

물리혼합 및 침전법에 의한 DME 직접 합성용 Cu-Zn-Al계 혼성촉매의 제조 및 반응특성

방병만 · 박노국 · 한기보 · 윤석훈 · 이태진[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부 국가지정연구소
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2007년 8월 1일 접수, 2007년 8월 24일 채택)

Preparation and Reactivity of Cu-Zn-Al Based Hybrid Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Ether by Physical Mixing and Precipitation Methods

Byoung Man Bang, No-Kuk Park, Gi Bo Han, Suk Hoon Yoon and Tae Jin Lee[†]

National Research Laboratory, School of Display & Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
(Received 1 August 2007; accepted 24 August 2007)

요 약

본 연구에서는 DME 직접 합성을 위한 혼성촉매가 두 가지 방법으로 제조되었으며, 이들의 촉매적 활성이 조사되었다. DME 합성을 위한 혼성촉매는 메탄올 합성과 메탄올 탈수반응에 촉매적 활성을 가진 성분들로 제조되었다. 메탄올 합성촉매는 Cu와 Zn이 함유된 전구물질로부터 합성되었으며, 메탄올 탈수촉매는 γ -Al₂O₃를 이용하였다. 두 촉매는 물리혼합법과 침전법에 의해서 혼성촉매로 제조되었다. 물리혼합법은 두 촉매를 분말상태에서 혼합하는 것이며, 침전법은 γ -Al₂O₃ 촉매상에 Cu-Zn 또는 Cu-Zn-Al 성분을 퇴적시키는 방법이다. 제조된 촉매의 물리적 특성을 조사하기 위하여 X선 회절법에 의한 결정구조, 질소흡착에 의한 BET 표면적, N₂O 화학흡착에 의한 Cu의 표면적 그리고 주사전자현미경에 의한 표면형상 등이 조사되었다. 또한 이들 혼성촉매의 촉매적 활성은 여러 가지 반응조건을 변화시키면서 조사되었다. 이때 반응온도는 250~290 °C, 반응압력은 30~70 atm, [H₂]/[CO] 몰비는 0.5~2.0, 그리고 공간속도는 1,500~6,000 h⁻¹ 촉매활성이 조사되었다. 반응성 실험 결과로부터 침전법으로 제조된 혼성촉매(CP-CZA/D)가 물리혼합법으로 제조된 혼성촉매(PM-CZ+D)보다 우수한 반응성을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 특히 반응 온도, 압력, [H₂]/[CO] 비, 공간속도가 각각 260 °C, 50 atm, 1.0, 3,000 h⁻¹인 조건에서 침전법에 의해 제조된 촉매의 CO 전환율이 72%로 물리혼합법으로 제조된 촉매보다 약 20% 이상 높았다. N₂O 화학흡착실험으로부터 Cu 표면적을 측정한 결과, PM-CZ+D 혼성촉매보다 CP-CZA/D 혼성촉매의 Cu 표면적이 더 높았다. 그러므로 침전법으로 제조된 혼성촉매상의 Cu 입자가 더 잘 분산되었기 때문에 촉매의 활성이 개선된 것으로 판단된다.

Abstract – Two hybrid catalysts for the direct synthesis of DME were prepared and the catalytic activity of these catalysts were investigated. The hybrid catalyst for the direct synthesis of DME was composed as the catalytic active components of methanol synthesis and dehydration. The methanol synthesis catalyst was formed from the precursor contained Cu and Zn, the methanol dehydration catalyst was used γ -Al₂O₃. As PM-CZ+D and CP-CZA/D, Two hybrid catalysts were prepared by physical mixing method (PM-CZ+D) and precipitation method (CP-CZA/D), respectively. PM-CZ+D was prepared by physically mixing methanol synthesis catalyst and methanol dehydration catalyst, CP-CZA/D was prepared by depositing Cu-Zn or Cu-Zn-Al components on γ -Al₂O₃. The crystallinity and the surface morphology of synthesized catalyst were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) to investigate the physical property of prepared catalyst. And BET surface area by N₂ adsorption and the surface area of Cu by N₂O chemisorption were investigated about the hybrid catalysts. In addition, catalytic activity of these hybrid catalysts was examined with varying reaction conditions. At that time, the reaction temperature of 250~290 °C, the reaction pressure of 50~70 atm, the [H₂]/[CO] mole ratio of 0.5~2.0 and the space velocity of 1,500~6,000 h⁻¹ were investigated the catalytic activity. From these results, it was confirmed that the reactivity of CP-CZA/D was higher than that of PM-CZ+D. When the conditions of reaction temperature, pressure, [H₂]/[CO] ratio and space velocity were 260 °C, 50 atm and 1.0, 3,000 h⁻¹ respectively, CO conversion using CP-CZA/D hybrid catalyst was 72% and the CO conversion of CP-

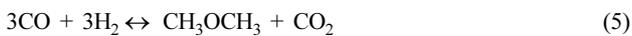
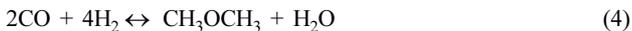
[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tjlee@ynu.ac.kr

CZA/D was more than 20% compared with the CO conversion of PM-CZ+D. It was known that Cu surface area of CP-CZA/D hybrid catalyst was higher than that of hybrid PM-CZ+D catalyst using N₂O chemisorption. It was assumed that the catalytic activity was improved because Cu particle of hybrid catalyst prepared by precipitation method was well dispersed.

