

다양한 전구체와 침전제를 이용한 DME 직접 합성용 촉매 제조 및 반응특성에 관한 연구

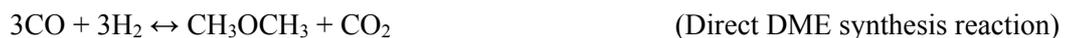
김은진, 한기보, 박노국, 류시옥, 이태진*
 영남대학교, 응용화학공학부, 국가지정연구실
 (tjlee@yu.ac.kr*)

A study on the direct synthesis of dimethyl ether (DME): Preparation and reactivity test of the catalysts using the various precursors and precipitants

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

서론

에너지의 안정적인 공급문제와 환경적인 문제들로 인하여 대체에너지원의 개발이 시급하다. 특히 급속한 산업발전에 따른 에너지 소비량의 증가는 화석연료의 사용을 증가시켜 극심한 환경과피로 이어지고 있다. 이에 따라 전 세계적으로 환경에 관한 관심이 증폭되면서 친환경적이면서도 고효율의 에너지를 생산할 수 있는 대체에너지원의 개발을 위한 노력이 증가되고 있다. 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. 최근에는 디젤엔진의 대체에너지로 사용될 경우 기존의 연료에 비해 SO_x나 NO_x와 같은 환경오염을 야기하는 오염원의 배출이 적고 엔진소음이 적은 장점을 가져 수송에너지원으로 주목받고 있다. 이로 인해 DME 합성을 위한 좀 더 효율적인 생산방법을 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 탈수촉매로는 주로 γ-Al₂O₃와 같은 고체산 촉매가 사용되는 것으로 보고되고 있다[1]. 합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 반응경로는 다음과 같은 총괄 반응식으로 나타낼 수 있다



본 연구에서는 직접법에 의해 합성가스로부터 DME를 합성할 수 있는 촉매로서 다양한 침전제 및 전구체를 이용하여 Cu-Zn 계 촉매가 공침법에 의해 제조되었으며, 이들을 이용한 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-Zn 계 촉매로서 acetate계 (copper acetate, zinc acetate)와 nitrate계 (copper nitrate, zinc nitrate)인 두 가지 종류의 전구체와 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 인 두 가지 종류의 침전제를 이용하여 CZ-N, CZ-A 촉매가 공침법에 의하여 제조되었다. 촉매 제조과정은 다음과 같다. Nitrate계 전구체를 사용하여 제조된 촉매는 각각 0.2 M의 copper nitrate와 zinc nitrate 수용액들을 제조하여 혼합한 후 1.0 M Na_2CO_3 수용액으로 pH가 7.0이 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 이때 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. Acetate계 전구체를 사용하여 제조된 촉매 또한 동일한 방법으로 제조되었으며, 이 때 침전제로는 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 이용하였다. Nitrate계 전구체를 사용하여 제조한 촉매는 각각 CZ-N, acetate계 전구체를 사용하여 제조한 촉매는 CZ-A로 각각 표기하였다.

고순도의 CO (99.5% 이상)와 H_2 (99.9% 이상)를 반응가스로 사용하였고 스테인리스 스틸 재질의 고정층 반응기를 사용하여 고압 조건에서 반응성 실험이 수행되었다. DME 직접합성의 양론비에 따라 반응가스인 H_2 와 CO의 몰비를 1.0으로 하였다. DME 직접 합성에 사용된 촉매는 공침법에 의해 제조된 Cu-Zn계 메탄올 합성 촉매를 메탄올 탈수촉매($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)와 물리적으로 혼합하여 만든 혼성촉매를 이용하였다. 혼성촉매는 전처리를 하기 위해 5 vol.% H_2 (in balanced N_2)로 260 °C에서 5시간 동안 환원시켰으며, 반응온도 270 - 290 °C, 압력 30 - 50 atm, 공간속도 (GHSV) 3000 - 6000 h^{-1} 의 반응 조건 범위에서 반응성 실험이 수행되었다.

촉매반응실험의 전과 후에 XRD (x-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX-2500)로 촉매표면 특성이 분석되었으며 촉매의 표면적은 BET 표면적 측정 장치(Quantachrome, Autosorb-1)로 측정되었다.

