

Pd/SiO₂ 촉매상에서 합성가스로부터 메탄올 합성

합현식*·김의용·성벽파정·이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과

*명지대학교 공과대학 화학공학과

(1988년 3월 11일 접수, 1988년 10월 31일 채택)

Methanol Synthesis from Synthesis Gas over Pd/SiO₂

Hyun-Sik Hahm*, Eui-Yong Kim, Byuk-Pajung Sung, and Wha-Young Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering,*

Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea

(Received 11 March 1988; accepted 31 October 1988)

요 약

조촉매가 첨가된 팔라듐 담지촉매를 이용해서 합성가스로부터 메탄올 합성 실험을 수행하였으며, 반응 조건은 전압 10-20 atm, 온도 230-310°C이었다. 조촉매로서 CaO, MgO, La₂O₃를 이용했으며, 메탄올 합성 활성도 순위는 다음과 같다.

$\text{Pd} + \text{Ca}/\text{SiO}_2 > \text{Pd} + \text{Mg}/\text{SiO}_2 > \text{Pd} + \text{La}/\text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{SiO}_2$

도는 촉매에서 메탄올 선택도는 space velocity가 증가함에 따라서 증가했다. Space velocity 10,000 hr⁻¹, 280°C 그리고 전압 10 atm (H₂/CO=2)의 반응조건하에서, 조촉매를 첨가한 경우 대략 98% 정도의 메탄올 선택도를 보였고, 조촉매가 없는 경우는 약 50% 정도의 메탄올 선택도를 나타냈다.

메탄올 합성반응기구는 조촉매의 종류에 관계없이 일정한 것으로 추정된다.

Abstract—Methanol synthesis from synthesis gas over four supported Pd catalysts has been carried out at 230-310°C and 10-20 atm of total pressure. CaO, MgO, and La₂O₃ were used as promoters. The activity for methanol synthesis decreased in the order of Pd + Ca/SiO₂ > Pd + Mg/SiO₂ > Pd + La/SiO₂ > Pd/SiO₂. The selectivities for methanol increased with space velocity over all catalysts. At high space velocity (10,000 hr⁻¹), 280°C and 10 atm of total pressure (H₂/CO=2) the selectivities of methanol were almost 98% for all three promoted catalysts and about 50% for unpromoted Pd/SiO₂ catalyst. It is suggested that promoters do not change the mechanism of methanol formation in this study.

1. 서 론

석유의 매장량이 한정되어 있기 때문에, 전세계에 광범위하게 분포되어 있는 석탄을 다른 화합물로 전환시키는 연구는 꾸준한 관심의 대상이 되고 있다.

특별히, CO의 수소첨가반응을 통해서 선택적으로 유기화합물을 합성하려고 하는 시도는 상당한 관심의 대상이다.

합성가스(CO+H₂)로부터의 합성반응에서, 일반적인 특징은 여러 종류의 탄화수소와 oxygenated

compound들이 생성된다는 점이다.

합성가스반응의 생성물은 그 종류가 다양하나, 그 중 메탄이 열역학적인 관점에서 보면 가장 생성되기 쉬우며, 그 다음은 long chain hydrocarbon류이며 마지막으로 메탄올과 분자량이 큰 알콜류들이다[1]. 그러므로, 합성가스로부터 메탄올을 선택적이며 고수율로 합성하기 위해서는 특별한 촉매와 반응조건이 요구된다. 예를 들면, Cu, Zn, Cr같은 금속산화물들의 혼합물이 합성가스로부터 메탄올을 합성하는데 좋은 촉매로 알려져 있다[2].

Fe, Co, Ni, Ru같은 8족 금속들은 합성가스반응에서 주로 탄화수소를 생성한다고 알려져 있다. 이와는 대조적으로 합성가스반응에 대한 Pd의 촉매적 특성은 잘 알려져 있지 않으나 일반적으로 Pd는 메탄을 생성하며, oxygenate류는 잘 생성하지 않는 것으로 알려져 있었다[3-5].

