하면 CO_2 전환 효율과 생성물의 탄화수소 선택도를 증가시킨다는 사실은 이미 잘 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 Na를 도입하여 우수한 반응성을 보인 $FeAlO_x$에서 알칼리 금속 촉진제의 도입 방법이 반응 성능에 어떠한 변화를 가져오는지에 대해 연구하였다.

기존 $FeAlO_x$ 촉매는 Na를 도입할 때 Na_2CO_3를 공침법으로 사용하기에 잔여 Na가 촉매에 남는다. 따라서 알칼리 금속의 영향을 완전히 제외한 FeAlOx 촉매를 준비하는 데 한계가 있기 때문에 Na_2CO_3 대신 $(NH_4)_2CO_3$를 사용하여 Na 촉진제가 없는 Na(0)-$FeAlO_x$ 촉매를 새롭게 합성하였다. 이에 Na_2CO_3를 함침한 후 소성시킴으로써 Na가 촉매의 다공성 구조의 기공까지 균일하게 분산된 Na(W)-$FeAlO_x$ 촉매를 합성하였다. 또한, 알칼리 금속 촉진제 도입 방법을 단순화하기 위해 Na_2CO_3와 Na(0)-$FeAlO_x$를 막자사발에서 물리적으로 혼합함으로써, Na 촉진제가 기공 외부에만 존재하는 촉매인 Na(MM)-$FeAlO_x$ 촉매를 제작하였다. 전체적인 합성 개략도는 Figure 1에 표현하였다.

Figure 2에는 Na(0), Na(W), Na(MM)-$FeAlO_x$ 촉매들의 CO_2-FTS 반응에 대한 75시간 후의 성능을 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 Na를 도입한 Na(w), Na(MM)-$FeAlO_x$촉매가 Na(0) 촉매보다 매우 높은 CO_2 전환율 및 C_{5+} 수율을 갖는 것으로 나타났다. 또한 생성물에서 CH_4에 대한 선택도 역

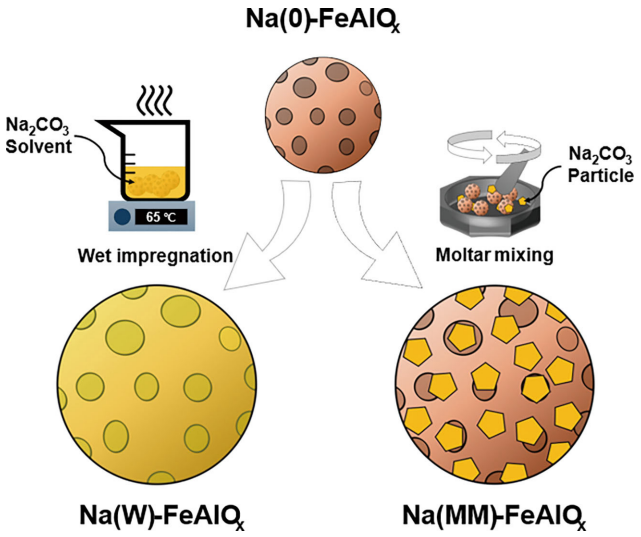

Figure 1. Phase transformation in catalyst structure at different Na introduction method.

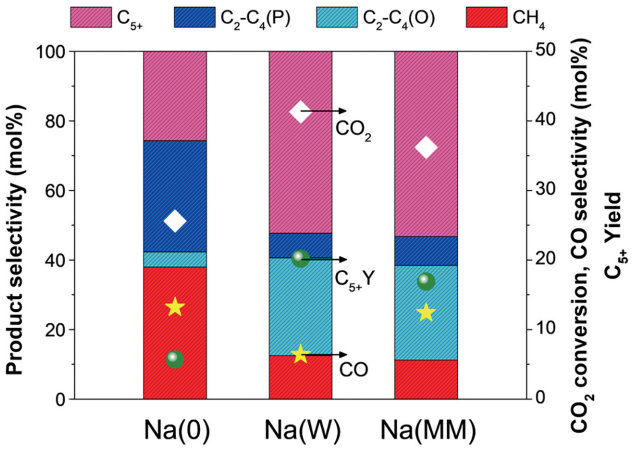

Figure 2. Reaction results of CO_2-FTS on various method of Na promotion.

