

## 이산화탄소의 접촉 수소화 반응을 통한 탄화수소의 합성에 관한 연구

임 선기, 전 종기, 정 광은, 박 영권  
한국과학기술원 화학공학과

### Hydrocarbon Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen over Hybrid Catalysts

Son-Ki Ihm, Jong-Ki Jeon, Kwang-Eun Jeong and Young-Kwon Park  
Department of Chemical Engineering, KAIST

#### 서론

대기 중에 존재하는 이산화탄소는 지구 평균기온을 상승시키는 “온실효과”를 유발하는 것으로 알려져 있다. CFC, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub> 등도 지구 온난화를 일으키는 역할을 하나 이산화탄소에 의한 영향이 50% 이상의 큰 비중을 차지하는 것으로 밝혀져 이산화탄소가 지구 온난화를 유발시키는 주범으로 여겨지고 있다. 이로 인해 오존층 파괴를 일으키는 CFC의 배출규제에 이어 1992년 6월 리우데자네이로에서 개최된 환경회의에서 이산화탄소의 방출규제를 목적으로 하는 기후변화협약이 체결되었고 지구 온난화를 막기 위해 석유, 석탄, 가스, 목재 등의 화석연료 사용량을 서기 2000년까지 1990년 수준으로 동결하는 것을 그 내용으로 하고 있다. 따라서 이산화탄소의 제거와 이의 회수 및 이용에 관한 적극적인 대비가 필수적이라 하겠다.

이산화탄소의 화학적 고정화는 전기화학, 광화학등 여러 가지 방법을 생각할 수 있으나 현재까지 가장 실현가능성이 있는 이산화탄소의 저감책으로 촉매 화학적인 방법을 들 수 있다. 즉 화력발전 등으로부터 주로 배출되는 이산화탄소를 농축, 분리, 회수한 다음 이를 접촉 수소화하여 메탄올, 에탄올 등의 합산소화합물로 변환하고, 이것을 보다 고성능 탄화수소계 연료 또는 고가치 화합물 원료로 변환하는 것이 효과적이다. 현재는 이산화탄소 수소화반응을 통해 C<sub>1</sub> chemistry의 중간체인 메탄올을 합성하는 것에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2,3].

이산화탄소의 수소화반응을 통하여 메탄올을 합성하는 것 외에 액화천연가스(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)나 가솔린(C<sub>5</sub>+) 과 같은 C<sub>2</sub>- 탄화수소로의 직접합성이 주목을 받고 있다. 그러나 C<sub>2</sub>- 탄화수소의 합성은 어려운 것으로 여겨져 왔고 실제로 FTS(Fischer-Tropsch)촉매에서조차도 메탄이 아주 높은 선택도를 갖는다. 이를 해결하기 위하여 메탄올 합성촉매와 함께 MTG(Methanol to gasoline)공정에 사용하는 고체산 촉매인 제올라이트를 사용하여 C<sub>2</sub>- 탄화수소의 수율을 높이는 연구가 필요하다.

본 연구는 온실효과의 주범인 이산화탄소를 유용한 화학물질로 변환시킬 수 있는 공정개발을 위하여 이산화탄소 수소화 반응에 효과적인 촉매의 특성 및 반응특성 연구를 목적으로 한다. 이산화탄소와 수소로부터 메탄올 합성을 위한 구리계 촉매(Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub>, Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 메탄올을 탄화수소로 전환시키기 위한 제올라이트계 촉매(HZSM-5, SAPO-5)의 특성을 조사하고 이 두 가지 촉매를 혼합한 하이브리드 촉매를 통하여 이산화탄소로부터 탄화수소를 직접 합성시키는 반응의 특성을 연구하였다.

#### 실험

메탄올 합성 촉매인 Cu/Zn/ZrO<sub>2</sub> 와 Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 공침법으로 제조하였고 메탄올에서 탄화수소를 생성하기 위한 HZSM-5와 SAPO-5는 수열합성법을 이용하여

제조하였다. 혼성촉매는 구리계 촉매와 제올라이트 촉매를 물리적으로 혼합하여 제조하였다.

구리의 비표면적은  $N_2O$  적정법을 사용해 구하였다. 그리고 촉매의 산특성을 조사하기 위해 암모니아 승온탈착법과 피리딘 흡착 IR을 사용하였다.

이산화탄소의 수소화 반응은 압력은 28 atm, 온도는 250~400°C 범위에서 수행하였다.

### 결과 및 토론

암모니아 승온 탈착법(TPD)과 피리딘 흡착 IR 스펙트라 방법은 제올라이트의 산특성을 조사하는데 널리 사용되는 방법이다. Fig. 1은 HZSM-5와 SAPO-5의 TPD profile을 보여준다. 낮은 온도의 피크는 암모니아 분자가 약하게 흡착되어 있는 약산점을 나타낸다. 그리고 높은 온도의 피크는 제올라이트의 강한 산점을 나타낸다. 이 그림에서 다음과 같은 점을 알 수 있다.

