# 디메틸에테르의 직접반응 속도론

조원일, 최창우, 백영순, 노경호
한국가스공사 연구개발원, 인하대학교

# Kinetics on Direct Synthesis Dimethyl Ether

Wonihl Cho*, Chang Woo Choi, YoungSoon Baek, Kyung Ho Row[1]
Research and Development Division, Korea Gas Corporation,
Korea, Dept. of Chem. Eng., Inha University.

Abstract

The kinetics of the direct synthesis of DME was studied under different conditions over a temperature range of 220 ~280 ℃, syngas ratio 1.2~3.0 All experiment were carried out over hybrid catalyst, composed to a methanol synthesis catalyst ($Cu/ZnO/Al_2O_3$) and a dehydration catalyst ($\gamma-Al_2O_3$)

The observed reaction rate qualitatively follows a Langmiur-Hinshellwood type of reaction mechanism. Such a mechanism is considered with three reaction; methanol synthesis, methanol dehydration and water gas shift reaction. From a surface reaction with dissociative adsorption of hydrogen, methanol and water, individual reaction rate was determined

주요기술용어 : DME synthesis(DME 합성), Synthesis gas(합성가스), Hybrid catalyst(혼성촉매)

## 1. 서론

DME 합성반응은 천연가스, 석탄 또는 Biomass등 화석연료를 개질하여 생산된 합성가스($CO/H_2$)로부터 시작 된다. 반응(1)과 (3)는 메탄올 합성 촉매에서 일어나며 반응(2)은 탈수 촉매에서 일어난다. 탈수반응은 메탄올 합성반응의 반응 정도를 제한한다. 그리고 탈수 반응에서 나온 물은 수성가스화 반응으로 인하여 수소를 공급한다. 이러한 연속 반응들이 메탄올 합성을 증가시키면서 서로 연속적으로 반응을 한다. 이러한 연속적인 반응으로 DME의 합성이 이루며, 세 가지 반응이 서로 상승 작용을 기대할 수 있다[1~3].

| | | | |
|---|---|---|---|
| Methanol synthesis | $2CO+4H_2 \rightarrow 2CH_3OH$ | -182kJ/mol | (1) |
| Dehtdration reaction | $2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ | -23 kJ/mol | (2) |
| Water-gas shift reaction | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | -41 kJ/mol | (3) |
| Series reaction | $2CO + 4H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ | -205 kJ/mol | (4) |
| Overall reaction | $3CO + 3H_2 \rightarrow CH_3OCH3 + CO_2$ | -246kJ/mol | (5) |

본 연구의 목적은 고정층 반응기를 사용하여, 온도, 합성가스의 비율 및 압력등의 실험인자에 따른 생산성 비교를 통하여 DME합성의 최적조건을 찾고자 하였다. 그리고 합성가스의 체류시간의 변화를 통하여 반응속도를 측정하였다. 각 반응의 메커니즘에 따라 Langmiur-Hinshellwood 모델(이하 L-H 모델)을 선정하여 반응 속도 상수를 찾고자 하였다. 이를 위하여 혼성촉매상에서 흡착 하는 반응 및 생성물들의 흡착 평형상수를 실험으로서 찾았다.

Methanol synthesis

$$\gamma_1 = k_1 \frac{[K_{H2}K_{CO2}(P_{H2}^3 P_{CO2} - P_{CH3OH}/K_{eq1})}{[1 + 3(K_{H2}P_{H2})^{0.5} + K_{CO}P_{CO} + K_{CO2}P_{CO2} + (K_{H2O}P_{H2O})^{0.5}]^3} \quad (6)$$

Dehtdration reaction

$$\gamma_2 = k_2 \frac{[K_{CH3OH}^2(P_{CH3OH}^2 - P_{H2O}P_{CH3OCH3}/K_{eq2})]}{[1 + 2(K_{CH3OH}P_{CH3OH})^{0.5} + K_{H2O}P_{H2O}]^4} \quad (7)$$

