

고정층 반응기 내에서 디메틸에테르 직접 합성

최정운 · 이상호 · 심규성 · 명광식 · 김종원

한국에너지기술연구원 대체에너지연구부

Direct Synthesis of Dimethyl Ether in a Fixed Bed Reactor

Jungwoon Choi, Sangho Lee, Kyusung Sim, Kwangsik Myoung and Jongwon Kim

New & Renewable Energy Research Dept., Korea Institute of Energy Research

요 약

디젤엔진에 적합한 환경 친화적 연료로 평가받고 있는 디메틸에테르(DME)를 기존의 메탄올 탈수화에 의한 간접법 대신 합성 가스로부터 직접 합성법으로 제조하였다. 합성가스에서 메탄올을 합성하는 경우에 비해 화학 평형 상의 이점 때문에 DME를 합성하는 것이 경제적이며 이는 실험 결과와 일치하였다. 기상 반응기에서 메탄올 탈수축매의 부가에 의한 메탄올 환산 생산량은 메탄올 합성축매에 의한 생산량에 비해 두 배 이상의 증가를 보인다. 메탄올 탈수축매를 Cu로 개질한 효과는 없었으며, 메탄올 탈수축매로서 순수 감마알루미나가 가장 우수한 반응성을 보였다. 반응 조건이 250°C, 30 atm일 때 고려된 GHSV 범위에서 축매 적정 혼합비는 7:3, 합성 가스의 조성비는 $H_2/CO = 1$ 일 때 가장 좋은 선택도와 수율을 나타내었다.

Abstract — Dimethyl ether (DME), which is assessed to be an environmentally-friendly fuel suitable for diesel engine, has been prepared directly from syngas, instead of existing indirect method using methanol dehydration. The direct synthesis of DME is more economical than the methanol synthesis from syngas, due to its advantages in the chemical equilibrium, and this is in accordance with experimental results. When methanol dehydration catalyst is added into methanol synthesis catalyst in the fixed-bed reactor, the methanol-equivalent productivity is increased more than two times, compared to that by the use of methanol synthesis catalyst only. Despite modification of catalyst using copper, the effectiveness was not identified. Consequently, pure γ -alumina showed the most excellent reactivity as a methanol dehydration catalyst. The best selectivity and yield of DME were obtained at the catalyst mixing ratio of 7:3 and $H_2/CO = 1$, under the operating conditions of 250°C, 30 atm, and specified GHSV range.

1. 서 론

디메틸에테르(dimethyl ether, DME)는 오래 전부터 공업화된 고압 메탄올 생산 공정의 부산물로 3~5% 생성되므로 정제를 통하여 얻었으나, 1980년도 경부터 Lurgi, ICI와 같은 저압 공정으로 대부분 바뀐데 따른 반응 조건 완화로 디메틸에테르의 부생량이 줄게 되어, 디메틸에테르 생산을 위한 별도의 공정이 필요하게 되었다. 이에 따라 산축매를 이용하여 메탄올을 탈수화하여 디메틸에테르를 만드는 공정이 상업화되었고, 관련 축매에 대한 많은 특허가 발표된 바 있다. DME는 서유럽에서 연간 2.5만 톤, 일본 0.8만 톤, 한국 0.3만 톤 등 전 세계

적으로 10~15만 톤 정도의 생산이 있는 것으로 추산되고 있는데, 대부분 에어로졸 프로펠란트나, dimethyl sulfate 제조용의 methylating agent로 쓰이고 있지만, 세탄가가 55 이상이며, 산소 함유량도 35 wt%에 이르고, 별도의 배가스 처리 장치가 필요 없을 정도로 배출 오염물이 적어 디젤 대체 연료로서의 활용 가치가 큰 것으로 평가받고 있다. 이에 따라, 기존 상업화된 메탄올을 원료로 한 간접법 대신, 화학 평형적으로 메탄올 제조보다 수율이 높고, 에너지 소비가 더 적다는 장점이 있는 합성 가스를 원료로 한 직접 합성 반응에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다^{[1][2][3]}. 특히 우리나라의 경우는 에너지 수입의존도가 97%에 달하고, 환경 보전 또

한 중요한 과제이므로, 철강, 석유 화학공업 등 각종 산업에서 발생하는 부생가스, 현재 문제가 되고 있는 도시폐기물, 폐플라스틱뿐만 아니라 바이오매스 등 미활용 에너지원을 이용하여 합성 가스를 만든 후 활용하는 것은 고려해 볼 만한 일이다. 일본에서도 석탄 생산지역 또는 사우디아라비아 등 가스 생산국에서 디메틸에테르를 만들고, 이를 일본의 발전소에서 연료원으로 사용하는 안을 검토한 바 있는데, 환경문제, 송배전 손실 문제를 고려할 때 가능성이 큰 것으로 보고하고 있다.

