

구리계 촉매상에서의 이산화탄소의 수소화반응을 통한 메탄올의 합성

성경학, 박영권, 전종기, 김대철, 박광천, 이동근*, 임선기
한국과학기술원 화학공학과
*경상대학교 화학공학과

Methanol Synthesis through CO₂ Hydrogenation over Cu-based Catalysts

Kyeong-Hak Seong, Young-Kwon Park, Jong-Ki Jeon, Dae-Chul Kim,
Kwang-Cheon Park, Dong-Keun Lee*, Son-Ki Ihm
Dept. of Chem. Eng., KAIST
*Dept. of Chem. Eng., Gyeongsang National University

서론

최근들어 지구전체의 평균기온이 상승하는 “온실효과”가 중요한 환경문제의 하나로 부각되고 있다. 온실효과를 유발하는 원인물질로는 CO₂, NO_x, CH₄ 및 CFC 등이 알려져 있다. 그 중에서 배출량이 가장 많은 이산화탄소가 온실효과에 가장 큰 기여를 하는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 이산화탄소의 배출억제 및 이의 회수/이용에 전세계적인 관심이 모아지고 있다.

이산화탄소를 고정화하기 위한 방법으로 이산화탄소를 다른 유용한 화합물로 전환하고자하는 연구들이 많이 진행되고 있다. 그 중 하나로서 메탄올 합성반응이 있다.

메탄올은 그 자체가 청정연료로서 사용될 수 있으며, 탄화수소를 비롯한 고부가가치 화합물 합성의 원료로서도 이용될 수 있는 물질이다. 현재 메탄올로부터 합성되어지는 물질로는 formaldehyde가 가장 큰 비중을 차지하고 있으며, chloromethane, amines, acetic acid, methyl methacrylate 등이 합성되어 지고 있다. 그리고 메탄올로부터 gasoline을 만들려는 연구들도 많이 진행되어졌으며 실제로 상업화도 되어있다.

상업적인 메탄올 합성공정은 이미 실재하고 있다. 하지만 상업공정에서 사용하고 있는 주탄소원은 이산화탄소가 아니라 일산화탄소이며 이를 이산화탄소로 대체하려는 연구들이 진행되고 있다.

상업적인 메탄올 합성공정은 이미 1920년대 초반부터 시작되었다. 독일의 BASF사가 Zn-Cr을 촉매로 하여 개발한 공정이 상업적 메탄올 합성공정의 시초이다. 이 공정은 비교적 높은 온도와 압력(350℃, 200~350 bar)에서 반응이 수행된다는 단점이 있었다. 그 이후 새로운 촉매의 개발과 공정의 개선을 통해 많은 발전이 이루어 졌다.

1960년대 중반 ICI사에 의해 저온에서 높은 메탄올 수율을 가지는 공정이 개발되어 졌다. 이 공정은 저온과 저압에서 높은 활성을 보이는 CuO/ZnO/Al₂O₃를 촉매로 사용하는데 촉매의 수명이 Zn-Cr 촉매보다 짧다는 단점이 있다. 이 공정은 지금까지도 메탄올 합성의 상업적 공정으로서의 틀을 이루고 있다.

상업적 메탄올 합성공정의 원료물질로는 주로 일산화탄소와 수소가 사용되고 있다. 반응물의 10%이내 범위에서 첨가되는 이산화탄소는 일산화탄소의 수소화반응의 반응성을 향상시킨다고 알려져 왔다.

1970년대 중반 이전까지 메탄올 합성반응의 유일한 경로가 일산화탄소의 수소화반응이라고 알려져 있었기 때문에 이산화탄소의 수소화반응에 관한 연구도 메탄올 합성반응에서 합성가스에 포함된 이산화탄소가 미치는 역할을 이해해 보려는 목적으로부터 비롯되었고, CO/H₂ 반응 활성에 이산화탄소가 미치는 영향 및

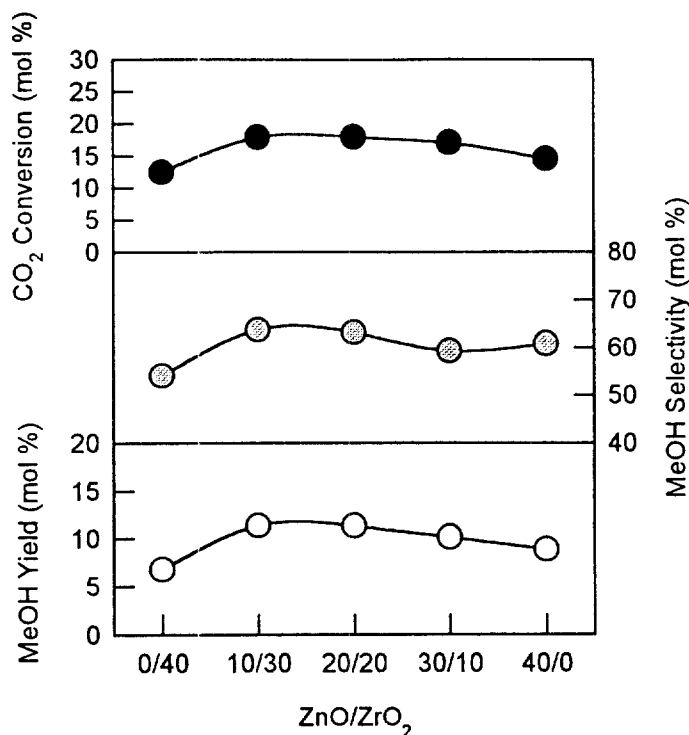


Fig. 2. Influence of ZnO/ZrO₂ ratio on catalytic behavior of CuO/ZrO₂/ZnO catalyst with constant CuO content; 60 wt% CuO; temp., 250°C; press., 22atm; W/F, 2.07 g-cat. · hr/mol

