

Cu-Zn 계 촉매 상에서의 DME 직접 합성에 관한 연구

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

A study on direct synthesis of dimethyl ether (DME) over the Cu-Zn based catalysts

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

서론

DME (Dimethyl ether)는 가솔린, 에틸렌, 방향족 화합물과 같은 중요한 화학물질을 생산하기 위한 중간체나 에어로졸 프로펠런트로 사용되고 최근, DME는 에너지의 다원화와 대기오염 물질의 저감, 지구온난화 대응할 수 있는 제 4세대 수송연료로 부각되고 있다. DME는 LPG와 같이 취급이 용이하면서도 디젤엔진에서 좋은 효율성을 나타낸다. 뿐만 아니라, 기존의 디젤엔진 연료를 사용할 때보다 엔진 소음이 작고 SO_x, NO_x 등의 배출 오염물이 적어 대체 연료로서 활용 가치를 지니므로 청정 대체연료로 각광 받고 있다. 이러한 이유로 DME에 대한 수요는 급격히 증가될 것으로 예측된다. DME 합성을 위한 원료로 석탄가스화 공정에서 생성되는 CO와 H₂로 구성된 합성가스를 이용할 수 있다. 전 세계 수송에너지의 수요가 2020년까지 현재의 약 2배 수준으로 증가할 것으로 예상되는데 석유는 가채년수가 30 - 50년 정도로 예측하며 자원의 60%가 중동지역에 편재되어 있어 대부분의 에너지를 석유에 의존하고 있는 나라는 대체 에너지의 개발에 노력할 필요가 있다. 이와 같은 노력의 일환으로 석탄가스화 복합 발전이 개발되고 있으며 이로부터 생산되는 수소와 일산화탄소를 이용하여 DME를 합성하는 경우, 매우 높은 효율을 얻을 수 있는 신 대체 에너지가 될 것으로 기대된다.

DME 생산공정은 합성가스를 출발물질로 하는 직접전환공정과 메탄올을 경유하는 2단계 공정으로 나눌 수 있는데, 기존의 DME합성방법은 합성가스로부터 메탄올을 합성한 후, 고체산 촉매 상에서 메탄올 탈수반응에 의한 DME를 생산하는 두 단계에 걸친 간접법이 상용화되어 있다. 그러나 간접법은 공정이 복잡하고 과다한 에너지 소비로 인해 경제성이 떨어지므로 최근에는 합성가스로부터 DME를 직접 합성하는 단일 단계의 직접법에 관한 연구에 관심이 모아지고 있다. 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. DME 합성의 직접법에서는 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수촉매를 물리적으로 혼합하여 만든 혼성촉매를 이용하여 DME를 직접 합성한다. 메탄올 합성 촉매로는 주로 CuO/ZnO/Al₂O₃ 계열의 촉매가 사용되는 것으로 보고되고 있다.

합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 반응경로는 총괄 반응식(4)로 나타낼 수 있다. 이 반응식은 메탄올 합성 반응(1)과 메탄올 탈수 반응(2) 그리고 수성가스전환 반응(3)으로 이루어진다. DME 직접 합성은 다음의 반응으로 진행된다.



본 연구에서는 Cu-Zn계 및 γ -Al₂O₃계 상용촉매를 메탄올 합성 및 메탄올 탈수 촉매로 사용하여 DME를 직접 합성하였으며, 반응 특성을 비교하였다.

실험

본 연구에서는 99.5%의 CO와 99.9% H₂를 반응가스로 사용하였고 촉매는 SUD-CHEMIE에서 제조된 상용촉매를 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 촉매의 상품명, 성분, 함량비는 Table 1에서 나타내었다. 반응기는 스테인리스 스틸 재질의 고압 고정층 반응기를 사용하였다. DME 합성을 위한 반응 가스는 양론계수에 따라 H₂와 CO의 비를 1.0로 하였다. 가스 유량은 고압용 mass flow controller(MFC)로 조절하였고, 반응기 내부의 압력을 유지하기 위하여 반응기 후단에 0~4000 psig 범위까지 조절이 가능한 Back Pressure Regulator를 설치하였다. 반응온도는 촉매층 중심에 열전대를 설치하여 자동온도제어기로 조절하였다. 생성물과 반응물에 대한 분석은 TCD와 FID가 설치되어 있는 G.C.로 분석하였다. 생성물의 응축을 막기 위해 반응기로부터 G.C. 입구까지 100℃ 이상으로 열선을 사용하여 가열하였다. DME 직접 합성에 사용되는 촉매는 CuO, ZnO, Al₂O₃로 구성된 메탄올 합성 촉매를 메탄올 탈수촉매(γ -Al₂O₃)와 물리적으로 혼합하여 만든 혼성촉매이다. 혼성촉매는 전처리를 하기 위해 5 volume % H₂ (in balanced N₂)로 533 K에서 5시간 동안 환원시켰고 반응온도 250℃ - 290℃, 압력 30 - 50atm, H₂/CO mole ratio = 0.5 - 2.0의 반응 조건 범위에서 반응성 실험을 수행하였다. 또한 물리적 특성 변화를 관찰하기 위하여 반응 전 후에 채취한 촉매를 XRD로 분석하였다.