미국의 DOE에서도 자동차용 대체 연료 연구 프로그램(Automotive Alternative Fuel R&D program)에서 압축천연가스(CNG)와 함께 디메틸에테르의 이용 가능성을 검토 중에 있으며, 환경 및 경제적 이점, 안전성, 디메틸에테르의 생산 및 공급체계, 연료분사, 연료저장 및 엔진 등의 시스템이 평가되고 있다^[4]. 미국의 PNGV (Partnership for a New Generation of Vehicles) project에서도 환경 친화성과 상대적으로 싼 연료 가격 때문에 가장 가능성이 큰 대체 자동차 연료의 하나로서 DME를 선정한다^[5]. DME의 자동차 연료로서의 이용 가능성^[6]에 대한 연구에는 현재 10개국 이상의 자동차 회사, 화학공업 회사에서 연구에 참여하고 있다^[7]. 본 연구는 고정층 반응기 내에서 DME 직접 합성 반응의 메탄을 탈수 촉매의 효과에 대해 검토하고, 반응 효율을 향상시키기 위해 탈수 촉매를 개선하여 실험을 행하였다. 특히 촉매 종류와 촉매 조성비에 따른 DME의 수율 변화를 살펴보고, 반응 수율에 미치는 합성가스비의 영향을 고찰하였다.

2. 직접합성반응의 이론적 고찰

합성 가스로부터 디메틸에테르의 합성은 메탄올을 빠르게 DME와 물로 전환시킴으로써 메탄올 합성의 제한을 극복하여 메탄올 합성보다 더 높은 합성 가스 전환율과 수율을 얻게 하는 이점이 있다. 생성되는 물분자는 수성가스화 반응에 의해 소모되어지므로, 열역학적으로 보다 우호적인 반응 공정은 합성 가스로부터의 디메틸에테르 합성인 반응 경로 (5)이다. 직접 DME를 합성하는 데에는 (4)과 (5)식의 두 식으로 표현할 수 있으며, (5)식은 메탄올 합성 반응 (1)과 메탄올의 탈수화 반응 (2), 그리고 수성가스화 반응 (3)으로 이루어진 것이다. 수성가스화 반응이 없다면 전체적 합성 과정은 (4)로 나타낼 수 있다. 따라서 디메틸에테르 합성의 반응메카니즘은 아래와 같다.

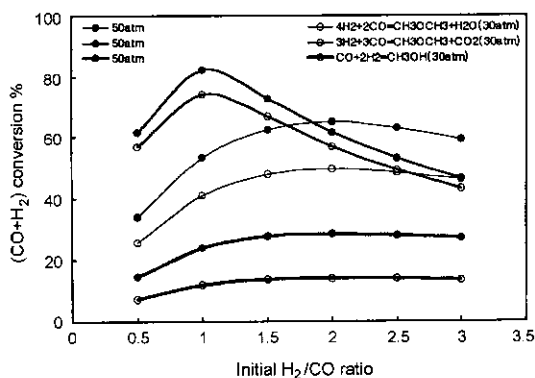
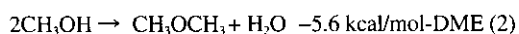
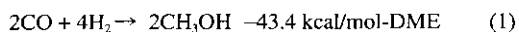
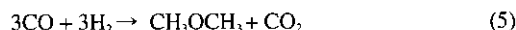
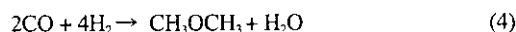
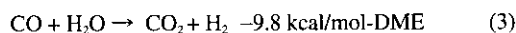


Fig. 1. Equilibrium ($\text{H}_2 + \text{CO}$) conversion to DME or methanol as a function of pressure at 280°C ^[6].



평형 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 전환율을 반응 경로 (4)와 (5) 그리고 메탄올 합성 반응의 경우에 대해 Fig. 1에 나타내었다. 이 전환율은 초기 원료 가스의 일산화탄소와 수소의 혼합비와 반응 압력의 함수로서 플랫폼하였다. 각 반응에서 평형 전환율은 H_2/CO 의 비가 반응의 양론계수에 도달할 때 최대값을 가지므로 반응(4)에서는 2일 때, 반응(5)에서는 1일 때이다. 반응(4)와 (5)를 비교하면, 반응(5)은 항상 같은 온도, 압력에서 반응(4)보다 최대 평형전환율이 더 크다. 합성 가스로부터의 메탄올 합성의 경우 H_2/CO 의 평형전환율이 반응 압력 50 atm에선 약 28%, 30 atm에선 20% 정도로 얻어지는 것으로 알수 있듯이 메탄올을 합성하고 메탄올을 탈수하여 디메틸에테르를 만드는 2단 공정에 의한 방법보다 합성 가스로부터 디메틸에테르를 1단 공정에 의해 합성하는 것이 경제적인 측면에 입각하며 훨씬 큰 이득을 얻을 수 있음을 보여준다.

3. 실험

3-1. 반응 촉매

메탄올 합성 촉매로는 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 촉매를 메탄올 합성 촉매로 사용하고 탈수화 촉매로 감마알루미나 또는, 수성가스화 반응을 촉진시키기 위해 5~10 wt% Cu 함침된 감마알루미나 등을 사용하였다.

$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 각 성분의 질량비를 금속 성분을 기준으로 57 : 33 : 10으로 공침법으로 제조하였다. 각각의 질산염과 1몰의 Na_2CO_3 를 85°C , $\text{pH} = 7.0 \pm 0.3$ 의

Table 1. Catalysts in this work.