공업화된 저압 메탄올 합성공정 (50-100 atm)의 촉매는 주로 Cu/ZnO/Cr₂O₃ 혹은 Cu/ZnO/Al₂O₃이다. Cu/ZnO/Cr₂O₃ (or Al₂O₃) 촉매의 단점은 적은 편에 속하지만 그 단점들은 조업에 큰 영향을 미치는 것들이다. 즉, 열에 약해서 300°C 이상에서는 쉽게 비활성화된다는 것과, 황과 염소에 의해서 쉽게 피독되므로 합성가스의 엄밀한 정제가 필요하다는 것이다.

이러한 관점에서, 개선된 촉매의 개발이 필요하여[6, 7], 많은 사람들이 촉매 개발 연구를 수행했고, 1978년 Poutsma 등[8]은 260-350°C, 12-1000 atm범위에서 실리카에 담지된 Pd촉매를 이용해서 메탄올 합성반응실험을 수행했다. 그 결과 Pd촉매는 높은 메탄올 합성 활성도를 나타내고 탄화수소 부산물은 극소량이었다고 보고했다. 이 결과는 Pd촉매에서 주생성물이 탄화수소라는 다른 보고들과 상반된다[3-5].

따라서, 메탄올 합성반응에 대한 Pd촉매의 작용에 대한 연구가 필요하다. 합성가스의 전환반응에서 선택도와 반응 활성도에 영향을 미치는 요소로는 촉매, 담체, 조촉매, 반응조건, 촉매입자크기 등으로 알려져 있다[10-16].

본 연구에서는 이 중에서 Pd촉매와 조촉매의 변화에 따른 메탄올 선택도 및 반응 활성도에 관해서 연구했다.

2. 실험

2-1. 촉매제조 및 전처리

Table 1에 요약된 4종류의 촉매들은 모두 아래와 같

Table 1. Preparation of catalysts

Catalyst	SiO ₂ (wt%)	Pd loading (wt%)	Promoter loading (wt%)
A(□)	95	5	0
B(○)	94	5	1 ^{a)}
C(△)	94	5	1 ^{b)}
D(⊙)	94	5	1 ^{c)}

a): promoter La

b): promoter Ca

c): promoter Mg

은 순서로 제조 및 전처리되었다.

1) 미리 계산된 양의 PdCl₂를 HCl에 녹여서 용액을 만든다. 그 후 계산된 양의 CaO, La₂O₃, MgO를 녹인 HCl 용액과 혼합한다(5% Pd+1% promoter/94% silica gel).

2) Silica gel을 40/80 mesh 크기로 갈고, 60°C에서 하루 정도 건조시킨다.

3) 위에서 만든 용액을 초기함침법으로 Silica gel에 담지시킨다.

4) 담지시킨 후 모든 촉매는 100°C에서 하루동안 건조시키고, 그 후 데시케이터에 보관한다.

5) 촉매를 사용하기 전에 아래와 같은 순서로 공기중에서 소성한다.

(1) 30°C-200°C까지 30분에 승온시키고, 200°C에서 60분간 유지

(2) 200°C-350°C까지 30분에 승온시키고, 350°C에서 60분간 유지

(3) 350°C-500°C까지 30분에 승온시키고, 500°C에서 30분간 유지

6) 다음 수소 분위기에서 아래와 같은 순서로 환원시킨다.

(1) 30°C-100°C까지 30분에 승온시키고, 100°C에서 30분간 유지

(2) 100°C-200°C까지 30분에 승온시키고, 200°C에서 30분간 유지

(3) 200°C-500°C까지 30분에 승온시키고, 500°C에서 120분간 유지

2-2. 실험방법

실험장치를 Fig. 1에 도시하였다. CO와 H₂는 기체 실린더에서 나온 후 압력 제어기로 조정된 후 그 유량은 rotameter로 측정되었다. 반응기내의 압력은 back pressure regulator에 의해서 조절되었으며 digital

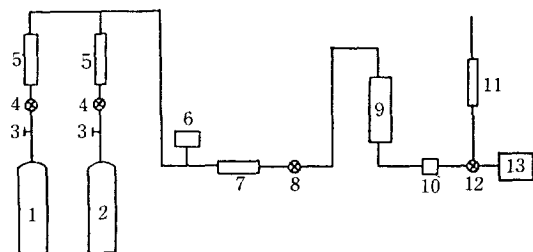


Fig. 1. MeOH synthesis apparatus.

