

## Acetate계 전구체를 이용한 DME 직접 합성용 Cu-Zn 계 혼성촉매의 제조 및 반응특성에 관한 연구

김은진, 한기보, 박노국, 류시옥, 이태진\*  
 영남대학교, 응용화학공학부, 국가지정연구실  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### A study on the preparation and reactivity test of Cu-Zn based hybrid catalysts using a acetate based precursor for the dimethyl ether (DME) direct synthesis

Eun Jin Kim, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee\*  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 서론

Dimethyl ether(DME)는 독성이 LPG 정도로 낮고 오존층 파괴를 일으킬 위험이 없어 프레온 가스를 대체하여 스프레이 분사제로 사용되거나 dimethyl sulfate, methyl acetate와 같은 중요 화학물질의 생산을 위한 중간체로 사용된다. 최근 들어, DME는 수송에너지원으로 관심 받고 있다. DME가 디젤엔진의 대체에너지로 사용될 경우 기존의 연료에 비해 SO<sub>x</sub>나 NO<sub>x</sub>와 같은 환경오염을 야기하는 오염원의 배출이 적고 엔진소음이 적은 장점을 가진다. 이로 인해 좀 더 효율적으로 DME를 합성하기 위한 방법을 개발하기 위하여 연구가 활발히 진행되고 있다. DME를 합성하는 방법은 크게 간접법과 직접법으로 나눌 수 있는데 이 중 직접법은 합성가스로부터 합성된 메탄올을 빠르게 DME와 물로 전환시킴으로써 메탄올 합성의 제한을 극복하여 간접법보다 더 높은 합성가스 전환율과 수율을 얻을 뿐만 아니라, 화학평형 상에서도 유리한 이점을 지니고 있다. 직접법에 의한 DME 합성에서는 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수촉매를 물리적으로 혼합하여 제조된 혼성촉매가 이용된다. 메탄올 합성 촉매로는 주로 Cu-Zn 계열의 촉매가 사용되고 메탄올 탈수 촉매로는 주로 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 고체산 촉매가 사용되는 것으로 보고되고 있다[1]. 합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 반응경로는 다음과 같은 총괄 반응식으로 나타낼 수 있다. 이 반응식은 메탄올 합성 반응(1)과 메탄올 탈수 반응(2) 그리고 수성가스전환 반응(3)으로 이루어진다.



본 연구에서는 직접법에 의해 합성가스로부터 DME를 합성할 수 있는 촉매로서 acetate계 전구체와 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 침전제를 이용하여 Cu-Zn 계 촉매가 공침법에 의해 제

조되었다. 이 메탄올 합성용 촉매를 메탄올 탈수 촉매와 물리혼합법 및 공침법을 이용하여 두 가지 종류의 혼성촉매를 제조하였다. 제조된 혼성촉매를 이용하여 촉매특성분석 및 반응 특성 연구가 수행되었다.

## 실험

Cu:Zn 몰 조성비를 1:1로 하여 메탄올 합성용 촉매를 제조하였다. 본 연구에서는 메탄올 합성용으로 이용 가능한 Cu-Zn계 촉매로서 acetate계 (copper acetate, zinc acetate) 전구체와  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 인 침전제를 이용하여 CZ-A 촉매가 공침법에 의하여 제조되었다. 촉매 제조과정은 다음과 같다. Acetate계 전구체를 사용하여 제조된 촉매는 각각 0.2 M의 copper acetate와 zinc acetate 수용액들을 제조하여 혼합한 후 2.5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  수용액으로 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 여과한 뒤 110 °C에서 24 hr동안 건조시켰다. 건조된 고형물은 300 °C에서 6 hr동안 소성한 후 Cu-Zn계 촉매가 제조되었다. 반응성 실험에 이용하기 위하여 혼성촉매가 제조된 메탄올합성용 촉매와 상용 메탄올 탈수촉매를 물리혼합의 방법과 공침법의 두 가지 제조방법을 이용하여 제조되었다. 편의상, 물리혼합법에 의해 제조된 혼성촉매를 PM-CZ, 공침법에 의해 제조된 혼성촉매를 CP-CZ로 표기하였다.

반응성 실험은 고순도의 CO (99.5% 이상)와  $\text{H}_2$  (99.9% 이상)를 반응가스로 사용하였고 스테인리스 스틸 재질의 고정층 반응기를 사용하여 고압 조건에서 수행되었다. DME 직접합성의 양론비에 따라 반응가스인  $\text{H}_2$ 와 CO의 몰비를 1.0으로 하였다. 앞에 제시된 방법에 의해 제조된 두 가지 종류의 혼성촉매는 전처리를 하기 위해 5 vol.%  $\text{H}_2$  (in balanced  $\text{N}_2$ )로 260 °C에서 5시간 동안 환원시켰으며, 적절한 공간속도(GHSV)인  $3000 \text{ h}^{-1}$  조건에서 250 - 290 °C의 반응온도와 30 - 70 atm의 압력 조건 범위에서 반응성 실험이 수행되었다.

