

DME 직접 합성 반응의 평형 계산

김종원 · 이상호 · 심규성 · 최정운 · 김정덕 · 최호석*

한국에너지기술연구소 대체에너지연구부, *충남대학교 화학공학과

Calculation of thermodynamic equilibrium of dimethyl ether (DME) synthesis from syngas

J.W. Kim, S.H. Lee, K.S. Sim, J.W. Choi, J.D. Kim, and H.S. Choi*

Dept. of New & Renewable Energy, KIER

*Chemical Engineering Department, Chungnam National University,

1. 서론

철강, 석유화학공업 등 각종 산업에서 발생하는 부생가스, 현재 문제가 되고 있는 도시 폐기물, 폐플라스틱 뿐만 아니라 바이오매스 등 미활용에너지원이나 석탄을 열분해 또는 가스화하거나 천연가스를 개질하여 만들어진 합성가스를 이용하여 기존의 간접법이 아닌 직접 합성으로 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)를 생산하는 기술은 산업체의 생산원가 절감, 에너지절약 및 환경오염 감소 등 일석삼조의 효과를 기대할 수 있다. DME는 기존의 분사제나 용제로의 용도 이외에도 디젤연료를 대체하여 청정연료로 사용이 가능하고, LPG를 대신하여 가정용 연료로도 이용이 가능한 것으로 평가되고 있다.[1]

통상 디메틸에테르는 메탄올의 탈수화에 의한 간접법으로 생산되나, 합성가스를 원료로 한 액상에서의 직접 합성반응의 장점이 부각되면서 최근 활발히 연구되고 있다. 액상 직접 합성 반응은 액상매체에 고체 촉매를 현탁시켜 수행되기 때문에 반응열을 효과적으로 제거할 수 있다는 장점이 있어서 기존의 기상반응기보다 반응온도 조절에 유리하다. 미국의 경우는 CCT(Clean Coal Technology) 계획의 일환으로 이미 LPMEOH(Liquid Phase Methanol) 공정이 개발되어 Eastman Chemical Company의 Kingsport 공장에 일산 260톤의 메탄올을 생산할 수 있는 규모의 실증 시험 공장 건설이 1997년 3월에 완료되어 현재 실증 시험중이며, 일본의 경우는 일본강관(NKK)에서 1989년부터 액상법을 이용한 합성가스로부터 DME를 직접 생산하는 연구를 진행하여 50kg/일의 실험장치를 통하여 상업화 가능성이 높게 평가되어 1997년 후반부터 일본 태평양 탄광, 스미토모금속공업과 함께 일본 통산성의 자금 지원을 받아 5년간 18억엔을 들여 일산 5톤규모의 플랜트를 세워 공정평가를 실시하고 있다. 당 연구소에서도 DME 직접 합성을 위한 소규모의 실험실적 장치를 1996년부터 운용중인데, 본 고에서는 합성가스로부터 DME를 직접 합성할 때에, 열역학적인 평형수율과 촉매의 혼합비에 따른 수율변화, 공간속도의 영향 등을 예측하고자 문헌에서 구한 데이터를 기본으로 하여 계산하였다.

2. 이론적 배경

완전혼합반응기에서 합성가스로부터 메탄올, 메탄올의 탈수화에 의한 디메틸에테르(DME), 수성가스 반응이 동시에 일어날 때에, 반응생성물을 예측하였다. 각 반응에 대한 kinetic data는 문헌으로부터 구하고, 혼성촉매의 조성에 따른 생산수율과 선택도를 구하였다. DME를 생산하는 공정에 관련된 화학반응은 실제 적용하는 반응온도(300℃이하)와 압력(50기압 내외)으로 볼 때, 최소한 다음과 같은 4개의 반응이 고려되어야 한다.





이 반응 중 (a)(b)(d) 세 반응식 중 둘만이 독립적이므로 이들중 어느 것을 선택해도 열역학적으로는 동일하다. 즉, 반응 (a)와(d)를 결합하면, (b)반응과 동일하게 된다. 따라서, 계산상의 편의를 위해 메탄올 탈수반응(c), CO 수소화 반응(b), 수성가스 반응(d) 을 선정하여 열역학적인 관점에서 고찰하였다.



공극적인 화학 평형은 기액상에서 상평형조건인 상태이며, 각 상에서의 화학평형과 각 성분에 대한 물질 수지를 만족시켜야 한다. 이 조건에서는 총괄 깃스자유에너지가 최소이어야 하며, 순수한 엔트로피 변화는 주어진 온도와 압력조건에서 0가 되어야 한다.

각 성분에 대한 물질수지는 Table.1과 같다.