Water-gas shift reaction

$$\gamma_3 = k_3 \frac{[K_{CO}K_{H2O}(P_{CO}P_{H2O} - P_{CO2}P_{H2}/K_{eq3})]}{[1 + K_{CO}P_{CO} + (K_{H2O}P_{H2O})^{0.5} + K_{CO2}P_{CO2} + (K_{H2}P_{H2})^{0.5}]} \quad (8)$$

## 2. 실험

반응기 크기는 내경이 39.6mm이며 길이는 55cm이며 고정층 반응기이다. 반응기 내부온도를 보기위해 thermocouple을 반응기 내부에 설치하였다. 온도를 제어하기위해 열 유체를 사용하여 반응기의 가열 및 냉각하였다. 반응기의 압을 고정하기 위해 반응기 후단에 BPR(Back Pressure Regulator)을 사용하여 압력을 조정하였고, $H_2$/CO 가스의 조성과 유량은 MFC를 사용하여 조절하였다. 반응가스들의 조성을 결정 후 각 가스들을 혼합한 다음 이 가스들을 Compressor와 Booster를 이용하여 압력을 상승시켰다. 합성가스를 공급하면서 반응기 온도를 설정된 온도로 상승 시켜 실험을 하였다. 실험하기 전에는 $H_2$ 5% / $N_2$ 95% 가스를 250℃에서 3시간 정도 흘려주면서 환원 처리 하였다. 분석기구는 Agilent GC N6890을 사용하였으며 칼럼은 Cabozen 1006 칼럼과 Porapak - Q칼럼을 사용하였다. Detector는 TCD와 FID를 사용하면서 반응후의 가스들의 조성을 확인 하였다.

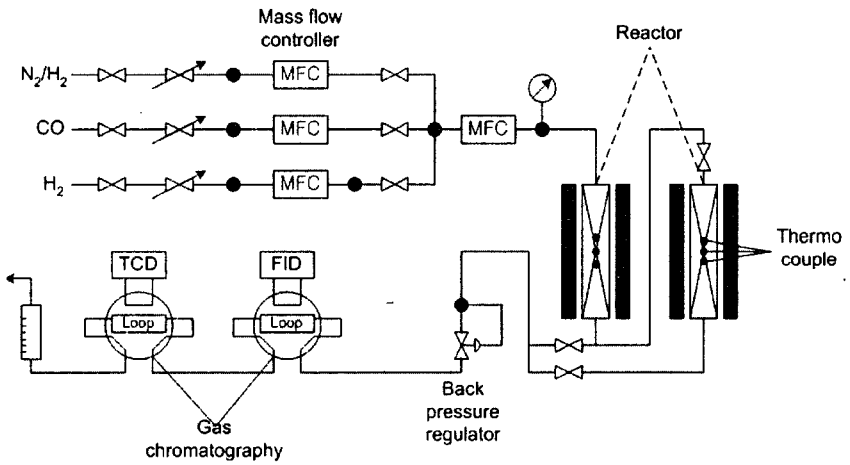


Fig. 1 The experimental apparatus for dimethy ether synthesis.

## 3. 결과

### 3.1 화학흡착

메탄올 합성반응과 수성스 전환 반응은 혼성촉매에서 Cu/ZnO/$Al_2O_3$상에서 반응이 일어나며, 탈수 반응은 γ-$Al_2O_3$상에서 일어난다. 이 각각의 촉매상에서의 반응가스들의 흡착과 탈착은 서로 다른 값을 가지고 있다.

Cell 온도 220℃, 250℃, 280℃에서 흡착 실험 결과를 랭미어 흡착 식을 이용하면 흡착평형상수를 획득할 수 있다. 흡착평형상수는 흡착으로 일어난 자유도 감소와 에너지 상태의 변화를 반영하는 평형상수로서, 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 220 ℃, 250 ℃, 280 ℃에서 각각의 온도에서 실험을 하여 획득한 흡착평형상수를 아레니우스 (Arrhenius)식을 이용하여 온도와의 상관관계를 나타낼 수 있다.

