

## 이산화탄소의 수소화반응에 의한 메탄올 합성

\*이희준, 함현식  
명지대학교 공과대학 화학공학과

### Catalytic Synthesis of Methanol by Hydrogenation of Carbon Dioxide

\*H. J. Lee, H. S. Hahm  
Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

#### 서론

지표로부터 반사하는 에너지를 차단하여 지구의 평균기온을 상승시키는 것을 '온실효과'라고 말한다.

이러한 지구온난화 기체로는 이산화탄소, CFC, N<sub>2</sub>O, 메탄 등이 있으며, 이 가운데 이산화탄소가 지구 온실효과에 미치는 기여도는 약 55% 이상으로 가장 크게 나타났다.

200년전 산업혁명이 시작된 이래로 인류가 연소하는 화석연료의 양이 증가함에 따라 대기중 CO<sub>2</sub>의 농도는 금세기전 275 ppm이던 것이 20세기에 들어와 산업발전으로 인해 최근에는 그 농도가 350 ppm으로 증가되어 이산화탄소 농도 증가에 대한 세계적인 우려가 확산되고 있다. 이러한 시대적 추세에 따라 1990년 11월 제네바에서 개최된 제2회 세계기상회의에서 대부분의 선진국들이 서기 2000년까지 이산화탄소 및 기타 온실효과를 야기시키는 가스들을 최소한 현재 수준으로 유지하기로 합의한 바 있으며, 1992년 6월 리우데자네이로에서 개최된 환경회의에서 이산화탄소의 방출규제를 목적으로 기후변화협약이 체결되었다. 이 협약의 기본내용은 서기 2000년까지 이산화탄소 및 기타 온실효과를 야기시키는 가스들을 최소한 1990년 수준으로 동결하기로 결의한 것이다. 이에 따라 1994년 3월 25일에 온난화가스 발생규제가 현실화되었다. 그러므로 이산화탄소에 있어서 방출을 억제 또는 제거하거나 유용한 화합물로 전환하고자 하는 노력이 증대되고 있다.

이산화탄소는 생성표준 자유에너지  $\Delta G_f(298K) = -396 \text{ kJ/mol}$ 인 대단히 안정한 화합물로 이를 이용가능한 화합물로 전환시키기 위해서는 높은 에너지를 가진 환원제를 필요로 하게 되므로 그 이용은 제한적이다.

효과적으로 이산화탄소를 사용하기 위해서는 이산화탄소중의 산소를 쉽게 받아들일 수 있는 환원제가 필요하다. 그 중 탄화수소를 환원제로 사용한 합성가스 제조, 즉 이산화탄소 개질 반응을 제외하고는 수소를 환원제로 접촉수소화에 의한 부가가치가 높은 화합물의 제조하는 반응이 가장 유망함을 알 수 있다. 그 이유는 전자의 경우 합성가스를 통해서 메탄올을 합성하는 또 하나의 공정이 더 필요하기 때문이다.

촉매를 이용한 CO<sub>2</sub>의 수소화 반응에 의해 합성되는 화학제품은 메탄올, 일산화탄소, 메탄, 에탄올 등의 고급알코올, 에틸렌 등의 저급탄화수소, 가솔린 등의 고급탄화수소, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O, HCHO 및 그 유도체 등 여러 종류의 화학제품들이 알려져 있다. 이 중 지구온난화를 유발하는 이산화탄소의 소모처를 모색함에 있어서 이는 거대한 양을 소화할 수 있는 큰 시장이어야 하므로 메탄올을 제외한 다른 화학제품으로의 전환은 지구 온난화방지에 별 기여를 못할 것으로 생각된다.

현재 상업화되어 있는 메탄올 합성공정은 천연가스의 수증기 개질을 거쳐 얻어진 합성가스로부터 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 이용하여 250℃, 5~10 MPa의 조업조

건에서 운전된다. 이때 천연가스로 부터 얻어진 합성가스는 5~10%정도의 이산화탄소를 함유하고 있다. 그러므로 실제 상업운전 조건하에서는 CO/H<sub>2</sub> 합성가스 와 함께 5%(v/v)정도의 이산화탄소가 반응기에 공급된다.

본 연구에서는 촉매 개발의 기초단계로써 Cu/MgO, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li/Co/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/Ni/ZrO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> 및 Ag promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매들을 제조 하여 이산화탄소의 수소화반응을 수행하였으며, 또한 온도에 변화를 주어 최적반 응온도를 구하는 동시에 Arrhenius plot에 의해 활성화에너지를 구하였다.

