

Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매를 이용한 이산화탄소의 수소화 연구

심규성, 한상도, 김종원, 김연순, 명광식, 박기배

한국에너지기술연구소
대전시 유성구 장동 71-2, 305-343

A Study on the Hydrogenation of CO₂ Using Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ Catalysts

Kyu-Sung Sim, Sang-Do Han, Jong-Won Kim, Youn-Soon Kim, Kwang-Sik Myoung, Ki Bae Park

Korea Institute of Energy Research
71-2, Jang-dong, Yusong-ku, Taejon, 305-343, Korea

요 약

지구온난화를 방지하기 위하여 대기중에 방출되는 이산화탄소를 고정화시키는 기술의 하나로 이산화탄소를 접촉수소화시키는 연구를 수행하였다. 수소화 촉매로는 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃를 기본으로 하여 여기에 팔라듐을 추가한 촉매들을 이용하였으며, 200에서 350°C 사이의 온도에서 상압 및 고압의 조건에서 수소화 반응을 행하였다. 그 결과 수소화 반응에 가장 적합한 반응조건은 반응온도 250°C, 반응압력 30기압 이상에서 메탄올의 선택도와 수율이 제일 좋았다. 그러나 예상한 바와는 달리 팔라듐의 첨가에 의한 반응성의 향상은 없었다.

Abstract

The aim of this study is the development of technologies of methanol production from

carbon dioxide by catalytic hydrogenation.

Experiments about carbon dioxide hydrogenation by catalyst mixed with CuO, ZnO, Cr₂O₃ and Al₂O₃ were conducted to find optimum catalyst and reaction condition. Reactions were carried out at atmospheric and high pressures between 200 to 350°C. High yield of methanol was obtained with Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst at 250°C and above 30 atmospheric pressure. There was not any increament of hydrogenation reactivity for the catalysts which was made by the addition of Pd to Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃.

1. 서론

최근 지구 온난화 현상의 주범으로 알려지고 있는 이산화탄소의 발생억제 또는 제거를 위한 여러 가지 기술이 각국에서 검토되고 있으나, 아직 이산화탄소 발생량이 많은 화석연료를 대신할 만한 대체에너지 기술의 이용에 한계가 있고, 제거법 자체도 기술적 및 경제적으로 해결하여야 할 어려운 점이 있음이 현실이다.¹⁾

현재 환경문제와 관련한 이산화탄소 처리는 무엇보다도 그 양이 방대하다는 데에 있으며, 발전소와 같은 대량 발생처에서 배가스중에서 이를 분리하고 농축하여 회수하는 기술개발이 전제되어야 한다. 화학적 고정화 등 이산화탄소 처리기술은 고정화 처리후 원하는 생성물의 선택성을 향상시켜야 하며, 기본적으로 촉매의 개발이 선행되어야 한다. 이산화탄소의 화학적 고정방법으로 이산화탄소의 수소화 방법은 주로 메탄올 또는 C₂⁺ 성분의 생성에 있으며, 이를 위하여는 접촉수소화 반응기술의 개발이 이루어져야 한다.

이산화탄소의 처리 및 이용기술의 하나로 기대되고 있는 메탄올의 합성은 메탄올이 현재 화학원료로 광범위하게 사용되고 있을 뿐만 아니라 연료로도 사용될 수 있는 가능성이 있기 때문이다. 현재 메탄올은 세계적으로 18,840천톤(1992년)이 소비되고 있으며, 그 수요도 꾸준히 증가하고 있다.

