

## 공침법에서 침전제의 투입속도에 따른 DME 직접합성용 Cu-Zn계 촉매의 활성

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

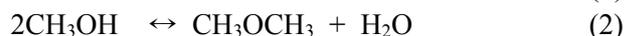
### The catalytic activity of Cu-Zn based catalysts for the DME synthesis on the input rate of precipitant in the co-precipitation method

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

#### 서론

전 세계 수송에너지의 수요가 2020년까지 현재수준의 약 2배 정도 증가될 것으로 예상된다. 에너지의 수입의존도가 높은 한국의 경우, 대체에너지의 기술개발이 매우 시급한 실정이다. 최근 국제적으로 고효율 및 고청정 에너지 기술개발이 가속화되면서 가스화용융기술에 의하여 석탄이나 폐기물로부터 합성가스를 생산하고, 이를 DME와 같은 수송연료를 합성하기 위한 원료로 사용하는 방안이 모색되고 있다. 화석연료의 가스화기술로 생산된 연료가스는 가스정제공정을 거쳐 가스 터빈과 같은 발전설비에서 전기를 생산하기 위한 연료로 사용되어진다. 앞서 기술한 바와 같이 가스화로부터 얻어진 연료가스를 DME와 같은 화학원료를 합성에 사용한다면, 가스화기술의 경제성을 더욱 높일 수 있으며 공업적으로 유용한 화학원료와 수송연료를 얻을 수 있다는 점에서 경제적 효과가 높을 것으로 기대된다. DME는 일반적으로 dimethyl sulfate, methyl acetate 등의 주요 화학물질을 만들기 위한 중간체로 사용되며, 스프레이 분사제로도 사용된다. 또한 DME를 디젤 엔진연료로 사용할 경우 기존의 연료에 비해 엔진 소음이 작으며, NOx, SOx 등의 배출 오염물이 적어 청정 대체연료로 각광 받을 것으로 기대된다. DME합성법은 합성과정에 따라 간접법과 직접법으로 나눌 수 있는데, 직접법은 합성가스로부터 DME를 직접합성하기 때문에 DME를 얻기 위한 선택도가 간접법에 비하여 높으며, 수소와 일산화탄소의 비가 1일 때 가장 높은 전환율과 수율을 얻을 수 있기 때문에 석탄이나 폐기물의 가스화로부터 얻어진 합성가스를 이용하기에 유리하다.

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.



DME 직접 합성용 촉매는 CuO, ZnO로 구성된 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 물리적으로 혼합하여 제조된 혼성촉매가 사용된다. 본 연구에서는 acetate계 Cu와 Zn 전구체를 수용액 상태로 준비하고 침전제를 가하여 Cu와 Zn를 동시에 침전시키는 공침법으로 촉매를 제조하였다. 이와 같은 과정에서 침전제의 투입속도를 달리하여 생성된 침전물의 입자크기와 모양 등과 같은 형상을 조절하여 촉매의 활성을 향상시키고자 하였다. 더불어 공침법에 의한 촉매제조과정에서 침전제의 투입속도가 촉매의 활성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 촉매의 물리화학적 특성조사가 촉매활성실험과 함께 수행하여 비교하고자 하였다.

## 실험

메탄올합성용 Cu-Zn계 촉매는 공침법으로 제조되었다. 촉매활성물질의 전구체는 0.2 M의 Cu(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>와 0.2 M의 Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>가 사용되었으며, Cu와 Zn 몰 조성비는 1:1로 혼합되었다. 촉매의 활성성분이 함유된 전구물질의 혼합물에 침전제(2.5 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 천천히 투입하여 pH 7정도까지 첨가하였다. 이와 같이 pH를 높이면 침전이 형성되는데, 본 연구에서는 침전제의 투입속도가 달리하여 얻어진 네 가지 침전생성물 시료를 준비하였다. 이 때 침전제로 사용된 2.5 M의 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 투입속도는 1.5-10.0 ml/min의 범위로 조절되었다. 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 공침과정에서 침전제 투입속도만 달리한 네 개의 촉매시료를 얻었으며, 촉매활성실험과 촉매특성분석에 사용하였다. 이상과 같은 방법으로 얻어진 촉매들은 DME 직접합성반응에 적용하기 위하여 메탄올 탈수 촉매( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sud-Chemi사)와 물리혼합하여 사용되었다. 이와 같이 준비된 네 가지 촉매들의 명칭을 CZ-A-I, II, III, IV로 구분하여 명명하였다.

