

## 구리계 하이브리드 촉매상에서 Dimethyl ether 직접 반응 연구

주우성\*, 이승호, 조원일, 조병학, 백영순  
LNG기술연구센터, 한국가스공사  
(wsju@kogas.re.kr\*)

## Investigation of reactivity for dimethyl ether on Cu-based hybrid catalyst

Woo-Sung Ju\*, Seung-Ho Lee, Won-Ihl Cho, Byung Hak Cho, Young-Soon Baek  
LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation  
(wsju@kogas.re.kr\*)

## 1. 서론

최근 환경오염 부하의 지극히 작은 LPG 대체 연료나 LNG를 보완하는 발전용 연료, 디젤 엔진용 연료나, 연료 전지용의 연료 등 폭넓은 용도에 이용 가능한 신 대체에너지 개발이 주목되고 있다. 환경친화적인 대체에너지 개발이 시급한 시점에서 천연가스, 석탄, 바이오매스 등 다양한 원료를 사용하여 제조 가능한 디메틸에테르(Dimethyl Ether, DME)가 새로운 에너지로 부각되고 있다. DME의 세탄값은 55~60으로 경유보다 높아 디젤 대체연료로서 이용이 가능하여 환경친화적 에너지라고 할 수 있다. 또한 무독성의 환경친화적 성질로 오존층 파괴의 주범인 기존의 CFC를 대체할 수 있는 화학원료이며, 연소시 분진이 발생하지 않으며 NOx 발생도 극히 낮은 수준이다. DME는 비점이 -25.1℃의 무색의 기체로 화학적으로 안정하여 25℃에서 약 6기압으로 압력을 가하면 용이하게 액화되어 저장, 수송 및 취급 사항 등은 LPG의 기술을 응용할 수 있다.[1, 2]

미국의 DOE에서도 자동차용 대체 연료 연구 프로그램(Automotive Alternative Fuel R&D Program)에서 압축천연가스(CNG)와 함께 DME의 이용가능성을 검토 중에 있으며, 환경 및 경제적 이점, 안전성, DME의 생산 및 공급체계, 연료분사, 연료자장 및 엔진 시스템이 평가되고 있다. 미국의 PNGV(Partnership for a New Generation of Vehicles) Project에서도 환경친화적과 상대적으로 저가연료의 하나로서 DME를 선정한바 있다. DME의 자동차 연료로서의 이용 가능성에 대한 연구는 현재 10개국 이상의 자동차회사, 화학공업회사가 연구에 참여하고 있다.[3-5]

DME 합성공정에는 간접법과 직접법이 있으며, 간접법은 합성가스를 출발물질로 메탄올을 제조후 메탄올의 탈수 반응에 의해 DME를 제조하는 방법 이다. 그러나 직접 합성법은 합성가스로부터 직접 DME로 전환시킴으로써 메탄올 합성의 제한을 극복하여 높은 합성가스 전환율과 수율을 얻게 하는 장점이 있다. 합성가스로부터 DME를 고선택적·고수율로 합성하기 위해서는 Cu계 메탄올 촉매와 메탄올 탈수촉매의 혼합형태인 하이브리드 촉매의 개발과 촉매상의 최적 반응조건이 요구된다. 또한, 촉매의 경우 Cu계 금속산화물 촉매가 합성가스로부터 DME를 합성하는데 높은 수율을 나타낸다고 알려져 있으며, 촉매의 조성 및 제조 방법에 따라 촉매의 활성을 높일 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다.[6-8]

본 연구에서는 기존 메탄올 탈수 반응에 의한 공정을 개선하여 합성가스로부터 직접 DME를 합성하였다. 공침법을 이용하여 구리계 하이브리드 촉매를 제조후 고정층 반응기에서 DME 합성반응에 영향을 미치는 온도, 압력, GHSV, 합성가스의 비율 등을 조사하여 최적의 DME 합성 조건 등을 연구하였다.

## 2. 이론

DME 합성에는 다음과 같은 반응이 관여하고 있다.



직접 DME를 합성시 (4)와 (5)식의 두식으로 표현할 수 있으며, (5)식은 메탄올 합성반응 (1)과 메탄올의 탈수반응 (2), 그리고 수성가스화 반응 (3)으로 이루어진 것이다. 수성가스화 반응이 없다면 전체적 합성과정은 (4)으로 나타낼 수 있다. 전체과정을 나타내는 (4)와 (5)식은 심한 발열반응으로서 반응열을 제거하여야 촉매 비활성화를 막을 수 있다. 평형 전환율은 동일온도와 압력조건에서 메탄올 합성에 비하여 DME 합성의 경우가 매우커서, 메탄올과 DME를 동시 생산함으로써 메탄올의 수율도 높일 수 있다.  $\text{H}_2/\text{CO}$ 의 비가 1에 근접하는 경우에 DME의 최대 전환율을 얻을 수 있다.

