

이산화탄소로부터 올레핀 합성을 위한 혼성 촉매와 Fischer-Tropsch 합성 촉매의 비교 연구

이성철 · 장재훈 · 서은철 · 강민철* · 정석진†

경희대학교 환경응용화학부
449-701 용인시 기흥읍 서천리 1
*에너지관리공단

449-994 용인시 풍덕천2동 1157
(2002년 9월 6일 접수, 2002년 12월 30일 채택)

Comparative Studies on Catalytic Conversion of CO₂ into Olefin with Hybrid Catalysts and Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts

Sung-Chul Lee, Jae-Hun Jang, Eun-Cheol Seo, Min-Chul Kang* and Suk-Jin Choung†

School of Environmental and Applied Chemistry, KyungHee University, 1 Seochun-ri, Kiheung-eup, Yongin 449-701, Korea

*Korea Energy Management Corporation, 1157 Pundgdeokchen 2-dong, Yongin 449-994, Korea

(Received 6 September 2002; accepted 30 December 2002)

요 약

이산화탄소로부터 메탄올을 경유하여 올레핀을 생산하는 연계 공정 대신, 이산화탄소로부터 올레핀을 직접 합성하는 일괄 공정을 위하여 두 가지 촉매계를 시험하여 보았다. 즉, 메탄올 합성용 촉매와 메탄올 전환용(Methanol to Olefin process: MTO) 촉매를 혼합하여 구성된 혼성 촉매계와 종래의 Fischer-Tropsch 공정에서 사용되는 철 촉매계를 기반으로 하여 개선된 촉매계를 사용하여 보았다. 일괄 공정 중, 혼성촉매계에서는 Cu/ZnO/Al₂O₃와 Mg-La/ZSM-5로 구성된 혼성촉매가 가장 우수한 이산화탄소 전환 활성을 나타냈으나 구리에 기인한 중간세기 산점의 증대와 강산점의 소멸로 인하여 올레핀의 선택성은 미비하였다. 반면에 종래에 F-T 공정에 사용되는 철 촉매계의 경우 ZSM-5를 담체로 사용하고 특히 알칼리 금속인 K를 조촉매로 사용할 경우 CO₂ 흡착량을 증가시키게 되며 동시에 촉매 표면에 흡착된 Fe-C종의 결합 강도를 높여 줌으로 인하여 높은 이산화탄소 전환율과 올레핀 선택도를 확보할 수 있었다.

Abstract—One-step conversions of CO₂ into olefins were investigated over conventional Fischer-Tropsch synthesis(FTS) catalyst and the new hybrid catalysts. The hybrid catalyst was consisted of methanol synthesis catalyst(Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/ZnO/ZrO₃) and methanol to olefin(MTO) catalyst(Mg-La/ZSM-5). The activity of hybrid catalytic system, which was mixed with Cu/ZnO/Al₂O₃(6:3:1 in weight ratio) and Mg-La-ZSM-5, was superior than others in terms of CO₂ conversion and total hydrocarbon yield, but olefin was not produced significantly. The reason was supposed to be caused by Cu-support interaction, which gives rise to the loss of strong Brönsted acid site and consequently the medium strength acid site production. In contrary to hybrid system, the modified F-T catalytic system showed similar enhanced CO₂ conversion. However, it showed high selectivity to olefin. When ZSM-5 was used as a support for Fe-K catalyst system, the selectivity of olefin was found to be increased. The addition of potassium promoters give rise to increase amount of CO₂ uptake on the surface, and the improvement of stability in adsorbed Fe-C species. Consequently, by carefully selecting the support and additives on modified F-T catalyst system, it was possible to obtain the high CO₂ hydrogenation activity as well as high olefin selectivity.

Keywords: CO₂ Hydrogenation, Hybrid System, Iron Catalyst, Potassium Promoter

1. 서 론

첨단기술 산업의 발전과 과학기술의 급진적인 발달로 인한 인간의 생활문명은 상당한 발전을 가져온 반면 화석연료가 다량 사용되면서 배

출되는 CO₂, CH₄, CFCs 그리고 NO_x, SO_x 등은 그 발생량이 매년 증가되어 지구 온난화 현상을 가속화시키고 있다. 이렇게 지구 온난화에 영향을 미치는 기체들을 이룸하여 'Greenhouse Gases'라고 하며, 특히 이 가운데 CO₂는 지구온실효과에 대한 기여도가 약 50% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다[1-3].

이러한 이산화탄소의 문제점을 해결하기 위하여 다양한 방법들이 제시되고 있으나 촉매 화학적 전환에 의해 유용한 비공해성 화합물로 활

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjchoung@khu.ac.kr

용하는 방안이 가장 경제적이고 이상적인 기술로 평가되고 있다. 그러나 반응에 필연적으로 값 비싼 수소를 첨가한다는 단점을 가지고 있다. 그럼에도 불구하고 목표생성물로서 탄화수소 또는 메탄올을 합성하고 이를 출발물질로 하는 각종 화합물을 이차적으로 생성할 경우, 폐자원을 이용하여 석유화학제품의 원료 및 에너지원으로 활용할 수 있다는 이중효과를 누릴 수 있다는 점에서 그 중요성이 강조되고 있다[4].

현재까지의 연구 결과에 의하면 이산화탄소로부터 구리계 촉매를 사용하여 메탄올을 합성하는 공정과 메탄올로부터 MTG(Methanol To Gasoline)와 MTO(Methanol To Olefin)공정 등을 통하여 탄화수소로 전환시키는 공정은 각각 상당한 수준을 달성하여 일부 상업화가 되었으나, 이산화탄소로부터 직접 탄화수소로 전환하는 일괄 공정에 대한 연구는 아직 미진한 실정이다[5-10]. 이산화탄소를 직접 탄화수소로 전환하는 공정의 어려움은 이산화탄소가 열역학적으로 매우 안정하기 때문에 고온 고압의 공정에서 전환이 된다는 것이다. 그러나 최근에는 Fischer-Tropsch 합성(F-T) 공정에서 사용되고 있는 철 촉매를 개선하여 이산화탄소로부터 직접 탄화수소를 생산하는 단일 공정으로의 새로운 시도가 계속 보고 되고 있다[17-19].

따라서 본 연구에서는 이산화탄소로부터 보다 경제적으로 유리한 일괄 공정상에서의 올레핀을 직접 합성하는 것을 목표로 하여 메탄올 합성 촉매와 MTO 공정용 촉매를 물리적으로 혼합한 혼성 촉매계와 ZSM-5 담체와 조촉매 등을 첨가하여 표면 산 특성과 탄소 침적 특성 등을 개선한 철 촉매계상에서의 표면 및 반응 특성을 상호 비교, 고찰하여 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

메탄올 합성용 촉매는 구리를 기본으로 삼성분계 촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃(CZA)와 Cu/ZnO/ZrO₃(CZZ)를 공침법을 사용하여 제조하였다. 각각의 금속 질산화물을 전구체로 하여 70 °C에서 혼합한 후 NaOH를 침전제로 사용하였으며 pH를 7.0으로 맞추었다. 침전물을 1시간동안 교반시킨 후 여과와 세척과정을 거쳤으며 350 °C에서 12시간동안 소성하였다.

