

이산화탄소의 화학적 고정화



박상언

한국화학연구소 공업촉매 연구팀

1. 연구배경

이산화탄소는 지구 온실기체로서 지구 온난화에 대한 기여율이 50% 이상을 차지하고 있다. 산업혁명이래 많은 화석연료의 사용으로 인해 대기중의 이산화탄소 농도는 크게 증대되어 지구의 기후변화는 물론 생태계에 까지 큰 영향을 미치고 있음이 보고되고 있다. 특히 20세기 이전까지 275 ppm이던 대기중 이산화탄소 농도는 최근에 350 ppm으로 증대되어 이산화탄소 농도 증가로 인한 전세계적인 우려가 확산되고 있다[1]. 현재 연간 223억톤에 달하는 엄청난 양의 이산화탄소가 대기중으로 배출되고 있다. 한편 이산화탄소 배출의 주 발생원인 화석연료에 대한 의존도는 한국이 80.8%로 중국, 인도 다음으로 높으며, 한국의 이산화탄소 총배출량은 1990년 현재 세계 16위에 이르고 있다. 더우기 최근 보도에 의하면 2030년에 한국의 1인당 연간 이산화탄소 배출량은 6.9톤으로 세계 1위, 총배출량은 세계 4위에 이를 것으로 전망되고 있어 선진국의 탄소세 도입을 본격화하고 이를 무역규제와 연결시킬 경우 우리나라 산업에 큰 타격을 줄 것으로 예상된다[2]. 또한 한국의 OECD 가입시 리오 협약에 따라 2000년까지 단계적으로 1990년 수준으로 이산화탄소 배출량을 감소시키라는 선진

국의 압력에 직면하게 되었다. 그럴경우 산업구조의 개편이 불가피하며, 우리나라의 이산화탄소 배출량을 억제하는 정책적인 대안 마련이 필요한 시점에 이르렀다.

1980년대 후반부터 전세계적으로 본격화되기 시작한 이산화탄소의 저감 연구는 크게 4가지 각도에서 시도되어 왔다[3]. 그러한 예로서 에너지 절약 및 화석연료 이외의 대체 에너지원 활용에 의한 이산화탄소 배출량의 감소 연구, 다량 배출되는 고정원에서의 이산화탄소 분리 및 회수 연구, 이산화탄소의 화학적 고정화에 의한 유용한 화학물질로의 전환 연구, 미생물에 의한 이산화탄소의 생물학적 고정화 연구 등이 제시되고 있다. 이 가운데 화학적 고정화 분야는 다량의 이산화탄소를 유용한 화학제품으로 전환시킬 수 있기 때문에 가장 효과적인 방법으로 지적되고 있다[4].

화석연료를 사용하는 산업공장이나 발전소 등에서 광범위하게 배출되고 있는 이산화탄소는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 이산화탄소의 화학적 고정화에 의해 대량 생산이 가능한 메탄올 및 합성가스 제조공정 외에도 여러 가지 정밀화학 제품 합성 등에 활용될 수 있는 가능성을 갖고 있다[5].

한편 우리 정부에서는 대표적인 지구 온실기체인 이산화탄소의 저감기술을 개발하기 위해 1992년부터 범

국가적인 사업으로 G7 선도기술 개발사업에 포함시켜 연구를 수행해 왔다. 환경부가 주관하고 과학기술처가 공동으로 지원한 선도기술 개발사업중 온실기체 제어 및 이용기술 분야의 "이산화탄소 화학적 고정화 연구"는 제 1단계로 1992년부터 1995년까지 3년간 한국 화학연구소가 중심이 되어 수행하였으며, 이 연구는 "유효화합물 제조를 위한 이산화탄소의 화학적 고정화"와 "수소를 환원제로 한 이산화탄소의 화학적 고정화" 크게 두 분야로 나뉘어 수행되었다. 이 가운데 본 연구팀에서는 전자의 유효화합물 제조를 위한 이산화탄소의 화학적 고정화 연구를 주로 수행하였으며, 여기에서는 그동안의 연구 수행결과에 관해 간략히 소개하고자 한다.

