

세라믹 모노리스에 담지된 CuO와 ZnO계 촉매에 의한 이산화탄소의 메탄올로의 전환에 관한 연구

Study on Conversion of Carbon Dioxide to Methyl Alcohol over Ceramic Monolith Supported CuO and ZnO Catalysts

박철민 · 안원주 · 조응규 · 송진훈 · 김기중¹⁾ · 정운조²⁾
손보균³⁾ · 안병권⁴⁾ · 정민철 · 박권필 · 안호근*

순천대학교 공과대학 화학공학과, ¹⁾오리곤 주립대학교 화학 · 생명 · 환경공학부,

²⁾(주)오티엔티, ³⁾순천대학교 생물환경학과, ⁴⁾초당대학교 환경보건학과

(2012년 12월 20일 접수, 2013년 1월 4일 수정, 2013년 1월 7일 채택)

Chul-Min Park, Won-Ju Ahn, Woong-Kyu Jo, Jin-Hun Song, Ki-Joong Kim¹⁾,
Woon-Jo Jeong²⁾, Bo-Kyun Sohn³⁾, Byeong Kwon Ahn⁴⁾, Min-Chul Chung,
Kwon-Pil Park and Ho-Geun Ahn*

Department of Chemical Engineering, Suncheon National University

¹⁾*School of Chemical, Biological & Environmental Engineering, Oregon State University*

²⁾*OT&T Incorporated*

³⁾*Department of Bio-environment Science, Suncheon National University*

⁴⁾*Department of Environmental Health, Chodang University*

(Received 20 December 2012, revised 4 January 2013, accepted 7 January 2013)

Abstract

Methyl alcohol is one of the basic intermediates in the chemical industry and is also being used as a fuel additive and as a clean burning fuel. In this study, conversion of carbon dioxide to methyl alcohol was investigated using catalytic chemical methods. Ceramic monoliths (M) with 400 cell/in² were used as catalyst supports. Monolith-supported CuO-ZnO catalysts were prepared by wash-coat method. The prepared catalysts were characterized by using ICP analysis, TEM images and XRD patterns. The catalytic activity for carbon dioxide hydrogenation to methyl alcohol was investigated using a flow-type reactor under various reaction temperature, pressure and contact time.

In the preparation of monolith-supported CuO-ZnO catalysts by wash-coat method, proper concentration of precursors solution was 25.7% (w/v). The mixed crystal of CuO and ZnO was well supported on monolith. And it was known that more CuO component may be supported than ZnO component. Conversion of carbon dioxide was increased with increasing reaction temperature, but methyl alcohol selectivity was decreased. Optimum reaction

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)61-750-3583, E-mail : hgahn@suncheon.ac.kr

temperature was about 250°C under 20 atm because of the reverse water gas shift reaction. Maximum yield of methyl alcohol over CuO-ZnO/M catalyst was 5.1 mol% at 250°C and 20 atm.

Key words : Ceramic monolith, CuO-ZnO, Carbon dioxide, Hydrogenation, Methyl alcohol

1. 서 론

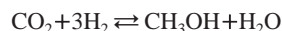
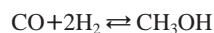
지난 100년간 지구의 평균기온은 점점 증가하는 추세를 보이면서 지구 온난화 현상이 나타나고 있다. 이것은 이산화탄소 등과 같은 온실가스의 증가로 대기의 온도가 상승하는 온실효과에 의한 것으로, 지구의 자동온도조절 능력이 한계에 도달하고 있음을 보여준다. 이러한 기후 변화는 해수면의 상승, 농업의 쇠퇴, 유수량의 감소, 건강에 대한 위협의 증가, 난기상, 사회적 긴장 등의 예상되는 결과들은 선진국과 개발도상국이 기후변화에 대해 왜 우려해야 하는지를 잘 보여주고 있다. 많은 과학자들은 최근 세계 여러 지역의 기온상승과 기후 변동폭의 변화는 지구 기후변화의 첫 신호라고 생각하고 있다(Saito, 1998).

