

## 지르코니아 촉매의 CO 수소화반응 특성 및 물의 영향

고동준 · 정종식 · 김영걸

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소  
(1992년 11월 10일 접수, 1993년 1월 29일 채택)

### CO Hydrogenation and Effects of Water over Zirconia Catalyst

Dong Jun Koh, Jong Shik Chung and Young Gul Kim

*Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science & Technology/  
Research Institute of Industrial Science & Technology(POSTECH/RIST)*

(Received 10 November 1992; accepted 29 January 1993)

#### 요 약

침전법으로 지르코니아를 제조하여 CO 수소화반응 특성과 메탄올 합성에 미치는 물의 영향에 대해 연구하였다. CO 수소화반응에서는 탄화수소와 메탄올, 디메틸에테르가 생성되는 것으로 나타났으며, 부텐에 대해 높은 선택도를 보여주었다. 물은 메탄올 합성에 매우 중요한 역할을 하는데, 반응전에 흡착된 물은 탄화수소의 생성을 촉진시키지만 메탄올 생성을 억제한다. 그러나 반응물에 첨가된 물은 메탄올 합성에 참여하며, 촉매표면에 OH기를 계속 제공하여 반응활성을 증가시킨다.

**Abstract**—Zirconia catalyst was prepared by precipitation method, and the CO hydrogenation and the effects of water on the methanol synthesis were studied. Zirconia exhibited a high selectivity toward butenes and produced hydrocarbons, methanol and dimethyl ether. Water appeared to play an important role in the methanol synthesis. Preadsorbed water promoted the formation of hydrocarbons but inhibited the methanol synthesis. When water was added to the reactant, however, it resulted in increased rates of methanol and hydrocarbon generation. Water is believed to participate in the methanol synthesis and to replenish surface OH groups.

#### 1. 서 론

지금까지 지르코니아는 이성질화반응[1-3], 알코올의 탈수반응[3, 4] 등에 주로 사용되어 왔으며, 고체 초강산 촉매[5]로도 일부 연구되어 왔다. 그러나 CO 수소화 반응에서 지르코니아는 담체로서의 역할에 중점을 두고 연구되어 왔으며, 지르코니아 자체의 촉매능에 대한 연구는 최근에야 시작되었다. 지르코니아는 산점과 염기 점이 둘 다 존재하는 이중 기능성을 갖고 있는 것으로 알려져 있으며[6], 따라서 담체 뿐만 아니라 그 자체가

갖고 있는 촉매능에 관한 연구는 매우 중요한 것으로 보인다.

지르코니아는 CO 수소화반응에서 담체로 사용될 때 알코올 생성을 증진시키는 것으로 알려져 있다. 예를 들어 지르코니아에 담지된 Cu 촉매는 메탄올 합성에 높은 활성과 선택도를 갖는 것으로 보고되었다[7, 8]. 또한 Rh/ZrO<sub>2</sub> 촉매는 에탄올 생성에 선택도가 좋은 것으로 알려져 있으며[9, 10], Pd를 담지한 촉매는 메탄올 합성에 활성과 선택도가 높다[11]. 그리고, Shibata 등[12, 13]은 무정형의 Cu-Zr 합금 촉매가 메탄올 합성에 높은

활성과 선택도를 가지며, 반응시간에 따라 활성이 급격히 증가함을 보고하였다. 이는 반응조건하에서 무정형의 합금이 산화되면서 고 표면적의 촉매를 만들고, Cu가 지르코니아 표면에 작은 입자로 잘 분산되기 때문으로 알려졌다.

한편, Maruya 등[14, 15]은 지르코니아 자체를 CO 수소화반응에 사용하여 상압에서 이소부텐에 대한 높은 선택도를 얻었다. 지르코니아상에서 메탄올과 탄화수소를 생성하기 위한 CO 수소화반응의 반응기구는 Ekerdt 등[16-21]에 의해 깊게 연구되었다. 그들은 TPD/TPDE(Temperature-Programmed Desorption/Decomposition) 실험과 FT-IR 등을 사용하여 CO로부터 formate의 생성을 관측하였으며, formate가 수소의 존재하에서 methoxide로 환원되고, 그 전환은 가역적임을 보고하였다. 또한 메탄과 메탄올은 이러한 formate-methoxide 반응기구로부터 생성되는 것으로 제안하였으며, C<sub>4</sub> 탄화수소는 C<sub>3</sub> 탄화수소의 enolate 형태가 methoxide나 CO와 반응하여 생성되는 것으로 보고하였다. 그러나 아직까지 반응특성에 대한 체계적인 연구나 반응에 미치는 여러 변수들의 영향에 대해서는 연구가 미진한 형편이다.

