

## 석탄모사가스로부터 DME 직접합성을 위해 제조된 촉매의 성능평가

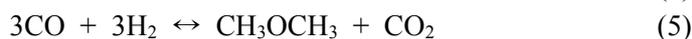
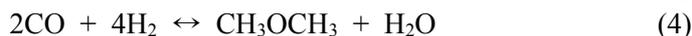
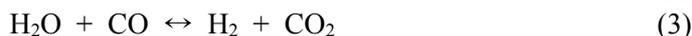
방병만, 박노국, 한기보, 윤석훈, 이태진\*  
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구실  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

### The catalytic activity test of hybrid catalyst synthesized for direct synthesis of DME from coal gas

Byoung Man Bang, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, Tae Jin Lee\*  
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology, Yeungnam University  
 (tjlee@yu.ac.kr\*)

#### 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 CO<sub>2</sub>의 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 촉매반응 공정에서 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성된 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 물리적으로 혼합하여 제조된 혼성촉매가 사용되었다. 본 연구에서는 acetate계 Cu-Zn-Al를 함유한 전구체를  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에 퇴적시키는 방법으로 혼성촉매가 제조되었다. 제조된 혼성촉매의 촉매 활성을 조사하기 위하여 석탄모사가스를 이용하여 다양한 반응조건을 달리하여 DME 직접합성실험을 수행되었다.

## 실험

메탄올 합성 촉매인 Cu-Zn-Al계 촉매를 공침법에 의해서 침전을 생성시킬 때, 메탄올 탈수 촉매로 사용되는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 침전을 위한 반응기에 함께 주입하여 메탄올 합성을 위한 촉매의 활성성분이 탈수촉매인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 표면에 담지되도록 제조하였다. 촉매 활성물질의 전구체는 0.2 M의 Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>가 사용되었으며, Cu, Zn, Al의 몰 조성비는 6:3:1로 혼합되었다. 촉매의 활성성분이 함유된 전구물질과 탈수촉매인  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합물에 침전제(2.0 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 천천히 투입하여 pH가 7.0이 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 이 때, 침전조 내의 수용액온도는 50 °C로 유지하였으며, 교반장치를 이용하여 전구체와 침전제의 원활한 혼합을 유도하였다. 침전생성물은 여과 및 세척과정을 거친 후, 110 °C에서 24 hr동안 건조되고, 300 °C에서 6 hr동안 소성되었다. 이와 같은 방법으로 제조된 혼성촉매를 CP-CZA/D로 명명하였으며, 반응성실험에 사용되었다.

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. 촉매활성을 조사하기 위한 반응성실험은 반응기 내의 촉매층 온도와 압력 그리고 공간속도(GHSV)가 각각 240-290 °C, 30-70 atm 그리고 1500-6000 h<sup>-1</sup>의 범위에서 수행되었다. 한편 제조된 혼성 촉매는 전처리 과정으로 260 °C, 5 vol% H<sub>2</sub>(in balanced N<sub>2</sub>) 분위기에서 3 hr 동안 환원시켜 실험에 사용되었다.

## 결과 및 고찰

본 연구에서 제조된 혼성촉매의 활성을 조사하기 위해 석탄모사가스 조성으로 준비된 혼합가스를 이용하여 반응성 실험을 수행하였다. DME 직접합성을 위한 반응물의 조성을 Table 1에 나타난 석탄모사가스 조성으로 고정하고 본 연구에서 제조된 CP-CZA/D 촉매 상에서 반응압력이 50 atm인 조건에서 반응온도를 240-290 °C범위에서 10 °C간격으로 조절하면서 촉매활성을 조사하였다. 반응온도에 따른 반응성 실험으로 얻어진 CO 전화율과 H<sub>2</sub> 전화율 및 각 생성물의 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 것과 같이 280 °C정도에서 가장 높은 CO 전화율과 H<sub>2</sub> 전화율을 얻을 수 있었다. 반응온도를 변화시켜 얻어진 H<sub>2</sub> 전화율의 최대 값은 약 76%정도였다. 대체적으로 280 °C까지는 반응온도가 증가될수록 반응물의 전화율이 증가되는 경향으로 나타났는데, H<sub>2</sub>/CO의 몰비가 약 0.37정도인 것을 감안한다면 H<sub>2</sub> 전화율의 경우 평형전화율에 거의 도달한 값이라 할 수 있다. 반응온도 290 °C에서는 온도가 증가하였음에도 불구하고 H<sub>2</sub> 및 CO 전화율이 감소되는 경향을 나타내었는데, 이와 같은 결과는 두 가지로 설명이 가능하다. 첫 번째는 반응온도가 증가됨에 따라 촉매의 활성점이 소멸되어 촉매의 활성점 수가 감소되었기 때문에 촉매반응의 전화율이 저하되는 촉매의 비활성화이며, 두 번째는 합성가스를 DME로 전환시키는 반응은 심한 발열반응이기 때문에 반응온도가 증가될수록 평형전화율이 감소되기 때문이라 할 수 있다. 이들 두 가지 원인들 중에서 어느 하나만의 원인이라 보기 어려우며 두 원인에 의해서 반응온도가 높은 경우 촉매의 활성이 낮아진다고 할 수 있다. 한편 반응온도의 변화에 따른 DME 선택도는 큰 변화가 관찰되지 않았으며, 온도가 증가할수록 DME 선택도가 약간 감소되는 것으로 나타났다. 260 °C에서 가장 높은 DME 선택도를 나타내었는데, 약 48%였다. DME와 CO<sub>2</sub>의 선택도는 270 °C 이하에서 비슷한 값을 나타내었으나 온도가 높아질수록 CO<sub>2</sub>의 선택도가 높아지며 DME의 선택도는 오히려 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 온도의 증가로부터 촉매활성점이 변화되어 비활성화가 초래되기 때문에 발생하는 것으로 판단되는데, CO<sub>2</sub>가 생성되는 수성가스전환반응과 DME가 생성되는 메탄올탈수반응의 촉매 활성점이 서로 다르기 때문이라 할 수 있다.