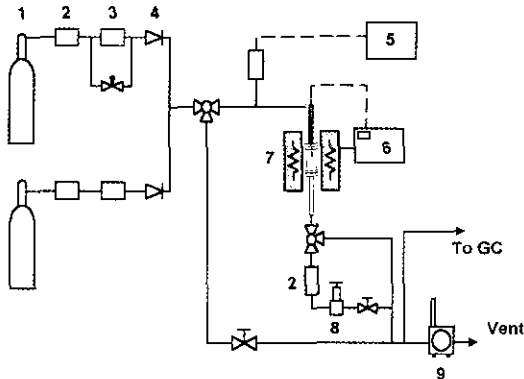
Catalysts	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Particle size (μm)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (57 : 33 : 10)	148.1	0.46	6.1
γ-alumina	73.9	0.42	24.2

분위기를 유지하면서 혼합하여 공침 시킨 후, 증류수로 세척하여 120°C에서 건조시키고 350°C에서 6시간 동안 소성 과정에 의해 제조되었다. 메탄을 탈수촉매인 감마알루미나의 특성을 개량하기 위해 Han 등^[11]이 제시한 바와 같이 copper nitrate 또는 copper acetate를 사용하여 Cu를 함침시켰으며, 함침량은 5~10 wt%로 하였다. 이밖에도 탈수촉매로서 문헌에서 상당히 좋은 탈수 효과를 보이는 것으로 발표된 Zeolone (H-mordenite)를 사용하여 비교하였다^[10]. 본 연구에서 사용한 촉매의 물리적 특성을 Table 1에 보였다.

3-2. 실험 장치

실험 장치는 Fig. 2와 같이 구성하였는데, 반응 원료 가스로는 수소와 일산화탄소를 2:1 및 1:1의 몰비로 혼합한 가스를 사용하였다. 가스 유량은 고압용 mass flow meter를 사용하여 조정하였으며, 반응 압력은 반응기 후 단부에 0~100 atm 범위까지 조정이 가능한 역압조정기 (back pressure regulator)를 설치하여 조정하였다.

반응기는 내경 0.41", 길이 1.84"의 스테인레스 튜브 반응기를 사용하였으며, 촉매를 지지하기 위해 금속제 필터를 사용하였다. 반응 온도는 반응기 내부에 설치한 열전대로 측정하였으며, 촉매 교환시 장치에서 쉽게 분리



1. Gas, 2. Filter, 3. Mass flowmeter, 4. Check valve, 5. Pressure transducer & Indicator, 6. Temperature controller & Indicator, 7. Reactor & Heater, 8. Back pressure regulator, 9. Gas meter

Fig. 2. Experimental apparatus of the fixed bed system.

할 수 있도록 quick coupling을 반응기 상하에 장착하였다. 일산화탄소의 수소화 반응을 위한 촉매는 반응기에 충전한 후 적어도 16시간 이상 250°C의 온도에서 5% H₂/95% Ar 가스로 환원 처리한 후 사용하였다. 수소화 반응은 220~280°C, 30 또는 50 atm의 가압 조건에서 실시하였으며, 촉매의 양은 0.25 g 또는 0.5 g으로 하였다. 반응 생성물의 분석은 porapak T column 및 molecular sieve 5A column이 설치되어 있고 FID 및 TCD 검출기를 동시에 사용하도록 구성된 도남GC를 이용하였으며, 생성물의 응축을 막기 위하여 반응기부터 sampling port에 이르는 관은 heating tape를 이용하여 80°C로 유지하였다.

각 생성물의 선택도는 생성물이 차지하는 비율로부터 계산하였으며, DME의 경우 DME 1몰은 2몰의 메탄올이 필요하므로 다음과 같이 정의한 메탄올 환산 생산량 (MEP; methanol equivalent productivity)으로 계산하였다.

MEP (Methanol equivalent productivity)

$$= \text{methanol productivity} + 2 \times \text{DME productivity}$$

또한 DME의 선택도는 다음과 같이 정의하여 구하였다.

$$\text{DME selectivity} = 100 \times 2 \text{ DME} / (2 \text{ DME} + \text{MeOH} + \text{CO}_2 + \text{Hydrocarbons})$$

3-3. 시료 분석

촉매의 구조 특성을 검토하기 위하여 소성 후의 촉매 시료에 대한 X선 회절 분석(RIGAKU; D/MAX-III model)을 행하였으며, 촉매 시료의 표면 물성 분석을 위하여 Philips Model XL-30 SEM을 이용하여 EDAX분석 및 표면 관찰을 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 촉매 특성 분석

본 연구에서 제조한 각 촉매의 XRD pattern을 Fig. 3에 보였다. Cu 금속은 diffraction angle이 43.37, 50.48에서 나타난다. 수소화 반응 후의 촉매 시료와 수소로 환원시킨 촉매 시료의 pattern은 (a)에 보인 바와 같이 환원 과정 후에 생성된 Cu(111) 금속이 반응 후에는 CuO의 상태로 존재한다. Kanai 등^[15]은 TEM-EDX와 CO-TPD에 의하여 구리 표면의 ZnO_x 근처에서 생성된 Cu'점의 존재를 밝혔고 이 점을 메탄올 합성의 활성점으로 간주하였다. 감마알루미나와 이를 copper acetate 또는 copper nitrate로 개질한 촉매의 XRD pattern을 (b)에 비교하여 보였는데, γ-알루미나에 비해 10 wt% Cu를 함침

