

직접합성반응에 의한 합성가스로부터 DME 제조 공정 연구

조원준*, 최창우

한국가스공사 연구개발원 DME 연구개발

(E-mail : wicho@kogas.re.kr)

The Study on the Direct Synthesis of DME (Dimethyl Ether) from Synthesis Gas

Wonjun Cho*, Chang Woo Choi

DME Development Project, R&D Division, Korea Gas Corporation

973, Dongchun-Dong, Yeonsoo-Gu, Incheon, 406-130, Korea

1. 서론

21세기에 들어와서는 에너지 위기가 고조되고 에너지 확보를 위하여 수 많은 에너지 정책과 전략이 발표되고 있다. 특히 에너지 확보 뿐만 아니라 CO₂ 배출 저감과 청정연료를 만족시킬만한 대체에너지원에 관심이 늘어나고 있는 추세에 있다. 최근 이러한 에너지원중에서 석유, 가스, 석탄등과 같은 1차 에너지원으로부터 2차 에너지원으로 생산되어 각광을 받고 있는 것이 수소, GTL(Gas to Liquid: 가스액체연료), DME, CTL(Coal to Gas: 석탄액체연료) 등이 다양한 제조 방법과 기술개발을 통하여 상용화를 눈앞에 두고 있다.

이러한 대체 에너지 중 디메틸 에테르(Dimethyl Ether, 이하 DME)는 가정용 연료, 산업용 연료 및 발전용 연료뿐만 아니라 LPG 혼합연료와 디젤 대체연료로써 대체 가능한 청정연료로 주목을 받고 있으며, 특히 중국을 비롯하여 동북아시아에서 새로운 에너지원으로 각광을 받고 있다. 특히, 적은 NO_x의 배출과 0에 가까운 매연을 배출하기 때문에 Diesel연료의 대체 에너지로 많은 관심을 받고 있다. DME(CH₃OCH₃)는 20℃에서 5.1atm의 압력을 가해지면 액체로 존재하는 화학물질로써 LPG와 유사한 물리적인 성질을 갖고 있어 DME는 쉽게 액화 후 소비자에게 공급할 수 있는 이점도 가지고 있다.

본 연구에서는 상업적으로 DME를 생산하는 메탄올 탈수 반응 공정인 간접 합성방법과 비교하여 DME를 천연가스에서 직접제조할 수 있는 직접제조 방법을 우리공사에서 자체개발한 사례를 소개하고자 한다. 천연가스와 이산화탄소를 포함한 원료로부터 삼중개질반응(Tri-reforming reaction)을 통하여 제조된 합성가스를 원료로 하여 자체 개발된 촉매상에서 DME를 직접 합성하는 공정을 개발하게 되었다. 액상반응보다는 반응기의 온도조절이 쉽지 않지만 상용화 플랜트의 접근성과 플랜트 Scale up이 유리한 고정층 기상 반응을 통하여 DME를 제조하는 공정을 통하여 촉매개발과 DME 수율을 향상시키는 연구를 수행하고자 하였다.

2. 이론

합성가스로부터 직접합성법에 의해서 DME를 제조하는 반응시스템에서 촉매반응의 속도식을 미분 흐름형 반응기에서 걸보기 반응속도를 구하고자 한다. 일반적으로 촉매반응의 속도도 화학반응과 마찬가지로 반응시간에 따른 반응물과 생성물의 몰수(또는 농도) 변화로부터 결정된다. 여기서는 반응시간에 대한 전환율의 측정 결과를 해석하여 속도식을 도출하거나 속도상수를 구하는 방법을 미분형태인 반응속도를 적분하여 전환율을 얻는 적분 해석법을 이용하였다.

촉매층에서 반응 속도식의 주요변수를 이용한 함수를 반응속도식으로 표현하면 다음과 같다.

$$-R_A = f(T_S, Y_{A,S}, Y_{B,S}, Y_{C,S}, \dots, Y_{N,S}, P) \quad (1)$$

여기서 S는 촉매표면의 조건을 나타낸다. 실용적인 측면에서 반응속도식을 결정하기 위하여는 전환율이 낮은 조건에서 반응속도를 측정하는 초기 속도법으로 속도식을 구하는데 다음과 같은 간단한 지수함수법(power law)에 의한 지수속도식에 의해서 구할 수도 있다.

$$-R_A = k C_{A,0}^\alpha C_{B,0}^\beta C_{C,0}^\gamma \dots \quad (2)$$

초기속도법은 반응기구를 유추할 수 없거나 속도식의 형태조차 알지 못하는 반응에서 지수속도식을 이용하여 속도식을 유추하는 가장 원론적인 속도식 결정방법이다. 또한 촉매반응기구로부터 도출된 속도식으로 가장 일반화된 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW)으로 반응속도식을 정리하면 다음과 같다.

$$-R_A = \frac{k P_{A,0}^\alpha P_{B,0}^\beta \dots}{(1 + K_A P_{A,S} + K_B P_{B,S} + \dots)^n} \quad (3)$$

이 식은 반응물이 촉매표면에 흡착, 표면반응, 탈착반응에 대한 일련의 흡착(또는 탈착) 속도상수로부터 얻어진 흡착평형상수(K)를 정하고 반응속도상수(k)를 정하여 얻어지는 방법으로 정밀도가 높고 결정된 속도식의 타당성도 높은 장점이 있으나 속도상수를 결정하는 방법이 매우 복잡하고 최적의 반응기구를 선정하여 수행하여야 한다.

