

석탄가스에서 DME 직접합성을 위한 Cu-Zn-Al계 혼성촉매의 반응특성에 관한 연구

방병만, 박노국, 한기보, 윤석훈, 이태진*

영남대학교, 디스플레이화학공학부, 국가지정연구소

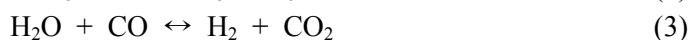
The study on the reaction characteristics of Cu-Zn-Al based hybrid catalyst for direct synthesis of DME from coal-gas

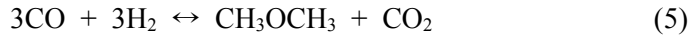
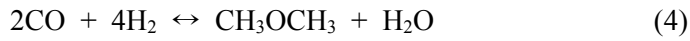
Byoung Man Bang, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Tae Jin Lee*

*National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
Yeungnam University*

1. 서론

에너지 수요의 증가는 주로 수송에너지의 증가에 기인하며 2020년까지 전 세계 수송에너지의 수요는 현재의 2배 수준으로 증가할 것으로 예상하고 있다. 최근 선진국에서는 국제적인 에너지 및 환경문제를 동시에 해결하기 위하여 다양한 형태의 청정에너지기술이 개발되고 있다. 우리나라도 이러한 노력의 일환으로 저급의 화석연료로부터 고급에너지로 전환시키는 연구가 진행 중이다. 이 중 디메틸에테르(Dimethyl ether, 이하 DME)는 다양한 에너지원으로부터 합성될 수 있으며, 수송연료로 사용될 경우 CO₂의 배출량이 적기 때문에 지구온난화 문제에 적극 대응하는 차세대 연료로 부각되고 있다. 이와 같이 수송연료로서의 장점을 갖춘 DME를 합성하는 방법은 반응경로에 따라 직접법과 간접법으로 알려져 있는 두 가지 방법이 있다. 합성가스로부터 메탄올을 합성(반응 1)한 후, 고체산 촉매 상에서 메탄올 탈수 반응(반응 2)으로부터 DME를 얻는 방법을 간접법이라 하며, 이미 상용화되어 있는 공정이다. 그러나 간접법은 공정이 복잡하고 높은 에너지 소모로 인하여 경제적이지 못하다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 방법(반응 4, 5)이 연구되고 있다. 직접법은 단일 촉매반응공정에서 합성가스를 DME로 전환시키기 때문에 매우 경제적인 에너지 전환기술이라 할 수 있다. 또한 메탄올 합성의 열역학적 한계를 극복하여 간접법보다 더 높은 합성가스 전환율과 DME수율을 얻을 수 있다. DME 직접합성법은 단일 촉매반응공정에서 메탄올 합성반응(1)과 메탄올 탈수반응(2) 그리고 수성가스 전환반응(3)이 진행된다.





일반적으로 DME 직접 합성 공정에서 이용되는 촉매는 CuO, ZnO, Al₂O₃로 구성된 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매(γ -Al₂O₃)를 물리적으로 혼합하여 제조된 혼성촉매가 사용되었다. 본 연구에서는 Cu-Zn-Al계 혼성촉매는 Cu-Zn 계 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매인 γ -Al₂O₃를 물리적으로 혼합하는 방법과 Cu-Zn-Al를 함유한 acetate계 전구체를 메탄올 탈수촉매인 γ -Al₂O₃ 상에 담지시키는 방법으로 제조하여 석탄가스화로부터 DME 직접 합성을 위한 혼성촉매의 반응특성을 조사하였다.

2. 이 론(실험 및 방법)