2. 유효화합물 제조를 위한 이산화탄소의 화학적 고정화

유효화합물 제조를 위한 이산화탄소의 화학적 고정화 연구는 메탄과 같은 수소에 비해 저렴한 탄화수소 환원제를 이용하여 합성가스를 제조하는 이산화탄소 개질 공정 및 촉매 개발과 이산화탄소 전환율 향상을 위한 이산화탄소 수소화 혼성촉매 개발 연구를 수행하였다.

우선 C₁ 화학의 근간 원료인 합성가스(H₂/CO) 제조를 위한 탄화수소 환원제를 이용한 이산화탄소 개질 촉매 연구에서는 높은 활성과 안정성을 나타내는 새로운 K-Ni-Ca계 촉매(KNiCa/ZSI 촉매로 명명)를 개발하였다[6]. 일반적으로 니켈계 촉매는 활성과 촉매 안정성이 뛰어난 귀금속계 촉매에 비해 저렴하기 때문에 코크생성으로 인한 심각한 촉매 비활성화 특성에도 불구하고 니켈성분을 근간으로 하는 코크 저항성이 크게 향상된 촉매가 개질 촉매공정에 널리 이용되어 왔다. 따라서 본 연구에서도 니켈의 코크 저항성을 높이기 위해 알칼리계 성분을 조촉매로 첨가하는 촉매설계를 시도하였다. 또한 K-Ni-Ca계 성

분을 촉매 담체상에 잘 분산시키기 위한 용융법이라는 새로운 제조방법을 도입하였다. 이 방법은 니켈과 알칼리계 금속성분의 질산염이 200℃ 이하의 저온에서 용융되는 특성에 착안하여 소성전에 담체상에 금속성분을 용융시켜 균일하게 분산시킨 후 고온에서 공기중에서 소성하여 K-Ni-Ca계 혼합 산화물을 촉매상에 형성시키는 방법을 특징으로 하고 있다. 또한 담체로는 유리한 이산화탄소 흡착특성과 고표면적을 갖는 ZSM-5계 제올라이트와 니켈을 잘 분산시키는 특성을 갖는 알루미나 성분이 부분 혼합된 담체가 사용되었다. 이렇게 얻어진 촉매는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 700℃ 이상의 반응온도에서는 이미 열역학적인 평형에 도달하여 평형 전환율에 육박하는 고효성을 나타내었다. 특히 800℃ 이상에서는 90% 이상의 이산화탄소 및 메탄 전환율을 나타내었고, 90% 이상의 합성가스(합성가스중 H₂/CO = 1) 수율이 얻어졌다[7]. 또한 실험실에서 수행한 이 촉매의 내구성 실험에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 800℃에서 140 시간 이상 운전시에도 활성저하가 전혀 감지되지 않았다. 특히 일반적으로 니켈계 촉매가 촉매상의 코크생성에 의해 비활성화되는데 비해 본 촉매는 700 - 800℃의 반응온도 영역에서 코크생성이 일어나지 않았다[8]. 이산화탄소 개질 반응에 저코킹 촉매로서의 이러한 반응특성과 아울러 제올라이트를 담체로 한 니켈촉매 제법으로 새로이 개발한 용융법을 특허출원 중에 있다[9].

이러한 반응특성 외에 여러 가지 촉매특성들이 분석, 조사되었으며, 그에 관한 결과를 요약하면 다음과 같다. 즉, 메탄의 이산화탄소 개질에 대한 K 및 Ca 조촉매의 촉매 활성 및 안정성 효과를 조사한 결과 두 성분 모두 코크 억제 효과가 높게 나타났으며, K의 첨가는 활성을 약간 감소시키지만 Ca의 첨가는 활성감소는 거의 없고 오히려 코크생성 억제와 촉매 안정성을 높이는데 기여함을 확인하였고 이러한 사실이 촉매 설계에 활용되었다. 그리고 이산화탄소 개질 반응의 촉매 비활성화의 가장 큰 원인인 코크생성의 원인

