

## DME 제조를 위한 연속반응에서의 Effectiveness Factor에 관한 연구

이신범\*, 안성준, 서정철<sup>1</sup>, 박달근, 윤인섭<sup>2</sup>

서울대학교 응용화학부

<sup>1</sup>한국가스공사 연구개발원<sup>2</sup>서울대학교 화학공정신기술연구소

(sblee@pslab.snu.ac.kr\*)

## Study on the Effectiveness factor in a series reaction for the DME production

Shin Beom Lee\*, Sung Joon Ahn, Suh Jung Chul<sup>1</sup>, Dal Keun Park, En Sup Yoon<sup>2</sup>

School of Chemical Engineering, Seoul National University

<sup>1</sup>LNG Technology Research Center<sup>2</sup>Institute of Chemical Processes, Seoul National University

(sblee@pslab.snu.ac.kr\*)

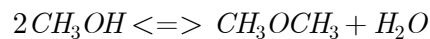
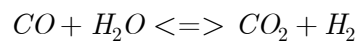
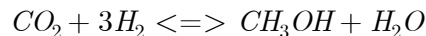
## 서론

촉매반응의 경우 촉매의 크기에 따라서 촉매 내부로 확산되어지는 속도에 따라 반응속도가 변하게 된다. 촉매의 크기가 아주 작아서 확산의 영향을 무시할 수 있을때를 100%로 잡고 촉매 크기 변화에 따라서 등온일 경우 그 크기가 작아지게 되는데 이는 촉매 내부로 들어갈 수록 확산의 영향에 따라서 반응물은 반응에 의해 사라지고 생성물은 촉매 pore밖으로 확산되어 배출되지 못함으로 인해 내부에 쌓이기 때문에 조성변화가 일어나 반응속도가 줄어들기 때문이다.

촉매반응기의 해석의 경우 이러한 부분을 고려하여 해석이 진행되어야 하며, 사용한 촉매의 크기가 크다면 더더욱 이러한 영향을 무시할 수 없게 된다. 또한, 여러 가지 복합반응일 경우 각 반응의 Effectiveness factor의 값이 온도 및 조성에 따라 변하게 되므로 미분방정식을 통한 계산이 필요하게 된다.

## 이론

촉매 내부의 확산을 고려한 Effectiveness계산은 Heat & Mass Balance계산으로 나누어지는데 여기서는 Diffusion에 의한 Mass Balance계산만을 진행하였고, 온도는 촉매내부에서 일정하다고 가정하였다. 이는 이전의 DME반응기해석 결과를 참고한 것이다.



DME반응의 경우 반응메카니즘에 따라 반응이 세가지이며, 반응물과 생성물이 총 6가지(수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 물, DME, 메탄올)이고, 촉매가 구형이라고 가정하면 다음의 6개의 2계 상미분방정식 집합이 만들어진다.

$$\frac{d^2 C_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{H_2}}{dr} = \frac{3\rho_{p_1}}{D_{H_2}} r_{CO_2} + \frac{\rho_{p_1}}{D_{H_2}} r_{RWGS}$$

$$\frac{d^2 C_{CO}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{CO}}{dr} = -\frac{\rho_{p_1}}{D_{CO}} r_{RWGS}$$

$$\frac{d^2 C_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{CO_2}}{dr} = \frac{\rho_{p_1}}{D_{CO_2}} r_{CO_2} + \frac{\rho_{p_1}}{D_{CO_2}} r_{RWGS}$$

$$\frac{d^2 C_{H_2O}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{H_2O}}{dr} = -\frac{\rho_{p_1}}{D_{H_2O}} r_{CO_2} - \frac{\rho_{p_1}}{D_{H_2O}} r_{RWGS} - \frac{\rho_{p_2}}{2D_{H_2O}} r_{MeOH}$$

$$\frac{d^2 C_{DME}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{DME}}{dr} = -\frac{\rho_{p_2}}{2D_{DME}} r_{MeOH}$$