본 연구에서는 지르코니아 촉매를 제조하여 CO 수소화반응 특성에 대해서 알아보았고, 메탄올 합성에 영향을 미치는 몇 가지 변수들에 대해 실험하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 촉매제조 및 특성분석

지르코니아는  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 를 증류수에 녹여서 0.3몰 농도로 만든 후, 80°C에서 교반하면서 암모니아수를 첨가하여 침전시켜 제조하였다. 이렇게 얻어진 침전물은 여과지를 사용하여 회수하고, 증류수로 Cl 이온이 검출되지 않을 때까지 세척하였다. 얻어진 수화물은 약 120°C에서 16시간 건조시켜 사용하였다.

제조된 촉매의 특성은 질소흡착과 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA), 미분열량분석(Differential Scanning Calorimeter, DSC), X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD) 등을 이용하여 조사하였다. 질소흡착 측정에는 Micromeritics Co.의 Physical Adsorption Analyzer(Model Accusorb 2100E)를 이용하여 액체질소 온도(77 K)에서 수행하였고, 흡착 등온선으로부터 BET식에 의해 표면적을 계산하였다. 촉매의 열적 특성은 TGA(Perkin-Elmer Model TGS-2)와 DSC(DELTA DSC-7)을 사용하여 알아보았는데, 시료의 양은 약 10-20 mg이었으며, 승온 속도는 10 °C/min로 질소 기류하에서 실험하였다. 제조된 촉매의 결정구조는 XRD(Rigaku

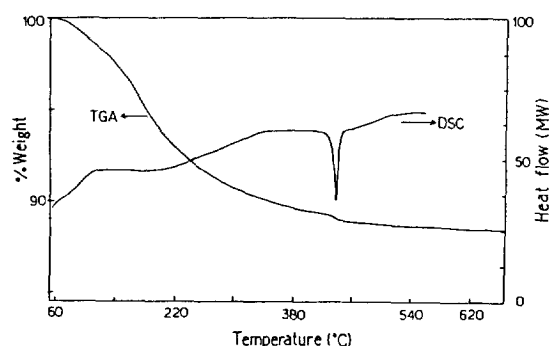


Fig. 1. TGA/DSC profile of zirconia.

DMAX-B)를 이용하여 분석하였으며, 평균입자 크기는 Scherrer식을 이용하여 구하였다.

### 2-2. 반응실험

촉매의 활성과 선택도는 고정층 반응기를 사용하여 측정하였으며, 반응기는 외경이 3/8인치의 Pyrex관을 사용하였다. 반응온도는 반응기 내부의 촉매층에 위치한 열전대에 의해 측정되었고, PID 온도조절기로  $\pm 1^\circ\text{C}$  이내에서 조절되었다.

반응기에 공급되는 기체는 mass flow controller로 유량을 조절하였으며, MnO/silica와 molecular sieve trap으로 각각 기체 중의 산소와 수분을 제거하였다. 반응전 모든 촉매는 500°C에서 3시간 동안 산화시킨 후 상압에서 300-400°C의 온도 범위에서  $H_2/CO=2$ 의 조건으로 실험하였다. CO의 전환율은 미분반응기의 조건을 만족시키기 위해 2% 이내로 유지되었다. 반응 생성물은 기체 크로마토그래피(Hewlett Packard 5890)를 이용하여 분석하였고, FID 검출기와 Alltech RSL-160 모세분리관을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 지르코니아의 물리적 특성