가장 큰 용도는 접착제 및 각종 수지의 원료가 되는 포르말린의 제조이며, 두 번째로 큰 용도는 MTBE(Methyl tertiary butyl ether)이다. MTBE는 Iso-butylene과 메탄올로부터 합성되는데 특히 자동차의 옥탄가 향상제로 그 수요가 급증하고 있다. 이는 각국이 자동차 배기가스의 규제를 강화하는데 따른 것이며, 최근에는 메탄올로부터 합성 가솔린을 제조하거나 그 자체를 자동차의 연료로 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다.²⁾ 이상과 같이 메탄올의 유용성에 비추어 볼 때, 각종 화석연료의 연소결과 생성되는 이산화탄소를 메탄올을 거치는 화합물로 변환시켜 대체연료 등으로 재이용을 하는 것이 가장 우선적으로 고려되고 있다.

본 연구에서는 이산화탄소의 수소화에 의한 메탄올의 제조를 위하여 기존의 합성가스로부터 메탄올을 제조하는데 널리 사용되고 있는 Cu/ZnO/Al₂O₃계 촉매를 좀 더 활성화 시키기 위한 것으로 산화크롬을 첨가한 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매와 이것에 팔라듐을 추가한 촉매인 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃에 대하여 이산화탄소의 수소화 반응성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 수소화 촉매제조

본 실험에 사용한 촉매는 Cu/ZnO/Al₂O₃에 산화크롬을 첨가한 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃를 기본으

로 하였으며, 수소화 반응성을 향상시킬 목적으로 Pd를 첨가한 촉매를 제조하여 이산화탄소의 수소화 반응성을 비교토록 하였다.

2.1.1 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 현재 합성가스로부터 메탄올을 제조하는데 사용되고 있으며, 많은 연구자들에 의해 이산화탄소로부터 메탄올을 제조하는 목적에도 가장 유용한 촉매로 보고되고 있다.^{3,4)}

2.1.2 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매

본 수소화 실험의 기본촉매로 사용한 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매는 이들을 각각 25 : 41.5 : 1.2 : 32.3 의 무게비가 되도록 자기 질산염의 수용액으로부터 공침법에 의해 제조하였다. 각각의 질산염과 1몰의 Na₂CO₃를 85°C, pH=7.0±0.3에서 혼합하여 공침시킨후 걸러서 증류수로 세척한 후 120°C에서 건조시키고 350°C에서 6시간동안 소성시켜 만들었다.

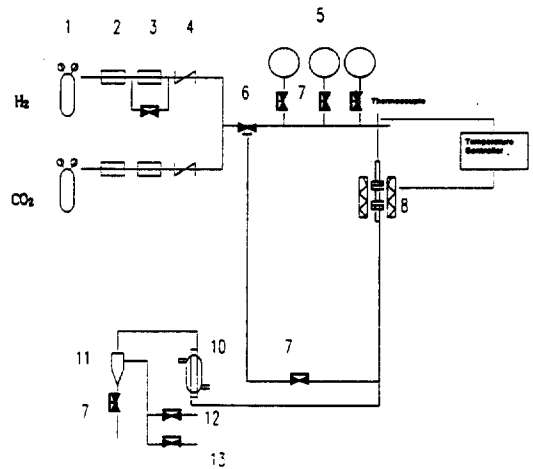
2.1.3 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃ 촉매

Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃ 촉매는 위에서 제조한 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매에 Pd를 각각 무게비로 2%와 5% 첨가하여 혼합한 것을 사용하였다.

2.2 이산화탄소의 수소화 반응장치

2.2.1 수소화 반응장치

실험장치는 Fig. 1에서 보인 바와 같이 상압 또는 가압의 조건에서 촉매를 이용한 이산화탄소 수소화 반응이 가능하도록 구성하였다. 반응 원료 가스로는 수소와 이산화탄소를 3 : 1의 몰비로 혼합한 가스를 공급받아 사용하였으나, 필요한 경우 각각의 순수한 가스를 원하는 비율로 혼합할 수 있도록 하였다. 유량은 최대 300기압까지 이용 가능한



1.Gas, 2. Filter, 3.MFC,4.Check valve, 5.P,6.3-way valve
7. On-off valve, 8.Reactor & Heating system
10.Condenser,11.Separator,12.to GC,13.Vent line

Fig. 1 Flow diagram of the experimental system for hydrogenation of CO₂

고압 질량유량계(Mass flowmeter)를 사용하여 조정하였다. 가압 반응 조건의 경우에는 반응 압력 조정을 위해서 반응기 후단부에 각각 0~250psi, 0~1,500psi 범위의 배압조절기(Back Pressure Regulator)를 선별적으로 연결하여 사용할 수 있도록 하였다.