Key words: Dimethyl Ether, Physical Mixing Method, Precipitation Method, Hybrid Catalyst

1. 서 론

디메틸에테르(dimethyl ether, 이하 DME)는 다양한 에너지원으로 부터 합성될 수 있으며, 수송연료로 사용될 경우 CO₂의 배출량이 적기 때문에 지구온난화 문제에 적극 대응하는 차세대 연료로 부각되고 있다[1, 2]. DME를 수송에너지로 사용할 경우 기존의 연료에 비해 SO_x나 NO_x와 같은 환경오염을 발생시키는 대기오염물의 배출이 적고, 산소 함유율이 높고 탄소-탄소 결합이 없기 때문에 디젤 엔진의 사용으로 문제되고 있는 분진의 배출량도 상당히 낮다. 또한 엔진소음이 적으며 상온에서 쉽게 액화가 가능하여 수송과 저장 그리고 처리가 용이하다는 장점을 가지고 있다[3-6]. 이와 같이 수송 연료로서의 장점을 갖춘 DME를 합성하는 방법은 반응경로에 따라 직접법과 간접법으로 알려져 있는 두 가지 방법이 있다. 합성가스로 부터 메탄올을 합성(반응 1)한 후, 고체산 촉매 상에서 메탄올 탈수 반응(반응 2)으로부터 DME를 얻는 방법을 간접법이라 하며, 이미 상용화되어 있는 공정이다. 그러나 간접법은 공정이 복잡하고 높은 에너지 소모로 인하여 경제적이 못하다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 합성가스로부터 직접 DME를 합성하는 방법(반응 4, 5)이 연구되고 있다[2, 5-11]. 직접법은 단일 촉매반응공정에서 합성 가스를 DME로 전환시키기 때문에 매우 경제적인 에너지 전환기술이라 할 수 있다. 또한 메탄올 합성의 열역학적 한계를 극복하여 간접법보다 더 높은 합성가스 전환율과 DME 수율을 얻을 수 있다. DME 직접 합성법은 단일 촉매반응공정에서 메탄올 합성반응(1)과 메탄올 탈수반응(2) 그리고 수성가스 전환반응(3)이 진행된다[4-15].



일반적으로 DME 직접 합성 공정(syngas to DME process)에서 이용되는 촉매는 CuO, ZnO, Al₂O₃로 구성된 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수 촉매(γ -Al₂O₃)를 물리적으로 혼합하여 제조된 혼성촉매가 사용되었다[11-15]. 본 연구에서는 촉매의 성능 개선을 위하여 혼성촉매의 제조시, 일반적으로 이용되는 물리혼합법과 메탄올 탈수 촉매의 표면에 메탄올 합성촉매의 활성 성분들을 침전시키는 방법으로 혼성촉매를 제조하였다. 물리혼합법과 새로운 방법으로 제조된 촉매의 활성을 비교하기 위하여 촉매의 물리화학적 특성을 XRD, SEM, ICP, N₂O 화학흡착법 및 N₂ 물리흡착법으로 분석되었으며, 여러 가지 반응조건을 변화시켜 촉매의 활성이 조사되었다.

2. 실험

2-1. 메탄올 합성성용 촉매의 제조

Cu:Zn 몰 조성비를 1:1로 하여 메탄올 합성용 촉매를 제조하였다. 본

연구에서는 메탄올 합성성용으로 이용 가능한 Cu-Zn계 촉매로서 아세테이트계(copper acetate, zinc acetate) 전구체와 (NH₄)₂CO₃인 침전제를 이용하여 CZ-A 촉매가 공침법에 의하여 제조되었다. 촉매 제조과정은 다음과 같다. 아세테이트계 전구체를 사용하여 제조된 촉매는 각각 0.2 M의 copper acetate와 zinc acetate 수용액들을 제조하여 혼합한 후 1.0 M(NH₄)₂CO₃ 수용액으로 7.0의 pH가 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 이때 수용액의 온도를 50 °C로 유지하였으며 교반장치를 이용하여 전구체와 침전제의 원활한 혼합을 유도하였다. 생성된 침전물은 여과한 뒤 증류수를 이용하여 3~4회에 걸쳐 세척하였다. 110 °C에서 24 h동안 건조시킨 후, 건조된 고형물은 300 °C에서 6 h동안 소성한 후 Cu-Zn계 촉매가 제조되었다.

2-2. 혼성촉매의 제조

DME 직접 합성을 위하여 적용된 혼성촉매의 종류를 Table 1에 나타내었다. 본 연구에서는 두 가지 방법으로 혼성촉매를 제조하였다. 첫 번째 방법은 공침법에 의해서 제조된 메탄올 합성촉매를 75~100 μm 의 표준체로 체 분리한 후 메탄올 탈수촉매인 γ -Al₂O₃와 물리적으로 혼합하는 것이다. 이때 혼합비율은 무게비로 1:1이었다. 본 연구에서는 이와 같이 제조된 혼성촉매를 PM-CZ+D로 명명하였다. 여기서 PM은 물리적인 혼합(physical mixing)을 의미하며, CZ는 Cu-Zn계 촉매, D는 탈수촉매(dehydration catalyst)를 의미한다.

두 번째 방법은 아세테이트계(copper acetate, zinc acetate, aluminum acetate) 전구체를 증류수에 용해시켜 각각 0.2 M의 수용액을 준비하고, 탈수촉매인 γ -Al₂O₃를 분쇄하여 75~100 μm 정도의 입자크기로 체 분리하여 약 10.2 g을 전구체 수용액과 혼합하였다. 이와 같이 준비된 탈수촉매의 고체입자가 혼합된 전구체 수용액에 2.5 M의 (NH₄)₂CO₃ 수용액을 천천히 첨가하여 pH가 7.0이 될 때까지 적정하면서 침전물이 생성되도록 하였다. 이때 수용액의 온도를 50 °C로 유지하였으며 교반장치를 이용하여 전구체와 침전제의 원활한 혼합을 유도하였다. 생성된 침전물은 여과 및 세척한 후 110 °C에서 24 h동안 건조시키고, 건조된 고형물은 300 °C에서 6 h동안 소성시켰다. 본 연구에서는 이와 같은 방법으로 제조된 혼성촉매를 CP-CZA/D로 명명하였다. 여기서 CP는 공침법(co-precipitation method)을 의미하며, CZA는 공침된 활성성분이 Cu, Zn, Al임을 의미한다. 그리고 /D는 탈수촉매의 표면에 메탄올 합성촉매의 활성성분이 침전되었음을 의미한다.

이상에서 나열한 것과 같이 두 가지 방법으로 제조된 혼성촉매들은 물리화학적 특성과 DME 직접 합성을 위한 촉매의 활성을 조사

Table 1. Composition of hybrid catalysts on the preparation method

Catalysts	Composition (%)			Methanol dehydration catalyst	Prepared method
	Cu	Zn	Al		
PM-CZ+D	50	50	-	DME-C-41	Physical mixing
CP-CZA/D	60	30	10	(γ -Al ₂ O ₃)	Precipitation

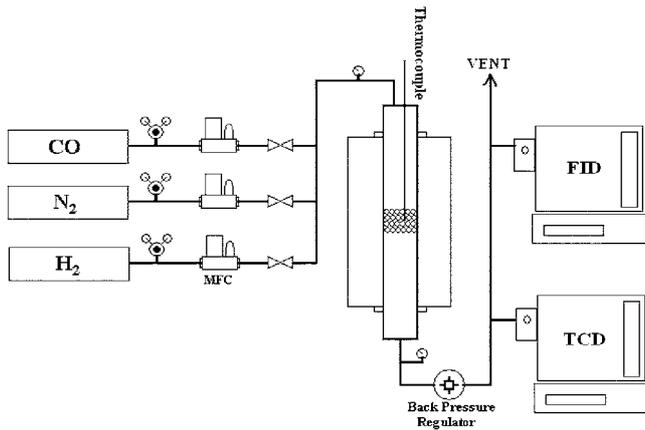


Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup.