Fig. 1은 120°C에서 건조시킨 지르코니아를 질소분위 기하에서 TGA와 DSC로 분석한 결과인데, 초기에 나타나는 무게감소는 지르코니아 수화물의 탈수에 의한 수분탈착 피크이다. 또한 DSC에서 440°C 근방에서 발열효과와 함께 TGA에서도 갑작스런 무게감소가 일어난다. XRD 결과에 의하면 지르코니아는 초기에 무정형이나 400°C에서 산화시킨 후에는 monoclinic상에 약간의 tetragonal상이 섞여있는 형태로 결정화된다. 일반적으로 무정형의 지르코니아는 불안정한(metastable) tetragonal상을 거쳐 monoclinic상으로 결정화가 진행

Table 1. Average particle size and BET surface area of zirconia after oxidation

Oxidation temp. (°C)	Particle size by XRD (nm)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
200	—	275
400	7.0	98
500	11.5	60

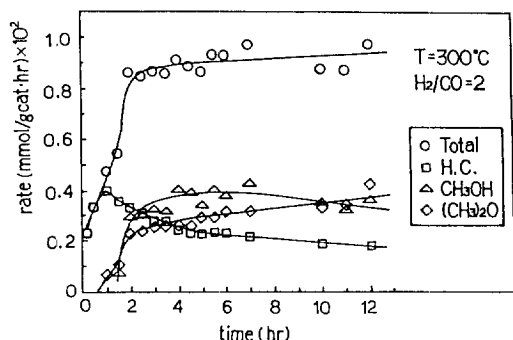


Fig. 2. Change in activity in the CO hydrogenation with time at 300°C.

된다고 알려져 있다[22, 23]. 본 연구에서도 질소분위 기하에서 400°C에서 30분 동안 열처리한 시료는 tetragonal상이 대부분이고 monoclinic상이 약간 섞여있는 결과를 나타내었다. 따라서 DSC에서 나타난 발열피크는 무정형의 지르코니아 수화물이 탈수가 완료되면서 tetragonal 형태의 결정형으로 될 때 나타나는 것으로 보이며, 질량분석기로부터 이 온도에서 수분피크(amu 17, 18)의 증가를 확인하였다.

Table 1에는 전처리 온도에 따른 지르코니아의 표면적 변화와 입자크기 변화를 나타내었다. 처리온도의 증가에 따라 입자의 크기가 커지고, 표면적이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. TEM(Transmission Electron Microscopy)으로부터도 500°C에서 처리한 시료는 구형의 입자들이 뭉쳐져 있는 형태임을 확인할 수 있었다. 따라서 온도 증가에 따라 입자가 성장하면서 표면적이 감소하고, 결정화가 진행되는 것으로 보인다.

### 3-2. CO 수소화반응 특성

TPD/TPDE 실험[17, 18]에 따르면 지르코니아상에서 메탄올이 생성되려면 반응물에 물이 존재하거나 H<sub>2</sub>/CO 등에 의한 여러 가지 전처리가 필요하다고 알려져 있다. 그러나, 본 실험에서는 상압에서 연속 흐름 반응장치를 이용하여, 다른 전처리 과정없이 산화만 시킨 촉매의 H<sub>2</sub>/CO 반응에서도 메탄올이 생성되는 것을 관

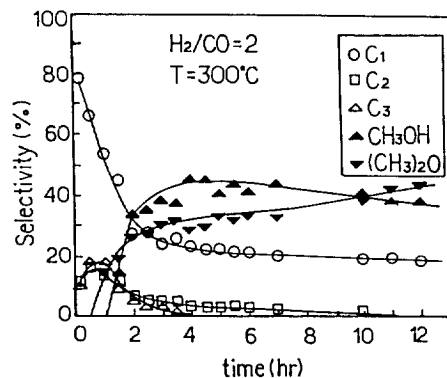


Fig. 3. Change in selectivity in the CO hydrogenation with time at 300°C.

측할 수 있었다.