DME 직접합성실험을 위하여 반응물로 고순도의 CO(99.5% 이상)와 H<sub>2</sub>(99.9% 이상)를 혼합하여 반응기에 유입되었으며, H<sub>2</sub>와 CO의 혼합 몰비는 DME 직접합성의 양론비에 따라 [H<sub>2</sub>]/[CO]=1.0으로 고정하였다. 반응기는 스테인리스 스틸 재질의 고정층 연속흐름반응기를 사용하였다. 촉매활성을 조사하기 위한 실험은 반응기 내의 촉매층 온도와 압력 그리고 공간속도(GHSV)가 각각 260 °C, 50 atm 그리고 3000 h<sup>-1</sup>인 조건에서 수행되었다. 한편 제조된 혼성 촉매는 전처리 과정으로 260 °C, 5 vol% H<sub>2</sub>(in balanced N<sub>2</sub>) 분위기에서 3 h 동안 환원시켜 실험에 사용되었다.

침전제 투입속도를 달리하여 제조된 메탄올 합성 촉매들의 물리적 화학적 특성을 관찰하기 위하여 X선 회절 분석(Rikaku, D/MAX-2500 XRD)과 TEM/EDX 분석 그리고 BET 표면적분석(Quantachrome, Autosorb-1)이 수행되었다.

## 결과 및 고찰

메탄올 합성 촉매의 제조과정에서 침전제의 투입속도를 달리하여 제조된 촉매의 DME 직접합성에 대한 촉매활성을 조사하였다. 침전제 투입속도를 달리하여 제조된 촉매를 적용하여 얻어진 DME 직접합성반응에서 CO 전환율과 DME 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. 침전제 투입속도가 증가될수록 CO 전환율이 증가되는 것으로 나타났다. 침전제의 투입속도를 4.5 ml/min와 10.0 ml/min로 조절하여 제조된 촉매를 사용한 경우, CO 전환율이 각각 55% 및 60% 이상으로 높게 유지되었으며, 침전제 투입속도가 3.0 ml/min 이하인 조건에서 제조된 촉매를 사용한 경우에는 DME 직접합성을 위한 촉매의 활성이 급격히 저하되는 것으로 나타났다. CO전환율이 변화하였음에도 불구하고 DME 선택도는 모든 촉매가 약 95% 이상의 높은 선택도를 나타내었으며 침전제 투입속도에 따른 영향을 받지 않은 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 메탄올합성 촉매의 제조과정에서 침전제의 투입속

도를 달리하였으나 메탄올 탈수축매의 종류나 혼합량 등의 변화가 없었기 때문에 충분히 예상되는 결과이다.

CO 전화율이 다르게 나타나는 이유는 메탄올합성 촉매의 물성이 다르기 때문에 나타날 수 있는데, 침전제의 투입속도에 따라 촉매의 물성이 어떻게 변화되었는지 확인하기 위하여 XRD 분석을 수행하였으며 Fig. 2에 분석결과를 나타냈다.

Fig. 2의 XRD pattern에서 CuO와 ZnO에 해당되는 피크들이 확인되었으며, 침전제의 투입속도가 느릴수록 피크의 폭이 감소되면서 피크의 세기가 증가되는 경향으로 나타났으며, 이는 결정성이 높아졌음을 확인시켜 주는 결과이다. 반면, 침전제 투입속도가 빨라질수록 피크의 세기는 감소되고, 피크의 폭은 넓어졌는데, 결정성이 낮아진 결과이다. Fig. 1의 실험결과와 비교해 볼 때 침전제 투입속도가 빠른 조건에서 촉매의 결정성이 저하되고 CO 전화율은 증가되는 결과라 할 수 있는데, 결정성이 낮은 것은 결정성이 높은 것에 비하여 입자의 크기가 상대적으로 작은 경우가 많다. 그러므로 촉매의 활성점이 많을 수 있기 때문에 반응성도 높을 수 있다. 이와 같이 예상되는 결과들을 확인하기 위하여 TEM 분석으로 촉매의 입자 크기를 확인하였다. 침전제 투입속도 변화에 따른 촉매의 입자크기를 TEM으로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 본 연구에서 제조된 촉매는 7 - 24 nm 정도의 입자크기로 이루어진 나노 크기의 촉매임을 알 수 있었다. 또한 침전제 투입속도가 1.5 ml/min일 때는 입자사이즈가 약 18 - 24 nm였으며, 투입속도가 빨라질수록 입자 크기가 점차 감소되어 10.0 ml/min일 때 7 - 10 nm정도인 것으로 확인되었다. 한편 이들 촉매의 표면조성과 표면적을 분석한 결과를 Table 1에 나타낸 것과 같이 표면조성은 거의 일정하였으나, 표면적은 침전제의 투입속도가 빠를수록 증가되는 것으로 나타났다.

