

석탄 및 폐기물로부터 생산된 합성가스로부터 Dimethyl ether의 직접합성을 위한 상용촉매 스크린테스트

김 은진¹⁾, 한 기보¹⁾, 박 노국¹⁾, 류 시옥¹⁾, 이 태진¹⁾

Screening test of commercial catalysts for direct synthesis of Dimethyl ether from syngas produced using coal and waste

Eunjin Kim, Gibo Han, No-Kuk Park, Jongdae Lee, Siok Ryu, Taejin Lee

Key words : Gasification(가스화), Dimethyl ether(DME), Hybrid catalyst(혼성촉매), Syn gas(합성가스), Coal(석탄), Waste(폐기물)

Abstract : 2020년까지 전 세계 수송에너지의 수요가 현재의 2배까지 증가할 것으로 예상되면서 석유 자원의 안정적 공급이 어려워지기 이전에 이를 대체할 수 있는 에너지원 개발이 시급하다. 이러한 노력의 일환으로 최근 들어 대두되고 있는 가스화용융 기술은 석탄, 폐기물 등으로부터 합성가스를 생산하는 고정정, 고효율 기술이다. 여기에서 생산되는 합성가스는 천연가스를 대체하여 전기 및 화학원료를 생산하기 위한 원료로 이용가능하다. 폐기물로부터 가스화용융기술을 통하여 생산되는 합성가스로부터 DME(dimethyl ether)를 생산할 수 있다. 가스화용융기술로부터 생산되는 합성가스는 자체의 일산화탄소와 수소의 조성비가 DME를 합성하는데 적당하다고 알려져 있다. DME는 에너지원의 다원화와 대기오염 물질의 저감, 지구온난화 대응 등과 아울러, 제 4세대 수송 연료로 부각되고 있다. DME를 합성하는 방법은 합성가스로부터 메탄올의 합성 단계를 거친 후 DME를 합성하는 간접법과 단일단계의 반응에서 합성가스로부터 직접적으로 DME를 합성하는 직접법이 있다. 현재는 화학 평형적 측면, 경제적 측면에서 이점을 가지고 있는 직접법에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. DME 직접합성법에서는 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수촉매의 물리적 혼합에 의한 혼성촉매가 주로 이용되고 있는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 일산화탄소와 수소로 이루어진 합성가스로부터 직접 DME를 생산할 수 있는 직접 합성 공정에 적용 가능한 고효율 촉매 기술을 개발하기 위해 상용촉매의 스크린 테스트를 수행하였다. 상용촉매로는 sud-chemi사에서 메탄올 합성 촉매와 탈수촉매를 각각 구입하였으며, 이들 촉매를 원하는 조성비로 물리적으로 혼합한 다음 반응온도 (250-290 °C), 압력 (30-50 atm), H₂/CO 몰비 (0.5-2.0) 등의 다양한 반응조건 하에서 스크린 테스트를 수행하였다.

subscrip

DME : dimethyl ether

STD process : syngas to dimethyl ether process

1. 서 론

전 세계 수송에너지의 수요가 2020년까지 현재의 약 2배 수준으로 증가할 것으로 예상됨에 따라 석유의 가채년수가 30 - 50년 정도로 예측되며 자원의 60%가 중동지역에 편재되어 있어 대부분의 에너지를

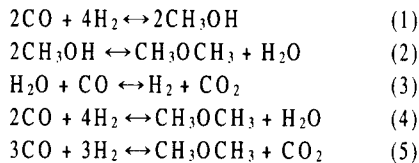
석유에 의존하고 있는 나라는 대체 에너지의 개발이 시급하다. 이와 같은 노력의 일환으로 고정정, 고효율 기술로 알려져 있는 가스화용융기술에 의해 석탄이나 폐기물로부터 생산되는 합성가스는 수소와 일산화탄소의 조성비가 DME를 합성하는데 유리하다고 알려져 있다. 이를 통하여 DME를 합성하는 경우, 매우 높은 효율을 얻을 수 있는 대체 에너지가 될 것으로 기대된다.