MTO공정용 촉매는 문헌[11]에 제시한 이온교환 절차에 의거하여 H-ZSM-5(Si/Al ratio=40)에 La과 Mg을 순서대로 공 이온 교환시켜 제조하였다.

혼성촉매는 메탄올 합성용 촉매와 MTO공정용 촉매를 같은 무게비율로 물리적으로 혼합하였으며 40-100 mesh크기의 분말을 사용하였다.

Fischer-Tropsch 반응을 위한 철 촉매는 담지법을 사용하여 Fe/ZSM-5와 Fe/K-ZSM-5를 제조하였다. 또한 Fe/K-ZSM-5 촉매는 원하는 양의 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 수용액에 알칼리 금속인 K이 이온 교환된 K-ZSM-5를 담지 시켰으며 100 °C, 16시간동안의 건조와 480 °C, 24시간동안의 소성 과정을 통하여 제조하였다.

2-2. 촉매 특성화

CO₂와 H₂의 화학 흡착 측정은 Micromeritics사의 ASAP 2,000 기종에서 수행되었다. 흡착하기 전에 촉매는 460 °C에서 16시간동안 수소로 전처리 되었으며 화학 흡착량은 두개의 흡착등온선(double isotherm method)의 차이 값에 의하여 결정되었다[12].

촉매의 산 특성을 고찰하기 위하여 NH₃-TPD(Temperature Programmed Desorption) 실험을 수행하였다. 소성된 촉매 300 mg을 석영관에 충전하고 350 °C에서 헬륨 가스(유량=30 ml/min)를 2시간동안 흘린 후, 암모니아를 50 °C에서 1시간동안 흡착시킨다. 그 다음 650 °C까지 10 °C/min으로 승온 시키면서 열전도 감지계(TCD)를 사용하여 TPD profiles을 얻었다.

Decarburization 실험을 위하여 촉매 300 g을 10 ml/min의 유량으로

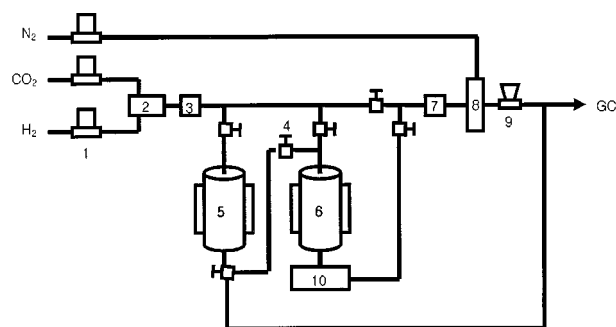


Fig. 1. Scheme of catalyst tester.

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| 1. Mass flow controller | 6. Reactor 2 |
| 2. Mixing tank 1 | 7. Pressure transducer 2 |
| 3. Pressure transducer 1 | 8. Mixing tank 2 |
| 4. Back pressure regulator 1 | 9. Back pressure regulator 2 |
| 5. Reactor 1 | 10. Liquid trap |

수소를 사용하여 450 °C, 1 atm 하에서 12시간동안 전 처리하였다. 환원된 촉매를 H₂/CO₂(3/1) 혼합가스를 사용하여 300 °C에서 6시간동안 반응시켰으며, 기상의 생성물을 제거하기 위하여 헬륨을 흘림과 동시에 상온으로 빠르게 냉각 하였다. 그 후 수소를 흘리면서 600 °C까지 10 °C/min으로 승온 시키면서 촉매표면에서 탈착되어 나오는 CH₄를 TCD로 분석하였다.

2-3. 촉매 활성 측정

연계 공정은 Fig. 1과 같이 첫 번째 반응기에서 메탄올 합성반응(200-300 °C, 10-50 atm, 100 ml/g · cat/hr)을 수행하고 이때 생성된 메탄올이 두 번째 반응기인 MTO 반응(400 °C, 1 atm, 100 ml/g · cat/hr)을 통하여 올레핀으로 전환되도록 구성하였다. 또한 CO₂ 수소화 반응을 통한 올레핀의 직접합성을 위해서는 Fig. 1의 첫 번째 반응기는 예열기로 사용하고 두 번째 반응기인 고정층 반응기에서 수행되었다. 1 g의 촉매를 반응기 안의 충전하고 450 °C에서 24시간동안 수소로 환원처리 하였다. 반응은 다양한 조건(200-400 °C, 10-30 atm, 30-500 ml/g · cat/hr) 하에서 수행되었으며 생성물의 분석은 가스 크로마토그래프(HP 5860: flame ionization detector, Gow-Mac 580: thermal conductivity detector)로 분석하였다. CO, CO₂, 물은 Porapak Q(TCD) 컬럼 상에서 탄화수소는 HP-1(FID) 컬럼 상에서 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 연계 공정상의 활성 측정 결과

일괄 공정상에서의 혼성 촉매계와 FTS 철 촉매계의 비교에 앞서 메탄올 합성 반응과 MTO 반응을 각각 실시하여 연계한 연계 공정 결과에 대해 살펴보았다. Fig. 2는 메탄올 합성 반응의 온도와 압력에 따른 활성 결과이다. 온도가 증가함에 따라 이산화탄소의 전환율은 계속 증가하고 있으나 목표 생성물인 메탄올은 250 °C에서 최고의 수율을 나타내었다. 이는 메탄올 합성 반응이 열역학적으로 저온에서 우수하게 나타나는 보고와 잘 일치하고 있다. 또한 반응의 중간물질로서 디메틸 에테르(DME)와 CO가 생성됨을 알 수 있었으며 미량의 탄화수소도 생성되었다.



Fig. 2(b)에서와 같이 압력이 증가함에 따라 이산화탄소 전환율이 증가하였다. 이는 반응 메커니즘에서 설명 되어지는 것과 같이 반응물과 생성물의 비가 1:2이므로 압력이 증가함에 따라 이산화탄소 전환율이 증가하는 것으로 판단되어진다.