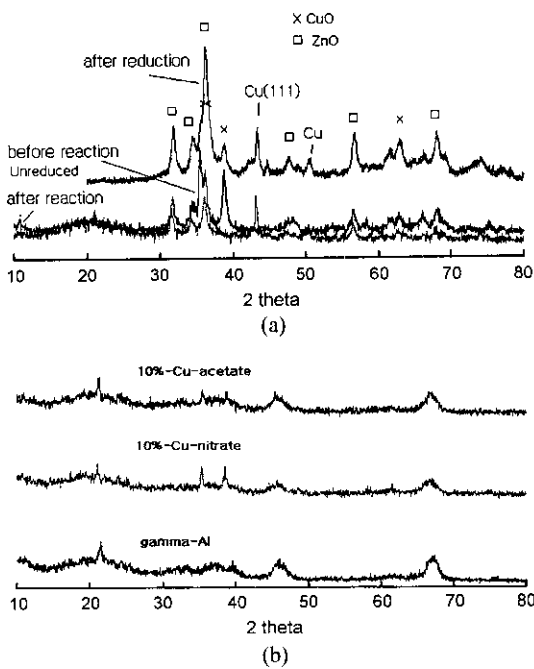


Fig. 3. Comparison with X-ray diffraction patterns.

한 촉매(Fresh and unreduced catalyst)에는 CuO의 peak 가 보이고 있다.

제조 촉매의 수소화 반응 전후의 변화된 표면 상태를 알기 위한 SEM 분석 결과, 수소화 반응 후 촉매 표면의 금속 산화물의 덩어리들이 환원되어 활성화된 상태인 미세한 분말 형태로 바뀌어짐을 보여주었다.

4.2. 메탄올 탈수 촉매의 효과

원료 가스의 조성이 H₂/CO = 2이며 30 atm, GHSV = 3600 l/kg-cat/hr인 반응 조건에서 Table 2에 보인 바와

같이, 메탄올 합성촉매만을 사용한 경우보다 메탄올 탈수촉매를 동시에 사용한 경우가 280°C 반응 온도에서 일산화탄소의 전환율이 5배 이상 증가되며, 메탄올 환산수율(MEP)은 각각 2.0 mol/kg-cat/hr, 11.3 mol/kg-cat/hr로서 5배 이상 증대됨을 보여주고 있다. 250°C에서도 GHSV = 6000 l/kg-cat/hr이하의 범위에서 일산화탄소 전환율은 2배, MEP는 1.7배 향상된다. Han 등^[11]에 의하면 H₂/CO = 1, 20 atm, 250°C에서 메탄올 합성반응의 CO 평형전환율은 30%인 반면에 반응 경로 (5)에 의한 디메틸에테르 합성반응의 CO 평형전환율은 약 90%에 이른다고 보고한 바 있다. 메탄올 합성촉매만을 사용한 경우와 혼성 촉매를 사용하여 반응시킨 결과, 메탄올 환산수율을 비교하면 메탄올 탈수반응속도를 보다 빠르게 향상시키는 탈수촉매의 역할로 반응 가스의 GHSV = 1200~6000 l/kg-cat/hr인 모든 범위에 걸쳐 높은 메탄올 환산수율을 보였다. 이는 메탄올을 최종 생성물로 할 경우, 반응 조건에서 평형전환율이 낮아 열역학적 평형 관점에서 제한을 받는다. 이런 한계를 극복하기 위해 메탄올 탈수 촉매의 부가에 의해 메탄올을 중간 생성물로 하여 DME을 생산을 할 경우에, 반응의 최종 평형전환율은 커지게 됨으로서 반응의 전환율과 수율 증가를 가져온다.

4.3. 탈수촉매 개선 효과

250°C 이하의 온도에서는 H₂/CO = 2일 때 Table 3에서 보인 바와 같이 10 wt% Cu가 함침된 메탄올 탈수 촉매가 CO 전환율 및 디메틸에테르의 공시수율이 다소 크게 얻어지나, 보다 고온인 경우에는 개질하지 않은 감마알루미나인 탈수촉매를 사용한 결과가 수율과 전환율의 향상을 보였다.

원료 가스 중의 수소와 일산화탄소 혼합비가 1이고, 30 atm에서 GHSV 및 온도 변화에 따른 탈수촉매의 종

Table 2. Comparison of methanol and DME synthesis at 30 atm, H₂/CO = 2, Catalyst loading 0.5 g, Methanol synthesis catalyst (A)/Methanol dehydration catalyst (B) = 80 : 20, Catalyst B is γ -alumina modified with copper nitrate (10% Cu loading).

	Temperature (°C)			
	Hybrid catalyst		Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ alone	
	250°C	280°C	250°C	280°C
CO conversion %	8.8	27.2	4.2	4.9
Selectivity (%)				
DME	78.0	78.1	4.39	21.1
CH ₃ OH	4.8	2.5	5.3	77.5
CO ₂	16.6	18.8		
CH ₄	0.6	0.7	0.4	1.4
Space time yields (DME) (mol/kg/hr)	1.83	5.69	1.05	1.0
[methanol equivalent productivity]	[3.66]	[11.3]	[2.1]	[2.0]

Table 3. Modification effect of γ -alumina on DME synthesis.

