

합성가스로부터 DME 합성을 위한 상용촉매 스크린 테스트

박노국, 정용화, 김은진, 한기보, 이종대, 류시옥, 이태진*
 영남대학교 응용화학공학부, 국가지정연구소
 (tjlee@yu.ac.kr*)

Screening Test of Commercial Catalysts to Synthesize DME from Syngas

No-Kuk Park, Yong-Hwa Jung, Eun Jin Kim, Gi Bo Han, Jong Dae Lee, Si-Ok Ryu,
 Tea Jin Lee*
 National Research Laboratory, School of Chemical Engineering & Technology,
 Yeungnam University
 (tjlee@yu.ac.kr*)

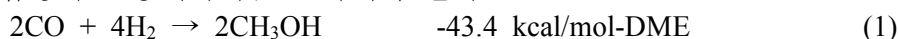
서론

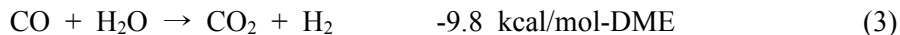
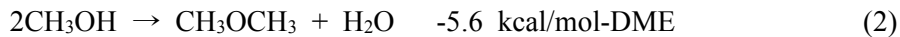
DME(Dimethyl Ether)는 에너지원의 다원화와 대기오염물질의 저감, 지구온난화의 대응 등과 아울러, 제4세대 수송 연료로 부각되고 있다. 에너지 수요의 증가는 주로 수송에너지의 증가에 기인하며 2020년까지 전세계 수송에너지의 수요는 현재의 2배 수준으로 증가할 것으로 예상하고 있다. 현재 우리나라의 에너지 사용은 석탄과 원유에 의존하고 있는 현실이다. 그 중 석유는 가채년수가 30~50년이고 자원의 60%가 중동지역에 편재되어 있다. 반면 석탄은 전 세계에 고루 분포되어 있고, 사용 가능 기간도 석유나 가스자원에 비해 8배나 긴 330년이다. 또한 세계적으로 고루 분포되어 있어 안정적 공급이 가능하므로 석탄활용기술 개발에 관한 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이 중 석탄 가스화 복합 발전(IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle)은 환경친화적이면서도 장기적으로는 최대 60%의 높은 발전효율로서 활용이 가능하며, 기존 기술 대비 15~25%의 CO₂ 저감효과를 얻을 수 있고 NO_x와 SO_x도 각각 75%, 90% 이상 저감할 수 있어 지구온난화 및 공해 문제에 적합한 공정이라 할 수 있다. 본 연구에서는 석탄 가스화 공정에서 생성되는 일산화탄소와 수소가스가 주 성분인 합성가스를 이용하여 화학원료 및 대체연료 중 하나인 디메틸에테르(DME: Dimethyl Ether)를 생산하는 공정에 적용 가능한 고 효율 촉매 기술을 개발하고자 한다.

DME 생산공정은 합성가스를 출발물질로 하는 직접전환공정과 메탄올을 경유하는 2단계 공정으로 나눌 수 있다. DME를 연료로 사용하기 위해서는 메탄올 합성 기능과 탈수반응 기능이 적절히 조화된 촉매를 사용하여 합성가스로부터 DME를 직접 생성하는 방법이 평형수율 측면에서 더 경제적이다. 그러나 기존의 DME 제조는 합성가스를 메탄올로 전환하고 다시 메탄올을 탈수시켜 DME를 생산하는 2단계 공정을 이용하고 있다. 환경문제가 중요시되는 요즘 DME의 청정 연료로서의 가치는 앞으로 더욱 더 중요해질 것으로 예상된다. 특히 DME는 자동차 연료로서의 이용 가능성이 높아 현재 10개국 이상의 자동차 회사, 화학공업 회사에서 연구에 참여하고 있으며 우리나라에서도 보다 활발한 기술개발이 요망된다. 본 연구에서는 석탄가스에서 나오는 혼합가스 중, CO와 H₂만으로 이루어진 합성가스를 DME 합성 연료로 하였으며, 현재 보급되고 있는 상용촉매를 이용하여 스크린 테스트를 수행하였다.