온실가스란 대기를 구성하는 여러 가지 기체들 가운데 온실효과를 일으키는 기체를 의미하며 6대 온실가스로는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 수소불화탄소(HFCs), 과불화탄소(PFCs), 육불화황(SF₆)가 있다(Jeon *et al.*, 2003). 이중 이산화탄소는 지구온난화지수(Global Warming Potential)는 낮지만, 규제 가능한 가스으로써 전체 온실가스 배출량 중 약 80% 이상을 차지하고 있기 때문에 6대 온실가스 중 가장 중요한 온실가스로 분류되고 있다.

이산화탄소 수소화 반응은 화학적 반응을 유발하기 위한 촉매 사용에 좌우된다. 현재로서 이 화학적 반응을 성공적으로 수행하기 위해서는 아직까지 많은 에너지, 고온, 고압 등의 조건이 필요하며, 고순도의 이산화탄소만을 사용해야 한다는 단점이 있다. 이산화탄소의 수소화 반응에 있어 촉매의 반응조건(압력, 온도)에 따라 원하는 생성물의 선택성이 달라진다(Skrzypek *et al.*, 1995).

1950년대 초반까지 메탄올은 ZnO/Cr₂O₃ 촉매를 이용하여 25~35 MPa의 압력과 590~670 K의 온도에서 일산화탄소, 이산화탄소 및 수소의 혼합가스를 원료로 하여 합성되었다. 탈황공정 및 수증기개질 공

정에서의 공정개선으로 인하여 Cu/ZnO계 촉매를 이용한 저압에서의 합성이 가능하게 되었고 오늘날까지 상업적으로 사용되고 있다(Stiles, 1987). Cu/ZnO계 촉매에서의 운전 조건은 5~10 MPa 및 500~757 K이다(Germann *et al.*, 1979). 이산화탄소는 대개 조촉매 및 촉매 비활성화를 방지하기 위하여 합성가스에 첨가되었다(Klier *et al.*, 1982). Cu/ZnO 촉매상에서 일어나는 3가지 주요 반응은 앞서 언급한 바와 같이 다음과 같다. 세 번째 식의 역반응은 역수성가스반응으로 언급된다.



이산화탄소로부터 메탄올을 합성하는 메탄올 합성 촉매로서는 ZnO, Cr₂O₃와 MnO₂ 등이 활성을 지니는데, 이중에서 ZnO가 가장 우수하고 실용촉매는 ZnO-Cr₂O₃-CuO이며, Cu/Zn=1/6와 Cr/Zn=1/2인 촉매가 가장 좋다고 알려져 있다(Wang *et al.*, 2002; Rozovskii, 1989).

이산화탄소는 무한정의 값싼 탄소원이다. 이에 따라 국내외 이산화탄소의 전환기술에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 국내에서는 KIST-POSCO-한전에서 수소화에 의한 메탄올 합성 연구(수율 14%), 50 kg/day 생산 데모 플랜트 건설 중이며 국외는 일본 RITE 연구소에서 50 kg/day 직접전환방식의 파일렛 플랜트 수행중이다.

세라믹스 촉매담체인 허니컴형 모노리스는 매연, 먼지, 가스 및 악취 등을 유발하는 입자 및 가스상 유해물질을 흡착, 분해하는 촉매담체 및 수질정화용, 생물, 화학, 식품 산업용 필터로 사용된다. 특히, 세라믹스 모노리스형태의 허니컴형 촉매담체는 질산 제조공정, 화력발전소, 소각로, 화학공정에서 발생하는 총 질소산화물(NO_x), 다이옥신, 휘발성유기화합물(VOCs)과 석탄을 이용한 화력발전소의 탄소입자 등을 제거할 수 있는 대기 정화용 촉매담체로 주로 사

용된다. 자동차 배기가스 정화용으로는 Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), 정수 및 폐수처리 등 필터 지지체는 알루미나가 일반적으로 사용된다. 현재, 실제 사용되고 있는 모든 세라믹 모노리스 촉매담체는 Cordierite를 사용한다(Williams, 2001).

