

Cu/ZnO 및 Cu/ZrO₂ 촉매상에서 H₂와 CO₂를 이용한 메탄올 합성에 관한 연구

정상귀, 맹주석, 박형상
서강 대학교 화학공학과

A Study on the Methanol Synthesis from H₂ and CO₂ over Cu/Zn and Cu/ZrO₂ Catalysts

Sang-Gwi Chung, Zoo-Suk Maeng, Hyung-Sang Park
Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

서론

이산화탄소는 지구온난화를 야기시키는 주범으로 이에 대한 억제 및 화학적 활용의 방법인 수소와 이산화탄소로부터 메탄올합성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이산화탄소의 수소화 반응중의 하나인 메탄올합성은 Gibbs free energy가 +3.30 kJ/mol(298 °C)로 외부의 고에너지와 고난도의 기술을 요구하는 반응이다. 최근 수년동안 촉매를 통한 메탄올 합성반응이 집중적으로 연구되어 왔음에도 불구하고, 촉매반응에서 일어나는 단계들과 활성점에 대하여 아직도 논쟁⁽¹⁾⁽²⁾이 이루어지고 있으며, 합성반응 메카니즘에 대한 많은 국면들 역시 완전하게 파악되지 아니한 논의의 대상이다. 또한 메탄올합성에 이용되고 있는 구리 담지 촉매계의 경우, 명목상 같은 조성을 취하지만 제조방법의 선택과 열적 및 화학적 처리들의 선택은 출현된 결정상들은 물론, 촉매계의 조직형태를 좌우하여 촉매의 거동을 크게 지배함을 보인다. 따라서, 조성 및 제조방법에 따라 촉매의 활성을 높일 수 있다는 가능성에 많은 연구⁽³⁾⁽⁴⁾가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 이산화탄소의 접촉수소화법에 의한 메탄올합성에 비교적 양호한 성능을 보인 Cu/ZnO 촉매계와 이에 비교되는 활성과 선택성에 지닌 촉매로 Cu/ZrO₂ 계⁽⁵⁾의 특성을 BET, N₂O 적정, TPR, XRD 등을 통하여 제시하고자 한다.

실험

1. 촉매제조

Cu/ZnO 및 Cu/ZrO₂의 촉매전구물들은 공침전에 의해 제조하였다. Cu/ZnO 촉매 제조에 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O와 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O의 수용액들의 혼합물을 이용하였으며, Cu/ZrO₂ 촉매는 ZrO(NO₃)₂ · xH₂O와 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 혼합 수용액들이 이용되었다. 촉매 제조에 있어서 pH 적정제임과 동시에 침전유발제로 Na₂CO₃ · 10H₂O(0.5M) 알칼리성 수용액과 NaOH/HCOONa(각각 2 M)의 알칼리성 수용액으로 pH 7를 유지토록 혼합물들과 함께 각각 적하시키면서, 350 와 368 K 등온에서 공침반응을 수행하였다. 생성된 침전물을 G-4 glass 필터를 이용하여 여과하였고, 잔류물을 탈이온 증류수에 재분산시킴으로써 세정하였다. 세정과정을 Na⁺ 이온이 잔유하지 않도록 충분히 실행되도록 하였다. 최종적으로 필터에 여과된 침전물은 진공 건조기(미량의 공기유입으로 진공을 대략 1.50x10⁴ Pa 상태로 유지) 안에서 16시간 동안 293 K로 건조시켜졌으며, 건조물들은 623 K 온도에서 3시간 동안 하소되어졌다. 이 물질들은 75~150 μ m 크기의 입자로 분쇄되었다.

2. 메탄올합성

메탄올합성은 연속흐름 관형 고정층 반응장치를 이용하여, 1.7 MPa 압력하에

190, 230 °C 온도에서 수행되었다. Mass Flow Controller로 고순도의 H₂ 가스와 CO₂ 가스를 몰비 4/1로 혼합하여 100 ml min⁻¹(STP)의 유속으로 유입시켰다. 반응 후의 생성 가스는 샘플링 밸브를 통하여 GC에 직접 주입되어 분석이 이루어졌다. 합성실험에 앞서서 촉매는 미리 환원 처리되었으며, 이 처리 과정으로는 촉매를 1.7 MPa의 압력의 H₂/He(6%) 혼합가스 흐름중에 5 K min⁻¹의 가열속도로 250 °C 까지 가열한 다음, 이 온도로 2시간동안 환원 처리하였다. 환원 과정 후에는 반응기에 He 가스를 흘려주면서 상온으로 냉각시킨 다음에 H₂/CO₂(4/1) 혼합가스를 유입하며 촉매반응실험을 실시하였다.

