

Cu/Zn/Al 와 solid acids로 이루어진 혼성촉매상에서의 DME 직접합성법

김지현, 김선진, 주오심, 정광덕
KIST (한국과학기술연구원)

Direct synthesis of dimethyl ether from syn-gas
on the hibrid catalyts composed of Cu/Zn/Al and solid acids

Ji-hyun Kim, Sun-Jin Kim, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung
Korea Institute of Science and Technology

서론

DME(dimethyl ether)는 합성가스를 이용하여 생산되는 화합물로서 기존의 에어로졸 분사제나 용제로서의 용도 이외에도 디젤엔진의 대체 청정연료와 가정용연료로 사용이 가능하여 주목받고 있다[1~2]. DME의 원료가 되는 합성가스는 천연가스, 석탄 뿐 아니라 바이오매스, 도시 폐기물 등의 가연성 에너지를 개질 또는 기화하여 얻으며, 각종 산업의 부생 가스로부터 만들 수 있다. 또한 기존의 가솔린과 디젤연료에 비해 같은 수준의 열효율을 지니면서도 질소산화물과 미탄화수소의 배출가스가 현저히 낮게 배출되어 환경 친화적인 신연료 에너지 개발로서의 가능성이 가장 높은 것으로 알려져 있다.

DME의 제조방법은 메탄올의 탈수에 의한 간접법(two step process)과 합성가스로부터 직접 제조하는 직접법(STD process)으로 나뉘며 반응식은 다음과 같다.



직접법에서는 합성가스로부터 메탄올을 합성하고(1), 메탄올이 탈수화(2)되어 DME를 합성하는 과정이 한 반응기내에서 일어난다. 직접법은 메탄올의 탈수과정에서 생기는 물이 WGS 반응으로 제거(3)되어 메탄올 합성의 열역학적 한계를 극복하고, 평형전환율을 높일 수 있으며, 생산원가를 간접법의 2/3 로 낮출 수 있다는 점에서 유망하다[3]. DME합성반응은 발열반응이므로 기상 반응시 생산율이 더 높으나, 반응열의 제거가 잘 되지 않는다는 단점이 있다. 반면 액상 반응에서는 반응열을 효과적으로 제거 할 수는 있지만, 용제로 쓰이는 오일이 물에 대한 용해도가 낮아 역수성 가스화 반응을 일으키는데 불리하다. 현재는 이 두 가지의 방법 모두 매우 활발히 연구되고 있는 실정이다. 이 반응이 수행되기 위해서는 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수화촉매인 고체산 촉매의 혼성촉매(Hybrid Catalyst)에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 Fixed-bed Reactor를 이용한 기상 DME 합성을 실험하였다. 메탄올 합성 촉매로는 Cu/ZnO/Al₂O₃를 사용하였으며, 고체산 촉매로 ALPO 촉매를 Si로 치환한 형태의 SAPO(silicaluminophosphate)계열의 촉매를 사용하였다. 이 두 촉매의 life time을 먼저 조사해본 후 GHSV, 촉매의 혼성비율, H₂/CO ratio 및 압력의 변화를 실험변수로 두어 실험하였다.

실험방법

1. Preparation of the catalyst

인산(85 % Merck)을 테프론 반응 용기에서 물에 녹인 후, 5분 동안 자석 교반기로 이용하여 저어주면서 aluminium source인 pseudohmite(Catapal, Vista)를 12시간 동안 서서히 가하면 겔이 형성된다. 이것을 균일해질 때까지 교반 시킨 후, 구조유도분자(structure-directing agent)를 넣고 4시간 동안 다시 저어준다. 그 후 테프론 반응기를 stainless steel 용기에 넣어 가열하였다. 이렇게 얻어진 흰색 고체 생성물을 증류수로 여러 번 세척한 후 걸러서 100 °C 오븐에서 건조하였다. 구조유도분자를 제거하기 위해서 550 °C의 공기 중에서 16시간동안 소성하였다.

반응물간의 최종 몰비는 $x R:1.0 \quad Al_2 O_3:1.0 \quad P_2 O_5:y \quad SiO_2:z \quad H_2O$ 가 되도록 하였으며, 아민, 실리카, 물의 양은 필요에 따라 조절하였다. 구조유도분자는 SAPO계열 분자체의 구조에 따라 각기 다른 아민들을 사용하였다.

사용된 반응물질과 그 양은 Table 1. 에 나타내었다.

이렇게 준비된 SAPO촉매는 Cu/Zn/Al (상용화촉매)와 0 ~ 80 % SAPO 비율로 혼합하여 혼성촉매로 사용했다.