이론

DME 합성의 반응메카니즘은 아래와 같다





직접 DME를 합성하는데에는 (4)식과 (5)식의 두 식으로 표현할 수 있으며, (5)식은 메탄올합성반응 (1)과 메탄올의 탈수화반응 (2), 그리고 수성가스화 반응 (3)으로 이루어진다. 수성가스화 반응이 없다면 전체적 합성 과정은 (4)식으로 나타낼 수 있다.

실험

본 실험에 사용된 고정층 기상반응창치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응 가스로는 H_2 와 CO 를 몰비에 따라 희석하여 반응실험을 하였으며 반응기는 고압반응을 시행하기에 1/2" SUS 316L 재질을 사용하였다. 가스 유량은 고압용 Mass flow controller(MFC)를 사용하여 조절을 용이하게 하였고, 반응 압력은 반응기 후단부에 0~10000 psig 범위까지 조절이 가능한 Back Pressure Regulator를 설치하여 압력 조절을 하였다. 반응온도는 촉매 중심에 열전도대를 설치하여 온도조절을 용이하게 하였으며 생성물과 반응물에 대한 분석은 TCD와 FID가 설치되어 있는 GC를 이용하여 분석하였다. 상용촉매의 스크린테스트는 5% H_2 /95% N_2 로 573 K에서 3시간 동안 환원을 수행한 후, 반응온도 533 K, 압력 450~600psig, $\text{H}_2/\text{CO}=0.5\sim 1.5$ 의 반응조건범위에서 반응실험을 수행하였다. 생성물의 응축을 막기 위해 sampling port에 까지 이르는 관에는 403 K로 heating tape을 이용하였다. 메탄올 합성촉매로는 CuO/ZnO 계열의 촉매와 메탄올 탈수 촉매는 Al_2O_3 계열의 촉매를 사용하였다. 실험에 사용된 촉매의 특성 및 성분조성에 대해 Table 1에 나타내었다.

결과

고정층 기상반응실험은 반응온도 533 K, 450 psig, $\text{H}_2/\text{CO}=1.5$, 촉매량 1g에서 수행되었다. 다양한 메탄올 합성촉매와 DME-C-41 탈수촉매를 물리적으로 혼합하여 실험을 수행한 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 것과 같이 ICI33-5 촉매와 C18-7S 촉매의 H_2 전환율은 최대 18%, 평균 6%정도 였으며 CO 전환율은 약 20%정도 유지되었다. 이 반응에서 H_2 보다 CO 의 전환율이 높게 나타났는데, 메탄올 합성반응으로 제신 된 반응에서는 CO 2몰에 대하여 H_2 4몰의 비로 반응하거나 CO 3몰에 대하여 H_2 3몰이 반응한다. C18-7S촉매는 수성가스 전환반응용으로 개발된 촉매여서 DME 합성의 부생성물인 물과 함께 CO 전환율로부터 나타난 결과로 추정할 수 있다. 상용촉매의 대부분은 H_2 보다 CO 의 전환율이 높게 나타났는데, 수성가스 전환반응에 의한 영향으로 고찰된다. DME와 MeOH의 생성량은 C18-7S 촉매를 사용한 경우 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이 촉매는 고체산인 Al_2O_3 가 약 10%정도 혼합되어 있지만 생성물의 수율이 높은 정확한 이유를 알기 위해서는 촉매성분에 따른 비교가 면밀히 조사되어야 할 것으로 판단된다.