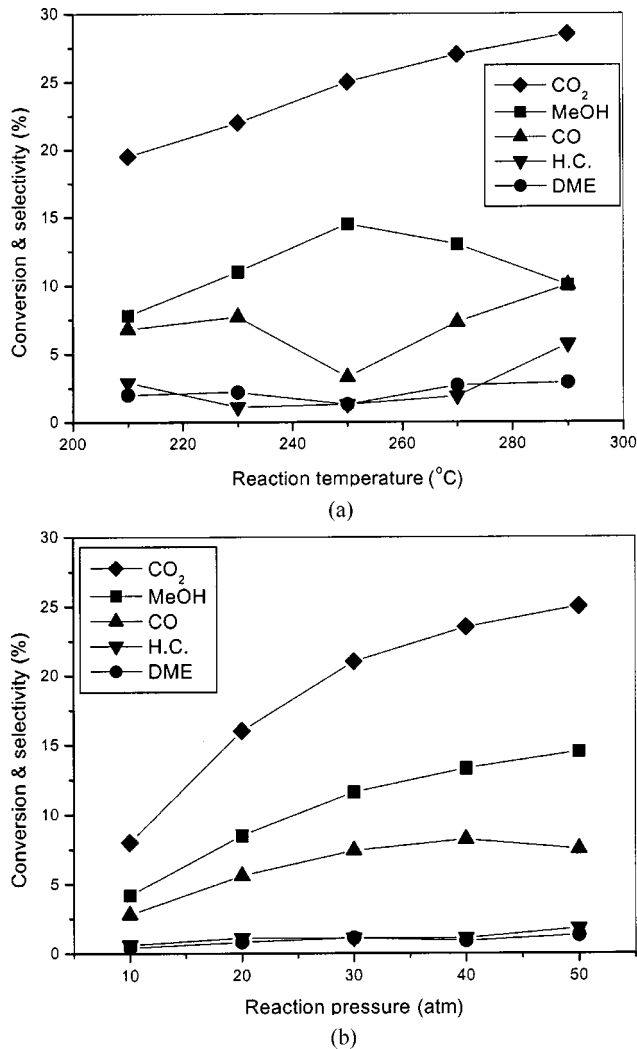


Fig. 2. Influence of temperature (a) and pressure (b) on activity at first bed ((a) reaction conditions: 50 atm, 50 ml/g · cat/hr, H₂/CO₂=3/1. (b) reaction condition: 250 °C, 50 ml/g · cat/hr, H₂/CO₂=3/1.).

메탄올 합성 반응에서는 반응변수 실험을 통해 Cu/ZnO/Al₂O₃를 기본 촉매로 하여 최적조건으로 판단되는 250 °C, 50 atm, 50 ml/g · cat/hr의 조건에서 메탄올을 합성하였다.

메탄올 합성반응과 MTO 공정을 모두 거친 후의 생성물 분포를 Table 1에 나타내었다. 그 결과 프로필렌의 선택도가 가장 높게 나타났고 그 다음으로 에틸렌 순으로 나타났다. 또한 대부분의 탄화수소가 저급 탄화수소인 C₅ 이하에서 80% 이상이 되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 MTO 공정에서 사용되어지는 ZSM-5의 세공 구조(평균 세공 직경=5.5 Å)에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 C₂에서 C₄까지의 탄화수소 중 올레핀의 선택도가 82.2%였으며 CH₄과 C₅ 이상의 탄화수소는 소량 생성됨으로

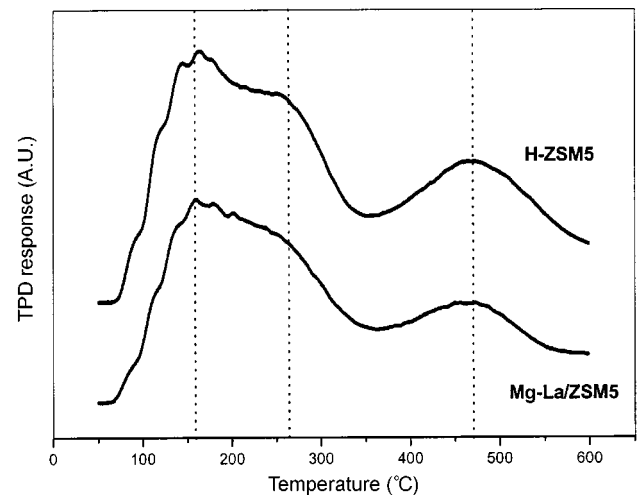
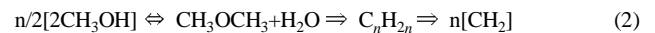


Fig. 3. NH₃-TPD results according to metal ion-exchange.

써 이산화탄소로부터 올레핀의 직접합성을 위한 일괄공정의 가능성을 확인할 수 있었다.

MTO 공정의 경우, 아래의 식에 나타낸 바와 같이 전형적인 연속반응으로써 올레핀의 생성에서 멈추는 것이 아니라 추가의 반응을 통하여 파라핀으로 전환된다는 문제점을 가지고 있다.



이러한 MTO공정의 문제해결을 위해서는 여러 문헌[15-17]에 의하면 제올라이트와 같은 형상 선택성 촉매를 사용하거나 공정변수의 조절과 더불어 특히 촉매의 산도를 낮은 강산점으로 유지함으로써 올레핀의 선택도를 증가시킬 수 있다고 하였다.

실제로 본 연구의 MTO공정에서 사용된 촉매(Mg-La/ZSM-5)는 H-ZSM-5에 La과 Mg을 공이온 교환시키고 이것을 NH₃-TPD 실험을 실시하여 산 분포를 살펴보았다. Fig. 3에는 H-ZSM-5와 Mg-La/ZSM-5의 산 분포를 비교해 보았다. 각각 피크 위치의 이동은 발견할 수 없었으나 470 °C 부근의 고온영역에서 나타나는 강산점의 양이 대폭 줄어드는 것을 관찰 할 수 있었다. 이와 같은 강산점의 소멸은 활성 측정 결과에서 보여지는 에틸렌과 프로필렌의 선택도가 증가되는 것과 상당한 유관성이 있는 것으로 판단된다. 그러므로 탄화수소의 분포를 조절하는 변수는 촉매의 산점에 기인하는 것으로 판단되며 동시에 두 반응의 연계 시스템에서 역시 탄화수소의 분포는 MTO 용 촉매인 ZSM-5의 산특성과 세공 구조에 크게 의존됨을 알 수 있었다(Fig. 4).

3-2. 일괄 공정상의 혼성 촉매계 활성 측정 결과

메탄올 합성공정에서 많은 연구가 수행되고 있는 Cu/ZnO/Al₂O₃ (CZA), Cu/ZnO/ZrO₃(CZZ) 촉매와 MTO공정용 촉매인 H-ZSM-5, Mg-La-ZSM-5 촉매를 물리적으로 혼합하여 다양한 혼성촉매의 반응활성을 Table 2에 나타내었다. 이산화탄소 전환율과 탄화수소 수율을 통해 확

Table 1. Product distribution at 2-step reaction

CO ₂ conv. (%)	Yield(%)					Selectivity(C%)					Olefin ^c ratio in C ₂ -C ₄
	CO	HC	C ₁	C ₂ ⁼	C ₂	C ₃ ⁼	C ₃	C ₄ ⁼	C ₄	C ₅ ⁺	
25 ^a	17.4	7.8	12.2	16.8	3.9	32.7	5.3	2.6	2.1	13.4	82.2
23.2 ^b	16.9	5.8	21.7	25.9	4.7	12.1	1.8	2.3	2.4	7.3	81.9

^a1st-bed: Cu/ZnO/Al₂O₃, 250 °C, 50 atm, 50 ml/g-cat/hr, H₂/CO₂=3/1.

2nd-bed: Mg-La/ZSM-5, 400 °C, 1 atm, 200 ml/g-cat/hr.

^cSelectivity to olefins(C mol%).

^b1st-bed: Cu/ZnO/Al₂O₃, 250 °C, 50 atm, 50 ml/g-cat/hr, H₂/CO₂=3/1.