Table 2. Catalytic reaction conditions for direct synthesis of DME

Reaction conditions	Range
Catalyst	PM-CZ+D, CP-CZA/D
Temperature, °C	250~290
Pressure, atm	30~70
Space velocity, h ⁻¹	1,500~6,000

하기 위하여 사용되었다.

2-3. DME 직접 합성 실험

DME 직접 합성을 위한 반응성 실험에 이용된 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 연속 흐름식 고압 고정층 촉매 반응장치가 사용되었으며 반응기의 외경은 1/2 inch이며 SUS 316 재질의 관형 반응기로 수직형 전기로에 설치되었다. 촉매는 반응기의 중앙에 1.0 g 정도 충전시켰으며, 촉매층 내에 열전대를 설치하여 반응 온도를 제어하였다. 반응가스의 조성 및 유량은 MFC(mass flow controller)로 조절되었으며, 반응압력은 가스 실린더 출구 압력 조절기와 반응기의 후단에 장착된 역압 조절기(back pressure regulator)로 조절하여 고압으로 유지되었다. 반응 가스의 예열 및 생성물의 응축을 막기 위하여 가스공급장치에서 반응기로 이어지는 배관과 반응기 후단에서 G.C(gas chromatograph)의 시료 채취기까지 열선을 이용하여 110 °C로 유지시켰다. 반응기 출구의 반응물과 생성물의 농도는 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionized detector)가 장착된 G.C로 측정되었다. G.C의 운반기체(carrier gas)는 각각 He와 H₂를 사용하였으며, TCD에 사용된 분리관은 H₂와 CO 그리고 CO₂의 분석이 가능한 molecular sieve 5A를 이용하였으며, FID에 사용된 분리관은 DME, 메탄올, 탄화수소류를 분리할 수 있는 Porapak Q를 장착하여 반응물과 생성물을 정성 및 정량 분석하였다.

본 연구에서 제조된 혼성촉매의 DME 직접 합성을 위한 촉매활성을 조사하기 위하여 다음과 같은 순서로 반응실험이 수행되었다. 전처리 과정으로 5 vol%의 H₂(N₂ balance)를 환원제로 유입하였으며, 260 °C에서 3 h동안 반응기에 충전된 촉매를 환원시켰다. 전처리 과정 후 합성가스를 반응기에 유입하였으며, 반응조건은 Table 2에 나타낸것과 같이 반응온도를 250~290 °C, 압력을 30~70 atm, 공간속도를 1,500~6,000 h⁻¹, 합성가스의 조성을 H₂/CO=0.5-2.0로 변화시켜 반응조건에 따른 촉매활성이 조사되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. XRD 분석

본 연구에서 제조된 CP-CZA/D와 PM-CZ+D 혼성촉매의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 분석이 수행되었다. 메탄올 합성촉매인 CP-CZA/D와 PM-CZ+D 혼성촉매의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 CuO(2 theta=35.78), ZnO(2 theta =38.74), Al₂O₃(2 theta=68.42)의 XRD pattern을 확인할 수 있었다. 촉매의 제조방법을 달리하였으나, XRD 분석결과에서는 특별한 변화가 관찰되지 않았다. 그러나 혼성촉매들의 XRD 피크는 메탄올 합성촉매와 비교하여 전체적으로 피크의 폭이 넓어지고 피크의 세기가 감소되었다. 이와 같은 변화는 입자크기가 작아 촉매표면에 입자들의 분산도가 높아져서 피크의 폭이 넓어지는 것이며, 또한 결정성이 매우 낮은 γ-Al₂O₃의 영향으로 판단되지만, 메탄올 합성을 위한 촉매활성물질인 Cu와 Zn의 결정성이 낮음을 알 수 있었다. 메탄올 합성촉매의 결정성이 낮을수록 촉매적 활성이 높게 유지된다는 것은 선행연구에서 확인된 결과이다[15]. CP-CZA/D 촉매의 경우 결정성이 상당히 낮은 것으로 조사되었는데, 이 촉매의 DME 직접 합성을 위한 촉매활성이 높게 유지될 것이라는 것을 예측할 수 있다.

3-2. 촉매의 표면적 및 성분조성 분석

질소 흡착법에 의해서 두 가지 방법으로 제조된 혼성촉매의 표면적이 측정되었다. DME 직접 합성을 위하여 제조된 두 혼성촉매의 표면적은 Table 3에 나타낸 것과 같이 PM-CZ+D 촉매가 133.8 m²/g, CP-CZA/D 촉매가 131.5 m²/g으로 비슷한 값을 나타내었다. 한편 두 혼성촉매상의 Cu 표면적을 측정하기 위하여 N₂O 흡착법에 화학흡착실험을 수행하였는데, 실험결과 Table 3에 나타낸 것과 같이 PM-CZ+D 촉매는 4.65 m²/g, CP-CZA/D 촉매는 6.10 m²/g인 것으로 측정되었다. 촉매표면의 Cu는 메탄올 합성반응과 수성가스전환

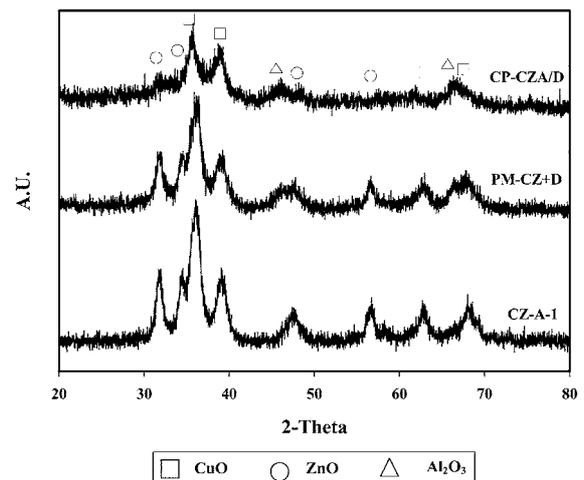


Fig. 2. XRD patterns of hybrid catalysts for direct synthesis of DME.

