

저온 액상에서 합성가스로부터 메탄올 및 메틸포메이트 제조

정 현, J.W. Tierney*, I. Wender*

한국 에너지기술연구소, University of Pittsburgh*

Co-synthesis of Methanol and Methyl Formate from Syngas in a Slurry Phase

Heon Jung, J.W. Tierney*, I. Wender*

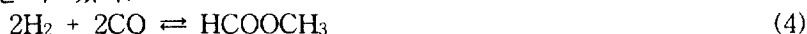
Korea Institute of Energy Research, University of Pittsburgh*

서론

연료로 사용되거나, 초산, MTBE 등의 원료가 되는 메탄올은 현재 기상에서 구리-산화주석계의 촉매를 이용, 250-300°C와 50-100기압의 조건에서 일산화탄소의 수소화 반응(반응 3)에 의해 만들어지고 있다[1]. 이 반응은 발열반응($\Delta H = -91 \text{ kJ/mol}$)으로 구리촉매의 소결을 방지하기 위해 열역학적 평형 전환율보다 훨씬 낮은 10-12%의 일회 전환율로 운전되고 있어서 전환되지 않은 합성가스의 재순환이 필요하다. 이러한 단점을 보완하기 위해 액상에서 메틸포메이트를 중간체로 하여 합성가스(수소와 일산화탄소의 혼합물)로부터 메탄올을 생산하는 방법이 고안되었다[2,3]. 이 방법은 메탄올이 일산화탄소와 반응하여 메틸포메이트를 생성한(메탄올 카보닐화 반응; 반응 (1)) 후 메틸포메이트의 수소화 분해로 2몰의 메탄올이 생성되어(반응 (2)), 순반응은 일산화탄소의 수소화로 메탄올이 생성(반응 (3))되는 것이다.



이 방법은 또한 메탄올이 중간체가 되어 합성가스로부터 메틸포메이트를 직접 생산할 수도 있으며(반응 (1) x 2 + 반응 (2) = 반응 (4)), 메탄올과 메틸포메이트를 동시에 생산할 수 있다.



메탄올의 카보닐화 반응은 알칼리 메톡사이드가 촉매로 알려져 있고[4,5], 메틸포메이트의 수소화 분해반응은 copper chromite가 효과적인 촉매로 알려져 있다[6,7]. 이 공정에서는 단일 반응기내에서 메탄올 슬러리에 분산된 위의 두 촉매 상에서 메탄올 카보닐화 반응과 메틸포메이트의 수소화 분해 반응이 동시에 일어난다. 반응조건은 100-180°C 및 40-100기압이다. 반응 온도가 비교적 낮고, 액상에서 반응열의 전달이 용이하여 일회 전환율이 90%가 넘도록 조업이 가능하다. 이러한 높은 전환율로 인해 질소가 함유된 값싼 합성가스를 사용할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 이 공정의 상업화 가능성 검토를 위해 여러 공정 변수(온도, 압력, 합성가스의 H_2/CO 비율, 유속, 물의 농도, 합성가스의 질소농도)가 반응성에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 각 촉매의 농도가 반응 속도에 미치는 영향을 모델링과 비교하여 두 촉매간의 상호 작용여부를 조사하였다. 또한 100% 메탄올만 생산할 경우, 100% 메틸포메이트만 생산할 경우의 공정을 소개한다.

이론

본 실험에서는 기체는 연속적으로 교반 반응기를 통과하고 액상은 회분식이다. 즉 반응에 의해서 생성된 메탄올 등은 반응기에서 제거되지 않고 계속 축적된다.

각 기체의 분압은 일정하게 유지되므로 반응 (1), (2)는 다음과 같이 표시되고;



물질수지식은 각각 다음과 같다.

$$\frac{dn_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_B + 2k_3 C_B \quad (6)$$

$$\frac{dn_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B \quad (7)$$

Liu[5] 등이 각 반응을 조사한 바에 의하면 반응속도는 각 반응물에 대해 1차로 비례하며, 각 촉매의 양에 선형 비례한다. 따라서 각 반응상수 (k)는 각 촉매의 양과 기체의 분압을 포함한다. 위의 두 식을 적분하면 촉매 농도 변화에 따른 정상상태 반응속도 및 중간체인 메틸포메이트의 액상 조성을 알 수 있다.

실험

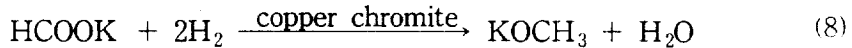
전술한 바와 같이, 반응은 300cc 스테인레스스틸 오토클레이브에서 반 회분식 (semi-batch)으로 진행된다. 즉, 반응 초기에 150cc의 메탄올에 적당량의 copper chromite(Ba-promoted; Calsicat Div., Mallinckrodt)와 KOCH_3 (Aldrich)를 넣고 170°C 에서 copper chromite를 수소로 환원 후, 유량조절계를 통한 합성가스가 메탄올-촉매 슬러리를 통과한다. 반응기 압력은 역압력 조절기를 통해서 조절되고 전환되지 않은 합성가스는 습식 유량계로 유량을 측정한다. 반응으로 생산된 메탄올과 메틸포메이트는 시료 분석을 위한 샘플링을 제외하고는 반응기에서 제거되지 않으므로 반응기 내부에서 계속 축적된다. 반응 중 액체와 기체의 조성은 가스 크로마토 그래프로 분석하였다.

