

DA1) Fe-K/Al₂O₃ 촉매를 이용한 이산화탄소 제거 공정에 관한 연구

The studies on the CO₂ hydrogenation process using Fe-K/Al₂O₃ catalyst

이성철, 장재훈, 정석진
경희대학교 화학공학과

1. 서 론

최근 지구 온난화가 인식되어지면서 이산화탄소는 지구 온난화 기여도의 55%를 차지하는 주 온실기체로 알려지고 있다. 또한 에너지 수급체계를 고려하였을 경우 최근 수십 년 동안 새로운 에너지원에 대한 연구와 개발이 진행되어 원자력 발전과 같은 대체 에너지가 에너지원의 상당 부분을 기여하고 있으나 이와 같은 노력에도 불구하고 화석에너지는 전체 에너지의 50% 이상을 차지하고 있다(에너지관리공단, 2001). 현재와 같은 현실을 고려하여 볼 때 기후 변화 협약이 발효되어 탄소세가 부과되어질 경우 경제적인 파급 효과가 매우 클 것으로 사료된다. 그러나 열역학적으로 안정한 이산화탄소를 제거하기 위한 기술은 매우 제한적인 것으로 알려져 있음에도 불구하고 현재 다양한 기술들이 제시되어지고 있으며 이중 촉매 화학적 전환에 의한 유용한 화합물을 생산하는 기술 등 몇가지 경제적 타당성이 높은 기술들이 고려되어지고 있다(Gerard P. Van Der Laan, 1999).

현재까지 촉매 화학적 전환 기술의 연구 결과에 의하면 구리 계열의 촉매를 이용한 메탄올 합성 공정과 메탄올로부터 MTG (Methanol to gasoline)와 MTO (Methanol to olefin) 공정 등이 연구되어지고 있다. 특히 이상의 공정을 일괄 처리하여 이산화탄소로부터 직접 탄화수소로 전환하는 공정에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다(Jin Soo Hwang, 2001). 이와같은 일괄공정의 대량화·산업화에 대한 연구 중 촉매의 성형이 필수적이다. 본 연구에서는 바인더를 사용한 pellet 형태의 촉매 제조와 기 성형된 담체에 촉매 전구체를 담지 시키는 방법을 사용하였으며 이에 따른 성형 방법별 거동을 살펴보았다. 특히 다양한 방법으로 성형된 촉매의 비교 고찰을 통해 이산화탄소를 고부가가치의 α -olefin으로 전환시키는 일괄 공정에 적용하여 본 촉매 공정의 대량화에 대한 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 연구 방법

촉매 성형을 위해 organic binder(PVA)와 inorganic binder(SiO₂, Al₂O₃)를 첨가한 후 사출하는 방법을 사용하여 촉매를 제조하였다. 또한 sphere type의 alumina ball에 촉매 전구체 직접 담지시키는 방법을 사용하여 sphere type 촉매를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 유기 바인더로 PVA를 사용하였으며 무기 바인더로 alumina와 silica 바인더를 사용하였고 기 성형된 sphere type 촉매에 촉매 전구체를 wetting 시키는 방법을 사용하였다. 이때 촉매의 성능을 측정하는 방법으로 충전층 반응기를 사용하였으며 이때의 반응 조건은 300℃, 10기압과 공간속도 2000ml/g-cat·hr으로 고정하고 성능 평가하였다.

유기 바인더를 첨가하였을 경우 binder의 농도는 1-5wt%를 첨가하였다. 이중 PVA량이 1wt%가 첨가되었을 경우 비로소 성형이 가능하였으며 압축 강도 또한 우수하게 나타내었다. Fig. 1은 PVA로 성형된 촉매의 성능 평가 곡선이다. 이때 촉매는 강도면에서 우수한 PVA 1wt% 첨가된 촉매를 사용하였다. 이때 CO₂ 전환율과 CO와 CH₄ 선택도는 약 10시간이 지난 후에 안정화 되었으며 10시간이후 100시간까지는 큰 변화가 보이지 않았다. 이산화탄소 전환율은 35.4%, CO 선택도는 21%, CH₄ 선택도는 12%의 활성 결과를 볼 수 있다.

