

## 이산화탄소에 의한 메탄올 합성(제 1 보) Cu/ZnO 촉매계 연구

趙成倫 · 全其元 · 朴大喆<sup>†</sup> · 李奎完  
한국화학연구소 공업화학 제 2연구실  
(1988, 7. 1 접수)

### Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide (I). Study on Cu/ZnO Catalyst System

Sung-Yun Cho, Ki-Won Jun, Dae-Chul Park<sup>†</sup>, and Kyu-Wan Lee  
Industrial Chemical Research Laboratory, Korea Research Institute of  
Chemical Technology, Daejeon 302-343, Korea

(Received July 1, 1988)

**요 약.** 여러가지 조성비로 만든 Cu/ZnO 계 촉매로 이산화탄소를 수소화시켜 메탄올을 합성하였다. 촉매제조시 각 성분의 조성비가 촉매활성에 미치는 영향을 조사하고 반응촉매에 대하여 표면적 측정(BET), 주사전자현미경 측정(SEM), X 선회절분석(XRD), X 선광전자분석(XPS) 등을 실시하여, 각 촉매의 촉매특성을 조사하고 촉매활성과의 연관성을 연구하였다. 반응생성물은 메탄올과 일산화탄소 뿐이었는데 메탄올의 생성은 CuO의 함량이 증가하면 그에 따라 점차 증가하였으나 CuO : ZnO의 조성비율이 30 : 70일 경우에 최대이었고, CuO가 70 이상이면 급격하게 감소하였다. 촉매에 대한 SEM 측정과 BET 측정결과에서 확인된 바와 같이 이점은 미세결정크기가 증가되고 표면적이 감소하는 점과 일치되었다. 또 XPS 측정결과에서 촉매표면상에서의 Cu의 농도는 Cu/Cu+Zn(atomic ratio)을 비교할 때 CuO의 함량이 50% 이상인 경우에서 현저히 감소하였다. 그리고 각 촉매들의 Cu(2P<sub>3/2</sub>)에 대한 결합에너지의 수치상의 값은 거의 같았으나 환원된 상태의 Cu(2P<sub>3/2</sub>)의 결합에너지는 소성된 상태의 것과 비교하여 낮아졌고, 표면에 분포된 Cu는 대부분 Cu<sup>0</sup>로 확인되었으며 CuO : ZnO의 조성이 30 : 70인 경우에서 최대가 되었다. 이것은 또한 CuO의 조성비율이 30인 때에 메탄올생성이 최대라는 실험결과와도 잘 일치하였다. 그리고 환원된 각각의 촉매로 펄스(pulse)형태의 반응기에서 이소프로판올을 분해시킨 결과 아세톤의 생성율이 프로필렌보다 컸으므로 이들은 염기성이 상대적으로 강한 촉매라고 추측하였다.

**ABSTRACT.** The synthesis of methanol from carbon dioxide and hydrogen was studied for various compositions of Cu/ZnO catalyst system. Effect of the composition ratio of CuO and ZnO on the catalytic activity in the above reaction and the relationship between the activity and the characteristics of the catalysts were explained from the result of surface area measurements, SEM, XRD, and XPS. The major products of the reaction were methanol and carbon monoxide. The selectivity to methanol increased with increase of the copper oxide content in the catalyst up to CuO:ZnO=30:70 weight ratio, and decreased rapidly when the content is above 70%. SEM and BET measurements, indicate that this point corresponds to the increasing point of the catalyst crystallite size and the decreasing point of the surface area. As to the Cu/Cu+Zn atomic ratio, the surface concentration of copper measured by XPS decreased remarkably when the copper oxide content in catalyst was higher than 50%. All the unreduced catalysts had almost same binding energy of Cu(2P<sub>3/2</sub>) level, but the binding energy for Cu(2P<sub>3/2</sub>) level of reduced catalysts was

lowered than that of calcined catalysts. The surface copper species which was in the maximum amount when the CuO:ZnO composition in the catalyst was 30:70, existed as zero valent copper. This result agreed with the experimental result that the highest rate of methanol formation was observed when the CuO content in the catalyst was 30%. It was postulated that these reduced catalysts performed with a relatively strong basicity because the formation rate of acetone was higher than that of propylene in isopropanol decomposition as measured in a pulse type reactor.

## 서 론

합성가스를 이용하여 여러가지 탄소화합물을 합성하는 C<sub>1</sub> 화학은 이미 우리에게 잘 알려져 있다. 그 중 메탄올 합성에는 주로 CuO, ZnO 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등에 의한 혼합물 촉매를<sup>1</sup> 사용하며, 지금까지 촉매 표면의 결정구조상태, 흡착성질, 반응기구 및 반응속도론 등에 대하여 폭넓게 연구되어<sup>2-4</sup> 왔다.

그러나 이산화탄소는 일산화탄소보다 자연계에 여러가지 이용가능한 형태(carbonate, bicarbonate)로 다량 존재하고 있음에도 불구하고 화학적 원료로서의 CO<sub>2</sub> 응용에 대한 연구는 아직 초기단계이다. 이산화탄소는 일산화탄소에 비해 화학적 성질이나 물리적 성질이 안정하여 그 용도가 유기 화학적 원료로서는 현재 극히 제한되어 있다.

일산화탄소 대신 이산화탄소를 수소화시켜 메탄올을 합성하는 것은 이미 CuO<sup>5</sup>와 Pd, Re, Ru 등의 귀금속 촉매들에<sup>6,7</sup> 의하여 연구되었다. 또한 이때 제시된 반응기구의 중간체는 포르메이트<sup>8</sup> (HCOO<sup>-</sup>)인 것으로 대략 알려져 있다. 이산화탄소의 경우는 일산화탄소의 경우와 비교하여 C<sub>2</sub>와 같은 생성물을 생성하지 않기 때문에 메탄올에 대한 선택도는 매우 높은 것으로 보고되어 있다. 또 Denise<sup>9</sup> 등은 메탄올 생성반응에서 이산화탄소의 경우가 일산화탄소의 경우에서 보다 더 낮은 온도에서 더 빠르게 진행된다고 보고하였다.