열역학적 평형 계산에서 H_2/CO 의 비는 1일 때 최대 전환율인 것으로 계산되었다. 본 연구에서는 이와 같은 열역학 평형반응 결과를 실제 반응과 비교하기 위하여 H_2/CO 의 조성비에 0.5, 1, 1.5으로 변화시켰으며 반응실험을 수행한 결과 H_2/CO 비가 1인 경우에 가장 좋은 활성을 나타내었다. H_2 전환율과 CO 전환율이 비슷한 것으로 나타난것을 보아 CO 와 H_2 가 1:1로 반응하는 반응경로를 가짐을 알 수 있는 결과이다. 화학원료 합성에서 중요한 변수 중의 하나인 압력 변화에 따른 반응 실험이 수행되었다. 앞서 기술한 실험결과들은 반응압력이 450 psig에서 수행된 것이며 Fig. 4에 나타낸 결과들은 동일한 조건에서 반응압력을 600 psig로 가압하여 실험된 결과들이다. 이때 H_2/CO 는 1로 고정되었다. 실험결과 H_2 및 CO 전환율이 반응압력이 증가함에 따라 40-45%정도로 높아졌음을 알 수 있다. 특히 반응실험에서 얻어진 H_2 와 CO 의 전환율이 비슷한 것으로 볼 때 여러 가지 반응

경로 중에서 H₂:CO가 1:1로 반응되었음이 확인되었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 DME와 MeOH에 Yield에 대해서도 450 psig의 압력에서보다 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] Ekelund M., Automotive Environment Analyst, 32, 16 (1998).
- [2] Eleisch T.H. and Meurer P.C., Fuel Technology & Management, July/August, 54 (1996).
- [3] 최정운, 이상호, 심규성, 명광식, 김종원, Energy Engg. J., Vol 10, No 1, (2001).

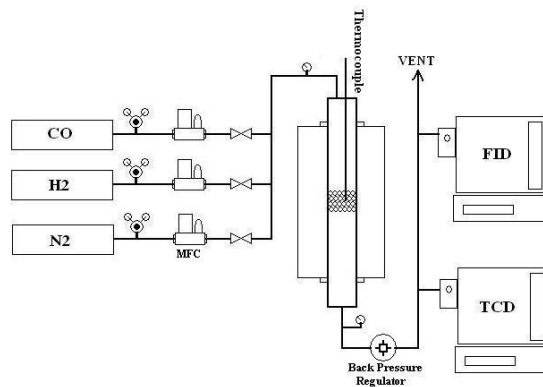


Fig. 1. Reaction apparatus for the synthesis of DME

Table 1. Physical characteristics and composition of commercial catalysts.

	명 칭	성 분	조 성	용 도
메탄올 합성 촉매	T-4427	CuO/ZnO	30:64(wt%)	L-LDPE용 Ethylene, Propylene중의 미량의CO, O ₂ 제거
	ICI33-5	Cu/Zn/Al	6:3:1	Methanol 합성 촉매
	C18-7S	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	42:47:10(wt%)	H ₂ Plant용 Low Temperature Shift 용 CO 전환용 촉매
	KMA-K	Zn/Cr	2:2	Methanol 합성 또는 분해반응용 촉매
메탄올 탈수촉매	DME-C-41	Al ₂ O ₃	99.9(wt%)	Methanol 탈수 촉매

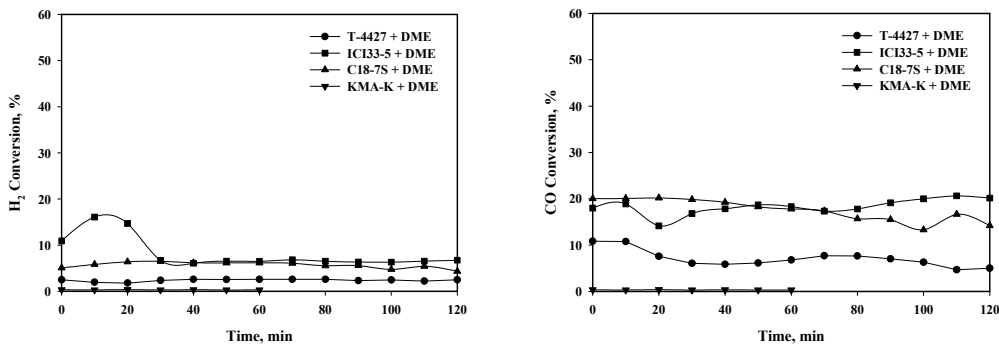


Fig. 2. Time vs H₂ and CO conversion over commercial catalysts(533K, 450psig, H₂/CO=1.5).