Table 1. Reaction coordinate representation for the feed and product

Species	Initial	Final
H ₂	n° H ₂	n° H ₂ - 2E ₁ + E ₃
CO	n° CO	n° CO - E ₁ - E ₃
N ₂	n° N ₂	n° N ₂
CO ₂	n° CO ₂	n° CO ₂ + E ₃
CH ₃ OH	n° CH ₃ OH	n° CH ₃ OH + E ₁ - 2E ₂
CH ₃ OCH ₃	n° CH ₃ OCH ₃	n° CH ₃ OCH ₃ + E ₂
H ₂ O	n° H ₂ O	n° H ₂ O + E ₂ - E ₃
	n° t	n° t - 2 E ₁

평형전환율을 결정짓는 중요한 인자로는 온도, 압력과 각 성분의 조성이며, 이 인자 변화에 따른 평형전환율을 계산하였다. 각 반응의 반응율(extent of reaction ν)을 E_i 라고 할 때, 이 반응율은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$E_i = R_i X_i \quad ④$$

여기서 R_i는 반응속도 (gmol/hr-kg catalyst l) 이며, X_i는 촉매비율(kg catalyst/ kg total catalyst) 을 나타낸다.

반응 속도식:

각 반응에 대한 반응속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_1 = k_1 (f_{CO})^{1/3} (f_{H_2})^{2/3} (1 - (1/K_{EQ1}) \frac{f_{MeOH}}{f_{CO}(f_{H_2O})}) \quad ⑤$$

$$R_2 = k_2 (f_{MeOH})^N (1 - (1/K_{EQ2}) \frac{f_{DME} f_{H_2O}}{f_{MeOH}^2}) \quad ⑥$$

$$R_3 = k_3 (f_{CO})(f_{H_2O}) (1 - (1/K_{EQ3}) \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{f_{CO} f_{H_2O}}) \quad ⑦$$

Equilibrium Constant:

$$\ln K_{EQ1} = 28.18 + 16251.2/T_R - 7.97 \ln(T_R) + 0.0032T_R - 2.1 \times 10^{-7}(T_R)^2 (\text{atm}^{-2}) \text{ ⑧}$$

$$\ln K_{EQ2} = -13.36 + 2835.2/T_K + 1.68 \ln(T_K) - 2.4 \times 10^{-4}T_K - 2.1 \times 10^{-7}(T_K)^2 (-) \text{ ⑨}$$

$$\ln K_{EQ3} = -4.33 + 8240/T_R \quad (-) \text{ ⑩}$$

T_R, T_K = Rankine and Kelvin Temperature, respectively.

위 각 반응의 평형상수는 문헌에서 구한 값[2,3]이다.

3. 계산 과정

위 식은 Fig.1과 같은 순서로 계산하였으며, 이에 필요한 데이터는 Table 2에 수록하였다.