2.2.2 반응기

반응기는 1/2" 스테인레스 튜브 반응기를 사용하였으며, 촉매를 지지하기 위해 금속제 필터를 사용하였다. 반응기의 내경은 0.41", 길이는 1.84"이다. 반응기의 온도는 원통형 가열로(2kW)를 이용하여 최고 1200°C까지 승온할 수 있도록 하였으며, PID 조절기를 사용하여 온도 프로그램도 가능하다. 촉매교환시 장치에서 쉽게 분리할 수 있도록 Quick coupling을 양단에 장착하였다. 또 반응기의 온도조절을 위하여 반응기 내부에 별도의

열전대(Thermocouple)를 설치하였다.

2.2.3 분석기d

반응기에서 발생된 생성물은 응축을 막기 위하여 반응기부터 Sampling port에 이르는 관은 Heating tape을 이용하여 100°C로 가열토록 한 후 가스크로마토그래프로 보내 분석하였다. 생성물의 분석은 Shimazu 9A G.C. 두대를 사용하였으며, 각각 Porapak Q column 및 Molecular Sieve 5A column으로 모두 TCD 검출기를 이용하였다.

2.3 수소화 반응 실험방법

이산화탄소의 수소화 반응을 위한 촉매들은 모두 처음 사용 전에 반응기에 충전한 후 적어도 16 시간 이상 200°C로 환원하였으며, 수소화 반응실험후 다음 반응실험 전에도 다시 수소로 환원처리하였다. 수소화 반응온도는 250~350°C의 범위에서, 그리고 상압 및 가압의 조건에서 촉매의 반응성을 조사하였으며, 이산화탄소와 수소를 몰비 1:3 으로 혼합한 혼합가스를 사용하였다. 모든 실험에서 촉매의 양은 0.5gr으로 동일하다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 온도의 영향

Table 1에서 보는 바와 같이 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매에서 CO₂ 전환율은 280°C 일때가 제일 높고, 메탄올의 선택율은 220°C 일 때가 가장 높으나, 메탄올의 수율은 250°C 일 때가 가장 좋아, 30기압의 조건에서는 250°C가 최적의 조건이다. Fig. 2는 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매에서 온도에 따른 CO₂의 전환율과 생성물의 양을 비교한 것인데, 반응온도가 올라갈수록 전환율은 증가하며, 특

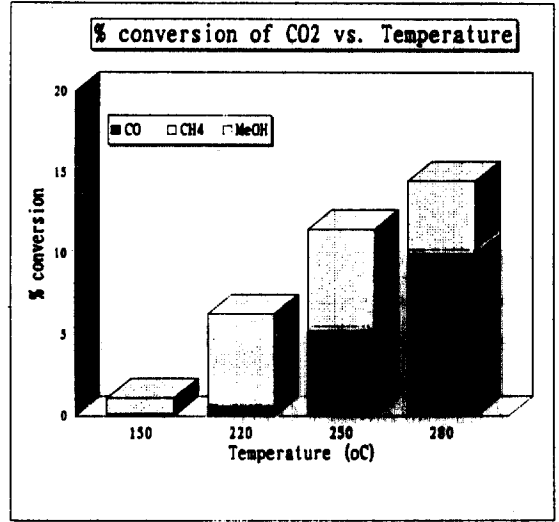


Fig. 2 Comparison of % conversion of CO₂ and % product over various temperatures on Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst

히 일산화탄소의 생성이 급격히 증가함을 알 수 있다. 그러나 250°C를 기점으로 메탄올의 수율은 오히려 감소하고 있으며, 온도변화에 따른 메탄올의 생성은 크게 영향을 받지 않는다.

