

혼성 촉매 상에서의 디메틸에테르(Dimethyl ether) 직접 합성 반응

조원일, 최창우, 이승호, 백영순, 노경호*
한국가스공사 연구개발원, 인하대학교*

Directly dimethyl ether synthesis on the hybrid catalyst.

Wonihl Cho¹, Chang Woo Choi, Seung-Ho Lee, YoungSoon Baek, Kyung Ho Row¹
Research and Development Division, Korea Gas Corporation,
Korea, Dept. of Chem. Eng., Inha University.

초 록

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_3OCH_3 의 분자 구조로 되어 있으며, 20°C 5atm의 상태에서 액체로 존재하는 화학물질이다. 이런 성질을 가지고 있어서 DME는 수송의 편리성을 제공하기에 대체 에너지로서 더욱 선호 되고 있다. 특히, 연료로 사용했을 때 적은 NO_x 의 배출과 0에 가까운 매연을 배출하기 때문에 Diesel연료의 대체 에너지로 많은 관심을 받고 있다. 현재 DME의 합성 메탄올의 탈 수화 반응에 의하여 간접적으로 생산되고 있었다. 이러한 제조 방법은 연료로 사용하기 위한 DME의 생산 비용이 높고, 합성가스를 원료로 사용하여 직접 합성반응으로 DME 생산 공정을 줄여 비용을 줄이는 연구가 활발히 진행 되고 있다. 직접합성의 반응은 크게 액상반응과 기상 반응으로 나누어서 연구가 진행 되고 있다. 액상반응의 장점은 기상 반응기보다 반응온도의 조절의 유리하며, 기상반응은 높은 생산성을 가지고 있다.

DME 합성반응은 합성가스(CO/H_2)로부터 시작 된다. 반응(1)과 (3)는 메탄올 합성 촉매에서 일어나며 반응(2)은 탈수 촉매에서 일어난다. 그리고 탈수반응은 메탄올 합성반응의 반응 정도를 제한한다. 그리고 탈수 반응에서 나온 물은 수성가스화 반응으로 인하여 수소를 공급한다. 이러한 연속 반응들이 메탄올 합성을 증가시키면서 서로 연속적으로 반응을 한다. 이러한 연속적인 반응으로 DME의 합성이 이루어지며, 세 가지 반응이 서로 상승 작용을 기대할 수 있다.

Table 1. Reaction formulas concerning DME synthesis

(1) $2\text{CO}+4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH}$	MeOH Synthesis	-182kJ/mol
(2) $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Dehydration reaction	-23 kJ/mol
(3) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Water-gas shift	-41 kJ/mol
(4) $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Series reaction	-205 kJ/mol
(5) $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$	From Synthesis gas	-246kJ/mol

반응(1)을 보면 합성가스에서 메탄올을 합성하는 과정에서 많은 열을 발생하며, 물수가 줄어드는 반응이다. 이러한 반응특성 때문에 열역학적으로 불리한 점이 있다. 그래서 메탄올 합성반응은 저온 고압에서 이루어진다.

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

$$DME \text{ Selectivity} = 100 * \frac{2 DME}{2 DME + MEOH + CO_2 + Hydrocarbone} \quad (1)$$

$$DME \text{ Yield} = \frac{CO \text{ Conversion} * DME \text{ selectivity} * CO \text{ Feed}}{CO \text{ Feed}} \quad (2)$$