본 연구에서 사용된 이산화탄소로부터의 메탄올 합성촉매는 Cu/ZnO 계로서, 촉매조성비가 반응에 미치는 영향과 촉매특성분석을 통한 반응성과의 연관성 등을 연구하고자 하였다.

## 실 험

**촉매제조.** CuO와 ZnO의 조성비를 변화시킨 7가지의 촉매를 침전법으로 다음과 같이 만들었다.

얻고자하는 각각의 촉매를 무게비(CuO:ZnO=0:100, 15:85, 30:70, 50:50, 70:30, 85:15, 100:0)로 얻기 위하여 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(1M) 및 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(1M)의 모액을 만들고 이 두 용액을 각각의 무게비에 맞도록 혼합한다. 즉, 예를 들어 CuO:ZnO=30:70(wt%:wt%)의 경우, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 150 ml와 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 350 ml 각각을 서로 혼합한다. 혼합온도를 85±2°C로 정하고, 침전제인 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(1M) 용액 420 ml를 적하깔대기로 용액의 pH가 6.8-7.0으로 될 때까지 교반시키면서 가한다.

침전제를 가한 후 1시간 동안 혼합온도에서 더 교반한 다음, 냉각하고, 생성된 침전물을 여과한다. 침전물을 물로 충분히 세척한 후 120°C(전기 건조기)에서 12시간 건조시킨다. 그리고 전기로로 옮기고 전기로의 온도를 150°C로 한 다음 150°C부터 50°C/30분의 속도로 승온시킨다. 350°C에 도달되면 이 온도에서 3시간 동안 소성한다. 소성된 촉매는 반응시키기 전에 반응기에다 넣고 250°C에서 4% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>를 65 ml/min의 유속으로 16시간 동안 흘려줌으로써 환원시킨다. 소성된 촉매와 환원된 촉매의 촉매특성분석을 위하여 사용된 X선 회절분석기(XRD)는 Rigaku Geiger Flex D/Max series, 주사전자현미경(SEM)은 Joel JSM-840A, 그리고 XPS 측정은 ESCALAB MKII(VG SCIENTIFIC)를 사용하였다.

**실험장치 및 방법.** 제조된 7개의 Cu/ZnO 계의 촉매에 의한 반응실험은 Fig. 1에서와 같이 통상적인 연속적 흐름 고정층반응기(continuous flow-fixed bed reactor)를 이용하여 실시하였다.

제작된 반응기(내경 1.2 cm, 길이 30 cm, 재질 stainless steel-316)는 반응기에 맞는 전기로로 가열하였고 열전대를 설치하여 반응장치의 온도를 조정토록 하였다.

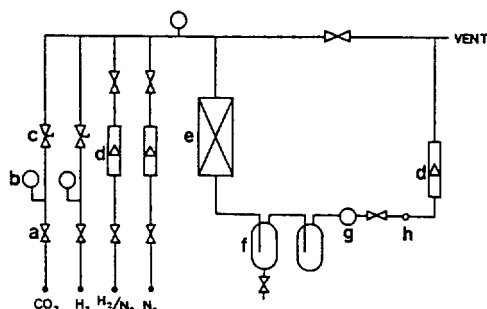


Fig. 1. Schematic diagram of reaction unit. a; needle valve. b; pressure gauge. c; metering valve. d; flow meter. e; reactor. f; trap g; back pressure regulator. h; gas sampling port.

반응기의 상, 하단은 적당하게 분쇄된 석영유리로 채웠다. 촉매의 크기는 14~18 mesh(0.84~1.41 mm)로서 석영유리와와의 회석율은 1:4이었다. 반응기 내의 압력은 역압조절기(back pressure regulator, tescom, 25-1725)로 조정하였다.

반응물과 생성물의 정량은 미리 만든 보정곡선을 이용하여 두 개의 기체크로마토그래프로 실시하였다(유기물: Porapak Q, 80/100, 1/8"×6' ss; Col. Temp.=150°C, Inj. & Det. Temp.=250°C, N<sub>2</sub>=10ml/min, Detector=HFID/무기물: Col. I for CO, Carbosieve-S, 80/100, 1/8"×6' ss+ Col. II for CO<sub>2</sub>, Porapak-Q, 80/100, 1/8"×6' ss; Col. Temp.=50°C, Inj. & Det. Temp.=150°C, He=34 ml/min, Detector=TCD Current 110 mA), 그리고 반응물과 생성물의 정량적 표기는 반응물의 CO<sub>2</sub>의 경우 충전환율(%)로 하고 메탄올과 CO의 경우 수율(%), 수율=충전환율×선택도)로 하였다.

전환율 등을 별도로 표기하면 다음과 같다:

- Conversion (mole %)  

$$= \frac{\text{moles of CO}_2 \text{ consumed}}{\text{moles of CO}_2 \text{ in feed}} \times 100$$
- Yield (mole %)  

$$= \frac{\text{moles of products, } i}{\text{moles of CO}_2 \text{ in feed}} \times 100$$
- Selectivity (mole %)  

$$= \frac{\text{moles of products, } i}{\text{moles of CO}_2 \text{ consumed}} \times 100$$

(i = Methanol or CO)

그리고 각 촉매의 염기도는 반응기(내경 0.4 cm, 길이 7 cm, 재질 stainless steel-316)에 1g의 촉매를 충전하고 이소프로판올을 주입하여 분해시킴으로서 즉, 펄스(pulse)형태로 반응시켜 측정하였다.

한편, X선 회절분석기를 이용하면 촉매의 미소 결정크기와 무정형 구리의 분포를 측정할 수 있다. 촉매의 미소결정크기는 Sherrer 방정식<sup>10</sup>으로 계산하였다. Cu와 ZnO의 대표적인 피이크는 Cu: 2θ=43.3, (111)와 ZnO: 2θ=36.2, (101)이다. X선 회절기 자체의 선폭치(value of the line width)는 수정(quartz) 결정으로 보정하였다. 결정상태의 표준물질은 침전법으로 제조한 7종의 촉매에서와 같은 함량으로 CuO와 ZnO를 기계적으로 혼합한 것(mechanically mixed standard)을 사용하였다. 그리고 무정형 Cu의 분포는 이 표준물질의 Cu(111)면과 ZnO(101)면의 적분된 피이크 세기와 침전법으로 얻은 촉매의 적분된 피이크의 세기를 측정, 서로 비교하여 측정하였다.