Table 1 Temperature effect

T(°C)	CO ₂ conversion(%)	CH ₃ OH selectivity(%)	yield (%)	space velocity (l/gr/hr)
150 ¹	1.12	86.7	0.97	0.058
220	6.31	88.7	5.60	0.168
250	11.5	51.7	5.95	0.178
280	14.5	29.2	4.56	0.137

* Catalyst : Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃(25 : 41.5 : 1.2 : 32.3), catalyst loading 0.5gr, flow rate 100cc/min., pressure 30atm., space velocity 12l/gr/hr

*1 catalyst loading : 0.25gr

3.2 압력의 영향

최적 온도인 250°C에서의 반응압력에 따른 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매의 수소화 실험은 Table 2와 같았다. 압력이 높을수록 전환율과 수율은 증가하였으나, 메탄올의 선택성은 50기압에서는 30기압

Table 2 Pressure effect

P (atm)	CO ₂ conversion (%)	CO ₂ Selectivity (%)	CH ₃ OH (%)	Space velocity (gr/hr)
상압	4.6	20.6	0.95	0.028
20	7.6	46.2	3.51	0.105
30	11.5	51.7	5.95	0.178
50	13.6	47.6	6.47	0.194

* Catalyst : Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ (25 : 41.5 : 1.2 : 32.3), catalyst loading 0.5gr, flow rate 100cc/min., temperature 250°C, space velocity 12l/gr/hr

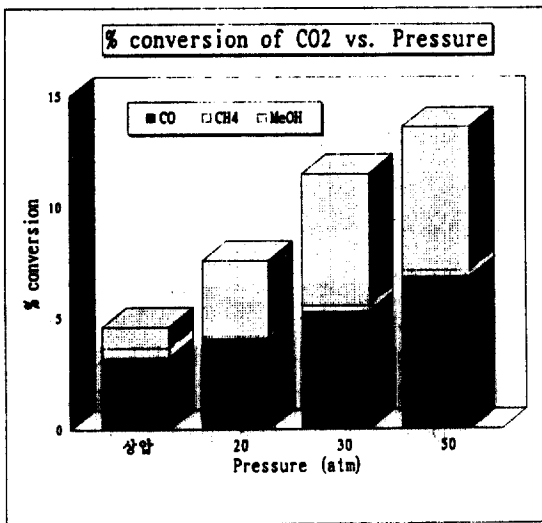


Fig. 3 Comparison of % conversion of CO₂ and % product over various pressures on Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst

에서 보다 감소하였다.

Fig. 3은 압력에 따른 CO₂의 전환율과 생성물의 양을 비교한 것이다. 압력의 증가에 따라 CO₂의 전환율이 증가하며, 메탄올의 선택성과 수율도 함께 증가하고 있으나 30기압 이상에서는 선택성의 감소세를 보이고 있다. 온도변화에 따른 결과와 마찬가지로 압력변화에 따른 메탄올의 생성도 큰 영향이 없다.

3.3 촉매의 비교

Cu/ZnO계의 상용 촉매와 제조된 촉매들을 이용한 실험 결과를 비교하면 Table 3과 같다.

Table 3 Comparison of catalyst

catalyst	CO ₂ conversion (%)	CH ₃ OH selectivity (%)	CH ₃ OH yield (%)	Space velocity (l/hr)
commercial	4.5	40.8	1.84	0.110
Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃ (3 : 3 : 1)	4.4	32.7	1.44	0.086
Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (25 : 41.5 : 1.2 : 32.3)	5.2	41.8	2.20	0.132

* catalyst loading 0.25gr, space velocity 24l/gr/hr(flow rate 100cc/min.), temperature 250°C, pressure 30atm.

