

## 디메틸에테르 액상합성반응에 미치는 용제의 영향

박희영, 김종원, 손현명, 이상호, 박기배, 백영순\*  
한국에너지 기술연구원 에너지신소재응용연구부 수소에너지 연구센터

\*한국가스공사 연구개발원 LNG기술연구센터

## Effects of Solvent on Liquid Phase Dimethyl Ether Synthesis Reaction

Hee-Young Park, Jong-Won Kim, Hyun-Myung Son, Sang-Ho Lee, Kee-Bae Park  
and Young-Soon Baek\*

Hydrogen Energy Research Center, Advanced Energy Materials & Application  
Research Department, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

\*LNG Technology Research Center, R&D Division, Korea Gas Corporation, Incheon  
406-130, Korea

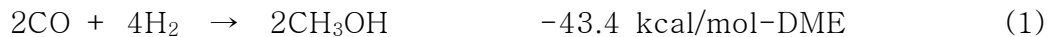
### 서론

대체연료중 하나인 디메틸에테르(Dimethyl ether, DME)는 올레핀 생산, 합성가솔린을 만드는 매개체로 활용될 수 있으며, 용제, 냉매, 스프레이 분사제 등 기존 용도 이외에 디젤 연료를 대체할 청정연료로서 디젤보다 세탄가(>55)도 높고, 별도의 배기가스 처리 장치 없이도 캘리포니아 1998년 중형차의 ULEV(Ultra-Low-Emissions Vehicles) 규제치를 만족한다. 따라서, 국내 내연기관의 디젤의존도가 매우 높은 현실에 비추어 디젤 대체 청정연료로서의 상업적 이용가치가 높을 것으로 전망되어 대량 생산기술의 개발이 필요하다. 또한, 액화천연가스(LPG)와 물리적 성질이 유사하여 가정용 연료로서, 화학 공업에서 메탄올과 같은 기본 공급 원료로서 대체되어질 수 있기 때문에 합성가스로부터의 직접합성의 필요성은 더욱 커질 것이다[1,2]. 그동안 메탄올의 탈수화에 의한 간접적인 DME의 제조는 많은 연구가 있어 왔으며, 연 10만톤에 이르는 상용화된 공정 모두 이 방법에 의한 것이다. 최근 액상반응을 이용한 합성가스로부터 DME의 직접합성법이 관심을 끌고 있는데, 이 반응은 액상매체에 고체 촉매를 현탁시켜 수행하기 때문에 발열반응에 의한 반응열을 효과적으로 제거할 수 있어 반응온도 조절이 용이하며, 동일 반응온도와 압력조건에서 메탄올을 생산하는 경우보다 높은 평형 전환율을 얻을 수 있는데, 특히 H<sub>2</sub>/CO의 비가 1보다 작을 때 상대적으로 이점이 크다. Air products and Chemicals Inc.에서 Clean Coal Technology 프로그램 과제의 하나로 수행하고 있는 저온액상메탄올 제조법에서 메탄올의 수율을 높이기 위한 방법으로 DME의 동시 생산을 연구한 바 있으며, 일본강관(NKK)에서도 석탄이나 LNG를 대체할 차세대의 신에너지로 DME의 직접 액상합성 기술개발을 위한 프로젝트를 1997년부터 일본 통산성의 보조금을 받아 5년간 18억엔을 투자할 계획으로 연구를 진행하고 있다. 합성가스는 석탄, 천연가스 뿐만 아니라 도시폐기물, 바이오매스 등의 열분해 및 가스화에 의해서도 얻을 수 있고, 이를 이용한 청정 대체연료의 생산 활용이라는 면에서도 DME 합성 공정의 기술개발이 필요하다. 본 연구에서는 합성가스로부터 액상에서의 직접합성법에 대하여 고찰하였는데, 공정변수에 따른 DME 및 Methanol의 생산성 및 합성가스의 전환율 등을 실험을 통해 측정하고 실제 공정에서 참고할 수 있도록 하였으며, 보다 경제적인 면을 고려하고자 용매를 바꾸어 가며 그 가능성을 검토하였다.

### 이론

DME는 천연가스나 바이오매스로부터 생산 가능하고 메탄올 생산보다 에너지가 적

게 소요되는 장점이 있는데, 다음과 같은 반응이 관여하고 있다.