XRD (x-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX-2500) 분석을 이용하여 촉매의 특성분석이 수행되었으며 촉매의 표면적은 BET 표면적 측정 장치(Quantachrome, Autosorb-1)로 측정되었다.

## 결과 및 고찰

기존의 연구 결과에 의해 nitrate계 전구체를 이용하여 제조된 촉매보다 acetate계 전구체를 이용하여 제조된 촉매의 반응성이 우수함을 확인할 수 있었다. 이러한 acetate계 촉매(CZ-A)를 이용하여 혼성 촉매를 제조할 때 일반적으로 메탄올 탈수 촉매인  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 물리 혼합하는 방법(PM-CZ)이 이용된다. 이렇게 제조된 혼성촉매와 반응특성을 비교하기 위하여 메탄올 합성 촉매 조제 시, 메탄올 탈수 촉매를 같이 공침하여 혼성촉매(CP-CZ)를 제조하였으며, 이에 대해 DME 직접 합성을 위한 반응성 실험이 수행되었다. 반응가스인  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비, 공간속도는 각각 1.0,  $3000 \text{ h}^{-1}$  으로 고정시키고 반응 온도, 압력을 250 - 290 °C, 30 - 70 atm의 범위에서 반응성 실험이 수행되었다. 먼저 온도 변화에 따른 반응성 실험을 수행하고 그에 따른 CO 전환율 및 생성물의 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매, (b)는 공침법에 의해 제조된 혼성촉매의 반응성 실험결과이다. Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 PM-CZ 혼성 촉매는 260 °C에서는 약 47%의 낮은 CO 전환율을 나타냈지만 290 °C에서는 78%로 높은 CO 전환율을 나타냈으며 반응온도가 증가됨에 따라 CO 전환율이 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 상대적으로 CP-CZ 혼성촉매는 반응온도에 의한 영향을 거의 받지 않음을 확인할 수 있었다. 260 °C의 비교적 중, 저온의 온도 범위에서도 Fig. 1(b)에 나타낸 바와 같이 약 70% 이상의 높은 CO 전환율을 나타내었고 그 보다 낮은 온도에서도 CP-CZ 혼성촉매에

비해, 비교적 높은 반응성을 나타냈다. 또한 270 °C 이상의 온도에서도 더 이상 증가하지 않고 비슷한 활성을 유지하는 경향을 나타내었다. 이것은 CO 전환율이 평형 전환율에 근접했고, 또한 고온에서 촉매의 소결현상이 일어났기 때문인 것으로 예측된다. 선택도 측면에서는 두 가지 촉매가 반응온도가 증가할수록 DME 선택도는 감소되고 탄화수소의 선택도는 증가되는 같은 경향성을 나타내었다. 그러나 전체적으로 90% 이상의 높은 DME 선택도를 나타내었다. 반응 온도 조건의 변화에 따른 반응성 실험 결과로부터 260 °C 이하의 비교적 저온의 온도 조건에서는 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매보다 공침법에 의해 제조된 촉매가 더 적합함을 확인할 수 있었다.

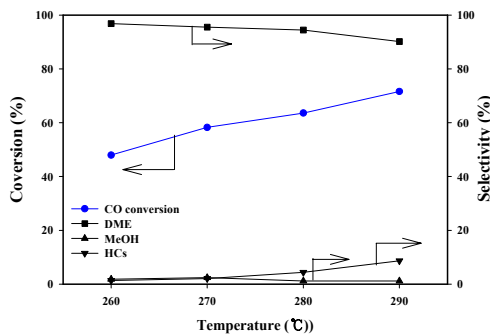


Fig. 1(a). 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매(PM-CZ)의 온도변화에 따른 반응성 실험 (반응압력: 50 atm,  $[H_2]/[CO]$ : 1.0, 공간속도: 3000  $h^{-1}$ ).

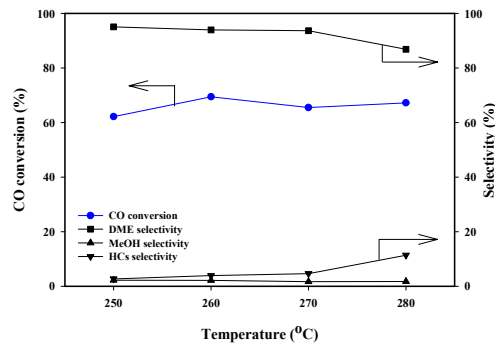


Fig. 1(b). 공침법에 의해 제조된 혼성촉매(CP-CZ)의 온도변화에 따른 반응성 실험 (반응압력: 50 atm,  $[H_2]/[CO]$ : 1.0, 공간속도: 3000  $h^{-1}$ ).