Table 3. Compositions and surface areas of hybrid catalysts by EDX, N₂ physisorption and N₂O chemisorption

Catalysts	Composition (%)			Cu surface area (m ² /g)	BET surface area (m ² /g)
	Cu	Zn	Al		
PM-CZ+D	20.8	29.2	50	4.65	133.8
CP-CZA/D	28.8	34.1	37.1	6.1	131.5

Table 4. Compositions of hybrid catalysts prepared by physical mixing method and precipitation method by ICP analysis

Catalysts	Composition (%)		
	Cu	Zn	Al
PM-CZ+D	19.2	31.7	49.1
CP-CZA/D	17.2	20.4	62.4

반응에 주요 활성점으로 작용한다. 그러므로 실제 물리혼합에 의한 표면적보다 화학흡착에 의한 표면적이 높은 촉매가 촉매활성이 더 높다고 할 수 있다. 두 가지 방법으로 제조된 혼성촉매의 DME 직접 합성을 위한 촉매활성은 CP-CZA/D 촉매가 더 높을 것이라 쉽게 예상할 수 있다. 두 촉매의 N_2O 화학흡착에 의한 측정된 Cu의 표면적이 물리혼합에 의해 제조된 혼성촉매보다 침전법에 의해 제조된 혼성촉매가 더 높은 이유를 찾기 위하여 두 혼성촉매의 표면 조성을 EDX로 분석하였다. 두 혼성촉매의 EDX 분석결과는 Table 3에 나타내었다. 물리혼합으로 제조된 혼성촉매인 PM-CZ+D 촉매 표면의 Cu 함량은 20.8% 정도였으며, 침전법으로 제조된 혼성촉매인 CP-CZA/D 촉매표면의 Cu 함량은 약 28.8% 정도로 상대적으로 더 높은 Cu 함량을 가진 것으로 측정되었다. 그러므로 표면조성에서 Cu 함량이 더 높은 것으로 나타난 침전법으로 제조된 혼성촉매가 N_2O 화학흡착에 의한 표면적이 더 높게 나타났다고 할 수 있다. 또한 Cu 함량이 높은 CP-CZA/D 혼성촉매의 표면에 Cu 입자가 잘 분산되어 DME 직접 합성을 위한 반응에서 더 유리하다고 할 수 있다. 한편 제조된 촉매의 벌크 성분조성을 조사하기 위하여 ICP 분석으로 얻어진 결과를 Table 4에 나타내었다. 물리혼합으로 제조된 혼성촉매의 bulk 조성비는 Cu : Zn : Al이 19.2% : 31.7% : 49.1% 정도이고, 침전법으로 제조된 혼성촉매는 17.2% : 20.4% : 62.4%를 나타내었다.

3-3. SEM 분석

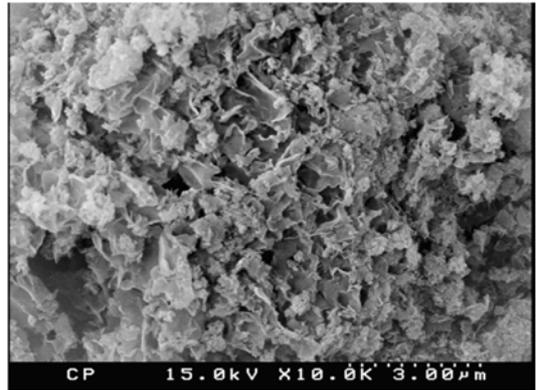
물리혼합과 침전법으로 제조된 두 가지 혼성촉매의 표면형상을 직접관찰하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. Fig. 3(a)는 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매의 물리혼합으로 제조된 PM-CZ+D 혼성촉매의 표면형상이며, Fig. 3(b)는 메탄올 탈수촉매상에 메탄올 합성촉매의 활성물질인 Cu, Zn, Al을 침전시켜 제조된 CP-CZA/D 혼성촉매의 표면형상을 전자현미경으로 관찰된 사진이다. PM-CZ+D 혼성촉매의 전자현미경사진에는 Fig. 3(a)에 나타낸 것과 같이 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매가 물리적으로 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 메탄올 탈수촉매는 표면은 비교적 매끈하며, 메탄올 합성촉매는 작은 알갱이가 묻쳐져 있는 것이 관찰되었다. CP-CZA/D 혼성촉매의 표면형상은 메탄올 탈수촉매상에 Cu와 ZnO의 잘 분산된 작은 입자들이 Fig. 3(b)에 나타낸 것과 같은 거친 표면을 이루어 부착되어 있는 것이 확인되었다. 전자현미경에 의한 표면형상을 관찰한 결과, 물리혼합에 의해 제조된 PM-CZ+D 촉매에 비하여 침전법으로 제조된 CP-CZA/D 혼성촉매의 표면형상이 높은 활성을 가질 수 있도록 메탄올 합성을 위한 활성성분이 잘 분산된 것으로 간접적으로 확인할 수 있었다.

