

## 기상 반응기 내에서의 DME 직접 합성반응에 대한 연구

최창우, 조원일\*, 주우성, 이승호, 백영순, 노경호<sup>1</sup>  
 한국가스공사 LNG기술연구센터, 인하대학교 화학공학과<sup>1</sup>  
 (wicho@kogas.re.kr\*)

### Investigation of Optimal Condition for Dimethyl Ether Synthesis Reaction on Fixed Bed Reactor

Chang Woo Choi, Wonihl Cho\*, Woo-Sung Ju, Seung-Ho Lee, YoungSoon Baek,  
 Kyung Ho Row<sup>1</sup>

LNG Technology Research Center, Research and Development Division, Korea Gas Corporation, Korea, Dept. of Chem. Eng., Inha University<sup>1</sup>  
 (wicho@kogas.re.kr\*)

#### 서론

세계 여러 나라에서는 친환경적인 에너지를 개발 하려고 하며, 이런 대체 에너지 중 디메틸에테르(Dimethyl Ether, 이하 DME)가 가능성이 가장 높은 것으로 평가 되고 있다. DME는 에테르 형태인 CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>의 분자 구조로 되어 있으며, 온화한 조건에서(20℃에서 5atm) 액체로 존재하는 화학물질이다. 이런 성질을 가지고 있어서 DME는 수송의 편리성을 제공하기에 대체 에너지로서 더욱 선호 되고 있다.

상업적으로 DME는 메탄올의 탈수반응에 의하여 간접적으로 생산되고 있었다. 그러나 합성가스를 원료로 사용하는 직접 합성반응에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다. 직접 합성의 반응은 크게 액상반응과 기상 반응으로 나뉘어서 연구가 진행 되고 있다. 액상반응의 장점은 기상 반응기보다 반응온도의 조절의 유리하며, 기상반응은 높은 생산성을 가지고 있다.

#### 이론

DME의 합성반응의 기상반응은 Gas-to-Liquid(GTL) 공정이며, DME 합성반응은 합성가스(CO/H<sub>2</sub>)로부터 시작 된다. MeOH 합성 촉매와 탈수 촉매를 사용하여 합성가스로부터 메탄올 합성반응과 메탄올 탈수반응, 수성 가스화 반응의 연속적인 반응으로 DME의 합성이 이루어진다. 이 세 가지 반응이 서로 상승 작용을 기대할 수 있다. 반응(2)으로 메탄올을 DME로 생성됨으로써 메탄올 합성반응을 유지하고, 생성된 H<sub>2</sub>O는 수성가스화 반응으로 인하여 소모되면서 다시 H<sub>2</sub>를 공급하여 준다.



실험에서 획득한 데이터들을 정리하기 위해서 각 반응의 생성물들의 선택도는 생성물의 비율로부터 계산 하였다[1].

$$\text{DME Selectivity} = 100 * \frac{2\text{DME}}{2\text{DME} + \text{MEOH} + \text{CO}_2 + \text{Hydrocarbhone}}$$

생산율은 MEP(Methanol Equivalent Productivity)를 사용하였고, MEP는 메탄올 생산율과 DME 생산율을 2배 해준 것을 더하여 계산 하였다.