시 크게 감소하였음을 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 Na가 $FeAlO_x$ 촉매에 담지되면 촉매 성능을 향상시키는 것을 명확히 확인할 수 있다.

Na(W)와 Na(MM)-$FeAlO_x$ 촉매는 모두 비슷한 탄화수소 선택도를 보이며, 각각 52.3%와 53.2%의 높은 C_{5+} 선택도와 12.5%, 11.2%의 낮은 CH_4 선택도를 나타냈다. 이러한 유사한 경향에도 불구하고, Na(W)-$FeAlO_x$ 촉매는 Na(MM)-$FeAlO_x$ 촉매보다 CO 선택도가 낮고 CO_2 전환율이 높게 나타났다. 비슷한 탄화수소 선택도와 달리 CO 전환율에서 차이가 나타나는 현상은 단순히 Fe_3O_4에서 주로 일어나는 CO_2에서 CO로의 전환(RWGS)과 Fe_5C_2에서 주로 일어나는 CO를 탄화수소(CH_x)로 전환하는 CO-FTS 과정의 복합 반응만으로는 설명하기 어렵다.

따라서 Figure 3에 CO-FTS를 CO에서의 CH_2 단량체 형성과 C-C 결합 성장의 두 단계로 세분화하여 나타내었다[15]. 탄

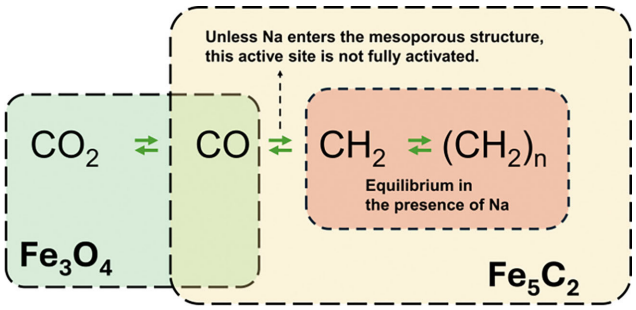

Figure 3. Schematic of each reaction steps.

화수소 선택도가 Na(W)와 Na(MM)-FeAlO$_x$에서 같다는 사실은 C-C 결합 성장의 속도가 평형 상태에 도달했음을 의미한다. 반면 Na(MM)에서 CO 선택도가 높게 나타났는데 이는 Na(MM)에서 CO가 CH_2 단량체로 전환되는 과정이 잘 이루어지지 않음을 의미한다.

Na(W)-FeAlO$_x$와 Na(MM)-FeAlO$_x$ 두 촉매가 Na의 분포에 차이를 가진다는 것을 고려한다면 CO가 CH_2 단량체로 전환되는 과정은 Na(MM)-FeAlO$_x$에서 Na 촉진제가 제대로 침투하지 못 한 촉매 기공 내부의 FeAlO$_x$에서 일어남을 예상할 수 있다. 반면 Na가 촉매 다공성 구조 내부까지도 고르게 분포되는 Na(W)-FeAlO$_x$ 촉매의 경우 CH_2 단량체의 형성과 C-C 결합의 성장의 균형이 고르게 이루어져 더 높은 성능을 나타낸다. 이로 인해 Na(W)와 Na(MM)-FeAlO$_x$ 촉매는 유사한 탄화수소 선택도를 보이지만, Na(W)는 더 높은 CO 수소화 성능을 통해 더 낮은 CO 선택도와 더 높은 C_{5+} 수율을 나타내는 것이다. 위의 결과를 통해 촉매 내의 Na 분포가 반응성에 중요한 요인임을 확인하였다.