2. Reactor

이 실험의 장치는 gas 공급부, Fixed-bed Reactor, Gas Analyzer(GC)의 세 부분으로 나뉜다. 반응기는 Fixed-bed 고압반응기(i.d = 7.2 mm)를 사용하였다. 촉매는 glass bead를 사용하여 온도가 균일한 반응기의 중간에 위치시키며, glass bead와 촉매는 quartz wool을 사용하여 물리적으로 분리시켰다. 반응 중의 촉매의 온도변화를 감지하기 위해 K-type의 열전대를 촉매층의 중간에 위치시켰다. 생성물은 GC(TCD, Porapack-Q column)를 이용하여 분석하였다. 압력을 올리기 위해서는 back pressure guage를 사용하였다.

3. Catalytic reaction

산화물 형태의 메탄올 합성촉매를 metallic으로 전환시키기 위해 5 % H₂/N₂ gas를 300 °C에서 3시간 동안 흘린다. 환원이 끝나면 600 psi, GHSV = 2000 ~ 6000, 250 ~ 280 °C 조건에서 반응가스를 H₂/CO = 1 ~ 3으로 하여 흘려준다. Pre-heater는 feed gas의 예열을 위해 200 °C로, Heating box 는 150 °C로 유지시켰다. 또한 생성물의 응축을 막기 위해 GC로 들어가는 Post-heater는 120 °C로 유지시켰다. 모든 데이터는 Steady-state Condition에서 얻었다.

결과 및 토의

Cu/Zn/Al 촉매와 SAPO 촉매를 1 : 1의 비율로 하여 만든 혼성 촉매 하에서 20시간을 기준으로 하여 촉매의 Life-time을 실험한 결과 SAPO-5, SAPO-11 과 SAPO-18은 촉매의 활성이 비교적 일정하였다. CO conversion이 비교적 일정했던 SAPO 촉매들에 대하여 GHSV별로 실험해 본 결과는 Figure 1.에서 보듯이 GHSV를 낮출수록 반응속도가 급격히 빨라졌다. Figure 2.에서는 같은 조건에서의 DME 선택도를 나타내었는데 GHSV에 별로 영향을 받지 않으며 일정한 선택도를 나타내는 것을 알 수 있다. Figure 3.에는 활성이 가장 좋았던 SAPO-11의 혼성비율을 달리하여 실험한 결과를 나타내었다. 실험결과 MeOH 합성촉매와 SAPO-11의 비가 0.9 : 0.1일 때 conversion과 yield가 가장 높음을 알 수 있었다. 가장 활성이 좋았던 촉매 혼성비에서 H₂/CO Ratio를 1 ~ 3으로 실험한 결과는 Figure 4.에 나타내었으며 H₂/CO Ratio가 3일 때 conversion이 가장 높았음을 알 수 있다. 같은 조건에서 압력을 500, 600, 700 psi로 변화시키며 실험을 했을 때 Figure 5.에서 보듯이 압력을 올릴수록 conversion이 높아짐을 알 수 있었다.

DME의 직접합성법에서는 WGS 반응이 매우 빨라서 CO₂의 선택도가 높아지게 된다. 그러므로 각 촉매에 대한 DME의 선택도는 비슷했으며, GHSV나 촉매의 혼성비율, H₂/CO

Ratio 및 압력의 변화에 대해 약 40 ~ 50 %의 비교적 일정한 선택도를 나타냈다. 따라서 CO₂를 DME로 전환시키는데 활성이 높은 촉매의 개발이 요구된다.

참고문헌

1. Y. Ohno, T. Shikada, T. Ogawa, M. Ohno, M. Mizuguchi and K. Fujimoto, *Prepr. Pap. Am. Soc. Div. Fuel Chem.* 42, 705 (1997)
2. A. Taima and T. Myake, *Jpn. Pat.* 6-323, 210 (1994)
3. M.Q. Kang and Z.X. Ren, *Hecheng Huaxue*, 2 (1994)

Table 1. Preperation methods of SAPO catalysts

SAPO	(template)Amin기	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O	React. Temp.(°C)	React. Time
S34	1.0TEAOH/1.5Pr ₂ NH (36.815 /10.22)	0.17(2.55)	1.0(13.75)	0.915(21.1)	50(54.6)	200	24hr
S11	1.3 Pr ₂ NH (17.7)	0.17(3.4)	1.0(18.33)	0.915(28.13)	40(77.4)	200	24hr
S5	1.3Pr ₃ N(25.35)	0.17(3.4)	1.0(18.33)	0.915(28.13)	40.(77.4)	200	24hr
S18	1.6DIPEA(20.89)	0.17(1.02)	1.0(13.75)	0.915(21.1)	50(78.3)	160	8day

※ SiO₂ Ludox AS 40(40 %), H₃PO₄ Merck(85 %), Al₂O₃ · H₂O Vista(74.2 %), TEAOH , Pr₂NH , Pr₃N , DIPEA Aldrich