## 실 험

본 실험에 사용된 촉매들의 제조방법에 따라 공침법(coprecipitation)에 의해 제 조된 촉매로는 Cu/MgO, Cu/ZnO와 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매이었고, 함침법(excess water) 방식으로 제조한 촉매들은 각각 Li/Co/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 K/Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매였다. 또한 초 기함침법으로 제조한 촉매로는 Au/TiO<sub>2</sub>와 Ag promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매였다.

공침법에 사용된 침전제로는 1몰농도의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용하였다. Cu/MgO 촉매 의 경우는 1:1의 질량비를 유지 시켜서 제조하였고, Cu/ZnO 촉매의 경우는 66 wt% Cu로 제조하였다. 또한 상업촉매와 조성이 같은 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우 는 50.7 : 32.4 : 16.9 wt%로 유지시켜서 제조하였다. 이들 촉매의 제조방법은 다 음과 같이 각각의 질량비를 유지시켜서 질산염 수용액을 만든 후 균일한 혼합을 위해 교반시켰으며, 온도 70℃를 유지하면서 일정량의 1몰농도의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액 을 사용하여 pH가 7±0.2가 되도록 유지시켰다. 제조된 slurry는 완전반응과 침전 효과를 보기 위해서 50℃에서 60분 동안 방치하였다. Slurry는 여과시켰고, Na<sup>+</sup>이 온을 제거하기 위해서 1ℓ의 증류수로 세척한 후 110℃에서 건조시킨 후 400℃ 에서 산소를 30 ml/min의 속도로 흘려주면서 3시간 소성시켰고, 350℃에서 동일 한 유속으로 수소를 흘려보내면서 2시간 동안 환원시켰다.

Li/Co/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 K/Ni/ZrO<sub>2</sub> 촉매의 제조는 각각 20 : 10 : 20 : 50 wt%, 33 : 17 : 50 wt%를 만들기 위해서 각각 Co와 Li, Ni와 K를 과량의 물에 녹인 후 담 체 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZrO<sub>2</sub>에 담지시키고 나서 물증탕으로 진공건조기에 110℃의 온 도로 건조시켰다. 제조된 촉매는 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하여 사 용하였다.

Au/TiO<sub>2</sub> 촉매의 제조는 질량비 1 : 99 wt%를 만들기 위하여 AuCN(99%) 0.5g 을 취해 암모니아수에 교반시켜 잘 녹였다. 이 수용액을 담체 TiO<sub>2</sub> 34.63g에 충 분히 적신 후, 진공건조기에 110℃를 유지시키면서 24시간동안 방치하였다.

Ag promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 제조는 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 10 wt% Ag를 doping시키기 위해 미리 만든 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매에 1몰 농도의 질산은 수용액을 촉촉할 때까지 넣은 후 진공건조기에 110℃를 유지시키면서 24시간동안 방치하 였다.

촉매의 반응 활성 실험을 수행하기 위해서 반응기는 52cm의 길이를 지닌 3/8in stainless steel 316을 사용하였다. 촉매층의 반응 온도는 비례제어형 온도조 절기를 이용해서 조절하였으며, 오차는 ±1℃이었다. 촉매층 상하에는 세라믹 을 채워서 고정하였다. 반응 압력은 반응기 입구에 설치된 압력 gauge를 보면서 반응기 출구에 설치된 back pressure regulator를 조절하여 실험하고자 하는 압력에 맞추었다.

반응 혼합물의 유속을 높여주기 위해서 불활성 가스인 헬륨가스를 사용하였 으며, 반응기로 유입되는 가스의 유속은 MFC(Mass Flow Controller)를 사용하여 조절하였고, 출구유속은 비누거품 유량계로 측정하였다. 이때 각 가스의 유입되 는 압력은 400 psig로 유지시켰다.

반응물 및 생성물의 분석을 위해서 가스 크로마토그래피(영인GC 608D)를 사용하였으며, 캐리어 가스로는 He를 사용하였고, 가스 크로마토그래피에 부착된 압력조절기를 사용하여  $3 \text{ kg/cm}^2$ 으로 유지하였다.

생성물을 분석하기 위해서 column packing 물질은 chromosorb 102 column(6ft,  $\phi 1/8''$ )을 사용하였다. 또한 매회 분석하는 시료의 양을 일정하게 유지하기 위해 반응기에서 가스 크로마토그래피로 가는 중간에 6-port sampling valve를 설치하였다.

