

Cu/ZrO₂ 촉매 상에서의 이산화탄소 수소화 반응에 의한 메탄올 합성 메커니즘에 관한 연구

박 영권, 전 종기, 성 경학, 박 광천, 이 동근*, 임 선기
한국과학기술원 화학공학과
*경상대학교 화학공학과

A Study on the Methanol Synthesis Mechanism over Cu/ZrO₂ from Carbon Dioxide Hydrogenation

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

서론

이산화탄소는 지구의 온실효과에 대한 기여도가 가장 큰 가스로서 CFC 가스에 이어 멀지 않은 장래에 배출규제가 시작될 전망이다. 따라서 이산화탄소의 제거와 이의 회수 및 이용에 관한 적극적인 대비가 필수적이다.

이산화탄소는 화학적으로 불 때 ΔG° 가 -94.26 kcal/mol로 지극히 안정한 화합물이기 때문에 이산화탄소의 활성화는 높은 에너지의 환원제나 외부의 에너지가 공급되어야 하는 고난도의 기술이 요구된다. 이산화탄소의 화학적 고정화는 전기화학, 광화학등 여러가지 방법을 생각할 수 있으나 현재까지 가장 실현 가능성이 있는 이산화탄소의 저감책으로는 촉매화학적 방법이다.

즉 화력발전 등으로부터 주로 배출되는 이산화탄소를 농도가 질게 분리, 회수한 다음 이를 접촉 수소화하여 메탄올, 에탄올 등의 합산소화합물로 변환하거나 이것을, 고성능 액상 탄화수소계 연료 또는 고가치 화합물 원료로 변환하는 것이 효과적이다.

또한 메탄올은 촉매 화학적으로 가장 용이하게 다른 유용화합물로 변환이 가능하기 때문에 그 부가가치가 에너지 cost를 상쇄할 수 있다.

열역학적인 제한을 생각할 때 이산화탄소를 사용하여 고수율의 메탄올을 얻기 위해서는 저온 반응이 필수적이며 이를 위해서는 고활성의 촉매를 개발하는 것이 큰 관건이다. 또한 아직까지 분명하게 밝혀지지 않고 있는 분야로서 이산화탄소의 수소화반응에서의 반응 중간체의 규명에 관한 연구가 필요하다.

특히 이런 반응 중간체 연구에 있어서 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)은 성공적인 역할을 수행해 왔다[1-6]. 이 FTIR은 샘플의 표면에서의 변화, 특히 높은 표면적을 갖는 분말형의 샘플에 대해서도 매우 민감한 측정이 가능하다[6].

실험방법

1. 촉매제조

CuO/ZrO₂ 촉매는 전구체를 (CH₃CO₂)₂·Cu·H₂O 와 ZrO(NO₃)₂·H₂O를 사용하여 제조하였다. 원하는 조성비로 혼합용액(0.6N)을 만든 다음 85℃까지 가열하였다. 85℃로 가열된 200ml의 증류수에 위의 혼합용액과 침전제인 0.6N NaOH 수용액을 동시에 떨어뜨리면서 온도 85℃±5℃, pH = 7±0.3을 유지시켰다. 1시간 동안 더 교반한 후에 여과, 세척 및 건조 과정을 거쳐서 350℃에서 소성하였다.

여기에서 사용한 모든 촉매의 조성은 oxide로서의 무게 분율(wt%)로 나타내었

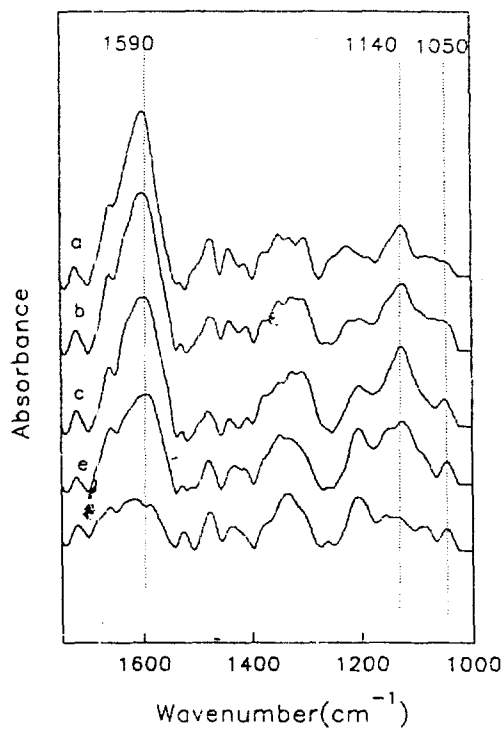


Fig. 2. FTIR spectra during CO₂ hydrogenation over Cu/ZrO₂ catalyst under 22 atm at (a) 100°C (b) 150°C (c) 190°C (d) 230°C (e) 250°C

기서 1590 및 1351 cm^{-1} 의 피크는 구리상에서의 formate, 1530 및 1330 cm^{-1} 의 피크는 bidentate surface carbonate, 1466 cm^{-1} 의 피크는 monodentate surface carbonate, 1120~1150 cm^{-1} 의 피크는 $\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$ - 그리고 1050 cm^{-1} 의 피크는 CH_3O -의 특성을 나타내는것으로 알려져 있다.

온도를 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 230 $^{\circ}\text{C}$ 로 상승시킴에 따라 formate 흡착종(HCOO^-)이 서서히 감소하고 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 급격히 작아졌다. 또한 $\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$ 는 온도상승에 따라서 증가하다가 190 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 한편 methoxy(CH_3O)의 경우에는 190 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 나타나고 있다. 이러한 결과로부터 Cu/ZrO_2 촉매상에서 이산화탄소와 수소로부터의 메탄올 생성의 반응 중간체로 copper formate, formaldehyde($\eta^2\text{-CH}_2\text{O}$), 그리고 methoxy로 예상된다.

