삼중개질반응을 이용한 디메틸에테르 합성공정

김형규, 조병학, 조원일, 백영순
한국가스공사 연구개발원

Synthesis Process of Dimethyl-Ether Using Tri-reforming Reaction

Hyung Gyu Kim, Byung Hak Cho, Wonihl Cho, Young-Soon Baek
Research & Development Division, Korea Gas Corporation
e-mail : tntkim@dmekorea.com

keywords : DME(Dimethyl-ether), Tri-reforming, Synthesis Gas

서론

메탄올[1,2]과 디메틸에테르(dimethyl-ether; DME)[3]는 C1 화학의 1차 생산물이며, 메탄올은 각종 화학반응의 중요한 원료 알코올로 쓰여 진다. C1 화학공업에서 메탄올이나 DME를 생산함에 있어 공정에 투입되는 합성가스의 조성과 이를 만들어내는 개질반응기는 전체 공정의 조건을 결정하는 매우 중요한 요소이다. 천연가스의 개질반응은 부분산화반응, 스팀개질반응이 주로 쓰여 왔으나, H_2/CO의 비율이 2.0 이하가 되는 합성가스를 생산하지 못한다는 단점이 있다.

합성가스로부터 DME를 합성하는 반응은 1), 3)~4)의 반응들로 구성된 반응경로[4]와 2)~4)의 반응들로 구성된 반응경로[2]의 두 가지로 알려져 있다.

1) $CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH$
2) $CO_2 + 3\ H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$
3) $2\ CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$
4) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

이 두 가지의 반응 경로를 분석해 보면 모두 H_2/CO의 비율이 2.0임을 알 수 있다. 그러나 부반응으로 발생되는 수성가스전환반응은 일산화탄소를 소모하는 반응으로 이 모든 반응들을 조합하면, 합성가스로부터 DME를 생성하는 반응에 요구되는 최적의 H_2/CO의 비율이 2.0이하이고, 최적의 H_2/CO비율은 1.5 정도로 낮을 것으로 예상된다.

삼중개질반응은 다음의 식 5)~7)이 각각 표현하는 메탄의 부분산화반응[5], 수증기개질반응[6], 이산화탄소 개질반응[7]을 포함하고 있기 때문에 원료물질의 조성을 조절함으로써 합성가스의 H_2/CO의 비율을 최저 1.0까지 낮출 수 있다.

5) $CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + 2\ H_2$
6) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3\ H_2$
7) $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\ CO + 2\ H_2$

낮은 H_2/CO 생성비율을 만들어 내는 삼중개질반응을 Sudchemie사의 G-91EW와 G-90DLP 두 종류의 촉매에 대하여 각각 실험을 실시하였으며, 삼중개질 반응의 특성에 대해 분석해 보았다.

실험 및 결과

삼중개질반응은 부분산화반응을 동반하기 때문에 원료 물질로 산소가 공급된다. 공급된 산소는 메탄과 연소하여 이산화탄소와 수증기를 배출하며 반응기에 열을 공급하는 역할을 하며, 부분 산화되어 일산화탄소와 수소를 생산한다. 따라서 산소의 공급량은 합성가스의 조성을 결정하는 중요한 원료물질 중 하나이다. 다음의 fig. 1과 fig. 2는 두 종류의 다른 촉매에 대하여 산소의 공급량에 따른 합성가스의 조성변화와 합성가스에서의 일산화탄소 비율의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 1에서 산소의 공급량이 증가함에 따라 합성가스의 H_2/CO 비율은 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 산소가 공급되어 메탄과 반응하면서 연소에 의해서 이산화탄소와 수증기가 발생하는 반면 일산화탄소의 발생량은 감소하였고, 수증기개질반응에는 큰 영향을 끼치지 못하여 수소의 발생량은 크게 변하지 않은 까닭으로 보인다. Fig. 2를 보면 산소와 메탄의 공급량 비율에 따른 일산화탄소의 변화를 볼 수 있다.