직접 DME를 합성하는 데에는 (4)과 (5)식의 두 식으로 표현할 수 있으며, (5)식은 메탄올 합성 반응 (1)과 메탄올의 탈수화 반응 (2), 그리고 역수성가스화 반응 (3)으로 이루어진 것이다. 수성가스화 반응이 없다면 전체적 합성 과정은 (4)로 나타낼 수 있는데, 전체 과정을 나타내는 (4)와 (5)의 반응은 심한 발열 반응이다. 평형전환율은 동일 온도와 압력 조건에서 메탄올합성에 비하여 DME 합성의 경우가 매우 커서, 메탄올과 DME를 동시 생산함으로 해서 메탄올의 수율도 높일 수 있다.

### 실험

DME 합성을 위한 액상반응시스템을 [Fig.1]에 나타내었다. 반응매체인 용제로서는 n-hexadecane 또는  $\text{N}^{20}\text{D}$ -mineral oil을 150cc를 충전하고 메탄올 합성촉매를 용제 100cc당 3g, 메탄올 탈수촉매를 메탄올 합성촉매 기준하여 무게비로 loading량을 달리 하여 충전하고, 반응층은 액상이므로 용제내에 균일분산이 이루어지도록 1,000rpm으로 혼합하면서, 5%의 수소가 함유된 환원용 가스를 흘려보내 120°C에서 1시간, 175°C에서 1시간 동안, 액상 용매에 슬러리화된 촉매를 환원시킨 후  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ 인 합성가스를 공급하면서 반응을 개시하였다. 반응기 후단에는 반응압력(30atm)을 유지하기 위하여 BPR (Back Pressure Regulator)을 거친 후, 액상 생성물과 기상생성물을 분리하기 위하여 0°C이하로 유지하고 있는 응축기와 기액분리기를 통과하도록 하였으며, 유량은 건식유량계로 측정하였다.

반응시스템은 액상에 대해서는 회분식, 반응기체는 연속식으로서 GHSV(Gas Hourly Space Velocity, cc/g-cat/hr)=2500 ~ 3200 범위가 되도록 혼합가스 ( $\text{H}_2/\text{CO}=1$ )를 mass flow controller로 조정하여 공급하였으며, 반응온도는 250°C로 하였다. 반응 후 기체 및 액체생성물은 반응 시작 후 정상상태에 도달할 때까지 5시간 이상 진행시킨 후 일정시간 간격으로 가스크로마토그래피를 이용하여 분석하였다. 반응기에서 발생된 생성물의 분석은 Porapak Q column 및 Carbosieve SII column이 설치되어 있고 FID 및 TCD 검출기를 동시에 사용 가능하도록 구성한 도남 Gas Chromatography를 이용하였으며, 생성물의 응축을 막기 위하여 반응기부터 Sampling port에 이르는 관은 Heating tape을 이용하여 80°C로 가열하였다.

전체 반응속도는 반응기에 들어가는 가스의 유량과 조성 및 반응되지 않고 나오는 가스의 유량과 조성으로부터 산출하였다. 각 생성물의 선택도는 생성물이 차지하는 비율로부터 계산하였으며, DME의 경우 DME 1몰은 2몰의 메탄올이 필요하므로 다음과 같이 정의한 메탄올 환산 생산량(methanol equivalent productivity)으로 계산하였다.

$$\text{MEP(Methanol Equivalent Productivity)} = \text{methanol productivity} + 2 \times \text{DME productivity}$$

또한 DME의 선택도는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

$$\text{DME selectivity} = \frac{100 \times 2 \text{ DME}}{2 \text{ DME} + \text{MeOH} + \text{CO}_2 + \text{Hydrocarbons}}$$