결과 및 토론

1) 촉매의 양: 반응 (5)는 직렬 반응이므로, k_1 (KOCH_3 의 양)이 일정하고 k_3 (copper chromite의 양)가 증가하면 반응 (1)이 속도 결정 단계(rate controlling step)가 되어, 액상에서 메틸포메이트의 농도가 줄어든다. 따라서 전체 반응속도는 k_3 에 선형 비례하지 않고 $1/\text{반응속도}$ 가 $1/k_3$ 에 비례하고 실험적으로 이 예측이 입증되었다. 한편, k_3 (copper chromite의 양)가 일정하고 k_1 (KOCH_3 의 양)이 증가하면 반응 (2)가 속도 결정 단계가 되어, 액상에서 메틸포메이트의 농도는 반응 1의 평형농도에 접근하여 $1/\text{반응속도}$ 가 $1/k_1$ 에 비례하는 것으로 예측된다. 그러나 실험적으로는 KOCH_3 의 농도가 증가하면, KOCH_3 의 농도가 낮은 경우 반응속도와 메틸포메이트의 농도가 증가하나 KOCH_3 의 농도가 0.05mol/l 이상이면 KOCH_3 농도의 증가에도 불구하고 오히려 반응속도가 약간 감소함을 보여줬다. 이러한 현상은 과다한 알칼리가 copper chromite상의 수소화 분해 site를 차단시켜서 전체적인 반응속도를 저하시킨다고 추정된다. 따라서 전체 반응속도를 증가시키기 위해서는 두 촉매의 양을 동시에 증가시켜야 하나, 과다한 알칼리가 copper chromite의 양의 증가에 따른 증가된 활성을 site blocking으로 저하시켜 그 효과가 상쇄된다.

2) 액상에서의 물 농도의 영향: 액상에 물이 존재하면 반응 1의 촉매인 KOCH_3 가 물과 반응하여 포메이트 (HCOOK)를 만들어 활성이 없어진다[3-5]. 이 공정이 정상상태일 때(150°C , 60기압), 물을 주입하여 액상의 물의 농도가 $2.5\text{mol}\%$ 가 되면 반응속도가 급격히 줄어 반응이 거의 진행되지 않았으며 액상의 메틸포메

이트 농도가 0이 되었다. 이는 두 직렬 반응 중 카보닐화 반응이 진행되지 않음으로 인해 전 반응이 정지되기 때문이다. 반응 시간이 경과됨에 따라 copper chromite가 water-gas shift 반응($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$)의 촉매로 작용하여 물을 이산화탄소로 전화시키고 이산화탄소는 반응되지 않은 합성가스와 함께 반응기에서 배출된다. 물의 농도가 감소하면서 HCOOK 또한 copper chromite에 의해 KOCH_3 로 재생된다.



KOCH_3 의 재생에 따라 액상에서의 메틸포메이트 농도가 점점 증가하며 동시에 반응속도도 증가하여 약 40시간 후에 거의 이전 정상상태의 반응속도가 되었고 이 때의 물의 농도는 0.1mol%로 줄어든다. 0.1mol%(700ppm)도 상당히 높은 농도이나 반응이 진행됨은 KOCH_3 가 copper chromite에 의해 계속 재생됨을 뜻한다. 이는 또한 상당양의 KOCH_3 가 비활성화된 포메이트 상태로 존재함을 말한다. 따라서 물이 완전히 제거된 상태에서 이 반응을 진행하면 같은 양의 KOCH_3 로 더 높은 활성이 기대된다.

3) 온도 및 압력: 반응 (1), (2) 모두 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가한다 [5]. 반응 온도가 110°C 에서 165°C 까지 증가하면 전체 반응속도도 증가했다. 그러나 반응 온도가 180°C 에 이르면 반응속도가 감소했는데 이는 온도 증가에 따라 반응 (1)의 열역학적 평형이 좌측으로 이동, 즉 메틸포메이트의 농도가 감소함에 기인한다. 또한 온도가 증가하면 methanation($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) 반응이 일어나 물이 생성되어 반응 (1)의 활성 저하를 유발한다. 따라서 $160\text{-}170^\circ\text{C}$ 가 최적 온도임을 알 수 있다.