2nd-bed: H-ZSM-5, 400 °C, 1 atm, 200 ml/g-cat/hr.

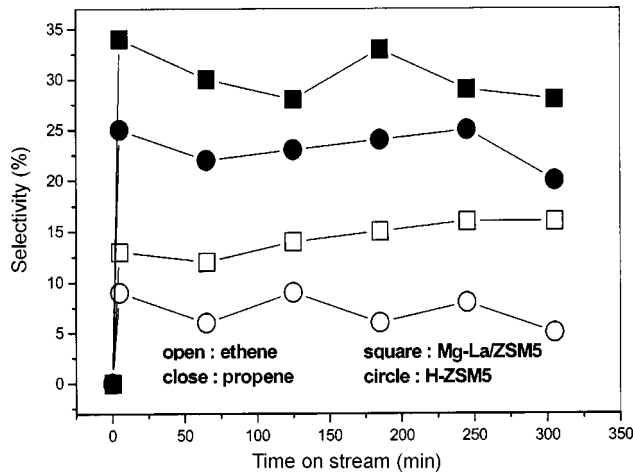


Fig. 4. Influence of metal ion-exchange on selectivity to ethylene and propylene (reaction conditions: 400 °C, 1 atm, 200 ml/g-cat/hr).

인된 최고의 활성을 나타내는 혼성 촉매계는 메탄올 합성 촉매로 Cu: ZnO:Al₂O₃=6:3:1, 전환 촉매로 Mg-La/ZSM-5 촉매를 1:1의 무게 비로 혼합한 촉매계임을 알 수 있었으며, 이 경우 C₂ 이상의 탄화수소 수율은 9.3%로 나타났다. 또한 CH₄의 선택도 감소와 더불어 C₂ 이상의 탄화수소 선택도는 증가하였다. 그 다음으로는 Cu:ZnO:ZrO₃=6:3:1과 Mg-La/ZSM-5로 구성된 혼성촉매가 우수한 활성을 나타내었다. 전환 촉매 중 H-ZSM-5를 사용하였을 경우 상대적으로 낮은 활성을 보였으나 혼성 촉매들의 전체적인 활성 양상은 거의 비슷하여 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 생성된 탄화수소는 모두 파라핀계열이었으며, 본 연구의 목표 생성물인 올레핀은 생성되지 않았다.

가장 우수한 활성을 나타낸 Cu/ZnO/Al₂O₃(6:3:1 in weight ratio)와 Mg-La-ZSM5로 구성된 혼성촉매를 사용하여 주요 공정 변수인 온도, 공간속도, 압력의 변화에 따른 활성양상을 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 C₄는 줄고 C₁과 C₃는 늘어나는 경향을 보였다. 반응 온도를 조절함으로써 특정 탄화수소의 선택도를 증가시킬 수는 있었으나 올레핀의 생성은 확인되지 않았다. 또한 공간 속도를 고려해 보았을 경우 공간 속도의 증가에 따라 C₃는 감소하고 C₄는 증가하였다. 마지막으로 압력을 증가시켰을 경우 C₁은 증가하였고 C₃는 감소하는 현상을 볼 수 있었다. 그 결과 이와 같은 공정변수의 조절을 통하여 원하는 특정 탄화수소의 선택도를 조절할 수는 있었으나 역시 반응조건의 변화에 관계없이 올레핀의 생성은 확인할 수 없었다.

혼성 촉매계에서 올레핀의 생성이 미비한 원인을 규명하기 위하여 NH₃-TPD를 통한 촉매 산 특성을 고찰하였다. 혼성촉매의 경우 메탄올 합성 촉매인 구리 계열의 촉매와 MTO 공정용 촉매인 ZSM-5 계열 촉매의 물리적 혼합에도 불구하고 Fig. 6에 나타난 바와 같이 H-ZSM-5와 Mg-La/ZSM-5 촉매에서 나타났던 고온영역에서의 강산점은 소멸되었으며 다만 구리에 기인된 것으로 사료되는 중간세기 산점이 증대되

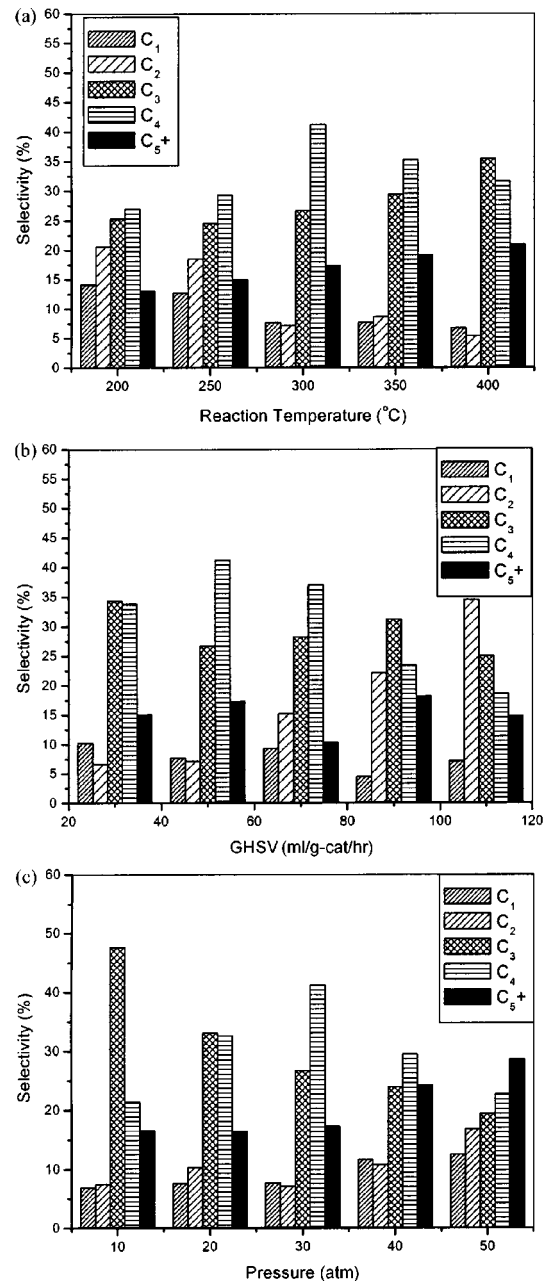


Fig. 5. Hydrocarbon distribution as a function of reaction conditions (Cu/ZnO/Al₂O₃+Mg-La/ZSM-5).