본 연구에서는 다양한 산업 분야에서 사용되는 촉매담체인 세라믹 모노리스를 이용하여 이산화탄소를 메탄올로 전환하기 위한 CuO와 ZnO계 담지촉매를 제조하여, 그 촉매를 Characterization하고 수소화 반응특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 촉매제조

지금까지 이산화탄소의 메탄올로의 전환반응에 사용되어온 기존의 촉매성분 중에서 가장 활성이 높은 것으로 알려진 CuO와 ZnO의 촉매성분을 Wash-coat 법으로 세라믹 모노리스에 담지하였다. 모노리스는 (주)오텍의 타원형 허니컴 (400 cell/in^2)을 2.4 g (직경 1.5 cm)되게 절단하여 사용하였다. 촉매성분 담지를 위하여 CuO : ZnO의 무게 백분율이 $44.7 \text{ wt}\% : 55.3 \text{ wt}\%$ 되도록 계산된 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 증류수에 녹여 수용액 상태로 만들었다. 그 후 제작한 모노리스를 침적하고 30분 동안 방치한 후에 시린지 펌프(KDS-100, KDSscientific, USA)를 이용하여 6 cm/hr 의 속도로 끌어 올려서, (100°C)에서 24시간 동안 건조한 다음 공기분위기의

전기로 (400°C)에서 3시간 동안 소성하여 CuO-ZnO/M를 제조하였다(Ahn *et al.*, 2009; Hong *et al.*, 2004).

2.2 실험장치 및 방법

제조한 모노리스 촉매의 이산화탄소 수소화 반응에 의한 메탄올 합성을 조사하기 위한 가압 유동식 실험 장치는 그림 1에 나타내었다. 촉매의 반응 활성 실험을 수행하기 위해 제조한 촉매를 반응기에 채우고, H_2 를 40 cc/min 의 유속으로 흘러주면서 300°C 까지 상승시켜 3시간 동안 전처리하였다. 이산화탄소의 수소화는 CO_2/H_2 (CO_2 26 mol%)가스를 Mass Flow Controller (El-flow, Bronkhorst, Holland)를 사용하여 일정한 유속(60 cc/min)이 되도록 조절하였으며 Back Pressure Regulator (26-1700series, Tescom, USA)를 이용하여 압력을 20 atm(실험에 따라 압력변화 시킴)으로 유지시킨 후 반응온도를 증가시키면서 또는 경과시간에 따른 활성의 변화를 조사하였다.

반응물과 이산화탄소 수소화 반응을 통해 생성되는 물질인 CO , CH_4 , H_2O , CH_3OH 를 분석하기 위하여 Ten-port valve를 사용하였다. 정확한 정량분석을 위하여 두 개의 컬럼을 사용하였는데, 하나의 컬럼은 CO_2 , H_2 , H_2O 및 CH_3OH 를 분석하기 위한 Porapak-Q이었고, 다른 컬럼은 CO 와 CH_4 를 분석하기 위한 Molecular sieve-13X를 사용하였다. 또한 분석에는 열전도도검출기(TCD)가 장착된 gas chromatograph(GC-14B, Shimadzu, Japan)를 이용하였고, 크로마토그램은 data processor(C-R1A, Shimadzu, Japan)로 수집·처리하였다.

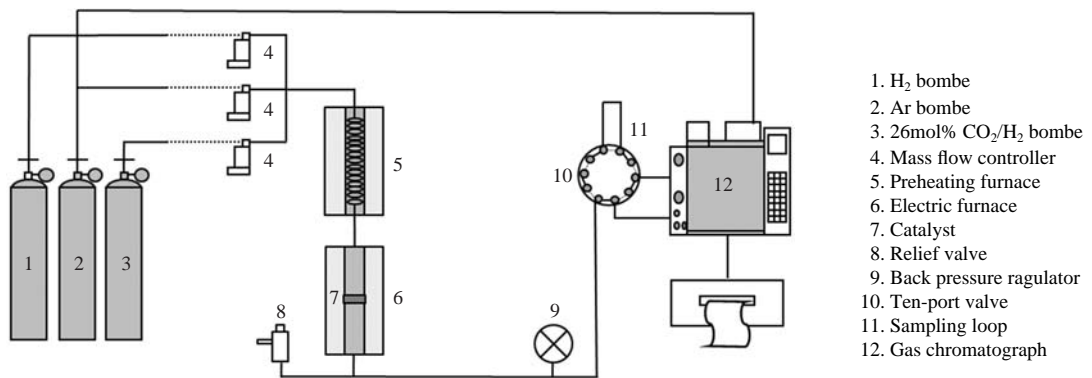


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for conversion of carbon dioxide to methyl alcohol.