본 연구에서는 두 가지 방법으로 혼성촉매를 제조하였다. 첫 번째 방법은 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매를 물리 혼합하는 방법으로 제조되었다. Cu:Zn 몰 조성비를 1:1로 하여 메탄올 합성용 촉매를 제조하였다. 메탄올 합성용으로 이용 가능한 Cu-Zn계 촉매로서 아세테이트계 (copper acetate, zinc acetate) 전구체와 (NH₄)₂CO₃인 침전제를 이용하여 CZ-A 촉매가 공침법에 의하여 제조되었다. 촉매 제조과정은 다음과 같다. 아세테이트계 전구체를 사용하여 제조된 촉매는 각각 0.2 M의 copper acetate와 zinc acetate 수용액들을 제조하여 혼합한 후 1.0 M (NH₄)₂CO₃ 수용액으로 7.0의 pH가 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 이 때 수용액의 온도를 50 °C로 유지하였으며 교반장치를 이용하여 전구체와 침전제의 원활한 혼합을 유도하였다. 생성된 침전물은 여과한 뒤 증류수를 이용하여 3 - 4회에 걸쳐 세척하였다. 110 °C에서 24 hr동안 건조시킨 후, 건조된 고형물은 300 °C에서 6 hr동안 소성한 후 Cu-Zn계 촉매가 제조되었다. 제조된 메탄올 합성촉매와 상용메탄올 탈수 촉매를 무게비 1:1로 하여 반응성 실험에 사용하였다. 두 번째 방법은 아세테이트계 (copper acetate, zinc acetate, aluminum acetate) 전구체를 증류수에 용해시켜 각각 0.2 M의 수용액을 준비하고, 탈수촉매인 γ -Al₂O₃를 전구체 수용액과 혼합하였다. 이와 같이 준비된 탈수촉매의 고체입자가 혼합된 전구체 수용액에 2.5 M의 (NH₄)₂CO₃ 수용액을 천천히 첨가하여 pH가 7.0이 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 이 때 수용액의 온도를 50 °C로 유지하였으며 교반장치를 이용하여 전구체와 침전제의 원활한 혼합을 유도하였다. 생성된 침전물은 여과 및 세척한 후 110 °C에서 24 hr동안 건조시키고, 건조된 고형물은 300 °C에서 6 hr동안 소성시켰다.

석탄가스로부터 DME 직접합성하기 위하여 제조된 혼성촉매의 성능평가는 석탄모사가스 조성으로 준비된 혼합가스 분위기에서 진행되었다. 본 연구에서 실제 석탄가스를 재현하기 위하여 준비된 혼합가스의 조성은 Table 1에 나타내었다. 반응기는 스테인리스 스틸 재질의 고정층 연속흐름반응기를 사용하였다. 제조된 혼성 촉매의 장기성능평가의 반응조건은 280 °C, 60 atm, 3000h⁻¹로 고정하여 수행하였다. 한편 제조된 혼성 촉매는 전처리 과정으로 260 °C, 5 vol% H₂(in balanced N₂) 분위기에서 3 hr 동안 환원시켜 실험에 사용되었다.

반응 전후의 얻어진 촉매의 특성분석을 통하여 물리·화학적 변화를 관찰하였다. 촉매의 구조 특성을 검토하기 위해 반응 전, 후의 촉매에 대해 X선 회절 분석(Rikaku, D/MAX-2500 XRD)을 수행하였으며, 촉매의 표면적을 분석하기 위하여 BET 표면적 측정

장치(Quantachrome, Autosorb-1)로 측정하였다.

3. 실험(결과 및 고찰)

본 연구에서 제조된 혼성촉매의 활성을 조사하기 위해 석탄모사가스 조성으로 준비된 혼합가스를 이용하여 장기성능평가를 수행하였다. DME 직접합성을 위한 반응물의 조성을 Table 1에 나타난 석탄모사가스 조성으로 고정하고 본 연구에서 제조된 두 종류의 혼성촉매 상에서 반응온도, 압력, 공간속도를 각각 280 °C, 60 atm, 3000h⁻¹의 조건에서 촉매의 활성을 조사하였다. 반응성 실험은 약 140 hr 정도 수행하였으며, CO 전화율과 H₂ 전화율 및 CO₂, DME, MeOH의 선택도를 Fig. 1과 2에 나타내었다. Fig. 1(a)는 물리혼합에 의해 제조된 PM-CZ+D 혼성촉매의 CO와 H₂ 전화율, (b)는 각 생성물의 선택도이며, Fig. 2(a)는 침전법에 의해 제조된 CP-CZA/D 혼성촉매의 CO와 H₂ 전화율, (b)는 CO₂, DME, MeOH의 선택도이다. 두 종류의 혼성촉매 모두 시간이 지남에 따라 촉매의 비활성화가 일어났으며, CP-CZA/D 혼성촉매가 PM-CZ+D 혼성촉매에 비해 비활성화가 적게 일어나는 것으로 나타났다. PM-CZ+D 혼성촉매의 경우 반응초기의 CO 및 H₂의 전화율은 약 32%와 78%로 나타났다가 시간이 지남에 따라 촉매의 비활성화가 진행되어 약 140 hr 경과한 후에는 전화율이 약 6%와 32%로 촉매의 활성이 떨어졌다. CP-CZA/D 혼성촉매 또한 반응초기의 CO 및 H₂의 전화율은 약 34%와 86%의 높은 전화율을 나타내다가 약 140 hr 경과한 후에는 전화율이 각각 22%와 67%의 전화율을 나타내었다. 이와 같은 결과를 나타내는 원인은 CP-CZA/D 혼성촉매의 경우 메탄올 탈수 촉매 상에 메탄올 합성 촉매를 담지시키는 방법으로 제조하기 때문에 메탄올 탈수 촉매의 세공까지 메탄올 합성 촉매가 존재하여 활성점수가 물리적으로 혼합하여 활성점이 촉매 표면에만 존재하는 PM-CZ+D 혼성촉매에 비해 상대적으로 많기 때문이라고 추측된다.