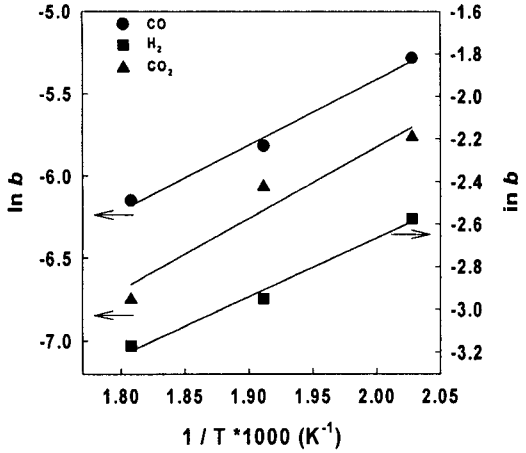


Figure 2. Plot of Adsorption equilibrium constant vs. temperature.

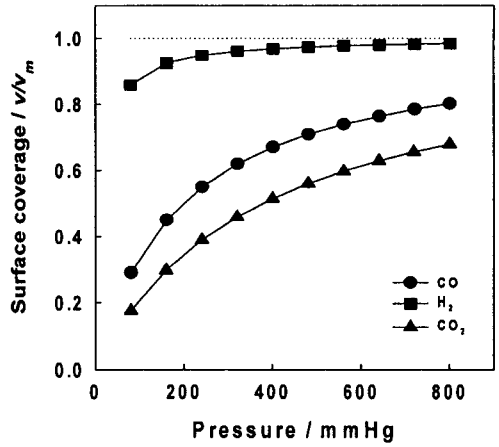


Figure 3. Plot of Langmuir adsorption isotherm ( temperature : 220℃).



Fig. 2는 CO, $H_2$, $CO_2$를 각 온도에서 실험에서 찾은 흡착 평형 상수를 아레니우스 식으로 사용하여 나타낸 것이다. Table. 1은 온도범위가220 ℃, 250℃, 280 ℃에서의 반응가스들의 흡착평형상수의 값을 나타낸 것이다. Fig. 3은 흡착 평형 상수 값을 랭미어 흡착 등온선에 적용하여 압력의 변화에 따라 표면 덮임율을 나타낸 것이다. 흡착 평형 상수값이 작으면 흡착된 상태보다 표면 덮임율이 낮고, 크면 많이 흡착 되므로 낮은 압력에서도 표면 덮임율이 높다는 것을 알 수 있는데, $H_2$의 흡착이 가장 강하게 일어나며, CO와 $CO_2$ 순으로 흡착 세기를 보여 주고 있다.

Table 1. Adsorption equilibrium constant

| $A_i \exp(B_i / RT)$ | | |
|---|---|---|
| | $A_i$ | $B_i$ |
| $K_{H2}$ | $2.87*10^{-4}$ | 22810.29 |
| $K_{CO}$ | $1.56*10^{-6}$ | 33068.94 |
| $K_{CO2}$ | $1.21*10^{-7}$ | 36060.3 |
| $K_{CH3OH}$* | $0.79 * 10^{-4}$ | 70500 |
| $K_{H2O}$* | $0.84 * 10^{-1}$ | 41100 |

* : K.L Ng(1999)

3.2 반응 속도 상수

반응속도의 변화를 측정하기 위하여 한 온도에서 공간속도의 변화를 주면서 측정을 하였다. 공간속도의 변화가 의미하는 것은 촉매에 반응물인 합성가스의 체류시간의 변화를 의미하는 것이다.

DME를 합성반응에서 일어나는 메탄올 합성반응, 메탄올 탈수 반응, 수성가스전환반응의 반응평형상수는 Wang Zhiling 등 [4]의 결과 값을 사용하였다.

