

이산화탄소를 이용한 탄화수소의 합성 II

이수제, 최평호, 전기원, 최명재, 이규완
한국화학연구소 촉매연구부

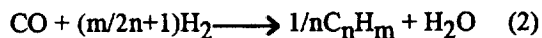
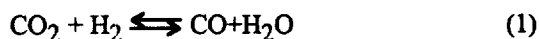
Hydrogenation of Carbon Dioxide into Hydrocarbons II

S.J. Lee, P.H. Choi, K.W. Jun, M.J. Choi, K.W. Lee
Catalysis Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

서론

산업발달에 따른 이산화탄소의 발생량은 점차로 증가하고 있으며 여러가지 심각한 환경문제를 일으키고 있다. 이는 CO₂가 대기중에서 적외선을 흡수함으로써 초래되는 문제이다. 하지만 한편으로는 많은 양의 탄소원을 제공하므로, 이산화탄소를 이용하여 여러 유용한 화합물을 합성하는 기술의 개발은 매우 중요하다.

이산화탄소로부터 탄화수소의 합성은 역수성가스 전환반응 (식 1)으로 일산화탄소가 생성된 후 Fisher-Tropsch (F-T)반응 (식 2)이 이루어지는 두단계 과정을 통해 이루어지는 것으로 알려져 있다.



따라서 본 연구에서는, 철촉매를 기초로 하여 수성가스 전환반응과 F-T반응에 활성이 있는 혼합금속 촉매들을 이용하여 탄화수소의 합성에 미치는 영향을 연구하였다.

실험 및 결과

1. 촉매의 제조: Fe, FeM(M=V, Cr, Mn, Cu, Zn)

Fe촉매와 FeM촉매 제조는, Fe촉매의 경우는 1M Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 용액을 저어 주면서 80℃까지 가열한 다음 1M NH₄OH 용액을 침전제로 사용하여 pH 7.0까지 침전하였고,

FeM촉매는 원자비로 Fe : M =9:1의 조성을 만든후 1M Fe(NO₃)₃ · 9H₂O용액에 1M의 금속용액(M_x(NO₃)₃ · 9H₂O)과 섞은 후에 이 합친 용액을 저어 주면서 Fe촉매와 같은 방법으로 공침시켰다.그 다음은 두촉매를 30분간 aging한 후 여과, 세척, 건조 후 사용하였다.

2. 촉매의 특성분석

XRD, BET를 이용하였다. 여기서 XRD는 촉매의 결정구조를 분석하기 위하여 이용되었고, BET는 촉매의 표면적과 기공부피를 측정하기 위하여 표면적측정장치로 사용하였다.

3. 금속촉매(Fe, FeM(M=V,Cr,Mn,Cu,Zn)) 실험결과.

반응물로는 H₂/CO₂를 3의비율로 공급하였고 촉매는 0.5 g 충전하여 사용하였다. 공간속도 SV는 1900ml/g/h이며, Fixed bed reactor를 사용하였고 10기압 300℃에서 반응하였고,반응전에 수소로 24시간 환원하였고 반응 24시간 후 반응결과는 표 1과 같다.

표1. 여러가지 Fe-M의 촉매 성능

Catalysis	Fe	FeV	FeCr	FeMn	FeCu	FeZn
CO ₂ conv.	39.29	27.41	63.03	56.78	23.67	65.09
Selectivity (C mol %)						
CO	21.5	15.24	11.61	4.03	20.95	2.13
HC	78.5	84.76	88.39	95.97	79.05	97.87
Distribution(C mol %)						
C1	22.66	14.35	37.41	13.50	32.94	5.68
C2=	0.24	1.26	1.30	0.98	0.17	3.56
C2-	16.11	9.95	16.46	11.33	20.06	3.01
C3=	1.52	trace	6.69	8.11	trace	12.91
C3-	17.54	18.44	9.89	11.35	21.29	2.63
C4=	1.74	7.07	4.03	6.01	1.20	10.70
C4-	11.41	9.89	5.59	10.44	12.00	4.30
C5	10.74	16.14	7.75	15.17	8.95	16.09
C6+	18.04	22.90	10.89	23.11	5.04	41.12
Space time yield(mol/kg/h)						
HC	6.48	4.88	11.7	11.4	3.93	13.4
HC2+	5.01	4.18	7.32	9.9	2.64	12.6
O/P	0.078	0.31	0.30	0.39	0.04	2.54

그림 1.에서 생성물 분포에서 보면 FeCr, FeMn, FeZn촉매가 전환율면에서는 좋은 결과를 보여준다

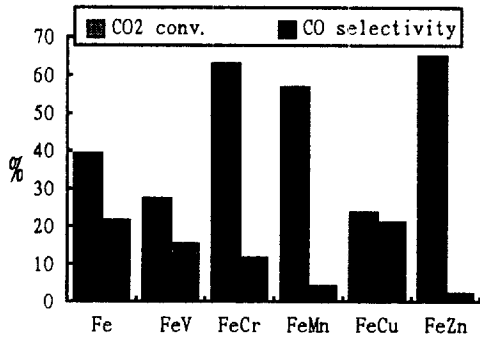


그림1.