3-4. 반응온도에 따른 촉매활성

제조방법이 서로 다른 두 종류의 DME 직접 합성용 혼성촉매의 반응온도에 대한 촉매활성이 비교되었다. 반응온도를 250~290 °C



(a) PM-CZ+D

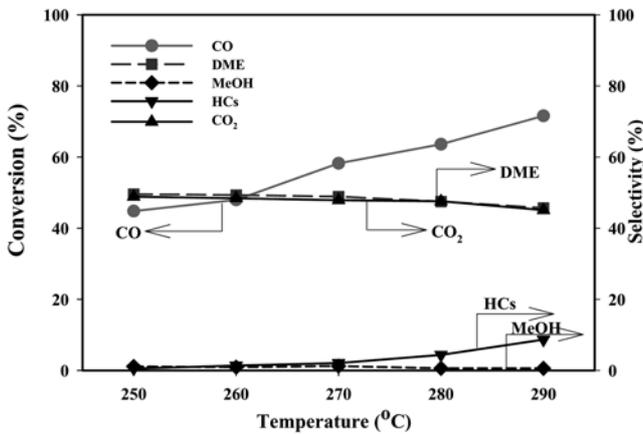


(b) CP-CZA/D

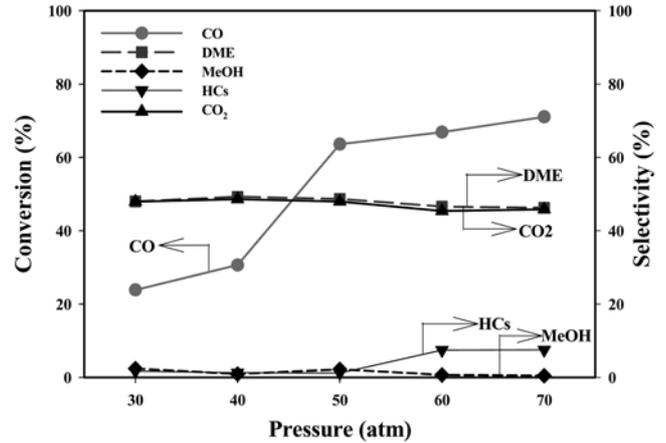
Fig. 3. SEM images of hybrid catalysts by physical mixing method (PM-CZ+D) and precipitation method (CP-CZA/D).

범위에서 DME 직접 합성반응으로 얻어진 CO 전환율과 생성물의 선택도를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 반응압력, 반응가스 조성비 그리고 공간속도는 각각 50 atm, 1.0, 3,000 h⁻¹로 고정시켜 반응실험이 수행되었다. 물리혼합으로 제조된 혼성촉매(PM-CZ+D)를 적용한 경우, 반응온도변화에 대한 CO 전환율과 생성물의 선택도를 조사한 결과, Fig. 4(a)에 나타낸 것과 같이 260 °C에서 약 47% 정도였으나 290 °C에서는 78% 정도로 증가되었다. 온도가 증가할수록 CO 전환율도 함께 증가되었다. 그러나 DME의 선택도는 260 °C에서 49% 정도였으나 290 °C에서는 약 45% 정도로 낮아졌다. 반면, 탄화수소의 선택도가 약 8% 정도까지 증가되었다. 온도가 높아질수록 탄화수소의 생성에 의해 DME의 선택도가 감소되는 것으로 나타났다. CO₂의 선택도는 DME의 선택도와 거의 같은 값을 나타내었으며, 메탄올과 물은 관찰되지 않았다.

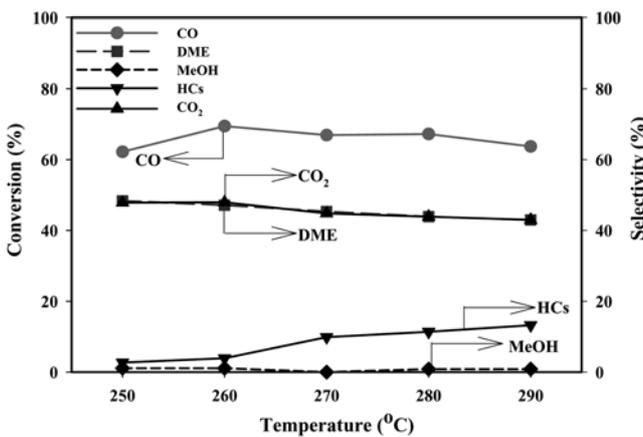
침전법으로 제조된 혼성촉매(CP-CZA/D)의 DME 직접 합성반응으로 얻어진 CO 전환율과 생성물의 선택도를 Fig. 4(b)에 나타내었다. CP-CZA/D 혼성촉매는 본 연구에서 수행된 반응온도의 범위에서 특별한 변화가 관찰되지 않았다. 반응온도가 260 °C 일때, 70% 정도의 높은 CO 전환율을 얻을 수 있었으며, 반응온도가 270 °C 이상의 온도 범위에서 CO 전환율이 증가되지 않고 촉매활성이 유지되는 것으로 나타났으며, 오히려 온도증가에 따라 CO 전환율은 조금 감소된 것으로 나타났다. 이와 같이 온도증가에 따라 촉매활성이 증가되지 않는 이유는 270 °C의 온도 조건에서 평형전환율에 근접하였기 때문인 것으로 판단되며, 촉매활성이 감소되는 것은 촉매 표면의 활성성분이 고온에서 소결되기 때문이라 판단된다. 한편, 온도증가에 따라 탄화수소의 증가로 인하여 DME 선택도는 물리혼합으로 제조된 혼성촉매보다 더 많이 감소되는 것으로 나타났다. 이때 생성된 탄화수소를 gas mass로 성분을 분석한 결과, 메탄이 대



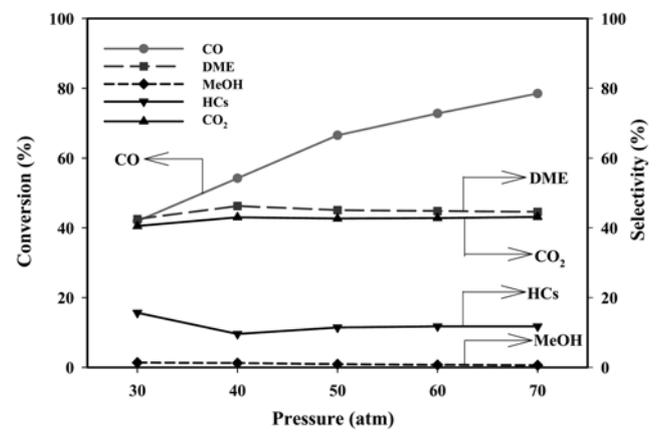
(a) PM-CZ+D



(a) PM-CZ+D



(a) CP-CZA/D



(b) CP-CZA/D

Fig. 4. Effect of reaction temperature on the direct DME synthesis over hybrid catalysts (Pressure=50 atm, $[H_2]/[CO]=1.0$, Space velocity (GHSV)=3,000 h^{-1}).

Fig. 5. Effect of reaction pressure on the direct DME synthesis over hybrid catalysts (Temperature=280 °C, $[H_2]/[CO]=1.0$, Space velocity (GHSV)=3,000 h^{-1}).

부분을 차지하며 에탄과 에텐도 함께 생성되는 것으로 확인되었다.