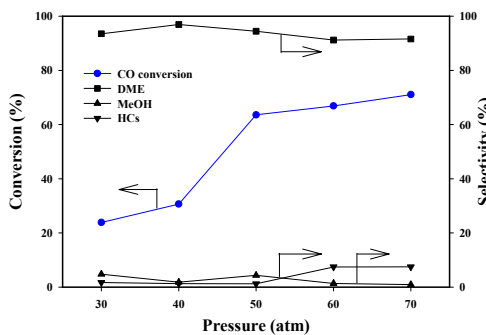


Fig. 2(a). 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매(PM-CZ)의 압력변화에 따른 반응성 실험 (반응온도: 280 °C,  $[H_2]/[CO]$ : 1.0, 공간속도: 3000  $h^{-1}$ ).

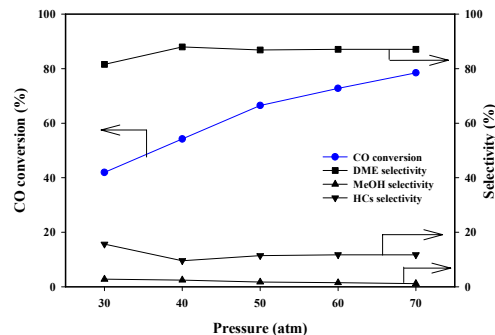


Fig. 2(b). 공침법에 의해 제조된 혼성촉매(CP-CZ)의 압력변화에 따른 반응성 실험 (반응온도: 280 °C,  $[H_2]/[CO]$ : 1.0, 공간속도: 3000  $h^{-1}$ ).

압력 변화에 따른 반응성 차이를 확인하기 위하여 반응온도를 280 °C로 고정하고 30 - 70 atm의 압력범위에서 10 atm 간격으로 반응성 실험을 수행한 결과로 얻어진 CO 전환율 및 생성물의 선택도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1에서와 마찬가지로 2(a)는 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매, 2(b)는 공침법에 의해 제조된 혼성촉매의 반응성 실험결과이다. Fig. 2(a)와 2(b)에 나타낸 바와 같이, 두 가지 종류의 혼성촉매 모두 압력이 증가할수록 CO 전환율이 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이것은 촉매 표면에서 반응가스들이

접촉할 시간이 길어지기 때문인 것으로 생각된다. 그 중 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매의 반응성 결과에서는 30 - 40 atm에서보다 50atm 이상의 압력 조건에서 CO 전환율이 상대적으로 2배 이상으로 증가되는 것을 확인할 수 있다. 50atm 이상의 압력조건에서는 비교적 완만하게 증가하는 선형을 나타내었는데 그 이하의 압력 조건에서보다 급격히 증가되지 않는 것은 DME 직접 합성 반응의 평형 전환율에 근접했기 때문인 것으로 예측된다. 공침법에 의해 제조된 혼성촉매도 비슷한 경향성을 나타내었지만 그 증가폭이 물리혼합에 의해 제조된 촉매와 비교하여 상대적으로 적음을 확인할 수 있다. 이와 같이 제조된 촉매(PM-CZ, CP-CZ)가 반응 조건에 따라 경향성 차이를 나타내는 원인이 촉매들의 다양한 특성 분석에 관한 앞으로의 연구를 통하여 확인되어야 할 것이다.

### 결론

Cu-Zn 계 촉매가 acetate 계 전구체와  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  침전제를 이용하여 공침법(CZ-A)으로 제조되었다. 제조된 CZ-A 촉매를 혼성촉매로 제조하기 위하여 두 가지 방법이 이용되었다. 반응성 실험이 물리혼합(PM-CZ)과 공침법(CP-CZ)에 의해 제조된 두 촉매를 이용하여 반응조건을 변화시키며 반응성 실험이 수행되었다. 이 때, 혼성촉매의 제조방법에 따라 촉매의 활성 및 반응특성이 변화되는 것이 확인되었다. 반응온도에 따른 반응성 실험 결과, 260 °C 이하의 비교적 중, 저온의 온도조건에서는 CP-CZ 혼성촉매가 PM-CZ 혼성촉매보다 더 적합함을 확인할 수 있었다. 또한 반응압력이 증가함에 따라 CO 전환율도 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 50 atm 이상의 압력범위에서는 거의 평형전환율에 도달하기 때문에 반응성의 증가폭이 크지 않았다.

### 감사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 대체에너지개발보급센터에서 지원하고 고등기술연구원에서 주관하는 “석탄가스화기로부터 발생된 화학원료 전환기술 개발” 과제의 일환으로 수행하였습니다. 지원에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] Brown, D.M., Bhatt, B.L., Hsiung, T.H., Catalysis Today, 8, 279-304 (1991).
- [2] Ge, Q., Huang, Y., Qiu, F. and Li, S., Applied Catalysis A: General 167, 23-30 (1998).
- [3] Li, J.-L., Zhang, X.-G., Inui, T., Applied Catalysis A: General 147, 23-33 (1996).