1. CO cylinder
2. H₂ cylinder
3. Pressure regulator
4. Needle valve
5. Rotameter
6. Digital pressure gauge
7. H₂O trap
8. Sampling port
9. Furnace and reactor
10. Back pressure regulator
11. Soap bubble flow meter
12. Sampling valve
13. Gas chromatography

pressure gauge에 의해 반응기 내부의 압력을 측정했다. 전체의 유량은 비누거품 유량계로 측정했다. 반응기체중의 수분을 제거하기 위해서 molecular sieve trap을 이용했다.

반응실험은 미분반응기에서 수행했고, 촉매는 1g을 사용했으며, 전환율은 4% 미만으로 조절했다.

모든 실험은 전압 10-20 atm, 온도 230-310°C, H₂/CO=1-5의 범위에서 수행되었다.

분석은 GC Yanaco G180으로 행했고, column material은 Porapak Q(6m, ϕ =4 mm)를 사용했다. Hewlett Packard 3392 integrator를 이용해서 peak area를 구했다.

3. 결과 및 검토

3-1. 촉매 단위 질량당 메탄올 생성 속도

전압 10 atm(H₂/CO=2), 280°C의 반응조건에서, 각 촉매에 따른 활성도를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 촉매의 활성도는 약 10시간 정도까지 거의 변화가 없었다.

메탄올 생성 속도는 Pd+Ca/SiO₂ 촉매에서 가장 좋았으며, 그 생성 속도는 2.9×10^{-3} mol/g-cat. hr였다. Pd+Mg/SiO₂와 Pd+La/SiO₂ 촉매는 서로 비슷한 활성도를 나타냈고, 메탄올 생성 속도는 각각 1.5×10^{-3} 및 1.2×10^{-3} mol/g-cat. hr였다. 그리고 Pd/SiO₂ 촉매에서의 메탄올 생성 속도는 3.4×10^{-4} mol/

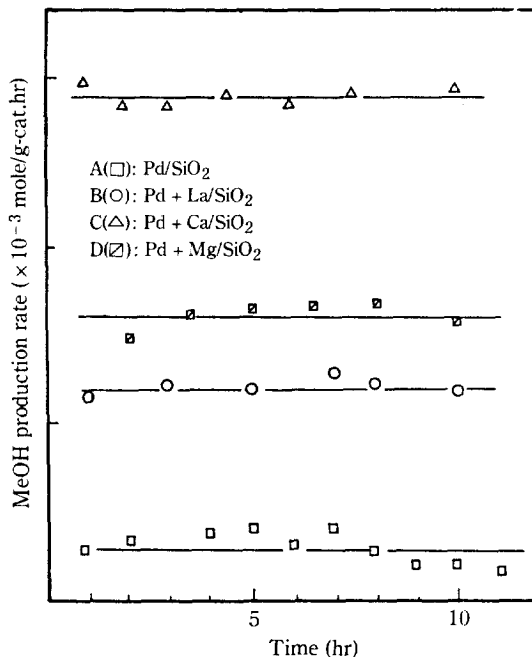


Fig. 2. Rate vs. time at $P_t = 10$ atm, 280°C.

g-cat. hr였다.

여기서 주목할 만한 것은, Pd+Ca/SiO₂ 촉매의 경우 다른 여타의 촉매들보다 활성도가 훨씬 높다는 점이다.

온도 280°C, 압력 10 atm(H₂/CO=2)의 조건에서 각 촉매의 메탄올에 대한 활성도의 차이는 다음과 같다.

Pd+Ca/SiO₂ > Pd+Mg/SiO₂ > Pd+La/SiO₂ > Pd/SiO₂.

이 활성도의 차이는 조촉매에 의해서 발생하는 것으로 사료된다.

3-2. 외부 및 내부 물질전달저항의 영향

외부 및 내부 물질전달이 물속단계인 경우 kinetics 연구에 있어서 잘못된 결과를 얻게 되므로, 이의 검토가 선행되어야 한다.