Table 1. ICP analysis of the remaining precursor solutions.

Concentration of precursor solution [% (w/v)]	Remaining concentration (ppm)	
	Cu	Zn
13.6	7.2	11.6
25.7	6.4	12.3
46.0	1.3	7.3

2.3 촉매 특성 조사

제조된 촉매의 구조 및 조성을 파악하기 위하여 XRD (X-ray diffraction, D/MAX 2200, Rigaku, Japan)를 이용하였고, 제조한 촉매, CuO-ZnO/M의 표면 상태는 TEM (Jem-2100F, Jeol, USA, 200 kV)을 이용하여 조사하였다. 또한 제조한 촉매의 CuO와 ZnO의 담

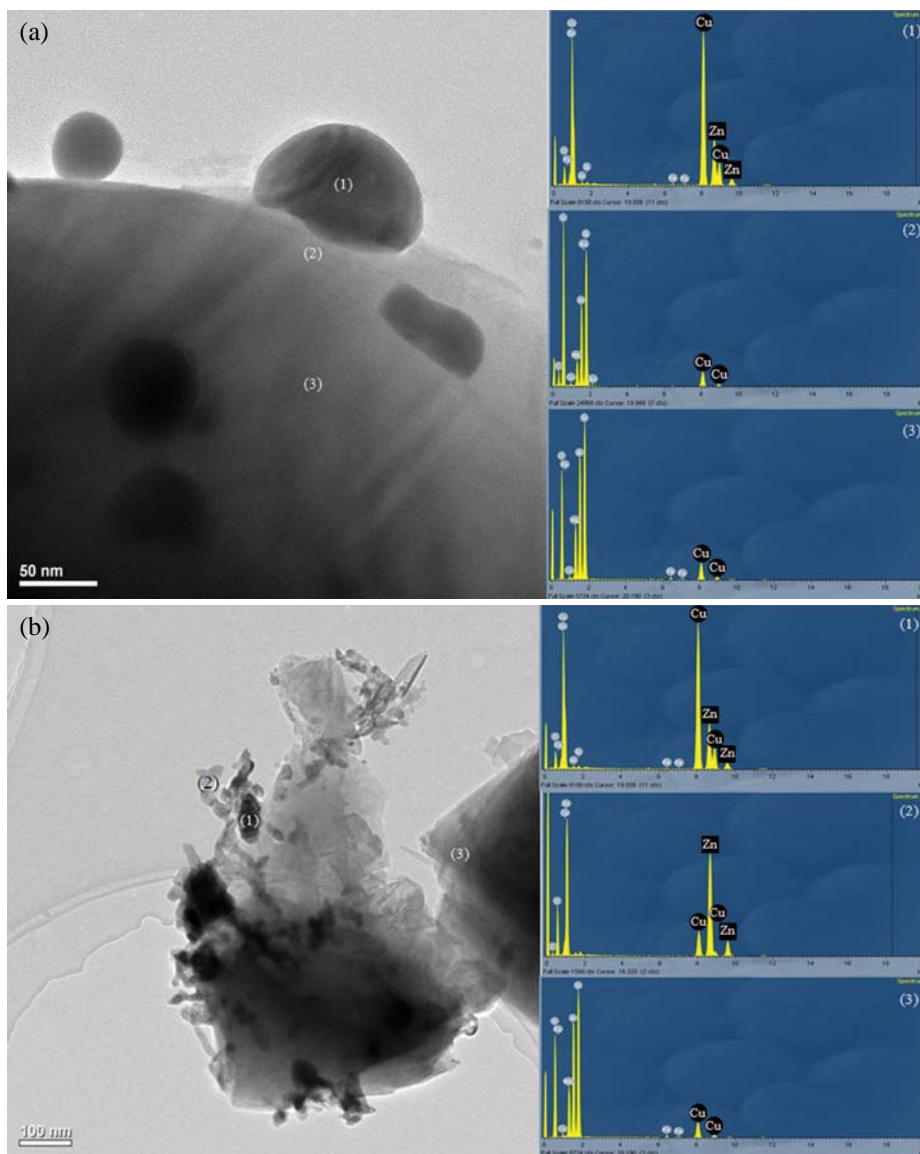


Fig. 2. TEM images and EDS spectra of CuO-ZnO/M catalyst prepared with 25.7% (w/v) precursor concentration. (a) Scale bar 50 nm, (b) Scale bar 100 nm.