## 3. 실험

DME합성반응의 촉매로서는  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 촉매와 탈수반응의 촉매로 감마알루미나와 제올라이트계의 촉매를 제조 사용하였다.  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 촉매는 각성분의 비율에 맞추어서 각각의 질산염과 1몰의  $\text{NaCO}_3$ 를  $70^\circ\text{C}$   $\text{pH}=7\pm 0.3$ 의 분위기에서 유지하면서 공침법으로 제조하였다. 촉매 제조후 세정과정과  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조후 타정기를 이용 일정 모양으로 성형하였다.  $5\%$   $\text{H}_2/\text{N}_2$  분위기에서 약  $350^\circ\text{C}$ 에서 약 3.5시간 전처리후 합성가스를 공급 하면서 반응을 개시하였다. DME 합성반응장치는 반응원료인 합성가스인 이산화탄소와 수소의 혼합가스를 사용하였으며, 반응압력은 반응기 후단에 약 100기압까지 조정 가능한 역압조정기를 설치하여 조정하였다. 반응생성물의 분석은 porapak Q와 carboxen 1006이 설치되어 있고 TCD와 FID 검출기를 동시에 사용하여 분석하였다. 생성물의 응축을 방지하기 위하여 sampling port까지 heating tape를 이용하여  $80^\circ\text{C}$ 를 유지하였다. DME 합성반응에 영향을 미치는 온도, 압력, GHSV, 합성가스의 비율 등을 조사하여 최적의 DME 합성 조건 등을 연구하였다. 또한 제조된 촉매를 장시간 반응시켜 시간에 따른 활성변화를 조사하였다.

촉매의 구조특성을 분석하기 위하여 전처리 전후의 촉매를 XRD(RIGAKU, D/MAX-2500H,  $\text{CuK}\alpha$ )분석과 메탄올 탈수촉매의 활성점 분석을 위하여  $\text{NH}_3\cdot\text{TPD}$  (Quanta-chrome CHEMBET-3000)는 관형 반응기에서 anhydrous  $\text{NH}_3(99.99\%)$ 을  $120^\circ\text{C}$ 에서 400mg이상의 촉매를 30분간 통과하도록 하여 분석하였다. 흡착이 종료되면  $\text{He}$ 가스로  $120^\circ\text{C}$ 에서 약 1시간동안 purge시킨다. TPD의 승온속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 실온에서  $650^\circ\text{C}$ 까지 승온시키면서 분석하였다. 또한 촉매의 미세구조를 분석하기 위하여 포항가속기연구소의 3C1 EXAFS라인을 이용하였다.

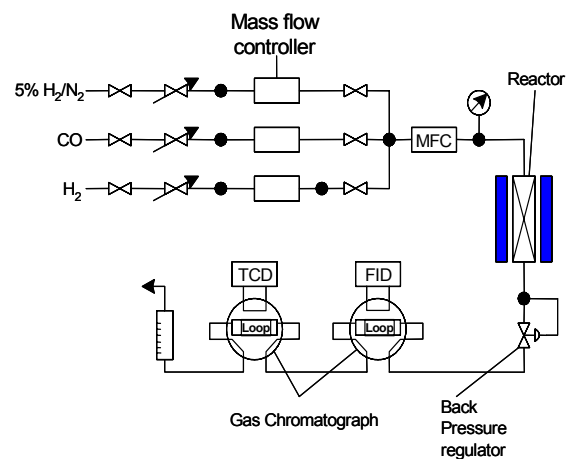


Fig. 1. Experimental apparatus of the fixed bed system.

#### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서 공침법을 이용하여 일정 비율의 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 XRD pattern을 Fig. 2에 나타내었다. Cu<sup>0</sup> 금속은 diffraction angle 2θ가 43.3, 50.5에서 나타나지만, 본 연구에서 제조된 Cu계 하이브리드 촉매는 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 전처리 후 2θ를 15~75° 까지 조사하여 본 결과 그림에 같이 2θ=43.3과 50.5에서 Cu<sup>0</sup>의 고유의 peak가 나타나지 않고 CuO의 Cu(111) 상태가 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 Cu의 함량이 ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 비해 적었을 때 CuO상이 감소하므로 고분산 상태임을 알 수 있었다.