Space velocity를 증가시키면서 반응실험을 하여서, 더 이상의 반응 속도 증가가 없는 그러한 space velocity 영역에서는 외부 물질전달 저항을 무시할 수 있다(물속단계가 아님). 외부 물질전달 저항을 무시할 수 있는 영역을 찾기 위해서 실험을 했으며, 그 결과는 Fig. 3에 있다. 실험시, 접촉시간은 일정하게 유지되도록 했다. 모든 촉매에 대해서, space velocity가 7,500 hr⁻¹인 영역에서는 외부 물질전달 저항을 무시할

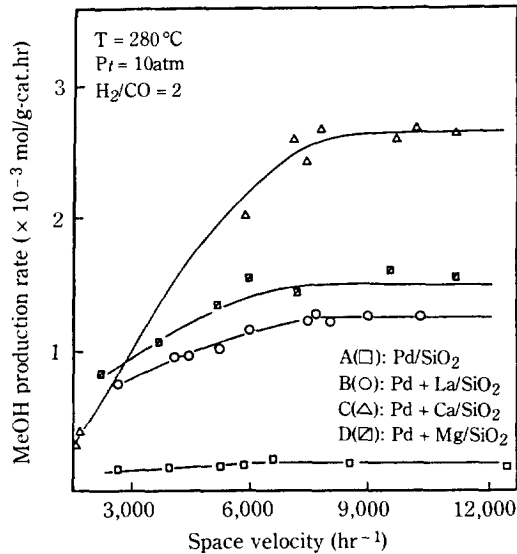


Fig. 3. MeOH production rate vs. space velocity.

수 있음을 알 수 있었다. 그러므로 모든 실험은 이 영역에서 행했다.

촉매 내부 물질전달 저항을 피하기 위해서는 촉매 입자가 작아야 하지만, 너무 작으면 반응기 내부에 압력 강하가 생기므로, 이 두가지 문제를 해결하기 위해서 촉매 입자 크기를 40/80 mesh로 했다.

3-3. 메탄올 선택도에 미치는 space velocity의 영향

Fig. 4에 280°C, 전압 10 atm ($H_2/CO=2$) 조건에서 각 촉매의 space velocity 변화에 따른 선택도 변화를 나타내었다. 4가지 촉매 모두에서, space velocity가 증가하면 메탄올 선택도가 증가하는 것을 알 수 있다. Space velocity가 12,000 hr^{-1} 인 경우 조촉매가 첨가된 촉매들의 메탄올 선택도는 거의 98% 정도였으며, 조촉매가 없는 Pd/SiO₂ 촉매의 경우는 50% 정도였다. Space velocity가 감소하면, 메탄올 선택도는 감소하고 반면 메탄 선택도가 증가했다.

실험결과에 의하면, 접촉시간이 감소하면 할수록 메탄올 선택도는 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과들로부터 메탄올이 메탄으로 분해된다고 추정해 볼 수 있었다.

3-4. 메탄올 생성 속도에 대한 전압의 영향

메탄올 생성 속도에 대한 전압의 영향을 보기 위해 280°C, 전압 10-20 atm 범위에서 실험을 했다. 이때 CO 전환율은 매우 낮은 수준인 0.1-4.0% 범위였다.

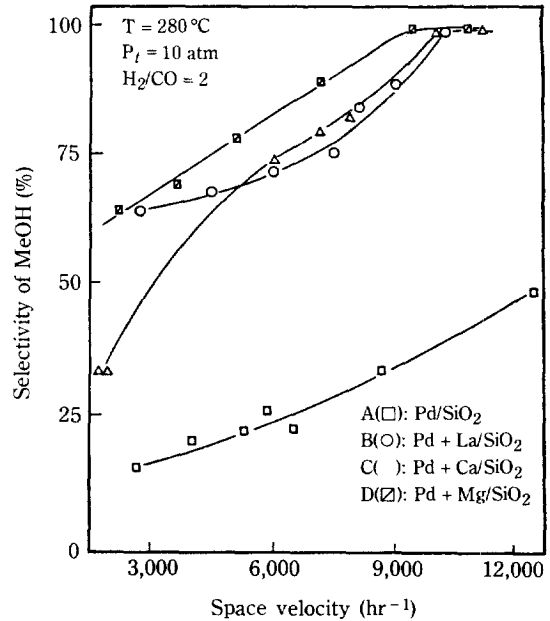


Fig. 4. MeOH selectivity vs. space velocity.