지량은 각 44.7 wt%와 55.3 wt% 이었는데 실제 담지량을 확인하기 위하여 ICP (Inductively coupled plasma mass, ICP-MS, ELANDRCe, USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ICP 분석

표 1에는 ICP를 이용하여 CuO-ZnO/M 촉매를 Wash-coat법으로 제조한 후 남은 용액의 Cu와 Zn의 농도를 나타내었다. 잔여 Cu의 농도는 전구체 수용액의 농도가 증가할수록 감소하였으며, Zn의 경우에는 감소폭이 적었다. 이는 Cu 성분이 Zn 성분보다 많이 담지됨을 알 수 있다. 이는 두 성분을 포함하는 전구체 수용액의 농도가 증가할수록, ZnO에 비해 CuO의 담지가 유리하게 되어, 초기 촉매 제조조건인 CuO 비율인 44.7 wt%보다 약간 높게 담지 되지만, 잔여 농도가 ppm 단위로 미량이어서 예상 담지량과 실제 담지량이 비슷할 것으로 생각된다.

이산화탄소의 메탄올로의 전환반응에 사용되어온 기존의 촉매성분 중에서 활성이 좋은 것으로 나타난 CuO-ZnO/Al₂O₃의 경우는 침전법을 이용하여 제조한 분말촉매이다 (Sakurai and Haruta, 1996). 그러나 본 연구의 모노리스 촉매는 침전제를 사용할 경우 CuO와 ZnO가 따로 침전이 일어나기 때문에 촉매성분을 담지할 수가 없다. 그래서 모노리스에는 Wash-coat법으로 담지 하였는데 CuO와 ZnO를 원하는 비율로 담지하기 위해서는 수용액중의 전구체 농도비를 변화시키는 방법 등을 모색해야 할 것으로 생각된다.

3.2 TEM-EDS 분석

제조한 CuO-ZnO/M 촉매의 입자 크기와 구성 성분을 알아보기 위해서, 25.7% (w/v)의 전구체 수용액 농도에서 제조한 모노리스 촉매를 파쇄한 후에 조사한 TEM image와 EDS spectra를 배울별로 그림 2에 나타내었다. TEM image로부터 제조한 촉매의 입자 크기는 대략 40~100 nm 범위이었다. EDS Spectra로부터 결정형을 가진 촉매입자[그림 2(a)의 (1)]는 CuO와 ZnO 성분이 혼재되어 있으나, 그림 2(a) (2)와 (3)은 모노리스에 해당함을 알 수 있다. 또한, 낮은 배율인 (b)의 경우에도 촉매입자는 CuO와 ZnO 성분이

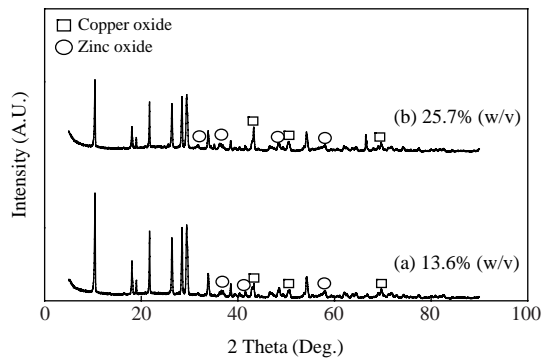


Fig. 3. XRD patterns for CuO-ZnO/M catalyst prepared using the solution with different precursor concentration. (a)13.6% (w/v), (b) 25.7% (w/v)

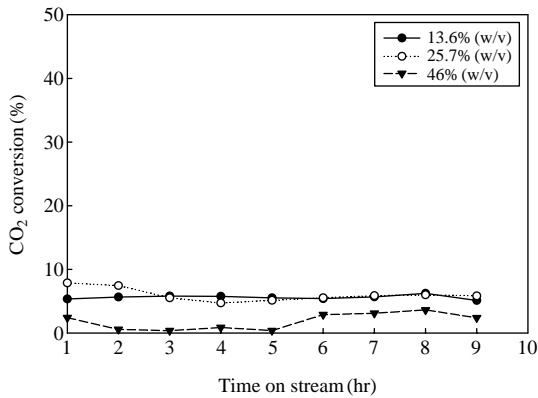
혼재된 상태로 모노리스 표면상에 담지되어 있음을 알 수 있다. 그래서 CuO-ZnO/M 촉매의 수소화 활성점은 Cu와 ZnO가 혼재하면서 생성하는 것으로 생각할 수 있다.

