

이산화탄소 수소화반응에 대한 주기조작의 영향

김경구 · 남영우[†]

숭실대학교 화학공학과
(1997년 7월 1일 접수, 1997년 12월 5일 채택)

Effect of Periodic Operation on Hydrogenation of Carbon Dioxide

Kyoung Koo Kim and Young-Woo Nam[†]

Department of Chemical Engineering, Soong Sil University, Seoul 156-743, Korea
(Received 1 July 1997; accepted 5 December 1997)

요 약

고정층 반응기에서 니켈촉매를 사용하여 반응온도, 공간속도 및 반응물의 몰분율을 변화시키면서 이산화탄소의 수소화반응을 수행하였다. 공간속도가 300 cm³/min · g-cat 이하에서는 이산화탄소의 전화율이 공간속도의 영향을 받지 않았다. 반응온도가 상승함에 따라 이산화탄소의 전화율은 증가하여 평형전화율에 근접하는 경향을 보였다. 이산화탄소의 전화율이 최대가 되는 최적 반응물조성은 관찰되지 않았다. 주기조작에서 평균 반응물 조성을 메탄화반응의 양론비(H₂/CO₂=4)로 유지시키면서 cycle split와 반응물 주입주기의 영향을 연구하였다. 반응물농도의 주기적인 변화에 의하여 이산화탄소의 전화율과 메탄으로의 선택도가 정상상태조작에 비하여 감소하였다. 그러나 일산화탄소의 선택도는 증가하였으며 따라서 주기조작이 역수성가스화반응을 촉진시킬 수 있었다. 반응물 주입주기의 변화에 대한 이산화탄소 전화율의 resonance 현상이 관찰되었다.

Abstract—Catalytic hydrogenation of carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst in a fixed-bed reactor was studied by varying the reaction temperature, space velocity, and mole fraction of the feed. Space velocity under 300 cm³/min · g-cat had no effect on the conversion of CO₂. Conversion of CO₂ increased and approached to the equilibrium conversion as the reaction temperature increased. There was no optimum feed composition for maximum CO₂ conversion. Keeping the average feed composition in periodic operation with stoichiometric ratio of methanation reaction(H₂/CO₂=4), effect of cycle splits and periods of feeding cycle were studied. In periodic operation, conversion of CO₂ and selectivity of methane were lower than those of steady state runs. However, selectivity to CO increased by periodic operation. Cycle period resonance of CO₂ conversion was observed.

Key words: Hydrogenation of CO₂, Ni/SiO₂ Catalyst, Periodic Operation, Split, Resonance

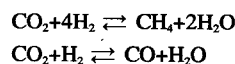
1. 서 론

지구온난화 현상의 원인 물질인 이산화탄소는 매우 안정된 화합물이기 때문에 이를 다른 물질로 전환시킬 때 촉매를 사용하는 화학적인 방법이 주로 사용된다. 촉매에 의한 CO의 전환방법은 상당히 많이 연구되어 왔으며 국내에서도 철담지 모더니이트촉매[1]와 지르코니아 촉매[2]를 사용하여 CO 수소화반응을 연구한 바 있다. 이산화탄소의 전환반응은 상대적으로 주목을 받지 못하였으나 최근에는 이산화탄소로부터 메탄올, 디메틸에테르 및 각종 탄화수소의 합성반응 등이 연구되고 있다.

이산화탄소의 수소화반응에 의한 메탄올의 합성은 메탄올의 활용도가 높기 때문에 많은 연구가 진행되고 있으며 국내에서도 Cu계 촉매[3, 4]를 사용한 연구결과가 발표되었다. 메탄올 생성반응은 고압의

반응조건에서도 10-20% 정도의 낮은 전화율을 보이고 미반응 이산화탄소가 메탄올에 용해되는 단점을 갖는다. 메탄올 합성반응의 단점 때문에 최근에는 디메틸에테르로의 전화반응이 연구되고 있다[5].