Table 1. Elements and composition of commercial catalysts

Catalysts	Sample name	Components
Methanol synthesis catalysts	T-4427	Cu/Zn (3/7)
	ICI33-5	Cu/Zn/Al (6/3/1)
	C18-7S	Cu/Zn/Al (4/5/1)
	ICI53-1	Cu/Zn/Al (1/1/1)
Methanol dehydration catalysts	DME-C-41	Al ₂ O ₃

결과 및 고찰

메탄올 합성 촉매인 T-4427, ICI33-5, C18-7S, ICI53-1를 메탄올 탈수 촉매인 DME-C-41과 물리적으로 혼합하여 제조한 혼성촉매의 반응성 실험을 수행한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면, DME-C-41를 T-4427과 ICI53-1로 혼합한 혼성촉매의 CO 전환율은 약 5% 정도이지만 C18-7S, ICI33-5로 혼합한 촉매의 CO 전환율은 각각 39.19%, 31.91%로 매우 높은 전환율을 나타내었다. Table 1에 나타난 촉매의 성분과 비교하여 살펴보면 Cu의 함량이 높은 촉매들이 높은 전환율을 나타내었다. 가장 좋은 반응성을 나타낸 촉매는 DME-C-41과 C18-7S를 혼합하여 만든 혼성촉매였다. 반응 실험 전, 후에 채취한 이 혼성촉매를 가지고 XRD분석을 수행하여 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. 우선 반응 실험 전에는 전처리 과정으로 H₂로 환원하는 과정이 필요하다. 전처리과정에서 환원된 Cu가 반응이 진행되면서 일부는 다시 CuO로 산화되었고 나머지는 반응 후에도 여전히 환원된 Cu의 상태로 남아 있는 것을 확인할 수 있다. 환원된 Cu의 peak는 43.317, 50.449에서 확인된다. 이것으로 보아, DME 직접 합성 반응에서 환원된 Cu가 촉매의 반응성에 커다란 영향을 끼치는 것으로 여겨진다. 이는 Kanai 등에 의해 수행된 TEM-EDX와 CO-TPD에 의하여 환원된 Cu가 메탄올 합성의 활성점으로 이용된 연구 결과와 일치한다.

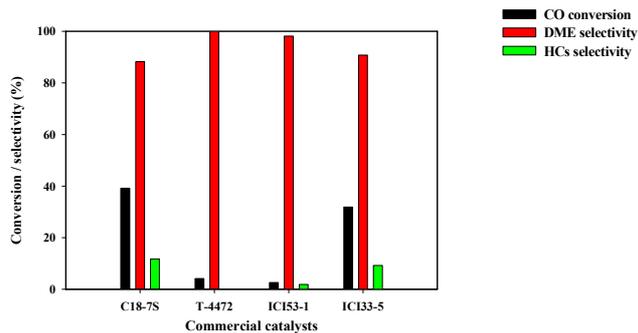


Fig. 1. The reactivity for DME synthesis according to the various commercial catalysts (Temperature:260°C, H₂/CO: 1.0, pressure:50atm, total flow rate: 100ml/min)

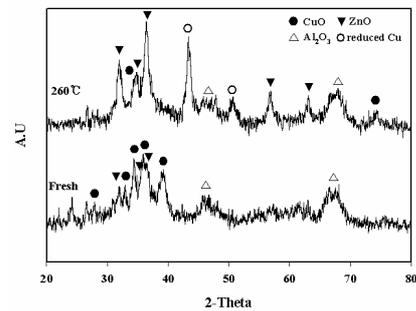


Fig. 2. Comparison with X-ray diffraction patterns before and after catalytic reaction.