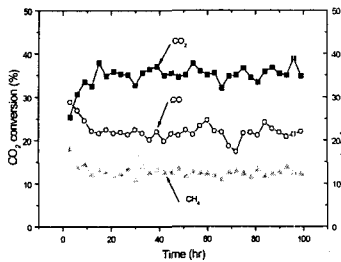


Fig. 1 The activity with PVA binder

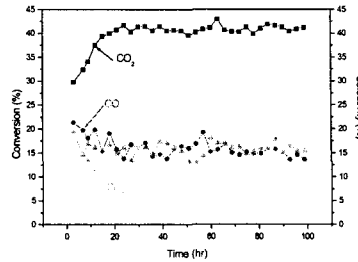


Fig. 2. The activity with alumina binder

무기 바인더로는 silica와 alumina를 사용하였다. 먼저 silica를 binder로 사용하였으며 이때의 농도는 3wt%를 유지하였다. 또한 바인더로 첨가된 SiO₂는 유기 바인더와는 달리 촉매 세공에 deposit되는 현상이 나타나지 않을 것으로 예상되었으나 반응 활성을 측정해 본 결과 CO₂ 전환율이 14%로 활성의 저하가 심하게 나타났다. 또한 alumina를 바인더로 사용하였을 경우 촉매 제조 후 소성과정을 거치면서 현재 사용하고 있는 담체인 alumina와 유사한 성질을 나타낼 것으로 예상되어 졌다. Fig. 2에서와 같이 이산화탄소 전환율은 40%, CO 선택도와 CH₄ 선택도는 15% 내외를 유지하였다. 반응 개시후 20시간 경과 후에 전환율과 선택도가 안정화되어짐을 볼 수 있었다.

마지막으로 sphere type alumina ball에 촉매 전구체를 담지시키는 방법을 사용하였다. 담지시 10시간 이상 담지 시키고 20wt% 용액에서 제조된 촉매의 활성이 가장 우수하였다. 이때 전환율은 38%를 보였고 CO 선택도와 CH₄ 선택도는 10% 내외를 유지하였다.

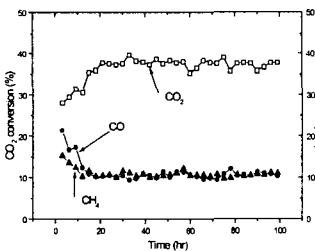


Fig. 3. The activity with sphere type catalyst

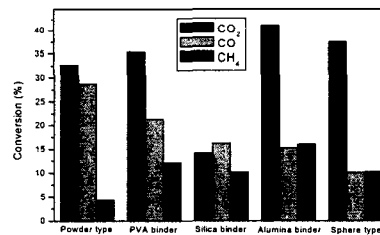


Fig. 4. The activity of various catalysts

4. 결론

이상의 유기 binder와 무기 binder에 따른 반응 활성을 정리하면 그림 4와 같이 나타낼 수 있다. 이중 alumina binder와 sphere type 촉매를 사용하였을 경우와 촉매 강도뿐 아니라 이산화탄소 전환율이 가장 우수하였으며 CO와 CH₄의 선택도 또한 우수한 결과를 나타내었다. 본 공정은 4,800L/day 중 2,000L/day의 CO₂를 처리할 수 있었으며 동시에 1,600L/day의 CO₂를 유용한 탄화수소로 고정화할 수 있었다.

참고 문헌

에너지관리공단 (2001) 「기후변화협약」, 에너지관리공단
 Gerard P. Van Der Laan and A. A. C. M. Beenackers (1999) Kinetic and selectivity of Fischer-Tropsch synthesis, CATAL. REV.-SCI. ENG., vol 41
 Jin Soo Hwang, Ki-Won Jun and Kyu-Wan Lee (2001) Deactivation and regeneration of Fe-K/alumina catalyst in CO₂ hydrogenation, Appl. catal. A, vol. 208