이산화탄소의 메탄화반응은 석탄가스화물로부터 합성 천연가스를 제조하는 방법으로 상업적인 관심을 끌어들였다. 촉매를 사용하여 이산화탄소를 수소화시키면 다음과 같은 반응이 진행된다.



메탄화반응은 Sabatier 반응으로 불리며 두번째반응인 역수성가스화반응(reverse water-gas shift reaction, RWGS)보다 낮은 온도에서 일어난다. 이산화탄소의 수소화반응에는 Ni[6], Fe[7], Co[8], Rh[9] 등과 같은 전이금속이 촉매로 사용되며 Rh, Fe 및 Pd 촉매의 경우 C₂₊ 이상의 파라핀계 탄화수소가 생성되고, 칼륨을 첨가하면 올레핀의 생성이 증가된다.

[†]E-mail: ywnam@saint.soongsil.ac.kr

반응온도나 압력, 농도, 반응기로 주입되는 반응물의 양 등과 같이 반응에 영향을 끼치는 파라미터를 주기적으로 변화시키는 반응기의 주기조작은 반응기가 정상상태로 가동되는 경우에 비해서 전환율, 선택성, 반응속도, 촉매의 활성 등에 있어서 변화를 가져온다. 이러한 변화는 때로 우리가 원하는 방향으로의 변화를 가져와 반응기의 성능을 향상시킬 수도 있다. 국내에서는 김 등[10]이 주기조작에 의한 이산화탄소의 산화반응을 연구한 바 있다. 이산화탄소의 수소화 반응을 주기조작한 경우는 아직까지 보고되고 있지 않지만, 이산화탄소의 수소화반응은 연구된 바 있다. Adesina 등[11]은 반응물 조성을 주기적으로 변화시킬 때 주기를 증가시키에 따라 초기 반응속도가 최대가 되는 주기가 존재하는 resonance현상을 관찰하였으며, 실험범위내의 모든 주기에서 정상상태보다 향상된 초기 반응속도를 얻었다.

본 연구에서는 니켈 촉매를 사용하여 이산화탄소의 수소화반응 특성을 연구하였으며, 반응물인 이산화탄소와 수소의 농도를 주기적으로 변화시키는 실험을 수행하였다. Cycle split와 반응물 주입주기를 변화시키는 실험을 수행하여 반응물농도의 주기적인 변화가 이산화탄소 수소화반응에 미치는 영향을 실험하였으며, 반응기를 정상상태에서 가동한 결과와 비교하여 주기조작이 이산화탄소의 수소화반응에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

본 실험에 사용한 Ni/SiO₂ 촉매는 합침법으로 제조하였다. 질산니켈을 SiO₂ 분말에 함침시킨 후 100 °C의 건조기에서 2시간 동안 건조하였고, 600 °C의 전기로에서 약 12시간 동안 조성하였다. 수소를 흘리면서 400 °C에서 2시간 동안 촉매를 환원시킨 후 이를 실험에 사용하였다.

2-2. 실험장치

반응에 사용되는 기체의 흐름량이나 혼합비를 조절하기 위해서 질

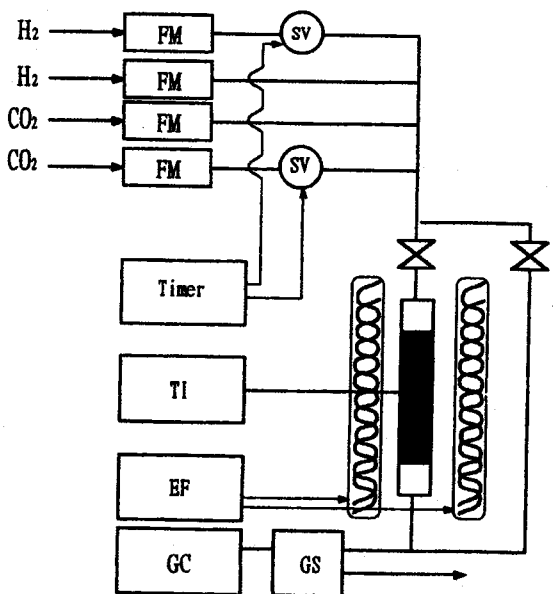


Fig. 1. Schematic diagram of experimental system.