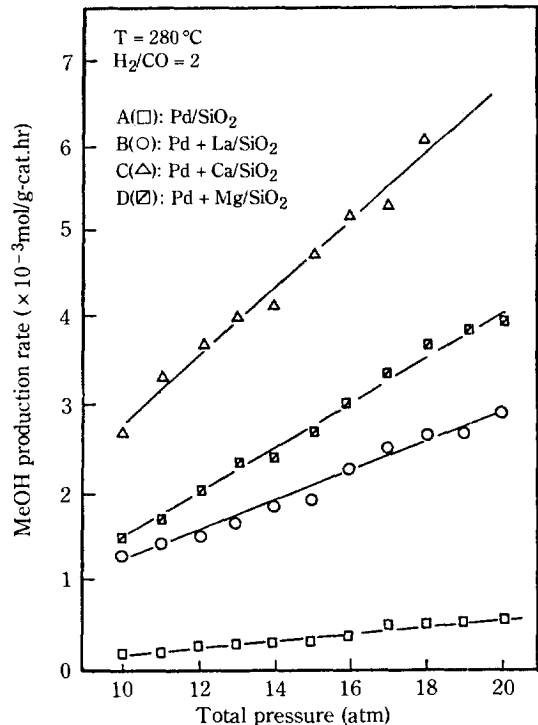


Fig. 5. MeOH production rate vs. total pressure.

전압 변화에 따른 메탄올 생성 속도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 전압이 증가할수록 메탄올 생성 속도는 증가했다. 전압이 증가함에

따라서 메탄올의 생성 속도가 증가하는 것을 알 수 있다. $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ 의 반응에서, 반응물의 합은 3몰이고 생성물은 1몰이다. Le Chatelier의 원리에 따라서 본 반응계는 전압이 증가할수록 메탄올 생성 속도가 증가하는 현상을 보여주고 있다.

3-5. 메탄올 생성 속도에 대한 분압의 영향

메탄올 생성 속도의 분압에 대한 의존성을 보기 위해서 Table 2에서와 같은 여러 분압조건에서 반응실험을 행했다. 이때 반응온도는 280°C 였으며, 전압은 10 atm과 18 atm이었다.

Two-dimensional least square method를 이용해서 반응속도식의 상수와 지수를 구했고, 그 결과는 아래와 같다.

Pd/SiO_2 :

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_1' P_{\text{H}_2}^{1.14} P_{\text{CO}}^{-0.13} \quad (P_t = 10\text{atm})$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_2' P_{\text{H}_2}^{1.68} P_{\text{CO}}^{-0.02} \quad (P_t = 18\text{atm})$$

$\text{Pd} + \text{La}/\text{SiO}_2$:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_3' P_{\text{H}_2}^{0.94} P_{\text{CO}}^{0.09} \quad (P_t = 10\text{atm})$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_4' P_{\text{H}_2}^{1.22} P_{\text{CO}}^{0.24} \quad (P_t = 18\text{atm})$$

$\text{Pd} + \text{Ca}/\text{SiO}_2$:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_5' P_{\text{H}_2}^{1.26} P_{\text{CO}}^{0.51} \quad (P_t = 10\text{atm})$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_6' P_{\text{H}_2}^{1.50} P_{\text{CO}}^{0.53} \quad (P_t = 18\text{atm})$$

$\text{Pd} + \text{Mg}/\text{SiO}_2$:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_7' P_{\text{H}_2}^{1.37} P_{\text{CO}}^{0.28} \quad (P_t = 10\text{atm})$$

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_8' P_{\text{H}_2}^{1.49} P_{\text{CO}}^{0.43} \quad (P_t = 18\text{atm})$$

