

DME 직접합성용 Cu-Zn 계 촉매 제조를 위한 전구체와 침전제의 영향  
 김은진, 한기보, 박노국, 류시옥, 이태진\*

영남대학교

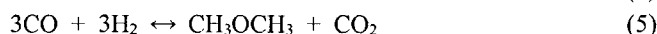
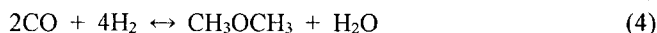
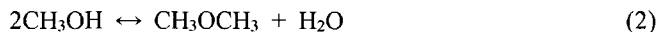
The effects of the precursors and precipitants in the preparation of  
 Cu-Zn based catalysts for the DME synthesis

Eun Jin Kim, Gi Bo Han, No-Kuk Park, Si Ok Ryu, Tae Jin Lee\*

Yeungnam University

1. 서론

전 세계 수송에너지의 수요가 2020년까지 현재의 약 2배 수준으로 증가할 것으로 예상된다. 그에 반해 수송에너지의 주요한 에너지원 중 하나인 석유의 가채년수는 30 - 50년 정도로 예측되며 자원의 60%가 중동지역에 편재되어 있어 대체 에너지원의 개발이 요구된다. 그에 따른 노력의 일환으로 고청정, 고효율 기술로 알려져 있는 가스화 복합 발전 기술에 의해 석탄이나 폐기물로부터 합성가스를 생산하고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 석탄가스화 기술에 의해 생산된 합성가스는 수소와 일산화탄소의 조성비가 DME를 합성하는데 유리하다고 알려져 있으며 이를 통하여 DME를 합성하는 경우, 매우 높은 효율을 얻을 수 있는 대체 에너지가 될 것으로 기대된다. 기존의 DME는 dimethyl sulfate, methyl acetate 등의 주요 화합물질을 만들기 위한 중간체 또는 CFC를 대신한 스프레이 분사제로서 사용되었으며 최근에는 DME를 수송에너지원으로 이용하고자 하는 연구가 수행되고 있다. DME를 디젤엔진연료로 사용할 경우 기존의 연료에 비해 엔진 소음이 작으며 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> 등의 배출 오염물이 적어 청정 대체연료로 각광받을 것으로 기대된다. DME 합성방법으로는 직접법과 간접법의 두 가지 방법이 알려져 있으며 현재는 합성가스로부터 메탄올을 합성(1)한 후, 고체상 촉매 상에서의 메탄올 탈수반응(2)의 두 단계 반응으로 DME를 생산하는 간접법(4)이 상용화되어 있다. 그러나 간접법은 복잡한 공정과 과다한 에너지 소모 등의 문제점으로 인해 경제성이 떨어지므로 최근에는 합성가스로부터 직접적으로 DME를 합성하는 단일반응단계의 직접법(5)에 관한 연구로 초점이 모아지고 있다. 직접법은 합성가스로부터 촉매 상에서 합성된 메탄올을 빠르게 DME와 물로 전환시킴으로써 메탄올 합성의 제한을 극복하여 간접법보다 더 높은 합성가스 전환율과 DME 수율을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 화학평형 상에서도 유리한 이점을 지니고 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.



일반적으로 DME 직접 합성 공정(Syngas To DME process)에서 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 혼성촉매이다. 본 연구에서는 직접법에 의해 합성가스로부터 DME를 합성할 수

있는 촉매로서 다양한 침전제 및 전구체를 이용하여 Cu-Zn계 촉매가 공침법에 의해 제조되었으며, 이들을 이용한 촉매 특성 분석 및 반응 특성 연구가 수행되었다.

## 2. 실험

Cu:Zn 몰 조성비를 1:1로 하여 메탄올 합성용 촉매를 제조하였다. 본 연구에서는 acetate계 (copper acetate, zinc acetate)와 nitrate계 (copper nitrate, zinc nitrate)인 두 가지 종류의 전구체와  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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 2.5 M의  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  수용액을 이용하였다. 편의상 acetate계 전구체로 제조된 촉매는 CZ-A, nitrate계 전구체로 제조된 촉매는 CZ-N으로 표기하였으며 침전제로  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 사용하였을 경우에는 1,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였을 경우에는 2로 표기하였다.

반응가스로는 고순도의 CO (99.5% 이상)와  $\text{H}_2$  (99.9% 이상)를 사용하였고 스테인리스 스틸 재질의 고정층 반응기를 사용하여 고압 조건에서 반응성 실험이 수행되었다. DME 직접 합성의 양론비에 따라 반응가스인  $\text{H}_2$ 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.%  $\text{H}_2$  (in balanced  $\text{N}_2$ )로 260 °C에서 5시간 동안 환원시켰으며, 반응온도 270 - 290 °C, 압력 30 - 50 atm, 공간속도 (GHSV) 3000 - 6000  $\text{h}^{-1}$ 의 반응 조건 범위에서 반응성 실험이 수행되었다.