## 실험

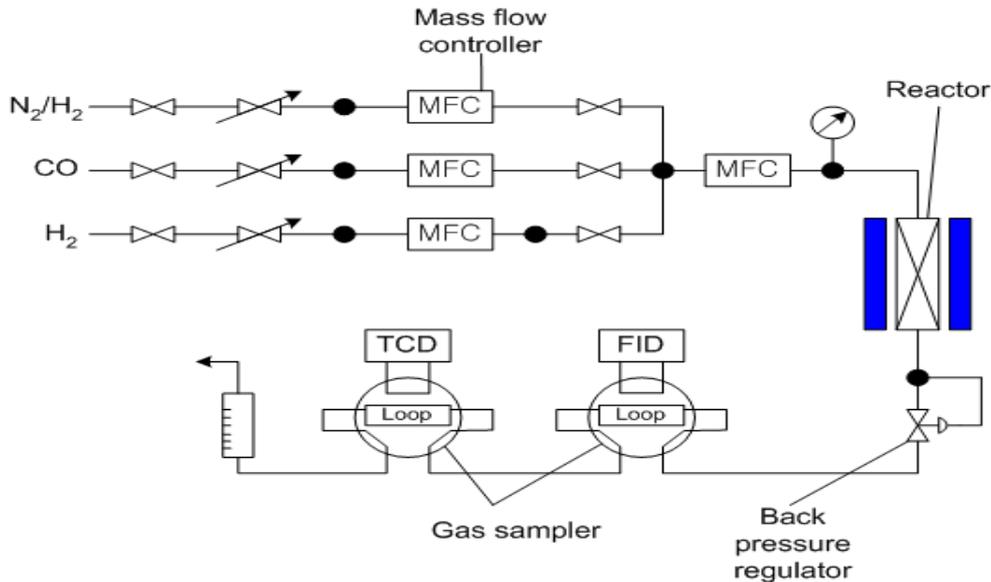


Figure 1. Bench Scale DME Synthesis Reaction Flow Diagram

실험은 상용화 촉매와 개발한 촉매, 두 가지 촉매로 실험하였다. 상용화 촉매는 Haldor-Topsöe사의 MK-121 촉매와 Strem사의  $\gamma$ -alumina 촉매, 그리고 개발한 혼성촉매를 사용하였다. 위 실험은 합성가스에서 DME로 직접 가는 반응이므로 메탄올 합성 촉매와 탈수 촉매, 이 두 가지 촉매를 원하는 비율로 혼합하여 반응기에 충전하였다. 촉매를 충전한 부분 외에는 알루미나 볼(3mm)을 사용하여 반응기를 충전하였다. 반응기 크기는 내경이 39.6mm이며 길이는 55cm이며 Fixed-bed 반응기이다. 반응기 내부온도를 보기 위해 열전대를 반응기 내부에 설치하였으며 온도를 제어하기 위해 반응기 상·중·하 각 부분에 콘트롤러를 설치하였다. 실험하기 전에는  $H_2$  5% /  $N_2$  95% 가스를 250°C에서 3시간 정도 흘려주면서 환원 처리 하였다. 분석기구는 Agilent GC N6890을 사용하였으며 컬럼은 Carboxen 1006 컬럼과 Porapak - Q 컬럼을 사용하였다.

실험 시에는  $H_2/CO$  가스의 조성을 MFC를 사용하여 조절하였고, 이 혼합가스를 압축기를 사용하여 압력을 상승시켰다. 이런 혼합가스를 공급하면서 반응기 온도를 설정된 온도로 올려주었다. 반응기 압력유지는 BPR(Back Pressure Regulator)를 사용하였다. DME 합성반응은 여러 가지 변수들의 영향을 받는데, 크게 반응온도, 반응압력,  $H_2/CO$  비, GHSV 등이 있다. 가장 큰 영향을 주는 네 가지조건으로 구분하고, 이러한 조건에서 최대의 생산율을 나타내는 반응 조건들을 찾고자 한다.

## 결과

최대 생산율을 나타내는 조건을 찾기 위해 동일조건에서 한 가지 변수만 바꾸어 가면서 실험을 하였다. 먼저 온도에 따른 실험을 하였다.

### 1. 온도와 합성가스의 조성에 따른 영향

Fig. 2에서 온도에 따른 DME의 생산율을 보면 반응 온도가 180°C에서는 거의 반응이 일어나지 않았고, 반응 온도를 상승시키자 220°C에서는 DME 합성 반응이 빠르게 진행되었고, 온도를 220°C 이상으로 올리면 오히려 생산율이 저하되는 결과가 나타났다. 이것은 적정한 반응온도에서 활발한 반응이 일어나고, DME 합성 반응이 발열 반응이므로 설정 온도가 높을수록 생산율이 저하되는 현상을 보여주었다. 또한,  $CO_2$  선택도는 220°C일 때

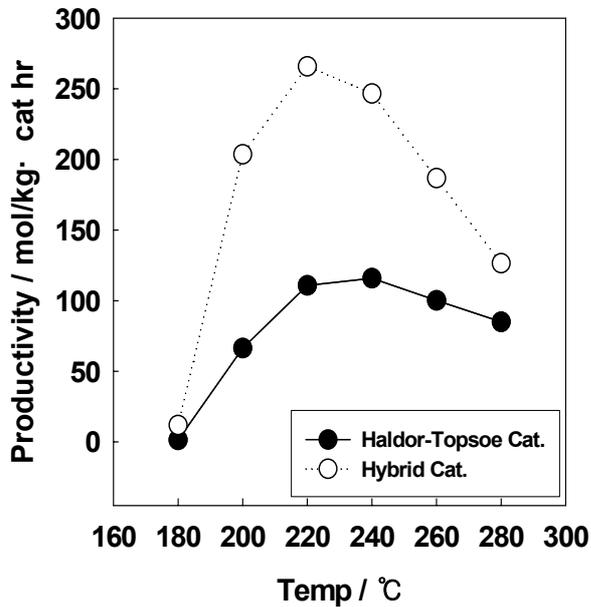


Figure 2. Productivity to DME as a Function of Temperature at 50atm

(GHSV = 2000,  $H_2 / CO$  ratio = 1.5).