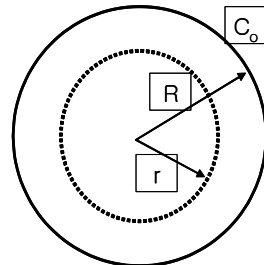
$$\frac{d^2 C_{MeOH}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_{MeOH}}{dr} = -\frac{\rho_{p_1}}{D_{MeOH}} r_{CO_2} + \frac{\rho_{p_2}}{D_{MeOH}} r_{MeOH}$$

$$r_{CO_2 \text{hydrogenation}} = \frac{k_1 (p_{H_2} p_{CO_2}) [1 - (1/K_{eqm1})(p_{CH_3OH} p_{H_2O}) / (p_{CO_2} p_{H_2}^3)]}{(1 + K_2 (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_3 p_{H_2} + K_4 p_{H_2O}})^3} \quad dHr = -49.47 kJ/mol \quad (1)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_5 p_{CO_2} [1 - K_{eqm2} (p_{CO} p_{H_2O} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{1 + K_2 (p_{H_2O} / p_{H_2}) + K_3 \sqrt{p_{H_2}} + K_4 p_{H_2O}} \quad dHr = 41.17 kJ/mol \quad (2)$$

$$r_{MeOH \text{dehydration}} = k_6 K_{CH_3OH}^2 \left[ \frac{C_{CH_3OH}^2 - (C_{H_2O} C_{DME} / K_{eqm3})}{1 + 2\sqrt{K_{CH_3OH} C_{CH_3OH}} + K_{H_2O} C_{H_2O}} \right] \quad dHr = -21.003 kJ/mol \quad (3)$$

또한, 촉매 내부를 다음과 같이 잡아서 촉매 표면의 농도를  $C_o$ 라 하고 촉매 반지름을  $R$ 이라하면, 경계조건은 다음과 같이 주어질 수 있다.



Boundary Condition

$$r = R, C = C_o$$

$$r = 0, \frac{dC}{dr} = 0$$

이를 풀어내면 촉매 내부에서의 농도분포 및 Gradient를 얻을 수 있으며 이를 통해 촉매 밖으로 분출되어 나오는 농도 즉, 반응속도를 구할 수 있게 된다. 이를 확산을 무시할 수 있을 만큼 충분히 작은 촉매를 통해 얻은 반응속도식의 값과 비교하는 다음의 식을 통해서 현재 사용하는 촉매의 Effectiveness Factor를 구할 수 있으며, 이는 전체 반응기 해석에 있어 경우에 따라 상당한 영향을 줄 수 있다.

$$\eta_{CO_2/RWGS/MeOH} = \frac{4\pi R^2 D \left(-\frac{dc}{dr}\right)_{r=R}}{\frac{4}{3}\pi R^3 r_{CO_2/RWGS/MeOH}}$$

DME반응기에 적용하기 위해서 우선은 반응기의 각 부분별로 온도에 따른 파라미터값과 농도, 압력, 온도, Effectiveness 1.0인 반응속도, 그리고 각 성분의 벌크 Diffusivity를 기존의 시뮬레이터를 통해서 얻은 후 이 값을 기준으로 Effectiveness Factor값을 추정해 보았다. 또한 사용한 촉매가 메탄올 합성 및 수성가스전환반응을 위한 구리계촉매와 DME합성반응을 위한 알루미늄촉매의 두가지 이므로 각각 촉매내에서의 농도분포 및 Effectiveness Factor값을 구해보았으며, 그 후에 단일 촉매 내에서 세가지 반응이 동시에 일어나는 경우도 가정하여 시뮬레이션 해보았다.