두 종류의 혼성촉매의 반응온도에 따른 DME 직접 합성을 위한 촉매활성을 비교한 결과, 270 °C 이하의 반응온도에서는 XRD, SEM 그리고 화학흡착에 의한 Cu의 표면적 분석에서 예상된 바와 같이 침전법으로 제조된 촉매의 촉매활성이 높았으며, DME 선택도도 높게 유지되었다. 그러나 270 °C보다 높은 반응온도조건에서는 물리 혼합으로 제조된 혼성촉매의 활성이 더 높게 유지되었다.

3-5. 압력변화에 따른 촉매활성

DME 직접 합성반응이 30~70 atm 범위의 반응압력에서 실험이 수행되었다. 압력변화에 대한 혼성촉매의 활성이 비교되었다. 반응기 내부의 압력변화에 따른 반응성 실험 결과로 CO 전환율과 생성물의 선택도를 Fig. 5에 나타내었다. 이 반응실험에서 반응온도는 280 °C, H_2/CO 몰비는 1.0, 공간속도는 3,000 h^{-1} 으로 고정되었다. 물리혼합으로 제조된 PM-CZ+D 혼성촉매를 적용한 경우, DME 직접 합성반응에 의한 CO 전환율과 생성물의 선택도의 변화를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 30 atm의 반응압력에서 CO 전환율은 약 25% 정도였으며, 40 atm에서는 약 38% 정도였다. 50 atm 이상에서는 62% 정도의 높은 CO 전환율이 얻어졌으며, 70 atm에서는 약 72% 정도까지 증가되었다. 대체로 반응압력이 증가와 함께 CO 전환율이 증가되었

으며, 특히 40~50 atm의 압력범위에서 촉매활성이 많이 상승하는 것으로 나타났다. 한편, DME의 선택도는 압력에 관계없이 약 40% 전후의 값을 나타내었다.

침전법으로 제조된 CP-CZA/D 혼성촉매를 적용한 경우에 얻어진 실험결과는 Fig. 5(b)에 나타내었다. 침전법으로 제조된 CP-CZA/D 혼성촉매의 경우에도 압력이 증가됨에 따라 CO 전환율이 증가하였고, 전반적으로 PM-CZ+D 혼성촉매보다 더 높은 CO 전환율을 나타내었다. 또한 PM-CZ+D 촉매와는 달리 압력변화에 대한 CO 전환율이 거의 선형적으로 변화되었다. DME를 포함한 생성물의 선택도는 압력변화에 대하여 큰 변화가 관찰되지 않았다. DME 선택도가 압력과는 무관하게 일정한 것으로 보아, 생성물의 선택도는 온도 의존성이 높은 것으로 판단된다.

3-6. H_2/CO 비에 따른 영향

합성가스의 주성분인 H_2 와 CO의 몰비에 따른 PM-CZ+D와 CP-CZA/D 혼성촉매의 DME 직접 합성반응에 대한 촉매활성이 조사되었다. 이 실험에서 H_2/CO 몰비는 0.5~2.0의 범위에서 0.5 간격으로 변화시켰으며, 반응온도는 280 °C, 압력은 50 atm, 공간속도는 3,000 h^{-1} 으로 고정되었다. 반응물인 합성가스의 H_2/CO 조성비 변화에 따른 반응성 실험 결과로써 CO 전환율과 생성물의 선택도를 Fig. 6에 나타내었다. 제조방법이 다른 두 혼성촉매의 CO 전환율과 DME 선

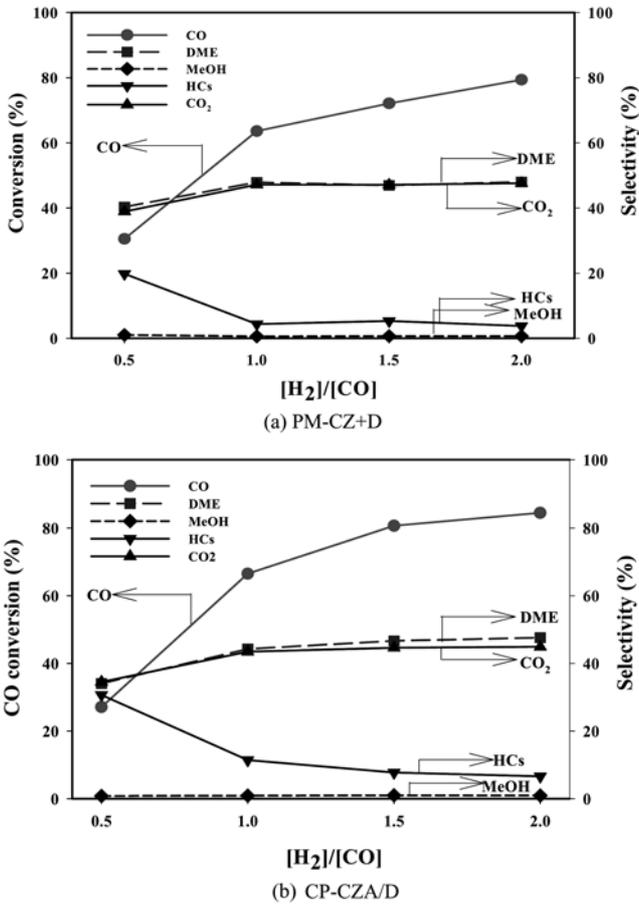


Fig. 6. Effect of $[H_2]/[CO]$ ratio on the direct DME synthesis over hybrid catalysts (Temperature=280 °C, Pressure=50 atm, Space velocity (GHSV)=3,000 h^{-1}).