## 결론

공침법에 의한 메탄올합성 촉매의 제조과정에서 침전제의 투입속도를 조절하여 얻어진 네 가지 시료를 제조하고 이들 촉매의 DME 직접합성을 위한 촉매활성과 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 침전제의 투입속도가 빠를수록 촉매의 활성이 높게 유지되는데, 이와 같은 이유는 촉매의 결정성이 낮고 입자크기가 작고 표면적이 넓기 때문에 더 많은 활성점을 보유하고 분산도가 높기 때문인 것으로 판단된다.

## 감사

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

## 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).

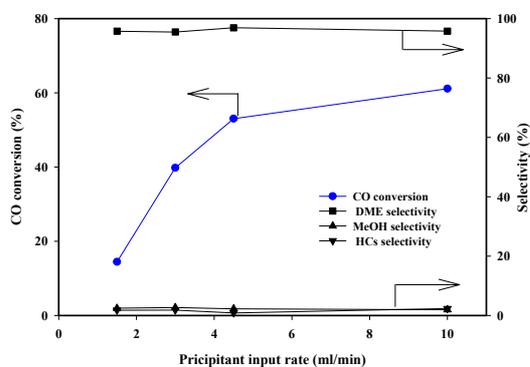


Fig. 1. Effect of the input rate of precipitant on reactivity of methanol synthesis catalysts

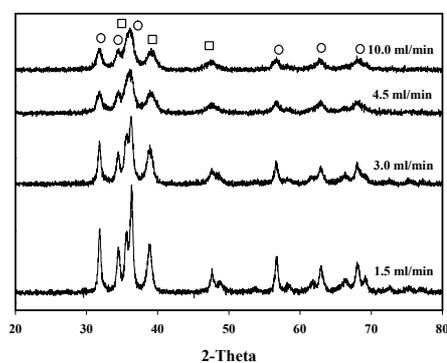


Fig. 2. XRD patterns of CZ-A catalysts prepared by varying the input rate of precipitant

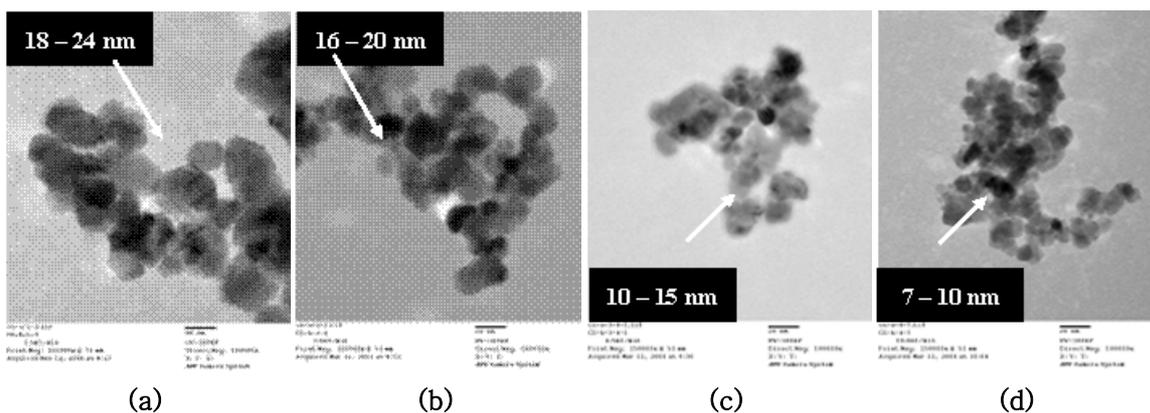


Fig. 3. TEM images of the CZ-A catalysts prepared by varying the input rate of precipitant, (a) 1.5 ml/min, (b) 3.0 ml/min, (c) 4.5 ml/min, (d) 10.0 ml/min

Table 1. BET Surface area and EDX analysis

| Catalysts | Input rate (ml/min) | Atomic % |      | BET surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|-----------|---------------------|----------|------|--------------------------------------|
|           |                     | Cu       | Zn   |                                      |
| CZ-A-I    | 1.5                 | 37.3     | 62.7 | 28.1                                 |
| CZ-A-II   | 3.0                 | 41.3     | 58.7 | 46.5                                 |
| CZ-A-III  | 4.5                 | 40.7     | 59.3 | 67.4                                 |
| CZ-A-IV   | 10.0                | 39.9     | 60.1 | 70.8                                 |