식(3)으로부터 겉보기 반응속도상수는 몰분율(mole fraction, Y_n)으로 나타낸 다음의 식으로부터 얻을 수 있다.

$$(-R_{CO}) = \frac{k_1 Y_{CO}^\alpha}{1 + k_2 Y_{CH_3OCH_3}^\beta + k_3 Y_{H_2O}^\gamma} \quad (4)$$

여기서, $k_n = A_n \exp(-\frac{E_n}{RT})$ 이며, E_n 는 활성화 에너지, R은 기체상수이다.

(4)식에서 수소의 molar flow 양은 일정한 것으로 가정하고, 물에 대한 몰분율은 변화가 없는 것으로 가정하면 다음과 같이 DME 겉보기 반응속도로 정의할 수 있다.

$$(-R_{CO}) = \frac{k_1 Y_{CO}^\alpha}{1 + k_2 Y_{CH_3OCH_3}^\beta} \quad (5)$$

합성가스로부터 직접반응에 의하여 DME를 제조하는 공정은 반응기의 열관리 시스템을 최적으로 설계하는 것이 중요하며 특히 고정층 반응기(tubular reactor)에서의 열전달현상을 규명하는 것은 필수적이며, 본 논문에서는 반응성과 Kinetics에 대하여 고찰하고자 한다.

3. 실험 및 고찰

DME를 직접합성하기 위한 실험을 실험실 규모(lab scale), 벤치 규모(bench scale) 및 Pilot 규모(pilot scale)에서 H₂/CO 비를 1.5로 하여 수행하였다(그림 1). 여기서 온도, 압력

및 공간속도에 따른 DME 반응속도식의 파라미터를 결정하기 위하여 속도상수 k_1 과 k_2 를 다음과 같이 얻었으며 이로부터 파라미터 k_1 , k_2 , a , β 값은 다음과 같이 정리하였다.

$$a = 1.281$$

$$\beta = -0.324$$

$$k_1 = 1.8038 \exp\left(\frac{2,573.112}{RT}\right)$$

$$k_2 = 2.4 \times 10^{11} \exp\left(\frac{22,099.41}{RT}\right)$$

상기에서 얻은 반응속도식의 정확도를 시험하기 위하여 실험치와 계산된 반응속도식을 비교한 것을 그림 2에 나타내었다. 이 반응속도식 모델로부터 오차범위 $\pm 10\%$ 이내 인 것을 확인할 수 있으나, CO 전환율이 낮은 영역에서 DME의 생성속도의 오차는 큰 것으로 나타나 흡착 또는 탈착에 의한 보다 정밀한 반응속도식이 요구된다.

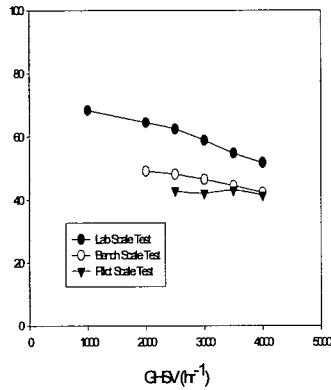


그림 28 DME 직접반응 실험결과

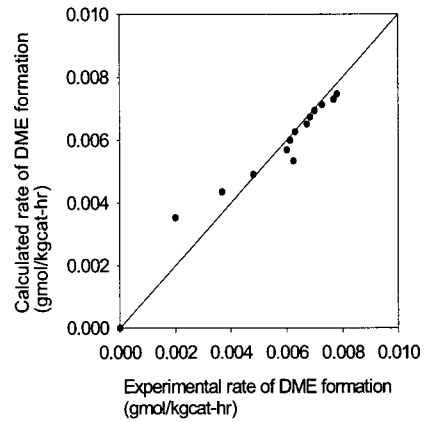


그림 2. 실험값과 계산된 값의 비교

4. 결론

합성가스로부터 DME를 직접합성하는 공정은 열역학보다는 반응속도에 의하여 결정된다. 따라서 DME 합성반응의 속도식을 도출하는 것이 반응기 설계와 공정최적화를 위하여 매우 중요하다. 한국가스공사가 개발한 KOGAS DME 공정은 다양한 방법으로 Kinetics를 고찰하였으며 여기서는 단순화된 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson(LHHW)으로 반응속도식을 정리하였으며 직접합성반응에 대한 많은 Kinetics를 고찰할 필요가 있음을 확인하였다.

5. 참고문헌

1. X.D. Peng, B.A. Toseland, P.J.A. Tijm, Chemical Engineering Science, 54, 2787-2792, (1999)
2. 최창우, 조원일, 백영순, 노경호, "디메틸에테르 합성반응의 실험적 연구", 공업화학, 17(2), 125-131, (2006)