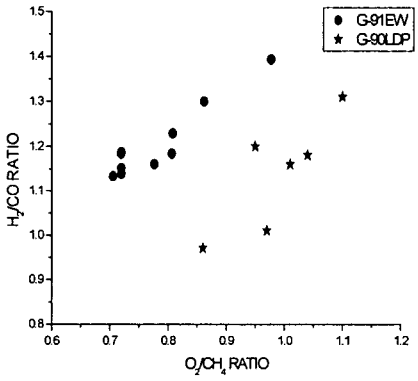


Fig 1. oxygen/methane feed ratio effect for H_2/CO ratio

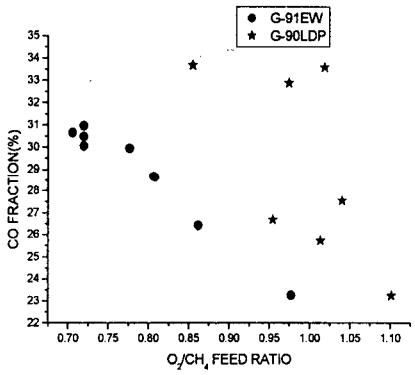
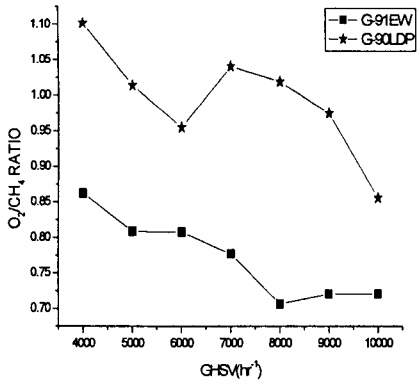


Fig 2. oxygen/methane feed ratio effect for CO fraction

Fig. 3에서 보이듯이 반응기의 온도가 900℃를 유지하기 위한 산소의 공급량 변화는 공간속도가 증가하면서 산소의 공급량은 줄어드는 경향을 나타냈다. 산소는 메탄과 연소반응을 하여 이산화탄소와 수증기를 발생시키며, 다량의 열을 방출하여 반응기의 온도를 유지할 수 있도록 한다. 공간속도가 증가함에 따라 산소의 공급량이 감소하는 것은 반응물의 단위 몰당 발생하는 열량은 감소하지만, 전체적인 몰 수가 증가하기 때문에 결과적으로 반응기가 받아들이는 총 열량은 같아지게 되는 것으로 판단된다.



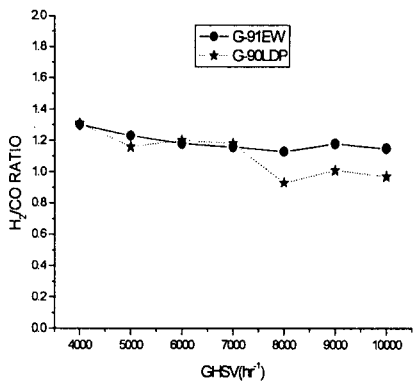


Fig 3. Oxygen/methane feed rate for 900℃ reaction temperature

Fig 4. a transition of H_2/CO ratio for GHSV

공간속도의 감소에 따라 산소의 공급량이 감소하는 것에 대한 영향으로 생산물의 H_2/CO 비율이 변화한다. Fig. 4에 공간속도의 변화가 생성물의 조성에 미치는 영향을 나타내었다. 공간속도가 증가함에 따라 H_2/CO의 비율은 점차 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 단순히 공간속도의 변화가 반응 속도에 영향을 미쳤기 보다는 공간속도가 증가함에 따라 감소한 산소의 비율이 생성물의 조성을 변화시킨 것으로 보인다.