택도는 H_2/CO 몰비 변화에 대하여 비슷한 경향을 나타내었다. 다만, H_2/CO 비가 0.5인 경우에는 물리혼합으로 제조된 PM-CZ+D 혼성촉매의 CO 전환율이 조금 더 높고, 1.0 이상에서는 반대의 경향으로 나타났다. 특히, H_2/CO 몰비가 1.0 이하의 조건에서 탄화수소가 생성이 더 많이 생성되었으며, CP-CZA/D 촉매를 사용한 경우에 더 높은 탄화수소 선택도를 나타내었다. 탄화수소는 DME의 탈수반응으로부터 생성되는 것으로 알려져 있다[6, 16-19]. PM-CZ+D와 CP-CZA/D 혼성촉매의 제조방법이 다르기 때문에 각각의 혼성촉매 단위질량당 탈수촉매의 상대적인 양은 CP-CZA/D 혼성촉매가 더 높다. 두 혼성촉매의 제조과정에서 동일한 탈수촉매를 사용하였기 때문에 산의 세기는 같으나, 침전법으로 제조된 CP-CZA/D 혼성촉매가 더 많은 산점을 보유할 수 있다. 그러므로 CP-CZA/D 혼성촉매를 사용한 DME 직접 합성반응에서 탄화수소의 선택도가 더 높은 것으로 판단된다. 한편, 합성가스로부터 DME를 직접 합성하기 위한 반응에서는 H_2 와 CO가 1:1의 몰비로 반응하는 것이 최적 조건이며 H_2/CO 몰비가 1.5 이상인 조건에서는 CO 전환율이 증가되거나 일정하게 유지될 수 있다고 보고되고 있다[20]. 본 연구에서 제조된 두 가지 촉매는 반응가스 조성비가 증가됨에 따라 CO 전환율이 증가되었다. 이는 DME 직접 합성반응이 평형전환율에 도달하지 않았기 때문이라 할 수 있다. DME 선택도는 H_2/CO 몰비가 1.0 이상인 조건에서 46%(PM-CZ+D)와 44%(CP-CZA/D) 이상으로 높게 유지되었다.

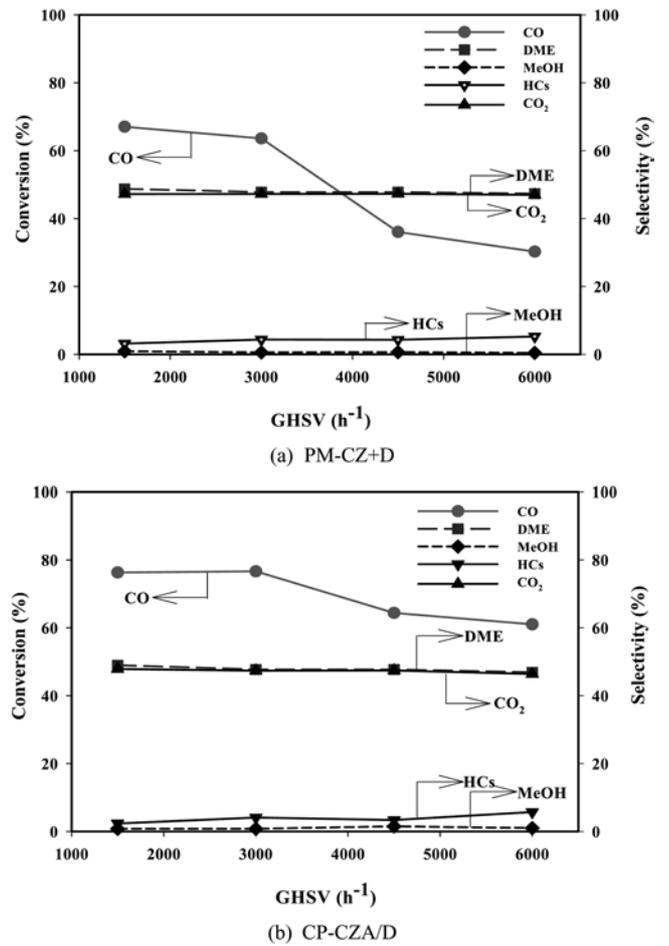


Fig. 7. Effect of space velocity on the direct DME synthesis over hybrid catalysts (Temperature=280 °C, Pressure=50 atm, $[H_2]/[CO]=1.0$).

3-7. 공간속도의 영향

공간속도의 변화에 대한 두 혼성촉매의 촉매활성을 조사하기 위하여 공간속도를 변화시키면서 DME 직접 합성 실험이 수행되었다. 이 실험에서 공간속도는 1,500~6,000 h^{-1} 의 범위에서 1,500 h^{-1} 간격으로 변화시켰으며, 반응온도는 280 °C, 압력은 50 atm, H_2/CO 몰비가 1.0인 반응조건으로 고정시켰다. 이와 같은 실험조건에서 얻어진 촉매의 활성은 CO 전환율과 생성물의 선택도로 나타내었으며, 이들 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 공간속도변화에 대한 두 혼성촉매의 활성은 3,000 h^{-1} 까지는 높게 유지되었으나, 이보다 높은 공간속도에서는 촉매의 활성이 급격히 저하되는 것으로 나타났다. 대체로 공간속도가 증가됨에 따라 촉매와 반응물의 접촉시간이 짧아지기 때문에 촉매의 활성이 저하된다. 이와 같은 이유에서 두 촉매 모두 공간속도가 증가됨에 따라 CO 전환율이 감소되었다. PM-CZ+D 혼성촉매는 CP-CZA/D 혼성촉매와 비교하여 공간속도에 대해 의존도가 높은 반응특성을 나타내었다. 특히 3,000 h^{-1} 보다 높은 공간속도에서 CO 전환율이 40% 이하로 급격하게 감소되는 반면, 3,000 h^{-1} 보다 낮은 공간속도에서 PM-CZ+D 촉매를 적용한 경우에는 68%, CP-CZA/D 촉매를 적용한 경우에는 78%의 CO 전환율을 얻을 수 있었으며, 각각의 공간속도에서 촉매의 활성은 비교적 잘 유지되는 것으로 나타났다. DME 선택도는 공간속도에 의존성이 없는 것으로 나타났으며, 이는 공간속도가 감소됨에 따라 촉매와 반응물간의