Fig. 3는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZSM-5의 NH<sub>3</sub>-TPD profiles를 나타내고 있다. 합성가스로부터 DME로 전환시킴으로써 메탄올 합성의 제한을 극복하여 높은 합성가스 전환율과 수율을 얻기 위해서는 메탄올의 탈수 촉매가 매우 중요하다. 본 연구에서는 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 산점이 다량 존재하는 ZSM-5를 사용하였다. NH<sub>3</sub>-TPD를 사용하여 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZSM-5 촉매의 활성점 분포 결과를 나타내었다. Fig. 3에서와 같이 약 200°C에서 변형된 ZSM-5가 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 2배 이상 다량의 강한 산점을 보유하고 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Cu foil, Cu함유량의 다른 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매의 Cu K-edge XANES spectra를 나타내고 있다. Fig. 4. A는 Cu<sup>0</sup>의 Cu foil을 나타내고 있다. 본 연구에서 제조된 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매는 Cu<sup>0</sup>의 Cu foil과 전혀 다른 spectrum을 나타내고 있으며 또한 8960eV 부근에서 peak를 나타내지 않으므로 Cu<sup>2+</sup>가 존재하지 않으며 XRD 결과와 비교하여 볼 때 Cu<sup>0</sup> 또한 존재하지 않는 것을 알 수 있었다. Fig. 4. C는 Cu의 담지량이 적은 촉매는 ligand의 영향에 따라 pre-edge(B')가 변화된 것을 알 수 있었으며 따라서 XRD data와 비교하여 볼 때 고분산 상태임을 알 수 있었다.

합성가스로부터 DME를 직접 합성하기 위해 고정층 반응기를 이용하여 본 연구에서 제조된 최적의 수율을 나타내는 반응 조건에 대한 영향을 조사 보았다. 압력 변화에 따른 CO 전환율과 DME의 선택도를 30기압과 50기압에서 비

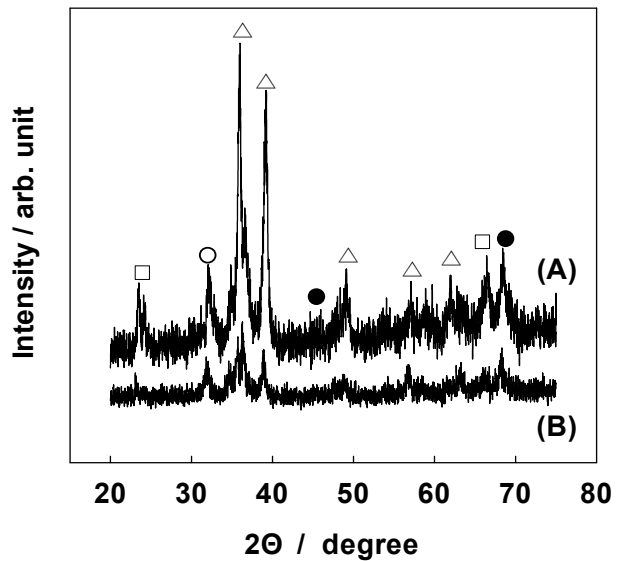


Fig. 2. XRD profiles of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts with different Cu loading prepared by coprecipitation method including methanol dehydration catalyst: (A) 2xCu/xZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (B) yCu/1.5yZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. [ $\Delta$  CuO,  $\circ$  ZnO,  $\bullet$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$  ZSM-5]

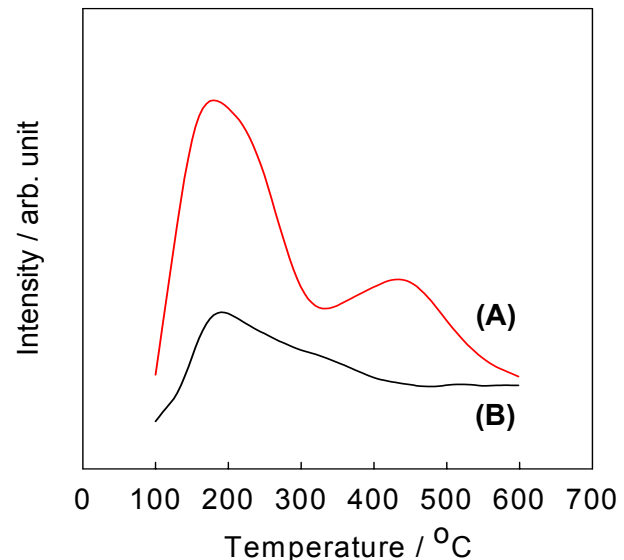


Fig. 3. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of H/ZSM-5(A),  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) catalysts.