삼중개질반응은 메탄을 주 원료로 합성가스를 생산하기 때문에, 메탄의 전환율이 공정을 구성하는 큰 변수로 작용하게 되며, 반응기 설계에서도 중요한 비중을 차지한다. Fig. 5에 각각의 공간속도별 메탄의 전환율을 표시하였다. 실험에서 온도는 900℃로 일정하게 유지하였고, 다른 원료의 양도 일정하였으며, 다만 산소의 양은 높은 공간속도로 갈수록 온도 유지를 위하여 줄였다.

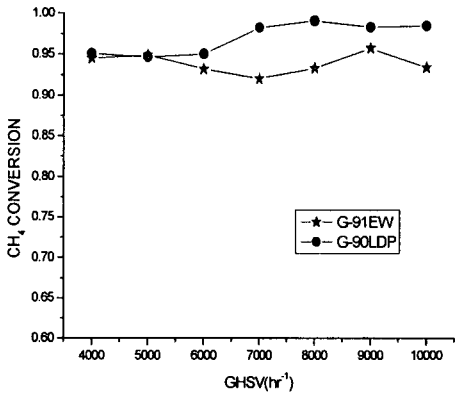


Fig 5. conversion of methane for each space velocity

높은 공간속도에서 오히려 메탄의 전환율이 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이는

상대적으로 산소의 양이 줄어들어 반응물이 적어지는 상황에서 얻은 결과이다. 실험의 결과로 봤을 때 최적의 공간속도는 GHSV=7,000~9,000 정도에서 가장 많은 반응이 일어나는 것으로 판단된다.

더 낮은 H_2/CO 비율의 합성가스를 만들기 위하여 산소의 비율과 이산화탄소, 수증기의 비율을 변화시켜가며 실험을 하였으나, 카본의 생성이 발생하여 반응을 방해하는 것으로 나타났다. 삼중개질반응에서 문제가 되는 카본의 생성은 원료물질의 조성을 변화시켜 조절이 가능하였으며, 온도 등의 공정 조건을 조절하면 최소로 억제할 수 있었다. 카본의 생성이 발생하지 않는 삼중개질반응의 조건은 O_2/CH_4의 비율이 약 0.7, H_2O/CH_4의 비율이 약 0.5, CO_2/CH_4의 비율이 약 1.0 이상이었다. 이때의 반응 온도는 900℃ 이상을 유지해야 했으며, 850℃ 이하에서 많은 양의 카본을 생성하였다.

결론

삼중개질반응은 메탄의 부분산화반응, 수증기개질반응, 이산화탄소 개질반응을 모두 포함하는 반응으로 매우 낮은 H_2/CO 비율의 합성가스를 생산할 수 있는 반응이다. 특히 상업용 메탄올 또는 DME 합성공정에서 환류를 포함하는 공정을 구성할 때 필요한 약 1.1 정도의 낮은 H_2/CO 비율의 합성가스를 생산할 수 있는 반응으로 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 여겨진다. 삼중개질반응에서 O_2/CH_4 비율은 낮을수록 유리하였고, GHSV는 7,000~8,000 정도에서 최상의 메탄전환율을 얻을 수 있었다. 반응의 가장 큰 문제인 카본의 생성은 공급물의 조성을 변화시키고, 온도를 900℃ 이상으로 유지하면 억제가 가능한 것으로 나타났다.

참고문헌

[1] M. Sahibzada, I.S. Metcalfe, D. Chadwick, J. of Catal., **174**, 111-118 (1998)

[2] K.M. Vanden Bussche, G.F. Froment, J. of Catal. **161**, 1-10 (1996)

[3] T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, Y. Ohno, J. of Natural Gas Chem., **12**, 219-227 (2003)

[4] G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, Chem. Eng. Sci., **43**, 3185-3195 (1988)

[5] P. Pantu, G.R. Gavalas, Appl. Catal. A, **223**, 253-260 (2002)

[6] S.H. Chan, H.M. Wang, Fuel Processing Tech., **64**, 221-239 (2000)

[7] U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, Appl. Catal. A, **193**, 173-183 (2000)