메탄올 합성반응 $\log K_{eq1} = 13.81 + \frac{3748.7}{T/K} - 9.28\log(T/K) + 3.14\times10^{-3}T/K - 4.26\times10^{-7}(T/K)^2$ (9)

메탄올 탈수 반응 $lnK_{eq2} = \frac{4019}{T} + 3.707lnT - 2.783 \times 10^{-3}T + 10^{-7}T^2 - \frac{6.561 \times 10^4}{T^3} - 26.64$ (10)

수성가스 전환반응 $logK_{eq3} = \frac{2167}{T} - 0.5194logT + 1.037 \times 10^{-3}T - 2.331 \times 10^{-7}T^2 - 1.2777$ (11)

1) 수성가스 전환반응

수성가스 전환 반응은 반응물이 CO와 탈수 반응으로 생성된 $H_2O$로부터 시작된다. 이 반응에서 한정 반응물인 CO의 소모속도를 알기 위해 설정된 반응 온도에서 공간유속의 변화(체류시간의 변화)를 주었다. CO는 수성가스 전환 반응의 반응물뿐만 아니라 메탄올 합성 반응의 탄소 원료이므로 하나의 반응물의 수성가스 전환 반응의 정확한 반응 속도 상수를 알기 쉽지 않다. 수성가스 전환반응의 생성물인 $CO_2$의 생성 속도를 반응속도로 결정하여 반응 속도 상수를 찾는 과정을 수행하였다.

실제 반응 후에 나오는 성분들을 분석 해보면 $H_2O$는 거의 검출되지 않는다. 이것은 생성되는 $H_2O$는 수성가스 전환 반응에 의해 모두 소모 되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 수성가스 전환 반응의 $H_2O$의 농도를 정확한 값을 사용할 수가 없어 역으로 계산 하였다. 메탄올 탈수 반응으로 생성된 DME와$H_2O$는 같은 몰수로 존재 할 것으로 가정하여 $H_2O$의 물의 분압을 환산 하였다.

Fig.4는 체류시간 변화에 따른 $CO_2$ 농도의 변화를 나타낸 것이다. 온도변화에$CO_2$의 생성 속도는 일정한 경향성을 보여주지 못하고 있다. 이것은 메탄올 합성반응과 수성가스 전환 반응이 동시에 일어나기 때문이다. 바꾸어 표현하자면 $Cu/ZnO/Al_2O_3$메탄올 합성촉매의 활성점에서 CO의 흡착 후 $H_2$의 흡착과 $H_2O$흡착이 경쟁적으로 이루어지기 때문이라고 생각 되어진다. Fig.5는 각 반응의 반응속도를 아레니우스(Arrhenius)식을 이용하여 온도와의 상관관계로터 반응속도상수 나타낸 것이다.

$$k_{s3} = 1.0146 \times 10^{17} exp\left(\frac{1.3854 \times 10^5}{RT}\right) \quad (12)$$

2) 메탄올 합성반응

메탄올 합성반응은CO 와 $H_2$ 의 반응으로 생성된다. $H_2$는 수성가스 전환 반응으로 인하여 생성되므로 $H_2$의 소모속도는 메탄올 합성 반응의 반응속도를 설명하기에 적합하지 않다. 메탄올 합성 반응의 소모 속도는 탄소 원료이며, 한정 반응물인 CO의 소모 속도로 설정 하였다. 설정된 반응온도에서 공간유속의 변화(체류시간의 변화)를 통하여CO의 소모속도를 측정하였다. 위에서 언급한 바와 같이 CO는 수성가스 전환 반응에서도 소모가 되므로 메탄올 합성 반응의 속도상수를 구하고자 하였다. 메탄올 합성 반응의 화학 반응 평형상수는 아래와 같다.

$$k_{s1} = 1.7622 \times 10^{11} exp\left(\frac{5.01 \times 10^4}{RT}\right) \quad (13)$$

3) 메탄올 탈수 반응

메탄올 탈수 반응은 혼성촉매의 탈수촉매 부분($\gamma-Al_2O_3$)상에서 반응이 일어난다. 연속적인 DME합성반응에서의 메탄올은 반응 중간체이다. 그러므로 메탄올의 생성 속도와 소모속도를 정확히 알기가 쉽지않다. 메탄올 탈수 반응의 속도를 DME의 생성속도로 사용하였다. 메탄올의 농도는 계산하기 위하여 생성된 DME의 농도에 2배를 해주어 사용하였다. 메탄올 탈수 반응의 화학평형 상수는 다음과 같다.실험결과와 L-H반