CO/H₂ 반응에 쓰이도록 최적화된 상용촉매인 ICI 52-1보다 실험에서 제조한 촉매인 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ (25 : 41.5 : 1.2 : 32.3)가 전환율, 메탄올의 선택성 및 수율등 모든 것이 더 좋았다.

Fig. 4는 촉매에 따른 CO₂의 전환율과 생성물의 양을 비교한 것인데 촉매에 따라 큰 변화는 없으나 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매가 다른 촉매보다 전환율이 크고 선택성도 좋을 수 있다.

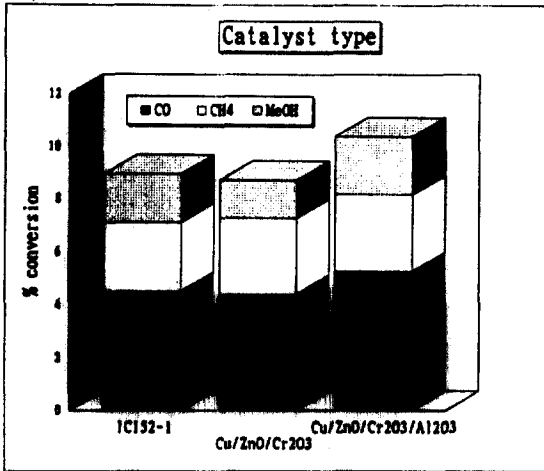


Fig. 4 Comparison of % conversion of CO₂ and % product over various catalysts

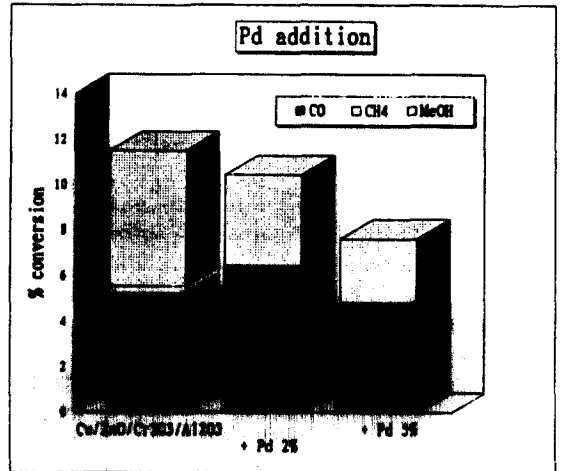


Fig. 5 Comparison of % conversion of CO₂ and % product over Pd-added Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ catalysts

3.4 Pd의 첨가 효과

팔라듐 첨가는 수소의 Spill-over효과를 주는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 수소화 반응에 우수한 조촉매로 사용되고 있다. 본 연구에서도 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매에 Pd를 첨가하여 이의 첨가 효과를 조사하였다. Table 4 및 Fig. 5에서 보는 바와 같이 이산화탄소의 전환율과 메탄올 선택도의 저하를 보여 Inui등이²⁾ 실험한 결과와는 다른 것으로 나타났으나, 기존의 촉매와는 달리 메탄의 생성이 없는 특징을 보이고 있다.

Table 4 Yield change by Pd addition

Catalyst	CO ₂ conversion (%)	CH ₃ OH selectivity (%)	Yield (%)	space velocity (1/gr/hr)
Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (25:41.5:1.2:32.3)	11.5	51.7	5.95	0.178
" + Pd 2%	10.45	38.2	3.99	0.120
" + Pd 5%	7.63	36.4	2.78	0.083

* temperature 250°C, catalyst loading 0.5gr, pressure 30atm, space velocity 12l/gr/hr

3.5 촉매의 물성분석

3.5.1 XRD 분석

CuO, ZnO, Al₂O₃로 이루어진 촉매는 CuO와 Al₂O₃ 사이에 CuAl, ZnO와 Al₂O₃ 사이에 ZnAl과 같은 스핀넬 구조의 복합물(Spinell like compounds)이 생성되며(Lee 등⁵⁾, CuO는 수소화 반응후에는 환원하여 Cu금속 성분이 된다.

Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃-A 촉매와 여기에 Pd를 첨가한 촉매의 XRD pattern을 Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8에 보였는데, 수소화 반응후에는 CuO 피크가 없어지고 Cu 피크가 생성되는 것이 관찰되었다. Pd metal은 40°에서 피크가 나타나는 것으로 알려져 있으나⁶⁾ 본 시료에서는 확인할 수 없었다. 또한 Cr₂O₃는 33°, 36.5° 및 42°에서 나타나는데⁷⁾ 이는 CuO 및 ZnO와도 Overlap되어 이의 피크를 따로 분리하여 보기는 어려웠다.

일반적으로 Cu metal의 면적이 크면 메탄올 합성의 활동도가 커지는 것으로 발표되었는데⁸⁾, 실제로 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매 및 Pd를 첨가

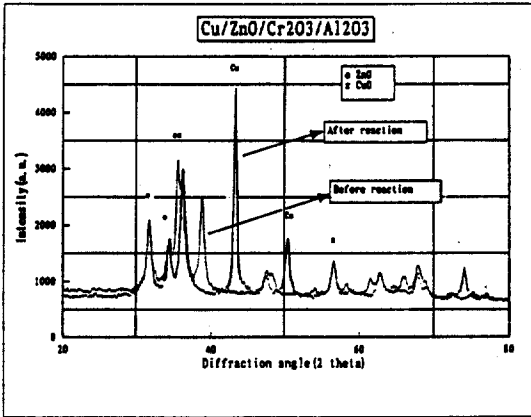


Fig. 6 XRD patterns of Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst before and after reaction

Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃-Pd 5%

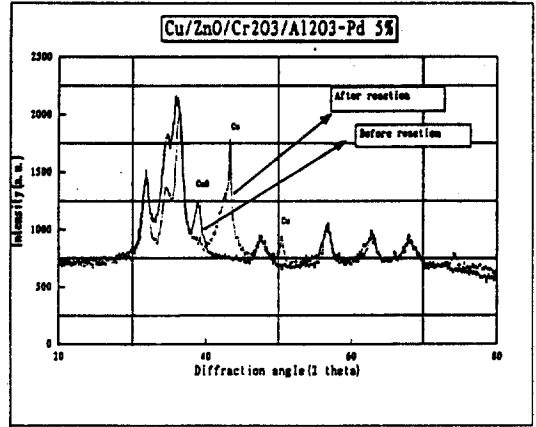


Fig. 8 XRD pattern of Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃ (Pd 5%) catalyst before and after reaction

Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃-Pd2%

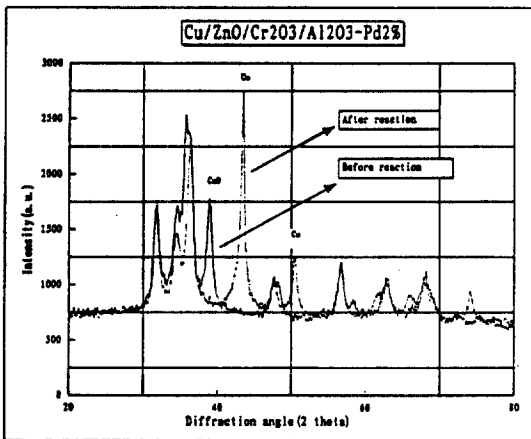


Fig. 7 XRD patterns of Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃ (Pd 2%) catalyst before and after reaction

한 촉매의 활동도는 이에 비례하는 것으로 관찰되었다.