#### 결과 및 고찰

**촉매의 특성분석.** 각 촉매들의 표면적 및 XPS 측정결과는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

표면적의 변화를 CuO 함량의 변화와 비교해 보면 급격한 변화가 있음을 알 수 있다. 즉, CuO가 50% 이하인 경우와 비교하여 그 이상의 CuO 함량의 촉매에서는 표면적이 평균 약 10배(Table 1) 정도 감소하였다. XPS 측정결과에서 보면 환원된 상태의 Cu(2P<sup>3/2</sup>)의 결합에너지는 소성된 촉매의 Cu(2P<sup>3/2</sup>) 결합에너지와 비교하여 낮아졌다. 이는 소성된 촉매의 Cu<sup>2+</sup> 산화가가 좀더 낮은 산화상태로 환원되었음을 뜻한다고 생각되었다. 그러나 XPS 측정결과에서 결합에너지 차이에 의한 Cu의 원자가상태는 구별할 수 없었다. 각 촉매들의 Cu/Cu+Zn(atomic ratio)의 값을 비교해 볼 때 CuO가 50% 이상인 경우 소성 및 환원 후의 표면 Cu(2P<sup>3/2</sup>)의 농도는 현저히 감소되며, 또 이 소성된 촉매를 다시 환원하면 촉매표면상의 Cu(2P<sup>3/2</sup>)의 농도가 다시 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 각각의 환원된 촉매들의 Cu(2P<sup>3/2</sup>) 준위에 대한 XP 스펙트럼이다. 각 촉매들의 Cu(2P<sup>3/2</sup>)

Table 1. Surface area(BET), and surface concentration of Cu-ZnO catalyst

CuO/ZnO <sup>a</sup> surface area <sup>b</sup> m <sup>2</sup> /g of catalyst	BET binding energy of Cu(2P <sup>3</sup> ) level, eV <sup>c</sup>		Surface concentration <sup>e</sup>							change in surface Cu content <sup>d</sup> , reduced/calced	Cu/Cu + Zn		
	after calcined	after reduced	calcined catalyst			reduced catalyst					cal'ed value calced	der'ed value after calced	
			Zn2P <sup>3</sup>	Cu2P <sup>3</sup>	O <sub>1s</sub>	Zn2P <sup>3</sup>	Cu2P <sup>3</sup>	O <sub>1s</sub>	calced			after calced	after reduced
0/100	24.7	—	—	54.6	—	45.4	52.7	—	47.2	—	0.00	0.00	0.00
15/85	26.2	934.15	933.80	46.4	6.5	47.1	41.7	7.9	50.3	1.22	0.15	0.12	0.15
30/70	13.1	933.95	932.30	42.3	8.6	49.1	45.6	8.8	45.6	1.02	0.30	0.16	0.16
50/50	25.3	934.90	933.30	33.6	12.3	54.2	30.8	12.7	56.5	1.03	0.50	0.26	0.30
70/30	1.7	933.90	933.70	33.7	14.0	52.4	24.5	15.8	59.7	1.12	0.70	0.29	0.39
85/15	2.8	933.40	933.70	15.0	28.7	57.3	16.6	19.5	64.9	0.68	0.85	0.65	0.54
100/0	4.9	933.45	933.40	—	39.6	60.4	—	49.8	50.2	1.26	1.00	1.00	1.00

<sup>a</sup>Catalyst composition (wt%/wt%). <sup>b</sup>Data of the reduced catalyst. <sup>c</sup>Binding energy is referenced to the Zn(2P<sup>3</sup>) level (1021.7ev). <sup>d</sup>Ratio of the surface concentration of Cu in reduced catalyst to that in calcined catalyst. <sup>e</sup>Atomic percent.

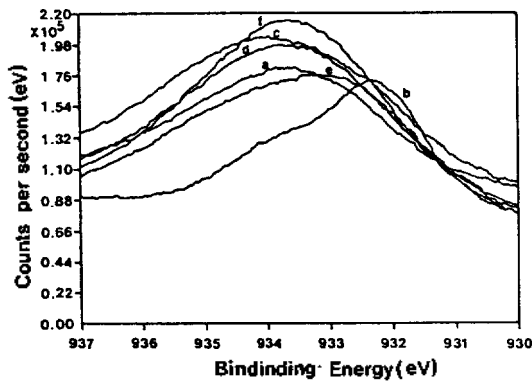


Fig. 2. XP spectra of Cu(2P<sup>3</sup>) level for the reduced Cu-ZnO catalysts: a; 15/85. b; 30/70. c; 50/50. d; 70/30. e; 85/15. f; 100/0. Catalyst composition is expressed by CuO/ZnO wt% ratio.

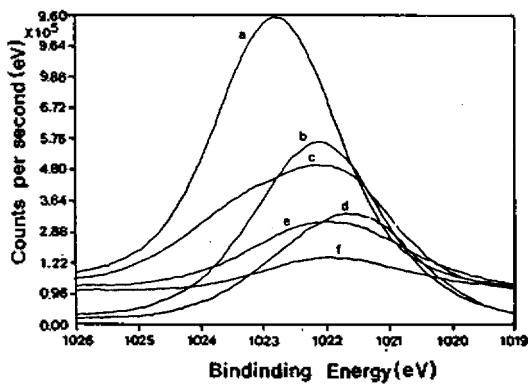


Fig. 3. XP spectra of Zn(2P<sup>3</sup>) level for the reduced Cu-ZnO catalysts: a; 0/100. b; 15/85. c; 30/70. d; 50/50. e; 70/30. f; 85/15. Catalyst composition is expressed by CuO/ZnO wt% ratio.

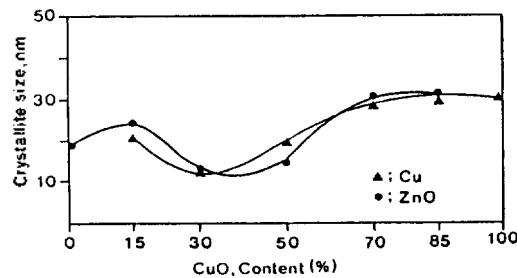


Fig. 4. The average crystallite sizes of copper, and zinc oxide determined from X-ray line broadening.

