

장기성능평가로부터 디메틸에테르 직접합성용 촉매의 비활성화 개선에 관한 연구

방병만, 박노국, 한기보, 윤석훈, 이태진*

영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정연구소
(tjlee@yu.ac.kr*)

The study on improvement of the deactivation of the hybrid catalyst for direct synthesis of dimethyl ether in long-term performance test

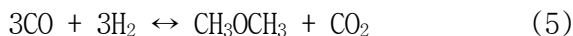
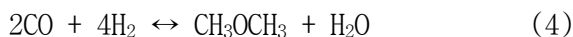
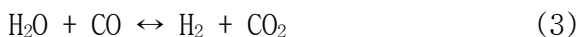
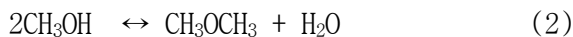
Byoung Man Bang, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon, Tae Jin Lee*

National Research Laboratory School of Chemical Engineering & Technology Yeungnam University
(tjlee@yu.ac.kr*)

서론

석탄 가스화 기술은 석탄 내의 탄소 및 수소 성분을 가스상의 일산화탄소와 수소가 주 성분인 합성가스로 전환하는 기술로, 얻어진 합성가스는 이용목적에 따라 적절한 정제 공정을 거친 후 다양한 화학원료로 전환할 수 있다. 최근 들어 고유가로 인해 기존 원유나 천연가스로부터 생산되었던 디젤유, 경유, 나프타, 왁스, 메탄올, DME, 수소 등을 석탄 가스화를 통해 얻어진 합성가스로부터 제조하려는 실증 및 상용 플랜트의 설계 및 건설이 활발히 진행되고 있다. 이 중 DME(Dimethyl Ether)는 에너지원의 다원화와 대기오염물질의 저감, 지구온난화의 대응 등과 아울러, 제4세대 수송 연료로 부각되고 있다.

DME 생산공정은 합성가스를 출발물질로 하는 직접전환공정과 메탄올을 경유하는 2단계 공정으로 나눌 수 있다. DME를 연료로 사용하기 위해서는 메탄올 합성 기능과 탈수반응 기능이 적절히 조화된 촉매를 사용하여 합성가스로부터 DME를 직접 생성하는 방법이 평형수율 측면에서 더 경제적이다. 그러나 기존의 DME 제조는 합성가스를 메탄올로 전환하고 다시 메탄올을 탈수시켜 DME를 생산하는 2단계 공정을 이용하고 있다. 환경문제가 중요시되는 요즘 DME의 청정 연료로서의 가치는 앞으로 더욱 더 중요해질 것으로 예상된다. 특히 DME는 자동차 연료로서의 이용 가능성이 높아 현재 10개국 이상의 자동차 회사, 화학공업 회사에서 연구에 참여하고 있으며 우리나라에서도 보다 활발한 기술개발이 요망된다. 합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 반응경로는 총괄 반응식(5)로 나타낼 수 있다. 이 반응식은 메탄올 합성 반응(1)과 메탄올 탈수 반응(2) 그리고 수성가스 전환반응(3)으로 이루어진다. DME 직접 합성은 다음의 반응으로 진행된다.



본 연구에서는 석탄가스화기로부터 얻어진 합성가스를 이용하여 디메틸에테르 직접합성용 촉매의 제조하여 장기성능평가가 수행되었다. 또한 촉매 비활성화의 원인을 규명하기 위하여 다양한 촉매특성분석이 수행되었다. 촉매활성 저하를 개선하기 위하여 Al 함량을 조절하여 장기성능평가가 수행되었다.

실험

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 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 인 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 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 전구체 수용액과 혼합하였다. 이와 같이 준비된 탈수촉매의 고체입자가 혼합된 전구체 수용액에 2.5 M의 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 수용액을 천천히 첨가하여 pH가 7.0이 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 생성된 침전물은 여과, 세척, 건조, 소성단계를 거쳐 촉매가 제조되었다. 또한 비활성화를 억제하기 위하여 메탄올 탈수촉매 상에 아세테이트계 전구체를 담지시키는 방법으로 제조된 촉매의 Al의 함량을 0.5~3.0%까지 변화시켜 혼성촉매를 제조하였다. 석탄가스로부터 DME 직접합성하기 위하여 제조된 혼성촉매의 성능평가는 석탄모사가스 조성으로 준비된 혼합가스 분위기에서 진행되었다. 반응기는 스테인리스 스틸 재질의 고정층 연속흐름반응기를 사용하였다. 제조된 혼성 촉매의 장기성능평가의 반응 조건은 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.