반응 압력이 증가하면 각 반응기체의 분압이 증가하여 반응속도의 상승이 기대된다. 고압의 경우 막대한 장치비가 필요하므로 압력 증가에 기인한 정확한 효과를 알 필요가 있다. 반응 압력을 40기압에서 74기압으로 증가시킨 결과(76% 증가), 반응속도는 오직 30% 증가에 그쳤다(150°C , $\text{H}_2/\text{CO}=2$). 따라서 압력 증가에 따른 반응속도의 상승은 기대보다 작음을 알 수 있고, 이는 비가역적으로 copper chromite의 수소화 분해 활성을 감소시키는 것으로 알려진 일산화 탄소 분압이 전체 압력이 높아짐에 따라 증가하기 때문이라 생각된다[5].

4) 합성가스의 조성 (H_2/CO 비율 및 질소의 농도): 합성가스는 제조하는 방법과 재료에 따라 그 조성이 다르다. 일반적으로 많이 사용되는 천연가스의 수증기 개질의 경우 $\text{H}_2/\text{CO}=3\text{-}7$ 이고, 부분산화(partial oxidation)의 경우 $\text{H}_2/\text{CO}=1.6\text{-}2$, 그리고 석탄의 가스화의 경우 $\text{H}_2/\text{CO}=0.5\text{-}2$ 이다. 이러한 다양한 조성의 합성가스가 이 공정에 이용 가능한지를 알기 위해 반응기체인 합성가스의 조성을 변화시켰다. 합성가스의 H_2/CO 비가 3.8에서 1로 감소 시, 약 12%의 점진적인 반응속도의 증가를 보였다. 이는 반응기 내부에 일산화탄소 분압 증가에 따른 액상 메틸포메이트의 농도 증가에 기인한다. 그러나 합성가스의 H_2/CO 비가 0.5인 경우 반응속도가 감소되었으며, 이는 너무 높은 농도의 일산화탄소의 수소화 촉매 피독과 수소분압이 너무 낮아서 반응 (2)의 속도가 저하됨이 원인이라 생각된다.

합성가스를 탄화수소의 부분산화로 제조할 때 값비싼 산소 대신 공기를 사용하면 값싼 합성가스를 얻을 수 있다. 그러나 공기를 이용한 합성가스는 질소를 함유하고 있다. 합성가스에 질소가 포함된 경우, 질소로 인하여 각 반응기체의 분압이 낮아져서 반응속도의 저하가 기대되나 질소가 카보닐화 촉매의 또 다른 촉매독인 이산화탄소를 효과적으로 반응기에서 제거하여(stripping) 반응기체의 분압 감소에 따른 속도 저하를 어느 정도 상쇄하리라고 기대된다(이산화탄소는

반응기체에 포함될 경우도 있고 반응기 내의 물로부터 water-gas shift 반응으로 생성될 수도 있으며 KOCH_3 와 반응하여 반응활성이 없는 KOCOOCH_3 를 생성한다. 실험적으로 질소가 34% 및 26% 함유된 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 의 합성가스를 사용한 경우 (150°C , 60기압) 반응속도 저하가 각각 25% 및 18%에 그쳐서 질소가 함유된 값인 합성가스의 이용 가능성을 보여 주었다.

5) 메탄올과 메틸포메이트의 동시 제조 또는 단일 생성물 제조공정: 이 공정으로부터는 메탄올과 메틸포메이트가 같이 생산되는데 메틸포메이트의 양은 반응 (1)의 열역학적 평형치가 최대치이다. 단일 생성물만이 필요로 한 경우, 메탄올(비점: 64.7°C)과 메틸포메이트(비점: 32°C)의 비점 차이가 크므로 쉽게 분리되어, 불필요한 생성물을 반응기로 재순환 시키면 중간체의 농도가 높아져서 반응속도 상승의 효과도 기대된다. 특히 메틸포메이트 ($2\text{H}_2+2\text{CO}$)가 원하는 생성물일 경우 석탄 가스화로 생산된 저 H_2/CO 비의 합성가스를 이용하고 반응온도를 낮추면 메틸포메이트의 열역학적 평형치가 증가되어 합성가스로부터 메틸포메이트의 직접 합성이 가능하다.

참고문헌

1. Pinto, A. and Rogerson, P.L.: *Chemical Engineering*, July 4, 102(1977).
2. Liu, Z., Tierney, J.W., Shah, Y.T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, 23, 149(1989).
3. Palekar, V.M., Jung, H., Tierney, J.W. and Wender, I.: *Appl. Catal. A*, 102, 14(1993).
4. Tonner, S.P., Trimm, D.L., Wainwright, M.S. and Cant, N.W.: *J. Mol. Catal.*, 18, 215(1983).
5. Liu, Z., Tierney, J.W., Shah, Y.T. and Wender, I.: *Fuel Processing Technol.*, 18, 185(1988).
6. Evans, J.W., Casey, P.S., Wainwright, M.S., Trimm, D.L. and Cant, N.W.: *Appl. Catal.*, 7, 31(1983).
7. Monti, D.M., Kohler, M.A., Wainwright, M.S., Trimm, D.L. and Cant, N.W.: *Appl. Catal.*, 22, 123(1986).