에 대한 결합에너지의 수치상의 값은 거의 같았으며, 30 : 70(CuO:ZnO)와 85 : 15(CuO:ZnO)의 경우에는 Cu<sup>+</sup>의 산화상태와 유사한 결합에너지 값을 나타내었다. 특히 30 : 70(CuO:ZnO)의 경우, 표면상에서의 Cu 산화상태는 대부분 Cu<sup>+</sup>의 상태로 존재한다고 판단되었다.

Fig. 3은 환원된 촉매표면의 Zn(2P<sup>3</sup>)에 관한 XP 스펙트라를 나타낸 것이다. 일반적으로 촉매 중의 CuO 함량이 증가하면 Zn(2P<sup>3</sup>)의 결합에너지 값은 점차 감소되었다. 즉, 촉매 중의 Zn은 모두 ZnO의 상태로 존재함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Cu와 ZnO의 평균 미소결정크기(average crystallite size)를 CuO 함량에 따라 도시한 것이다. 각 성분의 미소결정크기는 X-선 선폭증가(X-ray line broadening)를 측정하여 결정하였다. Cu의 미소결정크기는 30% CuO 함량에서 가장 작은 것으로 나타났으며, 50% CuO 함량 이상이 되면 그 크기는 2배 이상으로 급격하게

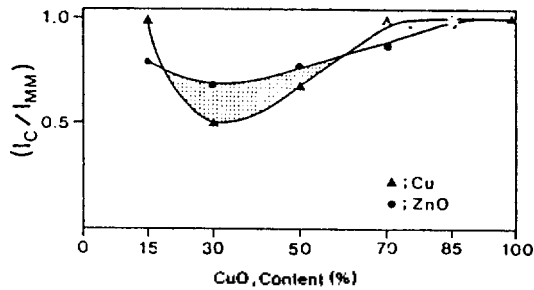
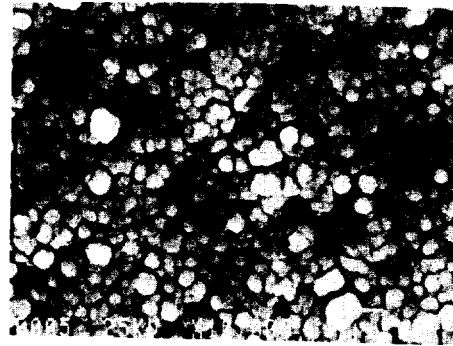


Fig. 5. The distribution of amorphous copper ( $\text{Cu}^+$ ) and ZnO components in the reduced coprecipitated catalysts ( $I_c$ : the integrated intensity in the coprecipitated catalyst,  $I_{MM}$ : the integrated intensity of the reduced mechanically mixed catalysts).

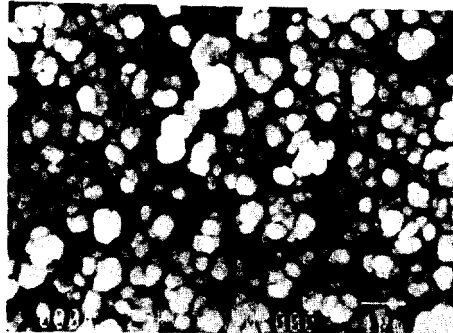
증가되었다. 또한, ZnO의 미소결정크기도 50% CuO 함량 이상에서 마찬가지로 증가되었다. 즉, 30% CuO 함량에서 각 성분의 미소결정크기가 가장 작게 나타났다는 것은 이 함량에서 Cu와 ZnO 간에 가장 좋은 분산상태가 형성되는 것으로 해석되었다.

Fig. 5는 CuO 함량에 따른 무정형 Cu의 분포에 관한 것이다. 측정된  $I_c$ 와  $I_{MM}$ 으로부터 ( $I_c/I_{MM}$ ) Cu(111)과 ( $I_c/I_{MM}$ ) ZnO(101)의 값을 각각 비교하면 무정형 Cu의 분포를 예측할 수 있다. 여기서 무정형 Cu는 ZnO 상(phase)에 용해되어 있는 상태를 의미하며, 도표에서는 그늘진 부분이 이에 해당된다. Metha<sup>11</sup> 등도 STEM(scanning transmission electron microscope)을 이용하여 무정형 Cu의 존재를 확인한 바 있다. 본 연구에서의 무정형 Cu에 대한 측정결과(Hermann<sup>2</sup> 등의 방법과 유사)를 보면 무정형 Cu는 30% CuO와 50% CuO 함량 사이의 범위에 가장 많이 분포되어 있고 그 이상의 함량에서는 거의 분포되어 있지 않음을 알 수 있다. 즉, Cu가 무정형상태를 형성함에 있어 이 범위가 가장 적합한 것임을 뜻하는 것이다. 이러한 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 CuO의 함량이 30%에서 그 이상으로 증가함에 따라 미소결정(crystallite size)의 크기가 급격히 증가하는 결과와 잘 일치되고 있다.

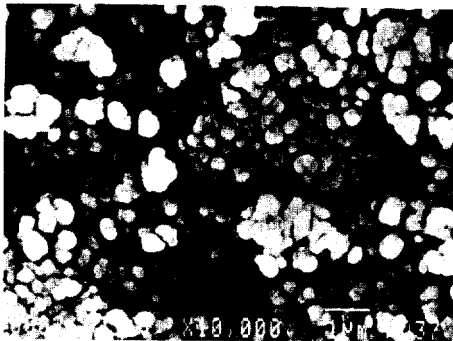
Fig. 6은 환원된 촉매들의 주사전자현미경사진(SEM)에 관한 것이다. 촉매입자의 크기는 CuO의 농도가 50%일 때까지는 거의 변화하지 않았으나 그 이상이 되면 입자의 크기가 급격히 증가되었



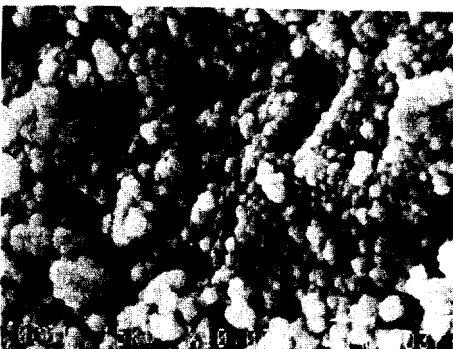
a) 0/100 CuO/ZnO



b) 15/85 CuO/ZnO



c) 30/70 CuO/ZnO



d) 50/50 CuO/ZnO

Fig. 6. Scanning electron microscopes.