실험결과로부터 혼성촉매의 비활성화의 원인 규명을 위해 촉매의 특성분석을 수행하였다. 먼저 반응전후 혼성촉매의 결정 특성을 알아보기 위해 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 3은 반응 전후 혼성촉매의 XRD 분석결과를 나타내었다. CuO, ZnO, Al₂O₃의 피크를 확인할 수 있었으며, 반응 후에는 환원된 Cu의 피크도 확인할 수 있었다. 또한 두 혼성촉매 모두 정도에 차이는 있지만 반응 후 ZnO의 인텐시티가 높아진 것으로 볼 때 ZnO의 입자크기가 커져 소결이 일어난 것으로 추측된다. 또한 두 혼성촉매의 금속입자 크기 변화를 확인하기 위하여 Cu(1 1 1)에 해당하는 XRD 피크의 반가폭 (full-width at half maximum, FWHM)으로부터 Scherrer 식에 의해 입자크기를 계산하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 것과 같이 두 종류의 혼성촉매 모두 반응 후 입자크기가 증가하고 BET 표면적이 감소한 것으로 볼 때 두 촉매 모두 소결현상이 일어난 것으로 추측된다. 또한 BET 표면적이거나 Cu 입자크기 변화를 볼 때도 마찬가지로 CP-CZA/D 혼성촉매가 PM-CZ+D 혼성촉매에 비해 소결현상이 적은 것으로 보아 장기성능평가에서 더 높은 촉매 활성을 나타낸다고 생각된다.

4. 결론

Cu-Zn 계 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매인 γ -Al₂O₃를 물리적으로 혼합하는 방법과 Cu-Zn-Al를 함유한 acetate계 전구체를 메탄올 탈수촉매인 γ -Al₂O₃ 상에 담지시키는 방

법으로 혼성촉매가 제조되었다. 혼성촉매의 반응성 실험 결과, CP-CZA/D 혼성촉매가 PM-CZ+D 혼성촉매의 비해 촉매의 비활성화가 적게 일어났다. 촉매 비활성화의 원인은 Cu와 Zn의 소결현상으로 인한 표면적 감소 때문이라고 추측된다.

참고문헌

- [1] Aguayo, A. T., Erena, J., Sierra, I., Olazar, M., Bilbao, J., Catal. Today, 160, 265(2005).
- [2] Choi, C.W., Cho, W.I., Beak, Y.S., Row, K.H., Korean J. Ind. Eng. Chem., 17, 125(2006)
- [3] Fei, J. H., Tang, X. J., Huo, Z. Y., Lou, H., Zheng, X. M., Catal. Comm., 7, 827(2006)

Table 1. 석탄가스 조성

Components	Composition, %
H ₂	19.6
CO	53.1
CO ₂	11.5
N ₂	15.8
[H ₂]/[CO]	0.37

Table 2. Cu particle size 및 BET surface area 분석 결과

Catalysts	Cu particle size (nm)	BET surface area (m ² /g)
PM-CZ+D 반응 전	5.84	154.39
PM-CZ+D 반응 후	15.27	128.91
CP-CZA/D 반응 전	5.5	188.47
CP-CZA/D 반응 후	11.82	169.64