결과 및 고찰

본 연구에서 제조된 혼성촉매의 활성을 조사하기 위해 석탄모사가스 조성으로 준비된 혼합가스를 이용하여 장기성능평가를 수행하였다. DME 직접합성을 위한 반응물의 조성을 석탄모사가스 조성으로 고정하고 본 연구에서 제조된 두 종류의 혼성촉매 상에서 반응 온도, 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 제조하

기 때문에 메탄을 탈수 촉매의 세공까지 메탄을 합성 촉매가 존재하여 활성점 수가 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. 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 Cu에 해당하는 XRD 피크의 반가폭 (full-width at half maximum, FWHM)으로부터 Scherrer 식에 의해 입자크기를 계산하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 나타난 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 표면적이나 Cu 입자크기 변화를 볼 때조차 마찬가지로 CP-CZA/D 혼성촉매가 PM-CZ+D 혼성촉매에 비해 소결현상이 적은 것으로 보아 장기성능평가에서 더 높은 촉매 활성을 나타낸다고 생각된다.

촉매의 활성저하를 억제하기 위하여 CP-CZA/D 혼성촉매의 Al의 함량을 조절하여 장기성능평가를 수행하였다. Al의 함량을 0.5 ~ 3.0까지 변화시켜 제조한 촉매의 장기성능평가는 반응온도, 압력, 공간속도가 각각 280 °C, 60 atm, 3000h⁻¹의 조건에서 약 100 hr 정도 수행되었으며, CO 전화율과 H₂ 전화율 및 CO₂, DME, MeOH의 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 보시는 것과 같이 Al의 함량이 증가함에 따라 촉매의 안정성이 향상되었으며, Al의 함량이 3.0정도 일 때 촉매의 안정성이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이와같은 결과로 볼 때 Al 성분이 DME 직접합성 반응의 활성점으로 알려진 Cu의 소결을 막아주는 것으로 판단된다.

결론

Cu-Zn 계 메탄을 합성 촉매와 메탄을 탈수 촉매인 γ -Al₂O₃를 물리적으로 혼합하는 방법과 Cu-Zn-Al를 함유한 acetate계 전구체를 메탄을 탈수촉매인 γ -Al₂O₃ 상에 담지시키는 방법으로 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. 또한 촉매의 활성저하를 억제하기 위하여 CP-CZA/D 혼성촉매의 Al 함량을 조절하여 장기성능평가를 수행한 결과, Al의 함량이 증가할수록 촉매의 안정성이 향상되는 것으로 확인되었다. 이러한 이유는 Al이 활성점으로 알려진 Cu의 소결을 막아주기 때문이라고 판단된다.

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)

Table 1. 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

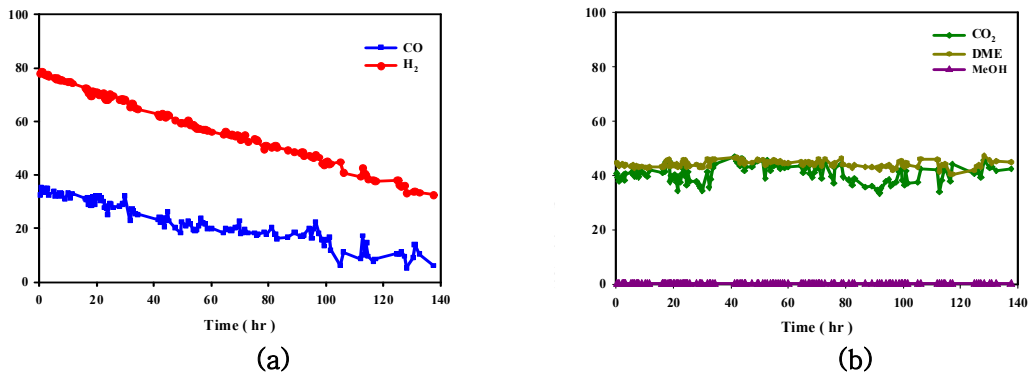


Fig. 1. DME 직접합성용 PM-CZ+D 혼성촉매의 장기 성능평가, (a) CO, H₂ 전환율, (b) DME, CO₂, MeOH 선택도.