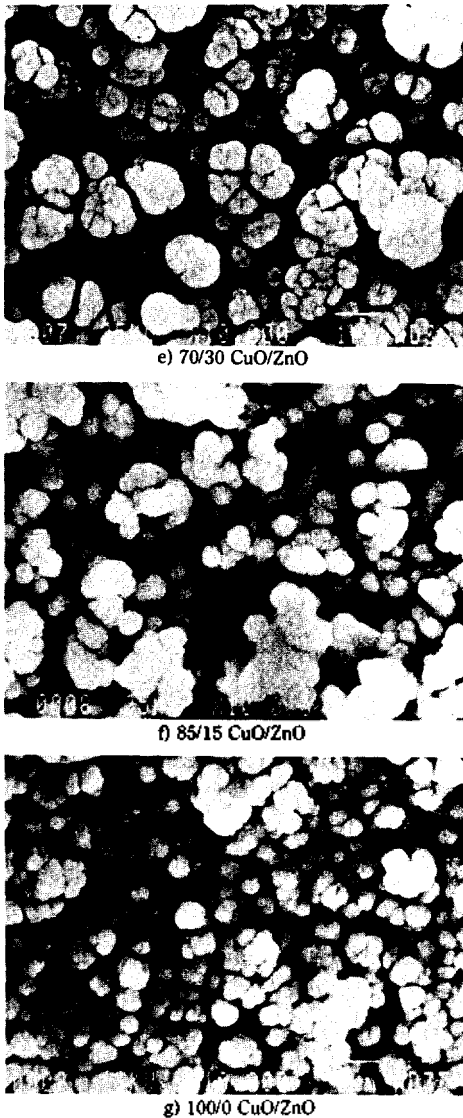


Fig. 6. Continued.

다. 이는 50% (CuO) 이상에서 감소된 표면적의 측정결과와 잘 일치한다. 이 결과는 분산상태가 좋은 혼합상태를 형성하는데 필요한 Cu와 ZnO의 최적비율이 0~50% CuO의 범위라는 것을 의미하며, 그 이상의 영역에서는 무정형 Cu가 존재할 수 없으며, Cu의 미소결정크기가 증가되므로 촉매의 입자크기가 증대하는 것으로 유추되었다.

Fig. 7과 8은 각각의 소성된 촉매와 환원된 촉매의 X선 회절분석 결과에 관한 것이다. X-선 회절분석 결과에서 소성된 촉매의 주성분은 CuO와

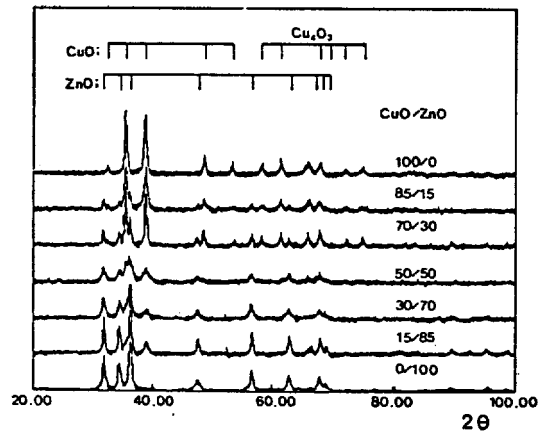


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the calcined catalysts.

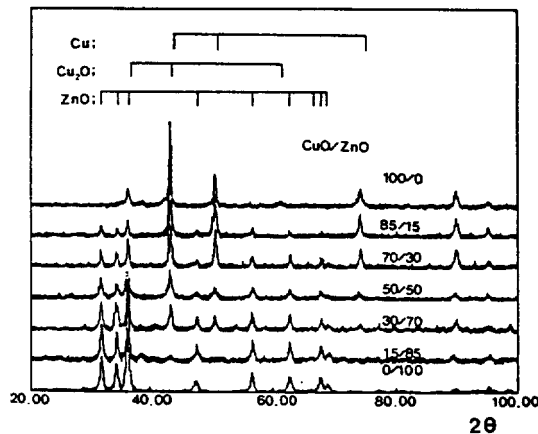


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the reduced catalysts.

ZnO 라는 것을 알 수 있었다. 그리고 환원된 CuO 100% 촉매의 경우, Cu<sup>0</sup>가 주성분이며, 동시에 Cu<sup>+</sup>의 존재도 확인할 수 있었다. 그리고 ZnO 100% 촉매는 환원된 후에도 순수한 ZnO의 상태로 남아 있음을 알 수 있었다. 또한 환원된 촉매와 소성된 촉매 모두 CuO 함량이 증가됨에 따라 당연히도 Cu에 해당하는 피크(peak)들의 세기(intensity)가 점차 증대되었다. 한편, Okamoto<sup>12</sup>는 일산화탄소로부터 메탄올을 합성하는 반응의 경우에서, 반응촉매의 주활성성분은 Cu<sup>+</sup>이며 표면에서 효율적인 혼합상태를 형성할 수 있는 촉매가 촉매활성도가 양호하다고 보고한 바 있다.