3.2 탄산 나트륨 도입방법에 따른 촉매의 특성 변화

Na(0)-FeAlO$_x$는 다른 촉매의 기반이 되며, Figure 4의 BET 결과에서 볼 수 있듯이, 161.0 $m^2\ g^{-1}$의 표면적과 0.69 $cm^3\ g^{-1}$의 기공 크기를 갖는다. 이러한 넓은 표면적과 기공 크기는 Na

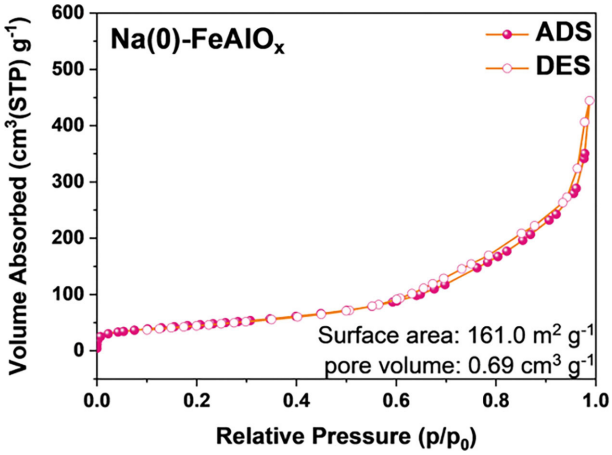

Figure 4. N_2-adsorption/desorption isotherms of Na(0)-FeAlO$_x$ catalyst.

촉진제가 도입될 충분한 공간을 제공한다. 물에 Na_2CO_3를 용해시켜 입자를 분해 재조립하여 Na 촉진제를 도입한 Na(W)-FeAlO$_x$는 촉매의 표면에 고르게 Na 촉진제가 분포한다. 반면에 막자사발로 물리적으로 Na_2CO_3와 촉매를 섞어 Na 촉진제를 도입한 Na(MM)-FeAlO$_x$의 경우 Na 촉진제가 기공 내부까지 분포하기 어렵다.

이러한 Na 촉진제의 분포차이는 Figure 2에서 확인되듯이 Na(W)-FeAlO$_x$와 Na(MM)-FeAlO$_x$ 촉매가 유사한 탄화수소 선택도(비슷한 C-C 결합 성장 성능)를 보임에도 크게 다른 CO 선택도를 갖는 것으로 나타난다. C-C 결합 성장과 CO 전환의 주요 활성점이 탄화철이라는 점을 고려할 때, Na 촉진제의 존재가 330 °C 반응조건에서 주로 형성되는 Fe_5C_2의 생성을 돕지만 Na 분포에 따른 Fe_5C_2의 생성 위치와 양의 차이가 존재함을 알 수 있다.

Na 촉진제의 존재가 Fe_5C_2 형성을 어떻게 촉진하는지 확인하기 위해, 환원 단계와 75시간 반응 후의 촉매에 대해 XAS 분석을 수행하였다. Figure 5에는 XANES 그래프를, Figure 6에

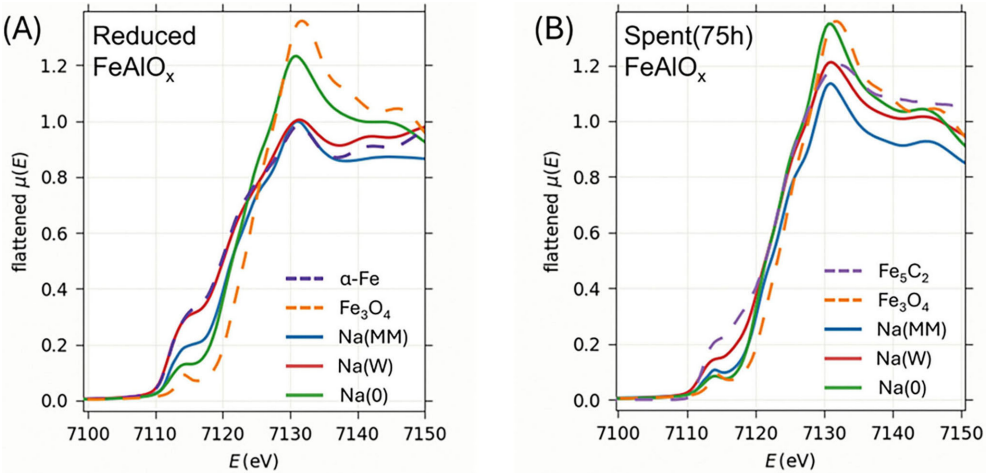

Figure 5. Fe K-edge XANES spectra of (A) Reduced FeAlO$_x$ catalysts and (B) Spent(75h) FeAlO$_x$ catalysts.