FM : flowmeter
GS : gas sampler
TI : temperature indicator
SV : solenoid valve
GC : gas chromatography
EF : electric furnace

량유속조절기(Matheson社)를 사용하였다. 반응기로 주입되는 기체의 총 흐름량은 60-150 cc/min 범위에서 변화시켰다. 농도조절을 위하여 불활성기체는 사용하지 않았으며 수소에 대한 이산화탄소의 혼합비율은 0.1-0.5로 변화시켰다.

반응장치의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다. 반응온도 조절을 위해 전기로를 사용하였으며, 반응온도를 사용하여 측정하기 위해 촉매층 중심부에 CA(chromel-alumel) 열전쌍을 삽입하였다.

반응기는 1/4" 파이렉스와 SUS 316 관을 사용하고, 분말형태인 26.9% Ni/SiO₂ 촉매 0.4 g(약 1 cm³)을 충전하였다. 반응기체의 흐름에 따른 촉매층의 유동을 막기 위해 유리솜을 사용하였으며, 반응시 촉매층의 온도조절이나 공간시간을 조절하기 위한 불활성 지지체는 사용하지 않았다. 주기조작시 반응물은 위에서 아래로 흐르게 하였다.

2-3. 실험방법

2-3-1. 정상상태 조작

반응물의 유량이나 혼합비율은 질량유속조절기를 사용하여 조절하였으며, 모든 실험에서 반응이 진행되는 동안 일정한 압력이 유지되도록 하였다. 반응온도를 일정하게 유지하기 위해 촉매층의 온도를 측정하여 전기로의 온도를 조절하였다.

2-3-2. 주기조작

반응기로 주입되는 반응물의 농도를 Fig. 2와 같이 주기적으로 변화시키기 위해 사용한 솔레노이드 밸브와 타이머(Leader System社)를 사용하였다. 타이머는 일정한 시간간격(t_a 와 t_b)으로 전류의 흐름이 on/off 되도록 하는 조작을 반복하여 수행할 수 있다. 따라서 타이머와 연결된 솔레노이드 밸브도 역시 같은 시간 간격으로 개폐를 반복하게 된다.

주기조작에서 이산화탄소는 솔레노이드 밸브가 없는 관을 통해서 일정량(y_a)이 반응기로 주입된다. 또한 솔레노이드 밸브가 타이머에 의하여 개폐조작을 하게 됨에 따라 펄스형태의 이산화탄소($y_a - y_b$)가 일정한 시간(t_b)을 주기로 반응기에 주입된다. 수소의 흐름에서도 이산화탄소와 같이 농도의 주기적인 변화를 주었다. 그러나 공간속도를 일정하게 유지하기 위하여 수소의 흐름형태는 t_b 동안 펄스를 보이도록 하였다. 이때 split(s)는 Fig. 2에서 주기(t_p)에 대해 펄스부분(t_b)의 비로 정의한다. 따라서 반응기에 주입되는 이산화탄소의 평균 농도($y_{CO_2,m}$)는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{split, } s = \frac{t_a}{t_p}$$