3.3 촉매의 결정구조

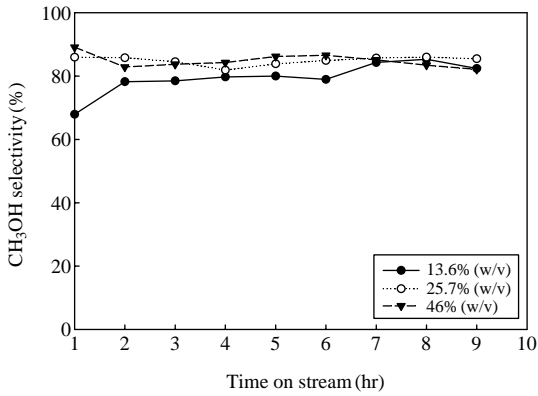
그림 3에는 전구체 수용액 농도변화에 따른 CuO-ZnO/M 촉매의 XRD 패턴을 조사하여 나타내었다. 전구체 수용액의 농도에 따른 촉매의 XRD 패턴은 크게 차이가 없었으며, 각각의 촉매에서 동일한 CuO와 ZnO의 특성 피크를 확인할 수 있었다.

3.4 전구체 수용액의 농도에 따른 활성변화

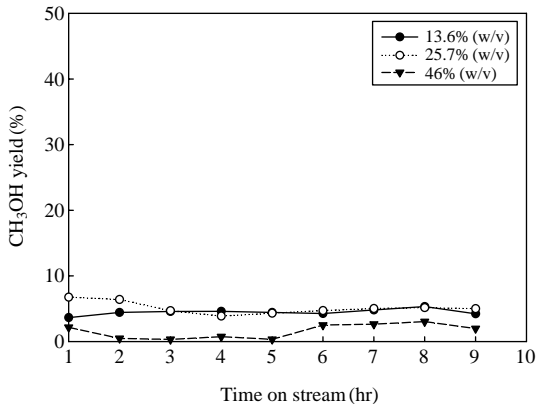
그림 4에는 전구체 수용액의 농도가 활성에 미치는 영향을 조사하여 나타내었다. CuO와 ZnO의 전구체 수용액 농도를 13.6% (w/v), 25.7% (w/v)과 46.0% (w/v)로 각각 제조하고 모노리스에 그 촉매성분을 담지하여 제조한 촉매상에서 조사한 이산화탄소 수소화에 의한 전화율, 메탄올의 선택도 및 수율을 나타내었다. 반응온도는 250°C이었고 반응압력은 20 atm이었다. 13.6% (w/v)와 25.7% (w/v)로 담지한 촉매에서 이산화탄소의 전화율과 메탄올의 선택도 및 수율 모두 유사한 값을 보였으나, 46.0% (w/v)의 수용액을 사용한 경우에는 활성과 선택율이 낮았다. 이는 전구체 수용액의 농도가 전해질에 따라 점도가 높아져 촉매성분을 담지하는 과정에서 촉매성분이 모노리스의 셀 내부까지 이동에 영향을 주어 균일한



(a) CO₂ conversion



(b) CH₃OH selectivity



(c) CH₃OH yield

Fig. 4. Effect of the precursor concentrations on CO₂ conversion (a), CH₃OH selectivity (b) and yield (c) over CuO-ZnO/M catalyst.

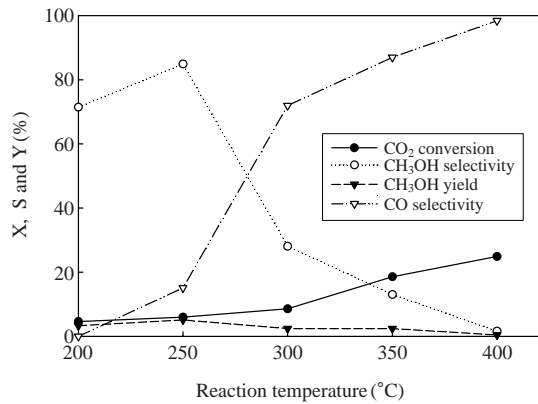


Fig. 5. Effect of reaction temperature on CO₂ conversion (X), CH₃OH selectivity (S) and yield (Y) over CuO-ZnO/M catalyst.