반응속도식의 지수에 대한 문헌을 살펴보면, Fajula 등[12]은 Pd/SiO_2 촉매에서 H_2 에 대해서는 2.2이고 CO 에 대해서는 전압이 15 atm 미만인 경우 -0.4이며 15 atm 이상에서는 -1.1이라고 보고했다. Hicks 등[18]은 반응속도식의 지수가 H_2 에 대해서는 0.75이고 CO 에 대해서는 0.15라고 보고했다. 본 연구에서는, Pd/SiO_2 촉매의 경우 반응속도식의 지수가 전압이 10 atm인 경우 1.14(for H_2)와 -0.13(for CO)였고, 전압이 18 atm인 경우 1.68(for H_2)와 -0.02(for CO)였다.

반응속도에 영향을 미치는 요소로는 온도와 농도를 생각할 수 있는데, 온도에 대한 영향은 속도상수속에 포함되고, 농도에 의한 것은 압력에 포함된다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 압력이 증가하면 반응속도가 증가한다. 따라서 일정한 온도에서 압력이 증가하면 exponent들의 증가를 예상할 수 있고 실험결과도 이를 뒷받침하고 있다.

3-6. 메탄올 생성 속도에 대한 온도의 영향

온도와 압력변화에 따른 메탄올 생성 속도의 변화를 Fig. 6과 7에 도시했다. Pd/SiO_2 촉매의 경우는 온도

Table 2. The data of methanol production rate for partial pressure

Catalysts	P_t (atm)	$\text{H}_2:\text{CO}(\text{atm})$	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ($\times 10^{-3}\text{mol/g hr}$)	Catalysts	P_t (atm)	$\text{H}_2:\text{CO}(\text{atm})$	$r_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ($\times 10^{-3}\text{mol/g hr}$)
Pd/SiO_2	10	4.6: 5.4	0.149	$\text{Pd} + \text{Ca}/\text{SiO}_2$	10	5.0:5.0	2.988
		5.8: 4.2	0.201			6.2:3.8	3.394
		6.6: 3.4	0.238			6.8:3.2	3.466
		7.0: 3.0	0.260			7.2:2.8	3.512
		7.4:10.6	0.207			9.5:8.5	7.435
	18	9.4: 8.6	0.346		18	11.5:6.5	8.565
		11.3: 6.7	0.386			12.3:5.7	8.834
		12.2: 5.8	0.460			12.7:5.3	8.941
		12.9: 5.1	0.609				
		13.4: 4.6	0.572				
$\text{Pd} + \text{La}/\text{SiO}_2$	10	5.0: 5.0	0.999	$\text{Pd} + \text{Mg}/\text{SiO}_2$	10	4.8:5.2	1.163
		6.6: 3.4	1.285			6.1:3.9	1.503
		7.5: 2.5	1.333			6.7:3.3	1.585
		8.0: 2.0	1.461			7.7:2.3	1.760
		9.0: 9.0	2.205			8.8:9.2	2.573
	18	12.0: 6.0	2.835		18	11.1:6.9	3.214
		13.5: 4.5	3.078			12.3:5.7	3.407
		14.4: 3.6	3.137			13.5:4.5	3.572

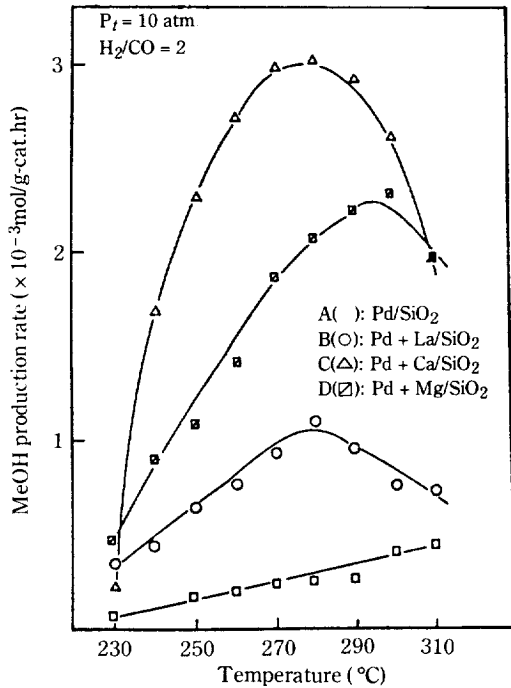


Fig. 6. MeOH production rate vs. temperature at $P_t = 10$ atm.