	Temperature (°C)	A + 10% copper acetate	A + 10% copper nitrate	A + γ -alumina
220	CO conversion (%)	2.53	1.92	1.47
	Selectivity (%)			
	CH ₄	1.03	0.77	-
	C ₂ H ₆			
	DME	98.9	95.33	95.4
	CH ₃ OH		3.9	4.5
	Space time yield (mol DME/kg-cat/hr)	0.67	0.49	0.37
250	CO conversion (%)	10.10	8.34	7.43
	Selectivity (%)			
	CH ₄	1.13	0.94	0.2
	C ₂ H ₆	0.14	-	-
	DME	95.02	94.42	90.02
	CH ₃ OH	3.6	4.0	5.5
	Space time yield (mol DME/kg-cat/hr)	2.57	2.11	1.79
280	CO conversion (%)	17.42	18.6	19.65
	Selectivity (%)			
	CH ₄	3.57	2.19	0.25
	C ₂ H ₆	0.35	0.12	-
	DME	92.3	92.05	96.3
	CH ₃ OH	3.36	3.23	3.4
	Space time yield (mol DME/kg-cat/hr)	4.31	4.58	5.06

*Reaction conditions : 30 atm, H₂/CO = 2, GHSV = 3000 l/kg-cat/hr, Cu/Zn/Al catalyst (A)/modified γ -alumina (B) = 0.25 g : 0.25 g (Wt), Catalyst B is the γ -alumina, or modified γ -alumina with copper nitrate or copper acetate.

Table 4. Comparison of the methanol dehydration catalysts on selectivity and CO conversion.

Catalyst	온도 (°C)	압력 (atm)	GHSV	Selectivity (%)				Conversion (%)
				DME	CH ₃ OH	CO ₂	CH ₄	CO
A	250	30	3600	71.56	9.79	17.01	1.20	5.42
B				78.30	1.87	18.78	1.03	7.13
A	250	30	6000	67.45	11.18	18.50	1.89	2.63
B				80.74	2.28	15.23	1.72	3.62
A	280	30	1200	75.52	0.83	22.48	0.58	54.11
B				79.84	0.98	17.92	1.15	38.17
A	280	30	3600	78.42	2.90	17.12	0.58	21.06
B				80.41	1.34	17.04	1.09	16.24
A	280	30	6000	73.5	7.08	17.75	0.88	9.72
B				80.15	1.47	16.38	1.78	9.79

*CO/H₂ = 1, 0.5 g catalyst loading, methanol synthesis catalyst : methanol dehydrate catalyst = 7 : 3, GHSV[l/kg-cat/hr], Nomenclature : Zeolone (A), 10 wt%Cu/ γ -Alumina (B).

류에 의한 선택도 및 일산화탄소 전환율을 Table 4에서 비교하였다. 250°C 반응 온도에서 Zeolon(H-Mordenite) 보다는 copper nitrate로 개질한 감마알루미나의 경우가 GHSV와 무관하게 더 좋은 수율을 보여주었으나, 고온인 280°C에서는 GHSV가 작은 영역에서 Zeolone의 경우가 1.4배 이상의 높은 CO 전환율을 보이며, 이러한 경

향은 GHSV가 커질수록 두 촉매 사이의 CO 전환율 차이가 점점 줄어든다.

H₂/CO = 1인 경우를 동시에 비교하여 본다면 Fig. 5 과 Fig. 6에 보인 바와 같이 280°C에서는 탈수촉매의 개질 효과가 거의 없었으며, 오히려 전환율이 떨어지는 현상을 보였고, 다만 촉매의 반응 중의 열 안정성을 증가

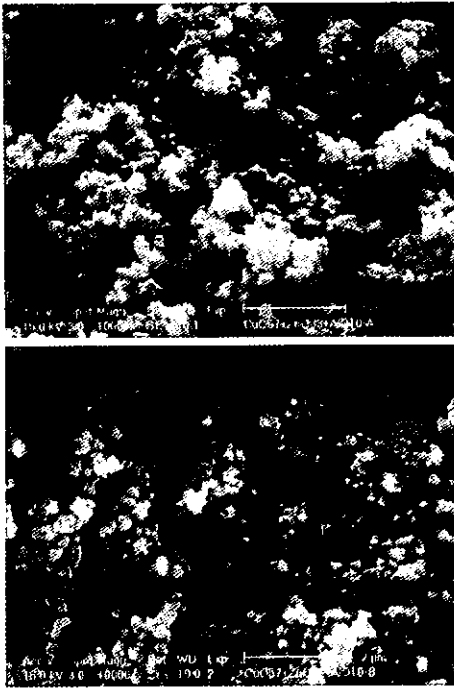


Fig. 4. SEM photographs of the catalyst before (up) and after reaction (down) (Catalyst : Cu/ZnO/Al₂O₃ = 57 : 33 : 10).

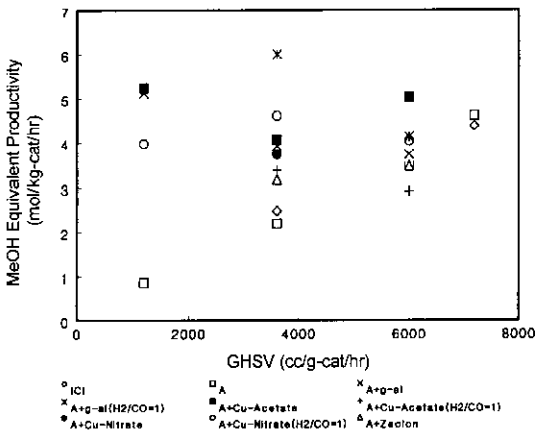


Fig. 5. Methanol equivalent productivity with GHSV variation at 250°C, 30 atm, H₂/CO = 1 or 2 (A : Cu/Zn/Al catalyst prepared in this work).