3.5.2 SEM 분석

Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ 촉매와 Pd를 각각 2%와 5% 첨가한 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃ 촉매의 수소

화 반응전 및 반응후의 SEM 사진을 Fig. 9, Fig. 10 및 Fig. 11에 나타내었는데, 반응전 및 반응후 촉매입자의 형상은 별로 변화가 없었다. 그러나 Pd를 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 입자가 좀더 미세한 것으로 관찰되었다.

4. 결론

이산화탄소의 수소화 촉매로 Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃를 기본으로 하여 여기에 팔라듐을 추가한 촉매들을 이용하여 수소화 반응을 수행하였으며, 그 결과 수소화 반응에 가장 적합한 반응조건은 반응온도 250°C, 반응압력 30기압 이상에서 메탄올의 선택도와 수율이 제일 좋았다. 그러나 예상한 바와는 달리 팔라듐의 첨가에 의한 반응성의 향상은 없었다.

촉매의 물성분석 결과를 통해 수소화 반응전의 전처리 환원반응이 이루어지면 CuO의 환원에 따라 Cu금속이 생성됨을 확인할 수 있었다. 이에 따라 이산화탄소의 수소화에 관여하는 촉매의 활성

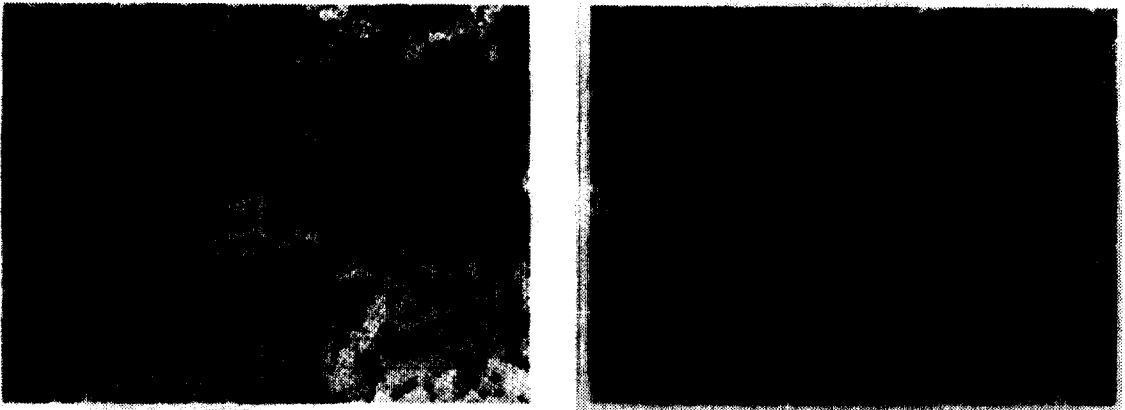


Fig. 9 Scanning Electron Micrographs of Cu/ZnO/Cr₂O₃/Al₂O₃ catalyst before and after reaction

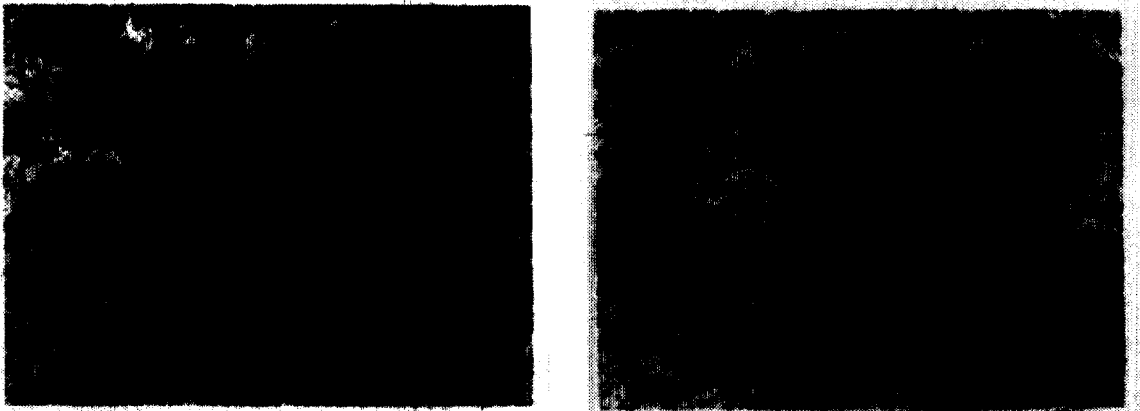


Fig. 10 Scanning Electron Micrographs of Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃(Pd 2%)catalyst before and after reaction