(a) reaction pressure; 30 atm, space velocity; 50 ml/g-cat/hr and H₂/CO₂=3
(b) reaction pressure; 30 atm, reaction temperature; 300 °C and H₂/CO₂=3
(c) reaction temperature; 300 °C, space velocity; 50 ml/g-cat/hr and H₂/CO₂=3

Table 2. CO₂ hydrogenation^a over various hybrid catalysts

Catalysts	CO ₂ conv.(%)	Yield (%)				Selectivity (C%)				
		HC	CO	MeOH	DME ^b	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ ⁺
CZA631 ^c +HZSM5	31.2	8.7	21.4	1.1	0	26.8	50.9	14.2	4.7	3.4
CZA631+Mg-La/HZSM5	35.7	10.3	24.1	1.3	0.1	17.3	41.2	26.7	7.1	7.7
CZZ631 ^d +HZSM5	30.3	7.5	21.6	1.2	0	27.1	47.5	16.9	5.3	3.2
CZZ631+Mg-La/HZSM5	34.8	9.4	24.5	0.8	0.1	20.1	47.8	21.3	6.2	4.6

^aCO₂ hydrogenation at 300 °C, 30 atm, 50 ml/g-cat/hr and H₂/CO₂=3/1 ^cCu/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10 wt%)

^bDME=dimethylether

^dCu/ZnO/ZrO₂ (60:30:10 wt%)

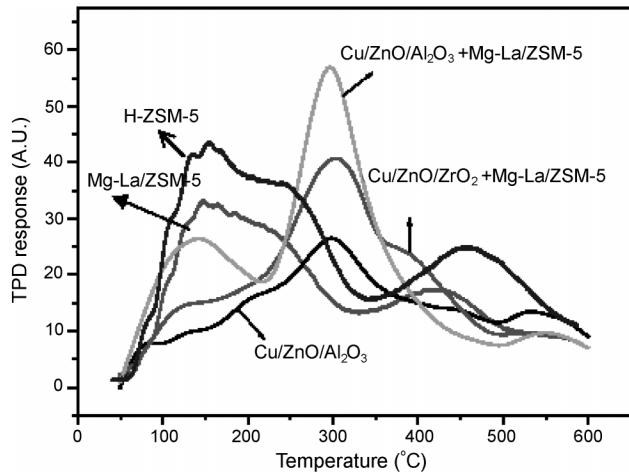


Fig. 6. NH₃-TPD results over hybrid catalysts.

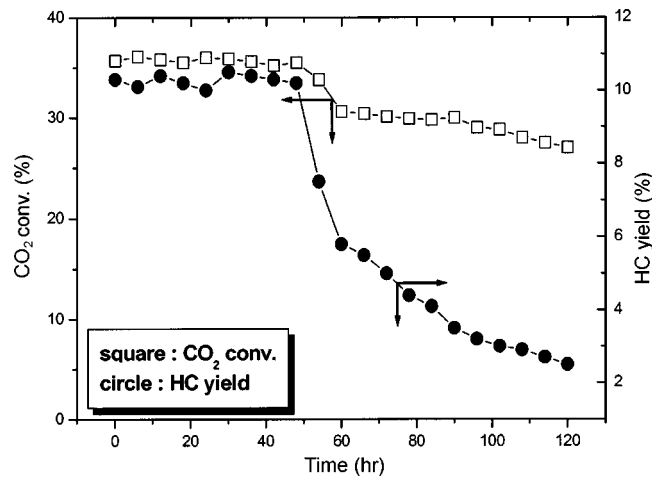


Fig. 7. CO₂ hydrogenation as a function of reaction time over catalysts composed of CZA631 and Mg-La/ZSM5 (reaction condition: 300 °C, 30 atm, 50 ml/g-cat/hr, H₂/CO₂=3/1).

었다. 따라서 혼성촉매의 경우 올레핀이 생성되지 않는 이유는 메탄올 합성 촉매의 구리성분에 의해 생성된 중간 세기의 산점에 기인하는 것으로 사료된다.

Cu/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10 wt%)와 Mg-La-ZSM-5로 구성된 혼성촉매는 반응 50시간을 전후하여 탄화수소 수율의 급격한 감소와 더불어 이산화탄소 전환율 또한 감소하였다(Fig. 7). 이러한 원인을 파악하기 위하여 반응 전 촉매와 60시간과 120시간동안 반응을 시킨 촉매의 산량을 NH₃-TPD로 측정하였다(Fig. 8). 그 결과, 반응시간이 경과함에 따라 구리성분과 제올라이트의 고체-고체작용에 의해서 새로이 형성된 중간세기의 산점이 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 혼성촉매의 반응활성은 새로이 형성된 중간세기 산점과 비례적 관계에 있으며 혼성

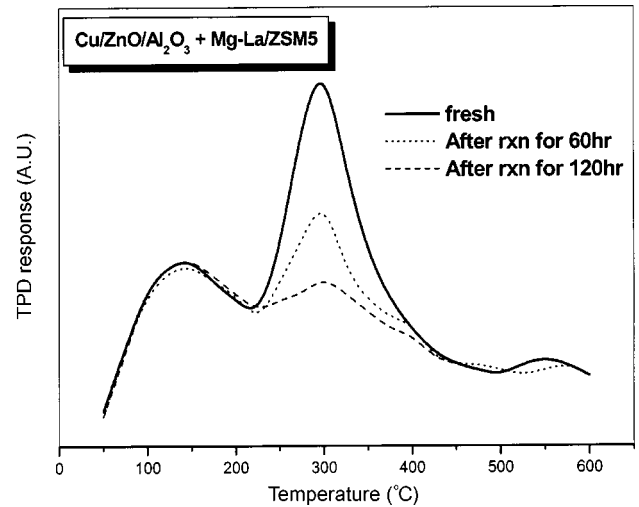


Fig. 8. NH₃-TPD results over hybrid catalyst according to deactivation.

Table 3. Comparison of physical characteristics of CZA631+Ma-La/ZSM5 as a function of reaction time

Catalyst: reaction time	BET sur. area(m ² /g)	Copper sur. area(m ² /g)
CZA631 ^a +Mg-La/ZSM5: fresh	198	6
CZA631+Mg-La/ZSM5: after reaction for 60 hr	197	4
CZA631+Mg-La/ZSM5: after reaction for 120 hr	195	3

^aCu/ZnO/Al₂O₃ (60:30:10 wt%)

촉매의 비활성화 현상은 Table 3에 나타난 바와 같이 구리 비표면적의 감소와 더불어 새로이 형성된 중간세기 산점의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

3-3. 일괄 공정에서 개선된 Fe 촉매 상의 활성 측정 결과

Table 4는 Fischer-Tropsch 공정에 사용되는 철 촉매계를 기반으로 담체와 조촉매를 첨가한 촉매계상에서의 이산화탄소 수소화 반응 측정 결과이다. 철촉매 (10 atm)의 경우 혼성 촉매계 (30 atm)보다 상당히 낮은 압력의 조건 하에서 올레핀이 생성되었으며 특히 ZSM-5를 담체로 사용할 경우 CO₂ 전환율은 감소하나 올레핀의 수율은 증가함을 관찰할 수 있었다. 문헌[17-19]에 의하면, H₂/CO의 합성가스를 사용하는 Fischer-Tropsch 공정의 경우 알칼리 금속을 조촉매로 사용함으로써 올레핀과 C₅ 이상의 탄화수소의 선택도를 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 [17-19]. 본 연구에서도 알칼리 금속인 K를 H-ZSM-5에 이온교환시킨 Fe/K-ZSM-5 (K/Fe atomic ratio=0.5) 촉매의 경우, 300 °C, 10 atm, 100 ml/g·cat/hr의 반응조건 하에서 C₂에서 C₄까지의 탄화수소 중 54.9%의 높은 올레핀 선택도를 확보할 수 있었으며 이와 더불어 CO₂ 전환율과 전체 탄화수소 수율 증가로 인하여 올레핀의 수율 또한 증가시킬 수 있었다.