본 연구에서 촉매의 활성분으로 예측되는 Cu<sup>+</sup>

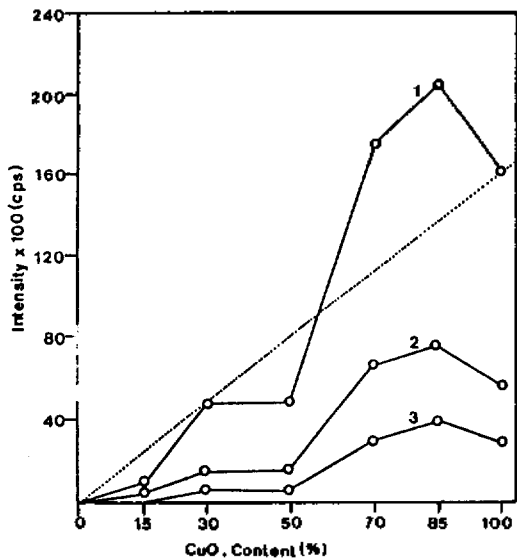


Fig. 9. (a) The intensity profile of the reduced Cu phase determined by XRD. [ $2\theta = 43.4(1), 50.5(2), 74.4(3)$ ].

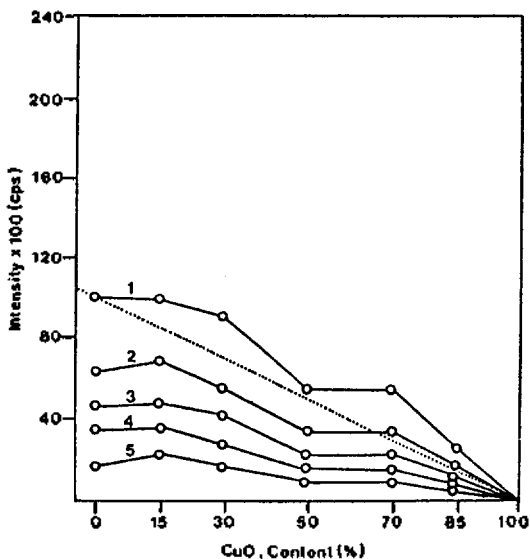


Fig. 9. (b) The intensity profile of the reduced Zn phase determined by XRD. [ $2\theta = 36.3(1), 31.8(2), 34.4(3), 56.6(4), 62.9(5)$ ].

및  $\text{Cu}^+$ 의 존재를 XRD로서 확인할 수 있었으며 환원된 상태의 Cu는 대부분  $\text{Cu}^+$ 로 존재함도 동시에 확인할 수가 있었다. 또한 앞에서 확인된 무정형 Cu는 ZnO 상에 용해되어 있으므로 대부분  $\text{Cu}^+$ 으로 존재하고 있으며 ZnO와 안정적인 혼합

상태를 이루고 있는 것으로 생각되었다.

현재까지의 연구결과들을 종합해볼 때  $\text{Cu}^+$ 와 ZnO와의 상호영향에 관한 연구는 없고, 다만  $\text{Cu}^+$ 에 대하여 그 존재를 확인한 경우<sup>13</sup>가 있었을 뿐이다. 환원된 촉매에서 CuO 함량이 증가하면  $\text{Cu}^+$ 의 피크 역시 높아졌다. 또한 환원된 ZnO와 소성된 ZnO는 각각의 X-선 회절분석결과를 비교해본 결과 형태가 서로 같았다. 이는 환원온도 250°C에서는 ZnO가 환원되지 않고 400°C 이상의 온도에서만 환원되기 때문인 것으로 생각되었다.

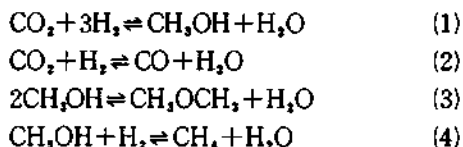
Fig. 9는 환원된 각 촉매들의 X-선 회절분석 결과에서 얻은 ZnO 각각의 피크의 세기를 CuO 함량에 대하여 도시한 것이다.

일반적으로 피크 세기는 그 성분의 조성비와 결정성에 비례하게 되는데, 환원 후의 촉매에서 Cu의 경우 CuO 함량이 15, 70, 85%로 변화할 때 상대적으로 그 결정성이 높았고 30, 50%에서는 낮았다. 그러나 전체적으로 보아 CuO의 함량 증가에 따라 그 결정성이 증가하는 것으로 판단되었다. 즉, ZnO의 결정성은 순수한 ZnO만의 경우에서보다 CuO가 첨가될 때에 대체적으로 증가하였고, Cu는 CuO의 함량이 50% 이하인 경우에서 그 결정성은 상대적으로 감소하였으나, 50% 이상의 함량에서는 급격히 증가하였다. 따라서 CuO 함량이 50% 이하이면 촉매의 결정상태가 보다 더 미세한 입자로 분포되어 있음을 뜻하는 것으로 생각되었다. 한편, 30% 이하의 함량에서는  $\text{Cu}^+$  피크를 확인할 수 없었다. 이는 ZnO의 피크에 이  $\text{Cu}^+$  피크가 가려지기 때문에 일어나는 것으로 생각되었다.

이상의 결과들을 종합해 보면 XP 스펙트라에서 환원 후의 Zn는 모두 ZnO로 확인되었고, 촉매 중의 CuO 함량이 증가할수록 Zn( $2\text{P}_{3/2}$ )의 결합에너지가 점차로 감소됨을 알았다. 그리고 촉매무게비와 소성 및 환원 후의 표면상의 Cu 농도를 비교해 보면 50%(CuO)이상에서는 Cu의 농도가 현저히 감소되었다. 이는 촉매의 Cu 분산상태와 표면구조가 30%(CuO) 이하의 함량에서 보다 더 안정화되기 때문이라고 판단되었다. 그리고 반응 촉매의 표면적은 CuO의 함량이 50%와 70% 사이에서 급격하게 감소하고, 주사전자현미경 사진

에서도 입자크기가 이 영역에서 갑자기 증가됨을 관찰하였다. 또한, X-선 회절분석 결과에서도 마찬가지로 그 결정성이 갑자기 증가됨을 관찰하였다. 또한 X-선 회절분석 결과에서도 마찬가지로 그 결정성이 갑자기 증가하였다. 그리고 무정형 Cu는 30~50% CuO의 함량에서 가장 많이 존재하고 있으며 그 이상의 함량에서는 무정형 Cu가 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. Cu의 미소결정 크기 역시 이 범위에서 감소하다가 급격히 증가되었다. 즉 CuO 함량이 50%보다 적으면 Cu의 분산상태가 양호한 혼합상태가 되는데 적합하고, CuO:ZnO=70:30 이상의 비율로 되면 두 성분간의 분산상태가 나빠지고, 따라서 입자크기가 급격히 증대되는 것으로 판단되었다.