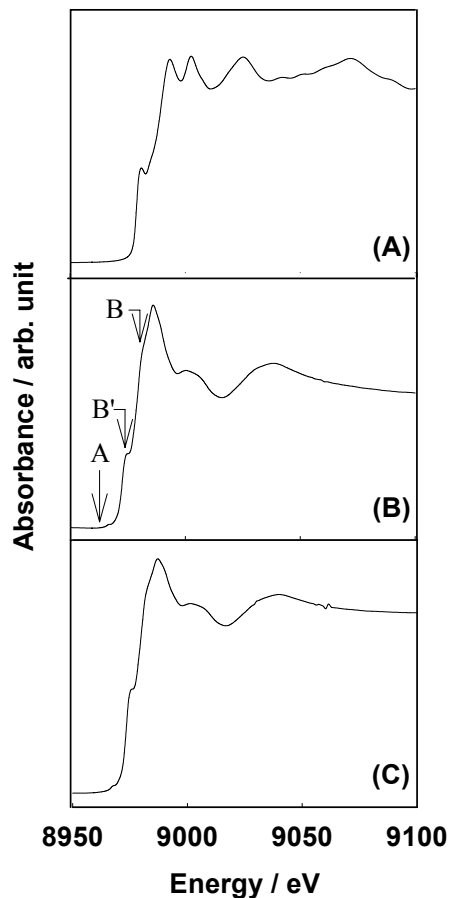


Fig. 4. XANES spectra of Cu Foil(A), Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with different Cu loading prepared by coprecipitation method including methanol dehydration catalyst : (B)2xCu/xZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (C)yCu/1.5y ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

므로 서 메탄올 합성의 제한을 극복하여 높은 CO 전환율과 DME 선택도를 나타내는 촉매 결과를 얻을 수 있었다.

## 5. 참고문헌

1. Takeguchi, T., Yanagisawa, K. I., Inui, T. and Inoue, M., *Appl. Catal. A*, 192, 201 (2000).
2. Hansen, J. B. and Oishi, T., *Pertotech*, 20, 823 (1997).
3. Spivey, J. J., *Chem. Eng.*, 110, 123 (1991).
4. Bonifaz, U. S. Patent No. 4613720 (1986).
5. Cai, G., Liu, Z., Shi, R., He, C., Yang, L., Sun, C. and Chang, Y., *Appl. Catal. A*, 125, 29 (1995).
6. Bohnenn, EP Patent No. 280355 (1988).
7. Kohl, DE Patent No. 4313584 (1994).
8. Li, J. -L., Zhang, X. -G. and Inui, T., *Appl. Catal. A*, 147, 23 (1996).

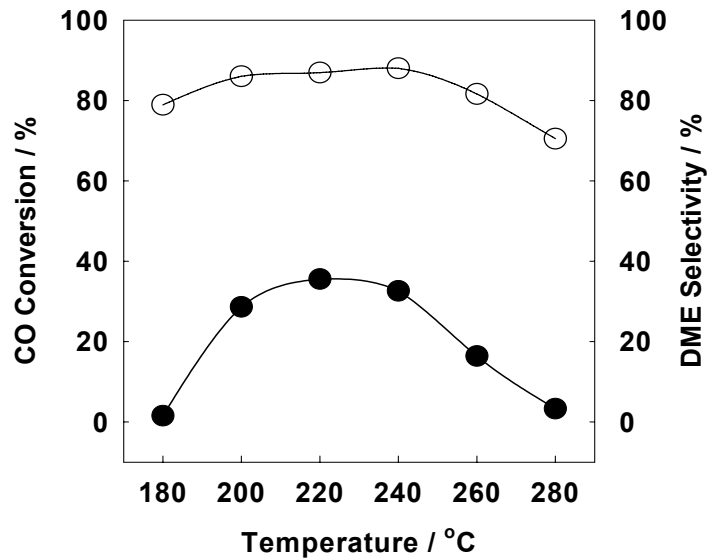


Fig. 5. The CO Conversion(●) and DME selectivity (○) Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by coprecipitation method including methanol dehydration catalyst.[H<sub>2</sub>/CO=1.5, Pressure: 5.0Mpa, GHSV: 2000h<sup>-1</sup>]

교하여 본 결과 50기압에서 약 2배 정도의 CO 전환율과 높은 DME 선택도 나타내어 열역학적 관점과 일치하는 결과로 볼 수 있었다. 최적의 온도 범위를 실험하여 본 결과 220~240°C에서 가장 높은 수율을 나타내었다. 본 연구에서 개발한 촉매는 CO 전환율이 약 38%, DME 선택도가 85% 이상 고효성을 나타내었다. 또한 반응온도 증가에 따라 CO<sub>2</sub>의 생성이 증가되었다.

본 연구에서 개발된 촉매중 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 촉매의 CuO의 분산도를 증대와 산점 증대를 위하여 ZSM-5를 첨가하