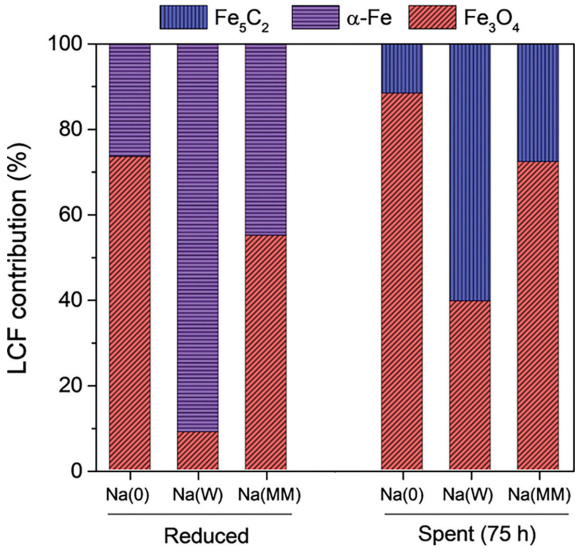

Figure 6. XAS linear combination fitting result.

는 linear combination fitting (LCF) 결과를 제시하였다[16,17]. Figure 5A에서 pre-edge 부분의 들뜸 정도를 통해 Na(W), Na(MM), 그리고 Na(0)-$FeAlO_x$ 촉매 순으로 환원이 진행된 것을 확인할 수 있다. 이는 Na의 존재가 촉매의 환원을 촉진함을 의미한다. α-Fe는 Fe_3O_4에 비해 탄화가 더 용이하기 때문에, Na의 존재는 환원 단계에서 촉매의 환원을 도와주며, 이는 반응 단계에서 탄화철, 즉 촉매의 활성점을 더 많이 생성하는 결과로 이어진다[18].

Na의 존재가 탄화철 형성을 어느 정도 촉진하는지 정확히 파악하기 위해, Fe_3O_4와 Fe_5C_2에 대한 LCF 분석을 진행하였고, 그 결과는 Figure 6에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이, Na가 도입된 촉매가 더 많이 환원됨으로써 탄화철의 양이 증가한 것을 LCF 결과에서 확인할 수 있었다.