H-ZSM-5에 담지 된 철의 담지 양에 따른 활성을 알아보기 위하여 5-

Table 4. CO₂ hydrogenation^a over iron catalysts

Catalysts	CO ₂ Conv. (%)	Yield(%)			Selectivity(C mol %)							Olefin ^b ratio in C ₂ -C ₄	Olefin yield (C%)
		CO	HC	C ₁	C ₂ ⁼	C ₂	C ₃ ⁼	C ₃	C ₄ ⁼	C ₄	C ₅ ⁺		
Fe ₂ O ₃	31	7.4	24.4	34.1	0.04	16.1	0.06	15.6	0	9.0	25.1	0.25	0.02
Fe/ZSM5 ^c	20.6	2.8	6.2	30.9	0.27	17.7	0.35	16.8	0.18	11.6	22.2	1.74	0.05
Fe/K-ZSM5 ^d	28.8	5.4	18.7	10.5	8.1	6.9	13.6	11.4	6.2	4.6	38.7	54.9	5.22

^aCO₂ hydrogenation at 300 °C, 10 atm, 100 ml/g-cat/hr and H₂/CO₂=3/1

^bSelectivity to olefins(C mol%)

^c17 wt% Fe catalyst

^d17 wt% Fe catalyst, K/Fe atomic ratio=0.5

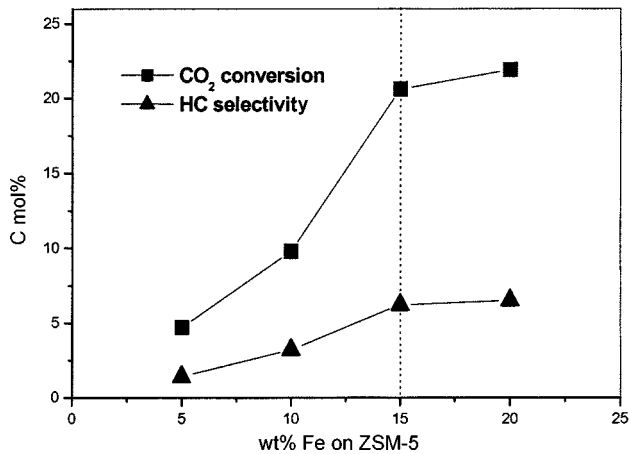


Fig. 9. Dependence of catalytic activity on Fe content of Fe/ZSM5 catalysts (reaction conditions: 300 °C, 10 atm, 100 ml/g · cat/hr, H₂/CO₂=3/1).

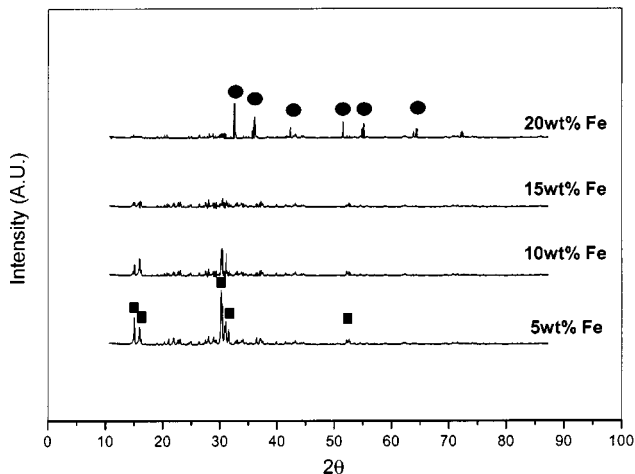
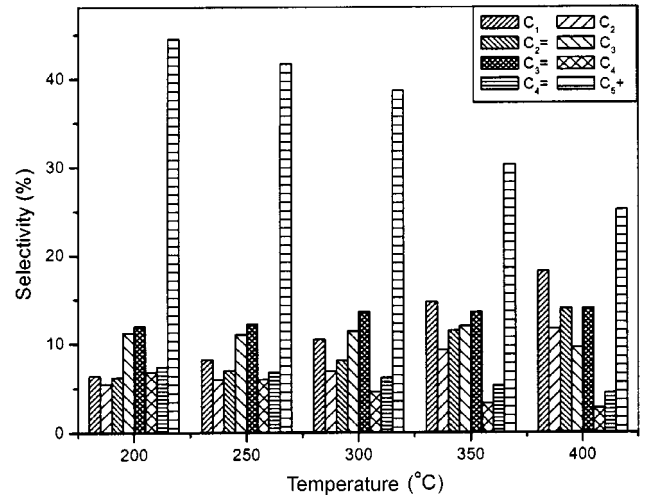


Fig. 10. XRD patterns of Fe/ZSM-5 catalysts with different Fe loadings (■ : ZSM-5, ● : Fe₂O₃).

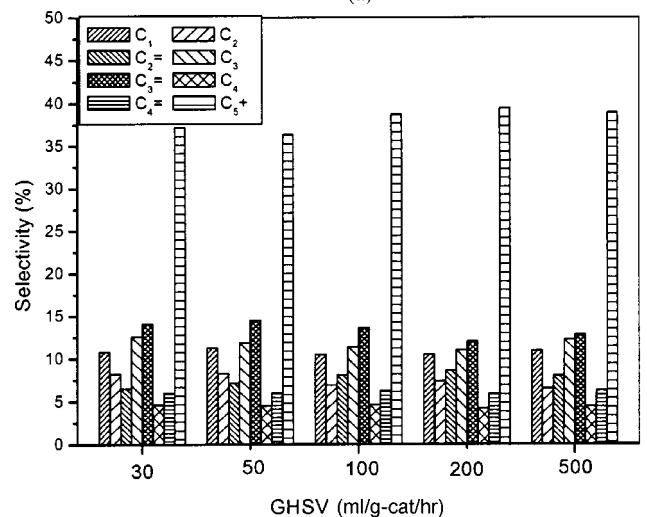
20 wt%까지의 철을 담지시켜 보았다. 그 결과 15 wt%까지 철이 담지될 경우 활성이 꾸준히 증가하다가 그 이상에서는 활성의 증가가 거의 나타나지 않았다(Fig. 9). 이것은 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 철의 분산도에 기인한 것임을 XRD를 통하여 확인하였다. 철의 담지 양이 증가함에 따라 H-ZSM-5의 결정을 나타내는 피크들이 점차 사라지는 것을 알 수 있으며 15 wt%의 철이 담지 되었을 때에는 H-ZSM-5의 결정을 나타내는 피크들이 완전히 사라지면서 상당히 작은 입자의 철산화물이 ZSM-5 표면에 고르게 분산되었다. 그러나 20 wt%의 철이 담지될 경우에는 오히려 뭉침 현상에 의하여 철 산화물의 결정에 해당하는 피크가 나타남으로써 그에 따라 활성의 증가는 미약한 것으로 사료된다.