$$y_{CO_2,m} = \frac{y_a t_a + y_b t_b}{t_p} = y_a s + y_b (1 - s)$$

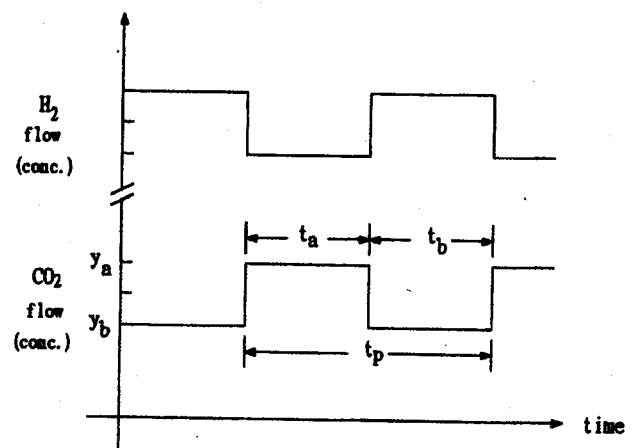


Fig. 2. Variation of feed composition during periodic operation.

Table 1. Effect of nickel weight percent on conversion of CO₂ at 723 K(375 cm³/min g · cat, H₂/CO₂=4)

Ni wt %	7.83 %	9.26 %	15.03 %	26.90 %
Conversion	0.022	0.124	0.173	0.398

2-2-3. 분석방법

반응에서 생성된 물질은 시료채취기를 사용하여 가스크로마토그라프(Shimadzu-9A)의 칼럼에 연결되도록 하였다. 분석칼럼은 일산화탄소와 이산화탄소, 메탄의 분리에 용이한 Porapak Q(4 mm ID×2 m)를 사용하였으며 담지기체로 He(50 ml/min)를 사용하였다. 검출기는 열전도도 검출기(TCD)를 사용하였으며 검출부 온도는 200 °C, 오븐온도는 100 °C에서 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정상상태 조작

3-1-1. 니켈 함량에 따른 영향

정상상태 및 주기조작에 사용할 촉매의 니켈 함유량을 결정하기 위해 723 K에서 실리카 담체에 담지되는 니켈의 양을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 니켈함량에 따르는 CO₂의 전환율을 측정하여 Table 1에 나타내었다.

일반적으로 실리카 촉매에 담지되는 니켈의 양을 증가시키면 최적의 분산도를 갖는 점에서 전환율도 최적의 값을 갖는다. 따라서 본 실험에서도 최적의 전환율을 보이는 니켈의 함량을 결정하고자 하였으나, 실험범위내에서 니켈의 함량이 증가함에 따라 전환율도 증가하여 최적 니켈 함량을 결정할 수 없었다. 이는 니켈이 실리카 담체의 세공 속으로 고루 분산되지 않았거나 담체의 세공부피가 작기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 실험조건 중 가장 좋은 전환율을 보인 26.9 wt% Ni/SiO₂를 실험에 사용하였다.

3-1-2. 공간속도의 영향

Fig. 3에 반응물의 공간속도에 따른 전환율을 나타내었다. 반응기체의 흐름이 300 cm³/min g · cat 이하에서 이산화탄소의 전환율이 거의 변화를 보이지 않았으며, 메탄의 선택도 역시 큰 변화를 보이지 않고 있다. 공간속도가 375 cm³/min g.cat에서 CO₂의 전환율이 약

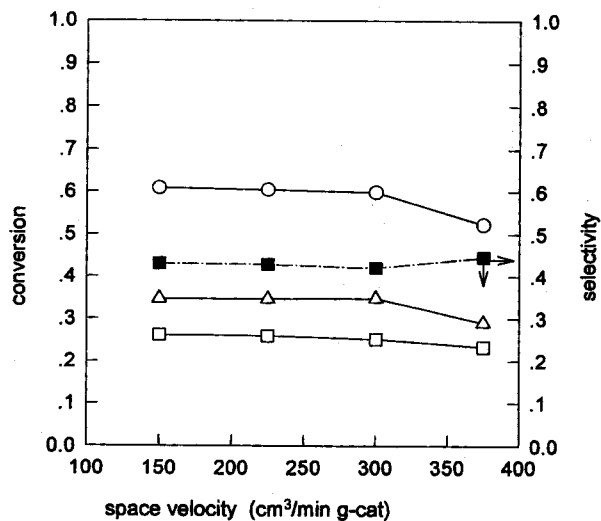


Fig. 3. Effect of space velocity on CO₂ conversion and CH₄ selectivity at 723 K.