석탄모사가스 분위기의 DME 직접합성에서 CP-CZA/D 혼성촉매를 적용한 경우, 반응기 내부의 압력변화에 따른 촉매의 활성을 조사하였다. 반응압력은 30-70 atm의 범위에서 10 atm 간격으로 변화시켰으며, 반응온도는 260 °C, 공간속도는 3000h<sup>-1</sup>로 고정하여 실험하였다. Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 반응 압력이 증가할수록 CO 전화율 및 H<sub>2</sub> 전화율이 증가하는 것을 볼 수 있으며, 반응압력이 70 atm에서 H<sub>2</sub> 전화율과 CO 전화율이 각각 83%와 34%로 가장 높게 나타났다. 그러나 Fig. 2(b)에 나타낸 것과 같이 DME 선택도는 60 atm까지는 48%정도로 비교적 높게 유지되었으나, 70 atm에서는 약 40%로 감소되었다. CP-CZA/D 혼성촉매를 적용한 DME 직접합성용 촉매반응에서 압력이 증가될수록 CO 및 H<sub>2</sub> 전화율이 증가되는 경향을 나타내었으나 DME 선택도를 고려할 경우 60 atm에서 가장 높은 DME 수율을 얻을 수 있었다. 이와 같은 반응기 내의 압력변화로부터 DME를 제외한 나머지 생성물들 중에서 CO<sub>2</sub>는 압력변화에 따른 변화를 관찰할 수 없었으며, 메탄올의 경우에는 거의 생성되지 않는 것으로 나타났다.

CP-CZA/D 혼성촉매를 적용한 DME 직접 합성 반응에서 공간속도의 변화에 따른 CO와 H<sub>2</sub>의 전화율과 DME를 포함한 생성물들의 선택도의 변화를 조사하였다. 공간속도는 1500-6000 h<sup>-1</sup>의 범위에서 1500 h<sup>-1</sup>로 변화시켰으며, 반응온도는 260 °C, 압력은 50 atm으로 고정시켜서 실험을 수행하였다. 공간속도에 따른 반응성 실험결과로 CO 및 H<sub>2</sub>의 전화율과 각 생성물의 선택도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에 나타낸 것과 같이 공간속도가 빨라질수록 CO 및 H<sub>2</sub> 전화율이 감소되는 것으로 나타났다. 공간속도가 6000h<sup>-1</sup> 인 경우, CO 및 H<sub>2</sub> 전화율이 21%와 55%까지 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 공간속도가 높아질수록 촉매와 반응물간의 접촉시간이 감소하여 나타난 결과이다. 대체적으로 공간속도 3000h<sup>-1</sup>정도에서 높은 CO 및 H<sub>2</sub> 전화율을 얻을 수 있었다.

## 결론

acetate계 Cu-Zn-Al를 함유한 전구체를  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상에 퇴적시키는 방법으로 혼성촉매가 제조되었다. 제조된 혼성촉매를 이용하여 석탄모사가스분위기에서 DME 직접합성 실험을 수행하였다. 반응성 실험결과 석탄모사가스 조성에서 [H<sub>2</sub>]/[CO]의 비가 약 0.37정도로 매우 낮기 때문에 H<sub>2</sub> 전화율은 높게, CO 전화율은 낮게 유지되었다. 그러나 반응온도, 압력, 공간속도 변화에서 비교적 높은 반응성을 가지는 것으로 조사되었으며, 특히 반응조건이 260°C, 70 atm, 3000h<sup>-1</sup>일 때 H<sub>2</sub> 전화율 83%로 가장 높게 나타났다. DME 선택도 측면에서는 모든 조건에서 40%이상을 나타내었으며, 메탄올과 물은 거의 생성되지 않았다.