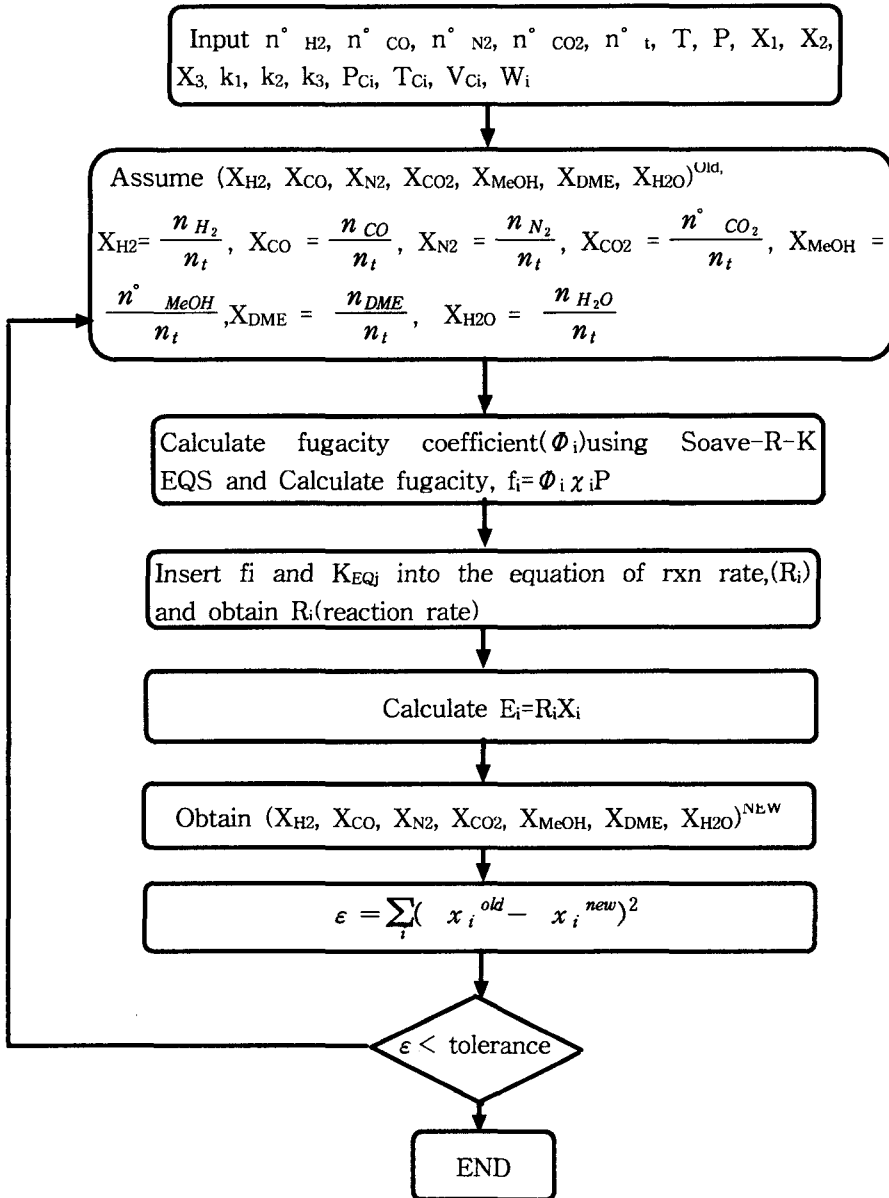


Fig.1. Calculation procedure of thermodynamic equilibrium.

Table 2. Thermodynamic data of each component.

Components	$P_{C,i}$ (bar)	$T_{C,i}$ (K)	$V_{C,i}$ (cm ³ /mol)	W_i
H ₂	13.0	33.2	65.1	-0.218
CO	35.0	132.9	93.2	0.066
N ₂	33.9	126.2	89.8	0.039
CO ₂	73.8	304.1	93.9	0.239
MeOH	80.9	512.6	118.0	0.556
DEM	52.4	400.0	178.0	0.200
H ₂ O	221.2	647.3	57.1	0.344

4. 계산 결과 및 결론

계산 결과의 한 예를 Fig. 2에 보였는데, 메탄올 환산 최대수율은 혼합촉매비 70~80%에서 얻어졌다. 이는 앞서의 보문에서 발표한 실험결과와 같이, 기상 반응에서의 메탄올 합성 촉매와 탈수 촉매의 적정 혼합 비율은, H₂/CO=2일 때, 각 촉매의 무게비를 50:50, 70:30, 80:20으로 하여 디메틸에테르 및 메탄올 수율을 비교한 결과 70:30이 가장 적정하다는 결과와도 일치[4]함을 알 수 있었다. 이는 또한 액상에서 메탄올 합성촉매와 감마알루미늄의 혼성촉매를 사용한 결과, H₂/CO=1일 때, 메탄올 합성 촉매가 80%일 때, 가장 높은 메탄올 환산 생산량을 보였다[5]는 실험결과와도 동일하였다.

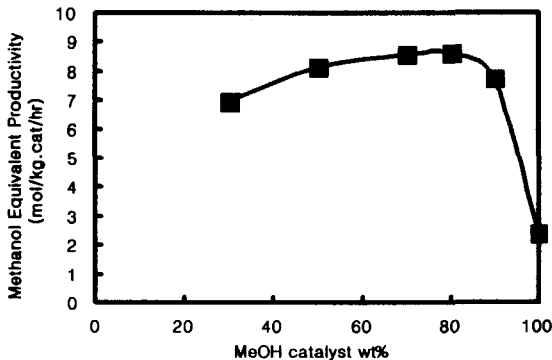


Fig.2 Variation of methanol equivalent productivity with the weight fraction of methanol synthesis catalyst.

참고문헌

- [1] 김종원, 심규성, 한상도:에너지공학,7(2) 157-162(1998)
- [1] Newsome,D.S.: Catal.Rev.Sci.Eng., 21(2) 275 (1980)
- [2] Diep.B.T. and M.S.Wainwright:J.Chem.Eng.Data, 32, 330-333 (1987).
- [3] 김종원,이상호,심규성, 한상도: “재생가능자원으로부터 디젤대체연료 생산”, 제11회 신재생에너지워크샵(1999년 6월 24일, 서울교육문화회관)
- [4] 최정운,김종원,이상호,심규성,김성현: “디메틸에테르 액상 직접 합성”, 한국화학공학회 추계학술발표회, 경남대학교, (1999년 10월 22-23일)