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

## 3. 결과 및 고찰

제조된 네 가지 종류의 촉매에 대한 반응성 실험이 수행되었으며 CO 전환율 및 각 생성물에 대한 선택도를 Fig. 1에 나타내었다. 이때 반응 온도, 압력,  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비, 공간속도는 각각 280 °C, 50 atm, 1.0, 3000  $\text{h}^{-1}$  이었다. 반응성 실험 결과, acetate계 전구체와  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  침전제를 이용하여 제조된 CZ-A-1 촉매의 CO 전환율이 약 62%로 가장 높은 활성을 나타내었다. acetate계 전구체에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  침전제를 이용한 CZ-A-2 촉매는 그에 비해 42%로 낮은 활성을 나타내었다. Nitrate계 전구체로 제조된 촉매는  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  침전제를 이용하였을 때,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  침전제로 제조한 것보다 더 좋은 반응성을 나타내었으며 이때 CO 전환율은 43%였다. DME 선택도는 네 가지 촉매 모두 90% 이상을 나타내었다. 상대적으로 좋은 반응성을 나타내었던 CZ-A-1 및 CZ-N-2 촉매에 대하여 온도변화에 따른 촉매의 반응성 실험이 수행되었으며, 반응온도에 따른 CO 전환율을 Fig. 2에 나타내었다. 반응온도는 270 - 290 °C의 영역에서 10 °C간격으로 변화시켰으며, 이 때 반응압력,  $\text{H}_2/\text{CO}$  몰비, 공간속도는 각각 50 atm, 1.0, 3000  $\text{h}^{-1}$  으로 고정되었다. 전구체의 종류에 따라 제조된 두 가지 촉매의 반응성 실험 결과, 두 촉매 모두 온도가 증가할수록 CO 전환율도 증가되었으며 270 °C에서는 nitrate계 전구체를 사용한 CZ-N-2 촉매가 더 좋은 반응성을 나타내었다. 그러나 그 이상의 온도에서는 acetate계 전구체를 사용한 CZ-A-1 촉매가 더 높은 반응성을 나타내

있으며 290 °C에서 CO 전환율은 약 71%였다. 한편, CZ-N-2 촉매의 경우에도 온도증가에 대하여 CO 전환율이 증가되었으나 온도가 증가할수록 증가되는 폭이 CZ-A-1에 비해 높지 않았다. 이와 같이 CZ-A-1 촉매는 상대적으로 고온에서 더 높은 반응성을 나타내었으며 CZ-N-2 촉매는 CZ-A-1 촉매에 비해 온도에 의한 영향을 비교적 적게 받음을 확인할 수 있었다.

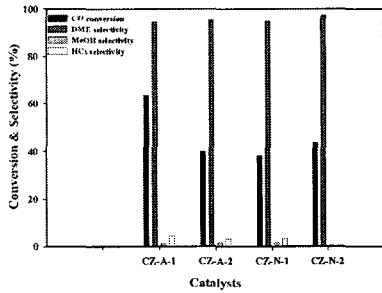


Fig. 1. 메탄올 합성 촉매에 대한 반응성 실험 (반응온도=280 °C, 압력=50 atm,  $[H_2]/[CO]=1.0$ , 공간속도=3000  $h^{-1}$ ).

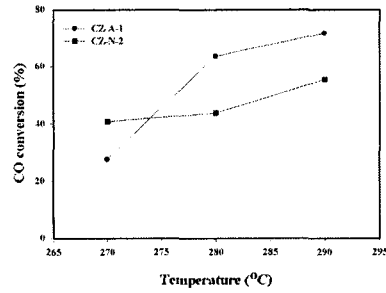


Fig. 2. 온도의 영향에 따른 CO 전환율(반응 압력=50 atm,  $[H_2]/[CO]=1.0$ , 공간속도=3000  $h^{-1}$ ).

CZ-A-1과 CZ-N-2촉매의 반응성에 대한 압력의 영향을 조사하였으며 그 결과로서 압력 변화에 따른 CO 전환율을 Fig. 3에 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. 전체적으로 CZ-A-1 촉매가 CZ-N-2 촉매에 비해 더 높은 CO 전환율을 나타내었으며 압력변화에 따른 경향은 비슷하게 나타났다. 두 촉매 모두 압력이 증가할수록 CO 전환율도 증가하였으며, 50 atm에서 CZ-A-1과 CZ-N-2 촉매의 경우, 각각 63.6%와 55.4%의 CO 전환율을 나타내었다. 이는 30, 40 atm일 때보다 약 2배 이상을 나타낸 것이다.