참고문헌

1. S. Mehta, G.N. Simmons, K. Klier and R.G. Herman, *J. Catal.*, **57**, 339(1979)
2. J.M. Dominguez, G.W. Simmons and K. Klier, *J. Mol. Catal.*, **20**, 369(1983)
3. J.F. Edwards and G.L. Schrader, *J. Catal.*, **94**, 175(1985)
4. S. Fujita, M. Usui, E. Ohara and N. Takezawa, *Catal. Lett.*, **13**, 349(1992)
5. J.C. Frost, *Nature*, **334**, 577(1988)
6. S.G. Neophytides, A.J. Marchi and G.F. Froment, *Appl. Catal.*, **86**, 45(1992)

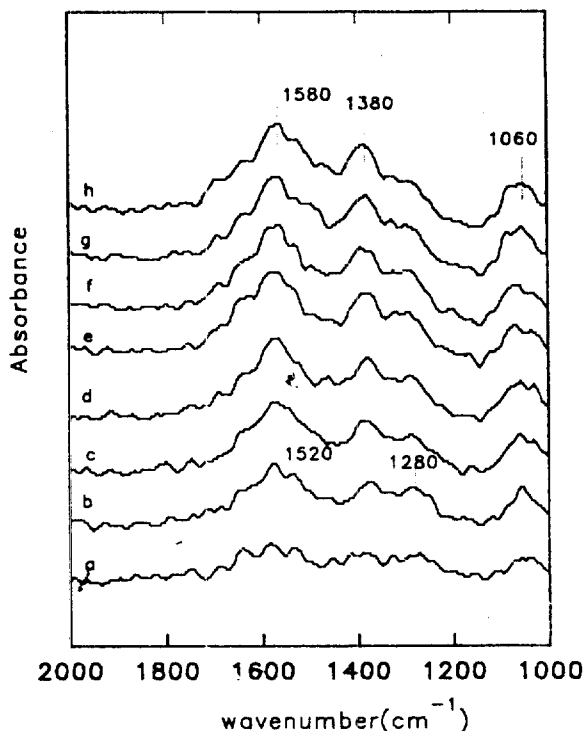


Fig. 1. FTIR spectra during CO_2 hydrogenation over Cu/ZrO_2 catalyst at 250 $^{\circ}\text{C}$ and 28 atm for (a) 1 min (b) 5 min (c) 10 min (d) 15 min (e) 30min (f) 60min (g) 120min (h) 180 min

실험

1. 촉매제조

Pentasil 형태를 가지는 ZSM-5, Zn-silicate, Fe-silicate, Ga-silicate와 SAPO-5, SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44를 합성하였다. 각각의 촉매는 먼저 원하는 적정조성을 가지는 homogeneous hydrogel을 준비한다. 이를 Autoclave에 집어 넣은 뒤 적정온도의 자생압력에 의한 수열과정에 의하여 결정화 시킨다. 이를 여과, 세척, 건조 과정을 거친 후, 550°C에서 소성하였다. 합성조건은 Table 1에 나타내었다. ZSM-5, Zn-silicate, Fe-silicate, Ga-silicate는 1M의 NH₄Cl 수용액으로 70°C에서 이온교환을 3차례 반복하고 소성하여 H-form으로 바꾸어 주었다. 촉매는 pelletizing 한 후 부수어 40-100 mesh에 해당하는 부분을 사용하였다.

2. 촉매특성분석

촉매의 특성분석은 X-Ray Diffraction, SEM, 암모니아 TPD 등을 사용하여 분석하였다.

제올라이트의 결정 구조를 확인하기 위해 monochromic CuK α radiation을 사용하여 Rigaku X-ray diffractometer로 분석하였다. 촉매의 결정의 크기와 모양을 살펴보기 위해서 SEM(Philips 535M)을 사용하였다. 제올라이트의 산 특성을 알아보기 위하여 암모니아 TPD 실험을 수행하였다.

3. 촉매반응실험

촉매 0.2g을 Quartz 반응기에 집어넣고 석면솜으로 고정하였다. 전처리를 위하여 헬륨을 60cc/min으로 흘리면서 500°C에서 1시간 유지하였다. 한편, 메탄올은 saturator에서 5°C로 유지되었다. 그리고 운반기체로 He을 사용하여 메탄올을 유입하였다. 고온에서 소성을 시킨 촉매와 고온에서 steam 처리한 촉매를 반응시켜 이의 활성을 살펴보았다.

결과 및 고찰

Figure 1은 온도에 따른 전환율을 나타내었고 Figure 2는 올레핀에 대한 선택도를 나타내었다. SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44는 small pore를 가지고 있어서 저급 올레핀에 대한 선택도가 높은 반면, HZSM-5와 SAPO-5는 올레핀에 대한 선택도가 훨씬 낮게 나타났다. 또한 SAPO-18, SAPO-34, SAPO-44는 300°C이상에서 거의 100% 가까운 높은 전환율을 나타내었으며 SAPO-5와 HZSM-5는 400°C에서 도 60%이하의 낮은 전환율을 보였다.

참고문헌

1. M.B. Shrewn, "Hydroprocessing", 70(1981)
2. L.V. MacDougall, Catal. Today, 8, 337(1991)
3. C.D. Chang, Catal. Rev-Sci. Eng., 26, 323(1984)
4. I.M. Dahl and S. Kolboe, J. Catal., 149, 458(1994)
5. S. Ashtekar, S.V.V. Chilukuri and D.K. Chakrabarty, J. Phys. Chem., 98, 4878 (1994)