결과 및 고찰

전구체의 종류를 달리하여 제조된 CZ-A 및 CZ-N촉매의 DME 직접 합성에 대한 반응성 실험이 수행되었다. 온도변화에 따른 촉매의 반응성 실험이 수행되었으며, 반응온도에 따른 CO 전환율을 Fig. 1에 나타내었다. 반응온도는 270-290 °C의 영역에서 10 °C간격으로 변화시켰으며, 이 때 반응압력, H_2/CO 몰비, 공간속도는 각각 50 atm, 1.0, 3000 h^{-1} 으로 고정되었다. 전구체의 종류에 따라 제조된 두 가지 촉매의 반응성 실험 결과, 온도에 따라 다른 경향을 나타내었다. CO 전환율은 acetate계 전구체를 사용한 CZ-A촉매가 nitrate계 전구체를 사용한 CZ-N촉매보다 전체적으로 높은 반응성을 나타내었다. 또한 CZ-A촉매는 270 °C, 280 °C, 290 °C에서 각각 약 32%, 50%, 47% 정도의 CO 전환율을 나타내었는데, 상용촉매의 경우, 280 °C이상의 높은 온도영역에서 반응성이 급격히 저하된 것과 달리 290 °C이상에서 적은 폭으로 반응성이 저하되었다. 또한 270 °C에서는 상용촉매보다 낮은 CO 전환율을 나타내었으며, 280 °C이상에서는 오히려 더 높은 전환율을 나타내었다. 한편, CZ-N촉매의 경우는 온도증가에 대하여 선형적으로 반응성이 증가되었으며, 온도증가에 따른 비활성화는 관찰되지 않았다. 290 °C의 반응성 실험 결과에서는 CO 전환율이 약 40% 정도의 성능을 나타내었던 상용촉매인 C18-7S 촉매와 유사한 성능을 나타내었다. 이와 같이 촉매의 전구체를 달리한 경우에도 촉매의 반응성이 달라질 수 있음을 확인할 수 있었다.

CZ-A와 CZ-N 촉매의 반응성에 대하여 압력이 미치는 영향을 조사하였으며 그 결과로서 압력 변화에 따른 CO 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. 압력은 30-50 atm 범위에서 10 atm 간격으로 변화시켰으며 이때 반응온도는 280 °C, H_2/CO 몰비는 1.0, 공간속도는 3000

h^{-1} 으로 고정되었다. CZ-A 촉매가 CZ-N 촉매에 비해 더 높은 CO 전환율을 나타내었지만 압력에 대한 경향은 비슷하게 나타났다. 두 가지 촉매 모두 압력이 증가할수록 CO 전환율도 증가하였으며, 50 atm에서 CZ-A와 CZ-N 촉매의 경우, 각각 51%와 40%의 CO 전환율을 나타내었으며, 이는 압력이 30, 40 atm일 때보다 더 높은 CO 전환율을 나타낸 것이다.

DME 직접합성에서 비교적 반응성이 높은 CZ-A 촉매의 반응성에 대하여 공간속도의 영향을 조사하였으며, 그 결과로 공간속도변화에 따른 CO 전환율과 DME 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. 공간속도는 $3000 - 6000 \text{ h}^{-1}$ 범위에서 1500 h^{-1} 간격으로 변화시켰으며, 이때 반응온도는 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 압력은 50 atm, H_2/CO 몰비는 1.0으로 고정되었다. 이와 같은 조건에서 공간속도가 3000 h^{-1} 일 때 CO 전환율이 약 50% 정도로 가장 높았으며, 4500 h^{-1} 일 때 약 35% 그리고 6000 h^{-1} 일 때 30%정도였다. 비교적 낮은 공간속도에서 높은 반응성을 나타내었으며 공간속도 증가에 따른 영향이 큰 것으로 나타났다. 반면에 DME 선택도는 공간속도가 증가할수록 미세한 차이지만 감소되는 것으로 나타났다.

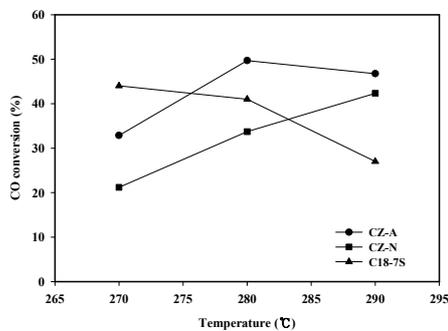


Fig. 1. Cu-Zn 계 혼성촉매 상에서의 DME 직접합성에 대한 온도의 영향 (압력=50 atm, $[\text{H}_2]/[\text{CO}]=1.0$, 공간속도= 3000 h^{-1}).