DME 직접합성에서 비교적 반응성이 높은 CZ-A-1 촉매의 반응성에 대하여 공간속도의 영향을 조사하였으며, 그 결과로 공간속도 변화에 따른 CO 전환율과 DME 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. 공간속도는 3000 - 6000  $h^{-1}$  범위에서 1500  $h^{-1}$  간격으로 변화시켰으며, 이때 반응온도는 280 °C, 압력은 50 atm,  $H_2/CO$  몰비는 1.0으로 고정되었다. 이와 같은 조건에서 공간속도가 3000  $h^{-1}$  일 때 CO 전환율이 약 63% 정도로 가장 높았으며, 4500  $h^{-1}$  일 때 약 36% 그리고 6000  $h^{-1}$ 일 때 30%정도였다. 비교적 낮은 공간속도에서 높은 반응성을 나타내었으며 공간속도 증가에 따른 영향이 큰 것으로 나타났다. 그러나 DME 선택도 측면에서는 공간속도의 증가에 따른 영향을 나타나지 않았다.

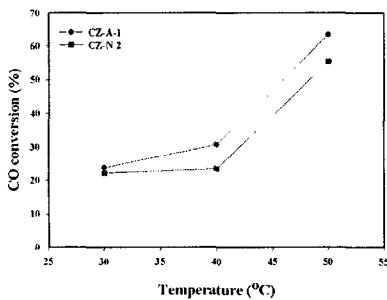


Fig. 3. 압력의 영향에 따른 CO전환율(반응온도=280 °C,  $[H_2]/[CO]=1.0$ , 공간속도=3000  $h^{-1}$ ).

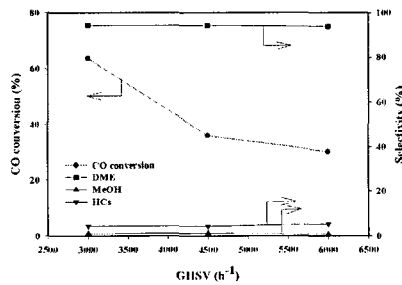


Fig. 4. 공간속도의 영향에 따른 CO전환율 및 선택도 (반응온도=280 °C, 압력=50 atm,  $[H_2]/[CO]=1.0$ , 공간속도=3000  $h^{-1}$ ).

CZ-A-1촉매, CZ-N-2 촉매의 반응성 차이의 원인을 조사하는 과정에서 얻은 XRD 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상용촉매인 C18-7S 촉매와 CZ-A-1, CZ-N-2촉매의 XRD 분석결과를 비교해 보면 C18-7S와 CZ-A-1촉매는 결정성이 낮은 것으로 나타났으며 CZ-N-2 촉매는 상대적으로 비교적 높은 결정성을 나타냈다. 소성조건과 촉매의 전처리 및 반응조건 등을 동일하게 유지한 가운데 전구체의 종류만을 달리하여 제조된 촉매들의 반응성 차이가 나타나는 것은 촉매 제조시 이용된 전구체들의 종류에 따라 촉매의 결정성 또한 무관하지 않은 것을 알 수 있다. DME 직접합성에서 메탄올 합성반응에 요구되는 촉매의 활성점은 Cu(1 1 1)이며 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-A-1은 80.0 m<sup>2</sup>/g, CZ-N-2는 70.5 m<sup>2</sup>/g 정도였다. XRD에 의한 활성물질의 입자크기가 약 10nm로 비슷할 때, 표면적을 비교해보면 acetate계 전구체를 사용한 CZ-A-1촉매의 반응성이 더 높은 이유가 활성물질의 분산도가 더 높기 때문이라고 예측할 수 있다.

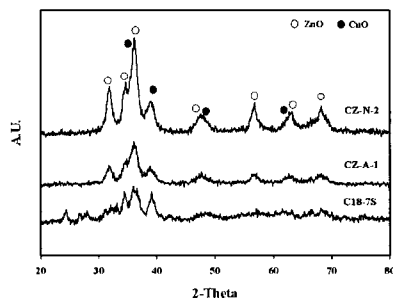


Fig. 5. XRD 분석 결과

#### 4. 결론

Cu-Zn계 촉매가 두 가지 종류의 전구체(nitrate계, acetate계)와 침전제(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 이용하여 공침법으로 제조되었다. 제조된 촉매에 대한 반응성 실험 결과, 촉매의 활성은 acetate계 전구체로 제조된 촉매가 nitrate계 전구체로 제조된 촉매보다 더 높았다. 촉매의 활성은 Cu 및 ZnO의 결정성이 낮을수록, 표면적이 넓을수록 높았다.

#### 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).