3. 분석

촉매의 특성 분석으로는 BET, N₂O titration, TPR, XRD 등을 수행하였으며, N₂O titration에 있어서는 촉매를 250 °C에서 2시간동안 환원시킨 다음에 N₂O 가스를 통한 구리의 표면적을 측정하였으며, 이 측정에 Evans와 그의 동료들의 방법⁽⁶⁾을 적용하였다.

결과 및 고찰

Fig1, 2에 제시된 조성에 따른 반응 후의 XRD에 의한 결정상태를 살펴보면 구리의 함량이 어느 정도 증가함에 금속 구리결정상(Cu 결정)의 출현을 볼 수가 있었으며, 또한 이 결정상의 출현으로 BET에 의한 표면적 및 N₂O 적정에 의한 구리 표면적은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 서로 유동적인 Cu⁺, Cu²⁺ 및 Cu⁰의 이온로 쉽게 전이될 수 있는 구리상태인 분산된 구리성분(결정으로 형성되어 있지 아니한 상태로 메탄올합성의 활성점 형성에 주로 기여하는 성분)의 존재를 저하시킨 결과를 나타낸다고 할 수 있겠다. 따라서 구리 표면적을 최대로 하면서 구리결정들의 출현을 될 수 있는한 억제시킬 수 있는 최적화 기법이 요구되어진다.

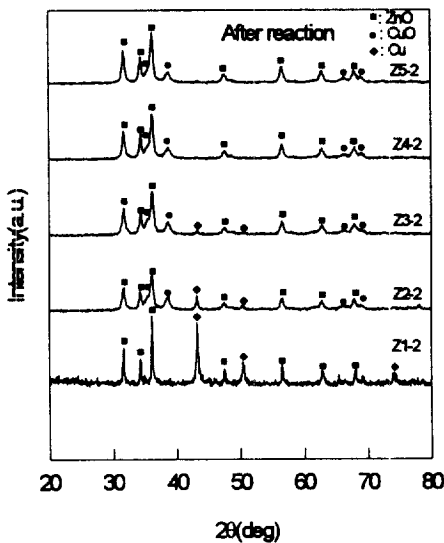


Fig.1. XRD patterns(Cu K α) of Cu/ZnO catalysts after reaction.: Z1-2(Cu/Zn=50/50 wt. ratio), Z2-2(45/55), Z3-2(40/60), Z4-2(35/65), Z5-2(30/70).

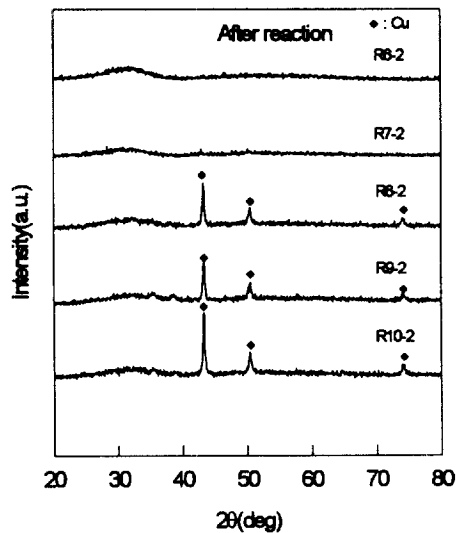


Fig.2. XRD patterns(Cu K α) of Cu/ZrO₂ catalysts after reaction. : R6-2(Cu/Zr=12.2/87.8 wt. ratio), R7-2(18.8/81.2), R8-2(36.7/63.3), R9-2(41.1/58.9), R10-2(44.8/55.2).

Cu/ZnO 촉매계에서 구리 함량에 대한 CO₂ 전환율 및 메탄올 수율을 나타내는 Fig.3.에서도 금속 구리결정 출현하는 조성에서 CO₂ 전환율 및 메탄올 수율이 감소하는 결과를 보였다. Cu/ZrO₂ 계의 경우에는 본 실험에서 다루었던 조성의 범위에서 CuO 결정 성분이 나타나지 않았으며, 또한 금속 구리결정의 출현에도 불구하고 구리 표면적이 증가되었고, 이에 따라 CO₂ 전환율 및 메탄올 수율이 높아졌다. 이 결과로부터 증가시켜진 구리 함량은 CuO 결정의 형성에 손실됨이 없으므로 인하여 출현된 금속 구리결정에 의한 구리 표면적의 감소보다 증가에 보다 많은 분율로 기여하였다고 고려할 수 있다. 담체의 촉매반응에 관여적인 측면에서 보고된 연구들⁽⁷⁾에 따르면 서로 다른 결과를 제시하였다. 본 연구의 고찰로 Turnover frequency와 Cu 표면적과의 관계에서는 Fig.4.에서 보인 바와 같이 ZnO와 ZrO₂는 촉매에 관여하는 정도에 차이를 보였다.