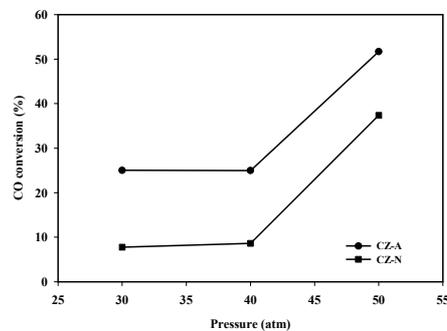


Fig. 2. Cu-Zn 계 혼성촉매 상에서의 DME 직접합성에 대한 압력의 영향 (반응온도= $280 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2]/[\text{CO}]=1.0$, 공간속도= 3000 h^{-1}).

CZ-A 촉매, CZ-N 촉매의 반응성 차이의 원인을 조사하는 과정에서 얻은 XRD 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 상용촉매인 C18-7S 촉매와 반응 전 CZ-A, CZ-N 촉매의 XRD 분석결과를 비교해 보면 C18-7S와 CZ-A 촉매는 상대적으로 결정성이 낮은 것으로 나타났으며 이에 비해 CZ-N 촉매는 결정성이 비교적 높은 것으로 나타났다. 소성조건과 촉매의 전처리 및 반응조건 등을 동일하게 유지한 가운데 전구체의 종류만을 달리하여 촉매들을 제조하였을 때 반응성 차이를 보이는 것은 촉매 제조시 이용된 전구체들의 종류에 따라 촉매의 결정성 또한 무관하지 않은 것을 알 수 있다. DME 직접합성에서 메탄올 합성반응에 요구되는 촉매의 활성점은 Cu이며 ZnO가 촉진제의 역할을 하는 것으로 보고되어 있다[2]. 비교적 결정성이 높은 Cu나 ZnO는 각각 독립적인 결정을 형성하게 되며 촉매 상에서 서로 간의 상호작용이 이루어지지 못하게 될 것으로 예상된다. 그러므로 이들 촉매의 결정성이 낮을수록 반응성이 높아질 것으로 예상할 수 있다. 한편 두 촉매의 표면적을 측정된 결과, CZ-A는 $54.5 \text{ m}^2/\text{g}$, CZ-N은 $40.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였다. XRD에 의한 활성물질의 입자크기와 표면적 측정값을 비교하면 acetate계 전구체를 사용한 CZ-A 촉매의 반응성이 CZ-N 촉매보다 높은 이유가 활성물질의 분산도가 더 높기 때문임을 알 수 있다.

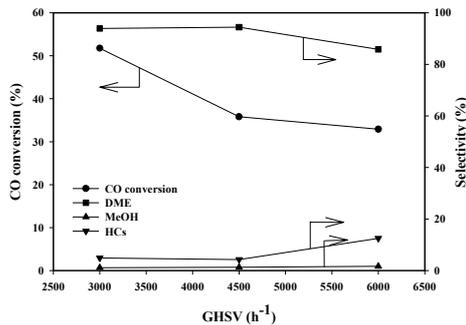


Fig. 3. CZ-A+DME-C-41 혼성촉매 상에서의 DME 직접합성에 대한 공간속도의 영향 (반응온도=280 °C, 압력= 50 atm, $[H_2]/[CO]=1.0$).

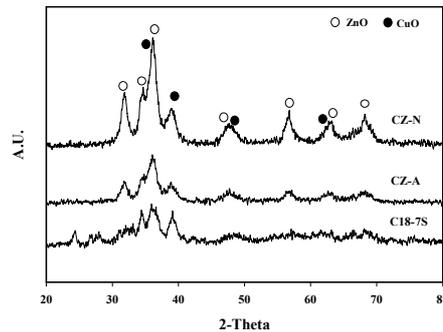


Fig. 4. Cu-Zn 촉매의 XRD 분석결과.

결론

Cu-Zn계 촉매가 두 가지 종류의 전구체(nitrate계, acetate계)와 침전제(Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$)를 이용하여 공침법으로 제조되었다. 제조된 CZ-N 촉매 및 CZ-A 촉매는 메탄올 탈수촉매인 DME-C-41과 물리 혼합하여 반응성 실험에 이용되었다. 반응성 실험 결과, 촉매의 활성은 전구체의 종류에 따라 달라졌으며 acetate계 전구체로 제조된 촉매가 nitrate계 전구체로 제조된 촉매보다 더 높았다. 촉매의 활성은 Cu 및 ZnO의 결정성이 낮을수록, 표면적이 넓을수록 높았다. 촉매의 결정성이 활성에 영향을 미치며, 이는 활성을 가진 물질의 입자사이즈 및 분포의 영향에 따른 결과로 판단된다.

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] Kanai, Y., Wanatabe, T., Uchijima, T. and Nakamura, J., Catal. Lett., 38, 157 (1996).
- [3] Li, J.-L., Zhang, X.-G., Inui, T., Applied Catalysis A: General 147, 23-33, (1996).