Fig. 2는 300°C에서 반응시킨 결과를 시간에 따른 반응속도의 변화로 나타낸 것이다. 반응초기에는 탄화수소만 생성되며, 반응 후 약 1시간까지 그 양은 계속 증가한다. 약 1시간 이후에는 디메틸에테르(dimethyl ether)와 메탄올이 생성되기 시작하고 시간에 따라 증가하며, 탄화수소는 이에 따라 계속 감소하는 추세를 나타낸다. 여기서 합산소화합물이 반응초기에 생성되지 않고 약 1시간 이후에야 생성되는 것은, 반응이 어느 정도 진행된 이후에야 촉매 표면에 메탄올 전구체(precursor)가 생기는 것으로 여겨진다. Jackson과 Ekerdt[18]도 H<sub>2</sub>/CO에 의한 전처리가 지르코니아 표면에 메탄올 전구체를 생성시킨다고 보고한 바 있다. 일반적으로 지르코니아상에서 활성점은 산소 음이온 vacancy로 알려져 있으며[20], 메탄올은 methoxide를 거쳐 생성되는 것으로 보고되어 있다[17, 19]. 또한 디메틸에테르는 서로 이웃하는 methoxide기가 기하학적인 위치를 달리하여 존재할 때 생성되게 된다[24]. Fig. 3은 반응시간에 따른 선택도의 변화를 나타낸 것인데, 생성된 탄화수소는 메탄과 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 올레핀이며 메탄이 주를 이룬다. Fig. 2에서 반응초기에 탄화수소 생성량이 증가한 것은 C<sub>1</sub> 중간체의 사슬성장기에 의해 생성되는 C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> 탄화수소의 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

350°C에서의 반응 생성물의 변화속도는 Fig. 4에 나타내었다. 반응초기부터 메탄올이 생성되고 있으며, 약 1시간 이후에는 거의 나타나지 않는다. 이것으로 보아 반응온도가 증가하면, 메탄올 합성의 활성점을 빨리 활성화시키나, 이 활성점은 높은 온도에서는 곧 비활성화되는 것으로 여겨진다. 일반적으로 메탄올의 생성은 온도가 낮을수록, 압력이 높을수록 유리한 것으로 알려져 있다[25]. 반응 선택도의 변화는 Fig. 5에 나타나 있다. 특

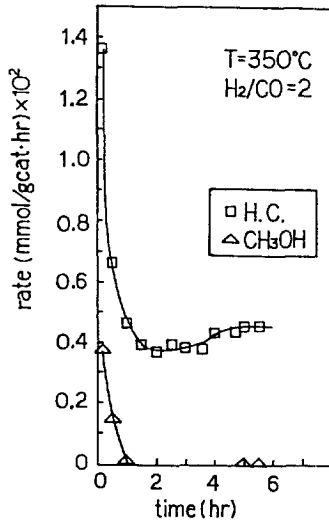


Fig. 4. Change in activity in the CO hydrogenation with time at 350°C.

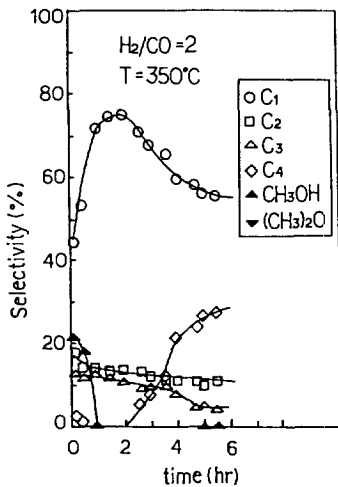


Fig. 5. Change in selectivity in the CO hydrogenation with time at 350°C.

이한 것은 약 2시간 이후에 탄화수소 중 부텐의 생성량이 점점 증가하고, 메탄과 프로필렌은 상대적으로 감소하는 것이다. Tseng 등[19, 21]은 지르코니아상에서 촉매상 C<sub>4</sub> 탄화수소가 생성되는 isosynthesis 반응을 설명하기 위해서 두 가지의 사슬 성장 반응기구를 제안하였다. 즉, C<sub>3</sub> 탄화수소 형태의 enolate가 methoxide나 CO와 반응하는 것이다. 따라서 Fig. 5에서 나타나는 부텐의 증가와 메탄과 프로필렌의 상대적 감소는 이를 뒷받침해 주는 것으로 보인다.

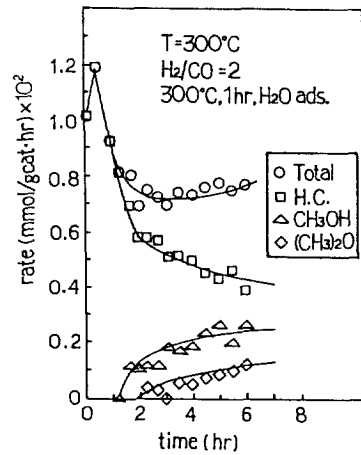


Fig. 6. Effects of water preadsorption on the CO hydrogenation at 300°C.