참고문헌

1. G.E. Parris and K. Klier, *J. Catal.*, **97**, 374(1986).
2. K. Klier, V. Chatikavanis, R.G. Herman and G.W. Simmons, *J. Catal.*, **74**, 343 (1982)
3. K. Klier, *Adv. Catal.*, **31**, 243(1982).
4. J.R. Monnier, G.R. Apai and M.J. Hanrahan, *J. Catal.*, **83**, 523(1984).
5. Yu.B. Kagan, A.Ya. Rozovskii, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liverov and A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*, **16**, 704(1975).
6. A.Ya. Rozovskii, Yu.B. Kagan, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liverov and A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*, **16**, 706(1975).
7. Yu.B. Kagan, G.I. Lin, A.Ya. Rozovskii, S.M. Loktev, E.V. Slivinskii, A.N. Bashkirov, I.P. Naumov, I.K. Khludenev, S.A. Kudinov and Yu.I. Golovkin, *Kinet. Katal.*, **17**, 380(1976).
8. A.Ya. Rozovskii, Yu.B. Kagan, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liverov and A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*, **17**, 1132(1976).
9. A.Ya. Rozovskii, Yu.B. Kagan, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liverov and A.N. Bashkirov, *Kinet. Katal.*, **18**, 578(1977).
10. G.C. Chinchin, C.M. Hay, H.D. Vandervell and K.C. Waugh, *J. Catal.*, **103**, 79 (1987).

결과 및 고찰

온도에 따른 반응실험의 결과 대부분의 촉매들이 온도의 증가에 따라 CO₂의 전환율이 증가하며 메탄올의 선택성은 감소하는 경향을 보였다. 메탄올의 수율이 최대가 되는 온도는 250~280℃이다. 전구체를 달리하여 제조한 CuO/ZrO₂ 이성분계 촉매들 중에서는 Cu acetate와 Zr nitrate를 전구체로 사용한 촉매가 가장 높은 활성을 보였다.

CuO/ZrO₂ 촉매들 중 가장 높은 활성을 보이는 조성은 CuO가 80wt%를 차지할 때인데 상업적 조성을 가지는 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매에 비해서는 활성이 떨어진다.

Fig. 1은 CuO/ZrO₂계에 제 3의 성분을 첨가하여 각각의 조성이 60:30:10 wt%가 되도록 제조한 3성분계 촉매에 대한 반응실험결과이다. 실험결과로부터 ZnO를 제 3성분으로 첨가했을 때 CO₂ 전환율 및 메탄올 선택성, 메탄올 수율 모두 가장 높은 수치를 나타냄을 알 수 있다. 이는 널리 알려진 Cu-Zn synergy 효과에 기인하는 것으로 보인다. CuO/ZrO₂/ZnO 촉매는 상업적 조성의 촉매와 비교하여 다소 높은 활성을 띠어 관찰되었다.

Fig. 2는 조성을 달리하여 제조한 CuO/ZrO₂/ZnO 촉매들의 반응실험결과이다. 이 결과로부터 CuO:ZrO₂:ZnO의 비가 6:3:1일 때 메탄올 수율이 최대가 됨을 알 수 있다.

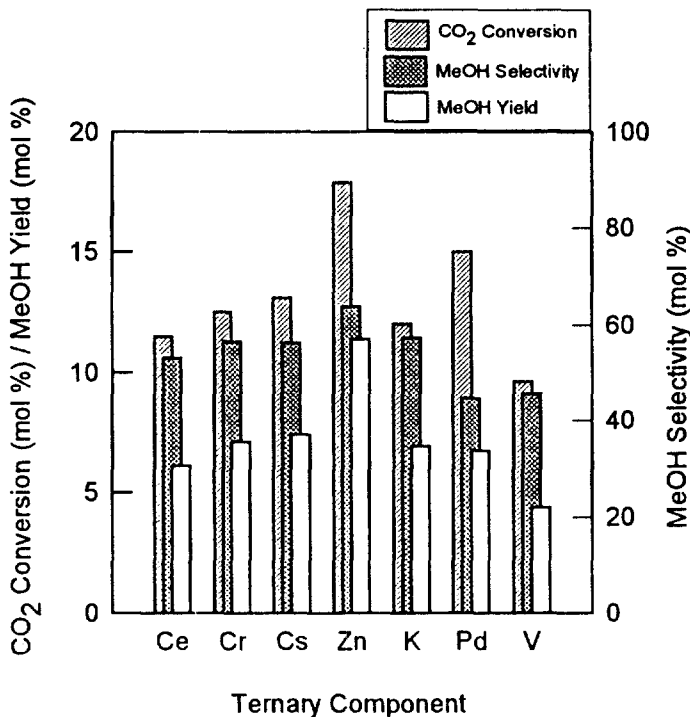


Fig. 1. Influence of the addition of ternary component on catalytic behavior of CuO/ZrO₂ catalyst; CuO:ZrO₂:Me_xO_y=60:30:10 wt%; temp., 250℃; press., 22atm; W/F, 2.07 g-cat. · hr/mol

고자 한다.

본 연구에서는 이미 개발된 새로운 방법의 촉매재생방법을 보다 더 큰 scale 즉 pilot plant 정도의 scale로 촉매를 제조하였으며 이와 같이 제조한 촉매와 실험실 scale로 제조한 촉매를 서로 비교하여 실제 공정에서 얻어질 수 있는 여러 변수를 알아보았다.

실험

촉매 재생 방법은 다음과 같다.