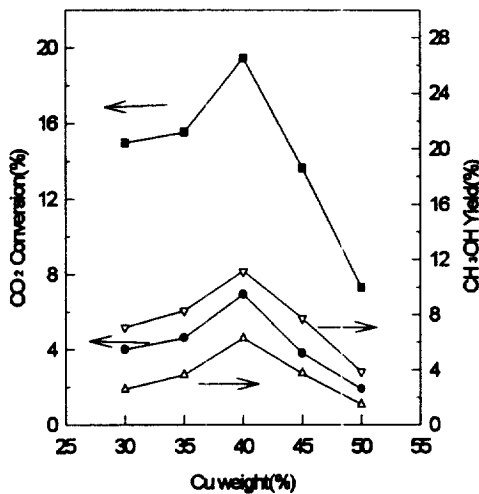


Fig. 3. Effect of weight percent in the Cu/ZnO on CO₂ conversion and CH₃OH yield
: ● conversion(190 °C), ■ conversion(230 °C),
△ yield(190 °C), ▽ yield(230 °C).

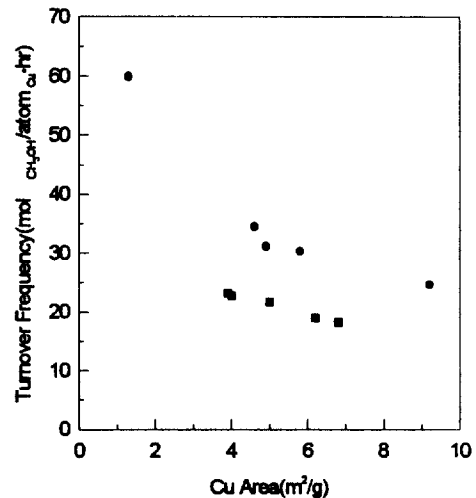


Fig. 4. Turnover frequency as a function of copper metal area in the Cu/ZnO and Cu/ZrO₂ catalysts
: ● Cu/ZnO, ■ Cu/ZrO₂
(17 bar, 230 °C, 100 cc/min).

메탄올합성 온도의 설정은 H₂/CO₂ 혼합물의 합성반응에서 수반되어질 수 있는 water-gas shift 반응의 흡열(+41.17 kJ/mol at 298 °C)과 메탄올합성 반응의 발열(-49.49 kJ/mol at 298 °C)를 고려할 때, 메탄올의 선택도를 높이기 위해서는 될 수 있는 한 저온의 적절한 선정이 요구되어진다. 따라서 구리의 상태 즉, 비교적 안정한 CuO를 전이 가능한 Cu₂O, Cu⁰ 상태로 유도할 수 있는 온도의 설정을 위한 고찰로 TPR 실험을 통하여 Cu/ZnO나 Cu/ZrO₂ 촉매계 양쪽 모두 190 °C 이상의 온도에서 충분히 환원이 완료되어지는 결과를 얻을 수가 있었다. 본 실험의 조건 190 °C 및 230 °C에서는 두 촉매계 모두에서 합성물로 CH₃OH, CO 및 H₂O만이 검출되었다. 열역학적 측면에서 예상되어진 바와 같이 190 °C에서는 메탄올의 선택도는 높으나 CO₂ 전환율이나 메탄올 수율은 230 °C보다 떨어지는 결과를 보였다. 환원의 전처리는 메탄올합성에 기여하는 hydride side를 증가시키고, 활성점이라고 고려되어지고 있는 Cu⁺ 및 Cu⁰ 성분을 증가시킬 것으로 사료되어진다. 이에 합당하게 환원처리의 효과로 메탄올의 출현이 빨라짐을 고찰할 수 있었다.

Fig. 5, 6.에서는 N₂O 적정을 통하여 얻어진 Cu의 표면적에 대한 CO₂ 전환율의 관계는 비례관계에 접근함을 보이고 있다. 또한 이 비례성은 메탄올 선택도가 높

은 190 °C의 낮은 온도에서 더욱 향상되어짐을 알 수 있다.