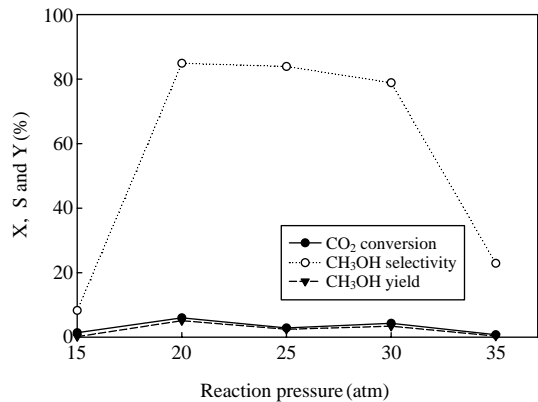


Fig. 6. Effect of reaction pressure on CO₂ conversion (X), CH₃OH selectivity (S) and yield (Y) over CuO-ZnO/M catalyst.

담지가 이루어지기 어렵기 때문으로 생각된다.

3.5 반응온도의 영향

반응온도의 영향에 따른 촉매의 활성 변화를 알아보기 위해 CuO-ZnO/M의 촉매상에서 반응온도를 올려가면서 이산화탄소의 전화율, 메탄올의 선택도 및 수율을 조사하여 그림 5에 나타내었다. 사용한 전구체의 수용액의 농도는 25.7% (w/v)이었고, 반응압력은 20 atm이었다. 반응온도가 증가할수록 이산화탄소의 전화율은 증가하지만 메탄올의 선택도 및 수율은

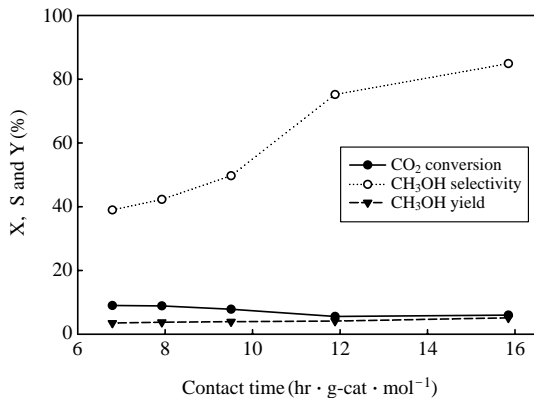


Fig. 7. Effect of contact time on CO₂ conversion (X), CH₃OH selectivity (S) and yield (Y) over CuO-ZnO/M catalyst.

온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 반응온도가 250°C 이상으로 증가하면 메탄올의 생성은 줄어들며 역수성가스 전환반응으로 진행하기 때문이다. 최적의 반응온도는 역수성가스 전환반응으로 진행하기 전인 250°C임을 확인하였다 (Sakurai and Haruta, 1996).

3.6 반응압력의 영향

반응압력의 영향에 따른 CuO-ZnO/M 촉매의 활성 변화를 알아보기 위해 15 atm ~ 35 atm의 압력 범위에서 이산화탄소의 전환율, 메탄올 선택도 및 수율을 조사하여 그림 6에 나타내었다. 사용한 전구체의 수용액의 농도는 25.7% (w/v)이었고, 반응온도는 250°C이었다. 반응압력 20 atm에서 이산화탄소의 전환율 및 수율이 가장 높았으며 메탄올의 선택도는 반응압력 25 atm을 기점으로 감소함을 보였다. 최적의 반응압력은 20 atm임을 알 수 있었다.