1) 영남대학교 디스플레이화학공부

E-mail : tjlee@yu.ac.kr

Tel : (053)810-2519 Fax : (054)810-4631

DME는 일반적으로 dimethyl sulfate, methyl acetate 등의 주요 화학물질을 만들기 위한 중간체 또는 CFC를 대신한 스프레이 분사제로서 사용된다. 또한 DME를 디젤엔진연료로 사용할 경우 기존의 연료에 비해 엔진 소음이 작으며 NOx, SOx 등의 배출 오염물이 적어 청정 대체연료로 각광받을 것으로 기대된다. 기존의 DME 합성방법으로 합성가스로부터 메탄올을 합성(반응식(1))한 후, 고체산 촉매 상에서의 메탄올 탈수반응(반응식(2))의 두 단계 반응으로 DME를 생산하는 간접법(반응식(4))이 상용화되어 있다. 그러나 간접법은 복잡한 공정과 과도한 에너지 소모 등의 문제점으로 인해 경제성이 떨어지므로 최근에는 합성가스로부터 직접적으로 DME를 합성하는 단일반응단계의 직접법(반응식(5))에 관한 연구로 초점이 모아지고 있다. 직접법은 합성가스로부터 촉매 상에서 합성된 메탄올을 빠르게 DME와 물로 전환 시킴으로써 메탄올 합성의 제한을 극복하여 간접법보다 더 높은 합성가스 전환율과 DME 수율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 화학평형 상에서도 유리한 이점을 지니고 있다. 합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 반응경로는 총괄 반응식(4)로 나타낼 수 있다. 이 반응식은 메탄올 합성 반응(1)과 메탄올 탈수 반응(반응식(2)) 그리고 수성가스전환 반응(반응식(3))으로 이루어진다. 다음과 같은 반응식들로 DME 합성공정에서 이루어지는 반응을 나타낼 수 있다.



일반적으로 DME 직접 합성 공정(STD process)에서 사용되는 촉매는 CuO, ZnO, Al₂O₃로 구성된 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매(γ -Al₂O₃)를 물리적으로 혼합하여 제조된 혼성촉매이다. 본 연구에서는 폐기물로부터 가스화용융기술을 통하여 나오는 가스 중, CO와 H₂만으로 이루어진 합성가스를 원료로 하여 직접적인 DME 합성을 위해 현재 시중에 보급되고 있는 상용촉매를 선정하여 스크린 테스트를 수행하였다.

2. 실험

2.1 촉매 및 실험장치

본 연구에서 이용된 촉매는 현재 시중에 시판되고 있는 상업용 Cu-Zn-Al 계열의 메탄올 합성 촉매와 γ -Al₂O₃ 계열의 메탄올 탈수 촉매이다. Table 1에 선정된 각 촉매에 해당하는 상품명, 성분, 조성 등을 나타내었다. 반응기는 고압의 조건에서 이용 가능한 스테인리스 스틸 재질의 고정층 반응기를 이용하였다. DME 합성에 이용된 반응가스는 원하는 물비에 따라 희석한 고순도 H₂와 CO의 혼합가스이다. 가

스 유량은 고압용 MFC (mass flow controller)를 사용하여 조절하였고, 고압에서의 반응조건을 용이하게 조절하기 위해 0-4000 psig 범위까지 조절이 가능한 back pressure regulator를 반응기 후단부에 설치하였다. 반응온도는 촉매 중심층에 해당하는 부분에 열전도대를 설치함과 동시에 자동온도제어기를 이용하여 온도조절을 용이하게 하였다. 생성물과 반응물에 대한 분석은 TCD와 FID가 각각 설치되어 있는 GC (gas chromatograph)에 의해 이루어졌으며 생성물의 응축을 막기 위하여 반응기로부터 sampling port에 이르는 관까지 열선을 이용하여 100℃ 이상에서 유지되도록 하였다. 상용촉매의 스크린 테스트는 충전된 촉매를 전처리하기 위해 5 vol.% H₂ (in balanced N₂)로 260℃에서 5시간 동안 환원 처리하였으며, 240 - 290℃의 온도, 30 - 50atm의 압력, 0.5 - 1.5의 H₂/CO 몰 비 등의 반응 조건 범위에서 스크린테스트를 수행하였다.