## 감사

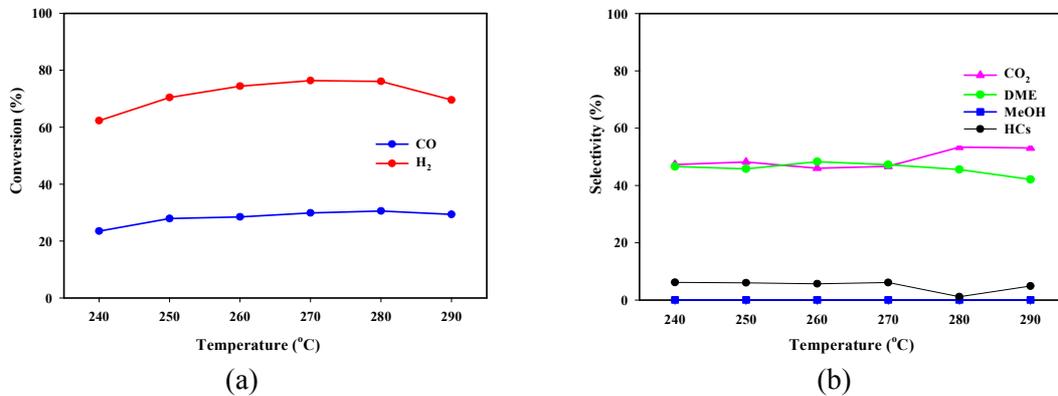
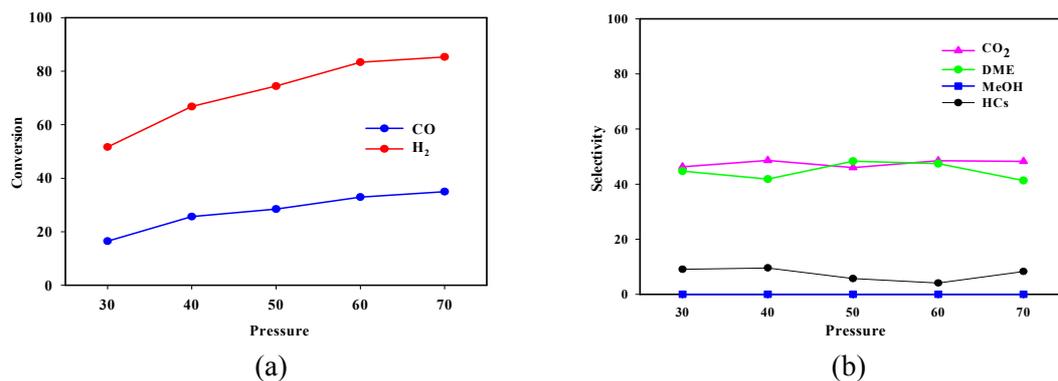
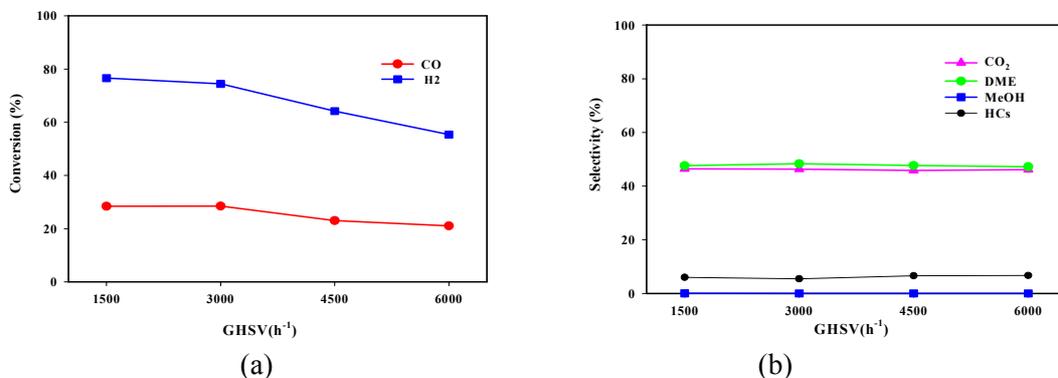
본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 대체에너지개발보급센터에서 지원하고 고등기술연구원에서 주관하는 “석탄가스화기로부터 발생된 화학원료 전환기술개발” 과제의 일환으로 수행하였습니다. 지원에 감사합니다.

## 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. Component and composition of coal-derived gas for direct synthesis of DME

Composition	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
vol%	53.1	19.6	11.5	15.8

Fig 1. The catalytic activity of hybrid catalyst changing reaction temperature on the direct DME synthesis from coal-derived gas: (a) H<sub>2</sub> and CO conversion, (b) CO<sub>2</sub> and DME selectivity.Fig 2. The catalytic activity of hybrid catalyst changing reaction pressure on the direct DME synthesis from coal-derived gas: (a) H<sub>2</sub> and CO conversion, (b) CO<sub>2</sub> and DME selectivity.Fig 3. The catalytic activity of hybrid catalyst changing space velocity on the direct DME synthesis from coal-derived gas: (a) H<sub>2</sub> and CO conversion, (b) CO<sub>2</sub> and DME selectivity.