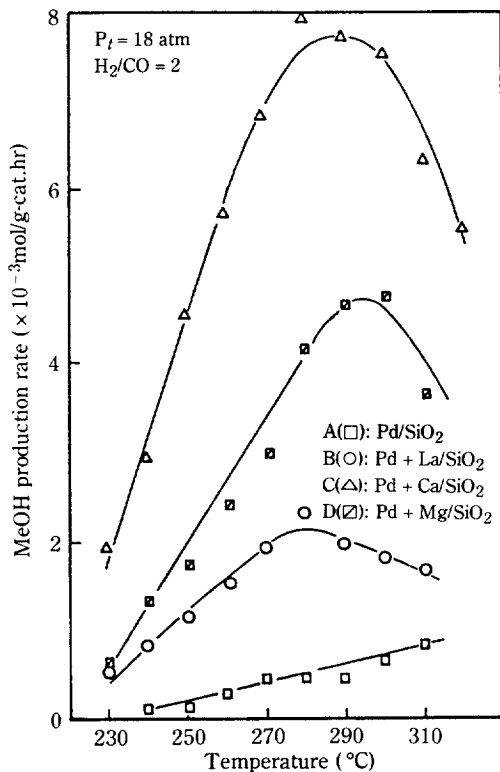


Fig. 7. MeOH production rate vs. temperature at $P_t = 18$ atm.

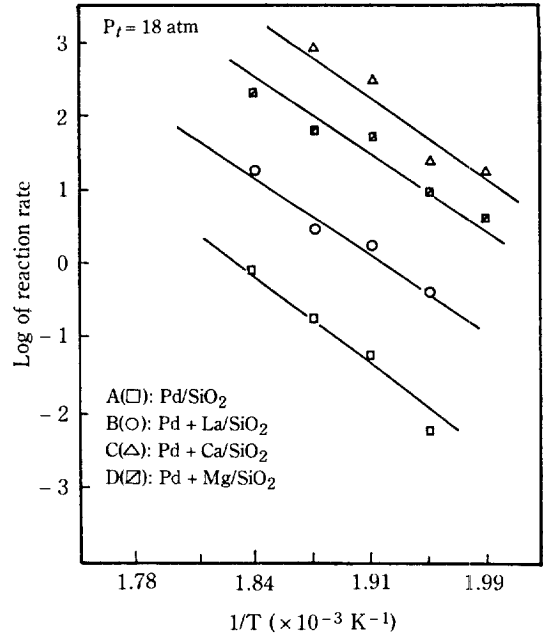


Fig. 8. Arrhenius plot for various catalysts at 18 atm.

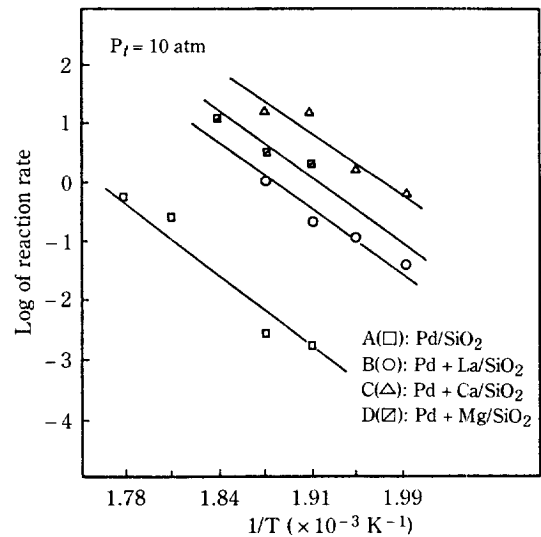


Fig. 9. Arrhenius plot for various catalysts at 10 atm.

가 증가하면 메탄올 생성 속도가 계속 증가하는 경향을 보이나, 다른 세 촉매의 경우 280°C 부근까지는 증가하는 경향을 보이다가 280°C 이상에서는 감소하는 것으로 나타났다.