결과

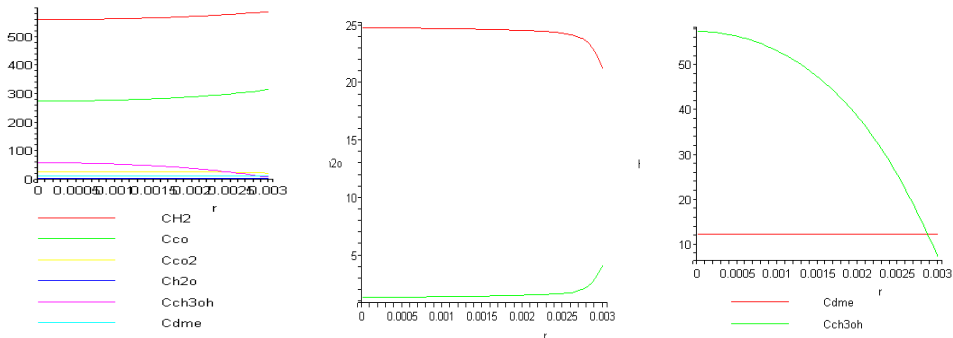


Fig.1 MeOH 촉매 내에서의 농도분포

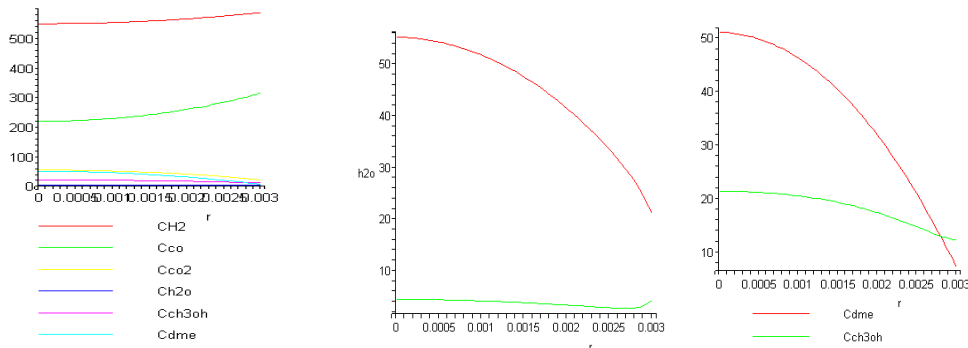


Fig 2. Hybrid 촉매 내에서의 농도분포

\* Fig 1,2의 그래프는 각 촉매 내부에서의 농도를 표시하고 있으며, 2번째 그래프(h2o)는 빨간색-CO<sub>2</sub>, 연두색-H<sub>2</sub>O를 의미한다. [r(m), Cxx(r)(mol/m<sup>3</sup>)]

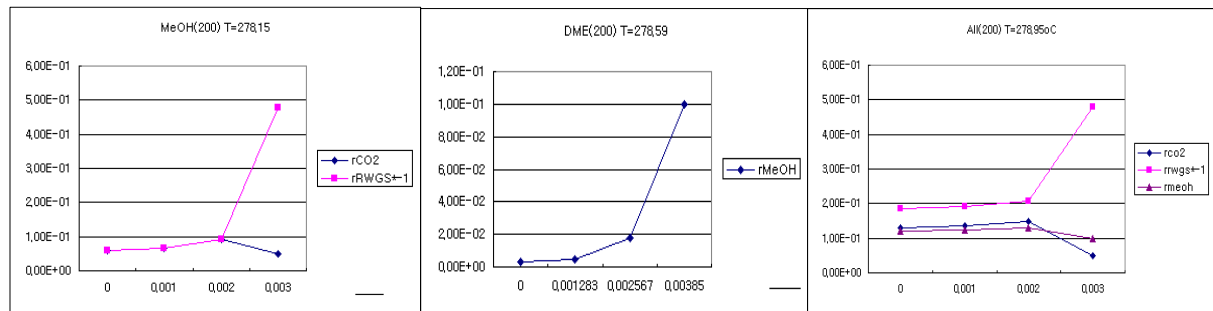


Fig 3. 각 촉매 내에서의 촉매 내부 길이에 따른 속도분포

Table 1. Effectiveness Factor 계산결과

	MeOH 촉매	DME 촉매	Hybrid 촉매
$\eta_{co2}$	184%	-	264%
$\eta_{rwgs}$	32%	-	50%
$\eta_{meoh}$	-	40.43%	125.68%