(○; CO₂ conversion, □; methanation conversion, △; RWGS conversion, ■; CH₄ selectivity)

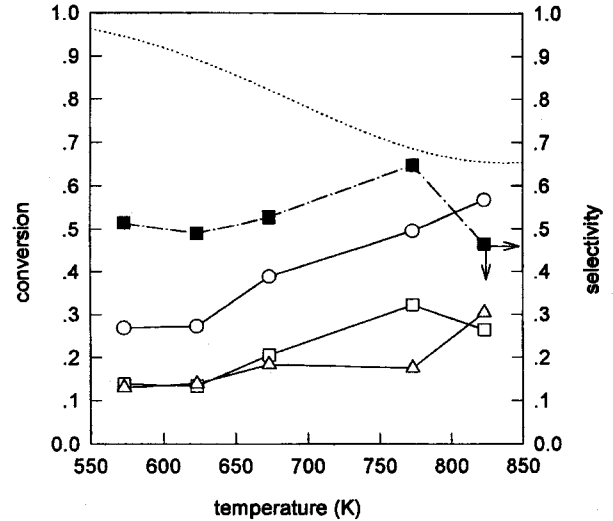


Fig. 4. Effect of reaction temperature on CO₂ conversion and CH₄ selectivity.

(○; CO₂ conversion, □; methanation conversion, △; RWGS conversion, ■; CH₄ selectivity, dotted line; equilibrium CO₂ conversion)

간 감소하였으나 CO로의 전환율이 비교적 많이 감소하여 메탄의 선택도는 가장 큰 값을 보이고 있다.

문헌[12]에 의하면 일산화탄소의 생성속도는 메탄의 생성속도에 비해 크다고 하였으나, 723 K에서는 일산화탄소로의 생성량이 메탄의 생성량 보다 약간 크게 나타난 것으로 보아 두 반응속도가 크게 차이가 나지 않는 것으로 생각된다.

3-1-3. 반응온도의 영향

반응온도가 이산화탄소의 전환반응에 미치는 영향을 Fig. 4에 도시하였다. 점선으로 표시된 것은 이산화탄소의 평형전환율이다. 온도 변화에 따른 이산화탄소의 평형전환율은 메탄화 반응의 경우 실험온도 범위에서 점차 감소하지만, 일산화탄소 생성반응은 700 K부터 증가하기 시작하여 900 K 이상에서는 메탄의 생성전환율보다 증가하게 된다[13]. 따라서 이산화탄소의 전환율은 800 K 부근에서 최소값을 갖게 된다.

Fig. 4에서 이산화탄소의 전환율은 반응온도가 상승함에 따라 계속 증가하고 있으며 평형 전환율값에 접근하고 있다. 메탄으로의 전환율은 623 K까지 변화가 없다가 서서히 증가하여 773 K에서 최대 값을 보이며 이후 감소하였다. 일산화탄소로의 전환율은 773 K까지는 큰 변화가 없었으나 823 K에서 비교적 크게 증가하였으며, 이 결과로 메탄으로의 선택도는 773 K에서 최대값을 보이고 있다. 반응 온도 변화에 따르는 메탄과 일산화탄소로의 전환율 변화는 각 반응이 평형 전환율의 변화와 일치하고 있다.