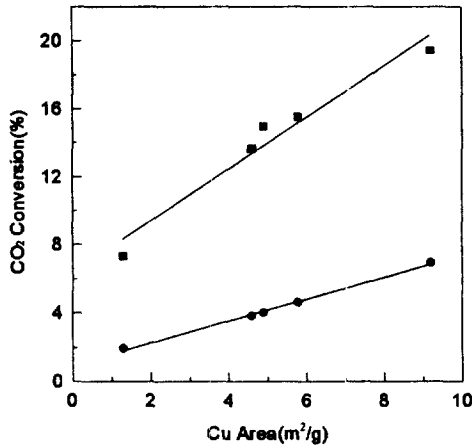


Fig. 5. Relationship between CO₂ conversion and Cu area of Cu/ZnO catalysts
: ● conversion(190 °C), ■ conversion(230 °C).

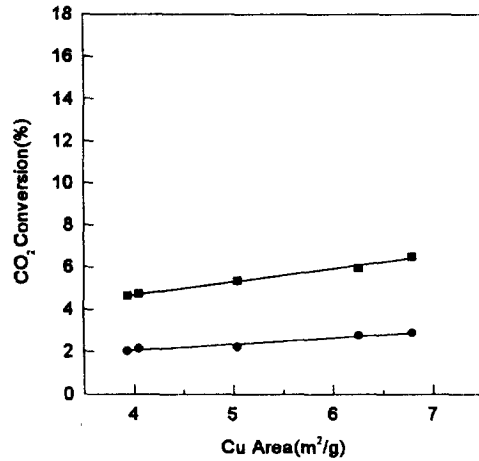


Fig. 6. Relationship between CO₂ conversion and Cu area of Cu/ZrO₂ catalysts
: ● conversion(190 °C), ■ conversion(230 °C).

결론

이산화탄소의 접촉수소화법을 통한 메탄올합성에 사용된 Cu/ZnO와 Cu/ZrO₂ 촉매들의 비교에 있어서 CO₂ 전환율이나 메탄올 수율에서 Cu/ZnO 촉매가 높은 값을 나타냈으나, 메탄올의 선택성에서는 Cu/ZrO₂ 촉매가 우수하였다. 이들 촉매의 활성은 구리의 상태 즉, 환원 및 산화가 쉽게 이루어질 수 있는 분산상태의 CuO, Cu₂O 및 Cu⁰에 좌우되었으며, 이들중 환원의 전처리효과 등으로부터 메탄올 생성율은 Cu₂O 및 Cu⁰의 조성에 대하여 비례관계 즉, $k[Cu_{ss}^{H_2}] = k'[Cu_{ss}^{React}]$ 로 나타낼 수 있다. Cu/ZnO 촉매는 Cu 표면적이 가장 큰 Cu/ZnO(40/60 wt. ratio)에서 최대의 활성을 보였으나, 그 이상의 구리함량을 갖는 조성에서는 $[Cu_{ss}^{H_2}]$ 에 해당하는 구리 표면적의 감소에 따라 활성이 저하되었다. 이는 구리 표면적 감소를 야기시키는 금속 구리결정으로 진행되었기 때문으로 사료된다. 또한 같은 구리 표면적인 Cu/ZnO와 Cu/ZrO₂ 촉매들 사이에서 메탄올합성의 정도에 차이를 보였다. 따라서 메탄올합성에 활성을 갖는 구리 성분과 더불어 담체도 반응에 기여하는 효과를 보이며, 담체에 따라 효과의 정도는 다르다는 것으로 사료되어진다.

참고문헌

1. K.Klier, V.Chatikavanij, R.G.Herman and G.W.Simmons, *J. of Catal.*, 74, 343(1982)
2. T. H. Fleisch and R.L. Mieville, *J. of Catal.*, 90, 165(1984)
3. Y, Amenomiya, *Appl. Catal.*, 30, 37(1987)
4. R.A.Koeppel, A.Baiker and Wokaun, *Appl. Catal.*, 84, 77(1992)
5. Yuriko Nitta, Osamu Suwata, Yasuo Ikeda, Yasuaki Okamoto, and Toshinobu Imanaka, *Catal. Lett.*, 26, 345(1994)
6. Evans, J.W., Wainwright, M.S., Bridgewater, A.J. and Young, D.J., *Appl. Catal.*, 7, 75(1983)
7. Chinchin, G.C., Waugh, K.C. and Whan, D.A., *Appl. Catal.*, 25, 101(1986)
8. Bartley, G.J.J. and Burch, R., *Appl. Catal.*, 43, 141(1988)