Na의 도입 방법에 따라 Na(W)와 Na(MM)-$FeAlO_x$ 촉매에서 Na의 분포가 다르고, 이 차이가 촉매의 환원을 유도하여 최종적으로 탄화철의 더 많은 생성으로 이어진다는 사실을 고려하면, 두 촉매의 탄화수소 선택도가 유사하면서도 CO 전환율에서 차이가 나타난다는 현상을 설명할 수 있다. Na(W)-$FeAlO_x$ 촉매의 경우, Na가 기공 내부까지 고르게 분포되기 때문에, Fe_5C_2 역시 촉매의 다공성 구조체 전체에 고르게 분포하여, 탄화철이 전체적으로 균일하게 존재한다. 이는 Na(W)-$FeAlO_x$가 Na(0), Na(MM)-$FeAlO_x$ 촉매에 비해 더 많은 C-C 결합 성장 활성점을 가짐을 의미한다. 반면, 물리적 방법으로 Na 촉진제를 도입한 Na(MM)-$FeAlO_x$에서는 Na가 기공 내부에 고르게 분포하지 못하므로, Fe_5C_2가 주로 다공성 구조 촉매의 외부에 존재하게 되고, 기공 내부에는 Fe_3O_4가 주류를 이루게 된다. 앞서 Figure 3에서 CO가 CH_2 단량체로 전환되는 과정은 촉매 전체의 Fe_5C_2에서 발생하지만, C-C 결합 성장은 주로 기공 외부의 Fe_5C_2에서 발생함을 보였다. 따라서, Na(MM)-$FeAlO_x$는 이미 C-C 결합 성장에 충분한 Na의 존재로 인해 우수한 탄화수소 선택도를 보이지만, Na(W)-$FeAlO_x$에 비해 기공 내부에서의 CO 전환이 상대적으로 더 적게 일어나, 결과적으로 더 낮은 CO_2 전환율과 높은 CO 선택도를 나타내게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 피셔-트롭시 반응에서 알칼리 금속의 영향을 쉽게 평가하기 위해 $(NH_4)_2CO_3$를 활용하여 알칼리 금속이 없는 Na(0)-$FeAlO_x$ 촉매를 제조한 다음 Na(0)-$FeAlO_x$ 촉매에 막자사발을 이용해 Na 촉진제를 물리적으로 도입하는 단순한 알칼리 촉진제 도입 방법을 제시하였다. 이번 연구에서 사용된 알칼리 금속 도입 방법은 함침 후 소성(Na(W)-$FeAlO_x$)과 막자사발을 이용한 물리적 혼합(Na(MM)-$FeAlO_x$)의 두 가지 접근 방식으로 구분되었다. $FeAlO_x$에 Na를 도입하였을 때, CO_2 전환율과 탄화수소 선택도가 현저히 향상되었으며Na 도입 방법에 따른 탄화수소 선택도 분포에는 차이가 없었다. 대신 Na(MM)-$FeAlO_x$가 Na(W)-$FeAlO_x$에 비해 상대적으로 낮은 CO_2 전환율과 높은 CO 선택도를 가지는 점을 확인할 수 있었다.

이러한 원인을 확인하기 위해 촉매를 XAS로 분석한 결과, Na의 도입이 환원 단계에서 촉매의 환원을 촉진하였다. Na가 촉매의 다공성 구조체 전체 표면에 고르게 분포된 Na(W)-$FeAlO_x$는 환원단계에서 대부분의 철 상이 완전히 α-Fe로 환원되었다. 반면, Na가 철 촉매의 기공 외부 표면에만 존재하는 Na(MM)-$FeAlO_x$의 경우, Na 촉진제가 존재하는 표면에는 α-Fe이, 존재하지 않는 내부에는 Fe_3O_4가 우세하다. α-Fe의 탄화가 Fe_3O_4에 비해 유리하기 때문에 자연스럽게 Na(MM)-$FeAlO_x$는 기공 외부 표면에 Fe_5C_2가, 기공 내부 표면에는 Fe_3O_4가 많은 형태를 가지게 된다.

그 결과, Na(W)와 Na(MM)-$FeAlO_x$의 탄화수소 선택도가 Na(W)-$FeAlO_x$와 크게 차이나지 않았음에도 불구하고, 이 방법은 단순하면서도 알칼리 금속 촉진제만의 성능을 쉽게 파악할 수 있는 알칼리 금속 도입 방법이라 할 수 있다. 이러한 물리적 알칼리 금속 도입 방법은 일반적으로 널리 사용되는 함침에 알칼리 용액을 사용하는 방식이 Na가 전혀 없는 촉매를 합성하기 어려워 Na 촉진제의 역할을 배제하기 힘든 점을 해소하였다. 또한, 물 1 L에 8.4 g만 녹는 Li_2CO_3 같은 함침을 통해 도입하기 힘든 알칼리 금속도 쉽게 평가할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구는 Na의 위치가 촉매 활성에 미치는 영향을 간접적으로 보여주며, $FeAlO_x$에서 Na의 도입 방식에 따른 성능 변화를 파악하기 위한 추가 연구가 필요함을 시사한다.

References

1. https://climate.copernicus.eu/global-climate-highlights-2023 (accessed Feb. 2024).