3.7 접촉시간의 영향

CuO-ZnO/M 촉매 상에서 접촉시간(W/F)의 변화에 따른 이산화탄소의 전환율, 메탄올의 선택도 및 수율에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 반응물의 유량을 각각 60 cc/min, 80 cc/min, 100 cc/min, 120 cc/min 및 140 cc/min으로 변화시켜 조사한 결과를 그림 7에 나타내었다. 접촉시간 (W/F)은 촉매의 무게 (W)를 반응물의 유량 (F)으로 나눈 값이다. 반응온도는 250°C이

었고 반응압력은 20 atm이었다. 접촉시간이 증가함에 따라 전환율은 감소하고 있으며, 반면에 메탄올의 선택도는 접촉시간이 증가함에 따라 높아짐을 확인할 수 있었다. 그래서 메탄올의 수율은 실험범위에서 거의 일정한 값을 보였다.

4. 결 론

세라믹 모노리스를 이용하여 제조한 CuO와 ZnO 계 담지촉매상에서 이산화탄소의 메탄올로의 전환반응에 관하여 연구한 결과는 다음과 같다.

- (1) Wash-coat법으로 CuO와 ZnO계 담지촉매를 제조하는데 있어서, 전구체 수용액의 농도는 25.7% (w/v)가 적절하였다. 모노리스상에 CuO와 ZnO이 혼재된 결정상태로 담지되어 있고 Cu 성분이 Zn 성분 보다 유리하게 담지됨을 알았다.
- (2) 이산화탄소의 수소화에서 최적의 반응온도는 250°C이었는데, 이는 반응온도가 250°C 이상으로 증가하면 이산화탄소의 수소화는 역수성 가스 전환반응으로 진행하기 때문인 것으로 생각되었다.
- (3) 반응압력 20 atm에서 전환율 및 수율이 가장 높았고, 접촉시간이 증가함에 따라 전환율은 감소하나 메탄올의 선택도는 높아짐을 알았다.
- (4) 세라믹 모노리스를 지지체로 한 CuO-ZnO/M 촉매상에서 메탄올의 최대수율은 반응온도 250°C와 반응압력 20 atm에서 5.1 mol%임을 알았다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 07-004).

참 고 문 헌

Ahn, H.-G., K.-J. Kim, and J.-D. Lee (2009) Preparation of NH₄-ZSM-5/Au/Al₂O₃/M catalysts and its activity in C₃H₆-SCR of NO_x, J. of Korean Society of Environmental Technology, 10(4), 269-275.

- Germann, R.G., K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko, and T.P. Kobylinski (1979) Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂, I. Phase composition, electronic properties and activities of the Cu/ZnO/M₂O₃ catalyst, *J. of Catalysis*, 56, 407-429.
- Hong, M.-S., S.-H. Moon, J.-C. Lee, and D.-S. Lee (2004) Removal of NO using CuO/3Al₂O₃ · 2SiO₂ catalyst impregnated ceramic candle filters, *J. of Korean Society for Atmospheric Environment*, 20(4), 291-302.
- Jeon, J.-K., Y.-K. Park, and S.-K. Ihm (2003) Research and Development of Catalysts of Carbon Dioxide Hydrogenation, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 1, 1-15.
- Klier, K., R. Chatikavanij, G. Hermann, and G.W. Simmons (1982) Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂, IV. The effect of carbon dioxide, *J. of Catalysis*, 74, 343-360.
- Rozovskii, A.Y. (1989) Modern problems in the synthesis of methanol, *Russ. Chem. Rev.*, 58, 41-56.
- Saito, M. (1998) R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO₂ and H₂, *Catalysis Sur. Jpn.*, 2, 175-184.
- Sakurai, H. and M. Haruta (1996) Synergism in methanol synthesis from carbon dioxide over gold catalysts supported on metal oxides, *Catalysis Today*, 29, 361-365.
- Skrzypek, J., M. Lachowska, M. Grzesik, J. Sloczynski, and P. Nowak (1995) Thermodynamics and kinetics of low pressure methanol synthesis, *Chem. Eng. J.*, 58, 101-108.
- Stiles, A.V. (1987) Methanol, Past, Present, and speculation on the future, *AIChE J.*, 23, 362-375.
- Wang, G., Y. Zhao, Z. Cai, Y. Pan, X. Zhao, Y. Li, Y. Sun, and B. Zhong (2002) Investigation to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by a novel get-network-coprecipitation method, *Catalysis Lett.*, 82, 37-44.
- Williams, J.L. (2001) Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today*, 69, 3-9.