- 1) 220°C의 저온에서 SAPO-5의 세기는 HZSM-5에 비해 매우 크다.
- 2) 450°C의 강산점 피크는 SAPO-5에서 나타나지 않는 반면에 300°C의 중산점 피크가 shoulder로 나타났다.

한편 pyridine 흡착 FT-IR을 사용하여 제올라이트의 산점을 조사한 결과(Fig. 2) 브린스테드 산에 해당하는  $1545\text{ cm}^{-1}$  에서 피크가 나타났다. 위의 결과로부터 SAPO-5의 산세기는 HZSM-5 보다 약한 반면에 중산점의 수는 많다는 것을 알 수 있다.

Table 1은 혼성 촉매상에서의 이산화탄소 수소화 반응의 촉매 반응 특성을 나타내 주고 Fig. 3은 생성된 탄화수소의 분포를 나타내 준다. HZSM-5를 촉매로 사용했을 경우에 탄화수소중 에탄에 대한 선택도가 가장 높았다. 메탄올에서 탄화수소로 전환하는 공정의 메카니즘에 대해서 여러가지 논쟁이 있지만, 에텐이 반응중간체로 작용한다는 것은 널리 받아들여지고 있다. 따라서 HZSM-5에서 에탄의 높은 선택도는 알켄을 알칸으로 수소화할 수 있는 강한 브린스테드 산점의 수가 많기 때문이라고 여겨진다. 생성된  $C_2$  이상의 탄화수소의 양은 HZSM-5의 Si/Al<sub>2</sub> 비를 감소시킴에 따라 증가했다. 이것은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 산점수가 더 많기 때문이라 여겨진다. 반면 Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub>와 SAPO-5로 구성된 혼성촉매 경우에는 많은 양의  $C_2$ - $C_5$  범위의 탄화수소가 생성되었다. 이 중에서도 부탄에 대한 선택도가 가장 높았다. 이것은 중산점이 에텐에 대해 chain 전과를 가능하게 만들어  $C_2$ 이상의 탄화수소를 생성하기 때문이라 여겨진다. 그리고 이 중산점 이외에도 SAPO-5(0.8 nm)의 큰기공 크기도  $C_2$ - $C_5$  범위의 탄화수소의 생성에 중요한 역할을 했으리라 여겨진다.

온도가 Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> + SAPO-5 로 구성된 하이브리드 촉매에 미치는 영향은 다음과 같다. 280°C 이하에서는 탄화수소는 생성되지 않고 오직 메탄올의 탈수화로 인한 dimethyl ether 만이 생성된다. 온도를 증가함에 따라 생성되는 탄화수소의 양 또한 계속 증가했다. 탄화수소의 생성량은 370°C 에서 최대값을 보인 후 감소했다. 저온에서는 이산화탄소가 Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> 위에서 메탄올로의 전환이 일어나고 이 생성된 메탄올은 고온이 되면 SAPO-5 위에서 탄화수소로의 전환이 일어난다.

Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> + SAPO-5 하이브리드 촉매상에서 반응 압력을 14 atm 에서 28 atm 까지 증가시킴에 따라 탄화수소의 생성량은 계속 증가했는데, 이는 구리 촉매 위에서 메탄올의 생성이 고압일수록 선호되기 때문이다. 반응 압력의 변화에 따라 생성물 분포는 크게 변화가 없이 주 생성물이 부탄이었다.

반응물이 촉매와 접촉하는 시간을 변화시키면서 생성물 분포의 변화를 조사하

였는데, 10 g·cat·h/mole 이하의 짧은 접촉 시간에서는 이산화탄소가 주로 일산화탄소로 전환하였으며, 25 g·cat·h/mole 이상의 접촉 시간에서는 일산화탄소 보다는 탄화수소의 생성량이 높았다. 이것은 이산화탄소의 전환 반응에서 일산화탄소가 반응 중간체로 작용하기 때문이다. 한편 일산화탄소를 이산화탄소 수소화 반응 시스템에 첨가시켜 반응을 수행한 결과 탄화수소의 생성량은 일산화탄소를 첨가하지 않은 경우보다 증가했다. 이와같은 결과로부터 이산화탄소가 구리 촉매 상에서 일산화탄소로 전환된 다음 이것이 수소와 반응하여 메탄올이 생성되어, 제올라이트상에서 메탄올이 저급 올레핀(에텐)으로 전환된 후 구리계 촉매위에서 포화탄화수소로 전환되는 반응기구를 예측할 수 있다.