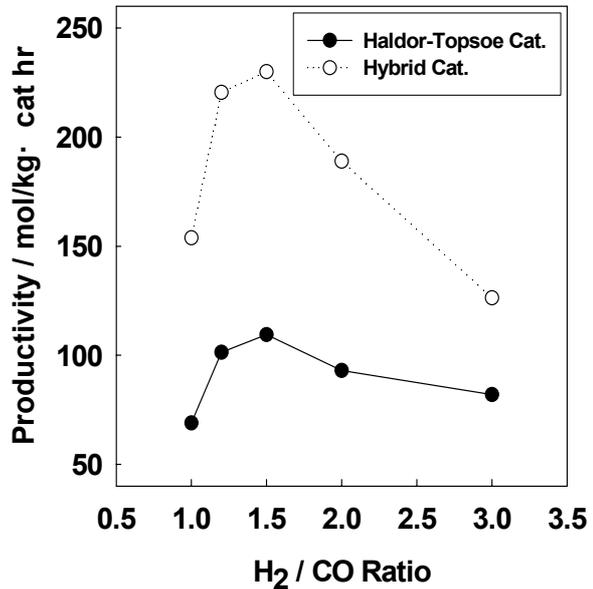


Figure 3. Productivity to DME as a Function of  $H_2 / CO$  ratio at 50atm

(GHSV = 2000, Temp = 220°C).

두 가지 촉매 모두 가장 적은 값을 보여주었다. Haldor-Topsoe 촉매는 27.14%, Hybrid 촉매는 18.19%의 선택도를 보여 주었다. Fig. 3에서 합성가스의 비에 따른 DME의 생산율을 보면, 합성가스의 비가 1.5 일 때 가장 높은 생산율을 보여주었다.  $H_2$ 의 비율이 커질수록 전화율도 같이 커지는 경향을 보여 주었으나  $H_2$ 의 비율이 커질수록 CO의 유량이 떨어짐에 따라 높은 전화율과 비슷한 선택도에도 불구하고 합성가스의 비가 1.5 에서 가장 큰 값을 보여주었다.

## 2. 압력과 GHSV에 따른 영향

Fig. 4에서 GHSV에 따른 DME 생산율을 보면 Haldor-Topsoe 촉매는 GHSV 수치가 2000일 때 가장 좋은 생산율을 보여주었으나 혼성 촉매는 GHSV가 빠를수록 높은 생산율을 보여준다. 두 촉매 모두 GHSV가 빠를수록 전화율의 감소를 보여주었으나 혼성 촉매는 Haldor-Topsoe 촉매와는 다르게 GHSV 4000까지는 선택도를 60%를 유지하였다. 그렇기 때문에 같은 GHSV에도 불구하고 높은 생산율을 나타내었다. 두 가지 촉매 다 GHSV가 1000일 때 가장 높은 전화율(30.8%, 59.05%)을 보여주었으나  $CO_2$ 가스의 생성량이 많아 DME 생성율은 낮았다. GHSV가 느리다고 하여 높은 생성율을 나타내는 것은 아니었다. Fig. 5에서 압력 변화에 따른 DME 생성율을 보면 두 촉매 모두 50atm까지 고압일수록 생산율이 늘어나는 것을 알 수 있었다. 혼성 촉매의 경우 압력이 30atm일 때 전화율이 23.35%이며, 50atm일 때는 42.65%로 약 두 배 차이의 전화율을 보여 주었고, DME 선택도는 압력에 따라 큰 변화를 보여 주진 않았다.