**반응결과.** 이산화탄소의 수소화시의 반응은 다음과 같이 진행될 수 있다.



반응에 사용된 촉매는 CuO의 함량을 변화시켜 만든 Cu/ZnO 촉매로서, 이 때의 반응조건은 다음과 같다: 공간속도, 반응압력, 수소와 이산화탄소의 당량비 및 반응온도 변화범위는 각각 5,000 hr<sup>-1</sup>, 20 atm, 3:1 및 200~280 °C이다. 촉매조성비에 따르는 메탄올의 생성결과는 Fig. 8에 나타난 바와 같다. 반응촉매 중에서 메탄올의 수율이 가장 큰 것은 30:70(CuO:ZnO)이었다. 촉매의 함량변화에 따른 메탄올의 수율의 변화곡선은 CuO의 함량이 30%인 경우에서 최고점을 이루는 산봉우리 모양을 나타내었다. 특히 CuO의 함량이 70% 이상이 되면 메탄올의 생성이 급격히 감소되었다. 즉, XRD에 의한 분석결과에서 확인된 바와 같이 Cu의 결정성은 CuO의 함량이 50과 70%의 사이(Fig. 9(a))에서 급격한 변환이 일어났고, 이 영역에서 입자크기도 증가함을 주사전자현미경사진(SEM)의 분석결과에서도 발견할 수 있었으며 또한 BET에 의한 촉매의 표면적 측정 결과에서도 같은 영역에서 표면적이 감소되었음을 인지할 수 있었는데 이는 촉매의 CuO 함량이

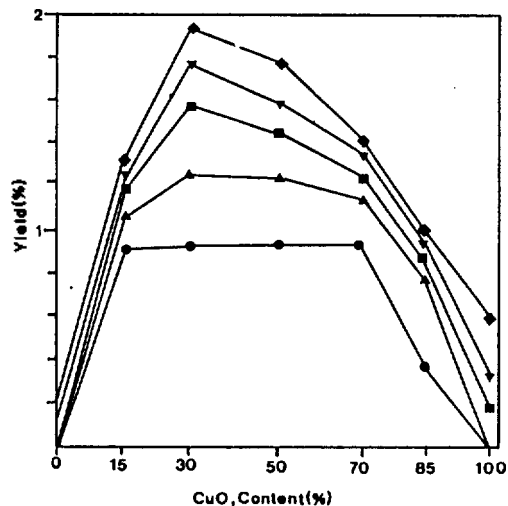


Fig. 10. Percent yield of methanol with CuO content.

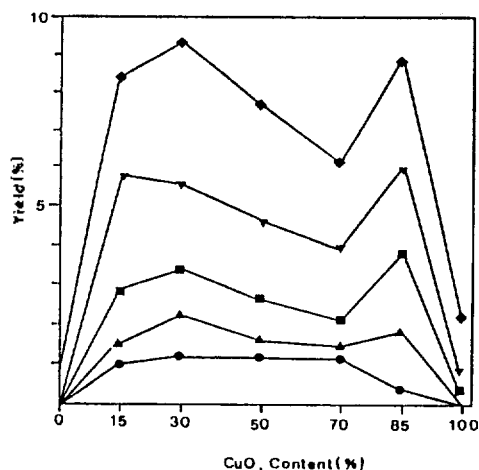
70% 이상이 되면 Cu와 ZnO 상호간에 분산이 나빠져서 분산상태가 양호한 혼합상태를 얻을 수 없기 때문이라고 생각되었다. 즉, Cu/ZnO와 같은 촉매에서 메탄올 생성에 적합한 CuO 함량은 분산도가 비교적 양호한 30%(CuO) 이하이라고 판단되었다.

CuO 만으로는 낮은 온도에서 메탄올을 생성하지 않았으나 반응온도가 증가되면 미량의 메탄올이 생성됨을 발견하였다(Fig. 10). 또한, 마찬가지로 ZnO만의 경우도 낮은 온도에서는 메탄올이 생성되지 않았으나 반응온도가 증가되면 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 이는 Cu/ZnO 촉매가 두 개의 성분이 공존하는 혼합물형태를 이룰 때에 메탄올 전환반응에 대한 활성이 나타남을 의미한다고 생각되었다.

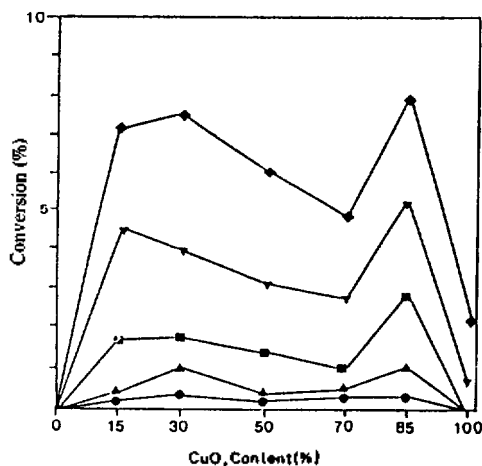
Fig. 11은 반응시 생성되는 일산화탄소의 수율을 CuO 함량과 온도와 관련하여 도시한 것이다. 일산화탄소의 수율이 가장 높은 CuO 함량은 30%와 85%이었다. 이는 앞에서 논의한 메탄올의 경우에서와 같이 촉매의 결정성 등과 관계되는 것으로 유추되었다. 일반적으로 일산화탄소의 수율은 반응온도 상승에 따라 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 12는 이산화탄소의 총전환율을 촉매 중의 CuO 함량과 관련하여 도시한 것이다. 일산화탄소





Reaction temperature(°C) ●:200, ▲:220, ■:240, ▼:260, ◆:280  
Fig. 11. Percent yield of carbon monoxide with CuO content.



Reaction temperature(°C) ●:200, ▲:220, ■:240, ▼:260, ◆:280  
Fig. 12. Total percent conversion of carbon dioxide with CuO content.