3-1-4. H₂/CO₂ 몰비의 영향

이산화탄소의 탄화수소화 반응에서 이산화탄소의 몰비(y_{CO_2} , mol fraction)가 반응에 미치는 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 반응물인 수소와 이산화탄소 외에 불활성기체는 사용하지 않았으며, 반응온도는 823 K였다. 이산화탄소의 전환율은 평형전환율에 미치지 못하였지만 유사한 값을 보여주고 있으며, 이산화탄소의 몰분율이 평형전환율에 미치는 영향과 마찬가지로 이산화탄소의 몰분율이 증가함에 따라 전환율도 감소하였다. 반응물을 당량비($y_{CO_2}=0.2$)로 공급할 경우 다른 조건에 비해 특별히 낮은 전환율이나 선택성을 보이지 않음을 알 수 있고, 본 실험계에서는 전환율이나 선택성 면에서 최적 반응물 몰비가 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

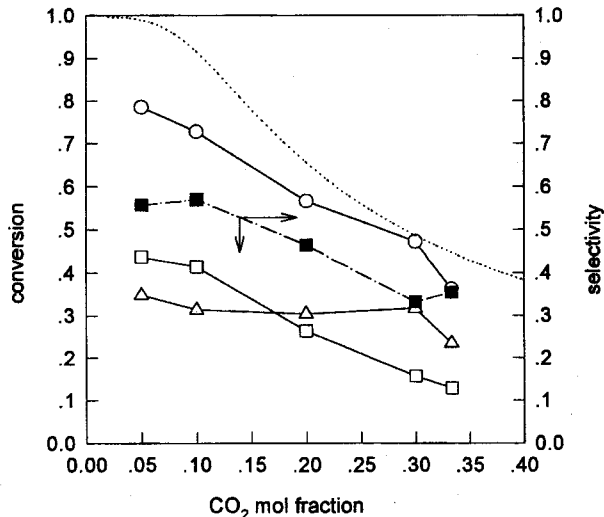


Fig. 5. Effect of CO_2 mole fraction on CO_2 conversion and CH_4 selectivity at 823 K.

(○; CO_2 conversion, □; methanation conversion, △; RWGS conversion, ■; CH_4 selectivity, dotted line; equilibrium CO_2 conversion)

반응기에 주입되는 이산화탄소의 양이 적을수록($y_{\text{CO}_2} < 0.2$) 메탄의 생성량이 증가하는 반면, 이산화탄소의 양이 증가할수록($y_{\text{CO}_2} > 0.2$) 일산화탄소에 비해 메탄의 생성량이 빠르게 감소함이 관찰된다. 따라서 반응기로 주입되는 수소의 양이 증가할수록 메탄화 반응이 잘 일어남을 알 수 있으며 평형전환율값에서도 같은 경향을 관찰할 수 있다[14].

3-2. 주기조작

3-2-1. Cycle Split의 영향

이산화탄소의 수소화반응을 주기조작한 경우는 아직까지 보고되고 있지 않지만, 일산화탄소의 수소화반응은 연구된 바 있다. Adesina[12] 등은 반응물 조성을 주기적으로 변화시킬 때 정상상태 조작에 비해 주기를 증가시키에 따라 초기 반응속도가 최대가 되는 주기가 존재하는 resonance현상을 관찰하였으며, 실험범위내의 모든 주기에서 정상상태보다 향상된 초기 반응속도를 얻었다. 또 Nappi[15] 등은 일산화탄소의 농도를 갑자기 감소시키는 계단변화에 대해서 메탄은 순간적으로 증가했다가 감소하여 정상상태에 도달하지만, 메탄올은 농도가 감소했다가 증가하면서 정상상태값에 도달하는 결과를 얻었다.

앞의 Fig. 5에서 보는 바와 같이 메탄의 전환율과 선택성을 좋게 하기 위해서 수소에 대한 이산화탄소의 혼합비율을 가능하면 작게 유지시키는 것이 좋으나, 일반적으로 수소의 소모량을 줄이기 위해 당량비로 반응시킨다. 따라서 본 실험에서도 주기조작시 이산화탄소의 평균농도는 항상 $0.2 (\text{H}_2/\text{CO}_2=4)$ 가 되도록 하였으며, 짧은 주기에 대해서 이산화탄소의 수소화반응을 연구하였다.