규명을 통해 니켈 담지촉매상에 반응중에 생성되는 코크는 주로 메탄에 의해 생성되며, 알칼리계 조촉매의 강한 이산화탄소 화학 흡착이 촉매상의 코크 제거 또는 코크억제에 기여함을 확인하였다. 메탄의 이산화탄소 개질에 산소를 첨가한 혼합개질과 프로판의 이산화탄소 개질 실험을 통해 합성가스(H_2/CO)비를 0.3 - 1.5 범위에서 다양하게 조절할 수 있으며, 특히 산소의 첨가는 생성된 코크를 효율적으로 제거할 수 있어 촉매 수명을 개선시킬 수 있는 가능성을 보였다. 환원된 니켈 촉매상에서 촉매 표면특성 조사 및 'in-situ' 분석, 그리고 이산화탄소 및 메탄의 펄스반응 결과로부터 개질반응이 니켈 표면의 탄소종과 산소종의 반응에 의해 진행되며, 알칼리계 조촉매에 의해 코크 억제 반응이 촉진되는 반응기구가 제시되었다. 표면 산소종 연구를 통해 개질 촉매표면의 Ca 산화물에 이산화탄소 흡착으로 생성된 Monodentate Carbonate 화학종이 인접한 니켈의 산소 공급원으로 작용하여 코크생성을 억제하는 효과를 나타냄을 확인하였다 [10]. 그리고 니켈 촉매의 표면 및 구조분석을 통해 또 다른 촉매 비활성화 원인인 촉매 표면의 $NiAl_2O_4$ 스핀넬 생성과 알칼리계 조촉매 첨가시에 스핀넬 생성이 억제되는 효과를 확인하였다. 촉매의 활성점은 환원된 니켈금속이지만 조촉매로 첨가된 칼슘성분의 표면 Carbonate 형성이 코크생성을 크게 억제시키고 반응중에 니켈금속과 니켈산화물의 공존이 이산화탄소 개질 반응의 표면반응을 조절하는 것으로 여겨졌다. 또한 첨단 분석 장비인 방사광 가속기를 이용한 XANES 및 EXAFS 분석에 의해 이산화탄소 개질 촉매의 환원된 니켈 촉매상에서 이산화탄소의 해리흡착에 의해 환원된 니켈의 산화상태 변화를 관찰하여 이산화탄소 개질의 반응기구를 설명하는데 활용하였다. 프로판을 환원제로 사용한 경우에는 개질반응 외에도 촉매에 따라 일산화탄소 함량이 높은 합성가스 및 프로필렌과 같은 올레핀이 함께 생성되어 프로판의 이산화탄소 환원제로서의 활용 가능성을 엿볼 수 있는 결과를 얻었다.

이산화탄소 수소화시 불리한 화학적 평형을 극복하고자하는 다른 시도로서 전형적인 메탄을 합성촉매 ($Cu/ZnO/Al_2O_3$)와 함께 K-Fe/KL 제올라이트 촉매를 고체상태로 혼합한 혼성촉매를 이산화탄소의 수소화 반응에 사용하였을 때 동일한 반응조건에서 단순히 메탄을 합성촉매 ($Cu/ZnO/Al_2O_3$)상에서의 이산화탄소 전환을 15%에 비해 30%로 2배 가까이 증가하였으며, 메틸포메이트 형성과 함께 메탄을 선택도 역시 30%에서 60%까지 증가됨을 관찰하였다[11]. 또 다른 이산화탄소로부터 유효 화합물의 전환 관점에서 이산화탄소의 수소화 반응시 1차 생성물인 메탄올과 일산화탄소로부터 메틸포메이트를 합성할 수 있는 새로운 방법을 제시할 수 있었다. 이 방법은 기존의 메틸포메이트 제조가 주로 균일계에서 시도되고 있는데 비해 불균일계 고체촉매 표면에서 제조될 수 있는 특징을 나타내었다. 이때 촉매의 활성점으로 K-Fe/L 제올라이트 촉매의 K 화학종이 메탄올과 CO 활성화에 중요한 역할을 하고 있음을 확인할 수 있었다.

한편 산소결핍도가 큰 Ferrite 계열의 산화물이 담지된 촉매상에서 이산화탄소가 활성화되는 것을 관찰하였으며, 비교적 낮은 온도에서도 이산화탄소가 쉽게 해리되었다. 이러한 결과는 향후 해리된 표면산소를 탄화수소의 선택적 산화반응에 활용할 수 있는 가능성을 제시해 주었다[12].