### 3-3. 물이 반응에 미치는 영향

Ekerdt 등[17, 18]은 지르코니아상에서 메탄올이 생성되기 위해서는 반응물에 물이 존재해야 하는 것으로 보고하였는데, CO와 H<sub>2</sub>에서 탄화수소가 생성되려면 양론상으로 1몰의 CO당 1몰의 물이 생겨야 한다. 따라서 탄화수소의 생성 후 촉매표면에는 물이 존재하게 되므로, 이것이 메탄올 생성에 관여하는 것으로 보인다. 그러므로 여기서는 물이 메탄올 합성에 미치는 영향에 대해 실험하였다.

Fig. 6은 He 기체에 약 0.6%의 물을 첨가하여 300°C에서 1시간 동안 물을 흡착시키고, He 기류하에서 30분 동안 표면에 남아 있는 물을 제거한 후에 반응시킨 결과이다. 물을 흡착시키지 않았을 때보다 탄화수소의 반응속도가 훨씬 증가하였으며, 시간에 따라 급격히 감소하고 있다. 디메틸에테르와 메탄올은 여전히 약 1시간 이후에야 생성되었으며, 물을 흡착시키지 않았을 때보다 적은 양이 생성되었다. 따라서 미리 흡착시킨 물은 탄화수소의 생성을 촉진시키지만, 메탄올의 중간체인 methoxide의 생성을 방해하는 것으로 보인다. 또한, 여기서는 메탄올이 디메틸에테르보다 먼저 생성되는데, 물은 지르코늄 양이온에 해리흡착하기 때문에[26] 촉매표면의 OH기가 증가하게 되므로 메탄올이 먼저 생성될 가능성이 많은 것으로 여겨진다.

메탄올 합성에 물이 직접적으로 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응물에 물을 첨가하여 300°C에서 반응시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 여전히 메탄올은 반응 1시간 후에 생성되었으며, 급격히 증가하여 약 2시간 후에 최대가 되고 다시 급격히 감소하였다. 여기서는 반응활성이 물이 첨가되지 않았을 때보다 훨씬 높은 것을

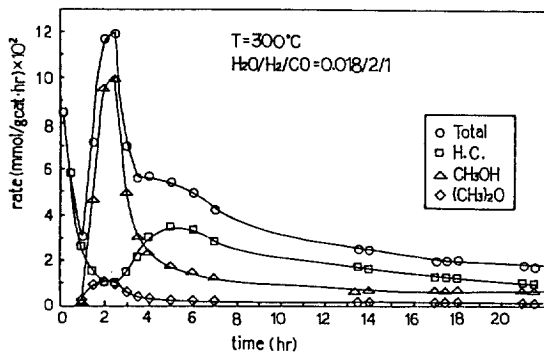


Fig. 7. Effects of water on the methanol synthesis at 300°C.

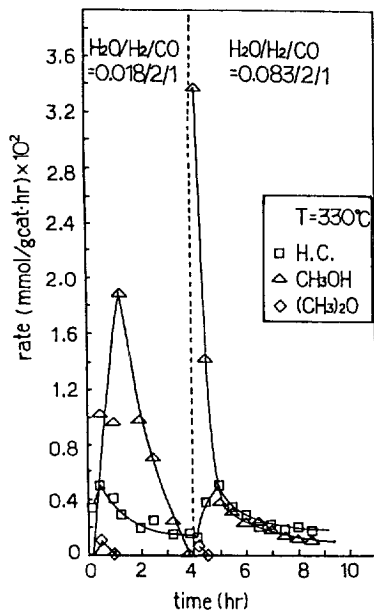


Fig. 8. Effects of water on the CO hydrogenation at 330°C.