Table 1 Composition of the commercial catalysts

	Catalysts	Composition
Methanol synthesis catalysts	T-4427	CuO/ZnO (33/67)
	ICI33-5	CuO/ZnO(65/35)
	C18-7S	CuO/ZnO(47/52)
	ICI53-1	Cu/Zn/Al(1/1/1)
Methanol dehydration catalyst	DME-C-41	Al ₂ O ₃

2.2 촉매 특성 분석

반응 전후에 얻어진 촉매의 특성 분석을 통하여 물리적 변화를 관찰하였다. 촉매의 구조 특성을 검토하기 위해 반응 전, 후의 촉매에 대해 X선 회절 분석(Rikaku, D/MAX-2500 XRD)을 행하였으며, 촉매 표면의 물성 분석을 위하여 SEM/EDX 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 논의

3.1 메탄올 합성 촉매의 효과

Fig. 1은 앞에서 언급한 메탄올 탈수 촉매인 DME-C-41과 T-4427, ICI33-5, C18-7S 및 ICI53-1 등의 메탄올 합성 촉매들을 각각 물리적으로 혼합하여 제조된 4종류의 혼성촉매를 DME 직접합성실험에 적용한 반응성 결과이다. 반응온도, 압력, H₂/CO 몰비, 유량 및 촉매 충전량이 각각 260℃, 50 atm, 1.0, 100 ml/min, 1 g인 반응조건 하에서 수행되었다. Fig. 1에서 살펴보면 메탄올 탈수촉매인 DME-C-41과 메탄올 합성촉매인 T-4427 및 ICI53-1을 각각 혼합한 두 가지의 혼성촉매를 이용하였을 경우, 5% 미만의 낮은 CO 전환율을 나타내었다. 반면, 메탄올 탈수촉매인 DME-C-41과 메탄올 합성촉매인 C18-7S 및 ICI33-5를 각각 혼합한 두 가지 혼성촉매를 이용하였을 경우, CO 전환율이 각각 39.19%와 31.91%로 높은 반응성으로 나타났다. 특히 C18-7S 촉매의 경우, 높은 CO 전환율과 DME 수율을 얻었다.

이와 같은 결과를 Table 1에서 나타낸 각 촉매의 성분
 분에 대한 조성비와 비교해 보면 Cu의 함량이 높은 촉
 매들이 높은 반응성을 나타내었다.

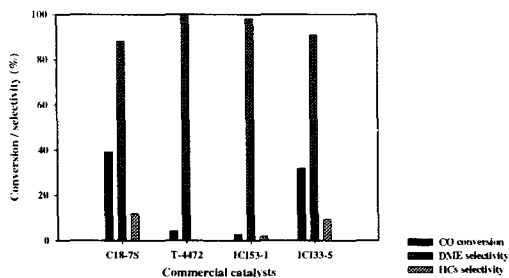


Fig. 1 The reactivity for DME synthesis according to the various commercial catalysts

3.2 반응조건변화에 따른 반응성 실험

메탄올 합성 촉매 중 앞서 실험에서 가장 높은 반
 응성을 나타내었던 C18-7S와 메탄올 탈수촉매인
 DME-C-41을 물리적으로 혼합하여 만든 혼성촉매를
 이용하여 반응온도, 압력, H₂/CO 몰비 등의 반응 조
 건을 변화시켜 반응성 실험을 수행하였다.

Fig. 2는 C18-7S와 DME-C-41의 혼성촉매를 이용하
 였을 경우, 반응온도를 240-290 °C의 영역에서 변화
 시켜 얻은 DME 직접합성에 대한 반응성 결과로서 CO
 전환율 및 DME 선택도를 나타낸 것이다. 반응압력,
 유량 및 H₂/CO 몰비 등의 반응조건은 각각 50 atm,
 100 ml/min 및 1.0이었다. Fig. 2를 살펴보면 높은
 반응온도일수록 CO 전환율이 증가하지만, 270°C에서
 가장 높은 반응성을 보였으며 270 °C이상의 온도영
 역에서는 오히려 CO 전환율이 감소하였다. 270 °C이
 상의 온도영역에서의 활성저하는 높은 온도영역에서
 의 촉매 상에서의 소결현상에 의해 나타나는 촉매의
 비활성화가 원인으로 보여진다.

Fig. 3은 C18-7S와 DME-C-41의 혼성촉매를 이용하
 였을 경우, 반응압력의 변화에 따른 DME 직접합성에
 미치는 영향으로 CO 전환율과 DME 선택도를 나타낸
 것이다. 반응온도, 유량 및 H₂/CO 몰비를 각각 260
 °C, 100 ml/min 및 1.0의 반응조건에서 30, 40, 50
 atm으로 각각 압력을 변화시켜 DME 직접합성에 대한
 영향을 살펴보았다. Fig. 3에서 살펴보면 최적 반응
 압력은 50 atm이었으며, 압력이 상승할수록 CO 전환
 율 또한 증가하였다. 반응압력은 곧 반응물인 H₂
 와 CO의 농도를 의미하므로 반응압력이 증가할수록 H₂
 와 CO의 농도 또한 증가하여 반응성이 증가한 것으
 로 보여진다.