이상의 G7 선도 기술과제로 수행된 이산화탄소의 화학적 고정화 연구중 "유효화합물 제조를 위한 이산화탄소의 화학적 고정화" 연구 제 1 단계는 Fig. 4의 Scheme으로 종합하여 표시할 수 있다. 즉, 환원제의 유형에 따라 이산화탄소의 촉매전환에 의해 합성가스, 프로필렌, 메탄올, 메틸포메이트 등 여러가지 가능성이 있는 유효화합물의 제조가 가능하였다. 특히 메탄의 이산화탄소 개질에 의한 합성가스 제조는 새로운 형태의 니켈 촉매를 개발하여 높은 활성과 촉매 안정성을 얻을 수 있었다.

또한 종합적으로 볼 때 이산화탄소의 화학적 고정화

제 1단계 연구에서는 탄화수소에 의한 고정화 및 유효화합물 제조연구의 가장 중요한 시도로써 천연가스 주성분인 메탄을 환원제로 한 촉매개질, 즉 C1 화학의 주원료인 이산화탄소로부터 합성가스의 제조기술의 개발에 특히 집중하였으며, 그로부터 다음과 같은 Process Flow Scheme을 제시할 수 있었다. 즉, 기본적으로는 천연가스의 이산화탄소 개질에 의해 합성가스를 제조하고 합성가스비는 사용하려는 목적에 따라 수증기와 산소를 혼입하여 조절한다. 그리고 미반응된 이산화탄소는 MEA (Monoethanol amine) 용액이 포함된 일반적인 CO₂ 흡수조(Absorber)에서 제거된다. 한편, 초산, 알데히드류와 같은 옥소 합성(Oxosynthesis)을 위해서는 가능한 한 고농도의 CO가 함유된 합성가스를 사용하고 기술린 및 LPG와 같은 연료 합성을 위해서는 옥소 합성보다는 약간 더 높은 합성가스비 (H₂/CO)를 이용할 수 있다.

3. 향후 연구방향

메탄의 이산화탄소 개질에 의한 합성가스 제조공정은 이산화탄소의 수소화에 의한 메탄을 제조공정과 함께 이산화탄소를 화학제품 생산에 대량으로 활용할 수 있는 가장 가능성있는 공정으로 지적되고 있다. 그러나 반응온도가 고온이고 매우 심한 흡열반응이기 때문에 그 기술 자체를 산업적으로 적용할 때 공정의 에너지 소모가 너무 큰 문제점을 내포하고 있다. 따라서 메탄의 이산화탄소 개질반응의 성공적인 활용을 위해 이러한 열역학적 한계 및 경제적 한계 등을 극복하려는 노력을 필요로 한다. 즉, 이산화탄소 개질의 열역학적 제한을 완화시키기 위한 무기막 촉매 기술, 에너지 수지를 개선하기 위한 혼합개질 기술, 비화석 연료와 이산화탄소 개질의 높은 흡열도를 활용하는 화학에너지 전송시스템의 개발, 태양광 및 전자기파를 이용한 개질반응기술 등이 향후에 중요한 기술로서 등장할 것으로 전망된다. 또한 기존에는 이산화탄소

를 활성화시키기 위한 저렴한 환원제의 선택이 강조되었으나 개념을 달리하여 온화한 산화제로서 기능할 수 있는 이산화탄소를 탄화수소의 산화성 탈수소 반응에 적용하는 기술 역시 가능성있는 이산화탄소의 화학적 고정화의 응용분야로 생각된다. 본 연구팀은 이미 시작된 제 2단계 연구 (1995년 - 1998년)에서는 에너지 절약형 이산화탄소 전환 기술의 개발을 위해 낮은 온도에서 고수율의 합성가스를 얻을 수 있는 반응온도 절감을 위한 기술개발과 이산화탄소의 산화제로서의 활용연구에 집중하고 있다.