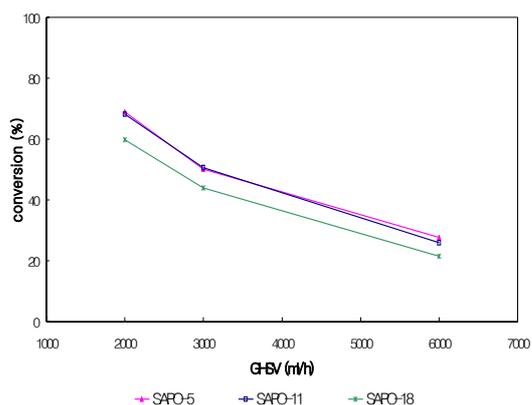


Figure 1. The effect of GHSV of STD Reaction. Reaction conditions: catalyst = Cu/Zn/Al + SAPO (1 : 1) ; GHSV = 2000, 3000, 6000 h⁻¹ ; Temperature = 260 °C ; H₂/CO = 1.5

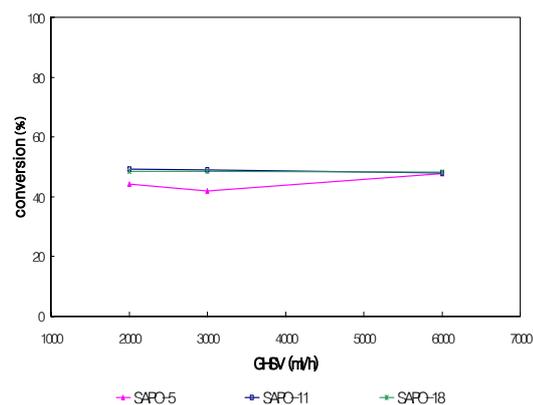


Figure 2. The effect of GHSV of DME selectivity of SAPO series. Reaction conditions : catalyst = Cu/Zn/Al+SAPO (1 : 1) ; GHSV = 2000, 3000, 6000 h⁻¹ ; Pressure = 600 psi ; Temperature=260 °C ; H₂/CO = 1.5

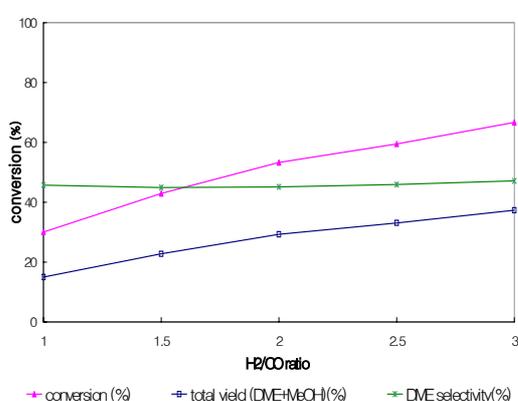


Figure 3. The effect of Solid acid contents of STD Reaction. Reaction conditions : catalyst = Cu/Zn/Al + S-11 ; GHSV = 6000 h⁻¹ ; Pressure = 600 psi ; Temperature = 260 °C ; H₂/CO = 1.5

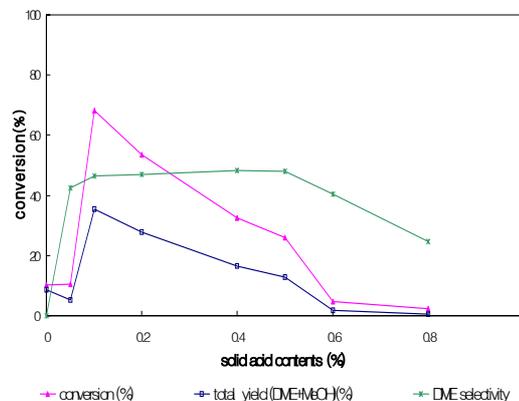


Figure 4. The effect of H₂/CO ratio of STD Reaction. Reaction condition catalyst = Cu/Zn/Al + S-11 (0.9 : 0.1) ; GHSV = 6000 h⁻¹ ; Pressure = 600 psi ; Temperature = 260 °C ; H₂/CO = 1.5

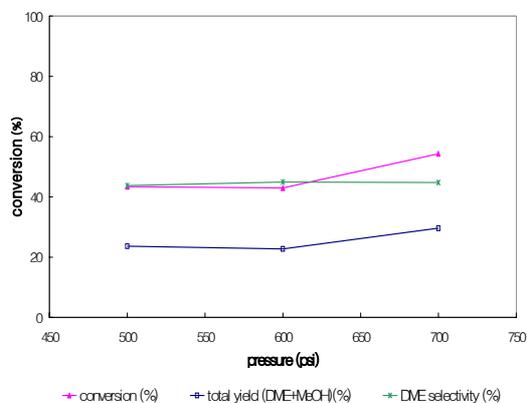


Figure 5. The effect of Pressure of STD Reaction. Reaction condition catalyst = Cu/Zn/Al + S-11 (0.9 : 0.1) ; GHSV = 6000 h⁻¹ ; Pressure = 600 psi ; Temperature = 260 °C ; H₂/CO = 1, 1.5, 2, 2.5, 3