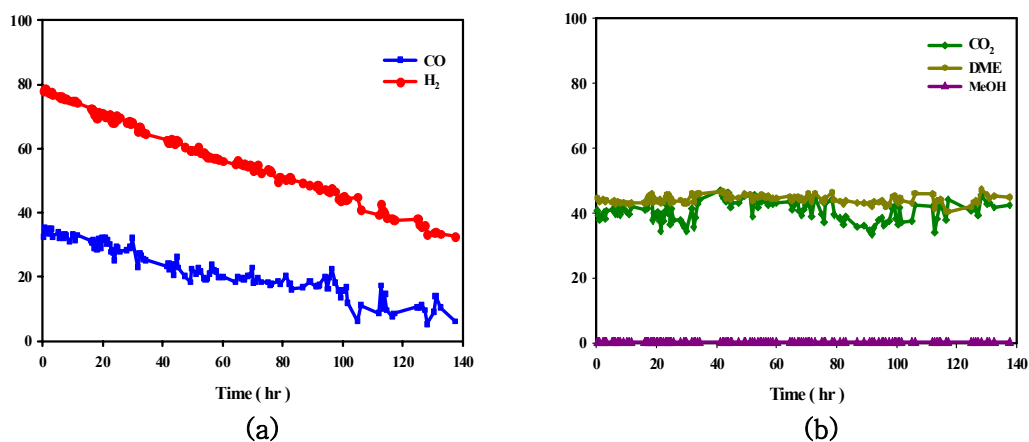


Fig. 1. DME 직접합성용 PM-CZ+D 혼성촉매의 장기 성능평가, (a) CO, H₂ 전환율, (b) DME, CO₂, MeOH 선택도.

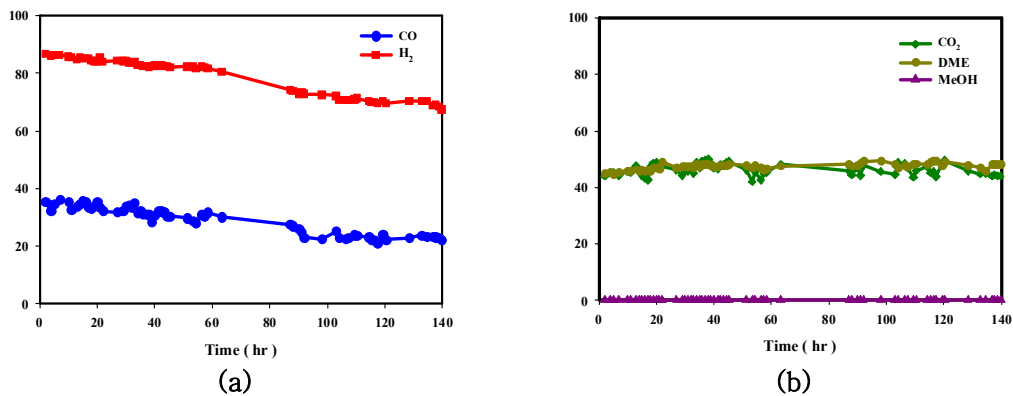


Fig. 2. DME 직접합성용 CP-CZA/D 혼성촉매의 장기 성능평가, (a) CO, H₂ 전환율, (b) DME, CO₂, MeOH 선택도.

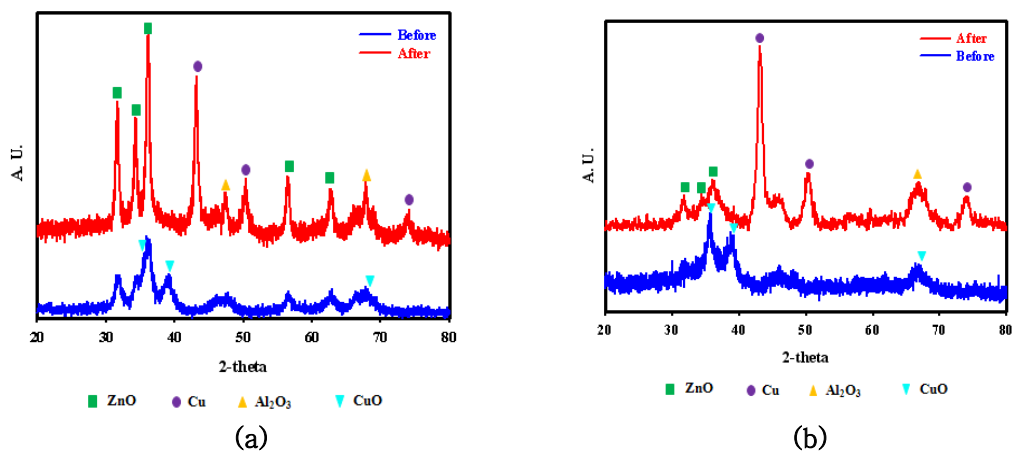


Fig. 3. XRD 분석결과, (a) PM-CZ+D 혼성촉매, (b) CP-CZA/D 혼성촉매.