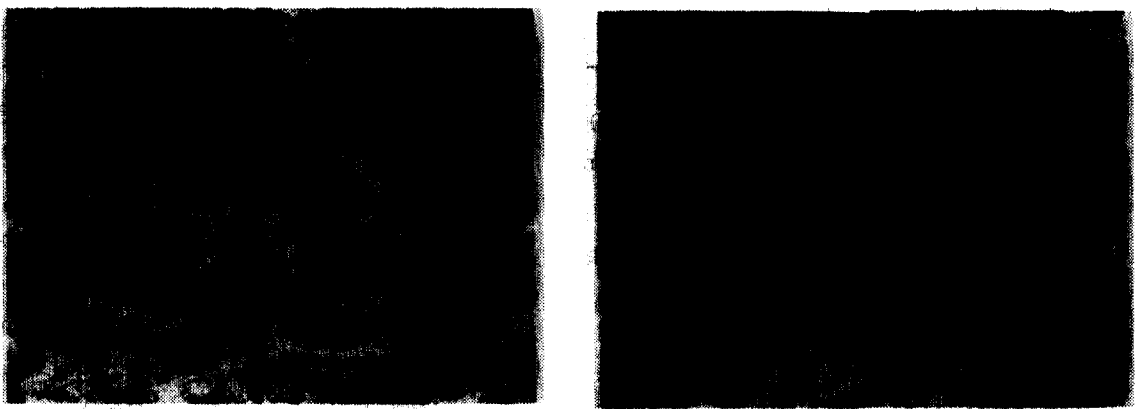


Fig. 11 Scanning Electron Micrographs of Cu/ZnO/Cr₂O₃/Pd/Al₂O₃(Pd 5%) catalyst before and after reaction

면은 Cu금속으로 추정되며, Pd를 첨가한 촉매의 경우를 포함하여 실험에 사용된 촉매의 활성은 Cu의 표면적에 비례하는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. 심규성의, 에너지관련 지구온난화방지 대책기술 연구, 한국에너지기술연구소 보고서 KE-92033G (1992)
2. T. Inui, T. Takeguchi, A. Kohama, and K. Tanida, Energy Conver. Mgmt, 33(5-8) 513-520 (1992)
3. E. Ramarson, R. Kieffer and A. Kienneman, Appl. Cata., 4, 281 (1982)
4. M. Saito, T. Fujitani, Y. Kanai, M. Takeuchi, K. Moriya, T. Kakumoto, K. Hagihara, and T. Watanabe, "Methanol Synthesis by CO₂ Hydrogenation over Several Cu/ZnO/MxOy Catalysts", p167-175, 제1회 지구온난화 제어기술 국제 워크숍, 1993, 6.3-4, 한국화학연구소 (1993)
5. J.S. Lee, K.H. Lee, S.Y. Lee, and Y.G. Kim, "A Comparative study of Methanol Synthesis from CO₂ /H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst", J. Catal., 144, 414-424 (1993)
6. Li Fan and K. Fujimoto, Promotive SMSI Effect for Hydrogenation of CO₂ to Methanol on Pd/CeO₂ Catalyst, J. Cat. 150 pp.217-220 (1994)
7. 길준호, 이창용, 하백현, 화학공학, 29, 1, pp.42-48 (1991)
8. G.C. Chinchin, K.C. Waugh, and D.A. Whan, Applied Catalysis, 25, 101-107 (1986)