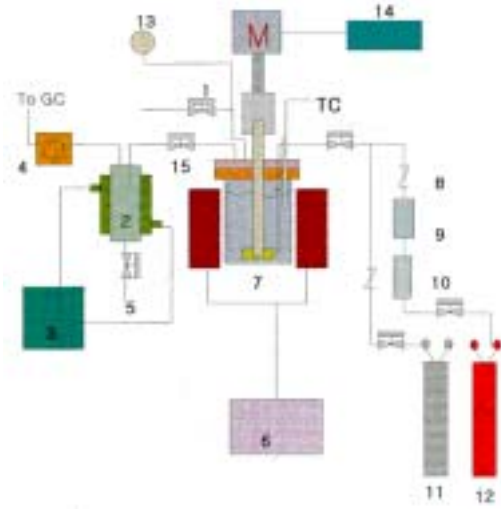


Fig. 1. Slurry Phase Reaction System: 1,Valve, 2,Liquid/Gas separator,3,Cooler 4,Dry gas meter, 5,Recirculation pump, 6,PID temperature controller,7, Reactor, 8.Check valve,9,Filter, 10, Oxygen trap, 11, H<sub>2</sub>(5%) /N<sub>2</sub> 12, CO/H<sub>2</sub>, 13. Pressure transducer and Indicator, 14, Motor controller, 15: Back pressure regulator.

메탄올 합성 촉매로는 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 촉매를 사용하였으며, 메탄올 탈수 촉매로는 감마알루미나나, 역수성가스화 반응을 촉진하기 위해 Cu 5~10% loading한 감마알루미나를 사용하였다. CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 metal 을 기준으로 하여 57:33:10 혹은 32:32:36으로 하여 각각의 질산염과 1몰의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 85℃, pH=7.0±0.3에서 혼합하여 공침시킨 후 걸러서 증류수로 세척한 후 120℃에서 건조시키고 350℃에서 6시간동안 소성시켜 만들었다.

**결과 및 토론**

반응매체에 따른 반응성을 살펴보기 위해 모든 실험은 n-hexadecane oil과 N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil에 대해 동일한 조건에서 실시하였다. 반응 압력, 온도, Impeller Speed, Feed flow rate를 고정시킨 후 촉매 loading량과 메탄올 합성촉매와 탈수촉매의 질량조성비를 변화시켜 가며 실험하였다. 각 용제에 따른 조성가스의 공시수율을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

n-hexadecane oil의 경우 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(57:33:10)의 메탄올 합성촉매와 γ-alumina 메탄올 탈수촉매를 사용한 경우가 39.63mol/kg-cat./hr로 가장 높게 나타났으며, N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil의 경우, 메탄올 합성촉매의 질량조성이 57:33:10, 메탄올 탈수촉매를 γ-alumina를 사용했을 경우 30.87mol/kg-cat./hr로 가장 높게 나타났다. 메탄올 탈수촉매로 Cu를 5~10% loading한 γ-alumina를 사용할 경우 역수성화 반응을 촉진시키는 역할을 하게 되어, 선택도나 공시수율면에서 보다 나은 결과가 나오리라 예상되었으나[3] 본 실험결과에서는 아무런 차이점을 발견할 수 없었다. 메탄올 합성촉매의 질량조성이 32:32:36인 촉매를 사용했을 경우는 Cu를 loading한 γ-alumina를 사용했을 경우가 공시수율이

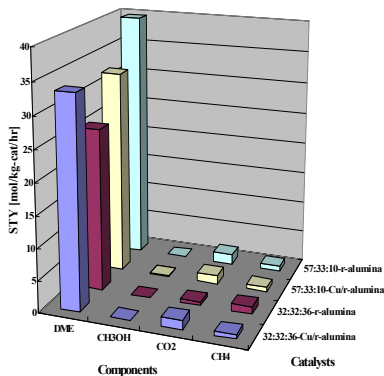


Fig. 2. 30기압, 250℃, 1000rpm의 조건에서 메탄올 합성촉매로 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용했을 때 촉매에 따른 각 조성가스의 공시수율 [용매 : n-hexadecane oil]

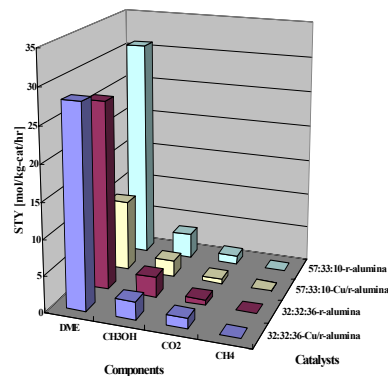


Fig. 3. 30기압, 250℃, 1000rpm의 조건에서 메탄올합성촉매로 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용했을 때 촉매에 따른 각 조성가스의 공시수율 [용매 : N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil]