접촉시간이 증가되어 부산물의 생성이 증가될 것이라는 예측과는 다른 결과였다. 이와 같은 결과는 실험실 규모의 반응실험이기 때문에 부산물의 절대적 생성량이 적어 그 차이가 크지 않은 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 PM-CZ+D 및 CP-CZA/D 촉매의 DME 직접 합성 반응에서 최적 공간속도는 3,000 h⁻¹ 정도임이 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 DME 직접 합성을 위하여 두 가지 제조방법에 의해 메탄올 합성과메탄올 탈수반응을 동시에 진행할 수 있는 혼성촉매를 제조하였다. DME 직접 합성을 위한 혼성촉매는 메탄올 합성 촉매와 메탄올 탈수촉매를 물리적으로 혼합하여 제조한 것과 메탄올 탈수촉매상에 메탄올 합성촉매의 활성물질을 침전법으로 퇴적시키는 방법으로 제조되었다. 이들 두 혼성촉매를 XRD와 SEM 그리고 표면적 분석을 수행한 결과, 물리혼합으로 제조된 혼성촉매에 비하여 침전법에 의해 제조된 혼성촉매의 촉매활성이 더 높게 유지되도록 제조되었음을 확인되었다. 두 혼성촉매의 반응실험결과, 반응 온도, 압력, H₂/CO 조성비를 변화시킨 조건에서 침전법으로 제조된 촉매의 활성이 더 높게 유지되었다. 침전법으로 제조된 혼성촉매의 물리적 특성분석에서 예상된 것과 반응실험결과로부터 얻어진 촉매의 활성이 모두 높게 유지되는 것이 확인되었다. 본 연구의 결과로부터 동일한 조성의 촉매도 제조방법에 따라 촉매 활성점의 특성이 달라지기 때문에 촉매활성이 달라질 수 있음이 확인되었다. 특히, DME 직접 합성을 위한 혼성촉매의 제조방법으로 침전법을 적용한 경우 높은 촉매활성을 얻을 수 있음이 확인되었다.

감 사

본 연구는 산업자원부 산하 에너지관리공단 대체에너지개발보급센터에서 지원하고 고등기술연구원에서 주관하는 "석탄가스화기로부터 발생된 화학원료 전환기술 개발" 과제의 일환으로 수행하였습니다. 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Aguayo, A. T., Erena, J., Sierra, I., Olazar, M. and Bilbao, J., "Deactivation and Regeneration of Hybrid Catalysts in the Single-step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas and CO₂," *Catal. Today*, **160**(1-4), 265-270(2005).
2. Choi, C. W., Cho, W. I., Beak, Y. S. and Row, K. H., "Experimental Study on the Synthesis of Dimethyl Ether," *Korean J. Ind. Eng. Chem.*, **17**(2), 125-131(2006).
3. Fei, J. H., Tang, X. J., Huo, Z. Y., Lou, H. and Zheng, X. M., "Effect of Copper Content on Cu-Mn-Zn/zeolite-Y Catalysts for the Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas," *Catal. Comm.*, **7**(11), 827-831.
4. Takeguchi, T., Yanagisawa, K. I., Inui, T. and Inoue, M., "Effect of the Property of Solid Acid Upon Syngas-to-Dimethyl Ether Conversion on the Hybrid Catalysts Composed of Cu-Zn-Ga and Solid Acids," *Appl. Catal. A.*, **192**(2), 201-209(2000).
5. Kim, H. J., Jung, H. and Lee, K.Y., "Effect of Water on Liquid Phase DME Synthesis from Syngas over Hybrid Catalysts Com-

- posed of Cu/ZnO/Al₂O₃ and γ -Al₂O₃," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 838-841(2001).
6. Mao, D., Yang, W., Xia, J., Zhang, B. and Lu, G., "The Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas Over Hybrid Catalysts With Sulfate-modified γ -Alumina as Methanol Dehydration Components," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **250**(1-2), 138-144(2006).
7. Wang, T., Chang, J., Fu, Y., Zhang, Q. and Li, Y., "An Integrated Biomass-derived Syngas/dimethyl Ether Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(1), 181-185(2007).
8. Lee, S. B., Cho, W., Park, D. K. and Yoon, E. S., "Simulation of fixed Bed Reactor for Dimethyl Ether Synthesis," *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(4), 522-530(2006).
9. Shen, W. J., Jun, K. W., Choi, H. S. and Lee, K. W., "Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(2), 210-216(2006).
10. Yoo, Y. D., Lee, S. J. and Yun, Y., "Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas Obtained by Coal Gasification," *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(2), 350-353(2007).
11. Hadipour, A. and Sohrabi, M., "Synthesis of Some Bifunctional Catalysts and Determination of Kinetic Parameters for Direct Conversion of Syngas to Dimethyl Ether," *Chemical Engineering Journal*, *in press*(2007).
12. Omata, K., Sutarto, Hashimoto, M., Ishiguro, G., Watanabe, Y., Umegaki, T. and Yamada, M., "Design and Development of Cu-Zn Oxide Catalyst for Direct Dimethyl Ether Synthesis Using an Artificial Neural Network and Physicochemical Properties of Elements," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(14), 4905-4910(2006).
13. Fei, J., Hou, Z., Zhu, B., Lou, H. and Zheng, X., "Synthesis of Dimethyl Ether (DME) on Modified HY Zeolite and Modified HY Zeolite-supported Cu-Mn-Zn Catalysts," *Appl. Catal. A*, **304**(1), 49-54(2006).
14. Jin, D., Zhu, B., Hou, Z., Fei, J., Lou, H. and Zheng, X., "Dimethyl Ether Synthesis Via Methanol and Syngas over Rare Earth Metals Modified Zeolite Y and Dual Cu-Mn-Zn Catalysts," *Fuel*, *in Press*(2007).
15. Kim, E. J., Park, N. -K., Han, G. B. and Ryu, S. O. and Lee, T. J., "A Reactivity test of Cu-Zn-based Catalysts Prepared with Various Precursors and Precipitates for the Direct Synthesis of DME," *Process Safety and Environmental Protection*, **84**(B6), 469-475(2006).
16. Spivey, J. J., "Review: Dehydration Catalysts for the Methanol/dimethyl Ether Reaction," *Chem. Eng. Comm.*, **110**(1), 123-142(1991).
17. Abbattista, F., Delmastro, S., Gozzelino, G., Mazza, D., Vallino, M., Busca, G., Lorenzelli, V. and Ramis, G., "Surface Characterization of Amorphous Alumina and Its Crystallization Products," *J. Catal.*, **117**(1), 42-51(1989).
18. Chang, C. D. and Silvestri, A. J., "The Conversion of Methanol and other O-compounds to Hydrocarbons Over Zeolite," *J. Catal.*, **47**(2), 249-259(1977).
19. Figoli, N. S., Hillar, S. A. and Parera, J. M., "Poisoning and Nature of Alumina Surface in the Dehydration of Methanol," *J. Catal.*, **20**(2), 230-237(1971).
20. Choi, J. W., Lee, S. H., Sim, K. S., Myoung, K. S. and Kim, J. W., "Direct Synthesis of Dimethyl Ether in a Fixed Bed Reactor," *Energy Engg. J.*, **10**(1), 40-48(2001).