응 모델을 적용하여 반응속도 상수를 얻을 수 있었다.

$$k_{s2} = 1.5312 \times 10^4 exp(\frac{2.94 \times 10^4}{RT}) \quad (14)$$

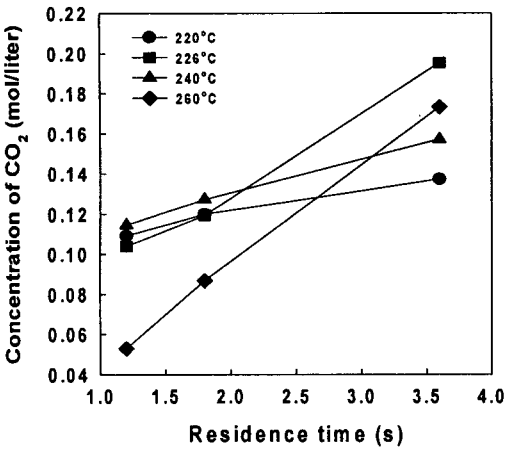


Figure 4. Plot of concentration of $CO_2$ as a function of residence time.

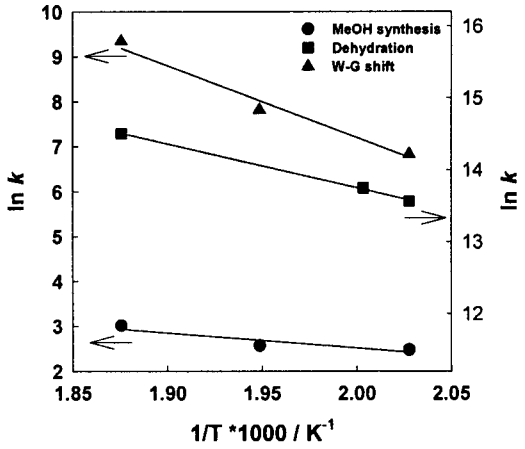


Figure 5. Plot of reaction rate constant vs. temperature.

5. 결 론

메탄올 합성 반응에서는 $H_2$의 해리 흡착과 속도 결정 단계를 표면 반응으로 결정하여 L-H 모델을 얻을 수 있었다. 메탄올 탈수 반응에서는 $CH_3OH$해리 흡착과 속도 결정 단계를 표면반응으로 결정하여 L-H 모델을 얻을 수 있었고, 수성가스 전환도 마찬가지로 $H_2O$의 해리 흡착과 표면 반응이 반응 속도 결정 단계로 결정하여 L-H모델을 사용하였다. 설정된 반응 온도에서 반응물이 반응기 내에 머무르는 시간, 즉 체류시간을 변화시켜 메탄올 합성반응, 탈수 반응, 수성가스 전환 반응의 반응 속도를 실험적으로 측정하였다. 각 반응의 반응속도와 흡착 실험을 통한 흡착 평형 상수를 L-H 모델에 대입하여 반응속도 상수를 얻을 수 있었다.

화학 흡착 실험을 통하여 반응 가스들의 흡착 평형 상수를 찾을 수 있었다. $H_2$, CO, $CO_2$의 흡착 평형상수의 값을 표면 덮임율과 압력의 관계로 표현 하였을 때 $H_2$흡착이 먼저 흡착을 하여 평형에 도달하고, CO와 $CO_2$의 순서로 평형에 도달 하는 것을 확인 할 수 있었다.

## 참고문헌


[1] Chang Woo Choi, Wonihl Cho, Woo-Sung Ju, Seung-Ho Lee, Young Soon Baek, Kyung Ho Row.; *Trans. of the Korean Hydrogen and New energy society*, 15, 283(2004)

[2] K.L Ng, D. Chdwick, B.A., *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3587(1999)

[3] Takashi Ogawa, Norio Inoue, Tutomu Shkada, Yotro Ohno., *J. of Natural Gas Chemistry*, 12, 219(2003)

[4] Wang Zhiliang, Wang Jinfu, Ren Fei, Han Minghan, jin Yong.; Tsinghua *Science and Technology* , 9, 168(2004)