시켜 촉매의 활성 유지 측면에서 다소 좋아지는 효과는 있었으나, 전반적으로 문헌¹¹⁾에서의 보고와는 달리 Cu-acetate나 Cu-nitrate 등으로 개질한 촉매의 경우 상승 효과는 거의 기대할 수 없을 것으로 본다. 그러나 이와는 달리 Xu 등¹²⁾도 탈수반응속도를 증가시키기 위해 γ-

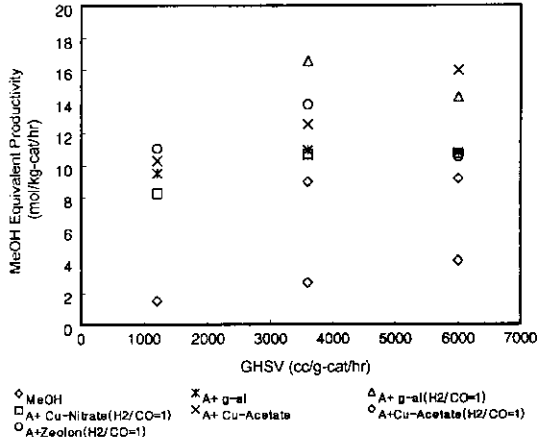


Fig. 6. Methanol equivalent productivity with GHSV variation at 280°C, 30 atm, H₂/CO = 1 or 2.

alumina에 TiO₂를 함침하여 사용하여 본 결과, 약 5%의 반응 전환율이 증가하였다고 보고되고 있다.

30 atm, 280°C인 반응 조건에서 반응 가스의 혼합비 및 GHSV에 따른 메탄올 환산수율의 변화를 Fig. 6에서 보였는데, H₂/CO = 2일 때에는 개질한 탈수촉매가 상대적으로 높은 메탄올 환산 수율을 보이나, H₂/CO = 1일 때에는 개질하지 않은 탈수촉매가 더 좋은 수율을 보여 주었다. 반응 경로(5)를 따른다면 메탄올 탈수반응에 의해 디메틸에테르와 함께 생성된 물이 수성가스화 반응에 의해 과량의 이산화탄소가 발생하며, 발생된 이산화탄소는 역수성가스화 반응에 의해 수소와 반응하여 일산화탄소와 물을 생성시킨다. Cu로 개질한 감마알루미나는 메탄올 합성촉매에 의해 일어나는 역수성가스화 반응속도를 상승시키는 조촉매의 역할¹¹⁾을 하나, 반응물중 수소의 함량이 제한적으로 존재하기 때문에 어느 한계 이상에서는 역수성가스화 반응속도는 더 이상 커질 수 없다.

4.4. 촉매 혼합비의 영향

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 개질한 γ-알루미나를 5 : 5, 7 : 3, 8 : 2의 무게비로 혼합하여 고정층 반응기에서 원료 합성 가스의 전환율과 생성물 분포에 대하여 실험한 결과, 메탄올 합성촉매와 메탄올 탈수촉매의 무게비가 7 : 3일 때 가장 큰 공시수율(space time yield)이 얻어지나 메탄올 및 디메틸에테르의 선택도는 무게비가 증가할수록 감소됨을 Fig. 8에 나타내었다. Han 등¹¹⁾은 H₂/CO = 1, 21 atm, 280°C에서 메탄올 합성촉매(Cu-Zn-Al)와 탈수촉매(γ-alumina : ALO-4)의 혼합비는 약 70%가 최대 공시수율을 얻을 수 있음을 보였다. 메탄올과 DME를 동시 생산하는 직접 합성법은 얻어지는 DME와 메탄올의 물

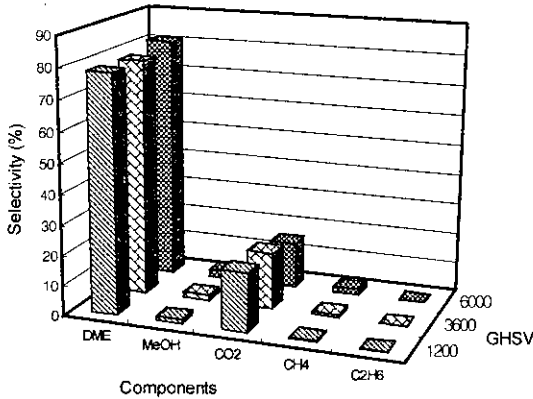


Fig. 7. Product selectivity with GHSV variation (use hybrid catalysts (mixed ratio = 7 : 3) at 250°C, 30 atm, H₂/CO = 1).

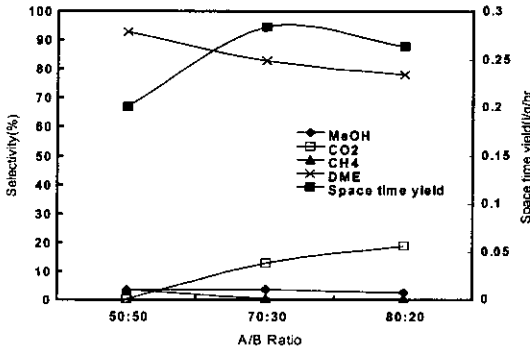


Fig. 8. Effects of mixed ratio of methanol synthesis catalyst (A : Cu/ZnO/Al₂O₃) and methanol dehydration catalyst (B : modified γ -alumina with copper nitrate) on space time yields.

비의 관점에서 매우 유용적인 특성을 갖는다. DME와 메탄올의 몰비에 의해 최종 생성물을 메탄올 또는 DME로 할 것인가 아니면 메탄올과 DME의 혼합물의 형태로 할 것이냐에 따라서 반응기 내의 촉매의 혼합비를 달리할 수 있다.