의 수율이 메탄올의 것보다 크기 때문에 이산화탄소의 총전환율은 마찬가지로 CuO 함량이 30%와 85%인 경우에서 가장 높게 나타났다.

본 실험에서 얻은 반응생성물은 메탄올과 일산화탄소 뿐이며, 반응조건에 따라 극미량의 메탄이 분석, 검출되었으나 그 양이 정량할 수 없을 만큼 작아 무시할 수밖에 없었다. 따라서 유기생성물 중에서의 메탄올에 대한 선택도는 100%이라고 판단되었다.

이러한 결과는 본 연구에 사용된 촉매가 염기성

Table 2. Results of the isopropanol decomposition reaction

CuO/ZnO <sup>a</sup>	Conversion of isopropanol <sup>b</sup> , %		Ratio of acetone to propylene
	to propylene	to acetone	
0/100	0.46	6.14	13.2
15/85	2.69	95.8	35.6
30/70	4.70	95.3	20.5
50/50	7.29	90.5	19.5
70/30	0.92	88.7	96.4
85/15	2.10	76.3	36.3
100/0	2.73	96.7	35.3

<sup>a</sup>catalyst composition estimated by wt%. <sup>b</sup>composite date of the effluent which is passed after catalyst layer(reactor temperature 250 °C, catalyst amount vol. 1 ml).

이 매우 강하기 때문인 것으로 생각된다. Table 2는 이소프로판올의 분해 실험결과인데, 아세톤 생성물과 프로필렌의 생성율을 서로 비교하여 촉매의 염기성을 간접적으로 추정할 수 있었다. 즉, 아세톤 생성물과 프로필렌 생성물의 비가 컸음으로 사용된 촉매는 염기성이 매우 강한 것으로 생각되었다.

한편, Inoue<sup>14</sup>는 이산화탄소의 메탄올 생성반응에서 메탄올에 대한 선택도를 높이기 위해서는 촉매가 염기성(basic)이어야 하며, 이러한 촉매의 성질은 메탄올 이외의 다른 생성물 억제하게 한다고 보고하였다.

일반적으로 일산화탄소의 수첨반응에서는 메탄올, 에탄올 및 그 이상의 보다 큰 분자량의 알코올 등 유기화합물들이 생성된다. 그러나 이 CO<sub>2</sub>에 의한 결과에서는 유기물로서 메탄올만이 생성되었다는 것은 매우 주목할 만한 일로 생각되었다.

## 결 론

1. 본 연구에서 반응촉매로 시험된 촉매 중에서 CuO 함량이 30%인 촉매가 가장 높은 전환율을 나타내었다. 유기물질로서 메탄올만이 생성되었으며, 또다른 생성물로서 일산화탄소가 생성되었다.

2. 촉매에 대한 표면적(BET) 및 주사전자현미경 측정(SEM)결과에 의하면 CuO 함량 증가에 따라 촉매의 결정성과 입자의 크기가 증가하고 표면적이 감소하는 경향을 나타내었으며, 다만 CuO

의 함량이 50과 70% 사이에서 급격한 변환이 일어났다. 그리고 XRD 및 XPS 측정결과 환원된 촉매는 대부분  $\text{Cu}^0$ 와  $\text{ZnO}$ 로 구성되어 있으며  $\text{Cu}^+$ 를 확인할 수가 있었다. 특히, XPS 측정결과,  $\text{CO}_2$ 의 전환율이 높았던 30:70( $\text{CuO}:\text{ZnO}$ )와 85:15( $\text{CuO}:\text{ZnO}$ )의 조성을 가진 촉매 중의  $\text{Cu}$  ( $2\text{P}_{3/2}$ )의 결합에너지는  $\text{Cu}^0$ 의 값에 가까운 쪽으로 낮아졌다. 촉매들의 표면에서의  $\text{Cu}$  농도는  $\text{CuO}$ 의 함량이 50% 이상인 경우에서 급격히 감소하였다. 그리고 무정형  $\text{Cu}$ 의 분포는 30:70과 50:50( $\text{CuO}:\text{ZnO}$ ) 사이의 조성에서 최대가 되었다.  $\text{Cu}$  및  $\text{ZnO}$ 의 미소결정크기는  $\text{CuO}$  함량 30%에서 최소가 되었으며, 50% 이상의  $\text{CuO}$  함량에서는 그 크기가 2배 이상으로 급격하게 증가하였다.

3.  $\text{Cu}$ 나  $\text{ZnO}$  단일 물질로 된 반응촉매는 그 촉매활성을 나타내지 않았고, 두 성분이 혼합되었을 때에만 그 촉매활성이 나타났으며 이 촉매는 상대적으로 그 염기성이 강한 촉매로 추측되었다.

본 연구는 과학기술처 연구비에 의하여 이루어진 것이다. 연구비를 준 과학기술처에 깊은 감사의 말씀을 드린다.

### 인 용 문 헌

1. G. C. Chinchin, *Appl. Catal.*, **36**, 1 (1988).
2. J. B. Bulko, R. G. Hermann, K. Klier, and G. W. Simmons, *J. Phy. Chem.*, **83**, 3118 (1979).
3. K. Klier, *Adv. Catal.*, **31**, 243 (1982).
4. K. Klier, and R. G. Hermann, *J. Catal.*, **74**, 343 (1982).
5. G. R. Apai, J. R. Monnier, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **4**, 212 (1984).
6. (a) E. Ramarson, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **12**, 645 (1982); (b) Tokio Iizuka, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **12**, 638 (1983).
7. F. S. Karn, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **4**, 265 (1965).
8. G. C. Chinchin, K. C. Waugh and D. A. Whan, *Appl. Catal.*, **25**, 101 (1986).
9. B. Denise, R. P. A. Sneed, *CHEMTECH*, **12**, 108 (1982).
10. J. R. Anderson, "Structure of Metallic Catalysts", p.365, Academic Press, London, England, (1975).
11. S. Metha, G. A. Simmons, K. Klier, and R. G. Hermann, *J. Catal.*, **74**, 339 (1979).
12. Y. Okamoto, *J. Phy. Chem.*, **87**, 3747 (1983).
13. H. H. Kung, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22**(2), 235 (1980).
14. Takashi Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2663 (1987).