볼 수 있다. 물은 메탄올 합성에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되었으며, methoxide와 반응하여 메탄올을 생성하는 것으로 알려졌다[17, 18]. 일반적으로 지르코니아 표면에는 bridged와 terminal의 두 가지 형태의 OH기가 존재하는 것으로 보고되어 있다[27]. Mn/Zr 혼합산화물 촉매에 대한 결과[28]에서는 Mn이 지르코니아의 terminal OH기를 선택적으로 제거하는데, 이 terminal OH기가 메탄올 합성에 관여하는 것으로 보고되었다. 따라서 반응에서 물은 methoxide와 작용하여 메탄올을 생성시키고, 촉매표면에 terminal OH기를 제공하는 것으로 여겨진다.

He와 Ekerdt[17]는 메탄과 메탄올은 같은 중간체를

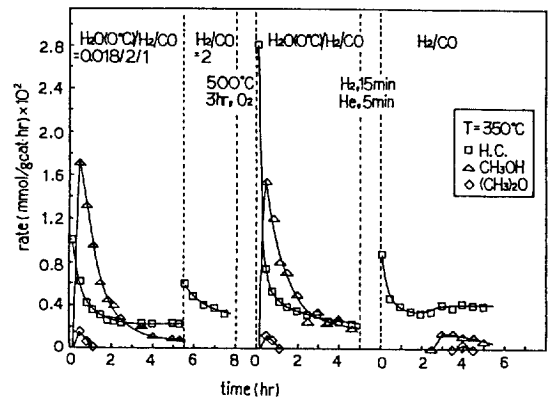


Fig. 9. Change in activity under various conditions at 350°C.

거쳐 생성된다고 보고하였는데, methoxide가 수소화되면 메탄이 되고 가수분해되면 메탄올이 되는 것으로 주장하였다. Fig. 7에서도 메탄올의 생성시 탄화수소가 감소하는 것으로 보아 같은 중간체에서 생성되는 것으로 생각된다. 그러나 메탄과 메탄올이 methoxide에서 바로 생성된다면, 반응물에 물이 첨가되었을 경우 반응초기에도 메탄올이 생성되어야 할 것이다. 그렇지만 본 실험에서는 반응초기에는 탄화수소만 생성되었다. 따라서 초기에 생성되는 탄화수소는 그들이 제안한 것과는 달리, methoxide 이전단계의 다른 중간체에서 생성되는 것으로 보인다.

Fig. 8은 물을 첨가하여 330°C에서 반응시킨 결과이다. 메탄올은 300°C보다 빨리 생성되나 약 4시간 후에는 아주 적은 양만 생성되었다. 4시간 후 물의 함량을 더 늘여서 반응시키면, 초기의 메탄올 양은 매우 증가하나 곧 감소하는 것을 볼 수 있다. 이로 보아 물의 함량의 증가는 반응활성을 증가시키는 것을 알 수 있다. 또한 반응활성은 오히려 300°C보다 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 메탄올 합성을 위해서는 적절한 온도조건이 필요한 것으로 추정된다.

Fig. 9는 여러 가지 조건을 바꾸면서 350°C에서 반응시킨 결과이다. 초기에 물을 첨가하여 반응시킬 때는 330°C에서 반응시킨 것과 유사하게 나타났으며, 물을 순간적으로 제거하여 H₂/CO만 보내면 메탄올은 생성되지 않고 탄화수소의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 물을 흡착시킨 후 300°C에서 반응시킨 결과와 유사하다. 그러나 처음부터 물이 없이 반응시킬 때는 Fig. 4와 같이 반응초기에 메탄올이 생성된 후 곧 사라지며, 약 5시간 후에야 다시 생성되기 시작한다. 반응 후 촉매를 500°C에서 산화시키고 물을 첨가하여 다시 반응시키면, 초기의 탄화수소 양은 많아지나 처음과 비슷한 반응특

성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 즉 500°C에서의 산화 처리는 촉매표면을 원래 상태로 회복시킨다. 이를 수 소로 15분간 처리하고 H<sub>2</sub>/CO만으로 반응시켰을 때는, 초기에 탄화수소만 생성되고 메탄올은 약 3시간 이후에야 생성되었다. 승온환원 실험에 의하면[28] 지르코 니아의 terminal OH기는 약 350°C 부터 제거되기 시작 한다. 따라서 메탄올 합성에 관여하는 terminal OH기의 감소로 인해 반응초기에 메탄올이 생성되지 않은 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

지르코니아를 촉매로 사용하여 CO 수소화반응의 특 성과 물이 메탄올 합성에 미치는 영향에 대해 알아보 았다.