4.5. H₂/CO의 비의 영향

원료 중의 수소와 일산화탄소의 비율이 일산화탄소 전환율과 공시수율에 미치는 영향을 알기 위하여 280°C, GHSV = 3600 l/kg-cat/hr, 촉매 무게비가 7 : 3인 조건에서 행한 결과의 한 예를 Fig. 9에 보였는데, 수소와 일산화탄소의 비가 1 : 1로 낮으면 전환율은 낮은 반면, 공시수율은 크게 증가하였다. 이는 반응 가스의 혼합비가 1인 경우는 반응 가스 중의 수소가 한정 반응물이 되어 일산화탄소의 전환율에 영향을 주기 때문이다. Adachi

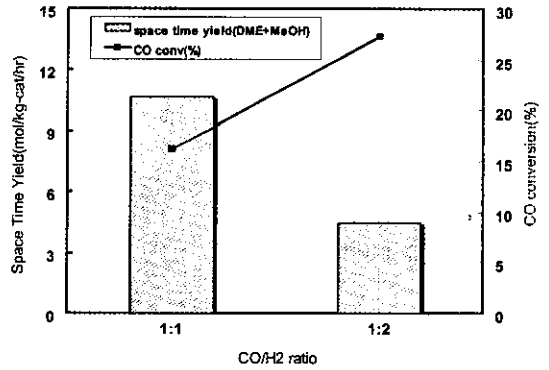


Fig. 9. Effects of CO/H₂ ratio on CO conversion and space time yields (280°C, GHSV = 3600 l/kg-cat/hr, A/B = 7 : 3, B = γ -alumina modified with copper nitrate).

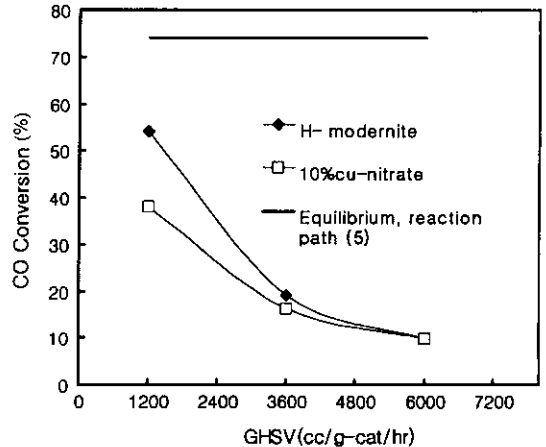


Fig. 10. Effects of GHSV on CO conversion (CO/H₂ = 1, 280°C, 30 atm, 0.5 g catalyst loading, methanol synthesis catalyst : methanol dehydrate catalyst = 7 : 3).

등^[13]과 Peng 등^[14]의 연구 결과에서도 동일 실험 조건에서 H₂/CO = 1인 경우가 다른 반응 가스의 혼합비보다 더 높은 반응수율 및 전환율이 얻어짐을 발표한 바 있다.

메탄올 합성반응, 수성가스화 반응과 메탄올 탈수반응을 고려한 반응 경로 (5)를 따른다고 가정하였을 때, 반응의 GHSV가 낮을수록 평형전환율에 가까운 전환율이 얻어짐을 Fig. 11에서 보였다.

혼성촉매(메탄올 합성촉매 : 메탄올 탈수촉매 = 7 : 3)를 사용한 경우의 GHSV에 따른 생성물 선택도를 비교한 것을 Fig. 7에 보였는데, H₂/CO = 1에선 반응 가스의 GHSV에 관계없이 DME는 78~80%, MeOH는 1.4~2.3%, CO₂는 15~19%인 일정 범위에 있었다. 혼합비가 H₂/CO = 2일 때, 250°C인 반응 온도에서 DME는 76~79%, MeOH는 3~4%, CO₂는 16~20% 범위에 있었음을 Fig.

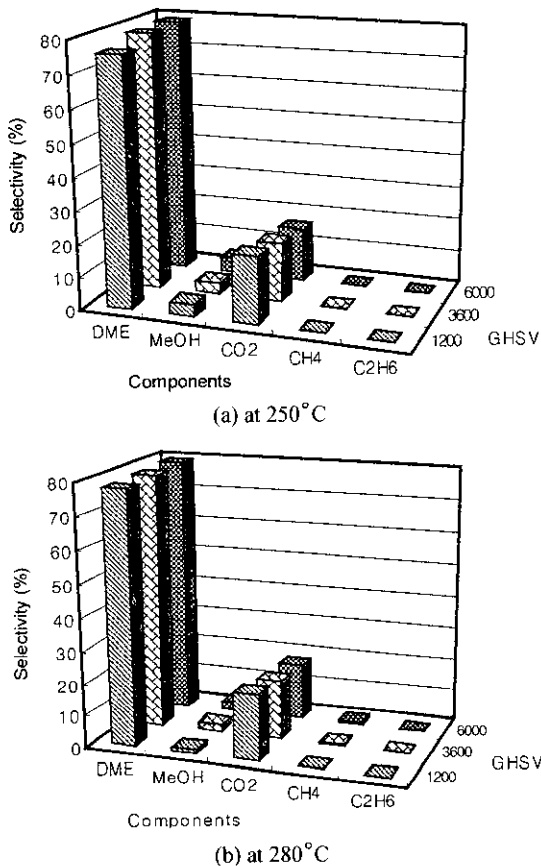


Fig. 11. Product selectivity with GHSV variation (use hybrid catalysts (mixed ratio = 7 : 3) at 30 atm, $H_2/CO = 2$).