4. 참고문헌

- (1) 박상언, 장종산, 이규완, "탄화수소 개질에 의한 이산화탄소 재활용," 화학공업과 기술, 12(1), 17 (1994).
- (2) 동아일보, 1996년 6월 24일자
- (3) 제 1회 지구온난화 제어기술 국제 워크숍 (1993. 6. 3, 한국화학연구소); 제 2회 지구온난화 제어기술 국제 워크숍 (1994. 6. 20., 한국화학연구소); 제 2차 Carbon Dioxide Removal 국제학회 (ICCDR II, '94년 10월 27일, 일본 교토).
- (4) G.A. Sormorjai, Catal. Today, 18, 113 (1993).; B. Delmon, Appl. Catal. B: Environmental, 1, 139 (1992).
- (5) M. Aresta, E. Quaranta, and I. Tommasi, New. J. Chem., 18, 133 (1994).
- (6) 장종산, 박상언, 최명재, 이규완, "Catalytic Reforming of Methane with Carbon Dioxide over Pentasil Zeolite-Supported Nickel Catalyst," Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1587 (1994).; "Catalytic Reduction of Carbon Dioxide - The Effects of Catalysts and Reductants," Energy. Mgmt. Conv., 573 (1995).
- (7) 장종산, 박상언, 전학제, "Catalytic Activity and Coke Resistance in the Carbon Dioxide Reforming

of Methane to Synthesis Gas over Zeolite-Supported Ni Catalysts," Appl. Catal., in press (1996).

(8) 박상언, 장종산, 이규완, "Process for Producing a Synthesis Gas from Carbon Dioxide" 대한민국 특허 출원 93-16885 (1993); PCT 국제특허 WO 95 06,000 (1995); 미국특허 출원 US Pat. Appl. No. 08-601,025 (1996)).

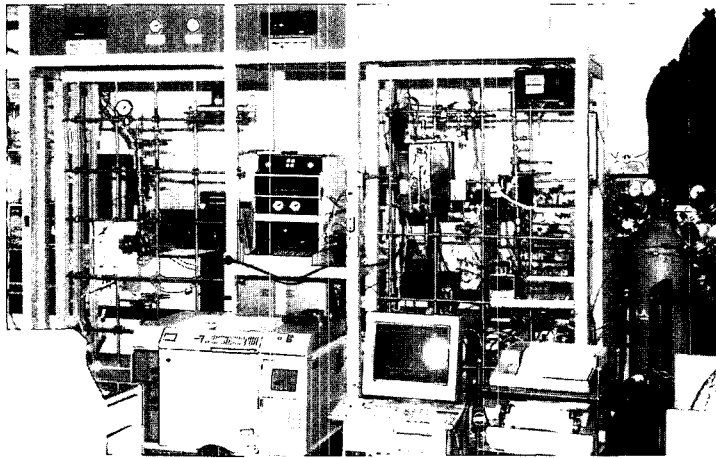
(9) 박상언, 장종산, 이규완, "Process for Preparing Supported Nickel Catalyst for Reforming Hydrocarbons", 대한민국 특허출원 94-3644 (1994), 미국특허 출원 US Pat. Appl. No. 08-3993,872

(1995), 일본특허 출원 Jpn. Pat. Appl. No. 평 7-37436 (1995)).

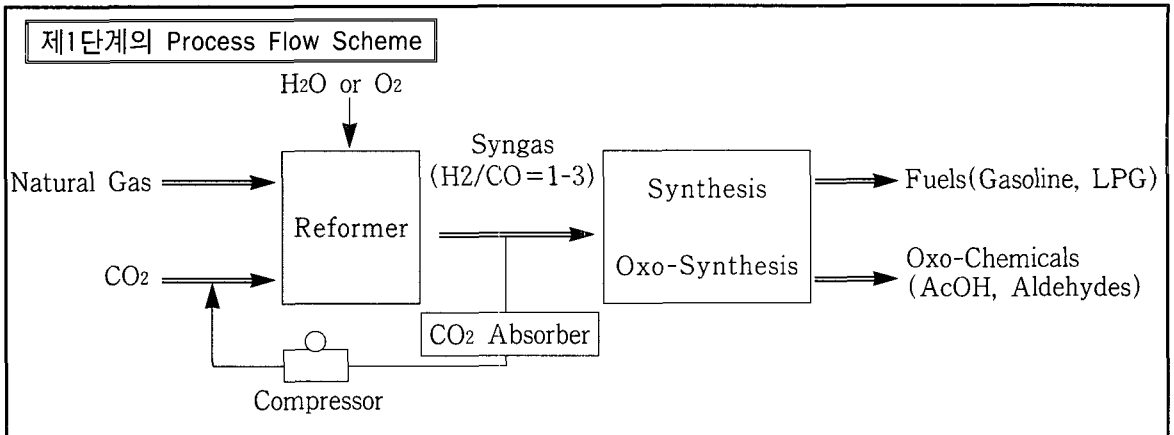
(10) 장종산, Ph. D. Dissertation, KAIST (1996).