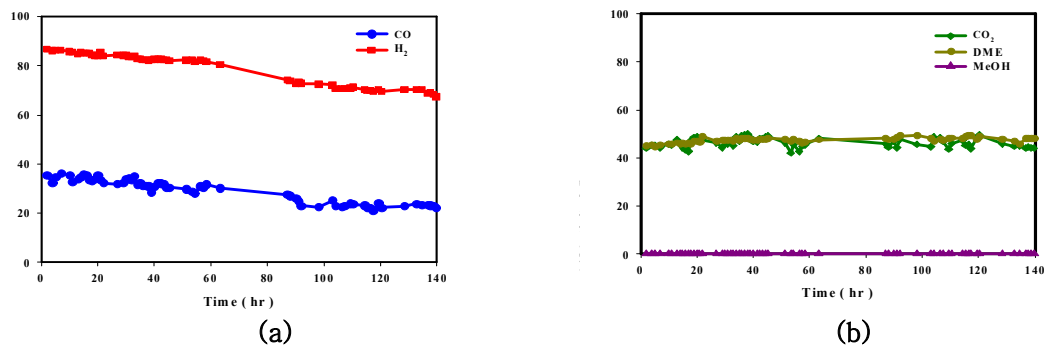


Fig. 2. DME 직접합성용 CP-CZA/D 혼성촉매의 장기 성능평가, (a) CO, H₂ 전환율, (b) DME, CO₂, MeOH 선택도.

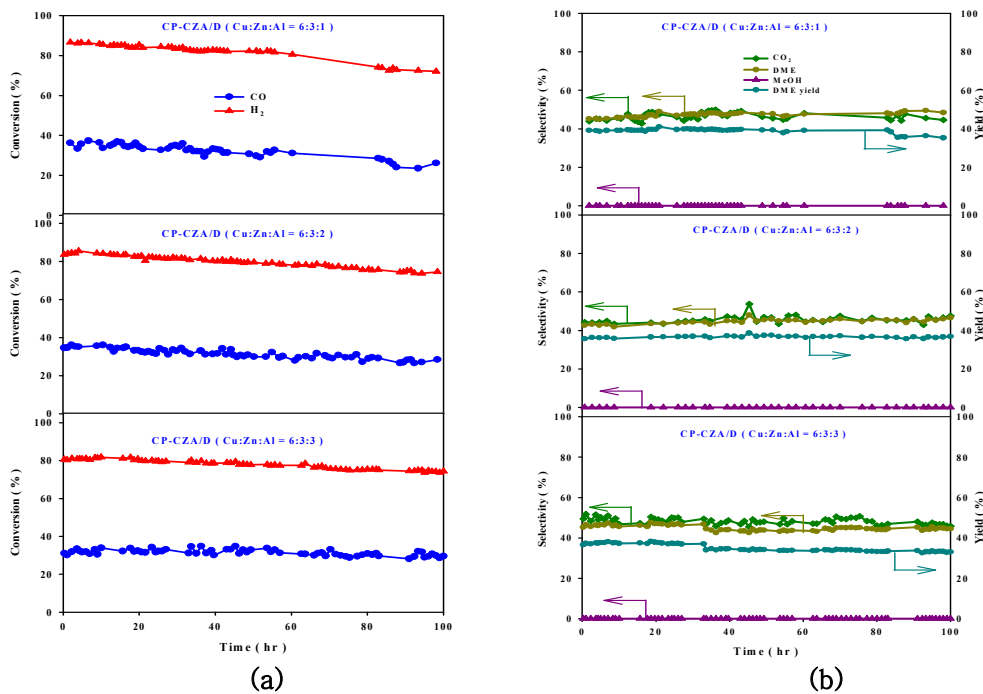


Fig. 4. DME 직접합성용 CP-CZA/D 혼성촉매의 Al 함량에 따른 장기 성능평가, (a) CO, H₂ 전환율, (b) DME, CO₂, MeOH 선택도.