### 토의

각 결과별 그래프를 살펴보면, MeOH축매의 경우 DME반응이 일어나지 않으므로 DME의 농도가 축매 내부전체에 일정함을 알 수 있으며, DME축매의 경우 DME반응에 관여하는 물과 메탄올, 그리고 DME의 농도만이 축매 내부에서 변화함을 알 수 있다. 또한 가장 첫 번째 반응인 수성가스전환반응의 경우 Feed가 되는 물의 농도가 축매 바깥부분에서 급격히 줄고 그에 따라 CO<sub>2</sub>의 농도가 증가하며, 그 이후에는 반응속도가 줄어들면서 메탄올합성반응과 평형을 이루고 있음을 알 수 있다. 또한, 메탄올은 DME반응에 의해 줄어들지 않으므로 축매 내부로 가면서 농도가 증가함을 알 수 있다. 그에 따라  $\eta$ 를 계산하면 메탄올반응이 198%, 그리고 수성가스전환반응이 33%의 값을 보여준다. 이는 수성가스전환반응에 따라 CO<sub>2</sub>의 농도가 증가하면서 생긴 현상으로 풀이 되며 바로 밀의 속도분포를 보면 이러한 현상을 더욱 입증해볼 수 있다. 축매 내부의 농도분포에 따라 속도도 변화하게 되는데 메탄올 합성반응의 경우 입구에서의 속도보다 CO<sub>2</sub>농도증가에 따라 속도가 약 2배정도 증가함을 알 수 있다. 또한 수성가스전환반응의 경우 입구에서보다 절반이하로 속도가 급격히 줄어드는 모습을 볼 수 있다.

DME축매내부의 경우 단일 반응이므로 반응물인 메탄올의 농도가 줄어들고 그에 따라 물과 DME가 증가하는 전형적인 그래프를 보여준다. 그에 따라  $\eta$  값은 41%를 보였다. 또한 속도도 입구에서보다 축매 내부에서 농도변화에 따라 줄어드는 모습을 보인다. 그리고 세가지 반응이 동시에 일어나는 것을 가정한 축매에서는 축매 내부에서는 DME반응에 따라 메탄올이 줄어들면서 전화율이 상승하는 현상을 보여주는데, 이는 기존의 2단계법이 아닌 현재의 1단계법 DME반응기를 제작하려는 이유와 동일한 이유이다. 또한, 그에 따라  $\eta$ 의 값은 전체적으로 상승하게 되는데 특히 CO<sub>2</sub>의 값이 크게 상승하는 것은 메탄올 축매내부에서의 계산값과 차이를 보이는 부분으로서 이 부분은 DME 생성반응이 추가됨에 따라 DME생산량과 동일한 양의 H<sub>2</sub>O가 발생하기 때문이다. 그로 인해 수성가스전환반응이 가속화되어서 CO<sub>2</sub>의 양이 증가를 하지만, 그에 비해 메탄올 생성반응은 속도가 느리므로 DME반응과 수성가스전환반응으로 인해 생성된 CO<sub>2</sub>가 미처 반응하지 못하고 쌓이는 것이라 예측된다. 또한, 생성되는 메탄올이 DME로 전환되기 때문에 메탄올 축매에서와는 달리 DME의 양이 급격히 늘고 메탄올의 양은 줄어드는데 이는 메탄올 반응을 보다 높게하는 주요 이유중 하나가 될 수 있다. 이를 통해서 각  $\eta$  값은 메탄올반응 304%, 수성가스전환반응 57%, DME반응 125.68%로서 CO<sub>2</sub>농도값의 상승을 통해 메탄올반응이 급격히 가속되었음을 알 수 있다. 그로 인해 DME반응 또한 100%를 초과한 모습을 보여준다. 이를 전체 반응기 해석에 적용할 경우 발열량 및 선택도에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

### 감사

본 연구에 도움을 주신 한국가스공사 연구개발원, BK21 화공사업단에 감사드립니다.

### 참고문헌

- Gorazd Bercic, Janez Levec, "Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pellets", Ind.Eng.Chem.Res. (1992) 31, 1035-1040  
 Carberry, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGrawHill  
 Charles N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T. PRESS  
 Uri M.Ascher "Numerical Solution of Boundary Value Problems for Ordinary Differential Equations", Applied Mathematics 218-251