**후기**

이 연구는 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 일부와 환경부의 선도기술개발과제 연구비 일부에 의하여 연구되었음. 본 연구 내용의 상당 부분은 1994. 6. 20 개최된 제 2 회 지구 온난화 제어 기술 국제 워크숍(이산화탄소의 이용)에서 발표되었음.

**참고문헌**

1. K. Fujimoto, T. Shikada, Appl. Catal., **31**, 13 (1987).
2. Chi-Kung Kuei, Min-Dar Lee, Canadian J. of Chem. Eng., **69**, 347 (1991).
3. M. Fujiwara, Y. Souma, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 767 (1992).

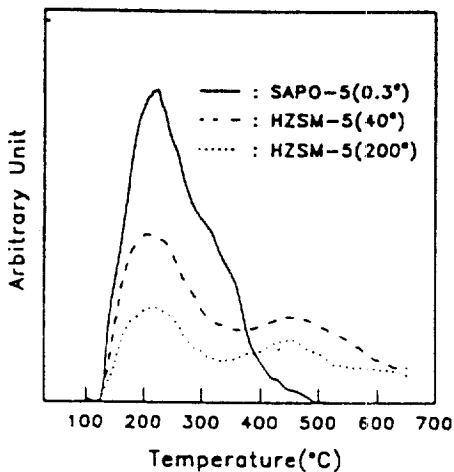


Fig. 1 NH<sub>3</sub> TPD of zeolites.  
 \* : Si/Al<sub>2</sub> ratio

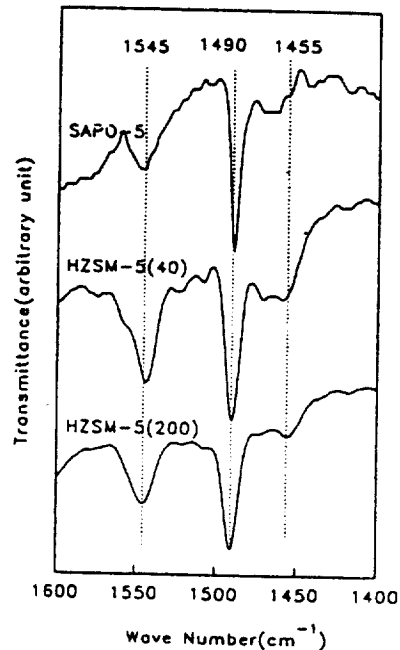


Fig. 2 FT-IR spectra of zeolites following pyridine adsorption and desorption at 150°C.

Table 1. CO<sub>2</sub> Hydrogenation over hybrid catalysts.

Catalyst	Conv.(%)	Yield (wt%)				C <sub>2+</sub> yield (wt%)
		H.C.	CO	MeOH	DME	
Cu-Zn-Zr/HZSM-5(40 <sup>a</sup> )	28.0	1.3	25.4	1.0	0.2	1.2
Cu-Zn-Zr/HZSM-5(200 <sup>a</sup> )	25.8	0.5	23.3	1.0	1.0	0.4
Cu-Zn-Zr/SAPO-5	25.7	9.7	16.0	0.0	0.05	9.0
Cu-Zn-Al/SAPO-5	25.2	8.6	16.7	0.0	0.01	7.7

Reaction temp., 370°C; pressure, 28 atm; W/F, 20 g-cat·h/mol; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 3/1.

<sup>a</sup> : Si/Al<sub>2</sub> ratio

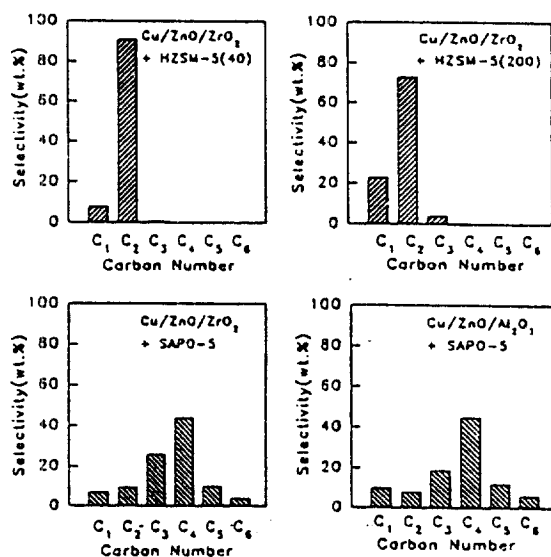


Fig. 3 Hydrocarbon distribution in CO<sub>2</sub> hydrogenation over hybrid catalysts ; temp., 370 °C ; pressure, 28 atm ; W/F, 20 g-cat·h/mol ; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, 3