본 실험에서 이용한 모든 촉매에서 온도가 올라가면

메탄올의 선택도는 감소했고 한편, 메탄의 선택도는 증가하는 경향을 보였다.

이상의 두가지 현상들은 열역학적인 관점으로 설명할 수 있다: 즉, 메탄올 합성반응은 발열반응이기 때문이다.

활성화에너지를 구하기 위해서 Arrhenius plot을 Fig. 8과 9에 나타내었다. 모든 경우에 있어서 활성화 에너지는 약 18 kcal/mole 정도였고 압력과 조촉매의 존재유무에 무관하게 거의 일정함을 알 수 있다. 이 결과로부터, 메탄올 합성반응기구는 압력이나 조촉매에 의해서 영향을 받지 않는다고 추정된다.

4. 결 론

본 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 실험의 주생성물은 메탄올이었다.
2. 각 촉매의 메탄올 합성 활성도 순위는 다음과 같다.

$\text{Pd} + \text{Ca}/\text{SiO}_2 > \text{Pd} + \text{Mg}/\text{SiO}_2 > \text{Pd} + \text{La}/\text{SiO}_2 > \text{Pd}/\text{SiO}$

3. 모든 촉매에서 space velocity가 증가함에 따라 메탄올 선택도는 증가했다. 그리고 조촉매가 존재하는 경우 없는 경우보다 메탄올 선택도가 높았다.

4. 조촉매가 첨가된 촉매의 경우 메탄올 합성 kinetics는 서로 유사하고, 반응기구는 조촉매에 의해서 영향을 받지않는 것으로 추정된다.

감 사

본 연구를 위해 연구비를 지원해 준 주식회사 유공에 심심한 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

A : Pd/SiO₂ catalyst

B : Pd + La/SiO₂ catalyst
 C : Pd + Ca/SiO₂ catalyst
 D : Pd + Mg/SiO₂ catalyst
 k : reaction rate constant
 P_{CO} : partial pressure of CO (atm)
 P_{H₂} : partial pressure of H₂ (atm)
 P_T : total pressure (atm)
 r_i : reaction rate of i component (g-mol / g-cat.hr)
 T : temperature (K)

REFERENCES

1. Kellner, C.S.: *J. Catal.*, **71**, 296 (1981).
2. Gillies, M.T.: "C₁-Based Chemicals from Hydrogen and Carbon Monoxide", Noyes Data Corporation, New Jersey (1982).
3. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 449(1975).
4. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **37**, 462(1975).
5. Vannice, M.A.: *J. Catal.*, **40**, 129(1975).
6. Kung, H.H.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **22**, 235 (1980).
7. Stiles, A.B.: U.S. Patent, 4,111,847(1978).
8. Poutsma, M.L.: U.S. Patent, 4,119,656 (1978).
9. Poutsma, M.L. and Elerk, L.F.: *J. Catal.*, **52**, 157 (1978).
10. Ryndin, Y.A. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **70**, 287 (1981).
11. Kaiser, S.W.: U.S. Patent, 4,289,710(1981).
12. Fajula, F., Anthony, R.G., and Lunsford, J.H.: *J. Catal.*, **73**, 237(1982).
13. Driessen, J.M., Poles, E.K., Hindermann, J.P., and Ponc, V.: *J. Catal.*, **82**, 26(1983).
14. Kim, I.U. and Sung, B.P.: "Methanol Synthesis by CO Hydrogenation over Pd/SiO₂ Catalyst", M.S. Thesis, S.N.U., 1984.
15. Kaiser, S.W.: U.S. Patent, 4,289,709 (1981).
16. Hindermann, J.P., Kiennemann, A., Chakor-Alami, A., and Kieffer, R.: "The 8th International Congress on Catalysis", Vol. II, 163, Berlin, 2-6 July (1984).
17. Smith, J.M. and Van Ness, N.C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3rd Ed., McGraw-Hill, 1975.
18. Hicks, R.F. and Bell, A.T.: *J. Catal.*, **91**, 104 (1985).