Fig. 4는 반응물 조성비 즉, H₂/CO 몰비 변화에
 따른 DME 직접합성에 대한 반응성의 결과로서 CO 전
 환율과 DME 선택도를 나타낸 것이다. 반응온도, 압
 력, 유량 등이 각각 260 °C, 50 atm 및 100 ml/min
 인 반응조건 하에서 0.5-2.0의 영역에서 H₂/CO 몰비
 를 변화시켰다. H₂/CO 몰비가 1.0 이상의 영역에서
 는 40 %정도의 CO전환율을 보였지만 1.0 이하의 영
 역에서는 20 %미만의 낮은 CO 전환율을 나타내었다.
 이로써 최적 H₂/CO 몰비는 1.5였으며 H₂/CO 몰비가
 1.0-1.5 보다 낮은 영역에서는 반응물인 CO 농도에
 비해 반응에서 필요한 H₂ 농도가 낮아 CO 전환율이

낮은 것으로 여겨진다.

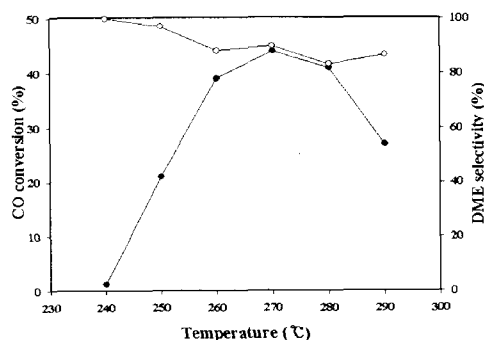


Fig. 2 The conversion of CO(●), the selectivity of DME(O) on C18-7S+DME-C-41

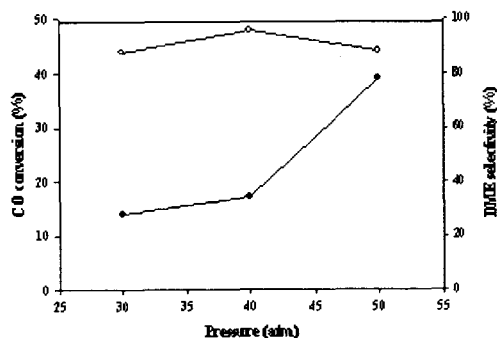


Fig. 3 The conversion of CO(●), the selectivity of DME(O) on C18-7S+DME-C-41

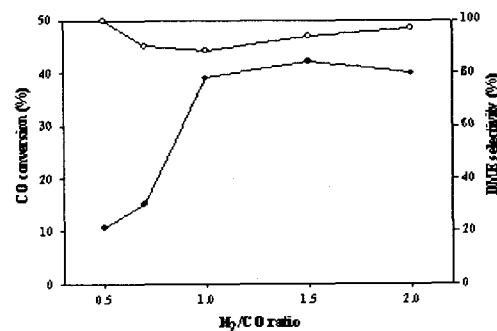


Fig. 4 The conversion of CO(●), the selectivity of DME(O) on C18-7S+DME-C-41

3.3 촉매 특성 분석

Fig. 5는 반응성 실험 전후의 혼성촉매에 대한
 XRD 분석결과이다. 우선 반응 실험의 전처리 과정으
 로 H₂로 혼성촉매를 환원하는 과정이 필요하다. 전
 처리과정에서 환원된 Cu가 반응이 진행되면서 일부
 는 다시 CuO로 산화되었음을 알 수 있고 이와 함께
 260 °C의 온도에서 반응한 후에도 여전히 환원된 Cu
 의 상태로 남아 있는 것을 알 수 있다. 환원된 Cu
 peak는 43.317, 50.449의 위치에서 각각 확인되었
 다. 이러한 결과는 DME 직접합성 반응에서 환원된
 Cu가 촉매활성에 큰 영향을 미치는 것으로 여겨진
 다. 이는 Kanai 등의 연구결과[2]에서 수행된
 TEM-EDX와 CO-TPD에 의하여 환원된 Cu가 메탄올 합
 성의 활성점으로 작용한 것으로 알려진 연구 결과와
 일치하였다.