무정형의 지르코니아는 처리온도의 증가에 따라 입 자가 성장하면서 표면적이 감소하고 결정화가 이루어 진다. 지르코니아의 CO 수소화반응에서는 탄화수소에 메탄올과 디메틸에테르가 생성되었으며, 350°C 에서 탄화수소 중 부텐의 선택도가 매우 높았다. 반응 전에 흡착된 물은 탄화수소의 생성을 촉진시켰지만 메탄올 생성을 억제하였다. 지르코니아에서 물은 메탄올 합성에 매우 중요한 역할을 하는데, 반응물에 첨가된 물은 메 탄올 생성에 참여하며, 촉매표면에 OH기를 제공한다. 또한, 물의 첨가는 반응활성을 증가시켰다.

#### 참고문헌

1. Nakano, Y., Iizuka, T., Hattori, H. and Tanabe, K.: *J. Catal.*, **57**, 1(1979).
2. Coburn, T. T., Margolis, M. J. and Davis, B. H.: *J. Catal.*, **74**, 24(1982).
3. Yamaguchi, T., Sasaki, H. and Tanabe, K.: *Chem. Lett.*, 1017(1973).
4. Yamaguchi, T., Nakano, Y., Iizuka, T. and Tanabe, K.: *Chem. Lett.*, 677(1976).
5. Scurrrell, M. S.: *Appl. Catal.*, **34**, 109(1987).
6. Xu, B. Q., Yamaguchi, T. and Tanabe, K.: *Chem. Lett.*, 1663(1988).
7. Denise, B., Sneed, R. P. A., Beguin, B. and Che-

- rifi, O.: *Appl. Catal.*, **30**, 353(1987).
8. Denise, B. and Sneed, R. P. A.: *Appl. Catal.*, **28**, 235(1986).
9. Ichikawa, M.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 566 (1978).
10. Mazzocchia, C., Tempesti, E., Gronchi, P., Giuffre, L. and Zanderighi, L.: *J. Catal.*, **111**, 345(1988).
11. Ryndin, Y. A., Hicks, R. F. and Bell, A. T.: *J. Catal.*, **70**, 287(1981).
12. Shibata, M., Ohbayashi, Y., Kawata, N., Masumoto, T. and Aoki, K.: *J. Catal.*, **96**, 296(1985).
13. Shibata, M., Kawata, N., Masumoto, T. and Kimuta, H. M.: *J. Catal.*, **108**, 263(1987).
14. Maruya, K., Maehashi, T., Haraoka, T., Narui, S., Asakawa, Y., Domen, K. and Onishi, T.: *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **61**, 667(1988).
15. Maehashi, T., Maruya, K., Domen, K., Aika, K. and Onishi, T.: *Chem. Lett.*, 747(1984).
16. He, M. Y. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **87**, 381(1984).
17. He, M. Y. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **90**, 17(1984).
18. Jackson, N. B. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **101**, 90 (1986).
19. Tseng, S. C., Jackson, N. B. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **109**, 284(1988).
20. Silver, R. G., Hou, C. J. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **118**, 400(1989).
21. Jackson, N. B. and Ekerdt, J. G.: *J. Catal.*, **126**, 31 (1990).
22. Livage, J., Doi, K. and Mazieres, C.: *J. Amer. Ceramic Soc.*, **51**, 349(1968).
23. Garvie, R. C.: *J. Phys. Chem.*, **82**, 218(1978).
24. Chung, J. S., Miranda, R. and Bennett, C. O.: *J. Catal.*, **114**, 398(1988).
25. Muetterties, E. L. and Stein, J.: *Chem. Rev.*, **79**, 479 (1979).
26. Agron, P. A., Fuller, E. L. and Holmes, H. F.: *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 553(1975).
27. Yamaguchi, T., Nakano, Y. and Tanabe, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2482(1978).
28. Koh, D. J., Chung, J. S., Kim, Y. G., Lee, J. S., Nam, I. S. and Moon, S. H.: *J. Catal.*, **138**, 630(1992).