반응물 농도변화의 주기를 6초로 하고 cycle split를 변화시킨 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 앞에서의 정의에 따르면 split이 0.5일 때는 y_a 와 y_b 가 각각 0.3과 0.1이다. 따라서 split이 0.5 이하로 감소하면 y_a 는 0.3보다 커지고 y_b 는 0.1보다 작아진다. 반대로 split이 0.5 이상으로 증가하면, y_a 는 0.3보다 작아지고 y_b 는 0.1보다 커져서 반응기로 주입되는 이산화탄소의 평균농도($y_{\text{CO}_2, \text{av}}$)는 0.2로 일정하게 유지되었다.

이산화탄소의 전환율은 split이 증가함에 따라 감소하였으며 메탄도 비슷한 경향을 보이지만, 일산화탄소의 전환율은 대체로 cycle split

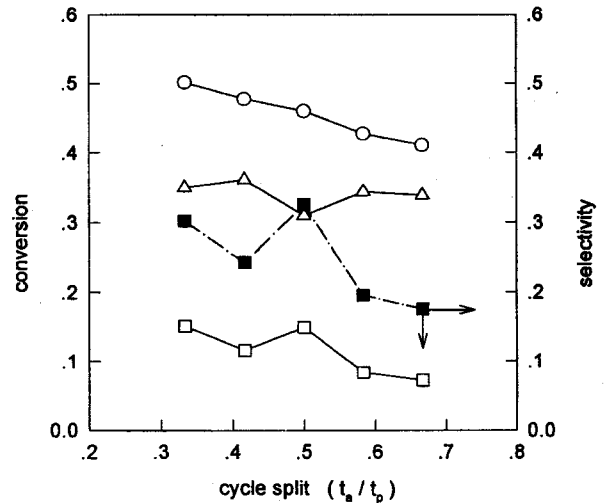


Fig. 6. Effect of cycle split on CO_2 conversion and CH_4 selectivity at 823 K.

($t_p=6$ sec, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, ○; CO_2 conversion, □; methanation conversion, △; RWGS conversion, ■; CH_4 selectivity)

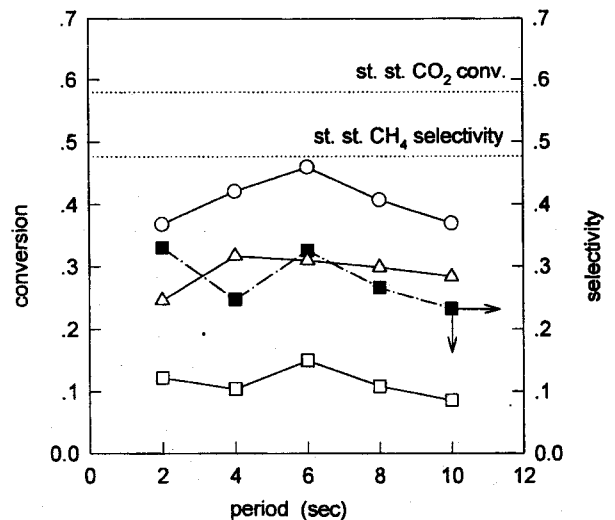


Fig. 7. Effect of cycle period on CO_2 conversion and CH_4 selectivity at 823 K.

(split=0.5, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4$, ○; CO_2 conversion, □; methanation conversion, △; RWGS conversion, ■; CH_4 selectivity)

변화에 대해서 큰 변화를 보이지 않다가 0.5일 때만 약간 감소하였다. 전체 실험범위에 걸쳐서 이산화탄소의 전환율 및 메탄의 생성은 정상상태로 조작될 때(Fig. 5)에 비해 저하되었지만, 일산화탄소의 전환율은 정상상태 조업에 비하여 증가하였으며 이 결과로부터 주기조작에 의하여 일산화탄소 생성반응(RWGS)이 촉진되었음을 알 수 있다.