(11) 박상언, 심은경, 이규완, 김필성, "Formation of Methyl Formate during Hydrogenation of CO₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ and K-Fe/L Zeolite Catalyst," Stud. Surf. Sci. Catal., 84, 1595 (1994).

(12) 박상언, 장종산, 박민석, "Activation of Carbon Dioxide as an Oxidant over ZSM-5 Zeolite-Supported Metal Oxide Catalysts," Abstracts of Papers of the Amer. Chem. Soc., in press (1996).



합성가스 제조를 위한 메탄의 이산화탄소 개질 반응 장치



기획시리즈 - 2

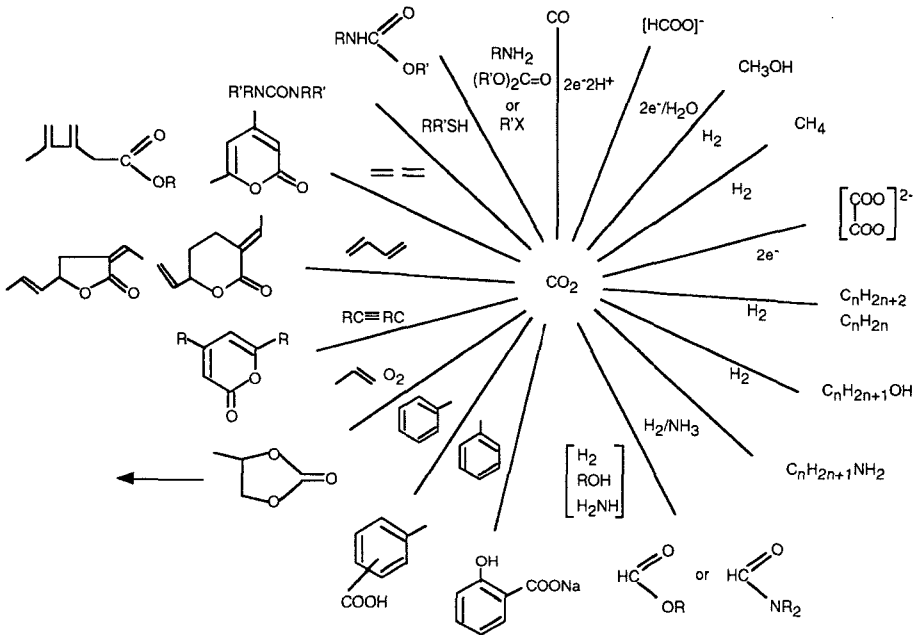


Fig. 1. Utilization of carbon dioxide in the synthesis of chemicals