Fig. 6과 table 2는 반응성 실험 전·후의 혼성촉매에 대한 각각의 SEM와 EDX 분석 결과이다. Fig. 6에서는 온도변화에 따른 반응성 실험 후의 혼성촉매 표면이다. 반응온도에 따라 큰 차이점은 나타나지 않았지만 촉매 표면에 온도가 증가함에 따라 금속 산화물로 보이는 덩어리들이 더욱더 많아짐을 볼 수 있다. 또한 EDX 분석결과인 table 2에서는 각각의 혼성촉매가 원하는 Cu/Zn/Al비로 잘 분산되어 제조되었음을 알 수 있다.

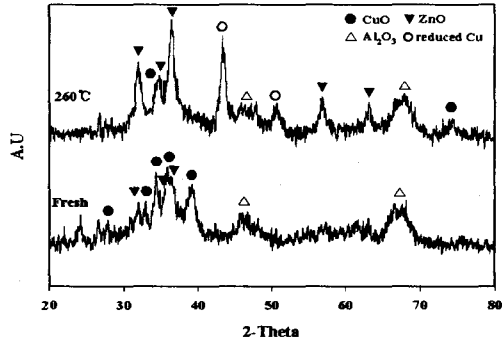


Fig. 5 Comparison with XRD patterns

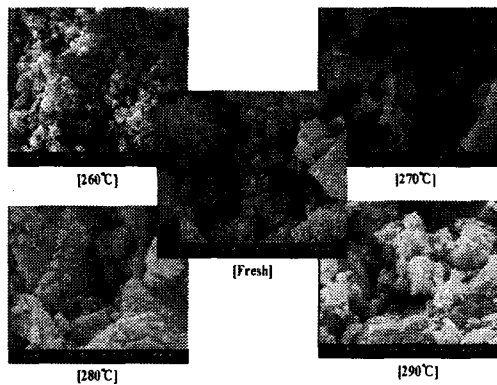


Fig. 6 Comparison with SEM images of the fresh and used hybrid catalyst composed of C18-7S and DME-C-41

Table 2 EDX data of the fresh and used hybrid catalyst composed of C18-7S and DME-C-41

	Fresh (1:1)	Temperature (°C)			
		260	270	280	290
Cu(%)	14.44	14.18	16.27	19.69	15.05
Zn(%)	16.40	17.05	17.69	21.73	17.40
Al(%)	69.16	68.76	66.05	58.69	67.55

4. 결론

본 연구에서는 Cu-Zn-Al 계열의 메탄올 합성 촉매와 γ -Al₂O₃ 등의 메탄올 탈수 촉매를 물리적으로 혼

합하여 제조된 혼성촉매를 이용하여 DME 직접합성에 대한 반응성 실험을 수행하였다. 그 중 메탄올 탈수 촉매와 메탄올 합성촉매인 DME-C-41과 C18-7S를 혼합하여 제조된 혼성촉매와 DME-C-41과 ICI 33-5를 혼합하여 제조된 혼성촉매가 각각 39.19%와 31.91%의 CO 전환율을 나타내었다. 가장 좋은 반응성을 나타낸 DME-C-41과 C18-7S의 혼성촉매를 가지고 다양한 반응 조건에서 반응성 실험을 수행하여 최적의 반응조건을 찾아보았다. 그 결과 최적의 반응조건으로 반응온도, 압력, H₂/CO 몰비가 각각 260-270 °C, 50 atm, 1.0이었다. 또한 반응 전·후 혼성촉매의 XRD 분석결과에서 DME 직접합성반응에서는 환원된 Cu가 촉매 활성화에 큰 영향을 미치는 것으로 여겨졌다. 이와 같은 결과들을 종합해 볼 경우, 직접 제조한 Cu-Zn-Al 계열의 촉매를 DME 직접합성에서 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

References

- [1] 최정운, 이상호, 심규성, 명광식, 김종원, Energy Engineering Journal, Vol. 10, No 1, 2001.
- [2] Kanai, Y., Wanatabe, T., Uchijima, T. and Nakamura, J., Catalyst Letter, Vol 38, No. 157, 1996.
- [3] Li, J.-L., Zhang, X.-G., Inui, T., Applied Catalysis A: General 147, 147, 23-33, 1996.

감사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 대체 에너지개발보급센터에서 지원하고 고등기술연구원에서 주관하는 "석탄가스화기로부터 발생된 화학원료 전환기술 개발" 과제에 의해 일환으로 수행하였습니다. 지원에 감사드립니다.