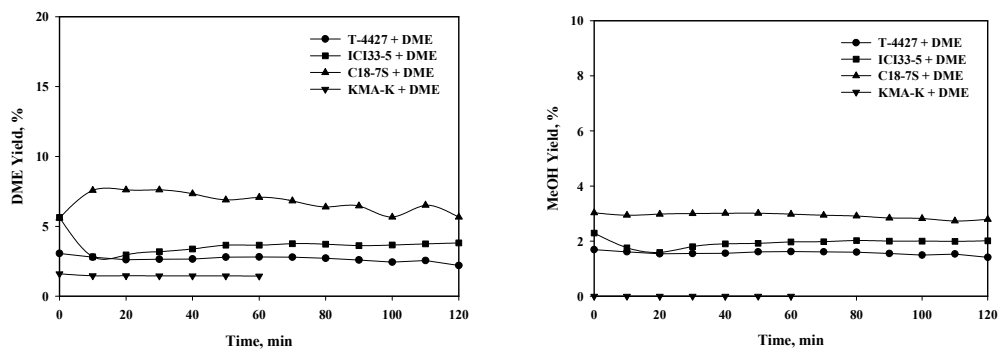


Fig. 3. Time vs H₂ and CO yield over commercial catalysts(533K, 450psig, H₂/CO=1.5).

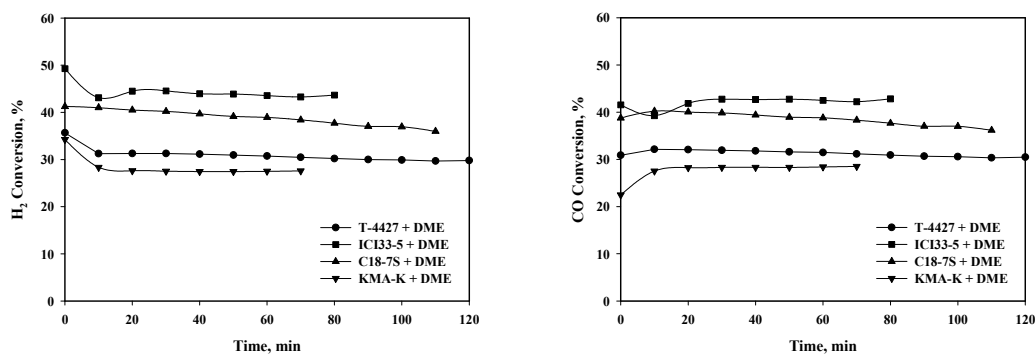


Fig. 4. Time vs H₂ and CO conversion over commercial catalysts(533K, 600psig, H₂/CO=1).

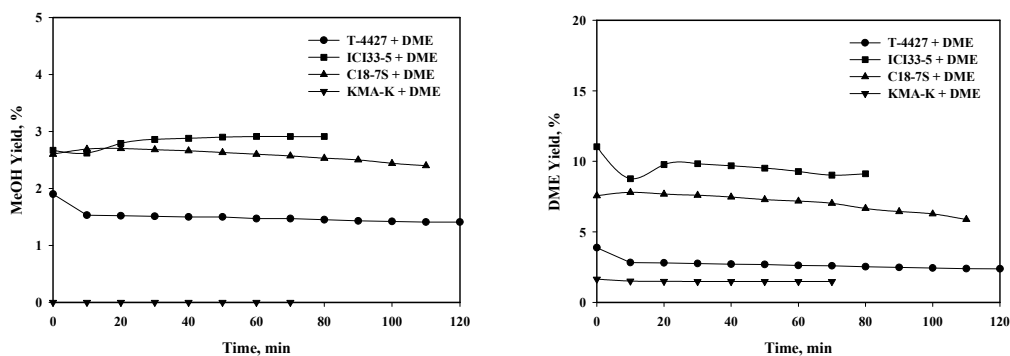


Fig. 5. Time vs H₂ and CO yield over commercial catalysts(533K, 600psig, H₂/CO=1).