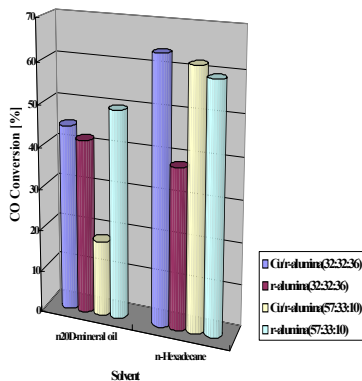


Fig. 4. 30기압, 250°C, 1000rpm의 조건에서 메탄올 합성촉매로 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용했을 때 촉매에 따른 사용 용매에 대한 CO 전환율

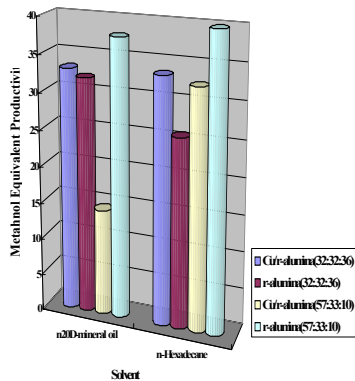


Fig. 5. 30기압, 250°C, 1000rpm의 조건에서 메탄올 합성촉매로 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용했을 때 촉매에 따른 사용 용매에 대한 메탄올환산생산량

산생산량을 Fig. 5에 나타내었는데 32:32:36의 질량조성을 가지는 메탄올 합성촉매와 Cu를 loading한 메탄올 탈수촉매를 사용한 경우 39.77, 37.74mol/kg-cat./hr로 n-hexadecane oil의 경우가 N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil보다 높은 메탄올환산생산량을 나타냄을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. CATF(Center for Alternative Transportation Fuels) Review, Issue No. 21, 9April 1995)
2. 김종원, 심규성, 한상도 : *한국에너지공학회지*, 7(2), 157 (1998).
3. Han, Y.Z., K. Fujimoto and T. Shikata : *in Proceedings of the 14th International Pittsburgh Coal Conference* (1997)
4. 최정운, 김종원, 이상호, 심규성, 김성현: 한국화학공학회 추계학술발표회, 경남대학교, (1999년 10월 22-23일).

33.27mol/kg-cat./hr로 일반  $\gamma$ -alumina를 사용한 경우의 25.62mol/kg-cat./hr보다 높게 나타났으나 메탄올 합성촉매의 질량조성이 57:33:10인 경우는 각각 32.30, 39.63mol/kg-cat./hr로 오히려 Cu를 loading 하지 않은  $\gamma$ -alumina를 사용한 경우가 더 높게 나타났다. 이런 현상은 N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil을 사용했을 경우 Fig. 3에 나타난 것처럼 더욱 두드러지게 나타남을 알 수 있다. N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil을 사용했을 경우 n-hexadecane oil을 사용했을 경우와 마찬가지로 메탄올 합성촉매의 질량조성이 57:33:10,  $\gamma$ -alumina를 사용한 경우가 가장 높게 나타났으며, 32:32:36의 질량조성을 가진 메탄올 합성촉매를 사용할 경우 Cu를 loading 한  $\gamma$ -alumina를 사용하여 28.09mol/kg-cat./hr,  $\gamma$ -alumina를 사용했을 경우 26.35mol/kg-cat./hr의 공시수율을 얻었다. 같은 반응조건에서 80:20의 촉매혼합비를 갖는 촉매에 대해 n-hexadecane oil과 N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil을 사용했을 경우의 CO 전환율과 메탄올환산생산량(Methanol Equivalent Productivity)을 Fig. 4, 5에 나타내었다. 32:32:36의 질량조성을 가지는 메탄올 합성촉매와 Cu가 loading된  $\gamma$ -alumina를 사용한 경우, n-hexadecane oil을 사용했을 때의 CO 전환율이 63.69%로 N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil을 사용했을 때의 44.88%보다 높게 나타났다. 이는 합성가스의 각 용매에 대한 solubility의 차이로 인해 용매에 용해되어 반응할 gas양의 차이에 따라 얻어지는 공시수율은 달라지며 Cu/Zn/Al(57:33:10) 촉매의 경우 N<sup>20</sup><sub>D</sub>-mineral oil보다 n-hexadecane oil이 혼합가스에 대해 더 높은 solubility를 보유하고 있음을 보인 결과[4]와 같은 이유에 기인한 것이라 사료된다. 두 용제를 사용했을 때의 메탄올환