알칼리 금속인 K이 이온 교환된 Fe/K-ZSM-5 촉매를 가지고 다양한 공정 변수의 변화에 따른 활성양상을 검토하였다(Fig. 11). 반응온도를 증가시키므로써 탄소수가 작은 탄화수소의 생성을 증가시킬 수 있었으며 올레핀/파라핀 비가 증가되었다. 이것은 반응 온도가 증가됨에 따라 탄화수소의 길이가 쉽게 성장하지 못하고 반응이 종결됨으로써 나타나는 현상으로 사료되어진다. 또한 압력이 증가됨에 따라 탄화수소의 길이가 점차 길어짐을 알 수 있었고 CH₄ 선택도는 감소하였으나 올레핀 선택도의 변화는 미약했다. 또한 공간속도를 변화시켰을 경우에는 CO₂ 전환율의 감소와 더불어 전체적 활성저하 현상이 발생하였으나 올레핀/파라핀 비는 오히려 증가하였고 생성물의 분포는 크게 변하지 않았다.

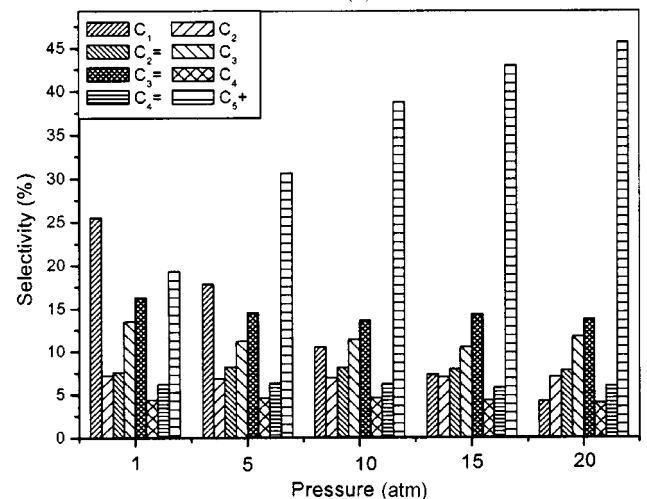
알칼리 금속인 K의 첨가효과를 알아보기 위하여 반응 가스인 H₂와



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. Product distribution as a function of reaction condition over iron catalysts promoted with potassium(Fe/K-ZSM-5) ((a) 10 atm, 100 ml/g · cat/hr, H₂/CO₂=3/1. (b) 300 °C, 10 atm, H₂/CO₂=3/1. (c) 300 °C, 100 ml/g · cat/hr, H₂/CO₂=3/1).

CO₂의 흡착량을 측정하였다. 이 때 사용한 모든 촉매들은 활성 측정 시와 동일한 전처리 과정을 거친 촉매들이었으며 그 결과를 Table 5에 나

Table 5. Amounts of chemisorbed H₂ and CO₂ on reduced catalysts

Catalysts	H ₂ uptake(μmol/g · cat)	CO ₂ uptake(μmol/g · cat)
Fe/ZSM5 ^a	30.5	154.5
Fe/K-ZSM5 ^b	32.7	238.2
K-ZSM5	1.3	96.5

^a17 wt% Fe catalyst

^b17 wt% Fe catalyst, K/Fe atomic ratio=0.5

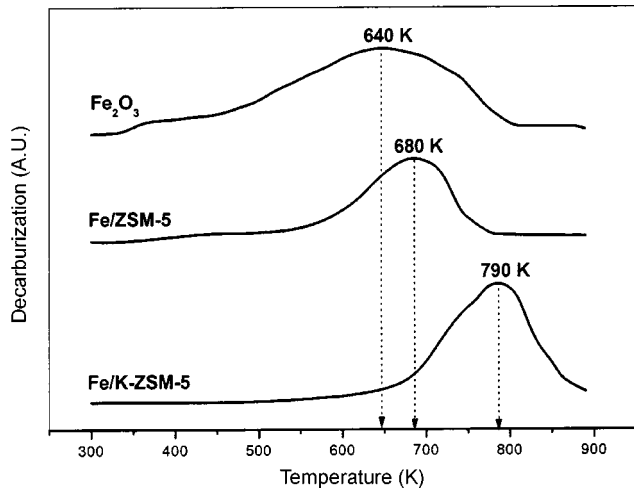


Fig. 12. Temperature programmed decarburation(TPDC) profiles of reduced catalysts.

타내었다. K이 첨가된 Fe/K-ZSM-5 촉매의 경우 H₂의 흡착량은 큰 변화가 없었으나 CO₂ 흡착량은 Fe/ZSM-5 촉매의 154.5 mol/g-cat에서 238.2 mol/g-cat로 상당량 증가하였다. 이것은 열기특성을 가지는 K이 첨가됨에 따라 산 특성을 갖는 CO₂의 흡착량을 증대 시킨 것으로 사료되며 이로 인하여 CO₂ 전환율의 증가와 더불어 전체적 활성의 증가를 유발시킨 것으로 생각된다. 또한 철이 담지 되지 않은 K-ZSM-5의 경우에는 H₂의 흡착은 거의 나타나지 않았다. 따라서 H₂의 흡착은 대부분 철에서 발생하며 CO₂는 철과 K에 모두 흡착되는 특성을 가지는 것으로 사료된다.

마지막으로 이산화탄소 수소화 반응에 주 활성점인 Fe-C의 각 촉매별 결합세기와 생성량을 분석하기 위해 Temperature programmed decarburation(TPDC) 실험을 수행하였다[20]. 여기서 Decarburation 온도는 Fe과 carbide의 결합정도를 측정가능하며 생성량은 이산화탄소 전환율에 영향을 주는 중요한 인자이다.

Fig. 12는 환원된 촉매를 300 °C에서 H₂/CO₂(3/1)의 혼합가스를 사용하여 6시간 동안 반응시킨 후의 TPDC 결과이다. K이 첨가된 Fe/K-ZSM-5 촉매 표면에 흡착된 carbide 종의 경우 다른 촉매들과 비교하여 볼 때 상대적으로 고온영역에서 탈착현상이 발생하였다. 이것은 Fe/K-ZSM-5 촉매표면에 흡착된 carbide 종이 보다 안정된 특성에 의하여 CH₄과 같은 파라핀으로 탈착되기 보다는 오히려 탄화수소의 성장가능성을 유도함으로써 올레핀과 C₅ 이상의 탄화수소생성을 증대 시킨 것으로 판단된다. 또한 Fe-C의 생성량은 Fe₂O₃, Fe/K-ZSM-5, Fe/ZSM-5 순으로 나타났는데 이것은 이산화탄소 전환율과 동일한 순서임을 알 수 있다. 그러므로 Fe-C 생성량은 이산화탄소 전환율에 영향을 주는 중요 인자임을 알 수 있다.