11에 보였다. 280°C에서는 $GHSV = 1200\text{--}6000$ l/kg-cat/hr 범위에서 생성물인 DME의 선택도는 77~79%, MeOH는 1~2%, CO_2 는 18~20%로서 250°C에서 얻어진 실험 결과와 거의 동일하였다. 이는 혼성촉매를 사용하였을 때는 반응 가스의 GHSV 또는 반응 가스의 혼합비의 변화가 생성물의 선택도에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

6. 결 론

합성 가스로부터 디메틸에테르를 직접 합성하기 위해 고정층 반응기를 이용하여 적정 반응 조건 및 촉매 관한 실험을 실시하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 메탄을 탈수 촉매의 효과

메탄을 합성 반응의 열역학적 한계를 극복하기 위해 DME와 메탄올을 동시 생산하도록 메탄을 탈수 촉매를

부가하였다. 메탄을 합성촉매만을 사용한 경우보다 메탄을 탈수촉매를 동시에 사용한 경우가 CO 전환율 및 메탄을 환산생산량이 모든 반응 조건에서 약 2배 이상 증가하였다.

2) 탈수촉매의 개선 효과

메탄을 탈수 반응속도를 촉진함으로써 반응의 수율을 향상시키기 위해 메탄을 탈수촉매인 γ -Alumina를 Cu, Cu-Acetate, 또는 Cu-Nitrate로 개질한 촉매 또는 Zeolone을 사용하여 그 결과를 검토하였다. Cu로 개질한 촉매는 반응 중 촉매의 안정성은 어느 정도 기대할 수 있었으나, 촉매의 수율 면에서는 효과가 거의 없는 것으로 보여진다.

3) 촉매 혼합비의 영향

메탄을 환산 수율을 최대로 하기 위해 메탄을 합성촉매와 메탄을 탈수촉매인 γ -Alumina 촉매의 혼합비의 영향을 고찰하여 본 결과, 두 촉매의 무게비가 7 : 3일 때 가장 큰 공시수율을 얻을 수 있었다.

4) H_2/CO 의 비의 영향

$GHSV = 3600$ l/kg-cat/hr, 280°C, 촉매 무게비가 7 : 3인 반응 조건에서 CO/H_2 의 비가 1 : 1인 경우가 1 : 2인 경우에 비해 더 높은 $CO + H_2$ 전환율 및 공시수율을 얻었으며, 열역학적 평형 계산에 의한 결과와도 일치하였다. 30 atm, 280°C인 조건에서 GHSV가 낮을수록 CO의 평형전환율에 가까운 전환율을 얻을 수 있었다.

후 기

디메틸에테르 제조기술 개발연구를 위하여, 산업자원의 지원을 받았으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Han, Y.Z., Fujimoto, K. and Shikata, T.: "Dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase", Proceedings of the 14th International Pittsburgh Coal Conference (1997).
- Fleisch, T.H. and Meurer, P.C.: Fuel Technology and Management, 6(4), 54 (1996).
- Seppen, J.J.: "The fuel for the bus engine of the future : natural gas, propane, DME or diesel!" in 1997 Windsor Workshop on Transportation Fuels, 1 (1997).
- OAAT Alternative Fuel Vehicle Program (<http://www.ott.doe.gov/>).
- Ekelund, M.: Automotive Environment Analyst, 32, 16 (1998).
- Eleisch, T.H. and Meurer, P.C.: "Consider the DME Alternative for Diesel Engines", Fuel Technology &

- Management, July/August, 54 (1996).
7. Review of the Research Program of the partnership for a new generation of vehicles, 4th report, National Academy Press (1998).
 8. Ogawa, T. *et al.*: "New clean fuel from coal-direct dimethyl ether synthesis from hydrogen and carbon monoxide", Proceedings of the 14th International Pittsburgh Coal Conference (1997).
 9. 한국에너지기술연구소 보고서 KIER-981351: "III-1. Production of raw chemicals from by-product gas", 233 (1998).
 10. Klier, K., Herman, R.G., Feely, O.C., Johansson, M.A. and Menszak, J.: DOE/PC/90044, 734-Sep. 27 (1993).
 11. Han, Y.Z., Asami, K. and Fujimoto, K.: "Gas phase dimethyl ether synthesis from syngas", 일본에너지학회지, 75(1), 42 (1995).
 12. Xu, M. *et al.*: "Synthesis of dimethyl ether from methanol over solid-acid catalysts", Applied Catalysis A: General, 149, 289 (1997).
 13. Adachi, Y. *et al.*: "Effective utilization of remote coal through dimethylether synthesis", Fuel, 79, 229 (2000).
 14. Peng, X.D. *et al.*: "Single-step syngas-to-dimethyl ether processes for optimal productivity, minimal emissions, and natural gas-derived syngas", Ind. Eng. Chem. Res., 38, 4381 (1999)
 15. Kanai, Y., Wanatabe, T., Uchijima, T. and Nakamura, J.: Catal. Lett., 38, 157 (1996).
 16. Kim, J.W., Sim, K.S. and Han, S.D.: "Dimethyl ether as a diesel fuel alternative", Energy Engg. J, 7(2), 157 (1997).