3-2-2. 반응물 주입 주기의 영향

Cycle split를 0.5, 이산화탄소 평균 물분율 0.2일 때 반응물 주입 주기를 2-10초로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이산화탄소의 전환율은 동일한 조건의 정상상태 조작시 보다 약간 낮은 값을 보여 주고 있으나 주기가 6초일 때 최대값을 보여주는 resonance현상이 관찰된다. 메탄으로의 전환율은 정상상태 조작에 비하여 거의 절반으로 감소된 반면에 일산화탄소로의 전환율은 정상상태 조작에 비하여 증가된 결과를 보여 주었으며, 이 결과로부터 주기조작이 메탄생성반응을 억제하고 일산화탄소의 생성반응을 촉진

진시켰음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 수행한 주기조작 실험은 기대했던 것과는 달리 정상 상태 조작에 비하여 이산화탄소의 전화율면에서는 향상된 결과를 보여주지 못하였다. 그러나 주기조작이 반응경로에 영향을 미쳐서 생성물의 선택도에 변화를 주었으며, 반응물 주입주기를 변화시켰을 때 resonance 현상이 나타남을 확인하였다.

4. 결 론

이산화탄소의 수소화반응에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 이산화탄소의 전화율은 본 실험범위에서 실리카 담체에 담지 되는 니켈의 양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으며, 공간속 도는 이산화탄소의 전화율과 메탄 선택도에 별 영향을 미치지 않았다.

(2) 반응온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 전화율은 평형전화율에 접근했으며 메탄의 선택도는 773 K 부근에서 최대값을 보였다.

(3) 이산화탄소의 물분율이 증가함에 따라 이산화탄소의 전화율과 메탄의 선택도는 감소하였으며, 최적의 H_2/CO_2 몰비는 존재하지 않았다.

(4) 주기조작시 이산화탄소의 전화율은 정상상태 조작에 비하여 감소하였으나, 메탄의 생성반응이 억제되고 역수성가스화 반응(RWGS)이 촉진되었다.

(5) 반응물 주입 주기의 변화에 대하여 이산화탄소 전화율은 resonance 현상을 보였다.

감 사

본 연구는 부분적으로 숭실대학교 교내학술연구비 지원에 의하여

연구되었습니다.

참고문헌

1. Lee, Y. S., Yoon, H. G., Chung, J. S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 647(1989).
2. Koh, D. J., Chung, J. S. and Kim, Y. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 346(1993).
3. Lee, H. J., Park, J. W. and Hahm, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 716(1996).
4. Lee, K. H. and Lee, J. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **12**, 460(1995).
5. Lee, M. D., Lee, J. F. and Chang, C. S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 2756(1989).
6. Weatherbee, G. D. and Bartholomew, C. H.: *J. Catalysis*, **68**, 67 (1981).
7. Suzuki, T., Saeki, K., Mayama, T., Hirai, T. and Hayashi, S.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 489(1991).
8. Guerrero-Ruiz, A. and Rodriguez-Ramos, I.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 93(1985).
9. Iiuka, T., Tanaka, Y. and Tanabe, K.: *J. Mol. Catal.*, **17**, 381(1982).
10. Kim, W. Y., Shin, C. S., Lee, W. Y. and Rhee, H. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 116(1992).
11. Adesina, A. A., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 447(1986).
12. Mattman, R. and Hiemstra, S.: *J. Catalysis*, **62**, 349(1980).
13. Weatherbee, G. D. and Bartholomew, C. H.: *J. Catalysis*, **77**, 460 (1982).
14. Kuei, C. K. and Lee, M. D.: *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 347(1991).
15. Nappi, A., Fabbicino, L., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L.: *Can. J. Chem. Eng.*, **63**, 963(1985).