4. 결 론

연계 공정상의 결과로부터 methanol 합성 촉매는 Cu/ZnO/Al₂O₃가 또한 MTO 공정용 촉매는 Mg-La-ZSM-5촉매가 최적 성능을 보이는 것으

로 나타났다. 그러므로 일괄 공정 중 혼성 촉매계는 Cu/ZnO/Al₂O₃와 Mg-La-ZSM-5로 구성하였다. 혼성촉매계는 각 촉매의 물리적 혼합으로 이루어졌으나 구리에 기인한 중간 세기 산점의 증대와 강산점의 소멸로 인하여 올레핀의 생성이 미미하게 나타났다. 반면에 Fischer-Tropsch 공정에 사용되는 철 촉매를 기반으로 담체와 조촉매를 첨가한 촉매계의 활성 측정 결과 혼성촉매계보다 낮은 압력의 반응조건 하에서 올레핀이 생성되었으며 ZSM-5를 담체로 사용하면서 올레핀의 선택도를 증가시킬 수 있었다. 또한 K이 이온 교환된 Fe/K-ZSM-5 촉매의 표면에 생성된 carbide 종의 경우, 다른 촉매들에 비해 상대적으로 고온에서 탈착 현상이 발생하였으며 이에 따라 Fe/K-ZSM-5촉매표면에 형성된 Fe-C의 결합 세기가 강해져서 탄화수소의 성장 가능성을 증가시킴으로써 올레핀과 C₅ 이상의 탄화수소생성을 증가시켰다.

결론적으로 혼성 촉매를 사용하였을 경우 개선된 철 촉매에 비해 이산화탄소 전환율은 우수하게 나타났으나 탄화수소보다는 CH₄과 CO로 주로 전환되어졌다. 그러나 FTS 촉매인 Fe/K-ZSM-5를 사용하였을 경우 이산화탄소 전환율은 28% 정도를 유지하였으나 탄화수소의 선택도가 증가되었고 혼성 촉매계에서 생성되지 않았던 올레핀이 다량 생성되어지는 것을 확인 할 수 있었다.

이는 이산화탄소 전환율에 영향을 미치는 인자는 촉매의 산량과 연관이 있으며 생성물의 선택도는 Fe-C의 결합 세기와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. 즉 촉매의 산량이 증가하면 이산화탄소가 쉽게 Fe-C가 생성되어지고 Fe-C의 결합 세기가 강하면 생성물의 사슬 길이가 증가하는 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 에너지·자원기술개발사업(2001-C-CD02-P-03)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Beyer, M., Berg, C., Albert, G., Achatz, U., Joos, S., Niedernschattburg, G. and Bondybey, V. E., "Dinitrogen and Carbon Dioxide Fixation by Transition Metal Oxo Complexes," *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 1466-1467(1997).
2. Yokoyama, S. Y., "Potential Land Area for Reforestation and Carbon Dioxide Mitragation Effect through Biomass Energy Conversion," *Energy Conversion & Management*, **38** Suppl., S569-573(1997).
3. Aresta, M. and Tommasi, I., "Carbon Dioxide Utilization in the Chemical Industry," *Energy Conversion & Management*, **38** Suppl., S573-578(1997).
4. Lee, D. K., Kim, D. S. and Kim, S. W., "Selective Formation of Formaldehyde from Carbon Dioxide and Hydrogen over Pt-Cu/SiO₂," *Applied Organometallic Chemistry*, **15**, 148-150(2000).
5. Qi, G., Zheng, X., Fei, J. and Hou, J., "A Novel Catalyst for DME Synthesis from CO Hydrogenation," *Journal of Molecular Catalysis A*, **176**, 195-203(2001).
6. Seo, E. S., Park, N. K., Chang, W. C., Lee, T. J. and Lee, B. G., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide," *HWAHAK KONGHAK*, **40**(1), 9-15(2002).
7. Jeon, J. K., Jeong, K. E. and Park, Y. K., "Selective Synthesis of C₃, C₄ Hydrocarbons through Carbon Dioxide Hydrogeation of Hybrid Catalysts Composed of a Methanol Synthesis Catalyst and SAPO," *Appl. Catal. A*, **124**, 91-96(1995).
8. Fujiwara, M., Ando, H., Tanaka, M. and Souma, Y., "Hydrogenation

- of Carbon Dioxide over Cu-Zn-Chromate/Zeolite Composite Catalyst," *Appl. Catal. A*, **130**, 105-116(1995).
9. Fujiwara, M., Kieffer, R., Ando, H. and Souma, Y., "Development of Composite Catalysts made of Cu-Zn-Cr oxide/Zeolite for the Hydrogenation of Carbon Dioxide," *Appl. Catal. A*, **121**, 113-124(1995).
 10. Roberts G. W., Marquez, M. A. and McCutchen, M. S., "Alcohol Synthesis in a High-Temperature Slurry Reactor," *Catal. Today*, **36**, 255-263(1997).
 11. Iwamoto, M., Yahiro, H. and Shundo, S., "Influence of Sulfur Dioxide on Catalytic Removal of Nitric Oxide over Copper Ion-exchanged ZSM-5 Zeolite," *Appl. Catal. B*, **69**, L1(1991).
 12. Lee, H. J., Park, J. W. and Hahm, H. S., "Methanol Synthesis by the Hydrogenation of Carbon Dioxide," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(6), 716-720(1996).
 13. Choi, P. H., Jun, K. W., Lee, S. J., Choi, M. J. and Lee, K. W., "Hydrogenation of Carbon Dioxide over alumina Supported Fe-K Catalysts," *Catal. Lett.*, **40**, 115-118(1996).
 14. Fang, S. and Fujimoto, K., "Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol Catalyzed by base," *Appl. Catal. A*, **142**, L1-L3(1996).
 15. Chang, C. D., Chu, C. T. and Socha, R. F., "Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5," *J. of Catal.*, **86**, 289-296(1984).
 16. Zimmermann, W. and Bukur, D. B., "Effect of Particle Size on the Activity of a Fused Iron Fischer-Tropsch Catalyst," *Ind. Eng. Res.*, **28**, 405-413(1989).
 17. Inui, T., Kitagawa, K., Takeguchi, T., Hagiwara, T. and Makino, Y., "Hydrogenation of Carbon Dioxide to C₁-C₇ Hydrocarbons via Methanol on Composite Catalysts," *Appl. Catal. A*, **94**, 31-44 (1993).
 18. Dwyer, D. J. and Somorjai, G. A., "Hydrogenation of CO and CO₂ over Iron Foils," *J. of Catal.*, **52**, 291-301(1978).
 19. Lee, J. F., Chern, W. S. and Lee, M. D., "Hydrogenation of Carbon Dioxide on Iron Catalysts Doubly Promoted with Manganese and Potassium," *Canadian J. of Chem. Eng.*, **70**, 511-515 (1992).
 20. Nam, S., Kim, H., Kishan, G., Choi, M. and Lee, K., "Catalytic Conversion of Carbon Dioxide into Hydrocarbons over Iron Supported on Alkali Ion-exchanged Y-Zeolite Catalysts," *Appl. Catal. A*, **170**, 155-163(1999).