촉매는 1g을 반응기에 채운 후 소성하기 전에 헬륨가스를 30 ml/min의 유속으로 흘려주면서 촉매를 소성온도까지 purging시켜 주었다. 400°C에서 metering valve를 조절하여 산소의 유량을 30 ml/min의 속도로 유지시킨 후 3시간 동안 소성시켰다. 다음 350°C에서 30 ml/min의 속도로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시켰다. 환원후 350°C에서 반응온도가 되기까지 헬륨을 흘려 보내주었다.

온도에 따른 반응성을 보기 위해서 반응은 160, 180, 210, 250°C에서 각각 수행하였으며, 반응물의 혼합비의 양은 항상 이론치에 의거하여  $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 는 1 : 3을 유지시켰다. 또한 반응압력은 반응기 입구에 설치된 압력 gauge를 보면서 반응기 출구에 설치된 back pressure regulator를 조절하여 항상 25bar를 유지시켰다.

반응 생성물은 응축을 방지하기 위해 112°C로 가열된 sus관을 통해 on-line으로 가스 크로마토그래피에 연결하여 분석하였으며, 분석회수는 15~25회 정도를 하여 실험하였다. 헬륨가스는 가스 크로마토그래피로 들어가기 전에 moisture trap을 설치하여 수분을 제거하였다.

반응 전·후 촉매의 상태를 알아보기 위하여 X-ray Diffractometer로 실험을 하였다. XRD는 Philips사(PW 1825/00)제품으로 분석을 하였으며, X-ray source로는 Cu K $\alpha$  Target( $\lambda = 1.540 \text{ \AA}$ )을 이용하였다. 분석하기에 앞서 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응전 촉매의 경우는 400°C에서 metering valve를 조절하여 산소의 유량을 30 ml/min의 속도로 유지시킨 후 3시간 동안 소성시켰다. 그리고 나서 350°C에서 30 ml/min의 속도로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시켰다. Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응후의 촉매 경우는 210°C, 25bar, GHSV(GAS Hourly Space Velocity) = 1000 1/hr 반응조건 하에서 70시간(약 3일) 반응후의 촉매를 분석한 것이다.

Ag promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 경우는 소성하지 않고 바로 180°C, 25bar, GHSV = 1000 1/hr의 반응조건하에서 27시간 반응후의 촉매를 분석한 것이다.

## 결과 및 고찰

지구 온실효과를 유발시키는 이산화탄소를 효과적으로 이용하기 위해서 여러 촉매상에서 이산화탄소를 접촉수소화 반응시켜서 메탄올을 합성하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 촉매상에서 이산화탄소의 접촉수소화반응에 의한 메탄올 합성 시 온도에 따른 이산화탄소의 전환율은 250°C에서 13.7%로 제일 높았으며, 메탄올 선택도는 210°C에서 50%로 가장 좋게 나타났다. 수율에 있어서는 250°C에서 5.4%로 가장 높았다. 이로 미루어 볼 때 최적 반응온도는 250°C임을 알 수 있었다.

Cu를 MgO, ZnO 담체에 담지시킨 촉매의 활성도, 전환율 및 선택도는 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 우수하지 못하였다.

Ag promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 소성 여부에 따른 CO<sub>2</sub> 전환율, 메탄올 선택도 및 수율은 모두 소성하지 않은 촉매상에서 우수한 것으로 나타났다. 또한 Ag promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 CO<sub>2</sub> 전환율, 수율은 낮았지만 메탄올 선택도는 우수하였다.

Au/TiO<sub>2</sub>와 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 series로 연결하여 실험한 결과 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매만 사용한 경우보다 CO<sub>2</sub> 전환율, 메탄올 선택도 및 수율이 크게 향상하였는데, 이는 촉매층 상층부에 있는 Au/TiO<sub>2</sub>에서 생성된 CO가 크게 영향을 주었기 때문으로 추정된다.

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 CO<sub>2</sub>의 수소화 반응에 의한 메탄올 합성 활성화에너지를 Arrhenius plot에 의해서 구해본 결과 34.0 kJ/mol이었다.

아울러, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 반응 전·후 XRD 실험을 통해서 본 촉매계의 활성점으로 알려져있는 Cu<sup>+</sup> site는 발견할 수 없었고, 다만 Cu는 금속상태로만 관찰되었다.

### 참고문헌

1. Galvin, D. and Bower, C. : Proc. of the 1st JAPAN-EC, 96(1991).
2. Gushee, D. E., Chemtech, 470(1989).
3. Aresta, M. and Forti, G.(eds), "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", NATO ASI Ser. C206, D. Reidel, Dordrecht(1986).