Haldor-Topsoe 촉매를 사용 시 MeOH 합성 촉매와 탈수 촉매의 비를 8:2로 정하고 실험을 하였다. MeOH 합성 촉매의 비가 50%(WT%)에서 점점 증가할수록 DME 생산율이 늘어났으며, 80%에서 최대의 값을 100%에서는 급격히 저하되는 것을 보여 주었다. MeOH 합성 촉매와 탈수 촉매의 비율이 적정해야만 반응이 원활히 일어나는 것을 알 수

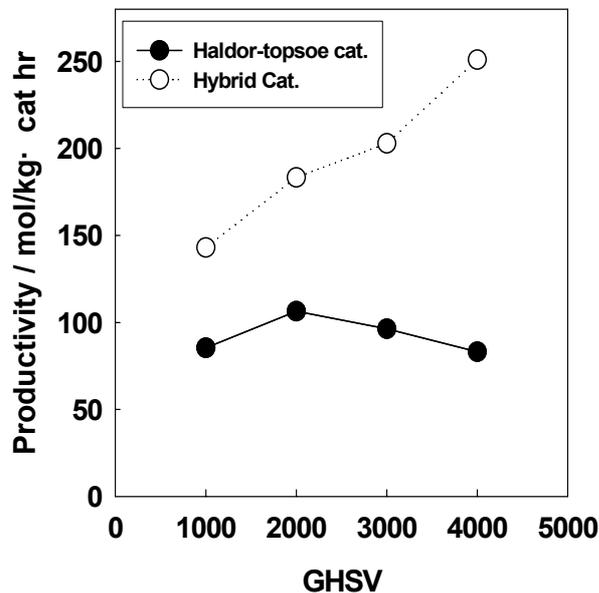


Figure 4. Productivity to DME as a Function of GHSV at 50atm

(Temp = 220°C, H<sub>2</sub> / CO ratio = 1.5).  
있다.

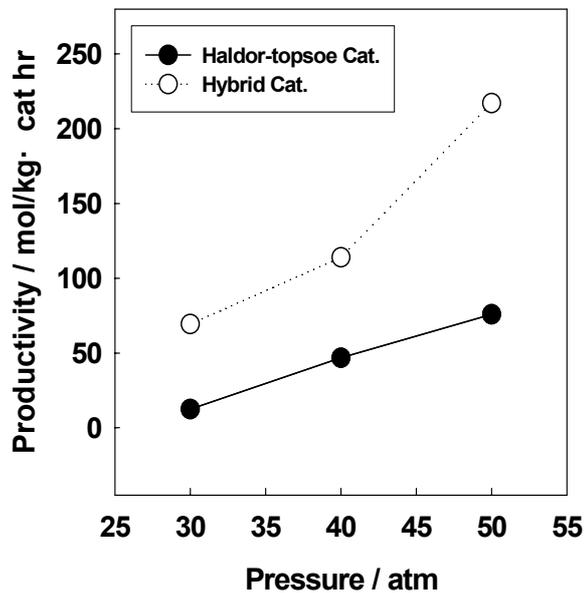


Figure 5. Productivity to DME as a Function of Pressure at 220°C

(GHSV = 2000, H<sub>2</sub> / CO ratio = 1.5).

### 고찰

Haldor-Topsøe 촉매는 온도는 220°C, 압력은 50atm, H<sub>2</sub> / CO 비는 1.5 이며, GHSV 2000에서 가장 높은 생산율을 보여 주었고, 혼성 촉매는 Haldor-Topsøe 촉매와 다른 조건은 같지만 GHSV 만큼은 4000에서 가장 높은 생산율을 보여 주었다. 그리고 반응에 가장 큰 영향을 주는 조건은 조건의 변화에 따라 생산율 기울기가 가장 심하게 변하는 합성가스의 조성임을 알 수 있었다. 그리고 두 촉매는 같은 조건임에도 불구하고 생산율이 2배 이상 차이를 보이는데, 이것은 MeOH 합성 촉매와 탈수 촉매를 같이 사용하는 것보다 혼성촉매의 반응성이 더 나은 것을 알 수 있다.

### 참고문헌

1. Jungwon Choi, Sangho Lee & KyuSung Sim, Jongwon Kim, SungHyun Kim "Direct Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas in Slurry Phase and Gas Phase Reactor" *The Korea Society for Energy Engineering* july, **10**(1), 40~48(2001)
2. Kiwon Kim, Wen-jie Shen, Kyu-wan lee "Concurrent Production of Methanol and Dimethyl Ether from Carbon Dioxide Hydrogen : investigation of Reaction Condition" *Bull. Korean Chem. Soc.* **20**(9) 993~998(1999)
3. X.D Peng, A.W. Wang, B. A. Toseland and P.J.A. Tijm "Kinetic understanding of the chemical synergy under LPDME condition - once-through application" *Chemical Engineering Science*, **54**, 2787-2792(1999)