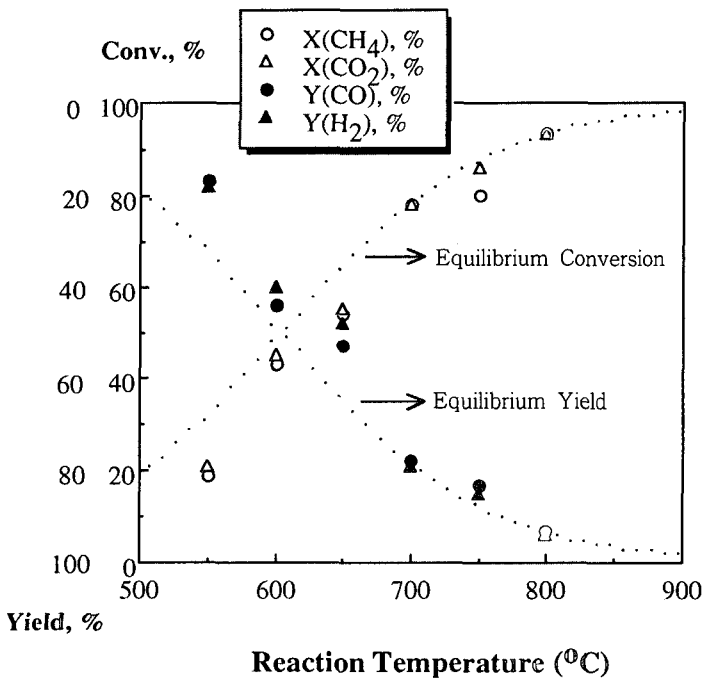


Fig. 2. Effect of reactant temperature in the CO_2 reforming of methane at 700°C (catalyst: $\text{KNiCa/ZSiP}(\text{CO}_2) = 24\text{kPa}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$, and $\text{GHSV} : 4.4 \times 10^4/\text{h}$)

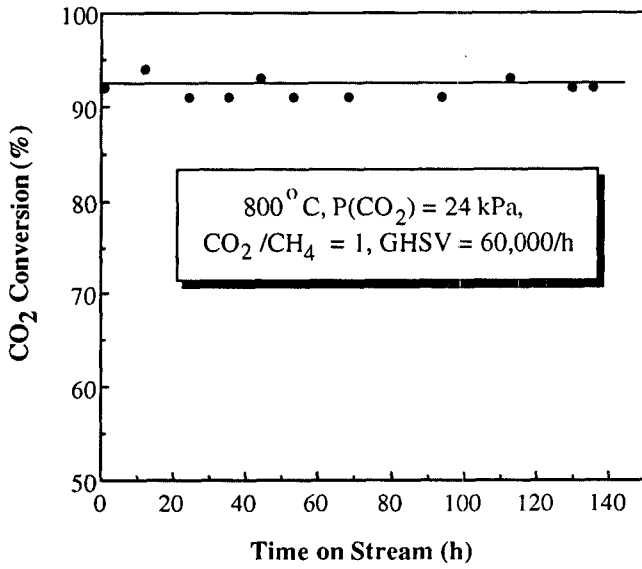


Fig. 3. Change in Activity of KNiCa/ZSI catalyst in the CO₂ reforming of methane.

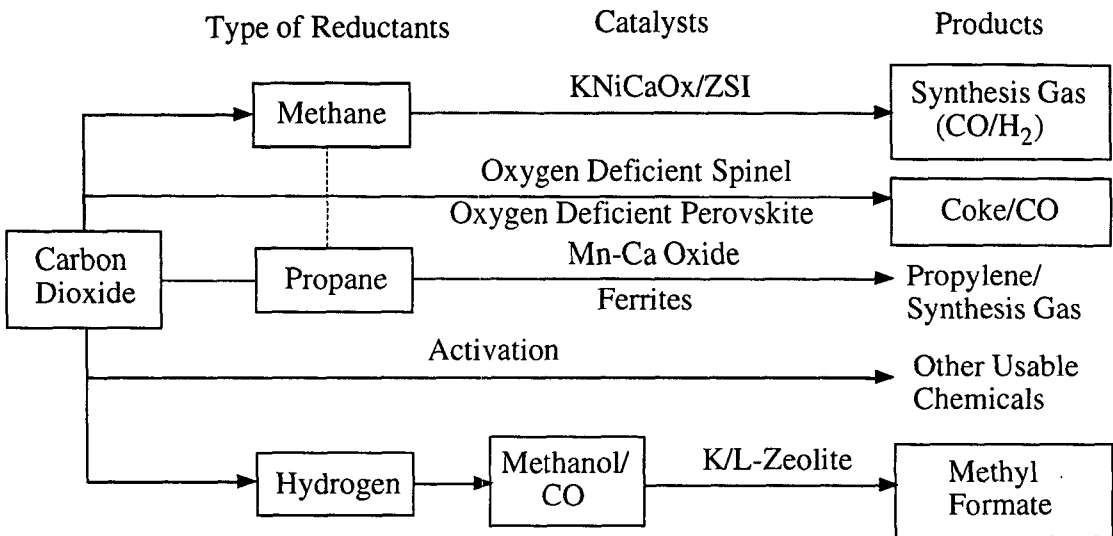


Fig. 4. Catalytic Fixation Route for Producing Usable Chemicals from Carbon Dioxide Using Reductants.