2. https://www.gir.go.kr/home/board/read.do?pagerOffset=0&maxPageItems=10&maxIndexPages=10&searchKey=&searchValue=&menuId=36&boardId=62&boardMasterId=2&boardCategoryId= (accessed Feb. 2024).
3. IEA (2019), Putting CO2 to Use, IEA, Paris https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use (accessed Feb. 2024).
4. Do, T. N., You, C., and Kim, J., "A CO_2 Utilization Framework for Liquid Fuels and Chemical Production: Techno-Economic and Environmental Analysis," *Energy Environ. Sci*., **15**, 169-184 (2022).
5. Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C. K., Xu, Z., Russell, A. G., Li, Q., Fan, M., and Yao, Y. G., "CO_2 Hydrogenation to High-Value Products via Heterogeneous Catalysis," *Nat. Commun.*, **10**, 5698 (2019).
6. Wang, W., Wang, S., Ma, X., and Gong, J., "Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3703-3727 (2011).
7. Liu, Q., Wu, L., Jackstell, R., and Beller, M., "Using Carbon Dioxide as a Building Block in Organic Synthesis," *Nat. Commun.*, **6**, 5933 (2015).
8. Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., Qiu, M., Yang, C., Cai, J., Wei, W., and Sun, Y., "Direct Conversion of CO_2 into Liquid Fuels with High Selectivity over a Bifunctional Catalyst," *Nat. Chem.*, **9**, 1019-1024 (2017).
9. Paalanen, P. P. and Weckhuysen, B. M., "Carbon Pathways, Sodium-Sulphur Promotion and Identification of Iron Carbides in Iron-based Fischer-Tropsch Synthesis," *ChemCatChem.*, **12**, 4202-4223 (2020).
10. Kirchner, J., Baysal, Z., and Kureti, S., "Activity and Structural Changes of Fe-based Catalysts during CO_2 Hydrogenation Towards CH_4," *ChemCatChem.*, **12**, 981-988 (2020).
11. Kirchner, J., Zambrzycki, C., Baysal, Z., Güttel, R., and Kureti, S., "Fe Based Core-Shell Model Catalysts for the Reaction of CO_2 with H_2," *React. Kinet. Mech. Catal.*, **131**, 119-128 (2020).
12. Gaube, J. and Klein, H.-F., "The Promoter Effect of Alkali in Fischer-Tropsch Iron and Cobalt Catalysts," *Appl. Catal., A*, **350**, 126-132 (2008).
13. Lee, C. Y. and Kim, E. Y., "Effects of Cu and K Addition on Catalytic Activity for Fe-based Fischer-Tropsch Reaction," *Clean Technol*., **25**(1), 1-6 (2019).
14. Khan, M. K., Butolia, P., Jo, H., Irshad, M., Han, D., Nam, K.-W., and Kim, J., "Selective Conversion of Carbon Dioxide into Liquid Hydrocarbons and Long-Chain α-Olefins over Fe-Amorphous AlO_x Bifunctional Catalysts," *ACS Catal.*, **10**(18), 10325-10338 (2020).
15. Liang, B., Duan, H., Sun, T., Ma, J., Liu, X., Xu, J., Su, X., Huang, Y., and Zhang, T., "Effect of Na Promoter on Fe-Based Catalyst for CO_2 Hydrogenation to Alkenes," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**(1), 925-932 (2019).
16. Ould-Chikh, Samy, Vollmer, Ina, and Aguilar Tapia, Antonio, "Fe K Edge XAS HERFD (Kbeta1,3) and XES of Synthetic Hägg-carbide Fe_5C_2 at Ambient Conditions," SSHADE/FAME (OSUG Data Center), Dataset/Spectral Data (2018).
17. Ould-Chikh, Samy, Vollmer, Ina, and Aguilar Tapia, Antonio, "Fe K Edge XAS HERFD (Kbeta1,3) and XES of Synthetic Magnetite Fe_3O_4 at Ambient Conditions," SSHADE/FAME (OSUG Data Center), Dataset/Spectral Data (2018).
18. de Smit, E., Cinquini, F., Beale, A. M., Safonova, O. V., van Beek, W., Sautet, P., and Weckhuysen, B. M., "Stability and Reactivity of ε-χ-θ Iron Carbide Catalyst Phases in Fischer-Tropsch Synthesis: Controlling μC," *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(42), 14928-14941 (2010).