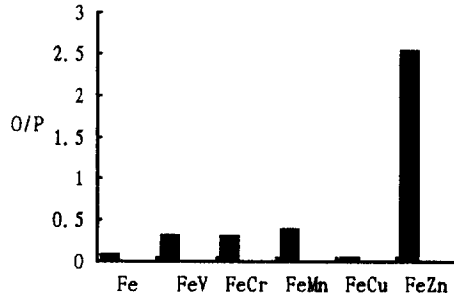


그림2.

하지만 그림 1과 그림2에서와 보여주는 바와 같이 반응생성물의 분포에서 FeCr의 경우는 CO나 메탄의 합성이 많았으며 FeMn의 경우는 CO는 작은 양이라 할 수 있으나 Olefine의 선택성이 작았다.

그러므로 고부가가치가 있는 C₂-C₄의 올레핀 화합물의 합성의 관점에서 보면 FeZn 촉매를 이용할때 가장 효율적이라 할 수 있다. 그래서 O/P의 비율과 이산화 탄소의 전환율의 측면에서 제일 좋은 Fe-Zn 촉매계에 대해 Fe와 Zn의 최적 비율을 알기위한 실험을 실시하여 그 결과를 표 2에 나타 내었다.

표 2. Fe-Zn 촉매계에서의 조성에 따른 촉매 성능

Catalysis	Fe	9:1	7:3	5:5	3:7	1:9	Zn
CO2 conv.	39.29	65.09	62.21	63.44	57.08	47.97	10.8
Selectivity (C mol %)							
CO	21.5	2.13	7.35	3.48	11.0	13.95	98.56
HC	78.5	97.87	92.65	96.52	89.0	86.05	1.44
Distribution(C mol %)							
C1	22.66	5.68	7.23	3.36	11.89	31.15	54.13
C2=	0.24	3.56	1.62	3.69	1.13	0.10	0
C2-	16.11	3.01	4.43	1.08	9.07	15.09	10.61
C3=	1.52	12.91	9.79	9.73	6.69	0.62	0
C3-	17.54	2.63	4.17	1.59	9.88	16.73	31.34
C4=	1.74	10.70	7.59	10.49	5.29	0.82	trace
C4-	11.41	4.30	6.05	0.36	8.57	10.98	trace
C5	10.74	16.09	14.74	15.53	13.53	10.27	trace
C6+	18.04	41.12	44.38	54.18	33.95	20.66	trace
Space time yield(mol/kg/h)							
HC	6.48	13.4	11.7	12.9	3.93	8.7	0.03
HC2+	5.01	12.6	7.32	12.4	2.64	6.0	0.02
O/P	0.078	2.54	1.16	6.70	0.56	0.06	0

반응결과를 볼때 Fe : Zn의 비가 5 : 5일 때 CO의 합성이 작고 메탄의 양도 작았다.그

리고 올레핀의 선택성에 있어서는 아주 뛰어난 결과를 보여주었다.

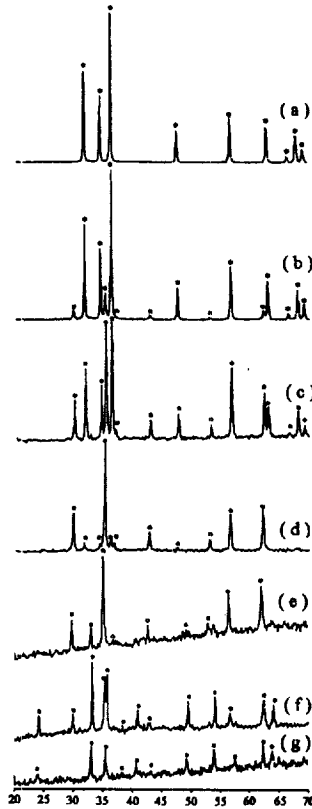


그림 3. 촉매들의 XRD pattern들. (a)ZnO (b)Fe-Zn(1:9) (c)Fe-Zn(3:7) (d)Fe-Zn(5:5) (e)Fe-Zn(7:3) (f)Fe-Zn(9:1) (g)Fe₂O₃ *:ZnO, ○:ZnFe₂O₄, ●Fe₂O₃.

FeZn촉매를 결정구조 분석한 결과 Fe-Zn 촉매에 있어서 Zn의 조성이 10%이상인 촉매에서부터 ZnFe₂O₄의 스피넬 구조가 나타나기 시작하고 Zn의 조성이 증가함에 따라 Fe₂O₃ → ZnFe₂O₄ → ZnO의 상변화를 보여주고 있다. 그리고 ZnFe₂O₄의 스피넬 구조가 Fe/Zn(5:5)인 촉매가 가장 많이 보였다.

결론

이산화탄소를 수소화하여 탄화수소를 제조하기 위한 촉매로서 시험된 철을 기초로 한 혼합금속 촉매중 Fe-Zn (Fe:Zn = 5:5)촉매가 전환율 및 C₂₊탄화수소, 올레핀 생성에 우수한 결과를 나타냈다. 이 촉매의 활성성분제는 스피넬 구조를 갖는 ZnFe₂O₄로 보인다.