C18-7S와 DME-C-41의 혼성촉매를 사용하여 온도에 따른 반응성 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 온도가 증가할수록 CO 전환율이 증가하지만 270°C 이상의 온도 영역에서는 오히려 CO 전환율이 감소하는 것을 알 수 있다. 높은 온도에서의 반응성 저하로 이어지는 촉매의 활성 저하의 원인은 촉매 표면의 활성 성분의 sintering에 의한 것으로 판단된다. 그러나 촉매 활성 저하의 정확한 원인을 알기 위해서는 좀 더 자세한 촉매 특성분석이 필요하다고 생각된다. 30, 40, 50atm에서 반응성 실험을 수행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타낸 것과 같이 압력이 증가할수록 반응성도 증가하며 30, 40atm에서 보다 50atm에서 훨씬 높은 CO 전환율이 얻어짐을 관찰할 수 있다. H₂와 CO의 몰비 변화가 CO 전환율에 미치는 영향을 살펴보기 위해 반응성 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. H₂와 CO의 몰비가 1이상일 경우는 약 40%의 높은 CO 전환율을 나타내지만 1이하일 경우에는 20% 이하의 낮은 CO 전환율을 나타낸다.

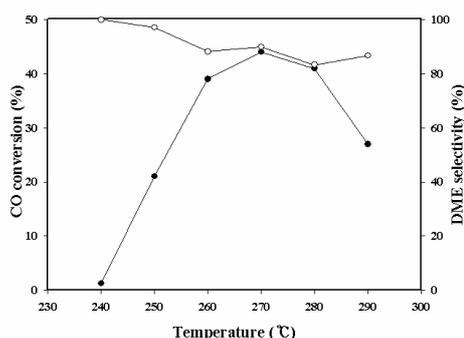


Fig. 3. The conversion of CO(●), the selectivity of DME(○) on C18-7S + DME-C-41(1:1, 1.0g), (H₂/CO: 1.0, pressure: 50atm, total flow rate: 100ml/min)

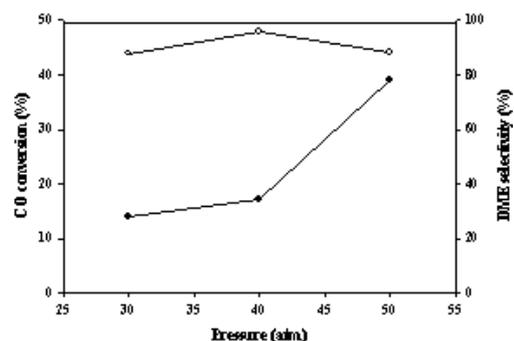


Fig. 4. The conversion of CO(●), the selectivity of DME(○) on C18-7S + DME-C-41(1:1, 1.0g), (Temperature: 260°C, H₂/CO molar ratio: 1.0, total flow rate: 100ml/min)

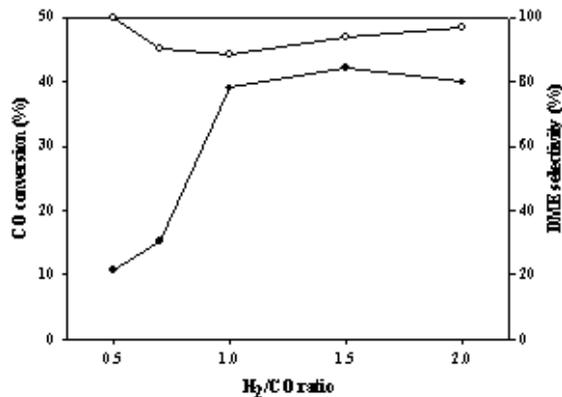


Fig. 5 The conversion of CO(●), the selectivity of DME(○) on C18-7S + DME-C-41(1:1, 1.0g), (Temperature: 260 °C, pressure: 50atm, total flow rate: 100ml/min)

결론

메탄올 합성 촉매인 T-4427, ICI33-5, C18-7S, ICI53-1와 메탄올 탈수 촉매인 DME-C-41을 물리적으로 혼합하여 제조한 혼성 촉매를 사용하여 반응성 실험을 수행한 결과 C18-7S와 DME-C-41의 혼성촉매가 가장 좋은 반응성을 가졌음을 알 수 있었다. 그리고 혼성촉매의 XRD 분석을 통하여 DME 직접 합성 반응에서 환원된 Cu가 촉매의 반응성에 커다란 영향을 끼치는 것으로 판단된다. 반응온도, 압력, 반응가스의 몰비 등 반응 조건을 변화시키며 실험을 수행하였다. 이 실험들을 통하여 각 반응조건에 따른 반응성의 영향을 알 수 있었다. 또한 C18-7S와 DME-C-41의 혼성촉매 상에서 최적의 반응조건이 반응온도가 270 °C, 압력이 50atm, H₂와 CO의 몰비가 1일 때임을 알았다. 이번 연구를 통하여 나타난 결과들은 DME 직접 합성에서 사용될 수 있는 고효율의 촉매를 개발하기 위한 좋은 자료가 될 것이라 생각한다.

감사

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

참고문헌

- [1] 최정운, 이상호, 심규성, 명광식, 김종원, *Energy Engg. J.*, Vol 10, No 1, (2001).
- [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)